



**СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ
ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

**ЧАСТИНА 1
МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ
ПЛАЗМОЮ**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
КАФЕДРА АНАЛІТИЧНОЇ ТА ТОКСИКОЛОГІЧНОЇ ХІМІЇ

**СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ
ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

**ЧАСТИНА 1
МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ
ПЛАЗМОЮ**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
для здобувачів третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти
спеціальності ЕЗ Хімія, ОНП Хімія

ОДЕСА
ОНУ
2025

УДК 544.6:543.42
C714

Укладачі:

Д. В. Снігур, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Жуковецька, доктор філософії, старший викладач кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

М. В. Арабаджи, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри аналітичної та токсикологічної хімії.

Рецензенти:

О. В. Шевченко, доктор хімічних наук, професор, завідувачка кафедри органічної та фармацевтичної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

Т. М. Щербакова, кандидат хімічних наук, доцент, завідувачка кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано вченою радою факультету хімії та фармації
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 7 від 24 квітня 2025 р.*

C714 **Спектральні методи визначення слідових кількостей неорганічних речовин [Електронний ресурс] : електрон. метод. вказівки для здобувачів третього (освіт.-наук.) рівня вищ. освіти спец. ЕЗ Хімія, ОНП Хімія / уклад.: Д. В. Снігур, О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко, М. В. Арабаджи. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2025. – Ч. 1 : Мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою. – 19 с. – 0,7 МБ.**

Пропоновані методичні рекомендації стануть у нагоді при виконанні робіт з дисципліни вільного вибору «Спектральні методи визначення слідових кількостей неорганічних речовин», яка викладається здобувачам вищої освіти третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти спеціальності ЕЗ Хімія факультету хімії та фармації Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

УДК 544.6:543.42

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ІСР-MS: СУТЬ МЕТОДУ І ПРИНЦИП РОБОТИ АПАРАТУ	5
1.1. Розпилювачі	5
1.2. Високочастотна плазма	6
1.3. Інтерфейс	8
1.4. Іонна оптика	9
1.5. Мас-аналізатор	10
2. АНАЛІТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДУ	11
2.1. Аналітичні та метрологічні характеристики	11
2.2. Фоновий спектр	11
2.3. Матричні впливи	13
2.4. Вплив робочих параметрів на аналітичний сигнал	14
3. ІСР ЗІ ЗМІШАНИМИ ГАЗАМИ	16
ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДО ПІДСУМКОВОГО КОНТРОЛЮ	17
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	18

ВСТУП

У 1962 році в якості джерела спектрального збудження для атомно-емісійної спектроскопії (АЕС) (нині часто називають оптично-емісійною спектроскопією – ОЕС) був запропонований безелектродний високочастотний індуктивний розряд в аргоні, який зараз називають індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP). До середини 1980-х років метод ICP-AES/ICP-OES був одним з найбільш чутливих, ефективних та масових методів аналітичної хімії. Досить тривалий період розвитку обумовлений удосконаленням пальника, високочастотного (ВЧ) генератора і системи реєстрації аналітичного сигналу, що в кінцевому підсумку дозволило знизити межі виявлення (LOD) на 3–5 порядків (до 0,1–100 мкг/мл), підвищити точність визначень і значно спростити техніку вимірювань.

Мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) характеризується вибуховим періодом розвитку, тобто дуже коротким часом з моменту появи перших робіт до випуску перших комерційних приладів з вражаючими аналітичними характеристиками. Область застосування цього методу неухильно розширюється, в той же час спостерігається практично експоненціальне зростання числа публікацій з даного питання.

В даний час ICP-MS є одним з методів елементного та ізотопного аналізу, котрий найбільш швидко розвивається. Такі переваги методу, як точність, багатоелементність, низькі LOD, широкий лінійний динамічний діапазон, високий ступінь автоматизації методу забезпечують його застосування в різних областях науки, виробництва, охорони природи і т. д.

1. ICP-MS: СУТЬ МЕТОДУ І ПРИНЦИП РОБОТИ АПАРАТУ

Основними блоками ICP-MS спектрометру:

1. Пристрій для введення зразка – найчастіше тут використовується системи розпилювачів (небулайзерів), які є аналогічними до ICP-OES;
2. Плазмовий пальник;
3. Інтерфейс, що складається з двох металевих конусів;
4. Система іонних лінз фокусування іонного потоку;
5. Квадрупольний мас-аналізатор, що виділяє іони із заданим відношенням маси m_i до заряду z (m_i/z) від загального потоку іонів у заданий момент часу;
6. Іонний детектор.

Зазвичай досліджуваній розчин вводять у вигляді аерозолу в центральний канал плазмового шлейфу. У плазмі більшість сполук дисоціює, а атоми іонізуються. Іони потрапляють у вакуумну камеру, де після фокусування іонно-оптичною системою і поділу за масою (m/z) за допомогою квадрупольного мас-аналізатора детектуються.

Розглянемо докладніше роботу та особливості окремих вузлів приладу.

1.1. Розпилювачі

Першим кроком в аналізі будь-якого зразка за допомогою ICP-MS є введення його в пальник. Введення зразка в рідкому стані дає значні переваги: однорідність розчинів, високу стабільність подачі зразка, простоту підготовки зразків. Як правило, рекомендується метод введення зразка в ІЗП за допомогою пневматичних розпилювачів концентричного або кутового типу. В обох типах розпилювачів для збільшення лінійної швидкості газу використовуються тонкі капіляри, так як плазма стабільно функціонує при відносно малих розбризкуваних потоках газу (не більше 1,3–1,5 л/хв), що значно менше, ніж при полум'яній фотометрії або атомно-абсорбційній спектрометрії (6–10 л/хв). Підвищення стійкості роботи розпилювачів досягається за рахунок примусової подачі розчину за допомогою перистальтичного насоса.

Дія перехресно-потоків розпилювачів заснована на принципі пульверизатора, коли потік газу (аргону), що розпорошує зразок через горизонтальний капіляр діаметром $\sim 0,3$ мм, проходить над верхнім зрізом вертикально розташованого пробовідбірного капіляра діаметром $\sim 0,25$ мм.

Розпилювач типу «Mainhard» являє собою розпилювач концентричного типу. Висока ймовірність засолення є основним недоліком таких розпилювачів. Для аналізу з використанням даних пневматичних розпилювачів необхідно

2–10 мл розчину. Пневматичні розпилювачі є найзручнішими, але не найефективнішими пристроями. Основна маса розпиленого розчину зразка (~ 98 %), представлена аерозольними частинками великого діаметру, залишається в камері конденсації і стікає в дренаж. Тому ефективність використання пневматичного розпилення не перевищує 1,5–2,5 %.

Для приготування аерозолів з використанням ультразвуку зразки розпилюють за допомогою ультразвукового випромінювача, що працює на частоті в кілька МГц. Отриманий аерозоль має значно меншу дисперсність (середній розмір крапель 2–5 мкм), ніж у випадку з вищеописаними пневматичними розпилювачами, а тому подається в плазму зі швидкістю на порядок більшою без відповідного збільшення газового потоку.

Пневматичний розпилювач з безпосереднім упорскуванням (DIN) подає аерозоль безпосередньо в центральний канал плазми за допомогою потоку газу під високим тиском без використання розпилювача. Перевагою DIN є можливість аналізу дуже малих кількостей зразків і фактична відсутність ефекту пам'яті, тобто елементи типу Hg, які дуже погано відмиваються, можна легко виявити за допомогою ICP MS в даному випадку .

Мікроконцентричний розпилювач використовується для аналізу невеликих об'ємів зразків. Це тонкий капілярний пневматичний розпилювач, який забезпечує високий тиск при подачі зразка.

1.2. Високочастотна плазма

Отриманий за допомогою розпилювача аерозоль подається струменем газу системою, аналогічною тій, що використовуються в ICP-OES. Пальник являє собою збірку з трьох кварцових трубок (рис. 1).

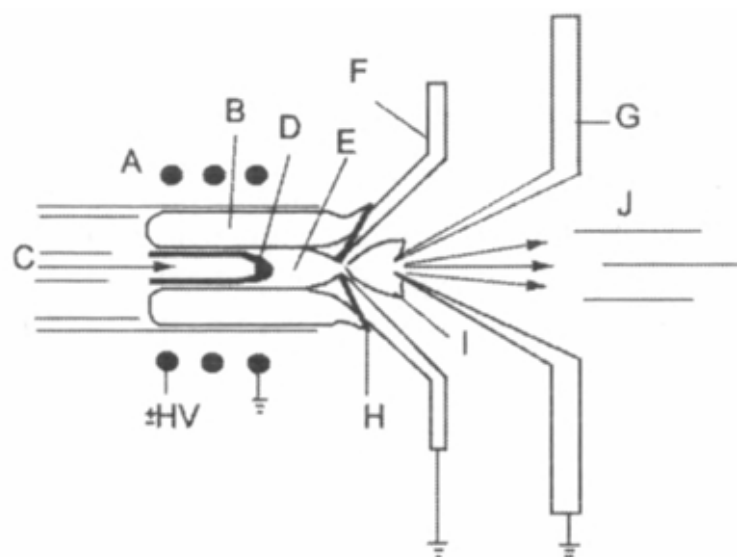


Рис. 1. Будова пальника

Відкритий кінець пальника оточений котушкою індуктивності (декількома витками мідної трубки, що охолоджується водою або газом), на яку подається напруга від ВЧ генератора. Після примусової іонізації робочого газу (Ar) за допомогою додаткового ВЧ іскрового розряду утворюються первинні електрони. Магнітне поле, індуковане ВЧ-генератором, змушує первинні електрони обертатися замкнутими круговими траекторіями всередині кварцового пальника, тобто індукується вихрове електричне поле. Його силові лінії являють собою замкнуті кола, концентричні з витками індуктора. Вихровий струм електронів іонізує нові порції аргону, що надходить, і нагріває газ, що призводить до його додаткової іонізації. При сильному газопотоці і великій потужності ВЧ-генератора миттєво утворюється самопідтримувана аргонна плазма у вигляді тора (плазмоїда), температура в якому досягає 10000К. Витрата плазмоутворюючого газу, що подається по зовнішній трубці, зазвичай становить 15–20 л/хв; проміжна витрата газу (подається між середньою та зовнішньою трубками) – 1 л/хв або менше. Витрата газу при розпиленні розчину і транспортуванні аерозолу становить 0,6–1,2 л/хв. Аерозоль зразку в потоці розпилювального газу через центральну трубку проходить через внутрішній канал тора через високотемпературну зону плазмоїда, утворюючи так звану «зону первинного випаровування» (D, рис. 1). У цій зоні відбувається десольватація крапель аерозолу, випаровування, дисоціація, певною мірою іонізація атомів. Безпосередньо до цієї зони примикає аналітична зона (E), в якій випромінюються іонні лінії, і елементи зразка знаходяться в основному у вигляді іонів. Температура цієї зони зазвичай становить 6000–8000К. І, нарешті, периферична частина плазми (хвіст), температура в якій значно нижче. Важливо відзначити, що плазмовий факел має досить великий температурний градієнт як по діаметру, так і по довжині. Тому при подальшому розгляді процесів в плазмі необхідно оперувати деякими середніми значеннями температур, характерними для даної локальної плазмової зони. Частина плазми, яка подається в мас-спектрометр за допомогою інтерфейсу з ділянки аналітичної зони, розташованої на відстані 2–3 мм від кінця первинної зони. Іншими важливими компонентами плазми є водень і кисень, які утворюються при дисоціації (розпиленні) молекул води (розчинник), що надходять в плазму в основному з крапель аерозолу і, приблизно в п'ятій частині, у вигляді парів з камери розпилювача. Ступінь іонізації атомів H і O також мала (~ 0,1), отже можна припустити, що плазма майже на 85–99 % складається з атомарного аргону, решта – атомарні H і O (в разі введення водного аерозолу).

Умови в аналітичній зоні ICP сприятливі для утворення простих однозарядних іонів більшості елементів періодичної системи. Для ~ 60 елементів з потенціалом іонізації менше 8 еВ іонізація спостерігається з ефективністю

90–100 %. Навіть металоїди і неметали, для яких потенціали іонізації становлять 8–10 еВ, іонізуються досить великою мірою (As – 52 %, В – 58 %, І – 29 %, Р – 33 %, S – 4 %, Se – 33 %, S – 33 %, S – 33 %, Si – 85 %, Те – 66 %). Ступінь іонізації падає нижче 10 % для елементів з потенціалом іонізації понад 11 еВ (Br – 5 %, С – 5 %) і до 1 % – при потенціалі іонізації вище 13 еВ (Cl – 0,9 %, N – 0,1 %). У ICP-MS практично не виявляються тільки сім елементів: He, H, F, N, Ne, O і Ar: аргон як основний компонент плазми, H і O компоненти розчинника, азот надходить в плазму з повітря, а F, He і Ne мають потенціали іонізації більше, ніж аргон.

1.3. Інтерфейс

ICP є ефективним джерелом переважно однозарядних іонів більшості елементів. Проблема полягає в тому, що плазма працює при атмосферному тиску, в той час як мас-спектр вимагає високого вакууму для відділення і виявлення іонів. Це вирішується поділом двох зон. Розробка і вдосконалення інтерфейсу інжекції іонів виявилось визначальним у створенні ICP-MS. Функція інтерфейсу полягає в тому, щоб оголити частину плазми разом з іонами всередині вакуумної системи і передати в вакуумну область якомога більше потоку. Це проводиться за допомогою металевих водоохолоджуваних конусів (пробовідбірник і скімер) з отворами діаметром ~ 1 мм. Скімер розміщують позаду пробовідбірника на відстані ~ 7 мм. Не заходячи в тонкощі процесів транспорту іонів через інтерфейс, відзначимо наступні особливості інтерфейсу.

1. Пробовідбірник з отвором захоплює потік газу плазми діаметром ~ 8 мм, що забезпечує об'ємну витрату газу ~ 2 л/хв.
2. Адіабатично розширюючись в область низького тиску, газовий потік за отвором пробовідбірника перетворюється в надзвуковий струмінь, і його температура, що характеризує хаотичний тепловий рух, знижується.
3. Оскільки іони, що утворилися в ICP, знаходяться в потоці, що складається в основному з атомів аргону, вони мають однакову швидкість. Відстань між скімером і пробовідбірником (~ 7 мм) атоми і іони проходять в ~ 3 мкс.
4. Максимальна інтенсивність аналітичного сигналу досягається розміщенням кінця пробовідбірника на відстані 1–2 мм від кінця нормальної зони випромінювання (10–15 мм від останнього витка котушки індуктивності).
5. Скімер дозволяє входити в мас-спектрометр тільки центральній частині надзвукового газового струменя: приблизно 1 % потоку, що надходить в пробовідбірник.

6. На поверхні скімера і пробовідбірника відбувається досить інтенсивне відкладення солей компонентів зразка, що вимагає регулярного чищення інтерфейсних конусів.
7. Численні зіткнення компонентів газового потоку з металевими поверхнями пробовідбірника і скімера, а також між собою в тонкому шарі «оболонки» біля отворів є основними причинами появи багатоатомних частинок (молекулярних іонів, включаючи оксиди і гідриди) і двозарядних іонів деяких елементів.

По суті, інтерфейс є високочутливим приладом для вивчення топографії плазми, і будь-які просторові зміни положення пробовідбірника в плазмі, які пов'язані, наприклад, зі зміною швидкості або витрати газових потоків і відповідною зміною зони з максимальною концентрацією виявлених іонів щодо пробовідбірника, призводять до значної зміни величини аналітичного сигналу.

Швидке осадження речовини і інтенсивний контакт з високотемпературним газом обмежують термін служби пробовідбірника і скімера. Бажано, щоб іони пробовідбірника і скімерного матеріалу не з'являлися в спектрі. Механічно легко оброблюваний нікель, що має хорошу теплопровідність і температурну стабільність є досить сприятливий для використання. Поряд з нікелем для виготовлення антикорозійних конусів використовують також нержавіючу сталь, платину і мідь.

1.4. Іонна оптика

Система іонних лінз використовується для збору, фокусування та направлення іонного пучка з області інтерфейсу до мас-аналізатора. У більшості приладів іонне фокусування виконується за допомогою пристроїв, що складаються з декількох електродів з регульованою на них напругою. обов'язковими компонентами іонної оптики є антифотонна лінза, яка забезпечує ефективний екрануючий захист детектора від випромінювання плазми, і лінза-«екстрактор», на яку подається негативна напруга (-100 ÷ -200 В).

Після інтерфейсу квазінейтральний газовий потік з майже однаковою електронною та іонною щільністю, що надходить в область низького тиску (друга вакуумна камера), перетворюється на потік нейтральних атомів і позитивних іонів, оскільки електрони розсіюються дуже швидко через високу рухливість. У зв'язку з високою щільністю частинок в потоці іонний пучок сильно розширюється, причому ступінь розширення тим більше, чим менше кінетична енергія іонів, тобто чим меншою є маса іона. Особливо сильний цей ефект при введенні в плазму високих концентрацій матричних елементів, так як

в цьому випадку іонний струм збільшується. З метою підвищення ефективності перенесення іонів на детектор (а отже, і для поліпшення меж виявлення) були запропоновані різні зміни в конструкції іонної оптики. Якщо в системі є велика кількість матричних іонів, вони можуть фізично «виштовхнути» іони аналіту з пучка іонів. Це проявляється у вигляді загасання сигналу аналізованих іонів і є результатом того, що при наявності матриці кількість аналізованих іонів, що надходять в детектор, зменшується.

Для підвищення чутливості та зменшення впливу матриці була запропонована система лінз з динамічним скануванням, яка має такі особливості:

- 1) вузьку енергетичну зону для проходження іонів, можливість автоматичного регулювання напрямку лінзи в процесі виявлення іонів різної маси, зменшення числа іонів матриці;
- 2) розподіл енергії іонів, що надходять в квадруполь, незначний, що забезпечує високу роздільну здатність.

1.5. Мас-аналізатор

В якості мас-аналізаторів використовуються в основному аналізатори квадрупольного типу, вперше запропоновані в 1953 році. Такі аналізатори відрізняються простою конструкцією, малими габаритами, високою ефективністю пропускання реєстрованих іонів, забезпечують хороші аналітичні характеристики при малому вакуумі (до $\sim 7 \cdot 10^{-1}$ Па), а також високу швидкість сканування. Квадруполь складається з чотирьох паралельних циліндричних або гіперболічних в поперечному перерізі електродів, з'єднаних по діагоналі, на які накладається потенціал. Під впливом електричного поля чотиріполюсного конденсатора іони отримують додаткове прискорення і здійснюють коливальні рухи з різною амплітудою, що залежать від маси іона при заданому співвідношенні U/V . Тільки іони з певним значенням m/z , які отримують найменше прискорення, коливаються з обмеженою амплітудою навколо осі системи і проходять через аналізатор. Решта іонів потрапляють на стрижні квадруполя і нейтралізуються. Іони з певним значенням m/z проходять мас-аналіз і відхиляються на детектор. Для розширення лінійного динамічного діапазону використовуються одночасно два режими роботи детектора – імпульсний і аналоговий. Високий рівень сигналу автоматично вимірюється в аналоговому режимі, а низький рівень автоматично вимірюється в режимі підрахунку імпульсів.

2. АНАЛІТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДУ

2.1. Аналітичні та метрологічні характеристики

Як уже зазначалося, метод ICP-MS у звичайному варіанті при аналізі розчинів забезпечує дуже низький LOD для більшості елементів на рівні $\cong 10^{-3} \div 10^{-2}$ мкг/мл ($10^{-9} \div 10^{-10}$ % у розчині), що на 1–3 порядки менше, ніж у методі ICP-OES. Величини LOD в методі ICP-MS закономірно поліпшується зі збільшенням атомної маси нукліда. Такі елементи як Ca, S, C мають найкращі межі виявлення в методі ICP-OES (рис. 4b), а Ba, Sr, Fe, K і Mg мають найкращі межі виявлення в атомно-абсорбційній спектроскопії з електротермічною атомізацією. Похибка визначення в методі ICP-MS для кількісних визначень зазвичай становить 1–5 %.

Однак при використанні методу ICP-MS на практиці необхідно враховувати особливості методу, зокрема, можливість ізобаричних і багатоатомних накладень, вплив матриці і експлуатаційних параметрів, що може істотно погіршити метрологічні характеристики методу. Високі вмісти елементів з попередніх зразків можуть призвести до відкладення солей на пробовідбірнику, інтерфейсі та розпилювачі. Для усунення ефекту пам'яті потрібне більш тривале і ретельне промивання системи.

2.2. Фоновий спектр

Фоновий спектр складається з:

- 1) розсіяних електронів, атомів і власного шуму детектора;
- 2) лінії плазмових компонентів, реактивів і розчинників.

Фонові спектри в ICP-MS відносно прості. Знання особливостей цих спектрів необхідне для розпізнавання потенційних перешкод (ізобаричних і багатоатомних) спектральних накладень. Фонові спектри представлені в основному іонами Ar, O, N і H та їх молекулярними і кластерними іонами.

Максимальна інтенсивність – $^{40}\text{Ar}^+$ та $^{40}\text{ArH}^+$. Величина їх піків пропорційна вмісту ізотопів з відповідним масовим числом (наприклад, ^{40}Ca і ^{41}K) $\sim 0,1$ мг/мл. Далі піки O^+ , OH^+ і OH^{2+} спостерігаються з дещо меншою інтенсивністю. Пік $^{16}\text{O}^{2+}$ відповідає $\sim 1,5$ мкг/мл сірки. $^{40}\text{Ar}_2^+$, інтенсивність якого еквівалентна концентрації ізотопів відповідних мас $\sim 0,5$ мкг/мл. Інтенсивність іонів N_2^+ , NO^+ ($m_i=30$), O_2H^+ (33), $^{38}\text{Ar}^+$, ArH^+ (39), $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ майже на порядок нижче. Ще меншу інтенсивність мають такі молекулярні іони як NH^+ , NOH^+ , $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, ArC^+ , ArN^+ , $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ та інші.

Найгіршим варіантом є накладання сигналів частинок (і їх комбінацій) $^{16}\text{O}_2^+$ і $^{40}\text{Ar}^+$ на сигнали основних ізотопів $^{32}\text{S}^+$ і $^{40}\text{Ca}^+$ відповідно. Менш інтенсивні іони $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ і $^{40}\text{Ar}_2^+$ слід враховувати і компенсувати при визначенні слідових кількостей ^{56}Fe і ^{80}Se . Аналогічна ситуація відбувається і для іонів, що утворюються в присутності кислот, таких як ArN^+ , ClO^+ , ArCl^+ , SO^+ і SO_2^+ . Необхідно враховувати можливість спектральної інтерференції від інших кислот і реагентів, що використовуються при розчиненні і пробопідготовці. Отже, стандартні розчини повинні містити ті ж концентрації кислот та інших реагентів, що і аналіт.

З точки зору зменшення можливих перекривань краще застосувати нітратну кислоту (норма 1 %), хоча її великі концентрації збільшують інтенсивність сигналів $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ і $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$, що накладаються на $^{55}\text{Mn}^+$, який не має інших ізотопів. Сульфатна кислота дає інтенсивний сигнал при $m/z = 48$ ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}$), який накладається на основний ізотоп ^{48}Ti . Хлоридна кислота сприяє формуванню сигналів від частинок ArCl^+ і ClO^+ , які накладаються на сигнали ізотопів $^{51}\text{V}^+$ і $^{75}\text{As}^+$.

Крім суперпозиції фонових іонів, можливі ізобаричні і багатоатомні накладення, що виникають з ряду джерел, в тому числі іонів інших елементів, присутніх в зразку, продуктів їх взаємодії з плазмовим газом, утворення оксидів і двозаряджених іонів. В цілому необхідно враховувати і коригувати аналітичні сигнали на предмет можливих перекривань фонових іонів. Ця процедура забезпечується програмним забезпеченням у всіх пристроях ICP-MS. Однак в будь-якому випадку погіршується як LOD, так і точність вимірювань.

У багатьох задачах використання інших ізотопів може вирішити проблему перекривань, але це неможливо для моноізотопних елементів і не завжди допомагає навіть для елементів, що мають кілька ізотопів. Наприклад, у разі визначення слідових кількостей Cd (має 8 ізотопів) у присутності великої кількості Mo (7 ізотопів), який міститься в багатьох сплавах, кожен пік MoO накладається на лінію Cd за винятком ^{106}Cd , поширеність якого становить лише 1,22 %. При розділенні ^{39}K , ^{40}Ca і ^{56}Fe виникає проблема накладення з AgH^+ , Ar^+ і ArO^+ відповідно. Очевидно, що задачу суперпозиції піків можна вирішити, використовуючи мас-спектрометр високої роздільної здатності з магнітним сектором. Такі системи здатні подолати ізобаричні і багатоатомні накладення на сигнали ізотопів аналізованих елементів.

2.3. Матричні впливи

У методі ICP-MS навіть при відносно низькій концентрації зразка в аналізованому розчині (на рівні 0,1–1 г/л) спостерігається досить сильне пригнічення аналітичного сигналу, так званий «ефект матриці»:

1. Ступінь впливу матриці визначається абсолютним вмістом базової складової, але не співвідношенням концентрацій матриці і елемента, що підлягає визначенню. При розведенні розчину величина ефекту зменшується.
2. Легко іонізуються елементи (Na, K, Li та ін.) При їх вмісті більше 0,01–0,1 М вони можуть значно знижувати ступінь іонізації елементів, що визначаються. Матриці, які містять елементи із середнім і високим потенціалом іонізації також можуть знижувати ступінь іонізації аналіту, але при значно більшій їх концентрації.
3. Зі збільшенням атомної маси матричного елемента ступінь пригнічення сигналу аналіту зростає, причому тим більше, чим меншою є атомна маса аналіту.
4. Застосування ультразвукового розпилювача збільшує матричні ефекти, що пов'язано з більш високим ККД розпилювача і, як наслідок, збільшенням кількості елементів матриці, що надходять в плазму.
5. Ефект матриці в ICP-MS більш значний, ніж в ICP-OES. Це можна пояснити тим, що:
 - у формуванні сигналу в ICP-MS бере участь значно менший обсяг плазми, і навіть невеликі просторові зміни температури і щільності атомів і іонів можуть призвести до помітної зміни сигналу;
 - збільшення загальної концентрації іонів при введенні досить великої кількості матричного елемента збільшує іонний струм в пробовідбірнику і скімері, призводить до збільшення об'ємного заряду в іонному пучку і збільшення втрат іонів за рахунок їх витіснення з пучка позитивних іонів в дрейфовому полі іонних лінз, тобто в просторі між скімером і квадруполем.
6. Мінеральні кислоти з концентрацією вище 2 % викликають пригнічення сигналу. При їх концентрації 1 моль/л зниження сигналу становить: для H_3PO_4 ~ 45 %, HCl і H_2SO_4 ~ 37 %, HNO_3 ~ 27 %. Органічні кислоти викликають значне посилення сигналу.
7. Фізичні властивості аналізованих розчинів, такі як в'язкість, густина і поверхневий натяг, впливають на швидкість і процес утворення аерозолію.

Для корекції матричного ефекту ефективним є використання внутрішнього стандарту, причому в якості таких елементів необхідно вибирати ті, які відсутні в зразку (або не визначені) і, по можливості, вони повинні мати близькі маси і потенціали іонізації з елементами, що визначаються.

Радикальним методом усунення ефекту матриці є, звичайно ж, попереднє видалення матриці. У ряді досліджень використовувалося введення зразка в плазму після її відділення методом хроматографії.

Більшість найбільш серйозних багатоатомних накладень в ICP-MS викликані іонами, що містять кисень в поєднанні з елементами, присутніми в плазмовому газі (Ar), що надходить з повітря, і кислот, що використовуються при розчиненні зразка і знаходяться в самому зразку. Оскільки вода є основним джерелом кисню при введенні водних джерел, то значне поліпшення можна отримати при використанні альтернативних методів введення проби: електротермічного випаровування, лазерної абляції, дугового диспергування і розкладання твердих речовин, отримання гідридів. Ці методи введення проби повністю усувають або зменшують кількість розчинника, що вводиться в плазму, а, отже, зменшують охолодження плазми, зменшують ймовірність перекирівань.

2.4. Вплив робочих параметрів на аналітичний сигнал

Аналітичний сигнал в ICP-MS істотно залежить від деяких робочих параметрів, таких як витрата розпилювального газу і потік проби, положення інтерфейсу в плазмі, потужність генератора, витрата і склад плазмоутворюючого і охолоджуючого газів, а також склад зразка. Загальні закономірності узагальнені нижче.

1. Швидкість потоку розпилювального газу є досить критичним фактором, що визначає величину аналітичного сигналу в ICP-MS. Зміна швидкості газового потоку не тільки призводить до значних змін швидкості генерації аерозолу, швидкості його подачі в пальник, відстані від нормальної зони випромінювання до зони відбору проб і, в кінцевому рахунку, концентрації елементів і матриці в плазмі, але і змінює рівень «шуму», створюваного розпилювачем, процес випаровування аерозолу, коливання плазми. Зокрема, відзначено, що при збільшенні витрати зразка з 0,73 до 1,0 мл/хв кінетична енергія всіх іонів збільшується на ~2 еВ. Однак в при збільшенні витрати газу з 0,7 до 1,3 л/хв відзначено зниження газокінетичної температури з 6800 К до 3300 К, а, відповідно, зменшення кінетичної енергії на ~0,8 еВ.
2. При збільшенні потужності підвищується температура плазми, що призводить до зменшення частки оксидних іонів MO^+ (в тому числі оксидів

аналітів), збільшується ступінь іонізації важкоіонізуємих елементів. Слід нагадати, що поява оксидів і подвійно заряджених іонів в спектрі пов'язана не тільки з процесами в плазмі, але і з процесами зіткнень атомів і іонів на поверхні пробовідбірника і скімера. Зазвичай оптимальне значення потужності плазми становить 1100–1300 Вт.

3. Положення інтерфейсу (глибина забору проби) сильно впливає на величину аналітичного сигналу. За рахунок збільшення глибини дискретизації (тобто переміщення пробовідбірника від котушки індуктивності) максимальна інтенсивність досягається при більшому значенні потоку зразка. По суті, положення пробовідбірника (відраховується від останнього обороту котушки індуктивності) дозволяє виміряти склад певної плазмової зони, тобто її топографію. У більшості приладів ICP-MS ця величина становить 7–15 мм, при цьому значення аналітичного сигналу є максимальним при певній потужності і фіксованому потоці дискретизації.

На практиці рекомендується проводити щоденне тестування приладу з використанням розчину, що містить Mg, Ce, Ba і Rh. За рахунок зміни параметрів приладу досягається мінімальний рівень вмісту оксидів і двозаряджених іонів (співвідношення $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ \leq 0,03\%$, $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+ \leq 0,06\%$), максимальне значення аналітичних сигналів Mg і Rh і їх відтворюваність не гірше 2 %.

В цілому вплив експлуатаційних (інструментальних) параметрів можна пояснити зміною температури зони відбору проб і концентрації в ній нуклідів аналіту. Наприклад, збільшення швидкості розпилювального газу і, відповідно, збільшення потоку проби, зменшення потужності плазми, підвищення температури конденсаційної камери знижує температуру плазми. При цьому відстань від кінця первинної зони (зони випаровування, дисоціації і розпилення елементів зразка) до точки дискретизація (конус пробовідбірника), що призводить до зміни ступеня втрати атомів і іонів внаслідок дифузії і, отже, змінюється щільність іонів аналіту в зоні відбору проб. Оскільки швидкість дифузії залежить не тільки від температури, але і обернено пропорційна $m_i^{1/2}$, цей фактор більш значущий для легких нуклідів, ніж для важких.

В цілому слід зазначити, що варіації інструментальних параметрів істотно впливають на концентрацію аналіту в аналітичній зоні (зоні відбору проб), а отже, і на аналітичні характеристики методу. Тому необхідно приділяти особливу увагу підтримці стабільності робочих параметрів.

3. ICP-MS ЗІ ЗМІШАНИМИ ГАЗАМИ

Хоча ICP-MS майже завжди використовує аргон для генерації плазми є дані про ICP зі змішаними газами. В якості добавок до аргону використовуються: кисень, азот і гелій. Області застосування змішаних газів різноманітні: поліпшення параметрів детектування, точності, поліпшення або модифікація спектральних характеристик фону, зменшення впливу матриці, збільшення або зниження потужності плазми.

Оскільки енергія іонізації He (24,6 eV) значно вище, ніж у аргону (15,76 eV), то використання He-ICP в якості джерела іонів мас-спектра, в принципі, підвищує ступінь іонізації всіх елементів, особливо неметалів, які мають високу енергію іонізації. Спектр He-ICP після 40 а. о. м. без фонових піків, на відміну від аргонових піків ICP.

Великий інтерес представляють змішані плазми Ar-N₂. Додавання азоту в зовнішній газовий потік значно підвищує аналітичний сигнал і знижує інтенсивність сигналів деяких молекулярних частинок (оксидів, фонових частинок). Збільшення аналітичного сигналу в N₂-Ar ICP-MS для елементів з низьким потенціалом іонізації і високою схильністю до окислення можна пояснити зменшенням утворення оксидів. Це може відбуватися двома шляхами. Оскільки азот може знижувати рівень оксидів, його використання в складі центрального потоку може бути ефективним при визначенні деяких іонів. Ефект від додавання повітря в зовнішній потік по суті ідентичний ефекту від додавання азоту.

Отже, ICP-MS дозволяє швидко і зручно визначати більшість елементів періодичної системи. Привабливими рисами методу є: низький LOD, високий лінійний динамічний діапазон, багатоелементність і чутливість, селективність, швидкість виконання і можливість отримання інформації про ізотопне співвідношення. Удосконалення мас-спектрометрів здійснюється в різних напрямках, зокрема це поліпшення інтерфейсу, іонної оптики тощо.

ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДО ПІДСУМКОВОГО КОНТРОЛЮ

1. Поясніть принцип утворення іонів в індуктивно-зв'язаній плазмі та опишіть основні етапи іонізації зразка.
2. У чому полягає перевага ICP-MS перед атомно-абсорбційною спектроскопією при визначенні слідових кількостей елементів?
3. Як впливає матриця зразка на результати ICP-MS аналізу? Наведіть приклади.
4. опишіть будову та принцип дії квадрупольного мас-аналізатора.
5. Яке значення має використання внутрішніх стандартів у ICP-MS та як їх правильно обрати?
6. Які методи калібрування застосовують в ICP-MS?
7. опишіть механізм розпилення зразка у небулайзері та його вплив на ефективність аналізу.
8. Які типи небулайзерів використовуються у ICP-MS та в чому їхні особливості?
9. Як відбувається розділення іонів за масою у квадруполі?
10. Які джерела похибок можливі у ICP-MS та як їх мінімізувати?
11. Які переваги та недоліки має використання плазми на аргоні у ICP-MS?
12. Яким чином оцінюється межа виявлення (LOD) в ICP-MS?
13. Як відбувається ідентифікація ізотопів за допомогою ICP-MS?
14. Як впливає склад кислотного середовища на результати аналізу в ICP-MS?
15. Як вибір матеріалу для конусів (sample та skimmer) може впливати на результати вимірювань?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Wilschefski, S. C., & Baxter, M. R. (2019). Inductively coupled plasma mass spectrometry: Introduction to analytical aspects. *The Clinical Biochemist Reviews*, 40(3), 115–133. DOI: [10.33176/AACB-19-00024](https://doi.org/10.33176/AACB-19-00024)
2. Thomas R. *Practical Guide to ICP-MS and Other Atomic Spectroscopy Techniques: A Tutorial for Beginners*. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2023. – 460 p.
3. Vanhaecke F., Todolí, J. L., Schlemmer, G., & Hinds, M. W. *Elemental Analysis: ICP-MS, ICP-OES, AAS, XRF*. Berlin: De Gruyter, 2025. – 470 p.
4. Svanberg S. *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications*. 5th ed. Cham: Springer, 2022.- 686 p.
5. Fisher A. *Atomic Spectrometric Methods of Analysis*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2025. – 206 p.

Навчальне видання

**СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ
ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

**ЧАСТИНА 1
МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ
ПЛАЗМОЮ**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

для здобувачів третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти
спеціальності ЕЗ Хімія, ОНП Хімія

Електронне практичне видання

Укладачі:

**Снігур Денис Васильович
Жуковецька Олена Михайлівна
Гузенко Олена Михайлівна
Арабаджи Михайло Вячеславович**

В авторській редакції

Затв. авт. 30.10.2025. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням
для читання файлів формату PDF.
Обсяг 0,7 МБ. Зам. № 2962.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua