

ИОНООБРАЗОВАНИЕ В ПЛАЗМЕ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОГО РАЗРЯДА: МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

А.А.Пупышев, В.Н.Музгин, А.К.Луцак
Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, ул.Мира, 19

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры “Физико-химические методы анализа” Уральского государственного технического университета.

Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, исследование термодинамических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 180 печатных работ.

Музгин Владимир Николаевич – заведующий кафедрой “Физико-химические методы анализа” Уральского государственного технического университета, профессор, доктор химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор более 320 работ, 20 авторских свидетельств, монографии “Аналитическая химия ванадия”

Луцак Анна Константиновна – инженер ЗАО “Екатеринбургский завод обработки цветных металлов”. В 1996 г. с отличием закончила кафедру “Физико-химические методы анализа” УГТУ, специализация: инженер-аналитик.

Область научных интересов: исследование термодинамических процессов в спектральных источниках.

Автор 10 опубликованных работ.

Получены дальнейшие обоснования возможности применения метода равновесного термодинамического моделирования для изучения термодинамических процессов в индуктивно-связанной плазме (ICP), используемой как в атомно-эмиссионной спектроскопии, так и в масс-спектрометрии (ICP-MS). Развита термодинамическая модель для центрального канала ICP, учитывающая все реальные исходные составы плазм и все потенциально возможные в равновесии компоненты. Правильность разработанной модели подтверждена совпадением диапазонов экспериментальных и расчетных значений концентраций электронов в аналитической зоне ICP. Рассчитаны степени ионизации 78 элементов в диапазоне температур 6000-9000 К с шагом в 1000 К. С использованием экспериментальных пределов обнаружения элементов методом ICP-MS и расчетных парциальных давлений их ионов в ICP получены однозначные функции дискриминации масс регистрируемых ионов масс-спектрометром для многих приборов аргоновых ICP-MS различных фирм и гелиевого ICP-MS. Это позволяет корректировать градуировку приборов ICP-MS при многоэлементном полуквантовом анализе. Установлено, что матричные ионы вносят большой вклад в общий ионный ток ICP. Это подтверждается экспериментальными данными и свидетельствует о том, что температура в центральном канале ICP обычно менее 7000 К. Показана возможность применения разработанной модели для определения общего ионного тока и средней массы ионов на входе в интерфейс. Это необходимо для количественного рассмотрения процессов потерь ионов при их транспортировке в ионном пучке.

Введение. В нормальной аргоновой индуктивно-связанной плазме (ICP) наблюдается различие температур разных частиц. Наличие неравновесных явлений очень сильно затрудняет теоретическое описание процессов в ICP. Разрабатываемые неравновесные модели достаточно сложны, направлены на описание преимущественно физических характеристик разряда и позволяют получать мало практических анали-

тических рекомендаций [1-5].

Однако, по мнению многих авторов [1,2,6,7], отклонения от условий локального термодинамического равновесия (ЛТР) в аналитической зоне ICP не слишком значительны. Приняв условие ЛТР и используя некоторые усредненные характеристики плазмы (в первую очередь – температуру) можно просто описывать термодинамические процессы атомизации, ионизации и возбуждения

спектральных линий. Это крайне необходимо для быстрого и наглядного объяснения полученных результатов, прогнозирования методических условий анализа и эффективного обучения аналитиков.

Обычно в таких моделях многокомпонентную систему ICP сводят к бинарной системе (плазмообразующий газ и аналит), для которой задают температуру и концентрацию электронов. В расчетах ограничиваются только атомами и атомными ионами [7-11]. Это резко ограничивает ценность полученных результатов.

Имеются отдельные примеры создания квазиравновесных моделей, учитывающих все многообразие потенциально возможных в ICP индивидуальных веществ [4, 12, 13]. Расчет полного состава таких систем в экстремуме термодинамического потенциала или с использованием констант равновесия реакций позволяет также определить и концентрацию электронов в плазме. Однако недостаточное обоснование методических вопросов моделирования, очень узкий круг рассмотренных термодинамических систем (аналитов, матриц и плазмообразующего газа, расходов газа и аэрозоля) и, главное, отсутствие надежного количественного сопоставления с экспериментальными результатами не позволяет пока говорить об успехах данного, по нашему мнению, перспективного, направления. Предлагаемая статья ориентирована на развитие и доказательство применимости этого подхода.

Постановка задачи. При создании полной термодинамической модели термохимических процессов в ICP мы ставили следующие задачи.

1. Модель должна давать полный состав плазмы. Это позволяет переходить к аналитическому сигналу в методах атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

2. Модель должна учитывать все многообразие многокомпонентных систем, реализуемых в ICP, т.е. любые типы и расходы рабочего газа, растворителя, матрицы, аналитов.

3. Правильность разработанной модели должна быть подтверждена максимальным числом экспериментальных данных.

Для создания модели мы использовали метод равновесного термодинамического моделирования [14, 15]. Метод основан на анализе поведения сложных многокомпонентных термодинамических систем после расчета их полного равновесного состава. Расчет осуществляется максимизацией энтропии системы или минимизацией

энергии Гиббса. Для проведения расчетов необходимо задать термодинамические свойства всех возможных в равновесии компонентов, давление и температуру в системе.

При разработке модели были приняты следующие основные допущения [16]:

1. Рассматривается центральная (аналитическая) зона на оси разряда, в которую вводится аналит и из которой идет отбор излучения или плазмы.

2. В аналитической зоне выполняется условие ЛТР.

3. Компоненты системы равномерно распределены по объему аналитической зоны.

4. Разряд ICP реализуется при атмосферном давлении.

5. Исходный состав термодинамической системы численно равен массовой скорости введения всех составляющих плазмы.

6. Степень смещения центрального потока аргона, подающего аэрозоль, с плазмообразующим потоком может быть различной.

7. Введение пробы не изменяет значительно температуру ICP.

8. Степень двухкратной ионизации атомов в ICP незначительна.

9. Экстракция плазмы в масс-анализатор дает представительную пробу ионов плазмы аналитической зоны.

Результаты и обсуждение. Полный равновесный состав термодинамических систем рассчитывали с использованием программного комплекса "АСТРА" (максимизация энтропии системы) и банка термодинамических данных ИВ-ТАНТЕРМО [14]. Подобные расчеты можно выполнять с использованием других программ: СЕЛЕКТОР [17], SOLGASMIX [18], HSC [19], CHEMIX [20] и др. Учитываемые в расчетах равновесия индивидуальные вещества, которые потенциально могут образовываться в плазме разряда, в том числе атомные и молекулярные ионы, приведены в работах [16, 21, 22]. Их набор достаточно легко корректируется и позволяет учитывать практически любые термохимические процессы в плазме.

Расчетный температурный диапазон составлял от 6000 К до 9000 К. Скорость распыляющего аэрозоля (внутреннего) потока аргона в расчетах принята 1 л/мин, плазмообразующего потока аргона (внешнего) – 15 л/мин, скорость подачи анализируемого раствора 1 мл/мин, эффективность распылительной системы 2 и 10 %. Тогда для возможных степеней смещения потоков аргона в факеле плазмы 0 и 100 % вероятно 4 рас-

четных варианта исходных молярных соотношений паров воды и аргона $M(H_2O)/M(Ar)$ (табл. 1). Полученные расчетные значения концентрации электронов для этих расчетных вариантов также приведены в табл. 1.

Для проверки данных расчетов необходимы надежные экспериментальные результаты по температуре плазмы и концентрации частиц, полученные для аналитической зоны в обычном режиме работы ИСП. Недавно в работе [23] были опубликованы одновременные пространственно разрешенные измерения электронной температуры T_e , газовой температуры T_g и электронной концентрации $N(e)$ в аргоновой ИСП с использованием Томпсонского и Рэлеевского рассеяния.

Для скоростей центрального газового потока

0.8-1,0 л/мин, внешнего потока газа 16 л/мин и мощности разряда 1.00-1.25 кВт, при обычных высотах спектрометрического наблюдения факела 10-15 мм, авторы нашли в центральном канале плазмы $T_e=7000-8000$ К, $T_g=6000-8000$ К и $N(e)=(0.3-2.5) \cdot 10^{15}$ см⁻³. Следовательно, наши расчетные результаты по концентрации электронов соответствуют экспериментально найденному диапазону $N(e)$ для центрального канала ИСП. Это выполняется, когда за расчетную равновесную температуру T при моделировании принимается T_e или, возможно, температуры ионизации T_i . Изменение соотношения $M(H_2O)/M(Ar)$ слабо влияет на значение $N(e)$ (табл. 1). Различия результатов для разных степеней смещения потоков аргона здесь мало.

Таблица 1
Расчетное изменение концентрации электронов $N(e)$, см⁻³, в ИСП при различных степенях смещения аргоновых потоков χ , молярных соотношениях паров воды и аргона $M(H_2O)/M(Ar)$ и равновесных температурах разряда T

Параметр		Вариант расчета			
		A	B	C	D
χ , %		100	100	0	0
$M(H_2O)/M(Ar)$		0.0015	0.0067	0.024	0.123
$N(e)$, см ⁻³	$T=6000$ К	$0.29 \cdot 10^{14}$	$0.30 \cdot 10^{14}$	$0.33 \cdot 10^{14}$	$0.43 \cdot 10^{14}$
	$T=7000$ К	$0.26 \cdot 10^{15}$	$0.27 \cdot 10^{15}$	$0.28 \cdot 10^{15}$	$0.33 \cdot 10^{15}$
	$T=8000$ К	$1.42 \cdot 10^{15}$	$1.46 \cdot 10^{15}$	$1.49 \cdot 10^{15}$	$1.59 \cdot 10^{15}$

Близкое совпадение расчетных и экспериментальных значений концентраций электронов для центрального канала ИСП позволяет с использованием предложенной модели оценить степень ионизации различных элементов в ИСП (табл. 2). Данные расчеты выполнены только для центрального канала ИСП (степень смещения аргоновых потоков 0%), эффективности введения аэрозоля 0.02% ($M(H_2O)/M(Ar)=0.024$) при концентрации каждого изучаемого элемента (кроме H, O, N и Ar) на уровне 1-10 мкг/л и азотной кислоты 1% об. в анализируемых растворах. При сопоставлении с данными [9], рассчитанными для бинарной системы аргон-аналит при температуре ионизации $T_i=7500$ К и заданной $N(e)=1 \cdot 10^{15}$ см⁻³ с использованием уравнения Саха, отмечено, что расчеты по предлагаемой многокомпонентной модели дают более высокие значения степени ионизации элементов $\delta(Me)$. Различия возрастают с повышением потенциала ионизации элемента $E(Me)$ и при $T=7500$ К для элементов с $E(Me)=9-18$ эВ это различие составляет 8-30% [16]. Степень ионизации легкоионизируемых элементов, присутствующих в качестве микропримесей, с рос-

том температуры несколько снижается. Это связано с повышением эффективности ионизации трудноионизируемых макрокомпонентов (аргона, водорода, кислорода и азота) в термодинамической системе ИСП при повышении температуры плазмы. Следовательно, для легкоионизируемых элементов значение чувствительности измерения в методе ИСП-MS (S , имп сек⁻¹ моль⁻¹) с повышением температуры плазмы должно снижаться. Это хорошо наблюдается экспериментально для гелиевой плазмы [25, 26], где возможно изменение температуры ионизации в широких пределах. Уменьшение поступления паров воды в ИСП повышает значения $\delta(Me)$ [16]. Это согласуется с экспериментальными рекомендациями по методу ИСП-MS [8].

Подобные расчеты с помощью многокомпонентной модели позволяют просто определять эффективность образования любых ионов (в том числе отрицательных [16] или положительных двукратно заряженных атомных ионов, различных молекулярных ионов) и других частиц в ИСП, рекомендовать элемент внутреннего стандарта для методов ИСП-MS и ИСП-AES [16].

Таблица 2
 Расчетная степень ионизации элементов с различными потенциалами ионизации
 $E(Me)$

Элемент	$E(Me)$, эВ [24]	Наши расчеты				[9]
		6000 К	7000 К	8000 К	9000 К	7500 К
Ag	7,58	93.1	94.3	95.1	95.7	93
Al	5,99	99.1	98.8	98.5	98.3	98
Ar	15,76	0.0021	0.024	0.154	0.65	0.04
As	9,82	36.3	55.7	69.1	77.8	52
Au	9,23	36.0	53.6	67.6	77.6	51
B	8,30	52.6	63.2	69.8	74.6	58
Ba	5,21	99.9	99.9	99.9	99.8	91(9)
Be	9,32	64.9	77.6	84.5	88.6	75
Bi	7,78	93.2	93.9	94.4	94.8	92
Br	11,84	1.07	4.2	11.2	22.3	5
C	11,26	0.35	4.0	10.2	18.8	5
Ca	6,11	99.9	99.8	99.8	99.7	99(1)
Cd	8,99	78.4	86.6	90.8	93.3	85
Ce	5,47	99.9	99.9	99.8	99.8	98(2)
Cl	12,97	0.11	0.63	2.3	6.0	0.9
Co	7,87	93.5	95.0	95.8	96.4	93
Cr	6,77	98.9	98.8	98.7	98.7	98
Cs	3,89	100.0	100.0	100.0	100.0	100
Cu	7,73	89.9	91.0	91.5	91.7	90
Eu	5,66	99.9	99.9	99.8	99.7	100
F	17,42	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0.0037	0.021	$9 \cdot 10^{-4}$
Fe	7,89	96.0	96.8	97.2	97.5	96
Ga	6,00	99.1	98.9	98.6	98.4	98
Gd	6,16	99.8	99.8	99.7	99.6	93(7)
Ge	7,90	89.6	91.8	93.1	94.0	90
H	13,60	0.01	0.08	0.32	0.93	0.1
He	24,59	$2.9 \cdot 10^{-11}$	$3.9 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	-
Hg	10,44	18,6	37,6	55,4	69,2	38
Hf	7,50	98.0	98.9	99.0	98.9	98
I	10,45	12,8	29,0	46,9	61,7	29
In	5,79	99.5	99.3	99.1	98.9	99
K	4,34	100.0	100.0	99.9	99.9	100
Kr	14,00	0.052	0.38	1.66	5.2	0.6
La	5,58	97.3	99.6	99.8	99.7	90(10)
Li	5,39	99.9	99.8	99.8	99.7	100
Mg	7,65	97.9	98.2	98.4	98.5	98
Mn	7,44	97.8	98.1	98.2	98.3	95
Mo	7,10	98.4	98.4	98.5	98.5	98
N	14,53	0,009	0,062	0,35	1,2	0,1
Na	5,14	99.9	99.9	99.8	99.8	100
Nb	6,88	98.9	98.8	98.8	98.8	98
Ne	21,56	$2.8 \cdot 10^{-9}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$

окончание табл. 2

Ni	7,63	90.5	92.7	94.1	95.1	91
O	13,62	0.01	0.07	0.27	0.81	0.1
Os	8,50	79.4	84.9	87.4	88.7	78
P	10,49	8.3	19.2	31.9	71.5	33
Pb	7,42	97.8	97.8	97.8	97.8	97(0.01)
Pd	8,34	62.6	70.1	74.9	78.0	93
Pm	5,55	100.0	100.0	99.9	99.9	-
Pr	5,42	99.9	99.9	99.8	99.8	90(10)
Pt	8,90	71.8	83.4	89.6	93.1	62
Pu	6,06	97.5	99.4	99.5	99.5	-
Rb	4,18	100.0	100.0	99.9	99.9	100
Rh	7,46	92.8	94.4	93.7	93.6	94
Rn	10,75	20.2	41.8	61.4	75.1	-
Ru	7,37	99.7	99.7	99.7	99.7	96
S	10,36	6.1	14.8	27.0	40.1	14
Sb	8,64	48.0	62.7	69.6	72.8	78
Sc	6,56	99.5	99.6	99.6	99.5	100
Se	9,75	19.2	34.6	50.5	62.0	33
Si	8,15	84.0	88.2	90.5	92.0	85
Sm	5,63	99.9	99.9	99.9	99.8	97(3)
Sn	7,34	96.3	96.6	96.8	97.0	96
Sr	5,69	99.9	99.9	99.8	99.8	96(4)
Ta	7,89	95.1	96.2	96.8	97.1	95
Tb	5,85	99.8	99.6	99.5	99.4	99
Te	9,01	56.2	69.9	78.6	84.4	66
Th	6,08	92.3	99.3	99.7	99.7	100
Ti	6,82	99.2	99.4	99.3	99.3	99
Tl	6,11	99.5	99.3	99.1	98.9	100
U	6,19	97.3	99.3	99.3	99.1	100
V	6,74	99.2	99.1	99.1	99.0	99
W	7,98	93.4	94.9	95.8	96.3	94
Xe	12,13	1.73	7.1	18.7	35.5	8.5
Y	6,22	99.1	99.7	99.7	99.6	98
Yb	6,25	99.8	99.8	99.7	99.6	92(8)
Zn	9,39	62.4	76.8	84.7	89.3	75
Zr	6,84	97.0	99.1	99.2	99.1	99

Примечание. В круглых скобках указана рассчитанная степень вторичной ионизации атома.

Для проверки работоспособности модели мы также использовали многочисленные экспериментальные данные по пределам обнаружения элементов в методе ICP-MS. Эти данные публикуются для коммерческих приборов и, как правило, они наиболее надежны. Например, экспериментальные молярные пределы обнаружения $C_{e,lim}(Me)$ для прибора ELAN 5000 [27] представлены на рис. 1 в зависимости от атомного номера эле-

мента. Максимальное различие пределов обнаружения для разных элементов составляет до 8 порядков. Вид функции определяется степенью атомизации и ионизации элементов, распространенностью их измеряемого изотопа, степенью дискриминации масс прибором и величиной фона. Теоретическая зависимость для прогнозирования $C_{e,lim}(Me)$ пока не предложена.

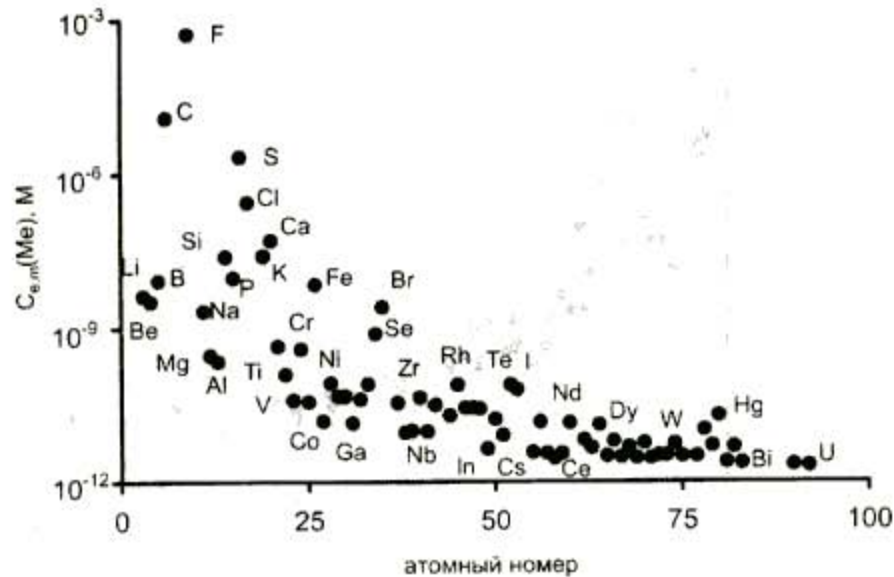


Рис.1. Изменение экспериментальных молярных пределов обнаружения элементов $C_{e,m}(Me)$ для прибора ELAN 5000 [27] в зависимости от их атомного номера

Однако теоретический молярный предел обнаружения $C_{e,m}(Me)$ можно представить как функцию от эффективности образования ионов $C^w(Me)/[A(Me_i) p(Me_i^*)]$ и дискриминации ионов масс спектрометром F [16]:

$$C_{t,m}(Me) \sim \frac{C^w(Me)}{A(Me_i) p(Me_i^*)} \cdot F,$$

где $C^w(Me)$ – масса введенного элемента Me ;
 $p(Me_i^*)$ – парциальное давление детектируемого иона i -го изотопа элемента Me с относительной атомной массой $A(Me_i)$.

$$p(Me_i^*) = p(Me^*) Q(Me_i),$$

где $Q(Me_i)$ – распространенность i -го изотопа в естественном составе элемента Me ;
 $p(Me^*)$ – полное парциальное давление ионов всех изотопов данного элемента. Последнее можно найти из данных термодинамического моделирования для заданного исходного состава ICP при условии одинакового содержания каждого аналита $C^w(Me)$ в начальной термодинамической системе.

Тогда соотношение экспериментального и теоретического молярных пределов обнаружения будет определяться выражением

$$\frac{C_{e,m}(Me)}{C_{t,m}(Me)} = \frac{C_{e,w}(Me)}{A(Me_i^*)} \cdot \frac{p(Me^*) Q(Me_i) A(Me_i^*)}{C^w(Me) F} = \frac{C_{e,w}(Me) p(Me_i^*)}{C^w(Me) F},$$

где $C_{e,w}(Me)$ – экспериментальный массовый предел обнаружения. При правильности расчетных

и экспериментальных данных, при условии выполнения условия ЛТР для одного прибора и одинаковых условий измерения это соотношение должно определяться только функцией дискриминации ионных масс, то есть зависеть от массы регистрируемого иона m

Проведенные расчеты для экспериментальных данных, полученных с помощью прибора ELAN 5000 [27], действительно показали [16] сильную монотонную зависимость произведения $[C_{e,m}(Me) p(Me_i^*)]$ от относительной атомной массы детектируемого иона m выполняемую для всего рассмотренного диапазона температур (рис.2). Разброс точек около прямой связан с погрешностями эксперимента и термодинамических данных. Зависимость легко линеаризуется в билигарифмических координатах (рис.3.а).

Поскольку причины дискриминации масс едины для все типов приборов ICP-MS, то для каждого прибора должна выполняться подобная зависимость. Это действительно было нами прослежено в работе [16] также для квадрупольного прибора PQ2 (VG Elemental PlasmaQuad) фирмы Fisons Instruments и даже для прибора высокого разрешения с магнитным сектором (HR-ICP-MS) PT2 (VG Elemental PlasmaTrace), для которых в то время нами были найдены сводки экспериментальных данных по пределам обнаружения. Показано, что найденная зависимость успешно выполняется в диапазоне 6000-9000 К [16].

Сейчас, с появлением на приборном рынке многих коммерческих моделей ICP-MS и обширной информации по их пределам обнаружения,

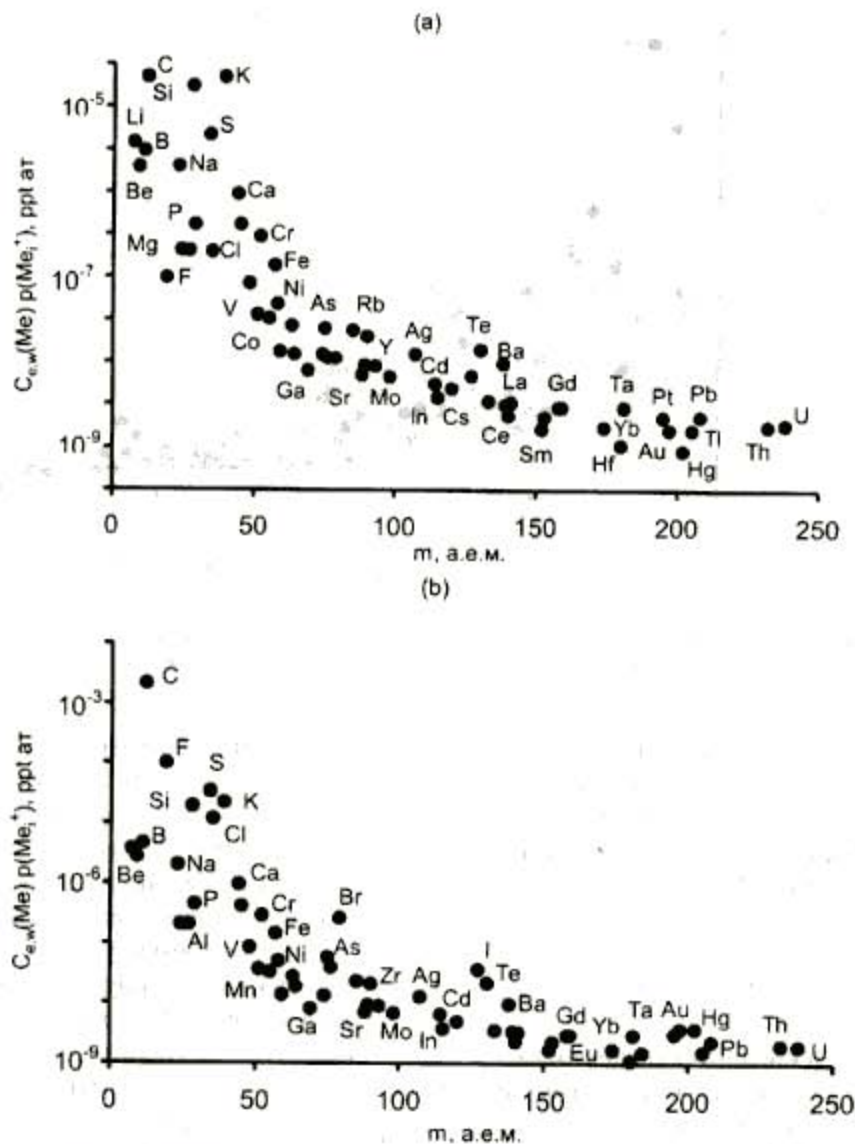


Рис.2. Изменение показателя $[C_{e,u}(Me) p(Me_i^+)]$ в зависимости от относительной атомной массы детектируемого иона m при расчетной температуре 6000 К (а) и 9000 К (б)

появилась возможность дальнейшей проверки установленной выше зависимости, а следовательно, и правильности предложенной термодинамической модели. С целью упрощения расчет $p(Me_i^+)$ здесь выполнен для унифицированных условий: скорость потока аргона, несущего аэрозоль, 1 л/мин (степень смешения потоков аргона в факеле 0 %); расход анализируемого раствора 1 мл/мин; эффективность распылительной системы 2 % и $T=7500$ К. Расчет показывает, что линейная зависимость произведения $[C_{e,u}(Me) p(Me_i^+)]$ от относительной атомной массы детектируемого иона m также хорошо прослеживается для приборов ELAN 6000 с пневматическим (коэффициент корреляции $r=0.81$) [28] и ультразвуковым распылением ($r=0.69$) [29], SPECTROMASS ($r=0.84$) [30], ULTRA MASS 700 ($r=0.73$) [31] (рис.3) и др.

Очень интересно было посмотреть, как выполняется установленная зависимость для других плазмообразующих газов. Мы выполнили термодинамическое моделирование для гелиевого ICP-MS в соответствии с экспериментальными условиями, применяемыми в работах [25, 26] для определения 4 групп элементов, существенно различающихся по эффективности атомизации и ионизации в плазме разряда. Авторы [25, 26] проводят такое группирование с целью достижения лучших пределов обнаружения элементов. Для этого, варьируя прикладываемую радиочастотную мощность и скорость потока гелия, подающего аэрозоль, они достигали, в конечном счете, резкого изменения температурных условий атомизации и ионизации элементов в центральном канале гелиевой ICP. Для расчетов мы приняли эффективность ультразвукового распыления 10 %

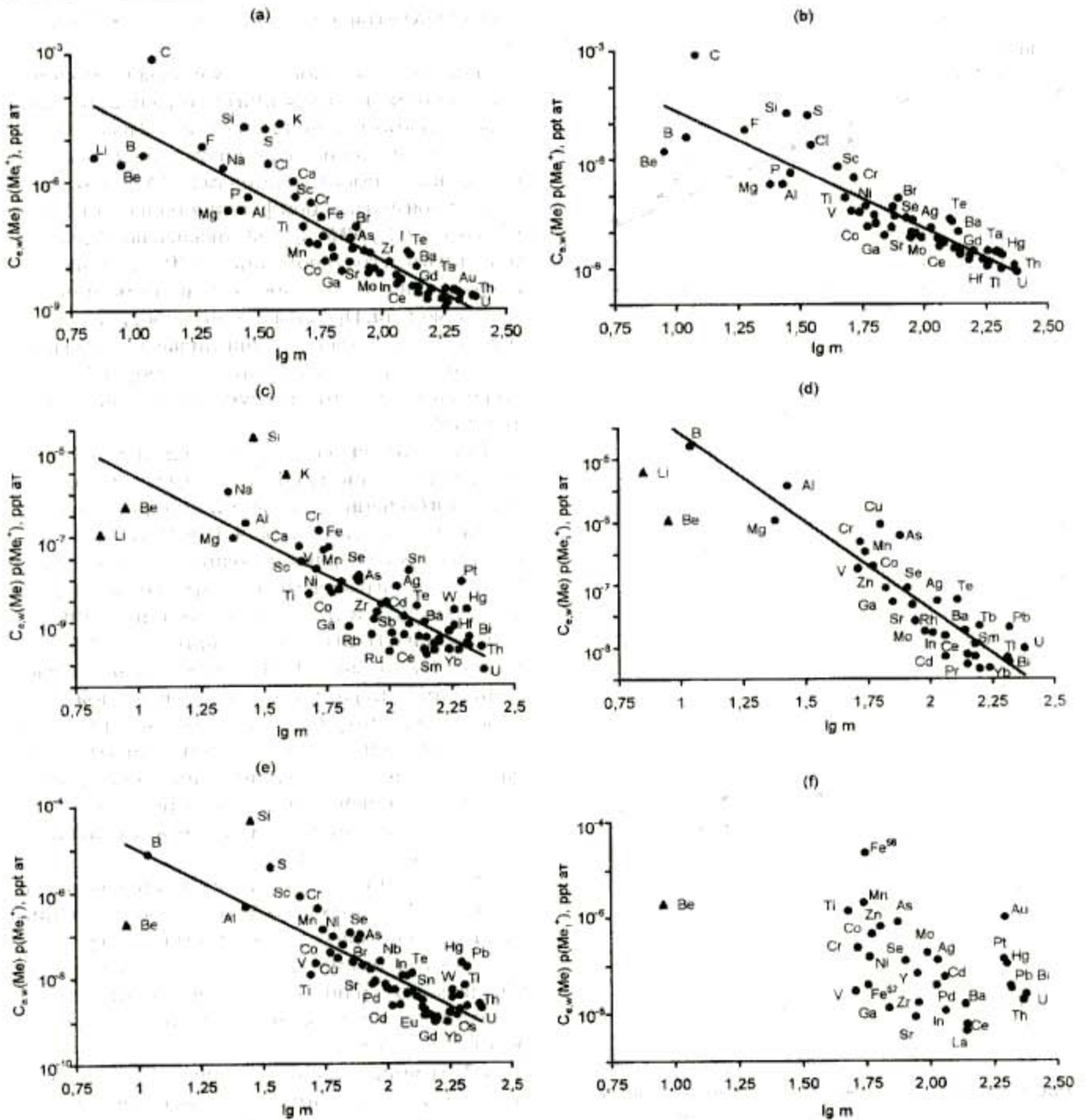


Рис.3. Изменение показателя $[C_{n,w}(Me) p(Me)^{-1}]$ в зависимости от относительной атомной массы детектируемого иона m при расчетной температуре 7500 К для различных приборов ICP-MS: ELAN 5000 (а), ELAN 6000 с пневматическим (б) и ультразвуковым (с) распылением, SPECTROMASS (д), ULTRA MASS 700 (е) и воздушного ICP-MS [32] (ф)

и эффективность десольватации аэрозоля 90%. Из рис. 4 видно, что для группы легкоионизируемых элементов линейная зависимость между $[C_{n,w}(Me) p(Me)^{-1}]$ и m выполняется уже при 3000 К и далее сохраняется в широком температурном диапазоне (рассмотрено до 10000 К).

Для группы трудноатомизируемых элементов

при температуре 3000 К, как и ожидалось, данная зависимость для гелиевого ICP-MS не выполняется, но уже при $T=6000$ К (экспериментально повышается мощность разряда и снижается поток гелия, подающего аэрозоль), достигается очень хорошая линейная зависимость с коэффициентом корреляции 0,9 (рис.4).

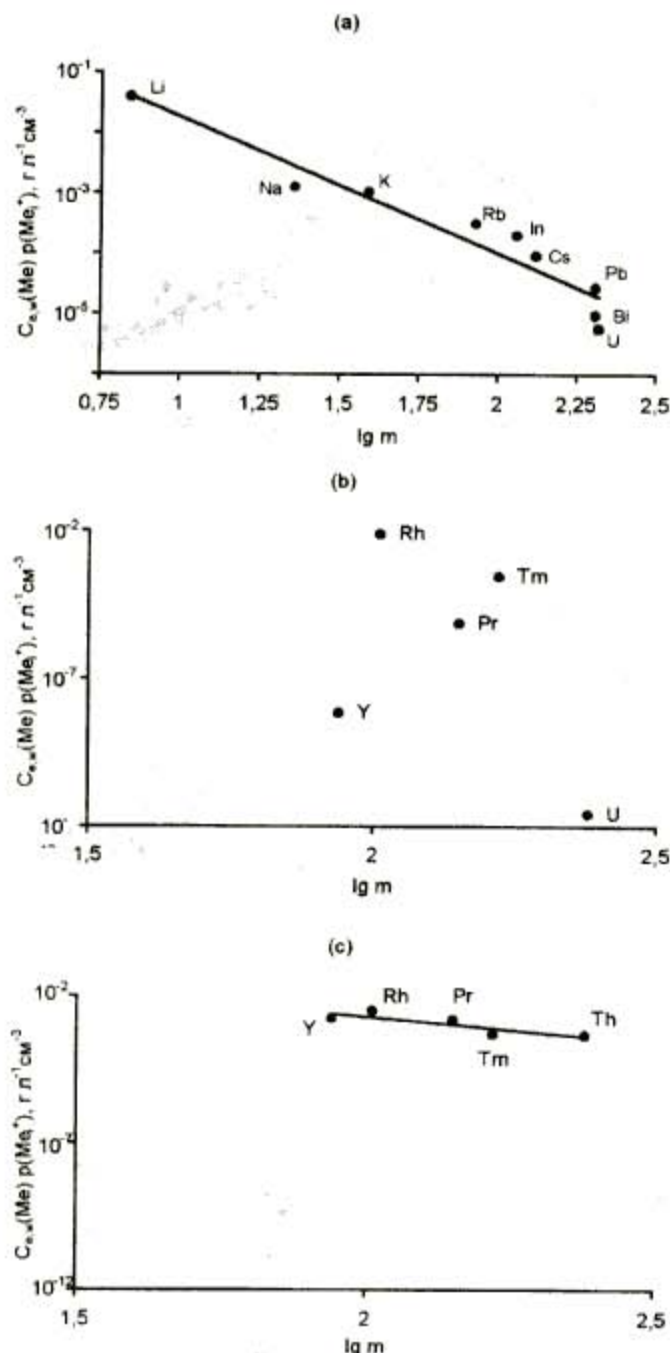


Рис.4. Изменение показателя $[C_{e,ion}(Me) p(Me_i^+)]$ в зависимости от относительной атомной массы детектируемого иона m для гелиевого ICP-MS. Группа легкоионизируемых элементов при $T=3000$ К (а), группа трудноатомизируемых элементов при $T=3000$ К (б) и $T=6000$ К (с)

Пробные расчеты для воздушного ICP-MS в соответствии с условиями работы [32], где впервые были получены экспериментальные пределы обнаружения такого источника ионов, также показывают наличие этой зависимости (рис.3, f). Однако для окончательного заключения, по нашему мнению, нужен более надежный набор экспериментальных данных по пределам обнаруже-

ния или чувствительности определения элементов S.

Таким образом новые результаты термодинамического моделирования состава центрального канала аргоновой и гелиевой ICP и сопоставление их с экспериментальными пределами обнаружения элементов методом ICP-MS по расчетно-экспериментальной функциональной зависимости $[C_{e,ion}(Me) p(Me_i^+)] = f(m)$ показывают близость условий в центральном канале ICP к условию ЛТР и правильность разработанной термодинамической модели. Предложенная расчетная модель может быть весьма полезна также для повышения точности градуирования приборов ICP-MS при многоэлементном полуколичественном анализе [33].

Еще одним способом проверки адекватности модели мы считаем [34] расчеты для случая присутствия больших содержаний матричного элемента. Плотность электронов в ICP определяется температурой разряда, исходным соотношением концентраций рабочего газа, паров воды, матричного элемента и потенциалами ионизации составляющих. Наш расчет для аргонового ICP при $T=7500$ К показывает [34], что наибольшие изменения концентрации электронов возможны в присутствии матриц с потенциалом ионизации менее 8 эВ и вполне могут обнаруживаться для матриц с потенциалом ионизации до 11-12 эВ. А изменение концентрации электронов может вызвать смещение равновесия ионизации аналита и других элементов в ICP.

Мы выполнили [34] большую серию расчетов по влиянию разных параметров (концентрация натрия, эффективность введения пробы и растворителя, степень смешения аргона, температура ICP) на парциальное давление ионов аналитов с разными потенциалами ионизации. Согласно результатам этих расчетов:

1. Матричные ионизационные влияния в ICP должны резко увеличиваться при понижении температуры плазмы, особенно в случае холодной плазмы.
 2. Праницей обнаружения матричных ионизационных влияний в нормальной ICP является температура 7500 К.
 3. Матричные влияния увеличиваются с повышением эффективности введения пробы.
 4. Матричные влияния должны повышаться при осушении аэрозоля.
 5. Легкоионизируемые аналиты менее подвержены матричным влиянием, чем трудноионизируемые.
- Эти результаты подтверждаются многочис-

ленными экспериментальными данными [34].

Смещение ионизационного равновесия в ICP в присутствии матрицы должно изменять регистрируемые ионные токи в масс-анализаторе. Это должно быть наиболее значимым при температурах менее 7500 К для общего ионного тока и токов матричных ионов. К сожалению, таких прямых экспериментальных измерений немного. Мы воспользовались данными работы [10], где изучено влияние нескольких матриц. Исходные условия наших расчетов полностью соответствовали экспериментальным условиям данной работы. Результаты расчета вклада различных матричных ионов (Na^+ , Mg^+ , Cl^+ , Br^+ , I^+) а также ионов Ar^+ (без матрицы) в общий ионный ток наиболее близки к экспериментальным данным при расчетной температуре менее 7500 К и степени смещения потоков аргона в факеле 0 % [34]. Это не удивительно, так как, согласно газодинамическим расчетам [35, 36], в отверстие сэмплера захватывается поток разряженной горячей плазмы, определяемый ~8 диаметрами отверстия. Это соответствует только центральному потоку аргона, подающему аэрозоль. Экспериментальные измерения сигналов в ICP-MS подтверждают, что смещение отверстия сэмплера в пределах одного миллиметра уже резко ослабляет интенсивность сигналов компонентов пробы [35] при расходе аргона 1.0 л/мин.

Однако в многочисленных современных работах [37-42 и др.] по матричным влияниям в методе ICP-MS утверждается, что матричные ионы не могут значимо изменить общий ионный ток. При этом все авторы ссылаются на работу [43]. Авторы [36, 43] оценили расчетно общий ионный ток через скиммер в 1500 мкА, в предположении, что кинетическая газовая температура в плазме составляет 5000 К, температура ионизации 7500 К, а степень ионизации аргона 0,1 %. Согласно экспериментальным измерениям [43] отличие в ионных токах через сэмплер при введении 0,04 М урана (ионный ток 20 мкА) и просто воды (6 мкА) значительно (14 мкА), но оно составляет менее 1 % оцененной величины тока. Следовательно, по мнению этих авторов, вклад матричных ионов в полный ионный ток очень мал, а тяжелые ионы (в данном случае – урана) практически полностью вытесняют из ионного потока все более легкие ионы.

Однако зарегистрированные температуры ионизации и электронов на оси ICP обычно составляют менее 7500 К: например, по данным измерений [44] $T_e=6000-7000$ К, [45] - $T_e=5000-6000$ К. Следовательно, мы должны учитывать

моделью возможность проявления в аналитической зоне данного диапазона температур. Для газодинамических условий, принятых в работах [36, 43] и при $T_e=6000$ К ($\delta(\text{Ar})=0.002$ % по нашим расчетам) расчетный ионный ток через скиммер составляет только 32 мкА, в то время как при $T_e=7500$ К ($\delta(\text{Ar})=0.065$ % по нашим расчетам) ионный ток действительно должен быть очень большим (1040 мкА). Резкое уменьшение ионного тока через скиммер при понижении температуры происходит за счет снижения степени ионизации аргона (табл.2). Таким образом, при температуре ионизации 6000 К расчетные значения тока через скиммер уже близки к экспериментальным. Это предполагает возможность наблюдения значительного изменения общего ионного тока в присутствии матричных ионов не только за счет эффектов пространственного заряда, но и из-за смещения ионизационного равновесия в ICP.

Термодинамическое моделирование полного состава плазмы показывает, что при температуре 7500 К значимое изменение концентрации электронов возможно только для лития при концентрации этого матричного элемента около 3 г/л (табл.3). Однако при температуре 6000 К значимое изменение концентрации электронов должно наблюдаться для таких тяжелых элементов, как уран и таллий (табл.3), обычно рассматриваемых в таких примерах [37, 46]. Это подтверждает результаты работы [10], утверждавших, что введение высоких концентраций матричных ионов изменяет значимо ионный ток, а отсутствие матричных влияний можно оценить по малому отношению матричных ионов к суммарному числу ионов или воспроизводимости ионного тока от пробы к пробе.

Эти данные позволяют критически рассмотреть результаты моделирования траекторий ионного пучка после скиммера в присутствии матрицы [37, 43, 46 и др.], поскольку во всех расчетах не учитывался вклад матричных ионов.

Таким образом, термодинамическое моделирование позволяет рассчитывать полный состав ICP, а следовательно, и говорить количественно об исходном составе транспортируемого ионного пучка. Матричные эффекты, проявляемые в ионном пучке, связаны с изменением ионного тока I , кинетической энергии V и массы основных ионов m в пучке в результате эффекта пространственного заряда. Исходя из перверанса ионного луча, максимальный ионный ток I_{max} , который можно сфокусировать в пучке диаметром D на расстоянии L , зависит от следующего соотношения [36]:

Таблица 3

Концентрация электронов $N(e)$ и вклад матричных ионов в общий ионный ток $\rho(Mt^+)/N(e)$ для различных составов аргоновых ИСП

Состав ИСП	$N(e)$, см ⁻³		$\rho(Mt^+)/N(e)$, %	
	6000 К	7500 К	6000 К	7500 К
Аргон	$0.28 \cdot 10^{14}$	$0.64 \cdot 10^{15}$	-	-
Аргон + вода	$0.33 \cdot 10^{14}$	$0.67 \cdot 10^{15}$	-	-
Аргон + вода + 3 г/л лития	$0.21 \cdot 10^{15}$	$0.77 \cdot 10^{15}$	100	22
Аргон + вода + 3 г/л таллия	$0.37 \cdot 10^{14}$	$0.68 \cdot 10^{15}$	19.4	0.83
Аргон + вода + 0,04 М урана	$0.43 \cdot 10^{14}$	$0.68 \cdot 10^{15}$	41.8	2.2

$$I_{max} = 0.9 (m/z)^{-1/2} V^{3/2} D^2 L^{-2}$$

В этом случае результаты термодинамического моделирования позволяют количественно определить изменение величины ионного тока $I = \sum q \rho(Me^+)_j$ (q – электрический заряд и $\rho(Me^+)_j$ – парциальное давление ионов j -го элемента), кинетической энергии и соотношения массы к заряду (m/z) для компонентов ионного пучка в присутствии матрицы, т. е. сделать выводы о степени расширения ионного пучка и перейти к созданию количественной физической модели потерь ионов аналита в пучке транспортируемых ионов.

Например, расчет для аргоновой плазмы показывает (рис. 5), как изменяется концентрация электронов ($N(e)$ в данных условиях пропорциональна ионному току) и средняя масса ионов

$$m_{middle} = \sum_j \frac{\rho(Me^+)_j}{N(e)} m(Me)_j$$

в зависимости от концентрации разных матричных элементов ($m(Me)_j$ – относительная атомная масса ионов элемента j -го сорта). Степень влияния матрицы возрастает при понижении температуры. Характер изменения средней массы ионов должен быть разным для матриц, имеющих атомную массу меньше или больше, чем аргон. В случае гелиевой плазмы поведение совершенно отлично (рис. 6): для любых матриц должно наблюдаться только увеличение средней массы ионов в пучке, что может привести к повышению кинетической энергии ионов в пучке и I_{max} . В этом случае должно наблюдаться возрастание ионного сигнала аналита, что подтверждается экспериментально [47].

Таким образом, равновесное термодинамическое моделирование подтверждается многочисленными экспериментальными результата-

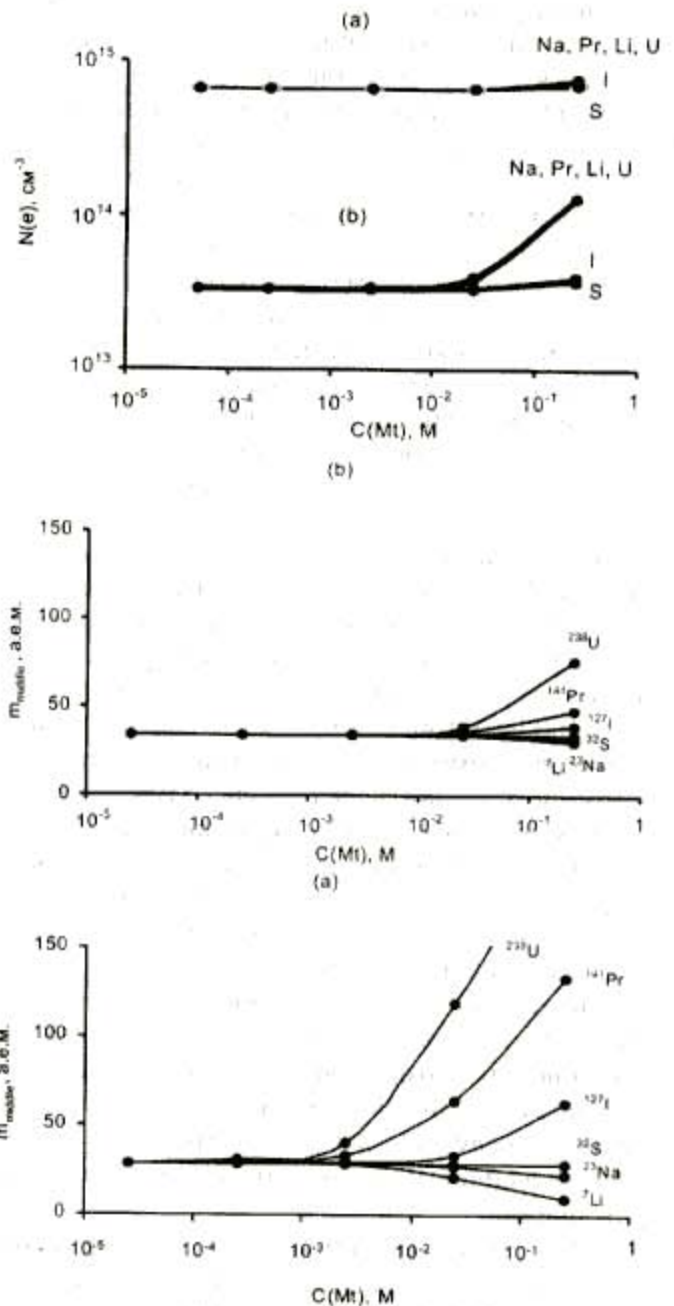


Рис.5. Изменение концентрации электронов $N(e)$ и средней массы ионов m_{middle} в аргоновом ИСП в зависимости от концентрации матричного иона при температурах 6000 К (а) и 7500 К (б)

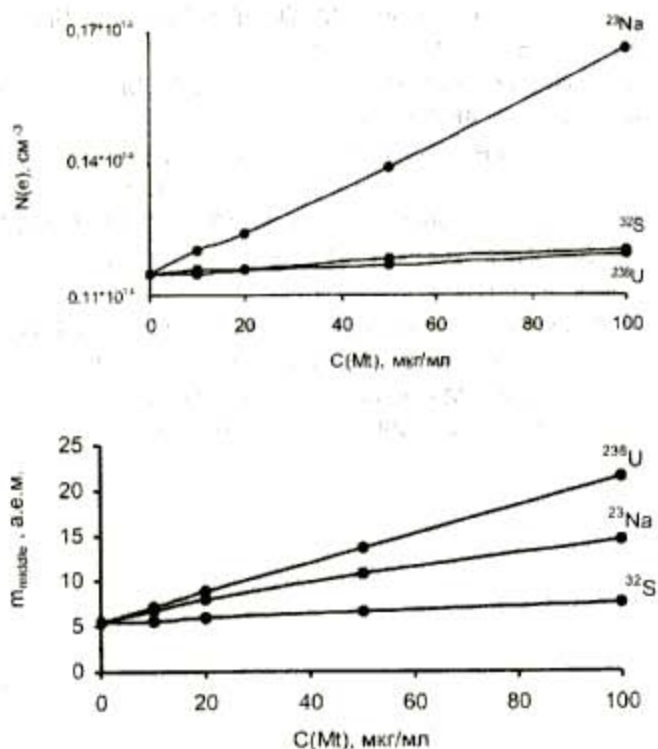


Рис.6. Изменение концентрации электронов $N(e)$ и средней массы ионов $m_{\text{ион}}$ в гелиевом ICP в зависимости от концентрации матричного иона при температуре 6000 К

ми, решает поставленные задачи и имеет хорошие перспективы для развития в применении к ICP-MS и ICP-AES.

ЛИТЕРАТУРА

- Герасимов Т.И., Карташева М.А., Петров С.Я. Высокочастотный индуктивно-связанный разряд в эмиссионном спектральном анализе. Л.: Наука, 1987. С.12.
- Петров С.Я. Физические аспекты атомного эмиссионного спектрального анализа. Вильнюс: Изд-во ИФ АН ЛитССР, 1988. С.34.
- Белазарас А., Нашленас Э. Физические аспекты атомного эмиссионного спектрального анализа. Вильнюс: Изд-во ИФ АН ЛитССР, 1988. С.48.
- Goldfarb V.M., Goldfarb H.V. Spectrochim. Acta. 1985. V.40B, №.1/2. P.177.
- Paik S.H., Pfender F. ICP Inform. Newsletter. 1993. V.18, №.9. P.574.
- Сукач Ю.С. Высокочастотный индуктивно-связанный разряд в эмиссионном спектральном анализе. Л.: Наука, 1987. С.41.
- Mostaghimi J., Prouls P., Boulos M.I., Barnes R. Spectrochim. Acta. 1985. V.40B, №.1/2. P.153.
- Gray A.L. Spectrochim. Acta. 1986. V.41B, №.1/2. P.151.
- Houk R.S. Anal. Chem. 1986. V.58, №.1. P.97A.
- Olivares J.A., Houk R.S. Anal. Chem. 1986. V.58, №.1. P.20.
- Hieftje G.M., Rayson G.D., Olesik J.W. Spectrochim. Acta. 1985. V.40B, №.1/2. P.167.
- Glavin G.G. ICP Information Newsletter. 1992. V.17, №.12. P.807.
- Заякина С.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1986. 260 с.
- Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Наука, 1994. 352 с.
- Пупышев А.А. Дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург: УГТУ, 1994. 551 с.
- Пупышев А.А., Луцак А.К., Музгин В.Н.//Ж. аналит. химии. 1998. Т.53, №7. С.713.
- Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 248 с.
- Eriksson G., Rosen E.//Chem. Scripta. 1973. V.4, №.5. P.193.
- HSC Chemistry For Windows. Version 1.10. Outokumpu research. Finland. 1993.
- Turnball A.G.//CALPHAD. 1983. V.7, №.2. P.137.
- Пупышев А.А., Музгин В.Н., Москаленко Н.И., Шалкаускас Ю.С.//Ж. аналит. химии. 1990. Т.45, №12. С.2389.
- Пупышев А.А., Музгин В.Н., Васильева Н.Л., Костенко Т.К., Мельникова Е.К.// Ж. аналит. химии. 1992. Т.47, №8. С.1278.
- Huang M., Lehn S.A., Andrews E.J., Hieftje G.M.// Spectrochim. Acta. 1997. V.52B. P.1173.
- Лидин Р.А., Андреева М.М., Молочко В.В. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 319 с.
- Nam S.H., Zhang H., Cai M., Lim J.-S., Montaser A.// Fresenius J. Anal. Chem. 1996. V.355. P.510.
- Zhang H., Nam S.H., Cai M., Lim J.-S., Montaser A.// Appl. Spectr. 1996. V.50, №.4. P.427.
- Проспект фирмы Перкин-Эльмер: Сравнение пределов обнаружения элементов, достигаемых на приборах фирмы Перкин-Эльмер. Perkin-Elmer, 1995.
- The Guide to Techniques and Applications of atomic Spectroscopy. Perkin-Elmer, 1997. P.5.
- Interface Perkin-Elmer. 1996. №.8. P.5.
- Detections Limits for Water analysis with Spectromass-ICP. Spectro. 1997.
- Typical detections limits for ULTRA-MASS ICP-MS. ICP-MS. At Work N.8. Varian Australia Pty Ltd. Mulgrave, Victoria, Australia. 1996.
- Uchida H., Ito T. J.//Anal. Atom. Spectrometry. 1997. V.12, P.913.
- Bayon Maria Montes, Alonso J. Ignacio Garsia, Sanz-Medel A.//J. Anal. Atom. Spectrometry. 1998. V.13. P.1027.
- Пупышев А.А., Луцак А.К.//Ж. аналит. химии. 1998.

- T.53, №11. С.1141.
35. Douglas D.J., French J.B.//*J. Anal. Atom. Spectrometry*. 1988. V.3. P.743.
36. Niu H., Houk R.S.//*Spectrochim. Acta*. 1996. V.51B. P.779.
37. Tanner S.D.//*Spectrochim. Acta*. 1992. V.47B, №.6. P.809.
38. Chen Y., Farnsworth P.B.//*Spectrochim. Acta*. 1997. V.52B. P.231.
39. Chen Xiaochan, Houk R.S.//*Spectrochim. Acta*. 1996. V.51B. P.41.
40. Tanner S.D., Douglas D.J., French J.B.//*Appl. Spectr.* 1994. V.48. P.1373.
41. Tanner S.D., Cousins L.M., Douglas D.J.//*Appl. Spectr.* 1994. V.48. P.1347.
42. Chambers D.M., Poehiman J., Yang P.//*Spectrochim. Acta*. 1991. V.46B. P.741.
43. Gillson G.R., Douglas D.J., Fulford J.E., Halligan K.W., Tanner S.D.//*Anal. Chem.* 1988. V.60. 1472.
44. Furuta N.//*Spectrochim. Acta*. 1985. V.40B. P.1013.
45. Sesi N.N., Hieftje C.M.//*Spectrochim. Acta*. 1996. V.52B. P.1601.
46. Inductively coupled plasma mass spectrometry. Edited by A.Montaser. Wiley-VCH. New-York et al., 1998. P.659.
47. Nam S.-H., Masamba W.L.R., Montaser A.//*Spectrochim. Acta*. 1994. V.49B, №.12-14. P.1325.

* * *