

## ВЛИЯНИЕ МАТРИЧНОГО ЭЛЕМЕНТА И КИСЛОТЫ НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИГНАЛЫ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С АЗОТНОЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2020 г. Е. В. Полякова<sup>a, b, \*</sup>, Ю. Н. Номероцкая<sup>b</sup>, А. И. Сапрыкин<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: e\_polyak@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.01.2019 г.

После доработки 01.11.2019 г.

Принята к публикации 01.11.2019 г.

Изучено влияние матричных элементов (Na, In, Bi, Zn, Cu), а также азотной и соляной кислот на аналитические сигналы примесных элементов в атомно-эмиссионной спектрометрии с азотной микроволновой плазмой (АЭС МП). Показано, что в диапазоне концентраций кислот 0.1–0.5 М (для редкоземельных элементов 0.1–0.9 М) аналитические сигналы элементов не изменяются. Присутствие матричного элемента в концентрации 1 мас. % приводит к значительному изменению сигнала для большинства элементов, что необходимо учитывать при выборе стратегии градуирования. Показано, что для АЭС МП необходимо строго соблюдать соответствие проб и градуировочных растворов по типу и концентрации кислоты и матричных элементов.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектрометрия, азотная микроволновая плазма, матричный эффект, примеси, кислота.

**DOI:** 10.31857/S004445022004012X

Атомно-эмиссионный спектральный анализ — широко распространенный многоэлементный метод. Известно, что при всех вариантах возбуждения спектров метод подвержен матричным влияниям самой различной природы [1, 2]. Недавно появившийся на рынке аналитического оборудования спектрометр для атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой имеет ряд преимуществ (простота, низкая стоимость, благодаря использованию азота, и т.д.), делающих его привлекательными для рутинного анализа [3]. Коммерчески доступную в последние годы аппаратуру АЭС МП применяют для анализа объектов различной природы [4–10], однако исследования матричных влияний в азотной микроволновой плазме атмосферного давления немногочисленны [11, 12]. Известно, что при анализе проб с высоким содержанием матричных элементов методом АЭС с индуктивно связанной плазмой (ИСП) выбирают такое разбавление пробы, при котором влияние матрицы минимально, или используют градуировочные образцы, содержащие матричный элемент [13–15]. Задачи такого рода часто возникают при анализе функциональных

материалов, различных соединений и сплавов, геологических проб.

Цель данной работы — определение аналитических возможностей метода АЭС МП для анализа объектов, содержащих матричные элементы (Na, In, Bi, Zn, Cu), а также изучение влияния используемой кислоты на величины аналитических сигналов (АС) примесных элементов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Оборудование и реактивы.** Работу выполняли на спектрометре 4100 MP-AES (Agilent Technologies, Australia), снабженном стандартным магнетроном с частотой 2450 МГц, монохроматором Черни-Тернера, термостатируемым элементом Пельтье ПЗС-детектором. Для получения азота использовали генератор 4107 Nitrogen Generator (Agilent Technologies, China). Мощность плазмы 1 кВт, наблюдение аксиальное в “нулевом” положении. Для ввода проб использовали инертный распылитель OneNeb (Agilent, Spain) и двухпроходную камеру циклонного типа Cyclonic Spray Chamber, Double Pass (Agilent, USA). Время стабилизации плазмы составило 15 с, число вводов про-

**Таблица 1.** Используемые аналитические линии элементов-примесей

Элемент, аналитическая линия, нм	Элемент, аналитическая линия, нм	Элемент, аналитическая линия, нм
Ag 328.068 (I)	Gd 342.247 (II)	Sb 231.147 (I)
Al 396.152 (I)	Hf 339.980 (I)	Sc 361.383 (II)
As 193.695 (I)	Ho 345.600 (II)	Se 196.026 (I)
Au 242.795 (I)	K 766.491 (I)	Si 251.611 (I)
B 249.772 (I)	La 394.910 (II)	Sm 442.434 (II)
Ba 455.403 (II)	Li 670.784 (I)	Sn 317.505 (I)
Be 234.861 (II)	Lu 261.542 (II)	Sr 407.771 (II)
Ca 393.366 (II)	Mg 285.213 (I)	Ta 268.473 (II)
Cd 228.802 (I)	Mn 403.076 (I)	Tb 350.917 (II)
Ce 446.021 (II)	Mo 379.825 (I)	Te 214.281 (I)
Co 345.351 (I)	Na 588.995 (I)	Ti 334.941 (I)
Cr 425.433 (I)	Nb 309.418 (II)	Tm 315.104 (II)
Cu 324.754 (I)	Nd 430.358 (II)	V 309.311 (II)
Dy 353.171 (II)	Ni 352.454 (I)	W 400.875 (I)
Er 337.271 (II)	Pb 405.781 (I)	Y 371.029 (II)
Eu 381.967 (II)	Pr 422.535 (II)	Yb 328.937 (II)
Fe 371.993 (I)	Rb 780.027 (I)	Zn 213.857 (I)
Ga 417.204 (I)	Re 346.046 (I)	Zr 343.823 (II)

бы – 3, число пикселей для обработки аналитических сигналов – 1. Выбраны наиболее интенсивные аналитические линии примесных элементов, свободные от спектральных наложений (табл. 1).

Для приготовления растворов матричных элементов использовали металлические Bi, In, Cu, Zn (все ос. ч.), NaCl ос. ч, HNO<sub>3</sub> ос. ч, HCl ос. ч, деионизованную воду с удельным сопротивлением  $\geq 18$  Мом/см (Ultrapure Water System Direct Q-3, Millipore). Для введения примесей использовали растворы многоэлементных стандартов (МЭС): МЭС 1 (Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, P – 50 мг/л, Li – 10 мг/л), МЭС 2 (B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti – 50 мг/л), МЭС 3 (As, Sn, Rb, Pb, Se, Sb, Te – 50 мг/л, Ba, Sr – 20 мг/л, Be, Ag, Au – 10 мг/л, Hg – 5 мг/л), МЭС 4 (W, Hf, Mo, Nb, Re, Ta, Zr – 50 мг/л), МЭС 5 (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu – 50 мг/л) (Скат, Россия).

Для изучения влияния кислоты готовили растворы, содержащие 2 мг/л примесных элементов (для элементов, содержащихся в исходных смесях в концентрациях ниже 50 мг/л, конечная концентрация была соответственно пропорционально ниже), концентрацию HNO<sub>3</sub> или HCl увеличивали до 1.2–1.4 М. В экспериментах с матричными элементами концентрация примесей также составляла 2 мг/л, а концентрация матричного элемента составляла 0–1 мас. % для In, Bi, Zn, Cu, 0–0.4 мас. % для Na.

**Обработка спектральной информации.** Чтобы учесть фон и возможный контрольный опыт, рассчитывали разницу в интенсивностях примесных элементов с матрицей и “чистой” матрицы соответствующей концентрации. Матричный эффект рассчитывали как отношение интенсивности линии с кислотой (или матрицей) к интенсивности без матрицы. Погрешность измерения интенсивности составляет в среднем 2%, для некоторых элементов (Se, Te и др.) – до 5%, поэтому погрешность отношения интенсивностей (матричного эффекта) составляет максимально 7.5%. Этот интервал на графиках представлен пунктирными линиями. Изменение значения в пределах  $\pm 7.5\%$  от первоначального значения считали незначительным.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Влияние кислотности раствора.** В связи с тем, что широкий круг объектов – это твердые пробы, требующие перевода в раствор, изучали влияние азотной и соляной кислот, а также их смеси на изменение АС элементов. Известно, что кислотность раствора может влиять на интенсивности АС в гелиевой МП низкого давления [16], для азотной плазмы наблюдали подавление сигналов при увеличении концентрации азотной кислоты до 10 мас. % (камера, разработанная Окамото [12]). Показано, что для большинства элементов АС при изменении концентрации кислоты изменяется незначительно, а для щелочных, щелочноземельных элементов, а также Fe, Si, Bi, Ni, V снижается значительно (рис. 1). Также установлено, что для B, Cd, Fe, Mn, Ga, Si, Ti направление изменения АС в присутствии соляной и азотной кислот различается. Для большинства редкоземельных элементов (РЗЭ) величина АС изменяется незначительно с увеличением концентрации кислоты. Сигналы значительно возрастают для Tb, Tm, Yb, Lu в присутствии соляной кислоты, значительно уменьшаются для Sc, Y, Gd, Er в случае обеих кислот и для Eu, Sm, Pr только в присутствии соляной кислоты. Усиление интенсивности АС в солянокислом растворе хлоридов щелочных металлов наблюдали также в гелиевой МП для Cd, Fe, Mn [16, 17] и для Fe в ар-

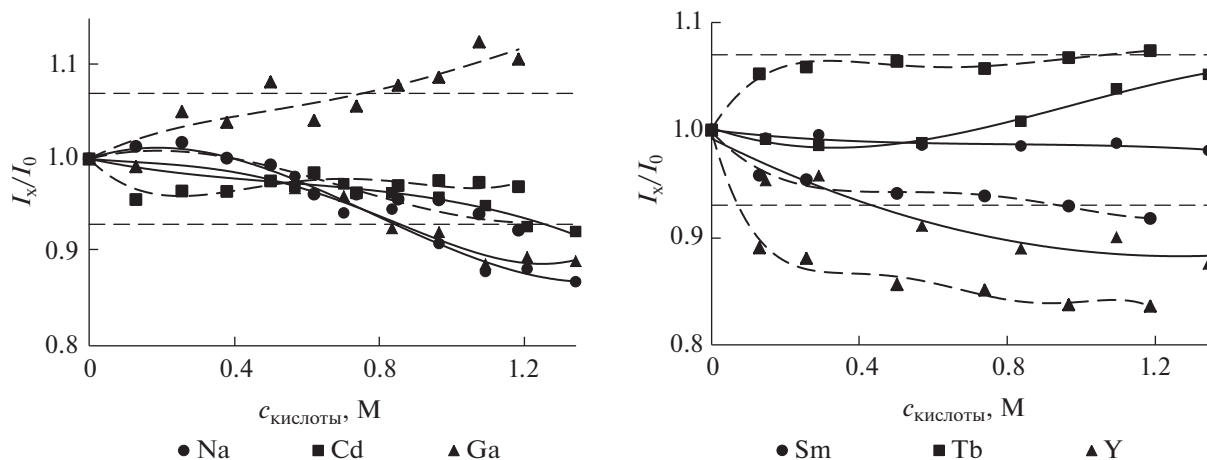


Рис. 1. Изменение аналитических сигналов элементов в присутствии HCl (пунктирные линии) и HNO<sub>3</sub> (сплошные линии). Горизонтальными пунктирными линиями показан интервал, в котором изменение аналитического сигнала незначимо.

гоновой МП [18]. Причиной этого явления считается более высокая летучесть хлоридов по сравнению с оксидами [17]. Диапазон кислотности, в котором не происходит значимого изменения АС, составляет 0.1–0.5 М для большинства элементов, для РЗЭ – 0.1–0.9 М. Таким образом, для АЭС МП задача соответствия вида кислоты и ее концентрации в пробах и образцах сравнения остается актуальной независимо от наличия или природы матричного элемента.

**Влияние элемента-основы.** На рис. 2 показано изменение матричного эффекта при увеличении концентрации матричного элемента. Для матричных элементов натрия и индия элементы-примеси демонстрируют два вида зависимости: возрастание АС с последующим снижением или неуклонное снижение (Zn, Cd, В, W, Be, Cu, Si). Перечень примесей, для которых характерны такие типы изменения, совпадают для обоих матричных элементов. Для всех изученных линий изменение интенсивности значимо. В присутствии висмута и цинка матричный эффект выражен гораздо слабее. Изменение интенсивности в присутствии висмута для большинства элементов лежит в диапазоне 20% (за исключением Ba, Sr и Cu) и в пределах 10% в случае цинка. В присутствии меди лишь немногие линии демонстрируют отсутствие матричного эффекта, интенсивность большинства линий монотонно и значимо возрастает.

Учитывая значимое изменение АС примесных элементов, для градуирования необходимо добавлять матричный элемент в растворы сравнения. Кроме того, значительное влияние натрия на большинство аналитических линий затрудняет анализ

минеральных вод с различным содержанием натрия методом АЭС МП. Необходима проверка правильности результатов анализа и образцов, содержащих медь на уровне более 200 мг/л.

**Выбор концентрации матричного элемента.** При анализе реальных объектов важно выбрать такую величину разбавления, которая обеспечит минимальные пределы обнаружения. Для выявления оптимальной концентрации матричного элемента использовали способ, предложенный в работе [19]. Построили зависимости величины АС с учетом разбавления пробы (например, при анализе металла 0.1 мас. % основного элемента соответствует разбавлению пробы в 1000 раз, 1 мас. % основного элемента – соответственно в 100 раз и т.д.) от концентрации матричного элемента. Значение по оси ординат, равное единице, соответствует максимальному АС с учетом разбавления (R) металлической пробы. Примеры кривых приведены на рис. 3. Видно, что для висмута максимальные сигналы с учетом разбавления пробы наблюдаются при максимальном содержании висмута в растворе. Аналогичные результаты получены для цинка и меди. В присутствии индия наблюдается два максимума: при 0.2–0.3 мас. % (В, Si, Ti, Nb) и 1 мас. %. Таким образом, для количественного анализа необходимы две серии растворов с различными содержаниями матрицы для двух групп элементов. Аналогичные результаты получены для натрия.

При определении примесей в висмуте, цинке и меди методом АЭС МП пределы обнаружения примесей составляют  $n \times 10^{-6}$  мас. % для Li, Sr;  $n \times 10^{-5}$  мас. % для Al, В, Ba, Be, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Ti, V, Zr ( $n = 1-9$ );  $n \times 10^{-4}$  мас. % для Ca, Cd, Co, Ga, In, Mg, Mo, Na, Pb, Rb, Re, W;  $n \times 10^{-3}$  мас. %

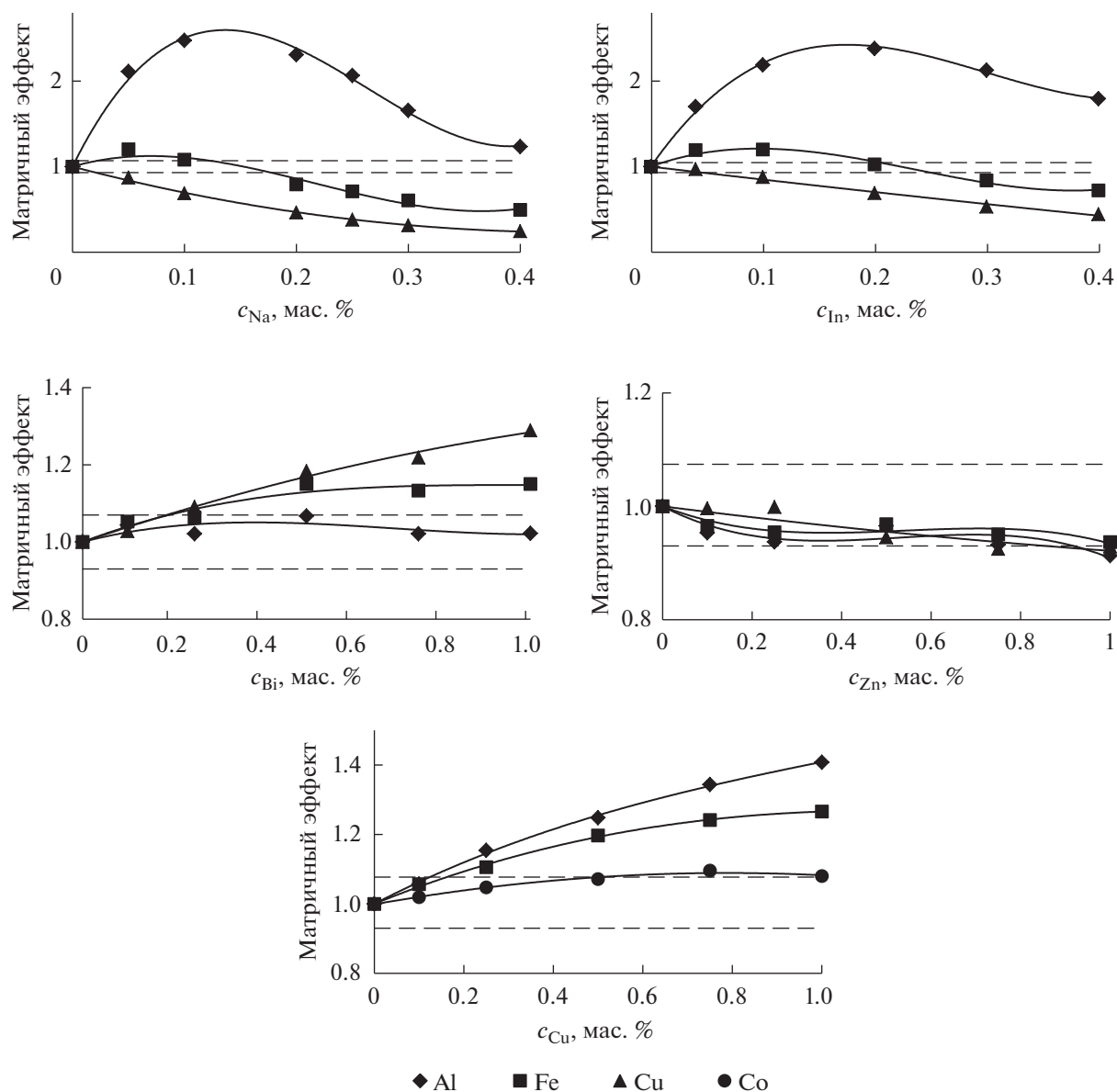


Рис. 2. Изменение интенсивностей сигналов элементов-примесей в присутствии элементов основы. Пунктиром показан интервал, в котором матричный эффект незначим.

для As, Hf, Nb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, PЗЭ, что на один-два порядка выше, чем для АЭС ИСП [19]. В металлическом индии методом АЭС МП пределы обнаружения примесей составляют  $n \times 10^{-6}$  мас. % для Li, Sr;  $n \times 10^{-5}$  мас. % для Al, В, Ва, Ве, Cr, Cu, Fe, К, Mn, Ni, Ti, V, Zr;  $n \times 10^{-4}$  мас. % для Ca, Cd, Co, Ga, In, Mg, Mo, Na, Pb, Rb, Re, W;  $n \times 10^{-3}$  мас. % для Hf, Nb, Sb, Si, Sn, Ta, PЗЭ,  $n \times 10^{-2}$  мас. % для As, Te. Метод АЭС МП можно использовать для анализа металлов чистотой менее 98–99% и сплавов. В целом в методе АЭС МП реакция на изменение состава пробы выражена сильнее, чем в методе АЭС ИСП.

\*\*\*

Таким образом, при содержании кислоты ( $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ )  $> 0.5$  М (для PЗЭ  $> 0.9$  М) происходит изменение АС в АЭС МП для Na, Rb, Ca, Ba, Co, Cd, Ga, Mn, Ni, Se, Sr, Ti, V, Er, Y, Tm. При приготовлении растворов сравнения необходимо соблюдение одинаковых условий не только по кислотности, но и по природе используемой кислоты. Присутствие матричных элементов в концентрации до 1 мас. % в растворе значительно изменяет АС примесей, что необходимо учитывать при градуировании.

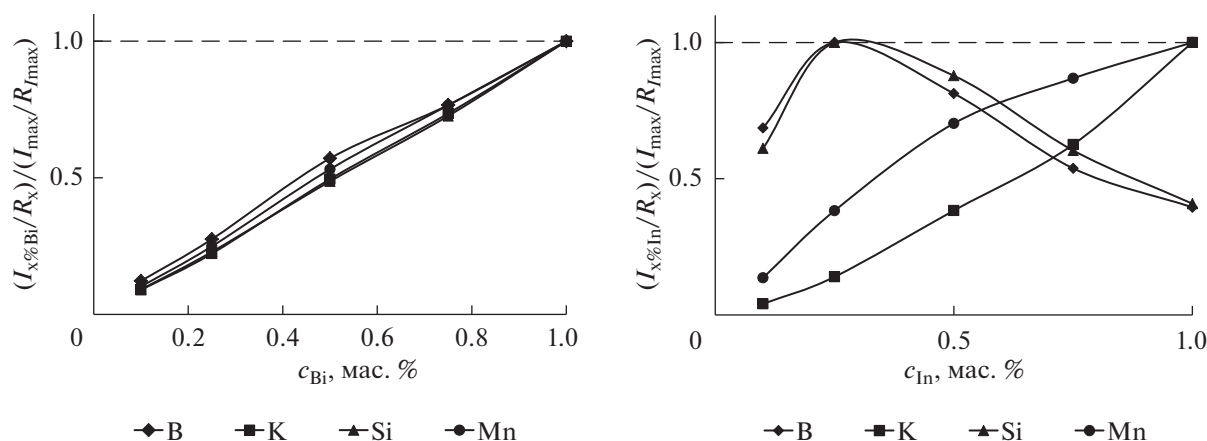


Рис. 3. Выбор оптимального содержания матричного элемента для получения низких пределов обнаружения (максимальных аналитических сигналов примесей, что соответствует единице по шкале ординат).

Работа выполнена по Программе ФНИ государственных академий наук на 2013–2020 гг. (проект V.45.1.4.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jankowski K.J., Reszke E. Microwave induced plasma analytical spectrometry / RSC Analytical Spectroscopy Monographs. № 12. London: The Royal Society of Chemistry, 2011. 248 p.
- Li W., Simmons P., Shrader D., Herrman T.J., Dai S.Y. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer // *Talanta*. 2013. V. 112. P. 43.
- Hammer M. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma // *Spectrochim. Acta B*. 2008. V. 63. P. 456.
- Balogh Z., Harangi S., Gyulai I., Braun M., Hubay K., Tóthmérész B., Simon E. Exploring river pollution based on sediment analysis in the Upper Tisza region (Hungary) // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. V. 24. P. 4851.
- Karlsson S., Sjöberg V., Ogar A. Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (*Helianthus annuus*) // *Talanta*. 2015. V. 135. P. 124.
- Simon E., Kis O., Jakab T., Kolozsvári I., Málnás K., Harangi S., Baranyai E., Miskolezi M., Tóthmérész B., Dévai Gy. Assessment of contamination based on trace element concentrations in *Gomphus flavipes* (Odonata: Insect) larvae of the Upper Tisza Region // *Ecotoxicol. Environ. Safety*. 2017. V. 136. P. 55.
- Zhao Y., Li Z., Ross A., Huang Z., Chang W., Ou-yang K., Chen Y., Wu C. Determination of heavy metals in leather and fur by microwave plasma-atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta B*. 2015. V. 112. P. 6.
- Ozbek N., Akman S. Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties // *Food Chem.* 2016. V. 192. P. 295.
- Gallego Ríos S.E., Peñuela G.A., Ramírez Botero C.M. Method validation for the determination of mercury, cadmium, lead, arsenic, copper, iron, and zinc in fish through microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) // *Food Anal. Methods*. 2017. V. 10. P. 3407.
- Ozbek N., Akman S. Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry // *LWT – Food Sci. Technol.* 2015. V. 61. P. 532.
- Burman J.-O., Bostrom K. Comparison of different plasma excitation and calibration methods in the analysis of geological materials by optical emission spectrometry // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. P. 516.
- Zhang Z., Wagatsuma K. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta B*. 2002. V. 57. P. 1247.
- Todoli' J.L., Gras L., Hernandis V., Mora J. Elemental matrix effects in ICP-AES // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 142.
- Donati G.L., Amais R.S., Williams C.B. Recent advances in inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2017. V. 32. P. 1283.
- Dubuisson C., Poussel E., Mermet J.M. Comparison of ionic line-based internal standardization with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry to compensate for sodium effects on accuracy // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 1265.
- Kawaguchi H., Vallee B.L. Microwave excitation emission spectrometry. Determination of picogram quantities of metals in metalloenzymes // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. P. 1029.
- Atsuya I., Kawaguchi H., Vellion C., Vallee B.L. Enhancement of emission by potassium chloride in the low-pressure microwave induced plasma emission spectrometer // *Anal. Chem.* 1977. V. 49. P. 1489.
- Jin Q., Zhang H., Wang Y., Yuan X., Yang W. Study of analytical performance of a low-powered microwave plasma torch in atomic emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 851.
- Medvedev N.S., Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I. Comparison of analytical performances of inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for trace analysis of bismuth and bismuth oxide // *Spectrochim. Acta B*. 2018. V. 142. P. 23.