

УДК 543.07 543.3:543.4:616-7

ИМПУЛЬСНЫЙ ИСТОЧНИК АТОМИЗАЦИИ И ВОЗБУЖДЕНИЯ С ИЗМЕНЯЕМОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ РАЗРЯДНОГО ПРОМЕЖУТКА В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ

© 2020 г. Б. К. Зуев^а, А. А. Жирков^а*, В. В. Ягов^а, И. С. Смирнова^б, А. С. Коротков^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^бГосударственный университет “Дубна”, факультет естественных и инженерных наук
ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

*e-mail: vdomah@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2019 г.

После доработки 18.02.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Предложен источник атомизации и возбуждения для атомно-эмиссионного анализа растворов на основе импульсного тлеющего разряда с твердым анодом и варьруемой в разрядном акте геометрией промежутка. На его базе создан портативный атомно-эмиссионный спектрометр с регистрацией полного спектра излучения с единичной капли пробы.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ растворов, микроплазма, импульсный разряд, электролитный катод.

DOI: 10.31857/S0044450220090224

Тлеющие разряды с электролитным катодом (ТРЭК) в последнее десятилетие все шире применяются в качестве источников атомизации и возбуждения в атомно-эмиссионной спектроскопии [1]. Их используют для определения тяжелых металлов в образцах руд [2], прямого определения примесей металлов в высокочистых реактивах [3], определения промышленно важных переходных металлов в технологических и сточных водах [4], минерального состава высокорadioактивных жидких отходов [5], тяжелых металлов в объектах окружающей среды и биологических тканях [6] и ряде других задач. За счет грамотного подбора условий выполнения анализа полученные с применением ТРЭК метрологические характеристики сопоставимы или даже превосходят (для щелочных металлов) [1] таковые для атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В источниках подобного типа тлеющий разряд поддерживается постоянно горящим между поверхностью анализируемого раствора и стержневым металлическим анодом [7], а поступление аналитов в зону разряда осуществляется электроспреей-подобной генерацией малых капель с их последующим испарением, а также распылением раствора с его поверхности [8]. Подобная конструкция определяет малые габариты узла, простоту его конструкции и отсутствие необходимости использования специальных устройств вво-

да образца (распылительных камер, капилляров, небулайзеров) для транспорта аналитов в горячую зону [7]. По сравнению с распространенными источниками атомизации на базе индуктивно связанной или микроволновой плазмы, система ТРЭК не нуждается в потоке газа для обеспечения разряда, поскольку его работа поддерживается в воздухе, насыщенном парами растворителя. Важным достоинством является минимальный эффект памяти вследствие постоянного обновления поверхности катода при истечении электролита, что особенно важно при анализе образцов со сложными матрицами [1, 7]. Однако полностью устранить эффект памяти невозможно из-за загрязнения металлического анода, что требует разработки специальных мер по его очистке, например продувки потоком газа [1, 8, 9], усложняющих конструкцию и нивелирующих основное преимущество источника на базе ТРЭК – его простоту. Кроме того, непрерывное горение разряда приводит к нагреванию анода, для охлаждения которого опять же приходится усложнять конструкцию [8, 9].

Использование импульсных разрядов с электролитным катодом в качестве источника атомизации и возбуждения в капельно-искровом [10, 11] и разряде при вскипании в канале [12, 13] позволяет решить эту проблему.

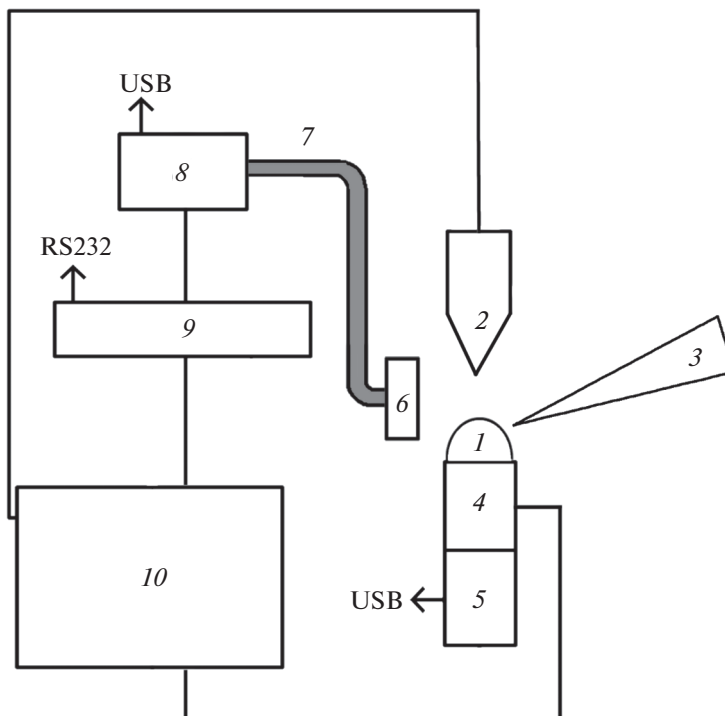


Рис. 1. Блок-схема микроплазменного анализатора. 1 – проба, 2 – вольфрамовый анод, 3 – микропипетка, 4 – катод, 5 – электродвигатель, 6 – собирающая линза, 7 – световод, 8 – спектроанализатор Maya, 9 – плата АЦП-ЦАП и управления, 10 – генератор высокого напряжения.

Цель настоящей работы – исследование возможностей импульсного ТРЭК с твердым анодом, позволяющего существенно упростить конструкцию и повысить удобство работы по сравнению с предыдущими разработками [10, 11, 14, 15] за счет отказа от применения вспомогательной жидкости в анодной части ячейки. В данной работе идея проф. Б.К. Зуева об использовании импульсного разряда с контролируемой изменяющейся геометрией разрядного промежутка в процессе разряда реализована в виде экспериментального атомно-эмиссионного прибора для анализа растворов небольшого объема (25 мкл).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. На рис. 1 приведена блок-схема разработанного прибора. Он состоит из источника атомизации и возбуждения собственной разработки, соединенного световодом 7 со спектроанализатором Maya 2000Pro 8 (OceanOptics, США), управляемого компьютером по USB интерфейсу, компактного высоковольтного источника питания собственной разработки (10.6 мкФ, 2.7 кВ, время заряда 15 с). Синхронизацию записи спектра с импульсом тока осуществляли с помощью платы АЦП-ЦАП 9 с интерфейсом RS 232. Пробу в виде капли 1 наносят микропипеткой 3 на катод

прибора 4, выполненный в виде столика из нержавеющей стали диаметром 4 мм с небольшим углублением в центре. Источником атомизации и возбуждения является электрический разряд между концом заостренного вольфрамового стержня 2 и верхним мениском капли пробы 1. Разряд зажигается при помощи сокращения данного промежутка, для чего используется вертикальное движение катода 4 с помощью двигателя 5, управляемого через USB интерфейс 9. Отбор аналитической информации осуществляется собирающей линзой 6, закрывающей торец световода 7.

Аналитическим сигналом является интегральная интенсивность излучения, измеренная в первые 40 мс разряда на длине волны, соответствующей атомной линии металла. Синхронизацию измерений, управление мотором, регистрацию спектров, их математическую обработку и визуализацию выполняет комплекс программ, разработанный А.С. Коротковым.

Растворители и реагенты. Использовали свежеприготовленную дистиллированную воду (установка очистки ДЭ-4, рН 5.8); бидистиллят (установка очистки Millipore, Франция, удельное сопротивление 16 мОм/см², рН 6.5), натрий ГСО № 7775-2000, калий ГСО № 7771-2000, магний ГСО № 7767-2000, кальций ГСО № 7772-2000 (водные растворы 1 мг/мл производства ЭАА

Таблица 1. Некоторые метрологические характеристики предложенного атомно-эмиссионного анализатора на базе импульсного тлеющего разряда с электролитным катодом ($n = 10$, $P = 0.95$).

Элемент	λ , нм	Уравнение градуировочной зависимости	Предел обнаружения, мкМ	Диапазон определяемых содержаний	
				нижняя граница, мкМ	верхняя граница, мМ
Na	589.0	$I = (9.52 \pm 0.08) \times 10^4 c + 750$	1.5	5	0.8
K	766.5	$I = (4.45 \pm 0.06) \times 10^4 c + 550$	0.3	1	1.5
Mg	285.2	$I = (9.2 \pm 0.5) \times 10^3 c + 580$	15	50	1.2
	518	$I = (4.1 \pm 0.2) \times 10^2 c$	50	100	50
Ca	422.7	$I = (1.9 \pm 0.1) \times 10^3 c + 110$	3	8	30

“Экоаналитика”, Россия), соляной кислоте ос.ч. (ГОСТ 14261-77, ОАО “Химмед”, Россия).

Исследуемые растворы готовили непосредственно перед проведением измерений. Аликвотные части отбирали при помощи набора микропипеток серии “ThermoFisherScientific” (диапазоны объемов 2–20, 100–1000 и 1000–10000 мкл, точность отбора аликвотной части $\pm 1.5\%$).

Методика. В пробирку из полиэтилентерефталата вносили 5.00 мл 0.4 М HCl, добавляли микропипеткой требуемую аликвотную часть раствора (2–80 мкл) определяемого элемента в виде ГСО, интенсивно встряхивали, затем наносили пробу объемом 25 мкл в виде капли на катод. Запускали программу, осуществляющую с помощью шагового двигателя быстрое перемещение катода к аноду. При возникновении разряда между движущимся катодом с аналитом и анодом регистрировали аналитический сигнал.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве модельного использовали раствор, содержащий одновременно 4 элемента (Na, K, Mg и Ca), приготовленный разбавлением ГСО 0.4 М HCl. Полученные уравнения градуировочных зависимостей, границы диапазона определяемых содержаний и пределы обнаружения приведены в табл. 1. Предел обнаружения рассчитывали по 3σ -критерию, а диапазон определяемых содержаний рассматривали как область, внутри которой относительное стандартное отклонение сходимости измерений составляет $s_r \leq 0.33$ [16]. Из представленных данных следует, что диапазон определяемых содержаний калия, натрия и кальция составляет 3 порядка величины, а в случае магния из-за нелинейности градуировочной зависимости на линии 285.2 нм – менее двух порядков, что частично компенсируется использованием группы существенно менее интенсивных не-

Таблица 2. Сопоставление характеристик микроплазменных анализаторов на базе капельного искрового разряда и тлеющего разряда с электролитным катодом (предложен в настоящей работе)

Параметр	Предложенный прибор	Прибор на базе КИР	
		с ПЗС-линейкой	с ФЭУ
Поступление пробы	Микропипетка	Поточно-инжекционная система	Микропипетка
Фотоприемник	ПЗС-линейка	ПЗС-линейка	ФЭУ
Измерение линий элементов	Одновременное	Одновременное	Поочередное
Расход пробы на измерение	250 мкл	2–20 мл	800 мкл
Относительное стандартное отклонение сходимости ($n = 20$)	0.12	0.05	0.05
Определяемые элементы и их пределы обнаружения, ppm	–	Li 6×10^{-3}	Li 1×10^{-2}
	Na 4×10^{-2}	Na 3×10^{-2}	Na 4×10^{-3}
	K 1×10^{-2}	K 1×10^{-2}	K 5×10^{-2}
	Mg 0.4	Mg 0.4	Mg 0.8
	Ca 0.1	Ca 0.4	Ca 0.5
			Rb 5×10^{-2}

разрешенных линий около 518 нм для больших концентраций.

В табл. 2 сопоставлены некоторые ключевые характеристики предложенного в настоящей работе прибора с ранними версиями атомно-эмиссионных спектрометров на базе капельно-искрового разряда [14, 15]. Как видно, пределы обнаружения элементов для текущей версии прибора не выше, чем в случае более ранних приборов. Прибор с металлическим анодом значительно удобнее в работе, он требует меньше манипуляций от аналитика и лишен проточной системы с фоновым электролитом. Кроме того, подобная конструкция позволяет несколько снизить эффект распыления агрессивной кислоты (за счет отсутствия в зоне разряда капель фонового электролита). По сравнению с описанными в литературе версиями приборов с ТРЭК, импульсный режим работы позволяет сократить энергопотребление с десятков до единиц ватт, избавиться от проблемы нагрева и загрязнения металлического анода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pohl P., Jamroz P., Swiderski K., Dzimitrowicz A., Lesniiewicz 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.
2. Yu J., Lu Q., Zhang Zh., Sun D., Zhang Xi., Wang Xi., Yang W. Liquid cathode glow discharge as a microplasma excitation source for atomic emission spectrometry for the determination of trace heavy metals in ore samples // *Anal. Lett.* 2018. V. 51. № 13. P. 2128.
3. Manjusha R., Shekhar R., Jaikumar S. Direct determination of impurities in high purity chemicals by electrolyte cathode discharge atomic emission spectrometry // *Microchem. J.* 2018. V. 145. P. 301.
4. Bencs L., Laczai N., Mezei P., Cserfalvi T. Detection of some industrially relevant elements in water by electrolyte cathode atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2015. V. 107. P. 139.
5. Do V.Kh., Yamamoto M., Taguchi Sh., Takamura Yu., Surugaya N., Kuno T. Quantitative determination of total cesium in highly active liquid waste by using liquid electrode plasma optical emission spectrometry // *Talanta.* 2018. V. 183. P. 283.
6. Zhang Z., Wang Z., Li Q., Zou H., Shi Y. Determination of trace heavy metals in environmental and biological samples by solution cathode glow discharge atomic emission spectrometry and addition of ionic surfactants for improved sensitivity // *Talanta.* 2014. V. 119. P. 613.
7. Mottaleb M.A., Woo Y.A., Kim H.J. Evaluation of open-air type electrolyte-as-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for determination of trace heavy metals in liquid samples // *Microchem. J.* 2001. V. 69. P. 219.
8. Schwartz A.J., Ray S.J., Elish E., Storey A.P., Rubinshtein A.A., Chan G.C.-Y., Pfeuffer K.P., Hieftje G.M. Visual observations of an atmospheric-pressure solution-cathode glow discharge // *Talanta.* 2012. V. 102. P. 26.
9. Quarles C.D. Jr, Manard B.T., Burdette C.Q., Marcus K. Roles of electrode material and geometry in liquid sampling atmospheric pressure glow discharge microplasma emission spectrometry // *Microchem. J.* 2012. C. 105. P. 48.
10. 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.
11. Ягов В.В., Гецина М.Л. Капельно-искровой разряд для атомно-эмиссионного определения металлов в воде. Основные компоненты спектра // *Журн. аналит. химии.* 1999. Т. 54. № 8. С. 817.
12. Зуев Б.К., Ягов В.В., Гецина М.Л., Руденко Б.А. Разряд при вскипании в канале – новый источник атомизации и возбуждения для атомно-эмиссионного определения металлов в потоке // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 10. С. 1072.
13. Зуев Б.К., Ягов В.В., Грачев А.С. Разряд внутри жидкости как спектральный источник излучения: влияние фонового электролита на интенсивность линий металлов // *Журн. аналит. химии.* 2008. Т. 63. № 6. С. 641.
14. Ягов В.В., Коротков А.С., Жирков А.А., Погонин В.И., Зуев Б.К. Портативный атомно-эмиссионный спектрометр для анализа растворов на основе капельно-искрового разряда // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 3. С. 234.
15. 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. № 7. С. 1276.
16. Inczedy J., Lengyel T., Ure A.M. IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules. 3rd Ed. Oxford: Blackwell Sc., 1998.