



## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ ПОЛИАТОМНЫХ ИОНОВ В МЕТОДЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

А.А.Пупышев, Е.Н.Эпова\*

Уральский государственный технический университет - УПИ  
620002, Екатеринбург, Мира, 19  
pupyshev@dpt.ustu.ru

\*Лимнологический институт СО РАН  
664033, Иркутск, Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 10 августа 2001г.

Обобщены опубликованные сведения о спектральных помехах, производимых полиатомными ионами в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Выделены основные причины образования различных групп ионов за счет физико-химических процессов, протекающих в плазме, вторичном разряде и интерфейсе. Рассмотрены оптимальные условия, обеспечивающие существенное снижение или устранение спектральных помех полиатомных ионов. Сопоставлены практические результаты, достигнутые при применении различных вариантов уменьшения помех: способы пробоподготовки, приборные и методические усовершенствования, а также расчетные методы корректировки.

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

**Область научных интересов: методы атомной спектрометрии, исследование термодинамических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ. Автор более 220 печатных работ.**

**Эпова Екатерина Николаевна – научный сотрудник лаборатории биогеохимии, аспирант ЛИН СО РАН.**

**Область научных интересов: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, элементный анализ воды.**

**Автор 10 опубликованных работ.**

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, ICP-MS), обладая уникальными возможностями для проведения быстрого следового многоэлементного и изотопного анализа, является сейчас наиболее интенсивно развивающимся методом аналитической химии [1-7]. Ежегодно происходит резкое увеличение количества публикаций, в том числе обзоров и книг, посвященных фундаментальным основам, технике метода, совершенствованию приборных конструкций и особенно применению метода ICP-MS в широкой лабораторной практике. Опубликовано множество работ по сравнительным исследованиям ICP-MS и других аналитических ме-

тодов при анализе конкретных объектов.

Хотя первые исследователи метода ICP-MS отмечали его относительную свободу от спектральных помех [1, 2], однако к настоящему времени большое число работ прямо или косвенно относится именно к этой проблеме. Спектральные помехи проявляются в увеличении регистрируемого сигнала определяемого элемента при соответствующем значении  $m/z$  (отношение массы иона к его заряду) в масс-спектре. Причинами этого могут являться:

- 1) наложение сигналов изотопов других элементов, имеющих аналогичные значения  $m/z$ ;
- 2) наложение сигналов дважды заряженных ионов изотопов элементов, обладающих вдвое

большой атомной массой, низким значением второго потенциала ионизации атомов и/или присутствующих в плазме в высоких концентрациях (плазмообразующий газ, матричные компоненты пробы) [8]:

3) наложение сигналов полиатомных ионов с тем же значением  $m/z$ , что и определяемый элемент.

Первая группа спектральных помех может быть достаточно легко устранена использованием альтернативных изотопов определяемого элемента или учтена с помощью уравнений, описывающих вклад в его сигнал от изотопов других элементов на основе естественной распространенности изотопов [9, 10]. Многие возможности учета подобных наложений введены в программное обеспечение масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (ИСП, ICP). Однако в случае спектрального наложения от искусственных изотопов или при измененной, отличной от естественной, распространенности изотопов в пробе данный прием не позволяет внести прямую поправку.

Спектральные наложения от дважды заряженных ионов также могут быть устранены использованием других изотопов аналита, свободных от спектральных наложений, или иногда учтены с помощью элементных уравнений [11].

Третьей группе спектральных наложений посвящено самое большое количество публикаций. Собраны таблицы полиатомных наложений [11-16], в программное обеспечение приборов ICP-MS введены некоторые подобные сведения. Достаточно подробно изучены вопросы природы возникновения полиатомных ионов, влияния операционных

параметров определения на интенсивность их спектров, прогнозов проявления полиатомных наложений и, наконец, решения потенциальных аналитических проблем, связанных с полиатомными ионами. Наиболее полно доступная информация по этой теме была обобщена в обзоре [11], опубликованном в 1993 г.

За прошедшие с этого времени годы был достигнут существенный прогресс в развитии метода ICP-MS: разработано несколько поколений приборов, значительно усовершенствованы аналитические методики, проведены многочисленные исследования, которые обозначили новые направления в изучении как природы возникновения, так и приемов корректировки спектральных помех полиатомных ионов. В последнее время полиатомные ионы, появляющиеся в масс-спектре ICP, начали более широко использовать для аналитических целей: например, в качестве внутреннего стандарта при количественных измерениях [17, 18] или для диагностики работы приборов ICP-MS [19]. Все это требует обобщения накопленной информации.

Данная работа подготовлена в продолжение обзора [11]. Поэтому для удобства изложения и восприятия материала сохранена предложенная в [11] основная рубрикация разделов. Для облегчения понимания и использования предлагаемого материала мы приводим также таблицу возможных полиатомных наложений в методе ICP-MS (табл. 1), составленную на основе работы [12]. Настоящий вариант иллюстрирует многие описанные в литературе на текущий момент спектральные наложения полиатомных ионов, которые могут наблюдаться в масс-спектре ICP.

Таблица 1

Спектральные наложения полиатомных ионов в методе ICP-MS (ионы, для которых не указаны литературные ссылки, относятся к работе [12])

$m/z$	Элемент и естественная распространенность его изотопа (в скобках)	Спектральные наложения
1	2	3
5		${}^4\text{HeH}^+$ [20, 21]
8		${}^4\text{He}_2^+$ [20, 21]
15	N (0,37)	${}^{14}\text{NH}^+$ [20, 21]
17	O (0,048)	${}^{16}\text{OH}^+$ [1, 20, 22-25], ${}^{14}\text{NH}_3^+$ [1]
18	O (0,20)	${}^{16}\text{OH}_2^+$ [1, 20, 22, 23, 25], ${}^{17}\text{OH}^+$ [20, 23], ${}^{14}\text{NH}_3^+$ [1]
19	F (100)	${}^{16}\text{OH}_3^+$ [1, 20, 22, 23, 25, 26], ${}^{18}\text{OH}^+$ [20, 23], ${}^{17}\text{OH}_2^+$ [23]
20	Ne (90,48)	${}^{18}\text{OH}_2^+$ [21-23, 27], ${}^2\text{H}_2{}^{16}\text{O}^+$ [27], ${}^{17}\text{OH}_3^+$ [23]
21	Ne (0,27)	${}^{18}\text{OH}_3^+$ [22, 23, 28]
24	Mg (78,99)	${}^{12}\text{C}_2^+$ [12-14, 28-31]

1	2	3
25	Mg (10,00)	$^{12}\text{C}_2\text{H}^+$ [12, 13, 28], $^{12}\text{C}^{13}\text{C}^+$ [13]
26	Mg (11,01)	$^{12}\text{C}_2\text{H}_2^+$ [12, 28], $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}^+$ , $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$ [11-14, 28, 32]
27	Al (100)	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^+$ [12, 29, 31, 32], $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$ [12, 29, 32], $^{12}\text{C}^{14}\text{NH}^+$ [12, 28-30, 33], $^{12}\text{C}_2\text{H}_3^+$ [28]
28	Si (92,23)	$^{14}\text{N}_2^+$ [3, 11-14, 20-24, 27-29], $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ [11-14, 23, 28, 29, 34, 35], $^{12}\text{C}_2\text{H}_4^+$ [28], $^{12}\text{CH}_2^{14}\text{N}^+$ [28]
29	Si (4,67)	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ [12, 23, 28], $^{14}\text{N}_2\text{H}^+$ [11-14, 20, 22, 23, 28], $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 28], $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 14, 23, 28], $^{12}\text{C}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12, 14, 23, 28], $^{12}\text{C}_2\text{H}_5^+$ [28], $^{12}\text{CH}_3^{14}\text{N}^+$ [28], $^{28}\text{SiH}^+$ [20]
30	Si (3,10)	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ [1, 3, 11-14, 20-23, 25, 26, 28], $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 28], $^{13}\text{C}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12, 14], $^{15}\text{N}_2^+$ [12, 23, 28], $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^+$ [12, 23, 28], $^{14}\text{N}^{15}\text{NH}^+$ [12, 23, 28], $^{12}\text{C}^{17}\text{OH}^+$ , $^{14}\text{N}_2\text{H}_2^+$ [12, 28], $^{12}\text{C}^{16}\text{OH}_2^+$ [12, 28], $^{12}\text{C}_2\text{H}_9^+$ [28], $^{12}\text{CH}_4^{14}\text{N}^+$ [28]
31	P (100)	$^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$ [11-14, 20, 22, 23, 29, 36], $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 29, 36], $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$ [12, 23], $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$ [12, 23], $^{15}\text{N}_2\text{H}^+$ [12, 23], $^{12}\text{C}^{18}\text{OH}^+$
32	S (95,02)	$^{16}\text{O}_2^+$ [1, 3, 11-14, 20-27, 29, 35-37], $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23], $^{15}\text{N}^{17}\text{O}^+$ [11, 12, 23], $^{14}\text{N}^{17}\text{OH}^+$ [11, 12, 23], $^{15}\text{N}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12, 23], $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}_2^+$
33	S (0,75)	$^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [1, 11-14, 20, 22, 23], $^{32}\text{SH}^+$ [11, 12, 23], $^{15}\text{N}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23], $^{14}\text{N}^{18}\text{OH}^+$ [11, 12, 23], $^{15}\text{N}^{17}\text{OH}^+$ [11, 12, 23], $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ [11, 12, 23]
34	S (4,21)	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [3, 11, 12, 20, 22, 23, 28, 36], $^{17}\text{O}_2^+$ [11, 12, 23, 28, 38], $^{16}\text{O}_2\text{H}_2^+$ [20], $^{33}\text{SH}^+$ [11, 12, 23], $^{15}\text{N}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12, 23, 28], $^{16}\text{O}^{17}\text{OH}^+$ [11, 12, 23, 28, 36]
35	Cl (75,77)	$^{16}\text{O}^{18}\text{OH}^+$ [11, 12, 20, 22, 23, 28], $^{34}\text{SH}^+$ [12, 23], $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^+$ [14], $^{17}\text{O}_2\text{H}^+$ [23, 20, 28], $^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [20, 23, 28], $^{16}\text{O}_2\text{H}_3^+$ [20]
36	S (0,02)	$^{24}\text{Mg}^{12}\text{C}^+$ [14], $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ [3, 23, 28], $^{18}\text{O}_2^+$ [3, 23, 28], $^{17}\text{O}^{15}\text{OH}^+$ [23, 28]
37	Cl (24,23)	$^{36}\text{ArH}^+$ [1, 11, 12, 20, 22, 23, 28, 38], $^{36}\text{SH}^+$ [11, 23], $^{23}\text{Na}^{14}\text{N}^+$ [14], $^{24}\text{Mg}^{13}\text{C}^+$ [14], $^{28}\text{Mg}^{12}\text{C}^+$ [14], $^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [23, 28], $^{16}\text{O}_2\text{H}_5^+$ [20]
38	Ar (0,063)	$^{24}\text{Mg}^{14}\text{N}^+$ [14], $\text{H}^{37}\text{Cl}^+$ [3, 23, 28], $^{29}\text{Mg}^{12}\text{C}^+$ [14], $^{25}\text{Mg}^{13}\text{C}^+$ [14]
39	K (93,2581)	$^{38}\text{ArH}^+$ [11-13, 23-27, 33, 39-42], $^{23}\text{Na}^{16}\text{O}^+$ [11, 14], $^{25}\text{Mg}^{14}\text{N}^+$ [14]
40	K (0,012) Ca (96,941)	$^{26}\text{Mg}^{14}\text{N}^+$ [14], $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}^+$ [14],
41	K (6,7302)	$^{40}\text{ArH}^+$ [1, 11-13, 20, 22, 23, 25, 27, 43], $^{25}\text{Mg}^{16}\text{O}^+$ [14], $^{24}\text{Mg}^{17}\text{O}^+$ [14]
42	Ca (0,647)	$^{40}\text{ArH}_2^+$ [11, 12, 22, 23, 44], $^{24}\text{Mg}^{18}\text{O}^+$ [14], $^{25}\text{Mg}^{17}\text{O}^+$ [14], $^{25}\text{Mg}^{16}\text{O}^+$ [14], $^{30}\text{Si}^{12}\text{C}^+$ [44], $^{28}\text{Si}^{14}\text{N}^+$ [44], $^{14}\text{N}_3^+$ [20, 21]
43	Ca (0,135)	$^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^+$
44	Ca (2,086)	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ [11-14, 20, 22, 23, 24, 28, 29, 34, 36, 39, 44, 45], $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 28, 39], $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{16}\text{He}^+$ [20]
45	Sc (100)	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [11-13, 22, 23, 28, 36, 44, 46, 47], $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 36, 44, 47], $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ [11-13, 47], $^{28}\text{Si}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12, 36, 44, 47], $^{14}\text{N}_2^{16}\text{OH}^+$ [12, 36]
46	Ti (8,0) Ca (0,004)	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$ [11, 12, 22, 23, 28, 44], $^{32}\text{S}^{14}\text{N}^+$ [12, 23, 28, 44], $^6\text{Li}^{40}\text{Ar}^+$ [48], $^{23}\text{Na}_2^+$ [49]
47	Ti (7,43)	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$ [11, 12, 14, 32, 49-51], $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ [11-13, 28, 32, 52], $^{32}\text{S}^{14}\text{NH}^+$ , $^{30}\text{Si}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12], $^{32}\text{S}^{15}\text{N}^+$ [12, 23], $^{33}\text{S}^{14}\text{N}^+$ [11, 12, 23, 44], $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [11, 12, 22], $^7\text{Li}^{40}\text{Ar}^+$ [48], $^{23}\text{Na}_2\text{H}^+$ [49]
48	Ti (73,8) Ca (0,187)	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ [3, 11-13, 22, 23, 27, 28, 29, 36, 44, 46, 51, 53, 54], $^{31}\text{P}^{16}\text{OH}^+$ [13, 28], $^{34}\text{S}^{14}\text{N}^+$ [12, 23, 44, 46], $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ [12, 14, 22, 29, 50], $^{33}\text{S}^{15}\text{N}^+$ [12, 23, 46], $^{24}\text{Mg}_2^+$ [11], $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [12, 29], $^{14}\text{N}^{17}\text{O}_2^+$ , $^{12}\text{C}_4^+$ , $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2^+$ [29], $^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [29], $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$ [50]
49	Ti (5,5)	$^{32}\text{S}^{16}\text{OH}^+$ [11-13, 28], $^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$ [12, 14, 23, 28, 32, 49, 50], $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^+$ [12, 23, 44], $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^+$ [3, 11, 12, 23], $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}^+$ [12, 14, 32, 50, 51], $^{31}\text{P}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 32], $^{36}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ [12, 23, 32], $^{34}\text{S}^{15}\text{N}^+$ [12, 23], $^{36}\text{Ar}^{12}\text{CH}^+$ [11, 12], $^9\text{Be}^{40}\text{Ar}^+$ [48], $^{24}\text{Mg}^{25}\text{Mg}^+$ [32], $^{48}\text{CaH}^+$ [51], $^{14}\text{N}^{17}\text{O}_2\text{H}^+$
50	Ti (5,4) V (0,25)	$^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ [11, 12, 22, 23, 50, 55, 56], $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ [3, 11-13, 23, 44, 51, 53], $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^+$ [3, 12, 23, 27, 53], $^{36}\text{S}^{14}\text{N}^+$ [11, 12, 23], $^{33}\text{S}^{17}\text{O}^+$ [3, 11, 12, 23, 53],

1	2	3
	Cr(4,35)	$^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$ [12, 23, 50], $^{32}\text{S}^{17}\text{OH}^+$ [11, 12], $^{34}\text{S}^{15}\text{NH}^+$ [11, 12], $^{38}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ [50, 56], $^{14}\text{NH}^{35}\text{Cl}^+$
51	V(99,75)	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ [3, 5, 11-14, 18, 22, 23, 27-29, 32, 37, 41, 45-47, 49-55, 57-68], $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$ [11, 12, 14, 23, 28, 32, 50, 66, 68], $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ [11, 12, 23, 28, 50], $^{34}\text{S}^{16}\text{OH}^+$ [11-13, 44], $^{36}\text{S}^{15}\text{N}^+$ [11, 12, 23], $^{36}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$ [11, 12, 28, 68], $^{33}\text{S}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23], $^{34}\text{S}^{17}\text{O}^+$ [11, 12, 23], $^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ [12, 50], $^{25}\text{Mg}^{26}\text{Mg}^+$ [32]
52	Cr(83,79)	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ [11-14, 22, 23, 27-36, 42-44, 46, 47, 50-52, 56, 69-74], $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ [3, 11, 12, 22, 23, 28, 33, 46, 47, 50, 56, 61-63, 67], $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$ [11-13, 22, 23, 28, 29, 36, 46, 58, 64, 68, 72, 69, 75], $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ [12, 23, 50, 55, 56, 61, 62, 68], $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$ [12, 23, 44, 46, 67], $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$ [12, 23, 50, 62], $^{37}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$ [12, 23, 50], $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$ [12, 23, 46], $^{36}\text{Ar}^{15}\text{NH}^+$ [23], $^{40}\text{Ca}^{12}\text{C}^+$ [51], $^{36}\text{Ar}^{15}\text{NH}^+$
53	Cr(9,50)	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ [3, 11-14, 23, 28, 47, 49, 50, 51, 53, 57, 58, 61, 63, 64, 68, 71, 76], $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ [12, 14, 36, 49-52, 72], $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 28, 50, 63], $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 50], $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ [11, 12, 23, 28, 50], $^{36}\text{S}^{17}\text{O}^+$ [12, 23], $^{38}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$ [11, 12, 23, 28], $^{36}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ [12, 22, 23, 28, 56, 61], $^{35}\text{Cl}^{17}\text{OH}^+$ [12, 23], $^{40}\text{Ar}^{12}\text{CH}^+$ [49]
54	Fe(5,82) Cr(2,36)	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ [3, 11-14, 20, 22, 23, 27-29, 44-46, 49-53, 55, 56, 61, 65, 71, 73, 74, 77], $^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ [3, 11, 12, 23, 28, 46, 50, 55, 56, 61, 63], $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 28, 46, 55, 61, 63], $^{36}\text{Ar}^{17}\text{OH}^+$ [11, 12, 23, 28, 46], $^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 49, 50], $^{36}\text{S}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23], $^{37}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$ [12, 13, 23, 28, 49], $^{19}\text{F}_2^{16}\text{O}^+$ [11, 12], $^{35}\text{Cl}^{18}\text{OH}^+$ [11, 12], $^{38}\text{Ar}^{15}\text{NH}^+$ [12, 23, 28], $^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}^+$ [51]
55	Mn(100)	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$ [11-13, 23, 22, 27, 44, 46, 47, 68], $^{36}\text{Ar}^{18}\text{OH}^+$ [12, 23, 56], $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$ [12, 23, 29, 49, 50, 63, 72], $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ [11, 12, 23, 27, 51, 61, 68], $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$ [12, 23, 63], $^{38}\text{Ar}^{18}\text{OH}^+$ [11, 12, 22, 23, 33, 56, 61], $^{40}\text{Ca}^{15}\text{N}^+$ [51], $^{37}\text{Cl}^{17}\text{OH}^+$ [12, 23, 49], $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 29], $^{23}\text{Na}^{32}\text{S}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$
56	Fe(91,18)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ [3, 11-13, 20, 22-24, 26-29, 33-37, 39-45, 47, 50, 51, 55, 56, 60, 61, 63, 65, 66, 71, 73-78], $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 27, 28, 60, 63], $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 28, 29, 37, 51, 61, 66, 71, 77], $^{40}\text{Ar}^{15}\text{NH}^+$ [12, 23], $^{38}\text{Ar}^{17}\text{OH}^+$ [12, 23, 28], $^{37}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$ [12, 23], $^{14}\text{N}_2^+$ [20, 21]
57	Fe(2,1)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ [11-13, 22, 23, 28, 33, 36, 42, 51, 56, 61], $^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^+$ [11, 12, 61], $^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12, 51, 61, 71, 77, 79], $^{38}\text{Ar}^{18}\text{OH}^+$ [12, 23, 28, 61], $^{38}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{17}\text{F}^+$ [12, 28], $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$ [23, 61]
58	Fe(0,28) Ni(68,27)	$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$ [11, 12, 51, 70, 76], $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ [3, 11, 12, 23, 28, 55, 60-63], $^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$ [5, 11, 12, 46, 51, 61, 71, 76], $^{40}\text{Ar}^{17}\text{OH}^+$ [12, 23, 28, 61], $^{40}\text{Ca}^{17}\text{OH}^+$ [11, 12, 46, 61, 76], $^{42}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$ [5, 11, 12, 46, 61, 71, 76], $^{29}\text{Si}_2^+$
59	Co(100)	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ [5, 11, 12, 47, 61, 67, 70], $^{42}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12, 61], $^{24}\text{Mg}^{39}\text{Cl}^+$ [11, 12, 51], $^{36}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ [12, 47, 60], $^{40}\text{Ar}^{18}\text{OH}^+$ [11, 12, 22, 23, 28, 61], $^{40}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$
60	Ni(26,10)	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ [5, 11, 12, 29, 46, 47, 61, 65, 67, 69, 70, 71, 75, 76, 80, 81], $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$ [12, 29, 51, 76], $^{43}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12, 46, 61, 76, 79, 80], $^{25}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$ [51]
61	Ni(1,13)	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12, 61, 71, 76, 80], $^{45}\text{Sc}^{18}\text{O}^+$ , $^{28}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$ [51], $^{24}\text{Mg}^{37}\text{Cl}^+$ [51]
62	Ni(3,59)	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ [12, 71, 81], $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}^+$ [11, 12, 76], $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ [5, 11, 12, 65], $^{23}\text{Na}_2^{16}\text{O}^+$ [45, 49, 61, 76], $^{25}\text{Mg}^{37}\text{Cl}^+$ [51], $^{44}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$ [51, 65], $^{31}\text{P}_2^+$ [76]
63	Cu(69,17)	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ [11, 12, 14, 22, 28, 29, 45-49, 51, 60, 61, 66, 70, 76, 82, 83], $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$ [11-13, 28, 29, 60, 82], $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 28, 67, 71, 81, 82], $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ca}^+$ [12, 82], $^{46}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12, 80], $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}^{14}\text{NH}^+$ [12, 82], $^{14}\text{N}^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{27}\text{Al}^+$ [82], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}^+$ [82], $^{23}\text{Na}_2^{18}\text{OH}^+$ [82], $^{26}\text{Mg}^{37}\text{Cl}^+$ [82, 51], $^{39}\text{K}^{24}\text{Mg}^+$ [82], $^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}_2^+$ [82], $^{62}\text{NiH}^+$ [84]
64	Zn(48,6) Ni(0,91)	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ [3, 11-13, 23, 27-29, 51, 53, 60, 61], $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 28, 71], $^{32}\text{S}_2^+$ [11-13, 23, 27-29, 53, 60, 61], $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [11, 12], $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}_2^+$ [28], $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ [5, 11, 12, 61, 65, 78], $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ [11, 12], $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$ [12, 68], $^{24}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$ [14, 48, 51, 85]
65	Cu(30,83)	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 71, 81], $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [12, 28, 61, 82], $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$ [12, 14, 48, 51, 75, 83], $^{48}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$ [12, 61, 80], $^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$ [12, 23, 44, 60, 61], $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ [3, 12, 23, 60, 61], $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ [3, 12, 23, 44, 60, 61], $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [60], $^{30}\text{Si}^{35}\text{Cl}^+$ [82], $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}^+$ [82], $^{23}\text{Na}_2^{19}\text{F}^+$ [82], $^{38}\text{Ar}^{27}\text{Al}^+$ [82], $^{36}\text{Ar}^{29}\text{Si}^+$ [82], $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}_2^+$ [82], $^{48}\text{Ca}^{17}\text{O}^+$ [11], $^{48}\text{Ti}^{16}\text{OH}^+$ [81], $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}_2\text{H}^+$ [12, 82]

1	2	3
66	Zn (27,9)	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-$ [3, 11, 12, 23, 60', 61', 66], $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^-$ [3, 11, 12, 23, 60', 61'], $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [12, 61, 66], $^{32}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$ [3, 11, 12, 23, 60', 61'], $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$ [11, 12, 23, 44, 60', 61'] $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 28, 67, 71], $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ [3, 12, 23, 44, 60', 61', 66], $^{33}\text{S}_2^+$ [11, 12, 23, 61'], $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ [22], $^{26}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$ [14, 48, 51, 85], $^{48}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$ [11], $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ [28, 67]
67	Zn (4,1)	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$ [11, 12, 23, 28, 49, 51, 61, 68], $^{33}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$ [11, 12, 23, 60', 61'], $^{33}\text{S}^{34}\text{S}^+$ [11, 12, 23, 60, 61], $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [12, 61], $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{OH}^+$ [12, 61], $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 60', 61'], $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 60', 61'], $^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^+$ [48], $^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 60', 61],
68	Zn (18,8)	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{14}\text{NH}^+$ [82], $^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+$ [28] $^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ [11, 12, 23, 60', 61'], $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 60', 61'], $^{34}\text{S}_2^+$ [11, 12, 23, 44, 60', 61], $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$ [12, 22, 23, 28, 44, 68], $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ [12, 23, 68], $^{36}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$ [11, 12, 23], $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ [44], $^{34}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$ [11, 12, 23, 60', 61'], $^{33}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23, 60', 61'], $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2^+$ [11, 12, 23, 60', 61], $^{32}\text{S}^{36}\text{S}^+$ [11, 12, 23, 61], $^{28}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$ [48, 44], $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}_2^+$ [44], $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ [28], $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [61]
69	Ga (60,11)	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2\text{H}^+$ [22, 82], $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 22, 23, 61], $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}_2^+$ [11, 12, 23, 61], $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$ [12, 22, 23, 28, 61', 64], $^{36}\text{Ar}^{33}\text{S}^+$ [12, 23], $^{33}\text{S}^{18}\text{O}_2^+$ [12, 23], $^{34}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [12, 23], $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ [12, 23], $^{33}\text{S}^{36}\text{S}^+$ [12, 23, 44], $^{29}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$ [48], $^{53}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ [28]
70	Ge (20,5) Zn (0,6)	$^{35}\text{Cl}_2^+$ [11, 12, 23, 28, 49, 53, 57, 61, 64], $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ [12, 22, 23, 28], $^{36}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$ [12, 23], $^{36}\text{S}^{17}\text{O}_2^+$ [12, 23, 60], $^{34}\text{S}^{36}\text{S}^+$ [12, 23, 60'], $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [12, 23], $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ [12, 23], $^{34}\text{S}^{18}\text{O}_2^+$ [12, 23, 60'], $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [12, 23, 60'], $^{38}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$ [12, 13, 23], $^{36}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$ [48],
71	Ga (39,89)	$^{58}\text{Ni}^{12}\text{C}^+$ [14], $^{54}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ [11], $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [61] $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{18}\text{OH}^+$ [22], $^{40}\text{Ar}^{31}\text{P}^+$ [11, 13, 28], $^{36}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ [12, 23, 28, 56, 61], $^{38}\text{Ar}^{33}\text{S}^+$ [12, 23], $^{54}\text{Fe}^{18}\text{OH}^+$ [11], $^{55}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ [11], $^{36}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [12, 23],
72	Ge (27,4)	$^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}^+$ [67], $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_2^+$ [12, 23], $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [12, 23, 64], $^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}_2^+$ [12, 23] $^{36}\text{Ar}_2^+$ [3, 11, 12, 22, 23, 28, 50, 61], $^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 23], $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ [11, 12, 23, 28, 53, 57, 61, 64], $^{36}\text{S}^{18}\text{O}_2^+$ [12, 23], $^{36}\text{S}_2^+$ [12, 23], $^{36}\text{Ar}^{38}\text{S}^+$ [12, 23, 28, 53], $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ [11, 12], $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$ [11, 12, 13, 23, 28, 53', 54], $^{90}\text{Ni}^{12}\text{C}^+$ [14], $^{58}\text{Ni}^{14}\text{N}^+$ [14], $^{38}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$ [13, 23],
73	Ge (7,8)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}_2^+$ [12, 61], $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}_2^+$ [61], $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}_2^+$ [61], $^{55}\text{Fe}^{16}\text{OH}^+$ [11] $^{36}\text{Ar}_2\text{H}^+$ [11, 12, 22, 23], $^{36}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ [12, 23, 56, 61', 63], $^{38}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ [12, 23, 56, 61', 63],
74	Ge (36,5) Se (0,9)	$^{40}\text{Ar}^{33}\text{S}^+$ [12], $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}_2^+$ [11, 12, 23], $^{57}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ [11], $^{56}\text{Fe}^{16}\text{OH}^+$ [11], $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ [61] $^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$ [12, 13, 23, 28, 50', 53', 86, 87], $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ [3, 11, 12, 22, 23, 28, 50', 59, 61], $^{37}\text{Cl}_2^+$ [11, 12, 18, 23, 28, 53, 57, 61, 64, 68, 86, 87], $^{38}\text{Ar}^{36}\text{S}^+$ [12, 23, 53], $^{60}\text{Ni}^{14}\text{N}^+$ [14], $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$ [14],
75	As (100)	$^{58}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ [11], $^{57}\text{Fe}^{16}\text{OH}^+$ [11], $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}_2^+$ [61], $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}_2^+$ [61] $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ [3, 11-14, 22, 23, 27-29, 36, 37, 41, 43, 46, 49, 50, 53-57, 59-65, 68, 70, 72, 74-76, 85, 88-91], $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ [11, 12], $^{36}\text{Ar}^{36}\text{ArH}^+$ [11, 12, 23, 28], $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ [12, 23, 50, 53', 56, 61', 63], $^{38}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$ , $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$ , $^{12}\text{C}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{37}\text{Cl}_2\text{H}^+$ [53], $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ [37]
76	Ge (7,8) Se (9,2)	$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$ [3, 11-13, 23, 27', 28, 50', 56, 61', 68, 86'-88', 91], $^{38}\text{Ar}_2^+$ [3, 11, 23, 27', 28, 50', 61', 86'-88'], $^{40}\text{Ar}^{36}\text{S}^+$ [12, 23, 86, 87],
77	Se (7,6)	$^{60}\text{Ni}^{18}\text{O}^+$ [14], $^{58}\text{Ni}^{18}\text{O}^+$ [14], $^{31}\text{P}_2^{14}\text{N}^+$ [87] $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ [3, 11, 12, 14, 23, 27-29, 49, 50, 53-57, 60, 61, 63, 68, 70, 76, 86-88, 91, 92], $^{36}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$ [11, 12, 23, 28, 61', 86', 87], $^{38}\text{Ar}_2\text{H}^+$ [11, 12, 23, 28, 61', 86'], $^{12}\text{C}^{18}\text{F}^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$
78	Se (23,7)	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ [3, 11-13, 23, 50, 61, 68, 86-88, 91], $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$ , $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ [87]
79	Br (50,69)	$^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$ [12, 28, 93], $^{38}\text{Ar}^{40}\text{ArH}^+$ [12, 28, 23, 29, 61, 93, 94], $^{63}\text{Cu}^{18}\text{O}^+$ [93],
80	Se <sup>2-</sup> Se (49,8)	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_3^+$ [12, 94] $^{40}\text{Ar}_2^+$ [1, 3, 11-14, 22, 23, 26-29, 35, 37, 38, 43, 46, 50, 55', 56, 61, 73, 74, 86, 87, 91], $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$ [12, 23, 61, 86], $^{79}\text{BrH}^+$ [86], $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$ [28]
81	Br (49,31)	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3\text{H}^+$ [12, 23, 94], $^{40}\text{Ar}_2\text{H}^+$ [1, 11, 12, 23, 28, 61, 94], $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$ [12, 23], $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_3\text{H}_2^+$ [94]
82	Se (8,8)	$^{40}\text{Ar}_2\text{H}_2^+$ [11, 12, 23, 28, 86, 87], $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^+$ [11, 12, 87], $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_3\text{H}^+$ [12, 23], $^{34}\text{S}^{18}\text{O}_3^+$ [12, 23, 61, 86, 87], $^{79}\text{Br}^{3}\text{H}^+$ [86], $^{81}\text{BrH}^+$ [87]
84	Sr (0,56)	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$ [12, 23]

1	2	3
85	Rb (72,17)	$^{45}\text{Sc}^{40}\text{Ar}^+$ [48, 95], $^{69}\text{Ga}^{16}\text{O}^+$ [67, 95], $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^{17}\text{OH}^+$ [28], $^{67}\text{Zn}^{18}\text{O}^+$ [95], $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3\text{H}_2^+$ [28], $^{36}\text{Ar}^{15}\text{O}_3\text{H}^+$ [28], $^{36}\text{Ar}^{49}\text{Ti}^+$ [95], $^{38}\text{Ar}^{47}\text{Ti}^+$ [95]
86	Sr (9,86)	$^{85}\text{RbH}^+$
88	Sr (82,58)	$^{72}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ [67, 95], $^{38}\text{Ar}^{50}\text{Ti}^+$ [95], $^{40}\text{Ar}^{48}\text{Ti}^+$ [95], $^{38}\text{Ar}^{50}\text{V}^+$ [95], $^{38}\text{Ar}^{50}\text{Cr}^+$ [95], $^{40}\text{Ar}^{48}\text{Ca}^+$ [95], $^{70}\text{Ge}^{18}\text{O}^+$ [95], $^{70}\text{Zn}^{18}\text{O}^+$ [95], $^{36}\text{Ar}^{52}\text{Cr}^+$ [95]
89	Y (100)	$^{49}\text{Ti}^{40}\text{Ar}^+$ [84], $^{73}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ [67]
90	Zr (51,45)	$^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ [67], $^{74}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ [67]
91	Zr (11,22)	$^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}^+$ [48], $^{75}\text{As}^{18}\text{O}^+$ [2]
92	Zr (17,15) Mo (14,84)	$^{75}\text{As}^{16}\text{OH}^+$ [2]
93	Nb (100)	$^{77}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ [67]
94	Zr (17,38) Mo (9,25)	$^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}^+$
95	Mo (15,92)	$^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$ , $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$ , $^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}^+$ [48]
96	Zr (2,80) Mo (16,68) Ru (5,53)	$^{39}\text{K}^{41}\text{K}^{16}\text{O}^+$ , $^{79}\text{Br}^{17}\text{O}^+$
97	Mo (9,55)	$^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{OH}^+$ , $^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{OH}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{41}\text{K}^{16}\text{O}^+$ , $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$
98	Mo (24,13) Ru (1,87)	$^{81}\text{Br}^{17}\text{O}^+$ , $^{41}\text{K}_2^{16}\text{O}^+$ , $^{58}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$ [14, 48], $^{62}\text{Ni}^{36}\text{Ar}^+$ [14, 48], $^{60}\text{Ni}^{38}\text{Ar}^+$ [14, 48]
99	Ru (12,7) Tc "	$^{50}\text{Co}^{40}\text{Ar}^+$ [48], $^{49}\text{Ti}^{50}\text{Ti}^+$ [96], $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}^+$ [96], $^{62}\text{Ni}^{37}\text{Cl}^+$ [96], $^{63}\text{Cu}^{36}\text{Ar}^+$ [96], $^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$ [96], $^{98}\text{MoH}^+$ [96], $^{98}\text{RuH}^+$ [96]
100	Mo (9,63) Ru (12,6)	$^{60}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$ [14, 48], $^{64}\text{Ni}^{36}\text{Ar}^+$ [14, 48], $^{62}\text{Ni}^{38}\text{Ar}^+$ [14, 48], $^{84}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ [97]
101	Ru (17,1)	$^{40}\text{Ar}^{61}\text{Ni}^+$ [12, 48, 97, 98], $^{64}\text{Ni}^{37}\text{Cl}^+$ [12, 97, 98], $^{84}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$ [97]
102	Ru (31,6) Pd (1,02)	$^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ [80, 97]
103	Rh (100)	$^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$ [11, 12, 48, 97-99], $^{86}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$ [22, 97], $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ [97]
104	Ru (18,6) Pd (11,14)	$^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ [80], $^{87}\text{Sr}^{17}\text{O}^+$ [97], $^{87}\text{Sr}^{18}\text{OH}^+$ [97]
105	Pd (22,33)	$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$ [11, 48, 97, 98], $^{86}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$ [97], $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$ [97]
106	Pd (27,33) Cd (1,25)	$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ [97, 100], $^{89}\text{Y}^{16}\text{OH}^+$ [97, 100]
107	Ag (51,84)	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ [11, 12]
108	Pd (26,46) Cd (0,89)	$^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}^+$ [97, 100], $^{91}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$ [100], $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ [97]
109	Ag (48,16)	$^{92}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$ [11, 12]
110	Pd (11,72) Cd (12,81)	$^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}_2^+$ [12, 100], $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ [11, 65, 83, 97, 100], $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ [97, 100]
111	Cd (12,81)	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 65, 100], $^{94}\text{Zr}^{17}\text{O}^+$ [11], $^{94}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$ [12, 77, 100], $^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ , $^{94}\text{Mo}^{16}\text{OH}^+$ [100], $^{39}\text{K}^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}_2^+$ [100], $^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}_2^+$ [100]
112	Cd (24,13) Sn (0,97)	$^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2^+$ [12, 100], $^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}_2^+$ [12, 100], $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$ [12, 100], $^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ [11, 100], $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ [11, 57, 100], $^{95}\text{Mo}^{16}\text{OH}^+$ [100]
113	Cd (12,22) In (4,3)	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$ [12, 100], $^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ , $^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ , $^{96}\text{Ru}^{17}\text{O}^+$ , $^{96}\text{Ru}^{16}\text{OH}^+$ [100], $^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ [100], $^{96}\text{Mo}^{16}\text{OH}^+$ [100], $^{41}\text{K}^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}_2^+$ [100], $^{41}\text{K}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}_2^+$ [100]
114	Sn (0,65) Cd (28,72)	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ [11, 12, 57, 65, 83, 100], $^{97}\text{Mo}^{16}\text{OH}^+$ [100], $^{99}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$ [12, 100], $^{102}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$ [14]
115	Sn (0,36) In (95,7)	$^{99}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$

1	2	3
116	Sn (14,53) Cd (7,47)	$^{100}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$ [12, 100], $^{104}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$ [14], $^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ [100], $^{99}\text{Ru}^{16}\text{OH}^+$ [100], $^{102}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$ [14]
117	Sn (7,68)	$^{99}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$ , $^{105}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$ [14]
118	Sn (24,22)	$^{102}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$ , $^{102}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$ [12, 14], $^{106}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$ [14], $^{104}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$ [14]
119	Sn (8,58)	$^{103}\text{Rh}^{16}\text{O}^+$ , $^{105}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$ [14]
120	Sn (32,59) Te (0,009)	$^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$ , $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$ [12, 14], $^{108}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$ [14], $^{106}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$ [14]
121	Sb (57,3)	$^{105}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$ [12, 14, 84]
122	Sn (4,63) Te (2,53)	$^{106}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$ [12, 14], $^{110}\text{Pd}^{12}\text{C}^+$ [14], $^{108}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$ [14]
123	Te (0,89) Sb (42,7)	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}_2^+$ [12, 77], $^{88}\text{Sr}^{35}\text{Cl}^+$ [77]
124	Sn (5,79) Te (4,76)	$^{108}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$ [12, 14], $^{110}\text{Pd}^{14}\text{N}^+$ [14]
126	Te (18,89)	$^{110}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$ [12, 14]
127	I (100)	$^{110}\text{Cd}^{16}\text{OH}^+$ [84]
128	Te (31,73)	$^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}_2^+$
130	Ba (0,106) Te (33,97)	$^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}_2^+$
132	Ba (0,99)	$^{100}\text{Ru}^{16}\text{O}_2^+$
133	Cs (100) Ba <sup>++</sup>	$^{116}\text{Cd}^{16}\text{OH}^+$ [84], $^{101}\text{Ru}^{16}\text{O}_2^+$ , $^{121}\text{Sb}^{12}\text{C}^+$ [101]
134	Ba (2,417)	$^{102}\text{Ru}^{16}\text{O}_2^+$
135	Ba (6,592)	$^{123}\text{Sb}^{12}\text{C}^+$ [101], $^{121}\text{Sb}^{14}\text{N}^+$ [101]
136	Ba (7,854) Ce (0,19)	$^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}_2^+$
137	Ba (11,23)	$^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$ [67, 101], $^{123}\text{Sb}^{14}\text{N}^+$ [101]
138	Ba (71,70) Ce (0,25) La (0,09)	$^{124}\text{Te}^{14}\text{N}^+$ [84]
139	La (99,91)	$^{122}\text{Sn}^{16}\text{OH}^+$ [84], $^{123}\text{Te}^{16}\text{O}^+$ [67], $^{123}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$ [67, 101], $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^+$ [102]
140	Ce (88,48)	$^{124}\text{Te}^{16}\text{O}^+$ [67], $^{124}\text{Sn}^{16}\text{O}^+$ [67]
141	Pr (100)	$^{124}\text{Sn}^{16}\text{OH}^+$ [84], $^{125}\text{Te}^{16}\text{O}^+$ [67], $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^+$ [102]
142	Ce (11,08) Nd (27,13)	$^{102}\text{Pd}^{40}\text{Ar}^+$ [14]
144	Nd (23,80) Sm (3,1)	$^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$ , $^{104}\text{Pd}^{40}\text{Ar}^+$ [14]
145	Nd (8,30)	$^{105}\text{Pd}^{40}\text{Ar}^+$ [14], $^{128}\text{Te}^{17}\text{O}^+$ [67, 95], $^{127}\text{I}^{18}\text{O}^+$ [95]
146	Nd (17,19)	$^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$ , $^{106}\text{Pd}^{40}\text{Ar}^+$ [14], $^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ [103, 95], $^{130}\text{Te}^{16}\text{O}^+$ [95], $^{128}\text{Te}^{18}\text{O}^+$ [95]
147	Sm (15,0)	$^{99}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$ , $^{107}\text{Ag}^{40}\text{Ar}^+$ [48], $^{130}\text{Ba}^{17}\text{O}^+$ [103], $^{130}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$ [67, 103]
148	Nd (5,76) Sm (11,3)	$^{100}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$ , $^{108}\text{Pd}^{40}\text{Ar}^+$ [14]
149	Sm (13,8)	$^{99}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$ , $^{109}\text{Ag}^{40}\text{Ar}^+$ [48], $^{132}\text{Ba}^{17}\text{O}^+$ [103], $^{132}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$ [103]
150	Nd (5,64) Sm (7,4)	$^{102}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$ , $^{110}\text{Pd}^{40}\text{Ar}^+$ [14]
151	Eu (47,8)	$^{135}\text{Ba}^{18}\text{O}^+$ [11, 12, 67, 80, 103-106], $^{134}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$ [103, 104]
152	Gd (0,20) Sm (26,6)	$^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}_3^+$ , $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ [22], $^{135}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$ [22], $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ [56, 60]

1	2	3
153	Eu (52,2)	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^*$ [11, 12, 22, 103, 107, 108], $^{136}\text{Ba}^{16}\text{OH}^*$ [22, 103]
154	Sm (22,6) Gd (2,18)	$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^*$ [22, 80], $^{137}\text{Ba}^{16}\text{OH}^*$ [22], $^{138}\text{Ce}^{16}\text{O}^*$ [56, 60, 80], $^{138}\text{La}^{16}\text{O}^*$ [80], $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}^*$ [56, 60]
155	Gd (14,80)	$^{139}\text{La}^{16}\text{O}^*$ [12, 55, 109], $^{138}\text{Ba}^{16}\text{OH}^*$ [22, 55], $^{138}\text{Ce}^{17}\text{O}^*$ [56, 60]
156	Gd (20,47) Dy (0,06)	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^*$ [55, 56, 60, 109], $^{121}\text{Sb}^{35}\text{Cl}^*$ [101], $^{139}\text{La}^{16}\text{OH}^*$ [55]
157	Gd (15,65)	$^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}^*$ , $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^*$ [12, 67, 104-110], $^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}^*$ [104, 105, 109]
158	Gd (24,84) Dy (0,10)	$^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^*$ [60, 63, 55, 108, 109], $^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^*$ [55, 108, 109], $^{141}\text{Pr}^{16}\text{OH}^*$ [55, 109], $^{123}\text{Sb}^{35}\text{Cl}^*$ [101], $^{121}\text{Sb}^{37}\text{Cl}^*$ [101]
159	Tb (100)	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^*$ [12, 67, 103-108, 110], $^{142}\text{Nd}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{142}\text{Ce}^{17}\text{O}^*$ [103], $^{142}\text{Ce}^{16}\text{OH}^*$ [103, 104], $^{141}\text{Pr}^{17}\text{OH}^*$ [103], $^{141}\text{Pr}^{18}\text{O}^*$ [103]
160	Gd (21,86) Dy (2,34)	$^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^*$ [103, 109], $^{143}\text{Nd}^{16}\text{OH}^*$ [103, 109], $^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}^*$ [103], $^{142}\text{Ce}^{17}\text{OH}^*$ [103], $^{141}\text{Pr}^{18}\text{OH}^*$ [103], $^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^*$ [103], $^{123}\text{Sb}^{37}\text{Cl}^*$ [101]
161	Dy (18,9)	$^{144}\text{Sm}^{17}\text{O}^*$ [103], $^{144}\text{Sm}^{18}\text{OH}^*$ [103], $^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}^*$ [103], $^{144}\text{Nd}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{121}\text{Sb}^{40}\text{Ar}^*$ [101]
163	Dy (24,9)	$^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^*$ [12, 67, 103, 105-107, 110], $^{144}\text{Sm}^{18}\text{OH}^*$ [103], $^{146}\text{Nd}^{17}\text{O}^*$ [103], $^{146}\text{Nd}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{123}\text{Sb}^{40}\text{Ar}^*$ [101]
165	Ho (100)	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^*$ [12, 67, 103, 105, 106, 110], $^{149}\text{Sm}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{149}\text{Nd}^{17}\text{O}^*$ [103], $^{148}\text{Nd}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{130}\text{Ba}^{35}\text{Cl}^*$ [103]
166	Er (33,6)	$^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^*$ [12, 67, 103, 107, 110], $^{149}\text{Sm}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^*$ [12, 67, 103, 106-108, 110], $^{148}\text{Nd}^{17}\text{OH}^*$ [103]
167	Er (22,95)	$^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^*$ [12, 103, 105], $^{149}\text{Sm}^{18}\text{O}^*$ [103], $^{150}\text{Sm}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{132}\text{Ba}^{35}\text{Cl}^*$ [103], $^{150}\text{Nd}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{150}\text{Nd}^{17}\text{O}^*$ [103]
169	Tm (100)	$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^*$ [12, 67, 103, 105, 106, 110], $^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^{2+}\text{H}^*$ [103], $^{152}\text{Gd}^{17}\text{O}^*$ [103], $^{152}\text{Gd}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{134}\text{Ba}^{35}\text{Cl}^*$ [103], $^{152}\text{Sm}^{17}\text{O}^*$ [103], $^{152}\text{Sm}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{150}\text{Nd}^{18}\text{OH}^*$ [103]
171	Yb (14,3)	$^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^*$ [67, 103], $^{154}\text{Gd}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{138}\text{Ba}^{35}\text{Cl}^*$ [103], $^{153}\text{Eu}^{17}\text{OH}^*$ [103], $^{153}\text{Eu}^{18}\text{O}^*$ [103], $^{154}\text{Sm}^{17}\text{O}^*$ [103], $^{154}\text{Sm}^{16}\text{OH}^*$ [103]
172	Yb (21,9)	$^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^*$ [12, 107, 110, 103], $^{156}\text{Gd}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{137}\text{Ba}^{35}\text{Cl}^*$ [103], $^{158}\text{Dy}^{16}\text{O}^*$ [103], $^{153}\text{Eu}^{18}\text{OH}^*$ [103], $^{154}\text{Sm}^{18}\text{O}^*$ [103], $^{152}\text{Sm}^{18}\text{O}^{2+}\text{H}^*$ [103]
173	Yb (16,12)	$^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^*$ [12, 105]
174	Yb (31,8)	$^{158}\text{Gd}^{18}\text{O}^*$ [106]
175	Lu (97,41)	$^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^*$ [12, 67, 103, 105-107, 110], $^{158}\text{Gd}^{17}\text{O}^*$ [103], $^{158}\text{Gd}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{158}\text{Dy}^{17}\text{O}^*$ [103], $^{158}\text{Dy}^{16}\text{OH}^*$ [103], $^{138}\text{Ba}^{37}\text{Cl}^*$ [103]
177	Hf (18,6)	$^{161}\text{Dy}^{16}\text{O}^*$
179	Hf (13,63)	$^{163}\text{Dy}^{16}\text{O}$ [67]
181	Ta (99,988)	$^{165}\text{Ho}^{16}\text{O}^*$ [12, 28, 67]
182	W (26,3)	$^{166}\text{Er}^{16}\text{O}^*$
184	Os (0,02) W (30,7)	$^{168}\text{Yb}^{16}\text{O}^*$ [97], $^{168}\text{Er}^{16}\text{O}^*$ [97]
185	Re (37,40)	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}_3^*$ [111], $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}_2^*$ [111], $^{169}\text{Tm}^{16}\text{O}^*$ [111]
186	Os (1,58) W (28,6)	$^{170}\text{Yb}^{16}\text{O}^*$ [97], $^{170}\text{Er}^{16}\text{O}^*$ [97]
187	Os (1,6) Re (62,60)	$^{171}\text{Yb}^{16}\text{O}^*$ [97], $^{92}\text{Mo}^{95}\text{Mo}^*$ [111], $^{139}\text{La}^{18}\text{O}_3^*$ [111], $^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}_2^*$ [111], $^{171}\text{Yb}^{16}\text{O}^*$ [111]
188	Os (13,3)	$^{172}\text{Yb}^{16}\text{O}^*$ [97]
189	Os (16,1)	$^{173}\text{Yb}^{16}\text{O}^*$ [97]
190	Pt (0,01) Os (26,4)	$^{174}\text{Hf}^{16}\text{O}^*$ [11, 97, 112], $^{174}\text{Yb}^{16}\text{O}^*$ [97]



1	2	3
191	Ir (37,3)	$^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}^+$ [97]
192	Pt (0,79) Os (41,0)	$^{176}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ [11, 97, 112], $^{176}\text{Yb}^{16}\text{O}^+$ [97], $^{178}\text{Lu}^{16}\text{O}^+$ [97]
193	Ir (62,7)	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ [97]
194	Pt (32,9)	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ [11, 97, 112], $^{177}\text{Hf}^{16}\text{OH}^+$ [112]
195	Pt (33,8)	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ [11, 97, 112], $^{178}\text{Hf}^{16}\text{OH}^+$ [97, 112]
196	Pt (25,3) Hg (0,15)	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ [11, 97, 112], $^{180}\text{W}^{16}\text{O}^+$ [97, 112], $^{180}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$ [97], $^{179}\text{Hf}^{16}\text{OH}^+$ [112]
197	Au (100)	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$ [12, 97, 98], $^{180}\text{Hf}^{16}\text{OH}^+$ [97], $^{121}\text{Sb}^{38}\text{Ar}_2^+$ [101]
198	Pt (7,2) Hg (10,1)	$^{182}\text{W}^{16}\text{O}^+$ [112], $^{181}\text{Ta}^{16}\text{OH}^+$ [112]
199	Hg (17,0)	$^{123}\text{Sb}^{38}\text{Ar}_2^+$ [101]
201	Hg (13,2)	$^{121}\text{Sb}^{40}\text{Ar}_2^+$ [101]
203	Tl (29,52)	$^{187}\text{Re}^{16}\text{O}^+$ , $^{186}\text{W}^{16}\text{OH}^+$ , $^{123}\text{Sb}^{40}\text{Ar}_2^+$ [101]
206	Pb (24,1)	$^{190}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$ , $^{190}\text{Os}^{16}\text{O}^+$ [67]
207	Pb (22,1)	$^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$
208	Pb (52,4)	$^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
209	Bi (100)	$^{193}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$
232	Th (100)	$^{197}\text{Au}^{36}\text{Cl}^+$ [67]
242	Pu <sup>++</sup>	$^{226}\text{Ra}^{16}\text{O}^+$ [113]
244	Pu <sup>++</sup>	$^{228}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ [113]
246	Cm <sup>++</sup>	$^{230}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ [113]
248	Cm <sup>++</sup>	$^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+$ [113]
249	Cf <sup>+</sup>	$^{233}\text{U}^{16}\text{O}^+$ [113]
251	Cf <sup>+</sup>	$^{235}\text{U}^{16}\text{O}^+$ [113]
252	Cf <sup>+</sup>	$^{236}\text{U}^{16}\text{O}^+$ [113]
253	Es <sup>++</sup>	$^{237}\text{Np}^{16}\text{O}^+$ [113]
254	Es <sup>++</sup>	$^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ [113]
257	Fm <sup>++</sup>	$^{241}\text{Am}^{16}\text{O}^+$ [113]

\* - в работах не указан изотопный состав полиатомных ионов;

\*\* - искусственные изотопы элементов

## 2. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАТОМНЫХ ИОНОВ

Можно выделить следующие типы полиатомных ионов, вызывающих спектральные помехи в методе ICP-MS.

1. Фоновые полиатомные ионы, образованные исключительно компонентами плазменного газа, прилегающего атмосферного воздуха и воды (Ar, S, H, O, N). Различные изотопные комбинации данных ионов регистрируются в спектре для любого анализируемого образца, вводимого в виде водного аэрозоля. Наиболее типичны ионы (табл. 1):  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{ArO}^+$ ,  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{ArN}^+$ ,  $\text{ArC}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{CN}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+$  и др.

2. Полиатомные ионы, образованные только компонентами растворенной пробы. В первую очередь в данную группу необходимо отнести оксидные  $\text{MO}^+$  [12, 14, 22, 28, 47, 51, 53, 65-67, 71,

76, 77, 79, 80, 84, 97, 103-105, 107, 108, 110, 111], гидроксидные  $\text{MOH}^+$  [11, 12, 14, 22, 46, 51, 53, 55, 67, 76, 80-82, 84, 101, 103, 109] и гидридные ионы  $\text{MH}^+$  [49, 53, 84, 96] элементов, входящих в состав пробы (M – элемент, входящий в состав анализируемого образца). К данной группе относятся также хлоридные  $\text{MCl}^+$  [14, 22, 32, 51, 53, 103], фторидные  $\text{MF}^+$  [12, 82], сульфидные  $\text{MS}^+$  [12, 22], карбидные  $\text{MC}^+$  [14, 51], нитридные ионы  $\text{MN}^+$  [11, 12, 14, 23, 32, 46, 51, 84],  $\text{CCl}^+$  [12, 14, 49-51, 90],  $\text{S}_2^+$  [12, 23, 27, 28, 44, 53, 60],  $\text{Cl}_2^+$  [12, 18, 28, 49, 53, 57, 64],  $\text{M}_2^+$  [11, 32, 96, 111],  $\text{MM}^+$  [14, 48, 51, 76, 82, 84, 85] (M' и M – различные элементы, входящие в состав анализируемого образца) и др. Образование этих полиатомных ионов в первую очередь связано с наличием кислот, солей и органических остатков во вводимом в плазму аэрозоле.

3. Полиатомные аргонсодержащие ионы, об-

разованные компонентами пробы и плазмообразующего газа (аргиды):  $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{ArS}^+$ ,  $\text{ArF}^+$ ,  $\text{ArM}^+$  [14, 22, 47, 48, 51, 82, 85, 95, 96] и др. (табл. 1).

Наиболее распространенными в плазме индуктивно связанного разряда являются атомы и ионы легких элементов с атомными массами ниже 40. Поэтому сигналы полиатомных ионов максимальной интенсивности расположены в диапазоне  $m/z$  от 13 ( $\text{CH}^+$ ) до 80 ( $\text{Ar}_2^+$ ). Сигналы полиатомных ионов больших масс (чаще всего это оксидные, гидридные, гидроксидные ионы и аргиды) при  $m/z > 80$  обычно имеют гораздо меньшую интенсивность. Однако их перекрывание с сигналом определяемого элемента, присутствующего на следовом или ультраследовом уровне, может сделать установление содержания этого элемента затрудненным, а порой даже невозможным.

К образованию вышеуказанных полиатомных ионов, по мнению различных авторов, могут привести следующие процессы:

- ионизация электронным ударом нейтральных молекул [84, 114];
- ион-молекулярные реакции переноса заряда с первоначально ионизированного атома (Ar, N или O) на нейтральную молекулу [84, 114];
- реакции столкновения (рекомбинации) активных частиц в граничных слоях вокруг отверстия сэмплера [84, 115, 116];
- реакции конденсации ионов из потока плазменного газа при прохождении экстракционной щели охлажденного конуса [27, 117, 118].

Фундаментальные исследования процессов образования полиатомных ионов, проведенные в 80-х гг., приведены в обзоре [11]. Здесь мы рассмотрим новые работы данного направления и остановимся более подробно на сопоставлении количественных характеристик основных зависимостей.

### 2.1. Фоновые ионы

Фоновый спектр ICP достаточно хорошо изучен [1, 3, 7, 11, 14, 22, 23, 28, 53, 101]. Отмечено, что фоновые спектры для проб водных растворов, полученные на разных масс-спектрометрах, подобны [3, 11, 22, 23, 25, 26, 28, 45]. В [22] приведены интенсивности сигналов фоновых ионов при обычном уровне сигнала  $^{40}\text{Ar}^+$  ( $n \cdot 10^8$  имп/с):

- $n \cdot 10^6$  имп/с –  $^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ,  $^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$ ,  $^{16}\text{O}^1\text{H}_3^+$ ,  $^{16}\text{O}_2^+$ ,  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ ;
- $n \cdot 10^5$  имп/с –  $^{18}\text{O}^1\text{H}_2^+$ ,  $^{14}\text{N}_2^+$ ,  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$ ;
- $n \cdot 10^4$  имп/с –  $^{14}\text{N}_2^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^1\text{H}_2^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}_2^+$ ;
- $n \cdot 10^3$  имп/с –  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$ ,  $^{36}\text{Ar}_2^+$ ;
- $n \cdot 10^2$  имп/с –  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$ ,  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$ ,  $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}_2^1\text{H}^+$ .

В спектре легких масс (до  $m/z = 45$ ) наблюдаются наиболее сильные сигналы ионов  $\text{OH}^+$ ,  $\text{OH}_2^+$  и  $\text{OH}_3^+$ , некоторых ионов гидридов, гидроксидов, димеров углерода и азота, а также других ионов (табл. 1). Но эти ионы являются причиной ограниченного числа помех, поскольку имеется не так много элементов, определяемых в данной области  $m/z$ . На диапазон  $m/z$  от 45 до 81 приходится основная часть ионов переходных металлов, которые испытывают значительные спектральные наложения со стороны фоновых ионов [24]. Выше значения  $m/z = 81$  обнаружено сравнительно мало фоновых ионов, в основном это трех- или четырехатомные аргонсодержащие оксиды, гидроксиды, гидриды и другие соединения [12] (табл. 1). Поэтому для аналитиков более проблематичны спектральные наложения от ионов  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{ArC}^+$ ,  $\text{ArO}^+$  и  $\text{Ar}_2^+$ , которые ограничивают возможности определения Si, S, K, Ca, Cr, Fe и Se на большинстве приборов ICP-MS.

В зависимости от приборного обеспечения и условий проведения анализа ("сухая" или "мокрая" плазма) фоновый спектр будет соответственно обеднен или обогащен ионами, образованными компонентами растворителя. Например, в спектре, полученном при использовании системы прямого испарения пробы в ICP, практически не наблюдаются ионы  $\text{OH}_2^+$ ,  $\text{NOH}^+$ ,  $\text{O}_2\text{H}^+$ ,  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{CO}_2\text{H}^+$ ,  $\text{ArOH}^+$  и  $\text{ArNO}^+$ , обязательно присутствующие для "мокрой" плазмы [22]. Получить так называемую "сухую" плазму с более низким уровнем кислород- и водородсодержащих фоновых ионов позволяют такие способы введения твердых проб, как электротермическое испарение [14], лазерная [48], искровая [119, 120] или дуговая абляция [35]. Например, фоновый спектр чистого графитового порошка при применении дугового разряда как способа введения пробы в ICP содержал следующие фоновые полиатомные ионы:  $\text{CH}_2^+$  (на спектре совмещенный с пиком  $\text{N}^+$ ) и  $\text{CO}^+$  с интенсивностью сигналов порядка  $n \cdot 10^3$  имп/с, а также менее интенсивные пики  $\text{ArC}^+$ ,  $\text{ArO}^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$  ( $n \cdot 10^1$  имп/с) [35]. Авторы [48] провели сравнение отношений интенсивностей сигналов  $\text{ArO}^+/\text{Ar}^+$ : в обычном варианте ICP-MS (подача жидкой пробы перистальтическим насосом) оно составило  $1,1 \cdot 10^{-1}$ , а в ICP-MS с лазерной абляцией –  $2,5 \cdot 10^{-5}$ . Это показывает, что сигнал иона  $\text{ArO}^+$  значительно интенсивнее в случае ввода водного аэрозоля.

На степень проявления сигналов фоновых ионов оказывают сильное влияние инструментальные параметры проведения анализа. Уменьшение мощности ВЧ-генератора плазмы, рост скорости потока распыляющего газа и увеличе-

ние расстояния "катушка индуктора - пробоотборный конус" ведет в общем случае к понижению электронной температуры в зоне экстракции плазмы, существенному уменьшению эффективности ионизации атомов элементов с высокими первыми потенциалами ионизации, в данном случае – аргона, и, как следствие, снижению уровня аргонсодержащих ионов [24, 68, 114]. Показано [68, 114], что при постоянной скорости потока распыляющего газа такие ионы преобладают при высоких значениях мощности плазмы, а оксидные и другие молекулярные ионы – при более низких. Ион  $Ag_2^+$  имеет относительно большую интенсивность сигнала как при высокой, так и при низкой мощности плазмы. Авторы объясняют наличие двух максимумов интенсивности для  $Ag_2^+$  присутствием значительных количеств его первоисточника (иона  $Ag^+$ ) при высокой температуре и уменьшением степени фрагментации димера при более низкой температуре. Появление  $NO^+$  и  $O_2^+$  при более холодных условиях плазмы являлось, по мнению автора [114], результатом сохранения или образования нейтральных молекул  $NO$  и  $O_2$  с последующей ионизацией их электронным ударом, приводящей непосредственно к образованию ионов  $NO^+$  и  $O_2^+$ . Это подтверждается также данными [117], где отмечена тенденция роста интенсивности ионов  $NO^+$  и  $O_2^+$  при увеличении потока распыляющего газа.

Также значимый вклад в процесс образования фоновых ионов вносят параметры работы распылительной камеры [68, 121]. Повышение ее температуры на один градус в диапазоне 12-20°C дает прирост сигнала  $AgO^+$  около 20%, в то время как в промежутке 1-12°C подобного явления не отмечено [121]. Аналогичное поведение иона  $AgO^+$  было отмечено и в работе [68], где относительная интенсивность сигнала  $AgO^+/In^+$  выросла в 2 раза при изменении температуры распылительной камеры от 5 до 25°C. В этих же условиях сигнал  $Ag_2^+$  увеличивался в три раза, а интенсивность линий ионов  $AgCl^+$  монотонно незначительно снижалась.

Еще одной причиной, определяющей проявление фоновых полиатомных ионов, является наличие вторичного разряда [24, 114, 115, 117, 122] в области интерфейса, обусловленное высоким потенциалом плазмы. Для уменьшения положительного потенциала плазмы, возникающего в результате емкостной связи плазмы с катушкой индуктора, используют специальный защитный металлический кожух, расположенный между внешней поверхностью горелки ICP и катушкой индуктора [24, 117, 123], катушку индуктора с центральным заземляющим отводом [114, 123,

124] или двухкатушечный индуктор [125, 126]. Различные варианты устройств, снижающих и устраняющих вторичный разряд, достаточно подробно рассмотрены в [7].

Применение данных решений в сочетании с уменьшением мощности высокочастотного генератора, увеличением высоты отбора плазмы и скорости подачи распыляющего газа (условия "холодной" плазмы) позволяет эффективно снижать интенсивность фоновых полиатомных ионов и достигать низких пределов обнаружения [7, 127].

Таким образом, уровень фоновых ионов в масс-спектре может значительно меняться в зависимости от условий проведения анализа. Конкретные значения используемых инструментальных параметров должны определяться поставленной аналитической задачей и возможностями приборного обеспечения.

## 2.2. Оксидные ионы

Образование оксидных ионов связано с присутствием большого количества кислорода в плазме. Источниками кислорода в приборах ICP-MS являются: кислородные соединения, входящие в состав пробы: пары воды из аэрозоля пробы [62, 121, 128]; примеси кислорода и воды в плазмообразующем газе [129]; захват атмосферного воздуха через отверстие пробоотборного конуса в область пониженного давления в интерфейсе [129]. Последний источник кислорода наиболее часто упоминался в первые годы развития метода ICP-MS. Поэтому сложилось мнение, что оксидные ионы образуются преимущественно за счет ионно-молекулярных реакций в граничных слоях вокруг поверхности пробоотборного конуса во время экстракции плазмы или непосредственно в интерфейсе [115, 130, 116].

При расширении экстрагированного плазменного газа в интерфейсе происходит очень сильное снижение плотности и температуры газа, что предотвращает основные ионно-молекулярные реакции [28]. Устранение вторичного разряда в области интерфейса и совершенствование конструкций интерфейсов [131] существенно ограничило интенсивность пиков оксидных ионов. Тем не менее уровень содержания ионов  $MO^+$  остается достаточно высоким. В современных приборах ICP-MS показатель отношения  $MO^+/M^+$  является одним из основных для характеристики технических возможностей приборов и устанавливается обычно по соотношению ионных сигналов  $BaO^+/Ba^+$ ,  $LaO^+/La^+$ ,  $CeO^+/Ce^+$  (табл. 2).

Авторы [130] считали, что часто наблюдаются противоречия в результатах наблюдения  $MO^+$  и нет отчетливого понимания механизма образо-

вания данных ионов. По их мнению, температура ICP настолько высока, что неполная диссоциация газообразных оксидов, приводящая в конечном итоге к образованию  $MO^+$ , не предполагается. В книге [7], вышедшей из печати в 1998 г., подчеркивается, что механизм образования оксидных ионов все еще обсуждается. Однако теорети-

ческое и экспериментальное изучение образования оксидных ионов в плазме индуктивно связанного разряда, проведенное в [129] на основе измерения кинетических энергий ионов, показало, что основная часть оксидных ионов образуется непосредственно в плазме.

Таблица 2

Паспортные характеристики приборов ICP-MS по соотношению сигналов  $MO^+/M^+$ 

$MO^+/M^+$	Прибор ICP-MS										
	HP 4500 [7]	ELAN 6000 [7]	ELAN 6100 DRC [125]	SPQ 9000 [7]	Spectro-Mass 2000 [7]	Ultramass 700 [7]	PQ 2 [7]	POEMS II [7]	Finnigan Mat [7]	Agilent 7500 [132]	
$BaO^+/Ba^+$	-	-	-	< 0,5	< 0,1	< 0,2	< 0,2	-	< 0,1	-	
$LaO^+/La^+$	-	-	-	< 10	< 0,1	-	< 1,0	< 1,0	< 1,0	-	
$CeO^+/Ce^+$	J 1,5	< 3,0	< 3,0	< 10	< 1,0	< 2,5	< 1,5	< 1,5	< 1,0	< 1,0	

Примечание. Прочерк – данные отсутствуют.

Эффективность образования ионов  $MO^+$  определяется силой связи "M-O", энергией ионизации молекулы MO, а также операционными параметрами проведения анализа: вкладываемой в плазму высокочастотной мощностью [130], скоростью потоков распыляющего и вспомогательного газов [115, 129, 130], расстоянием от отверстия пробоотборного конуса до катушки индуктора [116], конструкцией и условиями работы распылительной камеры [130, 121], скоростью подачи образца [130], настройкой ионных линз [130] и др.

Главным фактором в образовании и устойчивости оксидного иона  $MO^+$  некоторые авторы считают именно значение силы связи "M-O" [11, 129, 130]. Оксидные молекулы В, Ва, С, Ge, N, P и Si тугоплавких (Hf, Nb, Ta, Ti, V, Zr), редких (Sc, Y), редкоземельных элементов и актинидов имеют значительную силу связи (более 600 кДж/моль – табл.3), и могут образовывать устойчивые формы оксидных ионов. Для большинства переходных металлов, щелочных и щелочноземельных элементов эта величина не превышает 300-400 кДж/моль, что снижает вероятность появления этих ионов в ICP. Экспериментально наблюдались оксиды:  $BaO^+$  [22, 67, 80, 103, 104, 105, 108];  $CaO^+$  [21, 47, 51, 53, 65, 66, 71, 76-78, 80];  $SiO^+$  [12, 36, 44, 47];  $MoO^+$  [57, 65, 83, 100];  $Na_2O^+$  [45, 49, 76];  $SrO^+$  [22, 80, 97];  $TiO^+$  [67, 71, 81, 82];  $HfO^+$  [97, 112];  $GeO^+$  [67, 95];  $SbO^+$  [67, 100];  $CrO^+$  [28, 67];  $TeO^+$  [67, 100];  $K_2O^+$  [12];  $NiO^+$  [14];  $VO^+$  [28];  $MnO^+$  [67];  $SnO^+$  [67];  $ZrO^+$  [100];  $RuO^+$  [100] и др.

Установлено [68], что количество оксидных ионов Ва, Се, La, Sr, Та, Th, Ti, U, W и Y экспоненциально увеличивается в зависимости от величины энергии связи "M-O". Подобная зависи-

мость наблюдалась и для ионов редкоземельных элементов [124, 136], оксиды которых являются основным источником спектральных наложений на изотопы более тяжелых редкоземельных элементов [5, 12, 80, 60, 56, 55, 67, 103-111]. По мнению авторов [130], результат выполнения подобной зависимости между эффективностью оксидообразования и силой связи "M-O" не является неожиданным, поскольку, согласно уравнению диссоциации  $MO^+ \leftrightarrow M^+ + O$  и его константе равновесия, предполагается подобная корреляция [7]. Зависимость  $\lg[MO^+/M^+]$  от энергии связи "M-O" можно использовать для оценки возможных спектральных помех, обусловленных появлением ионов  $MO^+$ , и оценки температуры в факеле ICP [124, 137, 136]. Однако в последнем случае необходим точный учет некоторых атомных и молекулярных констант. В противном случае получаются очень высокие значения температур: 10000-20000 К [7, 124, 136]. В [138] было установлено, что наблюдается достаточно строгая линейная зависимость между энергией диссоциации ионов  $D(MeO^+)$  и экспериментальным соотношением интенсивностей оксидного и атомного ионов ( $MO^+/M^+$ ) только при учете атомных масс и сумм по состояниям для нейтральных атомов M и O, а также нейтральной молекулы MO.

Связь эффективности образования ионов  $MO^+$  с силой связи "M-O" исходит из обычного для масс-спектрометрии допущения, что структура частицы типа MO подобна структуре ее молекулярного иона  $MO^+$ . Но различие в силах связи в ионе и молекуле может быть значительным. Например, энергия диссоциации молекулы AlO составляет 502,3 кДж/моль, а  $AlO^+$  - 146,5 кДж/моль (табл. 3).

Таблица 3

Энергии диссоциации и потенциалы ионизации двухатомных частиц. Значения без указания литературных данных приведены по [133]

Элемент	Энергия диссоциации, кДж/моль						Энергии ионизации, эВ		
	MO	MO <sup>+</sup>	M <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> <sup>+</sup>	MH	MH <sup>+</sup>	MO	M <sub>2</sub>	MH
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag	239±42	-	161±11	180±21	222±13	-	-	-	-
Al	502±13	147±42	172±17	-	285±5	-	9,5 ± 5	-	-
Ar	< 4,2 [134]	-	1,0±0,04	134	-	-	-	-	-
As	477±17	745±84	381±13	264±42	267±13 [134]	-	-	11,0 ± 0,5	-
At	-	-	-	-	-	-	-	8,3 ± 0,5	-
Au	225±15 [134]	-	226±11	-	310±25	-	-	-	-
B	803±5	301±50	276±21	-	334±5	121±42 [135]	13,5±0,5	-	10,06 [135]
Ba	561±13	394±21	-	-	172±17	-	6,5 – 6,7	-	-
Be	444±13	368±42	58,6	-	222±29	310±29	10,1±0,4	-	-
Bi	339,1±8,4	-	197±8	-	243±29	-	-	-	-
Br	231,1±2,1	-	190,2±0,03	308,1±4,2	362,7±0,2	375,8±0,3	-	10,56±0,01	11,62±0,01
C	1072,3±0,3	807,5±0,4	603±13	527,4±62,8	333,2±1,3	392,6±2,1	14,014 ± 0,004	11,9 ± 0,6	-
Ca	419±63	377±84	11,3±0,4	-	164,1	-	6,5±0,5	-	-
Cd	276,3	-	8,4±2,1	-	65,4±0,5	201±29	-	-	-
Ce	791,2±12,6	816±50	239±21	-	-	-	5,2 ± 5	-	-
Cl	265,0±0,1	515±84	239,3±0,01	388,0±1,3	428,0±0,3	454,6±1,7	10,4 ± 1,0	11,49 ± 0,3	12,742±0,01
Cm	627,9	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	364±21	272±63	167±25	-	-	-	9,0 ± 0,3	-	-
Cr	452±29	272±63	151±21	-	276±42	-	8,4 ± 0,5	-	-
Cs	293±25	-	38,0±0,9	46,0±8,4	174,6±3,3	-	-	3,2 – 3,8	-
Cu	264±42	-	197±13	-	276±8	-	-	-	-
Dy	603±21	-	-	-	-	-	-	-	-
Er	607±13	-	-	-	-	-	-	-	-
Eu	553±13	-	-	-	-	-	-	-	-
F	218±17	~ 335	154,9±2,1	319,8±8,4	565,9±1,3	397,7±1,3	13,0 ± 0,5	15,686 ± 0,006	15,77– 16,04
Fe	406±13	327±19 [134]	101±21	-	-	-	-	-	-
Ga	377±17	46,0	134±21	-	272±3	-	9,4 ± 0,5	-	-
Gd	712±17	-	-	-	-	-	-	-	-
Ge	654±8	444±42	272±13	272,1±33,5	310±8	377±84	10,1 - 11,5	7,9 ± 0,3	-
H	423,9±1,7	464±10	432,3±0,01	255,9±0,02	-	-	13,18±0,10	15,4261 ± 0,0001	15,4261 ± 0,0001
He	0 [134]	-	-	230,2±4,2	-	176,9 [134]	-	-	-
Hf	770±42	-	-	-	-	-	-	-	-
Hg	≤ 272 [134]	-	7,5±2,1	83,7	35,9±0,4	144	-	-	-
Ho	615±13	-	79,5±16,7	-	-	-	-	-	-
In	318±21	-	100,5±8,4	-	238±2	-	-	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ir	352±21	-	-	-	-	-	-	-	-
I	188±21	-	148,9±0,01	250,3±0,8	295±1 [134]	301,4±2,1 [134]	-	9,28 – 9,40	10,38±0,02
K	276±21	19,3±29,3 [134]	53,6±4,2	88±25	180±7	-	-	3,6 – 4,0	-
Kr	< 4,2	-	< 8,4	96,3	-	-	-	-	-
La	795±13	-	243±21	-	-	-	-	-	-
Li	339±8	-	99,0±0,6	121,4±12,6	234,5±0,02	-	-	4,94 – 5,15	7,85 ± 0,1
Lu	691±13	-	138±34	-	-	-	-	-	-
Mg	410±21	-	4,8±0,01	-	193±21	201±21	-	-	-
Mn	406±13	-	41,9±29,3	42±42	230±29	-	-	-	-
Mo	486±63	-	-	-	-	-	8,0 ± 0,6	-	-
N	627,1±0,13	1047,4±0,2	942,1±0,6	843,1±0,8	310±13	356±21	9,267 ± 0,005	15,580 ± 0,001	13,10 ± 0,1
Na	251±17	5,2±2,9	71,2±2,1	94,2±2,1	197±21	-	-	4,90 ± 0,01	-
Nb	754±13	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd	707±17	-	< 163,3	-	-	-	5,0 ± 0,5	-	-
Ne	< 4,2 [134]	-	-	67,0	200±3 [134]	200,1±2,9	-	-	-
Ni	360±21	-	230±21	-	285±13	-	9,5 ± 0,3	-	-
Np	712±29	-	-	-	-	-	-	-	-
O	-	-	493,8±0,2	642,6±0,3	-	-	12,077 ± 0,003	12,077 ± 0,003	13,18 ± 0,10 [135]
Os	< 590	-	-	-	-	-	-	-	-
P	594±11	871±209	485,8±0,4	427±38	339±29	295±21	-	9,6 – 11,6	10,6 ± 0,2
Pb	373±5	218±50	96,3±20,9	-	172±21	-	9,0 ± 0,5	-	-
Pd	281±29	155±63	62,8±20,9	163±50	163±50 [134]	-	9,1 ± 0,5	7,7 ± 0,5	-
Pm	670±63	-	-	-	-	-	-	-	-
Po	-	-	182±11	-	-	-	-	-	-
Pr	749±17	816±54	-	-	-	-	4,9 ± 0,5	-	-
Pt	356±42	-	-	-	335±8	-	-	-	-
Pu	720±21	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	251±84	-	45,2±4,2	71,2±41,9	163±21	-	-	3,45 ± 0,1	-
Re	619,5 [134]	-	-	-	-	-	-	-	-
Rh	377±63	209±84	-	-	-	-	9,3 ± 0,5	-	-
Ru	490±42	364±63	-	-	-	-	8,7 ± 0,5	-	-
S	517,3±0,3	356±42	421,5±0,04	518,2±2,1	341±12	356±17	12,1 ± 0,3	9,40 ± 0,5	10,4 – 10,5
Sb	385±84	-	295,5±6,3	263,7±83,7	-	-	-	9,0 ± 0,8	-
Sc	670±13	-	159±21	-	173,7 [134]	-	-	-	-
Se	419±13	-	305,3±0,1	412,7±2,9	310±21 [134]	-	-	8,88 ± 0,03	-
Si	795±8	473±13	310±13	376,7±54,4	294,9±0,5	309±8	10,51±0,02	7,4 ± 0,5	-
Sm	615±13	-	-	-	-	-	-	-	-
Sn	527±8	222±63	193±17	-	251±13	-	10,5 ± 0,5	-	-
Sr	427±42	389±63	-	-	159±8	-	6,1 ± 0,5	-	-

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ta	795±42	996±84	-	-	-	-	6,0 ± 0,5	-	-
Tb	703±13	-	142±34	-	-	-	-	-	-
Te	387±8	343±42	259,5±1,3	330,7±4,2	-	-	9,5 ± 0,5	8,29±0,03	-
Th	829±21	-	285±21	-	-	-	-	-	-
Ti	661±8	661±50	126±17	171,6±33,5	172±33 [134]	-	6,8 ± 0,5	6,3 ± 0,3	-
Tl	314 [134]	-	58,6	-	188±4	-	-	-	-
Tm	557±13	-	-	-	-	-	-	-	-
U	754±17	801±48 [134]	218±21	-	-	319±48 [134]	5,72 ± 0,06	-	-
V	628±21	745,±105	239±21	272,1±50,2	180,4 [134]	-	5,5 ± 1,0	6,4 ± 0,3	-
W	670±42	544±105	-	-	-	-	9,1 ± 1,0	-	-
Xe	32,7	-	2,9	96,3±2,1	-	-	-	-	-
Y	712±13	-	155±21	-	-	-	-	-	-
Yb	352±42	-	-	-	155±42 [134]	-	-	-	-
Zn	272±42	-	18,4±6,3	-	81,6±2,1	280±42	-	-	-
Zr	754±42	774±63	-	-	-	-	6,6 ± 0,3	-	-

Примечание. Прочерк – данные отсутствуют.

Наоборот, для димерного иона  $Ag_2^+$  энергия диссоциации составляет  $\geq 101,3$  кДж/моль, в то время как для  $Ag_2^-$  – лишь  $-0,96$  кДж/моль [7]. Для большинства элементов Периодической таблицы энергия диссоциации молекул MO выше, чем соответствующая энергия для ионов  $MO^+$  (табл. 3). Но для оксидов H, N, P, As, F, Cl и, по-видимому, других металлоидов наблюдается обратная зависимость (табл. 3).

Для предварительной оценки эффективности образования ионов  $MO^+$  необходимо учитывать эффективность ионизации молекул MO и энергию диссоциации ионов  $MO^+$ . Образование молекулярного иона  $MO^+$  будет иметь место при оптимальном соотношении двух параметров: высокой энергии диссоциации, определяющей силу связи "M-O", и низкого значения первого потенциала ионизации данной нейтральной молекулы. Слабая внутримолекулярная связь будет способствовать распаду молекулы на составляющие ее атомы в условиях ICP, а из-за высокого значения потенциала ионизации молекула будет находиться в неионизированном состоянии. Оптимальное соотношение этих параметров реализуется для щелочноземельных и редкоземельных элементов, оксидные ионы которых часто наблюдаются в масс-спектрах ICP. На практике в методе ICP-MS фиксируются значительные сигналы для ионов  $CO^+$  и  $NO^+$ , характеризующихся высокими потенциалами ионизации (более 9 эВ – табл. 3).

Большие интенсивности данных ионов определяются высоким содержанием азота, углерода и кислорода в плазме разряда.

Расчет соотношений концентраций ионов  $MO^+/M^+$  в ICP при допущении установления термического равновесия в разряде дает значения 0,01-0,10 [7] для элементов, имеющих высокие значения энергии связи "M-O". Эти данные согласуются с экспериментом, что подтверждает существование ионов из равновесия диссоциации  $MO^+ \leftrightarrow M^+ + O$ .

Вкладываемая в разряд мощность высококачественного генератора прямо определяет температуру плазмы. Поэтому соотношение  $MO^+/M^+$  в зависимости от мощности имеет вид кривой с максимумом [130]. Положение максимума зависит от скорости распыляющего потока аргона и определяемого элемента.

Сигнал  $MO^+$  с возрастанием скорости распыляющего потока аргона сильно изменяется и, в случае фиксированных значений мощности и расстояния "индуктор – отверстие пробоотборного конуса", растет, проходит через максимум и затем уменьшается [117, 130]. Это связано с изменением температуры вдоль оси факела плазмы и времени пребывания изучаемого иона в плазме. Количество зарегистрированных оксидных ионов в масс-спектре может изменяться также при варьировании потока вспомогательного

газа, который необходим для установления высоты отбора плазмы. Эта зависимость была одинаковой для всех исследованных в работе [130] элементов и аналогична зависимости отклика сигнала от величины потока распыляющего газа.

Зависимость уровня  $MO^+$  от расстояния "индуктор - отверстие пробоотборного конуса", которое характеризует высоту отбора плазмы, также определяется температурным фактором. Показано [116], что температура на оси плазмы растет до некоторого расстояния от индуктора, составляющего обычно 10-15 мм, а затем начинает снижаться.

Повышение скорости подачи образца и увеличение температуры распылительной камеры приводит к более высокому соотношению  $MO^+/M^+$  из-за возрастания водяной нагрузки на плазму [130]. Показано [121], что при увеличении температуры распылительной камеры с 3 до 18°C происходит изменение относительного содержания оксида  $BaO^+/Ba^+$  с 0,7 до 0,9%. Оптимальная температура распылительной камеры, по мнению автора [121], равна 2°C. В этих условиях излишнее испарение воды со стенок распылительной камеры не представляет опасности для образования оксидных ионов. Подобным образом влияет и изменение эффективности работы распылительной системы. Обычно при использовании пневматического распылителя эффективность распылительной системы составляет 1-2%, а для ультразвукового распылителя - до 30%. Применение десольвататора в комбинации с ультразвуковым распылителем позволяет существенно снизить водяную нагрузку на плазму и уменьшить соотношение  $MO^+/M^+$ .

Аналитическое применение масс-спектров оксидных ионов найдено в работе [139]: измеряя отношение  $M_2^+/M_1O^+$ , где  $M_1$  - матричный элемент и  $M_2$  - примесный элемент (например,  $Zr^+/NbO^+$ ), авторы успешно определяли гомогенность распределения примесного элемента в матрице.

### 2.3. Гидроксидные ионы

Образование гидроксидных ионов связано с присутствием высокой концентрации паров воды в плазме при введении водных аэрозолей [81]. Возможность существования данных ионов в условиях ИСП определяется вновь главным образом физико-химическими параметрами исходной молекулы  $MOH$ . Прочность связей "металл-кислород" и "кислород-водород" должны быть достаточной для существования подобных молекул в высокотемпературных условиях плазмы, а потенциал ионизации нейтральной молекулы гидроксида должен обеспечивать возможность ионизации молекулы. В литературе описано наблю-

дение гидроксидов As [2], Cd [84], Fe [11], Hf [97, 112], Mo [100], Ru [100], Sn [84], Zr [11, 12, 77, 100], Y [97, 100], редкоземельных [55, 103, 104, 109], щелочных [11], щелочноземельных [22, 55, 67, 97, 104, 111] элементов и др.

Наиболее часто в литературе изучали поведение сравнительно легко наблюдаемого иона  $BaOH^+$ . Для постоянной и небольшой вкладываемой в плазму радиочастотной мощности ИСП (900 Вт) максимальную интенсивность ионов  $BaOH^+$  наблюдали при скорости потока распыляющего газа 1,25 л/мин [115]. При подобной мощности наибольший сигнал иона  $BaO^+$  зафиксирован при скорости этого потока 1,15 л/мин, иона  $Ba^+$  - при 1 л/мин. С увеличением мощности плазмы требовались все большие скорости распыляющего потока газа, чтобы создать условия для наиболее эффективного образования иона  $BaOH^+$ . При оптимальных условиях образования иона  $Ba^+$  сигнал гидроксидного иона отсутствовал в масс-спектре. Это свидетельствует о том, что в условиях ИСП для эффективного образования гидроксидного иона  $BaOH^+$  температура плазмы должна быть несколько ниже, чем для ионов  $BaO^+$  и  $Ba^+$ . Вариации расстояния "пробоотборный конус - катушка индуктора" также показали преимущественное образование ионов  $BaOH^+$  в условиях плазмы меньшей температуры [115].

Следует отметить, что гидроксидные ионы обычно не являются главными источниками помех в методе ИСП-МС [103, 106, 115]. Так, например, измеренная в работе [53] интенсивность гидроксидного иона молибдена составила лишь около 5% от уровня сигнала соответствующего оксидного иона, уровень образования иона  $BaOH^+$  [106] составил менее 0,001%, и авторами не применялась коррекция наложений гидроксида на сигналы некоторых редкоземельных элементов. Интенсивность сигнала  $NdOH^+$  (спектральные наложения на  $^{163}Dy^+$ ,  $^{163}Ho^+$ ,  $^{167}Er^+$ ) была зарегистрирована на уровне 50-100 имп/с [103]. При этом сигнал  $NdO^+$  составлял ~1000 имп/с, а иона  $Nd^+$  - около 100000 имп/с. Таким образом, величина сигнала  $NdOH^+$  составляла ~10% от интенсивности оксидного иона и только ~0,1% от интенсивности сигнала  $Nd^+$ . Однако в литературе описаны конкретные примеры, когда даже такой небольшой по абсолютной величине вклад полиатомного иона при спектральном наложении вносил значимую погрешность при следовых определениях редкоземельных элементов [97, 103, 104, 112]. Гидроксидные ионы кальция разного изотопного состава регистрируются в широком спектральном интервале 57-65 а.е.м. [11, 12, 46,



51, 71, 76, 77, 79, 80] и также могут быть потенциальными помехами для определяемых элементов этого массового диапазона в обогащенных кальцием матрицах.

Информация о физико-химических свойствах молекул гидроксидов ограничена (табл. 4). Одна-

ко она позволяет сделать вывод о том, что самые устойчивые молекулы гидроксидов характерны для щелочноземельных и щелочных элементов. Это хорошо согласуется с отмеченными выше экспериментальными наблюдениями и данными табл. 1.

Таблица 4

Стандартные энтальпии образования при температуре 0 К ( $\Delta H_{0}^{\circ}$ ) молекул MOH, их потенциалы ионизации  $E_{\text{ион}}$  и реакции диссоциации с наименьшей энергией разрыва связей  $\Delta H^{\circ}$  (по данным [133])

Молекула	$\Delta H_{0}^{\circ}$ , кДж/моль	$E_{\text{ион}}$ , эВ	Реакция	$\Delta H^{\circ}$ , кДж/моль
AlOH	-179,6	-	AlOH = AlO + H	489,8±29,3
BOH	-77,9	-	BOH = BO + H	293,0±25,1
BaOH	-233,6	4,5 ± 1 5,25 ± 0,1	BaOH = BaO + H	319,8±18,0
BeOH	-104,2	-	BeOH = ½ Be <sub>2</sub> O + ½ H <sub>2</sub> O	-46,0
BrOH	-79,5	-	BrOH = Br + OH	230,2
CaOH	-177,1	5,9 ± 0,1	CaOH = CaO + H	399,3±12,6
ClOH	-89,2	-	ClOH = HCl + O	244,0±10,5
CsOH	-260,4±8,4	7,21 ± 0,14	CsOH = Cs + OH	376,7±8,4
CuOH	120,1±16,7	-	CuOH = Cu + OH	255,3±16,7
GaOH	-123,5	-	GaOH = GaO + H	479,7±27,2
InOH	-113,0±20,9	-	InOH = In + OH	389,3
IOH	-87,9	-	IOH = I + OH	234,4
KOH	-214,3±12,6	-	KOH = K + OH	343,3±12,6
LiOH	-243,2	-	LiOH = Li + OH	439,9±16,7
MgOH	-50,2±13,4	-	MgOH = Mg + OH	234,4±20,9
MnOH	15,5±20,9	-	MnOH = Mn + OH	305,6±12,6
NaOH	-206,8	-	NaOH = Na + OH	325,3±12,6
RbOH	-231,1±12,6	-	RbOH = Rb + OH	351,6±12,6
SrOH	-186,7	5,55 ± 0,1	SrOH = SrO + H	386,8±41,9
TlOH	-96,3±41,9	-	TlOH = Tl + OH	318,1±41,9

Примечание. Прочерк – данные отсутствуют.

#### 2.4. Гидридные ионы

Образование гидридных ионов также связано с присутствием высокой концентрации паров воды в плазме при введении водных аэрозолей. Наличие таких ионов многократно отмечено в литературе (табл. 1), однако работ, более подробно рассматривающих поведение данных ионов в ICP, нам найти не удалось.

Принимая, что физико-химические характеристики гидридных молекул и ионов так же как и в случае рассмотрения других полиатомных ионов, определяют их устойчивость в ICP, на основании данных табл. 3 и 4 можно заключить следующее. Наиболее устойчивые молекулы и ионы гидридов характерны для элементов, находящихся в правом верхнем углу Периодической таблицы: галогенидов и большой группы неметал-

лов (O, S, Se, Te, N, P, As, C, Si, B). Устойчивые молекулы гидридов имеют достаточно высокие потенциалы ионизации – более 10 эВ. Вероятность появления ионов гидридов указанной группы элементов в масс-спектре ICP должна быть большой, что подтверждается экспериментально (табл. 1). Молекулы и ионы гидридов металлов имеют существенно меньшие энергии диссоциации, кроме Be, Al, Ge и U. Вероятность появления ионов гидридов металлов в масс-спектре ICP должна быть несколько ниже, чем для их ионов гидроксидов.

Образование гидридных ионов мешает изотопному анализу урана [140]. Минимизировать образование гидридов можно с использованием тех же приемов, что применяются для уменьшения интенсивности оксидных ионов: оптимиза-

ции газовых потоков (особенно для пробоподводящего газа), вкладываемой в плазму радиочастотной мощности, положения горелки относительно пробоборного конуса, температуры распылительной камеры.

### 2.5. Другие полиатомные ионы

Набор вариантов возможных ионов, получаемых в конкретном масс-спектре, определяется индивидуальным составом пробы, способом разложения образца, составом матрицы. Например, наличие Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> и S-содержащих ионов в масс-спектре чаще всего является следствием применяемого способа вскрытия, а также характером и степенью подкисления пробы [23]; карбиды интенсивнее проявляются в случае органической природы происхождения образца [11] или при модификации пробы органическими реагентами [50]. Однако в любом случае в масс-спектре ICP преобладают аргонсодержащие ионы, так как этот элемент имеет максимальное содержание в плазме разряда.

В условиях положительного потенциала плазмы аргон и другие благородные газы могут образовывать устойчивые полиатомные ионы с элементами, проявляющими металлические и неметаллические свойства [48]. Характер связи в молекулярных ионах ближе к ковалентному, чем ван-дер-ваальсовому, реализуемому в подобных соединениях при нормальных условиях. Неметаллические аргиды образуются чаще, чем металлические. Соединения аргона с основными элементами, присутствующими в водном растворе пробы (O, N, S), обычно определяют как фоновые ионы, присутствующие обычно в значительном количестве в любом спектре ICP. В зависимости от изотопных вариаций атомов, составляющих полиатомный ион, уровень сигналов может быть от  $n \cdot 10^2$  до  $n \cdot 10^3$  имп/с. Уровень содержания этих ионов в плазме авторы [48] связывают с величиной энергии связи в полиатомном ионе: чем она больше, тем выше интенсивность сигнала иона. Согласно их теоретическим расчетам, для аргидов неметаллов (ArO<sup>+</sup>, ArN<sup>+</sup>, ArS<sup>+</sup>, ArCl<sup>+</sup>, ArH<sup>+</sup>, ArF<sup>+</sup>) энергии связи  $D_0(\text{ArM}^+)$  составляют около 193-386 кДж/моль, в то время как для металлических аргидов (ArNa<sup>+</sup>, ArLi<sup>+</sup>, ArMg<sup>+</sup>, ArAl<sup>+</sup>, ArBe<sup>+</sup>) эти значения соответствуют 10-25 кДж/моль.

Экспериментальные зависимости интенсивностей различных ионных аргидов металлов в методе ICP-MS были сопоставлены с энергиями их диссоциации  $D_0(\text{ArM}^+)$  [141]. Установлен линейный вид функциональной ( $f$ ) зависимости  $\lg(\text{ArM}^+/\text{M}^+) = f[D_0(\text{ArM}^+)]$ . Наиболее высокая интенсивность ионов ArM<sup>+</sup> наблюдалась для переходных

элементов (ArCo<sup>+</sup> > ArNi<sup>+</sup> > ArCu<sup>+</sup> > ArZn<sup>+</sup>), имеющих  $D_0(\text{ArM}^+) = 42-21$  кДж/моль. При этом отношение  $\text{ArM}^+/\text{M}^+$  составляло  $10^{-3}-10^{-5}$ . Для аргидных ионов ArMg<sup>+</sup> и ArNa<sup>+</sup> с  $D_0(\text{ArM}^+) = 15-12$  кДж/моль зарегистрированы значения  $\text{ArM}^+/\text{M}^+ = n \cdot 10^{-7}$ . Это может говорить о второстепенной роли ионов ArM<sup>+</sup> в масс-спектре ICP. В [83] также определены значения  $\text{ArNa}^+/\text{Na}^+ = 1 \cdot 10^{-6}$  и  $\text{ArMg}^+/\text{Mg}^+ = 1 \cdot 10^{-7}$ . Но даже такие малые содержания данных аргидных ионов могут служить достаточной помехой при определении следовых количеств меди в морской воде [48, 78, 83].

Эффективность образования аргидных ионов редкоземельных элементов была признана минимальной ( $\text{MAr}^+/\text{M}^+ = n \cdot 10^{-4}-n \cdot 10^{-7}$ ) [48] по сравнению с высокими их значениями  $\text{MO}^+/\text{M}^+ = n \cdot 10^{-1}-n \cdot 10^{-3}$ , определяющими значительный уровень помех при следовом и ультраследовом определении элементов данной группы [67, 103-105, 107-111]. Отмечено, что для редкоземельных элементов наблюдается достаточно строгая корреляция между  $\text{MAr}^+/\text{M}^+$  и  $\text{MO}^+/\text{M}^+$  [48].

## 3. СПОСОБЫ УСТРАНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОМЕХ ПОЛИАТОМНЫХ ИОНОВ

Устранение или учет спектральных помех полиатомных ионов пока является задачей строго индивидуальной для каждого изучаемого объекта, операционных условий анализа и используемого прибора. Практически невозможно составить полный список возможных спектральных наложений даже при анализе конкретного объекта методом ICP-MS. Ионный состав плазмы становится менее предсказуемым при добавлении кислот и других реактивов на стадиях вскрытия проб и стабилизации анализируемых растворов. При анализе образцов с предварительно неизвестной матрицей определяющую роль в учете полиатомных помех играет личный опыт и квалификация аналитика, позволяющие предвидеть и признать потенциальные помехи, для устранения или учета которых он может использовать весь спектр доступных ему способов учета подобных помех. Рассмотрим первоначально наиболее часто применяемые способы устранения спектральных помех полиатомных ионов.

### 3.1. Подготовка образцов: вскрытие, разделение и концентрирование

Способы пробоподготовки, оптимизированные с учетом матричного состава образца, цели анализа и инструментальных возможностей лаборатории могут обеспечить существенное снижение или устранение спектральных помех полиатомных ионов.

### 3.1.1. Вскрытие образцов

Дополнительными источниками полиатомных помех в первую очередь могут быть неорганические кислоты, обычно применяемые в достаточном больших количествах при открытом или автоклавном разложении образцов. Азотная, серная, фтор- и хлорводородные кислоты могут являться потенциальными донорами соответствующих атомов и ионов, взаимодействие которых в плазме с компонентами воды, пробы, прилегающего атмосферного воздуха и примесей плазмообразующего газа будет приводить к образованию молекулярных ионов, мешающих установлению состава образца.

Особенности масс-спектров ICP при использовании различных минеральных кислот достаточно подробно изучены в [23]. Например, отмечено, что если необходимо определение ванадия, то целесообразно избегать применения хлорводородной кислоты из-за возможности образования  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ , дающего значительную спектральную помеху при значении  $m/z = 51$ , где регистрируется  $^{51}\text{V}^+$ . Данный изотоп имеет природную распространенность 99,76 %, а  $^{50}\text{V}$  - только 0,24 %. Однако для  $^{50}\text{V}^+$  также возможна спектральная помеха от иона  $^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$ . Наличие хлорсодержащих ионов в анализируемом растворе может создать проблемы при определении  $^{71}\text{Ga}$  (наложение от  $\text{ClO}_2^+$ ),  $^{70}\text{Ge}$  ( $\text{Cl}_2^+$ ) и низких концентраций марганца ( $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ). Последний случай представляется особенно опасным, так как марганец моноизотопен и нет альтернативы его определения по другой массе. Мышьяк, также представленный одним изотопом, не может быть определен из растворов, содержащих хлориды: интенсивный пик  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  искажает сигнал от иона  $^{70}\text{As}^+$ .

Хлорная кислота ( $\text{HClO}_4$ ) часто используется для разложения геологических проб, так как в этом случае достигается полное окисление материала образца, а получаемые при этом вскрытии соли имеют хорошую растворимость для большинства элементов [102]. В масс-спектре образца, разложенного таким способом, наблюдаются ионы  $\text{ClO}_2^+$ ,  $\text{HClO}_2^+$ ,  $\text{ClO}_3^+$ ,  $\text{HClO}_3^+$ ,  $\text{HClO}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{ClO}_4^+$ . Обнаружено спектральное наложение ионов  $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^+$  и  $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^+$  на  $^{139}\text{La}^+$  и  $^{141}\text{Pr}^+$  соответственно. В рассматриваемой работе было показано, что мешающих полиатомных ионов подобного состава при вскрытии аналогичных образцов хлорводородной кислотой не образуется.

Серная кислота, используемая при вскрытии проб, является источником полиатомных наложений ионов  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$  на  $^{48}\text{Ti}^+$ ,  $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$  на  $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ ,  $^{32}\text{S}_2^+$  на  $^{64}\text{Zn}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$  на  $^{74}\text{Ge}^+$ . Эти пря-

мые спектральные наложения, а также особенности фонового спектра, содержащего интенсивные пики ионов  $\text{S}^+$ ,  $\text{S}_2^+$ ,  $\text{SO}^+$ ,  $\text{SN}^+$ ,  $\text{SO}_2^+$ ,  $\text{ArS}^+$  и др., делают растворы, содержащие серу, мало пригодными для применения в методе ICP-MS [23, 53].

Чаще всего для разложения биологических и пищевых образцов аналитики используют азотную кислоту. Азот, кислород и водород, входящие в ее состав, неизбежно присутствуют в составе плазмы из-за захвата атмосферного воздуха через отверстие пробоотборного конуса (подсос воздуха) и примесей в составе плазмообразующего газа. Фоновый спектр ICP-MS в этом случае относительно прост и наблюдаемые пики фоновых ионов расположены, в основном, в диапазоне легких и средних масс (табл. 1). Наиболее серьезные спектральные помехи оказывают наложения пиков ионов  $^{14}\text{N}_2^+$  на  $^{28}\text{Si}^+$  и  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{16}\text{H}^+$  на  $^{31}\text{P}^+$  [23].

Более сложные для разложения образцы геологических пород и минералов обычно требуют использования смесей различных кислот. В этом случае аналитику необходимо предвидеть и учитывать возможность проявления в масс-спектре суммарных помех полиатомных фоновых ионов.

Практически полное устранение подобных помех, обусловленных кислотным составом пробы, достигается для способа ввода суспензий. В этом случае тонко измельченная проба, гомогенизированная в подходящем растворителе (обычно это вода), вводится в ICP с помощью специальных распылителей или электротермического испарения [10, 11, 35]. Таким образом, здесь не используется стадия разложения образца и не вносятся дополнительные реактивы, усложняющие состав фоновых ионов в ICP. Кроме того, преимуществами способа являются высокая скорость и относительная простота подготовки пробы к анализу. Данный способ особенно привлекателен при анализе геологических проб с особо проблематичным для кислотного разложения составом и/или возможностью потерь при вскрытии таких легколетучих элементов, как Hg, Sb, Sn и др. [6]. К недостаткам способа необходимо отнести возможность заражения пробы некоторыми элементами во время процесса измельчения и трудности получения гомогенной суспензии.

### 3.1.2. Предварительное разделение и концентрирование

Осаждение и соосаждение, экстракция, ионный обмен, многообразные варианты хроматографии, а также другие методы разделения и концентрирования элементов весьма успешно используются в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, позволяя полностью отде-

лить определяемый элемент от матрицы пробы или мешающих компонентов. В некоторых случаях применяют удаление потенциально опасного по спектральным помехам мешающего элемента от матрицы образца. Рассмотрим некоторые примеры:

Соосаждение Cu и Cd из морской воды с  $Mg(OH)_2$  позволяет исключить возможные спектральные помехи  $^{63}ArNa^+$ ,  $^{65}ArMg^+$ ,  $^{110}MoO^+$  и  $^{114}MoO^+$  на  $^{63}Cu$ ,  $^{66}Cu$ ,  $^{110}Cd$  и  $^{114}Cd$  соответственно [83].

Экстракция кадмия диэтилдитиокарбонатом натрия дает возможность устранить спектральные наложения многочисленных ионов оксидов, включая  $Ca_2O_2^+$  и  $K_2O_2^+$ , и гидроксидов элементов на все изотопы Cd ( $m/z$ : 106, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 116) (табл. 1) [100].

Прямое определение фосфора в водных образцах методом ICP-MS постоянно сопровождается помехами фоновых ионов (табл. 1). При этом альтернатива выбора изотопа для данного моноизотопного элемента отсутствует. Однако перевод фосфора в фосформолибденовую кислоту и косвенное определение концентрации фосфора по сигналу молибдена позволяют устранить серьезное влияние спектральных помех при определении фосфора [142].

Выделение на хроматографической колонке комплексов дитиокарбонатов с Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Pt, U и Zn дает возможность сконцентрировать микроэлементы и решить потенциальные проблемы помех полиатомных ионов матричных элементов ( $ArNa^+$ ,  $CaO^+$ ,  $ArCl^+$ ,  $NaCl^+$  и др.).

Предварительное хроматографическое разделение компонентов питьевой воды позволило освободить от спектральных помех аналитические сигналы изотопов брома с массовыми числами 79 и 81 [94]. Фосфаты, обуславливающие спектральные помехи  $^{31}P^{16}O_3^+$  ( $m/z$  79) и  $H_2^{31}P^{16}O_3^+$  ( $m/z$  = 81), и сульфоновая группа ( $^{32}S^{16}O_3H^+$  с  $m/z$  = 81) имеют времена удерживания, отличные от бромата. Фоновые полиатомные ионы  $^{38}Ar^{40}ArH^+$  и  $^{40}Ar_2H^+$  в этом случае можно легко учесть по хроматографической нулевой линии.

Серьезные проблемы при определении Tc (1-2 нг/л) в пробах морской воды [96] создает Mo (~7 мкг/л), обуславливающий спектральное наложение гидридного иона  $MoH^+$  на  $^{99}Tc^+$ . При выделении Tc за счет анионного обмена на смоле можно устранить данную спектральную помеху, а также возможность проявления наложений  $^{59}Co^{40}Ar^+$ ,  $^{49}Ti^{50}Ti^+$ ,  $^{62}Ni^{37}Cl^+$ ,  $^{63}Co^{46}Ar^+$ ,  $^{64}Zn^{35}Cl^+$ ,  $^{98}Mo^1H^+$  и  $^{98}Ru^1H^+$ .

Подобных примеров, описанных в литературе, можно привести очень много, что свидетельству-

ет о широкой применимости данного направления в аналитической практике. Значительный обзор данных способов приведен в [7]. Однако при использовании для снижения спектральных помех данных приемов аналитик должен обязательно помнить и об определенных их недостатках. Так, например, осаждение одних элементов всегда сопровождается опасностью соосаждения других элементов, для экстрагирования характерно соэкстрагирование, элюирование сорбированного элемента с колонки связано с сильным разбавлением и др. Кроме того, использование реагентов обуславливает возможность внесения дополнительных загрязнений и увеличение поправки контрольного ("холостого") опыта. И, наконец, операции разделения и концентрирования обычно удлиняют и усложняют методику анализа, повышают трудозатраты аналитика.

Приборы плазменной масс-спектрометрии, совмещенные с системами проточно-инжекционного анализа, резко ускоряют выполнение таких анализов и автоматизируют процесс, позволяя проводить в масштабе реального времени (режим "on-line") разделение, концентрирование и определение большого числа элементов, многие из которых при традиционной технике проведения анализа испытывают прямые спектральные наложения со стороны полиатомных ионов. Использование таких систем получило в настоящее время очень широкое применение в практике метода ICP-MS благодаря высокой точности и чувствительности анализа [7]. Подобная техника работы особенно удобна при анализе биологических, промышленных, природных образцов сложного матричного состава и находится в непрерывном динамическом развитии [7].

Например, наличие солевой матрицы и различные полиатомные наложения оксидных ионов не позволяют прямо определять редкоземельные элементы в пробах морской воды. Микроколоночное предконцентрирование определяемых элементов (Eu, Tb, Ho, Tm) в режиме "on-line" дало возможность получить концентрации на уровне нескольких пг/л [143].

### 3.1.3. Реакционная газовая экстракция

Способ генерации гидридов широко используется для выделения из растворов As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn и Te в виде газообразных гидридов (реакционная газовая экстракция), эффективного ввода в высокотемпературный источник и определения содержания указанных элементов каким-либо методом атомной спектрометрии, в том числе и методом ICP-MS. Практически мгновенное выделение гидрида элемента из большого

объема анализируемого раствора (до 50 мл) и одновременный ввод газообразного гидрида в спектральный источник обеспечивают в сотни и тысячи раз более эффективное использование образца, в том числе и при транспортировке до плазмы разряда, чем в случае пневматического распыления. Эффективность переноса аналита при применении гидридной генерации достигает 100 % [144]. Все это существенно улучшает пределы обнаружения вышеуказанных элементов. При этом достигается и практически полное отделение определяемого элемента от матрицы [91, 93, 144].

Выделение гидридов производят из подкисленных растворов добавлением сильного восстановителя (чаще всего тетраборгидрида натрия). Гидриды, увлекаемые потоком водорода, выделяемым в процессе реакции восстановления, и дополнительным потоком аргона подаются в плазму разряда. Разложение гидридов происходит при не слишком высоких температурах. Поэтому в ICP достигается эффективная атомизация гидридообразующих элементов и ионизация атомов.

Наиболее часто генерация гидридов совместно с ICP-MS используется для увеличения чувствительности определения и устранения спектральных наложений  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  на  $^{75}\text{As}^+$ ,  $\text{ArCl}^+$  на  $^{77}\text{Se}^+$ ,  $\text{Cl}_2^+$  на  $^{74}\text{Se}^+$ ,  $\text{CCl}_2^+$  на  $^{82}\text{Se}^+$  с применением систем проточно-инжекционного анализа [11]. Гидридная генерация позволила снизить спектральные помехи молекулярных ионов  $\text{Ag}_2\text{H}^+$ ,  $^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}^+$  и  $^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}^+$  при определении искусственного изотопа  $^{76}\text{Se}$  [93]; пределы обнаружения составили при этом 0,1 мкг/л. Удалось избежать влияния потенциальных помех оксидных ионов при определении сурьмы в речной воде [145].

К недостаткам техники ввода гидридов необходимо отнести то, что оптимальные условия гидридообразования существенно различаются для разных элементов, что не позволяет проводить успешно их одновременное определение, а также достаточно развитые матричные и элементные влияния при гидридообразовании [144, 146].

Аппаратура и восстановительные агенты, применяемые для гидридообразования, также широко используются для выделения ртути из растворов и введения ее в ICP. Ртуть является единственным металлом из Периодической таблицы, которая при комнатной температуре существует уже в атомарном виде. Методом реакционной газовой экстракции определяемые элементы можно отделять из проб, концентрировать и вводить в ICP в виде карбониллов, летучих органометаллических соединений (чаще всего -  $\beta$ -дикетонатов), хлоридов и оксихлоридов, оксидов и др. [7].

### 3.2. Ввод проб в плазменный источник

В практике ICP-MS для ввода проб растворов применяют пневматические распылители поперечно-потокового, концентрического или другого типа, ультразвуковые распылители, системы электро- и термораспыления и др. [7, 9]. В особую группу выделяют также микроконцентрические распылители и системы прямого ввода. Техника ввода во многом определяет дальнейшие процессы ионообразования и экстракции ионов в интерфейс [123], пределы обнаружения и воспроизводимость результатов анализа, наличие спектральных и неспектральных помех, расход проб и др. Система введения пробы в плазму должна обеспечивать стабильный во времени поток мелкодисперсного аэрозоля, содержащий незначительное количество паров растворителя, работать при оптимальном расходе распыляющего газа и не вносить заметный вклад в общую погрешность анализа.

В распылительных системах раствор пробы вносится потоком аргона в центральный канал плазмы, где происходят достаточно сложные процессы высушивания капель, плавления и кипения частиц сухого аэрозоля, диссоциация молекул и атомизация элементов, возбуждение и ионизация атомов, возбуждение и, в некоторых случаях, дальнейшая ионизация ионов. В протекании всех этих процессов активно участвуют пары растворителей и составляющих их элементов, поскольку растворитель является основным компонентом раствора пробы (обычно его содержание в растворе в 100 и более раз превышает содержание матрицы пробы). В первую очередь это относится к воде как наиболее часто используемому растворителю.

#### 3.2.1. Десольватация аэрозоля

Попадание растворителя в плазму разряда происходит непосредственно в виде капель аэрозоля и в виде паров растворителя, активно испаряемых со стенок распылительной камеры. В результате, например, для водных растворов содержание водорода и кислорода в плазме разряда может доходить до 17 % от полной плотности атомов [123]. Это вносит существенный вклад в процессы ионообразования и обычно приводит к появлению в масс-спектре многих фоновых полиатомных ионов ( $\text{OH}^+$ ,  $\text{OH}_2^+$ ,  $\text{OH}_3^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{ArO}^+$ ,  $\text{MO}^+$ ,  $\text{MON}^+$ ,  $\text{MN}^+$  и др.). Кроме того, введение большого количества растворителя значительно охлаждает центральный канал плазмы. Поэтому часто для уменьшения водяной нагрузки на плазму, увеличения парциального давления паров определяемых элементов в плазме разряда, снижения помех полиатомных ионов используют при-

ем десольватации аэрозоля пробы.

Простейшим способом снижения водяной нагрузки на плазму является охлаждение распылительной камеры, что приводит к меньшей скорости испарения растворителя со стенок распылительной камеры. Более эффективной техникой десольватации являются системы нагрева аэрозоля и последующей конденсации растворителя и/или мембранные десольваторы [7, 11].

В общем случае практическое применение десольватации показывает значительное увеличение сигналов определяемых элементов (практически на порядок [11, 147]), одновременное уменьшение сигналов водород- и кислородсодержащих фоновых ионов [148] (в том числе ионов оксидов и гидроксидов), причем для некоторых из них ( $\text{OH}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{AgOH}^+$ ,  $\text{AgH}^+$ ,  $\text{AgO}^+$ ) падение интенсивности может достигать 5 раз [42]. Например, степень оксидообразования ( $\text{MO}^+/\text{M}^+$ ) в работе [147] составила для Ca, Mo и La 0,02-0,05%. Сравнение эффективности образования ионов  $\text{M}^+$ ,  $\text{MO}^+$ ,  $\text{MOH}^+$  для Ba и Y с применением и без применения десольватации [42] показало, что десольватация дает увеличение интенсивности сигнала иона  $\text{M}^+$  (на 75 и 40 % для Ba и Y соответственно), заметное снижение интенсивности отмечено для ионов  $\text{MO}^+$  (в 2,7 и 2,6 раза) и  $\text{MOH}^+$  (в 2,6 и 3 раза).

Высокоэффективные ультразвуковые распылители, поставляющие в плазму разряда значительно большее количество растворителя, чем традиционные пневматические распылители, должны обязательно применяться в комплексе с системами десольватации. Использование после ультразвукового распыления десольватации пробы вымораживанием растворителя и его одновременным отделением с помощью мембраны снижает, например, отношение  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$  в 25 раз по сравнению со случаем применения аналогичного распылителя без десольватации [149].

Однако техника десольватации имеет и свои недостатки. Используемые мембраны склонны к потере летучих аналитов, например таких, как бор. Для снижения эффектов памяти необходимо несколько большее время на промывку системы. Кроме того, в случае использования систем десольватации в масс-спектре остается множество других полиатомных ионов.

### 3.2.2. Микропотоковые распылители

В последние годы широкое развитие получили высокоэффективные микропотоковые распылители: системы прямого ввода проб (DIN) и микроконцентрические распылители (MCN). Микроконцентрические распылители имеют значительно меньший расход пробы (50-100 мкл/мин),

чем традиционные пневматические распылители, что снижает водяную нагрузку на плазму разряда, и образуют более тонкий аэрозоль, обеспечивая лучшие пределы обнаружения для ряда элементов. Например, авторами [40] было проведено сравнение эффективности работы масс-спектрометра ELAN 6000 с применением микроконцентрического и поперечно-потокового распылителей. Отмечено, что, наряду со значительным уменьшением расхода образца (35 против 1200 мкл/мин), наблюдается лучшая чувствительность по всему массовому диапазону и меньший уровень оксидообразования: отношение  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$  составило 2,0 и 2,8 % соответственно. Преимущества применения микроконцентрического распылителя показаны и для определения Fe, Ca, K в режиме "холодной" плазмы [39]. Микроконцентрические распылители иногда используются в сочетании с мембранными десольваторами, в том числе и двойными [150], что позволяет успешно анализировать органические растворители и снижает, например, соотношение  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$  до 0,05 %.

Пневматический распылитель прямой инъекции образца распыляет раствор потоком газа высокого давления непосредственно в плазму без использования распылительной камеры [151]. Фоновый спектр в этом случае имеет значительно меньший уровень кислород-, водород- и азотсодержащих ионов  $\text{OH}_2^+$ ,  $\text{NOH}^+$ ,  $\text{O}_2\text{H}^+$ ,  $\text{AgH}^+$ ,  $\text{CO}_2\text{H}^+$ ,  $\text{AgOH}^+$ ,  $\text{AgNO}^+$  [22, 113]. Соотношение  $\text{MO}^+/\text{M}^+$  составляет менее 0,05 % [152] (для обычных условий распыления растворов - от 2,8 % [40] до 0,5 % [55]).

Полностью исключить поступление растворителя в плазму можно использованием альтернативных способов введения проб: электротермического испарения, лазерной, дуговой или искровой абляции твердых проб, генерацией летучих соединений определяемых элементов (способ реакционной газовой экстракции). Это позволяет решить многие проблемы конкретных полиатомных наложений ионов, достичь более низких пределов обнаружения определяемых элементов, уменьшить расход пробы и др.

### 3.2.3. Электротермическое испарение

Преимущества техники электротермического испарения (ETV, ЭТИ) как качественного и воспроизводимого способа разделения компонентов пробы и их транспортировки в ИСП отмечены во многих статьях и обзорах [11, 51, 76, 153]. Эффективность переноса аналита может достигать 20-80 % в зависимости от выбора температурно-временных параметров [144]. Применением ЭТИ можно достичь успешной коррекции различных

полиатомных помех, поскольку воздействие на образец температуры и специально введенных химических модификаторов позволяет разделить во времени поступление в плазму определяемого и мешающих компонентов.

Фоновый спектр в отсутствие воды значительно более свободен от кислородсодержащих ионов [14, 38, 76]. Сравнение ЭТИ и пневматического распыления показало, что в случае ЭТИ наблюдается уменьшение в 10-100 раз уровня оксидных и хлоридных ионов за счет низкотемпературного отгона паров воды и HCl. Однако отмечено присутствие в плазме более интенсивных ионов  $ArC^+$  (наложения на  $^{52}Cr^+$  и  $^{53}Cr^+$ ) и  $CO^+$  ( $^{28}Si^+$ ) [14], что обусловлено испарением при высоких температурах материала графитовой трубки. При содержании NaCl в матрице менее 3000 мг/л ионы, содержащие хлор и натрий, были практически не наблюдаемы с ЭТИ, а при пневматическом распылении подобных растворов их присутствие регистрировалось в спектре, что мешало определению Ti, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, As и Se [49]. Но в работе [76] при анализе проб с высоким содержанием натрия в масс-спектре наблюдали ион  $ArNa^+$  (наложение на  $^{63}Cu^+$ ), что обусловлено неполным удалением в ЭТИ натрия при температурах ниже 1200°C. Динамика изменения интенсивности фонового спектра при повышении температуры ЭТИ (20, 800, 1500, 2500°C) приведена в [14].

Химические модификаторы, применяемые при анализе проб с ЭТИ, в первую очередь вступают в термохимическое взаимодействие с компонентами пробы и изменяют состав соединения определяемого элемента, мешающего компонента или матрицы. Это термически стабилизирует определяемые элементы до более высоких температур, что позволяет отогнать из пробы мешающие компоненты, матрицу, или, наоборот, повышает летучесть определяемого элемента, давая возможность его поступления в плазму разряда до массового прихода мешающих элементов. Тем самым резко снижается уровень фоновых полиатомных ионов в момент измерения аналитического сигнала и улучшаются пределы обнаружения определяемых элементов. Кроме того, химический модификатор может выступать как физический носитель компонентов пробы в плазму, что стабилизирует поступление определяемого элемента в плазму, выравнивает эффективность переноса в плазму компонентов проб сложного матричного состава и используемых для их анализа образцов сравнения [14, 32, 42, 49, 51, 52, 85, 144, 153].

Выбор химического модификатора и оптими-

зация температурно-временной программы нагрева ЭТИ способствуют удалению большой серии полиатомных помех. При выборе температуры обработки пробы необходимо учитывать характер поведения мешающих компонентов при различных температурах и летучесть определяемых элементов. Например, при определении Ti, V, Al в сыворотке крови выбором температуры пиролиза были учтены возможные наложения ионов  $ClO^+$ ,  $CCl^+$ ,  $CIN^+$ ,  $PO^+$ , образованных от присутствующих в образце Cl и P [32]. Оптимизация температуры и времени стадии пиролиза позволила практически полностью исключить влияние иона  $ClO^+$  при определении ванадия в морской воде [52], устранить многочисленные масс-спектральные помехи от матричных ионов  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl$ ,  $SO_4^{2-}$  в диапазоне 47-67 а.е.м. при определении переходных металлов [51]. При выборе химического модификатора необходимо учитывать химизм его взаимодействия с определяемым и мешающими элементами.

При использовании химических модификаторов следует также иметь в виду, что они сами могут являться источниками полиатомных ионов в плазме [14]. Так, например, аскорбиновая кислота, часто используемая в качестве химического модификатора, повышает уровень углеродсодержащих ионов в плазме; другие распространенные модификаторы ( $MgNO_3$ ,  $NiNO_3$ ,  $PdNO_3$ ) инициируют образование ионов нитридов, оксидов, аргидов и др., которые регистрируются в широком диапазоне масс-спектра.

В литературе описано достаточно много примеров применения ЭТИ для снижения спектральных помех полиатомных ионов [7], для многих приборов ICP-MS выпускаются подобные системы ввода проб. Несмотря на встречающиеся проблемы с неэффективным испарением и некоторыми потерями при переносе вещества в плазму, ЭТИ в настоящее время широко применяется в практике ICP-MS благодаря экспрессности анализа и отсутствию необходимости более тщательной предварительной подготовки проб.

### 3.2.4. Абляция проб излучением лазера и электрическими разрядами

Лазерное испарение твердых образцов (лазерная абляция) применяется для непосредственного ввода проб в плазму индуктивно связанного разряда (метод LA-ICP-MS). При этом исключаются трудоемкие этапы вскрытия пробы и ее подготовки, не используются химические реактивы, которые могут быть источниками загрязнений и дополнительных помех полиатомных ионов, является некоторая возможность изучения рас-

предела элемента по глубине слоя пробы, упрощается. по сравнению с ЭТИ, перевод в парообразное состояние тугоплавких соединений элементов [7, 9, 154].

Применение лазерной абляции для свободных от кислорода и азота матриц (например, арсенид галлия) существенно снижает интенсивность ионов  $ArO^+$  и  $ArN^+$  [48], в то время как отношения сигналов  $ArGa^+/Ga^+$  и  $ArAs^+/As^+$ , измеренные для LA-ICP-MS и пневматического ввода растворов проб в ICP-MS, были одного порядка. Показано [111], что оксидные ионы  $BaO_3^+$ ,  $EuO_2^+$ ,  $TmO^+$  (наложения на  $^{185}Re$ ) и  $LaO_3^+$ ,  $GdO_2^+$ ,  $YbO^+$  (наложения на  $^{187}Re$ ) не являются значительными при лазерной абляции пробы.

Распыление материала конденсированной пробы с помощью дугового, искрового или тлеющего разрядов с последующим вводом парообразного или атомизированного материала в ICP также позволяет отказаться от предварительной химической обработки проб, что резко снижает количество возможных помех полиатомных ионов и ускоряет анализ [7].

### 3.3. Инструментальные приемы

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

#### 3.3.1. ICP со смешанными газами

Добавка к плазмообразующему аргону молекулярных или инертных газов, таких как азот, водород, кислород, метан, пропан, ксенон и криптон, показала на практике возможность уменьшения ряда полиатомных помех и улучшения пределов обнаружения элементов [88, 50, 55, 60, 63, 68, 77, 92, 155]. Среди основных причин, объясняющих снижение интенсивности некоторых полиатомных ионов из группы  $CCl^+$ ,  $ArC^+$ ,  $ArO^+$ ,  $Ar_2^+$ ,  $Cl_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $ArCl^+$  и  $ArN^+$  при введении в аргон кислорода, азота или пропана, указываются изменение термодинамических свойств плазмы, влекущее фрагментацию мешающих ионов, а также конкурентное образование новых соединений (оксидов, нитридов и карбидов соответственно) из дополнительно вводимого газа и компонентов плазмы [50, 88], что подтверждено экспериментальным наблюдением соответствующих ионов [50].

Так, например, добавление азота значительно увеличивало аналитический сигнал элементов с низкими потенциалами ионизации и эф-

фективным оксидообразованием [11]. Авторы [77] предполагают, что это обусловлено взаимодействием азота с кислородом в плазме с образованием иона  $NO^+$ , вызывающим уменьшение уровня оксидных ионов  $MO^+$ . При добавлении азота в распыляющий поток аргона снижение интенсивности для ионов  $Ag_2^+$  и  $ClO^+$  происходило с фактором  $n \cdot 10^2$ , а для иона  $ArCl^+$  - до  $n \cdot 10^4$  [68]. Прослежена степень подавления полиатомных помех в зависимости от содержания азота в аргоне и скорости потока.

Добавление 5% водорода в распыляющий газ приводило к увеличению сигналов аргоновых ионов  $ArO^+$ ,  $ArCl^+$ ,  $ArN^+$  и уменьшению сигналов оксидных ионов редкоземельных металлов [55]. Объяснение авторов сводится также к изменению термодинамических характеристик плазмы, хотя здесь возможно и изменение температуры в центральном канале плазмы при добавлении молекулярного газа. Подтверждением этому может служить тот факт, что при высоких уровнях добавки водорода отмечен рост отношения  $CeO^+/Ce^+$ .

Введение в распыляющий газ метана снижало эффективность образования оксидных ионов (уменьшение  $MO^+/M^+$ ) и хлорсодержащих ионов (в первую очередь  $ArCl^+$ ), но наблюдалось увеличение интенсивности ионов  $ArC^+$  [63], что подтверждает версию о термодинамическом влиянии метана. Повышение радиочастотной мощности (до 1700-1800 Вт) вело к увеличению температуры плазмы, что в сочетании с добавкой метана, уменьшало сигналы  $ArCl^+$  и  $ClO^+$  в 10-100 раз в сравнении с аргоновой плазмой. Также наблюдалось практически полное удаление наложения  $ArCl^+$  на  $^{77}Se$  при добавке метана в распыляющий газ, что было отмечено в работе [92].

Добавление этилена ( $C_2H_4$ ) полностью удаляло в масс-спектре ионы  $ArCl^+$ ,  $ArNa^+$ ,  $SO_2^+$  ( $S_2^+$ ) и  $PO_2^+$  [60] и значительно ослабляло сигналы  $ArO^+$ ,  $ClO^+$  и  $CeO^+$ .

#### 3.3.2. Альтернативные плазмообразующие газы

Практически моноизотопная природная распространенность гелия (99,999%), его легкая атомная масса (4 а.е.м.), очень высокий ионизационный потенциал (24,59 эВ) и высокая температура гелиевой плазмы могут сделать для некоторых практических применений масс-спектрометрию с гелиевой индуктивно связанной плазмой (He-ICP-MS) потенциальным конкурентом для Ar-ICP-MS [7]. Использование ICP в атмосфере He существенно увеличивает степень ионизации всех элементов по сравнению с аргоновой ICP, особенно трудноионизируемых неметаллов [56, 156].



Фоновый спектр He-ICP содержит ионы  $N^+$ ,  $O^+$ ,  $CO^+$ ,  $N_2^+$ ,  $He^+$ ,  $HeH^+$  и  $He_2^+$ , регистрируемые до 40 а.е.м. В отсутствие фоновых аргоновых ионов  $ArAr^+$ ,  $ArH^+$ ,  $ArN^+$ ,  $ArO^+$ ,  $ArC^+$ ,  $ArCl^+$  возможно свободное от спектральных наложений определение Se, K, Fe, Ca, Sr, As. Образующиеся в He-ICP соответствующие фоновые ионы  $HeX^+$  имеют значительно более легкие массы, чем ионы  $ArX^+$ .

Препятствием на пути применения He-ICP являются несколько большая стоимость гелия (в нашей стране цена гелия на порядок выше, чем цена аргона), необходимость использования интерфейсов с меньшим диаметром отверстий, трудности транспортировки аэрозоля гелием, резко различные оптимальные аппаратурные условия для наблюдения масс-спектров элементов с различными потенциалами ионизации [7]. К настоящему времени He-ICP-MS реализуется только в приборах лабораторного изготовления.

Применению в качестве плазмообразующего газа в ICP других инертных газов (Ne, Kr, Xe) препятствует их значительная стоимость.

### 3.3.3. Альтернативные плазменные источники

Одним из альтернативных плазменных источников в масс-спектрометрии является микроволновая индуктивная плазма (MIP), получившая достаточно широкое применение [4, 7, 11, 20, 21, 157]. Авторы обзора [11], анализируя публикации по масс-спектрометрии с данным источником ионов (MIP-MS), обсудили устройство аппаратуры и отметили преимущества техники в относительной простоте фонового спектра, уменьшении расхода плазмообразующего газа и потреблении энергии, необходимой для поддержания плазмы. Основным преимуществом микроволновой плазмы является потенциальная возможность образования плазмы в большом числе индивидуальных газов: гелий, азот, кислород и др., что позволяет проводить анализ с высокой чувствительностью определения элементов с различными ионизационными потенциалами: например, в He-MIP эффективно ионизируются галогены.

Фоновый спектр азотной MIP ( $N_2$ -MIP) [21] представлен в основном ионами, образованными компонентами воды и плазмообразующего газа –  $N^+$ ,  $NO^+$ ,  $N_2^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $N_3^+$  и др. Для фонового спектра He-MIP, кроме вышеперечисленных, наблюдались пики  $HeH^+$ ,  $He_2^+$  [20]. На  $m/z = 80$  не отмечено ионного пика димера аргона, однако присутствует сигнал  $Kr^+$ , содержащегося в качестве примеси в плазмообразующем газе [21]. Повышенный сигнал фона на  $m/z = 56$ , где фиксируется ион  $^{14}N_4^+$ , не позволяет определять железо

по изотопу 56 на уровнях ниже нг/л (ppb) [20, 21]. Варьирование мощности генератора плазмы показало, что интенсивности фоновых ионов растут до мощности 1000 Вт, а затем несколько снижаются, в то время как для ионов  $M^+$  резкий рост (в 2-3 раза) интенсивности с увеличением мощности плазмы не сопровождался дальнейшим падением [21]. Пределы обнаружения для  $^{39}K^+$ ,  $^{32}S^+$  и  $^{56}Fe^+$  при отсутствии потенциально мешающих Ar-содержащих ионов  $ArH^+$ ,  $ArC^+$  и  $ArO^+$  были получены на уровне менее 5 нг/л [21].

Микроволновая плазма может быть генерирована при низком давлении. Это устраняет подсос воздуха в интерфейс масс-спектрометра [11] и ликвидирует помехи  $^{16}O_2^+$  на  $^{32}S$  и  $NOH^+$  на  $^{31}P$ . Для поддержания такой плазмы используют гелий, азот, кислород.

Однако MIP более сложна для настройки при высоких радиочастотных мощностях. Кроме того, существуют проблемы с оптимизацией параметров подачи плазмообразующего газа для снижения подсоса в интерфейс прилегающего воздуха (разряд при атмосферном давлении) и засорением отверстия пробоотборного конуса. К настоящему времени MIP реализуется в основном на приборах лабораторного изготовления.

### 3.3.4. Масс-спектрометрия высокого разрешения

Эффективного разделения ионных сигналов определяемых элементов и полиатомных ионов можно достичь применением масс-спектрометрии высокого разрешения (HR-ICP-MS) [4, 7, 9, 11, 29, 36, 42, 47, 64, 66, 82, 84, 89, 99, 113, 145, 148, 158]. Наиболее перспективно здесь использование масс-анализаторов двойной фокусировки, включающих одновременно магнитный сектор и электростатический фильтр для более точного разделения ионов по их значениям  $m/z$ . Разрешение таких масс-анализаторов регулируется путем изменения ширины щели спектрометра.

Обычно разрешение  $R$  выражают отношением массового числа иона  $m = m_1 = m_2$  к разности массовых чисел между двумя соседними пиками  $\Delta m = m_1 - m_2$ ;  $R = m/\Delta m$ . Разрешение большинства применяемых квадрупольных анализаторов составляет ~300. Разрешение приборов HR-ICP-MS может достигать 10000 и более. Но, например, для разделения пиков ионов  $^{40}Ca^+$  (точное значение атомной массы 39.962591 а.е.м.) и  $^{40}Ar^+$  (39.962384 а.е.м.) необходимо следующее разрешение:  $R = 39.962591 / (39.962591 - 39.962384) = 193057$ .

Стремление к более высокому разрешению ведет к снижению чувствительности приборов

ICP-MS (обычно при  $R > 6000$ ). Передача ионов в масс-спектрометре обратно пропорциональна разрешению масс. Поэтому десятикратный рост разрешающей способности ведет к соответствующим десятикратным и более потерям в эффективности передачи ионов и, как следствие, к потере чувствительности определений [148]. Поэтому оптимальным считается именно предельное разрешение  $R = 10000$ . Такое разрешение реализовано на большинстве приборов HR-ICP-MS и вполне достаточно для разделения многих полиатомных наложений. Например, для разделения ионных пиков  $^{56}\text{Fe}^+$  (точное значение атомной массы 55.934939 а.е.м.) и  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  ( $39.962384 + 15.994915 = 55.957299$  а.е.м.) достаточно разрешения  $R = 55.934939 / (55.957299 - 55.934939) = 2500$ .

На практике при разрешении до  $R = 3000$  удается различать ионные пики:  $\text{C}_2^+$  и  $^{24}\text{Mg}^+$ ;  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{CO}^+$  и  $^{28}\text{Si}^+$ ;  $\text{N}_2\text{H}^+$ ,  $\text{NO}^+$  и  $^{31}\text{P}^+$ ;  $\text{O}_2^+$  и  $^{32}\text{S}^+$ ;  $\text{CO}_2^+$  и  $^{40}\text{Ca}^+$ ;  $\text{ClO}^+$  и  $^{52}\text{V}^+$ ;  $\text{ClOH}^+$ ;  $\text{ArC}^+$  и  $^{32}\text{Cr}^+$ ;  $\text{ArN}^+$  и  $\text{Fe}^+$ ;  $\text{ArO}^+$  и  $^{66}\text{Fe}^+$ ;  $\text{ArNa}^+$  и  $^{63}\text{Cu}^+$ ;  $\text{SO}_2^+$  и  $^{64}\text{Zn}^+$  [29, 36, 66, 84]. Как видно из табл. 1, данные полиатомные ионы проявляют основные, наиболее часто встречающиеся спектральные наложения в методе ICP-MS. При разрешении от 3000 до 7500 возможно разделение сигналов ионов  $\text{SO}^+$  и  $^{48}\text{Ti}^+$ ;  $\text{S}_2^+$  и  $^{64}\text{Zn}^+$ . При разрешении аппаратуры 10000 разделяются спектральные пики  $\text{ArCl}^+$  и  $^{75}\text{As}^+$  (7775);  $\text{Ar}_2^+$  и  $^{90}\text{Se}^+$  (9688) [29, 89, 84]. Более сложными для разрешения являются наложения некоторых оксидов и гидроксидов, например  $\text{PdO}^+$  и  $^{121}\text{Sb}^+$  (требуемое теоретическое разрешение - 31600);  $\text{CdOH}^+$  и  $^{133}\text{Cs}^+$  (64400);  $\text{CdOH}^+$  и  $^{127}\text{I}^+$  (100000);  $^{124}\text{SnOH}^+$  и  $^{142}\text{Pr}^+$  (385300);  $^{122}\text{SnOH}^+$  и  $^{139}\text{La}^+$  (825300). Задача усложняется при определении редкоземельных элементов, присутствующих в следовых количествах, и таких моноизотопных элементов, как Rf и I [84].

Несмотря на значительную стоимость аппаратуры, масс-спектрометры высокого разрешения широко применяются на практике и позволяют во многом решить проблемы полиатомных наложений. Кроме того, при минимальном разрешении  $m/\Delta m = 300$  эффективность анализатора с магнитным сектором резко увеличивается, и предел обнаружения элементов снижается практически на два порядка по сравнению с традиционным квадрупольным анализатором.

### 3.3.5. Режим "холодной" плазмы

Режим "холодной плазмы" обеспечивает значительное снижение температуры плазменного источника до 2500-3500 К за счет уменьшения мощности высокочастотного генератора (600-800 Вт)

и увеличения скорости распыляющего газового потока (более 1,1 л/мин). Применение таких условий подавляет образование аргонсодержащих и некоторых других ионов с высокими ионизационными потенциалами, например  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{ArN}^+$ ,  $\text{ArO}^+$  и  $\text{CO}^+$ , и позволяет определять  $^{39}\text{K}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  на уровне нескольких нг/л (ppt) в обычных квадрупольных масс-спектрометрах низкого разрешения, что совершенно невозможно в условиях нормальной плазмы (6000-8000 К; 1100-1400 Вт; 0,8-1,0 л/мин) [26, 39, 114, 127, 159]. Подробные исследования режима "холодной" плазмы [26] показали практически двукратное снижение суммарного фонового сигнала по сравнению с условиями нормальной плазмы. Это уменьшение обусловлено в основном ослаблением интенсивности таких полиатомных ионов плазмы, как  $\text{ArO}^+$ ,  $\text{ArH}^+$  и  $\text{Ar}_2^+$ , в то время как интенсивность сигналов сравнительно легкоионизируемых ионов  $\text{NO}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  возрастает.

В условиях "холодной" плазмы уменьшается эффективность ионизации практически всех элементов [114]. Чувствительность определения элементов с низкими первыми потенциалами ионизации (менее 8 эВ) в подобных условиях примерно в 4 раза меньше, чем в нормальной плазме. Соответственно потеря чувствительности для трудноионизируемых элементов (Se, As, Sb, Sn др.) может составлять несколько порядков величины. Однако свободное от аргон- и углеродсодержащих помех определение K, Ca, Fe и других элементов возможно на уровнях в несколько нг/л (ppt). Исследования показывают резкую зависимость соотношений, например  $\text{Fe}^+/\text{ArO}^+$  и  $\text{Fe}^+/\text{ArN}^+$  от вкладываемой радиочастотной мощности и скорости пробоподающего потока аргона [159].

Низкая чувствительность определения для трудноионизируемых элементов, высокая степень оксидообразования и наблюдающиеся значительные матричные эффекты при низкотемпературной плазме не позволяют анализировать в этом режиме пробы со сложным матричным составом. Область применения распространяется на небольшой круг определяемых элементов при анализе воды, чистых кислот и некоторых полупроводниковых материалов с несложной матрицей [127].

### 3.3.6. Ячейки столкновений и реакционные ячейки

Для существенного приборного уменьшения помех аргонсодержащих полиатомных ионов было предложено применение мультипольных (квадрупольных, гексапольных или октапольных) ячеек столкновений [73, 74; 160, 161]. Данный

прием ранее широко использовался в масс-спектрометрии органических соединений для фрагментации ионов и изучения структуры этих соединений. В ячейку, размещенную в масс-спектрометре между интерфейсом и масс-анализатором, подается с определенной скоростью поток инертного газа (чаще всего гелия). Пучок ионов, экстрагированный из плазмы, поступает в ячейку, где при столкновении с газом происходит фрагментация или диссоциация полиатомных ионов и частичная потеря энергии ионов. Диссоциация полиатомных ионов происходит в том случае, если энергии ионов достаточно для разрушения молекулярных связей. Уменьшение ионной энергии до величины, меньшей 1 эВ, позволяет анализатору более эффективно разделять ионы по массам, при этом улучшается форма спектрального пика. К ячейке приложено высокочастотное напряжение, т.е. она является элементом ионной оптики прибора. Наличие высокочастотного поля не позволяет разделять ионы по массам, но способствует фокусировке ионов.

При заполнении столкновительной ячейки водородом появляются дополнительные возможности для снижения интенсивности полиатомных ионов. Молекула водорода сравнительно легко диссоциирует, а атом водорода имеет не слишком высокий потенциал ионизации – 13,59 эВ. Поэтому в ячейке при столкновении с водородом образуются электроны, которые нейтрализуют ионы, присутствующие в ионном пучке в наибольшем количестве. Кроме того, в результате взаимодействия аргонсодержащих ионов с водородом могут протекать следующие ионно-молекулярные реакции:

- перенос заряда:  $Ar^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + Ar$ ;
- перенос атома:  $Ar^+ + H_2 \rightarrow H + ArH^+$ ;
- перенос протона:  $ArH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + Ar$ .

Результатом этих взаимодействий является удаление из ионного пучка (и соответственно из масс-спектра) в первую очередь ионов аргона и аргонсодержащих полиатомных группировок. Это позволяет определять изотопы Cr, Fe, As и Se, которые традиционно подвержены помехам от указанной группы ионов. Комбинированное применение гелия и водорода показало удаление иона  $AgO^+$  и уменьшение сигналов  $ArN^+$  и  $Ar_2^+$  с  $n \cdot 10^0$  до  $n \cdot 10^1$  [73]. В общем случае считается, что ячейки столкновений позволяют снизить величину некоторых ионных помех на 3-4 порядка.

В столкновительных ячейках происходит одновременное снижение интенсивности мешающих ионов и некоторое уменьшение интенсивности ионов определяемых элементов, что несколько

ухудшает чувствительность определения. Ассортимент используемых газов ограничен фактически только  $H_2$  и He. Это связано с возможностью протекания многочисленных вторичных реакций, приводящих к образованию новых ионов и появлению непредвиденных дополнительных помех на анализируемых массах. Для определения Ca и Na даже в случае применения столкновительной ячейки требуется использование режима "холодной" плазмы.

Более эффективным современным способом уменьшения полиатомных помех является прием фрагментации полиатомных ионов с помощью динамической реакционной ячейки (DRC) [31, 33, 37, 43, 72, 148, 160, 162-165 и др.]. Ячейка, в которую подается постоянный поток реакционноспособного молекулярного газа, также располагается между системой ионных линз и квадрупольным анализатором. Она выполняется обычно в виде квадруполя, с приложением соответствующих постоянного и переменного напряжений, изменяющихся во времени. Это обеспечивает определенную полосу пропускания ячейки и возможность оптимизации условий для каждого измеряемого вида ионов. Наиболее часто в качестве наполнителя реакционных ячеек используют  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NH_3$  и др. [160].

Ионы определяемого элемента и мешающие ионы, регистрируемые на одном значении  $m/z$ , в ионном пучке попадают в ячейку, где они сталкиваются с протекающим газом и/или могут вступать с ним в ионно-молекулярные реакции. Здесь возможны реакции переноса заряда, переноса протона и переноса атома водорода (см. выше), а также реакции ассоциации. В результате протекания таких реакций изобарная полиатомная помеха может преобразоваться в ион с другой массой или нейтральную частицу, определяемый ион может преобразоваться в полиатомный ион с массой, для которой не наблюдается спектральных наложений. Характер протекания реакций зависит от природы и давления газа в реакционной ячейке, а также от вида и уровня электромагнитных полей внутри ячейки. Кроме того, в результате столкновений ионы теряют энергию, мигрируют к оси оптической системы, что приводит к фокусировке и увеличению чувствительности анализа.

Электрические параметры квадруполя (динамическая полоса пропускания) можно оптимизировать для каждого определяемого элемента (т.е. во всем диапазоне масс), что препятствует прохождению мешающих ионов с массами, близкими к массе иона определяемого элемента, через

динамическую реакционную ячейку. Синхронное сканирование масс-спектра квадруполом динамической ячейки и основным квадруполом масс-анализатора позволяет выделить только атомную массу определяемого иона.

Сочетание термодимических реакций с определенной полосой пропускания динамической ячейки обуславливает проявления "химического" разрешения, достигающего значений  $R > 150000$ . По оценкам разработчиков данных систем, это дает возможность снижения интенсивности мешающих ионов до 9 порядков величины и фона до интенсивности менее 1 имп/с. Малое давление газа практически не снижает аналитический сигнал ионов определяемых элементов.

Применяемый газ должен иметь высокую селективную реакционную способность относительно конкретного мешающего иона и обеспечивать его абсолютно полное связывание в новое соединение [148]. Потенциал ионизации реакционного газа должен быть ниже потенциала ионизации мешающего полиатомного соединения, но выше, чем потенциал ионизации атома определяемого элемента. При разработке методики анализа скорость потока газа оптимизируется по максимальной степени подавления полиатомных или других помех без ощутимой потери чувствительности определяемого элемента. Считается, что аммиак является оптимальным газом для устранения большинства помех полиатомных ионов. Для него также характерна реакция переноса заряда ( $ArO^+ + NH_3 \rightarrow ArO + NH_3^+$ ) и реакция переноса протона ( $ArH^+ + NH_3 \rightarrow Ar + NH_4^+$ ). Например, значительные сигналы при  $m/z = 52$  и  $m/z = 53$  имеют аргиды углерода  $ArC^+$  [72]. В реакционной ячейке происходит перенос заряда и фрагментация данных ионов:  $ArC^+ + NH_3 \rightarrow NH_3^+ + Ar + C$ . Это обеспечивает дальнейшее измерение без помех сигнала иона  $Cr^+$ .

Динамическая реакционная ячейка была успешно применена для устранения основных спектральных помех полиатомных ионов ( $m/z$ ):  $C_2^+$  (24);  $CN^+$  и  $CNH^+$  (27);  $NO^+$ ,  $NOH^+$  (31);  $O_2^+$  (32);  $ArH^+$  (39);  $ClO^+$  (51);  $ArC^+$  и  $ClOH^+$  (52);  $ArCH^+$ ,  $ArC^+$  и  $ClO^+$  (53);  $ArOH^+$  (55);  $ArO^+$  и  $CaO^+$  (56);  $ArOH^+$  (57);  $CaO^+$  (58);  $ArCl^+$  (75);  $CaCl^+$  (75);  $Ar_2^+$  (80) [31, 33, 37, 43, 72 и др.]. Например, на серийном приборе ELAN 6100 DRC (Perkin-Elmer), где реализуется подобный принцип, достигнуто улучшение пределов обнаружения, особенно для так называемых "проблемных" в ICP-MS элементов, как: Fe (0,15 нг/л), Ca (1 нг/л), K (1 нг/л), Cr (0,25 нг/л), As (1,6 нг/л), Se (5 нг/л) [43]. При использовании динамической реакционной ячейки отпадает необходимость ис-

пользования сложных условий измерений в режиме "холодной" плазмы. Все это является несомненным достоинством динамической реакционной ячейки.

Сложность процесса оптимизации при многоэлементном анализе с динамической реакционной ячейкой заключается в необходимости выбора индивидуальных операционных условий и селективного газа с высокой реакционной способностью относительно мешающего иона. Другая проблема – неизбежность возможных реакций газа-реагента с другими матричными компонентами пробы.

#### 4. МЕТОДЫ УЧЕТА СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОМЕХ ПОЛИАТОМНЫХ ИОНОВ

Для учета спектральных полиатомных помех используют уравнения [10, 17, 18, 52, 62, 69, 71, 79], учитывающие вклад полиатомного иона определенного изотопа мешающего элемента, или метод многовариантной алгебраической коррекции [106, 166]. Подобные уравнения часто применяются для корректировки изобарных спектральных наложений [10]. Программное обеспечение выпускаемых масс-спектрометров позволяет в большей или меньшей степени проводить учет основных полиатомных наложений через выбор оптимального изотопа аналита и автоматическую идентификацию спектральных вкладов аналита и возможных мешающих ионов в конкретный пик спектра. Однако этого часто бывает недостаточно, и необходимо проводить индивидуальную дополнительную корректировку сигналов.

Например, авторы работы [62] смогли учесть наложение  $^{40}Ar^{35}Cl^+$  на  $^{75}As$  измерением сигнала  $^{40}Ar^{37}Cl^+$  при  $m/z = 77$  и пересчетом вклада  $^{40}Ar^{35}Cl^+$  на  $m/z = 75$  при условии, что образец не содержит  $^{77}Se$ . Авторы [79] предлагают уравнение коррекции при определении Fe по изотопу  $^{57}Fe$ , учитывающее спектральное наложение  $^{40}Ca^{16}O^{16}H^+$  через ион кальция  $^{40}Ca^+$ . Для слабонерализованных водных проб, где практически не проявляются эффекты матричного подавления, были предложены корректирующие уравнения для учета спектральных наложений  $^{16}O_2^+$  на  $^{32}S^+$ ,  $^{17}O_2^+$  на  $^{34}S^+$  и  $^{18}Ar^{16}H^+$  на  $^{38}K^+$  [17]. Коррекция наложений  $^{35}Cl^{16}O^+$  на  $^{51}V^+$  и  $^{37}Cl_2^+$  на  $^{74}Se^+$  была достигнута через анализ спектрального вклада компонентов и составление подобных зависимостей [18]. В работе [69] предложено несколько уравнений, обеспечивающих учет вкладов полиатомных ионов при определении Cr, Ni, As, Se. Влияние полиатомных наложений при концентрации

хлора до 2000 мг/л было учтено при определении V и As с помощью экспериментальных уравнений коррекции [167]. Предложены корректирующие уравнения для учета вклада оксидных ионов в аналитические сигналы при определении редкоземельных элементов и некоторых тяжелых металлов в растительных материалах [168]. Была предложена математическая программа для комплексного учета спектральных наложений в диапазоне 51-58 а.е.м., разработанная на основе программного обеспечения масс-спектрометров [61].

Подобный способ коррекции величин спектральных наложений не сопровождается значительными материальными затратами и необходимостью дополнительного аналитического оборудования, однако требует полных знаний спектральных наложений с учетом индивидуальных особенностей матрицы образца. В то же время это гибкий и удобный для исследователя инструмент.

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Быстрота и удобство проведения многоэлементного анализа, современный аналитический уровень чувствительности, точности и воспроизводимости сделали метод ICP-MS в мировой практике незаменимой техникой для определения следовых уровней содержания элементов в научных и производственных объектах. В связи с этим

проблема спектральных помех полиатомных ионов, проявляемая при анализе большинства проб, приобретает все большее значение, поскольку игнорирование спектральных наложений или неправильная интерпретация результатов анализа могут привести к большой неучитываемой систематической погрешности определений.

Современное инструментальное обеспечение и научное развитие метода ICP-MS показывает многочисленные возможности комплексного использования технических новшеств и теоретических исследований для практически полного устранения или учета возникающих полиатомных интерференций. К сожалению, последние инструментальные разработки не всегда доступны из-за значительной стоимости аппаратуры и сопутствующих материалов. Поэтому особое значение приобретают методы математического учета спектральных наложений и различные способы предварительной обработки проб для удаления мешающих компонентов.

Приведенная доступная информация по рассмотренной группе спектральных помех может позволить аналитикам не только успешно корректировать практические результаты и выбирать оптимальные условия проведения анализа, но и прогнозировать проявление той или иной группы спектральных наложений для конкретного объекта исследования.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectroscopic determination of trace elements / R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesch et al. // *Anal. Chem.* 1980. V.52, № 14. P.2283-2289.
2. Date A.R., Gray A.L. Progress in plasma source mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1983. V.38, № 1. P.29-37.
3. Houk R.S. Mass spectrometry of inductively coupled plasmas // *Anal. Chem.* 1986. V.58, № 1. P.97A-105A.
4. Atomic spectrometry update – atomic mass spectrometry / J.R. Bacon, J.S. Crain, L. Van Vaeck et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V.13. P.171R-208R.
5. Brenner I.B., Taylor H.E. A critical review of inductively coupled plasma-mass spectrometry for geoanalysis, geochemistry, and hydrology. Part 1. Analytical performance // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1992. V.23, № 5. P.355-367.
6. Inductively coupled plasma mass spectrometry in geochemistry / K.K. Falkner, G.P. Klinkhammer, C.A. Ungerer et al. // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 1995. V.23. P.409-449.
7. Inductively coupled plasma mass spectrometry / Ed. A. Montaser. New York: WILEY-VCH, 1998. 964 p.
8. Пупышев А.А. Образование двухзарядных атомных ионов в плазме индуктивно связанного разряда // *Журн. аналит. химии.* 2001. Т.56, № 1. С.6-11.
9. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – новый метод в аналитической химии // *Аналитика и контроль.* 1998. № 3-4. С.3-25.
10. Ihnat M., Gamble D.S., Gilchrist G.F.R. Determination of trace element levels in natural fresh water by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Int. J. Environ. Anal. Chim.* 1993. V.53. P.63-78.
11. Evans E.H., Giglio J.J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V.8, № 2. P.1-18.
12. May T.W., Wiedmeyer R.H. A table of polyatomic interferences in ICP-MS // *Atom. Spectrosc.* 1998. V.19, № 5. P.150-155.
13. Plantz M. Common molecular ion interferences in ICP-MS // *ICP-MS instruments at work. ICP-MS-6.* Varian, 1996. 2 p.
14. Gregoire D.C., Sturgeon R.E. Background spectral features in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: molecular ions resulting from the use of chemical modifiers // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. V.48, № 11. P.1347-1364.

15. Burton L.L., Horlick G. MS InterView. An elemental mass spectrometry spectral interference data base // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V.47. E1621-E1627.
16. Burton L.L., Horlick G. MS InterView. An elemental mass spectrometry spectral interference data base for Microsoft Windows // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. V.48. E1063-E1064.
17. Определение макроэлементов в байкальской воде методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / В.Н.Эпов, И.Е.Васильева, В.И.Ложкин и др. // *Журн. аналит. химии.* 1999. Т.54, № 9. С.943-948.
18. Определение микроэлементов в байкальской воде методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / В.Н.Эпов, И.Е.Васильева, А.Н.Сутурин и др. // *Журн. аналит. химии.* 1999. Т.54, № 11. С.1170-1175.
19. Warning diagnostics for inductively coupled plasma-mass spectrometry / H. Ying, J. Murphy, J.W. Tromp et al. // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V.55. P.311-326.
20. Helium microwave induced plasma mass spectrometry for detection of metals and nonmetals in aqueous solutions / J.T.Creed, T.M.Davidson, W.Shen et al. // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1989. V.44. P.909-924.
21. Okamoto Y. High-sensitivity microwave-induced plasma mass spectrometry for trace element analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V.9, № 7. P.745-749.
22. Karanassios V., Horlick G. Background spectral characteristics in direct sample injection-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1989. V.44, № 12. P.1361-1385.
23. Tan S.H., Horlick G. Background spectral features inductively coupled plasma/mass spectrometry // *Appl. Spectrosc.* 1986. V.40, № 4. P.445-460.
24. Sakata K., Kawabata K. Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1994. V.49. P.1027-1038.
25. Jiang S.-J., Houk R.S., Stevens M.A. Alleviation of overlap interferences for determination of potassium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1988. V.60, № 11. P.1217-1221.
26. The application of cold plasma conditions for the determination of trace levels of Fe, Ca, K, Na, and Li by ICP-MS / S.D. Tanner, M. Paul, S.A. Beres et al. // *Atom. Spectrosc.* 1995. V.16, № 1. P.16-18.
27. Gray A.L. Mass spectrometry with an inductively coupled plasma as an ion source: the influence on ultratrace analysis of background and matrix response // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V.41. P.151-167.
28. Preparation of ultra-pure water and acids and investigation of background of an ICP-MS laboratory / H. Yuan, S. Hu, J. Tong et al. // *Talanta.* 2000. V.52. P.971-981.
29. Jakubowski N., Moens L., Vanhaecke F. Sector field mass spectrometers in ICP-MS // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V.53. P.1739-1763.
30. McCurdy Ed. Analysis of organic semiconductor chemicals // *Agilent Technologies ICP-MS Journal.* 1999. N. 5. P.6-7.
31. Thomsen M. Removal of the plasma and background spectrum using dynamic reaction cell technology and organic solvents with ICP-MS // *Winter Conf. on Plasma Spectrochem.: Abstr. Book.* Lillehammer, Norway, 2001. P.128.
32. Simultaneous determination of aluminum, titanium and vanadium in serum by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / L. Yu, S.R. Koirtjohann, M.L. Rueppel et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V.12, № 1. P.69-74.
33. Voellkopf U., Klemm K., Pfluger M. The analysis of high purity hydrogen peroxide by dynamic reaction cell ICP-MS // *Atom. Spectrosc.* 1999. V.20, №2. P.53-59.
34. Reduction of polyatomic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry with cryogenic desolvation / L.C. Alves, M.G. Minnich, D.R. Wiederin et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V.9, № 9. P.1057-1078.
35. Jiang S.-J., Houk R.S. Elemental and isotopic analysis of powders by inductively coupled plasma mass spectrometry with arc nebulization // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1987. V.42. P.93-100.
36. Performance characteristics of inductively coupled plasma mass spectrometry with high mass resolution / I. Feldmann, W. Tittes, N. Jakubowski et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V.9, № 9. P.1007-1014.
37. Bandura D.R., Tanner S.D., Baranov V.I. ICP-DRC-MS: ion-molecule chemistries beyond simple charge-transfer reactions // *Winter Conf. on Plasma Spectrochem.: Abstr. Book.* Lillehammer, Norway, 2001. P.124.
38. Alary J.-F., Salin E.D. Quantitation of water and plasma diagnosis for electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry: The use of argon and argide polyatomics as probing species // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V.53. P.1705-1721.
39. MCN-6000 – ppt levels of Fe, Ca, and K under normal plasma conditions // *Interface.* 1997. V.9. P. 8.
40. Benefits of a microconcentric nebuliser for the multi-element analysis of small sample volumes by inductively coupled plasma-mass spectrometry / E. Debrah, S.A. Beres, T.J. Gluodenis et al. // *Atom. Spectrosc.* 1995. V.16, № 5. P.197-202.
41. The benefits of electrothermal vaporization for minimizing interferences in ICP-MS / S. Beres, R. Thomas, E. Denoyer et al. // *Spectroscopy.* 1994. V.9, № 1. P.20-26.
42. Jakubowski N., Feldmann I., Stuewer D. Analytical improvement of pneumatic nebulization in ICP-MS by desolvation // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V.47, №1. P.107-118.
43. Denoyer E., Tanner S.D., Voellkopf U. A new dynamic reaction cell for reducing ICP-MS interferences using

- chemical resolution // *Spectroscopy*. 1999. V.14, №2. P.43-54.
44. Analysis of silicon carbide powders with ICP-MS subsequent to sample dissolution without and with matrix removal / C. Pilger, F. Leis, P. Tschoepel et al. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1995. V.351. P.110-116.
45. Hu K., Houk R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry with an enlarged sampling orifice and offset ion lens. II. Polyatomic ion interferences and matrix effects // *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 1993. V.4. P.28-37.
46. Vaughan M.-A., Baines A., Templeton D.M. Multielement analysis of biological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. II. Rapid survey methods for profiling trace elements in body fluids // *Clinical Chem.* 1991. V.37, №2. P.210-215.
47. Yamasaki S., Tsumura A., Takaku Y. Ultratrace elements in terrestrial water as determined by high-resolution ICP-MS // *Microchem. Jour.* 1994. V.49. P.305-318.
48. Mass-spectrometric and theoretical investigation into the formation of argon molecular ions in plasma mass spectrometry / J.S. Becker, G. Seifert, A.I. Saprykin et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. V.11, № 9. P.643-648.
49. Pozebon D., Dressler V.L., Curtius A.J. Study of interferences from Na and Cl using ETV-ICP-MS // *Atom. Spectrosc.* 1998. V.19, № 3. P.80-88.
50. Evans E.H., Ebdon L. Effect of organic solvents and molecular gases on polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1990. V.5, № 9. P.425-430.
51. Chapple G., Byrne J.P. Direct determination of trace metals in sea-water using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. V.11, № 8. P.549-553.
52. Hastings D.W., Emerson S.R. Determination of picogram quantities of vanadium in calcite and seawater by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with electrothermal vaporization // *Anal. Chem.* 1996. V.68, № 2. P.371-377.
53. Wilson D.A., Vickers G.H., Hieftje G.M. Spectral and physical interferences in a new, flexible inductively coupled plasma mass spectrometry instrument // *J. Anal. At. Spectrom.* 1987. V.2, № 6. P.365-368.
54. Jarvis I., Jarvis K.E. Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends // *Chem. Geol.* 1992. V.95. P.1-33.
55. Hydrogen addition to the nebulizer gas for the removal of polyatomic ion interferences in inductively plasma mass spectrometry / L.Ebdon, M.J.Ford, P.Goodall et al. // *Microchim. Jour.* 1993. V.48. P.246-258.
56. Koppelaar D.W., Quinton L.F. Development and assessment of a helium inductively coupled plasma ionization source for inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. V.3, № 8. P.667-672.
57. Nixon D., Moyer T. Routine clinical determination of lead, cadmium, and thallium in urine and whole blood by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1996. V.51. P.13-25.
58. Capabilities and limits of ICP-MS for direct determination of element traces in saline solutions / H.Falk, R.Gerling, B.Hattendorf et al. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V.359. P.352-356.
59. McCurdy Ed. Optimising the HP 4500 ICP-MS for high sample analysis with minimal interferences // *The hot source*. 1998. V.1, N.1. P.4.
60. Evaluation of ethene addition to the nebulizer gas in inductively coupled plasma-mass spectrometry for the removal of matrix-, solvent-, and support-gas-derived polyatomic ion interferences/L.Ebdon, M.Ford, R.H.Hutton et al. // *Appl. Spectrosc.* 1994. V.48, № 4. P.507-516.
61. De Boer J.L.M. Possibilities and limitations of spectral fitting to reduce polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in the mass range 51-88 // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1997. V.52. P.389-403.
62. Microwave oven digestion of power plant emission and ICP-MS determination of trace elements / M.Bettinelli, S.Spezia, U.Baroni et al. // *Atom. Spectrosc.* 1998. V.19, № 3. P.73-79.
63. Hill S.J., Ford M.J., Ebdon L. Investigations into the application of methane addition to the nebulizer gas in inductively coupled plasma mass spectrometry for the removal of polyatomic interferences // *J. Anal. At. Spectrom.* 1992. V.7, № 12. P.1157-1165.
64. Reduction of some selected spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry with high mass resolution / W. Tittes, N. Jakubowski, D. Stuewer et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V.9, № 9. P.1015-1020.
65. Alves L.C., Wiederin D.R., Houk R.S. Reduction of polyatomic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry with cryogenic desolvation // *Anal. Chem.* 1992. V.64, № 10. P.1064-1069.
66. Laser B. New high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry technology applied for the determination of V, Fe, Cu, Zn and Ag in human serum / L.Moens, P. Verrept, R. Dams et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V.9, №9. P.1075-1078.
67. Balaram V., Ramesh S.L., Anjaiah K.V. Comparative study of the sample decomposition procedures in the determination of trace and rare earth elements in anorthosites and related rocks by ICP-MS // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1995. V.353. P.176-182.
68. Reduction of polyatomic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by selection of instrumental parameters and using an argon-nitrogen plasma: effect on multi-element analysis / F. Laborda, M.J. Baxter, H. Crews et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V.9, № 6. P.727-736.
69. Vollkopf U., Barnes K. Rapid multielement analysis

- of urine // *Atom. Spectrosc.* 1995. V.16, № 1. P.19-21.
70. Caroli S., Forte G., Iamiceli A.L. ICP-AES and ICP-MS quantification of trace elements in the marine macroalga "Fucus" sample, a new candidate certified reference material // *Microchem. Jour.* 1999. V.62. P.244-250.
71. Rupprecht M., Probst T. Development of a method for the systematic use bilinear multivariate calibration methods for the correction of interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta.* 1998. V.358. P.205-225.
72. Neubauer K., Voellkopf U. The benefits of a dynamic reaction cell to remove carbon- and chloride-based spectral interferences by ICP-MS // *Atom. Spectrosc.* 1999. V.20, № 2. P.64-68.
73. Boulyga S., Becker J.S., Dietze H.-J. Inductively coupled plasma mass spectrometry with hexapole collision cell: figures of merit and applications // Poster. 15th IMSC (27th August -1th September 2000, Barselona, Spain).
74. Ion optics of multi-collector ICP-MC systems for precise and accurate isotope ratio measurement / P.J.Turner, T.O.Merren, J.Speakman et al. // *Micromass Technical Note 403.* Micromass Limited, 2000. 12 p.
75. Determination of essential and potentially toxic trace elements in honey by inductively coupled plasma-based techniques / S.Caroli, G.Forte, A.L.Iamiceli et al. // *Talanta.* 1999. V.50. P.327-336.
76. Investigation and quantification of spectroscopic interferences from polyatomic species in inductively coupled plasma mass spectrometry using electrothermal vaporization or pneumatic nebulization for sample introduction / E. Bjoern, W. Frech, E. Hoffmann et al. // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V.53. P.1765-1776.
77. Lam J.W., McLaren J.W. Use of aerosol processing and nitrogen-argon plasmas for reduction of oxide interference in inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1990. V.5, № 9. P.419-424.
78. Klemm W., Bombach G., Becker K.P. Investigations of trace elements in high salinity waters by ICP-MS // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V.364. P.429-432.
79. Baker S.A., Bradshaw D.K., Miller-Ihli N.J. Trace element determination in food and biological samples using ICP-MS // *Atom. Spectrosc.* 1999. V.20, №5. P.167-173.
80. Garbarino J.R., Taylor H.E. Stable isotope dilution analysis of hydrologic samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1987. V.59, № 11. P.1568-1575.
81. Aries S., Valladon M., Dupre B. A sample method for the correction of oxide interferences in ICP-MS chemical analysis of geological and environmental samples. Winter Conf. on Plasma Spectrochem.: Abstr. Book. Pau, France, 1999. P.124.
82. Applicability of high-resolution ICP-mass spectrometry for isotope ratio measurements / F. Vanhaecke, L. Moens, R.Dams et al. // *Anal. Chem.* 1997. V.69, № 2. P.268-273.
83. Wu J., Boyle E.A. Low blank preconcentration technique for the determination of lead, copper, and cadmium in small-volume seawater samples by isotope dilution ICPMS // *Anal. Chem.* 1997. V.69, № 13. P.2464-2470.
84. High-resolution inductively coupled plasma fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / K.E. Milgram, F.M. White, K.L. Goodner et al. // *Anal. Chem.* 1997. V.69, № 18. P.3714-3721.
85. Byrne J.P., Chapple G. Direct determination of trace metals in seawater by electrothermal vaporization ICP-MS with Pd-HNO<sub>3</sub> Modifier // *Atom. Spectrosc.* 1998. V.19, № 3. P.116-120.
86. Comparison of the suitability of various atomic spectroscopic techniques for the determination of selenium in human whole blood/O. Mestek, M. Suchanek, Z.Vodickova et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V.12, № 1. P.85-89.
87. Gammelgaard B., Jons O. Determination of selenium in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry: interferences and optimization // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V.14. P.867-874.
88. Evans E. H., Ebdon L. Sample approach to reducing polyatomic ion interferences on arsenic and selenium in inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1989. V.4. P.299-300.
89. Klauke B., Blum J.D. Trace analyses of arsenic in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry: high resolution versus hydride generation // *Anal. Chem.* 1999. V.71, № 7. P.1408-1414.
90. Wang C.-F., Jeng S.-L., Shien F.-J. Determination of arsenic in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V.12, № 1. P.61-67.
91. Lam J., Sturgeon R. Determination of As and Se in seawater by flow injection vapor generation ETV-ICP-MS // *Atom. Spectrosc.* 1999. V.20, № 3. P.79-85.
92. Churchman D.R., Ward N.I. Determination of selenium in human blood serum by ICP-MS // *ICP Inf. Newsllett.* 1999. V.24, № 12. P.1004.
93. Hoppstock K., Becker J.S., Dietze H.-J. Determination of <sup>79</sup>Selenium using double-focusing sector field ICP-MS after hydride generation // *Atom. Spectrom.* 1997. V.18, № 6. P.180-185.
94. Creed J.T., Brockhott C.A. Isotope dilution analysis of bromate in drinking water matrixes by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection // *Anal. Chem.* 1999. V.71, № 3. P.722-726.
95. Montero P., Bea F. Accurate determination of <sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr and <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd ratios by inductively-coupled-plasma mass spectrometry in isotope geoscience: an alternative to isotope dilution analysis // *Anal. Chim. Acta.* 1998. V.358. P.227-233.
96. Determination of technetium in sea-water using ion



- exchange and inductively coupled plasma-mass spectrometry with ultrasonic nebulization/A.E.Eroglu, C.W.McLeod, K.S.Leonard et al.// J. Anal. At. Spectrom. 1998. V.13, № 9. P.875-878.
97. Barefoot R.R. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V.13. P.1077-1084.
98. Oguri K., Shimoda G., Tatsumi Y. Quantitative determination of gold and the platinum-group elements in geological samples using improved NiS fire-assay and tellurium coprecipitation with inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS//Chem.Geol.1999. V.157. P.189-197.
99. Determination of platinum group elements and gold in geological materials using an ultraviolet laser ablation high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric technique / E.Shibuya, J.E.S.Sarkis, J.Enzweiler et al.//J.Anal. At. Spectrom. 1998. V.13, № 9. P.941-944.
100. Vanderpool R.A., Buckley W.T. Liquid-liquid extraction of cadmium by sodium diethyldithiocarbamate from biological matrixes for isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chem. 1999. V.71, № 3. P.652-659.
101. Analysis of high purity antimony by glow discharge quadrupole mass spectrometry / R.Shekhar, M.V.Balarama Krishna, J.Arunachalam et al.//Atom.Spectrosc. 1999. V.20, № 1. P.25-29.
102. Longerich H.P. Oxochlorine ions in inductively coupled plasma mass spectrometry; effect on Cl speciation as Cl<sup>-</sup> and ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>// J. Anal. At. Spectrom. 1993. V.8. P.439-444.
103. Dulski P. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // Fresenius J. Anal. Chem. 1994. V.350. P.194-203.
104. Haichen L., Ying L., Zhanxia Z. Determination of ultra-trace rare earth elements in chondritic meteorites by inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1997. V.53. P.1399-1404.
105. Дубинин А.В. Определение редкоземельных элементов в стандартных образцах пород и осадков методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме // Докл. Академии наук. 1993. Т.329, № 3. С.342-346.
106. Cao X., Yin M., Wang X. Elimination of the spectral interference from polyatomic ions with rare earth elements in inductively coupled plasma mass spectrometry by combining algebraic correction with chromatographic separation // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V.56, №1. P.431-441.
107. Zhang S., Shan X. Determination of rare earth elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry // Atom. Spectrosc. 1997. V.18, № 5. P.140-144.
108. Rivoldini A., Fadda S. Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of low-level rare earth elements in rocks using potassium-based fluxes for sample decomposition//J. Anal. At. Spectrom. 1994. V.9, № 4. P.519-524.
109. Спектральные помехи масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: выбор аналитических изотопов / Е.В. Смирнова, Г.П. Сандиминова, В.И. Ложкин и др. // VI Конф. "Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2000: Тез. докл. Новосибирск, 2000. С.304-305.
110. Goltz D.M., Gregoire D.C., Chakrabarti C.L. Mechanism of vaporization of yttrium and rare earth elements in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1995. V.50. P.1365-1382.
111. Broadhead M. Laser sampling ICP-MS: determination of rhenium in molybdenum concentrates, copper concentrates and other geological materials // Atom. Spectrosc. 1991. V.12, № 2. P.45-47.
112. Investigation of HfO<sup>-</sup> interference in the determination of platinum in a catalytic converter (cordierite) by inductively coupled plasma mass spectrometry / M. Parent, H.Vanhoe, L.Moens et al.//Talanta. 1997. V.44. P.221-230.
113. Becker J.S., Dietze H.-J. Oxide ion formation of long-lived radionuclides in double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry and their analytical applications // International J. of Mass Spectrom. 2000. V.202. P.69-79.
114. Tanner S.D. Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled "cold" plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1995. V.10. P.905-921.
115. Vaughan M.A., Horlick G. Oxide, hydroxide, and doubly charged species in inductively coupled plasma mass spectrometry // Appl. Spectrosc. 1986. V.40, № 4. P.434-445.
116. Vickers G.H., Wilson D.A., Hiftje G.M. Spatial dependence of ion concentrations in inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1990. V.45. P.499-509.
117. Some characteristics of polyatomic ion spectra in inductively coupled plasma mass spectrometry / N.S.Nonose, N.Matsuda, N.Fudagawa et al. // Spectrochim. Acta. Part B. 1994. V.49, № 10. P.955-974.
118. Olivares J.A., Houk R.S. Ion sampling for inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chem. 1985. V.57, № 13. P.2774-2779.
119. Analysis of conducting solids by inductively coupled plasma mass spectrometry with spark ablation / N.Jakubowski, I.Feldmann, B.Sack et al. // J. Anal. At. Spectrom. 1992. V.7, № 3. P.121-125.
120. Jakubowski N., Feldmann I., Stuewer D. Comparison of ICP-MS with spark ablation and GDMS for direct element analysis of conductive solids // Spectrochim. Acta. Part B. 1995. V.50, № 4-7. P.639-654.

121. Hedrick J. The effect of spray chamber temperature on oxide formation in ICP-MS. Application Note. Agilent Technologies. 2000. № 5965-1303E. 4 p.
122. Gray A.L. Influence of load coil geometry on oxide and double charged ion response in inductively coupled plasma source mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1986. V. 1. P. 247-249.
123. Niu H., Houk R.S. Fundamental aspects of ion extraction in inductively plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51. P. 779-815.
124. Douglas D.J., French J.B. An improved interface for inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP-MS) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V. 41, № 3. P. 197-204.
125. ELAN 6100 DRC ICP mass spectrometer guaranteed shipping specifications. PerkinElmer SCIEX Instruments. 2000. 2 p.
126. Recent advances in "cool" plasma work to achieve sub-ppt detection limits for Fe and Ca / A. Stroh, J. Georgitis, S. Anderson et al. // *ICP Information Newsletter.* 1996. V. 22, № 4. P. 241-242.
127. Луцак А.К., Пупышев А.А. Режим "холодной" плазмы в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Обзор) // *Аналитика и контроль.* 1998. № 2(4). С. 15-19.
128. Clemons P.S., Minnich M.G., Houk R.S. Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with a graphite torch injector // *Anal. Chem.* 1995. V. 67, № 13. P. 1929-1934.
129. Tanner S.D. Plasma temperature from ion kinetic energies and implications for the source of diatomic oxide ions in inductively plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 8, № 9. P. 891-897.
130. 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 et al // *Microchim. Acta.* 1992. V. 108. P. 41-51.
131. Vaughan M.A., Horlik G. Effect of sampler and skimmer orifice on analyte and analyte oxide signals in ICP-MS // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. V. 45, № 12. P. 1289-1299.
132. Agilent 7500a, 7500i, 7500s Inductively coupled plasma mass-spectrometer (ICP-MS). Agilent Technologies. 2000. №№ 5968-4026E, 5968-4027E, 5968-4028E, 5980-2086E.
133. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев и др. М.: Наука, 1974. 351 с.
134. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / К.С. Краснов, Н.В. Филиппенко, В.А. Бобкова и др. Л.: Химия, 1979. 448 с.
135. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / В.И. Веденев, Л.В. Гурвич, В.Н. Кондратьев и др. М.: АН СССР, 1962. 216 с.
136. Effects of operating conditions on the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP-MS) / H.P. Longrich, B.J. Fryer, D.F. Strong et al. // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1987. V. 42, № 1/2. P. 75-92.
137. Longrich H.P. Mass-spectrometric determination of the temperature of an argon ICP from the formation of the singly charged monoxide rare earths and their known dissociation energies // *J. Anal. At. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 491-497.
138. Kubota M., Fudagawa N., Kawase A. Monoxide ion signals in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Sci.* 1989. V. 5. P. 701-706.
139. Held A., Taylor P.D.P., Ingelbrecht C. Measuring metal homogeneity in a matrix via the measurement of the ratio metal to matrix oxide using ICP-MS // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V. 364. P. 437-439.
140. Policke T.A., Bolin R.N., Harris T.L. Uranium isotope measurements by quadrupole ICP-MS for interim process monitoring of enrichment // Application of inductively coupled plasma-mass spectrometry to radionuclide determinations. Second Volume. ASTM STP 1344. USA: ASTM, 1998. P. 3-15.
141. Becker S., Dietze H.-J. Investigations into the formation of argon molecular ions in plasma mass spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V. 359. P. 338-345.
142. Fujimoto K., Ito M., Yoshioka K. Determination of trace amounts of phosphorus in high-purity silicon by ICP-MS after acid-vapor decomposition under elevated pressure and isolation as a molybdophosphate dodecyltrimethylammonium bromide ion pair // *Bunseki Kagaku.* 1998. V. 47, № 3. P. 187-193.
143. Determination of some rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry prior on-line preconcentration using a flow injection system / O. Visente, R. Olsina, E. Marchevsky et al. // *ICP Inf. Newsletter.* 1999. V. 24, № 8. P. 637.
144. Olson L.K., Vela N.P., Caruso J.A. Hydride generation, electrothermal vaporization and liquid chromatography as sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50, № 4-7. P. 355-368.
145. Hou H.-B., Narasaki H. Determination in river water by hydride generation high-resolution ICP-MS // *Atom. Spectrosc.* 1999. V. 20, № 1. P. 20-24.
146. Campbell A.T. A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy (Technical report) // *Pure and Appl. Chem.* 1992. V. 64, № 2. P. 227-244.
147. Removal of organic solvents by cryogenic desolvation in inductively coupled plasma mass spectrometry / L.C. Alves, M.G. Minnich, D.R. Wiederin et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9, № 3. P. 399-403.
148. Gluodenis T., Sakata K., McCurdy E. Minimizing polyatomic interferences in inductively coupled plasma mass

- spectrometry (ICP-MS) // *Spectroscopy*. 1999. V.14. №3. P.16-22.
149. Sample introduction strategies for ICP-MS Cetac Technologies Inc. // ICP-MS Seminars. November-December 1995. Hewlett Packard, 1995. 5 p.
150. Sung Y., Lim H.B. Double membrane desolvator for direct analysis of isopropyl alcohol in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) // *Microchem. Jour.* 2000. V.64. P.51-57.
151. Sing R. Direct sample insertion for inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V.54. P.411-441.
152. Ultratrace and isotope analysis of long-lived radionuclides by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using direct injection high efficiency nebulizer / J.S.Becker, H.-J.Dietze, J.A.McLean et al. // *Anal. Chem.* 1999. V.71, №15. P.3077-3084.
153. Kantor T., Gucer S. Efficiency of sample introduction into inductively coupled plasma by graphite furnace electrothermal vaporization // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V.54. P.763-772.
154. Gunther D., Horn I., Hattendorf B. Recent trends and developments in laser ablation-ICP-mass spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. V.368. P.4-14.
155. Lam J.W., Horlick G. A comparison of argon and mixed gas plasmas for inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. V.45. P.1313-1325.
156. Iacone L.A., Ahang H., Montaser A. Fundamental aspects of free-running helium inductively coupled plasmas // *ICP Inf. Newslett.* 1996. V.22. № 7. P.517.
157. Broekaert J.A.C. Mass spectrometry with plasma sources at atmospheric pressure – state-of-the-art and some developmental trends // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. V.368. P.15-22.
158. Reed N.M., Calma R.O., Hutton R.C. Characterization of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry using a high resolution mass spectrometer // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V.6. P.881-890.
159. Huang Li-Shing, Lin King-Chuen. Detection of iron species using inductively coupled plasma mass spectrometry under cold plasma temperature conditions // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V.56. P.123-128.
160. Feldmann I., Jakubowski N., Stuewer D. Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS. Part 1. Instrumental aspects and operational optimization // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V.365. P.415-421.
161. Pálacz Z., Meffan-Main S., Turner P. ICP-MS with a hexapole interface for high precision isotope ratio measurements of calcium, iron, chromium and selenium // *Winter Conf. on Plasma Spectrochem.: Abstr. Book.* Lillehammer, Norway, 2001. P.125.
162. Tanner S.D., Baranov V.I. Theory, design, and operation of a dynamic reaction cell // *Atom. Spectrosc.* 1999. V.20, № 2. P.45-52.
163. Bandura D.R., Tanner S.D. Effect of collisional damping in the dynamic reaction cell on the precision of isotope ratio measurement // *Atom. Spectrosc.* 1999. V.20, № 2. P.69-72.
164. A Guide to inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectroscopy on line.* [http://www.spectroscopymag.com/articles/0103\\_articles/0103\\_poster/0103\\_poster.html](http://www.spectroscopymag.com/articles/0103_articles/0103_poster/0103_poster.html). March 2001. 6 p.
165. Baranov V.I., Tanner S.D. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). Part 1. The rf-field energy contribution in thermodynamics of ion-molecule reactions // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V.14. P.1133-1142.
166. Van Veen E.H., Bosch S., De Loos-Vollebregt M.T.C. Spectral interpretation and interference correction in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1994. V.49. P.1347-1361.
167. Strategy for water analysis using ICP-MS / J.L.Fernandez-Turiel, J.F.Llorens, F. Lopez-Vera et al. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. V.368. P. 601-606.
168. Determinations of lanthanoids and some heavy and toxic elements in plant certified reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry / Ju. Ivanova, S. Korhammer, R. Djingova et al. // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V.56. P.3-12.

\* \* \* \* \*