

Инструментальные решения для элементного анализа на основе плазменной спектрометрии

А. Е. Каменщиков¹, В. В. Родченкова²

УДК 543.51+543.423.1

Элементный анализ востребован практически во всех отраслях: в металлургии, экологии, сельском хозяйстве, фармацевтике, криминалистике, химии, микроэлектронике, нефтяной и пищевой промышленности, в производстве авиационных материалов и т. д. Среди других аналитических методов заметное место занимает спектрометрия с индуктивно связанный плазмой (ИСП). В статье рассмотрены особенности методов масс-спектрометрии и оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой. Оба метода эффективно дополняют друг друга. Подробно описаны возможности, преимущества и технические характеристики передовых моделей спектрометров ИСП-МС (SUPEC 7000) и ИСП-АЭС (EXPEC 6500).

Ключевые слова: элементный анализ, масс-спектрометр с индуктивно связанный плазмой, атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанный плазмой, детектор, коллизионно-реакционная ячейка, масс-анализатор

Для элементного анализа жидких проб традиционно используют ИСП-спектрометры, как оптические эмиссионные (или атомно-эмиссионные), так и масс-спектрометры [1, 2]. Эти технологии получили широкое распространение благодаря уникальным свойствам плазменного (ИСП) источника фотонов или ионов, к которым, в первую очередь, можно отнести высокую температуру и стабильность. ИСП-спектрометры характеризуются самым незначительным влиянием матрицы, низкими пределами обнаружения и максимальной достоверностью получаемых результатов. В частности, это позволяет во многих случаях калибровать прибор по образцам, существенно отличающимся по матричному составу от анализируемой пробы. Например, зачастую для калибровки можно использовать искусственные калибровочные смеси, а затем по этим калибровкам определять с хорошей точностью состав тех или иных сплавов.

¹ ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ».

² Московский авиационный институт.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой

Масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой (ИСП-МС, ICP-MS) – высокочувствительный метод, который позволяет определять одновременно практически все элементы и их изотопы с высокой производительностью и селективностью. Метод применяется в самых разнообразных областях, таких, как экология, геология, металлургия, археология, криминастика, атомная промышленность и многие другие.

В спектрометрах ИСП-МС источником аналитического сигнала являются ионы, возникающие в облаке индуктивно связанный плазмы. Тело плазмы состоит из ионизированных атомов аргона и имеет форму тора (бублика) с внешним диаметром около 18 мм. Плазма создается внутри кварцевой трубки, так называемой плазменной горелки. Энергия телу плазмы передается с помощью навитого вокруг горелки индуктора, который создает вихревое переменное электрическое поле с частотой 27 или 40 МГц,

тем самым заставляя атомы аргона соударяться, ионизировать друг друга и одновременно ионизировать атомы пробы.

Проба, как правило, подается в жидком виде, распыляется и попадает в центральную часть тела плазмы. Затем ионизированные атомы пробы пролетают со сверхзвуковой скоростью через отверстие входного конуса, формируются в однородный ионный пучок и направляются в масс-анализатор.

Существует несколько типов масс-анализаторов. Наиболее распространены квадрупольный, времязпролетный и магнито-секторный. Любой из них способен разделять с тем или иным разрешением ионы по соотношению массы к заряду (m/z) во всем диапазоне масс. Конструкция любого ИСП-МС-спектрометра состоит из системы ввода пробы; источника ионов ИСП-интерфейской ионной оптики; проводника ионов, включая коллизионную/реакционную ячейку; масс-анализатора; системы детектирования, а также системы вакуумирования. В статье мы кратко затронем только ИСП-МС-спектрометры с квадрупольным масс-анализатором, как наиболее распространенные и одновременно конкурирующие с их родственными оптическими ИСП-АЭС-спектрометрами. Хотя правильнее было бы их рассматривать как два комплементарных, а не конкурентных метода.

К преимуществам таких ИСП-МС-спектрометров относятся высокая чувствительность, воспроизведимость, селективность и доступность стандартных образцов.

После прохождения систем входных конусов и ионных линз ионы попадают в масс-анализатор, где разделяются переменным электрическим полем в соответствии с отношением массы к заряду. Детектирование сигнала на каждой массе осуществляется быстро, за доли секунды, а переход между массами – мгновенно. Таким образом, реализуется автоматический, высокопроизводительный последовательный анализ.

В подавляющем большинстве применений образец предварительно необходимо перевести в раствор. Это обстоятельство накладывает большой перечень требований к лаборатории и ее персоналу. Подробнее эта тема будет раскрыта в следующих публикациях.

Однако, существует технология, позволяющая проводить анализ твердого образца напрямую, без его перевода в раствор. Методом лазерной абляции происходит локальное испарение пробы с последующим переносом ее в плазму ИСП-МС. Метод находит все большее применение и весьма перспективен

для определенного спектра применений. Он позволяет проводить картирование поверхности твердых образцов, получать пространственное распределение элементов с микронным разрешением. Луч лазера последовательно «обстреливает» по определенной траектории поверхность твердого образца, а образующийся при этом аэрозоль из микрочастиц переносится потоком газа в тело плазмы, где происходит ионизация атомов и их масс-спектральный анализ.

Масс-спектрометр с индуктивно связанный плазмой SUPEC 7000

Квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанный плазмой SUPEC 7000 (FPI, Китай) позволяет регистрировать массы от 4 до 260 а. е. м., проводить многоэлементный анализ содержаний примесей в диапазоне концентраций от долей ppb до процентов, как в особо чистых материалах химической промышленности и микроэлектроники, так и в сложных геологических и металлургических матрицах (рис. 1, 2). Кроме этого, с его помощью можно определять изотопные отношения, что представляет особый интерес для лабораторий предприятий атомной промышленности.

Чувствительность на уровне $50 \cdot 10^6$ имп·с⁻¹/ppb на легких и $350 \cdot 10^6$ имп·с⁻¹/ppb на тяжелых массах. Низкий уровень фонового сигнала во всем диапазоне масс: <0,5 имп·с⁻¹. Низкий уровень мешающих ионов: CeO/Ce <2,5%. Высокая стабильность сигнала: СКО не более 2%. Высокая стабильность масс-калибровки: не более 0,025 а. е. м. в сутки.



Рис. 1. Масс-спектрометр с индуктивно связанный плазмой SUPEC 7000

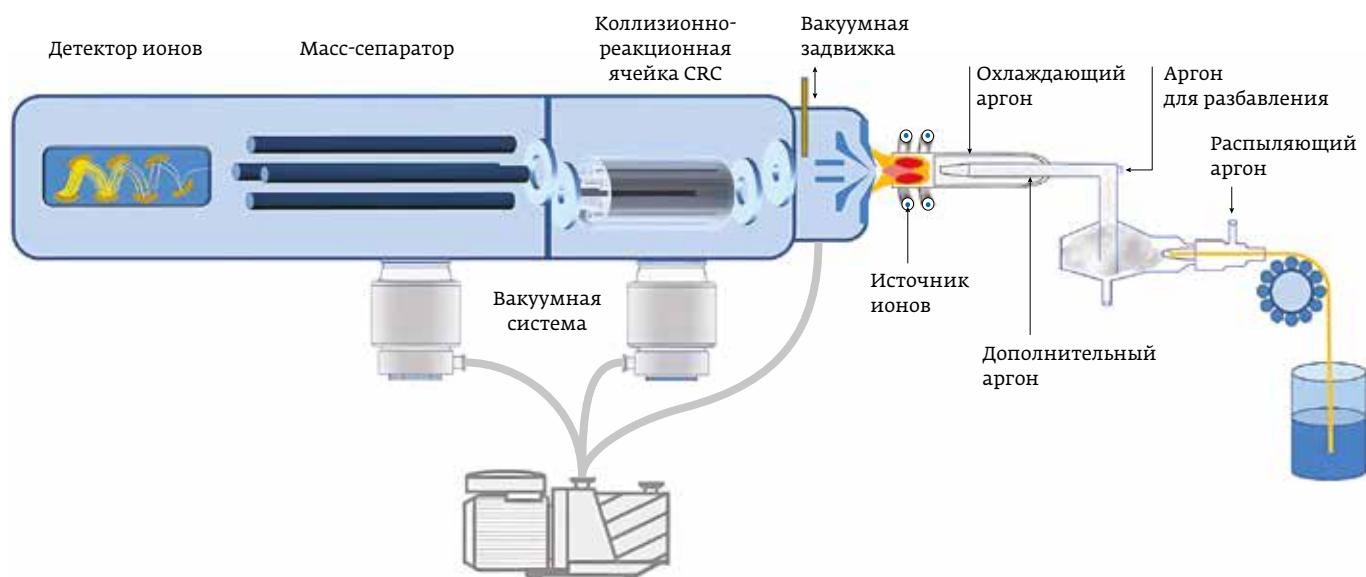


Рис. 2. Схема масс-спектрометра с индуктивно связанный плазмой

Спектрометр имеет улучшенный функционал системы ввода пробы:

- термоэлектрическое охлаждение распылительной камеры снижает количество растворителя в плазме, увеличивает чувствительность, снижает полиатомные влияния;
- дополнительное разбавление аэрозоля пробы аргоном облегчает анализ высокосолевых растворов, снижает образование оксидов и гидридов, уменьшая при этом полиатомные влияния, позволяет дополнительно разбавить образец автоматически, без добавления разбавителя;
- дополнительная система дожигания уменьшает карбидизацию системы ввода пробы (горелка и входные конусы), улучшает работоспособность плазмы при анализе образцов на основе органических растворов;
- простая и удобная конструкция полуразборной горелки упрощает процедуры обслуживания спектрометра;
- перистальтический насос с двенадцатью роликами обеспечивает равномерную подачу и высокую стабильность. В качестве опции предусмотрена система ввода пробы для высокосолевых растворов.

SUPEC 7000 комплектуется семью встроенными контроллерами потоков газов: три канала для ввода пробы и образования плазмы, дополнительные - для разбавления пробы аргоном и сжигания органики кислородом.

Стабильный источник ионов - индуктивно связанный плазма, создаваемая патентованым

твердотельным генератором с самовозбуждением и мгновенной частотной подстройкой импеданса (рис. 3). Способен мгновенно и эффективно подстраиваться под любые типы образцов, включая органические растворители, а водяное охлаждение обеспечивает высокую стабильность и надежность. В конструкции отсутствуют подвижные элементы (подстроочные конденсаторы), а благодаря балансной схеме подключения индуктора экранирование плазмы не требуется. Частота 27,12 МГц, мощность 500–1600 Вт, потребление аргона 12 л/мин на 1100 Вт. Экономия аргона в холостом режиме работы - iStandby Mode - 500 Вт при 6 л/мин.

В конструкции квадрупольного масс-анализатора используются молибденовые стержни, обеспечивающие высокую стабильность масс-калибровки за счет

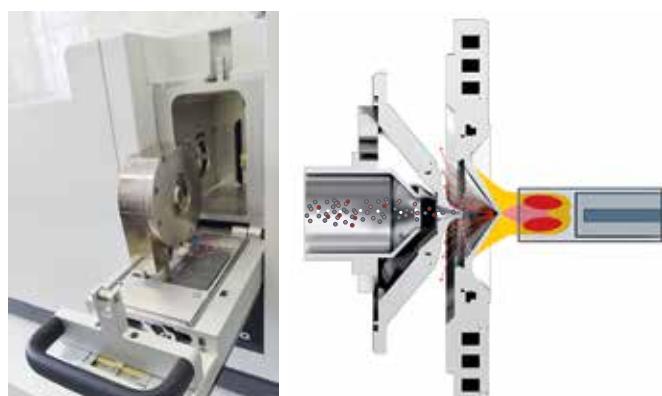


Рис. 3. Плазменный интерфейс

малого коэффициента термического расширения. Дополнительно стабильность достигается за счет того, что генератор квадруполя нечувствителен к изменениям температуры и влажности в помещении лаборатории.

Гексапольный высокоеффективный проводник ионов одновременно выполняет функции сверхбыстрой коллизионно-реакционной ячейки с кинетической энергетической дискриминацией. Преимуществом является малый геометрический размер (мгновенная заполненность газом) и эффективное пропускание ионов аналита. Патентованный распределенный диффузионный режим подачи реакционного / коллизионного газа обеспечивает высокую степень дискриминации мешающих влияний и снижение фонового сигнала. Калибровка проводника ионов производится автоматически с помощью частотной модуляции, исключая необходимость ручной подстройки.

Детектор обеспечивает динамический диапазон 9-10 порядков величины, что достигается автоматическим переключением между режимами регистрации аналитического сигнала - аналоговым и счета импульсов.

Конструкция плазменного интерфейса предполагает легкий доступ к элементам входной ионной оптики – пробоотборному и скиммер-конусу, к экстракционной линзе. Эти элементы в наибольшей степени подвергаются воздействию со стороны плазмы и анализируемого вещества и требуют периодического обслуживания.

Положение плазмы относительно входного конуса оптимизируется автоматически в трех измерениях. На экстракционную линзу подается напряжение от -200 до +5 В. Значение отрицательного напряжения устанавливается в процессе автономстройки, а положительное подается автоматически между анализами для предотвращения попадания ионов анализируемого вещества и аргона в систему, когда это не требуется.

Программное обеспечение содержит многофункциональный пакет, включающий в себя блоки для проведения анализа со всеми вариантами калибровок, проверок качества, учета влияний, хранения, протоколирования результатов, а также функции автоматических и ручных настроек, технической диагностики, автоматизации проведения анализа.

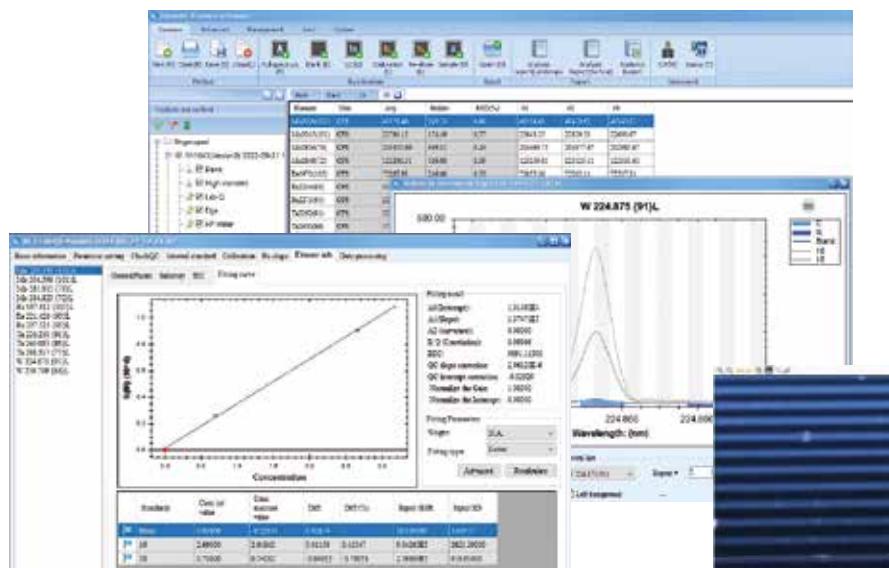


Рис. 4. Регистрация спектров

Программные средства в постоянном режиме проводят и протоколируют все параметры функционирования спектрометра. Это полезная функция для диагностики ранее возникших неполадок, особенно при работе в автоматическом режиме без участия оператора. Управляющая программа позволяет автоматически устанавливать оптимальные параметры для каждого регистрируемого изотопа элемента в процессе единичного измерения (рис. 4).

Масс-спектрометр SUPERC 7000 может быть укомплектован всеми необходимыми дополнительными устройствами, как-то: различные типы распылителей, горелки и распылительные камеры, автосamplerы, системы лазерной аблации, аэрозольного разбавления, проточно-инжекционные системы для анализа малых объемов проб, системы ВЭЖХ, предпомоготовки и другое оборудование.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивносвязанной плазмой

Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанный плазмой (ICP-OES, ИСП-ОЭС, ИСП-АЭС) – универсальный и популярный метод проведения анализа элементного состава самого широкого спектра образцов.

Такие спектрометры состоят из блока ввода пробы, источника возбуждения атомов пробы (ИСП) и оптической системы (входная оптика, спектральная система и устройство для фотометрирования оптического спектра).

В современных спектрометрах обычно используется система поперечной дисперсии эшелле. Отражательная дифракционная решетка эшелле максимально эффективно фокусирует излучение в диапазоне от 160 до 1000 нм на компактный двухмерный полупроводниковый детектор.

Спектрометры ИСП-АЭС отличаются высокой производительностью, достаточно низкими пределами обнаружения для решения множества аналитических задач, прекрасной сходимостью результатов, стабильностью калибровок.

С помощью ИСП-АЭС можно определять как основные компоненты химического состава различных образцов, так и примеси на уровне от долей мкг/кг исходной пробы.

Также как ИСП-МС, ИСП-АЭС требует перевода твердого образца в раствор. Для этого используются различные методические приемы и соответствующее им оборудование – нагревательные плитки, графитовые блоки, микроволновые системы для разложения в автоклавах под давлением и при высокой температуре.

Универсальность метода заключается сразу в нескольких аспектах – это способность проводить химический элементный анализ разных типов образцов, определять практически все элементы периодической таблицы (кроме газов), делать это одновременно за одну экспозицию и с высочайшей точностью.

Возможен анализ и твердых образцов без предварительного перевода в раствор, но в ограниченном перечне задач. Это проведение локального анализа с применением системы лазерной абляции, либо анализа металлов и сплавов с помощью системы искрового пробоотбора. Есть еще метод электротермического испарения в графитовой кювете. Конечно, каждый из этих способов имеет свои преимущества по сравнению с анализом твердых проб через их перевод в раствор. Однако каждый из них имеет свои трудности, что и приводит к их крайне редкому использованию. Об этом речь пойдет в следующих публикациях.

Так как метод ИСП-АЭС основан на возбуждении анализируемого вещества с помощью индуктивно-связанной аргоновой плазмы, то он обладает теми же преимуществами, что и ИСП-МС, то есть высокой чувствительностью, воспроизводимостью, универсальностью, доступностью стандартных образцов, широким динамическим диапазоном. К основному преимуществу можно отнести очень низкую зависимость результата анализа от матричных влияний.

Применяются два способа получения аналитического сигнала от вещества внутри плазмы – это радиальный (радиальный обзор), когда оптический сигнал снимается перпендикулярно оси плазменной горелки, и осевой (осевой обзор), когда сигнал снимается вдоль оси горелки. Каждый из этих способов имеет свои преимущества, и специалист-аналитик должен быть готов пользоваться обоими инструментами: радиальным обзором, когда требуется определять основные компоненты пробы, не заходя в область следовых содержаний, и осевым, когда требуется максимально высокая чувствительность. Это самый простой подход. В более сложных ситуациях при выборе способа наблюдения плазмы можно дополнительно рассматривать и такие факторы, как требуемая правильность проведения анализа с учетом матричного состава и наличия калибровочных стандартов, линейность калибровки в широком диапазоне, тип матрицы (органика или водный раствор). Радиальный обзор обеспечивает большую линейность калибровок, более высокую правильность при анализе проб сложного состава (сплавы) и лучше подходит для образцов на органических растворителях.

При этом осевой обзор обеспечивает в несколько раз (до 10) более низкие пределы обнаружения по сравнению с радиальным.

Современные спектрометры в большинстве случаев являются универсальными и позволяют менять или даже автоматически совмещать оба обзора в ходе анализа одного образца, это так называемый режим двойного обзора. Работа в режиме двойного обзора позволяет практически одновременно определять как следовые содержания элементов в пробе, так и основные компоненты, то есть в значительной степени расширять рабочий динамический диапазон определяемых концентраций.

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанный плазмой EXPEC 6500

EXPEC 6500 (FPI, Китай) – продвинутая модель ИСП-АЭС-спектрометра с максимальным количеством функций и возможностей при простоте и удобстве эксплуатации (рис. 5). Прибор предназначен для одновременного определения до 72 элементов за одну экспозицию. Синхронизированный двойной (осевой и радиальный) обзор, при котором регистрация примесных и основных компонентов производится одновременно, сокращает время анализа и уменьшает расход аргона. Благодаря конструкции

блока ввода пробы и использованию современного полупроводникового плазменного генератора снижен средний расход аргона до 8,5 л/мин. Горелки с удобной системой установки полуразборные, подключения газовых линий не требуется. Есть опция разбавления высокосолевых проб аргоном в потоке. Спектрометр работает под управлением многофункционального ПО с различными режимами калибровки, проведения качественного, полуколичественного и количественного анализа.

Прибор комплектуется дополнительными аксессуарами, автосamplerом, гидридной приставкой, системой дожигания кислородом для анализа сложных органических проб.

Оптический блок спектрометра построен на схеме эшелле, спектральный диапазон от 160 до 900 нм, оптическое разрешение <0,007 нм при 200 нм. Оптика термостабилизирована, продувается аргоном. Простая процедура юстировки оптики выполняется по линиям углерода и азота.

Источник ИСП высокостабильный, наблюдение плазмы радиальное, осевое, синхронизованное двойное (осевое + радиальное). Радиальное наблюдение рекомендуется для расширения динамического диапазона и работы с матричными пробами. Осевое наблюдение – для определения низких концентраций. В комплектацию входит полупроводниковый плазменный генератор с водяным охлаждением. Гарантирован быстрый прогрев, автоматическая стабилизация и оптимизация наблюдения аналитической зоны.

Регистрация спектров происходит с помощью твердотельного ECD-детектора размером 28463×28 мм, 1024×1024 пикселей. Такой полноразмерный детектор регистрирует всю эшеллограмму оптического спектра одновременно, позволяя сразу определять практически все элементы периодической таблицы с высоким разрешением как по длине волн, так и по оптическим порядкам.

Конфигурация системы ввода пробы выбирается исходя из конкретных задач лаборатории. Многообразие сочетаний типов, параметров и материалов системы ввода пробы позволяет анализировать весь спектр растворов, включая органические растворители, а также пробы, содержащие HF или имеющие высокий уровень солей, нерастворимых частиц. Управление газовыми потоками происходит с помощью контроллеров массы потока. Двенадцатироликовый четырехканальный перистальтический насос обеспечивает равномерную подачу и высокую стабильность ввода пробы.

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанный плазмой EXPEC 6500 внесен



Рис. 5. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанный плазмой EXPEC 6500

в Государственный реестр средств измерений под номером 86919-22.

Как сделать выбор между ИСП-АЭС и ИСП-МС?

Полагаем, что сделать правильный выбор между двумя методами – оптическим и массспектральным – сложно не только для начинающего, но даже для опытного специалиста. Начинать необходимо с аналитической задачи, а именно с требований по нижней границе определяемых концентраций всех интересующих элементов. Необходимо сравнить эти данные с пределами обнаружений, гарантированными производителем оборудования, с учетом разбавления образца при пробоподготовке. Если ИСП-АЭС удовлетворяет этим требованиям (желательно с пятикратным запасом), то нет смысла рассматривать ИСП-МС. Если не удовлетворяет по одному или двум элементам, то возможно, все равно надо применять ИСП-АЭС, но в комбинации с атомно-абсорбционным спектрометром с электротермической атомизацией AA-ЭТА. Однако, если требуется определение большего количества следовых содержаний элементов и позволяет бюджет, то, конечно, логично рассматривать ИСП-МС. При этом необходимо учитывать целый ряд факторов, связанных с пробоподготовкой. Данный метод требует разбавления образца более, чем в 1000 раз (а желательно более чем в 2000 раз), в зависимости от типа образца. При этом увеличивается риск ошибок при выполнении анализа из-за неизбежного присутствия примесей в деионизованной воде, кислотах, посуде, окружающем воздухе. Возникают дополнительные технические операции при переходе

к образцам, в значительной степени отличающимся по матричному составу от предыдущих. Есть еще целый ряд факторов, связанных с особенностями метода, способных серьезно усложнить методику выполнения измерений. Кроме всего прочего, спектрометр ИСП-МС требует значительно более бережного и осмысленного обращения, более высокой квалификации специалистов лаборатории.

Литература / References

- Пупышев А. А., Данилова Д. А. Использование атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии. *Аналитика и контроль*. 2007;11(2-3):131-181.
Pupyshev A. A., Danilova D. A The use of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry for Analysis of Materials and Ferrous Metallurgy Products. *Analytics and control*. 2007;11(2-3):131-181 (in Russ.).
- Остапенко Д. С Применение методов плазменной спектрометрии в силикатном анализе. *Вестник ДВО РАН*. 2016;5:139-144.

Ostapenko D. S. Application of plasma spectrometry in silicate analysis. *Vestnik of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences*. 2016;5:139-144.

Авторы / Authors

Каменщико Александр Евгеньевич, директор ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ». Область научных интересов: аналитическое оборудование для элементного и молекулярного анализа.
Kamenshchikov Alexander Evgenievich, director LABTEST company. Research interests: analytical equipment for elemental and molecular analysis.
info@lab-test.ru

Родченкова Вероника Владимировна, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики МАИ. Область научных интересов: аналитическое оборудование, физические методы анализа.
Rodchenkova Veronika Vladimirovna, PhD, Associate Professor, Department of Physics, MAI. Research interests: analytical equipment, physical methods of analysis.

Статья поступила в редакцию 01.10.2024
Принята к публикации 28.10.2024



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:



Цена 1090 руб.

Юрген Бёккер СПЕКТРОСКОПИЯ

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2024. – 528 с., ISBN 978-5-94836-220-5

Спектроскопия как средство описания атомов, ионов и молекул с помощью типовых длин волн, измеряемых при возбуждении, принадлежит сегодня к важнейшим и самым распространенным методам инструментальной аналитики. Специальные измерительные устройства, в том числе абсорбционные и эмиссионные спектрометры, обеспечивают точное определение количественного и качественного состава газообразных, жидких и твердых веществ.

В книге дается обзор разных методов атомной и молекулярной спектрометрии и рассматриваются многие аналитические проблемы, решаемые в лабораториях промышленных предприятий, в естественно-научных и технических учреждениях, а также проблемы изучения и защиты объектов окружающей среды. В книге представлена широкая гамма существующих методов исследования, а также перечень приборов с руководством по их применению.



26-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ,
СЫРЬЯ И ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА

26TH INTERNATIONAL EXHIBITION OF EQUIPMENT, RAW MATERIALS
AND TECHNOLOGIES FOR PHARMACEUTICAL PRODUCTION

19–22.11.2024

МОСКВА, КРОКУС ЭКСПО
CROCUS EXPO, MOSCOW, RUSSIA

ЗАБРОНИРУЙТЕ
СТЕНД

BOOK YOUR STAND



PHARMTECH-EXPO.RU

+7 495 799 55 85
pharmtech@ite.group



Организатор
Organiser

