

УДК 543.423

П.Ф.Чернышов<sup>1</sup>, В.К.Гладкова<sup>2</sup>, С.Г.Горина<sup>2</sup><sup>1</sup>ТОО «Центргеоаналит», Караганда;<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова**РАЗРАБОТКА ВОДООХЛАЖДАЕМОЙ ГОРЕЛКИ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО  
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

*Мақала индуктивті байланысқан плазманың салқындатқыш құрылғының плазмалық шілтерін өңдеу жұмыстарына және ИБП-ның аналитикалық сипаттамаларын зерттеу мен құрылғының қолданылуына арналған. Қосымша су салқындатқышы бар ИБП шілтердің конструкциясы екі түрде жасалынған. Олар суытқыш аргонның шығының 3 л/мин дейін азайтады. Шілтер торабының модификациясы Optima 3100 RL спектрометрде өткізілді. Жасалынған су салқындатқыш шілтерді тік және көлденең жағдайда қолданып, салалық және мемлекеттік стандартты үлгілердің талдауы жүргізілді. Спектрлі сызықтың салыстырмалы қарқындылық әдісі бойынша плазманың аналитикалық аймағының температуралық өрісі анықталды.*

*The article is consecrated to the development of the device of the plasma torch's cooling of the inductively coupled plasma (ICP) and to the research of the analytical characteristics of ICP with its application. The design of ICP torch with the additional water cooling is developed in two modifications. The developed design of ICP torch enables the reduction the cooling argon consumption to 3 L/m. The modification of the unit of the ICP torch of spectrometer Optima 3100 RL is made. The analysis of industry and state standard samples was carried out with use of the developed water-cooled ICP torch in vertical and horizontal positions. The temperature field of the analytical zone of plasma is investigated by the method of the relative intensities of spectral lines.*

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) уже более полувека занимает ведущее место среди методов определения элементного состава веществ и материалов [1]. Уникальные свойства ИСП как источника возбуждения — высокая стабильность разряда, узкие спектральные линии без самопоглощения, большая эффективность возбуждения — обеспечивают уникальные преимущества ИСП-метода [2].

В практике атомно-эмиссионного спектрального анализа кварцевая горелка, в которой создается ИСП, используется в вертикальном либо горизонтальном положениях с возможностью радиального, либо аксиального обзоров плазмы.

ИСП-разряд имеет своеобразную конфигурацию факела и распределение температуры, отличающиеся от других газоразрядных источников. В самой горячей зоне индукции температура плазмы достигает ~10000–15000 К. Для охлаждения ИСП-горелки на сегодняшний день наиболее широко применяется аргон, большой расход которого делает анализ достаточно дорогим [3].

Актуальным вопросом в настоящее время является поиск простых и эффективных способов охлаждения горелки, применение которых не окажет негативного влияния на спектральные характеристики ИСП. Одним из путей решения этого вопроса является использование дополнительного водного охлаждения горелки.

*Разработка конструкции ИСП-горелки с дополнительным водным охлаждением*

Обычно горелки, применяемые в атомно-эмиссионном спектральном анализе, имеют разные конфигурации. Но наиболее часто в спектрометрах используется стандартная горелка Фассела, состоящая из трех концентрических кварцевых трубок для подачи внешнего (охлаждающего), промежуточного (вспомогательного) и внутреннего (распыляющего) потоков аргона. Расход внешнего

(охлаждающего) потока составляет обычно  $\sim 15$  л/мин. При нормальной работе горелки расход промежуточного (вспомогательного) потока аргона составляет  $\sim 0,8$  л/мин. Поток газа, несущий аэрозоль пробы, инжектируется в плазму со скоростью  $\sim 0,8$  л/мин.

Предпринимались попытки снизить расход внешнего (охлаждающего) потока аргона с помощью дополнительного водного охлаждения [4]. Использовалась водоохлаждаемая рубашка из кварцевого стекла, по которой циркулирует вода. Рубашка имеет кварцевое окно, с помощью которого осуществляется наблюдение активной плазмы. Недостатком предложенной конструкции является необходимость в частой очистке внутренней поверхности кварцевого окна горелки от осевших атомов и ионов, сложность изготовления.

В ТОО «Центргеоаналит» разработано устройство ИСП-горелки с дополнительным водным охлаждением, отличающееся от [4] отсутствием кварцевого окна и отбором излучения непосредственно из факела плазмы. Предложено два варианта конструкции водоохлаждаемой горелки: цельноспаянная и полностью разборная.

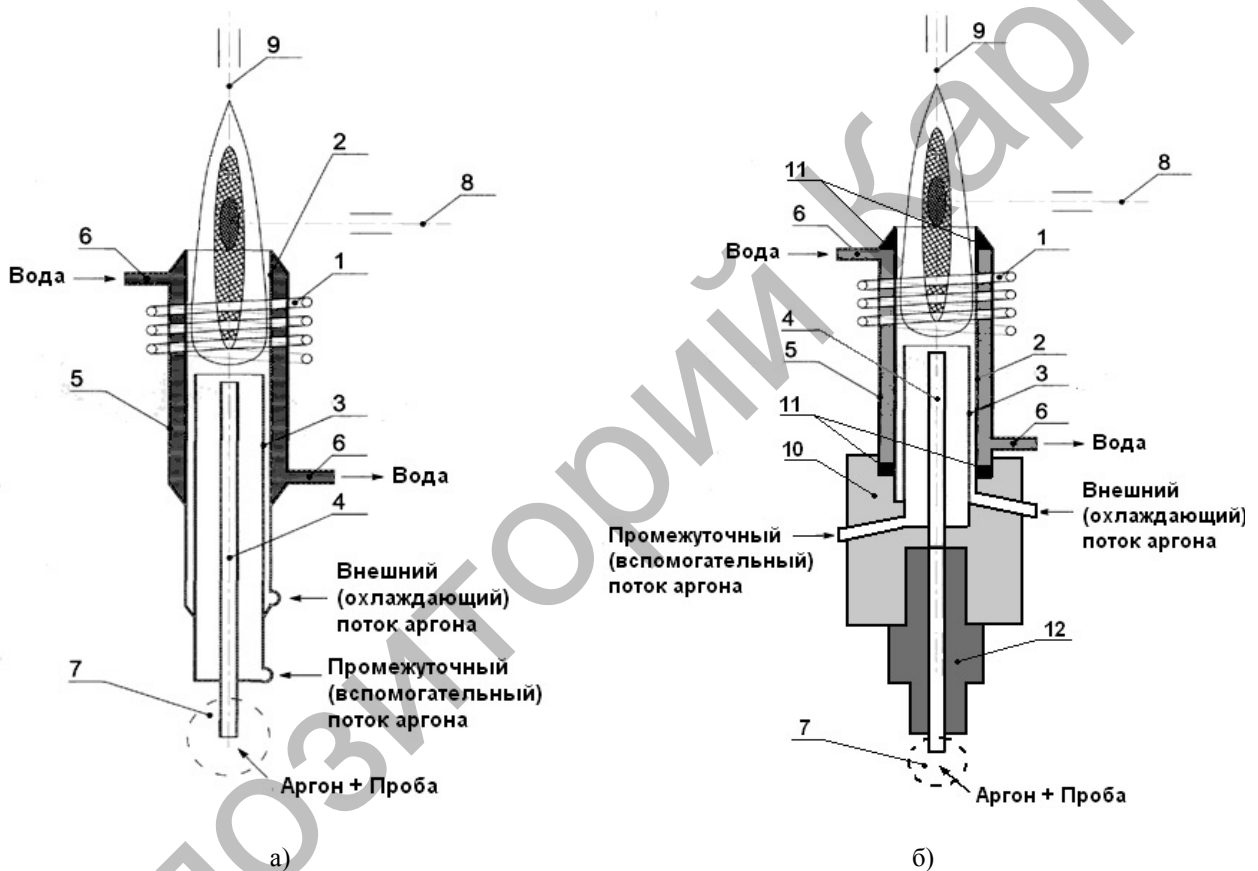


Рис. 1. Модификации водоохлаждаемой ИСП-горелки: *а* — цельноспаянная водоохлаждаемая ИСП-горелка; *б* — полностью разборная водоохлаждаемая ИСП-горелка: 1 — индуктор; 2 — внешняя кварцевая трубка охлаждающего потока аргона; 3 — внутренняя кварцевая трубка вспомогательного потока аргона; 4 — инжектор; 5 — водоохлаждаемая рубашка; 6 — штуцеры для подачи и отвода воды из водоохлаждаемой рубашки; 7 — место соединения с адаптером; 8 — радиальное наблюдение плазмы; 9 — аксиальное наблюдение плазмы; 10 — фторопластовый корпус; 11 — эпоксидная замазка; 12 — держатель инжектора

Для изготовления цельноспаянной горелки (рис. 1а) требуются четыре кварцевые трубки с диаметрами 26, 20, 18 и 6 мм. Инициирование плазменного разряда происходит за счет электромагнитного поля, создаваемого медной катушкой индуктора (1). Водоохлаждаемая ИСП-горелка состоит из соосно расположенных внешней кварцевой трубки охлаждающего потока аргона (2), внутренней кварцевой трубки вспомогательного потока аргона (3), инжектора (4) для подачи анализируемой пробы в разряд плазмы и водоохлаждаемой рубашки (5) толщиной  $\sim 2,5$  мм, имеющей два штуцера (6) для подачи и отвода воды со скоростью 5–10 л/мин. Геометрические размеры инжектора и внутренней кварцевой трубки вспомогательного потока аналогичны размерам стандартной горелки Фассела, поэтому место соединения разработанной водоохлаждаемой ИСП-горелки с адаптером (7) является

стандартным для всех ИСП-спектрометров, использующих фасселовский вариант горелки. Разработанная горелка может использоваться как в вертикальном, так и в горизонтальном положениях, следовательно, возможны и радиальный (8) и аксиальный (9) обзоры плазмы.

Изготовление полностью разборной горелки (рис. 1б) предполагает использование дополнительного фторопластового корпуса (10), в котором вытачиваются отверстия для трубок 2, 3, 4, 5 и штуцеров для подачи внешнего и промежуточного потоков газа. Зазоры между цилиндрами 2 и 5 заполняют термостойкой влагонепроницаемой эпоксидной замазкой (11). В нижней части фторопластового корпуса имеется отверстие, в которое вставляется стандартный (для спектрометров фирмы Perkin Elmer) держатель инжектора (12), в качестве которого может быть использован держатель инжектора любой фирмы-производителя.

Эффективный отвод тепла от разработанной горелки осуществляется за счет высокой теплопроводности воды. Использование дистиллированной воды обеспечивает минимальное поглощение и рассеивание ВЧ электромагнитного поля.

Для управления параметрами плазмы, в частности расходом газовых потоков, и отслеживания состояния основных компонентов, влияющих на плазму и систему ввода проб, использовалось окно программы WinLab32 [5], изображенное на рисунке 2.

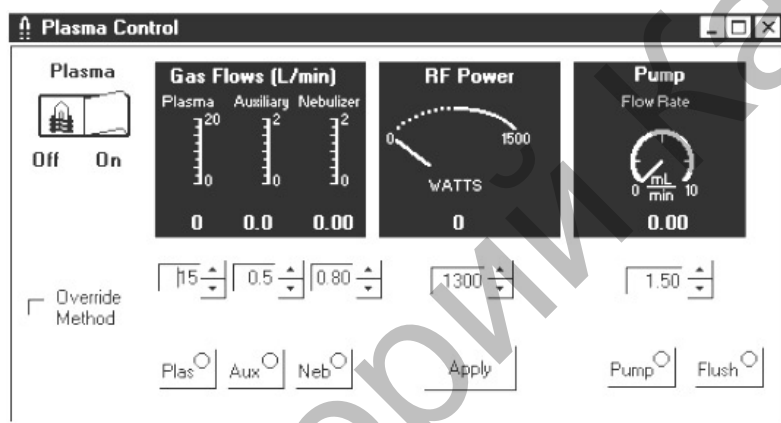


Рис. 2. Окно программы WinLab32 для управления параметрами ИСП

Задавая расход внешнего потока аргона с постепенным его снижением, было установлено, что необходимой и достаточной скоростью подачи газа является величина 3 л/мин. При меньшем расходе газа происходит испарение окиси кремния с внутренней поверхности горелки, что приводит к появлению помех для аналитического сигнала и разрушению горелки.

Таким образом, водоохлаждаемая горелка позволила снизить расход внешнего (охлаждающего) потока аргона с 15 до 3 л/мин. При этом внешнего потока газа, подаваемого со скоростью 3 л/мин, достаточно для того, чтобы создать тонкую аргоновую прослойку между плазмой и внутренней поверхностью горелки. Большая скорость циркуляции дистиллированной воды обеспечивает эффективный отвод тепла от внешней кварцевой стенки горелки.

Таким образом, разработанная водоохлаждаемая ИСП-горелка обладает следующими преимуществами:

- низкий расход внешнего потока аргона (~3 л/мин);
- возможность ее применения на ИСП-спектрометрах любых фирм-производителей, использующих горелки Фассела, благодаря соответствию ее геометрических размеров стандартной горелке и минимальному увеличению диаметра горелки, связанному с небольшой толщиной водяной рубашки;
- отсутствие необходимости в частой очистке внутренней поверхности горелки от осевших атомов и ионов, так как излучение отбирается непосредственно из плазмы, без использования кварцевых окон;
- возможность использования ее как в вертикальном, так и в горизонтальном положениях.

На следующем этапе необходимо было выяснить, влияет ли использование водоохлаждаемой горелки со сниженным расходом аргона на аналитические характеристики ИСП. Исследование проводилось на спектрально-аналитическом комплексе, включающем в себя спектрометр Optima 3100 RL, двенадцатироликовый трехканальный перистальтический насос, пневматический распылитель с по-

перечным потоком, двухпроходную распылительную камеру конструкции Скотта, высокочастотный кварцевый генератор CFT-33 мощностью 1500 Вт с рабочей частотой 40,68 МГц и компьютер с программным обеспечением WinLab32. Испытывался опытный экземпляр полностью разборной водоохлаждаемой ИСП-горелки. Исследовались возможности использования такой горелки при вертикальном и горизонтальном положениях для радиального и аксиального обзоров плазмы соответственно.

*Испытание водоохлаждаемой горелки в вертикальном положении*

Испытание разработанной ИСП-горелки проводилось в обычном для спектрометра Optima 3100 RL вертикальном положении. Результаты сравнивались с данными, полученными при использовании стандартной ИСП-горелки фирмы Perkin Elmer для данного прибора, охлаждение стенок которой осуществляется потоком аргона. В качестве анализируемых объектов использовались отраслевые и государственные стандартные образцы (ОСО 32, ОСО 43, ГСО 5406, ГСО 5408).

По результатам анализа видно (табл. 1), что использование разработанной водоохлаждаемой ИСП-горелки со сниженным расходом внешнего (охлаждающего) потока аргона повышает интенсивность аналитического сигнала в среднем на величину до нескольких процентов. Следовательно, концентрационная чувствительность также увеличивается.

Таблица 1

**Результаты анализа на некоторые элементы с использованием стандартной и водоохлаждаемой горелок в вертикальном положении**

Стандартный образец	Хим. элемент	Хим. состав, %	Длина волны аналитической линии, нм	Интенсивность аналитического сигнала		$\frac{I_2 - I_1}{I_1} \cdot 100\%$
				стандартная горелка, $I_1$	водоохлаждаемая горелка, $I_2$	
ОСО 32	Mn	0,05	294,920	2137,5	2163,2	1,2 %
	Mg	0,5	279,077	899,7	930,3	3,4 %
	Fe	2,5	259,939	76618,8	78304,4	2,2 %
	Al	14	237,313	12529,4	12917,8	3,1 %
	Si	73	212,412	59160,5	61349,4	3,7 %
ОСО 43	Mn	0,2	294,920	6114,9	6169,9	0,9 %
	Mg	1,5	279,077	2413,7	2481,3	2,8 %
	Fe	2	259,939	54419,6	56269,9	3,4 %
	Al	5	237,313	4340,8	4514,4	4,0 %
	Si	30	212,412	24703,6	25494,1	3,2 %
ГСО 5406	Mn	20	294,920	729475,8	744794,8	2,1 %
	Mg	1	279,077	1761,7	1816,3	3,1 %
	Fe	3	259,939	110961,9	114179,8	2,9 %
	Al	10	237,313	9204,2	9434,3	2,5 %
	Si	48	212,412	39288,5	40702,9	3,6 %
ГСО 5408	Mn	25	294,920	774531,5	785374,9	1,4 %
	Mg	0,5	279,077	900,9	925,2	2,7 %
	Fe	5	259,939	171566,0	177742,4	3,6 %
	Al	4	237,313	4011,0	4127,3	2,9 %
	Si	22	212,412	22973,8	23846,8	3,8 %

Разработанная водоохлаждаемая ИСП-горелка была применена для анализа 15 образцов силикатной руды в вертикальном положении и доказала свою пригодность использования в атомном эмиссионном спектральном анализе геологических материалов с ИСП.

Однако радиальное наблюдение на спектрометре Optima 3100 RL не позволяет анализировать пробы с крайне малым содержанием растворенных веществ, например, водные объекты, что во много раз сужает область применения такого спектрометра в аналитической лаборатории.

*Испытание водоохлаждаемой горелки в горизонтальном положении*

Для осуществления аксиального наблюдения ИСП обычное вертикальное положение горелки (рис. 3а) на спектрометре Optima 3100 было модифицировано в горизонтальное (рис. 3б). Юстировка положения горелки проводилась с использованием полупроводникового лазера. Для этого входная щель прибора закрывалась специальным колпачком с пометкой положения центра оптической оси

«крестом». Лазерный луч направлялся через инъекционную трубку вдоль оси горелки таким образом, чтобы излучение лазера было сфокусировано в пятно, располагающееся на 2 мм ниже центра оптического «креста», так как поток газа из отсекающего устройства вызывает изменение конфигурации конца плазменного факела.

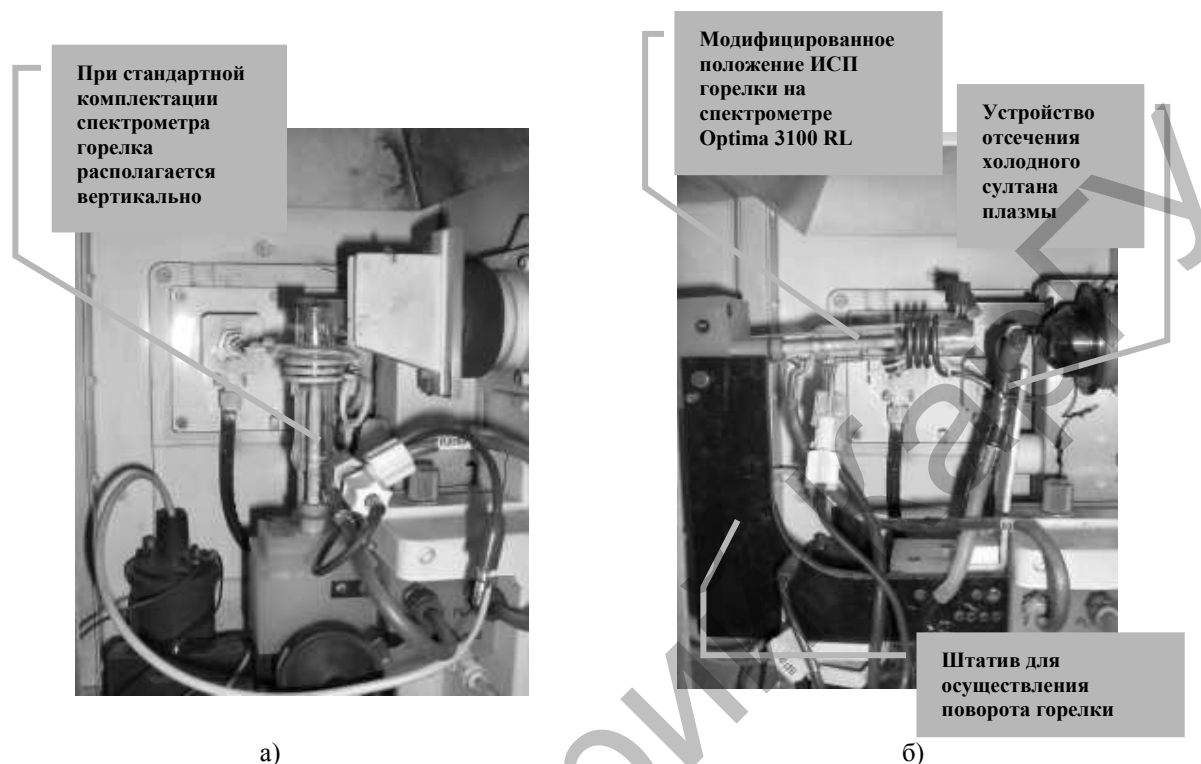


Рис. 3. Модифицирование стандартного вертикального положения горелки (а) на спектрометре Optima 3100 RL в горизонтальное (б)

В качестве анализируемых объектов использовались те же отраслевые и государственные стандартные образцы (ОСО 32, ОСО 43, ГСО 5406, ГСО 5408) (табл. 2).

Таблица 2

**Результаты анализа на некоторые элементы с использованием стандартной и водоохлаждаемой горелок в горизонтальном положении**

Стандартный образец	Хим. элемент	Хим. состав, %	Длина волны аналитической линии, нм	Интенсивность аналитического сигнала		$\frac{I_2 - I_1}{I_1} \cdot 100\%$
				стандартная горелка, $I_1$	водоохлаждаемая горелка, $I_2$	
1	2	3	4	5	6	7
ОСО 32	Mn	0,05	294,920	17741,3	18113,9	2,1 %
	Mg	0,5	279,077	8727,1	8971,5	2,8 %
	Fe	2,5	259,939	620612,3	626197,8	0,9 %
	Al	14	237,313	95223,4	98365,8	3,3 %
	Si	73	212,412	378627,2	393393,7	3,9 %
ОСО 43	Mn	0,2	294,920	56868,6	57949,1	1,9 %
	Mg	1,5	279,077	20516,5	21378,2	4,2 %
	Fe	2	259,939	424472,9	436782,6	2,9 %
	Al	5	237,313	39935,4	41173,4	3,1 %
	Si	30	212,412	190217,7	194402,5	2,2 %
ГСО 5406	Mn	20	294,920	4158012,1	4216686,2	1,4 %
	Mg	1	279,077	15679,1	16274,9	3,8 %
	Fe	3	259,939	643579,1	672540,2	4,5 %
	Al	10	237,313	69951,9	71700,7	2,5 %
	Si	48	212,412	326094,5	336529,5	3,2 %

1	2	3	4	5	6	7
ГСО 5408	Mn	25	294,920	4724642,1	4762439,2	0,8 %
	Mg	0,5	279,077	9189,2	9520,0	3,6 %
	Fe	5	259,939	1046552,6	1080042,3	3,2 %
	Al	4	237,313	38505,6	39545,3	2,7 %
	Si	22	212,412	204466,8	212032,1	3,7 %

В случае горизонтальной ориентации водоохлаждаемой горелки (табл. 2) также наблюдается увеличение интенсивности спектральных линий, однако величина интенсивности приблизительно на порядок выше, чем при вертикальном положении. Это дало возможность применить разработанную водоохлаждаемую горелку в горизонтальном положении для анализа микрокомпонентов экологических водных объектов.

Таким образом, использование водоохлаждаемой ИСП-горелки как в горизонтальном, так и в вертикальном положении позволило не только существенно снизить расход охлаждающего аргона, но и увеличить интенсивность спектральных линий.

#### *Исследование распределения температуры плазменной струи*

Исследование температурного поля плазмы проводилось при радиальном и аксиальном обзоре аналитической зоны с использованием водоохлаждаемой горелки и стандартной горелки Фассела. Температура плазмы определялась спектроскопическим методом Орнштейна, основанным на относительных интенсивностях спектральных линий [6]. В качестве термометрической пары были выбраны спектральные линии Mg с длинами волн 279,077 и 280,270 нм, так как они полностью удовлетворяют всем предъявляемым требованиям для термометрических пар линий. Значения физических величин, необходимых для расчета температуры, взяты из справочника [7].

Мощность, подаваемая на катушку индуктора, поддерживалась постоянной, величина ее составляла 1300 Вт. Сканирование плазмы осуществлялось с помощью специальной функции сканирования, входящей в состав программного обеспечения WinLab32. Области сканирования изображены на рисунке 4.

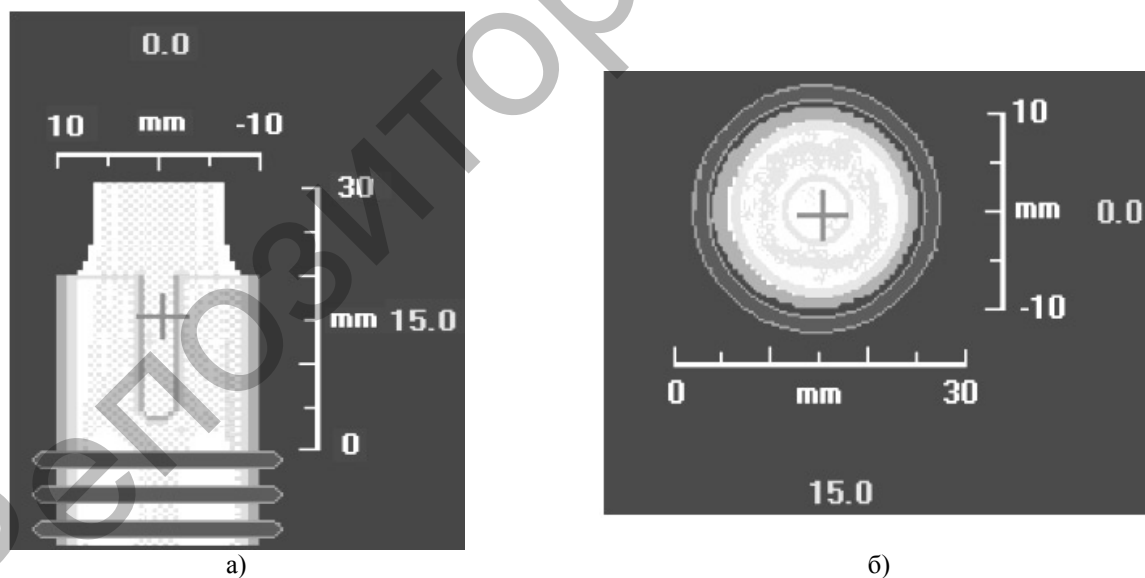


Рис. 4. Области сканирования ИСП, предусмотренные программой WinLab32: а — радиальное наблюдение; б — аксиальное наблюдение

Рассчитаны профили температурных полей аналитической зоны для радиального и аксиального обзоров факела плазмы. Форма профилей для всех случаев приблизительно одинакова (один из профилей приведен на рис. 5), различие заключается в значениях температуры. Установлено, что независимо от ориентации горелки, температура плазмы с применением водоохлаждаемой горелки выше, чем при использовании стандартной (табл. 3).

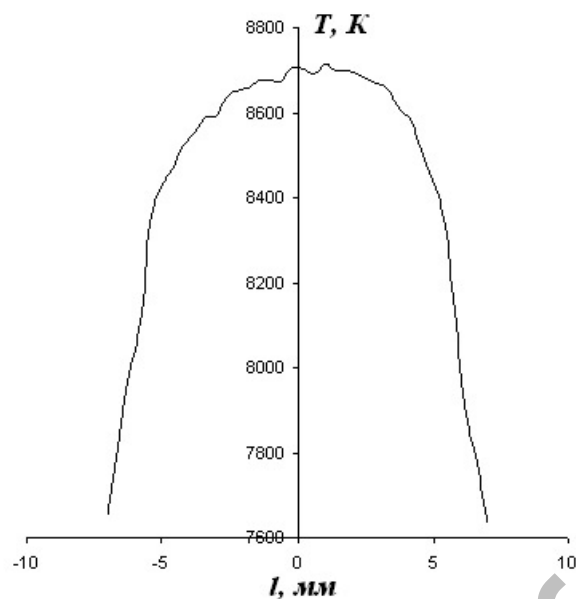


Рис. 5. Температурный профиль плазменной струи при аксиальном наблюдении факела ИСП с использованием водоохлаждаемой горелки:  $T$  — температура плазмы, К;  $l$  — расстояние от центра сечения аналитической зоны до сканируемой точки, мм

Т а б л и ц а 3

#### Значения температуры ИСП

	Стандартная горелка		Водоохлаждаемая горелка	
	радиальный обзор	аксиальный обзор	радиальный обзор	аксиальный обзор
$T_{\max}$	7500 К	8250 К	7850 К	8700 К
$T_{\text{ср}}$	7350 К	8000 К	7650 К	8440 К

Увеличение температуры связано с изменением конфигурации факела плазмы при снижении скорости внешнего потока аргона. Пограничный слой между плазмой и внутренней поверхностью горелки уменьшается и, следовательно, диаметр факела ИСП увеличивается, что приводит к увеличению объема области возбуждения. При этом процессы рекомбинации выражены слабее и выше доля поглощенной ВЧ электромагнитной энергии плазмой. Это и приводит к увеличению интенсивности спектральных линий.

#### Экономический эффект от разработанной водоохлаждаемой ИСП-горелки

Оценена экономическая эффективность разработанной водоохлаждаемой горелки (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

#### Расход аргона при использовании стандартной и водоохлаждаемой ИСП-горелок

Расход	При использовании стандартной горелки	При использовании разработанной водоохлаждаемой горелки
Средний расход внешнего (охлаждающего) потока аргона	<b>15 л/мин</b>	<b>3 л/мин</b>
Средний расход промежуточного (вспомогательного) потока аргона	0,8 л/мин	0,8 л/мин
Средний расход внутреннего (распыляющего) потока	0,8 л/мин	0,8 л/мин
Расход аргона на продувку оптической системы спектрометра	2 л/мин	2 л/мин
Общий расход аргона	<b>18,6 л/мин</b>	<b>6,6 л/мин</b>

Как видно из таблицы 4, использование водоохлаждаемой горелки позволило снизить расход охлаждающего аргона на 80 %, а общий расход аргона — на 65 %. Следовательно, себестоимость атомно-эмиссионного спектрального анализа с ИСП существенно снижается с применением разработанной горелки.

#### Список литературы

1. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Серия Аналитическая химия. — Т. 2. Итоги науки и техники. — М., 1990. — 255 с.
2. Вернидуб О.Д. Атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой спектральный метод в аналитическом контроле материалов черной металлургии — 30-летний опыт использования // Применение анализов МАЭС в промышленности: Материалы VII междунар. симпозиума. — Новосибирск, 2006. — С. 7–14.
3. Буянова Е.С. Оптические методы анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов: Учеб. пособие. — Екатеринбург: УГУ им. А.М.Горького, 2008. — 182 с.
4. Патент Российской Федерации. № 2072641. Водоохлаждаемая горелка. Опубл. 27.01.1997.
5. WinLab32 — программное обеспечение для спектрометров с индуктивно-связанной плазмой. — Перкин Элмер, 1997. — 355 с.
6. Гладкова В.К., Дьякова В.Т., Телегина С.С. Оптимизация условий проведения эмиссионного спектрального анализа // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2007. — № 2(46). — С. 37–42.
7. Корлисс Ч., Бозман У. Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов. — М.: Мир, 1968. — 562 с.