

УДК 538.913; 538.958

ПРОТОТИП АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА НА ОСНОВЕ ОДНОЭЛЕКТРОДНОГО ИМПУЛЬСНОГО ВЧ-РАЗРЯДА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

В. Н. Самойлов, С. И. Тютюнников, В. Н. Шаляпин

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Приводятся результаты исследований прототипа атомно-эмиссионного спектрометра на основе одноэлектродного импульсного ВЧ-разряда для анализа состава газов, жидкостей и твердых тел. Параметры генератора следующие: средняя ВЧ (40 МГц)-мощность — 150 Вт, частота повторения импульсов — 1–200 кГц, длительность импульса — 2–300 мкс. Показано, что при использовании рабочего газа Ar и специально сконструированных горелок в разряде достигается плотность электронов $\sim 10^{16}$ см³, а температура возбуждения ~ 6300 К. При этом предел обнаружения практически всех элементов составляет ~ 1 мкг/л. Расход плазмообразующего газа — 0,5 л/мин. Градуировочные графики линейны в области концентраций 10 мкг/л–100 мг/л. Стабильность сигналов в пике на уровне 2 %.

Results of the investigations of the atomic-emission spectrometer prototype on the basis of one-electrode impulse RF discharge for analysis of composition of gases, liquids and solids are represented. The parameters of the generator are as follows: the average RF (40 MHz) power is 150 W, the frequency of pulses repetition — 1–200 kHz, the duration of a pulse — 2–300 μ s. It is shown that by using support gas argon (Ar) and specially designed torches, an electron density of $\sim 10^{16}$ cm⁻³ and an excitation temperature of ~ 6300 K are achieved. The detection limit of the main elements of the periodic system is ~ 1 μ g/L. The flow rate of Ar is ~ 0.5 L/min. The calibration diagrams are linear in the range of the element concentration 10 μ g/L–100 mg/L. The stability of the peak signals is at the 2 % level.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется проблемам исследования распределения вредных примесей в атмосфере и в выпадающих на поверхности земли осадках, являющихся результатом технологических процессов (химическое, металлургическое производства, техногенные катастрофы). Мониторинг атмосферы, воды и других сред производится с помощью современных видов анализа. Это прежде всего активационный и рентгенофлуоресцентный анализы с использованием нейтронов и рентгеновского излучения, которые позволяют определить абсолютные концентрации примесей с высокой точностью. Однако, например, активационный анализ требует уникального оборудования — источника медленных нейтронов — и использует прецизионные спектрометрические приборы. В связи с этим очень велика стоимость анализа и отсутствует возможность оперативных, автономных измерений. Поэтому большой интерес представляет разработка оборудования для анализа примесей, которое позволяло бы проводить оперативные анализы с высокой точностью.

В то же время для анализа состава веществ широко используются источники возбуждения спектров (ИВС) излучения на основе индуктивно-связанной плазмы (ИСП) [1, 2]. ИВС на основе ИСП имеет ряд несомненных преимуществ по сравнению с дуговыми, искровыми и лазерными источниками. Однако он имеет и значительные недостатки.

1. Необходимо использовать очень сложный высокочастотный (ВЧ) генератор высокой (несколько киловатт) мощности.
2. Большой расход дорогостоящего плазмообразующего газа аргона Ar (≈ 20 л/мин).
3. Высокая стоимость прибора и анализа.

В данной работе для элементного анализа веществ предлагается использовать новый тип ИВС на основе импульсного одноэлектродного самостабилизирующегося ВЧ-разряда с автомодуляцией (ОВР) [3] с целью значительного сокращения средней ВЧ-мощности, уменьшения расхода аргона и понижения стоимости прибора по сравнению с ИВС на основе ИСП. Предполагается, что аналитические параметры ИВС на основе ОВР не будут существенно отличаться от ИСП.

1. СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Основные параметры генератора: средняя ВЧ-мощность — 150 Вт, высокое напряжение — 3 кВ, размеры — $25 \times 30 \times 20$ см, длительность импульса генератора — 2–300 мкс, частота повторения импульсов от 1 Гц до 200 кГц. Схема экспериментальной установки дана на рис. 1. На рис. 2 представлена типичная осциллограмма импульса ВЧ-излучения разряда (верхняя осциллограмма) и светового импульса (нижняя осциллограмма). На рис. 3 представлена конструкция прототипа генератора. Формирование разряда осуществляется как в стационарных условиях (например, в воздухе), так и в потоке различных плазмообразующих газов. Газ (как правило, Ar) подавался в разряд через кварцевую трубку 4 диаметром 4 мм либо через специально сконструированные горелки из

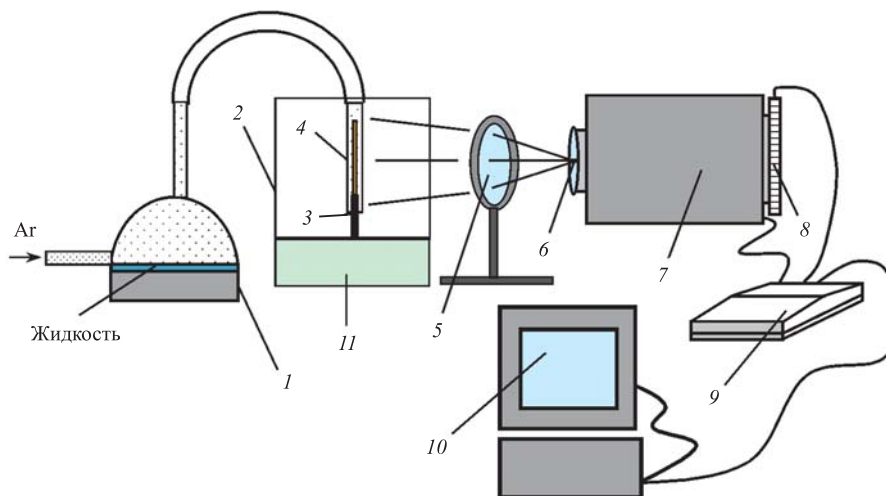


Рис. 1. Схема эксперимента

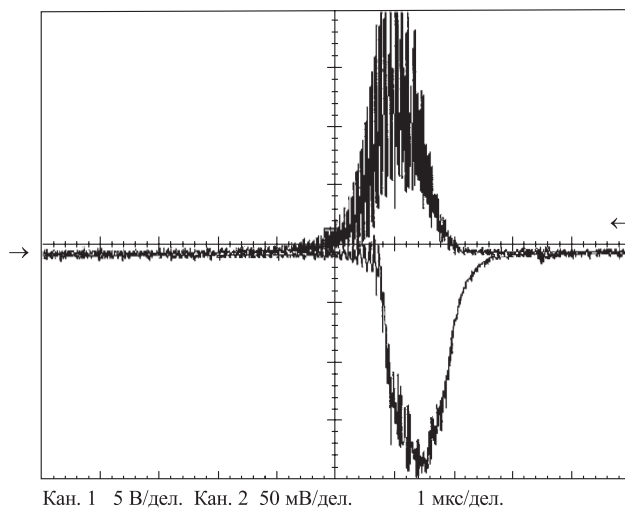


Рис. 2. Осциллограмма импульсов с генератора



Рис. 3. Верхняя часть прототипа генератора

кварца. При этом использовались два ВЧ-генератора для повышения параметров плазмы и яркости источника излучения. Трубка помещалась непосредственно на высоковольтный электрод 3 генератора 11, изготовленного из металлического цилиндра диаметром 3 мм с заостренным концом. Разряд формировался в камере из нержавеющей стали 2 для защиты регистрирующей аппаратуры от ВЧ-излучения. Оптическое излучение из области разряда фокусировалось кварцевой линзой 5 на входную щель 6 спектрометра S3804 7 (фирма «Солар ТИИ», Белоруссия–Япония, программное обеспечение PCLLINE той

же фирмы). Спектрометр включает четыре сменные дифракционные решетки с рабочей областью по длинам волн 200–1100 нм и разрешением до 0,1 нм. Детектором 8 являлась 2048-элементная ПЗС-линейка с размером пикселей 14×200 мкм. Сигнал с детектора через интерфейс 9 подавался на персональный компьютер 10. Расход аргона составлял 0,4–0,6 л/мин.

2. ИЗМЕРЕНИЕ ЯРКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМЫ ИВС

Аналитические возможности ИВС определяются двумя физическими параметрами: температурой возбуждения T_B и плотностью электронов плазмы n_e , которые измерялись

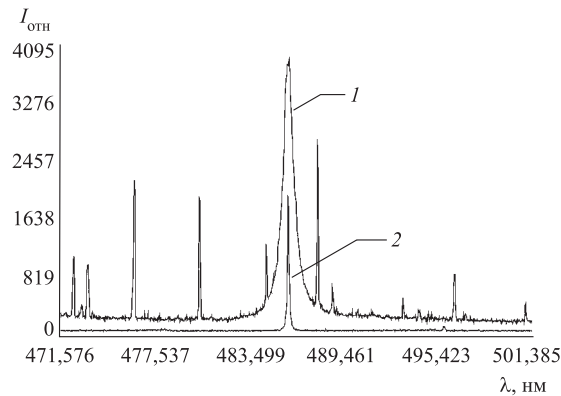


Рис. 4. Спектры излучения с линиями H_β : 1 — H_β с максимальной шириной; 2 — H_β с минимальной шириной

классическими плазменными методами: T_B определялась по соотношению интенсивностей линий гелия He I, водорода H, аргона Ar I и меди Cu I (уравнение Больцмана [4]); n_e — по ширине линии бальмеровской серии линий водорода H_β (рис. 4) (штарковское уширение) и Ar I (доплеровское уширение) [4].

Было получено, что максимальные значения T_B и n_e составляют: $T_B = (6300 \pm 1000)$ К, а $n_e = (1,05 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$. Значения этих параметров близки к параметрам плазмы ИВС на основе ИСП. В экспериментах также определялась зависимость n_e от f (рис. 5). Эта зависимость имеет четкий максимум при $f = 5$ кГц. В отличие от n_e , T_B практически не зависит от частоты f и составляет ~ 6000 К.

Спектры излучения ОВР-плазмы аналогичны спектрам ИСП-источников. При этом линий излучения, соответствующих материалу электрода, не наблюдается (при соответствующем подборе фокусировки излучения).

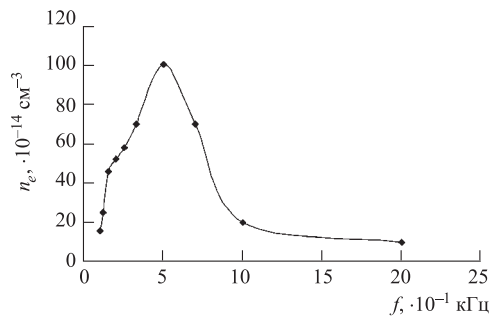


Рис. 5. Зависимость плотности электронов n_e от частоты повторения импульсов f

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

С целью определения аналитических характеристик ИВС на основе ОВР и исследования параметров разрядной плазмы были разработаны системы горелок из кварца для ввода в разряд веществ в газовой и жидкой фазах, представленные на рис. 6–8. Рабочий газ Ar служил двум целям:

- 1) пространственно-временной стабилизации разряда,
- 2) подачи в область разряда исследуемого газа (эжекторный насос) или жидкости (ультразвуковой распылитель 1 на рис. 1).

3.1. Анализ газов. При работе с газами использовалась горелка, изображенная на рис. 6. Согласование аэродинамических характеристик эжекторного насоса и сопротивления канала производилось с помощью зазора d . Сбор излучения производился через кварцевое окно 9 и линзу (световод) либо поперек разряда линзой 7. С целью использова-

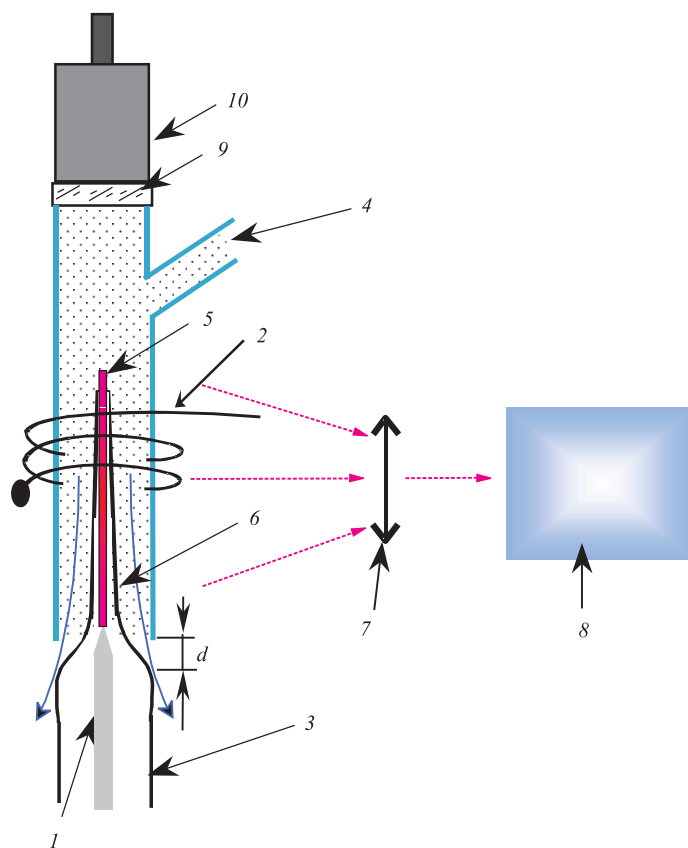


Рис. 6. Схема горелки для анализа газов: 1 — электрод 1-го генератора; 2 — многослойная спираль излучения; 3 — расширяющаяся часть кварцевой трубки; 4 — штуцер для подачи смеси аргона и газа; 5 — разряд; 6 — сужающаяся часть кварцевой трубки; 7 — линза; 8 — оптический спектрометр; 9 — кварцевое окно; 10 — световод

ния прибора в качестве газоанализатора были проведены измерения по контролю состава атмосферы в изолированных помещениях (так называемые «чистые комнаты» для радиоэлектронной промышленности). По заданию заказчика контролировалось содержание углекислого газа CO_2 и кислорода O_2 . Поиск удобных спектральных интервалов регистрации и калибровка прибора по абсолютным значениям концентраций осуществлялись введением в разряд чистых газов N_2 , O_2 , CO_2 . Линейность чувствительности проверялась путем разбавления исследуемого газа до нужной концентрации.

В измерениях было обнаружено, что излучения молекулярных газов N_2 , CO_2 практически совпадают. При этом в атмосфере при нормальных условиях содержится 78 % N_2 и всего лишь 0,03 % CO_2 . Однако был найден спектральный интервал в районе 385 нм (рис. 7), в котором удалось достичь порогового уровня чувствительности прибора ($0,05 \pm 0,015$) % CO_2 . Для измерения концентрации O_2 было выбрано излучение атомарного кислорода O I с длиной волны 775,5 нм.

Было получено, что сигнал выходит на постоянный уровень через 5 мин после включения всех систем прибора. После этого стабильность уровня сигнала сохраняется на уровне 2 % в течение 3 ч работы. Измерения проводились в помещении объемом 8 м³ в присутствии двух человек.

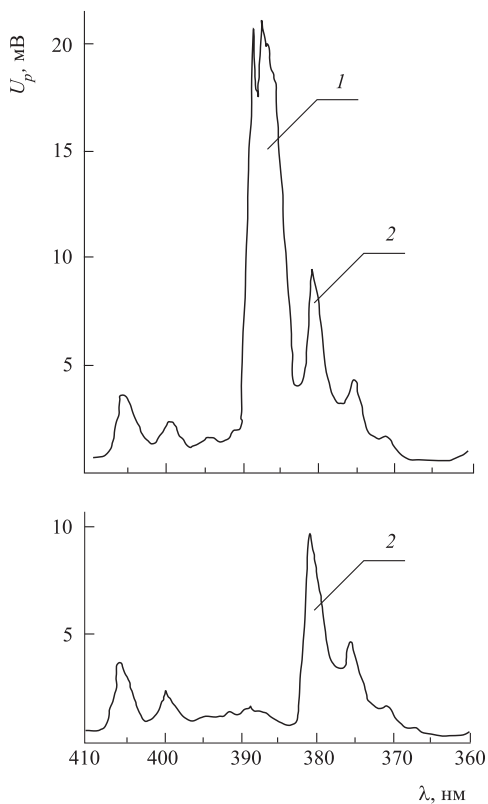


Рис. 7. Участок спектра излучения: 1 — полоса излучения CO_2 ; 2 — полоса излучения N_2

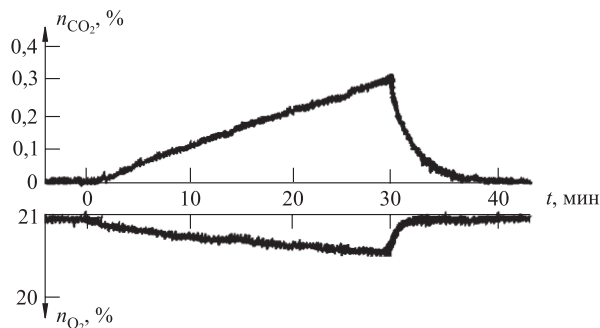


Рис. 8. Изменение концентраций CO_2 и O_2 во времени

На рис. 8 показаны графики изменения концентраций CO_2 и O_2 . В начальный момент времени система вентиляции отключена. За 30 мин концентрация CO_2 увеличивается до $(0,3 \pm 0,03)\%$ (предельно допустимая — $0,5\%$), концентрация O_2 падает с 21% до $(20,5 \pm 0,1)\%$. При включении вентиляции в момент $t = 30$ мин атмосфера в комнате восстанавливается через 10 мин и сохраняется в течение всего времени контроля (3 ч).

3.2. Анализ жидкостей. При анализе жидкостей калибровочные растворы приготавливались по стандартной методике, принятой в ИСП-спектроскопии [5]. Использовались горелки по схемам рис. 9, 10.

В экспериментах определялись: предел детектирования D_L (г/см^3), область линейности по концентрациям элементов и стабильность измерения концентраций.

По интенсивностям пиков (рис. 11) определено, что концентрация Fe примерно в 3 раза превышает предельно допустимую по санитарным нормам для питьевой воды. Концентрация Mg примерно в 10 раз меньше, чем в минеральной воде «Кашинская». Фильтрация воды через стандартные фильтры типа «Барьер» приводит к уменьшению

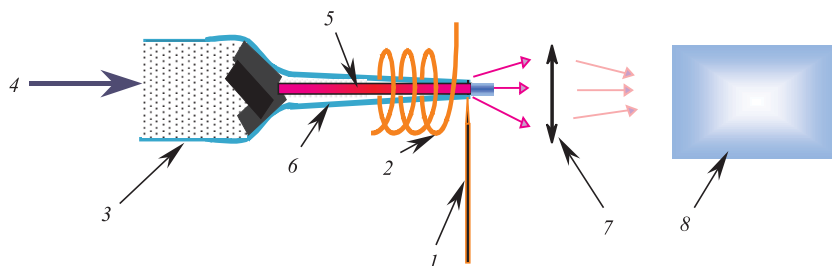


Рис. 9. Схема горелки для анализа жидкостей: 1 — электрод 1-го генератора; 2 — многовитковая спираль излучения; 3 — расширяющаяся часть кварцевой трубки; 4 — штуцер для подачи смеси аргона и анализируемых элементов; 5 — разряд в сужающейся части кварцевой трубки; 6 — сужающаяся часть кварцевой трубки; 7 — линза; 8 — оптический спектрометр

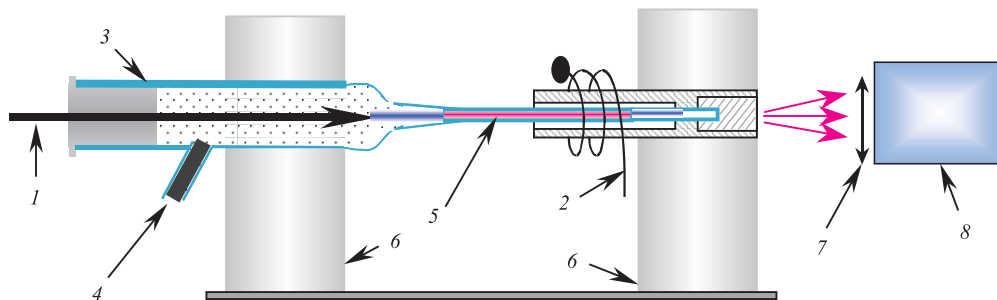


Рис. 10. Основной вариант схемы горелки для анализа жидкостей: 1 — электрод 1-го генератора; 2 — многовитковая спираль излучения; 3 — расширяющаяся часть кварцевой трубки; 4 — штуцер для подачи смеси аргона и анализируемых элементов; 5 — разряд; б — тefлоновые изоляторы; 7 — линза; 8 — оптический спектрометр

концентрации как полезных, так и вредных элементов на 80 %. Оказалось, что горелка по схеме рис. 9 дает сильный фон азота и работает нестабильно (рис. 11). На рис. 11 показан спектр излучения при инъекции в разряд водопроводной воды с добавкой свинца 10 мг/л, время экспозиции 100 мс. Видно, что на пике свинца присутствует сильный фон молекулярного возбужденного азота.

Поэтому основные результаты приведены для горелки рис. 10, для которой удалось избавиться от фона азота.

Электрод первого генератора из медной проволоки 1 мм через тефлоновый изолятор вводился непосредственно в кварцевый капилляр 1 мм. Электрод от второго генератора наматывали на кварцевую трубку 4 мм в виде спирали. Согласование работы генераторов осуществлялось с помощью подбора расстояния между первым и вторым электродом и согласованием частоты повторения импульсов. При этом удалось получить увеличение плотности электронов и температуры возбуждения плазмы. Длина капилляра подбиралась таким образом, чтобы на выходе отсутствовал фон возбужденного азота. Для улучшения стабильности работы разряда водная эмульсия с растворенными элементами в потоке Ag сначала нагревалась до полного испарения капелек воды, затем охлаждалась с целью сбора излишков воды. Таким образом, в разряд попадал только поток исследуемых элементов в потоке Ag. При этом стабильность улучшилась с 20 до 2 %.

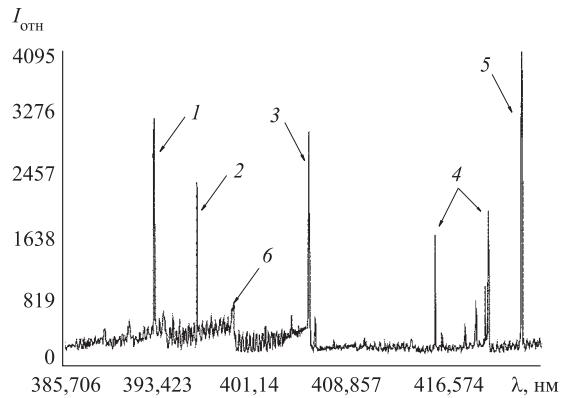


Рис. 11. Спектр излучения водопроводной воды для горелки по рис. 9: 1, 2 — Fe I; 3 — Pb I; 4 — Ag I; 5 — Ca I; 6 — N₂

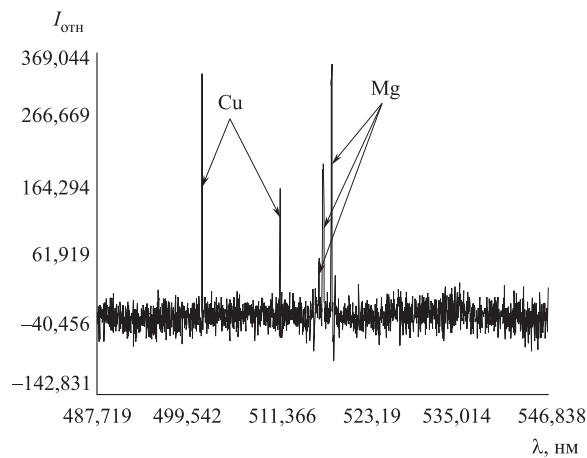


Рис. 12. Спектр излучения Mg I с концентрацией 1,5 мкг/л для горелки по рис. 10

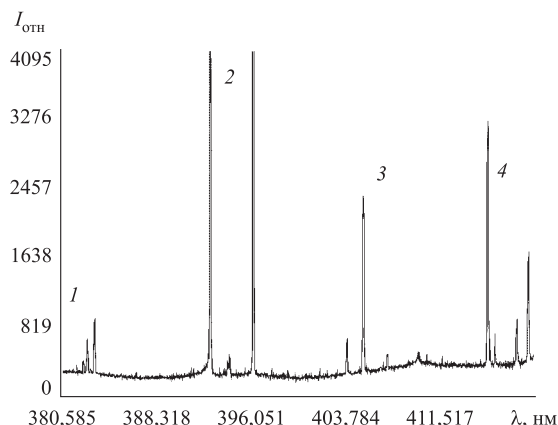


Рис. 13. Спектр излучения воды с концентрацией 50 мкг/л для горелки по рис. 10: 1 — Mg I; 2 — Fe I; 3 — Pb I $\lambda = 405,78$ нм; 4 — Ar I

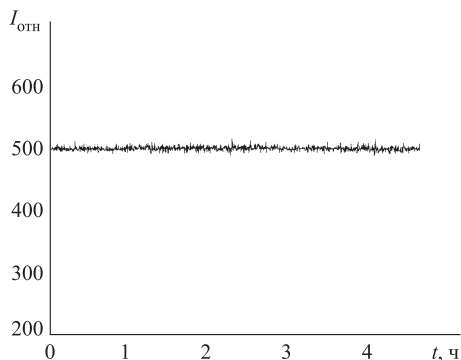


Рис. 14. Иллюстрация стабильности сигнала прибора

В экспериментах было показано, что пределы обнаружения практически всех элементов находятся на уровне 1 мкг/л. Использование детектора с большим размером ячеек и с охлаждением, а также применение согласованной оптики позволит понизить предел детектирования минимум на порядок.

На рис. 12 дан спектр излучения Mg при концентрации $1,5 \cdot 10^{-9}$ мкг/л. Раствор приготовлен с использованием сверхчистой воды сопротивлением 20 МОм.

На рис. 13 показан спектр обычной водопроводной воды с примесью свинца на уровне $5 \cdot 10^{-8}$.

Пределы детектирования исследуемых элементов определялись по формуле, принятой для оценок в ИСП-методе [6]:

$$D_L = 3\sigma C/I_n, \quad (1)$$

где σ — среднеквадратичное отклонение уровня шумов; C — концентрация измеряемого элемента; I_n — чистый сигнал (за вычетом фона).

Для Pb, Mg получены пределы детектирования $D_L \cong 10^{-10}$ г/л. Пределы обнаружения остальных доступных химических элементов таблицы Менделеева находятся на том же уровне.

Было получено также, что градуировочные графики при измерении составов жидкостей линейны в диапазоне концентраций элементов 10 мкг/л–100 мг/л.

Стабильность сигналов на уровне концентраций 100 мкг/л составляла 2% в течение 3 ч работы (рис. 14).

Отметим также, что ВЧ-мощность вкладывается в гораздо меньший объем плазмы (диаметр плазменного шнура 0,2 мм), чем ИСП (диаметр 2 см). При этом удельная импульсная ВЧ-мощность достигает 10 кВт/см^{-3} .

ВЫВОДЫ

1. Показано, что аналитические свойства нового ИВС на основе ОВР приближаются к ИВС на основе ИСП.

2. ИВС на основе ОВР имеет ряд потребительских преимуществ по сравнению с ИВС на основе ИСП:

- средняя мощность ВЧ-генератора — 150 Вт,
- расход плазмообразующего газа (Ar) — 0,5 л/мин,
- низкая стоимость прибора и анализа.

Проведенные исследования прототипа спектрометра позволяют сделать вывод, что возможно создание нового класса атомно-эмиссионных спектрометров широкого применения.

Мы благодарим В. Д. Копачевского за финансовую поддержку работы и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garbarino J. R., Taylor H. E. // Applied Spectroscopy. 1975. V. 33, No. 3. P. 220–226.*
2. *Nolte J. // Perkin Elmer. Application Note. 1999. V. D-6254. P. 1–7.*
3. *Тоболкин А. С. // Патенты Российской Федерации. 1995. Т. 7. С. 233.*
4. *Kalkinsky D. J., Fassel V. A., Knisseley R. N. // Applied Spectroscopy. 1976. V. 31, No. 2. P. 137–149.*
5. *Morales J. A. et al. // Spectrochimica Acta, Part B. 1998. V. 53. P. 685.*
6. *Winge R. K., Peterson V. J., Fassel V. A. // Applied Spectroscopy. 1979. V. 33, No. 3. P. 207.*

Получено 9 апреля 2003 г.