

На правах рукописи

ПЕЛИПАСОВ Олег Владимирович

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ
СПЕКТРОВ НА ОСНОВЕ АЗОТНОЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ
АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ**

Специальность 05.11.07 – Оптические и оптико-электронные приборы и
комплексы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Новосибирск
2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук (ИАиЭ СО РАН), г. Новосибирск.

Научный руководитель: доктор технических наук,
заведующий лабораторией оптических
информационных систем ИАиЭ СО РАН
Лабусов Владимир Александрович

Официальные оппоненты: **Багрянский Петр Андреевич**,
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией 9-1
Институт ядерной физики имени Г. И. Будкера
(ИЯФ СО РАН), г. Новосибирск

Нагулин Константин Юрьевич,
доктор технических наук, заведующий
лабораторией аддитивных лазерных технологий
Казанского национального исследовательского
технического университета им. А.Н. Туполева
(КНИТУ-КАИ), г. Казань

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт неорганической
химии Сибирского отделения Российской
академии наук им. А.В. Николаева (ИНХ СО
РАН), г. Новосибирск

Защита состоится «29» декабря 2020 года в 9 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 003.005.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН ИАиЭ СО РАН.

Автореферат разослан «13» ноября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 003.005.02, доктор физико-
математических наук

 Ильичев Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертация посвящена исследованию и разработке источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы атмосферного давления, создаваемой в СВЧ резонаторе, а также применению такого источника в атомно-эмиссионной спектрометрии. Экспериментальный образец спектрометра «Гранд-СВЧ» с разработанным источником возбуждения спектров по своим аналитическим характеристикам (пределы обнаружения, диапазон линейности градуировочного графика, стабильность, воспроизводимость, максимальная минерализация пробы, скорость анализа) превосходит коммерчески доступные спектрометры Agilent MP-AES с источником азотной микроволновой плазмы и приближается по характеристикам к спектрометрам с индуктивно-связанной плазмой. Основным преимуществом разработанного источника на основе микроволновой плазмы перед индуктивно-связанной плазмой является то, что для его работы используется не дорогостоящий высокочистый аргон из баллонов, а азот, получаемый современными генераторами азота из воздуха на месте проведения анализа. Таким образом, появилась возможность создания нового спектрометра с азотной микроволновой плазмой, обладающего лучшими аналитическими характеристиками по сравнению с аналогичными спектрометрами, меньшей стоимостью, а также возможностью работы в труднодоступных (удаленных) местах.

Актуальность диссертации

Атомно-эмиссионная спектрометрия в настоящее время является одним из наиболее информативных и оперативных многоэлементных методов анализа веществ и материалов. Таким он стал благодаря внедрению в оптические спектральные приборы систем регистрации спектров на основе многоэлементных твердотельных детекторов, компьютерной техники и программ обработки спектров, а также современных источников возбуждения спектров, обеспечивающих высокую временную и пространственную стабильность плазмы. Этот метод широко используется при контроле технологических процессов и готовой продукции в металлургии, машиностроении, геологии, экологии, медицине, атомной промышленности и других областях.

Для атомно-эмиссионного анализа неорганических растворов в последние 20-30 лет широкое распространение получили спектрометры с аргоновой индуктивно-связанной плазмой, позволяющие определять элементы Периодической системы Менделеева с пределами обнаружения на уровне единиц мкг/л с малой погрешностью и высокой скоростью анализа. Современные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой позволяют одновременно определять до 70 элементов в одной пробе за время <1 минуты. Метод обеспечивает линейный диапазон определяемых концентраций до 4-7 порядков и позволяет анализировать высокоминерализованные до 20-30 % пробы. К недостаткам таких спектрометров можно отнести их высокую стоимость (от 100 тыс. \$) и высокие эксплуатационные расходы, связанные, в основном, с затратами на покупку аргона особой чистоты, расход которого составляет 10-20 л/мин. Одного стандартного 40 литрового

баллона высокого давления при этом расходе газа хватает примерно на 6 часов непрерывной работы.

Однако существует класс важных практических задач, связанных с проведением анализа растворов в удаленных лабораториях, куда затруднена доставка аргона, например, в местах взятия проб отвалов горно-обогатительных комбинатов, геологических рудников или, например, для экспресс-мониторинга природных или техногенных вод. Следует отметить тот факт, что геологическая проба (почвы, минералы) в таких местах находится, как правило, в твердой фазе и подлежит процедуре растворения. Однако, возможность получения гомогенных (однородных по объему) растворов и образцов сравнения с близкими физико-химическими параметрами могут компенсировать сложность растворения проб и существенно упростить процедуру анализа. Для решения таких задач, а также снижения эксплуатационных затрат существующих лабораторий требуется разработка спектрометров с альтернативными источниками возбуждения спектров, которые имели бы близкие к индуктивно-связанной плазме аналитические характеристики, но в качестве рабочего газа использовали бы воздух или азот, получаемый из воздуха генераторами азота на месте проведения анализа. Таким источником является микроволновая плазма (2450 МГц – разрешенная частота), которая может быть получена с помощью компактных и недорогих современных генераторов СВЧ энергии мощностью 1-2 кВт.

На развитие методических и аппаратных средств получения микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного анализа существенное влияние оказали работы зарубежных ученых – Cobine J.D., Broida H.P., Beenakker C.I., Jankowski K., Boumans P.W., Jin Q., Okamoto Y., Giersz J., Hammer M.R., Schwartz A.J. и др. Среди отечественных ученых можно выделить работы Кучумова В.А. и Дрокова В.Г. и др.

Несмотря на довольно большое количество научных разработок источников возбуждения спектров с микроволновой плазмой различных конструкций, широкое практическое распространение в химических лабораториях получил резонатор М. Хаммера с волной H_{10} , на основе которого выпускаются коммерчески доступные оптические спектрометры серии Agilent MP-AES. Сравнение его характеристик с индуктивно-связанной плазмой выявило следующие недостатки: значительные матричные влияния¹ на результаты определения элементов из-за меньшего объема и серповидной формы плазмы, а также низкой температуры, сравнительно высокие пределы обнаружения из-за высокого уровня фона (0.1 % и выше), вызванного свечением плазмообразующего газа, узкий линейный диапазон градуировочных графиков (не более 4 порядков), ограничение общей минерализации проб величиной 1 % мас., при превышении которой происходит выход из строя плазменной горелки, и др. Ко всему прочему, спектрометры Agilent MP-AES являются одноканальными и последовательными, что существенно увеличивает время анализа многоэлементных растворов из-за необходимости сканирования множества длин волн.

¹ *Матрица* – компонент или совокупность компонентов, образующих данное вещество или материал, и являющихся его основой. Матричными помехами называют влияния основного или примесного компонента пробы на интенсивность спектральной линии аналита.

Преодоление этих недостатков и получение аналитических характеристик, близких характеристикам спектрометров с индуктивно-связанной плазмой, возможно за счёт создания микроволновой плазмы тороидальной формы, размером близким к индуктивно-связанной плазме, в которой будет обеспечена полнота протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации пробы. С другой стороны, быстроедействие оптического спектрометра с микроволновой плазмой может быть достигнуто за счёт использования отечественных спектральных приборов серии «Гранд», в которых реализована одновременная регистрация спектра во всём их рабочем спектральном диапазоне высокочувствительными многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС на основе гибридных сборок линеек фотодетекторов. Важным аспектом проведения данной работы является отсутствие коммерчески доступных отечественных спектрометров с источником возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмой.

Таким образом, исходя из новых требований, предъявляемых к источникам возбуждения спектров и к спектрометрам на их основе, **можно говорить об актуальности и принципиальной возможности** создания источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы, позволяющего получить плазму с близкими к индуктивно-связанной плазме характеристиками, и создания на его основе оптического спектрометра с качественно более высокими характеристиками по сравнению со спектрометрами Agilent MP-AES. Создание нового источника возбуждения спектров и спектрометра на его основе, ко всему прочему, позволит решить задачу импортозамещения и создать класс отечественных приборов для решения задач атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов.

Цели и задачи диссертации

Целью диссертации является исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы атмосферного давления и создание на его основе спектрометра для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести обзор известных методов возбуждения микроволновой плазмы с использованием электрической, магнитной составляющей поля и комбинированного (электрического и магнитного) поля частотой 2450 МГц, исходя из необходимости получения такой конфигурации микроволновой плазмы, при которой обеспечивается наиболее полное (в классе источников возбуждения спектров с микроволновой плазмой) протекание процессов испарения, возбуждения и ионизации вводимой пробы. Выбрать конфигурацию поля СВЧ волны, а также тип плазмообразующего газа для формирования такой плазмы.
2. Провести компьютерное моделирование формы и размера СВЧ резонатора с целью получения в нем азотной микроволновой плазмы тороидальной формы.

Создать на основе полученных результатов СВЧ резонатор и источник возбуждения спектров растворов.

3. Построить экспериментальный образец спектрометра на базе оптического спектрального прибора «Гранд» с целью изучения характеристик созданного источника возбуждения спектров на основе микроволновой азотной плазмы, а также для решения задач атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов.
4. Исследовать влияние параметров созданного источника возбуждения спектров (электрической мощности; расхода охлаждающего, промежуточного и газа распылителя; скорости подачи пробы) на интенсивность спектральных линий пробы и фона плазмы. Определить оптимальные значения этих параметров, обеспечивающих снижение пределов обнаружения, расширение диапазона линейности градуировочного графика, снижение влияния матричного состава пробы. Измерить температуру и электронную концентрацию плазмы при оптимальных значениях.
5. Определить аналитические характеристики (пределы обнаружения, диапазон линейности градуировочного графика, степень влияния матричного состава пробы) экспериментального образца спектрометра и сравнить их с характеристиками зарубежных спектрометров с микроволновой плазмой Agilent MP-AES.
6. Исследовать возможность применения экспериментального образца спектрометра при решении задач атомно-эмиссионного анализа растворов: определение содержания элементов Периодической системы Менделеева в воде; определение сурьмы и мышьяка в водных растворах с использованием метода генерации гидридов; определение примесей редкоземельных элементов в растворе урана после его экстракции.

Степень обоснованности результатов диссертации

Достоверность результатов работы обеспечена применением приборов, внесенных в Государственный реестр средств измерений РФ, и государственных стандартных образцов растворов элементов, а также сопоставимыми результатами математического моделирования с экспериментальными данными.

Результаты диссертации подтверждены положительным опытом применения созданного экспериментального образца спектрометра с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» в Сибирском химическом комбинате (г. Северск) и предприятии «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск).

Научная новизна

Новыми результатами диссертации являются:

1. Путём компьютерного моделирования проведено исследование ряда конструкций СВЧ резонаторов, позволившее выбрать цилиндрическую форму резонатора с установленным внутри диэлектрическим элементом и их размеры. Предложено использовать диэлектрический элемент из СВЧ керамики МСТ-10 с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 10$

для уменьшения размеров резонатора и получения волны H_{011} с продольной ориентацией магнитного поля. Показано, что в резонаторе такой конструкции возможно получение азотной микроволновой плазмы тороидальной формы, в которой обеспечивается наиболее полное (в классе источников возбуждения спектров с микроволновой плазмой) протекание процессов испарения, возбуждения и ионизации вводимой пробы.

2. Экспериментально исследована пространственная структура микроволновой плазмы (распределение зон излучения аналитического сигнала пробы и фона), возбуждаемой в цилиндрическом СВЧ резонаторе с волной H_{011} , в зависимости от подводимой к плазме электрической мощности, расхода плазмообразующего, промежуточного и распылительного потоков газа, а также расхода пробы. Показано, что для достижения максимального отношения сигнал/фон и снижения пределов обнаружения необходимо использовать центральную (аналитическую) зону плазмы при аксиальном (осевом) способе наблюдения, причем для линий с энергией возбуждения > 7 эВ объемный расход газа распылителя должен быть 0.45 л/мин, а для линий с энергией возбуждения < 7 эВ – 0.6 л/мин.
3. Экспериментально достигнут больший на порядок величины динамический диапазон определения элементов при использовании одной спектральной линии (5 порядков) в классе спектрометров с азотной микроволновой плазмы за счёт обеспечения полноты протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации пробы благодаря увеличенному объему и температуре микроволновой плазмы.
4. Достигнута максимальная минерализация пробы 10 % мас., при которой сохраняется стабильность азотной микроволновой плазмы, получаемой в СВЧ резонаторе с волной H_{011} и трех-щелевой кварцевой горелке. Показано, что для обеспечения полноты протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации при анализе проб с минерализацией до 10 % мас. необходимо увеличивать подводимую к микроволновой плазме мощность до 1700 Вт и снижать объемный расход газа распылителя до 0.45 л/мин.

Новизна результатов подтверждена приоритетными научными публикациями и патентом РФ № 2 702 854.

Практическая ценность и реализация результатов работы

Физико-технические решения, разработанные при создании источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы, включая методы формирования тороидальной азотной плазмы атмосферного давления, определения её параметров и их оптимизации, а также одновременного определения элементов в диапазоне 5-7 порядков концентрации, составляют новый арсенал технических и измерительных средств для инженерных применений в области экспериментальной оптической спектроскопии.

На основе созданного источника возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмой и спектрального прибора «Гранд» (рабочий спектральный диапазон – 190-780 нм, спектральное разрешение 10 пм в области 190-350 нм и

30 пм в области 350-780 нм) разработан экспериментальный образец оптического спектрометра с микроволновой плазмой для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов «Гранд-СВЧ». Аналитические характеристики спектрометра: диапазон линейности градуировочного графика составляет 5 порядков концентраций с использованием одной спектральной линии с расширением до 7 порядков с применением дополнительной линии меньшей интенсивности, что соответствует диапазону спектрометров с индуктивно-связанной плазмой и превышает диапазон существующих спектрометров Agilent MP-AES (4 порядка); максимальная минерализация пробы составляет 10 % мас. (против 1 % мас. у Agilent MP-AES); долговременная стабильность аналитического сигнала, измеренного в течение 6 часов без использования внутреннего стандарта, составляет не более 2 % ОСКО; скорость анализа одной пробы составляет не более 1 минуты; значения пределов обнаружения не уступают спектрометрам Agilent MP-AES и сравнимы с современными спектрометрами с индуктивно-связанной плазмой с радиальным обзором.

Разработанный спектрометр является средством измерения концентраций определяемых элементов в растворах, т.к. он относится к комплексам атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС, зарегистрированным в Государственном реестре средств измерений РФ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Получение микроволновой азотной плазмы тороидальной формы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров растворов возможно с помощью продольного магнитного поля волны H_{011} в цилиндрическом СВЧ резонаторе с установленным внутри него диэлектрическим элементом из материала МСТ-10 с относительной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 10$.
2. Разработанный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров на основе СВЧ резонатора обеспечивает сохранение формы и стабильности микроволновой азотной плазмы при изменении подводимой к ней электрической мощности от 900 до 1700 Вт, расхода плазмообразующего газа от 9 до 25 л/мин, промежуточного от 0 до 1 л/мин, распылительного потока газа от 0 до 1 л/мин, а также расхода пробы от 0 до 5 мл/мин.
3. Разработанный источник возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы позволяет расширить диапазон линейности градуировочного графика до 5 порядков величины, увеличить максимальную минерализацию пробы до 10 % мас, а также снизить влияние матричных элементов за счёт обеспечения полноты протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации пробы благодаря увеличенному объему и температуре микроволновой плазмы.
4. Спектрометры с разработанным источником возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмой по основным характеристикам (диапазон определений концентраций элементов, степень влияния матричного состава пробы, максимальная минерализация проб, время анализа одной пробы) превосходят зарубежные спектрометры Agilent MP-AES.

Личный вклад автора

Анализ теоретических и экспериментальных данных об источниках возбуждения спектров с микроволновой плазмой, применяемых в атомно-эмиссионном анализе растворов. Выбор и обоснование типа волны для возбуждения микроволновой плазмы, а также постановка задачи для моделирования СВЧ резонатора, в котором возможно создать микроволновую плазму тороидальной формы. Описание механизмов взаимодействия СВЧ поля с заряженными частицами микроволновой плазмы, создаваемой с помощью поля волны H_{011} . Обоснование требований к плазменной горелке для получения плазмы с пространственным разделением излучения плазмообразующего газа и излучения пробы для достижения максимально возможных в микроволновой плазме значений отношения сигнал/фон. Описание полученных в трех-щелевой кварцевой горелке зон излучения микроволновой плазмы, обусловленных различными процессами взаимодействия СВЧ поля, потоков газа и аэрозоля пробы. Разработка конструкции СВЧ резонатора и исследование его параметров. Проведение экспериментов и обработка полученных результатов, расчет параметров плазмы, таких как температура и концентрация электронов, расчет метрологических характеристик, выполнение градуировки. Автор является автором патента на изобретение способа определения содержания элементов и форм их присутствия в дисперсной пробе, а также её гранулометрического состава.

При непосредственном участии автора на основе разработанного источника возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмы и спектрального прибора «Гранд» создан и испытан экспериментальный образец атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ».

Апробация работы

Основные результаты работы обсуждались на конференциях: XIII-XVI Международных симпозиумах «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 2013-2018 г.г.); 9 Международной конференции «International Conference on Plasma Assisted Technologies (ICPAT)» (Санкт-Петербург, 2014 г.); конференции по фотонике и оптическим технологиям (Новосибирск, 2014 г.); VII Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (Плётс, 2014 г.); X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды (Углич, 2016 г.); Интерэкспо ГЕО-Сибирь (Новосибирск, 2018 и 2019 г.г.); XI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды (Пермь, 2019 г.); III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2019 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 7 научных статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 18 тезисов докладов в материалах научных конференций и один патент на изобретение РФ (№ 2 702 854).

Исследования и разработки по теме диссертации выполнены в Институте автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск.

Структура и объем диссертации

Работа изложена на 203 страницах, иллюстрирована 102 рисунками, содержит 15 таблиц и 2 приложений. Диссертация состоит из введения, 4 глав, включая литературный обзор и выводов. Список литературы содержит 208 работ отечественных и зарубежных авторов. Рисунки, таблицы и формулы имеют сквозную нумерацию.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи диссертации, новизна и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе, имеющей обзорный характер, дано обоснование выбора цилиндрического СВЧ резонатора с установленным внутри диэлектрическим элементом, как универсального и перспективного источника возбуждения азотной микроволновой плазмы с близким к индуктивно-связанной плазме параметрами – объемом и формой. Для этого проведено сравнение различных способов возбуждения плазмы с использованием электрического, магнитного и комбинированного (электрического и магнитного) поля частотой 2450 МГц, приведены их основные достоинства и недостатки.

Различные методы возбуждения микроволновой плазмы рассматривались с точки зрения получения такой формы плазмы, при которой обеспечивается полное протекание процессов испарения, возбуждения и ионизации пробы, вводимой в плазму без ее дестабилизации, с пространственным разделением интенсивностей аналитических линий и спектрального фона самой плазмы, обусловленного излучением плазмообразующего газа. Проведенное исследование показало, что использование тороидальной формы плазмы выгодно по нескольким причинам: во-первых, обеспечивается беспрепятственное проникновение аэрозоля пробы в центральную часть микроволновой плазмы; во-вторых, процесс обмена энергией между плазмой и потоком аэрозоля в центральном канале достаточно медленный, поэтому выравнивание температур внешней зоны разряда и центрального канала происходит выше зоны энерговклада. В этой зоне яркость ионных линий максимальна, плазма прозрачна для света, интенсивность излучения фона плазмы достаточно слабое. Указанные физические особенности такой микроволновой плазмы, а также то, что аэрозоль пробы достаточно долго (несколько миллисекунд) находится в высокотемпературной зоне, обеспечивают полноту атомизации пробы, большую величину отношения сигнала к фону и ширину линейной части градуировочного графика. Исходя из получаемых при взаимодействии различных (\vec{E} и \vec{H}) составляющих СВЧ поля с плазмой тороидальной формы, выбрана наиболее подходящая мода – H типа в цилиндрическом СВЧ резонаторе с ориентацией вектора поля \vec{H} параллельно оси горелки и плазмы.

Кроме этого, в первой главе приведены возможные механизмы возбуждения атомов и молекул анализируемой пробы, возбуждаемые в азотной микроволновой

плазме. Показано, что высокая частота СВЧ поля ограничивает накопленную электронами энергию, в результате чего при сопоставимых с индуктивно-связанной плазмой уровнях мощности температура азотной микроволновой плазмы оказывается ниже температуры аргоновой индуктивно-связанной плазмы на несколько тысяч градусов.

Вторая глава посвящена анализу работы цилиндрического СВЧ резонатора с установленным внутри диэлектрическим элементом и созданного источника возбуждения спектров на его основе.

Простейшей волной типа H_{0n} , позволяющей получить микроволновую плазму тороидальной формы в цилиндрическом СВЧ резонаторе является волна H_{011} . В программе *CST Studio Suite* создана компьютерная модель СВЧ резонатора, внутри которого формируется волна H_{011} типа, для определения оптимальной формы и размера СВЧ резонатора с точки зрения получения максимального значения напряженности магнитного поля и коэффициента передачи СВЧ энергии к плазме, близкого к единице.

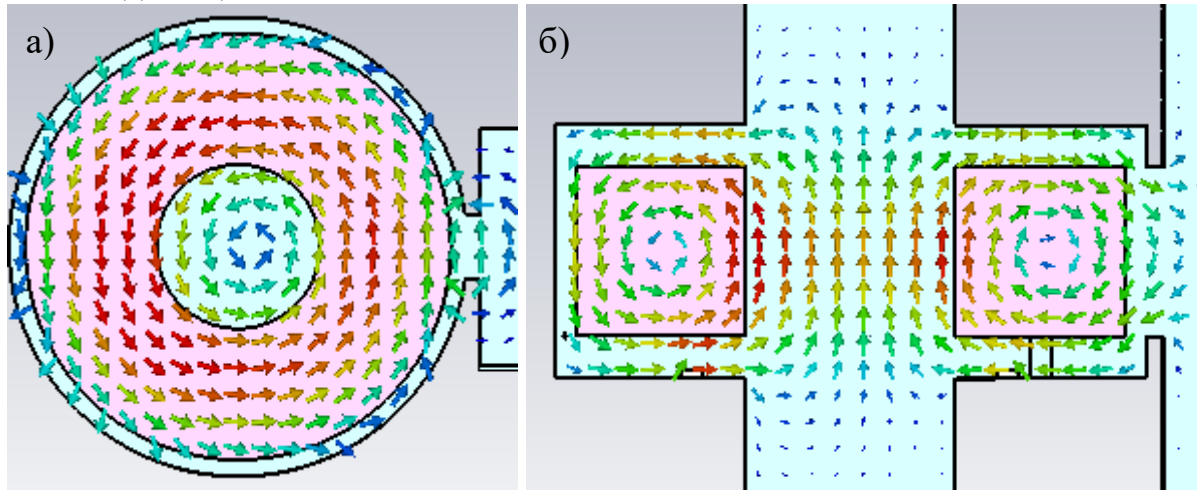


Рис. 1. Сечение модели СВЧ резонатора с отображением векторов электрического – а) и магнитного – б) поля волны H_{011} .

Для снижения размеров СВЧ резонатора и увеличения напряженности магнитного поля используется заполнение резонатора диэлектриком. Показано, что влияние диэлектрического элемента, установленного внутри резонатора, сводится к деформации структуры электромагнитного поля, которая имеет место в СВЧ резонаторе при его отсутствии, и, следовательно, к уменьшению его размеров в $\sqrt{\epsilon_d}$, где ϵ_d – относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрического элемента. Моделирование размеров, формы СВЧ резонатора с диэлектрическим элементом, окна связи, волновода и элементов согласования волновых сопротивлений показало, что продольное магнитное поле волны H_{011} (рис. 1) позволит возбуждать микроволновую плазму тороидальной формы с приближающимися диаметром и объемом к индуктивно-связанной плазме. Согласно результатам моделирования, разработан СВЧ резонатор с установленным

внутри диэлектрическим элементом из СВЧ керамики МСТ-10 с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon \approx 10$, возбуждающий волну типа H_{011} .

Возбуждение микроволновой плазмы полем H типа основано на явлении электромагнитной индукции, согласно которому, напряжение, индуцированное в замкнутом контуре (промежуточный поток аргона с предварительно созданными в результате электрического пробоя свободными электронами), вызывает электрический ток электронов в газе. Под действием электрического тока в результате столкновений электронов с атомами и молекулами плазмообразующего газа выделяется джоулево тепло и производится работа. Электрическое поле, возбуждающее плазму, пропорционально скорости изменения магнитного поля в соответствии с уравнением:

$$U = -S (dB/dt), \quad (1)$$

где U – индуцированное напряжение (вольт), S – площадь диэлектрического элемента (m^2), dB/dt – скорость изменения магнитного потока (Тесла/с).

Из уравнения (1) следует, что напряженность электрического поля пропорциональна площади диэлектрического элемента. Следовательно, при одинаковом значении магнитного потока dB/dt нагрев микроволновой плазмы будет определяться в основном размером самого элемента.

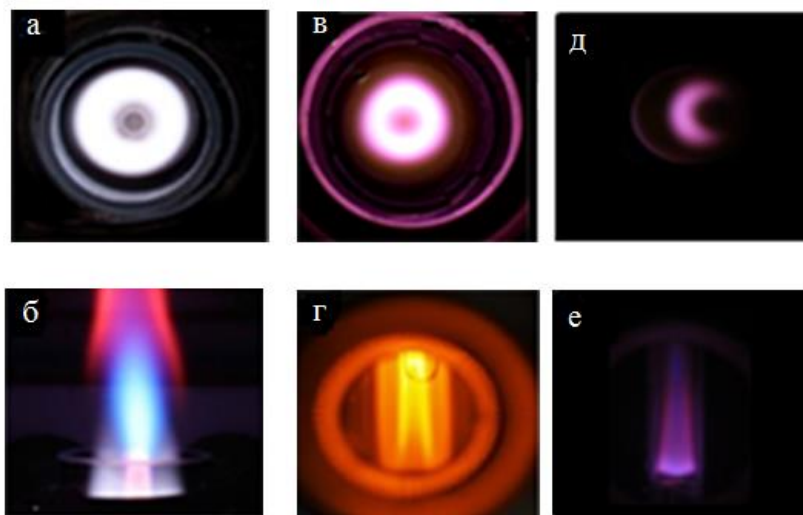


Рис. 2. Внешний вид плазмы при аксиальном и радиальном способе наблюдения: а, б – индуктивно-связанная; в, г – созданный источник возбуждения спектров с микроволновой азотной плазмой; д, е – Agilent MP-AES 4100

Из всех частиц, которые присутствуют в плазме, только электроны могут получить значительную энергию от СВЧ поля из-за огромной ($56000x$) разницы в массе. Главное отличие двухатомной молекулы азота от атома Ar заключается в том, что азот имеет вращательные и колебательные энергетические состояния. Для возбуждения колебательного спектра молекулы N_2 достаточно малой порции энергии. В молекуле азота колебательная частота составляет $\sim 7 \times 10^{13}$ Гц, что соответствует приблизительно 2300 см^{-1} или 0.27 эВ на квант. Энергия ионизации молекулы азота с образованием N_2^+ составляет 14.53 эВ , что превышает энергию возбуждения большинства элементов.

Вторым важным фактором в получении тороидальной формы плазмы является конструкция плазменной горелки. Форма горелки влияет на эффективность переноса энергии к плазме, на её стабильность, на степень концентрирования аналита в узком центральном канале, на эффективность нагрева аналита и на пространственное распределение излучения аналита и плазмообразующего газа. Микроволновая азотная плазма, полученная в трех-щелевой кварцевой горелке, имеет несколько характерных областей, обусловленных различными процессами взаимодействия СВЧ поля, потоков газа и аэрозоля пробы. Наиболее заметна ярко светящаяся область первичного нагрева плазмообразующего газа, которая имеет ярко розовый цвет, вызванный свечением азота (рис. 2, в).

В центральной области разряда находится относительно более темный канал, в котором при введении пробы выделяются зоны предварительного нагрева и первичного излучения атомов и ионов, образующие в месте слияния потоков аналитическую зону (рис. 2, г). Таким образом, полученная микроволновая плазма обладает тороидальной формой и близкими к индуктивно-связанной плазме размерами в отличие от плазмы Agilent MP-AES.

Третья глава посвящена разработке экспериментального образца спектрометра «Гранд-СВЧ» на основе созданного источника возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмой и спектрального прибора «Гранд».

Определение параметров спектрометра проводили с помощью: азотной кислоты марки ос. ч., деионизованной воды с удельным сопротивлением >18 МОм/см, многоэлементных стандартных растворов (МЭС) фирмы «Скат» (Новосибирск). Растворы МЭС в экспериментах готовили методом разбавления деионизированной водой. Растворы с концентрацией более 50 мг/л готовили с помощью процедуры растворения навески чистого металла (> 99.99 % мас.) с дальнейшим последовательным разбавлением. Аналитические линии выбирали, как правило, самые интенсивные, свободные от спектральных помех. Измерение спектров излучения проводили при аксиальном способе наблюдения центральной области плазмы.

Поскольку в молекулярной азотной микроволновой плазме большая часть излучения фона расположена в ультрафиолетовой области спектра и представляет собой высоко структурированные молекулярные полосы различной интенсивности, в качестве спектрометра использовался высокоразрешающий спектральный прибор «Гранд», построенный по схеме Пашена-Рунге (см. рис. 3) с неклассическими вогнутыми дифракционными решетками 2400 и 900 штр/мм со скомпенсированным астигматизмом и рабочим спектральным диапазоном от 190 до 780 нм с разрешением 10 пм в области 190-350 нм (первый полихроматор) и 30 пм в области 350-780 нм (второй полихроматор).

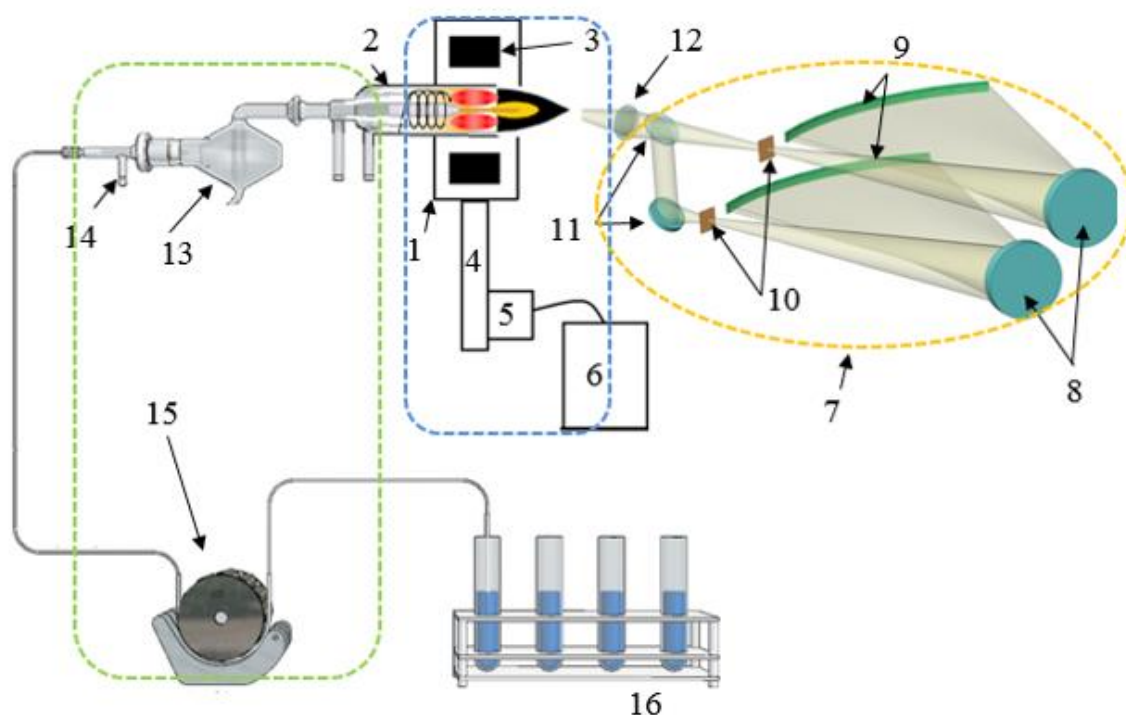


Рис. 3. Схема экспериментального образца спектрометра. 1 – СВЧ резонатор; 2 – плазменная горелка; 3 – диэлектрический элемент; 4 – волновод; 5 – СВЧ магнетрон; 6 – высоковольтный источник питания; 7 – спектральный прибор «Гранд»; 8 – дифракционные решетки; 9 – детекторы излучения на основе линеек ПЗС; 10 – входные щели спектрометра; 11 – зеркала для разделения пучка света на два; 12 – система освещения входной щели спектрометра; 13 – распылительная камера; 14 – пневматический распылитель; 15 – перистальтический насос; 16 – проба.

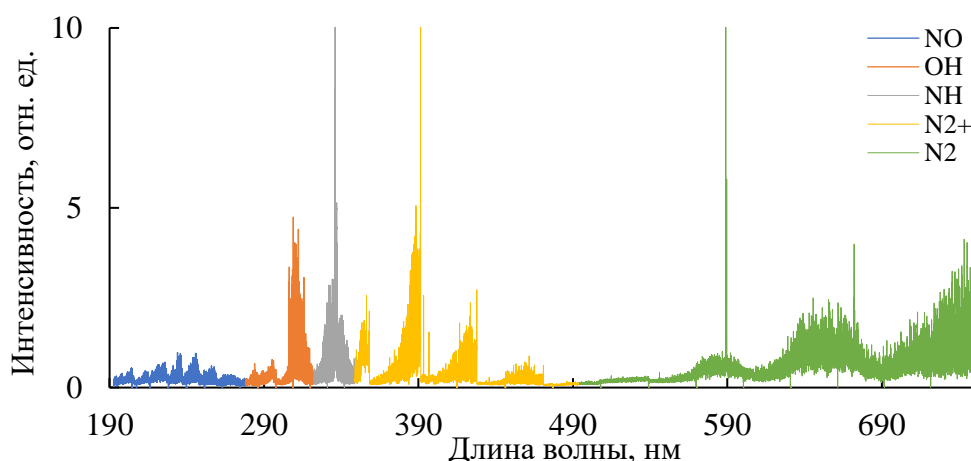


Рис. 4. Спектр плазмы в области 190-760 нм при добавлении в нее водного аэрозоля, зарегистрированный спектральным прибором «Гранд».

Одним из преимуществ использования тороидальной формы микроволновой плазмы является пространственное разделение излучения плазмообразующего газа и излучения атомов пробы. При введении в плазму водного аэрозоля фон плазмы существенно меняется – молекулярные полосы N_2 и N_2^+ значительно снижают

интенсивность, появляются новые полосы – OH , NH , NO , которые вносят основной вклад в спектральный фон в ультрафиолетовой области спектра (рис. 4). В области 306-320 нм имеются перекрывающиеся спектральные полосы молекулы OH $A(^2\Sigma^+) \rightarrow X(^2\Pi)$ и полосы N_2 $C(^3\Pi_u) \rightarrow B(^3\Pi_g)$. Полосы NO расположены в области 190 – 280 нм и соответствуют переходам $A(^2\Sigma^+) \rightarrow X(^2\Pi)$ и $B(^2\Pi) \rightarrow X(^2\Pi) - \beta$ и γ системы. В области 336 нм видны интенсивные ветви P , Q , R полосы NH , соответствующие переходу $A(^3\Pi) \rightarrow X(^2\Sigma^+)$.

Путем регистрации спектров излучения отдельных зон (областей) плазмы по ее радиусу определена пространственная структура микроволновой плазмы в зависимости от подводимой к микроволновой плазме электрической мощности, расходов газа и пробы. Распределение интенсивностей молекулярных полос двухатомных молекул N_2^+ $\lambda=315.67$ нм, NH $\lambda=333.34$ нм, NO $\lambda=245.48$ нм, OH $\lambda=306.41$ нм, а также спектральных линий атомов бора - B $\lambda=249.77$ нм, кадмия - Cd $\lambda=228.80$ нм и марганца - Mn $\lambda=257.61$ нм в зависимости от расстояния R от оси плазмы представлены на рисунке 5.

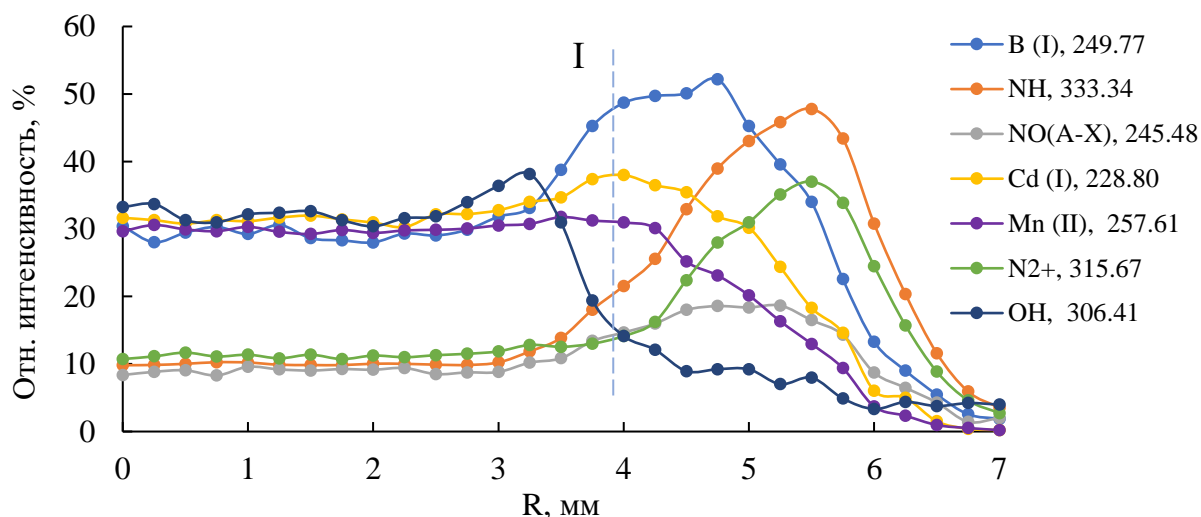


Рис. 5. Распределение интенсивностей вращательных линий молекулярных полос и спектральных линий атомов по радиусу плазмы.

Максимальная интенсивность полосы N_2^+ наблюдается на расстоянии около 5-6 мм от центра микроволновой плазмы в области взаимодействия СВЧ поля с плазмой. В центре плазмы интенсивность полосы N_2^+ падает практически в четыре раза из-за, очевидно, падения температуры плазмы. Интенсивность полосы OH , наоборот, максимальна в центре плазмы и уменьшается с увеличением R , что свидетельствует об уменьшении числа молекул OH в пограничной области из-за процесса диссоциации, увеличивающегося при приближении к «горячей» области. Отметим также, что максимум интенсивности спектральных линий атомов наблюдается не в центре плазмы при $R = 0$ мм, а в приграничной к области нагрева плазмы СВЧ полем при $R \approx 3-4$ мм (см. рис. 5, пункт I). Для достижения максимальных интенсивностей спектральных линий и отношения сигнал/фон необходимо использовать различные области излучения плазмы, что широко используется в современных спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой.

Проведенный анализ влияния рабочих параметров источника возбуждения спектров, к которым относятся: расходы охлаждающего, промежуточного и газа распылителя, подводимая к микроволновой плазме мощность и скорость подачи пробы, показал, что полученная азотная микроволновая плазма тороидальной формы сохраняет свою форму и стабильность при изменении подводимой к микроволновой плазме электрической мощности от 900 до 1700 Вт, расхода плазмообразующего газа от 9 до 25 л/мин, промежуточного от 0 до 1 л/мин, распылительного потока газа от 0 до 1 л/мин, а также расхода пробы от 0 до 5 мл/мин.

Полученные в результате экспериментов зависимости интенсивностей спектральных линий от параметров источника возбуждения спектров показывают, что спектральные линии элементов можно объединить в группы, исходя из их энергий возбуждения и ионизации (как правило сумма энергии $E_{сум} = E_{возб} + E_{ион}$). Интенсивность спектральных линий атомов и ионов пробы связана в наибольшей степени с потоком газа распылителя (см. рис. 6, а).

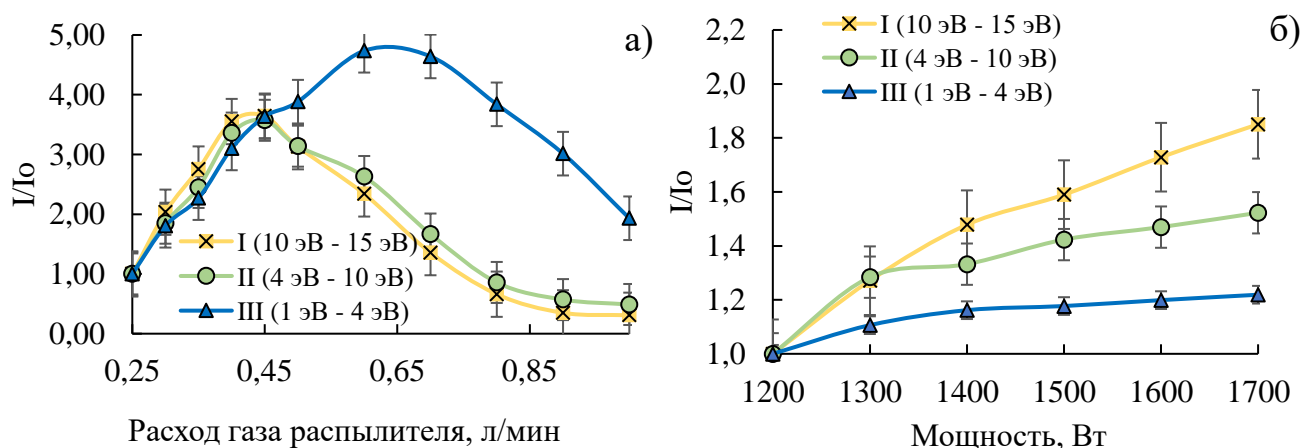


Рис. 6. Зависимость нормированной интенсивности линий для групп элементов с разной энергией возбуждения от расхода газа распылителя – а); от подводимой к плазме мощности – б).

Для элементов с высокой энергией возбуждения (например, цинк -*Zn*, кадмий -*Cd*, бор -*B* и др.), а также для увеличения интенсивности ионных линии элементов, необходимо использовать значение расхода газа распылителя не более 0.45 л/мин, тогда как для элементов со средней (медь -*Cu*, марганец -*Mn* и др.) и низкой (калий -*K*, литий -*Li*, натрий -*Na* и др.) энергией возбуждения – не менее 0.65 л/мин.

Увеличение подводимой к микроволновой плазме мощности с 1200 до 1700 Вт (рис. 6, б) приводит к увеличению интенсивности ионных линий в 1.5-2 раза и слабому росту атомных (менее 1.2 раза), который практически нивелирует рост фона плазмы. Наиболее ярко эффект увеличения влияния мощности плазмы проявляется на линиях с высокими энергиями возбуждения и ионизации. Так, например, для хрома -*Cr* ($E_{сум} = 16.64$ эВ) рост интенсивности составил 150 %, а для цинка -*Zn* – ($E_{сум} = 15.40$ эВ) – 230 %.

Фон полученной азотной микроволновой плазмы, образованный излучением двухатомных молекул (рис. 4), ограничивает определение низких (менее 1-10 мкг/л)

концентраций элементов и определяет, фактически, пределы обнаружения. С другой стороны, увеличение концентрации элемента до уровня десятков или сотен мг/л (для разных элементов этот предел разный) приводит к тому, что интенсивность спектральных линий перестает линейно увеличиваться с ростом концентрации. Для примера на рисунке 7 (а) приведен градуировочный график линии марганца $-Mn \lambda=280.10$ нм с концентрацией от 7.81 до 1000 мг/л при мощности 1.2 кВт и базовой экспозиции детектора – 2 мс. Видно, что нелинейность («загиб») градуировочного графика начинает проявляться при концентрации элемента выше 125 мг/л и сопровождается уширением спектральной линии (рис. 7, б). Такое же поведение наблюдается и в других источниках возбуждения спектров (дуга, искра, индуктивно-связанная плазма) и вызвано, как правило, либо явлениями самопоглощения спектральных линий, либо недостатком энергии плазмы.

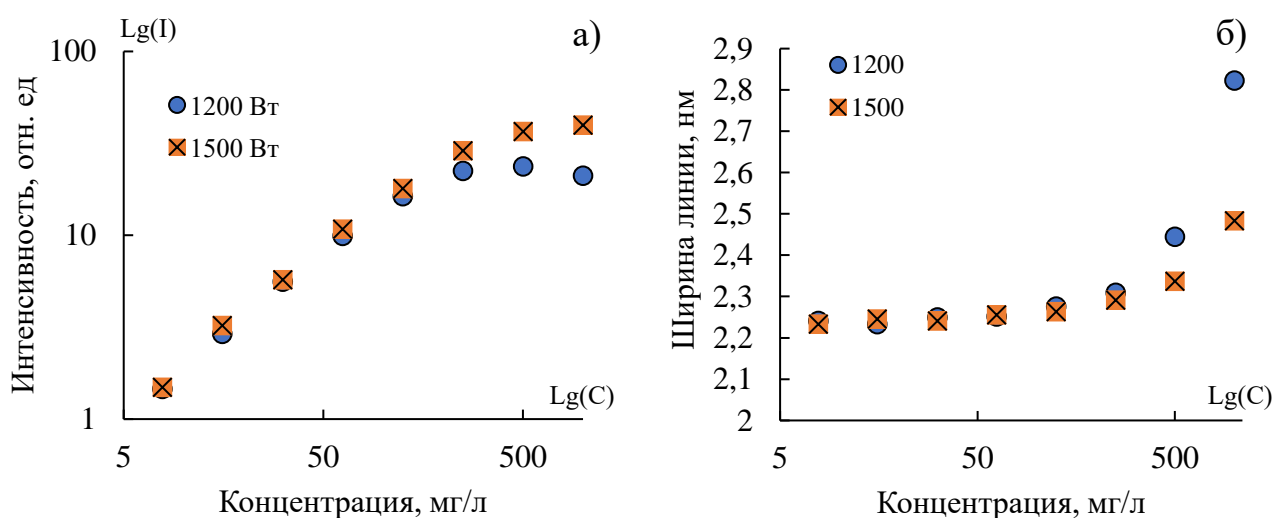


Рис. 7. Градуировочные графики марганца $-Mn(I) 280.10$ при мощности 1.2 кВт и 1.5 кВт – а); уширение спектральной линии – б). Базовая экспозиция – 2 мс.

Увеличение полноты атомизации элементов осуществляется путем увеличения подводимой к плазме мощности и, соответственно, ее температуры, а также увеличением времени пребывания частиц в зоне нагрева плазмы. Показано, что увеличение подводимой к плазме мощности до 1.5 кВт (см. рис. 7, а) приводит к частичному «выпрямлению» градуировочного графика. Интересно также отметить, что при этом также наблюдается снижение эффекта самопоглощения линии, проявляющегося как уширение спектральной линии (см. рис. 7, б).

Верхняя граница градуировочного графика ограничивается в общем случае значением максимальной минерализации пробы, что для разработанного источника возбуждения составляет 10 % мас. Введение такого раствора в плазму ее не дестабилизирует, однако может приводить к постепенному снижению выходного отверстия инжектора горелки вследствие отложения соли на его поверхности и снижению эффективности распыления аэрозоля.

Использование одной базовой экспозиции применяемого детектора позволяет получить градуировочный график, как правило, в диапазоне 3-4 (в зависимости от элемента) порядков величины. Так. использование значений базовой экспозиции

порядка 1 мс позволяет регистрировать интенсивные спектральные линии, но повышает пределы обнаружения (см. рис. 8, а). С другой стороны, использование значения базовой экспозиции детектора порядка 100 мс снижает пределы обнаружения, но не позволяет регистрировать спектральные линии высокой интенсивности из-за насыщения фотодетекторов (рис. 8, б).

Таким образом, диапазон линейности градуировочного графика при использовании одной экспозиции составляет не более пяти порядков величины (как правило 3-4) для одной спектральной линии и может быть расширен до 5 и более порядков при использовании двух значений базовой экспозиции детектора, например – 2 и 200 мс (см. рис. 8). Достижимый диапазон линейности градуировочного графика созданного источника возбуждения соответствует диапазону современных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой и существенно превышает диапазон Agilent MP-AES 4210 с 4 порядками. Использование дополнительных линий меньшей интенсивности позволяет расширить диапазон до 6-7 порядков.

Установлено влияние матричных элементов висмута $-Bi$ (энергия ионизации 7.29 эВ), индия $-In$ (энергия ионизации - 5.78 эВ) и натрия $-Na$ (энергия ионизации - 5.14 эВ) с концентрацией до 1 % мас. на интенсивность спектральных линий атомов и ионов пробы. Матричные элементы со средней и высокой энергией ионизации практически не влияют на интенсивность атомарных спектральных линий элементов и приводят к некоторому снижению интенсивности ионных линий. Влияние легкоионизируемых элементов с низкой энергией ионизации более выражено – наблюдаются как депрессирующее, так и усиливающее действия, вызванные, вероятно, как изменением концентрации электронов, приводящим к линейному изменению равновесия между атомами и ионами, так и к снижению температуры плазмы. Увеличение подводимой к микроволновой плазме мощности приводит к снижению влияния легкоионизируемых элементов на интенсивность спектральных линий элементов-примесей. Например, при мощности 1200 Вт 1 % мас. натрия $-Na$ приводит к снижению интенсивности линии бора $-B$ $\lambda=249.77$ нм в десять раз, тогда как при мощности 1500 Вт такая концентрация натрия $-Na$ даёт снижение интенсивности линии бора $-B$ уже в 2.5 раза. Влияние матричного элемента на интенсивность спектральных линий для разработанного спектрометра

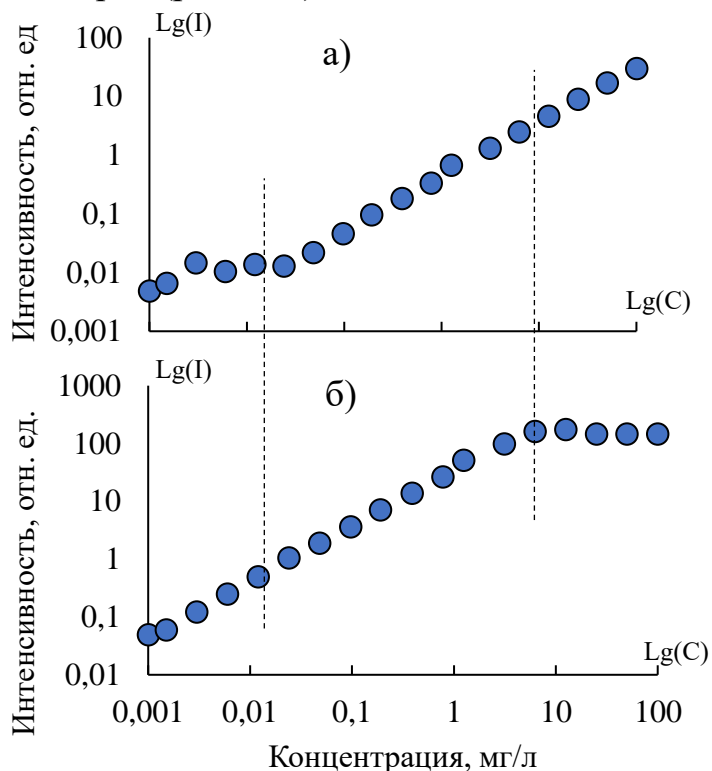


Рис. 8. Градуировочные графики $Mg(II)$ $\lambda=280.27$, построенные с использованием базовых экспозиций детектора – 2 (а) и 200 (б) мс.

менее выражено по сравнению со спектрометрами Agilent MP-AES. Так, например, при введении 0.4 % мас. *Na*, интенсивность линии *Zn* $\lambda=213.85$ нм снижается на 15 %, тогда как для Agilent MP-AES – на 90 %.

Полученные пределы обнаружения разработанного экспериментального образца спектрометра не уступают спектрометру Agilent MP-AES 4100 и очень близки к современным спектрометрам с индуктивно-связанной плазмой с радиальным обзором (см. таблицу 1).

Таблица 1. Пределы обнаружения (3σ критерий, мкг/л) экспериментального образца спектрометра, Agilent MP 4100, спектрометров с индуктивно-связанной плазмой Spectro и PerkinElmer. (A) – аксиальный, (R) – радиальный способ наблюдения плазмы.

Э-т	λ , нм	Эксп. об-ц с МП (A)	Agilent MP 4100 (A)	Spectro (R)	PerkinElmer (A)
Ag (I)	328.00	0.6	0.5	1	0.6
Al (I)	396.15	1.6	1.3	3	1
B (I)	249.77	0.6	0.6	1	1
Ba (II)	455.40	0.2	0.2	0.1	0.03
Be (I)	234.86	0.2	0.1	0.1	0.09
Ca (II)	393.36	0.1	–	0.02	0.05
Cd (I)	228.80	1.2	1.4	1	0.1
Co (I)	345.35	4	–	1	0.2
Cr (I)	428.97	0.3	0.5	2	0.2
Cu (I)	324.75	0.7	0.6	0.4	0.4
Fe (II)	259.93	1.2	1.6	2	0.1
Mg (II)	279.55	0.11	0.12	0.1	0.04
Mn (II)	257.61	0.2	0.25	0.4	0.1
Ni (I)	341.47	1.8	1.3	5	0.5
Pb (I)	283.30	4.5	4.4	10	1
Sb (I)	206.83	9	12	10	2
Se (I)	196.02	6	7	50	2
Sr (II)	407.77	0.1	–	0.06	0.05
V (II)	309.31	0.4	0.2	0.5	0.5
Zn(I)	213.85	2.8	3.2	1	0.2

Низкотемпературная плазма является неравновесной средой, состояние которой можно описать моделью частичного локального термодинамического равновесия. Для такой модели справедливо соотношение: $T_e > T_{ion} \approx T_{exc} > T_{rot}$, где T_e – температура электронов, T_{ion} – температура ионизации/ионов, T_{exc} – температура возбуждения/атомов, T_{rot} – вращательная/газовая температура. Несмотря на нарушение модели ЛТР, для описания состояния такой плазмы оказывается вполне возможно выделение статистических ансамблей частиц, энергия возбужденных состояний которых вполне удовлетворяет распределению Больцмана. Пространственная неоднородность полученной микроволновой плазмы и изменяющийся ее состав при добавлении водного аэрозоля пробы требует

использования нескольких методик определения температуры: в центральной области по относительным интенсивностям спектральных линий атомов пробы и по вращательным линиям молекулярной полосы OH . В периферийных же областях целесообразно использовать излучение молекул N_2 или N_2^+ , поскольку интенсивности спектральных линий атомов пробы и молекулы OH в этих областях значительно снижаются (см. рис. 5). Рассчитанная температура микроволновой плазмы по относительным интенсивностям спектральных линий атомов железа - $Fe(I)$, кобальта - $Co(I)$ в центральной области плазмы составила 5200 ± 300 К, а по относительным интенсивностям вращательных линий молекулярных полос $OH \sim 4000$ К. В периферийной области микроволновой плазмы максимум температуры, определенной с помощью вращательных линий полосы N_2^+ , наблюдается в зоне нагрева плазмы энергией СВЧ поля и достигает ~ 4000 К. Для сравнения атомарная температура индуктивно-связанной плазмы достигает значений 5000-7000 К в центральной области плазмы и до 10 000 К в зоне нагрева плазмы энергией ВЧ поля. Газовая температура составляет ~ 5000 К.

Концентрация электронов рассчитывалась с помощью уравнения Саха с использованием полученных значений температуры. В аналитической зоне она составляет около 10^{13} см⁻³, что существенно ниже значений индуктивно-связанной плазмы $\sim 10^{15}$ см⁻³ и соответствует литературным данным для источников возбуждения спектров на основе микроволновой плазмы.

В четвёртой главе представлены примеры применения разработанного экспериментального образца атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой при решении актуальных задач элементного анализа растворов.

Показано, что полученные пределы количественного определения для 26 элементов из 30 удовлетворяют требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 при их прямом определении в питьевой воде, у двух (As , Se) – с использованием метода создания гидридов, у оставшихся двух (Cd , Be) необходимо использование метода концентрирования или ультразвукового распылителя.

С использованием метода создания гидридов получены пределы количественного определения мышьяка - As и сурьмы - Sb на уровне единиц мкг/л. В частности, это позволяет использовать созданный спектрометр для определения сурьмы - Sb , являющейся важнейшим маркером продуктов выстрела при проведении криминалистической экспертизы на уровне 2-3 мкг/л в водных растворах.

Вариант экспериментального образца атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой в исполнении с защитным химическим боксом используется для анализа радиоактивных материалов, содержащих уран - U , плутоний - Pt , америций - Am и др. Известно, что группа редкоземельных и трансурановых элементов содержит большое число спектральных линий, которые существенно затрудняют определение примесей в них. Так для снижения пределов обнаружения элементов редкоземельной группы в урановой матрице проводится его экстракция, после которой удаётся определять содержание урана в диапазоне от 50 мкг/л до 2 г/л. При этом пределы обнаружения элементов редкоземельной

группы ограничиваются фоном остаточного урана и в среднем составляют около 0.005 - 0.01 мг/л, что соответствует значениям, достигаемым при использовании ИСП.

В заключении сформулированы следующие основные результаты диссертации:

1. Проведен обзор известных методов возбуждения микроволновой плазмы с использованием электрического, магнитного и комбинированного (электрического и магнитного) поля частотой 2450 МГц. Показано, что для достижения наилучших аналитических характеристик необходимо использовать тороидальную форму микроволновой плазмы, в которой обеспечивается наиболее полное протекание процессов испарения, возбуждения и ионизации вводимой пробы. Обоснован выбор конфигурации поля СВЧ волны, а также тип плазмообразующего газа для формирования плазмы такой формы.
2. Путём компьютерного моделирования проведено исследование ряда конструкций СВЧ резонаторов, позволившее выбрать цилиндрическую форму резонатора с установленным внутри диэлектрическим элементом и их размеры. Предложено использовать диэлектрический элемент из СВЧ керамики МСТ-10 с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 10$ для снижения размеров резонатора и получения волны H_{011} . По результатам компьютерного моделирования создан цилиндрический СВЧ резонатор и источник возбуждения спектров на его основе, в котором экспериментально получена азотная микроволновая плазма тороидальной формы.
3. На основе разработанного источника возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмой и оптического спектрального прибора высокого разрешения «Гранд» создан экспериментальный образец спектрометра «Гранд-СВЧ» для исследования созданного источника микроволновой плазмы и последующего атомно-эмиссионного анализа растворов.
4. Исследовано влияние параметров созданного источника с азотной микроволновой плазмой. Показано, что для достижения минимальных пределов обнаружения необходимо использовать центральную область плазмы, причем для линий с энергией возбуждения > 7 эВ объемный расход газа распылителя должен быть 0.45 л/мин, а для линий с энергией возбуждения < 7 эВ – 0.6 л/мин. Плазма сохраняет свою форму и стабильность при изменении подводимой к ней электрической мощности от 900 до 1700 Вт, расхода плазмообразующего газа от 9 до 25 л/мин, промежуточного от 0 до 1 л/мин, распылительного потока газа от 0 до 1 л/мин, а также расхода пробы от 0 до 5 мл/мин. В центральной области плазмы атомарная температура составляет 5200 ± 300 К, молекулярная ~ 4000 К; концентрация электронов составляет около 10^{13} см⁻³.
5. Определены аналитические характеристики экспериментального образца спектрометра. Показано, что спектрометр при близких с Agilent MP-AES пределах обнаружения обладает большим на порядок величинами диапазоном определяемых концентраций при использовании одной спектральной линии (5 порядков) за счет поочередной регистрации спектров с двумя временами

экспозиции, значения которых отличаются на порядок и более. Одновременная регистрация спектров во всем спектральном диапазоне позволило снизить время анализа в несколько раз. Получена максимальная для источников возбуждения с микроволновой азотной плазмой минерализация пробы – 10 % мас. Существенно снижено влияние матричного состава пробы на интенсивности аналитических линий.

6. Исследована возможность применения экспериментального образца спектрометра при решении аналитических задач. Показано, что полученные пределы количественного определения для 26 элементов из 30 удовлетворяют требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 при их прямом определении в питьевой воде. Использование метода создания гидридов позволяет проводить количественное определения сурьмы -*Sb*, являющейся важнейшим маркером продуктов выстрела при проведении криминалистической экспертизы на уровне 2-3 мкг/л. Спектрометр «Гранд-СВЧ» с защитным химическим боксом используется для анализа радиоактивных материалов. Показана возможность определения примесей редкоземельных элементов в растворе урана -*U* после его экстракции. При этом пределы обнаружения элементов ограничиваются фоном остаточного урана и в среднем составляют около 0.005 - 0.01 мг/л, что соответствует значениям, достигаемым при использовании ИСП.

При выполнении диссертации **решена важная научно-техническая задача** создания источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов. Экспериментальный образец оптического спектрометра «Гранд-СВЧ» на основе созданного источника по совокупности таких характеристик, как спектральное разрешение, минимальное время анализа одной пробы, диапазон линейности градуировочного графика, влияние матричных элементов, общая минерализация раствора, превосходит известные решения мировых производителей.

Внедрение в производство этого спектрометра позволит решить задачу импортозамещения зарубежных оптических спектрометров с азотной микроволновой плазмой.

Автор выражает благодарность своим коллегам – Путьямакову А.Н., Чернову К.Н., Боровикову В.М., Селюнину Д.О., Бурумову И.Д., Неклюдову О.А., Семёнову З.В., Халфину А.С., Зарубину И.А., Гаранину В.Г., Саушкину М.С., Шабанову В.С., Паку А.С., Поляковой Е.В. и научному руководителю Лабусову В.А. – за плодотворную совместную работу, а также профессору Твердохлебу П.Е. – за полезные обсуждения цели, задач и научных результатов диссертации.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

1. **Пелипасов О.В.**, Лабусов В.А., Семёнов З.В. Идентификация молекулярных полос в атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – **2012**. Т. 78, № 1-П. – С. 44-49.
2. Путьмаков А.Н., **Пелипасов О.В.**, Максимов А.Ю., Боровиков В.М., Чернов К.Н. Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – **2015**. Т. 81, № 1-П. – С. 117-121.
3. **Пелипасов О.В.**, Путьмаков А.Н., Чернов К.Н., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О., Боровиков В.М. Спектрометр с источником микроволновой плазмы для одновременного многоэлементного атомно-эмиссионного анализа растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – **2017**. Т. 83, № 1-П, – С. 108-114.
4. **Пелипасов О.В.**, Путьмаков А.Н. Анализ моторных масел с использованием спектрометра «Экспресс» и источника микроволновой плазмы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – **2019**. Т. 85, № 1-П, – С. 91-95
5. **Пелипасов О.В.**, Лохтин Р.А., Лабусов В.А., Пелевина Н.Г. Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – **2019**. Т. 85, № 1-П, – С. 82-85.
6. **Пелипасов О.В.**, Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Чернов К.Н., Боровиков В.М., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Спектрометр с микроволновой плазмой «ГРАНД-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. – **2019**. Т. 23, № 1. – С. 24-34.
7. **Пелипасов О.В.**, Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионный спектрометр с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» // Аналитика. – **2020**. – Т. 10, № 2. – С. 140–146.
8. Пат. 2702854 Рос. Федерация. Способ определения содержания элементов и форм их присутствия в дисперсной пробе и её гранулометрического состава / Ващенко П.В., Гаранин В. Г., Дзюба А.А., Лабусов В.А., **Пелипасов О.В.** /№2019108939; заявл. 27.03.2019; опубл. 11.10.2019. Бюл. № 29.