

УДК 543.51

ОДНОЗАРЯДНЫЕ АРГИДНЫЕ ИОНЫ ArM^+ В МЕТОДЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2023 г. А. А. Пупышев*

Уральский федеральный университет
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620066 Россия

*e-mail: pupyshev@gmail.com

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 24.04.2023 г.

Рассмотрено проявление в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) однозарядных аргидных ионов ArM^+ , которые могут создавать значимые спектральные помехи при определении всех элементов Периодической системы с атомным номером выше 40 и измерении их изотопного состава. Приведены примеры таких характерных помех, указаны рекомендуемые и используемые таблицы помех для различных элементов. Обобщены опубликованные данные по определению энергий диссоциации ионов ArM^+ экспериментальными и теоретическими методами. Обсуждена связь энергий диссоциации аргидных ионов с их интенсивностями в масс-спектре. Рассмотрено экспериментальное определение численных значений уровня помех ArM^+/M^+ в МС-ИСП и влияние различных приборных и операционных факторов на это отношение. Указаны основные пути учета, снижения интенсивности ArM^+ в масс-спектрах или полного удаления помех аргидных ионов. Сделаны заключение и рекомендации по рассмотренным публикациям.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, аргидные ионы, энергии диссоциации ионов, операционные параметры приборов, эффективность образования аргидных ионов в индуктивно связанной плазме, дискриминация ионов по массе.

DOI: 10.31857/S0044450223090116, EDN: ZYAANP

В факеле аргоновой индуктивно связанной плазмы (ИСП), реализуемой при атмосферном давлении, в условиях высоких температур происходит взаимодействие атомов и ионов инертного газа аргона с вводимыми в разряд компонентами плазмообразующего газа, растворителя и матрицы образца, что приводит к образованию достаточно устойчивых однократно заряженных двухатомных аргидных ионов ArM^+ , где М — элементы Периодической системы, проявляющие металлические и неметаллические свойства [1]. Данные ионы наблюдаются, конечно, одновременно для всех изотопов аргона в полном соответствии с его естественным изотопным составом. Такое возникновение двухатомных ионов с аргоном в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) хорошо известно [2] и к настоящему времени изучено экспериментально в большом числе аналитических работ. Интерес к данным ионам связан с тем, что возможность наличия их спектральных помех необходимо обязательно проверять и при необходимости учитывать при высокочувствительном определении многих элементов и измерении их изотопного состава.

В последние годы также получены результаты по наблюдению в МС-ИСП дважды заряженных двухатомных аргидных ионов ArM^{2+} [3–5], стабильность которых предсказана несколько десятилетий назад. Предполагается, что эти молекулярные ионы образуются в результате реакции двухзарядных атомных ионов элементов M^{2+} (другое применяемое обозначение M^{++}) с нейтральными атомами аргона Ar^0 внутри ионного источника. Распространенность данных ионов, обычно оцениваемая по соотношению интенсивностей ионных пиков $\text{ArM}^{2+}/\text{M}^{2+}$ в масс-спектре, на три-четыре порядка выше, чем распространенность однозарядных аргидных ионов ArM^+/M^+ этих же элементов [4]. При этом необходимо помнить, что степень двукратной ионизации (образование M^{2+}) в МС-ИСП значима только для элементов с самыми низкими вторыми потенциалами ионизации атомов [1]. Для самого “опасного” с точки зрения проявления спектральных помех двухзарядных атомных ионов элемента бария (второй потенциал ионизации атомов бария составляет 10.00 эВ) при температуре ИСП 7500 К расчетное отношение $\text{M}^{2+}/\text{M}^+ = 0.124$. Все остальные элемен-

ты Периодической системы имеют более высокие значения второго потенциала ионизации атомов и, следовательно, меньшие отношения M^{2+}/M^+ .

Оба типа ионов (ArM^+ и ArM^{2+}) в МС-ИСП можно наблюдать одновременно. Ионы ArM^{2+} обладают половинными номинальными массами ($m/2z$) и создают в масс-спектре изобарные помехи измеряемым изотопам аналитов в случае, когда данные частицы образованы изотопами элементов M с четными массами (все изотопы аргона являются четными). Изотопы элементов M с нечетными массами также образуют ионы ArM^{2+} , но в полном соответствии с их значениями $m/2z$ они не производят в масс-спектре прямых изобарных помех атомным ионам изотопов аналитов и разрешаются даже квадрупольными приборами МС-ИСП. По-видимому, по этой причине в литературе проявление в МС-ИСП таких аргидных ионов пока не обсуждается. Опубликована первая таблица спектральных помех наиболее распространенных в МС-ИСП ионов ArM^{2+} с четными массами изотопов M [5]. Однако имеющейся информации по ионам ArM^{2+} пока недостаточно для изучения основных закономерностей их проявления в МС-ИСП. В данной работе далее обсуждаются только однозарядные аргидные ионы ArM^+ .

Тип связи в молекулярных (полиатомных) ионных соединениях ArM^+ обычно ближе к ковалентному, чем ван-дер-ваальсовскому [1]. Неметаллические аргидные ионы в МС-ИСП наблюдают чаще, чем металлические. Аргидные ионы ArM^+ с основными элементами воды и воздуха ($M - H, C, N$ и O), поступающими в факел ИСП при анализе растворов, обычно классифицируют как фоновые ионы. К ним также относят димерные ионы аргона Ar_2^+ . Интенсивные фоновые ионы всегда присутствуют в любом масс-спектре аналитической зоны ИСП при введении водного ("влажного") аэрозоля [1]. При анализе проб с достаточно высокими содержаниями элементов M (матричные компоненты) в регистрируемом масс-спектре можно наблюдать появление ионов ArM^+ практически для всех этих элементов.

Внимание аналитиков к аргидным ионам ArM^+ вызвано, в первую очередь, тем, что они создают спектральные изобарные помехи при определении малых и ультрамалых концентраций элементов, обычно измеряемые в МС-ИСП изотопы которых совпадают с аргидными ионами по соотношению массы к заряду m/z . Возможность проявления спектральных изобарных помех ArM^+ нужно обязательно также учитывать при проведении изотопного анализа элементов. Это отражено в обзорных таблицах спектральных помех для метода МС-ИСП [6–10]. Таблицы основных спектральных наложений аргидных ионов, наряду с другими типами полиатомных ионов, имеются в

программном обеспечении всех современных приборов МС-ИСП. В работе [11] в диапазоне 60–70 а.е.м. приведена таблица всех аргидных ионов ArM^+ , мешающих определению Ni, Cu, Zn и Ga . Список спектральных помех аргидных ионов ArM^+ от основных компонентов атмосферы графитовой печи ($M - C, N, O$ и Ar) и компонентов применяемых матричных химических модификаторов ($M - Na, Ni, Pd, Mg$ и Cl) при электротермическом испарении проб в МС-ИСП представлен в работе [12].

В литературе описано много случаев проявления сильных спектральных помех для конкретных аналитов и видов проб. Например, приведена [13] таблица, классифицирующая по категориям мешающие проведению изотопного анализа ионы, где из аргонсодержащих ионов особо выделены $^{40}Ar^{12}C^+$ (помехи определению $^{52}Cr^+$), $^{40}Ar^{16}O^+$ ($^{56}Fe^+$), $^{40}Ar^{23}Na^+$ (сильнейшие спектральные помехи для $^{63}Cu^+$ при анализе проб морской воды), $^{40}Ar^{35}Cl^+$ ($^{75}As^+$), $^{40}Ar_2^+$ ($^{80}Se^+$). Особенно трудно определять указанные аналиты, когда используют масс-анализаторы с низкой разрешающей способностью по массе, такие как квадруполь.

С целью улучшения пределов обнаружения и точности элементных и изотопных определений в методе МС-ИСП необходимо знать возможные проявления и уровень помех аргидных ионов ArM^+ в масс-спектрах, влияние приборных и операционных параметров на их интенсивность, основные пути учета, снижения и устранения данных спектральных помех. Рассмотрению этих вопросов и посвящен настоящий обзор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ArM^+/M^+

Для экспериментального получения точных численных значений ArM^+/M^+ необходимо в конкретных операционных условиях работы прибора МС-ИСП, определяющих кинетическую энергию ионов в факеле плазмы, предварительно получить кривую дискриминации ионов по массе (mass bias). Данную кривую в масс-спектрометрии иногда называют относительной чувствительностью измерений: зависимость интенсивности ионных токов (импульс/с) измеренных изотопов элементов от соотношения m/z [14]. Выбранные элементы для построения данной кривой должны иметь достаточно низкий первый потенциал ионизации атомов (обычно менее 8 эВ), чтобы их ионизация в ИСП была близка к 100% [1]. Элементы необходимо вводить в один калибровочный раствор в одинаковых низких концентрациях на уровне ppm (менее 10 ppm суммарно [15]) для предотвращения матричных ионизационных помех в плазме разряда. По измеренным значениям интенсивности изотопных

пиков рассчитывают молярную чувствительность (импульс/с)/(моль/л) каждого элемента, корректируя ее на его изотопную распространенность. В результате получается кривая дискриминации ионов по массе [14], необходимая для введения дальнейших поправок в экспериментальные результаты измерения отношений интенсивностей ArM^+/M^+ . Обычно данная зависимость от m/z в диапазоне масс до 100–115 а.е.м. может быть аппроксимирована прямой линией. Наклон прямой дискриминации по массе в этом диапазоне m/z является довольно значительным. Пренебрежение такой поправкой может привести к существенным погрешностям при определении численных значений ArM^+/M^+ . Поэтому экспериментально полученные при этих же операционных условиях анализа ионные отношения ArM^+/M^+ затем корректируют с помощью данной зависимости относительной чувствительности [15].

В табл. 1 найденные в литературе экспериментальные результаты измерений отношений ArM^+/M^+ , выполненные с учетом дискриминации ионов по массе в приборах МС-ИСП, помечены (*). В общем случае приведенные в этой таблице отношения ArM^+/M^+ для различных элементов М составляют очень большой диапазон значений: от $n \times 10^{-7}$ до $n \times 10^{-2}$ и более. Поэтому значения ArM^+/M^+ удобнее представлять в ppm (для этого реальное численное значение ArM^+/M^+ умножено на 10^6) [26, 28], что и выполнено в табл. 1.

В этой же таблице приведены основные приборные факторы и операционные условия наблюдения аргидных ионов ArM^+ , влияющие, по мнению авторов конкретных опубликованных работ, в той или иной мере на уровень ArM^+/M^+ : конструкция прибора (марка прибора МС-ИСП), вкладываемая в разряд высокочастотная мощность, наличие или отсутствие защиты факела плазмы от вторичного разряда на пробоотборный конус интерфейса (сэмплер), способ ввода пробы (лазерная абляция или распыление раствора, тип распылителя и распылительной камеры, скорость распыления пробы (мл/мин), наличие десольвататора аэрозоля), скорость потока и вид транспортирующего аэрозоль газа, параметры конусов интерфейса (сэмплера и скиммера), давление в некоторых областях ионопровода.

В работе [3] подчеркивается, что систематическое изучение образования молекулярных ионов методом МС-ИСП и другими различными методами плазменной масс-спектрометрии может использоваться для оценки помех ионам аналита в определении микроэлементов и ультрамикроэлементов в неорганических материалах. Особенно это значимо при работе с приборами МС-ИСП среднего разрешения. Здесь особо необходимо отметить диссертационные работы [10, 23], пол-

ностью посвященные изучению аргидных помех в МС-ИСП. В работе [23] исследован весь спектральный диапазон до 220 а.е.м. и зарегистрировано возможное проявление аргидных ионов очень большого числа элементов. Наиболее надежными сам автор считает данные, подтвержденные изотопным распределением элементов М разноизотопным распределением элементов ArM^+ для Be, C, Na, P, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Ga, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Te, Ho, Lu, Ta, Pt при концентрации элементов 10 ppm в одноэлементных растворах [23] (табл. 1, № 15). В работе [10], где исследовано проявление аргидных ионов 75 элементов, неизученными остались только следующие элементы М: Н, Не и другие инертные газы, Тс и другие искусственно полученные элементы, Lu, Hf, W, Re, Tl, Pb, Bi и актиноиды.

В общем случае ионы ArM^+ обладают, по мнению авторов [4], достаточно малой распространенностью в ИСП и наличие их спектральных помех не имеет большого значения в обычном элементном анализе методом МС-ИСП, если только их значения m/z не перекрываются с массовыми числами малораспространенных изотопов элементов. Но спектральные помехи аргидных ионов приобретают для аналитика решающее значение, когда в анализе необходимы точные количественные измерения элементного состава и изотопных отношений методом МС-ИСП. При этом, например, для высокоточных измерений изотопных отношений элементов, когда необходимо установить различие в вариации изотопного состава на уровне 10^{-4} – 10^{-5} , проблема усугубляется тем, что даже небольшая интенсивность спектральной помехи может изменить измеренное изотопное отношение более чем на неопределенность измерения [5]. Это приводит к тому, что полученное соотношение изотопов элемента может быть смещенным пропорционально отношению концентраций (интенсивностей в масс-спектре) мешающего аргидного иона и аналита.

Особенно такие проблемы при проведении анализа возникают в области легких элементов (низкие значения m/z), где спектральные помехи являются наиболее серьезными. Многоколлекторные приборы МС-ИСП с двойной фокусировкой позволяют существенно повысить точность измерений изотопных отношений за счет плоской формы вершины ионного пика и одновременного измерения сигналов при разных значениях m/z , но даже низкая интенсивность полиатомных аргидных ионов может вносить значительную погрешность в измеренные соотношения изотопов. Знание точной поправки на наличие этих потенциальных помех очень важно для технических и научных приложений высокоточного изотопного анализа [4] (в первую очередь, для геологии и геохимии).

Таблица 1. Приборные условия наблюдения и изучения масс-спектров аргидных ионов ArM^+ (M – химический элемент) в методе МС-ИСП (расположены по году публикации). Результаты измерения ArM^+/M^+ приведены с учетом (*) и без учета дискриминации ионов по массе

№ п/п	Аналитический прибор	Операционные условия анализа	ArM^+/M^+ , ppm	Литература
1	ELAN 5000 (PerkinElmer Sciex)	1000 Вт, электротермический испаритель HGA-600MS, транспортирующий поток аргона $V_{\text{Ar}} = 0.9$ л/мин		[12]
2	SPQ-8000A (Seiko Instrument Inc.)	1200 Вт, система защиты для факела горелки, стандартный распылитель, охлаждаемая распылительная камера, $V_{\text{Ar}} = 0.9$ л/мин		[16]
3	PMS2000 (Yokogawa Analytical System)	Варьирование высокочастотной мощности и V_{Ar} , система ShieldTorch для факела горелки, концентрический пневматический распылитель, охлаждаемая распылительная камера двойного прохождения		[17]
4	Element (Finnigan-MAT)	1200 Вт, распылитель Мейнхарда, $V_{\text{Ar}} = 1.0$ л/мин	H – 4.4×10^6 , N – 35, O – 1110, Ar – 3000, Ga – 40, As – 40; Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Sc, V, Mn, Co, Ni, Cu и Ag – от 0.36 (Na) до 260 (Ni); PЗЭ – от 0.02 (Yb) до 40 (La)	[18]
5	Elan 5000 (PerkinElmer Sciex)	1050 Вт, лазерная абляция (ЛА), $V_{\text{Ar}} = 0.8$ л/мин	O – 25, N – 6.9, Ar – 3000, Ga – 40, As – 40	[18]
6	МС-ИСП с двойной фокусировкой	1200 Вт, распылитель Мейнхарда $V_{\text{Ar}} = 1$ л/мин	Na, Mg, V, Co, Ni, Cu, Zn, Hg – от 0.2 до ~3000; Li, Be, B, Na, Mg, Al – 0.1–1.0; Si, P – 1–10; C, S – 10–100; N, Cl – 100–1000; H, O, F – 1000–3000	[2, 3]
7	Квадрупольный МС-ИСП	1050 Вт, ЛА МС-ИСП, $V_{\text{Ar}} = 0.8$ л/мин		[2, 3]
8	PlasmaQuad 3 (VG Elemental)	1350 Вт и 700 Вт, распылитель Мейнхарда, двухпроходная распылительная камера (12.5°C), $V_{\text{Ar}} = 1.0$ л/мин, защита факела горелки в режиме холодной плазмы		[19]
9	Прибор лабораторного изготовления (home-made)	1250 Вт, ультразвуковой распылитель с десольвататором, $V_{\text{Ar}} = 0.78$ л/мин		[15]
10	Elan 6100 DRC (PerkinElmer Sciex)	1450 Вт, концентрический микропоточковый распылитель (160 мкл/мин) с циклонной распылительной камерой, варьирование V_{Ar}	Cr – (15–95)	[20]
11	PQ3 (VG Elemental)	1350 Вт, $V_{\text{Ar}} = 0.89$ л/мин		[21]
12	PQ II Plus (Fisons VG)	1350 Вт, ЛА, транспортирующий поток газа 1.19 л/мин (Ar) или 1.05 л/мин (Ne)		[22]

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	Аналитический прибор	Операционные условия анализа	ArM ⁺ /M ⁺ , ppm	Литература
13	VG Axiom	1250 Вт, микроконцентрический распылитель, десольватирующая система Aridus, $V_{Ar} = 0.75-0.95$ л/мин		[11]
14	Micromass IsoProbe	1336 Вт, микроконцентрический распылитель, десольватирующая система Aridus, $V_{Ar} = 0.69-0.80$ л/мин		[11]
15	ELAN 6100 DRC (PerkinElmer Sciex)	1100–1200 Вт, концентрический распылитель Мейнхарда TQ-30-A3 – 1 мл/мин, $V_{Ar} = 0.8-1.0$ л/мин, циклонная распылительная камера		[23]
16	Agilent 7500a, (Agilent Technologies)	1000–1600 Вт, ЛА New Wave UP193 SS, конус сэмплера – Pt 1 мм, конус скиммера – Pt 0.4 мм, давление в интерфейсе 330 ± 20 Па, $V_{Ar} = 0.7-1.05$ л/мин	Co, Ni, Cu, Zn – 40–90*	[24]
17	Agilent 7500cs (Agilent Technologies)	1300 Вт, ЛА Resonetics M50 ArF excimer, конус сэмплера – Pt 1 мм, конус скиммера – Pt 0.4 мм, давление в интерфейсе 410 ± 30 Па, $V_{Ar} = 0.7-1.05$ л/мин	Co, Ni, Cu, Zn – 10.5– 30*	[24]
18	Agilent 7500ce (Agilent Technologies)	1300 Вт, ЛА Resonetics M50 ArF excimer, конус сэмплера – Pt 1 мм, конус скиммера – Pt 0.4 мм, давление в интерфейсе 410 ± 30 Па, $V_{Ar} = 0.7-1.05$ л/мин	Co, Ni, Cu, Zn – 5–11*	[24]
19	Agilent 7500s (Agilent Technologies)	1300 Вт, ЛА New Wave UP213, конус сэмплера – Pt 1 мм, конус скиммера – Pt 0.4 мм, давление в интерфейсе 360 ± 20 Па, $V_{Ar} = 0.7-1.05$ л/мин	Co, Ni, Cu, Zn – 9–20*	[24]
20	Agilent 7700x (Agilent Technologies)	1300 Вт, ЛА New Wave UP213, конус сэмплера – Pt 1 мм, конус скиммера – Pt 0.4 мм, давление в интерфейсе 360 ± 20 Па, $V_{Ar} = 0.7-1.05$ л/мин	Co, Ni, Cu, Zn – 2–4.5*	[24]
21	Elan 6100 DRC (PerkinElmer Sciex)	1500 Вт, ЛА Geolas ArF excimer, конус сэмплера – Al 0.9 мм, конус скиммера – Ni 0.9 мм, давление в интерфейсе ~530 Па, $V_{Ar} = 0.7-1.05$ л/мин	Co, Ni, Cu, Zn – 40–80*	[24]
22	Thermo XSeries II (Thermo Electron Corporation's)	1200 Вт, ЛА New Wave UP213, конус сэмплера – Ni 1 мм, конус скиммера – Ni 0.4 мм, давление в интерфейсе 220 Па, $V_{Ar} = 0.7-1.05$ л/мин	Co, Ni, Cu, Zn – 10.5–20*	[24]
23	820 MS (Varian)	“Холодная” плазма, глубина пробоотбора 5.5–11.5 мм, $V_{Ar} = 0.95$ л/мин, распылитель Seaspray, распылительная камера двойного прохождения		[25]
24	XSeries II (Thermo Electron Corporation's)	1400 Вт, ЛА LSX-500, $V_{Ar} = 1.0$ л/мин	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn – 0.54 (Fe) до 12.5 (Ni)*	[26, 27]

Таблица 1. Окончание

№ п/п	Аналитический прибор	Операционные условия анализа	ArM^+/M^+ , ppm	Литература
25	XSeries II (Thermo Electron Corporation's)	1400 Вт, $V_{\text{Ar}} = 0.9$ л/мин, десольватация аэрозоля, скорость ввода раствора в плазму 0.12 мкл/мин, защитный электрод факела с большим зазором, сменные конуса скиммера	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn – 0.31 (Fe) до 8.12 (Ni)*	[28]
26	Nu Plasma HR (Nu Instruments)	1300 Вт, микроконцентрический распылитель MicroMIST (100 мкл/мин), циклонная распылительная камера с охлаждением Пельтье или мембранный десольвататор DSN 100, варьирование V_{Ar}	Mg – 16, Ca – 3.2, Sr – 1.6, Ba – 0.8	[4]
27	Nu Plasma HR (Nu Instruments)	1300 Вт, микроконцентрический распылитель MicroMIST (100 мкл/мин), циклонная распылительная камера с охлаждением Пельтье или мембранный десольвататор DSN 100, варьирование V_{Ar}	Ba – $n \cdot 0.1 - n \cdot 1.0$	[5]
28	Neptune MC (Thermo Electron Corporation's)	600 Вт, пневматический распылитель, мембранная десольватация, $V_{\text{Ar}} = 0.57$ л/мин		[29]
29	Elan 6000 (PerkinElmer Sciex)	1200 Вт, концентрический распылитель Мейнхарда – 1 мл/мин, циклонная распылительная камера, $V_{\text{Ar}} = 0.8 - 1.0$ л/мин	Rb, Sr, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Ta – менее 0.1; Ti, Y, Nb, In, Sb, I, Os, Ir – 0.1–1.0; Na, Mg, Al, S, Sc, V, Mn, Fe, Ga, Ge, Zr, Mo, Cd, Pt, Hg – (1–10); Li, Si, Cr, Co, Ni, As, Br, Ru, Rh, Pd, Ag, Au – (10–100); B, P, Cl, Cu – (100–1000); C – (1000–5000)	[10]

ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ АРГИДНЫХ ИОНОВ ArM^+

Уровень содержания аргидных ионов ArM^+/M^+ в МС-ИСП (не рассматривая пока физических условий, реализуемых в плазме разряда, и особенностей влияния приборных факторов), в первую очередь, определяется, по сложившемуся общему мнению, энергией диссоциации $D_0(\text{ArM}^+)$ (энергией разрыва связи) частиц ArM^+ . По нашему мнению, влияние на уровень ArM^+/M^+ также оказывают, только в существенно меньшей степени, концентрация в факеле плазмы и энергия ионизации молекул (радикалов), которые являются прекурсорами (ArM), а также первый потенциал ионизации атомов М.

Обычно считается, что высокой прочности связи в аргидном ионе $D_0(\text{ArM}^+)$ соответствует боль-

шая интенсивность сигнала иона ArM^+ в методе МС-ИСП [1]. Согласно накопленным к настоящему времени достаточно обширным экспериментальным и теоретическим данным по $D_0(\text{ArM}^+)$ большинства элементов Периодической системы (табл. 2), прочность связи для аргидных ионов неметаллов (ArH^+ , ArC^+ , ArN^+ , ArO^+ , ArF^+ , ArSi^+ , ArP^+ , ArS^+ , ArCl^+ , Ar_2^+) существенно превышает значения энергии диссоциации аргидных ионов металлов (металлоаргидные ионы) [1]. Поэтому более высокую интенсивность в МС-ИСП аргидных ионов неметаллов по сравнению с металлоаргидными ионами можно интерпретировать как более высокую устойчивость первых ионов [18].

Это мнение авторы работы [15] сформировали после сравнительного изучения полученных с помощью двух разных приборов МС-ИСП и способов ввода проб (распыление растворов и лазерная

Таблица 2. Опубликованные теоретические и экспериментальные (*) значения энергий диссоциации аргидных ионов $D(\text{ArM}^+)$ (кДж/моль, ккал/моль и см^{-1} пересчитаны в эВ по данным справочника [30])

Ион	Диапазон энергий, эВ	Опубликованные значения энергий диссоциации аргидных ионов, эВ
ArH^+	2.48–6.16	2.48–4.3 [31*], 2.65 [32*], 3.58 [33], 3.65–4.14 [31], 3.82 [34*], 3.83 [35], 3.89 [36], 3.97 ± 0.21 [16], 4.02 [37], 4.02 ± 0.03 [38*], 4.03 [19], 4.035 [16], 4.04 [39], 6.0 [40*], 6.16 [15]
ArHe^+	0.025–0.040	0.025–0.040 [41], 0.03 ± 0.009 [40*]
ArLi^+	0.229–0.59	0.229 [42], 0.238 [43], 0.246–0.33 [41], 0.253 [44], 0.276–0.550 [43*], 0.293 [34*, 35], 0.303–0.312 [42*], 0.342–0.59 [40*]
ArBe^+	0.450–0.55	0.450 [42], 0.472–0.568 [41], 0.487–0.527 [45], 0.506 [42*], 0.507 ± 0.026 [40*], 0.509 ± 0.002 [46*], 0.548 [34*], 0.55 [35]
ArB^+	0.05–0.338	0.05–0.269 [47], 0.234 [42], 0.242–0.311 [41], 0.295 [34*], 0.299 [42*], 0.312 [48*], 0.338 [40*]
ArC^+	0.424–0.935	0.424–0.933 [47], 0.749 [16], 0.749–0.974 [40*], 0.75 [39], 0.874 [42], 0.88 [19], 0.891–0.917 [41], 0.90 ± 0.03 [16], 0.935 [42*]
ArN^+	1.21–2.29	1.21–2.16 [40*, 47], 1.866 [15, 16], 1.87 [16, 39], 1.94 [19], 2.078 [42], 2.108–2.147 [41], 2.16 ± 0.1 [49*], 2.29 [42*]
ArO^+	0.312–0.68	0.312 [15, 16], 0.35–0.68 [40*], 0.415 [42], 0.42 [19], 0.433–0.678 [41], 0.56 ± 0.20 [16], 0.6 [50], 0.62 [39], 0.68 [42*], 0.68 ± 0.02 [51*]
ArF^+	0.693–3.03	0.693–2.08 [42], 1.67 [32*], 1.68 [40*], 1.996–2.15 [41], 2.121 ± 0.12 [52], 3.03 [53]
ArNe^+	0.069–0.078	0.069 [42], 0.077 [40*], 0.078 [41]
ArNa^+	0.119–0.251	0.119–0.211 [43*], 0.120 [43], 0.127 [44], 0.143 [54], 0.157–0.179 [41], 0.165 [34*, 35], 0.186–0.251 [40*]
ArMg^+	0.117–0.199	0.117–0.199 [40*], 0.127 [43], 0.129–0.154 [45], 0.133 [44], 0.141 [54], 0.153 [55], 0.156 ± 0.002 [46*], 0.158 [56*], 0.159 [57*], 0.159–0.190 [4], 0.160 [35], 0.161 [34*, 35]
ArAl^+	0.122–0.219	0.122 [58*], 0.129 [34*], 0.160 [40*], 0.219 [41]
ArSi^+		6.44 [41]
ArP^+		4.54 [41]
ArS^+		3.87 [41]
ArCl^+	1.75–2.2	1.75 [41], 1.75–1.88 [40*], 2.2 [50]
ArAr^+	0.068–1.85	0.068–1.35 [40*], 1.049 [32], 1.05 [19], 1.2 [15], 1.3 [50, 59], 1.33–1.85 [41], 1.38 [53]
ArK^+	0.061–0.164	0.061 [43], 0.064–0.14 [43*], 0.106 [34*, 35], 0.143–0.164 [57*]
ArCa^+	0.080–0.147	0.08–0.103 [60], 0.0912 [46*], 0.092 [34*, 35], 0.110 ± 0.01 [56*], 0.114 [4], 0.125–0.147 [40*]
ArSc^+		0.149 [54]
ArTi^+	0.150–0.31	0.150–0.218 [54], 0.31 [26–28]
ArV^+	0.169–0.407	0.169 [61*], 0.260–0.407 [40*], 0.291 [26, 27, 43], 0.299 [44], 0.313 [54], 0.368 [56*], 0.369 [26*, 27*, 28*, 43*, 54*], 0.38 [62*], 0.383 [63*]
ArCr^+	0.110–0.328	0.110 [64], 0.238 [54], 0.239 [26, 27], 0.29 [26*, 27*, 28*, 54*], 0.290 ± 0.004 [56*, 63*, 65*, 66], 0.322–0.328 [40*]
ArMn^+	0.131–0.32	0.131 [54], 0.149 [26–28, 64], 0.32 [3*]
ArFe^+	0.11–0.532	0.11 [27*, 27, 28*], 0.11 ± 0.08 [67*], 0.140–0.331 [43], 0.145–0.308 [44], 0.147–0.532 [40*], 0.151 [64], 0.151–0.493 [68], 0.175–0.332 [54], 0.331 [69], 0.493 [26, 27, 69]
ArCo^+	0.131–0.571	0.131–0.392 [43], 0.185 [64], 0.185–0.533 [68], 0.188–0.429 [54], 0.392 [44, 69], 0.508 [28*, 43*, 54*, 63*, 69*, 70*], 0.509 ± 0.0006 [56*, 71*], 0.51 [26*, 27], 0.533 [26, 27, 69], 0.545–0.571 [40*]
ArNi^+	0.231–0.589	0.231 [64], 0.231–0.550 [68], 0.338–0.450 [43], 0.348–0.464 [44], 0.45 [69, 72], 0.520 [26, 27, 69], 0.549 [63*], 0.55 [26*, 27*, 28*, 43*, 54*, 64*, 69*, 73*], 0.558–0.589 [40*], 0.567 [56*]

Таблица 2. Окончание

Ион	Диапазон энергий, эВ	Опубликованные значения энергий диссоциации аргидных ионов, эВ
ArCu ⁺	0.194–0.567	0.194–0.460 [64], 0.194–0.530 [68], 0.379 [43, 69], 0.392 [44], 0.405 [54], 0.509 [74], 0.521 [34*], 0.523 [35], 0.53 [26–28, 69], 0.536–0.567 [40*]
ArZn ⁺	0.25–0.359	0.25 [26*, 27*, 28*], 0.294–0.359 [40*], 0.322 [26, 27, 68, 69]
ArGa ⁺		0.132 [34*, 35]
ArBr ⁺	0.034–0.058	0.034–0.058 [40*]
ArKr ⁺	0.056–0.627	0.056–0.627 [40*]
ArRb ⁺	0.089–0.160	0.089 [34*, 35], 0.126–0.160 [40*]
ArSr ⁺	0.069–0.138	0.069–0.079 [4], 0.077–0.099 [60], 0.080 [34*, 35], 0.1025 ± 0.033 [46*], 0.138 ± 0.030 [40*]
ArZr ⁺	0.335–0.374	0.335 [56*], 0.335 ± 0.002 [75*], 0.374 ± 0.003 [40*]
ArNb ⁺	0.383–0.423	0.383 [63*], 0.385 [56*], 0.423 ± 0.001 [40*]
ArAg ⁺	0.25–0.322	0.25 [18*], 0.314 [74], 0.322 [34*, 35]
ArCd ⁺		0.31 [3*]
ArIn ⁺		0.110 [34*, 35]
ArXe ⁺	0.065–0.247	0.065–0.247 [57*]
ArCs ⁺	0.077–0.138	0.077 [34*, 35], 0.099–0.138 [57*]
ArBa ⁺	0.065–0.123	0.065–0.086 [4], 0.082 [76], 0.084 [46*], 0.085 [34*], 0.086 [35], 0.123 [57*]
ArPt ⁺		0.376 ± 0.091 [40*]
ArAu ⁺	0.41–0.497	0.41 [35], 0.497 [34*]
ArHg ⁺	0.203–0.221	0.203–0.219 [40*], 0.221 [53]
ArTl ⁺		0.114 [34*]
ArFr ⁺		0.074 [34*, 35]
ArRa ⁺	0.058–0.06	0.058 [60], 0.06 [34*, 35]
ArU ⁺		0.056 [34*]

Примечание: в некоторых публикациях приведены одновременно данные по $D(\text{ArM}^+)$, полученные теоретически и экспериментально.

абляция) экспериментальных значений ArM^+/M^+ молекулярных ионов аргона ArH^+ , ArO^+ , ArN^+ , Ar_2^+ и ArM^+ , где М — атом металла (табл. 1, №№ 4 и 5). Разная интенсивность аргидных ионов и большая устойчивость неметаллических молекулярных ионов аргидов объясняются, по мнению авторов работы [18], различиями в типе и энергии химической связи. Аргидные ионы металлов ArM^+ имеют энергию диссоциации частиц на уровне $n \times 0.1$ эВ, тогда как неметаллические молекулярные ионы аргона прочно связаны с энергией порядка обычных значений энергии химической связи — несколько электронвольт (см. табл. 2). Энергии связи $D_0(\text{ArM}^+)$ в металлоаргидных ионах имеют низкие значения в начале периода и возрастают с ростом атомного номера элемента [18] (табл. 2).

В работе [3] сопоставлением справочных значений энергий связи большой группы (табл. 1, № 6)

аргидных ионов со значениями ArM^+/M^+ в МС-ИСП показано, что, по мнению авторов, в МС-ИСП экспериментально получены более низкие, чем теоретические значения интенсивности аргидных ионов, за исключением ArO^+ и ArF^+ , а для Ar_2^+ — значительно более высокая интенсивность. Однако конкретные данные по такому сопоставлению в работе [3] отсутствуют.

В работе [18] приведено характерное поэлементное распределение экспериментальных уровней ArM^+/M^+ для всей группы редкоземельных элементов (РЗЭ) в МС-ИСП (табл. 1, № 4). В общем случае значения ArM^+/M^+ для разных РЗЭ меняются от 0.02 ppm (Yb) до 40 ppm (La), а ход распределения достаточно строго коррелирует с уровнем содержания оксидных ионов OM^+/M^+ (или по другому обозначению — MO^+/M^+) для РЗЭ в МС-ИСП, т.е., по-видимому, с энергией связи

оксидных ионов OM^+ (MO^+), но эффективность образования ионов OM^+ (т.е. OM^+/M^+) более чем на три порядка выше, чем ArM^+ . Экспериментальные или расчетные данные по энергиям связи аргидных ионов РЗЭ в работе [18] отсутствуют.

В общем случае значения $D_0(ArM^+)$ (табл. 2) намного ниже, чем энергии образования оксидных ионов OM^+ (MO^+) для всех элементов Периодической таблицы, поэтому эффективность образования в ИСП аргидных ионов существенно ниже, чем оксидных ионов [1]. Однако из-за высокой концентрации аргона и продуктов диссоциации аргидных ионов в ИСП ($n(Ar) \approx 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $n(Ar^+) \approx 10^{21} \text{ м}^{-3}$ и $n(O^-) \approx 10^{20} \text{ м}^{-3}$ [77, 78]), в то время как концентрация атомов даже матричных элементов при их содержании в анализируемом растворе до 100 мг/л обычно $n(M) < 10^{17} \text{ м}^{-3}$ [77]), интенсивность в масс-спектре аргидного иона ArO^+ существенно выше, чем ионов ArM^+ и MO^+ .

В литературе (табл. 2) имеются данные о том, что в низкотемпературной плазме, а следовательно, и в ИСП также образуются аргидные ионы с атомами других инертных газов ($ArHe^+$, $ArNe^+$, $ArKr^+$ и $ArXe^+$). Но паспортные содержания этих примесных инертных газов в используемом для аналитической работы аргоне очень низкие, а их аргидные ионы имеют очень маленькие значения $D_0(ArM^+)$ (табл. 2). Поэтому указанные аргидные ионы в традиционном методе МС-ИСП практически не наблюдаются.

Необходимо отметить, что наиболее часто авторы определяли значения $D_0(ArM^+)$ для элементов I–III групп и 1–4 периодов Периодической таблицы элементов (табл. 2). В литературе полностью отсутствуют такие справочные данные для аргидных ионов лантаноидов и актиноидов (кроме урана). Наибольшее число сопоставительных данных по $D_0(ArM^+)$ ряда элементов приведено в монографиях [34, 40]. Нужно также сказать, что в литературе отсутствуют крайне необходимые работы по критическому сравнению значений $D_0(ArM^+)$, установленных теоретически или экспериментально для максимально большого круга элементов Периодической системы.

Необходимость последнего нашего замечания вытекает из следующего. Анализируя опубликованные справочные данные табл. 2, к которым мы будем далее еще обращаться, необходимо заметить, что значения $D_0(ArM^+)$ различные авторы определяли неоднократно, используя разные теоретические и экспериментальные методы и способы. Для многих приведенных в литературе значений $D_0(ArM^+)$ авторами указаны даже погрешности измерений (см. табл. 2), обычно достаточно низкие по сравнению с измеряемым значением прочности связи. Но в большинстве случаев опубли-

кованные значения $D_0(ArM^+)$ ионов аргидов практически любого элемента Периодической системы существенно различаются между собой в разных публикациях. Поэтому в табл. 2 для быстрого сопоставления данных приведена отдельная колонка диапазона энергий опубликованных значений прочности связи изученных аргидных ионов. А разброс найденных значений $D_0(ArM^+)$ элементов, стоящих рядом в Периодической таблице, не позволяет, по нашему мнению, сделать однозначное заключение о том, энергия диссоциации какого аргидного иона ArM^+ из этих элементов будет больше или меньше.

Зарегистрированный в работе [18] (табл. 1, № 4) уровень металлоаргидных ионов (Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Sc, V, Co, Ni, Cu и Ag) в МС-ИСП составлял от 0.36 ppm ($ArNa^+$) до 260 ppm ($ArNi^+$), т.е. варьировал в диапазоне почти трех порядков величины. При этом авторами установлено, что соотношения полученных экспериментальных значений ArM^+/M^+ обнаруживают хорошую линейную корреляцию с рассчитанными энергиями связи элементов группы металлоаргидных ионов [44]. Однако в данной корреляции авторы [18] учитывали только металлоаргидные ионы Na, Mg, Fe (при этом численные данные по $FeAr^+$ в работе [18] не представлены), Li, Cu, Co, Ni (расположены в порядке возрастания приведенных в работе [11] значений $D_0(ArM^+)$ от 0.253 до 0.451 эВ). Но этом авторы работы [3] не указывают, по каким критериям отобраны для этого графика значения $D_0(ArM^+)$ для указанных выше семи элементов, хотя опубликованные энергии связи аргидных ионов этой группы элементов имеют достаточно большие диапазоны значений (табл. 2). Тем не менее, используя найденную корреляцию и экспериментально определенные значения $ArAg^+/Ag^+$, авторы оценили энергию диссоциации $D_0(ArAg^+) \approx 0.25$ эВ.

В последующих работах [2, 3], выполненных с участием некоторых авторов работы [18], изучено образование кластеров и молекулярных ионов в плазменной масс-спектрометрии. При введении растворов в МС-ИСП (табл. 1, № 6) для легких элементов H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S и Cl, имеющих энергию связи $D_0(ArM^+)$ от 0.2 до 4 эВ [18], значения ArM^+/M^+ меняются от 0.2 до ~3000 ppm, причем их периодичность коррелирует, по мнению авторов, с ходом энергии связи аргидных ионов этих элементов. Здесь же для Na, Mg, V, Hg, Zn, Cu, Ni и Co, т.е. для несколько другой, в отличие от работы [18], группы элементов (перечисленные элементы вновь расположены в порядке возрастания экспериментальных ArM^+/M^+ и справочных значений $D_0(ArM^+)$) также установлена линейная связь между измеренными значениями ArM^+/M^+ и известной энергией диссоциации

этих частиц $D_0(\text{ArM}^+)$ с высоким значением коэффициента корреляции. Это позволило авторам по измеренным значениям ArM^+/M^+ в этом случае оценить значения энергий диссоциации аргидных ионов марганца (0.32 эВ) и кадмия (0.31 эВ). Однако при этом вновь не указано, по каким критериям отбирали для этого графика приведенные в литературе значения $D_0(\text{ArM}^+)$, в то время как согласно табл. 2 опубликованные энергии связи аргидных ионов этой группы элементов также имеют достаточно большие диапазоны значений.

Авторы работ [3, 18] отмечают, что в общем случае энергии связи и, следовательно, интенсивности ионов аргидов металлов, содержащих атомы переходных металлов (например, ArCo^+ , ArNi^+ , ArCu^+), выше, чем в случаях, когда атом металла имеет низкий первый ионизационный потенциал атома (например, ArMg^+ , ArNa^+).

Экспериментально и теоретически определенные энергии диссоциации ионов ArM^+ с переходными металлами составляют не выше 0.55 эВ, что иллюстрирует, по мнению авторов работы [26], слабосвязанную природу этих ионов (см. табл. 2). Несмотря на это, абсолютное обилие помех ArM^+ в масс-спектре МС-ИСП все еще может оказать значительное влияние на обнаружение микроэлементов, когда М представляет матричный элемент [26].

В работе [67] измеренные отношения сигналов ArM^+/M^+ щелочноземельных элементов Mg, Ca, Sr и Ba (табл. 1, № 26) находились на уровне ppm. По мнению авторов, полученные значения ArM^+/M^+ коррелируют с энергиями связи данных ионов, и такая корреляция для этой малой группы из четырех элементов действительно существует (табл. 2).

В работе [10] (табл. 1, № 29) автор отмечает, что прослеживается (на примере восьми элементов) тенденция увеличения ArM^+/M^+ с ростом энергии диссоциации аргидных ионов (в статье значения $D_0(\text{ArM}^+)$ взяты из работы [44]). Однако и в этом случае вывод сделан на основании изучения корреляции только для небольшой группы элементов и в коротком диапазоне изменения энергий диссоциации аргидных ионов: от 0.12 до 0.47 эВ. Оцененный нами по приведенному в работе [10] графику для этих результатов коэффициент корреляции составляет ~0.8–0.9, что не позволяет использовать подобные корреляции для точных количественных оценок.

Всего автором работы [10], как отмечено выше, систематически определены уровни содержания аргидных ионов 75 элементов (табл. 1, № 29). Полученные значения ArM^+/M^+ для элементов с $m/z < 80$ в основном меньше или равны значениям, найденным в работе [18], а для больших атомных масс, особенно редкоземельных элементов, отношения ArM^+/M^+ в работе [18] постоянно вы-

ше в 50–1000 раз. Анализируя эти данные, можно заключить, что соотношение экспериментальных значений ArM^+/M^+ , полученных в работах [18] и [10], составляет от 0.003 (Be) до 871 (La), т.е. наблюдается огромный разброс результатов определения эффективности образования аргидных ионов. По мнению автора работы [70], это может быть связано с различием используемых приборов и операционных параметров, а также зависимостей дискриминации масс (в работах [10] и [18] относительную чувствительность измерений не учитывали). Тем не менее автор работы [10] заключает, что экспериментальные отношения MAr^+/M^+ могут, если известна интенсивность иона M^+ , служить полезным пособием для оценки в масс-спектре интенсивности сигналов аргидных ионов ArM^+ , имеющих возможность перекрываться с измеряемыми элементарными ионами при том же значении m/z . По этим данным также можно наблюдать периодическую природу многоатомных ионов аргона в плазме и лучше понимать процессы образования ионов.

В работе [26] (табл. 1, № 24), выполненной с лазерной абляцией проб, измеренные значения ArM^+/M^+ линейно коррелируют с энергиями диссоциации для небольшой группы элементов (Fe, Mn, Zn, Cr, Ti, V, Co, Cu, Ni) и составляют от 0.54 ppm (Fe) до 12.5 ppm (Ni). По мнению авторов, это согласуется с данными работ [18, 24]. Выбор для корреляции энергий диссоциации аргидных ионов в работе [26] также отсутствует.

Опубликованы и противоположные результаты. Так, например, при изучении в работе [24] аргидных ионов в приборах МС-ИСП также с лазерной абляцией установлено, что из четырех протестированных аргидных ионов (Co, Ni, Cu и Zn) (табл. 1, №№ 16–22) наиболее распространенным в масс-спектре является NiAr^+ , а наименее распространенным — CoAr^+ . Измеренные уровни аргидных ионов не коррелируют, по мнению авторов работы, с уровнями оксидных ионов и с уровнями производства и передачи многоатомных ионных соединений, не содержащих аргон. Необходимо также отметить, что это также не согласуется с энергиями $D_0(\text{ArM}^+)$ данных ионов в табл. 2.

ВЛИЯНИЕ ПРИБОРНЫХ И ОПЕРАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА УРОВЕНЬ ArM^+/M^+

Изучение опубликованных работ по наблюдению аргидных ионов в МС-ИСП и сопоставление уровней ArM^+/M^+ , полученных в разных экспериментальных условиях с использованием приборов разнообразных марок различных коммерческих фирм (табл. 1), позволяет сделать некоторые обобщения по влиянию приборных и операцион-

ных факторов на регистрируемый уровень аргидных ионов ArM^+ . Последовательность нашего рассмотрения соответствует ходу превращений компонентов пробы на этапах получения “влажного” или “сухого” аэрозоля, преобразования аэрозоля в факеле плазмы до атомно-молекулярного и ионного вида, их попадания в интерфейс прибора МС-ИСП, а затем транспортировки ионов в первую высоковакуумную область, расположенную между скиммером и первой экстракционной линзой. В совокупности на всем этом пути, согласно опубликованным работам, прослеживается получение или разрушение однозарядных аргидных ионов ArM^+ .

Ввод “влажного” или “сухого” аэрозоля проб. Использование распылителя с мембранной десольватацией (“сухой” аэрозоль) в температурных условиях нормальной плазмы эффективно удаляет спектральные помехи фоновых оксидных ионов OM^+ [29] (табл. 1, № 27), что вполне закономерно, так как уменьшается количество кислорода в факеле плазмы. Но это ведет одновременно к некоторому увеличению интенсивности сигналов другого фонового иона $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ и для его подавления требуется использование условий “холодной” плазмы. По данным работы [79], введение в плазму “сухого” аэрозоля при использовании десольватации снижает помехи фоновых аргидных ионов более чем на 99%.

Эксперименты, проведенные на двух приборах МС-ИСП (табл. 1, №№ 13 и 14) показали, что интенсивность аргидных ионов ArM^+ при переходе от “влажного” к “сухому” аэрозолю возрастает в 1.5–2.0 раза [11]. По мнению авторов, это может отражать усиление вторичного разряда в области интерфейса. Разряд плазмы на заземленный металлический конус пробоотборника появляется из-за возникновения высокого постоянного потенциала в факеле плазмы и контролирует образование аргидных ионов, в то время как наблюдаемое увеличение интенсивности пиков атомных ионов элементов согласуется с повышением температуры и, следовательно, эффективности ионизации элементов при вводе “сухого” аэрозоля.

При вводе в МС-ИСП “влажного” аэрозоля растворов и “сухого” аэрозоля лазерной абляции (ЛА) (метод ЛА МС-ИСП) [18] экспериментально получены одинаковые интенсивности ионов ArM^+ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{As}, \text{Be}$ или V) и димерных ионов аргона (Ar_2^+) (табл. 1, №№ 4 и 5). Авторы работы [15] объяснили это тем, что процессы формирования ионного потока в ИСП для обоих способов ввода проб одинаковы. К такому же заключению пришли авторы этой группы в последующих работах [2, 3] (табл. 1, №№ 6 и 7) на основании измерений большого числа элементов с использованием “влажного” и “сухого” аэрозоля.

Исследования для метода ЛА ИСП-МС в [24] с семью различными приборами (табл. 1, №№ 16–22), разными приставками для лазерной абляции и достаточно близкими операционными параметрами измерений показали, что уровни содержания одних и тех же аргидных ионов в регистрируемых масс-спектрах различаются до 30 раз, в то время как различие в интенсивностях других полиатомных помех, например оксидных ионов, различается менее чем в три раза. Это можно объяснить (см. ниже) некоторым различием в конструкциях приборов МС-ИСП.

Измерения аргидных ионов при лазерной абляции в работе [24] (табл. 1, № 22) выполнены на той же модели прибора (XSeries 2), что и в работе [26] (табл. 1, № 24), но полученные в работе [24] значения ArM^+/Me^+ в 5–8 раз превышают данные [26]. По мнению авторов [26], это обусловлено использованием двух разных способов коррекции дискриминации по массе и применением гелия в качестве транспортирующего потока газа в работе [24] (в работе [26] – аргон).

Транспортирующий аэрозоль поток газа. Для “влажного” аэрозоля с увеличением скорости транспортирующего потока газа наблюдали (табл. 1, № 27) рост соотношения $\text{ArBa}^+/\text{Ba}^+$ с достижением максимума в два раза при 1.1 л/мин (уровень $n \times 0.1 \text{ ppm}$) [5]. Для “сухого” аэрозоля зарегистрировано непрерывное повышение отношения $\text{ArBa}^+/\text{Ba}^+$ (уровень $n \times 1 \text{ ppm}$) с возрастанием скорости транспортирующего потока газа от 1.75 до 1.95 л/мин.

Измерение уровня аргидных ионов в работе [20] для условий нормальной плазмы (табл. 1, № 10) показало, что увеличение скорости транспортирующего потока аргона с 0.85 до 1.1 л/мин приводит к возрастанию интенсивности ионного пика $m/z = 92$ ($^{54}\text{Cr}^{38}\text{Ar}^+$) в 3.3 раза, в то время как интенсивность иона $^{54}\text{Cr}^+$ проходит через небольшой максимум. В результате отношение $\text{ArCr}^+/\text{Ar}^+$ увеличивается более чем в шесть раз.

Аргидные ионы кобальта, меди и никеля создают сильные спектральные помехи при определении легких элементов платиновой группы: $\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$ [21]. Проведенные эксперименты (табл. 1, № 11) показали, что при увеличении скорости транспортирующего потока газа от 0.75 до 1.0 л/мин сигнал аргидного иона никеля возрастает в 5–6 раз, а меди – до 20 раз.

Обычно в качестве транспортирующего аэрозоля газа в МС-ИСП используют, как и для плазмообразования, самый дешевый инертный газ аргон. Добавка метана в транспортирующий поток аргона позволяет существенно снизить интенсивность аргидного иона ArO^+ и устранить появление ArCl^+ [80]. Это вполне согласуется с представлением о том, что основные термохимические процессы

преобразования компонентов аэрозоля пробы в атомные и молекулярные соединения элементов, а затем и в ионы происходят именно в части факела плазмы, образованной транспортирующим потоком аргона [1].

Для ввода в факел плазмы “сухого” аэрозоля лазерной абляции часто используют гелий или смеси аргона с гелием. В этом случае действительно уменьшается уровень аргидных ионов в масс-спектре. В серии статей, затем обобщенных в монографии [81], описано устройство прибора МС-ИСП, техника работы с ним и результаты спектроаналитических исследований при полной замене аргона гелием во всех потоках горелки. Естественно, что в таком приборе практически устраняются помехи аргидных ионов AgM^+ . Спектральные помехи молекулярных ионов с гелием HeM^+ , конечно, присутствуют в масс-спектре этого прибора, но они проявляются менее интенсивно и, кроме того, имеют совершенно другие значения m/z , чем AgM^+ . Однако высокая стоимость гелия по сравнению с аргоном, трудности транспортировки аэрозоля до факела плазмы, проблемы с вторичным разрядом и необходимость изменения конструкции интерфейса не привлекают производителей приборов МС-ИСП к таким разработкам, а аналитиков к их применению.

В работе [22] изучены возможности ЛА МС-ИСП с применением неона в качестве рабочего газа (табл. 1, № 12). В этом случае можно использовать для такой замены стандартный прибор МС-ИСП без каких-либо преобразований конструкции. Отмечено значительное снижение помех аргидных ионов AgH^+ , возникающих только за счет примесей аргона в неоне. Наглядно продемонстрировано уменьшение уровня спектральных помех аргидных ионов Ni и Cu при определении легких элементов платиновой группы. Авторы отмечают, что из-за более высоких расходов на эксплуатацию, чем для приборов МС-ИСП с аргоном, можно использовать неон только в качестве транспортирующего аэрозоль газа, что не полностью устраняет помехи аргидных ионов, но делает их существенно менее значимыми.

Режим работы индуктивно связанной плазмы. Интенсивность аргидных ионов AgM^+ РЗЭ в МС-ИСП, по данным [18] (табл. 1, №№ 4 и 5), является функцией высокочастотной мощности разряда, скорости потока газа через распылитель и при некоторых их сочетаниях проходит через максимум. Например, максимальный сигнал ионов AgPr^+ при вводе “влажного” аэрозоля зарегистрирован при мощности 1250 Вт и скорости транспортирующего потока газа 1.1 л/мин. При дальнейшем охлаждении плазмы происходит ослабление интенсивности иона AgPr^+ . Авторы заключают, что режим “холодной” плазмы (низкая высокочастотная мощность или высокая скорость транспортирующего

потока газа) приводит к повышению соотношения $\text{AgPr}^+/\text{Pr}^+$. Похожее поведение, по данным авторов, установлено для всех оксидных ионов РЗЭ.

В режиме нормальной плазмы без защиты факела от вторичного разряда (табл. 1, № 2) авторы наблюдали повышение интенсивности ионов AgH^+ и AgO^+ с увеличением скорости транспортирующего потока аргона. Кинетическая энергия для этих частиц составляла 15–30 эВ. При экранировании факела защитным чехлом, когда устранен вторичный разряд, сигналы AgH^+ и AgO^+ значительно уменьшились, а кинетические энергии ионов в этом случае составляли 2–5 эВ. Снижение интенсивности ионов AgO^+ позволило в условиях нормальной плазмы определять железо на уровне ppm. Сигналы аргидных ионов коррелировали с плотностью электронов внутри интерфейса при экранировании или без экранирования факела, что, по мнению авторов, указывает на то, что образованию AgH^+ и AgO^+ может способствовать вторичный разряд факела плазмы на заземленный конус интерфейса. Ионы AgM^+ образуются, по-видимому, в результате реакции Ag с M^+ , а не в результате ионизации нейтральных частиц AgM . Авторы заключают, что, поскольку экранирование факела ИСП снижает разность электрических потенциалов в нем и результирующие значения концентрации электронов, образование частиц AgM^+ можно подавить.

В стандартной конфигурации прибора МС-ИСП (табл. 1, № 28) условия “холодной” плазмы могут эффективно подавлять сигналы ионов $^{40}\text{Ag}^{16}\text{O}^+$ и $^{40}\text{Ag}^{14}\text{N}^+$, но не $^{40}\text{Ag}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ [29]. Но, по данным [6] (табл. 1, № 10), в “холодной” плазме одновременно со снижением интенсивности аргидных ионов AgM^+ происходит существенное и нежелательное повышение содержания термостойких оксидных частиц элементов и их ионов.

Заметный вторичный разряд наблюдали в работе [19] на кончике пробоотборного конуса при 1350 и 700 Вт, особенно при увеличении глубины отбора пробы (приближение индуктора к носику пробоотборного конуса) (табл. 1, № 8). Этот разряд способствует образованию аргидных ионов. Защитный экран на факеле горелки в режиме “холодной” плазмы резко снижает уровень аргидных ионов даже в случае большой глубины пробоотбора. Положение горелки относительно конуса сэмплера, по мнению авторов работы [21], влияет на значение сигнала аргидных ионов.

Возрастание степени ионизации атомов аргона с увеличением высокочастотной мощности плазмы сопровождается снижением уровня аргидных ионов в масс-спектре ЛА МС-ИСП, что, по мнению авторов работы [24] (табл. 1, №№ 16–22), ясно показывает, что повышенная ионизация аргона не является критическим параметром

для образования аргидных ионов. При понижении вкладываемой в разряд высокочастотной мощности и увеличении скорости транспортирующего потока газа (приближение к режиму “холодной” плазмы) количество неионизированных атомов аргона, проходящих через отверстие сэмплера, увеличивается, что приводит к возрастанию давления в интерфейсе, повышению уровня аргидных и оксидных ионов. Авторы [24] заключают, что условия плазмы не являются доминирующим фактором для уровней аргидных ионов в масс-спектре МС-ИСП.

Эффект образования полиатомных помех $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ и $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$, мешающих высокочувствительному определению меди, изучен в работе [25] в условиях “холодной” плазмы (табл. 1, № 23) при варьировании высокочастотной мощности, глубины пробоотбора и скорости транспортирующего потока аргона. Ионизация аргона снижается при уменьшении вкладываемой в плазму мощности, что, по мнению авторов, в результате приводит к существенному снижению интенсивности помех ArMg^+ (в 9 раз) и ArNa^+ (в 20 раз). Меньшее снижение фонового сигнала ArMg^+ авторы объясняют различием первых потенциалов ионизации атомов Na (5.14 эВ) и Mg (7.65 эВ).

В работе [17] изучена возможность снижения спектральных помех полиатомных ионов в масс-спектре МС-ИСП подбором операционных параметров прибора и использованием защиты факела горелки (ShieldTorch system) (табл. 1, №) от возникновения высокого потенциала плазмы. При варьировании скорости транспортирующего потока аргона от 0.76 до 1.13 л/мин (1400 Вт, без системы ShieldTorch) происходит снижение в два раза интенсивности ионов ArH^+ и Ar_2^+ , в то время как интенсивность ArO^+ при расходе 1.03 л/мин проходит через максимум. С использованием системы ShieldTorch аналогичное возрастание скорости транспортирующего потока газа при мощности 900 Вт приводит к практически полному подавлению спектральных помех ArH^+ , Ar_2^+ и ArO^+ . В этом варианте операционных условий увеличение мощности до 1400 Вт (транспортирующий поток аргона 1.18 л/мин) резко повышает интенсивность данных фоновых ионов.

По мнению авторов работы [15] (табл. 1, № 9), ионы ArM^+ диссоциируют при высоком потенциале плазмы (без защиты факела горелки) или создаются при столкновениях в пространстве между сэмплером и скиммером при низком потенциале (с защитой факела горелки), что увеличивает интенсивность ионов ArO^+ в 8 раз, а ArN^+ — в 6 раз. Уровень аргидных ионов ArH^+ и Ar_2^+ при этом мало меняется и соответствует высокой плотности этих ионов в плазме.

Авторы работы [18] считают, что нет однозначного ответа на вопрос о месте образования полиатомных ионов: в плазме или в процессе экстракции плазменного потока в интерфейс. Ответ зависит, по их мнению, от рассматриваемого иона и от условий ионной экстракции. Последние условия варьируют от прибора к прибору и зависят от таких факторов, как геометрическая форма и состояние сэмплера и скиммера, присутствие или отсутствие нарушений типа вторичного разряда или ударной волны внутри скиммера. В некоторых приборах слабосвязанные ионы ArO^+ и ArN^+ действительно могут фрагментировать в процессе экстракции ионов, особенно если потенциал плазмы значителен. Ионы Ar_2^+ , по-видимому, невосприимчивы к этому механизму потерь. При устранении плазменного потенциала факела в условиях нормальной плазмы содержание ионов Ar_2^+ согласуется с их образованием при значениях газовой температуры плазмы.

Использование микрограммовых количеств различных химических модификаторов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и электротермическим испарением проб (ЭТИ ИСП-МС, ETV-ICP-MS) приводит к появлению в масс-спектре только значимых помех оксидных и аргидных ионов [12] (табл. 1, № 1). По мнению авторов, при этом известно, что выбор условий образования плазмы и некоторых операционных параметров квадрупольных масс-спектрометров может влиять на степень образования данных ионов. Поэтому подбором операционных параметров приборов ИСП-МС можно снизить (или увеличить) степень проявления данных спектральных помех.

Процессы в интерфейсе. Вероятность образования аргидных ионов, по мнению авторов работы [24], снижается из-за низкого давления в интерфейсе, когда происходит уменьшение числа столкновений между нейтральными атомами аргона и ионами металла. В обычных аналитических условиях атомы металлов ионизированы до высокой степени, в то время как аргон преимущественно находится в атомарном состоянии Ar^0 (расчетная степень однократной ионизации атомов аргона при температуре 7500 К составляет всего 0.065% [1]).

По мнению авторов работы [28], вероятным механизмом потерь ионов ArM^+ в приборах ИСП-МС являются их столкновения в потоке плазмы, отобранной интерфейсом из плазменного факела, где преобладают частицы нейтрального аргона. Увеличением потенциала плазмы (и тем самым повышением кинетической энергии ионов) за счет применения в приборе защитного электрода-факела с большим зазором можно повысить диссоциацию ионов MAr^+ . В приборе XSeries 2 также существует возможность применения конуса

скиммера с различной эффективностью пропускания легких ионов. Тогда за счет столкновений в ударной волне на носике или в горловине конуса скиммера можно регулировать эффективность регистрации ионов ArM^+ . В области первой экстракционной линзы, где существует область низкого давления газа, изменений в ArM^+/M^+ , по мнению авторов работы [28], практически не происходит, даже в условиях широкого варьирования потенциала на линзе.

Процессы в первой высоковакуумной области. По мнению авторов работы [24], фрагментация аргидных ионов за скиммером сильнее влияет на измеренный уровень аргидов, чем их образование между конусами пробоотборника и скиммера, так как давление в области между скиммером и экстракционными линзами является ключевым параметром, определяющим малую скорость образования аргидных ионов. Самые низкие уровни аргидных ионов наблюдали для прибора Agilent 7700x, тогда как самые высокие уровни измеряли на Agilent 7500a и Elan 6100 DRC. Отмечается, что в приборе Agilent 7700x реализовано относительно высокое давление в этой вакуумной области за скиммером из-за ограниченного потока газа и небольшого объема пространства. В результате такое давление в этой области определяет большее количество столкновений между частицами и это приводит к разрыву слабосвязанных аргидных ионов [24].

По мнению авторов работы [13], два основных процесса влияют на измеряемый уровень аргидных ионов:

1. Образование аргидных ионов, вероятно, происходит между конусами сэмплера и скиммера, которое зависит от давления аргона в интерфейсе и контролирует вероятность столкновения M^+ и Ar^0 ;

2. Фрагментация слабосвязанных полиатомных ионов между конусом скиммера и первой экстракционной линзой, где частицы Ar^0 и ArM^+ летят с одинаковой относительной скоростью в одном направлении. Конструкция конуса скиммера и экстракционной линзы оказывают здесь основное влияние на концентрацию аргидных ионов в этом вакуумном пространстве. В случае его большого объема, низкого газоплазменного потока, малого давления в этой области и отсутствия ограничения его распространения концентрация аргидных ионов будет выше (Agilent 7500a и Elan 6100 DRC). При небольшом объеме пространства между скиммером и первой экстракционной линзой, сильном ограничении распространения потока и повышенном давлении в этой области больше аргидных ионов будет сталкиваться с нейтральными атомами Ar^0 и фрагментировать до M^+ и двух атомов Ar^0 (Agilent 7500x).

ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ УЧЕТА, ОСЛАБЛЕНИЯ И УДАЛЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОМЕХ АРГИДНЫХ ИОНОВ ArH^+ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

К основным приемам коррекции, снижения или устранения помех аргидных ионов в масс-спектрах, по нашему мнению и мнению авторов работ [4, 8, 10, 19, 82], необходимо отнести следующие:

- выбор подходящего изотопного иона аналита;
- повышение концентрации аналита в растворе пробы;
- подбор операционных параметров МС-ИСП;
- вычитание фонового спектра;
- математическая коррекция;
- десольватация аэрозоля;
- использование альтернативных газов;
- применение химического разделения элементов;
- использование реакционно-столкновительных ячеек и tandemных приборов;
- применение масс-спектрометров высокого разрешения.

Ниже рассмотрим эти приемы несколько подробнее. Необходимо сразу заметить, что нет универсального приема борьбы со спектральными помехами аргидных ионов. Конкретный оптимальный прием должен найти и подобрать аналитик, исходя из определяемого аналита и матрицы пробы, имеющегося в его распоряжении прибора МС-ИСП, приведенных в этом обзоре закономерностей проявления помех и рекомендаций, требуемых метрологических, временных и экономических показателей анализа.

Выбор подходящего изотопного иона аналита. Для определения элементов с несколькими природными изотопами можно выбрать измеряемый изотоп, который не имеет спектральных помех или испытывает их меньшее влияние. Выбор такого изотопа, который может обеспечить лучшую точность измерений, а также самые низкие пределы обнаружения, может зависеть от концентрации аналита и концентрации других элементов в образце [10].

Повышение концентрации аналита в растворе пробы. В этом случае вклад спектральной помехи ArM^+ в сигнал аналита при данном значении m/z пропорционально снижается. Этот прием применен при проведении изотопного анализа [83] или элементного анализа с изотопным разбавлением [84]. Однако реализовать его на практике возможно главным образом только при отделении аналита от основных компонентов пробы.

Подбор операционных параметров МС-ИСП. Снижение соотношения ArM^+/M^+ может быть достигнуто экспериментальным подбором вкладываемой в разряд высокочастотной мощности,

скорости транспортирующего потока аргона и глубиной пробоотбора (если позволяет конструкция прибора). Условия работы нормальной плазмы (высокочастотная мощность обычно выше 1000 Вт и расход транспортирующего потока газа до 1 л/мин) могут быть изменены до условий “теплой” или даже “холодной” плазмы (мощность менее 700 Вт и более высокие потоки газа-носителя). В режиме “холодной” плазмы нет значительной ионизации атомов аргона, что минимизирует наличие фоновых полиатомных помех аргонсодержащих ионов, имеющих высокие энергии диссоциации. При этом большая эффективность ионизации сохраняется только для элементов с низким первым потенциалом ионизации атомов. Это используется для определения Са, К, V, Сг и Fe в веществах высокой чистоты. Применение условий “холодной” плазмы для многоэлементного анализа существенно ограничено и, кроме того, в случае “теплой” (промежуточные температурные условия между нормальной и “холодной” плазмой) и особенно “холодной” плазмы наблюдаются сильные неспектральные ионизационные помехи матричных элементов. Использование защитных экранов на факел плазмы позволяет устранить вторичный разряд высокого потенциала плазмы на носик конуса пробоотборника и значительно снизить уровень аргидных ионов ArH^+ в масс-спектре.

Вычитание фонового спектра. Если концентрация элементов в контрольном (“холостом”) растворе и образце, вызывающем определенные спектральные помехи, одинакова, а также если спектральные помехи обусловлены компонентами плазмы или растворителя пробы, то для повышения точности анализа можно вычесть сигнал помехи контрольного образца из сигнала пробы. Например, можно вычесть сигнал аргидного иона $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ из измеренного сигнала при $m/z = 78$, чтобы рассчитать чистый сигнал $^{78}\text{Se}^+$. Это дает положительный результат, если концентрация Se в пробе достаточно высока, чтобы сигнал $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ не был значительно больше сигнала селена. В противном случае результирующий сигнал иона аналита $^{78}\text{Se}^+$ будет иметь большую неопределенность [10].

Вычитание фонового спектра также может быть эффективным для ионов, образованных элементом в образце, если контрольный образец содержит ту же концентрацию элемента, что и изучаемый образец. Например, если все анализируемые образцы содержали одинаковую концентрацию натрия и эта же концентрация натрия была добавлена к контрольной пробе, то можно использовать вычитание сигнала контрольной пробы для коррекции сигнала от ArNa^+ при $m/z = 63$, чтобы рассчитать чистый сигнал изотопа $^{63}\text{Cu}^+$. При этом необходимо помнить, что возможные примесные содержания меди в натрии, добавленном к кон-

трольному раствору, могут привести к чрезмерной коррекции [10]. Кроме того, данный прием не будет давать удовлетворительной коррекции спектральной помехи, если образцы содержат переменные концентрации натрия. В противном случае для каждого анализируемого образца должна быть подготовлена своя контрольная проба.

Математическая коррекция. Математическая коррекция измеренных интенсивностей сигналов аналитов в общем случае позволяет повысить точность определений, но не улучшает пределов обнаружения элементов. Математические поправки для спектральных помех многоатомных ионов обычно основаны на экспериментально определенном соотношении сигнала многоатомного иона $I(\text{ArM}^+)$ к сигналу от элементарного иона $I(\text{M}^+)$ элемента М, который ограничивает образование многоатомного иона. Сигнал иона аналита А в этом случае определяется следующим образом:

$$I(xA^+) = [I(xA^+) + I(x(\text{Ar}^y\text{M}^+))]\text{образец} - I(y\text{M}^+)\text{образец} I(x(\text{Ar}^y\text{M}^+)/I(y\text{M}^+)\text{раствор М},$$

где $x = m/z$ для определяемого иона А; y — изотопная масса элемента М; раствор М — раствор, содержащий только один элемент М и растворитель. Для введения математической коррекции в этом случае требуется дополнительный раствор, содержащий элемент М, чтобы измерить отношение сигнала от многоатомного иона $I(x(\text{Ar}^y\text{M}^+))$ при $m/z = x$ к сигналу от элементарного иона $I(y\text{M}^+)$ при $m/z = y$. Предполагая, что это отношение в образце такое же, что и в дополнительном растворе, данное соотношение и измеренная интенсивность сигнала для $I(y\text{M}^+)\text{образец}$ используются для расчета интенсивности чистого сигнала, обусловленного ионом аналита $x\text{M}^+$ [10].

Математические поправки чаще базируются на том, что большинство элементов Периодической системы являются не моноизотопными, а полиатомные ионы проявляются одновременно на всех изотопах мешающих элементов. Относительную естественную распространенность изотопов, за небольшим исключением (Li, В, Pb и U [1]), можно считать постоянной при погрешностях, обычно достигаемых в последовательных масс-спектрометрах. Следовательно, можно рассчитать чистый ионный сигнал для данного изотопа, используя сигнал другого изотопа данного элемента, его табличное значение естественной распространенности и сигнал полиатомной помехи данного элемента. Однако этот подход надежен только тогда, когда сигнал помехи мал по сравнению с чистым сигналом измеряемого изотопа. Тем не менее, по мнению автора работы [10], можно ожидать значительного улучшения точности результатов анализа с использованием этого подхода при наличии компьютер-

ной программы распознавания и коррекции помех.

В работе [9] описан способ коррекции наложения аргидного иона $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ на $^{75}\text{As}^+$, применяемый при проведении элементного анализа с учетом изобарных наложений другого изотопа элемента. В этом случае поправка вводится по измеренной интенсивности аргидного иона $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ и учитывается соотношение изотопов $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl} = 75.77/24.23$ в естественном составе данного элемента. В работе [83] применен способ математической коррекции при определении селена техникой гидридов в условиях проявления сильных спектральных помех разных изотопов ионов аргона Ar_2^+ . Более сложные подходы к проведению математической коррекции использовали для корректировки поправочных уравнений в реальном времени [85], применения спектральной аппроксимации [86] и многокомпонентного анализа [87].

Десольватация аэрозоля. Системы десольватации аэрозоля могут снизить количество атомов O, H и C (в случае органических растворителей), попадающих в ИСП, и уменьшить в 10–1000 раз (в зависимости от используемой системы десольватации) [10] величину сигнала аргидных ионов ArH^+ , ArC^+ и ArO^+ , имеющих те же номинальные массы, что и ионы K, Sr и Fe. Системы десольватации уменьшают сигналы только от многоатомных ионов, содержащих элементы из растворителя пробы. Некоторое количество O, H, N и C все равно попадет в плазму из-за захвата факелом воздуха, окружающего ИСП, при входе в интерфейс. Эксплуатация систем десольватации аэрозоля создает дополнительные сложности при работе и, прежде всего, увеличивает время промывки системы подачи проб.

Использование альтернативных газов. Замена аргона гелием или неоном, как сказано выше, дает возможность, если позволяет аппаратура и финансовые возможности, резко снизить или даже удалить помехи аргидных ионов ArM^+ в МС-ИСП. Более практичным для такого способа коррекции спектральных помех ArM^+ является применение других газов в приборах МС-ИСП для транспортировки “влажного” и “сухого” аэрозоля. Например, добавление в транспортирующий поток молекулярных газов N_2 или CH_4 неоднократно встречается в практике МС-ИСП для улучшения некоторых соотношений ArM^+/M^+ .

Применение физического и химического разделения элементов. На стадии пробоподготовки можно предварительно отделить мешающие элементы M (чаще всего это матричные элементы) от аналита для частичного или полного устранения спектральных помех ArM^+ . В этом случае достаточно успешно можно использовать традиционные аналитические техники осаждения и сооса-

ждения ([21] — отделение Fe и Ni, создающих помехи аргидных ионов при определении Ru, Rh, Pd), электролиза, дистилляции, экстракции ([84] — выделение железа из морской воды), ионного обмена ([88] — устранение спектральных помех аргидных ионов меди при определении Pd и Rh, [89] — спектральные помехи при определении железа).

Все варианты разделения элементов усложняют и удорожают методики анализа. На стадии ввода проб в факел плазмы хорошие результаты разделения элементов дает техника образования гидридов или других легколетучих веществ.

Использование реакционно-столкновительных ячеек и тандемных приборов. Многие современные квадрупольные приборы МС-ИСП включают в себя реакционно-столкновительные ячейки, размещаемые между ионной оптикой и масс-анализатором. Такие ячейки предназначены именно для снижения спектральных помех полиатомных ионов, включая ArM^+ .

В ряде случаев в таких ячейках осуществляют поток с низкой скоростью реакционных нейтральных газов (NH_3 , CH_4 , CO и др.). Когда между ионом спектральной помехи и нейтральным молекулярным газом происходит реакция переноса заряда, сигнал помехи может быть ослаблен в предельном случае до восьми порядков. Здесь можно говорить о том, что такой успешный результат достигается за счет так называемого “химического разрешения” в реакционно-столкновительной ячейке. При этом происходит лишь слабое ослабление сигнала иона аналита или он вообще не изменяется. В качестве альтернативы в ячейке можно использовать реакции присоединения атомов (чаще всего с использованием в ячейке кислорода или водорода). В этом случае аналит образует многоатомный ион с более высоким значением m/z , чем элементарный ион аналита, и в масс-спектре разделяется с ионом ArM^+ . Если ион спектральной помехи ArM^+ не подвергается такой же реакции присоединения атома O или H и нет других ионов с m/z полученного в ячейке многоатомного иона аналита, то спектральные помехи можно уверенно устранить.

Например, $^{75}\text{As}^+$ испытывает спектральные помехи ArCl^+ при $m/z = 75$. С помощью реакционного газа кислорода (O_2) $^{75}\text{As}^+$ в ячейке может быть преобразован в $^{75}\text{AsO}^+$ с $m/z = 91$, в то время как ArCl^+ не образует в условиях ячейки ион ArClO^+ . В результате $^{75}\text{As}^+$ может быть измерен в форме $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ с $m/z = 91$ без спектральной помехи от ArCl^+ [10]. Устранение спектральных помех $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ при $m/z = 56$ для определения железа возможно за счет “химического разрешения” при использовании реакционно-столкновительной ячейки с NH_3 или CO [13, 23, 90].

Для выбора реакционного газа ячейки необходимо обязательно знать природу происхождения спектральной помехи. Константы скоростей реакций иона полиатомной ионной спектральной помехи и иона аналита с газом-реагентом также должны быть заранее известны или определены экспериментально. Оптимальную скорость подачи газа в ячейку подбирают экспериментально. Расход газа для реакционно-столкновительной ячейки небольшой, но газ обязательно должен быть высокой чистоты.

Другим направлением использования реакционно-столкновительных ячеек является диссоциация мешающих полиатомных ионов, индуцированная столкновениями. Мешающие многоатомные ионы со слабыми энергиями связи могут быть разбиты на более мелкие фрагменты, если этим частицам будет сообщена достаточная внутренняя энергия в результате неупругого столкновения с нейтральным атомом или молекулой газа в ячейке. Например, сигналы от ArO^+ , ArC^+ , Ar_2^+ и ArCl^+ можно уменьшить в 100–1000 раз, используя Ar в ячейке для реализации реакций столкновения [91, 92], чтобы при измерении $^{56}\text{Fe}^+$, $^{52}\text{Cr}^+$, $^{80}\text{Se}^+$ и $^{75}\text{As}^+$ повысить точность определений, а также понизить пределы обнаружения. Как правило, столкновительный режим в ячейках менее эффективен, чем реакции с переносом заряда ионов и нейтральных молекул, и его можно применять только тогда, когда энергия связи мешающего многоатомного иона достаточно низка и когда масса иона аналита больше, чем атомная или молекулярная масса газа столкновения [10].

Ионы с высоким сечением столкновения претерпевают больше взаимодействий с атомами нейтрального газа при прохождении через реакционно-столкновительную ячейку, чем ионы с меньшим сечением столкновения. Каждое столкновение приводит к потере кинетической энергии иона, т.е. ион замедляется. Приложением более положительного постоянного напряжения смещения к высокочастотному квадрупольному и квадрупольному фильтру масс, чем к ячейке, можно создать на пути ионов потенциальный барьер. Ионы, обладающие достаточно высокой кинетической энергией, т.е. быстродвигающиеся, могут преодолеть этот потенциальный барьер и войти в квадруполь масс-анализатора [93, 94]. Полиатомные ионы, которые обладают большим сечением столкновений, чем элементарный ион, имеют меньшую вероятность прохождения через потенциальный барьер и попадания в квадрупольный масс-фильтр. Этот режим работы реакционно-столкновительной ячейки называют дискриминацией кинетической энергии (Kinetic Energy Discrimination – KED) ионов. В результате такой дискриминации отношение сигнала элементарного иона аналита A^+ к сигналу многоатомного иона ArM^+ может

быть улучшено. Но это удастся достичь только в случае, когда сечение столкновения многоатомных ионов достаточно больше, чем сечение элементарных ионов аналита. Как правило, при использовании дискриминации кинетической энергии несколько теряется чувствительность измерений к ионам аналита. Улучшение в подавлении спектральной помехи полиатомного иона обычно не такое значительное, как в случае ионно-молекулярных реакций с переносом заряда.

Дальнейшим приборным развитием этого подхода является разработка и выпуск тандемных (трехквадрупольных) приборов МС-ИСП [95], в которых пассивная ячейка (квадруполь/октополь) помещается между двумя квадрупольными масс-анализаторами. В режиме тройного квадруполя эти два крайних квадруполя работают как фильтры единичной массы. Первый квадруполь обеспечивает выбор аналитической массы перед ячейкой и отбрасывает все другие ионы с отличающимися массами. Это дает дальнейший лучший контроль над ионно-молекулярными реакциями, протекающими затем в ячейке, удаляя, например, матричные ионы. Из первого квадруполя очищенный ионный поток попадает в реакционно-столкновительную ячейку, где за счет ионно-молекулярных реакций ионы аналита отделяются от ионов спектральных помех за счет различия m/z . Далее ионы из ячейки входят во второй квадруполь, настроенный на выделение заданной аналитической массы и отделение сопутствующих ионов с другими массами. В целом такая конструкция последовательности квадруполей (тандемная схема) позволяет управляемо отбрасывать все сопутствующие и мешающие аналиту ионы, улучшать разрешение прибора и получать высокоточные измерения. Недостатком конструкции является то, что за счет повышения спектрального разрешения происходят потери сигнала аналитического иона на 10–50%. Такие приборы, уже используемые в органической масс-спектрометрии, пока только внедряются в аналитическую практику неорганического анализа, но следует ожидать их применения и для удаления помех аргидных ионов.

Выбор между ионно-молекулярными реакциями и дискриминацией кинетической энергии зависит от типа спектральной помехи, интенсивности ее сигнала и сигнала иона аналита. Для успешного прогнозирования действия реакционно-столкновительной ячейки необходимо пользоваться базой данных полиатомных ионов и их относительных интенсивностей [6–10], базой данных относительных скоростей столкновительных реакций для различных пар многоатомный ион/элементарный ион аналита [96–98 и др.], опубликованными или собственными экспериментальными данными по относительным скоростям ионно-молекулярных реакций для различных потенциальных реакционных газов в зависимости от скорости потока реак-

ционного газа, а также рекомендациями фирм, производящих приборы МС-ИСП [99, 100].

Высокоэффективный прием снижения спектральных помех аргидных ионов ArM^+ за счет реакционно-столкновительных ячеек и tandemных приборов к сожалению обладает фундаментальным недостатком. Это связано с тем, что выбранный газ для ячейки и экспериментально подобранные операционные условия анализа применимы только для конкретного сочетания аналита и спектральной помехи. В этом случае многоэлементный метод МС-ИСП превращается в одноэлементный метод анализа.

Использование масс-спектрометров высокого разрешения. Согласно сложной кривой зависимости необходимого для отделения измеряемых изотопов элементов от помех аргидных ионов разрешения масс-спектрометра R от массы иона, аргидные ионы H , Li , Be , C , O , Al , Si , Cl , Ca , Sc , Ti , V (нужно максимальное значение $R = 130000$), Cr , Fe , Ni , Ge , As , Se , Zn , Mo , Cd , Sn , Ce , Gd требуются приборы с $R > 1000$ [18].

Многие, но не все многоатомные ионы можно отделить от элементарных ионов той же номинальной массы с помощью масс-спектрометра с разрешающей способностью 10000 [10, 101]. Имеющиеся в продаже масс-спектрометры с секторным магнитным полем и двойной фокусировкой могут обеспечить такое разрешение (выбираемая пользователем разрешающая способность от 300 до 10000) с хорошей чувствительностью и селективностью. Однако такие приборы намного дороже, чем квадрупольные приборы МС-ИСП и требуют более высоких затрат на техническое обслуживание. Тем не менее разрешения $R = 10000$ оказывается недостаточным для отделения от спектральных помех большого числа аргидных ионов [18].

Например, аргидные ионы элементов из группы переходных металлов представляют особый интерес для аналитиков, потому что по значениям m/z эти полиатомные ионы во многих случаях слишком близки к элементарным ионам, что вызывает существенные спектральные помехи и не позволяет их разрешить с использованием традиционных приборов МС-ИСП [20]. Например, такими парами аналит–помеха аргидного иона являются $^{90}\text{Zr}^+ / ^{40}\text{Ar}^{50}\text{Cr}^+$, $^{93}\text{Nb}^+ / ^{40}\text{Ar}^{53}\text{Cr}^+$, $^{103}\text{Rh}^+ / ^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$ и $^{105}\text{Pd}^+ / ^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$, что требует разрешения по массам на уровне 10000 и выше для отделения аналитического иона. В этом случае, например, для прямого определения Nb и Zr в присутствии высоких концентраций хрома необходимо разрешение по массам 24000 для отделения $^{90}\text{Zr}^+$ от $^{40}\text{Ar}^{50}\text{Cr}^+$ и 27800 для отделения $^{93}\text{Nb}^+$ от $^{40}\text{Ar}^{53}\text{Cr}^+$. Это не позволяет прямо использовать обычные квадрупольные приборы и даже масс-анализаторы с двойной фокусировкой, а требует разделения эле-

ментов или использования в спектрометрах реакционно-столкновительных ячеек.

Почти все спектральные помехи можно устранить с помощью приборов с очень высокой разрешающей способностью $R = 80000$ – 200000 : масс-спектрометров ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (FTIR) и масс-спектрометров с орбитальной ловушкой [10], которые могут быть состыкованы с ИСП. Однако чувствительность измерений и способность определять очень маленькие концентрации аналита в присутствии очень больших концентрации другого элемента у данных приборов ниже по сравнению с имеющимися в настоящее время коммерческими приборами МС-ИСП. Кроме того, стоимость таких приборов сверхвысокого разрешения очень высока и серийно для МС-ИСП их не производят. На практике оказывается более удобным и дешевым использовать для этих целей реакционно-столкновительные ячейки и мультиквадрупольные приборы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ УРОВНЯ MAr^+ В ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ

В работе [102] методом равновесного термодинамического моделирования (минимизация энергии Гиббса термодинамической системы) выполнен расчет химического состава аргоновой плазмы при введении в нее H_2O , HDO и D_2O . Расчет проведен при атмосферном давлении и мольном соотношении компонентов $\text{H}_2\text{O} : \text{D}_2\text{O} : \text{Ar} = 0.9 : 0.1 : 150$ (экспериментально использована скорость ввода в ИСП 20 л/мин аргона, т.е. это суммарное содержание трех потоков в горелке, и 130 мкл/мин воды). Согласно расчету при возрастании температуры плазмы от 5000 до 10000 К должно происходить возрастание мольной доли ионов ArH^+ и ArD^+ в плазме разряда практически на порядок. Необходимо заметить, что расчетная модель, по нашему мнению, принята авторами неправильно, так как учитывается суммарно три потока аргона в горелке, в то время как в создании ионного потока, поступающего в интерфейс прибора МС-ИСП, принимает участие практически только транспортирующий поток аргона, т.е. меньше в ~20 раз [1]. Ионы ArO^+ , ArN^+ и Ar_2^+ авторы не учитывали в расчетах [102], по-видимому, из-за отсутствия необходимого для термодинамического моделирования набора термодинамических свойств этих индивидуальных веществ. В настоящее время такая информация по этим аргидным ионам уже опубликована [103–105], и ее можно использовать в подобных расчетах.

В теоретической работе [106], впервые посвященной расчету термодинамических свойств металлоаргидных ионов ванадия ArV^+ и кобальта ArCo^+ , использован известный прием, когда в

равновесных условиях можно определить концентрации индивидуальных веществ в плазме через известную константу равновесия. Так, например, соотношение концентраций ArM^+ и M^+ при тепловом равновесии можно рассчитать, умножая табличные значения константы равновесия реакции на давление аргона в термодинамической системе (реакция $\text{M}^+ + \text{Ar} = \text{ArM}^+$). Если предположить, что тепловое равновесие достигается на оси ИСП в масс-спектрометре (что, по мнению авторов работы [106], весьма сомнительно), соотношение концентраций ArV^+/V^+ при расчетной температуре 6000 К составит 68 ppm, а $\text{ArCo}^+/\text{Co}^+ - 93$ ppm. Это в два-три раза больше значений 31.2 и 31.5 ppm, полученных в работе [26]. Авторы работы [106] заключают, что термодинамические свойства аргидных ионов металлов полезны для понимания процессов, происходящих в плазменной масс-спектрометрии.

Нужно отметить, что полученные в работе [106] наборы термодинамических свойств металлоаргидных ионов ванадия и кобальта сейчас можно использовать для термодинамического моделирования термохимических процессов в ИСП с учетом присутствия в плазме большинства возможных в равновесии нейтральных и ионизированных атомных и полиатомных индивидуальных веществ с целью выявления влияния операционных параметров, состава плазмообразующего газа и состава вводимых проб на поведение аргидных ионов ArM^+ .

В работе [28] сопоставлены рассчитанные авторами для температуры 6000 К и измеренные экспериментально (табл. 1, № 25) значения ArM^+/M^+ . Для всех исследованных металлов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn) измеренные значения ArM^+/M^+ существенно ниже, чем рассчитанные с использованием констант равновесия (от нескольких раз до двух порядков и более). По мнению авторов, вероятным механизмом потерь ArM^+ являются столкновения в потоке плазмы, отобранной из плазменного факела.

ПРИМЕНЕНИЕ АРГИДНЫХ ИОНОВ ArH^+

В работе [107] рассмотрена возможность применения аргидных, димерных и двухзарядных ионов металлов для определения элементов в масс-спектрометрии тлеющего разряда. Эти заряженные частицы ведут себя подобно ионам металла M^+ , что проявляется при изменении основных операционных параметров разряда: вкладываемой в разряд мощности и давления в разрядной ячейке. Как известно [108], для инертного газа данного сорта в тлеющем разряде постоянного тока такие операционные параметры, как давление газа в разрядной ячейке, напряжение и ток разряда явля-

ются взаимосвязанными: установка значений двух из указанных параметров определяет значение третьего. Оценка, проведенная с помощью нескольких стандартных образцов NIST в работе [107], показала, что количественного элементный анализ с помощью ионов ArM^+ , M_2^+ и M^{++} возможен с погрешностью менее 15% для элементов с концентрацией 0.1 мас. % и выше в образце. Это позволяет существенно снизить погрешности количественного анализа по ионам металлов M^+ , возникающие за счет полиатомных помех. По нашему мнению, данная схема количественного анализа применима при необходимости и в методе МС-ИСП с использованием аргидных ионов ArM^+ .

Распространенность ионов ArM^+ можно использовать для оценки физических условий (в первую очередь, температуры), реализуемых в плазме внутри факела ИСП, во время экстракции плазмы через вакуумный интерфейс и/или при транспортировке ионов до масс-анализатора [16, 27, 78].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Аргидные ионы ArM^+ в индуктивно связанной плазме могут образовывать практически все элементы Периодической системы. Такие ионы возникают при взаимодействии аргона с компонентами плазмообразующего газа и растворителя (фоновые ионы), а также составляющими пробы.

2. Наиболее устойчивыми и интенсивными в условиях МС-ИСП являются аргидные ионы металлоидов, обладающие самыми высокими энергиями связи.

3. Гораздо меньшую интенсивность в МС-ИСП проявляют аргидные ионы металлов, обладающие на порядок меньшими энергиями связи.

4. Все определяемые в МС-ИСП элементы Периодической системы с массовыми числами более 40 могут испытывать спектральные помехи аргидных ионов других элементов.

5. Помехи аргидных ионов очень широко проявляются в практической работе с приборами МС-ИСП и могут влиять на пределы обнаружения элементов, точность элементного и изотопного анализа, особенно в области малых и ультрамалых концентраций этих элементов в пробах.

6. Уровень аргидных ионов в МС-ИСП обычно оценивают по соотношению ArM^+/M^+ и он, помимо энергии диссоциации ионов ArM^+ и первого потенциала ионизации M^+ , зависит от множества экспериментальных факторов: вида производимого аэрозоля пробы ("влажный" или "сухой"), вида и скорости потока транспортирующего аэрозоль газа, вкладываемой в ИСП мощности высокочастотного генератора, применения защиты факела плазмы от вторичного разряда, глубины

пробоотбора плазмы, конструкции интерфейса, конструкции и давления в первой высоковакуумной области прибора.

7. При устранении в системе вторичного разряда потенциала плазмы на заземленный пробоотборный конус решающее влияние на регистрируемый уровень аргидных ионов ArM^+/M^+ оказывают такие операционные параметры, как высокочастотная мощность разряда и скорость транспортирующего потока газа (они определяют температуру ИСП и могут быть изменены аналитиком), а также конструкция и параметры эксплуатации первой высоковакуумной области между скиммером и экстракционной линзой (характеристики каждого конкретного прибора МС-ИСП).

8. В случае нормальной (“горячей”) ИСП наибольшую интенсивность проявляют аргидные ионы металлоидов. При переходе к режиму “холодной” плазмы интенсивность аргидных ионов металлоидов ослабевает, но происходит увеличение интенсивности аргидных ионов металлов.

9. По причинам, изложенным выше (п. 6), экспериментально измеренные различными авторами уровни ArM^+/M^+ одних и тех же элементов могут различаться на порядки, причем даже в разные стороны. Отсюда следует, что проведение в МС-ИСП и, возможно, в других плазменных источниках ионов для масс-спектропии точных экспериментальных измерений ArM^+/M^+ (с набором соответствующей статистики, учетом возможных спектральных помех и обязательным учетом дискриминации ионов по массе) практического смысла уже не имеет. Полезным является изучение поведения конкретных аргидных ионов в зависимости от операционных параметров плазмы и прибора МС-ИСП при решении реальной аналитической задачи.

10. К настоящему времени разработана серия аналитических приемов и методов для учета, снижения и полного подавления уровня аргидных помех в МС-ИСП. Конкретный прием должен подобрать сам аналитик в зависимости от реальной аналитической задачи (аналит — спектральная помеха аргидных ионов), изложенных выше основных положений о проявлении аргидных ионов в МС-ИСП, метрологических, финансовых и временных требований к проведению анализа.

11. Опубликованные значения энергий диссоциации аргидных ионов практически любого элемента Периодической системы существенно различаются между собой в разных работах. Это не позволяет давать точных количественных оценок влияния $D_0(\text{ArM}^+)$ на уровень аргидных помех ArM^+/M^+ в МС-ИСП и других плазменных источниках для масс-спектрометрии. Необходимы работы по критическому сопоставлению опубликованных экспериментальных и теоретических

данных по определению $D_0(\text{ArM}^+)$ для большинства элементов Периодической системы.

12. К настоящему времени создана база термодинамических данных для изучения методом термодинамического моделирования, учитывающего максимально возможное число потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ, а также поведение помех аргидных ионов в МС-ИСП при вариации параметров плазмы и состава пробы.

13. Существует возможность применения аргидных ионов для количественного анализа и оценки физических условий в факеле ИСП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. 276 с.
2. Becker J.S. Inorganic Mass Spectrometry. Principles and Applications. John Wiley & Sons Ltd., 2007. 519 p.
3. Becker J.S., Dietze H.-J. Investigations on cluster and molecular ion formation by plasma mass spectrometry // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 359. P. 338. <https://doi.org/10.1007/s002160050583>
4. Hattendorf B., Gusmini B., Dorta L., Houk R.S., Gunther D. Mass spectrometric observation of doubly charged alkaline-earth argon ions // Chem. Phys. Chem. 2016. V. 17. P. 1. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600441>
5. Hattendorf B., Gusmini B., Dorta L., Houk R.S., Gunther D. Abundance and impact of doubly charged polyatomic argon interferences in ICPMS spectra // Anal. Chem. 2016. V. 88. P. 7281. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b01614>
6. Пупышев А.А., Энова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 4. С. 335.
7. May T.W., Wiedmeyer R.H. A Table of polyatomic interferences in ICP-MS // Atom. Spectrosc. 1998. V. 19. № 5. P. 150. <https://doi.org/10.46770/AS.1998.05.002>
8. Hattendorf B. Ion molecule reactions for the suppression of spectral interferences in elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. Thesis ... doctor of natural sciences. Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule, 2002. 169 p.
9. Taylor H.E. Inductively Coupled Plasma Mass-spectrometry. Practices and Techniques. Academic Press, 2001. 291 p.
10. Fang Liu. Building a database with background equivalent concentrations to predict spectral overlaps in ICP-MS. Diss. ... doctor of philosophy. Ohio, USA: The Ohio State University, 2017. 342 p.
11. Mason T.F.D., Weiss D.J., Horstwood M., Parrish R.R., Russell S.S., Mullane E., Coles B.J. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry. Part 1. Spectral interferences and their correction // J. Anal. Atom. Spectrom. 2004. V. 19. P. 209. <https://doi.org/10.1039/B306958C>

12. *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 B: Atom. Spectrosc.* 1993. V. 48. № 11. P. 1347. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(93\)80123-c](https://doi.org/10.1016/0584-8547(93)80123-c)
13. *Vanhaecke F.* Single-collector inductively coupled plasma mass spectrometry / *Isotopic Analysis. Fundamentals and Applications Using ICP-MS* / Ed. Vanhaecke Frank, Degryse Patrick. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. P. 31.
14. *Путышев А.А., Сермягин Б.А.* Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 132 с.
15. *Houk R.S., Praphairaksit Narong.* Dissociation of polyatomic ions in the inductively coupled plasma // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 2001. V. 56. P. 1069. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00236-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00236-1)
16. *Nonose N.S., Matsuda N., Fudagawa N., Kubota M.* Some characteristics of polyatomic ion spectra in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 1994. V. 49. № 10. P. 955. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(94\)80084-7](https://doi.org/10.1016/0584-8547(94)80084-7)
17. *Sakata K., Kawabata K.* Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 1994. V. 49. № 10. P. 1027. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(94\)80088-X](https://doi.org/10.1016/0584-8547(94)80088-X)
18. *Becker J.S., Seifert G., Saprykin A.I., Dietze H.-J.* Mass spectrometric and theoretical investigations into the formation of argon molecular ions in plasma mass spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1996. V. 11. P. 643. <https://doi.org/10.1039/JA9961100643>
19. *Rowley L.K.* Fundamental studies of interferences in ICP-MS. Thesis ... doctor of philosophy. Plymouth: University of Plymouth, 2000. 246 p.
20. *Hattendorf B., Gunther D., Schonbachler M., Halliday A.* Simultaneous ultratrace determination of Zr and Nb in chromium matrixes with ICP-dynamic reaction cell MS // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. P. 5494. <https://doi.org/10.1021/ac015549a>
21. *Mei-Fu Zhou, John Malpas, Min Sun, Ying Liu, Xiao Fu.* A new method to correct Ni- and Cu-argide interference in the determination of the platinum-group elements, Ru, Rh, and Pd, by ICP-MS // *Geochem. J.* 2001. V. 35. P. 413. <https://doi.org/10.2343/geochemj.35.413>
22. *Petibon C.M., Longerich H.P., Horn I., Tubrett M.N.* Neon inductively coupled plasma for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Appl. Spectrosc.* 2002. V. 56. № 5. P. 658. <https://doi.org/10.1366/0003702021955231>
23. *Jones D.M.R.* A study of ion-molecule reactions in a dynamic reaction cell to improve elemental analysis with inductively coupled plasma-mass spectrometry. Diss. ... doctor of philosophy. Ohio, USA: The Ohio State University, 2007. 629 p.
24. *Guillong M., Danyushevsky L., Walleb M., Raveggic M.* The effect of quadrupole ICPMS interface and ion lens design on argide formation. Implications for LA-ICPMS analysis of PGE's in geological samples // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2011. V. 26. P. 1401. <https://doi.org/10.1039/c1ja10035a>
25. *Fialho L.L., Pereira C.D., Nóbrega J.A.* Combination of cool plasma and collision-reaction interface for correction of polyatomic interferences on copper signals in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 2011. V. 66. P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.04.001>
26. *Witte T.M., Houk R.S.* Metal argide (MAr^+) ions are lost during ion extraction in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 2012. V. 69. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.02.008>
27. *Witte T.M.* Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Examinations of the origins of polyatomic ions and advances in the sampling of particulates. Diss. ... doctor of philosophy. Ames, Iowa: Iowa State University, 2011. 192 p.
28. *Ebert C.H., Witte T.M., Houk R.S.* Investigation into the behavior of metal-argon polyatomic ions (MAr^+) in the extraction region of inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 2012. V. 76. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.046>
29. *Chernonozhkin S.M., Costas-Rodriguez M., Claeys P., Vanhaecke F.* Evaluation of the use of cold plasma conditions for Fe isotopic analysis via multi-collector ICP-mass spectrometry: Effect on spectral interferences and instrumental mass discrimination // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2017. V. 32. P. 538. <https://doi.org/10.1039/C6JA00428H>
30. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. Москва: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
31. *Giantureo F.A., Niedner G., Noll M., Semprini E., Stefani F., Toennies J.P.* Potential energy curves for the $(\text{ArH})^+$ and $(\text{NeH})^+$ systems from the interplay of theory and experiments // *Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Clusters.* 1987. V. 7. P. 281. <https://doi.org/10.1007/BF01384995>
32. *Хьюбер К.П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. Часть 1. Молекулы Ag_2 - MoO . Москва: Мир, 1984. 408 с. (*Huber K.P., Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. New York et al.: Van Nostrand Reinhold Company, 1979. 716 p.)
33. *Pettitt B.M., Jacobson K., Matcha R.L.* Collinear reaction surface for He and ArH^+ // *The J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 2892. <https://doi.org/10.1063/1.439398>
34. *Grandinetti F.* Noble Gas Chemistry Structure, Bonding, and Gas-phase Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2018. 345 p.
35. *Grandinetti F.* Gas-phase ion chemistry of the noble gases: Recent advances and future perspectives // *Eur. J. Mass Spectrom.* 2011. V. 17. P. 423. <https://doi.org/10.1255/ejms.1151>
36. *Rosmus P.* Molecular constants for the $^1\Sigma^+$ ground state of the ArH^+ ion // *Theoret. Chim. Acta (Berl.).* 1979. V. 51. P. 359. <https://doi.org/10.1007/BF00548944>

37. Schutte C.J.H. An ab initio molecular orbital study of the argon hydride molecule-ions, ArH^+ and ArD^+ , at the MP4(SDQ)/6-311++G(3df, 3dp) level. III: A study of some physical properties of ArH^+ , compared with those of HeH^+ , NeH^+ and KrH^+ and the diatomic Van der Waals molecules He_2 , Ne_2 , Ar_2 and Kr_2 // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 353. № 5–6. P. 389. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00919-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00919-8)
38. Lorenzen J., Hotop H., Ruf M.-W., Morgner H. Rovibronic structure in the electron energy spectrum for associative ionization: $\text{Ne}(^3\text{P}_2)$, $\text{Ar}(^3\text{P}_2) + \text{H}$ // *Z. Phys. A: Atoms and Nuclei.* 1980. V. 297. P. 19. <https://doi.org/10.1007/BF01414240>
39. Nonose N. Formation of interfering polyatomic ion species in inductively coupled plasma mass spectrometer // *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 1997. V. 45. № 1. P. 77. <https://doi.org/10.5702/massspec.45.77>
40. Luo Yu-Ran. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Boca Raton: CRC Press, 2007. 1686 p. <https://doi.org/10.1201/9781420007282>
41. Ruetten F., Sanchez M., Anez R., Bermudez A., Sierraalta A. Diatomic molecule data for parametric methods. I // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2005. V. 729. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.04.024>
42. Frenking G., Koch W., Cremer D., Gauss J., Liebman J.F. Neon and argon bonding in first-row cations NeX^+ and ArX^+ ($\text{X} = \text{Li} - \text{Ne}$) // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 3410. <https://doi.org/10.1021/j100346a008>
43. Bauschlicher C.W., Jr., Partridge H., Langhoff S.R. Theoretical study of metal noble gas positive ions // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 4733. <https://doi.org/10.1063/1.456762>
44. Bauschlicher C. Jr., Partridge H., Langhoff S.R. Comparison of the bonding between ML^+ and ML ($\text{M} = \text{Metal}$, $\text{L} = \text{Noble Gas}$) // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 165. P. 272. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85441-E](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85441-E)
45. Gardner A.M., Withers C.D., Graneek J.B., Wright T.G., Viehland L.A., Breckenridge W.H. Theoretical study of $\text{M}^+ - \text{RG}$ and $\text{M}^{2+} - \text{RG}$ complexes and transport of M^+ through RG ($\text{M} = \text{Be}$ and Mg , $\text{RG} = \text{He} - \text{Rn}$) // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. P. 7631. <https://doi.org/10.1021/jp4075652>
46. Lüder Ch., Velegakis M. Photofragmentation spectrum of the $\text{Sr}^+ \text{Ar}$ complex // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 2167. <https://doi.org/10.1063/1.472090>
47. Wong M.W., Radom L. Multiply bonded argon-containing ions: Structures and stabilities of XAr^+ cations ($\text{X} = \text{B}$, C , N ; $n = 1 - 3$) // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 6303. <https://doi.org/10.1021/j100354a009>
48. Koskinen J.T., Cooks R.G. Novel rare gas ions BXe^+ , BKr^+ , and BAr^+ formed in a halogen/rare gas exchange reaction // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. № 48. P. 9565. <https://doi.org/10.1021/jp993091z>
49. Broström L., Larsson M., Mannervik S., Sonnek D. The visible photoabsorption spectrum and potential curves of ArN^+ // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. P. 2734. <https://doi.org/10.1063/1.459850>
50. Technical overview and performance capability of the Agilent 7900s ICP-MS for semiconductor applications. Agilent Technologies, Inc., 2020. 6 p. DE.0433912037
51. Karlau D.J., Weise J. The potential of $\text{Ar}-\text{O}^+(^4\text{X}^-)$ // *Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 45. № 1. P. 92.
52. Frenking G., Koch W., Deakyne C.A., Liebman A., Bartlett B. The ArF^+ cation. Is it stable enough to be isolated in a salt? // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 1. P. 31. <https://doi.org/10.1021/ja00183a005>
53. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Москва: Наука, 1974. 354 с.
54. Partridge H., Bauschlicher C.W., Jr., Langhoff S.R. Theoretical study of metal ions bound to He, Ne, and Ar // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 5350. <https://doi.org/10.1021/j100192a032>
55. Gaid W., Habli H., Oujia B., Gadea F.X. Theoretical study of the MgAr molecule and its ion $\text{Mg}^+ \text{Ar}$: potential energy curves and spectroscopic constants // *Eur. Phys. J. D.* 2011. V. 62. P. 371. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2011-10572-y>
56. Buthelezi T., Bellert D., Hayes T., Brucat P.J. The adiabatic binding energy of NbAr^+ // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 262. P. 303. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)01095-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)01095-0)
57. Pilgrim J.S., Yeh C.S., Berry K.R., Duncan M.A. Photodissociation spectroscopy of Mg^+ -rare gas complexes // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. P. 7945. <https://doi.org/10.1063/1.466840>
58. Heidecke S.A., Fu Z., Colt J.R., Morse M.D. Spectroscopy of AlAr and AlKr from 31000 cm^{-1} to the ionization limit // *The J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. P. 1692. <https://doi.org/10.1063/1.463157>
59. Cleland T.J., Meeks F.R. Statistical mechanics of the Ar_2^+ in an inductively coupled plasma // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrom.* 1996. V. 51. P. 1487. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(96\)01530-3](https://doi.org/10.1016/0584-8547(96)01530-3)
60. Gardner A.M., Withers C.D., Wright T.G., Kaplan K.I., Chivone Y.N., Chapman C.Y.N., Viehland L.A., Lee E.P.F., Breckenridge W.H. Theoretical study of the bonding in $\text{Mn}^+ - \text{RG}$ complexes and the transport of Mn^+ through rare gas ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr , and Ra ; $n = 1$ and 2 ; and $\text{RG} = \text{He} - \text{Rn}$) // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. Article 054302. <https://doi.org/10.1063/1.3297891>
61. Hayes T., Bellert D., Buthelezi T., Brucat P.J. The bond length of VAr^+ // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287. P. 22. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00129-8)
62. Lessen D., Brucat P.J. Characterization of transition metal-raregas cations: VAr^+ and VKr^+ // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 4522. <https://doi.org/10.1063/1.456790>
63. Grills D.C., George M.W. Transition metal-noble gas complexes // *Adv. Inorg. Chem.* 2001. V. 52. P. 113. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(05\)52002-6](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(05)52002-6)

64. *Hammond B.L., Lester W.A., Jr., Braga M., Taft C.A.* Theoretical study of the interaction of ionized transition metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) with argon // *Phys. Rev B*. 1990-II. V. 41. № 15. P. 10447. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.10447>
65. *Lessen D.E., Asher R.L., Brucat P.J.* Spectroscopically determined binding energies of CrAr^+ and $\text{Cr}(\text{N}_2)^+$ // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 17. № 4–5. P. 380. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)85069-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)85069-9)
66. *Hoshino H., Yamakita Y., Okutsu K., Suzuki Y., Saito M., Koyasu K., Ohshimo K., Misaizu F.* Photofragment imaging from mass-selected ions using a reflectron mass spectrometer. I. Development of an apparatus and application to $\text{Mg}^+ - \text{Ar}$ complex // *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 630. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.04.033>
67. *Tjeltjaal B.L., Walter D., Armentrout P.B.* Determination of weak Fe–L bond energies (L = Ar, Kr, Xe, N_2 , and CO_2) by ligand exchange reactions and collision induced dissociation // *Int. J. Mass Spectrom.* 2001. V. 204. P. 7. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(00\)00342-0](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(00)00342-0)
68. *Bastug T., Sepp W.-D., Fricke B., Johnson E., Barshick C.M.* All-electron relativistic Dirac-Fock-Slater self-consistent-field calculations of the singly charged diatomic transition-metal-(Fe, Co, Ni, Cu, Zn) argon molecules // *Phys. Rev A*. 1995. V. 52. № 4. P. 2734. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.52.2734>
69. *Barshick C.M., Smith D.H., Johnson E., King F.L., Bastug T., Fricke B.* Periodic nature of metal-noble gas adduct ions in glow discharge mass spectrometry // *Appl. Spectrosc.* 1995. V. 49. № 7. P. 885. <https://doi.org/10.1366/0003702953964840>
70. *Lessen D., Brucat P.J.* Resonant photodissociation of CoAr^+ and CoKr^+ : Analysis of vibrational structure // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 6296. <https://doi.org/10.1063/1.456346>
71. *Asher R.L., Bellert D., Buthelezi T., Brucat P.J.* The ground state of CoAr^+ // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 227. P. 277. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00828-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00828-0)
72. *Bauschlicher C.W., Jr., Langhoff S.R.* Theoretical study of NiAr^+ // *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 158. № 5. P. 409. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87361-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87361-0)
73. *Lessen D., Brucat P.J.* On the nature of NiAr^+ // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 152. № 6. P. 473. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)80444-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)80444-5)
74. *Yousef A., Shrestha S., Viehland L.A., Lee E.P.F., Gray B.R., Ayles V.L., Wright T.G., Breckenridge W.H.* Interaction potentials and transport properties of coinage metal cations in rare gases // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 127. Article 154309. <https://doi.org/10.1063/1.2774977>
75. *Asher R.L., Bellert D., Buthelezi T., Lessen D., Brucat P.J.* The bond length of ZrAr^+ // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 234. P. 119. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00006-P](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00006-P)
76. *McGuirk M.F., Viehland L.A., Lee E.P.F., Breckenridge W.H., Withers C.D., Gardner A.M., Plowright R.J., Wright T.G.* Theoretical study of $\text{Ba}^{n+} - \text{RG}$ (RG = rare gas) complexes and transport of Ba^{n+} through RG ($n = 1, 2$; RG = He–Rn) // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. Article 194305. <https://doi.org/10.1063/1.3132543>
77. *Музгин В.Н., Емельянова Н.И., Пупышев А.А.* Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой — новый метод в аналитической химии // *Аналитика и контроль*. 1998. Т. 2. № 3–4. С. 3.
78. *Niu Hongsen, Houk R.S.* Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 1996. V. 51. P. 779. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(96\)01506-6](https://doi.org/10.1016/0584-8547(96)01506-6)
79. *De Jong J., Schoemann V., Tison J.-L., Becquevort S., Masson F., Lannuzel D., Petit J., Chou L., Weis D., Mattielli N.* Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) // *Anal. Chim. Acta*. 2007. V. 589. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.02.055>
80. *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. Atom. Spectrom.* 1992. V. 7. P. 1157. <https://doi.org/10.1039/JA9920701157>
81. *Montaser A., Zhung A.* Mass spectrometry with mixed gas and helium / *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. New York et al.: Wiley-VCH Inc., 1998. P. 809.
82. *De Jong J., Schoemann V., Tison J.-L., Becquevort S., Masson F., Lannuzel D., Petit J., Chou L., Weis D., Mattielli N.* Precise measurement of Fe isotopes in marine samples by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) // *Anal. Chim. Acta*. 2007. V. 589. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.02.055>
83. *Pons M.L., Millet M.-A., Nowell G.N., Misra S., Williams H.M.* Precise measurement of selenium isotopes by HG-MC-ICPMS using a 76–78 double-spike // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35. P. 320. <https://doi.org/10.1039/c9ja00331b>
84. *De Jong J., Schoemann V., Lannuzel D., Tison J.-L., Mattielli N.* High-accuracy determination of iron in seawater by isotope dilution multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-MC-ICP-MS) using nitrilotriacetic acid chelating resin for pre-concentration and matrix separation // *Anal. Chim. Acta*. 2008. V. 623. P. 126. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.06.013>
85. *De Boer J.L.M.* Real-time adjustment of ICP-MS elemental equations // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1157. <https://doi.org/10.1039/b001101k>
86. *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 B: Atom. Spectrosc.* 1997. V. 52. P. 389. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(96\)01604-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(96)01604-7)
87. *Van Veen E.H., Bosch S., Loos-Vollebrecht T.C.* Spectral interpretation and interference correction in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 1994. V. 49. P. 1347. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(94\)80114-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(94)80114-2)

88. *Whiteley J.D., Murray F.* Determination of platinum group elements (PGE) in environmental samples by ICP-MS: A critical assessment of matrix separation for the mitigation of interferences // *Geochem.: Explor., Environ., Anal.* 2005. V. 5. P. 3. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/03-0>
89. *Segura M., Madrid Y., Camara C.* Elimination of calcium and argon interferences in iron determination by ICP-MS using desferrioxamine chelating agent immobilized in sol-gel and cold plasma conditions // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 1103. <https://doi.org/10.1039/b301719m>
90. *Vanhaecke F., Balcaen L., Wannemacker G.D., Moens L.* Capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry for the measurement of Fe isotope ratios // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 933. <https://doi.org/10.1039/B202409H>
91. *Gray P.J.* Nanoparticle characterization, fundamental studies and computer simulations of dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. Diss. ... doctor of philosophy. Ohio, USA: The Ohio State University, 2011. 447 p.
92. *McShane W.J., Pappas R.S., Paschal D.* Analysis of total arsenic, total selenium and total chromium in urine by inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2007. V. 22. P. 630. <https://doi.org/10.1039/B613884E>
93. *Tanner S.D., Baranov V.I., Bandura D.R.* Reaction cells and collision cells for ICP-MS: A tutorial review // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc.* 2002. V. 57. P. 1361. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00069-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00069-1)
94. *Yamada N., Takahashi J., Sakata K.* The effects of cell-gas impurities and kinetic energy discrimination in an octopole collision cell ICP-MS under non-thermalized conditions // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 1213. <https://doi.org/10.1039/b205416g>
95. *Balaram V.* Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2021. V. 35. Article e9065. <https://doi.org/10.1002/rcm.9065>
96. *Anicich V.G., Huntress W.T., Jr.* A survey of bimolecular ion-molecule reactions for use in modeling the chemistry of planetary atmospheres, cometary comae, and interstellar clouds // *The Astrophys. J. Suppl. Ser.* 1986. V. 62. P. 553. <https://doi.org/10.1086/191151>
97. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G.* Gas-phase ion and neutral thermochemistry // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. V. 17. Supplement № 1. 880 p.
98. *Anicich V.G.* An Index of the Literature for Bimolecular Gas Phase Cation-Molecule Reaction Kinetics. JPL Publication 03-19. Pasadena: NASA, 2003. 1194 p.
99. *Naoki Sugiyama, Kazumi Nakano.* Reaction data for 70 elements using O₂, NH₃ and H₂ gases with the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS. Technical note. Publication number: 5991-4585EN Agilent Technologies, Japan, 2014. 14 p.
100. *Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS: Understanding oxygen reaction mode in ICP-MS/MS.* Agilent 8800 ICP-QQQ. Technical Overview. Agilent Technologies, Inc., 2012. 8 p.
101. *Yu L.L., Vocke R.D., Murphy K.E., Beck C.M. II.* Determination of As, Cd, Cr, and Hg in SRM 2584 (Trace elements in indoor dust) by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V. 370. P. 834. <https://doi.org/10.1007/s002160100888>
102. *Galbacs G., Keri A., Kalomista I., Kovacs-Szeles E., Gornushkin I.B.* Deuterium analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry using polyatomic species: An experimental study supported by plasma chemistry modeling // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1104. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.01.011>
103. *Мальцев М.А., Морозов И.В., Осина Е.Л.* Термодинамические функции ArO и ArO⁺ // *Теплофизика высоких температур.* 2020. Т. 58. № 2. С. 202. <https://doi.org/10.31857/S0040364420020131> (*Maltsev A., Morozov I.V., Osina E.L.* Thermodynamic functions of ArO and ArO⁺ // *High Temperature.* 2020. V. 58. № 2. P. 184.) <https://doi.org/10.31857/S0040364420020131>
104. *Мальцев М.А., Морозов И.В., Осина Е.Л.* Термодинамические свойства димеров аргона и Ar₂⁺ // *Теплофизика высоких температур.* 2019. Т. 57. № 1. С. 42. <https://doi.org/10.1134/S0040364419010174> (*Maltsev A., Morozov I.V., Osina E.L.* Thermodynamic properties of Ar₂⁺ and Ar₂ argon dimers // *High Temperature.* 2019. V. 57. № 1. P. 37.) <https://doi.org/10.1134/S0040364419010174>
105. *Maltcev M.A., Aksenova S.A., Morozov I.V., Minenkov Y., Osina E.L.* Ab initio calculations of the interaction potentials and thermodynamic functions for ArN and ArN⁺ // *Comput. Chem.* 2023. V. 44. № 12. P. 1189. <https://doi.org/10.1002/jcc.27078>
106. *Maltsev M.A., Kulikov A.N., Morozov I.V.* Thermodynamic properties of vanadium and cobalt argide ions, VAr⁺ and CoAr⁺ // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 774. Article 012023. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/774/1/012023>
107. *Goodner K.L., Eyler J.R., Barshick C.M., Smith D.H.* Elemental quantification based on argides, dimers charged glow discharge ions // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 1995. V. 146/147. P. 65. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04204-X](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04204-X)
108. *Пупышев А.А.* Тлеющий разряд по Гримму. Физические основы, исследование и применение в атомно-эмиссионном спектральном анализе / *Пупышев А.А., Данилова Д.А.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. С. 3.