

УДК 543.51

## МЕТОД МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ КАК ОДИН ИЗ НАИБОЛЕЕ ТОЧНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

А.И. Глинкова, А.А. Стахеев

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.  
glinkova@vniiftri.ru

*Проведен анализ измерительных возможностей приборов ICPMS. Рассмотрен метод изотопного разбавления IDMS как самый точный способ определения содержания элементов в масс-спектрометрии.*

*Measuring possibilities of devices ICPMS were analyzed. Method of IDMS isotopic dilution as the most precise method of defining the element content in mass spectrometry is considered.*

*Ключевые слова: масс-спектрометрия, методы анализа, ион, наиболее точный метод анализа.*

*Key words: mass spectrometry, most precise, ion, analyses method.*

Метод масс-спектрометрии основан на ионизации атомов и молекул вещества и последующем разделении образующихся ионов в соответствии с их массовым числом  $m/z$  – отношением массы иона к его заряду – в электрическом или магнитном поле. Точное определение массы анализируемой молекулы позволяет определить её элементный состав и получить информацию об изотопном составе анализируемых молекул.

Метод изотопного разбавления является самым точным методом определения содержания элементов [1]. На точность анализа с применением этой методики не оказывают влияние неспектральные интерференции, связанные с изменением чувствительности прибора во времени, матричные эффекты, поскольку измеряется не абсолютная концентрация изотопа, а изотопное отношение.

Суть метода IDMS заключается в следующем: образец с известным изотопным составом, но неизвестным содержанием элементов, смешивается с точным количеством добавки («спайк»). Спайк содержит необходимые элементы с измененным изотопным составом. В идеальном случае добавка должна содержать элементы, обогащенные по наименее распространенным изотопам. Чувствительность и точность метода зависит от выбора оптимального соотношения элемента и индикатора-разбавителя. По той же причине в силу протекания изотопного обмена между образцом и добавкой потери аналита при манипуляциях с пробой не так значимы. Метод применим для определения содержания любого элемента, состоящего из двух или бо-

лее стабильных изотопов, а именно, более чем к 60 элементам периодической таблицы.

Метод изотопного разбавления сочетает в себе преимущества методов внутреннего стандарта и добавок. Ниже представлена формула, по которой рассчитывается концентрация аналита.

$$C_x = C_{y,b} \cdot \frac{M_x \cdot m_y}{M_b \cdot m_x \cdot a_{x,b}} \cdot \frac{(R_y - R_{xy})}{(R_{xy} - R_x)}$$

В таблице 1 указаны параметры, которые влияют на итоговую неопределенность измерения. Самый значимый вклад приносят такие параметры, как изотопное отношение и концентрация добавки (спайка).

Таблица 1  
Параметры, влияющие на итоговую неопределенность

Обозначение	Параметр	Точность	Ориентировочный вклад в неопределенность, $C_x$
$m_x$ – масса образца $m_y$ – масса добавки	Масса	Высокая	$10^{-6} - 10^{-3}$
$M_b, M_x$	Атомный вес элемента	Высокая	$10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$
$a_{x,b}$	Изотопный состав	Средняя / высокая	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$
$R_x$ в образце $R_y$ в добавке $R_{xy}$ в смеси	Изотопное отношение	Средняя / высокая	$10^{-5} - 10^{-2}$
$C_{y,b}$	Концентрация «спайка» (добавки)	Средняя	$10^{-3} - 10^{-2}$

Метод изотопного разбавления применяется на разных масс-спектрометрах, которые различаются принципиальной схемой работы, источником ионизации, воспроизводимостью результатов (таблица 2).

Таблица 2

Масс-спектрометр	Воспроизводимость в %
Q-ICPMS	0,1 – 0,5
HR-ICPMS	0,05 – 0,2
MC-ICPMS	0,005 – 0,05
MC-TIMS	0,005 – 0,05
IRMS	0,0005 – 0,05

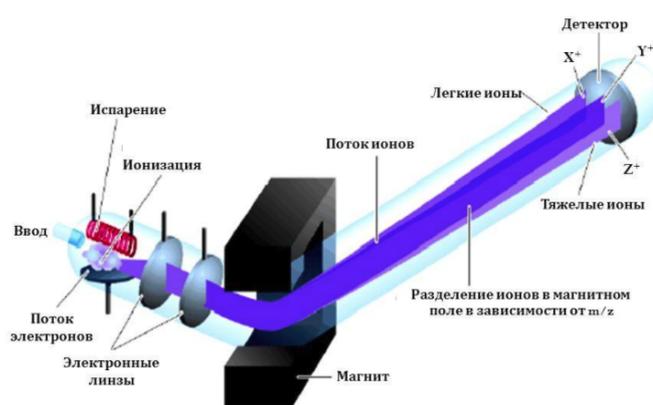


Рис. 1. Строение квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой

Q-ICPMS – квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой. Квадруполь представляет собой четыре параллельно и симметрично расположенных монополя. К электродам попарно в противоположной полярности подаётся определенная комбинация постоянного и высокочастотного напряжения (10-20 В). Под действием осциллирующего поля, задаваемого электродами, они начинают колебаться вдоль осей  $x$  и  $y$ . При этом амплитуда колебаний возрастает без изменения направления движения. Ионы, чьи амплитуды достигают высоких значений, нейтрализуются при столкновении с электродами. Фиксированную амплитуду приобретают только те ионы, чьи значения  $m/z$  будут отвечать определенному соотношению постоянного и высокочастотного напряжения, что позволяет им свободно перемещаться в квадруполе и быть в конечном итоге детектируемыми. Таким образом, масс-спектр регистрируется путем взаимного изменения значений величин постоянного и высокочастотного напряжения [2].



Рис. 2. Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой с высоким разрешением

HR-ICPMS – масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой с высоким разрешением. Используются приборы с двойной фокусировкой, комбинирующие магнитный и электростатический анализаторы. Эти анализаторы обладают свойством углового фокусирования и осуществляют фокусировку заряженных частиц по углам и энергиям.

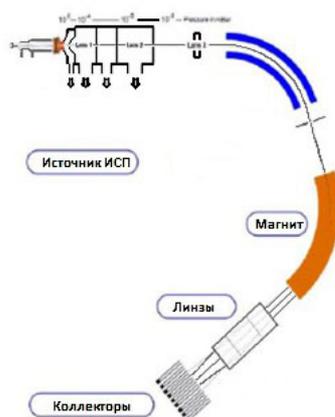


Рис. 3. Мультиколлекторный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой

МС-ICPMS – мультиколлекторный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой. Он включает в себя источник ИСП, энергетический фильтр, магнитный анализатор и несколько коллекторов для регистрации ионов. Ионы образуются путем введения образца в плазму, которая, в свою очередь, выбивает электроны, создавая тем самым положительно заряжен-

ные ионы. Далее ионы ускоряются с помощью градиента электростатического потенциала (до 10 кВ) и фокусируются в пучок с помощью ряда щелей и электростатически заряженных пластин. Этот ионный пучок проходит через энергетический фильтр, который приводит к постоянному энергетическому спектру, затем через магнитное поле, в котором ионы разделяются в соответствии с отношением массы к заряду. Далее они направляются в коллекторы, где преобразуются в напряжение. Отношение изотопов рассчитывается путем сравнения значений напряжения на разных коллекторах.

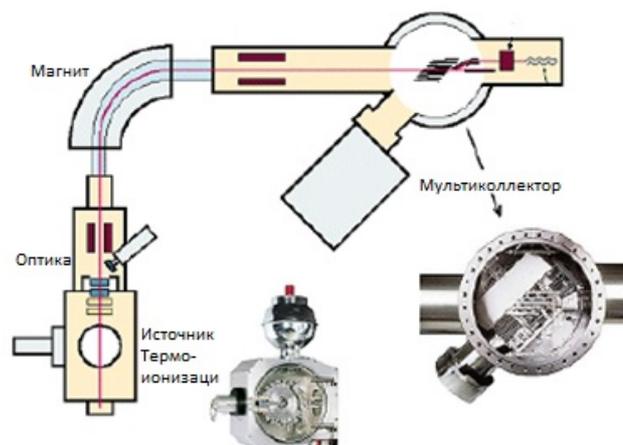


Рис. 4. Мультиколлекторный масс-спектрометр с термической ионизацией

МС-TIMS – мультиколлекторный масс-спектрометр с термической ионизацией. Используется эффект термоионизации, при котором химически очищенный образец подвергается нагреву для ионизации атомов образца. Электромагнит фокусирует ионы в пучок, а затем происходит разделение этого пучка в соответствии с соотношением  $m/z$ .

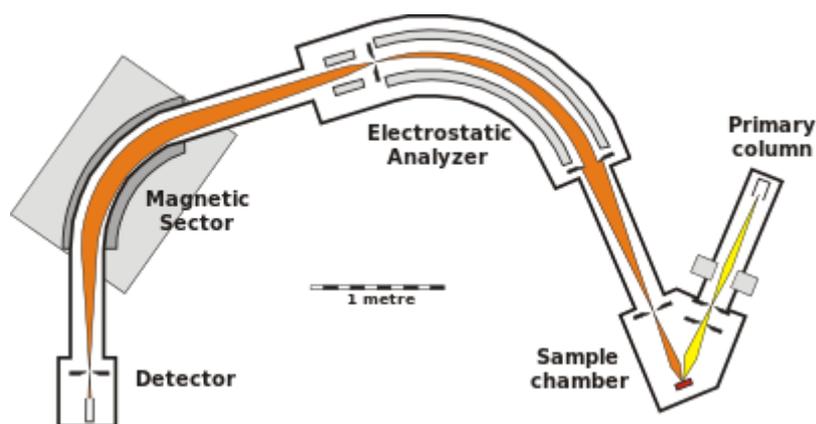


Рис. 5. Масс-спектрометр для изотопного анализа

IRMS – масс-спектрометр для изотопного анализа. В данной области исследований такой тип масс-анализатора превосходит квадрупольный по двум причинам. В первую очередь, он может использоваться для мультиколлекторного анализа, и, во-вторых, такой тип обеспечивает высокое качество формы пиков. Эти два условия являются необходимыми для высокоточного и достоверного изотопного анализа. Принцип работы прибора основан на ионизации образца, ускорении частиц при определенном потенциале и делении образовавшегося потока ионов согласно значениям отношения  $m/z$ . Потоки с более легкими ионами движутся по меньшему радиусу, чем потоки тяжелых ионов. Ток каждого ионного пучка измеряется с использованием детектора Фарадея или множителей.

Метод изотопного разбавления имеет ряд преимуществ по сравнению с другими аналитическими методами:

- высокая чувствительность;
- наивысшая точность среди масс-спектральных видов анализа;
- не требуется количественного выделения элемента из смеси при условии, что смесь предварительно была гомогенизирована;
- если элемент имеет больше двух природных изотопов, то можно определять не только его концентрацию, но и изотопный состав (метод двойного разбавления).

Данный метод также имеет свои сложности. Необходима высокая точность определения изотопного состава и концентрации добавки. Необходимо обеспечить постоянный состав добавки во времени. Необходимо полное перемешивание растворов добавки и образца.

Необходимо соблюдать некоторое оптимальное соотношение между добавкой и образцом.

Методика требует больших затрат времени и высокой квалификации специалистов.

Метод IDMS был опробован нами в рамках международных сличений. Было проведено измерение концентрации стронция в питьевой воде, которая была отобрана в г. Оттава, отфильтрована и подкислена до pH 1,6 для обеспечения стабильности. Анализ был проведен на аппаратуре разрабатываемого первичного эталона единиц массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных средах.

Для повышения точности анализа все приготовления растворов производились гравиметрически; во всех измерениях применялся изотопный стандарт для учета фактора дискриминации ионов по массе; проводилась предварительная проверка сигналов образцов для изотопов стронция. Основными трудностями были: высокие сигналы изотопов стронция; подбор изотопного стандарта для учета фактора дискриминации ионов по массе (К-фактор); определение оптимальной концентрации «спайка» (разбавление изотопного стандарта) и изотопных отношений в «бленде» (смесь анализируемого образца и «спайка»).

Концентрации «спайка» и «бленда» были рассчитаны так, чтобы обеспечить равные уровни сигнала для образца и «бленда». Образец стронция разбавляли примерно в 20 раз деионизированной водой, чтобы сигнал от образца находился в пределах от 250 000 до 300 000 счетов в секунду.

Результаты сличений для степеней эквивалентности приведены на рисунке 6 [3]. Нулевая линия на рисунке является опорным значением, основанным на оценке всего массива данных, полученных от участников сличений после исключения «промахов». Точкой показано среднее значение результатов измерений, а вертикальной линией – расширенная неопределенность с коэффициентом охвата 2. Таким образом, результаты, полученные методом изотопного разбавления, согласуются с опорными значениями ключевых сличений.

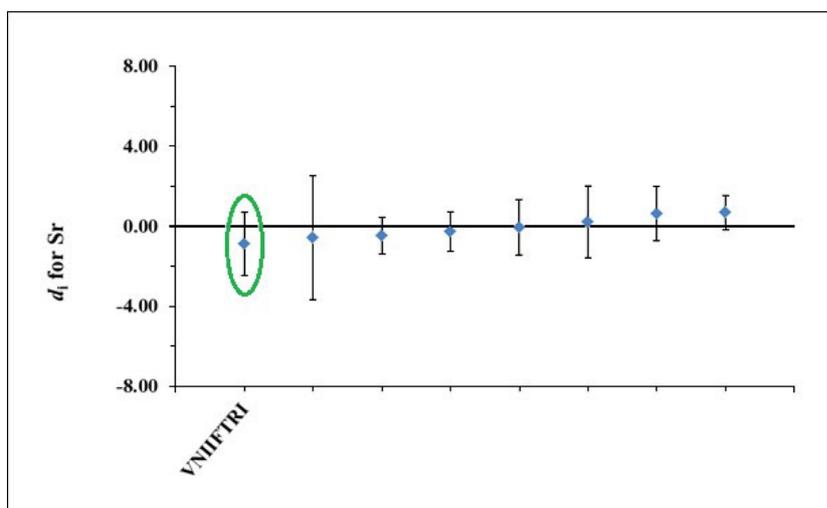


Рис. 6. Степень эквивалентности результатов сличений SIM.QM-S7 по стронцию

Рассчитанный бюджет неопределенностей, выраженный в процентах для каждого компонента, приведен в таблице 3. Компоненты, имеющие наибольший вклад, выделены жирным.

Таблица 3

Бюджет неопределенностей (в %)

Компонент	Стронций
<b>Разбавление изотопного стандарта, тип В</b>	<b>28,7</b>
Масса «спайка», тип В	0,3
Масса образца, тип В	0,2
<b>С<sub>в1</sub> коррекция «пустой» пробы, тип В</b>	<b>19,5</b>
<b>D<sub>x</sub> разбавление образца, тип В</b>	<b>25,8</b>
K <sub>88/86</sub> , коррекция 88/86, тип А	0,2
K <sub>87/86</sub> , коррекция 87/86, тип А	0,9
R <sub>y</sub> <sup>88/86</sup> отношение изотопов 88/86 в «спайке», тип А	0,2

Продолжение таблицы 3

$R_y^{87/86}$ отношение изотопов 87/86 в «спайке», тип А	1,6
$R_x^{88/86}$ отношение изотопов 88/86 в образце, тип А	0,8
$R_x^{87/86}$ отношение изотопов 87/86 в образце, тип А	4,3
<b><math>R_b^{88/86}</math> отношение изотопов 88/86 в смеси, тип А</b>	<b>17,4</b>

Таким образом, основными компонентами неопределенности являются: разбавление изотопного стандарта, измерение изотопных отношений в смеси образца и разбавленного изотопного стандарта, разбавление образца и коррекция «пустой» пробы. Для уменьшения неопределенности  $D_x$  нужна более детальная инструментальная настройка параметров спектрометра, что поможет избежать разбавления образца. Для уменьшения неопределенности СВ1 нужно использовать другие методы оценки концентрации в «пустой» пробе, имеющие меньшие пределы обнаружения.

Тем не менее, метод масс-спектрометрии с изотопным разбавлением является одним из наиболее точных методов, несмотря на сложности, возникающие при его реализации.

#### Литература

1. Гусев Л.Ю., Стахеев А.А. О единстве измерения в области масс-спектрометрии // Альманах современной метрологии, 2016, № 6, с. 49-52.
2. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – новый метод в аналитической химии // Аналитика и контроль, 1998, т. 2, № 3-4.
3. Report of the SIM.QM-S7 Supplementary Comparison. Trace Metals in Drinking Water. Final Report. NRC Canada and CENAM Mexico. Oct. 03, 2017.
4. Сысоев А.А. Физические основы масс-спектрометрического метода анализа. М.: МИФИ, 1978, гл. 5.