

УДК 543.068.8

**Установка для атомно-эмиссионного анализа
с одно- и двухструйным плазмотронами
килогерцового диапазона частот
в качестве источников света**

**Н.Г. Внукова^{а,б,в}, А.Л. Колоненко^б,
В.А. Лопатин^а, Г.Н. Чурилов^{а,б,в*}**

^а Учреждение Российской академии наук
Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН,
Россия 660036, Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр.38

^б ГОУ ВПО «Красноярский государственный
педагогический университет им. В.П. Астафьева»,
центр междисциплинарных исследований
Россия, 660049, Красноярск, ул. Ады Лебедевой, 89

^в Сибирский федеральный университет
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹

Received 2.12.2011, received in revised form 9.12.2011, accepted 16.12.2011

Представлены результаты работы установки для атомно-эмиссионного анализа с источниками света на основе одно- и двухструйного плазмотронов переменного тока в потоке аргона атмосферного давления. Сравнение источников света показано на примере анализа образцов донных осадков, содержащих более двадцати элементов (В 0,01 %, Fe 12,15 %, Si 7,62 %, и Ni 0,42 %).

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ, плазмотрон.

Введение

Точное знание элементного состава вещества всегда представляло значительный интерес для различных отраслей науки и техники, например для металлургии (контроль технологических процессов), для геологии (поиск полезных ископаемых), для экологии (исследование состава экологических проб), для нанотехнологии (определения малых содержаний допирующих веществ в наноматериалах).

* Corresponding author E-mail address: churilov@iph.krasn.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Одним из основных требований металлургии, экологии, геологии является пробоприсутствие, т.е. необходимость анализа большого количества пробы в несколько граммов, а желательно и сотен граммов. Это связано с отсутствием однородности в природных объектах. Ранее данная проблема решалась длительной химической обработкой, что позволяло искусственно достигать однородности.

Однако сейчас в связи с развитием материаловедения и создания новых материалов требуется элементный анализ и малых количеств веществ, например в области нанотехнологии. Это связано с тем, что контроль состава необходим уже на этапе синтеза. Таким образом, актуален анализ элементного состава малых количеств вещества в экспресс-режиме с высокой точностью.

Несмотря на существующее, многообразие методов элементного анализа вещества, атомно-эмиссионный анализ относится к наиболее информативным методам. Постоянно ведется совершенствование установок для атомно-эмиссионного анализа, которые состоят из отдельных блоков: источников возбуждения спектров (источников света), регистрирующей аппаратуры, а также системы обработки и отображения информации. Применение приборов с зарядовой связью в качестве устройств регистрации и обработки спектральной информации позволило не только сократить время анализа, но и увеличить чувствительность благодаря дополнительной программной обработке. Усовершенствование данного метода анализа можно осуществить за счет способа возбуждения спектров, т.е. за счет источника света.

Широко известны дуговые плазмотроны постоянного тока [1]. В 1950-х гг. появились первые варианты конструкции двухструйного плазмотрона постоянного тока [2]. Используя двухструйный плазмотрон, можно существенно увеличить такой параметр, как пробоприсутствие, что особенно важно при решении задач геологии. Однако к недостаткам этого устройства следует отнести значительный расход плазмообразующего газа и высокую эрозию электродов, поскольку ток составляет 100-250 А.

В данной работе представлены результаты сравнения спектральных характеристик дугового разряда килогерцового диапазона частот, выполненного в виде одноструйного и двухструйного плазмотронов переменного тока, рабочая частота которых составляет 66 кГц. Показана возможность анализа (2 мг) и больших (1 г) навесок порошковых проб.

Экспериментальная часть

В качестве источника света в установке для атомно-эмиссионного анализа, описанной нами ранее [4, 5], использовали одно- и двухструйный плазмотроны. Электрическая схема подключения обоих плазмотронов идентична. Регистрация излучения в обоих случаях осуществлялась спектрографом PGS-2 (с разрешением $7,4 \text{ \AA}/\text{мм}$ в диапазоне от 200 до 800 нм) с устройством электронной регистрации спектра (фотоэлектронная кассета ФЭК-9, разработанная ООО «Многоканальные оптические регистрационные системы»).

Ранее нами было установлено, что температура плазмы не однородна по длине межэлектродного промежутка. Сначала по мере удаления от центрального электрода наблюдается рост температуры, и на расстоянии $\sim 3 \text{ мм}$ от центрального электрода она достигает максимального значения, 7700 К. Эрозия центрального электрода $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ кг/Кл}$ [4].

Нами разработан источник света на основе двухструйного плазмотрона килогерцового диапазона частот. Было установлено, что температура плазмы разряда остается неизменной вдоль обеих струй и составляет до места слияния: $T = 6800$ К. Эрозия двухструйного плазмотрона равна $2,9 \cdot 10^{-9}$ кг/Кл [3]. Угол между осями плазмотрона 60° .

В случае применения одноструйного плазматрона подача пробы осуществлялась через осевое отверстие центрального электрода с потоком плазмообразующего газа. При использовании двухструйного плазмотрона подача порошкового образца в плазму разряда осуществлялась как через осевое отверстие одного из электродов с потоком плазмообразующего газа, так и снизу, через дополнительно введенную трубку с потоком транспортного газа. Для подачи пробы применяли устройство для подачи порошковых проб [6].

Результаты и их обсуждение

В качестве образца для анализа был использован образец донных осадков (конкреции железно-марганцевые) СДО-6 (Института океанологии им. П.П. Ширшова). Содержание образца по некоторым элементам: В 0,01 %, Fe 12,15 %, Si 7,62 %, и Ni 0,42 %. Навеска составляла 40 мг, время анализа 10 с.

Методом атомно-эмиссионного анализа был изучен образец с использованием одноструйного плазмотрона. На рис.1 представлен спектр излучения плазмы в диапазоне длин волн 249-250 нм. Соотношение сигнал/фон в диапазоне линии В 249,7 нм составляет 6,6.

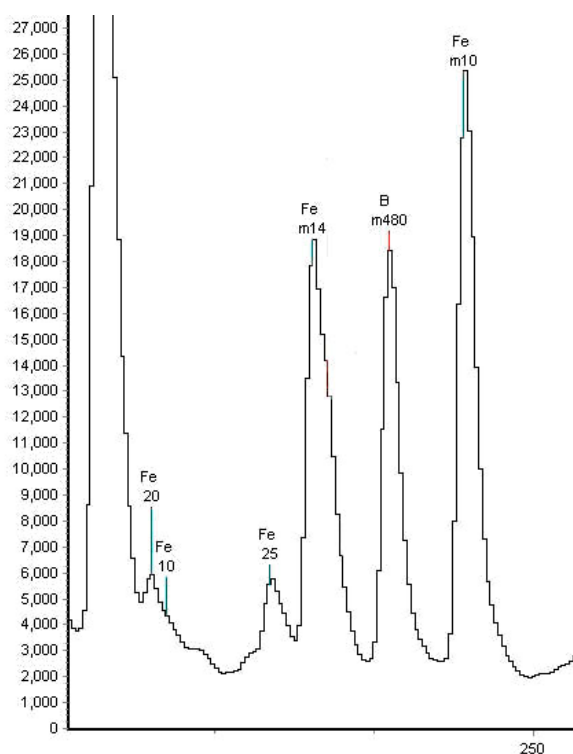


Рис. 1. Спектр плазмы разряда при использовании одноструйного плазмотрона в диапазоне длин волн 249-250 нм при анализе СДО-6

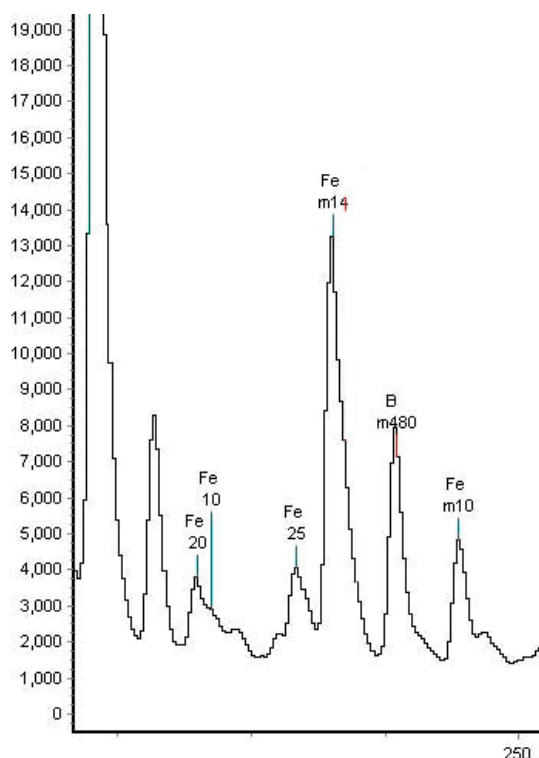


Рис. 2. Спектр плазмы разряда в диапазоне длин волн 249-250 нм при подаче СДО-6 снизу

Для количественной оценки стабильности излучения плазмы разряда был использован коэффициент вариации v , являющийся стандартным в математической статистике [7]. Коэффициент вариации составил 8 %.

Конструкция двухструйного плазмотрона позволяет располагать плоскость его струй вдоль и поперек оптической оси. Было установлено, что расположение плоскости струй плазмотрона вдоль оптической оси приводит к усилению интенсивности линии. Также был рассчитан коэффициент вариации, для обоих случаев он составил 7 и 11 % соответственно. Таким образом, в случае использования двухструйного плазмотрона использовалось расположение плоскости струй плазмотронов вдоль оптической оси.

Методом относительных интенсивностей спектральных линий была определена температура струи плазмы двухструйного плазмотрона после слияния струй [8]. Для расчётов использовались линии меди Cu I 510,55 и Cu I 515,32 нм. Температура разряда после слияния струй измерялась в трех точках (в см от торца электродов): в месте слияния струй (3 см), в центральной части (4 см) и в верхней части (5 см), и составляла 5169, 4911 и 4835 К соответственно. Все приведенные выше параметры получены при токе разряда 12 А.

Подача анализируемого вещества может осуществляться как через осевое отверстие электродов вместе с потоком плазмообразующего газа, так и снизу с потоком транспортного газа, непосредственно в место слияния струй. В случае подачи анализируемой пробы через осевое отверстие электродов плазмообразующий газ идет со скоростью 5 л/мин, что позволяет достигать наибольшей интенсивности линий в области наблюдения. Для ис-

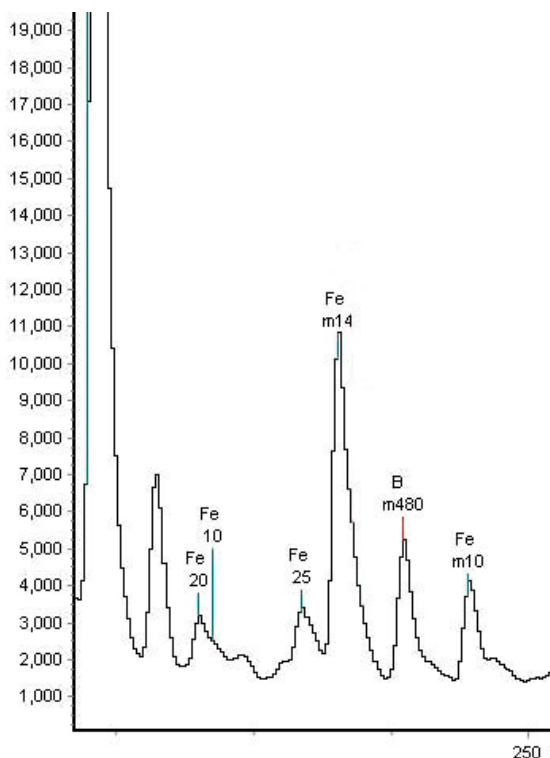


Рис. 3. Спектр плазмы разряда в диапазоне длин волн 249-250 нм при анализе малого количества (2 мг) СДО-6

следования способа подачи анализируемого образца снизу, в место слияния плазменных струй, был осуществлен поиск оптимального транспортного газа и скорости его подачи. В качестве транспортных газов рассматривались аргон и азот, так как они более доступны и имеют невысокую стоимость. Применение азота приводит к усилению молекулярных полос N_2 , но это не помешало нам наблюдать в спектре все линии элементов, содержащихся в исследуемых нами пробах. Была получена зависимость интенсивностей атомарных линий Si (253,2 нм) и Ni (343,7 нм) от скорости подачи транспортного газа. Оказалось, что наибольшую интенсивность линии достигают при подаче пробы аргоном со скоростью 3 л/мин. На рисунке 2 представлен участок спектра в диапазоне длин волн 249-250 нм при подаче СДО-6 снизу, соотношение сигнал-фон для линии В (249,7 нм) составляет 5,4, что говорит о меньшей чувствительности по отношению к одноструйному плазмотрону. Тем не менее в задачах геологии двухструйный плазмотрон открывает возможность увеличения количества анализируемой пробы и времени присутствия ее в плазме путем подачи через осевые отверстия обоих электродов.

Дуговой двухструйный плазмотрон может быть использован для анализа не только больших (более 1 г), но и малых количеств вещества (от 1 мг). На рисунке 3 представлен участок спектра в диапазоне длин волн 249-250 нм при анализе 2 мг СДО-6. Для анализа малых количеств вещества был использован следующий способ подачи. Графитовый стержень с углублением, в котором помещена проба, размещался между плазмотронами. Обнаружено, что на

расстоянии 2 мм от места слияния струй проба, находящаяся в углублении, поступает в разрядный промежуток, захватываясь потоком плазмы. Графитовый стержень не расплывается, поскольку графитовый стержень с углублением помещается в температурной области, не достаточной для распыления графита. В полученном спектре не были зарегистрированы ни линии атомарного углерода, ни молекулярные полосы CN.

Время анализа составляло 5 с, вес анализируемого вещества 2 мг. Коэффициент вариации 14 %, соотношение сигнал/фон 3,6.

Возможности установки для анализа малых количеств вещества были использованы при выполнении количественного анализа бора в фуллереновых производных. Фуллереновые производные были синтезированы и выделены по технологии, описанной нами ранее [9]. Были изготовлены эталоны путем нанесения бора из раствора на порошок графита марки ОСЧ с концентрациями бора от 0,001 до 1 %. Зарегистрировано содержание бора 0,1 % в фуллереновых производных.

Заключение

Таким образом, в работе показана возможность выполнения анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии при использовании источников света на основе одно- и двухструйного плазматрона килогерцового диапазона частот. Анализ в том и другом случае выполнялся без дополнительной подготовки порошковых проб.

К преимуществам двухструйного плазматрона перед одноструйным можно отнести возможность анализа в единицу времени в два раза большего количества вещества и стабильность получаемого результата (коэффициент вариации 5,3 %), а также возможность анализа малых количеств вещества – от 1 до 5 мг. Недостатки – меньшая чувствительность и существенное увеличение расхода газа, особенно при введении пробы с потоком транспортного газа, а также увеличение эрозии электродов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 09-03-00383).

Список литературы

1. Жуков М. Ф. Электродуговые плазматроны/ Под ред. М. Ф. Жукова. Новосибирск: Институт теплофизики, 1980. 84 с.
2. Асаналиев М. К., Жеенбаев Ж. Ж., Самсонов М. А., Энгельшт В. С. Структура потока плазмы двухструйного плазматрона. Фрунзе: Илим, 1980.
3. Осипова И.В., Рябков И.А., Внукова Н.Г., Булина Н.В., Чурилов Г.Н. Двухструйный плазматрон для медицинских применений// Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74. №1. С. 139-140.
4. Чурилов Г.Н., Лопатин В.А., Новиков П.В., Внукова Н.Г. Методика и устройство для исследования динамики разрядов переменного тока. Стратификация разряда в потоке аргона при атмосферном давлении// Приборы и техника эксперимента. 2001. №4. С. 105-109.
5. Внукова Н.Г., Лопатин В.А., Чурилов Г.Н. Анализ геологических проб методом эмиссионной спектроскопии с использованием установки ИССП-1// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2009. Т.2. №2. С. 173-176.

6. Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Лопатин В.А. Устройство для подачи порошковых проб в спектральном анализе. Патент RU 2229700 С2. 27.05.2004. МКИ G01N21/67.

7. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ/ Под ред. Х. И. Зильберштейн. Л.: Химия, 1971. 415 с.

8. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 187 с.

9. Чурилов Г.Н., Алиханян А.С., Никитин М.И., Глущенко Г.А., Внукова Н.Г., Булина Н.В., Емелина А.Л. Синтез и исследование борозамещенного фуллерена и фуллерена со скандием// Письма в ЖТФ. 2003 . Т. 29. Вып. 4. С. 81-85.

Atom-emission Analysis Setup with One and Double-stream kHz Frequency Plasmatrones as Source of Light

**Natalia G. Vnukova^{a,b,c}, Andrey L. Kolonenko^b,
Vladislav A. Lopatin^a, Grigory N. Churilov^{a,b,c}**

*^aL.V. Kirensky Institute of Physics SB RAS
50/38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*^bKrasnoyarsk State Pedagogical University,
Center of Cross-Disciplinary Investigations,
89 Lebedevoy, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

^cSiberian Federal University

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

The work results of atom-emission analysis setup with light sources on the base of one and double-stream AC plasmatrones in the stream of argon under atmospheric pressure are presented. The comparison of light sources has been demonstrated with analysis of bottom depositions contained more than twenty elements (B 0,01 %, Fe 12,15 %, Si 7,62 %, u Ni 0,42 %).

Keywords: atom-emission analysis, plasmatrone.
