



ОБРАЗОВАНИЕ ДВУХЗАРЯДНЫХ АТОМНЫХ ИОНОВ В ПЛАЗМЕ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОГО РАЗРЯДА

А.А.Пупышев, Е.В.Семенова
 Уральский государственный технический университет
 620002, Екатеринбург, Мира, 19
 e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

Рассмотрены экспериментальные и теоретические работы по изучению образования дважды заряженных ионов M^{2+} в плазме индуктивно-связанного разряда (ICP). Теоретически изучена эффективность образования ионов M^{2+} в ICP. Установлен круг элементов, в наибольшей степени образующих ионы M^{2+} . Рассчитаны суммы по состояниям и значения приведенного термодинамического потенциала атомов, одно- и двукратно заряженных ионов элементов с наиболее низкими значениями второго потенциала ионизации. С использованием уравнения Саха и методом термодинамического моделирования рассчитаны эффективности образования атомов, одно- и двукратно заряженных ионов выбранной группы элементов в ICP. Проведено сопоставление расчетов, выполненных различными способами для разных термодинамических систем, а также с опубликованными экспериментальными и теоретическими данными. Показана правильность полученных расчетных данных и возможность их применения для прогнозирования эффективности образования ионов M^+ и M^{2+} в ICP и других спектральных источниках. Установлены причины расхождений экспериментальных и теоретических данных по значениям эффективности образования ионов M^{2+} в ICP.

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

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

Автор более 190 печатных работ.

Семенова Екатерина Витальевна в 2000 г. с отличием закончила кафедру “Физико-химические методы анализа” УГТУ, специализация: инженер-аналитик.

Автор 3 опубликованных работ.

Введение. Плазма индуктивно-связанного разряда широко используется как источник возбуждения спектров в методе атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP-AES) и источник ионов в методе масс-спектрометрии (ICP-MS). Высокая температура аналитической зоны данного разряда (6000–8000 К) позволяет практически полностью атомизировать все элементы Периодической таблицы и эффективно ионизировать элементы с первым потенциалом ионизации до 10 эВ [1-3]. Кроме того, в индуктивно-связанной плазме (ICP) возможно образование двухзарядных ионов для элементов, имеющих, по мнению разных авторов, самые низкие вторые потенциалы ионизации [1, 4-6], суммы [7] или разности [8] второго и первого потенциалов ионизации атомов.

Как отмечается в работе [4], наименьший вто-

рой потенциал ионизации имеет барий ($EII(Ba) = 10.00$ эВ), затем идут стронций ($EII(Sr) = 11.03$ эВ) и легкие редкоземельные элементы (La, Ce, Pr). Именно для этих элементов, а также кальция, чаще всего наблюдают в методе ICP-MS появление двухзарядных атомных ионов M^{2+} [4, 9]. Но уже для свинца ($EII(Pb) = 15.03$ эВ), магния ($EII(Mg) = 15.03$ эВ) и марганца ($EII(Mn) = 15.64$ эВ) интенсивность ионных пиков M^{2+} мала [9].

С целью выделения элементов, для которых образование дважды заряженных ионов в индуктивно-связанной плазме (ICP) наиболее вероятно, в некоторых случаях даже были введены количественные показатели. По мнению исследователей, это явление характерно для элементов M , имеющих второй потенциал ионизации $EII(M)$ менее 12 эВ [10], 15 эВ [4], 15.76 эВ [9, 11], 17 эВ [12]. Большинство элементов Периодической таблицы имеют $EII(M) > 15$ эВ и, следовательно, количество двухзарядных ионов M^{2+} для них должно быть пренебрежимо мало [4].

Граничное значение $EII(M) = 15.76$ эВ соответствует первому потенциалу ионизации плазмообразующего газа - аргона $EI(Ar)$ [13]. Исходя из этого критерия, в число потенциально опасных по образованию двухзарядных ионов попадает треть элементов Периодической таблицы [9]. Если для

элемента $EII(M) > 15.76$ эВ, то наблюдать в масс-спектре ICP двухзарядные ионы обычно мало вероятно [9], но возможно, так как их доля составляет обычно менее 0,1% [11].

Однако при использовании подобных критериев нужно, конечно, учитывать концентрацию данного элемента в плазме разряда. Например, для матричных элементов, концентрация которых в пробе и, следовательно, в плазме выше на 4-6 порядков и более, чем обычно определяемых примесных элементов, возможно наблюдение дважды заряженных ионов даже для элементов с $EII(M) > 15.76$ эВ. Для аргона как основного компонента ICP (при концентрации элемента M в растворе 1 ppm соотношение концентраций ионов $M^+/Ar^+ \sim 10^{-6}$), можно наблюдать ионы Ar^{2+} при $m/z = 20$ (соотношение массы к заряду иона), несмотря на то, что $EII(Ar) = 27.63$ эВ [13]. Отмечается, что с использованием приборов ICP-MS высокого разрешения наблюдаются масс-спектры ионов Ar^{4+} и даже Ar^{5+} [14].

В обычных операционных условиях ICP-MS максимальное содержание ионов M^{2+} по отношению к однозарядным атомным ионам M^+ (M^{2+}/M^+) составляет (табл. 1) от 0,5–5% [1, 5, 7, 8, 11, 12, 14–17, 19, 21, 22, 25–27, 29, 30, 33–39], до 10–20% [4, 18, 20, 23, 32] и даже 40–60% [6, 9, 24, 28, 31, 40].

Таблица 1

Максимальный уровень содержания дважды заряженных ионов M^{2+}/M^+ , экспериментально обнаруживаемых с использованием различных приборов ICP-MS. Работы приведены в порядке даты опубликования

Литература	Прибор ICP-MS	M^{2+}/M^+ , %
15	Sciex Instruments	< 2
16	ELAN 250	Sr - 0,15
11		Ce - 0,35
17	Sciex Instruments	Индуктор с заземленным центральным отводом: Ag < 0,00001; Ba - 3; Ce - 3; Pb - 0,004
9		U - 60, Ce > 40, Th > 30
18	ELAN 250	Ba - 19; Ce - 9
19	VG PlasmaQuad	Обычное подключение индуктора: Cs - 0,2; Ba - 3,2; Pb - 0,08; Sm - 1,1
7	ELAN 250	Ba - 0,54
20	Лабораторного изготовления	Au - нет; Ba - 12,5; Ce - 4,91; Mo - 0,026, Pb - 0,0525; Sr - 6,07; Ti - нет; U - 11,8; Zr - 0,374
21	Лабораторного изготовления	Обычное подключение индуктора: Cs - 0,00055; Ba - 4,1; Pb - 0,042; Sm - 0,79
5	VG PlasmaQuad	Ba < 2; Cd < 0,5; Ce < 3; Pb < 0,1; Sr < 3; W < 0,2
12	VG PlasmaQuad	Ba - 2
22	Elan 250	Индуктор с заземленным центральным отводом: Ba - 2,7; Cs < $5 \cdot 10^{-2}$; Pb - 0,004; Sm - 0,34
23	Лабораторного изготовления	27 МГц: Ba - 11,7; Ce - 9,10; Mo < 0,004; Pb - 0,02; Sr - 1,59; U - 11,9; 40 МГц: Ba - 21,9; Ce - 17,1; Mo - 0,017; Pb - 0,076; Sr - 5,82; U - 14,0

Литература	Прибор ICP-MS	M^{2+}/M^+ , %
24	Лабораторного изготовления	Обратное подключение индуктора: Ba - 27; Ce - 12; Sr - 3,5; U - 4,5 Индуктор с заземленным центральным отводом: Ba - 40; Ce - 27; Sr - 1,2; U - 22
6	Лабораторного изготовления	С системой десольватации аэрозоля: Ba - 24; Ce - 18; Sr - 5; U - 12. С водоохлаждаемой распылительной камерой: Ba - 15; Ce - 13; Sr - 4,2; U - 6,7
8		Ba - 3; Ce - 0,8; La - 1; Pb - 0,025; Sr - 0,8; Y - 0,2; Zr - 0,2
25	VG PlasmaQuad	Ba - 2
26	ELAN 500	Ba < 2,2
27	ELAN 5000	Ba - 1,2
28	PMS 2000	Без системы защиты от вторичного разряда: Ba - 50; с защитной системой: Ba < 0,5
29	PMS 2000	Ba < 0,15
30	UltraMass 700	Ba - 3; Be - незначительно
31	SPQ 8000 A	Без защитной системы снижения плазменного потенциала в аргоновой плазме: Ba - 70; Pb - 0,2; Y - 6; в воздушно-аргоновой плазме: Ba - 7; Pb - 0,2; Y - 0,2
32	ELAN 5000	27 МГц; Ba > 6. 40 МГц; Ba < 2
33	HP 4500	Ce - 1,42; Dy - 0,77; Er - 0,41; Eu - 0,27; Gd - 0,6; Ho - 0,33; La - 0,83; Lu - 0,11; Nd - 0,73; Pr - 0,5; Sm - 0,59; Tb < 0,0001; Tm - 0,66; Y - 0,23; Yb - 0,6
34	Agilent 7500i	Ce ≤ 3
35	Agilent 7500s	Ce ≤ 2
36	Element 2	Ba < 3
37	Spectromass 2000	Ce - 1

Наличие в ICP ионов M^{2+} определяемых элементов снижает, в случае метода ICP-MS, интенсивность аналитического сигнала ионов M^+ данных элементов и, следовательно, ухудшает их пределы обнаружения. Считается, что только если $M^{2+}/M^+ < 5\%$, тогда снижение в интенсивности пика M^+ незначительно и практически не влияет на результаты анализа [9]. Но, с другой стороны, присутствие ионов M^{2+} сопутствующих элементов, особенно, если их концентрации в пробе высоки, приводит к появлению спектральных помех [18, 41]. Например, наблюдается прямое спектральное наложение $^{48}\text{Ti}^{2+}$ на $^{24}\text{Mg}^+$, $^{88}\text{Sr}^{2+}$ на $^{44}\text{Ca}^+$ (этот изотоп наиболее подходит для определения кальция, так как $^{40}\text{Ca}^+$ полностью перекрывается основным изотопом аргона), $^{138}\text{Ba}^{2+}$ на $^{69}\text{Ga}^+$ (основной изотоп галлия) и др. Во многих случаях происходит только частичное перекрытие ионных пиков от изотопов с нечетными массами M^{2+} [7]. Особенно ощутимо это проявляется в традиционно используемых приборах ICP-MS с квадрупольными масс-анализаторами, имеющими низкое разрешение. Наложения ионных пиков от матричных элементов могут быть

значительными, даже когда соотношение концентраций их ионов составляет $M^{2+}/M^+ = 10^{-4}$ и менее. Поэтому интенсивность пиков M^{2+} во всех случаях должна быть минимизирована.

В современных приборах ICP-MS показатель M^{2+}/M^+ является основным для характеристики технических возможностей приборов и устанавливается по $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+ = 1\%$ [37], $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+ = 2\%$ [35], $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+ = 3\%$ [34], $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+ < 3\%$ [36] и др. По соотношению M^{2+}/M^+ указанных элементов обычно идет настройка рабочего режима приборов ICP-MS [26].

Постановка задачи. При разработке конкретных методик анализа методом ICP-MS необходимо обязательно учитывать возможность появления спектра ионов M^{2+} и при этом нужно ориентироваться на закономерности их образования в ICP.

На рис. 1 сопоставлены экспериментально полученные отношения концентраций двухзарядных атомных ионов к однозарядным M^{2+}/M^+ в зависимости от суммы первого и второго потенциалов ионизации атома $[EI(M) + EII(M)]$ (пересчита-

но нами с использованием значений $EI(M)$ и $EII(M)$ из [13]).

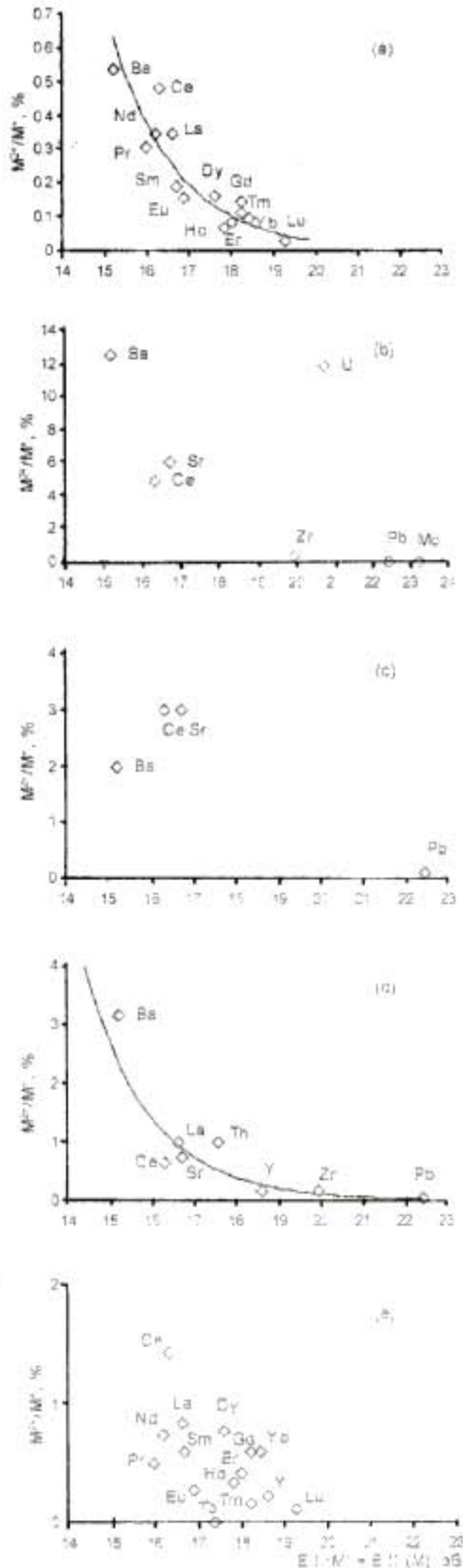


Рис.1. Экспериментальные соотношения концентраций ионов M^{2+}/M^+ в зависимости от суммы первого и второго потенциалов ионизации атомов $[EI(M)+EII(M)]$ [13]: а - [7]; б - [20]; в - [5]; д - [8]; е - [33]

Эти наиболее полные данные получены разными авторами на различных приборах ICP-MS, как в первые годы развития метода (рис. 1.а - 1.с) [5, 7, 20], то есть для не слишком совершенных приборов, так и в недавнее время (рис. 1.д, 1.е) [8, 33], с использованием надежных коммерческих приборов ICP-MS. Из сопоставления графиков видно, что общий вид функциональной (f) зависимости $M^{2+}/M^+ = f[EI(M) + EII(M)]$ по данным [7, 8] (рис. 1.а и 1.д) прослеживается достаточно определенно. Однако, подобное трудно сказать о функциональной зависимости по данным [5, 20, 33] (рис. 1.б, 1.с и 1.е), где наблюдается существенный разброс результатов. Кроме того, обращает внимание значительное различие в значениях M^{2+}/M^+ , полученных в разных экспериментах (табл. 1, рис. 1).

Изучение литературных данных по образованию ионов M^{2+} в ICP показывает, что наблюдение наиболее высоких соотношений M^{2+}/M^+ (табл. 1) связано с возникновением вторичного разряда (пробоя) между плазмой, имеющей определенный потенциал, и заземленным пробоотборным конусом (пинч-разряд [10]). Потенциал плазмы зависит от состава плазмы и скорости потока аргона [42], мощности разряда, расстояния между пробоотборным конусом и индуктором, а также конструкции и способа подключения индуктора. Соотношение M^{2+}/M^+ определяется энергией ионов, возрастает с повышением потенциала плазмы [42] и, в случае появления вторичного разряда в интерфейсе, увеличивается с ростом скорости центрального потока аргона и (или) уменьшением мощности разряда [5, 9-11, 28, 34, 39, 42]. При устранении вторичного разряда зависимость M^{2+}/M^+ от скорости центрального потока аргона проходит через максимум [8]. Скорость аксиального потока аргона слабо влияет на соотношение M^{2+}/M^+ [8]. Снижение диаметра входного отверстия пробоотборного конуса увеличивает вероятность возникновения вторичного разряда [10, 25]. Так, например, сокращение диаметра с 1 мм до 0,4 мм в подобной конструкции прибора катастрофически увеличивало M^{2+}/M^+ для бария от 0,02 до 4,1 [25]. Давление в интерфейсе практически не влияет на соотношение M^{2+}/M^+ [5, 6].

В современных конструкциях приборов ICP-MS, использующих для снижения потенциала плазмы специальные защитные конструкции или способ подключения индуктора (физическое или схемное заземление центрального витка), вероятность возникновения вторичного разряда практически устранена и поэтому регистрируемый уровень дважды заряженных ионов, определяемый теперь прак-

тически только условиями ионизации элементов в ИСР, гораздо меньше (табл. 1) [28]. При этом соотношение M^{2+}/M^+ снижается с увеличением скорости центрального потока аргона [16, 18, 22, 27, 30, 32, 39, 43], подающего аэрозоль, и уменьшением вкладываемой мощности, что связано в обоих случаях с естественным снижением температуры центрального канала плазмы. Однако есть отдельные работы, не подтверждающие преимущество указанных технических решений. Так, например, авторы [24], сравнивая на одном приборе лабораторного изготовления индуктор, заземленный со стороны пробоотборного конуса (инвертный индуктор), и индуктор с заземленным центральным отводом, нашли, что в последнем случае эффективность образования ионов M^{2+} несколько выше. Но приведенные в работе [24] зависимости M^{2+}/M^+ от мощности плазмы и скорости центрального потока аргона свидетельствуют о том, что в данной конструкции прибора при использовании разных способов подключения индуктора вторичный разряд в интерфейсе не был устранен. Для прибора с инвертным индуктором также показано, что увеличение рабочей частоты генератора с 27,12 МГц до 40,68 МГц приводит к возрастанию доли ионов M^{2+} в плазме [23]. Авторы объясняют это явление более высокой кинетической энергией ионов в плазме при частоте 40,68 МГц. При этом также отмечается повышение интенсивности вторичного разряда в интерфейсе.

Снижение температуры распылительной камеры ведет к ослаблению M^{2+}/M^+ [12]. Этот факт авторы объясняют и подтверждают уменьшением кинетической энергии ионов при охлаждении центрального аргонового потока. С повышением водяной нагрузки на плазму снижается соотношение M^{2+}/M^+ [6]. По данным [44] в осевой части центрального канала плазмы Ce^{2+}/Ce^+ минимально и существенно возрастает в непосредственной близости к оси разряда. Это вновь связано с интенсивным охлаждением осевой части за счет процесса десольватации аэрозоля. По-видимому, данное обстоятельство является также причиной того, что соотношение M^{2+}/M^+ в системах с десольватацией аэрозоля является в 2-3 раза выше по сравнению с системой ввода с водоохлаждаемой распылительной камерой [6].

Однако в работе [8] наблюдали снижение соотношения Th^{2+}/Th^+ с ростом температуры распылительной камеры и достижение максимума Al^{2+}/Al^+ при определенной температуре камеры. Снижение температуры распылительной камеры сдвигает зону максимального соотношения M^{2+}/M^+ в направлении к пробоотборному конусу. В

[29] отмечается, что соотношение Ba^{2+}/Ba^+ ниже при использовании мембранного десольвататора, чем в случае охлаждаемой распылительной камеры. Авторы это связывают со снижением интенсивности вторичного разряда при уменьшении водяной нагрузки на плазму. В качестве второго объяснения авторы [29] выдвигают уменьшение эффективности ионизации в ИСР при более низкой водяной нагрузке, поскольку из воды производится меньше водорода, который, по мнению авторов, играет очень важную роль в процессе ионизации.

Известно, что эффективность образования дважды заряженных ионов может описываться уравнением Саха [45] и зависит от второго потенциала ионизации элемента, концентрации электронов и температуры ионизации. В некоторых работах с использованием данного способа сделана попытка рассчитать соотношение M^{2+}/M^+ для отдельных элементов (табл. 2) при определенной температуре T и концентрации электронов n_e . Согласие между расчетными и экспериментальными результатами наблюдается плохое [8], причем в ряде публикаций отмечается, что экспериментальные соотношения M^{2+}/M^+ ниже [1, 4, 12], чем рассчитанные по уравнению Саха.

Таблица 2

Расчетный уровень содержания дважды заряженных ионов M^{2+}/M^+ при различной температуре T и концентрации электронов n_e

Литература	T, K	n_e, m^{-3}	$M^{2+}/M^+, \%$
15	7000	$5 \cdot 10^{20}$	Pb - 0,004
22	7000	$5 \cdot 10^{20}$	Ba - 35; Cs - $5 \cdot 10^{10}$; Pb - 0,009; Sm - 5
17	7000	$5 \cdot 10^{20}$	Ag - $2 \cdot 10^{-7}$; Ba - 35; Ce - 8; Pb - 0,009
17	7800	$5 \cdot 10^{20}$	Ag - $9 \cdot 10^{-6}$; Ba - 228; Pb - 0,13
10	7500	$1 \cdot 10^{21}$	Th - 6
1	7500	$1 \cdot 10^{21}$	Ba - 9,9; Ca - 1; Ce - 2; Gd - 7,5; La - 11,1; Pb - 0,01; Pr - 11,1; Sm - 3,1; Sr - 4,2; Tm - 9,9; Yb - 8,7.

Расчетной информации явно мало для прослеживания основных закономерностей, сопоставления с экспериментом, прогнозирования и учета двукратной ионизации атомов в реальном источнике ИСР. Вероятной причиной значительного расхождения расчетных и экспериментальных результатов для M^{2+}/M^+ , по мнению авторов [8], является не только отклонение плазмы от терми-

ческого равновесия и наличие дополнительных механизмов ионизации во время и после экстракции, но также и то, что отношение M^{2+}/M^+ очень сильно зависит от экспериментальных параметров, например, установки ионных линз.

Наиболее систематизированные расчеты эффективности образования двухзарядных ионов M^{2+} сделаны в работе [1] (табл. 2) для ряда элементов, имеющих самые низкие значения $EII(M)$, с использованием среднестатистических экспериментальных условий ИСП ($T=7500\text{ К}$; $n_e = 1 \cdot 10^{21}\text{ м}^{-3}$) и сумм по состояниям из работы [46]:

$$\gamma(M) = \frac{M^{2+}}{M^{2+} + M^+ + M^0} \quad (1)$$

где M^0 , M^+ и M^{2+} – концентрация нейтральных атомов, одно- и двукратно заряженных атомных ионов элемента M .

Выполненное нами сопоставление значений $\gamma(M)$, полученных в этой работе [1], с данными по $EII(M)$ [13] (рис. 2.а) и $[EI(M) + EII(M)]$ [13] (рис. 2.б) показывает, что, хотя вид зависимостей практически одинаков, вновь отсутствует какая-то определенная функциональная связь, позволяющая надежно оценивать эффективность появления ионов M^{2+} в масс-спектре ИСП.

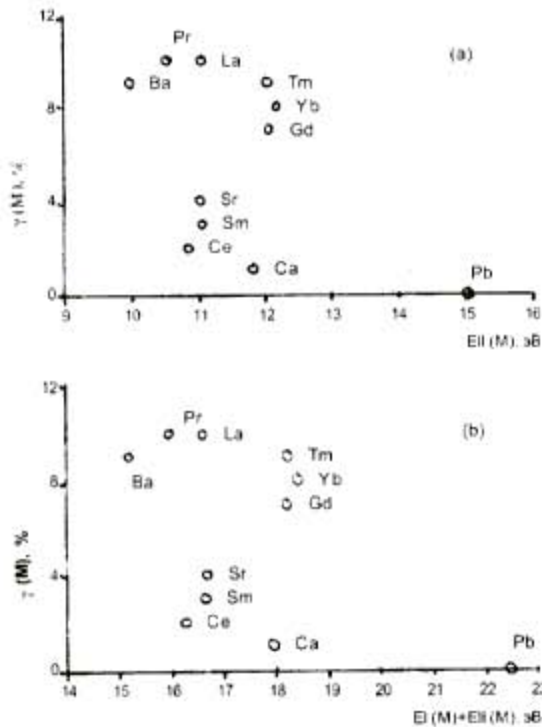


Рис. 2. Теоретическая эффективность образования двухзарядных ионов $\gamma(M)$ [1] в зависимости: а – от второго потенциала ионизации атома $EII(M)$ [13]; б – от суммы первого и второго потенциалов ионизации атома $[EI(M)+EII(M)]$ [13]

По нашему мнению, это связано с большими погрешностями расчетов и, в первую очередь, яв-

ными погрешностями определения сумм по состояниям дважды заряженных ионов. Авторы, проводившие расчеты, прямо указывают на отсутствие литературных данных сумм по состояниям ионов M^{2+} [1, 17, 20] и поэтому даже иногда для проведения теоретических оценок используют следующее приближение: соотношение сумм по состояниям двукратно и однократно заряженных ионов принимается равным единице [17].

Целью данной работы было теоретическое изучение эффективности образования двухзарядных атомных ионов M^{2+} в ИСП и оценка возможности прогнозирования этой величины для условий реальной многокомпонентной плазмы.

Элементы с максимальной эффективностью образования M^{2+} .

Первоначально необходимо очертить круг элементов, для которых наиболее вероятно образование ионов M^{2+} в условиях ИСП. Сопоставление всех элементов Периодической таблицы по значению второго потенциала ионизации атомов $EII(M)$ [13] (рис. 3), а также суммы первого и второго потенциалов ионизации атома $[EI(M)+EII(M)]$ [13] (рис. 4) показывает, что минимальные значения $EII(M)$ и $[EI(M)+EII(M)]$ соответствуют практически одним и тем же элементам. Это обусловлено тем, что для большинства элементов Периодической таблицы, за исключением группы щелочных элементов, выполняется единая линейная зависимость между $EII(M)$ и $[EI(M)+EII(M)]$ (рис. 5).

Пунктирная черта на рис. 3 отделяет группу элементов с $EII(M) \leq 15,76\text{ эВ}$. Этот граничный уровень соответствует, как уже отмечалось выше, первому потенциалу ионизации аргона $EI(Ar)$. Согласно корреляционной зависимости (коэффициент корреляции, при исключении из рассмотрения группы щелочных элементов, составляет $r = 0,98$), представленной на рис.5, значение $EII(M) = 15,76\text{ эВ}$ соответствует $[EI(M)+EII(M)] = 23,18\text{ эВ}$. Последнее значение также в виде пунктирной линии нанесено на рис.4. Таким образом, элементы, расположенные на рис.3 и 4 ниже пунктирных линий, в первую очередь одинаково потенциально опасны по появлению в масс-спектре ИСП ионов M^{2+} . Эта группа элементов выделена серым цветом в Периодической таблице на рис.6. В данной группе элементов самыми низкими значениями $EII(M)$ и $[EI(M)+EII(M)]$ обладают Ca, Sr, Ba, Ra, все редкоземельные элементы и самые легкие актиниды (Ac, Th, U). По нашему мнению именно эти элементы необходимо рассматривать в первую очередь при оценке эффективности образования M^{2+} .

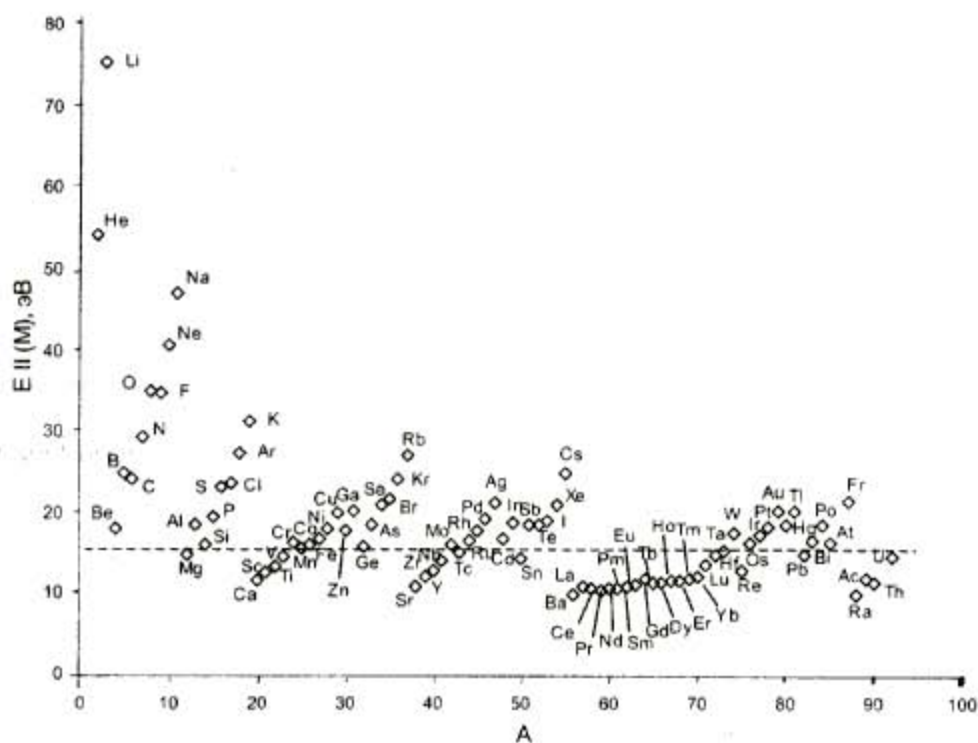


Рис. 3. Изменение второго потенциала ионизации атомов $E_{II}(M)$ [13] в зависимости от атомного номера элемента A . Пунктиром нанесен уровень для первого потенциала ионизации аргона $E_{I}(Ar) = 15,76$ эВ

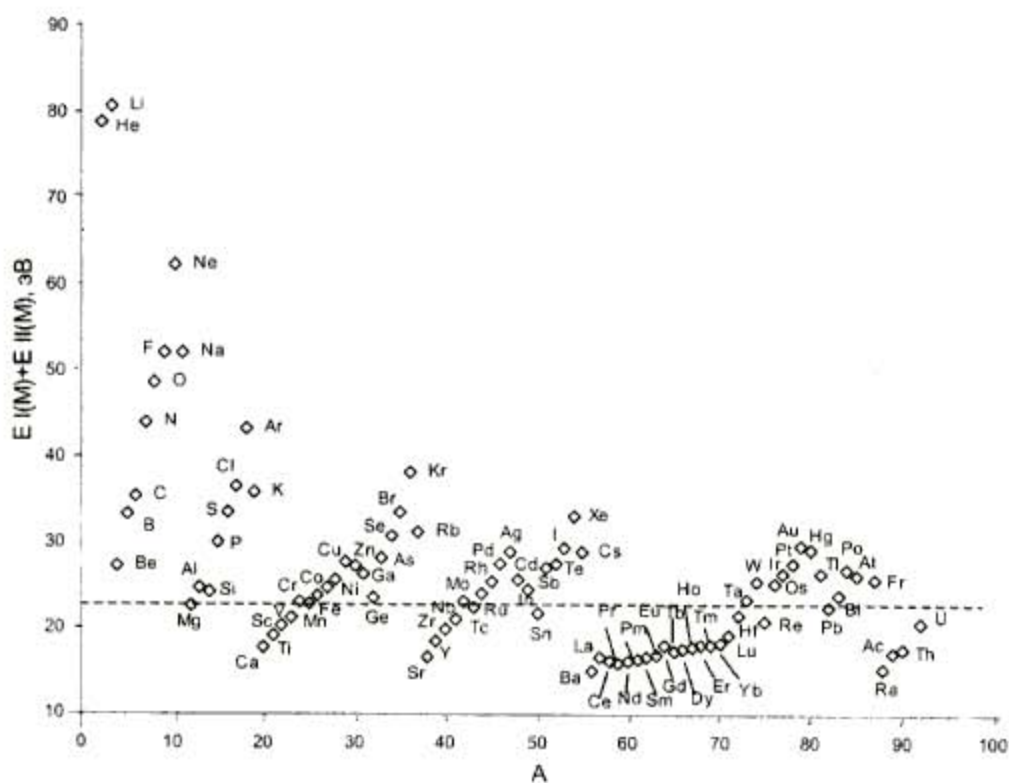


Рис. 4. Зависимость суммы первого и второго потенциалов ионизации атомов $[E_{I}(M)+E_{II}(M)]$ [13] от атомного номера элемента A . Пунктиром нанесен уровень $[E_{I}(Ar)+E_{II}(Ar)] = 23,18$ эВ

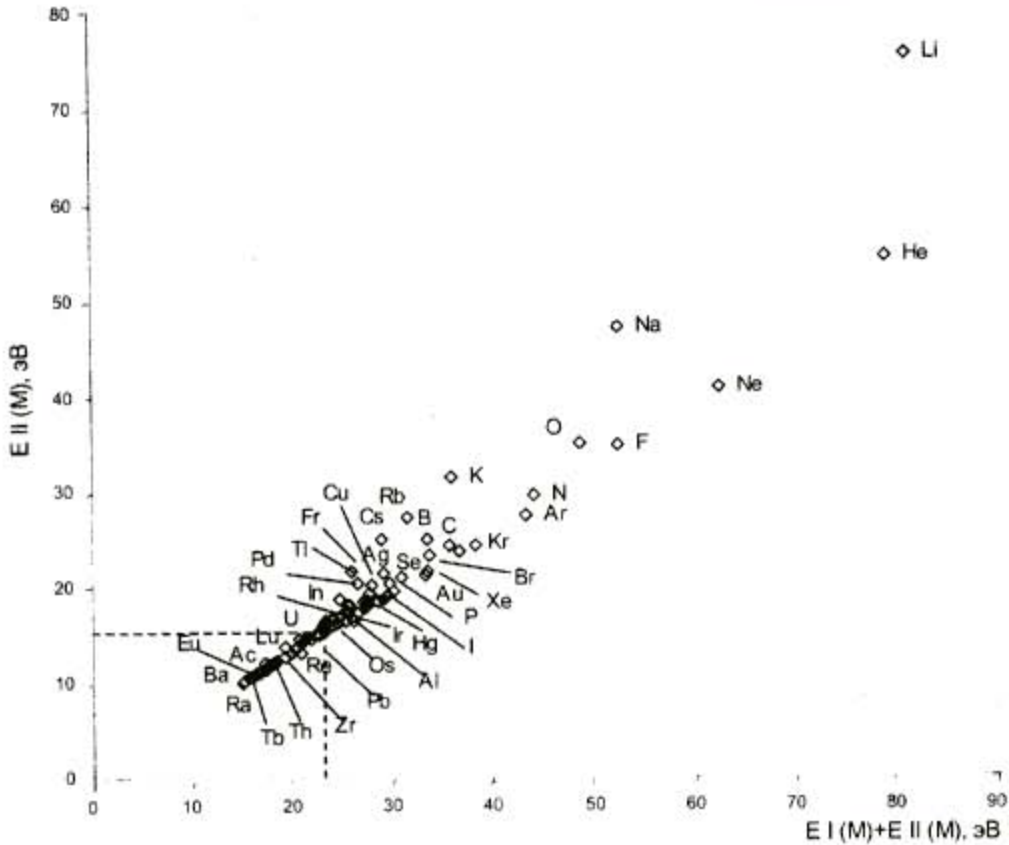


Рис.5. Сопоставление значений второго потенциала ионизации атомов $E_{II}(M)$ с суммой первого и второго потенциалов ионизации атомов $[E_I(M)+E_{II}(M)]$ [13]

1																	2	
H																	He	
3	4											5	6	7	8	9	10	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
11	12											13	14	15	16	17	18	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89																
Fr	Ra	Ac-Lr																
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Рис. 6. Элементы Периодической таблицы, для которых наиболее вероятно образование двухзарядных атомных ионов M^{2+} (обозначены серым цветом)

Нужно также отметить, что, подобно зависимости, представленной на рис. 5, наблюдается достаточно хорошая корреляция между значениями $E_{II}(M)$ и разницей второго и первого потенциалов ионизации $[E_{II}(M) - E_I(M)]$ (рис. 7). При исключении из рассмотрения, так же, как и в случае рис.5.

щелочных элементов коэффициент корреляции составляет $r=0.88$. Следовательно, функциональные зависимости типа $\gamma(M) = f[E_{II}(M)]$, $\gamma(M) = f[E_I(M) + E_{II}(M)]$ и $\gamma(M) = f[E_{II}(M) - E_I(M)]$ должны быть практически одинакового вида и нести близкую информацию, как это можно видеть, например, по рис. 2.

Однако, сравнивая корреляционные зависимости на рис. 5 и 7, можно заключить, что для количественных оценок целесообразней в дальнейшем

рассматривать зависимость эффективности образования двукратно заряженных атомных ионов только от $EII(M)$ или $\{EI(M) + EII(M)\}$.

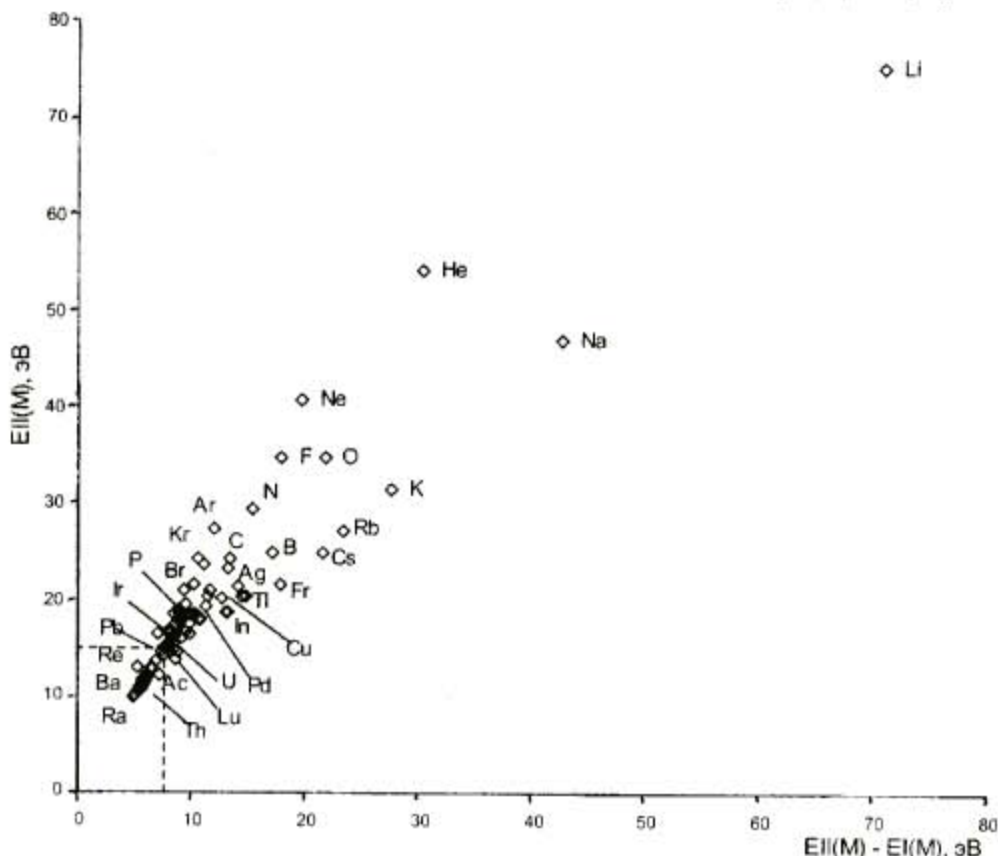


Рис. 7. Сопоставление значений второго потенциала ионизации атомов $EII(M)$ с разностью второго и первого потенциалов ионизации атомов $[EII(M) - EI(M)]$ [13]

Расчет сумм по состояниям атомов и ионов.

Расчет эффективности образования одно- и двукратно заряженных атомных ионов обычно проводят с использованием уравнения Саха [45]:

$$\frac{M^+}{M^0} = \left(\frac{2nm_e kT}{h^3} \right)^2 \frac{Z^0_M(T)}{Z^+_M(T)} \frac{1}{n_e} \exp\left[-\frac{EI(M)}{kT}\right], \quad (2)$$

$$\frac{M^{2+}}{M^+} = \left(\frac{2nm_e kT}{h^3} \right)^2 \frac{Z^+_M(T)}{Z^{2+}_M(T)} \frac{1}{n_e} \exp\left[-\frac{EII(M)}{kT}\right], \quad (3)$$

где m_e – масса электрона; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; $Z^0_M(T)$, $Z^+_M(T)$, $Z^{2+}_M(T)$ – суммы по состояниям при температуре T для атома, однократно и двукратно заряженного иона соответственно. Для определения значений M^+ , M^+ и M^{2+} добавляется еще уравнение нормировки

$$M^0 + M^+ + M^{2+} = 1. \quad (4)$$

Таким образом, для расчетного установления M^0 , M^+ , M^{2+} , M^{2+}/M^+ и $\gamma(M)$ в ИСП и других спектральных источниках с использованием уравнения Саха необходимо знать, помимо справочных зна-

чений констант [47] и экспериментальных данных по T и n_e , также и точные значения сумм по состояниям атомов и ионов всех рассматриваемых элементов.

Анализ опубликованных данных по $Z^0_M(T)$, $Z^+_M(T)$ и $Z^{2+}_M(T)$ (табл. 3) для интересующих нас элементов с самыми низкими значениями $EII(M)$ и $\{EI(M) + EII(M)\}$, а также для Pb, по которому наиболее часто проводились расчеты (табл. 2, рис. 2), показывает следующее. Значения $Z^0_M(T)$ и $Z^+_M(T)$ в необходимом диапазоне температур опубликованы для Ca, Sr, Ba, Pb и всех редкоземельных элементов, кроме La. Однако, расчет по аппроксимирующим формулам, приведенным в [46, 48], обнаруживает, что значения $Z^0_M(T)$ для Nd, Gd, Tm, Yb и, особенно, Ce, Sm, Eu, Er существенно расходятся между собой в разных первоисточниках. Значения $Z^+_M(T)$ в [46, 48] для Gd, Tm и, особенно, Ce, Pr, Nd, Er также значимо отличаются друг от друга. Набор аппроксимирующих коэффициентов для $Z^0_M(T)$ в работе [48] явно ошибочен. Опубликованные значения $Z^{2+}_M(T)$ имеются лишь для весьма ограниченного числа элементов (табл. 3).

Это обуславливает необходимость тщательной проверки опубликованных значений сумм по со-

стояниям и расчета отсутствующих сумм для рассматриваемых элементов.

Таблица 3

Опубликованные данные (+) сумм по состояниям атомов, одно- и двукратно заряженных ионов ($Z^0_M(T)$, $Z^+_M(T)$, $Z^{2+}_M(T)$) некоторых элементов

Элемент	Атомный номер	$Z^0_M(T)$			$Z^+_M(T)$				$Z^{2+}_M(T)$
		[46]	[48]	[49]	[46]	[48]	[49]	[50]	[46]
Ca	20			+			+		
Sr	38			+			+	+	
Ba	56			+			+		
La	57								
Ce	58	+	+		+	+			+
Pr	59		+		+	+			+
Nd	60		+		+	+			
Pm	61	+	+			+			
Sm	62		+		+	+			+
Eu	63	+	+		+	+			
Gd	64	+	+		+	+			+
Tb	65	+	+		+	+			
Dy	66	+	+		+	+			
Ho	67	+	+			+			+
Er	68		+		+	+			
Tm	69	+	+		+	+			+
Yb	70	+	+		+	+			+
Lu	71	+	+			+			
Pb	82	+		+			+		
Температурный диапазон, К		3537-20160	2500-2000	6700-12033	3537-20160	2500-12000	6700-12000	2500-6500	3537-20160

Для прослеживания общих закономерностей эффективности образования двухзарядных атомных ионов M^{2+} в круг дальнейшего рассмотрения мы также включили ряд элементов со значительно более высокими вторыми потенциалами ионизации: $E_{II}(Mg) = 15,035$ эВ, $E_{II}(Be) = 18,211$ эВ и $E_{II}(Cu) = 20,293$ эВ [13]. Значения $Z^0_M(T)$ и $Z^+_M(T)$ для них хорошо известны [50], и эти данные являются достаточно надежными. Информацию о суммах по состояниям или энергетических уровнях ионов для Ra и легких актинидов (Ac, Th, U) нам найти не удалось.

Расчет сумм по состояниям (статистических сумм, partition function) проведен нами по общей формуле [51]:

$$Z_M(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (5)$$

где: g_i – статистический вес i -го энергетического уровня; $g_i = 2j_i + 1$; E_i и j_i – энергия и квантовое число уровня. Наборы значений j_i и E_i заимство-

ваны из опубликованных наиболее надежных справочных данных [52-54], а также из банка данных NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) [55], имеющегося в ИНТЕРНЕТ (<http://www.nist.gov>). Суммирование осуществляли по всем известным энергетическим уровням. Например, для Ce^0 это составляло свыше 950 уровней, Ce^+ – свыше 490 уровней и т.д.

Расчет необходимых значений $Z^0_M(T)$, $Z^+_M(T)$ и $Z^{2+}_M(T)$ был проведен в диапазоне температур 2500 – 12000 К с шагом 500 К. Полученные значения $Z^0_M(T)$ были аппроксимированы с помощью метода наименьших квадратов полиномами пятой степени:

$$Z^0_M(T) = a + bX + cX^2 + dX^3 + eX^4 + fX^5, \quad (6)$$

где $X = T/10^4$. Аппроксимацию каждой функции $Z^0_M(T)$ и $Z^+_M(T)$ удалось выполнить одним полиномом в диапазоне 2500-12000 К. С целью повышения точности, аппроксимация функций $Z^{2+}_M(T)$ проведена для двух температурных диапазонов:

2500-6000 К и 6000-12000 К. Погрешность аппроксимации во всех случаях составляет менее 1%. Ко-

эффициенты аппроксимирующих полиномов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Аппроксимирующие коэффициенты для функций $Z_u(T)$ атомов, одно- и двукратно заряженных ионов

Состояние элемента	Температурный диапазон, К	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Be ²⁺	2500-12000	1,0					
Mg ²⁺	2500-12000	1,0					
Ca ²⁺	2500-12000	1,0					
Cu ²⁺	2500-6000	5,939	1,779	30,796	-95,179	114,91	-51,278
	6000-12000	5,025	13,534	-23,58	24,776	-14,096	3,318
La	2500-12000	-0,978	59,872	-70,331	150,049	-52,441	2,598
La ⁺	2500-12000	-1,93	111,466	-177,422	213,154	-117,591	25,346
La ²⁺	2500-6000	2,46	25,542	-62,387	134,725	-146,406	61,547
	6000-12000	5,65	0,174	26,3	-31,53	15,917	-3,016
Ce	2500-12000	-15,255	267,912	-237,704	1444	-1004	222,482
Ce ⁺	2500-12000	7,005	-83,156	1555	-1730	954,856	-211,813
Ce ²⁺	2500-6000	9,52	-30,347	467,187	-778,354	624,637	-205,095
	6000-12000	-4,829	87,717	74,425	-118,157	64,165	-12,974
Pr ⁺	2500-12000	32,359	-211,948	1317	-1466	750,674	-152,391
Pr ²⁺	2500-6000	1,125	116,785	-282,804	513,408	-334,99	71,809
	6000-12000	24,785	-41,093	125,832	7,423	-42,782	12,383
Nd	2500-12000	-11,651	289,235	-1103	2591	-1599	340,561
Nd ⁺	2500-12000	12,847	49,65	49,624	778,404	-562,498	129,262
Nd ²⁺	2500-6000	2,505	85,374	-39,779	-75,293	154,53	-71,787
	6000-12000	-3,061	135,955	-221,934	248,473	-128,961	25,946
Pm	2500-12000	-3,42	117,301	-118,307	127,642	-50,883	5,397
Pm ⁺	2500-12000	-8,91	196,717	-193,216	175,729	-70,632	9,167
Pm ²⁺	2500-6000	-8,029	123,151	79,16	-844,778	1385	-717,971
	6000-12000	-151,406	1045	-2402	2810	-1630	375,263
Sm	2500-12000	-15,87	242,12	-710,447	1150	-612,906	116,763
Sm ⁺	2500-12000	-0,656	115,113	-15,664	152,625	-158,16	47,417
Sm ²⁺	2500-6000	-3,247	92,48	-72,793	-28,398	89,515	-41,026
	6000-12000	-11,475	149,402	-235,83	214,09	-97,168	18,01
Eu	2500-12000	10,936	-25,961	79,059	-120,761	154,201	-45,055
	6000-12000	7,18	10,72	-54,738	136,97	-169,385	84,109
Eu ²⁺	2500-6000	7,18	10,72	-54,738	136,97	-169,385	84,109
	6000-12000	4,748	16,542	-28,211	12,957	8,254	-3,922
Gd	2500-12000	9,621	121,442	-289,188	641,021	-314,307	51,258
Gd ⁺	2500-12000	10,473	75,704	232,041	-223,833	86,567	-12,291
Gd ²⁺	2500-6000	1,497	160,117	-236,176	360,564	-340,171	133,371
	6000-12000	13,515	72,537	36,855	-94,939	61,845	-14,173
Tb ²⁺	2500-6000	17,544	-26,646	177,837	-85,433	58,192	-40,986
	6000-12000	32,032	-116,457	385,302	-288,194	110,289	-18,4
Dy	2500-12000	1,356	153,505	-542,776	927,931	-289,438	5,463
Dy ⁺	2500-12000	11,814	132,755	-399,906	785,455	-396,366	71,737
Dy ²⁺	2500-6000	17,646	-28,166	174,516	-236,396	284,33	-143,563
	6000-12000	-39,223	340,163	-789,233	1065	-652,072	152,339

окончание табл. 4

Состояние элемента	Температурный диапазон, К	a	b	c	d	e	f
Ho	2500-12000	18,259	-10,637	-63,108	449,161	-371,9	97,307
Ho ²⁺	2500-6000	19,631	-50,623	257,676	-549,315	640,768	-276,911
	6000-12000	5,687	71,669	-185,751	278,739	-150,034	29,562
Er	2500-12000	6,528	53,508	-174,304	350,804	13,685	-52,129
Er [*]	2500-12000	19,733	20,334	-57,212	281,63	-151,259	27,967
Er ²⁺	2500-6000	20,879	-101,233	492,086	-1074	1195	-512,816
	6000-12000	12,126	11,601	-33,607	88,765	-51,432	9,954
Tm	2500-12000	6,116	19,055	-65,58	67,18	61,707	-30,405
Tm [*]	2500-12000	10,499	43,131	-152,585	253,476	-138,547	26,668
Tm ²⁺	2500-6000	9,098	-13,346	59,668	-120,592	121,197	-41,019
	6000-12000	-4,47	73,477	-165,719	177,886	-80,759	14,479
Yb	2500-12000	0,664	3,01	-8,529	5,657	7,299	-3,599
Yb [*]	2500-12000	1,956	-0,091	3,433	-14,098	19,723	-6,265
Yb ²⁺	2500-6000	1,465	-5,828	28,098	-65,186	72,494	-30,769
	6000-12000	1,461	-3,013	8,55	-13,05	9,914	-2,413
Lu	2500-12000	1,358	29,598	-56,857	66,532	-26,409	3,183
Lu [*]	2500-12000	1,399	-2,942	4,853	3,913	-4,263	1,27
Lu ²⁺	2500-6000	2,43	-6,777	32,551	-44,371	31,468	-10,256
	6000-12000	4,807	-20,065	60,726	-70,889	39,679	-8,748
Pb ²⁺	2500-12000	1,0					

Справочная информация по j_i и E_i для Pm²⁺ и Dy²⁺ в [52-55] отсутствует. Поэтому, исходя из вполне определенного для редкоземельных элементов вида зависимости $Z^{2+}_M(T) = f(A)$ (рис. 8), где A – атомный номер элемента в Периодической таблице, выполняемой для рассмотренного температурного диапазона (проверено нами), определение $Z^{2+}_{Pm}(T)$ проведено линейной интерполяцией между $Z^{2+}_{Nd}(T)$ и $Z^{2+}_{Sm}(T)$, для $Z^{2+}_{Dy}(T)$ – между $Z^{2+}_{Tb}(T)$ и $Z^{2+}_{Ho}(T)$. Эти значения $Z^{2+}_M(T)$, полученные интерполяцией для Pm²⁺ и Dy²⁺, также приведены в табл. 4.

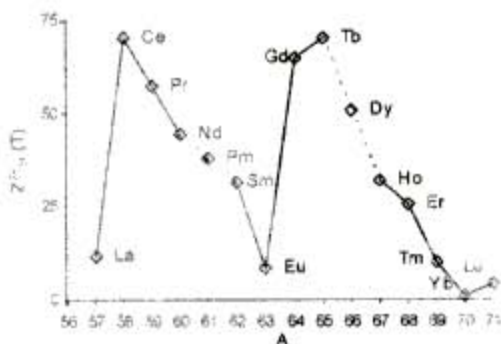


Рис. 8. Зависимость значений сумм по состояниям $Z^{2+}_M(T)$ от атомного номера A редкоземельного элемента при $T = 7500$ К

Отсутствует в [52-55] и необходимая справочная информация по j_i и E_i для Sr²⁺ и Ba²⁺. Но для Mg²⁺ и Ca²⁺ значения $Z^{2+}_M(T) = 1$ в рассмотренном диапазоне температур (замкнутая электронная оболочка иона). Это позволило принять для ионов Sr²⁺ и Ba²⁺, имеющих подобные замкнутые электронные оболочки, значения $Z^{2+}_M(T) = 1$ в этом диапазоне температур (2500 – 12000 К).

Проведенные расчеты дали возможность набрать необходимую информацию о суммах по состояниям для 22 элементов (табл. 5), интересующих нас в первую очередь.

Расчет ионизации элементов по уравнению Саха. Первоначально расчет эффективности ионизации элементов был выполнен нами с использованием системы уравнений (2)-(4) и сумм по состояниям, рассчитанным и проверенным нами на надежность (табл.5), при $T = 7500$ К и $n_e = 1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, как и в случае работы [1]. Результаты расчетов приведены в табл. 6 и на рис. 9.а и 9.д. Из данных графиков хорошо видно, что уточнение значений сумм по состояниям атомов и их ионов, проведенное нами, позволило существенно прояснить картину теоретических функциональных зависимостей $\gamma(M) = \int EI(M)$ и $\gamma(M) = \int EI(M) + EII(M)$; наблюдаются однозначные моно-

тонные зависимости, ход которых соответствует экспериментальным данным [7, 8]. Однако расчетный уровень концентраций ионов M^{2+} , а следовательно, и соотношений M^{2+}/M^+ , превышает

экспериментально наблюдаемый в приборах ICP-MS с устраненным вторичным разрядом (табл. 1), что, на первый взгляд, подтверждает аналогичный вывод, сделанный в [1, 4, 12].

Таблица 5

Сводная информация по потенциалам ионизации и первоисточникам значений сумм по состояниям, используемым в дальнейших расчетах

Элемент	$Z^0_M(T)$	$Z^+_M(T)$	$Z^{2+}_M(T)$	Потенциалы ионизации, эВ [13]		
				$EI(M)$	$EII(M)$	$EI(M)+EII(M)$
Be	[50]	[50]	[55]	9,322	18,211	27,533
Mg	[50]	[50]	[55]	7,646	15,035	22,681
Ca	[49]	[49]	[52, 55]	6,112	11,867	17,979
Cu	[50]	[50]	[55]	7,725	20,293	28,018
Sr	[49]	[49]	**	5,695	11,03	16,725
Ba	[49]	[49]	**	5,211	10,002	15,213
La	[54]	[54]	[55]	5,577	11,059	16,636
Ce	[55]	[55]	[55]	5,466	10,851	16,317
Pr	[48]	[55]	[55]	5,422	10,551	15,973
Nd	[55]	[55]	[55]	5,489	10,727	16,216
Pm	[55]	[55]	*	5,554	10,903	16,457
Sm	[55]	[55]	[55]	5,631	11,069	16,7
Eu	[55]	[46]	[55]	5,666	11,245	16,911
Gd	[55]	[55]	[55]	6,14	12,095	18,235
Tb	[48]	[48]	[55]	5,852	11,525	17,377
Dy	[55]	[55]	*	5,927	11,67	17,597
Ho	[55]	[48]	[55]	6,018	11,805	17,823
Er	[55]	[55]	[55]	6,101	11,929	18,03
Tm	[55]	[55]	[55]	6,184	12,054	18,238
Yb	[55]	[55]	[55]	6,254	12,188	18,442
Lu	[55]	[55]	[55]	5,426	13,888	19,314
Pb	[49]	[49]	[53]	7,416	15,032	22,448

* Данные получены интерполяцией.

** Значения $Z^{2+}_M(T)$ приняты по аналогии с Mg^{2+} и Ca^{2+} равными 1.

Таблица 6

Сопоставление расчетных данных по эффективности образования атомов (M^0) и ионов (M^+ , M^{2+}) в ICP при температуре 7500 К, %

Элемент	Расчет [1]: $T = 7500 \text{ K}$, $n_e = 1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$		Наш расчет по уравнению Саха						Термодинамическое моделирование			
	M^+	M^{2+}	$T = 7500 \text{ K}$, $n_e = 1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$			$T = 7500 \text{ K}$, $n_e = 0,64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$			$Ar+M$, $T = 7500 \text{ K}$		$Ar+M+H_2O$, $T = 7500 \text{ K}$	
			M^0	M^+	M^{2+}	M^0	M^+	M^{2+}	M^+	M^{2+}	M^+	M^{2+}
Ca	99	1	0,307	98,58	1,104	0,198	98,09	1,7	97,77	2,04	97,85	1,95
Sr	96	4	0,192	95,39	4,42	0,121	93,22	6,65	92,602	7,286	92,9	6,96
Ba	91	9	0,105	90,27	9,62	0,064	85,82	14,12	84,805	15,133	85,4	14,52
La	90	10	0,217	96,58	3,196	0,138	95,2	4,86	94,42	5,43	94,58	5,19
Ce	98	2	0,167	96,59	3,24	0,106	94,98	4,91	94,66	5,24	94,45	5,41
Pr	90	10	0,18	92,82	6,98	0,114	89,48	10,39	88,85	11,016	90,85	9,03
Nd	99	-	0,145	96,60	3,26	0,093	94,97	4,94	94,49	5,4	94,72,4	5,16
Pm	-	-	0,108	93,53	6,36	0,068	90,43	9,49	89,64	10,3	90,06	9,86

Элемент	Расчет [1]: $T = 7500 \text{ K}$, $n_e = 1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$		Наш расчет по уравнению Саха						Термодинамическое моделирование			
			$T = 7500 \text{ K}$, $n_e = 1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$			$T = 7500 \text{ K}$, $n_e = 0,64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$			$\text{Ag} + \text{M}$, $T = 7500 \text{ K}$		$\text{Ag} + \text{M} + \text{H}_2\text{O}$, $T = 7500 \text{ K}$	
	M^+	M^{2+}	M^+	M^+	M^{2+}	M^+	M^+	M^{2+}	M^+	M^{2+}	M^+	M^{2+}
Sm	97	3	0,154	96,38	3,47	0,098	94,64	5,26	94,19	5,71	94,68	5,2
Eu	100	-	0,203	96,56	3,23	0,129	94,96	4,91	94,65	5,24	94,86	5,00
Gd	93	7	0,395	98,41	1,18	0,255	97,92	1,82	98,0	1,748	98,07	1,66
Tb	99	-	0,52	96,96	2,51	0,33	95,83	3,83	95,71	3,905	95,87	3,72
Dy	100	-	0,306	97,6	2,088	0,196	96,61	3,18	96,71	3,13	96,84	2,98
Hb	-	-	0,449	97,34	2,21	0,288	96,33	3,37	96,17	3,574	96,4	3,33
Er	99	-	0,431	98,61	0,956	0,278	98,25	1,47	98,12	1,63	98,13	1,55
Tm	91	9	0,406	98,62	0,976	0,262	98,23	1,50	98,15	1,62	98,22	1,54
Yb	92	8	0,373	98,80	0,829	0,241	98,49	1,27	98,28	1,46	98,33	1,38
Lu	-	-	0,663	99,07	0,262	0,429	99,16	0,404	99,13	0,546	98,95	0,521
Pb	97	0,01	3,173	96,81	0,0107	2,08	97,9	0,0168	97,9	0,02	97,8	0,017

Прочерк - отсутствие расчетов в [1].

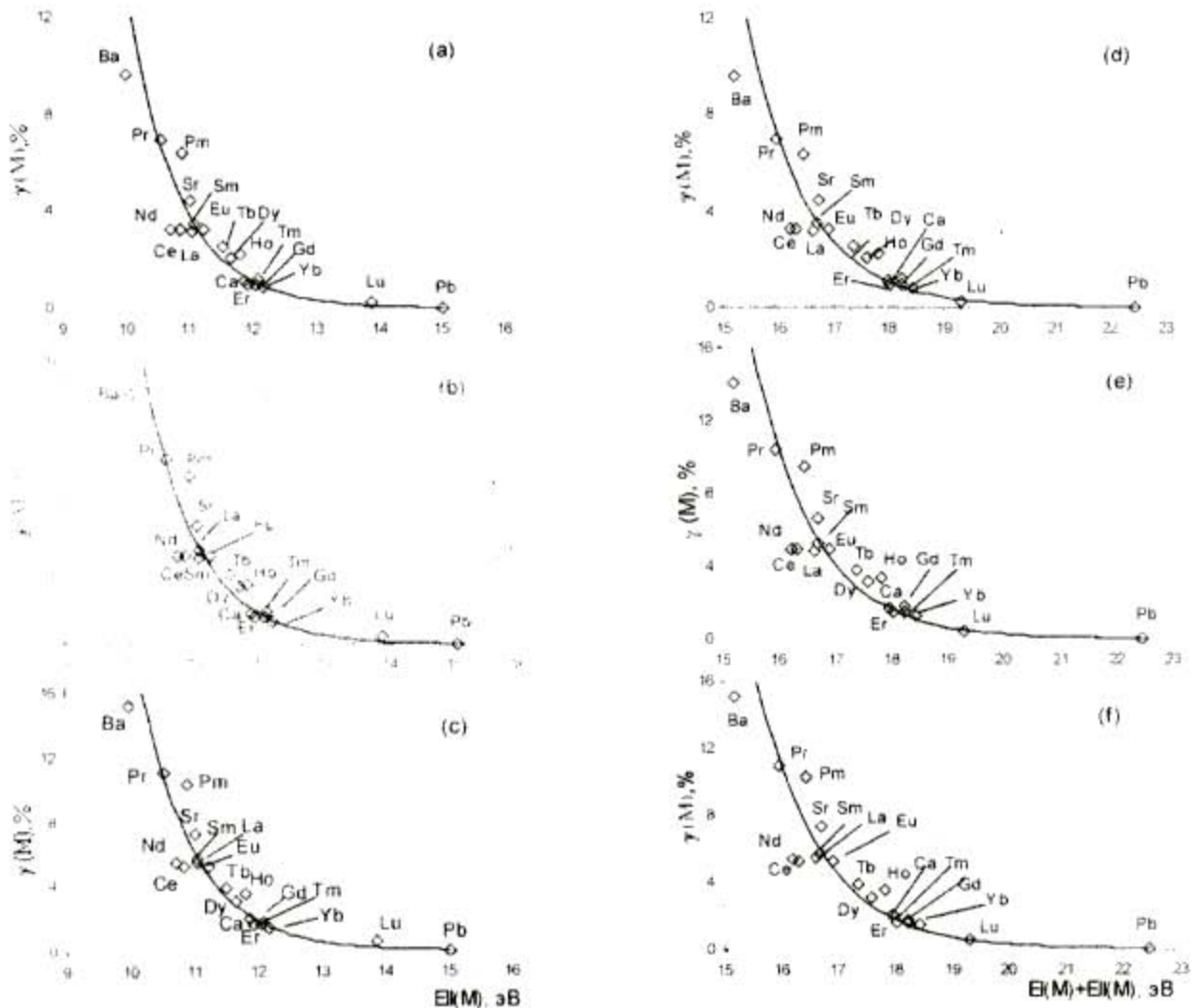


Рис. 9. Изменение эффективности образования двухзарядных ионов $\gamma(M)$ в зависимости от второго потенциала ионизации $E_{II}(M)$, суммы первого и второго потенциалов ионизации элементов $[E_I(M) + E_{II}(M)]$ [13]: а, д – расчет по уравнению Саха при $T=7500 \text{ K}$ и $n_e = 1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$; б, е – расчет по уравнению Саха при $T = 7500 \text{ K}$ и $n_e = 0,64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$; в, ф – равновесное термодинамическое моделирование для термодинамической системы $\text{Ag} + \text{M} + \text{H}_2\text{O}$ при $T = 7500 \text{ K}$

Расчет ионизации элементов методом термодинамического моделирования. В реальных условиях ICP-MS при вариации операционных условий (в первую очередь - мощность разряда и расход газа, подающего аэрозоль анализируемого раствора) происходит существенное изменение температуры центрального канала факела плазмы, из которого идет отбор ионов в интерфейс масс-спектрометра, и концентрации электронов в нем. Кроме того, концентрация электронов в ICP меняется в зависимости от содержания в пробе матричных элементов и их потенциалов ионизации. Это приводит к существенному изменению эффективности образования M^{2+} элементов. Прогнозирование аналогичных изменений с использованием уравнения Саха невозможно без знания экспериментальной концентрации электронов в плазме разряда.

Однако подобное прогнозирование достаточно просто можно провести с использованием метода равновесного термодинамического моделирования [56]. 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 содержание исходных компонентов, давление и температуру (или другую пару термодинамических параметров [56]), а также термодинамические свойства всех возможных в равновесии индивидуальных веществ. Основная сложность таких расчетов состоит в возможности применения равновесных моделей к такому неравновесному в общем случае источнику ионов, каким является ICP.

Квазиравновесная модель термодинамических процессов в ICP, определяющая состав плазмы, измеряемой в методе ICP-MS, представлена в работах [2, 3, 57]. Модель учитывает все многообразие многокомпонентных систем, реализуемых в ICP (любые типы и расходы рабочего газа, растворителя, матрицы, анализтов), и позволяет рассчитывать полный состав плазмы (молекулярный, атомный, ионный), попадающей в интерфейс масс-спектрометра. Согласно модели исходный состав термодинамической системы соответствует составу центрального канала плазмы ICP, включающему в себя несущий газ (Ar) и аэрозоль анализируемого раствора (растворитель, матрица, примесные и сопутствующие элементы). Правильность разработанной модели подтверждена большим числом экспериментальных данных [3].

Выполнение модельных расчетов с помощью

программного комплекса "АСТРА" и банка термодинамических данных "АСТРА.bas" [56, 58] для плазмы из чистого аргона (в расчетах учитывалась возможность присутствия Ar , Ar^+ , Ar_2^+ и электронов) показало, что в условиях равновесия концентрация электронов при $T = 7500$ К должна составлять $0.64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Это несколько меньше принятого в [1] значения $1.0 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$.

Если в расчетах эффективности ионообразования в ICP по уравнению Саха при $T = 7500$ К использовать равновесную концентрацию электронов $n_e = 0.64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, которая примерно в 1.5 раза меньше значения n_e , принятого в [1], то для всех рассмотренных элементов, в соответствии с уравнением (3), доля ионов M^{2+} увеличится еще в 1.5 раза (табл. 6). Но только у свинца при этом наблюдается увеличение концентрации ионов M^+ (табл. 6), в то время как для всех остальных элементов должно быть снижение доли M^+ в плазме. Это связано с высоким значением первого ионизационного потенциала атома Pb (табл. 5). Общий ход зависимостей $\gamma(M) = f[EI(M)]$ и $\gamma(M) = f[EI(M) + EI(M)]$ при этом (рис. 9b и 9e) практически не отличается от хода подобных зависимостей при $n_e = 1.0 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ (рис. 9.a и 9.d).

Для расчета эффективности ионообразования в ICP полностью методом термодинамического моделирования, то есть с учетом всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ, в имеющихся банках термодинамических данных, используемых для подобных расчетов, не хватает информации по некоторым атомам, однократно заряженным ионам и полностью отсутствуют данные по ионам M^{2+} .

При выполнении расчетов с использованием программного комплекса "АСТРА" [56, 58] для каждого учитываемого в расчетах индивидуального вещества необходимо задать численные коэффициенты J_i , аппроксимирующие температурную зависимость приведенной энергии Гиббса:

$$\Phi(T) = q_1 + q_2 \ln X + q_3 X^{-2} + q_4 X^{-1} + q_5 X + q_6 X^2 + q_7 X^3. \quad (7)$$

где: $X = T \cdot 10^{-4}$ К. Значения приведенной энергии Гиббса для газообразных соединений можно найти согласно [59]:

$$\Phi(T) = R [2.5 \ln T + 1.5 \ln m_M - 3.66487 + \ln Z_M(T)], \quad (8)$$

где R - универсальная газовая постоянная; m_M - молекулярная масса индивидуального вещества M .

С помощью рассчитанных нами значений $Z_M(T)$ (табл. 4) и уравнения (8) мы определили для каждого необходимого индивидуального веще-

ства значения $\Phi(T)$ в диапазоне 2500 - 12000 К с шагом 500 К. Затем методом наименьших квадратов была проведена аппроксимация функции $\Phi(T)$ и определены коэффициенты J_1, J_3 и J_6 уравнения (7) (коэффициенты J_2, J_3, J_4 и J_7 приняты равными нулю). Погрешность аппроксимации составляет менее 0,1 %. Полученные данные представлены в табл. 7. Здесь же приведены необходимые для расчетов значения температурного

диапазона аппроксимации (T_{\min}, T_{\max} - минимальная и максимальная температура расчетного диапазона) и величины $DH = \Delta H_{298}^p - [H_{298}^p - H_o^p]$ [60], где ΔH_{298}^p - стандартная энтальпия образования вещества из элементов; $[H_{298}^p - H_o^p]$ - приращение энтальпии от 0 до 298,15 К. Эти комплекты термодинамических свойств (табл. 7) использовались нами в последующих расчетах методом термодинамического моделирования.

Таблица 7

Комплекты термодинамических свойств атомов и ионов

Индивидуальное вещество	T_{\min}, K	T_{\max}, K	Коэффициенты, кал/(моль·К)							$DH, \text{ кал/моль}$
			J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	
Be ²⁺	2500	12000	34,7044	0	0	0	16,4265	-6,80345	0	711300
Mg ²⁺	2500	12000	37,6604	0	0	0	16,4251	-6,0339	0	557900
Ca ²⁺	2500	12000	39,151	0	0	0	16,4237	-6,0326	0	457100
Cu ²⁺	2500	12000	44,2103	0	0	0	17,651	-6,577	0	726500
Sr ²⁺	2500	12000	41,481	0	0	0	16,4237	-6,0326	0	424200
Ba ²⁺	2500	12000	42,8194	0	0	0	16,4251	-6,0339	0	393800
La ²⁺	2500	12000	45,8228	0	0	0	19,9286	-7,3228	0	486400
Ce ²⁺	2500	12000	47,3658	0	0	0	24,1425	-9,2408	0	476600
Pr ²⁺	2500	12000	47,438	0	0	0	22,114	-7,4143	0	453600
Nd ⁺	2500	12000	47,675	0	0	0	27,727	-9,843	0	204900
Nd ²⁺	2500	12000	48,1476	0	0	0	20,4998	-7,2595	0	452200
Pm	2500	12000	47,756	0	0	0	22,222	-7,933	0	79205
Pm ⁺	2500	12000	48,588	0	0	0	22,358	-8,223	0	207300
Pm ²⁺	2500	12000	47,886	0	0	0	20,649	-7,496	0	458600
Sm ²⁺	2500	12000	47,6646	0	0	0	20,8955	-7,8584	0	434500
Eu ²⁺	2500	12000	47,6602	0	0	0	14,5232	-4,0085	0	432800
Gd ²⁺	2500	12000	49,11	0	0	0	21,099	-7,9716	0	517000
Tb ²⁺	2500	12000	47,6083	0	0	0	23,5297	-8,249	0	494000
Dy	2500	12000	46,819	0	0	0	25,059	-7,223	0	70071
Dy ²⁺	2500	12000	47,848	0	0	0	21,611	-7,127	0	475800
Ho	2500	12000	46,9854	0	0	0	24,2543	-8,015	0	72235
Ho ²⁺	2500	12000	48,7746	0	0	0	16,7074	-3,8871	0	483200
Er	2500	12000	48,367	0	0	0	21,776	-6,55	0	216620
Er ²⁺	2500	12000	47,9927	0	0	0	18,4916	-5,5267	0	491600
Tm	2500	12000	46,524	0	0	0	18,849	-3,623	0	55787
Tm ²⁺	2500	12000	47,7554	0	0	0	15,1762	-3,7649	0	476200
Yb ²⁺	2500	12000	44,115	0	0	0	13,619	-3,078	0	461800
Lu	2500	12000	46,5916	0	0	0	18,7626	-5,7593	0	102435
Lu ⁺	2500	12000	41,9705	0	0	0	20,2167	-5,8624	0	227600
Lu ²⁺	2500	12000	44,0632	0	0	0	20,8727	-7,6	0	548000
Pb ²⁺	2500	12000	44,0474	0	0	0	16,4135	-6,0231	0	564500
Pb ²⁺	2500	12000	44,0474	0	0	0	16,4135	-6,0231	0	564500

Первоначальные упрощенные расчеты методом термодинамического моделирования при $T=7500$ К для исходной бинарной плазмы, состоящей из аргона и паров изучаемого элемента ($Ag + M$), были проведены при молярном соотношении $Ag/M = 10^7/1$. В расчетах учитывалась возможность образования в термодинамической системе M^0 , M^+ и M^{2+} по данным банка АСТРА.bas [56] и табл. 7.

Согласно результатам расчетов, концентрация электронов в подобной бинарной термодинамической системе практически не изменяется ($n_e = 0.64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$). Но, поскольку рассчитывается установление равновесия во всей системе, доля ионов M^{2+} увеличивается в 1,07-1,35 раз (табл. 6) по сравнению с результатами расчета по уравнению Саха (2-4). Наибольшее увеличение доли M^{2+}

соответствует рассмотренным элементам с самыми высокими значениями потенциалов ионизации $E_{II}(M)$.

Далее мы провели расчеты методом термодинамического моделирования для состава ИСР плазмы, отвечающих обычным экспериментальным условиям (система $Ag + M + H_2O$) [3]: расход аргона, подающего аэрозоль - 1 л/мин; скорость подачи раствора пробы - 1 мл/мин; эффективность распылительной системы - 0,02; содержание аналита 10 мг/л (молярное соотношение $Ag/M = 10^7$). Расчеты выполнены в диапазоне 4000-10000 К с шагом 1000 К, а также, для сравнения с расчетами по уравнению Саха, при 7500 К. В расчетах учитывалась возможность образования большой группы индивидуальных веществ (табл. 8), потенциально присутствующих в ИСР.

Таблица 8

Индивидуальные газообразные вещества, учитываемые в расчетах методом термодинамического моделирования

Ar, Ar⁺, Ar₂⁺;
 Ba, Ba⁺, Ba²⁺, BaO, BaO⁺, BaH, BaOH, BaOH⁺, Ba(OH)₂, Ba₂;
 Be, Be⁺, Be²⁺, BeO, Be₂O, (BeO)₂, (BeO)₃, (BeO)₄, (BeO)₅, (BeO)₆, BeH, BeOH, Be(OH)₂, Be₂, BeH₂;
 Ca, Ca⁺, Ca²⁺, CaO, CaO⁺, CaH, Ca₂, CaOH, CaOH⁺, Ca(OH)₂;
 Ce, Ce⁺, Ce²⁺, CeO, Ce₂;
 Cu, Cu⁺, Cu²⁺, Cu₂, CuO, CuH, CuOH;
 Dy, Dy⁺, Dy²⁺, DyO;
 Er, Er⁺, Er²⁺, ErO;
 Eu, Eu⁺, Eu²⁺, EuO;
 Gd, Gd⁺, Gd²⁺, GdO;
 H, H⁺, H⁻, H₂, H₂⁺, H₃⁺, OH, OH⁺, OH⁻, HO₂, HO₂⁺, H₂O, H₂O₂, H₃O⁺;
 Ho, Ho⁺, Ho²⁺, HoO;
 La, La⁺, La²⁺, LaO, LaO⁺, La₂O, La₂O₂, La₂;
 Lu, Lu⁺, Lu²⁺, LuO;
 Mg, Mg⁺, Mg²⁺, Mg₂, MgO, MgH, MgOH, Mg(OH)₂;
 Nd, Nd⁺, Nd²⁺, NdO;
 O, O⁺, O⁻, O₂, O₃, O₂⁺, O₂⁻;
 Pb, Pb⁺, Pb²⁺, Pb₂, PbH, PbH₄, PbO, (PbO)₂, PbO₃;
 Pm, Pm⁺, Pm²⁺, PmO;
 Pr, Pr⁺, Pr²⁺, PrO;
 Sm, Sm⁺, Sm²⁺, SmO;
 Sr, Sr⁺, Sr²⁺, SrO, SrO⁺, SrH, SrOH, SrOH⁺, Sr(OH)₂, Sr₂;
 Tb, Tb⁺, Tb²⁺, TbO;
 Tm, Tm⁺, Tm²⁺, TmO;
 Yb, Yb⁺, Yb²⁺, YbO.

Результаты расчетов эффективности двукратной ионизации элементов методом термодинамического моделирования для системы $Ag + M + H_2O$ при температурах 4000 - 10000 К с шагом 1000 К приведены в табл. 9 и для температуры 7500 К (расчетное равновесное значение $n_e = 0.68 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$) - в табл. 6. В термодинамичес-

кой системе $Ag + M + H_2O$ при $T = 7500$ К содержание ионов M^{2+} прогнозируется, как и ожидалось, несколько ниже, чем в системе $Ag + M$. Это связано с частичной ионизацией компонентов воды. Расчетные концентрации M^{2+} , полученные методом термодинамического моделирования для системы $Ag + M + H_2O$, близки к соответствующим зна-

чениям M^{2+} , найденным нами по уравнению Саха при равновесной концентрации $n_e = 0.64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Общий ход зависимостей $\gamma(M) = f[EII(M)]$ и $\gamma(M) = f[EI(M)+EII(M)]$ при этом (рис. 9.с и 9.ф) практически не отличается от хода подобных зависимостей при $n_e = 1.0 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ (рис. 9.а и 9.д) и при $n_e = 0.64 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ (рис. 9.б и 9.е), полученных по уравнению Саха. Все это свидетельствует о том, что операции перехода от $Z_{M}^{j}(T)$, $Z_{M}^{j}(T)$ и $Z_{M}^{j}(T)$ к соответствующим функциям $\Phi(T)$ выполнены достаточно корректно.

Обработка данных по эффективности двукратной ионизации элементов в ИСР, полученных по уравнению Саха (табл. 6) и методом термодинамического моделирования (при $T = 7500 \text{ К}$ – в

табл. 6, при $T = 4000-10000 \text{ К}$ – в табл. 9) показывает, что можно получить с высокими значениями коэффициента корреляции $r = 0.99-0.95$ прямолинейные зависимости в координатах $\lg(M^{2+}/M^+) = a_T + b_T \cdot EII(M)$ где a_T и b_T – коэффициенты уравнения регрессии при температуре T (рис. 10, табл. 9). Это позволяет легко рассчитывать значение M^{2+}/M^+ для любого элемента, опираясь только на знание его второго потенциала ионизации $EII(M)$. Например, для урана, по которому отсутствует информация о $Z_{U}^{2+}(T)$ или энергетических уровнях иона U^{2+} , для $T = 7000 \text{ К}$ и $EII(U) = 14.74 \text{ эВ}$ [13] прогнозируется значение $M^{2+}/M^+ = 0.00024$ (0.024 %).

Таблица 9

Расчетные соотношения M^{2+}/M^+ , полученные методом термодинамического моделирования для системы $Ar + M + H_2O$ в диапазоне температур 4000-10000 К (%), и параметры уравнений регрессии $\lg(M^{2+}/M^+) = a_T + b_T \cdot EII(M)$

Элемент	Температура, К						
	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
Be	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$1,99 \cdot 10^{-6}$	$4,57 \cdot 10^{-5}$	$4,82 \cdot 10^{-4}$	0,003	0,013
Mg	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,00087	0,0083	0,046	0,174	0,507
Ca	0,00038	0,048	0,326	1,19	3,1	6,43	11,38
Cu	-	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,0025	0,012
Sr	0,0085	0,348	1,67	4,91	10,82	19,72	31,45
Ba	0,138	1,96	5,86	12,55	22,16	34,24	47,9
La	0,0074	0,221	1,115	3,48	8,19	15,87	26,7
Ce	0,012	0,292	1,29	3,73	8,33	15,46	24,9
Pr	0,036	0,683	2,58	6,72	14,09	25,49	41,3
Nd	0,025	0,486	1,71	3,94	7,23	11,6	17,25
Pm	0,022	0,571	2,56	7,23	15,78	27,34	49,3
Sm	0,01	0,277	1,27	3,63	7,84	13,99	21,73
Eu	0,007	0,216	1,08	3,35	7,87	15,52	27,26
Gd	0,0007	0,033	0,241	0,975	2,76	6,13	11,39
Tb	0,0024	0,091	0,586	2,25	6,32	14,29	27,54
Dy	0,0021	0,086	0,535	1,88	4,74	9,66	16,93
Ho	0,0015	0,067	0,474	1,93	5,8	14,3	30,8
Er	0,001	0,043	0,271	0,96	2,44	5,09	9,28
Tm	0,00073	0,034	0,24	0,922	2,5	5,47	10,38
Yb	0,00048	0,024	0,191	0,798	2,33	5,46	11,05
Lu	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,0029	0,041	0,257	0,977	2,68	5,91
Pb	$1,4 \cdot 10^{-9}$	0,00003	0,00078	0,0073	0,039	0,142	0,399
Параметры уравнений регрессии $\lg(M^{2+}/M^+) = a_T + b_T \cdot EII(M)$							
a_T	9.59	7.52	6.26	5.37	4.69	4.15	3.81
b_T	-1.23	-0.91	-0.73	-0.61	-0.52	-0.45	-0.40
r	0.99	0.99	0.99	0.98	0.97	0.96	0.95

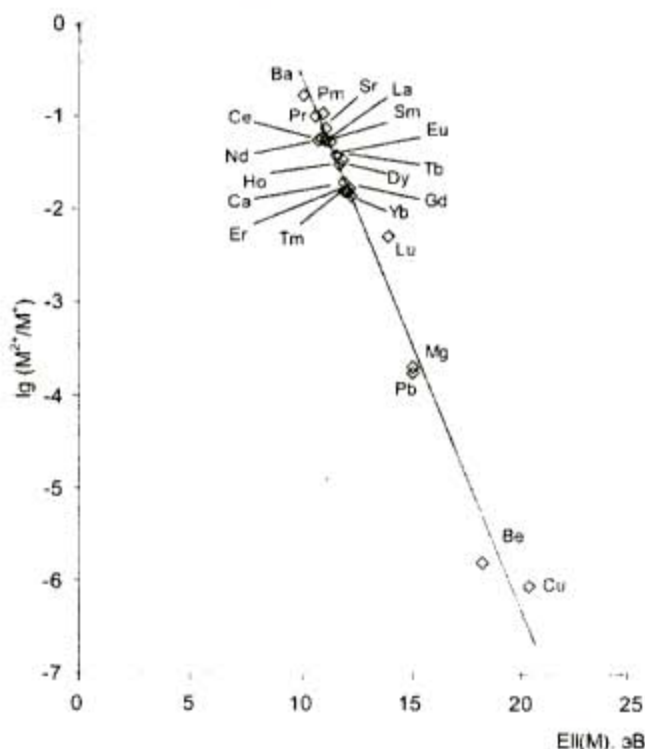


Рис. 10. Изменение логарифма соотношения M^{2+}/M^+ в зависимости от второго потенциала ионизации элементов $EI(II)$ для термодинамической системы $Ag + M + H_2O$ при $T = 7500$ К

Обращает внимание, что опять, как уже отмечалось в работах [1, 4, 12], расчетные значения M^{2+}/M^+ , найденные по уравнению Саха (табл. 6), превышают экспериментальные соотношения M^{2+}/M^+ (табл. 1). Это различие даже возрастает при сравнении эксперимента и расчетов, выполненных методом термодинамического моделирования (табл. 9). Подобные расхождения с экспериментом обусловлены, по нашему мнению, во-первых, более низкими температурами в центральном канале ИСП ($T < 7500$ К), откуда происходит экстракция ионов. Это подтверждается экспериментальными пространственно разрешенными измерениями температуры в центральном канале [61, 62 и др.] и расчетами по ионизационным влияниям в методе ИСП-МС [3]. Второй причиной превышения расчетных значений M^{2+}/M^+ над экспериментальными является функция чувствительности прибора ИСП-МС (S импуль-

сов $\cdot c^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), в большей степени дискриминирующего ионы с малым соотношением массы к заряду (для ионов M^{2+} это соотношение в два раза меньше, чем для ионов M^+) [20, 63]. Например, согласно данным по S , приведенным в [63], это различие в чувствительности для $^{138}\text{Ba}^+$ ($m/z = 138$) и $^{136}\text{Ba}^{2+}$ ($m/z = 69$) составляет 3-4 раза.

Выводы. Рассмотрение опубликованных экспериментальных данных показывает, что эффективность образования двухзарядных ионов M^{2+}/M^+ в плазме индуктивно-связанного разряда зависит от многих экспериментальных факторов. Действие этих факторов, в первую очередь, сводится к изменению температуры плазмы в аналитической зоне и условий возникновения вторичного разряда в интерфейсе. Среди аппаратурных факторов наиболее влияющим параметром является настройка ионных линз, определяющая функцию чувствительности прибора. Теоретические расчеты M^{2+}/M^+ выполнены для весьма ограниченного числа элементов, плохо коррелируют с экспериментальными результатами как по значениям M^{2+}/M^+ , так и по общей функциональной зависимости M^{2+}/M^+ от второго потенциала ионизации элементов. Основной трудностью для проведения расчетов является отсутствие сумм по состояниям для ионов Me^{2+} .

Установлен круг элементов, имеющих наибольшую эффективность образования ионов Me^{2+} . Рассмотрены опубликованные данные сумм по состояниям атомов и однократно заряженным ионам выделенной группы элементов, выявлены малонадежные данные. Рассчитаны суммы по состояниям и значения приведенного термодинамического потенциала атомов, одно- и двукратно заряженных ионов для большой группы выбранных элементов. С использованием уравнения Саха и методом термодинамического моделирования рассчитаны эффективности образования Me^{2+} для всех редкоземельных элементов, а также Be, Mg, Ca, Cu, Sr, Ba и Pb. Подтверждена правильность полученных расчетных данных и возможность их применения для прогнозирования эффективности образования ионов Me^{2+} в различных плазменных источниках.

ЛИТЕРАТУРА

- Houk R.S. Mass spectrometry of inductively coupled plasmas // Analytical Chemistry. 1986. V.58. P.97A-104A.
- Пупышев А.А., Луцак А.К., Музгин В.Н. Термодинамическое моделирование термохимических процессов // Ж. аналитической химии. 1998. Т.53, № 7. С.713-724.
- Pupyshev A.A., Muzgin V.N., Lutsak A.K. Thermochemical processes and ion transport in inductively coupled plasma mass spectrometry: theoretical description and experimental confirmation // J. of Analytical Atomic Spectrometry. 1999. V. 14, № 9. P.1485-1492.
- Niu H., Houk R.S. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochimica Acta. Part B. 1996. V.51. P. 779-815.
- Zhu G., Browner R.F. Investigation of experimental

- parameters with a quadrupole ICP/MS // *Applied Spectroscopy*. 1987. V. 41, № 3. P. 349-359.
6. Ross B.S., Hieftje G.H. Selection of solvent load and first-stage pressure to reduce interference effects in inductively coupled plasma - mass spectrometry // *J. Am. Soc. Mass. Spectrometry*. 1992. V.3. P.128-138.
7. Longerich H.P., Fryer B.J., Strong D.F., Kantipuly C.J. The effect of the operating conditions on the determination of the rare-earth elements in inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1987. V.42, № 1/2. P.75-92.
8. Study of the intensity of M^+ , M^{2+} and MO^+ signals in ICP-MS as a function of instrumental parameters / F.Vanhaecke, C.Vandecasteele, H.Vanhoe, R.Dams // *Microchimica Acta*. 1992. V. 108. P.41.
9. Gray A.L. Mass spectrometry with inductively coupled plasma as an ion source: the influence on ultratrace analysis of background and matrix response // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1986. V.41, № 1/2. P. 151-167.
10. Olivares J.A., Houk R.S. Ion sampling for inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analytical Chemistry*. 1985. V.57, № 13. P. 2674-2679.
11. Gray A.L. The ICP as an ion source - origins, achievement and prospects // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1985. V.40, № 10-12. P.1525-1547.
12. Hutton R.C., Eaton A.N. Role of aerosol water vapour loading in inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*. 1987. V.2. P.595-598.
13. Эмсли Д. Элементы. М.: Мир, 1993. 230 с.
14. Performance characteristics of inductively coupled plasma mass spectrometry with high mass resolution / I.Feldmann, W.Tittes, N.Jakubowski, D.Stuewer, U.Giesman // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*. 1994. V.9. P.1007-1014.
15. Douglas D.J., Houk R.S. Inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) // *Progress Anal. Atom. Spectroscopy*. 1985. V.8. P.1-18.
16. The effect of plasma operating parameters on analyte signals in inductively coupled plasma mass-spectrometry / G.Horlick, S.H.Tan, M.A.Vaughan, C.A.Rose // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1985. V.40. P.1555-1572.
17. Douglas D.J., French J.B. An improved interface for ICP-MS // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1986. V.41, №.3. P.197-204.
18. Vaughan M.A., Horlick G. Oxide, hydroxide and double charged analyte species in ICP-MS // *Applied Spectroscopy*. 1986. V.40, № 4. P.434-445.
19. Long S.E., Brown R.M. Optimization in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analyst*. 1986. V.111, № 8. P.901-906.
20. Wilson D.A., Vickers G.H., Hieftje G.M. Spectral and physical interferences in a new, flexible inductively coupled plasma mass spectrometry instrument // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*. 1987. V.2. P.365-368.
21. Gray A.L., Williams J.G. Oxide and double charged ion response of a commercial inductively coupled plasma mass spectrometry instrument // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*. 1987. V.2. P.81-82.
22. Douglas D.J. Some current perspectives on ICP-MS // *Canadian J. of Spectroscopy*. 1989. V.34, N.2. P.38-49.
23. Vickers G.H., Wilson D.A., Hieftje G.M. Comparison of 27- and 40 - MHz plasmas in inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*. 1989. V.4. № 12. P.749-754.
24. Comparison of center tapped and inverted load-coil geometries for inductively coupled plasma mass-spectrometry / B.S.Ross, P.Yang, D.M.Chambers, G.M.Hieftje // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1991. V.46, № 13. P.1667-1687.
25. Evans E.H., Caruso J.A. Optimization strategies for the reduction of non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1992. V.47, № 8. P.1001-1012.
26. Instrumental improvement of the XYZ-translation system for a Perkin-Elmer Sciex ELAN 500 ICP-MS / H.Klinkenberg, T.Beerens, W.Van Borm, B.Mevissen, C.Van Dongen // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1993. V.48, № 3. P.475-483.
27. Denoyer E.R., Lu Q. Characterization of operation parameters in flow injection ICP-MS // *Atomic Spectrometry*. 1993. V.14, № 6. P.162-169.
28. Sakata K., Kawabata K. Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1994. V.49, № 10. P.1027-1038.
29. Tao H., Miyazaki A. Decrease of solvent water loading in inductively coupled plasma mass spectrometry by using a membrane separator // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*. 1995. V.10, № 1. P.1-5.
30. Elliot S. Characterization of ICP-MS performance - the importance of sampling depth and nebulizer gas flow rate - especially for rare earth elements. ICP-MS-11. Varian, 1997. 7 p.
31. Uchida H., Ito T. Evaluation of an inductively coupled air-argon plasma as an ion source for mass spectrometry // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*. 1997. V.12, № 9. P.913-918.
32. Bruckner P., Vollkopf U., Denoyer E. The ELAN 40 MHz, free-running RF generator: state-of-the-art engineering for ICP-MS. TSMS-20. Perkin-Elmer. 4 p.
33. Изучение образования полиатомных ионов при анализе оксидов РЗЭ на содержание примесей методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Г.И.Рамендик, А.И.Степанов, П.С.Харитонов, В.П.Кармишенков // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1999. Т.65, № 8. С. 23 - 24.
34. Agilent 7500i ICP-MS Specification. Agilent Technologies, Inc.2000. USA 5968-4027E.

35. Agilent 7500s ICP-MS Specification. Agilent Technologies, Inc. 2000. USA 5968-4028E.
36. Element 2. The high resolution ICP-MS system for routine productivity. Finnigan Mat. 1998.
37. Geerling R., Hattendorf B., Schmidt K.P., Krengel-Rohtensee K. Determinations of trace element concentrations in water samples using the Spectromass 2000. Application report 98. Spectro Analytical Instrument GmbH. 1998. 8 p.
38. Tan S.H., Horlick G. Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*. 1987. V.2. P.745-763.
39. Gray A.L. Influence of load coil geometry on oxide and double charged ion response in inductively coupled plasma source mass spectrometry // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*. 1986. V.1. P.247-249.
40. Chambers D.M., Ross B.S., Hieftje G.M. Fundamental studies of the sampling process in an inductively coupled plasma mass spectrometer. III. Monitoring the ion beam // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1991. V.46, № 6/7. P.785-804.
41. Pickford C.J., Brown R.M. Comparison of ICP-MS with ICP-AES: detection power and interference effects experienced with complex matrices // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1986. V.41, № 1/2. P.183-187.
42. Gray A.L., Houk R.S., Williams J.G. Langmuir probe potential measurements in the plasma and their correlation with mass spectral characteristics in inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*. 1987. V.2, № 1. P.13-20.
43. Fulford J.E., Douglas D.J. Ion kinetic energies in inductively coupled plasma / mass spectrometry (ICP-MS) // *Applied Spectroscopy*. 1986. V.40, № 7. P.971-973.
44. Helium microwave induced plasma mass spectrometry for detection of metals and nonmetals in aqueous solutions/J.T.Creed, T.M.Davidson, W.L.Shen, J.A.Caruso // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1989. V.44, № 9. P. 909-924.
45. Спектральный анализ чистых веществ / Под. ред. Х.И.Зильберштейна. СПб.: Химия, 1994. 335 с.
46. Aller M.F., Everett C.H.M. Polynomial approximation of partition functions for rare-earth elements // *Astrophysical Journal*. 1972. V. 172. P. 447-450.
47. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. М.: Энергоатомиздат. 1986. 344 с.
48. Fagetter B., Heisz G., Blades M.W. The electronic partition functions of lanthanide atoms and ions between 1500 and 8000 K // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1987. V.42, № 11/12. P. 1235-1236.
49. Shozo Tamaki, Tsukasa Kuroda. The electronic partition functions of atoms and ions between 7000 and 12000 K // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1987. V.42, № 10. P.1105-1111.
50. De Galan L., Smith R., Winefordner J.D. The electronic partition functions of atoms and ions between 1500 and 7000 K // *Spectrochimica Acta*. 1968. V.23. P. 521-525.
51. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962. 892 с.
52. Moore C.E. Atomic Energy Levels. As derived from the analyses of optical spectra. Circular of the NBS 467. V. 1. Washington: NBS, 1949.
53. Moore C.E. Atomic Energy Levels. As derived from the analyses of optical spectra. Circular of the NBS 467. V. 3. Washington: NBS, 1958.
54. Martin W.C., Zalubas R., Hagen L. Atomic Energy Levels. The Rare-Earth Elements. NSRDS-NBS-60. Washington, NBS, 1978. 413 p.
55. Atomic Spectra Databases. Version 2.0. National Institute of Standards and Technology (NIST), USA. 1999.
56. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.:Металлургия, 1994. 352 с.
57. Пупышев А.А., Луцак А.К. Термодинамическое моделирование ионизационных влияний в индуктивно-связанной плазме // *Ж. аналитической химии*. 1998. Т.53, №11. С.1141-1153.
58. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ/ Г.К.Моисеев, Н.А.Ватолин, Л.А.Маршук, И.И.Ильиных. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 с.
59. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4 т. М.: Наука, 1978 – 1982.
60. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. М.: ВИНТИ, 1962-1981.
61. Furuta N. Spatial profile measurement of ionization and excitation temperatures in an inductively coupled plasma // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1985. V.40, № 8. P. 1013-1022.
62. Sesi N.N., Hieftje C.M. Studies into the interelement matrix effect in inductively coupled plasma spectrometry // *Spectrochimica Acta. Part B*. 1996. V.51, № 13. P.1601-1628.
63. Tanner S.D. Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled "cold" plasma mass spectrometry // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*. 1995. V.10. P.905-921.

* * * * *