

# Новый подход к повышению точности элементного анализа методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

М. И. Мельник<sup>1</sup>

УДК 543.4

Представлены сведения о передовых технологиях и интеллектуальных программных продуктах, реализованных в новых моделях оптико-эмиссионных спектрометров с индуктивно связанной плазмой Agilent 5800 и 5900 ИСП-ОЭС, которые обеспечивают абсолютно новый подход к повышению точности анализа образцов различной природы и состава.

В процессе анализа реальных образцов на Agilent 5800 и 5900 ИСП-ОЭС с помощью интеллектуального программного пакета IntelliQuant проводится быстрый сбор полуколичественных данных для элементов по всему спектральному диапазону и предоставляется исчерпывающая информация о составе пробы. После завершения исследования полного спектра инструмент IntelliQuant проверяет данные и автоматически определяет оптимальную длину волны для количественного анализа каждого элемента. Описаны методики выбора эмиссионных линий с учетом состава матрицы и спектральных интерференций. Отмечены способы визуализации элементного состава с помощью «теплокарты» Периодической таблицы Менделеева и интеллектуальной диаграммы. Приведены примеры применения нового программного продукта для анализа образцов почвы с добавками алюминия.

**Ключевые слова:** благородные металлы, твердые полезные ископаемые, достоверность данных, ИСП-ОЭС, интеллектуальный программный пакет IntelliQuant

Повышение надежности оценки количественного определения элементов в различных объектах – одна из важных задач аналитического контроля в горнодобывающей, пищевой, сельскохозяйственной, энергетической, химической и фармацевтической промышленности, а также при мониторинге окружающей среды.

В спектроскопии элементного анализа наибольшее распространение получили оптический (атомно)-эмиссионный (ОЭС), атомно-абсорбционный и масс-спектральный методы. Широкое применение оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно

связанной плазмой (ИСП-ОЭС) обусловлено многоэлементностью, возможностью одновременного определения микропримесей и макрокомпонентов пробы, низкими пределами обнаружения, экспрессностью.

Метод основан на измерении излучения, испускаемого элементами пробы, которую помещают в индуктивно связанную плазму (ИСП) – плазменный разряд, возбуждаемый в токе аргона и поддерживаемый действием высокочастотного электромагнитного поля на ионизированный аргон. Температура плазмы может достигать 10 000 К, обеспечивая полную атомизацию элементов, и сводит к минимуму влияние химических эффектов интерференции. Существует два способа контроля излучения ИСП.

<sup>1</sup> ООО «Энерголаб», Москва, m.melnik@energolab.com.

В классической конфигурации ИСП-ОЭС контроль излучения ведется перпендикулярно току газов плазмы (радиальный обзор). Во втором способе контроль излучения осуществляют вдоль центра горелки (аксиальный обзор), в результате достигается более низкий фон рассеянного излучения и увеличивается время пролета частиц. За счет этого аксиальный обзор обеспечивает в несколько раз более низкие пределы обнаружения (до 10 раз) по сравнению с радиальным обзором. Agilent 5800 и 5900 ИСП-ОЭС – универсальные системы, в которых можно менять способ обзора в ходе анализа одного образца. Двойной обзор плазмы обеспечивает лучшие пределы обнаружения и расширяет границы рабочего диапазона определяемых концентраций.

Достоверность полученных методом ИСП-ОЭС аналитических результатов зависит от многих факторов, среди которых – химическая подготовка образцов, так как для анализа требуется предварительный перевод пробы в раствор. Задача может осложниться при анализе проб с неизвестным составом, поскольку изначально нет сведений о матрице. Ограничено применение метода из-за спектральных влияний, которые возрастают при анализе проб со сложной матрицей. И нельзя забывать еще один источник ошибок и погрешностей – человеческий фактор. Все эти проблемы зачастую приводят к необходимости выполнять повторный анализ образцов.

Онлайн опрос более 200 лабораторий, проведенный в 2019 году, показал, что лаборатории выполняют повторный анализ в среднем до 15% всех проанализированных на ИСП-ОЭС проб. Можно перечислить множество причин, вызывающих сомнения относительно точности результатов: несоответствие требованиям контроля качества, проблемы с оборудованием, неполное разложение пробы, путаница с пробами и др.

Для решения большинства из этих проблем компания Agilent разработала и выпустила программный пакет IntelliQuant – мощный, специализированный, интеллектуальный инструмент, который является частью программного обеспечения новых моделей ИСП-ОЭС Agilent 5800 и 5900 (рис. 1). Его задача – помочь пользователю определить элементный состав пробы и решить проблемы, перечисленные выше.

Программный пакет IntelliQuant может использоваться для совершенствования традиционных методик количественного определения элементов или для получения полуколичественных результатов за минимальное время и с минимальными настройками.

Во время анализа IntelliQuant проводит быстрый сбор полуколичественных данных для элементов по всему спектральному диапазону для каждого образца и предоставляет исчерпывающую информацию, которую невозможно получить на других ИСП-ОЭС. А при выполнении количественного определения элементов сканирование IntelliQuant обеспечивает быстрый результат. На рис. 2 представлена запись полного спектра пробы с указанием относительного содержания в ней каждого элемента. Эта информация используется для разработки методов, исключающих воздействие помех, определения коэффициентов разбавления и диапазона калибровки для каждого элемента, а также выбора обзора плазмы.

После завершения исследования полного спектра каждой пробы инструмент IntelliQuant проверяет данные и автоматически выбирает длину волны, которая обеспечит лучший результат для каждого элемента. Алгоритм IntelliQuant определяет интенсивность пика аналита, стабильность локального фона пика и вероятность спектральных помех от других элементов, содержащихся в пробе. Инструмент IntelliQuant обеспечивает высококачественные достоверные результаты и при этом не требует



Рис. 1. ИСП-ОЭС Agilent, модели 5800 и 5900

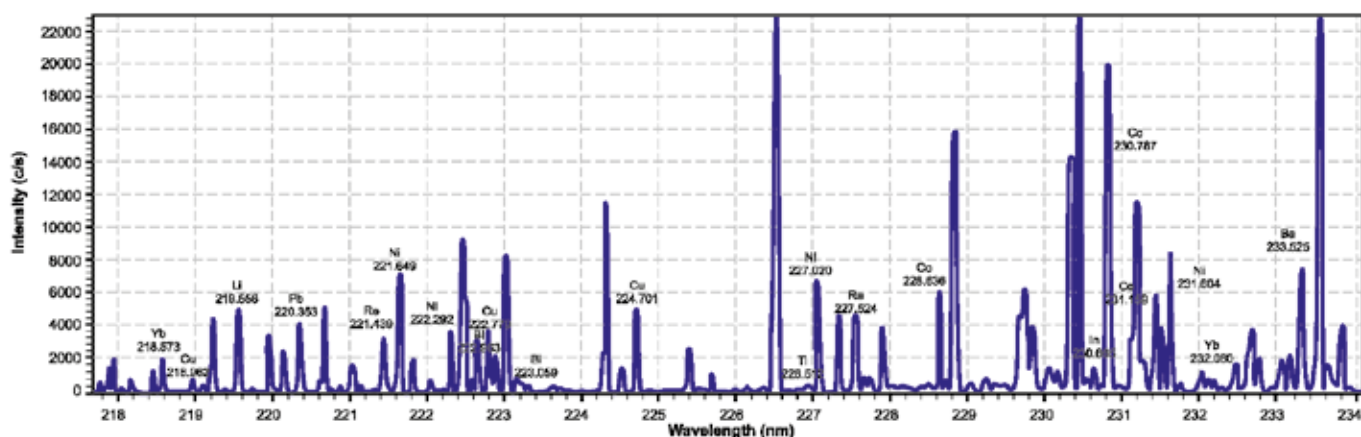


Рис. 2. Данные сканирования всего спектра, собранные IntelliQuant, с полным набором аналитических данных о пробе

от пользователя каких-либо спектроскопических знаний. Даже неопытный оператор может быть уверен в том, что данные получены на основе измерений без влияния помех и находятся в допустимом диапазоне интенсивности, который можно измерить в режиме «Снимок».

Получив данные о пробе, IntelliQuant с помощью функции так называемой звездочной рейтинговой оценки формирует список эмиссионных линий, наиболее оптимальных для проведения количественного определения каждого элемента, присутствующего в пробе. Такая оценка каждой эмиссионной линии позволяет исключить любые возможные интерференции (рис. 3). IntelliQuant автоматически определяет в пробе элементы, которые могут интерферировать, что существенно облегчает выбор для целевых аналитов эмиссионных линий свободных от наложений, что в дальнейшем используется для создания отчетов и настройки метода количественного определения элементов. Эмиссионные

линии, подверженные возможному влиянию, отмечаются меньшим количеством звезд. Потенциальные интерференции можно увидеть в программном обеспечении при наведении курсора на красный знак вопроса. Кроме того, эта система помогает пользователям исключать из отчетов результаты, искаженные помехами.

В качестве примера можно привести определение мышьяка в почвах по методике US EPA 6010, которая рекомендует использовать для количественного определения As эмиссионную линию 193,695 нм.

В отсутствие алюминия в образцах определению мышьяка по линии 193,695 нм ничего не мешает, фон низкий, что позволяет определять As с высокой чувствительностью и точностью (рис. 4).

Присутствие алюминия в образце мешает определению мышьяка, значительно повышает фон и при количественном определении As по линии

Wavelength (nm)	Confidence
214.439	★★★★★
226.502	★★★★
228.602	★★★ ?
361.051	★★
326.105	★★
508.582	★

Analyte: Cd(228.602)  
 Confidence: moderate  
 Interference: As(228.612)  
 Confidence: strong

Рис. 3. Звездочная рейтинговая система выбора наиболее оптимальных эмиссионных линий аналита системой IntelliQuant

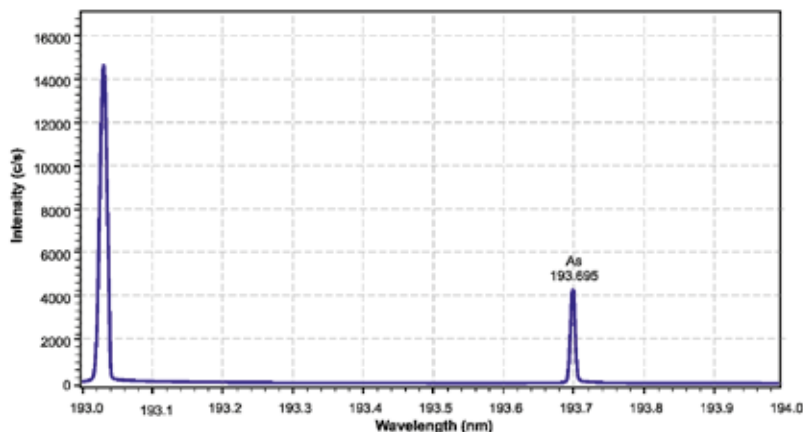


Рис. 4. Количественное определение мышьяка в образце почвы по эмиссионной линии 193,695 нм в отсутствии алюминия

193,695 нм приводит к заниженным результатам (рис. 5, табл. 1).

По результатам предварительного анализа проб IntelliQuant выдал рекомендации по выбору оптимальной эмиссионной линии для количественного определения мышьяка в образцах почв в присутствии алюминия (рис. 6, табл. 2).

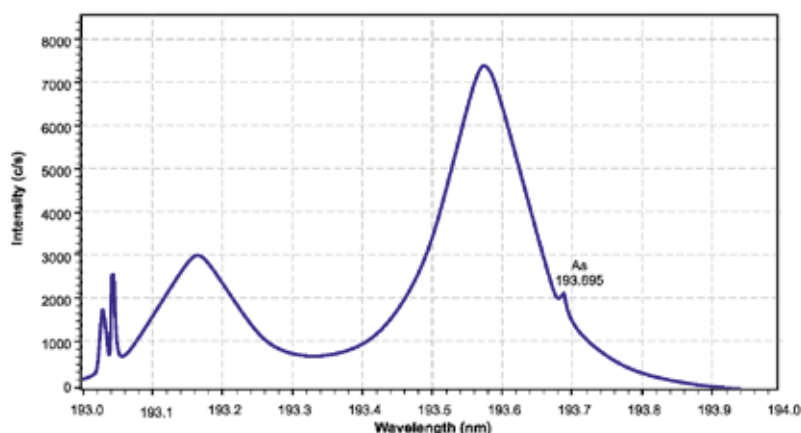
Описанный подход применим к любым пробам, анализам и матрицам – IntelliQuant полностью в автоматическом режиме определит в пробе элементы, которые могут вызывать интерференции для целевых аналитов, и предложит выбор эмиссионных линий, свободных от наложений. Соответственно, обеспечит точное количественное определение элементов в пробах с самыми сложными матрицами.

Метод ИСП-ОЭС часто применяют для предварительного полуколичественного анализа, который нужен для сравнения относительных значений концентраций элементов между партиями проб, оценки изменений содержания целевых компонентов в растворах, происходящих с течением времени, а также определения границ градуировки по каждому из аналитов для более точного их количественного определения в дальнейших исследованиях.

Пакет IntelliQuant Screening позволяет проводить быстрый полуколичественный анализ проб любой сложности и за 10–15 с идентифицировать, рассчитать и выдать данные о примерном содержании для более, чем 70 элементов в неизвестных и неописанных пробах, что делает эту систему идеальным инструментом для скрининга образцов.

В ходе быстрого полуколичественного анализа результаты отображаются в виде периодической таблицы – «термокарты» и выделяются различными цветами. Такая наглядная картина дает представление об элементном составе образца и диапазоне концентраций каждого аналита (рис. 7).

В настройках по умолчанию элементы с низкой концентрацией отображаются желтым цветом, в средней – оранжевым, в высокой – красным. Эти настройки могут быть изменены пользователем по своему усмотрению.



**Рис. 5.** Определение мышьяка в образце почвы по эмиссионной линии 193,696 нм на фоне 5000 ppm алюминия

**Таблица 1.** Определение мышьяка в образцах почвы в присутствии алюминия

Количество Al в образцах почвы, ppm	Al 266,039 нм, %	As 188,980 нм, ppm	As 193,696 нм, ppm	As 197,198 нм, ppm
0	2,4	114,25	114,83	118,44
500	7,37	113,48	112,27	121,05
1000	12,51	115,25	111,98	124,24
2500	26,82	114,83	103,18	131,14*
5000	49,16	111,13	89,72*	140,00*

\* Значение вышло за границы доверительного интервала

Element	Used	Flags	Wavelength	Rating	Concentration	Intensity	Background
As			188.980	☆☆	1.07	3453.6	27500.3
			193.696	☆☆	0.56	1334.1	176791.4
			197.198	☆☆	1.32	2952.9	61540.7
			228.812	☆☆☆	1.00	1336.4	4824.7
	✓		234.984	☆☆☆	1.07	28.01.8	5278.0

**Рис. 6.** Рекомендации IntelliQuant по выбору оптимальной эмиссионной линии для количественного определения мышьяка в образцах почв в присутствии алюминия



Таблица 2. Звездочный рейтинг эмиссионных линий мышьяка при анализе почвы в присутствии алюминия

Количество Al в образцах почвы, ppm	As 188,980 нм	As 193,696 нм	As 197,198 нм	Комментарии
0	★★★★★	★★★★	★	As 197: возможны интерференции от V 197,199 нм
500	★★★★★	★★★	★★★	
1000	★★★★	★★	★★★	
2500	★★★★	★	★	As 197: выброс по концентрации
5000	★★★	★	★	As 197: выброс по концентрации

Функция IntelliQuant Smart Views позволяет использовать дополнительные графики для анализа тенденций. Новые возможности визуализации включают гистограмму и круговую диаграмму. Оператор может быстро переключаться между представлением результатов в виде кривой изменения концентрации и представлением в виде процентов от общего проанализированного содержимого проб. На рис. 8 показаны результаты полуколичественного определения некоторых элементов в стандартном эталонном материале промышленного осадка NIST 2782 в виде процентного содержания в образце. С помощью визуализации результатов пользователи могут быстро определять аномальные значения и их причины.

При анализе малоизученных проб с помощью вновь созданного метода количественного

определения элементов можно параллельно продолжать их анализ с использованием IntelliQuant. Данные IntelliQuant позволяют лучше исследовать возникающие помехи, которые могли отсутствовать в пробах на момент разработки метода. Эти аналитические данные помогут усовершенствовать метод за счет выбора дополнительных длин волн или устранить обнаруженные спектральные помехи с помощью скоростной автоматической аппроксимации кривых (FACT) или поправки на межэлементное влияние (IEC).

Слишком высокие результаты могут быть связаны со спектральными помехами от другого элемента. Низкие, а тем более слишком низкие значения концентраций вызваны ошибками при пробоподготовке или неправильным подбором кислот для вскрытия проб. IntelliQuant позволяет выявлять подобные проблемы.

Например, результат количественного определения бария оказался ниже ожидаемого. Не исключено, что высокий уровень сульфатов в пробе мог вызвать осаждение бария еще до начала измерения. Сера может не определяться в рамках количественного метода, однако ее можно обнаружить и определить полуколичественным методом с помощью IntelliQuant.

Другой пример – ненадлежащая пробоподготовка. Если во время растворения образца добавлено неправильное количество или совсем не добавили соляную кислоту, это может привести к неправильному

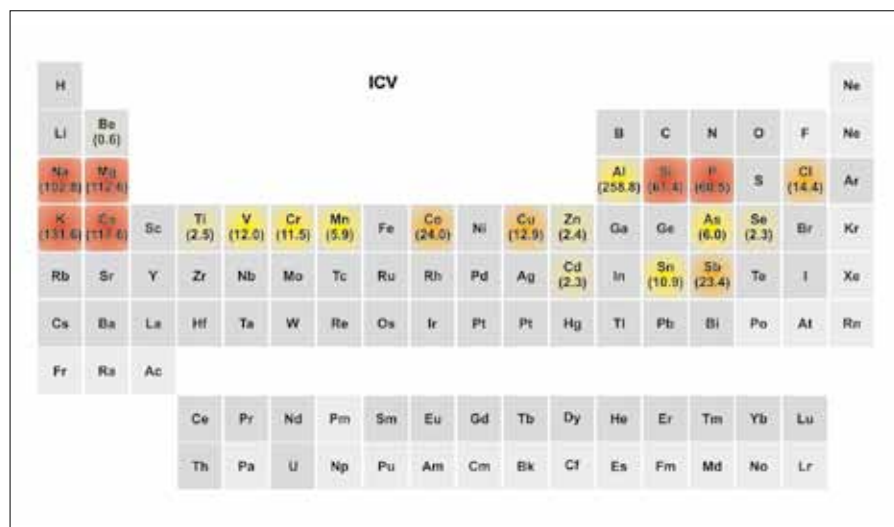


Рис. 7. Пример визуализации результатов скрининга образцов в системе IntelliQuant

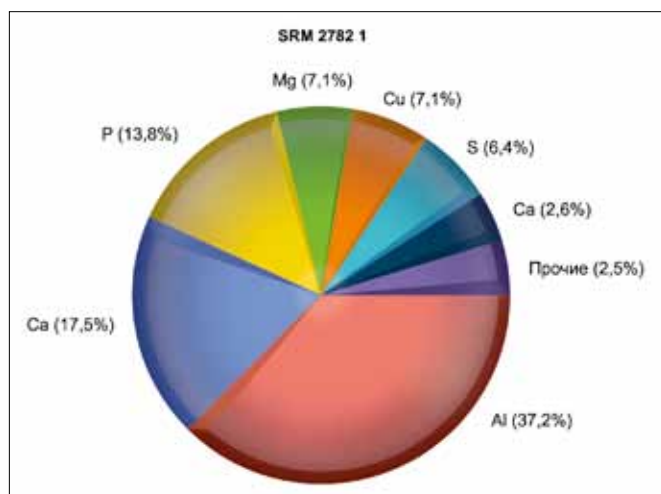


Рис. 8. Результаты полуколичественного анализа стандартного эталонного материала промышленного осадка NIST 2782

разложению образца и в дальнейшем негативно отразиться на результатах анализа. Такую ошибку очень трудно обнаружить. IntelliQuant позволяет выбрать представление результатов с пометкой,

указывающей на низкое содержание или отсутствие хлора в пробах и, соответственно, проконтролировать эффективность разложения образца еще до создания отчета по анализу. Такой же подход может быть использован для большинства кислот, применяемых при разложении образцов.

IntelliQuant – это действительно мощный, интеллектуальный инструмент, который позволяет значительно повысить точность и достоверность результатов при анализе образцов различной природы и состава в горнодобывающей, пищевой, сельскохозяйственной, энергетической, химической и фармацевтической промышленности, а также для мониторинга окружающей среды.

И хотя IntelliQuant является частью программного обеспечения Agilent 5800/5900 ИСП-ОЭС, его возможности не ограничиваются применением только к пробам для ИСП-ОЭС. IntelliQuant позволяет проводить интеллектуальную обработку данных при анализе методом ИСП-МС, этот пакет уже включен в программное обеспечение для ИСП-МС Agilent.

Статья поступила в редакцию 20.10.2021

Принята к публикации 13.11.2021



## ИЗДАТЕЛЬСТВО «ТЕХНОСФЕРА» ПРЕДСТАВЛЯЕТ КНИГУ:



**Юрген Бёккер**  
**СПЕКТРОСКОПИЯ**

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2021. – 528 с., ISBN 978-5-94836-220-5

Цена 760 руб.

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

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

### КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

125319, Москва, а/я 91; тел.: +7 495 234-0110; факс: +7 495 956-3346; e-mail: [knigi@technosphere.ru](mailto:knigi@technosphere.ru); [sales@technosphere.ru](mailto:sales@technosphere.ru)