

Анализ вещества

УДК 543.51:543.621

АНАЛИЗ ВОД МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ¹

© В. К. Карандашев^{2,3}, А. Ю. Лейкин⁴, В. А. Хвостиков²,
Н. К. Куцева⁵, С. В. Пирогова⁵

Статья поступила 11 февраля 2015 г.

Изучены основные проблемы анализа различных природных и питьевых вод методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (пробоотбор, матричный эффект, спектральные помехи) и даны рекомендации по их решению. Приведены новые данные по использованию устойчивых условий настроек спектрометра для увеличения его толерантности по отношению к матричному эффекту. Обсуждены преимущества сочетания масс-спектрального с более простым атомно-эмиссионным методом, позволяющие расширить круг определяемых элементов и увеличить надежность анализа.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; матричный эффект; пробоотбор; образцы природных и питьевых вод.

Образцы воды как объекты анализа чрезвычайно многообразны. С одной стороны, это ультрапресные воды и пробы снежного покрова с очень низким содержанием элементов, а с другой — поверхностные, подземные, морские воды и рассолы. Для их элементного анализа используют широкий круг аналитических методов, среди которых одно из ведущих мест занимает метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Если стадии пробоотбора, консервации, транспортировки и хранения водных образцов выполнены таким образом, что в пробу не внесены загрязнения и все определяемые элементы остаются в растворе, метод ИСП-МС позволяет определить более 60 элементов в каждой пробе с пределами обнаружения ниже нг/л для нераспространенных элементов (редкоземельные элементы, U, Th и др.) и ниже мкг/л для распространенных элементов (B, Mn, Zn, Cu, Ni и др.). Однако реализовать эти возможности на практике удается далеко не всегда из-за ряда ограничений на всех этапах методики анализа: неконтроли-

руемого загрязнения образцов, возможности осаждения и улетучивания некоторых определяемых элементов, различных помех на стадии проведения измерений и др.

Задачи, решаемые при анализе водных образцов с использованием метода ИСП-МС, можно разделить на две группы: первая — определение элементного состава и вторая — определение форм нахождения элементов в воде.

К первой группе задач можно отнести:

- 1) экологический мониторинг — определение уровней загрязненности водоемов, образцов снега и атмосферных осадков;
- 2) установление соответствия качества воды требованиям, предъявляемым к системам питьевого водоснабжения согласно нормативным документам;
- 3) гидрохимические исследования с определением элементов вплоть до фоновых содержаний;
- 4) определение изотопного состава элементов в воде;
- 5) определение радиоактивных изотопов в воде.

При решении задач второй группы метод ИСП-МС применяют для определения интересующих элементов в водных образцах после стадии экстракции и/или разделения либо в качестве детектора для хроматографических методов — ГХ, ВЭЖХ, ионообменной хроматографии, капиллярного электрофореза и др. Примеры использования ИСП-МС для этих целей приведены в ряде публикаций [1 – 6].

В данной статье рассмотрены вопросы применения ИСП-МС для решения задач первой группы,

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013 – 2020 гг. (№ К1-2014-026).

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия; e-mail: karan@iptm.ru

³ Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Россия.

⁴ Московское представительство Интертек Корпорейшн, Москва, Россия.

⁵ ЗАО «РОСА», Москва, Россия.

связанных с определением валового элементного состава вод. При этом вопросы использования предварительного концентрирования при анализе образцов воды также вынесены за рамки статьи. Информацию по этому вопросу можно найти в ежегодных обзорах по анализу объектов окружающей среды, публикуемых в журнале *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [7, 8].

Пробоотбор и хранение образцов

Любая методика анализа вод методом ИСП-МС включает не только масс-спектральное определение, но и операции пробоотбора, консервации, хранения, а при необходимости — концентрирования или разделения элементов. Очевидно, что требования к процедуре подготовки образцов должны соответствовать последующему высокочувствительному масс-спектральному анализу. Следует отметить, что объем водных проб, необходимый для анализа, с началом использования ИСП-МС резко уменьшился. Если раньше при использовании одноэлементных методов анализа, таких как электрохимические методы, колориметрия, титрование и атомно-абсорбционная спектроскопия, для определения 30–40 элементов требовалось несколько литров воды, то сейчас для определения того же набора элементов в значительно более низких концентрациях достаточно нескольких миллилитров. Уменьшение объема образцов особенно существенно при проведении полевых работ, когда необходима транспортировка проб в аналитическую лабораторию, а также при консервации проб.

Во многих случаях интервал между отбором проб воды и проведением анализа может составлять от нескольких суток до нескольких недель, при этом возникает необходимость консервации пробы. Для сохранения в растворе большинства элементов в качестве консервантов рекомендовано использовать азотную и/или соляную кислоту. С точки зрения уменьшения спектральных помех, о чем будет подробно сказано далее, в ИСП-МС предпочтительнее использовать азотную кислоту. При этом очевидно, что чистота используемых реактивов в значительной степени влияет на пределы обнаружения (ПО). Для достижения низких ПО необходимо использовать либо особочистые кислоты импортного производства, либо дополнительно очищенные отечественные. На основании полученных нами за многолетний период экспериментальных данных по определению фоновых содержаний примесей в кислотах различных производителей можно рекомендовать использование для консервации азотной кислоты Suprapur (номер по каталогу 100441, Merck, Германия) или Niperpur (номер по каталогу 721037, Panreac, Испания) с содержанием распространенных элементов на уровне не более единиц мкг/л.

По результатам наших наблюдений отечественная азотная кислота квалификации чда и хч различных производителей часто содержит бор, цинк, олово,

сурьму, барий, свинец и ряд других элементов на уровне 10–1000 мкг/л и нуждается в дополнительной очистке. Для очистки азотной и соляной кислот успешно применяют системы перегонки без кипения (sub-boiling distillation). Наиболее известны на российском рынке системы Berghof BSB-939-IR и Savillex DST-1000, которые позволяют получать до 1,2 л/сут особочистой кислоты из отечественной кислоты квалификации хч. Содержание примесных элементов в перегнанной азотной кислоте составляет 10^{-1} – 10^{-2} мкг/л в зависимости от их распространенности. Очевидно, что содержание примесей в дистилляте будет в большей или меньшей степени зависеть от их содержания в исходной кислоте. Отечественная азотная кислота марки осч или хч после такой перегонки вполне подходит для серийного экологического анализа. Хранить перегнанную кислоту лучше в емкостях из фторопласта.

При отборе водных проб необходимо избегать попадания взвешенных частиц в образец, так как при последующей консервации взвесь будет частично или полностью растворена и, соответственно, содержание многих элементов в пробе будет завышено. Для этого взвешенные частицы должны быть либо отфильтрованы через бумажный или мембранный фильтр, либо отделены центрифугированием. Используемый фильтр не должен вносить дополнительных загрязнений и перед применением должен быть тщательно промыт отбираемой пробой.

Чистота материала контейнеров для отбора и хранения воды также играет важную роль. Исходя из опубликованных данных по чистоте различных материалов [9–11], для хранения и транспортировки образцов воды предпочтительно использовать емкости из полиэтилена низкого давления, полипропилена, политетрафторэтилена (ПТФЭ) и перфторалкоксиполимера (ПФА). По нашему мнению, контейнеры из ПФА или ПТФЭ из-за высокой стоимости целесообразно применять только для уникальных водных образцов. Для массовых образцов наиболее пригодны дешевые контейнеры из полиэтилена низкого давления, например НД-277, или полипропилена.

Для предотвращения возможного загрязнения образцов при хранении и транспортировке необходимо предварительно проверять чистоту используемых контейнеров. Для этого из пробной партии в 200–300 пробирок (флаконов) отбирают 20–30 штук, которые ополаскивают деионизированной водой и заполняют 5 %-ной азотной кислотой. Примерно через сутки проводят анализ кислоты с целью определения возможного вымывания элементов из материала контейнера и крышек. Наиболее часто отмечается появление в растворе таких элементов, как Sn, Ba и Pb. Поэтому лишь в случае удовлетворительного результата контроля можно приобрести более крупную партию пробирок этого же производителя, желательно с тем же номером лота.

Особого подхода требует консервация водных проб для последующего определения в них ртути. Установлено, что ртуть в водных образцах, подкисленных только 2 %-ной азотной кислотой, легко превращается из катионной формы Hg^{2+} в элементарную Hg^0 за счет реакций диспропорционирования и восстановления [12] или в алкилпроизводные ртути под действием микроорганизмов [13]. Обе эти формы ртути обладают высокой летучестью и способностью проникать через стенки пластиковых пробирок. Поэтому для определения ртути в водных образцах, отобранных в пластиковые емкости, необходимо либо замораживать пробы, либо консервировать их специальным образом. Литературные [14 – 17] и наши данные показывают, что за несколько дней хранения в полиэтиленовых контейнерах содержание ртути в водных образцах уменьшается в несколько раз при обычной консервации азотной кислотой. Аналогичное поведение ртути наблюдается и в емкостях, изготовленных из других полимерных материалов, за исключением ПФА. В последнем случае раствор ртути достаточно стабилен без специальных приемов консервации [11].

Для повышения стабильности растворов ртути рекомендовано несколько вариантов консервации водных проб с применением 0,01 %-ной хлороводородной кислоты или 40 мг/л NaCl на фоне азотной кислоты [16]; 1 %-ной хлороводородной кислоты [17]; 2 %-ной хлороводородной кислоты с 2 %-ным раствором H_2O_2 [18]; 0,05 %-ного раствора бихромата калия совместно с 5 %-ной HNO_3 [15]; 1 – 10 мг/л цистеина (алифатической серосодержащей аминокислоты) [19]. По нашим наблюдениям и литературным данным для ртути может наблюдаться и обратный процесс. Например, хранение образцов морской воды, подкисленной соляной кислотой до $\text{pH} = 1,5$, в пластиковых емкостях в помещении с содержанием ртути в воздухе на уровне 80 нг/м^3 приводит к двукратному увеличению концентрации ртути в растворе за 20 дней [20].

Таким образом, стадии пробоотбора, консервации, транспортировки и хранения водных образцов, предшествующие непосредственно ИСП-МС измерениям, чрезвычайно важны для получения правильных результатов.

ИСП-МС измерения

При анализе водных образцов методом ИСП-МС на стадии измерения существуют две основные причины получения неправильных результатов:

- 1) матричный эффект;
- 2) спектральные наложения.

Матричный эффект

Под матричным эффектом в методе ИСП-МС понимают целый ряд явлений, приводящих к подавлению, а в некоторых случаях и к повышению сигнала ионов аналита в присутствии матрицы (основных компонентов анализируемого раствора) по сравнению

с сигналом того же иона в отсутствие матрицы. Несмотря на более чем 30-летнюю историю развития ИСП-МС в методе по-прежнему действует ограничение по содержанию матрицы в анализируемом растворе на уровне 0,01 – 0,2 % масс. в зависимости от природы матричного элемента. Лишь при таком относительно невысоком содержании матричного элемента подавлением сигнала аналита можно либо пренебречь, либо скорректировать его, не прибегая к использованию дополнительных приемов, о которых будет сказано ниже. Причины проявления матричного эффекта к настоящему времени хорошо изучены и объяснены процессами, происходящими с анализируемым образцом на стадии получения первичного аэрозоля, его транспорта и сепарации, атомизации и ионизации в аргоновой плазме, а также транспорта образовавшихся ионов из плазмы в высоковакуумную часть спектрометра и формирования ионного пучка [21].

На стадии распыления образца существенное влияние оказывают вязкость и поверхностное натяжение анализируемых растворов, обусловленные, например, содержанием различных органических компонентов, включая поверхностно-активные вещества (ПАВ) [22, 23]. Концентрация кислоты и других диссоциирующих веществ, определяющих ионную силу анализируемого раствора, также может оказывать заметное влияние на сигналы аналитов [21, 24]. С одной стороны, повышение ионной силы раствора приводит к снижению скорости испарения воды с поверхности капель аэрозоля, что в свою очередь является причиной возрастания доли крупных капель [25]. Увеличение капель аэрозоля вызывает снижение сигналов аналитов. С другой стороны, повышение ионной силы распыляемого раствора приводит к процессу деления капель аэрозоля, образованного пневматическим распылителем, за счет кулоновских сил, в результате чего доля мелких капель в аэрозоле, попадающем в плазму, возрастает [26]. Это в свою очередь способствует повышению сигналов [27]. Следует отметить, что степень и характер влияния ионной силы на величину сигналов зависят от конфигурации системы ввода образца, т.е. от комбинации типа распылителя и распылительной камеры, а также от расхода распылительного газа [21, 24]. Так, например, в работе [24] показано, что при переходе от водного раствора к раствору, содержащему 2 % азотной кислоты, наблюдается значительное снижение эффективности переноса аэрозоля в плазму системой ввода образца, состоящей из поперечно-поточного распылителя и распылительной камеры Скотта. В силу перечисленных факторов необходимо, чтобы калибровочные и анализируемые образцы были приготовлены с использованием кислоты примерно одинаковой концентрации.

В аргоновой плазме на стадиях испарения растворителя, атомизации и ионизации аэрозоля заметное влияние оказывает общая концентрация растворенного вещества и его состав. Например, присутствие

большого количества легкоионизируемых элементов, таких как Na или K, приводит к снижению степени ионизации элементов-аналитов за счет увеличения электронной плотности плазмы, что особенно заметно для элементов с высоким потенциалом ионизации (Be, P, As, Se, Cd, Hg) [28 – 32]. С другой стороны, присутствие в водной пробе органических веществ может привести к увеличению сигнала аналита за счет переноса заряда с иона C^+ на атом аналита [33 – 36], что также наиболее заметно для элементов с высоким потенциалом ионизации.

И, наконец, существенное влияние на величину матричного эффекта оказывают процессы формирования ионного пучка, происходящие в интерфейсе и высоковакуумной части масс-спектрометра. В частности, в работе [37] показано, что за счет быстрой диффузии из ионного пучка электронов, обладающих гораздо более высокой подвижностью по сравнению с положительно заряженными ионами элементов, в высоковакуумной части масс-спектрометра образуется объемный заряд, на котором происходит рассеяние ионов аналита. В отсутствие матричных элементов объемный заряд в основном состоит из ионов аргона, а в присутствии матричных элементов в анализируемом растворе их ионы увеличивают плотность заряда, что приводит к повышению рассеяния ионов аналита. Степень рассеяния возрастает с ростом концентрации матричного элемента, а также с увеличением отношения атомной массы матричного элемента к атомной массе аналита.

Высокие концентрации матричных элементов в анализируемом образце приводят не только к обратимому изменению (в основном понижению) сигнала ионов аналита, но и к постепенному общему снижению чувствительности спектрометра за счет осаждения матричных элементов на рабочих поверхностях конусов интерфейса, что обуславливает уменьшение его пропускной способности. Величина этого эффекта зависит не только от природы и концентрации матричных элементов, но и от состояния поверхности конусов интерфейса.

В методе ИСП-МС для снижения матричного эффекта и повышения долговременной стабильности работы спектрометра традиционно используют разбавление анализируемых образцов до уровней, при которых матричный эффект можно учесть или пренебречь им. Обычно этот уровень соответствует содержанию матричных элементов от 50 до 500 мг/л в зависимости от природы матричного элемента и устойчивости спектрометра к солевому составу анализируемого раствора. Для учета матричного эффекта используют один или несколько внутренних стандартов — обычно Rh или In, т.е. элементы, не встречающиеся в природных водах, а также применяют калибровочные растворы с таким же содержанием матричных элементов. Последний способ мало пригоден для анализа вод из-за высокой вариабельности их состава. Так, по

данным работы [38] содержание основных компонентов — катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и анионов CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- в водах может варьироваться от 200 мг/л для слабоминерализованных речных вод до более чем 50 г/л для рассолов. Причем, как показывает практика, даже для одного региона отбора концентрация компонентов в природных водах может отличаться на порядки величины, что особенно часто наблюдается для проб грунтовых и подземных вод.

В связи с этим перед проведением собственно ИСП-МС анализа достаточно часто возникает задача определения или по крайней мере оценки уровней содержания основных компонентов в водных пробах с использованием более простых аналитических методов. С одной стороны, это может быть электрохимический метод определения общей минерализации проб, который можно использовать непосредственно при пробоотборе, а с другой — метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). ИСП-АЭС позволяет определить основные элементы (Na, Mg, Si, P, S, K и Ca) в образце и сделать вывод о необходимости разбавления проб перед ИСП-МС измерением, а также надежно определить ряд примесных элементов (Li, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr и Ba), что дает возможность провести межметодный контроль правильности анализа для каждого образца. И, наконец, найденные содержания Li, Sr, Ba, присутствующих практически во всех водах, как показала наша многолетняя практика, могут быть успешно использованы в качестве внутренних стандартов для последующего масс-спектрального анализа.

Процедура разбавления образцов деионизированной водой перед ИСП-МС анализом решает проблему матричного эффекта, но, во-первых, приводит к соответствующему (на степень разбавления) увеличению ПО и, во-вторых, является источником как неконтролируемых загрязнений, так и дополнительных временных затрат. Для автоматизации этой процедуры были предложены системы «on line» разбавления анализируемого образца [39, 40]. Такой способ разбавления позволяет снизить риск неконтролируемого загрязнения, но не дает преимущества перед традиционным разбавлением с точки зрения улучшения пределов обнаружения.

Другой способ, так называемое аэрозольное разбавление, подразумевает разбавление аэрозоля образца дополнительным потоком аргона после выхода из распылительной камеры [41, 42]. Использование этого способа позволяет полностью исключить внесение загрязнений в анализируемую пробу. Однако следует отметить, что как и в случае обычного разбавления, аэрозольное разбавление приводит к существенному снижению чувствительности анализа. Кроме того, при аэрозольном разбавлении возникают ошибки определения элементов с высоким потенциалом ионизации (Cd, Zn и др.). С целью обеспечения правильности

результатов определения трудноионизируемых элементов применяют увлажнение аргона, использующегося в качестве разбавителя, и/или добавляют в анализируемый образец углерод в виде органических соединений [42].

Еще один способ снижения матричного влияния — проточно-инжекционный ввод образца. Сущность метода заключается в том, что в процессе анализа образец подается в распылитель не непрерывно, а небольшой порцией, объема которой достаточно для определения заданного перечня элементов [43, 44]. При небольшом количестве элементов измерение занимает короткое время, вследствие чего матричный эффект, обусловленный процессами образования ионов в плазме и их транспортом, не успевает оказать существенного влияния на сигнал. Загрязнение конусов интерфейса также уменьшается вследствие гораздо меньшего объема образца, поступающего в плазму в ходе анализа. На наш взгляд, такой способ не совсем подходит для многоэлементного (более 30 элементов) анализа, требующего длительного измерения, поскольку в этом случае возникает необходимость подавать в плазму большие объемы образца, которые будут способствовать появлению матричных влияний. Этот вывод подтверждается тем, что в работах по использованию данного способа ввода образца количество определяемых элементов не превышало 11.

В 2003 г. для уменьшения матричного эффекта в ИСП-МС было предложено использовать «устойчивые» (robust) настройки работы системы ввода образца и источника ионов [45]. В отличие от традиционных настроек спектрометра, ориентированных на достижение максимальной чувствительности, устойчивые настройки приводили к ее снижению, но позволяли уменьшить величину матричного эффекта. Эти настройки заключаются в снижении количества поступающего в плазму аэрозоля за счет уменьшения расхода образца и распылительного газа с одновременным увеличением мощности плазмы и расстояния между горелкой и конусом (сэмплером). Все это приводит к возрастанию времени пребывания образца в плазме и количества подводимой к нему энергии, что в свою очередь повышает степень ионизации атомов и снижает подавление ионизации в присутствии легкоионизируемых элементов. В работе [46] показано, что снижение матричного влияния также может быть достигнуто путем увеличения отрицательного потенциала на линзе-экстракторе.

По нашим данным вышеуказанный подход до сих пор не получил распространения при анализе природных вод. Для оценки эффективности устойчивых условий работы спектрометра при анализе водных проб мы изучили влияние ряда параметров на подавление сигналов ионов различных элементов в растворах, моделирующих природные воды. Измерения проводили на спектрометре XSeries 2 (Thermo Scientific, США) с Xt-интерфейсом, охлаждаемой до 3 °C кони-

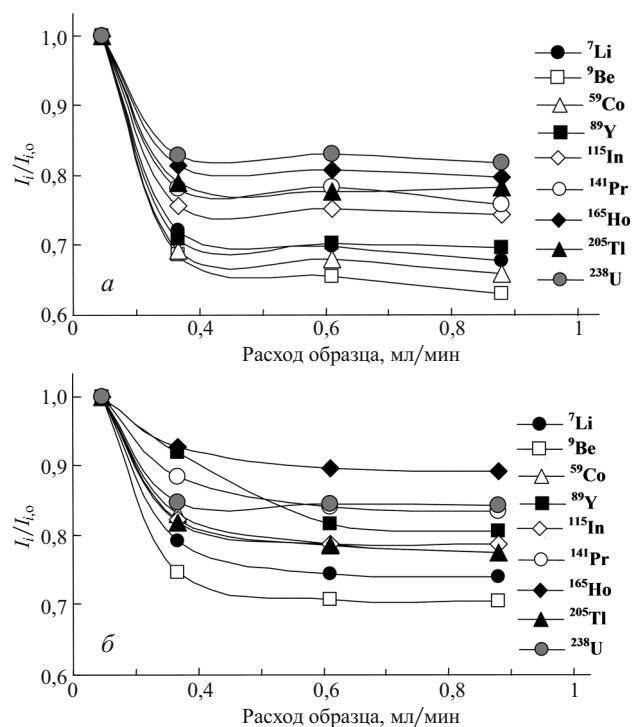


Рис. 1. Влияние скорости подачи образца на величину матричного эффекта в растворах, содержащих 500 мг/л натрия (а) и магния (б)

ческой распылительной камерой, концентрическим распылителем PolyCon при мощности плазмы 1400 Вт. Поток аргона через распылитель составлял 0,95 л/мин во всех экспериментах, так как предварительные эксперименты показали, что снижение расхода относительно указанного значения приводит к заметному уменьшению стабильности сигнала. В экспериментах варьировали скорость подачи образца в распылитель, глубину отбора плазмы (расстояние между горелкой и сэмплером) и потенциал на линзе экстрактора. Растворы, моделирующие природные воды, готовили из одноэлементных азотнокислых стандартных растворов Na, Mg и Ca производства High-Purity Standards, США. Содержание каждого элемента варьировали в диапазоне от 100 до 1000 мг/л. В каждый из этих растворов добавляли по 20 мкг/л многоэлементного стандарта «68 Element Standard; Solution A, B, C» производства High-Purity Standards, США. Величину матричного эффекта рассчитывали как $I_i/I_{i,0}$, где I_i — интенсивность сигнала изотопа «i» примесного элемента в растворе с добавкой матрицы; $I_{i,0}$ — интенсивность сигнала изотопа «i» в растворе без матрицы.

На рис. 1 – 3 представлены данные для нескольких изотопов из более чем 100 экспериментальных кривых. Изотопы выбраны таким образом, чтобы, во-первых, охватить весь диапазон значений m/z от Li до U, во-вторых, чтобы отсутствовали спектральные помехи при определении этих изотопов и, в-третьих, чтобы содержание соответствующих элементов в ис-

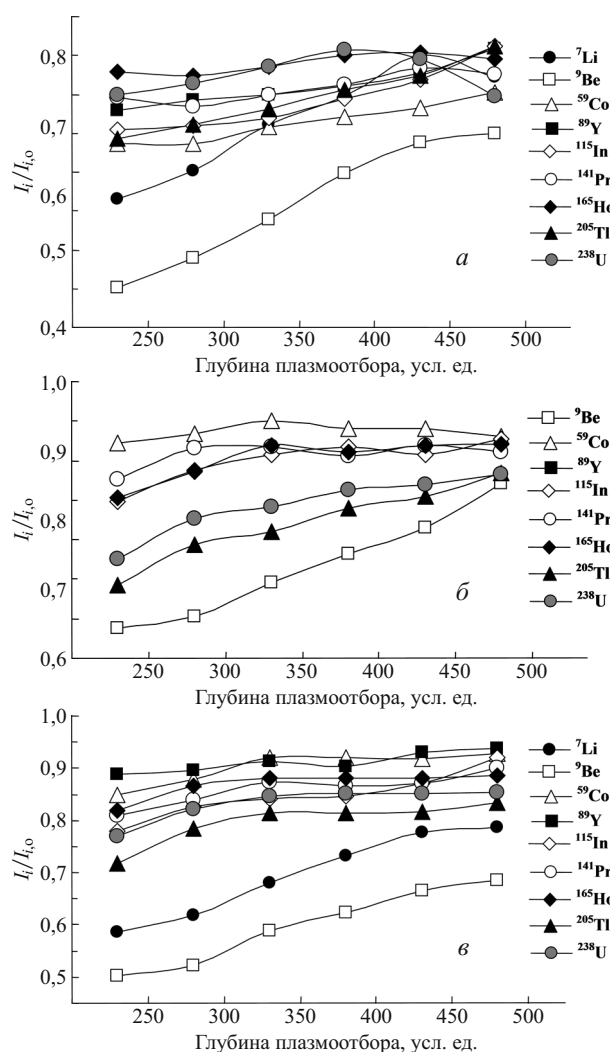


Рис. 2. Влияние глубины плазмоотбора на величину матричного эффекта в растворах, содержащих 500 мг/л натрия (а), магния (б) и кальция (в)

ходных растворах Na, Mg и Ca было существенно меньше 1 мкг/л.

На рис. 1 приведены данные по влиянию скорости подачи образца в распылитель на величину матричного эффекта. Расход образца 0,88 мл/мин соответствует максимальной интенсивности сигнала ионов анализатора и минимальному уровню оксидных и двухзарядных ионов ($\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 2,5\%$; $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+ < 1\%$) в отсутствие матричного элемента. В растворах, содержащих 500 мг/л матричного элемента, интенсивность сигналов ионов анализатора при этой скорости подачи образца падает на 20–30 % в присутствии натрия и на 15–20 % в присутствии магния. При снижении расхода образца в диапазоне от 0,88 до 0,25 мл/мин отношение $I_i/I_{i,0}$ достигает 1, т.е. при пониженной скорости подачи образца различий в интенсивности сигналов в растворах, содержащих и не содержащих матричные элементы (Na и Mg), практически нет. При этом следует отметить, что уменьшение расхода анализируемого образца в 3,5 раза

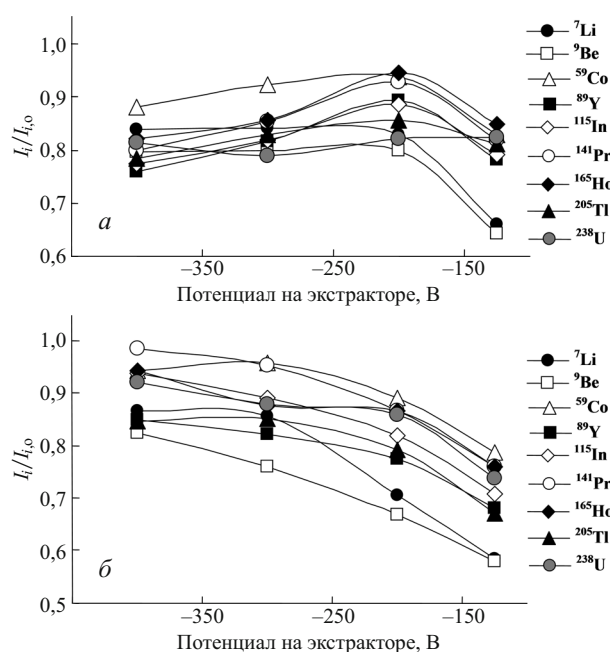


Рис. 3. Влияние потенциала на линзе экстрактора (масс-спектрометр XSeries 2) на величину матричного эффекта в растворах, содержащих 500 мг/л натрия (а) и 600 мг/л Ca (б)

привело к снижению интенсивности сигналов ионов анализатора всего лишь на 25–30 % для раствора без матрицы.

На рис. 2 приведены данные по влиянию глубины плазмоотбора на величину матричного эффекта в растворах, содержащих по 500 мг/л Na, Ca и Mg. Как и следовало ожидать, наибольшее влияние оказывает натрий, имеющий низкий потенциал ионизации (5,1 эВ), что особенно заметно для элементов с высоким потенциалом ионизации (Be, Zn, Cd, Te). Увеличение расстояния между горелкой и пробоотборным конусом приводит не только к уменьшению подавления сигналов примесных элементов в присутствии матрицы, но и к более существенному (в 3–4 раза) падению сигнала ионов анализатора при измерении сигнала раствора без матрицы.

На рис. 3 приведены данные по влиянию потенциала на линзе-экстракторе на величину матричного эффекта в растворах, содержащих по 500 мг/л Na и 600 мг/л Ca. Потенциал –120 В соответствует максимальной интенсивности сигнала ионов анализатора в отсутствие матричных элементов. Изменение потенциала в присутствии 500 мг/л натрия незначительно влияет на степень подавления сигналов изотопов примесных элементов, но достаточно сильно снижает матричный эффект для раствора, содержащего 600 мг/л Ca. Это можно объяснить тем, что увеличение плотности объемного заряда, обусловленного в основном присутствием ионов Ar^+ ($m = 40$ а.е.м.) в высоковакуумной части масс-спектрометра, незначительно при поступлении ионов Na^+ с массой 23 а.е.м. Напротив, кальций обладает практически той же атомной массой, что и аргон, но гораздо легче

ионизуется в плазме (потенциал ионизации 6,1 эВ) по сравнению с аргонном (потенциал ионизации 15,8 эВ), вследствие чего кальций вносит существенный вклад в возрастание плотности объемного заряда. Увеличение отрицательного потенциала на экстракторе с –125 до –400 В приводит к существенному (в 6 раз) падению сигнала ионов аналита. Однако пределы обнаружения, рассчитанные по 3 σ -критерию для 10 параллельных определений фоновых содержаний элементов в 2 %-ной азотной кислоте при потенциале на экстракторе –125 и –400 В, практически не различаются, так как фоновые сигналы для большинства изотопов также пропорционально уменьшаются.

Таким образом, снижение скорости подачи образца через распылитель и увеличение глубины плазмотбора существенно уменьшают матричный эффект при анализе водных образцов. Снижение потенциала на экстракторе для уменьшения матричного влияния малоэффективно при ИСП-МС анализе природных вод с высоким содержанием натрия и магния, но оказывает значительное влияние в случае вод с высоким содержанием кальция. Очевидно, что при переходе от масс-спектрометра XSeries 2 к другим приборам влияние перечисленных выше параметров будет отличаться. На наш взгляд, устойчивые настройки могут быть эффективны для массового многоэлементного анализа образцов природных вод.

Спектральные интерференции

При использовании квадрупольных масс-спектрометров для анализа природных вод необходимо учитывать спектральные помехи, возникающие при определении ряда элементов, обусловленные образованием в плазме полиатомных ионов (оксидов, гидроксидов, гидридов, аргидов и др.), а также двухзарядных ионов, имеющих примерно такие же значения m/z , что и ионы аналита. В зависимости от состава образца в плазме возможно формирование большого количества мешающих ионов [47 – 49]. Несмотря на огромное количество возможных спектральных наложений далеко не все помехи способны вносить существенные погрешности в результаты измерений. В таблице приведены наиболее часто встречающиеся спектральные наложения, учет которых необходим для получения правильных результатов анализа природных и питьевых вод.

Современные квадрупольные масс-спектрометры позволяют увеличить разрешение со стандартного значения 0,8 до 0,3 М (т.е. для ^7Li $m/\Delta m$ составляет 9 и 18, а для ^{238}U — 298 и 793 соответственно), но этого недостаточно для разделения пиков ионов аналита и указанных полиатомных ионов. Кроме того, при увеличении разрешения уменьшается пропускная способность квадруполя, что приводит к снижению интенсивности сигнала в 3 – 5 раз. Для учета или устранения спектральных помех при анализе водных образцов в настоящее время широко используют два

основных подхода: расчетные методы [50 – 53] и реакционно-столкновительные ячейки [54 – 56].

При использовании одновариантного расчетного метода [50] интенсивность сигнала иона аналита i с массой m можно представить как $I_i = I_m - I_j K$; где I_m — общая интенсивность сигнала на $m/z = m$; I_j — интенсивность сигнала полиатомного иона j с $m/z = m$; K — коэффициент уравнения коррекции, определяющий вклад иона j в I_m . Чтобы определить вклад мешающего полиатомного иона в общую интенсивность, существует несколько стандартных подходов в зависимости от природы полиатомного иона и изотопного состава определяемого и мешающего элементов. Эти стандартные подходы условно можно разделить на три группы.

В первом случае элемент, образующий полиатомный ион, состоит из двух и более изотопов и можно использовать интенсивность сигнала полиатомного иона, образованного другим изотопом этого элемента, для расчета K . Например, в случае наложения сигналов ионов $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ и $^{51}\text{V}^+$ значение параметра K можно рассчитать исходя из значения сигнала иона $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ и распространенности (A) изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl :

$$K = A_{^{35}\text{Cl}} / A_{^{37}\text{Cl}}.$$

Уравнение коррекции при этом будет выглядеть следующим образом:

$$I_{^{51}\text{V}} = I_{^{51}} - I_{^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+} K.$$

Следует, однако, учитывать, что для получения истинной интенсивности сигнала иона $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ с $m/z = 53$ нужно учитывать влияние изотопа ^{53}Cr с природной распространенностью 9,5 %. Указанный подход может быть использован также для коррекции наложений сигналов ArCl и As , BaO и Eu и др.

Во втором случае расчет значения K на основе распространенностей изотопов мешающего элемента невозможен, но сам мешающий элемент также определяется масс-спектральным методом. При этом для расчета необходимо установить значение K экспериментальным путем. Для этого вместе с образцами неизвестного состава анализируют раствор, содержащий определенное количество мешающего элемента, а K рассчитывают как отношение интенсивностей сигналов полиатомного мешающего иона к интенсивности сигнала иона элемента, образующего этот полиатом. Подобный подход используют, например, для коррекции наложения сигналов MoO^+ и Cd^+ или WO^+ и Hg^+ .

И, наконец, в третьем случае мешающий элемент не определяется масс-спектральным методом. Тогда для установления K подходит способ, описанный во втором случае, но для определения мешающего элемента необходимо использовать дополнительный метод. В качестве примера можно привести наложение сигналов полиатома SO^+ и иона Ti^+ , полиатома SiOH^+

и иона Sc^+ . Несмотря на то что кремний можно определять масс-спектральным способом, флуктуации сигнала на массах изотопов кремния достаточно велики из-за интенсивных спектральных наложений, что приводит к неудовлетворительной точности коррекции с использованием прямого измерения сигнала кремния.

Важным моментом при использовании в расчетном методе экспериментально определенного значения K является влияние состава анализируемого образца на уровень образования полиатомных ионов. Ранее показано [57], что увеличение содержания натрия и магния в водном образце вплоть до 300 мг/л

Распространенные спектральные помехи при анализе вод методом ИСП-МС

Элемент	Изотоп	Распространенность, %	Мешающие ионы
Al	^{27}Al	100	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^+$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$, $^{12}\text{C}^{14}\text{NH}^+$
P	^{31}P	100	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{18}\text{OH}^+$
K	^{39}K	93,3	$^{23}\text{Na}^{16}\text{O}^+$, $^{25}\text{Mg}^{14}\text{N}^+$
Sc	^{45}Sc	100	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{28}\text{Si}^{16}\text{OH}^+$, CO_2H^+
Ti	^{47}Ti	7,44	$^{32}\text{S}^{14}\text{NH}^+$, $^{32}\text{S}^{15}\text{N}^+$, $^{33}\text{S}^{14}\text{N}^+$, $^{30}\text{Si}^{16}\text{OH}^+$, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^+$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$
	^{49}Ti	5,41	$^{32}\text{S}^{17}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}^+$, $^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$, $^{34}\text{S}^{15}\text{N}^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{12}\text{CH}^+$, $^{37}\text{Cl}^{12}\text{C}^+$
V	^{51}V	99,8	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{OH}^+$, $^{32}\text{S}^{18}\text{OH}^+$
Cr	^{52}Cr	83,8	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$, $^{37}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$, $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{NH}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$
	^{53}Cr	9,50	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{15}\text{NH}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{CH}^+$
Mn	^{55}Mn	100	$^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{17}\text{OH}^+$, $^{23}\text{Na}^{32}\text{S}^+$
Fe	^{54}Fe	5,85	$^{54}\text{Cr}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}^+$
	^{56}Fe	91,8	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{55}\text{MnH}^+$
	^{57}Fe	2,12	$^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$
Co	^{59}Co	100	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$, $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$, $^{36}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$
Ni	^{60}Ni	26,2	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$
	^{62}Ni	3,63	$^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}^+$
Cu	^{63}Cu	69,2	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ca}^+$, $^{46}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$
	^{65}Cu	30,8	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$
Zn	^{66}Zn	27,9	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{33}\text{S}_2^+$
	^{67}Zn	4,10	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$, $^{33}\text{S}^{34}\text{S}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$
	^{68}Zn	18,8	$^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}_2^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$
Ga	^{69}Ga	60,1	$^{138}\text{Ba}^{2+}$, $^{55}\text{Mn}^{14}\text{N}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$
	^{71}Ga	39,9	$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_2^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}_2^+$, $^{36}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{36}\text{S}^{17}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{142}\text{Ce}^{2+}$, $^{142}\text{Nd}^{2+}$
Ge	^{73}Ge	7,72	$^{36}\text{Ar}^{37}\text{Ar}^+$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}_2^+$, $^{37}\text{Cl}^{35}\text{ClH}^+$, $^{36}\text{S}^{18}\text{O}_2\text{H}^+$, $^{56}\text{Fe}^{16}\text{OH}^+$
	^{74}Ge	35,9	$^{74}\text{Se}^+$, $^{37}\text{Cl}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$, $^{38}\text{Ar}^{36}\text{S}^+$, $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$, $^{58}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$
As	^{75}As	100	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$, $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{38}\text{ArH}^+$, Me^{2+}
Se	^{82}Se	8,73	$^{82}\text{Kr}^+$, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{ArH}_2^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$, Me^{2+}
Ru	^{99}Ru	12,8	$^{81}\text{Br}^{17}\text{OH}^+$, $^{98}\text{MoH}^+$
	^{101}Ru	17,1	$^{84}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$, $^{40}\text{Ar}^{61}\text{Ni}^+$, $^{64}\text{Ni}^{37}\text{Cl}^+$
	^{102}Ru	31,6	$^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$
Rh	^{103}Rh	100	$^{86}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$, $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{206}\text{Pb}^{2+}$
Pd	^{104}Pd	11,1	^{104}Ru , $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$, $^{208}\text{Pb}^{2+}$
	^{105}Pd	22,3	$^{88}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$
	^{108}Pd	26,5	^{108}Cd , $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
Ag	^{107}Ag	51,8	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$
	^{109}Ag	48,2	$^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^+$, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{OH}^+$
Cd	^{110}Cd	12,5	^{110}Pd , $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{93}\text{Nb}^{16}\text{OH}^+$, $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
	^{111}Cd	12,8	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+$
	^{112}Cd	24,1	^{112}Sn , $^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
	^{114}Cd	28,7	^{114}Sn , $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
In	^{115}In	95,7	^{115}Sn , $^{98}\text{Mo}^{16}\text{OH}^+$
Sm	^{147}Sm	15,0	$^{130}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$
	^{149}Sm	13,8	$^{132}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$
	^{152}Sm	26,7	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$, $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, $^{136}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$
Eu	^{151}Eu	47,8	$^{134}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$, $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$
	^{151}Eu	52,2	$^{136}\text{Ba}^{16}\text{OH}^+$, $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$
Hg	^{199}Hg	16,9	$^{183}\text{W}^{16}\text{O}^+$, $^{182}\text{W}^{16}\text{OH}^+$
	^{200}Hg	23,1	$^{184}\text{W}^{16}\text{O}^+$, $^{183}\text{W}^{16}\text{OH}^+$
	^{201}Hg	13,2	$^{184}\text{W}^{16}\text{OH}^+$
	^{202}Hg	29,9	$^{186}\text{W}^{16}\text{O}^+$

не влияет на отношение MeO^+/Me^+ для элементов, склонных образовывать оксидные полиатомы (Zr, Nb, Ta, W). С другой стороны, нами было установлено, что замена 2 %-ной азотной кислоты на 2 %-ную соляную приводит к существенному уменьшению MeO^+/Me^+ .

Эффективным способом подавления спектральных интерференций является применение газонаполненных реакционно-столкновительных ячеек. Описание конструкции, принципа действия и возможностей таких систем приведены в статьях [54 – 56]. Использование универсального режима дискриминации по кинетической энергии (kinetic energy discrimination, KED) позволяет существенно снизить и даже полностью устранить некоторые полиатомные спектральные наложения. Например, реакционно-столкновительная ячейка ИСП-МС Thermo Scientific iCAP Qc позволяет снизить уровень оксидных и гидроксидных наложений от легких редкоземельных элементов на тяжелые до уровня менее 0,05 – 0,03 % отн. при сохранении чувствительности по этим элементам на уровне $10^3 - 10^4$ имп/с/ppb [58].

Еще более высокая эффективность ячейки имеет место при подавлении интерференций типа ArCl^+ , MeAr^+ . Так, использование ячейки позволяет полностью устранить наложение сигналов ArCl^+ и As^+ в солянокислых растворах, CuAr^+ и Rh^+ и ряда других. При стандартных настройках режима KED прибора iCAP Qc удастся полностью устранить наложение сигналов ионов $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ и $^{52}\text{Cr}^+$ в растворе, содержащем до 250 мг/л и выше гидрокарбонат-иона. Приборный предел обнаружения железа по изотопу ^{56}Fe в режиме KED составляет около 5 нг/л в стандартных лабораторных условиях.

Следует отметить, что режим KED неэффективен при определении фосфора, калия, кремния, селена. В режиме KED хотя и наблюдается существенное снижение фонового сигнала на m/z 31 (P, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$), 39 – 41 (K, $^{39-40}\text{Ar}$, $^{39-40}\text{ArH}^+$), 29 (Si, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$), 80 (Se, $^{40}\text{Ar}^{2+}$), но в силу подавления чувствительности по иону аналита заметного выигрыша в отношении полезного сигнала к фону получить не удастся. Для достижения экстремально низких пределов обнаружения таких элементов целесообразно использовать в ячейке реакционноспособные газы, устраняющие спектральные наложения за счет изменения массы и/или заряда иона-интерферента или массы иона аналита [54 – 56]. Например, при определении селена существенный эффект оказывает использование водорода в реакционно-столкновительной ячейке. Подавление сигнала иона Ar^{2+} происходит за счет реакции иона с водородом, при этом не требуется установка потенциального барьера и, соответственно, не происходит существенного подавления чувствительности по иону аналита. Это, в свою очередь, приводит к значительному выигрышу в отношении полезного сигнала к фону.

Основное преимущество режима KED с использованием инертного газа типа гелия заключается в том, что при работе в этом режиме, в отличие от режима с применением реакционноспособных газов, особенно многоатомных (CH_4 , NH_3 и др.), не возникают труднопрогнозируемые интерференции, образующиеся в процессе реакции газа с ионами элементов, содержащихся в образце. На практике режим KED все чаще применяют для рутинного многоэлементного анализа. Этот режим позволяет в полной мере использовать такую ценную особенность метода ИСП-МС, как широкий динамический диапазон, без ущерба для правильности результатов. Например, при калибровке спектрометра по многоэлементным растворам, содержащим широкий круг элементов, в некоторых случаях будут иметь место полиатомные наложения сигналов, образованных одними элементами, на сигналы других. В этом случае для элементов с полиатомными интерференциями будет наблюдаться несколько завышенный коэффициент угла наклона калибровочного графика, обусловленный как сигналом самого элемента, так и вкладом мешающего полиатомного иона. Если определяемая концентрация элемента намного (в десятки раз и более) превышает значение, соответствующее наивысшей точке калибровочного графика, может иметь место занижение результатов. Кроме того, использование ячейки в режиме KED позволяет снизить влияние других труднопрогнозируемых полиатомных наложений, учет которых в полном объеме проблематичен и зачастую практически невозможен.

Кроме реакционно-столкновительных ячеек уровень оксидных и гидроксидных интерференций можно понизить, используя системы ввода образца с десольватацией. Следует отметить, что подобные системы не предназначены для работы с растворами, содержащими высокие концентрации растворенного вещества, а следовательно, подходят только для анализа ультрапресных вод. Еще одним недостатком подобных систем является существенный эффект памяти. Для устранения аргоновых интерференций в первых поколениях спектрометров активно использовали «холодную плазму» [59, 60]. Сущность метода заключается в том, что на плазму подается относительно невысокая мощность (до 800 Вт); при этом понижается степень ионизации аргона и, как следствие, уменьшается интенсивность сигналов аргонсодержащих ионов. Метод позволяет достигать пределов обнаружения на уровне 0,5 – 5 нг/л по таким элементам, как Na, K, Al, Ca, Fe при соответствующей чистоте реактивов. Однако при понижении мощности плазмы падает чувствительность спектрометра, возрастают матричные влияния и повышается уровень оксидных и гидроксидных интерференций. По этим причинам метод «холодной плазмы» целесообразно применять только для анализа ультрапресных вод. Следует также отметить, что существенное изменение настроек источника ионов и системы ввода образца при переходе

от режима «холодной плазмы» к стандартному режиму негативно сказывается на стабильности спектрометра. При переходе от одного режима к другому потребуется дополнительное время на стабилизацию, что увеличивает продолжительность анализа. Для устранения интерференций, образованных компонентами анализируемого образца, можно использовать методы генерации гидридов [61, 62] и ввода образца посредством электротермического испарения [63]. По сути, эти методы являются одноэлементными и не предназначены для массового анализа. Метод электротермического испарения также страдает от значительных эффектов памяти.

Как видно из вышесказанного, все способы устранения, подавления или коррекции масс-спектральных наложений кроме математического расчета требуют либо проведения дополнительных исследований, либо использования оборудования с дополнительными техническими опциями. В первом случае необходимо принять во внимание, что каждый определяемый элемент, который подвергается спектральным наложениям, требует индивидуального подхода, и в процессе проведения измерений возможно изменение степени влияния наложений. Во втором случае следует учесть, что для рутинного анализа нередко используют масс-спектрометры без дополнительных технических опций (типа реакционно-столкновительной ячейки). По этой причине математическая коррекция наложений не утрачивает своей актуальности, особенно в тех случаях, когда можно обойтись без многочисленных дополнительных исследований. Следует отметить, что для решения многих практических задач, в том числе при анализе по стандартным методикам, коррекция наложения в 2 – 20 раз достаточна при условии правильно подобранных коэффициентов. В сложных случаях с многочисленными интерференциями, слабо поддающимися учету, целесообразно использовать альтернативный метод измерений.

Получение количественных результатов

При анализе вод для получения количественных результатов наибольшее распространение получил метод внешнего стандарта на основе построения градуировок по результатам измерения сигналов градуировочных растворов, содержащих известные количества определяемых элементов. Значительно реже используют так называемый полуколичественный метод, основанный на использовании кривой чувствительности масс-спектрометра и одного или нескольких внутренних стандартов, введенных в анализируемые образцы. В этом случае погрешность определения, как правило, в несколько раз выше, чем при использовании внешнего стандарта. Так, например, при определении состава SLRS-3 (Riverine Water Reference Material, National Research Council of Canada) относительная погрешность увеличилась с 6 % при использовании внешнего стандарта до 20 % в случае полу-

количественного метода с тремя внутренними стандартами (Sc, In и Bi) [64]. Кроме того, для определения отдельных элементов возможно использование метода добавок и, наконец, изотопного разбавления, который наряду с гравиметрией, титриметрией и рядом других методов является первичным и не требует стандартных образцов для получения количественных результатов.

Для приготовления градуировочных растворов при использовании внешнего стандарта в настоящее время доступна широкая номенклатура многоэлементных растворов различных производителей. Например, получивший широкое распространение стандарт «68 Element Standard» (High-Purity Standards, США), аттестованный на содержание 68 элементов, которые объединены по совместимости в три отдельных раствора: Solution A (Li, Be, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Cd, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Re, Tl, Pb, Bi, Th и U в 2 %-ной HNO_3); Solution B (Si, Ti, Ge, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Hf, Ta и W в 2 %-ной HNO_3 с небольшим содержанием HF) и Solution C (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au в 2 %-ной HNO_3 с небольшим содержанием HCl).

Следует учитывать, что использование указанного стандартного раствора в некоторых случаях может приводить к получению неправильных результатов. Во-первых, Solution A непригоден для градуировки по мышьяку и особенно селену из-за помех от двухзарядных ионов Nd^{2+} и Gd^{2+} , увеличивающих угол наклона градуировочной зависимости, что приводит к получению заниженных результатов. Во-вторых, содержание таких элементов, как B, Al, Mn, Fe, Zn, Sr и т.д., в природных водах может составлять десятки мг/л и для градуировки необходимо использовать растворы с сопоставимыми содержаниями этих элементов. Использование градуировочного раствора Solution A с низким содержанием элементов приведет к увеличению погрешности определения распространенных элементов за счет неконтролируемого загрязнения ими промежуточных растворов при последовательном разбавлении исходного стандартного раствора. В случае использования многоэлементного стандарта с высокой концентрацией для градуировки по распространенным элементам будет иметь место загрязнение системы ввода образца остальными элементами, присутствующими в градуировочном растворе. По этой причине такие элементы, как B, Al, P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Sr и Ba, требуют наличия дополнительных градуировочных растворов, например, приготовленных из одноэлементных стандартных растворов. В-третьих, неконтролируемые ошибки при последовательном разбавлении многоэлементных исходных стандартных растворов приводят к систематической погрешности определения многих элементов. Поэтому вместе с приготовленными градуировочными растворами необходимо использовать стандартные образ-

цы, не требующие предварительной пробоподготовки. Например, стандартный раствор «Trace Metals in Drinking Water» (High-Purity Standards, США) позволяет проконтролировать правильность приготовления градуировочных растворов Solution A и B и может быть использован в качестве стандарта контроля качества. И, наконец, важную роль играет стабильность стандартных, промежуточных и градуировочных растворов. Такие элементы, как Rb и Th в растворе Solution A, Nb и Ta в растворе Solution B и Au в растворе Solution C могут быть частично или полностью потеряны за счет осаждения и(или) сорбции при приготовлении промежуточных и градуировочных растворов.

Особое внимание стоит уделить математической обработке результатов измерений. При использовании метода внешнего стандарта градуировочный график, как правило, строят по нескольким градуировочным растворам и фоновому раствору (нулевой точке), в качестве которого обычно используют 2 %-ную HNO_3 , на основе которой приготовлены и градуировочные растворы. В этом случае сигнал, соответствующий нулевой точке, может быть обусловлен как спектральными помехами в этой области, так и присутствием некоторого количества аналита либо в фоновом растворе, либо в системе ввода масс-спектрометра. При определенных настройках обработки результатов сигнал нулевой точки вычитается из сигнала соответствующего иона аналита, полученного при измерении сигнала анализируемого образца для расчета концентрации аналита по соответствующим градуировочным графикам. При этом не учитывается тот факт, что и фоновые сигналы полиатомных ионов, и чувствительность масс-спектрометра по ряду причин могут изменяться как в сторону понижения, так и повышения. Кроме того, степень загрязненности системы ввода тем или иным аналитом также не является постоянной величиной, поэтому среднее значение фона по разным элементам для группы анализируемых образцов может быть как ниже, так и выше значения, полученного при измерении сигнала нулевой точки. При невысоких содержаниях элементов в анализируемом образце в первом случае такой расчет будет давать завышенные результаты, а во втором — заниженные или даже отрицательные.

Современное программное обеспечение спектрометров позволяет гибко варьировать настройки обработки результатов, например, отключать вычитание сигнала фонового или контрольного образца из сигналов анализируемых образцов с неизвестным содержанием определяемых элементов или назначать определенному образцу или образцам свой отдельный контрольный образец, сигнал которого нужно вычесть перед выдачей результата. При анализе по стандартным методикам с регламентированным пределом определения такого простейшего математического аппарата вполне достаточно, чтобы выдать конкретный

результат или значение ниже предела определения. Зачастую наибольшую трудность представляет выдача результатов при анализе в отсутствие стандартных методик, особенно в тех случаях, когда содержание аналита находится на уровне предела обнаружения. Тогда целесообразно экспортировать результаты измерений в электронную таблицу Excel и проводить их обработку вручную.

Алгоритм получения результатов в таких случаях представляется нам следующим: для устранения источника погрешности, связанного с фактором флукутации фона, о чем говорилось выше, необходимо проводить градуировочные графики через начало координат без учета фонового раствора. Сигнал контрольного образца необходимо измерять через каждые несколько анализируемых образцов. При получении результатов измерений необходимо отключить вычитание сигналов контрольных образцов. После экспорта результатов измерений рассчитывают среднее значение фона по всем измерениям сигналов контрольного образца и вычитают это значение для каждого анализируемого образца. При существенном изменении фона от первого контрольного к последнему в большой серии анализируемых образцов, например, вследствие постепенного загрязнения спектрометра, целесообразно для получения среднего контрольного для определенной группы образцов неизвестного состава использовать два измерения контрольного, ограничивающие выбранную группу. Далее необходимо рассчитать предел обнаружения, для чего опять используют все или ограничивающие измерения сигналов контрольных образцов. В случае изотопов, для которых фоновая концентрация незначима, ПО рассчитывают по стандартной формуле $\text{ПО} = 3\sigma$, где σ — СКО результатов измерения сигнала контрольного образца. В случае изотопов, для которых фоновый сигнал достоверно больше нуля, $\text{ПО} = 3(2s)^{1/2}$ [65]. Полученные результаты для образцов неизвестного состава за вычетом среднего значения фона сравнивают с рассчитанным ПО и выдают конкретный результат или значение меньше ПО.

При определении элемента по двум и более изотопам за результат целесообразно принять наименьшее значение концентрации, определенное по наиболее распространенному из всех изотопов, выбранных для измерения. При несущественном отклонении результатов ($\text{СКО} < 5\%$) по нескольким изотопам за результат можно взять среднее арифметическое. Если элемент определяют с использованием двух и более изотопов и по всем изотопам содержание элемента меньше предела обнаружения, то за ПО этого элемента принимают меньшее из рассчитанных для всех используемых изотопов. Если найденная концентрация незначительно (в 1,5 – 2 раза) превышает ПО, то, особенно для распространенных элементов, целесообразно увеличить значение ПО на эту величину, а результатом считать значение меньше предела обнаружения.

Именно такой подход часто используется при разработке методик анализа.

Нормативная база

Требования к качеству воды различных типов в России установлены множеством документов [66 – 78]. Широкое внедрение метода ИСП-МС в практику рутинного анализа воды в нашей стране началось примерно в начале двухтысячных годов и происходило в отрыве от создания соответствующей методической базы. При адаптации этого метода пользовались международными стандартами, например, EPA 200.8 [79]. Первая версия стандарта, опубликованная в 1990 г., распространялась на питьевую воду и включала определение в ней всего 12 элементов. Позже, в 1995 г., в перечень определяемых элементов было добавлено еще 9 и стандарт был распространен на анализ сточной воды. Поскольку в России аккредитованные лаборатории обязаны использовать метрологически аттестованные методики анализа, стали появляться нормативные документы предприятий с ограниченным перечнем определяемых элементов. Область применения этих методик распространялась на те типы вод, которые анализировали в конкретной лаборатории. Лишь немногие методические документы содержали более полный список элементов, отвечающий широким возможностям метода ИСП-МС. На сегодняшний день в области анализа воды методом ИСП-МС доступны и широко применяются на территории РФ два нормативных документа: методика ФР 1.31.2005. 01714 [80] и НСАМ 520-АЭС/МС [81]. В международной практике для этих целей используют стандарты EPA 200.8 [79] и ISO 17294-2:2003 [82]. В область применения этих методов включены различные типы воды от питьевой до сточной. Описание процедуры анализа содержит приложения, в которых приведены примеры учета матричных влияний и математической коррекции спектральных помех.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Vieira M. A., Grinberg P., Bobeda C. R. R., et al.** Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis: A review / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. Vol. 64. N 6. P. 459 – 476.
2. **Harrington C. F., Clough R., Hansen H. R., et al.** Atomic spectrometry update. Elemental speciation / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2010. Vol. 25. N 8. P. 1185 – 1216.
3. **Popp M., Hann S., Koellensperger G.** Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry — a review / *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 668. N 2. P. 114 – 129.
4. **Clough R., Drennan-Harris L. R., Harrington C. F., et al.** Atomic spectrometry update. Elemental speciation / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2012. Vol. 27. N 8. P. 1185 – 1224.
5. **ICP Mass Spectrometry Handbook** / Ed. S. M. Nelms. — Oxford (UK), Carlton (Australia): Blackwell Publishing Ltd., CRC Press, 2005. — 485 p.
6. **Inductively coupled plasma spectrometry and its applications** / Ed. S. J. Hill. — Sheffield: Academic Press, 1999. — 370 p.
7. **Butler O. T., Cairns W. R. L., Cook J. M., Davidson C. M.** Atomic spectrometry update. Environmental analysis / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2013. Vol. 28. N 2. P. 177 – 216.
8. **Butler O. T., Cairns W. R. L., Cook J. M., Davidson C. M.** Atomic spectrometry update. Environmental analysis / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2014. Vol. 29. N 1. P. 17 – 50.
9. **Adams P. B.** Glass Containers for Ultrapure Solutions. In: *Ultrapurity* / Eds. M. Zieef, R. Speights. — New York: Marcel Dekker, 1972. — 293 p.
10. **Robertson D. E.** Contamination Problems in Trace-Element Analysis and Ultrapurification, In.: *Ultrapurity* / Eds. M. Zieef, R. Speights. — New York: Marcel Dekker, 1972. — 207 p.
11. **Dahmen J., Englert K., Giebenhain G.** International Laboratory — pacific rim edition. April/May 1997.
12. **Toribara T. Y., Shields C. P., Koval L.** Behaviour of dilute solutions of mercury / *Talanta.* 1970. Vol. 17. N 10. P. 1025 – 1028.
13. **Baier R. W., Wojnowich L., Petrie L.** Mercury loss from culture media / *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47. N 14. P. 2464 – 2467.
14. **Greenwood M. R., Clarkson T. W.** Storage of mercury at submolar concentrations / *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* 1970. Vol. 31. N 2. P. 250 – 252.
15. **Feldman C.** Preservation of dilute mercury solutions / *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46. N 1. P. 99 – 102.
16. **Louie H., Wong C., Huang Y. J., Fredrickson S.** A study of techniques for the preservation of mercury and other trace elements in water for analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) / *Anal. Methods.* 2012. Vol. 4. N 2. P. 522 – 529.
17. **Guevara S. R., Horvat M.** Stability and behaviour of low level spiked inorganic mercury in natural water samples / *Anal. Methods.* 2013. Vol. 5. N 8. P. 1996 – 2006.
18. **Krivan V., Haas H. F.** Prevention of loss of mercury (II) during storage of dilute solutions in various containers / *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1988. Vol. 332. N 1. P. 1 – 6.
19. **Weiss H. V., Shipman W. H., Guttman M. A.** Effective storage of dilute mercury solutions in polyethylene / *Anal. Chim. Acta.* 1976. Vol. 81. N 1. P. 211 – 217.
20. **Bothner M. H., Robertson D. E.** Mercury contamination of sea water samples stored in polyethylene containers / *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47. N 3. P. 592 – 595.
21. **Agatemor C., Beauchemin D.** Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: a review / *Anal. Chim. Acta.* 2011. Vol. 706. N 1. P. 66 – 83.
22. **Paredes E., Maestre S. E., Todoli J. L.** Use of stirred tanks for studying matrix effects caused by inorganic acids, easily ionized elements and organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. Vol. 61. N 3. P. 326 – 339.
23. **Liu S., Beauchemin D.** Effect of methanol and sodium dodecylsulfate on radial profiles of ion abundance in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Spectrochim. Acta, Part B.* 2006. Vol. 61. N 3. P. 319 – 325.
24. **Stewart I. I., Olesik J. W.** The effect of nitric acid concentration and nebulizer gas flow rates on aerosol properties and transport rates in inductively coupled plasma sample introduction / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1998. Vol. 13. N 11. P. 1249 – 1256.
25. **Maestre S., Mora J., Todoli J. L.** Studies about the origin of the non-spectroscopic interferences caused by sodium and calcium in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Influence of the spray chamber design / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. Vol. 57. N 11. P. 1753 – 1770.
26. **Xu J. Q., Balik D., Agnes G. R.** Aerosol static electrification and its effects in inductively coupled plasma spectroscopy / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. Vol. 16. N 7. P. 715 – 723.
27. **Fraser M. M., Beauchemin D.** Evidence supporting the occurrence of Coulomb fission during conventional sample introduction in inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2009. Vol. 24. N 4. P. 469 – 475.

28. Olivares J. A., Houk R. S. Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58. N 1. P. 20 – 25.
29. Gregoire D. C. The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry / *Spectrochim. Acta Part B.* 1987. Vol. 42. N 7. P. 895 – 907.
30. Kim Y-S., Kawaguchi H., Tanaka T., Mizuike A. Non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma — mass spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. Vol. 45. N 3. P. 333 – 339.
31. Falk H., Geerling R., Hattendorf B., et al. Capabilities and limits of ICP-MS for direct determination of element traces in saline solutions / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. Vol. 359. N 4 – 5. P. 352 – 356.
32. Rodushkin I., Ruth T., Klockare D. Non-spectral interferences caused by a saline water matrix in quadrupole and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1998. Vol. 13. N 3. P. 159 – 166.
33. Allain P., Jaunault L., Mauras Y., et al. Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63. N 14. P. 1497 – 1498.
34. Llorente I., Gómez M., Cómara C. Improvement of selenium determination in water by inductively coupled plasma mass spectrometry through use of organic compounds as matrix modifiers / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. Vol. 52. N 12. P. 1825 – 1838.
35. Hu Zh., Hu Sh., Gao Sh., et al. Volatile organic solvent-induced signal enhancements in inductively coupled plasma-mass spectrometry: a case study of methanol and acetone / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. Vol. 59. N 9. P. 1463 – 1470.
36. Xie H., He X., Li Y. Enhancement effects of oxalic acid for inductively coupled plasma mass spectrometry / *Metall. Anal.* 2007. Vol. 27. P. 13 – 17.
37. Niu H., Houk R. S. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. Vol. 51. N 8. P. 779 – 815.
38. Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В. Геохимия окружающей среды. — М.: Недра, 1976. — 248 с.
39. Wills J. D., Wehe C., McSheehy Ducos S., et al. Automated, intelligent sample preparation: integration of the ESI prepFAST auto-dilution system with the Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS / Technical note 43208. Thermo Scientific.
40. New all matrix solution (AMS) system for NexION ICP-MS / Product note. PerkinElmer, Inc.
41. Performance characteristics of the Agilent high matrix sample introduction (HMI) accessory for the 7500 Series ICP-MS / Article 5989-7737EN. 2008. Agilent Technologies.
42. Kutscher D., Wills J. D., McSheehy Ducos S. Analysis of high matrix samples using argon gas dilution with the Thermo Scientific iCAP Q ICP MS / Technical note 43202. Thermo Scientific.
43. Jimenez M. S., Velarte R., Castillo J. R. New approaches to the direct analysis of highly saline samples by FIA-ICP-MS / *Atom. Spectrosc.* 2000. Vol. 21. N 5. P. 156 – 164.
44. Rosland E., Lund W. Direct determination of trace metals in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1998. Vol. 13. N 11. P. 1239 – 1244.
45. Tromp J. W., Pomares M., et al. Exploration of robust operating conditions in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2003. Vol. 58. N 11. P. 1927 – 1944.
46. Карандашев В. К., Лейкин А. Ю., Жерноклева К. В. Снижение матричного эффекта в ИСП-МС за счет оптимизации настроек ионной оптики / *Журн. аналит. химии.* 2014. Т. 69. № 1. С. 26 – 34.
47. Evans E. H., Giglio J. J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1993. Vol. 8. N 1. P. 1 – 18.
48. Пупышев А. А., Эпова Е. Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / *Аналитика и контроль.* 2001. Т. 5. № 4. С. 335 – 369.
49. May T. W., Wiedmeyer R. H. A table of polyatomic interferences in ICP-MS / *Atom. Spectrosc.* 1998. Vol. 19. N 5. P. 150 – 155.
50. Vogl J. Calibration strategies and quality assurance / Ed. S. Nelms. ICP mass-spectrometry handbook. — Boca Raton: CRC Press, 2005. — 485 p.
51. Van Veen E. H., Bosch S., De Loos-Vollebregt M. T. C. Spectral interpretation and interference correction in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1994. Vol. 49. N 12 – 14. P. 1347 – 1361.
52. Эпов В. Н., Васильева И. Е., Сутурин А. Н. и др. Определение макроэлементов в байкальской воде методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / *Журн. аналит. химии.* 1999. Т. 54. № 9. С. 943 – 948.
53. Эпов В. Н., Васильева И. Е., Сутурин А. Н. и др. Определение микроэлементов в байкальской воде методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / *Журнал аналит. химии.* 1999. Т. 54. № 11. С. 1170 – 1175.
54. Лейкин А. Ю., Якимович П. В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 67. № 8. С. 752 – 762.
55. Koppelaar D. W., Eiden G. C., Barinaga C. J. Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2004. Vol. 19. N 5. P. 561 – 570.
56. Tanner S. D., Baranov V. I., Bandura D. R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. Vol. 57. N 9. P. 1361 – 1452.
57. Карандашев В. К., Туранов А. Н., Орлова Т. А. и др. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2007. Т. 73. № 1. С. 12 – 22.
58. Лейкин А. Ю., Карандашев В. К., Лисовский С. В., Волков И. А. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2014. Т. 8. № 5. С. 7 – 9.
59. Луцак А. К., Пупышев А. А. Режим «холодной» плазмы в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (обзор) / *Аналитика и контроль.* 1998. Т. 2. № 4. С. 15 – 19.
60. Tanner S. D. Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled 'cold' plasma mass spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1995. V. 10. N 11. P. 905 – 921.
61. Chen C.-H., Jiang S.-J. Determination of As, Sb, Bi and Hg in water samples by flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry with an in-situ nebulizer/hydride generator / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. Vol. 51. N 14. P. 1813 – 1821.
62. Bowman J., Fairman B., Catterick T. Development of a multi-element hydride generation — inductively coupled plasma mass spectrometry procedure for the simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in waters / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. Vol. 12. N 3. P. 313 – 316.
63. Olson L. K., Vela N. P., Carus J. A. Hydride generation, electrothermal vaporization and liquid chromatography as sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. Vol. 50. N 4 – 7. P. 355 – 368.
64. Laborda F., Medrano J., Castillo J. R. Quality of quantitative and semiquantitative results in inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. Vol. 16. N 7. P. 732 – 738.
65. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. — М.: Из-во МИТХТ, 2014. — 423 с.

66. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. — М.: Минздрав России, 2002.
67. СанПиН 2.1.4.1116–02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. — М.: Минздрав России, 2002.
68. ГОСТ Р 52109–2003. Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003.
69. СанПиН 2.3.2.1078–01. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. — М.: Минздрав России, 2001.
70. ГОСТ Р 54316–2011. Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия. — М.: Стандартинформ, 2011.
71. ГН 2.1.5.1315–03. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. — М.: СТК «Аякс», 2004. — 154 с.
72. ГН 2.1.5.2280–07. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения № 1 к ГН 2.1.5.1315–03. — М.: Минздрав России, 2007.
73. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Утверждены приказом Росрыболовства 20 от 18 января 2010 г., зарегистрированы Минюстом России 16326 от 9 февраля 2010 г.
74. ГОСТ 6709–72. Вода дистиллированная. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2010.
75. ГОСТ Р 52501–2005. Вода для лабораторного анализа. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2006.
76. ГОСТ Р 52556–2006. Вода для гемодиализа. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2006.
77. ГОСТ 23732 – 79. Вода для бетонов и растворов. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1993.
78. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Утверждены Решением Комиссии таможенного союза от 28 мая 2010 г. № 299. Гл. 2, разделы 3 (реагенты), 9, 21.
79. Method 200.8. Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma — mass spectrometry. U. S. Environmental Protection Agency.
80. ФР.1.31.2005.01714. ЦВ 3.18.05–2005. Качество воды. Методика выполнения измерений элементного состава питьевых, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме. — С.-Петербург, 2005.
81. НСАМ № 520-АЭС/МС. Определение элементного состава природных, питьевых, сточных и морских вод атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами с индуктивно-связанной плазмой. — М.: ВИМС, 2012.
82. ISO 17294-2:2003. Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 2: Determination of 62 elements. International Organization for Standardization, 2003.