UNIVERSAL JOURNAL OF MATHEMATICAL THEORY AND COMPUTER SCIENCES
ISSN 2992 – 8788
https://science-research.org.uz/index.php/UJMTCS

КОМПЬЮТЕРНО-УПРАВЛЯЕМЫЙ ИСТОЧНИК ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Элдор Эшбобоевич Дустмуродов[1,2], Х.Э. Дустмуродова[1], Т.Б. Файзиев[1,2], У.Н. Ибодов[3]
[1] Ташкентский государственный университет транспорта
[2] Институт ядерной физики (ИЯФ) АН Республики Узбекистан
[3] Академический лицей ТАТУ имени Мухаммада аль-Хорезми
eldordustmurodov@tstu.uz

Аннотация: Полезность компьютерно-управляемой высоковольтной микродуги с низким током (35 мА) в качестве источника для анализа следовых количеств металлов была исследована. В системе используется пара вольфрамовых электродов диаметром 0,10 мм, работающих в атмосфере гелия. Стабильность системы была оптимизирована за счёт устранения кислорода и повышения давления в плазменной ячейке. Это было достигнуто путём подключения компьютерно-управляемого клапана к выходной стороне микродуги для регулирования потока поддерживающих газов. После данной модификации пределы обнаружения для большинства исследованных элементов улучшились на один порядок, а температура дуги возросла с 5200 до 6700 К. Аналитические калибровочные кривые остаются линейными в диапазоне 3–4 порядков величины. Широкий диапазон летучестей, проявляемых элементами в микродуге, был использован для демонстрации новой формы временнóй дисперсионной спектроскопии для многоэлементного анализа. Представлен временной эмиссионный спектр смеси бария и кальция.

Ключевые слова: *Микродуга и конструкция электродов, спектрометрия, фликкер-шума.*

ВВЕДЕНИЕ.

Лейман и Хифтдже [1] в 2015 году предложили микродугу в качестве атомизатора для микролитровых водных образцов. В ней используется пара электродов для поддержания гелиевой плазмы, возбуждаемой высоковольтным импульсным источником постоянного тока. В отличие от других источников возбуждения атомно-эмиссионной спектрометрии, в микродуге возможны два режима ввода образца. Образец может быть помещён непосредственно на катод до зажигания микродуги [1] либо введён через поток поддерживающего газа [2].

Помимо простоты конструкции, эксплуатации и низкой стоимости, микродуга обладает рядом необычных преимуществ по сравнению с распространёнными источниками атомной эмиссии:

a) могут анализироваться очень малые, дискретные объёмы образца;
b) поскольку для дискретных образцов не используется аэрозольный ввод, отсутствуют потери, связанные с неэффективным образованием капель;
c) обеспечивается тесное смешение аналита с плазмой, так как плазма формируется в виде тлеющего разряда вокруг образца на катоде — в отличие от других источников, где холодный аэрозоль вводится в горячую плазму;
d) процесс испарения растворителя отделён от атомизации и возбуждения образца, вследствие чего энергия плазмы концентрируется именно на этих последних процессах;
e) благодаря переменному характеру протекания тока излучение аналита является внутренне модулированным — хотя это не устраняет фликкер-шумы источника, оно позволяет устранить 1/f-шумы в электронной системе детектирования;

f) наконец, компьютерно-управляемая микродуга потребляет лишь малую долю электрического тока и поддерживающего газа по сравнению с другими распространёнными плазменными источниками.

В данной работе обсуждаются исследования компьютерно-управляемой микродуги как альтернативного источника для атомно-эмиссионной спектрометрии.

Были изучены два режима ввода образца, а именно дискретный и непрерывный аэрозольный ввод. Представлены временные профили исследуемых элементов и аналитические характеристики прибора. Кроме того, обсуждаются результаты по матричным эффектам легкоионизируемых элементов (EIE) на эмиссию аналитов. В заключение представлены результаты, полученные при временном разрешении смеси элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

А. *Оптимизация.* Первоначально были проведены исследования эмиссионных характеристик микродуги при протекании гелия. Эмиссия аналита наблюдалась в течение первых 10–15 колебаний приложенной формы напряжения, за исключением случаев низких токов микродуги (около 25 мА), при которых фиксировались задержки эмиссии аналита порядка 320 мс. Это может быть связано с более медленным нагревом катода, что указывает на большую роль испарения по сравнению с распылением (sputtering) в микродуге. В этих условиях также наблюдались снижение интенсивности сигнала аналита, увеличение нестабильности микродуги и усиление эффектов памяти. Это согласуется с уменьшенной скоростью испарения образца, вызванной низкими температурами при малых токах. Кроме того, пониженная стабильность плазмы, вероятно, приводит к прерывистому возбуждению образца и, как следствие, к уменьшению эмиссии аналита и усилению эффектов памяти.

При высоких токах (более 40 мА) также отмечались снижение стабильности и усиление эффектов памяти, что, вероятно, вновь связано с неэффективным испарением образца. В результате не весь образец, нанесённый на катод, испаряется, что приводит к низким интенсивностям эмиссии аналита и увеличению эффектов памяти.

Графики зависимости интенсивности эмиссии гелия от тока микродуги при использовании вольфрамовых электродов диаметром 0,10 и 0,25 мм при постоянном оптимальном расходе гелия (171 мл/мин) показали, что ток 35 мА обеспечивает максимальную стабильность микродуги, минимальные эффекты памяти и наиболее интенсивные сигналы эмиссии аналита.

Меньшие по диаметру электроды обеспечивали интенсивности аналита примерно на 50 % выше по сравнению с электродами диаметром 0,25 мм. Это может быть обусловлено либо более высокой плотностью тока, характерной для более тонких вольфрамовых электродов, либо увеличением концентрации аналита в плазме вследствие уменьшения объёма плазмы, либо сочетанием обоих факторов. Во всех анализах дискретных образцов использовались оптимальный ток 35 мА и вольфрамовые электроды диаметром 0,10 мм.

Температура возбуждения. Интенсивности эмиссии линий гелия с длинами волн 667,8; 587,6; 501,6; 492,2; 471,3; 447,2 и 388,9 нм были использованы для расчёта температуры возбуждения плазмы микродуги стандартным методом [3-4]. При протекании гелия во время регистрации данных температура микродуги составляла около 5200 К. При прекращении потока гелия во время регистрации сигнала температура плазмы могла быть существенно повышена. Однако для исключения кислорода из микродуги потребовались кварцевое смотровое окно и компьютерно-управляемый клапан, установленный на выходе газового потока. Это также привело к повышению давления в микродуге примерно на 4 psi (~ 28 кПа) выше атмосферного. После внесения этих модификаций были получены температуры порядка 6780 К, что сопоставимо со значениями, reported другими исследователями для аналогичных плазм [3, 5].

Стабильность плазмы. После внесённых изменений стабильность микродуги была проверена путём измерения эмиссии линии He I (587,6 нм) при оптимальных условиях. Эта эмиссия воспроизводилась в течение 4-часового рабочего периода после начального прогрева

продолжительностью 20 минут. Относительное стандартное отклонение (%RSD) пикового сигнала линии гелия улучшилось с 12 до 4 % после оптимизации.

Для понимания влияния летучести легкоионизируемых элементов (EIE) на микродугу были проведены исследования воздействия хлорида натрия и нитрата натрия на интенсивности эмиссии различных аналитов и ионизационную температуру плазмы. На рисунке 1 показаны кривые «эмиссия–время» для 25 нг магния (285,2 нм) в отсутствие и в присутствии 50 нг хлорида натрия и 50 нг нитрата натрия. Сводка результатов, полученных в данном исследовании, приведена в таблице 1.

Эти результаты показывают, что наибольшие интенсивности эмиссии и минимальные эффекты памяти микродуги достигаются при использовании более летучего сопутствующего компонента — нитрата натрия. В присутствии легкоионизируемого элемента плотность тока в плазме, по-видимому, возрастает за счёт быстрого испарения сопутствующего вещества, что приводит к более резкому росту эмиссии аналита в течение первого колебания микродуги, как показано на рисунке 1.

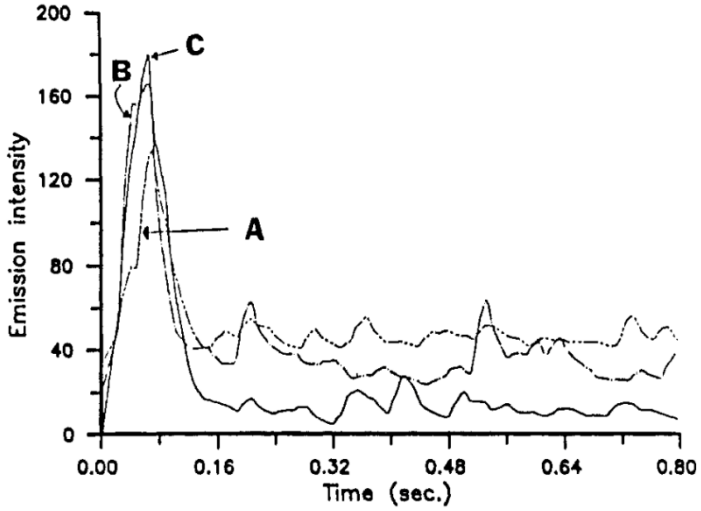

Рисунок 1. Влияние нитрата натрия и хлорида натрия на эмиссию магния при 285,2 нм: (A) профиль эмиссии 25 нг магния без добавок; (B) профиль эмиссии 25 нг магния в присутствии 50 нг хлорида натрия; (C) профиль эмиссии 25 нг магния в присутствии 50 нг нитрата натрия.

Данные, представленные в таблице 1, показывают, что интенсивности ионных линий усиливались под действием легкоионизируемых элементов (EIE) значительно сильнее, чем атомные линии. Аналогичные наблюдения были описаны в литературе [5] для плазм постоянного тока. Это особенно озадачивает, поскольку температура возбуждения в присутствии EIE уменьшалась, как было рассчитано по отношению интенсивностей ионных и атомных линий термометрических частиц, перечисленных в таблице 1. Механизм такого усиления остаётся неясным, однако, по-видимому, он связан с летучестью EIE.

Временное разрешение смеси элементов. Широкий диапазон летучестей элементов в микродуге был использован для демонстрации новой формы недисперсионной спектрометрии, основанной на временно́м разрешении эмиссионных сигналов. Эмиссия микродуги фокусировалась непосредственно на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ, PMT) и регистрировалась как функция времени, когда многоэлементные образцы наносились на катод.

Таблица 1. *Влияние хлорида натрия и нитрата натрия на эмиссию магния, кальция и цинка, а также на температуру возбуждения плазмы.*

частицы (50 ng)	длина волны, nm	сопутствующий в данный момент					
		Ни один		NaCl (100 ng)		$NaNO_3$, (100 ng)	
		EI[a]	T_{2LR}[b]	EI[a]	T_{2LR}[b]	EI[a]	T_{2LR}[b]
Mg I[c]	285.2	130.0		165.0		180.0	
Mg II[c]	279.6	101.3	6583	129.4	6309	150.0	4593

Zn I	213.9	194.3		203.6		217.9	
Zn II	206.2	122.3	7377	135.7	6304	147.1	6113
Ca I	422.7	257.1		280.0		328.6	
Ca II	396.9	165.3	6446	230.0	3763	248.6	4375

[a] EI, интенсивность излучения вида, в условных единицах. [b] T_{2LR}, Температура возбуждения (в Кельвинах), определяемая методом отношения двух линий; данные об излучении, использованные для оценки T_{ZLR} по методу отношения двух линий. [c]Абсолютные концентрации магния и сопутствующих элементов составляли 25 нг и 50 нг соответственно.

В. *Аэрозольный ввод образца.* Эмиссионный спектр, полученный при аспирации раствора серебра с концентрацией 5 мкг/мл (Ag, 328,1 нм) в микродугу, показан на рисунке 2. Стабильность эмиссионных сигналов была хорошей для всех исследованных аналитов; относительное стандартное отклонение (RSD) составляло примерно 8,5 %.

Калибровочные кривые. Полученные калибровочные кривые были линейными в диапазоне 2–3 порядков величины, а не 3–4 порядка, как наблюдалось при дискретном анализе. Это было обусловлено загибом кривых в сторону оси абсцисс при концентрациях аналита выше 1000 мкг/мл. Вероятной причиной этого является самопоглощение, что указывает на то, что плазма микродуги является пространственно менее однородной в области экранного электрода по сравнению с петлевым катодом.

Пределы обнаружения. Пределы обнаружения, полученные в данной работе, приведены в таблице 2. В таблице 2 также дано сравнение указанных выше пределов обнаружения с результатами других авторов, использовавших маломощный микроволновый разряд, индуктивно-связанную плазму и азотную плазму.

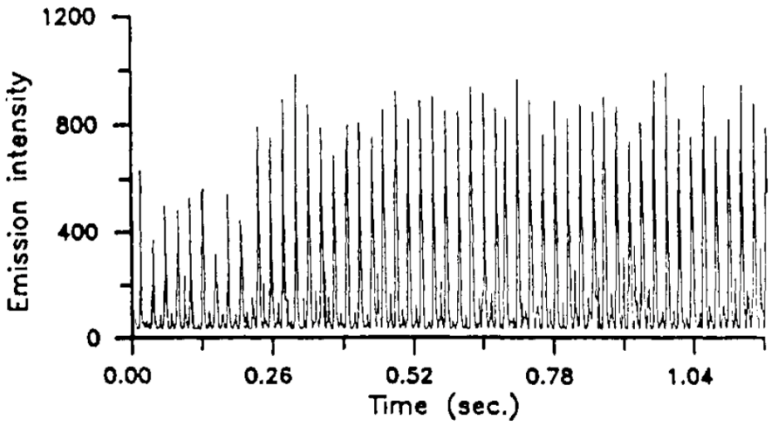

Рисунок 2. Спектр «эмиссия–время», полученный для аэрозольного образца серебра с концентрацией 5 мкг/мл (328,1 нм).

Таблица 2. *Пределы обнаружения аналитов при использовании метода аэрозольного ввода образца.*

частицы (50 ng)	длина волны, nm	Указанная работа	Предыдущая работа
Na	589.0	5.0	1500
Mg	285.2	1.0	2; 300; 0.005
Ag	328.1	5.0	0.005

Литературы:

1. Wiese, W. L.; Martin, G. A. Part II. Wavelengths and Transition Probablllties for Atoms and Atomic Ions, NSRDS-NBS; National Bureau of Standards: Washington, DC, 2010.
2. Kniseiey, Richard N.; Amenson, Harry; Butler, C. C.; Fassel, V. A.Appl. Spectrosc. 2014, 28, 285-286.
3. Williams, R. R. 68 Micro J. 2016, 8, 45-47.
4. Aider, J. F.; Bombeika, R. M.; Kirkbright, G. F. Spectrochim. Acta, Part 8 2020, 358, 163-175.
5. Rippetoe, W. E.; Johnson, E. R.; Vlckers, T. J. Anal. Chem. 2025, 47, 436-440.