

## ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ МОЩНОСТИ ИСП-ПЛАЗМЫ И РАСХОДА АРГОНА

А.Р. Цыганкова, Г.В. Макашова, И.Р. Шелпакова®

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), просп. Акад. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090, [shelp@niic.nsc.ru](mailto:shelp@niic.nsc.ru)

Поступила: 23 января 2012 г. / Принята к публикации: 12 июня 2012 г.

*Экспериментально изучено влияние мощности, подводимой к ИСП плазме, и расхода аргона через распылитель на интенсивности спектральных линий атомов и ионов в широком диапазоне их энергий возбуждения при аксиальном наблюдении. Найдено, что увеличение мощности в интервале 800-1300 Вт в наибольшей степени влияет на интенсивности ионных линий с суммарной энергией ионизации и возбуждения, превышающей 10 эВ, и атомных линий с энергией возбуждения, превышающей 5 эВ. Найдено также, что наибольшая интенсивность линий наблюдается при расходе аргона через распылитель 0.5 – 0.6 л/мин.*

**A.R. TSYGANKOVA, G.V. MAKASHOVA, I.R. SHELPKOVA. THE DEPENDENCE OF THE INTENSITY OF SPECTRAL LINES ON THE POWER OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA AND ON THE NEBULIZATION GAS FLOW RATE.** *The influence of both the power, delivered to the ICP-plasma, and the nebulization argon flow rate on the intensity of spectral lines by axially viewing of the plasma in a wide range of excitation energies of lines was experimentally researched. It was found, that the increase of power in an interval of 800-1300 W had the greatest impact on the intensity of ion lines with total energy of ionization and excitation higher than 10 eV and on the intensity of atomic lines with excitation energy higher than 5 eV. It was also found, that the greatest intensity of lines was observed during argon consumption through the nebulization of 0.5 – 0.6 l/min.*

**Ключевые слова:** ИСП-плазма, интенсивность спектральных линий, мощность плазмы, транспортирующий поток аргона, энергетические характеристики линий

**Key words:** ICP-plasma, intensity of spectral lines, power, delivered to the ICP-plasma, nebulization argon flow rate, energetic line characteristics

Известно, что пределы обнаружения аналитов определяются отношением сигнала к шуму. При ИСП-АЭС анализе растворов полезный сигнал в наибольшей степени зависит от мощности, подводимой к плазме, и от расхода газа (обычно Ar) через распылитель [1-3]. В работе [1] показан рост интенсивности линий с ростом мощности плазмы при радиальном наблюдении. Авторы работы [2] (аксиальное наблюдение) разделили атомные и ионные линии в широком диапазоне энергий ионизации элементов и возбуждения излучения на группы по характеру зависимости чистого сигнала от мощности, подводимой к плазме, и величины потока газа носителя. Однако установить связь экспериментальных данных с энергетическими характеристиками линий не удалось. В работе [3] отмечено, что снижение мощности приводит не только к снижению интенсивности линий, но и к увеличению относительного стандартного отклонения интенсивности и при мощности 1500 Вт исследована зависимость оптимальной скорости подающего потока Ar от энергетических характеристик спектральных линий.

Цель настоящей работы – оценка влияния мощности плазмы и расхода аргона через распылитель на интенсивности линий аналитов и зависимости степени этого влияния от энергетических

характеристик спектральных линий. По сравнению с [2, 3] круг элементов и линий существенно расширен. Влияние указанных параметров на величину шума и, в конечном счете, на пределы обнаружения аналитов – предмет нашей следующей работы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на спектрометре iCAP-6500 (Thermo Scientific), работающем в диапазоне длин волн 166-847 нм при аксиальной регистрации аналитического сигнала. Использовали распылительную камеру циклонного типа.

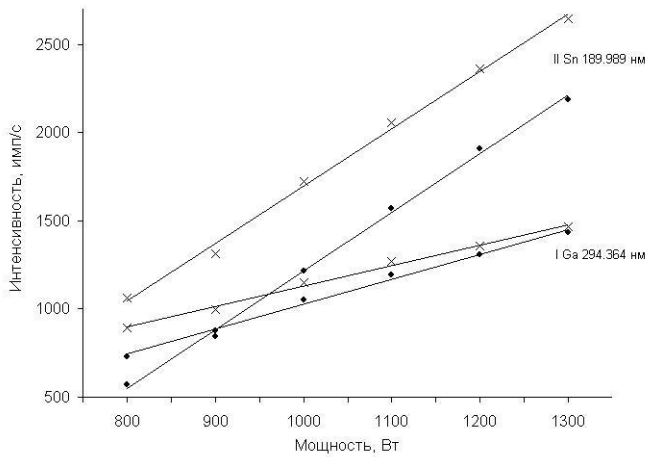
Внутренний диаметр инжектора составлял 3 мм, охлаждающий поток аргона 12 л/мин, вспомогательный поток – 0.5 л/мин. Образцы, приготовленные на основе 1N азотной кислоты введением в нее многоэлементных растворов МЭС фирмы «Скат» (Новосибирск), подавали в ИСП плазму распылителем типа SeaSpray с помощью перистальтического насоса. Концентрация элементов составляла 0.1-0.5 ppm. Растворы, содержащие макрокомпонент (цинк, висмут) готовили раствором соответствующего металла в азотной кислоте. Рассматривались спектральные линии в широком диапазоне энергий возбуждения излучения (табл. 1).

**Таблица 1.** Спектральные линии, использованные в настоящем исследовании

Эле- мент	E <sub>ион.</sub> эВ	λ, нм	E <sub>возб.</sub> эВ	E <sub>Σ</sub> эВ	Эле- мент	E <sub>ион.</sub> эВ	λ, нм	E <sub>возб.</sub> эВ	E <sub>Σ</sub> эВ		
Al	5.99	I 396.152	3.14	3.14	K	4.34	I 766.49	1.62	1.62		
		II 167.079	7.42	13.41			I 769.896*	1.61	1.61		
		I 394.40*	3.14	3.14	Mn	7.43	II 257.610	4.81	12.24		
Ag	7.57	I 328.068	3.78	3.78	Mo	7.1	II 202.032	6.13	13.23		
		II 241.318	10.18	17.75			II 203.846*	6.08	13.18		
		II 243.779	9.93	17.50			I 589.592	2.11	2.11		
As	9.78	I 189.042	6.56	6.56	Na	5.14	I 588.995*	2.11	2.11		
		II 449.423	15.05	24.83			I 818.326*	3.61	3.61		
		I 193.759*	6.40	6.40			Nb	6.88	II 309.417	4.52	11.42
B	8.3	I 249.773	4.96	4.96	Ni	7.63	II 231.604	6.39	14.02		
		I 249.678*	4.96	4.96			I 300.249*	4.16	4.16		
Ba	5.21	II 455.403	2.72	7.92			II 221.648*	6.03	13.66		
Be	9.32	II 493.409*	2.51	7.72	P	10.5	I 178.287	6.95	6.95		
		II 313.107	3.96	13.28			II 220.353	7.37	14.79		
		II 313.042*	3.96	13.28			I 261.418*	5.71	5.71		
Bi	8.3	I 234.861*	5.28	5.28	Pb	7.42	I 221.426	5.60	13.48		
		I 223.061	5.55	5.55			I 228.751*	5.42	5.42		
Ca	6.11	II 393.366	3.15	9.25	Re	7.88	II 197.313*	6.28	14.16		
		I 422.673*	2.93	2.93			I 217.581	5.69	5.69		
Cd	8.99	II 214.438	5.78	14.78			Sb	8.62	I 206.833	5.98	5.98
		II 226.502*	5.47	14.46	I 196.090	6.32			6.32		
Co	7.96	II 228.616	5.84	13.70	Se	9.75	II 267.716	6.18	12.98		
		II 231.160*	5.92	13.88			Si	8.15	I 288.158	5.08	5.08
		II 205.559*	6.03	12.80					I 250.690*	4.95	4.95
II 283.563*	5.93	12.71	I 252.412*	4.92	4.92						
Cr	6.77	I 357.808*	3.46	3.46	Sn	7.34	I 251.611*	4.95	4.95		
		I 359.348*	3.44	3.44			II 189.989	7.05	14.39		
		I 219.958	7.02	7.02	Sr	5.7	II 407.771	3.04	8.74		
II 219.226*	8.48	16.210.	II 421.552*	2.94			8.64				
Cu	7.73	II 224.700*	7.02	14.75	Ta	7.89	II 263.559	4.83	12.72		
		I 324.754*	3.82	3.82			Te	9.01	I 214.281	5.78	5.78
		I 327.396*	3.78	3.78					II 323.452	3.88	10.62
Fe	8.23	II 238.204	5.2	13.43	Ti	6.74			II 309.311	4.40	11.14
		II 259.940*	4.77	13.00			V	6.74	II 209.475	6.1	15.08
		I 287.424*	4.31	4.31					II 209.860*	6.09	15.07
Ga	6.0	I 294.354	4.31	4.31	W	8.98			II 207.911*	6.72	15.70
		II 339.980	3.64	10.42			II 239.709*	5.56	14.54		
Hf	6.78	I 325.609	4.08	4.08			Zn	9.39	I 229.449*	5.98	5.98
		II 280.270	4.42	12.06	II 202.551	6.12			15.51		
Mg	7.64	II 279.553	4.43	12.07	Zr	6.84	I 213.856*	5.80	5.80		
		I 285.213	4.34	4.34			II 339.198	3.82	10.66		
Li	5.39	I 670.784	1.85	1.85			II 343.823*	3.69	10.53		

1. Влияние мощности, подводимой к плазме

Влияние мощности на интенсивности спектральных линий изучали в интервале 800 – 1300 Вт (через каждые 100 Вт) при потоке аргона через распылитель 0.6 – 0.7 л/мин и скорости вращения перистальтического насоса 25 – 100 об/мин. Оказалось, что как в водных растворах, так и в присутствии 5% цинка и 6% висмута (такие растворы используются в нашей лаборатории при прямом анализе цинка и висмута) с возрастанием мощности чистая интенсивность ( $I_n = I_{n+ф} - I_{ф}$ ) всех рассмотренных линий (87 линий, 40 элементов - табл.1) – и атомных, и ионных – возрастает практически линейно, однако, как и

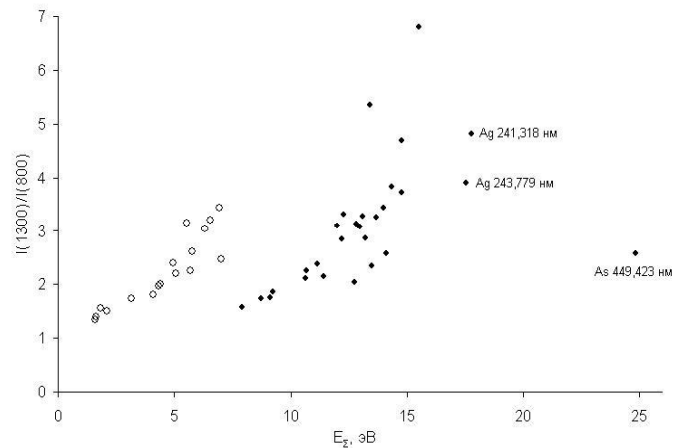


**Рис. 1.** Зависимость интенсивности линий II Sn 189.989 нм и I Ga 294.364 нм от мощности, подводимой к плазме: • – скорость перистальтического насоса 50 об/мин, расход аргона через распылитель 0.7 л/мин. × – скорость перистальтического насоса 75 об/мин, расход аргона через распылитель 0.6 л/мин; ○ – атомные линии и ● – ионные линии

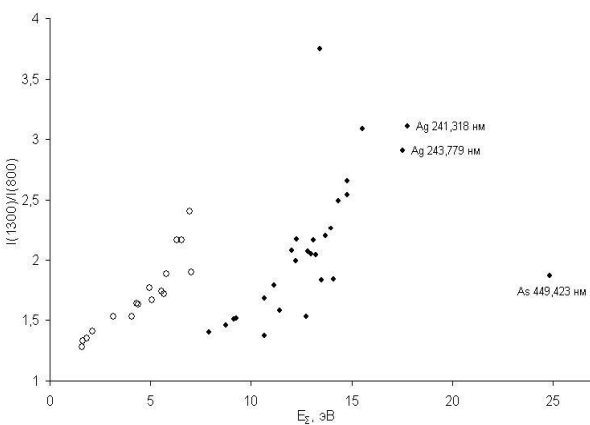
следовало ожидать, степень роста интенсивности зависит от энергетических свойств линии.

Примером может служить показанное на рис.1 влияние мощности на интенсивности ионной линии олова II Sn 189.989 нм и атомной линии I Ga 294.364 нм в водных растворах. В присутствии макрокомпонента картина аналогична.

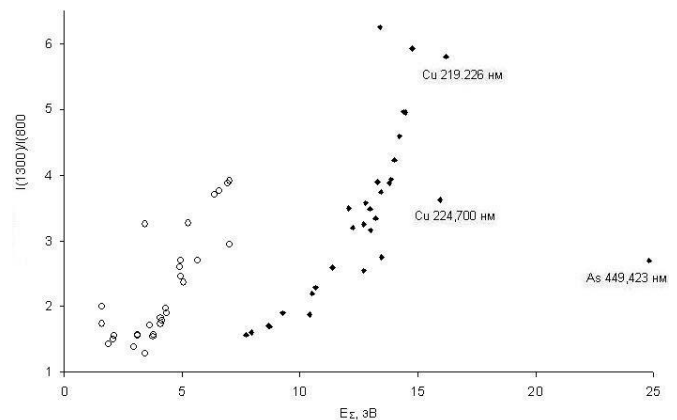
На рис. 2 – 5 показаны диаграммы зависимости отношения  $I_{1300} / I_{800}$  от величины  $E_{\Sigma} = E_{ион.} + E_{возб.}$  ( $E_{ион.}$  – энергия ионизации атома,  $E_{возб.}$  – энергия возбуждения линии) для линий атомов и ионов при регистрации спектров растворов в отсутствие и в присутствии макрокомпонента.



**Рис. 2.** Диаграмма зависимости отношения  $I_{1300ВТ}/I_{800ВТ}$  от суммарной энергии ионизации и возбуждения излучения  $E_{\Sigma}$  для водного раствора (скорость перистальтического насоса 50 об/мин, расход аргона через распылитель 0.7 л/мин: ○ – атомные линии; ● – ионные линии)



**Рис.3.** Диаграмма зависимости отношения  $I_{1300ВТ}/I_{800ВТ}$  от суммарной энергии ионизации и возбуждения излучения  $E_{\Sigma}$  для водного раствора. Скорость перистальтического насоса 75 об/мин, расход аргона через распылитель 0.6 л/мин: ○ – атомные линии и ● – ионные линии



**Рис.4.** Диаграмма зависимости отношения  $I_{1300ВТ}/I_{800ВТ}$  от суммарной энергии ионизации и возбуждения излучения  $E_{\Sigma}$  для 5% раствора цинка. Скорость перистальтического насоса 50 об/мин, расход аргона через распылитель 0.7 л/мин: ○ – атомные линии и ● – ионные линии

Отметим, что при скорости перистальтического насоса 50 об/мин и расходе аргона через распылитель 0.7 л/мин величина  $I_{1300} / I_{800}$  сильнее зависит от мощности, чем при 75 об/мин и 0.6 л/мин (рис. 2 и 3), однако чистая интенсивность соответствующих линий в последнем случае выше. (Линии, использованные только для диаграмм рис. 4 и 5, помечены в таблице 1 звездочкой). Из общей зависимости выпадают линии с высокой величиной  $E_{\Sigma}$ . Особенно это касается линии II As 449.423 нм с  $E_{\Sigma} = 24.85$  эВ. К таким линиям относятся также линии II Ag 241.318 нм с  $E_{\Sigma} = 17.75$  эВ и II Ag 243.779 нм с  $E_{\Sigma} = 15.50$  эВ (рис 2, 3), а также II Cu 224.700 нм с  $E_{\Sigma} = 14.75$  эВ и II Cu 219.226 нм с  $E_{\Sigma} = 16.21$  эВ (рис 4). Значения энергий возбуждения линий приведены из [4].

Видно, что во всех исследованных случаях с увеличением мощности плазмы наиболее сильно возрастают интенсивности атомных линий с энергией возбуждения излучения, превышающей 5 эВ, и ионных линий с суммарной энергией  $E_{\Sigma} = E_{\text{ион.}} + E_{\text{возб.}}$ , превышающей 10 эВ.

Можно предполагать, что последнее связано с ролью нерезонансной перезарядки ионов аргона (потенциал ионизации аргона 15.755 эВ) и Пеннинговской ионизации (ионизация за счет столкновения с метастабильными атомами аргона<sup>1</sup>) в возбуждении линий микроэлементов в ИСП плазме [5, 6].

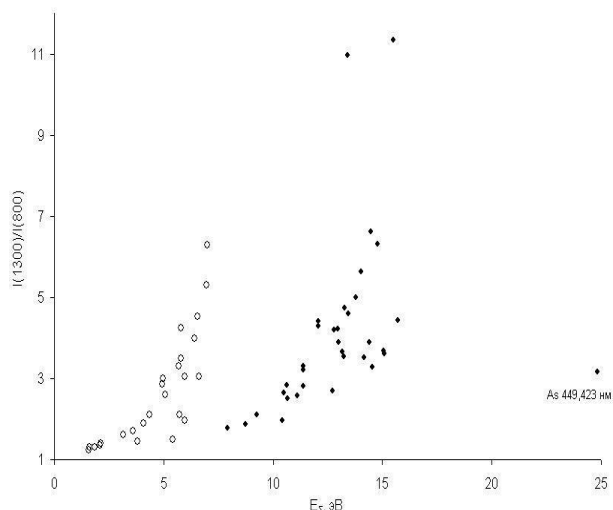
## 2. Влияние расхода аргона через распылитель

Расход аргона через распылитель варьировали в интервале 0.5 – 1.2 л/мин при мощности 1150 Вт и скорости вращения перистальтического насоса 25 – 100 об/мин. Оказалось, что влияние расхода аргона через распылитель на интенсивности спектральных линий для большинства элементов в водном растворе незначительно зависит от скорости вращения перистальтического насоса и наибольшая интенсивность большинства спектральных линий (ионных и атомных, независимо от их энергетических характеристик) наблюдается при расходе аргона через распылитель 0.6 л/мин.

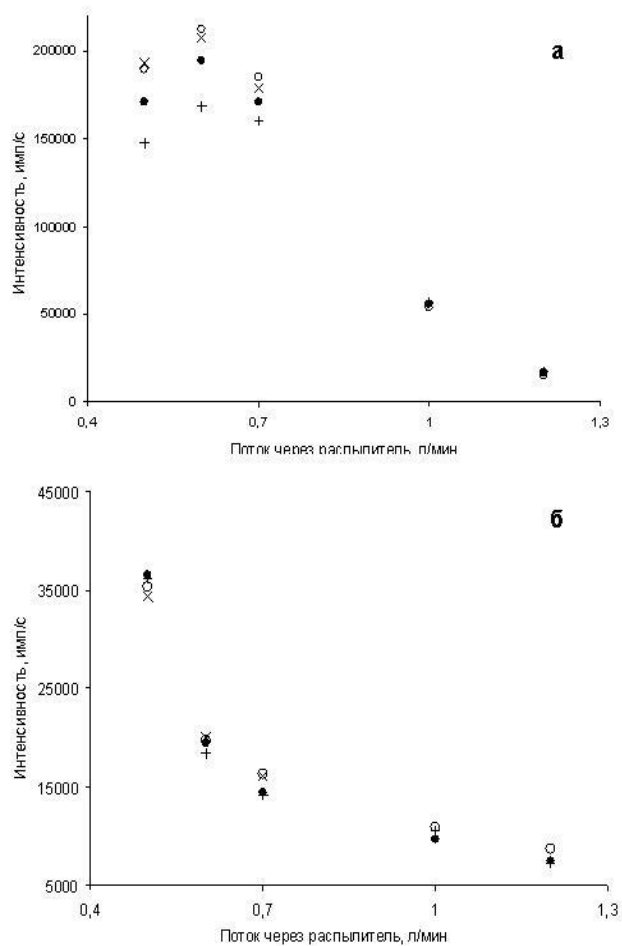
Исключение составляют атомные линии легкоионизируемых рубидия, калия, натрия и лития, максимум интенсивности которых приходится на расход аргона через распылитель 0,5 л/мин и ниже.

В качестве примера на рис. 6а показана зависимость интенсивности линии II Mg 279.553 нм от потока аргона через распылитель, а на рис. 6б – линии I K 766.490 нм. При большей скорости транспортирующего потока аргона (>0.7 мл/мин) интенсивность всех линий, независимо от их энергетических характеристик, снижается.

<sup>1</sup> Энергии возбуждения соответствующих уровней 11.55 эВ и 11.72 эВ



**Рис. 5.** Диаграмма зависимости отношения  $I_{1300\text{Вт}}/I_{800\text{Вт}}$  от суммарной энергии ионизации и возбуждения излучения  $E_{\Sigma}$  для 6% раствора висмута. Скорость перистальтического насоса 50 об./мин, расход аргона через распылитель 0,7 л/мин:  $\circ$  – атомные линии и  $\bullet$  – ионные линии



**Рис 6.** (а – II Mg 279.553 нм, б – I K 766.490 нм). Зависимость интенсивности линий от потока аргона через распылитель при  $W=1150$  Вт и скорости перистальтического насоса: + – 25 об/мин, • – 40 об./мин, o – 75 об./мин, x – 100 об/мин.

Зависимость скорости подающего газа, при которой имеет место максимальная интенсивность спектральной линии, от её энергетических характеристик, приведенная в [3], в нашей работе не подтвердилась.

Приведенные исследования позволяют выбирать условия ИСП-АЭС анализа растворов, обеспечивающие наибольшую интенсивность линий аналитов.

Оценивая пределы обнаружения аналитов в растворах (0.05 мл HCl + 0.05 мл HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O до 2 мл) по критерию  $I_{\min}=2ts_{\text{к.о.}}$  при переходе от рекомендуемой фирмой мощности  $W=1150$  Вт и расходе аргона через распылитель 0.7 л/мин к  $W=1300$  Вт и расходе аргона через распылитель 0.6 л/мин мы получили выигрыш в пределе обнаружения для Pt I 203.6 и I Pb 261.4 в 4 раза, для II Zn 202.5 в 2.6 раза, для I Zn 213.8 в 2.4 раза.

Этот выигрыш связан не только с увеличением интенсивности линии аналита, но и с величиной стандартного отклонения фона на месте линии аналита в контрольном опыте ( $s_{\text{к.о.}}$ ).

## ВЫВОДЫ

1. В интервале 800 – 1300 Вт с увеличением мощности, подводимой к плазме, интенсивность всех линий, как атомных, так и ионных, возрастает практически линейно.

2. Степень влияния мощности на интенсивности спектральных линий зависит от свойств линий – энергии возбуждения (для атомных линий) и суммарной энергии ионизации и возбуждения (для ионных линий).

3. Наибольший рост интенсивности с возрастанием мощности имеет место для атомных линий с энергией возбуждения > 5 эВ и ионных линий с суммарной энергией ионизации и возбуждения > 10 эВ.

4. Наибольшая интенсивность большинства спектральных линий (ионных и атомных, независимо от их энергетических характеристик) наблюдается при расходе аргона через распылитель 0.6 л/мин. Максимум интенсивности атомных линий легкоионизируемых Rb, K, Na и Li приходится на расход аргона через распылитель 0.5 л/мин и ниже.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chan G.C.-Y., Hieftje G. M. Fundamental characteristics of plasma-related matrix-effect cross-over points in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 2009, 24(4), 439-450.
2. Chausseau M., Poussel E., Mermet J.-M. Signal and signal-to-background ratio response surface using axially viewed inductively coupled plasma multichannel detection-based emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 2000, 15(10), 1293-1301.
3. Chausseau M., Poussel E., Mermet J.M. Energy-related net signal optimization based on response surface in axially-viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with multichannel detection. *J. Anal. At. Spectrom.* 2001, 16(5), 498-505.
4. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. Справочник. Издание 4-ое. – Москва: Наука, 1977. С. 795.
5. Boumans P.W.J.M. Comment on a proposed excitation mechanism in argon ICPs. *Spectrochim. Acta, Part B.* 1982, 37(1), 75-82.
6. Герасимов Г.Н., Карташова М.А., Петров С.Я. Физические параметры и спектроскопические характеристики индуктивно-связанной плазмы В сб. научных трудов Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе. Ленинград: Наука, 1987. С. 12-41.