

**ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
МЕТОДАМИ СПЕКТРОМЕТРИИ С
ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
(ИСП-АЭС и ИСП-МС)
для геологии и экологии**

Тимофеев П.В.

Шелтек АГ, г. Москва

peter.timofeev@scheltec.ru

Методы атомной спектроскопии для геологии, геохимии и экологии

- В докладе дается краткая характеристика методов определения элементного и изотопного состава любых природных образцов, а также объектов окружающей среды, в том числе, подвергающейся антропогенному воздействию.

Цель - сориентировать в правильном выборе метода и соответствующего оборудования.

Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии

- **Практикам и исследователям требуются прежде всего:**
 - надежные данные
 - желательно экспрессно
 - с разумной конкурентной себестоимостью.
- В развитых странах **ВСЕ** более-менее крупные геологические, добывающие и экологические организации, научные и университетские учреждения обращаются в специализированные аналитические лаборатории и фирмы или имеют в своем распоряжении соответствующее оборудование.

Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии

- В России и на всем пространстве СНГ состояние дел в элементном анализе для геологической науки и практики постепенно улучшается, хотя в целом картина не радужная. Это относится и к экологическому мониторингу и скринингу, особенно вдали от крупных центров.
- **Сейчас отставать или догонять – неправильная формулировка.**

У нас есть огромное преимущество:

сейчас можно и ЭКОНОМИЧЕСКИ ОПРАВДАНО быть на переднем крае технического оснащения.

Методы атомной спектроскопии для геологии, геохимии и экологии

Важный тезис данного выступления:

- **Самое современное оборудование – Точнее, намного проще в эксплуатации, экономичнее и значительно доступнее, чем это было еще недавно 5-10-15 лет тому назад.**

Методы атомной спектроскопии для геологии, геохимии и экологии

**Краткая характеристика и современное
позиционирование методов определения
элементного состава для геологических,
геохимических, санитарно-экологических
исследований.**

Методы атомной спектроскопии для геологии, геохимии и экологии

Традиционные методы элементного анализа для гео- и эко- исследований:

- Многие классические **методы «мокрой» химии** для определения применяются, хотя все реже, в основном как индикаторные и как неколичественные экспресс-методы для некоторых макро и токсических элементов.
- **Потенциометрические методы** – широко применяются для определения простейших анионов и некоторых катионов (Na, K, Ca)
- **Методы молекулярной спектрофотометрии** (применяются простейшие фильтровые приборы типа «ФЭК» и простые спектрофотометры – **признанные методы анализа, например Fe или для шестивалентного Cr.** (См. также следующий слайд).

Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии

Методы молекулярной спектрофотометрии и люминесценции накопили гигантский опыт определения почти всех элементов, однако они все реже и реже применяются для их определения в геологии и экологических исследованиях:

- Сложная геохимическая матрица образца часто накладывает трудно преодолимые требования на пробоподготовку.
- **Высокая трудоемкость, материалоемкость и себестоимость анализа.**
- **Результаты количественного анализа не удовлетворяют практику – по ряду причин (качество и доступность реактивов, надежность и квалификация персонала, разнообразие образцов и др.).**
- Например, достаточно чувствительный, сертифицированный и еще недавно широко применяемый метод определения урана люминесцентным методом трудоемок и дорог, часто дает ненадежные количественные результаты по сравнению с современным ИСП-МС анализом.

Методы атомной спектроскопии для геологии, геохимии и экологии

Методы инструментального элементного анализа:

- Рентгено-флуоресцентный анализ (РФА).
- Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС).
- Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)
- Масс-спектрометрия (МС).

Лучшие современные приборы надежны, методы элементного анализа на них понятны, их преимущества и недостатки выверены. Приборы и методическая база **постоянно развиваются** (3-6 лет – новое поколение оборудования).

Однако, из-за специфики образцов и сложного состава матрицы, НЕ ВСЕ ЭТИ методы одинаково применимы.

Методы атомной спектromетрии для геологии, геохимии и экологии. **РФА.**

- Метод **Рентгено-флуоресцентного анализа (РФА)** может с успехом применяться для определения многих элементов (особенно далее Р), однако специфические особенности и разнообразие геологических и экологических образцов (например почв) накладывают ограничения на точность и воспроизводимость анализа.
Для таких объектов трудна правильная пробоподготовка и требуются специальные (однотипные образцу) стандарты для РФА.
- Несмотря на существенный прогресс техники РФА и на публикации по РФА, этот **метод анализа не является общепризнанным методом количественного анализа.** Чаще всего он применяется для **полуколичественной оценки макросостава** при экспресс-анализе без пробоподготовки (стоимость оборудования 50-100k\$).
- Еще одна ниша РФА – силикатный анализ со сплавлением образцов (стоимость оборудования 120- 400k\$ - здесь и далее ExWorks, т.е. без учета налогов). Но в целом надежность анализа ААС, ИСП-АЭС, ИСП-МС лучше!

Методы атомной спектроскопии для геологии, геохимии и экологии

- **Преимущества и ограничения метода РФА:**

- Простые варианты приборов хорошо подходят для экспресс определения макросостава **Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg** и главных элементов руд, но часто имеют ограничение на анализ легких элементов (**Li, Be, B ...** и даже **Na, Mg, Al**). Пр. обнаруж. 10^{-1} - $10^{-3}\%$.
- Старшие по цене лучшие модели подходят для многих рутинных задач. Количественный анализ до $10^{-1}\%$, но только, **если лаборатория специализируется** на конкретных матрицах и имеется соответствующий комплект стандартов. **Пределы обнаружения 10^{-3} - $10^{-4}\%$. Охват по элементам Li-U, диапазон элементов всегда надо уточнять при приобретении прибора.**
- Для точного анализа методом РФА часто необходима пробоподготовка сплавлением, что накладывает ограничение на щелочные элементы и на теряемые (при сплавлении) элементы (S, Cl, Br, As, Se, Sb, Au и др.).
- **Метод ИСП-АЭС (см. далее) применяется для аттестации стандартов для РФА, но не наоборот** (это говорит о сравнительной точности методов). РФА экспресснее, но метод ИСП-АЭС производительнее РФА.
- Для определения некоторых элементов, особенно редких и рассеянных, метод РФА недостаточен.

Методы атомной спектроскопии для геологии, геохимии и экологии. ААС.

- Почти 50 лет метод **Атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)** **является общепризнанным** для определения многих, если не большинства элементов (Na, K, Fe, Pb, Zn, Cd, Au, As, Se, ...).
- Так как этот метод определения элементов является **неодновременным**, требует методик на каждый элемент и высокой квалификации персонала для выполнения анализа на много элементов, то он **типично применяется в лаборатории для анализа 1-2-3-4 элементов** и редко – для большего числа элементов в образце!
- **В настоящее время использование ААС целесообразно для узко-специальных лабораторий и применений, требующих проверенных методических указаний.**

Преимущества и ограничения: примеры на следующем слайде

Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии

- **Преимущества и ограничения метода ААС:**

- Относительно невысокая начальная стоимость прибора ExW:
 - Пламенный вариант ААС: **20-45**-60 k\$
 - Вариант с Графитовым атолизатором (печью): 45-**60-100** k\$
 - Специализированный ртутный анализатор: 20-**35-80** k\$.

Примечание: **Красным цветом выделен** диапазон цен для приборов для решения гео- и эко- задач.

- **Приборы ААС хорошо подходят для ряда конкретных задач элементного анализа (сл. слайд). Ряд элементов не определяется.**
- **Недостаточна производительность для массового мониторинга и скрининга, для мультиэлементного анализа!**

Методы атомной спектроскопии для геологии, геохимии и экологии

• Преимущества и ограничения метода ААС:

- Пламенный вариант хорошо подходит только для определения **Na, K, Rb, Cs, а также Fe, Ca, Mg и иногда других макроэлементов или элементов после экстракции (Au)** (для других элементов его применение ограничено или не адекватно, либо требует сложной пробоподготовки). **Пламенный вариант не подходит для малых образцов (например, микровключений).**
- Вариант с Графитовым атомизатором (старшие по цене модели) подходит для многих рутинных задач (**Pb, Zn, Cd, Cu, As, Se, Mn, Ni, Fe, благородные металлы...**), но только **если лаборатория специализируется на нескольких элементах** или образцов не много.
Для определения ряда элементов в некоторых образцах метод не совсем адекватен (например, для Cr в матрице, где много углерода).
- **Без концентрирования для определения рассеянных элементов, особенно для исследовательских задач, может быть недостаточным.**
- Для надежного определения ртути обязательно приобретение специализированного ААС прибора (АА ртутного анализатора).

Методы атомной спектроскопии для геологии, геохимии и экологии

- **Преимущества и ограничения метода ААС:**

- Метод ААС хорошо освоен специалистами и сертифицирован, но трудно привлечь хорошего молодого специалиста для работы этим методом.
- На рынке оборудования для ААС имеются автоматические приборы, объединяющие Пламенный вариант и вариант с Графитовым атолизатором. Из-за неодновременности ААС анализа, приобретение таких «комбайнов» для гео- и эко- лабораторий нерационально. **Предпочтительнее приобретение 2-х приборов: простого Пламенного прибора и/или наилучшего с Графитовым атолизатором под конкретные задачи. Или приобретение одно из этих приборов под конкретные задачи.**
- **Комплект из 3-х приборов может решать большинство рутинных задач,** но требует три рабочих места и, типично, 2 специалиста + специалистов на пробоподготовку. **Это решение заметно устарело** (типично: 1970-1994 гг.). **Анализ малопродуктивный. Себестоимость анализа высока.** Стоимость такого комплекта выше, чем у современного ИСП-МС прибора.

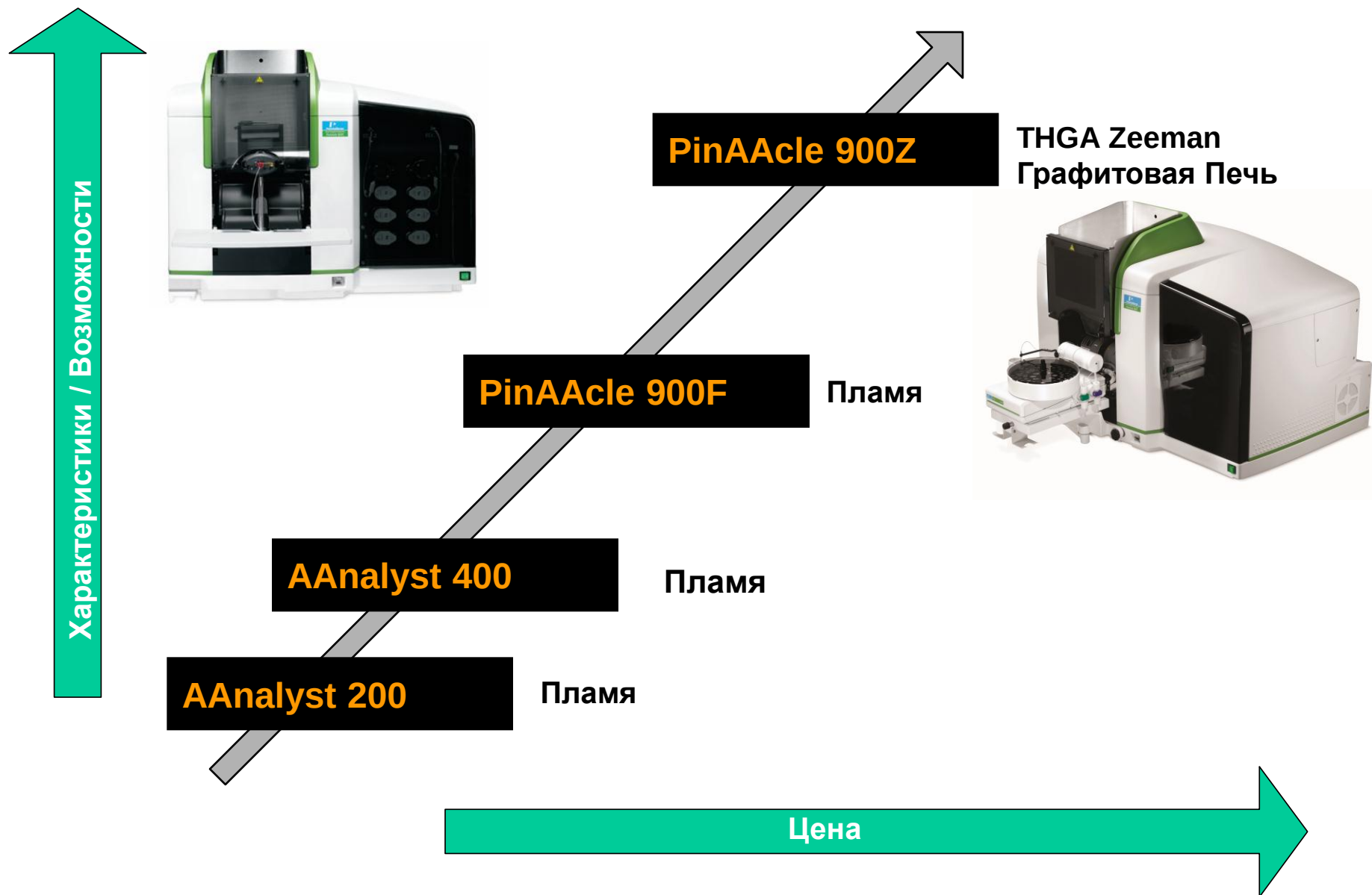
Методы атомной спектроскопии для геологии, геохимии и экологии

- **Преимущества и ограничения метода ААС:**

- Для повышения производительности лаборатории **к имеющемуся** хорошему прибору с Графитовым атомизатором приобретают прибор ИСП-АЭС (см. далее).
- Для достижения для отдельных элементов нужных пределов обнаружения **к уже имеющемуся** ИСП-АЭС прибору приобретают хороший прибор с Графитовым атомизатором.

Эти рекомендации нерациональны и устарели для вновь оснащаемых и для новых лабораторий, т.к. один современный прибор ИСП-МС (см. далее) дешевле комплекса ААС + ICP-AES, требует одного специалиста и одного рабочего места и решает больше задач!

AAAnalyst 200/400 и PinAAcle 900 - ААС для гео- и эко- применений



Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии. **ИСП-АЭС.**

- Почти 40 лет **более производительный** метод **Атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС)** для одновременного многоэлементного анализа является главным, особенно при определении Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K, Al, Si, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Li, B, P, S, Pb, **но лишь для некоторых других элементов**. Количественный анализ до $10^{-2}\%$, пределы обнаружения до $10^{-4}\%$, иногда до $10^{-5}\%$.
- Метод ИСП-АЭС гораздо проще ААС методически – **методики ИСП-ИСП практически универсальны для всех эко- и гео- объектов.**
- Себестоимость элементо-определения сравнима с пламенным вариантом ААС и заметно ниже, чем у метода ААС с графитовым атомизатором.

Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии

- **Преимущества и ограничения метода ИСП-АЭС:**

- Начальная стоимость прибора ExW:

- Прибор вертикального обзора плазмы: 70-90 k\$

- Недостаточные пределы обнаружения!**

- Двойной обзор плазмы и с лучшим разрешением: 90-**100-150** k\$

Примечание: **Красным цветом** выделен диапазон цен (ExWork) для приборов для решения эко- и гео- задач (воды, почвы, отложения, породы и т.д.)

- **Приборы ИСП-АЭС производительны для одновременного многоэлементного анализа и хорошо подходят для КОНКРЕТНЫХ задач элементного анализа (Mg, Ca, B, Al, Si, P, Na, K, Fe, Zn, Cu, Co, Li, Be, Sr - до 20-25 элементов в водах и 30-35 элементов в породах без выделения и концентрирования), в том числе – для массового скрининга и мониторинга.**

- Лучшие приборы ИСП-АЭС (в настоящее время это Optima 8300) идеально подходят и для силикатного анализа (требуется грамотная постановка методики). Метод тут заменяет традиционную мокрую химию.

Optima 8x00 ИСП-АЭС

для экологических и геологических применений



Optima 8000

Optima 8300

Параметры	Optima 8000	Optima 8300
Двойной обзор плазмы, высокое разрешение	X	X
Максимальная продуктивность		X
Быстрый старт	X	
Быстрый обзорный и особоточный силикатный анализ		X
Метод Многокомпонентной спектральной фильтрации (MSF)	X	X
Анализ молекулярных форм (FIAS, ЖХ)		X
Анализ вод, почв, гео-объектов (пределы обнаружения)	X	X
Уровень лаборатории	Начальный	Продвинутый

Методы атомной спектromетрии для геологии, геохимии и экологии. **ИСП-МС.**

- За 30 лет развития метод **Масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)** постепенно теснит традиционные методы элементного анализа.
- В настоящее время в мире этим методом выполняется **наибольшее число элементо-определений с лучшей надежностью, методически проще и дешевле!**
- Метод ИСП-МС в настоящее время и на обозримую перспективу – **самый универсальный для элементного анализа.**

Методы атомной спектроскопии для геологии, геохимии и экологии

- **Преимущества и ограничения метода ИСП-МС:**
 - Метод охватывает практически все элементы таблицы Менделеева. Им определяются ВСЕ токсичные, ВСЕ редкие и рассеянные элементы, **включая трудные и невозможные для других методов анализа: Se, As, Cr, Tl, I, Br, Po, Tc, Th, U, Pu, ... на любом уровне**. Количественный анализ без концентрирования до $10^{-6}\%$, пределы обнаружения до $10^{-7}\%$, часто до 10^{-8} - $10^{-9}\%$.
 - **Не определяют методом ИСП-МС : F, H, C, O, N. Трудно: Cl, S**
 - **На самых современных** приборах с USTTM одновременно определяют и **макроэлементный состав** (Na, K, P, Ca, ...) эко- и гео- объектов.

Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии

- **Преимущества комбинированного метода ИСП-МС с предварительным хроматографическим разделением/вводом образца (ЖХ-ИСП-МС и ГХ-ИСП-МС):**
 - Метод позволяет количественно определять молекулярные и валентные формы элементов (As, Se, Hg, Cr, Ni, Br, I, Sn, Sb и др.) в организме человека, продуктах питания, окружающей среде. При этом, метод не требует специальных стандартов молекулярных форм.
 - За последние годы 30-50% публикаций в области экологического, биологического, геохимического элементного анализа базируются на комбинированном методе анализа ЖХ-ИСП-МС (LC-ICP-MS).

Типичные элементы, их соединения и химическое состояние определяемые ГХ/ЖХ/ИХ объединенными с ИСП-МС

As, Se, Hg, Sb, Br, I, Sn, Cr, Fe, Ni, B, ...

По материалам более 100 публикаций

Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии

- **Преимущества и ограничения техники ИСП-МС:**

- Начальная стоимость комплекта ExW:

- Прибор без ячейки устранения фона: 140-**240** k\$
- Прибор с ячейкой устранения фона: 200-**245-300** k\$

Примечание 1: **Красным цветом** выделен диапазон цен для приборов для **решения эко- и гео- задач** (любые объекты, в том числе образцы микрообъема).

Примечание 2: более простые приборы и приборы низшего ценового диапазона предназначены **для экомониторинга**, но **не могут эффективно работать со сложной матрицей геологических объектов**, не дают универсально достаточных пределов обнаружения по ряду элементов и достаточной точности и надежности анализа, требуют частого и дорогого обслуживания элементов плазменного интерфейса и систем ионной оптики, что существенно повышает себестоимость анализа.

Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии

- **Преимущества и ограничения техники ИСП-МС:**

- На рынке ИСП-МС оборудования представлены 4-5 фирм, однако лишь приборы **NexION 300D, 300S и 300XX** с универсальной ячейкой для устранения фона UST™ (PerkinElmer) способны решать задачи практически **универсально, точно и при этом экономично.**

Приборы других моделей имеют ряд аналитических и эксплуатационных ограничений для геологических и геохимических применений!

Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии

- **Преимущества и ограничения техники ИСП-МС:**

- Преимущества метода ИСП-МС перед другими методами анализа реализуются на большинстве надежных современных приборов.
- Даже если простая недорогая ИСП-МС система может решать текущие задачи, на итоговой экономичности системы и себестоимости анализа сказывается фактор **СТОИМОСТИ ВЛАДЕНИЯ**, решающий при сроке эксплуатации 5-10 и более лет!

Более совершенный прибор может

- и все задачи решить
- и с меньшей себестоимостью

Важно рассматривать сроки эксплуатации от 3-5 лет и более (запрашивайте расчеты IRR окупаемости/доходности систем и лабораторий)!

Методы атомной спектрометрии для геологии, геохимии и экологии

- **Для работ какого уровня подходит ИСП-МС:**
 - Водоканалы, крупные региональные лаборатории, геологические университеты и институты, центры коллективного пользования, лаборатории кернохранилищ.
 - Региональные лаборатории санитарно-контрольных организаций
Пример: в течении последних 15 лет PerkinElmer выиграл все тендеры на поставку ИСП-МС систем в лаборатории системы Медицины труда (в каждом штате США теперь от 2 до 4 ИСП-МС систем в этих лабораториях).
 - Любые, в т.ч. **и малые** коммерческие (контрактные) лаборатории контроля вод, воздуха, геоанализа.
 - Коммерческие лаборатории, выполняющие отдельные контрактные анализы, а также по контрактам специальные целевые, региональные и международные исследования и программы измерений.
 - Лаборатории крупных добывающих и перерабатывающих предприятий.

Методы атомной спектromетрии для геологии, геохимии и экологии

- **Какие приборы и системы дополняют ИСП-МС:**

- Простые пламенные ААС для повышения рентабельности при массовом анализе больших концентраций Na, K, Fe, Ca
- ИСП-АЭС система - для повышения рентабельности при большом потоке заказов, доступных и для ИСП-АЭС анализа (но только когда ИСП-МС система перегружена работой)
- Необходимое число микроволновых систем пробоподготовки, нужных для обеспечения производительной и надежной пробоподготовки (пробоподготовка может и часто является частью лаборатории, **лимитирующей производительность и ухудшающей точность анализа**).
- Жидкостные, газовые или ионные хроматографы – для выполнения исследований форм нахождения элементов.
- Высокоэффективные автоматические системы коммутации и подачи проб.
- Лабораторные информационные системы (LIMS) – для повышения уровня организации, надежности и производительности аналитических работ.

NexION ИСП-МС:

конфигурации для эко- и гео- применений



...покрывает спектр цена-возможности.

NexION ИСП-МС:

конфигурации для эко- и гео- применений

NexION 300Q - Конфигурация начального уровня
(без ячейки устранения фона)

Простая. Надежная. Доступная.

Возможность полного апгрейда

Рекомендуемая комплектация для многих применений

NexION 300X - Одно канальная конфигурация
(с UST™ ячейкой устранения фона)

Лучшая производительность для сложных применений

Наилучшее соотношение возможности/цена

Рекомендуемая комплектация для большинства эко- и гео- применений

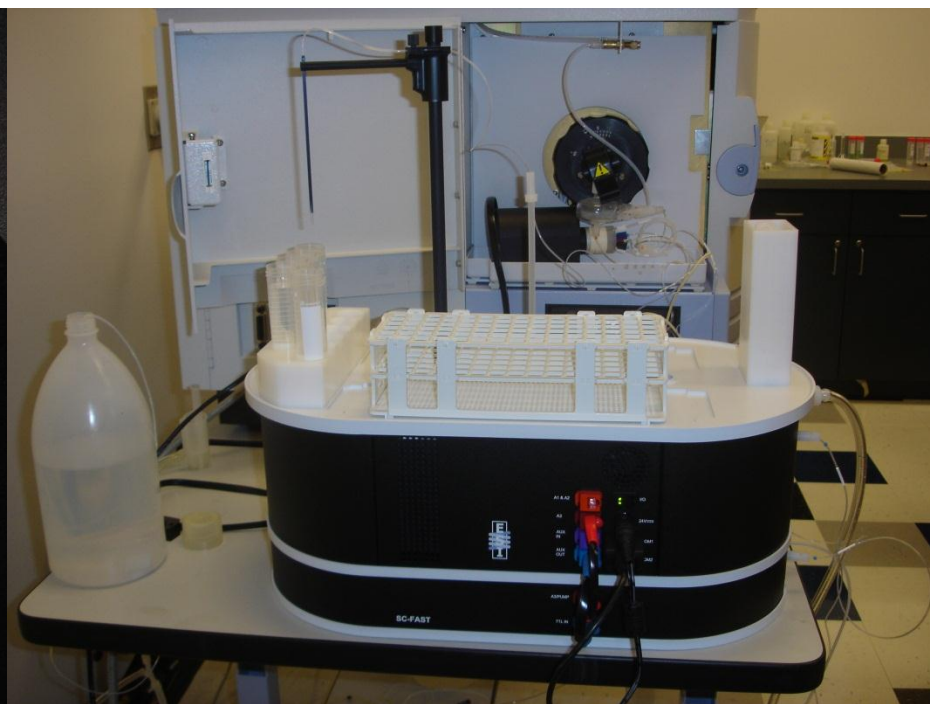
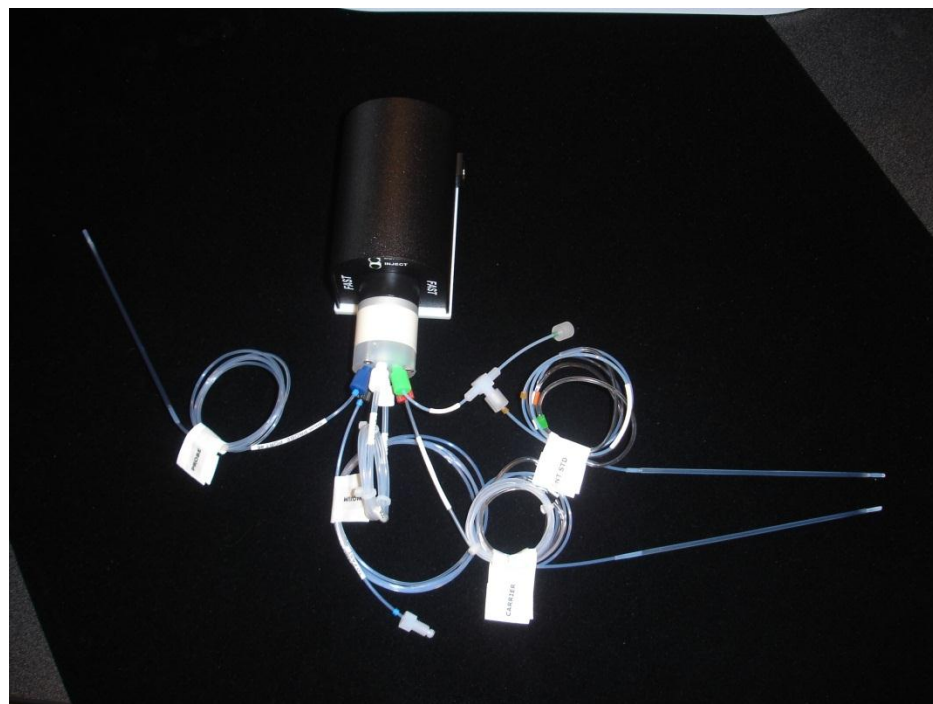
NexION 300



NexION 300D и 300S - Двух канальные конфигурации (с UST™ ячейкой устранения фона)
Максимум гибкости для более сложных применений
Рекомендуемые комплектация для самых трудных геологических и геохимических применений

NexION ИСП-МС и ORTIMA ИСП-АЭС со сверхбыстрыми /особочистыми системами автопробоотбора/разбавления и ввода образцов фирмы ESI: конфигурации для эко- и гео- применений

Более 20-ти конфигураций для разных нагрузок и применений



NexION ИСП-МС и OPTIMA ИСП-АЭС со сверхбыстрыми/особочистыми системами автопробоотбора **SC DX FAST** ввода фирмы ESI:

- **Дополнительные специальные системы увеличивают скорость анализа в 1.3-4 раза, значительно сокращая непроизводительные этапы подачи и отмывки образцов.**
- При стоимости дополнительной системы 10-20% от стоимости основной аналитической системы, себестоимость анализа улучшается в 1.5-2 раза!
- Значительное сокращение расходов лаборатории на расходные материалы и аргон для плазмы!
- Лучшие пределы и точность анализа, в том числе для трудных «липких» элементов, как Hg, I, Br и других.
- Анализ высокосолевых растворов (до 30-300 г/л) без разбавлений.
- **Круглосуточная работа, полная автоматизация аналитических и настроечных работ и контроля качества анализа/образцов.**

Касается всех приборов для экологических и геологических исследований

- **Внимание:** рекомендации уважаемых специалистов-практиков, работающих на конкретных приборах конкретным методом, могут быть не адекватными **динамично меняющемуся текущему** состоянию возможностей аналитической техники.
Это часто относится и к мнению рекламных представителей фирм-производителей.
- **То что было трудно или невозможно 5-10-15 лет назад – может быть простым на современном приборе.**
- Наоборот, то что было легко на приборе 5-10-15 летней давности, **может оказаться НЕВОЗМОЖНЫМ** на современном, но более простом и дешевом приборе того же или другого производителя!
- Развитие рынка оборудования ориентируется часто не на самые трудные аналитические задачи (как геологические), а на самые массовые лаборатории (анализ вод, анализ больших концентраций в конкретных промышленных и др. образцах, малотребовательные учебные лаборатории университетов и т.д.) .

Выводы

- Выводы понятны:
**современные системы более удобны,
более функциональны, более экономичны,
позволяют проще получать лучшие результаты**

- **Обращайтесь в любое время:**

Петр Владимирович Тимофеев

Моб. (+7) 916-1556485

peter.timofeev@scheltec.ru

icp-ms@list.ru