

Использование наночастиц оксида меди для повышения чувствительности ЛИЭС при анализе жидких образцов

Н.В. Тарасенко, В.В. Кирис, Е.А. Невар, М.И. Неделько,
Е.А. Ершов-Павлов.

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск
E-mail: yavasya@yandex.ru

Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) – метод анализа, основанный на испарении исследуемого материала и возбуждении спектров его излучения под действием лазерного импульса. Метод может использоваться для анализа образцов в любом агрегатном состоянии. Однако непосредственный анализ жидких образцов при помощи ЛИЭС затруднен его относительно низкой чувствительностью по сравнению с другими инструментальными методами анализа жидкости, в частности, – ИСП-ОЭС, ААС, ИСП-МС. Поэтому при анализе с помощью ЛИЭС жидкие образцы стремятся перевести в твердую фазу [1]. Дополнительное усиление аналитического сигнала ЛИЭС возможно при использовании в качестве субстрата наночастиц (НЧ) [2]. Целью настоящей работы было изучение влияния наночастиц оксида меди на аналитические возможности ЛИЭС при анализе водных растворов.

Наночастицы были приготовлены методом погруженного электрического разряда. Разряд зажигался между двумя медными электродами, погруженными в химический стакан, содержащий 100 мл дистиллированной воды. Для экспериментов использовали источник питания, генерирующий высоковольтный искровой разряд переменного тока с пиковым значением ~ 60 А и длительностью импульса ~ 60 мкс. Частота следования импульсов составляла ~ 100 Гц. Продолжительность синтеза НЧ составляла 2 мин.

Размер и форма синтезированных наночастиц были оценены с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Средний размер частиц находился в диапазоне 10–20 нм. Концентрация материала наночастиц, измеренная при помощи спектрометра с индуктивно связанной плазмой IRIS Intrepid Duo (Thermo), составила 320 мг/дм³. Калибровочные растворы готовили путем добавления в дистиллированную воду соответствующего объема мультиэлементного стандарта N9 фирмы Merck для спектрометров с индуктивно связанной плазмой.

Подробное описание экспериментальной установки для проведения ЛИЭС анализа приведено в работе [3].

В качестве подложки для нанесения образцов использовалась политетрафторэтиленовая пластина. Политетрафторэтилен химически инер-

тен, обладает бедным спектром и не смачивается водой, что обеспечивает получение достаточно воспроизводимых и однородных пятен после сушки растворов. Пробоподготовка образцов производилась следующим образом: на поверхность подложки наносили каплю коллоидного раствора наночастиц (объем 10 мкл) и при помощи нагревательного элемента проводили ее сушку. Данную процедуру повторяли несколько раз, после чего на эту же область наносилась капля исследуемого раствора того же объема и проводилась ее сушка.

С целью оптимизации аналитических характеристик была исследована зависимость интенсивности и среднеквадратичного отклонения интенсивности спектральных линий от поверхностной плотности наночастиц, максимумы интенсивности спектральных линий аналита достигались при плотностях НЧ порядка $\sim 0.1\text{--}0.12$ мг/см², однако отношение максимумов к их среднеквадратичному отклонению достигается при более высоких плотностях частиц $\sim 0.15\text{--}0.2$ мг/см², поэтому в дальнейших измерениях использовалась плотность НЧ 0.2 мг/см².

Для анализируемых элементов были выбраны наиболее чувствительные в исследованном диапазоне спектральные линии: Вe II 313.042 нм, Cr I 357.868 нм, Ni I 349.295 нм, Tl I 535.046 нм, Pb I 405.781 нм. Калибровочные графики, построенные в диапазоне 0–0.2 мг/дм³, продемонстрировали высокий коэффициент детерминации R^2 – от 0.887 для таллия до 0.999 для бериллия. Оценка предела обнаружения осуществлялась согласно классическому выражению $3\delta/k$, где k – коэффициент наклона калибровочного графика, δ – среднеквадратичное отклонение сигнала, полученное при измерениях в образце с нулевым содержанием аналита. Оцененные таким образом пределы определения элементов при использовании одного лазерного импульса составили для бериллия – 0,0053 мг/дм³, хрома – 0,033 мг/дм³, свинца – 0,32 мг/дм³, никеля – 0,1 мг/дм³, таллия – 0,12 мг/дм³.

В отсутствие слоя наночастиц, при нанесении аналита непосредственно на политетрафторэтиленовую подложку, спектральные линии анализируемых элементов не регистрировались даже при концентрации аналитов 0.2 мг/дм³. Таким образом, можно сделать вывод, что усиление интенсивности линий обусловлено влиянием наночастиц.

1. *Qingyu Lin, Zhimei Wei, Mingjun Xu et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 14392–14399.
2. *Rusak D.A., Anthony T.P., Bell Z.T.* // RSI. 2015. V. 86. P. 116106.
3. *Бураков В.С., Бельков М.В., Курис В.В. и др.* // ЖПС. 2018. Т. 85, № 5. С. 760–766.