

# ОСНОВЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ: Hardware

---

**ДЕЛАЕМ**  
НАУКУ ЛУЧШЕ

ВМЕСТЕ С ВАМИ

Компания Agilent Technologies поддерживает тесную связь с образовательным сектором и с удовольствием делится собственными информационными материалами.

Данная презентация была создана компанией Agilent исключительно в учебных целях. Прежде чем использовать изображения, хроматограммы или графики в каких-либо других целях, свяжитесь с компанией Agilent.

# Содержание

## Введение

- [Классификация](#)
- [Общие положения](#)
- [Хронология ранних этапов развития](#)
- [Измеряемые величины](#)

## Методы атомной спектроскопии

- Атомно-абсорбционная спектроскопия
  - [Принципы работы](#)
  - [Устройство](#)
  - [Лампа](#)
  - [Атомизатор](#)
  - [Система](#)
  - [Примеры](#)

## Методы атомной спектроскопии

- Атомно-эмиссионная спектроскопия
  - [Общие положения](#)
  - [Атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой \(МП-АЭС\)](#)
  - [Оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой \(ИСП-ОЭС\)](#)
  - [Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой \(ИСП-МС\)](#)
    - [Устройство](#)
    - [Система](#)
  - [Примеры](#)
- [Выводы](#)
- [Дополнительная информация](#)



# Введение

## Классификация

Спектроскопия представляет собой широкую область с многочисленными направлениями исследований, которые можно классифицировать по типам анализируемых объектов. Данная презентация посвящена первой категории методов, **методам атомной спектроскопии**

### АТОМЫ

Атомная спектроскопия

- Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)
- Атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой (МП-АЭС)
- Оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС)
- Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)

### МОЛЕКУЛЫ

Молекулярная спектроскопия

- Спектроскопия в УФ- и видимой области
- Спектроскопия в УФ-, видимой и ближней ИК-области
- ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием
- Флуоресцентная спектроскопия

### КРИСТАЛЛЫ

- Рентгеновская кристаллография

### ЯДРА

- Ядерный магнитный резонанс

# Введение

## Общие положения

Атомная спектроскопия включает несколько аналитических методов, используемых для определения **элементного состава** пробы посредством исследования ее электромагнитного спектра или масс-спектра.

Атомная спектроскопия	
В основе идентификации	
Электромагнитный спектр	Масс-спектр
Методы атомной абсорбции <ul style="list-style-type: none"><li>• Пламенная ААС</li><li>• ААС с электротермическим атомизатором</li><li>• ААС с приставкой для генерации гидридов</li></ul>	
Методы атомной эмиссии <ul style="list-style-type: none"><li>• МП-АЭС</li><li>• ИСП-ОЭС</li><li>• Рентгеновская люоресценция</li></ul>	• ИСП-МС
Методы атомного рассеяния <ul style="list-style-type: none"><li>• Рентгеновская дифракция</li></ul>	



# Введение

## Хронология ранних этапов развития



1965

Вент и Фассел использовали индуктивно-связанную плазму в качестве спектроскопического источника

1973

Первый промышленный прибор ИСП-ОЭС

1975

Грей объединил капиллярную плазменную дугу постоянного тока с квадрупольным масс-спектрометром

1978

Фассел и Грей экспериментировали с объединением индуктивно-связанной аргонной плазмы с масс-спектрометром

1980

Хоук продемонстрировал возможности методики ИСП-МС

1983

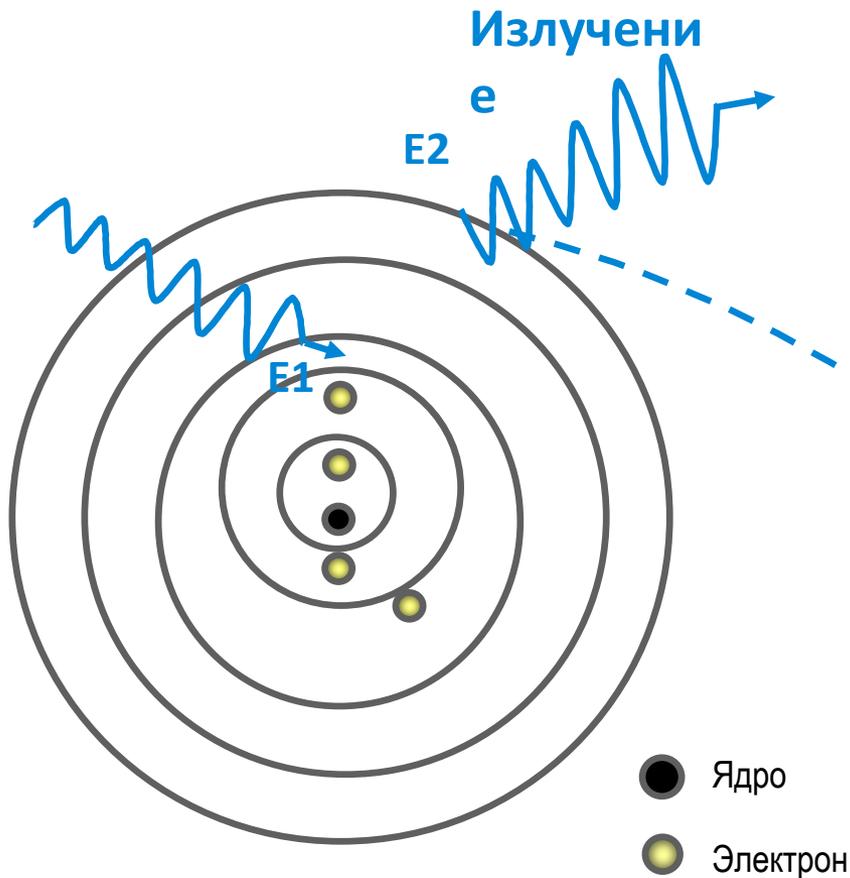
Первый промышленный прибор ИСП-МС

Содержание



# Введение

## Измеряемые величины



1. Поглощение энергии приводит к перемещению электрона на более высокий энергетический уровень (E2) → **ААС**
2. Возбужденный электрон затем возвращается в основное состояние и испускает свет определенной длины волны (испускание) → **МП-АЭС, ИСП-ОЭС**
3. При достаточном количестве подведенной энергии электрон полностью покидает атом и оставляет положительно заряженный ион (ионизация) → **ИСП-МС**

Подробнее см. в примечаниях

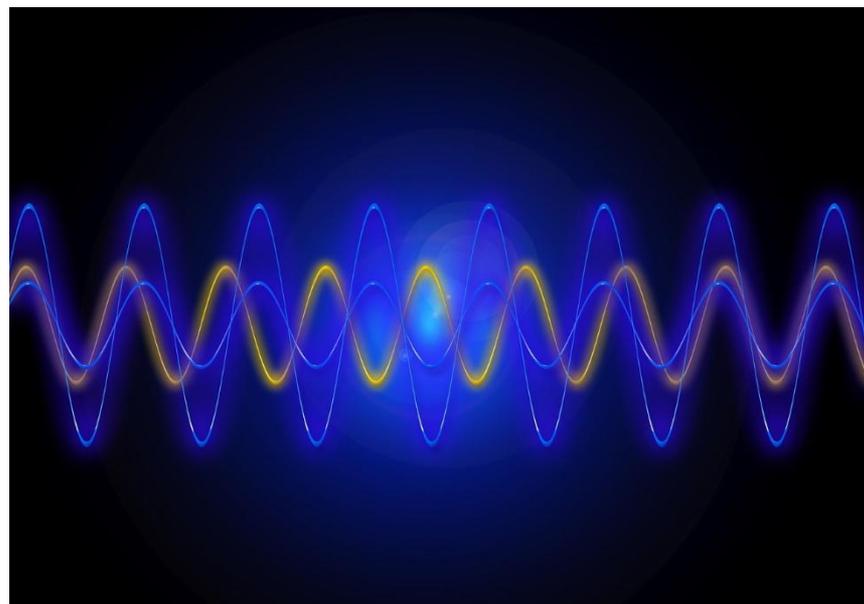
# Атомно-абсорбционная спектроскопия

## Принципы работы

**Методы атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)** основываются на том факте, что элементы в атомизированном состоянии поглощают свет при характеристической длине волны, переходя из основного состояния в возбужденное состояние.

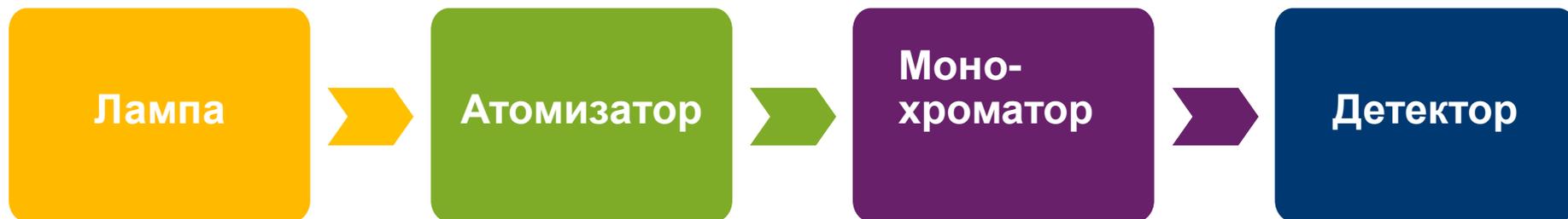
Количество поглощенной световой энергии пропорционально количеству атомов аналита на пути распространения излучения.

Калибровка метода выполняется посредством введения известных концентраций атомов аналита на пути распространения излучения и построения графика зависимости поглощения от концентрации.



# Атомно-абсорбционная спектроскопия

## Устройство



- Лампа излучает свет соответствующий исследуемому элементу
- Атомизатор преобразует жидкую пробу в свободные атомы, поглощающие энергию излучения лампы
- Монохроматор выделяет длину волны, используемую для измерений
- Детектор измеряет интенсивность излучения, поглощенного свободными атомами

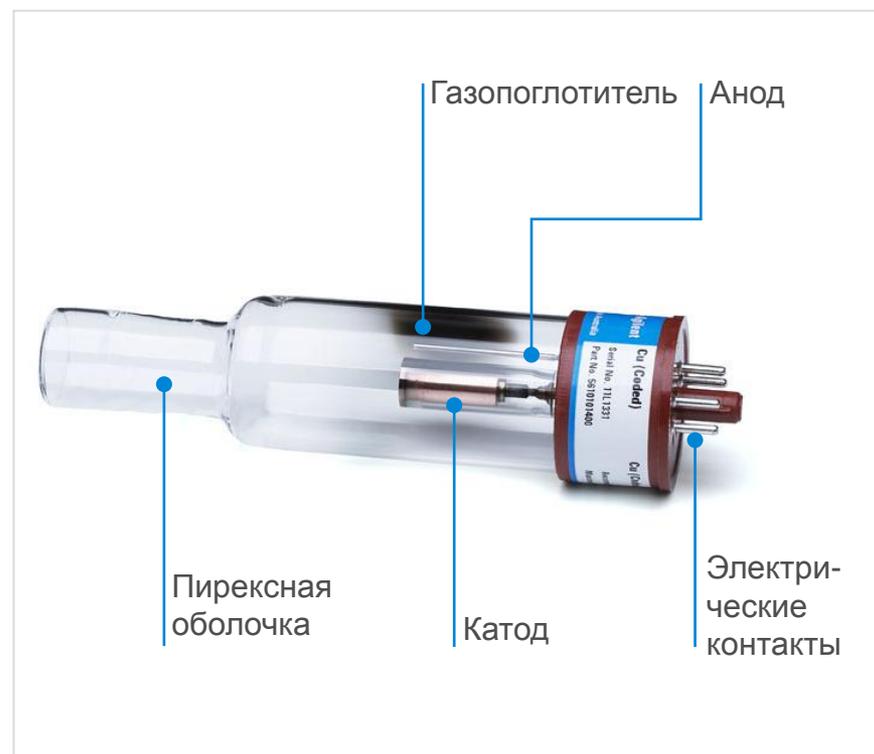
# Атомно-абсорбционная спектроскопия

## Лампа

Источником света, главным образом используемым в атомно-абсорбционной спектроскопии, является лампа с полым катодом.

Обычно каждая лампа предназначена для анализа одного элемента, хотя в некоторых случаях можно объединить несколько элементов в одну лампу.

Из-за этого ограничения атомно-абсорбционная спектроскопия обычно используется для анализа либо какого-то одного элемента, либо небольшой группы элементов.



Типичная конструкция лампы с полым катодом

Подробнее см. в примечаниях

# Атомно-абсорбционная спектроскопия

## Атомизатор

**Атомизация** представляет собой процесс преобразования жидкой пробы в свободные атомы.

На схеме представлены различные этапы атомизации, начиная с перевода элемента в раствор.

Элемент M проходит различные этапы:

- Раствор:  $MA_{\text{жидк}}$  (соединение)
- Распыление:  $MA_{\text{жидк}}$  (соединение)
- Десольватация:  $MA_{\text{тв}}$  (A = анион из раствора)
- Испарение:  $MA_{\text{газ}}$
- Атомизация:  $M^0$
- Возбуждение:  $M^*$
- Ионизация:  $M^+$



# Атомно-абсорбционная спектроскопия

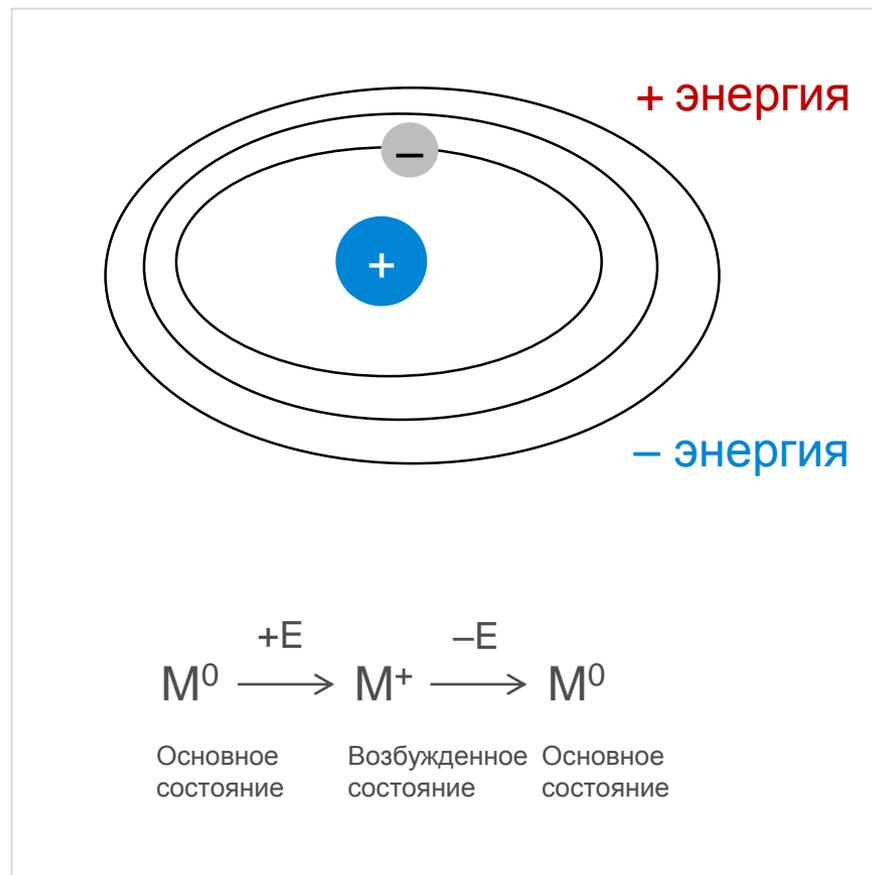
## Атомизатор

**Атомы могут поглощать строго определенные порции энергии в виде:**

- Теплоты
- Света при определенных длинах волн

**Электрон может переходить между энергетическими уровнями**

- Атом может принимать (поглощение) и высвобождать (испускание) энергию.
- Атом переходит в возбужденное состояние
- Возбуждение объясняется переходом электрона с внутренней орбиты (с более низкой энергией) на внешнюю орбиту (с более высокой энергией).

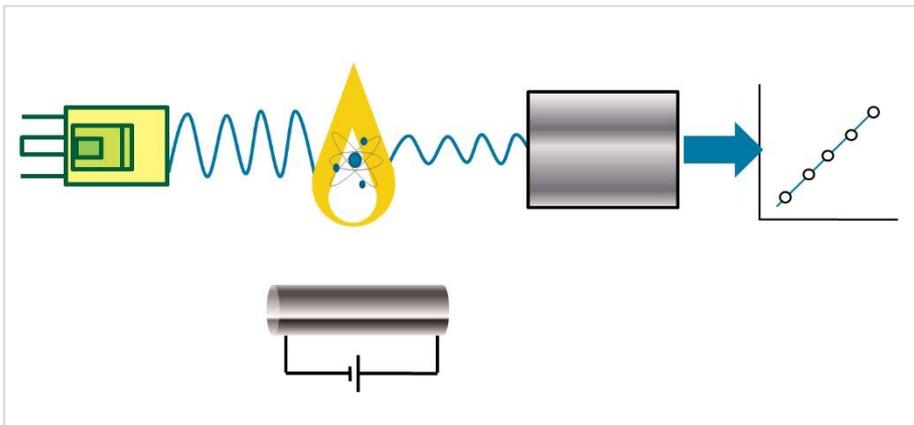


# Атомно-абсорбционная спектроскопия

## Пламенный атолизатор для ААС

При **пламенной ААС (ПААС)** проба готовится в жидком виде и распыляется в пламя.

Основной особенностью этой методики является атомизация, происходящая в пламени.



*Схематичное изображение системы пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии или атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в графитовой печи*

### Пламенная ААС

#### Преимущества

- Возможность быстрого анализа
- Хорошая воспроизводимость
- Простота в эксплуатации
- Невысокая стоимость

#### Недостатки

- Чувствительность
- Динамический диапазон
- Требуются воспламеняемые газы
- Из-за воспламеняемых газов невозможна работа без участия оператора
- Проба не должна содержать избыточных количеств растворенных твердых веществ

Источник: [Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory](#) (Применения атомной спектроскопии в контрактной лаборатории анализа объектов окружающей среды)

#### Содержание



# Атомно-абсорбционная спектроскопия

## Электротермический атомизатор для ААС (графитовая печь)

В большинстве случаев требуется растворение пробы.

Проба вводится в графитовую трубку и электротермически нагревается, проходя различные стадии до атомизации аналита.

В атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в графитовой печи атомизация происходит в три стадии:

- Сушка
- Озоление
- Атомизация

Метод с использованием графитовой печи является дополнительным по отношению к традиционной пламенной ААС и привносит в анализ некоторые преимущества.

### Графитовая печь

#### Преимущества

- Высокая чувствительность благодаря тому, что
  - вся проба атомизируется одновременно
  - свободные атомы остаются в оптическом пути более длительное время
- Сниженные объемы проб
- Возможен анализ ультраследовых количеств
- Может использоваться без участия оператора, даже ночью

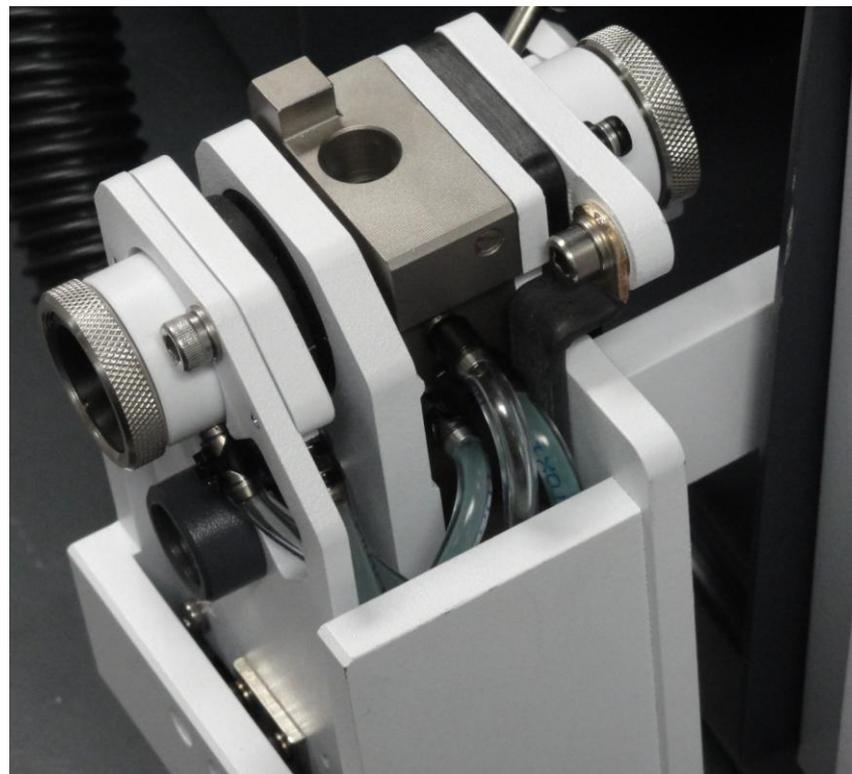
#### Недостатки

- Очень медленно работает
- Меньшее количество элементов может быть проанализировано
- Худшая воспроизводимость
- Больше химических интерференций (по сравнению с пламенной АА)
- Разработка методик требует наличия навыков
- Чаще требуется калибровка методом добавления внутренних стандартов (по сравнению с пламенной ААС)
- Дорогие расходные компоненты (графитовые трубки)

# Атомно-абсорбционная спектроскопия

## Электротермический атомизатор

Графитовая трубка помещается в данном аппарате, с помощью которого подводится инертный газ и электрическая энергия для нагрева трубки, в которой затем происходит десольватация и атомизация пробы.



# Атомно-абсорбционная спектроскопия

## Диапазон анализируемых элементов

H	Только пламенная																He	
Li	Be	Пламенная и с атомизацией в графитовой печи										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mn	No	Lr		

# Атомно-абсорбционная спектроскопия

## Другие атомизаторы

### Метод с образованием гидридов

Подходит для элементов, образующих летучие гидриды (As, Sn, Bi, Sb, Te, Ge и Se) при реакции с восстановителем, например, боргидридом натрия.

#### Преимущества

- Отделение некоторых элементов в виде гидридов, что может исключить интерференции со стороны компонентов матрицы
- Хорошая чувствительность благодаря 100% эффективности отбора проб
- Хорошая воспроизводимость
- Более высокая скорость, чем у ААС с атомизацией в графитовой печи

#### Недостатки

- Применяется только для некоторых элементов
- Определенные химические интерференции
- Требуется определенной пробоподготовки (аналит необходимо перевести в определенную степень окисления)

### Метод холодного пара

Используется специально для ртути (имеет достаточно большое давление пара при температуре окружающей среды), которую можно восстановить до атомного состояния с помощью сильного восстановителя, например, боргидрида натрия или хлорида олова(II).

#### Преимущества

- Устраняет многие интерференции со стороны компонентов матрицы
- Хорошая чувствительность благодаря 100% эффективности отбора проб
- Хорошая воспроизводимость
- Более высокая скорость, чем у ААС с атомизацией в графитовой печи

#### Недостатки

- Используется только для ртути
- Необходимо стабилизировать ртуть в растворе



# Атомно-абсорбционная спектроскопия

## Система



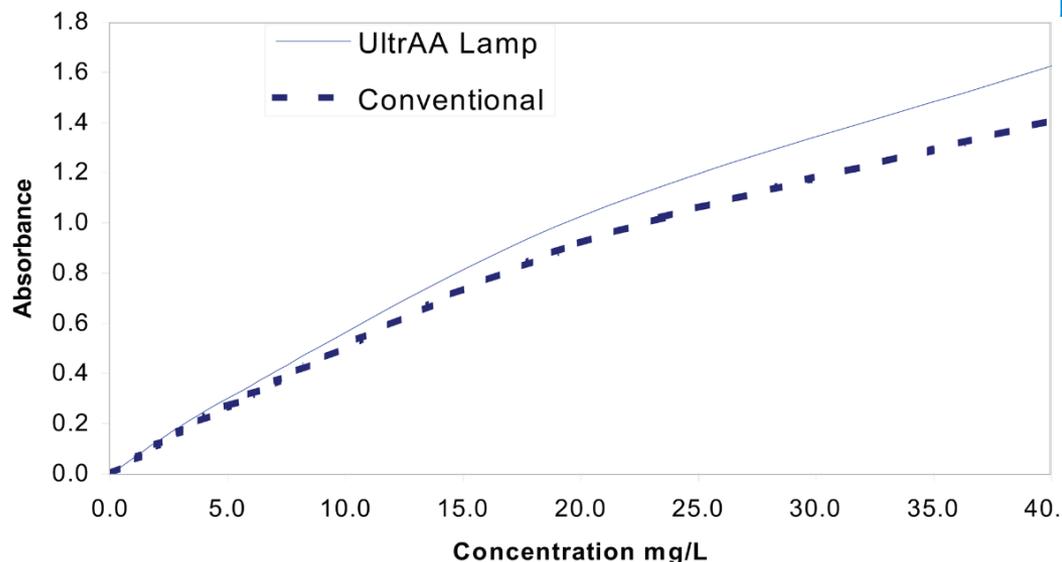
### Ключевые области применения

- Определение следовых количеств металлов/примесей в маслах, растениях, воде
- Анализ элементов в жидкостях, воде, почве, пищевых продуктах, плазме крови, полупроводниках
- И многое другое

# Пример

## Пламенная ААС: Определение низких концентраций золота в руде, содержащей минералы

Используемая длина волны (нм)	Характеристическая концентрация (мг/л)	Предел обнаружения (мг/л)
242,8	0,079	0,0054
267,6	0,14	0,0098



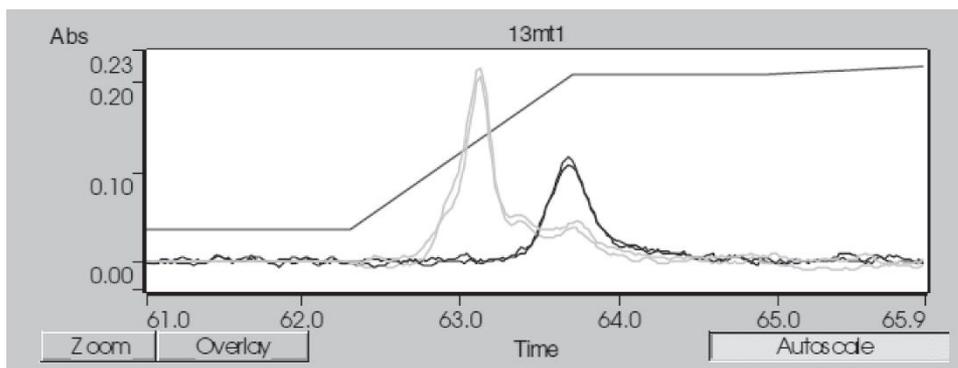
*Результаты определения методом пламенной ААС золота в руде, содержащей минералы*

Источник: [Extending the Analytical Range for Gold Using Agilent UltrAA Lamps \(Расширение аналитического диапазона для золота с использованием ламп Agilent UltrAA\)](#)

# Пример

ААС с электротермическим атомизатором: Определение Cd, Cu, Pb, Co и Ni в организмах морских беспозвоночных

Element	Measured limits of detection (mg/kg) (dry weight)	Tort-2; lobster hepatopancreas National Research Council Canada				CRM No 278R Mussel tissue: <i>Mytilus edulis</i> ; Community Bureau of Reference			
		Measured	n	Certified value	% Recovery	Measured	n	Certified value	% Recovery
Cd	0.10	25.7 ± 0.92	45	26.7 ± 0.6	96	0.31 ± 0.01	54	0.348 ± 0.007	90
Cu	3.5	109 ± 4	50	106 ± 10	103	9.1 ± 0.4	53	9.45 ± 0.13	96
Pb	0.32	0.36 ± 0.04	47	0.35 ± 0.13	103	1.8 ± 0.1	51	2.00 ± 0.04	91
Co	0.13	0.55 ± 0.02	49	0.51 ± 0.09	107	0.34 ± 0.01	56	n/a	n/a
Ni	0.39	2.30 ± 0.05	49	2.5 ± 0.19	92	0.94 ± 0.04	52	n/a	n/a



Графики сигналов Ni в сертифицированной эталонной пробе 786 R ткани мидий

Источник: [Sequential Determination of Cd, Cu, Pb, Co and Ni in Marine Invertebrates by Zeeman GFAAS \(Последовательное определение кадмия, меди, свинца, кобальта и никеля в морских беспозвоночных с помощью зеemanовской атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермическим атомизатором\)](#)



# Пример

## ААС с приставкой для генерации гидридов: Определение As, Sb и Se

### Пробоподготовка As и Sb

Одна процедура пробоподготовки используется для двух элементов:

5 мл пробы помещают в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 25 мл HCl.

- Смесь перемешивают и охлаждают. Добавляют 5 мл 20% мочевины.
- Смесь перемешивают и охлаждают. Добавляют 2,5 мл 20% KI.
- Раствор доводят до метки дистиллированной водой.
- Анализ As и Sb проводят через 30 мин.

Проба	Концентрация (ppb)	относительное стандартное отклонение (RSD), %	Средняя оптическая плотность
Холостая проба	0,0		0,008
Стандарт 1	2,0	2,0	0,062
Стандарт 2	5,0	0,9	0,148
Стандарт 3	10,0	0,6	0,262
Стандарт 4	20,0	1,0	0,455
Стандарт 5	40,0	0,4	0,70

*Пробоподготовка и типичные калибровочные данные для As с применением гидридообразования*

Источник: [Determination of As, Sb and Se in Difficult Environmental Samples by Hydride Generation \(Определение мышьяка, сурьмы и селена в сложных образцах из окружающей среды с помощью образования гидридов\)](#)



# Атомно-эмиссионная спектроскопия

## Общие положения

В связи с недостатками ААС распространение получили методы, не требующие специальных ламп для каждого элемента. Эти методы, называемые **атомно-эмиссионной спектроскопией (АЭС)**, основываются на том, что после возбуждения атома определенного элемента (как в атомно-абсорбционной спектроскопии) он излучает свет с характеристическим набором длин волн (эмиссионный спектр) при возвращении в основное состояние.

Пламя не является идеальным источником возбуждения для атомно-эмиссионной спектроскопии.

Поэтому используются более горячие источники.

Рассмотрим следующие методики:

- Атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой (МП-АЭС)
- Оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС)



# Атомно-эмиссионная спектроскопия

## Атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой

Азотная плазма используется для десольватации, атомизации и возбуждения атомов в жидкой пробе, распыленной в плазме. Азотная плазма значительно горячее (до 5 000 K), чем воздушно-ацетиленовое пламя, используемое в ААС.

Атомная эмиссия достаточно интенсивна для большинства элементов, что обеспечивает лучшие возможности для детектирования и расширенный линейный динамический диапазон по сравнению с пламенной ААС для большинства элементов.

Интенсивность излучаемого света измеряется с помощью оптического детектирования при длинах волн, являющихся характеристическими для исследуемых элементов.

### МП-АЭС

#### Преимущества

- Безопасная методика (без воспламеняющегося газа)
- Низкие эксплуатационные расходы, связанные с тем, что азот можно выделить из сжатого воздуха с помощью генератора азота
- Для анализа не требуются лампы
- Идентификация и количественный анализ практически всех металлов и многих металлоидов.
- Более высокие рабочие характеристики, чем у пламенной ААС

#### Недостатки

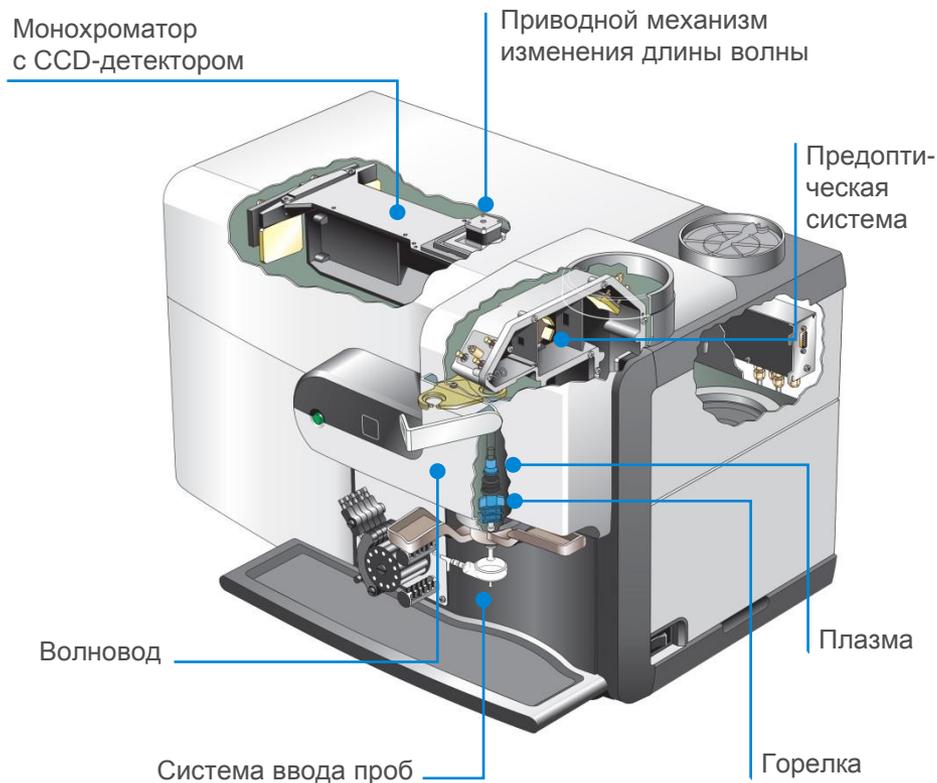
- Более высокая исходная стоимость, чем у ААС
- Больше интерференций по сравнению с пламенной ААС (включая спектральные интерференции)
- Меньшая чувствительность, чем в ААС с атомизацией в графитовой печи и ИСП-МС
- Меньшая производительность, чем в ИСП-ОЭС
- Невозможно определение изотопов



# Атомно-эмиссионные спектрометры с микроволновой плазмой Система

## Ключевые области применения

- Определение следовых количеств элементов в геологических пробах
- Определение металлов в вытяжках почв
- Определение макроэлементов в пище и напитках
- Анализ нефти
- Анализ сточных вод

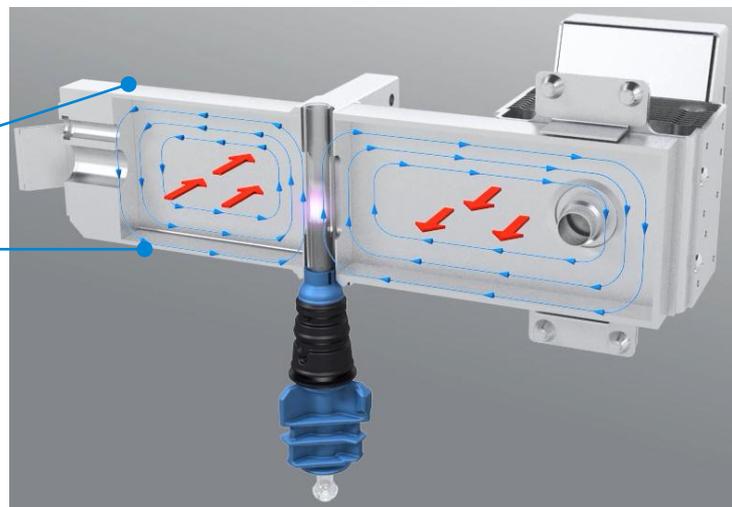


# Атомно-эмиссионные спектрометры с микроволновой плазмой

## Как они работают?

Приборы МП-АЭС от Agilent работают с использованием азота, выделенного из воздуха посредством генератора азота.

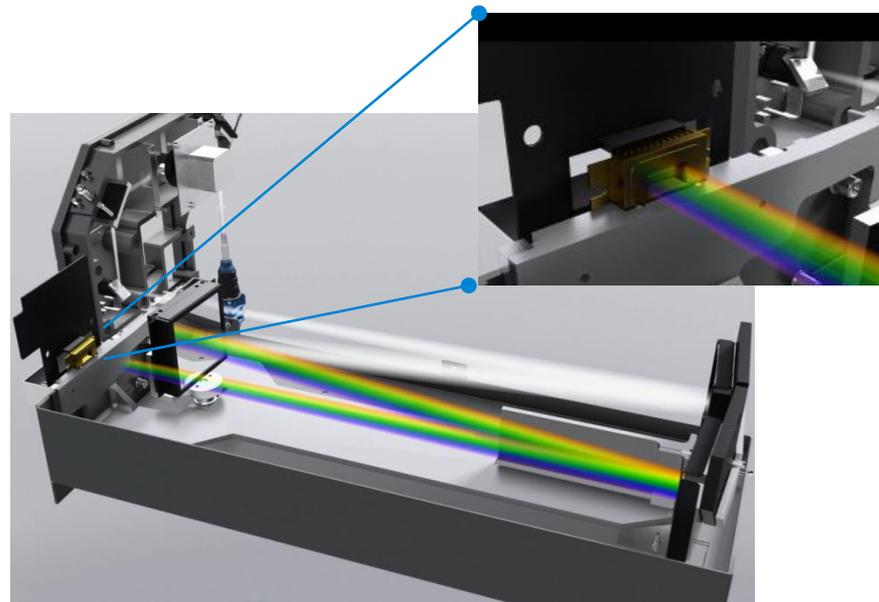
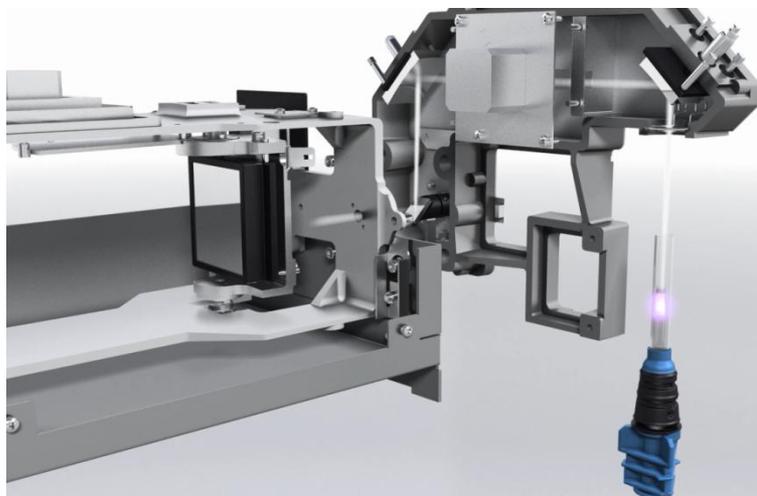
- Аксиальное магнитное и радиальное электрическое поля поддерживают азотную плазму
- Распыленная проба вводится в азотную плазму



# Атомно-эмиссионные спектрометры с микроволновой плазмой

## Как они работают?

- Излучение азотной плазмы в аксиальном направлении направляется в оптическую систему монохроматора быстрого сканирования
- Излучение как функция длины волны детектируется с помощью высокоэффективного CCD-детектора



# Атомно-эмиссионные спектрометры с микроволновой плазмой

## Определение питательных элементов в почве (многоэлементное тестирование)

	Cu		Fe		Mn		Zn	
<b>Длина волны (нм)</b>	324,754	324,7	259,94	372	257,61	280,1	213,857	213,9
<b>Метод</b>	МП-АЭС	ПААС	МП-АЭС	ПААС	МП-АЭС	ПААС	МП-АЭС	ПААС
<b>Измеренная конц., мкг/г</b>								
<b>SSTD-проба 1</b>	1,44	1,42	7,76	8,44	24,26	26,22	0,64	0,62
<b>SSTD-проба 1</b>	1,46	1,45	7,96	8,24	24,40	25,96	0,64	0,64
<b>SSTD-проба 1</b>	1,44	1,42	8,08	8,64	23,70	26,50	0,62	0,58
<b>Средн., мкг/г</b>	1,45	1,43	7,93	8,44	24,12	26,23	0,63	0,61
<b>Станд. откл.</b>	0,01	0,02	0,16	0,20	0,37	0,27	0,01	0,03

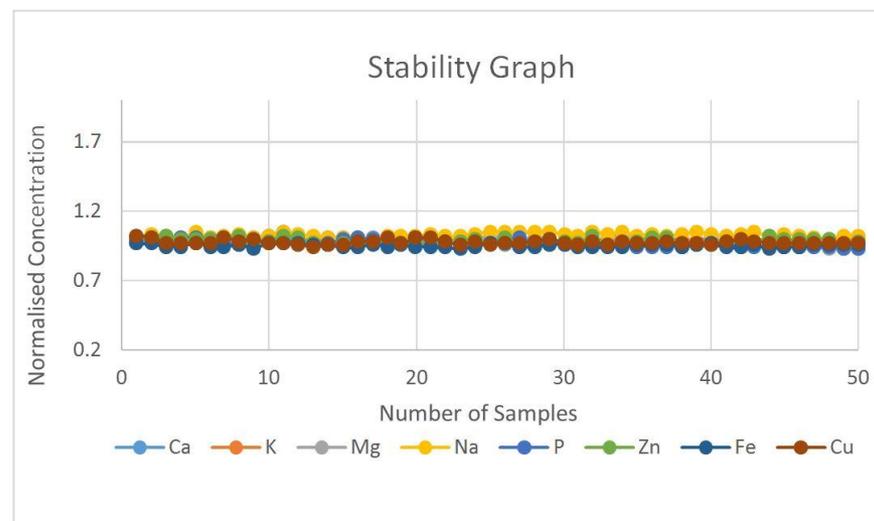
Результаты определения Cu, Fe, Mn и Zn в экстрактах почвы диэтилентриаминпентауксусной кислотой (ДТПА) методом МП-АЭС по сравнению с ПААС

Источник: [Determination of available nutrients in soil using the Agilent 4200 MP-AES \(Определение доступных питательных элементов почве с помощью прибора МП-АЭС Agilent 4200\)](#)

# Атомно-эмиссионные спектрометры с микроволновой плазмой

## Определение макро- и микроэлементов в молоке

Элемент	Сертифицированные значения (г/кг)	Погрешность (г/кг)	Результат (г/кг)	Определенное содержание (% от эталонного)
Ca	13,9	0,7	14,21	102
K	17	0,8	16,66	98
Mg	1,26	0,07	1,31	104
Na	4,19	0,23	4,25	101
P	11	0,6	11,27	102
Элемент	Сертифицированные значения (г/кг)	Погрешность (мг/кг)	Результат (мг/кг)	Определенное содержание (% от эталонного)
Zn	44,9	2,3	45,89	102
Fe	53	4	50,51	95
Cu	5	0,23	5,13	103



*Определение Ca, K, Mg, Na, P, Fe, Zn и Cu в растворе, содержащем гидроксид тетраметиламмония, тритон X-100, ЭДТА и ионизационный буфер, с помощью прибора МП-АЭС Agilent 4200*

Источник: [Measuring major and minor elements in milk using the Agilent MP-AES 4200 \(Измерение макро- и микроэлементов в молоке с помощью прибора МП-АЭС Agilent 4200\)](#)

# Опτικο-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## Принципы работы

Индуктивно-связанная аргонная плазма (горячее, чем в МП, до 10 000° К) используется для десольватации, атомизации и возбуждения атомов в жидкой пробе, распыленной в плазме.

Интенсивность излучаемого света измеряется с помощью оптического детектирования при длинах волн, являющихся характеристическими для исследуемых элементов.

**С помощью ИСП-ОЭС** можно измерять и атомную, и ионную эмиссию, поэтому возможен мониторинг большего количества длин волн

Результаты измерения можно сравнить со стандартной пробой, чтобы количественно определить концентрации элементов в образце.

### ИСП-ОЭС

#### Преимущества

- Самый высокий пробопоток
- Одновременный многоэлементный анализ (до 73 элементов)
- Широкий динамический диапазон (от уровней менее миллиардной доли до процентов)
- Применима к сложным матрицам
- Низкое потребление аргона
- Безопасная методика (без воспламеняющегося газа)

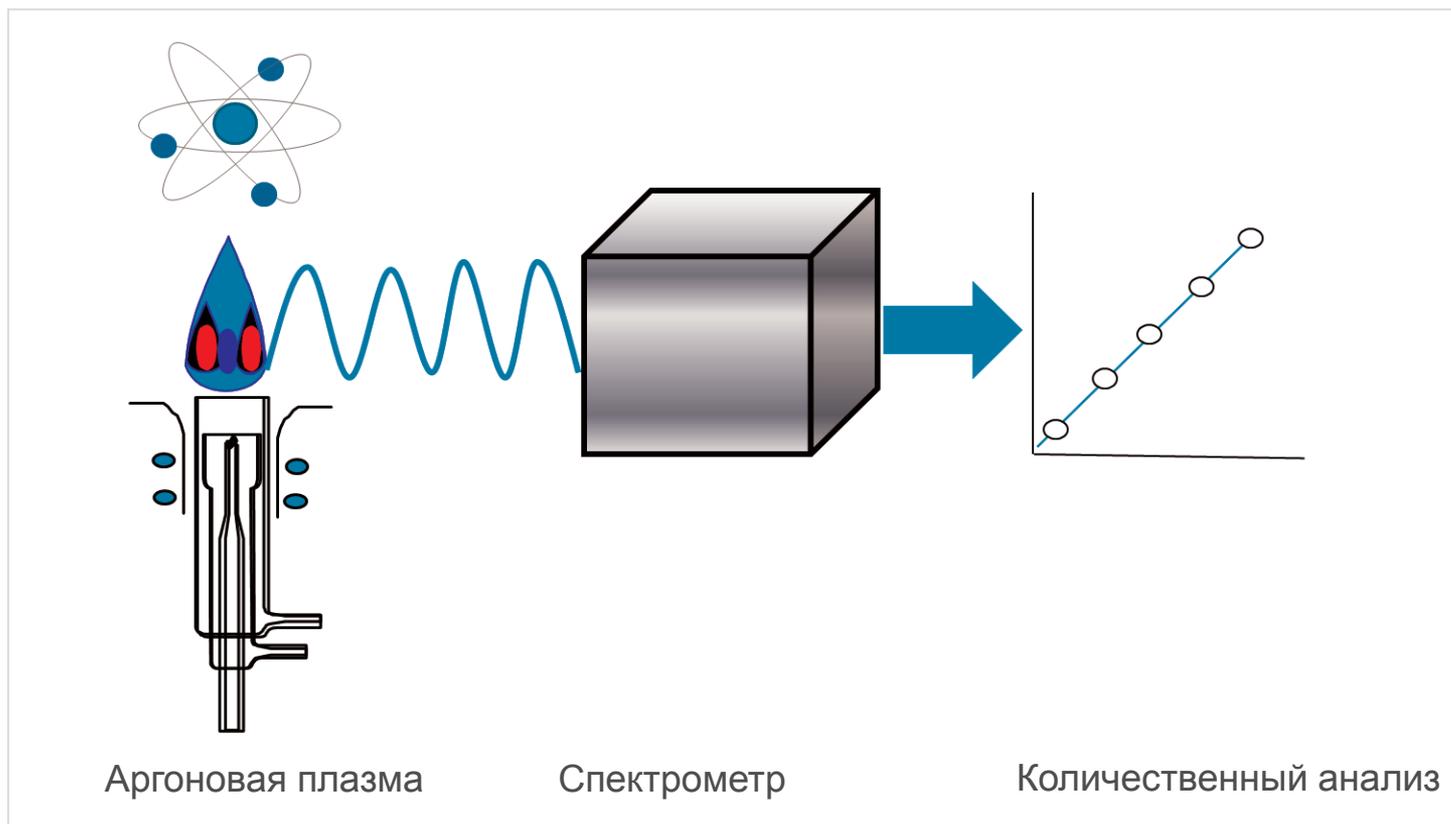
#### Недостатки

- Более высокая исходная стоимость, чем у ААС и МП-АЭС
- Больше спектральных интерференций, чем в МП-АЭС
- Меньшая чувствительность, чем в ААС с атомизацией в графитовой печи и ИСП-МС
- Невозможно определение изотопов



# Опτικο-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## Устройство



Упрощенная схема спектрометра ИСП-ОЭС

*Можно использовать как аксиальный, так и радиальный обзор плазменной горелки. Некоторые приборы "двойного обзора" обеспечивают обзор обеих ориентаций в зависимости от выполняемого анализа. (Аксиальный обзор обеспечивает большую длину оптического пути, а потому и большую чувствительность.)*

# Оптико-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## Система

### Ключевые области применения

- Мониторинг воды/сточных вод/твердых отходов
- Определений следовых количеств элементов в воде
- Мониторинг ртути в образцах из окружающей среды
- Количественный анализ нескольких элементов в образцах воды/почвы/отложений
- Анализ почвы — анализ содержания микроэлементов (сельское хозяйство)
- Определение драгоценных металлов и золота



# Опτικο-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## Анализ сухого молока

Элемент	Сертифицированное значение (мг/кг)	Измеренное значение (мг/кг)	Определенное содержание (% от эталонного)
<b>Основные питательные элементы</b>			
<b>K, 766,491 нм</b>	13630	13070	96
<b>Ca, 315,887 нм</b>	9220	9750	106
<b>P, 213,618 нм</b>	7800	7160	92
<b>Na, 589,592 нм</b>	3560	3530	99
<b>S, 181,792 нм</b>	2650	2650	100
<b>Питательные элементы в микро- и следовых количествах</b>			
<b>Mg, 279,078 нм</b>	814	749	92
<b>Zn, 202,548 нм</b>	28,0	28,9	103
<b>Sr, 421,552 нм</b>	4,35	4,37	101
<b>Fe, 259,940 нм</b>	1,8	1,9	107
<b>Cu 327,395 нм</b>	0,46	0,46	100
<b>Mo, 204,598 нм</b>	0,29	0,27	92
<b>Mn, 257,610 нм</b>	0,17	0,18	103

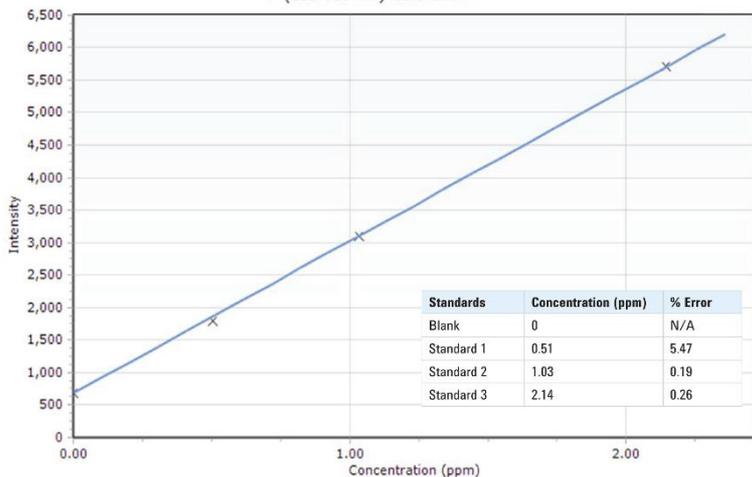
*Анализ сертифицированного стандартного образца сухого молока NIST № 8435 с использованием прибора ИСП-ОЭС Agilent 5100 с синхронизированным вертикальным двойным обзором*

Источник: [Analysis of milk powders based on Chinese standard method using the Agilent 5100 SVDV ICP-OES \(Анализ образцов сухого молока на основе Китайской стандартной методики с использованием прибора ИСП-ОЭС Agilent 5100 с синхронизированным вертикальным двойным обзором\)](#)

# Опτικο-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## Анализ биодизельного топлива

P (213.618 nm) Calibration



Калибровочная кривая для линии фосфора при 213,618 нм с применением коррекции фона методом аппроксимации базовой линии показывает отличную линейность по всему калибровочному диапазону с коэффициентом корреляции 0,99986.

Элемент	$\lambda$ (нм)	Режим фоновой коррекции	Диапазон калибровки (мг/кг)	Коэффициент корреляции	Предел обнаружения методики (ppm)
Ca	422,673	Аппроксимация	0–2	0,99995	0,004
K	766,491	Скоростная автоматическая аппроксимация кривых (FACT)	0–2	0,99996	0,008
K	766,491	Аппроксимация	0–2	0,99935	0,048
Mg	279,553	Аппроксимация	0–2	0,99994	0,0004
Na	588,995	FACT	0–2	0,99991	0,002
Na	588,995	Аппроксимация	0–2	0,99996	0,048
P	213,618	Аппроксимация	0–2	0,99996	0,013
S	181,972	Аппроксимация	0–2	0,99967	0,31

Длины волн и параметры калибровки, использованные в измерениях с помощью прибора ИСП-ОЭС 5100 Agilent.  
Все представленные результаты относятся к растворам.

Источник: [Analysis of biodiesel oil \(as per ASTM D6751 & EN 14214\) using the Agilent 5100 SVDV ICP-OES \(Анализ биодизельного топлива \(согласно методикам ASTM D6751 и EN 14214\) с использованием прибора ИСП-ОЭС Agilent 5100 с синхронизированным вертикальным двойным обзором\)](#)

# Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## Общие положения

**Приборы ИСП-МС** сочетают в себе два преимущества:

1. Аргоновая индуктивно-связанная плазма как высокоэффективный источник ионизации
2. Масс-спектрометр, обеспечивающий быстрое сканирование, эффективный транспорт ионов и разрешение соседних масс

Основным отличием от ИСП-ОЭС является анализ атомных ионов. Большинство элементов обладают первым потенциалом ионизации от 4 до 10 эВ и эффективно ионизируются в аргоновой индуктивно-связанной плазме.

Ионы поступают в высоковакуумную область для разделения и детектирования. Фотоны и нейтральные частицы устраняются.

Масс-спектрометр разделяет ионы на основе их отношения массы к заряду ( $m/z$ ).

# Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## Общие положения

Детектор с электронным умножителем генерирует импульс для каждого иона, достигающего его.

Поскольку заряд однократно ионизированного элемента составляет 1, то *отношение массы к заряду* равно массе, таким образом, ИСП-МС измеряет элементы в виде простого спектра характеристических атомных (изотопных) масс от  ${}^6\text{Li}$  до  ${}^{238}\text{U}$ .

### ИСП-МС

#### Преимущества

- Наиболее чувствительная методика
- Многоэлементный анализ
- Информация об изотопах (анализ изотопных соотношений и изотопных распределений)
- Широкий динамический диапазон
- Применима к сложным матрицам

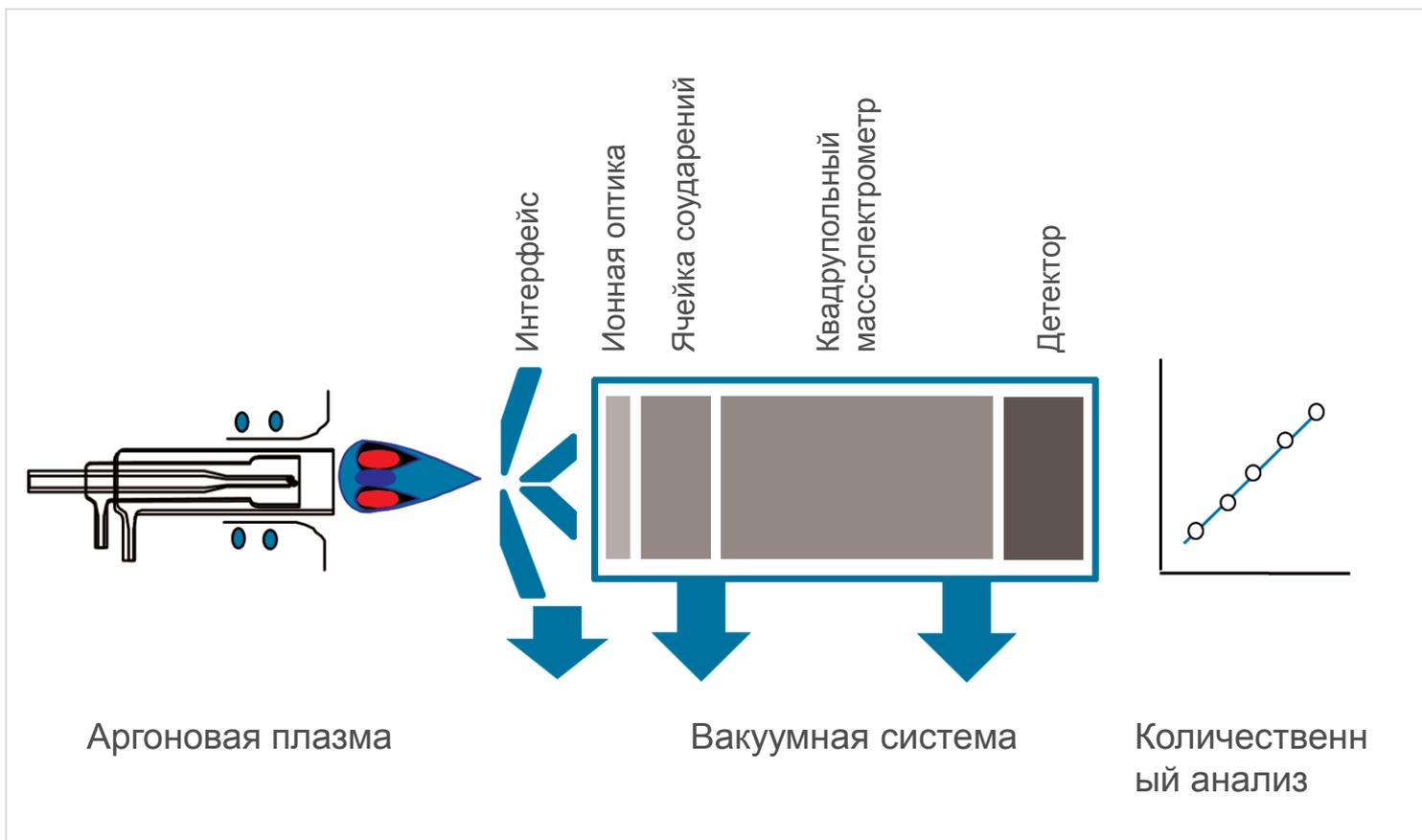
#### Недостатки

- Меньшая способность к работе со сложными матрицами, чем в ИСП-ОЭС
- Наиболее дорогостоящая методика (покупка оборудования и эксплуатационные расходы)
- Наличие изобарных интерференций



# Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

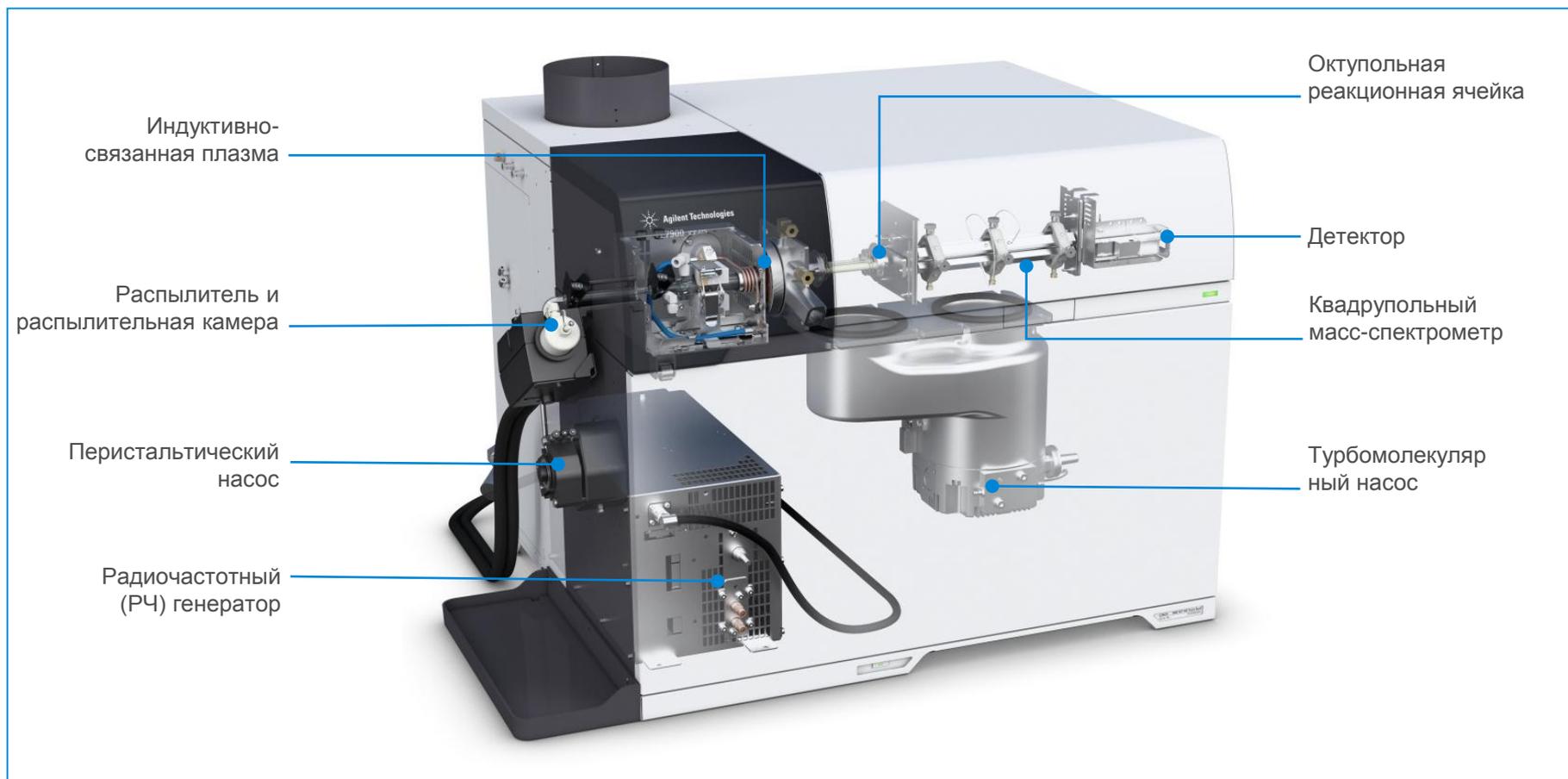
## Устройство



Упрощенная схема основных компонентов квадрупольной системы ИСП-МС.

# Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## Система

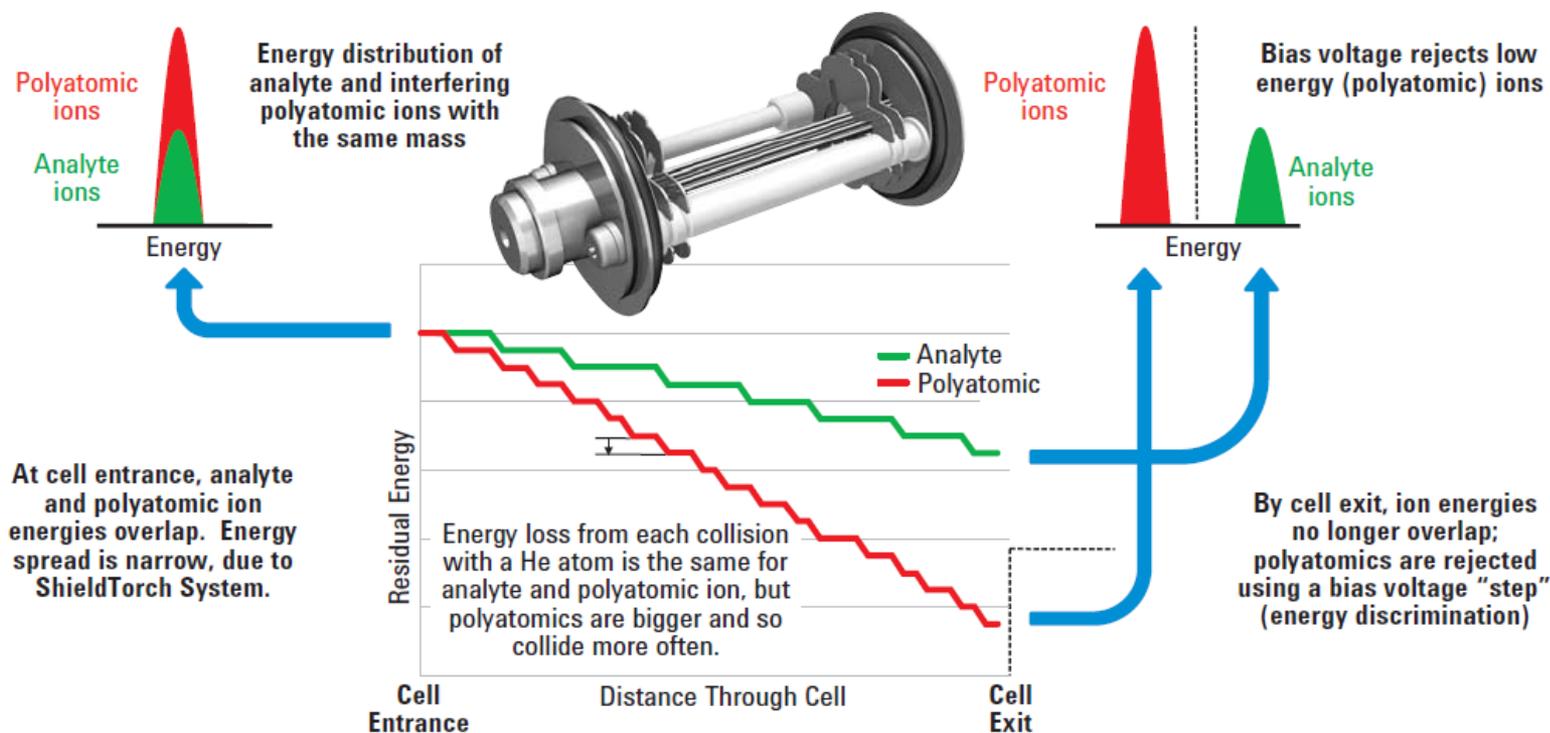


### Содержание

# Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## Как режим с использованием ячейки соударений с применением гелия устраняет спектральные интерференции

### Interference removal using He mode and Kinetic Energy Discrimination (KED)



# Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## ИСП-МС как хроматографический детектор

В дополнение к наиболее распространенному варианту использования в качестве автономного анализатора металлов приборы ИСП-МС все чаще применяются в качестве детектора для ряда хроматографических методов разделения

- Капиллярный электрофорез
- Полевое фракционирование в потоке (ПФП)
- Ионная хроматография (ИХ)
- Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)
- Газовая хроматография (ГХ)

В такой конфигурации первоначальный метод разделяет различные вещества (во времени), а ИСП-МС работает в качестве масс-селективного детектора для определения элементов, связанных с исследуемыми соединениями по мере их элюирования из хроматографа.

# Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

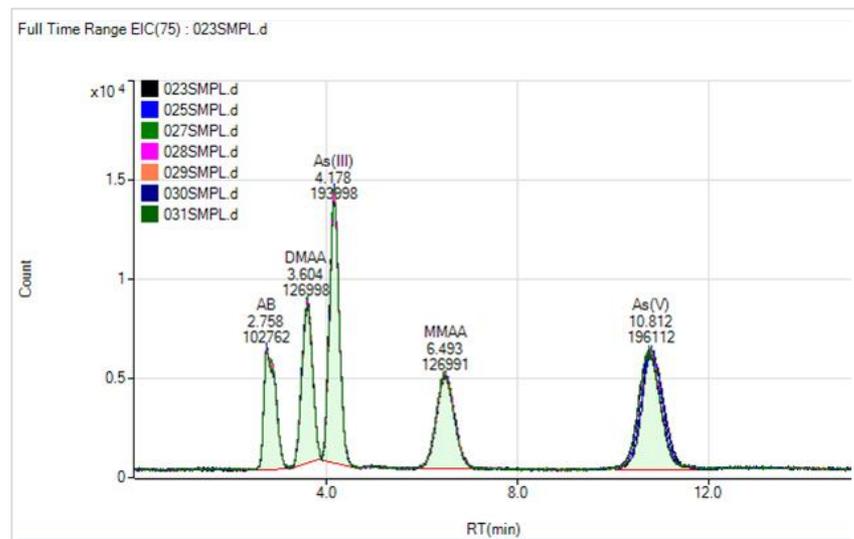
Разделение с помощью хромато-масс-спектральных методов ЖХ-ИСП-МС и ГХ-ИСП-МС

## Примеры применения ВЭЖХ-ИСП-МС:

- Неорганический и органический мышьяк
- Оловоорганические соединения
- Метилртуть

## Примеры ГХ-ИСП-МС:

- Пестициды
- Фосфорорганические вещества нервно-паралитического действия
- Полибромированные дифениловые эфиры
- Наночастицы



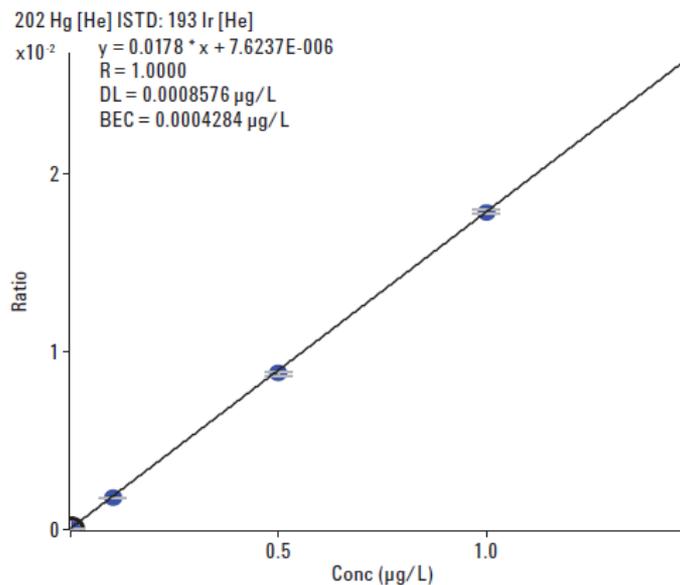
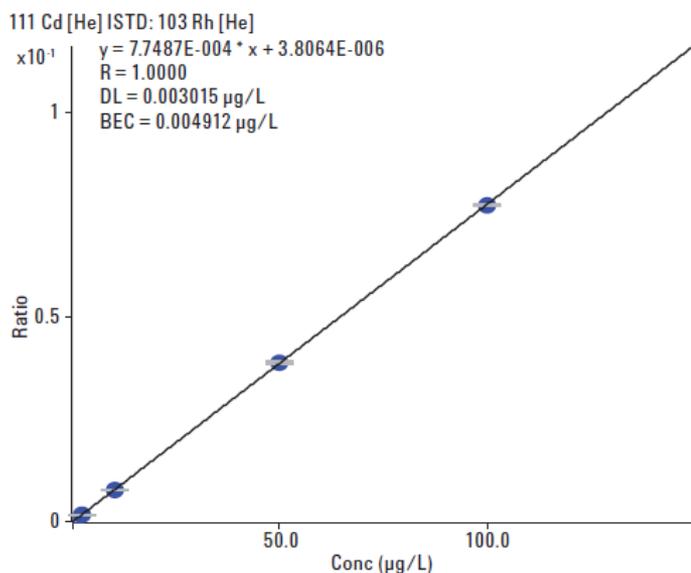
Семь наложенных хроматограмм яблочного сока с добавлением 500 нг/л стандарта мышьяка.



# Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## Анализ питьевой воды

В большинстве развитых стран приняты нормативные акты и программы мониторинга для обеспечения отсутствия потенциально опасных химикатов в питьевой воде. В этих целях широко используется быстрый многоэлементный метода ИСП-МС.

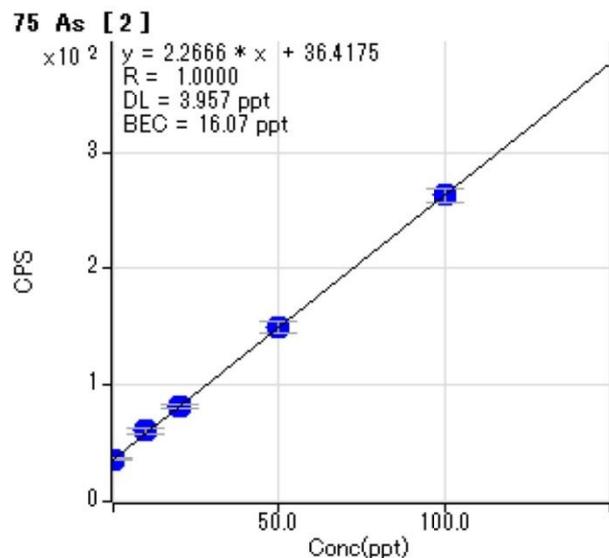


Градуировочная кривая для Cd и Hg

# Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

## Анализ примесей следовых количеств металлов в высокочистой HCl

HCl часто используется для удаления металлических примесей с поверхности кремниевых подложек. Процесс производства полупроводниковых устройств требует повседневного мониторинга ультраследовых загрязнений в HCl.



*Мышьяк, несмотря на интерференцию со стороны ArCl<sup>+</sup>, может измеряться в следовых количествах.*

Элемент	m/z	Режим	Предел обнаружения, ppt	Концентрация, порождающая сигнал, эквивалентный фоновому, ppt
Li	7	холодная плазма	0,016	0,004
Be	9	без газа	0,13	0,11
B	11	без газа	4,5	9,7
Na	23	холодная плазма	0,44	1,3
Mg	24	холодная плазма	0,11	0,22
Al	27	холодная плазма	0,79	1,1
K	39	холодная плазма/ячейка соударений, NH <sub>3</sub>	0,40	0,50
Ca	40	холодная плазма/ячейка соударений, NH <sub>3</sub>	1,1	2
As	75	ячейка соударений, He	4,0	16

Источник: [Direct analysis of trace metallic impurities in high purity hydrochloric acid by Agilent 7700s ICP-MS \(Непосредственный анализ следовых количеств металлических примесей в высокочистой соляной кислоте с помощью приборов ИСП-МС Agilent 7700\)](#)

# Выводы

## Методы атомной спектроскопии

	ААС		МП-АЭС	ИСП-ОЭС	ИСП-МС	
	Пламенная ААС	ААС с электротермическим атомизатором (графитовой печью)			Одноквадрупольные	Трехквадрупольные
<b>Пределы обнаружения</b>	сотни ppb	десятки-сотни ppt	ppb-десятки ppb	сотни ppt-ppb	<ppt	<ppt
<b>Режим измерения</b>	Последовательный	Последовательный	Последовательный	Одновременный	Последовательный (МС)	Последовательный (*тандемная масс-спектрометрия (МС-МС) для сложных случаев интерференций)
<b>Максимальное количество проб в день</b>	100–200 (~6 элементов)	50–100 (~2 элемента)	300–500 (~10 элементов)	2000–2500 (50+ элементов)	750–1000 (~50 элементов)	500–750 (~50 элементов)
<b>Рабочий динамический диапазон</b>	3–4	2–3	4–5	7–8	10–11	9
<b>Требуемые навыки оператора</b>	Низкие	Средние	Низкие	Средние	Высокие	Высочайшие

# Сокращения

Сокращение	Определение
A	оптическая плотность
AAC	атомно-абсорбционная спектроскопия
AЭС	атомно-эмиссионная спектроскопия
b	длина оптического пути (см)
c	скорость света ( $3 \times 10^8$ м/с <sup>-1</sup> )
$\epsilon$	коэффициент экстинкции или молярный коэффициент поглощения (л моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )
E	переменное электрическое поле
<i>E</i>	энергия
h	постоянная Планка ( $6,62 \times 10^{-34}$ Дж·с)
I	пропущенное излучение
$I_0$	падающее излучение

Сокращение	Определение
ИСП-ОЭС	оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой
ИСП-МС	атомная масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
SQ	одноквадрупольный масс-спектрометр
QQQ	трехквадрупольный масс-спектрометр
M	переменные магнитные поля
МП-АЭС	атомная эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой
T	пропускание
$\nu$	частота (с <sup>-1</sup> )
XRF	рентгеновская флуоресценция
XRD	рентгеновская дифракция

# Дополнительная информация

Более подробную информацию о продукции Agilent см. на сайте [www.agilent.com](http://www.agilent.com) или [www.agilent.com/chem/academia](http://www.agilent.com/chem/academia). Появились вопросы или предложения, касающиеся презентации? Пишите по адресу: [academia.team@agilent.com](mailto:academia.team@agilent.com)

Publication	Title	Pub. No.
Primer	<a href="#">Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory</a>	5991-5326EN
Application	<a href="#">Extending the analytical range for gold using UltrAA lamps</a>	SI-A-1138
Application	<a href="#">Sequential Determination of Cd, Cu, Pb, Co and Ni in Marine Invertebrates by Zeeman GFAAS</a>	SI-A-1361
Application	<a href="#">Determination of As, Sb and Se in Difficult Environmental Samples by Hydride Generation</a>	SI-A-1299
Application	<a href="#">Determination of available nutrients in soil using the Agilent 4200 MP-AES</a>	5991-5675EN
Application	<a href="#">Measuring major and minor elements in milk using the Agilent MP-AES 4200</a>	5991-5959EN
Application	<a href="#">Analysis of milk powders based on Chinese standard method using the Agilent 5100 SVDV ICP-OES</a>	5991-4900EN
Application	<a href="#">Analysis of biodiesel oil (as per ASTM D6751 &amp; EN 14214) using the Agilent 5100 SVDV ICP-OES</a>	5991-5333EN
Application	<a href="#">Arsenic speciation analysis in apple juice using HPLC-ICP-MS with the Agilent 8800 ICP-QQQ</a>	5991-0622EN
Application	<a href="#">Agilent 7900 ICP-MS simplifies drinking water analysis</a>	5991-4938EN
Application	<a href="#">Direct analysis of trace metallic impurities in high purity hydrochloric acid by Agilent 7700s ICP-MS</a>	5990-7354EN
Application Compendium	<a href="#">Agilent Speciation Handbook (2<sup>nd</sup> Edition)</a>	5990-9473EN
Brochure	<a href="#">Atomic Spectroscopy Portfolio Brochure</a>	5990-6443EN
Web	<a href="#">CHROMacademy</a> – free access for students and university staff to online courses	
Videos & Images	<a href="http://www.agilent.com/chem/teachingresources">www.agilent.com/chem/teachingresources</a>	

## Содержание



# THANK YOU

Номер публикации 5991-6593RU

Содержание

Предназначено исключительно для учебных целей

March 4, 2016

46



Agilent Technologies

ACADEMIC  
& INSTITUTIONAL  
RESEARCH