

УДК 543.51

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА ОСНОВНЫХ ФОНОВЫХ ИОНОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОКИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В НОРМАЛЬНОЙ (“ГОРЯЧЕЙ”) ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ

© 2024 г. А. А. Пупышев^{а, *}, П. В. Кель^{а, b}, М. Ю. Бурый^с, А. Г. Абакумов^с, П. Г. Абакумов^с

^аУральский федеральный университет

ул. Мира, 19, 620066 Екатеринбург, Россия

^бИнститут металлургии Уральского отделения Российской академии наук

ул. Амундсена, 101, 620016 Екатеринбург, Россия

^сКубанский государственный университет

ул. Ставропольская, 149, 350040 Краснодар, Россия

* E-mail: pupyshev@gmail.com

Поступила в редакцию 16.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 06.12.2023 г.

Рассмотрена возможность изучения методом термодинамического моделирования проявления основных фоновых ионов, образованных главными элементами индуктивно связанной плазмы (Н, N, O и Ag), при операционных параметрах режима нормальной (“горячей”) плазмы. Такие ионы, создающие самые сильные спектральные помехи в масс-спектрах, всегда наблюдаются при вводе в масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) водных (“влажных”) растворов проб. Методом термодинамического моделирования в диапазоне температур от 3000 до 8000 К рассчитан количественный состав основных фоновых ионов в МС-ИСП в зависимости от температуры плазмы. Проведено его сравнение с экспериментальными данными измерений масс-спектров основных фоновых ионов и показана высокая степень корреляции между теоретическими и экспериментальными результатами. Совпадение расчетов и экспериментов подтверждает правильность использованной термодинамической модели термохимических процессов в МС-ИСП и ее применимость для последующих расчетов при решении аналитических задач. Путем сравнения теоретических и экспериментальных масс-спектров основных фоновых ионов ИСП в нормальном режиме подтверждена возможность однозначной оценки газокинетической температуры плазмы. Установлено, что расчетные и экспериментальные данные по концентрациям только для ионов NO^+ не совпадают с закономерностями, отмеченными для других фоновых ионов в режиме нормальной ИСП.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, режим нормальной плазмы, основные фоновые ионы, операционные параметры прибора, газокинетическая температура плазмы, термодинамическое моделирование.

DOI: 10.31857/S0044450224100066, EDN: TFIJNNH

Индуктивно связанная плазма (ИСП) является эффективным источником ионов в методе масс-спектрометрии (МС-ИСП), весьма востребованным в настоящее время для проведения элементного и изотопного анализа в разнообразнейших вариантах применения. В самом начале развития МС-ИСП существовало мнение, что ИСП является близким к идеальному ионным источником, поскольку в масс-спектре были зарегистрированы

первоначально практически только одноатомные положительно заряженные ионы элементов M^+ . Но уже достаточно скоро с накоплением аналитического опыта, совершенствованием приборов МС-ИСП и существенным повышением их чувствительности детектирования стало очевидно, что в регистрируемом масс-спектре во множестве присутствуют также положительно заряженные двухзарядные и многозарядные атомные ионы, кластер-

ные и полиатомные ионы, а также отрицательные ионы. Для выполнения практических анализов это потребовало в первую очередь обобщения обширных сведений о наличии многочисленных спектральных помех при измерении M^+ (основной области применения МС-ИСП) [1–3 и др.] и обязательного введения этих данных в программное обеспечение современных приборов МС-ИСП. Затем возникли задачи корректного учета, снижения уровня или устранения разных видов спектральных помех, которые в обозримом будущем еще во множестве практических случаев нуждаются в решениях.

Наибольшие трудности с учетом и устранением спектральных помех в методе МС-ИСП возникают с полиатомными ионами при элементном и изотопном анализе, когда необходимы измерения точных значений сигналов аналитов, особенно если их концентрации близки к пределам обнаружения. Появление в масс-спектре ИСП многочисленных видов полиатомных ионов связано с матричным составом анализируемых проб и преимущественно с фоновыми ионами, образуемыми главными элементами рабочего газа, воды и воздуха (чаще всего H, C, N, O и Ar), а также кислот (N, F, S и Cl) при вводе в ИСП водного (“влажного”) аэрозоля. При этом основными мы называем фоновые ионы в нормальной (“горячей”) ИСП, проявляющиеся практически при любом применении МС-ИСП и имеющие наиболее высокую интенсивность в ее масс-спектре: H^+ , H_2^+ , H_3^+ , N^+ , NH^+ , O^+ , NH_4^+ , OH^+ , H_2O^+ , H_3O^+ , Ar^{++} , N_2^+ , NO^+ , O_2^+ , Ar^+ , ArH^+ , N_2O^+ , NO_2^+ , ArN^+ , ArO^+ и Ar_2^+ .

С другой стороны, присутствие разнообразных видов частиц в ИСП позволяет проводить количественный элементный анализ с их использованием [4] или диагностировать физические условия в ионном источнике, определяя различные виды температур в плазме:

- температуру ионизации (по соотношению интенсивностей пар частиц M^{2+}/M^+ , M^+/M^0 или $M1^+/M2^+$, где M, M1 и M2 — различные элементы) [5–8];
- температуру диссоциации (например, по соотношению интенсивностей пар ионов MO^+/M^+ [9, 10]);
- газокинетическую температуру (например, по соотношению интенсивностей пар фоновых ионов) [5, 11, 12].

Знание газокинетической температуры ИСП необходимо в первую очередь для понимания протекающих ионно-молекулярных реакций непосредственно в плазме разряда, во время экстракции плазмы через вакуумный интерфейс и/или при транспортировке ионов до масс-анализатора, а также для управления этими процессами. Так, например, в работе [5] авторы, сравнивая расчетные и измеренные соотношения интенсивно-

стей полиатомных основных фоновых ионов в МС-ИСП, определяли по различным парам ионов газокинетическую температуру в плазме и решали один из фундаментальных вопросов метода о происхождении полиатомных ионов: образование в результате ионно-молекулярных реакций в ИСП или образование и/или разрушение данных ионов при столкновениях во время экстракции ионов из плазмы в интерфейс прибора.

Указанные три способа оценки различных плазменных температур базируются на определении экспериментального или экспериментально-расчетного отношения концентраций пары отмеченных выше или других частиц в ИСП, расчете экспериментальной температурной константы равновесия соответствующей термохимической реакции, в которой они участвуют, и сопоставлении с теоретическими значениями константы, рассчитанными для разных температур по фундаментальным молекулярным, атомным и ионным статистическим данным. Например, экспериментальная температурная константа равновесия $K_T(H_2O^+)$ для реакции диссоциации $H_2O^+ = OH^+ + H$ составляет

$$K_T(H_2O^+) = [OH^+][H]/[H_2O^+],$$

где $[OH^+]$, $[H]$ и $[H_2O^+]$ — равновесные концентрации компонентов в плазме разряда при температуре T . Отношение ионных концентраций пары полиатомных ионов $[OH^+]/[H_2O^+]$ можно определить экспериментально, исходя из соотношения ионных сигналов данных компонентов, приняв с большой долей вероятности, что это соответствует отношению концентраций таких ионов в плазме разряда. Концентрацию атомарного водорода можно косвенно рассчитать по количеству воды, попавшей из водного аэрозоля в плазму разряда.

Для метода МС-ИСП эти три способа температурных оценок уже использовали неоднократно, например в работах [5–12]. К сожалению, во всех опубликованных работах различные значения одного вида температуры плазмы, определенные подобными способами, существенно различаются для разных пар частиц. Так, например, для конкретных операционных условий нормальной ИСП (в условиях применения защиты плазмы от вторичного разряда и при учете дискриминации ионов по массе) с использованием ионных пар ArO^+/O^+ , Ar_2^+/Ar^+ , ArN^+/N^+ , OH^+/O^+ , H_2O^+/OH^+ , H_3O^+/H_2O^+ , ArH^+/Ar^+ , O_2^+/O^+ и NO^+/N^+ в работе [5] определен температурный диапазон газокинетической температуры от 1810 К (ArO^+/O^+) до 6440 К (NO^+/N^+). Проведенный также в этой публикации расчет газокинетических температур нормальной ИСП с близкими операционными условиями измерений по экспериментальным данным работы [13] для аналогичного набора ионных пар

показал совершенно другой диапазон температур: от 3860 К ($\text{H}_2\text{O}^+/\text{OH}^+$) до 8890 К (ArO^+/O^+). Следовательно, такие способы определения различных температур плазмы, основанные на рассмотрении только одной ионно-молекулярной реакции, можно признать лишь грубой и неоднозначной их оценкой, хотя они достаточно часто применяются на практике.

Большие расхождения температур плазмы, найденных подобными способами, связаны, с одной стороны, с погрешностями определения реальных концентраций частиц в ИСП (спектральные помехи, дискриминация ионов по массе), приближительными оценками концентраций нейтральных частиц по косвенным данным и, главное, с тем, что эффективность образования разных типов ионов различна даже в соседних осевых и приосевых участках плазмы (продольная и радиальная неизотермичность), одновременно попадающих в интерфейс прибора МС-ИСП. С другой стороны, в таких оценках температуры плазмы рассматривается только одна из множества возможных в ИСП ионно-молекулярных или атомно-ионных реакций, которые в реальных условиях протекают одновременно и, конечно, влияют на выход продуктов реакций в условиях равновесия.

В работе [14] для определения газокинетической температуры низкотемпературной (“холодной”) ИСП, применяемой в МС-ИСП для резкого уменьшения уровня фоновых спектральных помех, предложен подход, не связанный в первую очередь с оценками концентраций нейтральных частиц, прямо не измеряемых в МС-ИСП, и сопоставлением с теоретической константой равновесия отдельной ионной-молекулярной или атомно-ионной реакции. Кроме того, этот подход, применимый при оценке газокинетической температуры и, возможно, определении других физических свойств плазмы, базируется на одновременном учете сигналов большого числа видов основных фоновых ионов, поступающих в интерфейс из различных участков плазмы и регистрируемых экспериментально прибором. При реализации этого подхода теоретическим методом термодинамического моделирования (ТДМ) первоначально получена расчетная информация о температурной зависимости концентрации различных видов основных фоновых ионов в “холодной” ИСП (для конкретных операционных условий анализа). Затем оценка газокинетической температуры плазмы проведена путем прямого сопоставления расчетных и экспериментальных данных по концентрациям и интенсивностям основных фоновых ионов в ИСП. Примененный подход учитывает одновременно большое число рассматриваемых ионов, т.е. фактически происходит сопоставление экспериментальных и теоретических масс-спектров ИСП. Такое сопоставление дало возможность в работе [14] получить

действительно однозначную оценку газокинетической температуры “холодной” ИСП в конкретных операционных условиях анализа.

Целью данной работы является теоретическое изучение возможности достоверного описания методом термодинамического моделирования проявления основных фоновых полиатомных ионов в наиболее часто применяемой в методе МС-ИСП нормальной (“горячей”) ИСП. Это необходимо для лучшего понимания термохимических процессов в ИСП, управления ими, а также для более точного теоретического описания и прогнозирования этих процессов с участием реальных проб различного химического состава (матричные и примесные элементы, растворитель, химические добавки) в условиях широкого варьирования операционных условий анализа. Одновременно ставилась задача получения однозначной оценки газокинетической температуры нормальной ИСП для конкретных операционных условий анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Теоретические работы должны опираться на надежные экспериментальные результаты. Для термодинамического моделирования основных фоновых масс-спектров нормальной (“горячей”) ИСП в нашей работе использованы одновременно собственные и опубликованные другими авторами экспериментальные данные.

Наши эксперименты выполнены с применением квадрупольного прибора МС-ИСП iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific, США) в режиме STD без добавления газа в ячейку столкновений. В качестве рабочего газа использовали аргон высокой чистоты (99.998%). Ввод фоновых и калибровочных (для учета дискриминации ионов по массе) растворов проб осуществляли концентрическим распылителем MicroMist. Частичную десольватацию аэрозоля проводили в кварцевой циклонной распылительной камере с Пельтье-охлаждением (2.8°C). Интерфейс прибора состоял из сэмплера (Ni) с диаметром отверстия 1.1 мм, скиммера (Ni/Cu, 0.5 мм) и стандартной 3.5 мм скиммерной вставки (high matrix insert). Операционные параметры прибора приведены в табл. 1. Измерения осуществляли при варьировании высокочастотной мощности плазмы W и скорости транспортирующего потока аргона V_{Ar} . Глубина пробоотбора плазмы во всех случаях была одинакова — 5 мм.

Калибровочные кривые дискриминации ионов по массе (mass bias) представляют собой зависимости интенсивности ионных токов (имп/с)/(моль/л) измеренных изотопов элементов, пересчитанные с учетом их изотопной распространенности на сигнал элемента, от соотношения массы к заряду m/z . Такие кривые относительной чувствительности измерений в МС-ИСП в наших экспериментах по-

лучали в области до 115 а.е.м. по девяти элементам с низкими первыми потенциалами ионизации атомов с учетом рекомендаций [1]. Затем эти кривые аппроксимировали прямой линией для каждого сочетания высокочастотной мощности и транспортирующего потока аргона, изменяющих кинетическую энергию ионов в плазменном потоке. Обработка полученных результатов калибровки показала, что для диапазонов $W = 1000\text{--}1400$ Вт и $V_{\text{Ar}} = 0.5\text{--}0.9$ л/мин коэффициент корреляции аппроксимирующих прямых составляет 0.92–0.94. Это свидетельствует о практически однозначной зависимости относительной чувствительности измерений от массы изотопа и, следовательно, о выполнении в наших экспериментах с МС-ИСП iCAP RQ условий нормальной плазмы.

При $V_{\text{Ar}} = 1.0$ л/мин и более и всех рассмотренных нами значениях потребляемой мощности W коэффициент корреляции аппроксимирующих прямых значительно уменьшался. При $W = 800$ Вт и всех рассмотренных V_{Ar} (табл. 1) коэффициент корреляции снижался на порядок величины. По нашему мнению, это является следствием того, что данные режимы работы ИСП характеризуются уже существенно меньшей ее газокинетической температурой. Данный вывод подтверждается следующими фактами:

1) в условиях “холодной” плазмы полностью нарушается корреляционная зависимость между относительной чувствительностью измерений в МС-ИСП и соотношением массы к заряду m/z измеренных изотопов [13];

2) газокинетическая температура ИСП, экспериментально измеренная в работе [15] для условий традиционной трехпотоковой плазменной горелки, показывает ее снижение при расходах $V_{\text{Ar}} \geq 1.0$ л/мин и высокочастотной мощности 1.0, 1.25 и 1.5 кВт.

Количественное сопоставление полученных в этих режимах масс-спектров ИСП показало, что они не адекватны режимам нормальной (“горячей”) и низкотемпературной (“холодной”) плазмы, реализованным в работе [13], и соответствуют, по-видимому, промежуточному режиму ИСП — “теплой” плазме. Здесь необходимо отметить, что в работе [5], в которой изучались

газокинетические температуры в различных режимах ИСП, при существенном понижении высокочастотной мощности прибора МС-ИСП лабораторного изготовления и увеличении скорости транспортирующего потока аргона, т.е. ухода от режима нормальной плазмы, также достигался, судя по масс-спектру, только режим “теплой”, но не “холодной” ИСП.

Все наши измерения для основных фоновых ионов выполнены для растворов, содержащих 1 мас. % HNO_3 (PanReac AppliChem, США) в деионизованной воде с максимальным удельным сопротивлением 18.2 МΩ/см, полученной на установке для субдистилляции DuoPUR Subboiling Distilling System (Milestone, Италия).

Из полученных нами масс-спектров ИСП в режиме нормальной плазмы для дальнейшего изучения отобрали группу из 15 основных фоновых ионов: N^+ , NH^+ , O^+ , OH^+ , H_2O^+ , H_3O^+ , N_2^+ , NO^+ , O_2^+ , Ar^+ , ArH^+ , NO_2^+ , ArN^+ , ArO^+ и Ar_2^+ . Выбор только этих ионов для исследования обусловлен следующими причинами:

- масс-спектры данных ионов чаще всего приводятся в опубликованных работах;
- спектральные помехи для этих ионов можно достаточно легко учесть;
- по данным ионам имеется необходимый набор термодинамических свойств, позволяющий учесть их присутствие при проведении дальнейшего термодинамического моделирования;
- при учете эффекта дискриминации ионов по массе для самых легких фоновых ионов (в нашем случае H^+ , N_2^+ и H_3^+) возникает очень большая погрешность аппроксимации кривой чувствительности прибора МС-ИСП. Это не позволяет надежно оценить исправленную экспериментальную интенсивность данных ионов, хотя теоретически образование данных ионов в ИСП можно легко рассчитать;
- именно данные 15 ионов создают наиболее сильные основные фоновые помехи при проведении аналитических определений в случае вводе “влажных” проб в МС-ИСП.

Обработка полученных нами экспериментально масс-спектров указанной выше группы основных фоновых ионов, полученных в режиме нор-

Таблица 1. Экспериментальные операционные параметры приборов

Прибор МС-ИСП	Elan 6000	iCAP RQ
Скорость транспортирующего потока аргона V_{Ar} , л/мин	0.77	0.5, 0.7, 0.9, 1.1
Скорость вспомогательного потока аргона, л/мин	1	0.80
Скорость охлаждающего потока аргона, л/мин	15	14
Мощность высокочастотного генератора W , Вт	1200	800, 1000, 1200, 1400
Скорость подачи фонового раствора, мл/мин	1.0	0.3
Содержание HNO_3 в фоновом растворе, мас. %	0.1	1.0
Исходные данные	[13, 15]	Наши эксперименты

мальной ИСП, показала, что интенсивности ионов этой группы с высокими коэффициентами корреляции R 0.91–0.93 близко соответствуют интенсивностям (масс-спектрам) аналогичных основных фоновых ионов, зарегистрированным в работе [13] (табл. 2) также в режиме нормальной плазмы, но с несколько другими операционными условиями анализа (табл. 1). Графический пример сопоставления таких спектров приведен на рис. 1.

Таблица 2. Коэффициенты корреляции R интенсивностей масс-спектров основных фоновых ионов ИСП (N^+ , NH^+ , O^+ , OH^+ , H_2O^+ , H_3O^+ , N_2^+ , NO^+ , O_2^+ , Ar^+ , ArH^+ , NO_2^+ , ArN^+ , ArO^+ , Ar_2^+), приведенных в работе [6] ($W = 1200$ Вт, $V_{Ar} = 0.77$ л/мин — табл. 1) и полученных в нашем эксперименте с вариацией высокочастотной мощности и транспортирующего потока аргона ($n = 15$) (учет дискриминации ионов по массе в приведенных данных не проводили)

Мощность W , Вт	Расход аргона V_{Ar} , л/мин	R
1000	0.5	0.91
	0.7	0.92
	0.9	0.92
1200	0.5	0.91
	0.7	0.91
	0.9	0.93
1400	0.5	0.91
	0.7	0.91
	0.9	0.93

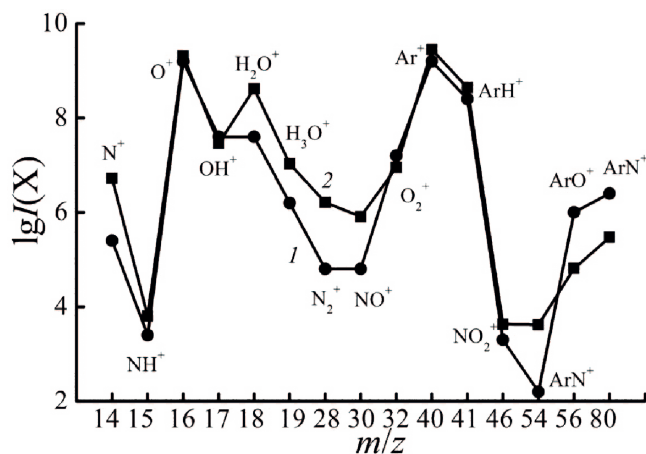


Рис. 1. Пример сопоставления логарифмов интенсивности $\lg I(X)$ (имп/с) основных фоновых ионов X с различными соотношениями m/z для режима нормальной плазмы в работе [13] (табл. 1) (1) и по нашим экспериментальным данным ($W = 1200$ Вт, $V_{Ar} = 0.7$ л/мин) (2) ($n = 15$).

Близкое совпадение масс-спектров нормального режима ИСП, по нашим экспериментам и по данным работы [13] (диапазон коэффициентов корреляции для интенсивностей составляет 0.91–0.93, табл. 2), позволяет далее проводить термодинамическое моделирование термохимиче-

ских процессов в плазме только с одним набором исходных экспериментальных результатов. За основу для изучения возможности описания спектра основных фоновых ионов в МС-ИСП методом термодинамического моделирования взяли только экспериментальные данные работы [13]. В этой статье приведены полные спектры фоновых ионов в нормальной плазме (начиная от $m/z = 5$), позволяющие их оцифровать и получить значения интенсивностей данных ионов. Экспериментальные условия получения масс-спектров приведены в табл. 1. Результаты этой работы неоднократно обсуждались в литературе (свыше 240 цитирований) и использовались в расчетных оценках, как, например, в работе [5]. Следует также отметить, что первоначально данные спектры основных фоновых ионов в нормальной ИСП были опубликованы в работе [16], но без детального обсуждения. В работе [13] также приведены данные авторов по полученной относительной чувствительности измерений: зависимости интенсивности ионных токов (имп/с)/(моль/л) измеренных изотопов элементов, скорректированной на изотопную распространенность, от их соотношения массы к заряду иона m/z . Данная зависимость аппроксимирована затем в публикации [5] до $m/z = 115$ а. е. м. двумя прямыми линиями (кусочно-линейная аппроксимация), что позволяет обрабатывать интенсивности основных фоновых ионов, полученных в работе [13], с учетом эффекта дискриминации ионов по массе.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НОРМАЛЬНОЙ ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ

Теоретическое изучение образования основных фоновых ионов в условиях режима нормальной ИСП выполнено нами, как и в работе [14], методом равновесного термодинамического моделирования. Метод позволяет изучать высокотемпературные термохимические процессы на основе анализа данных расчетов полного равновесного состава рассматриваемых термодинамических систем с учетом присутствия большинства возможных в равновесии индивидуальных веществ (для низкотемпературной плазмы — атомов, радикалов, молекул, атомных и молекулярных ионов, в том числе и неоднородных). Расчеты проводили с помощью программного комплекса TERRA [17, 18], базирующегося на принципе максимизации энтропии термодинамической системы. В расчетах использовали базу термодинамических свойств индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО [19]. В данную базу дополнительно вводили комплекты термодинамических свойств Ar_2 и Ar_2^+ [20], ArH и ArH^+ [21], ArO и ArO^+ [22], ArN и ArN^+ [23], опубликованные сравнительно недавно.

В расчетах использовали алгоритм термодинамического моделирования, изложенный в работе [24], хорошо зарекомендовавший себя в различных применениях для МС-ИСП и также использованный в работе [14]. В основе алгоритма лежит доказанное ранее допущение о том, что поток плазмы, попадающий в интерфейс прибора МС-ИСП, формируется только транспортирующим потоком аргона и введенным в него аэрозолем пробы. Все учитываемые в расчетах равновесия нейтральные и заряженные индивидуальные вещества приведены в табл. 3.

Таблица 3. Учитываемые в расчетах термодинамического равновесия индивидуальные вещества

Нейтральные	Заряженные
...	e^-
H, H ₂	H ⁺ , H ⁻ , H ₂ ⁺ , H ₃ ⁺
N, N ₂ , N ₃ , NH, NH ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₂ , N ₂ H ₄ , HN ₃ , NO, NO ₂ , N ₂ O, N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅ , HNO, HNO ₂ , HNO ₃ , NH ₃ O, N ₂ H ₂ O ₂	N ⁺ , N ₂ ⁺ , NH ⁺ , NO ⁺ , NO ₂ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
O, O ₂ , O ₃	O ⁺ , O ⁻ , O ₂ ⁺ , O ₂ ⁻
OH, HO ₂ , H ₂ O, H ₂ O ₂	OH ⁺ , OH ⁻ , H ₂ O ⁺ , HO ₂ ⁻ , H ₃ O ⁺
Ar, Ar ₂ , ArH, ArN, ArO	Ar ⁺ , Ar ₂ ⁺ , Ar ⁺⁺ , ArH ⁺ , ArN ⁺ , ArO ⁺

Исходный состав термодинамических систем для моделирования, численно равный материальным потокам веществ, задан согласно работе [13] и приведен в табл. 4 (режим расчета А). Количество аргона соответствует его транспортирующему потоку в плазменной горелке (табл. 1). Количество воды определяется скоростью ввода фонового раствора в распылитель и принятой в расчетах эффективностью распылительной аэрозольной системы 1%. Количество азотной кислоты соответствует ее экспериментальному содержанию в фоновом растворе — 0.1 мас. % (табл. 1).

Таблица 4. Исходный состав термодинамических расчетных систем для моделирования состава основных фоновых ионов в МС-ИСП (массовая доля)

Расчетный режим	Компонент			Эффективность распылительной системы
	Ar	H ₂ O	HNO ₃	
А	1.375	0.01	0.00001	0.01
Б	1.375	0.05	0.00005	0.05

Необходимо отметить, что использованная в расчетах эффективность распылительной системы в работе [13] является нашей субъективной оценкой, хотя и принятой на основании многих ранее опубликованных работ, изучавших данный вопрос. Поэтому необходимо принять во внимание и оценку эффективности данной распылительной системы, сделанную в работе [5] — 2%. Исходя из этого, чтобы проследить тенденцию влияния эффективности распылительной системы МС-ИСП на спектр основных фоновых ионов, провели также расчеты термодинамического моделирования с эффективностью 5% (табл. 4, расчетный режим Б). Содержание азотной кислоты жестко задано ее концентрацией в анализируемом фоновом растворе.

Расчеты для режима нормальной плазмы ИСП проводили при атмосферном давлении 0.1 МПа в диапазоне температур от 3000 до 8000 К с шагом 500 К. По результатам расчетов получили зависимости концентраций всех индивидуальных веществ (1/см³, т.е. число частиц в единице объема), учитываемых в расчетах, от температуры плазмы. Это позволяет проводить прямое сопоставление расчетных температурных концентрационных зависимостей для ионов с экспериментально измеренными интенсивностями соответствующих ионных пиков, поскольку ионный ток в масс-спектрометре соответствует суммарному числу индивидуально зарегистрированных детектором единичных зарядов от каждого иона.

Результаты термодинамических расчетов зависимости концентрации основных фоновых ионов от температуры для нормальной аргоновой ИСП приведены на рис. 2. В температурном диапазоне 3000–8000 К с ростом температуры прогнозируется прохождение концентрации ионов через максимум для H₃⁺, H₂O⁺ и H₃O⁺, N₂⁺, NO⁺ и NO₂⁺. Для остальных фоновых ионов согласно расчетам должно происходить постепенное повышение их концентраций с ростом температуры ИСП. При этом максимальные концентрации ионов в нормальном режиме ИСП должны наблюдаться для основных фоновых ионов H⁺, O⁺, Ar⁺ и ArH⁺.

Для проверки правильности проведения расчетов термодинамического моделирования нормальной ИСП и получения однозначной оценки экспериментальной температуры ИСП, как и в работе [14] для условий “холодной” плазмы, определили коэффициенты корреляций при сопоставлении одновременно концентраций $N(X)$ всех учитываемых в расчетах при различных температурах основных фоновых ионов и экспериментально измеренных [13] интенсивностей $I(X)$ их сигналов (15 основных фоновых ионов), пересчитанных нами с учетом эффекта дискриминации ионов по массе по аппроксимирующим зависимостям, приведенным в работе [15]. Результаты такого сопо-

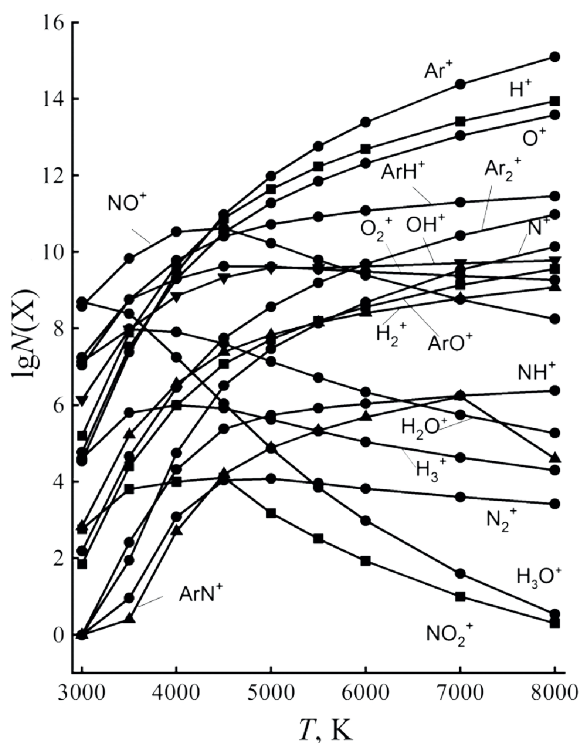


Рис. 2. Изменение расчетных логарифмов концентраций $\lg N(X)$ ($1/\text{см}^3$) различных основных фоновых ионов X в зависимости от температуры T (К) для нормальной аргоновой индуктивно связанной плазмы. Расчетный режим термодинамического моделирования А (табл. 4).

ставления приведены на рис. 3а (кривая 1) (расчетный режим А в табл. 4). Хорошо видно, что наилучшая корреляция сравниваемых экспериментальных и теоретических данных (коэффициент корреляции R 0.77–0.79) достигается при температурах плазмы 4000–5000 К. Анализ расположения точек вокруг линии корреляции для всех рассмотренных расчетных температур показал (на рис. 4 приведен пример для $T = 4500$ К), что наиболее сильно от корреляции отклоняются расчетные данные по концентрации частиц NO^+ . В этом случае экспериментальные значения интенсивности иона NO^+ оказались на несколько порядков ниже, чем расчетные значения концентрации этого иона в условиях нормальной ИСП. Исключение этого иона из расчета (обоснование этой операции будет дано ниже) приводит к достижению значений R 0.91–0.92 в температурном диапазоне от 4000 до 4500 К (рис. 3а, кривая 2). Такие высокие значения коэффициента корреляции доказывают правильность результатов моделирования масс-спектров основных фоновых ионов в нормальном режиме ИСП.

Выше отмечено, что основная неопределенность при проведении расчетов методом термодинамического моделирования для МС-ИСП по экспериментальным условиям работы [13] возникает из-за отсутствия точных и надежных сведений по эффективности распылительной системы, т.е. по количеству аэрозоля фоновой пробы (в дан-

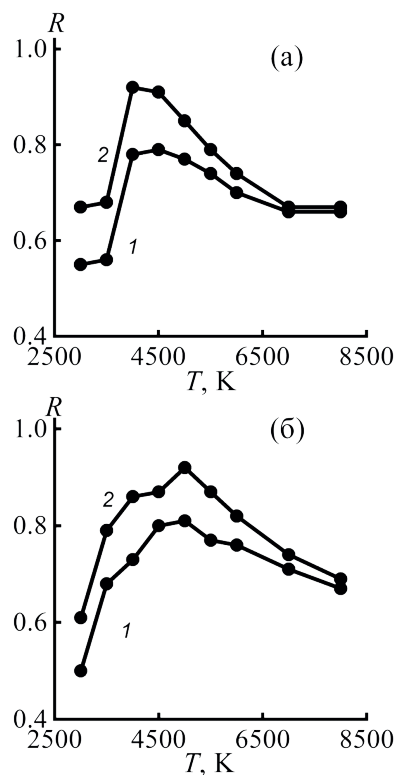


Рис. 3. Изменение коэффициентов корреляции R между экспериментальными значениями интенсивностей (имп/с) основных фоновых ионов [13], полученных с учетом эффекта дискриминации ионов по массе по данным [5], и рассчитанными при различных температурах индуктивно связанной плазмы концентрациями этих ионов ($1/\text{см}^3$) в различных режимах термодинамического моделирования (табл. 4): (а) — расчетный режим А, (б) — расчетный режим Б. Число учитываемых основных фоновых ионов: 1 — при $n = 15$, 2 — $n = 14$ (без учета NO^+).

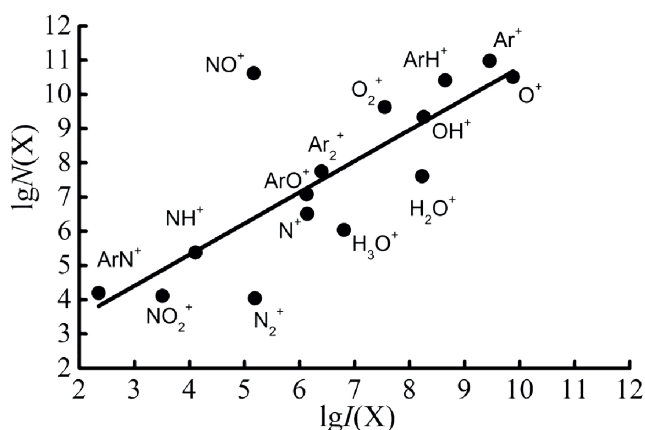


Рис. 4. Корреляционная зависимость между расчетными логарифмами концентраций ионов $\lg N(X)$ ($1/\text{см}^3$) для расчетного режима А (табл. 4) при $T = 4500$ К и экспериментальными значениями логарифмов интенсивностей $\lg I(X)$ (имп/с) основных фоновых ионов X [13], пересчитанных с учетом эффекта дискриминации ионов по массе по данным [5] при $n = 15$.

ном случае H_2O), попадающей в плазму разряда. Для прослеживания влияния эффективности рас-

пылительной системы в МС-ИСП (т.е. изменения массового соотношения $\text{Ag}/\text{H}_2\text{O}$, задающего исходный основной компонентный состав ИСП) выполнили расчеты при значении эффективности распылительной системы 5% (расчетный режим Б в табл. 4). Заметим, что при таких расчетных операциях концентрация HNO_3 в исходном расчетном составе ИСП изменяется синхронно с концентрацией воды в системе, поскольку концентрация азотной кислоты в фоновом растворе пробы жестко задана и поддерживается в эксперименте.

Результаты моделирования в расчетном режиме Б (табл. 4) показали (рис. 3б, кривая 1), что при повышении эффективности распылительной системы МС-ИСП наилучшая корреляция сравниваемых экспериментальных и теоретических данных (R 0.77–0.81) достигается при температурах плазмы 4500–5500 К. Анализ расположения точек вокруг линии корреляции вновь показал ($n = 15$), что наиболее сильно от корреляции при всех рассмотренных температурах отклоняются расчетные данные по концентрации частиц NO^+ . Исключение этого иона из расчета ($n = 14$) вновь, как и в случае расчетного режима А (табл. 4), приводит к достижению высоких значений R 0.87–0.92 в температурном диапазоне от 4500 до 5500 К с явным максимумом при 5000 К (рис. 4б, кривая 2). Теоретические и экспериментальные данные по содержанию фоновых ионов в нормальной плазме при этих условиях наглядно сопоставлены на рис. 5 для расчетной температуры ИСП 5000 К.

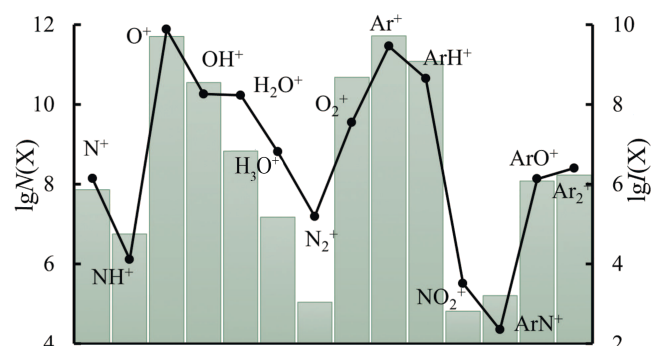


Рис. 5. Гистограмма сопоставления рассчитанных (столбики) логарифмов концентраций $\lg N(X)$ ($1/\text{см}^3$) (расчетный режим Б в табл. 4) фоновых ионов X в индуктивно связанной плазме с логарифмами экспериментальных интенсивностей (точки) $\lg I(X)$ (имп/с) этих ионов [13] при расчетной температуре нормальной плазмы 5000 К (ион NO^+ исключен из расчетов, $n = 14$).

Таким образом, повышение расчетной эффективности распылительной системы в пять раз (от 1 до 5%) практически не изменяет максимальные значения коэффициента корреляции между экспериментальными и расчетными масс-спектрами нормальной ИСП. Это доказывает устойчивость теоретических расчетов и подтверждается тем, что экспериментальные масс-спектры, полученные

в работе [13] с традиционной системой ввода пробы (пневматический распылитель + распылительная камера), с высокой степенью корреляции совпадают (рис. 1) с масс-спектрами, полученными в наших экспериментах при вводе пробы с использованием десольватации аэрозоля (снижение количества вводимого аэрозоля в десятки раз). Данный факт связан, по-видимому, с тем, что массовая доля паров воды составляет менее 1% в общем количестве рабочего тела рассматриваемых термодинамических систем, имеющих мощный внешний источник нагрева.

Максимум температурного распределения в расчетном режиме Б несколько смещается в сторону более высоких температур ИСП (рис. 3). Высокие значения коэффициентов корреляции в максимумах зависимости (режимы А и Б в табл. 4) свидетельствуют о том, что достаточно узкий диапазон температур от 4500 до 5000 К можно считать однозначной оценкой газокинетической температуры ИСП при указанных выше экспериментальных операционных условиях анализа (табл. 1).

Рассмотрим вопрос справедливости исключения при термодинамическом моделировании расчетных данных по иону NO^+ . При этом необходимо отметить, что в работе [14] при сопоставлении экспериментальных и расчетных масс-спектров для условий низкотемпературной (“холодной”) плазмы мы наблюдали очень хорошее совпадение величин сигналов для NO^+ (температурный диапазон 2000–4500 К). В данном случае для условий нормальной (“горячей”) ИСП мы наблюдаем, как показано выше, существенное расхождение экспериментальных и теоретических масс-спектров именно по иону NO^+ .

Чтобы исключить возможные ошибки термодинамического моделирования, выполнили дополнительно расчеты термохимических процессов для режима нормальной плазмы ИСП (табл. 4) с использованием программных комплексов HSC 6.0 и HSC 8.0. Данные комплексы также очень широко применяются при термодинамическом моделировании, базируются, в отличие от программы TERRA, на принципе минимизации энергии Гиббса термодинамической системы и используют собственные банки термодинамических данных индивидуальных веществ [25, 26]. При этом мы получили результаты расчетов, практически совпадающие с данными программного комплекса TERRA, представленными на рис. 2–5.

Изучение термодинамических свойств NO^+ , используемых в банках данных индивидуальных веществ рассмотренных программ, показало, что в программе HSC 6.0 они приведены для диапазона от 298.15 до 6000 К по данным JANAF 1998 [27] (при расчете для более высоких температур идет экстраполяция данных), в TERRA — от 298.15 до

6000 К по данным ИВТАНТЕРМО [19] (с высокими значениями класса точности для расчетных термодинамических функций), в HSC 8.0 — от 298.15 до 2000 К по данным [27] и от 2000 до 20000 К по данным [19]. Рассчитанные нами по этим термодинамическим данным зависимости удельных теплоемкостей c_p от температуры для NO^+ в изучаемом диапазоне температур до 8000 К приведены на рис. 6. Хорошо видно, что эти зависимости достаточно близки между собой, поскольку основаны на одинаковых исходных справочных данных. Следовательно, нельзя говорить о том, что наши расчеты ошибочны, исключая возможные погрешности в исходных фундаментальных данных молекулярных постоянных, используемых для расчета термодинамических функций NO^+ .

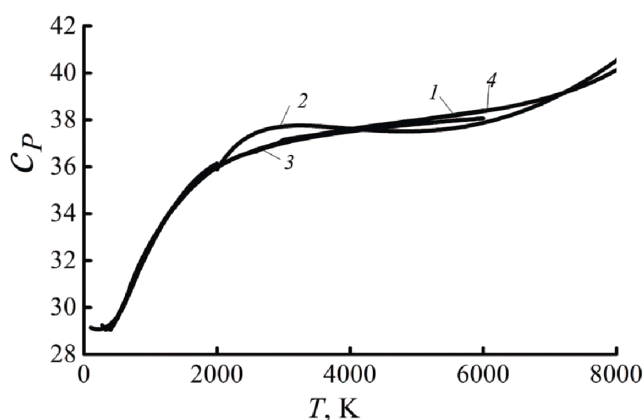


Рис. 6. Сопоставление зависимостей удельной теплоемкости c_p (Дж/(моль·К)) от температуры T (К) по термодинамическим данным, приведенным в программных комплексах TERRA (1) [17], HSC 6.0 (2) [25], HSC 8.0 (3) [26], ИВТАНТЕРМО (4) [19].

Изучение публикаций, в которых сопоставлены расчетные и экспериментальные данные по концентрациям ионов NO^+ , показало, например, что в работе [11] экспериментальные сигналы для NO^+ в условиях нормальной ИСП на три порядка величины меньше, чем их теоретические значения, оцененные по константе равновесия реакции диссоциации. Причиной такого расхождения результатов, по мнению авторов работы [11], может быть другой механизм происхождения иона NO^+ в условиях нормальной плазмы. В работе [5], где выполнено определение газокинетической температуры в нормальной ИСП, отмечается, что ионное соотношение NO^+/N^+ во всех рассмотренных случаях изменения операционных условий анализа дает существенно более высокие значения газокинетической температуры, чем другие пары ионов и причины этого авторам неясны. Неоправданно высокие значения газокинетической температуры, по мнению авторов работы [5], в этом случае означают, что в экспериментальном масс-спектре ИСП слишком мала интенсивность массового пика NO^+

и, следовательно, существует какой-то дополнительный механизм потери данных ионов, специфичный для NO^+ . Другой причиной этих расхождений могут быть, по мнению авторов, также возможные ошибки в фундаментальных данных иона NO^+ .

Таким образом, необычное экспериментально-расчетное поведение ионов NO^+ в ИСП подтверждено уже в нескольких работах: гораздо более низкая измеряемая концентрация ионов NO^+ по сравнению с оценкой, полученной из равновесных расчетов. Причиной этого может быть погрешность в исходных фундаментальных молекулярных постоянных данных ионов или значительные изменения в концентрации NO^+ после попадания в интерфейс прибора МС-ИСП. Трудно предположить, что из всех рассмотренных 15 основных фоновых ионов только для NO^+ возможен такой механизм изменения концентрации ионов в интерфейсе или за ним. Тем не менее необходимо дальнейшее изучение данного вопроса.

Исключение только одного фонового иона NO^+ из 15, учитываемых нами в расчетах термодинамического моделирования масс-спектра основных фоновых ионов в нормальном режиме ИСП, приводит, как показано выше, к резкому улучшению коэффициента корреляции между экспериментальными и расчетными масс-спектрами. Данный факт, а также необычное расчетно-экспериментальное поведение данного иона, отмеченное в работах [5, 11], можно считать обоснованием для исключения иона NO^+ из расчетов равновесного термодинамического моделирования.

Результаты термодинамического моделирования состава основных фоновых ионов МС-ИСП (фоновых масс-спектров ИСП) в режиме нормальной (“горячей”) плазмы и сопоставления с соответствующими экспериментальными данными позволяют сделать следующие выводы:

1. Получена расчетная зависимость концентрации основных фоновых ионов от температуры для аргоновой индуктивно связанной плазмы, подтвержденная экспериментальным масс-спектром для условий нормальной плазмы.
2. Разработанная ранее термодинамическая модель термохимических процессов в МС-ИСП на примере проявления основных фоновых ионов в нормальной плазме вновь продемонстрировала свою надежность, применимость и возможность дальнейшего развития.
3. Опубликованные недавно результаты расчета термодинамических свойств для индивидуальных веществ Ar_2 , Ar_2^+ , ArH , ArH^+ , ArO , ArO^+ , ArN и ArN^+ подтвердили свою достоверность в широком диапазоне температур.
4. Появилась возможность выполнять термодинамическое моделирование термохимических

процессов в различных режимах ИСП с учетом присутствия в системе основных фоновых ионов, что может повысить достоверность моделирования, например при описании и прогнозировании в МС-ИСП спектральных помех и поведения аналитических ионов.

5. Близкое совпадение экспериментальных масс-спектров в нормальном режиме ИСП с расчетными масс-спектрами основных фоновых ионов (N^+ , NH^+ , O^+ , OH^+ , H_2O^+ , H_3O^+ , N_2^+ , O_2^+ , Ar^+ , ArH^+ , NO_2^+ , ArN^+ , ArO^+ и Ar_2^+) может свидетельствовать о том, что в режиме нормальной плазмы все ионы данной группы образуются непосредственно в плазме разряда.

6. Поскольку современные знания о термохимическом поведении иона NO^+ при высоких температурах в ИСП и после входа в интерфейс прибора МС-ИСП явно недостаточны, рекомендуется внимательно рассматривать расчетные равновесные концентрации NO^+ перед включением этих данных в дальнейшие количественные оценки.

7. Подтверждена возможность однозначной оценки газокинетической температуры ИСП путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных по концентрациям в ней основных фоновых ионов, учитывающей одновременно большое число рассматриваемых ионов.

8. Для конкретных операционных условий анализа оценена газокинетическая температура нормальной (“горячей”) ИСП.

9. Алгоритм термодинамического моделирования термохимических процессов для метода МС-ИСП можно дополнить следующим условием: в расчетах термодинамического равновесия во всех режимах ИСП необходимо учитывать присутствие основных фоновых ионов.

* * *

Метод термодинамического моделирования можно успешно применять для описания термохимических процессов в приборах МС-ИСП в режиме нормальной (“горячей”) плазмы для получения информации о совместном поведении основных фоновых ионов, ионов матрицы и аналита пробы в условиях широкого варьирования температурного режима плазмы и химического состава системы (транспортирующий газ, скорость ввода пробы, вид растворителей, концентрации матричных элементов и аналита). Количественное сопоставление расчетных и экспериментальных масс-спектров основных фоновых ионов ИСП позволяет получать однозначную оценку газокинетической температуры плазмы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Уральского федерального университета,

Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук и Кубанского государственного университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пунышев 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.
2. *May T.W., Wiedmeyer R.H.* A table of polyatomic interferences in ICP-MS // At. Spectrosc. 1998. V. 19. № 5. P. 150.
<https://doi.org/10.46770/AS.1998.05.002>
3. *Taylor H.E.* Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Practices and Techniques. Academic Press, 2001. 291 p.
4. *Пунышев А.А.* Однозарядные аргидные ионы ArM^+ в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Обзор // Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 9. С. 783.
<https://doi.org/10.31857/S0044450223090116> (*Pupyshev A.A.* Singly charged argide ArM^+ ions in inductively coupled plasma—mass spectrometry // J. Anal. Chem. 1998. V. 53. № 9. P. 783.
<https://doi.org/10.1134/S1061934823090113>)
5. *Houk R.S., Praphairaksit Narong.* Dissociation of polyatomic ions in the inductively coupled plasma // Spectrochim. Acta B: At. 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)
6. *Houk R.S., Svec H.J., Fassel V.A.* Mass spectrometric evidence for suprathreshold ionization in an inductively coupled argon plasma // Appl. Spectrosc. 1981. V. 35. № 6. P. 380.
<https://doi.org/10.1366/000370281473>
7. *Wilson D.A., Vickers G.H., Hieftj G.M.* Ionization temperatures in the inductively coupled plasma determined by mass spectrometry // Appl. Spectrosc. 1987. V. 41. № 5. P. 875.
<https://doi.org/10.1366/0003702874448139>
8. *Houk R.S., Zhai Yan.* Comparison of mass spectrometric and optical measurements of temperature and electron density in the inductively coupled plasma during mass spectrometric sampling // Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc. 2001. V. 56. P. 1055.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00202-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00202-6)

9. *Evans E.H., Ebdon L., Rowley L.* Comparative study of the determination of equilibrium dissociation temperature in inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2002. V. 57. P. 741.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00003-4)
10. *Longerich H.P.* Mass spectrometric determination of the temperature of an argon inductively coupled plasma from the formation of the singly charged monoxide rare earths and their known dissociation energies // *J. Anal. At. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 491.
<https://doi.org/10.1039/JA9890400491>
11. *Nonose N.S., Matsuda N., Fudagawa N., Kubota M.* Some characteristics of polyatomic ion spectra in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B: At. 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)
12. *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: At. Spectrosc.* 2012. V. 76. P. 119.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.046>
13. *Tanner S.D.* Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled “cold” plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 905.
<https://doi.org/10.1039/JA9951000905>
14. *Пупышев А.А., Зайцева П.В., Бурьлин М.Ю., Мальцев М.А., Морозов И.В., Осина Е.Л.* Термодинамическое моделирование состава основных фоновых ионов в низкотемпературной (“холодной”) индуктивно связанной плазме // *Журн. аналит. химии.* 2024. Т. 79. № 8. С. 842 (*Pupyshov A.A., Zaitceva P.V., Burylin M.Yu., Maltsev M.A., Morozov I.V., Osina E.L.* Thermodynamic modeling of the composition of the main background ions in low-temperature (“cold”) inductively coupled plasma // *J. Anal. Chem.* 2024. V. 79. № 8. P. 842.
15. *Huang Mao, Lehn S.A., Andrews E.J., Hieftje G.M.* Comparison of electron concentrations, electron temperatures, gas kinetic temperatures, and excitation temperatures in argon ICPs operated at 27 and 40 MHz // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 1997. V. 52. P. 1173.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(97\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(97)00007-4)
16. *Tanner S.D., Paul M., Beres S.A., Denoyer E.R.* The application of cold conditions for the determination of trace levels of Fe, Ca, K, Na, and Li by ICP-MS // *At. Spectrosc.* 1995. V. 16. № 1. P. 16.
17. *Трусов Б.Г.* TERRA. Программа термодинамического расчета состава фаз произвольных гетерогенных систем, а также их термодинамических и транспортных свойств. М.: МВТУ им. Н.Э. Баумана, 2005.
18. *Белов Г.В., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.
19. *Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S.* IVTAN-THERMO for Windows — Database on thermodynamic properties and related software // *Calphad.* 1999. V. 23. № 2. P. 173.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(99\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(99)00023-1)
20. *Мальцев М.А., Морозов И.В., Осина Е.Л.* Термодинамические свойства димеров аргона Ar_2^+ и Ar_2 // *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 Ar_2^+ and Ar_2 argon dimers // *High Temp.* 2019. V. 57. № 1. P. 37.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X19010176>)
21. *Мальцев М.А., Морозов И.В., Осина Е.Л.* Термодинамические свойства ArH^+ и ArH // *Теплофизика высоких температур.* 2019. Т. 57. № 3. С. 367.
<https://doi.org/10.1134/S0040364419020121> (*Maltsev M.A., Morozov I.V., Osina E.L.* Thermodynamic Properties of ArH^+ and ArH // *High Temp.* 2019. V. 57. № 3. P. 335.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X19020123>)
22. *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 Temp.* 2020. V. 58. № 2. P. 184.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X20020133>)
23. *Maltsev 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^+ // *J. Comput. Chem.* 2023. V. 44. № 12. P. 1189.
<https://doi.org/10.1002/jcc.27078>
24. *Пупышев А.А., Суриков В.Г.* Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
25. HSC Chemistry® 6.0. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermodynamic Database and Flowsheet Simulation. Outokumpu research, Finland. 2006.
26. HSC Chemistry 8.0. Outokumpu research. Finland, 2014.
27. NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th Ed. / *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph № 9* / Ed. *Chase M.V.* USA: American Chemical Society and the American Institute of Physics, 1998. 1961 p.

THERMODYNAMIC MODELING OF THE COMPOSITION OF THE MAIN BACKGROUND IONS AND DETERMINATION OF THE GAS KINETIC TEMPERATURE IN A NORMAL (HOT) INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

A.A. Pupyshev^{a, *}, P. V. Kel'^{a, b}, M. Yu. Burylin^c, A. G. Abakumov^c, P. G. Abakumov^c

^a *Department of Physical and Chemical Methods of Analysis, Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, 620062 Yekaterinburg, Russia*

^b *Institute of Metallurgy Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 620016 Yekaterinburg, Russia*

^c *Analytical Chemistry Department, Faculty of Chemistry and High Technologies, Kuban State University, 350040 Krasnodar, Russia*

* *E-mail: pupyshev@gmail.com*

Abstract. The possibility of studying the manifestation of the main background ions formed by the main elements of inductively coupled plasma (H, N, O and Ar) by the method of thermodynamic modeling under the operating parameters of the normal ("hot") plasma regime is considered. Such ions, which create the strongest spectral interference in the mass spectra, are always observed when introducing aqueous ("wet") sample solutions into inductively coupled plasma (ICP-MS) mass spectrometers. The quantitative composition of the main background ions in ICP-MS, depending on the plasma temperature, was calculated using thermodynamic modeling in the temperature range from 3000 to 8000 K. It is compared with experimental data from measurements of the mass spectra of the main background ions and a high degree of correlation between theoretical and experimental results is shown. The coincidence of calculations and experiments confirms the correctness of the thermodynamic model of thermochemical processes used in ICP-MS and its applicability for subsequent calculations in solving analytical problems. By comparing the theoretical and experimental mass spectra of the main background ions of the ICP in the normal mode, the possibility of an unambiguous assessment of the gas kinetic temperature of the plasma was confirmed. It was found that the calculated and experimental data on concentrations only for NO⁺ ions do not coincide with the patterns noted for other background ions in the normal ICP mode.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry, normal plasma regime, basic background ions, operating parameters of the device, gas kinetic plasma temperature, thermodynamic modeling.