

Сравнение матричных эффектов на атомно-эмиссионных спектрометрах с микроволновой плазмой

Е.В. Полякова¹, *О.В. Пелипасов²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

²Институт Автоматики и электрометрии СО РАН
Российская Федерация 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1

*Адрес для переписки: Пелипасов Олег Владимирович: pelipasov@gmail.com

Поступила в редакцию 17 сентября 2021 г, после доработки – 22 октября 2021 г.

Создание и внедрение в практику аналитических лаборатории новых источников возбуждения спектров излучения атомов пробы и спектрометров на их основе ставит множество вопросов перед исследователями о полученных аналитических характеристиках нового оборудования и методик анализа. К наиболее важным характеристикам любого метода относят пределы обнаружения, правильность и воспроизводимость получаемых результатов. Существенное влияние на эти параметры могут оказывать матричные элементы. В работе проведено сравнение изменения интенсивностей аналитических линий элементов-примесей в присутствии матричных элементов с потенциалами ионизации 5.13 – 10.48 эВ (Na, Cu, Pb, Cd, Zn, In, Ga, Bi, P) в диапазоне концентраций 0 – 1 % мас. на коммерчески доступных атомно-эмиссионных спектрометрах с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» («ВМК-Оптоэлектроника») и Agilent MP-AES 4100 (Agilent Technologies). Показано, что величина матричного эффекта в этих источниках возбуждения зависит от потенциала ионизации матричного элемента и суммарной энергии линии аналита. Установлено влияние матричных элементов (Na, Cu, Pb, Cd, Zn, In, Ga, Bi, P) с концентрацией до 1 % мас. на интенсивность спектральных линий атомов и ионов пробы. Элементы со средней и высокой энергией ионизации практически не влияют на интенсивность атомарных спектральных линий элементов-примесей и приводят к снижению интенсивности ионных линий. Влияние легкоионизируемых элементов более выражено: наблюдаются как депрессирующее, так и усиливающее действие, вызванные, вероятно, как изменением концентрации электронов в плазме, приводящим к линейному изменению равновесия между атомами и ионами, так и к снижению температуры плазмы. Увеличение подводимой к плазме мощности на спектрометре «Гранд-СВЧ» приводит к снижению влияния легкоионизируемых элементов на интенсивность спектральных линий элементов. Показано, что плазма в спектрометре «Гранд-СВЧ» обладает лучшей устойчивостью к матричным влияниям по сравнению Agilent MP-AES 4100, что связано с большим объемом плазмы и большей подводимой мощностью.

Ключевые слова. Атомно-эмиссионная спектрометрия, микроволновая плазма, магнетрон, матричные эффекты, аналитическая химия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 4, pp. 313-317

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.004

Comparison of matrix effects on atomic emission spectrometers with nitrogen microwave induced plasma

E.V. Polyakova¹, *O.V. Pelipasov²

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3,
Lavrentiev ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

²Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1,
Academician Koptuyug ave., Novosibirsk,
630090, Russian Federation

*Corresponding author: Oleg V. Pelipasov, E-mail: pelipasov@gmail.com

The creation and implementation of new sources of sample excitation and spectrometers based on them into the practice of analytical laboratories raises many questions for researchers about the obtained analytical characteristics of new equipment and analysis methods. The most important characteristics of any method include detection limits, accuracy and reproducibility of the results obtained. Matrix elements can have a significant effect on these parameters. The paper shows a comparison of the change in the intensities of analytical lines of elements in the presence of matrix elements with ionization potentials of 5.13 - 10.48 eV (Na, Cu, Pb, Cd, Zn, In, Ga, Bi) in the concentration range of 0 - 1 wt %. on commercially available atomic emission spectrometers with microwave plasma Grand-MP ("VMK-Optoelektronika") and Agilent MP-AES 4100 (Agilent Technologies). It is shown that the magnitude of the matrix effect in these excitation sources depends on the ionization potential of the matrix element and the total energy of the analyte line. A significant effect of matrix elements with a concentration of up to 1% wt. on the intensity of spectral lines of atoms and ions of the sample. Elements with medium and high ionization energies practically do not affect the intensity of atomic spectral lines of impurity elements and lead to a decrease in the intensity of ionic lines. The influence of easily ionized elements is more pronounced - both depressing and amplifying effects are observed, probably caused by both a change in the concentration of electrons in the plasma, leading to a linear change in the equilibrium between atoms and ions, and a decrease in the plasma temperature. An increase in the power supplied to the plasma on the Grand-MP spectrometer leads to a decrease in the effect of easily ionized elements on the intensity of the spectral lines of the elements. It is shown that the plasma in the Grand-MP spectrometer has better resistance to matrix influences as compared to the Agilent MP-AES 4100, which is associated with a large plasma volume and a higher input power.

Keywords: atomic emission analysis, microwave plasma, spectrum excitation source, magnetron, resonator, spectrometer, analytical characteristics.

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературная плазма широко используется в лабораториях на протяжении уже 60 лет в качестве источников излучения света для оптической атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) и источников ионов в масс-спектрометрии (МС). Аргонная индуктивно-связанная плазма (ИСП) является наиболее распространённым спектральным источником, применяемым в элементном анализе, который в сочетании с МС позволяет достигать пределов обнаружения ниже нг/л, а в варианте атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) – около 1 мкг/л. Возможность использования нескольких спектральных линий атомов аналита в ИСП-АЭС позволяет определять некоторые элементы даже при спектральных помехах по менее интенсивным линиям, тогда как с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) из-за одинаковых значений соотношения массы к заряду иона m/z такое определение затруднено или требует использования масс-спектрометра высокого разрешения. Несмотря на популярность приборов ИСП-АЭС и ИСП-МС у аналитических лабораторий, существует потребность в спектрометрах с «альтернативными» плазменными источниками, которые бы уменьшили эксплуатационные затраты при условии получения достаточных аналитических характеристик.

Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой (МП) атмосферного давления получают все большее распространение в последнее десятилетие. Метод имеет ряд преимуществ, делающих его привлекательными для рутинного

анализа: простота, низкая стоимость оборудования и эксплуатации в связи с использованием азота, и т.д. На современном рынке аналитического оборудования атомно-эмиссионную спектроскопию с микроволновой плазмой (АЭС-МП) представляют два производителя: ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (Россия) и Agilent Technologies (США). Их приборы отличаются между собой конструкцией волновода, горелки и оптического спектрометра. Известно, что, как и другие варианты спектральных источников, микроволновая плазма чувствительна к матричному составу пробы, поэтому представляет несомненный интерес изучение матричных эффектов (МЭ) в этих плазменных источниках и их сравнение.

В работе изучено изменение интенсивности аналитических линии элементов-примесей с различными энергиями возбуждения в присутствии матричных элементов с потенциалами ионизации 5.13–10.48 эВ (Na, Cu, Pb, Cd, Zn, In, Ga, Bi, P) с концентрацией 0-1 % мас.

ОБОРУДОВАНИЕ

В работе использовали спектрометры с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» («ВМК-Оптоэлектроника») и Agilent 4100 MP-AES (Agilent Technologies). Источники возбуждения спектров на основе МП, используемые в оптических спектрометрах, отличаются конструкцией сверхвысокочастотных (СВЧ) резонаторов и типом используемой горелки [1-4]. Распылительные системы в экспериментах использовали идентичные, что позволяет исключить их влияние на результаты измерений. Основные параметры используемого оборудования приведены в таблице.

Таблица

Параметры используемых спектрометров с азотной микроволновой плазмой

Table

Parameters of spectrometers with nitrogen microwave induced plasma

Параметры	«Гранд-СВЧ»	«Agilent MP-AES 4100»
Мощность плазмы, Вт	900 – 1400	1000
Поток азота, л/мин		
– охлаждающий	10 – 25	20
– промежуточный	0.2 – 1	1.5
– распылительный	0.3 – 1	0.3 – 1
Обзор плазмы	Аксиальный	Аксиальный
Время стабилизации плазмы перед измерением, с	10	15
Регистрация спектра	Одновременно (полихроматор)	Последовательно (монохроматор)
Спектральный диапазон, нм	190 – 780	178 – 780
Спектральное разрешение, нм	0.010 (250 нм)	0.012 (250 нм)
Детектор	ПЗС, 1×57344 пикселей	ПЗС, 538×128 пикселей
Распылитель	Inert One Neb	Inert One Neb
Распылительная камера	Двухпроходная циклонного типа, Agilent Technologies	Двухпроходная циклонного типа, Agilent Technologies
Горелка	ML155020, Meinhard	G8000-70002 Easy-fit torch - 4100 MP-AES, Agilent Technologies
Источник азота	Сжатый в баллоне с чистотой 99.6 %	Генератор азота 4107 Nitrogen Generator, Agilent Technologies

ПРОБЫ

Для приготовления растворов применяли азотную кислоту квалификации ос.ч, деионизованную воду с удельным сопротивлением ≥ 18 МОм/см (Ultrapure Water System Direct Q-3, Millipore). Высокочистые металлы (Na, Cu, Pb, Cd, Zn, In, Ga, Bi, P) растворяли в азотной кислоте или смеси азотной и соляной кислот. Для добавления аналитов использовали многоэлементные растворы МЭС-1 (Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, P – 50 мг/л, Li – 10 мг/л) и МЭС-2 (B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti – 50 мг/л) («Скат», Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для сравнения матричных эффектов источников возбуждения МП использовали стандартные параметры измерений, рекомендованные производителем оборудования. Для спектрометра Agilent 4100: аксиальный обзор – 0 мм, давление распылителя – 120 кПа, время измерения интенсивности одной линии – 3 с, скорость подачи пробы – 1.5 мл/мин. Для спектрометра «Гранд-СВЧ»: аксиальный обзор – 0 мм, поток газа распылителя – 0.45 л/мин, время измерения спектра – 10 с, скорость подачи пробы – 1.5 мл/мин.

За величину МЭ принимали отношение сигнала аналита в присутствии матричного элемента к сигналу в его отсутствие. Для используемых в работе спектрометров с МП «Гранд-СВЧ» и Agilent 4100 MP-AES наблюдается схожая картина. Матричные

элементы с потенциалами ионизации более 8 эВ практически не оказывают МЭ на все аналитические линии. Наибольший МЭ наблюдается в присутствии элементов с низкими первыми потенциалами ионизации, например Na, Ga, In и т.п. При этом сигналы линий с низкими энергиями возбуждения усиливаются, а с высокими (или ионные, имеющие суммарную энергию более 7 эВ) – снижаются (см. рис. 1). Для многих элементов возможно выбрать линии со средними энергиями возбуждения, которые практически не изменяются в присутствии матричного элемента [5]. При этом для спектрометра Agilent 4100 MP-AES наблюдается «эффект перегрузки», когда возрастание МЭ сменяется падением с ростом концентрации матричного элемента [6-8].

Способы уменьшения МЭ на интенсивности аналитических линий направлены, прежде всего, на увеличение времени пребывания аэрозоля пробы в зоне нагрева МП и на повышение ее температуры, либо на выбор области наблюдения плазмы. К снижению величины матричного эффекта приводит уменьшение объемного расхода/давления распылительного потока азота. Так на рис. 2 представлены зависимости матричного эффекта для линий с различной суммарной энергией возбуждения и ионизации при увеличении потока газа распылителя с 0.5 до 0.7 л/мин для «Гранд-СВЧ» и 120 до 240 кПа для Agilent 4100 MP-AES. Видно, что отклонение нормализованной интенсивности аналитов от ожидаемого значения увеличивается с ростом потока газа распылителя.

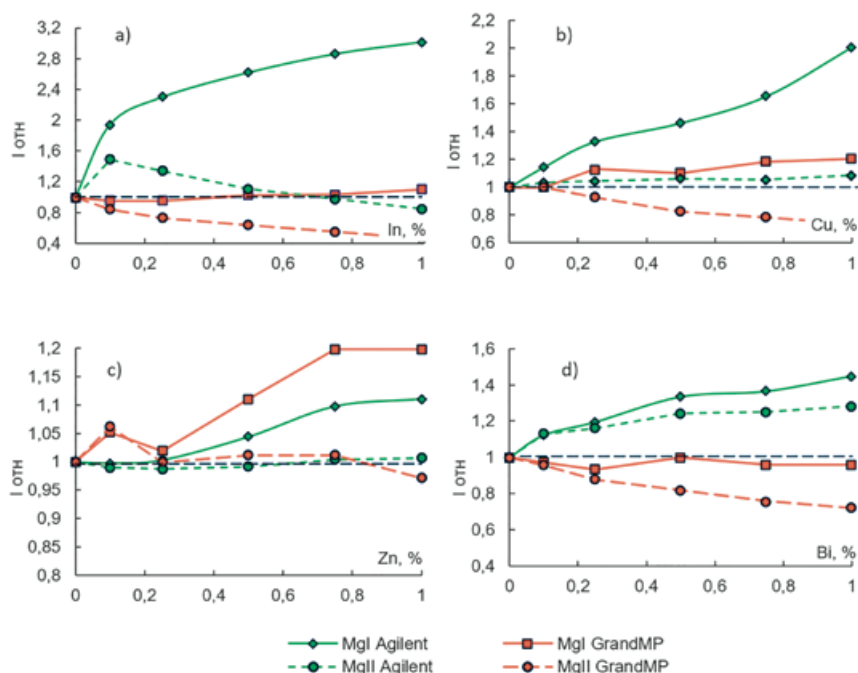


Рис. 1. Зависимости относительной интенсивности атомных и ионных линий Mg от концентрации матричных элементов In, Cu, Zn и Bi наблюдаемые на спектрометрах «Гранд-СВЧ» и Agilent 4100 MP-AES.

Fig. 1. Dependences of the relative intensity of atomic and ionic lines of Mg on the concentration of matrix elements In, Cu, Zn and Bi observed on the «Grand-MP» and Agilent 4100 MP-AES spectrometers.

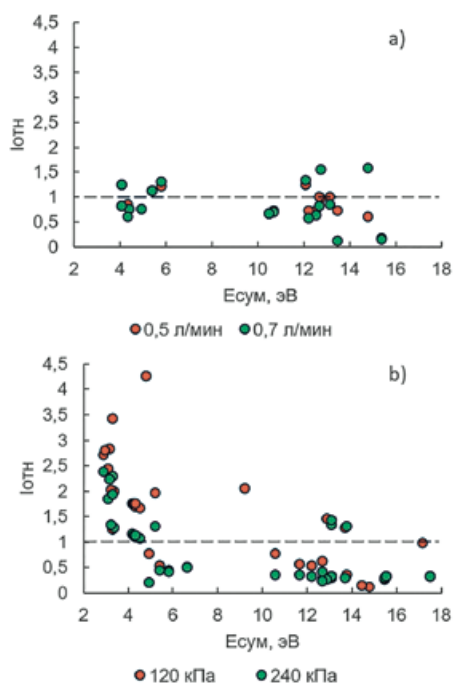


Рис. 2. Влияние величины потока газа распылителя на относительную интенсивность спектральных линий с различной суммарной энергией возбуждения и ионизации: (Cu 1% мас., энергия ионизации – 7.72 эВ) «Гранд-СВЧ» (а); (Mg 1% мас., 7.64 эВ) Agilent 4100 MP-AES (b).

Fig. 2. Influence of the nebulizer gas flow rate on the relative intensity of spectral lines with different total excitation and ionization energies: (Cu 1% wt., ionization energy - 7.72 eV) «Grand-MP» (a); (Mg 1% wt., ionization energy – 7.64 eV) Agilent 4100 MP-AES – (b).

В спектрометре «Гранд-СВЧ» помимо изменения скорости потока газа распылителя дополнительно предусмотрена возможность изменения подводимой к плазме мощности, что существенно расширяет возможности: повышение мощности приводит к уменьшению выраженности матричного эффекта (рис. 3).

Авторами в работах [5-7], было проведено исследование влияния МЭ на условия возбуждения аналитов: температуру и концентрацию электронов в

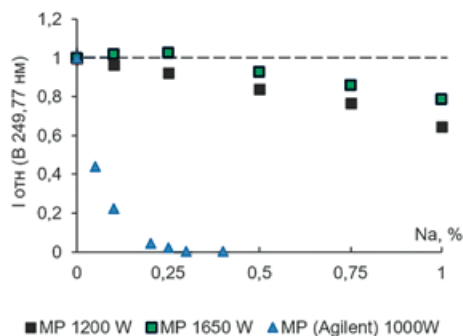


Рис. 3. Влияние подводимой к плазме мощности на относительную интенсивность линии В 249.77 нм в присутствии натрия (от 0 до 1% мас.) на спектрометрах «Гранд-СВЧ» (с подводимой к плазме мощностью 1200 и 1650 Вт), Agilent 4100 MP-AES (1000 Вт).

Fig. 3. Influence of the power supplied to the plasma on the relative intensity of the B 249.77 nm line in the presence of sodium (from 0 to 1% wt.) on the «Grand-MP» spectrometers (plasma power 1200 and 1650 W), Agilent 4100 MP-AES (1000 W).

МП. Основным проявлением МЭ в МП является сдвиг ионизационного равновесия и снижение температуры МП. Следовательно, увеличение подводимой к МП мощности и уменьшение расхода потока газа распылителя приведет к уменьшению МЭ.

ВЫВОДЫ

Подводя итог, важно отметить, что благодаря использованию тороидальной МП сравнимого с ИСП объема, в МП спектрометра «Гранд-СВЧ» созданы благоприятные условия прохождения аналита через зону разряда, обеспечивающие полноту испарения и атомизации анализируемого материала. В совокупности с возможностью изменения рабочих параметров МП в широком диапазоне, спектрометр «Гранд-СВЧ» демонстрирует близкую к ИСП устойчивость к матричным влияниям для элементов со средней и высокой энергией ионизации и лучшую устойчивость к влиянию легкоионизируемых элементов по сравнению с Agilent 4100 MP-AES.

Установлено существенное влияние матричных элементов (Na, Cu, Pb, Cd, Zn, In, Ga, Bi, P) с концентрацией до 1 % мас. на интенсивность спектральных линий атомов и ионов пробы. Элементы со средней и высокой энергией ионизации практически не влияют на интенсивность атомарных спектральных линий элементов-примесей и приводят к снижению интенсивности ионных линий. Влияние легкоионизируемых элементов более выражено – наблюдаются как депрессирующее, так и усиливающее действие, вызванные, вероятно, как изменением концентрации электронов, приводящим к линейному изменению равновесия между атомами и ионами, так и к снижению температуры МП. Увеличение подводимой к МП мощности приводит к снижению влияния легкоионизируемых элементов на интенсивность спектральных линий элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hammer M.R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma // *Spectrochim. Acta. Part B, At. Spectrosc.* 2008. V. 63, № 4. P. 456–464.
2. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой: монография. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2021. 211 с.
3. Спектрометр с микроволновой плазмой «ГРАНД-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа / О.В. Пелипасов [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 23, № 1. С. 24–34.
4. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионный спектрометр с азотной микроволновой

плазмой «Гранд-СВЧ» // *Аналитика*. 2020. Т. 10, № 2. С. 140–146.

5. Pelipasov O. V., Polyakova E. V. Matrix effects in atmospheric pressure nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35, № 7. P. 1389–1394.
6. Polyakova E.V., Pelipasov O.V. Plasma molecular species and matrix effects in the Hummer cavity microwave induced plasma optical emission spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B, At. Spectrosc.* 2020. V. 173. 105988
7. Serrano R., Grindlay G., Gras L., Mora J. Evaluation of calcium-, carbon- and sulfur-based non-spectral interferences in high-power MIP-OES: comparison with ICP-OES // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. V. 34, № 8. P. 1611–1617.
8. Полякова Е.В., Номеротская Ю.Н., Сапрыкин А.И. Влияние матричного элемента и кислоты на аналитические сигналы в атомно-эмиссионной спектроскопии с азотной микроволновой плазмой // *Журнал аналитической химии*. 2020. Т. 75, № 4. С. 333–337.

REFERENCES

1. Hammer M.R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta. Part B, At. Spectrosc.* 2008, vol. 63, no 4. pp. 456–464. DOI: 10.1016/j.sab.2007.12.007
2. Pelipasov O.V., Labusov V.A., Putmakov A.N. *Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой [Atomic emission spectrometers with nitrogen microwave plasma]*. Novosibirsk, NSTU, 2021. 211 p. (in Russian)
3. Pelipasov O.V., Labusov V.A., Putmakov A.N. et al. [Spectrometer with microwave plasma “GRAND-MP” for atomic emission analysis]. *Analitika i kontrol' [Analytiks and Control]*. 2019, vol. 23, no 1, pp. 24–34. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.004 (in Russian)
4. Pelipasov O.V., Labusov V.A., Putmakov A.N. [Atomic emission spectrometer with nitrogen microwave plasma “Grand-MP”]. *Analitika [Analytiks]*. 2020, vol. 10, no 2, pp. 140–146. DOI: 10.22184/2227-572x.2020.10.2.140.146 (in Russian)
5. Pelipasov O.V., Polyakova E.V. Matrix effects in atmospheric pressure nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020. vol. 35, no 7, pp. 1389–1394. DOI: 10.1039/d0ja00065e
6. Polyakova E.V., Pelipasov O.V. Plasma molecular species and matrix effects in the Hummer cavity microwave induced plasma optical emission spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B, At. Spectrosc.* 2020, vol. 173., 105988. DOI: 10.1016/j.sab.2020.105988
7. Serrano R., Grindlay G., Gras L., Mora J. Evaluation of calcium-, carbon- and sulfur-based non-spectral interferences in high-power MIP-OES: comparison with ICP-OES. *J. Anal. At. Spectrom.* 2019, vol. 34, № 8, pp. 1611–1617. DOI: 10.1039/c9ja00148d
8. Polyakova, E.V., Nomerotskaya, Y.N., Saprykin, A.I. Effect of Matrix Element and Acid on Analytical Signals in Nitrogen Microwave-Plasma Atomic Emission Spectrometry. *J. Anal Chem.* 2020, vol. 75, no. 4, pp. 474–478. DOI: 10.1134/S1061934820040115