———— АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ——

УДК 543.42

ПОРТАТИВНЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ АНАЛИЗА РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ КАПЕЛЬНО-ИСКРОВОГО РАЗРЯДА

© 2019 г. В. В. Ягов¹, А. С. Коротков¹, А. А. Жирков^{1, *}, В. И. Погонин¹, Б. К. Зуев¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук 119991 Россия, Москва, ул. Косыгина, 19 *E-mail: vdomah@gmail.com Поступила в редакцию 12.04.2017 г.

После доработки 09.09.2018 г. Принята к публикации 09.09.2018 г.

Описан портативный прибор для атомно-эмиссионного анализа растворов, основанный на регистрации спектра излучения капельно-искрового разряда с помощью спектрометра Maya 2000 Pro (Ocean Optics, США).

Ключевые слова: капельно-искровой разряд, микроплазма, атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), определение металлов, элементный анализ.

DOI: 10.1134/S0044450219030125

Над отрицательно заряженной поверхностью водного раствора может гореть стационарный электрический разряд, близкий по свойствам к тлеющему; для этого требуется источник питания, обеспечивающий напряжение от 1 кВ в цепи с балластным сопротивлением в несколько кОм. Это явление получило название тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом (ТРЭК). Изучение процессов переноса заряда на границе электролитный катод/плазма — вызов физикам, пока не нашедший достойного ответа. Для химиков-аналитиков интереснее перенос вещества: при достаточной плотности тока и ионной силе раствора происходит аэрозольное распыление жидкости в зону разряда, и в спектре эмиссии наблюдаются линии присутствующих в растворе элементов. Отдельные попытки использовать ТРЭК в атомно-эмиссионном анализе предпринимались в течение всего ХХ века, однако систематическое изучение началось после опубликования в 1994 г. работы [1]. О современном состоянии направления можно судить по обзору [2]. В 1998 г. в ГЕОХИ РАН предложена импульсная версия ТРЭК, получившая название капельно-искровой разряд (КИР) [3]. Природа полезной для химического анализа стадии КИР мало отличается от стационарного ТРЭКа, однако способ замыкания-размыкания цепи с помощью капли обеспечивает ряд практических преимуществ: упрощение схемы и снижение мощности источника питания, возможность миниатюризации, отсутствие проблем с отводом тепла и газообразных продуктов. Основным приложением КИР является определение металлов-макрокомпонентов: Na, K, Mg и Ca. Ранее мы ориентировались на анализ в потоке в процессе водоподготовки и при решении других технологических задач; соответственно устройство предполагало непрерывную подачу пробы. Для применения в клиническом анализе устройство было модифицировано для работы с пробами микролитрового объема: пробу наносили в виде одиночной капли [4].

Возможности применения микроплазменных источников в атомно-эмиссионном анализе расширяются в связи с распространением доступных портативных спектрометров с ПЗС-матрицами. В настоящей работе описан прибор, основанный на применении портативного спектрометра Мауа (Ocean Optics, США) для регистрации спектра КИР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание спектрометра. Прибор (рис. 1) содержит спектрометр Мауа 2000 Pro (1) с кварцевым световодом (2), соединенный через USB порт (3) с компьютером (4); разрядную камеру (5) в пластмассовом корпусе с дверцей; источник (6) высокого напряжения (2.5 кВ, 6 мкФ); плату АЦП (7) для измерения силы тока и синхронизации со спектрометром, соединенную с компьютером через порт RS-232 (8); панель растворов, содержащую емкости для раствора фоновой кислоты (9) и пробы (10). Блоки (1, 5, 6 и 7) размещены в каркасе компьютерного корпуса "минитауэр", закрытом пластмассовыми панелями; дополнительно



Рис. 1. Блок-схема микроплазменного анализатора. *1* – спектроанализатор Maya 2000 Pro, *2* – световод, *3* – USB интерфейс, *4* – компьютер, *5* – разрядная камера (блок атомизации и возбуждения), *6* – высоковольтный источник питания, *7* – плата АЦП и синхронизации, *8* – RS-232 интерфейс, *9* – фоновый электролит, *10* – проба, *11* – вытяжное отверстие.

требуется персональный компьютер (4), работающий в OC Windows XP.

Капли падают с интервалом 15–40 с, сближение капли с пробой сопровождается разрядом. Бросок силы тока регистрируется платой АЦП, которая посылает синхроимпульс на спектрометр. В течение программно заданного времени Мауа 2000 Рго собирает свет, регистрация спектра осуществляется в диапазоне 200–1100 нм с оптической шириной щели около 0.5 нм. Прибор снабжен оригинальным программным обеспечением, включая пакет математической обработки спектров на основе алгоритма ординатного распределения [5] для выделения сигнала на нестабильном фоне.

Использовано два типа разрядных камер и соответственно два способа ввода пробы: непрерывная (рис. 2а) и капельная (рис. 2б) подача. В первом случае объем пробы должен составлять не менее 6 мл, жидкость подается через трубку с переливом с постоянной скоростью, усреднение в результате нескольких разрядов осуществляется без участия оператора. Более трудоемким является введение капельных (от 5 до 30 мкл) проб: в этом случае проба наносится перед каждым разрядом вручную при помощи микропипетки. Помимо малого объема, достоинством этого варианта является возможность работы со сколь угодно агрессивными растворами. Замыкание цепи осуществляется опускающейся каплей вспомогательного раствора (обычно 0.4 M HCl), образующей жидкую линзу (*6*). Этот элемент устройства совпадает в обоих вариантах разрядной камеры.

Растворители и реагенты. Использовали свежеприготовленную дистиллированную воду (установка очистки ДЭ-4, pH 5.8); государственные стандартные образцы растворов хлоридов Са, Mg, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs, Al, Mn(III), Fe(III), Co(III), Ni(III), Pb (1 мг/мл в 0.1 М HCl, Экоаналитика, Россия); азотную и соляную кислоты ос. ч. (Химмед, Россия); кремний (натрий кремнефтористый, 1 мг/мл, ГСО, Хромлаб, Россия).

Растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента. Аликвотные части отбирали при помощи набора микропипеток ThermoScience (диапазоны объемов 1–20, 20–200, 100–1000 и 1000–10000 мкл, точность отбора аликвотной части $\pm 1.5\%$). Для измерения массы использовали весы Extended ED Sartorius AG, Германия.

Методики исследования. Резервуар (1 на рис. 1) заполняли 0.4 М HCl, устанавливали скорость истечения 2 капли в минуту. Аликвоту определяемого элемента (ГСО) разбавляли 0.4 М HCl до требуемой концентрации, вносили полученный раствор в резервуар для пробы (3 на рис. 1), регулировали скорость поступления раствора до 2– 3 капель в минуту и измеряли сигнал на длинах волн, указанных в табл. 1. Аналитическим сигналом служила интегральная интенсивность свечения при соответствующей длине волны за первые 40 мс разряда.



Рис. 2. Блок атомизации и возбуждения. *1* – металлический анод, *2* – поток фонового электролита, *3* – световод, *4* – металлический катод, *5* – раствор, содержащий компоненты пробы, *6* – жидкая линза.

Для определения предела обнаружения использовали З σ -критерий, а для расчета нижней и верхней границ диапазона определяемых содержаний — критерий величины относительного стандартного отклонения сходимости $s_r < 0.33$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уравнения градуировочных зависимостей, нижние и верхние границы определяемых содержаний и пределы обнаружения для 15 элементов приведены в табл. 1. Во всех случаях, кроме кремния, результаты получены в проточной ячейке, изображенной на рис. 2а. Из представленных данных следует, что диапазон определяемых содержаний для большинства элементов составляет три порядка, для Al и Co – два порядка величины. Диапазон определяемых концентраций для щелочных металлов, магния и кальция примерно соответствует содержанию этих элементов в различных типах природных вод, что дает возможность использовать данный прибор в геохимических исследованиях.

В табл. 2 сопоставлены данные [2, 6–12], полученные на различных экспериментальных атомноэмиссионных спектрометрах на основе тлеющего разряда с электролитным катодом, и результаты настоящей работы. Приведенные в литературе данные отличаются значительным разнообразием и несогласованностью: например, пределы обнару-

жения и нижние границы определяемых содержаний в работах [6] и [9] не коррелируют между собой. Кроме того, практически для всех элементов данные, полученные разными авторами, отличаются очень существенно (например, пределы обнаружения – до 3 порядков величины). Отчасти это можно объяснить различием в использованной аппаратуре – помимо очевидной разницы в разрешении (варьирует от 0.08 до 10 нм) и светосиле различных спектроанализаторов, отличаются также системы ввода проб. В различных работах используют разные типы насосов (перистальтический [12] и градиентный ВЭЖХ-класса [9]), а также оригинальные системы дополнительного демпфирования колебаний [11]. Кроме того, различные авторы по-разному рассчитывают величину сигнала – используют как спектральное вычитание фона (рядом с аналитической линией с отступом в 2-4 нм [11]), так и временную селекцию (поочередное измерение сигнала фонового электролита и пробы). Первый способ обеспечивает лучшую воспроизводимость, особенно в сложных матрицах, а второй - более высокую чувствительность в случае матриц несложного состава [2].

Несмотря на разброс данных различных авторов [2, 6–12], можно утверждать, что практически для всех элементов пределы обнаружения методом ТРЭК-АЭС на 1–2 порядка ниже, чем предложенным в настоящей работе микроплазменным АЭС-спектрометром. Это связано с относи-

Элемент	Длина	Коэффициент наклона в уравнении градуировочной	Предел обнаружения,	Диапазон определяемых содержаний	
	волны, нм	зависимости $I = (a \pm b)c$	мкМ	<i>с</i> _н , мкМ	<i>с</i> _в , мМ
Mg	285.2	6.0 ± 0.2	15	45	12
	518.4	0.52 ± 0.03	25	70	120
Ca	422.7	2.4 ± 0.2	10	30	25
	620	1.7 ± 0.1	3	10	30
Sr	460.7	2.2 ± 0.1	8	25	80
	672	1.2 ± 0.1	0.8	3	50
Ba	455.4	0.13 ± 0.01	80	260	80
	553.5	0.14 ± 0.01	100	350	200
Li	610.4	0.027 ± 0.002	45	120	170
	670.8	11.0 ± 0.4	0.8	3	6
Na	589.0	81 ± 2	0.5	1	0.8
	819.5	1.3 ± 0.1	15	45	50
Κ	693.6	8.4 ± 0.5	450	1200	1000
	766.5	20.3 ± 0.9	0.3	1	4
Rb	780.0	24.4 ± 0.6	0.5	2	3.5
	794.8	11.9 ± 0.5	0.3	1	5
Cs	852.1	7.4 ± 0.3	3	8	10
	894.3	3.9 ± 0.2	3	10	15
Al	394.4	0.028 ± 0.002	700	2000	150
	396.2	0.061 ± 0.003	400	1500	150
Mn	279.5	4.7 ± 0.2	8	20	9
	403.1	1.19 ± 0.08	20	50	50
Co	240.7	0.44 ± 0.03	60	200	35
	345.4	0.47 ± 0.03	30	100	70
Ni	341.5	0.31 ± 0.03	50	200	70
	351.5	0.38 ± 0.03	100	250	80
Pb	364.0	$(4.9 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	50	150	1000
	405.8	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	10	30	25
Cu	324.7	8.1 ± 0.5	8	25	7
	510.6	0.23 ± 0.03	50	150	60
Si	259	$(6.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	2000	5000	1000

Таблица 1. Уравнения градуировочных зависимостей и метрологические характеристики микроплазменного атомно-эмиссионного анализа модельных растворов (*n* = 10, *P* = 0.95)

тельно низким разрешением и, главным образом, с относительно малой длительностью КИР (40 мс). С другой стороны, именно эта особенность – импульсный характер КИР – позволяет снизить мощность источника питания и отказаться от необходимой в случае стационарного ТРЭК системы охлаждения [2, 11]. Спектральное разрешение можно улучшить, используя конфигурацию спектрометра Мауа 2000 Рго с более узким спектральным диапазоном. Мы сделали выбор в пользу большей универсальности и портативности устройства, в определенной мере жертвуя чувствительностью.

По сравнению с предыдущей версией микроплазменного анализатора [4] на базе монохроматора МДР-3, предложенный в настоящей работе прибор, не уступая в чувствительности измерений, несмотря на худшее разрешение, существенно превосходит его по удобству работы (табл. 3). Реализована возможность одновременного определения нескольких сопоставимых по интенсивности свечения элементов, что сокращает про-

Элемент	λ, нм	Литературные данные			Предложенный анализатор		
		<i>с</i> _{мин} , мкМ	<i>с</i> _н , мМ	<i>с</i> _в , мМ	<i>с</i> _{мин} , мкМ	<i>с</i> _н , мМ	<i>с</i> _в , мМ
Li	670.8	0.007 0.57 0.086	0.07	0.71 14.3 7	0.86	0.003	6
Na	589.0	0.0018 0.023 1.7	0.043 0.022 0.022	1.3 0.22 4.3	1.5	0.005	0.8
К	766.5	0.007 0.02 0.13	0.03	1 1.7 3.3	0.3	0.01	4
Rb	780.0	0.0015 0.47 0.07	0.006 	0.06 1.2 0.12	0.5	0.002	3.5
Cs	852.1	0.015 0.075 1.3	0.04 	0.04 0.7 0.5	2.7	0.008	10
Mg	285.2	0.0018 0.23 1.7	0.04	1.25 4.2 4.2	15	0.01	12
Ca	422.7	0.28 2.3 5	 	25 0.8 2.5	11	0.04	25
Sr	460.7	0.4 0.8 2		11 0.9 0.6	8	0.03	80
Mn	279.5	9 0.4	_	1.8 0.9	8	0.02	9
Mn	403.1	1.6	—	0.18	23	0.05	50
Co	240.7	15 3 0.4		1.7 0.9 —	50	0.2	35
Ni	232.4	12 0.2	_	1.7 —	130	0.4	50
Ni	341.5	0.1 0.2	_ _	0.02 0.02	50	0.2	70
Cr	357.9	1.3 0.8	0.002	0.2	700	1.5	50
Cr	359.4	48 23	_	2 0.9	120	0.5	55
Cu	324.7	66 2.3 0.5	0.15	3 0.8 0.2	8	0.04	7
Pb	405.8	1.3 0.05	_ _	 0.005	10	0.03	25
Pb	368.3	7 0.9	—	0.5 0.25	15	0.05	40

Таблица 2. Сопоставление основных метрологических характеристик микроплазменного АЭС-прибора и некоторых АЭС-приборов на базе тлеющего разряда с электролитным катодом [2, 6–12]

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 74 № 3 2019

Параметр	Предложенный прибор	Микроплазменный спектрометр [4]
Поступление пробы	Самотек из резервуара	Микролитровой пипеткой
Фотоприемник	ПЗС-линейка	ФЭУ
Измерение элементов	Одновременное	Поочередное
Расход пробы на одно измерение	3-30 мл	800 мкл
Воспроизводимость измерения ($n = 20$)	5%	5%
Определяемые элементы и их пределы	$Li - 6 \times 10^{-3}$	$Li - 1.4 \times 10^{-2}$
обнаружения, ррт	$Na - 3 \times 10^{-2}$	$Na - 5 \times 10^{-3}$
	$K - 1 \times 10^{-2}$	$K - 5 \times 10^{-2}$
	Mg - 0.4	Mg - 0.8
	Ca – 0.4	Ca – 0.5
	$Rb - 5 \times 10^{-2}$	
	Cs – 0.3	
	Al – 20	
	Mn - 0.4	
	Cr – 5	
	Ni – 3	
	Co – 3	
	Cu – 0.5	
	Pb – 2	

Таблица 3. Сопоставление характеристик микроплазменного атомно-эмиссионного спектрометра на базе монохроматора МДР-3 [4] и прибора, предложенного в настоящей работе

должительность анализа и расход образца. Кроме того, существенно расширен круг определяемых элементов.

Интересные возможности дает применение ячейки, изображенной на рис. 26. Микролитровый объем пробы в сочетании с применением жидкой линзы, которая защищает оптическое окно световода водным раствором, позволяет анализировать весьма агрессивные пробы, например концентрированные растворы HF. В этом случае в спектре КИР наблюдаются характерные полосы



Рис. 3. Спектр излучения капельно-искрового разряда в 20 М НF в отсутствие кремния (I) и в присутствии 1 М $H_2SiF_6(2)$.

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 74 № 3 2019

фторидов некоторых элементов, в частности, кремния (см. рис. 3). Полосы с основными максимумами 231, 235, 242, 249 и 259 нм позволяют заключить, что основным эмиттером является молекула SiF₂ [13]. На этой основе возможно определение кремния с пределом обнаружения 3 мМ. Несмотря на низкую чувствительность, это существенно расширяет возможности прибора в отношении анализа горных пород в сочетании с методом разложения плавиковой кислотой. Устройство также может быть использовано для работы с неводными растворами; малый объем пробы и опускающаяся капля жидкой линзы позволяют обойти сложности, связанные с возможным воспламенением.

Предложенный прибор может быть полезен как для решения типовых задач анализа растворов (например, определения солей жесткости и щелочных металлов), так и для исследования импульсных разрядов с электролитным катодом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cherfalvi T., Mezei P. Direct solution analysis by glow discharge: electrolyte-cathode discharge spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 1994. V. 9. № 9. P. 345.
- Pohl P., Jamroz P., Swidereski K., Dzimitrowicz A., Lesniewicz A. Critical evaluation of recent achievements in low power glow discharge generated at atmospheric pressure between a flowing liquid cathode and a metallic anode for element analysis by optical emission spectrometry // Trends Anal. Chem. 2017. V. 88. P. 119.

- 3. Ягов В.В., Зуев Б.К., Коротков А.С. Электрический разряд в межэлектролитном промежутке: перспективы создания атомно-эмиссионного сенсора // Доклады РАН. 1998. Т. 359. № 2. С. 208.
- 4. Жирков А.А., Ягов В.В., Власова А.А., Зуев Б.К. Микроплазменный анализатор для определения щелочных и щелочноземельных металлов в малых объемах проб сложного фазового состава // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 12. С. 1276.
- 5. *Коротков А.С.* Автоматическое построение базовой линии при помощи вертикальных гистограмм // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 7. С. 692.
- Wang Z., Gai R., Zhou L., Zhang Z. Design modification of a solution-cathode glow discharge-atomic emission spectrometer for the determination of trace metals in titanium dioxide // J. Anal. Atom. Spectrom. 2014. V. 29. P. 2042.
- Ma J., Wang Z., Li Q., Gai R., Li X. On-line separation and pre-concentration of hexavalent chromium on a novel mesoporous silica adsorbent with determination by solution-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry// J. Anal. Atom. Spectrom. 2014. V. 29. P. 2315.
- 8. Decker C.G., Webb M.R. Measurements of sample and plasma properties in solution cathode glow discharge

and effects of organic additives on these properties // J. Anal. Atom. Spectrom. 2016. V. 31. P. 312.

- Jamroz P., Pohl P., Zyrnicki W. An analytical performance of atmospheric pressure glow discharge generated in contact with flowing small size liquid cathode // J. Anal. Atom. Spectrom. 2012. V. 27. P. 1032.
- Manjusha R., Reddy M.A., Shekhar R., Kumar S.J. Determination of major to trace level elements in Zircaloys by electrolyte cathode discharge atomic emission spectrometry using formic acid // J. Anal. Atom. Spectrom. 2013. V. 28. P. 1932.
- Doroski T.A., King A.M., Fritz M.P., Webb M.R. Solution-cathode glow discharge optical emission spectrometry of a new design and using a compact spectrograph // J. Anal. Atom. Spectrom. 2013. V. 28. P. 1090.
- Schwartz A.J., Ray, S.J., Hieftje G.M. Automatable online generation of calibration curves and standard additions in solution-cathode glow discharge optical emission spectrometry // Spectrochim. Acta B. 2015. V. 105. P. 77.
- Ramachandra D.R., Venkateswarlu P. Emission spectrum of SiF₂. Part I. The band system in the region 2755–2179A // J. Mol. Spectrosc. 1961. V. 7. P. 287.