

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
«ИНСТИТУТ АВТОМАТИКИ И ЭЛЕКТРОМЕТРИИ» СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н. В.А. Лабусов

Новосибирск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Актуальность работы	5
Цель работы	9
Степень обоснованности результатов диссертации	10
Научная новизна работы.....	10
Практическая значимость работы	12
Основные положения, выносимые на защиту	13
Апробация работы.....	13
Публикации по теме диссертации	14
Личный вклад автора	14
Структура и объем работы	15
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕ, КАК ИСТОЧНИКЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ	16
1.1. История развития ИВС на основе МП	18
1.2. Формирование плазмы в СВЧ поле.....	29
1.3. Модель химического состава азотной микроволновой плазмы.....	35
1.4. Механизмы возбуждения атомов и молекул пробы в МП.....	39
1.5. Заключение к Главе 1	42
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ	45
2.1. ИВС на основе СВЧ плазмотрона	45
2.2. СВЧ резонатор с волной H_{011}	48
2.3. Взаимодействие газа с электромагнитным полем СВЧ резонатора	64
2.4. Формирование плазмы в трехщелевой кварцевой горелке.....	70
2.5. Системы ввода пробы в плазму	76
2.6. Заключение к Главе 2.....	83

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ	86
3.1. Спектральный прибор.....	86
3.2. Спектры излучения микроволновой плазмы.....	90
3.2.1. Метод коррекции фона	102
3.3. Влияние параметров ИВС на интенсивность спектральных линий элементов и фона МП	105
3.3.1. Расход газа распылителя	106
3.3.2. Расход охлаждающего газа	111
3.3.3. Расход промежуточного газа	113
3.3.4. Скорость вращения перистальтического насоса	114
3.3.5. Влияние подводимой к МП мощности	115
3.4. Матричные эффекты. Коррекция матричных влияний.....	119
3.4.1. Влияние кислот.....	121
3.4.2. Влияние легкоионизируемых элементов.....	122
3.4.4. Влияние прочих элементов	126
3.5. Аналитические характеристики.....	131
3.5.1. Предел обнаружения.....	131
3.5.2. Диапазон линейности градуировочного графика	134
3.5.3. Воспроизводимость анализа	139
3.6. Определение параметров МП	141
3.6.1. Определение температуры МП по интенсивности атомных или ионных линий.....	141
3.6.2. Определение газовой температуры	145
3.6.3. Определение концентрации электронов в МП	150
3.6.4. Сравнение параметров плазмы ИВС на основе МП и ИСП	151
3.7. Заключение к Главе 3.....	154
ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ СОЗДАННОГО СПЕКТРОМЕТРА С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ	157
4.1. Определение элементного состава воды	157

4.1.1. Определение Sb и As в водных растворах с использованием метода генерации гидридов.....	163
4.2. Анализ токсичных продуктов	167
4.3. Заключение к Главе 4.....	171
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	172
Благодарности.....	175
Список принятых сокращений.....	175
Список литературы	176
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Примеры градуировочных графиков	197
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Патенты, свидетельства, акты о внедрении.....	199

ВВЕДЕНИЕ

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 работы

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 пробы с минерализацией до 20-30 %. 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 частоты, 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 может компенсировать сложность растворения проб и существенно упростить процедуру анализа. Существуют также задачи, в которых требуется определение лишь нескольких элементов, для решения которых нерационально использовать дорогостоящие методы анализа. Для решения таких задач, а также для 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

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.

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.

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 с азотной микроволновой плазмой, 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.

Цель работы

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, которые обеспечивают снижение пределов обнаружения, расширение

диапазона линейности градуировочного графика, снижение влияния матричного состава пробы. Определить 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 работы

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 плазмой, 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 трехщелевой 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 значимость 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 и расширением до 7 порядков при использовании 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 4100 и 2-3 % мас. у 4200/4210); 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 $\epsilon = 10$.
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 увеличенным 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.

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 (Плёт, 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 теме диссертации

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 автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск.

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. Подробное описание механизмов взаимодействия СВЧ поля резонатора с заряженными частицами микроволновой плазмы,

создаваемой с помощью поля волны H_{011} . Требования 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 трехщелевой 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 (температура атомов и молекул, концентрация электронов), расчет метрологических характеристик, выполнение градуировки. Соискатель 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».

Структура и объем работы

Работа изложена на 203 страницах, иллюстрирована 102 рисунками, содержит 15 таблиц и 2 приложения. 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.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕ, КАК ИСТОЧНИКЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ

В данном разделе, имеющем обзорный характер, дано обоснование выбора цилиндрического СВЧ резонатора с установленным внутри диэлектрическим элементом, как универсального и перспективного источника возбуждения (далее **ИВС**) азотной микроволновой плазмы (далее **МП**) с близким к индуктивно-связанной плазме (далее **ИСП**) 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.

Даны ссылки на публикации с подробным описанием конструкций и аналитических характеристик существующих источников МП. Приведены возможные теоретические механизмы, описывающие возбуждение и ионизацию плазмообразующего газа и определяемых элементов пробы. Обсуждаются результаты моделирования состава азотной МП и аргоновой индуктивно-связанной плазмы с расчетом их энтальпии.

Термин МП объединяет плазменные образования, полученные в различных СВЧ устройствах. МП обычно называют плазму, создаваемую с помощью электромагнитных волн с частотой, превышающей 300 МГц. Разрешенными для промышленных, медицинских и научных применений являются частоты 460, 915, 2450, 5800, 22125 МГц. В настоящее время разработаны многочисленные СВЧ устройства для получения МП. Наиболее распространённым устройством, который позволяет получить МП, является СВЧ резонатор, конструкция которого определяет структуру электромагнитного поля, энергетическую эффективность устройства, широкополосность, уровни минимальной и максимальной мощности.

Широкое развитие техники создания ИВС с МП было тесно связано с успехами в разработке радиолокационной техники, в частности, создания

источников электромагнитных волн СВЧ диапазона – магнетронов, работающих на частоте ~ 2.5 ГГц. Дальнейшее развитие СВЧ техники создало необходимые предпосылки для применения этих устройств в различных областях науки и техники, в том числе, для генерации МП, используемой в качестве ИВС в атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭС). В настоящее время СВЧ плазмотроны широко используются для генерации квазиравновесной и неравновесной плазмы для различных применений: для создания активной среды в газоразрядных лазерах, источниках света, в химии плазмы, аналитической химии и т. д.

МП имеет некоторые преимущества перед другими типами плазмы [1]:

- простота получения плазмы как с высоким (>1 Вт/см³), так и с малым удельным энерговыделением ($\ll 1$ Вт/см³);
- широкая область рабочих давлений;
- возможность создания как квазиравновесной, так и существенно неравновесной плазмы;
- простота управления внутренней структурой разряда путем изменения электродинамических характеристик устройства ввода СВЧ энергии в плазму;
- возможность создания плазмы в безэлектродных (отсутствует загрязнение объема и образцов продуктами эрозии электродов) и электродных системах;
- возможность создания плазмы в малых и больших объемах, включая свободное пространство;
- возможность совместного воздействия плазмы и электромагнитного поля на объекты в плазме для увеличения эффективности процесса.

Для получения МП используются технические приемы и устройства с распределенными параметрами, характерные для СВЧ диапазона (в отличие от более низких частот). Плазма может быть создана при давлениях от 10^{-5} атм. до атмосферного в импульсном и непрерывном режимах работы, используемые средние мощности лежат в диапазоне от единиц ватт до сотен киловатт.

1.1. История развития ИВС на основе МП

Впервые в лабораторных условиях МП была получена в середине XX века в экспериментах при взаимодействии электромагнитных полей с различными газами, такими как *Ar*, *He*, *CO₂*, *N₂*, воздух и др. ИВС с МП использовались в качестве источников излучения для АЭС, а затем также в качестве источников ионов для масс-спектрометрии (МС).

ИВС с МП разделяют, как правило, на две группы, в соответствии с методом передачи энергии СВЧ волны к плазме – емкостная и индуктивная связь, а также формой плазмы и ее положением в пространстве. МП с емкостным типом связи (от англ. «*СМР - Capacitive Microwave Plasma*») была впервые разработана Кобином и Уилбуром в 1951 году [2]. «*СМР*» плазма возбуждалась на острие центрального электрода коаксиального кабеля и представляла собой факел, размером с пламя настольной восковой свечи. Наиболее широко используемым типом МП является так называемая «микроволновая индукционная плазма» (от англ. «*МІР - Microwave Induced Plasma*»). «*МІР*» создается посредством индуктивной передачи энергии от стоячих волн в резонаторе и поддерживается в кварцевой или керамической трубке, которая находится внутри резонатора. Первое применение в области АЭС анализа с использованием «*МІР*» было опубликовано Бройдом в 1952 году [3].

В 1960-х годах применения «*СМР*» плазмы были сфокусированы на элементном анализе, что в результате в 1968 году привело к разработке центральным исследовательским центром Hitachi коммерческого спектрометра с МП [4,5]. В следующем десятилетии были созданы два коммерческих спектрометра - Hitachi 300 UHF Plasma Scan и ARL 31000. Разработанные ИВС на основе «*СМР*» разряда не смогли сравниться с бурно развивающимся на тот момент времени методом ИСП из-за сильного проявления эффекта матричных (межэлементных) влияний и более высоких пределов обнаружения (ПО) [6].

Значительное развитие СВЧ плазмотронов началось с 1960-х годов, когда Мак Кормик и др. [7] использовали СВЧ плазмотрон для газохроматографического детектора при контроле интенсивности электронных спектров излучения

элюированных органических соединений в газе-носителе – аргоне. Детектор имел высокую чувствительность и селективность, быстрый отклик и широкий динамический диапазон.

В 1976 году Бенаккер разработал компактный СВЧ резонатор с волной TM_{010} , в котором поддерживалась стабильная форма плазмы атмосферного давления с применением аргона или гелия в качестве плазмообразующего газа [8].

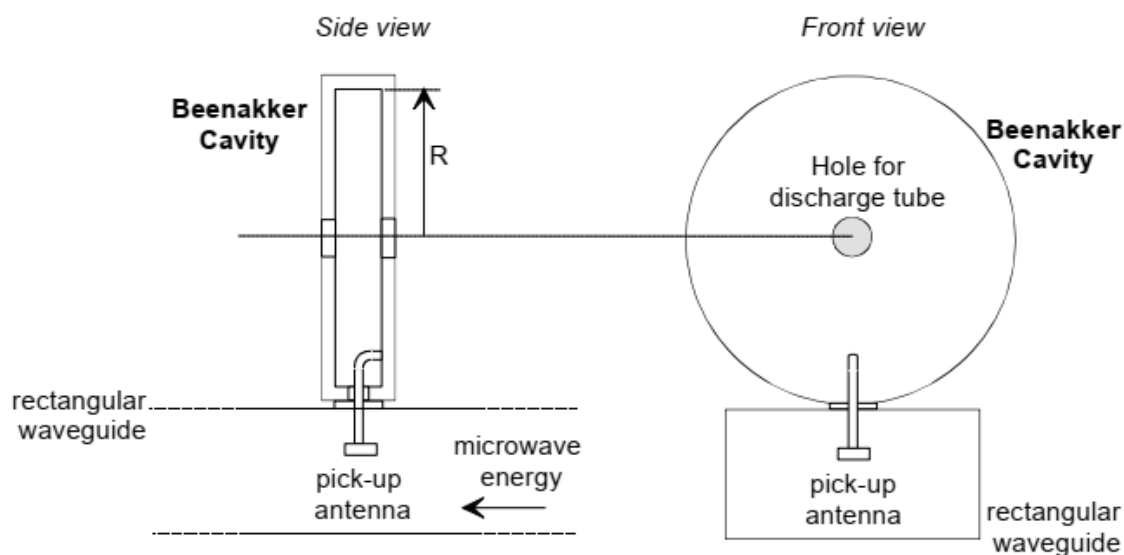


Рис. 1. Резонатор Бенаккера - TM_{010}

Резонатор Бенаккера - TM_{010} (рис. 1) использовали в качестве источника света в комбинации с различными системами ввода пробы, в том числе с системами десольватации [9] и спектрометрами [10]. Стоит отметить, что резонатор Бенаккера использовался для возбуждения и ионизации как металлов, так и неметаллов и продолжает использоваться до сих пор в хроматографах в составе детектора. Основным недостатком разработанного ИВС для применения его в АЭС анализе стала ограниченная энергия СВЧ поля, которая не превышала в пересчете на электрическую мощность 500 Вт. Такой мощности недостаточно для эффективного возбуждения атомов и молекул исследуемых элементов, особенно при анализе солевых растворов, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы. Повышение поглощаемой плазмой энергии приводило к изменению структуры плазмы, ее расслоению и хаотическому движению внутри горелки, дальнейшему повреждению как самой горелки, так и резонатора [11].

После работы Боуманса [12] 1975 г., в которой он сравнил аналитические характеристики «СМР» плазмы с характеристиками ИСП, интерес к МП, как к источнику света для АЭС спектрометрии, в значительной степени погас. Боуманс показал, что ИВС с МП обладают значительно худшими аналитическими характеристиками, чем ИСП: в них сильнее проявляются матричные влияния и значительно выше пределы обнаружения. В работе Боуманса отмечалось также, что одним из существенных недостатков применения МП в качестве источника возбуждения спектров является влияние третьих элементов, в частности, отмечается существенное влияние добавок легкоионизируемых элементов (далее ЛИЭ).

Однако, начиная с 1980 года, судя по научным публикациям, интерес к источникам МП вновь возрос. В основном это связано с тем, что были усовершенствованы конструкции ИВС, которые позволили более эффективно использовать и атомизировать аэрозоль пробы, а также были улучшены их аналитические характеристики, в том числе из-за применения новых фотодетекторов и спектрометров [13].

В 1990-х годах были успешно внедрены различные методы введения образцов в МП, к которым можно отнести ультразвуковые распылители, системы десольватации, электротермического или искрового испарения и др. [14].

В СССР работы по созданию СВЧ плазмотронов также проводились и были направлены в основном на создание управляемой термоядерной реакции, термохимических реакторов и др. [1,15]. Для АЭС анализа растворов в 80-х годах был разработан СВЧ плазмотрон на основе «СМР» плазмы группой В.А. Кучумова [16]. Конструкция представляла собой двойную коаксиальную трубу, которая с помощью волноводно-коаксиального перехода соединялась с прямоугольным волноводом, по которому СВЧ волна подводилась в разрядную камеру. В качестве плазмообразующего газа использовался азот, а в качестве транспортирующего аэрозоль пробы – аргон или азот. В конце 80-х группой В.Г. Дрокова был разработан 2.5 кВт цилиндрический ИВС на основе «СМР» с вихревой стабилизацией плазмы обратным вихрем в горелке сложной формы, который

применяется в настоящее время для сцинтилляционной АЭС авиационных масел [17,18].

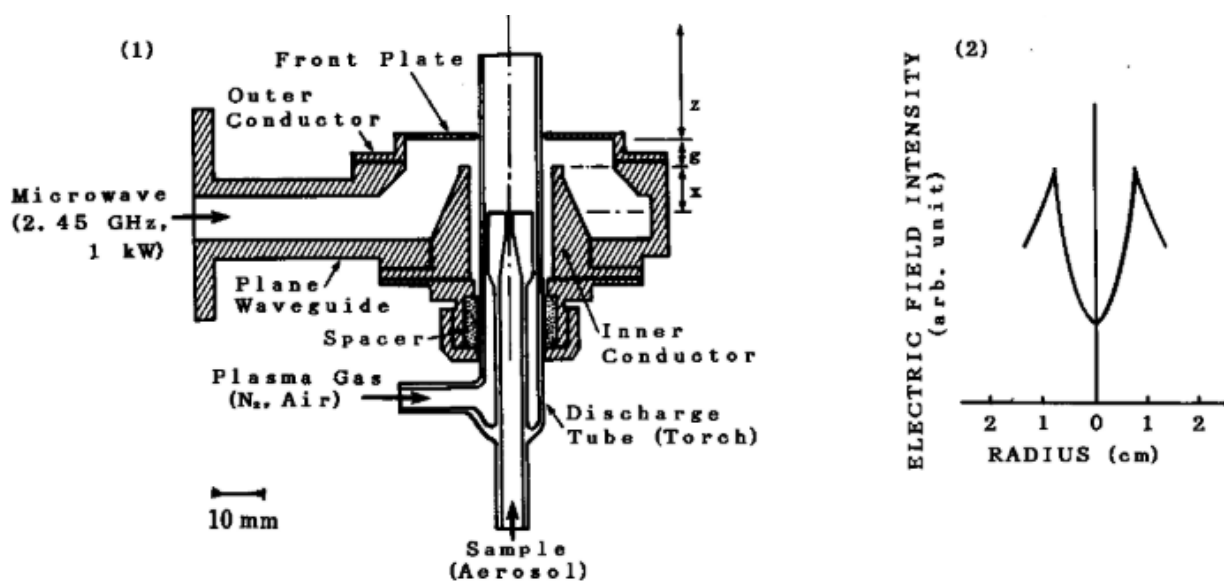


Рис. 2. Резонатор Окамото [19] (слева), распределение электрического поля в резонаторе (справа).

Аналитическая спектрометрия с МП приобрела новое значение при анализе следов элементов с 1981 года, когда Дуглас и Фрех [20] применили СВЧ плазму в качестве источника ионов для масс-спектрометрии (МС). В 1990 году в Центральной исследовательской лаборатории *Hitachi* группой Окамото [21] разработан СВЧ резонатор с бегущей волной для применения в качестве источника излучения и источника ионов для АЭС и МС (рис. 2). Плазма в резонаторе Окамото поддерживала стабильную кольцевую форму при атмосферном давлении азота и мощности ~ 1 кВт. Опубликованные характеристики ИВС оказались несколько хуже, чем получаемые на коммерческих источниках ИСП на тот момент времени. В 1994 году выпущен масс-спектрометр с источником азотной микроволновой плазмы – *Hitachi P-6000*.

В качестве плазмообразующих газов в резонаторе Окамото использовались как молекулярный азот, так и атомарный газ гелий -*He* [19], который применяли при анализе неметаллов (элементы VII группы периодической системы: фтор – *F*, хлор – *Cl*, бром – *Br*, иод – *I* и астат – *At*). Температура гелиевой МП выше температуры аргоновой МП из-за высокой энергии ионизации гелия -*He* (*He* -

24.47 эВ, Ar – 15.76 эВ) и меньшей массы атома (He – 4 а.е.м, Ar – 39.9 а.е.м), а значит возбуждение галогенов с высокой энергией возбуждения и высоким потенциалом ионизации в гелиевой МП более эффективно.

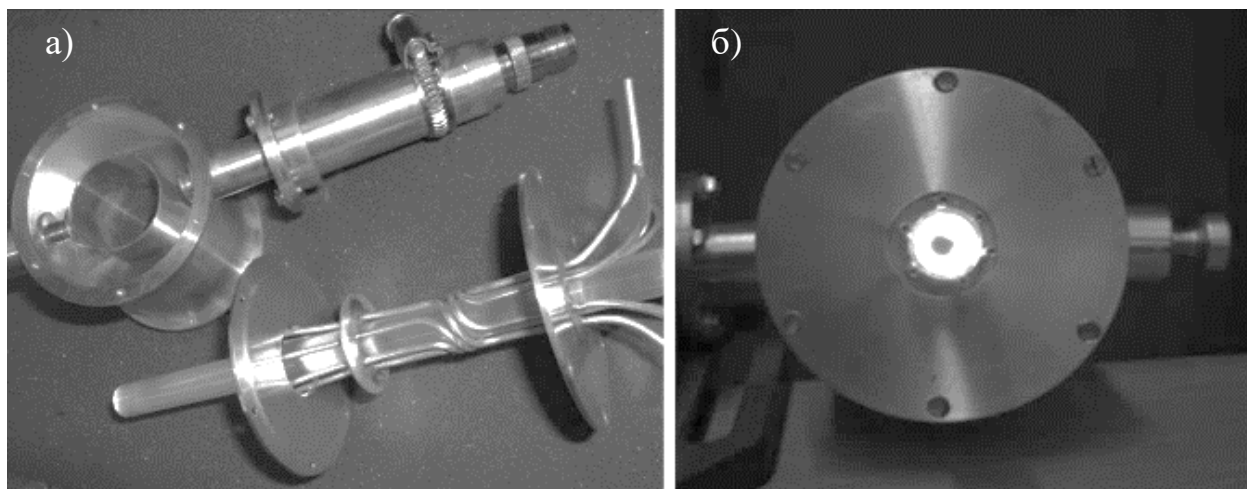


Рис. 3. ИВС (слева), аргоновая МП возбуждаемая в однородном поле H -типа внутри кварцевой трубки (справа) [10,11,22,23].

Среди работ последних 20 лет следует выделить разработку группой Янковски ИВС с аргоновой плазмой тороидальной формы [10,11,22,23]. Плазма в разработанном ИВС (рис. 3) формируется в однородном поле волны H -типа внутри кварцевой трубки с использованием специальных кабелей (3, а). Такой плазматрон стабильно работает с использованием аргона или гелия в качестве плазмообразующего газа с расходом 1 – 2 л/мин при уровне мощности до 300 Вт. Полученные пределы обнаружения для некоторых металлов составляют 6 – 35 мкг/л, что хуже получаемых в методе ИСП [23]. Другим недостатком конструкции является деградация материала горелки из-за воздействия плазмы на ее стенки и появление спектральных линий кремния $-Si$ в спектре.

В 2007 году М. Хаммером была предложена и испытана новая конструкция СВЧ плазматрона для возбуждения азотной МП при подводимой к плазме мощности 1 кВт. Для возбуждения МП использовался прямоугольный СВЧ резонатор с волной H_{10} , в котором была установлена металлическая диафрагма с эллиптическим окном (рис. 4 а, б).

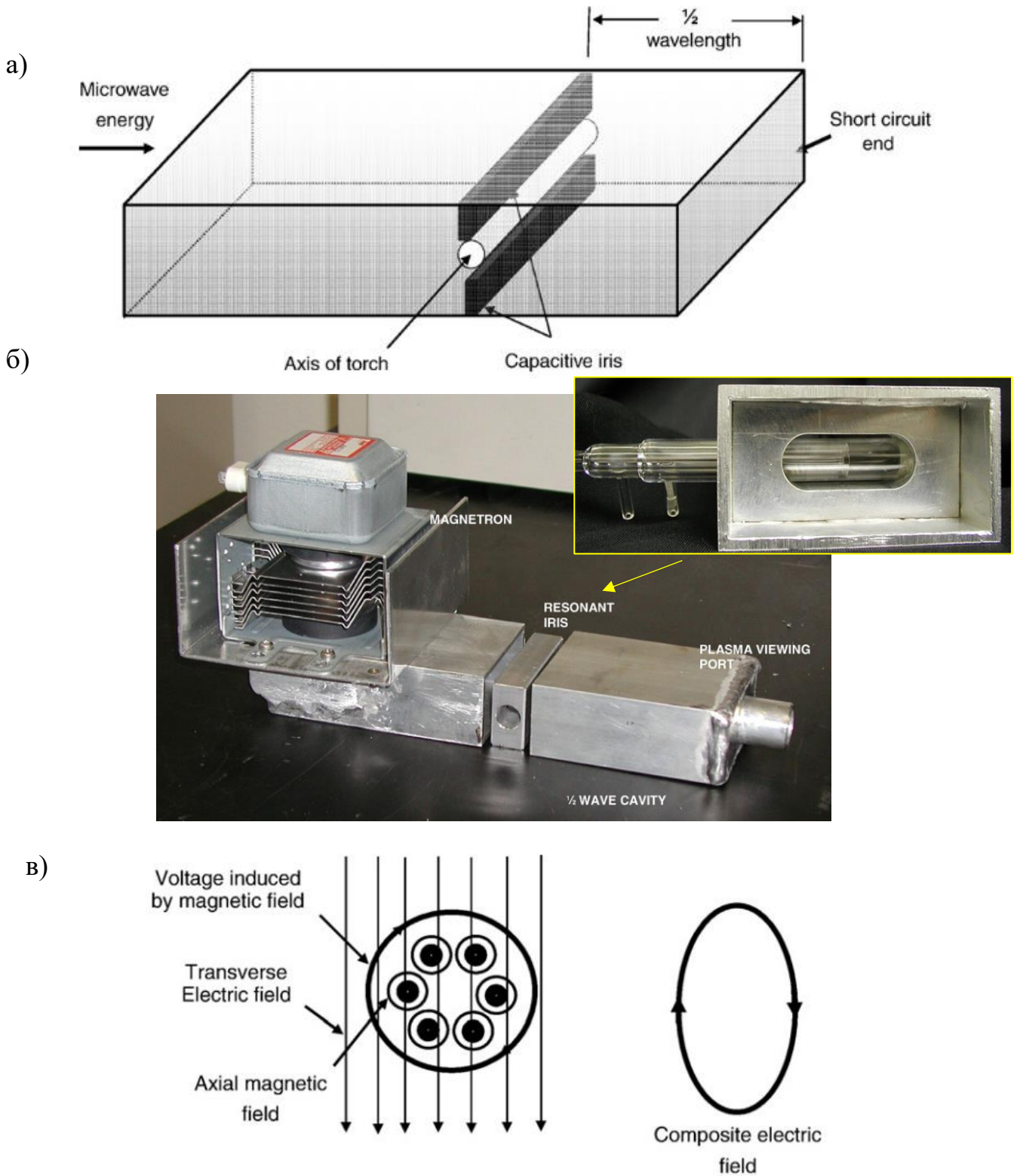


Рис. 4. Резонатор Хаммера, используемый в коммерческих спектрометрах Agilent MP-AES 4100: схема основных элементов прямоугольного резонатора – а), фотография резонатора с установленным магнетроном и внутренней эллиптической диафрагмы – б), направление векторов поля внутри диафрагмы – в) [24].

Резонансная диафрагма использовалась для увеличения напряженности магнитного и электрического поля с целью повышения температуры и стабильности горения МП [25]. Хаммер для возбуждения МП использовал не электрическое поле волны H_{10} , вектор которого перпендикулярен широким стенкам резонатора, а магнитное поле, вектор которого перпендикулярен узким стенкам резонатора (рис. 4, в), вдоль которых в нем установлена резонансная диафрагма и горелка. В соответствии с законом Фарадея (закон электромагнитной индукции), ток высокой частоты создает переменное магнитное поле. Под действием переменного магнитного поля внутри горелки создается вихревое электрическое поле, силовые линии которого представляют собой замкнутые окружности. Непосредственно электрическое поле возбуждает и поддерживает МП.

Разработанный Хаммером ИВС был внедрён в коммерческих спектрометрах Agilent MP-AES 4100 в 2011 году [24]. За несколько лет около 1000 лабораторий по всему миру стали обладателями этого оборудования. Проводится довольно большая работа по расширению номенклатуры объектов анализа и разработке методик выполнения измерений, реализуемых с помощью спектрометров МП-АЭС [26–28]. С момента выпуска первого серийного образца спектрометра прошло две модернизации до моделей 4200 и 4210 соответственно, затронувшие в основном СВЧ резонатор и горелку.

ИВС с МП Agilent MP-AES 4100 в отличие от аргоновой ИСП и пламенных атомизаторов атомно-абсорбционных спектрометров (ПААС) очень чувствителен к качеству вводимых сред и материалу горелок. Так, из-за распространенных в СВЧ поле эффектов локальных перегревов, метод МП-АЭС лимитирован по максимальной минерализации анализируемых растворов – не более 1-3 % мас. [29]. Кроме того, значительно больше внимания по сравнению с другими методами нужно уделять тому, чтобы на горелке не происходило «высаливания» (образования слоя твердых частиц, образованных после испарения пробы в МП на внутренней поверхности горелки, которые в СВЧ поле являются центрами локальных нагревов), а анализируемые растворы не содержали бы взвешенных

частиц. Иначе «расход» горелок становится катастрофическим. Также метод предъявляет особые требования к качеству кварца горелки – более жесткие, чем для ИСП-спектрометров.

Для формирования МП и возбуждения аэрозоля пробы была разработана специальная трехщелевая кварцевая горелка, похожая на горелку ИСП, но имеющая гораздо меньший размер: внешняя кварцевая трубка горелки имеет диаметр около 12 мм, тогда как ИСП горелка – 18-21 мм (рис. 5, а).

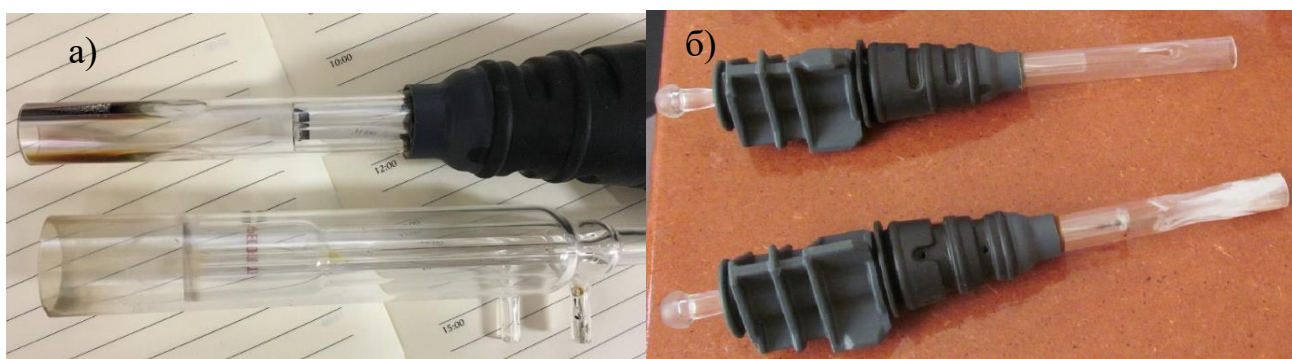


Рис. 5. Фотография кварцевой горелки спектрометра Agilent MP-AES 4100 в сравнении с горелкой от ИСП – а), повреждённые кварцевые горелки в результате образования слоя твердых частиц на поверхности – б) [30].

Плазма, получаемая в спектрометрах Agilent (см. рис. б), имеет форму незавершенного тороида, что не позволяет эффективно нагревать весь аэрозоль и нередко приводит к образованию солевых отложений на горелке и, в конечном итоге, к ее перегреву и разрушению, о чем неоднократно сообщалось на профильных ресурсах (рис. б) [30]. Несмотря на усилия компании, полностью устранить данную проблему пока не удалось. Ещё одним недостатком этих коммерческих приборов является последовательное определение элементов (от 3 сек – элемент) из-за использования для получения и регистрации спектров сканирующего монохроматора, что существенно увеличивает время анализа, однако, с другой стороны, снижает стоимость оборудования.



Рис. 6. Форма микроволновой азотной плазмы спектрометра Agilent MP-AES 4100 при аксиальном способе наблюдения [31].

В 2016 году был разработан ИВС с азотной МП с использованием СВЧ резонатора с установленным внутри диэлектрическим элементом (ДЭ), получившим название – «*MICAP*» (Microwave-sustained Inductively Coupled Atmospheric-pressure Plasma) [32,33]. ДЭ по мнению разработчиков выполняет роль «индуктора» (аналогия с ИСП) благодаря току смещения, протекающему внутри ДЭ. Цилиндрический СВЧ резонатор, внутри которого установлен ДЭ, изготовленный из керамики Al_2O_3 , соединён с прямоугольным волноводом, в широкой стенке которого установлен магнетрон (рис. 7). Связь волновода с резонатором осуществляется с помощью окна связи, расположенного перпендикулярно широкой стенке прямоугольного волновода.

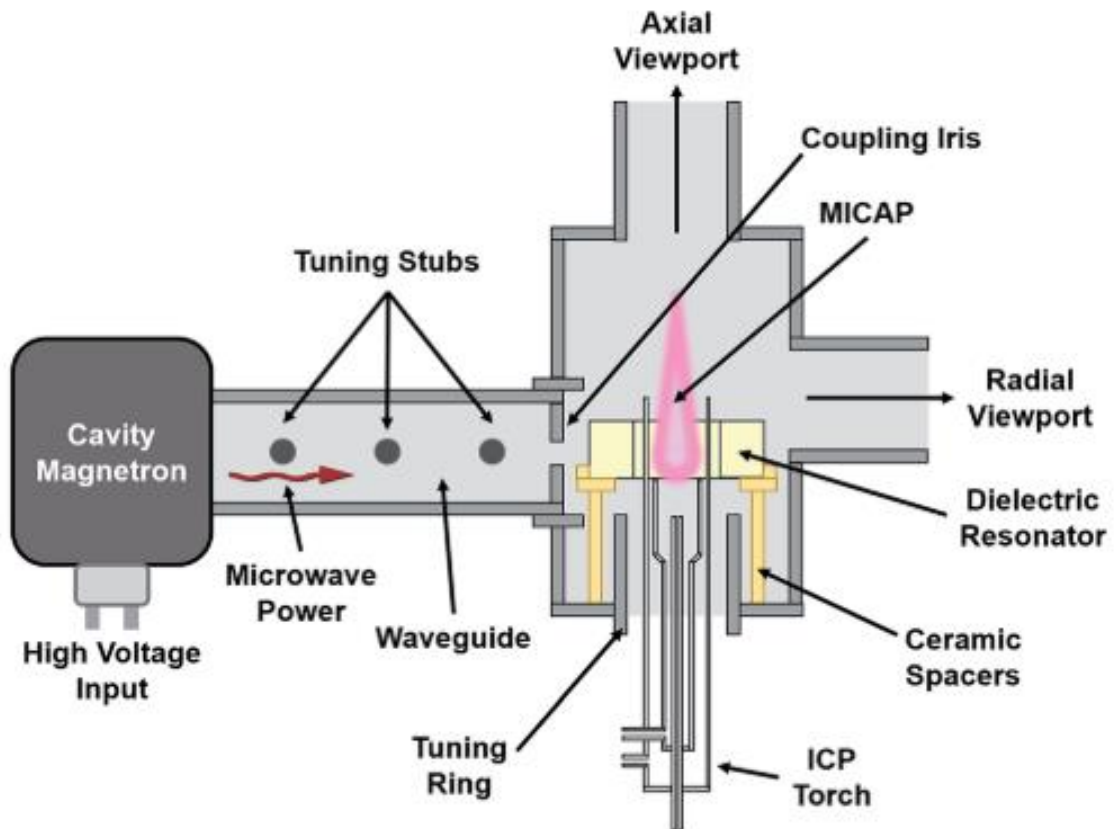


Рис. 7. ИВС – «MICAP» [32,33].

МП возбуждается в трехщелевой кварцевой горелке *ML155020* (Meinhard) от ИСП спектрометра, имеет кольцевую (тороидальную) форму (рис. 7). Полученная МП имеет большой объем, по сравнению с МП Хаммера, что увеличивает устойчивость/стабильность плазмы (сохранение параметров температуры, электронной концентрации, размера и формы) и, соответственно, снижает матричные влияния [34]. Относительная удаленность МП от стенок горелки также способствует минимальному риску ее разрушения, в отличие от горелки Agilent MP-AES 4100. Максимальная мощность ИВС достигает 1.5 кВт. ИВС показал сравнимые с резонатором Хаммера аналитические характеристики, но применения в коммерческих приборах на сегодняшний день не нашел. При использовании его с времяпролетным масс-спектрометром, источник показал сравнимые с аргоновой ИСП пределы обнаружения, что делает его перспективным для коммерческого использования источником не только ионов для МС, но и света для АЭС.

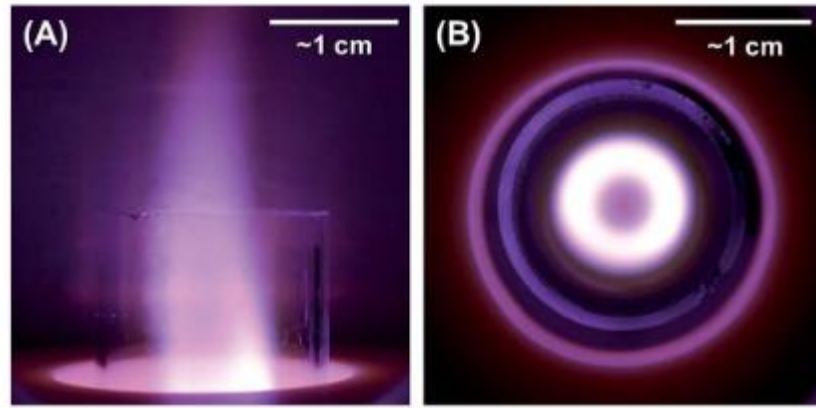


Рис. 8. Возбуждаемая в «MICAP» азотная МП.

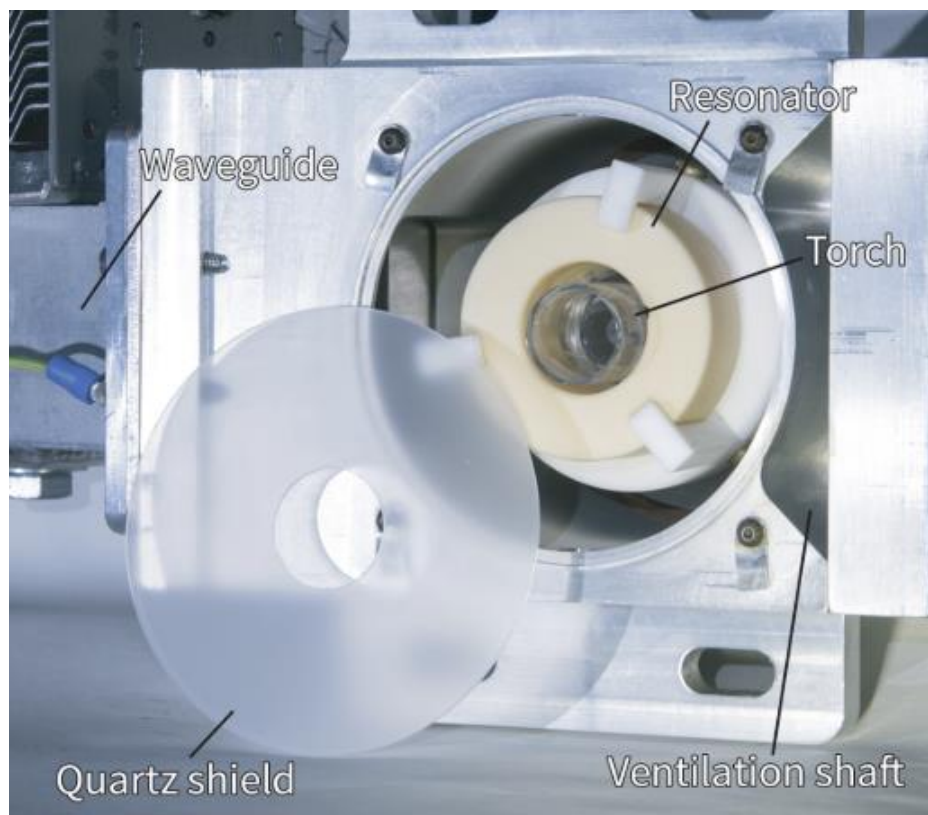


Рис. 9. Фотография разработанного источника ионов на основе «MICAP» для МС [35].

1.2. Формирование плазмы в СВЧ поле

МП при использовании ее в качестве ИВС должна удовлетворять ряду критериев. Температура плазмы, уровень мощности, время пребывания частиц пробы в плазме должны быть достаточными для испарения всех капель, попавших в плазму, атомизации частиц пробы и возбуждения атомов образца. Введение образца не должно дестабилизировать плазму или приводить к ее «гашению». Для снижения флуктуаций аналитического сигнала желательно вводить в плазму аэрозоль, размеры частиц которого изменяются в узких пределах, а для уменьшения ПО желательно максимально повышать концентрацию частиц аэрозоля. Форма плазмы должна быть такой, чтобы обеспечить пространственное разделение интенсивностей аналитических линий и спектрального фона самой плазмы, обусловленного излучением плазмообразующего газа [36]. Использование ИВС с МП ограничивается сложностью эффективного ввода образцов. Аэрозоль в такой плазме подвергается практически моментальному нагреву и, следовательно, расширению. Это расширение создает градиент давления, отклоняющий поток пробы от горячего ядра плазмы, что приводит к уменьшению эффективности нагрева и использования аэрозоля. В 1960-е годы Гринфилд и его коллеги признали эту проблему и пришли к выводу, что она может быть преодолена путем формирования тороидальной формы плазмы с несколько более холодным центральным ядром [14,36]. Решающее влияние на стабильность плазмы, эффективность атомизации и возбуждения пробы оказывает динамика газовых потоков, которая зависит от конструкции и качества изготовления горелки (отсутствие искажения цилиндрической формы кварцевой или керамической трубки, соосность газовых потоков и т.д.).

МП является результатом ионизации нейтральных атомов и молекул газа. Существует несколько механизмов, описывающих поглощение СВЧ энергии заряженными частицами плазмы. При возникновении небольшого числа свободных электронов (в дальнейшем будем называть их затравочными или первичными), которые образуются в результате воздействия на инертный газ

высоковольтной искры, лазерного пробоя, ионизирующего излучения и т.д., электроны приобретают энергию в электрическом поле и неизбежно сталкиваются с нейтральными атомами и молекулам. Первичные электроны ионизуют атомы и молекулы газа, что приводит к образованию новых (вторичных) электронов. В то же время первичные и вторичные электроны могут погибнуть в результате объемной рекомбинации и диффузии из области электромагнитного поля (например, на стенку горелки). Если скорость образования электронов больше скорости их «гибели», то концентрация электронов лавинообразно нарастает и происходит пробой газа, в результате чего и загорается плазма.

Такие важнейшие свойства МП, как электропроводность и способность поглощать энергию электрического и электромагнитных полей, определяются не всеми заряженными частицами, а преимущественно свободными электронами. Когда в газе имеется достаточно много электронов, роль ионов в поведении и свойствах плазмы существенно уменьшается. Дело в том, что под действием одной и той же силы со стороны электрического поля, массивный ион движется гораздо медленнее, чем легкий электрон, и поэтому не может сколько-нибудь эффективно участвовать в процессе получения и переноса энергии от СВЧ поля. Случайные столкновения электронов с нейтральными атомами и молекулами перераспределяют избыточную кинетическую энергию, и весь «ансамбль частиц» становится горячим. Обычно кинетическая энергия частиц получается довольно высокой, и температура МП достигает 3000-6000 К. Несмотря на это, доля ионов среди тяжелых частиц в низкотемпературной плазме слишком мала для влияния на данный процесс.

Переменное СВЧ поле сообщает свободным электронам энергию (рис. 10). Они, наряду с хаотическим тепловым движением, под действием переменного электрического поля, совершают систематические свободные колебания (перемещения в пространстве), и именно это обстоятельство определяет большинство свойств и закономерностей МП. Получив энергию переменного электрического поля, электроны ускоряются вдоль силовых линий электрического поля \vec{E} , упруго сталкиваются с нейтральными атомами и молекулами газа, а также

возбуждают и ионизируют их при неупругих соударениях. Возбужденные в столкновительных процессах частицы излучают фотоны.

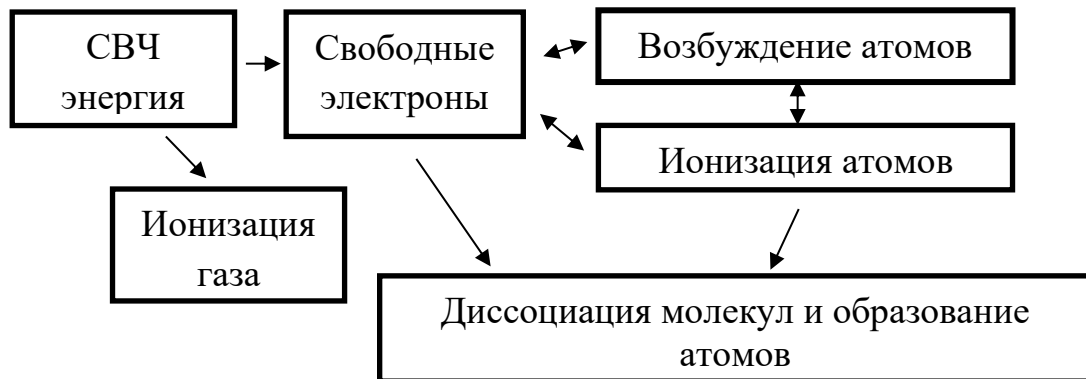


Рис. 10. Механизмы взаимодействия СВЧ поля с заряженными частицами, образующими плазму

Ускорение электронов и механизмы обмена энергией при столкновениях в высокочастотных полях были подробно обсуждены Брауном [10]. При пониженном давлении (до 50 Торр) тяжелая частица в плазме будет испытывать около 10^7 столкновений, перед тем как произойдет ее возбуждение. При атмосферном давлении частота столкновений электронов с атомами и ионами настолько велика, что требуется увеличение мощности СВЧ поля для поддержания процесса ионизации газа.

Средняя мощность, поглощаемая электроном, описывается следующим выражением:

$$P = \left(\frac{e^2 E_{\max}^2}{2m\nu} \right) \left(\frac{\nu^2}{\nu^2 + \omega^2} \right), \quad (1)$$

где e и m - соответственно заряд и масса электрона, E_{\max} - это максимальная амплитуда поля, ν - частота столкновений между электроном и атомами газа, а ω - частота поля.

Из уравнения (1) следует, что только очень ограниченная часть энергии может поглощаться непосредственно атомами и ионами плазмы, учитывая их значительную массу и короткий период времени колебания электромагнитного поля до того момента, когда ускоряющее поле изменит свою полярность.

Токи, протекающие в наружной части плазмы, создают магнитное поле, силовые линии которого являются концентрическими окружностями с центром на оси проводника. В результате увеличения силы тока возрастает индукция магнитного поля, а форма силовых линий при этом остаётся прежней. Поэтому в каждой точке внутри проводника производная $\partial \vec{B} / dt$ направлена по касательной к линии индукции магнитного поля и, следовательно, линии также являются окружностями, совпадающими с линиями индукции магнитного поля.

Изменяющееся магнитное поле по закону электромагнитной индукции:

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2)$$

создаёт электрическое индукционное поле, силовые линии которого представляют собой замкнутые кривые вокруг линии индукции магнитного поля. Вектор напряжённости индукционного поля в близких к оси проводника областях направлен противоположно вектору напряжённости электрического поля, создающего ток, а в дальних совпадает с ним.

Плотность тока уменьшается в приосевых областях и увеличивается вблизи поверхности проводника, то есть возникает скин-эффект. Результатом этого является то, что ток в плазме уменьшается экспоненциальным образом от внешней границы к ядру. Толщина скин-слоя описывается уравнением [10]:

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu \sigma f}}, \quad (3)$$

где μ – магнитная проницаемость среды, σ – проводимость плазмы, f – частота возбуждающего электромагнитного поля. Как видно из этого уравнения, глубина скин-слоя уменьшается по мере увеличения частоты возбуждающего поля. Аналогичный эффект возникает и в ИСП, но для ИСП частота возбуждающего поля составляет 27 или 40 МГц против 2450 МГц для МП (в 62 раза выше). Характерная толщина скин-слоя для аргоновой ИСП плазмы составляет около 2 мм, тогда как для аргоновой МП при такой же проводимости плазмы – менее 0.1 мм [9].

Отличительной особенностью МП является то, что свободные электроны приобретают кинетическую энергию по всему объёму плазмы, находящемуся в

СВЧ поле, что способствует более однородному нагреву плазмы. Поскольку размер плазмы определяется толщиной скин-слоя, зависящей от частоты СВЧ поля и электропроводности газа, использование аргона в качестве плазмообразующего газа имеет ограничение по максимальной поглощаемой МП энергии, которая составляет в пересчете на электрическую мощность около 100-300 Вт. Относительно низкая энергия плазмы при такой мощности приводит к недостаточной эффективности атомизации пробы и существенным матричным влияниям. Увеличение мощности свыше ~ 200 -300 Вт приводит к появлению неустойчивой формы горения плазмы [37], выраженной в расслоении плазмы на два или более плазменных шнура – эффект филаментации (от англ. «filamentation») (см. рис. 11), причем с увеличением подводимой к МП мощности, наблюдается рост числа нитей [15,38,39].

Обнаруженное явление расслоения плазмы на шнуры аналогично процессу развития ионизационно-перегревной неустойчивости из-за скин-эффекта [1,38]. Теоретическое исследование ионизационно-перегревной неустойчивости МП было проведено в работах [40–42]. Согласно проведенным экспериментам [43–45], плазменные нити ориентированы вдоль вектора напряженности электрического поля. Нитевидная МП [46] внутри горелки начинает расширяться и хаотически двигаться, что в конечном итоге приводит к перегреву горелки и ее разрушению. Неустойчивость МП также сказывается на эффективности возбуждения аэрозоля пробы.

Исследование аргоновой МП, создаваемой в СВЧ резонаторе с модой H_{10} , где МП ориентирована вдоль вектора напряженности электрического поля, подтвердило, что увеличение уровня подводимой к МП мощности более 300 Вт приводит к разрушению структуры плазмы с последующим хаотическим движением ее в кварцевой горелке (см. рис. 11). Использование поле H -типа приводит к аналогичным эффектам (см. рис. 3).

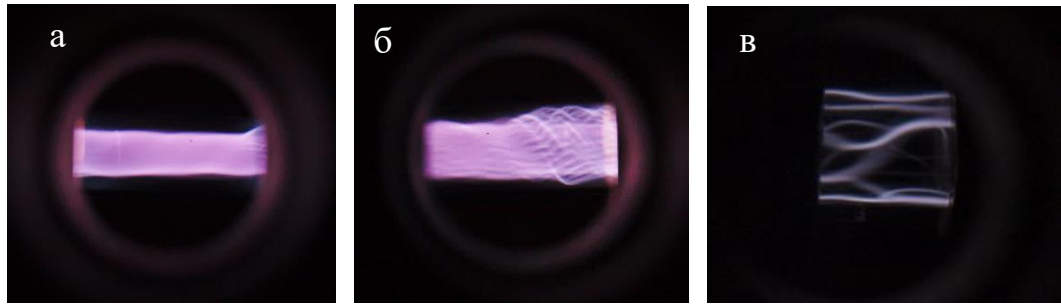


Рис. 11. Развитие расслоения аргоновой МП, возбуждаемой в резонаторе с волной H_{10} на множество плазменных шнуров при увеличении подводимой к МП мощности.

Филаментацию плазмы можно избежать, применив в качестве плазмообразующего газа молекулярный газ, например воздух или азот [1,47], теплопроводность и электропроводность которых существенно ниже атомарных. Азот, ко всему прочему, возможно получать из воздуха с помощью современных абсорбционных или мембранных генераторов азота с чистотой до 99.99 %.

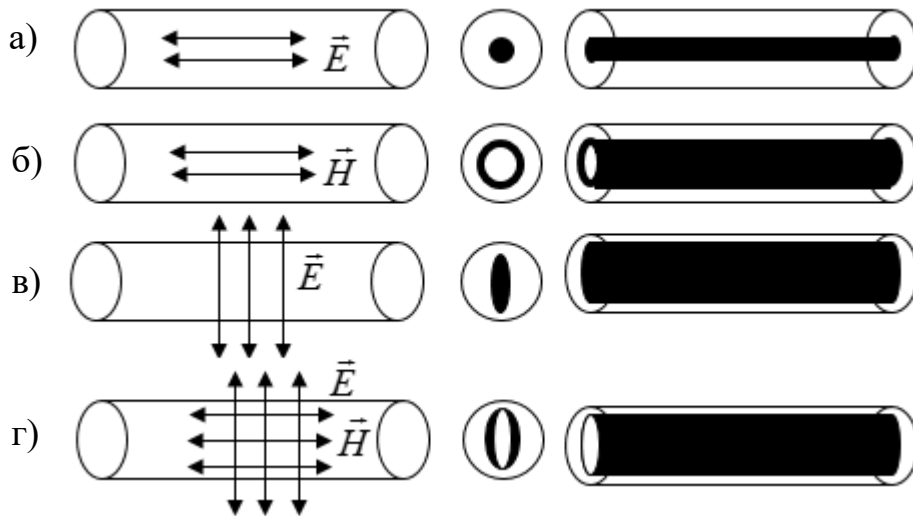


Рис. 12. Образующиеся формы микроволновой плазмы при возбуждении ее различными компонентами СВЧ поля [10]: а) - продольным электрическим, б) - продольным магнитным, в) - поперечным электрическим, г) - продольным магнитным и поперечным электрическим полем (Agilent MP-AES) [25].

МП, как уже упоминалось выше, может принимать самые разнообразные формы в зависимости от конструкции СВЧ резонатора и горелки. На рисунке 12 изображены возможные виды плазмы в зависимости от применяемой

конфигурации векторов электромагнитного поля \vec{E} и \vec{H} . Обращаясь к опыту использования ИСП, где плазма имеет тороидальную форму, можно предположить, что возбуждение азотной МП продольным магнитным полем позволит получить плазму тороидальной формы [36,48]. Использование тороидальной формы плазмы выгодно по нескольким причинам: во-первых, обеспечивается беспрепятственное (плазма представляет собой вязкое тело) попадание аэрозоля пробы в центральную часть МП. 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 лишь на 15-20 мм выше зоны энергоклада. В этой зоне яркость ионных линий максимальна, плазма прозрачна для света (оптически тонкая), интенсивность излучения фона плазмы достаточно слабая (рис. 13).

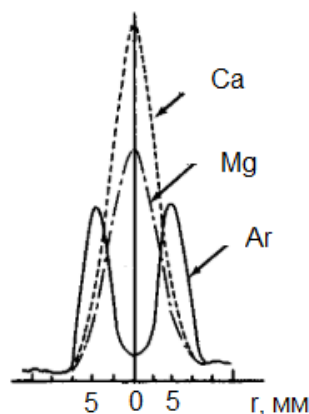


Рис. 13. Распределение интенсивности аналитических линий и фона ИСП.

Указанные физические особенности ИСП плазмы, а также то, что аэрозоль пробы достаточно долго (несколько миллисекунд) находится в высокотемпературной зоне, обеспечивают полноту атомизации пробы, большую величину отношения сигналов к фону и большую ширину линейной части градуировочной зависимости [24,31,49].

1.3. Модель химического состава азотной микроволновой плазмы

Ценное понимание физических и химических процессов в азотной плазме можно получить, используя компьютерную программу для моделирования

термохимических процессов, протекающих в ракетных двигателях – «CEA» (Chemical Equilibrium with Applications) [50]. Программа моделирования основана на принципе, согласно которому химическое равновесие в плазме соответствует минимальному значению свободной энергии Гиббса, т.е. минимальному изменению внутренней энергии системы в ходе химических реакций. Энергия Гиббса показывает, какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате в заданных условиях и позволит установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях.

Используя компьютерную программу, можно сравнить параметры плазмы на основе аргона и азота, рассмотреть последствия добавления водного аэрозоля в результате введения раствора, а также добавления аналитов, включая ЛИЭ. В модели используется допущение наличия в плазме состояния термодинамического равновесия, для которого характерна одинаковая температура всех компонентов плазмы.

Для моделирования состава плазмы необходимо сформулировать несколько предположений. Температура газа в начальный момент времени составляет ~ 25 °С, тогда как при попадании в зону действия электромагнитного поля, газ разогревается до нескольких тысяч градусов. На основании этого утверждения можно выделить два ключевых момента:

I - только часть поступающего газа в горелку преобразуется в плазму,

II- остальная часть служит для отталкивания плазмы от стенок горелки и для формирования ее в нужном объеме.

Мощность, необходимая для поддержания плазмы при определенной температуре, зависит от:

1. Энтальпии плазмы, которая также зависит от температуры.
2. Скорости потоков газа в плазме.
3. Доли общего потока газа, превращаемого в плазму.
4. Эффективности передачи СВЧ энергии в плазму.

На рисунке 14 показаны зависимости энтальпии $H(T)$ плазмы от ее температуры, рассчитанные с использованием компьютерной программы *CEA* для двух плазмообразующих газов - Ar и N_2 . При температурах ниже 5000 К наблюдается незначительный уровень запасенной газом энергии. Различие наклонов графиков связано с различием видов энергии между атомарным аргоном и молекулярным азотом. Для атомарного газа характерны только поступательные степени свободы, тогда как для азота - вращательные, колебательные и поступательные степени свободы. Выше 5000 К усиливающееся влияние диссоциации N_2 приводит к резкому росту энтальпии. При температуре выше 8000 К азот почти полностью диссоциирует; плазма, по существу, становится одноатомной, и энергия, поглощенная ионизацией атомарного азота, становится преобладающей.

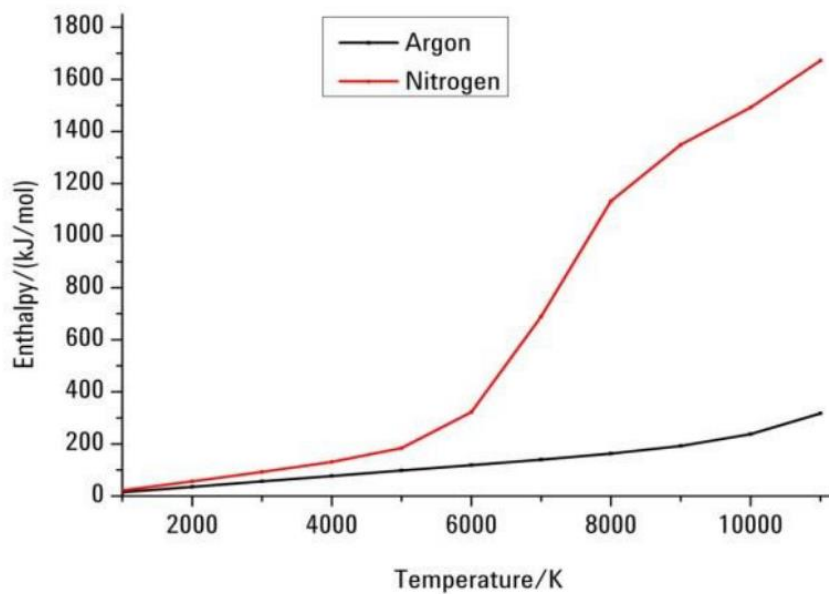


Рис. 14. Зависимости энтальпии аргонной и азотной плазмы от температуры [49].

График энтальпии (рис. 14) для Ar поднимается медленнее. Увеличение энтальпии очевидно только при значительно более высоких температурах плазмы, при которых образуются ионы Ar^+ . Очевидно, что при эквивалентных потоках газа и уровнях поглощаемой плазмой мощности, азотная плазма имеет более низкую температуру, чем аргонная, что подтверждается экспериментально.

Используя данные об энтальпии и температуре азотной МП, а также сделав несколько предположений, моделирующей программой можно предсказать

вероятную достижимую температуру плазмы. Предполагая, что поток газа составляет 20 л/мин, а плазма поддерживается мощностью около 1 кВт при нагреве и возбуждении 25 % потока газа, можно ожидать, что температура плазмы достигнет ~ 5000 К, при КПД близком к 100 % [31]. Полученная температура МП ниже характерных температур ИСП плазмы, составляющих 6000-8000 К [51–53], что обуславливает спектр МП, который состоит в основном из атомных линий, а не из ионных.

Исходя из того, что расход пробы распылителя составляет 1 мл/мин, а эффективность системы распылитель/распылительная камера, составляет около 1%, можно оценить количество аэрозоля в плазме. Вычисляя количество водяного пара по давлению насыщенного пара H_2O при 25 °С можно спрогнозировать состав полученной смеси [50] (см. таблицу 1).

Таблица 1 – Мольный состав смоделированной плазмы

Компонент	Мольная доля
Азот	0.9565
Водяной пар	0.0301
Жидкая вода	0.0134

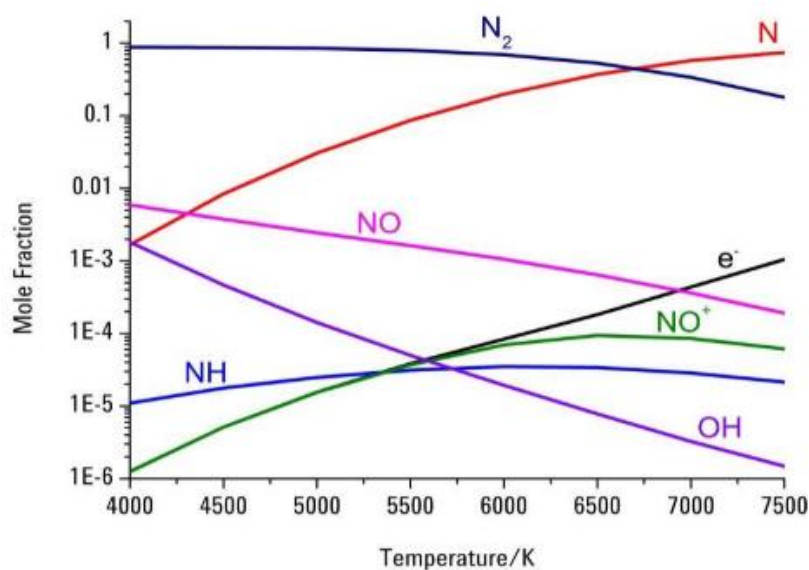


Рис. 15. Мольный состав азотной МП в зависимости от температуры [49,50].

На рисунке 15 показан смоделированный состав плазмы при введении в нее водного аэрозоля. Дополнительно к молекулам N_2 в плазме появляются молекулы NO , NH и OH . Рассчитанная электронная концентрация при температуре азотной МП 5000 К составляет $\sim 2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Для сравнения, аргоновая ИСП плазма имеет типичную концентрацию электронов $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [52].

1.4. Механизмы возбуждения атомов и молекул пробы в МП

Фундаментальный вопрос, который следует задать: как происходит возбуждение атомов и молекул анализируемой пробы в МП? Прямое возбуждение излучения на резонансных уровнях, а значит, самых чувствительных спектральных линий атомов требует не менее 2 эВ энергии. Столкновения электронов, обладающих достаточной энергией, с молекулами азота, находящимися в основном состоянии, вызывают переход молекулы азота в возбужденное состояние с последующей релаксацией и испусканием соответствующего излучения. Эффективные поперечные сечения молекул для процессов столкновительного возбуждения были измерены экспериментально [54]. Из всех частиц, которые присутствуют в плазме, только электроны могут получить значительную энергию от СВЧ поля из-за огромной (56000х) разницы в массе. Главное отличие двухатомной молекулы азота от атома Ar заключается в том, что азот, как было сказано ранее, дополнительно имеет вращательные и колебательные энергетические состояния. Для возбуждения колебательного спектра молекулы N_2 достаточно малой порции энергии. В молекуле азота колебательная частота составляет $\sim 7 \times 10^{13} \text{ Гц}$, что соответствует приблизительно 2300 см^{-1} или 0.27 эВ на квант.

Подробная схема потенциальных кривых нейтральной молекулы азота и ее иона приведена на рисунке 16. Изучено большое количество переходов между этими состояниями. Энергия ионизации молекулы азота с образованием N_2^+ составляет 14.53 эВ, что превышает энергию возбуждения большинства элементов. Всеобъемлющие исследования в области моделирования химической кинетики

N_2 -Ar плазмы были опубликованы в работах [55,56], N_2 плазмы при пониженном давлении в работе [57].

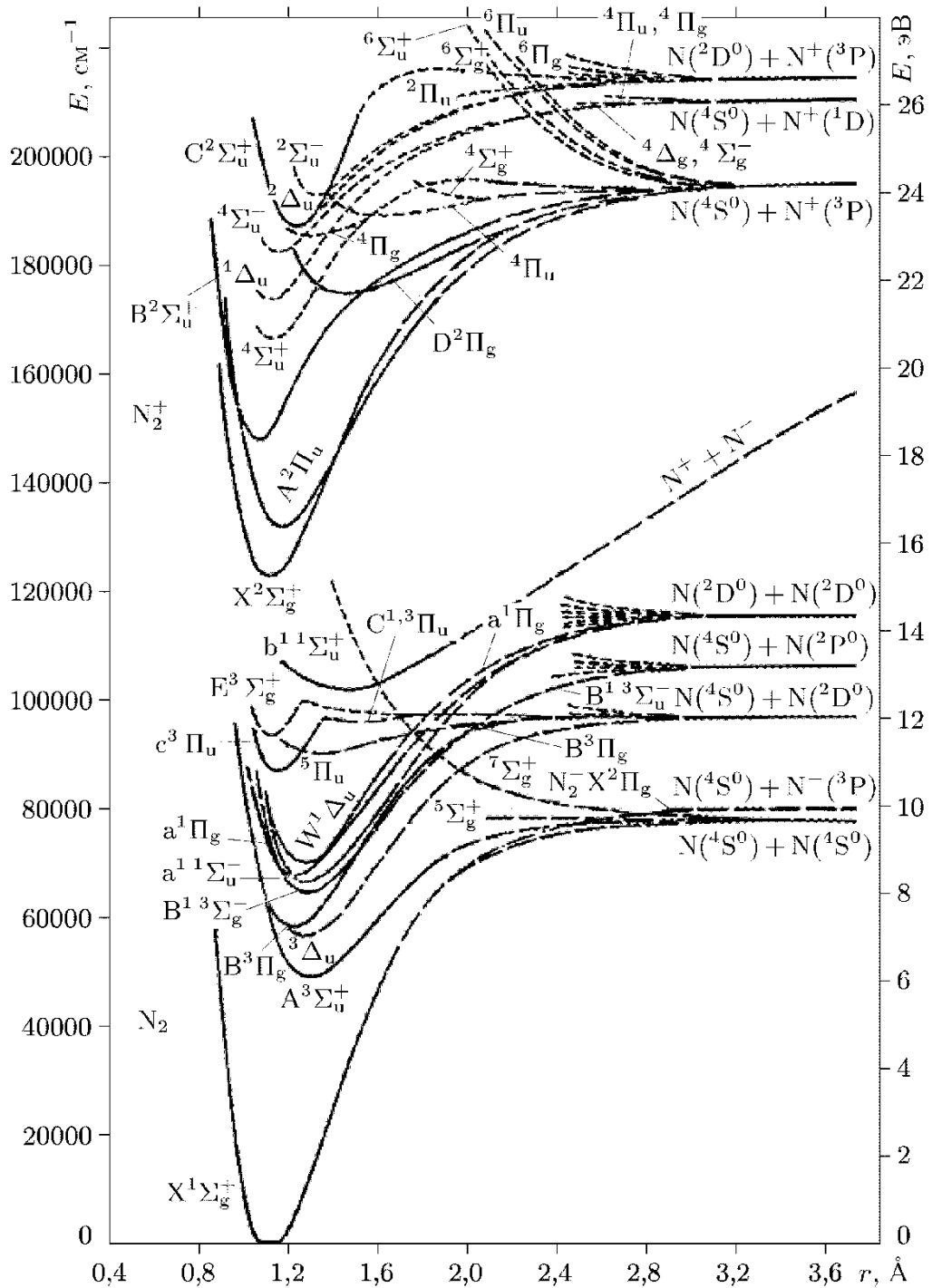
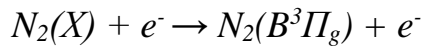
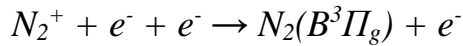


Рис. 16. Потенциальные кривые N_2 и N_2^+ [58]

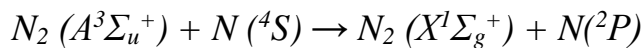
Основными уровнями при возбуждении атомов в азотной МП, вероятно, являются метастабильный уровень молекулы N_2 ($A^3\Sigma_u^+$), уровень N_2 ($X^1\Sigma_g^+$, ν) и основной уровень атома азота (N^4S). Время жизни уровня N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+$) составляет 60.5 нс, для $C^3\Pi_u$ время жизни уровня для двух колебательных уровней с $\nu' = 0$ –

36.6 нс и $\nu' = 1 - 36.5$ нс [59,60]. Время жизни $B^3\Pi_g$ составляет ~ 5 мкс. Основными процессами возбуждения состояния $B^3\Pi_g$ являются ион-электронная рекомбинация и электронный удар:

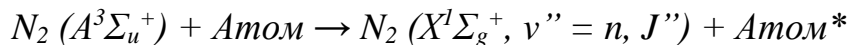


Основными механизмами возбуждения N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) являются: возбуждение прямым электронным ударом и дезактивация состояния $B^3\Pi_g$ в результате радиационных переходов и «тушения» его молекулами азота.

Примечательно, что самый нижний электронный уровень N_2 ($A^3\Sigma_u^+$), является метастабильным вследствие того, что переход $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$, запрещен по спину. Время жизни уровня A составляет 2-3 секунды [59]. С уровня $A^3\Sigma_u$ при столкновении с атомами N , находящимися в основном состоянии (N^4S), молекула переходит на основной уровень [61]:



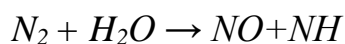
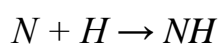
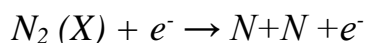
Молекула азота, находящаяся на метастабильном уровне $A^3\Sigma_u^+$ с энергией 6.2 эВ участвует в возбуждении находящихся в МП атомов (Пенинг-ионизация) [62]:



Основным же каналом возбуждения и ионизации атомов является прямой электронный удар:



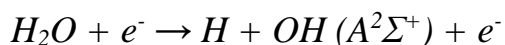
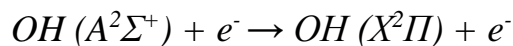
Образование молекулы NH ($A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma$) в источниках МП может быть связано как с диссоциацией молекулы азота (энергия 9.79 эВ) и присоединением атома водорода, так и с химической реакцией в плазме:



По всей видимости, химическая реакция образования существующих только при температурах $\sim 500-3000$ К радикалов, к которым относятся NH , OH , NO ,

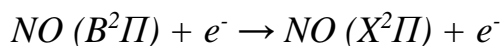
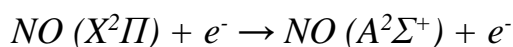
является доминирующей. Подтверждением этого факта является отсутствие в спектре МП линий атома азота в области 742-746 нм [63,64], которые, стоит заметить, не являются самыми интенсивными [65].

Основными процессами возбуждения состояния $OH(X^2\Pi)$ являются электронный удар и радиационный переход:



Молекула NO может образовываться в результате реакции $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$.

Возбуждение происходит электронным ударом:



Обсуждаемые выше механизмы возбуждения атомов и молекул в азотной МП являются общепринятыми в литературе [9,10,49,55,56,66].

1.5. Заключение к Главе 1

Проведенный литературный обзор показал, что для эффективного нагрева и возбуждения аэрозоля пробы и защиты горелки от высокой температуры, оптимально использование продольного магнитного поля СВЧ волны, которое позволяет возбуждать и поддерживать плазму тороидальной формы при использовании азота в качестве плазмообразующего газа. МП, возбужденная индукцией магнитного поля по аналогии с ИСП, имеет меньший диаметр тороида, связанный с более высокой частотой СВЧ поля, поддерживающего плазму, и, следовательно, с меньшей толщиной скин-слоя. Высокая частота СВЧ поля также ограничивает накопленную электронами энергию, в результате чего при сопоставимых с ИСП уровнях мощности, температура азотной МП оказывается ниже температуры аргоновой ИСП. При потребляемой мощности около 1 кВт, нагреве и возбуждении 25 % потока газа азота температура МП достигает ~ 5000 К при КПД близком к 100 %. Приведенные механизмы возбуждения различных уровней молекул N_2 , а также образованных после введения в плазму аэрозоля

пробы молекул *OH*, *NO*, *NH* позволяют «предсказать» молекулярный фон азотной МП плазмы.

Использование тороидальной формы плазмы выгодно по нескольким причинам: во-первых, обеспечивается беспрепятственное проникновение аэрозоля пробы в центральную часть МП. 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 лишь на 15-20 мм выше зоны энерговклада. В этой зоне яркость ионных линий максимальна, плазма прозрачна для света, фон плазмы достаточно слабый. Указанные физические особенности такой плазмы, а также то, что аэрозоль пробы достаточно долго (несколько миллисекунд) находится в высокотемпературной зоне, обеспечивает полноту атомизации пробы, большую величину отношения сигналов к фону и большую ширину линейной части градуировочной зависимости по сравнению с другими формами МП.

В настоящее время известно множество различных конструкций ИВС с МП, нашедших применение или применяющихся в тех или иных областях науки и техники. При использовании их в АЭС и сравнении полученных аналитических характеристик с методом ИСП, можно выделить ряд общих существующих недостатков наиболее распространённых источников МП: малый объем плазмы и низкая температура, что приводит к значительным (по сравнению с ИСП) матричным влияниям на результаты определения элементов, высокий уровень фона, вызванный свечением плазмообразующего газа, сравнительно высокие ПО и др. Коммерчески доступные оптические спектрометры с МП, ко всему прочему, являются одноканальными и последовательными, что существенно увеличивает время анализа многоэлементных растворов из-за необходимости сканирования множества длин волн.

Поскольку для создания плазмы используется азот, который современные генераторы азота позволяют получать из воздуха, а также доступны современные компактные и недорогие генераторы СВЧ энергии мощностью 1-2 кВт, МП-АЭС является привлекательным методом для решения ряда аналитических задач.

Использование цилиндрического резонатора с установленным диэлектрическим элементом для создания ИВС представляет особый интерес, так как позволяет получить тороидальную МП с достаточно большим объемом плазмы (близким к ИСП) в широко распространенных и доступных кварцевых горелках от ИСП спектрометров. Полученные пределы обнаружения ИВС «МІСАР» оказались выше по сравнению с достигаемыми в спектрометрах Agilent MP-AES 4210, что можно объяснить использованием радиального способа наблюдения плазмы «МІСАР». Однако, на наш взгляд, такие преимущества, как больший объем плазмы и большее пространственное разделение «аналитической» области плазмы и области излучения плазмообразующего газа при использовании аксиального способа наблюдения, делают такой ИВС более перспективным, по сравнению с коммерчески доступными ИВС спектрометрами Agilent MP-AES 4210 и требующими дополнительных исследований.

Таким образом, учитывая востребованность многоканальных оптических спектрометров с МП и возросшие требования к их характеристикам, можно говорить об актуальности и принципиальной возможности создания нового ИВС на основе микроволновой плазмы с качественно более высокими характеристиками. Следовательно, для создания нового ИВС на основе МП необходимо решить следующие задачи:

1. Провести теоретический анализ работы СВЧ резонатора с созданием компьютерной модели. Провести теоретический анализ механизмов взаимодействия МП с СВЧ полем;
2. Разработать СВЧ резонатор с ДЭ, позволяющий получить плазму оптимального размера и формы для нагрева мелкодисперсного аэрозоля и возбуждения его эмиссионного спектра, а также методы повышения эффективности возбуждения МП;
3. Сформулировать требования, разработать или выбрать из существующих плазменную горелку, позволяющую получить МП с пространственным разделением излучения плазмообразующего газа и излучения анализируемой пробы.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ

Во втором разделе диссертации приведен теоретический анализ работы цилиндрического резонатора с установленным внутри ДЭ и созданного ИВС на его основе. Описаны основные элементы конструкции ИВС на основе СВЧ резонатора с ДЭ, позволяющего получить форму и размер плазмы, оптимальные для нагрева мелкодисперсного аэрозоля и возбуждения его эмиссионного спектра. Также описаны методы повышения эффективности возбуждения МП.

Приведены критерии выбора типа волны, возбуждающей МП и результаты моделирования СВЧ поля в цилиндрическом резонаторе с установленным внутри ДЭ для повышения эффективности возбуждения МП. Приведено подробное описание механизмов взаимодействия СВЧ поля с заряженными частицами плазмы с помощью индукционных токов, создаваемых магнитным полем волны H_{011} .

Систематизированы требования к плазменной горелке для получения МП с пространственным разделением излучения плазмообразующего газа и излучения пробы для достижения максимально возможных в МП значений отношения сигнал/фон. Описаны полученные в трехщелевой кварцевой горелке зоны МП, обусловленные различными процессами взаимодействия СВЧ поля, потоков газа и аэрозоля пробы.

2.1. ИВС на основе СВЧ плазмотрона

ИВС на основе СВЧ плазмотрона состоит из следующих устройств (рис. 17): источник питания СВЧ генератора, СВЧ генератор (магнетрон), направленный ответвитель, устройство согласования и СВЧ резонатор.

Источником питания СВЧ генератора является модернизированный генератор «Везувий-3» (см. рис. 18) с выходным напряжением 4.5 кВ и током до 1 А [67]. Потребляемая магнетроном мощность регулируется путем изменения анодного тока с шагом 1 Вт.

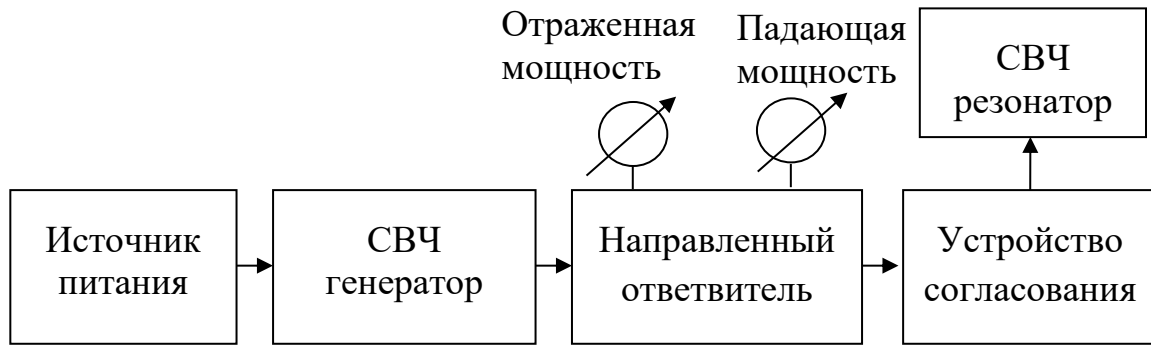


Рис. 17. Структурная схема СВЧ плазмотрона.

Широко распространённым и доступным генератором на частоте 2.45 ГГц, мощностью до 2 кВт является СВЧ магнетрон, КПД которого составляет около 70% [68–70]. Магнетрон устанавливается в широкую стенку прямоугольного волновода (см. рис. 19) [69,71,72] таким образом, чтобы возбуждать в волноводе волну H_{10} [67,73].

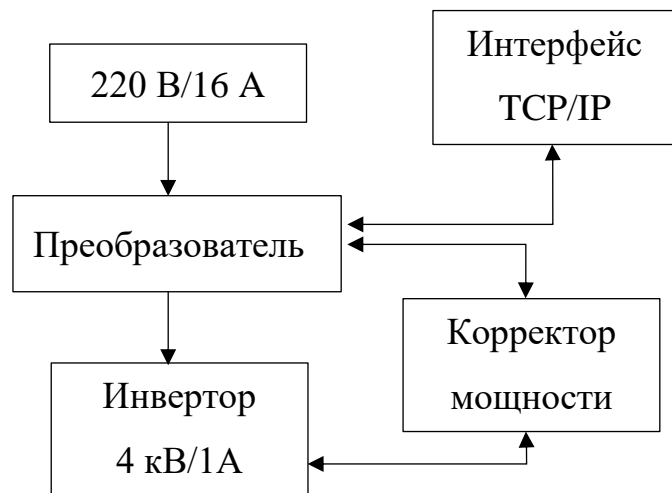


Рис. 18. Фотография (слева) и блок-схема (справа) модернизированного генератора «Везувий-3», используемого для питания СВЧ магнетрона [67].

В ближайшей к СВЧ магнетрону торцевой стенке прямоугольного волновода установлен подвижный поршень – 3 (рис. 19), предназначенный для настройки согласования волновых сопротивлений магнетрона и прямоугольного волновода.

Направленный ответвитель, включенный последовательно между магнетроном и устройством согласования, предназначен для определения

коэффициента стоячей волны (**КСВ**). КСВ называют отношение наибольшего значения амплитуды напряжённости электрического или магнитного поля стоячей волны в линии передачи к наименьшему [70]. КСВ показывает, какая часть излучаемой магнетроном энергии поглощается МП и идет на потери в резонаторе, а какая отражается обратно от резонатора и не участвует в нагреве МП. Направленный ответвитель представляет собой два параллельно ориентированных волновода, соединенных по широкой стенке (рис. 20) с двумя поперечными щелями, расположенными на расстоянии $\lambda/4$ друг от друга [70]. Расчетный коэффициент ослабления, используемого направленного ответвителя, составляет ~ 30 дБ. Измерение падающей и отраженной мощности осуществляется детекторной головкой Д5А-20-03-13Р через коаксиально-волноводные переходы (I, II) [68] направленного ответвителя.

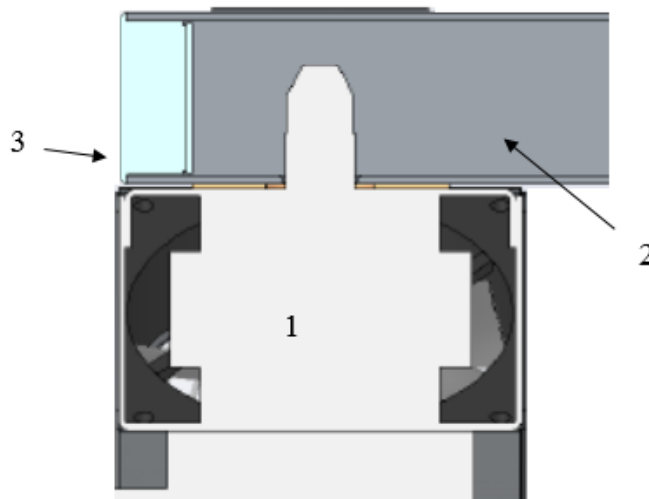


Рис. 19. Соединение магнетрона с прямоугольным волноводом: 1 – магнетрон, 2 – прямоугольный волновод, 3 – торцевая стенка прямоугольного волновода.

Устройство согласования предназначено для минимизации отраженной от резонатора волны при изменяющемся импедансе плазмы. В случае возбуждения МП, комплексное сопротивление/импеданс которой меняется в зависимости от ее температуры и химического состава плазмы [74], согласование будет определять уровни поглощаемой СВЧ энергии и, следовательно, стабильность плазмы как

мгновенную, так и долговременную. Согласование волновых сопротивлений волновода и СВЧ резонатора выполняется с помощью трехшлейфового трансформатора полных сопротивлений [71].

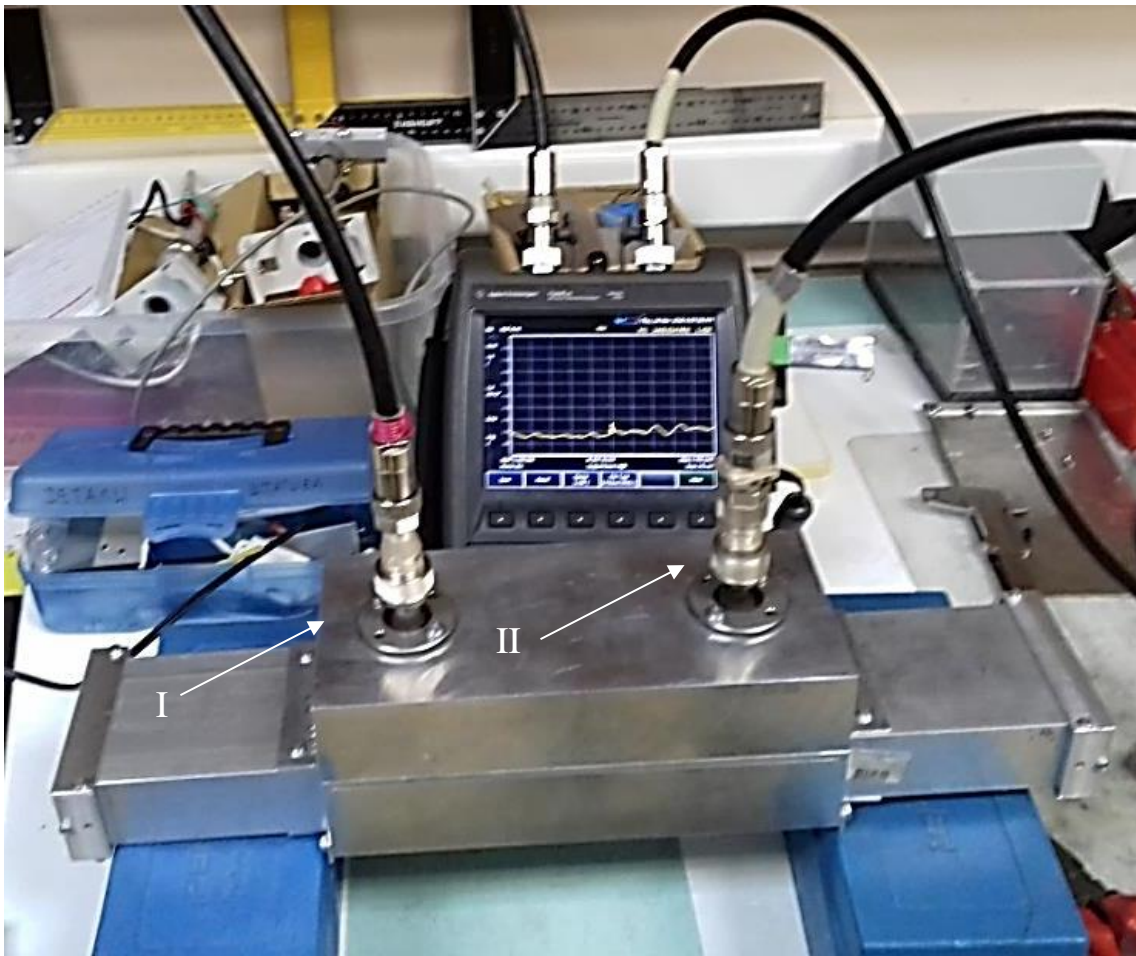


Рис. 20. Процесс измерения параметров направленного ответвителя с помощью *Agilent N9923A*; I, II – коаксиально-волноводные переходы

2.2. СВЧ резонатор с волной H_{011}

Исходя из получаемых форм МП при взаимодействии различных (\vec{E} и \vec{H}) составляющих СВЧ поля с ионизированным газом (см. рис. 12), можно сформулировать требования, предъявляемые к СВЧ резонатору для получения МП с максимально возможными энергетическими характеристиками. Наиболее подходящей для получения МП тороидальной формы (см. рис. 12, б) модой является волна \vec{H} типа в цилиндрическом резонаторе с продольной ориентацией магнитного поля относительно горелки и плазмы [10].

В соответствие с уравнениями Максвелла, переменное электрическое поле порождает переменное магнитное поле, и наоборот [70]. Между электрическим и магнитным полями происходит непрерывный обмен энергией. Если каким-либо образом ограничить объём пространства отражающими стенками, препятствующими потере энергии из этого объёма за счет излучения, то в нем на некоторых длинах волн, определяемых размерами устройства, можно возбудить электромагнитные колебания. Если полый резонатор образован металлическими стенками, то он также часто называется закрытым резонатором. Цилиндрический резонатор рассматривается как закороченный отрезок круглого волновода [75].

Объёмному резонатору присущ спектр частот собственных колебаний и соответствующие им моды (типы) колебаний. Каждая мода определяется своей структурой электрических и магнитных полей. В простейших объёмных резонаторах на основе отрезков волновода, ограниченных с торцов проводящими стенками, различают: колебания H -вида, имеющие продольные (вдоль оси волновода z) составляющие только магнитного поля H_z (составляющая электрического поля $E_z=0$); колебания E -вида, имеющие продольные составляющие только E_z ($H_z=0$) [68].

Собственные частоты волн типа H в цилиндрическом резонаторе определяются соотношением [71]:

$$\lambda_0(H) = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\mu_{in}}{2\pi R}\right)^2 + \frac{p^2}{4l^2}}}, \quad (4)$$

где R – внутренний радиус цилиндра и l – его высота. Числа n , i , p определяют соответственно вариацию поля по азимуту, радиусу и высоте, $\mu_{in} - i$ корень функции Бесселя первого рода n -го порядка.

Волной с продольной ориентацией вектора поля \vec{H} в цилиндрическом СВЧ резонаторе является волна типа H_{01} . Согласно рисунку 21 (а), размеры СВЧ резонатора необходимо подбирать таким образом, чтобы в область отсечки попали волны H_{11} , E_{01} , H_{21} , а волна H_{01} типа с продольной конфигурацией магнитного поля вдоль оси симметрии стала основной. Волны H_{01} и E_{11} имеют близкую частоту,

следовательно, при проектировании резонатора необходимо учесть это обстоятельство и подавлять распространение волны E_{11} [71].

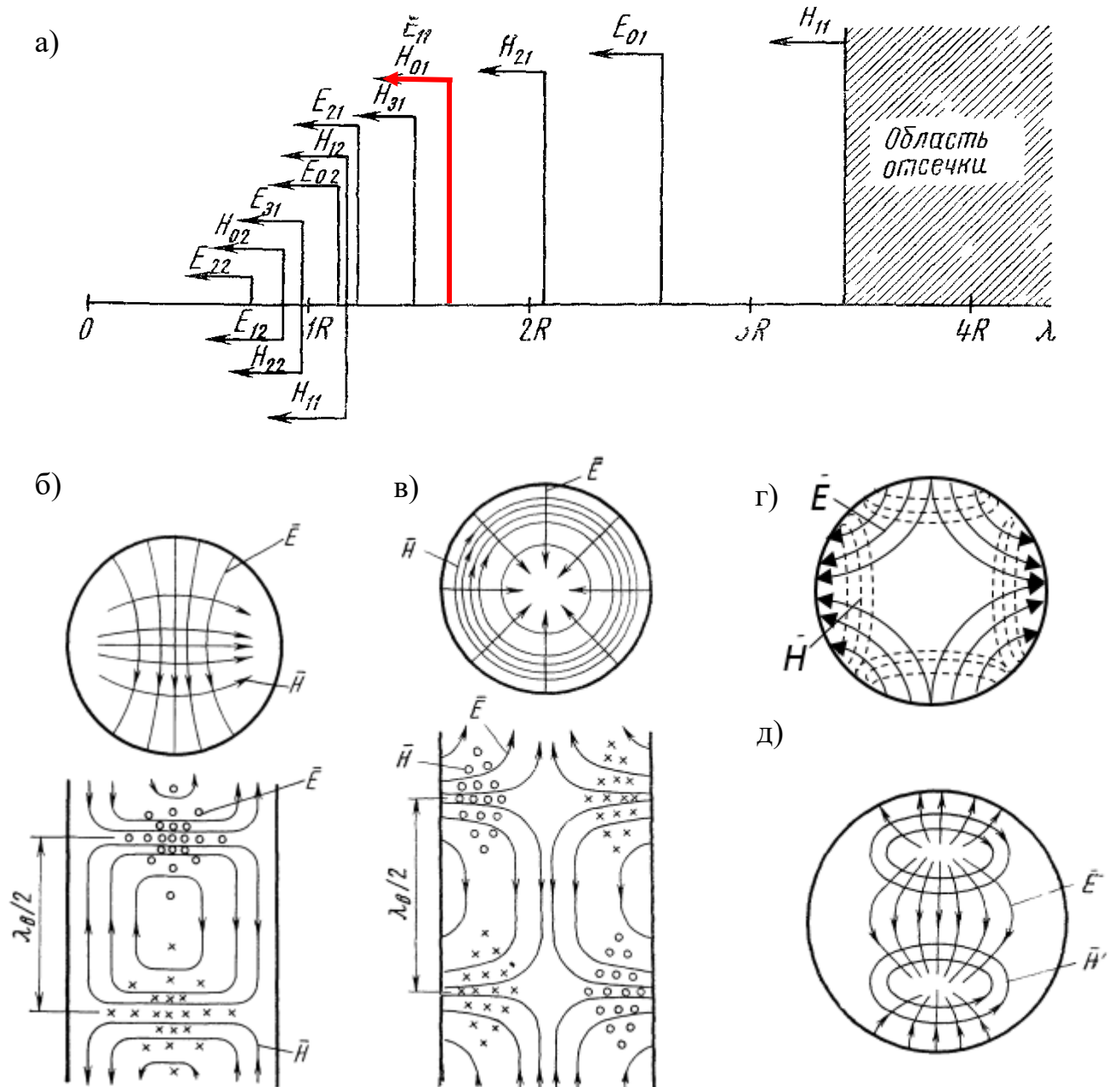


Рис. 21. Критические длины волн волновода круглого сечения -а), структура поля в круглом резонаторе с модой H_{11} -б), E_{01} -в), H_{21} -г), E_{11} -д) [71].

Область длин волн $\lambda > 3.41 R$ соответствует полной отсечке [71]. В диапазоне $2.62 < \lambda < 3.41 R$ по волноводу может распространяться только один тип волны H_{11} . Начиная с длины волны $\lambda=2.62R$, могут существовать одновременно волны типов H_{11} и E_{01} .

Комплексные амплитуды составляющих электрического и магнитного полей волны H_{01} приведены в работе [71]. На рисунке 22 показаны линии электрического поля, образующие ряд concentрических окружностей, и проекции линий магнитного поля на плоскость поперечного сечения волновода.

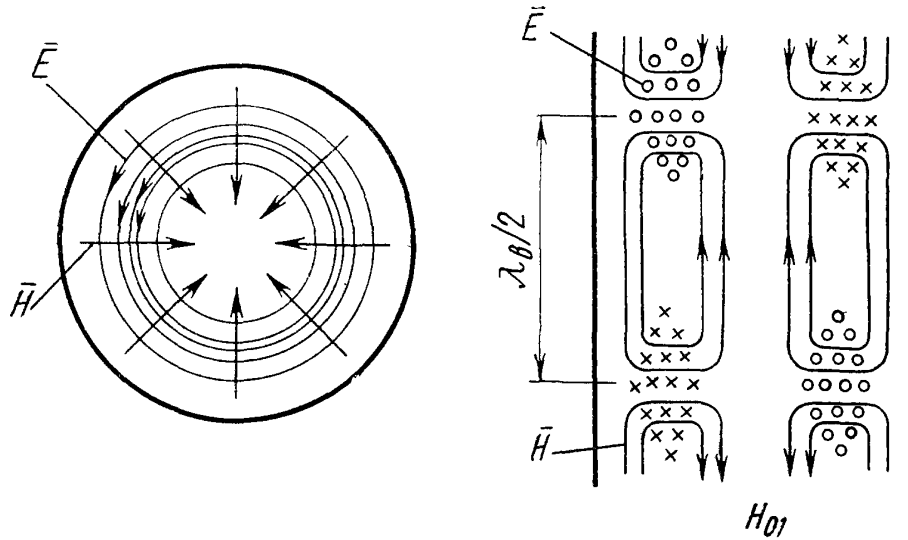


Рис. 22. Структура поля в круглом резонаторе с модой H_{01} [68].

Резонансная длина волны вида H_{01} определяется уравнением [71]:

$$\lambda_0(H_{01}) = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{(1.64R)^2} + \frac{1}{4l^2}}}, \quad (5)$$

С физической точки зрения этот резонанс соответствует короткозамкнутому круглому волноводу, возбужденному на волне типа H_{01} , при длине l , равной половине длины волны в данном волноводе. Перестройка резонансной длины волны при видах колебаний H_{01p} может осуществляться при помощи подвижного поршня за счет изменения длины резонатора [70]. Интересно отметить, что в отличие от других видов колебаний, контакт поршня со стенками резонатора не играет никакой роли – токи в стенках резонатора направлены по окружности [68].

Особенностью волны типа H_{01} являются малые потери в стенках СВЧ резонатора и его высокая добротность. На рисунке 23 в перспективе показаны круговые токи смещения; охватывающие их линии магнитного поля \vec{H} изображены пунктиром. Круговым токам смещения соответствуют токи

проводимости, которые текут по окружностям, совпадающим с поверхностью волновода, но в противоположном направлении.

Частичное заполнение волновода или резонатора диэлектриком часто бывает необходимо для изменения размеров самого резонатора [68,69] и увеличения напряженности электромагнитного поля. К таким диэлектрикам, в частности, относятся так называемые диэлектрические резонаторы, их выделяют в отдельную группу СВЧ устройств [75].

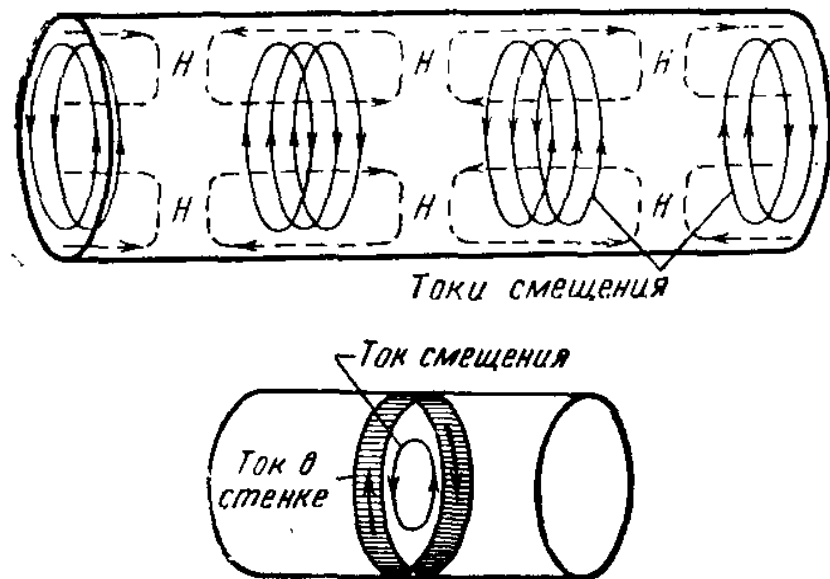


Рис. 23. Перспективное изображение поля волны типа H_{01} и токи смещения в круглом волноводе [68].

Диэлектрические резонаторы могут быть поделены на открытые и металлодиэлектрические [75]. В открытых диэлектрических резонаторах используется принцип объемного резонанса электромагнитных колебаний внутри применяемых диэлектрических элементов. Отражающей поверхностью в открытых диэлектрических резонаторах является граница раздела диэлектрик – воздух. Наличие границы раздела диэлектрик – воздух практически означает существование вблизи открытого диэлектрического резонатора небольшого внешнего поля, что является их важнейшей особенностью, определяющей специфику теоретического анализа свойств и практического их применения в СВЧ устройствах. Расположение вблизи диэлектрического резонатора металлических поверхностей необходимо для экранировки устройств в целом. Этим обусловлено

выделение отдельного подкласса металлодиэлектрических резонаторов. В их состав входят два или более металлических и диэлектрических элементов. Наиболее просты закрытые диэлектрические резонаторы, у которых металлический элемент полностью покрывает диэлектрический элемент. Если ДЭ такого резонатора единственный и занимает всю внутреннюю полость металлического экрана, то такой резонатор обладает всеми свойствами закрытого металлического резонатора и отличается от него в $\sqrt{\varepsilon_{\delta}}$ раз меньшими геометрическими размерами, где ε_{δ} – относительная диэлектрическая проницаемость. При этом получаемый выигрыш по объему резонатора составляет $\varepsilon_{\delta}^{3/2}$ раз. Наблюдаемые резонансные явления в таких резонаторах обусловлены совокупностью волновых процессов в волноводе и в применяемом диэлектрическом элементе. В качестве последнего обычно используется образец с невысокой (чаще с $\varepsilon_{\delta} < 20$) диэлектрической проницаемостью, который сам по себе не проявляет резонансных свойств в том же диапазоне частот, что и волноводный диэлектрический резонатор, содержащий его. Влияние этого образца сводится к деформации той структуры электромагнитного поля, которая имеет место в волноводе при отсутствии диэлектрика. Внесение диэлектрика, частично заполняющего поперечное сечение волновода, приводит к перераспределению электрического и магнитного полей основного типа волны. Деформация поля в СВЧ резонаторе зависит от соотношения размеров резонатора и ДЭ, диэлектрической проницаемости ДЭ и его ориентации в резонаторе [75].

Основными параметрами материала ДЭ для использования его в СВЧ резонаторе являются: относительная диэлектрическая проницаемость – ε_{δ} , тангенс угла диэлектрических потерь – $\operatorname{tg} \delta$, температурный коэффициент линейного расширения. Так для СВЧ поля частотой 2.5 ГГц используют алюмооксидную (Al_2O_3) керамику ввиду высокой теплостойкости (температура плавления выше 1000 К), малых потерь (тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta \approx 10^{-4}$) и средних значений диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\delta} \approx 10$ или другие сорта керамики с требуемыми параметрами [76].

При проектировании СВЧ резонатора в качестве ДЭ была использована микроволновая керамика с требуемыми электрическими и механическими параметрами МСТ-10 с размерами: внешний диаметр – 65 мм, внутренний диаметр – 25 мм и высота – 10 мм. В химический состав керамики МСТ-10 входит смесь силиката магния, титаната кальция и магния (Mg-Ca-Ti-O). Основной кристаллической фазой керамики марок МСТ является форстерит (Mg_2SiO_4) [77]. Тангенс угла диэлектрических потерь для МСТ-10 составляет $tg \delta \approx \leq 2 \times 10^{-4}$, диэлектрическая проницаемость $\epsilon_d \approx 10 \pm 5\%$, температурный коэффициент линейного расширения $\sim 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Проектирование и расчет СВЧ резонатора с выбранным ДЭ (65×25×20) и отдельных его узлов были выполнены с использованием математического программного обеспечения CST Studio Suite [78]. Пакет CST Studio Suite представляет собой набор инструментов для проектирования, моделирования и оптимизации трехмерных электромагнитных систем методом конечных элементов.

Электрическое поле в Z – сечении ДЭ и СВЧ резонатора, оптимизированного по КСВ (минимум отражения для волны H_{011} типа) представлено на рисунке 24 (а). Электрическое поле волны H_{011} типа практически полностью расположено внутри диэлектрического кольца (рис. 24, б).

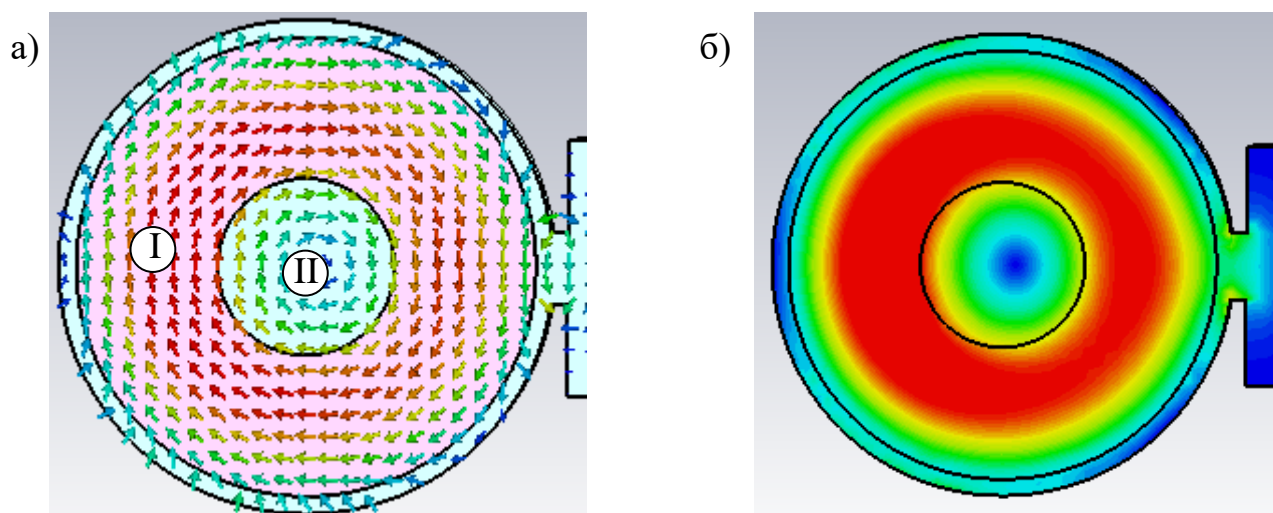


Рис. 24. Z сечение модели резонатора с отображением электрического поля \vec{E} – а) и распределения напряженности поля \vec{E} – б).

Напряженность электрического поля максимальна в центре кольца – «I» (рис. 24, а) и составляет в ненагруженном (без МП) резонаторе около 10 000 В/м при мощности 1 Вт. В центральном отверстии ДЭ – «II» напряженность поля падает практически до нуля. Магнитное поле в X и Y сечениях симметрично и своими линиями описывает тор (см. рис. 25, а), причем максимум напряженности поля расположен вблизи внутренних стенок диска. На рисунке 25 (б) показано распределение напряженности магнитного поля внутри резонатора. В зоне максимума напряженность магнитного поля составляет около 50 А/м. Для магнитного поля ИСП характерно значение $\sim 40 - 50$ А/м при мощности ВЧ генератора около 1 кВт [79].

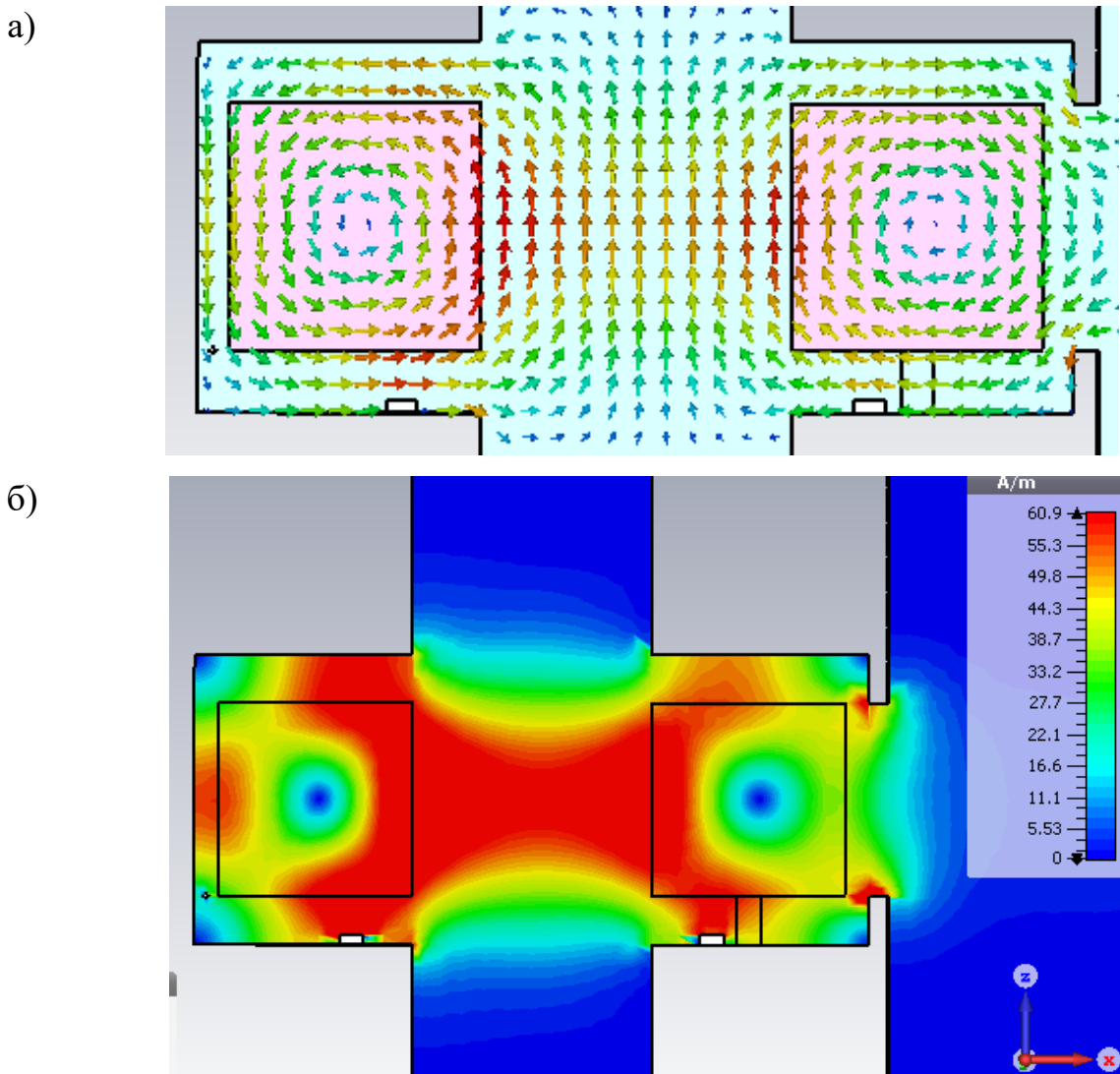


Рис. 25. Y сечение модели резонатора с отображением линий магнитного поля \vec{B} – а) и распределения напряженности магнитного поля \vec{H} – б).

В качестве элемента связи часто используют отверстие в общей стенке между резонатором и волноводом [71]. Для возбуждения волны вида H_{011} необходимым условием является размер окна и его ориентация, которые выбираются такими, чтобы окно связи не обладало резонансными свойствами и имело на рабочей частоте индуктивную проводимость [70]. Резонатор должен быть ориентирован относительно волновода таким образом, чтобы направление векторов магнитного поля СВЧ резонатора и волновода совпадало в области окна связи (рис. 26).

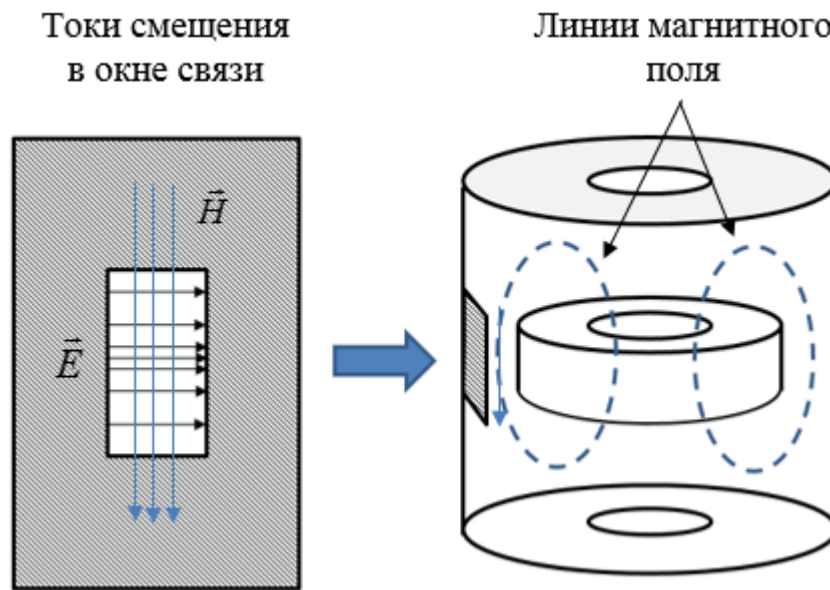


Рис. 26. Схема связи волновода с резонатором

Несмотря на особенности СВЧ плазмотронов различных типов, можно выделить ряд важнейших энергетических параметров, позволяющих провести сравнение СВЧ плазмотронов между собой. Первым из них следует назвать коэффициент передачи СВЧ энергии к МП [80]:

$$K_n = \frac{W_p}{W_g}, \quad (6)$$

где W_p – мощность, поглощаемая плазмой, W_g – мощность, генерируемая магнетроном.

Очевидно, что коэффициент передачи не является, строго говоря, коэффициентом полезного действия СВЧ плазмотрона, так как не учитывает потерь энергии в стенках волновода, резонатора и ДЭ. Применительно к МП создание таких условий, при которых $K_n = 1$ представляет собой достаточно

сложную задачу, причина которой кроется, прежде всего, в возможности отражения СВЧ мощности от МП [1,15].

Коэффициент отражения по напряжению $|\Gamma|$ и связанный с ним КСВ [68] также являются существенными характеристиками СВЧ плазмотрона.

$$КСВ = \frac{1+|\Gamma|}{1-|\Gamma|}, \quad (7)$$

Коэффициент отражения $|\Gamma|$ – это отношение комплексных напряжений отраженной и падающей волн [68].

$$|\Gamma| = \frac{U_{отр}}{U_{пад}} = \frac{Z_{нагр} - Z_{ист}}{Z_{нагр} + Z_{ист}}, \quad (8)$$

где $Z_{нагр}$ и $Z_{ист}$ – комплексные импедансы нагрузки (МП) и источника энергии (магнетрона) [67]. Связь между падающей и отраженной волнами удобно описывать волновой матрицей рассеяния или матрицей S -параметров ($S_{1,1}$ – коэффициент отражения; $S_{2,1}$ – коэффициент передачи и т.д.) [71]. Отношение амплитуды напряжения волны, отраженной от входного порта (антенна магнетрона), к амплитуде напряжения падающей (отраженной от нагрузки) волны на этот порт описывается коэффициентом отражения $S_{1,1}$. Комплексный импеданс нагрузки $Z_{нагр}$ зависит в большей степени от параметров МП, к которым относятся скорости потоков газов в горелке, химический состав МП и уровень поглощаемой мощности. Для примера, на рисунке 27 приведены зависимости влияния размеров шнуровидной МП и ее температуры на действительную и мнимую части волнового сопротивления [15].

Режим работы СВЧ плазмотрона с постоянным коэффициентом отражения $S_{1,1}$, при котором изменения параметров МП не приводят к рассогласованию и, следовательно, поглощаемый МП уровень энергии не меняется, является предпочтительным.

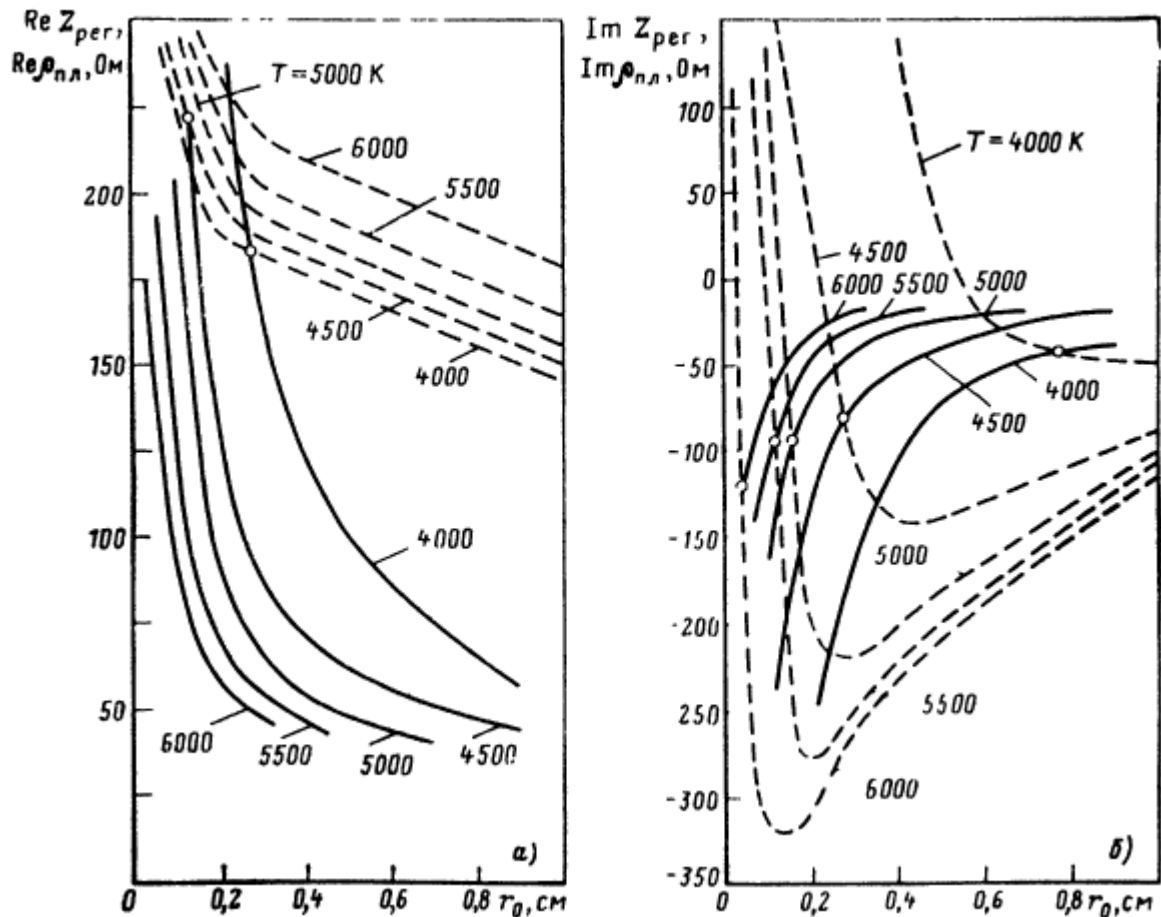


Рис. 27. Пример зависимостей действительной и мнимой части комплексного волнового сопротивления шнуровидной МП от ее температуры и радиуса [15].

Рассчитанный в компьютерной программе CST Studio Suite коэффициент отражения $S_{1,1}$ для разработанного СВЧ резонатора с установленным внутри ДЭ представлен на рисунке 28. Результаты измерения панорамным генератором Agilent N9923A коэффициента отражения $S_{1,1}$ разработанного СВЧ резонатора в полосе частот 2.4 – 2.5 ГГц представлены на рисунке 29. Особенностью наблюдаемой картины является наличие двух близко расположенных частот, которые вероятно относятся к волнам H_{01} и E_{11} , как было описано в литературном обзоре выше (см. рис. 21). Идентификация типов волн показала, что волне H_{01} соответствует частота 2458.95 МГц, а волне E_{11} – частота 2481.46 МГц. Заявленная паспортная полоса частот используемого магнетрона составляет 20 МГц (2455–2475 МГц), что позволяет настроить СВЧ резонатор таким образом, чтобы волна E_{11} попала в отсечку.

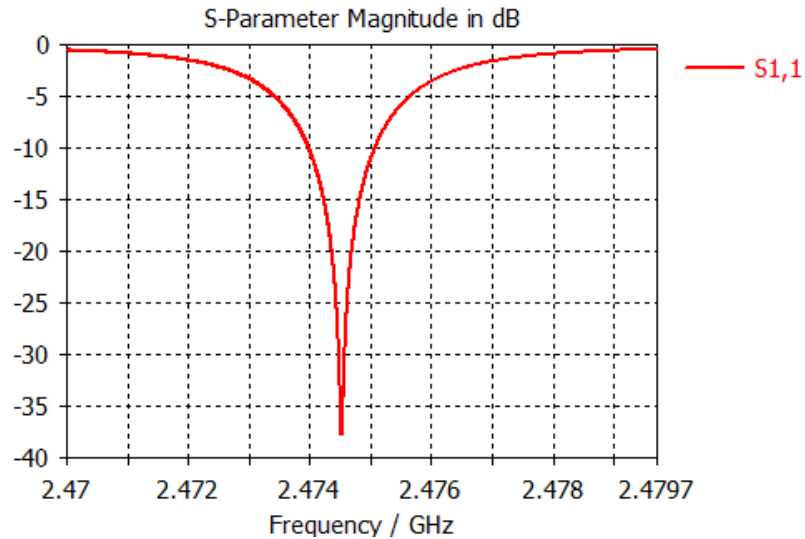


Рис. 28. Расчетная зависимость коэффициента отражения $S_{1,1}$ СВЧ резонатора от частоты.

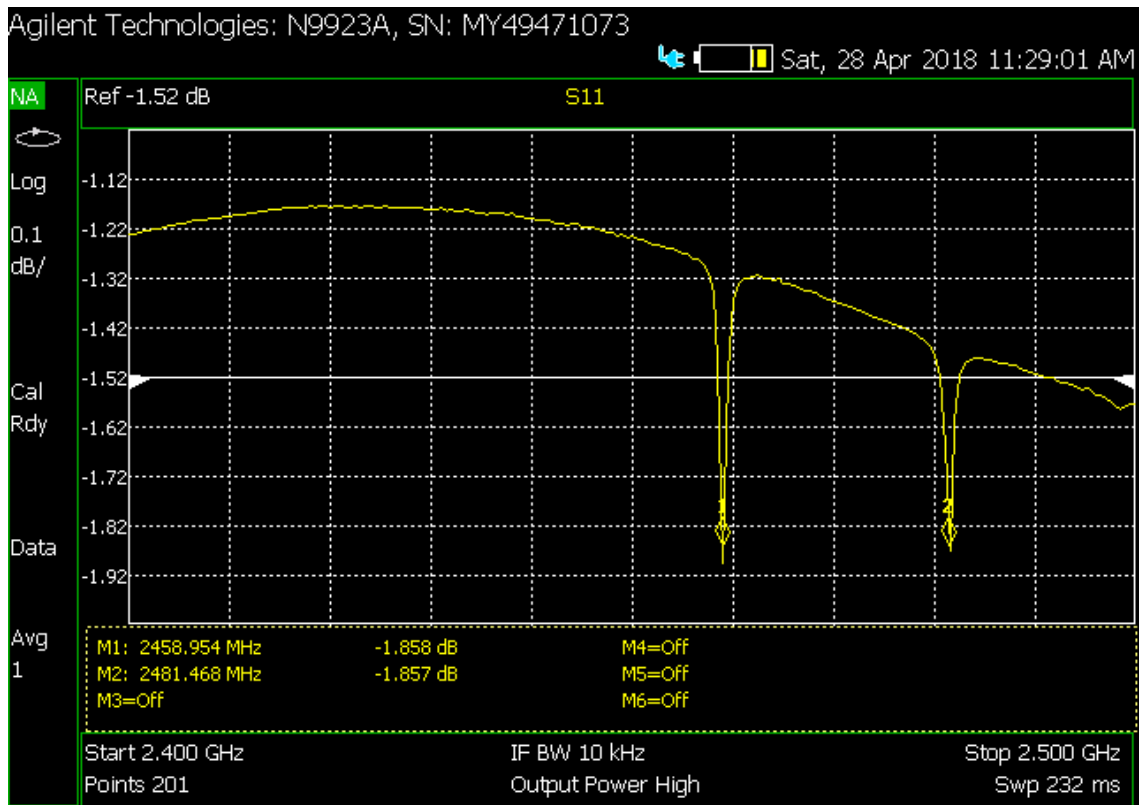


Рис. 29. Коэффициент отражения $S_{1,1}$ в полосе частот 2.4-2.5 ГГц, измеренный с помощью Agilent N9923A.

Важным параметром ненагруженного (без МП) резонатора является его собственная добротность. Согласно работе [68], добротность определяется как отношение энергии, накопленной в самом резонаторе, к потерям в самом резонаторе за период высокочастотного колебания. Измеренная с помощью

анализатора спектра Agilent N9923A добротность ненагруженного СВЧ резонатора составила $Q = 3000$ (рис. 30).

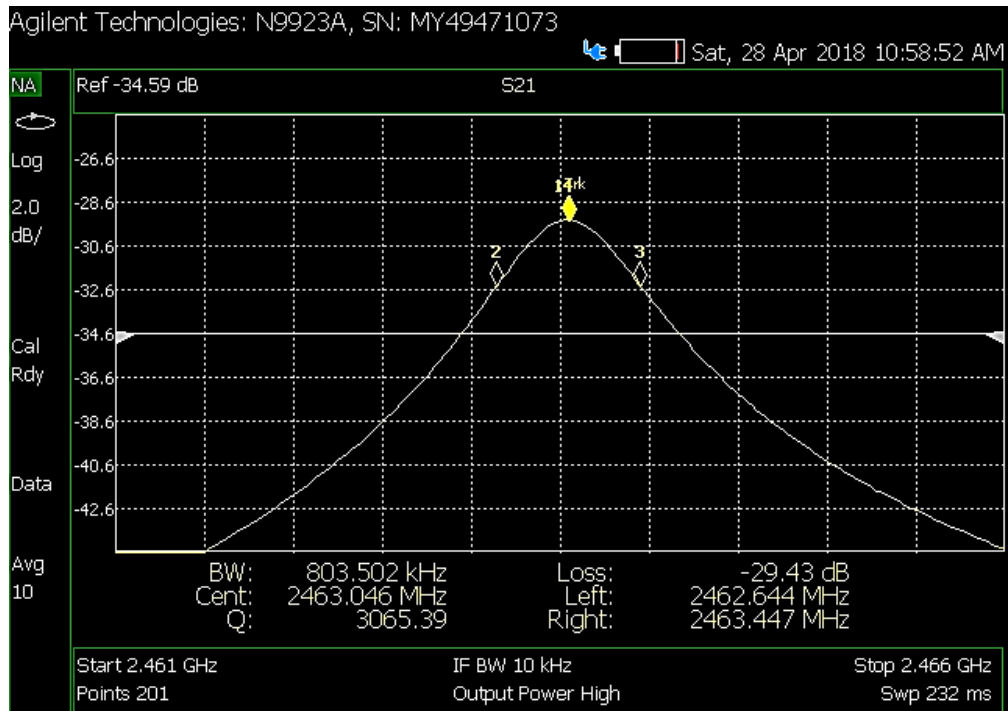


Рис. 30. Измеренная с помощью Agilent N9923A добротность резонатора с модой H_{011} на частоте резонатора около 2.46 ГГц.

Как было упомянуто выше, влияние выбранного ДЭ с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_0 \sim 10$ сводится к деформации той структуры электромагнитного поля, которая имеет место в волноводе при отсутствии диэлектрика. Следует отметить, что используемый ДЭ с размерами $65 \times 25 \times 20$ в разработанном СВЧ резонаторе занимает практически весь внутренний объем.

Поскольку внутри диэлектрика в резонаторе на макроскопическом уровне не существует ни свободных, ни связанных зарядов, электрический потенциал внутри и вокруг него равен нулю. Электрическое поле, возбуждающее плазму, пропорционально скорости изменения магнитного поля в соответствии с уравнением [70]:

$$U = -S \frac{dB}{dt}, \quad (9)$$

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

Для синусоидального поля и круглого диэлектрического кольца:

$$U = \pi R^2 \omega B \sin(\omega t), \quad (10)$$

где R – радиус ДЭ (m), ω – частота колебаний (rad/c), $B \sin(\omega t)$ – изменение вектора магнитной индукции.

Результирующая напряженность электрического поля определяется наведенным напряжением, деленным на длину пути:

$$E = \pi R^2 \omega \frac{B \sin(\omega t)}{2\pi R}, \quad (11)$$

Откуда получаем:

$$E = 0.5R\omega B \sin(\omega t) \quad (12)$$

Из уравнения (9) следует, что напряженность электрического поля E пропорциональна радиусу ДЭ, следовательно, при одинаковом значении магнитного потока dB/dt , нагрев МП определяется в основном размером ДЭ.

Влияние размеров ДЭ на размеры цилиндрического СВЧ резонатора рассмотрим на рисунке 31, где приведены 2 рассчитанные в программе CST Studio Suite модели. Основными критериями эффективности возбуждения МП волной H_{011} является площадь взаимодействия СВЧ поля (с учетом скин-эффекта) с МП и напряженность магнитного поля в области взаимодействия с плазмой. Площадью взаимодействия (нагрева) СВЧ поля (площадь энерговклада) с МП определяется фактически, эффективность процесса возбуждения аэрозоля пробы. Напряженность поля определяет, как было сказано выше, температуру МП.

Для полного протекания процессов испарения, атомизации, возбуждения и ионизации, поступающих в зону энерговклада МП атомов и молекул, требуется определенная площадь взаимодействия СВЧ поля с плазмообразующим газом и пробой. С другой стороны, увеличение зоны взаимодействия поля с МП снижает плотность мощности и, следовательно, температуру в каждой точке плазмы.

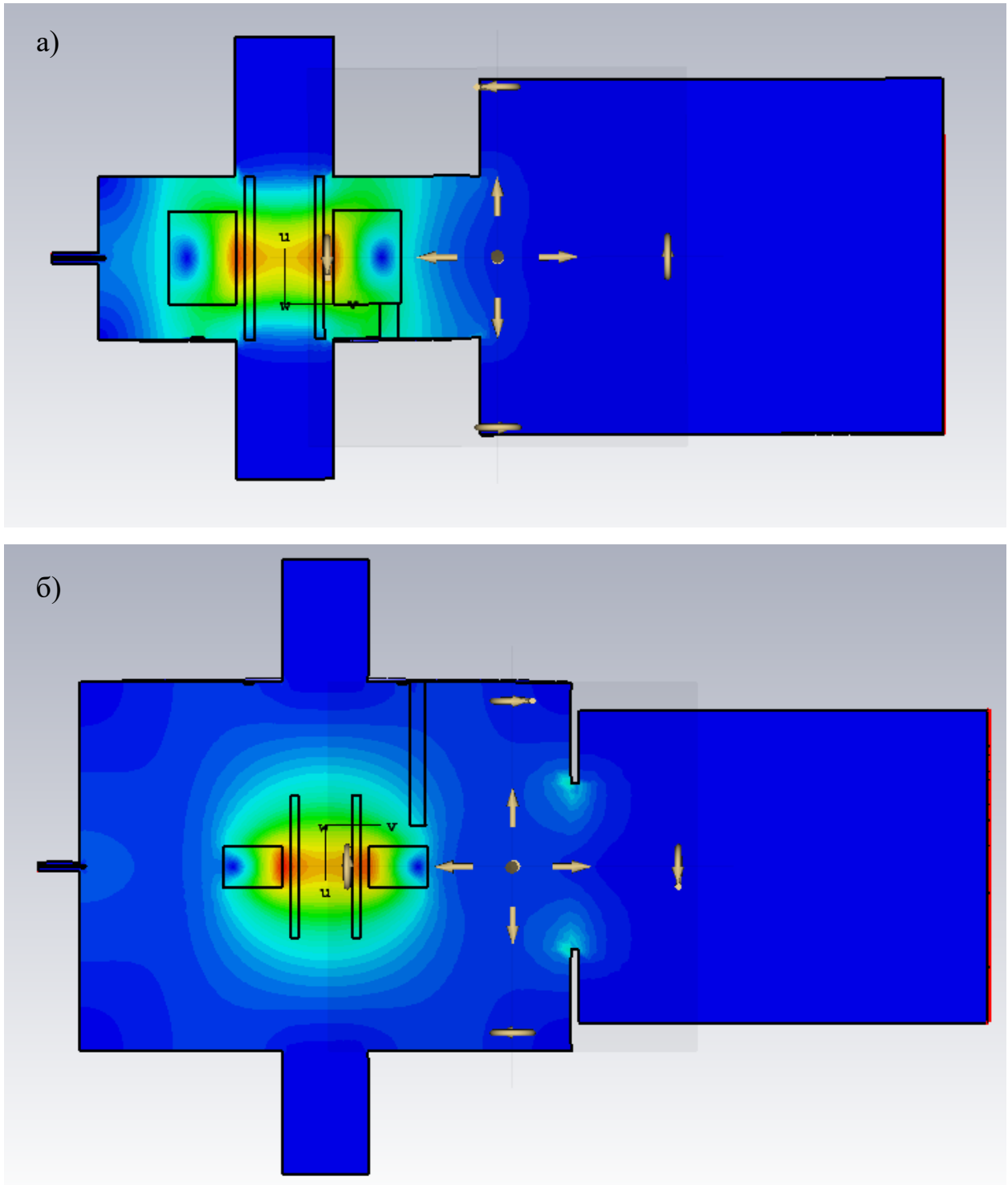


Рис. 31. Модели СВЧ резонаторов с установленным внутри ДЭ размерами: а – $50 \times 25 \times 20$, б – $50 \times 25 \times 10$.

Существование оптимальной площади взаимодействия СВЧ поля с МП, при которой вышеперечисленные процессы протекают полностью, а снижение напряженности поля не приводит к значительному изменению температуры МП, основывается на опыте использования наиболее эффективного ИВС для

возбуждения аэрозоля пробы – ИСП, где длина индуктора составляет около 20 мм [81]. Можно предположить, что оптимальный размер зоны энергоклада для МП должен составлять не менее 20 мм, так как температура МП ниже по сравнению с температурой ИСП, и, следовательно, высота ДЭ должна быть не менее 20 мм.

Рассмотрим таблицу 2, где представлены основные результаты, полученные при моделировании СВЧ резонатора с МП и двумя ДЭ разной высоты 20 мм – А) и 10 мм – Б) (рис. 31). Следует отметить, что МП в модели задается как некий «материал» цилиндрической формы, обладающий диэлектрическими свойствами и в обоих случаях имеющий один и тот же размер и пространственное положение.

Таблица 2 – Рассчитанные параметры СВЧ резонатора с ДЭ размерами: А – 50×25×20, Б – 50×25×10

Параметр	А	Б
Собственная добротность, Q_0	26300	57200
Нагруженная добротность	705	760
Мощность, рассеиваемая в керамике	0.13	0.11
Мощность, рассеиваемая в плазме	0.86	0.88
Интеграл H -поля вдоль линии симметрии ДЭ	1.1	1.2
Интеграл H -поля вблизи к внутренней поверхности ДЭ	1.1	1.2

Существенное различие значений собственной добротности резонатора объясняется тем, что ДЭ имеет потери, пропорциональные его размеру. МП вносит существенный вклад в нагруженную (с МП) добротность СВЧ резонатора и снижает ее на несколько порядков величины. Мощность, рассеиваемая в МП, составляет около 86 % при практически одинаковых значениях напряженности магнитного поля (погрешность менее 10 %). Рассеиваемая в ДЭ мощность по расчетам составляет около 10 %. Программа CST Studio Suite не позволяет достаточно простыми приемами описать модель МП, исходя из экспериментальных данных, а ограничивается моделями материалов со

стандартными параметрами. Следовательно, для решения вопроса увеличения напряженности СВЧ поля в резонаторе с установленным внутри ДЭ и для понимания влияния его размеров на параметры МП, необходимо решить задачу моделирования как самой МП, так и задачу взаимодействия ее с СВЧ полем, которая, к сожалению, до сих пор не решена.

В соответствии с вышесказанным, эффективность нагрева МП в цилиндрическом СВЧ резонаторе определяется как площадью ДЭ, установленного внутри резонатора, так и его высотой, от которой зависит площадь взаимодействия СВЧ поля волны H_{011} с МП. Увеличение эффективности протекания процессов испарения, возбуждения и ионизации вводимой пробы при использовании МП, возбуждаемой в цилиндрическом СВЧ резонаторе (H_{011}) с ДЭ из СВЧ керамики МСТ-10, можно достичь путем увеличения коэффициента заполнения резонатора диэлектриком.

2.3. Взаимодействие газа с электромагнитным полем СВЧ резонатора

Индукционные способы возбуждения СВЧ поля в газоразрядном объеме основаны на использовании явления электромагнитной индукции. Напряжение, индуцированное в замкнутом контуре, вызывает электрический ток, под действием которого выделяется джоулево тепло и производится работа. Поддержание тока требует от источника энергии затрат энергии, непрерывно восполняемых с помощью индукционного процесса. В соответствии с законом сохранения энергии, индукционные токи всегда направлены таким образом, что их собственное поле противодействует изменению генерирующего поля (сила Лоренца).

Если внутри проводника меняется магнитное поле, то электродвижущая сила индукции порождает в проводнике замкнутые вихревые токи. Согласно правилу Ленца, они вызывают размагничивание и потери энергии, выделяемые в виде тепла. Замкнутые токи обуславливают в самом проводнике эффект поверхностной проводимости – скин-эффект [70].

Рассмотрим возникновение МП более подробно (рис. 32). Ток смещения, распространяющийся в ДЭ, создает вокруг себя (как катушка индуктивности) переменное магнитное поле \vec{H} , совпадающее с магнитным полем волны H_{011} . Согласно закону индукции, с изменяющимся магнитным полем неразрывно связано электрическое поле \vec{E} . Его замкнутые силовые линии представляют собой концентрические окружности, расположенные соосно ДЭ. Напряженность электрического поля E пропорциональна расстоянию до оси индуктора и скорости изменения магнитного поля.

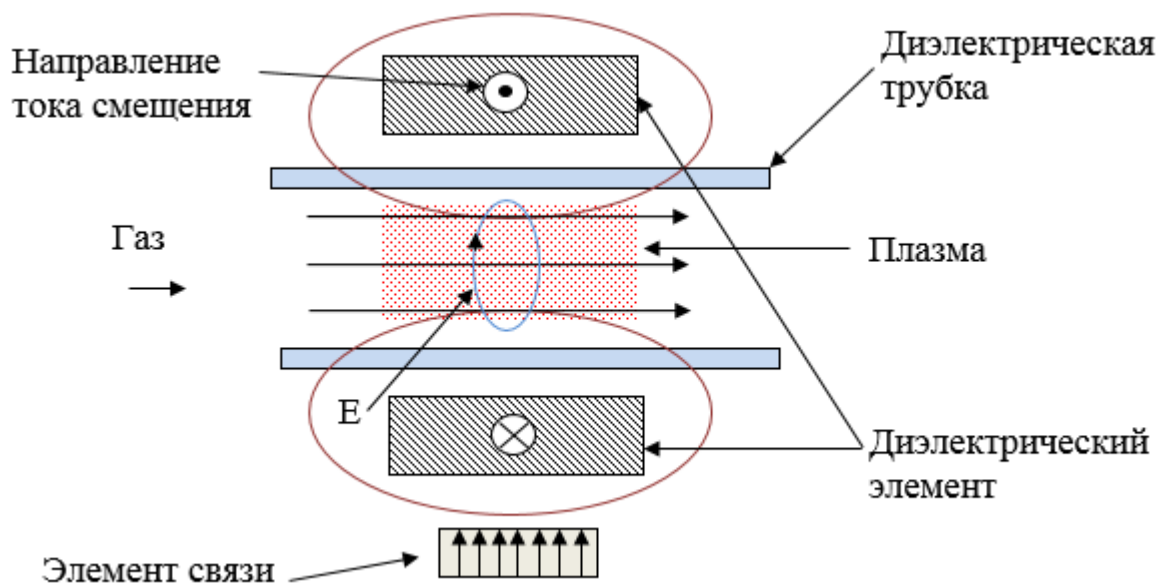


Рис. 32. Схема возбуждения индукционного газового разряда в СВЧ резонаторе.

Электрическое поле вызывает дрейфовое движение заряженных частиц. Вектор скорости дрейфа, согласно направлению действия силы Лоренца, перпендикулярен \vec{E} и \vec{H} , поэтому имеет радиальное направление. Ослабление \vec{H} ориентирует дрейф отрицательного заряда к оси индуктора, возрастание \vec{H} – от оси наружу; направление дрейфа положительно заряженных частиц противоположно. Заряженные частицы, следуя направлению кругового электрического поля, стремятся совершить круговое движение внутри индуктора. Если центр кругового движения положительно заряженной частицы совпадает с осью индуктора, то вектор скорости ее вращения везде имеет то же направление, что и вихревое

электрическое поле, поэтому при возрастании \vec{H} электрическое поле раскручивает такую частицу, а при убывании \vec{H} тормозит. Кинетическая энергия вращения изменяется пропорционально \vec{H} . Для частицы отрицательного заряда эти зависимости противоположны.

Электрический ток в газовых разрядах переносят преимущественно свободные электроны. Возникающие в области ДЭ вихревые токи электронов замкнуты и протекают вдоль круговых линий электрического поля. Именно эти вихревые токи, созданные переменным электрическим полем, могут инициировать (только при достаточно высокой напряженности поля в газе) и поддерживать стационарный газовый разряд, благодаря созданию и переносу необходимого количества носителей заряда.

МП обычно создают внутри диэлектрической трубки, соосно размещенной внутри индуктора и необходимой для изоляции «индуктора» (а в нашем случае ДЭ) от контакта с плазмой. При этом трубка может быть закрытой для создания внутри необходимого давления (замкнутая система) или открытой для пропускания газа (проточная система). В замкнутой системе вихревой электрический ток ионизирует имеющийся в трубке газ (вследствие неупругих столкновений электронов с атомами) и нагревает его преимущественно за счет обычного джоулева тепла (выделение теплоты при прохождении электрического тока через проводник с определенным сопротивлением), что приводит к образованию кольцевого безэлектродного разряда. Выделение тепла соответствует произведенной электрическим током работе. Непрерывное восполнение расходуемой при этом энергии обеспечивает индукционный процесс [82].

В проточном варианте механизм ионизации и нагрева газа тот же. Отличие состоит в постоянном обновлении проходящих через трубку порций газа, превращаемых в плазму. При этом из открытого конца трубки вытекает высокотемпературная ярко светящаяся плазменная струя, которую часто называют факелом из-за внешнего сходства с формой газового пламени.

Формирование плазмы индукционного разряда является результатом ионизации нейтральных атомов в газовом разряде. Его исходным плазмообразующим рабочим телом, поступающим в горелку, обычно является инертный или молекулярный газ или их смеси. При этом энергия, передаваемая в плазму от магнетрона через резонатор, поглощается в основном свободными электронами, а также, но в гораздо меньшей степени, ионами и молекулами. Электроны и ионизированные молекулы, следуя за изменением сверхвысокочастотного поля, ускоряются, приобретают дополнительную кинетическую энергию, тормозятся и, в результате, совершая поступательные, колебательные и вращательные движения, потребляют энергию поля и трансформируют ее в теплоту и другие виды энергии, например, в свет.

Такие важнейшие свойства индукционной азотной МП, как электропроводность и способность поглощать энергию электрического и электромагнитных полей, определяются не всеми заряженными частицами, а преимущественно свободными электронами. Когда в газе имеется достаточно много электронов, роль ионизированных молекул в поведении и свойствах плазмы существенно уменьшается. Дело в том, что под действием одной и той же силы со стороны электрического поля, массивная ионизированная молекула движется гораздо медленнее, чем легкий электрон, и поэтому не может сколь-нибудь эффективно учувствовать в процессе получения и переноса энергии от электромагнитного поля. Случайные столкновения электронов с нейтральными частицами (атомами и молекулами) перераспределяют избыточную кинетическую энергию, и весь ансамбль частиц становится горячим.

Повышение температуры электронов в плазме вытекает из закона сохранения энергии при передаче ее от электронов тяжелым частицам. Переменное высокочастотное электрическое поле сообщает энергию свободным электронам. Они, наряду с хаотическим тепловым движением, под действием переменного электрического поля совершают систематические свободные колебания (перемещения в пространстве), и именно это обстоятельство определяет большинство свойств и закономерностей высокочастотного разряда. Получив

большую энергию из переменного поля, электроны резко ускоряются, упруго сталкиваются с нейтральными атомами и молекулами газа, а также возбуждают и ионизируют их при неупругих столкновениях. В результате столкновений атомы и ионы испускают фотоны, энергия которых охватывает широкий диапазон спектра: от вакуумного ультрафиолета до инфракрасной области.

Столкновения электронов с тяжелыми частицами нарушают строго гармонический режим их свободных колебаний. При этом они отдают тяжелым частицам небольшую часть своей кинетической энергии, резко меняют направление движения и теряют приобретенную в электрическом поле скорость. Такое внезапное изменение направления движения электронов при столкновительном рассеянии мешает им приобрести полную длину свободного пробега, которую может вызывать приложенная электрическая сила. Другими словами, длина свободного пробега электрона ограничивается плотностью газа в плазме. Это обусловлено тем, что после нового столкновения каждый электрон начинает ускоряться в переменном электрическом поле заново.

Энергия, которой электрон обладает после столкновения (до начала нового ускорения) фактически является теплотой. Следовательно, в каждом акте столкновения внутренняя энергия системы возрастает на величину, примерно равную приобретенной электронами в промежутке между столкновениями, т.е. на среднюю кинетическую энергию электронов. В промежуток времени до следующего столкновения с тяжелой частицей электрон вновь получает добавку кинетической энергии из наложенного электрического поля.

Разность между энергией, приобретаемой электронами из электрического поля и энергией, отдаваемой ими тяжелым частицам при столкновениях, определяет температуру электронов в плазме. Температура электронов в плазме обычно выше температуры тяжелых частиц. Разность этих температур уменьшается при снижении напряженности электрического поля и увеличении давления, приводящего к уменьшению длины свободного пробега электрона. При атмосферном давлении именно высокая частота столкновений электронов с атомами индуцирует хаотическое движение электронов.

Чем выше поднимается концентрация электронов в плазме, тем больше их столкновений с тяжелыми частицами происходит в единицу времени и, следовательно, более эффективным становится нагрев атомов и ионов в плазме. Максимальная температура плазмы в диэлектрической трубке горелки зависит от общей мощности, выделяемой в плазме, и скорости продувания газа через трубку.

Критерием возникновения стационарного разряда является условие: энергия электрона в конце свободного пробега должна быть больше энергии ионизации атомов плазмообразующего газа. Это критическое состояние для большинства электронов и ионов возникает в рассмотренных выше лавинных процессах.

Для эффективной ионизации необходимы многочисленные столкновения с нейтральными атомами, что возможно только при высокой плотности электронов в плазме. Вероятность ионизации атомов M растет от нуля (энергия электронов $E_{кин}(e) = E_I(M)$) до максимального значения при энергии электронов $E_{кин}(e) \approx (3-4) E_I(M)$, где $E_I(M)$ – первый потенциал ионизации элемента (затрачиваемая энергия для отрыва одного электрона от нейтрального атома). При этом в процессе каскадной ионизации некоторая часть электронов и ионов теряется в результате их рекомбинации, но при достаточной энергии $E_{кин}(e)$ процесс развивается очень быстро, и примерно после 20 эффективных взаимодействий образуется около миллиона электронов и ионов. Быстрый рост их плотности в плазме сопровождается адекватным увеличением их кинетической энергии. При этом электроны очень интенсивно колеблются в электромагнитном поле, испытывают частые хаотические столкновения с нейтральными частицами, передают им свою энергию в упругих и неупругих столкновениях и вновь получают энергию из электромагнитного поля.

Таким образом, после принудительного зажигания разряда с помощью вспомогательной высоковольтной искры (образующей первичные свободные электроны) и последующего развития каскадных процессов в течение нескольких миллисекунд, в плазмообразующем газе создается концентрация электронов и ионов, достаточная для образования самоподдерживающейся плазмы, содержащей возбужденные и эмитирующие свет атомы и ионы.

2.4. Формирование плазмы в трехщелевой кварцевой горелке

МП, как уже говорилось выше, может принимать различные формы, как за счет использования различных типов волн СВЧ резонаторов, конструкций и размеров горелок, в которых она локализуется и формируется, так и за счет применяемого типа газа [83].

Первооткрывателями в разработке горелок для плазменных источников стали Бабат и Рид [84]. Рид вводил в горелку газ тангенциально, что создавало в ее центре область пониженного давления и обеспечивало стабилизацию разряда. В настоящее время широкое распространение для ИСП получила горелка Фассела-Скота, состоящая из трех соосно установленных кварцевых трубок (см. рис. 33, 34) [85]. Поток газа, подаваемый в зазор между промежуточной и внешней трубками («внешний» или «охлаждающий»), с одной стороны, служит плазмообразующим газом, с другой – отжимает раскаленную плазму от стенок внешней трубки, предохраняя ее от разрушения [86]. В зазор между промежуточной трубкой и внутренней трубкой – «инжектором» подается «промежуточный» поток газа, который с одной стороны, защищает инжектор от образования на его поверхности солевых отложений, с другой стороны позволяет «поддерживать» положение плазмы относительно индуктора на одном уровне [86]. Анализируемое вещество в виде аэрозоля потоком транспортирующего (транспортирующий поток как правило является потоком распылителя) газа переносится от устройства создания аэрозоля по транспортирующей трубке в инжектор горелки, где пробивает осевую, наименее вязкую часть плазмы, и, проходя по образовавшемуся каналу сквозь высокотемпературную зону разряда, испаряется, атомизируется и ионизируется (рис. 33) [36,86–88]. Положение плазмы в пространстве изменчиво. Изменяя мощность, скорости трех газовых потоков, можно в некоторых пределах перемещать плазмод в горелке [85].

Наибольшее влияние на аналитические характеристики плазмы оказывает конструкция и качество изготовления 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.

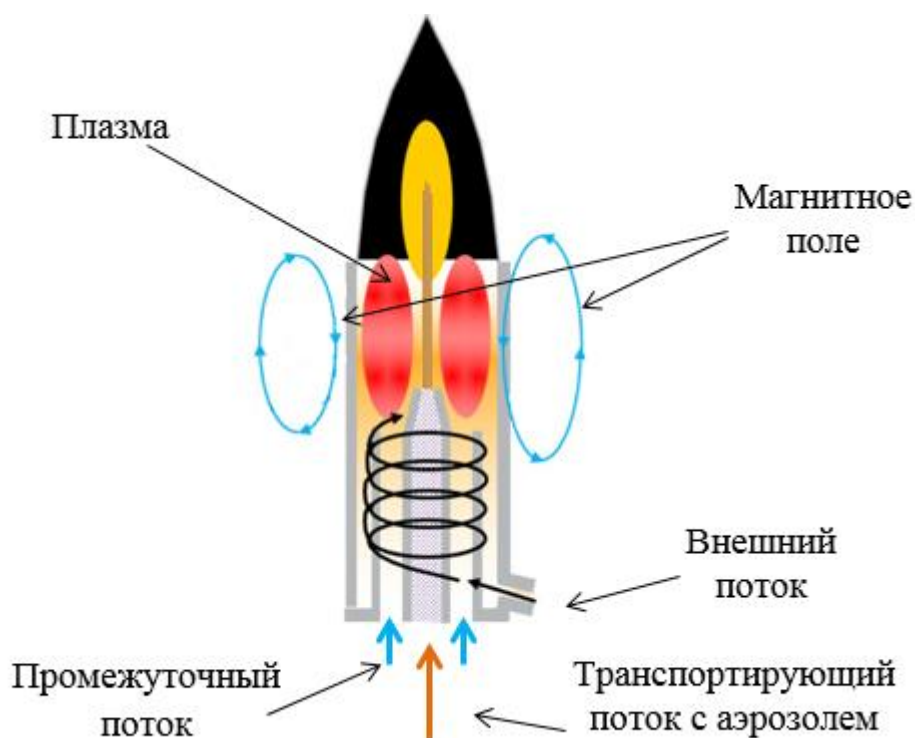


Рис. 33. Схематическое изображение трехщелевой кварцевой горелки [36].



Рис. 34. Фотография используемой кварцевой горелки.

Теоретическое рассмотрение условий для поддержания разряда показало [87], что линейная скорость газа, проходящего через горелку, должна быть равной или выше определенной критической скорости V_c . Величина внешнего потока F_p связана с площадью кольцевого зазора S_p и линейной скоростью V_p :

$$F_p = S_p V_p, \quad (13)$$

Этот поток попадает в плазмоид, где расширяется в $T/293$ раза [36] (T – температура плазмы) и скорость в верхней части горелки V_t становится равной:

$$V_t = F_p \frac{T}{293S_t}, \quad (14)$$

где S_t – площадь верхней внутренней части горелки.

При нормальной работе V_t и V_p превышают критическую скорость V_c , при которой наступает срыв плазмы. Результаты расчетов по приведенным выше формулам показывают, что предельная величина зазора между внешней и внутренней трубкой не должна превышать 0.08 мм, что в практических условиях производства трудно осуществимо. Для выхода из сложившейся ситуации придется либо увеличивать расход газа в зазоре, либо уменьшать диаметр трубки. Ограничение диаметра трубки принципиально связано с размером плазмы и ее скин-слоем: радиус трубки не может быть меньше толщины скин-слоя [11].

Согласование потоков защитного, плазмообразующего газа с газом распылителя, мощностью, вкладываемой в разряд, и с положением зоны наблюдения является важной задачей. При малой скорости поток аэрозоля распылителя не может пробить канал в «вязком» плазменном сгустке, и аэрозоль вынужден обтекать его по внешней стороне. При слишком большой скорости газа сокращается время пребывания анализа в высокотемпературной зоне плазмы [89,90].

В случае неоднородной оптически тонкой плазмы [91], к числу которых относится МП, в наблюдаемую яркость вносят вклад различные слои плазмы, каждый из которых имеет свою излучательную способность и свою толщину, что вызвано различием состава, температур и плотностей электронов в плазме. Наоборот, при анализе плазмы по наблюдаемой суммарной интенсивности можно обнаружить отдельные слои плазмы с различной излучательной способностью. Обычно все зоны плазмы не видны. Центральный канал легко выявить, если ввести в плазму концентрированный раствор соли натрия: канал окрашивается в желтый цвет (рис. 35).

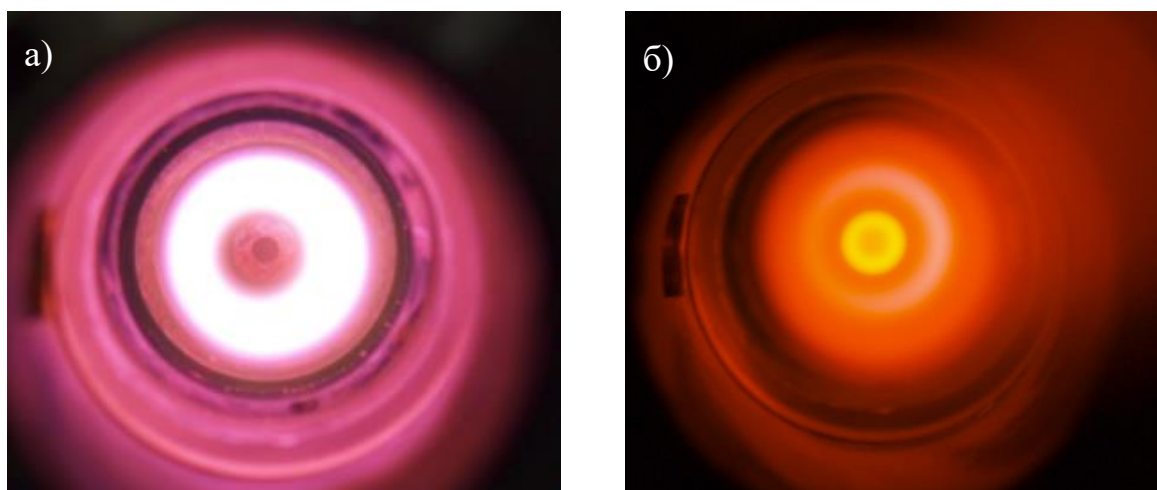


Рис. 35. Аксиальный обзор МП без введения в нее пробы – а), и с введением в нее раствора соли натрия с концентрацией 50 мг/л – б).

Полученная МП является стабильной во времени и пространстве. Наиболее заметна ярко светящаяся зона нагрева плазмообразующего газа - *Г*. В центральной зоне МП находится относительно более темный центральный канал (рис. 36, а), который окрашивается при распылении аэрозоля пробы, содержащего достаточное количество растворенного вещества. В центральном канале при введении пробы выделяются зоны предварительного нагрева и первичного излучения атомов и ионов – *А* и *Б*, образующие в месте слияния аналитическую зону – *Д* (штрих-пунктир на рис. 36, б). Конусообразная форма зон *А* и *Б* связана с расширением МП при ее нагреве и уменьшении скорости движения частиц аэрозоля. Поток аэрозоля, достигая температур в несколько тысяч градусов, проходит стадии испарения, атомизации и ионизации, начинает излучать свет в так называемой нормальной аналитической зоне *Д* [89]. Разделение в пространстве области излучения МП и области излучения аэрозоля обеспечивает высокое отношение интенсивности спектральных линий и фона МП. Часть факела, расположенного выше аналитической зоны, как правило, для измерений не используют, поскольку в ней велики флуктуации, и наблюдается интенсивная эмиссия молекулярных полос.

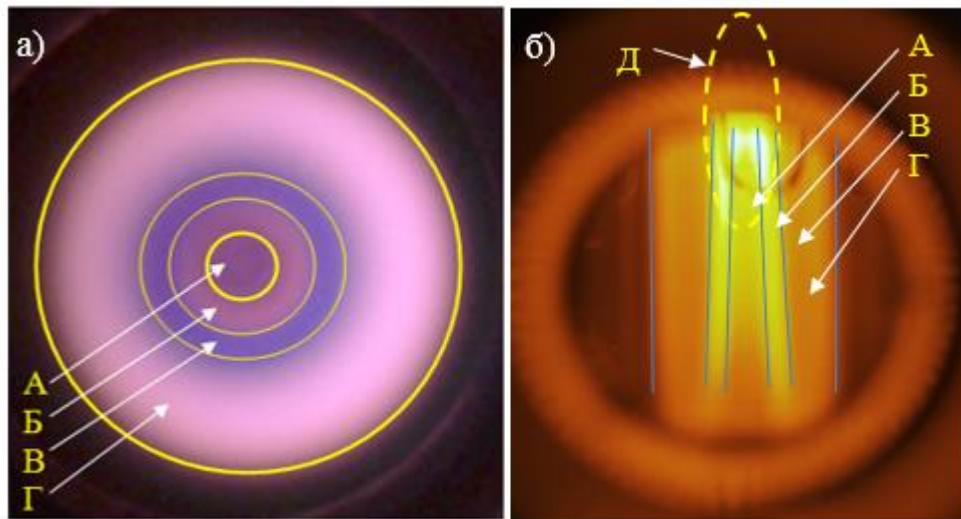


Рис. 36. Зоны МП при аксиальном и радиальном наблюдении: *А* – центральная зона с «холодным» аэрозолем пробы, вытекающем из инжектора горелки; *Б* – периферийная «горячая» зона аэрозоля, нагреваемая МП; *В* – область взаимодействия плазмообразующего газа МП и аэрозоля пробы; *Г* – зона нагрева плазмообразующего газа с максимальной температурой плазмообразующего газа азота; *Д* – аналитическая зона с максимальным отношением интенсивность спектральной линий / фон МП.

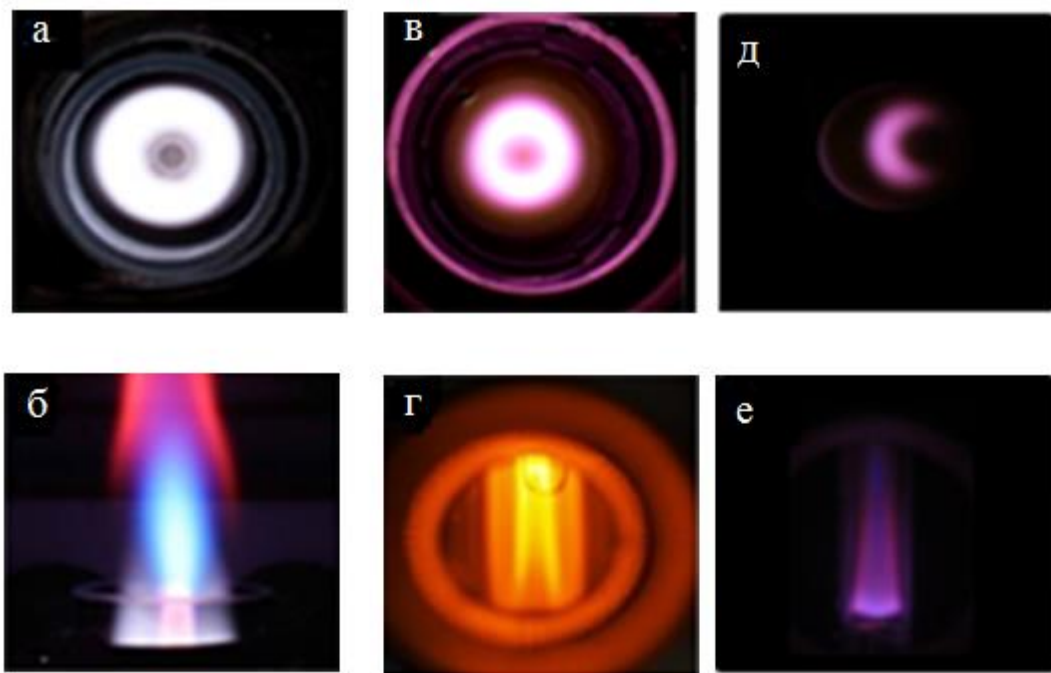


Рис. 37. Внешний вид плазмы при аксиальном и радиальном обзоре: *а, б* – индуктивно-связанная; *в, г* – созданный источник МП; *д, е* – МП Agilent MP-AES 4100 [31].

Аналогичную структуру плазмы имеет ИСП (рис. 37 а, б) [85,90,92]. Отличие в толщине ИСП и МП плазмы обусловлено различием толщины скин-слоя, зависящего от частоты электромагнитного поля, возбуждающего плазму, его магнитной проницаемости и сопротивления.

Плазма, получаемая в резонаторе Хаммера [31] (рис. 37 д, е), имеет форму серпа, что не позволяет эффективно нагревать весь аэрозоль и приводит к эффекту выталкивания аэрозоля на стенки горелки, в результате чего горелка быстро выходит из строя. Полученная МП схожа по форме и размеру с МП, получаемой в МІСАР [32].

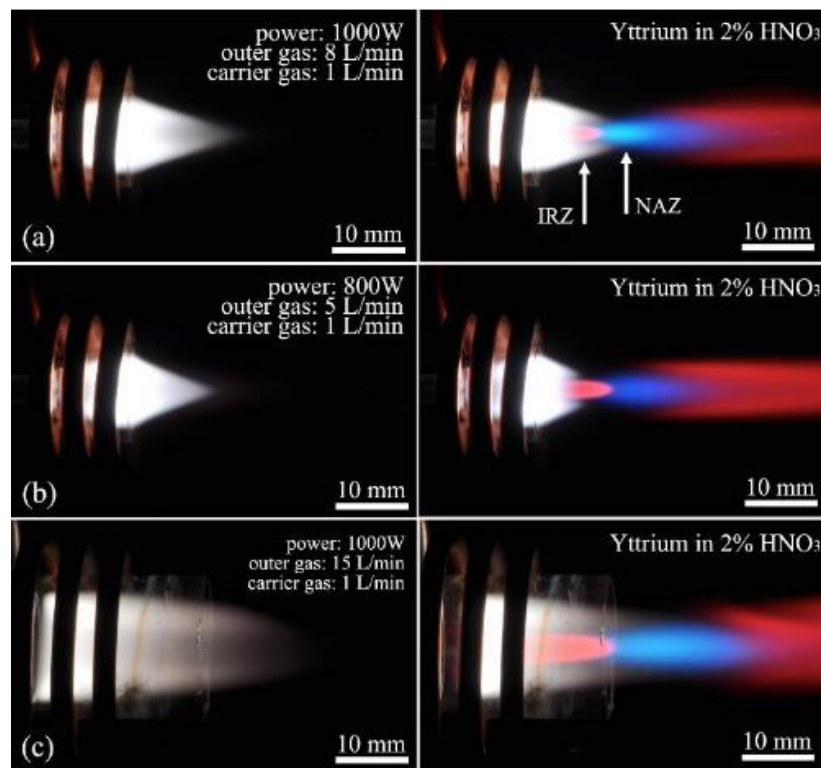


Рис. 38. Сравнение размеров ИСП, получаемой в мини-горелке [92] – (а,б) и горелке Фассела – (с).

Для увеличения эффективности нагрева ИСП и снижения расхода плазмообразующего газа в работе [92] предложено использовать мини-горелку. Результатом использования мини-горелки является уменьшение расхода аргона на 70% (до 6 л/мин) и увеличение удельной мощности более чем в 4 раза (см. рис. 38). На основании экспериментальных измерений, представленных в работе [92],

использование мини-горелки приводит к увеличению температуры плазмы на ~ 1000 К, снижению влияния ЛИЭ и ПО для некоторых элементов.

Полученная в разработанном СВЧ резонаторе с ДЭ тороидальной формы МП имеет внутренний диаметр центральной зоны около 5 мм. Для увеличения эффективности возбуждения аэрозоля в такой плазме теоретически необходимо сжать центральный канал, т.е. приблизить к струе аэрозоля зону энерговыклада СВЧ энергии. Использование мини-горелки с уменьшением внутреннего диаметра ДЭ может привести к повышению эффективности возбуждения плазмы и к некоторому увеличению температуры МП. Негативным эффектом может стать снижение отношения интенсивности спектральных линий и фона МП в аналитической области, ввиду увеличения излучения плазмообразующего газа. Другим негативным фактом может стать образование солевых отложений на внутренней поверхности горелки из-за сближения стенок горелки с МП.

Несомненно, что предложенный путь использования мини-горелки, а также увеличение поглощаемой МП энергии в перспективе требует проверки и экспериментального подтверждения.

2.5. Системы ввода пробы в плазму

Анализируемое вещество обычно вводится в МП в виде аэрозоля пробы или в виде газа [10,87]. Это связано с тем, что анализ проб в виде растворов обладает определенной универсальностью: многие анализируемые объекты изначально существуют в виде жидкостей (биологические жидкости, поверхностные и подземные воды, масла и продукты переработки нефти и т.д.), а любую твердую пробу, в конечном счете, всегда можно перевести в соответствующий раствор. Кроме того, переводение твердых объектов перед анализом в раствор позволяет обойти ряд трудностей, связанных со структурой (неоднородность) твердой фазы, и можно получить результаты, используя относительно простые градуировочные стандарты. Эти преимущества заставляют мириться с явными недостатками такого способа: растворение проб зачастую продолжительно и трудно, всегда существует

риск загрязнения пробы или потери летучих компонентов, растворение зачастую сопровождается разбавлением, что ведет к повышению ПО. Наряду с введением в плазму проб в виде распыленного аэрозоля, достаточно широко применяется ввод газообразных проб, полученных при испарении твердых образцов, например, в электротермических атомизаторах, в дуге и искре [10,93–95].

Для полного протекания относительно медленных процессов десольватации, атомизации и ионизации помимо высокой температуры МП требуется обеспечение малых размеров вводимых частиц и увеличение времени (продолжительности) их пребывания в зоне нагрева, то есть использование относительно небольшого расхода транспортирующего газа ~ 1 л/мин. Что касается требований к предельному размеру частиц, то прямые измерения показывают, что в случае введения в плазму твердых частиц Al_2O_3 (лазерная или искровая абляция), полностью испаряются в плазме, не доходя до аналитической зоны, только частицы с диаметром меньше 1 мкм [36]. Для снижения флуктуаций аналитических сигналов желательно вводить в плазму аэрозоль, размеры капель которого изменяются в узких пределах, а для уменьшения ПО необходимо максимально повышать концентрацию частиц аэрозоля. При введении проб в виде тумана повышение концентрации определяемых частиц неизбежно сопровождается увеличением в плазме паров растворителя. Сигналы же очень чувствительны к величине загрузки плазмы парами воды и особенно к величине органических растворителей [96].

Идеальная система введения проб должна с высокой эффективностью генерировать мелкодисперсный аэрозоль с узким распределением частиц по размерам и их высокой концентрацией при небольшом расходе транспортирующего газа и, желательно, с умеренной концентрацией паров растворителя.

Наиболее важными характеристиками аэрозоля являются его концентрация (масса капель в единице объема газа) и распределение частиц по размерам. Для адекватного описания спектра аэрозольных частиц конденсированного и

химического происхождения наиболее часто употребляют логарифмически нормальное распределение [36]:

$$f(r)dr = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln(\beta_g)} \exp\left[-\frac{(\ln(r) - \ln(r_g))^2}{2 \ln^2(\beta_g)}\right] d \ln r, \quad (15)$$

где r_g – среднегеометрический радиус частиц, β_g – стандартное геометрическое отклонение.

При создании аэрозолей с помощью пневматических или ультразвуковых распылителей для отделения крупных капель на пути аэрозоля обычно помещают отражательную пластинку или шарик – импактор [87]. Таким образом, в плазму попадает не первичный аэрозоль, возникающий в распылителе, а модифицированный.

Эмпирические уравнения позволяют оценивать средний размер капель первичного аэрозоля, то есть аэрозоля, образующегося в распылителе. Проходя через туманную (распылительную) камеру, капельки при контакте с поверхностями камеры или специальных импакторов дробятся или сливаются, а крупные капли оседают и стекают в слив. В результате из камеры выходит преобразованный вторичный аэрозоль, в котором отсекаются капли с диаметром больше критического D_c . На пути от распылительной камеры до горелки аэрозоль претерпевает дальнейшие изменения: наиболее крупные капли оседают, а мелкие испаряются. Поэтому распределение капель третичного аэрозоля более узкое и сдвинуто в сторону меньших размеров. Согласно [87] на каплю в газе действуют три силы:

- 1) внешняя сила, имеющая гравитационную или центробежную природу;
- 2) выталкивающая сила, действующая параллельно внешней, но в противоположном направлении;
- 3) сила сопротивления, появляющаяся при наличии разности скоростей капли и газа.

В связи с этим, при описании процессов разделения капель в распылительных камерах учитывают осаждение капель на стенках под действием сил гравитации, инерции (в частности, в результате удара о поверхность), турбулентного

перемещения, диффузии, центробежных и электростатических сил, нагрева и агломерации капель (рис.39).

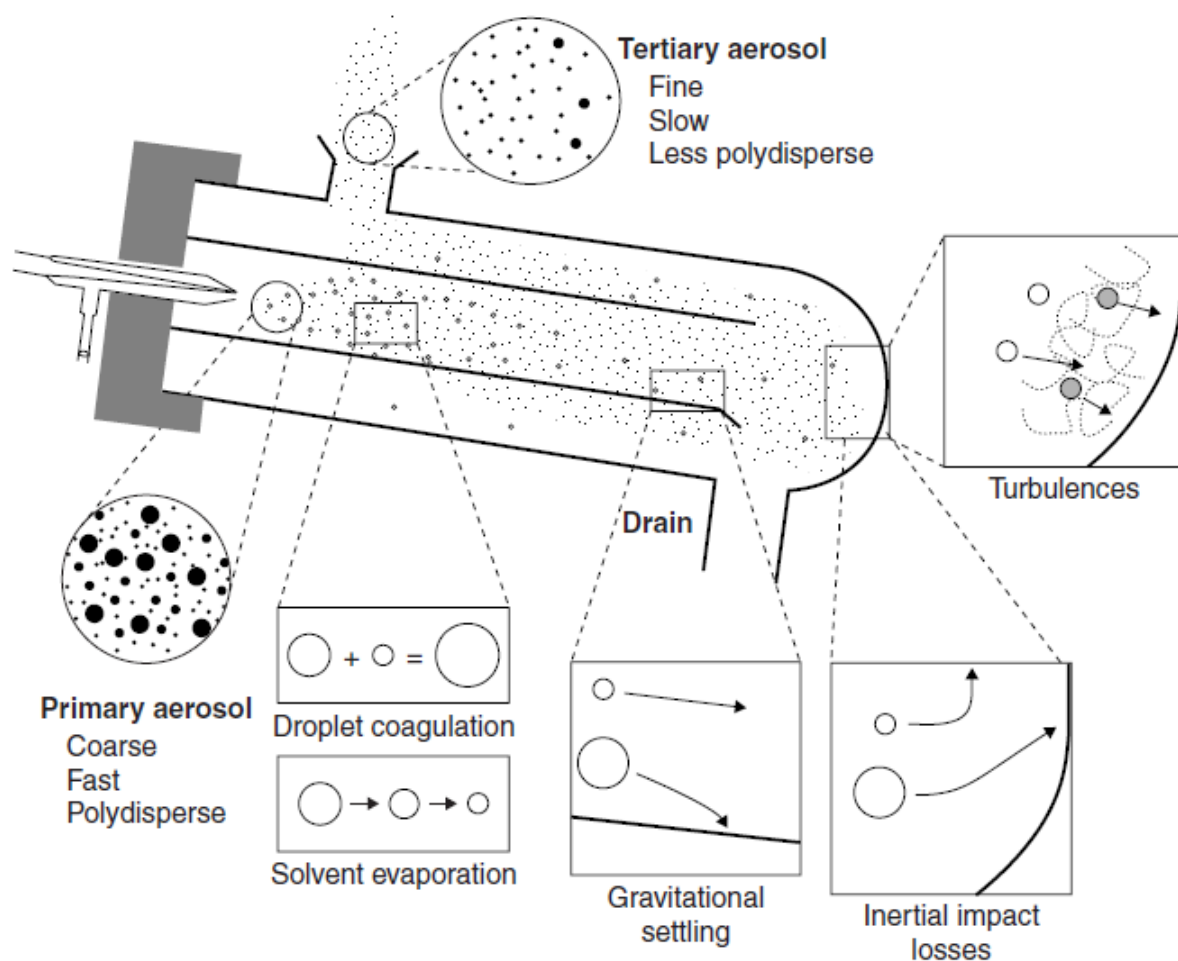


Рис. 39. Схема работы распылительной камеры «Скотта» [87].

В качестве параметров, позволяющих охарактеризовать работу распыляющих систем (распылитель и камера), предложено использовать:

- 1) эффективность распыления и транспорта тумана, равного отношению массы аналита, достигшего горелки к общей массе распыленного аналита;
- 2) массу аналита, поступающего в горелку в секунду;
- 3) распределение частиц по размерам;
- 4) максимальный и предельный размер капли, достигшей горелки;
- 5) уровень флуктуаций аналитического сигнала, связанных с работой распылительной системы.

С практической точки зрения очень важными характеристиками распыляющих систем являются: способность распылять концентрированные

растворы солей без засорения, коррозионная устойчивость, минимальная «память», обеспечение долговременной стабильности сигналов, простота изготовления, механическая прочность и низкая стоимость.

Эксперименты [87] показали, что пневматические распылители обладают низкой эффективностью 0.5-5%. Эффективность зависит от типа распылителя, расходов распыляющего газа и распыляемого раствора. Однако масса раствора, поступающего в плазму в единицу времени для большого числа систем, находится в достаточно узких пределах и составляет в среднем 2.5 мг/мин [97]. Этим объясняется слабая зависимость реальных ПО элементов от типа использованного пневматического распылителя. Экспериментальные методы исследования распределения аэрозоля по размерам показывают, что капли аэрозоля, поступающие в плазму, имеют размеры 0.7- 15 мкм [87].

Процессы распыления растворов являются основным источником нестабильности аналитических сигналов в ИСП-АЭС и МП-АЭС и источником ряда погрешностей [81]. Так, общий уровень шумов аналитических сигналов растет с увеличением концентрации вводимых растворов [36]. Еще одним источником нестабильности сигналов служит нагревание камеры в процессе измерений [12]. Окружение камеры водяной или газовой рубашкой (рис. 40, б) и тщательное экранирование камеры от высокочастотного поля и излучения плазмы заметно (в 3 раза) снижают флуктуации сигналов [87].



Рис. 40. Фото циклонной распылительной камеры «Double-Pass» и циклонной распылительной камеры с рубашкой [87].

Одной из причин систематических погрешностей, обнаруженной при анализе свободной подачи растворов в распылитель, является зависимость скорости подачи пробы от изменения ее вязкости [36].

Использование циклонных распылительных камер (рис. 40) имеет огромное преимущество перед распылительными камерами Скотта. Это малый внутренний объем с минимальной зоной застоя капель аэрозоля. Одним из следствий этого преимущества является минимальное время промывки системы ввода пробы и в том числе распылительной камеры при анализе растворов, что существенно увеличивает производительность всей системы. На рисунке 41 приведен график циклов промывки. При распылении раствора железа с концентрацией 50 мг/л время промывки до фонового значения интенсивности спектральной линии при скорости вращения головки перистальтического насоса 100 об/мин составляет около 3-5 сек.

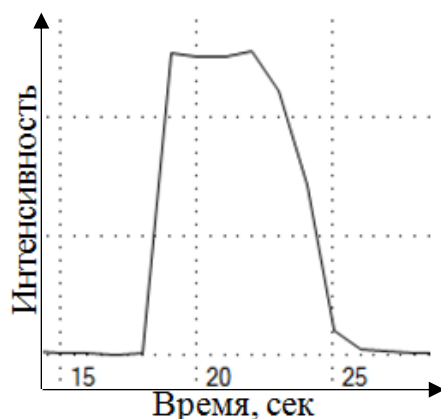


Рис. 41. Типичная временная картина промывки системы распыления пробы

Наибольшее распространение в технике ИСП получили стеклянные и пластиковые концентрические распылители, выпускаемые такими фирмами как «Glass Expansion», «Mainhard», «Precision Glass Blowing» для различных применений (рис. 42). Расход пробы в распылителях, применяемых в оптических пенетрометрах составляет, как правило, 1 – 2 мл при расходах газа 0.7-1 л/мин. Обычно концентрические распылители используются без перистальтического насоса, но принудительная подача со скоростью ниже свободной улучшает аналитические характеристики и позволяет сократить расход пробы без

существенного снижения величины аналитического сигнала. Уменьшение расхода пробы в 10 раз снижает сигналы лишь в три раза.

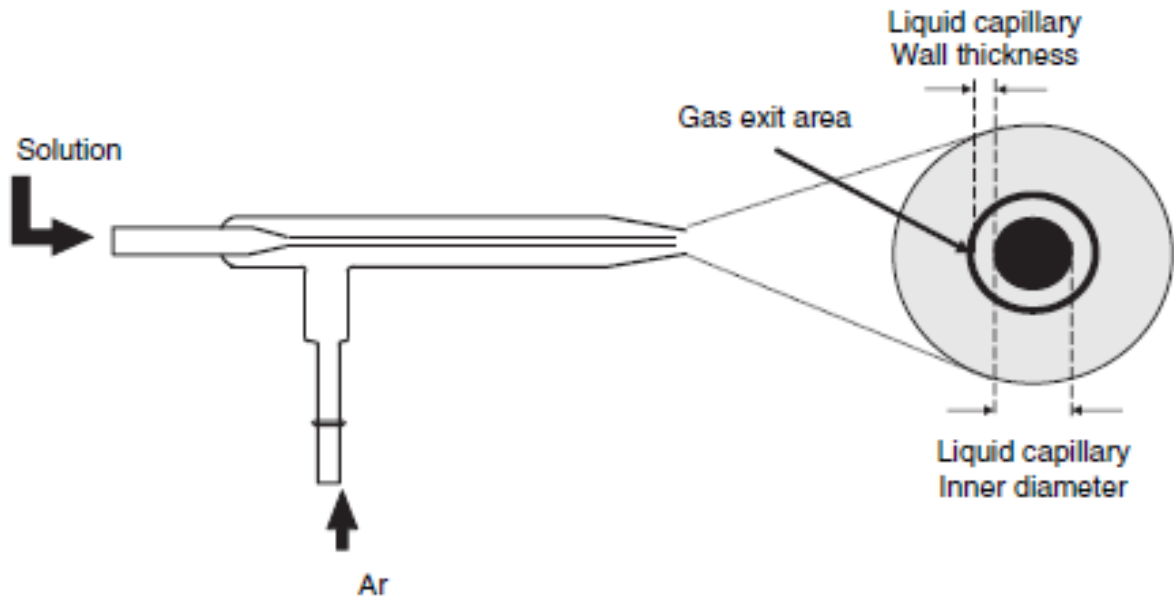


Рис. 42. Внешний вид пневматического распылителя [87].

Повысить эффективность введения проб в МП можно, используя специальный микрораспылитель, установленный вместо инжектора горелки (Direct Injection High Efficiency (DIHEN) Nebulizers – высокоэффективный распылитель прямого ввода) [97–101]. Распылитель позволяет вводить пробу с расходом от 50 до 200 мкл/мин и эффективностью 100%. Распылитель DIHEN имеет ряд существенных недостатков: он склонен к засорению и разрушению, так как находится в непосредственной близости от плазмы; он более чувствителен к матрице и при анализе реальных проб показывает более худшие параметры воспроизводимости [44,73,97,101]. Области использования такого распылителя ограничены в основном масс-спектрометрией с ИСП в задачах, где объем пробы ограничен и требуется определение содержания элементов на уровне ниже единиц нг/л.

2.6. Заключение к Главе 2

Анализ работы СВЧ резонатора показал, что продольное магнитное поле волны H_{011} позволяет возбуждать МП тороидальной формы при использовании плазмообразующего газа азота. Согласно результатам моделирования формы и размера резонатора, разработан СВЧ резонатор с установленным внутри ДЭ, размерами $65 \times 25 \times 20$ мм, из материала МСТ-10 с относительной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 10$ и тангенсом угла диэлектрических потерь $\delta = 10^{-4}$, возбуждающий волну типа H_{011} . Влияние ДЭ сводится к деформации структуры электромагнитного поля, которая имеет место в СВЧ резонаторе при отсутствии ДЭ. Определенное в программе CST Studio Suite значение напряженности электрического поля максимально в центре кольца и составляет в ненагруженном (без МП) резонаторе около 10 000 В/м. В центральной отверстии ДЭ напряженность поля падает практически до нуля. Напряженность магнитного поля в зоне максимума составляет около 50 А/м, что совпадает с характерными значениями для ИСП $\sim 40 - 50$ А/м при мощности ВЧ генератора около 1 кВт.

Моделирование СВЧ резонатора с установленным внутри ДЭ показало, что использование ДЭ размерами $50 \times 25 \times 10$ и $50 \times 25 \times 20$ мм не приводит к существенным изменениям напряженности магнитного и электрического поля СВЧ резонатора. Результат моделирования в программе CST Studio Suite зависит в основном от задаваемых параметров МП, зависящих от множества факторов, таких как: химический состав МП, расходы газов, уровень мощности и др. Исходя из этого, полное решение задачи моделирования СВЧ резонатора с МП приводит к необходимости моделирования термохимических и электромагнитных процессов, участвующих в формировании МП.

Показано, что эффективность нагрева МП в цилиндрическом СВЧ резонаторе при близких значениях напряженностей магнитного и электрического поля определяется как площадью ДЭ, установленного внутри резонатора, так и его высотой, от которой зависит площадь взаимодействия СВЧ поля волны H_{011} с МП. Показано, что для более полного протекания процессов испарения, атомизации,

возбуждения и ионизации, поступающих в МП атомов и молекул, зона энерговклада должна составлять не менее 20 мм, а высота ДЭ должна быть не менее 20 мм.

Теоретический анализ механизмов взаимодействия СВЧ поля с заряженными частицами плазмы, создаваемой магнитным полем волны H_{011} показал, что такие важнейшие свойства МП, как электропроводность и способность поглощать энергию электрического и магнитных полей, определяются не всеми заряженными частицами, а преимущественно свободными электронами. Возникающие в области ДЭ вихревые токи электронов замкнуты и протекают вдоль круговых линий электрического поля. Именно эти вихревые токи, созданные переменным электрическим полем, могут инициировать и поддерживать стационарный газовый разряд, благодаря созданию и переносу необходимого количества носителей заряда.

Систематизированы требования к плазменной горелке для получения пространственного разделения излучения плазмы, пробы и эффективного возбуждения аэрозоля пробы. МП, полученная в трехщелевой кварцевой горелке, имеет несколько характерных зон, обусловленных различными процессами взаимодействия СВЧ поля, потоков газа и аэрозоля пробы. Наиболее заметна ярко светящаяся зона первичного нагрева плазмообразующего газа, которая имеет ярко розовый цвет, обусловленный свечением азота. В осевой части зоны разряда находится относительно более темный центральный канал, в который вводится аэрозоль пробы. Такое разделение в пространстве области нагрева плазмы СВЧ полем и области наблюдения обеспечивает высокое отношение аналитического сигнала к фону МП. В центральном канале при введении пробы выделяются зоны предварительного нагрева и первичного излучения атомов и ионов, образующие в месте слияния аналитическую зону. Полученная в разработанном СВЧ резонаторе с ДЭ тороидальной формы МП имеет внутренний диаметр центральной зоны около 5 мм. Для увеличения эффективности возбуждения аэрозоля в такой плазме необходимо сжать центральный канал, т.е. приблизить к струе аэрозоля зону энерговклада СВЧ энергии. Использование мини-горелки с уменьшением

внутреннего диаметра ДЭ может привести к повышению эффективности возбуждения плазмы и некоторому увеличению температуры МП. Негативным эффектом при использовании мини-горелки может стать снижение отношения интенсивности спектральных линий и фона МП в аналитической области, ввиду увеличения излучения плазмообразующего газа. Другим ограничением использования мини-горелки может стать образование на внутренней поверхности горелки солевых отложений из-за сближения стенок горелки с МП. Несомненно, что предложенный путь использования мини-горелки, а также увеличение поглощаемой МП энергии в перспективе требует проверки и экспериментального подтверждения.

Таким образом, учитывая полученные данные о пространственном распределении МП и ее энергетические характеристики, для создания нового многоканального спектрометра с качественно более высокими характеристиками необходимо решить следующие задачи:

1. Определить необходимое спектральное разрешение и диапазон спектрометра для снижения ПО и уменьшения времени анализа.
2. Определить аналитические характеристики разработанного ИВС на основе МП и выбранного спектрометра
3. Определить температуру МП и электронную концентрацию по спектрам излучения. Провести сравнение с существующими ИВС на основе МП.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

Третья глава диссертации посвящена разработке и исследованию экспериментального образца спектрометра «Гранд-СВЧ» на основе созданного источника возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмой и спектрального прибора «Гранд». Проведено исследование влияния параметров ИВС, к которым относятся: подводимая к МП мощность, расход охлаждающего, промежуточного, распылительного потока газов и пробы на интенсивность спектральных линий анализируемых элементов и определение их оптимальных значений. Описан характер распределения интенсивностей спектральных линий элементов и фона МП.

Определены аналитические характеристики созданного экспериментального образца спектрометра: ПО, правильность, воспроизводимость, диапазон определяемых концентраций, а также влияние матричных (Na , Bi) элементов с различными потенциалами ионизации на интенсивность аналитических линий.

Приведены параметры МП, такие как: температура атомов и молекул, полученная с использованием методов ее определения по относительным интенсивностям спектральных линий атомов и вращательных линий молекулярных полос двухатомных молекул; а также концентрация электронов с помощью уравнения Саха.

3.1. Спектральный прибор

Моделирование химического состава азотной МП, проведенное в главе 1, показывает, что ее спектр, несмотря на пространственное разделение зон излучения плазмообразующего газа и пробы, будет состоять в основном из электронно-колебательно-вращательных полос двухатомных молекул азота и ее производных, а также атомных и ионных линий элементов таблицы Менделеева. Спектры излучения систем полос двухатомных молекул NO , NH , OH , N_2 , N_2^+ согласно [102] расположены в области от ~ 200 до 800 нм, что и аналитические линии

определяемых элементов, следовательно, требуется применение спектрального прибора с высокой разрешающей способностью [103].

Для получения спектров излучения МП был использован высокоразрешающий спектральный прибор «Гранд», выполненный на основе двух параллельно работающих полихроматоров, построенных по схеме Пашена-Рунге с неклассическими вогнутыми дифракционными решетками 2400 и 900 штр/мм со скомпенсированным астигматизмом (см. рис. 43).

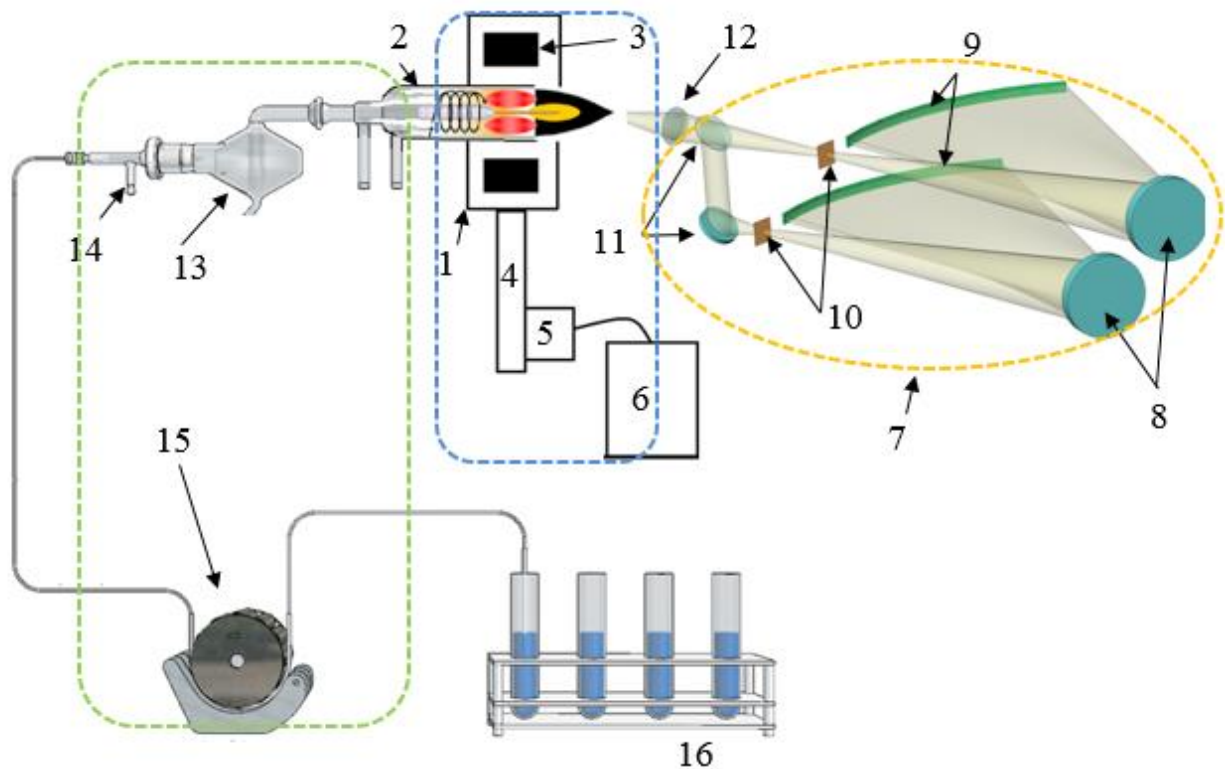


Рис. 43. Структурная схема экспериментального образца спектрометра «Гранд-СВЧ». 1 – СВЧ резонатор; 2 – плазменная горелка; 3 – ДЭ; 4 – волновод; 5 – СВЧ магнетрон; 6 – высоковольтный источник питания магнетрона; 7 – спектральный прибор «Гранд»; 8 – дифракционные решетки; 9 – детекторы излучения на основе 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.

Рабочий спектральный диапазон спектрального прибора «Гранд» составляет 190-780 нм с разрешением 10 пм в области 190-350 нм (первый полихроматор), и

30 нм в области 350-780 нм (второй полихроматор) [104]. Регистрация спектра излучения МП осуществляется одновременно двумя гибридными сборками анализаторов МАЭС по 14 линеек ПЗС с обратной засветкой - БЛПП-2000 в каждой [105]. Структурная схема анализатора МАЭС показана на рисунке 44. Анализатор состоит из гибридной сборки линеек фотодиодов и блока электронной регистрации. Гибридная сборка представляет собой массив бескорпусных линеек фотодетекторов БЛПП-2000, расположенных на едином основании, охлаждаемом холодильниками Пельтье, и платы управления гибридной сборки, подключенной к линейкам посредством гибких полиамидных шлейфов. Излучение, падающее на фоточувствительную область гибридной сборки, преобразуется линейками в электрический сигнал. Выходной сигнал каждой линейки в плате управления гибридной сборки усиливается и оцифровывается посредством аналого-цифрового преобразователя параллельно.

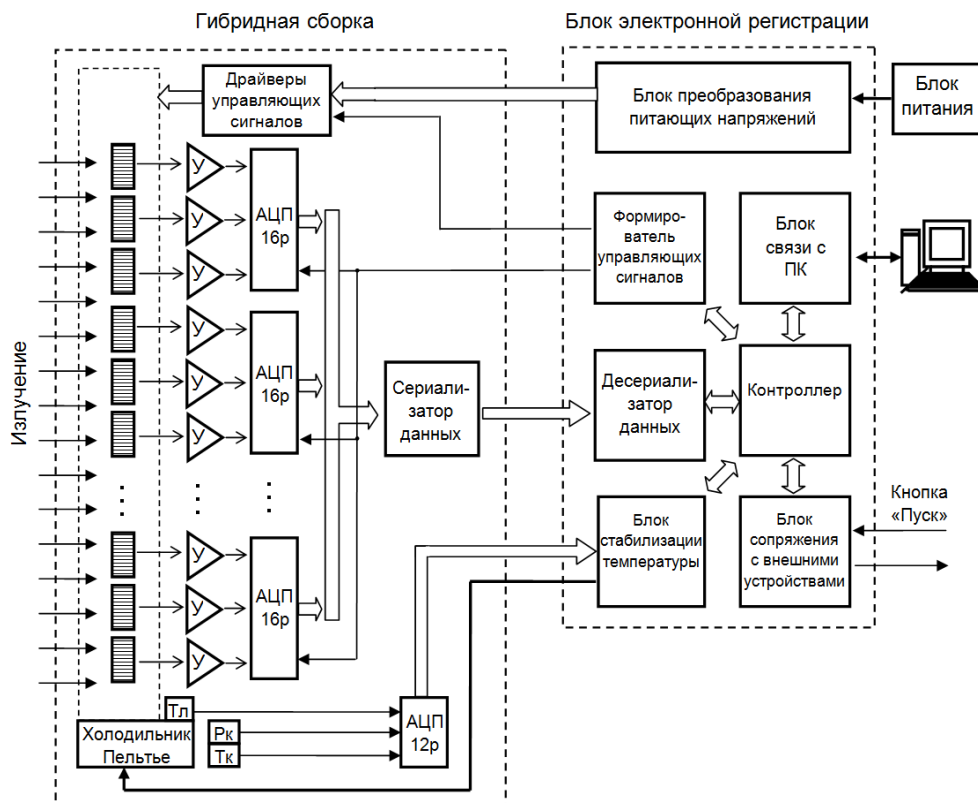


Рис. 44. Структурная схема быстродействующего анализатора МАЭС с линейками БЛПП-2000

Блок электронной регистрации состоит из блока преобразования питающих напряжений, где формируются уровни напряжений, необходимые для работы

линеек фотодетекторов, и контроллера, осуществляющего координацию работы прибора в целом в зависимости от команд, поступающих от персонального компьютера из программного обеспечения для проведения спектрального анализа «Атом». Блок связи с компьютером предназначен для обмена управляющими командами и данными между контроллером и программой «Атом». В блоке связи для коммуникации используется сетевой интерфейс «Gigabit Ethernet» с передачей данных посредством транспортного протокола TCP. Базовая экспозиция анализатора МАЭС составляет от 1 миллисекунды и выше.

В экспериментах использовался аксиальный способ наблюдения МП с проецированием изображения центральной аналитической области линзой $f=110$ мм (ахромат) на щель спектрального прибора в соотношении 1:1.

Получение, обработка и анализ спектров излучения МП осуществлялся с помощью программного обеспечения «Атом» (см. рис. 45) [106]. Программа позволяет проводить математические операции со спектрами – вычитание, умножение и деление, что необходимо для работы со спектрами МП.

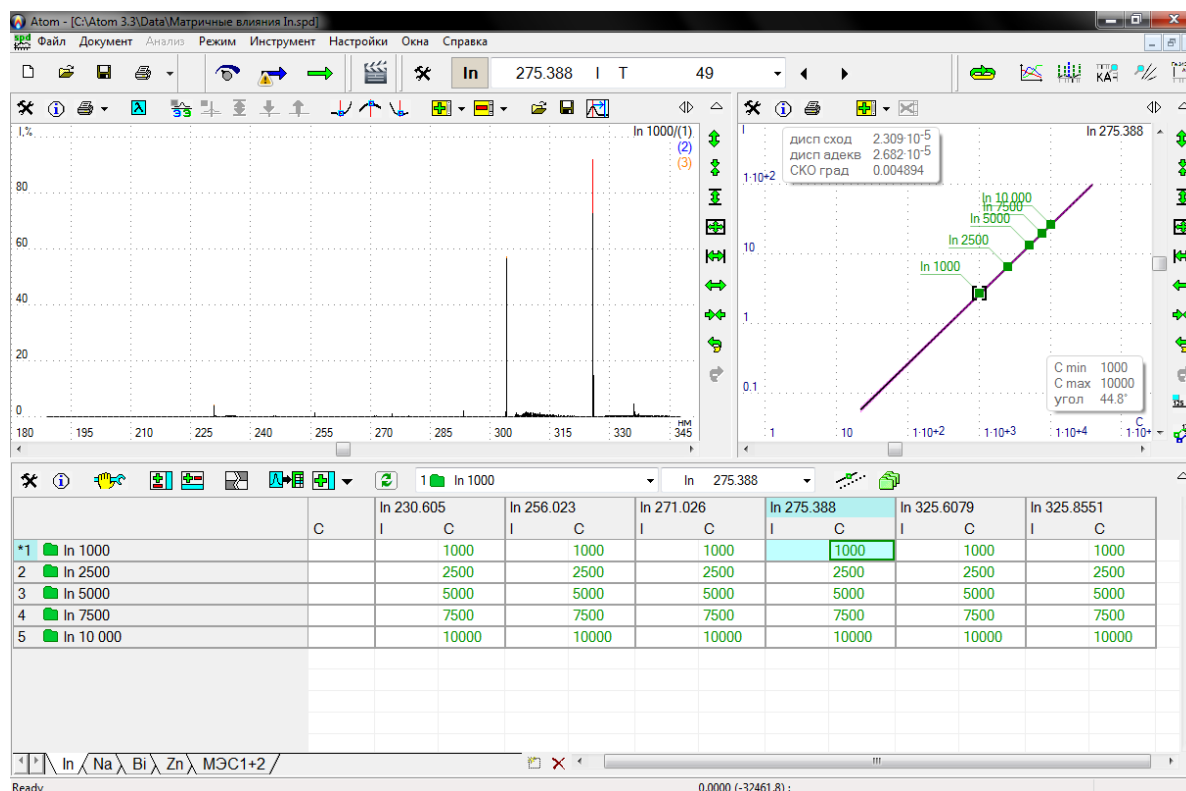


Рис. 45. Основное окно программы «Атом 3.3».

3.2. Спектры излучения микроволновой плазмы

Все известные источники света характеризуются таким важным параметром, как распределение энергии по спектру излучения. Известно, что спектр ИВС, обладающий относительно большой энергией возбуждения (лазерная плазма, высоковольтная искра, ИСП) состоит, как правило, из линий однозарядных ионов и нейтральных атомов с энергией возбуждения > 7 эВ. При повышении температуры плазмы в спектрах излучения появляются линии двух и более зарядных ионов, что для спектрального анализа является негативным фактором, приводящим к существенному увеличению наблюдаемых спектральных наложений. В источниках с энергией возбуждения < 4 эВ, наоборот, преобладают спектральные линии нейтральных атомов и полосы излучения молекулярных соединений, и практически отсутствуют линии многозарядных ионов [107,108]. Так, например, в пламени ацетилен-воздух не возбуждаются линии галогенов *Cl* (хлор), *F* (фтор) и т.д. С точки зрения исследователя (химика-аналитика), эмиссионный спектр источника света при возбуждении исследуемого объекта должен содержать линии всех определяемых элементов с достаточной интенсивностью для возможности определения низких содержаний элементов. При этом должны отсутствовать спектральные наложения, которые, несомненно, встречаются в практике спектрального анализа даже при использовании спектрометров высокого (менее 10 пм) разрешения.

В молекулярной азотной МП большая часть излучения фона расположена в ультрафиолетовой области спектра и представляет собой высоко структурированные молекулярные полосы различной интенсивности (рис. 46) [50,110]. Молекулярный спектр возникает в результате изменения вращательной, колебательной и электронной энергий молекул. С повышением температуры газа происходит возбуждение энергетических уровней молекул, а затем, при достаточной температуре, их диссоциация. Из возбужденных состояний молекула может переходить в энергетически более низкие состояния и испускать кванты света.

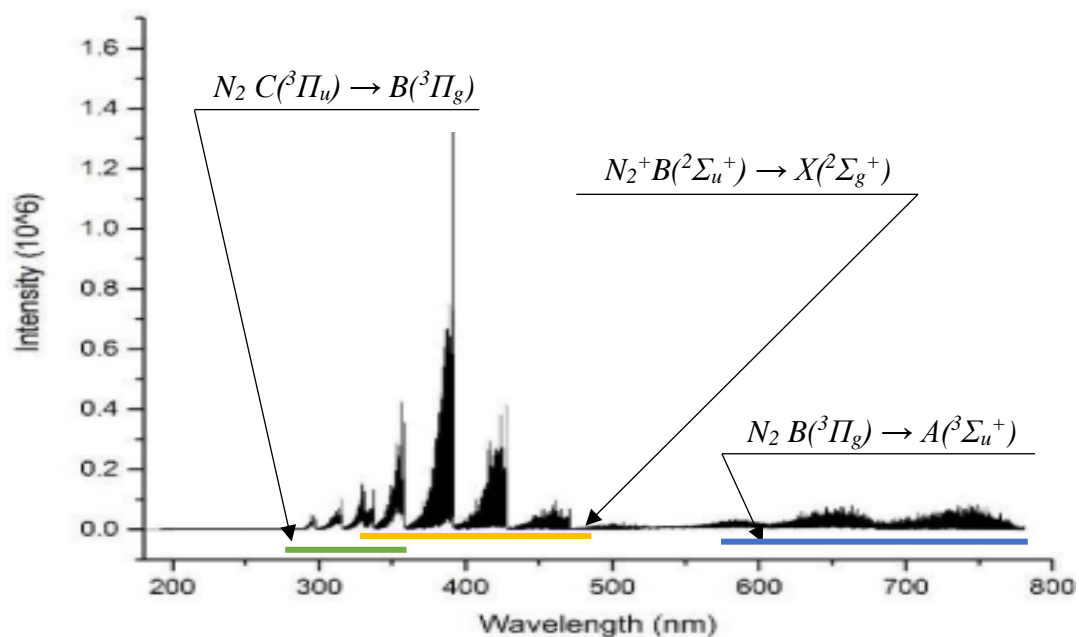


Рис. 46. Спектр излучения МП без добавления в нее водного аэрозоля, полученный на спектрометре Agilent MP-AES [49].

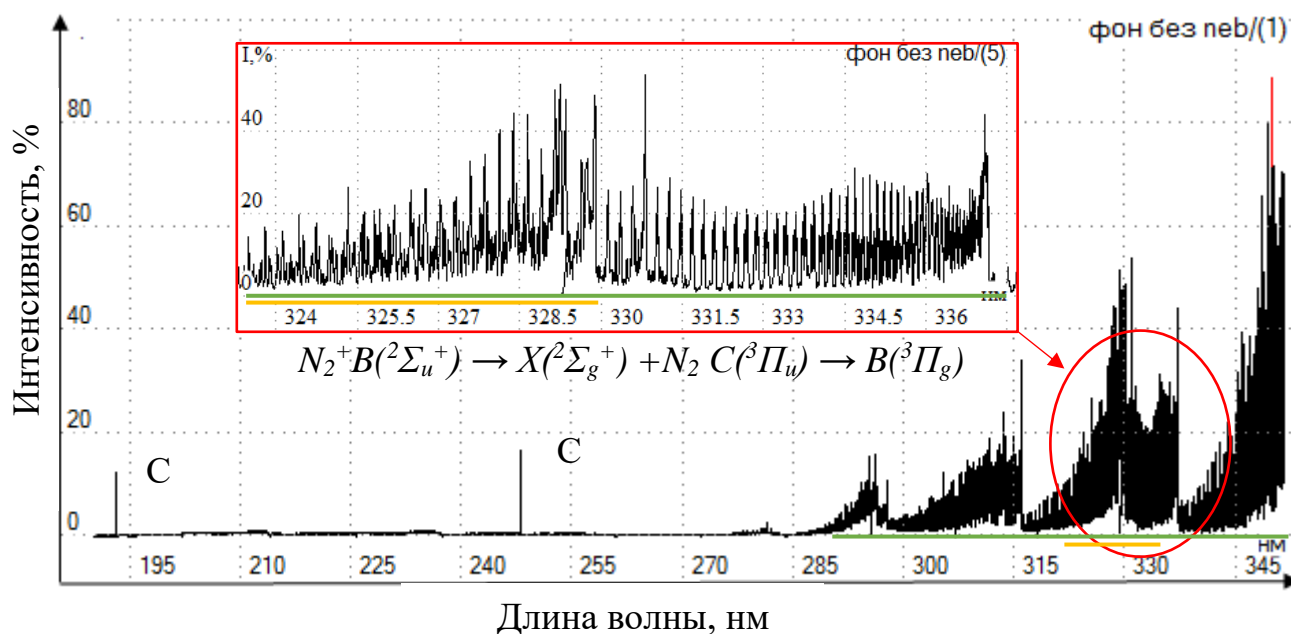


Рис. 47. Область спектра МП с линиями углерода и полосами N_2 190-350 нм (без введения в плазму пробы), зарегистрированная на спектральном приборе «Гранд».

Обычно разница между электронными уровнями молекулы составляет от 1 до 10 эВ, колебательными состояниями одного и того же электронного уровня ~ 0.25 эВ, а между вращательными ~ 0.005 эВ, поэтому возникающий спектр молекулярной эмиссии состоит из множества линий колебательных и вращательных переходов. При использовании спектрометра с высокой

разрешающей способностью вращательная структура полос молекул разрешена и представляет собой отчетливую последовательность отдельных линий [59].

В азотной МП без добавления водного аэрозоля (рис. 47) фон состоит из полос двух систем излучения молекулярного азота, соответствующих двум электронно-колебательно-вращательным переходам молекулы N_2 и одного – молекулы N_2^+ [63]. Первая положительная полоса молекулярного азота наблюдается в области 550-780 нм и обусловлена переходом $B(^3\Pi_g) \rightarrow A(^3\Sigma_u^+)$. Вторая положительная система расположена в области 280-340 нм и обусловлена переходом $C(^3\Pi_u) \rightarrow B(^3\Pi_g)$. Молекулярные полосы N_2 имеют более низкую интенсивность, чем полосы N_2^+ , причем основной колебательный переход (0-0) электронного перехода $B(^2\Sigma_u^+) \rightarrow X(^2\Sigma_g^+)$ является самым интенсивным и расположен в области спектра около 390 нм. При детальном рассмотрении структуры молекулярных полос $N_2^+ B(^2\Sigma_u^+) \rightarrow X(^2\Sigma_g^+)$ и $N_2 C(^3\Pi_u) \rightarrow B(^3\Pi_g)$ видно их пересечение в области 320-350 нм (рис. 47).

При введении в плазму водного аэрозоля, фон МП существенно меняется (см. рис. 48, 49). Присутствие молекул воды H_2O в МП дополнительно к диссоциации молекулярного азота, оказывает глобальное влияние на химический состав азотной МП [49].

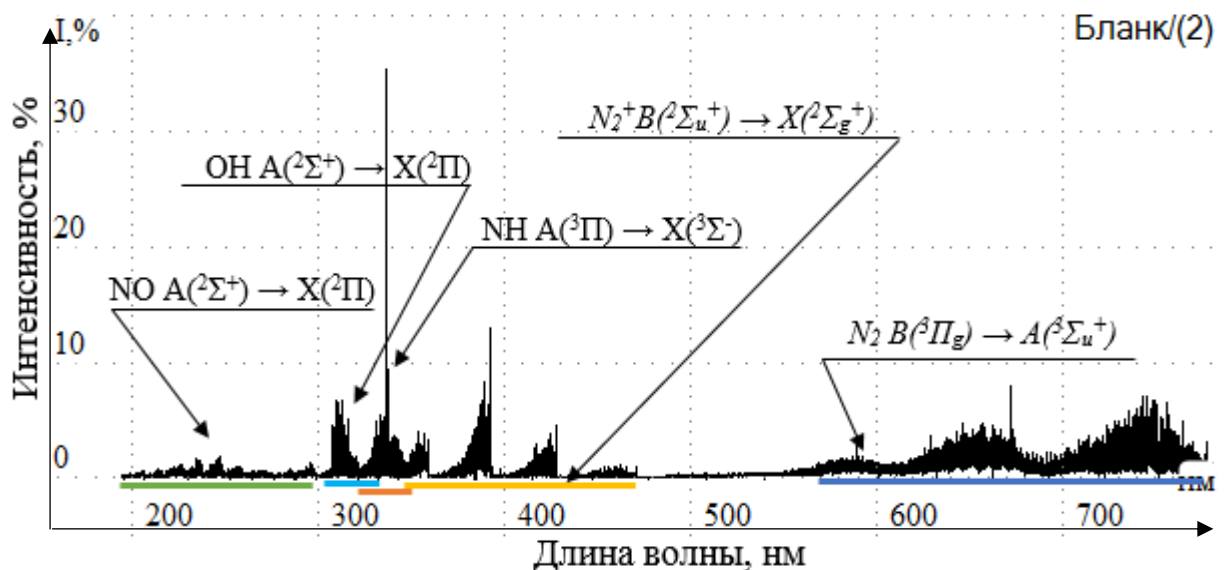


Рис. 48. Спектр азотной МП в области 190-760 нм при добавлении в нее водного аэрозоля, зарегистрированный спектральным прибором «Гранд».

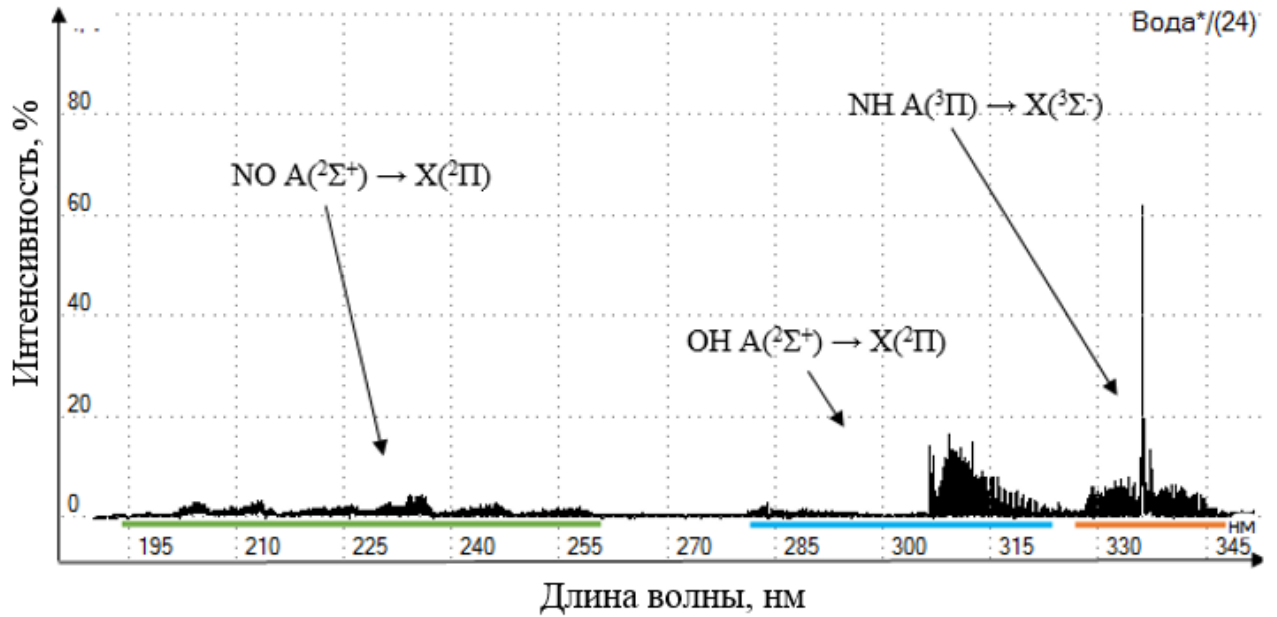


Рис. 49. Увеличенный фрагмент коротковолновой области спектра 190-350 нм МП (с введением в плазму пробы) с молекулярными полосами NO , OH и NH , зарегистрированный спектральным прибором «Гранд».

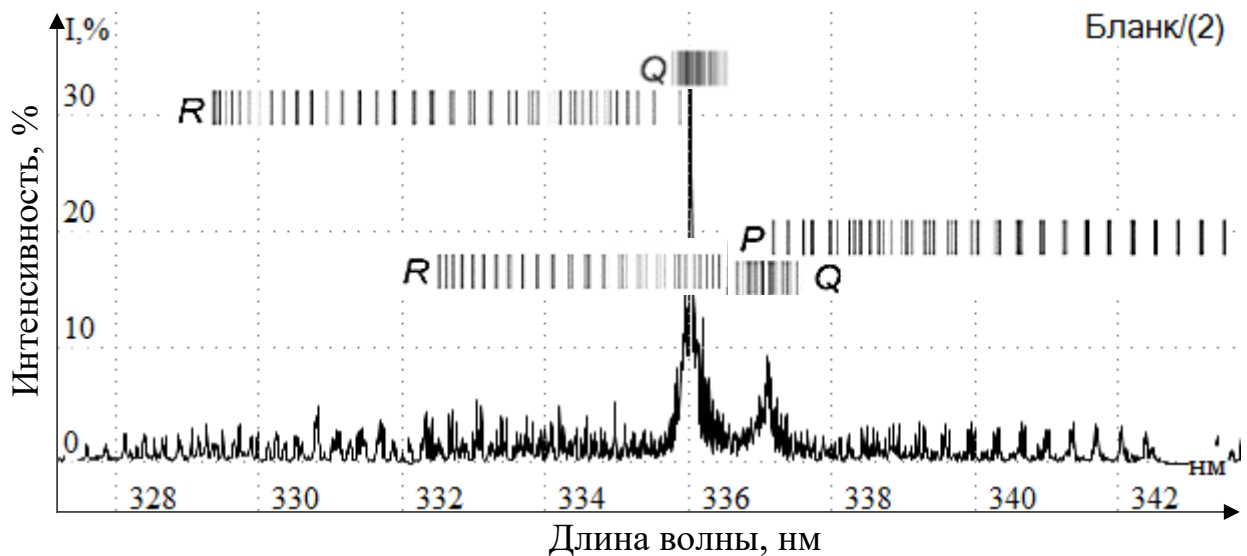


Рис. 50. Спектр полосы NH с обозначенными ветвями P , Q , R , соответствующими переходу $A(³Π) \rightarrow X(²Σ⁻)$, зарегистрированный спектральным прибором «Гранд» [110,111].

На рисунке 49 показаны часто встречающиеся в азотной МП свободные радикалы (NH , NO и OH), которые возникают в результате химических реакций воды (и продуктов ее распада) в МП. В области спектра 306-320 нм имеются перекрывающиеся спектральные полосы молекулы $OH A(²Σ⁺) \rightarrow X(²Π)$ (0,0) и

полосы $N_2 C(^3\Pi_u) \rightarrow B(^3\Pi_g) (1,0)$. 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 [111,112]. В области 336 нм видны интенсивные ветви P, Q, R полосы NH , соответствующие переходу $A(^3\Pi) \rightarrow X(^2\Sigma^-)$ (рис. 50) [110,111]. Полосы радикала OH $A(^2\Sigma^+) \rightarrow X(^2\Pi)$ расположены около 308 нм и 285 нм [113].

Сравнивая интенсивности молекулярных полос $N_2^+(B-X)$ и $N_2(B-A)$ «влажной» и «сухой» МП (см. рис. 51), можно отметить существенное снижение интенсивности полос $N_2^+(B-X)$ из-за снижения температуры плазмы и увеличения концентрации электронов.

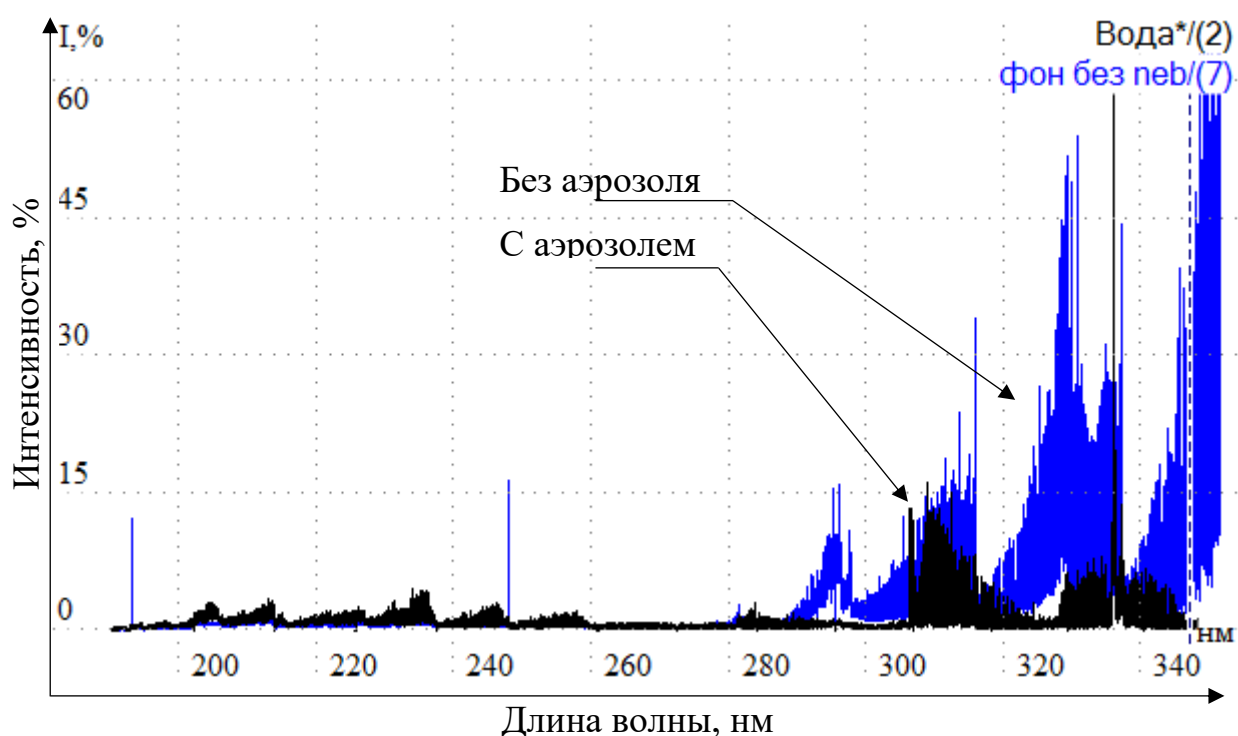


Рис. 51. Спектры МП в области 190-350 нм без/с введением в неё водного аэрозоля.

Идентифицированные молекулярные полосы в спектрах азотной МП являются характерными для аналогичных ИВС (см. таблицу 3).

Таблица 3 – Молекулярные полосы, образующие фон азотной МП без введения в плазму веществ, образующих новые молекулы, например, органических соединений [10,21,24,32]

Молекула	Система	Переход	Спектр, нм
N_2	Первая положительная	$B(^3\Pi_g) \rightarrow A(^3\Sigma_u^+)$	550-780
N_2	Вторая положительная	$C(^3\Pi_u) \rightarrow B(^3\Pi_g)$	280-340
N_2^+	Первая отрицательная	$B(^2\Sigma_u^+) \rightarrow X(^2\Sigma_g^+)$	380-392
NH	336,0	$A(^3\Pi) \rightarrow X(^2\Sigma^-)$	326-338
OH	306,4	$OH A(^2\Sigma^+) \rightarrow X(^2\Pi)$	260-297 306-324
NO	β и γ системы	$(^2\Sigma^+) \rightarrow X(^2\Pi)$ $B(^2\Pi) \rightarrow X(^2\Pi)$	190-280

Преимуществом использования тороидальной формы МП является, очевидно, пространственное разделение излучения плазмообразующего газа – азота и излучения атомов пробы. Интенсивность вышеперечисленных молекулярных полос, образующих фон МП, напрямую влияет на получаемые ПО. Результаты распределения интенсивности молекулярных полос двухатомных молекул NO , OH , N_2^+ , а также спектральных линий атомов Cd , Mn и B в зависимости от оси (R , мм) плазмы представлены на рисунке 52. Максимальная интенсивность полосы N_2^+ , измеренная по линии 315.65 нм наблюдается на расстоянии около 7 мм от центра МП в области взаимодействия СВЧ поля с МП. В центре МП интенсивность полосы молекул азота падает практически в четыре раза из-за падения температуры МП. Интенсивность полосы OH , наоборот, максимальна в центре МП и уменьшается с увеличением R , что свидетельствует об уменьшении числа молекул OH в пограничной области из-за процесса диссоциации. Отметим также, что максимум интенсивности спектральных линий атомов наблюдается не в центре МП при $R = 0$ мм, а в приграничной к области нагрева МП СВЧ полем при $R \approx 5$ мм (см. рис. 52,

пунктир I). Для достижения максимальных интенсивностей спектральных линий и отношения сигнал/фон необходимо использовать различные области излучения МП, что широко используется в современных спектрометрах с ИСП и МП [114].

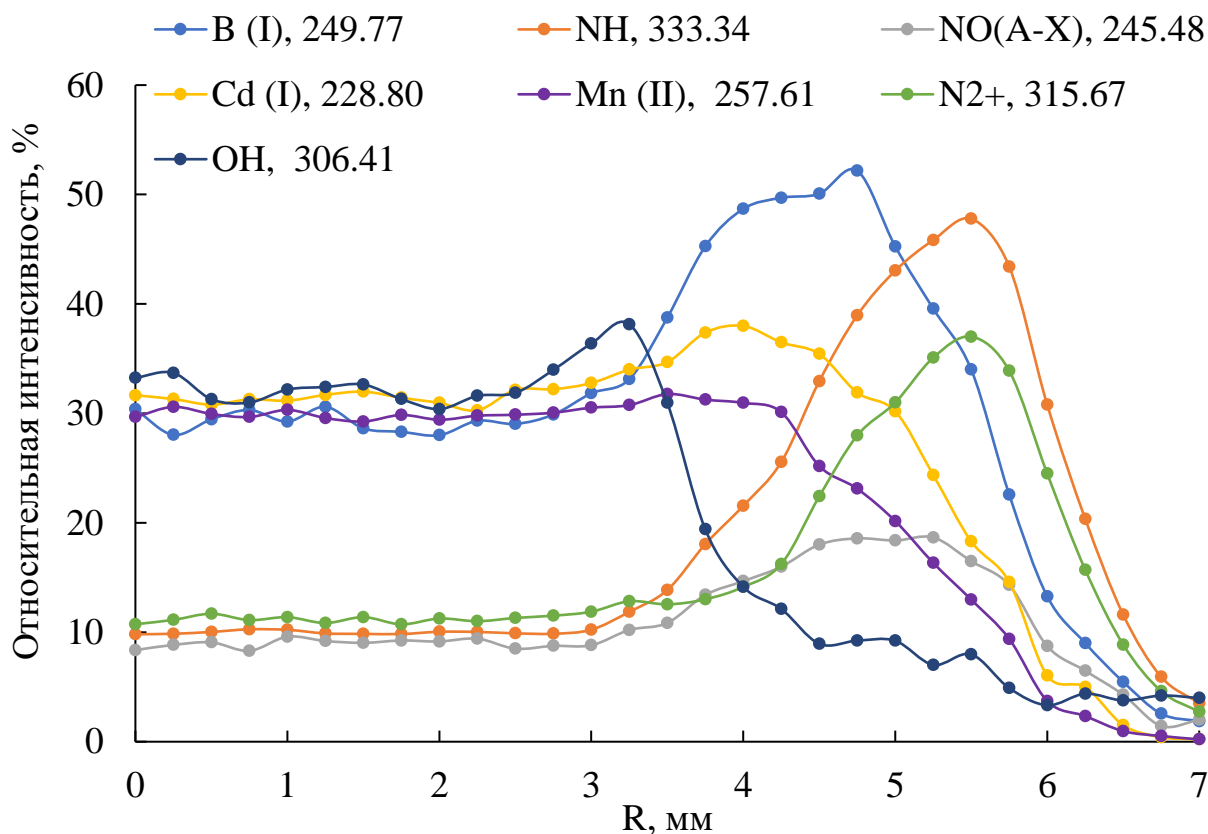


Рис. 52. Зависимость интенсивности вращательных линий молекулярных полос молекул NO , NH , OH , N_2^+ и спектральных линий атомов Cd , Mn и B от расстояния R , измеряемого от оси симметрии плазмы.

Увеличения интенсивности спектральных линий атомов и ионов МП можно, вероятно, достичь с помощью стратегии уменьшения диаметра кварцевой горелки и ДЭ и, соответственно, приближения «горячей» зоны МП к аэрозолю пробы. С другой стороны, уменьшение диаметра МП при использовании горелки меньшего размера может привести к увеличению как интенсивностей спектральных линий атомов и ионов, так и молекулярных полос, причем интенсивность последних может увеличиться в большей степени. Другим отрицательным эффектом может стать образование солевых отложений на поверхности горелки и быстрый выход ее из строя. Тем не менее, такая стратегия нуждается в экспериментальной проверке.

Хорошо известно, что фон аргоновой ИСП (см. рис. 53, а) состоит, в основном, из атомных линий Ar и сплошного излучения, вызванного как тормозным излучением электронов в плазме, так и процессами рекомбинации атомов и молекул [89]. При введении в ИСП водных растворов, в спектре появляются линии углерода $-C$ и водорода $-H$, а также молекулярные полосы двухатомных молекул NO , OH (см. рис. 53, б, в). Источником фонового континуума служат электроны, аргон, атомы матрицы. Например, в континуум сливаются уширенные слабые линии магния. Кроме того, рекомбинация ионов магния со свободными электронами дает сплошное излучение в широкой области спектра (220-260 нм) [36]. Спектры ИСП хорошо изучены и представлены в виде многочисленных атласов, таблиц и электронных баз данных [115,116]. Большинство элементов, благодаря высокой температуре ИСП, имеют свои наиболее чувствительные линии в области короче 400 нм, где плазма имеет низкий уровень фона, что улучшает соотношение сигнал/фон. Наибольшую интенсивность среди молекулярных полос двухатомных молекул имеет молекулярная полоса OH .

Сопоставление спектров излучения МП и ИСП [103,117–120], показывает (рис. 54), что излучение молекулярной полосы NO в области 190-280 нм в МП практически на порядок интенсивней по сравнению с ИСП, тогда как выше 280 нм в ИСП начинает проявляться сплошной фон. Авторами работы [36] показано, что любое изменение параметров потоков газа или СВЧ генератора меняет параметры плазмы, и, соответственно, приводит к изменению интенсивности континуума. Поскольку в ИСП рекомбинация протекает не обязательно в основное состояние атома, на основании знания длин волн и потенциалов ионизации нельзя предсказать помехи от рекомбинационного континуума. Исходя из полученных спектров МП и ИСП можно предположить, что отношение сигнал/фон для атомных линий элементов, лежащих в области выше 300 нм, для МП будет сопоставим с ИСП.

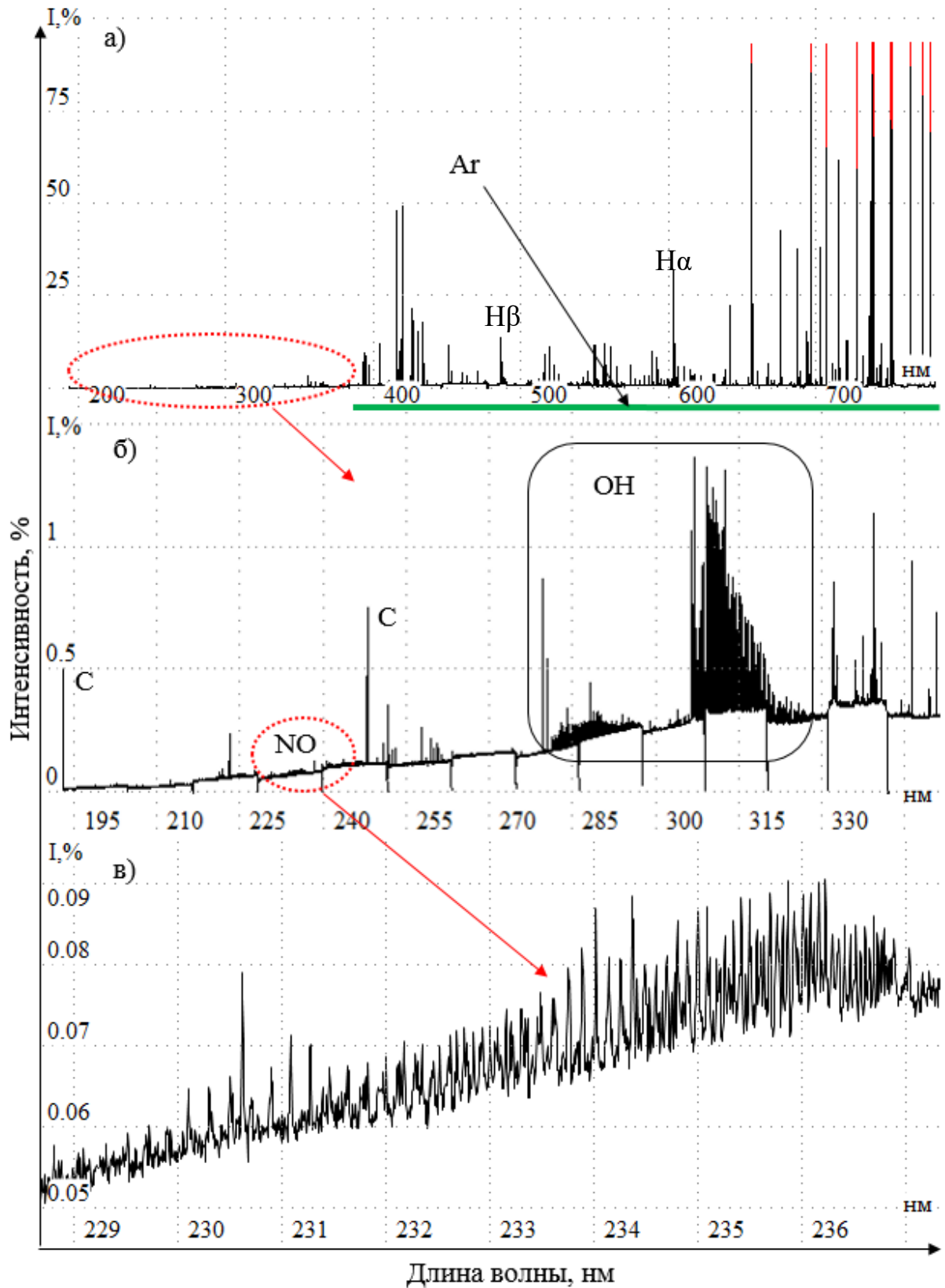


Рис. 53. Спектр аргоновой ИСП с введением водного аэрозоля с 2 % мас. HNO_3 : а – обзорный спектр в диапазоне 190-780 нм; б – фрагмент спектра в области 190-340 нм с линиями углерода и полосами OH , NO ; в – фрагмент с молекулярной полосой NO в области 229-336 нм.

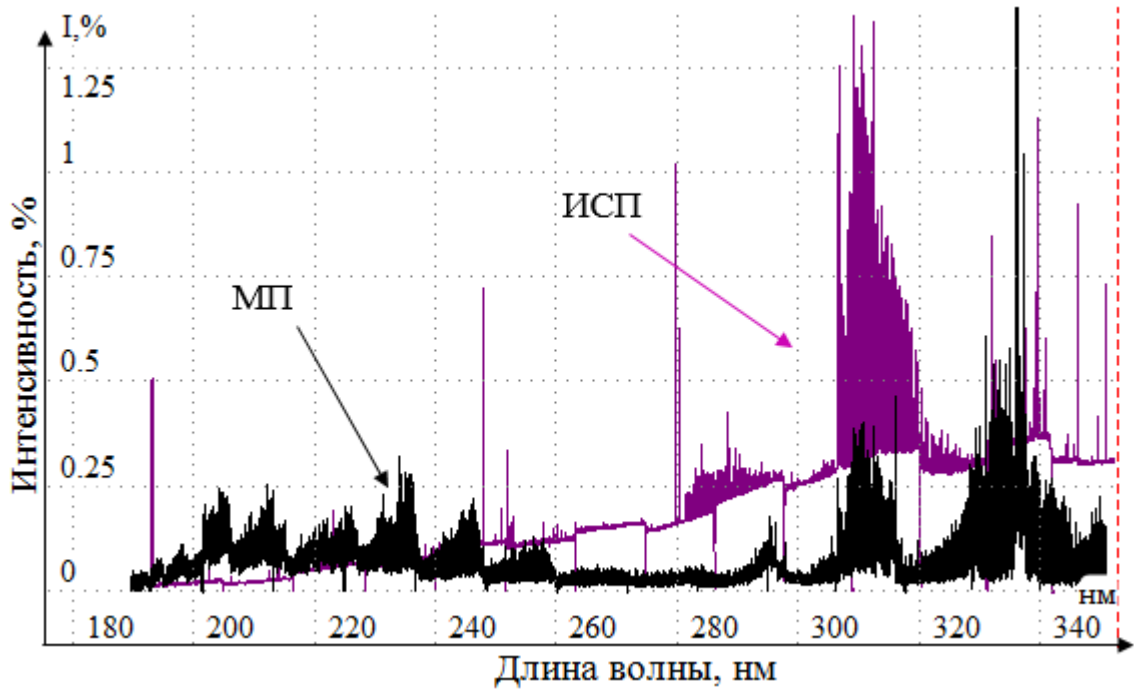


Рис. 54. Спектры излучения азотной МП и аргоновой ИСП в области 190-340 нм, зарегистрированные спектральным прибором «Гранд» с базовой экспозицией детектора – 10 мс.

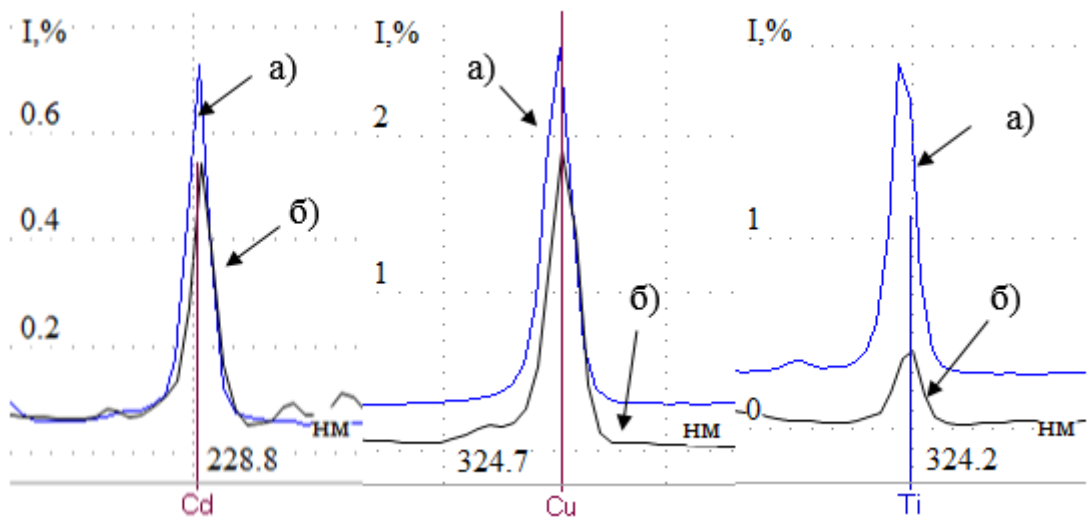


Рис. 55. Спектральные линии $Cd(I)$ 228.80, $Cu(I)$ 324.75, $Ti(II)$ 324.19 нм при введении раствора МЭС-1 и МЭС-2 с концентрацией 2 мг/л, полученные с помощью ИСП (а) и МП (б) при базовой экспозиции 10 мс.

Спектральные линии Cd , Cu , Ti при введении смеси раствора МЭС-1 и МЭС-2 с концентрацией 2 мг/л приведены на рисунке 55. Действительно, видно, что интенсивности линий этих атомов для обоих ИВС практически одинаковы, тогда

как для ионных линий интенсивности ИСП существенно выше. Интерес представляет сравнение ИСП и МП по отношению интенсивностей спектральных линий $I_{МП}$ и $I_{ИСП}$ к интенсивности фона I_b . В таблице 4 приведены полученные значения интенсивностей спектральных линий и фона под (рядом с) линией, а также их отношения – $I_{МП}/I_b$ и $I_{ИСП}/I_b$.

Отметим, что для спектральных линий атомов в ИВС с МП отношение сигнал/фон сопоставимо или в несколько раз выше аналогичного ИСП, тогда как для ионных линий наоборот. Такой результат объясняется различием температур ИВС. Спектры большинства элементов таблицы Менделеева ИСП с температурой около 5000-7000 K состоят в основном из линий ионов первой степени ионизации, расположенных в области 160-300 нм, где излучение фона ИСП минимально. Следует также понимать, что уменьшение температуры ИСП, вызванного, например, увеличением потока газа распылителя (снижение времени пребывания атомов пробы в зоне нагрева плазмы) или снижением подводимой к ИСП мощности, приведет к изменению ион/атомного баланса плазмы в сторону увеличения числа возбужденных атомов и снижения числа ионов [36] и соответствующему изменению интенсивности линий.

Таблица 4 – Интенсивности спектральных линий атомов, ионов и фона для МП и ИСП, зарегистрированные с помощью спектрального прибора «Гранд»

Э-т	λ , нм	$I_{МП}$	I_b (фон _{МП})	$I_{МП}/I_b$ (фон)	$I_{ИСП}$	I_b (фон _{ИСП})	$I_{ИСП}/I_b$ (фон _{ИСП})
Cd (II)	226.50	35	0.34	102	850	0.21	3920
Cd (I)	228.80	278	0.26	1060	399	0.179	2230
Co (II)	238.89	40	0.14	288	479	0.27	1750
Co (I)	345.35	120	0.125	960	150	0.96	157
Mg (II)	279.55	4200	0.09	46300	42150	0.52	77620
Mg (I)	285.21	1500	0.08	18600	2800	0.63	4400
Mn (II)	257.61	677	0.157	4340	5360	0.405	13200
Mn (I)	279.82	204	0.09	2200	165	0.86	200

Окончание таблицы 4

Э-Т	λ , нм	$I_{МП}$	I_b (фон _{МП})	$I_{МП}/I_b$ (фон)	$I_{исп}$	I_b (фон _{исп})	$I_{исп}/I_b$ (фон _{исп})
Cu (II)	219.22	н.д.*	н.д.*	н.д.*	82	0.15	538
Cu (I)	324.75	1285	0.2	6230	1390	1.32	1060
Fe (II)	259.93	117	0.07	1460	1030	0.4	2570
Fe (I)	302.06	65	0.07	860	95	0.8	120
Zn (II)	202.54	14	0.29	46	583	0.08	6980
Zn (I)	213.85	208	0.17	1200	422	0.1	4000

Примечания: * – спектральная линия отсутствует.

Интенсивные линии в спектре МП расположены в области от 180 нм – *S* до 780 нм – *Rb*, причём наибольшее количество спектральных линий элементов сосредоточено в области 200 – 470 нм (рис.56). Авторы работы [49] собрали обширную библиотеку спектров излучения - приблизительно 70 элементов для азотной МП атмосферного давления Agilent MP-AES 4200 [24]. Ими была создана база данных наиболее чувствительных для МП спектральных линий, которая была внедрена нами в базу данных спектральных линий программы «Атом 3.3» (см. рис. 57).

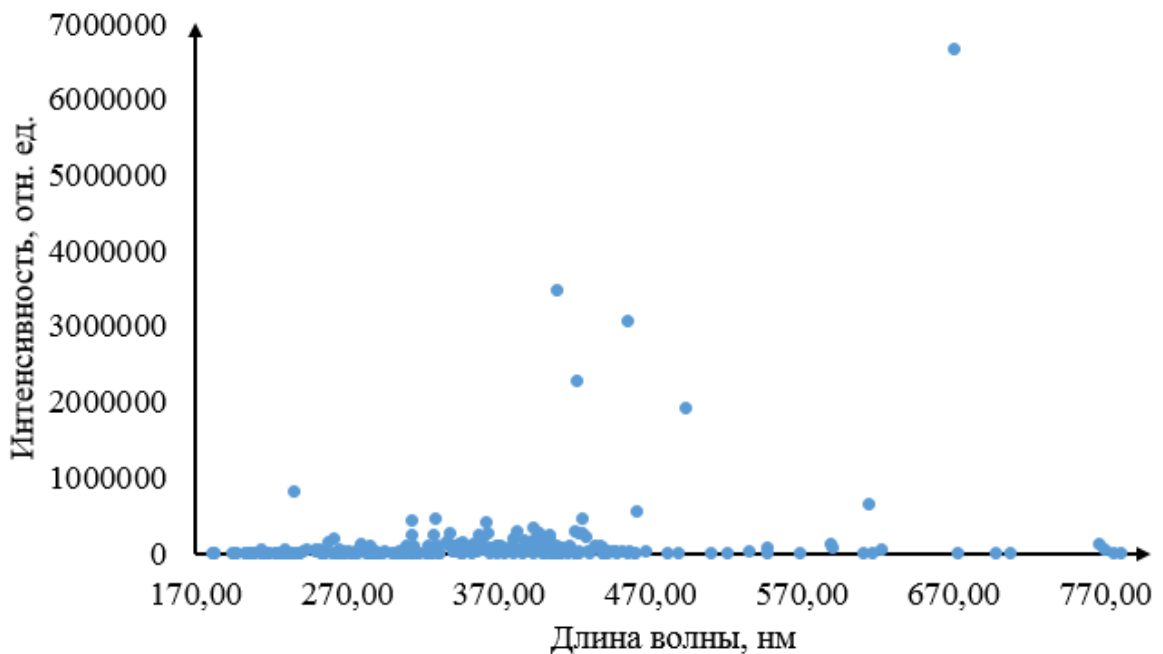


Рис. 56. Распределение по длинам волн самых интенсивных спектральных линий МП.

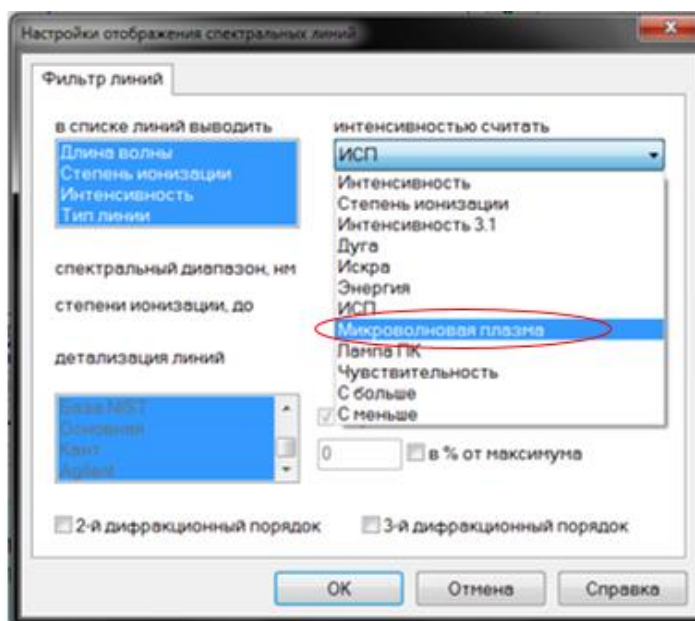


Рис. 57. Расширенная база спектральных линий программы «Атом 3.3».

3.2.1. Метод коррекции фона

В программное обеспечение «Атом 3.3» включены два способа коррекции фона: инструмент математического вычитания измеренных спектров вручную, что является очень трудоемкой задачей, а также использование «контрольного опыта», который не позволяет исключать некоторый разброс между спектрами пробы и бланка [106].

Метод подбора и вычитания спектров «пустого» раствора из анализируемого спектра был реализован в программе «Expert» (Agilent Inc., США) [114,121,122]. Этот метод сводится к подбору одного из заранее полученных спектров пустого раствора к спектру анализируемой пробы. «Качество» совпадения двух спектров оценивается по совпадению спектральных линий фона МП методом наименьших квадратов. Аналогичный подход был реализован в программе Matlab. Он позволяет из множества заранее измеренных спектров «пустой» пробы подбирать наиболее подходящий к анализируемому спектру стандарта или пробы. В результате вычитания получается спектр элементов 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.

На рисунке 58 показаны фрагменты спектров раствора холостой пробы, анализируемой пробы и результат их вычитания. Спектры содержат молекулярные линии OH и NH и спектральную линию Cu 324.75 нм.

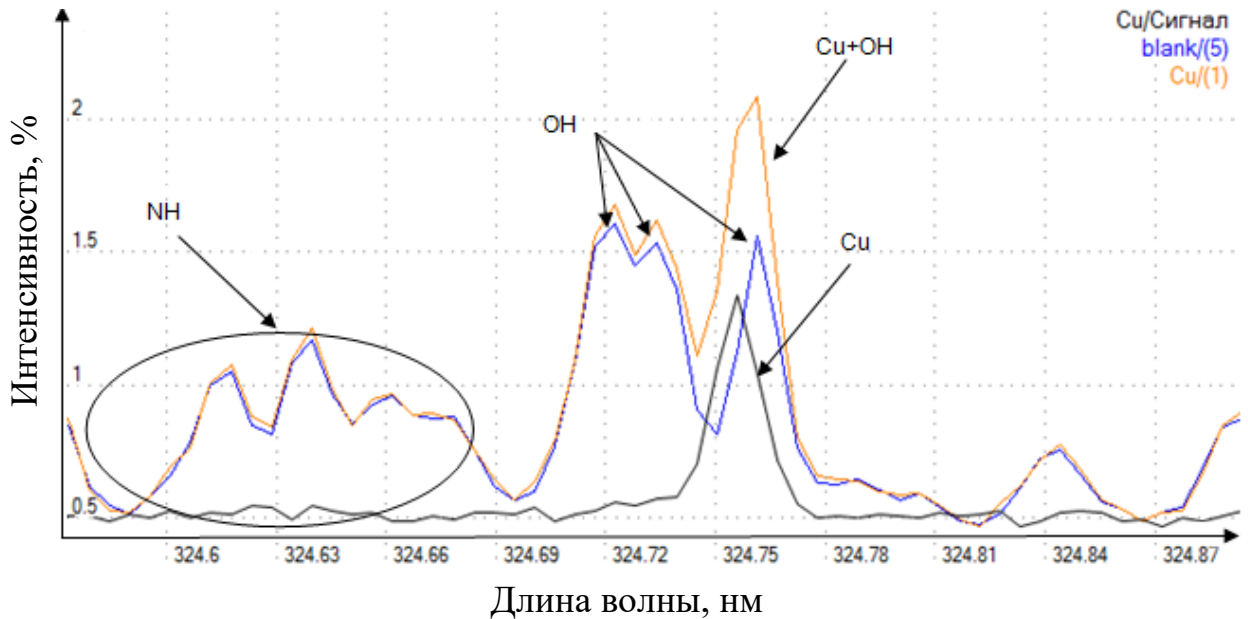


Рис. 58. Вычитание фона плазмы из спектра анализируемого раствора.

На рисунке 59 показан обзорный спектр раствора Fe с концентрацией 100 мг/л, содержащий большое количество спектральных линий почти во всей области спектра от 190 до 780 нм и фон МП. Результат вычитания из него спектра холостой пробы приведён на рисунке 60.

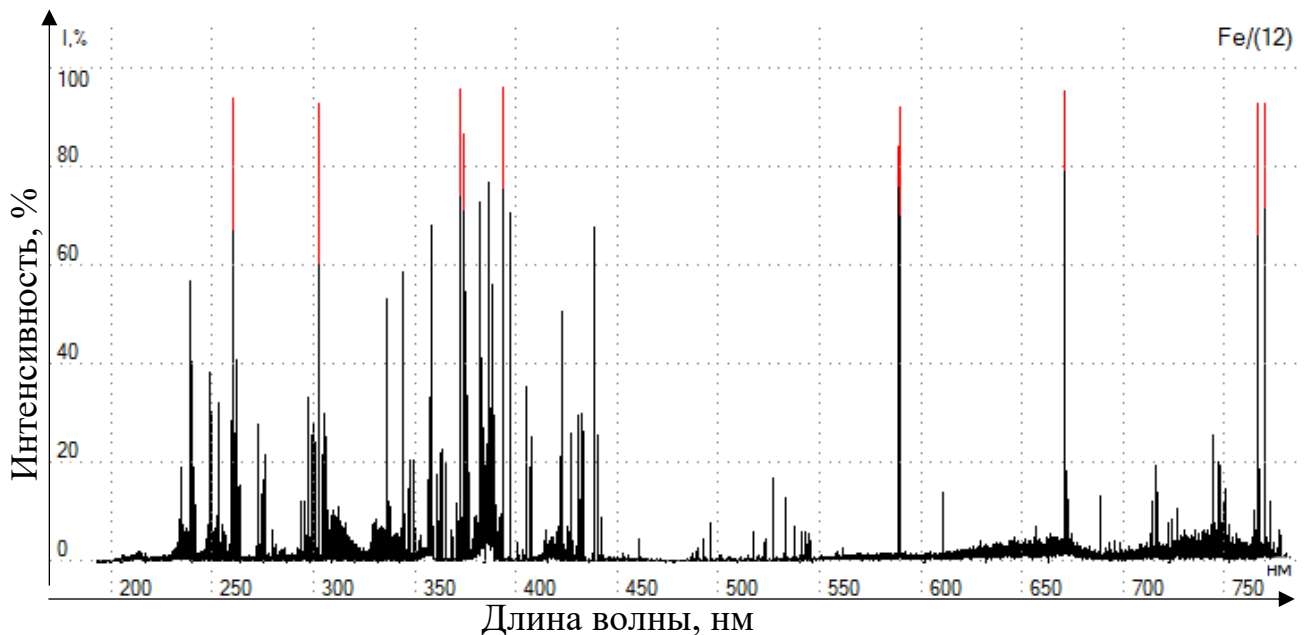


Рис. 59. Спектр раствора $Fe \sim 100$ мг/л в области 190-780 нм, зарегистрированный анализатором МАЭС с базовой экспозицией 100 мс.

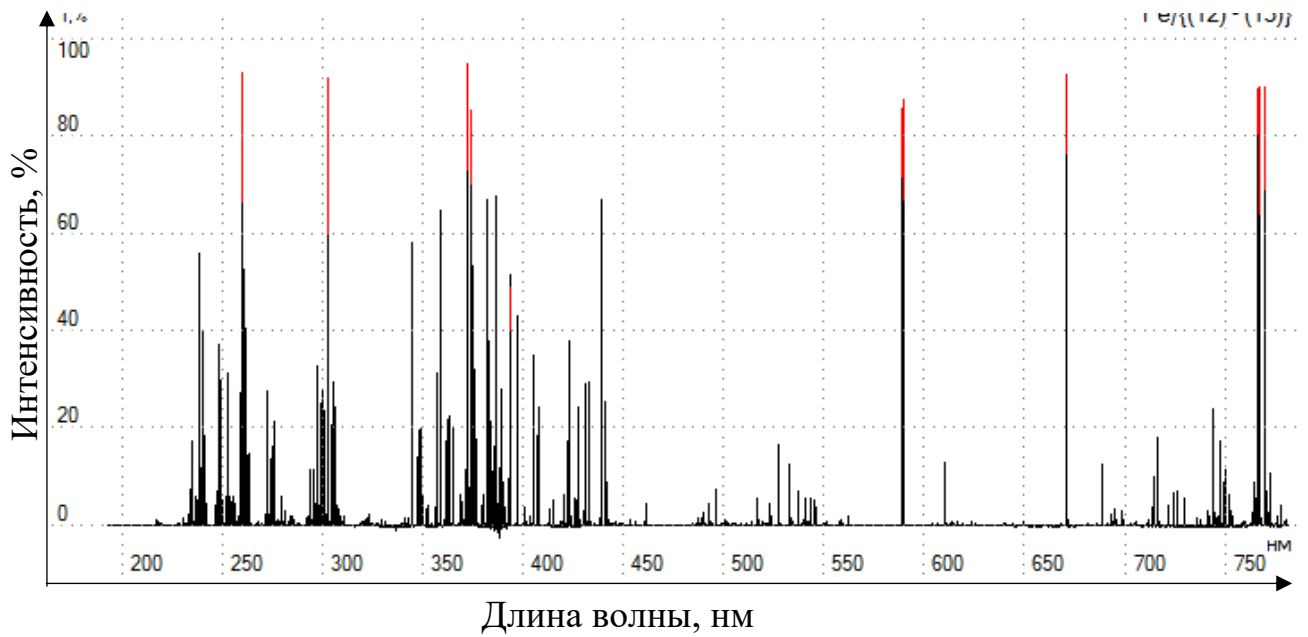


Рис. 60. Спектр $Fe \sim 100$ мг/л в области 190-780 нм с вычтенным фоном МП.

При детальном рассмотрении участка спектра, например, в области 234 нм (рис.61.), содержащего несколько линий Fe , видно отсутствие молекулярной полосы NO в спектре, что свидетельствует о корректном вычитании спектров.

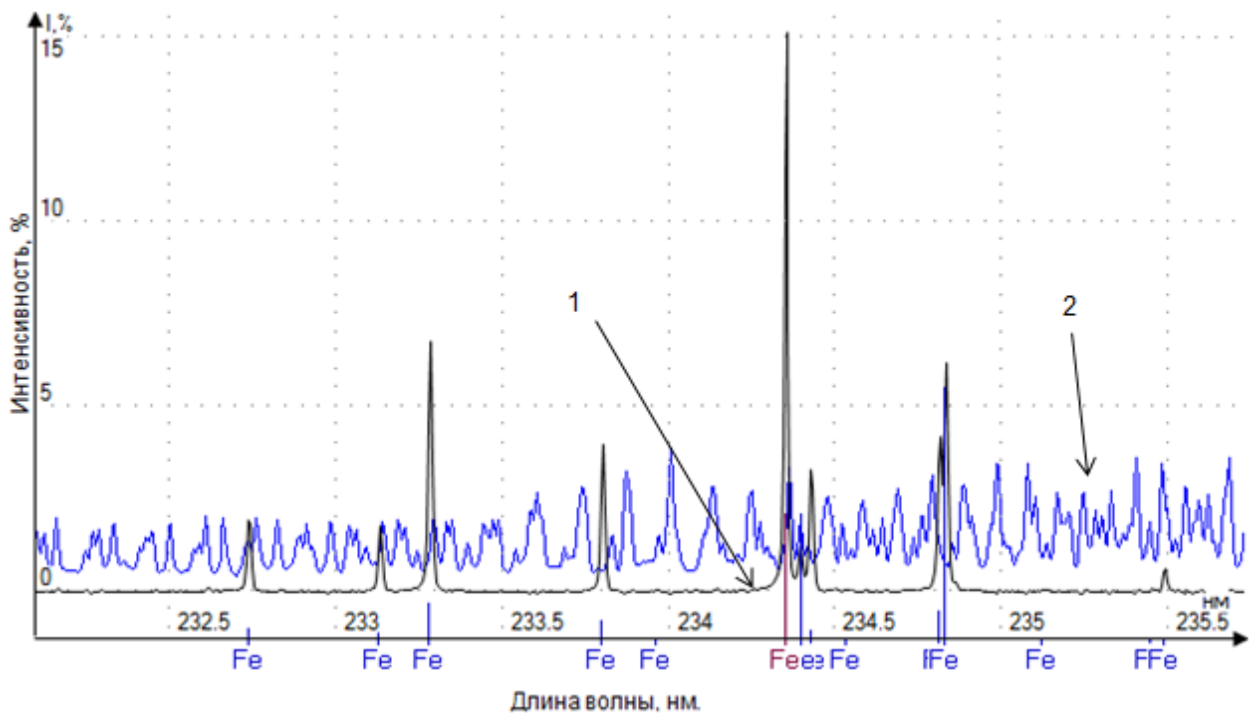


Рис. 61. Фрагменты спектров в области 232-237 нм, зарегистрированные при базовой экспозиции 100 мс: 1– спектр раствора железа после операции вычитания из него спектра пустой пробы с фоном плазмы, 2 – спектр пустой пробы с фоном плазмы.

Разработка и использование автоматизированного алгоритма подбора и вычитания спектра пустого раствора из анализируемого спектра является важной задачей, от решения которой, фактически, зависят количественные результаты определения концентраций элементов, воспроизводимость и правильность анализа.

3.3. Влияние параметров ИВС на интенсивность спектральных линий элементов и фона МП

Для определения влияний рабочих параметров ИВС с МП (расход газа, уровень подводимой к МП мощности, расход пробы) на интенсивность спектральных линий элементов и фона МП были приготовлены многоэлементные стандартные образцы предприятий (СОП) МЭС-1 и МЭС-2 (НПП Скат, г. Новосибирск) с концентрацией 2.5 мг/л каждого элемента. В состав МЭС-1 и МЭС-2 входят: *Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, P, B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti*. Спектры излучения МП во всех экспериментах, кроме оговоренных случаев, измерялись при базовой экспозиции детектора 100 мс.

Поскольку возбуждение МП происходит продольным магнитным полем в трехщелевой кварцевой ИСП горелке, и получаемая МП имеет похожую структуру на ИСП, мы воспользуемся результатами моделирования нагрева газа электромагнитными полями для ИСП. Это с некоторыми допущениями позволит объяснить газодинамические и тепловые процессы нагрева азотной МП [123], а также поможет объяснить влияние рабочих параметров ИВС на интенсивности линий и фона МП.

В качестве номинальных значений параметров разработанного ИВС использовали: мощность инвертора – 1200 Вт, расход охлаждающего (внешнего) газа горелки 10 л/мин, расход промежуточного газа горелки – 0.3 л/мин, расход газа распылителя – 0.5 л/мин, расход пробы – 1.5 мл/мин. Определение влияния представленных параметров ИВС на интенсивность спектральных линий и фона МП проводили при варьировании одного из исследуемых параметров в допустимых диапазонах при использовании для остальных параметров

номинальных значений. Диапазоны допустимых изменений параметров ИВС представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Диапазон изменения параметров ИВС на основе МП

Параметр	Значения
Мощность инвертора, Вт	1200-1700
Расход внешнего потока газа, л/мин	0-20
Расход промежуточного потока газа, л/мин	0-1
Расход газа распылителя, л/мин	0-1
Расход пробы, мл/мин	0-2

В экспериментах использовали трехщелевую кварцевую горелку ML175005 (Meinhard, США) распылитель OneNeb 2010126900 (Agilent, США), двухпроходную распылительную камеру 550-58 (Precision Glassblowing, США) и трехканальный перистальтический насос (Spetec, Германия).

3.3.1. Расход газа распылителя

Скорость потока газа распылителя, являющегося, по сути, и транспортирующим потоком, – важнейший параметр, определяющий интенсивность спектральной линии и фон МП. Время нахождения капель аэрозоля пробы в зоне нагрева плазмы (вместе с внутренним диаметром инжектора, влияющим на линейную скорость аэрозоля), а также их количество определяет различную динамику поведения интенсивности атомных и ионных спектральных линий элементов. Так, на рисунке 62 представлено распределение температуры ИСП при использовании трех различных потоков газа распылителя [123]. Помимо очевидной корреляции интенсивности линии со временем нахождения атома в зоне нагрева ИСП, важно также наблюдаемое уменьшение «горячей» зоны ИСП с максимальной температурой. Дело в том, что увеличение линейной скорости истечения газа из инжектора фактически приводит к охлаждению центральной области плазмы (см. рис. 62 в). Атомы пробы и молекулы газа азота не успевают

приобрести достаточную энергию для достижения максимальной температуры плазмы, наблюдаемой при значениях потока газа распылителя < 0.5 л/мин.

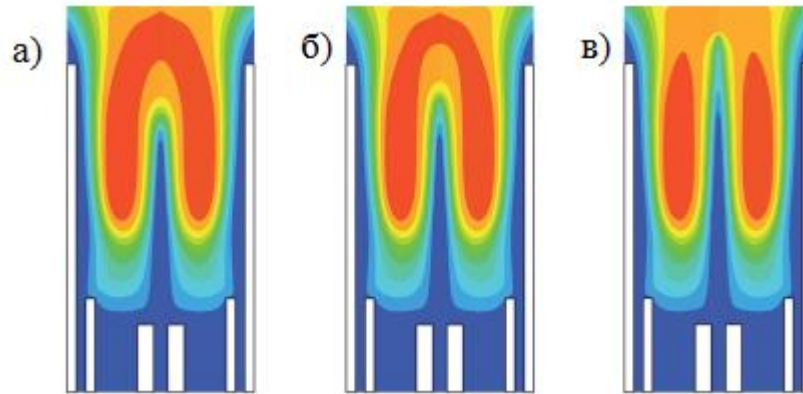


Рис. 62. Распределение температуры плазмы в зависимости от расхода газа распылителя, характерное для ИСП горелки: 0.5 – а), 0.6 – б), 0.7 – в) л/мин [123].

Изменение температуры МП легко наблюдать на рисунке 63, где показаны фотографии аксиального обзора МП с введённой в нее дистиллированной водой при различных расходах газа распылителя. Так увеличение потока газа распылителя до 1 л/мин приводит к тому, что центральная часть МП становится заметно темнее, а значит и холоднее периферийной зоны. Очевидно, что должен существовать оптимальный расход газа, при котором можно получить максимальные значения интенсивности спектральных линий.

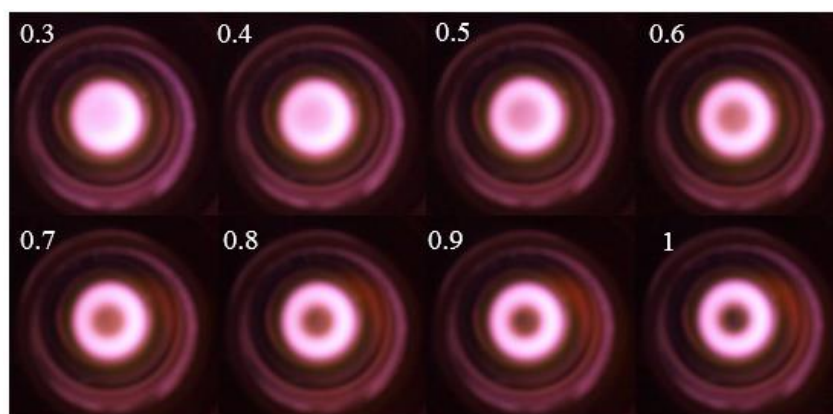


Рис. 63. Фотография аксиального обзора МП при изменении потока газа распылителя от 0.3 до 1 л мин с шагом 0.1 л/мин.

Полученные зависимости интенсивностей атомных и ионных спектральных линий от расхода газа распылителя приведены на рисунке 64. Характерной

особенностью наблюдаемой картины является зависимость интенсивности спектральной линии того или иного атома/иона от его энергии возбуждения/ионизации [124].

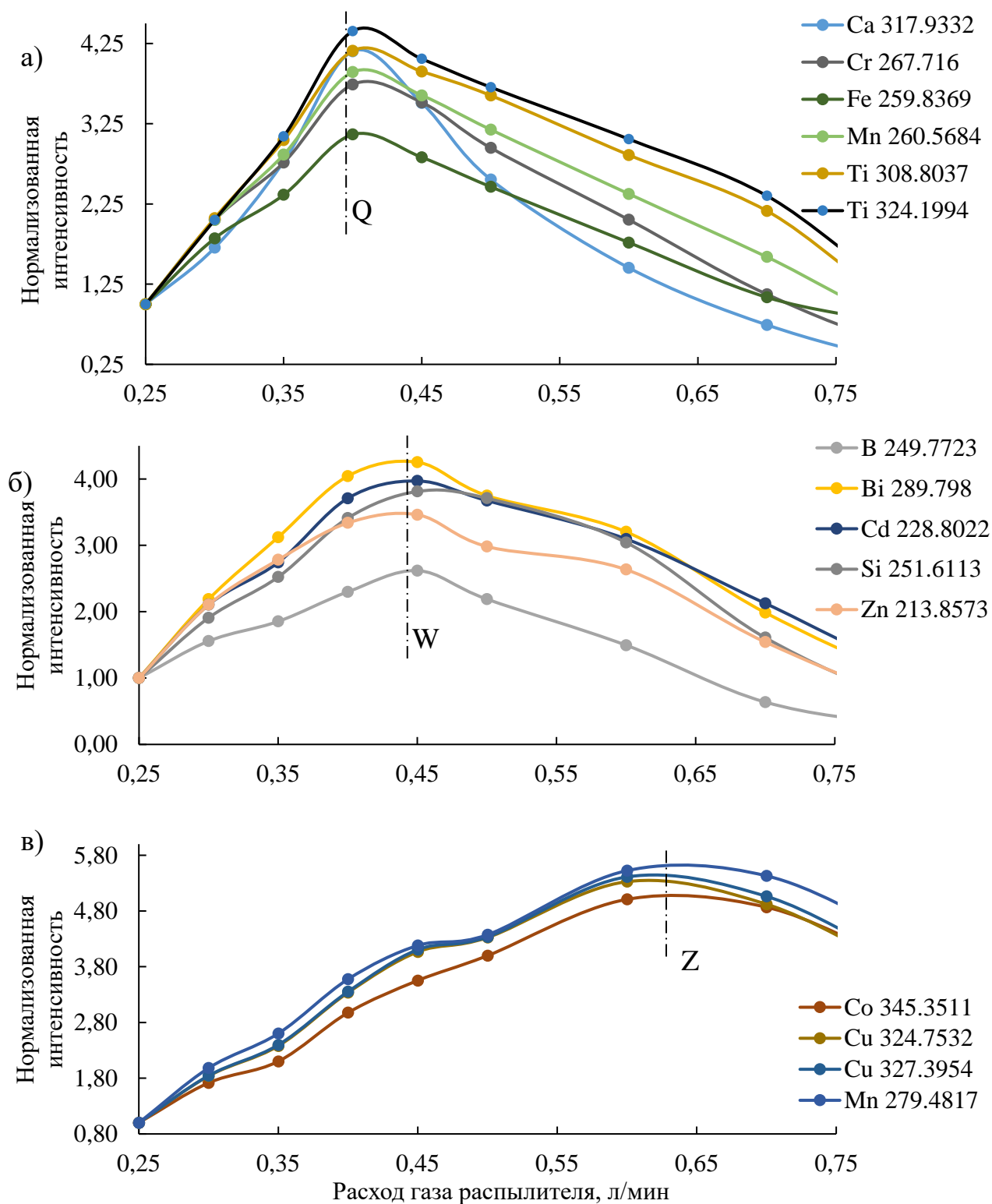


Рис. 64. Зависимость нормализованной интенсивности аналитических линий атомов и ионов от расхода газа распылителя.

Максимум интенсивности спектральных линий ионов с суммарной энергией возбуждения и ионизации от 10 до 15 эВ наблюдается при потоке распылителя 0.4 л/мин (штрих-пунктир Q на рис. 64 а) с последующим довольно резким падением, что легко объяснить большим временем пребывания аэрозоля в зоне нагрева МП и, следовательно, образования большего числа ионов. Максимум интенсивности спектральных линий атомов с энергией возбуждения от 4 до 6 эВ наблюдается при потоке распылителя 0.45 л/мин (штрих-пунктир W на рис. 64, Б).

Незначительное (0.5 л/мин) увеличение потока газа распылителя, по-видимому, приводит к снижению концентрации ионов пробы в МП и, как следствие, к увеличению концентрации атомов. Изменение распределения ион/атомного состава пробы в МП заметно сказывается уже при достижении расхода газа распылителя значения 0.6 л/мин, при котором наблюдается максимальная интенсивность спектральных линий с энергиями возбуждения от 3 до 4 эВ (штрих-пунктир Z на рис. 64, В). Значения энергии возбуждения и ионизации приведены в таблице 6.

При увеличении скорости потока газа увеличивается количество поступающего в МП аэрозоля, что приводит к существенному изменению интенсивностей молекулярных полос (см. рис. 65).

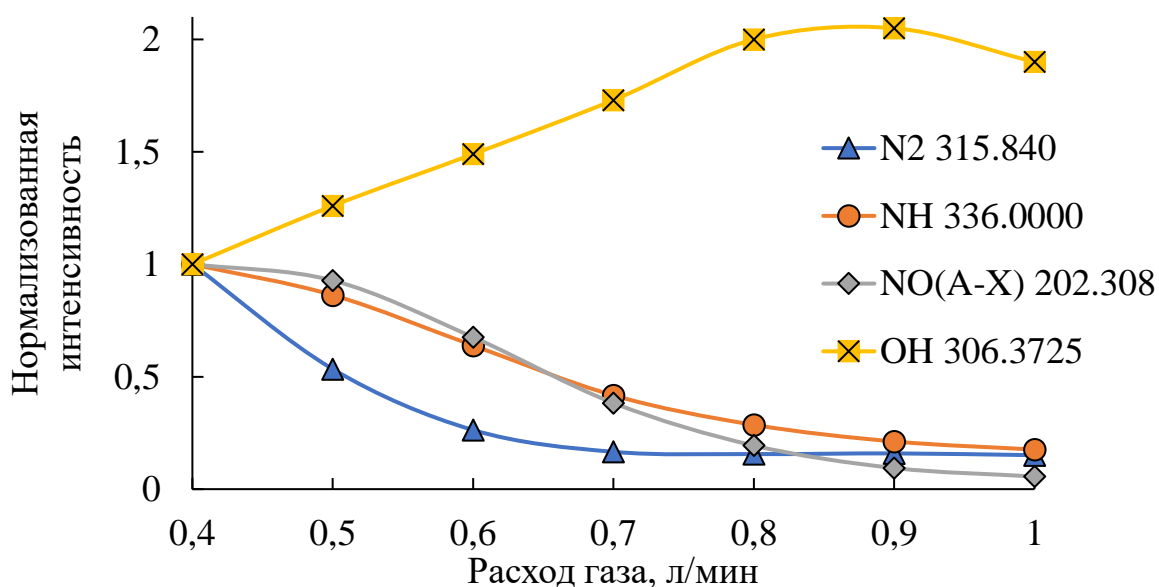


Рис. 65. Зависимость нормализованной интенсивности молекулярных линий от расхода газа распылителя.

Таблица 6 – Энергии возбуждения, ионизации и их сумма для некоторых эмиссионных линий элементов МЭС-1 и МЭС-2 [125].

Спектральная линия, нм	Энергия возбуждения, эВ	Энергия ионизации, эВ	Суммарная энергия, эВ	
I	Cd 214.44 (II)	5.78	8.99	14.77
	Fe 259.84 (II)	4.77	7.90	12.67
	Fe 259.93 (II)	4.77	7.90	12.67
	Mn 260.56 (II)	4.76	7.43	12.19
	Mg 280.27 (II)	4.42	7.65	12.07
	Cr 267.72 (II)	4.63	6.77	11.40
	Ti 308.80 (II)	4.01	6.83	10.84
	Ti 324.20 (II)	3.82	6.83	10.65
	Ca 317.93 (II)	3.90	6.11	10.01
II	Zn 213.86 (I)	5.80	-	5.80
	Cd 228.80 (I)	5.42	-	5.42
	B 249.77 (I)	4.96	-	4.96
	Si 251.61 (I)	4.93	-	4.93
	Mg 277.98 (I)	4.46	-	4.46
	Bi 289.80 (I)	4.28	-	4.28
	Ga 294.36 (I)	4.21	-	4.21
III	Al 308.22 (I)	4.02	-	4.02
	Al 309.27 (I)	4.01	-	4.01
	V 318.34 (I)	3.89	-	3.89
	V 318.39 (I)	3.89	-	3.89
	Cu 324.75 (I)	3.82	-	3.82

Изменение расхода газа с 0.4 до 0.8 л/мин приводит к двукратному росту интенсивности полосы *ОН*. С другой стороны, увеличение расхода газа

распылителя с 0.4 до 0.8 л/мин приводит к снижению полос NH , NO , N_2 практически в 5 раз (см. рис. 65).

Таким образом для достижения минимальных ПО необходимо использовать несколько (минимум два) значений потоков газа распылителя:

- для увеличения интенсивности спектральных линий элементов с высокой энергией возбуждения (Zn , Cd , B и др.) или ионных линий элементов необходимо использовать значение расхода газа распылителя не более 0.45 л/мин,
- для элементов со средней (Cu , Mn и др.) и низкой (K , Li , Na и др.) энергией возбуждения необходимо использовать значение расхода газа распылителя не менее 0.65 л/мин.

Метод изменения скорости потока газа распылителя во время анализа проб применяется в оптических спектрометрах серии Agilent MP-AES [28]. Применяемый метод динамического изменения скорости потока газа распылителя во время измерения спектра позволяет увеличить интенсивность спектральных линий и снизить интенсивность молекулярных полос, что приведет к снижению ПО.

3.3.2. Расход охлаждающего газа

Поток газа, подаваемый в зазор между промежуточной и внешней трубками горелки, с одной стороны, служит плазмообразующим газом, с другой – отжимает раскаленную плазму от стенок внешней трубки, предохраняя ее от разрушения. Увеличение внешнего потока газа в теории улучшает охлаждение, как горелки, так и плазмы. На практике внешний поток газа способен не только охлаждать стенки и формировать тороидальную плазму в горелке, но и в некоторой степени деформировать (см. рис. 66) плазму и увеличивать зону нагрева пробы из-за эффекта затягивания плазмы в зазор между промежуточной трубкой горелки и инжектором. Эффект затягивания МП в зазор при увеличении скорости охлаждающего газа связан с созданием зоны локального разряжения и заполнения этой зоны плазмой. Прямую аналогию можно найти как в аргоновой ИСП [126], в

которой увеличение скорости потока газа также приводит к увеличению зоны нагрева аэрозоля, так и в МП [127].

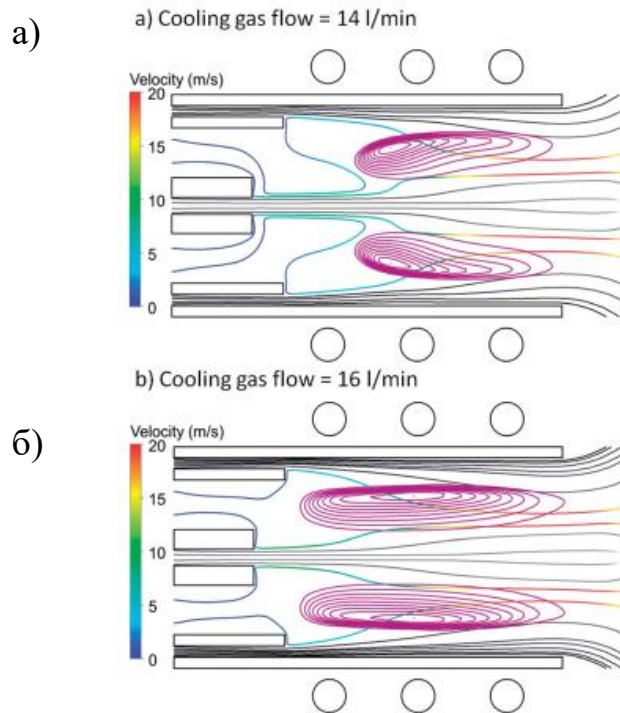


Рис. 66. Модель потоков газа в ИСП горелке при изменении скорости охлаждающего потока 14 л/мин – а), 16 л/мин – б) [126].

Полученные в результате экспериментов зависимости интенсивности спектральных линий от расхода газа распылителя показывают, что спектральные линии элементов можно объединить в три группы с близкими энергиями возбуждения/ионизации (таблица 5). Первая группа включает в себя ионные линии с суммарной энергией возбуждения от 10 до 15 эВ, вторая группа – атомные линии с энергией возбуждения от 4 до 6 эВ и третья группа – атомные линии с энергией в диапазоне от 3 до 4 эВ. Такой подход позволяет упростить далее анализ полученных экспериментальных данных.

На рисунке 67 приведена зависимость интенсивности аналитических линий трех групп элементов, рассчитанная как среднеарифметическое значение интенсивности каждой линии группы от скорости внешнего потока газа. Увеличение потока до значений 13 л/мин приводит к увеличению интенсивностей ионных линий примерно на 15 %, тогда как интенсивности атомных линий меняются незначительно.

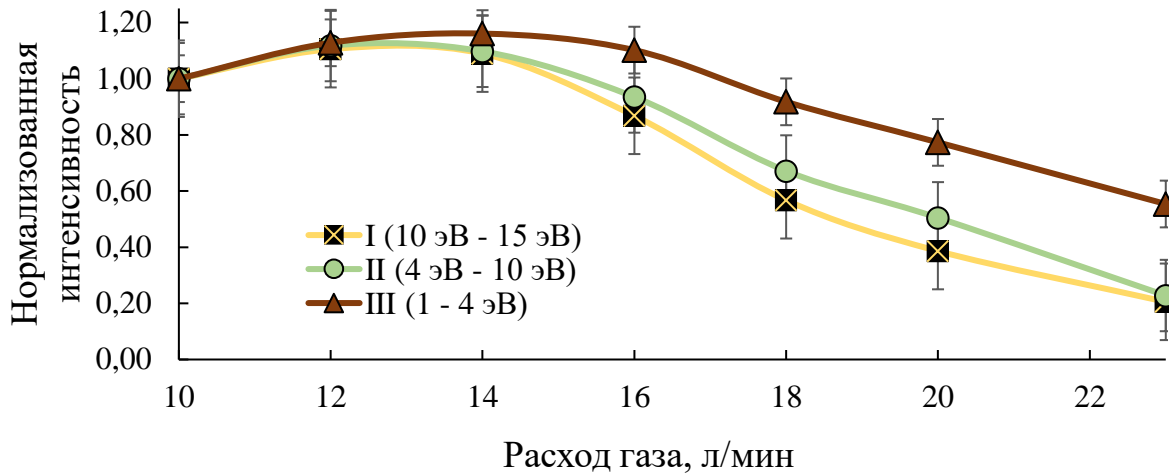


Рис. 67. Зависимость нормализованной интенсивности линий групп элементов с различными энергиями возбуждения от расхода охлаждающего газа.

Увеличение потока свыше 13 л/мин приводит только к снижению интенсивностей линий, что связано с охлаждением плазмы, следовательно, для увеличения интенсивности спектральных линий и снижения ПО, расход охлаждающего газа должен составлять 12-13 л/мин для используемой трехщелевой горелки.

3.3.3. Расход промежуточного газа

Известно, что промежуточный поток газа, во-первых, защищает инжектор горелки от образования на его поверхности солей анализируемых элементов, которые могут попадать на него из-за возникновения обратного вихря, а во-вторых, стабилизирует положение плазмы относительно СВЧ поля (рис. 68, а).

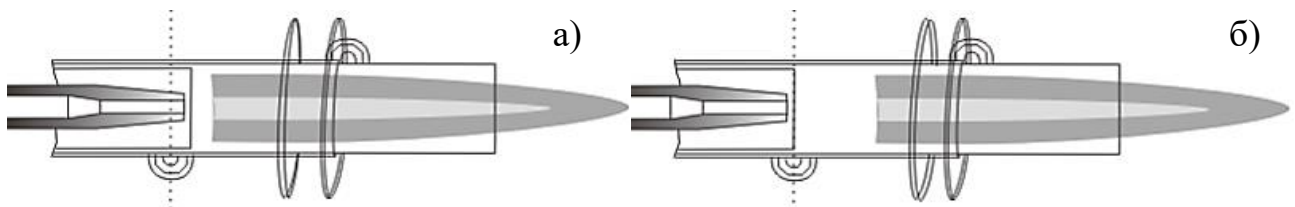


Рис. 68. К объяснению механизма влияния промежуточного потока горелки на поддержание положения плазмы относительно максимума магнитного поля (индуктора) – а); срыв ИСП из-за увеличения скорости газа промежуточного потока – б) [89].

Промежуточный поток газа практически не влияет на интенсивности аналитических линий (рис. 69), но при достаточно высоких значениях может приводить к «срыву» плазмы и ее гашению (рис. 68, б) [89].

Минимальное значение промежуточного потока составляет не менее 0.2 л/мин при мощности плазмы 1200 Вт. Увеличение мощности приводит к появлению в спектре линий Si , которые являются, по сути, маркерами деградации инжектора горелки, естественно, при условии отсутствия кремния в распыляемом растворе. Увеличение промежуточного потока газа до значений 0.4 – 0.5 л/мин при мощности плазмы 1700 Вт позволяет предотвратить разрушение инжектора горелки МП.

Согласование охлаждающего и промежуточного потоков газа, а также мощности плазмы является в общем случае довольно сложной задачей и требует экспериментального определения, проводимого при разработке методики анализа того или иного объекта.

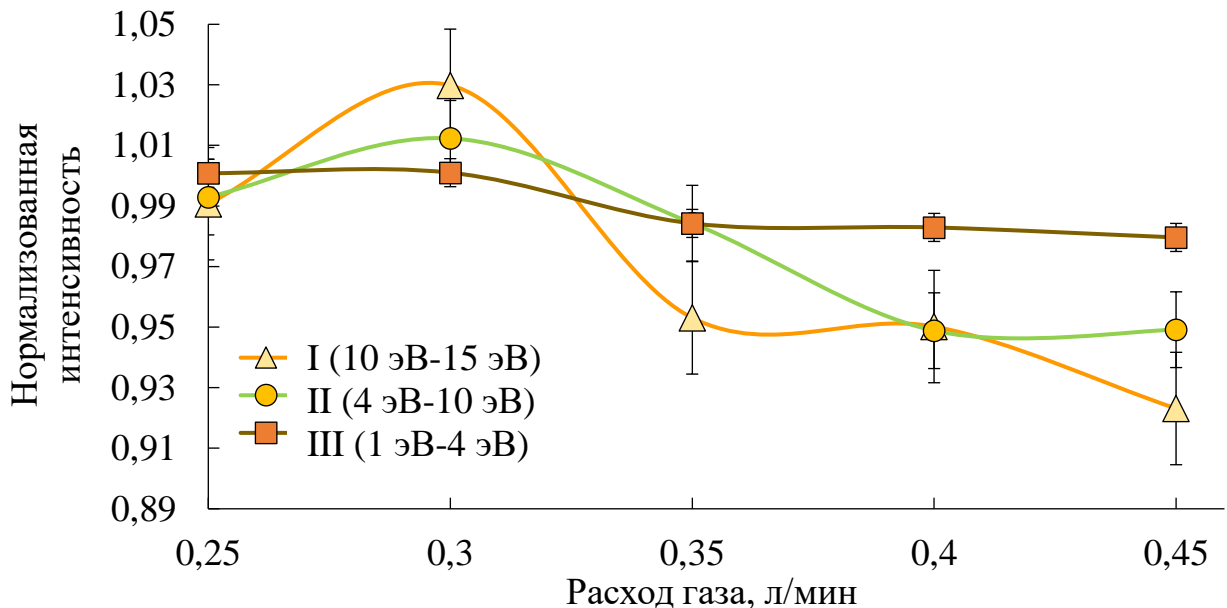


Рис. 69. Зависимость нормализованной интенсивности линий элементов от расхода промежуточного потока газа.

3.3.4. Скорость вращения перистальтического насоса

Перистальтический насос, выполняя функцию дозирования раствора, также имеет оптимальную скорость вращения, с которой связаны интенсивности

спектральных линий, регистрируемые спектральным прибором. На рисунке 70 представлена зависимость интенсивности спектральных линий *Mg*, *Ga*, *Fe*, *Zn*, *Bi* от расхода пробы. Полученная зависимость интенсивности линий от расхода проб связана либо с недостатком количества аэрозоля, поступающего в МП, либо с его переизбытком и снижением температуры плазмы.

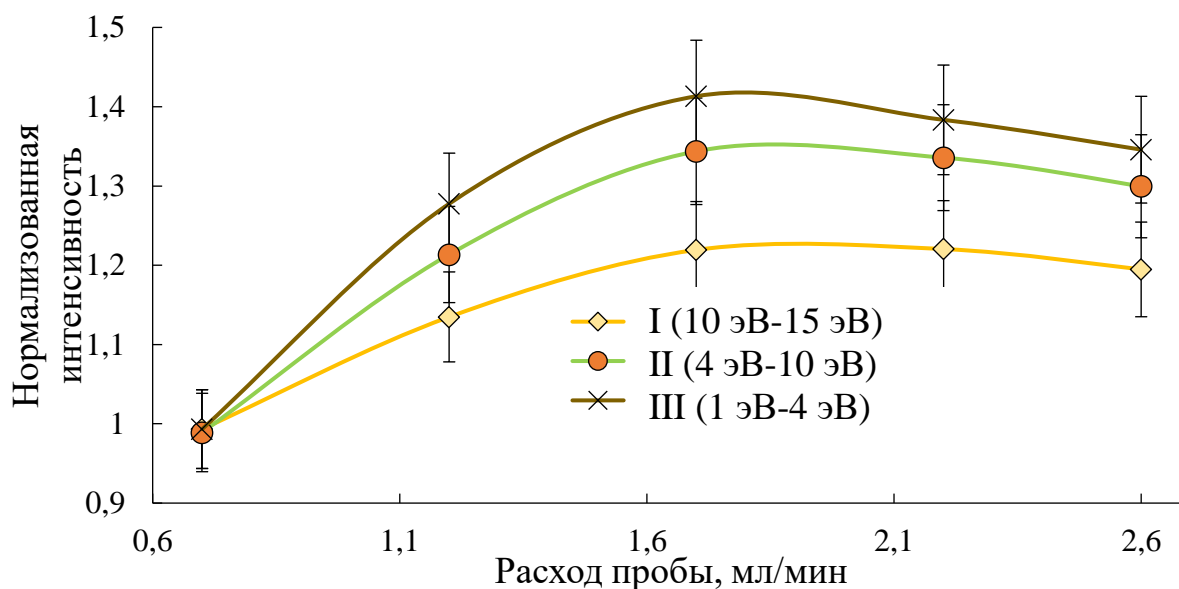


Рис. 70. Зависимость нормализованной интенсивности линий элементов от расхода пробы.

Оптимальный расход пробы при распылении водного раствора составляет около 1.7 мл/мин.

3.3.5. Влияние подводимой к МП мощности

Мощность, подводимая к МП, является одним из основных параметров, определяющих эффективность возбуждения и ионизации аналитов. Выбор уровня мощности, необходимой для полной атомизации, испарения и возбуждения пробы, является важной задачей, как при конструировании новых источников плазмы, так и в работе аналитика при разработке методики анализа. Выбор оптимальной мощности часто продиктован производителями приборов в соответствии с техническими возможностями генератора плазмы, применяемой конструкцией горелки и потоками газов. Анализ водных растворов металлов в спектрометрах с

ИСП осуществляется при подводимой к плазме мощности 800 – 1500 Вт, а анализ органических растворов при мощности 1500 – 2000 Вт [89,128]. Повышение мощности приходится использовать при введении в плазму высокоминерализованных или органических растворов, поскольку, во-первых, для атомизации большего количества атомов требуется большая температура плазмы. Во-вторых, энергия связи некоторых молекул, например, кислот или органических молекул выше, чем воды и, следовательно, для атомизации таких молекул требуется большая энергия. При введении органических веществ энергия плазмы частично тратится на их атомизацию, в результате температура плазмы падает. Для компенсации этого падения необходимо повышать подаваемую мощность приблизительно на 500 Вт [96]. Мощность выше 2 кВт в ИСП используют только для работы с молекулярными плазмообразующими газами (азот, воздух) [36,64,129]. Повышение подводимой к ИСП мощности приводит к росту не только сигналов, но и фона плазмы и часто не приводит к заметному росту отношения сигнал/фон [88].

Согласно работе [15], подводимая к МП мощность для цилиндрического СВЧ резонатора с волной типа H_{01} может достигать десятков и сотен киловатт при стабильном горении плазмы (рис. 71). Для стабилизации плазмы и изоляции ее от стенок разрядной камеры в этих условиях используются газовые потоки со скоростями несколько десятков метров в секунду, которые достигаются только вихревой стабилизацией плазмы.

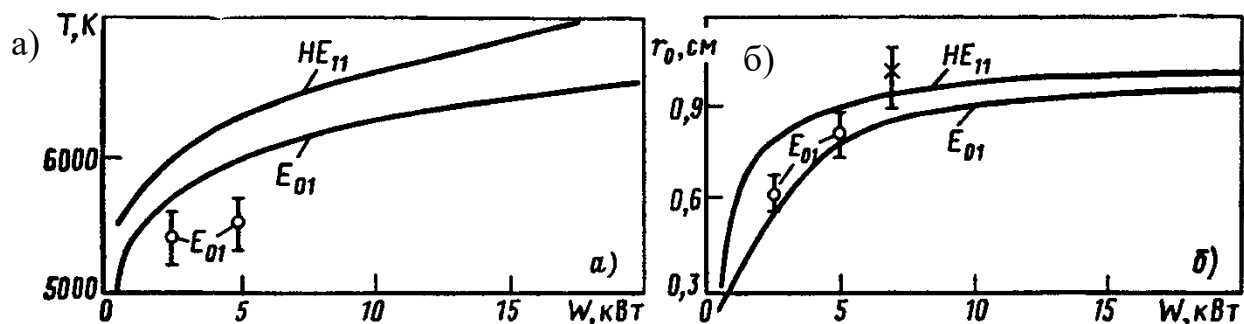


Рис. 71. Зависимость температуры плазмы – а) и радиуса столба – б) МП, возбуждаемой в ИВС на основе круглого волновода от подводимой к ней мощности [15].

Максимальная выходная электрическая мощность разработанного источника питания магнетрона составляет 1700 Вт. Номинальная мощность используемого в экспериментах магнетрона Samsung OM75P составляет 1000 Вт (анодный ток 330 мА), но при достаточном охлаждении магнетрон, способен работать с выходной мощностью до 2 кВт (максимальный средний анодный ток 380 мА, пиковый анодный ток до 1500 мА). Необходимо отметить, что приведенные в данной работе значения подводимой к МП мощности указаны без учета КПД магнетрона, который составляет около 70 %. Например, при подводимой к МП мощности 1200 Вт без учета прочих потерь (потери в стенках и ДЭ, коэффициент отражения), плазма рассеивает около 850 Вт.

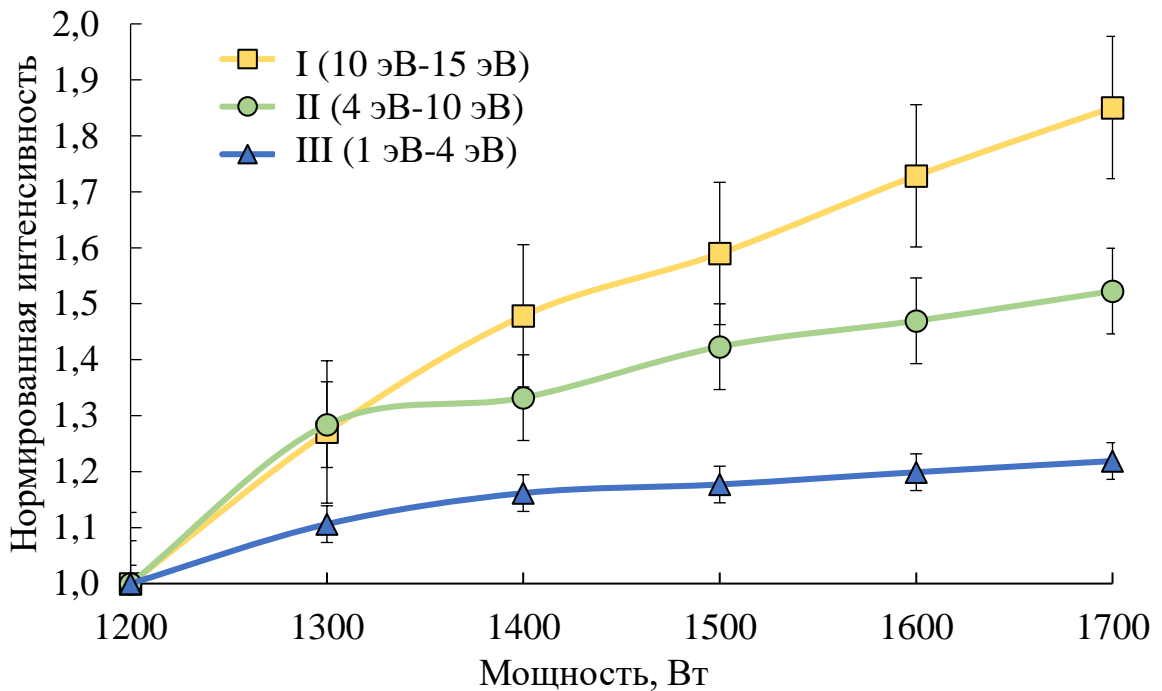


Рис. 72. Зависимость нормализованной интенсивности линий элементов от подводимой к МП мощности.

Увеличение подводимой к МП мощности приводит, как и следовало ожидать, к росту интенсивности атомных линий ~ 20 – 30 % (рис. 72). Наиболее ярко эффект увеличения влияния мощности плазмы проявляется на спектральных линиях с высокими энергиями возбуждения. Так, для ионных линий *Cr* (энергия ионизации - 6.77 эВ) рост интенсивности составил 150 %, а для *Zn* (энергия ионизации - 9.39 эВ) – 230 %.

Повышение подводимой к МП мощности приводит не только к росту интенсивности спектральных линий, но и к интенсивности вращательных линий молекулярных полос двухатомных молекул *NO*, *OH*, *NH* (см. рис. 73). При увеличении мощности до 1700 Вт (в МП ~ 1200 Вт) наблюдается практически линейный рост фона МП примерно от 10 % для *OH* до 90 % для *NH* и *NO*. Аналогичная картина наблюдается для аргоновой ИСП, где увеличение подводимой мощности приводит к росту как интенсивности линий, так и фона.

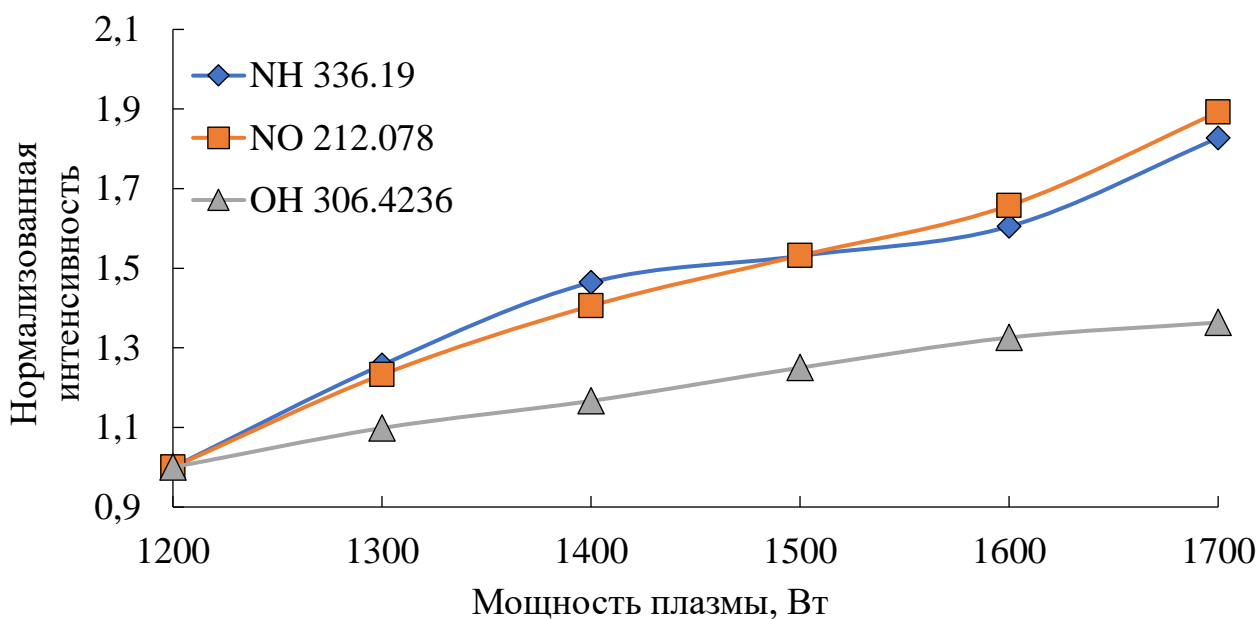


Рис. 73. Зависимость нормализованной интенсивности линий молекулярных полос *NO*, *OH*, *NH* от подводимой к МП мощности.

Исходя из полученных экспериментальных данных, увеличение подводимой к МП мощности приводит к повышению интенсивности ионных линий и к слабому росту атомных, который практически нивелирует рост молекулярного фона плазмы. С другой стороны, повышение подводимой к МП мощности является перспективной стратегией для повышения температуры и энергии возбуждения, а следовательно, эффективности возбуждения аэрозоля пробы.

Изменение уровня мощности является гибким инструментом, дающим аналитику широкие возможности оптимизации условий возбуждения аналита при разработке методики анализа. Для определения трудновозбудимых элементов (*W*, *Ta* и др.) или увеличения интенсивности ионных линий элемента следует

использовать мощность не менее 1500 Вт, тогда как для определения большинства легковозбудимых щелочных и щелочноземельных, а также переходных металлов достаточно использовать мощность не более 1200 Вт.

Известно, что при температуре ~ 8000 К молекулы азота полностью диссоциируют на атомы, что в перспективе может привести к снижению уровня фона МП и к увеличению отношения сигнал/фон. Однако, использование потребляемой электрической мощности $>3-4$ кВт в непрерывном режиме генерации магнетрона потребует использования трехфазной сети, что не всегда доступно, и использования более дорогих магнетронов. Другой подход связан с переходом на импульсно-периодический режим генерации магнетрона (так называемый режим «супер импульсов»), когда в течение короткого времени магнетрон генерирует СВЧ импульсы мощностью несколько кВт или даже МВт при средней потребляемой электрической мощности 1-2 кВт. Очевидно, что оба предложенных подхода повышения эффективности нагрева плазмы нуждается в экспериментальной проверке.

3.4. Матричные эффекты. Коррекция матричных влияний

Известно, что наиболее устойчивым к матричным влияниям из известных ИВС, применяемых в АЭС анализе растворов, является аргоновая ИСП [36,48,53]. Относительная свобода от матричных влияний объясняется высокой температурой ИСП и благоприятными условиями прохождения аналита через зону разряда, обеспечивающими полноту испарения и атомизации анализируемого материала. МП имеет меньшую температуру и подвержена матричным влияниям сильнее [24,34,130,131].

Несомненно, что при работе с любыми реальными образцами аналитик сталкивается с вопросами влияния тех или иных элементов на величину (подавление или усиление) аналитического сигнала. Знание поведения интенсивности аналитической линии при матричном влиянии позволяет аналитику выбрать ту или иную стратегию, учитывающую и компенсирующую это влияние при определении истинного значения концентрации элемента.

Простейшим способом устранения матричных влияний является отделение анализируемых элементов от матрицы. Химическое отделение используется на практике при определении низких содержаний элементов, но оно очень трудоемко [36,128,132,133]. Другим простым способом нивелирования матричных влияний является поддержание одинакового состава матричных элементов в анализируемых и градуировочных образцах [36].

Широко используются, ставшие традиционными, методы внутреннего стандарта [134,135], метод добавок [136], а также, набирающий популярность, метод мульти-энергетической калибровки [137,138]. Процедура метода мульти-энергетической калибровки заключается в приготовлении двух растворов: раствор № 1 содержит 50 % (по объему) анализируемого образца и 50 % ОС, раствор № 2 содержит 50 % анализируемого образца и 50% холостой пробы (blank). Разбавление 1:1 принято для простоты. Важным в применении метода мульти-энергетической калибровки является использование спектрометра высокого разрешения и регистрации нескольких длин волн каждого элемента одновременно. Зарегистрированные интенсивности линий элементов растворов 1 и 2 откладываются на оси x и y соответственно, а концентрация элемента в образце рассчитывается по наклону результирующей калибровочной кривой. Метод мульти-энергетической калибровки был опробован на ИСП-АЭС, МП-АЭС и ПААС с высоким разрешением и непрерывным источником света.

Тщательным статистическим анализом с использованием техники факторного анализа показано, что для обеспечения коррекции влияния матрицы на большую группу элементов необходимо, по крайней мере, два (или больше) внутренних стандарта с аналогичными определяемому элементу энергиями возбуждения и ионизации [139]. Подробнее о методах борьбы с матричными влияниями можно ознакомиться в [10,14,36]. К простейшим способам нивелирования матричных влияний относится также оптимизация параметров ИВС [34,140].

3.4.1. Влияние кислот

В работах по ИСП было отмечено [14,81], что повышение концентрации кислоты в анализируемом растворе приводит к подавлению аналитических сигналов, причем степень подавления зависит от природы кислоты и пропорциональна ее концентрации. По степени подавляющего действия в ИСП кислоты располагаются в ряд: $HCl < HNO_3 < H_2SO_4$ [141]. Авторы работы [142] мп показано, что солянка и азотка для некоторых элементов действуют разнонаправленно, и есть работа, где серная не вызывает МЭ

Поскольку плотность и вязкость растворов кислот больше (коэффициент динамической вязкости HCl – 1.7 мПа·с, HNO_3 – 1.88 мПа·с, H_2SO_4 – 5.52 мПа·с), чем у воды (1 мПа·с), эффект, в основном, связан с процессами, происходящими на стадиях подачи раствора к распылителю, распыления и транспорта аэрозоля к плазме. Величина помехи пропорциональна изменению массы/количества аэрозоля под действием кислоты [143]. Наряду с изменением количества аэрозоля, присутствие кислот вызывает матричные эффекты в самой плазме: в растворах кислот депрессирующее (подавляющее) влияние на интенсивности спектральных линий разных элементов различно, поэтому при увеличении концентрации кислот возрастает разброс сигналов относительно средней величины (дифференцирующий эффект) [34,36,127,130,144]. Дифференцирующее действие кислот связано с понижением температуры плазмы вследствие повышения затрат энергии на атомизацию молекул кислоты. Подтверждением этому может служить снижение интенсивности линий молекулярной полосы N_2^+ , хотя количество азота в горелке не зависит от природы поступающего аэрозоля. В тоже время скомпенсировать депрессирующее действие кислот не удастся путем изменения параметров [34,130].

Метод внутреннего стандарта также не может устранить дифференцирующего действия кислот из-за различного влияния на различные элементы, поэтому на практике необходимо учитывать, что неконтролируемые колебания концентрации кислот могут привести к погрешностям, существенно превышающим

инструментальные. Кислотность градуировочных растворов и анализируемых проб необходимо поддерживать одинаковой.

3.4.2. Влияние легкоионизируемых элементов

Картина влияния ЛИЭ более сложная по сравнению с влиянием кислот, поскольку наблюдаются как депрессирующие, так и усиливающие эффекты, в зависимости от области плазменного разряда, выбранной для измерений. Для ИСП плазмы было установлено, что в нижней части факела (при использовании радиального (бокового) способа наблюдения) ЛИЭ усиливают сигналы как атомных, так и ионных линий. Эффект сильнее выражен для атомных линий. В нормальной аналитической зоне [89] эти элементы подавляют сигналы обоих видов излучающих частиц, но эффект сильнее выражен для ионных линий. Для каждого элемента существует область разряда, где влияние ЛИЭ практически отсутствует [36]. Мешающее влияние матрицы возрастает в ряду: K (энергия ионизации - 4.34 эВ) $< Na$ (энергия ионизации - 5.14 эВ) $< Mg$ (энергия ионизации - 7.64 эВ) $< Ca$ (энергия ионизации - 6.11 эВ). В присутствии ЛИЭ интенсивность фона на всех длинах волн увеличивается. Матричный эффект смеси ЛИЭ меньше, чем сумма отдельных эффектов, но увеличение интенсивности фона плазмы в присутствии сложной матрицы примерно равно сумме эффектов [36]. Степень подавления интенсивности приблизительно пропорциональна квадратному корню из концентрации матричного элемента [10].

Интенсивности спектральных линий в зависимости от концентрации Na (от 0 до 1 % мас.) приведены в таблице 7 и на рисунке 74. Интенсивности атомных линий показывают как рост, так и падение, в зависимости от энергии возбуждения уровня (таблица 6). Интенсивности спектральных линий атомов с энергией возбуждения ниже 5 эВ увеличиваются на 20-40 % при концентрации Na 1 % мас. Интенсивности спектральных линий с энергией возбуждения от 5 эВ до 10 эВ практически не меняются, тогда как для линий с энергией более 10 эВ интенсивности снижаются более чем в два раза. Причиной снижения интенсивности, на наш взгляд, является увеличение концентрации электронов в МП и, как следствие, снижение

температуры МП, что подтверждается проведенными измерениями температуры плазмы и концентрации электронов (см. раздел 3.6).

Таблица 7 – Влияние *Na* на интенсивности аналитических линий

Э-т	λ , нм	Нормализованная интенсивность линий в зависимости от концентрации <i>Na</i> , % мас. в пробе					
		0	0.1	0.25	0.5	0.75	1
Al (I)	308.21	1.00	0.98	1.01	1.12	1.30	1.52
Al (I)	309.27	1.00	1.00	0.99	1.09	1.26	1.45
B (I)	249.77	1.00	0.96	0.91	0.84	0.77	0.66
Cd (II)	226.50	1.00	0.98	0.87	0.76	0.64	0.54
Cd (I)	228.80	1.00	0.97	0.91	0.87	0.85	0.81
Co (II)	238.89	1.00	0.94	0.92	0.88	0.84	0.59
Co (I)	340.51	1.00	0.98	0.97	1.05	1.19	1.34
Co (I)	345.35	1.00	0.98	0.99	1.13	1.29	1.46
Cr (II)	283.56	1.00	0.83	0.71	0.61	0.56	0.58
Cr (II)	284.32	1.00	0.87	0.77	0.68	0.67	0.65
Cu (II)	219.22	1.00	0.91	0.95	0.81	0.73	0.92
Cu (I)	324.75	1.00	1.01	1.02	1.10	1.21	1.31
Cu (I)	327.39	1.00	1.02	1.02	1.12	1.25	1.35
Fe (II)	239.92	1.00	1.00	0.91	0.67	0.63	0.68
Fe (II)	259.93	1.00	0.86	0.73	0.57	0.47	0.38
Fe (I)	302.10	1.00	0.96	0.97	1.05	1.26	1.41
Ga (I)	294.36	1.00	1.00	0.96	0.95	1.04	1.17
In (I)	325.60	1.00	1.00	0.90	0.79	0.76	0.80
Mg (II)	279.55	1.00	0.81	0.68	0.54	0.46	0.39
Mg (II)	280.27	1.00	0.81	0.68	0.54	0.47	0.40
Mg (I)	285.21	1.00	0.96	0.98	1.14	1.35	1.59
Mn (II)	257.61	1.00	0.84	0.71	0.57	0.49	0.41
Mn (I)	279.82	1.00	0.97	0.99	1.13	1.31	1.54
Ni (I)	341.47	1.00	0.98	0.98	1.07	1.21	1.34
Si (I)	251.61	1.00	0.95	0.92	0.93	0.92	0.88
Si (I)	288.15	1.00	0.97	0.92	0.93	0.93	0.90

Окончание таблицы 7.

Ti (II)	323.45	1.00	0.86	0.73	0.61	0.56	0.51
Ti (II)	334.94	1.00	0.87	0.76	0.65	0.59	0.54
Ti (II)	336.12	1.00	0.90	0.80	0.69	0.63	0.57
V (II)	309.31	1.00	0.85	0.72	0.59	0.52	0.45
Zn (II)	202.54	1.00	0.90	0.79	0.49	0.46	0.27
Zn (I)	213.85	1.00	0.97	0.90	0.83	0.79	0.73

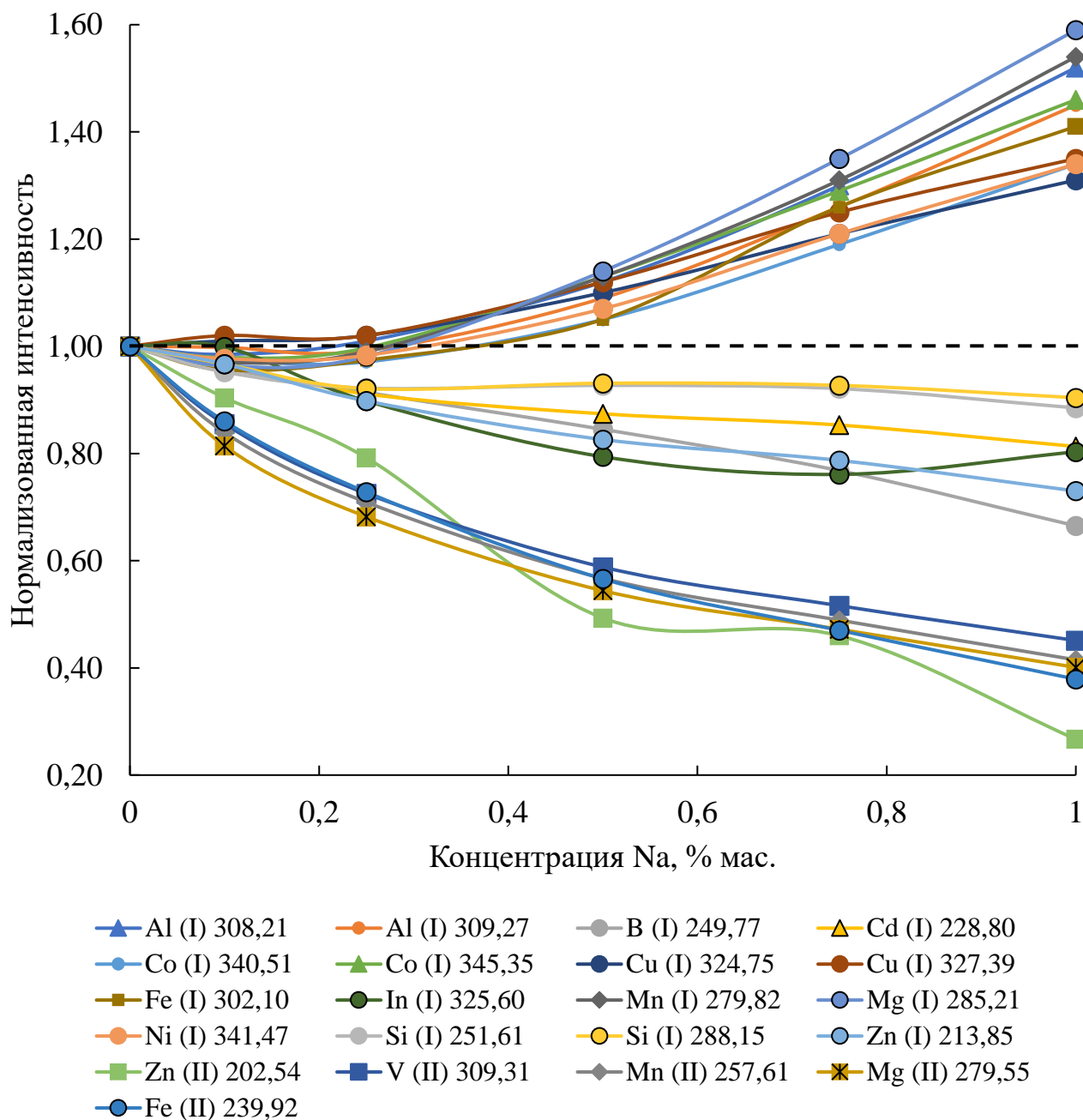


Рис. 74. Зависимость нормализованной интенсивности аналитических линий элементов с концентрацией 2 мг/л от содержания матричного элемента Na.

При рассмотрении вопроса влияния ЛИЭ на аналитические сигналы МП, авторами [32,130,145] было отмечено, что увеличение подводимой к МП мощности напрямую приводит к снижению влияния ЛИЭ на интенсивность спектральных линий элементов. На рисунке 75 приведена зависимость интенсивности аналитической линии B 249.77 нм от концентрации Na в пробе от 0 до 1 % мас. при подаваемой к МП мощности 1200 и 1650 Вт. При мощности 1200 Вт содержание 1 % мас. Na приводит к снижению интенсивности линии B 249.77 нм примерно на 40 %. Увеличение мощности до 1650 Вт 1 % мас. Na приводит к снижению интенсивности линии B 249.77 нм всего на 20 %. Вероятно, повышение мощности до 1800 – 2000 Вт способно нивелировать деградирующее действие натрия на интенсивность линии бора.

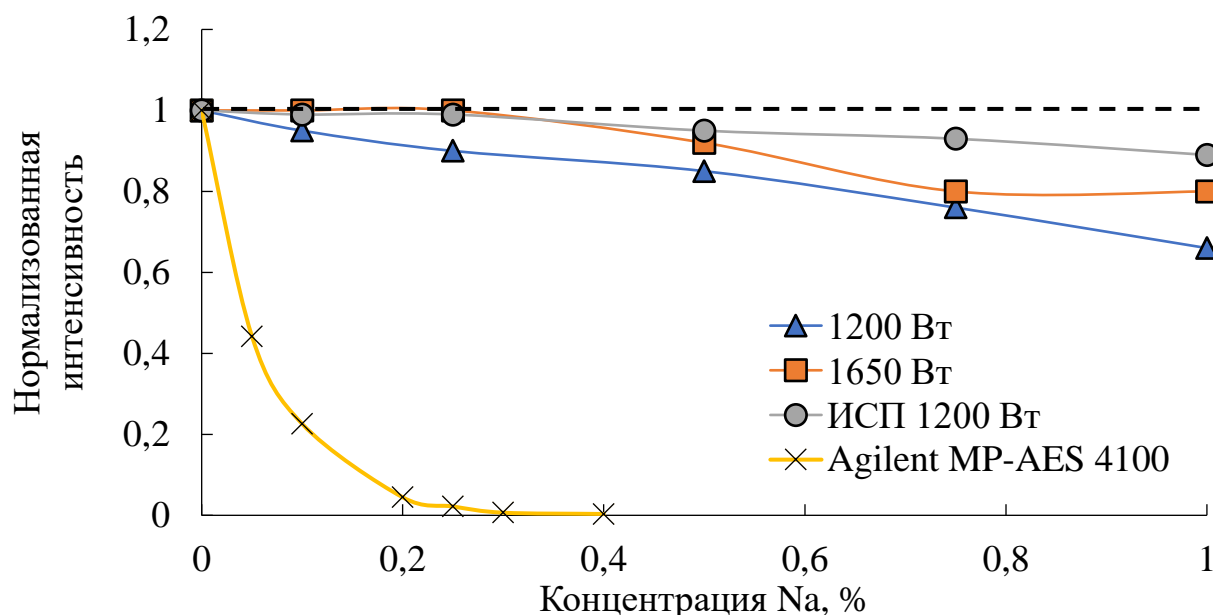


Рис. 75. Зависимость интенсивности аналитической линии B 249.77 нм от содержания Na для подводимой к МП мощности 1200 и 1650 Вт, а также для ИСП и Agilent MP-AES 4100.

Для сравнения на этом же рисунке приведена зависимость нормализованной интенсивности линии B 249.77 нм от концентрации Na в пробе, полученной при использовании ИСП [117,118] и Agilent MP-AES 4100 (0 до 0.4 % мас. Na). Видно, что при концентрации Na 1 % мас. интенсивность спектральной линии B для ИСП снижается всего на 10-15 %, тогда как для Agilent MP-AES 4100 при концентрации

натрия 0.2 % наблюдается практически десятикратное снижение интенсивности линии.

Способы уменьшения влияния ЛИЭ на интенсивности аналитических линий направлены, прежде всего, на увеличение времени пребывания аэрозоля пробы в зоне нагрева МП и на увеличение температуры МП. Следовательно, увеличение подводимой к МП мощности до 1700 Вт и уменьшение расхода потока газа распылителя до 0.4 – 0.5 л/мин приведет к уменьшению влияния ЛИЭ. Другой метод снижения влияния ЛИЭ основан на использовании радиального способа наблюдения МП по аналогии с ИСП и требует экспериментального подтверждения.

3.4.4. Влияние прочих элементов

В присутствии высокого содержания элементов, которое, как правило, для МП ограничивается 1 – 2 % мас., появляется нестабильность плазмы [21,24,32], ухудшается работа распылителей, и возможно засорение инжектора горелки. Засорение инжектора горелки можно предотвратить применением дополнительного обволакивающего аэрозоль потока газа, а для работы с концентрированными растворами использовать специальный распылитель и увлажнитель газа. Однако имеется ряд менее выраженных эффектов, связанных с присутствием матричных элементов в анализируемых пробах.

Интенсивности спектральных линий атомов при анализе проб, содержащих не более 1 % мас. элемента основы со средней (5 - 9 эВ) энергией ионизации (энергия ионизации Vi 7.29 эВ), практически не меняются (рис.76.). Интенсивность ионных линий снижается примерно на 20 % (см. рис.77, 76.) при увеличении концентрации Vi до 1 % мас., что соответствует результатам, полученным для ИСП [146].

Аль-Аммар и Барнс в 1998 году предложили [143] метод коррекции матричных влияний для метода ИСП-АЭС, основанный на использовании нескольких эмиссионных линий одного и того же анализируемого элемента с определением соотношения интенсивностей этих линий. В аргоновой ИСП соотношение интенсивностей линий $Mg(II)_{280.27}/Mg(I)_{285.21}$ (далее $Mg II/Mg I$) часто используется для оценки устойчивости плазмы к условиям работы ВЧ генератора,

потоков газа в горелке и системы ввода пробы [147]. Значение соотношения больше 10 указывает на устойчивость работы плазмы [81]. Указанное значение соотношения линий магния связано с электронной концентрацией в ИСП.

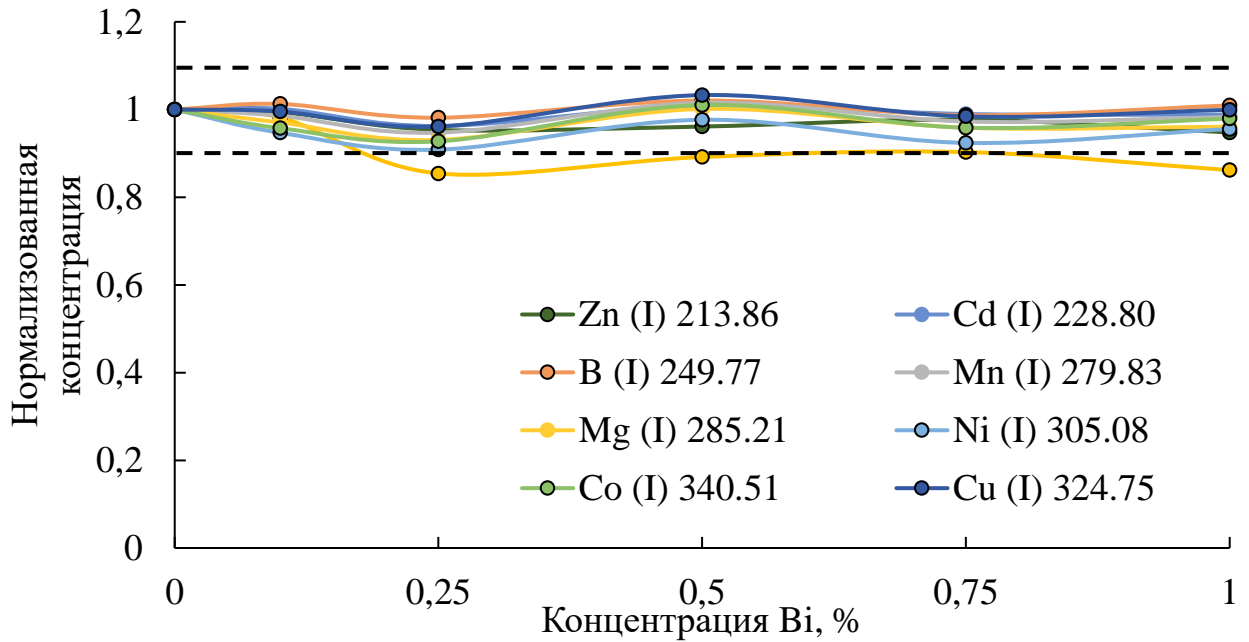


Рис. 76. Изменение интенсивностей атомных линий при изменении концентрации V_i в пробе.

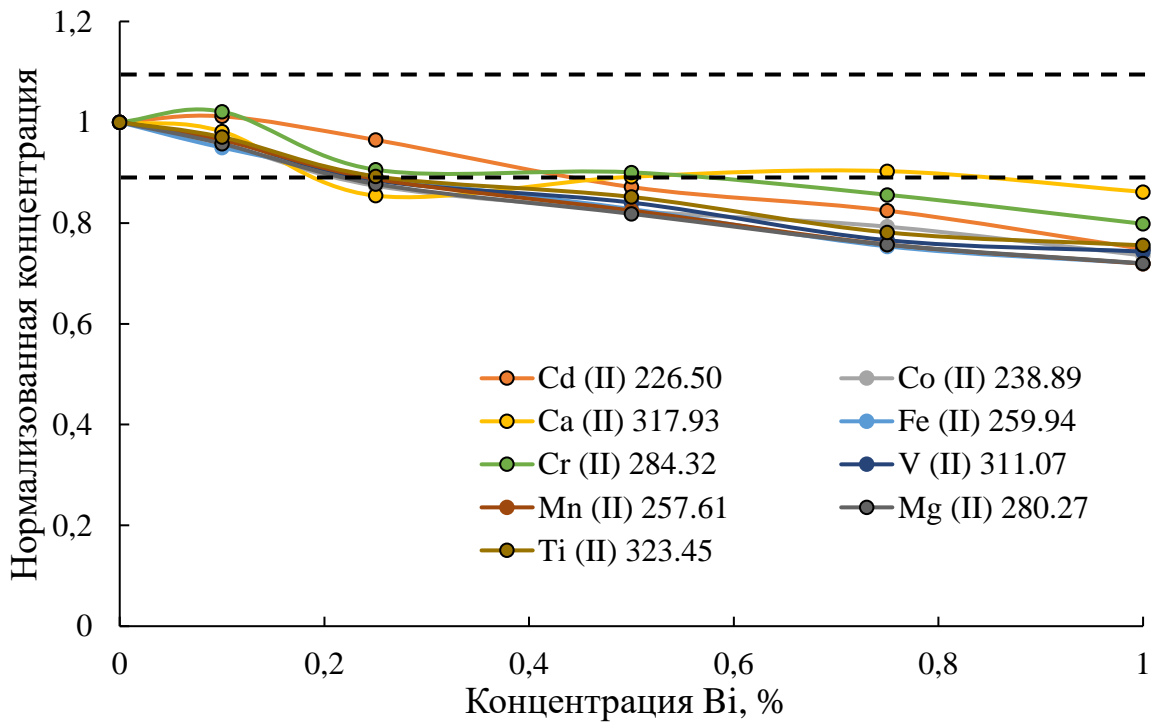


Рис. 77. Изменение интенсивностей ионных линий при изменении концентрации V_i в пробе.

Значения $Mg II/Mg I$ для известных ИВС на основе МП ниже из-за меньшей температуры плазмы и концентрации электронов и, как правило, составляют 1-2.5 [34,127,148]. Отношение $Mg II / Mg I$ очень сильно зависит от химического состава МП. При введении в плазму легкоионизируемого элемента, например, Na наблюдается экспоненциальное снижение зависимости $Mg II/Mg I$ от концентрации натрия (рис. 78). Самые высокие значения наблюдаются в МП при отсутствии ЛИЭ при потоке распылителя 0.45 л/мин и составляют около $Mg II / Mg I = 1.8 - 1.9$, что существенно ниже по сравнению с ИСП и сравнимо с получаемыми при использовании ИВС на основе МП с использованием азота в качестве плазмообразующего газа значениями 0.5 – 2 [130].

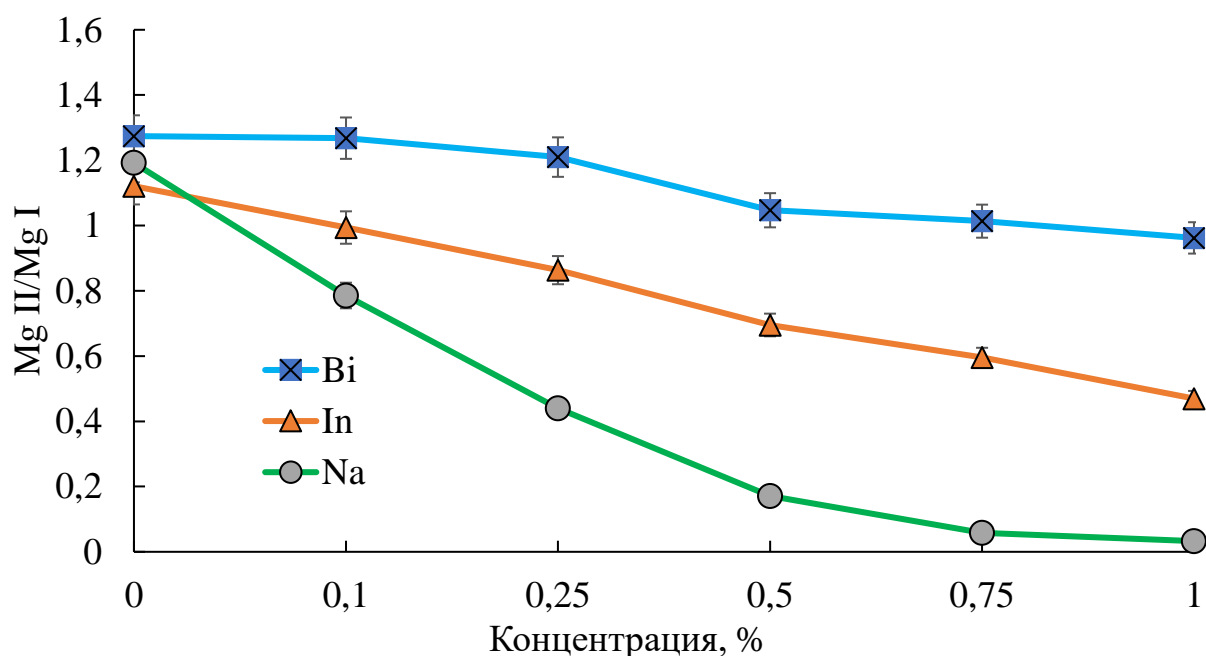


Рис. 78. Зависимость отношения $Mg II / Mg I$ от концентрации матричного элемента Bi, In, Na .

Экспоненциальное снижение зависимости отношения $Mg II / Mg I$ от концентрации ЛИЭ говорит о том, что его влияние вызвано не только сдвигом ионизационного равновесия.

Если мы предположим, что концентрация многозарядных ионов пренебрежимо мала по сравнению с однозарядными, мы можем использовать

уравнение Саха [91] для вычисления отношений концентрации ионов и нейтральных атомов:

$$\frac{n_i + n_e}{n_0} = \frac{2g_i}{\Lambda^3 g_0} \exp\left(-\frac{e}{k_B T}\right), \quad (16)$$

где n_e – плотность электронов, n_i – плотность однократно ионизованных частиц, n_0 – плотность нейтральных частиц, Λ – длина волны де Бройля для электрона, g_i – вырождение состояний для однократно ионизованной частицы, g_0 – вырождение состояний для нейтральных частиц, e – энергия ионизации, k_B – постоянная Больцмана и T – температура.

Из уравнения Саха следует, что любое изменение плотности электронов приведет к линейному изменению равновесия между атомами и ионами, что также должно привести к линейному снижению отношения $Mg II/Mg I$ при увеличении плотности электронов. Любой эффект, который приводит к снижению температуры, вызывает экспоненциальное снижение $Mg II/Mg I$.

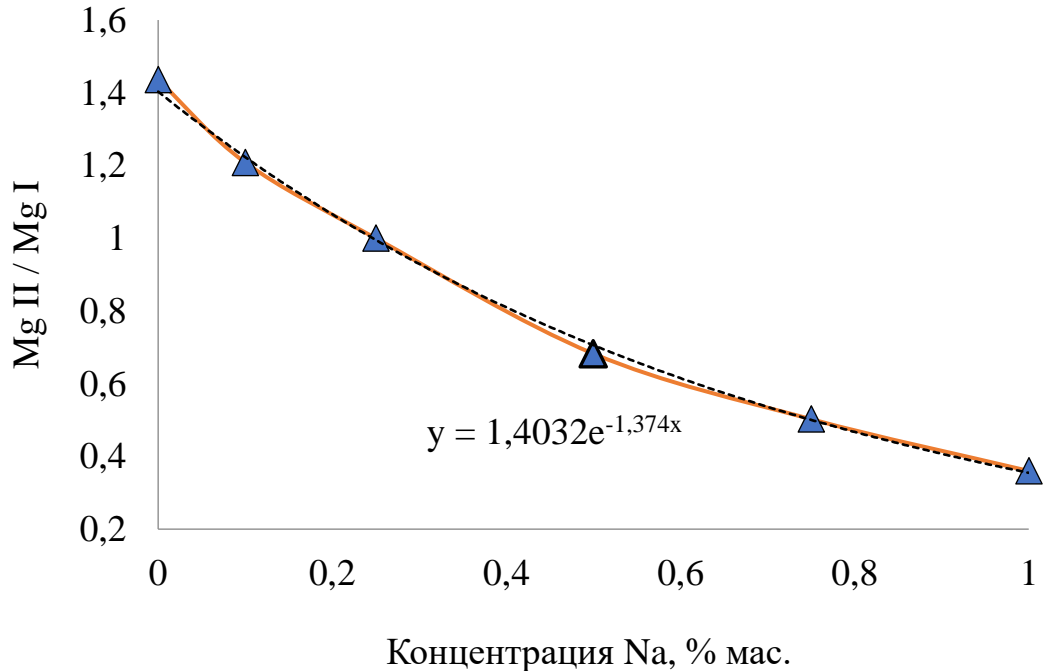


Рис. 79. Аппроксимация зависимости отношения $Mg II/Mg I$ от концентрации Na .

Обязательным условием использования метода коррекции по отношению $Mg II/Mg I$ является наличие четко определенной тенденции зависимости интенсивности аналитического сигнала от концентрации матрицы.

Согласно [140], для матрицы *Ca* в ИСП-АЭС интенсивности аналитических сигналов могут быть скорректированы экспоненциальной кривой вида:

$$I = 1 + A(1 - e^{-Bc}), \quad (17)$$

где *I* – измеренная интенсивность линии, *c* – концентрация матрицы, а *A* и *B* – коэффициенты коррекции. Полученная зависимость отношения *Mg II/Mg I* от концентрации *Na* приведена на рисунке 79. Видно, что полученная зависимость отношения *Mg II/Mg I* хорошо аппроксимируется экспоненциальной кривой (17). Результат коррекции опробован на линии хрома -*Cr(II)* с длиной волны 284.32 нм при разной концентрации (таблице 8). Использование математической коррекции на примере линии хрома позволяет, фактически, скорректировать полученное значение концентрации элемента, однако, на практике, такая процедура требует тщательной проверки.

Таблица 8 – Коррекция аналитического сигнала *Cr (II)* 284.32 в матрице *Na* (3 г/л) с использованием соотношения *Mg II / Mg I*

Аттестовано, мг/л	Найденное значение, мг/л	Скорректированное значение, мг/л
0.35	0.21	0.36
1.5	1.1	1.49
5.0	3.8	4.88

Добавление в пробу магния для использования его в качестве индикатора не всегда целесообразно. Авторами [149] предложено для МП атмосферного давления использование соотношения линий молекулярных полос N_2^+/OH . В работе приводится положительная оценка возможности использования N_2^+/OH в качестве диагностического «инструмента» для оптимизации работы спектрометра Agilent MP-AES 4200 и коррекции аналитического сигнала в сложных матрицах.

Использование атомных линий элементов, свободных от спектральных наложений и вышеописанная стратегия оптимизации подводимой к МП мощности

и потока газа распылителя позволяют нивелировать влияние элементов таблицы Менделеева со средней и высокой энергией ионизации на интенсивность спектральных линий. Экспоненциальное снижение зависимости отношения $Mg II / Mg I$ от концентрации ЛИЭ говорит о том, что влияние ЛИЭ вызвано не только сдвигом ионизационного равновесия, но и снижением температуры МП. Использование математической коррекции, учитывающей влияние ЛИЭ на интенсивность спектральной линии по отношению $Mg II / Mg I$ или N_2^+ / OH , также является перспективным методом и требует дополнительного исследования.

Поводя итог, важно отметить, что благодаря использованию тороидальной МП сравнимого с ИСП объема, в МП созданы благоприятные условия прохождения аналита через зону разряда, обеспечивающие полноту испарения и атомизации анализируемого материала. В совокупности с возможностью изменения рабочих параметров МП в широком диапазоне, разработанный ИВС на основе МП демонстрирует сравнимую с ИСП устойчивость к матричным влияниям для элементов со средней и высокой энергией ионизации [140,146,150] и лучшую устойчивость к влиянию ЛИЭ по сравнению с аналогичными ИВС на основе МП [34,49,130].

3.5. Аналитические характеристики

3.5.1. Предел обнаружения

Интенсивность любой линии, используемой для расчёта концентрации, является разностью двух величин: суммарной интенсивности линии, куда входит излучение атомов аналита и излучение на той же длине волны всех других атомов и молекул, присутствующих в МП, и интенсивности фона, то есть интенсивности излучения, которую имела бы проба, если бы она не содержала определяемого элемента. Обе эти величины измеряют со своей погрешностью, поэтому определение минимального уровня содержания элемента в пробе – ПО, требует статистического подхода. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1994 году рекомендовал для оценки возможностей методики

(прибора) наряду с характеристиками погрешностей результатов анализа, в частности, с относительным стандартным отклонением, приводить ПО определяемого компонента (в зарубежных изданиях – limit of detection, DL или LOD).

ПО (таблица 10) были рассчитаны по критерию 3σ для линий при 30-секундном интегрировании спектра, где σ – стандартное среднеквадратичное отклонение при рабочих параметрах ИВС, приведенных в таблице 9. В соответствии с методом [151,152] для определения ПО спектрометров был приготовлен раствор с концентрацией определяемых элементов 2 мг/л и пустой раствор. Расчет пределов обнаружения выполнялся по формуле:

$$DL = 3SD_{blk} \frac{STD_{conc}}{STD_x - BLK_x}, \quad (18)$$

где DL – ПО, SD_{blk} – стандартное отклонение измеренных спектров пустого раствора, STD_{conc} – концентрация элемента в анализируемом растворе, STD_x – интенсивность спектральной линии элемента в анализируемом растворе, BLK_x – интенсивность спектральной линии элемента в «пустом» растворе.

Таблица 9 – Используемые параметры ИВС для определения ПО

Параметр	Значение
Подводимая к МП мощность, Вт	1200
Расход газа, л/мин	
- охлаждающего	10
- промежуточного	0.3
- распылителя	0.5
Расход пробы, мл/мин	1.5
Время интегрирования спектра, сек	30
Базовая экспозиция детектора, мс	100
Способ наблюдения плазмы	Аксиальный

В таблице 10 приведены ПО, полученные для разработанного экспериментального образца оптического спектрометра с МП. Для сравнения приведены опубликованные данные для: Agilent MP-AES 4100 [153], ИСП-АЭС с аксиальным [154] и радиальным [155] способами наблюдения плазмы. Полученные ПО для разработанного экспериментального образца оптического спектрометра не уступают спектрометрам с МП Agilent MP-AES 4100 и очень близки к современным ИСП спектрометрам с радиальным обзором.

Таблица 10 – Пределы обнаружения (3σ критерий, мкг/л) экспериментального образца оптического спектрометра с МП, Agilent MP-AES 4100, спектрометров с ИСП с радиальным – (R) и аксиальным обзором плазмы – (A)

Э-т	λ , нм	«Гранд-СВЧ»	Agilent MP 4100	ИСП (R)	ИСП (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

Основными компонентами шума фонового сигнала являются нестабильность ИВС, дробовой шум и собственный шум детектора [156]. Для снижения ПО следует увеличивать стабильность ИВС, увеличивать величину отношения сигнала к фону, снижать шумы детектора. Стабильность ИВС спектра достигается как стабилизацией потоков газа в трехщелевой кварцевой горелке, так и стабилизацией подаваемой к МП мощности за счет компенсации коэффициента отражения СВЧ резонатора при изменении параметров плазмы. Увеличения отношения интенсивностей спектральных линий можно достичь либо варьированием параметров ИВС (в основном потокам газа распылителя), а также за счет применения более совершенной системы ввода пробы, например, генератора гидридов или ультразвукового распылителя [132,157,158]. Применение генератора ультразвукового распылителя способствует снижению ПО в 5-10 раз практически для всех элементов таблицы Менделеева [97]. При использовании техники генерации гидридов для таких элементов как *As*, *Bi*, *Hg*, *Sb*, *Se*, *Te* ПО также могут быть снижены [132].

Ограничением использования большего времени накопления сигнала является в основном флуктуация фона МП. При варьировании времени базовой экспозиции детектора 10 мс, 100 мс, 500 мс, например, для спектральной линии *Mn* 257.61 нм ПО составляют 0.2, 0.18 и 0.16 мкг/л соответственно, тогда как для спектральной линии *Ni* 341.47 нм – 5.5, 5.5 и 5.8 мкг/л. Эффект связан прежде всего с длиной волны спектральной линии и со спектральными наложениями молекулярного фона МП, имеющего свой шум.

3.5.2. Диапазон линейности градуировочного графика

Определение содержания элементов в пробах в широком диапазоне концентраций по прямолинейному градуировочному графику является на сегодняшний день одним из требований, предъявляемых к ИВС. Известно, что среди всех известных ИВС, ИСП обладает наибольшим диапазоном линейности градуировочного графика, который достигает 5 - 8 порядков величины в зависимости от анализируемого элемента [89,154]. Современные ИСП

спектрометры имеют ПО на уровне 0.1-0.01 мкг/л, а верхняя граница концентрации может достигать 300 г/л (~30 % мас.). Естественно, что помимо роли ИВС бесспорно важную роль играет фотодетектор, который имеет свой шум, ограничивающий ПО (помимо фона плазмы) и динамический диапазон, ограничивающий верхнюю границу определения концентрации.

Определение диапазона линейности градуировочных графиков проводилось с помощью многоэлементных образцов: МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3, МЭС-4, и МЭС-РЗЭ (НПО «Скат», г. Новосибирск). Растворы в экспериментах готовили методом разбавления деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм·см. Аналитические линии выбирали, как правило, самые интенсивные, свободные от спектральных помех при номинальных значениях (таблица 5) параметров ИВС.

Диапазон линейности градуировочного графика составляет, как правило, три-четыре порядка (рис. 80, а) при использовании одной аналитической линии элемента и может быть расширен до пяти-семи порядков при использовании нескольких спектральных линий (рис. 80, б).

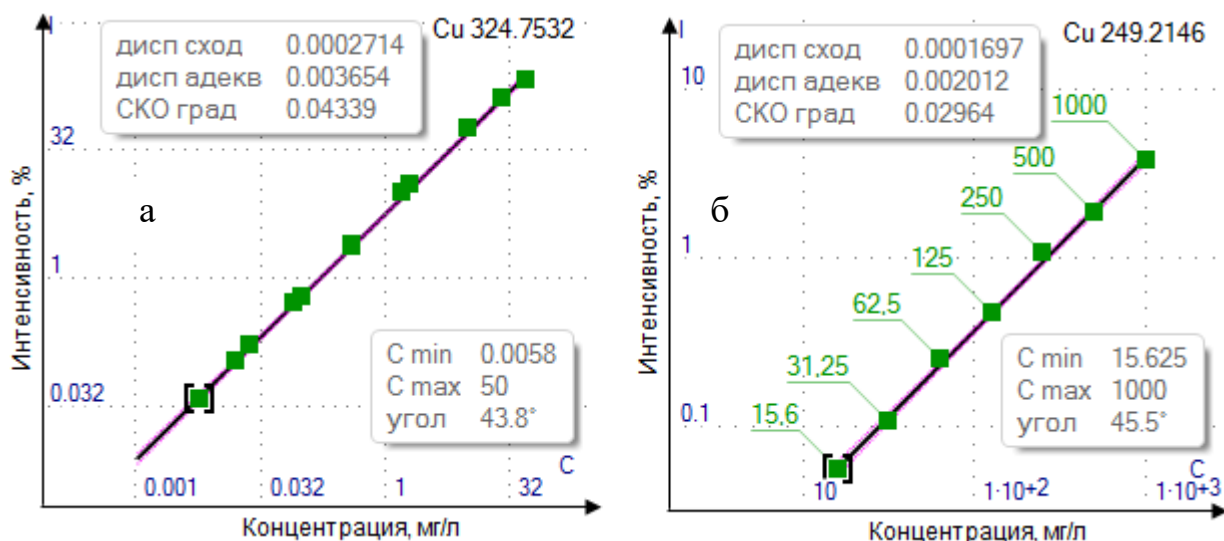


Рис. 80. Градуировочные графики аналитических линий меди с $\lambda_2 = 324.75$ нм и $\lambda_1 = 249.21$ нм.

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 81 приведен градуировочный график $Mn(I)$ 280.10 с

концентрацией от 7.81 мг/л до 1 г/л при подводимой к МП мощности 1.2 кВт и базовой экспозиции детектора – 2 мс, а на рисунке 82 – ширина спектральной линии марганца.

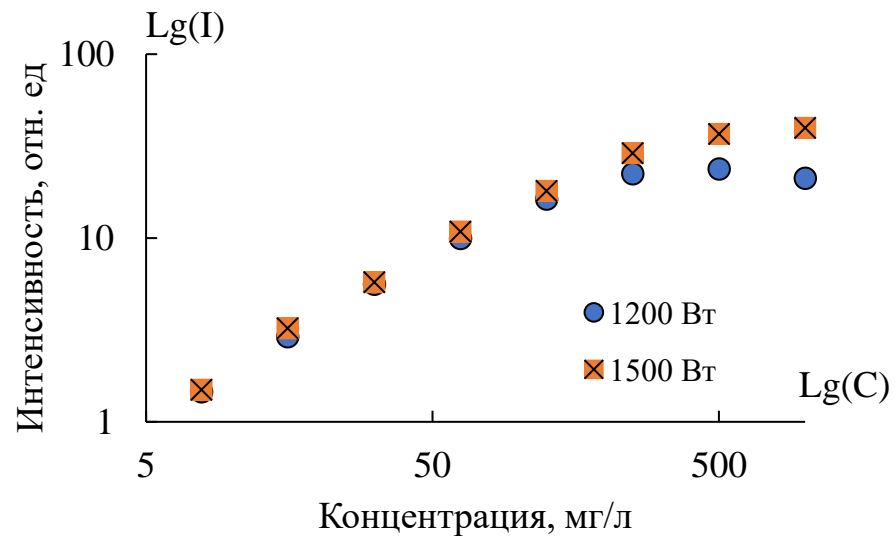


Рис. 81. Градуировочные графики $Mn(I)$ 280.10 от 7.81 до 1000 мг/л при мощностях плазмы 1.2 кВт и 1.5 кВт. Базовая экспозиция – 2 мс.

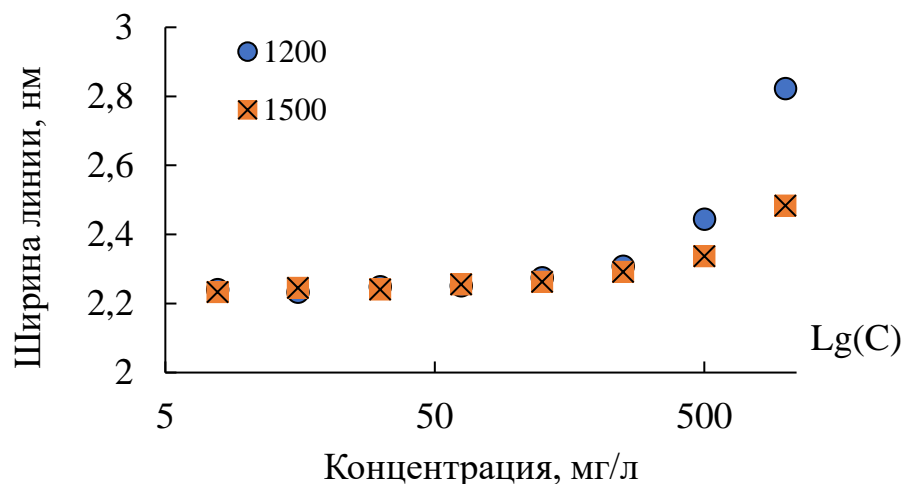


Рис. 82. Уширение спектральной линии $Mn(I)$ 280.10 в зависимости от его концентрации в пробе при мощности 1.2 кВт и 1.5 кВт.

Нелинейность («загиб») градуировочного графика, как видно из рисунка 81, начинает проявляться при концентрации выше 125 мг/л и сопровождается уширением спектральной линии. Такое же поведение наблюдается и в других источниках света (дуга, искра, ИСП) и вызвано, как правило, либо явлениями самообращения спектральных линий [91,159], либо недостатком энергии плазмы.

Эффекты самопоглощения в МП возникают, в основном, за счет поглощения излучения центральной области плазмы ее «хвостом». Самопоглощение выражается в изменении формы линии – в уширении крыльев и уплощении (или провале) максимума. Эффект самопоглощения в ИСП устраняется с помощью использования радиального способа наблюдения и с помощью удаления «хвоста» плазмы (керамический конус, воздушный нос и др). Увеличение полноты атомизации элементов осуществляется путем увеличения подводимой к МП мощности и ее температуры, а также увеличением времени пребывания частиц в зоне нагрева МП [36,89]. На рисунке 81 дополнительно приведен градуировочный график линии $Mn(I)$ 280.10 при подводимой к МП мощности 1.5 кВт. Видно, что увеличение подводимой к МП мощности приводит к «выпрямлению» градуировочного графика и, следовательно, к расширению диапазона линейности графика. Отметим, что использование спектральной линии с большей энергией возбуждения позволяет построить линейный градуировочный график, однако, с меньшим диапазоном концентраций. Основные проблемы в этом случае возникают при определении концентраций элементов в области перекрытия градуировочных графиков. Использование нескольких спектральных линий элементов может привести к значимым отличиям результатов анализа от аттестованного значения.

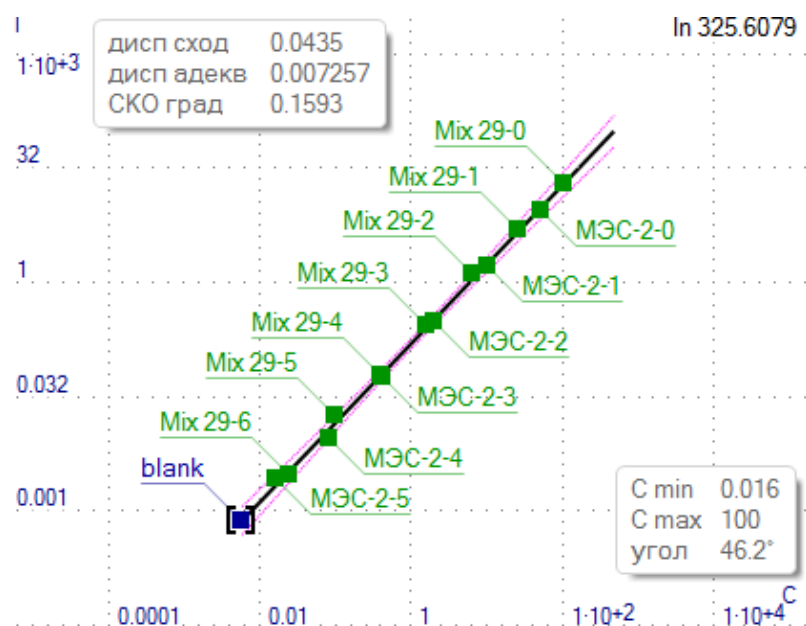


Рис. 83. Градуировочный график $In(I)$ 325,60 от 0.016 до 100 мг/л при мощности плазмы 1.2 кВт. Базовая экспозиция – 10 мс.

Подобранные параметры ИВС, используемые при анализе, такие как: подводимая к МП мощность, расход газа распылителя, расход пробы, базовая экспозиция детектора позволяют использовать одну или несколько линий для диапазона концентраций от 0.016 мг/л до 10000 мг/л и более, например, при анализе In (см. рис. 83 и 84), что составляет 7 порядков для двух спектральных линий. Другие примеры градуировочных графиков элементов приведены в Приложении 1.

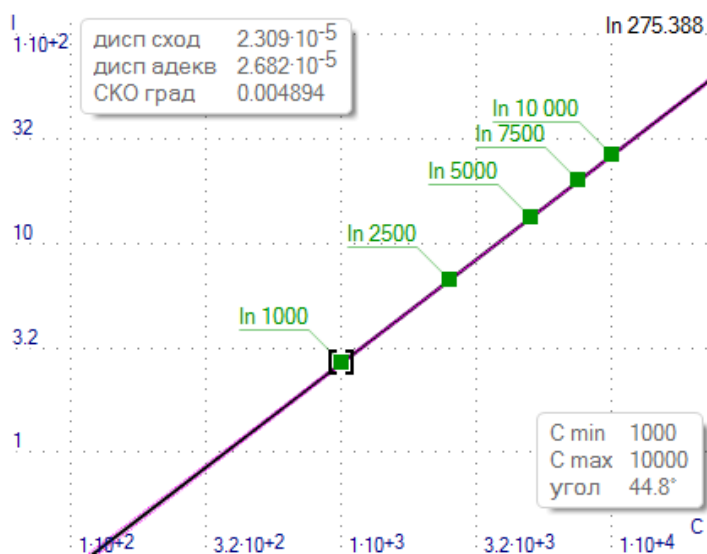


Рис. 84. Градуировочный график $In(I)$ 275,38 от 1000 до 10000 мг/л при мощности плазмы 1.2 кВт. Базовая экспозиция – 2 мс

Использование значений базовой экспозиции порядка 1 мс, позволяет регистрировать интенсивные спектральные линии, но повышает пределы обнаружения (см. рис. 85, 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. 85, 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. 85).

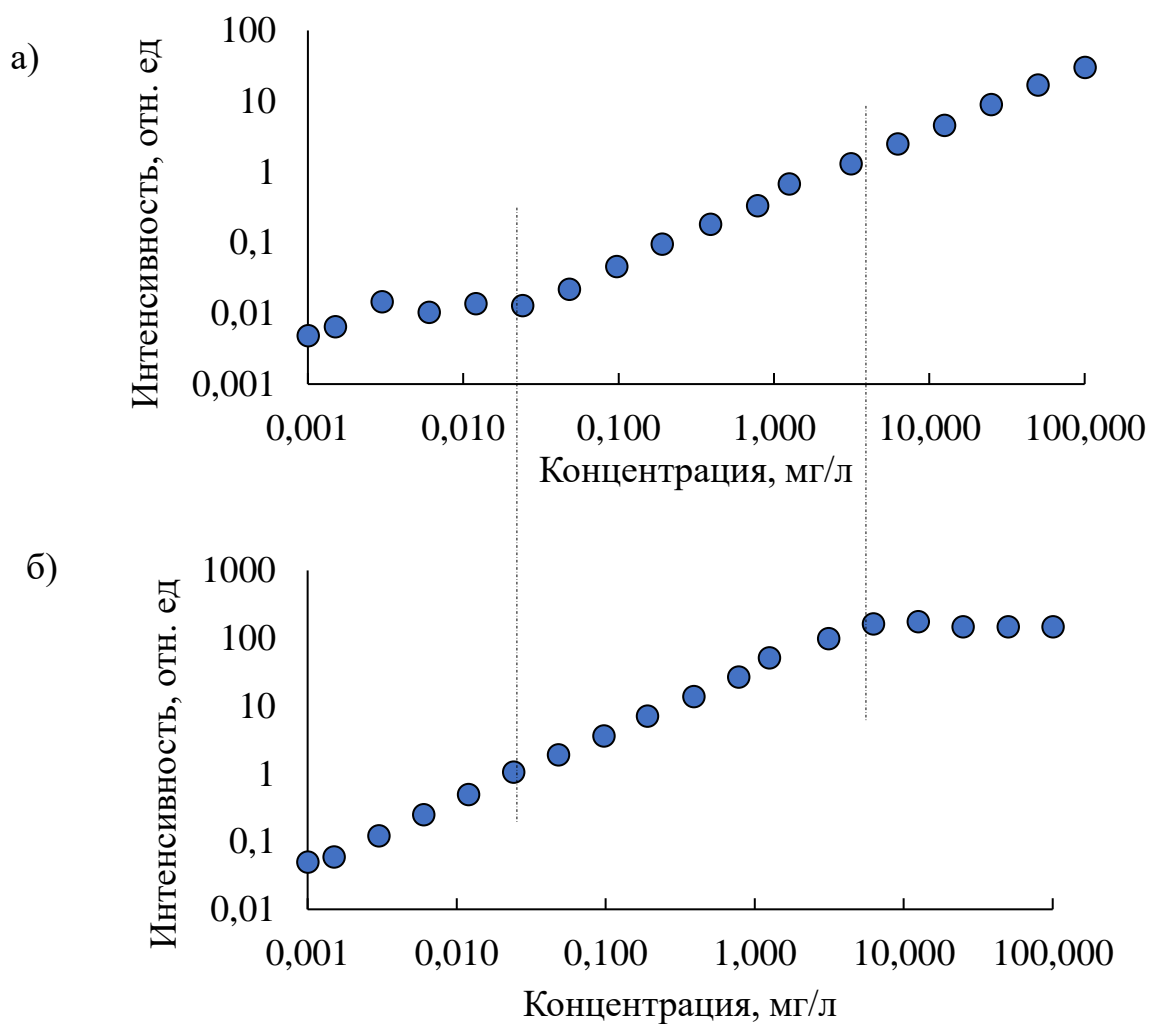


Рис. 85. Градуировочный график Mg (II) 280.27 от 1.5 до 100 мг/л, построенный с использованием двух базовых экспозиций детектора: 2 – а) и 200 – б) мс.

3.5.3. Воспроизводимость анализа

Правильность анализа обеспечивается корректным проведением всей аналитической процедуры: пробоотбора, пробоподготовки и измерения. При условии высокой воспроизводимости сигналов, основным источником погрешности является несоответствие градуировочных характеристик пробам. В случае линейных градуировок несоответствие означает наличие погрешностей в наклоне (мультипликативные помехи) или в свободном члене (аддитивные помехи, вызванные, как правило, спектральными наложениями). Причиной появления погрешностей является дрейф измерительной системы в процессе измерений и отсутствие истинной идентичности состава между анализируемым и

градуировочным растворами. Одной из причин погрешностей является искривление градуировочного графика, вследствие самопоглощения линий или неверной поправки на величину фона.

В МП существенен временной дрейф (как систематический, так и флуктуационный), и наблюдаются случайные вариации сигналов изо дня в день при относительно небольшом дрейфе чувствительности, что приводит к необходимости периодической рекалибровки прибора и проведения контроля качества анализа, широко используемые в методе ИСП [128,133,160]. Одной из существенных причин погрешностей является горелка, распылитель, распылительная камера, трубки перистальтического насоса, на которые оказывают влияние различные факторы, и которые необходимо менять по мере надобности [161]. Установлено, что распылитель и распылительная камера дают около 2% ОСКО в суммарную погрешность измеряемого сигнала за время измерения до 8 часов.

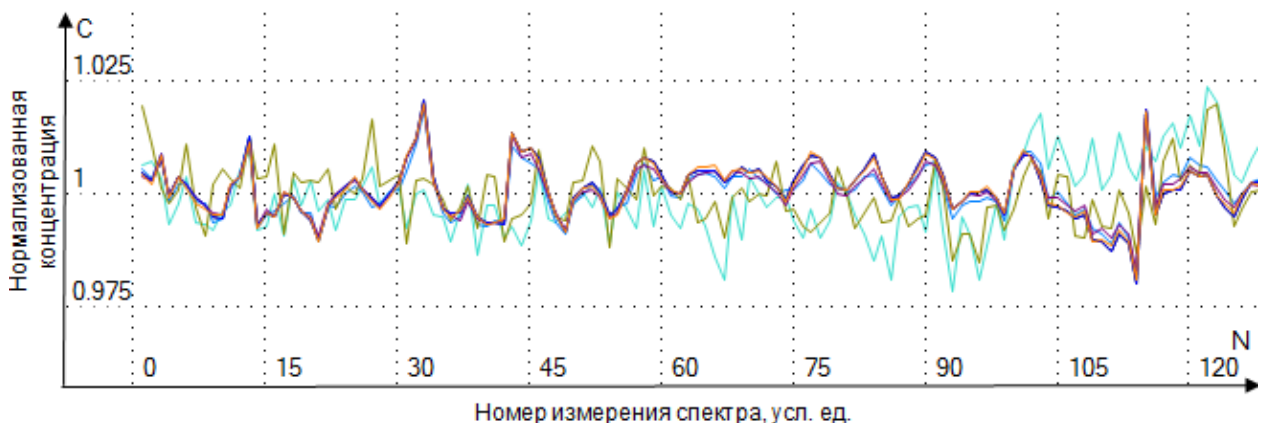


Рис. 86. Нормализованная концентрация линий Fe, измеренная в течение 6 часов при использовании разработанного экспериментального образца оптического спектрометра с МП.

МП плазма является стабильным источником света и обеспечивает получение воспроизводимых сигналов. Долговременная стабильность сигнала, измеренная с использованием нескольких линий Fe в области от 200 до 346 нм, при распылении раствора Fe с концентрацией 100 мг/л непрерывно в течение 6 часов без использования внутреннего стандарта, составила менее 2 % (см. рис. 86).

Измерение спектра выполняли периодически каждые 3 минуты в течение 6 часов со временем интегрирования спектра 10 секунд, без остановки системы распыления пробы и выключения плазмы.

3.6. Определение параметров МП

3.6.1. Определение температуры МП по интенсивности атомных или ионных линий

Низкотемпературная плазма является неравновесной средой, состояние которой можно описать моделью частичного локального термодинамического равновесия (чЛТР). 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 отклонение состояния плазмы от модели ЛТР, для описания состояния такой плазмы оказывается вполне возможным выделение статистических ансамблей частиц, энергия возбужденных состояний которых вполне удовлетворяет распределению Больцмана [58]. Спектральные методы позволяют определять температуру различных компонентов плазмы [91,148,162–164], концентрацию электронов [165–167], пространственное распределение плазмы в объеме и определять её химический состав [58,91].

Метод определения температуры по относительным интенсивностям двух спектральных линий (метод Орнштейна) – традиционный и широко применяемый для плазмы, находящейся в локальном термодинамическом равновесии – чЛТР [91,168,169]. Измерив интенсивность линии и зная вероятность перехода или силу осциллятора, можно определить температуру по методу относительных интенсивностей линий, сравнивая между собой интенсивности двух или более числа линий, принадлежащим одному сорту атомов [125,170]:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{g_2}{g_1} \frac{f_2}{f_1} \frac{\omega_2^3}{\omega_1^3} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT_e}\right), \quad (19)$$

где I – измеренная интенсивность спектральной линии, g – статистический вес уровня, f – сила осциллятора, ω – частота перехода, ΔE – разность энергий

возбуждения исследуемых линий, k – постоянная Больцмана T_e – температура электронов. Недостатком этого метода является то, что случайная погрешность измерения интенсивности одной из линий приводит к грубым ошибкам определения температуры, а также отсутствует контроль за выполнением больцмановского распределения атомов по возбужденным уровням (локальное термодинамическое равновесие), что является главным условием применимости метода.

Метод определения температуры по наклону прямой имеет преимущества, так как он отражает отклонение модели плазмы от чЛТР:

$$\lg(K_i I_i) = a + bE_i \text{ (или } y = a + bx), \quad (20)$$

где I_i – интенсивность линии, E_i – энергия возбуждения атома, K_i – коэффициент, учитывающий статистический вес (g_i), длину волны (λ_i) и вероятность перехода (A_i). Преимущество этого метода состоит в том, что прямая проводится с помощью метода наименьших квадратов по экспериментальным значениям интенсивностей нескольких линий, тем самым частично компенсируются случайные погрешности. Кроме того, при существенном отклонении от Больцмановского распределения в плазме, экспериментальные точки на графике функции (20) значительно отклоняются от прямой. При этом становится очевидной неприменимость метода, и предупреждаются грубые ошибки в диагностике плазмы.

Для измерения температуры была выбрана пирометрическая группа атомных линий железа и кобальта с известными атомными константами [125,170]. Интенсивность линии определяется выражением:

$$I_{im} = N_0 \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}} A_{im} h \nu_{im}, \quad (21)$$

где N_0 – концентрация атомов в нормальном состоянии, A_{im} – вероятность оптического перехода из состояния i в состояние m , g_i – статистический вес i -го состояния, Z – статистическая сумма по состояниям, E_i – энергия возбуждения i -го уровня, T – температура, k – постоянная Больцмана.

Вероятность перехода A_{im} можно выразить через силу осциллятора f_{mi} .

$$A_{im} = \alpha \frac{g_m f_{mi}}{g_i \lambda_{im}^2}, \quad (22)$$

тогда

$$I_{im} = N_0 \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}} \alpha \frac{g_m f_{mi}}{g_i \lambda_{im}^2} h \frac{c}{\lambda_{im}} = \frac{N_0 \alpha h c}{Z} \frac{g_m f_{mi}}{\lambda_{im}^3} e^{-\frac{E_i}{kT}};$$

$$\frac{\lambda_{im}^3}{g_m f_{mi}} I_{im} = \frac{N_0 \alpha h c}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}},$$

$$\lg \left(\frac{\lambda_{im}^3}{g_m f_{mi}} I_{im} \right) = \lg \left(\frac{N_0 \alpha h c}{Z} \right) - \frac{0.43}{kT} E_i,$$

или

$$\lg (K_i I_i) = a + b E_i,$$

где

$$K_i = \frac{\lambda_{im}^3}{g_m f_{mi}},$$

$$a = \lg \left(\frac{N_0 \alpha h c}{Z} \right),$$

$$b = -\frac{0.43}{kT} = -\frac{5040}{T} = \text{tg}(\varphi),$$

Откуда можно выразить температуру:

$$T = -\frac{5040}{\text{tg}(\varphi)}, \quad (23)$$

где φ – угол наклона прямой $y = a + bx$ к оси абсцисс.

На рисунке 87. показан график зависимости $\log (I\lambda^3/gf)$ от E для группы линий $Fe(I)$ и для группы линий $Co(I)$. Поскольку условие чЛТР в МП выполняется, то можно говорить о применимости метода определения температуры плазмы по относительным интенсивностям спектральных линий.

Определенная температура МП при использовании группы линий $Fe(I)$ составляет 5300 K, при использовании группы линий $Co(I)$ – 5100 K. Определенная

по линиям $Fe(I)$ температура ИСП достигает значений 5000 – 7000 К в зависимости от наблюдаемой области плазмы [171].

Погрешность измерения температуры оценивали по формуле:

$$s_T = \frac{5040}{b^2} s_b \quad (24)$$

Величину s_b находили, пользуясь выражением для дисперсии адекватности $s_{ад}$ уравнения регрессии $y = a + bx$ [172]:

$$s_b^2 = \frac{s_{ад}^2}{\sum_{k=1}^n (x_k - x_{сред})^2}, \quad (25)$$

где $x_{сред} = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$ ($n = 16$), $s_{ад}^2 = \frac{\sum_{k=1}^n (y_k - y_{вбич})^2}{n - 2}$.

Согласно результатам вычисления s_T , погрешность составляет ± 300 К, что объясняет различие значений температур, полученных при использовании для расчёта линий $Fe(I)$ и $Co(I)$.

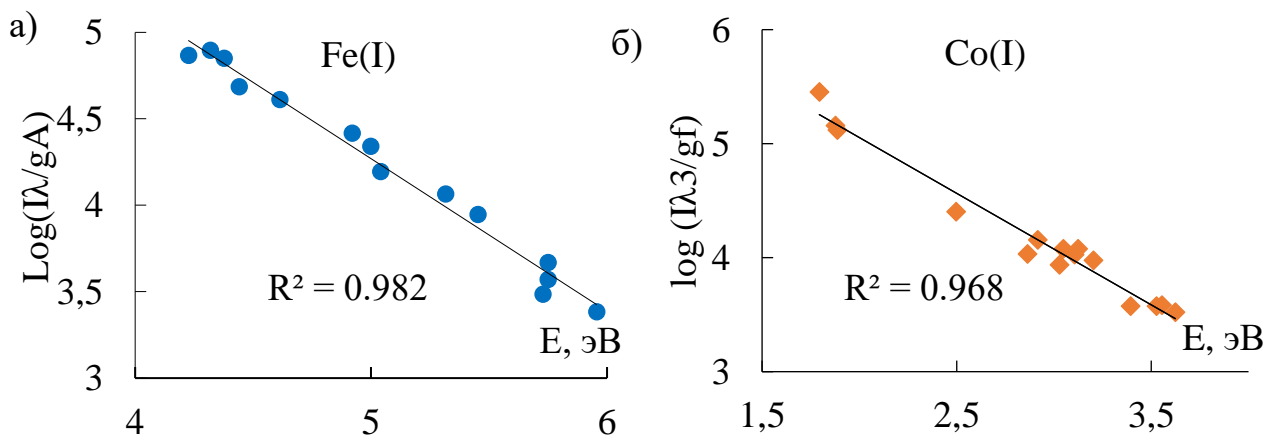


Рис. 87. Распределение заселенности энергетических уровней атомов железа - $Fe(I)$ – а) и кобальта - $Co(I)$ – б) для определения температуры МП.

Определение температуры в различных зонах МП по атомным линиям затруднительно, ввиду отсутствия излучения атомов в периферийных областях, следовательно, задачу определения распределения температуры МП можно решить

с помощью использования метода определения температуры по вращательной структуре молекулярной полосы одной из присутствующих в излучении МП молекул.

3.6.2. Определение газовой температуры

Определение температуры МП можно провести, используя относительное распределение интенсивности вращательной структуры молекулярных полос, представленных в излучении плазмы молекул - NO , NH , OH , N_2 , N_2^+ [59,91]. Авторы [56] использовали вращательные линии колебательного перехода (0–0) молекулярной полосы $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$, расположенные в диапазоне 388.5 ~ 391.5 нм, для определения температуры $Ar-N_2$ МП, находящейся в состоянии чЛТР [91,163,173]. Важным в использовании метода является использование спектрометра высокой разрешающей способности для разрешения вращательных линий молекулярной полосы и однозначной их идентификации [174]. Широко используется также моделирование спектра излучения молекулярных полос в ИВС [175–177] в зависимости от различных параметров плазмы [162,163,178,179]. Особенностью использования программ моделирования спектров плазмы (*SpecAir* [175], *Lifbase* [176] и др.) является требование полного совпадения аппаратной функции и шкалы длин волн спектрометра с рассчитанными значениями [180]. В практике использования программ [173,181] установлено, что небольшое несоответствие положения спектральных линий от длины волны может привести к большой ошибке при сравнении спектров.

В данной работе для определения температуры МП использовались вращательные линии молекулярной полосы $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ и $OH (A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$. Следует отметить тот факт, что распределение излучения молекулы N_2^+ ввиду пространственной конфигурации плазмы неоднородно. В центре плазмы при использовании аксиального обзора интенсивность молекулярной полосы снижается практически до нуля, что не позволяет корректно использовать полосу для определения влияния состава пробы на температуру МП. Наличие в спектре МП полосы свободного радикала OH позволяет использовать его в качестве

инструмента для определения газовой температуры в центре МП [23,66,162,163,182,183].

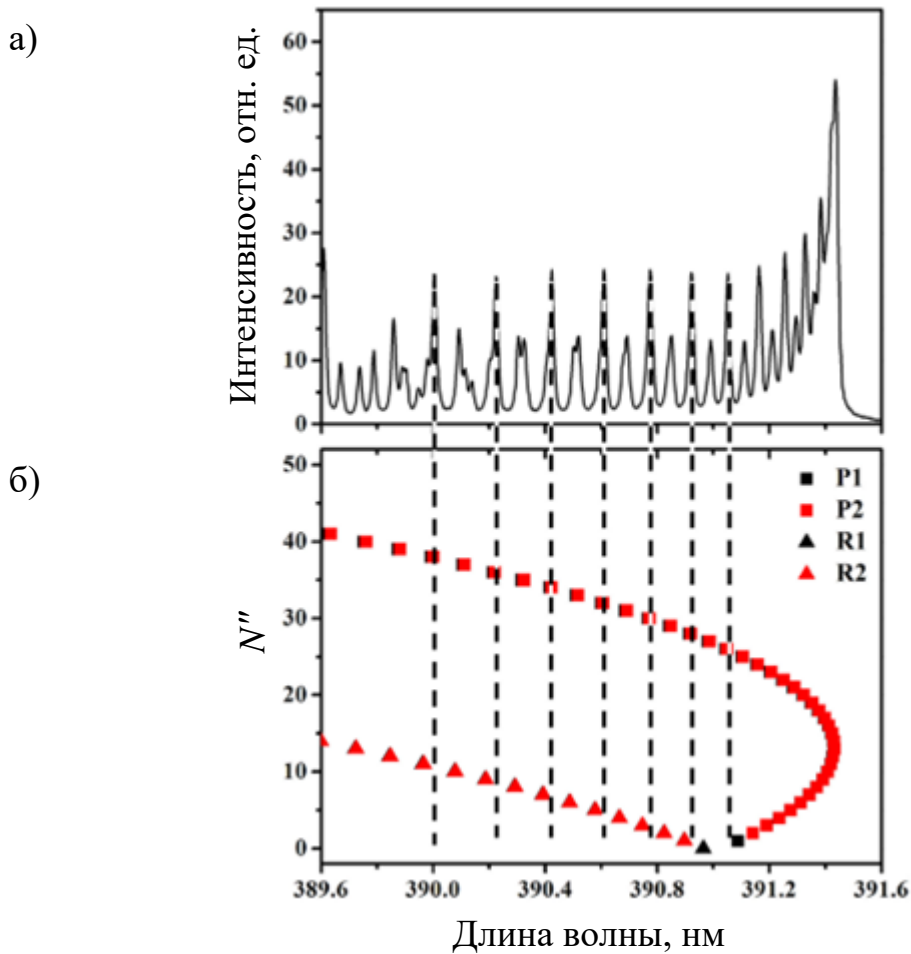


Рис. 88. Вращательные линии полосы N_2^+ – а) и диаграмма Фортрата с основными P и R ветвями – б) [91,162,173].

На рисунке 88. (а) изображены R ($N' - N'' = 1$) и P ($N' - N'' = 1$) ветви колебательного перехода $0-0$ первой отрицательной полосы молекулы азота в диапазоне $390 - 391.5$ нм. Вращательные линии R (N'') и P ($N'' + 27$) ветви близко расположены друг от друга и перекрываются на некоторых длинах волн. С помощью диаграммы Фортрата [184], показанной на рисунке 88. (б), видно, что спектральные линии, соответствующие линиям от $P(26)$ до $P(38)$ с квантовым числом N'' , увеличивающимся на два квантовых числа, свободны от спектральных помех. Кроме того, как сообщалось в работе [185], спектральную линию $P(40)$, расположенную в области около 390 нм использовать не следует, следовательно, определение вращательной температуры проводилось с использованием

спектральных линии ветви P с четным квантовым числом от $P(26)$ до $P(38)$ (см. таблицу 11).

Температуру определяют из наклона графика (рис. 89.) [91,186,187]:

$$\ln \left[\frac{I\lambda^4}{(N' + N'' + 1)} \right] = -\frac{2.983}{T_{rot}} N'(N' + 1) + C, \quad (26)$$

где I – интенсивность перехода вращательных уровней полосы $0 - 0$, λ – длина волны соответствующего перехода, N' и N'' – вращательные квантовые числа верхнего и нижнего электронных состояний, а C – постоянная.

Используя отклонение экспериментальных данных от прямой линии, можно оценить погрешность измерения, которая составляет не более 5%.

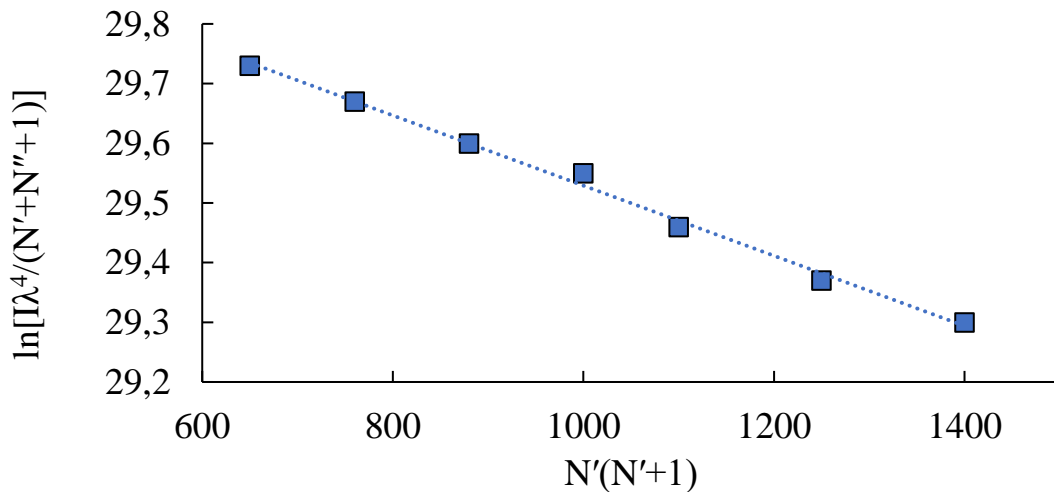


Рис. 89. График зависимости $\ln[I\lambda^4/(N'+N''+1)]$ от $N'(N'+1)$ для определения вращательной температуры азотной МП атмосферного давления с использованием участка полосы молекулы N_2^+ .

Рассчитанная температура обычно рассматривается как газовая температура T_g , т.е. температура (энергия) всех тяжелых частиц с примерно одинаковой массой [58,91]. Максимум температуры МП, определенный с помощью вращательных линий полосы N_2^+ , наблюдается в зоне нагрева МП энергией СВЧ поля и достигает $\sim 4000 - 4500 \text{ K}$.

Таблица 11 – Спектральные линии молекулярной полосы N_2^+ для определения вращательной температуры

N	λ , нм	$(N'+N''+1)$	$N'(N'+1)$
26	391.04	52	650
28	390.91	56	756
30	390.76	60	870
32	390.60	64	992
34	390.41	68	1122
36	390.21	72	1260
38	389.99	76	1406

Температура в центре МП с аэрозолем, определенная по вращательным линиям полосы *ОН* (см. рис. 90), составляет около 4500 К, что соответствует значениям, полученным для аналогичных ИВС, использующих азот в качестве плазмообразующего газа [49,145]. Введение в МП ЛИЭ, например, *Na*, приводит к снижению температуры (см. рис. 91). Повышение концентрации *Na* до 1 % мас. снижает температуру МП на ~ 400 К. Снижение температуры МП обусловлено, как будет показано ниже в разделе 3.6.3, увеличением концентрации электронов в плазме и снижением их энергии.

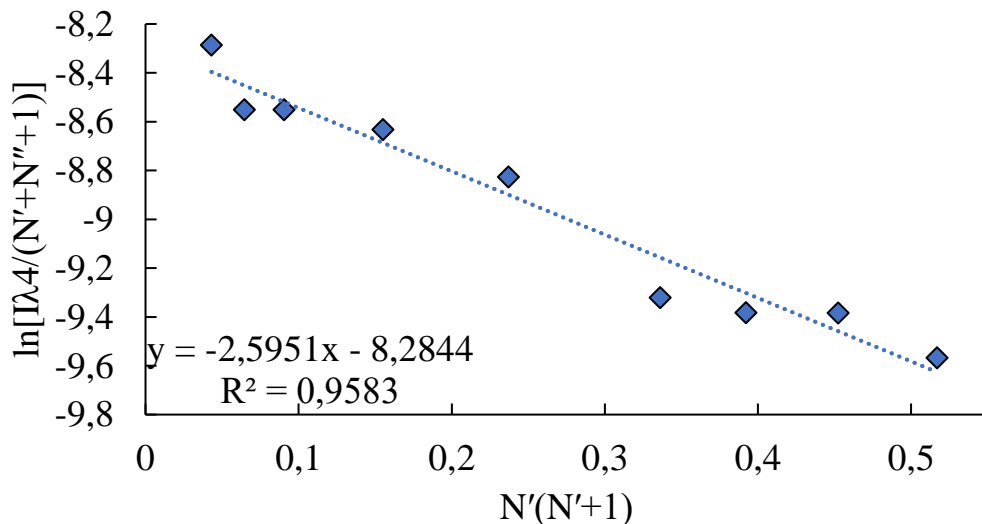


Рис. 90. График зависимости $\ln[I\lambda^4/(N'+N''+1)]$ и $N'(N'+1)$ для определения вращательной температуры азотной МП атмосферного давления с использованием участка полосы молекулы *ОН*.

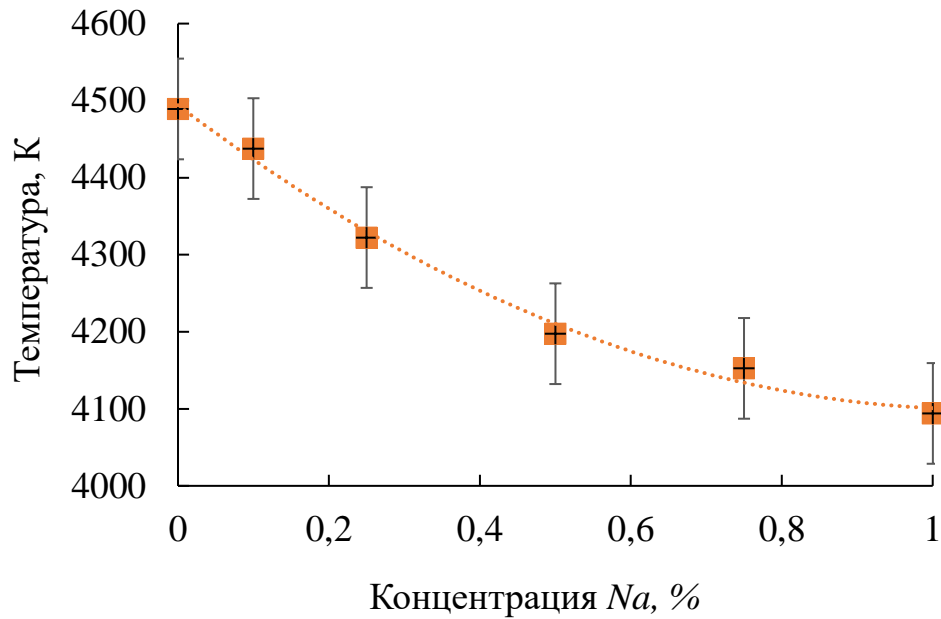


Рис. 91. Влияние концентрации Na на температуру плазмы, определенную с помощью участка полосы OH .

Использование образующих фон МП молекулярных полос двухатомных молекул позволяет определить важнейший параметр плазмы — газовую температуру или температуру тяжелых частиц. Излучение МП без добавления в нее аэрозоля пробы, как было показано в разделе 3.2, состоит в основном из полос молекулы N_2 и N_2^+ , тогда как добавление водного аэрозоля приводит к существенному изменению интенсивности полос N_2 и N_2^+ и появлению новых: NO , NH , OH . Пространственная неоднородность МП и изменяющийся ее молекулярный состав требует использования нескольких молекулярных полос различных молекул. Так в центральной области МП целесообразно использовать полосу радикала OH , тогда как в периферийной области плазмы его излучение отсутствует. С другой стороны, излучение молекулы N_2 и N_2^+ целесообразно использовать в периферийных областях МП, так как в центре интенсивность полос падает практически до нуля, при потоке распылителя выше 0.65 л/мин. Максимум температуры МП, определенной с помощью вращательных линий полосы N_2^+ , наблюдается в зоне взаимодействия СВЧ поля с МП внутри ДЭ СВЧ резонатора и составляет ~ 4000 K. Температура МП, определенная в центральной области плазмы с введенным в нее водным аэрозолем, составляет около 4000 – 4500 K, что

несколько выше значений, полученных для аналогичных ИВС на основе МП, использующих азот в качестве плазмообразующего газа при уровне мощности около 1000 Вт [49,145]. Для сравнения газовая температура ИСП составляет $\sim 5000 - 6000$ К [188], что сравнимо с полученными значениями температуры МП.

3.6.3. Определение концентрации электронов в МП

Концентрацию электронов в МП можно определить по полуширине линии водорода $H(\beta)$ с $\lambda = 486.13$ нм, вызванной квадратичным Штарк-эффектом, без какого-либо предположения о наличии ЛТР в плазме [58,91,180,189,190]. Спектральной линии $H(\beta)$ в спектрах излучения МП, в отличие от спектров ИСП, нет, вероятно из-за химических реакций: $H_2O \rightarrow OH + H$, $N_2 \rightarrow N + N$, $H + N \rightarrow NH$ и достаточно высокой энергии возбуждения линии $H(\beta) \sim 10$ эВ [191]. Напомним, что энергия диссоциации молекулярного азота составляет около 9 эВ.

Концентрацию электронов для находящейся в состоянии ЛТР МП можно определить, воспользовавшись уравнением Саха, записанным в виде:

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} n_e = \frac{2}{\Lambda^3} \frac{U_{i+1}}{U_i} \exp\left(-\frac{(\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i)}{k_B T}\right), \quad (27)$$

где n_e – концентрация электронов, n_i – концентрация атомов в i -й степени ионизации; i – число недостающих электронов, Λ – длина волны де-Бройля для электрона, ε_i – энергия, необходимая для удаления электронов из нейтрального атома, то есть для создания атома i -й степени ионизации, U_i – статистическая сумма, k_B – постоянная Больцмана и T – температура.

Уравнение Саха выполняется, если процессы ионизации и рекомбинации проходят по одному и тому же пути – плазма рассматривается как идеальный газ, кулоновская энергия мала по сравнению с тепловой.

Определённая по (27) концентрация электронов МП в аналитической зоне с введенным раствором 3 % мас. HNO_3 составляет около 10^{13} см $^{-3}$, что существенно ниже значений ИСП – $2 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ и соответствует литературным данным для ИВС

на основе МП, использующих азот в качестве плазмообразующего газа при уровнях подводимой к МП мощности около 1 кВт [23,49,56].

Влияние различных элементов на концентрацию электронов в МП различно. Элементы периодической системы Менделеева со средней энергией ионизации, например *In* – 5.79 эВ с концентрацией 1 % мас, повышает концентрации электронов примерно в 2 раза (рис. 92). Для элементов с высокой энергией ионизации, например *Bi* – 7.29 эВ, увеличения концентрации электронов в МП практически не происходит.

Существенно большее влияние на концентрацию электронов в МП оказывают элементы с низкой энергией ионизации, к которым относятся ЛИЭ. Увеличение концентрации, например, *Na* до 1 % мас. приводит к росту концентрации электронов значений до 10^{14} см⁻³.

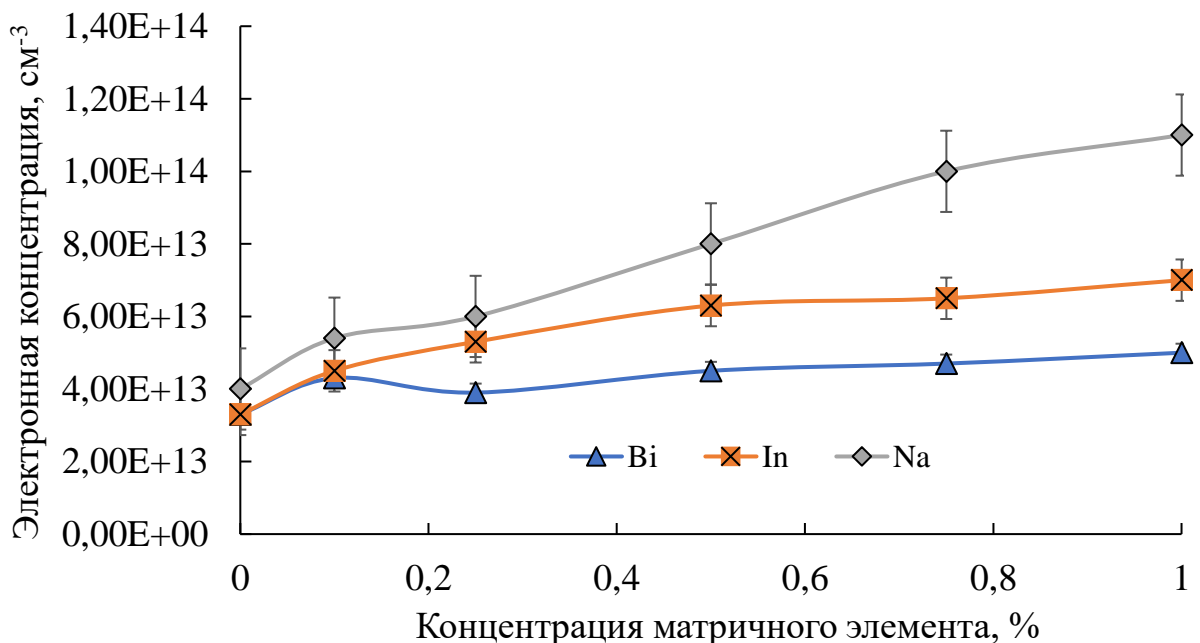


Рис. 92. Зависимость концентрации электронов от концентрации матричного элемента на примере *Bi*, *In*, *Na*.

3.6.4. Сравнение параметров плазмы ИВС на основе МП и ИСП

Вышеперечисленные фундаментальные параметры МП могут быть использованы для сравнения различных ИВС, отличающихся типом плазмообразующего газа, уровнем передаваемой к МП мощности, конструкцией

СВЧ резонатора, системами создания и ввода пробы. ИВС на основе МП можно разделить на две группы по типу используемого плазмообразующего газа: I – атомарный газ (*Ar*, реже *He*) и II – молекулярный газ (практически всегда *N₂*).

ИВС, использующие атомарный газ, (см. таблицу 12) работают, как было сказано в главе 1, при относительно низких уровнях мощности (50 – 250 Вт) и потребляют небольшое количество газа (0.5 – 5 л/мин) [19,21,148,192,193]. Ограничение подаваемой к МП мощности в основном связано с эффектом филоментации аргоновой МП, подробно о котором сообщалось в разделе 1.2. Определение температуры МП проводили с использованием интенсивностей спектральных линий атомов (обычно *Ar* или *Fe*). Измеренная по атомным линиям температура МП, составляет от 3000 до 6000 К, в зависимости от конструкции, используемой мощности и расхода газа. Определенная по интенсивностям спектральных линий атомов и молекул температура МП в таких ИВС существенно отличается. К примеру, газовая температура, определенная по интенсивностям молекулярной полосы радикала *ОН*, обычно не превышает 2000 – 3000 К [20,194], а концентрация электронов $\sim 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Аналитические характеристики источников ИВС на основе МП, использующие атомарный плазмообразующий газ, заметно уступают ИСП, из-за чего они не находят применения в коммерческих АЭС спектрометрах.

Существенным отличием ИВС с азотной МП являются близкие значения температуры плазмы, определенные как по интенсивностям спектральных линий атомов, так и по интенсивностям вращательных линий молекулярных полос двухатомных молекул. Для таких ИВС характерно использование передаваемой к МП мощности около 1000 – 1500 Вт и расход азота от 5 до 25 л/мин (таблица 12). Температура МП обычно составляет $\sim 5000 \text{ К}$ и меняется в зависимости от параметров ИВС.

Таблица 12

Температура и электронная концентрация ИВС на основе МП и ИСП.

Тип ИВС	Условное название/мода	Плазм. газ	Электронная концентрация, см ⁻³	Температура плазмы, К	Газовая температура, К	Источник
МП	ТМ ₀₁₀	Ar	3.8 × 10 ¹⁴	4500 (Ar)	1150 (OH)	[195]
		He	1.3 × 10 ¹⁴	3400 (He)	1300 (OH)	
	ТЕ ₁₀₁	Ar	1.1 × 10 ¹⁵	4600-5900 (Fe)	2500-3600 (OH)	[20,194]
		He	4 × 10 ¹⁴	4000-6400 (Ar)	4900 (N ₂ ⁺) 2200 - 2700 (OH)	
	Резонатор Окамото	N ₂	5 × 10 ¹³	5400 (Fe)	5000 (N ₂ ⁺)	[19,21,148,192,193]
		He	2.3 × 10 ¹⁴	5000 (Fe)	–	
	СМР	N ₂	<1 × 10 ¹⁴	4900-5500 (Fe)	4300 (N ₂ ⁺)	[10,12]
		He	4 × 10 ¹⁴	3430 (He)	1620 (OH)	
	МРТ	Ar	7 × 10 ¹⁴	5300-6000 (Fe)	1500 - 6000 2000	[144,157,196,197]
		He	1 × 10 ¹⁴			
Резонатор Хаммера Н ₁₀	N ₂	10 ¹³	5100 (Fe)	4000 - 5000 (N ₂ ⁺)	[24,49,127]	
Н ₀₁₁	N ₂	2 × 10 ¹³	5200 (Fe)	4000 - 4500 (N ₂ ⁺) 4500(OH)	[169]	
ИСП	ИСП	Ar	2 · 10 ¹⁵	5000-7000 (Fe)	5000-6000 (OH)	[1,14,48,74,82,92,198,199]

3.7. Заключение к Главе 3

Исследование параметров созданного ИВС с МП показало, что излучение плазмы расположено в основном в ультрафиолетовой области спектра и представляет собой высоко структурированные молекулярные полосы. В МП без добавления водного аэрозоля фон состоит из полос молекулярного азота, соответствующих электронно-колебательно-вращательным переходам молекулы N_2 и молекулы N_2^+ . Одним из преимуществ использования тороидальной формы МП, является пространственное разделение излучения N_2 и N_2^+ 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 . Показано, что максимум интенсивностей спектральных линий атомов наблюдается не в центре МП при $R = 0$ мм, а в приграничной к области нагрева МП СВЧ полем.

Сопоставление спектров излучения МП и ИСП, полученных при одинаковой базовой экспозиции детектора и осветительной схеме, показало, что излучение молекулярной полосы молекулы NO в области 190-280 нм в МП практически на порядок интенсивней по сравнению с ИСП, тогда как выше 280 нм начинает проявляться сплошной фон в ИСП. Аналитические линии большинства элементов таблицы Менделеева в ИСП с температурой около 5000-7000 К являются в основном ионными (первой степени ионизации) и расположены в области 160-300 нм, где излучение фона ИСП минимально. Отношение сигнал/фон для спектральных линий атомов в ИВС на основе МП сопоставимо или в несколько раз выше аналогичного в ИСП, тогда как для ионных линий - наоборот. Такой результат объясняется различием температур ИВС. Интенсивные линии в спектре МП расположены в области от 180 нм – S (сера) до 780 нм – Rb (рубидий), причём наибольшее количество аналитических спектральных линий элементов сосредоточено в области 200 – 470 нм.

Проведенный анализ влияния рабочих параметров ИВС с МП (расходы охлаждающего, промежуточного и газа распылителя, подводимая к МП мощность

и скорость подачи пробы) на интенсивность спектральных линий атомов и ионов пробы показал, что поток газа распылителя вносит наибольший вклад в величину интенсивности. Для элементов с высокой энергией возбуждения, 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 и низкой энергией возбуждения – не менее 0.65 л/мин. Показано, что увеличение подаваемой к МП мощности с 1200 до 1700 Вт приводит к увеличению интенсивности ионных линий в 1.5-2 раза и к слабому росту атомных (менее 1.2 раза), который практически нивелирует рост фона МП.

Установлено существенное влияние матричных ЛИЭ *Na* (натрий) и *In* (индий) с концентрацией до 1 % мас. на интенсивность спектральных линий атомов и ионов пробы. Элементы со средней и высокой энергией ионизации практически не влияют на интенсивность атомарных спектральных линий элементов и приводят к снижению интенсивности ионных линий. Влияние ЛИЭ более выражено – наблюдаются как депрессирующее, так и усиливающее действие, вызванные, вероятно, как изменением концентрации электронов, приводящим к линейному изменению равновесия между атомами и ионами, так и к снижению температуры МП. Увеличение подводимой к МП мощности приводит к снижению влияния ЛИЭ на интенсивность спектральных линий элементов.

Определена температура МП с использованием спектральных методов нахождения температуры плазмы по интенсивностям спектральных линий атомов *Fe(I)* (железо), *Co(I)* (кобальт) и вращательным линиям молекулярных полос N_2^+ , *OH*, значения которых составляют ~ 4000. Концентрация электронов МП в аналитической зоне с введенным раствором 3% мас. HNO_3 составляет около 10^{13} см^{-3} , что существенно ниже значений ИСП – 10^{15} см^{-3} и соответствует литературным данным для ИВС с МП, в которых используют азот в качестве плазмообразующего газа при близких уровнях подводимой к МП.

На основе разработанного источника возбуждения спектров с микроволновой плазмой и оптического спектрального прибора «Гранд» создан экспериментальный образец спектрометра «Гранд-СВЧ». Спектрометр позволяет

одновременно регистрировать спектры излучения микроволновой плазмы в области 190-780 нм с базовой экспозицией от 2 мс при спектральном разрешении 10 пм в области 190-350 нм и 30 пм в области 350-780 нм. Использование оптического спектрального прибора высокого разрешения «Гранд» позволило существенно ускорить анализ (время анализа одной пробы не более 1 минуты) многоэлементных растворов по сравнению со спектрометром Agilent MP-AES, в котором используется сканирующий монохроматор. Экспериментально достигнут больший на порядок величины динамический диапазон определения элементов при использовании одной длины волны (до 5 порядков) в классе спектрометров с источниками возбуждения спектров с азотной микроволновой плазмой (Agilent MP-AES до 4 порядков) за счёт более широкого диапазона линейности разработанного источника возбуждения, а также за счет поочерёдной регистрации спектров плазмы с двумя временами экспозиции, значения которых отличаются на порядок и более. Это достигается за счет снижения уровня фона в аналитической области плазмы, увеличения объема и температуры микроволновой плазмы для обеспечения полноты протекания процессов испарения, десольватации, возбуждения и ионизации пробы. Экспериментально достигнута максимальная для источников возбуждения с микроволновой азотной плазмой минерализация пробы - 10 % мас. что достигается с помощью увеличения подводимой к плазме мощности до 1700 Вт и снижения потока газа распылителя до 0.45 л/мин

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ СОЗДАННОГО СПЕКТРОМЕТРА С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

В четвертом разделе представлены примеры использования разработанного оптического спектрометра с МП при анализе неорганических и органических растворов. В частности, показаны возможности определения элементов в воде по ГОСТ Р 57165-2016 как с применением стандартной системы распыления проб, так и с применением метода генерации гидридов.

4.1. Определение элементного состава воды

В соответствие с требованиями СанПиН 2.1.4.1074-01 [200] для определения содержания химических элементов таблицы Менделеева в воде применяется два метода анализа: АЭС с ИСП и ААС с электротермическим атомизатором. Метод ГОСТ Р 57165–2016 [201] предусматривает определение тяжелых и токсичных металлов в питьевой (в том числе в минеральной, расфасованной в емкости), дистиллированной, природной (поверхностной, в том числе морской и подземной) и сточной (в том числе очищенной) воды, а также льда и атмосферных осадков без учета разбавления с использованием ИСП-АЭС. Метод позволяет определять массовые концентрации следующих элементов:

Таблица 13

Массовые концентрации элементов по ГОСТ Р 57165—2016 [201].

алюминия	от 0.01 до 50 мг/дм ³ ;	меди	от 0.001 до 50 мг/дм ³ ;
бария	от 0.001 до 50 мг/дм ³ ;	молибдена	от 0.001 до 10 мг/дм ³ ;
бериллия	от 0.0001 до 10 мг/дм ³ ;	мышьяка	от 0.005 до 50 мг/дм ³ ;
бора	от 0.01 до 50 мг/дм ³ ;	натрия	от 0.1 до 500 мг/дм ³ ;
ванадия	от 0.001 до 50 мг/дм ³ ;	никеля	от 0.001 до 10 мг/дм ³ ;
висмута	от 0.05 до 10 мг/дм ³ ;	олова	от 0.005 до 5.0 мг/дм ³ ;
вольфрама	от 0.05 до 10 мг/дм ³ ;	свинца	от 0.003 до 10 мг/дм ³ ;

Окончание таблицы 13.

железа	от 0.05 до 50 мг/дм ³ ;	селена	от 0.05 до 10 мг/дм ³ ;
кадмия	от 0.0001 до 10 мг/дм ³ ;	серебра	от 0.005 до 50 мг/дм ³ ;
калия	от 0.05 до 500 мг/дм ³ ;	серы	от 0.05 до 50 мг/дм ³ ;
кальция	от 0.01 до 50 мг/дм ³ ;	стронция	от 0.001 до 50 мг/дм ³ ;
кобальта	от 0.001 до 10 мг/дм ³ ;	сурьмы	от 0.005 до 50 мг/дм ³ ;
кремния	от 0.05 до 5,0 мг/дм ³ ;	титана	от 0.001 до 50 мг/дм ³ ;
лития	от 0.01 до 50 мг/дм ³ ;	фосфора	от 0.02 до 50 мг/дм ³ ;
магния	от 0.05 до 50 мг/дм ³ ;	хрома	от 0.001 до 50 мг/дм ³ ;
марганца	от 0.001 до 10 мг/дм ³ ;	цинка	от 0.005 до 50 мг/дм ³ .

Согласно ГОСТ Р 52361–2005 [151], **предел определения** – это наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методики анализа вещества или материала с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности. Предел определения, как правило, выше предела обнаружения примерно в 2-3 раза.

В таблице 14 приведены пределы количественного определения элементов таблицы Менделеева с использованием аксиального и радиального обзора спектрометра с ИСП. Значения пределов количественного определения установлены как утроенный ПО соответствующего элемента. Значения пределов определения, приведенные без скобок, получены по результатам межлабораторных испытаний, участникам которого было предложено сообщить предел обнаружения, достигнутый в их лаборатории. В таблице приведены медианы представленных значений. Данные в скобках взяты из других источников [201]. В таблице также приведены полученные для разработанного оптического спектрометра с МП ПО и пределы определения, рассчитанные как утроенное значение ПО. Зеленым цветом выделены пределы количественного определения, удовлетворяющие требованиям ПДК, а красным цветом – превышающие ПДК.

Таблица 14 – Предел количественного определения элементов (мкг/л) по ГОСТ 57165-2016 [201], полученных с использованием ИСП-АЭС с радиальным и аксиальным обзором, разработанного оптического спектрометра с МП, а также ПДК (СанПиН 2.1.4.1074-0)

Э-т	λ , нм	Предел количественного определения ИСП АЭС		ПО МП АЭС	Предел количественного определения МП АЭС	ПДК
		Радиальный обзор	Аксиальный обзор			
Ag	328.068	(20)	(4)	0.6	1.8	50
	338.289	(20)	(10)			
Al	167.079	1	2	1.6	4.8	500
	308.215	100	17			
	396.152	10	6			
As	188.979	18	14	50 ¹	150 ²	50
	193.696	5	14			
	197.197	(100)	31			
B	182.528	(6)	—	1	3	500
	208.957	(5)	(7)			
	249.677	10	5			
	249.772	4	24			
Ba	230.425	—	3	0.2	0.6	100
	233.527	2	0.5			
	455.403	6	0.7			
	493.408	(3)	0.4			
Be	313.042	(2)	(0.1)	0.2	0.6	0.2
	313.107	—	(0.3)			
	234.861	(5)	(0.1)			
Bi	223.060	(40)	(17)	30	90 ²	100
	306.770	(80)	(165)			
Ca	315.887	100	13	0.1	0.3	*
	317.933	26	4			
	393.366	0.4	25			
	422.673	—	—			
Cd	214.441	1	0.9	1.2	4	1
	226.502	4	0.2			
	228.802	2	0.5			

Продолжение таблицы 14

Co	315.887	100	13	4 ¹	12	100
	317.933	26	4			
	228.616	6	1			
	238.892	10	3			
Cr	205.559	1	5	0.3 ¹	1	50
	267.719	4	2			
	283.563	(10)	(2)			
Cu	324.754	9	2	0.7	2	1000
	327.396	4	3			
Fe	238.204	14	(3)	1.2		300
	259.940	6	2			
	271.441	—	—			
K	766.490	66	20	5	15	*
	769.896	—	(230)			
Li	460.290	900	(700)	0.1		30
	670.778	6	10			
Mg	279.078	33	19	0.1	0.3	*
	279.553	1	7			
	285.213	4	14			
Mn	257.610	1	0.4	0.3	1	100
	293.305	(20)	(8)			
Mo	202.031	(30)	(2)	3 ¹	10	250
	204.597	(50)	(6)			
Na	330.237	(20)	300	5		200000
	588.995	20	200			
	589.592	93	20			
Ni	221.648	10	2	1.8 ¹	6	100
	231.604	15	2			
Pb	220.353	14	5	4.5		30
	283.305	(70)	(20)			
Sb	206.834	(100)	(4)	9	30 ²	50
	217.582	(100)	(18)			
Se	196.089	(100)	(7)	6	20 ²	10
	203.984	(100)	(7)			

Окончание таблицы 14

Si	212.412	3	(13)	9	30	10000
	251.611	20	10			
	286.158	(30)	24			
Sn	189.988	(100)	(60)	20	60 ²	**
	235.485	(100)	(200)			
	283.998	—	(120)			
Sr	407.771	2.6	0.6	0.1	0.3	7000
	421.552	0.1	0.1			
	460.733	(10)	(3)			
Ti	334.941	(5)	(2)	3	9	**
	336.123	(10)	(1)			
	337.280	(10)	—			
	368.521	(10)	—			
V	290.881	(10)	—	0.4 ¹	1.2	100
	292.402	(10)	(3)			
	310.229	(10)	(0.7)			
	311.071	(10)	(1)			
W	202.998	(60)	—	10 ¹	30	50
	207.912	(30)	(10)			
	209.860	(60)	(20)			
	222.589	(60)	(30)			
	239.711	(60)	—			
Zn	202.548	—	(3)	2.8	9	35
	206.200	13	5			
	213.857	3.3	1			

Примечания:

¹Длина волны: As – 234.98; Co – 345.35; Cr – 428.97; Mo – 379.82; Ni – 341.47; V – 309.31; W – 429.46 нм;

²Предел количественного определения МП может быть уменьшен более чем в 10 раз при использовании метода генерации гидридов;

* ПДК Mg, Ca и K различается в широких пределах в зависимости от категории воды;

** В цитируемом источнике нет данных.

Отметим, что ПО разработанного оптического спектрометра с МП получены с использованием стандартной системы ввода пробы, состоящей из пневматического распылителя *OneNeb* и двухпроходной распылительной камеры. Полученные пределы количественного определения для большинства элементов удовлетворяют требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 (Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества) [200] и сравнимы с получаемыми при использовании ИСП с радиальным способом наблюдения плазмы. Предел количественного определения таких элементов как *As*, *Se* и других гидридообразующих элементов может быть существенно снижен с использованием метода генерации гидридов [132]. Для *Cd* и *Be* предел количественного определения может быть снижен либо за счет концентрирования раствора, что увеличивает трудоемкость и время анализа, либо за счет использования ультразвукового распылителя [202]

В работе [203] использовали ультразвуковой распылитель Cetac U5000AT (Teledyne, США) совместно со спектрометром Agilent MP-AES 4100. Согласно опубликованным данным, использование ультразвукового распылителя позволяет снизить ПО прибора для ряда важных элементов, таких как *Al*, *As*, *Au*, *Cd*, *Se* и *Pt*, более чем в 10 раз. Для элементов *Ag*, *Cr*, *Cu*, *Ni*, *Pb* и *Tl* улучшение ПО варьируется от 1 до 7 раз (см. таблицу 15).

Таблица 15 – Пределы обнаружения (мкг/л) спектрометра Agilent MP-AES 4100 при использовании ультразвукового распылителя Cetac U5000AT

Элемент	λ , нм	ПО _{стд. расп.}	ПО _{USN}	ПО _{стд. расп.} / ПО _{USN}
Ag	328.068	0.5	0.2	2.5
Al	396.152	0.6	0.05	12
As	193.695	45	1.2	37
Au	267.595	1.8	0.1	18
Be	234.861	0.1	0.09	1.1
Cd	228.802	1.4	0.07	20

Окончание таблицы 15

Co	340.511	3.1	2.8	1.0
Cr	425.433	0.5	0.3	1.6
Cu	324.754	0.6	0.6	1.0
Fe	259.940	1.6	0.2	8.0
Mn	403.076	0.25	0.12	2.0
Mo	379.825	1.5	0.5	3.0
Ni	352.454	1.3	0.4	3.3
Pb	405.781	4.4	0.9	4.8
Pd	340.458	3.8	1.2	3.1
Pt	265.945	4.5	0.3	15
Se	196.026	70	0.7	100
Th	401.913	6.0	3.7	1.6
Tl	535.046	2.1	0.3	7
Zn	213.857	2.8	0.7	4.0

Исходя из полученных ПО (таблица 15), можно предположить, что спектрометр с азотной МП с ультразвуковым распылителем позволяет проводить анализ воды по СанПиН 2.1.4.1074-01. Поскольку спектрометр с МП позволяет существенно снизить эксплуатационные расходы, разработка аттестованной методики анализа воды является важной задачей, позволяющей использовать разработанное оборудование в лабораториях экологического контроля и водоканалов РФ.

4.1.1. Определение Sb и As в водных растворах с использованием метода генерации гидридов

Аналитический контроль токсичных элементов в питьевой и минеральной водах на следовом уровне является актуальной задачей аналитической химии, так как, даже присутствуя в окружающей среде в малых количествах, токсичные элементы (*As*, *Hg*, *Sb*, *Se* и др.) оказывают воздействие на человека, приводя к

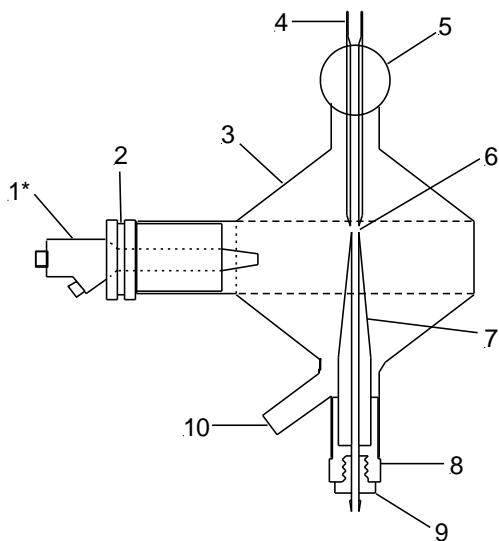
отравлениям. Использование метода создания гидридов позволяет повысить чувствительность определения элемента и снизить полученные ПО.

Генерация гидридов – это способ введения образца в газовой фазе, позволяющий определять следовые и ультраследовые количества аналита. Данный способ подходит для ограниченного числа элементов, которые могут образовывать летучие соединения – гидриды при комнатной температуре: *As, Bi, Se, Te, Sn, Sb*. В кислой среде в присутствии восстановителя, например боргидрида натрия, эти элементы образуют гидриды: *AsH₃, SbH₃, BiH₃, H₂Se, H₂Te, SnH₄*. Процесс их генерации делится на следующие этапы [128]:

- 1) восстановление элемента до необходимой валентности;
- 2) химическое образование гидридов;
- 3) отделение выделенных гидридов и, при необходимости, предварительное концентрирование;
- 4) перенос гидридов и других газообразных продуктов в МП;
- 5) разложение гидридов с последующей атомизацией, эмиссией и ионизацией.

В качестве примера рассмотрим определение содержания *Sb* и *As* в водных растворах при использовании метода генерации гидридов. Определение содержания сурьмы начинают с восстановления *Sb (V)* до *Sb (III)* 1 % мас. раствором иодида калия - *KI* при нагревании до 80 °С в течение 5 мин с последующим разбавлением 1М *HCl*. В качестве восстановителя использовали 1.5% мас. раствор *NaBH₄*, стабилизированный 0.1 % *NaOH* [132]. *As* определяли при тех же условиях.

Для создания летучих гидридов использовали многофункциональную распылительную камеру – MSIS G8000-63003 (сокращение от *Multimode Sample Introduction System, Agilent, США*), показанную на рисунке 93. Система MSIS устанавливается на спектрометр вместо стандартной двухходовой распылительной камеры. Схема подключения системы MSIS показана на рисунке 94.



1. Распылитель
2. Втулка распылителя
3. Корпус распылительной камеры
4. Верхняя трубка подачи реагента (восстановителя)
5. Верхний разъем (к горелке)
6. Реакционный промежуток
7. Нижний реакционный конус
8. Втулка реакционного конуса
9. Переходник
10. Дренаж

Рис. 93. Многофункциональная система ввода проб MSIS.

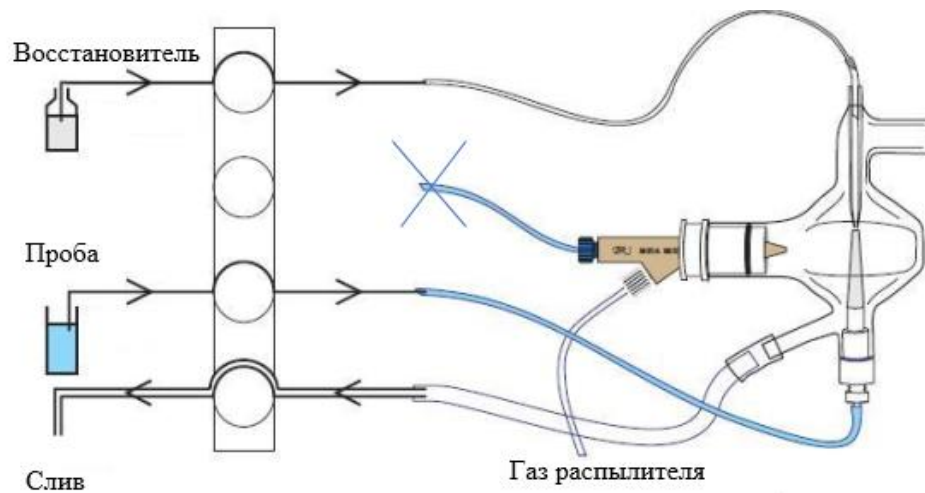


Рис. 94. Схема подключения многофункциональной распылительной камеры – MSIS для получения гидридов.

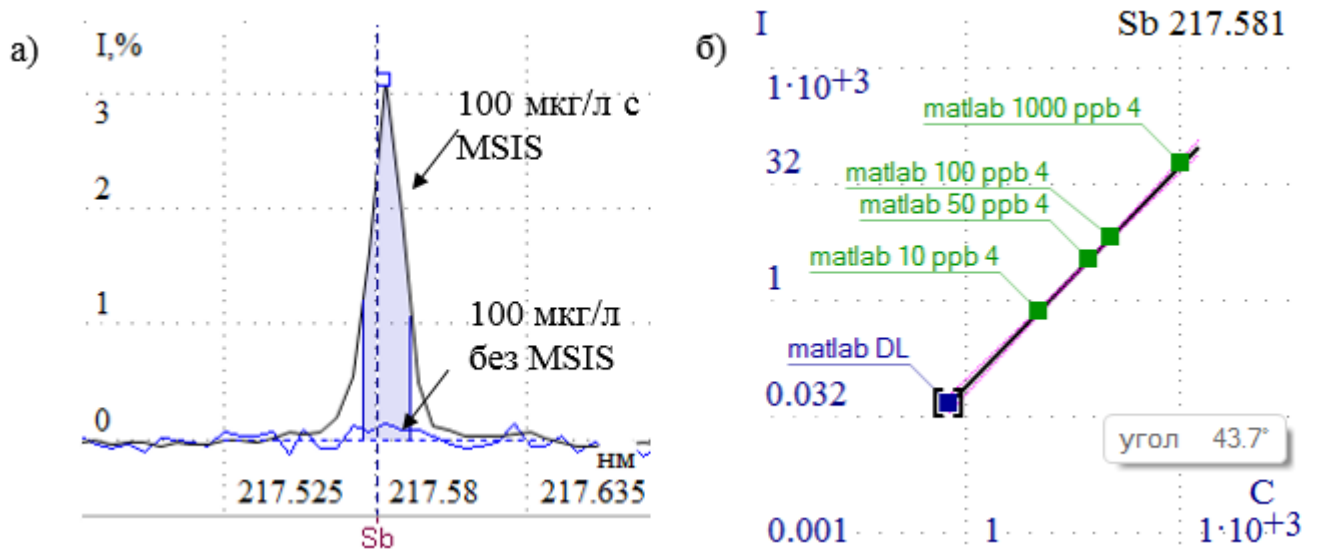


Рис. 95. Линия Sb 217.58 нм при концентрации Sb 100 мкг/л с/без использования MSIS – а), градуировочный график для определения Sb в диапазоне от 10 до 1000 мкг/л – б).

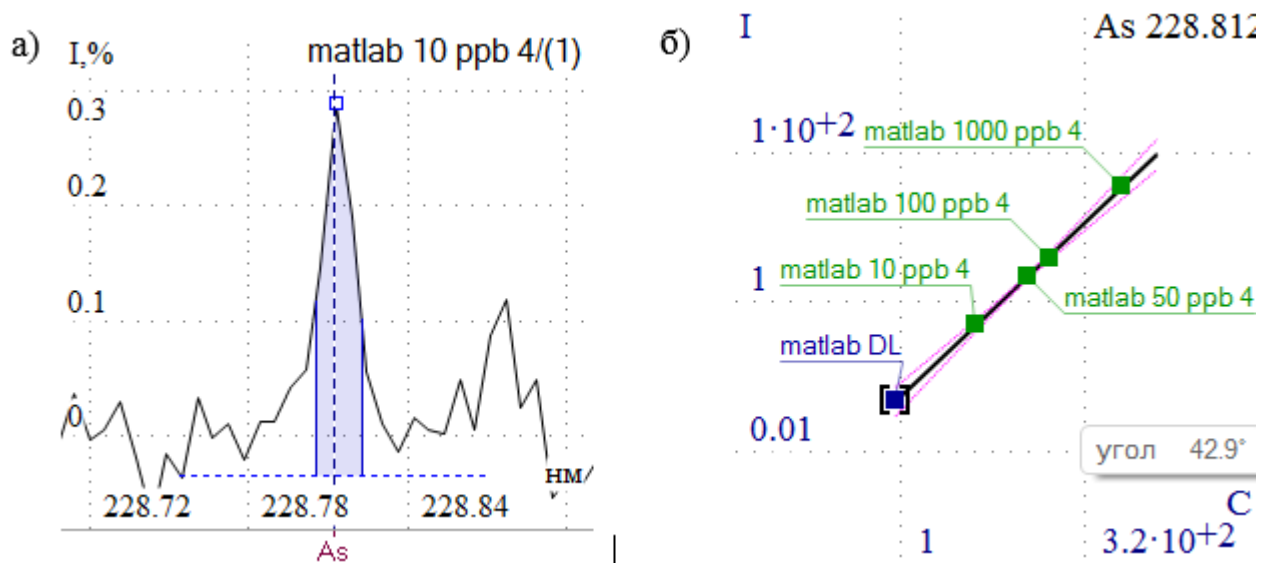


Рис. 96. Линия As 228.81 нм при концентрации As 10 мкг/л – а), градуировочный график для определения As в диапазоне от 10 до 1000 мкг/л – б).

На рисунке 95 и 96 показаны спектральные линии Sb 217.58 и As 228.81 нм при концентрации 10 мкг/л и их градуировочные графики. ПО для приведенных элементов составляют ~ 1 и 2 мкг/л соответственно и могут быть снижены путем изменения протекания химической реакции или, например, при увеличении времени реакции за счет использования большей площади реакционного конуса в генераторах гидридов других конструкций. Существенное повышение

интенсивности спектральных линий, прежде всего, связано с увеличением эффективности переноса аналита в МП, которая может достигать 100 %, тогда как при использовании традиционной системы ввода пробы – всего 1-1.5 % [36].

Использование вышеописанного метода позволяет решать задачи, например, определения содержания *As* и *Sb* в питьевой воде; определения *Sb*, являющейся важнейшим маркером продуктов выстрела при проведении криминалистической экспертизы [204,205]; определение *Sb* в цинке [206] и др.

4.2. Анализ токсичных продуктов

Для решения задачи определения особо вредных и токсичных элементов, в герметичный защитный химический бокс из нержавеющей стали был встроены разработанный ИВС вместе с горелкой, системой ввода пробы и перистальтическим насосом [103,120]. Магнетрон с вспомогательными системами размещен под боксом и соединен с резонатором через волновод, герметично запаянный полимерным материалом. На рисунке 97 показан внешний вид спектрального комплекса с защитным химическим боксом. Горелка установлена на специальный быстросъемный зажим типа «шаттл» (см. рис. 98), который двигается по оптической оси резонатора и позволяет ввести и зафиксировать в нужном положении горелку в резонаторе.



Рис. 97. Внешний вид защитного химического бокса с установленным внутри ИВС с МП и спектральным прибором «Гранд».

Для получения спектров излучения плазмы применен спектральный прибор «Гранд». Ввод излучения МП в спектрометр осуществляется с помощью волоконно-оптического жгута-разветвителя через герметичное окно, установленное в боковой стенке химического бокса (см. рис. 99). Комплекс позволяет проводить анализ токсичных веществ практически без участия человека.

Авторы работы [36] показали, что в азотно-аргоновой ИСП при подводимой к плазме мощности 1.2 кВт концентрация электронов ниже в ~ 5 раз (около $9 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$), температура плазмы также ниже на $\sim 1000 \text{ К}$, чем в аргоновой плазме при той же вкладываемой мощности. Такое снижение создает благоприятные условия для определения элементов, линии которых лежат выше 300 нм, и приводит к снижению ПО на 1-2 порядка. Выигрыш в чувствительности особенно велик для РЗЭ, U и щелочных элементов. Так ПО Li , Rb , Rh и U в N_2 - Ar -ИСП равны, соответственно, 0.013; 15; 0.94; 20 мкг/л, в то время как в Ar -ИСП они равны 3.8; 1200; 44; 250 мкг/л [207]. Полученные результаты можно объяснить меньшим числом возбуждаемых спектральных линий элемента и, следовательно, более интенсивными основными линиями и меньшим уровнем фона плазмы.

Поскольку температура плазмы и концентрация электронов N_2 - Ar -ИСП близки параметрам созданного ИВС с азотной МП, можно ожидать сопоставимых результатов при определении Li , Rb , Rh и РЗЭ элементов. Безусловно, это предположение нуждается в экспериментальной проверке.

Одним из применений разработанного комплекса с защитным химическим боксом является определение элементного состава радиоактивных элементов, таких как U , Pt , Am и др. и их примесей. Известно, что группа редкоземельных и трансурановых элементов содержит большое число спектральных линий, которые существенно затрудняют анализ примесей в таких материалах.

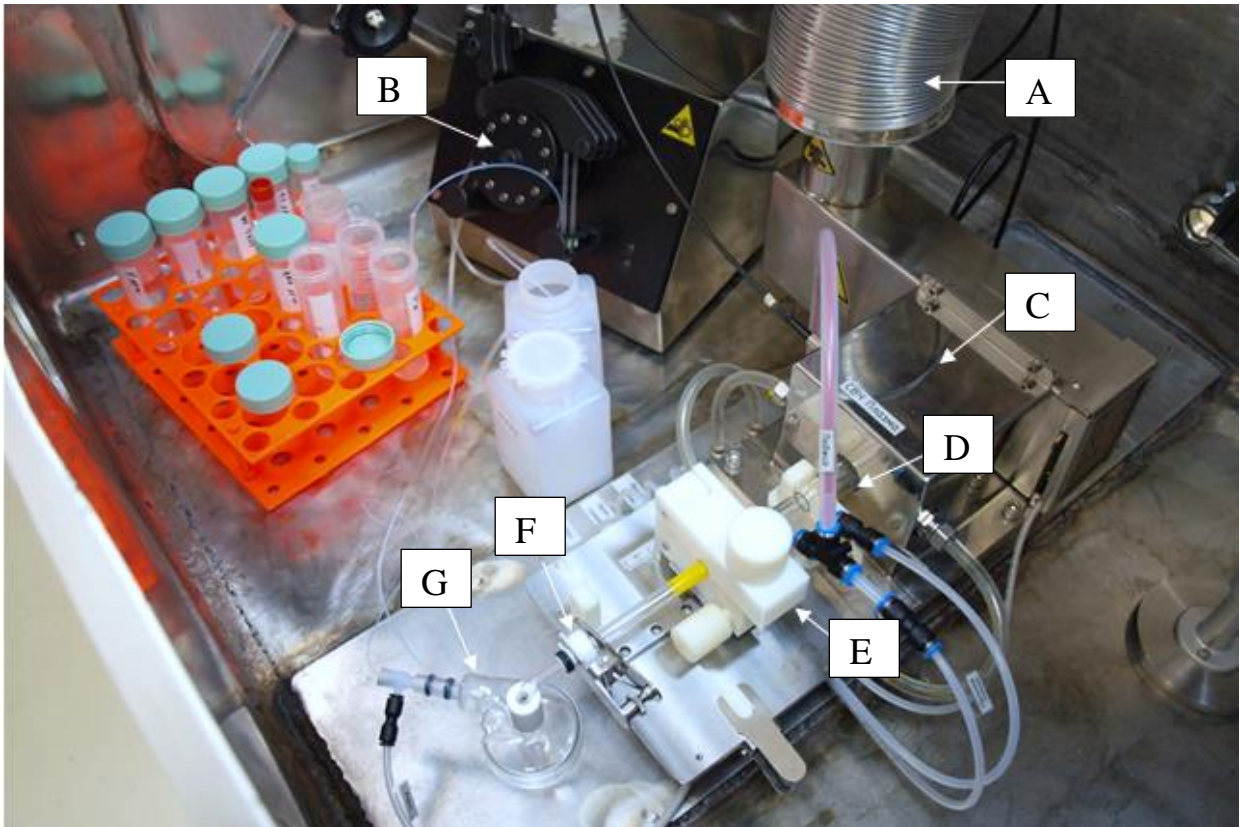


Рис. 98. Внутреннее содержимое защитного химического бокса: А – вытяжка продуктов горения, В – трехканальный перистальтический насос, С – СВЧ резонатор с защитным кожухом, D – плазменная горелка, E – быстросъемный зажим горелки, F – быстросъемный зажим распылительной камеры, G – распылитель и распылительная камера.

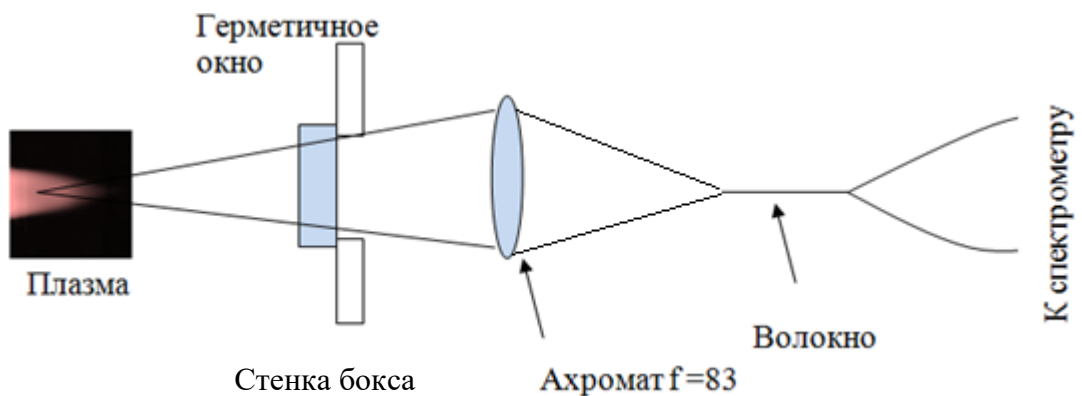


Рис. 99. Схема освещения спектрометра «Гранд-2».

На рисунке 100 показан обзорный спектр U в области 190-780 нм с вычтенным молекулярным фоном МП.

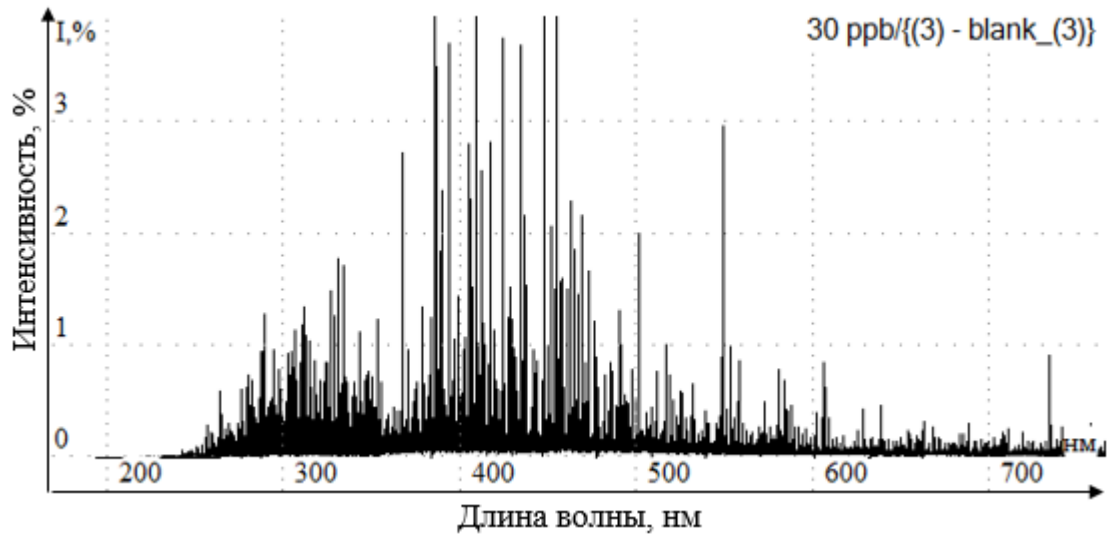


Рис. 100. Обзорный спектр *U* в области 190-780 нм, зарегистрированный на спектрометре «Гранд-2» с защитным химическим боксом.

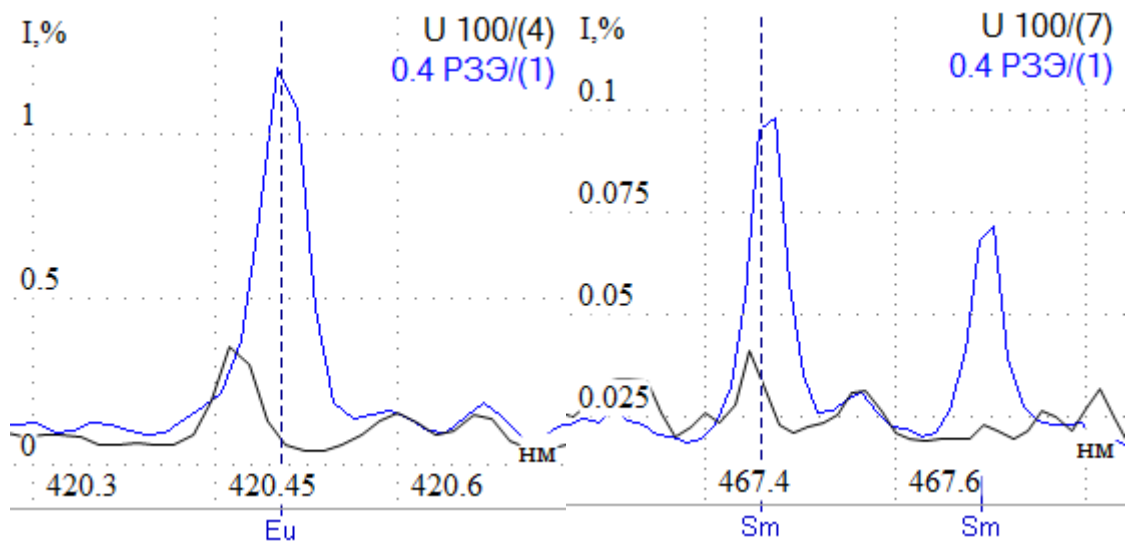


Рис. 101. Спектральные линии *Eu* и *Sm* (0.4 мг/л) с наложением спектра *U* (100 мг/л), зарегистрированные на спектральном приборе «Гранд».

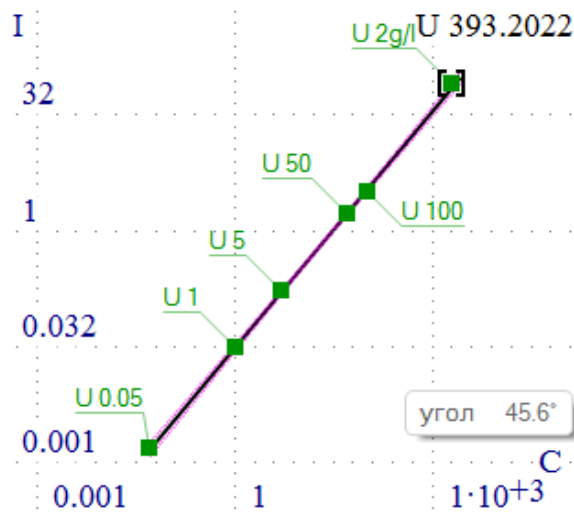


Рис. 102. Градуировочный график U 393.20 нм в диапазоне от 50 мкг/л до 100 мг/л, зарегистрированный на спектральном приборе «Гранд».

В работе [208] были изучены спектральные и матричные влияния урана и других макрокомпонентов на определение содержания редкоземельных элементов с использованием метода ИСП-АЭС. ПО РЗЭ в урановой матрице в среднем составляют около 0.01 мг/л. Наложение спектра урана (100 мг/л) на спектр раствора МЭС-РЗЭ с содержанием элементов 0.4 мг/л, на примере Eu и Sm (см. рис. 101), показывает, что ПО ограничены спектральными наложениями. По предварительным оценкам ПО редкоземельных элементов в урановой матрице составляют около 1-30 мкг/л, что соответствует спектрометрам с ИСП.

Определение остаточного содержания U в растворе после его экстракции также является актуальной задачей. На рисунке 102 приведен градуировочный график U 393.20 нм в диапазоне от 50 мкг/л до 2 г/л.

4.3. Заключение к Главе 4

Показано, что полученные пределы количественного определения для большинства элементов при использовании разработанного оптического спектрометра с ИВС на основе МП удовлетворяют требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 (Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества) [200] и соответствуют получаемым значениям при использовании ИСП с радиальным

способом наблюдения. Предел количественного определения таких элементов как *As*, *Se* и других гидридообразующих элементов может быть существенно снижен с использованием метода генерации гидридов. Исходя из полученных ПО, можно предположить, что использование ультразвукового распылителя позволит проводить анализ воды по ГОСТ 57165-2016. Исходя из того, что созданный экспериментальный образец спектрометра с МП позволяет существенно снизить эксплуатационные расходы, разработка аттестованной методики анализа воды является важной задачей, позволяющей использовать это оборудование в лабораториях экологического контроля и водоканалов РФ.

Использование метода генерации гидридов позволяет снизить предел количественного определения *As*, *Bi*, *Se*, *Te*, *Sn*, *Sb* до уровня единиц мкг/л, что достаточно для определения содержания *As* и *Sb* в питьевой воде [201]; определения *Sb*, являющейся важнейшим маркером продуктов выстрела при проведении криминалистической экспертизы [204,205]; определения *Sb* в цинке [206] и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 на интенсивность спектральных линий пробы и фона плазмы. 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 величины 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 позволила 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.

Благодарности

Автор выражает благодарность своим коллегам – Путьмакову 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 принятых сокращений

АЭС	- атомно-эмиссионная спектрометрия;
ААС	- атомно-абсорбционная спектрометрия;
ОЭС	- оптическая эмиссионная спектрометрия;
МС	- масс-спектрометрия;
ПААС	- пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия;
СВЧ	- сверхвысокочастотное излучение;
ПК	- персональный компьютер;
ДЭ	- диэлектрический элемент;
МП	- микроволновая плазма;
МIP	- микроволновая индуцированная плазма;
ИСП	- индуктивно-связанная плазма;
ИВС	- источник возбуждения спектров;
СМР	- емкостная микроволновая плазма;
ЛИЭ	- легкоионизируемые элементы;
ЛТР	- локальное термодинамическое равновесие;
КСВ	- коэффициент стоячей волны;
СОП	- стандартный образец предприятия;
ОС	- образец сравнения;
ПО	- предел(ы) обнаружения;

Список литературы

1. Дресвин С.В., Бобров А.А., Лелёвкин В. М. и др. Низкотемпературная плазма. ВЧ- и СВЧ-плазмотроны. Том 6. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, – 1992. – 319 с.
2. Cobine J.D., Wilbur D.A. The electronic torch and related high frequency phenomena // *J. Appl. Phys.* – 1951. – Vol. 22, № 6. – P. 835–841.
3. Broida H.P., Morgan G.H. Optical Spectrophotometric Analysis of Hydrogen-Deuterium Mixtures in Presence of Air // *Anal. Chem.* – 1952. – Vol. 24, № 5. – P. 799–804.
4. Murayama S., Matsuno H., Yamamoto M. Excitation of solutions in a 2450 MHz discharge // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 1968. – Vol. 23, № 8. – P. 513–520.
5. Boisse-Laporte C. et al. Microwave discharges produced by surface waves in argon gas // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 20, № 2. – P. 197–203.
6. Burman J.O., Boström K. Comparison of Different Plasma Excitation and Calibration Methods in the Analysis of Geological Materials by Optical Emission Spectrometry // *Anal. Chem.* – 1979. – Vol. 51, № 4. – P. 516–520.
7. McCormack A.J., Tong S.C., Cooke W.D. Sensitive Selective Gas Chromatography Detector Based on Emission Spectrometry of Organic Compounds // *Anal. Chem.* – 1965. – Vol. 37, № 12. – P. 1470–1476.
8. Beenakker C.I.M. A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 1976. – Vol. 31, № 8–9. – P. 483–486.
9. Timmerman E.A.H. Atomic and Molecular Excitation Processes in Microwave Induced Plasmas. A Spectroscopic Study. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, – 1999. 146 p.
10. Jankowski K., Reszke E. Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, – 2010. 264 p.
11. Jankowski K. et al. Microwave Plasma Systems in Optical and Mass Spectroscopy // *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd,

- 2011. – P. 81.
12. Boumans P.W.J.M. et al. A comparative investigation of some analytical performance characteristics of an inductively-coupled radio frequency plasma and a capacitively-coupled microwave plasma for solution analysis by emission spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 1975. – Vol. 30, № 10–11. – P. 449–469.
 13. Jin Q., Duan Y., Olivares J.A. Development and investigation of microwave plasma techniques in analytical atomic spectrometry // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 52, № 2. – P. 131–161.
 14. Butcher D.J. An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry. By L. Ebdon, E. H. Evans, A. Fisher, and S. J. Hill // *Microchemical Journal.* – 1999. – Vol. 62, № 3. 413–414 p.
 15. Батенин В.М. Климовский И.И., Лысов Г.В., Троицкий В.Н. СВЧ-генераторы плазмы. Физика, техника, применение. М.: Энергоатомиздат, – 1988. 225 с.
 16. Кучумов В.А., Друженков В.В., Межов Э.А. Патент на изобретение №2186368. – 2002.
 17. Дроков В.Г., Казимиров А.Д., Алхимов А.Б. Патент РФ № 2 082 284 (13) С1. СВЧ - плазмотрон циклонного типа Ц. РФ, – 1994.
 18. Дроков В.Г., Дроков В.В., Иванов Н.А., Мурыщенко В.В., Скудаев Ю.Д. Измерение массовой доли металлической примеси в жидких пробах при сцинтилляционном способе анализа // *Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности».* – 2018. – С. 76–83.
 19. Okamoto T., Okamoto Y. High-Power Microwave-Induced Helium Plasma at Atmospheric Pressure for Trace Element Analysis // *IEEJ Trans. Fundam. Mater.* – 2007. – Vol. 127, № 5. – P. 272–276.
 20. Douglas D.J., French J.B. Elemental analysis with a microwave-induced plasma/quadrupole mass spectrometer system // *Anal. Chem.* – 1981. – Vol. 53, № 1. – P. 37–41.
 21. Okamoto Y. Annular-Shaped Atmospheric Microwave-Induced Pressure for

- Emission Nitrogen Spectrometry Plasma at of Solutions // *Anal. Sci.* – 1991. – Vol. 7. – P. 283–288.
22. Jankowski K. et al. A low-flow low-power helium microwave induced plasma for optical and mass spectrometry with solution nebulization // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2008. – Vol. 23, № 9. – P. 1234–1238.
 23. Giersz J. et al. Microwave-driven inductively coupled plasmas for analytical spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. Elsevier B.V.* – 2018. – Vol. 147, № 2017. – P. 51–58.
 24. Hammer M.R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* – 2008. – Vol. 63, № 4. – P. 456–464.
 25. Agilent Technologies. US 8,773,225 B1 // US. Patent. – 2014.
 26. Методика измерений массовой концентрации металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в питьевой воде, природной (поверхностной и подземной) воде и воде для фармацевтического производства. № 205-39/RA.RU.311787-2016/2016 [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.biasep.com/metodics> (дата обращения: 10.01.2019).
 27. Методика измерений массовой доли металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в пробах почв и грунтов. № 205-40/RA.RU.311787-2016/2016 [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.biasep.com/metodics> (дата обращения: 10.01.2019).
 28. Agilent Technologies. Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES). Application eHandbook // eHandbook. – 2016. – P. 166.
 29. Башилов А.В. Спектральные методы элементного анализа после минерализации проб Состояние и тенденции // *Лаборатория и производство.* – 2018. № 2. – С. 100–112.
 30. ANCHEM. Станет ли микроволновая плазма “убийцей” пламенной ААС? [Электронный ресурс]. – 2012. – URL: <http://www.anchem.ru/FORUM/read.asp?id=13744&recordnum=50> (дата

обращения: 10.11.2018).

31. Sohail Z. et al. Characterization of a High-Power Microwave Induced Plasma inside an MP Torch using Emission Spectroscopy // 52nd Aerosp. Sci. Meet. – 2014. – P. 1–13.
32. Schwartz A.J. et al. New inductively coupled plasma for atomic spectrometry: The microwave-sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma (MICAP) // J. Anal. At. Spectrom. – 2016. – Vol. 31, № 2. – P. 440–449.
33. Jevtic J., Menon A., Pikelja V. Patent of US 2016/0025656 A1. – 2016.
34. Thaler K.M. et al. Preliminary survey of matrix effects in the Microwave-sustained, Inductively Coupled Atmospheric-pressure Plasma (MICAP) // Talanta. Elsevier B.V., – 2018. – Vol. 180, № 2017. – P. 25–31.
35. Schild M. et al. Replacing the Argon ICP: Nitrogen Microwave Inductively Coupled Atmospheric-Pressure Plasma (MICAP) for Mass Spectrometry // Anal. Chem. – 2018. – Vol. 90, № 22. – P. 13443–13450.
36. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Аналитическая химия. – 1990. – Т. 2. – 253 с.
37. 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(II). – С. 108–114.
38. Henrion G. et al. Filamentation in argon microwave plasma at atmospheric pressure // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105, № 9. – P. 093306.
39. Makasheva K. et al. Travelling-wave-sustained discharges // Vacuum. – 2004. – Vol. 76, № 2–3. – P. 369–376.
40. Гильденбург В.Б., Ким А.В. Ионизационно-перегревная неустойчивость высокочастотного разряда в поле электромагнитной волны // Физика плазмы. – 1980. – Т. 6, № 4. – С. 904–909.
41. Гильденбург В.Б. Сверхвысокочастотные разряды. // В кн. “Энциклопедия низкотемпературной плазмы” т. II, раздел IV.6.1. Москва: Наука, – 2000. – С.

- 165–171.
42. Сковорода А.А., Звонков А.В. Стационарный нитевидный СВЧ-разряд при высоких давлениях аргона // ЖЭТФ. – 2001. – Т. 119, № 1. – С. 91–98.
 43. Пелипасов О.В. Источник СВЧ плазмы с частотой 2,45 ГГц для эмиссионного спектрального анализа растворов // Фотоника и оптические технологии: материалы молодеж. конкурс-конф. Новосибирск: СО РАН, – 2014. – С. 20.
 44. Пелипасов О.В., Путьмаков А.Н., Чернов К.Н. Использование СВЧ плазмотрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов // Труды XIV Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности». – 2014. – С. 160–162.
 45. Пелипасов О.В., Путьмаков А.Н. Использование источника СВЧ плазмы с частотой 2,45 ГГц для анализа воды // Тезисы докладов X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды. – 2016. – С. 171–186.
 46. Cheol Y., Sup H., Cheon S. Argon Microwave Discharges Sustained at Atmospheric Pressure: Suppression of Plasma Filaments with Molecular Gases // J. Korean Phys. Soc. – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 3220–3223.
 47. Ying Y. High-speed Photographic Analysis of Microwave Plasma Torch Source Behaviour // J. Anal. At. Spectrom. – 2016. – Vol. 31, № January. – P. 759–766.
 48. Hill S.J. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications. Blackwell, – 2007. 427 p.
 49. Chalyavi N. et al. Fundamental studies of an atmospheric-pressure microwave plasma sustained in nitrogen for atomic emission spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 2017. – Vol. 32, № 10. – P. 1988–2002.
 50. Gordon S., McBride B.J. NASA Chemical Equilibrium with Applications (CEA) [Электронный ресурс]. – 2019. URL: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/> (дата обращения: 12.11.2018).
 51. Bahouh H. et al. Modelling of an inductively coupled plasma torch with argon at atmospheric pressure // Phys. Scr. – 2014. – Vol. T161.
 52. Reg J.M. Fundamentals of inductively coupled argon plasmas: a spectroscopic study. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, – 1996. 131 p.

53. Tatro M.E., Amarasiriwardena D. Optical Emission Inductively Coupled Plasma in Environmental Analysis // Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, – 2016. – P. 1–13.
54. Tabata T. et al. Analytic cross sections for electron impact collisions with nitrogen molecules // At. Data Nucl. Data Tables. – 2006. – Vol. 92, № 3. – P. 375–406.
55. Henriques J., Tatarova E., Ferreira C.M. Microwave N₂-Ar plasma torch. I. Modeling // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109, № 2.
56. Henriques J. et al. Microwave N₂ -Ar plasma torch. II. Experiment and comparison with theory // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109, № 2.
57. Шахатов В.А. Уровневые полуэмпирические столкновительно - излучательные модели в оптической диагностике неравновесных газовых разрядов. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва: Докторская диссертация по специальности 01.04.08 - Физика плазмы (физ.-мат. науки), – 2015. – 593 с.
58. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: ФИЗМАТЛИТ, – 2006. – 472 с.
59. Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules. – 1979. 732 p.
60. Valk F. et al. Measurement of collisional quenching rate of nitrogen states N₂(C³Π_u, v = 0) and N₂⁺ (B²) // J. Phys. D Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, № 38. – P. 385-202.
61. Guerra V., Sá P.A., Loureiro J. Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 28, № 2. – P. 125–152.
62. Fahey D.W., Parks W.F., Scheerer L.D. Excitation of Cd, Zn, and Sr by a beam of active nitrogen // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 71, № 7. – P. 2840.
63. Калинин С.К. и др. Атлас спектра воздуха. Алмаата: “Наука” КазССР, – 1978. 87 с.
64. Vaudo R.P. et al. Atomic-nitrogen production in a radio-frequency plasma source.pdf // Opt. Lett. – 1993. – Vol. 18, № 21. – P. 1843–1845.
65. Zhu Q. et al. Atomic transition-probability measurements for prominent spectral

- lines of neutral nitrogen // *Phys. Rev. A.* – 1989. – Vol. 40, № 7. – P. 3721–3726.
66. Mašláni A., Sember V. Emission spectroscopy of OH radical in water-argon arc plasma jet // *J. Spectrosc.* – 2014. – Vol. 2014.
67. 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–II. – С. 117–121.
68. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ. Том 1. / Под ред. акад. Девяткова Н.Д. — 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, – 1970. 440 с.
69. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ. Том 2. / Под ред. акад. Девяткова Н.Д. — 2-е изд., перераб. и доп. М.:«Высшая школа», – 1972. 376 с.
70. David M. Pozar. *Microwave Engineering // Fourth Edition.* John Wiley & Sons, Ltd, – 2011. 752 p.
71. Мейнке Х., Гундлах Ф.В. Радиотехнический справочник. Том 1. М.:Госэнэргоиздат, – 1960. 416 с.
72. Мейнке Х., Гундлах Ф.В. Радиотехнический справочник. Том 2. М.:Госэнэргоиздат, – 1962. 416 с.
73. Пелипасов О.В. Максимов А.Ю., Путьмаков А.Н., Боровиков В.М. Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Труды XIII Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности». Новосибирск, – 2013. – С. 51–58.
74. Райзер Ю.П. Высокочастотный индукционный разряд высокого давления и безэлектродный плазмотрон // *УФН.* – 1969. – Т. 99, № 4. – С. 687–712.
75. Ильченко М.Е. et al. Диэлектрические резонаторы. М.: Радио и связь, – 1989. 328 с.
76. Jevtic J., Menon A., Pikelja V. Patent of US 2016/0029472 A1. USA, – 2016.
77. Фирсенков А.И. et al. Микроволновые диэлектрические материалы производства ОАО «Завод Магнетон» [Электронный ресурс]. – P. 55–59. (дата обращения: 12.12.2018).
78. CST Computer Simulation Technology. CST Studio Suite [Электронный ресурс].

- URL: <https://www.cst.com/products/csts2> (дата обращения: 12.12.2018).
79. Boulos M.I. The inductively coupled R.F (radio frequency) plasma // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – Vol. 57, № 9. – P. 1321–1352.
 80. Никольский В.В., Никольская Т.И. Электродинамика и распространение радиоволн. Учеб. пособие для вузов. - 3-е изд., перераб. и доп. Москва: Наука, – 1989. 544 с.
 81. Mermet J.M., Poussel E. ICP Emission Spectrometers : 1995 Analytical Figures of merit // *Focal Point.* – 1995. – Vol. 49, № 10. – P. 12–18.
 82. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. 2-е издание, исправленное и дополненное. Lambert Academic Publishing, – 2012. 397 с.
 83. Пелипасов О.В. и др. Разработка и использование спектрометра с микроволновой плазмой для атомно-эмиссионного анализа растворов // *Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности».* Новосибирск, – 2016. – С. 171–186.
 84. Reed T.B. Induction-Coupled plasma torch // *J. Appl. Phys.* – 1961. – Vol. 32, № 5. – P. 821–824.
 85. Ohls K., Bogdain B. History of inductively coupled plasma atomic emission spectral analysis: From the beginning up to its coupling with mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* Royal Society of Chemistry, – 2016. – Vol. 31, № 1. – P. 22–31.
 86. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. Москва: Недра, – 1988. 148 с.
 87. Todolí J.L., Mermet J.M. Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry. Elsevier, – 2008. 300 p.
 88. Manning T.J., Grow W.R. Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry // *Classr.* – 1997. – Vol. 2, № 1. – P. 119–133.
 89. Boss C.B., Fredeen K.J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry - 3rd Edition. – 2004. – P. 120.
 90. Labiod M. et al. Modelling and Simulation of Radio-Frequency Inductively

Coupled Plasma Torch at Low Pressure. – 2016.

91. Лохте-Хольтгревен В. Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды. М.: Мир, – 1971. 552 с.
92. Alavi S., Khayamian T., Mostaghimi J. Conical Torch: The Next-Generation Inductively Coupled Plasma Source for Spectrochemical Analysis // *Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 90, № 5. – P. 3036–3044.
93. Resano M., Vanhaecke F., De Loos-Vollebregt M.T.C. Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry - A critical review with focus on solid sampling and slurry analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2008. – Vol. 23, № 11. – P. 1450–1475.
94. Resano M., Aramendía M., Belarra M.A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: A tutorial review // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2014. – Vol. 29, № 12. – P. 2229–2250.
95. Медведев Н.С. Аналитические возможности метода ИСП-АЭС с искровым и электротермическим способами ввода проб. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. – Новосибирск, – 2015. – 133 с.
96. Бухбиндер Г.Л. Прямое определение элементов в органических средах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. – Новосибирск, – 2001. – 105 с.
97. Bings N.H., Orlandini Von Niessen J.O., Schaper J.N. Liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry - Critical review // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. Elsevier B.V.*, – 2014. – Vol. 100. – P. 14–37.
98. Acon B.W., McLean J.A., Montaser A. A large bore-direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry // *Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 72, № 8. – P. 1885–1893.
99. Maldonado D. et al. Direct injection nebulizer with replaceable capillary for micro samples analysis by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Microchim. Acta.* – 2008. – Vol. 162, № 1–2. – P. 93–99.

100. Westphal C.S. et al. Demountable direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 59, № 3. – P. 353–368.
101. Todolí J.L., Mermet J.M. Evaluation of a direct injection high-efficiency nebulizer (DIHEN) by comparison with a high-efficiency nebulizer (HEN) coupled to a cyclonic spray chamber as a liquid sample introduction system for ICP-AES // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2001. – Vol. 16, № 5. – P. 514–520.
102. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. Москва: Издательство иностранной литературы, – 1949. 248 с.
103. 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. Комплекс «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа растворов // *Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности».* Новосибирск, – 2018. – С. 155–160.
104. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2017. – Т. 83, № 1–II. – С. 15-20.
105. Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2019. – Т. 85, № 1–II. – С. 96–102.
106. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2015. – Т. 81, № 1–II. – С. 121-127.
107. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Семёнов З.В. Идентификация молекулярных полос в атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС, и их использование // *Материалы XII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности».* – 2012. – С. 62–71.
108. 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–II. – С. 44–49.
109. Lofthus A. The Spectrum of Molecular Nitrogen. – 1977. – Vol. 6, № 1.
110. Pearse R.W.B. 324 Band of NH // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. – 1933. – Vol. 143, № 848. – P. 112–123.
111. Pearse, R.W.B., Gaydon A.G. Identification of Molecular Spectra. Springer US, – 1950. 280 p.
112. Huang M.D. et al. High-resolution continuum source molecular absorption spectrometry of nitrogen monoxide and its application for the determination of nitrate // J. Anal. At. Spectrom. – 2010. – Vol. 25, № 2. – P. 163–168.
113. Dieke G.H., Crosswhite H.M. The ultraviolet bands of OH Fundamental data // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 1962. – Vol. 2, № 2. – P. 97–199.
114. Agilent Technologies Inc. 5991-7720EN. Agilent MP Expert Software Technical Overview [Электронный ресурс]. – 2017. – P. 7. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5990-8975EN.pdf> (дата обращения: 10.05.2019).
115. Huang B. et al. An Atlas of High Resolution Spectra of Rare Earth Elements for ICP-AES. 1st Edition. Royal Society of Chemistry, – 2000. 258 p.
116. Parsons M.L., Forster A., Anderson D. Atlas of Spectral Interferences in ICP Spectroscopy. Boston, MA: Springer US, – 1980. 644 p.
117. 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–II. – С. 82–85.
118. Пелипасов О.В., Лохтин Р.А., Лабусов В.А., Пелевина Н.Г. Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, – 2018. – С. 161–164.
119. 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. Комплекс «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа растворов // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – 2018. – С. 155–160.
120. 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.
121. Duan Y. et al. Design and development of a highly sensitive, field portable plasma source instrument for on-line liquid stream monitoring and real-time sample analysis // Rev. Sci. Instrum. – 2000. – Vol. 71, № 3. – P. 1557–1563.
122. Agilent Technologies Inc. 5990-8975EN. ICP-OES Background and Interference Removal [Электронный ресурс]. – 2016. URL: https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-7720EN_ICP-Expert_tech_overview.pdf (дата обращения: 10.05.2019).
123. Aghaei M., Bogaerts A. Particle transport through an inductively coupled plasma torch: Elemental droplet evaporation // J. Anal. At. Spectrom. Royal Society of Chemistry, – 2016. – Vol. 31, № 3. – P. 631–641.
124. 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.
125. Charles H. Corliss, William R. Bozman. Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements // Journal of Experimental Psychology: General. NBS Monograph, Washington: US Department of Commerce, National Bureau of Standards, – 1962. 562 p.
126. Aghaei M. et al. Occurrence of gas flow rotational motion inside the ICP torch: A computational and experimental study // J. Anal. At. Spectrom. – 2014. – Vol. 29, № 2. – P. 249–261.
127. Goncalves D.A., McSweeney T., Donati G.L. Characteristics of a resonant iris microwave-induced nitrogen plasma // Journal of Analytical Atomic Spectrometry.

- 2016. – Vol. 31, № 5. 1097–1104 p.
128. Dean J.R. Practical inductively coupled plasma spectroscopy. John Wiley & Sons, – 2005. 210 p.
129. Cai M. et al. Computer simulation of argon-nitrogen and argon-oxygen inductively coupled plasmas // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 52, № 3. – P. 369–386.
130. Zhang Z., Wagatsuma K. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* – 2002. – Vol. 57, № 8. – P. 1247–1257.
131. Полякова Е.В., Номероцкая Ю.Н., Сапрыкин А.И. Матричные влияния в атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой // *Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*. Новосибирск, Академгородок, 14-16 августа 2018 г., – 2018. – С. 62–68.
132. Machado R.C. et al. Multielemental Determination of As, Bi, Ge, Sb, and Sn in Agricultural Samples Using Hydride Generation Coupled to Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry // *J. Agric. Food Chem.* – 2017. – Vol. 65, № 23. – P. 4839–4842.
133. Thomas R. *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners, Third Edition (Practical Spectroscopy)*. CRS Press – 2013. – 418 p.
134. T. Chiweshe T., Purcell W., A. Venter J. Evaluation of different internal standards for precious metals quantification // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* – 2016. – Vol. 30, № 1. – P. 55.
135. Mokgalaka N.S. et al. Internal Standard Method for the Determination of Au and some Platinum Group Metals Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry // *South African J. Chem.* – 2002. – Vol. 55. – P. 72–86.
136. Yang J. et al. Determination of Phosphorus in Soil by ICP-OES Using an Improved Standard Addition Method // *J. Anal. Methods Chem.* – 2018. – Vol. 2018. – P. 1–8.

137. Virgilio A. et al. Multi-energy calibration applied to atomic spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* – 2017. – Vol. 982. – P. 31–36.
138. Machado R.C. et al. Multi-energy calibration as a strategy for elemental analysis of fertilizers by microwave-induced plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* Royal Society of Chemistry, – 2018. – Vol. 33, № 7. – P. 1168–1172.
139. Nelms S.M. ICP Mass Spectrometry Handbook // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry.* – 2007. – Vol. 18, № 7. 1345–1346 p.
140. Thompson M., Ramsey M.H. Matrix effects due to calcium in inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry: Their nature, source and remedy // *Analyst.* – 1985. – Vol. 110, № 12. – P. 1413–1422.
141. Todolí J.L., Mermet J.M. Fundamentals and Practical Aspects of Nonspectroscopic Interferences in Inductively Coupled Plasma Atomic Spectrometry // *Encycl. Anal. Chem.* – 2011.
142. Serrano R. et al. Evaluation of calcium-, carbon- and sulfur-based non-spectral interferences in high-power MIP-OES: comparison with ICP-OES // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2019. – Vol. 34, № 8. – P. 1611–1617.
143. Al-Ammar A.S., Barnes R.M. Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy by internal standardization using spectral lines of the same analyte // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 1998. – Vol. 53, № 11. – P. 1583–1593.
144. Zhao L. et al. Studies on end-on-viewed microwave plasma torch atomic emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2000. – Vol. 15, № 8. – P. 973–978.
145. Zhang Z., Wagatsuma K. Comparison of the analytical performance of high-powered, microwave-induced air plasma and nitrogen plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – Vol. 17, № 7. – P. 699–703.
146. Medvedev N.S. et al. Comparison of analytical performances of inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for trace analysis of bismuth and bismuth oxide // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* Elsevier B.V., – 2018. – Vol. 142. – P. 23–28.
147. Mermet J.M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma

- atomic emission spectrometry diagnostics // *Anal. Chim. Acta.* – 1991. – Vol. 250, № C. – P. 85–94.
148. Ohata M., Furuta N. Spatial characterization of emission intensities and temperatures of a high power nitrogen microwave-induced plasma // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1997. – Vol. 12, № 3. – P. 341–347.
149. Williams C.B., Jones B.T., Donati G.L. Naturally occurring molecular species used for plasma diagnostics and signal correction in microwave-induced plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2018. – Vol. 33, № 7. – P. 1224–1232.
150. Al-Ammar A.S., Barnes R.M. Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy by internal standardization using spectral lines of the same analyte // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 1998. – Vol. 53, № 11. – P. 1583–1593.
151. ГОСТ Р 52361. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. Москва: Издательство стандартов, – 2005. – 19 с.
152. T.D. Martin, C.A. Brockhoff, J.T. Creed and E.M.W.G. Method 200.7, Revision 4.4: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. – P. 59.
153. Башилов А.В., Рогова О.Б. Атомно-эмиссионная спектроскопия микроволновой плазмы: Позиционирование, возможности, достоинства и ограничения // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 23–28.
154. PerkinElmer. Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSIC PMS.pdf (дата обращения: 14.09.2018).
155. ICP-OES Technology Advancements Addresses the Axial/Radial Dilemma on Plasma Viewing While Offering Improvements in Performance [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.spectro.de/landingpages/icp-oes-spectrogreen-webinar-icp-oes-technology-advancements-addresses-the-axial-radial-dilemma->

on-plasma-viewing-while-offering-improvements-in-performance (дата обращения: 03.03.2020).

156. Спектроскопические методы определения следов элементов / Дж. Вайнфорднера. Москва: Мир, – 1979. 494 с.
157. Jin Q. et al. A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 1991. – Vol. 46, № 3. – P. 417–430.
158. Matusiewicz H., Ślachciński M. Simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by microwave induced plasma spectrometry using a quadruple-mode microflow ultrasonic nebulizer for in situ hydride generation with internal standardization // *Microchem. J.* – 2017. – Vol. 131. – P. 70–78.
159. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. Москва: Наука, – 1965. 324 с.
160. Thompson M., Walsh J.N. Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. Boston, MA: Springer US, – 1989. 327 p.
161. Vanclay E. Guidelines for Trouble Shooting and Maintenance of ICP-MS Systems. – 2012.
162. Yubero C. et al. Gas temperature determination in microwave discharges at atmospheric pressure by using different Optical Emission Spectroscopy techniques // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* – 2013. – Vol. 90. – P. 61–67.
163. Bruggeman P. et al. Is the rotational temperature of OH(A-X) for discharges in and in contact with liquids a good diagnostic for determining the gas temperature. // *Plasma Process. Polym.* – 2009. – Vol. 6, № 11. – P. 751–762.
164. Nassar H., Czernichowski A. Plasma Temperature Measurements Based on the First Negative Spectrum of Nitrogen // 11th International Symposium on Plasma Chemistry. – 1993. – Vol. 1. – P. 487–492.
165. Jasinski M. et al. Stark broadening to determine the electron density in plasmas Centre for Plasma and Laser Engineering, The Szewalski Institute of Fluid-Department of Marine Electronics, Gdynia Maritime University // *Int. Conf. Ozotech.* – 2007. № 1. – P. 56–59.
166. Palomares J.M. et al. H(Betta) Stark broadening in cold plasmas with low electron densities calibrated with Thomson scattering // *Spectrochim. Acta - Part B At.*

- Spectrosc. Elsevier B.V., – 2012. – Vol. 73. – P. 39–47.
167. Dimitrijevic M.S., Sahal-Bréchet S. Stark broadening parameter tables for neutral calcium spectral lines. i // Serbian Astron. J. – 1999. – Vol. 160. – P. 35–74.
168. Pelipasov O.V., Labusov V.A. Measurement of microwave plasma parameters // Book of abstracts, 9th International Conference on Plasma Assisted Technologies (ICPAT-9). Russia, Saint-Peterburg, – 2014. – P. 20–22.
169. Пелипасов О.В., Комин О.В. Определение температуры азотной микроволновой плазмы атмосферного давления, образованной в резонаторах с модой H10 и H011 // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XIV Междунар. науч. конгр. Новосибирск, – 2018. – С. 158–166.
170. Fuhr J.R., Wiese W.L. A Critical Compilation of Atomic Transition Probabilities for Neutral and Singly Ionized Iron. – 2006. – Vol. 35, № 4.
171. Furuta N. Spatial profile measurement of ionization and excitation temperatures in an inductively coupled plasma // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. – 1985. – Vol. 40, № 8. – P. 1013–1022.
172. Zaksas N.P., Gerasimov V.A. Spectrochimica Acta Part B Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. Elsevier B.V., – 2013. – Vol. 88. – P. 174–179.
173. Chen C.J., Li S.Z. Spectroscopic measurement of plasma gas temperature of the atmospheric-pressure microwave induced nitrogen plasma torch // Plasma Sources Sci. Technol. IOP Publishing, – 2015. – Vol. 24. – P. 1–10.
174. Пелипасов О.В. Использование молекулярных полос в дуговом атомно-эмиссионном спектре // Материалы 50-й юбилейной Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». – 2012. – С. 17–18.
175. Laux C.O. Spec AIR code [Электронный ресурс]. – 2019. – URL: <http://www.specair-radiation.net/> (дата обращения: 09.01.2019).
176. Jorge Luque and David R. Crosley, SRI International. LIFBASE Software Spectroscopy Tool | SRI International MP 99-009. – 1999.
177. The line-by-line radiative code SPARTAN. – 2019.

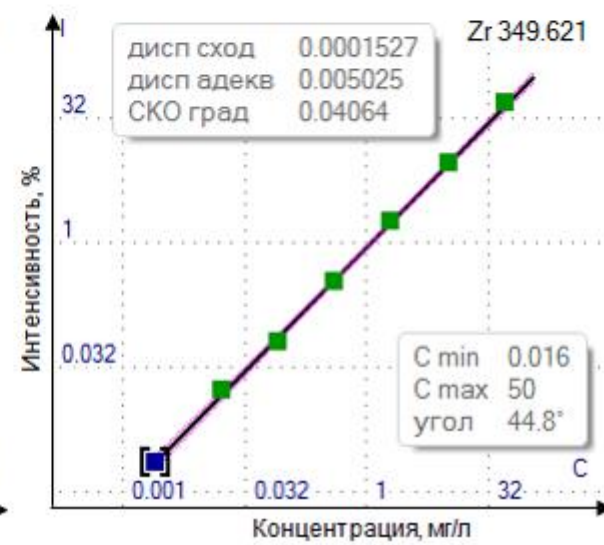
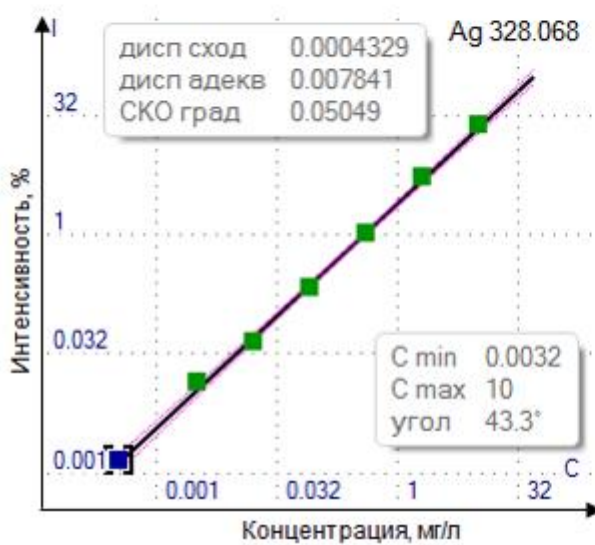
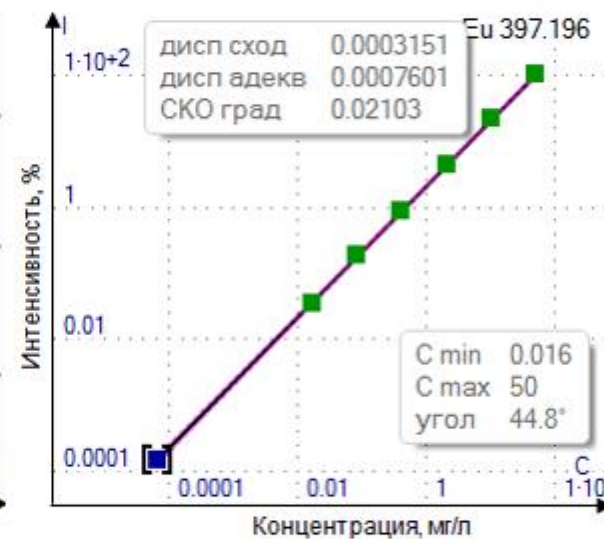
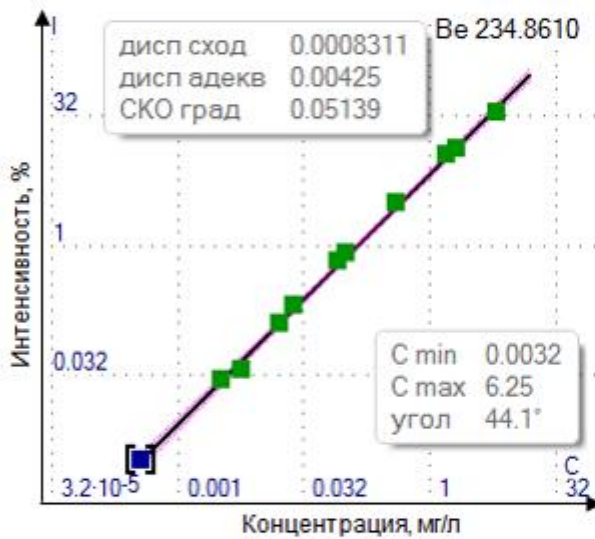
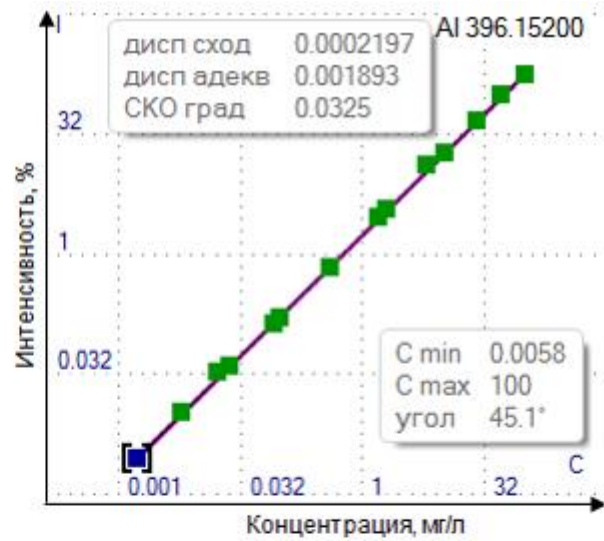
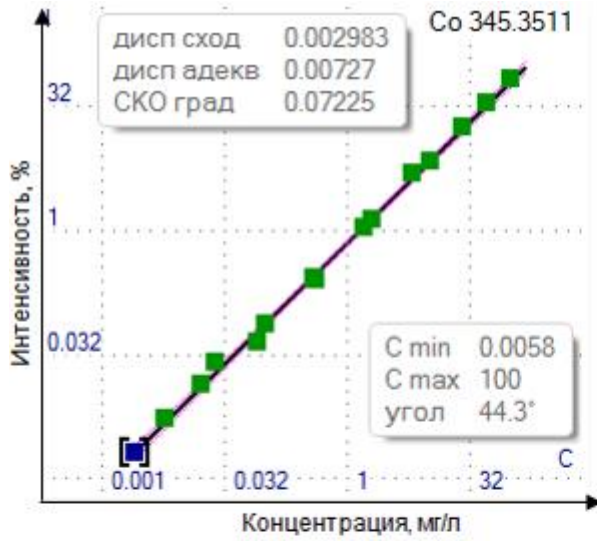
178. Belmonte T. et al. Theoretical background of optical emission spectroscopy for analysis of atmospheric pressure plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 24, № 6.
179. Pflieger R. et al. Use of NH (A₃Π-X₃Σ-) sonoluminescence for diagnostics of nonequilibrium plasma produced by multibubble cavitation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 19, № 38. – P. 26272–26279.
180. Christova M. et al. Electron density and gas temperature from line broadening in an argon surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure // *Appl. Spectrosc.* – 2004. – Vol. 58, № 9. – P. 1032–1037.
181. Schaldach G. et al. Characterization of a double-pass spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation (CFD) // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* – 2002. – Vol. 57, № 10. – P. 1505–1520.
182. Oliveira C. et al. Optical Measurements of Atmospheric Pressure Direct Current He/H₂ Microplasma in Open Air for Surface Modification // *Am. J. Condens. Matter Phys.* – 2014. – Vol. 4, № 3A. – P. 19–27.
183. Workman J.M. et al. Comparative Study of Rotational Temperatures in a Microwave Plasma: Oh Radical Versus N₂⁺. // *Appl. Spectrosc.* – 1988. – Vol. 42, № 1. – P. 96–100.
184. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. Москва: Издательство иностранной литературы, – 1949. 413 с.
185. Mavadat M. et al. Determination of ro-vibrational excitations of N₂(B, v') and N₂(C, v') states in N₂ microwave discharges using visible and IR spectroscopy // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 44, № 15.
186. Muoz J., Margot J., Calzada M.D. Experimental study of a helium surface-wave discharge at atmospheric pressure // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 107, № 8.
187. Michaud F. et al. High-resolution fourier spectrometry of the ¹⁴N₂⁺ ion // *J. Mol. Spectrosc.* – 2000. – Vol. 203, № 1. – P. 1–8.
188. Roederer J.E. et al. Spatial Distribution of Interference Effects in Icp Emission Analysis. // *Appl. Spectrosc.* – 1982. – Vol. 36, № 4. – P. 383–389.
189. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Пелипасов О.В. Параметры плазмы источников,

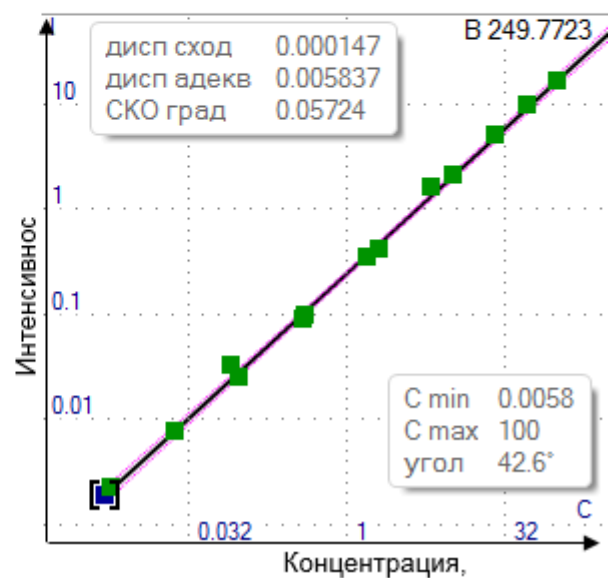
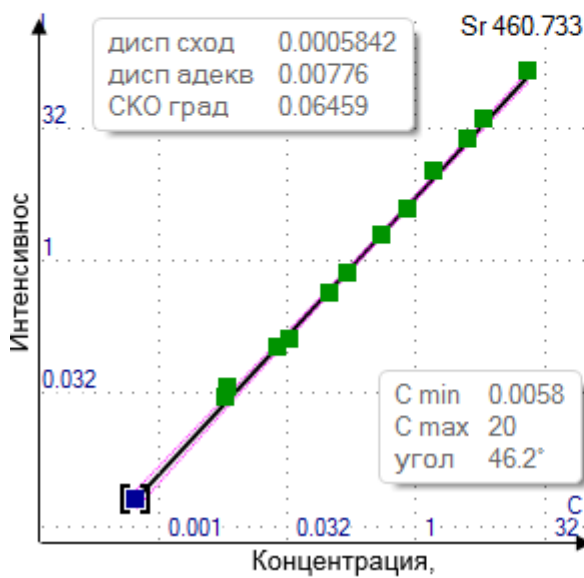
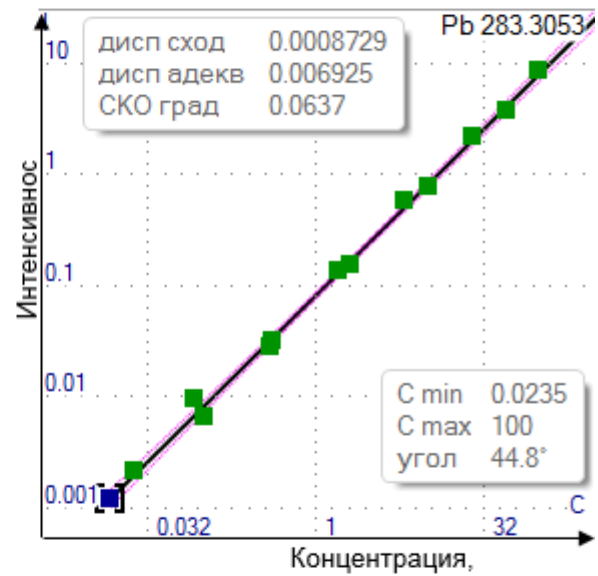
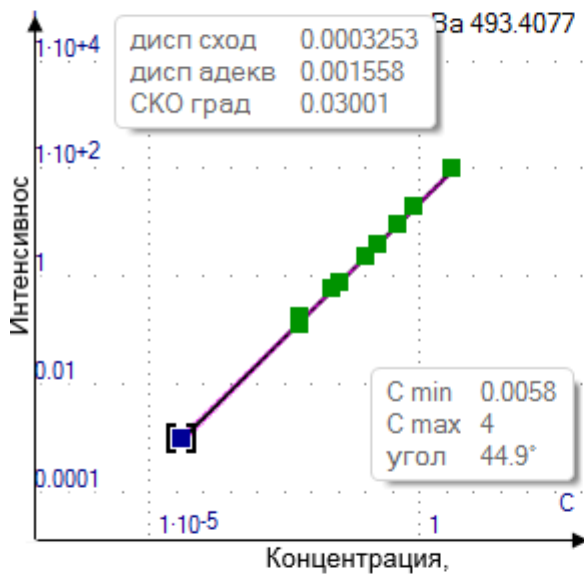
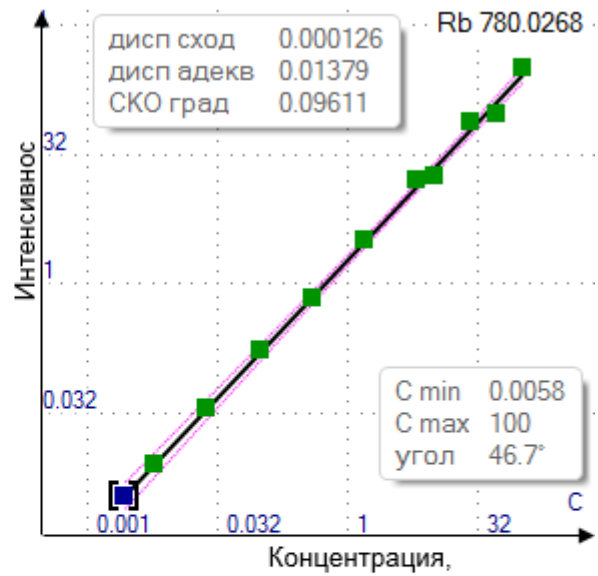
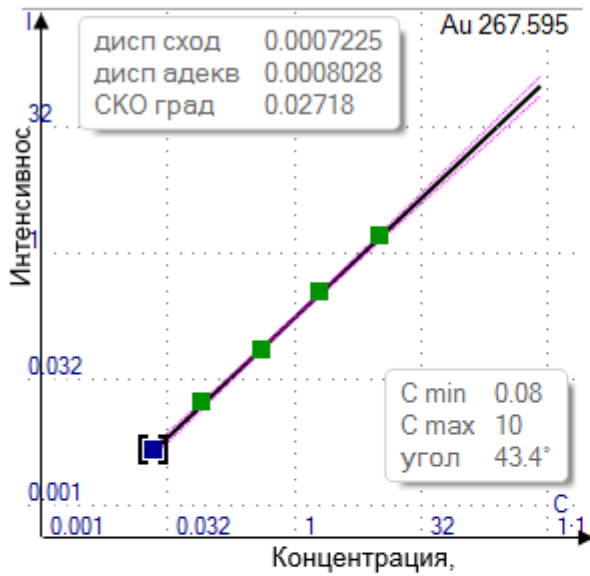
- применяемых в эмиссионном спектральном анализе // Материалы всероссийской (с международным участием) конференции “Физика низкотемпературной плазмы” в 2 т. Казань, – 2014. – С. 326–330.
190. Пелипасов О.В., Заякина С.Б. Определение параметров СВЧ плазмы в поле TE₁₀ волны, возбуждаемой магнетроном с частотой 2,45 ГГц // Материалы VII Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Плёс, – 2014. – С. 386–390.
191. Wiese W.L., Fuhr J.R. Accurate atomic transition probabilities for hydrogen, helium, and lithium // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2009. – Vol. 38, № 3. – P. 565–719.
192. Ogura K. et al. Excitation temperature in high-power nitrogen microwave-induced plasma at atmospheric pressure // *Appl. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 51, № 10. – P. 1496–1499.
193. Okamoto T., Okamoto Y. Helium microwave-induced plasma at atmospheric pressure generated by okamoto cavity for nonmetal analysis // *Electron. Commun. Japan.* – 2014. – Vol. 97, № 4. – P. 1–9.
194. Geiger A. et al. Characterisation of a microwave-induced plasma atomic emission spectrometry system using a modified plasma torch coupled with pneumatic and hydraulic high-pressure nebulization // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1997. – Vol. 12, № 9. – P. 1087–1090.
195. Shibkov V. et al. Microwave Discharges: Fundamentals and Applications // 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, – 2007. № January. – P. 1–10.
196. Yu B. et al. High-speed photographic analysis of microwave plasma torch source behaviour // *J. Anal. At. Spectrom.* Royal Society of Chemistry, – 2016. – Vol. 31, № 3. – P. 759–766.
197. Jin Q. et al. Determination of trace Ag, Au, Ge, Pb, Sn and Te by microwave plasma torch atomic emission spectrometry coupled with an electrothermal vaporization sample introduction system // *Talanta.* – 1997. – Vol. 44, № 9. – P. 1605–1614.
198. Ross B.S. et al. Characterisation of a 9-mm torch for inductively coupled plasma

- mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 1990. – Vol. 5, № 5. – P. 351–358.
199. Шаляпин В.Н., Тютюнников С.. Разработка анализатора атомного состава веществ на основе нитевидного ВЧ-разряда // Письма в ЭЧАЯ. – 2015. – Т. 12, № 5(196). – С. 1112–1118.
200. СанПиН 2.1.4.1074-01."Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения" (с изменениями на 2 апреля. Москва: [б. и.], – 2001. – 62 с.
201. ГОСТ Р 57166-2016. Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Москва: Стандартинформ, – 1999. – 31 с.
202. Apex Desolvation Nebulizer Products and Equipment from Elemental Scientific (ESI) _ Environmental XPRT [Электронный ресурс]. – 2019. – URL: <https://www.environmental-expert.com/companies/elemental-scientific-esi-49544/products/family-apex-desolvation-nebulizer-456683#apex-desolvation-nebulizer> (дата обращения: 12.01.2019).
203. CETAC TECHNOLOGIES. Technical Note. Enhanced Detection of Trace Elements Using a Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometer (MP-AES) Coupled with an Ultrasonic Nebulizer [Электронный ресурс]. – P. 3. URL: www.ccsservices.ru/upload/articles/MP_ultrasonicTN_U5007.pdf (дата обращения: 18.11.2019).
204. Казимиров В.И., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. Исследование бездымных порохов на содержание меди, сурьмы, свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии с непламенной атомизацией // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9, № 1. – С. 53–57.
205. Казимиров В.И. Обнаружение компонентов продуктов выстрела на объектах-носителях комплексом инструментальных методов: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Н. Новгород, – 2009. – С. 129.
206. ГОСТ Р 17261-2008. Цинк. Методы атомно-эмиссионного спектрального

- анализа. Москва: Стандартинформ, – 2016. – 19 с.
207. Montaser A. et al. Prominent spectral lines for analytical atomic emission spectrometry with an Ar-N₂ inductively coupled plasma // *Appl. Spectrosc.* – 1986. – Vol. 40, № 4. – P. 473–477.
208. Наумова Ю.А., Сапожникова Н.В., Егорова О.Н., Лумпов А.А. Определение РЗЭ в азотнокислых растворах с высоким содержанием урана и макрокомпонентов // *Журнал Аналитической Химии.* – 2015. – Т. 70, № 4. – С. 389–398.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Примеры градуировочных графиков





ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Патенты, свидетельства, акты о внедрении



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «ВМК-Оптоэлектроника»



А.В. Бехтерев

25 июня 2020 г.

А К Т

о внедрении (использовании) результатов

кандидатской диссертационной работы

Пелипасова Олега Владимировича

Комиссия в составе:

председатель: гл. аналитик, к.х.н. В.Г. Гаранин

члены комиссии: зам. директора Н.В. Боровикова, вед. инженер Д.А. Старков

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы **«Исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов»**, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы на предприятии «ВМК-Оптоэлектроника» в виде результатов расчётов источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы и экспериментов с его макетом, по которым были разработаны чертежи, а также изготовлен действующий образец этого источника. На его основе был создан экспериментальный образец оптического спектрометра «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов в спектральном диапазоне 190-780 нм (спектральное разрешение 10 нм в области 190-350 нм и 30 нм в области 350-780 нм).

Получены следующие аналитические характеристики спектрометра «Гранд-СВЧ». 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 зарубежных спектрометров Agilent MP-AES (4 порядка); максимальная минерализация пробы составляет 10 % мас. (против 2-3 % мас. у Agilent MP-AES); долговременная стабильность аналитического сигнала, измеренного в течение 6 часов без использования внутреннего стандарта, составляет не более 2 % ОСКО; время 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 «Гранд-СВЧ» является средством измерения концентраций определяемых элементов в растворах, так как он относится к комплексам атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС, зарегистрированным в Государственном реестре средств измерений РФ.

Предприятие планирует внедрение в производство спектрометра с источником возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы «Гранд-СВЧ» для анализа растворов. В перспективе это позволит решить задачу импортозамещения зарубежных оптических спектрометров с азотной микроволновой плазмой.

Председатель комиссии:

гл. аналитик, к.х.н.

 В.Г. Гаранин

Члены комиссии:

зам. директора

 Н.В. Боровикова

вед. инженер

 Д.А. Старков

**Акционерное общество
«Сибирский химический
комбинат»
(АО «СХК»)**

А К Т

11.08.2020 № 11-64/2216-АК

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор АО «СХК»

С.А. Котов

20 08 20 20 г.



г. Северск

внедрения (использования) результатов
кандидатской диссертационной работы
Пелипасова Олега Владимировича

Комиссия в составе:

председатель: начальник ЦЗЛ

О.А. Ширькалова;

члены комиссии: начальник АЛ № 15 ЦЗЛ

С.В. Тимофеев;

и.о. главного специалиста по АК ОДЭК ЦЗЛ

В.А. Терешин;

ведущий специалист по МП ГОАК ОДЭК ЦЗЛ

К.В. Маковский;

инженер-физик АЛ № 15 ЦЗЛ

С.А. Тогушаков

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в АО «СХК» в виде действующего источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы в составе Комплекса атомно-эмиссионного «Гранд-СВЧ».

Источник встроен в герметичный перчаточный бокс для уменьшения вредного воздействия радионуклидов, входящих в состав анализируемых растворов, на оператора. Ввод излучения плазмы в спектрометр осуществляется с помощью волоконно-оптического жгута-разветвителя через герметичное окно, установленное в боковой стенке перчаточного бокса.

Комплекс атомно-эмиссионный «Гранд-СВЧ» используется для одновременного многоэлементного количественного и качественного экспресс-анализа содержания основных элементов (актиноидов) и примесей (редкоземельных элементов, щелочных металлов, щелочноземельных металлов, металлов, неметаллов) в водных растворах азотной кислоты при разработке проектов методик измерений для гидрометаллургической технологии переработки смешанного нитридного уран-плутониевого (далее – СНУП)

топлива на модуле переработки отработавшего ядерного топлива опытно-демонстрационного энергокомплекса (далее – МП ОЯТ ОДЭК).

Диапазон измерения концентраций при совместном присутствии в измеряемой пробе:



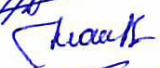


- актиноидов от (1–30) ppb до 1000 ppb включительно;
- редкоземельных элементов от (1–10) ppb до 1000 ppb включительно;
- щелочноземельных металлов от (1-300) ppb до 1000 ppb включительно;
- щелочных металлов от (1–100) ppb до 1000 ppb включительно;
- других металлов от (1–100) ppb до 1000 ppb включительно;
- неметаллов от (1–300) ppb до 1000 ppb включительно.

Результаты внедрялись при выполнении НИОКР по темам:

– «Создание и отработка элементов аналитического обеспечения МП ОДЭК» по договору от 30.07.2019 № 11/12068-Д/26/8446-Д;

– «Технологическое обеспечение испытаний экстракционно-кристаллизационного аффинажа смеси U-Pu-Np технологии переработки СНУП ОЯТ на МП ОДЭК» по договору от 27.05.2020 № 11/13398-Д-дсп (от 01.06.2020 №26/9101-Д-дсп).

И.о. Начальник ЦЗЛ
Начальник АЛ № 15 ЦЗЛ
И.о. главного специалиста по АК ОДЭК ЦЗЛ
Ведущий специалист по МП ГОАК ОДЭК ЦЗЛ
Инженер-физик АЛ № 15 ЦЗЛ


~~О.А. Ширькалова~~
 С.В. Тимофеев
 В.А. Терешин
 К.В. Маковский
 С.А. Тогушаков