

Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой Гранд-СВЧ

О.В. Пелипасов¹, *О.В. Комин¹, В.А. Лабусов¹, В.А. Трунова²

¹ФГБУН «Институт автоматики и электрометрии СО РАН»,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1

*Адрес для переписки: Комин Олег Владимирович, E-mail: kominoleg97@mail.ru

Поступила в редакцию 25 октября 2024 г., после доработки – 13 ноября 2024 г.

Появление источников микроволновой плазмы с приближающимися к индуктивно связанной плазме параметрами (T, n_e), а также возможность использования азота в качестве плазмообразующего газа, вырабатываемого с помощью генераторов газа на месте проведения анализа (в атмосфере $\sim 80\% \text{ N}_2$), привело к появлению серийных атомно-эмиссионных спектрометров с микроволновой плазмой. Для решения задачи импортозамещения разработан и налажен выпуск российского атомно-эмиссионного спектрометра Гранд-СВЧ (№ 89108-23 в Госреестре средств измерений РФ), ознакомление с техническими особенностями и характеристиками которого является целью данной работы.

Для получения плазмы разработан СВЧ резонатор (2.45 ГГц) с установленным в него диэлектрическим элементом, который позволяет получить тороидальную плазму близкого к ИСП размера в стандартной трех потоковой вертикально установленной горелке. Спектральный прибор по схеме Пашена-Рунге регистрирует спектр плазмы одновременно в области от 190 до 780 нм с помощью линеек детекторов БЛПП-4000 с разрешением 8 пм в области 190-350 нм и 25 пм в области 350-780 нм. Спектрометр реализует аксиальный способ наблюдения плазмы.

Спектрометр Гранд-СВЧ по своим аналитическим характеристикам не уступает зарубежным аналогам: пределы обнаружения (3σ) ≤ 1 мкг/л; долговременная стабильность, характеризуемая относительным стандартным отклонением (ОСКО) сигналов аналитов, менее 3%; диапазон линейности более шести порядков величины при использовании нескольких линий и измерении спектра с двумя временами базовой экспозиции. При этом он обладает большим быстродействием по сравнению с Agilent MP-AES 4210 за счёт одновременности регистрации спектра во всём спектральном диапазоне и меньшими матричными влияниями.

Спектрометр Гранд-СВЧ успешно апробирован сотрудниками лабораторий промышленных предприятий РФ и в научных институтах СО РАН.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ, микроволновая плазма, пределы обнаружения, спектрометр, аналитические характеристики.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2024, vol. 28, no. 4, pp. 382 - 393

DOI: 10.15826/analitika.2024.28.4.004

Atomic emission spectrometers with nitrogen microwave plasma Grand-SVCH

Pelipasov O.V.¹, *Komin O.V.¹, Labusov V.A.¹, Trunova V.A.²

¹Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1 Akademika Koptuyuga Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

²LLC «VMK-Optoelektronika», 1 Akademika Koptuyuga, Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

*Corresponding author: Oleg V. Komin, E-mail: kominoleg97@mail.ru

Submitted 25 October 2024, received in revised form 13 November 2024

The emergence of microwave plasma sources with parameters (T, n_e) close to those of inductively coupled plasma, along with the possibility of using atmospheric nitrogen (approximately 80% N_2 in the atmosphere) as the plasma gas, led to the development of series microwave plasma atomic emission spectrometers. To address the need for import substitution, Russian atomic emission spectrometer Grand-SVCH (No. 89108-23 in the State Register of Measuring Instruments of the Russian Federation) was developed and launched; the purpose of this work is presenting technical features and characteristics of this instrument.

A microwave resonator (2.45 GHz) incorporating a dielectric element that enables the formation of toroidal plasma close in size to that of ICP in a standard three-flow vertically installed burner was developed for generating plasma. A spectrometer, based on the Paschen-Runge design, registers the plasma spectrum simultaneously in the 190-780 nm range using BLPP-4000 detectors with a resolution of 8 pm in the 190-350 nm range and 25 pm in the 350-780 nm range. The spectrometer provides axial viewing of the plasma.

Grand-SVCH spectrometer matches its foreign counterparts in analytical performance: detection limits (3σ) $\leq 1 \mu\text{g/L}$; long-term stability, characterized by the relative standard deviation of analyte signals of less than 3 %; and a linearity range exceeding six orders of magnitude when using multiple lines and measuring the spectrum with two basic exposure times. Additionally, it offers higher speed than Agilent MP-AES 4210 due to simultaneous spectrum registration across the entire spectral range and reduced matrix effects.

Grand-SVCH spectrometer was successfully tested by laboratory staff at industrial enterprises in Russia and in scientific institutes of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Keywords: atomic emission analysis, microwave plasma, detection limits, spectrometer, analytical characteristics.

ВВЕДЕНИЕ

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) с микроволновой плазмой (МП) зародилась в 60-70-х годах после появления первых источников плазмы, для поддержания которой использовали энергию сверхвысокочастотного электромагнитного поля (СВЧ). В методе АЭС-МП для получения плазмы используют магнетроны с частотой генерируемого электромагнитного поля 2450 МГц (реже 915 МГц) с различными вариантами возбуждения плазмы: в электрическом поле, в магнитном поле или комбинированном, конфигурацию которого определяет резонаторная система. Созданные плазменные источники можно разделить условно на две группы по уровню подводимой к плазме мощности и типу используемого плазмообразующего газа. К первой группе источников МП относят устройства с мощностью электромагнитного поля, питающего плазму, до 500 Вт, в которых в качестве плазмообразующего газа используют Ag или He [1-3]. Источники МП второй группы работают при более высокой мощности СВЧ поля (от 500 до 5000 Вт) и используют молекулярные плазмообразующие газы (воздух, N_2 , CO_2 и др.) [4-9]. Плазмотроны первой группы не получили распространения в методах АЭС из-за сильных матричных эффектов и высоких пределов обнаружения (ПО), обусловленных малым объемом и низкой температурой МП [10]. В плазмотронах второй группы удалось повысить температуру и достичь объема МП, сопоставимого с объемом индуктивно связанной плазмы (ИСП), что приблизило аналитические характеристики спектрометров с МП к «эталонному» методу анализа [6-8].

Первым коммерческим прибором с МП стал спектрометр с азотной плазмой Agilent MP-AES 4100 (2011 год), затем появились его модификации с измененной конструкцией СВЧ резонатора и модифицированной горелкой – 4200 и 4210 [11]. Спектрометры серии MP-AES позиционируются как

альтернатива пламенным атомно-абсорбционным спектрометрам (ПААС) и используют сканирующий монохроматор для получения спектров. Получаемая МП имеет относительно низкую температуру (4000-5000 К) по сравнению с ИСП (7000-9000 К), из-за чего ПО элементов в ней на порядок хуже и сильнее проявляются матричные влияния [12]. Ограничением является и максимальная минерализация растворов (содержание солей не более 3 %), при превышении которой происходит разрушение горелки [13].

Вышеописанные ограничения требуют от аналитика больших усилий и квалификации при проведении анализа реальных образцов методом АЭС-МП по сравнению с АЭС-ИСП как в части пробоподготовки, так и в подборе и использовании внутренних стандартов, применении методов коррекции матричных влияний и др. Тем не менее, широкое распространение спектрометров АЭС-МП привело к появлению как аттестованных методик анализа (табл. 1), так и методических указаний (application note) для анализа самых разных объектов [14].

В 2017 году специалисты компании «ВМК-Оптоэлектроника» и Института автоматики и электрометрии (ИАиЭ СО РАН) разработали цилиндрический СВЧ резонатор, плазма в котором имеет тороидальную форму и размер, близкие к ИСП, в отличие от плазмы, получаемой в спектрометрах Agilent MP-AES [15]. Использование высокоразрешающего полихроматора Гранд-2 позволило получать спектры МП одновременно во всем спектральном диапазоне, в то время как в Agilent MP-AES спектр регистрируется последовательно сканирующим монохроматором. На основе этого полихроматора в том же году был создан спектрометр Гранд-СВЧ с источником МП, размещенном в радиохимическом боксе, для анализа опасных веществ, а в 2018 году выпущен вариант спектрометра в общелабораторном исполнении. За прошедшее время исследовали и улучшали аналитические характеристики спектрометра [16-18],

Методики анализа различных веществ методом АЭС-МП, включенные в ФГИС Аршин

Table 1

Methods of analysis of various substances by the MP-AES method, included in the FGIS Arshin

1	ФР.1.31.2022.43753. ЕСА-МИ-4-02-01-22 «Методика измерений массовой доли Р, К, Са, Na, Mg, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Sn, Cd, Pb в крупяных, хлебобучочных и кондитерских изделиях, растительных продуктах и продовольственном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой генерацией плазмы». ООО «ЕСА Сервис»
2	ФР.1.31.2022.42458. НДП № 7х-2021 «Лигатура вольфрам-хромовая. Определение массовых долей W, Al, Si, Fe, Cu, Co, Mo, P, As, Bi, Sb, Zn, Pb, Sn, Cd. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой». ООО «Молирен»
3	ФР.1.31.2022.42457. НДП № 9х-2021 «Лигатура молибден-хромовая. Определение массовых долей Mo, Al, Si, Fe, Cu, Co, W, P, As, Bi, Sb, Zn, Pb, Sn, Cd, Ni. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой». ООО «Молирен»
4	ФР.1.31.2021.40317. ЕСА-МИ-2-02-01-21 «Методика измерений массовой концентрации элементов в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и в промышленных выбросах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой генерацией плазмы при проведении экологического контроля на объектах в ПАО «ММК». ООО «ЕСА Сервис»
5	ФР.1.31.2021.39246. НДП № 11х-2020. Ферромолибден. Определение массовых долей Mo, Si, Cu, As. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. Определение массовой доли фосфора. Фотометрический метод. ООО «Молирен»
6	ФР.1.31.2019.35736. НДП № 9х-2019. Лигатура молибден-хромовая. Определение массовых долей Mo, Al, Si, Fe, Cu, Co, W, P, As, Bi, Sb, Zn, Pb, Sn, Cd, Ni. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. ООО «Молирен»
7	ФР.1.31.2019.35245. НДП № 7х-2019. Лигатура вольфрам-хромовая. Определение массовых долей W, Al, Si, Fe, Cu, Co, Mo, P, As, Bi, Sb, Zn, Pb, Sn, Cd. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. ООО «Молирен»
8	ФР.1.31.2019.33877. Методика измерений массовой концентрации металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в питьевой воде, природной (поверхностной и подземной) воде и воде для фармацевтического производств. Аналитический центр Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
9	ФР.1.31.2019.33876. Методика измерений массовой доли металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой в пробах почв и грунтов. Аналитический центр Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
10	ФР.1.31.2018.30259. Методика измерений массовой доли Au, Pt, Pd в горных породах, рудах и продуктах их переработки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой с предварительным пробирным концентрированием (коллектированием) в серебряный королёк. ООО «Аджилент Текнолоджиз»
11	ФР.1.31.2018.30258. Методика измерений массовой доли элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. ООО «Аджилент Текнолоджиз»
12	ФР.1.31.2018.29449. ЕСА-МИ-4-02-01-17 «Методика измерений массовой доли микро- и макроэлементов в продуктах питания и продовольственном сырье животного и биотехнологического происхождения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой генерацией плазмы». ООО «ЕСА Сервис»

модернизировали его конструкцию, что в конечном итоге привело к включению спектрометра Гранд-СВЧ в Реестр средств измерений России под № 89108-23 [19]. В настоящее время спектрометр эксплуатируют более десятка аккредитованных аналитических лабораторий РФ.

Целью данной работы является ознакомление специалистов с техническими особенностями и характеристиками серийно выпускаемого оптического спектрометра с азотной МП российского производства Гранд-СВЧ (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование

Оптическая схема спектрометра Гранд-СВЧ представлена на рис. 1. Спектральный прибор Гранд-2, который регистрирует спектр в области

190-780 нм, построен по схеме Пашена-Рунге с двумя неклассическими вогнутыми дифракционными решетками 2400 и 900 штр/мм со скомпенсированным астигматизмом. Спектральное разрешение в области 190-350 нм составляет 8 пм, а в области 350-780 – 25 пм, что сопоставимо с параметрами зарубежных спектральных приборов с ИСП [20]. Регистрация спектров в указанных диапазонах осуществляется одновременно 28 линейками фотодетекторов БЛПП-4000 с временем базовой экспозиции от 1 до 5000 мс. Использование базовой экспозиции 1-3 мс позволяет записывать в процессе одного измерения пробы последовательность спектров излучения, содержащую вспышки линий элементов, входящих в состав частиц, для проведения сцинтилляционного анализа. Это позволяет получить сведения о гранулометрическом и минеральном составе твердой фазы суспензий, в том числе и органических на примере масел, содержащих продукты износа в виде

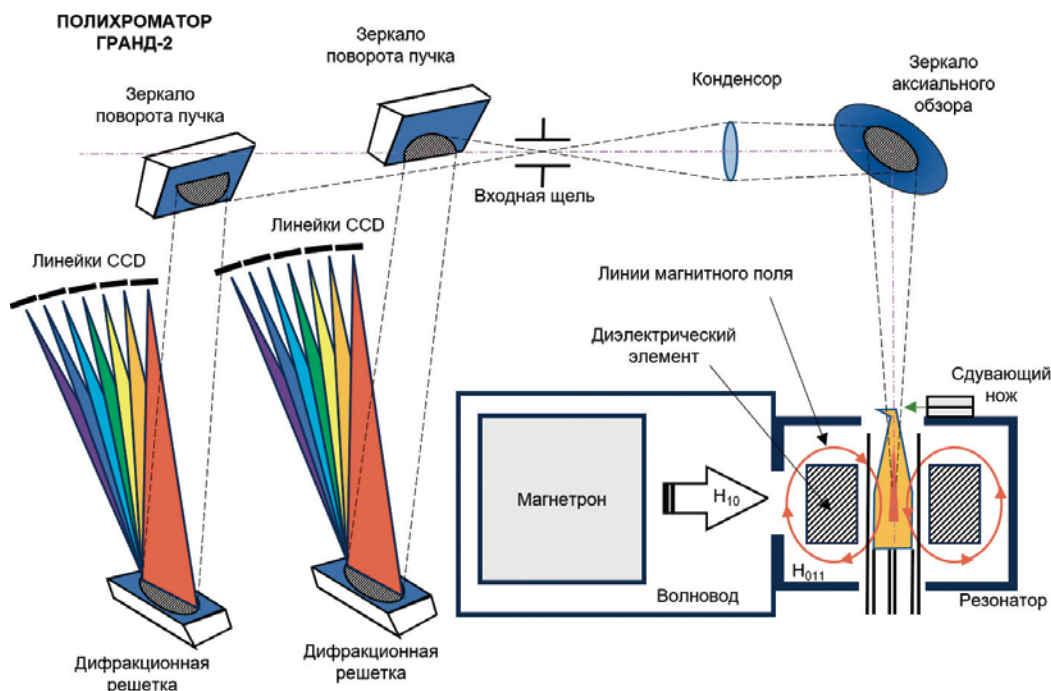


Рис. 1. Оптическая схема спектрометра Гранд-СВЧ

Fig. 1. Optical scheme of Grand-CVCH spectrometer

металлических частиц [21, 22]. С другой стороны, использование малых времен экспозиции (менее 50 мс) позволяет измерять интенсивности линий аналитов с высоким содержанием. Применение базовой экспозиции 500–5000 мс позволяет регистрировать малоинтенсивные линии аналитов и, таким образом, снижать ПО. Основные параметры спектрометра Гранд-СВЧ приведены в табл. 2, а внешний вид представлен на рис. 2.

Для получения плазмы использовали магнетрон LG 2M246-03TAG (2.45 ГГц) с номинальной мощностью 1.1 кВт. Для его питания использовали импульсный инверторный источник питания на базе



Рис. 2. Внешний вид спектрометра Гранд-СВЧ

Fig. 2. Photograph of Grand-SVCH spectrometer

Таблица 2

Параметры спектрометра Гранд-СВЧ

Table 2

Parameters of Grand-SVCH spectrometer

Параметры	Значение
Мощность СВЧ, Вт	900-2000, шаг 50
Потоки газа, л/мин	
N ₂	
– охлаждающий	8-15, шаг 0.5
– промежуточный	0.2-1, шаг 0.05
– распылителя	0.2-1, шаг 0.05
Ag	
– для поджига	2
– распылителя	0.2-1, шаг 0.05
Воздух	
– промежуточный (при анализе органики)	0.2-1, шаг 0.05
– сдувающий газ	20
– для генератора азота	120
Обзор плазмы	Аксиальный, ± 5 мм от оси симметрии плазмы, шаг 0.25 мм
Скорость перистальтического насоса в режиме измерения, об/мин	5-30
Скорость перистальтического насоса в режиме промывки, об/мин	10-100
Время измерения одного спектра, с	3-60
Время стабилизации плазмы с момента холодного старта до измерений, мин	20
Базовая экспозиция детектора, мс	1-5000

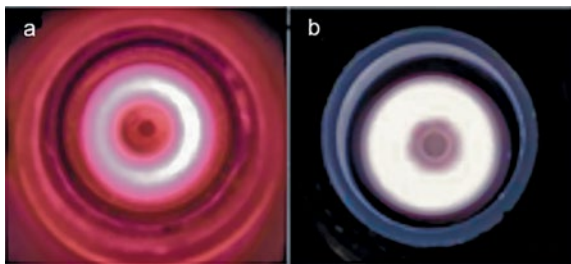


Рис. 3. Фотография полученной МП (а) и стандартной аргоновой ИСП (б) при аксиальном способе наблюдения без введения аэрозоля пробы

Fig. 3. Photograph of obtained MP (a) and standard argon ICP (b) with axial viewing without introducing sample aerosol

универсального генератора Везувий-3, который позволяет увеличивать пиковую мощность магнетрона при сохранении средней на номинальном уровне. Формируемая в созданном цилиндрическом СВЧ резонаторе с установленным диэлектрическим элементом мода электромагнитного поля H_{011} возбуждает плазму (рис. 1), в результате чего, полученная МП имеет осесимметричную форму, аналогичную факелу ИСП (рис. 3) [23]. Аксиальное изображение плазмы с помощью ахроматического конденсора и плоского зеркала проецируется на входную щель полихроматора. Холодный хвост плазмы сдувается с оптического пути струей сжатого воздуха, получаемого с помощью безмасляного компрессора. Из-за особенностей формирования и возбуждения плазмы, в ней наблюдаются зоны с различными температурой – T и электронной концентрацией – n_e . Выбор зоны плазмы позволяет оптимизировать как отношение сигнал / фон, так и минимизировать матричное влияние. Выбор зоны в аксиальном способе наблюдения осуществляется путём поворота зеркала с помощью шагового двигателя. Радиального способа наблюдения не предусмотрено из-за положения аналитической зоны МП в глубине СВЧ резонатора.

При «поджиге» плазмы в промежуточный поток горелки подается аргон с расходом 2 л/мин, а во внешний поток – азот. При «поджиге» в промежуточном потоке горелки в результате высоковольтного искрового пробоя аргона образуются первичные свободные электроны, подхватываемые затем переменным электромагнитным полем волны H_{011} с формированием электронной лавины и образованием плазмы. После этого в промежуточном потоке горелки аргон автоматически заменяется на азот. При анализе органических веществ в спектрометре предусмотрено введение в промежуточный поток горелки воздуха для снижения интенсивности молекулярных полос CN и C_2 , а также уменьшения осаждения углерода на внутренних поверхностях горелки. Предусмотрена возможность замещения азота аргоном в распылительном потоке, что позволяет увеличить отношение сигнал / фон в несколько раз и, соответственно, снизить ПО. Увеличение

интенсивности спектральных линий обусловлено передачей энергии от метастабильного атома Ar^* с энергией 11.6 эВ атомам аналита (Пеннинг-ионизация) [24, 25]. Причем чем ниже энергия возбуждения, тем значительно увеличивается интенсивность линий.

Для получения азота использовали генератор азота производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника», который работает методом короткоциклового безнагревной адсорбции (PSA-метод [26]). Чистота генерируемого азота составляет $\geq 99.5\%$ (остаточное содержание O_2 и других примесей $\leq 0.5\%$) [27, 28]. Сжатый воздух для генератора обеспечивали три поршневых безмасляных малолитражных компрессора (модель Hyundai HYS 30250LMS) производительностью 300 л/мин, которые включает последовательно блок автоматического управления для увеличения срока службы компрессоров.

Плазма поддерживается в вертикально установленной кварцевой горелке ML175005 с инжектором внутренним диаметром 1.8 мм (Meinhard, США). В работе использовали пневматический распылитель OneNeb 2 G8010-60293 (Agilent, США), распылительную камеру PG550-27 (Precision Glassblowing, США). Для определения аналитических характеристик спектрометра использовали следующие параметры: мощность СВЧ – 1200 Вт, расход внешнего потока газа – 12 л/мин, расход промежуточного потока газа – 0.6 л/мин, расход газа распылителя (N_2) – 0.5 л/мин. Время базовой экспозиции – 500 мс. Время интегрирования спектра – 10 с. Управление спектрометром и обработку полученных спектров азотной МП проводили в программе Атом 3.3 [29].

Реактивы

Для выполнения экспериментальных исследований использовали: азотную и соляную кислоту квалификации о.с.ч.; образцы сравнения (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 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) (НПО «Скат», г. Новосибирск); деионизированную воду с удельным сопротивлением 18 МОм·см (Ultrapure Water System Direct Q-3, Millipore); СО состава меди (комплект VSM14) ГСО 10216-2013 (ООО «Виктори-Стандарт»); СО состава водного раствора ионов меди ГСО 7836-2000; СО состава водного раствора ионов железа ГСО 7835-2000; СО состава водного раствора ионов алюминия ГСО 7927-2001 (ООО «Экротхим», г. Санкт-Петербург).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр азотной МП значительно отличается от спектров аргоновой ИСП [17], поскольку азот является молекулярным газом, тогда как аргон – атомарным. Спектральный фон азотной МП состоит из электронно-колебательно-вращательных моле-

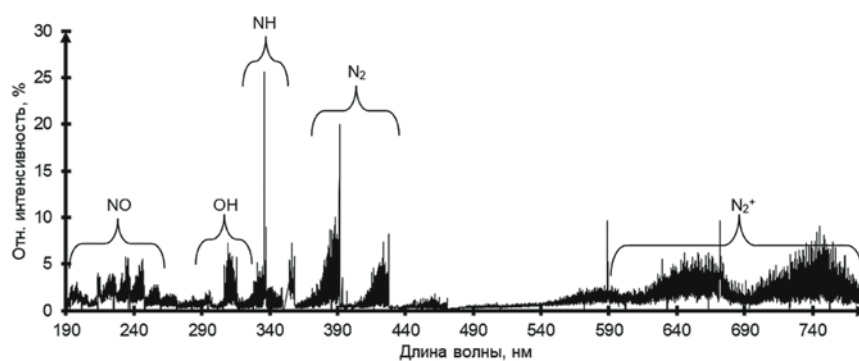


Рис. 4. Спектр азотной МП с введенным аэрозолем дистиллированной воды

Fig. 4. Spectrum of nitrogen MP with introduced distilled water aerosol

кулярных полос двухатомных молекул: NO, NH, N₂, N₂⁺ и OH (рис. 4). Высокоструктурированная форма молекулярных полос усложняет идентификацию и измерение интенсивности спектральных линий, а также ухудшает точность определения концентрации элементов, особенно при измерении спектральных линий малой интенсивности ($I_{\text{линии}}/I_{\text{фона}} < 3$).

Для устранения влияния такого вида фона в программе «Атом» реализовано «попиксельное» вычитание спектра бланка (холостой пробы) из спектра пробы. Например, при измерении линии As I 193.69 нм сложно точно вычислить интенсивность линии из-за наложения линий NO (рис. 5). В результате вычитания спектра бланка линия элемента регистрируется в «чистом виде» – без наложения линий фона. Однако такой метод имеет недостатки. Отличие составов бланка и пробы (в основном по макрокомпонентам) приводит к изменению фона (как интенсивности полосы, так и его постоянной составляющей), что в итоге обуславливает большие погрешности вычисления аналитического сигнала и даже появление отрицательных значений интенсив-

ности линий. Для получения удовлетворительного результата вычитания требуется добиваться сходства анализируемых проб, ОС и бланка по матричному составу. По сравнению со спектром ИСП, в спектре МП преобладают атомные линии элементов, а не ионные из-за более низкой температуры плазмы, что также необходимо учитывать при выборе аналитических линий.

Диапазон линейности градуировочного графика

Динамический диапазон линеек БЛПП-4000 при однократной регистрации спектра составляет около 5000, что ограничивает диапазон линейности градуировочного графика максимум четырьмя порядками величины [30]. На рисунке 6 а приведена градуировочная зависимость для линии Mg II 279.55 нм с линейным участком от 1 мкг/л до 10 мг/л, выше которого наблюдается «зашкаливание» выходного сигнала детектора. Использование линии меньшей интенсивности Mg I 277.98 (рис. 6 б) позволяет получить линейный график до концентрации 500 мг/л. Таким образом, суммарный диапазон линейности графика для двух линий составляет не менее 10⁵.

Одним из механизмов расширения этого диапазона, помимо использования линий меньшей интенсивности, является механизм измерения спектров с разными временами базовой экспозиции, о чем подробнее изложено в работах [30, 31]. Такой способ позволяет увеличить диапазон линейности графика более чем на порядок величины – до 10⁶-10⁷. Тем не менее, он будет меньше по сравнению с ИСП из-за меньшей температуры и, соответственно, меньшей энергией частиц (в основном e⁻), участвующих в возбуждении атомов аналита [17]. Увеличение концентрации аналита выше 50 мг/л (для разных элементов концентрация разная) приводит к нелинейному увеличению интенсивности, наблюдается «выполаживание» градуировочного графика. Этот эффект схож с матричными влияниями и не может быть скомпенсирован использованием внутреннего стандарта. Увеличение подводимой к МП мощности снижает этот эффект или устраняет его полностью в

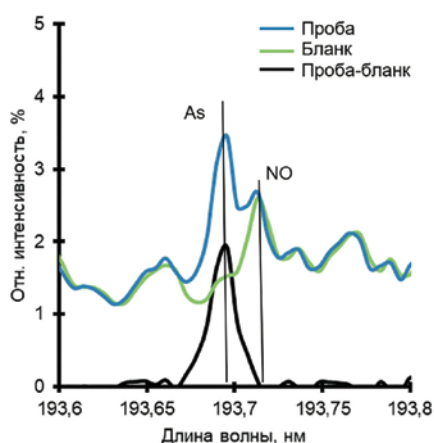


Рис. 5. Фрагмент спектров холостой пробы (бланк), анализируемой пробы и результат их вычитания для линии As I 193.69 нм

Fig. 5. A fragment of spectra of a blank sample, analyzed sample and the result of their subtraction for As I 193.69 nm line

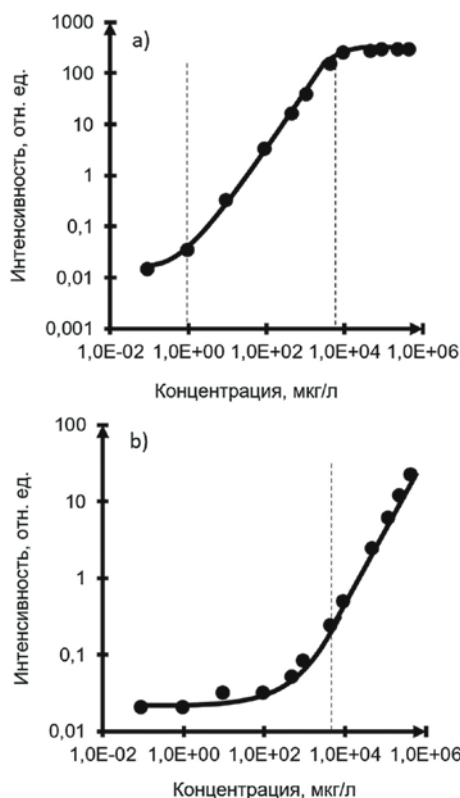


Рис. 6. Градуировочные графики, построенные по линиям Mg II 279.55 нм (а) и Mg I 277.98 нм (б)

Fig. 6. Calibration graphs based on Mg II 279.55 nm (a) and Mg I 277.98 nm (b)

зависимости от элемента (подробнее см. [17, с. 118]). Использование слабых линий элементов позволяют определять более высокие содержания аналитов без разбавления пробы.

Стабильность

Для оценки стабильности интенсивности линий во времени ГСО состава растворов Al и Fe разбавляли 3 % HNO₃ для получения раствора с концентрацией элементов 1 мг/л. Измерение проводилось с базовой экспозицией 100 мс, а спектры регистрировали каждые 30 с в течение 2 ч. Зависимость нормализованной интенсивности спектральных линий Al I 396.152 нм и Fe I 371.993 нм от времени приведена на рис. 7. ОСКО, характеризующее стабильность сигнала, составляет менее 3 % без использования внутреннего стандарта.

Матричные влияния

Известно, что в азотной МП матричные влияния проявляются сильнее по сравнению с ИСП [32-34]. Так, в работе [34] исследованы влияния матричных элементов с потенциалами ионизации 5.13-10.48 эВ (Na, Cu, Pb, Cd, Zn, In, Ga, Bi, P) с концентрацией 0 - 1 % на интенсивности спектральных линий, зарегистрированных на спектрометре Гранд-СВЧ. Показано, что элементы со средней и высокой энер-

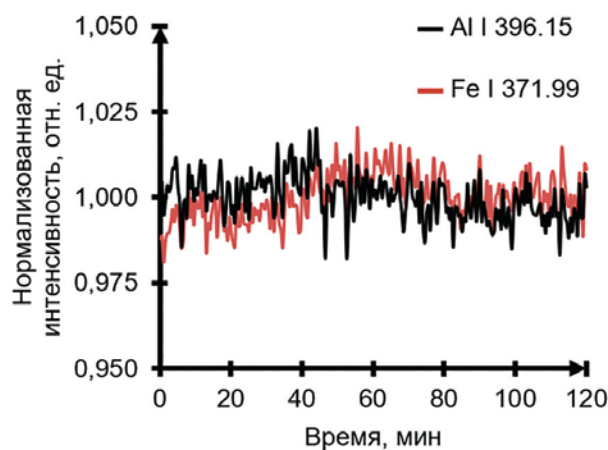


Рис. 7. Зависимость нормализованной интенсивности линий Al I 396.15 нм и Fe I 371.99 от времени при регистрации спектра раствора с концентрацией элементов 1 мг/л на спектрометре Гранд-СВЧ

Fig. 7. Dependence of normalized intensity of Al I 396.15 nm and Fe I 371.99 lines on time upon registering spectra of solutions with 1 mg/l concentration of elements obtained on Grand-SVCH spectrometer

гией ионизации практически не влияют или влияют слабо на интенсивность атомных спектральных линий элементов-примесей и приводят к снижению интенсивности ионных линий. Например, добавление к раствору 1 % Bi (энергия ионизации – 7.29 эВ) снижает интенсивность Mg II 279.55 нм на 30 %, при этом интенсивность Mg I 277.98 нм снижается менее, чем на 10 %. Интенсивность линий Zn I 213.86, Cd I 228.80, Cu I 324.75 нм меняется менее чем на 3 %, что сопоставимо с погрешностью измерения интенсивности, тогда как для Zn II 202.55, Cd II 214.44 и Cu II 224.70 нм снижаются линейно на 20-40 % при увеличении концентрации Bi до 1 %.

Влияние легкоионизируемых элементов более выражено – наблюдаются как депрессирующее, так и усиливающее действие. Для примера на рис. 8 приведена зависимость нормализованной интенсивности аналитической линии В 249.77 нм от содержания Na (энергия ионизации – 5.13 эВ), измеренной на Гранд-СВЧ при двух уровнях мощности 1200 и 1650 Вт, в сравнении с Гранд-ИСП и Agilent MP-AES 4100. Так, добавление 1 % Na снижает интенсивность В I 249.77 нм на 40 % (рис. 8) [18], в то время как для Agilent MP-AES 4100 уже при концентрации Na 0.2 % наблюдается практически десятикратное снижение её интенсивности. Причем видно, что зависимость носит нелинейный характер и может быть описана экспоненциальной функцией [35]:

$$I = 1 + A(1 - e^{-Bc}),$$

где I – измеренная интенсивность линии; c – концентрация матричного элемента, A и B – коэффициенты коррекции. Ожидаемо лучше ситуация при использовании ИСП, где интенсивность линии бора снижается всего на 10-15 %. Способы уменьшения матричного влияния на интенсивность аналитических линий

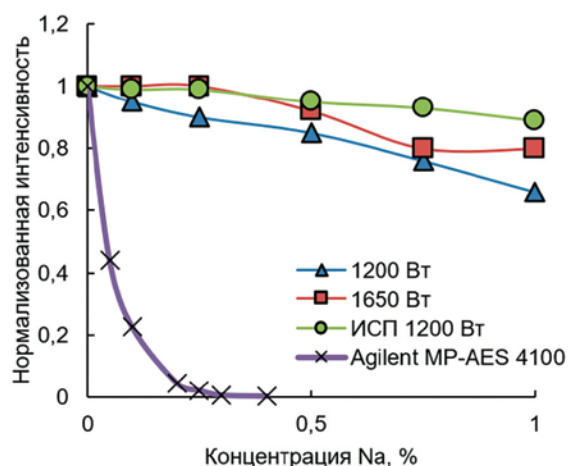


Рис. 8. Зависимость нормализованной интенсивности аналитической линии В 249.77 нм от содержания Na для подводимой к МП мощности 1200 и 1650 Вт, а также для Гранд-ИСП и Agilent MP-AES 4100

Fig. 8. Dependence of normalized intensity of the analytical line B 249.77 nm on Na content for the power supplied to MP of 1200 and 1650 W, as well as for the Grand-ICP and Agilent MP-AES 4100

направлены, прежде всего, на увеличение времени пребывания аэрозоля пробы в зоне нагрева МП и на увеличение температуры МП. Так, увеличение подводимой к МП мощности до 1650 Вт приводит к уменьшению влияния (рис. 8).

Подводя итог важно отметить, что матричное влияние в МП зависит от потенциала ионизации матричного элемента (чем он меньше, тем сильнее влияние) и от суммарной энергии возбуждения и ионизации – $E_{сум}$ линии аналита (чем она больше, тем сильнее влияние).

Пределы обнаружения

Оценку ПО проводили методом 3σ по десяти измерениям сигнала холостой пробы. В качестве холостой пробы использовали 2 % HNO_3 . ОС МЭС-1,2,3 разбавляли 2 % HNO_3 до концентрации 50 мкг/л. Аналитические линии выбирали, как правило, самые интенсивные, свободные от спектральных помех. Время интегрирования каждого спектра составляло 10 с (базовая экспозиция – 500 мс). ПО рассчитывали по формуле:

$$ПО = 3 СКО_x \times (C / (I - I_x)),$$

где $СКО_x$ – стандартное отклонение интенсивности линии в десяти холостых измерениях, C – концентрация элемента в СО, I, I_x – интенсивность линии элементов в спектре СО и холостого опыта, соответственно.

В табл. 3 приведены ПО спектрометра Гранд-СВЧ в сравнении со спектрометрами МП Agilent MP-AES 4210 [36], ИСП PerkinElmer Optima 8300 и ПААС PerkinElmer AAnalyst 200 [37]. Как и ожидалось, полученные ПО оказались хуже, чем у спектрометров с ИСП на примере Optima 8300, что особенно заметно для линий с высокими энергиями возбуждения (например, As, Sb и Se). В то же время для большинства

Таблица 3

ПО (мкг/л), полученные на Гранд-СВЧ, Agilent MP 4210 [36], ИСП PerkinElmer Optima 8300 [37], ПААС AAnalyst 200 PerkinElmer [37]

Table 3

Detection limits ($\mu\text{g/l}$) of Grand-SVCH, Agilent MP 4210 [36], Optima 8300 ICP-AES PerkinElmer [37], FAAS AAnalyst 200 PerkinElmer [37]

Аналитическая линия, нм	Гранд-СВЧ	Agilent MP 4210 [36]	АЭС-ИСП [37]	ПААС [37]
Ag I 328.0	0.6	1.2	0.6	1.5
As I 234.98	20	57	1	150
Al I 396.15	0.2	1.3	1	45
B I 249.77	1.2	0.6	1	1000
Ba II 455.4	0.02	0.2	0.03	15
Be I 234.86	0.2	0.1	0.09	1.5
Cd I 228.80	0.6	1.4	0.1	0.8
Co I 345.35	4	н.д.	0.2	9
Cr I 428.97	0.4	0.3	0.2	3
Cu I 324.75	0.2	0.5	0.4	1.5
Fe II 259.93	0.8	1.7	0.1	5
Mg II 279.55	0.02	0.09	0.04	0.15
Mn II 257.61	0.4	1.05	0.1	1.5
Ni I 341.47	1.2	1.3	0.5	6
Pb I 283.30	1.4	2.5	1	15
Sb I 206.83	16	12	2	45
Se I 196.02	100	77	2	100
V II 309.31	0.6	0.2	0.5	60
Zn I 213.85	0.8	3.2	0.2	1.5

Примечание: «н.д.» – в цитируемом источнике не приводятся значения предела обнаружения для элемента.

Таблица 4

Результаты определения массовой доли элементов ГСО 10216-2013 VSM14 (3,5,8) марки М00 (в %) методом МП-АЭС с использованием спектрометра Гранд-СВЧ.

Table 4

Results of determination of elements content in GSO 10216-2013 VSM14 (3,5,8) brand M00 (in %) by MP-AES method using Grand-SVCh spectrometer

Аналитическая линия, нм	VSM14-3		VSM14-5		VSM-14-8	
	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено
Bi II 473.03	0.0076 ±0.0006	<ПО	0.0216 ±0.0028	0.0239 ±0.0040	0.0119 ±0.0011	0.011 ±0.006
Ni I 305.08	0.108 ±0.009	0.101 ±0.007	0.00398 ±0.00030	0.0042 ±0.0007	0.0065 ±0.0009	0.0057 ±0.0008
Fe II 259.93	0.0239 ±0.0025	0.026 ±0.006	0.0643 ±0.0039	0.0675 ±0.0007	0.0096 ±0.0010	0.010 ±0.005
Sb I 231.14	0.0227 ±0.0015	0.021 ±0.006	0.0068 ±0.0006	<ПО	0.324 ±0.039	0.289 ±0.014
Sn I 283.99	0.088 ±0.006	0.088 ±0.009	0.00539 ±0.00038	0.0057 ±0.0004	2.20 ±0.16	1.80 ±0.12
Pb II 283.30	0.060 ±0.004	0.060 ±0.006	0.0043 ±0.0008	0.0040 ±0.0006	0.0293 ±0.0027	0.0318 ±0.0029
Mn II 259.37	0.0043 ±0.0007	0.0044 ±0.0006	0.0309 ±0.0016	0.0301 ±0.0018	0.0249 ±0.0009	0.0244 ±0.0007
Ag I 338.28	0.113 ±0.009	0.106 ±0.008	0.0094 ±0.0007	<ПО	0.00122 ±0.00028	<ПО
As I 193.65	0.0668 ±0.0039	0.067 ±0.003	0.0027 ±0.0007	0.0031 ±0.0006	0.00224 ±0.039	<ПО

Примечание: ¹ – не определяется по ГОСТ Р 55685-2013 «Медь черновая. Методы анализа» методом ИСП АЭС.

элементов они сопоставимы с данными для Agilent MP-AES 4210 и превосходят результаты ПААС на примере спектрометра AAnalyst 200.

Пример использования спектрометра

Для демонстрации возможностей спектрометра при проведении количественного анализа использовали СО меди (ГСО 10216-2013) комплект VSM14 (3,5,8) марки М00, в которых определяли концентрацию примесей Bi, Ni, Fe, Pb, Sn и Sb.

Пробоподготовку проводили согласно ГОСТ Р 55685-2013 «Медь черновая. Методы анализа». Навеску ОС в виде стружки массой 0.5 мг помещали в коническую колбу вместимостью 50 мл, приливали 5.0 мл смеси HNO₃ и HCl (3:1), растворяли под фарфоровой крышкой в течении 30 мин. Приливали 1.25 мл HCl (1:1) и выпаривали до удаления оксидов азота. Соли растворяли в 2.5 мл HCl (1:1). Раствор охлаждали, переводили в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводя объем до метки разбавленной HCl (1:5). Для приготовления растворов сравнения использовали ОС МЭС-1, МЭС-2 и МЭС-3, раствор HCl (1:5) и раствор СО меди VSM02-6 с концентрацией 100 мг/дм³. Серию градуировочных растворов Bi, Ni, Fe, Pb, Sn и Sb готовили в диапазоне от 1.0 до 10.0 мг/дм³.

Линии аналитов выбирали самые интенсивные для МП свободные от спектральных помех. Из данных табл. 4 видно, что полученные результаты хорошо совпадают с аттестованными значениями,

что свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с азотной МП на сегодняшний день находится на стадии становления. С каждым годом расширяется список аттестованных методик выполнения измерений и объектов анализа. Возможность использования азота в качестве плазмообразующего газа, вырабатываемого с помощью генераторов газа на месте проведения анализа, делает этот метод привлекательным для использования его в удаленных лабораториях. Для решения задачи импортозамещения разработан и налажен серийный выпуск российского атомно-эмиссионного спектрометра с азотной МП Гранд-СВЧ (№ 89108-23 в Госреестре средств измерений РФ).

Аналитические характеристики метода (ПО, диапазон определяемых концентраций, правильность, воспроизводимость), полученные с помощью спектрометра Гранд-СВЧ, превосходят характеристики спектрометра Agilent MP-AES. При этом Гранд-СВЧ обладает большим быстродействием за счёт одновременной регистрации спектра во всём спектральном диапазоне и меньшими матричными влияниями. Спектрометр регистрирует спектр в диапазоне от 190 до 780 нм с разрешением 8 пм в области 190-350 нм и 25 пм в области 350-780 нм. С его помощью возможно проведение анализа сложных высокоминерализованных матриц, в том числе и

органических. Использование технологии записи спектров при двух значениях базовой экспозиции детектора позволяет получить диапазон линейности более 10^6 . Многофункциональное программное обеспечение «Атом» позволяет решать поставленные пользователями уникальные задачи как по управлению спектрометром, так и по обработке спектральных данных.

С другой стороны, решение задачи импортозамещения такого типа оборудования позволяет нашей стране занимать лидирующие позиции в области наукоемкого приборостроения, а отечественным компаниям использовать такое оборудования в своих аналитических лабораториях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beenakker C.I.M. A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure // *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.* 1976. V. 31, № 8-9. P. 483-486.
2. Jin Q., Duan Y., Olivares J.A. Development and investigation of microwave plasma techniques in analytical atomic spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.* 1997. V. 52, № 2. P. 131-161.
3. A low-flow low-power helium microwave induced plasma for optical and mass spectrometry with solution nebulization / K. Jankowski [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2008. V. 23, № 9. P. 1234-1238.
4. Okamoto T., Okamoto Y. High-power microwave-induced helium plasma at atmospheric pressure for trace element analysis // *IEEEJ Trans. Fundam. Mater.* 2007. V. 127, № 5. P. 272-276.
5. Douglas D.J., French J.B. Elemental analysis with a microwave-induced plasma/quadrupole mass spectrometer system // *Anal. Chem.* 1981. V. 53, № 1. P. 37-41.
6. Hammer M.R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma // *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.* 2008. V. 63, № 4, P. 456-464.
7. New inductively coupled plasma for atomic spectrometry: The microwave sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma (MICAP) / A.J. Schwartz [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. V. 31, № 2. P. 440-449.
8. Кучумов В.А., Шумкин С.С. Анализ химического состава исходного сплава при производстве постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co // *Научно-технические ведомости СПбГПУ.* 2017. Т. 23, № 1. С. 219-225.
9. Патент № 2082284 Российская Федерация, МПК H05B 7/18 (1995.01), H05H 1/46 (1995.01), H01J 37/32 (1995.01). СВЧ-плазмотрон циклонного типа / Дроков В. Г., Казимиров А. Д., Алхимов А. Б.; заявл. 27.12.1994; опубл. 19.12.1995, 6 с.
10. Jankowski K., Reszke E. Microwave induced plasma analytical spectrometry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. 264 p.
11. MP-AES Instruments 4210 MP-AES. [Электронный ресурс]: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/microwave-plasma-atomic-emission-spectroscopy-mp-aes/mp-aes-instruments/4210-mp-aes#literature> (дата обращения 03.06.2024).
12. Evaluation of calcium-, carbon- and sulfur-based non-spectral interferences in high-power MIP-OES: comparison with ICP-OES / R. Serrano [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. V. 34, № 8. P. 1611-1617.
13. ANCHEM. Станет ли микроволновая плазма «убийцей» пламенной AAC? [Электронный ресурс]: <http://www.anchem.ru/FORUM/read.asp?id=13744&recordnum=50> (дата обращения: 03.06.2024).
14. Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES). Application eHandbook. [Электронный ресурс]: https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-7282EN_MP-AES-eBook.pdf (дата обращения: 10.10.2024).
15. Спектрометр с микроволновой плазмой «ГРАНД-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа / О.В. Пелипасов [и др.] // *Аналитика и контроль.* 2019. Т. 23, № 1. С. 24-34.
16. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионный спектрометр с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» // *Аналитика.* 2020. Т. 10, № 2. С. 140-146.
17. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2021. 211 с.
18. Полякова Е.В., Пелипасов О.В. Сравнение матричных эффектов на атомно-эмиссионных спектрометрах с микроволновой плазмой // *Аналитика и контроль.* 2021. Т. 25, № 4. С. 313-317.
19. Спектрометры оптические Гранд. Сайт Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений. [Электронный ресурс]: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/1408879> (дата обращения: 20.09.2024).
20. Tícová V., Novotný K., Kanický V. Comparison of different spectral resolution ICP-OES spectrometers for the determination of rare earth elements // *Chem. Papers.* 2019. V. 73, № 12. P. 2913-2921.
21. Патент № 2702854 Российская Федерация, G01N 21/73 (2006.01), G01J 3/443 (2006.01). Способ определения содержания элементов и форм их присутствия в дисперсной пробе и её гранулометрического состава / Ващенко П.В., Гаранин В. Г., Дзюба А.А., Лабусов В.А., Пелипасов О.В.; заявл. 27.03.2019; опубл. 11.10.2019, 15 с.
22. Пелипасов О.В., Путьмаков А.Н. Анализ моторных масел с использованием спектрометра «Экспресс» и источника микроволновой плазмы // *Завод. лаб. Диагностика материалов.* 2019. Т. 85, №1-II. С. 91-95.
23. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионный спектрометр с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» // *Аналитика.* 2020. Т. 10, № 2. С. 140-146.
24. Jankowski K., Dreger M. Study of an effect of easily ionizable elements on the excitation of 35 elements in an Ar-MIP system coupled with solution nebulization // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 269-274.
25. Комин О.В., Пелипасов О.В. Влияние O₂ и Ar на параметры азотной микроволновой плазмы оптического спектрометра «Гранд-СВЧ» // *Тез. докл. IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, 2023.* С. 135.
26. Lemcoff N.O. Nitrogen separation from air by pressure swing adsorption // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1999. V. 120. P. 347-370.
27. Komin, O.V., Pelipasov, O.V. Effect of O₂ in plasma gas on parameters of nitrogen MIP-OES // *J. Anal. At. Spectrom.* 2022. V. 37. P. 1573-1577.
28. Komin, O.V., Pelipasov, O.V. Continuation of investigation of effect of O₂ in plasma gas on parameters of nitrogen microwave-induced plasma optical emission spectrometry //

Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectrosc. 2023. V. 207. Article 106742.

29. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» / В.Г. Гаранин [и др.] // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2022. Т. 88, № 1-II. С. 5-14.

30. Расширение динамического диапазона анализаторов МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 / С.А. Бабин [и др.] // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 4. С. 35-42.

31. Атомно-эмиссионные спектрометры с аргоновой индуктивно связанной плазмой Гранд-ИСП / О.В. Пелипасов [и др.] // Аналитика и контроль. 2024. Т. 28, №4. С. 370-381.

32. Polyakova E.V., Pelipasov O.V. Plasma molecular species and matrix effects in the Hummer cavity microwave induced plasma optical emission spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2020. V. 173. Article 105988.

33. Microwave-sustained inductively coupled atmospheric-pressure plasma (MICAP) for the elemental analysis of complex matrix samples / R. Serrano [et al.] // Talanta. 2024. V. 271. Article 125666.

34. Pelipasov O.V., Polyakova E.V. Matrix effects in atmospheric pressure nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2020. V. 35. P. 1389-1394.

35. Preliminary survey of matrix effects in the Microwave-sustained, Inductively Coupled Atmospheric-pressure Plasma (MICAP) / K.M. Thaler [et al.] // Talanta. 2018. V. 180. P. 28-31.

36. Agilent 4210 MP-AES. Specifications. Сайт компании Agilent. [Электронный ресурс]: <http://hpst.cz/sites/default/files/attachments/5991-7245en.pdf> (дата обращения 20.09.2024).

37. Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. Сайт компании PerkinElmer. [Электронный ресурс]: https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf (дата обращения 20.09.2024).

REFERENCES

1. Beenakker C.I.M. A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure. *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.*, 1976, vol. 31, no. 8-9, pp. 483-486. doi: 10.1016/0584-8547(76)80047-X.

2. Jin Q., Duan Y., Olivares J.A. Development and investigation of microwave plasma techniques in analytical atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.*, 1997, vol. 52, no. 2, pp. 131-161. doi: 10.1016/S0584-8547(96)01553-4.

3. Jankowski K., Jackowska A., Ramsza A.P., Reszke E. A low-flow low-power helium microwave induced plasma for optical and mass spectrometry with solution nebulization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, vol. 23, no. 9, pp. 1234-1238. doi: 10.1039/B803176B.

4. Okamoto T., Okamoto Y. High-power microwave-induced helium plasma at atmospheric pressure for trace element analysis. *IEEJ Trans. Fundam. Mater.*, 2007, vol. 127, no. 5, pp. 272-276.

5. Douglas D.J., French J.B. Elemental analysis with a microwave-induced plasma/quadrupole mass spectrometer system. *Anal. Chem.*, 1981, vol. 53, no. 1, pp. 37-41. doi: 10.1021/ac00224a011.

6. Hammer M.R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.*, 2008, vol. 63, no. 4, pp. 456-464. doi: 10.1016/j.sab.2007.12.007.

7. Schwartz A.J., Cheung Y., Jevtic J., Pikelja V., Menon A., Ray S.J., Hieftje G.M. New inductively coupled plasma for

atomic spectrometry: The microwave sustained, inductively coupled, atmospheric-pressure plasma (MICAP). *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, vol. 31, no. 2, pp. 440-449. doi: 10.1039/C5JA00418G.

8. Kuchumov V.A., Shumkin S.S. [Analysis of the chemical composition of the initial alloy in the production of permanent magnets from Sm-Co alloys]. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU [Scientific and technical bulletins of SPbSPU]*, 2017, vol. 23, no. 1, pp. 219-225` (in Russian).

9. Drovov V.G., Kazimirov A.D., Alkhimov A.B. *SVCh-plazmnoy tsiklonnogo tipa [Microwave plasmatron of cyclone type]* Patent RF, no. 2082284, 1995. (in Russian).

10. Jankowski K., Reszke E. *Microwave induced plasma analytical spectrometry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. 264 p.

11. *MP-AES Instruments 4210 MP-AES*. Available at: <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/microwave-plasma-atomic-emission-spectroscopy-mp-aes/mp-aes-instruments/4210-mp-aes#literature> (accessed 3 June 2024).

12. Serrano R., Grindlay G., Gras L., Mora J. Evaluation of calcium-, carbon- and sulfur-based non-spectral interferences in high-power MIP-OES: comparison with ICP-OES. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, vol. 34, no. 8, pp. 1611-1617. doi: 10.1039/C9JA00148D.

13. *ANCHEM. Stanet li mikrovolnovaia plazma «ubiitsej» plamennoi AAS? [Will microwave plasma become the "killer" of flame AAS?]*. Available at: <http://www.anchem.ru/FOURUM/read.asp?id=13744&recordnum=50> (accessed 3 June 2024) (in Russian).

14. *Microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES). Application eHandbook*. Available at: https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-7282EN_MP-AES-eBook.pdf (accessed 10 October 2024).

15. Pelipasov O.V., Labusov V.A., Put'makov A.N., Chernov K.N., Borovikov V.M., Burumov I.D., Selyunin D.O., Garanin V.G., Zarubin I.A. [Microwave plasma spectrometer "GRAND-SVCH" for atomic emission analysis]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2019, vol. 23, no. 1, pp. 24-34 doi: 10.15826/analitika.2019.23.1.004 (in Russian).

16. Pelipasov O.V., Labusov V.A., Put'makov A.N. [Atomic emission spectrometer with nitrogen microwave plasma "Grand-SVCH"]. *Analitika [Analytics]*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 140-146. (in Russian).

17. Pelipasov O.V., Labusov V.A., Put'makov A.N. *Atomno-emitsonnyye spektrometry s azotnoi mikrovolnovoii plazmoi [Nitrogen Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometers]*. Novosibirsk, NSTU Publishing House, 2021. 211 p. (in Russian).

18. Poliakova E.V., Pelipasov O.V. [Comparison of matrix effects on microwave plasma atomic emission spectrometers]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2021, vol. 25, no. 4, pp. 313-317. (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2021.25.4.004.

19. *Spektrometry opticheskie Grand. Sait Federal'nogo informatsionnogo fonda po obespecheniu edinstva izmerenii. [Optical spectrometers Grand. Site of the Federal Information Fund for Ensuring the Unity of Measurements]*. Available at: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/1408879> (accessed 20 September 2024) (in Russian).

20. Ticová B., Novotný K., Kanický V. Comparison of different spectral resolution ICP-OES spectrometers for the determination of rare earth elements. *Chem. Papers*, 2019, vol. 73, no. 12. pp. 2913-2921. doi: 10.1007/s11696-019-00879-7.

21. Vashchenko P.V., Garanin V. G., Dziuba A.A., Labusov V.A., Pelipasov O.V., e.a. *Sposob opredeleniia sodержaniia elementov i form ikh prisutstviia v dispersnoi probe i ee granulometricheskogo sostava [Method for determining the*

- content of elements and forms of their presence in a dispersed sample and its granulometric composition] Patent RF, no. 2702854, 2019. (in Russian).
22. Pelipasov O.V., Put'makov A.N. [Analysis of motor oils using the "Express" spectrometer and a microwave plasma source]. *Zavod. lab. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2019, vol. 85, no. 1-II, pp. 91-95. (in Russian). doi: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-91-95.
23. Pelipasov O.V., Labusov V.A., Put'makov A.N. [Atomic emission spectrometer with nitrogen microwave plasma "Grand-SVCH"]. *Analitika [Analytiks]*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 140-146. (in Russian). doi: 10.22184/2227-572X.2020.10.2.140.146.
24. Jankowski K., Dreger M. Study of an effect of easily ionizable elements on the excitation of 35 elements in an Ar-MIP system coupled with solution nebulization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, vol. 15, pp. 269-274. doi: 10.1039/A906941K.
25. Komin O.V., Pelipasov O.V. [Effect of O₂ and Ar on the parameters of nitrogen microwave plasma of the Grand-SVCH optical spectrometer]. *IV Vserossiiskaia konferentsiia po analiticheskoi spektroskopii s mezhdunarodnym uchastiem [IV All-Russian Conference on Analytical Spectroscopy with International Participation]*. Krasnodar, 2023, pp. 135 (in Russian).
26. Lemcoff N.O. Nitrogen separation from air by pressure swing adsorption. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999, vol. 120, pp. 347-370. doi: 10.1016/S0167-2991(99)80557-6.
27. Komin, O.V., Pelipasov, O.V. Effect of O₂ in plasma gas on parameters of nitrogen MIP-OES. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2022, vol. 37, pp. 1573-1577. doi: 10.1039/D2JA00154C.
28. Komin, O.V., Pelipasov, O.V. Continuation of investigation of effect of O₂ in plasma gas on parameters of nitrogen microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.*, 2023, vol. 207, article 106742. doi: 10.1016/j.sab.2023.106742.
29. Garanin V.G., Nekliudov O.A., Petrochenko D.V., Semenov Z.V., Pankratov S.V., Vashchenko P.V. [Atomic Spectral Analysis Software "Atom"]. *Zavod. lab. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2022, vol. 88, no. 1-II, pp. 5-14. doi: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-103-111. (in Russian).
30. Babin S.A., Labusov V.A., Selyunin D.O., Pelipasov O.V. [Expansion of the dynamic range of MAES analyzers based on the BLPP-2000 and BLPP-4000 photodetector lines]. *Analitika i kontrol' [Analytiks and control]*, 2021, vol. 25, no. 4, pp. 35-42. doi: 10.15826/analitika.2021.25.4.011. (in Russian).
31. Pelipasov O.V., et al. [Atomic emission spectrometers with argon inductively coupled plasma Grand-ISP]. *Analitika i kontrol' [Analytiks and control]*, 2024, vol. 28, no. 4, pp. 370-381. doi: 10.15826/analitika.2024.28.4.003 (in Russian).
32. Polyakova E.V., Pelipasov O.V. Plasma molecular species and matrix effects in the Hummer cavity microwave induced plasma optical emission spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.*, 2020, vol. 173, article 105988. doi: 10.1016/j.sab.2020.105988.
33. Serrano R., Grindlay G., Gras L., Mora J. Microwave-sustained inductively coupled atmospheric-pressure plasma (MICAP) for the elemental analysis of complex matrix samples. *Talanta*, 2024, vol. 271, article 125666. doi: 10.1016/j.talanta.2024.125666.
34. Pelipasov O.V., Polyakova E.V. Matrix effects in atmospheric pressure nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, vol. 35, pp. 1389-1394. doi: 10.1039/D0JA00065E.
35. Thaler K.M., Schwartz A.J., Haisch C., Niessner R., Hieftje G.M. Preliminary survey of matrix effects in the Microwave-sustained, Inductively Coupled Atmospheric-pressure Plasma (MICAP). *Talanta*, 2018, vol. 180, pp. 28-31. doi: 10.1016/j.talanta.2017.12.021
36. *Agilent 4210 MP-AES. Specifications. Sait kompanii Agilent. [Agilent 4210 MP-AES. Specifications. Agilent website]*. Available at: <http://hpst.cz/sites/default/files/attachments/5991-7245en.pdf> (accessed 20 September 2024) (in Russian).
37. *Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. Sait kompanii PerkinElmer. [Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. PerkinElmer website]*. Available at: https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf (accessed 20 September 2024) (in Russian).