

## Атомно-эмиссионные спектрометры с аргонной индуктивно связанной плазмой Гранд-ИСП

**\*О.В. Пелипасов<sup>1,2</sup>, В.А. Лабусов<sup>2</sup>, Д.Н. Скоробогатов<sup>1</sup>, М.С. Саушкин<sup>2</sup>,  
О.В. Комин<sup>2</sup>, Д.О. Селюнин<sup>2</sup>, И.А. Зарубин<sup>2</sup>, З.В. Семенов<sup>2</sup>, В.А. Трунова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,  
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1  
<sup>2</sup> ФГБУН «Институт автоматики и электрометрии СО РАН»,  
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1

\*Адрес для переписки: Пелипасов Олег Владимирович, E-mail: pelipasov@gmail.com

Поступила в редакцию 21 августа 2024 г., после доработки – 27 ноября 2024 г.

В 2024 году отмечается 50-летие создания первого коммерчески доступного атомно-эмиссионного спектрометра с аргонной индуктивно связанной плазмой (ИСП). С тех пор метод атомно-эмиссионной спектрометрии с ИСП стал одним из наиболее широко используемых аналитических методов в мире. Для получения ИСП используют полупроводниковые или ламповые генераторы с частотой 27.12 или 40.68 МГц. Спектры излучения анализируемых растворов регистрируют с помощью спектральных приборов со скрещенной дисперсией (эшелле спектрометр) матричным детектором или с помощью приборов, построенных по схеме Пашена-Рунге, сборками линеек детекторов. Для решения задачи импортозамещения разработан и налажен серийный выпуск российского атомно-эмиссионного спектрометра Гранд-ИСП (№89108-23 в госреестре средств измерений РФ), ознакомление с характеристиками которого является целью данной работы.

ИСП получена с помощью ВЧ генератора (40.68 МГц) с самовозбуждением, выполненного на основе генераторного триода. Плазма поддерживается в вертикально установленной трехпоточковой полуразборной кварцевой горелке. Спектральный прибор по схеме Пашена-Рунге регистрирует спектр одновременно в области от 160 до 780 нм с помощью линеек детекторов БЛПП-4000 с разрешением 15 пм в области 160–190 нм, 8 пм – 190–350 нм, 25 пм – 350–780 нм. Спектрометр реализует аксиальный, радиальный и двойной обзор плазмы.

Спектрометр Гранд-ИСП по своим аналитическим характеристикам не уступает зарубежным аналогам: пределы обнаружения элементов ( $3\sigma$ )  $\leq 1$  мкг/л; долговременная стабильность аналитических сигналов характеризуется ОСКО (относительное стандартное отклонение) менее 2 % для аналитов и менее 1% для линий Ag; диапазон линейности градуировочных зависимостей более  $10^6$  при использовании двойного обзора плазмы и более  $10^7$  при использовании нескольких линий. Спектрометр Гранд-ИСП успешно апробирован сотрудниками лабораторий предприятий промышленности РФ и в научных институтах РАН.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектрометрия, индуктивно связанная плазма, источник возбуждения спектров, спектрометр, полихроматор, Пашена-Рунге, полупроводниковый детектор, аргон, аналитические характеристики, пределы обнаружения, стабильность.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 4, pp. 370 - 381

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.4.003

## Grand-ICP Atomic emission spectrometers with argon inductively coupled plasma

**\*O.V. Pelipasov<sup>1,2</sup>, V.A. Labusov<sup>2</sup>, D.N. Skorobogatov<sup>2</sup>, M.S. Saushkin<sup>2</sup>,  
O.V. Komin<sup>2</sup>, D.O. Selunin<sup>2</sup>, I.A. Zarubin<sup>2</sup>, Z.V. Semenov<sup>2</sup>, V.A. Trunova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> LLC "VMK-Optoelektronika",  
1 Academician Koptyug Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation  
<sup>2</sup> Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
1 Academician Koptyug Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

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

Submitted 21 August 2024, received in revised form 27 November 2024

The year 2024 marks the 50th anniversary of the first commercially available argon inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectrometer. Since then, ICP atomic emission spectrometry has become one of the most widely used analytical methods in the world. ICP is obtained using semiconductor or vacuum tube generators with frequency of 27.12 or 40.68 MHz. The emission spectra of the analyzed solutions are recorded using spectral instruments with crossed dispersion (echelle spectrometer) with a matrix detector or with polychromators built according to the Paschen-Runge scheme, assemblies of detector lines. To solve the problem of import substitution, serial production of Russian atomic emission spectrometer Grand-ICP (No. 89108-23 in the state register of measuring instruments of the Russian Federation) has been developed and launched; and the aim of this work is presenting analytical characteristics of this instrument.

ICP is obtained using a self-excited RF generator (40.68 MHz) based on a generator triode. Plasma is maintained in a vertically installed three-stream semi-dismountable quartz burner. The spectral device based on the Paschen-Runge scheme records the spectrum simultaneously in the range from 160 to 780 nm using BLPP-4000 detector arrays with the resolution of 15 pm in the range of 160–190 nm, 8 pm for 190–350 nm, and 25 pm for 350–780 nm. The spectrometer implements axial, radial and double plasma viewing.

Grand-ICP spectrometer is not inferior to the foreign analogues in its analytical characteristics: elements detection limits ( $3\sigma$ )  $\leq 1 \mu\text{g/l}$ ; long-term stability of analytical signals is characterized by an RSD (relative standard deviation) of less than 2 % for analytes and less than 1 % for Ar lines; the linearity range of the calibration dependencies is more than  $10^6$  when using a double plasma viewing and more than  $10^7$  when using multiple lines. Grand-ICP spectrometer was successfully tested by employees of laboratories of industrial enterprises in the Russian Federation and in scientific institutes of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

**Key words:** atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma, spectral excitation source, spectrometer, polychromator, Paschen-Runge, semiconductor detector, argon, analytical characteristics, detection limits, stability.

## ВВЕДЕНИЕ

В 2024 году отмечается 50-летие технологии аргоновой индуктивно связанной плазмы (ИСП) и выпуск первого коммерчески доступного атомно-эмиссионного спектрометра с ИСП (в 1974 году компания KONTRON выпустила спектрометр LABTEST V25) [1]. С тех пор метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с ИСП стал одним из наиболее широко используемых аналитических методов в мире. На конец восьмидесятых годов спектрометры выпускали такие компании как ARL, Philips, Baird Atomic, Jarell-ASH, LABTEST, Instrumentation laboratory и Spectro. Атомно-эмиссионный ИСП спектрометр – инструмент, специально предназначенный для многоэлементного определения как примесей, так и основного состава самых разных образцов. Широкое распространение метод получил благодаря уникальным особенностям индукционного разряда в атмосфере аргона в сочетании с введением проб в виде аэрозолей растворов: низким пределам обнаружения (ПО), слабыми матричными влияниями, высокой стабильности, большому линейному диапазону градуировочного графика [2,3].

Для получения аргоновой ИСП используют полупроводниковые (твердотельные) или ламповые (триод, пентод) генераторы с частотой 27.12 или 40.68 МГц в вариантах как автогенераторов, так и с принудительным возбуждением (в работах [4–6] обсуждаются достоинства и недостатки ВЧ генераторов для питания ИСП разряда). В качестве спектральных приборов используют в основном

полихроматоры со скрещенной дисперсией (с эшелле решеткой и призмой или двумя решетками) (табл. 1). Они регистрируют излучение плазмы от 160 нм до 800–900 нм, хотя встречаются варианты и до 1100 нм (например, у Teledyne Prodigy), что вполне достаточно для большинства применений. Спектральное разрешение этих приборов составляет, как правило, около 6–8 пм на длине волны 200 нм и ухудшается в длинноволновой области спектра из-за особенностей эшелле решеток. В качестве детектора используют двумерные матрицы различных типов: приборы с зарядовой инжекцией (ПЗИ – CID), приборы с зарядовой связью (ПЗС – CCD) и др., которые охлаждают до температур  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  для снижения темнового тока (в некоторых приборах матрицу охлаждают до  $-80$  и даже до  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  (Shimadzu ICPE-9000)). Эшелле полихроматор и пре-оптика (система проецирования изображения плазмы на входную щель спектрального прибора) продувается аргоном или азотом для регистрации длин волн короче 200 нм (ниже этой длины волны начинает поглощать излучение кислород воздуха) и защиты детектора от конденсации влаги. К несомненным плюсам Эшелле спектрометров можно отнести их высокое спектральное разрешение в коротковолновой области спектра, охват широкого диапазона длин волн (максимум 130–1100 нм) и, наконец, малые габариты, благодаря чему достаточно просто реализовать термостатирование и продувку.

Меньшее распространение получила оптическая схема Пашена-Рунге, которую использует, например, фирма Spectro. Основной особенностью

Таблица 1

Типы спектральных приборов и ВЧ генераторов современных моделей атомно-эмиссионных спектрометров с ИСП

Table 1

Types of spectral instruments and RF generators of modern models of atomic emission spectrometers with ICP

Производитель	Модель	Спектральный прибор			ВЧ генератор		Ориентация горелки	Способ наблюдения плазмы
		Тип	Диапазон $\lambda$ , нм	Разрешение, пм при $\lambda$ , нм	$f$ , МГц	Тип		
Perkin Elmer, США	Avio 500	Полихроматор, Эшелле	163-782	6 – 200	40.68	Твердотельный автогенератор	Вертикально	А, Р, Д
Agilent, США	Agilent 5900	Полихроматор, Эшелле	167-785	8 – 200 12 – 300 26 – 600	27.12	Твердотельный	Вертикально	А, Р, Д
Shimadzu, Япония	ICPE-9000	Полихроматор, Эшелле	167-800	5 – 200	27.12	Твердотельный	Вертикально	А; Р. - опционально
Horiba Scientific, Франция/ Япония	Ultima Expert	Монохроматор Черни-Тернера	120-800	5 – 120-320 11– 320-800	40.68	Твердотельный автогенератор	Вертикально	Р
GBC, Австралия	Quantima	Монохроматор Черни-Тернера	160-800	6 – 200	40.68	Автогенератор на триоде	Вертикально	Р
Teledyne, США	Prodigy Plus - Dual	Полихроматор, Эшелле	165-1100	8 – 200	40.68	Автогенератор на триоде	Вертикально	А, Р, Д
Thermo Scientific, США	iCAP PRO	Полихроматор, Эшелле	167-852	7 – 200	27.12	Твердотельный	Вертикально	А, Р, Д
NCS, Китай	Plasma 3000	Полихроматор, Эшелле	160-950	7 – 200	27.12	Твердотельный	Вертикально	А, Р, Д
FPI, Китай	EXPEC 6500	Полихроматор, Эшелле	160-900	7 – 200	27.12	Твердотельный	Вертикально	А, Р, Д
Spectro, Германия	ARCOS	Полихроматор, Пашена-Рунге	130-770	8 – 200	27.12	Твердотельный автогенератор	Горизонтально либо вертикально	А, Р, Д.
Analytik Jena, Германия	Plasma Quant PQ9000	Двойной Эшелле-монохроматор	160-900	2 – 200 6 – 400 9 – 600	40.68	Твердотельный автогенератор	Вертикально	А, Р, Д
ВМК-Оптоэлектроника, Россия	Гранд-ИСП	Полихроматор, Пашена-Рунге	160-780	15 – 160-190 8 – 190-350 25 – 350-780	40.68	Автогенератор на триоде	Вертикально	А, Р, Д

**Примечание** – Способ наблюдения плазмы: А – аксиальный, Р – радиальный, Д – двойной

этой схемы является минимальное количество оптических элементов (входная щель, вогнутая дифракционная решетка и детектор), располагаемых на круге Роуланда. Спектрометры Spectro Arcos построены по схеме Пашена-Рунге с тремя голографическими дифракционными решетками 1800 и две по 3600 штр/мм ( $R = 750$  мм). Спектр регистрируют 32 линейки детекторов по 3648 пикселей. Основными преимуществами схемы Пашена-Рунге по сравнению со схемой Эшелле являются: высокая светосила благодаря возможности использования большей высоты входной щели для ввода излучения и меньшего числа оптических элементов, отсутствие наложения порядков дифракции в спектре, меньший уровень рассеянного света, одинаковая

дисперсия в широкой спектральной области, отсутствие необходимости охлаждать линейный детектор до отрицательных температур [7]. Также важным преимуществом схемы Пашена-Рунге является возможность представления зарегистрированных спектров в виде графиков зависимости интенсивности излучения от длины волны.

Исторически для получения спектров излучения ИСП использовали радиальный способ наблюдения с вертикально ориентированной горелкой. С развитием метода в современных оптических спектрометрах с ИСП для пользователя стали доступны аксиальный, радиальный и двойной способ наблюдения (табл. 1). Использование одновременного двойного обзора плазмы выгодно в следующих случаях [8,9]:

- регистрация спектральных линий макрокомпонентов пробы (в радиальном обзоре) и микропримесей (в аксиальном) за одно измерение;
- получение градуировочного графика в широком диапазоне линейности;
- выбор компромиссных условий регистрации многоэлементных растворов в пробах высокой минерализации. Так, в радиальном обзоре возможен выбор зоны наблюдения с минимальным матричным влиянием или с существенно меньшим наложением крыла линии интерферента на аналитическую линию.

Известно, что вертикально ориентированные горелки гораздо лучше работают с аэрозолями высокоминерализованных (более 3 % total dissolved solids (TDS) – общее количество растворенных твердых веществ) и органических (особенно с легколетучими, например, бензин, спирт и др.) проб по сравнению с горизонтально ориентированными горелками [10]. В спектрометрах с вертикально ориентированными горелками лучше долговременная стабильность, ниже скорость образования отложений на поверхности инжектора, нет эффекта разделения капель аэрозоля по высоте инжектора (в горизонтально ориентированных инжекторах капли разделяются по размерам по мере прохождения), отсутствует конденсация аэрозоля на стенках инжектора и др., из-за чего практически все производители используют именно такое конструктивное решение (табл. 1).

Для достижения национальной безопасности Российской Федерации и решения задач импортозамещения специалистами предприятия «ВМК-Оптоэлектроника» и Института автоматики и электрометрии СО РАН (г. Новосибирск) был разработан атомно-эмиссионный спектрометр с аргоновой ИСП – Гранд-ИСП. Целью настоящей статьи является ознакомление специалистов с техническими особенностями и характеристиками серийно выпускаемого атомно-эмиссионного спектрометра российского производства Гранд-ИСП (№ 89108-23 в госреестре средств измерений РФ [11,12]).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование

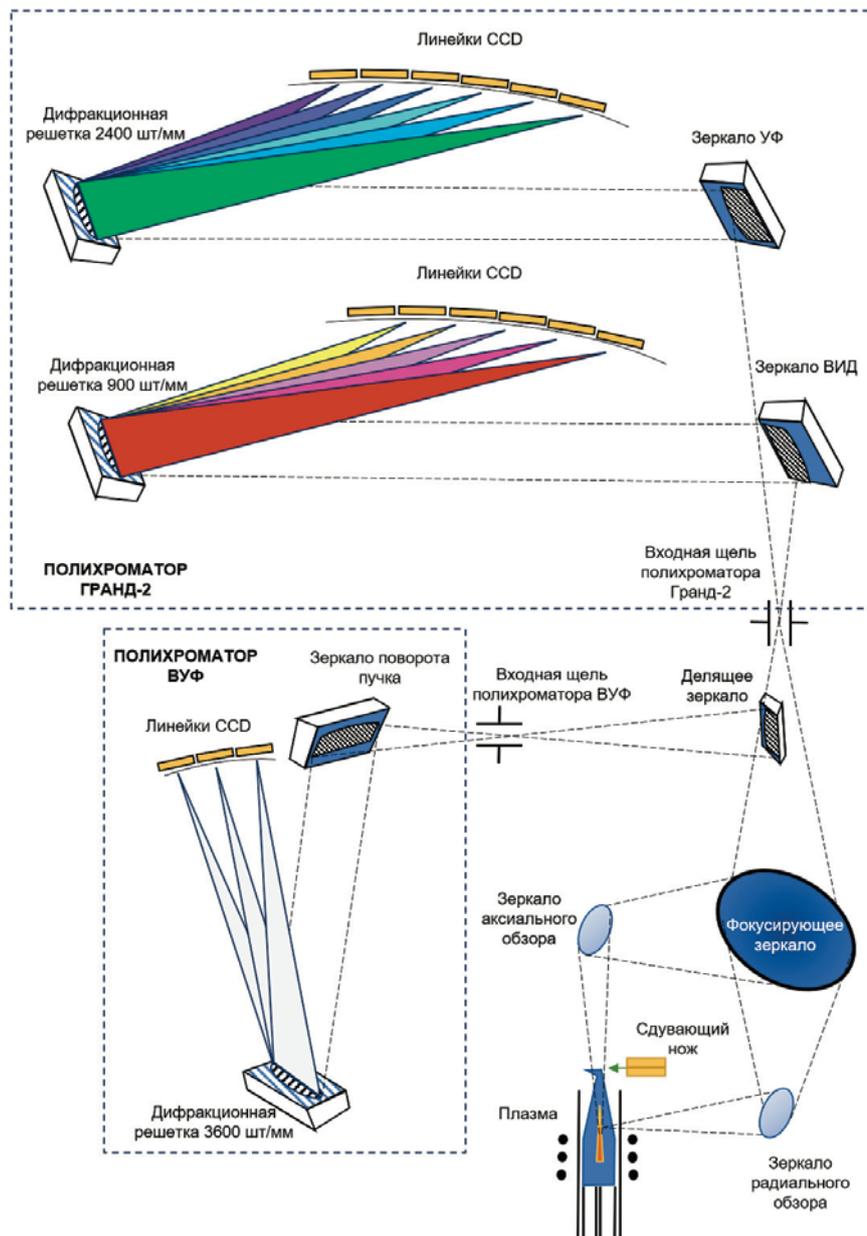
Схема спектрометра Гранд-ИСП представлена на рис. 1. Изображение плазмы проецируется с помощью фокусирующего тороидального зеркала на входные щели двух полихроматоров, причем полихроматор Гранд-2 (190–780 нм) заполнен воздухом, а полихроматор Гранд-ВУФ (160–190 нм) откачивается безмасляным спиральным насосом до давления  $P \leq 10$  Па. Основным преимуществом использования вакуумного полихроматора (используется также у Shimadzu ICPE-9000) является возможность быстрого «холодного старта» (давление  $\leq 10$  Па достигается за время менее 5 мин), по сравнению с технологией продувки и термостатирования у зарубежных спектрометров (к примеру, у Optima 8300 время холодного старта

составляет более 4 ч). Полихроматоры построены по схеме Пашена-Рунге с неклассическими вогнутыми дифракционными решетками 2400 и 900 штр/мм ( $R = 1000$  мм) у Гранд-2 и 3600 штр/мм ( $R = 500$  мм) у Гранд-ВУФ. Спектральное разрешение в области 190–350 нм с наибольшим числом аналитических линий, характерных для ИСП [13,14], составляет 8 пм, что достаточно для разделения линий, например, часто встречающихся в практике анализа геологических объектов – P I 213.618 нм и Cu II 213.598 нм (рис. 2). В области 160–190 нм разрешение составляет 15 пм, а в области 350–780 нм – 25 пм, что сопоставимо со спектральным разрешением зарубежных приборов (табл. 1). Регистрация спектров на выходе полихроматоров осуществляется одновременно сборками линеек детекторов БЛПП-4000 с временем базовой экспозиции от 1 мс и выше (всего 31 линейка по 4096 пикселей) [15].

В спектрометре реализована возможность использования двух способов наблюдения плазмы (аксиальный и радиальный). Выбор зоны наблюдения осуществляется путём поворота фокусирующего тороидального зеркала с помощью шагового двигателя. Использование «одновременного» двойного обзора подразумевает регистрацию спектра в одной зоне наблюдения, поворот тороидального зеркала и регистрацию спектра во второй зоне за одно измерение. Например, измерение одной пробы из трех реплик занимает минимальное время около 36 с [(5 с измерение в аксиальном режиме + 5 с измерение в радиальном режиме + 2 с на вращение зеркала) × 3 реплики]. Холодный хвост плазмы удаляется с оптического пути струей сжатого воздуха (аналог технологии PlasmaShear от Perkin Elmer), для получения которого используют безмасляный компрессор.

Для создания ИСП разработана модель высокочастотного генератора (40.68 МГц) с самовозбуждением (аналог ВЧ генератора Varian, Австралия), согласование с плазмой в котором достигается за счет изменения частоты колебаний электромагнитного поля, питающего плазму. Высокочастотный генератор является генератором класса «С», в котором использован генераторный триод 3CX1500D (подробнее см. работу [16]).

Поддержание плазмы происходит в вертикально установленной трех потоковой кварцевой полуразборной горелке 31-808-3557 (Glass Expansion, Австралия) или аналоге. Инжектор в такой горелке сменный и выбирается исходя из поставленной задачи. Основным является керамический инжектор 750–81/1.8 (Precision Glass Blowing, США) диаметром 1.8 мм. Возможно применение инжекторов из других материалов и с иными диаметрами выходного отверстия. Систему распыления выбирают и устанавливают на спектрометр в зависимости от решаемых задач (возможно подключение любых коммерчески доступных вариантов распылителей и распылительных камер из каталога Glass

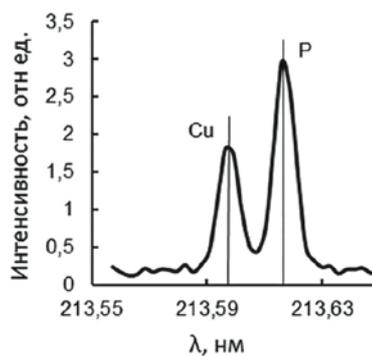


**Рис. 1.** Оптическая схема спектрометра Гранд-ИСП в модификации с возможностью регистрации области длин волн от 160 до 780 нм

**Fig. 1.** Optical scheme of Grand-ICP spectrometer in the modification with the available wavelength range from 160 to 780 nm

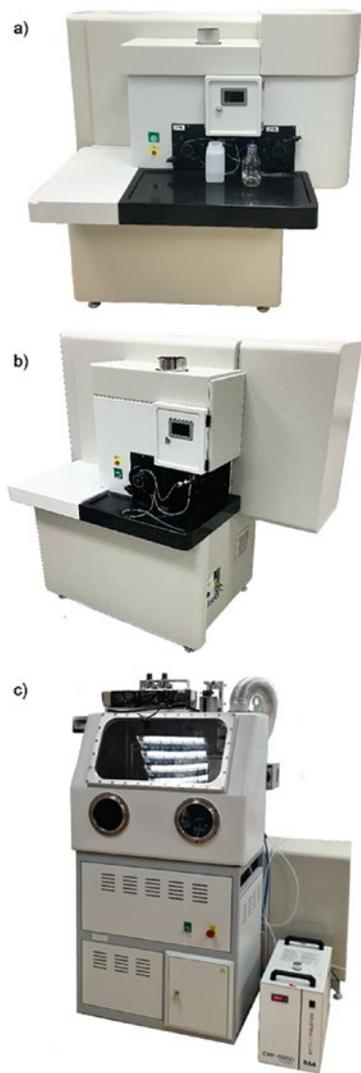
Expansion, PGB, Mainhard [17]. В базовой версии спектрометра поставляется распылительная камера 20–808–8882HE (Glass Expansion), пневматический распылитель Conikal DC Nebulizer A13-07-UC1 (Glass Expansion) или аналоги.

Внешний вид модификаций спектрометра Гранд-ИСП показан на рис. 3. Наряду с основным спектрометром, работающим в спектральном диапазоне 160–780 нм (рис 3 а), выпускается востребованный пользователями вариант без вакуумного полихроматора с диапазоном 190–780 нм (рис 3 б) и его версия в защитном радиохимическом (перчаточном) боксе (рис. 3 с). В защитном боксе для минимизации площади поверхности, подвергающейся заражению, размещается индуктор, горелка, распылительная камера с пневматическим распылителем, трехка-



**Рис. 2.** Аналитические линии P I 213.618 нм и Cu II 213.598 нм при спектральном разрешении 8 пм

**Fig. 2.** Analytical lines P I 213.618 nm and Cu II 213.598 nm at 8 pm spectral resolution



**Рис. 3.** Внешний вид моделей спектрометра Гранд-ИСП: а) – с воздушным и вакуумным спектральными приборами; б) – только с воздушным спектральным прибором; в) – с защитным радиохимическим боксом

**Fig. 3.** Photograph of Grand-ICP spectrometer models: а) – with air and vacuum polychromators; б) – only with air polychromator; в) – with protective radiochemical box

нальный перистальтический насос и автодозатор карусельного типа на 20 образцов.

Существует возможность оснащения спектрометра дополнительным оборудованием. Так, например, с помощью спектрометра Гранд-ИСП (160–780 нм) с дополнительным перистальтическим насосом удалось реализовать стехиографический метод дифференцирующего растворения с последующим АЭС-ИСП анализом фазового состава твердых многоэлементных веществ и материалов (подробнее о методе см. работу [18]).

Доступные рабочие параметры спектрометра Гранд-ИСП приведены в табл. 2. Для определения аналитических характеристик (ПО, диапазон линейности градуировочных зависимостей, стабильность

**Таблица 2**  
Доступные рабочие параметры спектрометра Гранд-ИСП

**Table 2**  
Available operating parameters of Grand-ICP spectrometer

Параметр	Значение
Мощность, Вт	400 – 2000, шаг 50
Потоки газа:	
– Ar охлаждающий, л/мин	8 – 20, шаг 0.05
– Ar промежуточный, л/мин	0.2 – 1, шаг 0.05
– Ar распылителя, л/мин	0.2 – 1, шаг 0.05
– Ar вспомогательный, л/мин	0 – 1, шаг 0.01
– O <sub>2</sub> (при анализе органических растворов), л/мин	0 – 1, шаг 0.01
Обзор плазмы	Аксиальный, радиальный, двойной
Скорость перистальтического насоса в режиме измерения, об/мин	5 – 30
Скорость перистальтического насоса в режиме промывки, об/мин	5 – 100
Время измерения одной реплики, с	5 – 60
Минимальное время измерения одной пробы (3 реплики), с	15
Время стабилизации плазмы с момента холодного старта до измерений, мин	15
Базовая экспозиция детектора, мс	От 1 до 5000

аналитического сигнала и повторяемость результатов измерений) были использованы параметры, представленные в табл. 3. Система распыления состояла из пневматического инертного распылителя OneNeb II G8010-60293 (Agilent, США) и двухходовой циклонной распылительной камеры 20-808-8882NE. Спектры регистрировали в аксиальном режиме

**Таблица 3**  
Операционные условия спектрометра Гранд-ИСП при определении аналитических характеристик

**Table 3**  
Operating parameters of Grand-ICP spectrometer when determining analytical characteristics

Параметр	Значение
Мощность плазмы, Вт	1250
Расход аргона, л/мин	
- внешний поток	13
- промежуточный поток	0.50
- распылительный поток	0.5
Скорость подачи пробы, мл/мин	1.5
Время стабилизации плазмы, с	10
Время промывки пробы, с	30
Время забора пробы, с	10
Время измерения пробы, с	15
Положение обзора плазмы	1 положение, аксиальный
Базовая экспозиция детектора, мс	250

наблюдения, если не оговорено другое. Обработку полученных спектров проводили в программе Атом 3.3 [19].

## Реактивы

Для выполнения экспериментальных исследований использовали: аргон высокой чистоты; азотную, соляную и плавиковую кислоты квалификации о.с.ч.; стандартные образцы (СО) МЭС-1 – СОП 15608-2014 (Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, P – 50 мг/л, Li – 10 мг/л в 0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$ ), МЭС-2 – СОП 15615-2014 (B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti – 50 мг/л), МЭС-3 – СОП 15616-2014 (As, Sn, Rb, Pb, Sb, Te, Se – 50 мг/л, Ba, Sr – 20 мг/л, Be, Ag, Au – 10 мг/л, Hg – 5 мг/л), МЭС-4 – СОП 15617-2014 (W, Hf, Mo, Nb, Re, Ta, Zr – 50 мг/л), и МЭС-РЗЭ (НПО «Скат», г. Новосибирск); деионизированную воду с удельным сопротивлением 18 МОм·см (Ultrapure Water System Direct Q-3, Millipore); NaCl квалификации х.ч.; отраслевые стандартные образцы жаропрочных никелевых сплавов типа ОСО 1-88/6-88 ЖС32 (№16,17,18,19,20,56) (ФГУП «ВИАМ»); стандартный образец состава раствора ионов металлов (КС-1) ГСО 7330-96 (Al – 0.53 г/л, Fe – 1.0 г/л, Cd – 0.51 г/л, Co – 2.1 г/л, Mn – 0.50 г/л, Cu – 1.0 г/л, Mo – 1.0 г/л, Ni – 2.1 г/л, Pb – 1.0 г/л, Zn – 0.50 г/л), СО состава раствора ионов железа ГСО 7835-2000 (1 г/л); СО раствора ионов марганца ГСО 7876-2000 (10 г/л); СО состава раствора ионов алюминия ГСО 7927-2001 (1 г/л); СО состава раствора ионов никеля ГСО 7873-2000 (1 г/л) (ООО «Экротхим», г. Санкт-Петербург).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Предел обнаружения

Для оценки ПО (метод  $3\sigma$ ) (табл. 4) СО МЭС разбавляли до концентрации 50 мкг/л. В качестве холостого раствора использовали деионизированную воду. Аналитические линии выбирали, как правило, самые интенсивные, свободные от спектральных помех. Время интегрирования каждой реплики составляло 10 с. ПО рассчитывали по формуле:

$$ПО = 3 \text{СКО}_x \times (C / (I - I_x)),$$

где  $\text{СКО}_x$  – стандартное отклонение 10 холостых измерений, характеризующее рассеяние сигнала холостого опыта,  $C$  – концентрация рабочего раствора СО,  $I$ ,  $I_x$  – средние значения интенсивности линий в спектрах рабочего раствора и раствора холостого опыта соответственно. Из данных табл. 4 видно, что полученные значения ПО сопоставимы с ПО современных ИСП спектрометров PerkinElmer серии Optima [20] и iCAP Pro Thermo Fisher Scientific [21] и немного уступают ПО Agilent 5800 [22].

### Диапазон линейности

Динамический диапазон линеек детекторов БЛПП-4000 при однократной регистрации спектра составляет около 5000, что ограничивает диапазон

линейности градуировочного графика максимум четырьмя порядками величины. Одним из механизмов расширения этого диапазона, помимо использования линий меньшей интенсивности, является использование двойного обзора плазмы. Другим механизмом увеличения диапазона линейности градуировочного графика, реализованным в спектрометре, является механизм измерения спектров с разными временами базовой экспозиции [23]. На рис. 4 на примере линий Mn II 257.61 нм показаны диапазоны концентраций (от ПО до верхней границы измерения линии), зарегистрированные при двух временах базовой экспозиции (5 и 500 мс) в двух способах наблюдения. ПО Mn II 257.61 нм в аксиальном обзоре составляет – 0.2 мкг/л. Максимальная концентрация, которая может быть измерена при радиальном способе наблюдения и времени базовой экспозиции 5 мс составляет около 250 мг/л. Отсюда очевидно, что для получения максимального динамического диапазона измерения концентрации ( $>10^6$ ) по линии Mn II 257.61 нм требуется использование двойного обзора с двумя временами базовой экспозиции. Использование более слабой линии, например, Mn II 348.29 нм, позволит увеличить диапазон до  $>10^7$  при условии отсутствия спектральных интерференций и, что немаловажно, матричных влияний, способных привести к изменению интенсивности линии аналита.

Для оценки точности проводимых предложенным выше способом измерений строили градуировочные графики Fe, Al, Ni, Mn (ГСО 7330-96) в диапазоне от 0.001 мг/л до 250 мг/л. Анализируемые рабочие пробы готовили методом смешивания и последовательного разбавления ГСО 7835-2000 (Fe – 1 г/л), ГСО 7876-2000 (Mn – 10 г/л), ГСО 7927-2001 (Al – 1 г/л), ГСО 7873-2000 (Ni – 1 г/л) (табл. 5). Концентрацию элементов до 1 мг/л определяли при аксиальном обзоре (500 мс), выше – при радиальном (5 мс). Видно, что предложенный способ измерения спектров с разными временами базовой экспозиции в двух способах наблюдения позволяет увеличить диапазон определяемых концентраций для некоторых элементов (Al, Mn). С другой стороны, для Fe и Ni наблюдается занижение результатов измерения выше 50 мг/л, что говорит о наличии других причин (помимо динамического диапазона детектора), ограничивающих верхнюю границу линейности градуировочных графиков (вероятно, матричных эффектов).

Стабильность аналитического сигнала и повторяемость результатов измерений

Долговременную стабильность аналитических сигналов устанавливали путем их измерения периодически в течение 5 ч без остановки системы распыления пробы и выключения плазмы без использования внутреннего стандарта при анализе раствора на основе МЭС-1 с концентрацией 0.5 мг/л и характеризовали значением ОСКО (относительное стандартное отклонение). Полученные данные

Таблица 4

Пределы обнаружения  $3\sigma$  (мкг/л), полученные на спектрометре Гранд-ИСП и на спектрометрах серии Optima (Perkin Elmer, США) [20], iCAP Pro (Thermo, США) [21], Agilent 5800 ICP-OES (Agilent Technologies, США) [22] в водных растворах

Table 4

Detection limits  $3\sigma$  ( $\mu\text{g/l}$ ) achieved on Grand-ICP spectrometer and on Optima series spectrometers (Perkin Elmer, USA) [20], iCAP Pro (Thermo, USA) [21], Agilent 5800 ICP-OES (Agilent Technologies, USA) [22] in aqueous solutions

Длина волны аналитической линии, нм	ПО, мкг/л, установленный в спектрометрах				Длина волны аналитической линии, нм	ПО, мкг/л, установленный в спектрометрах			
	Гранд-ИСП	Optima	iCAP Pro	Agilent 5800		Гранд-ИСП	Optima	iCAP Pro	Agilent 5800
Ag I 328.068	0.4	0.6	1.5	0.17	Lu II 261.542	0.5	0.1	–	0.04
Al II 167.019	0.1	–	0.07	0.09	Mg II 279.553	0.01	0.03	0.01	0.007
Al I 396.152	0.9	0.9	–	–	Mn II 257.611	0.2	0.1	0.07	0.03
As I 188.979	4	2	3.2	1.1	Mo II 202.03	2	0.5	1.8	0.3
Au I 242.795	1	1	–	0.47	Na I 589.592	0.5	0.5	2.7	0.1
B I 182.579	7	1	–	–	Nb II 309.418	2	1	–	–
B I 249.772	0.7	–	0.75	0.4	Nb II 313.078	0.8	–	–	0.2
Ba II 455.403	0.04	0.03	0.03	–	Nd II 401.225	3	2	–	0.5
Ba II 493.408	0.06	–	–	0.01	Ni II 231.604	0.6	–	0.47	0.36
Be II 313.042	0.04	0.03	0.02	0.01	Ni I 341.476	0.4	0.4	–	–
Bi II 190.178	4	2	–	–	P I 177.434	3	–	1.9	1.9
Bi I 223.061	1.5	–	–	1.2	P I 213.619	8	4	–	–
Ca II 393.366	0.03	–	0.02	0.01	Pb II 220.353	1	1.4	1.8	1.1
Ca II 396.847	0.03	0.05	–	–	Pr II 417.939	1.2	–	–	0.4
Cd II 214.439	0.1	–	0.14	0.06	Pr II 422.535	4	2	–	–
Cd I 228.802	0.3	0.08	–	–	Rb I 421.554	0.1	5	–	–
Ce II 418.660	2	4	–	0.63	Rb I 780.026	–*	–	–	3
Co II 228.615	1	0.3	0.39	–	Re II 197.249	1	0.4	–	–
Co II 238.892	0.2	–	–	0.19	Re II 221.427	1	–	–	0.5
Cr II 205.560	0.4	–	0.23	–	Sb I 206.833	2	2	–	–
Cr II 267.716	0.2	–	–	0.16	Sb I 217.582	4	–	3	1.5
Cr II 284.325	0.3	0.2	–	–	Sc II 361.383	0.2	0.06	–	0.04
Cu II 224.700	2	–	0.9	–	Se I 196.027	2	3	5.2	3.3
Cu I 324.753	0.5	0.4	–	–	Sm II 359.259	0.5	–	–	0.2
Cu I 327.395	0.3	–	–	0.18	Sm II 442.434	2	2	–	–
Dy II 353.171	0.5	–	–	0.1	Sn II 189.925	3	–	1.7	0.7
Dy II 394.468	1	0.5	–	–	Sn I 317.504	4	4	–	–
Er II 323.085	1	0.5	–	–	Sr II 407.771	0.02	0.03	0.01	0.004
Er II 349.910	0.26	–	–	0.1	Ta II 263.558	3	1	–	–
Eu II 381.967	0.5	0.2	–	–	Ta II 268.517	1.4	–	–	0.8
Eu II 420.504	0.08	–	–	0.04	Tb II 332.440	3	2	–	–
Fe II 238.204	0.1	–	–	0.09	Tb II 350.914	2	–	–	0.3
Fe II 259.939	0.4	0.1	0.6	–	Te I 214.280	5	2	–	1.7
Ga I 417.204	3	2	–	0.7	Ti II 334.941	0.4	0.2	0.15	0.05
Gd II 301.013	1	0.9	–	–	Tm II 346.220	1	0.6	–	0.09
Gd II 342.246	–	–	–	0.2	V II 292.402	1	–	0.7	–
Hf II 264.141	0.7	–	–	0.45	V II 309.310	2	1	–	0.07
Hf II 339.980	0.6	0.5	–	–	W II 207.912	1.5	–	–	0.9
Hg I 184.887	5	0.6	–	0.3	W II 239.710	4	1	–	–
Hg II 194.163	4	–	1.2	–	Y II 324.227	0.6	0.2	–	–
Ho II 345.600	0.5	0.4	–	0.2	Y II 371.029	0.1	–	–	0.05
In II 230.606	3	–	–	2.7	Yb II 328.937	0.1	0.1	–	0.02
In I 325.608	1	1	–	–	Zn II 202.548	0.2	–	–	0.08
K I 766.490	1	1	0.42	0.4	Zn I 213.857	0.6	0.2	0.2	–
La II 324.513	0.3	0.4	–	–	Zr II 339.198	0.4	0.3	–	–
La II 379.477	0.5	–	–	0.2	Zr II 343.823	0.3	–	–	0.1

Примечание: \*Линия находится вне диапазона регистрируемых длин волн в исследуемом спектрометре

**Таблица 5**

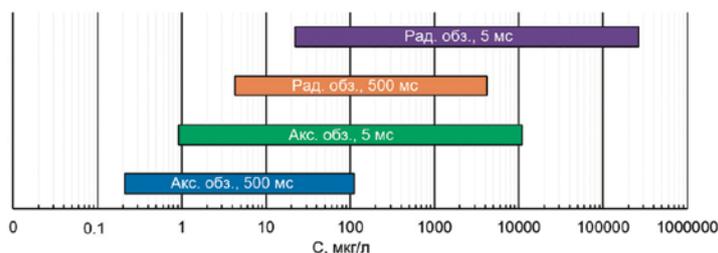
Результаты определения содержания Fe, Ni, Al, Mn в водных растворах при использовании аксиального и радиального обзора и двух времен базовой экспозиции (5 и 500 мс)

**Table 5**

Results of determination of Fe, Ni, Al, Mn content in aqueous solutions using axial and radial viewing and two base exposure times (5 and 500 ms)

Ожидаемое значение, мг/л	Полученное значение, мг/л для аналитической линии, нм			Ожидаемое значение, мг/л	Полученное значение, мг/л для аналитической линии, нм
	Fe II 259.94	Ni I 341.47	Al I 308.22		
0.001	0.0009 ± 0.0005	0.0015 ± 0.0002	0.0012 ± 0.0001	0.01	0.01 ± 0.0005
0.01	0.012 ± 0.005	0.011 ± 0.004	0.011 ± 0.01	0.1	0.09 ± 0.007
0.05	0.052 ± 0.003	0.048 ± 0.007	0.043 ± 0.01	0.5	0.50 ± 0.03
0.2	0.21 ± 0.02	0.196 ± 0.003	0.19 ± 0.01	2	1.93 ± 0.06
0.5	0.51 ± 0.03	0.48 ± 0.02	0.48 ± 0.02	5	5.1 ± 0.2
1	1.00 ± 0.03	1.01 ± 0.05	1.03 ± 0.03	10	10.8 ± 0.55
5	5.0 ± 0.2	5.1 ± 0.3	5.23 ± 0.08	50	49.8 ± 2.5
10	9.8 ± 0.2	9.9 ± 0.7	9.82 ± 0.54	100	99 ± 2
50	50.0 ± 1.2	49.8 ± 0.5	49.7 ± 0.3	500	-
100	95.9 ± 0.9	97.0 ± 1.5	98 ± 3	1000	-
250	230 ± 5	232 ± 4.65	251 ± 5	2500	-

Примечание: - полученное значение концентрации выходит за верхнюю границу градуировочного графика

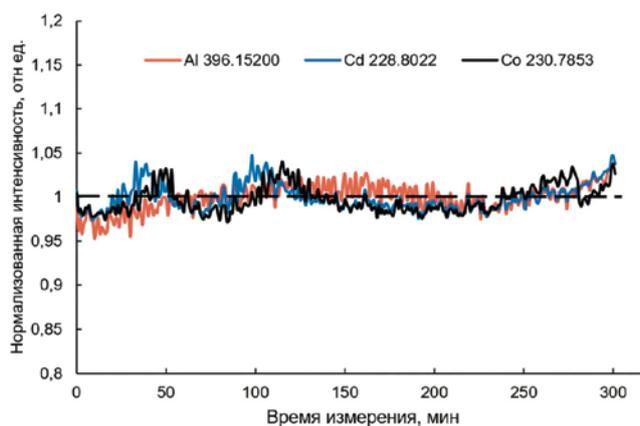


**Рис. 4.** Диапазоны концентраций для линии Mn II 257.610, регистрируемые при базовой экспозиции 5 и 500 мс в аксиальном и радиальном обзоре

**Fig. 4.** Concentration ranges for Mn II 257.610 line recorded at a base exposure of 5 and 500 ms in axial and radial viewing

представлены на рис. 5 и табл. 6, из которых следует, что ОСКО интенсивности линий аналитов составляет менее 2 %, а для линий Ag менее 1 %. ОСКО, характеризующее долговременную стабильность аналитического сигнала в высокоминерализованном растворе (образец на основе МЭС-1 0.5 мг/л в 10 %-ном растворе NaCl) составляет не более 3 % за 1 ч. Полученные характеристики практически не уступают характеристикам долговременной стабильности Agilent 5110 ICP-OES – ОСКО 2.4 % за 4 ч (250 мкг/л As, Se, Pb, Cd в растворе 25 % NaCl) [24], iCAP Pro – менее 1.5 % за 11 ч (Al, Ba, Cu, Mg, Mn, Ni, P, Zn в 2 % HNO<sub>3</sub>) [25].

Повторяемость результатов измерений оценивали на основании десяти параллельных определений элементов в образце на основе СО МЭС-1 с концентрацией 1 мг/л. ОСКО повторяемости составило  $S_r = 0.001-0.03$  для разных элементов, что полностью соответствует нормированным метрологическим характеристика спектрометра [11, 12].



**Рис. 5.** Зависимость измеренной концентрации элементов в растворе от времени измерения

**Fig. 5.** Dependence of measured elements concentration on measuring time

**Таблица 6**

Показатель долговременной стабильности интенсивности аналитических линий (ОСКО, %), полученная на спектрометре Гранд-ИСП

**Table 6**

Indicator of long-term stability of intensity of analytical lines (RSD, %) obtained on Grand-ICP spectrometer

Длина волны аналитической линии, нм	ОСКО, %	
	Матрица – 2% HNO <sub>3</sub> , $t_{изм} = 5$ ч	Матрица – 10 % NaCl, $t_{изм} = 1$ ч
Cu I 324.75	1.6	2.0
Fe I 248.33	1.8	1.5
Ni I 341.48	1.3	1.6
Mn II 259.37	1.7	1.2
Al I 396.15	1.3	1.8
Cd I 228.80	1.4	2.0
Ag I 404.44	0.9	3.0

### Апробация спектрометра

В качестве примера приведём использование спектрометра Гранд-ИСП для анализа проб жаропрочных никелевых сплавов ОСО 1-88/6-88 ЖС32. Определение состава проводили по внешней градуировке с использованием ОСО №16, 17, 19, 20, 56. Готовили две серии растворов. Навеску стружки массой 0.1 г растворяли в 5 мл HCl + 2 мл HNO<sub>3</sub> + 1 мл HF и доводили до объема 100 мл. Для приготовления второй серии навеску массой 0.1 г растворяли в 20 мл смеси HCl+HNO<sub>3</sub> (6:1) и затем доводили до объема 100 мл. Распылительную камеру

использовали инертную Tracey TFE Spray Chamber 20-809-2507 (Glass Expansion), поскольку анализируемые растворы содержат HF. Один из основных параметров, влияющих на аналитический сигнал, – скорость распылительного потока газа, определяющая, в основном, время нахождения аэрозоля раствора пробы в плазме и качество (дисперсность) аэрозоля. С целью получения максимального аналитического сигнала скорость потока снижали до минимального уровня, при котором образуется аэрозоль – 0.35 л/мин. Для построения градуировочных зависимостей Mn, Si, Mo, Ti, Al, Fe, V, Co, B, Hf, Re использовали образцы, растворенные в смеси HNO<sub>3</sub>/HCl, а для Cr, W, Ta и Nb – HNO<sub>3</sub>/HCl/HF. Образец ЖС32 №18 использовали в качестве пробы (табл. 7). Видно, что найденные значения массовых долей элементов хорошо совпадают с аттестованными содержаниями, что свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности.

Спектрометры Гранд-ИСП успешно апробированы сотрудниками лабораторий предприятий промышленности РФ и в научных институтах РАН.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, важно отметить, что метрологические характеристики результатов химического анализа (ПО, диапазон определяемых концентраций, стабильность аналитического сигнала и повторяемость результатов измерений), полученные с помощью спектрометра российского производства Гранд-ИСП, зарегистрированного под № 89108-23 в госреестре средств измерений РФ, не уступают современным импортным образцам.

Благодаря использованию высокоразрешающего полихроматора серии Гранд и высоко-

**Таблица 7**

Результаты определения содержания элементов в образце ЖС32 №18

**Table 7**

Results of determination of the concentration of elements in «GS32 № 18» sample

Длина волны аналитической линии, нм	Аттестованное значение массовой доли, %	$\Delta_M^1$	Найденное значение массовой доли, %	$ d_{абс} $
Mn II 257.61	0.12	0.02	0.113 ± 0.004	0.007
Si I 251.61	0.26	0.02	0.264 ± 0.027	0.004
Cr II 266.60	4.08	0.10	4.10 ± 0.21	0.02
Mo I 379.83	0.70	0.06	0.781 ± 0.012	0.081
W II 220.45	12.85	0.35	12.85 ± 0.42	0.001
Ti I 334.19	0.56	0.05	0.59 ± 0.03	0.03
Al I 256.80	3.86	0.23	3.90 ± 0.18	0.04
Fe II 259.94	0.44	0.03	0.48 ± 0.02	0.04
Ta II 226.56	5.15	0.30	5.06 ± 0.51	0.09
V II 290.89	0.11	0.01	0.10 ± 0.007	0.01
Co II 234.74	13.00	0.42	13.00 ± 0.42	0.001
B I 249.77	0.02	0.004	0.025 ± 0.001	0.005
Nb II 288.32	0.23	0.08	0.223 ± 0.037	0.007
Hf II 264.14	1.33	0.15	1.34 ± 0.09	0.01
Re II 221.43	3.08	0.27	2.990 ± 0.075	0.09

**Примечание:**  $\Delta_M^1$  – абсолютная погрешность аттестованного значения ОСО при доверительной вероятности  $P=0.95$

чувствительных детекторов серии БЛПП-4000 с помощью спектрометра возможно проведение анализа самых разнообразных по составу проб. Спектрометр регистрирует спектр одновременно в области от 160 до 780 нм с разрешением 15 пм в области 160–190 нм, 8 пм в области 190–350 нм, 25 пм в области 350–780 нм. Использование технологии записи спектров за одно измерение в двух обзорах и при двух значениях базовой экспозиции детектора позволяет получить диапазон линейности более  $10^7$ . Многофункциональное программное обеспечение Атом позволяет решать поставленные пользователями уникальные задачи как по управлению спектрометром, так и по обработке спектральных данных.

В настоящее время производство расходных материалов для метода АЭС-ИСП (горелка, распылитель, распылительная камера, трубки для насоса) в России не налажено, что ставит важную задачу их импортозамещения перед предприятиями промышленности РФ для обретения независимости от политической воли других государств.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ohls K., Bogdain B. History of inductively coupled plasma atomic emission spectral analysis: from the beginning up to its coupling with mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. Vol. 31, №1. P. 22-31.
- How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape / C. Douvris [et al.] // *Sci. Total Environ.* 2023. Vol. 905. Article 167242.
- Donati G.L., Amais R.S., Williams C.B. Recent advances in inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2017. Vol. 32, №7. P. 1283-1296.
- Horner J.A., Yang P., Hieftje G.M. Effect of Operating Frequency on Spatial Features of the Inductively Coupled Plasma // *Applied Spectrosc.* 2000. Vol. 54, № 12. P. 1824-1830.
- Comparison of electron concentrations, electron temperatures, gas kinetic temperatures, and excitation temperatures in argon ICPs operated at 27 and 40 MHz / M. Huang [et al.] // *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.* 1997. Vol. 52, № 8, P. 1173-1193.
- Vickers G. H., Wilsont D. A., Hieftje G. M. Comparison of 27 and 40-MHz Plasmas in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1989, Vol. 4. P.749-754.
- Which Spectrometer Optical Technology Offers Superior Performance? Echelle vs. ORCA. [Электронный ресурс]: <https://extranet.spectro.com/-/media/8DE5E62C-8D06-496D-8551-03269CA4E00E.pdf> (дата обращения 01.10.2024)
- Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // *Итоги науки и техники. Аналитическая химия* Т. 2. М.: ВИНТИ. 1990. 253 с.
- Brenner I.B., Zander A.T. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review // *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.* 2000. Vol. 55, № 8. P. 1195-1240.
- Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications. 2nd edition. Ed. Steve J. Hill. 2007. Blackwell Publishing. 446 p.
- Спектрометры оптические Гранд. [Электронный ресурс]: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/1408879/> Сайт Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (дата обращения: 20.09.2024).
- Спектрометры оптические Гранд – новое средство измерения массовых долей определяемых элементов / В.А. Лабусов [и др.] // *Аналитика и контроль.* 2024. Т. 28, № 3. С. 259-269.
- Пупышев А.А., Васильева Н.Л. Таблицы спектральных линий и атласы спектров для атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного и атомно-флуоресцентного анализов. Библиографический указатель // *Аналитика и контроль.* 2024. Т. 28, № 2. С. 135-223.
- Optima simultaneous spectrometers wavelength tables. PerkinElmer, Inc. 2004. 268 p.
- Дзюба А.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии // *Аналитика и контроль.* 2021. Т. 25, № 4. С. 340-349.
- Analytical Capabilities of a Grand Spectrometer in Analysis of Solutions Using Inductively Coupled Plasma / O. V. Pelipasov [et al.] // *Inorganic Materials.* 2020. Vol. 56, №. 14. P.1446–1449.
- ICP-ICP-MS sample introduction systems. [Электронный ресурс]: <http://ru.geicp.com/> (дата обращения: 20.09.2024).
- Почтарь А. А., Малахов В. В. Стехиографический метод дифференцирующего растворения в исследовании химического состава функциональных материалов // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57, № 4. С. 457-464.
- Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / В.Г. Гаранин [и др.] // *Завод. лаб. Диагностика материалов.* 2022. Т. 88, № 1, ч. II. С. 5-14.
- Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. Сайт компании PerkinElmer. [Электронный ресурс]: [https://resources.perkinelmer.com/corporate/pdfs/downloads/bro\\_worldleaderaaicpsmicpsm.pdf](https://resources.perkinelmer.com/corporate/pdfs/downloads/bro_worldleaderaaicpsmicpsm.pdf) (дата обращения 02.08.2024).
- Thermo Scientific iCAP PRO Series ICP-OES typical detection limits. Technical note [Электронный ресурс]: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/tn-73452-icp-oes-icap-pro-detection-limits-tn73352-en.pdf> (дата обращения 02.09.2024).
- Agilent 5800 and 5900 Typical Instrument Detection Limits. Data Sheet [Электронный ресурс]: <https://www.agr.kyushu-u.ac.jp/shien/wp-content/uploads/2022/06/DL%E5%9F%BA%E6%BA%96%E5%80%A4.pdf/> (дата обращения 02.09.2024).
- Расширение динамического диапазона анализаторов МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 / С.А. Бабин [и др.] // *Аналитика и контроль.* 2019. Т. 23, № 1. С. 35-42.
- Presentation. Dual view ICP-OES minus the wait. Introducing the Agilent 5100 ICP-OES. [Электронный ресурс]: [https://www.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/ASTS\\_2015\\_AtomicTour\\_5100\\_ICP-OES.pdf](https://www.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/ASTS_2015_AtomicTour_5100_ICP-OES.pdf) (дата обращения 02.09.2024).
- Technical note 73764. Demonstrating stable analysis with the Thermo Scientific iCAP PRO Series ICP-OES. [Электронный ресурс]: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/tn-73764-icap-pro-stability-icp-oes-tn73764-en.pdf> (дата обращения 02.09.2024).

## REFERENCES

- Ohls K., Bogdain B. History of inductively coupled plasma atomic emission spectral analysis: from the beginning up to its coupling with mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, vol. 31, no. 1, pp. 22-31. doi: 10.1039/C5JA90043C.

2. Douvris C., Vaughan T., Bussan D., Bartzas G., Thomas R. How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Sci. Total Environ.*, 2023, vol. 905, article 167242. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.167242.
3. Donati G.L., Amais R.S., Williams C.B. Recent advances in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, vol. 32, no. 7, pp. 1283-1296. doi: 10.1039/C7JA00103G.
4. Horner J.A., Yang P., Hieftje G.M. Effect of Operating Frequency on Spatial Features of the Inductively Coupled Plasma. *Applied Spectrosc.*, 2000, vol. 54, no. 12, pp. 1824-1830. doi:10.1366/000370200194892.
5. Huang M., Lehn S.A., Andrews E.J., Hieftje G.M. Comparison of electron concentrations, electron temperatures, gas kinetic temperatures, and excitation temperatures in argon ICPs operated at 27 and 40 MHz // *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.*, 1997, vol. 52, no. 8, pp. 1173-1193. doi: 10.1016/S0584-8547(97)00007-4.
6. Vickers G. H., Wilsont D. A., Hieftje G. M. Comparison of 27- and 40-MHz Plasmas in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, vol. 4, pp. 749-754. doi: 10.1039/JA9890400749.
7. Which Spectrometer Optical Technology Offers Superior Performance? *Echelle vs. ORCA*. Available at: <https://extranet.spectro.com/-/media/8DE5E62C-8D06-496D-8551-03269CA4E00E.pdf> (accessed: 01.10.2024).
8. Chudinov E. G. *Atomno-emissionnyj analiz s indukcionnoj plazmoj [Atomic emission analysis with induction plasma. Results of science and technology. Analytical chemistry. Part 2]* Moscow: VINITI, 1990. 253 p. (in Russian).
9. Brenner I.B., Zander A.T. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review. *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.*, 2000, vol. 55, no. 8, pp. 1195-1240. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00243-3.
10. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications. 2nd edition*. Ed. Steve J. Hill. 2007. Blackwell Publishing. 446 p.
11. *Sait Federal'nogo informatsionnogo fonda po obespecheniiu edinstva izmerenij [Website of the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements]*. Available at: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/1408879> (accessed 01 October 2024) (in Russian).
12. Labusov V.A., Dzyuba A.A., Garanin V.G., Pelipasov O.V., Zarubin I.A., Borisov A.V., Boldova S.S., Grigor'eva S.V., Putmakov A.N., Selyunin D.O., Babin S.A., Saushkin M.S. [Optical spectrometers Grand: a new tool for measuring mass fractions of analytes]. *Analitika i kontrol' [Analytical and Control]*, 2024, vol. 28, no. 3, pp. 259-269. doi: 10.15826/analitika.2024.28.3.004 (in Russian).
13. Pupyshev A.A., Vasil'eva N.L. [Tables of spectral lines and atlases of spectra for atomic emission, atomic absorption and atomic fluorescence analysis. Bibliographic index]. *Analitika i kontrol' [Analytical and Control]*, 2024, vol. 28, no. 2, pp. 135-223. doi: 10.15826/analitika. 2024.28.2.007 (in Russian).
14. *Optima simultaneous spectrometers wavelength tables*. PerkinElmer, Inc. 2004. 268 p.
15. Dzyuba A.A., Labusov V.A., Babin S.A. [Testing of MAES analyzers with BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector linear arrays in a "Grand-Potok" spectral system] *Analitika i kontrol' [Analytical and Control]*, 2019, vol. 23, no. 1, pp. 35-42. doi:10.15826/analitika.2021.25.4.011 (in Russian).
16. Pelipasov O.V., Lokhtin R.A., Labusov V.A., Pelevina N.G. Analytical Capabilities of a Grand Spectrometer in Analysis of Solutions Using Inductively Coupled Plasma. *Inorganic Materials*, 2020, vol. 56, no. 14, pp. 1446-1449. doi: 10.1134/S002016852014011.
17. *ICP-ICP-MS sample introduction systems*. Available at: <http://ru.geicp.com/> (accessed 02 november 2024).
18. Pochtar A.A., Malahov V.V. [Stoichiographic method of differential dissolution in the study of the chemical composition of functional materials] *Neorganicheskie materialy [Inorganic materials]*, 2021, vol. 57, no. 4, pp. 457-464. doi:10.31857/S0002337X21040126 (in Russian).
19. Garanin V.G., Neklyudov O.A., Petrochenko D.V., Semenov Z.V., Vashchenko P.V. ["Atom" software for atomic spectral analysis] *Zavod. lab. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2022, vol. 88, no. 1 part II, pp. 5-14. doi:10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-5-14 (in Russian).
20. *Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System*. Available at: [https://resources.perkinelmer.com/corporate/pdfs/downloads/bro\\_worldleaderaaicpmsicpms.pdf](https://resources.perkinelmer.com/corporate/pdfs/downloads/bro_worldleaderaaicpmsicpms.pdf) (accessed 2 august 2024).
21. *Thermo Scientific iCAP PRO Series ICP-OES typical detection limits. Technical note*. Available at: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/tn-73452-icp-oes-icap-pro-detection-limits-tn73352-en.pdf> (accessed 2 September 2024).
22. *Agilent 5800 and 5900 Typical Instrument Detection Limits. Data Sheet*. Available at: <https://www.agr.kyushu-u.ac.jp/shien/wp-content/uploads/2022/06/DL%E5%9F%BA%E6%BA%96%E5%80%A4.pdf> (accessed 2 September 2024).
23. Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Pelipasov O.V. [Dynamic-range extension of MAES multichannel analyzers based on BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector arrays] *Analitika i kontrol' [Analytical and Control]*, 2021, vol. 25, no. 4, pp. 340-349. doi: 10.15826/analitika.2019.23.1.005 (in Russian).
24. Presentation. Dual view ICP-OES minus the wait. Introducing the Agilent 5100 ICP-OES. Available at: [https://www.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/ASTS\\_2015\\_AtomicTour\\_5100\\_ICP-OES.pdf](https://www.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/ASTS_2015_AtomicTour_5100_ICP-OES.pdf) (accessed 05 november 2024).
25. Technical note 73764. Demonstrating stable analysis with the Thermo Scientific iCAP PRO Series ICP-OES. Available at: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/tn-73764-icap-pro-stability-icp-oes-tn73764-en.pdf> (accessed 05 november 2024).