

ПРОБЛЕМНАЯ СТАТЬЯ

КРИТЕРИИ ВЫБОРА СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К АНАЛИЗУ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

*М.П. Забокрицкий, В.В. Сабуров**

ООО «Компания «СЕРВИСЛАБ», Москва

РЕЗЮМЕ. Проведена сравнительная оценка наиболее распространенных методов атомной спектроскопии применительно к определению микроэлементов в биологических объектах. Для выбора того или иного метода необходимо рассмотреть ряд важных критериев, включая пределы обнаружения, линейный динамический диапазон, производительность и другие параметры. Эти критерии обсуждаются в отношении пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией в графитовой кювете, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивной связанной плазмой. На базе рассмотренных критериев представлены рекомендации, позволяющие выбрать наиболее подходящий метод для конкретного применения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: микроэлементы, атомная спектроскопия, критерии выбора, биологические объекты.

ВВЕДЕНИЕ

За последнее время в отечественной литературе опубликовано несколько обзорных статей, в которых, в частности, изучены общие методические подходы к определению форм микроэлементов в биологических средах (Иваненко и др., 2012), обсуждены теоретические и прикладные аспекты методов исследования элементного состава организма (Скальный и др., 2012), рассмотрены актуальные проблемы аналитических исследований в биоэлементологии (Березкина и др., 2011). Ключевую роль в микроэлементном анализе биологических объектов отводят спектрально-аналитическим методам. Широкое разнообразие этих методов диктует необходимость выбора того или иного технического решения.

Для правильного выбора метода требуется понимание основных принципов каждого метода, его возможностей и ограничений, а также знание требований, предъявляемых к проводимому анализу: необходимая чувствительность определения элементов, рабочий диапазон определяемых концентраций, количество анализируемых образцов, качество получаемых данных и т.д.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы на базе спектрометрического оборудования компании PerkinElmer (США) представить рекомендации, позволяющие правильно выбрать конкретный метод анализа микроэлементов в биологических субстратах.

НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ СПЕКТРАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В микроэлементном анализе в качестве средств обнаружения существенную роль играют элементоспецифические детекторы, принцип работы которых основан на спектрометрических методах. В спектроскопии элементного анализа наибольшее распространение получили три спектрально-аналитических метода: атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный и масс-спектральный.

К этим методам относятся:

пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (FAAS, AAC);

атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией в графитовой кювете (GFAAS, ЭТААС);

оптическая (атомно-) эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES, ИСП-ОЭС или ИСП-АЭС);

масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, ИСП-МС).

Метод AAC. Сущность AAC заключается в том, что при пропускании света с определенной длиной волны (190–850 нм) через слой атомных паров пробы атомы поглощают энергию света и переходят из невозбужденного (основного) состояния в возбужденное. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют так называемые резонансные линии, характерные для данного элемента.

* Адрес для переписки:

Сабуров Виктор Валентинович

E-mail: saburov@servicelab.ru

Основное оборудование для анализа данным методом включает в себя первичный световой источник, атомизатор – источник атомов, монохроматор для выделения длины волны, на которой проводится измерение, детектор для точного измерения световой энергии, устройство управления сигналом данных и дисплей или система оповещения для отображения результатов. В качестве первичного источника света обычно используется либо лампа полого катода, либо безэлектродная лампа. Взамен ранее применявшихся в качестве детектора фотоэлектронных умножителей сейчас используются твердотельные полупроводниковые детекторы.

Какова бы ни была система, используемый в ней атомизатор должен переводить образец в свободные атомы элементов. Для получения свободных атомов используется тепловая энергия, чаще всего в виде воздушно-ацетиленового пламени или пламени из смеси ацетилена с закисью азота. Образец вводят в пламя в виде аэрозоля при помощи системы, состоящей из распылителя и распылительной камеры. Сопло горелки расположено так, чтобы пучок света от лампы поглощался, проходя через пламя.

Для определения элементов (в том числе токсикантов), способных образовывать термически неустойчивые газообразные гидриды (As, P, Sb, Se, Sn и др.), применяется техника генерации гидридов, для чего раствор пробы в реакторе подвергают обработке восстановителями (NaBH_4), и далее током инертного газа гидриды отгоняются в атомизатор. Разновидностью данного приема служит метод «холодного пара», нашедший применение в ААС в форме проточно-инжекционных систем для определения ртути (FIMS). Метод основан на свойстве ртути существовать при нормальных условиях в газовой фазе в виде свободных атомов.

Главным ограничением пламенной ААС является система горелка-распылитель, поскольку лишь малая доля образца достигает пламени и атомизированный образец быстро проходит световой участок пути в спектрометре. При более эффективной системе пробоотбора образец следовало бы атомизировать полностью, удерживая его в этом состоянии в течение большего времени, что позволило бы улучшить чувствительность метода. Этим требованиям отвечает электротермическая атомизация в графитовой печи.

Метод ЭТААС. В ЭТААС пламя заменяется на электронагреваемую графитовую трубку. Образец вводят непосредственно в трубку, которую затем нагревают в несколько этапов, задаваемых программным способом: на первом этапе удаляют растворитель, на втором – удаляют основные компоненты матрицы, после чего атомизируют остаток пробы; при этом атомы анализируемого элемента остаются в трубке, расположенной по ходу светового луча, в течение длительного времени. В результате существенно повышается чувствительность и снижается предел обнаружения анализируемых элементов.

Дело в том, что в атомно-абсорбционном анализе необходимо исключить наложение излучения анализатора на излучение источника света, учесть возможное изменение яркости последнего, а также минимизировать спектральные помехи в атомизаторе, вызванные частичным рассеянием и поглощением света твердыми частицами и молекулами посторонних компонентов пробы. Этим условиям отвечают современные модели спектрометров, которые оснащены светосильной Эшелле-оптикой, эффективной двухлучевой схемой, основанной на зеемановском расщеплении и поляризации спектральных линий в атомизаторе (что приводит к существенной коррекции фона), атомизатором с поперечно нагреваемыми графитовыми кюветами, системой быстрой смены атомизатора, волоконной оптикой и т.д.

Благодаря этим нововведениям ЭТААС позволяет определять свыше 40 элементов в объемах раствора не более 20–50 мкл и достигать пределов обнаружения, которые на 2–3 порядка превышают аналогичные показатели в ААС.

Необходимо отметить, что ЭТААС характеризуется меньшей скоростью анализа по сравнению с ААС. Кроме того, в графитовой печи перечень определяемых элементов несколько уже, чем в случае атомной абсорбции в пламени. Однако лучшая чувствительность метода ЭТААС и используемые для его осуществления малые объемы проб значительно расширяют возможности атомной абсорбции.

Метод ИСП-ОЭС. Данный метод основан на измерении излучения, испускаемого элементами пробы, которую помещают в ИСП (плазменный разряд, возбуждаемый в токе аргона и поддерживаемый действием высокочастотного электромагнитного поля на ионизированный аргон; температура плазмы может достигать 10000 К, что обеспечивает полную атомизацию элементов и сводит к минимуму влияние химических эффектов интерференции).

Существует два способа контроля излучения ИСП. В классической конфигурации ИСП-ОЭС контроль излучения ведется перпендикулярно току газов плазмы. Такой способ называется радиальным обзором (см. рис. 1); при нем достигается самая высокая верхняя граница линейного диапазона измерений. Способ, при котором контроль излучения осуществляют вдоль центра горелки, называется аксиальным обзором (см. рис. 2); при нем достигается более низкий фон рассеянного излучения и увеличивается время экспозиции (время пролета частиц). За счет этого аксиальный обзор обеспечивает в несколько раз более низкие пределы обнаружения (порой в 10 раз) по сравнению с радиальным обзором. Самые универсальные системы позволяют менять способ обзора в ходе анализа одного образца. Двойной обзор плазмы обеспечивает лучшие пределы обнаружения и расширяет границы рабочего диапазона определяемых концентраций.

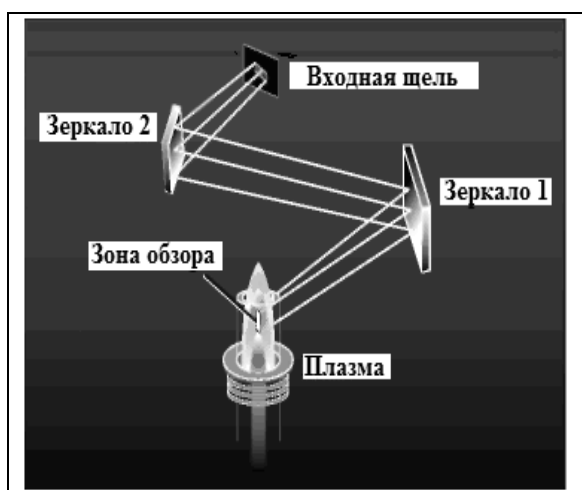


Рис. 1. Радиальный обзор плазмы с вертикальным профилем светового пучка

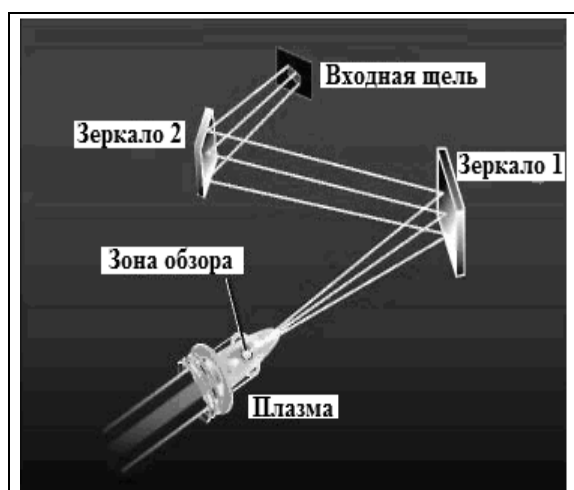


Рис. 2. Аксиальный обзор плазмы с торцевым профилем светового пучка

Оптическая система, используемая в ИСП-ОЭС, состоит из монохроматора, который выделяет определенные длины волн и фокусирует свет нужной длины волны на детектор. В старых типах систем ИСП-ОЭС, построенных на принципе непосредственного снятия показаний, использовались серии фотоэлектронных умножителей для определения предварительно выбранных длин волн. Это ограничивало количество определяемых элементов, так как положение умножителей обычно фиксировалось при создании прибора.

Современные системы с детекторами на твердотельных полупроводниковых матрицах и двойным обзором плазмы (радиальным и аксиальным) придают методу ИСП-ОЭС высокую гибкость, устраняя необходимость в использовании большого числа фотоэлектронных детекторов, и обеспечивают низкий порог обнаружения и чрезвычайно широкий диапазон определяемых концентраций.

Метод ИСП-МС. В последние годы наиболее востребованным способом определения микро- и ультрамикроэлементов в биосубстратах стал метод ИСП-МС (Sanz-Medal et al., 2003). Данный метод находит применение по отношению к таким объектам, как сыворотка и плазма крови, моча, спинномозговая и амниотическая жидкости, экстракты цитозоля клеток, низкие содержания микроэлементов в которых ограничивают применение других методов (Иваненко и др., 2012).

В ИСП-МС источник ИСП используется для получения однозарядных ионов из матриц элементов в пробе, и эти ионы затем разделяются в квадрупольном масс-спектрометре в соответствии с отношением массы иона к заряду.

Метод ИСП-МС сочетает в себе возможности одновременного многоэлементного анализа плазменных методов и исключительные пределы обнаружения, которые соизмеримы или чаще ниже пределов обнаружения микроэлементов методом ЭТААС. ИСП-МС – один из немногих методов

анализа, который позволяет определять следовые содержания элементов в пробе, а также выполнять специальные виды анализов, например, определять изотопные отношения, работать в условиях изотопного разбавления, устанавливать химические формы нахождения элементов (при сочетании ВЭЖХ/ИСП-МС).

До недавнего времени серьезным ограничением метода ИСП-МС служили спектральные помехи (Evans, Giglio, 1993; Пупышев, Эпова, 2001), вызываемые наложением сигналов полиатомных и двухзарядных ионов, а также перекрыванием сигналов ионов изотопов различных элементов с одинаковой номинальной массой (изобарные наложения). Обсуждавшиеся в литературе способы эффективной коррекции этих помех в квадрупольной масс-спектрометрии посредством ионно-молекулярных реакций в столкновительно-реакционных ячейках (Dargouzes et al., 2005, Большаков и др., 2006) нашли техническое воплощение в современном оборудовании для ИСП-МС.

Новые системы с динамически реакционными ячейками и линейно ускоряющим аксиальным магнитным полем позволяют полностью устранить негативное влияние полиатомных интерференций, возникающих в результате протекания ионно-молекулярных реакций в плазменном разряде, что достигается при помощи управляемых химических реакций в газовой фазе замкнутой ячейки. Это приводит к кардинальному снижению порога обнаружения для большинства элементов, особенно для таких элементов, как Fe, Ca, K, Cr, As, V, Se, первые три из которых можно анализировать на уровне нанограммов или пикограммов в литре. В отличие от более простой технологии коллизионных ячеек технология динамической реакционной системы не только устраняет первичные помехи, но также предотвращает побочные реакции в самой ячейке, способные привести к возникновению новых изобарных полиатомных ионов.

**КРИТЕРИИ ВЫБОРА
МЕТОДА АНАЛИЗА**

При относительной доступности различных спектральных методов анализа перед руководителями лабораторий стоит задача – выбрать метод, который более всего подходит для данной лаборатории. Поскольку эти методы хорошо дополняют друг друга, не всегда ясно, какому из них отдать предпочтение. В этой связи необходимо четко понимать стоящую перед лабораторией аналитическую задачу, а также возможности, которыми обладает каждый метод.

К важнейшим критериям выбора того или иного метода относятся:

пределы обнаружения;
рабочий аналитический диапазон концентраций;
производительность;
качество результатов;
затраты;
аналитические помехи;
простота эксплуатации;
доступность проверенных методик.

Основная часть из этих критериев будет рассмотрена ниже применительно к анализу микроэлементов методами ААС, ЭТААС, ИСП-ОЭС и ИСП-МС.

Предварительный выбор конкретного метода уже может быть сделан по тем критериям, которые указаны в табл. 1.

Таблица 1. Предварительные критерии выбора метода

Критерий	ААС	ЭТААС	ИСП-ОЭС	ИСП-МС
Число элементов				
Один	•			
Несколько		•		
Много			•	•
Уровень концентрации				
Многие мкг/л	•		•	
Доли мкг/л		•	•	•
Доли мкг/л ... мг/л				•
Доли нг/л				•
Число образцов				
Очень немного	•	•		
Немного	•	•	•	•
Много			•	•
Объем образца				
> 5 мл	•	•	•	•
< 1–2 мл		•		

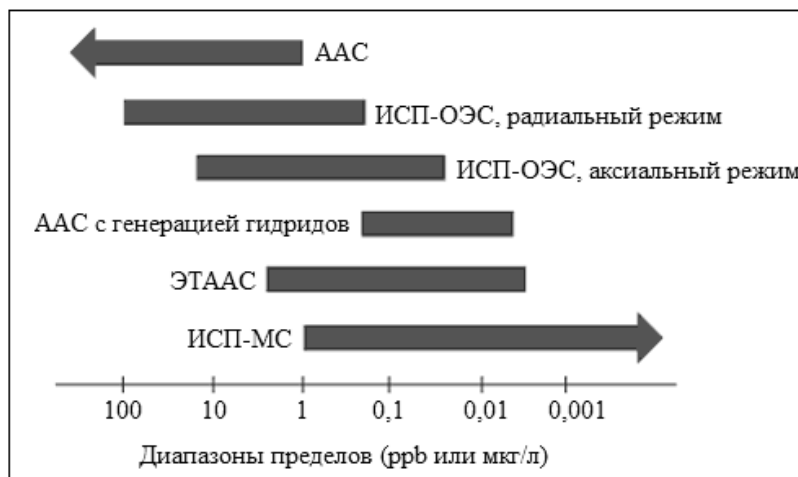


Рис. 3. Характерные диапазоны пределов обнаружения для основных спектрально-аналитических методов

Пределы обнаружения. Пределы обнаружения, которые могут быть достигнуты для конкретных элементов, имеют существенное значение при определении эффективности того или иного метода, в зависимости от чего могут потребоваться дополнительные усилия по предварительному концентрированию анализируемой пробы.

Типичные пределы обнаружения макро- и микроэлементов, достигаемые с помощью указанных выше методов в различных режимах, приведены на рис. 3, а в табл. 2 представлены пределы обнаружения для большинства элементов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (Каталог «PerkinElmer», 2014).

Таблица 2. Пределы обнаружения элементов спектрально-аналитическими методами (мкг/л)

Элемент	ААС	АСС с генерацией гидридов и Hg	ЭТАСС	ИСП-ОЭС	ИСП-МС
1	2	3	4	5	6
Ag	1,5		0,005	0,6	0,002
Al	45	0,03	0,1	1	0,005 ^a
As	150		0,05	1	0,0006 ^b
Au	9		0,15	1	0,0009
B	1000		20	1	0,003 ^b
Ba	15	0,03	0,35	0,03	0,00002 ^г
Be	1,5		0,008	0,09	0,003
Bi	30		0,05	1	0,0006
Br					0,2
C					0,8 ^д
Ca	1,5	–	0,01	0,05	0,0002 ^г
Cd	0,8		0,002	0,1	0,00009 ^г
Ce				1,5	0,0002
Cl		–			12
Co	9		0,15	0,2	0,0009
Cr	3		0,004	0,2	0,0002 ^г
Cs	1,5				0,0003
Cu	1,5	–	0,014	0,4	0,0002 ^b
Dy	50			0,5	0,0001 ^e
Er	60			0,5	0,0001
Eu	30			0,2	0,00009
F					372
Fe	5	–	0,06	0,1	0,0003 ^г
Ga	75			1,5	0,0002
Gd	1800			0,9	0,0008 ^ж
Ge	300			1	0,001 ^з
Hf	300			0,5	0,0008
Hg	300	0,009	0,6	1	0,016 ^и
Ho	60			0,4	0,00006
I		–			0,002
In	30			1	0,0007
Ir	900		3	1	0,001
K	3		0,005	1	0,0002 ^г
La	3000	–		0,4	0,0009
Li	0,8		0,06	0,3	0,001 ^b
Lu	1000			0,1	0,00005

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6
Mg	0,15	–	0,004	0,4	0,0003 ^В
Mn	1,5	–	0,005	0,1	0,00007 ^Г
Mo	45	–	0,03	0,5	0,001
Na	0,3	–	0,005	0,5	0,0003 ^В
Nb	1500	–		1	0,0006
Nd	1500	–		2	0,0004
Ni	6	–	0,07	0,5	0,0004 ^В
Os		–		6	
P	75000	–	130	4	0,1 ^А
Pb	15	–	0,05	1	0,00004 ^Г
Pd	30	–	0,09	2	0,0005
Pr	7500	–		2	0,00009
Pt	60	–	2	1	0,002
Rb	3	–	0,03	5	0,0004
Re	750	–		0,5	0,0003
Rh	6	–		5	0,0002
Ru	100	–	1	1	0,0002
S		–		10	28 ^К
Sb	45	0,15	0,05	2	0,0009
Sc	30	–		0,1	0,004
Se	100	0,03	0,05	2	0,0007 ^Б
Si	90	–	1	10	0,03 ^А
Sm	3000	–		2	0,0002
Sn	150	–	0,1	2	0,0005 ^А
Sr	3	–	0,025	0,05	0,00002 ^Г
Ta	1500	–		1	0,0005
Tb	900	–		2	0,00004
Te	30	0,03	0,1	2	0,0008 ^Д
Th		–		2	0,0004
Ti	75	–	0,35	0,4	0,003 ^М
Tl	15	–	0,1	2	0,0002
Tm	15	–		0,6	0,00006
U	15000	–		10	0,0001
V	60	–	0,1	0,5	0,0005
W	1500	–		1	0,005
Y	75	–		0,2	0,0002
Yb	8	–		0,1	0,0002 ^Н
Zn	1,5	–	0,02	0,2	0,0003 ^Г
Zr	450	–	–	0,5	0,0003

П р и м е ч а н и е : Если не указано иное, все пределы обнаружения методом ИСП-МС найдены с помощью прибора Elan 9000 (PerkinElmer) с ритоновой распылительной камерой Скотта, поперечным распылителем Type II и никелевыми конусами интерфейса. Все пределы обнаружения определены в условиях трехсекундного интервала регистрации при выполнении не менее восьми измерений; буквенные символы, сопровождающие значения пределов обнаружения методом ИСП-МС, указывают на применение специальных условий или приборов других моделей: ^А – прибор Elan DRC (PerkinElmer) в стандартном режиме с использованием платиновых конусов и кварцевой системой ввода; ^Б – прибор Elan DRC (PerkinElmer) в режиме динамически реакционной системы (ДРС) с использованием платиновых конусов и кварцевой системы ввода; ^В – прибор Elan DRC (PerkinElmer) в стандартном режиме в условиях чистого помещения класса 100 с использованием платиновых конусов и кварцевой системы ввода; ^Г – прибор Elan DRC (PerkinElmer) в режиме ДРС в условиях чистого помещения класса 100 с использованием платиновых конусов и кварцевой системы ввода; ^Д – по изотопу С-13; ^Е – по изотопу Ду-163; ^Ж – по изотопу Gd-157; ^З – по изотопу Ge-74; ^И – по изотопу Hg-202; ^К – по изотопу S-34; ^Л – по изотопу Te-125; ^М – по изотопу Ti-49; ^Н – по изотопу Yb-173.

Все пределы обнаружения определялись в элементных стандартах в разбавленных водных растворах. Расчеты основаны на 98%-ном доверительном интервале (3σ-критерий).

Все атомно-абсорбционные пределы обнаружения найдены в условиях индивидуально оптимизированного анализа с использованием безэлектродных газоразрядных ламп System 2 (где это возможно). Анализ выполняли с помощью системы AAnalyst 800 (PerkinElmer).

Методом ИСП-ОЭС все пределы обнаружения получены в условиях параллельного многоэлементного анализа в аксиальном режиме обзора с помощью прибора Optima 7000/7300 DV (Perkin Elmer) при использовании циклонной распылительной камеры и концентрического распылителя.

Ртуть определяли методом холодного пара с применением проточно-инжекционных систем FIAS-100 и FIAS-400 (PerkinElmer) и амальгамирующей приставки.

Предел обнаружения без амальгамирующей приставки составляет 0,2 мкг/л с лампой полого катода и 0,05 мкг/л с безэлектродной газоразрядной лампой System 2. (Предел обнаружения ртути со специальными ртутными анализаторами FIMS-100 или FIMS-400 (PerkinElmer) составляет

< 0,005 мкг/л без амальгамирующей приставки и < 0,0002 мкг/л с амальгамирующей приставкой). Пределы обнаружения с применением техники гидрирования получены с помощью ртуть-гидридной системы MHS-15 (PerkinElmer).

Пределы обнаружения методом ЭТААС найдены с помощью системы AAnalyst 800 (PerkinElmer) при нанесении 50 мкл образца в кюветы с интегрированной платформой в условиях ее температурной стабилизации (режим STPF). Пределы обнаружения методом ЭТААС могут быть улучшены применением нескольких реплик нанесения образца.

Рабочий аналитический диапазон. Рабочий аналитический диапазон можно представить как диапазон значений концентраций, в котором количественные результаты можно получать, не прибегая к повторной калибровке системы. Правильный выбор метода с широким динамическим диапазоном, границы которого отвечают ожидаемым концентрациям анализируемого элемента, минимизирует время анализа и снижает требования к процедуре пробоподготовки, тем самым уменьшая риск возможных ошибок.

На рис. 4 представлены аналитические диапазоны рассматриваемых методов в различных режимах исполнения.

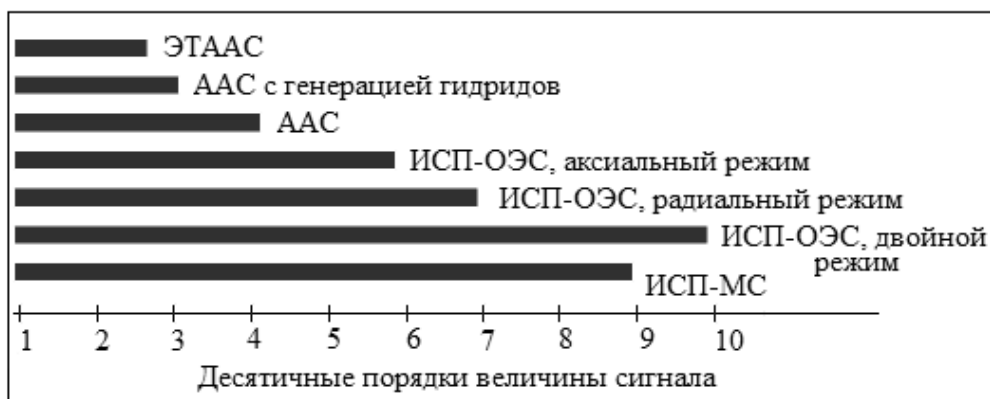


Рис. 4. Характерные аналитические рабочие диапазоны основных спектрально-аналитических методов

Производительность. Производительность определяется числом образцов или количеством элементов, которые могут быть проанализированы в единицу времени. Методы анализа, требующие низких пределов обнаружения и сверхвысокой точности, как правило, более продолжительны по сравнению со стандартными определениями. В тех случаях, когда указанные факторы не вносят ограничений, количество элементов, определяемых в одной пробе, и аналитический метод можно оценить по критерию производительности.

Метод ААС характеризуется относительно высокой скоростью обработки проб в случае анализа большого числа образцов при ограниченном количестве элементов. Типичное время определения одного элемента составляет от 3 до 10 с. Од-

нако ААС нуждается в специфических источниках света и соответствующих им оптических параметрах для каждого элемента; кроме того, для разных элементов могут потребоваться разные газы. Поэтому, несмотря на то, что данный метод часто используется в многоэлементном анализе, он обычно находит применение в качестве одноэлементного способа определения.

В большинстве случаев ЭТААС также применяется как одноэлементный метод анализа. В силу того, что для удаления растворителя и матричных компонентов образец перед атомизацией нуждается в нагреве по определенной температурной программе, данный метод имеет сравнительно низкую производительность. При анализе в гра-

фитовой кювете определение одного элемента в одном образце занимает обычно 2–3 мин.

ИСП-ОЭС – многоэлементный метод анализа с исключительно высокой производительностью. Данным методом обычно можно определять свыше 73 элементов в минуту в одном образце. В случае определения только нескольких элементов данный метод имеет ограничения, которые обусловлены временем, необходимым для уравнивания плазмы для каждого нового образца (обычно около 15–30 с).

ИСП-МС – такой же метод многоэлементного анализа, как и ИСП-ОЭС, обладающий теми же

достоинствами и недостатками. В зависимости от таких факторов, как уровни концентраций и требуемая точность, данным методом обычно можно определять более 73 элементов в минуту в индивидуальном образце. Вместе с тем, обладая широким динамическим диапазоном, данный метод по сравнению с ИСП-ОЭС характеризуется более короткой верхней границей определяемых концентраций, из-за чего может потребоваться разбавление некоторых образцов.

Прочие критерии. Основные потребительские свойства рассмотренных систем даны в табл. 3.

Таблица 3. Основные потребительские свойства спектрально-аналитических методов

Метод	Преимущества	Ограничения	Применение
ААС	Очень прост в эксплуатации; широко распространен; доступна обширная информация по приложениям; относительно недорог	Низкая чувствительность; одноэлементный анализ; невозможность работы без оператора (горючий газ);	Предназначен для лабораторий, анализирующих большое число образцов при ограниченном количестве элементов; пригоден для определения основных компонентов и высоких концентраций элементов
ЭТААС	Исключительные пределы обнаружения; хорошо разработанные приложения; возможна автономная работа	Ограниченный рабочий диапазон; производительность несколько ниже, чем у других методов	Предназначен для лабораторий, определяющих ограниченное количество элементов с высокими требованиями к пределам обнаружения
ИСП-ОЭС	Наилучший многоэлементный спектральный метод в целом; высокая производительность; очень широкий аналитический диапазон; хорошо разработанные приложения; возможна автономная работа; прост в эксплуатации	Более высокие начальные вложения	Предназначен для лабораторий, определяющих множество элементов при умеренном и высоком потоке образцов
ИСП-МС	Исключительные возможности по многоэлементному анализу; возможность изотопного анализа; хорошо разработанные методы компенсации помех; быстро растущий объем информации по приложениям; пределы обнаружения на уровне ЭТААС или лучше с гораздо более высокой производительностью; возможна автономная работа	Самые высокие начальные вложения; разработка методик более сложна по сравнению с другими методами; ограничение по валовому солевому составу растворов	Предназначен для лабораторий, определяющих множество элементов при высоком потоке образцов в случае низких и сверхнизких концентраций элементов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы атомной спектроскопии нашли широкое применение при определении малых и сверхмалых количеств макро- и микроэлементов в различных биологических объектах. Дополняя друг друга, эти методы стали основным инструментом при прове-

дении исследований в области неорганической химии, геохимии, минералогии, нефтехимии, экологии и многих других классических дисциплин, а также послужили мощной технической базой для развития таких новых научных направлений, как, например, металломика и биоэлементология.

Значительному успеху в изучении химических форм микроэлементов способствовало сочетание указанных методов, и прежде всего ИСП-ОЭС и ИСП-МС, с хроматографическими и электрофоретическими системами разделения, что позволило создать новые технологии исследования элементного состава живых организмов и не только оценить источники и пути поступления элементов в организм, но и установить закономерности транспорта, распределения, биотрансформации элементов в организме.

ЛИТЕРАТУРА

Березкина Е.С., Лакарова Е.В., Ломакин Ю.В., Скальный А.В. Актуальные проблемы аналитических исследований в биоэлементологии // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2011. № 6. С. 14–19.

Большаков А.А., Ганеев А.А., Немец В.М. Перспективы аналитической атомной спектроскопии // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 322–328.

Иваненко Н.В., Соловьев Н.Д., Иваненко А.А., Москвин Л.Н. Определение химических форм микроэлементов в биологических объектах // Аналитика и контроль. 2012. Т. 6. № 2. С. 108–133.

Каталог «PerkinElmer»: <http://www.perkinelmer.com>. Atomic spectroscopy – a guide to selecting the appropriate technique and system.

Пупышев А.А., Энова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 4. С. 335–369.

Скальный А.В., Скальная М.Г., Лакарова Е.В., Ломакин Ю.В., Шарипов К.О. Методы исследования элементного состава организма: теоретические и прикладные аспекты // Микроэлементы в медицине. 2012. Т. 13. № 3. С. 14–18.

Darronzès J., Bueno M., Lespès G., Potin-Gautier M. Operational optimisation of ICP-octopole collision/reaction cell – MS for applications to ultratrace selenium total and speciation determination // J Anal At Spectrom. 2005, 20:88–94.

Evans E.H., Giglio J.J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry // J Anal At Spectrom. 1993, 8:1–18.

Sanz-Medel A., Montes-Bayón M., Sánchez M.L.F. Trace element speciation by ICP-MS in large biomolecules and its potential for proteomics // Anal Bioanal Chem. 2003, 377:236–247.

CRITERIA OF SPECTRAL METHOD SELECTING AS REGARDS TRACE ELEMENT ANALYSIS IN BIOLOGICAL OBJECTS

M.P. Zabokritski, V.V. Saburov

SERVICELAB Ltd., Leningradsky ave., 67-15, Moscow, 125057, Russia

ABSTRACT. Atomic spectroscopy is the technique for determining the elemental composition of an analyte by its electromagnetic or mass spectrum. Several analytical techniques are available, and selecting the most appropriate one is the key to achieving accurate, reliable, actual results. Proper selection requires a basic understanding of each technique since each has its individual strengths and limitations. It also requires a clear understanding of your laboratory's analytical requirements to accept the optimum solution. Another problem is that the desired analyte levels are usually very low. After digestion and dilution, desired analyte levels are often low ppb ($\mu\text{g/L}$) to ppt (ng/L) levels. These low analyte levels, in combination with large interferences, present a challenge for analysis, for example, of high metal matrices. The comparative estimate of the most commonly used atomic spectroscopy techniques as regards a determination of trace elements in biological objects was carried out. Selecting a technique requires the consideration of a variety of important criteria, including detection limits, analytical working range, sample throughput, data quality, cost, interferences, ease-of-use, availability of proven methodology and others. The most significant from these criteria are discussed for flame atomic absorption spectroscopy, graphite furnace atomic absorption spectroscopy, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry. On the base of these criteria the recommendations are presented, allowing to make a choice of the best suited technique for a particular application.

KEYWORDS: trace elements, atomic spectroscopy, selecting criteria, biological objects.

REFERENCES

Berezkina E.S., Lakarova E.V., Lomakin Yu.V., Skalny A.V. // Voprosy biologicheskoy, meditsinskoy i farmatsevticheskoy khimii. 2011, 6:14–19 (in Russ).

Bolshakov A.A., Ganeev A.A., Nemets V.M. // Uspekhi khimii. 2006, 75:322–328 (in Russ).

Ivanenko N.V., Solov'ev N.D., Ivanenko A.A., Moskvina L.N. // Analitika i kontrol'. 2012, 6(2):108–133 (in Russ).

PerkinElmer Catalogue: <http://www.perkinelmer.com>. Atomic spectroscopy – a guide to selecting the appropriate technique and system.

Pupyshev A.A., Epova E.N. // Analitika i kontrol'. 2001, 5(4):335–369 (in Russ).

Skalny A.V., Skalnaya M.G., Lakarova E.V., Lomakin Yu.V., Sharipov K.O. // Trace Elements in Medicine (Moscow). 2012, 13(3):14–18.

Darronzès J., Bueno M., Lespès G., Potin-Gautier M. // J Anal At Spectrom. 2005, 20:88–94.

Evans E.H., Giglio J.J. // J Anal At Spectrom. 1993, 8:1–18.

Sanz-Medel A., Montes-Bayón M., Sánchez M.L.F. // Anal Bioanal Chem. 2003, 377:236–247.