

**Исследование влияния газовой среды на параметры микроволновой плазмы и
аналитические характеристики результатов определения элементов с её
использованием**

О.В. Комин, О.В. Пелипасов (ИАиЭ СО РАН)

Проведен цикл исследований по влиянию состава плазмообразующего газа на температуру и электронную плотность плазмы, спектральный состав излучения плазмы, а также пределы обнаружения элементов. Показана возможность получения микроволновой плазмы на смеси O_2-N_2 [1,2]. Несмотря на снижение интенсивности линий некоторых элементов (рис. 1а), добавка кислорода позволяет повысить точность и правильность определения Ag, Mo, Pb, Cu, Ni и др. В свою очередь, смесь Ar- N_2 позволяет снизить пределы обнаружения As, Sb, Zn и др. в три и более раз за счет увеличения интенсивности линий (рис. 1б). Возможность подбора состава плазмообразующей смеси для улучшения аналитических характеристик результатов определения элементов продемонстрирована на стандартных многоэлементных растворах.

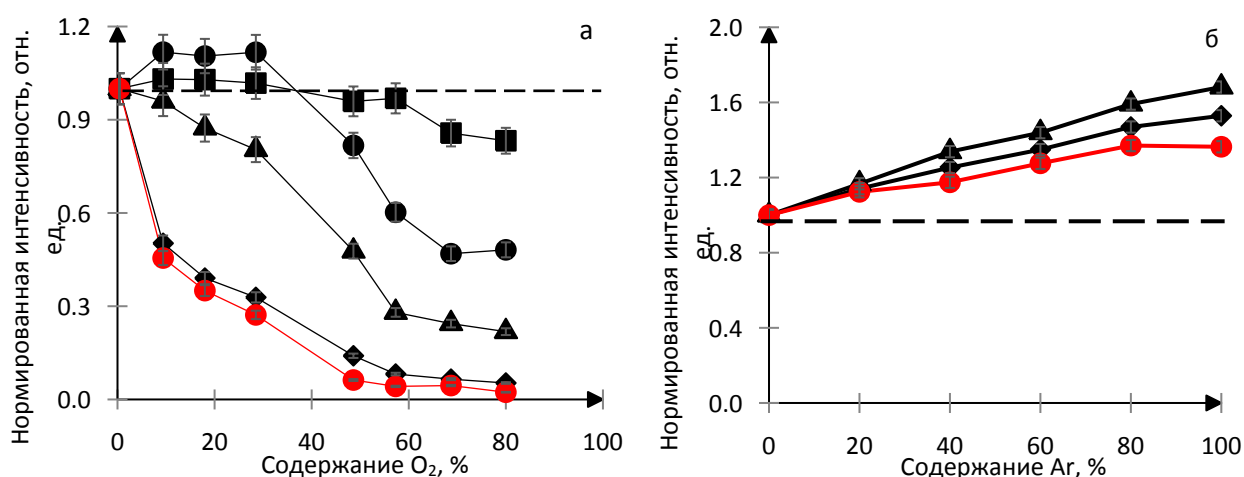


Рис. 1. Влияние содержания (а) O_2 в плазмообразующем газе, (б) Ar в потоке газа распылителя на интенсивности спектральных линий с суммарной энергией возбуждения (■) 1.5 – 2 эВ, (●) 2 – 3 эВ, (▲) 3 – 4 эВ, (◆) 4 – 6 эВ, (●) 10 – 13 эВ.

1. O.V. Komin, O.V. Pelipasov, Effect of O_2 in plasma gas on parameters of nitrogen MIP-OES // Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, Vol. 37, pp. 1533-1537. DOI: 10.1039/D2JA00154C
2. O.V. Komin, O.V. Pelipasov, Continuation of investigation of effect of O_2 in plasma gas on parameters of nitrogen microwave-induced plasma optical emission spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2023, Vol. 207, p. 106742. DOI: 10.1016/j.sab.2023.106742
3. O.V. Komin, O.V. Pelipasov, Effect of Ar on parameters of nitrogen microwave-induced plasma optical emission spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2024, Vol. 223, pp. 107084. DOI: 10.1016/j.sab.2024.107084
4. Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой Гранд-СВЧ / О.В. Комин [и др.] // Аналитика и контроль, 2024, Т. 28, № 4 (принята в печать)
5. Комин О.В., Пелипасов О.В., “Влияние кислорода на температуру и электронную плотность азотной микроволновой плазмы”, Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XVIII Международный научный конгресс, 18–20 мая 2022 г., Новосибирск: сборник материалов в 8 т. Т. 8: Национальная конференция с международным участием «СибОптика-2022. Актуальные вопросы высокотехнологичных отраслей». – Новосибирск, СГУГиТ, 2022, с. 126-129.

6. Ельчин А.С., Комин О.В., Пелипасов О.В., “Исследование влияния добавления аргона на параметры азотной микроволновой плазмы”, Интерэкспо ГЕО-Сибирь. XIX Международный научный конгресс, 17–19 мая 2023 г., Новосибирск: сборник материалов в 8 т. Т. 8: Национальная конференция с международным участием «СибОптика-2023. Актуальные вопросы высокотехнологичных отраслей». – Новосибирск, СГУГиТ, 2023, с. 52-59.
7. Комин О.В., Пелипасов О.В., “Влияние O_2 и Ar на параметры азотной микроволновой плазмы оптического спектрометра "Гранд-СВЧ", IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии, Краснодар, 24–30 сентября 2023 года.

Пояснительная записка

В последнее десятилетие после выхода атомно-эмиссионных спектрометров с азотной микроволновой плазмой существенно расширилась область и география их использования. Появляются задачи с высокими требованиями к аналитическим характеристикам прибора и метода (точность, правильность и чувствительность), к примеру, задачи по определению элементного состава руд драгоценных металлов. Это поспособствовало проведению исследований по улучшению аналитических характеристик прибора путем изменения состава плазмообразующего газа. Для поддержания микроволновой плазмы используется, как правило, азот воздуха, получаемый генератором азота (безнагревная короткоцикловая адсорбция – PSA), причем в зависимости от режима работы (скорости и давления газа в циклах адсорбции) можно менять состав получаемого газа.

Для изучения влияния состава плазмообразующего газа на параметры плазмы аттестованные газы N_2 (99.998 %), O_2 (99.7 %) и Ar (99.995 %) смешивали в различных пропорциях и вводили во все три потока плазменной горелки, сохраняя при этом общий расход каждого потока (12 л/мин – внешний, 0.5 л/мин – промежуточный, 0.5 л/мин – распылительный). Добавление объемной доли O_2 до 80 % (при введении >80 % плазма гаснет) снижает температуру плазмы (T) с ~5000 до ~4300 К и концентрацию электронов (n_e) с $\sim 7 \cdot 10^{13}$ до $\sim 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, а также меняет молекулярный состав излучения плазмы. Причиной такого снижения T и n_e , на наш взгляд, являются процессы прилипания электронов к атомам и молекулам O_2 (в тройных столкновениях, в диссоциативной реакции). Более низкая энергия метастабильных уровней O_2^* (2 и 4.2 эВ) (у N_2^* – 6.2 и 8.5 эВ), которые участвуют в передаче энергии атомам аналита наряду с прямым электронным ударом, приводит к снижению эффективности возбуждения атомов аналита. При соотношении O_2 – 21 % и N_2 – 79 % (воздух) интенсивности линий снижаются в зависимости от энергии возбуждения линии в 1-3 раза, при этом интенсивности молекулярных полос NH , N_2^+ и N_2 , составляющих фон плазмы, снижаются в 3, 3.5 и 15 раз. Использование такой смеси в качестве

плазмообразующего газа позволяет улучшить точность и правильность определения элементов с аналитическими линиями в области 320-420 нм (Ag, Mo, Pb, Cu, Ni и др.).

Введение аргона во внешний поток горелки до 70 % (30 % N₂) практически не оказывает влияния на параметры плазмы, а при дальнейшем увеличении наблюдается срыв плазмы и переход ее в контрагированное состояние (процесс филаментации) с разрушением стенок горелки. Совершенно другие процессы происходят при введении Ar в промежуточный поток или поток газа распылителя. Показано, что увеличение объемной доли аргона в этих потоках до 100% приводит к росту T до ~5500 К, а n_e – до 10^{14} см⁻³. Причиной этого роста является отсутствие затрат энергии на диссоциацию молекул N₂ (Ar является атомарным газом). С другой стороны наличие у аргона метастабильного уровня с более высокой энергией – 11.6 эВ приводит к сдвигу ион-атомного равновесия в сторону образования высокоэнергетических ионов, повышая таким образом интенсивность ионных линий в 1.5-2 раза и снижая интенсивности атомных линий на ~30%. Оптимальная объемная доля Ar в промежуточном потоке горелки составляет 40 % (60 % N₂), во внешнем потоке 0 % (100 % N₂), в потоке газа распылителя 100%. Такой состав плазмообразующего газа позволяет снижать пределы обнаружения некоторых элементов до 3-5 раз.

Варьирование состава плазмообразующего газа меняет параметры получаемой микроволновой плазмы и позволяет оптимизировать условия возбуждения атомов анализируемых элементов. На примере стандартных многоэлементных растворов показана возможность улучшения результатов анализа элементов, входящих в состав руд драгоценных металлов: As, Sb, Pb, Zn, Cu, Ag и др.