

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ И ИХ КОРРЕКЦИЯ В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

© Александр Алексеевич Пупышев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: pupyshev@gmail.com

*Статья поступила 5 сентября 2018 г. Поступила после доработки 5 сентября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Рассмотрены основные источники спектральных помех в атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА): широкодиапазонных (тормозной и рекомбинационный континуум; излучение горячих конденсированных частиц и концов электродов; рассеянный свет в спектрометре; перекрывание аналитических линий крыльями соседних сильных спектральных линий мешающих элементов; наложение компонент молекулярных полос с очень близкими линиями) и узкодиапазонных (частичное или полное перекрывание аналитической линии атомными или ионными линиями элементов пробы, электродов и атмосферы разряда; наложение спектров высших порядков отражения в обычных дифракционных спектрометрах и соседних порядков в двумерных эшелле-спектрометрах). Приведены особенности проявления этих помех в различных источниках возбуждения спектров (пламена, дуга постоянного тока, искровые разряды, дуговые плазменные разряды, индуктивно-связанная плазма, микроволновая плазма, электрические разряды низкого давления, лазерная искра). Показаны возможности снижения уровня и устранения данных спектральных помех при конструировании и изготовлении приборов для АЭСА, подборе и регулировании операционных условий анализа. Большое внимание уделено наиболее легко реализуемой на практике внепиковой (off-peak) коррекции широкодиапазонных спектральных помех. Рассмотрены современные способы коррекции фона под спектральным пиком (under-peak) с помощью программного обеспечения атомно-эмиссионных спектрометров путем создания различных математических моделей фонового сигнала в окрестности аналитической линии на этапе разработки конкретной методики АЭСА. Подробно рассмотрены вопросы выбора спектральных линий для аналитических измерений, используемые для этого таблицы и атласы спектральных линий, электронные базы данных. Приведены особенности применения способа межэлементной коррекции при прямом спектральном наложении линий. Предложен порядок действий по учету спектральных помех при разработке методик анализа.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; континуум; непрерывный и дискретный фон; молекулярные полосы; рассеянный свет; тепловое излучение; контур и крылья спектральных линий; коррекция спектральных помех.

SPECTRAL INTERFERENCES AND THEIR CORRECTION IN ATOMIC EMISSION SPECTRAL ANALYSIS

© Aleksandr A. Pupyshev

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia;
e-mail: pupyshev@gmail.com

Received September 5, 2018. Revised September 5, 2018. Accepted November 25, 2018.

The main sources of spectral interferences in atomic emission spectral analysis (AESA) are considered, including both wide-range (bremsstrahlung and recombination continuum, radiation of hot condensed particles and electrode ends, scattered light in the spectrometer, overlapping of the analytical line by the wings of the neighbor strong spectral lines of interfering elements, imposition of the components of molecular bands with the very close lines) and narrow-band (partial or complete overlapping of the analytical line with atomic or ionic lines of the sample elements, electrodes and discharge atmosphere; superposition of spectra from higher orders of reflection in conventional diffraction spectrometers and from neighboring orders in two-dimensional echelle spectrometers). The features of their manifestation in various sources of spectrum excitation (flames, DC arc, spark discharges, arc plasma discharges, inductively coupled plasma, microwave plasma, low-pressure electric discharges, laser spark) are considered. The possibilities of reducing the level of spectral interferences or elimination of the spectral noise at the stage of design and manufacturing of AESA devices, as well as upon selecting and adjusting of operation conditions of the analysis are shown. Much attention is paid to the most easily implemented in practice off-peak correction

of wide-range spectral interferences. The modern methods of background correction under the spectral peak (under-peak) using a software for atomic emission spectrometers and providing creation of various mathematical models of the background signal in the vicinity of the analytical line at the stage of developing a specific AESA technique are considered. The issues of the choice of spectral lines for analytical measurements, tables and atlases of spectral lines, electronic databases used for this purpose are considered in detail. Specific features of application of the method of inter-element correction with direct spectral overlapping of the lines are given. The operating sequence for taking into account spectral interferences when developing the analysis techniques is proposed.

Keywords: atomic emission spectral analysis; continuum; continuous and discrete background; molecular bands; scattered light; thermal radiation; contour and wings of spectral lines; correction of spectral interferences.

В атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА) наблюдаются следующие основные спектральные помехи, различающиеся видом проявления в спектре и способами их устранения и учета:

широкдиапазонные (тормозной и рекомбинационный континуум; излучение горячих конденсированных частиц и концов электродов; рассеянный свет в спектрометре; перекрывание аналитической линии крыльями соседних сильных спектральных линий мешающих элементов; наложение компонент молекулярных полос с очень близкими линиями);

узкодиапазонные (частичное или полное перекрывание аналитической линии атомными или ионными линиями элементов пробы, электродов и атмосферы разряда; наложение спектров высших порядков отражения в обычных дифракционных спектрометрах и соседних порядков в двумерных эшелле-спектрометрах).

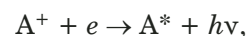
Цель данной публикации — краткое обобщение сведений о данных спектральных помехах в различных источниках возбуждения спектров (ИВС), способах их устранения и учета в аналитических измерениях.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ

Тормозной и рекомбинационный континуум

Свободные электроны (e), присутствующие в нагретом газе, пролетая мимо ионов, изменяют скорость своего движения, что приводит в результате их ускорения или торможения (свободно-свободные переходы) к излучению световой энергии в широком спектральном диапазоне. Они также могут быть захвачены положительно заряженными ионами (A^+) и связаны (свободно-связанные переходы) с образованием нейтральных атомов в основном (A) или возбужденном (A^*) состоянии. Результатом данного процесса (рекомбинация ионов и свободных электронов)

является испускание электромагнитной энергии в виде кванта света



где h — постоянная Планка; ν — частота излучения. Данная энергия, равная сумме кинетической энергии свободного электрона и его энергии связи, может принимать всевозможные значения, так как в этом случае отсутствуют дискретные квантовые уровни, характерные для атомной системы и определяющие линейчатый характер ее спектров. До температуры около $4 \cdot 10^5$ К рекомбинационное излучение превышает по интенсивности тормозное излучение электронов [1]. Поэтому в традиционных ИВС, имеющих существенно более низкий уровень температур, во всех спектральных диапазонах их использования проявляется непрерывный эмиссионный спектр — континуум (бесструктурный фон), обусловленный своим происхождением, в первую очередь, процессам рекомбинации [2].

Интенсивность фонового сигнала тормозного и рекомбинационного излучения сильно растет с увеличением концентрации электронов и ионов и намного слабее зависит от температуры плазмы, уменьшаясь с ее увеличением [3]. Поэтому интенсивность непрерывного фона возрастает с повышением силы тока и плотности тока ИВС, а также с ростом давления газа, в атмосфере которого происходит разряд. Матричные элементы с низким первым потенциалом ионизации, вводимые в ИВС в высоких концентрациях, за счет рекомбинации вызывают значимое повышение уровня непрерывного фона. Отсутствие учета этого вида фона в спектре может привести к значительным погрешностям количественного анализа для проб подобного состава.

Рассеянный свет в спектрометре

Свет, отраженный от поверхности оптических элементов вне и внутри спектрометра (входная щель, линзы, призмы, зеркала, дифракционная решетка, приемник излучения и др.), а также рассеянный на неоднородностях от частиц пыли,

попадает на внутренние стенки кожуха спектрального прибора и, отражаясь от них, может дойти до входного окна приемника излучения, создавая спектрально неразложенный фон. Следовательно, данное излучение, возникающее внутри спектрометра, существенно отличается по длине волны от спектральной линии аналита, но может быть зарегистрировано на том же канале, что и аналитическая линия [4]. Рассеянный свет в спектрометре возникает в основном из-за несовершенств его оптической конструкции. Интенсивность этого фона определяется полным потоком излучения, вошедшим через входную щель в коллиматор спектрометра, и может быть достаточно большой и даже соизмеримой с интенсивностью слабых спектральных линий.

Этот эффект также зависит от образца, вводимого в ИВС, и особенно заметен, например, когда методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) анализируют растворы с высоким содержанием кальция и магния, т.е. элементов, имеющих очень интенсивные эмиссионные линии [4, 5]. Отмечено, например, что рассеянный свет от сильных спектральных линий Ca II 393,366 и 396,847 нм ограничивает определение алюминия в богатых кальцием растворах по аналитическим линиям с близкой длиной волны. Когда сильная спектральная линия элемента вблизи линии аналита вносит вклад в интенсивность аналитического сигнала, это принято называть ближним рассеянным светом (near stray light), в то время как далекий рассеянный свет (far stray light) обычно связан с дифракционной решеткой [4].

Молекулярные полосы

Молекулярный спектр возникает в результате изменения вращательной, колебательной и электронной энергий молекул. С повышением температуры газа последовательно ступенчато происходит возбуждение этих энергетических уровней, а затем диссоциация молекул. Из возбужденных состояний молекула может переходить в более низколежащие и самопроизвольно испускать кванты света, соответствующие переходам между комбинирующимися энергетическими уровнями [6]. Обычно разница между электронными уровнями молекулы составляет от 1 до 10 эВ, колебательными состояниями одного и того же электронного уровня — $\sim 0,25$ эВ, а между вращательными — только $\sim 0,005$ эВ. Поэтому возникающий спектр молекулярной эмиссии, который состоит из множества компонент колебательных и вращательных переходов, расположенных в ограниченном диапазоне спектра, принято называть полосатым молекулярным спектром (молекулярная полоса в отличие от линей-

чатого атомного спектра). В ряде случаев вращательная структура хорошо разрешена (линейчато-полосатый спектр), и тогда полоса представляет собой отчетливую последовательность отдельных линий [2]. Но часто эта структура спектрометром не разрешается, и молекулярная полоса выглядит как участок непрерывного спектра.

Например, радикалы OH образуются как в сухой плазме ИВС (из попадающих в разряд водорода и кислорода), так и в «мокрой» плазме (из диссоциированных молекул воды), их интенсивный спектр наблюдается в диапазонах 281,0 – 294,5 и 306,0 – 324,5 нм. Сильные полосы углеродсодержащих молекул идентифицированы для образцов с высокими концентрациями углерода (органические растворители) [7]. Так, например, молекулярные полосы C₂ (полосы Свана) расположены в областях 593 – 620, 527 – 547 и 467 – 474 нм. Молекула C₂ испускает и на длине волны 232,5 нм (полоса Малликена). Очень сильные полосы циана (CN) преобладают в дуге постоянного тока, где азот захватывается из воздуха в столб горения угольной дуги. В АЭСА также часто наблюдаются интенсивные полосы радикалов NH 302,2 – 380,4 нм (336,0 нм — наиболее интенсивна) и NO 302,2 – 380,4 нм (336 нм — наиболее интенсивна).

Молекулярные полосы неорганического и органического происхождения создают на больших участках спектра сильные спектральные помехи (иногда называемые структурными спектральными помехами) атомным и ионным линиям определяемых элементов. Ситуация осложняется тем, что молекулярные полосы имеют множество компонент, распределенных в большом спектральном интервале. Например, при исследовании спектра полосы OH в индуктивно-связанной плазме (ИСП) с помощью спектрометра высокого разрешения в области 250 – 450 нм было выявлено 418 ее компонент [8].

Крылья контуров спектральных линий

В случае, когда изменяется наклон фона в ограниченном спектральном диапазоне (дрейф наклона фона), причиной этого эффекта чаще всего является наличие рядом с аналитической линией сильной и широкой спектральной линии другого элемента, находящегося в пробе в высоких концентрациях, или возбуждаемой в ИВС компоненты молекулярной полосы [5]. Широкий контур спектральных линий в ИВС, работающих при атмосферном давлении, обусловлен уширением линий за счет эффектов Доплера, Лоренца (ударное уширение) или резонансных эффектов.

Доплеровское уширение обусловлено случайным движением атомов. Атомы в ИВС двигаются

в разных направлениях относительно приемника света и с несколько разными скоростями, поэтому излучение спектральных линий отдельных атомов регистрируется на несколько разных частотах (длинах волн) в зависимости от того, двигаются ли атомы к приемнику излучения или от него. Доплеровское уширение может составлять порядка 0,001 – 0,01 нм в зависимости от элемента и обуславливает гауссову форму контура спектральной линии. Интенсивность крыльев такого контура линий при этом быстро уменьшается, поэтому уширенная спектральная линия не вносит заметного вклада в фон (более чем 0,01 нм) [5]. С увеличением частоты излучения роль доплеровского фактора в уширении спектральных линий возрастает.

Ударное уширение от присутствия при атмосферном давлении окружающего газа обусловлено столкновениями между различными частицами и включает в себя связанное явление, которое называют штарковским уширением, вызванным столкновениями между возбужденными атомами и заряженными частицами, т.е. электронами и ионами. Такие столкновения вызывают изменение положения энергетических уровней в атомах (деформация и смещение электронных орбиталей), и, следовательно, энергия, необходимая для возбуждения атомов, также несколько изменяется: в результате меняются форма и ширина контура спектральной линии. В отличие от гауссовой формы интенсивность крыльев контуров линий при ударном уширении спадает гораздо медленней, и в конечном итоге ширина контура спектральной линии увеличивается. При температурах в ИВС 5000 – 6000 К влияние уширения от присутствующего газа даже меньше, чем доплеровское уширение, и обычно его можно игнорировать [5]. К наибольшему уширению спектральных линий приводит взаимодействие с заряженными частицами в плазме ИВС, т.е. штарковское уширение.

Значительное уширение наблюдается у резонансных линий атомов в однородном газе. Резонансными называют спектральные линии эмиссии, соответствующие электронным переходам возбужденных атомов на основной энергетический уровень. При столкновении излучающего атома с атомами того же сорта происходит резонансная передача энергии от излучающего к возбуждающему атому, что вызывает сокращение времени жизни резонансного уровня и, следовательно, его уширение. Резонансный эффект вносит значительный вклад в интенсивность крыльев спектральных линий, поскольку он приводит к уширению крыльев и подавлению эмиссии в центре контура линии. Этот эффект, называемый в АЭСА самообращением спектральных линий,

возникает потому, что при более высоких парциальных давлениях атомов фотоны, испускаемые на пике частоты контура спектральной линии, наиболее вероятно будут поглощены окружающими атомами этого же элемента, в то время как вероятность поглощения фотонов, испускаемых на крыльях линий, значительно меньше. Например, резонансное уширение спектральных линий Ca II 393,36 нм и Ca II 396,85 нм приводит к спектральным помехам при определении алюминия по атомным линиям 394,40 и 396,15 нм, так что пределы обнаружения алюминия возрастают в присутствии высоких концентраций кальция.

Спектры, регистрируемые эшелле-спектрометром, двумерны. В этом случае спектральные помехи могут быть обусловлены крыльями линий и линиями других элементов, расположенными в спектре одного порядка дифракции близко от линии аналита, или наложением на аналитическую линию крыльев сильных спектральных линий элементов из ближайших порядков дифракции, расположенных выше или ниже аналитической линии в двумерном спектре. Для снижения этого вклада высота ячейки пикселя в детекторе должна быть уменьшена.

Дискретные помехи от спектральных линий других элементов

В АЭСА может наблюдаться частичное или даже полное (прямое) наложение атомных и ионных линий (линейчатые спектры) или разрешенных компонент молекулярных полос (квазилинейчатые спектры) на аналитическую линию. Когда спектральная линия аналита очень близко расположена к линии другого элемента или к компоненте молекулярной полосы, измеренный аналитический сигнал из-за наличия спектральной помехи представляет собой комбинацию интенсивности двух эмиссионных линий и уже не соответствует истинному содержанию аналита в пробе. Это может очень сильно повлиять на точность определения следовых и малых содержания элементов. Следовательно, измерения интенсивности аналитических линий должны предполагать возможность узкодиапазонных спектральных помех, а в случае проявления таких помех их нужно устранять или учитывать, чтобы получить истинную интенсивность спектральной линии аналита.

Спектральные помехи от дискретных линий наблюдаются, если различие длин волн регистрируемой и мешающей линий меньше спектрального разрешения прибора. Причиной возникновения таких спектральных помех в общем случае могут служить:

другие элементы, присутствующие в пробах (компоненты матрицы, элементы с большим числом интенсивных линий в спектре);

примеси вносимых реагентов и растворителя; загрязнения системы ввода пробы;

эффект «памяти»;

атмосфера разряда;

материал электродов.

Уровень данных спектральных помех зависит от химического состава образца, конструкции пробоподающего устройства, вида газа, используемого в приборе, и разрешения спектрометра. Помехи от атмосферы, растворителя и материала электродов обычно постоянны, но они ухудшают пределы обнаружения элементов и обуславливают достаточно высокий фоновый сигнал и шум. Остальные спектральные помехи усиливаются с повышением концентрации мешающих элементов в образце. Действие всех помех возрастает при уменьшении разрешения спектрального прибора.

Когда в качестве атмосферы ИВС используют воздух и азот, эффект дискретных спектральных наложений от линий кислорода и азота минимален. Но аргон, являющийся плазмообразующим газом в методе ИСП-АЭС и не создающий спектральных помех в ультрафиолетовом диапазоне, дает достаточно много спектральных линий в области 300 – 780 нм и далее. Например, около 200 линий аргона наблюдается в диапазоне от 350 до 450 нм. В ближнем инфракрасном диапазоне возбуждаются очень интенсивные и широкие аргоновые линии, что ограничивает применимость этой техники при определении галогенов и других неметаллов [9]. В случае использования гелия в качестве плазмообразующего газа такие сложности отпадают [10]. Для дуговой плазмы в атмосфере инертных газов наблюдаются такие же закономерности.

При частичном наложении мешающей дискретной линии на аналитическую происходит изменение формы контура аналитической линии (одностороннее) и ее измеряемой интенсивности. При прямом наложении мешающей дискретной линии на аналитическую изменение формы контура последней фактически малозаметно, но интенсивность линии увеличивается. Помехи от наложения спектральных линий могут быть устранены только путем выбора альтернативных линий или применения специальных приемов коррекции помех.

Спектральные помехи в различных источниках возбуждения спектров

В пламенах спектральные помехи создают молекулярные полосы, принадлежащие продук-

там сгорания газовой смеси (CO , CH , CO_2 , NO , OH и др.), а также полосы молекул солей (галогенидов) и оксидов металлов (CaO , SrO и др.), входящих в состав анализируемой пробы и не полностью продиссоциировавших в пламени. Максимум интенсивности систем полос в углеводородных пламенах находится около 500 нм, т.е. в области, где расположены аналитические линии многих элементов, определяемых методом эмиссионной фотометрии пламени.

Дуга постоянного тока реализует электрический нагрев для испарения образца в электроде низковольтного разряда с эффективной температурой возбуждения 4500 – 8000 К. Дуговой разряд сам по себе имеет низкий рекомбинационный фон (слабее, чем в искровых разрядах) [11]. Но присутствие в дуговом разряде значительных количеств переходных элементов с плотной системой энергетических уровней (Fe , Cr , V , Ti , Mo , Ni , Co) способствует возникновению интенсивного непрерывного фона в ультрафиолетовой области спектра [3]. Заметное усиление непрерывного фона происходит при введении в плазму дуги значительных количеств легкоионизируемых элементов. Дополнительным сильным источником непрерывного фонового излучения являются сильно разогретые концы графитовых электродов, испускающие подобно черному телу, а также раскаленные частицы электродов и неиспарившиеся конденсированные частицы пробы, попавшие в зону возбуждения. Этот фон особенно интенсивен в видимой и инфракрасной областях спектра. Поэтому непрерывный спектр интегрально дает наибольшую часть излучения дуги. С увеличением температуры в дуговом разряде интенсивность непрерывного фона, как правило, быстро растет, опережая увеличение интенсивности спектральных линий.

Высокую интенсивность молекулярного фона в дуге постоянного тока с графитовыми электродами [12] обеспечивают, в первую очередь, полосы CN с кантами полос 421,6, 388,3 и 359,0 нм, отнесенными в синюю область, а также полосы NO , CO , C_2 , N_2 , O_2 , CH , NH и OH , оксидные полосы элементов, входящих в состав пробы (SiO , VO , TiO , LaO и др.). Молекулярный фон, особенно в области кантов полос, часто является наибольшей помехой для обнаружения слабых аналитических линий. Во многих случаях отдельные участки молекулярного фона вследствие недостаточного разрешения их структуры могут быть неотличимы от непрерывного фона [3].

В высоковольтном импульсном разряде *искры* образец испаряется электронно-ионной бомбардировкой, возбуждение атомов и ионов происходит при температуре до 10 000 К и рекомбинационный фон выше, чем в дуговом разряде.

Эмиссионный спектр плазмы в первые 5–10 мкс, т.е. на стадии пробоя, содержит обычно непрерывный фон, молекулярные полосы газообразных веществ (N_2 , CO, CO_2) и атомные линии элементов, составляющих атмосферу разряда. Эмиссионные линии металлических электродов появляются в конце стадии пробоя и наблюдаются более 40–50 мкс от момента искрового пробоя [11].

Для *дуговых плазменных разрядов* известно два основных типа ИВС: разряд, горящий в камере (дуга, стабилизированная стенками), и дуга с открытыми электродами. В настоящее время наиболее широко используются открытые системы. Непрерывная фоновая эмиссия от столба дугового разряда, обусловленная большой плотностью электронов и ионов, высока, и это является недостатком плазматронов. Поэтому аналитические наблюдения обычно проводят вне этой области «на хвосте» плазмы или близко к зоне ввода образца в плазму, где плотность атомных паров наиболее высока [11]. Молекулярные эмиссионные помехи от попадающего воздуха в трехэлектродном аргоновом плазменном дуговом разряде [13] незначимы, но наблюдаются помехи от углерода в случае органических растворов. Резонансные линии кальция дают помехи рассеянного излучения.

Фоновая эмиссия ИСП связана обычно с континуумом и наложением атомных линий и молекулярных полос. Например, наибольшие проблемы при работе с ИСП континуум доставляет в области ~200 нм. Свет, излучаемый легкоионизируемым матричным компонентом алюминием в диапазоне 190–220 нм, является рекомбинационным, и его проявление в спектрах ИСП мешает определению многих элементов в этой спектральной области. Фоновый дискретный спектр ИСП в ближней инфракрасной области содержит большое число интенсивных широких линий аргона, которые ограничивают возможность определения следовых количеств галогенов и других неметаллов в этом диапазоне. Замена аргона на гелий очищает спектр в красной и инфракрасной областях, что снижает остроту этой проблемы. Присутствие раствора пробы в ИСП влияет на свойства разряда и, следовательно, на интенсивность сигнала и фона. Органические растворители в области 400–800 нм дают более высокий фон, чем вода, из-за присутствия углеродсодержащих веществ [11].

Микроволновая плазма имеет более низкую температуру по сравнению с ИСП, и поэтому в ее спектре очень сильно проявляются молекулярные полосы. В молекулярном спектре появляются интенсивные канты полос с оттенением в коротковолновую или длинноволновую область в

зависимости от природы колебаний в молекулах [14]. Две сильные полосы OH при 281 и 306 нм, а также полоса NH при 336 нм создают наибольшие проблемы в микроволновой плазме. Основной вклад фоновой эмиссии в ультрафиолетовом диапазоне обеспечивают молекулярные полосы NO, OH и NH и абсорбционная полоса O_2 в области длин волн меньше 200 нм. Могут наблюдаться спектры других двухатомных молекул (N_2 , N_2^+ , C_2 , CH, CO, CO^+ , CS, SO), в том числе ионизированных, которые образуются в разряде в результате различных термохимических реакций с участием рабочего газа, органических веществ, воды и углекислого газа. В области 190–250 нм наблюдается рост в интенсивности непрерывного фона с увеличением длины волны [14].

Электрические разряды низкого давления являются холодными (низкая температура тяжелых частиц), и спектральные линии испытывают только минимальное доплеровское и лоренцевоуширение [11]. Поэтому они имеют малую ширину контура, незначительное самопоглощение и самообращение. Спектральные помехи не создают больших проблем в АЭСА с тлеющим разрядом [15].

В *лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии* (ЛИЭС) (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) при воздействии единичного лазерного импульса на поверхность пробы возникает лазерная плазма, которая затем распадается в течение нескольких микросекунд [16]. Сразу после возникновения плазмы наблюдается непрерывный спектр тормозного и рекомбинационного континуума, а затем — спектр ионов. По мере распада плазмы происходит затухание непрерывного фона, интенсивность которого спадает быстрее, чем у спектральных линий, и наблюдаются спектры нейтральных атомов и в конечном счете — простых молекул, образующихся при соединении атомов (C_2 , CN, OH, NH, AlO, YO и др.). Чувствительные резонансные линии в спектре испытывают уширение и самопоглощение.

УСТРАНЕНИЕ И УЧЕТ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОМЕХ

При проведении различных измерений требуется отправная точка сравнения: ноль или базовая линия. В количественном АЭСА широкодиапазонные спектральные помехи могут возникать на всех длинах волн, что требует обязательного определения стартовой точки измерения истинной интенсивности аналитических спектральных линий. В простейших случаях концентрацию аналита находят по его «чистому» сигналу, полученному вычитанием фона из пол-

ного сигнала. Признание существования фона в спектре и эффективность его коррекции имеют очень важное значение для обеспечения правильности и точности анализа [11].

Различные физические и приборные факторы влияют на появление суммарного широкодиапазонного фонового сигнала на длине волны и вблизи аналитической линии. Некоторые из этих факторов являются постоянными, в то время как другие могут вызывать изменение фона от образца к образцу [7]. Совместное действие различных факторов может привести к тому, что непрерывный фон в окрестности аналитической линии может наблюдаться в виде гладкого линейного фона (постоянная интенсивность фона), линейного наклонного фона, монотонного нелинейного фона и сложного структурированного фона, который может включать узкодиапазонные дискретные помехи от элементов, спектр которых богат линиями. В ряде случаев удается установить причину появления широкодиапазонного фона и найти способ его устранения или учета.

Фоновая коррекция является практически обязательной при проведении количественного АЭСА с помощью различных ИВС. В методе ИСП-АЭС принято оценивать количественную меру уровня фона как «эквивалентную концентрацию фона» (Background Equivalent Concentration — *BEC*), которая определяется как концентрация данного элемента, дающая ту же интенсивность аналитической линии, что и фон, измеренный на данной длине волны [17]. Величина *BEC* не является пределом обнаружения элемента, но она успешно используется в качестве индикатора величины сигнала элемента по отношению к фону: чем меньше значение *BEC*, тем ниже предел обнаружения элемента.

По аналогии с *BEC* в АЭСА для оценки уровня спектральных помех можно использовать «эквивалентную концентрацию помехи» (Interference Equivalent Concentration — *IEC*), которая может быть определена как концентрация аналита, обеспечивающая такую же интенсивность сигнала, как и помеха [13]. *IEC* показывает степень проявления спектральных помех и может наглядно служить индексом улучшений, полученных при использовании системы подавления или учета спектральных помех в данном конкретном случае анализа.

Рассеянный свет в спектрометре

Для уменьшения интенсивности данного вида фона внутренние стенки кожуха спектрального прибора обычно покрывают черной матовой краской, а в ряде приборов внутри кожуха (а также внутри труб входного коллиматора и камеры) устанавливают специальные диафрагмы и экра-

ны, которые препятствуют попаданию на фотоприемник отраженного и рассеянного света. В кассетной части спектрографов непосредственно перед фотопластинкой устанавливали щелевые диафрагмы, которые оставляли открытой только экспонируемую часть фотопластинки (спектрограф СТЭ-1). Для снижения уровня рассеянного света внутри спектрометров рекомендуется периодически очищать поверхности их оптических элементов от пыли. Интенсивность рассеянного излучения от дифракционной решетки резко снижается вплоть до нуля, если в спектрометре используются голографические решетки [4]. Рассеянное излучение от сильных эмиссионных линий компонентов пробы может быть существенно уменьшено разбавлением пробы.

Вклад рассеянного света в суммарный фоновый сигнал снижается по мере совершенствования и усложнения атомно-эмиссионных спектрометров. Вклад рассеянного света в аналитический сигнал учитывают при наблюдении спектральной окрестности аналитической линии (сканирование спектра или регистрация линейными (матричными) твердотельными полупроводниковыми детекторами) одновременно с другими широкодиапазонными спектральными помехами. Опробованные ранее аппаратные способы учета рассеянного света (например, интерференционная модуляция) практического развития не получили [5].

Спектрометры высокого разрешения

Помехи от близко расположенных к аналитической спектральных линий других элементов могут быть сведены к минимуму при уменьшении ширины спектральной щели или использовании более высоких спектральных порядков дифракционной решетки, если это предусмотрено в спектрометре. Необходимость разделения близко расположенных спектральных линий привела к созданию и промышленному выпуску спектрометров высокого разрешения, обладающих преимуществами при анализе спектрально-сложных материалов за счет расширения возможностей выбора аналитических линий, свободных от спектральных помех, и понижения интенсивности широкодиапазонного фона. Поэтому сейчас ряд компаний производит спектрометры высокого разрешения сканирующего или одновременно действия, оснащенные полупроводниковыми твердотельными одно- и двумерными детекторами. Такие спектральные приборы создаются на основе двойных монохроматоров или эшелле-спектрометров со скрещенной дисперсией. Одним из способов получения высокого разрешения является использование спектрометров с большим фокусным расстоянием (более 1 м).

Из-за больших размеров такие спектрометры являются дорогостоящими и обычно наиболее сильно страдают от дрейфа сигнала [18]. Это служит, например, ключевой причиной того, что коммерчески доступные оптические системы атомно-эмиссионных спектрометров с ИСП обычно работают при среднем разрешении.

Лучшие спектральные линии, которые нельзя использовать при среднем разрешении спектрометра, могут успешно применяться при высоком разрешении, что позволяет улучшить пределы обнаружения элементов. Отмечено, что при использовании прибора высокого разрешения удается снизить предел обнаружения элемента для индивидуальной линии до трех раз по сравнению с приборами среднего разрешения [19]. Прямое спектральное наложение может быть скорректировано, когда большее разрешение спектрального прибора может снизить спектральную помеху.

Однако существует практический предел спектрального разрешения, который невозможно превзойти: он определяется естественной шириной спектральных линий и степенью их уширения. Кроме того, даже с использованием монокроматоров высокого разрешения не всегда удается найти чувствительные аналитические линии, свободные от спектральных помех, для определения микроэлементов в конкретных сложных по химическому составу веществах и материалах.

Операционные условия анализа

Непрерывный и дискретный фон в спектре можно уменьшить или даже устранить, регулируя операционные условия работы ИВС.

В *дуговом разряде* управлять интенсивностью спектральных линий и фона в некоторых пределах можно регулированием балластного сопротивления, выбором расстояния между электродами, их формы и полярности, изменением атмосферы разряда и вводом в пробу добавок, влияющих на его температуру. Так, например, для устранения сильно мешающих полос CN в случае горения дугового разряда с графитовыми электродами на воздухе применяют аргоновую, гелиевую, кислородную, углекислотную или аргон-кислородную атмосферу разряда. Этот способ особенно эффективен для определения редкоземельных элементов, имеющих сильные спектральные линии в области циановых полос. При использовании инертной атмосферы дугового разряда вместе с понижением молекулярного фона уменьшается и интенсивность всех спектральных линий, поскольку инертные газы обладают высоким первым потенциалом ионизации, но во многих случаях отношение сигнал/фон уве-

личивается. Непрерывный фон от нагретых до высоких температур концов электродов просто устранить их экранированием. При возникновении сильного непрерывного фона от переходных элементов рекомендуется разбавление пробы, если оно значительно не ухудшает пределы обнаружения примесных элементов [3].

Введение в плазму угольной дуги, горящей на воздухе, заметных количеств легкоионизируемых элементов (в том числе и носителей) обычно сопровождается ослаблением молекулярного фона за счет снижения температуры плазмы и уменьшением концентрации возбужденных молекул [3]. Эффект увеличивается с понижением первого потенциала ионизации элемента-добавки и зависит от химической формы соединения добавки. Количество вводимого легкоионизируемого элемента должно быть оптимизировано, чтобы не вызывать одновременного увеличения непрерывного рекомбинационного фона.

Использование в дуговых разрядах спектроскопических буферов и носителей для модификации летучести аналитов и их матриц приводит к временному разделению эмиссии аналита и фона и, следовательно, к возможности улучшения соотношения сигнал/фон [11]. С другой стороны, эти химические вещества могут генерировать или увеличивать спектральный фон и загрязнять аналит, поэтому необходим их тщательный подбор.

Временное разрешение индивидуальных разрядов может быть использовано для дискриминации части непрерывного фона в *искровых разрядах* [11].

Лучшим способом улучшения соотношения сигнал/фон в *дуговых плазматронах* является использование различных вариантов многофакторной оптимизации с варьированием горизонтальной и вертикальной позиций наблюдения, скорости потоков газа, концентрации пробы и буфера. Наиболее критичной является скорость подачи газа [11].

Величина фонового сигнала, наблюдаемого на определенной длине волны, как и интенсивность аналитических линий, зависит от основных параметров ИСП, включая плазменную конфигурацию, вкладываемую высокочастотную мощность, скорости потоков газа и подачи раствора пробы, способ наблюдения плазмы. Поскольку соотношение интенсивностей аналитической линии и окружающего фона непосредственно влияет на предел обнаружения аналита, всегда важно оптимизировать операционные параметры плазмы, причем оптимальные для определения одного и того же элемента условия плазмы могут быть различны в зависимости от выбранной длины волны. Например, оптимальные

по пределу обнаружения операционные условия плазмы для определения алюминия по ионной линии 167 нм будут отличаться от условий, требуемых для его атомной линии эмиссии 396 нм. Считается, что как только оптимальные параметры плазмы установлены, в дальнейших измерениях фон аргоновой плазмы будет относительно постоянным, и его коррекция обычно не вызывает трудностей [7].

Молекулярные полосы органических растворителей могут быть ослаблены путем добавления кислорода к аргону в ИСП, но это приводит к появлению интенсивного спектра оксида углерода в области длин волн менее 240 нм, т.е. данный прием не является универсальным при удалении спектральных помех от органических матриц. Снижения помех при наложении компонент молекулярных полос можно добиться также изменением операционных параметров. Например, в работе [20] отмечено, что спектральная помеха на линии Fe 238,204 нм от компоненты молекулярной полосы NO может быть уменьшена снижением высоты зоны наблюдения плазмы или увеличением скорости пробоподающего потока аргона. Как правило, спектральные помехи от молекулярных полос существенно снижаются с повышением «жесткости» плазмы.

Использование криогенной десольватации аэрозоля позволило полностью удалить спектральные помехи от полос ОН в ИСП-АЭС [21]. При этом показатель *IES* был снижен для аналитических линий Bi, Al и V в 5 – 12 раз, а линейный динамический диапазон был расширен в 5 – 10 раз в область низких концентраций элементов. Этот способ, по мнению авторов, может быть использован для удаления молекулярных помех NH или NO и помех от других растворителей, особенно органических.

Влияние молекулярных помех от растворителя в ИСП можно устранить также электротермическим испарением пробы [11], хотя испарение матрицы образца может создать новую фоновую эмиссию.

В методе ИСП-АЭС достаточно давно применяли следующие приемы борьбы со спектральными помехами без выяснения их природы [4]:

1) способ добавок для градуировки и количественного анализа, когда постоянную известную концентрацию аналита вносят в градуировочный раствор и пробу: способ дает надежные результаты, но требует больших затрат труда и времени, что снижает преимущества ИСП-АЭС, являющегося экспрессным методом анализа;

2) способ градуировочного графика с матричным согласованием для градуировочных образцов и проб: это трудный и затратный путь проведения анализа, поскольку необходимо обеспечить

полное соответствие матричного состава всех градуировочных образцов и проб;

3) способ вспомогательного градуировочного графика или поправочного коэффициента: для коррекции спектральных помех предварительно получают дополнительный график спектральных поправок в координатах «Концентрация мешающего элемента — Кажущаяся концентрация аналита» [22] и с его помощью вводят поправки.

В *микроволновой плазме* для снижения интенсивности фоновых молекулярных полос ОН часто используют десольватацию аэрозоля пробы [14].

В методе *лазерной искры* временное разрешение излучения плазмы позволяет выделить промежутки времени («окно»), в котором преобладают изучаемые аналитические сигналы над непрерывным тормозным и рекомбинационным фоном [16]. При этом задают время задержки от начала лазерного импульса до открытия «окна» определенной длительности, в течение которого регистрируют сигнал. Для улучшения соотношения сигнал/фон используют двухимпульсный способ возбуждения лазерного спектра.

Коррекция широкодиапазонных спектральных помех

Одним из самых важных и сложных этапов в коррекции фона при разработке новой методики анализа является точная идентификация вида фонового сигнала и его измерение. При использовании приборов со встроенной автоматической коррекцией фона этот этап может оказаться, по иронии судьбы, более сложным, чем в случае простой «ручной» коррекции фона, и может даже привести к ошибочным выводам, если процедура автоматической коррекции фона не полностью понятна пользователю. Если фон низкий и воспроизводимый, а сигнал аналита относительно большой, коррекция фона может быть осуществлена просто путем вычитания поправки холостого опыта или «обнуления» прибора с использованием холостой пробы. Когда фон большой и неустойчивый по отношению к аналитическому сигналу, т.е. вблизи предела обнаружения элемента, тогда необходима сложная обработка сигнала или даже химическое отделение аналита от его матрицы [11].

Во всех случаях для получения истинной интенсивности аналитических спектральных линий, когда фон вносит существенный вклад в их суммарную интенсивность, необходимо его измерение на длине волны линии определяемого элемента или непосредственно вблизи нее.

Внепиковая (off-peak) коррекция фона

Внепиковая коррекция широкодиапазонных спектральных помех является самой старой формой коррекции фона, используемой до настоящего времени в различных ИВС, в том числе и ИСП. В простейшем случае, когда непрерывный фон, смежный с пиком аналита, постоянен по длине волны в окрестности аналитической линии, измерения фона в одной точке с помощью сканирующего спектрометра или спектрометра с линейными (матричными) полупроводниковыми детекторами и его автоматического вычитания из интенсивности в максимуме сигнала достаточно для вычисления «чистой» интенсивности полезного сигнала и получения концентрации аналита. Необходимо подчеркнуть, что в данном случае фон измеряют именно вне аналитической линии (off-peak). Вариации уровня фона от образца к образцу при такой одноточечной коррекции фона и аналитического пика также легко учесть. Природа фона и подходящая точка фоновой коррекции могут быть быстро определены путем сканирования в области аналитической линии репрезентативного образца, стандартного образца во время разработки методики анализа [7, 23].

Однако проявления широкодиапазонного фона редко бывают столь же простыми, как в предыдущем случае. Близость аналитической линии к крыльям уширенной линии мешающего элемента приводит к линейному, но наклонному фону, интенсивность которого снижается или увеличивается с изменением длины волны. В этом случае измерение фона только в одной точке приведет к ошибочному результату, и для точного определения фона необходимы две точки, расположенные с двух сторон от аналитической линии на примерно равных расстояниях от центра ее контура [7, 23]. Поскольку измеряют один сигнал на длине волны линии аналита и два сигнала на близких длинах волн для определения фона, такой способ иногда называют трехточечной коррекцией фона. Среднее значение этих измерений или их средневзвешенное значение, если точки измерения фона находятся на неравных расстояниях от пика, вычитают из пиковой интенсивности аналитической линии.

В случае наблюдения эмиссионного континуума, сильно зависящего от концентрации матричного элемента, можно перейти к другой области спектра, где есть чувствительная линия определяемого элемента, но эффект дрейфа фона проявляется в значительно меньшей степени или вообще не обнаруживается.

Для изогнутой формы фона трехточечная коррекция будет лишь приблизительной [23]. Тем не менее проведение нескольких измерений

в спектральном окне, центрированном на длине волны аналита, позволяет использовать для учета фона методы корреляции или цифровой фильтрации. Можно также математически преобразовать координаты графика (интенсивности или длины волны), чтобы линеаризовать фон.

При более сложных формах фона, смежных с пиком аналита, и при структурированном фоне такие способы коррекции не подходят из-за большей неточности [23]. Изменение содержания матричных элементов от образца к образцу также затрудняет поиск подходящих точек измерения фона, которые могут удовлетворять всем изменениям фона, наблюдаемым во время анализа [7]. Этот тип помех можно устранить только с помощью спектрометра высокого разрешения, с использованием математической аппроксимации формы фона или методов многомерной статистики.

Ограничения внепиковой коррекции фона следующие:

- точки коррекции фона должны быть установлены вручную;

- коррекция весьма чувствительна к спектральным помехам при вариации состава проб;

- точная и наиболее желательная коррекция фона может быть достигнута только при действительно одновременных измерениях на разных длинах волн, соответствующих контуру спектральной линии и фону, т.е. обычно центру и крыльям спектральной линии [24].

В случае гладкого линейного фона одновременные измерения можно легко выполнить с помощью двухканального спектрального прибора. При использовании одноканального (сканирующего) спектрометра фон корректируют по разнице между измерениями интенсивности в центре и на крыльях спектральной линии, выполненными с небольшим интервалом времени. При непрерывном вводе проб с постоянным расходом (распыление раствора пробы) в этом случае временная разница измерений в нескольких секунд не приводит к большим погрешностям учета фона. Однако при получении спектра эмиссии конденсированной пробы в случае дугового, искрового, тлеющего разрядов и лазерной искры, когда проба расходуется, а участки воздействия разрядов на пробу непрерывно меняются, такая неодновременность измерений может привести к значительным погрешностям результатов. В этом случае, а также при наличии фона сложной формы лучшим способом его коррекции является одновременная регистрация спектра в некотором диапазоне, включающем центр и крылья аналитической линии, с помощью твердотельных полупроводниковых приемников излучения.

Упомянутые выше приемы коррекции спектральных помех от непрерывного фона и крыльев спектральных линий или компонент молекулярных полос отличаются исключительной простотой, однако наблюдается увеличение погрешности измерений в случае наклонного и изогнутого фона, анализа проб со сложной матрицей, при последовательном измерении интенсивности фона и аналитической линии [5].

Квазиодновременные измерения амплитуды максимума спектральной линии и фона с помощью одноканального прибора можно проводить с использованием техники модуляции по длине волны, выполняемой с частотой от единиц до сотен Гц [23 – 25]. В этом случае периодически очень быстро перемещают спектр относительно выходной щели монохроматора туда и обратно с помощью колеблющейся выходной щели, зеркала на выходе или, чаще всего, кварцевой пластинки перед входной [25] или выходной [24] щелью с синхронным детектированием сигнала в пределах небольшого спектрального интервала. Когда луч света перпендикулярен кварцевой пластине, пучок света проходит через нее без каких-либо отклонений и спектрометр измеряет длину волны в центре спектральной линии. Когда кварцевая пластинка поворачивается на небольшой угол, луч света сдвигается вбок, и уже излучение с другой длиной волны достигает выходной щели. Изменение длины волны ($\Delta\lambda$) связано со смещением светового пучка.

При использовании техники модуляции длины волны полезная информация заключена в разнице интенсивностей на двух различных длинах волн. Поэтому при дифференцировании сигнала, когда регистрируют изменение спектральной интенсивности в зависимости от длины волны (первая производная), для узких спектральных линий, интенсивность которых больше меняется с длиной волны, значения производной выше по сравнению с более широкими спектральными полосами и фоном. При этом форма фона гораздо менее существенна, если только фон значительно уже, чем спектральная линия: форма фона может меняться от пробы к пробе, но это не оказывает почти никакого влияния [23]. Приборы с техникой модуляции по длине волны позволяют получить более высокое отношение сигнал/шум при измерении «шумящих» (флуктуирующих) сигналов [23].

Коррекция фона под спектральным пиком (under-peak)

Поскольку химический состав матрицы анализируемого материала от образца к образцу может отличаться, фоновый широкодиапазонный сигнал может изменяться как по интенсивности,

так и по структуре. В связи с этим возникла потребность в разработке сложных, но быстрых и точных средств коррекции такого фона независимо от матрицы выборки [7].

Программное обеспечение ряда современных спектрометров с ИСП и микроволновой плазмой уже использует для коррекции фона сложной формы специальный математический алгоритм, создающий во время экспериментальной градуировки модель фонового сигнала под пиком аналита (under-peak) [7]. Одновременная регистрация спектра в широком диапазоне с помощью полупроводниковых твердотельных детекторов позволяет проводить последующую полиномиальную интерполяцию фонового сигнала, создавая его математическую модель, которая учитывает неструктурированный фон континуума, наложение крыльев сильных спектральных линий, пик аналитической линии и пики потенциально мешающих спектральных линий слева и справа от аналитической (в модели рассматриваются гауссовы пиковые компоненты). Оптимизация математической модели методом итераций позволяет удалить компонент пика аналита из математического уравнения, оставляя только модель для учета фона. При анализе для каждого анализируемого образца автоматически рассчитывают вклад спектральных помех в аналитический сигнал. По сведениям разработчиков, модель обеспечивает быструю и точную коррекцию фона в масштабе реального времени [7].

В других вариантах программного обеспечения приборов ИСП-АЭС, а также при одновременной регистрации спектра в широком диапазоне в районе аналитической линии предусмотрено предварительное создание математической модели этого участка спектра, включающей отдельно экспериментальные индивидуальные спектры чистого определяемого элемента, холостого раствора и индивидуальных мешающих элементов матрицы. Затем при проведении анализа реальных проб с помощью этой модели осуществляют корректировку спектральных помех — вычитание из экспериментально полученного спектра пробы ранее зарегистрированных спектров холостой пробы и матричных элементов. Это позволяет определять индивидуальную эмиссию аналита в сложных матрицах [5]. Данный способ, по мнению авторов работ, практически не зависит от концентрации мешающих элементов и условий возбуждения спектров. Обязательным условием его применения является использование тех же самых параметров спектрального прибора (разрешение, градуирование по длинам волн), что и при предварительном сборе спектральной информации.

Выбор спектральных линий

Степень спектральной помехи и химический состав образцов связывает между собой показатель критического отношения концентраций (Critical Concentration Ratio — CCR), который определяется как отношение концентраций мешающего элемента i и аналита a , при котором отношение соответствующих интенсивностей спектральных линий (I_i/I_a) равно единице. Если измеренное отношение концентраций превышает CCR , интенсивность мешающей линии будет выше, чем аналитической, и это будет ухудшать точность анализа.

Для аналитических измерений всегда желательно подбирать и использовать линии, свободные от спектрального наложения. В разных спектральных источниках возбуждается различный набор спектральных линий. Сложность спектров определяется разрешением спектрометров и матричным составом пробы. Например, спектры d - и f -элементов содержат множество линий. Разнообразный химический состав проб экологического, металлургического и геологического происхождения также затрудняет выбор аналитических линий.

При разработке методик анализа конкретных продуктов необходимо предварительно тщательно изучить возможные спектральные помехи, пользуясь таблицами и атласами спектральных линий, собственными экспериментальными данными и описанными литературными рекомендациями для конкретных аналитических случаев.

В классическом АЭСА существует множество таблиц и атласов спектральных линий, опубликованных с начала прошлого века, в том числе и в нашей стране [26]. К настоящему времени среди самых известных подобных справочных материалов необходимо отметить:

таблицы длин волн Массачусетского технологического института (Massachusetts Institute of Technology — MIT, США) [27], содержащие ~110 000 спектральных линий, наблюдаемых в дуговых и искровых ИВС;

русские таблицы спектральных линий [28], изданные неоднократно в нашей стране и за рубежом, содержащие около 52 000 линий в диапазоне 200 – 800 нм, возбуждаемых в дуге, искре и различных газоразрядных трубках;

таблицы Национального бюро стандартов США (NBS) [29 – 31], содержащие 39 000 линий в диапазоне 200 – 900 нм также для дуговых и искровых ИВС.

В этом же списке необходимо указать очень полезную книгу по совпадению спектральных линий [32], позволяющую быстро отследить воз-

можные дискретные спектральные помехи также в условиях дуговых и искровых разрядов.

На современном этапе наибольшее значение приобретают электронные базы спектральных линий. Здесь в первую очередь необходимо отметить базу данных атомных спектров Национального института стандартов и технологий (National Institute of Standards and Technology — NIST, США) [33], содержащую наиболее важные и часто используемые атомно-спектроскопические данные для ~12 000 спектральных линий нейтральных и однократно ионизованных атомов всех элементов от водорода до эйнштейния ($Z = 1 - 99$). Данная база отдельно включает линии, наблюдаемые в спектре лазерной искры [34]. Метод ЛИЭС сейчас бурно развивается, и число ежегодных публикаций в этом направлении АЭСА в настоящее время существенно больше, чем для метода ИСП-АЭС. Следует также отметить информационную систему «Электронная структура атомов» [35, 36] Новосибирского государственного университета.

Появление и внедрение в аналитическую практику новых ИВС, спектр которых существенно отличается от возбуждаемого в традиционных ИВС, потребовала создания новых отдельных таблиц и атласов спектральных линий, как, например, уже указано выше для метода ЛИЭС [34].

Спектр излучения ИСП отличается значительно большим количеством возбуждаемых атомных и ионных спектральных линий, чем наблюдается в дуговых и искровых ИВС. Уже в самом начале развития метода ИСП-АЭС агентством EPA (Environmental Protection Agency, США), активно работающим и в области аналитической химии, были изданы таблицы спектральных линий 70 элементов [37]. В 1980 г. были опубликованы в двух томах таблицы для метода ИСП-АЭС [38] и атлас спектральных помех для ИСП-спектроскопии [39]. Расширенные таблицы [40], изданные в 1985 г., поставлялись вместе с первыми коммерческими атомно-эмиссионными ИСП-спектрометрами и пользуются популярностью до сих пор. Появились отдельные атласы для некоторых радиоактивных элементов, активно используемых в атомной промышленности: нептуния [41], плутония [42], технеция [43]. В 2000 г. был издан атлас спектров высокого разрешения для редкоземельных элементов [44].

Программное обеспечение современных приборов содержит электронные базы данных спектральных линий, в которых представлены и выявленные потенциальные спектральные помехи линий элементов (указаны длина волны и интенсивность) и молекулярных компонент. Это позволяет выбрать требуемые по чувствительности оп-

ределения линии, практически свободные от спектральных помех, чему также способствует предварительная информация о составе анализируемых проб, если она известна. В ряде случаев информация о спектральных линиях в программном обеспечении продублирована удобными книгами [45].

Авторы таблиц [46] много занимались развитием АЭСА с использованием тлеющего разряда (Glow Discharge — *GD*) и поэтому данные таблицы, выпущенные в виде книги и на CD-ROM, являются, по-видимому, наиболее полными для *GD*. Микроволновая плазма из-за низкой температуры разряда имеет достаточно бедный спектр атомной и ионной эмиссии. Наиболее часто употребляемые аналитические линии приведены в книге [14].

Для идентификации помех от компонент молекулярных полос широко используются популярны таблицы [47, 48].

Легче всего подобрать спектральные линии, свободные от спектральных наложений, при использовании приборов с хорошим спектральным разрешением. Например, в работе [49] было показано, что использование эшелле-спектрометра с разрешением 0,005 – 0,02 нм вместо традиционного спектрометра с оптической схемой Пашена – Рунге (0,03 нм) позволяет устранить 75 – 100 % спектральных помех при определении элементов в металлургических матрицах. Применение высоких порядков дифракции эшелле-спектрометров позволяет существенно улучшить разрешение приборов и снизить вероятность спектральных помех.

Выпуск приборов с эшелле-оптикой и разделением порядков поперечной дисперсией, малогабаритных матричных твердотельных полупроводниковых детекторов, а также использование персональных компьютеров в управлении прибором серьезно изменили процедуру получения аналитических сигналов и их обработку. Подобные приборы, использующие множество различных порядков дифракции, резко увеличили количество спектральных линий, которые можно использовать в рутинном анализе, позволили одновременно измерять большое число сигналов различных элементов и фона [5].

Однако в некоторых практических случаях для устранения спектральных помех требуется очень высокое разрешение спектрометра, не реализуемое с помощью промышленных приборов [50].

В последние годы в АЭСА начали достаточно широко использовать область вакуумного ультрафиолета, где наблюдается меньше наложений спектральных линий, а увеличение непрерывного фона, вызванное высоким содержанием мат-

ричного элемента, легко учитывается [5]. Использование далекого ультрафиолетового спектрального диапазона также полезно при определении высоких концентраций элементов в пробах по малоинтенсивным спектральным линиям, например, когда концентрация определяемого элемента не попадает в линейный диапазон градуировочного графика в случае обычно используемых высокочувствительных аналитических спектральных линий [51].

Основные трудности при использовании спектрального диапазона с длиной волны менее 190 нм связаны с резким ослаблением и полным поглощением спектральных линий определяемых элементов компонентами воздуха (кислород, водяные пары). Для устранения этого влияния спектрометр или заполняют инертным газом (азот, гелий, аргон), или вакуумируют [51].

Для выбора спектральных линий в области вакуумного ультрафиолета можно использовать таблицы спектральных линий [51, 52] и программное обеспечение приборов данного спектрального диапазона.

Использование коэффициентов межэлементной коррекции

Межэлементную коррекцию (МЭК) преимущественно используют в случае прямого спектрального наложения атомных и ионных линий других элементов на аналитическую [5] достаточно давно для различных ИВС [53]. Способ МЭК определяет соотношение между концентрацией мешающего элемента и откликом этого элемента на длине волны аналитической линии. Величину этого отклика находят косвенным способом — путем измерения интенсивности так называемой контрольной линии, которая должна быть свободна от спектральных помех, принадлежать к тому же типу частиц, что и аналитическая (атомная или ионная). Идеальным считается случай, когда линии относятся к одним и тем же мультиплетным сериям [53].

В приложении к методу ИСП-АЭС реализация способа МЭК выглядит следующим образом [5]. Вклад мешающих элементов можно найти путем использования коэффициентов, учитывающих степень помех спектральных линий. Для этого градуировочные растворы готовят таким образом, что в одном и том же растворе отсутствуют элементы, линии которых перекрываются. Эти растворы затем используют для градуировки системы. Кажущиеся концентрации наблюдают при анализе сверхчистых одноэлементных растворов (или твердых веществ). Коэффициенты помех рассчитывают путем деления кажущейся концентрации на концентрацию мешающего элемента. В методе ИСП-АЭС поправки обычно ли-

нейны, и, следовательно, одноэлементного раствора достаточно для определения корректирующего фактора. В искровой и дуговой эмиссионной спектрометрии для этого требуется несколько образцов. На практике определение элемента может зависеть от нескольких примесей, и конечная скорректированная концентрация может быть получена суммированием всех помех. Для сложных основ образцов можно использовать процедуру итераций для устранения взаимных помех.

Описанный способ коррекции спектральных помех можно использовать при прямом анализе твердых проб с их вводом в ИСП посредством искровой абляции. Для компенсации спектральных помех определяли коэффициенты межэлементной коррекции, исходя из анализа водных растворов различных элементов [5].

Применение способа межэлементной коррекции в процессе анализа реальных проб требует неизменных условий возбуждения спектров и параметров спектрального прибора (разрешение, градуировка прибора по длинам волн, точки измерения фона), как и в случае определения коэффициентов межэлементной коррекции [5]. Это связано с тем, что соотношение интенсивностей спектральных линий зависит от условий возбуждения спектров, а измерение коэффициентов и внесение межэлементных поправок происходят в совершенно разные, порой весьма отдаленные друг от друга (дни, недели или месяцы) промежутки времени. Кроме того, при использовании способа МЭК необходимо помнить, что в некоторых случаях коэффициенты межэлементной коррекции нелинейно связаны с концентрацией мешающих элементов, а точки учета фона вне аналитической линии требуют тщательного выбора. Несоблюдение последнего условия также может привести к большим погрешностям измерений — вплоть до получения отрицательных результатов определения содержания элементов. Следует подчеркнуть, что коэффициенты коррекции могут меняться в зависимости от операционных условий ИВС. Для ИСП была разработана специальная спектроскопическая диагностика по интенсивностям линий меди и марганца для поддержания оптимальных операционных условий работы плазмы [5].

К недостаткам способа МЭК необходимо также отнести:

достаточно большие трудовые и временные затраты для получения коэффициентов МЭК;

возможность наличия более чем одной помехи на линию;

необходимость перепроверки корректирующих факторов в случае изменения параметров возбуждения спектров и/или регистрации

интенсивности спектральных линий в методике анализа;

необходимость проведения коррекции результатов с применением внутреннего стандарта (если ее проводят) перед МЭК.

В случае, когда дискретные спектральные наложения на аналитическую линию сочетаются с непрерывными и структурными фоновыми наложениями, необходимо для коррекции применять технику учета помех под спектральным пиком (*under-peak*).

Для устранения спектральных помех при прямом наложении спектральных линий иногда прибегают к разнообразным более сложным способам коррекции интенсивности аналитической линии [5, 18, 54] с использованием преобразования координат, дифференцирования, Фурье-преобразования, различных корреляций, экспертных систем и нейронных сетей, многомерных статистических методов, включая фильтр Кальмана, множественной линейной регрессии (*MLR*), проекции на латентные структуры (*PLS*), обобщенного метода стандартных добавок (*GSAM*) и др. Эти методы обеспечивают уверенное разрешение аналитической линии и линии помехи, отстоящих друг от друга на 1–2 пм, даже при использовании спектрометра среднего разрешения. Методы работоспособны при отношении интенсивностей спектральных линий аналит/помеха менее 1:10 и при интенсивности линии аналита, близкой к пределу обнаружения [55]. Однако указанные методы коррекции требуют больших затрат труда и времени на их подготовку и реализацию. Кроме того, они не входят в стандартное программное обеспечение приборов для АЭСА и поэтому практически не применимы при массовом анализе. Таким образом, наиболее эффективными и часто применяемыми приемами учета дискретных спектральных помех в настоящее время являются способы межэлементной коррекции и математического описания формы фона.

Учет спектральных помех при разработке методики анализа

Современные спектрометры оснащены компьютерами с достаточно сложным программным обеспечением, которое удобно применять для учета и коррекции спектральных помех. Алгоритм действия программного обеспечения основан на допущении, что соотношение между интенсивностями спектральной помехи и аналитической линии пропорционально их концентрациям. Процесс разработки способа коррекции спектральных помех, изложенный здесь для метода ИСП-АЭС, но в основных пунктах применимый и

для других ИВС, включает в себя следующие основные этапы [4, 7, 56, 57].

1. Для всех определяемых элементов с помощью таблиц спектральных линий и вероятных спектральных наложений выбирают доступные линии, которые, возможно, будут использовать в качестве аналитических. Линии должны обеспечивать требуемые пределы обнаружения элементов и необходимый рабочий диапазон концентраций, а также иметь низкие спектральные помехи. Для каждого элемента предварительно нужно выбрать несколько таких спектральных линий эмиссии, что обеспечит аналитику гибкость при разработке методики анализа.

2. Готовят одноэлементные образцы сравнения, перекрывающие требуемый рабочий диапазон концентраций каждого элемента.

3. Подготавливают характерные образцы, соответствующие анализируемому по данной методике, чтобы «настроить» ее под конкретный тип образцов.

4. Вводят характерные образцы и холостые пробы в прибор. Для всех выбранных спектральных линий с окружающим фоном регистрируют и сохраняют спектры, которые можно затем извлекать из памяти прибора и исследовать с помощью компьютера.

5. Сохраненные спектры тщательно изучают и выбирают для использования только те аналитические линии, которые не имеют спектральных помех. Спектральные помехи могут быть обнаружены различными путями. Обычно в результирующем спектре образца линию аналита можно наблюдать на дисплее. Центр контура линии должен совпадать с ее табличной длиной волны и иметь гауссову форму. Если пик сигнала вне центра линии искажен («бугорок» на контуре линии), то можно считать, что имеет место спектральная помеха. Резкое расхождение результатов количественного анализа по двум спектральным линиям элемента прямо указывает на наличие спектральной помехи.

6. После тщательного изучения спектра образца также можно сделать вывод об отсутствии спектральных помех в предполагаемых точках измерения фона около аналитических линий. Если такая помеха наблюдается, то у нее может быть два основных источника: другой элемент с переменной концентрацией в образце или матрица раствора (например, кислота или органический растворитель). Для определения типа помехи в этом случае нужно рассмотреть спектры всех анализируемых растворов, включая градуировочные. Если фоновая помеха не различается для всех спектров, то она соответствует матрице раствора и данная точка коррекции фона может быть использована в методике анализа. Однако

если фоновый мешающий сигнал меняется, то нужно выбирать другое положение коррекции фона.

Наиболее желательно найти в окрестности аналитической линии две точки измерения фона. В случае, если не удалось выбрать подходящие точки в непосредственной близости от аналитической линии, можно попробовать их найти с помощью дисплея в более широком спектральном интервале или принять только одну точку коррекции фона (одноточечная коррекция).

7. Даже использование спектрометров с высокой разрешающей способностью и расширенным спектральным диапазоном далеко не всегда позволяет устранить спектральные наложения линий матричных и сопутствующих компонентов на наиболее чувствительные в ИВС линии определяемых элементов. Когда выбор аналитической линии, свободной от дискретных спектральных наложений, затруднен или практически невозможен, в измерениях используют линии, испытывающие спектральные помехи. В этом случае предварительно исследуют некоторый участок спектра в окрестности аналитической линии, чтобы оценить тип помехи и возможный способ ее коррекции.

При дискретных спектральных наложениях возможны два основных случая [18]:

крылья линий перекрываются, и на этом участке сигнал спектральной помехи накладывается на аналитический сигнал, но оба пика визуально разрешены;

прямое наложение линии мешающего элемента на аналитическую линию, что визуально наблюдается искажением гауссового контура аналитической линии (появление «бугорка» на контуре линии).

Когда спектральная помеха возникает из-за наложения крыльев спектральных линий, площадку интегрирования сигнала нужно сместить к другому крылу аналитического сигнала. В случае прямого спектрального наложения линий нужно применять межэлементную коррекцию, предварительно установив мешающий элемент путем проверки по таблицам спектральных линий или, в некоторых современных приборах, с использованием программного обеспечения, позволяющего визуализировать мешающую длину волны в таблице помех при нажатии курсором на мешающий пик. Когда мешающий элемент идентифицирован, длина волны его спектральной линии будет добавлена к методике анализа, и в этом случае необходим одноэлементный раствор как точка отсчета, позволяющая интенсивность спектральной линии помехи пересчитать в кажущуюся концентрацию аналита. В программном обеспечении это выполняется автомати-

чески, и фактор межэлементной коррекции входит во все результаты.

Метод межэлементной коррекции широко используется и хорошо работает при условии, что в спектрометре доступна альтернативная спектральная линия мешающего элемента, свободная от спектральных помех, и что коэффициент коррекции помех составляет, например, менее 10 % (а лучше — 5 %) от аналитического сигнала. Если интенсивность мешающей линии составляет более 10 % от интенсивности аналитического сигнала, то погрешности могут стать значительными. Кроме того, использование МЭК требует, чтобы интенсивность по крайней мере одной линии эмиссии была измерена для каждого мешающего элемента, предположительно находящегося в пробе. Поэтому для сложных по химическому составу образцов МЭК может быть времязатратной.

Если нет линии мешающего элемента, свободной от спектральных помех и пригодной для реализации метода МЭК, то нужно прибегать к математической коррекции формы фона.

Одним из самых радикальных способов устранения спектральных наложений является разделение компонентов пробы различными химическими или физическими аналитическими методами. Но этот процесс занимает много времени и связан с риском заражения пробы применяемыми химическими реагентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арцимович Л. А. Элементарная физика плазмы. — М.: Атомиздат, 1969. — 189 с.
2. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1965. — 324 с.
3. Спектральный анализ чистых веществ / Под. ред. Х. И. Зильберштейна. — Л.: Химия, 1971. — 416 с.
4. Baloyi J. N. Spectral interferences in ICP-OES. Analytical Challenges in Metallurgy Randburg, South Africa, 23–24 November 2006. <https://www.saimm.co.za/Conferences/Analytical-Challenges/06-Baloyi.pdf> (дата обращения 31.08.2018).
5. Пупышев А. А., Данилова Д. А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. — Екатеринбург: Изд. УГТУ-УПИ, 2002. — 202 с.
6. Пупышев А. А., Суриков В. Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 276 с.
7. Fitted Background Correction (FBC) — fast, accurate and fully-automated background correction. Technical Overview. 5110 ICP-OES. Publication number: 5991-4836EN Agilent Technologies, Inc. 2016. — 4 p.
8. Qui D., Zhong W., Cheng W. High resolution ICP spectra of iron and OH / ICP Inf. Newsl. 1993. Vol. 19. N 7. P. 447.
9. Twyman R. M. Interferences and Background Correction / Encyclopedia of Analytical Science. 2nd edition. — Elsevier Ltd., 2005. P. 198–203.
10. Тюрин Д. А., Силькис Э. Г., Савинова Е. Н. Определение серы в геологических образцах и почвах с помощью высокотемпературного дугового плазматрона / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 5. С. 371–376.
11. Dawson J. B., Snook R. D., Price W. J. Background and Background Correction in Analytical Atomic Spectrometry. Part 1. Emission Spectrometry. A Tutorial Review / J. Anal. Atom. Spectrom. 1993. Vol. 8. P. 517–537.
12. Lagalante A. F. Atomic Emission Spectroscopy: A Tutorial Review / Appl. Spectrosc. Rev. 2004. Vol. 34. N 3. P. 191–207.
13. Jonson G. W., Taylor H. E., Skogerboe R. K. Evaluation of Spectral Interferences Associated with a Direct Current Plasma-Multielement Atomic Emission Spectrometer (DCP-MAES) System / Appl. Spectrosc. 1979. Vol. 33. N 5. P. 451–456.
14. Jankowski K. J., Reszke E. Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry. — RSC, 2011. — 261 p.
15. Nelis T., Payling R. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy. A Practical Guide. — RSC, 2003. — 227 p.
16. Кремерс Д., Радзиевски Л. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. — М.: Техносфера, 2009. — 360 с.
17. Sensitivity, Background, Noise, and Calibration in Atomic Spectroscopy: Effects on Accuracy and Detection Limits. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/WHP_Atomic_Spectroscopy-Effects_on_Accuracy_and_Detection_Limits_013559_01.pdf (дата обращения 31.08.2018).
18. Li Z., Karanassios V. Development of artificial neural networks for spectral interference correction in optical emission spectrometry / Independent Component Analyses, Wavelets, Neural Networks, Biosystems, and Nanoengineering IX. Proc. of SPIE. Vol. 8058. 80580J. <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/8058/80580J/Development-of-artificial-neural-networks-for-spectral-interference-correction-in/10.1117/12.884341.full> (дата обращения 31.08.2018).
19. Boumans P. W. J. M., Vrakking J. J. A. M. Spectral interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. I. A theoretical and experimental study of the effect of spectral bandwidth on selectivity, limits of determination, limits of detection and detection power / Spectrochim. Acta. Part B. 1985. Vol. 40. P. 1085–1105.
20. Liberatore P. A. Determination of majors in geological samples by ICP-AES / ICP-AES INST, ICP-12. — Mulgrave: Varian Australia Pty Ltd., 1993. — 4 p.
21. Youngmin Cho, Yong Nam Pak. Removal of OH Spectral Interferences from Aqueous Solvents in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) with Ar Cryogenic Desolvation / Bull. Korean Chem. Soc. 2005. Vol. 26. N 9. P. 1415–1420.
22. Zun Ung Bae, Sang Hak Lee, Sung Ho Lee. Line selection and interference correction for the analysis of tungsten alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Talanta. 1997. Vol. 44. N 1. P. 47–51.
23. Спектроскопические методы определения следов элементов / Под ред. Дж. Вайнфорднера. Пер. с англ. — М.: Мир, 1979. — 494 с.
24. Isoyama Hirofumi, Uchida Tetsuo, Iida Chuzo, et al. Time-Sharing Background Correction System Inductively Coupled Plasma Atomic Emission with Discrete Nebulization Technique for Single Channel Spectrometry / Anal. Sci. 1989. Vol. 5. N 2. P. 49–53.
25. Lepine L., Provencher M., Thammavong K., et al. Dynamic Background Correction by Wavelength Modulation in ICP Atomic Emission Spectrometry (AES) and its Application to Flow-Injection-ICP-AES / Appl. Spectrosc. 1992. Vol. 46. N 5. P. 864–872.
26. Пупышев А. А. Атомная спектроскопия и атомный спектральный анализ. Библиографический указатель русскоязычных книг по теории, аппаратуре и практике применения методов / Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 1. С. 67–102.
27. Harrison G. R. Wavelengths Tables with intensities in arc, spark, or discharge tube of more than 100 000 spectrum lines. — John Wiley & Sons, 1939. — 474 p.
28. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблицы спектральных линий. — М.: Наука, 1969. — 784 с.; 1977. — 800 с.
29. Meggers W. F., Corliss C. H., Scribner B. F. Tables of Spectral Line Intensities. Part I. Arranged by Elements. — NBS, 1975. — 409 p.
30. Meggers W. F., Corliss C. H., Scribner B. F. Tables of Spectral Line Intensities. Part II. Arranged by Wavelengths. — NBS, 1975. — 233 p.

31. **Reader J., Corlis C. H., Wiese W. L., Martin G. A.** Wavelengths and transition probabilities for atoms and atomic ions. Part I. Wavelengths. Part II. Transition Probabilities. NSRDS-NBS 68. — NBS, 1980. — 420 p.
32. **Куба Й., Кучера Л., Плизак Ф. и др.** Таблицы совпадений по атомной спектроскопии. — Прага: Изд-во Чехословацкой Академии Наук, 1964. — 1136 с.
33. Atomic Spectra Database. Version 5. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (дата обращения 29.06.2018).
34. NIST LOBS Database. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html> (дата обращения 31.08.2018).
35. Информационная система «Электронная структура атомов» (версия 1.03). <http://grotrian.nsu.ru/ru> (дата обращения 31.08.2018).
36. **Казаков В. Г., Яценко А. С., Казаков В. В.** Информационная система «Электронная структура атомов»: основные возможности и особенности / Вест. Новосибирского гос. ун-та. Серия: Физика. 2011. Т. 6. № 3. С. 64 – 70.
37. **Winge R. K., Peterson V. J., Fassel V. A.** Inductively coupled plasma — atomic emission spectroscopy: Prominent Lines. — Athens (Georgia): J. S. Environmental Protection Agency, 1979. — 71 p.
38. **Boumans P. W. J. M.** Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. V. I and II. — New York: Pergamon Press, 1980. — 896 p.
39. **Parsons M. L., Forster A., Anderson D.** An atlas of spectral interferences in ICP spectroscopy. — New York: Plenum Press, 1980. — 644 p.
40. **Winge R. K., Fassel V. A., Peterson V. J., Floyd M. A.** Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: an atlas of spectral information. — Amsterdam: Elsevier, 1985. — 584 p.
41. **DeKalb E. L., Edelson M. C.** Atlas of Atomic Spectral Lines of Neptunium emitted by an Inductively Coupled Plasma. — Ames: Ames Laboratory Iowa State University, 1987. — 141 p.
42. **Edelson M. C., DeKalb E. L., Winge R. K., Fassel V. A.** Atlas of Atomic Spectral Lines of Plutonium emitted by an Inductively Coupled Plasma. — Ames: Ames Laboratory Iowa State University, 1986. — 139 p.
43. **Watanabe K., Fukushima H.** Measurement of Technetium Emission Lines by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. — Tokyo (Japan): Japan Atomic Energy Research Inst., 1995. — 55 p.
44. **Benli Huang, Xiaoru Wang, Pengyuan Yang, et al.** An atlas of high resolution spectra of rare earth elements for ICP-AES. — Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. — 250 p.
45. Optima Simultaneous Spectrometers Wavelength Tables. PerkinElmer, 2004. — 268 p.; Winlab32™. Optima 3100-3300™ Wavelength Tables. PerkinElmer, 1999. — 297 p.
46. **Payling R., Larkins P. L.** Optical emission lines of the elements. — Chichester: John Wiley and Sons, 2000. — 688 p.
47. **Пирс Р., Гейдон А.** Отождествление молекулярных спектров. — М.: Изд. иностранной литературы, 1949. — 248 с.
48. **Rosen B.** Spectroscopic Data relative to diatomic molecules. — Pergamon Press, 1970. — 528 p.
49. **Botto R. I.** A dual spectrometer system for reducing spectral interferences in multielement ICPES / Spectrochim. Acta. Part B. 1983. Vol. 38. N 1/2. P 129 – 149.
50. **Lu H., Liu X., Wang J.** Spectral interference to sulphur from 12 elements in ICP-AES / ICP Inf. Newslett. 1991. Vol. 16. N 9. P 514 – 515.
51. **Schulz O., Heitland P.** Application of prominent spectral lines in the 125 – 180 nm range for inductively coupled plasma optical emission spectrometry / Fresenius J. Anal. Chem. 2001. Vol. 371. P 1070 – 1075.
52. **Kelly R. L., Palumbo L. J.** Atomic and Ionic Emission lines below 2000 Angstroms — Hydrogen through Krypton. NRL Report 7599. — Washington: Naval Research Laboratory, 1973. — 1001 p.
53. **Терек Т., Мика Й., Гергуш Э.** Эмиссионный спектральный анализ. В 2-х частях. Ч. 2. — М.: Мир, 1982. С. 121.
54. **van Veen E. H., de Loos-Vollebrecht M. T. C.** Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma — optical emission spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 1998. Vol. 53. P 639 – 669.
55. Multicomponent Spectral Fitting. Technical Note. — Perkin-Elmer Inc., 2016. — 5 p.
56. Interference Removal on ICP-OES. iCAP 7000 Plus Series ICP-OES. What is meant by the term interference. SN43351-EN 0617. Thermo Fisher Scientific Inc. <https://assets.thermo-fisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/SN-43351-ICP-OES-Interference-iCAP-7000-SN43351-EN.pdf>. (дата обращения 31.08.2018).
57. **Gaines P. R.** ICP Operations Guide. A Guide for using ICP-OES and ICP-MS. Inorganic Ventures, Inc. https://www.inorganicventures.com/sites/default/files/IOV_ICP_OperationsGuide.pdf (дата обращения 31.08.2018).

REFERENCES

1. **Artsimovich L. A.** Elementary physics of plasma. — Moscow: Atomizdat, 1969. — 189 p. [in Russian].
2. **Zaidel A. N.** Fundamentals of spectral analysis. — Moscow: Nauka, 1965. — 324 p. [in Russian].
3. Spectral analysis of pure substances / Kh. I. Zil'bershtein (ed.). — Leningrad: Khimiya, 1971. — 416 p. [in Russian].
4. **Baloyi J. N.** Spectral interferences in ICP-OES. Analytical Challenges in Metallurgy Randburg, South Africa, 23 – 24 November 2006. <https://www.saimm.co.za/Conferences/Analytical-Challenges/06-Baloyi.pdf> (accessed 31.08.2018).
5. **Pupyshev A. A., Danilova D. A.** Atomic-emission spectral analysis with inductively coupled plasma and a Grimm-type glow discharge. — Yekaterinburg: Izd. UGTU-UPI, 2002. — 202 p. [in Russian].
6. **Pupyshev A. A., Surikov V. T.** Mass spectrometry with inductively coupled plasma. The formation of ions. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. — 276 p. [in Russian].
7. Fitted Background Correction (FBC) — fast, accurate and fully-automated background correction. Technical Overview. 5110 ICP-OES. Publication number: 5991-4836EN Agilent Technologies, Inc. 2016. — 4 p.
8. **Qui D., Zhong W., Cheng W.** High resolution ICP spectra of iron and OH / ICP Inf. Newslett. 1993. Vol. 19. N 7. P. 447.
9. **Twyman R. M.** Interferences and Background Correction / Encyclopedia of Analytical Science. 2nd edition. — Elsevier Ltd., 2005. P 198 – 203.
10. **Tyurin D. A., Sil'kis E. G., Savinova E. N.** Determination of Sulfur in Geological Samples and Soils Using a High-Temperature Arc Plasmatron / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 5. P 479 – 485.
11. **Dawson J. B., Snook R. D., Price W. J.** Background and Background Correction in Analytical Atomic Spectrometry. Part 1. Emission Spectrometry. A Tutorial Review / J. Anal. Atom. Spectrom. 1993. Vol. 8. P 517 – 537.
12. **Lagalante A. F.** Atomic Emission Spectroscopy: A Tutorial Review / Appl. Spectrosc. Rev. 2004. Vol. 34. N 3. P 191 – 207.
13. **Jonson G. W., Taylor H. E., Skogerboe R. K.** Evaluation of Spectral Interferences Associated with a Direct Current Plasma-Multielement Atomic Emission Spectrometer (DCP-MAES) System / Appl. Spectrosc. 1979. Vol. 33. N 5. P 451 – 456.
14. **Jankowski K. J., Reszke E.** Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry. — RSC, 2011. — 261 p.
15. **Nelis T., Payling R.** Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy. A Practical Guide. — RSC, 2003. — 227 p.
16. **Cremers D. A., Radziemski L. I.** Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. — John Wiley & Sons, Ltd., 2006. — 313 p.
17. Sensitivity, Background, Noise, and Calibration in Atomic Spectroscopy: Effects on Accuracy and Detection Limits. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/WHP_Atomic_Spectroscopy-Effects_on_Accuracy_and_Detection_Limits_013559_01.pdf (accessed 31.08.2018).
18. **Li Z., Karanassios V.** Development of artificial neural networks for spectral interference correction in optical emission spectrometry / Independent Component Analyses, Wavelets, Neural Networks, Biosystems, and Nanoengineering IX. Proc. of SPIE. Vol. 8058. 80580J. <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/8058/80580J/Development-of->

- artificial-neural-networks-for-spectral-interference-correction-in/10.1117/12.884341.full (accessed 31.08.2018).
19. **Boumans P. W. J. M., Vrakking J. J. A. M.** Spectral interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. I. A theoretical and experimental study of the effect of spectral bandwidth on selectivity, limits of determination, limits of detection and detection power / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1985. Vol. 40. P. 1085 – 1105.
 20. **Liberatore P. A.** Determination of majors in geological samples by ICP-AES / ICP-AES INST, ICP-12. — Mulgrave: Varian Australia Pty Ltd., 1993. — 4 p.
 21. **Youngmin Cho, Yong Nam Pak.** Removal of OH Spectral Interferences from Aqueous Solvents in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) with Ar Cryogenic Desolvation / *Bull. Korean Chem. Soc.* 2005. Vol. 26. N 9. P. 1415 – 1420.
 22. **Zun Ung Bae, Sang Hak Lee, Sung Ho Lee.** Line selection and interference correction for the analysis of tungsten alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *Talanta*. 1997. Vol. 44. N 1. P. 47 – 51.
 23. *Trace Analysis: Spectroscopic methods for elements* / J. D. Winefordner (ed.). — New York: John Wiley & Sons, 1976. — 484 p.
 24. **Isoyama Hirofumi, Uchida Tetsuo, Iida Chuzo, et al.** Time-Sharing Background Correction System Inductively Coupled Plasma Atomic Emission with Discrete Nebulization Technique for Single Channel Spectrometry / *Anal. Sci.* 1989. Vol. 5. N 2. P. 49 – 53.
 25. **Lepine L., Provencher M., Thammavong K., et al.** Dynamic Background Correction by Wavelength Modulation in ICP Atomic Emission Spectrometry (AES) and its Application to Flow-Injection-ICP-AES / *Appl. Spectrosc.* 1992. Vol. 46. N 5. P. 864 – 872.
 26. **Pupyshev A. A.** Atomic spectroscopy and atomic spectral analysis. Bibliographic index of Russian-language books on the theory, equipment and practice of applying methods / *Analit. Kontrol'.* 2016. Vol. 20. N 1. P. 67 – 102 [in Russian].
 27. **Harrison G. R.** Wavelengths Tables with intensities in arc, spark, or discharge tube of more than 100 000 spectrum lines. — John Wiley & Sons, 1939. — 474 p.
 28. **Zaidel A. N., Prokofiev V. K., Raiskii S. M., et al.** Tables of Spectrum Lines. — New York: Plenum Press, 1970. — 597 p.
 29. **Meggers W. F., Corliss C. H., Scribner B. F.** Tables of Spectral Line Intensities. Part I. Arranged by Elements. — NBS, 1975. — 409 p.
 30. **Meggers W. F., Corliss C. H., Scribner B. F.** Tables of Spectral Line Intensities. Part II. Arranged by Wavelengths. — NBS, 1975. — 233 p.
 31. **Reader J., Corliss C. H., Wiese W. L., Martin G. A.** Wavelengths and transition probabilities for atoms and atomic ions. Part I. Wavelengths. Part II. Transition Probabilities. NSRDS-NBS 68. — NBS, 1980. — 420 p.
 32. **Kuba J., Kuchera L., Plzak F., et al.** Coincidence tables on atomic spectroscopy. — Prague: Vyd. Československé akademie věd, 1964. — 1136 p. [Russian translation].
 33. Atomic Spectra Database. Version 5. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (accessed 29.06.2018).
 34. NIST LOBS Database. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html> (accessed 31.08.2018).
 35. Information system “Electronic structure of atoms” (ver. 1.03). <http://grotrian.nsu.ru/ru> (accessed 31.08.2018).
 36. **Kazakov V. G., Yatsenko A. S., Kazakov V. V.** Information system “Electronic structure of atoms”: main features and features / *Vestn. Novosib. Gos. Univ. Ser. Fiz.* 2011. Vol. 6. N 3. P. 64 – 70 [in Russian].
 37. **Winge R. K., Peterson V. J., Fassel V. A.** Inductively coupled plasma — atomic emission spectroscopy: Prominent Lines. — Athens (Georgia): J. S. Environmental Protection Agency, 1979. — 71 p.
 38. **Boumans P. W. J. M.** Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. V. I and II. — New York: Pergamon Press, 1980. — 896 p.
 39. **Parsons M. L., Forster A., Anderson D.** An atlas of spectral interferences in ICP spectroscopy. — New York: Plenum Press, 1980. — 644 p.
 40. **Winge R. K., Fassel V. A., Peterson V. J., Floyd M. A.** Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: an atlas of spectral information. — Amsterdam: Elsevier, 1985. — 584 p.
 41. **DeKalb E. L., Edelson M. C.** Atlas of Atomic Spectral Lines of Neptunium emitted by an Inductively Coupled Plasma. — Ames: Ames Laboratory Iowa State University, 1987. — 141 p.
 42. **Edelson M. C., DeKalb E. L., Winge R. K., Fassel V. A.** Atlas of Atomic Spectral Lines of Plutonium emitted by an Inductively Coupled Plasma. — Ames: Ames Laboratory Iowa State University, 1986. — 139 p.
 43. **Watanabe K., Fukushima H.** Measurement of Technetium Emission Lines by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. — Tokyo (Japan): Japan Atomic Energy Research Inst., 1995. — 55 p.
 44. **Benli Huang, Xiaoru Wang, Pengyuan Yang, et al.** An atlas of high resolution spectra of rare earth elements for ICP-AES. — Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. — 250 p.
 45. Optima Simultaneous Spectrometers Wavelength Tables. PerkinElmer, 2004. — 268 p.; Winlab32™. Optima 3100-3300™ Wavelength Tables. PerkinElmer, 1999. — 297 p.
 46. **Payling R., Larkins P. L.** Optical emission lines of the elements. — Chichester: John Wiley and Sons, 2000. — 688 p.
 47. **Pearse R. W. B., Gaydon A. G.** The identification of Molecular Spectra. — London: Chapman & Hall LTD, 1950. — 280 p.
 48. **Rosen B.** Spectroscopic Data relative to diatomic molecules. — Pergamon Press, 1970. — 528 p.
 49. **Botto R. I.** A dual spectrometer system for reducing spectral interferences in multielement ICPEs / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1983. Vol. 38. N 1/2. P. 129 – 149.
 50. **Lu H., Liu X., Wang J.** Spectral interference to sulphur from 12 elements in ICP-AES / *ICP Inf. Newslett.* 1991. Vol. 16. N 9. P. 514 – 515.
 51. **Schulz O., Heitland P.** Application of prominent spectral lines in the 125 – 180 nm range for inductively coupled plasma optical emission spectrometry / *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. Vol. 371. P. 1070 – 1075.
 52. **Kelly R. L., Palumbo L. J.** Atomic and Ionic Emission lines below 2000 Angstroms — Hydrogen through Krypton. NRL Report 7599. — Washington: Naval Research Laboratory, 1973. — 1001 p.
 53. **Torok T., Mika J., Gegus E.** Emission spectrochemical analysis. — Budapest: Akademia Kiado, 1978. — 464 p.
 54. **van Veen E. H., de Loos-Vollebregt M. T. C.** Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma — optical emission spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1998. Vol. 53. P. 639 – 669.
 55. Multicomponent Spectral Fitting. Technical Note. — Perkin-Elmer Inc., 2016. — 5 p.
 56. Interference Removal on ICP-OES. iCAP 7000 Plus Series ICP-OES. What is meant by the term interference. SN43351-EN 0617. Thermo Fisher Scientific Inc. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/SN-43351-ICP-OES-Interference-iCAP-7000-SN43351-EN.pdf> (accessed 31.08.2018).
 57. **Gaines P. R.** ICP Operations Guide. A Guide for using ICP-OES and ICP-MS. Inorganic Ventures, Inc. https://www.inorganicventures.com/sites/default/files/IOV_ICP_Operations_Guide.pdf (accessed 31.08.2018).