

УДК 543.423.1

ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ ЦИФРОВОЙ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЖИДКИХ БИОПРОБ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС

© А. И. Дробышев, С. С. Савинов¹

Статья поступила 8 сентября 2014 г.

Приведены результаты исследования аналитических возможностей атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра сухого остатка жидких проб, выполненного на установке МФС-8, модифицированной анализатором МАЭС. Показаны возможности увеличения отношения сигнал/шум за счет использования большой силы тока (20 А) дуги переменного тока и значительного количества спектрального буфера (0,15 мг NaCl). По результатам проведенных исследований создана универсальная методика анализа жидких биологических объектов с использованием для градуировки стандартных образцов водных растворов солей элементов. Отсутствие влияний основы пробы продемонстрировано на примере анализа слюны человека путем разбавления пробы и введения добавок аналита. Методика позволяет определять концентрации ряда элементов на уровне $n \cdot 10^{-7}$ г/л и выше из пробы объемом $n \cdot 10$ мкл с воспроизводимостью результатов не более 15–20 % отн. Линейный динамический диапазон составляет 3–4 порядка величины концентрации определяемых элементов.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; сухой остаток пробы; цифровая спектрография; слюна; биологические объекты.

Совершенствование методов элементного спектрального анализа жидких объектов является одним из важных направлений развития современной аналитической химии, которое востребовано в экологической аналитике для анализа вод различной природы, в производстве продуктов питания для контроля различных

напитков, а также в медицине и биологии для анализа биологических жидкостей [1–3]. Среди методов оптического атомного спектрального анализа наиболее часто для решения указанных задач применяют атомно-эмиссионную спектрометрию с возбуждением спектра в индуктивно-связанной плазме (АЭС-ИСП) и атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) [1]. Последний ме-

¹ ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: s.sergei.s@mail.ru

тод является более чувствительным и позволяет определять из проб объемом 10 мкл абсолютные содержания ряда элементов на уровне 0,1 пг, что соответствует концентрации 0,01 мкг/л [4]. Несомненным недостатком ААС является то, что этот метод в общем случае одноэлементный. В этом отношении метод АЭС-ИСП предпочтительнее, однако для проведения анализа необходим существенно больший объем пробы (не менее 1 мл). Кроме того, распылительная система подачи пробы в плазму исправно работает лишь при низкой вязкости и низких концентрациях солевого фона и органических компонентов основы пробы. Это обстоятельство, особенно при анализе биожидкостей, вынуждает проводить предварительную пробоподготовку, что увеличивает время анализа каждой пробы [5, 6]. Нижние границы определяемых концентраций большинства элементов методом АЭС-ИСП составляют около 0,1 – 1 мкг/л.

В данной работе приведены результаты исследования аналитических возможностей атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра сухого остатка жидких биологических проб с низким содержанием определяемых элементов.

Исследования выполняли на установке МФС-8, модернизированной путем замены штатного блока регистрации, включавшего выходные щели и ФЭУ, на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС, представляющий собой многокристальную сборку из восьми фотодиодных линеек («ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск) [7, 8]. Эта сборка, установленная в прибор на дуге круга Роуланда, позволяет регистрировать изображение спектра в интервале длин волн 197 – 343 нм. В качестве источника питания дугового разряда переменного тока использовали генератор ИВС-28 с дополнительным внешним сопротивлением. Управление работой генератора и регистрирующей системы, а также измерение интенсивностей линий и обработку полученных данных осуществляли с помощью программы «Атом» [9]. Поскольку регистрацию и визуализацию изображения спектра проводят на основе цифровых технологий, данный модернизированный прибор можно назвать цифровым спектрографом, а направление его применения в оптической спектроскопии обозначить как «атомно-эмиссионная цифровая спектрография» [10, 11].

При разработке методики цифрового атомно-эмиссионного спектрального анализа жидких объектов использовали процедуру подготовки торца угольных электродов, описанную в работе [12]. Электроды изготавливали из графитовых стержней марки «Искра» (класс чистоты F). Растворы сравнения для построения градуировочных графиков получали путем разбавления деионизированной водой стандартного многоэлементного раствора CertiPURIV с концентрацией элементов 1 мг/мл. В качестве аналитического сигнала использовали «чистую» интегральную интен-

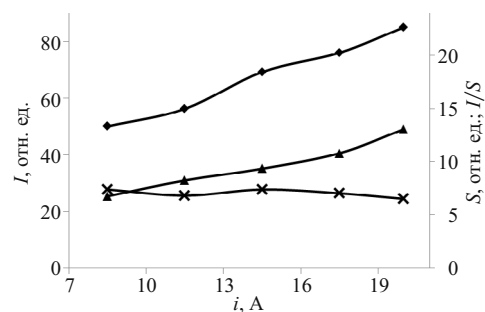


Рис. 1. Зависимости интенсивности аналитической линии Zn 213,86 нм (♦), среднеквадратичного отклонения фонового излучения (x) и отношения сигнал/шум (▲) от силы тока

сивность спектральной линии за вычетом холостого опыта [10].

Наиболее важным фактором, влияющим на эффективность атомизации и возбуждения, а следовательно, и на чувствительность определения, является сила тока дуги. Обычно токи более 10 – 15 А не используют при фотографической или фотоэлектрической с ФЭУ регистрации, поскольку в этом случае существенно возрастает уровень фонового излучения, что приводит к ухудшению отношения сигнал/шум. Однако при использовании полупроводниковых детекторов (в связи с их худшей пороговой чувствительностью по сравнению с ФЭУ) при малых значениях силы тока дугового разряда уровень излучения спектрального фона не может быть достоверно зарегистрирован из-за собственных шумов детектора. В связи с этим представляется целесообразным при цифровой регистрации спектра использовать большую силу тока дугового разряда. Кроме этого, увеличение силы тока приводит к уменьшению времени, необходимого для поступления элементов в плазму дуги, что позволяет сократить время регистрации спектра пробы. На рис. 1 представлены зависимости «чистой» интенсивности I спектральной линии цинка (за вычетом фонового излучения), среднеквадратичного отклонения S (шума) фонового излучения и отношения сигнал/шум I/S от величины силы тока дуги. Как видно, увеличение силы тока от 8 до 20 А приводит к возрастанию отношения сигнал/шум (в 1,5 – 3 раза для различных элементов), что позволяет снизить пределы обнаружения аналитов. На основании этого в качестве рабочей силы тока выбрали значение 20 А, которое является максимально возможным для генератора ИВС-28.

Другим приемом, позволяющим повысить интенсивность спектральных линий, является введение в анализируемую пробу легкоионизируемой добавки, в качестве которой обычно используют хлорид натрия. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности спектральных линий элементов от массы хлорида натрия, нанесенного на торец угольного электрода в виде сухого остатка водного раствора. Поскольку, как оказалось, добавление хлорида натрия не изменяет

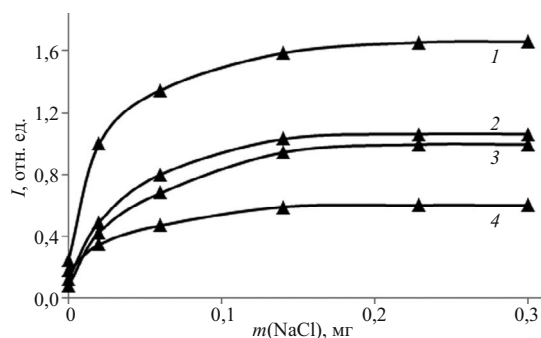


Рис. 2. Зависимость интенсивности аналитических линий Mg 279,6 нм (1), Cu 327,4 нм (2), Al 309,3 нм (3), Zn 213,9 нм (4) от массы хлорида натрия на электроде

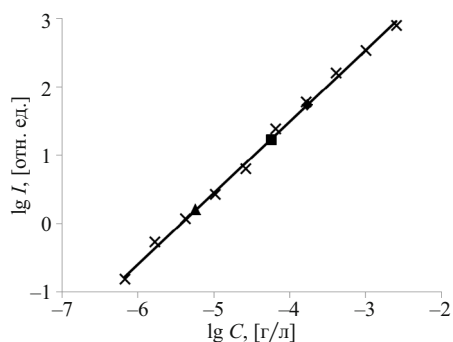


Рис. 3. Градуировочная зависимость (X) для марганца (аналитическая линия Mn 280,1 нм) с нанесенными точками, соответствующими исходному образцу (■); исходному образцу, разбавленному водой в 10 раз (▲); исходному образцу с введенной добавкой (◆)

флуктуации фонового излучения дуги, то зависимости отношения сигнал/шум от количества спектрального буфера имеют вид, аналогичный зависимостям интенсивностей на рис. 2. На основании этого выбрали массу добавки спектрального буфера 0,15 мг, что на порядок превышает обычно вводимое количество [12].

Увеличение отношения сигнал/шум, а также использование большой силы тока и значительного количества спектрального буфера позволяют стабилизировать параметры плазмы дугового разряда (ее температуру и электронную плотность), делают их независимыми от макросостава анализируемых объектов, что, в свою очередь, дает возможность создать универсальную методику анализа различных жидких биопроб с использованием градуировки по стандартным водным растворам. Поскольку макросоставы градуировочных растворов и реальных образцов биожидкостей существенно отличаются друг от друга, для подтверждения универсальности разработанной методики провели эксперимент по введению добавок определяемых элементов в пробу и разбавлению пробы в 10 раз деионизированной водой исходя из того, что вариации содержаний органических веществ в разных образцах могут достигать одного порядка величины [13].

На рис. 3 приведены результаты определения марганца в слюне. Помимо соответствующих стандартным водным растворам точек, по которым построена градуировочная зависимость, отмечены точки, соответствующие различным образцам: исходному; десятикратно разбавленному деионизированной водой; содержащему добавку раствора марганца, увеличивающую его концентрацию в три раза. Из приведенных данных видно, что точки для всех проб, в том числе и отличающихся содержанием основы, удовлетворительно совпадают с градуировочным графиком, построенным по солевым водным растворам этого элемента. Аналогичные результаты были получены и для других аналитов.

Таким образом, дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ с возбуждением спектра сухих остатков жидких проб сравним с методом АЭС-ИСП по таким аналитическим характеристикам, как многоэлементность, пределы обнаружения элементов на уровне $n \cdot 10^{-7}$ г/л, линейный динамический диапазон более трех порядков величины концентраций. При этом разработанное нами методическое решение выгодно отличается тем, что допускает использование малых объемов пробы (порядка $n \cdot 10$ мкл), не требует предварительной подготовки проб, имеющих повышенную вязкость по сравнению со стандартными (градуировочными) растворами, и, следовательно, является более универсальным в отношении круга анализируемых жидких объектов, включая биологические.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Parsons P. J., Barbosa F., Jr.** Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. Vol. 62. N 9. P. 992 – 1003.
2. **Taylor A., Branch S., Day M. P., et al.** Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2011. Vol. 26. N 4. P. 653 – 692.
3. **Butler O. T., Cairns W. R. L., Cook J. M., Davidson C. M.** Atomic spectrometry update. Environmental analysis / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2013. V. 28. N 2. P. 177 – 216.
4. **Olmedo P., Pla A., Hernandez A. F., et al.** Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 659. N 1 – 2. P. 60 – 67.
5. **Burguera J. L., Burguera M.** Recent on-line processing procedures for biological samples for determination of trace elements by atomic spectrometric methods / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. Vol. 64. N 6. P. 451 – 458.
6. **Bezerra M. A., do Nascimento Maeda S. M., Oliveira E. P., et al.** Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. Vol. 62. N 9. P. 985 – 991.
7. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
8. **Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н. и др.** Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем реги-

- страции и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
9. **Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др.** Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
10. **Drobyshev A. I., Savinov S. S.** On certain features of spectrum recording and photometric measurements of spectral lines using a MFS-MAES-based digital spectrograph / Instr. Exp. Tech. 2013. Vol. 56. N 6. P. 693 – 696.
11. **Drobyshev A. I., Savinov S. S.** Experimental study of the spread function and resolving power of an optical digital spectrograph based on an MFS polychromator / J. Opt. Tech. 2014. Vol. 81. N 1. P. 33 – 38.
12. **Дробышев А. И., Емелина О. Е.** Анализ вод и растворов атомно-эмиссионным методом на квантометре МФС-8 / Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 12. С. 1300 – 1303.
13. **Chiappin S., Antonelli G., Gatti R., De Palo E. F.** Saliva specimen: A new laboratory tool for diagnostic and basic investigation / Clinica Chim. Acta. 2007. Vol. 383. N 1 – 2. P. 30 – 40.