УДК 533.913

ТЕРМОРАСПЫЛИТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ ВВОДА ЖИДКОЙ ПРОБЫ В ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ – ИНДУКТИВНО СВЯЗАННУЮ ПЛАЗМУ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2005 г. **И. А. Байков**[*]; **Е. М. Голубев**[**]; **В. Н. Гусев**[***]; **М. А. Карташева**[**]; **О. Н. Кононова**[**]; **О. В. Левина**[**]; **М. Н. Малешин**[**], канд. физ.-мат. наук

[*] Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

[**] ВНЦ "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", Санкт-Петербург

[***] Производственное объединение "Маяк", г. Озерск

Предложена новая разработка системы ввода жидкой пробы в источник возбуждения спектров с применением термораспылителя в сочетании с мембранным десольватором. Оценены концентрация возбужденных атомов и ионов вещества пробы в зависимости от степени осушения растворов.

Коды OCIS: 350.4600, 350.5400.

Поступила в редакцию 05.04.2005.

Введение

В 2004 г. исполнилось 40 лет с момента появления метода спектрального анализа с применением индуктивно связанной плазмы [1]. Работы Гринфилда (S. Greenfild), Фассела (V. Fassel) и Боуманса (P. Boumans) положили начало широкому распространению в аналитической практике эмиссионного и масс-спектрометрического анализов в качестве источника возбуждения спектров (ИВС) безэлектродного высокочастотного плазменного разряда – индуктивно связанной плазмы (ИСП) – при атмосферном давлении [1]. Этот тип источника обеспечивает практически полную атомизацию исследуемого вещества с последующими ионизацией и возбуждением атомов и ионов элементов пробы. За прошедшие десятилетия благодаря энтузиазму, прежде всего, Барнеса (R. Barnes) – создателя журнала "ICP Information" – и Х.И. Зильберштейна [2] в мире возникла целая индустрия производства ИСП-спектрометров и сопутствующего оборудования (горелок, распылителей, устройств для подготовки и подачи проб и т. п.). Одновременно опубликованы тысячи научных статей, посвященных исследованию механизмов процессов в индукционном разряде, преследующих цель оптимизации работы спектрометров для улучшения их спектроаналитических характеристик.

В последние годы большое внимание стало уделяться разработке и исследованию ИСП низкого давления (0,1–300 Торр). В многочисленных статьях на эту тему, среди которых отметим работы Карузо (J. Caruso) с сотрудниками, показано, что, используя низкие давления в разряде, можно существенно повысить эксплуатационные характеристики спектрометра (уменьшить в разы энергопотребление, расход газов и проб и др.) без снижения аналитических возможностей устройств и даже расширить их.

В предыдущей работе тех же авторов [3] приведен краткий обзор состояния проблемы ввода жидкой пробы в ИВС на основе индуктивно связанной плазмы атмосферного давления (АД) и низкого давления (НД).

В ИСП АД в плазму вводится жидкая проба в виде аэрозоля с диаметром капель порядка нескольких микрометров. Процессы испарения, десольвации, диссоциации, атомизации осуществляются по мере продвижения аэрозоля внутри термической плазмы. Далее в области аналитической зоны разряда происходит возбуждение и ионизация компонентов пробы как термически, так и с участием многих других элементарных ударных процессов, происходящих в плазме.

Основной трудностью, возникающей при работе с ИСП НД, является перегрузка плазмы растворителем при вводе жидкой пробы. Для ее преодоления следует разрешить проблему, связанную с "охлаждением" электронов в разряде за счет неупругих потерь в столкновениях с компонентами водяного пара.

В публикации [3] сообщалось о "кавитационном" способе ввода пробы. Его суть состоит в испарении жидкости в объем при низком давлении: упругость насыщенных паров воды составляет 17 Торр при температуре 293 K. Поддерживая давление в горелке за счет протока газа (аргона) равным 4 Торр, можно осуществить испарение воды и непрерывность поступления паров жидкой пробы в зону индуктора. Достоинством метода является простота его технической реализации. Однако при подобном спо-

собе ввода пробы возникает серьезная проблема контроля процесса поступления пробы в разряд, которая пока не нашла своего разрешения.

Параллельно шла работа над созданием термораспылительной системы ввода пробы в ИСП НД и использованием воды как плазмообразующей среды. Разогрев паров растворителя с пробой, поступающих в горелку после предварительного осушения, может позволить повысить эффективность атомизации пробы. При низких давлениях индукционный разряд при небольшой подводимой мощности (200–300 Вт) можно реализовать на парах воды (без подачи плазмообразующего газа).

Для предотвращения перегрузки плазмы парами растворителя существуют различные способы осушения аэрозоля [4–6, 8]. Чтобы максимально избавиться от паров воды, оставив в неприкосновенности материал пробы, используются, в частности, мембранные десольваторы. В нашей работе были проведены исследования по их применению. Зарубежными фирмами выпускаются стандартные системы ввода пробы для атмосферной ИСП, основанные на применении микрораспылителей в сочетании с устройством осушения аэрозоля, например система MCN 6000 фирмы "Cetac" (Канада). Подобные устройства могли бы успешно использоваться с незначительной переделкой для ввода жидкой пробы в ИСП НД. Однако в этих системах применены пневматический распылитель, обладающий недостаточно высокой эффективностью использования пробы, и обдув десольватора горячим рабочим газом, что увеличивает общий расход газа. В нашей работе применен термораспылитель, позволяющий наиболее эффективно и непрерывно вводить исследуемый раствор в ИСП НД.

Результаты эксперимента

Основной задачей настоящей работы было обеспечение непрерывной подачи жидкой пробы в плазму НД при сохранении стабильности ее работы и метрологических характеристик. Подробное описание экспериментальной установки приведено в [3].

В нашем случае проба – это, как правило, слабокислый сильно разбавленный водный раствор солей. Главное внимание в настоящей работе было уделено разработке и оптимизации системы ввода жидкой пробы с применением термораспылителя, который может обеспечить наиболее эффективное использование пробы при контролируемой ее подаче. Очевидно и то, что необходим мембранный десольватор, обладающий минимальной проницаемостью для рабочего газа и дающий возможность получить максимальное осушение паров пробы после термораспылителя для обеспечения оптимальных

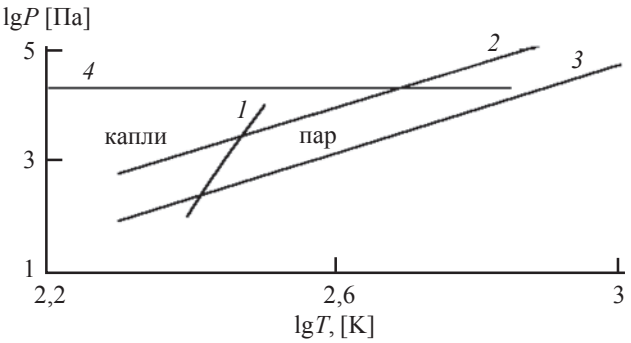

Рис. 1. Давление паров воды как функция температуры: *1* – в равновесии с жидкостью, *2* – при адиабатическом расширении водяного пара (начальные условия: $P_0 = 5{,}1\times10^4$ Па и $T_0 = 573$ K), *3* – то же (начальные условия: $P_0 = 5{,}1\times10^4$ Па и $T_0 = 1000$ K), *4* – P_0 давление в критическом сечении.

условий возбуждения и ионизации атомов элементов пробы.

Основным компонентом растворителя в нашем случае является вода. Давление ее насыщенных паров при нормальной температуре ($T = 300$ K) ~ 20 Торр. Меняя давление в горелке, температуру в системе термораспылителя, степень осушения пара, можно регулировать скорость поступления пробы в активную зону разряда. Таким образом можно регулировать концентрацию паров воды в плазме (перегрузку) и время пребывания возбужденных частиц пробы в аналитической зоне.

Использование высокотемпературного нагревателя преследует цель понизить энергозатраты на атомизацию пробы за счет того, что расширяющийся пар с пробой при истечении из торца иглы ($P \approx 400$ Торр, $T_0 \approx 1000$ K) в вакуум будет охлаждаться по адиабатическому закону: $P/P_0 = (T/T_0)^{\gamma/(\gamma-1)}$, где $\gamma = 4/3$ [2] (γ – отношение теплоемкостей пара при постоянных давлении и объеме). При этом если давление в разрядной трубке больше 200 Па (1,5 Торр), то не происходит образования капель (рис. 1) [7].

Из рис. 1 видно, что если конденсация водяного пара с начальной температурой 573 K происходит при снижении давления до 250 Па (~ 2 Торр), то в более нагретом изначально паре при тех же условиях не происходит образования аэрозоля (с наличием капель). Таким образом, очевидна необходимость реализации максимально возможного нагрева вводимого раствора. С этой целью была разработана специальная конструкция термораспылителя и был изготовлен макет (рис. 2), реализующий схему непосредственного нагрева пирографита от источника напряжения 4 В. Ток подводится с помощью плоских посеребренных электродов к блоку пирографита, представляющему собой кубик с ребром 7 мм, в направлении наибольшего сопротивления данного анизотропного материала ($R \approx 1$–$1{,}5$ Ом). Максимальный разогрев пирографита при протека-

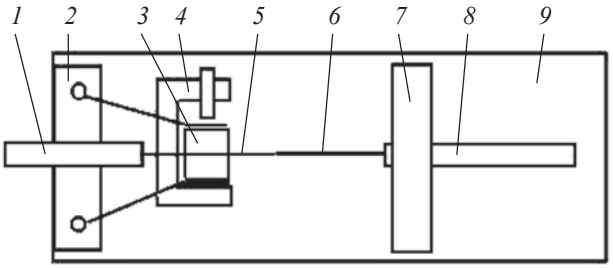

Рис. 2. Схема подачи пробы на основе термораспылителя: *1* – вакуумный патрубок, *2* – крепление вакуумного патрубка, *3* – пирографитовый нагреватель с токоподводами, *4* – крепление нагревателя, *5* – капилляр термораспылителя, *6* – капилляр пробоподачи, *7* – крепление блока подачи жидкой пробы, *8* – контейнер с пробой, *9* – основание.

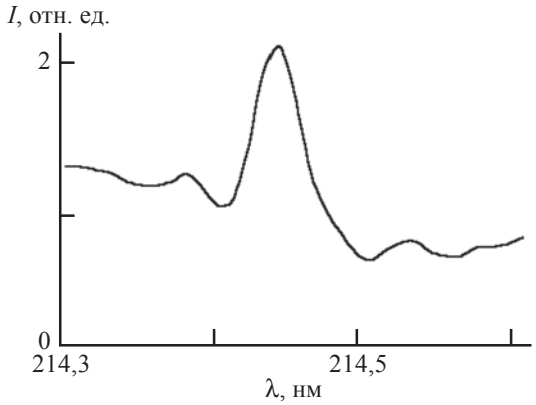

Рис. 3. Спектр кадмия при вводе в плазму слабокислого водного раствора с концентрацией по кадмию 5 мкг/мл.

нии тока, визуально определяемый по яркому красному свечению, наблюдается в центральной зоне, непосредственно охватывающей капилляр термораспылителя.

В работе использовались обычные медицинские иглы минимального диаметра, обеспечивающие как максимально возможный нагрев жидкости, так и подачу микроколичеств пробы в зону разряда. При использовании в качестве обогреваемого капилляра термораспылителя игл, выпускаемых фирмой KDM (Германия) с диаметром ~ 0,1 мм, скорость подачи пробы в вакуум составила 0,3 мкл/с. Максимальная температура нагрева ограничена плавлением материала иглы (~1000 °C).

Однако если давление, толкающее раствор пробы в капилляр пробоподачи, сделать меньше атмосферного, принятого в настоящей работе, то температуру нагревателя можно будет снизить. Это позволит использовать в качестве капилляров термораспылителя не медицинские иглы, а химически стойкие капилляры тех же диаметров, допускающие нагрев не более чем до 400 °C, и при этом не будет контакта пробы с атмосферой, как это имеет место в нашем модельном эксперименте.

Для проверки работы рассмотренной конструкции была проведена регистрация спектра кадмия. В плазму через термораспылитель вводился водный раствор с концентрацией по кадмию 5 мкг/мл (рис. 3). Следует отметить, что невысокое значение отношения линия/фон может быть связано с наличием остаточной перегрузки плазмы растворителем. Повышение значения отношения линия/фон требует детального изучения работы осушителя в сочетании с разработанным термораспылителем и при подаче прошедшей через него пробы в плазму при давлениях 1–5 Торр.

С этой целью были проведены количественные оценки допустимого давления паров воды (растворителя) в плазменной горелке для получения аналитического сигнала, позволяющего проводить измерения концентраций элементов в пробе.

В начале эксперимента было оценено давление паров воды в плазменной горелке. Проба в виде паров йода поступала в плазму по капилляру, стенки которого являются мембранным десольватором. При этом внешняя поверхность капилляра была окружена силикагелем, и пары воды из атмосферы лаборатории не проникали внутрь капилляра к парам йода. Минимальное давление паров воды, полученное на данном макете при таком вводе пробы, было около 2×10^{-2} Торр. В этих условиях аналитический сигнал для ионной линии йода был принят за максимальный. Затем капилляр был освобожден от окружающего его силикагеля, и его стенки стали пропускать пары воды, содержащиеся в окружающем воздухе, в пары йода, находящиеся внутри капилляра. Измеряли изменение давления в плазменной горелке и одновременно изменение аналитического сигнала ионной линии йода в зависимости от времени. При увеличении давления паров воды до 5×10^{-2} Торр аналитический сигнал уменьшается практически в 2 раза (рис. 4). По предварительным оценкам величина снижения аналитического сигнала для целого ряда других элементов может оказаться значительно больше.

На основании проведенных исследований создан и испытан макет термораспылителя в сочетании с мембранным десольватором для уменьшения количества водяных паров, поступающих в плазму. В качестве мембранного десольватора использовались специальные капилляры из полимерного материала ТФ-4СК (разработка ОАО “Пластполимер”), соответствующего используемому, в частности, в [8, 9] сополимеру тетрафторэтилена, и перфторированных мономеров (Nafion). Расход пробы составлял не более 20 мкл/мин. Для оптимальной работы нафионовый капилляр, соединенный с выходом термораспылителя, помещен в обогреваемую откачивае-

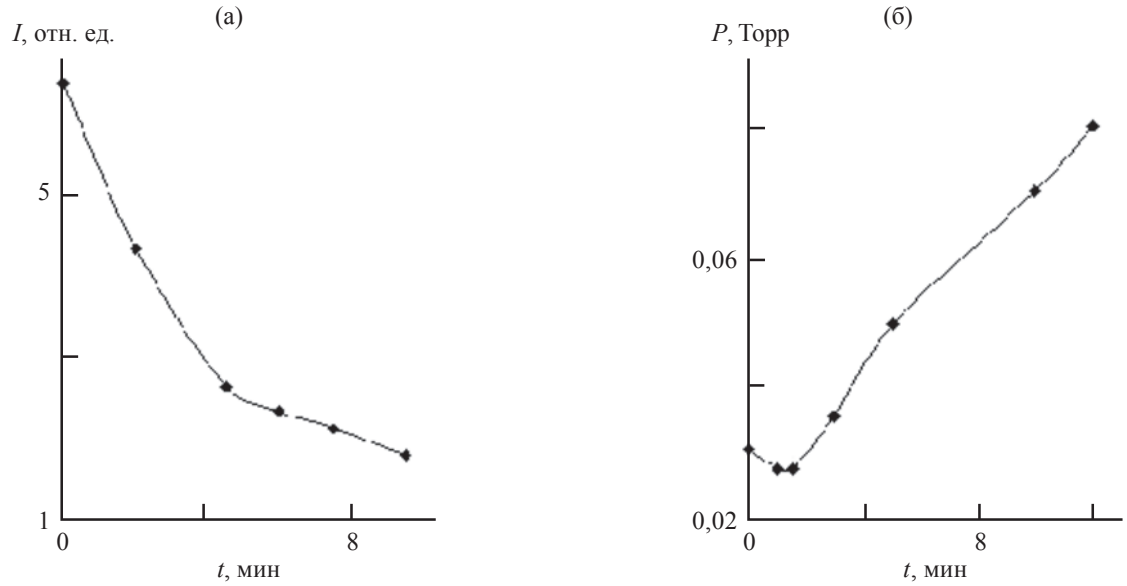

Рис. 4. Зависимость аналитического сигнала для ионной линии йода (а) и давления паров воды в горелке (б) от времени работы нафионовой трубки с пробой.

мую камеру. Устройство малогабаритное, и для его работы не требуется дополнительного насоса. Обычно применяют обдув десольватора горячим рабочим газом, что увеличивает его расход на 5–7 л/мин. В рассматриваемом устройстве этого не требуется, так как оптимальный для максимального осушения жидкой пробы перепад концентраций растворителя от внутреннего объема нафионового капилляра к его внешней поверхности осуществляется за счет откачки обогреваемой камеры до давления не выше 5×10^{-1} Торр.

Остановимся на физико-химических свойствах нафиона как десольватора. Он состоит из фторуглеродного каркаса с перфторированной частью цепи, содержащей функциональные сульфо- или карбоксильные группы, которые за счет своего химического сродства (в нашем случае) к воде абсорбируют последнюю внутрь полимера. Внутри нафиона функциональные группы ассоциированы одна с другой, образуя ионные цепи через всю тетрафторэтиленовую матрицу. Эти цепи могут быть очень длинными и разветвляющимися. Они проходят от одной стенки нафионового капилляра до другой и называются ионными порами. Локализация функциональных групп во фторуглеродной матрице – ионный канал. Для сульфогрупп он составляет около 11 Å в поперечнике. Таким образом, в отличие от молекулярного сита или микропористой трубки в нафионе физически нет дырки. Одна сульфогруппа способна абсорбировать до 13 молекул воды – 22 вес.%. По данным изготовителей воздушно-сухой полимер имеет влагоемкость 2–3, а в набухшем состоянии – 20–25 вес.%.

Нафион осушает пробу за счет абсорбции его сульфогруппами воды (в нашем случае – ее паров) со стороны внутренней стенки капилляра, затем вода перемещается по ионному каналу и выходит с противоположной стороны стенки, испаряясь в окружающую среду. Процесс абсорбции воды сульфогруппой имеет кинетику первого порядка и происходит практически мгновенно, за миллисекунды. Таким образом, и осушение пробы происходит очень быстро.

Выводы

Проведенные исследования макета терморасылителя показали, что разработанная система ввода жидких проб может применяться в спектроаналитических установках с источником возбуждения спектров – ИСП НД и АД. Система может работать как при непрерывной подаче проб, так и при импульсном вводе раствора. При этом расход пробы не превышает 20 мкл/мин, что особенно выгодно при анализе небольших количеств пробы и токсичных веществ. Малый расход рабочего газа позволит применять спектрально-чистые газы, что способствует снижению пределов обнаружения.

Выяснена возможность применения мембранных десольваторов из отечественного материала ТФ-4СК для снижения перегрузки плазмы водой и получения надежных аналитических сигналов.

Для получения надежных аналитических характеристик с целью проведения рутинного анализа необходимы существенное улучшение вакуумной системы и применение химически стойких капилляров для терморасылителя.

Кроме того, необходимо определение оптимальных условий работы мембранных десольваторов для обеспечения наибольшего отношения линия/фон.

ИСП НД обеспечивает: низкие энергозатраты и технически более простые способы стыковки источника с вакуумным спектроанализатором.

Авторы выражают глубокую признательность Г.Н. Герасимову за постоянную поддержку, интерес к работе и ряд ценных замечаний по тексту статьи, а также благодарность В.А. Бурячеку и А.А. Гаврилову за неизменную помощь при проведении этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ohls K.* 40 Years of ICP // ICP Inform. Newsletter. V. 30. № 2. 2004. P. 1–20.

2. Высокочастотный индуктивно связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе / Под ред. Зильберштейна Х.И. Л.: Наука, 1987.

3. *Голубев Е.М., Гусев В.Н., Карташева М.А., Кононова О.Н., Левина О.В, Малешин М.Н.* Способ ввода жидкой пробы в источник возбуждения спектров – индуктивно связанную плазму низкого давления // Оптический журнал. 2004. Т. 72. № 4. С. 23–27.

4. *Hayashi H., Furuzawa S., Tanaka T., Hiraide M.* Low-pressure helium inductively coupled plasma mass spectrometry: sample aerosol introduction through a capillary interface from a vibrating mesh nebulizer // J. Anal. Atom. Spectrom. 2004. V. 19. P. 773–775.

5. *Grinaldy G., Todoly J.L.* Microwave desolvation system for ICP OES. Evaluation of new cavity design // ICP Inform. Newsletter. 2002. V. 27. № 9. P. 651–652.

6. *Sung Y., 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.

7. *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. С. 184–192.

8. *Yang J., Conver T.S., On J., Koropchak A., Leighty D. A.* Use of a multi-tube Nafion membrane dryer for desolvation with thermospray sample introduction to inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry // Spectrochimica Acta B. 1996. V. 51. P. 1491–1503.

9. http://www.psrc.usm.edu/mauritz/nafion.html