

УДК 543.42

НОВЫЙ СПОСОБ НАХОЖДЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ОЦЕНКИ ДИНАМИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ СОДЕРЖАНИЙ И ВЫЯВЛЕНИЯ МАТРИЧНЫХ И МЕЖЭЛЕМЕНТНЫХ ВЛИЯНИЙ В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ (АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ И ИСП-МЕТОДЫ АНАЛИЗА)

© 2022 г. О. Н. Гребнева-Балюк*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: grebneva@geokhi.ru

Поступила в редакцию 07.04.2021 г.

После доработки 09.08.2021 г.

Принята к публикации 09.08.2021 г.

Рассмотрены общепринятые и инновационные варианты нахождения пределов обнаружения/определения элементов в спектральном анализе, в частности, для атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Предложен простой способ нахождения величины нижней границы определяемых содержаний — экспериментального предела определения ($c_{\text{опр. эксп}}$). Применимость и правильность предложенного способа продемонстрированы на примере анализа водных растворов и растворов, содержащих неорганическую или органическую матрицу. Показана возможность использования предложенного способа для оценки динамического диапазона определяемых содержаний и выявления матричных и межэлементных влияний. Экспериментальные данные подтверждены теоретическими расчетами, выполненными с помощью уравнения Саха.

Ключевые слова: предел обнаружения, предел определения, атомно-абсорбционная спектроскопия с пламенной атомизацией, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, динамический диапазон определяемых содержаний, матричные и межэлементные влияния, уравнение Саха.

DOI: 10.31857/S0044450222010042

Минимально возможная определяемая концентрация элемента является одной из важных характеристик метода/методики/оборудования. Информация о достижимых пределах обнаружения/определения ($c_{\text{обн}}/c_{\text{опр}}$) облегчает правильный выбор оборудования при комплектации аналитической лаборатории, особенно, если лаборатория ориентирована на определение следовых и ультраследовых концентраций аналитов [1].

Рассмотрим общепринятые подходы к нахождению $c_{\text{обн}}/c_{\text{опр}}$ и инновационные способы расчета этой характеристики. Одним из широко используемых терминов является “предел обнаружения, соответствующий минимальному значению концентрации, которое может быть обнаружено (с вероятностью P) при использовании минимального статистически значимого сигнала как порогового значения. При этом пороговое значение понима-

ется как минимальное статистически значимое значение “чистого” сигнала, который может быть зарегистрирован с вероятностью P ” [2]. $c_{\text{обн}}$ рассчитывают по формуле [2]. Здесь и далее все формулы приводятся в авторском написании:

$$c_{\text{обн}} = \frac{2S_c(1 + r(A, C)(s_a/s_{ac})t(P, f)(s_b/b)}{b(1 - t(P, f)(s_b/b)^2)},$$

где S_c — минимально значимый “чистый” аналитический сигнал; $t(P, f)$ — процентная точка на кривой t -распределения Стьюдента, соответствующая выбранной доверительной вероятности P и числу степеней свободы f , равному числу измерений минус 1; $r(A, C)$ — коэффициент корреляции между результатами измерений A и C ; s_{ac} — стандартное отклонение чистого аналитического сигнала равно $s_{ac} = \sqrt{(s_a^2 + s_0^2)}$ (s_0 — остаточная сумма

отклонений); b – оценка β (коэффициента регрессии уравнения $Y = \alpha + \beta X$). Запись найденного предела обнаружения должна обязательно сопровождаться указанием доверительной вероятности [2].

В России термины $c_{\text{обн}}/c_{\text{опр}}$ регламентируются Национальным стандартом РФ ГОСТ Р 52361–2018 “Контроль объекта аналитический. Термины и определения” [3]. Так, согласно этому ГОСТу “предел обнаружения (аналита): наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа вещества или материала объекта аналитического контроля с заданной доверительной вероятностью. *Примечание:* пределом обнаружения обычно считают содержание аналита, равное сумме результата холостого опыта и его стандартного отклонения, умноженного на коэффициент, соответствующий заданной доверительной вероятности”, т.е.:

$$c_{\text{обн}} = c_{\text{хол}} + k\sigma,$$

где $c_{\text{обн}}$ – предел обнаружения, $c_{\text{хол}}$ – результат холостого опыта, k – коэффициент, соответствующий заданной доверительной вероятности, σ – стандартное отклонение.

Согласно ГОСТу [3] “предел определения (аналита): наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методики анализа вещества или материала объекта аналитического контроля с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности”:

$$c_{\text{опр}} = Kc_{\text{обн}} = K(c_{\text{хол}} + k\sigma),$$

где $c_{\text{опр}}$ – предел определения; $c_{\text{обн}}$ – предел обнаружения; $c_{\text{хол}}$ – результат холостого опыта; k – коэффициент, соответствующий заданной доверительной вероятности; σ – стандартное отклонение; K равно 2 или 3.

Основные варианты расчета $c_{\text{опр}}$ в атомной спектроскопии рассмотрены в обзоре [4]. Автор провел детальный анализ пяти способов [4], а позже представил подробное описание своего метода расчета $c_{\text{опр}}$ и назвал его методом “профиля точности” [5]. Данный метод позволяет аналитику определять область достоверности, где самая низкая точка градуировочного графика есть предел количественного определения. Авторы работы [5] рассчитали пределы количественного определения палладия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), а также урана и бора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП); изучили параметры, которые могут влиять на значения $c_{\text{опр}}$; сделали выводы о сопоставимости теоретически рассчитанных и полученных практически значений.

Инновационный способ расчета $c_{\text{обн}}/c_{\text{опр}}$ в МС-ИСП с использованием метода Монте-Карло и численного интегрирования рассмотрен в работах [6–8]. Авторы упростили формулы, ранее предложенные в работах [9–12], получив

$$x_D \sim \frac{AS_{xx}^{1/2}}{x_D^2} t_v \left(\frac{AS_{xx}^{1/2}}{x_D}; \delta \right),$$

где x_D – предел обнаружения; $A = (t_p + t_q)\eta^{1/2}$, t_p и t_q – критические значения t для p (вероятность ложного срабатывания (если $p = 0.05$, то $t_p \approx 2.13185$) и q (ложноотрицательная вероятность); $\delta = \beta/\sigma_b$ – параметр нецентральности нецентрального t -распределения с v степенями свободы, σ_b оценивается как $\sigma_b = s_0/S_{xx}^{1/2}$, а для v степеней свободы s_0 – это стандартное отклонение шума выборки, S_{xx} рассчитывается как

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2,$$

где \bar{x} – среднее значение; β – наклон линейной регрессии градуировочной кривой $y = \alpha + \beta x$. Однако отмечено, что даже после упрощения формул, вычисление стандартного отклонения как одного из членов предложенного уравнения, требует численного интегрирования. Свой способ расчета авторы проверили, выбрав три репрезентативных элемента (Mn, As и U) для анализа с использованием столкновительной ячейки в режимах “без гелия” и “с гелием”, и рассчитали пределы обнаружения на основе предложенного ими приближенного уравнения [6]. Авторы утверждают, что экспериментальные значения согласуются с теоретическими рассчитанными, полученными с помощью численного интегрирования, однако отмечают сложность расчетов.

Хорошо согласуются результаты теоретических расчетов пределов обнаружения и экспериментальные данные для АЭС-ИСП и МС-ИСП в работах [13–16], где рассчитаны стандартное отклонение и предел обнаружения с учетом флуктуации параметров спектрометра, линейности и нелинейности градуировочных графиков.

Таким образом, несмотря на большое количество описанных выше подходов к расчету $c_{\text{обн}}/c_{\text{опр}}$ элементов, сохраняется потребность в быстрой, простой, понятной, практической оценке предельных возможностей оборудования/методики.

В основе предложенной нами модели лежит описание предела определения “как самой низкой концентрации аналита, которая может быть определена с приемлемым уровнем неопределенности и, следовательно, может быть установлена произвольно как требуемый нижний предел рабочего диапазона метода”, или другими словами, “предел определения – это наименьшая кон-

центрация на градуировочном графике, измеренная в выбранных инструментальных условиях с учетом чистоты реактивов” [6, 17]. Наименьшая концентрация – это значение, соответствующее холостому опыту (бланку). Согласно определению ГОСТа [3] холостой опыт (бланк) – “проба вещества [материала] объекта аналитического контроля, аналогичная аналитической пробе, но не содержащая аналита”. Другими словами, это неизвестный образец, в котором нет аналита. Данное определение холостого опыта (бланка) не соответствует современным высокочувствительным спектральным методам анализа, в частности МС-ИСП с высоким разрешением, поскольку практически все элементы периодической системы присутствуют в любых анализируемых объектах на уровне нг/мл (ppb)–пг/мл (ppt). Принимая данную модель, формулу для расчета экспериментально полученного значения $c_{\text{опр. эксп}}$ можно представить следующим образом:

$$c_{\text{опр. эксп}} = (I_{\text{хол}}c_{\text{изв}})/I_{\text{изв}},$$

где $I_{\text{хол}}$ – “чистый” аналитический сигнал (интенсивность) контрольного (холостого) опыта, $c_{\text{изв}}$ – известная концентрация определяемого элемента в стандартном (рабочем) растворе, $I_{\text{изв}}$ – “чистая” интенсивность сигнала определяемого элемента с известной концентрацией. Для расчетов мы предлагаем использовать “чистый” аналитический сигнал (интенсивность или raw intensity), т.е. значение интенсивности без математической обработки. Это сделано для исключения возможных допущений, ограничений и др. математических операций, заложенных в программное обеспечение современного спектрометра.

Модельные эксперименты проводили на системах, имитирующих состав геологических и технологических объектов, для элементного состава которых характерны межэлементные и матричные влияния.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией (ПААС) применяли при исследовании водных растворов, содержащих золото и железо в разных концентрациях. Пара золото–железо является хорошим примером межэлементных влияний при определении золота в железосодержащих объектах, в частности в геологических образцах. Методом АЭС-ИСП исследовали водные растворы и растворы с матричным содержанием циркония (1 мг/мл). Выбор циркония неслучаен. Этот элемент имеет богатый набор спектральных линий и при высоких концентрациях оказывает межэлементные и матричные влияния на спектральные линии большинства элементов периодической системы. Выявление и учет влияний актуален при определении примесей в технологических объектах, в частности в оксиде циркония и циркониевых сплавах. Исследования методом МС-ИСП про-

водили на примере водных растворов и растворов, содержащих органический углерод. Присутствие углерода в анализируемых растворах, даже после разложения и концентрирования, характерно для различных схем пробоподготовки как природных, так и технологических объектов. Ранее нами показано, что остаточный углерод, находящийся в растворах после разложения нефти разной вязкости, влияет на формирование аналитических сигналов элементов при МС-ИСП-определении [18]. В связи с этим важно выявить, оценить и учесть степень влияния углерода при определении элементов на уровне ультраследовых концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и материалы. Определение элементов методом ПААС выполняли на спектрометре AA-7000 (Shimadzu, Япония). Рабочие условия определения золота: длина волны 242.8 нм; тип пламени (скорость подачи) ацетилен (1.8 л/мин)–воздух; коррекция фона дейтериевая; ток на лампе 10 мА; ширина щели 0.7 нм.

Для АЭС-ИСП-определений применяли спектрометры компаний “Thermo Scientific” (США) и “Teledyne Leeman Labs.” (США). Поскольку в статье приведены сравнительные данные, с целью исключения рекламы далее будем использовать обозначения “АЭС-ИСП спектрометр 1”, “АЭС-ИСП спектрометр 2” и “АЭС-ИСП спектрометр 3”.

Измерения методом МС-ИСП выполняли на спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой ELEMENT XR (Finnigan MAT., Германия). Рабочие условия: мощность генератора – 1200 Вт; распылительная камера циклоновая; распылитель MicroMist (конический); конуса никелевые; скорости плазмообразующего вспомогательного и распылительного потоков 16, 0.9 и 1.010 соответственно, л/мин; разрешение 300, 4000, 10000 (низкое, среднее, высокое).

С целью повышения качества определения следовых и ультраследовых концентраций веществ бидистиллированную воду и конц. HNO_3 (ос. ч., Химмед, Россия) дополнительно очищали с помощью системы перегонки без кипения BSB-939-IR (Berghof, Германия).

Рабочие растворы для ИСП-определений готовили путем последовательного разбавления по массе с использованием стандартных многоэлементных растворов с содержанием 100 мкг/мл каждого элемента (High-Purity Standards, США). Для приготовления модельных растворов использовали одноэлементные растворы Au – 100 мкг/мл, Fe – 10 мг/мл, Cd – 10 мг/мл и Zr – 10 мг/мл (Inorganic Ventures, США). В качестве источника углерода для приготовления модельных растворов, содержа-

щих органическую матрицу, использовали лимонную кислоту х. ч. (ЛенРеактив, Россия).

Все расчеты проводили с использованием программного обеспечения Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предложенный подход экспериментального нахождения предела определения включает анализ как минимум трех растворов с известными концентрациями аналита, а также анализ холостого раствора. Затем по формуле

$$c_{\text{опр. эксп}} = (I_{\text{хол}} c_{\text{изв}}) / I_{\text{изв}}$$

рассчитывают значение $c_{\text{опр. эксп}}$ для растворов с известными концентрациями. Важно принять во внимание, что для расчета нужно использовать только значения “чистой” интенсивности.

Далее выполняют обработку полученных результатов. Если значения близки или имеют незначительное расхождение, то за предел определения принимают среднее арифметическое $c_{\text{опр. эксп}}$. Если значения $c_{\text{опр. эксп}}$ имеют значительные расхождения, то можно сделать вывод о наличии матричных и межэлементных влияний и, следовательно, принять решение об использовании спектральной линии или изотопа. В случае, если из анализа невозможно исключить спектральную линию или изотоп, выявленные помехи можно учесть путем: 1) математической коррекции фона или межэлементного влияния, применяя выверенные коэффициенты, или 2) использования для калибровки спектрометра синтетических растворов сравнения, имитирующих состав анализируемого образца, или 3) отделения мешающего элемента, или 4) использования инструментальных возможностей спектрометра, в частности за счет применения реакционных/коллизионных ячеек в квадрупольных масс-спектрометрах.

Ниже приведены примеры нахождения предела определения различными спектральными методами анализа, а также продемонстрирована возможность использования предложенного подхода для оценки динамического диапазона определяемых содержаний и выявления матричных и межэлементных влияний.

Расчет предела определения методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией. Для расчета $c_{\text{опр. эксп}}$ выбрали пару элементов с известным спектральным наложением – золото (242.795 нм) и железо (242.820 нм), которое необходимо учитывать, в частности, при анализе геологических проб. В табл. 1 приведены значения $c_{\text{опр. эксп}}$ для золота (242.8 нм), полученные при анализе модельных растворов – одноэлементных водных и растворов, содержащих кроме золота 100, 1000 и 5000 мкг/мл железа. Из данных

табл. 1 видно, что с увеличением концентрации железа со 100 до 1000 мкг/мл $c_{\text{опр. эксп}}$ повышается как минимум в два раза.

Когда характеристическая концентрация (в нашем случае значения $c_{\text{опр. эксп}}$) в реальной пробе с высокой концентрацией солевой матрицы отличается от подобного параметра в чистом водном растворе более чем на $\pm 5\%$, можно говорить о влиянии матрицы на результат анализа [1]. Следовательно, для корректного определения золота в присутствии железа с концентрацией более 100 мкг/мл необходимо: 1) отделение железа или 2) переход на спектральную линию золота, свободную от влияния железа, либо 3) использование коэффициентов математической коррекции для учета влияний.

Расчет предела определения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. В табл. 2 приведены экспериментальные данные, полученные на трех АЭС-ИСП-спектрометрах разных производителей.

Отметим, что если три полученных значения $c_{\text{опр. эксп}}$ близки, то можно считать, что, во-первых, спектральная линия свободна от помех и может быть успешно использована для определения элемента в анализируемой матрице, а во-вторых, все три полученных значения близки к истинному значению $c_{\text{опр. эксп}}$ в выбранных условиях. Если же полученные значения $c_{\text{опр. эксп}}$ расходятся, то это свидетельствует о наличии помех, вызванных матричными и/или межэлементными влияниями. При этом аналитик должен исключить ошибки, связанные с приготовлением растворов. Для обеспечения правильности измерения, т.е. исключения систематических погрешностей, растворы рекомендуется готовить с использованием разбавления с контролем их массы.

Анализ литературы показал, что существует несколько способов нахождения предела обнаружения/определения. Для сравнения рассчитали пределы определения некоторых элементов с использованием предложенного нами подхода и по формулам [19, 20]:

$$\text{LOQ} = 10\text{LOD},$$

$$\text{LOD} = (3\text{BEC} \cdot \text{RSD}) / 100,$$

$$\text{BEC} = c_{\text{rs}} / \text{SBR},$$

$$\text{SBR} = (I_{\text{rs}} - I_{\text{blank}}) / I_{\text{blank}},$$

где LOQ – предел определения, LOD – предел обнаружения, BEC – фоновая эквивалентная концентрация, RSD – относительное стандартное отклонение для десяти параллельных измерений холостого раствора, SBR – отношение сигнала к фону, I_{blank} – интенсивность элемента в холостом растворе, c_{rs} и I_{rs} – концентрация и интенсивность элемента в растворе сравнения.

Таблица 1. Значения $c_{\text{опр. эксп}}$, полученные для золота (242.8 нм) в водных растворах в отсутствие и в присутствии железа

Раствор	Поглощение, A	$c_{\text{опр. эксп}}$, мкг/мл
Холостой раствор (1%-ная HNO ₃)	0.0011	
1 мкг/мл Au	0.0492	0.022
2 мкг/мл Au	0.0891	0.025
3 мкг/мл Au	0.1312	0.025
4 мкг/мл Au	0.1793	0.025
Холостой раствор (100 мкг/мл Fe)	0.0015	
1 мкг/мл Au + 100 мкг/мл Fe	0.0466	0.032
2 мкг/мл Au + 100 мкг/мл Fe	0.0898	0.033
3 мкг/мл Au + 100 мкг/мл Fe	0.1355	0.033
4 мкг/мл Au + 100 мкг/мл Fe	0.1831	0.033
Холостой раствор (1000 мкг/мл Fe)	0.0032	
1 мкг/мл Au + 1000 мкг/мл Fe	0.0514	0.062
2 мкг/мл Au + 1000 мкг/мл Fe	0.0972	0.066
3 мкг/мл Au + 1000 мкг/мл Fe	0.1452	0.066
4 мкг/мл Au + 1000 мкг/мл Fe	0.2030	0.067
Холостой раствор (5000 мкг/мл Fe)	0.0034	
1 мкг/мл Au + 5000 мкг/мл Fe	0.0532	0.064
2 мкг/мл Au + 5000 мкг/мл Fe	0.1083	0.063
3 мкг/мл Au + 5000 мкг/мл Fe	0.1609	0.063
4 мкг/мл Au + 5000 мкг/мл Fe	0.2129	0.064

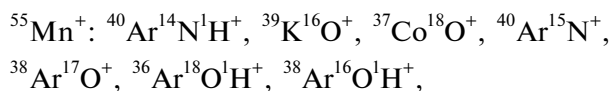
Рассчитанные значения $c_{\text{опр. эксп}}$ и LOQ приведены в табл. 3. Сравнение значений показывает, что $c_{\text{опр. эксп}}$, полученные по предложенной нами формуле, ниже значений LOQ, рассчитанных по формулам [20]. Стоит обратить внимание на значения $c_{\text{опр. эксп}}$ и LOQ для разных концентраций аналита. Следуя предложенному нами подходу, различия в значениях $c_{\text{опр. эксп}}$ для одного и того же аналита при разных концентрациях свидетельствует о наличии спектральных помех, которые должны быть выявлены и учтены.

Расчет предела определения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Предложенный нами подход нахождения $c_{\text{опр. эксп}}$ использовали для обработки данных, опубликованных в книге [20] (табл. 4). Из полученных значений $c_{\text{опр. эксп}}$ можно сделать вывод о том, что выбранные условия обеспечивают правильное и воспроизводимое МС-ИСП-определение $^{208}\text{Pb}^+$ в анализируемом растворе.

Экспериментальные данные, полученные методом МС-ИСП с высоким разрешением, приведены в табл. 5. Поскольку масс-спектрометры высокого разрешения оснащены высокочувствительными детекторами при следовом и ультраследовом анализе важное значение имеют чистота использу-

емой посуды, реактивов, помещения и т.д. [20], а также полное исключение эффекта памяти, который вносит значительную погрешность при расчете $c_{\text{опр}}$ [21].

Рассмотрим значения, полученные для $^{55}\text{Mn}^+$ и $^{75}\text{As}^+$ (табл. 5), которые обычно присутствуют в качестве примесей в HNO₃ ос. ч., используемой в качестве реагента. В настоящей работе рабочие растворы были приготовлены также с использованием этого реагента. Для выбранных изотопов характерны полиатомные влияния:



которые могут быть устранены с использованием реакционной/столкновительной ячейки (квадрупольный масс-спектрометр) или с помощью масс-спектрометра с высоким разрешением.

Как видно из табл. 5, значение $c_{\text{опр. эксп}}$ для $^{55}\text{Mn}^+$ составляет 0.04 нг/мл (“среднее разрешение”) и для $^{75}\text{As}^+$ – 0.05 нг/мл (“высокое разрешение”) в водных модельных растворах. Полученные значения $c_{\text{опр. эксп}}$ для $^{55}\text{Mn}^+$ и $^{75}\text{As}^+$ свидетельствуют об отсутствии влияния указанных выше

Таблица 2. Найденные значения $c_{\text{опр. эксп}}$ элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Содержание элемента, мкг/мл	АЭС-ИСП-спектрометр 1				АЭС-ИСП-спектрометр 2		АЭС-ИСП-спектрометр 3	
	водные растворы		растворы, содержащие 1 мг/мл циркония (в том числе и холостой)		водные растворы		водные растворы	
	I , имп/с	$c_{\text{опр. эксп}}$, мкг/мл	I , имп/с	$c_{\text{опр. эксп}}$, мкг/мл; влияние Zr	I , имп/с	$c_{\text{опр. эксп}}$, мкг/мл	I , имп/с	$c_{\text{опр. эксп}}$, мкг/мл
Al 308.2 нм								
Хол. р-р	0.1245		–		25 112		160	
0.01	–		–	–	26 597	0.009	–	
0.1	0.204	0.06	–	–	36 264	0.07	435	0.04
1	0.8722	0.14	–	–	126 877	0.2	3151	0.05
10	8.491	0.15	–	–	884 868	0.3	29 350	0.06
Al 396.1 нм								
Хол. р-р	0.0113		10.65		227		19	
0.01	–	0.01	10.86	0.01	2633	0.0009	–	
0.1	0.1027	0.01	14.88	0.07	33 776	0.0007	45.8	0.04
1	0.8801	0.01	57.14	0.19	333 927	0.0007	393	0.05
10	11.03				3057 485	0.0007	3695	0.05
Zr 396.3								
Ba 455.4 нм								
Хол. р-р	0.0008		14.43		13 327		47	
0.01	–		26.83	0.005	301 027	0.0004	–	
0.1	0.0931	0.0009	155.7	0.009	2853 087	0.0005	1912	0.0025
1	0.9306	0.0009	1431	0.01	26 676 799	0.0005	18 638	0.0025
10	8.936	0.0009			214 947 297	0.0006	184 953	0.0025
Zr 456.1								
Ca 317.9 нм								
Хол. р-р	0.2214		–		4797		78	
0.01	–		–	–	8344	0.006	–	
0.1	0.2924	0.08	–	–	45 912	0.01	2169	0.004
1	0.9205	0.2	–	–	361 398	0.01	13 922	0.006
10	7.443	0.3	–	–	2 894 386	0.02	125 803	0.006
Cd 214.4 нм								
Хол. р-р	0.1339		3.539		180		2020	
0.01	–		4.528	0.008	3044	0.0006	–	
0.1	5.541	0.002	13.39	0.03	28 866	0.0006	2300	0.09
1	61.1	0.002	104.9	0.03	272 389	0.0007	22 602	0.09
10	603.1	0.002			2 130 748	0.0008	208 711	0.09
Zr 214.4								
Cd 228.8 нм								
Хол. р-р	0.0018		6.945		694		–	
0.01	–		8.401	0.008	2410	0.003	–	
0.1	0.0888	0.002	21.95	0.08	18 021	0.004	–	–
1	0.984	0.002	162.9	0.04	168 128	0.004	–	–
10	8.878	0.002			1 368 411	0.005	–	–
Zr 227.6 Zr 228.3								

Таблица 2. Продолжение

Содержание элемента, мкг/мл	АЭС-ИСП-спектрометр 1				АЭС-ИСП-спектрометр 2		АЭС-ИСП-спектрометр 3	
	водные растворы		растворы, содержащие 1 мг/мл циркония (в том числе и холостой)		водные растворы		водные растворы	
	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл; влияние Zr	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл
Ce 446.0 нм								
Хол. р-р	0.2622		76.92		—		—	
0.01	—				—	—	—	
0.1	2.748	0.01	77.33	0.01	—	—	—	—
1	22.51	0.01	81.39	0.09	—	—	—	—
10	226.4	0.01	118.4	0.65	—	—	—	—
Zr 445.7 Zr 446.6								
Cr 267.7 нм								
Хол. р-р	0.1218		11.41		623		—	
0.01	—		11.92	0.01	4297	0.001	—	
0.1	3.522	0.004	16.81	0.07	29759	0.002	—	—
1	29.61	0.004	64.11	5.5	270483	0.002	—	—
10	280.1	0.004			2201210	0.003	—	—
Zr 267.7								
Cr 357.8 нм								
Хол. р-р	0.0044		11.03		—		18	
0.01	—		11.54	0.01	—	—	—	
0.1	0.1012	0.004	16.37	0.08	—	—	1442	0.001
1	0.8966	0.005	67.73	0.2	—	—	14029	0.001
10	10.26	0.004			—	—	129020	0.001
Zr 358.5								
Cu 224.7 нм								
Хол. р-р	0.1521		2.757		550		—	
0.01	—		2.863	0.01	1173	0.005	—	
0.1	0.7933	0.02	3.976	0.07	6143	0.009	—	—
1	7.405	0.02	15.99	0.2	50137	0.01	—	—
10	81.21	0.02			400434	0.01	—	—
Zr 224.7								
Cu 327.3 нм								
Хол. р-р					—		—	
0.01	0.055		31.44		—	—	—	
0.1	6.126	0.0009	32.32	0.01	—	—	—	—
1	62.59	0.0009	41.45	0.08	—	—	—	—
10	661.5	0.0008	135.2	0.2	—	—	—	—
Zr 327.9								
Fe 240.4 нм								
Хол. р-р	0.0522		7.125		—		—	
0.01	—		7.361	0.01	—	—	—	
0.1	1.127	0.005	9.024	0.08	—	—	—	—
1	7.357	0.007	25.03	0.28	—	—	—	—
10	65.52	0.008			—	—	—	—

Таблица 2. Продолжение

Содержание элемента, мкг/мл	АЭС-ИСП-спектрометр 1				АЭС-ИСП- спектрометр 2		АЭС-ИСП- спектрометр 3	
	водные растворы		растворы, содержащие 1 мг/мл циркония (в том числе и холостой)		водные растворы		водные растворы	
	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} мкг/мл	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} мкг/мл; влияние Zr	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} мкг/мл	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} мкг/мл
				Zr 240.5				
				Fe 259.9 нм				
Хол. р-р	0.022		6.327		7294		—	
0.01	—		7.345	0.009	17088	0.004	—	
0.1	0.1582	0.01	14.46	0.04	69577	0.01	—	—
1	0.999	0.02	83.33	0.08	546404	0.01	—	—
10	8.802	0.03			4347905	0.02	—	—
				Zr 259.4				
				Ge 206.8 нм				
Хол. р-р	0.0345		6.789		—		—	
0.01	—		6.925	0.01	—	—	—	
0.1	0.1284	0.03	8.29	0.08	—	—	—	—
1	1.071	0.03	22.71	0.3	—	—	—	—
10	10.94	0.03			—	—	—	—
				Zr 206.9				
				Hf 232.2 нм				
Хол. р-р	0.0065		4.254		—		—	
0.01	—		4.356	0.01	—	—	—	
0.1	0.0859	0.008	5.369	0.08	—	—	—	—
1	0.796	0.008	15.41	0.27	—	—	—	—
10	7.775	0.008			—	—	—	—
				Zr 230.8				
				Hf 263.8 нм				
Хол. р-р	0.0153		8.338		—		—	
0.01	—		8.653	0.009	—	—	—	
0.1	0.1451	0.01	11.81	0.07	—	—	—	—
1	1.266	0.01	42.05	0.2	—	—	—	—
10	12.57	0.01			—	—	—	—
				Zr 262.8				
				Zr 264.4				
				Mg 285.2 нм				
Хол. р-р	0.0618		15.54		—		0.3	
0.01	—		16.54	0.009	—	—	—	
0.1	0.1419	0.04	30.59	0.05	—	—	72	0.0004
1	0.884	0.07	173	0.09	—	—	727	0.0004
10	8.533	0.07			—	—	7092	0.0004
				Mn 257.6 нм				
Хол. р-р	0.0005		8.804		2589		0.7	
0.01	—		11.72	0.008	15089	0.002	—	
0.1	0.0842	0.0006	39.95	0.02	121340	0.002	7068	0.00001

Таблица 2. Продолжение

Содержание элемента, мкг/мл	АЭС-ИСП-спектрометр 1				АЭС-ИСП-спектрометр 2		АЭС-ИСП-спектрометр 3	
	водные растворы		растворы, содержащие 1 мг/мл циркония (в том числе и холостой)		водные растворы		водные растворы	
	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл; влияние Zr	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл	<i>I</i> , имп/с	<i>C</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл
1	0.8037	0.0006	320.3	0.03	1092274	0.002	68733	0.00001
10	7.752	0.0006			8529916	0.003	621823	0.00001
				Mn 259.3 нм				
Хол. р-р	0.1732		10.18		—		4	
0.01	—		12.66	0.008	—	—	—	
0.1	15.17	0.001	36.86	0.03	—	—	5722	0.00007
1	143.8	0.001	277	0.04	—	—	55958	0.00007
10	1388	0.001			—	—	506824	0.00008
				Zr 259.4				
				Mo 202.0 нм				
Хол. р-р	0.0273		6.445		—		—	
0.01	—		7.186	0.009	—	—	—	
0.1	0.2293	0.01	14.18	0.05	—	—	—	—
1	2.671	0.01	85.91	0.08	—	—	—	—
10	18.04	0.015			—	—	—	—
				Zr 201.7				
				Zr 202.6				
				Pb 261.4 нм				
Хол. р-р	0.0111		9.17		—		—	
0.01	—		11.27	0.008	—	—	—	
0.1	1.497	0.0007	31.97	0.03	—	—	—	—
1	14.53	0.0008	237.6	0.04	—	—	—	—
10	163.3	0.0007			—	—	—	—
				Zr 262.0				
				Sc 361.3 нм				
Хол. р-р	0.0003		15.93		1372		—	
0.01	—		26.31	0.006	80830	0.0002	—	
0.1	0.0995	0.0003	132.4	0.01	787762	0.0002	—	—
1	0.9919	0.0003	1172	0.01	7458295	0.0002	—	—
10	9.471	0.0003			61551812	0.0002	—	—
				Ti 334.9 нм				
Хол. р-р	0.0027		30.36		—		1368	
0.01	—		34.78	0.009	—	—	—	
0.1	0.0991	0.003	79.54	0.04	—	—	4400	0.03
1	0.9588	0.003	476.6	0.06	—	—	45333	0.03
10	8.414	0.003			—	—	433112	0.03
				Ti 337.2 нм				
Хол. р-р	0.8354		38.84		6126		—	
0.01	—		41.85	0.01	13367	0.005	—	
0.1	19.98		73.2	0.05	93148	0.007	—	—

Таблица 2. Продолжение

Содержание элемента, мкг/мл	АЭС-ИСП-спектрометр 1				АЭС-ИСП-спектрометр 2		АЭС-ИСП-спектрометр 3	
	водные растворы		растворы, содержащие 1 мг/мл циркония (в том числе и холостой)		водные растворы		водные растворы	
	<i>I</i> , имп/с	<i>c</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл	<i>I</i> , имп/с	<i>c</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл; влияние Zr	<i>I</i> , имп/с	<i>c</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл	<i>I</i> , имп/с	<i>c</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл
1	185.2	0.004	315.9	0.1	858975	0.007	—	—
10	1516	0.0045			7221 122	0.008	—	—
				W 207.9 нм				
Хол. р-р	1.044		6.351		—		—	
0.01	—		6.576	0.01	—	—	—	
0.1	2.249		8.579	0.07	—	—	—	—
1	14.05	0.05	28.51	0.2	—	—	—	—
10	131.4	0.07			—	—	—	—
		0.08		Zr 207.7 Zr 208.7				

полиатомных молекул на аналитические сигналы этих изотопов.

Одним из распространенных компонентов анализируемых растворов является углерод, который входит в состав исходных образцов, реак-

тивов, воздуха и т.д. Нами показано [18], что углерод, содержащийся в анализируемых растворах, влияет на формирование аналитического сигнала как в АЭС-ИСП, так в МС-ИСП, причем влияния в МС-ИСП выражены сильнее. В табл. 5 при-

Таблица 3. Пределы определения некоторых элементов в модельных водных растворах, найденные методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Элемент; λ , нм	Содержание элемента, мкг/мл	<i>I</i> , имп/с	<i>c</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл	LOQ*, мкг/мл
Ba 455.4	Холостой р-р	0.0008		
	0.1	0.0931	0.0009	0.001
	1	0.9306	0.0009	0.001
	10	8.936	0.0009	0.001
Cd 214.4	Холостой р-р	0.1339		
	0.1	5.541	0.002	0.007
	1	61.1	0.002	0.007
	10	603.1	0.002	0.007
Fe 238.2	Холостой р-р	0.1014		
	0.1	0.9828	0.01	0.1
	1	6.076	0.017	0.15
	10	53.27	0.019	0.17

* Расчет выполнен по формулам [20].

ведены значения $c_{\text{опр. эксп}}$, полученные для растворов, содержащих 520 мкг/мл углерода (лимонная кислота). Как видно, присутствие углерода повышает значения $c_{\text{опр. эксп}}$ большинства исследованных изотопов. Выявление причин подавления/усиления аналитических сигналов в присутствии углерода является отдельной темой исследований и выходит за рамки данной статьи.

Оценка динамического диапазона определяемых содержаний. “Диапазон определяемого содержания (аналита) – это область значений содержания аналита в пробе вещества или материала объекта аналитического контроля, которые могут быть определены по данной методике анализа вещества или материала” [3]. Чаще всего в спектральном анализе используют прямолинейные градуировочные графики, построенные для определенного диапазона определяемых содержаний.

Предложенный нами подход позволяет оценить динамический диапазон определяемых содержаний элементов. Для оценки динамического диапазона предложено анализировать серию из растворов с концентрациями, последовательно отличающимися друг от друга на порядок величины. Далее необходимо провести расчет $c_{\text{опр. эксп}}$ с использованием предложенной формулы и по полученным данным оценить динамический диапазон определяемых содержаний.

В табл. 6 приведены интенсивности аналитического сигнала и значения $c_{\text{опр. эксп}}$, полученные для растворов кадмия в концентрационном диапазоне от 0.001 до 100 мкг/мл методом АЭС-ИСП. Для наглядности построена зависимость $\lg(c_{\text{опр. эксп}})$ от концентрации кадмия (рис. 1). Видно, что плато графика соответствует диапазону концентраций 0.1–10 мкг/мл. Другими словами, градуировочный график для кадмия при длине волны 214.4 нм прямолинеен только в диапазоне от 0.1 до 10 мкг/мл. Если необходимы концентрационные диапазоны выше или ниже области прямолинейной зависимости, то можно предложить построение градуировочной зависимости в пределах одного порядка концентрации, например от 0.01 до 0.1 мкг/мл по нескольким точкам. В качестве альтернативы могут быть также рассмотрены центрирование для низких содержаний или разбавление – для высоких.

Способ выявления матричных и межэлементных влияний. Аргоновая индуктивно связанная плазма является высокотемпературной (8000–10000 К) и характеризуется высокой концентрацией электронов и ионов аргона ($\sim 10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$). В связи с этим происходит практически полная атомизация/ионизация легкоионизируемых элементов и частичная атомизация/ионизация остальных элементов. С одной стороны, это позволяет определять аналиты, с другой стороны, способствует возникновению межэлементных и матричных

Таблица 4. Результаты расчета $c_{\text{опр. эксп}}$ изотопа $^{208}\text{Pb}^+$ при определении методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (квадруполь)*

Содержание $^{208}\text{Pb}^+$, мкг/л	I , имп/с	$c_{\text{опр. эксп}}$, мкг/л
Холостой р-р	565	
10	19887	0.28
20	45356	0.25
30	59876	0.28
40	78543	0.29
50	99654	0.28

* Информация о концентрациях и интенсивностях взята из пособия [20].

влияний, повышающих значения $c_{\text{обн}}/c_{\text{опр}}$ аналитов. В АЭС-ИСП такие помехи возникают из-за большого количества спектральных линий, излучаемых каждым элементом, плазменным газом, поддерживающим плазму, компонентами матрицы образца и компонентами атмосферы, попадающими в плазму. В МС-ИСП помехи чаще возникают из-за перекрывания пиков интересующих изотопов и пиков от полиатомных частиц, полученных из материала образца или за счет комбинации атомов образца и аргона.

Дополнительным фактором, осложняющим ИСП-анализ, является изменение степени атомизации/ионизации при варьировании состава образцов и при переходе от стандартов к образ-

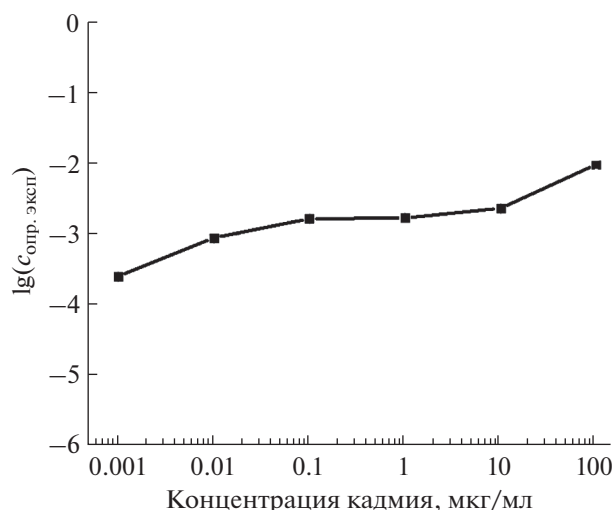


Рис. 1. Нахождение динамического диапазона определяемых содержаний кадмия (214.4 нм) методом АЭС-ИСП.

Таблица 5. Значения $c_{\text{опр. эксп}}$ элементов, найденные методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (с высоким разрешением)

Содержание элемента, нг/мл	Водные растворы		Растворы, содержащие 520 мг/мл углерода (в том числе холостой)	
	I , имп/с	$c_{\text{опр. эксп}}$, нг/мл	I , имп/с	$c_{\text{опр. эксп}}$, нг/мл
$^{89}\text{Y}^+$ (LR)				
Холостой р-р	572		1922	
0.1	194747	0.0003	244698	0.0008
1.0	1929794	0.0003	2184714	0.0009
10.0	19066578	0.0003		
$^{139}\text{La}^+$ (LR)				
Холостой р-р	913		3464	
0.1	203958	0.0004	283191	0.001
1.0	2066825	0.0004	2513923	0.001
10.0	22825000	0.0004		
$^{140}\text{Ce}^+$ (LR)				
Холостой р-р	748		2131	
0.1	77514	0.001	65233	0.003
1.0	769756	0.001	675421	0.003
10.0	7847423	0.001		
$^{141}\text{Pr}^+$ (LR)				
Холостой р-р	264		1091	
0.1	231804	0.0001	328552	0.0003
1.0	2312848	0.0001	2903756	0.0004
10.0	24408035	0.0001		
$^{143}\text{Nd}^+$ (LR)				
Холостой р-р	135		426	
0.1	26569	0.0005	38783	0.001
1.0	260487	0.0005	323511	0.001
10.0	2700038	0.0005		
$^{147}\text{Sm}^+$ (LR)				
Холостой р-р	54		150	
0.1	30291	0.0002	44073	0.0003
1.0	299621	0.0002	378159	0.0004
10.0	2732970	0.0002		
$^{151}\text{Eu}^+$ (LR)				
Холостой р-р	89		309	
0.1	90184	0.0001	138396	0.0002
1.0	900154	0.0001	1180331	0.0003
10.0	8964390	0.0001		
$^{157}\text{Gd}^+$ (LR)				
Холостой р-р	40		123	
0.1	31625	0.0001	48006	0.0003
1.0	301284	0.0001	403879	0.0003
10.0	3953201	0.0001		
$^{159}\text{Tb}^+$ (LR)				
Холостой р-р	75		332	
0.1	159952	0.00005	260497	0.0001
1.0	1599013	0.00005	2257719	0.0001
10.0	16016750	0.00005		

Таблица 5. Продолжение

Содержание элемента, нг/мл	Водные растворы		Растворы, содержащие 520 мг/мл углерода (в том числе холостой)	
	I, имп/с	c _{опр. эксп} , нг/мл	I, имп/с	c _{опр. эксп} , нг/мл
		¹⁶¹ Dy ⁺ (LR)		
Холостой р-р	42		117	
0.1	48258	0.0001	72872	0.0002
1.0	481951	0.0001	626324	0.0002
10.0	4794708	0.0001		
		¹⁶⁵ Ho ⁺ (LR)		
Холостой р-р	106		400	
0.1	249624	0.00004	381956	0.0001
1.0	2504921	0.00004	3431097	0.0001
10.0	26589003	0.00004		
		¹⁶⁶ Er ⁺ (LR)		
Холостой р-р	79		208	
0.1	78774	0.0001	122904	0.0002
1.0	791002	0.0001	1062628	0.0002
10.0	7905443	0.0001		
		¹⁶⁹ Tm ⁺ (LR)		
Холостой р-р	69		338	
0.1	230991	0.00003	369463	0.0001
1.0	2401725	0.00003	3289687	0.0001
10.0	23007491	0.00003		
		¹⁷² Yb ⁺ (LR)		
Холостой р-р	19		97	
0.1	53338	0.00004	80660	0.0001
1.0	503439	0.00004	684741	0.0001
10.0	5129780	0.00004		
		¹⁷⁵ Lu ⁺ (LR)		
Холостой р-р	503		1085	
0.1	202753	0.0002	337353	0.0003
1.0	2115302	0.0002	2981497	0.0003
10.0	25157030	0.0002		
		⁴⁵ Sc ⁺ (MR)		
Холостой р-р	29		44	
0.1	7472	0.0004	7772	0.0006
1.0	70650	0.0004	66895	0.0007
		⁵¹ V ⁺ (MR)		
Холостой р-р	86		93	
0.1	1358	0.006	1528	0.007
1.0	13029	0.006	13813	0.007
10.0	143587	0.006		
		⁵⁵ Mn ⁺ (MR)		
Холостой р-р	989		2607	
0.1	2486	0.04	3300	0.08
1.0	22959	0.04	15804	0.16
10.0	225270	0.04		

Таблица 5. Окончание

Содержание элемента, нг/мл	Водные растворы		Растворы, содержащие 520 мг/мл углерода (в том числе холостой)	
	<i>I</i> , имп/с	<i>c</i> _{опр. эксп} , нг/мл	<i>I</i> , имп/с	<i>c</i> _{опр. эксп} , нг/мл
⁷⁵ As ⁺ (HR)				
Холостой р-р	23		182	
0.1	71	0.03	—	
1.0	469	0.05	1993	0.2
10.0	4932	0.05	12504	0.3

*LR – “низкое разрешение”, MR – “среднее разрешение”, HR – “высокое разрешение”.

цам. В связи с этим для обеспечения качества получаемых результатов необходимо выявить все источники межэлементных и матричных влияний, правильно выбрать оптимально-компромиссные инструментальные параметры регистрации получаемых сигналов в условиях многоэлементного анализа методами АЭС-ИСП и МС-ИСП и использовать стандартные образцы состава или “синтезировать” образцы сравнения, по возможности полностью имитирующие состав анализируемых образцов. В качестве инструмента для решения проблем, связанных с выявлением спектральных влияний, может быть рассмотрен предложенный нами способ нахождения *c*_{опр. эксп.}

В качестве примера спектральных влияний можно использовать результаты анализа растворов, содержащих 1 мг/мл циркония (табл. 2). Цирконий имеет богатый спектр и оказывает матричные и межэлементные влияния практически на все выбранные спектральные линии определяемых элементов, что дополнительно под-

тверждает предложенный способ нахождения *c*_{опр. эксп.} (табл. 2).

Рассмотрим значения *c*_{опр. эксп.} для спектральных линий Cu 224.7 нм и Cu 327.3 нм в присутствии циркония. Из табл. 2 видно, что значения *c*_{опр. эксп.} изменяются при увеличении концентрации меди. Используя предложенный подход, можно говорить о наличии спектральных влияний.

Увеличение значений *c*_{опр. эксп.} при наличии спектральных влияний можно объяснить с помощью расчетов по уравнению Саха (вычисления проведены с использованием ресурса [22]), которое позволяет вычислить степень ионизации газа, находящегося в тепловом равновесии:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2.4 \times 10^{21} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} e^{-\frac{U_i}{KT}},$$

где *n_i* и *n_n* – плотность (число в 1 м³) ионизованных и нейтральных атомов соответственно; *T* – температура газа, К; *K* – постоянная Больцмана; *U_i* – энергия ионизации газа [23].

В табл. 7 и на рис. 2 приведены расчетные значения интенсивностей спектральных линий меди при 224.7 и 327.3 нм. Из табл. 7 видно, что зависимость суммарной интенсивности спектральных линий меди и циркония от концентрации меди становится нелинейной при изменении соотношения меди и циркония, что дополнительно иллюстрирует рис. 2.

На рис. 3 представлены спектры вблизи аналитической линии Cu 224.7 нм, полученные с помощью уравнения Саха, при варьировании соотношения концентраций Cu и Zr. Видно, что увеличение концентрации циркония значительно влияет на интенсивность аналитической линии меди. Причем, начиная с соотношения концентраций Cu : Zr (0.001 : 99.999) регистрация аналитического сигнала (интенсивности) меди при выбранной длине волны становится невозможной.

Расчеты, представленные в табл. 2 и 7 (на рис. 2 и 3), свидетельствуют о том, что любые коррекции межэлементного и матричного влияния

Таблица 6. Значения *c*_{опр. эксп.} кадмия (214.4 нм), полученные методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Содержание Cd, мкг/мл	<i>I</i> , имп/с	<i>c</i> _{опр. эксп.} , мкг/мл
Холостой р-р (1%-ная HNO ₃)	1.4	
0.001	5.4	0.0003
0.01	15.4	0.0009
0.1	82.5	0.0017
1.0	808	0.0017
10.0	5871	0.0024
100.0	14120	0.01

Таблица 7. Теоретические значения интенсивностей спектральных линий меди и циркония, рассчитанные с помощью уравнения Саха ($T_e = 1 \text{ эВ}$, $N_e = 1 \times 10^{17} \text{ е/см}^3$)

Соотношение Cu : Zr, %	Интенсивность линии 224.7 нм, а. е.		ΣI	Интенсивность линии 327.3 нм, а. е.		
	Cu II	Zr III	Cu II + Zr III	Cu I	Zr III	Cu I + Zr III
1 : 99	4752	3.2	4755	1736	45.5	1782
0.1 : 99.9	478	3.9	482	173.6	72.6	246.4
0.01 : 99.99	47.8	4.3	52	16.9	57.3	74.2
0.001 : 99.999	4.8	3.7	8.5	1.6	48.5	50.3
0.0001 : 99.9999	0.48	3.2	3.7			

применимы в пределах одного порядка величины, а при более высоких концентрациях матричных элементов они не могут быть использованы. В качестве решения данной проблемы можно предложить отделение матрицы, полное или частично контролируемое. Данная процедура позволит проводить корректное определение примесей в таких образцах, как циркониевые сплавы, оксид циркония, природные и технологические объекты с высоким содержанием циркония.

Таким образом, предложен подход к экспериментальному нахождению предела определения ($c_{\text{опр. эксп}}$). Использование полученных значений $c_{\text{опр. эксп}}$ позволяет: 1) рассчитывать реальные пре-

делы определения аналитов в образцах; 2) оценивать динамический диапазон определяемых содержаний; 3) выявлять спектральные и неспектральные влияния и выбирать для анализа линии или изотопы, свободные от наложений; 4) оперативно выбирать оптимально-компромиссные условия анализа, в том числе и при многоэлементном определении; 5) оценивать качество получаемых результатов при использовании в расчетах коэффициентов межэлементной коррекции; 6) делать выводы о пригодности спектрального оборудования для конкретных аналитических задач; 7) контролировать чистоту реактивов и химической посуды.

Автор выражает благодарность д. х. н. И.В. Кубраковой за ценные замечания, С.Ю. Лапшину,

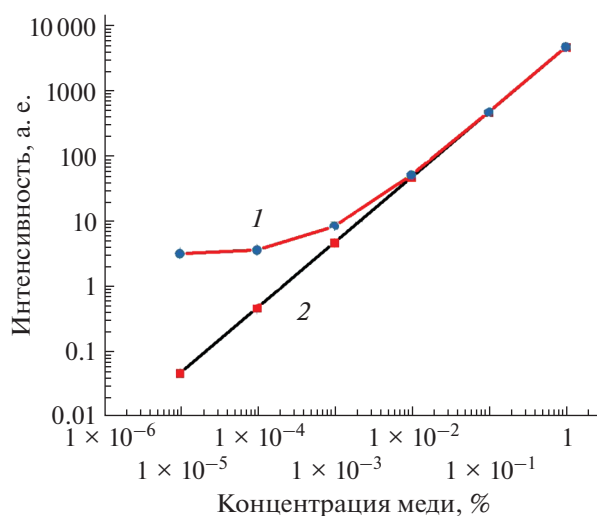


Рис. 2. Зависимости $\Sigma(I_{\text{Cu II}} + I_{\text{Zr III}})$ (1) и $I_{\text{Cu II}}$ (2) (224.7 нм) от концентрации меди в присутствии циркония.

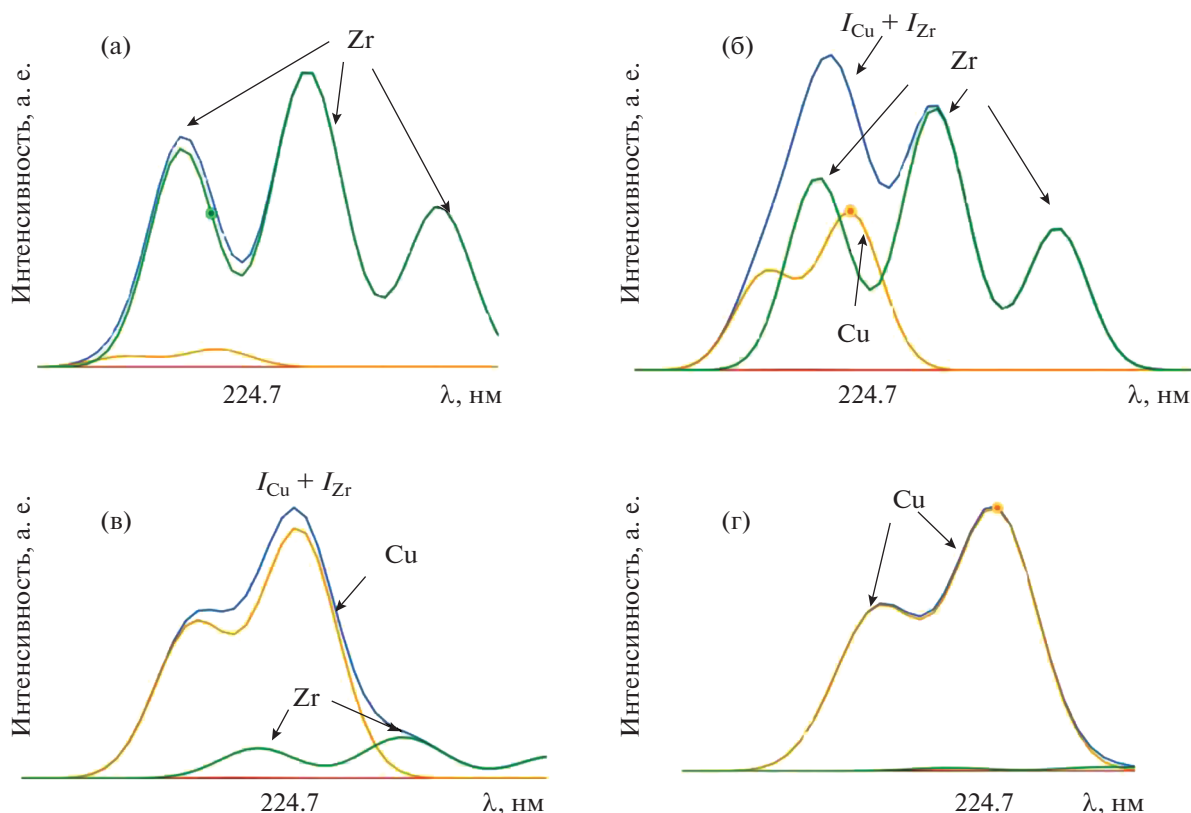


Рис. 3. Спектры вблизи аналитической линии Cu 224.7 нм при варьировании соотношения концентраций Cu и Zr: (а) 0.0001 : 99.9999; (б) 0.001 : 99.999; (в) 0.01 : 99.99; (г) 0.1 : 99.9.

О.А. Тютюнник, М.С. Киселевой и И.Н. Громяк за помощь в проведении экспериментальной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
2. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. М.: Техносфера, 2020. 317 с.
3. ГОСТ Р 52361-2018. Контроль объекта аналитического. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2018. 12 с.
4. Mermet J.-M. Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept? // Spectrochim. Acta B. 2008. V. 63. P. 166.
5. Mermet J.-M., Granier G., Fichet P. A logical way through the limits of quantitation in inductively coupled plasma spectrochemistry // Spectrochim. Acta B. 2012. V. 76. P. 221.
6. Badocco D., Lavagnini I., Mondin A., Pastore P. Estimation of the uncertainty of the quantification limit // Spectrochim. Acta B. 2014. V. 96. P. 8.
7. Badocco D., Lavagnini I., Mondin A., Tapparo A., Pastore P. Limit of detection in the presence of instrumental and non-instrumental errors: study of the possible sources of error and application to the analysis of 41 elements at trace levels by ICP-MS technique // Spectrochim. Acta B. 2015. V. 107. P. 178.
8. Badocco D., Lavagnini I., Mondin A., Favaro G., Pastore P. Definition of the limit of quantification in the presence of instrumental and non-instrumental errors. Comparison among various definitions applied to the calibration of zinc by inductively coupled plasma-mass spectrometry // Spectrochim. Acta B. 2015. V. 114. P. 81.
9. Voigtman E., Abraham K.T. Statistical behavior of ten million experimental detection limits // Spectrochim. Acta B. 2011. V. 66. P. 105.
10. Voigtman E., Abraham K. T. True detection limits in an experimental linearly heteroscedastic system. Part 1 // Spectrochim. Acta B. 2011. V. 66. P. 822.
11. Voigtman E., Abraham K.T. True detection limits in an experimental linearly heteroscedastic system. Part 2 // Spectrochim. Acta B. 2011. V. 66. P. 828.
12. Carlson J., Wysoczanski A., Voigtman E. Limits of quantitation – yet another suggestion // Spectrochim. Acta B. 2014. V. 69. P. 69.
13. Prudnikov E.D. Detection limits and error estimation in analysis // Fresenius J. Anal. Chem. 1990. V. 337. P. 412.
14. Prudnikov E.D., Elgersma J.W., Smit H.C. Theoretical calculation of the standard deviation and detection limit in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 1994. V. 9. P. 619.
15. Prudnikov E.D., Barnes R.M. Estimation of detection limits in inductively coupled plasma mass spectrometry // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 362. P. 465.

16. *Prudnikov E.D., Barnes R.M.* Theoretical calculation of the standard deviation in inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 27.
17. *Guide to Quality in Analytical Chemistry. An Aid to Accreditation.* 3rd Ed., 2016. www.eurachem.org (07.08.2021).
18. *Гребнева-Балюк О.Н., Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Лапшин С.Ю., Пряжников Д.В.* Многоэлементный анализ нефти методами АЭС-ИСП и МС-ИСП с использованием микроволновой пробоподготовки // *Журн. аналит. химии.* 2021. Т. 76. № 3. С. 1.
19. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications* / Ed Hill S.J. Blackwell, 2007. 420 p.
20. *Dean J.R.* Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. England: John Wiley & Sons Ltd., 2005. 197 p.
21. *Rodushkin I., Engström E., Baxter D.C.* Sources of contamination and remedial strategies in the multi-elemental trace analysis laboratory // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. V. 396. P. 365.
22. www.physics.nist.gov (01.08.2021).
23. *Чен Ф.* Введение в физику плазмы. М.: Мир, 1987. 396 с.