

ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 533.913

СПОСОБ ВВОДА ЖИДКОЙ ПРОБЫ В ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ – ИНДУКТИВНО СВЯЗАННАЯ ПЛАЗМА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2004 г. Е. М. Голубев*, В. Н. Гусев**, М. А. Карташева*, О. Н. Кононова*, О. В. Левина*, М. Н. Малешин*, канд. физ.-мат. наук

* ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

** ПО "Маяк", г. Озерск

В публикации сообщается о безраспылительном способе ввода жидкой пробы в источник возбуждения спектров. Оценены концентрации электронов в плазме, а также возбужденных атомов и ионов вещества пробы. Сделан вывод: испарение растворов на основе перепада давления перспективно в аналитических целях.

Коды OCIS: 300.0300.

Поступила в редакцию 11.09.2003.

Введение

Эмиссионный спектральный анализ (исторически самый первый из современных методов инструментального анализа) основан на определении состава веществ по спектрам излучения исследуемых компонентов. Спектрометры эмиссионного анализа состоят из источника возбуждения спектров (ИВС), анализатора – монохроматора или полихроматора, и системы регистрации спектров. В источнике возбуждения спектров происходит разбиение исследуемого вещества на требуемые для анализа фрагменты – молекулы, радикалы, атомы, затем возбуждение и ионизация этих частиц с последующей регистрацией спектров излучения молекул, радикалов, атомов, ионов. По оптическим спектрам атомов и атомарных ионов определяют элементный состав проб. По оптическим спектрам иных фрагментов можно определить молекулярный состав и структуру молекул пробы. Основным преимуществом эмиссионной спектрометрии является возможность проведения экспрессного одновременного многоэлементного анализа, особенно сильно развивающегося в последнее десятилетие благодаря применению источника возбуждения спектров на основе индуктивно связанной плазмы (ИСП) атмосферного давления (АД) [1].

Для получения полной информации об исследуемом веществе необходимо применение различных способов возбуждения и ионизации молекул и атомов исследуемых веществ. Наиболее реальные подходы к использованию одного и того же источника возбуждения атомов, молекул и ионов, дающего одновременно как молекулярную, так и атомную ин-

формацию с учетом современных требований, были достигнуты рядом исследователей, применявших индуктивно связанную плазму при низком давлении (НД) 0,15–130 Тор [2–10].

Можно указать главные преимущества источника ИСП НД перед другими:

- универсальность, т. е. возможность (регулируя параметры плазмы) анализировать все формы вещества;

- предотвращение "загрязнения" пробы анализируемого вещества в момент анализа: безэлектродный разряд, атмосфера инертного газа, нет контакта с атмосферой аналитической лаборатории, благодаря малым расходам рабочего газа – миллилитры в минуту – можно всегда применять спектрально чистые газы;

- экономичность: небольшая потребляемая мощность (до 200 Вт), расходы рабочего газа в несколько десятков раз меньше, чем для широко применяемой ИСП АД, небольшие габариты (не более чем 100 × 150 × 50 см), простота обслуживания и обучения персонала;

- экологическая безопасность: малый расход пробы (иногда очень агрессивной, токсичной или радиоактивной), меньшая (по сравнению с ИСП АД) рассеиваемая во вне высокочастотная мощность.

Основной проблемой, возникающей при работе с ИСП НД, является ввод жидкой пробы, то есть перегрузка плазмы растворителем. Правда, такого рода проблема существует и при вводе пробы в плазму атмосферного давления. Большинство исследователей, работающих с ИСП НД, пытаются использовать традиционную, как правило, распылительную технику, развитую для плазмы атмосферного давления. Поэтому

му уже созданы десятки довольно сложных способов осушения аэрозоля, поступающего в ИВС [9, 10].

В настоящей работе предложен и опробован альтернативный способ ввода жидкой пробы (раствора) в источник возбуждения спектров – индуктивно связанная плазма низкого давления.

Методика эксперимента

Основная цель, преследуемая нами, – не допустить перегрузки плазмы компонентами растворителя пробы. В ИВС ИСП АД эта цель достигнута благодаря применению различного рода распылителей. С их помощью в плазму вводится аэрозоль с диаметром капель порядка нескольких микрон. В зоне индуктора жидкость испаряется, и молекулы, содержащие элементы пробы, “атомизируются” за счет подводимого тепла. Далее происходят возбуждение и ионизация компонентов пробы как термически, так и с участием многих элементарных ударных процессов, происходящих в плазме.

Наше предложение сводится к тому, чтобы в зону индуктора подавать непосредственно парообразную пробу. При этом давление в горелке должно быть небольшим по очевидным соображениям: оно должно быть меньше давления паров растворителя. Основой растворителя, как правило, является вода. Давление насыщенных паров растворителя (в который также входят до 2% минеральных кислот) при нормальной температуре ($T = 300\text{ K}$) $p_0 \approx 20\text{ Тор}$. Меняя давление в горелке, можно регулировать скорость потока пара через индуктор. Таким образом можно контролировать концентрацию паров в плазме (перегрузку) и время пребывания возбужденных частиц пробы в аналитической зоне (величину сигнала). Оценим эту скорость.

В нашем эксперименте раствор, содержащий пробу, помещали на поверхности поршня обычного медицинского шприца (см. рис. 1) в количестве 50–100 мкл. Объем, содержащий насыщенные пары растворителя с пробой, был соединен через тонкий капилляр с горелкой. В ней при подаче плазмообразующего газа (аргона) и откачке форвакуумным насосом поддерживалось давление на уровне $p = 0,1\text{--}15\text{ Тор}$.

Расчет скорости истечения паров сложного состава представляет собой непростую газодинамическую задачу. Основным параметром правильности использования того или иного приближения для ее решения служит соотношение длины свободного пробега l_0 частиц пара с геометрическими размерами магистрали, по которой происходит истечение. В нашем случае определяющими величинами для оценки этого параметра являются сечение упругих столкновений частиц пара друг с другом и диаметр со-

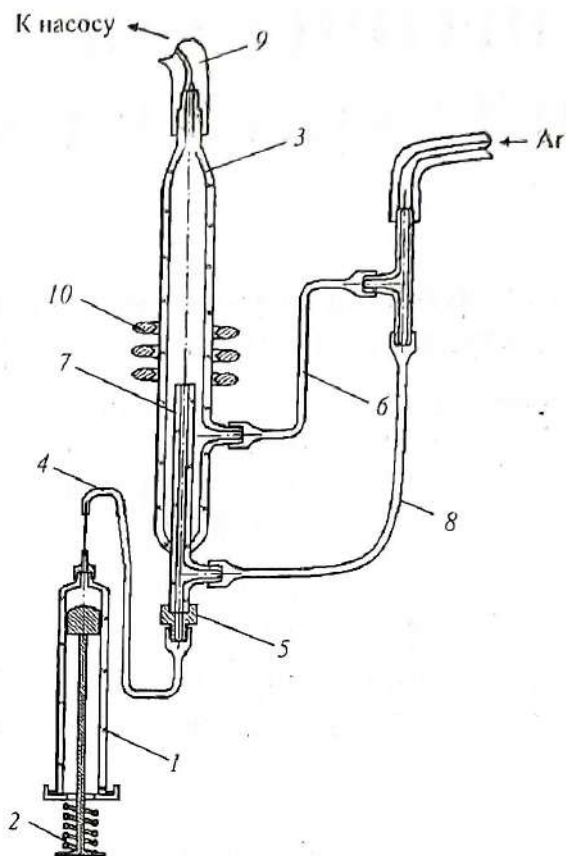


Рис. 1. Принципиальная схема ввода жидкой пробы в индуктивно связанную плазму низкого давления. 1 – шприц с раствором аналита; 2 – пружина для уравнивания перепада давлений паров жидкости над поршнем и давления в горелке; 3 – горелка; 4 – силиконовый капилляр; 5 – вакуумное уплотнение; 6 – плазмообразующий поток аргона; 7 – инжектор; 8 – дополнительный поток аргона; 9 – форвакуумный насос; 10 – индуктор.

единительного капилляра d_0 . Для водного насыщенного пара при комнатной температуре $l_0 \approx 3 \times 10^{-6}\text{ м}$ [11], если сечение столкновений определяется эффективным диаметром молекулы воды, что много меньше диаметра капилляра (10^{-3} м). При $l_0/d_0 \ll 1$ справедливо гидродинамическое приближение, когда для течения газа в капилляре применимы уравнения стационарного течения газа как сплошной среды. При небольших перепадах давления для грубой оценки скорости потока можно использовать модель течения Пуазейля [11]:

$$\langle u \rangle = \frac{d_0^2}{32L} \frac{\Delta p}{\eta},$$

где $\langle u \rangle$ – средняя скорость потока паров, L – длина капилляра, η – вязкость паров. В условиях нашего эксперимента (при $L \approx 0,3\text{ м}$ и перепаде давления порядка 10 Тор) средняя скорость потока паров составляет примерно 20 м/с.

Давление насыщенных паров довольно сильно зависит от внешней температуры, поэтому поршень

шприца поджимался пружиной. Так, в шприце создавалось небольшое, но стабильное разрежение паров растворителя, величина которого компенсирует изменение внешней температуры (согласно нашим расчетам давление паров не должно меняться более чем на 5%). Кроме того, пружина не позволяет жидкости проникать в горелку как при откачке, так и при прокачке через горелку инертного газа.

Скорость пара в горелке рассчитываем, пользуясь уравнением неразрывности. Предполагаем также, что температура и давление в потоке пара приходят в равновесие с этими параметрами газа в горелке за время, обратное частоте столкновений, $t \approx 1,5 \times 10^{-8}$ с. Расчет показывает, что при диаметрах капилляра и горелки 1 и 20 мм соответственно и давлении в горелке 4 Тор скорость пара в горелке $u \approx 0,01$ м/с.

Оборудование

В данной работе был использован высокочастотный генератор от стандартного ИВС фирмы Jobin Yvon (JY 38P). Горелка системы Фассела была упрощена за счет упразднения промежуточного цилиндра для ее охлаждения. В принципе, можно не охлаждать и индуктор.

Основное отличие от ИВС АД – вакуумная система, обеспечивающая подачу пробы в зону индуктора (рис. 1).

Спектры были получены с помощью спектрометра JY 38P с источником возбуждения спектров – ИСП НД. Регистрацию спектров осуществляли либо с помощью самописца (ЛКС-004), либо на компьютере со специальным программным обеспечением.

Эксперимент

Схема эксперимента традиционна.

Сначала регистрировали спектр чистого аргона (транспортирующего газа) в диапазоне предполагаемого наличия аналитических линий. Кроме того, спектр аргона записывали в области 420 нм для оценки температуры электронов в плазме. Давление аргона поддерживалось на уровне 4 Тор.

Затем в плазму подавали модельные пробы, содержащие Zn и Mn. В эксперименте использовали три пробы с концентрацией элементов 1, 5 и 10 ppm. Снова записывали спектры около аналитических линий (213 и 280 нм соответственно). Наконец, в этих же диапазонах регистрировали спектр при подаче в горелку паров дважды дистиллированной воды.

Таким образом учитывали влияние на интенсивность аналитических линий присутствия в плазме как аргона, так и растворителя.

Все спектры были записаны при наблюдении излучения поперек плазменного факела из так на-

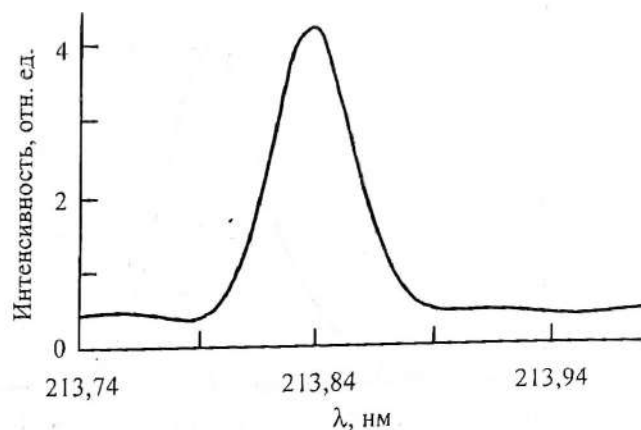


Рис. 2. Аналитический сигнал для цинка (Zn I, 213,8 нм) при вводе в плазму раствора с концентрацией цинка 5 ppm.

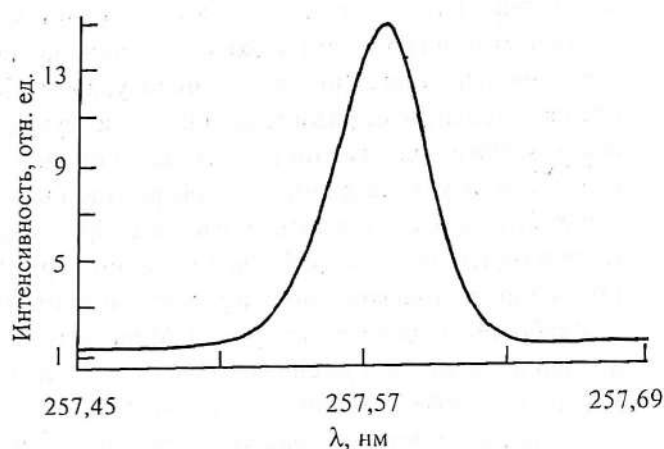


Рис. 3. Аналитический сигнал для марганца (Mn II, 257,6 нм) при вводе в плазму раствора с концентрацией марганца 5 ppm.

зываемой “аналитической зоны” – она находится на высоте 15 мм над индуктором.

Результаты экспериментов представлены на рис. 2 и 3. Они иллюстрируют то, что полученное нами отношение сигнал/шум (10–15) для этих линий приблизительно такое же, как при аналогичной регистрации тех же линий в ИВС ИСП АД [1]. Это отношение является определяющим для одной из основных характеристик метода анализа – пределов обнаружения.

Обсуждение и выводы

Эксперимент показал, что аналитический сигнал для исследованных элементов не хуже, чем в атмосферной ИСП. Это позволяет надеяться на то, что избранный подход может, не снижая аналитические показатели традиционного метода анализа с применением ИСП АД, существенно улучшить его эксплуатационные и эргономические свойства (см. Введение).

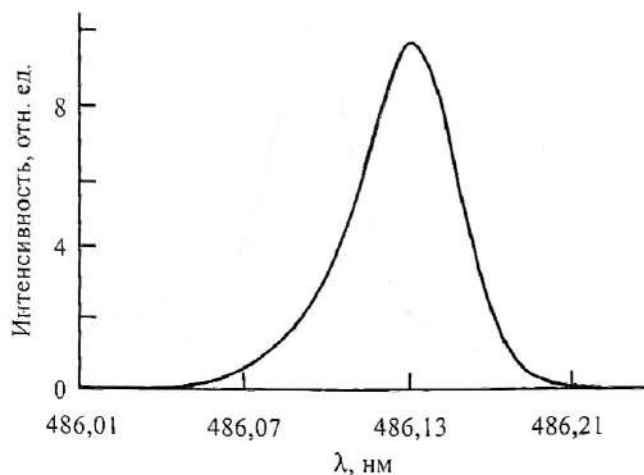


Рис. 4. Контур линии водорода H_{β} , 486,1 нм.

Важно отметить, что при разработке этого подхода были использованы некоторые теоретические допущения. Главное из них – возбуждение и ионизация частиц плазмы при низких давлениях происходит непосредственно электронным ударом (без предварительного ее разогрева). Гибель возбужденных и заряженных частиц происходит в процессах излучения и ударно-радиационной рекомбинации. Действительно, снизив давление плазмообразующего газа на три порядка (с 1 атм до единиц Тор), мы примерно на столько же порядков увеличиваем длину свободного пробега электронов. Мощность, вводимую в плазму, мы уменьшаем всего лишь на порядок (с 2 кВт до 200 Вт). Поэтому энергия электронов в поставленных условиях должна возрастать. Оценим температуру электронов.

Для этого были измерены относительные интенсивности линий аргона, которые соответствуют переходам с двух близлежащих (по энергиям) уровней. Это необходимое условие использования предположения локального термодинамического равновесия между этими уровнями и температурой электронов. Конкретно были взяты линии $Ag\ I$ с длинами волн 419,8 (переход $5p[1/2]_0 \rightarrow 4s[3/2]_1$) и 420,1 (переход $5p[5/2]_3 \rightarrow 4s[3/2]_2$) нм. Многократные измерения их относительных интенсивностей с учетом статистических весов и вероятностей переходов (по последним данным [12]) неизменно давали значение температуры электронов не ниже 5,6 эВ.

Однако следует учесть и концентрацию электронов, так как эффективность ионизации и возбуждения (а также гибели возбужденных и заряженных частиц) компонентов плазмы пропорциональна ей. Концентрацию электронов (n_e) определяем по штарковскому уширению линии водорода (водород всегда присутствует в плазме, когда в нее вводят водный раствор пробы) H_{β} , $\lambda = 486$ нм. На рис. 4 представлена запись контура этой линии при типичных условиях в нашей плазме: вводимая мощность – 150 Вт, давление – 4 Тор, $T_e = 5,6 \pm 0,5$ эВ. По графи-

кам, приведенным в работе [13], находим, что в нашем случае $n_e = 2 \times 10^{13}$ см⁻³. Отметим, что полуширину линии H_{β} мы получили с учетом аппаратной функции наш го спектрального прибора ($\delta\lambda = 0,03$ нм) [14].

Степень возбуждения и ионизации элементов пробы следует принять равной единице. На это указывают самые заниженные оценки по уравнениям баланса в принятой модели. Неизвестным остается пока отношение – возбужденный атом/ион. Однако и его можно оценить по сравнению с ИСП АД. Основным фактором такого сравнения выступает соотношение электронных температур (0,5 эВ в ИСП АД и 5 эВ в ИСП НД). Для типичных значений энергий возбуждения (4 эВ) и ионизации (10 эВ) определяемых химических элементов получаем, что в плазме низкого давления по сравнению с атмосферной плазмой ионов на четыре порядка больше, чем возбужденных атомов.

Следует заметить, что увеличение концентрации и температуры электронов в высокочастотном индукционном разряде приводит к существенным изменениям его параметров при малом изменении внешних условий. Поэтому мы обязаны поддерживать на очень высоком уровне стабильность таких внешних параметров установки, как подводимая мощность, расходы газов и проб (пока мы контролируем их только по давлению на выходе из горелки) и, самое главное, степень “чистоты” вакуумной системы.

Тем не менее основным результатом нашей работы является то, что мы показали перспективность безраспылительного ввода проб в источник возбуждения спектров индуктивно связанной плазмы низкого давления для аналитических целей. Следует также подчеркнуть способность подобного устройства работать с масс-спектрометром.

Заключение

Авторы хотели бы выразить глубокую признательность Г.Н. Герасимову за постоянную поддержку, интерес к работе и ряд ценных замечаний по тексту статьи, М.Н. Шнейдеру за полезные обсуждения, а также благодарность В.А. Бурячку, А.А. и П.А. Гавриловым за неизменную помощь и усердие в нашей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Высокочастотный индуктивно связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе / Под ред. Зильберштейна Х.И. Л.: Наука, 1987.
2. Castillano T., Giglio J., Evans H., Caruso J. Evaluation of Low Pressure Inductively Coupled Plasma Mass

- Spectrometry for the Analysis of Gaseous samples // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 1335–1340.
3. Marcus R.K., Evans E.H. and Caruso J.A. Tunable Plasma Sources in analytical Spectroscopy: Current Status and projections // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1–5.
 4. Caruso J.A. Project 5 – Chromatography/Plasma MS for Ultra-trace Analysis. http://www.SBRP 2000–2005 Programs_lp.htm
 5. Sung Y.I. and Lim H.B. Aqueous sample introduction into a low pressure inductively coupled plasma using a double membrane desolvator // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 767–770.
 6. Castellano T., et al. Solution Nebulization into a Low Pressure Helium Inductively Coupled Plasma with Mass Spectrometric Detection // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V. 7. P. 383–385.
 7. O'Connor G., Ebdon L., Evans E. Low pressure Inductively Coupled Plasma Ion Source for Molecular and Atomic Mass Spectrometry – The Effect of Reagent Gases // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 1263–1269.
 8. Waggoner J., Milstein L., Belkin M., Sutton K., Caruso J., Fannin H. Novel low power/reduced pressure inductively coupled plasma ionization source for mass spectrometric detection of organotin species // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V. 13 P. 879–883.
 9. Waggoner J., Milstein L., Belkin M., Sutton K., Caruso J., Fannin H. Application of a low power/reduced pressure helium ICP ionization source for mass spectrometric detection of organobromine compounds and derivatized organotin compounds // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 13–18.
 10. Sung Y.I., Lim H.B. and Houk R.S. Diagnostic studies of a low-pressure inductively coupled plasma in argon using a double Langmuir probe // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 565–569.
 11. Повх И.Л. Техническая гидромеханика. Л.: Машиностроение, 1976. С. 131–139.
 12. NIST Atomic Spectra Database. http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd.
 13. Лохте-Хольмтгревен В. Определение параметров плазмы. / В кн. “Методы исследования плазмы” / Пер. с англ. под ред. Лукьянова С.Ю. М.: Мир, 1971. С. 125.
 14. Тарасов К.И. Спектральные приборы. Л.: Машиностроение, 1977. С. 37.