

Влияние плотности плазмы на степень подавления сигналов аналитов в ICP-MS

© Т.К. Нурубейли

Институт физики НАН Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан
e-mail: kamilnuri@rambler.ru

Поступило в Редакцию 7 февраля 2020 г.
В окончательной редакции 3 марта 2020 г.
Принято к публикации 16 июня 2020 г.

Рассмотрены возможные влияния ионизационных явлений на аналитический сигнал в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с высокотемпературным источником ионов. Рассчитаны и экспериментально определены зависимости степени подавления ионных сигналов от концентрации электронов для ионов матричных и примесных элементов. Показано, что степень подавления сигналов достаточно сильно зависит от концентрации электронов в аналитической зоне в присутствии матричных элементов с различными по величине первыми потенциалами ионизации. На примере масс-спектрометра ICP-MS (Agilent Technologies) изучены влияния мощности индуктивной плазмы и скорости распылительного аргона на чувствительность масс-спектрометра. Результаты эксперимента показали, что причины подавления сигналов аналитов на выходе, по-видимому, связаны с ионно-электронной рекомбинацией ионов (как матричных, так и примесных) в области плазмы.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, матричный эффект, рекомбинация ионов, концентрация электронов, подавление ионных сигналов.

DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50121.46-20

Введение

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) в настоящее время является одним из основных многоэлементных методов анализа различных веществ. Уже через несколько лет после введения ICP-MS в аналитическую практику было установлено, что метод имеет ограничения, связанные со спектральными и неспектральными матричными эффектами [1], которые уменьшают количество определяемых элементов и увеличивают их предел обнаружения.

Под спектральными интерференциями понимают взаимное наложение в масс-спектре сигналов различных ионов с примерно одинаковым значением отношения массы к заряду (m/q). За годы развития ICP-MS достигнут значительный прогресс в устранении спектральных наложений [2]. Значительно хуже обстоят дела с устранением неспектрального матричного эффекта, под которым понимается ряд явлений, приводящих к подавлению (усилению) сигнала аналита в присутствии матричного элемента (элементов растворителя или внутреннего стандарта). Причины проявления матричного эффекта к настоящему времени достаточно хорошо изучены, предложен ряд способов его учета и снижения [3]. Однако следует отметить, что, несмотря на тридцать лет развития ICP-MS, в методе по-прежнему действуют ограничения по содержанию матрицы в анализируемом растворе на уровне 0.05–0.2 mass.% в зависимости от природы матричного элемента. Известными причинами таких явлений являются сильная ионизация многих

элементов периодической системы, а также изменение эффективности транспортировки ионов аналитов за счет сильных полей пространственного заряда в ионном пучке [4].

Большинство встречающихся в литературе экспериментальных данных о матричных ионизационных явлениях в ICP-MS представляют собой чаще всего отрывочные сведения о степени подавления $\gamma(A_n)_{M_i}$ ионного сигнала A_n для одного, реже нескольких, определяемых элементов и одного матричного M_i , как правило, легкоионизируемого. За степень подавления ионного сигнала $\gamma(A_n)_{M_i}$ принимали соотношение его сигналов в присутствии (нижний индекс — M_i) и в отсутствии (H_2O) матричных элементов [5]:

$$\gamma(A_n)_{M_i} = S(A_n^+)_{M_i} / S(A_n^+)_{H_2O}. \quad (1)$$

Вообще подавление сигналов аналитов объясняется наличием в составе матричных элементов (калибровочных и внутренних стандартов) атомов с первым потенциалом ионизации $\phi_i^+ < 4.33\text{--}8.33\text{ eV}$ [5], т.е. легкоионизируемых элементов. В настоящее время считается, что эффект подавления ионного сигнала в методе ICP-MS увеличивается прямо пропорционально массе матричного иона [4].

На основании литературных данных можно сделать следующие выводы. Наиболее сильные ионизационные влияния в ICP-MS оказывают легкоионизируемые элементы при их концентрации в анализируемом растворе выше 0.01–0.1 М. Матричные элементы с высоким потенциалом ионизации также могут подавлять ионизацию

примесных элементов, если присутствуют в достаточном количестве [6,7].

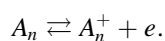
Не прослеживается отчетливой связи потенциала ионизации атомов определяемого элемента со степенью ионизационных влияний. В работе [8] даже утверждается, что значение $\gamma(A_n)_{M_i}$ связано с массой определяемого иона, в то время как взаимосвязь с φ_i^+ не проявляется. Степень потери аналита в процессе транспортировки ионного пучка, вероятно, обратно пропорционально массе ионов аналита, и вызывает более серьезные воздействия при меньших массах.

Настоящая работа посвящена рассмотрению влияния ионизационных процессов в плазме индуктивно связанного разряда на подавление аналитических сигналов в методе ICP-MS. При этом следует иметь в виду, что центральная (аналитическая) зона находится на оси индуктивного разряда, в которую вводится пробосодержащий аэрозоль, и из нее идет отбор ионов, при этом аналитическая зона находится в состоянии термодинамического равновесия.

1. Теоретическая часть

Наиболее серьезная попытка теоретического осмысления подавления аналитического ионного сигнала различными матричными солями в методе ICP-MS за счет ионизационных эффектов была предпринята в работе [7]. Авторы принимали в расчетах, что электронная плотность в ICP-MS обеспечивается ионизацией аргона и атомных компонентов гомогенных солей (NaCl, MgCl, NH₄J, NH₄Cl), вводимых с водным аэрозолем анализируемого раствора в различных концентрациях в аргоновую плазму. Расчеты по константам φ_i^+ в предположении существования локального термодинамического равновесия (ЛТР) для ионизационной температуры 7500 К независимой от концентрации матричной соли показали, что теоретические значения количества матричной соли, обеспечивающие заметные влияния на сигнал аналита, должны быть на 1–2 порядка выше, чем экспериментальные значения. Причина столь существенных расхождений экспериментальных и теоретических результатов авторами объясняется изменением температуры ионизации в процессе экстракции ионов при введении высоких концентраций матричных элементов.

Ощутимые матричные ионизационные влияния в ICP, наблюдаемые при введении легкоионизируемых элементов различной атомной массы, свидетельствуют о ЛТР в аналитической зоне, проявляющимся в смещении влево реакции ионизации атомов определяемого элемента за счет ион-электронной рекомбинации



Следовательно, можно рассматривать константу равновесия реакции первичной ионизации атомов $K_T(A_n)$,

исходя из уравнения Саха

$$K_T(A_n) = \frac{N(e)N(A_n^+)}{N(A_n)} = \frac{[2\pi m(e)]^{\frac{3}{2}} 2Z_T(A_n^+)}{h^2 Z_T(A_n)} \times \exp\left[\frac{e\varphi^+(A_n)}{kT}\right], \quad (2)$$

где $N(e)$, $N(A_n^+)$ и $N(A_n)$ — концентрации электронов, ионов и атомов аналитов в плазме разряда; $m(e)$ — масса электрона; k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; $Z_T(A_n^+)$ и $Z_T(A_n)$ — суммы по состояниям для иона и атома при температуре T . Можно сказать, что $\gamma(A_n^+)_{M_i}$ представляет собой многопараметрическую функцию, поскольку степень ионизации атомов определяется в основном $\varphi_i(A_n)$, T , $N(e)$ и некоторое значение имеет соотношение $Z_T(A_n^+)/Z_T(A_n)$. Величины $\varphi_i^+(A_n)$ и $Z_T(A_n^+)/Z_T(A_n)$ являются справочными, и их воздействие на степень ионизации элемента легко рассчитывается. Температура разряда зависит от плазмообразующего газа, его расхода, конструкции горелки, рассматриваемой зоны, количества вводимого в плазму аэрозоля, анализируемого раствора, вкладываемой мощности и частоты ВЧ энергий [9]. Наиболее сложно проследить влияние $N(e)$ на значение $\gamma(A_n)_{M_i}$, поскольку концентрация электронов зависит от множества экспериментальных факторов и существенно изменяется при введении матричного элемента.

В отсутствие матричных элементов электронная плотность в ICP при конкретной температуре разряда определяется степенью ионизации аргона, а также атомных и молекулярных частиц, образующихся из молекул воды. Концентрация определяемого элемента (аналита) обычно мала, и вклад, вносимый аналитом в общую электронную плотность ионизации, весьма низок [9]. При поступлении в плазму достаточно больших концентраций элементов с более низкими потенциалами ионизации, чем у аргона, кислорода и водорода, изменяется эффективный ионизационный потенциал системы и увеличивается концентрация электронов. Таким образом, значение $N(e)$ в существенной мере определяется температурой разряда, потенциалом ионизации матричных элементов и исходным соотношением концентраций аргона, воды и матричных элементов в плазме разряда.

С целью определения степени влияния различных элементов на концентрацию электронов в аналитической зоне ICP рассчитаны равновесные составы плазмы при температуре 7500 К для более чем 30 матричных элементов с разными значениями φ_i^+ . Температура выбрана в соответствие со средним уровнем экспериментально зарегистрированных температур, обычно принимаемых в расчетах квазиравновесной модели ICP. Расчет производился для исходной смеси, соответствующей среднему значению молярного соотношения паров воды и аргона $M(H_2O)/M(Ar)$.

На рис. 1 представлена зависимость степени ионизации атомов $\delta(Me)$ от первого потенциала ионизации эле-

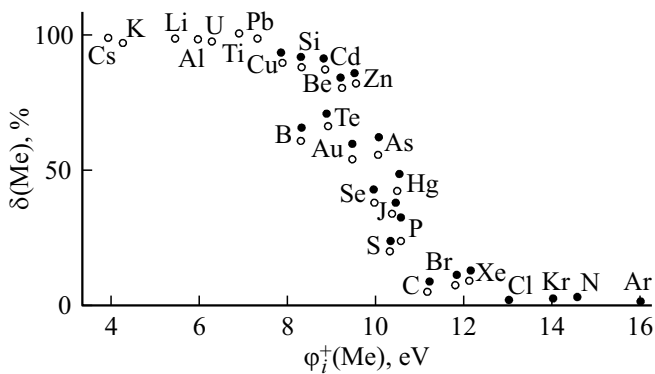


Рис. 1. Зависимость степени однократной ионизации $\delta(Me)$ от первого потенциала ионизации элементов $\phi_i^+(Me)$ при температуре $T_e = 7500$ К и концентрации электронов $n_e = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

ментов. Здесь можно вновь, как и для зависимости однократной ионизации, выделить по эффективности ионизационного влияния три группы элементов [10]. Легкоионизируемые ($\phi_i^+(Me) < 8 \text{ eV}$, $\delta(Me) > 90\%$), среднеионизируемые ($\phi_i^+(Me) = 8 - 12.2 \text{ eV}$, $\delta(Me) > 10 - 20\%$) и трудноионизируемые ($\phi_i^+(Me) > 12.2 \text{ eV}$, $\delta(Me) > 10\%$).

Разброс точек на рис. 1 вызван тем, что степень ионизации матричного элемента, а следовательно, и концентрация электронов в ИСП зависят не только от его потенциала ионизации, но и от соотношения значений сумм по состояниям иона и атома. Наибольшие различия в соотношениях $N(e)_{M_i}/N(e)_{\text{H}_2\text{O}}$, вызванные вариацией значений сумм по состояниям $Z_T(M_i^+)$ и $Z_T(M_i)$, достигают 10% и наблюдаются для среднеионизируемых элементов ($\phi_i^+ = 8 - 12.5 \text{ eV}$).

Расчеты показывают (это отмечено также в [10]), что на концентрацию электронов в ИСП значительно влияет молярное соотношение паров воды и аргона $M(\text{H}_2\text{O})/M(\text{Ar})$. Это выражается в том, что при уменьшении концентрации паров воды в аргоне в пять раз концентрация электронов в плазме разряда в присутствии легкоионизируемых элементов растет практически вдвое. Таким образом, при осушении аэрозоля должны возрастать ионизационные влияния в методе ИСП, т.е. увеличиваться подавление сигнала аналита.

С использованием уравнения Саха (2) рассчитана степень однократной ионизации многих элементов при фиксированных параметрах плазмы ($T = 7500 \text{ K}$, $N(e) = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), и сделан вывод, что для большинства из 54 имеющихся у нас элементов степень ионизации должна превышать 90%. Эти данные по степени ионизации различных элементов (особенно трудноионизируемых) в литературе практически отсутствуют. Максимальное содержание дважды заряженных ионов, согласно оценкам по уравнению Саха (расчет проведен для La, Pr, Ba, Yb, Gd) составляет 7–10%.

Проведенные расчеты показали, что при одинаковых температурах равновесная концентрация электронов в многокомпонентной системе, находящейся в термоди-

намическом равновесии, должна быть даже ниже, чем обычно принимаемая для системы аргон–аналит, находящейся в условиях ЛТР, например, $N(e) = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ для $T = 7500 \text{ K}$. Согласно нашим расчетам, концентрация электронов может достигать наиболее часто приводимого в литературе уровня $N(e) \geq (1-3) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, подтвержденного современными измерениями лазерного, томпсоновского и релеевского рассеяния [11] только при температурах выше 7500 К.

Таким образом, согласно расчетам, эффективность однократной ионизации большой группы (свыше 70%) легкоионизируемых элементов должна обеспечивать при равных условиях их близкие молярные пределы обнаружения в методе ИСП-MS, в то время как для средне- и трудноионизируемых элементов пределы обнаружения в первую очередь должны определяться значениями $\delta(Me)$ (рис. 1). Это подтверждалось в предыдущих экспериментах [12].

2. Экспериментальная часть

2.1. Аппаратура

Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent Technologies работает при следующих рабочих параметрах: выходная мощность высокочастотного генератора 1400 W, расход плазмообразующего газа — 12 l/min, вспомогательного — 0.9 l/min. При всех настройках прибора уровень оксидных ионов CeO^+/Ce^+ был меньше 2.5%, а уровень двухзарядных ионов $\text{Ce}^{++}/\text{Ce}^+$ — меньше 1%. Для определения величины подавления оксидного сигнала, вызванного матричными элементами, использовали метод, предлагаемый в [13].

2.2. Реактивы

В качестве растворителя использовали HNO_3 (Suprapur производства Merck Германия); деионизованную воду с удельным сопротивлением не менее $18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$; многоэлементный стандартный раствор „ICP-MS Multielement Standard A“, содержащий Sb, As, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mo, Ni, Se, Sr, Ti, Zn, U, а также одноэлементный стандартный Mn, Cu, In, La, и Pb производства High-Purity Standard (США).

Для определения роли матричного эффекта были подготовлены три типа растворов: многоэлементный стандартный раствор „Standard A“, содержащий $10 \mu\text{g/l}$ каждого элемента (тип № 1); растворы матричного элемента в составе In, Hf и Pb, (от 0.05 до 0.5 g/l), Cu, La, и Mn (0.05–2 g/l) с добавкой „Standard A“ (тип № 2), а также без добавки „Standard A“ (тип № 3).

Величину матричного эффекта подавления X рассчитывали как

$$X = (J_i - J_{i,\text{bckgr}})/J_{i,0},$$

где J_i — интенсивность сигнала изотопа „i“ примесного элемента в растворе матричного элемента с

добавкой „Standard A“; $J_{i,bckgr}$ — интенсивность сигнала изотопа „i“ примесного элемента без добавки; $J_{i,o}$ — интенсивность сигнала изотопа „i“ в растворе без матричного элемента. Для большинства изотопов величина $J_{i,bckgr} \ll J_i$, и можно считать, что $X = (J_i - J_{i,bckgr})/J_{i,o} \approx J_i/J_{i,o}$. Таким образом, определение подавления аналитического сигнала на выходе анализатора сводится к измерению соотношения интенсивностей сигнала выбранных аналитов в массовом спектре.

Перед выполнением анализов в ICP-MS проводилась настройка параметров работы масс-спектрометра на максимальную чувствительность при минимальном уровне оксидных и двухзарядных ионов путем подбора оптимальных значений расхода образца, распылительного газа, вспомогательного потока аргона, положения горелки по отношению к конусам интерфейса, мощности горелки и ионной оптики.

2.3. Метод измерения концентрации электронов

Для измерения концентрации электронов и температуры плазмы использовался монохроматор МДР23ЛОМО [14]. В плоскости входной щели монохроматора с помощью линзы строилось изображение излучающего объекта (аргоновой плазмы при атмосферном давлении). Входная щель монохроматора имела прямоугольную форму, а ее ширина составила $\sim 10 \mu\text{m}$. В зависимости от положения линзы имелась возможность измерения электронной плотности в различных сечениях разрядного промежутка. На месте выходной щели монохроматора располагалась CCD-камера PI-MAX (Princeton Instruments), с помощью которой регистрировался оптический сигнал.

Для определения концентрации электронов в плазме индукционного разряда был выбран метод, основанный на измерении уширения спектральной линии вследствие эффекта Штарка. В диапазоне электронных концентраций $10^{14} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ точность данного метода составляет $\sim 30\%$.

Значения электронной концентрации вычислялись по формуле [14]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 8.6 \cdot 10^{-19} \lambda_0^2 N(e)^{2/3} \left(1 - 0.7N_D^{-1/2}\right) \cdot \left(\frac{Z_p^{3/2}}{Z_e}\right).$$

Здесь $\Delta\lambda_{1/2}$ — полуширина штарковски уширенной спектральной линии; $N(e)$ — концентрация электронов, $[\text{cm}^{-3}]$; $N_D = 4/3\pi L_D \cdot N(e)$ — число частиц в сфере радиуса Дебая L_D (зависит от температуры электронов); Z_e — ядерный заряд излучающей частицы; Z_p — кратность заряда ионов; λ_0 — длина волны (\AA), соответствующая центру спектральной линии.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлена зависимость чувствительности масс-спектрометра от потенциала на экстракторе для различных ионов примесных элементов. Здесь представлены только 6 элементов из 35, чтобы, с одной стороны, охватить более или менее широкий диапазон значений степени подавлений, с другой — отсутствовали спектральные помехи. Видно, что чувствительность спектрометра при увеличении отрицательного потенциала на экстракторе от -100 до -200 V уменьшается в среднем в 2 раза, а дальнейшее увеличение потенциала до -300 V уменьшает чувствительность примерно в 4 раза для легких ионов (Be, Li, Mn) и в 2.5 раза для тяжелых ионов (Th, Tb, La). При этом уровень оксидных и двухзарядных ионов не менялся, так как настройки системы ввода образца и плазменного блока оставались неизменными.

Причиной понижения чувствительности с повышением отрицательного потенциала экстракта, по видимому, является увеличение энергии ионов, которое может изменить амплитуду и форму массового пика, а это, в свою очередь, может вызвать изменение результатов измерений.

Отсутствие строгой зависимости подавления сигнала от величины атомной массы примесного элемента и

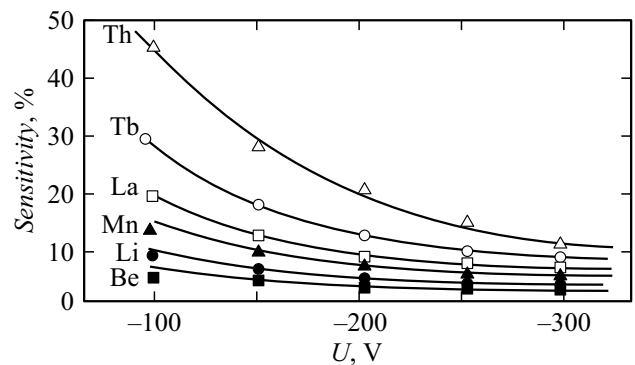


Рис. 2. Зависимость чувствительности масс-спектра от потенциала экстрактора для различных ионов примесных элементов.

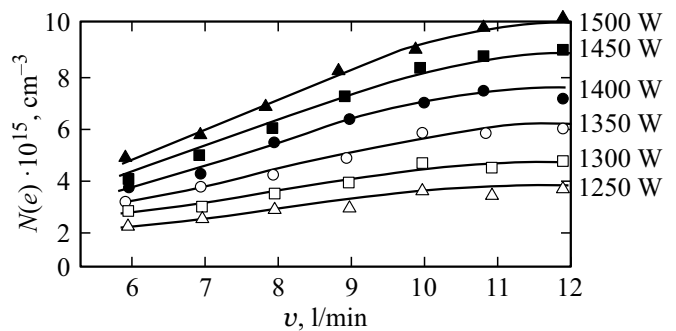


Рис. 3. Зависимость предельного значения концентрации электронов $N(e)$ в плазме от скорости аргона для разных мощностей ВЧ энергии.

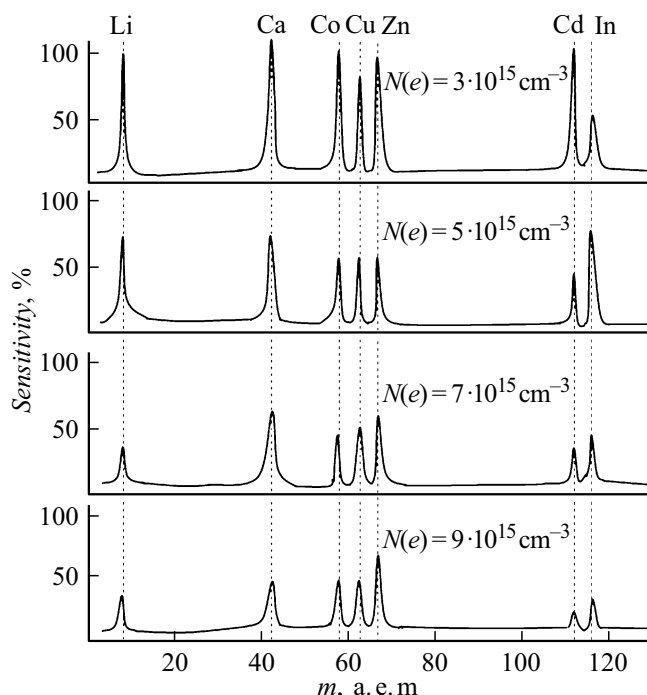


Рис. 4. Зависимость чувствительности анализатора от массы атомов элементов примесей для различных концентраций электронов при $T = 7500$ К и скорости распылительного аргона $v = 12.01/\text{min}$.

атомной массы матричного элемента объясняется наличием других факторов, влияющих на чувствительность. Например, различие первых потенциалов ионизации разных элементов приводит к неодинаковому их влиянию на температуру плазмы в центральном канале [13].

На рис. 3 показана зависимость предельного значения концентрации электронов от скорости аргона для разных мощностей генератора ВЧ энергии. Видно, что уменьшение скорости потока через распылитель приводит к уменьшению концентрации электронов, что, в свою очередь, приводит к уменьшению подавления интенсивности сигнала на выходе (т.е. к увеличению чувствительности). Действительно, при уменьшении скорости аргона уменьшается плотность матричных ионов. По этой причине температура плазмы и время нахождения проб в центральной зоне увеличивается, это способствует более эффективной рекомбинации ионов аналита, следовательно, уменьшению интенсивности сигнала на выходе из анализатора.

Как уже было отмечено, степень подавления $\gamma(A_n)_{M_i}$ представляется многопараметрической функцией, поскольку степень ионизации атомов определяется в основном $\phi_i^+(A_n)$, T и $N(e)$. Величина $\phi^+(A_n)$ является справочной и ее воздействие на $K_T(A_n)$ рассчитывается. Температура разряда зависит от плазмообразующего газа и его расхода, от количества вводимого в плазму аэрозоля анализируемого раствора, а также от вкладываемой мощности высокочастотного генератора [15]. Эти параметры, как правило, фиксированы в многочисленных

экспериментах. Температура в ICP довольно устойчива в больших диапазонах концентрации матричного элемента (особенно легкоионизируемых элементов [16]). Наиболее сложно проследить влияние $N(e)$ на значение $\gamma(A_n)_{M_i}$, поскольку концентрация электронов зависит от множества экспериментальных факторов при введении матричного элемента.

На рис. 4 и 5 приведено семейство масс-спектров элементов примеси (m/q) для четырех значений концентрации электронов. Как видно из хода кривых, с увеличением концентрации электронов изменяется спектр масс, а именно амплитуды сигналов элементов более тяжелых элементов (Cd, In, Ba, Pb) подавляются заметнее, чем легких элементов (Li, Ca, Co, Ni, Cu, Sr).

Эксперименты показывают, что в отсутствие матричных элементов при конкретной температуре плотность электронов определяется степенью ионизации аргона, которая, в свою очередь, является функцией мощности ВЧ генератора (рис. 4, 5).

При поступлении в плазму более тяжелых матричных элементов с первыми потенциалами ионизации ниже, чем у аргона, кислорода и водорода, изменяется ионизационный процесс, и в системе увеличивается концентрация электронов в центральной зоне. Таким образом, значение $N(e)$ в существенной мере определяется температурой разряда, потенциалом ионизации матричных элементов и исходным соотношением концентраций матричных элементов в плазме разряда.

Что касается роли повышенной концентрации электронов в подавлении аналитического ионного сигнала,

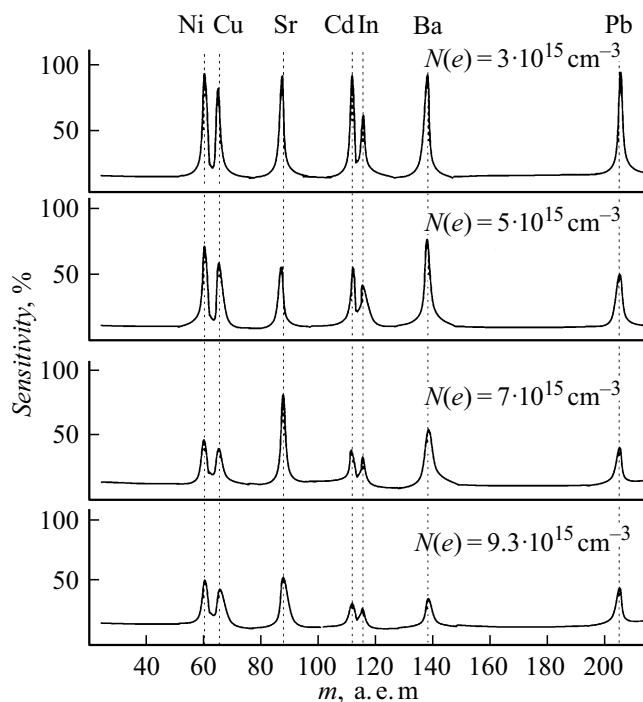


Рис. 5. Зависимость чувствительности анализатора от массы атомов элементов примесей при $T = 7500$ К и мощности ВЧ генератора $W = 1450$ W.

то она заключается, по-видимому, в интенсивной рекомбинации свободных электронов с ионами как аргонной плазмы, так и ионами элементов анализируемого вещества. При этом чем выше плотность электронов, тем вероятнее рекомбинация. В работе [17] теоретически доказано, что высокая электронная плотность обеспечивается ионизацией атомов аргона и атомных компонентов гомогенных солей NaCl, MgCl₂, NH₄J, вводимых с водным аэрозолем анализируемого раствора в различных концентрациях в плазму разряда.

Самой простой трактовкой подавления сигналов аналитов с относительно высокими $\phi^+(A_n)$ является подавление их ионизации в растворах, содержащих соли легкоионизируемых элементов. Это происходит за счет увеличения эффективности ион-электронной рекомбинации при повышении плотности плазмы [5,18,19].

Заключение

Таким образом, можно заключить, что несектральный матричный эффект довольно сложен по своей природе. Многообразны не только варианты влияния даже одного вида помех, но и возможны различные механизмы, объясняющие наблюдаемые закономерности. Все приводит к тому, что, несмотря на более чем сорокалетнюю историю экспериментального и теоретического изучения проблемы, до сих пор трудно предсказать глубину влияния того или иного компонента матрицы на результаты определения, и полностью устранить это влияние в ходе анализа возможно только лишь инструментальными способами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.H. Evans, J.J. Giglio. *J. Anal. At. Spectrom.*, **8** (1), 1 (1993).
- [2] N. Jakubowski, T. Prohaska, F. Vanhaecke, P.H. Roos, T. Lindemann. *J. Anal. At. Spectrom.*, **26** (4), 727 (2011).
- [3] C. Agatemor, D. Beauchemin. *Anal. Chim. Acta*, **706** (1), 66 (2011).
- [4] E.R. Denoyer, D. Jacques, E. Debrach, S.D. Tanner. *Atom. Spectrosc.*, **16**, 1 (1995).
- [5] А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я.Шрейдер. *Таблицы спектральных линий*. (Наука, М., 1969).
- [6] R.S. Houk. *Analytical Chemistry*, **58**, 97A (1986).
- [7] J.A. Olivares, R.S. Houk. *Anal. Chem.*, **58** (1), 20 (1986).
- [8] J.R. Garbarino, H.E. Taylor. *Anal. Chem.*, **59**, 1568 (1987).
- [9] А.А. Пупышев, А.К. Луцак, В.Н. Музгин. *ЖАХ*, **53** (7), 713 (1998).
- [10] Т.К. Нурубейли. *Электронная обработка материалов*, **53** (4), 53 (2017).
- [11] Г.И. Беков, А.А. Бойцов, М.А. Большов, Е.Л. Гринзайд, А.И. Дробышев, Х.И. Зильберштейн, Д.А. Кацков, А.А. Петров, С.В. Подмошенская, Е.Д. Прудников, Б.Я. Юфа. *Спектральный анализ чистых веществ. Под ред. Х.И. Зильберштейна. 2-е изд.* (Химия, СПб., 1994).
- [12] Т.К. Нурубейли. *Проблемы энергетики*, **1**, 19 (2018).
- [13] В.К. Карандашев, А.Ю. Лейкин, К.В. Жерноклеева. *ЖАХ*, **69** (1), 26 (2014).
- [14] *Плазма в лазерах*. Ред. Дж. Бекефи. (Энергоиздат, М., 1986).
- [15] А.А. Пупышев, А.К. Луцак, В.Н. Музгин. *ЖАХ*, **53**, 713 (1990).
- [16] К.П. Балуда, Л.Н. Филимонов, В.В. Недлер. *Высококачественный ИСП разряд в эмиссионном спектральном анализе*. (Наука, Л., 1988).
- [17] А.А. Пупышев, А.К. Луцак. *ЖАХ*, **53** (11), 1141 (1998).
- [18] В.К. Карандашев, А.Н. Туранов, Т.А. Орлова, А.Е.Лежнев, С.В. Носенко, Н.И. Золотарева, И.Р. Москвина. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, **73** (1), 12 (2007).
- [19] M.M. Fraser, D. Beauchemin. *Spectrochim Acta, Part B*, **55** (11), 1705 (2000).