МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Факультет химии и высоких технологий
Кафедра аналитической химии

Допустить к защите
Заведующий кафедрой
д-р хим. наук, проф.
_____З.А. Темердашев
_____2021г

Руководитель ООП
д-р хим. наук, проф.
_____З.А. Темердашев
_____2021г

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОБРАЗОВАНИЯ АРГИДНЫХ ИОНОВ В ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ

Работу выполнила_____Е. А. Сафонова

Направление подготовки_____04.04.01 «Химия»_____

Направленность (профиль) _____аналитическая химия_____

Научный руководитель
д-р хим. наук, проф. _____З.А. Темердашев

Нормоконтролер
канд. хим. наук, доц._____О.Б. Воронова

Краснодар

2021

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4
1 Аналитический обзор 6
1.1 Индуктивно связанная плазма 6
1.2 Спектральные наложения в масс-спектрометрии 8
1.3 Механизмы образования аргидных ионов 10
1.3 Операционные условия 12
1.4 Аргидные интерференции при анализе реальных объектов 19
1.5 Методы устранения интерференций 22
1.5.1 ИСП со смешанными газами 22
1.5.2 Приборы с высокой разрешающей способностью 24
1.5.3 Температура плазмы 25
1.5.4 Реакционные и соударительные ячейки 27
1.5.5 Учёт интерференций с помощью математической коррекции 28
1.5.6 Прогнозирование полиатомных влияний с помощью термодинамического расчёта 31
1.6 Определение энергии диссоциации полиатомных молекул 33
1.7 Выводы к аналитическому обзору 34
2 Экспериментальная часть 36
2.1 Материалы, реактивы и использованное оборудование 36
2.2 Режимы работы ИСП-МС 38
2.3 Методика проведения измерений 39
2.4 Подготовка проб при масс-спектрометрическом анализе 40
3 Результаты и обсуждение 41
3.1 Ограничения по чистоте для компонентов, входящих в модельные растворы и для системы масс-спектрометра 41
3.2 Влияние операционных условий на аргидообразование 43

3.2 Подтверждение надежности разработанной методики 67
3.2.1 Сопоставление с энергией диссоциации аргидов 67
3.2.2 Зависимость выхода аргида от концентрации 68
3.2.3 Вероятность образования бинарных ионов $CoAr^+$ в масс-спектрометрии 72
3.3 Пороговая концентрация аргидообразования 75
Заключение 77
Список использованных источников 78

ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрия является одним из чувствительнейших методов благодаря своему эффективному источнику ионов – индуктивно связанной плазме. Она позволяет получать максимальное количество положительных однозарядных атомных ионов одновременно практически всех элементов Периодической системы в аналитической зоне, которые, в свою очередь, результативно извлекаются из плазмы и направляются в масс-анализатор спектрометра [1].

С другой стороны, в высокотемпературных условиях плазмы индуктивно связанного разряда, её сложный химический состав и давление, близкое к атмосферному, обуславливают в ней множество термохимических реакций. Например, аргон и другие благородные газы могут образовывать устойчивые двухатомные ионы с проявляющими металлические и неметаллические свойства элементами. Результатом этого является присутствие пиков полиатомных ионов в масс-спектре. Их образование обусловлено различными факторами, состав полиатомных ионов может состоять их комбинаций изотопов составляющих плазмообразующий и распыляющий газ элементов, а также попадающих из окружающего воздуха и матрицы пробы [1].

Интерференции являются основной проблемой метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), одной из основных является полиатомная. Наличие полиатомной интерференции затрудняет определение следовых количеств анализируемых веществ. Пик полиатомного иона накладывается на определяемый ион, значительно увеличивая его интенсивность. А иногда и вовсе наблюдается появление ионов, наличие которых не ожидалось в пробе.

В методических инструкциях к масс-спектрометрам, как правило, приводятся таблицы полиатомных наложений с учетом сведений о наиболее распространенных интерференциях [2]. Прогнозируются возможности их

проявления, предлагаются методы связанных с необходимостью учета образования полиатомных ионов для решения аналитических проблем [3]. Также с использованием термодинамического моделирования возможно расчетным путем спрогнозировать проявление подобных влияний. С другой стороны не менее актуальны и экспериментальные исследования данной проблемы, в том числе и при различных операционных параметрах плазмы, что в дальнейшем поможет оптимизировать условия анализа конкретных образцов со сложной матрицей.

В рамках магистерской диссертации исследованы особенности образования аргидных интерференций элементов (Li, Be, V Co, Cu, Ag) в индуктивно связанной плазме и решены задачи по оценке эффективности образования аргидных ионов от операционных параметров спектрометра с учетом эффекта дискриминации масс, определению операционных параметров при минимальном уровне полиатомных влияний и установлению минимальных концентраций металлов, при которых регистрируются ионы аргидов.

Магистерская диссертация выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

1 Аналитический обзор

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой является одним из универсальных методов многоэлементного анализа [1]. В зависимости от конфигурации прибора и природы анализируемого образца метод позволяет определить практически все элементы периодической таблицы в малых (мкг/кг) и сверхмалых (нг/кг) концентрациях [4].

Масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой отличается высокой чувствительностью и используется при определении следовых содержаний веществ благодаря эффективности и надежности плазменного источника ионизации [5].

1.1 Индуктивно связанная плазма

Индуктивно связанная плазма – наиболее широко используемый источник ионизации для неорганической масс-спектрометрии. Функция плазмы в аналитических приборах состоит в том, чтобы превратить образец, обычно жидкость, в ионы [4,6].

Плазменная горелка выглядит как сборка из трех концентрически расположенных кварцевых трубок, которые формируют три потока рабочего газа. Потоки газа создают факел и управляют ее позицией, переносят анализируемый аэрозоль, остужают горелку. В зависимости от своих функций, потоки имеют соответствующие им названия: плазмообразующий (охлаждающий) его скорость равна 10–20 л/мин, вспомогательный (промежуточный) 0–2 л/мин и транспортирующий (пробоподающий) 0,4 – 1,3 л/мин [1].

Плазму зажигают, используя высоковольтный высокочастотный (ВЧ) искровой разряд, который создается дополнительным внешним источником питания. После подачи разряд поддерживают еще небольшой промежуток

времени для инициации плазмы. При прохождении искрового разряда через газ образуется некоторое количество первичных свободных электронов. ВЧ электромагнитное поле индуктора подхватывает и увеличивает скорость этих электронов, при этом они начинают перемещаться замкнутыми круговыми траекториями внутри горелки. Так индуцируется вихревое электрическое поле. Его силовые линии представляют собой замкнутые, концентрические окружности, с центром в витках индуктора [7].

Атомы аргона сталкиваются с высокоэнергетичными, уже ускоренными первичными электронами, в результате чего от атомов отрываются новые электроны, также ускоряющиеся электрическим полем. Ионизации атомов газа, продолжается в виде цепной реакции столкновений, образуя при этом достаточно большое количество ионов газа и электронов. Свежие порции поступающего газа ионизируются под действием вихревого тока электронов и нагреваются за счет джоулева тепла, что дополнительно ионизует газ. В виде яркого светящегося факела, плазмоид частично выдувается из горелки потоками аргона [1,4].

С помощью индуктора происходит передача энергии ВЧ генератора плазме, поэтому она получила название – индуктивно связанная. ВЧ мощность обычно варьируется от 600 до 1500 Вт.

Чаще всего на анализ проба поступает уже в растворенной форме. Она попадает в систему ввода образца, которая состоит из сборки распылителя с распылительной камерой. В основание факела плазмы через инжектор горелки генерируемый распылителем мелкодисперсный аэрозоль поступает с помощью транспортирующего потока аргона. Поток аргона, который переносит аэрозоль пробы, пробивает осевую часть плазмоида и создает центральный канал плазменного факела. Когда аэрозоль проходит вдоль этого канала следует ряд последовательных превращений: высыхание капель аэрозоля, испарение и распад до молекул полученных сухих частиц, диссоциация большинства молекул до атомов, ионизация атомов и оставшихся молекул [7].

В ИСП рабочими газами могут быть азот, кислород, водород и ряд благородных газов (гелий, неон и ксенон), но чаще всего аргон [4]. Аргон имеет низкую стоимость и лучше подходит для долговременной работы плазмы из-за сравнительно невысокого расхода. С помощью этой плазмы можно достигать более 90% ионизации большинства элементов, образование двухзарядных ионов в ней незначительно, что тоже является ее преимуществом. Однако при определении ряда элементов существенной проблемой могут оказаться аргидные интерференции [8,9].

1.2 Спектральные наложения в масс-спектрометрии

Несмотря на обилие достоинств метода масс спектрометрии он обладает и рядом ограничений. Одной из наиболее распространенных проблем данного метода является образование интерференции. Интерференции это группа явлений, которые искажают спектральную картину. Например, на спектре пики разных ионов с близкими m/z могут наложиться друг на друга.

Интерференции в ИСП-МС делятся на спектральные и неспектральные. Эффекты уменьшения или увеличения интенсивности ионного сигнала, которые связаны с дрейфом чувствительности и других характеристик прибора относят к неспектральным интерференциям. Такое изменение чувствительности масс-спектрометра может произойти, например, в результате загрязнения интерфейса, а так же элементов ионной оптики [10].

Увеличение интенсивности сигналов определяемых ионов за счет наложения на них других сигналов, обладающих одинаковой величиной m/z, относится к спектральным интерференциям [11,12].

Спектральные наложения в ИСП-МС также делятся на:

– полиатомные наложения;

– изобарные наложения;

– наложения двухзарядных ионов.

Изобарные наложения возникают вследствие перекрывания сигналов элементов, имеющих одинаковые массы ионов изотопов, например, $^{87}Rb^{+}$ на $^{87}Sr^{+}$. Они не создают серьёзные проблемы, легко предсказуемы и для любого элемента практически можно подобрать альтернативный изотоп для измерения, их также можно учесть с помощью математической коррекции [9,10]. Примером наложения двухзарядных ионов может служить, например, $^{138}Ba^{2+}$ на $^{69}Ga^{+}$. Эти интерференции обладают относительно невысокой интенсивностью, что легко позволяет устранить их влияние путём настройки прибора или с использованием метода математической коррекции.

Наибольшее число исследований посвящено полиатомным интерференциям, так как они вызваны образованием в плазме ионов, содержащих два или даже три различных атома [14]. Ионы водорода, кислорода, аргона и компоненты анализируемого образца, а также двух- и трехзарядные ионы, в плазме или при прохождении интерфейса могут вступить в плазмохимическую реакцию, в результате чего возможно образование полиатомных ионов, имеющих приблизительно такую же массу, как и изотоп определяемого элемента [15]. Квадрупольный анализатор не способен разделить эти ионы из-за недостаточного разрешения, поэтому интенсивности от ионов аналита и мешающего полиатомного иона сливаются в масс-спектре в один пик [11].

Полиатомные ионы можно разделить на три группы:

– фоновые – образованы компонентами воды, плазменного газа и прилегающего атмосферного воздуха (H, O, Ar, C, N) [16,17]. Например, H_2O^{+}, ArO^{+}, ArH^{+}, CO^{+}, CN^{+}, Ar_2^{+} и др.

– полиатомные - образованы компонентами переведенной в раствор пробы. Сюда входят гидридные MH^{+}, гидрооксидные MOH^{+}, оксидные MO^{+} ионы элементов, входящие в состав пробы, также нитридные MN^{+}, хлоридные MCl^{+} и сульфидные MS^{+} ионы от органических остатков в аэрозоле, кислот и солей [18].

– полиатомные - аргонсодержащие, образованы компонентами плазмообразующего газа и пробы: ArM^+, ArS^+, ArF^+, $ArCl^+$ (аргиды) и др. [1,19]. Если плазма образуется из газа, отличного от аргона, таких помех не возникает. Но в большинстве случаев используют именно аргон [11].

Обилие полиатомных интерференций сильно варьируется от одного элемента к другому, но обычно выход оксида металла (MO^+) составляет от 0,1% до 2% от металла (M^+), для аргида металла (MAr^+) он составляет от 0,01% до 0,1% от M^+, а для гидрида металла (MH^+) – менее 0,01% от M^+[6].

1.3 Механизмы образования аргидных ионов

Молекулярные ионы аргона образуются в плазме благодаря её положительному потенциалу, индуцированному емкостной связью с катушкой [20], также возможно их образование при столкновениях со стенками пробоотборника и за конусом отбора проб [21], где может существовать вторичный разряд [22].

Атомы инертных газов не образуют молекул с металлами или неметаллами потому, что энергия связи любого атома с инертным газом имеет порядок всего несколько мэВ, что связано со слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Однако, в плазменных условиях инертные газы могут образовывать достаточно сильно связанные молекулярные ионы.

Образование аргидов можно объяснить ассоциативной ионизацией, аналогичной процессу Хорнбека-Мольнара согласно уравнению (1)

$$Ar^{m\cdot} + X \rightarrow ArX^+ + e^- \text{ (ионизация Пеннинга)} \qquad (1)$$

где

X – атом металла или неметалла;

$Ar^{m\cdot}$ – метастабильный возбужденный атом аргона, который индуцировал ионизацию Пеннинга в плазме аргона.

По другой версии образование аргидов объясняется ассоциативной реакцией (2) иона и атома аргона

$$X^+ + Ar \rightarrow ArX^+ \qquad (2)$$

где

X^+ – ион металла или неметалла;

Ar – атом аргона.

Обе эти реакции более вероятны по сравнению с ионизацией электронным ударом по формуле (3)

$$ArX + e^- \rightarrow ArX^+ + 2e^- \qquad (3)$$

Маловероятной считается реакция ассоциации (4) иона аргона с атомом металла

$$Ar^+ + X \rightarrow ArX^+ \qquad (4)$$

что было показано методами электронно-лучевой распылительной нейтральной масс-спектрометрии и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИ-МС). Из вышеперечисленных четырех возможных реакций ассоциация иона X^+ и атома аргона (2), по-видимому, является доминирующей в образовании аргидов [6, 23–24].

Среди полиатомных интерференций в аргоновой плазме преобладают аргонсодержащие ионы, так как этот элемент больше всех содержится в плазме разряда. Соединения аргона с основными элементами, имеющимися в водном растворе пробы (O, H, N, C), обычно определяют, как фоновые ионы,

присутствующие обычно в значительном количестве в любом спектре ИСП [25–27].

В зависимости от изотопных вариаций атомов, составляющих полиатомный ион, уровень сигналов может быть от 10^2 до 10^6 имп/с. Уровень содержания этих ионов в плазме связывают с величиной энергии связи в полиатомном ионе: чем она больше, тем выше интенсивность сигнала иона. Согласно теоретическим расчетам, для аргидов неметаллов (ArO^+, ArN^+, ArS^+, $ArCl^+$, ArH^+, ArF^+) энергии связи $E_0(ArM^+)$ составляют около 193–386 кДж/моль, в то время как для металлических аргидов ($ArNa^+$, $ArLi^+$, $ArMg^+$) эти значения соответствуют 10–25 кДж/моль. Наиболее высокая интенсивность ионов ArM^+ наблюдается для переходных элементов.

Процессы образования и диссоциации различных полиатомных соединений (например, оксидов, аргидов, гидридов) могут варьироваться от прибора к прибору в зависимости от таких факторов, как форма конусов, пробоотборника и скиммера [28]. Таким образом, возникает необходимость учитывать операционные параметры каждого конкретного прибора.

1.3 Операционные условия

Первичными операционными параметрами индуктивно связанной плазмы являются глубина пробоотбора плазмы, высокочастотная (ВЧ) мощность генератора, вкладываемая в разряд, скорость пробоподающего потока аргона, а так же нагрузка плазмы парами растворителя и воды. Изменение этих параметров влияет на термохимические процессы, проходящие в плазме, и таким образом приводит к существенным изменениям интенсивности сигналов молекулярных и атомных ионов; в значительной степени влияет на пределы обнаружения элементов и на степень проявления различных интерференций.

В большинстве случаев ИСП-МС работает с горячей плазмой при высокой мощности около 1200–1300 Вт (температура плазмы около 8000 К).

В таких условиях химические соединения, содержащиеся в аэрозоле образца, разлагаются на их атомные составляющие [5]. Ионизация элементов в плазме масс-спектрометра определяется температурой и плотностью её состава.

Для ИС-плазмы достаточно подробно исследовано влияние ВЧ-мощности на её температуру. Показано, что с увеличением вкладываемой ВЧ-мощности (600–1600 Вт) наблюдается возрастание температуры и плотности электронов в плазме. При дистанциях наблюдения менее 8 мм при различной мощности величины температур сходны между собой. Оптимальное значение мощности спектрометра обычно составляет 1100–1300 Вт [29]. Выбор мощности генератора больше условий, которые отвечают максимальной чувствительности определения, позволяет наиболее эффективно переносить энергию внутри плазмы от периферии к центральному каналу, что благоприятно сказывается на перспективе уменьшения неспектральных интерференций [12]. Минусом этого подхода может стать увеличение доли двухзарядных ионов в плазме.

Повышение скорости пробоподающего потока аргона (от 0,5 до 1,4 л/мин) при дистанциях наблюдения от 4 до 20 мм, напротив, понижает температуру плазмы и концентрацию электронов за счет большего разбавления потоком аргона [3].

Экспериментально доказано, что понижение скорости потока аргона ведет к уменьшению влияния сопутствующих компонентов. Одновременно при высоких скоростях может наблюдаться не только существенное подавление, но и завышение сигналов [1]. При снижении скорости потока газа, плотность матричных ионов, входящих в состав объемного заряда, по сравнению с ионизированным аргоном уменьшается, это ослабляет проявление помех согласно этому механизму. Это также способствует более эффективной ионизации элементов и подавлению электрон-ионной рекомбинации, благодаря тому, что температура плазмы и время нахождения пробы в центральном канале повышаются. Тем не менее, существенным

недостатком является то, что при этом примерно в 2–3 раза падает чувствительность определения. Оптимизацию скорости потока аргона через распылитель проводят с целью достичь низких пределов обнаружения и при этом устранить помехи [21,31].

Таким образом, радиальные и аксиальные распределения основных физических параметров индуктивно связанной плазмы имеют достаточно сложные зависимости, за которые отвечают её операционные условия.

Повышение ВЧ-мощности, понижение скорости пробоподающего потока аргона приближают плазму к состоянию локального термодинамического равновесия [1]. Установлены зависимости интенсивности ионов аргида празеодима ($PrAr^+$) от ВЧ мощности и расхода газа распылителя на рисунке 1 [26]. Максимальное ионообразование аргида наблюдалась при ВЧ мощности 1250 Вт и расходе газа 1,1 л/мин.

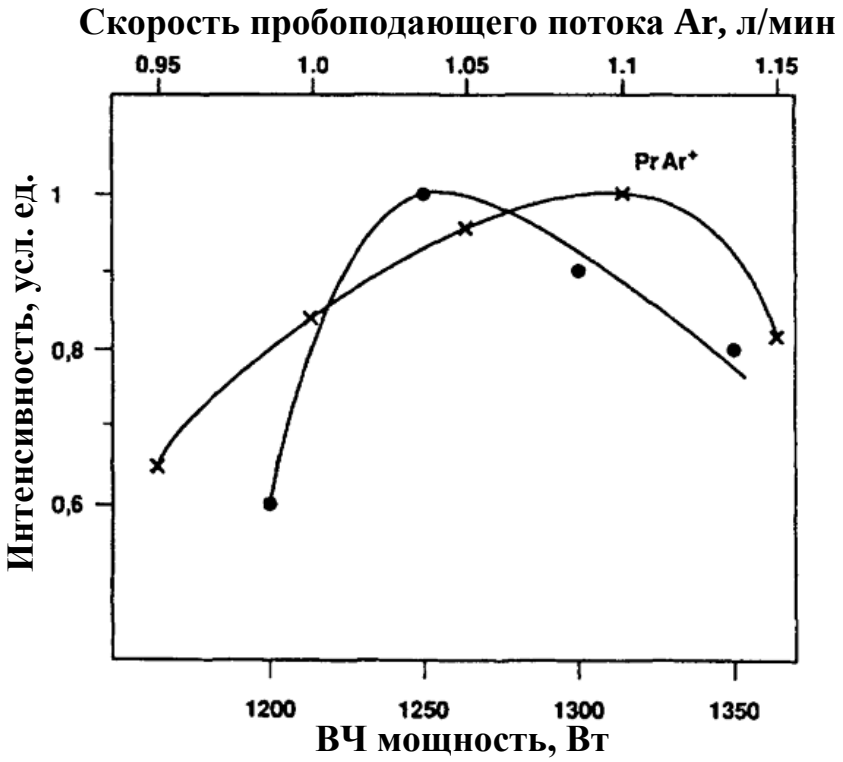


Рисунок 1 – Зависимость интенсивности $PrAr^+$ ионов от ВЧ мощности плазмы (●) и скорости пробоподающего потока Ar (×) [26]

Зависимости интенсивности ионов аргида от ВЧ мощности и расхода газа распылителя также найдена и для меди ($CuAr^+$) (рисунки 2,3).

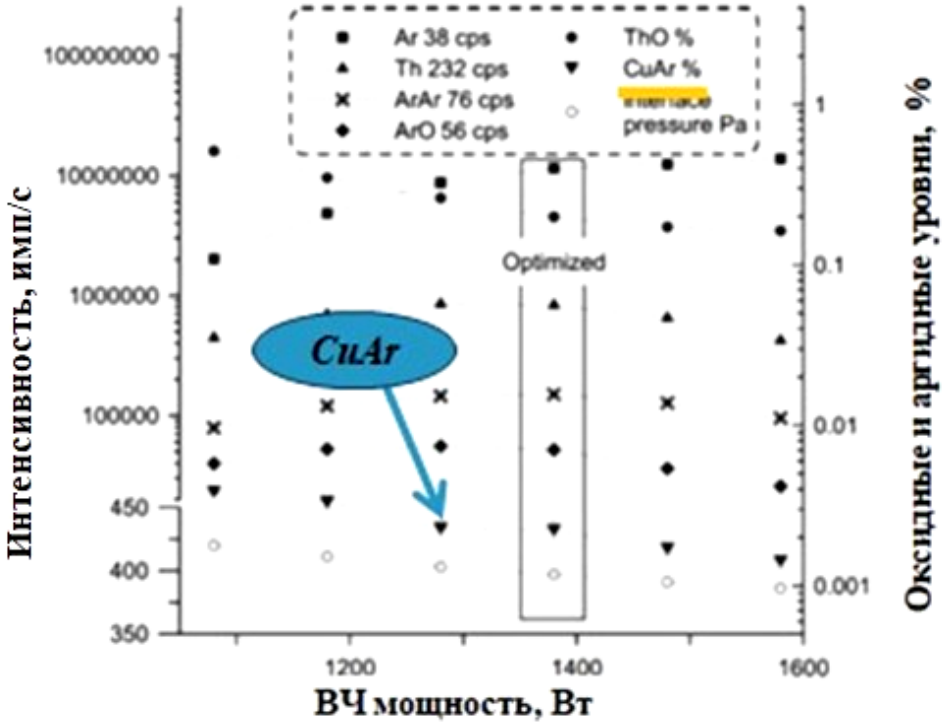


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности $CuAr^+$ ионов от ВЧ мощности [21]

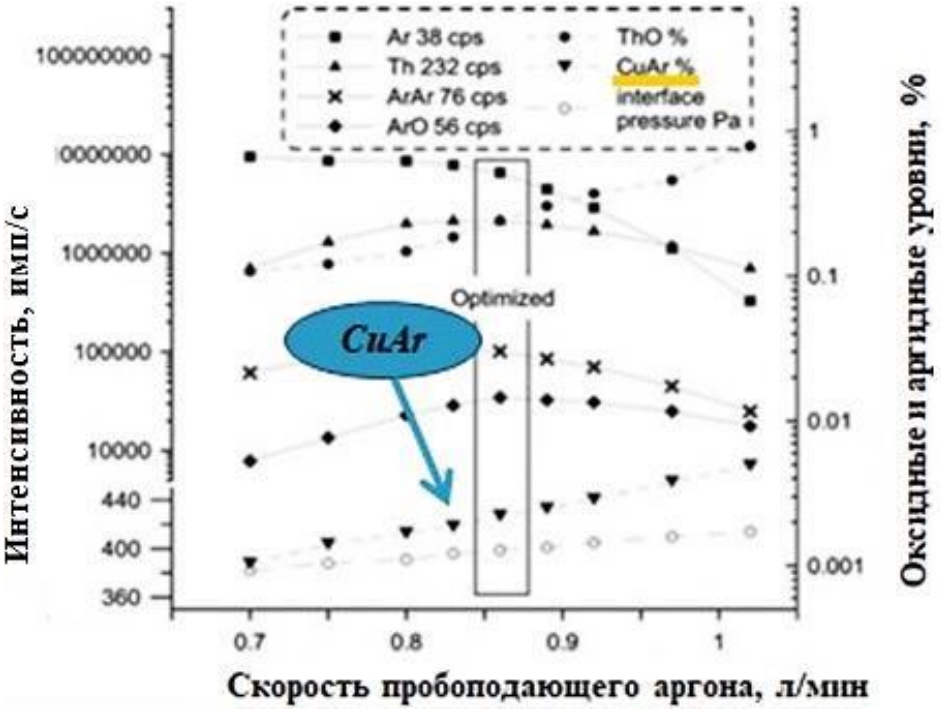


Рисунок 3 – Зависимость интенсивности $CuAr^+$ ионов от расхода газа распылителя [21]

В работе [30] рассмотрено влияние расхода газа распылителя на соотношение интенсивностей аргида и металла для двух и однозарядных полиатомных ионов (рисунок 4). Как можно заметить выход однозарядного иона резко возрастает с увеличением скорости потока и начинает снижаться ближе к 1,15 л/мин, что говорит об охлаждении плазмы и уменьшении аргидообразования. С выходом двухзарядного аргида характер кривой меняется на более прямонаправленный.

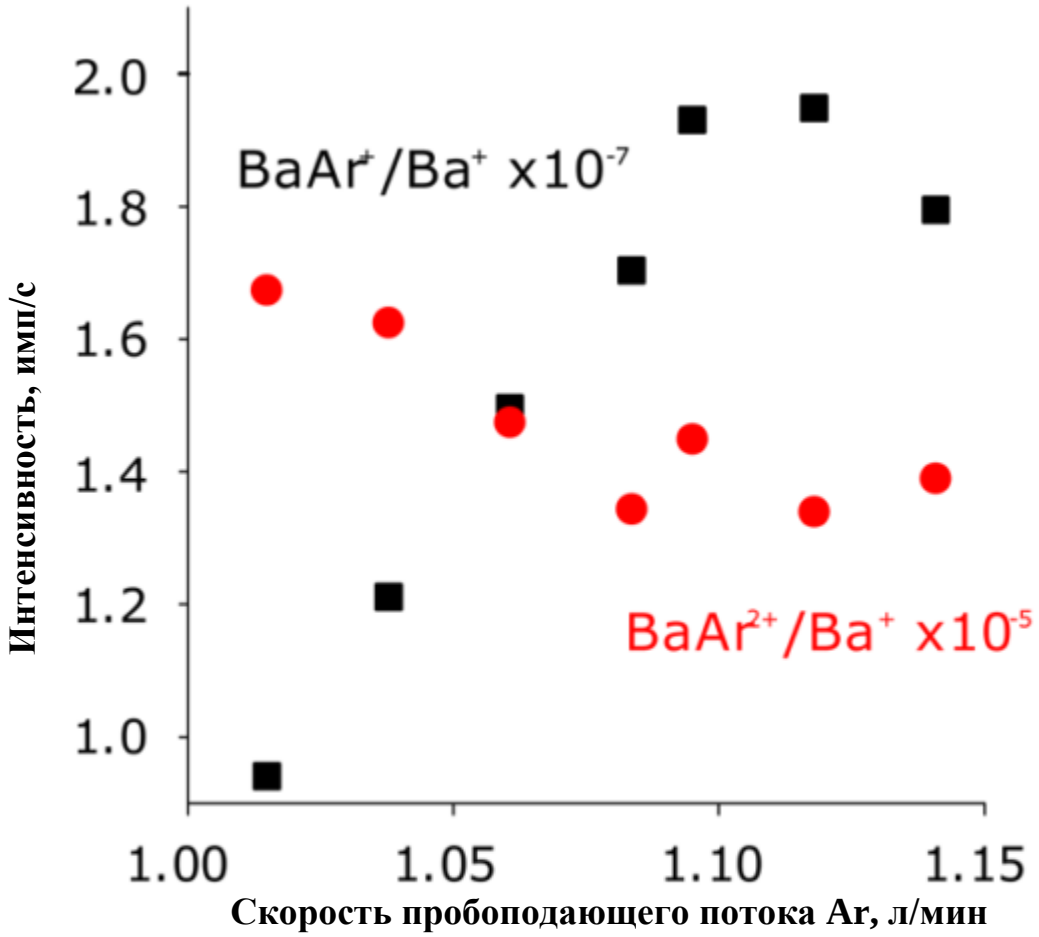


Рисунок 4 – Зависимость отношения интенсивностей ионов $BaAr^{+}$/ Ba^{+} от расхода газа распылителя [15]

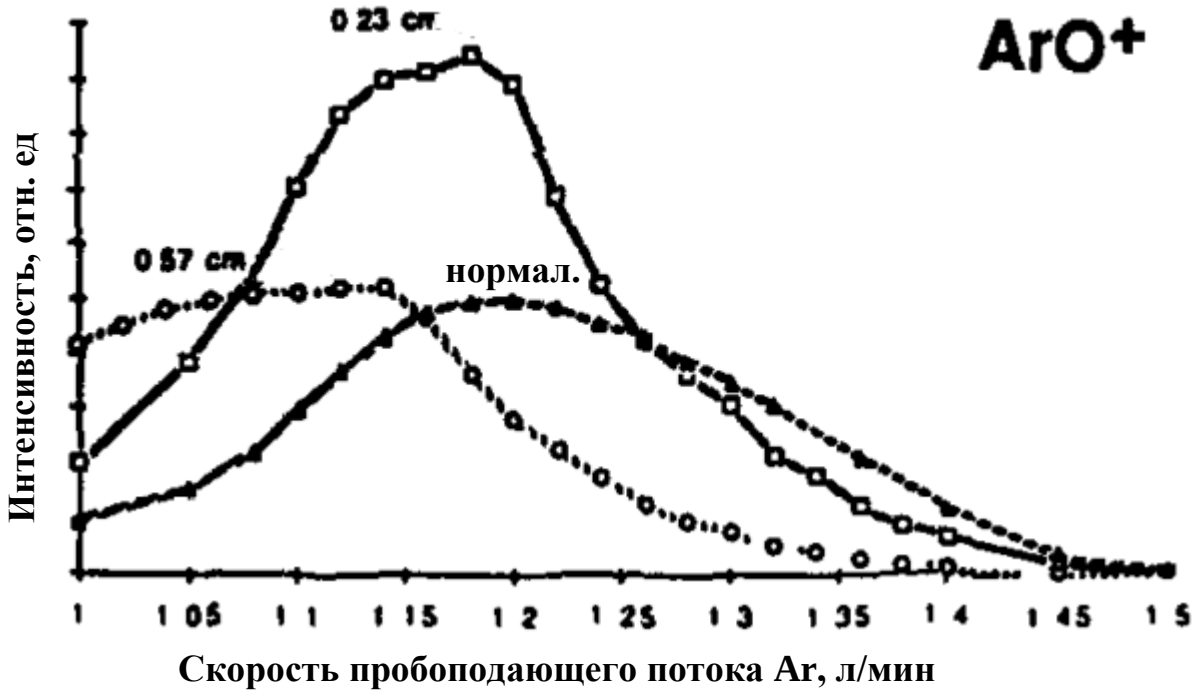
Из рисунков 3 и 4 видно, что интенсивность сигнала аргида меди увеличивается с возрастанием скорости пробоподающего потока аргона и уменьшении ВЧ мощности [21].

Влияние вышеперечисленных параметров на образование спектральных интерференций неоднозначно и имеет ряд особенностей в зависимости от рассматриваемого интерферента.

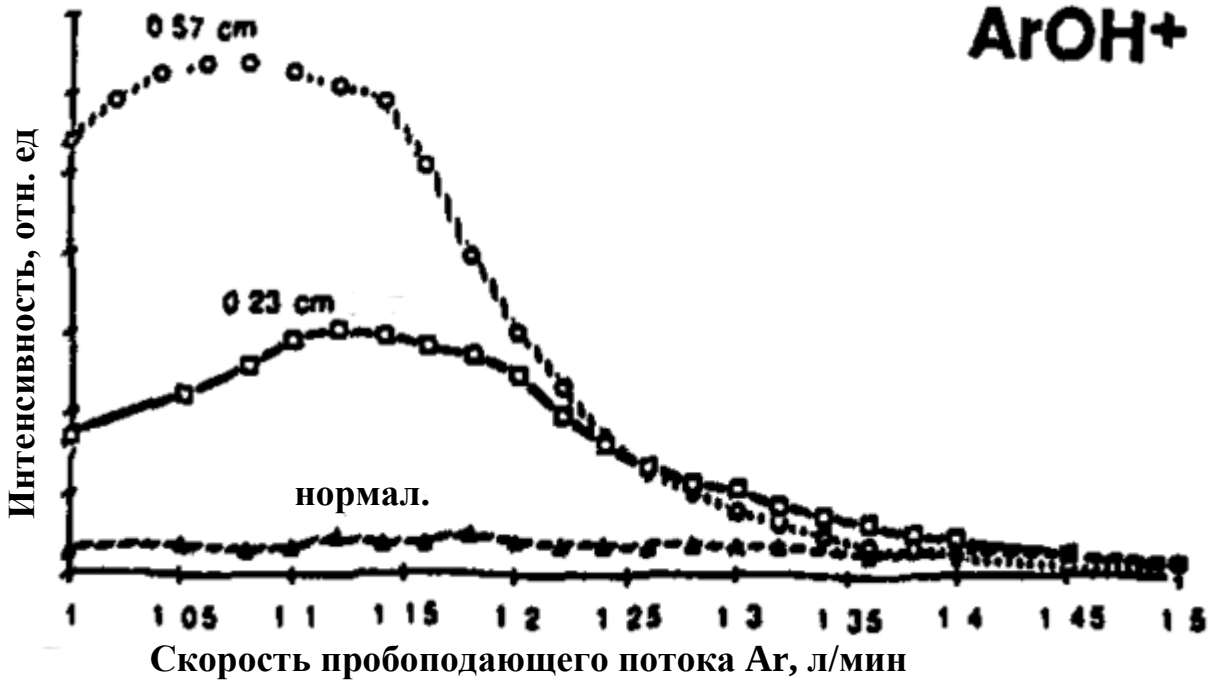
На величину аналитического сигнала также сильно влияет глубина пробоотбора, она характеризуется положением интерфейса. При удалении сэмплера от индуктора, увеличивается глубина пробоотбора и максимум интенсивности будет достигаться при более высоком значении расхода пробы. На практике положение сэмплера, отсчитываемое от последнего витка индуктора, позволяет позонно измерять состав плазмы.

Было замечено, что при содержании в пробе высоких концентраций натрия, $ArNa^+$ может сильно повлиять на определение Cu. Сигнал $ArNa^+$ существенно уменьшался при уменьшении расстояния между пробоотборником и скимером. Данное суждение противоположно «нормальному» поведению частиц в плазме, как видно из рисунка 5.

а)



б)



в)

Рисунок 5 – Зависимость относительных интенсивностей сигналов спектральных помех ArN^+ (а), ArO^+ (б), $ArOH^+$ (в) от скорости пробоподающего потока Ar и глубины пробоотбора [30]

Было замечено, что при содержании в пробе высоких концентраций натрия, $ArNa^+$ может сильно повлиять на определение Cu. Сигнал $ArNa^+$ существенно уменьшался при уменьшении расстояния между пробоотборником и скиммером. Данное суждение противоположно «нормальному» поведению частиц в плазме, как видно из рисунка 5. Этот результат подтверждает предположение, что интерференции ArX^+ преимущественно образуются в зоне между сэмплером и скиммером. Очевидно, что при изменении расстояния пробоотбора в ИСП-МС можно наблюдать широкий спектр эффектов, но автор советует не рассматривать их как фиксированные. [30].

В большинстве приборов ИСП-МС величина глубины пробоотбора составляет 7–15 мм, при этом аналитический сигнал максимален при определенной мощности и фиксированном расходе пробы. Расстояние от сэмплера до индуктора можно легко изменять в процессе работы [29,30]. Минимизация полиатомных интерференций, как правило, возможна при уменьшении расстояния [31].

Максимальные уровни аргидов были обнаружены при 1250 Вт и 1,1 л/мин [21]. Таким образом при пониженной температуре плазмы индуктивно связанного разряда, варьируя вышеупомянутые операционные параметры можно значительно уменьшить образование мешающих полиатомных ионов аргона (ArH^+, ArO^+, ArC^+, Ar^{2+}) их интенсивности в масс-спектрах могут быть значительно уменьшены [4].

1.4 Аргидные интерференции при анализе реальных объектов

В работе [31] проводили анализе углеродистых горных пород методом ИСП-МС. Определение элементов-примесей проводили на Agilent 7500 cx масс-спектрометре низкого разрешения с ИСП. Использовали оптимальные параметры прибора для совмещения высокой эффективности и чувствительности плазмы: ВЧ мощность – 1500 Вт, поток газа носителя 0,9–

0,95 л/мин, скорость подачи пробы – 0,1 об/мин, тип распылителя – микроаэрозольный. Изотопы для определения подбирали с учётом их природной распространённости и таким образом, чтобы спектральные наложения были минимальны: ^{9}Be, ^{45}Sc, ^{51}V, ^{52,53}Cr, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{63,65}Cu, ^{66,68}Zn, ^{69,71}Ga, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{90}Zr, ^{93}Nb, ^{133}Cs, ^{135,137}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{145,146}Nd, ^{147,149}Sm, ^{151,153}Eu, ^{157,158}Gd, ^{161,163}Dy, ^{165}Ho, ^{166,167}Er, ^{169}Tm, ^{171,172}Yb, ^{175}Hf, ^{181}Ta, ^{184}W, ^{208}Pb, ^{232}Th, ^{238}U. Из-за большого количества различных изотопов было высоковероятно появление молекулярных ионов.

Одним из методов решений является расчётный. В данной работе вероятность появления молекулярных ионов учитывали с помощью специально рассчитаных коэффициентов. Для этого приготовили и проанализировли серю моноэлементных растворов с С=50 мкг/л для 27 элементов в солянокислой и азотнокислой средах. В данных растворах определяли отношения аргидных, нитридных, хлоридных, оксидных и гидридных ионов к номинальной массе иона. Провели математические расчеты с учетом распространенности изотопов и коэффициентов, полученных из проведенного эксперимента. Для всех анализируемых изотопов были выведены индивидуальные уравнения математической коррекции возникающих наложений. Общее уравнение примет вид

$$Me^{n} = Me^{n}_{\text{измеренное}} - a \cdot k_{Ar} \cdot Me^{m} - b \cdot k_{O} \cdot Me^{l} - c \cdot k_{Cl} \cdot Me^{p} - d \cdot k_{H} \cdot Me^{s} - e \cdot k_{N} \cdot Me^{t} \quad (5)$$

где

Me^{m}, Me^{l}, Me^{p}, Me^{s}, Me^{t} – изотопы налагающихся элементов;

a, b, c, d, e – коэффициенты, учитывающие природную распространенность изотопов;

k_{Ar}, k_{O}, k_{Cl}, k_{N}, k_{H} – коэффициенты, учитывающие вклад аргидных, оксидных, хлоридных, нитридных и гидридных ионов соответственно [32–33].

Были выведены уравнения для ряда изотопов: Rb85, Sr88, Y89, Zr90, Nb93, Cs133, Ba137, La139, Ce140, Pr141, Sm147,149, Eu151, Gd158,160,

Tb159, Dy161,163, Ho165, Er166, 167, Tm169, Yb171,172, Lu175, Hf178, Ta181, Pb208.

Например, общий вид уравнения для La будет выглядеть следующим образом

$$La^{139} = La^{139}_{измеренный} - a \cdot k_{Ar} \cdot Ru^{99} - b \cdot k_{Ar} \cdot Rh^{103} - c \cdot k_{O} \cdot Te^{125} - d \cdot k_{O} \cdot Sb^{121} - e \cdot k_{O} \cdot Sn^{118} - f \cdot k_{Cl} \cdot Pd^{105} - g \cdot k_{Cl} \cdot Ru^{99} - k_{N} \cdot Te^{125} \quad 6)$$

Таким образом, удалось оценить влияние полиатомных ионов, оказывающих спектральные помехи на определяемые изотопы, с помощью метода термодинамического моделирования. Также оценить это влияние можно с помощью программы «Селектор», которая помогает учесть и ряд других факторов [34].

При анализе морской воды с использованием метода ИСП-МС наблюдается аргидное влияние, обнаруживаются наложения $^{40}Ar^{23}Na$ на ^{63}Cu и $^{40}Ar^{25}Mg$ на ^{65}Cu [35–36]. Чтобы получить точные результаты по идентификации аргидов, необходимо учитывать изменения фона и массовые отклонения ИСП-МС, должны быть устранены загрязнения при обработке и анализе проб, а также принято во внимание изотопное равновесие и изобарические помехи. Кроме того, установили, что на правильность анализа влияют такие факторы, как точность пипетирования образца, показатель соотношение пиков, стабильность ИСП-МС, изотопное содержание пиков образца, статистика подсчета, воспроизводимость процедур анализа и распространение ошибок в корректирование изобарических помех. В данной работе помехи минимизировали, подбирая соответствующие коэффициенты для пересчёта на модельных растворах, как и в предыдущем случае [37–38].

Таким образом проблема влияния аргидных интерференций может быть существенной для реальных образцов и её необходимо решать или учитывать различными методами.

1.5 Методы устранения интерференций

Спектральные помехи являются одной из основных проблем масс-спектрометрии, их учёт или устранение пока является задачей строго индивидуальной для каждого исследуемого объекта, используемого прибора и операционных условий анализа [3,21,39]. Даже при анализе какого-то конкретного объекта практически невозможно учесть все возможные спектральных наложения полностью. На стадиях вскрытия проб и стабилизации анализируемых растворов при добавлении кислот или других реактивов, ионный состав плазмы становится, более многовариантным, а следовательно – менее предсказуемым. Важную роль в учете полиатомных помех при анализе образцов с предварительно не известной матрицей играет квалификация и личный опыт аналитика, позволяющие предвидеть и распознать потенциальные помехи, для учета или устранения которых он может использовать весь спектр доступных методов [3].

Фундаментальные исследования природы образования полиатомных ионов в ИСП способствуют постоянному совершенствованию самого метода и приборного обеспечения. Последние разработки направлены на создание условий, при которых не будет протекать образование полиатомных ионов или происходит высокоэффективное удаление мешающих ионов из ионного пучка.

1.5.1 ИСП со смешанными газами

Улучшить пределы обнаружения элементов и уменьшить полиатомные помехи можно с помощью добавления к плазмообразующему потоку аргона инертных или молекулярных газов, например, кислорода, водорода, азота, ксенона, криптона, метана и пропана [4,32,40,41].

При добавлении в аргон пропана, кислорода или азота, происходят изменения термохимических свойств плазмы, которые влекут за собой

диссоциацию мешающих ионов. Это объясняет снижение интенсивности таких полиатомных ионов, как ArO^+, Ar_2^+, N_2^+, CCl^+, $ArCl^+$, ArN^+, ArC^+ и Cl_2^+. Также при этом возможно образование новых полиатомных соединений (карбидов, оксидов и нитридов соответственно) из компонентов плазмы и вводимого газа, что было подтверждено соответствующими экспериментальными наблюдениями [42].

К уменьшению сигналов оксидных ионов редкоземельных металлов и к увеличению сигналов аргоновых ионов ArN^+, $ArCl^+$, ArO^+ приводило добавление в распыляющий газ 5 % водорода [43]. Это так же объясняется термохимическим изменением характеристик плазмы [41].

Для исключения аргидных интерференций можно использовать альтернативные плазмообразующие газы, например, гелий. Имея достаточно высокую температуру плазмы и большой ионизационный потенциал (24.59 эВ), он может быть потенциальным конкурентом аргону, однако его реже используют из-за более высокой стоимости [44].

Различия, возникающие между образованием полиатомных молекул с газами: He, Ne и Ar, могут быть объяснены силой их взаимодействия с атомами пробы в плазме, а также тем фактом, что He не имеет занятых p-орбиталей. Значительный потенциал ионизации металла (ПИ) может привести к некоторому усилению связи атомов газа с металлом, особенно для Ar, где ПИ газа является наименьшим [20,45,46].

Возможно использование альтернативных плазменных источников, например микроволновой индуктивной плазмы. Преимуществами этой техники является: уменьшение расхода плазмообразующего газа и потребления энергии, необходимой для поддержания плазмы; простота фонового спектра. Наибольшую значимость представляет потенциальная возможность образования плазмы в большом числе индивидуальных газов: кислород, азот, гелий и др., что позволит с высокой чувствительностью определения проводить анализ для элементов с различными потенциалами ионизации [3].

1.5.2 Приборы с высокой разрешающей способностью

На степень проявления помех также может оказывать влияние класс масс-спектрометра. Применение приборов с высоким разрешением (может достигать 10000 и более) приводит к уменьшению спектральных интерференций, по сравнению с квадрупольными аналогами (300). Это связывают с тем, что в масс-спектрометрах первого типа ускорение ионов происходит до больших энергий [1].

Благодаря высокому массовому разрешению можно достичь эффективного разделения ионных сигналов определяемых элементов и полиатомных ионов, как на рисуноке 6 [4,23].

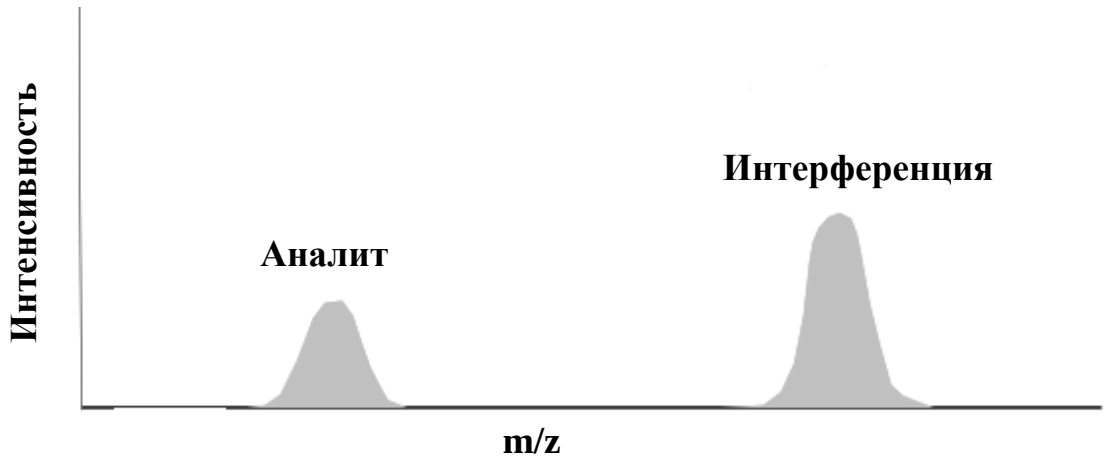


Рисунок 6 – Разделение сигналов определяемого иона и интерферента на приборе с высоким разрешением [4]

Наиболее перспективно здесь использование масс-анализаторов двойной фокусировки, включающих одновременно магнитный сектор и электростатический фильтр для более точного разделения ионов по их массовым значениям (рисунок 7) [26]. Разрешение таких масс-анализаторов регулируется путем изменения ширины щели спектрометра.

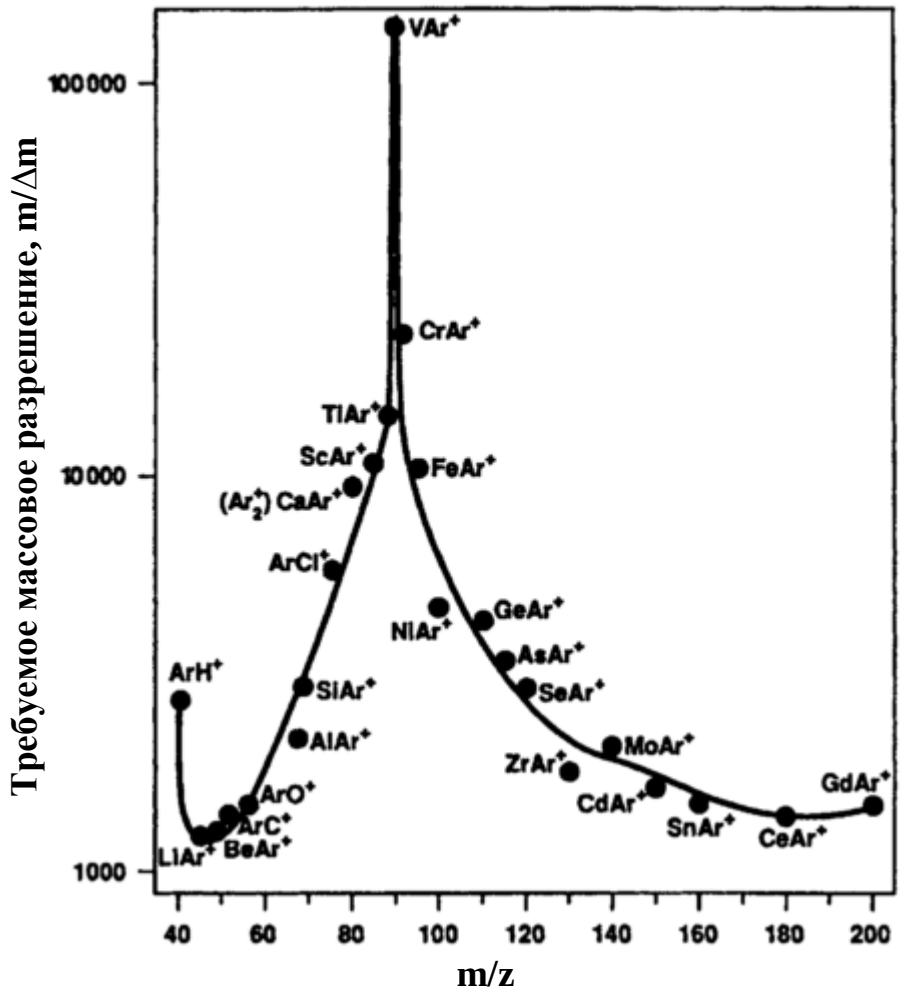


Рисунок 7 – Массовое разрешение, необходимое для отделения атомных ионов от двухатомных ионов аргона [26]

Однако повышение разрешения влечёт за собой снижение чувствительности прибора.

1.5.3 Температура плазмы

Поскольку спектральные помехи (в частности аргидные) генерируются в плазме из-за её высокой температуры, некоторые исследователи попытались уменьшить ВЧ-мощность (650–800 Вт) в катушке, для уменьшения температуры плазмы до 2500–3500 К. Это, в свою очередь, понижает образование полиатомных мешающих ионов (например, Ar_2^+ и

ArC^+) [47]. Кроме того, образование ионных оксидов и двухзарядных ионов также может быть сведено к минимуму, из-за высоких ионизационных потенциалов. Некоторые предыдущие исследования сообщили, что этот метод полезен для определения Fe, Ca, Cu потому, что их первый потенциал ионизации достаточно мал. При использовании такой низкой ВЧ-мощности важно поддерживать стабильность плазмы. Это тяжело для некоторых элементов с относительно высокой энергией первой ионизации, что приводит к низкой чувствительности для них [48]. Область применения «холодной» плазмы распространяется на узкий круг определяемых элементов при анализе чистых кислот, воды и некоторых полупроводниковых материалов с несложной матрицей [14,49].

Варьировать содержание полиатомных помех в масс-спектре также можно изменением скорости потока пробоподающего газа и глубины пробоотбора, подробно это было рассмотрено ранее. Ниже приведена сводная температурная таблица 1 составленная по данным [1].

Таблица 1 – Варьирование температуры ИСП в зависимости от различных операционных условияй [1]

Мощность ИСП, Вт	Скорость пробоподающего потока аргона, л/мин			
	0,6	0,8	1	1,2
800	Тепл. Пл 4000–5000	Тепл. Пл 4000–5000	Холодн. Пл 3000– 4500	Холодн. Пл 3000 – 4500
1000	Норм. Пл 6000–8000	Норм. Пл 6000–8000	Тепл. Пл 4000–5000	Холодн. Пл 3000 – 4500
1200	Норм. Пл 6000–8000	Норм. Пл 6000–8000	Норм. Пл 6000–8000	Тепл. Пл 4000–5000
1400	Норм. Пл 6000–8000	Норм. Пл 6000–8000	Норм. Пл 6000 – 8000	Тепл. Пл 4000–5000

Таким образом, варьируя скорость пробоподающего потока аргона и ВЧ мощность в области холодной плазмы, можно заметно снизить аргидное влияние. И на оборот, работая в обычных условиях (горячей плазмы), интенсивность аргида будет максимальной, что затруднит определение следовых количеств металлов.

1.5.4 Реакционные и соударительные ячейки

Ячейки столкновения служат для существенного приборного подавления или полного устранения помех аргонсодержащих полиатомных ионов. Они представляют собой мультипольный (квадрупольный, гексапольный или октапольный) ионный проводник, размещенный в масс-спектрометре между масс-анализатором и интерфейсом. На стержни мультиполя подается переменное радиочастотное напряжение, а в пространство между стержнями с определенной скоростью подается поток инертного газа (чаще всего гелия, иногда смесь газов) [50]. Извлеченный из плазмы пучок ионов попадает в ячейку, где сталкивается с газом. Происходит частичная потеря энергии ионов и диссоциация полиатомных ионов, что бывает только в случае, если энергии ионов достаточно для разрушения молекулярных связей. Более эффективно разделять ионы по m/z помогает уменьшение ионной энергии до величины <1 эВ, при этом форма спектрального пика становится лучше [51].

Дополнительные возможности для снижения интенсивности полиатомных ионов появляются при заполнении столкновительной ячейки водородом.

Считается, что с помощью столкновительных ячеек можно уменьшить величину некоторых ионных помех на 3, а иногда и на 4 порядка. Однако с понижением интенсивности сигнала мешающего иона, снижается интенсивность и определяемого.

Другим, более современным и эффективным способом приборного уменьшения полиатомных помех является прием диссоциации полиатомных ионов с помощью реакционной (колизионной) ячейки [52].В ячейках данного типа для подавления мешающих ионов используются различные ион-молекулярные реакции.

Мешающие ионы и ионы определяемого элемента, регистрируемые в ионном пучке на одном значении m/z, попадают в ячейку, где сталкиваются с молекулами газа (чаще всего H_2 или NH_3) и если потенциал ионизации элемента выше, чем потенциал ионизации молекулы газа, то вступают с ними в ионно-молекулярные реакции. Возможны такие реакции, как перенос протона, переноса атома водорода и перенос заряда, а также реакции ассоциации [6]. В результате полиатомная помеха может преобразоваться в нейтральную частицу или ион с другой массой, или определяемый ион может преобразоваться в полиатомный с массой, на которой не наблюдается спектральных наложений, однако такие ионы-интерференты, уже не мешающие определению одного иона, могут помешать определению другого.

Благодаря тому, что в результате столкновений уменьшается энергия ионов и они мигрируют к оси оптической системы, увеличивается чувствительность анализа [29,53].

В настоящее время нет метода, который полностью устранил бы многоатомные ионы без какого-либо отрицательного воздействия на чувствительность анализа [6].

1.5.5 Учёт интерференций с помощью математической коррекции

Программное обеспечение выпускаемых масс-спектрометров позволяет проводить учет основных полиатомных наложений через выбор оптимального изотопа аналита, автоматическую идентификацию спектральных вкладов аналита и возможных мешающих ионов в конкретный

пик спектра. Однако этого часто бывает недостаточно, и необходимо проводить индивидуальную дополнительную корректировку сигналов.

Для учета спектральных полиатомных помех используют метод многовариантной алгебраической коррекции или уравнения, которые учитывают вклад полиатомного иона мешающего элемента. Рассматриваемый способ коррекции величин спектральных наложений гибкий и удобный, он не вызывает значительных материальных трат и надобности применения дополнительного аналитического оборудования, тем не менее он требует знания спектральных наложений с учетом индивидуальных особенностей матрицы того или иного образца [3, 54].

Одним из подходов является приготовление отдельной серии стандартных растворов с известным содержанием элементов с последующим нахождением выходов аргидов и соответствующих коэффициентов для пересчёта. Например, в работе [23] вели определение молекулярных ионов аргона методом ИСП-МС с операционными условиями: ВЧ мощность – 1200 В, скорость пробоподающего потока Ar – 1 л/мин, частота генератора – 27,12 МГц, расход охлаждающего газа 14 л/мин.

Были вычислены относительные интенсивности ионов аргидов металлов (MAr^+/M^+): $LiAr^+= 2,6\cdot10^{-6}$, $BeAr^+= 2,0\cdot10^{-6}$, $VAr^+= 3,1\cdot10^{-6}$, $CoAr^+= 1,1\cdot10^{-5}$, $CuAr^+= 1,0\cdot10^{-5}$, $AgAr^+= 1,0\cdot10^{-6}$ и тд.. По полученным результатам построили график, который четко показывает зависимость выхода аргидов от энергий связи M-Ar (рисунки 8 и 9) [45,55].

Зависимость интенсивности ионов аргидов металлов от энергий связи этих аргидов выглядит линейно [56,57], из чего можно считать, что выход аргида прямо пропорционально зависит от энергии его диссоциации.

Ион	D_0 (eV)
$CuHe^+ \ ^1\Sigma^+$	0.068
$CuAr^+ \ ^1\Sigma^{+\,a}$	0.379
$CuKr^+ \ ^1\Sigma^+$	0.571
$LiAr^+ \ ^1\Sigma^+$	0.238
$LiKr^+ \ ^1\Sigma^+$	0.309
$NaAr^+ \ ^1\Sigma^+$	0.120
$KAr^+ \ ^1\Sigma^+$	0.061
$MgAr^+ \ ^2\Sigma^+$	0.127

Рисунок 8 – Теоретические значения энергий связи M-Ar [55]

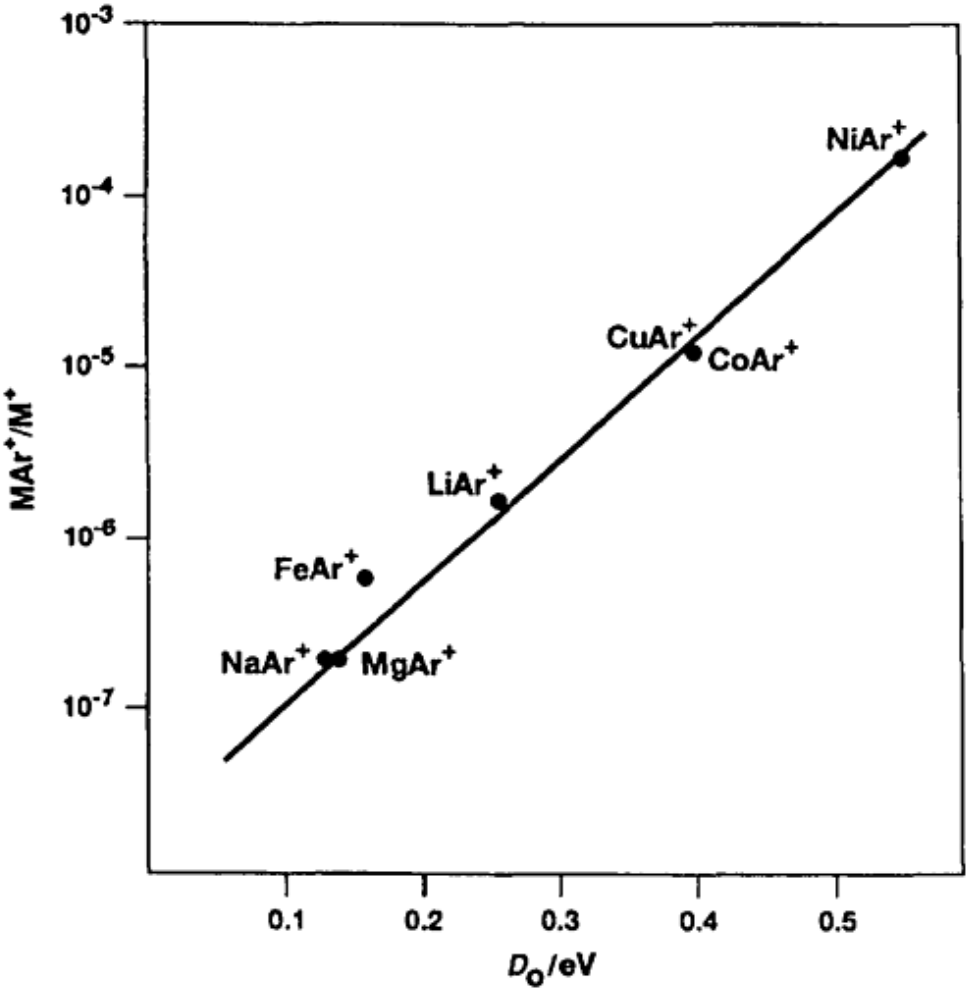


Рисунок 8 – Корреляция интенсивностей ионов аргида металла от энергий связи [55]

1.5.6 Прогнозирование полиатомных влияний с помощью термодинамического расчёта

Очень сильно затрудняет теоретическое описание процессов в ИСП наличие неравновесных явлений. Неравновесные модели, которые были разработаны, оказались довольно сложны и направлены на описание в основном физических характеристик разряда. Все же, многие авторы считают, что отклонение от условий локального термодинамического равновесия (ЛТР) в аналитической зоне ИСП не слишком заметно. Процессы ионизации, атомизации и возбуждения спектральных линий можно описывать, использовав некоторые усредненные характеристики плазмы и принимая условие ЛТР. Такой подход помогает наглядно и быстро объяснять полученные результаты, а также прогнозировать условия анализа [58–59].

Многокомпонентная система ИСП сведена к бинарной: плазмообразующий газ-аналит, для которой задана концентрация электронов и температура. Ограничивает ценность полученных результатов то, что в расчетах рассматриваются только атомные ионы и сами атомы.

Существуют примеры создания термодинамически равновесных моделей, учитывающих все потенциально возможные индивидуальные вещества в ИСП. С помощью такого расчета можно определить концентрацию электронов в плазме с использованием констант равновесия реакций, учесть полный состав систем при максимуме термодинамического потенциала. Ограничениями данного метода являются: недостаточное теоретическое обоснование методических вопросов моделирования, а также то, что круг рассмотренных термодинамических систем (матриц, аналитов, расходов аэрозоля, плазмообразующего и пробоподающего газа) пока очень мал. Основным недостатком модели является, отсутствие надежного сопоставления с полученными экспериментальными значениями и в настоящий момент это не позволяет говорить об успешном применении данного направления [60].

Минимизируя изобарно-изотермический потенциал или максимизируя энтропию системы, а также учитывая все допустимо возможные в равновесии индивидуальные вещества (q), можно осуществить расчет термодинамического равновесия произвольной системы. Вещества в разных агрегатных состояниях, образованные элементами, включенными в состав изучаемой системы, являются составными частями системы [61].

Экстенсивные (пропорциональные массе или количеству вещества в системе) термодинамические параметры системы: внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энергия Гельмгольца (F), энергия Гиббса (G), энтропия (S), объем (V); интенсивные (не зависящие от массы или количества системы) термодинамические параметры: температура (T), концентрация (C), давление (P), удельные и мольные термодинамические величины. Для представления термодинамической системы следует задать её полный начальный химический состав и два независимых параметра из перечисленных: P, T, V, U, F, G, S, H [60].

Экстремум характеристической функции системы является критерием достижения равновесного состояния. Если выбранными независимыми параметрами являются P и T, то характеристической функцией будет свободная энергия Гиббса (G), а критерием достижения равновесного состояния будет минимум энергии системы (G_{min}); если параметры U и V, характеристической функцией будет энтропия (S) (в случае, когда система изолирована), а S_{max} –критерий достижения равновесного состояния [61].

Существуют специальные программные комплексы, например: “АСТРА” (на основе банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО), которые позволяют проводить данные термодинамические расчеты. С помощью полученных теоретических данных можно прогнозировать уровень полиатомных, в частности, аргидных интерференций в плазме, и, тем самым значительно снизить объем экспериментальных работ [61, 62].

1.6 Определение энергии диссоциации полиатомных молекул

Экспериментальное изучение энергии связи в аргидах элементов возможно с использование метода фотодиссоциативной спектроскопии. В ней аргид образуется в плазме инертного газа созданной лазерным лучом. Причём, для изучения аргидных ионов используется гелиевая плазма, а аргон является пробоподающим газом [63]. Как и в ИСП-МС реакция протекает в области между пробоотборными конусами, после чего образовавшиеся молекулы аргида возбуждают лазерным излучением (формулы 7, 8). Затем ионы, претерпевшие фотодиссоциацию, или наоборот непродиссоциировавшие, регистрируются времяпролётным масс анализатором (рисунок 10)

$$MAr^{+} \rightleftharpoons M^{+} + Ar, \quad (7)$$

$$\Delta H = D_0(MAr^{+}). \quad (8)$$

Рисунок 10 – Функциональная схема устройства

Известные на сегодняшний день экспериментальные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Энергии диссоциации некоторых ионов металлов (MAr^+) [8, 26, 45, 63–65]

Аргид	D_0 [63]	D_0 [63]	D_0 [64]	D_0 [65]	D_0 [26]	D_0 [8]	D_0 [45]
$LiAr^+$	0,24	0,27; 0,55	0,3	0,25	0,26; 0,24	–	–
$BeAr^+$	–	–	0,51	–	0,75	–	–
VAr^+	0,29	0,37	0,36	0,3	–	0,29; 0,37	0,08; 0,32
$CoAr^+$	0,13; 0,39	0,51	0,51	0,39	0,41	0,51; 0,53	0,14; 0,42
$CuAr^+$	0,38	–	0,53	0,39	0,4	0,53	–
$ArAg^+$	–	–	–	–	–	–	–

Можно считать, что выход аргида зависит от энергии его диссоциации, поэтому как экспериментальные, так и теоретические литературные данные об энергии диссоциации могут быть использованы для сопоставления с данными настоящего исследования [66–67].

1.7 Выводы к аналитическому обзору

Проблема спектральных помех полиатомных ионов проявляется при анализе большинства проб и приобретает все большее значение, поскольку пренебрежение учетом спектральных наложений или неправильная интерпретация результатов анализа могут привести к большой систематической погрешности определений и которая останется не учтенной [1].

Современное приборное обеспечение раскрывает многочисленные возможности использования методов устранения и учета полиатомных ионов. С другой стороны, проведенный анализ литературных данных показывает важность исследования процессов и механизмов образования

полиатомных ионов как экспериментальными, так и теоретическими методами [68–71].

Цель магистерской диссертации - исследование образования аргидных интерференций элементов (Li, Be, V Co, Cu, Ag) в индуктивно связанной плазме и оценка полученных экспериментальных данных.

Для достижения данной цели решали следующие задачи:

– изучить зависимость эффективности образования аргидных ионов от операционных параметров спектрометра с учетом эффекта дискриминации масс;

– сопоставить эффективности образования аргидных ионов при использовании различных экспериментальных подходов;

– определить оптимальные значения операционных параметров при минимальном уровне полиатомных влияний;

– установить минимальные концентрации металлов, при которых регистрируются образовавшиеся ионы аргидов.

2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы, реактивы и использованное оборудование

В работе использовано измерительное оборудование:

– квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Thermo XSeries II («Thermo Fisher Scientific», США);

– квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP RQ («Thermo Fisher Scientific», США);

В работе использовано общелабораторное оборудование:

– дозаторы механические «Biohit» объемом 10–100 мкл, 1 мл допустимая систематическая погрешность не более 1,5 %, среднеквадратичное отклонение – 2 % («Sartorius», Финляндия).

В работе использована лабораторная посуда:

– пробирки полипропиленовые с крышкой типа «Фалькон» SCT-50ml-500 («Axygen scientific», США);

– пробирки полипропиленовые с крышкой типа «Фалькон» SCT-15ml-500 («Axygen scientific», США).

В работе использованы материалы, реактивы и стандартные образцы:

– вода бидистиллированная, ТУ-6-09-25-2-77;

– вода деионизованная ТУ-20.13.52-002-25346627;

– вода для ультрачувствительного анализа следовых количеств металлов, 1л («Fisher Scientific», США);

– азотная кислота квалификации осч («ВЕКТОН», Россия);

– стандартный образец состава раствора ионов Ag, 1г/л («High-purity standards», США);

– стандартный образец состава раствора ионов Eu, 1г/л («High-purity standards», США);

– стандартный образец состава раствора ионов La, 1г/л («High-purity standards», США);

– стандартный образец состава раствора ионов Li, Be, B, Al, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Cd, In, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Re, Tl, Pb, Bi, Th, U, повышенной чистоты 99,5%–99,9999%, 1715228, 10 мг/л («High-purity standards», США);

– стандартные образцы состава раствора ионов повышенной чистоты Ti 0,1 г/л («Inorganic ventures», США);

– стандартные образцы состава раствора ионов повышенной чистоты Mn 0,1 г/л («Inorganic ventures», США);

– стандартные образцы состава раствора ионов повышенной чистоты Be 0,1 г/л («Inorganic ventures», США);

– стандартные образцы состава раствора ионов повышенной чистоты Li 0,1 г/л («Inorganic ventures», США);

– стандартные образцы состава раствора ионов повышенной чистоты Zn 0,1 г/л («Inorganic ventures», США);

– стандартные образцы состава раствора ионов повышенной чистоты Co 0,1 г/л («Inorganic ventures», США);

– стандартные образцы состава раствора ионов повышенной чистоты Fe 0,1 г/л («Inorganic ventures», США);

– стандартные образцы состава раствора ионов повышенной чистоты Cr 0,1 г/л («Inorganic ventures», США);

– стандартный образец состава раствора ионов повышенной чистоты 99,97%–99,9999%, V, Cu, Ag, Zr, Sr, Y, Mo, Sc 1703021, 100 мкг/мл («High-purity standards», США);

– аргон повышенной чистоты 99,998 %, ТУ 2114-007-05761821-2002, (ЗАО «Кубаньтехгаз», Россия);

2.2 Режимы работы ИСП-МС

Параметры работы масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Параметры работы ИСП-МС Thermo Xseries II

Параметр	Значение
Мощность генератора плазмы, Вт	800–1400
Поток пробоподающего Ar, л/мин	0,6–1,1
Поток плазмообразующего Ar, л/мин	13,6
Поток вспомогательного Ar, л/мин	1,0
Режим сканирования	По выделенным пикам
Время сканирования, мс	10
Число параллельных измерений	3
Измеряемые m/z	7, 9, 47, 48, 49, 51, 53, 55, 57, 59, 65, 66, 88, 91, 92, 95, 96, 99, 105, 106, 109, 139, 149, 153, 179, 193.

Таблица 4 – Параметры работы ИСП-МС iCAP RQ

Параметр	Значение
Мощность генератора плазмы, Вт	700–1500
Поток плазмообразующего Ar, л/мин	14
Поток пробоподающего Ar, л/мин	0,5 – 1,3
Режим сканирования	По выделенным пикам
Время сканирования, мс	10
Число параллельных измерений	3
Измеряемые m/z	7, 9, 45, 47, 49, 51, 59, 65, 66, 87, 89, 91, 95, 97, 99, 105

2.3 Методика проведения измерений

Для экспериментального изучения эффективности образования аргидных ионов в индуктивно связанной плазме проводили масс-спектрометрические измерения. Параметры работы масс-спектрометров представлены ранее в таблице 3,4. Диапазон параметров для изучения образования аргидов был выбран исходя из допустимых границ их варьирования на использованном масс спектрометре Thermo XSeries II (таблица 5) и на масс-спектрометре iCAP RQ (таблица 6).

Таблица 5 – Оптимальные операционные параметры

Мощность ИСП, Вт	Скорость пробоподающего потока аргона, л/мин			
800	0,6	0,7	0,9	1,1
1000	0,6	0,7	0,9	1,1
1200	0,6	0,7	0,9	1,1
1400	0,6	0,7	0,9	1,1

Таблица 6 – Оптимальные операционные параметры

Мощность ИСП, Вт	Скорость пробоподающего потока аргона, л/мин			
800	0,6	0,8	1	1,2
1000	0,6	0,8	1	1,2
1200	0,6	0,8	1	1,2
1400	0,6	0,8	1	1,2

При этих параметрах одновременно фиксировали аналитический сигнал элементов и их аргидов, за тем определяли их отношение с учётом эффекта дискриминации масс. При этом использовали одноэлементные растворы с концентрацией аналита от 0,5 до 20 мг/л на масс спектрометре iCAP RQ и 10 мг/л для Thermo XSeries II. Для установления эффекта дискриминации масс использовали многоэлементный раствор с концентрациями элементов 1 мг/л. Выбор элементов был таким, чтобы одни

элементы в растворе соответствовали аргидам других элементов. Все растворы готовили последовательным разбавлением стандартных растворов элементов высокочистой водой для ультрачувствительного анализа следовых количеств металлов для Thermo XSeries II и на деионизированной воде для iCAP RQ.

2.4 Подготовка проб при масс-спектрометрическом анализе

Для построения корректной теоретической модели требуется исследовать несколько элементов в широком диапазоне масс и потенциалов ионизации. Предварительные эксперименты показали, что большинство доступных стандартных растворов ионов элементов не удовлетворяют высочайшему стандарту чистоты, который требуется для проведения данного исследования. Наличие посторонних примесей в них приводило к ложноположительному результату при регистрировании сигналов аргидов.

Определение $^{193}EuAr^{+}$, $^{179}LaAr^{+}$, $^{149}AgAr^{+}$, $^{106}ArZn^{+}$, $^{105}CuAr^{+}$, $^{99}ArCo^{+}$, $^{96}ArFe^{+}$, $^{95}ArMo^{+}$, $^{92}ArCr^{+}$, $^{91}VAr^{+}$, $^{88}ArTi^{+}$, $^{49}ArBe^{+}$, $^{47}ArLi^{+}$ проводили при использовании высокочистых стандартных образцов. Пробы готовили последовательным разбавлением до получения статистически значимого сигнала аргида. Подходящие концентрации, как выяснилось на практике, лежали в диапазоне от 0,1 до 100 мг/л. Для всех элементов оптимальной концентрацией на масс спектрометре Thermo XSeries II была 10 мг/л, а на масс спектрометре iCAP RQ 10; 5; 1; 0,5 мг/л. Концентрации элементов подбирали таким образом, чтобы в одном измерительном акте, возможно, было бы регистрировать сигнал аргида элемента, а также сигнал самого элемента на верхней границе динамического диапазона.

Для ряда исследованных элементов сигнал аргида зарегистрировать не удалось. В результате проведенного скрининга удалось отобрать 6 элементов, а именно Li, Be, Co, Ag, Cu, V с необходимой чистотой стандарта, сигналы аргидов, которых можно было уверенно регистрировать.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Ограничения по чистоте для компонентов, входящих в модельные растворы и для системы масс-спектрометра

Учитывая низкие выходы аргидов, порядка 10^{-2} – 10^{-6} степени, крайне важным требованием является чистота компонентов модельных растворов (включает стандартный раствор металла и растворитель) и системы масс-спектрометра.

Стандартные растворы используемых элементов имеют высокое качество и гарантированную чистоту, заверенную паспортом. Во всех случаях концентрация металла, который соответствует аргиду исследуемого стандартного раствора элемента, примерно в 10^5 раз ниже уровня образования полиатомного иона, что подтверждает возможность использования данных стандартных растворов.

В качестве растворителя в данной работе была рассмотрена вода для лабораторного анализа. В целях определения чистоты исследуемых образцов были выбраны доступные на кафедре методы очистки воды.

Для экспериментального изучения и последующего выбора воды для приготовления модельных растворов, образцы полученные методами бидистилляции, саб-дистилляции, деионизации и методом ионной очистки были подвергнуты анализу на кондуктометре и масс спектрометре с индуктивно связанной плазмой результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Экспериментальная оценка качества очистки воды

Метод очистки	Удельная электропро-водность, мкСм/см	Интенсивность сигнала элемента, имп/с					
		51V	59Co	87Sr	91Zr	95Mo	99Ru
Бидистилляция	2,11; 1,45	4380 3834	1067 925	87 94	35 27	764 817	105 79
Деионизация	1,88 0,85	3308 694	607 205	97 27	19 5	421 150	97 31
Саб-дистилляция	0,93	875	238	20	3	266	25
Ионообменная очистка	1,82	2853	830	59	113	2070	150
Ионообменная очистка с последующей саб-дистилляцией	1,60	1134	620	43	26	359	83

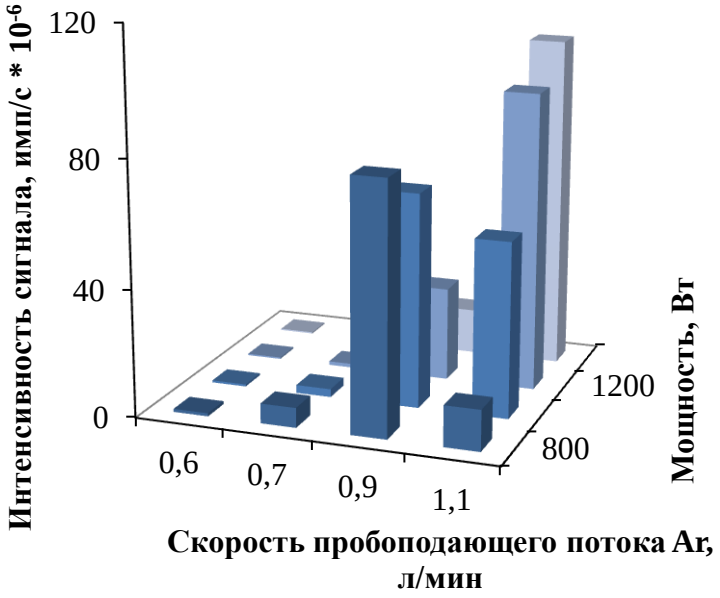
Наиболее низкая электропроводность наблюдалась для образцов, полученных методами деионизации и саб-дистилляции. Так же образец полученный методом саб-дистилляции показал наименьшую интенсивность по выбранным металлам, благодаря чему в дальнейшем для анализа используется вода данного вида очистки.

Чистота масс-спектрометра включает в себя чистоту системы ввода образца, конусов и ионной оптики [13].

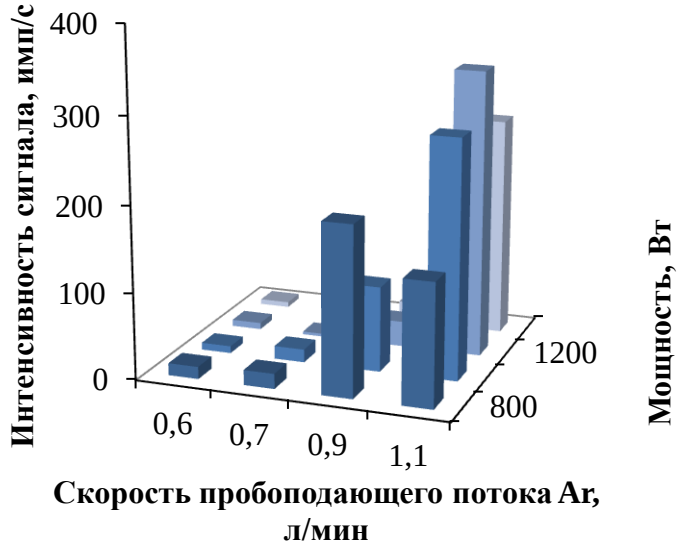
На конусах идет постоянное накопление оксидов, солей и углерода, что приводит к уменьшению диаметров отверстий конусов, изменению газовых потоков в отверстиях и, как следствие, к сильному дрейфу сигналов. Кроме того, это может быть источником фоновых ионов. Во избежание этого влияния, конуса были заранее очищены в ультразвуковой ванне с использованием азотной кислоты. Так же каждый раз перед началом измерений, система ввода промывалась разбавленной азотной кислотой для удаления остатков предыдущих проб [14].

3.2 Влияние операционных условий на аргидообразование

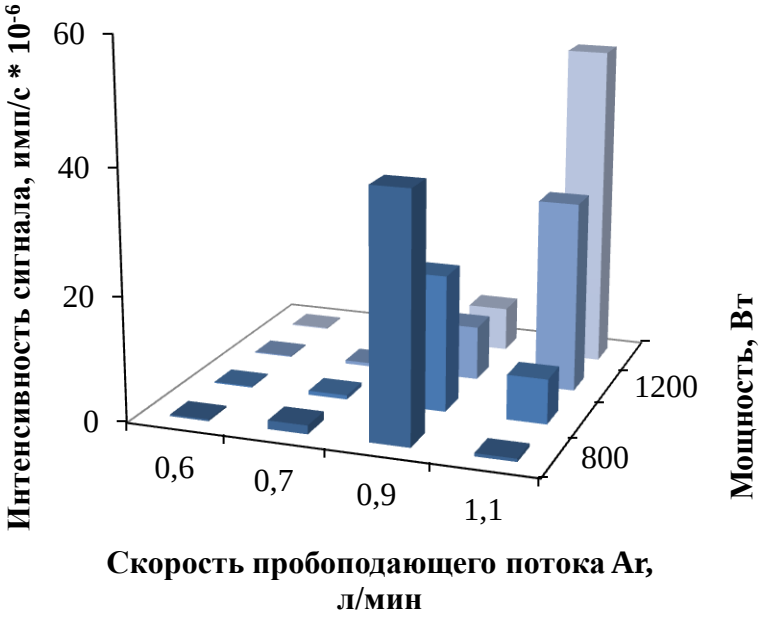
Полный факторный эксперимент позволил получить поверхности, отражающие зависимости сигналов элементов и их аргидов от мощности индуктора плазмы и скорости пробоподающего потока аргона на рисунке 11.



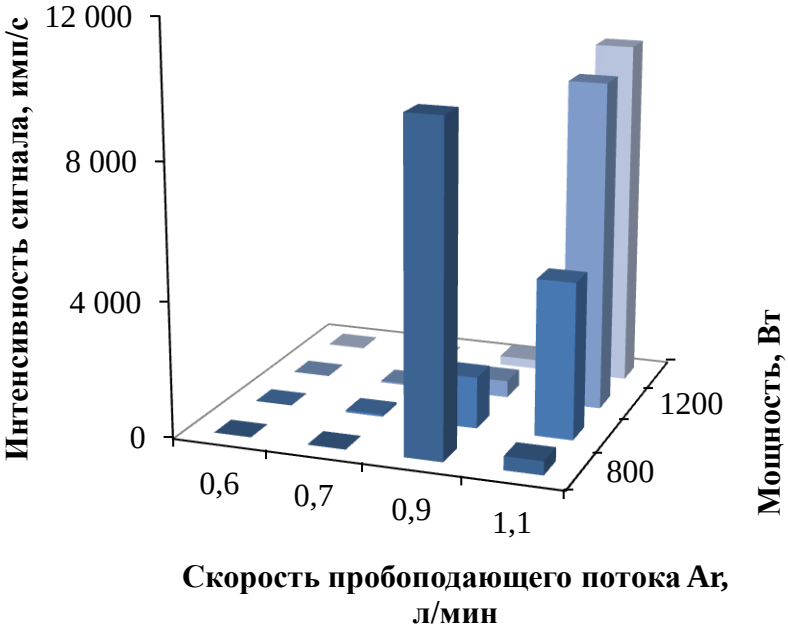
а)



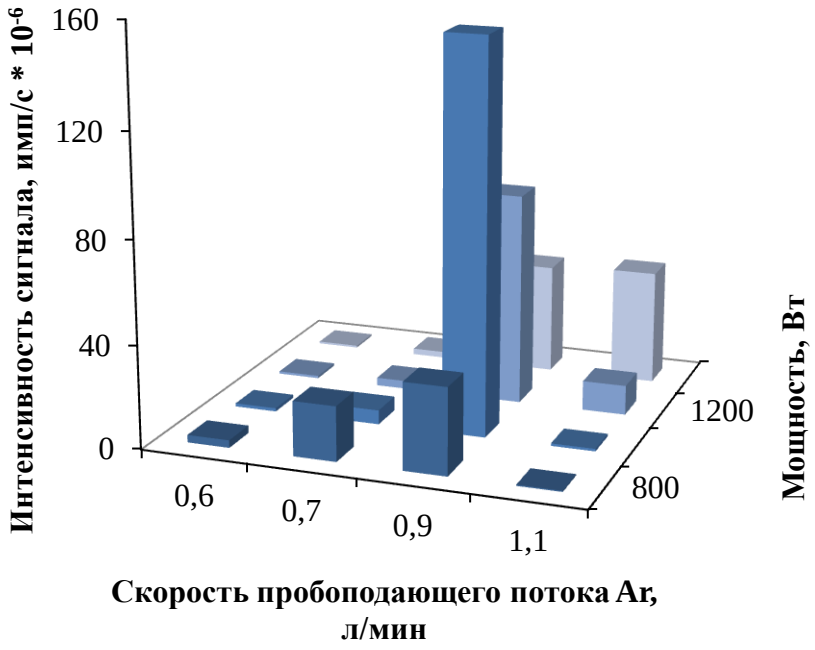
б)


Интенсивность сигнала, имп/с * 10-6
60
40
20
0
0,6
0,7
0,9
1,1
1200
800
Мощность, Вт
Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин

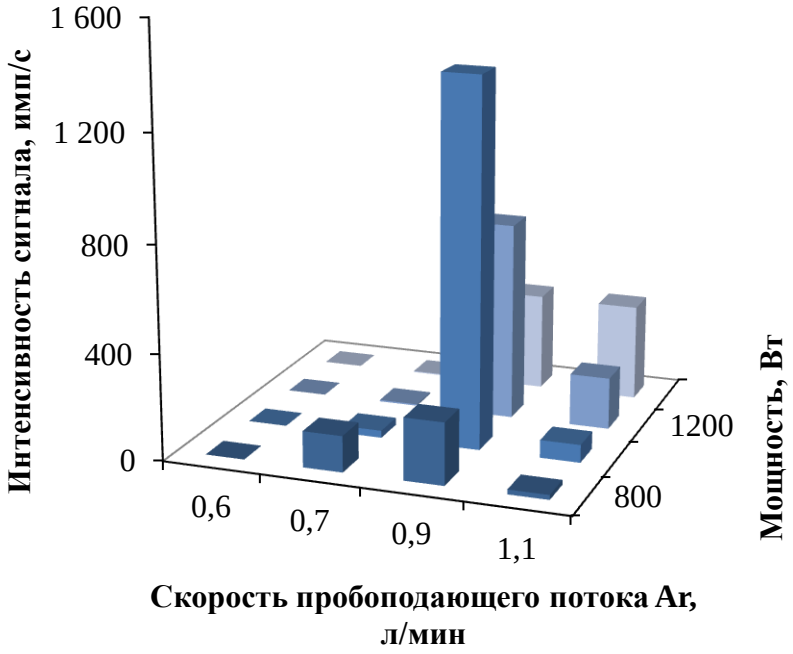
в)


Интенсивность сигнала, имп/с
12 000
8 000
4 000
0
0,6
0,7
0,9
1,1
1200
800
Мощность, Вт
Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин

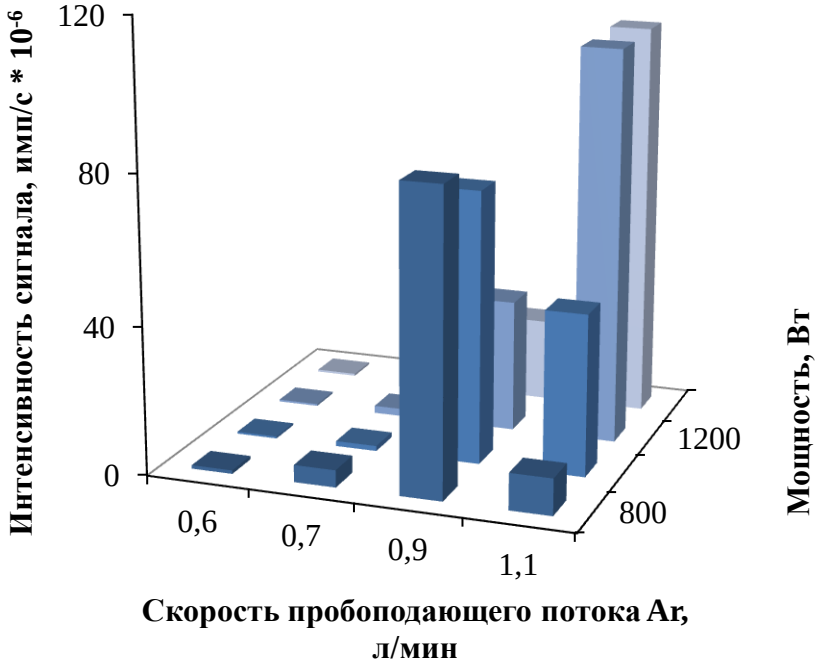
г)


Интенсивность сигнала, имп/с * 10-6
160
120
80
40
0
0,6
0,7
0,9
1,1
1200
800
Мощность, Вт
Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин

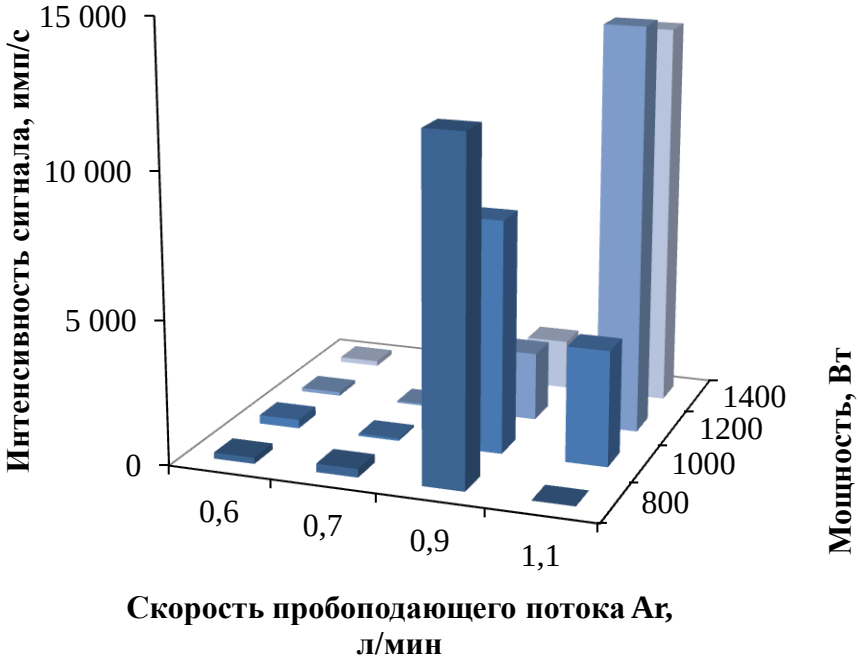
д)


Интенсивность сигнала, имп/с
1 600
1 200
800
400
0
0,6
0,7
0,9
1,1
1200
800
Мощность, Вт
Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин

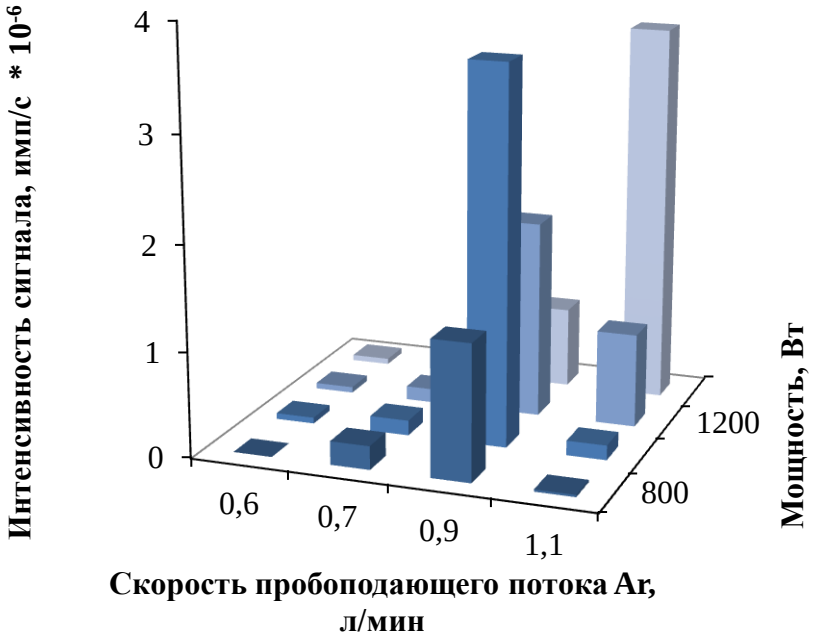
е)


Интенсивность сигнала, имп/с * 10-6
120
80
40
0
0,6
0,7
0,9
1,1
1200
800
Мощность, Вт
Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин

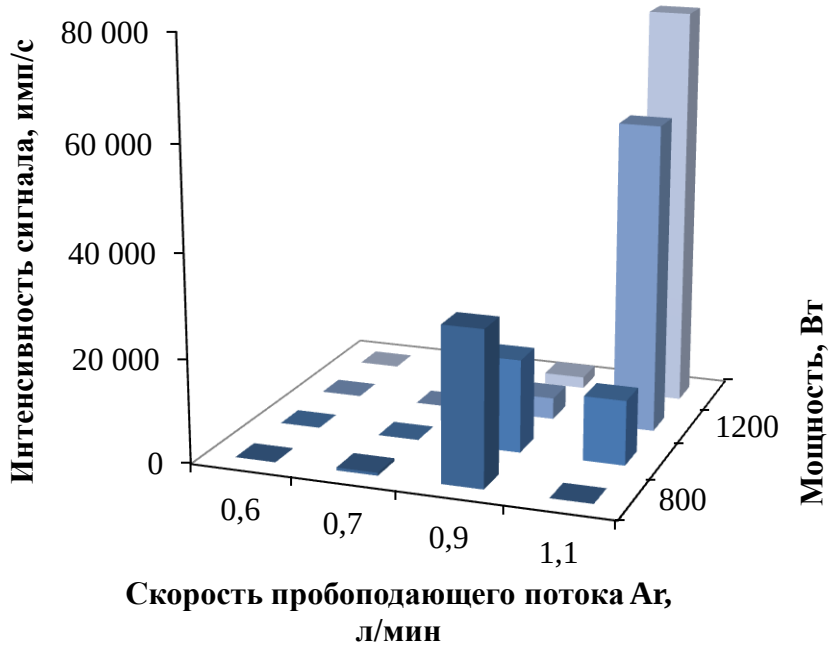
ж)


Интенсивность сигнала, имп/с
15 000
10 000
5 000
0
0,6
0,7
0,9
1,1
1400
1200
1000
800
Мощность, Вт
Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин

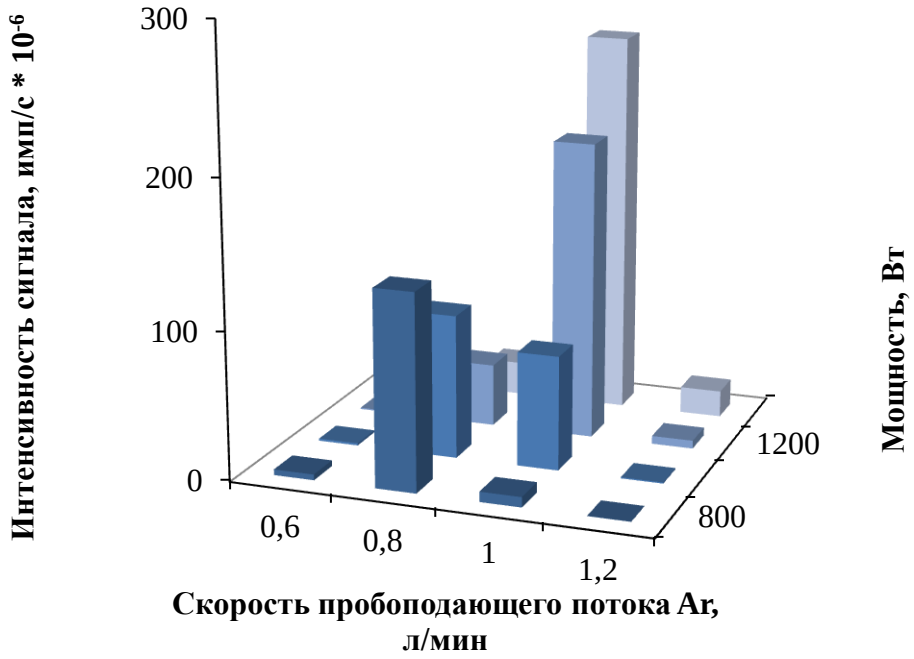
з)


Интенсивность сигнала, имп/с * 10-6
4
3
2
1
0
0,6
0,7
0,9
1,1
1200
800
Мощность, Вт
Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин

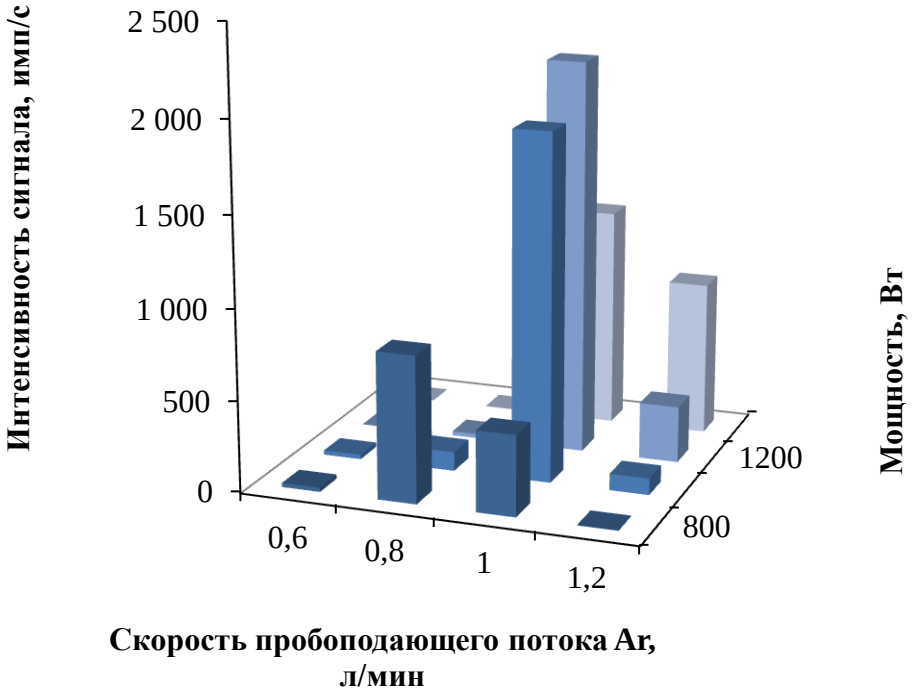
и)


Интенсивность сигнала, имп/с
80 000
60 000
40 000
20 000
0
0,6
0,7
0,9
1,1
1200
800
Мощность, Вт
Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин

к)



л)



м)

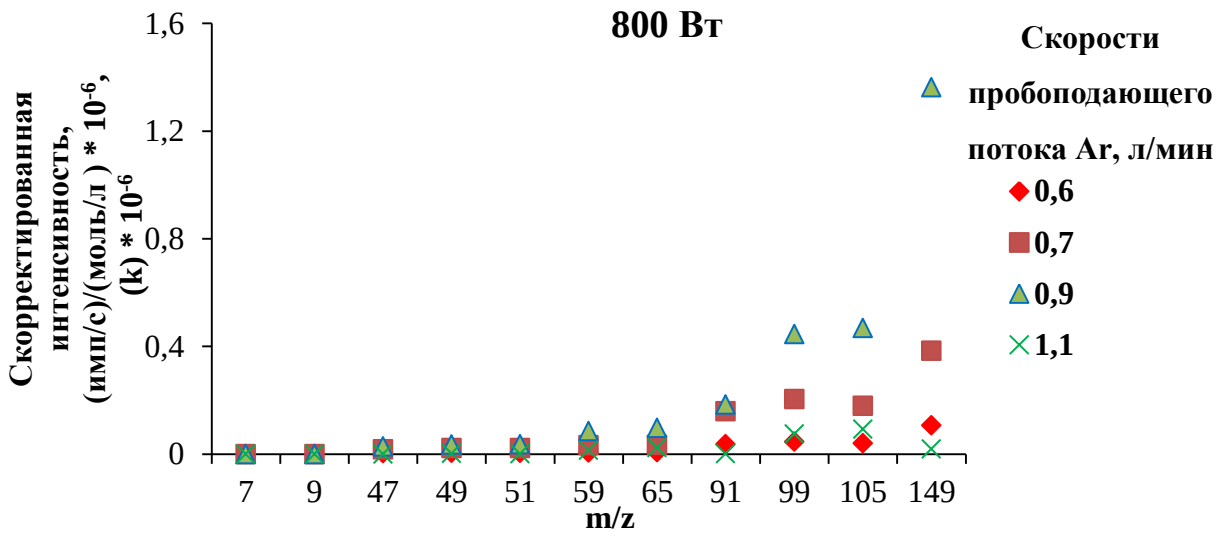
Рисунок 11 – Зависимости интенсивности сигнала Ag^+ (а); $ArAg^+$ (б) ; Cu^+ (в); $ArCu^+$ (г); V^+ (д); ArV^+ (е); Li^+ (ж); $ArLi^+$ (з); Be^+ (и); $ArBe^+$(к); Co^+ (л); $ArCo^+$ (м) и их аргидов от операционных параметров

Как можно заметить, для каждого элемента и его аргида зависимость строго индивидуальна, однако можно выделить ряд общих особенностей.

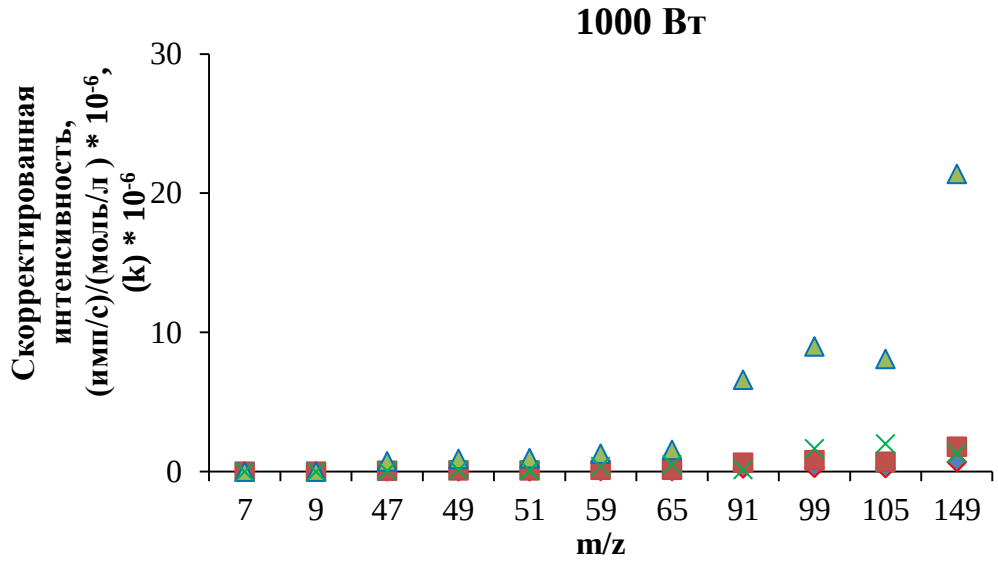
Для любого элемента при снижении температуры плазмы его аргдообразование снижается, в теплой же плазме напротив возрастает (не считая плазмы горячей для аргида, когда начинается его разрушение). Повышение мощности плазмы ведет к возрастанию её температуры и закономерно увеличивает степень ионизации, как исследуемых элементов, так и аргона, что логично приводит к росту сигналов аргидов. Влияние скорости пробоподающего потока аргона имеет сложный характер, так как влияет одновременно на температуру и эффект дискриминации масс в плазме, однако видно, что второй эффект преобладает.

Дискриминация по массе в методе ИСП-МС, проявляется обычно в более полной передаче тяжелых ионов и рассеивании легких. Она является фундаментальным эффектом, ограничивающим сходимость, повторяемость и правильность измерений, особенно когда речь идёт о следовых количествах веществ.

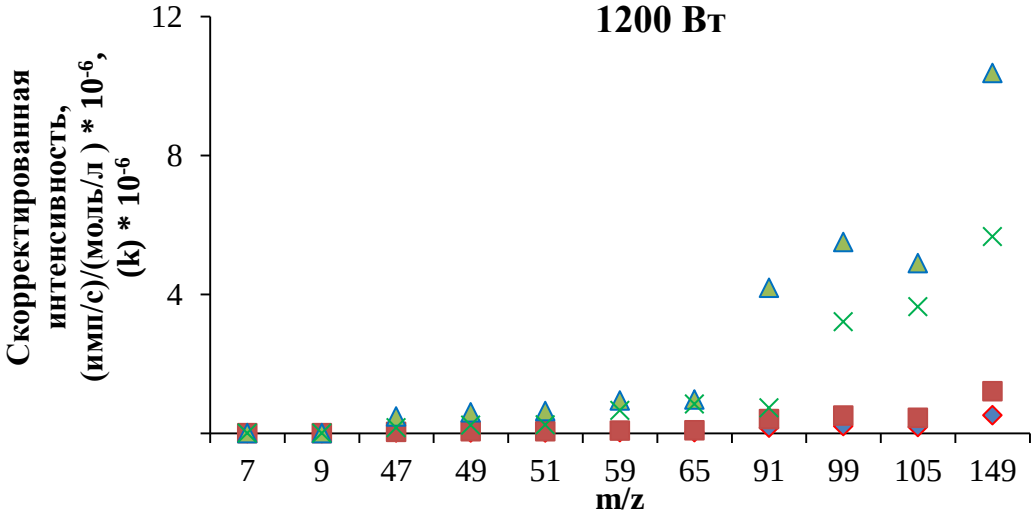
Для учета эффекта дискриминации масс прибора проводили анализ раствора, содержащего одинаковые концентрации ряда элементов в широком диапазоне m/z при исследуемых значениях операционных параметров. Сигналы рассчитаны с учётом молекулярной массы, эффективности ионизации элементов и их концентрации; скорректированы на распространённость измеренных изотопов (рисунок 12) для Thermo XSeries II и для iCAP RQ (рисунок 13). Это позволило получить коэффициенты пересчета для устранения эффекта дискриминации масс.


800 Вт
Скорости пробоподающего потока Ar, л/мин
0,6
0,7
0,9
1,1
Скорректированная интенсивность, (имп/с)/(моль/л) * 10-6, (k) * 10-6
1,6
1,2
0,8
0,4
0
7
9
47
49
51
59
65
91
99
105
149
m/z

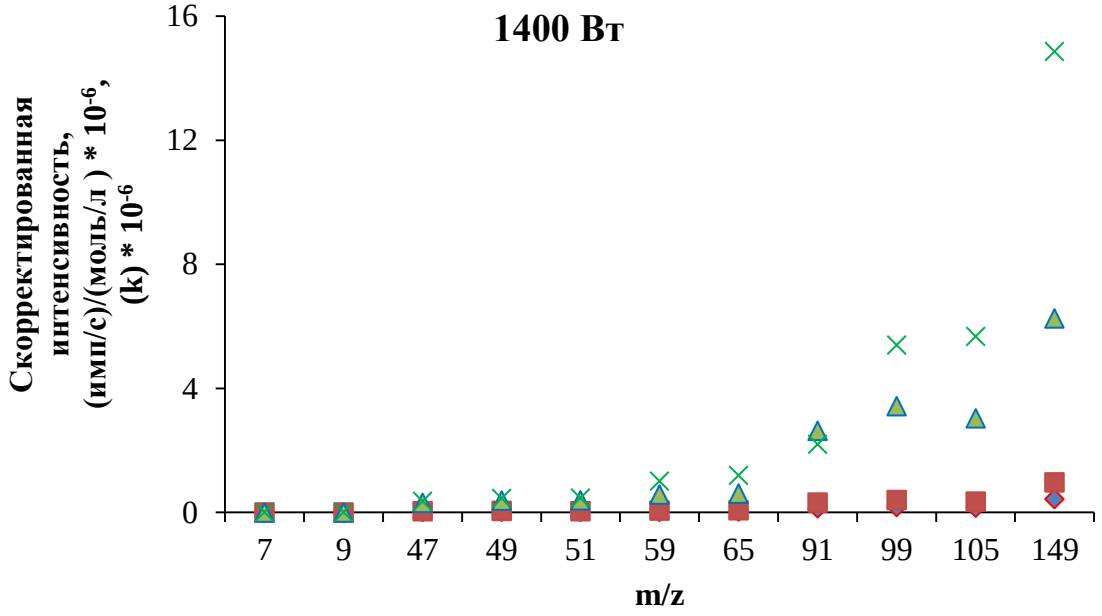
а)


1000 Вт
Скорректированная интенсивность, (имп/с)/(моль/л) * 10-6, (k) * 10-6
30
20
10
0
7
9
47
49
51
59
65
91
99
105
149
m/z

б)

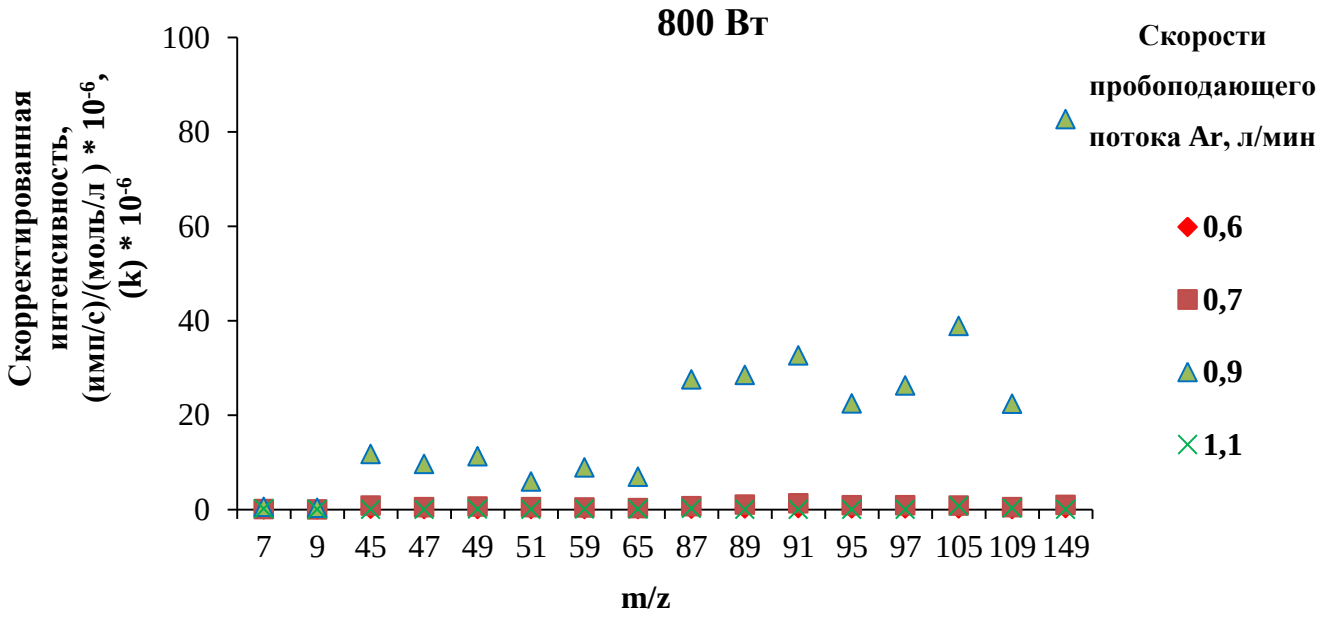

1200 Вт
Скорректированная интенсивность, (имп/с)/(моль/л) * 10-6, (k) * 10-6
12
8
4
7
9
47
49
51
59
65
91
99
105
149
m/z

в)

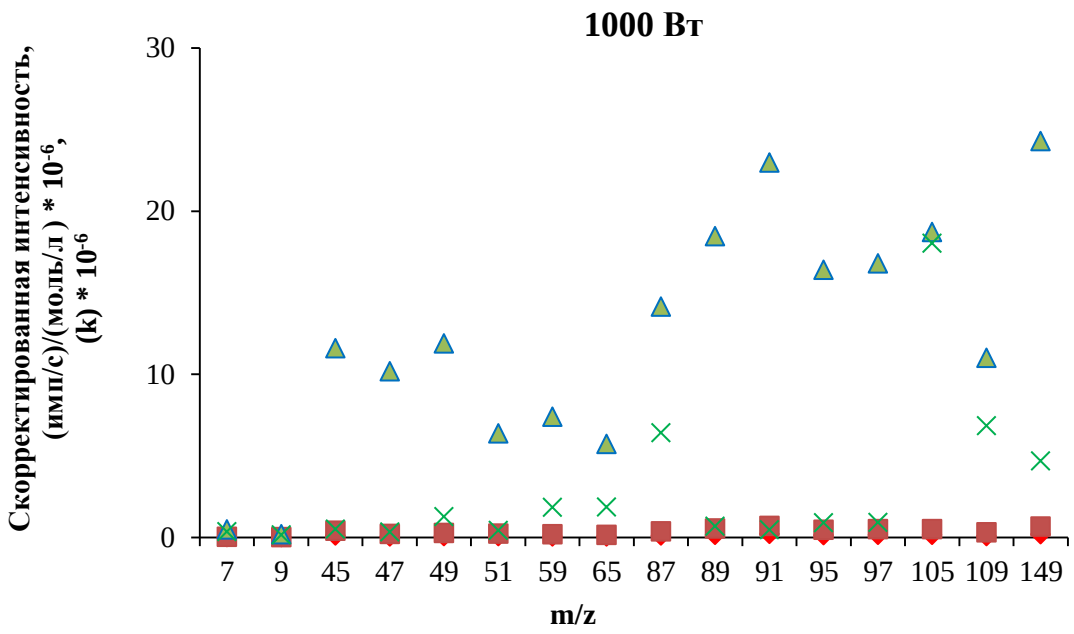


г)

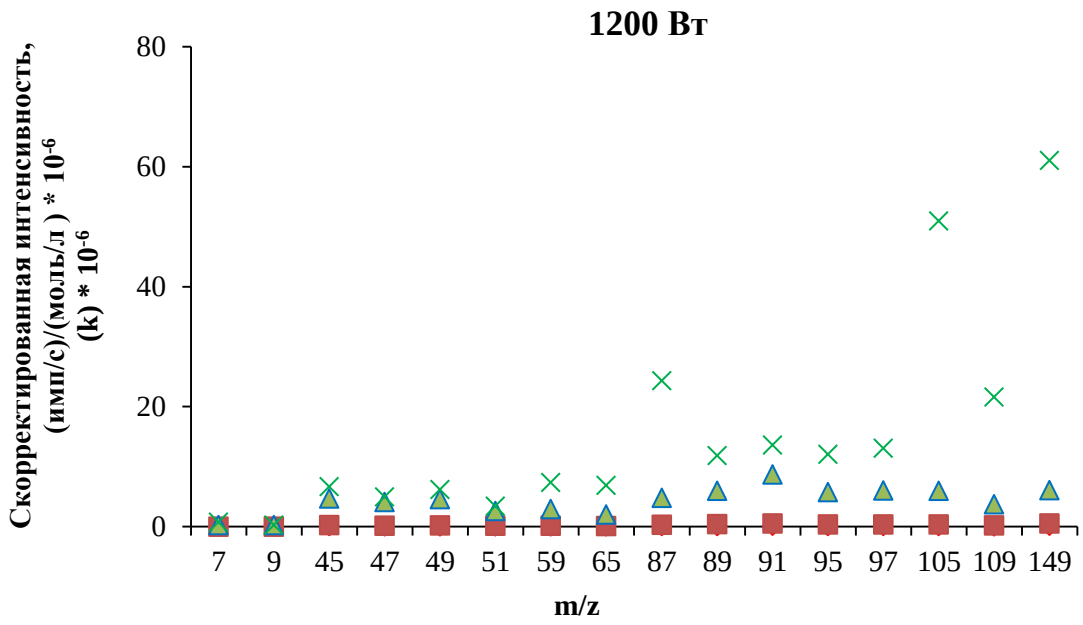
Рисунок 12 – Зависимость отклика спектрометра от массового числа m/z при различной мощности: 800 Вт (а), 1000 Вт (б), 1200 Вт (с), 1400 Вт (г) для Thermo XSeries II



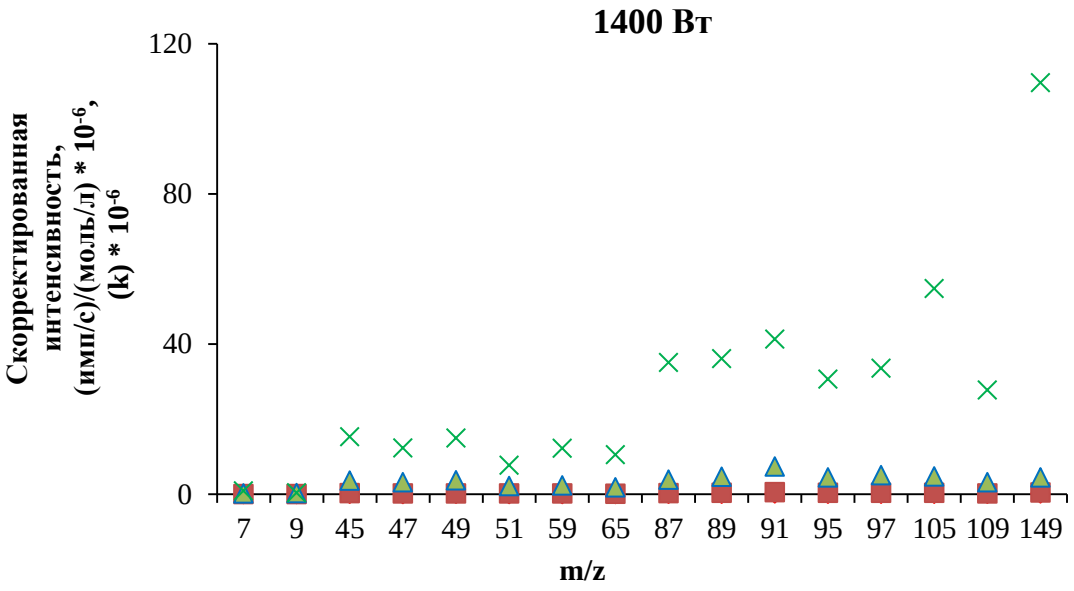
а)


1000 Вт
Скорректированная интенсивность, (имп/с)/(моль/л) * 10-6, (k) * 10-6
30
20
10
0
7 9 45 47 49 51 59 65 87 89 91 95 97 105 109 149
m/z

б)


1200 Вт
Скорректированная интенсивность, (имп/с)/(моль/л) * 10-6 (k) * 10-6
80
60
40
20
0
7 9 45 47 49 51 59 65 87 89 91 95 97 105 109 149
m/z

в)



г)

Рисунок 13 – Зависимость отклика спектрометра от массового числа m/z при различной мощности : 800 Вт (а), 1000 Вт (б), 1200 Вт (с), 1400 Вт (г) для iCAP RQ

Дискриминация является главным образом инструментальным фактором и может достигать, очень больших значений. Именно поэтому для обоих приборов были построены зависимости при всех рассматриваемых операционных параметрах. И как видно из рисунка, дискриминация действительно сильно варьируется как для различных приборов, так и на одном приборе при различных условиях.

С целью нахождения коэффициентов для термодинамического моделирования температурных плазменных процессов строили зависимости выхода аргидов и определяемых элементов от двух параметров: мощности индуктора плазмы и скорости потока пробоподающего инертного газа.

Выход аргидов элементов (рисунок 14) рассчитывали по формуле

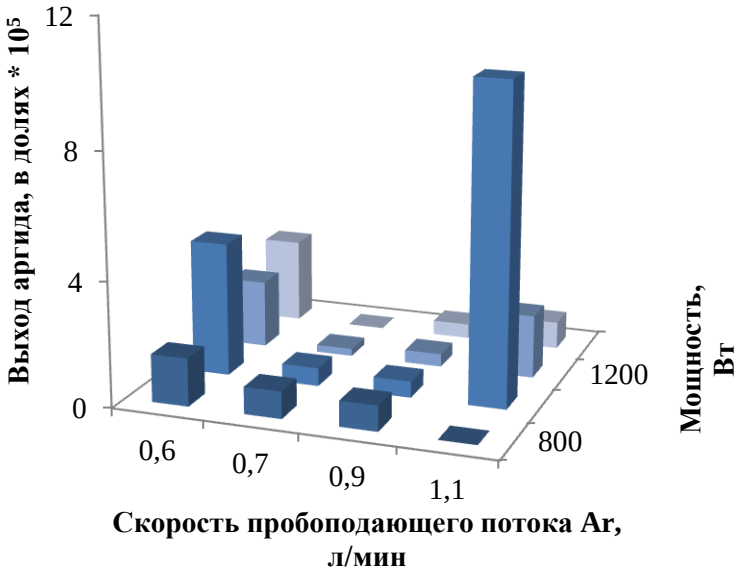
$$Y=\frac{I(ArM)/k(ArM)}{I(M)/k(M)}\cdot 100\% \quad (9)$$

где

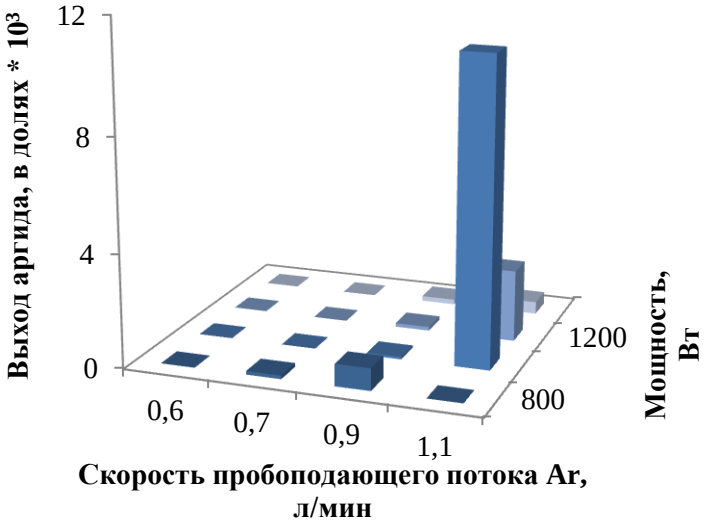
Y – выход аргида, %;

$I(ArM)$, $I(M)$ – интенсивности аргида и металла соответственно, имп/с;

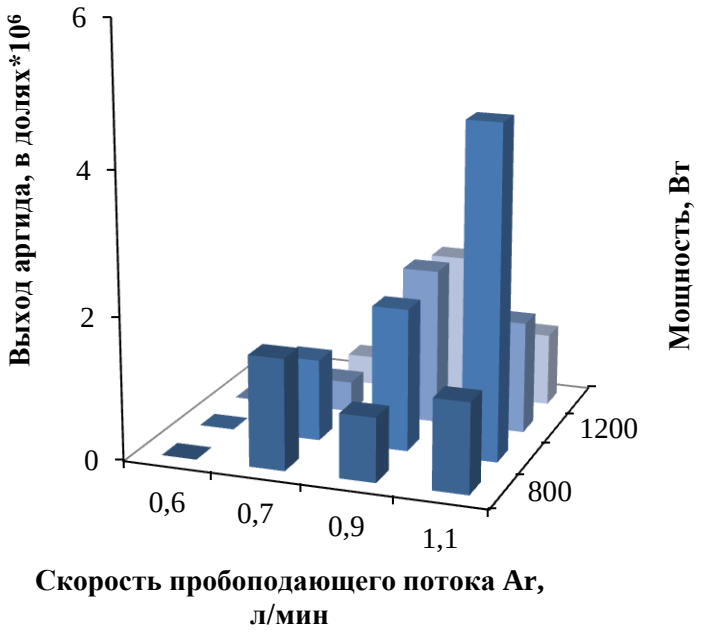
$k(ArM)$, $k(M)$ – коэффициенты учета эффекта дискриминации масс.



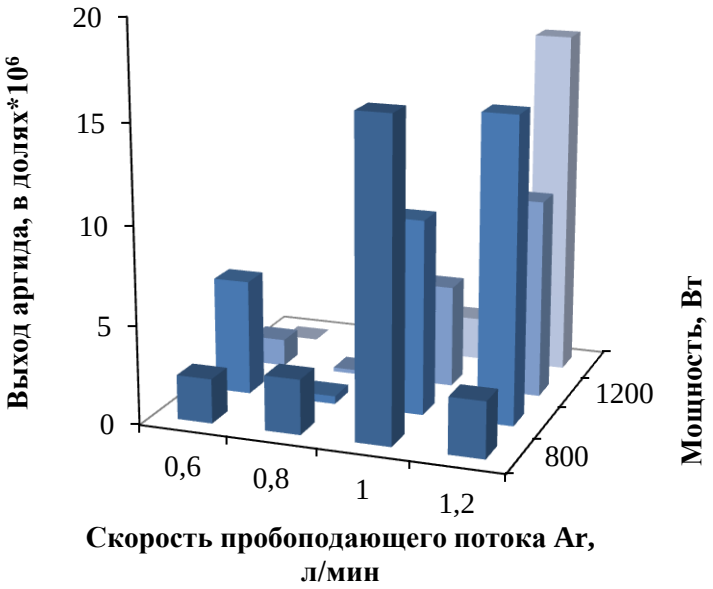
а)



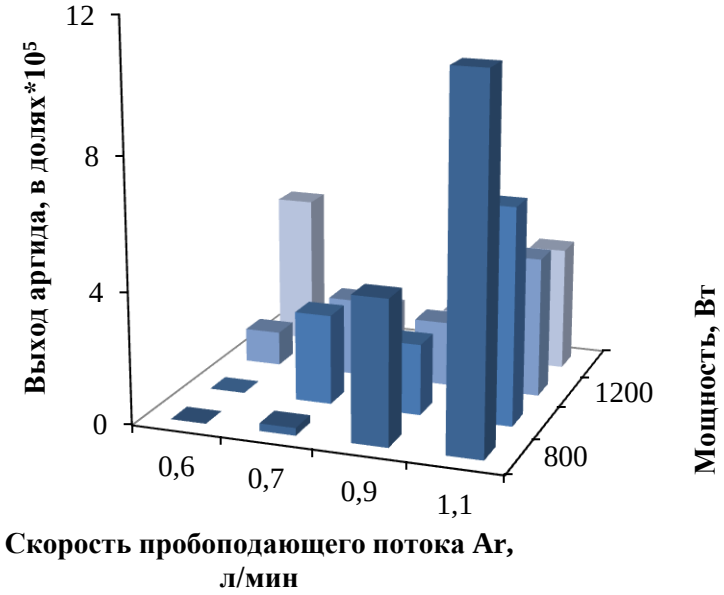
б)


Выход аргида, в долях*10⁶
6
4
2
0
0,6
0,7
0,9
1,1
1200
800
Мощность, Вт
Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин

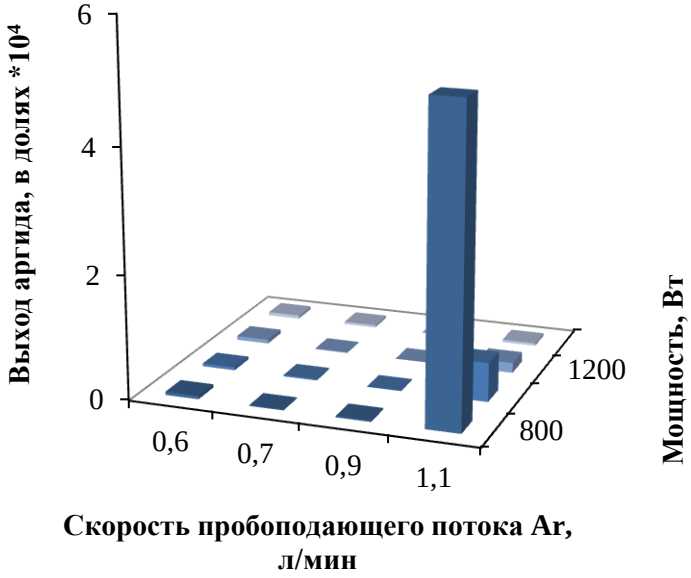
в)


Выход аргида, в долях*10⁶
20
15
10
5
0
0,6
0,8
1
1,2
1200
800
Мощность, Вт
Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин

г)



д)



е)

Рисунок 14 – Зависимости выхода Y аргидов элементов Li (а), Be (б), V (в), Co (г), Cu (д), Ag (е) от операционных параметров плазмы

Как видно из рисунка 11, эффективность образования аргидов также сильно зависит от условий, которые индивидуальны для каждого элемента. Так для европия и лантана зарегистрировать аргиды не удалось.

Чувствительность масс-спектрометра XSeries II оказалась недостаточной для обнаружения сигнала аргидов итана, хрома, железа, марганца и цинка, далее они не рассматриваются. Для лития, бериллия, ванадия, кобальта, меди и серебра обнаружен существенный выход, который достигает от 0,000001 до 1 %, что может стать серьёзной проблемой при определении следовых количеств циркония, палладия, титана, рутения и самария (таблица 8).

Таблица 8 – Максимальные уровни выхода аргидов элементов при определенных операционных параметрах

Аргид	Максимальный выход аргида, в долях	Скорость пробоподающего потока газа, л/мин	Мощность, Вт
$^{47}ArLi^{+}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	1,1	1000
$^{49}ArBe^{+}$	$1{,}1\cdot10^{-2}$	1,1	1000
$^{91}ArV^{+}$	$4{,}7\cdot10^{-6}$	1,1	1000
$^{105}ArCo^{+}$	$1{,}8\cdot10^{-5}$	1,1	1400
$^{105}ArCu^{+}$	$1{,}1\cdot10^{-4}$	1,1	800
$^{149}ArAg^{+}$	$5{,}1\cdot10^{-4}$	1,1	800

Определены значения операционных параметров, которые позволят минимизировать вклад аргидных интерференций лития, бериллия, ванадия, кобальта, меди и серебра: скорость пробоподающего потока газа - 1,1 л/мин, мощность индуктора плазмы – 800Вт (для аргидов серебра и меди); 1000Вт (для аргидов бериллия, лития и ванадия) и 1400Вт (для кобальта) (таблица 9).

Наименьшие выходы аргидов наблюдаются в области с низкой скоростью распыляющего потока аргона.

Таблица 9 – Минимальные уровни выхода аргидов элементов при определении операционных параметров

Аргид	Минимальный выход аргида, %	Скорость пробоподающего потока газа, л/мин	Мощность, Вт
$^{47}ArLi^{+}$	0	0,7; 1,1	1400; 800
$^{49}ArBe^{+}$	0	0,6 – 0,7	800 – 1400
$^{91}ArV^{+}$	0	0,6; 0,7	800 – 1400; 1200 – 1400
$^{105}ArCo^{+}$	0	0,6	1400
$^{105}ArCu^{+}$	0	0,6	800 – 1000
$^{149}ArAg^{+}$	0	0,6 – 0,7	800 – 1400

Зависимости выхода аргидов элементов от операционных параметров плазмы были повторно измерены и рассчитаны 6 раз.

Для наглядности выходы аргидов (Be, Li, Co, Cu, V, Ag) резюмированы в диапазоны и приведены в таблицах 10–15. Посчитаны средние значения выходов аргидов элементов и их доверительные интервалы при различных операционных параметрах. Полученные значения доверительных интервалов практически в 2 раза превышали значения самих выходов, что свидетельствовало о большом разбросе результатов. Из чего можно сделать вывод, что плазма не успевала прийти в равновесие и соотношение аргида и металла с учетом дискриминации масс нестабильно. Поэтому в дальнейшем был изменен подход, и исследование продолжалось на аргидах кобальта и ванадия для более подробного изучения проблемы.

Таблица 10 – Интервалы выходов аргида Co при различных операционных параметрах

ArCo	0,6	0,7	0,9	1,1
800	от 0 до $1{,}9\cdot10^{-5}$	от 0 до $2{,}8\cdot10^{-6}$	от $1{,}3\cdot10^{-6}$ до $1{,}6\cdot10^{-5}$	от $2{,}9\cdot10^{-6}$ до $5{,}9\cdot10^{-5}$
1000	от 0 до $1{,}1\cdot10^{-5}$	от 0 до $2{,}8\cdot10^{-6}$	от 0 до $9{,}9\cdot10^{-6}$	от $3{,}2\cdot10^{-6}$ до $3{,}5\cdot10^{-5}$
1200	от 0 до $1{,}0\cdot10^{-5}$	от 0 до $6{,}3\cdot10^{-6}$	от 0 до $5{,}2\cdot10^{-6}$	от $9{,}8\cdot10^{-7}$ до $1{,}8\cdot10^{-5}$
1400	от 0 до $1{,}6\cdot10^{-5}$	от 0 до $6{,}7\cdot10^{-6}$	от 0 до $2{,}18\cdot10^{-6}$	от 0 до $1{,}8\cdot10^{-5}$

Таблица 11 – Интервалы выходов аргида V при различных операционных параметрах

ArV	0,6	0,7	0,9	1,1
800	от 0 до $3{,}4\cdot10^{-5}$	от 0 до $3{,}1\cdot10^{-6}$	от 0 до $1{,}8\cdot10^{-6}$	от 0 до $3{,}3\cdot10^{-6}$
1000	от 0 до $1{,}0\cdot10^{-5}$	от 0 до $3{,}7\cdot10^{-6}$	от 0 до $3{,}2\cdot10^{-6}$	от 0 до $4{,}7\cdot10^{-6}$
1200	от 0 до $1{,}2\cdot10^{-5}$	от 0 до $5{,}7\cdot10^{-6}$	от 0 до $3{,}7\cdot10^{-6}$	от 0 до $1{,}9\cdot10^{-6}$
1400	от 0 до $1{,}0\cdot10^{-5}$	от 0 до $4{,}9\cdot10^{-6}$	от 0 до $3{,}9\cdot10^{-6}$	от 0 до $1{,}6\cdot10^{-6}$

Таблица 12 – Интервалы выходов аргида Li при различных операционных параметрах

ArLi	0,6	0,7	0,9	1,1
800	от 0 до $3{,}9\cdot10^{-4}$	от 0 до $4{,}5\cdot10^{-5}$	от 0 до $8{,}1\cdot10^{-6}$	от 0 до $2{,}4\cdot10^{-7}$
1000	от 0 до $4{,}2\cdot10^{-4}$	от 0 до $1{,}1\cdot10^{-4}$	от 0 до $7{,}3\cdot10^{-6}$	от 0 до $1{,}0\cdot10^{-4}$
1200	от 0 до $4{,}5\cdot10^{-4}$	от 0 до $1{,}6\cdot10^{-4}$	от 0 до $1{,}3\cdot10^{-5}$	от 0 до $2{,}0\cdot10^{-5}$
1400	от 0 до $3{,}8\cdot10^{-4}$	от 0 до $1{,}6\cdot10^{-4}$	от 0 до $2{,}1\cdot10^{-5}$	от 0 до $8{,}7\cdot10^{-6}$

Таблица 13 – Интервалы выходов аргида Cu при различных операционных параметрах

ArCu	0,6	0,7	0,9	1,1
800	от 0 до $2,5\cdot10^{-4}$	от 0 до $5,4\cdot10^{-5}$	от $8,4\cdot10^{-6}$ до $6,8\cdot10^{-5}$	от $3,5\cdot10^{-5}$ до $2,1\cdot10^{-4}$
1000	от 0 до $2,9\cdot10^{-4}$	от 0 до $5,2\cdot10^{-5}$	от $2,0\cdot10^{-6}$ до $4,7\cdot10^{-5}$	от $2,0\cdot10^{-5}$ до $1,2\cdot10^{-4}$
1200	от 0 до $3,2\cdot10^{-4}$	от 0 до $7,9\cdot10^{-5}$	от 0 до $4,7\cdot10^{-5}$	от $1,2\cdot10^{-5}$ до $8,0\cdot10^{-5}$
1400	от 0 до $4,5\cdot10^{-4}$	от 0 до $1,0\cdot10^{-4}$	от 0 до $4,7\cdot10^{-5}$	от $5,6\cdot10^{-6}$ до $4,9\cdot10^{-5}$

Таблица 14 – Интервалы выходов аргида Be при различных операционных параметрах

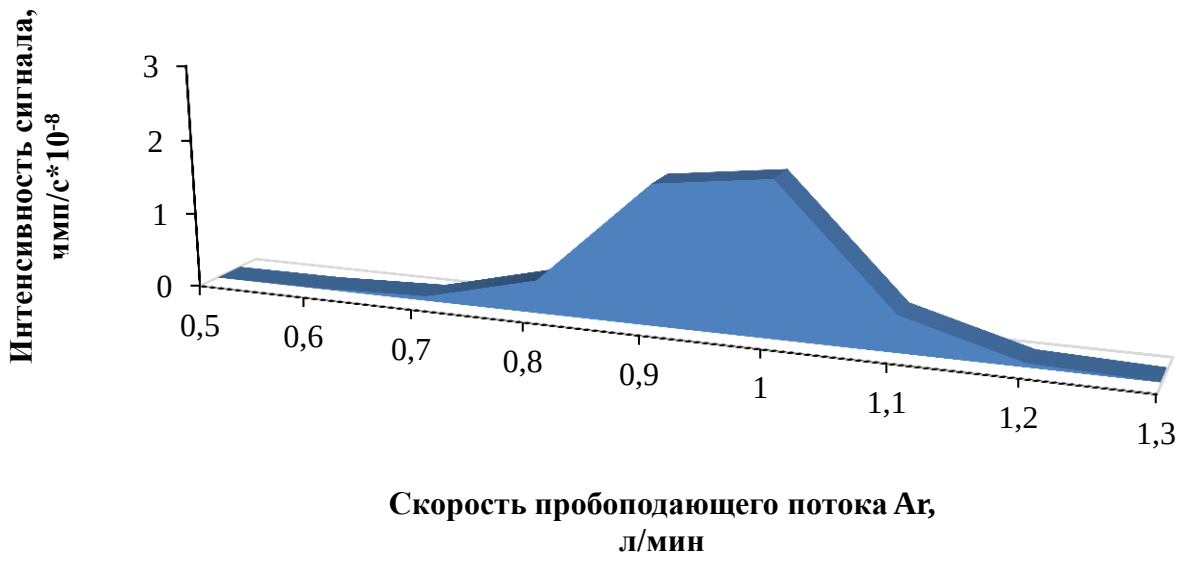
ArBe	0,6	0,7	0,9	1,1
800	от 0 до $1,3\cdot10^{-5}$	от 0 до $1,3\cdot10^{-4}$	от $1,2\cdot10^{-5}$ до $7,9\cdot10^{-4}$	от 0 до $7,7\cdot10^{-5}$
1000	от 0 до $1,0\cdot10^{-5}$	от 0 до $5,1\cdot10^{-6}$	от $3,4\cdot10^{-6}$ до $8,0\cdot10^{-5}$	от $1,8\cdot10^{-5}$ до $1,1\cdot10^{-2}$
1200	от 0 до $2,6\cdot10^{-5}$	от 0 до $1,3\cdot10^{-5}$	от $4,0\cdot10^{-7}$ до $1,3\cdot10^{-4}$	от $2,9\cdot10^{-5}$ до $2,6\cdot10^{-3}$
1400	от 0 до $6,9\cdot10^{-5}$	от 0 до $2,2\cdot10^{-5}$	от $7,6\cdot10^{-8}$ до $1,8\cdot10^{-4}$	от $9,1\cdot10^{-6}$ до $4,4\cdot10^{-4}$

Таблица 15 – Интервалы выходов аргида Ag при различных операционных параметрах

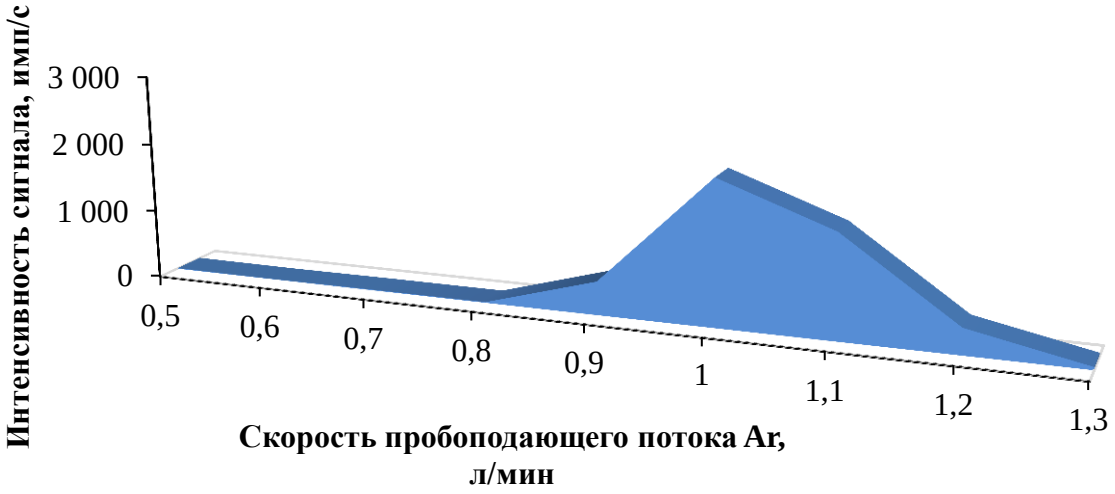
ArAg	0,6	0,7	0,9	1,1
800	от 0 до $4,8\cdot10^{-5}$	от 0 до $2,8\cdot10^{-6}$	от $6,9\cdot10^{-7}$ до $1,3\cdot10^{-4}$	от 0 до $1,1\cdot10^{-3}$
1000	от 0 до $8,4\cdot10^{-6}$	от 0 до $2,3\cdot10^{-6}$	от 0 до $5,4\cdot10^{-6}$	от $5,3\cdot10^{-6}$ до $9,1\cdot10^{-4}$
1200	от 0 до $6,6\cdot10^{-6}$	от 0 до $1,1\cdot10^{-6}$	от 0 до $4,0\cdot10^{-6}$	от 0 до $2,0\cdot10^{-4}$
1400	от 0 до $3,8\cdot10^{-5}$	от 0 до $4,0\cdot10^{-6}$	от 0 до $2,3\cdot10^{-6}$	от 0 до $3,1\cdot10^{-5}$

В [23] также отмечен подобный эффект и авторы объясняют это существующим градиентом потенциала позади скиммера, который может ускорять ионы через сверхчувствительный пучок и вызывать их диссоциацию. Если большинство столкновений происходит около наконечника скиммера, потенциал на экстракционной линзе составляет лишь небольшую часть напряжения, поэтому только слабосвязанные ионы, такие как MAr^+, получают достаточно энергии для диссоциации в этой области [14]. Предполагается, что это возникает из-за столкновений, которые происходят после скиммера, когда луч попадает в вытяжную линзу. Столкновения в этих точках также могут играть роль в процессах потерь для точного расчета выхода MAr^+.

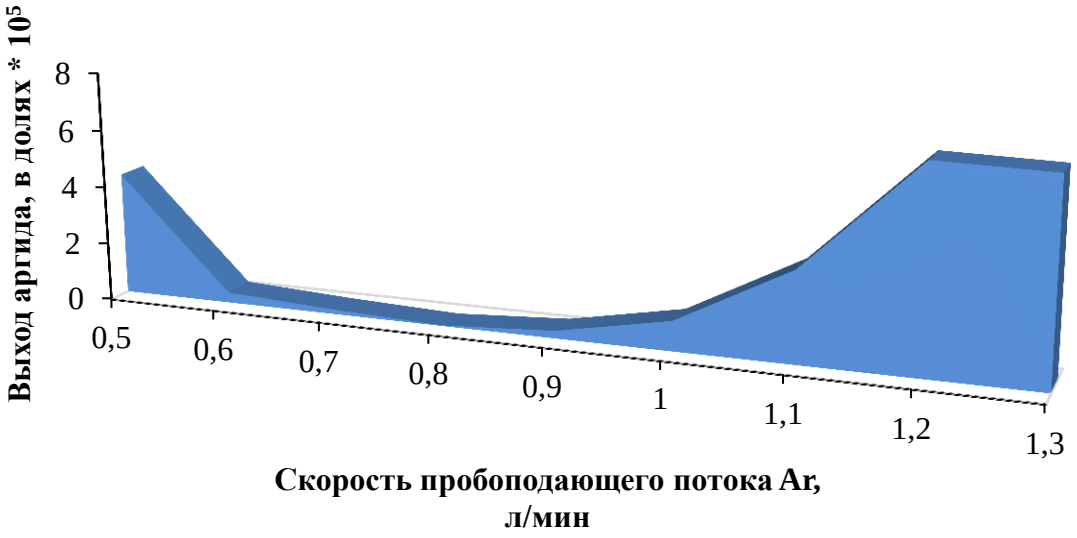
Для определения условий максимумов образования $ArCo^+$ и характера кривой интенсивности аргида построили зависимости для Co отдельно при изменении скорости потока аргона (от 0,5 до 1,3 л/мин) при постоянной мощности 1200 Вт (рисунок 15) и мощности плазмы (от 800 до 1400 Вт) при постоянной скорости 1,0л/мин (рисунок 16).



а)

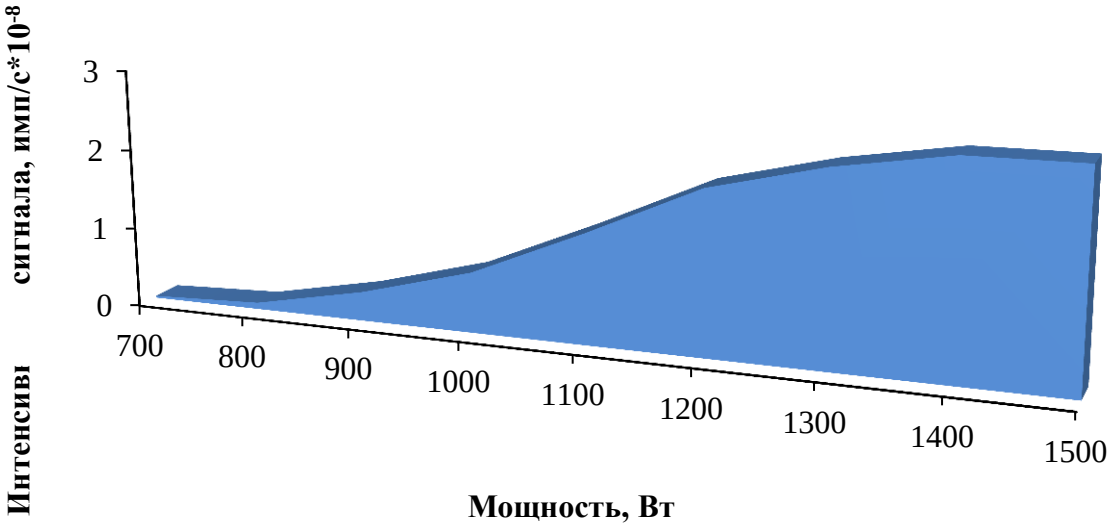


б)

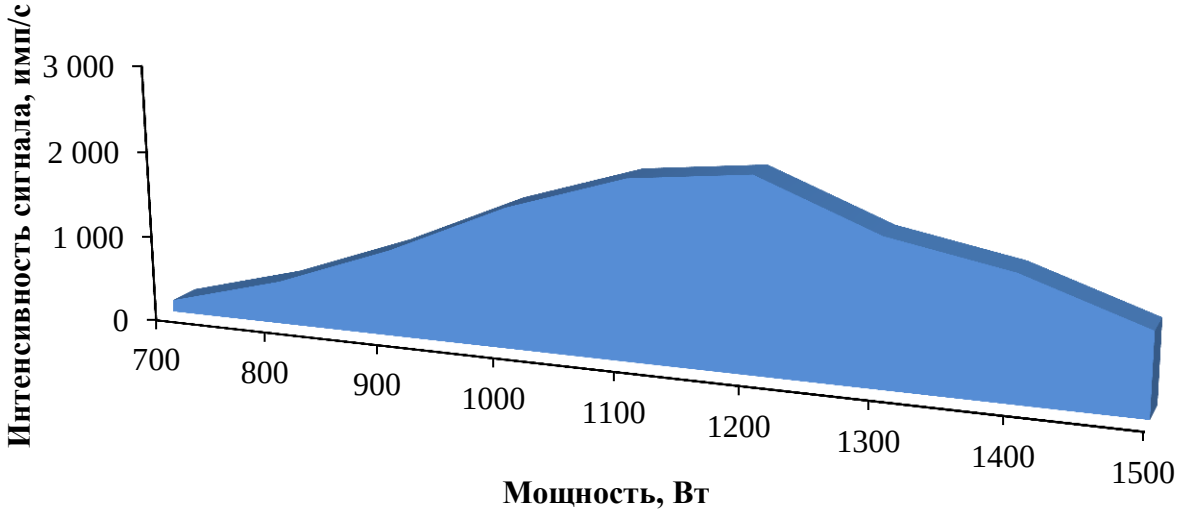


в)

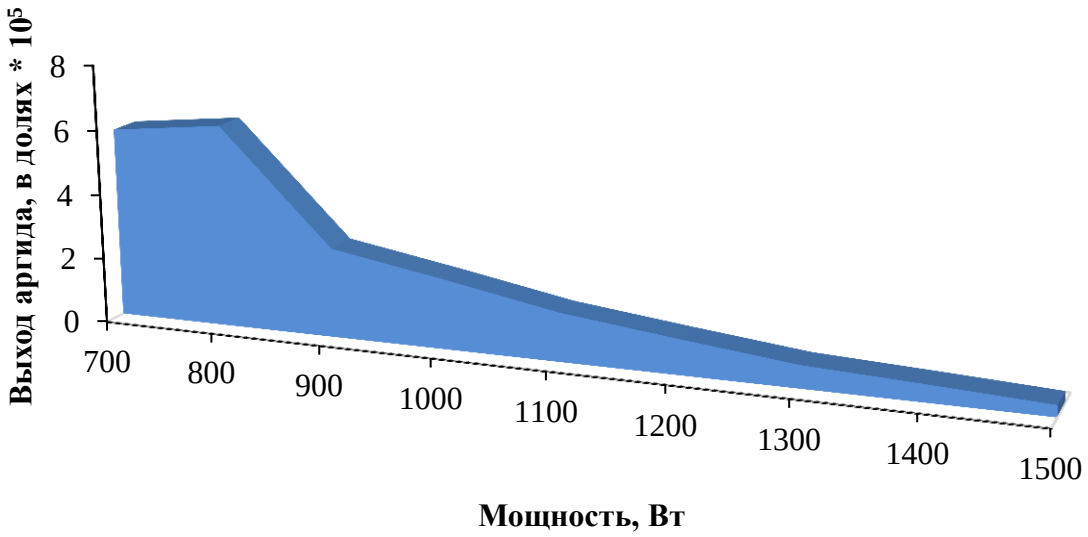
Рисунок 15 – Зависимости интенсивности сигнала элемента (а) и его аргида (б), а так же выход аргида (в) от скорости пробоподающего потока Ar


Интенсивы сигнала, имп/с*10-8
3
2
1
0
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
Мощность, Вт

а)


Интенсивность сигнала, имп/с
3 000
2 000
1 000
0
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
Мощность, Вт

б)



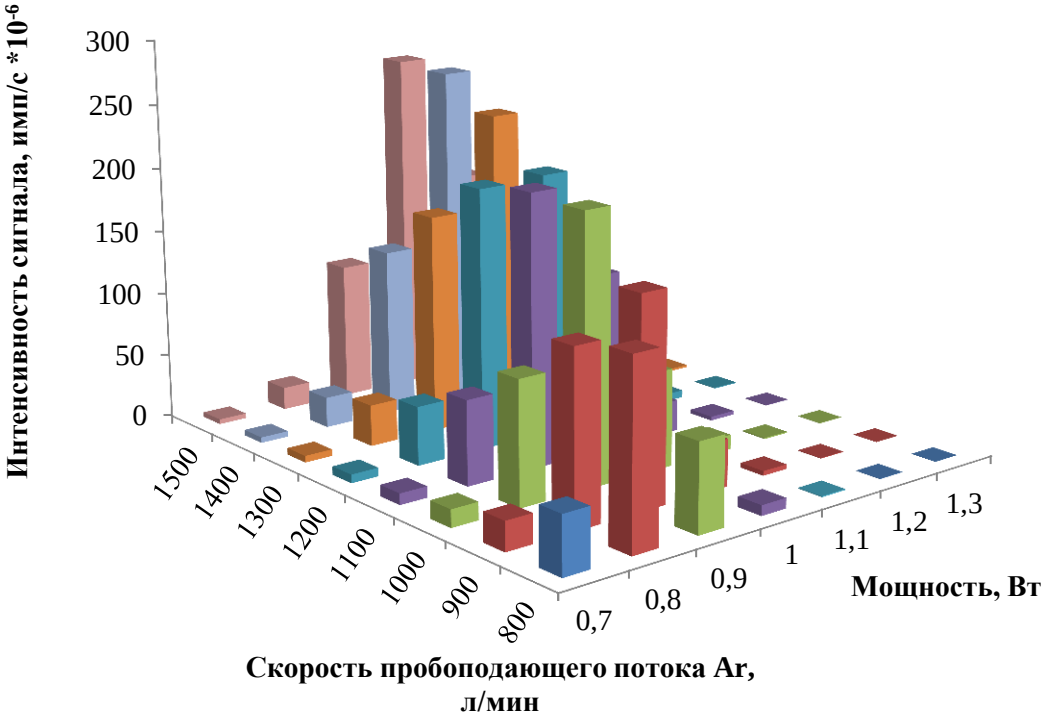
в)

Рисунок 16 – Зависимости интенсивности сигнала Co (а) и его аргида (б), а так же выход аргида (в) от мощности плазмы

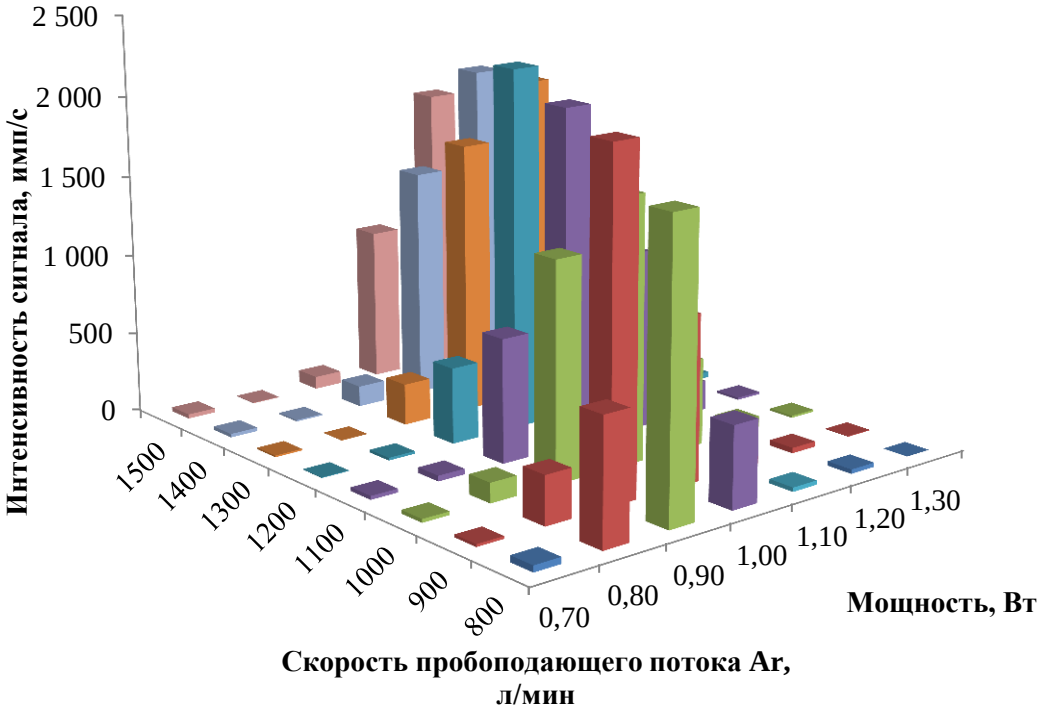
Наибольшее образование аргидных ионов наблюдали при мощности 1200 Вт и скорости пробоподающего потока аргона 1 л/мин. Плазма с такими операционными параметрами называется нормальной и имеет температуру до 8000 К, что способствует наибольшему образования полиатомных интерференций, так как большинство атомов в плазме переходит в ионное состояние и начинает участвовать в реакциях аргидообразования. Выход аргида уменьшается с увеличением мощности и в диапазоне скорости пробоподающего потока 0,8 л/мин, т.е. интенсивность аргида по сравнению с интенсивностью аргидообразующего элемента здесь становится менее значима.

Для полноценной и точной оценки влияния операционных условий необходимым стало построение зависимости, включающей все возможные параметры мощности (от 800 до 1400 Вт) и скорости потока аргона (от 0,7 до 1,3 л/мин). Были получены поверхности, отражающие зависимости сигналов

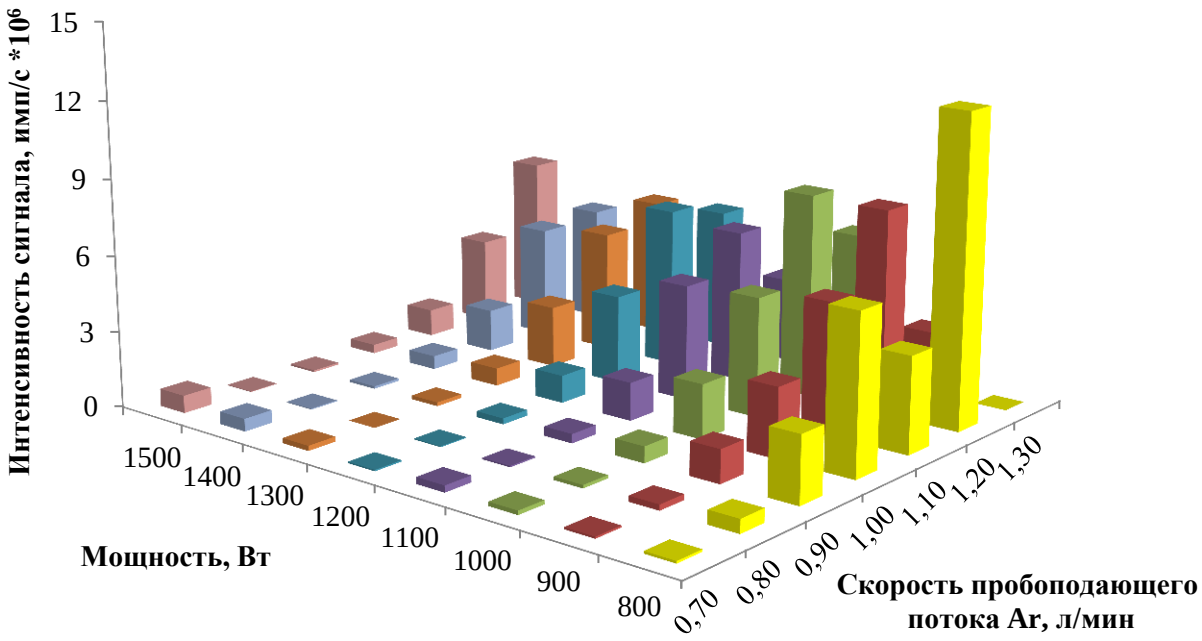
элементов и их аргидов от операционных параметров плазмы и рассчитанный выход с учетом калибровки масс для тех же условий (рисунок 17).



а)



б)



в)

Рисунок 17 – Зависимости интенсивности сигнала Co (а) и его аргида (б), а так же выход аргида (в) от операционных параметров плазмы

Максимальную интенсивность аргида наблюдали в условиях горячей плазмы. Поэтому, для анализа реальных образцов следует выбирать более холодные условия. Наблюдается закономерное увеличение выхода $ArCo^+$ с повышением скорости пробоподающего потока аргона, что так же подтверждается прошлыми графиками. Полученные коэффициенты можно использовать при математической коррекции аргида кобальта.

Сравнивая зависимость интенсивности металла и его аргида от температурных параметров плазмы можно заметить, что интенсивность аргида увеличивается закономерно с увеличением интенсивности аргидообразующего металла. Это подтверждает образование аргидов преимущественно по механизму реакции ассоциативной ионизации атома аргона от иона металла.

3.2 Подтверждение надежности разработанной методики

3.2.1 Сопоставление с энергией диссоциации аргидов

Полученные выходы сопоставили с энергией диссоциации аргидов (рисунок 18 и 19). Все энергии диссоциации (таблица 16), кроме $D_{0,LiAr}^{+}$ (теоретическое значение), находили экспериментальным путём методом фотодиссоциативной спектроскопии.

Таблица 16 – Энергии диссоциации аргидов [26]

Аргид	$LiAr^+$	VAr^+	$CoAr^+$	$CuAr^+$
$D_0^{\cdot}$,мэВ	0,253	0,369	0,51	0,53

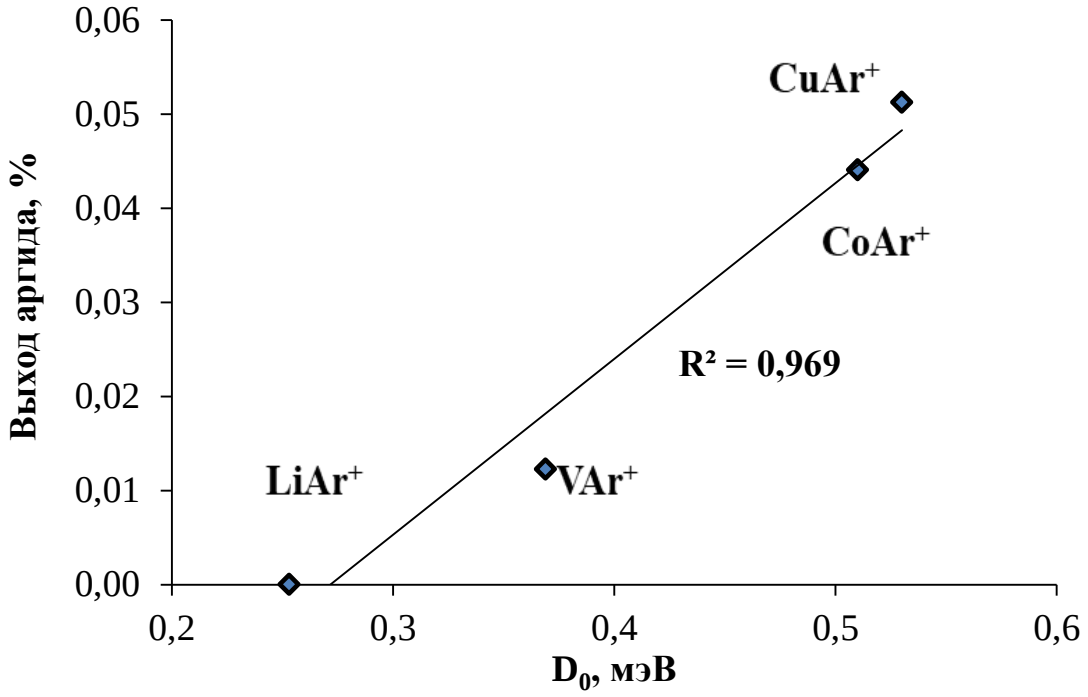


Рисунок 18 – Зависимость выходов аргидов элементов от энергии их диссоциации (при параметрах 800Вт; 1,1л/мин)

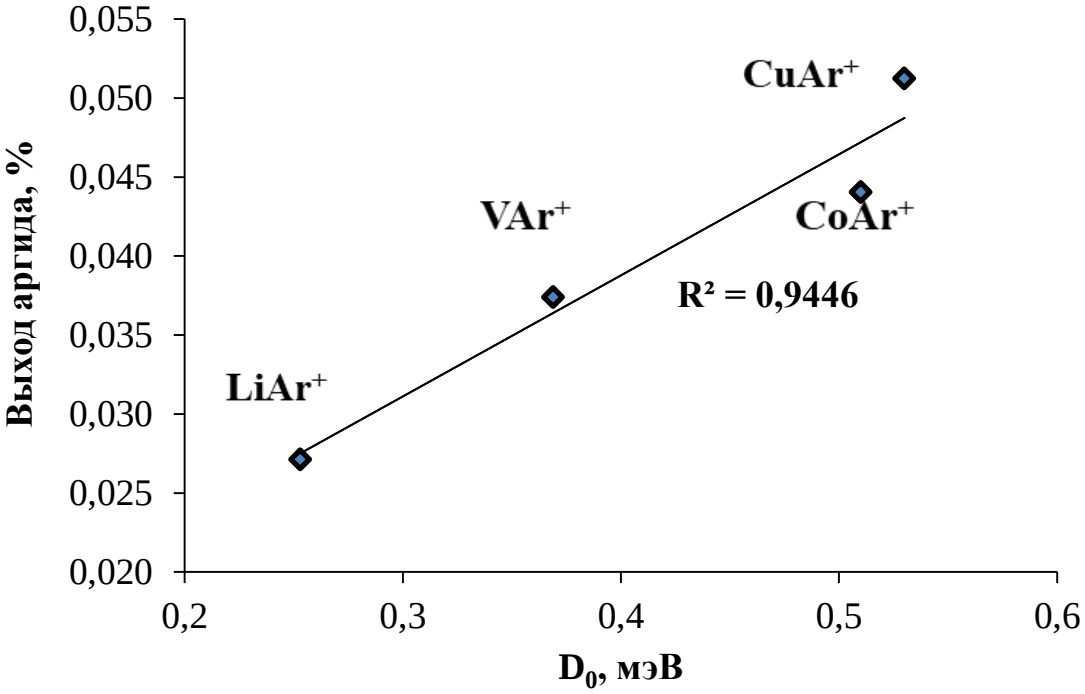


Рисунок 19 – Зависимость выходов аргидов элементов от энергии их диссоциации (при максимальных выходах аргидов)

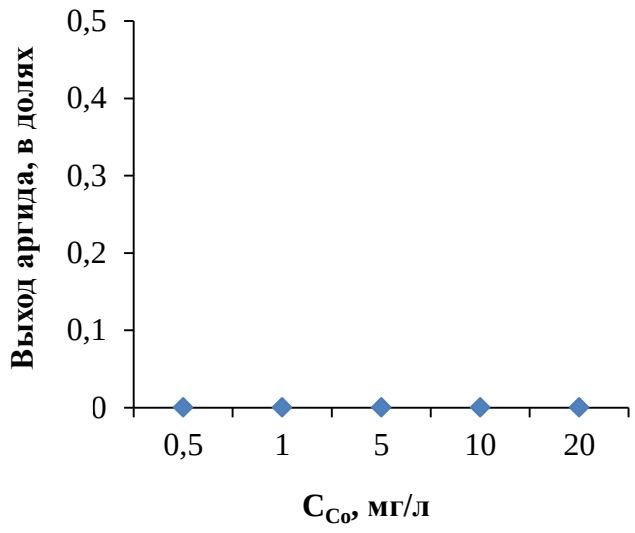
Из рисунков 18 и 19 следует, что выход аргидов при определенных операционных параметрах связан с энергией их диссоциации линейной зависимостью, что может служить подтверждением правильности полученных результатов.

3.2.2 Зависимость выхода аргида от концентрации

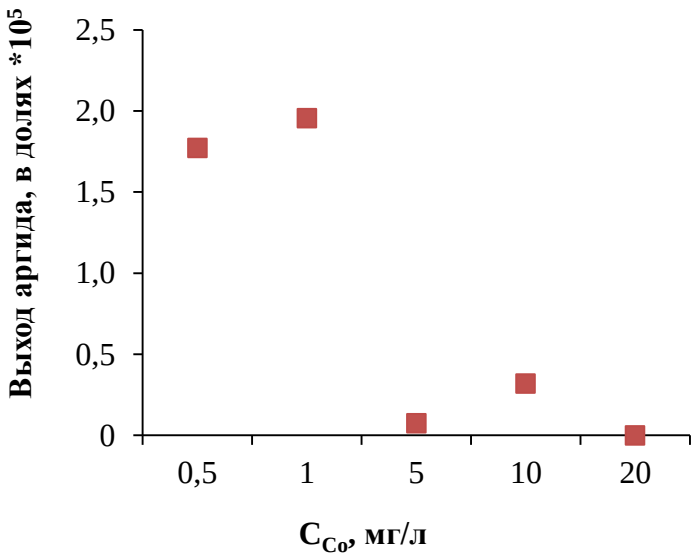
Благодаря более высокой чувствительности масс спектрометра iCAP RQ стало возможным измерение аргидов элементов в более широком диапазоне концентраций (используемый диапазон от 0,5 мг/л до 20 мг/л). Требовалось дополнительное построение зависимости выхода аргида от его концентрации для исследования этой области и нахождения наиболее оптимального значения концентрации для дальнейшей работы.

Расчёт проводился тем же способом, как и в предыдущем случае. Скорректированные интенсивности металла и аргида с учетом эффекта

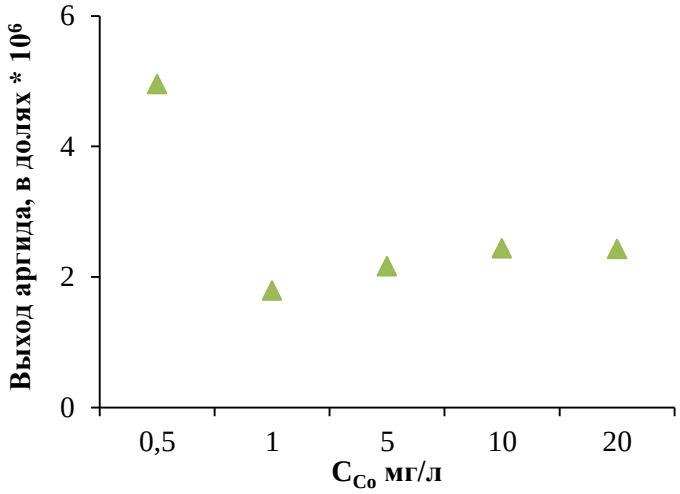
дискриминации масс подставлены в формулу (9). С использованием полученных выходов строили зависимости от концентрации при различных скоростях потока пробоподающего аргона (от 0,5 до 1,1л/мин), мощности индуктора плазмы оставалась неизменной и составляла 1200 Вт (рисунок 20).



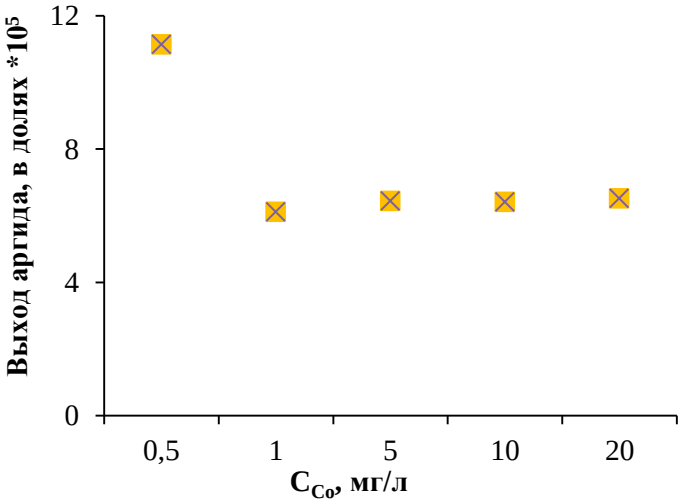
а)



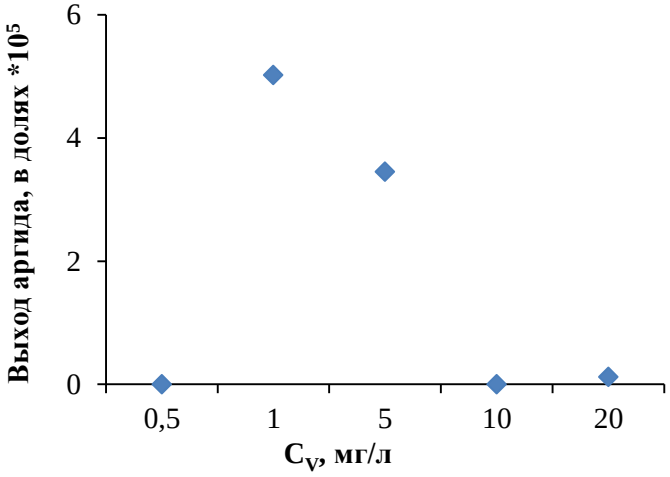
б)


Выход аргида, в долях * 10^6
6
4
2
0
0,5
1
5
10
20
C_Co мг/л

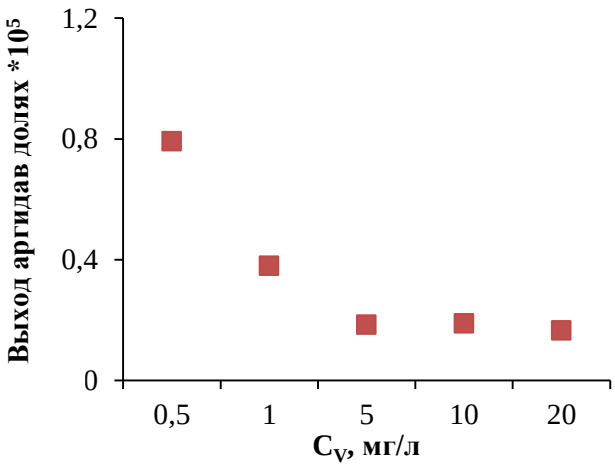
в)


Выход аргида, в долях *10^5
12
8
4
0
0,5
1
5
10
20
C_Co, мг/л

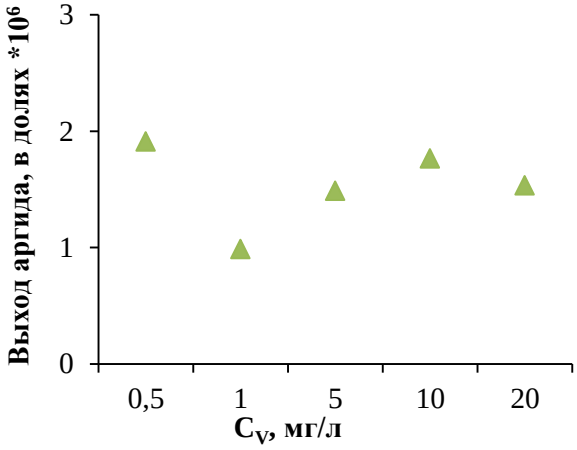
г)


Выход аргида, в долях *10^5
6
4
2
0
0,5
1
5
10
20
C_V, мг/л

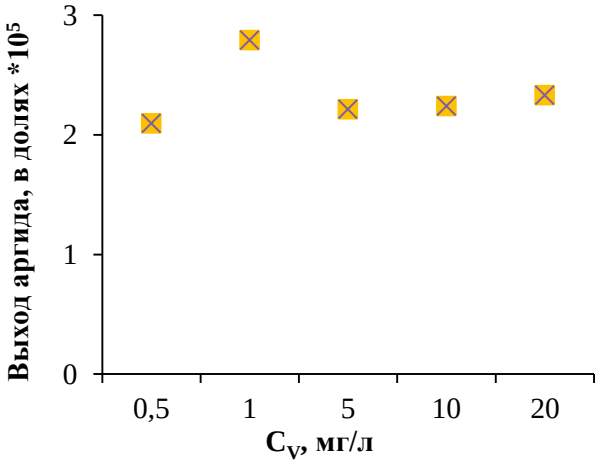
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 20 – Зависимости выходов $ArCo^+$ при скорости Ar 0,5 (а), 0,7 (б), 0,9 (в), 1,1 л/мин (г) и ArV^+ при скорости Ar 0,5 (д), 0,7 (е), 0,9 (ж), 1,1 л/мин (з) от концентрации аргидообразующего элемента

На рисунке 20 (а, б, д) можно заметить, что, по-видимому, скорости распыляющего потока аргона недостаточны для точного определения зависимости, поскольку замедленный поток не может полноценно пробить плазму. При концентрации на уровне 0,5 мг/л с данной чувствительностью прибора аргид уже наблюдался, однако эти значения могут варьировать в пределах погрешности, что затрудняет объяснение завешенных или же иногда заниженных в соотношении с интенсивностью металла результатов. Стабильность выхода аргида в среднем начиналась, примерно, с концентрации 10 мг/л.

Как видно из графиков, данная зависимость с увеличением концентрации выходит на плато, что говорит о дальнейшем постоянстве соотношения ArM^+/M^+. Это может служить дополнительным подтверждением правильности полученных результатов, и возможности использовать метод ИСП-МС для экспериментальной проверки термохимических моделей аргидообразования.

3.2.3 Вероятность образования бинарных ионов $CoAr^+$ в масс-спектрометрии

Как и в других источниках ионов, в ИСП имеющие в своем природном составе несколько изотопов элементы образуют положительные атомные ионы каждого из них, также различающиеся массовыми числами. В масс-спектре образуются с отличающимися m/z пики этих ионов по одному на каждый изотоп.

Отношение образуемых в индуктивно связанной плазме концентраций ионов разных изотопов природного элемента А, также как и в других ионных источниках, полностью сходится с естественной распространенностью его изотопов [1]. С помощью этого соотношения можно определить содержание любого много изотопного элемента в природных объектах путем измерения

концентрации ионов только одного из его изотопов с последующей её коррекцией по естественной распространённости изотопа. Не имеющие изотопов элементы коррекции не требуют. Масс-спектрометрическое измерение отношения концентраций ионов изотопов позволяет устанавливать его количественный изотопный состав элемента А в пробе и повышать точность количественного анализа способом изотопного разбавления. Это несколько ослабляет преимущества полиизотопных элементов при анализе, состоящее в большей свободе выбора изотопа для измерения при наличии спектральных помех [1].

Вероятность образования бинарных ионов в масс-спектрометрии определяется произведением естественных распространенностей составляющих изотопов

Тогда для ионов, состоящих из ^{59}Co и ^{36}Ar, ^{59}Co и ^{38}Ar, ^{59}Co и ^{40}Ar соотношение соответственно составят

$$1 \cdot 0{,}00337 = 0{,}00337, \quad (10)$$

$$1 \cdot 0{,}00063 = 0{,}00063, \quad (11)$$

$$1 \cdot 0{,}996 = 0{,}996\ . \quad (12)$$

Именно в таком соотношении 0,00337:0,00063:0,996 = 5:1:1581 должны быть интенсивности ионов $CoAr^+$ для разных изотопов аргона в экспериментальном масс-спектре, если измерения выполнены правильно: нет спектральных помех, достаточно чувствительности для измерения сигналов, правильно учтен эффект дискриминации масс. Это один из способов проверки правильности полученных результатов, причем данное соотношение не зависит от концентрации кобальта и аргона в системе.

Проверку полученных результатов и контроля воспроизводимости сигнала $^{95}CoAr^{+}$ проводили на концентрации Co, равной 200 мг/л. Чтобы сигнал $^{95}CoAr^{+}$ варьировал в области 50–100 имп/с, что должно соответствовать 15000–30000 имп/с для $^{99}CoAr^{+}$, концентрации кобальта в растворе должна быть не менее 200 мг/л. Рассчитанные с учетом фона и масс калибровки выходы аргидов кобальта представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Выходы $CoAr^{+}$ при различных скоростях пробоподающего Ar

	Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин			
	0,5	0,7	0,9	1,1
^{95}Mo (CoAr)	0,000034479	0,000001877	0,000000087	0,000000058
^{97}Mo (CoAr)	0,000107603	0,000005168	0,000000242	0,000000022
^{99}Ru (CoAr)	0,000044322	0,000001418	0,000002528	0,000023853
Минимальные значения	0,000034479	0,000001418	0,000000087	0,000000022

Выходы $CoAr^{+}$ были поделены на наименьшее в своей группе (по скорости пробоподающего потока Ar) и рассмотрены в сравнении с нормированным соотношением (таблица 18).

Таблица 18 – Нормированные соотношения аргидных выходов

	Норм. соотноше-ние	Скорость пробоподающего потока Ar, л/мин			
		0,5	0,7	0,9	1,1
^{95}Mo (CoAr)	5	1	1	1	3
^{97}Mo (CoAr)	1	3	4	3	1
^{99}Ru (CoAr)	1581	1	1	29	1102

Как можно заметить, достаточно близкое соотношение к естественному наблюдается при наибольшей скорости потока аргона. Это значит, что данная скорость является достаточной для полного образования и

обнаружения всех трёх аргидов кобальта. Полученное соотношение подтверждает правильность, рассчитанных результатов.

Для аргида ванадия зависимость имеет более сложный характер из-за ряда факторов (изобарного наложения рубидия; наличия двух изотопов) и требует дальнейшей проработки.

3.3 Пороговая концентрация аргидообразования

Практический интерес представляют минимальные значения концентраций металлов, при которых начинают регистрировать аргидообразование. Знание этого позволит использовать разбавление для устранения влияния аргидов на анализ.

Для определения минимальной концентрации металлов необходимо рассчитать минимальную интенсивность его аргида. Фоновый сигнал на m/z аргида эквивалентен кажущейся интенсивности аргида. Расчет его предела обнаружения проводили по формуле (13), а все исходные и полученные параметры учитывали в таблице 19.

Таблица 19 – Расчет минимальной концентрации металла, при которой начинается образование аргидных ионов

Ион аргида	I_{min}(ArMe), имп/с	S, имп/с	$I_{ср}$(ArMe), имп/с	I(Me) при C=10 ppm
$^{47}ArLi^{+}$	239	8,1	158	9 892 516
$^{49}ArBe^{+}$	156	6,0	96	897 975
$^{91}ArV^{+}$	31	2,8	3	14 312 414
$^{99}ArCo^{+}$	51	3,6	15	27 595 912
$^{105}ArCu^{+}$	35	2,3	13	30 736 663
$^{149}ArAg^{+}$	15	1,0	5	94 267 129

Продолжение таблицы 19

Ион аргида	C_{min}(Me), мг/л	I_{min}(Me), имп/с	k(Me)	k(ArMe)	Y, в долях
$^{47}ArLi^{+}$	0,93	918 973	395 542	16 062 093	0,000006
$^{49}ArBe^{+}$	0,20	17 953	280 215	22 963 562	0,000106
$^{91}ArV^{+}$	0,95	1 365 025	24 149 027	24 149 027	0,000022
$^{99}ArCo^{+}$	0,16	434 776	65 668 337	321 228 188	0,000024
$^{105}ArCu^{+}$	0,06	191 519	84 527 151	364 467 484	0,000043
$^{149}ArAg^{+}$	0,87	8 238 620	450 976 857	566 355 989	0,000001

Минимально регистрируемую интенсивность аргида рассчитывали по формуле

$$I_{min}(ArMe) = 10 \cdot S + I_{cp}(ArMe) \quad (13)$$

где

I_{min}(ArMe) – минимальная интенсивность аргида, имп/с;

S – стандартное отклонение металла, имп/с;

$I_{cp}(ArMe)$ – средняя интенсивность металла в фоновом растворе, имп/с.

Подставив коэффициенты учета калибровки масс и выход аргида (который не должен меняться с изменением концентрации) в формулу (9) определили интенсивность металла и рассчитали соответствующие концентрации (таблица 19).

Все данные (коэффициенты и интенсивности) брались при условиях, когда скорость пробоподающего потока аргона соответствовал 1,1 л/мин, а мощность равна 1200 Вт. При выборе руководствуясь тем, что интенсивность аргида в этих условиях была максимальна.

Полученные минимально регистрируемые концентрации металлов варьируют от 0,05 до 5 мг/л. Это дает возможность использовать разбавление (если это допустимо) в качестве метода борьбы с аргидными наложениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Получены зависимости образования аргидных ионов от операционных параметров спектрометра с учетом эффекта дискриминации масс. Для каждого аргидобразующего элемента распределение зависимости оказалось строго индивидуальным, но наблюдается общая тенденция возрастания концентрации аргида в «нормальной» плазме при достаточно высокой скорости пробоподающего потока аргона (1–1,1 л/мин).

2 Для подтверждения правильности полученных результатов по зависимости образования аргидных ионов от операционных параметров спектрометра с учетом эффекта дискриминации масс изучены выходы аргидов от концентрации металла-аргидообразователя и энергии их диссоциации, а также их нормированные соотношения по изотопам.

3 Определены позволяющие минимизировать вклад аргидных интерференций значения операционных параметров спектрометра; в большинстве случаев аргиды не образуются при низкой энергии ионизации (условия «холодной» плазмы) или начинают разрушаться при более горячей плазме.

4 Установлены пороговые концентрации металлов, при которых регистрируются ионы аргидов: для лития - 0,93; бериллия - 0,20; ванадия - 0,95; кобальта - 0,16; меди - 0,06 и серебра - 0,87 мг/л. С учетом значений концентраций металлов можно оценить целесообразность разбавления анализируемого раствора для устранения аргоновых интерференций и установить степень аргидного влияния на результаты анализа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Пупышев, А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов / А.А. Пупышев, В.Т. Суриков // Екатеринбург: УрО Ран. – 2006. – С. 276.

2 Circus, D. Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry A Review / D. Circus, J. Giglio // Analytical chemistry. – 2000. – №8. – P. 2091–2111.

3 Пупышев, А.А. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связнной плазмой / А.А. Пупышев, Е.Н. Эпова // Аналитика и контроль. – 2001. – №5. – С. 34.

4 Nelms, M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook / M. Nelms // Winsford: Blackwell. – 2005. – P. 481.

5 Witte, T.M. Metal argide (MAr+) ions are lost during ion extraction in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry / T.M. Witte, R.S.Houk // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.– 2012. –Vol 69. –P. 25–31.

6 Becker, J.S. Inorganic mass spectrometry: principles and applications / J.S. Becker// Germany. – 2007. –P. 519-670.

7 Анохин, А.Ю. Масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно связанной плазме / А.Ю. Анохин, В.Г. Дюков // Москва: НП "Лаборатория анализа микрочастиц". – 2006. – С. 46.

8 Witte, T.M. Spectrochimica Acta Part B Metal argide (MAr +) ions are lost during ion extraction in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry / T.M. Witte, R.S. Houk // Elsevier. – 2012. – № 69. – P. 25-31.

9 Violante, N. Study of Possible Polyatomic Interference in the Determination of Cr in Some Environmental Matrices by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / N. Violante, [et al.] // Microchem. – 2010. – №59. –P. 269-277.

10 Rodushkin, I. Non-spectral interferences caused by a saline water matrix in quadrupole and high resolution inductively coupled plasma mass

spectrometry / I. Rodushkin, T. Ruth, D. Klockare // Anal. At. Spectrom. –1998. – Vol 13, №5. – P. 159–166.

11 Лейкин, А.Ю. Системы подавления спектральных интерференций в масс - спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / А.Ю. Лейкин, П.В. Якимович // Аналитическая химия. – 2011. – Т 21. – С. 29.

12 Луцак, А.К. Режим "холодной" плазмы в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (обзор)/ А.К. Луцак, А.А. Пупышев// Аналитика и контроль.–1996.– №2. – С. 15–19.

13 Nurubeyli, T.K. Selelection of internal standards at the analysis of biological objects in the mass-spektrometer with inductivly coupled plasma (İCP-MS) / T.K. Nurubeyli, S.I. Hasanova // Int. Educ. Appl. Sci. Res. – 2018. – №2.– P. 18–20.

14 Nonose, N.S. Some characteristics of polyatomic ion spectra in inductively coupled plasma mass spectrometry / S. Nonose, N. Matsuda, N. Fudagawa // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. – 2000. – Vol 49, № 10. – P. 955–974.

15 Hattendorf, B. Abundance and Impact of Doubly Charged Polyatomic Argon Interferences in ICPMS Spectra/ B. Hattendorf // Anal. Chem. – 2016. – № 261. – P. 7281–7288.

16 Tavernelli, I. On the self-interference in electron scattering: Copenhagen, Bohmian and geometrical interpretations of quantum mechanics / I. Tavernelli // Ann. Phys. – 2018. – № 393. –P. 447 – 465.

17 Cao, X. Elimination of the spectral interference from polyatomic ions with rare earth elements in inductively coupled plasma mass spectrometry by combining algebraic correction with chromatographic separation / X.Cao, M.Yin, X. Wang // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.– 2001.– Vol 56, № 4. –P. 431–441.

18 Machado, R.C. Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination

of cadmium, tin and platinum group elements / R. Machado, C. Amaral, D. Schiavo // Microchem. – 2017.–Vol 130, № 84. – P. 271–275.

19 Houk, R.S. Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements / R.S. Houk // Anal. Chem. – 1992. –Vol 52, № 14.– P. 2283 – 2289.

20 Sakata, K. Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry/ K. Sakata, K. Kawabata // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.– 1994. –Vol 49, № 10. –P. 1027–1038.

21 Guillong, M. The effect of quadrupole ICPMS interface and ion lens design on argide formation. Implications for LA-ICPMS analysis of PGE's in geological samples / M. Guillong // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – № 765. – P. 1401–1407.

22 Niu, H. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry / H. Niu, R.S. Houk // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.– 1996. –Vol 51, № 29.–P. 779–815.

23 Леонас, В. Б Успехи физических наук / В. Б. Леонас, А. Л. Калгтин // Успехи физических наук.– 1987. –Т 121. – С. 561–592

24 Сорокин, В. И. Методы ионизации и разделения ионов / В.И.Сорокин, В.А. Озерявский // Аналитика и контроль.– 2007. – № 16.– С. 39.

25 Большов, М.А Элементная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой/ М.А Большов, И.Ф. Серегина // Москва: МГУ. – 2017. – С. 64.

26 Becker, J.S. Mass Spectrometric and Theoretical Investigations Into the Formation of Argon Molecular Ions in Plasma Mass Spectrometry / J.S.Becker // Anal. At. Spectrom.– 1996. –Vol 11, № 9. –P. 643–648.

27 McIntyre, S.M. Measurement of gas kinetic temperatures for polyatomic ions ininductively coupled plasma-mass spectrometry: Validation andrefinements / S.M. McIntyre, J.W. Ferguson, T.M. Witte, R.S. Houk // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. – 2011. –Vol 66, № 75. –P. 248–254.

28 Gunther, D. Effect of sampler orifice diameter on dry plasma inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) backgrounds, sensitivities, and limits of detection using laser ablation sample introduction / D.Gunther, [et al.] // Anal. Bioanal. Chem. –2004. –Vol 355, № 7–8. –P. 771–773.

29 Музгин, В.Н. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой - новый метод в аналитической химии / В.Н. Музгин, Н.Н. Емельянова, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 1988. – № 3. –С. 25.

30 Lam, J.W Effects of sampler-skimmer separation in inductively coupled plasma-mass spectrometry / J.W Lam, G. Horlick // Spectrochim. Acta.– 1990 . – Vol 2, № 1.– P. 1327–1338.

31 Tan, S.H. Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry/ S.H. Tan, G. Horlick // Anal. At. Spectrom. – 1987. – Vol 2, № 12. –P. 27.

32 Осипов, К. Исследование и устранение неспектральных помех при анализе биологических жидкостей и лекарственных средств методом масс - спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / К. Осипов // Москва: МГУ. – 2015. – С. 134.

33 Аношкина, Ю.В. Анализ углеродистых геологических пород методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой/ Ю.В. Аношкина // Томск: НиТгу. – 2012. – С. 21.

34 Музгин, В.Н. Кафедра физико-химических методов анализа уральского государственного технического университета / В.Н. Музгин // Аналитика и контроль. – 1998. – №7. – С. 96–105.

35 Wu, J. Low Blank Preconcentration Technique for the Determination of Lead , Copper and Cadmium in Small-Volume Seawater Samples by Isotope Dilution ICPMS / J. Wu, A. Boyle // Analytical Chemistry.– 2007. –Vol 69, №13. –P. 2464–2470.

36 Malpas, J. S. A new method to correct Ni- and Cu-argide interference in the determination of the platinum-group elements, Ru, Rh , and Pd, by ICP-MS / J. S. Malpas, L.Y. Min // Geochemical . – 2001. – Vol 35, № 279.– P. 413 – 420.

37 Chen, X. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry/ X.Chen // Analytical Chemistry.– 1995. – № 49.– P. 130.

38 Simitchiev, K. Investigation of ICP-MS spectral interferences in the determination of Rh, Pd and Pt in road dust: Assessment of correction algorithms via uncertainty budget analysis and interference alleviation by preliminary acid leaching / K. Simitchiev // Talanta.– 2008 . – Vol 77, № 2.– P. 889–896.

39 Klemm,W. Bombach G., Becker K.P. Investigations of trace elements in high salinity waters by ICP-MS/ W. Klemm, G. Bombach, K.Becker // Fresenius. J. Anal. Chem.– 1999. –Vol 364, № 5. –P. 429–432.

40 Vaughan, M.A. Oxide, Hydroxide, and Doubly Charged Analyte Species in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / M.A. Vaughan, G. Horlick // Appl. Spectrosc. – 1986. – Vol 40, № 4. –P. 434–445.

41 Epov, V.N. Polyatomic Interferences Produced by Macroelements During Direct Multi-Elemental ICP-MS Hydrochemical Analysis // Geoanalit. – 1997. – Vol 28, № 175.– P. 213–224.

42 Evanst, E.H. Effect of Organic Solvents and Molecular Gases on Polyatomic Ion Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / E.H. Evanst, L. Ebdons // Anal. At. Spectrom. – 1990. – Vol 5, № 172. – P. 559.

43 Pereiro, R. Modifying argon glow discharges by hydrogen addition : effects on analytical characteristics of optical emission and mass spectrometry detection modes/ R. Pereiro, N. Bordel // Anal Bioanal Chem.– 2007. – № 487.– P. 1573–1582.

44 Durrant, S.F. Alternatives to all-argon plasmas in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): an overview / S.F. Durrant //Anal. Chem.– 2009. – № 211.– P. 389–392.

45 Partridge, H. Theoretical study of the low-lying states of TiHe+, TiNe+, TiAr+, VAr+, CrHe+, CrAr+, FeHe+, FeAr+, CoHe+, and CoAr+/ H.

Partridge, C.W. Bauschlicher // J. Phys. Chem.– 2011. – Vol 98, № 9. – P. 2301 – 2306.

46 Bililign, S. Potential energy curves of M(np 2 P)·RG(2 Π) excited states and M + ·RG ground states (M=Li, Na; RG=He, Ne) / S. Bililign // J. Chem. Phys.– 2005. – Vol 100, № 11. – P. 8212–8218.

47 Tanner, S.D. Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled «cold» plasma mass spectrometry / S.D. Tanner // J. Anal. At. Spectrom.– 2000. – Vol 10, № 495. – P. 905–921.

48 Lum, T.S Strategies to overcome spectral interference in ICP-MS detection / T.S. Lum, K. Leung // J. Anal. At. Spectrom. – 2016. – Vol 31, № 5. – P. 1078–1088.

49 Witte, T.M. Origins of polyatomic ions in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: An examination of metal oxide ions and effects of nitrogen and helium in the aerosol gas flow / T.M. Witte, R.S. Houk // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.– 2012. – Vol 69, № 2.– P. 9–19.

50 Du, Z. Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell / Z. Du, R.S.Houk // J. Anal. At. Spectrom.– 2000. – Vol 15, № 4. – P. 383–388.

51 Pick, D. Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS / D. Pick, M. Leiterer, J.W. Einax // Microchem. J.– 2010. – Vol 95, № 2. – P. 315–319.

52 Hattendorf , B. Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation / B. Hattendorf, D.Günther // J. Anal. At. Spectrom.– 2000. – Vol 15, № 9. – P. 1125–1131.

53 Fialho, L.L Combination of cool plasma and collision-reaction interface for correction of polyatomic interferences on copper signals in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry / L.L. Fialho, C.D. Pereira, J.A. Nóbrega // Spectrochim. At. Spectrosc. – 2011. – Vol 66, № 5. – P. 389–393.

54 Blanco, F. Screening corrections for the interference contributions to the electron and positron scattering cross sections from polyatomic molecules / F. Blanco, E.Gibbings // Chem. Phys.– 2016. – Vol 645, № 27.– P. 71–75.

55 Langhoff, S.R. Comparison of the bonding between ML+ and ML; (M=metal, L=noble gas) / S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher // Anal. At. Spectrom.– 2004. – Vol 59, № 9. – P. 149.

56 Ebert C. Investigation into the behavior of metal-argon polyatomic ions (MAr +) in the extraction region of inductively coupled plasma-mass spectrometry/ C.H. Ebert, T.M. Witte, R.S. Houk // Spectrochimica Acta Part B.– 2012. – № 76.– P. 119 – 125.

57 Lim, J. A comparison of argon and mixed gas plasmas for inductively coupled plasma-mass spectrometry/ J. Lim // Spectrochim. At.–1990.– Vol 45, № 589.– P. 1313–1325.

58 Власов, В.А. Термодинамическое моделирование плазмохимических процессов переработки фторидов металлов / В.А. Власов, И.А. Тихомиров // Известия Томского политехнического университета.– 2003. – № 56. – P. 306.

59 Карпов, И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии/ И.К.Карпов // Новосибирск: Наука.– 1981 . –С. 227.

60 Пупышев, А.А. Приборы и методы контроля ионообразование в плазме индуктивно-связанного разряда:моделирование и эксперимент / А.А. Пупышев, В.Н. Музгин, А.К. Луцак // Аналитика и контроль. – 1999. – № 3. – С. 14.

61 Пупышев, А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках/ А.А. Пупышев //Екатеринбург: УрО Ран. – 2007. – С. 85.

62 Pupyshev, A.A. Thermochemical processes and ion transport in inductively coupled plasma mass spectrometry : theoretical description and experimental confirmation/ A.A. Pupyshev, V.N. Muzgin, A.K. Lutsak // JAAS.– 1999.– № 14. – P. 1485–1492.

63 Bauschlicher, C.W. Theoretical study of metal noble positive ions / C.W. Bauschlicher , H. Partridge, S.R. Langhoff // J. Chem. Phys.– 1989.– № 91. – P. 4733.

64 Bennett, R.R.. Van der Waals bonding in the lowest electronic states of MgAr, ZnAr, CdAr, and HgAr: Spectroscopic characterization of the b3Π2 and Σ+ states of the CdAr molecule/ R.R Bennett, W. H. Breckenridge// J. Chemical Physics.– 1992.– № 96. – P. 882–890.

65 Bauschlicher, C.W. Comparison of the bonding between ML+ and ML; (M=metal, L=noble gas) / C.W. Bauschlicher , H. Partridge, S.R. Langhoff // J. Chem. Phys.– 1990. – Vol 165, № 2,3. – P. 272–276.

66 Tsuji, Y. Quantum Interference, Graphs, Walks, and Polynomials / Y. Tsuji // Chem. Rev.– 2018. – Vol 118.– № 10. – P. 4887–4911.

67 Charles, W. Comparison of the bonding between ML+ and ML / W. Charles, S. R. Langhoff // J. Anal. At. Spectrom.– 2009. – Vol 165.– № 2. – P. 9.

68 Hattendorf, B. Ion molecule reactions for the suppression of spectral interferences in elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry/ B. Hattendorf // Research Collection.– 2002. –№ 169. – P.10.

69 Jacobs, J.L. Fundamentals of the collision reaction interface in inductively coupled plasma mass spectrometry: Using ion kinetic energies and collision cross section measurements to characterize the collision region / J.L. Jacobs, R.S. Houk //Spectrochimica Acta Part B.– 2021. – Vol 176. –№2. – P.106042

70 Ebert, C.H. Fundamental and methodological investigations for the improvement of elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry/ C.H. Ebert [et al.] // Analytical Chemistry.– 2012. – №197.– P.1258.

71 Evans, H. Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry A Review / H. Evans, J. Giglio // Anal. At. Spectrom. – 1999. – №8. XSeries – P. 18 – 25.