

Перспективы аналитической атомной спектроскопии

А.А.Большаков, А.А.Ганеев, В.М.Немец

Санкт-Петербургский государственный университет

198504 Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, 1, факс (812)428–7200

Проанализированы тенденции развития пяти основных ветвей атомной спектроскопии: масс-спектрометрии, абсорбционной, эмиссионной, флуоресцентной и ионизационной спектроскопии. Рассмотрены достоинства и недостатки различных методов атомной спектроскопии, особое внимание уделено применению плазмы и лазерным методам анализа. Обсуждены проблемы и направления развития соответствующих отраслей аналитического приборостроения.

Библиография — 279 ссылок.

Оглавление

I. Введение	322
II. Атомно-абсорбционная спектроскопия	323
III. Атомно-эмиссионная спектроскопия	325
IV. Атомная масс-спектрометрия	328
V. Атомно-флуоресцентная спектроскопия	330
VI. Атомно-ионизационная спектроскопия	331
VII. Пробоподготовка, ввод пробы, атомизация и обработка данных	333
VIII. Заключение	333

I. Введение

Аналитическая атомная спектроскопия охватывает совокупность методов элементного анализа, основанных на преобразовании анализируемых проб в состояние отдельных свободных атомов, концентрации которых затем измеряются спектроскопически. Можно выделить пять основных ветвей атомной спектроскопии: масс-спектрометрия, абсорбционная, эмиссионная, флуоресцентная и ионизационная спектроскопия. Первые три из них наиболее распространенные и универсальные, причем наибольшей чувствительностью обладает атомная масс-спектрометрия. Другие методы элементного анализа (рентгено-флуоресцентная спектроскопия, спектроскопия ЯМР, электронная оптическая спектроскопия, нейтронно-активационный анализ и др.) в данном обзоре не

рассматриваются, поскольку они не основаны на атомизации пробы и не относятся к спектроскопии атомного пара.

Главные задачи аналитической атомной спектроскопии состоят в достижении наиболее низких пределов обнаружения (вплоть до единичных атомов) и наиболее широкого динамического диапазона (в пределе — от единичных атомов примесей до 100%-ного содержания), уменьшении влияния состава основы, максимально полном устранении спектральных наложений, минимизации временных и трудовых затрат на пробоподготовку и переходе с многостадийных методов на прямые. Продолжаются также фундаментальные работы по созданию методов абсолютного и безэталонового анализа, чтобы избавиться от необходимости градуировки по стандартным образцам. Все большую роль играет разработка программного обеспечения, что в ряде случаев существенно облегчает задачу учета сложных составляющих фона, обеспечивает возможности цифровой обработки (усреднения) шумов и повышает точность анализа за счет использования корреляционных моделей и нейросетевых алгоритмов.

Развитие аналитической спектроскопии и методов детектирования обусловлено разнообразными и все возрастающими потребностями промышленности, медицины, науки, охраны окружающей среды, судебной экспертизы и т.д. Одним из важнейших направлений остается разработка портативных анализаторов для определения содержания элементов в разных средах непосредственно в точке взятия пробы, что исключает стадии сбора, переноса и хранения образцов.

Следует отметить, что в последние годы развитие атомной спектроскопии замедлилось, в частности наметилась тенденция к уменьшению общего объема научных публикаций. Подобное замедление можно объяснить тем, что подавляющее большинство задач элементного анализа успешно решается с помощью существующих методов и аппаратуры.

А.А.Большаков. Кандидат физико-математических наук, докторант физического факультета СПбГУ. Телефон: (812)428–7162, e-mail: alexandb@mail.ru

Область научных интересов: лазерная спектроскопия, физика плазмы, аналитическая химия.

А.А.Ганеев. Доктор физико-математических наук, профессор химического факультета того же университета. Телефон: (812)466–4129, e-mail: ganeev@lumex.ru

Область научных интересов: масс-спектрометрия, атомная абсорбция, аналитическая химия.

В.М.Немец. Доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией спектрального анализа физического факультета того же университета. Телефон: (812)428–4453.

Область научных интересов: эмиссионная спектроскопия, спектральный анализ газов, аналитическая химия.

Дата поступления 4 апреля 2005 г.

Таблица 1. Основные сокращения, используемые для индивидуальных методов аналитической атомной спектроскопии.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)	Атомная масс-спектрометрия (МС)	Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)	Атомно-ионизационная спектроскопия (АИС)
ААС с электротермической атомизацией (ЭТА-ААС)	АЭС с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС)	МС с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)	АФС с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АФС)	Лазерно-интенсифицированная ионизационная спектроскопия (ЛИИС)
Спектроскопия времени затухания резонатора (СВЗР)	ИСП-АЭС с лазерно-абляционным отбором проб (ЛА-ИСП-АЭС)	ИСП-МС с лазерно-абляционным отбором проб (ЛА-ИСП-МС)	Лазерная атомно-флуоресцентная спектроскопия (ЛАФС)	Лазерная оптогальваническая спектроскопия (ЛОГС)
Внутррезонаторная лазерная спектроскопия (ВРЛС)	Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС)	Лазерно-искровая масс-спектрометрия (ЛИМС)		
		Лазерная резонансно-ионизационная масс-спектрометрия (РИМС)		

К сказанному выше можно добавить несколько общих замечаний.

1. Судя по количеству публикуемых научных работ и выступлений на конференциях, наибольшую популярность завоевали спектрометры на основе индуктивно связанной плазмы с масс-спектрометрическим или эмиссионным способом детектирования (ИСП-МС и ИСП-АЭС соответственно). Это связано с тем, что индуктивная плазма в аргоне при концентрации электронов $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$, разогретая до 6000–9000 К, является практически идеально линейным (т.е. мало зависящим от состава образца и обеспечивающим линейную пропорциональность между концентрацией определяемого элемента и аналитическим сигналом) атомизатором и ионизатором.

2. Фактически любая требуемая чувствительность в подавляющем большинстве практических задач может быть обеспечена при помощи серийных коммерческих приборов, в частности ИСП-МС (в особо сложных случаях используют ИСП-масс-спектрометры высокого разрешения с двойной фокусировкой ионов).

3. Атомно-абсорбционные, дуговые и искровые эмиссионные спектрометры остаются более дешевой альтернативой приборам ИСП-МС и ИСП-АЭС. Более того, по практическому применению лидирующее положение в течение многих десятилетий занимают атомно-абсорбционные спектрометры. В самое последнее время по распространенности к ним начинают приближаться спектрометры ИСП-АЭС.

4. Производительность анализаторов достигла достаточно высокого уровня, в результате чего аналитик нередко способен производить тысячи рутинных анализов в день. Основная тенденция сейчас заключается в том, чтобы меньшими ресурсами делать больше и быстрее, используя современные аналитические приборы.

5. Дальнейшее развитие идет по пути упрощения пробоподготовки и улучшения введения пробы, общего удешевления, насыщения программным обеспечением для автоматизации процедуры анализа и обработки результатов, увеличения скорости (продуктивности) анализа и уменьшения габаритов аппаратуры (если раньше анализатор ИСП-АЭС занимал объем шкафа, то сейчас можно разместить на столе спектрометры ИСП-МС с размерами $110 \times 60 \times 58 \text{ см}^3$). Более активно идет разработка специализированных приборов, предназначенных для анализа конкретных объектов или для определения отдельных элементов.

Ежегодные обзоры^{1–6} по аналитической атомной спектроскопии, публикуемые лондонским журналом *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, являются наиболее удобными литературными источниками для изучения тенденций в рассматриваемой области. Они подытоживают все новое, что

было сделано за год, по нескольким разделам, включая оптические и масс-спектральные методы, а также по применению спектрометрического анализа для целей охраны окружающей среды, в промышленности и биолого-медицинских областях. Общее количество ссылок в этих обзорах и их распределение по различным аналитическим методам отражает направленность современных исследований в атомной спектроскопии. Цитируемые в этих обзорах публикации по тематике распределены следующим образом (в среднем за последние 5 лет): совершенствование оптических методов — 83%, совершенствование ИСП-МС — 17%, лазерные методы (включая лазерную абляцию в ИСП-МС) — 16%. Последняя цифра иллюстрирует возросший интерес к разработке лазерных методов анализа (публикации по рутинному применению при подсчете не учитывались).

Американский журнал *Analytical Chemistry* также публикует обобщающие обзоры^{7,8} по атомной спектроскопии каждые два года. Интересное сравнение различных спектрометрических методов по пятибалльной шкале проводится в обзоре⁹. Одновременное рассмотрение и сопоставление нескольких методов также выполнено в обзорах^{10,11}. Кроме того, в последнее время вышло несколько книг и аналитические серии пополнились новыми выпусками.^{12–21} Информация, содержащаяся в этих источниках, позволяет в общем виде представить картину современного состояния аналитической атомной спектроскопии.

В предлагаемом ниже материале указаны лучшие пределы определения, которые достигнуты к настоящему времени в обсуждаемых методах анализа. Однако рекордно низкие пределы определения могут быть реализованы отнюдь не для всех элементов, и, более того, во многих реальных аналитических ситуациях пределы определения могут оказаться на порядки выше цитируемых. В основном указаны наиболее поздние публикации, в которых читатель может самостоятельно найти ссылки на предшествующие работы. Перечень цитируемой литературы ни в коей мере не отражает хронологических приоритетов. В табл. 1 приведен список сокращений, используемых для названий индивидуальных спектрометрических методов, однако он не исчерпывает всех методов, обсуждаемых в обзоре.

II. Атомно-абсорбционная спектроскопия

На фоне общего замедления темпов развития современной атомной спектроскопии (уменьшения числа научных публикаций, докладов и представлений на выставках) атомно-абсорбционный анализ остается одним из наиболее динамичных направлений, хотя история коммерческого приборостроения в этой области насчитывает уже более 40 лет. В обзорах^{22,23} указано несколько новых вариантов этого

метода, в первую очередь атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) на основе диодных лазеров (с целью миниатюризации и снижения стоимости приборов) и источников непрерывного спектра с целью проведения одновременного многоэлементного анализа. Продолжаются также работы по совершенствованию графитовой печи, автоматическому введению порошков и твердых образцов, проточно-инжекционному введению проб, применению для экспрессной регистрации эшелелевых полихроматоров и приемников с зарядовой связью (ПЗС).

Отмечены^{24–26} преимущества источников непрерывного спектра (например, мощной короткой дуги в ксеноне), главным из которых является возможность одновременного многоэлементного анализа с одновременной коррекцией фона. Показано,²⁷ что использование линеек фотодиодов или двумерных матриц ПЗС в качестве детекторов позволяет уменьшить ошибки, связанные с пространственными неоднородностями поглощения в электротермических атомизаторах (ЭТА). Некоторые из последних разработок, в частности применение источников непрерывного спектра и эшелелевых спектрометров со схемой скрещенной дисперсии, а также автоматическое введение порошковых проб, уже нашли применение в серийных анализаторах.

Несколько обобщающих статей^{28,29} посвящено анализу возможностей использования диодных лазеров в ААС. В работе³⁰ иллюстрируются достоинства широкоперестраиваемых диодных лазеров с вертикальным резонатором, а также приводятся ссылки на оригинальные публикации, где описаны различные экспериментальные применения диодных лазеров как источников перестраиваемого излучения для детектирования поглощения атомами Al, Ba, Ca, Cr, Cs, Cu, Gd, Hg, I, In, K, La, Li, Mn, Pb, Rb, Sm, U, Y, Zr. Однако значительно больше работ по использованию диодных лазеров в абсорбционной спектроскопии посвящено определению простых молекул типа H_2O , CO_2 , CO , NH_3 , HF , HCl и т.д. (см. обзоры^{31–33}).[†] Одновременное определение нескольких компонентов осуществляется в мультиплексорных схемах с одновременным использованием нескольких диодных лазеров. Возможно также применение светодиодов в абсорбционной спектроскопии.^{34,35}

Большую ценность для спектрометрических целей представляет чрезвычайно узкая спектральная ширина линии излучения диодных лазеров (обычно $\sim 10^{-5}$ нм в одномодовом режиме). Лазерное излучение можно сканировать по длине волны через всю линию поглощения с одного ее крыла до другого. Тем самым определяется величина фоновое неселективного поглощения на обоих краях линии поглощения, т.е. отпадает необходимость градуировки по опорному лучу. Регистрировать сигнал можно непосредственно фотодиодом без использования дисперсионных оптических приборов (монохроматоров, спектрометров), при этом высокая разрешающая способность определяется узостью спектральной линии лазера. Диодные лазеры можно модулировать на частотах до 100 МГц, что в сочетании с синхронным (на основной или более высоких гармониках) детектированием сигнала поглощения позволяет отсекаать низкочастотные составляющие шумов и влияние дрейфов. Кроме того, спектральное разрешение диодных лазеров достаточно для прямой селекции изотопов легких (Li) и тяжелых (U) элементов. Селекция изотопов промежуточных элементов возможна при использовании внутридуплеровской спектроскопии насыщенного поглощения.

В последнее время снова возник интерес к абсорбционным методам на основе резонаторов, используемых для многократного увеличения эффективного оптического пути

через анализируемую поглощающую среду. Как известно,^{21,36} среди семейства таких методов минимальными пределами определения характеризуется метод внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС), где образец помещается внутрь активного лазерного резонатора. Однако многочисленные нелинейные эффекты, возникающие в активном резонаторе, сильно осложняют применение такого способа на практике. Линейность отклика и относительная простота достигаются при использовании пассивных резонаторов с лазерной накачкой, причем для их накачки можно использовать диодные лазеры. Эти причины в сочетании со стремлением к компактности и доступности аналитической аппаратуры определили бурное развитие абсорбционных методов на основе пассивных оптических резонаторов.

В отличие от метода ВРЛС, в этом случае образец помещают во внешний (по отношению к лазеру) резонатор с высокой рефлексивностью зеркал. Чем выше качество зеркал, тем дольше время жизни фотонов в резонаторе, т.е. длиннее их путь через образец. Так можно добиться десятков километров оптического пути при размере резонатора в 30–50 см, что позволяет получать весьма низкие пределы определения. При сканировании лазера по длине волны через линию поглощения в качестве аналитического сигнала можно использовать либо интенсивность выходящего из резонатора излучения, либо скорость затухания сигнала после резкого обрыва лазерной накачки. Первый вариант традиционно называли спектроскопией поглощения с внешним резонатором (в англоязычной литературе часто используют термин Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy, CEAS). Во втором варианте измеряют характерное время потерь энергии пассивного резонатора (Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS). Сокращенно будем называть этот метод СВЗР — спектроскопия времени затухания резонатора.

В обоих вариантах применения пассивных резонаторов аналитические сигналы напрямую связаны с абсолютной концентрацией поглощающих примесей внутри резонатора. Причем оба варианта обладают примерно одинаково высокой чувствительностью. Применение метода СВЗР требует более сложной аппаратуры, но зато в нем существенно легче осуществляется абсолютная градуировка. Одним из главных достоинств СВЗР является отсутствие зависимости сигнала от флуктуаций возбуждающего лазерного излучения. Отметим, что в обоих вариантах приходится согласовывать спектральные моды резонатора с модой (или модами) лазерной накачки, для чего часто используется пьезоэлектрическая модуляция длины резонатора. Хотя это направление еще достаточно новое, но уже опубликована книга²¹ и появилось несколько обзоров.^{37–40}

Применение резонаторов позволяет измерять на несколько порядков более слабые сигналы поглощения по сравнению с традиционной абсорбционной спектроскопией. К настоящему времени проведены лишь первые экспериментальные исследования по сочетанию плазменных атомизаторов с регистрацией поглощения методом СВЗР.^{41–46} Оптимальные условия возбуждения плазмы как атомизатора для ААС существенно отличаются от тех, что обычно используются при эмиссионном анализе (так же, как различаются накладываемые на плазму требования в ИСП-АЭС и ИСП-флуоресцентном анализе). В то же время, поскольку СВЗР является импульсным методом, его разумно сочетать с синхронно-импульсной плазмой, что позволяет существенно уменьшить фоновое излучение плазмы (как это делается, например, в методе плазменно-лазерно-флуоресцентного анализа газов⁴⁷).

Нам известна лишь одна работа по сочетанию классической электротермической атомизации с детектированием по схеме СВЗР.⁴⁸ Несмотря на экспериментальные сложности,

[†] Этой же теме посвящен обзор Т.Имасакы. *Talanta*, **48**, 305 (1999).

связанные с проблемами термостабилизации резонатора при помещении в него электротермической печи, в работе сделан вывод, что такой метод имеет большие перспективы, особенно в связи с возможностью использования диодных лазеров. На примере определения следовых количеств паров ртути показано,^{49,50} что чувствительность метода СВЗР может быть намного выше, чем традиционной атомной абсорбции.[‡] Недостатком резонаторных методов является относительно узкий спектральный диапазон, в котором диэлектрические зеркала сохраняют свою высокую эффективность. Данное обстоятельство ограничивает возможности этих методов в смысле числа одновременно определяемых элементов.

Атомно-абсорбционная спектроскопия с диодными лазерами до сих пор не вышла из стен исследовательских лабораторий. Однако прогресс в разработке методик усиления поглощения в пассивных резонаторах и постепенное расширение круга элементов, которые можно определять с помощью диодных лазеров, дают основания надеяться, что в будущем появятся коммерческие анализаторы подобного типа. В принципе, при помощи диодных лазеров можно определять до 54 элементов.²⁹ Применение метода можно еще расширить за счет тех элементов, низлежащие возбужденные состояния которых имеют высокую заселенность в «горячих» или плазменных атомизаторах, но их резонансные линии находятся вне диапазона длин волн, доступных для диодных лазеров.

Продолжаются исследования по применению плазмы тлеющего разряда в полном катоде как «холодного» атомизатора для абсорбционной спектроскопии.^{51,52} Непосредственное распыление в плазму материала катода или пленок, наносимых на катод, позволяет в ряде случаев существенно упростить процедуру атомизации и уменьшить влияние основных компонентов образца на результаты определения примесей благодаря высокой эффективности диссоциации всех компонентов в плазме. В принципе, используя плазменные атомизаторы, можно одновременно регистрировать спектры поглощения и испускания. Миниатюрный низкочастотный (5–20 кГц) разряд в сочетании с полупроводниковым лазерным источником света предлагается⁵³ как прототип абсорбционных сенсоров.

Усовершенствование традиционной атомно-абсорбционной аналитической аппаратуры производится как с целью осуществления одновременного многоэлементного анализа (используя источники сплошного спектра или ряд многоэлементных ламп), так и с целью увеличения скорости сбора информации, т.е. экспрессного последовательного определения содержания нескольких элементов в одном и том же образце. Последние усовершенствования позволяют атомно-абсорбционным анализаторам с электротермической атомизацией (ЭТА-ААС) приблизиться по своим характеристикам к приборам ИСП-АЭС, при этом оставаясь более простыми и менее дорогими. Хотя динамический диапазон спектрометров ААС составляет не более трех порядков, но пределы определения достигаются весьма низкие: до $\sim 10^{-10}\%$ при электротермической атомизации и до $\sim 10^{-7}\%$ в пламенах. При помощи ЭТА-ААС можно с высокой чувствительностью последовательно один за другим определять около 50 элементов.

Физико-химические процессы, происходящие в графитовой печи при использовании пленочных покрытий, а также химических добавок для стабилизации образца, уменьшения коррозии графита и снижения влияния термохимических

реакций на стенках кюветы, рассматриваются в работах^{54–56}. Создана кинетическая модель абсорбционного сигнала.⁵⁷ Продолжаются работы по совершенствованию способов учета и коррекции фонового неселективного поглощения,^{58,59} а также использованию метода главных компонент.⁶⁰

Постепенно расширяется применение ААС с газообразным вводом пробы в форме легколетучих гидридов, галогенидов, металлоорганических и других соединений. Атомизация достигается путем разложения этих молекулярных паров, например в нагреваемой кварцевой трубке. Достоинствами метода являются почти стопроцентная эффективность транспортировки газовой фазы и низкие пределы определения ($\sim 10^{-8}\%$). Данным способом можно определять многие элементы (Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Ge, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Zn и др.), но чаще всего метод образования летучих гидридов используют при определении мышьяка и селена.^{61–64} Некоторые коммерческие атомно-абсорбционные приборы выпускаются со сменными блоками атомизаторов, которые включают пламя, ЭТА, а также кварцевую трубку для ввода легколетучих соединений и паров ртути.

Идея абсолютного абсорбционного анализа также продолжает развиваться. Так, Львов считает,^{65,66} что вскоре может быть осуществлено проведение анализа без какой-либо градуировки по стандартным образцам. Для этого нужны стабильные спектрально узкие и яркие источники излучения, термостабилизированные атомизаторы, которые могут гарантировать полную атомизацию в заданном объеме, и матричные детекторы, способные учесть все пространственные неоднородности распределения паров образца. С нашей точки зрения, первое и последнее условия наилучшим образом могут быть удовлетворены при использовании диодных лазеров и матричных детекторов ПЗС.

III. Атомно-эмиссионная спектроскопия

В области атомной эмиссионной спектроскопии лидирующее положение занимает ИСП-АЭС. Такие приборы начали производить на коммерческой основе более 30 лет назад. Наряду с общепринятой индуктивно связанной аргонной плазмой в открытых горелках атмосферного давления для возбуждения спектров испускания применяют также другие типы плазмы, включая плазму постоянного тока, тлеющие разряды, безэлектродные высокочастотные (radio-frequency discharge), сверхвысокочастотные (microwave-induced plasma), а также индуктивные разряды при пониженных давлениях и другие плазменные источники. В литературе имеется несколько новых обзоров на эту тему^{67–71} (см. также монографию¹⁷). В практическом использовании остаются такие традиционные источники, как искра и дуга.^{72,73} Особый случай представляет плазма лазерного пробоя, создаваемого в точке фокуса лазерного излучения в газовом объеме (в воздухе) или на поверхности образца.

Продолжают улучшаться оптические схемы сбора излучения в ИСП-АЭС. Для улучшения светосилы приборов используют как асферическую оптику, так и голографические решетки высокой эффективности. Эшеллевы решетки, включенные в схему скрещенной дисперсии, применяют,^{74–76} чтобы собрать сразу весь спектр на один матричный детектор ПЗС и тем самым получить возможность практически мгновенной регистрации всего объема данных, в том числе информацию, необходимую для автоматической коррекции фона. Однако из-за большой плотности считываемой информации спектральное разрешение в таких схемах ухудшается, поэтому в некоторых последних моделях приборов ИСП-АЭС спектр излучения плазмы разворачивается по сегменту круга Роуланда, где устанавливается от 10 до 20 камер ПЗС

[‡] Об этом же свидетельствуют результаты определения галлия в пламени. См. M.Emig, R.I.Billmers, K.G.Owens, N.P.Cernansky, D.L.Miller, F.A.Narducci. *Appl. Spectrosc.*, **56**, 863 (2002).

по всему спектру. Так удается добиться отличного разрешения при скоростной регистрации. Большинство приборов ИСП-АЭС способны одновременно определять до 75 элементов с линейным динамическим диапазоном в 5–6 порядков.

Одновременная регистрация всей совокупности спектральных линий открывает возможности более эффективной обработки аналитической информации, в частности использования нескольких линий от каждого элемента.⁷⁷ Таким образом можно уменьшить или скорректировать влияние состава образца (матричные эффекты) на результаты анализа, избежать систематических ошибок из-за самопоглощения сильных линий, учитывать временную нестабильность коэффициента усиления и дрейф базовой линии, пользоваться многокомпонентной градуировкой и корреляционными связями. Иногда применяют спектрометры с заполнением или продувкой инертными газами, позволяющие регистрировать спектр в области вакуумного ультрафиолета, где находятся наиболее чувствительные линии многих элементов и меньше спектральных помех (интерференций).

Микроволновая (сверхвысокочастотная) плазма с относительно низкой температурой газа при высокой энергии свободных электронов часто используется для элементного анализа компонентов, разделяемых методами хроматографии и капиллярного электрофореза. К преимуществам этого типа плазмы относится высокая возбуждающая способность при небольшой мощности и компактности аппаратуры. Однако из-за низкой температуры плазмы ее параметры и, следовательно, интенсивность спектральных линий сильно зависят от объема и состава вводимых образцов и элюентов. Аналитические применения микроволновой плазмы рассмотрены в обзорах^{78, 79}.

Опубликованы интересные работы^{80–82} по сочетанию атомизации в графитовой печи с одновременным высокочастотным плазменным возбуждением эмиссионных спектров анализируемого пара, что обеспечивает высокую температуру атомизации при небольших габаритах прибора и предоставляет возможность при анализе микропроб определять все элементы сразу. Такую плазму в графитовой печи также можно использовать для определения элементного состава компонентов, разделяемых газовой хроматографией.⁸¹ Зависимости параметров плазмы от состава образцов (особенно богатых легкоионизируемыми элементами) полностью избежать не удастся, но эта зависимость меньше, чем в традиционных схемах с атомизацией и возбуждением в микроволновой плазме.

С целью миниатюризации спектрохимических анализаторов в последнее время большое внимание уделяется разработке микроплазменных источников и аналитических методов, основанных на их применении. Для регистрации эмиссии могут применяться эшеллеы⁷⁵ и другие миниспектрометры (размерами, например, в пачку сигарет при достаточном спектральном разрешении). Очевидными достоинствами таких миниатюрных анализаторов являются возможности использования их в полевых или стесненных условиях, очень малый расход пробы и реагентов, низкая стоимость и возможность образовывать разветвленные сенсорные сети, содержащие большое количество удаленных друг от друга детекторов. Обзоры^{83–85} посвящены последним достижениям по разработке и применению микроплазмы (рассматриваются источники с объемом плазмы от 10^{-6} до 10^{-2} см³).

Наблюдается бурное развитие методик и аппаратуры в области использования спектров плазмы лазерного пробоя (лазерной искры) для анализа твердых образцов, жидкостей, газовых сред, взвешенной пыли и аэрозолей. Интерес обусловлен возможностью создания универсальных эмиссионных анализаторов, способных анализировать любые типы образцов, включая микроскопические, на все элементы

сразу с отличным пространственным разрешением по поверхности и глубине, не касаясь самих образцов (удаленных образцов), без какой-либо пробоподготовки, работающих в реальном времени в компактном переносном варианте. В практическом применении наибольшие сложности вызывает проблема градуировки и посредственные пределы определения ($\sim 10^{-3}\%$ с относительной погрешностью 5–10%). Во многих случаях градуировка остается лишь приближительной. За последние 5 лет развитию этого метода было посвящено более полутора тысяч научных статей. Теория и всевозможные аналитические применения лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС), в том числе лазерного пробоя в газе и при абляции поверхностей, описаны в книге¹⁸ и ряде обзоров.^{9, 40, 86–91}

К настоящему времени основные механизмы образования и развития лазерной плазмы понятны и предсказуемы на основании моделей. Для анализа желательно, чтобы экстрагированная масса не зависела от возможных неоднородностей в образце, поэтому следует использовать очень короткие импульсы (чтобы исключить влияние термализации и теплопередачи по образцу). При импульсах длительностью порядка или короче 1 пс разогреться лазерным полем успевают только электроны в зоне пятна засветки на поверхности образца. Взрывной выброс этих электронов одновременно вызывает разрушение и выброс вследствие кулоновских сил «холодного» материала кристаллической решетки. Таким образом, в фемтосекундном режиме (≤ 1 пс) удается предельно упростить процесс мгновенного испарения и ионизации вещества без влияния теплопередачи по объему образца и экранирования лазерного излучения плазмой факела, формирование которой происходит уже после окончания лазерного импульса. Эти факторы резко улучшают воспроизводимость анализа.

Применение коротковолновых (ультрафиолетовых) лазеров позволяет обеспечить лучшую эффективность и воспроизводимость абляции и, следовательно, более высокую точность анализа, чем достижимо при помощи менее сложных инфракрасных лазеров. Преимущества ультрафиолетового излучения обусловлены его более эффективным поглощением в объеме пробы (т.е. меньшими потерями из-за отражения на поверхности и поглощения в факеле над поверхностью образца), а также за счет меньшей кратности многофотонной ионизации, чем это происходит при лазерном пробое в инфракрасном диапазоне. Ультрафиолетовое излучение благодаря большой энергии фотонов способно разрушать связи в кристаллической решетке даже при одноквантовом поглощении.

Таким образом, абляция короткоимпульсными ультрафиолетовыми лазерами — прямой и наиболее эффективный способ микроэкстракции с наименьшей вероятностью проявления эффектов фракционирования (из-за которых пропорции элементов в факеле могут отличаться от стехиометрических соотношений элементного состава образца). Это выполняется, когда плотность мощности излучения достаточна для надежного лазерного пробоя, — условие, отличающее лазерную искру от режима лазерной десорбции. Хотя полностью избежать фракционирования все равно не удастся, уменьшить трудности с градуировкой, воспроизводимостью и правильностью анализа можно именно в случае абляции короткоимпульсными ультрафиолетовыми лазерами.

Устранение проявлений теплопередачи и оплавления при фемтосекундном режиме приобретает особо важное значение для локального и послойного анализа, когда необходимо избежать теплового «перемешивания» близлежащих областей образца. Кроме того, пятно фокусировки ультрафиолетового излучения можно сделать меньшего радиуса, чем достигается в инфракрасном диапазоне. В то же время применение лазеров с короткой длиной волны приводит к

уменьшению разрешающей способности послойного анализа (из-за относительно большой глубины проникновения жесткого лазерного поля внутрь образца).

В лазерной искре формируется весьма горячая плазма (до 40 000 К при концентрации электронов до $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). При этом плазма факела, экстрагируемого из совершенно разных образцов, часто обладает схожими характеристиками. Но несмотря на все усилия свести различия к минимуму, количество испаряемого материала и параметры плазмы зависят от очень многих причин, поэтому лазерная плазма как атомизатор значительно уступает аналитической ИСП по линейности, полноте атомизации и универсальности (т.е. степени «независимости» от состава и свойств образца). Как и в случае традиционной ИСП, идеальной атмосферой для формирования плазменного факела лазерной искры является аргон. Однако чаще всего средой для лазерной плазмы оказывается окружающий атмосферный воздух в смеси с испаренным материалом образца.

Методом ЛИЭС можно анализировать вещества в любых состояниях, а регистрация спектров с помощью матричных ПЗС позволяет определять все излучающие элементы в каждом импульсе. Примеров использования лазерной плазмы в эмиссионных спектрометрах очень много: от определения газов и аэрозолей в воздухе^{92–94} до анализа расплавленных минералов и стали на производстве^{95,96} и даже геологических пород на других планетах.^{97,98} Разработка миниатюрных излучателей типа лазер-усилитель⁹⁹ позволяет надеяться, что в будущем эмиссионные анализаторы с лазерной искрой можно будет уместить в модуль размерами с карманный фонарь и связанный с ним волоконно-оптическим кабелем пульт-ноутбук. Примеры компактных лазерно-искровых спектрометров можно найти в работах^{88,89,95,100–103}.

Для снижения пределов определения в ЛИЭС иногда используют двоянные лазерные импульсы. В идеальном варианте первым коротким ультрафиолетовым импульсом производится лазерная экстракция (создается факел), а вторым более длинным инфракрасным импульсом — дополнительный нагрев плазмы факела, поскольку инфракрасное излучение поглощается плазмой эффективнее ультрафиолетового (сильнее разогревает свободные электроны). Благодаря этому подогреву достигается более полная атомизация в факеле.^{92,96,104,105} Другая похожая идея состоит в том, чтобы во втором разогревающем импульсе использовать длину волны лазера, настроенную в резонанс с линией поглощения основного компонента образца.¹⁰⁶ Таким образом можно снизить пределы определения более чем на порядок.

Наиболее радикальный способ достижения полноты атомизации продуктов лазерной экстракции — их транспортировка потоком аргона в традиционную горелку ИСП. В этом варианте лазерная искра используется лишь как средство перевода образца в форму аэрозоля, т.е. как метод пробоотбора, с последующим анализом при помощи ИСП-АЭС или ИСП-МС (см. обзоры^{40,87,90,91}). Так удается снизить пределы определения до $\sim 10^{-7}\%$, но при этом теряются компактность и возможность анализа удаленных образцов. Основная область применения ИСП-АЭС с лазерной абляцией (ЛА-ИСП-АЭС) — анализ неоднородных образцов с микронным разрешением.¹⁰⁷

Заметим, что уникальность лазерной абляции с прямой регистрацией эмиссионных спектров, т.е. ЛИЭС, раскрывается полностью только тогда, когда стоит задача дистанционного анализа или же локального микроанализа, поскольку классическая электрическая искра легко может быть сделана существенно мощнее лазерной с многократным превосходством по объему аналитической зоны и, соответственно, чувствительности. Стоимость аппаратуры для

электрической искры также значительно ниже стоимости лазерных устройств для абляции, причем анализ токонепроводящих образцов без их предварительной подготовки или обработки, а также аэрозолей, пыли и гари в газах вполне можно производить при помощи компактных электрических искровых источников.^{108,109} Тем не менее в лазерной искре часто удается контролировать параметры разряда более гибко, чем в электрической. Лазерный пробой свободен от характерного недостатка электрической искры — неконтролируемых стремительных перемещений («извивания») жгута контрагированного разряда. Более высокая температура в лазерной плазме обуславливает большую степень атомизации и линейности градуировки и уменьшает спектральные наложения.

В другом относительно простом, экспрессном и недорогом способе анализа поверхностей и приповерхностных слоев используются «холодные» тлеющие разряды (обычно при пониженных давлениях и комнатной температуре) для одновременной атомизации, возбуждения и ионизации образцов. Применяются разряды как постоянного тока, так и емкостные высокочастотные, как с полыми, так и с плоскими катодами (см. обзоры^{69,70}). Пределы определения у анализаторов с полым катодом обычно несколько лучше, чем у приборов с плоскими катодами (на уровне $\sim 10^{-4}\%$). Преимуществом высокочастотных разрядов является возможность прямого распыления (т.е. атомизации в плазме) токонепроводящих образцов и покрытий.

Постепенное распыление поверхности образца в «мягком» разряде и непрерывная регистрация спектров излучения позволяют проводить послойный анализ с беспрецедентно высоким разрешением по глубине ($\sim 1 \text{ нм}$). Скорость распыления можно уменьшить в режиме импульсного разряда. Для анализа особо чувствительных к повышенной температуре образцов (например, пленок, полимеров) также выгодно использовать импульсные разряды. Кроме того, импульсный разряд в ряде случаев позволяет получать двумерные спектральные изображения поверхности, т.е. проводить мгновенный анализ неоднородных поверхностей. При помощи тлеющих разрядов можно анализировать как очень большие площади поверхностей, так и очень маленькие пробы. Обзор по применению смесей различных газов для тлеющих разрядов сделан в работе¹¹⁰, а обзоры аналитических приложений для послойного анализа тонких пленок и целей охраны окружающей среды — в работах^{111–113}.

Безэталонный эмиссионный анализ возможен, если имеется адекватная теоретическая модель, устанавливающая зависимость между интенсивностями спектральных линий и концентрацией элементов в плазме.¹¹⁴ Плотные плазмы, такие как дуга, ИСП и лазерная искра, иногда можно рассматривать в приближении локального термодинамического равновесия (ЛТР). В модели ЛТР заселенности всех излучающих состояний атомов и ионов однозначно связаны с концентрацией элементов и температурой плазмы по закону Саха–Больцмана. Вычислив температуру по относительным интенсивностям линий, можно определить концентрации элементов с условием нормировки, что сумма всех концентраций равняется единице. Такая процедура безэталонного анализа (с учетом самопоглощения линий) была разработана для лазерной искры (см.¹¹⁵).[§] Аналогичная идея использовалась для косвенной градуировки ИСП-АЭС при анализе газов.¹¹⁶ В общем случае для описания плазмы (микроволновой, тлеющего разряда и др.) применяются более сложные модели, чем ЛТР.

[§] Одна из последних работ в этой области: I.B.Gornushkin, A.I.Kazakov, N.Omenetto, B.W.Smith, J.D.Wenefordner. *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 215 (2005).

IV. Атомная масс-спектрометрия

Для ионизации атомов пробы в масс-спектрометрическом анализе используют различные способы. В их число входят ионизация в плазменных источниках (электронным ударом, при столкновительной передаче заряда, в результате плазмо-химических реакций или выбивания вторичных ионов с поверхности), электротермическая ионизация (накаливаемые током проволоочки или нагреваемые графитовые стаканчики), ионизация паров в резонансном лазерном поле, ионизация радиоактивными источниками и др. Наиболее общие обзоры по аналитической атомной масс-спектрометрии содержатся в книгах^{17, 19, 20} и статьях^{3, 117–120}. Английский журнал *Journal of Mass Spectrometry* в каждом выпуске приводит библиографию по новым публикациям в области масс-спектрометрии.

Аналитическая масс-спектрометрия с ионизацией в плазме занимает в элементном анализе лидирующую позицию благодаря высокой чувствительности, многокомпонентности, универсальности и скорости анализа. Возможности современных ИСП-масс-спектрометров, коммерческие варианты которых появились чуть более 20 лет назад, в настоящее время оказались той точкой отсчета в аналитической атомной спектрометрии, с которой сравнивают любые другие методы или приборы. Действительно, ИСП-МС позволяет определять следовые количества сразу нескольких десятков элементов с динамическим диапазоном до 9 порядков величины вплоть до содержаний $\sim 10^{-9}\%$ в твердых пробах и $\sim 10^{-13}\%$ в идеальных водных растворах.

Данный метод чаще всего применяется для анализа объектов окружающей среды, геологических образцов и высокочистых веществ. Однако не только ИСП, но и другие виды плазмы широко используются для ионизации атомов, например тлеющий и коронный разряды, а также лазерная плазма (лазерная абляция и лазерная десорбция с поверхности). Индуктивный и коронный разряды обычно зажигают при атмосферном давлении, тлеющий — при низком или пониженном. Коронный разряд используется при масс-спектральном анализе газов.^{121, 122} Искровой разряд в вакууме также с успехом применяется как атомизатор-ионизатор проводящих и непроводящих образцов (последние в перемолотом виде запрессовывают в графитовые электроды).¹²³

В большинстве случаев в ИСП-МС применяются квадрупольные масс-спектрометры (обычно они дороже анализаторов ААС и ИСП-АЭС, но дешевле других видов масс-спектрометров). Одной из главных проблем ИСП-масс-спектрометров на основе квадруполей являются изобарные помехи, т.е. спектральные наложения изотопов различных элементов с одинаковым отношением заряда к массе. Кроме того, в аргоновой плазме наряду с полезными атомарными ионами формируются паразитные молекулярные ионы типа Ar_2^+ , ArO^+ , ArH^+ , ArOH^+ , ArN^+ и др., а также многозарядные ионы, которые вносят дополнительные спектральные помехи. Для того чтобы избавиться от этих наложений, используют секторные масс-спектрометры высокого разрешения с двойной фокусировкой (со скрещенными электростатическим и магнитным полями).^{124–127} Приборы высокого разрешения очень дороги, но высокочувствительны и позволяют фиксировать крайне малые различия в изобарных массах элементов.

Для снижения изобарных помех интересны разработки мультипольных реакционных ячеек, устанавливаемых в обычных квадрупольных масс-спектрометрах.^{128–131} Ячейку заполняют разреженным химически активным газом (например, аммиаком, кислородом или метаном), а определяемые ионы дрейфуют в ней под действием поля по направлению к основному масс-анализатору (квадруполю) и детектору.

В самом простом случае молекулы буферного газа в результате столкновений разбивают паразитные молекулярные ионы, образующиеся в ИСП, на отдельные атомы. Намного более эффективно преобразование (при обмене зарядами в ионно-молекулярных реакциях) конкретных паразитных ионов в молекулярные ионы с другой массой, что избавляет от специфических наложений. В качестве мультипольных ячеек применяют квадрупольные, гексапольные или октапольные системы.¹³¹ Иногда для тех же целей используют высокочастотные ионные ловушки. Лучше всего зарекомендовали себя квадрупольные динамические реакционные ячейки, которые перестраивают синхронно с основным масс-анализатором (т.е. в резонансе с определяемой атомной массой), при этом отсекая возможные вторичные помехи в верхнем и нижнем диапазонах масс. В результате обычные квадрупольные масс-спектрометры с мультипольными реакционными ячейками стали серьезной альтернативой очень дорогим секторным масс-спектрометрам высокого разрешения.

Поскольку квадрупольные масс-спектрометры по своему принципу являются сканирующими приборами, скорость (продуктивность) детектирования многоэлементных образцов невысока, так как время накопления, требуемое для регистрации каждого элемента вблизи предела его определения, составляет ~ 10 с. В связи с этим разрабатываются магнитные секторные масс-спектрометры с многоканальными матричными детекторами для одновременной регистрации сразу всех поступающих на фокальную поверхность ионов.^{125, 132–134} В аналогичных целях в настоящее время используют времяпролетные масс-спектрометры,^{135–138} позволяющие в каждом импульсе экстракции ионов получать сразу весь спектр элементов. Выпускаются коммерческие модели ИСП-времяпролетных масс-спектрометров.

В отличие от секторных многоканальных (многоколлекторных) масс-спектрометров времяпролетные масс-спектрометры давно применяются в аналитических исследованиях и существуют в различных вариантах аппаратного оформления. Однако потенциальные преимущества секторных масс-спектрометров связаны с тем, что они являются непрерывными и, соответственно, выигрывают по времени накопления, точности, устойчивости и возможности усреднения шумов. Времяпролетные масс-спектрометры способны одновременно регистрировать ионы в широком диапазоне масс; кроме того, они менее громоздки и менее дорогостоящие. Тот или иной способ одновременной регистрации особенно необходим в тех случаях, когда нужно исследовать быстროпротекающие или переменные процессы, например при хроматографическом или электрофоретическом разделении, проточно-инжекционном введении образца, электротермическом испарении, лазерной абляции или лазерной десорбции.

Сочетание ИСП-МС с прямым пробоотбором при помощи лазерной абляции (ЛА-ИСП-МС) позволяет избежать сложных и длительных процедур пробоподготовки и распыления образцов. Обзоры на эту тему уже упоминались выше.^{87, 90, 91, 120} Для обеспечения правильности определения следовых содержаний при очень низких пределах определения в ИСП-МС важную роль играет стерильность прямого лазерного пробоотбора, так как отсутствие необходимости в пробоподготовке резко снижает вероятность случайного загрязнения образцов при их подготовке к анализу. В то же время в ЛА-ИСП-МС иногда возникают нежелательные эффекты фракционирования элементов при транспортировке аэрозолей по трактам анализаторов.¹³⁹ Кроме того, бывает достаточно трудно обеспечить воспроизводимость и правильность градуировки. В тех случаях, когда важны измерения спектров в каждом лазерном импульсе, применяют

ИСП-секторные масс-спектрометры с матричными детекторами¹⁴⁰ или ИСП-времяпролетные масс-спектрометры.¹⁴¹

Существенно уменьшить габариты аппаратуры можно, используя напрямую плазму лазерной искры как атомизатор-ионизатор для масс-спектрометрии.¹⁴² Обычно в лазерно-искровой масс-спектрометрии (ЛИМС) применяются времяпролетные масс-спектрометры. В этом случае импульсный характер лазерной искры практически идеально согласуется с импульсным отбором ионов.^{143–146} Такие приборы превосходят по чувствительности эмиссионные лазерно-искровые анализаторы и могли бы конкурировать с ними по компактности,¹⁴⁷ если бы не необходимость непрерывной вакуумной откачки. Используя абляцию на резонансной длине волны, можно дополнительно понизить пределы определения.^{148, 149} При малой мощности лазерного излучения кратерообразных разрушений анализируемой поверхности не происходит, но атомарные и молекулярные ионы отрываются от нее в режиме десорбции. Регистрируя эти ионы времяпролетными масс-спектрометрами, можно очень бережно анализировать предметы искусства, ювелирные изделия или документы для судебной экспертизы.¹⁵⁰

Для послойного распыления тонких пленок, покрытий и других поверхностей используют тлеющие разряды (в основном с эмиссионной регистрацией спектров), достигая рекордной послойной разрешающей способности. Если в качестве детектора применять масс-спектрометр,^{69, 117} то можно понизить пределы определения на несколько порядков (вплоть до $\sim 10^{-7}\%$ при детектировании одного элемента). Неопределенности количественной градуировки при этом меньше,^{151, 152} чем в ЛА-ИСП-МС. Этот метод также успешно применяется для анализа объектов окружающей среды и ядерных отходов.¹¹³ В моделях спектрометров ИСП-МС фирмы Finnigan MAT модуль ИСП можно заменить на модуль с тлеющим разрядом постоянного тока. Недавно появились выпускаемые фирмой VG Elemental масс-спектрометры высокого разрешения с ионизацией в тлеющем разряде постоянного тока и высокочастотном разряде. Несмотря на их высокую стоимость, они уже находят различные применения — от анализа чистых металлов до анализа порошков и диэлектриков. Анализаторы с импульсным тлеющим разрядом и времяпролетным масс-спектрометром в самое последнее время начали производить в России.¹⁵³

Масс-спектрометрическая регистрация используется также в сочетании с другими плазменными источниками, такими как микроволновая плазма^{154, 155} и емкостная высокочастотная плазма в графитовой печи.¹⁵⁶ Однако гораздо чаще эти источники применяют в эмиссионной спектрометрии. Их достоинством является возможность введения в них, в том числе в непрерывном (проточном) режиме, малых объемов пробы. Микроволновая плазма позволяет проводить анализ при температуре, близкой к комнатной, а разряд в графитовой печи, наоборот, дает возможность устанавливать высокую температуру атомизации с отдельно регулируемой эффективностью ионизации в плазме. Масс-спектрометрический детектор позволяет снизить пределы определения по сравнению с аналогичными вариантами эмиссионной регистрации спектров, однако преодолены далеко не все конструкторские проблемы. Применение таких приборов оправдано в тех редких случаях, когда задача не может быть решена при помощи универсальных анализаторов ИСП-МС (например, из-за специфических спектральных наложений).

Одним из преимуществ масс-спектрометрии является возможность определения содержания различных изотопов и их соотношений. Наиболее точным методом измерения отношений изотопов на сегодня остается масс-спектрометрия с термической ионизацией (см. сравнение с другими

методами в работах^{157, 158}). Однако этот метод требует весьма трудоемкой пробоподготовки и практически неприменим как к тугоплавким веществам, так и к элементам с высокими потенциалами ионизации. Точные данные по изотопному составу необходимы для изучения синтеза, эволюции или абсолютного возраста образцов (геологических, органических, биологических и др.). На задачах климатологии сфокусировано основное внимание в обзоре¹⁵⁹ по традиционным методам определения стабильных изотопов в газообразных образцах (и любых других, которые можно преобразовать в газ) с помощью магнитных секторных масс-спектрометров.

Уникальную возможность избавления от изобарных наложений в масс-спектрометрии предоставляет метод селективной ионизации резонансным лазерным излучением (резонансно-ионизационная масс-спектрометрия, РИМС). Лазер (один или более) используют для оптического возбуждения и последовательного селективного перевода атомов определяемого элемента в ионизованное или автоионизационное состояние. Иногда атомизатор помещают в электрическое поле для снижения эффективного потенциала ионизации атомов. В качестве атомизатора может применяться, например, графитовая печь¹⁶⁰ или лазерная искра^{149, 161} в режиме малой мощности или десорбции¹⁶² для минимизации неселективной ионизации. Перспективно использование в этой схеме твердотельных перестраиваемых лазеров, в частности диодных лазеров.¹⁶³ Основная область применения — определение стабильных и долгоживущих изотопов, а также радиоактивных загрязнений. Пределы определения могут быть ниже фемтограмма при содержании редких изотопов относительно распространенных изотопов до $\sim 10^{-11}\%$. Этот метод использовался для определения уже более 40 элементов, в некоторых случаях проводился многоэлементный изотопный анализ.¹⁶⁴ Лазерные схемы ионизации многих элементов приведены в работе¹⁶⁵. Последняя информация по РИМС представлена в обзорах^{166, 167}.

Высокоэнергетическая масс-спектрометрия с использованием тандемных линейных ускорителей частиц ориентирована на определение космогенных и других изотопов крайне низкой природной распространенности (³H, ¹⁰Be, ¹⁴C, ²⁶Al, ³²Si, ³⁶Cl, ³⁹Ar, ⁴¹Ca, ⁵⁵Fe, ⁵⁹Ni, ⁸¹Kr, ⁹⁹Tc, ¹²⁹I, ¹⁸²Hf, ²⁴⁴Pu).^{168, 169} Этим методом можно определять очень низкие содержания конкретных изотопов (при отношении изотопов до $\sim 10^{-14}\%$). Столь высокая чувствительность обусловлена как несколькими ступенями селекции по массе и заряду иона, так и селекцией по потерям кинетической энергии на единицу пробега в газовом или полупроводниковом детекторе. Удельная потеря энергии зависит от заряда ядра (а не иона), что позволяет эффективно отсекаать изобарные помехи, но такие детекторы могут регистрировать только частицы с высокими скоростями. Распыление пробы обычно производится пучком ионов Cs⁺ в вакууме. Метод применяется в археологии, дендро- и геохронологии, климатологии, медицине, судебной экспертизе.^{168–172} Аппаратура обычно занимает площади в несколько десятков квадратных метров, но уже разрабатываются установки размером всего 2.25×1.25 м².

Интенсивно развиваются теория, аппаратура и применение спектрометрии ионной подвижности (см. обзор¹⁷³). Отличие этого метода от классической масс-спектрометрии состоит в том, что ионы разделяются по отношению заряда к массе не в вакууме, а дрейфуя под действием электрического поля в газовой среде. Главное преимущество — отсутствие необходимости вакуумной откачки и соответственно меньшая стоимость и возможность миниатюризации приборов при высокой чувствительности. Пока анализаторы ионной подвижности применяются лишь в газовом анализе (обнаружение загрязнений и отравляющих веществ в воздухе или

микропримесей в технологических газах).^{174–177} По мере развития, возможно, они найдут более широкое применение, так как очевидны преимущества сочетания детекторов такого типа с невакуумными источниками ионизации (например, лазерная абляция и десорбция, разряды при атмосферном или чуть пониженном давлении, включая микроплазменные). Растущий объем данных по применению мультипольных реакционных ячеек (основанных на дрейфе и реакциях ионов в газовой среде) в масс-спектрометрии также способствует развитию спектрометрии ионной подвижности.

В целях количественной градуировки, особенно для масс-спектрометрического анализа ультраследовых содержаний, когда приготовление эталонов невозможно, часто используется метод изотопного разбавления, например в ИСП-МС.^{178, 179} Повышения точности полуколичественного анализа в ИСП-МС можно добиться путем моделирования плазмохимических процессов.¹⁸⁰ Интересны работы по расчету относительной чувствительности¹⁸¹ и безэталонному анализу¹⁸² в ИСП-МС и ЛИМС.¹⁸³ Возможность получать сразу атомарные, молекулярные и фрагментарные спектры — еще одно важное преимущество масс-спектрометрии. Кроме того, этот метод можно сочетать с хроматографией или другими способами предварительного разделения химических компонентов (см. обзор¹⁸⁴).

V. Атомно-флуоресцентная спектрометрия

В настоящее время атомно-флуоресцентная спектрометрия (АФС) играет сравнительно небольшую роль в элементном анализе. Привлекательная особенность флуоресцентных методов состоит в принципиальной возможности одновременно сочетать достоинства абсорбционной и эмиссионной спектрометрии. В теории аналитический сигнал пропорционален концентрации атомов в основном (наиболее заселенном) состоянии (как и при поглощении), но измеряется он на «нулевом» или слабом фоне (как в эмиссионной спектрометрии). Селективность атомной флуоресценции очень высока, поскольку оба процесса поглощения и испускания фотонов являются дискретно-квантовыми. Возбуждение лишь определенных атомов на их характеристических спектральных линиях и экранирование детектора от прямых лучей источника света позволяет регистрировать флуоресценцию без использования каких-либо дисперсионных оптических приборов. Кроме того, можно модулировать возбуждающее излучение для более полного отсекаания посторонних фоновых засветок.

Перечисленные достоинства определяют область применения АФС. В основном развиваются два направления. Когда необходима высокая селективность и высокая чувствительность анализа, не достижимая другими методами, применяются лазерное (чаще всего импульсное) возбуждение флуоресценции и ее регистрация с использованием оптических и электронных схем, оптимизированных для вычитания неселективного фона, снижения влияния спектральных наложений и уменьшения шумов. В тех случаях, когда достаточно удовлетворительной чувствительности при простоте и экспрессности анализа и низкой стоимости аппаратуры, используются простые оптические фильтры (вместо дисперсионных спектрометров) и традиционные источники света, например лампы с полым катодом или высокочастотные безэлектродные лампы. Конечно, при слабых источниках и ненасыщенной флуоресценции возможен целый ряд недостатков, включая неселективное поглощение излучения в атомизаторе.

В связи с развитием химии стабильных и нестабильных легколетучих соединений растет интерес к простейшему варианту АФС с непрерывным вводом пробы в виде паров (например, ртути^{185–187}) или легколетучих гидридов и их

низкотемпературной атомизацией.^{188–193} Высокая селективность метода позволяет анализировать образцы весьма сложного химического состава с хорошей чувствительностью. В современных коммерческих атомно-флуоресцентных анализаторах¹⁹⁴ используются лампы с полым катодом, графитовый атомизатор и непрерывная подача пробы в виде летучих гидридообразующих соединений. Пределы определения часто оказываются ниже $10^{-7}\%$. Заметим, что применять такие соединения удобнее именно в сочетании с флуоресцентным или абсорбционным детектированием, но не с эмиссионным, поскольку введение больших количеств легколетучих соединений в плазму почти всегда вызывает нестабильность разряда.

В США выпускались промышленные спектрометры ИСП-АФС на лампах с полым катодом и со стандартным аэрозольным вводом пробы. Эти приборы использовали для определения некоторых металлов, у которых эмиссионные спектры слабые, но хорошо возбуждаются спектры флуоресценции. Плазма зажигалась в относительно «прохладном» режиме, чтобы лишь атомизировать пробу, но не генерировать слишком большой эмиссионный фон. Дальнейшее развитие метода связано¹⁹⁵ с применением новых источников света с большой спектральной яркостью излучения, а именно диодных лазеров или узкополосных светодиодов. Эти источники способны также улучшить характеристики простейших флуоресцентных анализаторов с вводом пробы в виде паров или легколетучих соединений.

Одним из главных преимуществ лазерного возбуждения флуоресценции является возможность реализовать режим насыщения (просветления) оптических переходов, добиваясь тем самым максимального уровня аналитического сигнала и одновременно уменьшая влияние тушения флуоресценции и ее зависимости от флуктуаций возбуждающего излучения. К сожалению, на протяжении последних 25 лет лазерная атомная флуоресценция развивалась очень медленно (см. обзор¹⁹⁶), что было обусловлено медленными темпами разработки перестраиваемой лазерной техники. Лазеры на красителях практически невозможно переключать в реальном времени с одного элемента на другой. Именно в одноэлементности анализа и заключается основной недостаток их применения в аналитических целях (хотя по отдельности более 40 элементов определяли при помощи АФС с возбуждением лазерами на красителях).

Динамический диапазон лазерной атомно-флуоресцентной спектрометрии (ЛАФС) может достигать 7 порядков (намного шире, чем в ААС). Кроме того, ЛАФС характеризуется лучшей линейностью по сравнению с ААС. Рекордно низкие пределы определения в ЛАФС находятся на уровне $\sim 10^{-11}\%$ (~ 0.1 фг) при анализе идеальных водных растворов в электротермическом атомизаторе.¹⁹⁶ Для трудноиспаряемых элементов (Eu, Y, Tl) лучшие результаты были получены при атомизации в тлеющем разряде. Много работ было выполнено при использовании пламени, ИСП, лазерной искры и других плазменных атомизаторов. В анализе газов плазма использовалась для предварительного заселения метастабильных состояний, из которых производилось дальнейшее лазерное возбуждение флуоресценции.⁴⁷

Около десяти лет назад появились новые твердотельные лазерные источники — оптические параметрические осцилляторы (ОПО) с перестраиваемым излучением,^{197–200} которое можно просканировать по всему спектру от 220 до 2000 нм за ~ 20 мин (такие источники ранее назывались параметрическими генераторами света). Используя современное программное обеспечение, можно сканировать излучение ОПО дискретно — прыжками с одной полезной линии на следующую, т.е. сократить время сканирования (точно так же, как это делается в новейших аналитических масс-спектрометрах). Очевидно, что источники ОПО открывают пер-

спективы для развития многоэлементной ЛАФС. Но пока по одновременному определению нескольких элементов методом лазерной флуоресценции, возбуждаемой ОПО, выполнены только единичные экспериментальные работы.^{201, 202}

На наш взгляд, в будущем возможно создание коммерческих приборов ЛАФС на основе ОПО, несмотря на их нынешнюю высокую стоимость. По стоимости ИСП-масс-спектрометр высокого разрешения сравним со спектрометром ИСП-АФС на основе ОПО. Но при практически одинаково высокой чувствительности масс-спектрометрии и лазерной АФС селективность АФС лучше, чем у масс-спектрометров высокого разрешения, и намного лучше, чем у квадрупольных или времяпролетных масс-спектрометров. Кроме того, теоретически чувствительность АФС должна быть выше, чем у масс-спектрометрии, поскольку каждый атом порождает лишь один ион, но может излучать до $\sim 10^8$ фотонов за секунду. Пропускная способность масс-спектрометров составляет обычно $\sim 10^{-6}$ от потока ионов, в то время как типичная эффективность сбора и регистрации фотонов находится на уровне $\sim 10^{-4}$. Коммерциализации анализаторов ЛАФС, возможно, будет способствовать разработка многофункциональных лазерных спектрометров с блочной архитектурой, ориентированных на применение нескольких методов анализа при помощи одного прибора.

Новые возможности для ЛАФС открываются в связи с прогрессом в разработках магнито-оптических (лазерных) ловушек для нейтральных атомов.²⁰³ Единичные атомы, в том числе их определенные изотопы, могут быть захвачены в ловушке, и резонансная флуоресценция от каждого индивидуального атома надежно зарегистрирована. Таким способом определялись редкие изотопы $^{81}\text{Kг}$ и $^{85}\text{Kг}$, естественное содержание которых находится на уровне 10^{-11} и $10^{-9}\%$ соответственно.²⁰⁴ Предел определения изотопа ^{41}Ca в биологических образцах при атомизации в печи составил менее $10^{-7}\%$ по отношению к распространенному ^{40}Ca (см.²⁰⁵). Столь низкие содержания редких изотопов до сих пор удавалось определять лишь с помощью высокоэнергетической масс-спектрометрии на ускорителях частиц. Конечно, аппаратура для ЛАФС с магнито-оптическими ловушками менее дорогостоящая и громоздкая. Лазерные ловушки уже успешно использовались для удержания атомов щелочных и щелочноземельных металлов, а также инертных газов (предварительно возбуждаемых в плазме до метастабильных уровней для лазерного манипулирования).

Можно надеяться, что дальнейшее развитие атомно-абсорбционных методов с использованием диодных лазеров будет также способствовать их применению в АФС. Высокая спектральная яркость (вследствие очень узкой линии излучения) диодных лазеров при их типичной оптической мощности ~ 1 мВт и фокусировке луча в зону диаметром ~ 1 мм позволяет достигать полного насыщения флуоресценции на сильных переходах, если ее тушение не очень существенно. Многоэлементный анализ может быть достигнута (так же, как и в ААС) за счет использования матриц диодных лазеров, включенных в мультиплексорные схемы. Однако до сих пор АФС с возбуждением диодными лазерами использовалась только в одноэлементном варианте.^{206–212}

Как и в адсорбционной спектрометрии, в насыщенной (лазерной) АФС существует принципиальная возможность абсолютного анализа. Эта возможность обусловлена простой теоретической зависимостью интенсивности насыщенной флуоресценции от концентрации атомов определяемых элементов и надежным знанием практической эффективности регистрации фотонов. К условиям, сформулированным Львовым,^{65, 66} которые необходимы для абсолютного абсорбционного анализа, в АФС добавляется еще требование достаточной мощности возбуждающего лазерного излучения. Измерение неселективного фона производится

отстройкой лазера с линии поглощения. Если же мощность источника возбуждения не является насыщающей, то интенсивность флуоресценции обычно зависит от многих трудно учитываемых факторов, которые вынуждают производить градуировку по эталонам для количественного анализа.

Отметим, что на данном этапе практическое применение ЛАФС в основном ограничено кругом задач, где требуются очень высокая чувствительность и селективность анализа. Приготовление, хранение и использование стандартных (эталонных) растворов для градуировки аппаратуры в диапазоне крайне низких концентраций элементов связаны с серьезными трудностями и требуют предосторожностей из-за большой вероятности внесения случайных загрязнений на любом из этапов градуировки. В связи с этим разработка методов абсолютного (даже полуколичественного) анализа приобретает принципиально важное значение. Идея абсолютной АФС тем более привлекательна, что в этом методе зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого элемента обычно имеет высокую степень линейности.

VI. Атомно-ионизационная спектрометрия

Атомно-ионизационный анализ основан на селективной ступенчатой ионизации атомов (в подавляющем большинстве случаев лазерной) и по своему принципу весьма похож на метод РИМС. Однако в данном методе после ионизации регистрируются не массы ионов, а интенсивность тока, обусловленного образованием электрон-ионных пар. При этом под резонансно-ионизационной спектрометрией обычно понимается двух- или трехступенчатая чисто лазерная фотоионизация атомов чаще всего в вакууме, как в РИМС. Другой более распространенный вариант метода — спектрометрия с лазерно-интенсифицированной ионизацией (Laser-Enhanced Ionization, LEI) в плазмах при атмосферном давлении, где определяемые атомы селективно переводят лазерным излучением на высоковозбужденные уровни, вызывая тем самым усиление (до 8 порядков) тепловой столкновительной ионизации. Оптогальваническая спектрометрия также основана на похожей схеме с использованием газоразрядной плазмы при пониженных давлениях для катодного распыления образца, лазерного возбуждения атомов и регистрации изменений тока вследствие изменений скорости ионизации, обусловленных здесь в значительной мере нетермическими механизмами.

Главным достоинством всех вариантов атомно-ионизационного метода является высокая чувствительность при относительной простоте аппаратуры, особенно при использовании диодных лазеров. Эффективность сбора и регистрации единичных электронов как в вакууме, так и в слабоионизованных плазмах (обычно концентрация электронов в пламени $< 10^9$ см $^{-3}$) может, в принципе, быть сделана близкой к 100%. Высокостабильные лампы с полым катодом, характеризующиеся флуктуациями тока плазмы на уровне дробовых шумов, также позволяют надежно регистрировать очень слабые оптогальванические сигналы (~ 1 нА). Простая регистрация тока уменьшает селективность данного метода по сравнению с более сложным масс-спектральным или лазерно-флуоресцентным детектированием. Основным недостатком оказывается сильная зависимость от состава образца (особенно при наличии легкоионизируемых элементов, которые не только увеличивают фоновые шумы, но и могут менять электрическое поле между электродами за счет образования объемного заряда). Кроме того, при лазерно-интенсифицированной ионизации в пламени возникают помехи из-за паразитной многофотонной ионизации молекул и радикалов пламени, таких как NO, CO, O $_2$ и другие.

Среди различных вариантов атомно-ионизационного анализа лидирует лазерно-интенсифицированная иониза-

ционная спектрометрия (ЛИИС), хотя и ее развитие сдерживается из-за отсутствия удобных перестраиваемых лазеров. Метод ЛИИС обеспечивает низкие пределы определения $\sim 10^{-10}\%$ (~ 1 фг) при весьма малых количествах пробы (менее 1 пг) и достаточно простой аппаратуре. Для дальнейшего увеличения чувствительности возможно применение лавинной ионизации, т.е. усиления тока от первичных электрон-ионных пар в 10^3 – 10^5 раз.^{213, 214} Использование наносекундных лазеров и регистрирующей электроники с наносекундным временным разрешением позволяет в ряде случаев отсечь быстрый отклик вследствие паразитной молекулярной ионизации от более медленного столкновительно-ионизационного отклика ЛИИС при пониженных давлениях.²¹⁵ Уменьшению паразитной ионизации также способствует экранирование пламени от воздуха внешним концентрическим потоком аргона.^{216, 217}

Для ввода пробы в пламя и более полной атомизации в сочетании с ЛИИС можно использовать предварительное электротермическое испарение,²¹⁸ преобразование образца в легколетучие соединения²¹⁷ или проточно-инжекционный ввод с возможностью сорбционного накопления.²¹⁹ Достоинства ЛИИС для микроанализа раскрываются в сочетании с предварительным хроматографическим разделением,²²⁰ а также с лазерно-искровым пробоотбором в пламя.^{216, 221–223} Поскольку лазерная искра создает высокую температуру и большую концентрацию заряженных частиц, пробоотбор и регистрацию сигнала разделяют либо во времени,^{221, 222} либо в пространстве.^{216, 223} В последнем случае продукты лазерной абляции (аэрозоль) выносятся потоком аргона в миниатюрное пламя, где и возбуждается сигнал ЛИИС по аналогии с методами ЛА-ИСП-МС или ЛА-ИСП-АЭС. Использование минигорелки уменьшает фактор разбавления аэрозоля при анализе. Такая схема открывает возможности определения микропримесей в каждом импульсе лазерной абляции (по 15 атомов на импульс²¹⁴). Возможно также определение сразу нескольких элементов (Pb, In) в пробах.²²³

Электротермическая атомизация в инертной атмосфере в графитовой печи может стать альтернативой использованию пламени в ЛИИС. Таким способом можно достичь весьма низких пределов определения содержания благородных металлов.²²⁴ Прямое сравнение пределов определения в ЛИИС и ЛАФС в одинаковых условиях показывает, что лазерно-флуоресцентный анализ оказывается более чувствительным,^{217, 225} если мощность лазерной накачки достаточна для насыщения флуоресценции. Однако в наиболее оптимальных для ЛИИС условиях (частота столкновений $> 10^9$ с⁻¹) квантовый выход флуоресценции мал из-за процессов тушения. В случае ненасыщенных переходов ЛАФС проигрывает по сравнению с ЛИИС.²²⁰ Полного насыщения всех оптических ступеней в ЛИИС добиться принципиально трудно, поскольку вероятности переходов на высоковозбужденные уровни обычно малы.

Интересно сравнить пределы определения метода ЛИИС и чисто лазерной резонансной фотоионизации в парах металлов при атмосферном давлении.²²⁴ Например, для атомов серебра двухступенчатая резонансная фотоионизация через автоионизационный уровень приводит к лучшему пределу определения ($2 \cdot 10^{-11}\%$), чем при двухлазерной схеме ЛИИС ($2 \cdot 10^{-10}\%$). Успех той или иной схемы в общем случае зависит от соотношения эффективностей столкновительной ионизации и оптической накачки автоионизационных состояний. Однако возрастание скорости ионизации в двух- и трехступенчатых схемах обычно на несколько порядков больше, чем при одной ступени лазерного возбуждения. Комплексный лазерный спектрометр для лазерной ионизации как в вакууме, так и в пламени был создан для исследовательских аналитических целей.^{226, 227} Недавние разработки, связанные с методом ЛИИС, обсуждаются в обзоре²²⁸, более

ранние материалы систематизированы в монографиях^{36, 229} и обзоре⁴⁰.

Лазерная оптогальваническая спектрометрия (ЛОГС) привлекательна тем, что в ней простая электрическая газоразрядная схема используется одновременно для атомизации образцов и для детектирования фотоэлектронов. В работах^{230, 231} обобщены литературные данные по оптогальванической регистрации атомов в общей сложности 40 элементов (есть также данные для индия²³²). Простота аппаратного исполнения, конечно, может быть обеспечена только в случае применения диодных лазеров,^{233–235} преимущество которых состоит не только в миниатюрности, но и в способности разрешать спектры изотопов. Узкий одномодовый спектр генерации диодных лазеров повышает селективность анализа. До реальных аналитических приложений, насколько нам известно, пока доведены лишь методики определения ртути²³⁶ и изотопов урана.^{233, 234}

Прототип мобильного анализатора изотопов урана (важнейшего в ядерной энергетике элемента) на основе ЛОГС с модулированным диодным лазером и синхронным детектированием описан в работе²³³. С помощью этого прибора определяли изотопы ²³⁵U, ²³⁶U и ²³⁸U в обогащенных и обедненных образцах оксидов и фторидов урана. В лабораторных условиях²³⁴ подобным способом возможно измерение отношения изотопов ²³⁵U : ²³⁸U до 0.02% с пределом определения концентрации атомов в аналитической зоне $\sim 10^7$ см⁻³. Такая чувствительность сравнима с достигаемой в методе ААС при идентичной модуляции длины волны диодного лазера.²³⁴ Таким же способом можно определять многие другие изотопы актинидов и лантанидов.

Метод ЛОГС с высокочастотными безэлектродными разрядами²³¹ исключает загрязнения, вносимые электродами, и, в принципе, позволяет непосредственно анализировать токонепроводящие образцы. В этом случае изменения импеданса плазмы под действием лазерного излучения измеряются отдельной индуктивной резонансной катушкой. В оптогальванической спектрометрии обычно используются «холодные» плазмы с температурой около 300 К. Это удобно, например, при анализе газов,^{231, 235} но вызывает сложности с атомизацией аэрозолей. Сравнение аналитических характеристик методов ЛОГС и ЛИИС для определения металлов в частичках дыма²³⁷ показало бесспорные преимущества ЛИИС в отношении полноты атомизации при температуре пламени ~ 2500 К.

В то же время характерные шумы в ЛИИС определяются именно разбросом тепловых (и турбулентных) скоростей заряженных частиц в пламени. Таким образом, снижение шумов, в принципе, возможно за счет уменьшения температуры. Зато в ЛОГС увеличение количества атомов в аналитической зоне возможно за счет повышения давления. В этих целях предлагается²³⁵ использовать несамостоятельные разряды при атмосферном давлении и комнатной температуре с концентрацией электронов $\sim 10^{12}$ см⁻³, что ниже порога газоразрядного пробоя. Шумы электрического тока в такой системе уменьшаются до ~ 0.1 пА ($\Delta I/I \approx 10^{-8}$). Оценка предела определения возбужденных атомов водорода H* в неоне по оптогальваническому отклику на модулированное излучение диодного лазера составила $\sim 10^{-12}\%$ (при накачке на линии 656 нм). Для других элементов чувствительность может быть еще выше в случае, если схема лазерного возбуждения позволяет подняться ближе к потенциалу ионизации.

Проблема образования объемного заряда также в значительной мере снимается, поскольку для сбора полезных электронов используется лишь слабое электрическое поле (~ 100 В·см⁻¹), не искажающее параметры плазмы, в то время как в ЛИИС обычно применяются поля ~ 1000 В·см⁻¹. Отметим, что необходимые условия для

реализации такой концепции могут осуществляться в далеком послесвечении лазерной искры.

В целом атомно-ионизационная спектрометрия пока на практике используется мало, но продолжает развиваться и имеет свои перспективы. Как и для других лазерных методов, сдерживающим фактором является медленный прогресс в разработке перестраиваемых лазеров, пока не обеспечивающих практическую многоэлементность анализа. Высокая чувствительность степени ионизации к химическому составу основы также относится к серьезным недостаткам этого метода. Одним из потенциально важных достоинств атомно-ионизационного метода является его принципиальная абсолютность. Абсолютное число собранных электронов (заряд) равняется абсолютному числу детектируемых атомов, 100%-ная ионизация которых может быть легко обеспечена в аналитическом объеме, ограниченном размерами пересечения лазерных пучков, а учет неселективного фона произведен путем спектральной перестройки лазера через весь контур аналитической линии поглощения. Необходимо знать атомизированную массу или полноту испарения пробы, а также динамику транспортировки паров. Эти параметры могут быть рассчитаны при помощи математических моделей.

VII. Пробоподготовка, ввод пробы, атомизация и обработка данных

Мы укажем лишь малую часть последних обзорных статей из огромного числа работ по совершенствованию, автоматизации и миниатюризации оборудования для пробоподготовки,^{238–241} в том числе с использованием программируемых микроволновых печей-реакторов,^{240, 241} а также по дальнейшей интеграции стадии пробоподготовки с процессом ввода образцов. Сюда, в частности, относятся разнообразны методы предварительного физико-химического разделения, концентрирования и экстракции (см., например, обзор²⁴² по концентрированию микрокомпонентов). Много работ выполняется по сочетанию хроматографического разделения с непрерывным атомным спектрометрическим анализом состава элюентов.^{184, 243–247} Большую популярность в последнее время приобрел метод непрерывного проточно-инжекционного ввода пробы.^{248–251} Все большее распространение получают методы ввода пробы в виде паров легколетучих химических соединений.^{252–256}

Продолжают совершенствоваться методы электротермического испарения,^{257–259} а также их комбинации с химическим преобразованием проб в летучие соединения и непрерывным проточно-инжекционным вводом.^{260, 261} Обсуждаются²⁶¹ возможности полной автоматизации всего процесса предварительного концентрирования, разделения, испарения, ввода и атомизации образцов, в том числе при помощи микроволновых печей для интенсификации химического преобразования проб, а также возможности непосредственного ввода больших количеств неразбавленных органических растворителей, вязких жидкостей в виде эмульсий и твердых нерастворимых образцов в виде густых суспензий. Опубликованы также обзоры^{262, 263} по применению простых вольфрамовых и молибденовых электротермических атомизаторов. Большое внимание уделяется дальнейшим исследованиям по усовершенствованию распыления при вводе анализируемых растворов в индуктивно связанную и микроволновую плазму.^{264, 265} Целям элементного анализа посвящена весомая доля работ по введению и испарению растворенных проб через высоковольтные электрогидродинамические микрораспылители^{266–269} (в оригинале такой метод распыления был назван «экстракция растворенных ионов при атмосферном давлении», но сейчас чаще упоминается как электрораспыление или электроспрей).

Во многих работах затрагиваются вопросы программного обеспечения для автоматизации аналитических приборов и новых методов математической обработки данных. Журнал *Analytical Chemistry* каждые два года публикует детальные обзоры по этой теме (последний из них — обзор²⁷⁰). Наиболее распространенные подходы, используемые в современной спектроскопии, систематизированы в работах^{271, 272}. Существенного улучшения воспроизводимости и правильности результатов анализа удается достигать при помощи многомерных матричных и кластерных методов статистической обработки данных. Такие методы позволяют распознавать и учитывать влияние неизвестных активных факторов (например, наличия неопределяемых примесей, дрейфа и др.) без проведения частых переградуировок аппаратуры или ограничиться лишь одной «вечной» градуировкой. В некоторых случаях появляется возможность переноса градуировки с одного спектрометра на все семейство спектрометров данного типа.²⁷³ Математическое моделирование, как уже упоминалось, открывает возможности и для абсолютного (безэталоного) анализа.

Развитие компьютерных методов управления, самодиагностики и самоконтроля в аналитическом приборостроении, а также комплексной обработки аналитических данных в значительной мере обусловлено впечатляющими достижениями в смежных областях. В дальнейшем следует ожидать применения методов цифрового распознавания изображений, машинного самообучения, цифровой фильтрации шумов, преобразований гиперспектральных пространственных изображений. Вычислительные методы с использованием генетических алгоритмов и искусственных нейронных сетей, несомненно, найдут свое применение для спектрометрических целей.²⁷⁴ Существуют широкие перспективы для будущего развития этих направлений, но уже сейчас в ряде случаев непрерывная автоматическая самодиагностика и программное обеспечение позволяют аналитическим приборам «подсказывать» оператору пути решения поставленных задач или указывать на возможные ошибки.

VIII. Заключение

Среди совокупности методов аналитической атомной спектрометрии в настоящее время бесспорными лидерами являются ААС, ИСП-АЭС и ИСП-МС. В эмиссионном анализе и масс-спектрометрии за несколько последних десятилетий индуктивно связанная плазма в значительной степени вытеснила другие источники возбуждения и ионизации атомов. Среди этих универсальных многоэлементных методов наилучшей чувствительностью в целом характеризуется ИСП-МС. Электротермические атомизаторы продолжают играть ведущую роль в абсорбционном анализе. В самое последнее время лидирующим способом прямого анализа твердых образцов становится лазерная искра, причем развитие метода идет по трем основным направлениям: прямая лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия, лазерно-искровая масс-спектрометрия и лазерная абляция с переносом аэрозоля в ИСП-МС.

В атомно-абсорбционной спектрометрии следует ожидать увеличения использования диодных лазеров и светодиодов в качестве источников излучения, а также оптических резонаторов для увеличения эффективного пути поглощения. Применение методов атомной флуоресценции и ионизации пока будет ограничиваться лишь отдельными задачами, а дальнейшее развитие зависит в первую очередь от разработки твердотельных перестраиваемых лазеров. Тем не менее в тех случаях, когда необходима предельная чувствительность для детектирования единичных атомов и их отдельных изотопов, лазерная флуоресценция и резонансная

ионизация уже сейчас начинают конкурировать с высокоэнергетической масс-спектрометрией на ускорителях.

В развитии аналитического приборостроения можно выделить несколько наиболее общих тенденций:

— попытки объединить все стадии анализа, включая пробоподготовку, в одном приборе (пробоподготовка остается трудоемкой и наименее воспроизводимой процедурой);

— стремление обеспечить высокую чувствительность и низкие пределы определения при уменьшении размеров пробы и увеличении производительности анализа;

— максимальное насыщение программным обеспечением, максимальная автоматизация, предоставление возможности включать, выключать и диагностировать прибор, а также считывать результаты анализа через Интернет;

— миниатюризация (использование диодных лазеров, микроплазмы и т.д.), компактность или мобильность анализаторов;

— первые шаги к блочно-составной архитектуре многофункциональных спектрометров, обеспечивающих осуществление нескольких методов анализа на одном приборе.

Актуальность обсуждаемых в обзоре проблем подтверждают и последние обзоры по данной тематике.^{275–279} Нет сомнений, что методы аналитической атомной спектроскопии будут и в дальнейшем играть важнейшую роль в научных исследованиях, лабораторной практике, в промышленности и других самых разных областях человеческой деятельности.

Литература

1. E.H.Evans, J.A.Day, A.Fisher, W.J.Price, C.M.M.Smith, J.F.Tyson. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 775 (2004)
2. E.H.Evans, J.A.Day, W.J.Price, C.M.M.Smith, K.Sutton, J.F.Tyson. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 808 (2003)
3. J.R.Bacon, J.C.Greenwood, L.van Vaeck, J.G.Williams. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1020 (2004)
4. S.J.Hill, T.A.Arowolo, O.T.Butler, J.M.Cook, M.S.Cresser, C.Harrington, D.L.Miles. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 301 (2004)
5. A.Fisher, P.S.Goodall, M.W.Hinds, S.M.Nelms, D.M.Penny. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1567 (2004)
6. A.Taylor, S.Branch, D.Halls, M.Patriarca, M.White. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 505 (2004)
7. N.H.Bings, A.Bogaerts, J.A.C.Broekaert. *Anal. Chem.*, **76**, 3313 (2004)
8. N.H.Bings, A.Bogaerts, J.A.C.Broekaert. *Anal. Chem.*, **74**, 2691 (2002)
9. J.D.Winefordner, I.B.Gornushkin, T.Corrrell, E.Gibb, B.W.Smith, N.Omenetto. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1061 (2004)
10. А.А.Пупышев, А.К.Луцак. *Аналит. контроль*, **4**, 141 (2000)
11. М.А.Большов. *Завод. лаб.*, **70**, 3 (2004)
12. *Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis*. (Ed. M.Cullen). Blackwell, Oxford; CRC Press, Boca Raton, 2004
13. *Advances in Atomic Spectroscopy. Vol. 7*. (Ed. J.Sneddon). Elsevier, Amsterdam, 2002
14. А.А.Пупышев, Д.А.Данилова. *Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму*. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, Екатеринбург, 2002
15. B.Welz, M.Sperling. *Atomic Absorption Spectrometry. (3rd Ed.)*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999
16. J.A.C.Broekaert. *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002
17. *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*. (Eds R.K.Marcus, J.A.C.Broekaert). Wiley and Sons, Chichester, 2003
18. Y.I.Lee, K.Song, J.Sneddon. *Laser-Induced Breakdown Spectrometry*. Nova Science Publishers, Huntington, 2000
19. *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences*. (Ed. P.Silvester). Mineralogical Association of Canada, St. John's, 2001
20. J.R.de Laeter. *Applications of Inorganic Mass Spectrometry*. Wiley Interscience, New York, 2001
21. *Cavity-Ringdown Spectroscopy. An Ultratrace-Absorption Measurement Technique*. (Eds K.W.Busch, M.A.Busch). American Chemical Society, Washington, 1999
22. B.Welz. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 2081 (1999)
23. K.W.Jackson. *Anal. Chem.*, **72**, R159 (2000)
24. M.Schuetz, J.Murphy, R.E.Fields, J.M.Harnly. *Spectrochim. Acta, Part B*, **55**, 1895 (2000)
25. J.M.Harnly. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 137 (1999)
26. B.Welz, M.G.R.Vale, M.M.Silva, H.Becker-Ross, M.D.Huang, S.Florek, U.Heitmann. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1043 (2002)
27. A.K.Gilmutdinov, K.Y.Nagulin, M.Sperling. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1375 (2000)
28. D.J.Butcher, A.Zybin, M.A.Bolshov, K.Niemax. *Rev. Anal. Chem.*, **20**, 79 (2001)
29. A.Zybin, J.Koch, H.D.Wizemann, J.Franzke, K.Niemax. *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 1 (2005)
30. A.A.Bol'shakov, B.A.Crudon, S.P.Sharma. *Proc. SPIE*, **5339**, 415 (2004)
31. P.A.Martin. *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 201 (2002)
32. P.Werle, F.Slemr, K.Maurer, R.Kormann, R.Mücke, B.Jänker. *Opt. Lasers Eng.*, **37**, 101 (2002)
33. P.Kluczynski, J.Gustafsson, A.M.Lindberg, O.Axner. *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**, 1277 (2001)
34. T.Ban, H.Skenderovic, S.Ter-Avetisyan, G.Pichler. *Appl. Phys. B*, **72**, 337 (2001)
35. D.Aumiller, T.Ban, R.Beuc, G.Pichler. *Appl. Phys. B*, **76**, 859 (2003)
36. *Лазерная аналитическая спектроскопия*. (Под ред. В.С.Летохова). Наука, Москва, 1986
37. G.Berden, R.Peeters, G.Meijer. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 565 (2000)
38. S.S.Brown. *Chem. Rev.*, **103**, 5219 (2003)
39. D.B.Atkinson. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **128**, 117 (2003)
40. J.D.Winefordner, I.B.Gornushkin, D.Pappas, O.I.Matveev, B.W.Smith. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1161 (2000)
41. C.Wang, F.J.Mazzotti, G.P.Miller, C.B.Winstead. *Appl. Spectrosc.*, **56**, 386 (2002)
42. C.J.Wang, F.J.Mazzotti, G.P.Miller, C.B.Winstead. *Appl. Spectrosc.*, **57**, 1167 (2003)
43. Y.X.Duan, C.J.Wang, C.B.Winstead. *Anal. Chem.*, **75**, 2105 (2003)
44. A.Schwabedissen, A.Brockhaus, A.Georg, J.Engemann. *J. Phys. D*, **34**, 1116 (2001)
45. W.M.M.Kessels, J.P.M.Hoefnagels, M.G.H.Boogaarts, D.C.Schram, M.C.M.van de Sanden. *J. Appl. Phys.*, **89**, 2065 (2001)
46. V.Bulatov, A.Khalmanov, I.Schechter. *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 1282 (2003)
47. A.A.Bol'shakov, N.V.Golovenkov, S.V.Oshemkov, A.A.Petrov. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 355 (2002)
48. C.B.Winstead, F.J.Mazzotti, J.Mierzwa, G.P.Miller. *Anal. Commun.*, **36**, 277 (1999)
49. S.Tao, F.J.Mazzotti, C.B.Winstead, G.P.Miller. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **125**, 1021 (2000)
50. S.Spuler, M.Linne, A.Sappey, S.Snyder. *Appl. Opt.*, **39**, 2480 (2000)
51. S.Potapov, E.Izrailov, V.Vergizova, M.Voronov, S.Suprunovich, M.Slyadnev, A.Ganeev. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 564 (2003)
52. D.S.Gough. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 2067 (1999)
53. M.Miclea, K.Kunze, J.Franzke, K.Niemax. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1585 (2002)
54. А.Б.Волынский. *Журн. аналит. химии*, **58**, 1015 (2003)
55. А.Б.Волынский. *Журн. аналит. химии*, **59**, 566 (2004)
56. H.M.Ortner, E.Bulska, U.Rohr, G.Schlemmer, S.Weinbruch, B.Welz. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1835 (2002)
57. Ю.В.Рогульский, Р.И.Холодов, Л.Ф.Суходуб. *Журн. аналит. химии*, **55**, 360 (2000)
58. R.Oikari, V.Haeyrinen, R.Hernberg, L.Kettunen. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1421 (2002)
59. H.D.Projahn, U.Steeg, J.Sanders, E.Vanclay. *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 1083 (2004)
60. В.В.Берцев, В.Б.Борисов, В.М.Немец, Д.С.Скворцов, А.А.Соловьев. *Завод. лаб.*, **68**, 12 (2002)

61. L.O.Leal, N.V.Semenova, R.Forteza, V.Cerda. *Talanta*, **64**, 1335 (2004)
62. N.M.M.Coelho, A.C.da Silva, C.M.da Silva. *Anal. Chim. Acta*, **460**, 227 (2002)
63. C.Kabenger, P.Bodart, P.Hubert, L.Thunus, A.Noirfalise. *J. AOAC Int.*, **85**, 122 (2002)
64. M.Plessi, D.Bertelli, A.Monzani. *J. Food Compos. Anal.*, **14**, 461 (2001)
65. B.V.L'vov. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 2063 (1999)
66. B.V.L'vov. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 1637 (1999)
67. A.Bogaerts, E.Neyts, R.Gijbels, J.van der Mullen. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 609 (2002)
68. J.A.C.Broekaert. *Spectrochim. Acta, Part B*, **55**, 739 (2000)
69. M.R.Winchester, R.Payling. *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 607 (2004)
70. J.Angeli, A.Bengtson, A.Bogaerts, V.Hoffmann, V.-D.Hodoroaba, E.Steers. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 670 (2003)
71. R.K.Marcus, E.H.Evans, J.A.Caruso. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1 (2000)
72. Н.П.Заксас, И.Р.Шелпакова, В.Г.Герасимов. *Журн. аналит. химии*, **58**, 254 (2003)
73. А.С.Черевко, Г.Е.Полякова. *Журн. аналит. химии*, **60**, 165 (2005)
74. S.Luan, R.G.Schleicher, M.J.Pilon, F.D.Bulman, G.N.Coleman. *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**, 1143 (2001)
75. H.Becker-Ross, S.Florek, H.Franken, B.Radziuk, M.Zeiher. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 851 (2000)
76. S.Florek, C.Haisch, M.Okruss, H.Becker-Ross. *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**, 1027 (2001)
77. J.M.Mermet. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1065 (2002)
78. B.Rosenkranz, J.Bettmer. *TrAC, Trends Anal. Chem. (Pers. Ed.)*, **19**, 138 (2000)
79. W.J.Yang, H.Q.Zhang, A.M.Yu, Q.H.Jin. *Microchem. J.*, **66**, 147 (2000)
80. S.Y.Lu, C.W.LeBlanc, M.W.Blades. *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 256 (2001)
81. P.Grinberg, R.C.Campos, Z.Mester, R.E.Sturgeon. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 902 (2003)
82. P.Grinberg, R.C.Campos, R.E.Sturgeon. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 693 (2002)
83. J.Franzke, K.Kunze, M.Miclea, K.Niemax. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 802 (2003)
84. V.Karanassios. *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 909 (2004)
85. J.A.C.Broekaert. *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 182 (2002)
86. E.Tognoni, V.Palleschi, M.Corsi, G.Cristoforetti. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1115 (2002)
87. R.E.Russo, X.Mao, H.Liu, J.Gonzalez, S.S.Mao. *Talanta*, **57**, 423 (2002)
88. W.B.Lee, J.Y.Wu, Y.I.Lee, J.Sneddon. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **39**, 27 (2004)
89. K.Song, Y.I.Lee, J.Sneddon. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **37**, 89 (2002)
90. D.Günther, I.Horn, B.Hattendorf. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368**, 4 (2000)
91. R.E.Russo, X.Mao, J.J.Gonzalez, S.S.Mao. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1072 (2002)
92. V.Sturm, R.Noll. *Appl. Opt.*, **42**, 6221 (2003)
93. J.D.Hybl, G.A.Lithgow, S.G.Buckley. *Appl. Spectrosc.*, **57**, 1207 (2003)
94. J.E.Carranza, B.T.Fisher, G.D.Yoder, D.W.Hahn. *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**, 851 (2001)
95. U.Panne, R.E.Neuhauser, C.Haisch, H.Fink, R.Niessner. *Appl. Spectrosc.*, **56**, 375 (2002)
96. L.Peter, V.Sturm, R.Noll. *Appl. Opt.*, **42**, 6199 (2003)
97. R.G.Wiens, R.E.Arvidson, D.A.Cremers, M.J.Ferris, J.D.Blacic, F.P.Seelos, K.S.Deal. *J. Geophys. Res., E (Planets)*, **107**, No. 8003 (2002)
98. A.K.Knight, N.L.Scherbarth, D.A.Cremers, M.J.Ferris. *Appl. Spectrosc.*, **54**, 331 (2000)
99. J.J.Zayhowski, A.L.Wilson. *IEEE J. Quantum Electron.*, **38**, 1449 (2002)
100. В.И.Царев, О.А.Букин, С.С.Голик, А.А.Ильин, М.В.Тренина. *Исследовано в России*, **6**, 2108 (2003) (<http://zhurnal.apec.relarn.ru/articles/2003/174.pdf>)
101. S.Palanco, A.Alises, J.Cunat, J.Baena, J.J.Laserna. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 933 (2003)
102. M.D.Cheng. *Fuel Process. Technol.*, **65**, 219 (2000)
103. I.B.Gornushkin, K.Amponsah-Manager, B.W.Smith, N.Omenetto, J.D.Winefordner. *Appl. Spectrosc.*, **58**, 762 (2004)
104. А.А.Антипов, А.З.Грасюк, С.В.Ефимовский, С.В.Курбасов, Л.Л.Лосев, В.И.Сосков. *Квантовая электроника*, **25**, 31 (1998)
105. L.St-Onge, V.Detalle, M.Sabsabi. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 121 (2002)
106. S.L.Lui, N.H.Cheung. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 5114 (2002)
107. Л.П.Житенко, Ю.В.Талдонов, Л.Е.Озерова, В.П.Обрезумов. *Завод. лаб.*, **67**, 22 (2001)
108. A.J.R.Hunter, R.T.Wainner, L.G.Piper, S.J.Davis. *Appl. Opt.*, **42**, 2102 (2003)
109. A.J.R.Hunter, S.J.Davis, L.G.Piper, K.W.Holtzclaw, M.E.Fraser. *Appl. Spectrosc.*, **54**, 575 (2000)
110. K.Wagatsuma. *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**, 465 (2001)
111. K.Shimizu, H.Habazaki, P.Skeldon, G.E.Thompson. *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 1573 (2003)
112. S.Baude, J.A.C.Broekaert, D.Delfosse, N.Jakubowski, L.Fuechtjohann, N.G.Orellana-Velado, R.Pereiro, A.Sanz-Medel. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1516 (2000)
113. M.Betti, L.A.de las Heras. *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 1359 (2004)
114. В.С.Бураков, В.В.Кириш, П.А.Науменков, С.Н.Райков. *Журн. прикл. спектроск.*, **71**, 676 (2004)
115. D.Bulajic, M.Corsi, G.Cristoforetti, S.Legnaioli, V.Palleschi, A.Salvetti, E.Tognoni. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 339 (2002)
116. A.A.Bol'shakov, G.G.Glavin, R.M.Barnes. *ICP Inf. Newslett.*, **26**, 136 (2000)
117. J.S.Becker, H.-J.Dietze. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **228**, 127 (2003)
118. J.S.Becker, H.-J.Dietze. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **197**, 1 (2000)
119. G.M.Hieftje, J.H.Barnes, O.A.Gron, A.M.Leach, D.M.McClenathan, S.J.Ray, D.A.Solyom, W.C.Wetzel, M.B.Denton, D.W.Koppelaar. *Pure Appl. Chem.*, **73**, 1579 (2001)
120. J.S.Becker. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1805 (2002)
121. S.N.Ketkar, A.D.Scott, E.J.Hunter. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **206**, 7 (2001)
122. M.Kitano, Y.Shirai, A.Ohki, S.Babasaki, T.Ohmi. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **40**, 2688 (2001)
123. K.P.Jochum, B.Stoll, J.A.Pfänder, M.Seufert, M.Flanz, P.Maissenbacher, M.Hofmann, A.W.Hofmann. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 647 (2001)
124. N.Nonose, M.Kubota. *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 560 (2001)
125. M.Moldovan, E.M.Krupp, A.E.Holliday, O.F.X.Donard. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 815 (2004)
126. Z.Cheng, Y.Zheng, R.Mortlock, A.van Geen. *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 512 (2004)
127. J.M.Marchante-Gayon. *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 335 (2004)
128. D.R.Bandura, V.I.Baranov, S.D.Tanner. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 454 (2001)
129. D.W.Koppelaar, G.C.Eiden, C.J.Barinaga. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 561 (2004)
130. R.K.Marcus. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 591 (2004)
131. S.D.Tanner, V.I.Baranov, D.Bandura. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1361 (2002)
132. D.A.Solyom, G.M.Hieftje. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **14**, 227 (2003)
133. D.A.Solyom, T.W.Burgoyne, G.M.Hieftje. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1101 (1999)
134. E.Engström, A.Stenberg, D.C.Baxter, D.Malinovsky, I.Mäkinen, S.Pönni, I.Rodushkin. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 858 (2004)
135. S.J.Ray, G.M.Hieftje. *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 1206 (2001)
136. M.Balcerzak. *Anal. Sci.*, **19**, 979 (2003)
137. C.S.Westphal, J.A.McLean, B.W.Acon, L.A.Allen, A.Montaser. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 669 (2002)

138. D.M.McClenathan, S.J.Ray, W.C.Wetzel, G.M.Hieftje. *Anal. Chem.*, **76**, 158A (2004)
139. B.Hattendorf, C.Latkoczy, D.Gunther. *Anal. Chem.*, **75**, 341A (2003)
140. J.H.Barnes, G.D.Schilling, G.M.Hieftje, R.P.Sperline, M.B.Denton, C.J.Barinaga, D.W.Koppelaar. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **15**, 769 (2004)
141. A.M.Leach, G.M.Hieftje. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 852 (2002)
142. В.С.Севастьянов, Г.И.Раменик, С.М.Сильнов, Н.Е.Бабулевич, Д.А.Тюрин, Е.В.Фатюшина. *Журн. аналит. химии*, **57**, 509 (2002)
143. А.А.Сысоев, С.С.Потешин, А.Ю.Адамов, И.В.Мартынов. *Завод. лаб.*, **67**, 16 (2001)
144. А.А.Сысоев, А.А.Сысоев. *Eur. J. Mass Spectrom.*, **8**, 213 (2002)
145. А.А.Сысоев, С.С.Потешин, Г.Б.Кузнецов, И.А.Ковалев, Е.С.Юшков. *Журн. аналит. химии*, **57**, 958 (2002)
146. В.В.Безруков, И.Д.Ковалев, К.Н.Малышев, Д.К.Овчинников. *Журн. аналит. химии*, **59**, 723 (2004)
147. U.Rohner, J.A.Whitby, P.Wurz. *Meas. Sci. Technol.*, **14**, 2159 (2003)
148. M.Yorozu, T.Yanagida, T.Nakajyo, Y.Okada, A.Endo. *Appl. Opt.*, **40**, 2043 (2001)
149. K.Watanabe, K.Hattori, J.Kawarabayashi, T.Iguchi. *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 1163 (2003)
150. D.M.Grim, J.Allison. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **222**, 85 (2003)
151. M.V.Peláez, J.M.Costa-Fernández, R.Pereiro, N.Bordel, A.Sanz-Medel. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 864 (2003)
152. J.Pisonero, J.M.Costa, R.Pereiro, N.Bordel, A.Sanz-Medel. *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**, 658 (2004)
153. А.А.Ганеев, М.А.Кuzmenkov, M.N.Slyadnev, M.V.Voronov, S.V.Potapov. In *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy — Pittcon 2005. (Abstracts)*. Orlando, 2005. P. 53
154. A.Chatterjee, Y.Shibata, A.Tanaka, M.Morita. *Anal. Chim. Acta*, **436**, 253 (2001)
155. A.Chatterjee, Y.Shibata, J.Yoshinaga, A.Tanaka, M.Morita. *Anal. Chem.*, **72**, 4402 (2000)
156. I.I.Stewart, R.E.Sturgeon. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1223 (2000)
157. K.H.Rubin. *Chem. Geol.*, **175**, 723 (2001)
158. L.Pajo, G.Tamborini, G.Rasmussen, K.Mayer, L.Koch. *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**, 541 (2001)
159. P.Ghosh, W.A.Brand. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **228**, 1 (2003)
160. L.R.Karam, L.Pibida, C.A.McMahon. *Appl. Radiat. Isot.*, **56**, 369 (2002)
161. S.S.Dimov, S.L.Chrysoulis, R.H.Lipson. *Anal. Chem.*, **75**, 6723 (2003)
162. M.R.Savina, M.J.Pellin, C.E.Tripa, I.V.Veryovkin, W.F.Calaway, A.M.Davis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**, 3215 (2003)
163. K.Blaum, C.Geppert, W.G.Schreiber, J.G.Hengstler, P.Müller, W.Nörtershäuser, K.Wendt, B.A.Bushaw. *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 759 (2002)
164. M.J.Pellin, W.F.Calaway, A.M.Davis, R.S.Lewis, S.Amari, R.N.Clayton. *The 31st Lunar and Planetary Science Conference. (Abstracts of Reports)*. Houston, TX, 2000. P. 1917
165. U.Köster, V.N.Fedoseyev, V.I.Mishin. *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 1047 (2003)
166. K.D.A.Wendt. *Eur. J. Mass Spectrom.*, **8**, 273 (2002)
167. N.Trautmann, G.Passler, K.D.A.Wendt. *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 348 (2004)
168. M.Suter. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **223/224**, 139 (2004)
169. R.Hellborg, M.Faarinen, M.Kiisk, C.E.Magnusson, P.Persson, G.Skog, K.Stenström. *Vacuum*, **70**, 365 (2003)
170. L.K.Fifield. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **223/224**, 401 (2004)
171. P.Muzikar, D.Elmore, D.E.Granger. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **115**, 643 (2003)
172. C.Tuniz, U.Zoppi, M.A.C.Hotchkis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **213**, 469 (2004)
173. F.Li, Z.Xie, H.Schmidt, S.Sielemann, J.I.Baumbach. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1563 (2002)
174. R.G.Ewing, D.A.Atkinson, G.A.Eiceman, G.J.Ewing. *Talanta*, **54**, 515 (2001)
175. S.N.Ketkar, S.Dheandhanoo. *Anal. Chem.*, **73**, 2554 (2001)
176. R.G.Longwitz, H.van Lintel, P.Renaud. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, 1570 (2003)
177. И.А.Буряков, Ю.Н.Коломиец, В.Б.Луппу. *Журн. аналит. химии*, **56**, 381 (2001)
178. R.Clough, J.Truscatt, S.T.Belt, E.H.Evans, B.Fairman, T.Catterick. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **38**, 101 (2003)
179. K.G.Heumann. *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 318 (2004)
180. А.А.Пупышев, А.К.Луцак. *Аналит. контроль*, **4**, 304 (2000)
181. Г.И.Раменик, Е.В.Фатюшина, А.И.Степанов, В.С.Севастьянов. *Журн. аналит. химии*, **56**, 566 (2001)
182. Г.И.Раменик, Е.В.Фатюшина, А.И.Степанов. *Журн. аналит. химии*, **57**, 20 (2002)
183. Г.И.Раменик, Е.В.Фатюшина, А.И.Степанов. *Журн. аналит. химии*, **58**, 174 (2003)
184. Н.А.Клюев. *Журн. аналит. химии*, **57**, 566 (2002)
185. В.А.Хвостиков, Г.Ф.Телегин, С.С.Гражулене. *Журн. аналит. химии*, **58**, 581 (2003)
186. H.Bagheri, A.Gholami. *Talanta*, **55**, 1141 (2001)
187. L.Liang, M.Horvat, H.Li, P.Pang. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 1383 (2003)
188. A.D'Ulivo, E.Bramanti, L.Lampugnani, R.Zamboni. *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**, 1893 (2001)
189. N.V.Semenova, L.O.Leal, R.Forteza, V.Cerda. *Anal. Chim. Acta*, **486**, 217 (2003)
190. A.Sayago, R.Beltrán, M.A.F.Recamales, J.L.Gómez-Ariza. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1440 (2002)
191. S.Jianbo, T.Zhiyong, T.Chunchua, C.Quan, J.Zexiang. *Talanta*, **56**, 711 (2002)
192. H.Sun, R.Suo, Y.Lu. *Anal. Chim. Acta*, **457**, 305 (2002)
193. J.T.Van Elteren, Z.Slejkovec, H.A.Das. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 311 (1999)
194. Aurora AI-3200: www.aurora-instr.com/AI3200NF.htm
195. A.Young, L.Pitts, S.Greenfield, M.Foulkes. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 44 (2003)
196. P.Stchur, K.X.Yang, X.Hou, T.Sun, R.G.Michel. *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**, 1565 (2001)
197. Y.He, B.J.Orr. *Appl. Opt.*, **40**, 4836 (2001)
198. J.Mes, M.Leblans, W.Hogervorst. *Opt. Lett.*, **27**, 1442 (2002)
199. G.W.Baxter, M.A.Payne, B.D.W.Austin, C.A.Halloway, J.G.Haub, Y.He, A.P.Milce, J.F.Nibler, B.J.Orr. *Appl. Phys. B*, **71**, 651 (2000)
200. N.P.Barnes. In *Tunable Lasers Handbook*. (Ed. F.J.Duarte). Academic Press, San Diego, 1995. P. 293
201. L.Burel, P.Giamarchi, L.Stephan, Y.Lijour, A.Le Bihan. *Talanta*, **60**, 295 (2003)
202. J.X.Zhou, X.Hou, K.X.Kang, R.G.Michel. *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 41 (1998)
203. S.Aubin, E.Gomez, L.A.Orozco, G.D.Sprouse. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 4342 (2003)
204. K.Bailey, C.Y.Chen, X.Du, Y.M.Li, Z.T.Lu, T.P.O'Connor, L.Young. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **172**, 224 (2000)
205. I.D.Moore, K.Bailey, J.Greene, Z.T.Lu, P.Müller, T.P.O'Connor, C.Geppert, K.D.A.Wendt, L.Young. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 153002/1 (2004)
206. O.M.Marago, B.Fazio, P.G.Gucciardi, E.Arimondo. *Appl. Phys. B*, **77**, 809 (2003)
207. P.E.Walters, T.E.Barber, M.W.Wensing, J.D.Winefordner. *Spectrochim. Acta, Part B*, **46**, 1015 (1991)
208. A.Zybin, C.Schnürer-Patschan, K.Niemax. *Spectrochim. Acta, Part B*, **47**, 1519 (1992)
209. K.Yuasa, K.Yamashina, T.Sakurai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2340 (1997)
210. C.Raab, J.Bolle, H.Oberst, J.Eschner, F.Schmidt-Kaler, R.Blatt. *Appl. Phys. B*, **67**, 683 (1998)

211. G.D.Severn, D.A.Edrich, R.McWilliams. *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 10 (1998)
212. B.W.Smith, A.Quentmeier, M.Bolshov, K.Niemax. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 943 (1999)
213. J.P.Temirov, O.I.Matveev, B.W.Smith, J.D.Winefordner. *Appl. Spectrosc.*, **57**, 729 (2003)
214. W.L.Clevenger, O.I.Matveev, S.Cabredo, N.Omenetto, B.W.Smith, J.D.Winefordner. *Anal. Chem.*, **69**, 2232 (1997)
215. W.L.Clevenger, L.S.Mordoh, O.I.Matveev, N.Omenetto, B.W.Smith, J.D.Winefordner. *Spectrochim. Acta, Part B*, **52**, 295 (1997)
216. J.F.Gravel, P.Nobert, J.F.Y.Gravel, D.Boudreau. *Anal. Chem.*, **75**, 1442 (2003)
217. H.L.Pacquette, S.A.Elwood, M.Ezer, J.B.Simeonsson. *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 152 (2001)
218. K.L.Riter, O.I.Matveev, B.W.Smith, J.D.Winefordner. *Anal. Chim. Acta*, **333**, 187 (1996)
219. C.-B.Ke, K.-C.Lin. *Anal. Chem.*, **71**, 1561 (1999)
220. C.-B.Ke, K.-D.Su, K.-C.Lin. *J. Chromatogr. A*, **921**, 247 (2001)
221. А.А.Горбатенко, Н.Б.Зоров, Т.А.Лабути. *Журн. аналит. химии*, **58**, 388 (2003)
222. А.А.Горбатенко, Н.Б.Зоров, А.Р.Муртазин. *Журн. аналит. химии*, **57**, 151 (2002)
223. J.F.Y.Gravel, M.L.Viger, P.Nobert, D.Boudreau. *Appl. Spectrosc.*, **58**, 727 (2004)
224. A.T.Khalmanov, D.-K.Ko, J.Lee, N.Eshkobilov, A.Tursunov. *J. Korean Phys. Soc.*, **44**, 843 (2004)
225. J.B.Simeonsson, S.A.Elwood, M.Ezer, H.L.Pacquette, D.J.Swart, H.D.Beach, D.J.Thomas. *Talanta*, **58**, 189 (2002)
226. А.Т.Халманов, Х.С.Хамраев, А.Т.Турсунов, О.Тухлибоев. *Оптика и спектроскопия*, **92**, 885 (2002)
227. А.Т.Халманов, Х.С.Хамраев, А.Т.Турсунов, О.Тухлибоев. *Оптика и спектроскопия*, **90**, 400 (2001)
228. D.Boudreau, J.F.Gravel. *TrAc, Trends Anal. Chem. (Pers. Ed.)*, **20**, 20 (2001)
229. *Laser-Enhanced Ionization Spectrometry*. (Eds J.C.Travis, G.C.Turk). Wiley and Sons, New York, 1996
230. B.Barbieri, N.Beverini, A.Sasso. *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 603 (1990)
231. X.Yao, S.P.McGlynn, R.C.Mohanty. *Microchem. J.*, **61**, 223 (1999)
232. А.Т.Халманов. *Журн. прикл. спектроск.*, **67**, 396 (2000)
233. J.P.Young, R.W.Shaw, C.M.Barshick, J.M.Ramsey. *J. Alloys Compd.*, **271–273**, 62 (1998)
234. E.C.Jung, T.-S.Kim, K.Song, C.-J.Kim. *Spectrosc. Lett.*, **36**, 167 (2003)
235. T.J.McCarthy, M.Salvermoser, D.E.Murnick. *Hyperfine Interact.*, **151/152**, 209 (2003)
236. А.А.Ганеев, В.Н.Григорьян, А.И.Дробышев, М.Н.Сляднев, С.Е.Шолупов. *Журн. аналит. химии*, **51**, 848 (1996)
237. D.L.Monts, Abhilasha, S.Qian, D.Kumar, X.Yao, S.P.McGlynn. *J. Thermophys. Heat Transfer*, **12**, 66 (1998)
238. E.de Oliveira. *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, 174 (2003)
239. J.Pawliszyn. *Anal. Chem.*, **75**, 2543 (2003)
240. И.В.Кубракова. *Успехи химии*, **71**, 327 (2002)
241. J.A.Nóbrega, L.C.Trevizan, G.C.L.Araújo, A.R.A.Nogueira. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1855 (2002)
242. Ю.А.Золотов, Г.И.Цизин, Е.И.Моросанова, С.Г.Дмитриенко. *Успехи химии*, **74**, 41 (2005)
243. J.C.A.Wuilloud, R.G.Wuilloud, A.P.Vonderheide, J.A.Caruso. *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 755 (2004)
244. M.D.Pereira, M.A.Z.Arruda. *Mikrochim. Acta*, **141**, 115 (2003)
245. K.G.Heumann. *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**, 323 (2002)
246. А.И.Сапрыкин, И.Р.Шелпакова, Т.А.Чанышева, Н.П.Заксас. *Журн. аналит. химии*, **58**, 273 (2003)
247. М.А.Большов, А.В.Зыбин, Д.Бупгчер, К.Нимакс. *Журн. аналит. химии*, **58**, 725 (2003)
248. X.-P.Yan, Y.Jiang. *TrAc, Trends Anal. Chem. (Pers. Ed.)*, **20**, 552 (2001)
249. J.H.Wang, E.H.Hansen. *TrAc, Trends Anal. Chem. (Pers. Ed.)*, **22**, 225 (2003)
250. R.C.Prados-Rosales, J.L.Luque-Garcia, M.D.L.de Castro. *Anal. Chim. Acta*, **480**, 181 (2003)
251. J.H.Wang, E.H.Hansen. *TrAc, Trends Anal. Chem. (Pers. Ed.)*, **22**, 836 (2003)
252. A.D'Ulivo, C.Baiocchi, E.Pitzalis, M.Onor, R.Zamboni. *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 471 (2004)
253. Y.-L.Feng, R.E.Sturgeon, J.W.Lam. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 1435 (2003)
254. E.Bolea, F.Laborda, J.R.Castillo, R.E.Sturgeon. *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 505 (2004)
255. P.Smichowski, S.V.Farias. *Microchem. J.*, **67**, 147 (2000)
256. X.C.Duan, R.L.McLaughlin, I.D.Brindle, A.Conn. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 227 (2002)
257. M.Resano, M.Verstraete, F.Vanhaecke, L.Moens. *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 1018 (2001)
258. M.J.Cal-Prieto, M.Felipe-Sotelo, A.Carlosena, J.M.Andrade, P.Lopez-Mahia, S.Munategui, D.Prada. *Talanta*, **56**, 1 (2002)
259. T.Kántor. *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**, 1523 (2001)
260. A.S.Luna, H.B.Pereira, I.Takase, R.A.Goncalves, R.E.Sturgeon, R.C.de Campos. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 2047 (2002)
261. J.L.Burguera, M.Burguera. *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**, 1801 (2001)
262. X.Hou, B.T.Jones. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 659 (2002)
263. J.A.Nóbrega, J.Rust, C.P.Calloway, B.T.Jones. *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 1337 (2004)
264. M.Huang, H.Kojima, T.Shirasaki, A.Hirabayashi, H.Koizumi. *Anal. Chim. Acta*, **413**, 217 (2000)
265. H.Matusiewicz. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 485 (2002)
266. A.L.Rosen, G.M.Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 135 (2004)
267. P.J.Dyson, A.K.Hearley, B.F.G.Johnson, J.S.McIndoe, P.R.R.Langridge-Smith, C.Whyte. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **15**, 895 (2001)
268. I.I.Stewart. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 1649 (1999)
269. P.Rychlovský, P.Černoch, M.Skleničková. *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 955 (2002)
270. B.Lavine, J.J.Workman. *Anal. Chem.*, **76**, 3365 (2004)
271. P.Geladi. *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 767 (2003)
272. P.Geladi, B.Sethson, J.Nyström, T.Lillhonga, T.Lestander, J.Burger. *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 1347 (2004)
273. C.M.Weilburg, D.M.Haaland, D.K.Melgaard. *Appl. Spectrosc.*, **56**, 877 (2002)
274. H.S.Yang, P.R.Griffiths, J.D.Tate. *Anal. Chim. Acta*, **489**, 125 (2003)
275. М.А.Проскурнин, М.Ю.Кононец. *Успехи химии*, **73**, 1235 (2004)
276. R.E.Russo, X.L.Mao, C.Liu, J.Gonzalez. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 1084 (2004)
277. J.L.Todoli, J.M.Mermet. *TrAc, Trends Anal. Chem. (Pers. Ed.)*, **24**, 107 (2005)
278. J.A.C.Broeckaert, V.Siemens. *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 1823 (2004)
279. V.Hoffmann, M.Kasik, P.K.Robinson, C.Venzago. *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 173 (2005)

PROSPECTS IN ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY

A.A.Bol'shakov, A.A.Ganeev, V.M.Nemets

St. Petersburg State University

1, Ul. Ulyanovskaya, 198504 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)428–7200

The trends in the development of five main branches of atomic spectrometry, viz., mass, absorption, emission, fluorescence and ionisation spectrometry, are analysed. The advantages and drawbacks of various techniques in atomic spectrometry are considered. Emphasised are the applications of analytical plasma- and laser-based methods. The problems and prospects in the development in respective fields of analytical instrumentation are discussed.

Bibliography — 279 references.

Received 4th April 2005