

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ

Гудилин Д.Ю., к.т.н., ООО "ЛабПро Медиа", dmitrygudilin@yandex.ru

С 29 сентября по 5 октября в Туапсе прошла III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Организаторами выступили Министерство науки и высшего образования РФ, Российская академия наук, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Институт спектроскопии РАН и Кубанский государственный университет. В рамках конференции обсуждались вопросы развития современных методов спектрального анализа – атомной и молекулярной эмиссионной, абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, рентгеновской и лазерной спектрометрии, а также различных вариантов масс-спектрометрии. В более чем 60 докладах были представлены современные приборные системы, рассмотрены практические аспекты применения методов аналитической спектроскопии, оценены перспективы их развития.

Современные тенденции развития аналитической химии рассматривались в докладе академика РАН Ю.А.Золотова. В качестве значимых были отмечены следующие направления развития: поиск и исследование новых свойств, явлений или закономерностей, которые могут быть положены в основу принципиально новых методов и средств анализа; развитие внелабораторного анализа; миниатюризация средств анализа; разработка новых подходов к вещественному анализу; неразрушающий анализ твердых тел, а также распределительный и дистанционный анализ; развитие новых подходов к идентификации веществ и объектов с использованием математических методов; дальнейшая автоматизация массового анализа однотипных проб; развитие наноналитики; совершенствование систем ступенчатого анализа со скринингом проб на первых ступенях. В области методов анализа прогнозируется особенно интенсивное развитие масс-спектрометрии, спектрометрии с использованием всего электромагнитного спектра, биохимических средств, а также непрерывно действующих химических сенсоров и систем. Безусловно, будут совершенствоваться методы пробоподготовки. При этом наибольшее внимание будут привлекать биомедицинские, фармацевтические объекты анализа, пищевые продукты, объекты окружающей среды, а также технологические, включая нефть, газ и продукты их переработки.

## ПРИБОРНЫЕ СИСТЕМЫ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Актуальное направление развития спектрометрических приборов – создание быстродействующих систем

для многоэлементного анализа. Спектрометрам с оптической системой на базе эшелле-решеток, как правило, свойственны недостатки, обусловленные низким быстродействием фотодетектора и высоким уровнем фонового излучения. Один из возможных подходов, позволяющих избежать их, – применение сборок из десятков линеек фотодетекторов, которые регистрируют спектр в параллельном режиме. В.А.Лабусов представил в своем докладе спектральный прибор "Гранд-2", разработанный Институтом автоматики и электрометрии СО РАН и ООО "ВМК-Оптоэлектроника". Разрешение прибора в области 190–350 нм составляет 10 или 5 пм, а в области 350–780 нм – 30 или 15 пм. В оптической системе используются два параллельно работающих полихроматора, построенных по схеме Пашена-Рунге с вогнутыми дифракционными решетками 2400 и 900 штр/мм и скомпенсированным астигматизмом. На выходе полихроматоров излучение регистрируется одновременно двумя гибридными сборками анализаторов многоканальных атомно-эмиссионных спектров, содержащих по 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000 или БЛПП-4000. Последовательность спектров регистрируется во всем рабочем спектральном диапазоне с временем базовой экспозиции от 2 мс. На основе "Гранд-2" разработаны атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией "Гранд-ААС", атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой "Гранд-СВЧ" и другие приборы, которые могут применяться, например, для определения благородных металлов в геологических порошковых пробах методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной



спектрометрии (АЭС), анализа неметаллических включений в металлических сплавах методом искровой АЭС, одновременного определения элементов в растворах методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

С.С.Болдова из Института автоматики и электрометрии СО РАН и ООО "ВМК-Оптоэлектроника" представила пример применения атомно-абсорбционного спектрометра "Гранд-ААС" с источником непрерывного спектра для многоэлементного анализа природных и биологических объектов. Информация о спектральном составе паров при импульсе электротермической атомизации пробы длительностью 1–2 с регистрировалась двумя гибридными сборками линеек фотодетекторов. В общей сложности около 60 тыс. измерительных каналов анализатора одновременно регистрировали спектры поглощения в спектральных областях 190–350 и 350–780 нм с разрешением 10 и 30 пм соответственно при быстродействии 500 спектров/с. Алгоритмы расчета площади линии поглощения и линеаризации позволили расширить линейный участок градуировочного графика до четырех порядков концентрации при пределах обнаружения до сотых долей мкг/л.

Д.А.Кацков из Технологического университета Претории (ЮАР) рассказал о перспективе применения для многоэлементного анализа атомно-абсорбционных спектрометров с электротермической атомизацией и источником непрерывного спектра. Такие приборы позволяют выполнять быстрый мониторинг спектра поглощения паров пробы, отслеживая резонансные линии элементов. При использовании достаточно яркого и стабильного источника излучения и достижении полной атомизации рабочий диапазон прямого определения может составить 5–6 порядков. Опыт применения прототипов спектрометров, созданных в Институте автоматики и электрометрии СО РАН, показывает, что основные задачи по разработке таких приборов можно считать решенными. В частно-

сти, успешно реализованы быстрая регистрация ПЗС-детекторами излучения, прошедшего через атомизатор, расчет поглощения, коррекция фона, интегрирование атомной абсорбции по контурам линии и времени, а также автоматическая линеаризация градуировочных графиков в широком интервале концентраций.

Разработанные спектрометры позволяют исследовать структуру атомных и молекулярных спектров поглощения паров пробы, транспортные процессы, химические реакции в испарителе и др. Решение ряда практических задач по многоэлементному определению, вероятно, потребует использования технических и методических приемов, ранее разработанных для одноэлементного анализа, например, с использованием различных конструкций атомизаторов, химических модификаторов или генерации легколетучих соединений, а также создания новых технологий атомизации. В конечном счете, развитие атомно-абсорбционных спектрометров с импульсной атомизацией будет определяться потребностью лабораторий в многоэлементном анализе и исследовании состава уникальных образцов и веществ, требующих трудоемкой химической обработки.

Повышение разрешения масс-спектрометрического анализа – задача, над которой работают как производители приборов, так и ученые в государственных научных центрах. О.А.Байсанов из Военного института Сил воздушной обороны (Казахстан) рассказал о возможности значительного улучшения характеристик приборов с магнитными масс-анализаторами при использовании конусовидной ахроматической призмы (КАП) для расширения ионного пучка перед входом в магнитное поле. Электрическое и магнитное поля в КАП обеспечивают движение всех частиц однородного параллельного плоского пучка по подобным траекториям с сохранением параллельности на выходе из призмы. Это свойство позволяет использовать в призмном



масс-анализаторе широкие пучки без риска повышения aberrаций. Поскольку создаваемое в КАП электрическое поле не только расширяет пучок, но и обеспечивает фокусировку по энергии, достигается рекордная угловая дисперсия по массе, составляющая примерно 50 рад. на 100% изменения массы. В призменном масс-анализаторе, снабженном коллиматорной и фокусирующей линзами, такая высокая угловая дисперсия позволяет получать рекордное разрешение на приборе с относительно небольшими габаритами. Например, система с линейными размерами около 1 м позволит получить линейную дисперсию примерно 50 м, что при микронных ширинах щелей источника и приемника ионов обеспечит разрешение порядка  $10^7$ . Если в фокальной плоскости фокусирующей линзы масс-анализатора с КАП установить позиционный детектор, прибор может использоваться как компактный масс-спектрограф, позволяющий с высоким разрешением одновременно воспроизводить участок масс-спектра шириной около 1000 а.е.м.

Развитие химии высокочистых веществ и технологий глубокой очистки требует разработки инструмен-

тальных методов контроля, позволяющих выявлять минимальные концентрации элементов-примесей. А.И.Сапрыкин из Института неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН рассказал о способах расширения возможностей инструментальных атомно-спектральных и масс-спектрометрических методов при количественном химическом анализе высокочистых веществ. На примере анализа особо чистых реактивов, используемых в процессе подготовки проб, полупроводниковых материалов, а также высокочистых оксидов, применяемых в качестве прекурсоров при создании сцинтилляционных и лазерных кристаллов, были показаны преимущества сочетания в пробоподготовке разделения и концентрирования с введением концентратов микропримесей в плазменные источники методом электротермического испарения. В результате для исследуемых объектов с использованием атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных и масс-спектрометрических приборов удалось существенно расширить число одновременно определяемых элементов и снизить пределы обнаружения примесей на 1–3 порядка – до  $10^{-10}\%$ .



Повышению характеристик спектральных приборов способствует применение все более совершенных компонентов, в частности, источников излучения. Е.В.Горский из ООО "Троицкий инженерный центр" представил широкополосные источники света на основе лазерной плазмы в ксеноне, которые характеризуются высокой спектральной яркостью, пространственной и временной стабильностью излучения, малыми размерами излучающего тела и длительным сроком службы. Они могут заменять короткодуговые ксеноновые лампы в приборах атомно-абсорбционного спектрального анализа, спектрофотометрах и эллипсометрах, микроскопах и системах оптической инспекции в полупроводниковой отрасли, обеспечивая существенное улучшение характеристик источников излучения. В основе широкополосных источников света лежит явление непрерывного оптического разряда в газе, возникающего в фокусе мощного лазерного излучения. Для накачки непрерывного разряда в ксеноне целесообразно использовать мощный полупроводниковый ИК-лазер, излучение которого доставляется при помощи оптического волокна. Предварительную ионизацию при запуске источника создает высоковольтный импульс, а далее разряд самоподдерживается.

Компания "Троицкий инженерный центр" уже несколько лет выпускает широкополосный источник света XWS-65. При этом постоянно ведется работа по оптимизации параметров разряда, увеличению его яркости и стабильности излучения. Так, если спектральная яркость источников первого поколения в видимой области составляла 25–30 мВт/мм<sup>2</sup>·нм·ср, то в последней модификации оборудования этот параметр достигает 90–100 мВт/мм<sup>2</sup>·нм·ср. Увеличение яркости источника способствует улучшению чувствительности измерений и повышению отношения сигнал/шум аналитических приборов, в которых он применяется.

Еще одна разработка "Троицкого инженерного центра" – оптический мультиспектральный сенсор для ПЦР-анализа в реальном времени – выполнена совместно с Институтом спектроскопии РАН и Российским национальным исследовательским медицинским университетом им. Н.И.Пирогова. Анализ нуклеиновых кислот методом полимеразной цепной реакции (ПЦР) позволяет проводить специфичную амплификацию нуклеиновых кислот и распознавать чужеродную ДНК или патогены в чрезвычайно низких концентрациях. Этот метод широко применяется в клинической диагностике, контроле продуктов питания, биологической безопасности и т.д. В разработанном ПЦР-анализе

РЕКЛАМА



**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
приглашает ученых и представителей бизнес-сообщества  
16–19 декабря 2019 года  
принять участие в ежегодном открытом конкурсе-конференции  
научных работ  
«ИНЭОС OPEN CUP 2019»**

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН приглашает принять участие в ежегодном открытом конкурсе-конференции научных работ «ИНЭОС OPEN CUP». Для участия в конкурсе принимаются экспериментальные и теоретические работы в области химии элементоорганических соединений, высокомолекулярных соединений, органической химии, а также физико-химических методов исследования строения вещества, результаты которых были опубликованы в последние три года (с 2017 г. по настоящее время). Вместе с основным конкурсом пройдет и конкурс научно-исследовательских работ молодых ученых, в котором предусмотрены устные доклады и стендовая сессия.

Работы для участия в конкурсе-конференции «ИНЭОС OPEN CUP» проходят двухуровневую экспертизу независимым жюри конкурса. Предусмотрены три главных премии и Гран-при — премия имени А.Н. Несмеянова, а также поощрительные призы для иногородних участников. Работы, имеющие выраженные прикладные перспективы, будут выделены в отдельную сессию очной части конкурса «ИНЭОС OPEN APPLIED».

Приглашаем к участию в конкурсе-конференции представителей инновационных компаний, отвечающих за новые направления развития и инновационный сектор в целом. Ваше участие в «ИНЭОС OPEN CUP» позволит обсудить и сформулировать направления сотрудничества науки и бизнеса, определить новые цели и формы взаимодействия, выявить направления создания новых конкурентоспособных продуктов и технологий. В этом году в конкурс введена новая прикладная сессия «ИНЭОС OPEN APPLIED», после которой состоится круглый стол «Прикладные аспекты химии элементоорганических соединений».

**Прием заявок на конкурс — до 15 октября 2019 года**

**Подробная информация о конкурсе на сайте: [www.ineos.ac.ru](http://www.ineos.ac.ru)**





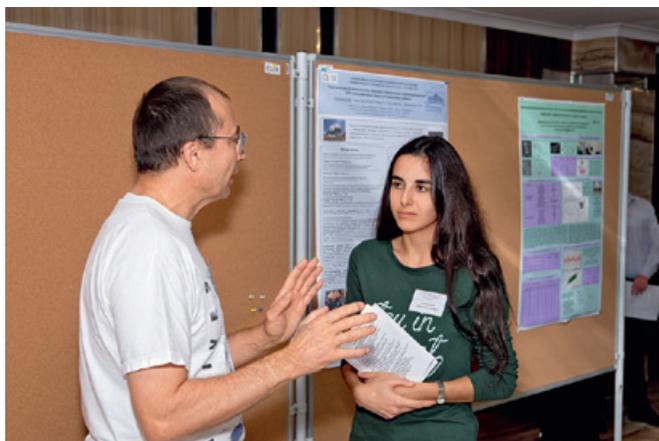
заторе для регистрации сигнала используется оптический мультиспектральный сенсор, состоящий из восьми фотодиодов, на каждый из которых нанесен узкополосный светофильтр определенного оптического диапазона. Сенсор имеет размеры  $9 \times 9$  мм, благодаря чему оптическая система прибора получилась достаточно компактной. Применение попарно-одинаковых фильтров позволяет одновременно детектировать четыре флуоресцентных красителя и проводить мультиплексный ПЦР-анализ. Для возбуждения этих четырех красителей в приборе используются два светодиода с длинами волн 470 и 600 нм. Такая система позволяет идентифицировать до четырех патогенов в одной ПЦР-смеси в среднем за 30 мин в концентрациях от  $10^2$  молекул в пробе.

Во многих отраслях промышленности востребованы средства неразрушающего контроля для оценки содержания химических соединений, свидетельствующих о прочностных параметрах объектов. К числу таких задач относится, например, оценка коррозионного состояния подземной части железобетонных конструкций. По сообщению А.С.Брюховой из Омского государственного университета путей сообщения, используемые в настоящее время электрохимический, акустический и вибрационный методы не позволяют в эксплуатационных условиях своевременно и достоверно выявлять конструкции с исчерпанным ресурсом несущей способности. Поэтому возникла необходимость разработки прямых методик оценки присутствия продуктов коррозии на поверхности подземных частей железобетонных конструкций и установления зависимости ее с прочностью и остаточным ресурсом. Для этого предлагается использовать спектральные методы, в частности лазерно-искровую эмиссионную спектрометрию и спектроскопию комбинационного рассеяния с лазерным возбуждением. Оба метода позволяют реализовать прямой инструментальный контроль с применением портативных приборов, способ-

ных работать в ограниченном пространстве. В перспективе на их основе возможно создание мобильных диагностических мехатронных комплексов.

В нескольких сообщениях рассматривались проблемы и перспективы развития лазерных методов анализа. Так, М.А.Большов из Института спектроскопии РАН отметил рост применения методов, использующих высокую интенсивность лазерного излучения для испарения материала образца и образования в объеме над поверхностью высокотемпературной плазмы. При этом может регистрироваться эмиссия атомов или ионов аналита из различных зон плазмы (лазерно-индуцированная эмиссионная спектроскопия), или же испаренный материал подается потоком инертного газа в плазму с последующей регистрацией масс-спектра. Также в последние десятилетия успешно развиваются методы диагностики, основанные на абсорбционной спектроскопии с диодными лазерами, которые имеют исключительно малую ширину спектральной линии (до  $10^{-3}$  см $^{-1}$ ) и могут быстро перестраиваться в достаточно широком спектральном диапазоне. Такие методы используются в самых разных областях: при диагностике состояния больного по выдыхаемому воздуху, поиске утечек на магистральных трубопроводах, контроле производственных процессов, определении параметров горячих зон в до- и сверхзвуковых потоках газа.

А.А.Гречников из Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, рассматривая лазерные методы в масс-спектрометрии, отметил развивающуюся технологию ионизации излучением лазерной плазмы (APLPI). Аналитические возможности лазерной масс-спектрометрии с ионизацией при атмосферном давлении находят применение в анализе химического состава атмосферы, диагностике различных заболеваний, определении состава органических загрязнителей и вредных веществ на различных поверхностях, скрининге фармацевтических препаратов.



### ОБРАБОТКА СПЕКТРАЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Конференция показала рост использования хемометрических подходов при решении самых разных задач аналитической химии. Один из наиболее востребованных методов хемометрики – проекция на латентные структуры (ПЛС), применяющаяся для построения многомерных градуировочных моделей, которые связывают отклик многоканальных аналитических инструментов с целевыми параметрами образца – концентрациями отдельных компонентов, интегральными характеристиками качества и т.д. При этом математический аппарат метода позволяет анализировать структуру дисперсии данных, что может быть использовано для улучшения качества аналитического сигнала. Д.О.Кирсанов из Института химии Санкт-Петербургского государственного университета представил основанный на методе ПЛС подход к улучшению качества зашумленных и плохоразрешенных спектральных данных. Предлагается выполнять ПЛС-разложение матрицы, собранной из единичных модельных спектральных линий, используя в качестве вектора концентраций исходный спектр. В ходе такого разложения рассчитываются регрессионные коэффициенты, характеризующие значимость каждой единичной модельной линии для описания линий в исходном спектре. При этом регрессионные коэффициенты, рассчитанные для разных ПЛС-компонент, будут отвечать за разные источники дисперсии. Если младшие компоненты описывают наибольшую дисперсию – полезный сигнал, то старшие – меньшую, связанную с шумом. Таким образом, появляется возможность разделения полезного сигнала и шума путем выбора ПЛС-компонент. Для восстановления спектра вектор регрессионных коэффициентов выбранных ПЛС-компонент умножается на исходную матрицу модельных функций. Обнуление регрессионных коэффициентов, имеющих значения ниже заданного уровня, позволяет полностью исклю-



чить шум из спектра. Апробация на различных спектрах, в том числе мессбауэровских для  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и силикатной руды, а также рентгенофлуоресцентных для смесей лантанидов, подтвердила эффективность предложенного подхода.

Применение методов анализа многомерных данных при исследовании спектральной информации рассматривалось в докладе А.Л.Померанцева из Института химической физики РАН им. Н.Н.Семенова. Основное внимание было уделено трем группам практических задач:

- качественному анализу средствами спектроскопии в ближней ИК-области в пассивном эксперименте без обучения при входном контроле фармацевтических субстанций;
- количественному анализу с применением спектроскопии в УФ- и видимой областях в активном эксперименте с обучением для построения градуировок в условиях псевдонелинейности для определения редкоземельных элементов в растворе азотной кислоты;
- рамановской спектроскопии в пассивном эксперименте с плохим обучением (классификацией) при использовании одноклассового классификатора для оценки качества сперматозоидов.

Давно и широко используют при решении задач классификации и различения объектов методы "отпечатков



пальцев", основанные на свертке массива многомерных данных (спектров, хроматограмм и т.п.) средствами хемометрики в наглядную двух- или трехмерную диаграмму. В докладе Е.А.Рукосуевой были рассмотрены флуориметрические методы "отпечатков пальцев", базирующиеся на собственной эмиссии образцов. Такие методы просты, экспрессны, не требуют пробоподготовки и отнесения сигналов в полученных спектрах. Однако если образцы обладают слабой флуоресценцией и при недостаточно полном разделении на группы по собственной эмиссии целесообразно добавлять к ним флуорофоры извне. На примере искусственных смесей лекарственных веществ показаны дискриминирующая способность смесей флуорофоров и возможность различения двойных, тройных и четверной смесей четырех модельных веществ. Полуколичественный анализ таких смесей может выполняться методом нейронных сетей. Описано получение новых флуорофоров и показано, что влияние модельных аналитов на эмиссию флуорофора более выражено, если последний иммобилизован на наночастицах. Новым методическим приемом может быть переход от регистрации спектров флуоресценции к цифровой фотографии флуоресцирующих растворов образцов с использованием контрастирования и нормировки изображений.

Е.А.Подолова из Электростальского института – филиала Московского политеха представила пример использования метода множественной линейной регрессии в расчетах концентрации биологически активных веществ в многокомпонентных системах. Спектры поглощения растворов индивидуальных биологически активных веществ и их модельных смесей регистрировались на спектрофотометре. Выбранный алгоритм множественной линейной регрессии, основанный на решении системы алгебраических уравнений, обеспечил удовлетворительную точность результатов анализа. В частности, относительная погрешность определения биологически

активных веществ в двух- и трехкомпонентных системах не превысила 5%. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными методом ВЭЖХ.

\* \* \* \*

Конференция показала, что спектроскопия как один из наиболее востребованных и эффективных инструментов химика-аналитика развивается во всем многообразии методов и приборных систем. Отрадно, что значительный вклад в этот процесс вносят российские ученые и инженеры, немалая часть которых представляют вузы, исследовательские центры и инновационные компании из регионов. Вместе с тем очевидно существование проблем, касающихся в первую очередь приборостроительного направления. С одной стороны, в нашей стране наличествуют компетенции, необходимые для создания и серийного выпуска современных спектрометрических приборов. Об этом свидетельствуют представленные на рынке разработки, которые не только соответствуют современным требованиям, но и нередко превосходят импортные аналоги по соотношению цены и качества. С другой стороны, российским приборостроительным компаниям приходится преодолевать множество дополнительных трудностей, что снижает их шансы на успех в соперничестве с зарубежными конкурентами. Среди них – таможенные препоны, затрудняющие работу с иностранными заказчиками и партнерами, высокая стоимость заемных денег, без которых невозможно инвестировать в развитие бизнеса, непрозрачные системы закупок в государственных корпорациях и учреждениях. Очевидно, что сегодняшняя политика государства должна быть изменена таким образом, чтобы приборостроение и другие высокотехнологичные направления развивались не вопреки, а благодаря ей. Тогда появится дополнительный стимул для роста как у науки, так и у производства, в том числе связанных с созданием, изготовлением и применением спектрометрической техники. ■

**HORIBA**  
Scientific

Winner of the 2018 Pittcon Today  
**GOLD Excellence Award**



*Two in One!*

**Duetta™**

**Новое решение HORIBA Scientific:  
абсорбционный спектрометр и флуориметр в одном приборе**

- Измерение поглощения и флуоресценции в УФ-ВИД-БИК диапазоне 250 – 1000 нм со сверхбыстрым построением матриц возбуждения – излучения
- Получение спектров флуоресценции в мгновение ока < 300 миллисекунд
- Скоростная идентификация веществ < 1 минуты
- Новое программное обеспечение EzSpec™ для сенсорных экранов



Генеральный дистрибьютор HORIBA Scientific  
АО «Найтек Инструментс»

107045, г. Москва, Большой Головин пер, д. 3, корп. 2, 4 эт.  
+7 (495) 098 00 97; nytek@nytek.ru; www.nytek.ru