

АНАЛИТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ СЕГОДНЯ: ОТ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ К НОВЫМ ОТКРЫТИЯМ

К.Гордеев, И.Шахнович

С27 сентября по 3 октября 2015 года в г. Туапсе Краснодарского края прошла II Всероссийская конференция с международным участием по аналитической спектроскопии. Она была организована Министерством образования и науки РФ, Российской Академией Наук, Научным советом РАН по аналитической химии, Московским государственным университетом им. М.В.Ломоносова, Институтом спектроскопии РАН, Кубанским государственным университетом. На конференции было представлено 68 устных и 200 стендовых докладов. В форуме приняли участие более трехсот российских и зарубежных специалистов.

Научная программа конференции включала проведение пленарных и секционных заседаний по направлениям: элементный анализ с индуктивно связанный плазмой, молекулярная масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, рентгеновские методы, анализ реальных объектов, плазменные источники в эмиссионном спектральном анализе, молекулярная спектроскопия.

В ходе конференции молодые исследователи имели возможность представить свои работы в рамках специализированных секций – "Элементный и изотопный анализ реальных образцов" и "Методические и инструментальные аспекты в спектральном анализе". Также с участием специалистов Российского фонда фундаментальных исследований состоялся круглый стол "Организация и выполнение фундаментальных исследований в области химии".

На конференции были обсуждены вопросы, связанные с научными и методическими аспектами развития современного спектрального анализа – атомной и молекулярной эмиссионной спектрометрии, абсорбционной и флуоресцентной спектрометрии, различными вариантами масс-спектрометрии и лазерной спектрометрии. Темами дискуссий стали как новые подходы к изучению состава и структуры объектов, так и совершенствование существующих аналитических технологий, соответствующей им аппаратуры и специфических приемов пробоподготовки. Большое внимание было уделено развитию гибридных и комбинированных методов исследования, а также их применению в медицине, материаловедении, анализе объектов окружающей среды.

Компания "Троицкий инженерный центр" была создана в 2013 году для разработки и производства оптико-электронных приборов, в том числе источников света различного назначения, детекторов излучения и спектрального оборудования. Одна из последних разработок компании - плазменный широкополосный источник излучения с лазерной накачкой XWS-65. О нем рассказал **генеральный директор компании "Троицкий инженерный центр", старший научный сотрудник Института спектроскопии РАН (ИСАН), к.т.н. Евгений Вячеславович Горский.**

"Широкополосные источники, то есть источники белого света с высокой спектральной яркостью, используются в самых различных аналитических направлениях - в абсорбционной спектроскопии и флуориметрии, в хроматографии и проточной цитометрии, в оптической микроскопии и эллипсометрии. В биомедицине их применяют в оптогенетике и фотодинамической терапии. Еще одной большой областью приложения этих устройств являются системы контроля дефектов и загрязнений в микроэлектронике, а также использование как имитаторов солнечного света.

В качестве широкополосных источников света традиционно применяют лампы накаливания и газоразрядные лампы высокого давления. Наибольшей яркостью и широким спектральным диапазоном обладают короткодуговые ксеноновые лампы, которыми сегодня оснащают спектрофотометры, источники освеще-

ния для микроскопии и эндоскопии и др. При этом они имеют целый ряд принципиальных недостатков - ограниченную яркость (особенно в УФ-диапазоне), значительные флуктуации интенсивности свечения (как пространственные, так и временные), вследствие нестабильности положения излучающего пятна относительно электродов лампы, а также ограниченный срок службы (как правило, менее 300-500 ч). Быстрая деградация лампы обусловлена в первую очередь выработкой электродов и снижением пропускания кварцевой колбы за счет осаждения распыленного материала электродов на ее внутреннюю поверхность. Напряженный тепловой режим лампы (400-500°C) приводит к возникновению сильных конвекционных потоков, также влияющих на нестабильность свечения.

Существенно улучшить параметры ксеноновой лампы позволяет применение оптического разряда вместо обычно используемой электрической дуги. Для этого излучение мощного лазера фокусируется в газе при достаточно высоком давлении. При превышении определенного порога здесь возникает самоподдерживающаяся плазма, излучающая свет в



Е.Горский

широком спектральном диапазоне. Для создания предварительной ионизации при запуске источника используется кратковременный искровой разряд.

В настоящее время компанией "Троицкий инженерный центр" запущена в производство модель широкополосного плазменного источника XWS-65. В нем плазма возбуждается в среде ксенона под давлением около 20 атм., а для накачки используется сравнительно недорогой полупроводниковый лазер мощностью 65 Вт. Такая величина была выбрана как оптимальный баланс между яркостью, сложностью реализации и стоимостью.

Практически по всем показателям источник XWS-65 имеет преимущества перед традиционными разрядными лампами, начиная со значительно более высокой (в несколько раз) спектральной яркости – на длине волны 450 нм она равна 34 мВт/мм²/ср/нм. Полный спектральный диапазон, доступный в этом источнике – от 180 нм до 2,5 мкм. Это дает возможность заменить сразу несколько видов газоразрядных ламп, таких как дейтериевые, ртутные и ксеноновые, не говоря уже о лампах накаливания. В источнике XWS-65 нет электродов, соответственно, значительно больше срок службы – до 10 тыс. часов. Поскольку положение излучающей плазмы задается исключительно положением оптического фокуса, пространственная нестабильность излучения существенно уменьшается. Кроме того,

значительно снижены внутренние конвекционные потоки, благодаря чему также улучшается пространственно-временная стабильность. Для тех применений, где требуется высокая мощность излучения в ультрафиолетовой области спектра, в приборе предусмотрена возможность продувки оптической системы азотом или аргоном для удаления озона, образующегося при ионизации воздуха ультрафиолетом. В "безозоновой" модификации источника XWS-65, предназначенный для использования в случаях, когда требуется полностью исключить УФ-ионизацию воздуха, спектральный диапазон сужен до 240–2500 нм. Работа прибора полностью автоматизирована, запуск осуществляется "одной кнопкой", а все параметры контролируются на встроенным дисплее.

Как уже отмечалось, одна из важных особенностей плазменных источников с лазерной накачкой – малые размеры излучающего тела. В нашем случае оно представляет собой эллипсоид с размерами осей 250×500 мкм. Это позволяет эффективно заводить излучение в оптическое волокно. В случае использования оптоволокна с диаметром сердцевины 600 мкм полная мощность передаваемого излучения составляет 350 мВт при спектральной плотности энергии 430 мкВт/нм, что практически на порядок выше, чем у распространенных сегодня светодиодных источников с оптоволоконным выходом. Для 400-микронного световода была



Источник излучения XWS-65



Сбор излучения XWS-65 в оптоволокно

получена спектральная плотность энергии 250 мкВт/нм, что соответствует полной мощности 200 мВт. При этом примерно половина излучения приходится на область спектра 350–680 нм.

Плазменный источник XWS-65 уже на практике продемонстрировал свою эффективность. Например, в эпи-люминесцентной микроскопии сочетание высокой яркости источника и широкого спектрального диапазона позволило получить контрастность изображения лучшую, чем при использовании стандартного осветителя на базе ртутно-ксеноновой лампы. Особые преимущества малый размер источника представляет при больших увеличениях микроскопической системы.

Еще одна область, где востребован малый размер источника – микроскопия светового листа, где XWS-65 дал возможность наблюдать броуновское движение микрообъектов с размерами от 200 нм. В частности, это позволило специалистам Института спектроскопии РАН (ИСАН) разработать микроскопическую методику анализа качества молока на основе контроля размеров и формы содержащихся в нем мицеллярных структур".

Компания "МС-Аналитика" является одним из крупнейших участников рынка аналитического оборудования в России и странах СНГ. Более 25 лет она поставляет масс-спектрометрические и хроматографические системы ведущего

мирового производителя Thermo Fisher Scientific. Об одном из новых решений компании – масс-спектрометре высокого разрешения с газовым хроматографом Q Exactive GC – рассказывает **ведущий специалист "МС-Аналитика" Денис Александрович Гришин.**

"Масс-спектрометр высокого разрешения с газовым хроматографом Q Exactive GC построен по тандемной схеме с квадрупольным масс-фильтром и орбитальной ионной ловушкой Orbitrap. Прибор отличают высокие аналитические возможности, доступность проведения не только качественного, но и количественного анализа и удобный пользовательский интерфейс. Благодаря этому Q Exactive GC может оказаться востребованным в самых различных отраслях – от контроля качества промышленных образцов до клинических тестов, от скрининга загрязнений окружающей среды до научных исследований в области метаболомики и фармации.

В основе Q Exactive GC лежит известная модель масс-спектрометра Q Exactive, который компания Thermo Fisher Scientific ранее выпускала в сочетании с жидкостным хроматографом. В новом варианте масс-спектрометрическая система высокого разрешения с ловушкой Orbitrap используется совместно с газовым хроматографом Trace 1310 GC. Это существенно

расширяет возможности ГХ-анализа по идентификации разделяемых веществ.

Эффективность системы Q Exactive GC обусловлена несколькими технологическими решениями. Так, в газовом хроматографе Trace 1310 GC узлы инжектора и детектора выполнены в виде легкосменных модулей. В хроматограф можно установить до двух инжекторов и детекторов. Это позволяет подбирать их оптимальные комбинации в соответствии с решаемыми задачами. Предлагаются три типа инжекторов, в том числе с программируемой температурой испарения, с дозированным расходом газа-носителя (гелия) и обратной продувкой, и пять типов детекторов (пламенно-ионизационный, термоионный, электронного захвата, азотно-фосфорный и пламенно-фотометрический).

Монтаж/демонтаж модулей занимает не более пяти минут. Кроме самой возможности их смены, такое исполнение хроматографа существенно укорачивает газовые



Д.Гришин



Масс-спектрометр высокого разрешения с газовым хроматографом Q Exactive GC

магистрали, снижается влияние на работу детектора электромагнитных помех. Тем самым улучшается воспроизводимость и точность результатов измерений.

В Q Exactive GC используется ионный источник TSQ 8000 Series ExtractaBrite, хорошо зарекомендовавший себя в газовых масс-спектрометрах последнего поколения, таких как ISQ и TSQ 8000. Он работает по принципу электронной ионизации и представляет собой надежный, устойчивый к загрязнениям блок, с программируемой температурой до 350°C. Источник выполнен в формате картриджа, что позволяет легко, без развакуумирования масс-спектрометрической системы, монтировать/демонтировать это устройство для чистки или замены, например, на источник химической ионизации. Для этой процедуры предназначен специальный вакуумный шлюз на передней панели масс-спектрометра, через который ионный источник, предварительно охладив, можно извлечь из прибора с помощью специального зонда. Операция извлечения занимает не более двух минут. После этого на освободившееся место монтируется либо сменный чистый источник, либо источник химической ионизации.

Главная часть прибора – высокопроизводительный масс-спектрометр высокого разрешения Q Exactive на базе орбитальной ионной ловушки Orbitrap. Ионы предварительно фильтруются в квадрупольном масс-фильтре, фрагментируются в камере соударений и накапливаются в криволинейной ионной ловушке C-Trap. Оттуда они дискретными порциями вводятся в орбитальную ловушку Orbitrap для определения точной массы. Анализ как области молекулярного пика, так и ионных фрагментов дает достаточно большое количество информации для идентификации молекулярной структуры анализа в целом.

Из основных характеристик прибора стоит отметить хорошую селективность, обеспечивающую обнаружение и идентификацию компонентов в сложной матрице, высокую разрешающую способность (120 тыс. при m/z 200) и достаточно широкий для ГХ-МС диапазон масс (m/z 50–3000). Это разрешение вполне соответствует уровню времепролетных масс-спектрометров. Но при этом сама орбитальная ловушка Orbitrap выступает в качестве детектора.

Высокое быстродействие ГХ-МС Q Exactive GC позволяет успешно использовать его в быстрой газовой хроматографии. В качестве примера можно привести эталонный анализ содержания дильдрина в детском питании. Выход пика этого инсектицида из хроматографа занимает 2,4 с. За это время масс-спектрометр позволяет выполнить 17 сканов высокого разрешения (разрешающая способность 60 тыс. при m/z 200). Такие характеристики делают возможным экспресс-анализ многокомпонентных образцов с помощью хроматографии на колонках с быстрым разогревом и высоким расходом газа-носителя.

Q Exactive GC незаменим при анализе проб со сложной матрицей. Он позволяет получать достоверные результаты путем просто увеличения разрешения. Примером может служить анализ другого инсектицида – хлорпрофама, содержащегося в пробе в концентрации 10 нг/г. При разрешающей способности 15 000 (m/z 200) его пик в спектре неотличим от матричного. Но увеличивая этот

параметр до значения, превышающего 30 000, подобная проблема полностью исчезает.

Если говорить о воспроизводимости результатов, то в эксперименте с определением содержания пестицидов в экстракте из овощей, где анализировалось 19 стандартных веществ с концентрацией 5 нг/г экстракта, в 14 сериях было показано отклонение в точности масс менее 0,7 м.д. (разрешающая способность 60 000 при m/z 200). Сопоставимый результат получается и при увеличении концентрации анализов в 10 тыс. раз: точность масс сохраняется в пределах 1 м.д.

Отдельно стоит отметить удобство эксплуатации хромато-масс-спектрометра. Вся процедура запуска – от момента включения до начала работы происходит в автоматическом режиме и занимает примерно одну минуту. Она включает проверку вакуума и течи, автономстройку и калибровку, настройку источника и линз (~25 с.) и калибровку масс (~30 с.). Если никаких проблем при тестировании не возникло, можно сразу приступить к анализам.

Эффективность обработки результатов возрастает благодаря специальному про-

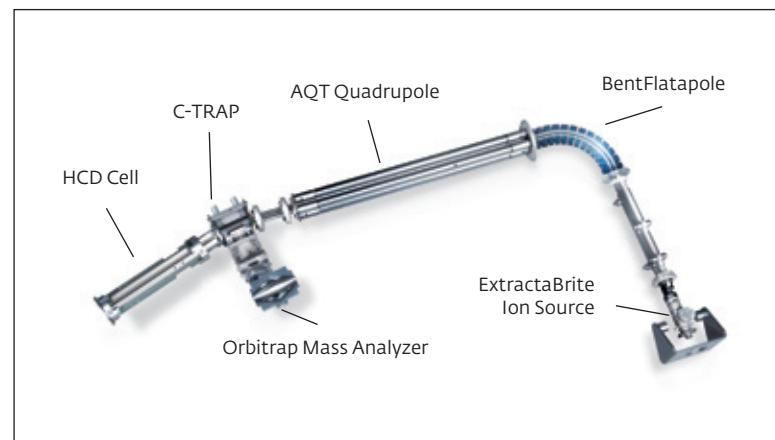


Схема масс-спектрометра Q Exactive GC

граммному обеспечению. Так для автоматической идентификации вещества используется специальный программный комплекс Tracefinder, осуществляющий определение пика, спектральную деконволюцию, библиотечный поиск (по NIST, Wiley и т. д.), подтверждение с помощью точной массы".

Компания Analytik Jena является производителем высокоточного аналитического оборудования для физико-химических и биологических исследований в научных и производственных лабо-

раториях. Каталог компании включает приборы для проведения спектрального, элементного, различных видов биохимических анализов и пробоподготовки.

Одна из инновационных разработок компании – масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant MS. О его особенностях рассказал **R&D-менеджер по ICP-MS компании Analytik Jena Юрий Витальевич Калинченко**.

"В научных и производственных лабораториях многих отраслей постоянно возрастает потребность в приборах, возможности которых позволяют достигать все более низких пределов обнаружения веществ. И все чаще в элементном изотопном анализе для этого используется ИСП-МС – метод, соеди-

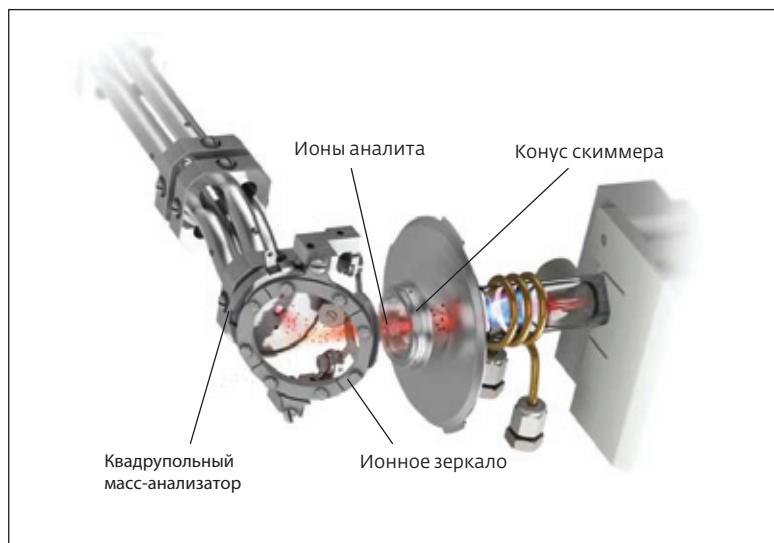
няющий эффективность индуктивно-связанной плазмы с чувствительностью и селективностью масс-спектрометрии.

В 2015 году компанией Analytik Jena был представлен новый квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant MS, который сочетает чувствительность выше



1500 млн. имп./сек./мг/л с низким уровнем интерференций и матричных

Ю.Калинченко



Ионная оптика для отражения пучка ионов под прямым углом разработки Analytik Jena

помех. Вместо ранее использовавшейся системы с прямолинейным потоком ионов для нового прибора была разработана уникальная, принципиально новая концепция ионной оптики ReflexION, которая точно отражает ионный пучок под углом 90° и фокусирует ионы анализа в квадруполь анализатора. Еще одной важной особенностью PlasmaQuant MS является низкое потребление аргона – в 2 раза меньшее, чем в других приборах, присутствующих на рынке.

Уникальная концепция отражения ионного пучка под прямым углом и ионное зеркало ReflexION, разработанные и запатентованные Analytik Jena, представлены на рисунке. Ионы поступают в конус скиммера, далее отражаются вогнутым ионным зеркалом, которое представляет собой кольцо, образованное четырьмя электродами с автоматической настройкой напряжения. Электрические потенциалы, подаваемые на электроды, создают внутри кольца параболическое электрическое поле, которое отражает ионный пучок и фокусирует его в фокальное пятно диаметром 1 мм на входе в квадруполь, подобно фокусировке параболическим оптическим зеркалом. При этом фотоны и нейтральные частицы посту-

пают непосредственно через ионное зеркало в турбомолекулярный вакуумный насос Pfeiffer HiPace300, расположенный позади ионного зеркала. Далее уровень шума дополнительно снижается в зоне предквадруполя (до уровня <1 имп./сек), для чего используются неосоосные S-образные стержни Брубакера.

Точность анализа обеспечивается максимальным пропусканием ионов, независимо от их массы. На схеме показаны результаты компьютерного моделирования (SIMION 7) траекторий пучка ионов низкой, средней и высокой массы в ионном зеркале. Как показывают результаты экспериментов, коэффициент передачи ReflexION в 3-30 раз эффективнее любой другой ионной оптики из представленных сегодня на рынке.

В качестве источника плазмы в PlasmaQuant MS используется высокоэффективный ВЧ-генератор Eco Plasma. Производимый им плазменный факел отличается повышенной эффективностью и стабильностью. Об этом можно судить по измеренному характеристическому соотношению CeO⁺/Ce⁺, которое составляет 1,5%/1,8% (для моделей PlasmaQuant MS/PlasmaQuant MS Elite соответственно). Низкое содержание оксидов свидетельствует о полной атомизации и ионизации частиц образца. В то же время в ходе эксперимента, в котором образцы непрерывно анализировались в течение 5 ч, было установлено, что отклонения результатов определения CeO⁺/Ce⁺ не превышали 3% от стандартного значения.

Высокая чувствительность PlasmaQuant MS позволяет работать с самыми низкими пределами обнаружения (ppq, ppt) и одновременно с высокими концентрациями образца (ppm⁺). Для этого требуется система детектирования с динамическим диапазоном, превышающим 10¹⁰. Такую задачу решает используемый в ИСП-МС Analytik Jena запатентованный цифровой импульсный детектор с электронным умножителем ETP AF250, резуль-

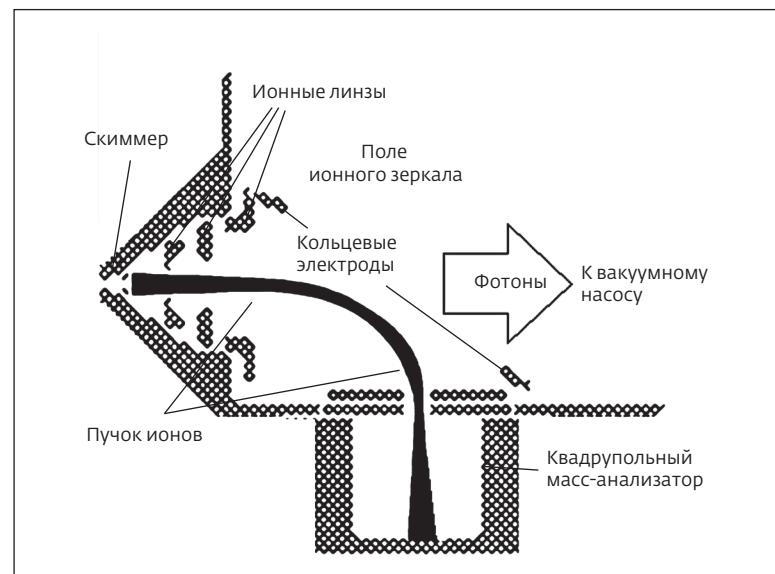
тат длительного сотрудничества между компанией Varian (теперь Analytik Jena) и ETP Electron Multipliers (Сидней, Австралия).

В отличие от большинства существующих детекторов, ETP AF250 использует систему подсчета импульсов, не требующую аналоговых или цифровых калибровок, трудоемких и длительных манипуляций, присущих системам с двойным режимом. Устройство состоит из трех секций - преобразователя ионов в электроны, первой контрольной секции, где количество импульсов может ослабляться в отношении 1:10, 1:100, 1:1000, и амплитудного усилителя импульсов для малошумящей цифровой электроники. Динамический диапазон, который обеспечивает такой цифровой импульсный детектор, составляет 10^{10} - 10^{11} .

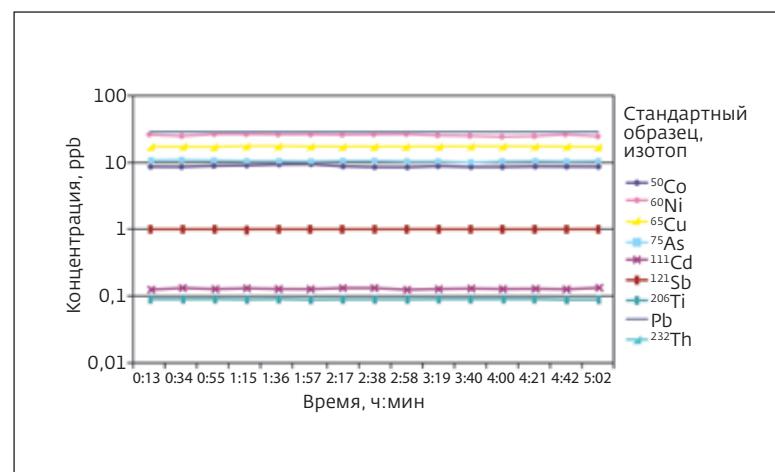
Возможность настройки в режиме реального времени позволяет изменять чувствительность PlasmaQuant MS при работе с образцами, различающимися по матрице (почвы, осадки, сточные воды, ил, деионизированная вода и химические реагенты в полупроводниковой промышленности, а также следовые концентрации в сфере экологии). Результаты анализов проб, взятых из объектов окружающей среды, показывают сходимость с сертифицированными стандартами, близкую к 100%.

А в высокочувствительной модели PlasmaQuant MS Elite также реализована возможность твердотельного анализа методом лазерной абляции с разрешением менее 5 мкм и построением карты распределения вещества. Благодаря этому, ИСП-МС Analytik Jena может найти применение в решении большого числа сложных аналитических задач, позволяющих получить важную информацию, например, об исторических колебаниях температуры морской воды, зонах роста в кораллах, рыбных отолитах для мониторинга загрязнения акватории моря.

Также PlasmaQuant MS Elite с лазерным испарителем найдет место в геохимическом анализе геологических пород для оценки состава земной коры,



Компьютерное моделирование (SIMION 7) траекторий пучка ионов низкой, средней и высокой массы в ионном зеркале



Стабильность источника плазмы в PlasmaQuant MS

изучения гидротермального переноса металлов и процессов образования руд. Благодаря сочетанию сверхвысокой чувствительности прибора, гибкости его настройки и использования лазера с маленьким размером пятна, становится возможным применение ИСП-МС для определения следовых количеств микротвёрдых включений в диапазоне, прежде недоступном для данного метода".

Компания "Агентство Химэксперт" выступает на рынке России и стран СНГ как официальный дилер фирм Life Technologies и Sciex, а также как основ-



А.Кирилюк

спектрометров серий QTRAP, TripleQuad, времяпролетных приборов серии QTOF и другие решения.

Помимо аналитического оборудования общего назначения, компания Sciex разрабатывает и специализированные решения. Одним из них является Lipidalyzer Platform – система для исследования липидного состава биообъектов, анонсированная летом 2015 года. О ее возможностях рассказал **ведущий научный эксперт компании "Агентство Химэксперт" Александр Анатольевич Кирилюк**.

"Липидомика – это достаточно нишевая область, поскольку требует особых инструментальных средств и высокого профессионализма исследователей. Как сделать анализ липидов более доступным в обычных лабораториях? Ответить на это предназначена наша система Lipidalyzer Platform.

Одна из главных проблем исследования структуры липидов с помощью масс-спектрометрии заключается в том, что основной вклад в молекулярный вес этих веществ (более 90%) вносит их гидрофобный фрагмент – остатки жирных кислот, спиртов, альдегидов и др. В то время как разделение на классы и во многом физиологическое действие связаны с "легкой" гидрофильной частью их структуры. На практике исследователю приходится иметь дело с 10 классами

поставщик реактивов и расходных материалов производства Applied Biosystems, Invitrogen, Ion Torrent и Ambion. Американская корпорация Sciex, часть глобального концерна Danaher Corporation, известна своими решениями в области масс-спектрометрии, в частности, ВЭЖХ-МС/МС. Так, многим специалистам знакомы ее линейки тандемных квадрупольных масс-

спектрометров ("жирные хвосты" также широко варьируются по длине, насыщенности, изомеризации, наличию дополнительных функциональных групп).

Поскольку большая часть молекулярного веса липидов зависит от их гидрофобной составляющей, то в основном (порядка 180 тыс. молекул) эти соединения концентрируются в достаточно узком диапазоне масс, в районе 700 а.е.м. При типичной ширине окна пропускания масс-селективного фильтра порядка 1 а.е.м. мы столкнемся с многочисленными изобарными наложениями. Например, в библиотеке www.lipidmaps.org, выбрав массу 764,4 а.е.м. и задав толерантность на уровне 1 а.е.м., мы обнаружим более 110 различных молекулярных структур. Все они могут пройти через масс-фильтр. При этом велика вероятность получения всевозможных химерных спектров, которые затрудняют анализ исследуемых веществ даже с помощью тандемной масс-спектрометрии.

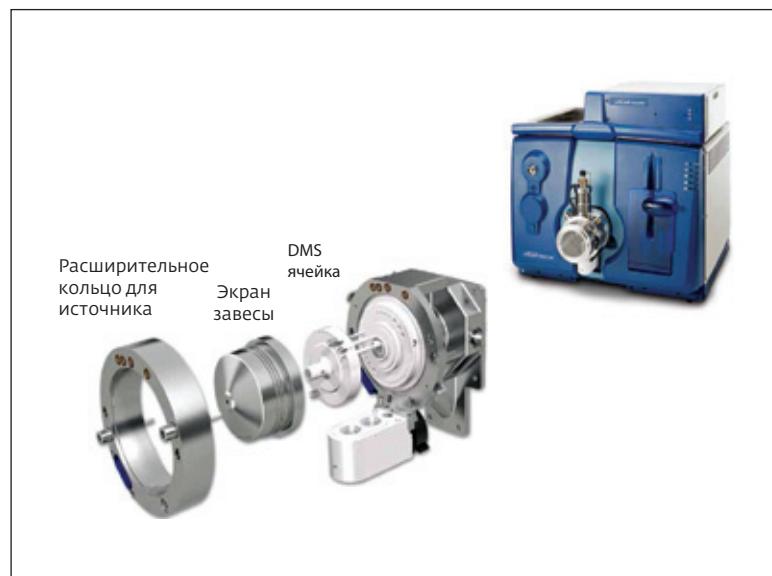
Очевидно, что необходим надежный метод разделения изобарных веществ. Ее и решает система Lipidalyzer Platform, созданная в результате сотрудничества Sciex и Metabolon – компаний, успешно специализирующейся на исследованиях и разработке методов метаболомики. Платформа включает несколько ключевых элементов: стандартный протокол экстракции, который разработан и поддерживается компанией Metabolon; удобное интуитивно-понятное программное обеспечение; установку ультра-ВЭЖХ ExionLC для фракционирования экстракта; систему дифференциальной спектрометрии ионной подвижности SelexION для разделения изобарных ионов липидов и масс-спектрометр с относительно низким разрешением QTRAP 5500.

Средств Lipidalyzer Platform вполне достаточно, чтобы обеспечить хорошее разрешение изобарных анализаторов разных классов липидов, причем охватив

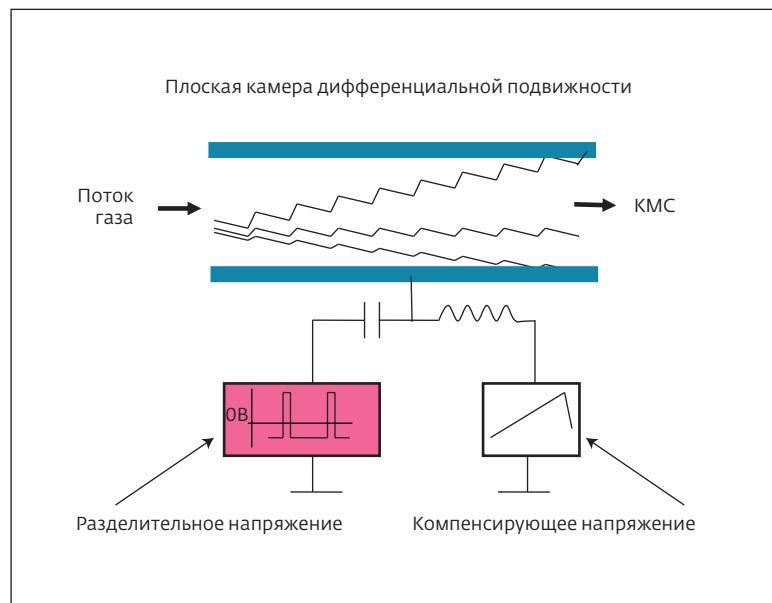
практически все их за один эксперимент. Более того, эта система позволяет проводить и количественный анализ, используя методики компании Metabolon, специальное программное обеспечение, и набор из 90 внутренних стандартных образцов, охватывающих все основные разновидности анализируемых веществ. Можно сформировать и свой рабочий набор стандартов.

Ключевым элементом для разделения изобарных липидов является SelexION – система DMS (Differential Mobility Spectrometry). В отечественной литературе этот метод называют спектрометрией приращения ионной подвижности, причем большой вклад в разработку этого метода внесли российские и даже советские ученые.

В системе SelexION используется плоская камера DMS, напоминающая собой плоский конденсатор. Через камеру с постоянной скоростью прокачивается поток газа-носителя (например, воздуха), в который вводятся анализируемые ионы. Между двумя плоскими электродами подается асимметричное по полярности высокочастотное напряжение (см. рис.) – сначала в течение короткого времени высокое положительное, затем более длительное время – низкое отрицательное. Его называют разделительным напряжением, поскольку возникающее в камере под его воздействием равномерное электрическое ВЧ-поле приводит к поперечному дрейфу ионов. Величина этого дрейфа зависит от подвижности ионов, которая нелинейно зависит от напряженности поля. Поэтому ионы во время положительной и негативной фазы разделительного напряжения дрейфуют на различные расстояния. В результате ионы, осциллируя, с различными скоростями смещаются к одному из электродов. Поскольку DMS-камера достаточно коротка (около 3 см), если подать только разделительное напряжение, все ионы успеют достичь того или иного электрода и не выйдут из камеры. Однако если к электродам дополнительно приложить некое

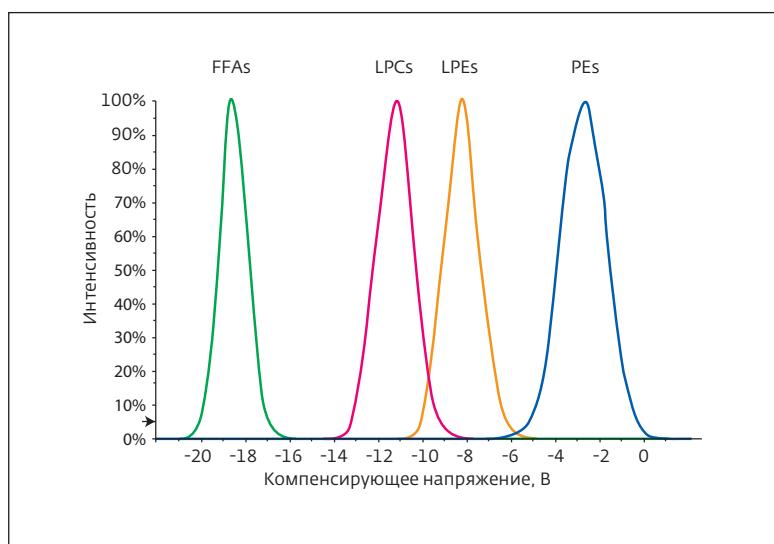


DMS система SelexION



Принцип работы SelexION

напряжение, компенсирующее поперечное отклонение ионов, то траектория определенных ионов изменится так, что они успеют покинуть камеру. Это напряжение называют компенсирующим, и его значение уникально для каждого типа ионов. Разделенный таким образом поток ионов направляют в масс-спектрометр для последующего анализа. Для еще большего увеличения избирательности в поток



Разделение липидов в SelexION

анализируемых ионов можно вводить химические модификаторы. А однородное электрическое поле в анализаторе DMS обеспечивает улучшенное разрешение при высоких напряжениях.

Механизм DMS принципиально отличается от работы устройств на основе спектрометрии ионной подвижности (IMS - Ion Mobility Spectrometry), где используется низкое тянущее напряжение, а ионы, дрейфуя в камере относительно большой длины, преодолевают сопротивление потока встречного газа. Соответственно, регистрируемый параметр в IMS - время пролета иона через камеру. Напротив, в камере DMS используется высокое напряжение, равномерное поле, а ионы перемещаются вместе с потоком газа-носителя с постоянной скоростью. Разделение происходит за счет поперечного дрейфа ионов и определяется компенсирующим напряжением.

Преимущества дифференциальной спектрометрии приращения ионной подвижности в еще большей степени проявляются в сочетании с масс-селективным детектором. Поскольку ионы находятся в камере DMS короткое время, метод совместим с условиями быстрой ультра-ВЭЖХ. Кроме того, возможно быстрое изменение напряжения для режима

мониторинга множественных реакций MRM (multiple reaction monitoring), когда цикл MRM составляет 25 мс (20 мс - время паузы).

Отметим, что система SelexION, по усмотрению исследователя, может работать в режиме прозрачности, то есть пропускать через камеру все ионы. Для этого на отклоняющие электроды просто не подается напряжение. Важна и простота установки системы - камера DMS монтируется с внешней стороны масс-спектрометра (QTRAP 5500 или другого), по сути, выступая его входным интерфейсом. Для монтажа не нужно никаких инструментов, он проводится при атмосферном давлении, не отключая вакуум, вся операция занимает две-три минуты.

Таким образом платформа LipidYzer Platform позволяет решить задачу упрощения анализа липидов. Использование DMS делает разделимыми изобарные ионы, стереоизомеры и ионы с одинаковым элементным составом, уменьшает фон матричных ионов и химический шум, значительно снижает предел обнаружения и повышает точность количественного анализа. Фактически камера DMS в соединении с ультра-ВЭЖХ и tandemным масс-спектрометром создает еще одно, дополнительное аналитическое измерение. С ее помощью мы в состоянии разделить подаваемую смесь липидов на основные классы - фосфатидилхолины, фосфатидилэтаноламины, их лизо-аналоги, свободные жирные кислоты и так далее, а помимо этого, в пределах каждого класса фракционировать по остаткам фрагментов жирных составляющих (кислот, спиртов, альдегидов). Кроме того, на всех стадиях проведения анализа липидов, начиная с пробоподготовки, вместе с системой пользователь получает полноценную поддержку как от производителя, так и от специалистов Metabolon".

Компания **Agilent Technologies** производит оборудование практически для всех основных инструментальных методов аналитической химии.



Д.Волков

В 2011 году компания представила свою инновационную разработку - систему атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС) Agilent 4200 MP-AES. Об опыте использования этого спектрометра рассказывает **руководитель отдела спектрального анализа Аналитического центра МГУ, к.х.н. Дмитрий Сергеевич Волков.**

"Спектрометр на основе МП-АЭС мы используем в лаборатории более трех лет и накопили достаточный опыт работы с ним. И прежде всего, нужно отметить, что метод, реализованный в этом приборе, представляет собой бюджетную, безопасную и технологически более простую альтернативу эмиссионной фотометрии пламени (ЭФП) и пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ПААС).

В МП-АЭС спектрометре сигнал формируется аналогично другим методам оптического эмиссионного анализа. Принципиальное отличие заключается в способе возбуждения плазмы. Схема прибора включает магнетрон с частотой 2450 МГц, кольцевой волновод и горелку, через которую проходит поток плазмообразующего газа. Образец в виде аэрозоля вводится в этот поток аналогично тому, как это происходит в методе ИСП-АЭС. Ориентация факела вертикальна, наблюдение плазмы аксиальное. Однако следует подчеркнуть, что, в отличие от спектрометров ИСП-АЭС, индуктивная связь между плазмой и магнетроном отсутствует, а плазма с температурой около 5000°C формируется за счет разогрева микроволновым излучением газовых потоков внутри горелки.

В качестве рабочего газа используется азот, который генерируется

с чистотой 99,9% непосредственно в лаборатории с помощью мембранных генератора Agilent 4107, поставляемого в комплекте со спектрометром. В отсутствии необходимости приобретать газы для работы МП-АЭС спектрометра заключается основное преимущество нового метода. Исключение составляет очень небольшое количество аргона в количестве 5 л при 150 атм., расходуемое в течение 1-2 лет, необходимое для самого первого момента поджига горелки. С другой стороны, азот совершенно не горюч, не токсичен, и, соответственно, обеспечивает значительно большую безопасность эксплуатации прибора МП-АЭС по сравнению с ЭФП и ПААС.

Бюджетным вариантом является и применяемая в Agilent 4200 MP-AES оптическая схема, в качестве которой выбран монохроматор Черни-Тернера, вследствие чего 4200 MP-AES является прибором последовательного анализа. Монохроматор обеспечивает высокое разрешение спектров, однако время анализа при этом увеличивается по сравнению с приборами с одновременной регистрацией спектра.

Оценивая аналитическую применимость МП-АЭС, следует отметить, что спектрометр Agilent 4200 MP-AES рассчитан на определение содержания в жидкости элементов в концентрациях от десятков мкг/л до сотен мг/л (конкретные числа могут серьезно варьироваться в зависимости от элемента и матрицы). При этом за счет температуры микроволновой плазмы обеспечивается более высокая, по сравнению с ПААС и ЭФП, чувствительность к переходным и тяжелым металлам, а по сравнению с ИСП-АЭС - к щелочным и щелочноземельным, которые возможно обнаруживать на уровне ниже мкг/л.

МП-АЭС потенциально применим для анализа широкого круга объектов - образцов почвы, воды, горных пород, топлива, продуктов питания. Однако необходимо учитывать, что точность определения элементного

состава с помощью МП-АЭС весьма сильно зависит от корректности подбора соответствующих условий проведения анализа. В первую очередь это касается правильного выбора рабочих длин волн для определения каждого элемента в конкретной матрице. Особенно это актуально, если помнить, что оптической схемой в спектрометре является монохроматор, где каждая спектральная линия определяется по отдельности, что требует времени. Плюс к тому, следует принимать в расчет значительное число молекулярных интерференций, следствием которых может стать обнаружение множества артефактных значений. В качестве примера можно привести наш опыт определения V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, W, Pb в образцах почв. Хотя для каждого из исследуемых элементов существует несколько аналитически значимых табулированных длин волн, при разработке методики по ряду причин пришлось сократить их число до одной-двух, максимум трех.

Также крайне важным в проведении анализа с помощью Agilent 4200 MP-AES является адекватный учет влияния фоновых сигналов. Программное обеспечение прибора MP Expert вычитает сигнал, зарегистрированный для холостого раствора, из сигналов всех остальных растворов, как градиуро-вочных, так и анализируемых. Поэтому, как показал наш опыт, минимизировать различие между ними по матрице весьма желательно.

Кроме того, следует отметить роль корректного выбора компонентов системы ввода проб, предлагаемых компанией Agilent Technologies. Например, классический стеклянный распылитель дешевле, однако полимерный распылитель OneNeb Nebulizer испанской компании Ingeniatrics обладает большей химической устойчивостью, эффективностью распыления, а также высокой точностью в изготовлении. В свою очередь, выбирая между однопроход-

ной и двухпроходной распылительными камерами, необходимо помнить, что первая обеспечивает более высокую чувствительность, а вторая – воспроизводимость. Разумеется, необходим подбор и инструментальных параметров, таких как поток азота через распылитель, время накопления сигнала, время подачи пробы, стабилизации плазмы и т.п.

Все эти аспекты необходимо учитывать при разработке методик анализа с помощью МП-АЭС, обязательно включая в нее этап оценки показателей правильности и прецизионности, даже если аттестация методики для работы лаборатории не требуется.

С точки зрения проведения рутинных измерений, работа по готовой методике на приборе MP-AES 4200 методически аналогична таковой на ИСП-АЭС. И, хотя в силу физических и технических причин во многих случаях МП-АЭС не может конкурировать с ИСП-АЭС, он вполне в состоянии очень существенно потеснить позиции ЭФП или ПААС, что уже постепенно и происходит".

Компания Научно-коммерческий центр "ЛАБТЕСТ" занимается поставкой, установкой, научно-методической и инженерно-технической поддержкой спектрального



Agilent 4200 MP-AES



А.Каменщиков

оборудования, предназначенного для исследований в прикладной аналитической химии (от геологии до криминалистики) и в науках о жизни. На российском рынке она представляет современную продукцию целого ряда зарубежных компаний, среди которых корпорация Teledyne Leeman Labs – ведущий производитель автоматизированных оптических аналитических приборов

(атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой, анализаторов ртути, дуговых спектрометров) и принадлежностей для оптической эмиссионной спектроскопии.

Среди наиболее интересных разработок Teledyne Leeman Labs – оптические спектрометры Prodigy DC-Arc и Prodigy 7. О них рассказывает директор НКЦ "ЛАБТЕСТ" **Александр Евгеньевич Каменщиков**.

"Prodigy DC-Arc представляет собой дуговой атомно-эмиссионный оптический спектрометр (АЭОС). За последние три десятилетия использование дугового метода в элементном

анализе существенно сократилось. Сейчас для этого гораздо чаще применяются приборы с индуктивно-связанной плазмой – как оптико-эмиссионные, так и масс-спектрометры. Однако в ряде задач для определения состава элементов в образце требуется испарение вещества в дуге постоянного тока. Прежде всего, это необходимо при анализе проб без растворения или когда нужно достичь очень низких пределов обнаружения (например, присутствия примесей в диапазоне 10^{-5} – 10^{-6} %). Кроме того, к дуговой АЭС обращаются, когда сложно применить квадрупольную ИСП-МС-спектрометрию из-за наличия различного рода интерференций.

Для того чтобы сделать эмиссионный спектрометр Prodigy DC-Arc максимально удобным и эффективным, специалисты Teledyne Leeman Labs использовали современные достижения в оптике, в технологии регистрации спектра, в технике дугового разряда. Прежде всего, он выпускается в настольном исполнении, достаточно компактен и ему несложно найти место в исследовательской лаборатории. Весьма непрятязательны требования к подготовке пробы и расходным материалам. Для прямого элементного анализа нужны лишь небольшие количества (20–700 мг) твердых образцов различного происхождения (геологические, металлургические, чистые материалы, керамика) и вида (стружка, прессованная таблетка, порошок, пруток). А расходуются в ходе анализа только угольные электроды, которые, однако, тоже применяются многократно (до 40 раз).

Сжигание образцов происходит на дуговом стенде, к которому подключен достаточно мощный программируемый полупроводниковый генератор с регулируемой силой тока до 30 А. Здесь же размещаются держатели, которые обеспечивают простое и быстрое закрепление угольных стержней электродов различного диаметра и формы. Предусмотрена регу-



Спектрометр Prodigy DC-Arc

лировка межэлектродного расстояния. Для удаления воздуха и исключения в спектре циановых линий в камере сжигания используется система продувки дугового зазора аргоном и кислородом с помощью встроенного программируемого керамического инжектора Stallwood Jet.

Время анализа одной пробы зависит от типа материала и в среднем составляет от 10 до 100 с. При этом Prodigy DC-Arc позволяет за одну экспозицию определить более 60 элементов в образце. Если в процессе регистрации спектра нужно изменить полярность электродов, это можно сделать в автоматическом режиме, не прерывая анализа.

Для регистрации спектра используется полихроматор Эшеллес с увеличенной дисперсией и термостабилизированной зеркальной длиннофокусной оптикой (фокус объектива – 800 мм), которая исключает хроматические aberrации. Полихроматор позволяет регистрировать спектральные линии с разрешением 5–8 пм в диапазоне 175–900 нм с помощью самого большого из используемых в дуговых ЭОС матричного полупроводникового CID-детектора L-PAD. Площадь активной зоны детектора 1024×1024 пкс, это примерно в 4 раза больше чем в аналогичных приборах. В некоторых случаях, например, при анализе серы или фосфора, требуется записывать данные в ультрафиолетовой части спектра при длинах волн менее 190 нм. Для этого предусмотрена система продувки оптического пути аргоном, чтобы удалить создающий помехи кислород воздуха.

Управляет режимами съемки спектра и регистрацией полученных данных в Prodigy DC-Arc специальное программное обеспечение, работающее в среде MS Windows. Оно же позволяет проводить математическую обработку и детальный анализ полученных результатов, чтобы идентифицировать в образце каждый из элементов и установить их соотношения друг с другом с точностью, превышающей 0,02%.

Второй интересный прибор Teledyne Leeman Labs – оптико-эмиссионный спектрометр последнего поколения с индуктивно-связанной плазмой Prodigy 7. Он предназначен для анализа практически любых типов образцов – экологических, геологических, металлургических, высокочистых материалов, керамики, органических веществ и др.

Ключевая особенность Prodigy 7 – оптическая система, использующая длиннофокусный

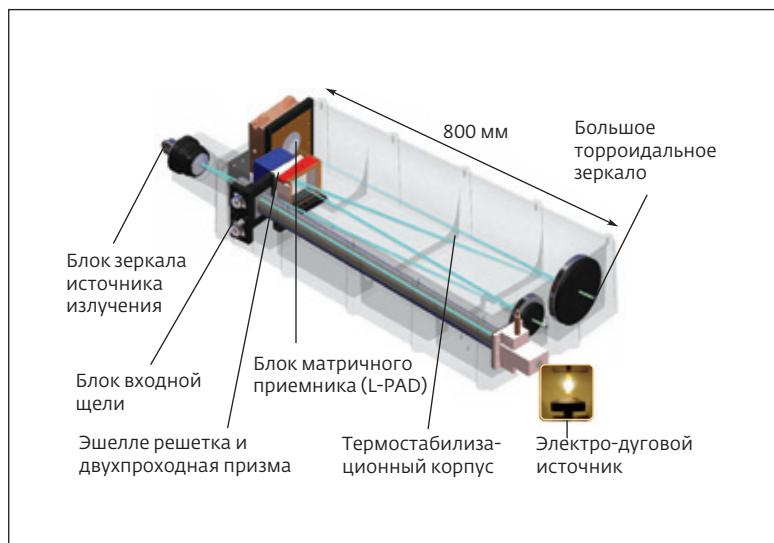


Схема длиннофокусного полихроматора Эшелле



Спектрометр Prodigy 7

полихроматор Эшелле высокого разрешения и светосилы (фокусное расстояние объектива - 500 мм). Он позволяет за одну экспозицию записывать полный спектр в диапазоне 165-1100 нм и обеспечивает оптическое разрешение 7 пм (при длине волны 200 нм). Для регистрации спектра в приборе используется новый полноформатный матричный КМОП-детектор, специально разработанный для данного прибора. Он имеет самый большой в отрасли размер фоточувствительной области 28×28 мм и состоит из 3,38 млн. пикселей (1840×1840), поддерживая пиксельное разрешение

1,5 пм (при длине волны 200 нм), что почти в пять раз выше оптического. Быстродействие детектора примерно в 10 раз превосходит быстродействие аналогов предыдущего поколения и обеспечивает очень высокую линейность оптического диапазона.

Уникальные возможности высокоскоростного детектора для записи спектров анализируемых образцов хорошо сочетаются и усиливаются прикладным программным обеспечением спектрометра Prodigy 7. Оно позволяет проводить анализ большого количества образцов в рутинном режиме. Предустановленные профили ("Методы") включают работу с внутренним стандартом, калибровку прибора в режиме относительных концентраций, учет межэлементных влияний, выбор аналитических зон, полуколичественный анализ по полному спектру, вычитание спектров для выявления пиков примесей и многое другое. Возможно определение концентрации элементов сразу после регистрации полного спектра даже в том случае, если эти элементы не были предварительно учтены в используемом профиле. Работа с программой имеет максимально удобный графический пользовательский интерфейс, и оператору достаточно просто выбрать алгоритмы, соответствующие решаемым задачам. В нетипичных случаях анализа он также может сформировать и записать свой собственный профиль.

Для компании Teledyne Leeman Labs характерна забота о надежности и удобстве применения ее продукции. В Prodigy 7 это находит отражение практически во всех системах спектрометра. Так малый внутренний объем оптической системы позволяет существенно сократить расход аргона. Продувка аргоном устраняет влияние ионизации воздуха при записи линий в ультрафиолетовой области спектра. Термостатирование оптики обеспечивает стабильность ее юстировки на протяжении дли-

тельного времени. Удобством отличается и самоустирующаяся система ввода образца с прецизионной фиксацией Twist-n-Lock, жестко связанная с горелкой. Она позволяет подстраивать положение образца даже во время работы прибора. Горелка является полностью разборной, съемной и удобной для чистки. Ее рабочее положение жестко фиксируется на станине, что обеспечивает высокую устойчивость сигнала. Существуют конфигурации прибора с аксиальным и радиальным расположением горелки, а также с возможностью смены ее положения.

Наконец, настраиваемый генератор с частотой 40,68 МГц, которым оснащена ИСП-система, является достаточно мощным, чтобы обеспечить толерантность к подавляющему большинству используемых матриц. Это позволяет анализировать практически любые неорганические и органические растворы и не "дожигать" образец с помощью дополнительных газов".

Компания "ВМК-Оптоэлектроника" специализируется на создании высокотехнологичного оборудования для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа порошков, металлов и сплавов.

Компания базируется в Новосибирском Академгородке и производит широкий спектр многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров, программное обеспечение, источники возбуждения спектров эмиссии, спектрометры, комплексы атомно-эмиссионного анализа и другое сопутствующее оборудование. Важная особенность компании - это освоены разработка и производство линеек и матриц детекторов на основе кремниевых фотодиодов. Именно эти детекторы во многом обеспечивают высокие характеристики спектрометров компании.

О продукции "ВМК-Оптоэлектроника" рассказывает **технический директор компании, заведующий лабораторией "Оптические информационные системы" Института автоматики и электрометрии СО РАН, заведующий кафедрой "Оптические информационные технологии" Новосибирского государственного технического университета, д.т.н. Владимир Александрович Лабусов.**

"Основной продукцией компании являются приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС). Процесс анализа включает возбуждение излучения атомов и ионов пробы, разложение получаемого излучения в спектр, регистрацию спек-

тра, измерение интенсивности аналитических линий элементов и определение количественного содержания элементов с помощью градуировочных зависимостей.

Для эффективного возбуждения излучения пробы мы производим программируемые генераторы электрического разряда серий "Везувий" и "Шаровая молния", штативы "Глобула" и "Кристалл", а также установку "Поток", применяемую для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания.

Ключевую роль в получении качественных результатов анализа играет система регистрации спектров. Длина оптического спектра на выходе спектрометров часто достигает нескольких десятков сантиметров, что требует применения сборки линейных многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ). Выпускаемые компанией многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС)



В.Лабусов

включают гибридную сборку линеек ТДИ и электронику для управления сборкой, преобразования выходных сигналов линеек в цифровые значения и передачи их в компьютер, где они обрабатываются программным обеспечением "Атом", которое совершенствуется уже около 20 лет и содержит практически все функции, необходимые современному аналитику. Анализаторы МАЭС являются средством измерения интенсивностей спектральных линий с последующим вычислением концентраций определяемых элементов. Достигнутые характеристики анализаторов МАЭС приведены в табл.1.

Наша компания располагает технологией создания гибридных сборок линейных и матричных ТДИ. Мы сами разрабатываем конструкцию и топологию детектора, размещаем заказы на микроэлектронных производствах. Получаем от них кремниевые пластины со сформированными структурами многоэлементных детекторов. Далее, на своем предприятии мы тестируем

пластины, разделяем их на отдельные кристаллы линеек ТДИ. Из линеек ТДИ высокого качества затем формируются гибридные (многокристальные) детекторные сборки, которые используются в наших анализаторах МАЭС.

Базовой линейкой ТДИ для оптической спектрометрии является линейка фотодиодов на основе п-МОП технологии. Линейка выполнена в виде кремниевого кристалла длиной 33 мм. Она содержит 2612 фотодиодов высотой 1 мм с шагом 12,5 мкм и динамическим диапазоном более 10 тыс. Линейка включает схемы накопления и считывания сигналов с фотодиодов. Ее контакты соединяются с разъемами электронной платы посредством гибких полиамидных шлейфов. Спектральная чувствительность фотодиодов линейки лежит в области 140-1100 нм, то есть от вакуумного УФ-до ближнего ИК-диапазонов. Линейка выпускается серийно и входит в состав современных анализаторов МАЭС. За последний год нами достигнуты хорошие результаты с использованием техно-

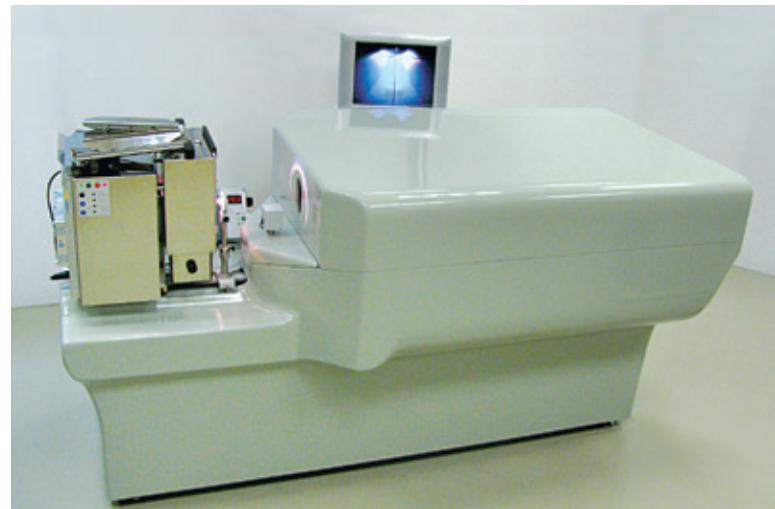
Таблица 1. Характеристики анализаторов МАЭС

Наименование характеристики	Значение характеристики
Спектральный диапазон чувствительности (рабочий спектральный диапазон зависит от спектрального прибора и определяется при пуско-наладочных работах), нм, не менее	140 ÷ 1100
Количество дефектных фотоячеек от общего количества, %, не более	1
Предел допустимого относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала при времени экспозиции 250 мс, %, не более	0,03
Дрейф выходного сигнала при времени экспозиции 250 мс в течение 1 ч, %, не более	0,5
Диапазон измерения интенсивности спектральных линий при однократной регистрации спектра при времени экспозиции 250 мс, %	0,1 ÷ 100
Предел относительного среднего квадратического отклонения интенсивности спектральной линии при интенсивности линии более 1% при времени экспозиции 250 мс, %, не более	3
Предел среднего квадратического отклонения интенсивности спектральной линии при интенсивности линии менее 1% при времени экспозиции 250 мс, %, не более	0,03

логии приборов с зарядовой связью (ПЗС) с обратной засветкой. Опытная линейка ПЗС имеет в четыре раза меньший шум чтения выходного сигнала по сравнению с базовой линейкой фотодиодов, а также более высокие значения быстродействия и квантовой эффективности в УФ-области спектра. Испытания показали, что она более перспективна для решения задач сцинтилляционного АЭС.

Измерительные характеристики МАЭС определяются не только параметрами линеек фотодетекторов, но и конструкцией их сборок. Мы устанавливаем бескорпусные кристаллы линеек на едином основании, термостабилизированном с помощью элементов Пельтье. Сборки размещаем в герметичном корпусе с кварцевым входным окном и наполняем азотом с избыточным давлением. Внутри сборок устанавливаются датчики давления и температуры, а также энергонезависимая память для хранения информации о сборке (тип кристаллов, их количество, заводской номер и т.д.). Кристаллы линеек размещаются различными способами – встык с зазорами (мертвыми зонами) около 0,5 мм, без зазоров (внахлест) и методом двухстрочной сборки. Однако при монтаже встык потери спектра составляют менее 2%, вероятность попадания аналитических линий в столь малый зазор не велика, поэтому данный тип сборок наиболее массовый. Длина фоточувствительной зоны сборки достигает 46 см, а общее число фотодиодов – 73 тыс.

Конструкция линеек позволяет разместить их по поверхности фокусировки спектра различной кривизны, а также в несколько рядов. Варианты размещения линеек включают плоские сборки (взамен фотопластинок), вогнутые (взамен ФЭУ) и многострочные (для спектрографов со скрещенной дисперсией). Аналитаторы МАЭС разработаны практически для всех типов спектральных приборов (табл.2) – призменных, с плоской дифракционной решеткой, с вогнутой дифракционной решеткой, со скрещенной дисперсией. В одном спектральном приборе



Спектрометр "Гранд-Поток" для экспресс-анализа порошков

может быть установлено несколько сбо-рок, работающих синхронно.

Более тысячи анализаторов МАЭС и источников возбуждения спектра компании работают в составе модернизированных ею комплексов АЭС в аналитических лабораториях России и стран СНГ. Наряду с модернизацией, компания создает современные комплексы АЭС на основе спектральных приборов собственной разработки, оптические схемы и конструкции которых оптимизированы под аналитаторы МАЭС:

- спектрометры "Гранд-Глобула" и "Экспресс" для прямого анализа порошков и металлических сплавов;
- спектрометр "Гранд-Поток" для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания;
- вакуумные спектрометры "Гранд-Эксперт" и "Фаворит" для экспресс-анализа металлов и сплавов;
- спектрометр "Экспресс-Ойл" для прямого анализа масел;
- пламенный спектрометр "Павлин" для определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия и рубидия в растворах.

Расположение компании "ВМК-Оптоэлектроника" в Новосибирском Академгородке существенно облегчает создание новых приборов. Много приборов, выпускаемых компанией "ВМК-Оптоэлектроника", разработано

Таблица 2. Параметры спектральных приборов и их многокристальных сборок

Оптическая система спектрального прибора	Наименование спектрального прибора	Обратная линейная дисперсия, нм/мм	Рабочий спектральный диапазон, нм	Радиус многокристальной сборки, мм	Количество линеек в сборках с зазорами и без зазоров **
Призменная	ИСП-28, ИСП-30	0,4÷30	210÷600	—	5
Черни-Тернера (с плоской дифракционной решеткой)	ДФС-8 ДФС-13 PGS-2	0,3; 0,6 0,1; 0,2; 0,4 0,74	190÷1000 190÷1000 190÷1000	— — —	5 8 9
Пашена-Рунге (с вогнутой дифракционной решеткой)	МФС-4,6,7,8 МФС-3,5 ДФС-10М ДФС-36 ДФС-41 ДФС-51 ДФС-458С ДФС-44 Гранд Гранд-Эксперт Экспресс SpectroLab Polyvac Atomcomp/ICAP Baird HA12	0,55 0,83 0,41 0,26 0,55 0,41 0,52 0,27; 0,36 0,4 0,4 0,55 0,35 0,5 0,55 0,6	190÷410 190÷500 200÷700 200÷500 175÷380 170÷340 230÷350 (190÷370)* 200÷350; 340÷550 190÷350; 385÷470 169÷700 190÷367; 390÷545 170÷500 175÷450 175÷450 210÷450	+500 +500 +1000 +1000 +500 +500 +520 +750 +500 +500 +520 +375 +375 +375 +500	12 12 12+1 2×12+8 12 12 10 12+8 12+8 14+10 2×10 5+12 12 12 12
Со скрещенной дисперсией	СТЭ-1	0,38 0,47 0,64	220÷270 (208÷272)* 252÷337 (272÷355)* 336÷450 (380÷445)*	-872	13

* Рабочий спектральный диапазон, если он изменяется при установке МАЭС.

** В двухстрочных сборках количество линеек удваивается.

совместно с институтами СО РАН, в частности, с Институтом автоматики и электрометрии. В скором времени мы планируем порадовать наших пользователей созданием ряда новых приборов для оптической спектроме-

трии, находящихся в настоящее время в разработке".



Ю.Захаров

Компания "Атзонд"

организована при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в 2009 году. Она разрабатывает оригинальные приборы, облегчающие подготовку сложных для элементного анализа (твердых, труднорастворимых и т.п.) проб на атомно-абсорбционных, рентгеновских и масс-спектрометрах,

а также соответствующие методики измерений с улучшенными метрологическими характеристиками. Компанией в кооперации с Институтом физики Казанского федерального университета было реализовано и запатентовано весьма практическое техническое решение и выпущен на его основе серийный прибор-приставка "Атзонд-1" для зондовой фракционной пробоподготовки непосредственно в графитовом атомизаторе атомно-абсорбционных спектрометров (AAC).

Об этом приборе рассказывает директор по научной работе компании "Атзонд", доцент Казанского федерального университета, к.ф.-м.н. Юрий Анатольевич Захаров.

"Пробоподготовка является одним из узких мест AAC, которые предназначены для определения концентрации элементов, например, тяжелых или драгоценных металлов в различных веществах и материалах на уровне 10^{-4} – 10^{-6} масс.%. Регистрируется ослабление оптического излучения, пропускаемого через атомизированный пар пробы. Он образуется в миниатюрной трубчатой печи, импульсно нагреваемой электротоком до 1500–3000°C в атмосфере аргона. Аналитический сигнал подвержен негативным факторам, сопутствующим испарению. Среди них неселективное поглощение

излучения молекулами и частицами дыма, вытеснение атомов анализа из печи паром макрокомпонентов пробы и т.п. Поэтому образец обычно приходится либо разбавлять, либо обрабатывать сложным химическим образом, чтобы снизить содержание мешающих веществ в печи перед атомизацией и таким образом преодолеть матричные помехи. Это неизбежно ведет к значительному ухудшению чувствительности, погрешности и производительности анализа.

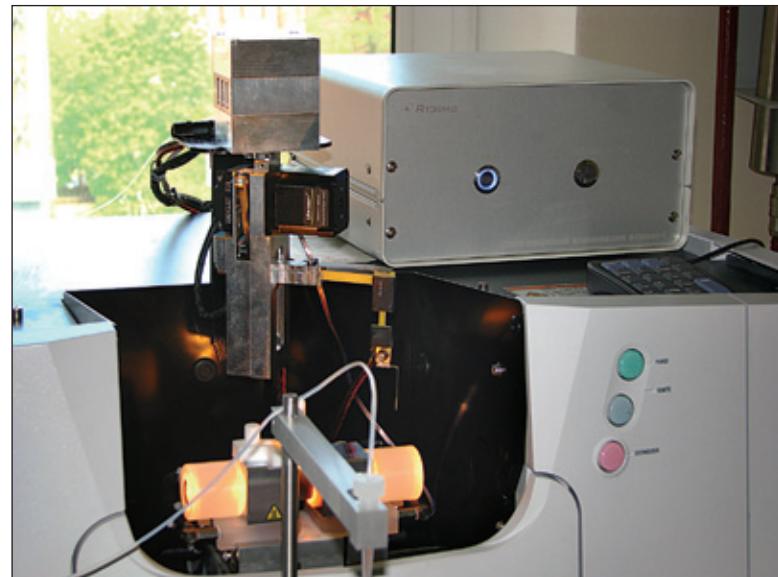
Наше изделие Атзонд-1 не только повышает эффективность устранения матричных помех, но и расширяет аналитические возможности атомно-абсорбционных спектрометров. Теперь AAC с графитовой печью способны непосредственно определять содержание элементов, присутствующих в образцах как в следовых, так и в высоких (до нескольких процентов) концентрациях. Другими словами, становится возможным обходиться без пламенного атомизатора с баллонами горючих газов и не испытывать ограничений по их размещению.

Это достигается за счет того, что пробы дозируются в печь, плавно в ней высушиваются и озоляются, а затем в течение 2–4 с атомизируются с продувкой печи аргоном. Образовавшиеся пары пробы выносятся тонкой струйкой наружу через центральное двухмиллиметровое дозировочное отверстие в печи. В этот момент в двух миллиметрах над ним автоматически устанавливается U-образный зонд из тонкой 0,6 мм вольфрамовой проволоки. Атомизированные пары металлов, их оксиды и другие труднолетучие соединения пробы конденсируются на холодном кончике зонда, а легколетучие в этих условиях вещества, типа оксидов азота и углерода, галогенов, кислорода и т.п., не конденсируясь, удаляются. Иначе говоря, печь с самого начала испытывает, по сути, очистительный отжиг, а пробы – полную минерализацию и фракционирование на зонде. Затем

зонд автоматически погружается на 2 мм в предварительно нагретую печь и подогревается импульсом тока для быстрой атомизации конденсата уже в отсутствие потока аргона. В этом случае аналитический сигнал свободен от помех, так как многие компоненты матрицы были уже удалены.

Эксперименты и расчеты показали, что сигнал в результате такой перегонки аналита на зонд и обратно в печь уменьшается не более чем в 2-3 раза, но при этом матричные помехи снижаются в тысячи раз. В итоге чувствительность анализа сложных проб возрастает на порядки по сравнению с традиционными методиками, в которых заложена химическая пробоподготовка и классическая одностадийная атомизация. Да, среднеквадратическое отклонение результатов ухудшается, но не более чем в 1,5 раза по сравнению с обычными измерениями простых водных проб. Таким образом, данные, получаемые с помощью Атзонд-1, безусловно, остаются в категории количественного анализа. Сразу подчеркну, что применять нашу приставку имеет смысл только в случае сложных проб, когда ААС не справляются с их фотометрированием, либо когда нет адекватных стандартных образцов для калибровки или проверки правильности определения методом стандартных добавок. Подключение Атзонд-1 к атомно-адсорбционным спектрометрам лишь предоставляет им дополнительные аналитические возможности, но никак не ограничивает использование в классическом варианте.

Бич ААС с графитовым атомизатором – узкий диапазон измеряемых концентраций. Если сигнал зашкаливает, то выход один – разбавление пробы. А это увеличивает субъективный фактор в анализе. Во-первых, аналитик должен как-то рассчитать степень разбавления, во-вторых, затратить особо чистую посуду и разбавитель. Мы же поступаем следующим образом: просто даем команду зонду во время конденсации паров расположиться над дозировочным



Прибор-приставка Атзонд-1

отверстием печи на 5-10 мм выше. При этом масса оседающего на кончике зонда конденсата пробы пропорционально уменьшится. Таким образом, мы мгновенно разбавляем пробу на зонде в стерильных условиях графитового атомизатора, не прикасаясь к ней руками и дополнительной посудой.

Важно отметить также, что с Атзонд-1 отпадает необходимость в матричных химических модификаторах. Это исключает хлопоты по их выбору и оптимизации условий применения, индивидуальной для каждого элемента. Нет и риска загрязнения пробы. Кроме того, снижается и роль графитовой платформы, на которую дозируют пробу в рамках классической концепции проведения атомно-абсорбционного анализа в "стабилизированной по температуре печи с платформой" (СТПП). По сути, вместо этой фундаментальной концепции мы предлагаем принципиально новый подход для анализа на ААС – "печь с зондовой фракционной пробоподготовкой" (ПЗФП).

Нашим фирменным достижением является то, что мы, во-первых, органично соединили вместе давно известные, но прежде разрозненные приемы для борьбы с матричными

помехами: изотермичную кювету Львова с импульсной подачей пробы на электроде; атомизацию пробы с зонда, предварительно высушенной на его кончике; фракционирование пробы путем термической перегонки с нагреваемой подложки на холодную. Во-вторых, мы научно обосновали работоспособность такой комбинации. В-третьих, мы решили эргономические задачи, и приставка Атзонд-1 отлично стыкуется с ААС различных моделей, где применяются атомизаторы как продольного, так и поперечного нагрева. В настоящее время мы активно демонстрируем полезность нашей инновации, успешно решая сложные аналитические задачи прямого анализа пищевых продуктов, почв, горных пород, руд, нефтепродуктов и т.п. Мы это делаем в сотрудничестве с производителями и пользователями ААС таких марок как Люмэкс, Analytik Jena, Shimadzu, Thermo, Perkin Elmer, за что им очень признательны.

Интерес специалистов обусловлен еще и тем, что приставка Атзонд-1 позволяет в полной мере осуществить давнюю, заветную мечту аналитиков – исследовать на атомно-адсорбционных спектрометрах твердые пробы в виде суспензий. Несмотря на то, что фирма Perkin Elmer в свое время даже выпустила специальный авто-

дозатор с ультразвуковым перемешивателем суспензий в стаканчике, эта затея потерпела коммерческое фиаско, натолкнувшись на интенсивное неселективное поглощение, узкий динамический диапазон ААС, проблему быстрого загрязнения электроконтактов печи из-за осаждения там остатков массивных проб после одностадийной атомизации и, наконец, отсутствия адекватных стандартных образцов. Атзонд-1 устраняет все эти ограничения!

Остановлюсь на последнем из перечисленных. С помощью нашей приставки для калибровки методом стандартных добавок можно использовать любые стандартные образцы, например, водные растворы элементов типа ГСОРМ, независимо от вида пробы. Дело в том, что после совместной первичной атомизации пробы со стандартной добавкой в печи и осаждения их паров на зонде аналит объединяется в единую матрицу конденсата. Аналитический сигнал от конденсата становится абсолютно корректным для построения градуировочной зависимости, поскольку выполняется хрестоматийное правило аналитической химии, что пробы и стандартная добавка должны быть смешаны и представлять собой при измерении сигнала единое веще-

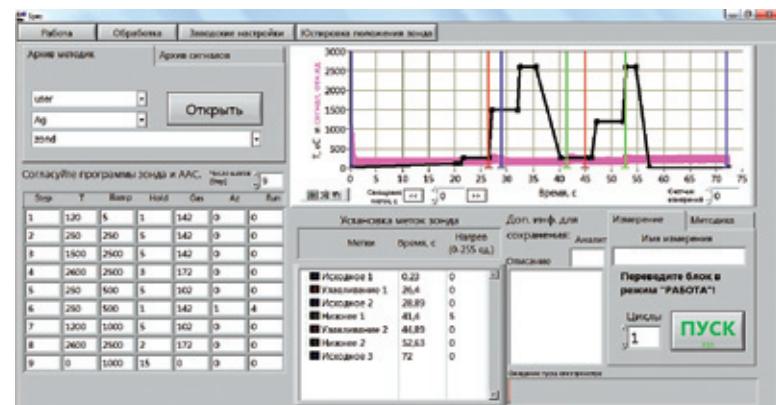


Варианты монтажа Атзонд-1 на атомно-адсорбционных спектрометрах

ство. Атзонд-1 позволяет использовать для этого, пожалуй, наиболее эффективный и универсальный растворитель проб – это аргон в графитовой печи при температурах 2500–3000°С. В комплекте нашей приставки имеется воздушный микрокомпрессор для перемешивания суспензий в виалах штатного автодозатора спектрометра путем барботирования. Так что "мечта аналитиков" сбылась. Например, нами уже разработана эффективная методика прямого определения золота и серебра в суспензиях геологических образцов, удовлетворяющая требованиям золотодобытчиков. Пожалуй, трудно найти более сложную матрицу для ААС, чем эта.

Концепция ПЗФП перспективна не только для атомно-адсорбционной спектрометрии. По мнению сотрудников Института неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, ее применение будет весьма плодотворным в анализе особо чистых веществ на оптических и масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой, а также в рентгенофлуоресцентном анализе, где актуальна проблема матричных влияний и пробоподготовки. И все это уже стало для нас направлениями для обсуждений и сотрудничества с производителями такого оборудования.

Возвращаясь к ААС, нельзя обойти еще один принципиальный момент их использования, который мы меняем с помощью Атзонд-1. Дело в том, что атомно-адсорбционные спектрометры с графитовым атомизатором обладают рекордной абсолютной чувствительностью, но результаты сильно подвержены матричным влияниям. Поэтому принято максимально разбавлять пробу и проводить анализ на предельно высокой чувствительности спектрометра. Однако при этом резко возрастают требования к чистоте лаборатории, посуды, реагентам и, соответственно, к квалификации аналитика. Эти проблемы полностью решаются использованием приставки Атзонд-1, которая позволяет легко



Программное управление работой Атзонд-1

ввести пробу, одновременно устраивая матричные помехи и обеспечивая аналитический сигнал в рабочем диапазоне спектрометра. Правильные результаты анализа становятся реализуемыми в условиях обычной химической лаборатории. Другими словами, мы переводим атомно-абсорбционную спектрометрию из скромного статуса химического анализа со спектральным окончанием в другой – в статус самодостаточного инструментального спектрального метода анализа.

Выслушав меня, коллеги не без иронии спрашивают, а что делать дальше, если все проблемы ААС вы так успешно решили? Перспективы, на самом деле, заманчивы. Второе дыхание связано с созданием одновременных, многоэлементных атомно-адсорбционных спектрометров с графитовым атомизатором. Отечественной компанией "ВМК-Оптоэлектроника" уже созданы замечательные приборы, подходящие для такой цели. В скором времени, надеюсь, решится вопрос с просвечивающим источником. Здесь наша концепция ПЗФП и система Атзонд-1 будут очень кстати, так как кроме вышеупомянутых удобств обеспечивают единую, более универсальную температурную программу атомизации для всех элементов от легко- до труднолетучих.

Взаимный интерес есть, и мы с энтузиазмом движемся к реализации новых общих задач".