

МЕТОДЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Внешняя калибровка
Метод внутреннего стандарта
Полуколичественный анализ
Метод стандартной добавки
Метод изотопного разбавления
Измерение изотопных отношений
Внешняя калибровка

Принципиально количественный анализ в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой по внешней калибровке не отличается от количественного анализа в других методах. Калибровочный график представляет собой зависимость концентрации аналита в стандарте от интенсивности сигнала, который получен при анализе этого стандарта. Естественно, что последовательная калибровка прибора стандартами, содержащими один элемент, при проведении многоэлементного анализа займет намного больше времени, чем калибровка по стандарту, содержащему все заданные элементы, поэтому для калибровки прибора как правило, используют многоэлементные стандарты.

Существует ряд логических ограничений на состав многоэлементных стандартов. Во-первых, в одном стандарте не должны содержаться элементы, создающие изобарные интерференции. Во-вторых, следует учитывать возможность взаимодействия элементов друг с другом, в результате чего могут получаться нерастворимые осадки. Популярный набор стандартов High-Purity состоит из трех растворов, состав которых приведен ниже.

Стандарт А: Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn (2% HNO₃);

Стандарт В: Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr (2% HNO₃ + следы HF);

Стандарт С: Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru (2% HNO₃ + следы HCl).

Отличительной особенностью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой является чрезвычайно широкий диапазон линейности калибровки. Линейность калибровочного графика сохраняется в пределах 3–5 порядков изменения концентрации в зависимости от изотопа и условий. Построив калибровочную прямую, выходящую из нуля по стандарту с концентрацией, например, 10 мкг/л, можно не жертвуя точностью анализа определять концентрацию этого элемента от 2 до 50 мкг/л. По мере нарастания опыта работы с прибором, знакомства с его специфическими особенностями можно значительно расширить диапазон калибровки по некоторым элементам. Зачастую, можно без ущерба работать с калибровкой по одной точке в диапазоне плюс-минус порядок от концентрации калибровочного стандарта.

Основным недостатком внешней калибровки является то, что при определении содержания элементов не учитывается влияние неспектральных интерференций – дрейфа чувствительности прибора и матричный эффект. Для устранения влияния матрицы ее можно добавлять в калибровочные стандарты в количестве, сходном с исследуемыми образцами. Естественно, что добавляемая матрица не должна содержать значительного количества определяемых элементов. Для коррекции матричного

эффекта и дрейфа прибора можно эффективно использовать внутренний стандарт (см. ниже).

Метод внутреннего стандарта

Количественное определение аналитов с использованием внутреннего стандарта очень популярно в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В большинстве случаев метод позволяет достаточно точно учитывать влияние неспектральных интерференций на результат анализа. Одним из основных достоинств метода является его простота.

Сущность метода заключается в том, что к исследуемому образцу добавляют известное количество аналита, не содержащегося в образце. Внутренний стандарт добавляют в количестве, примерно равным количеству аналита в образце. В идеале внутренний стандарт должен быть близким к аналиту по физико-химическим свойствам (атомной массе, потенциалу ионизации и др.). Сильное различие этих параметров повлечет ощутимое изменение чувствительности прибора по стандарту по сравнению с аналитом. Так, например, абсолютно некорректной будет поправка концентрации ${}^7\text{Li}$ по ${}^{115}\text{In}$, который часто используется в качестве внутреннего стандарта. Также, ${}^{115}\text{In}$ не подойдет в качестве внутреннего стандарта при определении олова в силу наличия в последнем изотопа ${}^{115}\text{Sn}$, создающего изобарную интерференцию с ${}^{115}\text{In}$. На практике идеальный выбор внутреннего стандарта не всегда возможен, поэтому приходится идти на компромисс.

Полуколичественный анализ

Полуколичественный анализ позволяет с относительно невысокой точностью определять содержание различных элементов в пробе без использования калибровочных стандартов. Величина сигнала, регистрируемого прибором при анализе образца с определенной концентрацией аналита, зависит от многих факторов – системы ввода образца, условий эксперимента, состояния прибора и т.д. Однако для квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой выявлена взаимосвязь величины отклика по одному изотопу с величиной отклика по другому, даже если концентрации этих изотопов различны. Мерой такой взаимосвязи является так называемый коэффициент относительной чувствительности, а точнее – его зависимость от атомной массы аналита. Коэффициент относительной чувствительности (КОЧ) вычисляется по следующему соотношению:

$$\text{КОЧ} = I \times M / (c \times A \times E \times N_A)$$

где: I – интенсивность сигнала (имп/сек); M – молярная масса элемента; c – массовая концентрация элемента в растворе; A – содержание целевого изотопа; E – энергия ионизации; N_A – число Авогадро.

Вид зависимости КОЧ от атомной массы элемента, характерный для большинства ИСП-МС представлен на Рис. 7.

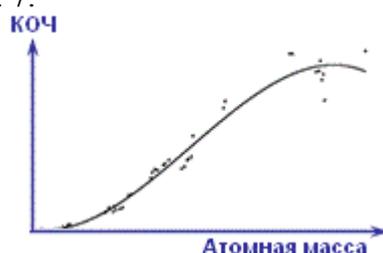


Рис. 7. Зависимость КОЧ от атомной массы элемента.

Программное обеспечение современных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой позволяет проводить полуколичественный анализ. Кроме того, значения, а, следовательно, положение кривой в заданных координатах могут быть скорректированы для отдельно взятого прибора путем анализа стандарта, включающего как минимум 4 элемента (на практике рекомендуется использовать 10–15 элементов во всем диапазоне шкалы масс). При полуколичественном анализе допускается использование внутреннего стандарта.

Ошибка полуколичественного анализа достаточно велика и составляет 30–50%. Кроме того, влияние интерференций на результат полуколичественного анализа гораздо более заметно, чем в случае внешней калибровки. Однако, этот прием в некоторых случаях позволяет получать данные, практически совпадающие с результатами, полученными при использовании внешней калибровки. Полуколичественный анализ весьма эффективен для экспресс-определения содержания аналитов в пробе с целью принятия решения о дальнейших манипуляциях с ней.

Метод стандартной добавки

Для реализации этого метода образец делят на несколько частей (минимум 2). Ко всем полученным частям кроме одной прибавляют ступенчато возрастающее количество аналита. Оптимальное количество образцов с добавкой составляет 2–3, при этом количество добавленного аналита должно в разы превышать ожидаемую концентрацию аналита в образце. На практике раствор, с помощью которого производится добавка, должен быть более чем в 100 раз концентрированнее образца во избежание получения больших объемов пробы и как следствие ошибок, связанных с разбавлением.

Полученный набор образцов измеряют и строят зависимость интенсивности сигнала каждого образца от количества добавки. Истинную концентрацию аналита в исходном образце находят в точке пересечения прямой с осью абсцисс в отрицательной области, поэтому берут модуль величины. Следует помнить, что найденное значение необходимо скорректировать в соответствии с разбавлением, имевшим место при внесении добавки в образец. С помощью метода стандартной добавки можно определять содержание элементов, страдающих от интерференций, если интенсивность сигнала от элемента сравнима с интенсивностью интерференций.

Метод изотопного разбавления

Метод изотопного разбавления является самым точным способом определения содержания элементов в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. На точность анализа с применением этой методики не оказывают влияние несектральные интерференции, связанные с изменением чувствительности прибора во времени, матричные эффекты и т.д., поскольку измерению подвергается только изотопное отношение. По той же причине в силу изотопного обмена между образцом и добавкой потери аналита при манипуляциях с пробой не так значимы.

Суть метода заключается в следующем: образец с известным изотопным составом, но неизвестным содержанием элементов смешивается с точным количеством добавки. Добавка содержит необходимые элементы с измененным изотопным составом. В идеальном случае добавка должна содержать элементы, обогащенные по наименее распространенным изотопам. С целью обеспечения изотопного обмена между образцом и добавкой, последнюю следует вводить на стадии разложения образца, если таковое необходимо. В других случаях форма, в которой элемент существует в добавке, должна по возможности быть идентичной форме элемента в образце.

После введения добавки изотопное отношение элемента в образце изменяется, и по величине этого изменения можно рассчитать содержание элемента в начальной пробе. Если проба содержит 2 изотопа – более распространенный – а, и менее распространенный – b, то содержание элемента рассчитывается по следующей формуле:

$$C = \frac{\left[A_{1b} - \left(\frac{A_{1b}}{A_{1a}} A_{1a} \right) \right] m_1}{\frac{A_{1b}}{A_{1a}} (A_{0a} - A_{0b}) m_0}$$

где: A_{0a} , A_{0b} – содержание изотопов а и b в пробе (%); A_{1a} , A_{1b} – содержание изотопов а и b в добавке (%); m_0 – масса образца, m_1 – масса элемента в добавке.

Метод изотопного разбавления имеет ряд ограничений: во-первых, определяемый элемент должен иметь как минимум 2 изотопа, во-вторых, эти изотопы должны быть свободны от спектральных интерференций. Кроме того, сертифицированные стандарты с точно известным изотопным составом дороги и не всегда доступны.

Измерение изотопных отношений

Точное определение изотопных отношений представляет собой достаточно сложную задачу. Получение правильных результатов требует не только тщательной настройки прибора (ионная оптика, мертвое время детектора и т.д.) и параметров анализа (времени интегрирования, общей статистики сбора данных), но и проведения последующих расчетов с целью внесения поправки на эффект дискриминации масс (mass bias). Дискриминация масс имеет место во всех ИСП-МС и обусловлена целым рядом факторов. Эффект выражается в понижении чувствительности спектрометра при переходе от более тяжелых изотопов к более легким. Таким образом, два изотопа одного и того же элемента в одинаковой концентрации будут давать в приборе разный по интенсивности отклик. Подробное описание этого явления и способов его коррекции в изотопном анализе можно найти в литературе [5].

Расчет изотопных отношений осуществляется по интенсивностям пиков соответствующих изотопов, скорректированных на эффект дискриминации масс:

$$a = I_1 / I_2 \times B$$

где: I_1 – интенсивность пика изотопа 1 (имп/сек); I_2 – интенсивность пика изотопа 2 (имп/сек); B – коэффициент поправки на эффект дискриминации масс.

Здесь показан наиболее простой способ коррекции эффекта дискриминации масс, основанный на использовании метода внешнего стандарта. Сущность метода заключается в том, что перед измерением образца измеряют стандарт с известным изотопным отношением. Коэффициент B рассчитывают следующим образом:

$$B = I_{c1} / I_{c2} \times a_c$$

где: I_{c1} – интенсивность сигнала изотопа 1 в сертифицированном образце; I_{c2} – интенсивность сигнала изотопа 2 в сертифицированном образце; a_c – сертифицированное значение изотопного отношения.

Для более точного определения изотопных отношений применяются другие методы, некоторые из которых описаны в рекомендованной литературе.