

О ЕДИНСТВЕ ИЗМЕРЕНИЯ В ОБЛАСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Л.Ю. Гусев, А.А. Стахеев

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

Проведён анализ ICP-MS в России и за рубежом. Проведён анализ степени развития приборостроения и производства стандартных образцов. Выявлена тенденция к развитию этой области в РФ на государственном уровне.

The analysis of ICP-MS in Russia and abroad. The analysis of the degree of development of instrument making and production of reference materials. The tendency to develop this area in the Russian Federation at the state level.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, стандартные образцы

Масс-спектрометрия является физико-химическим методом анализа, заключающимся в процессе перевода молекул образца в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией образующихся при этом положительных или отрицательных ионов. Масс-спектр позволяет сделать выводы о молекулярной массе соединения, его составе и структуре. Впервые безэлектродный высокочастотный индуктивный разряд в аргоне, называемый сейчас индуктивно-связанной плазмой (ICP), был предложен как источник возбуждения для атомно-эмиссионной спектроскопии (AES) в 1962 г. Характерной особенностью ICP является хорошая стабильность, простота ввода пробы, большая интенсивность как дуговых, так и особенно искровых линий практически всех элементов. [1]

Высокая эффективность ионизации и относительная простота фонового ионного спектра несомненно послужили причиной применения ICP в качестве ионизирующего источника в масс-спектрометрии. Идея ввода ионов в высокотемпературную плазму при атмосферном давлении в масс-спектрометре, в котором поддерживается глубокий вакуум (от 10^{-2} до 10^{-8} Па), была задумана и осуществлена А. Gray, использовавшем капиллярную дуговую плазму. ICP как источник ионов впервые использовали R. Houk с сотрудниками (Университет штата Айова) в США и группа под руководством А. Грау в Институте геологических наук (университет Surrey) в Великобритании [1-2].

В аналитической химии масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой заняла место чрезвычайно быстрого, эффективного и высокочувствительного метода количественного одновременного определения многих элементов в широком диапазоне концентраций. Этот метод предназначен для анализа жидких, твердых и газообразных проб с обширным спектром применений: экология, медицина, биология, геология и

геохимия, криминалистика, полупроводниковая, металлургическая, ядерная промышленность.

Другой задачей метода является измерение с высокой точностью соотношений концентраций изотопов различных элементов в разнообразных объектах анализа. Применение метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для измерений изотопных отношений стало возможным благодаря достаточно хорошей стабильности ионного источника (индуктивно связанная плазма) и высокой эффективности ионизации в нем атомов любых элементов. Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой позволяет определять содержание большинства элементов периодической системы [5].

В настоящее время масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) является одним из самых быстро развивающихся методов элементного и изотопного анализа. Такие достоинства метода, как экспрессность анализа, многоэлементность, низкие пределы обнаружения, большой линейный динамический диапазон, высокая степень автоматизации, обеспечивают широкое применение ICP-MS в различных областях науки, производства, охраны природы. В настоящее время наблюдается расширение области применения этого метода и почти экспоненциальный рост числа публикаций по этому вопросу, проводятся многочисленные конференции.

Парк ICP-MS неуклонно растет. В Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений по состоянию на 12.05.2015 года зарегистрировано более 20 типов.

Таблица 1

Анализ парка СИ и используемых средств поверки

	Импортные	Отечественные
Количество производителей СИ	10	2
Соотношение парка СИ на территории РФ, %	95	5
Государственные стандартные образцы (ГСО), используемые при поверке	Cd (7773-2000), Pb (7778-2000), Be (7759-2000), Co (7784-2000), Li (7780-2000), Co (7880-2001), Bi (7477-98), Ba (7760-2000), Mg (7767-2000), Cu (7764-2000), Ba (7107-94), Bi (8463-2003), Li (10229-2013), Sr (7145-95/7147-95)	

Общее число установленных приборов ICP-MS в РФ к настоящему времени превысило 500 штук. Предприятия для поверки средств измерений (СИ) используют локальные поверочные схемы. Анализ парка СИ и используемых средств поверки приведен в табл. 1, а основные технические характеристики в табл. 2.

Таблица 2

Основные метрологические характеристики СИ

Основные метрологические характеристики СИ								
Среднее квадратическое отклонение, %			Чувствительность, (имп/с)/(мкг/дм ³)·10 ⁻⁶			Предел обнаружения, (по критерию 3σ), нг/дм ³		
< 3	От 3 до 4	> 4	< 40	От 40 до 100	> 100	< 3	От 3 до 5	> 5
20 %	70 %	10 %	55 %	35 %	10 %	15 %	75 %	10 %
СИ	СИ	СИ	СИ	СИ	СИ	СИ	СИ	СИ

На основании проведённого анализа обнаружено, что отечественные ICP-MS уступают как в количестве СИ, используемых на территории РФ, так и по ряду метрологических показателей, а именно по пределу обнаружения и чувствительности. Если большинство зарубежных аналогов имеют чувствительность от 40 до 100 (имп/с)/(мкг/дм³)·10⁻⁶, а предел обнаружения менее 5 нг/дм³, то российские ICP-MS приборы имеют чувствительность менее 40 (имп/с)/(мкг/дм³)·10⁻⁶ и предел обнаружения более 5 нг/дм³ соответственно.

Тем не менее, в приоритетных направлениях развития Российской Федерации существует несколько государственных программ, ориентированных на развитие отечественного приборостроения. Одна из них это подпрограмма «Развитие межотраслевой инфраструктуры сектора исследований и разработок» [3], а другая – Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

По результатам проведённых исследований выделены элементы, чаще всего используемые при поверке ICP-MS.

В табл. 3 приведены данные строк калибровочных и измерительных возможностей (СМС) наиболее развитых зарубежных стран и РФ по выделенным элементам.

Таблица 3

Данные строк калибровочных и измерительных возможностей (СМС) наиболее развитых зарубежных стран и РФ

Страна производитель	США	Китай	Япония	Великобритания	Россия
Аттестованное значение стандартного образца (СО), г/л	Co = 10 Cd = 10 Li = 10 Pb = 10	Co = 1 Cd = 1 Li — Pb = 1	Co = 0,8 – 1,2 Cd = 0,8 – 1,2 Li — Pb = 0,8 – 1,2	Co — Cd = 1·10 ⁻⁵ -10 Li — Pb = 1·10 ⁻⁵ -10	Co = 0,48 – 1,05 Cd = 0,48 – 1,05 Li — Pb = 0,48 – 1,05
Относительная расширенная неопределённость (при k = 2), %	Co = 0,23 Cd = 0,27 Li = 0,30 Pb = 0,14	Co = 0,2 Cd = 0,2 Li — Pb = 0,2	Co = 0,1 Cd = 0,1 Li — Pb = 0,1	Co — Cd = 0,4 – 0,8 Li — Pb = 0,4 – 0,8	Co = 2,2 Cd = 1,0 Li — Pb = 2,6

На основании проведённого анализа калибровочных и измерительных

возможностей установлено, что по номенклатуре (СО) РФ не отстает от зарубежных развитых стран, но в то же время относительная расширенная неопределенность аттестованного значения (СО) оставляет желать лучшего. Это может быть следствием применения менее точных СИ, используемых при аттестации, или же являться следствием недостаточно проработанной методики получения. Вследствие чего возникает необходимость разработки СО, не уступающих по своим метрологическим характеристикам зарубежным. Развитие в этой области также поддерживается подпрограммой «Развитие системы технического регулирования, стандартизации и обеспечения единства измерений» [4].

Кроме того, актуальность данного направления подтверждается «Среднесрочными и долгосрочными стратегическими планами Консультативного Комитета по массе и связанным с ней величинам» в области гравиметрии, где предусмотрено увеличение количества СМС и уменьшение заявленных погрешностей.

Литература

1. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А.// Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – новый метод в аналитической химии, Екатеринбург, 1998, с. 2-4.
2. Понькин Н.А. Что в имени твоём, масс-спектрометрия?- ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ", с. 5-7.
3. Государственная программа Российской Федерации «Развитие науки и технологий» на 2013—2020 годы.» Утверждена постановлением Правительства Российской Федерации от 15 апреля 2014 г., № 301.
4. Государственная программа РФ «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» на 2012-2020 годы.» Утверждена постановлением Правительства Российской Федерации от 15 апреля 2014 г., № 328.
5. Сысоев А.А. Физические основы масс-спектрометрического метода анализа. М.: МИФИ, 1978, гл. 5.