

УДК 543.51
DOI 10.17223/24135542/10/3

В.И. Отмахов, Е.С. Рабцевич, Д.Е. Бабенков

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Российская Федерация)*

Оптимизация условий проведения анализа проб сложного состава методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Метод масс-спектрометрии в настоящее время является одним из интенсивно развивающихся методов аналитической химии. Однако серьезной проблемой метода является наличие спектральных помех. С использованием термодинамического моделирования показана возможность образования множества заряженных полимолекул и обоснована необходимость их учета при проведении анализа. На основании математических расчетов выведено 32 уравнения математической коррекции для учета спектральных интерференций.

Ключевые слова: метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; спектральные помехи; термодинамическое моделирование.

Введение

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в настоящее время, благодаря высокой чувствительности и возможности выполнения многоэлементного и изотопного анализа, является одним из интенсивно развивающихся методов количественного анализа. Тем не менее основной проблемой при проведении ИСП-МС анализа является наличие спектральных помех [1]. Спектральные помехи вызываются атомными или молекулярными ионами, имеющими такую же массу, что и изотоп анализируемого элемента. Можно выделить несколько типов спектральных помех: изобарные атомные, многозарядные и молекулярные (полиатомные) ионы [2]. Из многозарядных ионов наибольший вклад дают двухзарядные ионы. Наиболее значимые проблемы вызывают молекулярные (полиатомные) ионы, представляющие собой ассоциации ионов аргона и его примесей, а также взаимодействия между собой компонентов растворителя и матрицы, в сумме дающих массу, совпадающую с массой определяемого изотопа. Наличие спектральных помех приводит к резкому увеличению пределов обнаружения элементов и снижению точности проведения анализа. Большинство наиболее серьезных полиатомных наложений в ИСП-МС вызвано ионами, которые содержат кислород в сочетании с элементами, присутствующими в плазмообразующем газе (Ar), поступающими из воздуха и кислот, используемых при растворении пробы и находящихся в самой пробе [3], и ионами, образованными с самим плазмообразующим газом.

Одним из способов устранения помех данного типа является применение приборов высокого разрешения, принцип действия которых основан на использовании двойной фокусировки за счет комбинирования магнитного и электростатического анализаторов. Коммерческие приборы высокого разрешения имеют максимальное разрешение в диапазоне от 7 500 до 12 000, так что от большинства интерференций можно освободиться. При этом следует иметь в виду, что увеличение разрешения от 300 до 3 000 ведет к уменьшению чувствительности примерно на порядок [4].

В настоящей работе для анализа проб сложного состава использован квадрупольный ИСП-МС низкого разрешения Agilent 7500сх. Приборы с квадрупольным масс-анализатором более просты в эксплуатации и значительно дешевле, поэтому и составляют основную долю мирового парка ИСП масс-спектрометров. Разрешение анализатора в таких приборах составляет около 300, соответственно, разделение анализируемых ионов происходит недостаточно эффективно вследствие спектральных помех. Проблема интерференций молекулярных ионов, формируемых элементами матрицы, аргоном и элементами растворителя, частично, а в ряде случаев радикально, решается в этих приборах путем использования реакционной ячейки либо вывода специальных индивидуальных для каждого изотопа интерференционных уравнений. Суть таких уравнений сводится к математической коррекции образующихся ионов.

Цель настоящей работы – оценка и учет вклада полиатомных интерференций при анализе на ИСП-МС низкого разрешения Agilent 7500сх путем термодинамического моделирования и вывода индивидуальных уравнений математической коррекции.

Термодинамическое моделирование

Для оценки возможности образования кислородосодержащих молекулярных ионов в индукционно-связанной плазме проведено термодинамическое моделирование с использованием программы HSC Chemistry (Финляндия) [5]. Метод термодинамического моделирования основан на анализе поведения сложной многокомпонентной гетерогенной высокотемпературной системы. Способ расчета основан на минимизации изобарно-изотермического потенциала [6]. В качестве модельных образцов для эксперимента – расчета и ввода данных в программу HSC Chemistry – использованы стандарты состава сланца черного (СЛг-1), (СЧС-1), (ССЛ-1) Иркутского института геохимии им. А.П. Виноградова [7]. Выбор данных образцов обусловлен возможностью исследования матричных и взаимных влияний при определении редких и редкоземельных элементов (РЗЭ) методом ИСП-МС. Пробоподготовка проводилась по следующей схеме [8, 9]: навеска массой 0,1 г обрабатывалась смесью HF : HNO₃ (3 : 1) и помещалась в систему микроволнового разложения Start D (Milestone). После этого образец выпаривался досуха, обрабатывался концентрированной HCl, затем вновь выпаривался и обрабатывался концентрированной HNO₃. Объем раствора

вскрытой пробы составлял 15 мл. После стократного, а в ряде случаев тысячекратного, разбавления азотнокислый раствор подвергался анализу. С помощью термодинамического моделирования проведена оценка возможности образования заряженных кислородсодержащих полимолекул, способных приводить к спектральным интерференциям при проведении анализа.

Термодинамический расчет проведен на примере матричных элементов Al и Ba, которые в первую очередь могут приводить к спектральным интерференциям при определении редких, редкоземельных и некоторых других элементов, входящих в состав стандартов. Начальная концентрация матричных элементов в стандартах составляла: для Al (8,0 мас. %), Ba (0,1 мас. %) и РЗЭ – около 0,0006 мас. %. После перевода стандартного образца в раствор путем вскрытия пробы концентрация составила соответственно для Al (0,53 мг/мл), Ba (7,0 мкг/мл) и редкоземельных элементов 0,04 мкг/мл.

Расчет равновесного состава проводился при давлении 1 атм. Температура в расчетах менялась от 6 000 до 9 000 К с постоянным дискретным шагом 500 К.

Из рис. 1, 2 видно, что матричные влияния элементов алюминия и бария, обусловленные появлением заряженных оксидов в аналитической зоне, могут привести к спектральным интерференциям при определении следующих элементов: $^{45}\text{Sc}^+$ – $^{27}\text{Al}^{18}\text{O}^+$; $^{147}\text{Sm}^+$ – $^{130}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$; $^{151}\text{Eu}^+$ – $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, $^{134}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$.

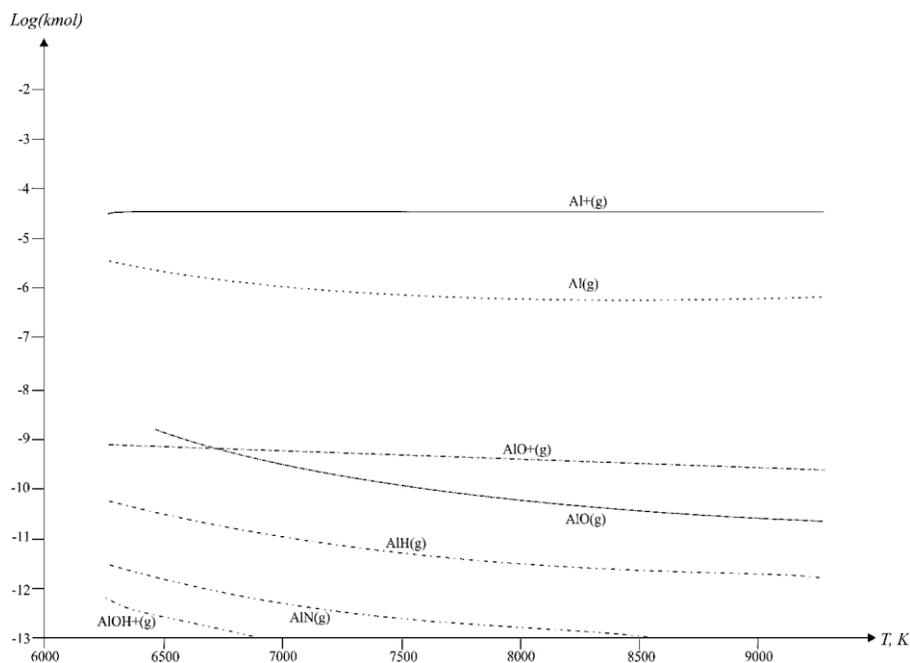


Рис. 1. Равновесные концентрации атомов, ионов и соединений матричного элемента алюминия в аналитической зоне плазмы

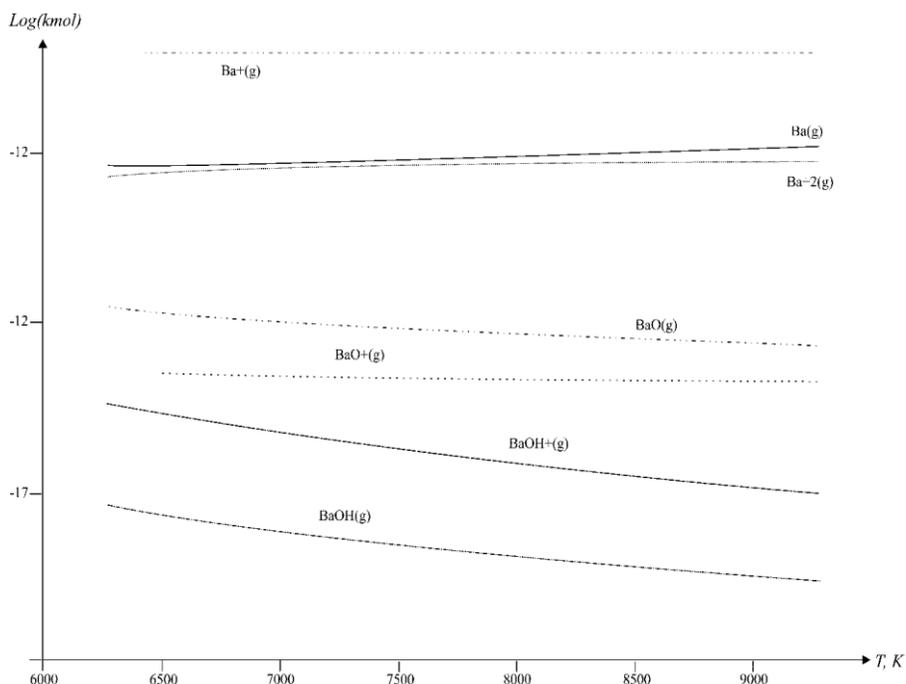


Рис. 2. Равновесные концентрации атомов, ионов и соединений матричного элемента бария в аналитической зоне плазмы

На примере лантана и гадолиния (рис. 3, 4) показано, что в аналитической зоне при анализе растворов, содержащих редкоземельные элементы, при установлении термодинамического равновесия появляются оксиды в нейтральном и заряженном состоянии, которые по массе могут совпадать с ионами некоторых РЗЭ. В результате расчетов для всех редкоземельных элементов установлено наличие заряженных кислородсодержащих полимолекул. При этом заряженные ионы оксидов легких элементов могут приводить к интерференциям при определении средних РЗЭ, а оксиды средних – к интерференциям тяжелых РЗЭ: $^{157}\text{Gd}^+ - ^{139}\text{La}^{18}\text{O}^+$; $^{159}\text{Tb}^+ - ^{141}\text{Pr}^{18}\text{O}^+$; $^{163}\text{Dy} - ^{145}\text{Nd}^{18}\text{O}^+$; $^{165}\text{Ho}^+ - ^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$; $^{167}\text{Er}^+ - ^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$; $^{149}\text{Sm}^{18}\text{O}^+$; $^{169}\text{Tm}^+ - ^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$; $^{151}\text{Eu}^{18}\text{O}$; $^{172}\text{Yb}^+ - ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$; $^{156}\text{Dy}^{16}\text{O}^+$; $^{154}\text{Gd}^{18}\text{O}^+$; $^{154}\text{Sm}^{18}\text{O}^+$; $^{175}\text{Lu}^+ - ^{157}\text{Gd}^{18}\text{O}^+$; $^{178}\text{Hf}^+ - ^{162}\text{Dy}^{16}\text{O}^+$; $^{162}\text{Er}^{16}\text{O}^+$; $^{160}\text{Gd}^{18}\text{O}^+$; $^{160}\text{Dy}^{18}\text{O}^+$; $^{181}\text{Ta}^+ - ^{165}\text{Ho}^{16}\text{O}^+$.

Таким образом, термодинамические расчеты показывают необходимость учета спектральных интерференций, вызванных появлением заряженных молекулярных ионов в аналитической зоне при определении редких, редкоземельных и некоторых других элементов в пробах сложного состава.

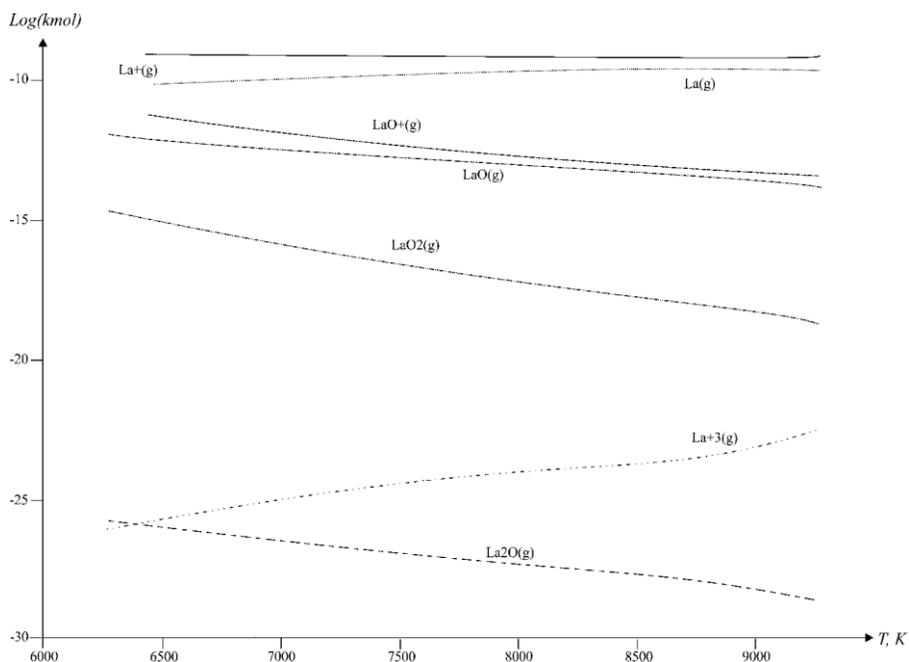


Рис. 3. Равновесные концентрации атомов, ионов и соединений лантана в аналитической зоне плазмы

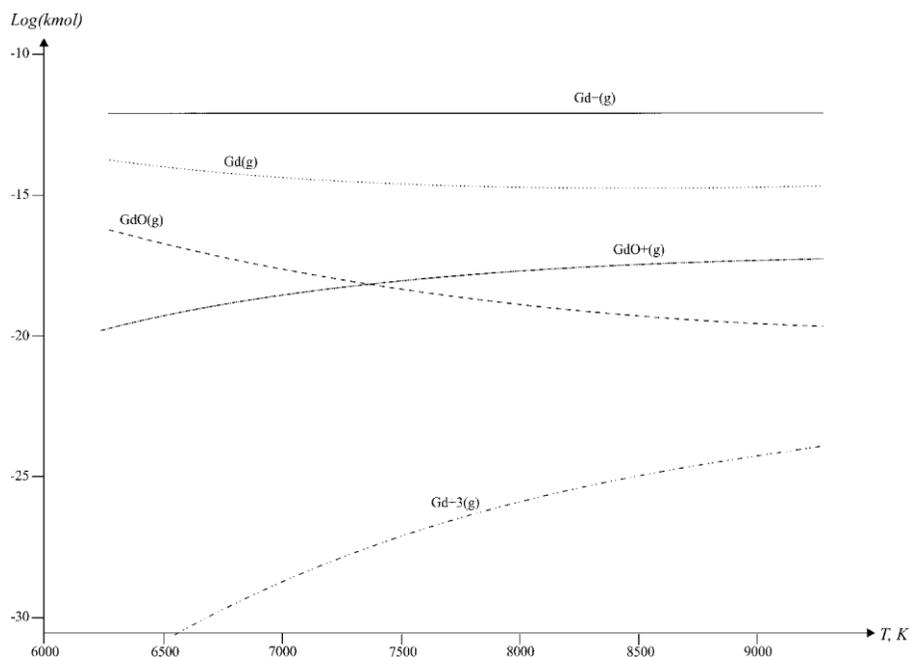


Рис. 4. Равновесные концентрации атомов, ионов и соединений гадолиния в аналитической зоне плазмы

Вывод уравнений математической коррекции

Данные уравнения подразумевают введение двух типов коэффициентов – теоретически и практически обоснованных. Первый тип выводится при переходе от одного изотопа к другому путем соотношения их природной распространенности. Второй тип коэффициентов получается при анализе чистых растворов анализируемых элементов.

Для вывода коэффициентов, учитывающих вероятность появления молекулярных ионов разного типа, была приготовлена серия моноэлементных растворов для 27 элементов в азотнокислой и солянокислой средах. Растворы готовили путем последовательного разбавления сертифицированных растворов (Perkin Elmer) 1 000 мг/л до концентрации аналитов 50 мкг/л. Для разбавления растворов использовали воду, очищенную с помощью системы Milli-Q Element (Millipore, Франция). Кислоты марки о.с.ч. были очищены в системе SubPUR (Milestone, Италия). Готовили 2 серии растворов – в 2%-ной азотной кислоте и 2%-ной соляной кислоте. В приготовленных растворах определялись отношения аргидных, оксидных, хлоридных, нитридных и гидридных ионов к номинальной массе иона.

На основании математических расчетов, учитывающих распространенность изотопов и коэффициентов, полученных из проведенного эксперимента, для каждого анализируемого изотопа было выведено индивидуальное уравнение математической коррекции возникающих наложений. Общий вид уравнений можно представить следующим образом:

$Me^n = Me^n_{\text{измеренное}} - ak_{Ar} \cdot Me^m - bk_o \cdot Me^l - ck_{Cl} \cdot Me^p - dk_H \cdot Me^s - ek_N \cdot Me^t$
 где $Me^m, Me^l, Me^p, Me^s, Me^t$ – изотопы налагающихся элементов; $k_{Ar}, k_o, k_{Cl}, k_N, k_H$ – коэффициенты, учитывающие вклад аргидных, оксидных, хлоридных, нитридных и гидридных ионов соответственно; a, b, c, d, e – коэффициенты, учитывающие природную распространенность изотопов.

Таким образом, было выведено 32 уравнения для следующих изотопов: Sc⁴⁵, Rb⁸⁵, Sr⁸⁸, Y⁸⁹, Zr⁹⁰, Nb⁹³, Cs¹³³, Ba¹³⁷, La¹³⁹, Ce¹⁴⁰, Pr¹⁴¹, Nd¹⁴⁵, Sm^{147, 149}, Eu¹⁵¹, Gd^{158, 160}, Tb¹⁵⁹, Dy^{161, 163}, Ho¹⁶⁵, Er^{166, 167}, Tm¹⁶⁹, Yb^{171, 172}, Lu¹⁷⁵, Hf¹⁷⁸, Ta¹⁸¹, Pb²⁰⁸, Th²³², U²³⁸.

Некоторые из выведенных уравнений представлены ниже:

$$\begin{aligned} La^{139} &= La^{139}_{\text{измеренный}} - ak_{Ar} \cdot Ru^{99} - bk_{Ar} \cdot Rh^{103} - ck_o \cdot Te^{125} - \\ &\quad - dk_o \cdot Sb^{121} - ek_o \cdot Sn^{118} - fk_{Cl} \cdot Pd^{105} - gk_{Cl} \cdot Ru^{99} - k_N \cdot Te^{125}; \\ Sm^{149} &= Sm^{149}_{\text{измеренный}} - ak_{Ar} \cdot Ag^{107} - bk_{Ar} \cdot Cd^{111} - ck_o \cdot Ba^{135} - \\ &\quad - dk_o \cdot Te^{125} - ek_{Cl} \cdot Cd^{111} - fk_{Cl} \cdot Sn^{118}; \\ Sc^{45} &= Sc^{45}_{\text{измеренный}} - ak_{Ar} \cdot Li^7 - bk_{Ar} \cdot Be^9 - ck_o \cdot Si^{28} - \\ &\quad - dk_o \cdot Sb^{121} - ek_o \cdot Al^{27} - k_{Cl} \cdot Bd^{10} - f \cdot CO_2H. \end{aligned}$$

Заключение

С помощью термодинамического моделирования показана необходимость учета спектральных интерференций, вызванных появлением кис-

лородосодержащих ионов в аналитической зоне при анализе нитратных растворов редкоземельных элементов. Обоснована необходимость введения коэффициентов, учитывающих влияние ионов оксидов на формирование аналитического сигнала. На основании математических расчетов выведено 32 индивидуальных уравнения математической коррекции для учета спектральных интерференций следующих изотопов Sc⁴⁵, Rb⁸⁵, Sr⁸⁸, Y⁸⁹, Zr⁹⁰, Nb⁹³, Cs¹³³, Ba¹³⁷, La¹³⁹, Ce¹⁴⁰, Pr¹⁴¹, Nd¹⁴⁵, Sm^{147, 149}, Eu¹⁵¹, Gd^{158, 160}, Tb¹⁵⁹, Dy^{161, 163}, Ho¹⁶⁵, Er^{166, 167}, Tm¹⁶⁹, Yb^{171, 172}, Lu¹⁷⁵, Hf¹⁷⁸, Ta¹⁸¹, Pb²⁰⁸, Th²³², U²³⁸.

Литература

1. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006.
2. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 1. С. 12–22.
3. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 4. С. 335–369.
4. Outokumpu HSC Chemistry[®] for Windows // Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1.
5. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Термодинамическое моделирование для атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2005. 76 с.
6. Петров Л.Л. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ : каталог. Иркутск, 2006. 54 с.
7. Аношкина Ю.В., Асочакова Е.М., Бухарова В.И., Отмахов В.И., Тишин П.А. Оптимизация условий пробоподготовки углеродистых геологических пород для последующего анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 1. С. 47–58.
8. Отмахов В.И., Варламова Н.В., Петрова Е.В. Структурно-методологическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 8. С. 15–17.

Информация об авторах:

Отмахов Владимир Ильич, д-р техн. наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Рабцевич Евгения Сергеевна, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: evgenia882-a@mail.ru

Бабенков Денис Евгеньевич, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: denis_babenkov@list.ru

V.I. Otmakhov, E.S. Rabtsevich, D.E. Babenkov

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)

**Optimizing analysis of samples with complicated composition
by inductively coupled plasma mass spectrometry**

Mass spectrometry is one of the most current and evolving methods in analytical chemistry. One of the main problems of this method is spectral interference, which leads to a sharp increase in the detection limits for some elements and decrease of analysis accuracy. The most significant cause of spectral interference is molecular (polyatomic) ions, which are associations of argon ions and their impurities, as well as interactions of the solvent components and matrix with each other, which can show a mass that coincides with the mass of the isotope being identified. The possibility of formation of a large number of polymolecules and the necessity of accounting for it in analysis are presented in this work, using thermodynamic modeling. As model samples for the experiment, standard samples of black shale were used that were created by the Irkutsk Institute of Geochemistry named after A.P. Vinogradov, and modeling was carried out using the program HSC Chemistry. Thermodynamic calculations were carried out on Al and Ba, for example, because these elements can influence identifying rare and rare-earth elements. Temperatures in the calculations varied from 6000 K to 9000 K in increments of 500 K.

One of the methods to account for and eliminate spectral interference is deriving individual equations for mathematical correction. These equations involve introducing two types of coefficients, theoretically and practically based. The first type of coefficients is derived during the transition from one isotope to another by the ratio of their natural prevalence. The second type can be obtained by analyzing pure solutions of the elements studied. On the basis of mathematical calculations that account for the prevalence of isotopes and coefficients that were obtained from the experimental results for each isotope, the individual equations for mathematical correction of interference were derived. The general form of the equations can be presented as:

$$Me^n = Me^n_{\text{measured}} - a \cdot k_{Ar} \cdot Me^m - b \cdot k_o \cdot Me^l - c \cdot k_{Cl} \cdot Me^p - d \cdot k_H \cdot Me^s - e \cdot k_N \cdot Me^t$$

where Me^m , Me^l , Me^p , Me^s , Me^t are isotopes of interference elements; k_{Ar} , k_o , k_{Cl} , k_N , k_H are coefficients that account for contribution of ions with argon, oxygen, chlorine, nitrogen, and hydrogen respectively, and a , b , c , d , e are coefficients that account for the natural prevalence of isotopes.

In conclusion, 32 equations were derived for the following isotopes: Sc⁴⁵, Rb⁸⁵, Sr⁸⁸, Y⁸⁹, Zr⁹⁰, Nb⁹³, Cs¹³³, Ba¹³⁷, La¹³⁹, Ce¹⁴⁰, Pr¹⁴¹, Nd¹⁴⁵, Sm^{147,149}, Eu¹⁵¹, Gd^{158,160}, Tb¹⁵⁹, Dy^{161,163}, Ho¹⁶⁵, Er^{166, 167}, Tm¹⁶⁹, Yb^{171,172}, Lu¹⁷⁵, Hf¹⁷⁸, Ta¹⁸¹, Pb²⁰⁸, Th²³², and U²³⁸.

Key words: *mass spectrometry; inductively coupled plasma; spectral interference; thermodynamic modeling.*

References

1. Pupyshv A.A., Surikov V.T. Mass-spektrometriya s induktivno svyazannoy plasmoy. Obrazovanie ionov. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006. (In Russian)
2. Karandashev V.K., Turanov A. N, Orlova T. A, Lezhnev A.E., Nosenko S.V., Zolotareva N.I., Moskvina I.R. Use of mass spectrometry with inductively coupled plasma method for element analysis of surrounding medium objects. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials.* 2007;73(1):12–22. (In Russian)

3. Pupyshv A.A., Epova E.N. Spektralnye pomehi poliatomnykh ionov v metode mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy. *Analitika i kontrol.* 2001;5(4):335–369. (In Russian)
4. Outokumpu HSC Chemistry® for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1.
5. Pupyshv A.A., Danilova D.A. Termodinamicheskoe modelirovanie dlya atomno-emissonnoy spektroskopii s induktivno svyazannoy plazmoy. Ekaterinburg: UGTU-UPI, 2005:76.
6. Petrov L.L. Standartnye obraztsy khimicheskogo sostava prirodnykh mineralnykh veshchestv : Catalog. Irkutsk, 2006:54.
7. Anoshkina Yu.V., Asochakova E.M., Buharova V.I., Otmakhov V.I., Tishin P.A. Optimizatsiya usloviy probopodgotovki uglerodistykh geologicheskikh porod dlya posleduyushchego analiza metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy. *Analitika i kontrol.* 2013;17(1):47–58.
8. Otmakhov V.I., Varlamova N.V., Petrova E.V. Structural-Methodological Scheme of Developing the Methods for Analysis of Oxide Materials Using Atomic-Emission Spectroscopy. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials.* 2008;74(8):15–17.

Information about authors:

Otmakhov Vladimir I., PhD, Professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Rabtsevich Evgeniya S., Postgraduate student, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: evgenia882-a@mail.ru

Babnikov Denis E., Postgraduate student, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: denis_babnikov@list.ru