

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Žilvinas Ežerinskis

**BANDINIO SUDĖTIES ĮTAKOS
ELEMENTŲ KONCENTRACIJŲ NUSTATYMOI INDUKCIŠNĖS
PLAZMOS MASIŲ SPEKTROMETRIJOJE TYRIMAS**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius 2011

Disertacija rengta 2007-2011 metais Vilniaus universiteto Teorinės fizikos ir astronomijos institute.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Petras Serapinas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

TURINYS

| | |
|---|-----|
| ĮVADAS | 4 |
| 1. LITERATŪROS APŽVALGA | 10 |
| 1.1. Bandinio sudėties įtakos analiziniams signalams indukcinėje plazmoje tyrimų apžvalga | 10 |
| 1.1.1. Įtakos plazmos parametrų tyrimai | 13 |
| 1.1.2. Elementų įtakos tyrimų eksperimentinių rezultatų apžvalga | 16 |
| 1.1.3. Bandinio sudėties įtakos mechanizmai | 22 |
| 1.2. Analizinių matavimo metodų apžvalga | 33 |
| 1.2.1. Išorinis kalibravimas | 33 |
| 1.2.2. Kalibravimas bandinio sudėties etaloninėmis medžiagomis | 35 |
| 1.2.3. Priedų metodas | 38 |
| 1.2.4. Izotopų skiedimas | 42 |
| 1.2.5. Masių spektrometrinių signalų santykių matavimo problemos | 44 |
| 2. TYRIMŲ METODIKA | 49 |
| 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS | 59 |
| 3.1. Santykinių kitimų vienos bandinių klasės ribose matavimai. Taikymai bandinių klasifikacijai. | 59 |
| 3.1.1. Tyrimų metodika ir bandinių paruošimas | 60 |
| 3.1.2. Matavimų rezultatai | 61 |
| 3.1.3. Bandinių klasifikavimas | 63 |
| 3.2. Priedų metodas. Taikymas tiksliais vieno izotopo elementų koncentracijos matavimams | 72 |
| 3.2.1. Priedų metodo lygtys | 73 |
| 3.2.2. Arseno matavimas | 77 |
| 3.3. Bandinio sudėties įtakos analiziniam signalui modeliavimas dalinės termodinaminės pusiausvyros sąlygomis | 84 |
| 3.3.1. Bandinio sudėties įtakos jonizacijos laipsniui modeliavimas | 84 |
| 3.3.2. DTP analizinio signalo priklausomybė nuo plazmos sudėties | 90 |
| 3.3.3. Spektrometrinių matavimų jautris ir modelio patikrinimas | 95 |
| 3.4. Elementų su mažais pirmaisiais ir antraisiais jonizacijos potencialais įtakos masių spektrometriniams signalams tyrimas | 102 |
| 3.4.1. Poveikis vienkrūviams jonams | 104 |
| 3.4.2. Dvibrūviai jonai, antrasis jonizacijos laipsnis, diagnostika | 106 |

| | |
|---|-----|
| 3.4.3. Argonas | 109 |
| 3.4.4. Poveikis Sm ir Sr analiziniams kalibravimo grafikams | 111 |
| 3.4.5. Poveikis radialiniam pasiskirstymui | 112 |
| 3.4.6. Poveikio jonizacijos energijai įvertinimas | 114 |
| 3.4.7. Rezultatų aptarimas | 116 |
| IŠVADOS | 120 |
| LITERATŪROS SĄRAŠAS | 122 |
| AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS | 126 |

ĮVADAS

Medžiagų elementinės sudėties tyrimų reikia daugeliui šiuolaikinės technikos ir technologijų, aplinkos ir sveikatos apsaugos sričių. Todėl analitikams tenka tirti labai įvairius savo struktūra ir sudėtimi bandinius. Kartu keliami vis didesni reikalavimai analizės tikslumui, tenka matuoti nanogramų grame masės dalių ir žymiai mažesnes koncentracijas, tirti sunkiai besilydančias ir labai netirpias medžiagas. Pakankamos aptikimo ribos dažnai pasiekiamos fizikiniais, tame tarpe spektrometrijos, metodais. Tačiau, ypač spektrometrinio matavimo analizinis signalas ir analizės rezultatas priklauso ne tik nuo analitės koncentracijos, bet ir nuo bendros bandinio sudėties bei struktūros. Struktūros įtaka gali būti panaikinama tirpinant bandinį, tačiau bendros bandinio sudėties įtaka yra viena didžiausių cheminės analizės problemų. Dažniausiai ji sprendžiama įrangą kalibruojant labai panašios sudėties etaloninėmis medžiagomis. Vis plečiantis analizės taikymams, etaloninių medžiagų skaičius jau viršijo dešimt tūkstančių, bet, suprantama, negali patenkinti poreikių, nes naudojamų medžiagų įvairovė auga sparčiau.

Kita vertus, net turint panašios sudėties etaloninę medžiagą, ji niekada nėra identiška tiriamajai. Todėl vien etaloninių medžiagų nepakanka analizės rezultato tikslumui įvertinti. Pačių metodų fizikiniai ir cheminiai tyrimai, išsamesnis metode naudojamų ar pasireiškiančių reiškinių supratimas yra ne mažiau svarbus kelias metodų charakteristikoms pagerinti, jų patikimumui laiduoti bei tikslumui įvertinti.

Darbo tikslas

Šio darbo tikslas yra ištirti paskirų poveikiųjų elementų ir bendros bandinio sudėties įtaką bandinių analizinių masių spektrometrinių matavimų rezultatams. Tokios įtakos sumažinimas, rezultatų tikslumo įvertinimo bei riboto tikslumo rezultatų taikymo galimybių nagrinėjimas ir plėtra.

Tuo tikslu darbe nagrinėjama keletas uždavinių:

1. Galima tikėtis, kad bandinio sudėties įtakos problema bus mažiau aktuali, jei dirbama tik su tam tikra bandinių klase. Tada bandinių sudėtis mažiau varijuoja, dažnai tą įvairovę dar susiaurina gaminių bei produktų standartai. Tokie bandiniai dažniausiai tiriama technologiniais, žaliavų kokybės kontrolės, atitikimo standartams bei saugos reikalavimams, gamintojo bei kilmės šalies atpažinimo tikslais, todėl buvo siekiama paruošti metodiką bandinių klasifikavimui ir jų kilmės atpažinimui pagal daugiaelementinės masių spektrometrinės analizės duomenis bei metodiką tokios klasifikacijos patikimumui įvertinti, patikrinti kiek bandinių sudėtis įtakoja tiek analizinių matavimų, tiek ir bandinių klasifikavimo kokybę.

2. Bandinio sudėties įtaką galima sumažinti skiedžiant bandinius. Praktiškai tai pavyksta tik skystiems bandiniams, o ir analizuojamos koncentracijos turi būti žymiai didesnės už nustatymo ribą, kad praskiestą bandinį dar būtų galima analizuoti. Todėl neretai taikomas priedų metodas, kai grynos medžiagos mažais žinomais kiekiais pridedamos į tiriamąjį bandinį analičių signalams kalibruoti. Labiausiai išvystyta šio metodo atmaina yra izotopų skiedimo metodas. Juo galima laiduoti geriausias šiuo metu matavimų metrologines charakteristikas. Tačiau metodas tinka tik tada, kai analizė ar kuris nors jos elementas yra bent dviejų izotopų pavidale. Bet žymi dalis cheminių elementų turi tik vieną stabilų izotopą. Silpnai radioaktyvūs izotopai, nors ir neatitinka medžiagos kiekio matavimų etaloninėms medžiagoms keliamų reikalavimų, kai kuriems elementams gal ir galėtų būti taikomi, bet bendros problemos tai nesprenžia. Todėl iškilo uždavinys išnagrinėti priedų metodo trūkumus ir ieškoti būdų jiems sumažinti. Kartu buvo svarbu patikrinti koks analizės tikslumas šiuo metodu tada yra įmanomas. Siejant abu šiuos uždavinius matavimai priedų metodu buvo atliekami elementui su vienu stabilu izotopu (arsenu).

3. Kadangi neišvengiamai išlieka ir kietųjų medžiagų analizės poreikis, ne visada yra įmanoma arba nepakanka bandinio priedų metodui realizuoti, praktikai labai aktuali lieka ir bendros bandinio sudėties ar konkrečių paveikiųjų elementų įtakos įskaitymo ar bent atitinkamos analizės neapibrėžties įvertinimo problema. Todėl buvo keliamas uždavinys išsiaiškinti kokios bendros išvados bandinio sudėties įtakai analiziniams signalams seka iš paprastesnių, artimų termodinaminei pusiausvyrai, modelių, kiek jos sutampa su eksperimentų rezultatais, kokios yra nesutapimų priežastys.

Šiems uždaviniams spręsti darbe naudojami išorinio kalibravimo ir priedų metodai su vidiniais etalonais. Plazmos šaltiniu buvo naudojama indukcinė atmosferos slėgio argono plazma. Jonų signalai buvo matuojami elektrinio ir magnetinio sektorių didelės skiriamosios gebos masių spektrometru. Plazmos būsenos buvo modeliuojamos dalinės termodinaminės pusiausvyros artinyje, įskaitant elementus, kurių santykinės koncentracijos siekia bent milijonines masės dalis.

Mokslinis naujumas

Pasiūlytas būdas masių spektrometro jautrio priklausomybei nuo jono masės kalibruoti bei būdai elektronų temperatūrai ir koncentracijai nustatyti iš jonų spektrometrinių matavimų. Tai leidžia įvertinti jonų signalus santykinei pusiaukiekybinei analizei.

Priemaišos argono plazmos šaltiniuose, priklausomai nuo tų priemaišų jonizacijos potencialų ir atominių energijos lygmenų išsidėstymo, gali padidinti plazmos temperatūrą ir gradientus bei nukrypimus nuo dalinės termodinaminės pusiausvyros. Krūvio pernešimo reakcija dvikrūvių jonų susidūrimuose su argono atomais gali būti svarbi jonizacijos balansui.

Praktinė svarba

Ištirta, kad kai duomenų bei jų klasių yra daug, bandinių klasifikavimą tikslinga atlikti etapais, vis labiau detalizuojant klases. Kiekviename klasifikavimo etape reikia atrinkti tik būtent labiausiai išskiriančius tas klases požymius, siekiant kuo labiau sumažinti triukšmo įtaką. Nekontroliuojami paveikieji bandinio sandai gali sumažinti klasifikacijos patikimumą. Skirstymas į smulkesnes klases nėra efektyvus būdas etaloninėms medžiagoms parinkti ir bandinio sudėties įtakai analizės rezultatams sumažinti.

Priedų metodas yra dažnai taikomas bandinio sudėties įtakai sumažinti cheminėje analizėje. Patikslinti metodo matematiniai sąryšiai leidžia realizuoti tiesinę priklausomybę tarp matuojamojo signalo ir analitės koncentracijos, tuo pačiu padidinant metodo tikslumą. Parodyta, kad tinkamai parinkus vidinį etaloną ir matavimo metodiką, masių spektrometrinės analizės tikslumas priedų metodu nenusileidžia izotopų skiedimo metodo tikslumui. Iš priedų nustatyto ir tiesiog bandinyje išmatuoto analitės signalų bandinyje, atitikimo tikslumas gali būti naudojamas kaip kriterijus, kuris parodo kokių laipsniu bandinio sudėties įtaka analizės rezultatams buvo eliminuota priedų metode.

Parodyta, kad, siekiant sumažinti bendros bandinio sudėties įtaką cheminės analizės rezultatams, elementų matavimams reikėtų naudoti būtent jonus. Sudėtingiems bandiniams, kuriems nėra tinkamo lygio etaloninių medžiagų, analizinės sistemos jautrio priklausomybės nuo masės pataisos ir konkrečios plazmos diagnostikos duomenys įgalina patikslinti analizės rezultatus bei jų neapibrėžtis. Elementų su mažais pirmaisiais ir antraisiais jonizacijos potencialais įtaką analizės rezultatams galima efektyviai sumažinti vidiniais etalonais.

Ginamieji teiginiai

Bandinių skirstymas į smulkesnes klases nėra efektyvus būdas bandinių sudėtį atitinkančių etaloninių medžiagų parinkimui. Dirbant su tinkamu vidiniu etalonu ir masių skalėje integruojant visą analizinį signalą analizės tikslumas priedų metodu ir vieno izotopo elementams yra artimas izotopų skiedimo metodo tikslumui.

Lengvai jonizuojamų elementų jonų signalams bandinio sudėties poveikis yra santykinai mažas, tuo tarpu atominės koncentracijos yra atvirkščiai proporcingos elektronų koncentracijai. Elementų su dideliais jonizacijos potencialais atomams ir jonams bandinio sudėties įtaka priklauso nuo jonizacijos laipsnio. Pasiūlyti būdai masių spektrometro jautriui kalibruoti bei elektronų temperatūrai ir koncentracijai nustatyti iš masių spektrometrinių matavimų duomenų yra efektyvūs signalų kalibravimui santykinėje medžiagų analizėje.

Didelė elementų su mažais pirmaisiais ir antraisiais jonizacijos potencialais įtaka analiziniam signalams koreliuoja su krūvio pernešimu tarp argono atomo ir dvikrūvių jonų, ir dipole difuzija. Šią įtaką efektyviai galima susilpninti taikant vidinius etalonus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

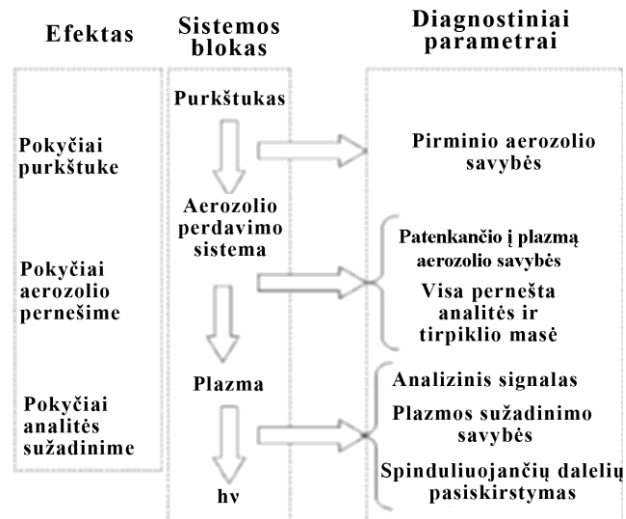
1.1. Bandinio sudėties įtakos analiziniams signalams indukcinėje plazmoje tyrimų apžvalga.

Masių spektrometrijoje matuojamas skaičius jonų, kurie patenka į detektorius. Natūralu tikėtis, kad analizinis signalas galėtų priklausyti nuo to, kiek palankios yra sąlygos analitės jonizacijai. Kitaip tariant, svarbu ne tik kiek lengvai jonizuojama pati analitė, bet ir kiek visi kiti bandinio sandai dalyvauja jonizacijoje arba įtakoja jos sąlygas. Didesnė įtaka galėtų būti tų elementų, kurie patys lengvai jonizuojami. Elementai su mažais jonizacijos potencialais, kitaip vadinami *lengvai jonizuojamaisiais elementais* (LJE), ypač dažnai sutinkami įvairios kilmės skystuose bandiniuose. Tokių elementų įtaka tradiciškai daugiausia ir buvo nagrinėjama indukcinės plazmos (IP) atominės emisinės analizės literatūroje (pvz., apžvalgos [1,2]). Tačiau elementai su didesniais jonizacijos potencialais taip pat įtakoja analizinį signalą, tik jų koncentracijos turi būti didesnės.

Lengvai jonizuojamųjų elementų poveikis analitei, plazmos spektrometriniuose metoduose yra sudėtingas. Kaip ir parodyta diagramoje 1 pav.[1], lengvai ir sunkiau jonizuojami elementai įtakoja visus veiksmus, kurie atliekami su bandiniu ir jo elementų atominėmis dalelėmis nuo bandinio paruošimo iki analizinio signalo registracijos.

Diagramos viduriniame stulpelyje nurodyti būtiniausi analizinio proceso žingsniai, apie kuriuos kalbama šitoje apžvalgoje. Paveikslėlyje taip pat įvardinti pokyčiai, kurie galimi dėl poveikio elemento įtakos, taip pat ir kai kurie parametrai, kuriais galima charakterizuoti tokio poveikio buvimą. Pirmiausia, dėl šalutinių elementų gali pasikeisti iš purkštuko gaunamo (pirminio) aerozolio savybės. Norint patikrinti ar nėra minėto efekto, naudojami tokie parametrai kaip aerozolio vidutinis dydis arba jo būdingas skersmuo. Antra, kai pašalinio elemento bandinyje daug, aerozolio pernešimas link plazmos gali skirtis nuo paprasto

„švaraus“ vandens pernašos. Naudojami trys aerozolio pernašos indikatoriai: aerozolio savybės jam patenkant į plazmos šaltinį, kurios aprašomos statistiniu lašelio diametru arba aerozolio tūriu; bendra analitės masė nešama link plazmos; bendra į plazmą patenkančio tirpiklio (skysčio arba garų) masė.



1 pav. Bendros bandinio sudėties poveikio analitės signalui apžvalga: bandinio transformacijų žingsniai ir jų diagnostikos parametrai (pagal [1]).

Ir pagaliau, analizinis signalas gali keistis ir dėl to, kad pasikeičia įvedamos į plazmą analitės cheminė būseną, plazmos šiluminės charakteristikos, ir analitės jonizacijos laipsnis (jonizacijos efektyvumas). Šiuos poveikius galima diagnozuoti matuojant kelis parametrus, tokius kaip signalo intensyvumas, plazmos sužadinimo temperatūra, jonų tankis, dujų temperatūra ir kt.

Pirminio aerozolio charakteristikos gali priklausyti nuo bendros bandinio sudėties [3], nes elementai, kurių koncentracija didelė, gali pakeisti fizikines bandinio savybes. Dirbant su pneumatiniiais purkštukais, svarbiausios tirpalo savybės yra paviršiaus įtempis ir klampa [4]. Padidėjus šių parametru vertėms, gaminasi stambesnis aerozolis, lyginant su vandeniu [5]. Taip atsitinka, kai į tirpalą yra pridėdama didelės koncentracijos ličio ar natrio. Dėl to, Tripkovic ir Holcljanter-Antunovic [6] numatė, kad ličio ir cinko pagrindu paruošti tirpalai

gamins stambesnį aerolį, nei vanduo. Skirtingai, Debuison ir kt. [7] teigia, kad pirminis aerolis, kurį gamina kūginis purkštukas ir kryžminio srauto purkštukai, yra toks pat tiek iš vandens, tiek iš 10 mg ml^{-1} natrio tirpalo. Naudojant kūginį purkštuką, vidutinis *Sauterio* diametras $D_{3,2}$, yra apie $7,9 \text{ }\mu\text{m}$ ir $8,0 \text{ }\mu\text{m}$ švariam vandeniui ir natrio chlorido tirpalui atitinkamai, tuo tarpu naudojant kryžminio srauto purkštuką vertės buvo $11,3 \text{ }\mu\text{m}$ ir $11,6 \text{ }\mu\text{m}$. Naudojant išcentrinį purkštuką (kuris skirtas darbui su labai druskingais tirpalais) ir V-griovelio purkštuką, Cano ir kt. [8] nustatė, kad $D_{3,2}$ liko praktiškai nepakitęs, pereinant nuo vandens prie 10% natrio chlorido tirpalo.

Aerolio, kuris patenka į plazmą (tretinis aerolis), savybių pokytis dėl druskų tirpale, atrodo, yra daug didesnis nei pirminio aerolio. Tretinio aerolio $D_{3,2}$ vertes Debuison ir kt. [7] gavo $2,8 \text{ }\mu\text{m}$ vandeniui ir $2,0 \text{ }\mu\text{m}$ 10 mg ml^{-1} natrio tirpalui. Kitais žodžiais tariant, ištirpusi druska tirpale padeda gamintis smulkesniam tretiniam aeroliui, nei jis gamintųsi iš švaraus vandens. Tai galėtume paaiškinti lašelių skilimu kuloninės jėgos įtakoje. Xu ir kt. [9] teigia, kad yra toks kritinis diametras, žemiau kurio įkrauti lašeliai suskyla į naujus mažesnio diametro lašelius. Lašeliai, pagaminti pneumatiniu purkštuku, turi paviršinį elektrinį krūvį. Tas elektrinis krūvis yra didesnis joninio tipo tirpaluose ir taip padidina kuloninio skilimo dažnį. Tokiu būdu generuojama daug smulkių lašelių [9]. Borowiec ir kt. [10] nurodė, kad jonų pasiskirstymas vandens-oro mišinyje yra tiesiai susijęs su dvigubu elektriniu sluoksniu. Tai galėtų padėti suprasti stebimus skirtingus poveikius įvairios sudėties bandiniams.

Apžvalgoje [1] daroma išvada, kad aerolio joninis pasiskirstymas nedominuoja tuose efektuose, kurie stebimi plazmoje, todėl, kad maži aerolio lašeliai perneša tik mažą analitės dalį, lyginant su visu analitės kiekiu patekusi į plazmą. Išskyrus tik kai kurias ypatingas įrangos būsenas, elementiniai trikdžiai daugiausia pasireiškia plazmoje. Galima teigti, kad didesnę poveikį analitei darys

sužadinimo/jonizacijos procesai, nei aerozolio gaminimas/pernešimas, bent jau kai paveikiųjų elementų koncentracijos yra mažesnės nei 1-2 procentai.

1.1.1. Įtakos plazmos parametrams tyrimai.

Pirmieji detalieji bandinio sudėties poveikį plazmai dėl LJE išanalizavo Larson ir kt. [11] ir Abdallah ir kt. [12], nušviesdami trikdžio kompleksškumą. Pagrindiniai klausimai, kuriuos kėlė autoriai, buvo: (i) ar LJE efektas priklauso nuo darbinių plazmos sąlygų (aukšto dažnio maitinimo šaltinio galios ir dujų srauto); (ii) ar padidinta paveikiojo elemento koncentracija išryškina efektą; (iii) kaip trikdžiai priklauso nuo plazmos stebėjimo zonos; (iv) ar joninių linijų elgesys skiriasi nuo atominių linijų ir (v) ar poveikis priklauso nuo pasirinktos analitės?

Hieftje ir kt. [13] nurodė tris plazmos parametrus, kurie yra svarbūs matricos sukeltam poveikiui paaiškinti: elektronų koncentracija, elektronų pasiskirstymas ir dujų temperatūra. Šie parametrai nusako įvairias plazmos savybes, tokias kaip šiluminis bei elektrinis laidumas, klampa, taip pat ir procesus, kurie užima svarbią vietą plazmos charakteristikoje: dvipolę difuziją, sužadinimą ir jonizaciją, krūvio pernešimą ir Penningo jonizaciją [13]. Šiuos parametrus įdomu būtų stebėti kaip laiko ir koordinatinių funkcijas. Pabrėžiama, kad įvairūs parametru nustatymo metodai duos skirtingas vertes [13]. Pagaliau analitės ir šalutinių elementų santykinis pasiskirstymas yra taip pat svarbus, kaip ir plazmos sužadinimo temperatūra.

Mermet ir Robin [14], dirbdami su 7 kW aukšto dažnio galios plazma $1,5 \text{ l min}^{-1}$ dujų sraute, nepastebėjo jokio pokyčio nei plazmos sužadinimo temperatūroje, nei elektronų koncentracijoje, keičiant natrio koncentraciją tirpale iki $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$. Tie patys autoriai nepastebėjo pokyčio argono emisijos linijos intensyvume. Abdallah ir kt. [12] nustatinėjo sužadinimo temperatūrą pagal dvi Ti I linijas ir neaptiko jokio pokyčio, įvedinėjant į bandinį šarminius elementus. Panašiai, nustatinėjant pagal geležies atomo linijas, nenustatyta pasikeitimo

sužadavimo temperatūroje, pridodant į bandinį natrio [15], kalio [16], ar ličio [17]. Gunter ir kt. [18] pastebėjo silpną sužadavimo temperatūros pasikeitimą, tik 0,47%, kurį sukėlė cezis, bet tos vertės paklaida siekė 0,48%. Panašūs rezultatai buvo gauti dirbant su 1,6 kW galios plazma. Nepastebėta jokio pokyčio elektronų koncentracijoje, kai į bandinį įvesto kalio koncentracija siekė net 0,5 mol l⁻¹. [17,13,15] darbuose taip pat nestebima jokio šių parametru pokyčio.

Kitais atvejais, neorganinė aplinka sukelia žymius sužadavimo temperatūros pokyčius. Ramsey ir Thompson [19] nustatė, kad sužadavimo temperatūra nukrito 100 K, kai į bandinį buvo įvesta 10 mg ml⁻¹ kalcio. Standartinis nuokrypis matuojant sužadavimo temperatūrą siekė net 500 K. Tačiau mažus pokyčius sužadavimo temperatūroje buvo galima stebėti, nes Ramsey ir Tompson naudojo netiesioginį metodą, jautrų būtent pokyčiui. Budic [20] taip pat pastebėjo temperatūros kritimą apie 150 K, kai į bandinį buvo įvestas kalcis.

Sužadavimo temperatūros padidėjimas (iki 300 K) taip pat buvo stebimas į plazmą įvedus 10 mg ml⁻¹ cezio tirpalą. Šiuo atveju temperatūra buvo matuojama pagal dvi cinko atomo linijas [21]. Kitais atvejais tirpalų su tuo pačiu elementu, kurio koncentracija siekė iki 40 mg ml⁻¹, sužadavimo temperatūros pakilo 350 K [22].

Daroma išvada [1], kad bandinio įtaka elektronų koncentracijai nėra didelė. Pavyzdžiui, jei analitės pernešimo į plazmą efektyvumas yra 5%, tai 1 mg ml⁻¹ jos indėlių elektronų koncentracijai galime lengvai apskaičiuoti - $4,4 \cdot 10^{14}$ elektronų cm⁻³. Šis indėlis yra mažas, lyginant su visų elektronų koncentracija IP (apie 10^{16} elektronų cm⁻³). Boumans ir Boer [23] atliko panašius skaičiavimus kalio (1 mg ml⁻¹) tirpalui, ir gavo apie $4 \cdot 10^{14}$ elektronų cm⁻³ padidėjimą. Tam pritaria ir kiti autoriai [6,12,13] ir tai galima lengvai paaiškinti laikant, kad argono jonizacija yra pagrindinis elektronų šaltinis. Tačiau Budic [20] nustatė, kad padidinta kalcio koncentracija sumažina elektronų koncentraciją, kai tuo tarpu kalis padidina. Dar

viename darbe teigiama, kad elektronų koncentracija stipriai padidėja įvedus ličio [24].

Įdomius vertinimus atliko Holclajnter-Antunovic ir Tripkovic [6]. Jie teigia, kad toje plazmos srityje, kur temperatūra aukšta, pagrindinis elektronų šaltinis yra argono jonizacija, taigi pridėtas priedas neturėtų stipriai keisti elektronų koncentracijos. Tačiau, žemesnėse temperatūrose pridėtas elementas vis dar jonizuojamas, tuo tarpu argono jonizacija pasidaro jau nebereikšminga. Temperatūrų intervale nuo 3000 K iki 4000 K elektronų koncentracija keliems matuotiems elementams didėja tokia tvarka: cinkas < litis < baris (jonizacijos potencialas šiems elementams didėja atvirkščia tvarka). Taigi paveikiojo elemento pridėjimas būtent tokioje plazmos srityje yra ypač reikšmingas krūvio pernešimui, pastebimai keičia šiluminį ir elektrinį plazmos laidumą. Taip pat reikia paminėti, kad lengvai jonizuojamų elementų daroma įtaka elektronų koncentracijai priklauso ir nuo darbinių sąlygų. Tikimasi, kad LJE lengviau paveikia elektronų koncentraciją kai (i) dirbama prie mažesnių maitinimo galių, (ii) stebima plazmos pakraščiuose ir (iii) toli nuo degiklio.

Yra duomenų, kad jonizacijos temperatūra taip pat keičiasi, kai į tirpalą įvedami LJE. Tarp cinko tirpalo ir vandens bandinių jonizacijos temperatūros kitimo neaptikta, tačiau tarp ličio ir vandens tas skirtumas stebimas (temperatūra mažesnė ličio tirpalui), ypač toliau nuo degiklio [6]. Kitame darbe, naudojant indukcinės plazmos masių spektrometriją, įvedus didelės koncentracijos (2 mmol l^{-1}) natrio chlorido tirpalą, nenustatyta jokio jonizacijos temperatūros pasikeitimo [25].

1.1.2. Elementų įtakos tyrimų eksperimentinių rezultatų apžvalga.

Yra daug straipsnių, kuriuose aprašomi elementų poveikiai plazmos spektrometrijoje. Juos galima klasifikuoti į tris pagrindines grupes: kurie siekia apibūdinti ir ištirti poveikio mastą; kurie aprašo bandinio sudėties įtakos mechanizmą; kuriuose kuriami ir taikomi įvairūs būdai tokių šalutinių elementų įtakoms sumažinti arba eliminuoti.

Kaip matyti iš literatūros, LJE buvimas vandeniniuose tirpaluose gali tiek padidinti, tiek ir sumažinti analizinį signalą [26]. Pavyzdžiui, Hoare ir Mostin [27] duomenimis atominių linijų su mažomis sužadavimo energijomis signalai nežymiai padidėja, o jonų linijos susilpnėja 10 mg/ml Li bandinyje. 1 mg/ml natrio koncentracija analizinio signalo nepaveikė. Pagal Kirkbright ir kt. [28], emisijos signalas nesikeičia, kol natrio arba kalio koncentracijos nepadidinamos iki 0,05% – 0,5%.

Lyginant natrio ir kalcio poveikį, manoma jog pastarojo buvimas vandeniniuose tirpaluose žymiai stipriau paveikia analizinį signalą. Kalcis laikomas vienu iš tokių elementų, kuris turi didžiausią įtaką. Natris (1 mg/ml tirpalas) slopina IP emisinį signalą 5% – 20%, tuo tarpu tokiomis pačiomis sąlygomis kalcio poveikis yra apie 10% – 25% [29]. Rezultatai [30] taip pat patvirtina teiginį, kad kalcis sukelia stipresnį matricos poveikį nei natrius, dirbant su įvairiomis įvedimo sistemomis ir įvairiomis sąlygomis. Kaip kitų elementų poveikio iliustracija, [31] darbe nurodoma, kad B ir Zr signalai vandeniniuose tirpaluose ir bandiniuose su 10 mg/ml chloro, geležies ir nikelio nepasikeičia.

Taigi, kaip matyti jau iš kelių nuorodų, poveikio analiziniam signalui dydis priklauso nuo poveikiojo elemento ir analitės, matuojamų spektrinių linijų, stebėjimo sąlygų, ir, žinoma, poveikiojo elemento koncentracijos. Toliau tas priklausomybes aptarsime išsamiau.

Kalbant apie *koncentracijos* vaidmenį, matuodami emisijos signalą, Brenner ir kt. [29] stebėjo 18 spektrinių linijų intensyvumo kritimą dėl natrio ir kalcio. Šis signalo kritimas yra ryškesnis, kai paveikiųjų elementų koncentracijos didesnės [29, 32], kaip manoma dėl didesnio energijos sunaudojimo bandinio medžiagos disociacijai.

De Wit ir Blust [33] palygino poveikius 1% ir 3,5% NaCl tirpalo įtakoje, naudojant standartinį koncentrinį Meinhard purkštuką ir mažiems medžiagos kiekiams skirtą mikrokoncentrinį purkštuką. Su standartiniu koncentrinu purkštuku 0,9% NaCl tirpalui signalo slopinimas buvo apie 30% ir 45% kai NaCl tirpalo koncentracija buvo 3,5%. Naudojant mikrokoncentrinį purkštuką, intensyvumo sumažėjimas buvo žymiai mažesnis – maždaug 20% ir 25% atitinkamai. Manoma, kad taip yra dėl to, kad pastaruoju atveju į plazmą patenka mažesnis aerozolio kiekis.

Manoma [21], kad poveikio dydį labiau tinka sieti ne su paveikiojo elemento ir analitės koncentracijų santykiu, o su paveikiojo elemento koncentracija. Pažymima, kad kai kuriais atvejais santykinis pilnos emisijos signalo susilpnėjimas yra apytiksliai proporcingas kvadratinei šakniai iš paveikiojo elemento koncentracijos. Stebėtos ir artimos tiesinei bei logaritminei poveikio priklausomybės nuo paveikiųjų elementų koncentracijos [34, 35]. Ramsey ir Thompson [19] nurodo, kad kalcio koncentracijos didinimas mažina sužadinimo temperatūrą: teigiama, kad temperatūra pasikeitė 20 K 0,2 mg ml⁻¹ kalcio koncentracijai ir 100 K 10 mg ml⁻¹ koncentracijai.

Elemento *jonizacijos potencialas* buvo laikomas [36,37] vienu iš svarbiausių rodiklių, nusakančių jo poveikį analitėms. Skirtingų lengvai jonizuojamų elementų įtakos dydžiai išsirikiuoja tokia didėjimo tvarka: Li < Na < K < Cs. Atitinkamai elementų jonizacijos potencialai (JP) elektronvoltais yra : 5,39, 5,14, 4,18 ir 3,89. Vadinasi, kuo didesnis jonizacijos potencialas, tuo mažesnis poveikis. Didžiausia įtaka emisijos signalui būna, kai į bandinį įvedamas cezis, o mažiausia – įvedus

litį (ličio ir cezio molinė koncentracija vienodos) [38]. Priešingai, Kawaguchi ir kt. [39] duomenimis tarp ličio, natrio ir kalio poveikių skirtumo nėra. Thomson ir Ramsey [40] teigia, kad analites įtakojantys elementai pagal įtakos dydį gali būti išdėstyti taip: $K < Na < Al < Fe < Mg < Ca$. Koirtjohann [41] nurodo, jog jeigu poveikiųjų elementų masės koncentraciją laikysime vienoda, tai jų poveikio dydžiai rikiuotųsi taip: $Li > Na > K > Cs$. Jeigu molinę koncentraciją laikysime vienoda, rikiavimo tvarka turėtų apsigręžti. Lygindami dviejų šarminių elementų (Na ir K) ir dviejų retųjų žemių metalų (Ca ir Mg) poveikį, Maessen ir kt. [42] nustatė tokią didėjančių poveikių seką: $K < Na < Mg < Ca$. Sulyginus šią seką su tų elementų JP seka ($K < Na < Ca < Mg$), manoma [1], kad ne šiluminis sužadavimo mechanizmas yra svarbiausias.

Išsamų tyrimą atliko Ramsey ir Thomson [19]. Jie stebėjo santykinį Zn signalo pokytį ir nustatė, kad jis tiesiškai priklausė nuo įtakojančio elemento pirmojo jonizacijos potencialo. Didesnio JP šarminių elementų poveikis buvo stipresnis, tuo tarpu šarminių žemių metalams kuo didesnis JP, tuo silpnesnis poveikis. Kovacic ir kt. [44] nustatė, kad litis labiau sustiprino atominės linijos signalą nei magnis. Tokių elementų kaip lantanai, titanai, ir cirkonai sukelti signalo pokyčiai buvo didesni negu kalcio, geležies ir nikelio [19]. Zn I emisijos signalas dėl geležies susilpnėja labiau negu dėl kalio ar natrio įtakos [45,19]. Nors ir tada, kai beveik visiškai sutampa poveikiųjų elementų pirmas, ar net antras jonizacijos potencialai, poveikio dydis buvo visiškai skirtingas (pvz., Sr –La, Ca–Ho [46]).

Nepaisant to kad, koreliacijos tarp poveikio dydžio ir jonizacijos potencialo nėra, bandiniuose, kur paveikieji elementai yra iš tos pačios periodinės grupės, aptikta koreliacija tarp jų jonizacijos potencialų ir poveikio dydžio [13,46,47,48].

Aptariamieji poveikiai stipriai priklauso nuo *stebėjimo sąlygų*. Arti degiklio dažnai analizinis signalas sustiprinamas. Kuo poveikiojo elemento jonizacijos potencialais didesnis, tuo jis silpniau įtakoja analizinį signalą. Tuo tarpu toliau nuo degiklio poveikiai labiau varijuoja: 20 mm nuo degiklio K signalas padidėjo,

bet Cu, Ni ir Mg signalai sumažėjo [49]. Pabrėžiama linijos sužadavimo mechanizmo ir nukrypimų nuo pusiausvyros svarba [6,50].

Pagal [51] aptariamus tyrimus, stebint skersai plazmos, Cr jono ir atomo spektrinių linijų intensyvumas sumažėjo apie 25%, kai bandinyje buvo 5 mg/ml Na. Stebint išilgai plazmos, signalo slopinimas buvo 5% didesnis. Tai parodė, kad prie tam tikrų darbo ir prietaiso sąlygų, tyrimo rezultatai yra panašūs, dirbant tiek su išilgai, tiek su skersai stebima plazma.

Brenner ir kt. [51] palygino Na ir Ca kuriamus poveikius skersai ir išilgai stebimai plazmai. Buvo tiriama 0,1% Na ir 0,1% Ca priedų poveikis 15 elementų atomų ir jonų spektrinėms linijoms, kurios tarpusavyje skyrėsi bangos ilgiais ir sužadavimo potencialais. Poveikis, išreikštas kaip atsakas įvairioms analitėms, didėjo didinant Na ir Ca koncentracijas. Ca ir Na poveikis, stebint išilgai plazmos, buvo gana mažas (signalas sudarė 0.9-0.8 etaloninio) ir buvo panašus į skersai plazmos matomą poveikį. Kalcio poveikis viršijo natrio poveikį. Sąlygos plazmoje buvo būdingos stabiliai plazmai (didelis MgII/MgI intensyvumų santykis).

Debuisson ir kt. [43] Na įtaką (stebint išilgai plazmos) pamatavo keliais komerciniais prietaisais. Jie nustatė, kad poveikis yra panašus esant didelėms generatoriaus galioms, lėtam nešančiųjų dujų (argono) srautui ir dideliems purkštuko diametrams (> 2 mm).

Tyson [52] parodė, kad didelė natrio koncentracija duoda didelį analizinio signalo slopinimą, apie 65% (lyginant su vandeniniu tirpalu). Kartu stebėtas ir ryškus plazmos nestabilumas, kuris atsispindi MgII / MgI santykio kitime nuo 5,9 iki 2. Šitos reikšmės buvo gautos naudojant siaurą degiklio purkštuką ir Perkin Elmer Optima 3000XL prietaisą.

Įdomius rezultatus gavo Loos-Vollebregt ir kt. [53]. Jie įvertino K ir Ca poveikį mažo srauto vandeniui šaldomoje IP. Skersai stebimoje plazmoje, intensyvumai žymiai nukrito, kai koncentracijos viršijo 1 mg ml⁻¹. Tuo tarpu mažo srauto

vandeniu šaldomoje plazmoje intensyvumas liko nepakitęs iki koncentracijos 10 mg/ml. Poveikio sumažėjimą autoriai aiškino sferiškesne plazmos forma ir sumažinta konvekcija išorėje. Pasak Brenner ir kt. [51] Na 0,1% matricos poveikis, naudojant ultragarsinį purkštuką siekia apie 10%. Kai Cd II 226,502 nm spektrinė linija buvo naudojama kaip vidinis etalonas, poveikis buvo sumažintas iki 2%-3%, o jo pakartojamumo standartinis nuokrypis buvo < 1 %.

Na ir Ca 0,1% tirpalų įtaka jonų ir atomų emisijos linijų intensyvumui stipriai skyrėsi priklausomai nuo jų *sužadavimo potencialų* (Brenner ir kt. [30]). Mažų energijų linijų emisija atitinkamai padidėjo, o didelių sumažėjo, ypač dalyvaujant Ca. Pvz.: emisijos intensyvumas (jonas, bangos ilgis nm): Be II 313,042 ir 313,047 (13,26 eV), Cd II 226,502 (14,46 eV), Co II 238,892 (13,46 eV), Ni II 221,647 ir 231,604 (13,66 eV ir 14,02 eV) ir Zn II 2002,548 ir 206,200 (15,51 eV ir 15,4 eV) sumažėjo iki 50%; Se I 196,026 (16,07 eV) intensyvumas sumažėjo dar daugiau iki 60-80%: kita vertus, Cu I 324,754 ir 327,396, Mg I 285,213, Pb I 216,999, Li I 670,781, Sr II 407,771 ir 421,552 nm emisijos signalai padidėjo maždaug 2,5 karto, ypatingai dalyvaujant Ca. Kelios jonų ir atomų linijos liko nepakitusios, pavyzdžiui, Cd 228,802, Fe II 238,204, 239,562, Ni II 232,003 ir Zn I 231,856.

Hoare ir Mostin [27] tyrime atominių linijų su mažomis sužadavimo energijomis signalai nežymiai padidėjo, o jonų linijų signalai susilpnėjo, lyginant bandinius su 10 mg ml⁻¹ Li ir be jo.

Koreliacija tarp LJE ir Ca poveikio ir spektrinės linijos energijos buvo aprašyta [19,30,52,54,55]. Didelių energijų linijoms bandinio poveikiai buvo didesni [32]. Tų linijų slopinimas aiškinamas tuo, kad reikalinga energija atomizuoti didelius Na ir Ca kiekius. Tas procesas susijęs su sužadavimo temperatūros ir plazmos stabilumo sumažėjimu, kurį rodo intensyvumo santykis tarp Mg II / Mg I [51,30]. Glaudus ryšys tarp Ca sukeltų poveikių ir spektrinės linijos sužadavimo energijos gali būti naudingas nuspėjant poveikio dydį analizuojant bandinius.

Paveikiųjų elementų įtaka *masių spektrometriniams signalams* [56,57,58] mažiau tyrinėta. Tikėtina, kad būtent čia jonizacija kaip reiškinys ir plazmos cheminės sudėties įtaka jam, turėtų būti svarbūs. Matavimai šiuolaikiniais lazerinės diagnostikos metodais parodė, kad jonų koncentracija sumažėja, kai pridedama pašalinių elementų. Jonizacijos potencialo atžvilgiu, tiek matuojamų analičių, tiek paveikiųjų elementų tirta nedaug. Literatūroje minimi kai kurie Ba ypatumai, lyginant su Ca ir Sr [9].

Darbo sąlygų (aukštojo dažnio (AD) šaltinio galios, atstumo nuo degiklio, aerosolio srauto ir desolvatacijos) įtaka LJE poveikiui, jonizacijai, sužadinimui ir tirpalo garavimui plazmoje yra išsamiai aprašyta [59,60]. Tuose tyrimuose parodyta, kad optimizuojant AD galią ir nešančiųjų dujų srautą galima sumažinti LJE poveikius. Paprastai poveikis sumažėja padidinus AD galią [51,29]. Dubuison ir kt. [43] ir Brenner ir kt. [30] nagrinėjo Na ir Ca poveikio priklausomybę nuo AD galios signalams, kurie registruojami stebint išilgai plazmos. Poveikis buvo mažesnis didesnėje AD galioje. Brenner ir kt. [30] palygino poveikio dydį naudojant normalų ir didelį aerosolio srautą. Ca atveju naudojant ultragarsinį purkštuką, padidėjusi galia nuo 1 kW iki 1,35 kW turėjo didelės įtakos aukštų energijų linijoms, kurių intensyvumas padidėjo 30%. Tarpinėms (vidutinėms) energijoms intensyvumas pasikeitė apie 10%, o mažų energijų linijos liko beveik nepasikeitusios. Santykinis poveikio pasikeitimas jonų linijoms, kurių jonizacijos ir sužadinimo energijos suma yra tarp 10 eV ir 18 eV, koreliavo su jų jonizacijos potencialais. Brenner ir kt. [59] parodė, kad matricos poveikis, atsiradęs dėl 0,5% Na, buvo nuslopintas, padidinus galią nuo 1,2 kW iki 1,5 kW. Kartu, padidinus AD galią, Mg II 280,270 nm emisijos linijos intensyvumas stipriai padidėjo, tuo tarpu Mg I 285,213 nm linija liko beveik nepakitusi. Tai stipriai pakeitė Mg II / Mg I signalų santykį. Panašus galios efektas taip pat pastebėtas Romero ir kt. [61] darbe.

1.1.3. Bandinio sudėties įtakos mechanizmai.

Nepaisant anksčiau minėto fakto, kad LJE elementų įtaka neapsiriboja kokiu nors pavieniu poveikiu analiziniam signalui, yra tam tikros vyraujančios tyrimų kryptys. Hobbs ir Olesik [62] apibendrino tuos darbus išvada, jog lengvai jonizuojami elementai sumažina jonų tankį stebimoje plazmoje [45, 63, 64]; kartu padidėja analitės atomų tankis, bet ne tiek, kad pilnai kompensuotų jonų tankio sumažėjimą; padidėja bendra analitės sužadintų lygių užpilda.

Blades ir Horlick [65] apžvelgė galimus LJE poveikio mechanizmus. Greta aerozolių susidarymo ir jų pernešimo išvardinti ir kai kurie plazmos reiškiniai:

1. Daug tyrimų skirta bandinių atomizavimui ir sužadinimui [66, 17, 21, 18, 67].

2. Jonizacijos pusiausvyra gali pasikeisti [66, 17, 21, 18, 24]. Dėl elektronų tankio padidėjimo jonizacijos pusiausvyra turėtų pasislinkti atominės komponentės didėjimo kryptimi ir sustiprinti atominę emisiją, kartu slopinant jonines linijas. Kai yra trikdantis elementas, elektronų ir jonų rekombinacijos sparta padidėja. Pagal Faires ir kt. [68] ryškesnis yra elementų su mažiausiais jonizacijos potencialais poveikis, kas lyg ir susietų jonizacijos pusiausvyros ir elektronų tankio pokyčius.

3. Stipresnis smūginis sužadinimas [66]. Kadangi elektronų yra daugiau, turėtų padažnėti susidūrimų su jais, todėl padidėtų tiek atomų, tiek ir jonų spektrinių linijų intensyvumas.

4. LJE gali būti svarbūs atomizacijos procese [66, 12, 22]. Analitės dalelės yra apsuptos pagrindinėmis, bandinį sudarančiomis dalelėmis (kurių daug daugiau), taigi joms yra sunkiau susižadinti tokioje aplinkoje. Todėl emisija persiskirsto, ji sustiprėja plazmos kraštuose ir susilpnėja jos centre. Vertikalus plazmos kontūras taip pat linkęs keistis – jis susilpnėja prie degiklio ir sustiprėja atokesnėse plazmos srityse.

5. Reikia įskaityti ir dvipolę difuziją [66, 69]. Lengvosios elektringosios dalelės (elektronai) labiau difunduoja plazmoje nei sunkiosios (analitė, matrica). To pasėkoje krūviai atsiskiria ir susidaro elektrinis laukas. Šis laukas sustiprina sunkiųjų dalelių difuziją. Neutralių dalelių (atomų) difuzija dėl to nepasikeičia.

6. Skersinė difuzija taip pat gali turėti įtakos [67]. Jeigu dėl didelės paveikiųjų elementų koncentracijos analitės garavimo sparta padidėja, tai spartėja ir difuzija. Tokiu atveju analitės signalas krenta, nes yra didesnė tikimybė analitės dalelėms difunduoti į plazmos pakraščius [66, 21, 11].

7. Penningo jonizacija metastabiliais argono atomais [70, 71] taip pat aptariama. Didelis elektronų tankis plazmoje (didesnis nei tikėtasi pusiausvyroje plazmoje) gali būti susijęs su metastabilių argono atomų pertekliumi [72, 23].

8. Taip pat buvo svarstomi ir kiti reiškiniai: šiluminio plazmos laidumo pasikeitimas [60], argono spinduliuotės pagavimas [73], krūvio pernešimas argono dalelėmis ir energijos nuostoliai išgarinant ir jonizuojant matricą [19, 74]. Bandinio lašelių kaitinimas spinduliuote buvo svarstomas kaip pagrindinis procesas lemiantis magnio dalelių erdvinį persiskirstymą esant didelėms cinko ir cezio koncentracijoms [75].

Kaip nurodė Kornblum ir de Galan [22], kuris nors vienas mechanizmas negali paaiškinti bandinio įtakos. Jie mano, kad poveikio bandinius galima paaiškinti apjungus atomizacijos reiškinius, sužadinimo temperatūros pasikeitimą ir įtaką jonizacinei pusiausvyrai. Blades ir Horlick [65] linkę manyti, kad skirtingose plazmos srityse skiriasi ir bandinio sudėties įtakos mechanizmai. Pagrindinės jų išvados buvo: smūginis analitės sužadinimo mechanizmas gali paaiškinti, kodėl šarminiai elementai sustiprina analizinį signalą arti degiklio, o toliau plazmoje vyraujančiu procesu galima laikyti dvipolę difuziją, kuri slopina analizinį signalą.

Dahai ir kt. [49] taip pat teigia, kad skirtingi mechanizmai dominuoja skirtingose plazmos srityse. Arti degiklio analitė daugiausia sužadinama elektronų smūgiais (smūginė jonizacija), o lengvai jonizuojami elementai padidina elektronų

tankį plazmoje. Tai gali susieti įtakojančio elemento jonizacijos potencialo ir koncentracijos dydžius su analizinio signalo padidėjimu (kuo mažesnis jonizacijos potencialas ir didesnė LJE koncentracija, tuo labiau sustiprėja analizinis signalas). Paveikieji elementai gali suvėlinti arba išvis sutrukdyti sužadinti ar jonizuoti analitę. Dėl didelio kiekio kitų molekulių ar disociavusių dalelių tikimybė analitei susidurti su didelės energijos dalelėmis matricoje būtų mažesnė. Ši idėja, kuri atitinka ir [21], buvo gretinama su tokiais faktais: (i) kai kuriais atvejais, bandinių su labai skirtingais JP poveikiai buvo vienodi, kitais atvejais, kai JP buvo identiški, poveikiai buvo labai skirtingi; (ii) buvo pastebėta koreliacija tarp bandinio poveikio ir analitės oksido ryšio energijos. Pagaliau, kalbant apie tolimesnes plazmos sritis, reikėtų atkreipti dėmesį ir į jonų-elektronų rekombinaciją [49].

Keli autoriai [24, 64] darė prielaidą, kad toliau nuo degiklio bandinio poveikis yra dėl smūgių, net jei sužadinimo sąlygos nesikeičia. Gunter ir kt. [76] ir Rybarczyk ir kt. [17] pastebėjo, kad analizinis signalas dėl LJE padidėja, kai plazmos sužadinimo sąlygos išlieka nepakitusios. Bet kiti rezultatai rodo, kad LJE gali pakeisti jonų temperatūrą ir kartu jonų pusiausvyrą [18]. Tada poveikį būtų galima paaiškinti spartesne rekombinacija esant LJE labiau dėl elektronų energijos pasiskirstymo, o ne dėl dalelių skaičiaus pasikeitimo. Dideli šarminių elementų skerspjūviai (smūgiams) su mažų energijų elektronais sudaro prielaidas tokiam mechanizmui. Tačiau kitų autorių [77] nuomone elektronų kinetinė energija ir skerspjūviai smūginiam sužadinimui normaliomis sąlygomis neturėtų ryškiau keistis ir pridėjus į bandinį LJE.

Tiriant cezio įtaką Ca signalams, Gunter ir kt. [66] matavo Ca I ir Ca II linijų emisijos intensyvumą ir sugertį. Cezio įtaką jie aiškino nešiluminiu sužadinimo mechanizmu. Pagal pateiktą mechanizmą, esant LJE, plazmos kanale yra daugiau elektronų, dėl ko paspartėja sužadinimas susidūrimais. Toliau dėl krūvio pernašos arba rekombinacijos sužadinami kiti Ca atomai. Padidėjus elektronų

koncentracijai, susidaro gradientas būtinas dvipolei difuzijai ir kalcio jonų-elektronų poros difunduoja į centrinės plazmos kanalo pakraščius. Vis dėl to, kaip minėta aukščiau, tie patys autoriai teigia, kad pridėjus lengvai jonizuojamų elementų elektronų tankis tik nežymiai pasikeičia.

Holclajtner-Antunovic ir Tripkovic [34] apskaičiavo dalelių koncentracijas plazmoje minimizuodami laisvąją energiją, laikydami, kad plazma yra cheminėje pusiausvyroje. Bandinyje su Cd ir Ca analitėmis neutralių dalelių skaičiaus pasiskirstymo funkcija priklausomai nuo plazmos temperatūros liko tokia pati kaip ir tuščiajame (dejonizuoto vandens) bandinyje. Tačiau, įskaičius ir mažas Ca koncentracijas, dominuojanti dalelė žemose plazmos temperatūrose buvo Ca^+ , jo buvo netgi daugiau nei Ar^+ . Pasirodo, kad net labai mažos Ca koncentracijos susilpnina kai kurių elementų, tokių kaip H, O ir O_2 jonizaciją. Tuo pat metu, neigiamai įkrautų O^- ir H^- dalelių skaičius staiga padidėja, pridėjus ir Ca arba Cd, kas rodo, kad elektronų tankis didėja. Į bandinį kartu su Ca ar Cd įvedus ir Li, CaO koncentracija buvo didesnė nei paprastame vandens tirpale. Keliant temperatūrą, CaO disociacija mažėjo. Mažų temperatūrų srityje, esant ličiui, Cd^+ ir Ca^+ signalai buvo mažesni. Li padidina elektronų koncentraciją plazmoje. Pakeitus Li bariu, neigiamai įkrautų dalelių (O^- ir H^-) padaugėjo, tai reiškia, kad elektronų koncentracija padidėjo. Dėl santykinai mažo Ba antrojo jonizacijos potencialo aukštose temperatūrose (apie 9000 K) Ba^{2+} koncentracija buvo netgi didesnė už Ba^+ .

Kita vertus, Gunter ir kt. [66, 18] svarstė, kad pagrindinis parametras, nulemiantis bandinio sudėties poveikį, gali būti analitės gyvavimo laikas. Jei gyvavimo laikas yra labai trumpas, tai energijos perdavimas tarp didelę energiją plazmoje turinčių dalelių (elektronai, atomai ir jonai) ir analitės nėra pakankamai efektyvus, kad užtikrintų smūginio mechanizmo dominavimą.

Wu ir Heftje [78] teigia, kad analitės jonizacijos pusiausvyra nesikeičia, kadangi elektronų koncentracija ir sužadintų analitės būsenų užpilda nesikeičia.

Didžiausią dėmesį jie skyrė emisijos pokyčiams dėl smūgių. Kaip bebūtų, natrio fluorescencijos kvantinis našumas keičiant elementus (Li, K, Cs) ir jų kombinacijas pastebimai nesiskyrė. Autoriai padarė išvadą, kad pasikeitimai elektronų smūginuose procesuose negali paaiškinti stebimos bandinio įtakos. Al-Ammar ir Barnes [79], vedini šių tyrimų, priėjo prie išvados, kad sužadintų analitės dalelių dezaktyvacija netampriaisiais smūgiais buvo vyraujantis mechanizmas, paaiškinantis matricos poveikius sukeltus dėl natrio ir kalcio IP AES. Autoriai nagrinėjo signalo priklausomybę nuo paveikiųjų elementų koncentracijos įvairiomis sąlygomis. Jie rado mažų įtakojančiojo elemento koncentracijų sritį, kurioje to elemento įtaka buvo stipri ir antrąją, didelių koncentracijų sritį, kurioje buvo stebimas „įsisotinimas“ - poveikio dydis pastebimai nebesikeitė. Pagal skaitmeninį modeliavimą, kurį atlikto Al-Ammar ir Barnes, šis elgesys buvo pavyzdys mechanizmo, paremto netampriais smūgiais. Smūgiai, kurie padidina matricos poveikį, gali būti ne tik dėl elektronų atsiradusių iš matricos, bet ir dėl smūgių tarp sužadintų analitės dalelių ir molekulių esančių bandinyje. Tarp tų molekulių yra metalų oksidų, hidroksoidų, hidridų bei argidų (MAr) [80]. Tačiau, norėdami paaiškinti kodėl atomų emisija sustiprėja arba šiek tiek silpnėja, kai, tuo tarpu jonų linijų intensyvumas staigiai krenta, autoriai turėjo daryti prielaidą, kad LJE įtakoje lokaliai padidėja elektronų koncentracija ir jonizacijos pusiausvyra gali būti pakeista [79].

Ramsey ir Thompson [19] padarė išvadą, kad bandinio įtakoje sumažėja sužadinimo temperatūra. Šis įvertinimas atitiko tiesinę priklausomybę tarp signalų bandinyje ir vandenyje santykio ir sužadinimo potencialų. Kuo didesnė energija reikalinga, tuo didesnis plazmos sužadinimo temperatūros kritimas. Vis dėl to, teoriškai apskaičiuota energija kai bandinyje yra Ca, 50 kartų skyrėsi nuo tos, kuri buvo apskaičiuota pagal temperatūros kritimą. Mintį dėl plazmos energijos praradimo dėl disociacijos palaikė ir Brenner ir kt. [29]. Buvo teigiama ir

priešingai, kad kitų elementų buvimas plazmoje neturi kokios nors įtakos elektronų tankiui ar dujų temperatūrai [13].

Hanselman ir kt. [13] pastebėjo, kad išmatuotas elektronų koncentracijos padidėjimas pridėjus LJE buvo didesnis nei buvo galima tikėtis iš teorinių skaičiavimų. Jų hipotezė remiasi galimu elektronų persiskirstymu erdvėje. Nepaisant vietinės elektronų koncentracijos kitimų, bendras elektronų skaičius nepriklausytų nuo matricos. Mechanizmas, atsakingas už LJE sukeltą poveikį, turėtų įskaityti energijos perdavimo spartos pokyčius centriniame kanale ir padidintą šiluminį laidumą. Šis energijos migravimas derinasi su dujų ir elektronų temperatūrų kitimu minėtu anksčiau. Pagal Hanselman ir kt. sukurtą mechanizmą [13], elektronai su didelėmis energijomis atsirastų dėl elektronų su vidutinėmis energijomis sąveikos su argonu ir žinoma su lengvai jonizuojamais elementais. Įgyta energija galėtų atsirasti dėl jonizacijos potencialų skirtumo tarp LJE ir argono ir galėtų būti panaudojama analitės sužadinimui arba jonizavimui. Autoriai teigia, kad mechanizmas atsakingas už elementų poveikį priklauso nuo stebimos plazmos srities ir prietaiso darbo sąlygų. Taigi, nė vienas atskiras mechanizmas negali paaiškinti visų procesų, kurie įvyksta pridėdant elemento į bandinį. Kai dujų srautai maži, analitė plazmoje yra ilgai, ir gali dominuoti difuzija. Dėl to, skaičiuojant pagal elektronų ir dujų temperatūros duomenis, analitės tankis gali nukristi, sumažėja ir analizinis signalas emisijoje, taip pat ir elektronų koncentracija. Arti degiklio yra didelė elektronų koncentracija, temperatūra, emisijos intensyvumas, taip pat ir spartus smūginis sužadinimas. Toliau plazmoje bus stipresnis difuzijos poveikis ir jis kompensuos emisijos signalo padidėjimą, tikėtiną tomis pačiomis sąlygomis. Rezultate toje vietoje analizinis signalas gali likti nepakitęs [13].

Prell ir kt. [24] pasiūlė mechanizmą, kuris paaiškintų signalo padidėjimą įvedus litį. Jis remiasi elektronų tankiu ir jų energija. Pasak autoriaus, įvedus lengvai jonizuojamus elementus į plazmą, atsiranda daug elektronų su mažomis

energijomis. Tie elektronai gali sustiprinti analitės sužadimą, bet taip pat ir difuziją. Esant mažoms AD šaltinio galioms, Kitagawa ir Horlick [81] akivaizdų analitės jonizacijos sustiprėjimą tam tikrose plazmos vietose priskyrė mažos energijos elektronų poveikiui. Pridėjus LJE, padidėtų laisvų elektronų temperatūra ar jų energija, taip padidėtų atomų-elektronų susidūrimo tikimybė. Čia ir vėl padidėja tikimybė, kad elektronai difunduos iš indukcinės plazmos zonos. Tačiau, esant mažoms AD galioms ir arti degiklio Fe II emisija sumažėjo pridėjus LJE. Ši tendencija aiškinama tuo, kad laisvų elektronų temperatūra buvo per maža ir pridėtas kalis (kaip paveikusias elementas) galėjo ir nepadidinti jonizacijos. Šiuo atveju buvo teigiama, kad galėjo būti šalutiniai elementai, kurie pagavo laisvus elektronus arba sumažino jų energijas, taip sumažindami tikimybę jiems susidurti su analitės dalelėmis. Tolimesnei plazmos sričiai aprašyti siūlomas jonų-elektronų rekombinacija paremtas mechanizmas, kad analitės jonizavimo tikimybė sumažėtų. Išvadose autoriai nurodė, kad difuzija taip pat galėjo būti svarbi.

Galley ir kt. [67] pasiūlė kitą mechanizmą, kuris galėtų paaiškinti ličio poveikį Ca I ir Ca II emisijos linijoms. Sužadintų dalelių pasiskirstymas plazmoje keičiasi dėl difuzijos [82,83]. Jie pastebėjo, kad lengvai jonizuojami elementai sudaro lakesnes druskas, negu analitė. Šių druskų kaitimas ir garavimas plečia dujų debesį, kuris, judėdamas išilgai plazmos, veikia ir analitės jonų, ir atomų pasiskirstymą joje. Analitės jonų ir atomų debesis plečiasi sklisdamas išilgai plazmos. Rezultate stebimas V formos matricos poveikio pasiskirstymas. Šis modelis tinkamai paaiškina atomų ir jonų dalelių tankio padidėjimą ar sumažėjimą. Deja, yra plazmoje sričių, kuriose atomų spinduliuotės intensyvumo pokytis dėl lengvai jonizuojamų elementų yra priešingas negu jonų [67]. Kaip rodo modeliavimas, difuzijos padidėjimas ir ankstyvas garavimas turėtų pakelti temperatūrą plazmos kanale, tokiu būdu padidinant ir analitės garavimo spartą [6].

Lazar ir Farnsworth [84] bandinio poveikio tyrimus atliko „monodispersinių“ lašelių įvedimo sistemoje su pneumatiniu purkštuku. Tokiu būdu galima atskirti

bandinio poveikį, kuris atsiranda garų fazėje, nuo poveikių desolvatacijos ir garavimo fazėse. Autoriai priėjo prie išvados, kad dažniausiai dėl pastarųjų fazių ir stebimas didžiausias poveikis emisijos linijoms. Lemia dalelių dydis ir spinduliuotės sugerties galia, kadangi didelės dalelės ar stipri sugertis sustiprina emisiją arčiau kaupinimo ritės.

Fluorescencijos matavimais Gillson ir Horlick [63] nustatė, kad natrius sumažina neutralių nesusžadintų Ca dalelių koncentraciją. Esant mažai AD galiai ir arti degiklio, buvo stebima, kad fluorescencija susilpnėja plazmos centre ir sustiprėja toliau nuo ašies. Panašūs rezultatai buvo paskelbti kitų autorių, matuojant sugertį pridėjus natrio [64] ir ličio [17]. Jokių arba tik mažus pokyčius, pridėjus šalutinių elementų, fluorescencijoje [63] ar sugertyje [65] stebėjo ir kiti autoriai. Tuo pat metu buvo stebima ir stipresnė atomų ir jonų emisija. Dirbdami panašiomis sąlygomis, Caughlin ir Blades [85] atmetė mintį, kad dominuoja smūginis jonų sužadavimo mechanizmas, todėl, kad nei elektronų temperatūra, nei jų tankis stipriai nesikeitė. Gillson ir Horlick [63] taip pat aptiko, kad emisijos kontūras plinta į plazmos pakraščius, ką galima priskirti analitės jonų ir elektronų dvipolei difuzijai iš centrinio plazmos kanalo. Toliau nuo degiklio situacija kitokia. Pridėjus natrio sustiprėjo tiek jonų emisija, tiek ir atomų fluorescencija. Pasak autorių [63], tam tikromis plazmos sąlygomis, matuojamoje plazmos zonoje, buvo stebima konkurencija tarp slopinimo ir smūginio sužadavimo. Judant tolyn plazma (25 mm) ir esant natriui kaip pagrindiniam elementui, sparčiai didėjo Ca I fluorescencija, tuo tarpu Ca II emisija liko nepakitusi. Ca I fluorescencijos maksimumas buvo užfiksuotas 31 mm atstume nuo degiklio ± 5 mm į šonus nuo ašies. Didinant natrio koncentraciją, Ca I maksimumai tik ryškėjo [86,64].

Vėlesniuose tyrimuose į plazmą lašeliai buvo įvedami žinomu srautu arba pavieniui. Lazar ir Farnsworth [84] stebėjo, kad didinant natrio koncentraciją emisijos maksimumas ant ašies artėja prie ritės. Olesik [87, 88] nustatė, kad natrius padidino jonų emisiją arti (6-8 mm nuo) degiklio. Tačiau fluorescencijos

matavimai taip pat rodo, jog toliau plazmoje (> 8 mm) bendras nesusžadintų jonų skaičius mažėja. Šie požymiai dalinai aiškinami tuo, kad natrio chlorido dalelės turėtų lengviau išgaruoti negu analitė [88]. Pagal eksperimentinius duomenis atrodo, kad natrius sustiprina sužadimą tik arti ritės. Tas joninės emisijos sustiprėjimas nekoreliuoja su neutralių dalelių (atomų) skaičiaus sumažėjimu. Taigi analitės jonizacijos pusiausvyra nebuvo paveikta natrio. Nebuvo rasta jokio tinkamo paaiškinimo, kodėl jonų skaičius toliau plazmoje (už 8 mm) mažėja. To jonų skaičiaus sumažėjimo nekompensuoja atomų skaičiaus padidėjimas. Gal būt, analitė galėtų egzistuoti ir kitokiose būsenose, ne tik M ir M^+ . Esant natriui, arti degiklio sužadintų jonų dalis buvo beveik eile didesnė nei be natrio. To galima laukti tik kai padidėja elektronų tankis ar temperatūra [88].

Zaranyka ir Chirenje [77] sukūrė kinetinį modelį, kuriuo galima paaiškinti ličio poveikį kalcio emisijai. Jie nagrinėjo eilę pagrindinių mechanizmų: (i) šiluminę analitės druskos disociaciją; (ii) analitės ir kitų atomų rekombinaciją; (iii) krūvio pernešimą tarp analitės ir paveikiosios dalelės; (iv) krūvio pernešimą tarp analitės ir argono ir (v) jonų-elektronų smūginę dejonizaciją. Šiuo modeliu apskaičiuotas sužadintų analitės dalelių tankis buvo palygintas su eksperimentiniais matavimais su natriu ir be jo. Autoriai priėjo prie išvados, kad kalcio emisija ličio įtakoje sustiprėja dėl to, kad jonų-elektronų spinduliuojamoji rekombinacija sužadina Ca atomus.

Chan ir kt. [89] tyrinėjo šalutinių elementų poveikį IP emisijai, naudodami lazerinę abliaciją. Jie įrodinėja, kad plazmos vėsimas dėl bandinio nėra vienintelė priežastis Na, Li, Ca, Mg ir Sr poveikiui paaiškinti. Nebuvo rasta jokios koreliacijos tarp bandinio savitosios energijos ir matricos poveikio. Pavyzdžiui, savitosios ličio karbonato ir kalcio fluorido energijos panašios, nors jų poveikis buvo skirtingas. Zn II / Zn I signalų santykis gali sumažėti dėl elektronų tankio ar energijos pokyčio. Autorių nustatyti pokyčiai nekoreliavo su pirmaisiais jonizacijos potencialais. Pavyzdžiui, kalcio ir aliuminio (elementai su panašiais

jonizacijos potencialais) poveikiai buvo visiškai skirtingi. Dar daugiau, netikėtai, retųjų žemių elementų poveikis viršijo šarminių elementų poveikį. Buvo parodyta, kad poveikio dydį lemia antrasis jonizacijos potencialas. Tolimesni tyrinėjimai patvirtino, kad vienos elementų grupės ribose kuo mažesnis elemento antrasis jonizacijos potencialas, tuo didesnis jo poveikis. Sąveika tarp dvikrūvių bandinio jonų ir argono ir turėtų lemti plazmos charakteristikų pokyčius. Dvikrūvių jonų energija, kaip didesnė, turėtų būti perduodama argonui, tokiu būdu sutrikdant pusiausvirą tarp analitės ir argono ir perskirstant energijas tarp jų [1]. Tačiau, vertinimai rodo, kad dvikrūvių jonų dalis yra santykinai maža.

Kaip matyti jau vien iš šios apžvalgos, kurioje neišvengiamai atspindėta tik dalis darbų, LJE įtaka plazmai ir analiziniams signalams buvo plačiai tiriama. Buvo svarstomi įvairūs mechanizmai, tačiau bendro vaizdo apie jų vietą reiškinų hierarchijoje ir jų tarpusavio sąveiką iki šiol nėra. Nustatyta, kad lengvai jonizuojamų šarminių elementų poveikis yra svarbus maždaug nuo koncentracijų 1 mg ml^{-1} (0,1 M ar kiek mažesnių). Tuo tarpu šarminių žemių elementų, ypač lantanidų, poveikis yra žymiai didesnis jau esant mažesnėms koncentracijoms.

Dviejų elementų su vienodais pirmaisiais ir antraisiais jonizacijos potencialais poveikis gali žymiai skirtis, tai rodo nepusiausvirą plazmos pobūdį. Priklausomybė nuo paveikiojo elemento koncentracijos nėra tiesinė. Daugelis išvadų remiasi stebėjimais, kuriuose vienam ar kitam mechanizmui būdingi pokyčiai nebuvo nustatyti, tačiau lieka neaišku, kiek tie pokyčiai, nors ir matavimo tikslumo ribose, būtų buvę svarbūs bendrai netiesinės sistemos raidai. Vertinimai dažniausiai remiasi pusiausvyrosios jonizacijos vertinimu vienam paskiram elementui. Kaip parodyta šiame darbe (3.3. sk), bendra elementų tarpusavio sąveika jonizacijoje ir absoliutusias jonizacijos laipsnis (3.3.1. sk.) bei šiuolaikiniais plazmos diagnostikos metodais sunkiai nustatomi poveikiai elektronų temperatūrai (3.4. sk.) gali būti svarbūs, nagrinėjant elemento poveikį plazmai dar pusiausviraus modelio ribose.

Lengvai jonizuojamųjų elementų poveikio analiziniams signalams dydžio koreliacija su antraisiais poveikio elemento jonizacijos potencialais rodo galimą dvikrūvių jonų svarbą. Tačiau nei dvikrūvių jonų dinamika, nei paveikiųjų elementų įtaka jiems nebuvo tiriami. Kai kurie rezultatai šiuo klausimu pateikiami šio darbo 3.4 skyriuje. Kartu pateikiama duomenų, kurie rodo, kad krūvio (elektrono) perdavimo tarp argono atomų ir dvikrūvių jonų efektyvumo laipsnis gali padėti suprasti didelius vienodų jonizacijos potencialų elementų poveikio skirtumus. Priminsime, kad iki šiol žemų temperatūrų plazmoje buvo atsižvelgiama tik į krūvio perdavimą vienkrūviams jonams. Aukštų temperatūrų plazmoje nagrinėjama sąveika tarp neutralių atomų ir daugiakrūvių jonų. Duomenų apie neutralių atomų ir dvikrūvių jonų sąveiką labai maža.

Praktikoje bandinio sudėties įtaką analizės rezultatams stengiamasi sumažinti [1] parenkant kuo optimalesnes įrangos darbo sąlygas, bandinio skiedimu mažinant paveikiųjų elementų koncentracijas, atliekant kalibravimą kuo artimesnėmis tiriamajam bandiniui sąlygomis, naudojant vidinius etalonus bei empirinius ar modelių duomenis apie poveikių mastą. Visų šių būdų galimybės yra ribotos. Kaip parodyta šio darbo 3.1 skyriuje, analizuojant natūralius, praktikoje dažnus bandinius, kuriuose lengvai jonizuojamųjų elementų masės dalis siekia iki 10^{-3} , o sunkiau jonizuojamų (pvz., anglies) iki 10^{-2} ir daugiau, skiedimas yra būtina sąlyga norint gauti bent 10% tikslumo rezultatus išorinio kalibravimo metodu. Aptartos tokių rezultatų naudojimo bandinių klasifikavimui ypatybės. Akivaizdu, kad skiedimas labai sumažina mažų koncentracijų elementų matavimo galimybes. Todėl šiame darbe plėtojamas priedų metodas (3.2 sk.) bei pateikiama naujų duomenų, kurie leidžia suprasti paveikiųjų elementų įtakos mechanizmą bei įvertinti poveikio dydį (3.3 ir 3.4 skyriai). Analizės kalibravimo metodai trumpai aptariami kitame skyriuje.

1.2. Analizinių matavimo metodų apžvalga.

1.2.1. Išorinis kalibravimas.

Cheminės analizės praktikoje dažniausiai naudojamas išorinis kalibravimas (IK). Metodas taip vadinamas dėl to, kad kalibraciniai tirpalai gaminami nenaudojant mėginio, o yra paruošiami ir analizuojami atskirai nuo jo. Etaloniniai tirpalai ir bandiniai yra paruošiami nepriklausomai ir yra matuojami nuosekliai vienas po kito.

Išoriniu etalonu yra naudojamas etaloniškos medžiagos tirpalas. Dažniausiai į jį įeina analitė, nors tai nėra absoliučiai būtina, išorinį kalibravimą galima atlikti ir naudojant pakaitalą. Pakaitalas naudojamas, kai matuojamajai analitei etalonių medžiagų nėra.

Kai kalibravimui naudojami keli etalonai, tiesinė matavimo funkcija, apskaičiuota iš matavimo duomenų regresijos, yra:

$$Y = Y_0 + J \cdot X, \quad (1)$$

o ją atitinkančią kalibravimo funkciją galima aprašyti kaip:

$$y_{a,et} = a_{IK} + b_{IK} \cdot x_{a,et}, \quad (2)$$

kur indeksas „et“ nurodo kalibravimo etaloną, o a_{IK} yra atkirstoji y ašies dalis, atitinkanti tuščiojo bandinio signalą (Y_0). Polinkis b_{IK} parodo matuojamosios sistemos jautrį (J). Nustatomąją analitės koncentraciją mėginyje tada galima išreikšti taip:

$$x_{a,bn} = \frac{y_{a,bn} - a_{IK}}{b_{IK}}. \quad (3)$$

Indeksas „bn“ nurodo bandinį. Kai kuriais atvejais galima taikyti ir netiesines kalibravimo funkcijas (polinominę, eksponentinę ir kt.).

Kai analizinis signalas yra analizės signalo santykis su vidinio etalono (atitinkamai parinkto kito elemento) signalu, kalibravimo funkcijos turi būti nustatomos iš santykių. Pvz., tiesinė funkcija yra aprašoma lygtimi

$$\frac{y_{a,et}}{y_{VE,et}} = y_{et}^R = a'_{IK} + b'_{IK} \cdot x_{a,et} \cdot \quad (4)$$

Tada

$$x_{a,bn} = \frac{(y_{a,bn}/y_{VE,bn}) - a'_{IK}}{b'_{IK}}. \quad (5)$$

Taip darant privalu, kad mėginyje ir visuose kalibravimo tirpaluose vidinio etalono koncentracijos būtų vienodos.

Paprastai kiekybiniam nustatymui naudojami bent penki išoriniai etalonai, kad ir tiesinei kalibravimo funkcijai gauti. Rutiniuose analiziniuose matavimuose, kai priklausomybė aiški, naudojamas kalibravimas ir vienu etalonu. Šiuo atveju taikomas atsako koeficientas AK ir lygtys:

$$AK = \frac{y_{a,et}}{x_{a,et}}; \quad x_{a,bn} = y_{a,bn}/AK = x_{a,et} \cdot \frac{y_{a,bn}}{y_{a,et}}. \quad (6)$$

Kai kalibruojami signalų santykiai, galima nustatyti santykinį atsako koeficientą (SAK), kuris apskaičiuojamas iš signalų santykio:

$$SAK = \frac{AK}{AK_{VE}} = \frac{y_{a,et}/x_{a,et}}{y_{VE,et}/x_{VE,et}} = \frac{y_{a,et}/y_{VE,et}}{x_{a,et}/x_{VE,et}} = \frac{x_{VE,et}}{x_{a,et}} \cdot y_{et}^R; \quad (7)$$

$$x_{a,bn} = x_{VE,bn} \cdot \frac{y_{a,bn}}{y_{VE,bn}} / SAK = x_{VE,bn} \cdot y_{bn}^R / SAK. \quad (8)$$

Įprasta, bet nebūtina, vidinio etalono vienodai pridėti į visus analizinius ruošinius (kalibravimo tirpalus ir bandinius). Nes jei $x_{VE,et} = x_{VE,bn}$, abu dydžius galime eliminuoti ankstesnėse lygtyse, tada pseudo santykinis atsako koeficientas (SAK') gali būti išreikštas:

$$SAK^{\wedge} = \frac{y_{a,et}/y_{VE,et}}{x_{a,et}} = \frac{y_{et}^R}{x_{a,et}}, \quad (9)$$

$$x_{a,bn} = \frac{y_{a,bn}}{y_{VE,bn}} / SAK^{\wedge} = y_{et}^R / SAK^{\wedge} = x_{a,et} \cdot \frac{y_{bn}^R}{y_{bn}^R}. \quad (10)$$

Išorinis kalibravimas tinka analiziniams metodams, kuriuos galėtume apibūdinti kaip „*metodai be bandinio sudėties poveikio*“ (ISO Guide 32 [90]). Didelis išorinio kalibravimo trūkumas yra prielaida, kad skirtumas tarp etalonų ir bandinio neturi jokios įtakos kalibravimo kreivei. Tačiau iš tikrųjų tie ignoruojami skirtumai dėl matricos poveikio gali įnešti besisumuojančias ir proporcingąsias bandinio kalibravimo paklaidas. Apskritai, išorinį kalibravimą patartina naudoti, tik jeigu analitikas gerai išmano visas eksperimento aplinkybes ir žino, kad bandinio sudėties įtakos visai nėra arba ji pastovi. Pastaruoju atveju turėtų būti įvedama tinkama bandinio sudėties pataisa [91], pvz., naudojant „korekcijos funkciją“ [92].

1.2.2. Kalibravimas bandinio sudėčių atitinkančiomis medžiagomis.

Etaloninių medžiagų ir bandinių sudėtys niekada nebūna visiškai vienodos, net jei bandinys būtų specialiai išvalytas. Kartais tas faktas nėra svarbus, ir analizuojant dėl to neatsiranda jokių paklaidų, bet kartais dėl bandinio sudėties poveikio atsiranda sisteminės paklaidos, dėl kurių negalima taikyti išorinio kalibravimo metodo. Kaip nurodyta 1.1 skyriuje, bandinio sudėties poveikis analitės signalui dėl vieno ar daugiau elementų bandinyje ir dėl įvairių fizinių ir cheminių procesų yra kintamas ir sunkiai nuspėjamas dydis, kurį sunku, arba, kai kuriais atvejais neįmanoma eliminuoti. Tokio efekto buvimą ar nebuvimą galima parodyti palyginus to paties analitės kiekio signalą darbiniam tirpale ir bandinyje. Paprastai, bandinio sudėties poveikis signalui gali būti: (i) pastovus, nepriklausantis nuo analitės kiekio bandinyje (tiek sumavimosi, tiek

proporcingumo prasme); (ii) kintantis ir proporcingas tam kiekiui (proporcingasis arba posūkio poveikis); (iii) abiejų minėtų poveikių kombinacija [91,93].

Jeigu įtariama, kad problemų dėl bandinio sudėties įtakos gali būti (III tipo metodai ISO 32 vadove [90]), reikėtų naudoti kalibravimo metodą su kalibravimo tirpalais, paruoštais iš tokios pačios kaip ir bandinys, sudėties etaloninės medžiagos (jei įmanoma) arba grynos etaloninės medžiagos, sumaišytos su bandinio matrica (bandinys, iš kurio išvalyta analitė; dažniausiai naudojama). Pastarasis metodas (angl., matrix-matched calibration, toliau žymėsime BS) ir gali įskaityti bandinio sudėties poveikį, nors jo ir nepanaikina. Tai tam tikras išorinis kalibravimas, kuriame išoriniai etalonai yra paruošti imituojančiame bandinyje, vienodame su tiriamuoju viskuo, išskyrus tai, kad jame nėra matuojamosios analitės, ir ji pridedama atskirai, žinomais kiekiais.

Metrologijos požiūriu, bandinio sudėties poveikio šaltiniai keičia matematinę matavimo funkcijos išraišką. Tarkime, tiesinė priklausomybė galėtų būti išreikta taip :

$$Y = Y_0 + Y_m + Y_a = Y_0 + Y_m + p \cdot J \cdot X , \quad (11)$$

kur Y_m yra bandinio pašalinių, neanalizuojamų, sandų indėlis į tuščiojo bandinio signalą. Šis dydis charakterizuoja pridėtų bandinio sandų poveikį tuščiojo bandinio signalui ir gali būti tiek teigiamas tiek neigiamas. p rodo jautrio (atsako koeficiento) pasikeitimą (galimos vertės tiek didesnės tiek ir mažesnės už 1). Jį galime išreikšti taip:

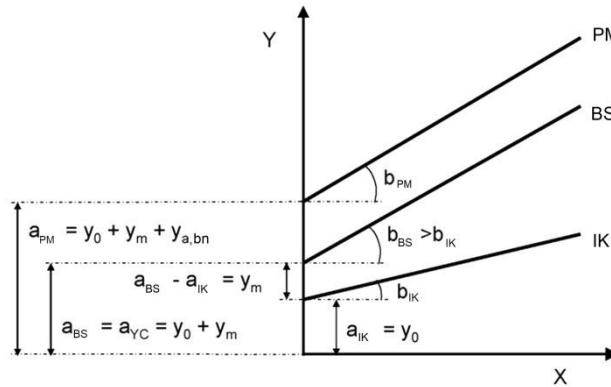
$$p = \frac{J_m}{J}, \text{ iš to } J_m = pJ, \quad (12)$$

kur J_m yra analitės matavimo sistemos jautris bandinio sudėties aplinkoje.

Jei bandinio sudėties poveikis stiprus, jis įneša tam tikrus matematinius pokyčius į matavimo lygtį, lyginant su išoriniu kalibravimu, ir tiesinę priklausomybę dabar galime aprašyti taip:

$$y_{a,et} = a_{BS} + b_{BS} \cdot x_{a,et} \quad (13)$$

Čia atkirstoji ašies atkarpa ir polinkis išreiškiami taip: $a_{BS} = a_{IK} + y_m = y_0 + y_m$ ir $b_{BS} = pJ = pb_{IK}$. Kai $y_m=0$ ir $p=1$, matricos poveikis nėra stebimas ir abi kalibravimo funkcijos yra lygiavertės. Konkretus atvejis, kai $y_m>0$ ir $p>1$, yra pavaizduotas paveikslėlyje (2 pav.) linija BS.



2 pav. Kalibravimo kreivių tarpusavio sąsajos iliustracija: išorinis kalibravimas (IK), kalibravimas bandinio sudėties etaloninėmis medžiagomis (BS) ir priedų metodas (PM) [93].

Laboratorijoje bandinys turi būti paruošiamas taip, kad bandinio kiekis tiriamajame mėginyje būtų toks pat kaip ir kalibravimo tirpalų mėginiuose. Tada

$$x_{a,bn} = \frac{y_{a,bn} - a_{BS}}{b_{BS}} \quad (14)$$

Jeigu reikia, BS funkcija taip pat gali būti išreiškiama signalų santykiu, naudojant tinkamą vidinį etaloną:

$$\frac{y_{a,et}}{y_{VE,et}} = y_{et}^R = a'_{BS} + b'_{BS} \cdot x_{a,et}; \quad (15)$$

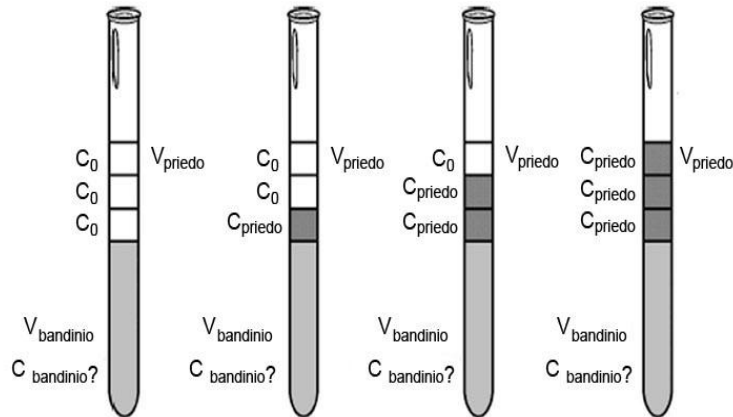
$$x_{a,bn} = \frac{(y_{a,bn}/y_{VE,bn}) - a'_{BS}}{b'_{BS}}. \quad (16)$$

Ši metodika yra ypač rekomenduojama pesticidų ar vaistų likučių analizei ir kitų teršalų maiste ar biologiniuose bandiniuose [94,95] tyrimui. Priešingai nusistovėjusiai nuomonei, analizės išorinio kalibravimo metodu patikimumas, naudojant modernias analizės metodikas, tokias kaip masių spektrometrija, gali būti nepakankamas [96]. Rezultatus lengvai gali paveikti pašaliniai bandinio sandai, dėl kurių krenta analitės jonų tankis. Dėl bandinių įvairovės, bandinių sudėtį atitinkančios etaloninės medžiagos yra paruoštos tik kai kurioms pavyzdinėms bandinių klasėms, kaip, pavyzdžiui, maisto ar pašarų ekstraktai. Jos naudojamos tik tokio paties tipo produktų analizėms, arba kaip bandinio sudėties poveikio indikatoriai.

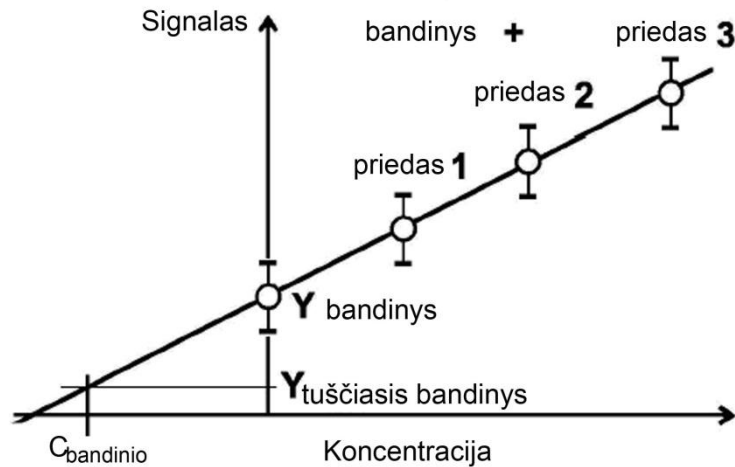
1.2.3. Priedų metodas.

Sudėtinga ir ne visada įmanoma, parinkti konkretaus bandinio analizei tinkamas etalonines medžiagas, ypač jei tas bandinys sudėtingas. Kai nėra galimybės naudoti išorinį kalibravimą, ar bandinio sudėtį atitinkančias etalonines medžiagas, dėl bandinio sudėties poveikio analitės signalui reikėtų/būtina naudoti kitą analizės metodą, vadinamą priedų metodu. Nors jo taikymo būdai yra įvairūs [97], tai yra tam tikras vidinio kalibravimo metodas, dažniausiai paremtas kelių to paties bandinio mėginių, gautų pridedant skirtingus padidintos koncentracijos analitės etaloninės medžiagos kiekius analize, kartu stengiantis kuo mažiau pakeisti pačią bandinio matricą. Analitė pridedama daug labiau koncentruotame pavidale negu yra bandinyje, kad pridedamas medžiagos kiekis būtų kuo mažesnis, lyginant su visa mėginio mase. Rekomenduojama, kad bendras medžiagos kiekis, bandinys plus priedas, būtų toks pat visuose mėginiuose (3 pav.). Kad bandinio ir pridedamoji analitė būtų cheminėje pusiausvyroje, abi medžiagos turi kartu dalyvauti visose bandinio paruošimo procedūrose. Iš šių

duomenų gaunamas kalibravimo grafikas (4 pav.). Priedų metodo (PM) funkcijos polinkis turėtų būti tas pats kaip bandiniui BS, bet atkirsta ašies dalis bus didesnė, kitaip tariant, bandinys yra tas pats kaip BS, tik su analite. 2 pav. parodytos tiesinės priklausomybės visiems trims metodams: IK, BS ir PM.



3 pav. Mėginių paruošimo matavimams priedų metodu schema (C_0 – tuščiasis bandinys).



4 pav. Priedų metodo kalibravimo grafiko iliustracija.

Šiuo atveju matavimo tiesinė funkcija išreiškiama taip:

$$Y = Y_0 + Y_m + J_m(X_{bn} + X_p), \quad (17)$$

čia X_{bn} yra analizės kiekiai kiekviename mėginyje, susiję su pradiniu analizės kiekiu bandinyje, o X_p yra analizės kiekiai pridėti į kiekvieną naujai paruoštą mėginį. Išmatuotojo analizinio signalo priklausomybės nuo pridėtojo analizės kiekio tiesė užrašoma pavidalu:

$$y_{a,(bn+p)} = a_{PM} + b_{PM} \cdot x_{a,p}. \quad (18)$$

Tiesės y ašyje atkirsta dalis yra $a_{PM} = Y_0 + Y_m + J_m \cdot x_{a,bn}$; kur J_m yra priedų metodo kalibravimo grafiko polinkis (b_{PM}), y_0 yra metodo tuščiasis signalas, y_m yra bandinio sandų sąlygotas tuščiasis signalas, $y_{a,bn}$ ir $y_{a,(bn + p)}$ yra analizės signalai pradiniam bandinyje ir bandinyje su pridėtu žinomumu analizės kiekiu.

Iš šios išraiškos galima nustatyti analizės kiekį bandinyje

$$x_{a,bn} = \frac{a_{PM} - (y_0 + y_m)}{J_m} = \frac{a_{PM} - (y_0 + y_m)}{b_{PM}}. \quad (19)$$

Kaip matyti, būtina pataisyti atkirstąją y ašies vertę a_{PM} , suderinant ją su visu bandinio tuščiuoju signalu. Kitaip tariant, norint gauti patikimus rezultatus priedų metodu, būtina atlikti Youdeno kalibravimą (YK) pilnam bandinio tuščiajam signalui nustatyti (iš tikrųjų tai ne kalibravimas, nes nenaudojamos jokios etaloninės medžiagos, o tik didinami bandinio, ne analizės, kiekiai).

YK kreivė gaunama atidėjus išmatuotas signalo vertes priklausomai nuo bandinio kiekio:

$$y_{a,bn} = a_{YK} + b_{YK} \cdot x_{bn}. \quad (20)$$

Atitinkamai a_{YK} , atkirsta ašies dalis, atitinka pilną bandinio tuščiąjį signalą (kitaip vadinamas pilnutinis Youdeno tuščiasis signalas), taigi YK atkirsta ašies dalis sutampa su BS

$$a_{YK} = a_{BS} = a_{IK} + y_m = y_0 + y_m. \quad (21)$$

Analitės kiekio nustatymo lygtis yra

$$x_{a,bn} = \frac{a_{PM} - y_{BS}}{J_m}. \quad (22)$$

Jeigu tuščiasis signalas yra nulis tada $x_{a,bn} = \frac{a_{PM}}{b_{PM}}$, kas duoda ekstrapoliuotą x vertę. Šiuo atveju analitės koncentraciją galime apskaičiuoti kaip PM atkirstos ašies dalies ir kreivės polinkio dalmenį. Tokį grafinį nustatinėjimo būdą dažnai galime aptikti įvairiose knygose. Vis dėl to, jeigu tuščiasis bandinys nėra pilnai įvertinamas, galima laukti rimtų analizės rezultato paklaidų.

Kai kalibruojama priedų metodu, reikia bent dviejų mėginių, iš kurių viename būtų pridėtas papildomas analitės kiekis. Tada analitės kiekį galima nustatyti taikant toliau užrašytas išraiškas. Iš esmės tai atskiras anksčiau aprašyto varianto atvejis:

$$AK = \frac{y_{a(bn+p)} - y_{bn}}{x_{a,p}}, \quad (23)$$

$$x_{a,bn} = y_{a,bn} / AK = x_{a,p} \cdot \frac{y_{a,bn}}{y_{a,(bn+p)} - y_{a,bn}}. \quad (24)$$

Taip kalibruoti galima ir signalų santykius. Lygtys kalibravimui ir koncentracijos nustatymui yra ekvivalenčios ankstesnėms.

Tokio tipo kalibravimas yra vienintelė metodika, kuri nepriklauso nuo gretutinių bandinio sandų. Metodas įgalina nustatyti analitės koncentraciją bet kokio tipo bandiniuose. Pagrindinis šio metodo trūkumas yra tas, kad reikalingas kalibravimas kiekvienam bandiniui atskirai, o tai reikalauja daug rutininio darbo. Kai kurie šio metodo taikymo sunkumai išryškėja bandant jį realizuoti praktikoje. Detaliau jie aptarti 3.2 skyriuje, kartu pateikiant atitinkamus metodo patikslinimus ir rekomendacijas.

1.2.4. Izotopų skiedimas.

Izotopų skiedimo analizė (IS), yra gerai žinomas analizinis metodas, paremtas izotopų santykio matavimu bandinyje, kuris buvo praturtintas žinomu tam tikro matuojamojo elemento izotopo kiekiu. Izotopų skiedimo nauda buvo plačiai aprašyta įvairiose apžvalgose ir knygose [98,99]. Tradiciškai, IS buvo naudojama šiluminės jonizacijos masių spektrometrijoje, bet pastaruoju metu ir dirbant su IP MS (*indukciniu būdu kuriamos plazmos masių spektrometrija*) publikacijų yra daug. Taip yra ne tik dėl to, kad IP MS įrangos techninės galimybės yra žymiai platesnės, bet ir izotopų santykių matavimo tikslumas yra pakankamas. Izotopų skiedimas taip pat gali būti naudojamas matuojant ir junginius, ne tik elementus. ^{13}C ir deuterio nustatymo galimybė naudojant IS gerokai padidino jo poreikį organinėje chemijoje ir biochemijoje.

Izotopų skiedimo metodas remiasi izotopų kiekių santykio pakeitimu duotajame bandinyje, pridedant į jį matuojamojo elemento praturtinto izotopo. Matuojamasis elementas turi turėti bent du stabilius, arba radioaktyvius su ilgu skilimo pusperiodžiu, laisvus nuo spektrinių trikdžių izotopus. Metodas yra paaiškintas 5 pav. elementui su izotopais a ir b. Pateiktame pavyzdyje bandinyje vyrauja izotopas a, o priedas yra praturtintas izotopu b. Izotopų kiekių santykis mišinyje bus tarpinis tarp bandinio ir priedo, ir priklausys nuo jų proporcijos.

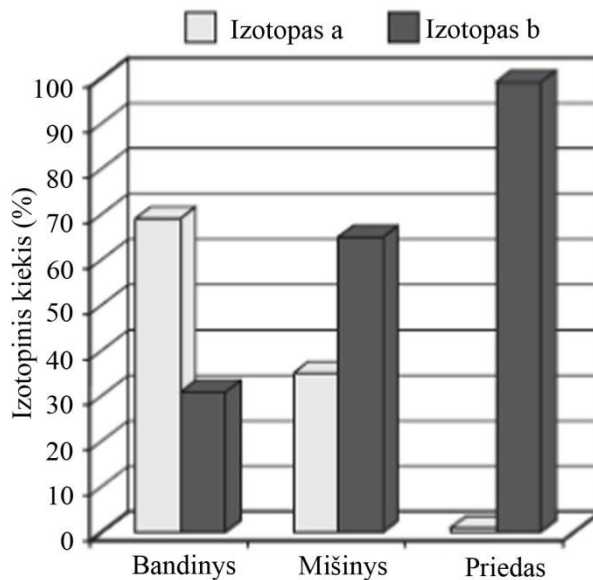
Tegul bandinyje yra N_b molių daugiaizotopinio elemento, o to paties elemento priede - N_p molių. Tada bendras elemento molių skaičius mišinyje bus:

$$N_m = N_b + N_p. \quad (25)$$

Panašiai galima užrašyti masių balansą izotopams a ir b:

$$N_m^a = N_{bn}^a + N_p^a, \quad (26)$$

$$N_m^b = N_{bn}^b + N_p^b. \quad (27)$$



5 pav. Izotopų skiedimo analizės pavyzdys elementui turinčiam du izotopus [100].

Padalinę (26) lygtį iš (27) lygties, gauname izotopų a ir b kiekių santykį mišinyje (R_m),

$$R_m = \frac{N_m^a}{N_m^b} = \frac{N_{bn}^a + N_p^a}{N_{bn}^b + N_p^b} = \frac{N_{bn}A_{bn}^a + N_pA_p^a}{N_{bn}A_{bn}^b + N_pA_p^b}, \quad (28)$$

kur A yra santykiniai izotopų kiekiai. Pertvarkę (28) lygtį, gauname

$$N_{bn} = N_p \frac{R_m A_p^b - A_p^a}{A_{bn}^a - R_m A_{bn}^b}. \quad (29)$$

Tai pagrindinis izotopų skiedimo metodo sąryšis. Jeigu žinome skaičių molių, pridėtų su priedu, ir izotopų kiekių bandinyje ir priede santykius, galime nustatyti analitės molių skaičių bandinyje, išmatavę tik izotopų kiekių santykį mišinyje.

Įvedus izotopų kiekių santykius bandinyje, $R_{bn} = \frac{A_{bn}^b}{A_{bn}^a}$, ir mišinyje, $R_p = \frac{A_p^b}{A_p^a}$,

lygtį galima perrašyti :

$$N_{bn} = N_p \frac{A_p^b}{A_{bn}^a} \left(\frac{R_m - R_p}{1 - R_m R_{bn}} \right) \quad (30)$$

Šią išraišką patogiu perrašyti koncentracijoms. Pavyzdžiui, $N_{bn} = (c_{bn} \cdot m_{bn})/M_{bn}$ ir $N_p = (c_p \cdot m_p)/M_p$, kur c_{bn} ir c_p yra elemento koncentracijos bandinyje ir priede, m_{bn} ir m_p yra bandinio ir priedo masės mišinyje, M_{bn} ir M_p yra elemento atominiai svoriai bandinyje ir priede, atitinkamai. Įrašę šias išraiškas į (30) lygtį, gauname

$$c_{bn} = c_p \frac{m_p}{m_{bn}} \frac{M_{bn}}{M_p} \frac{A_p^b}{A_{bn}^a} \left(\frac{R_m - R_p}{1 - R_m R_{bn}} \right). \quad (31)$$

Taigi, elemento koncentracija yra nustatoma tiesiog išmatavus santykį R_m masių spektrometru, kiti lygties parametrai yra žinomi.

Norint izotopų skiedimo metodu gauti tikslius analizės rezultatus, reikia tiksliai išmatuoti izotopų kiekių santykius, bent trumpalaikiams signalams. Išorinio kalibravimo bei priedų metodams taip pat tikslinga naudoti vidinius etalonus, jei tokių pakankamai kokybiškų etalonų galima rasti. Tada ir šiems metodams analizinis signalas yra analizės signalo ir vidinio etalono signalo santykis. Todėl tikslus santykio matavimas yra bendras daugumos analizės metodų uždavinys. Pagrindinės problemos, su kuriomis susiduriama matuojant signalų santykius masių spektrometrijoje, aptariamoms kitame skyriuje.

1.2.5. Masių spektrometrinių signalų santykių matavimo problemos.

Spektriniai trikdžiai

Signalų santykis, ypač jei bent vienas iš signalų yra mažas, gali būti iškreiptas kad ir silpnų užsiklojančių pašalinių signalų. Todėl reikia, kad matavimams netrukdytų kiti (atomų ar molekulių) jonai su tais pačiais atominiais masės numeriais kaip ir stebimieji izotopai. Šiluminiu būdu kuriamos plazmos atveju, dėl bandinio paruošimo ir švelnios jonizacijos tokie, spektriniai trikdžiai beveik išvis

nestebimi. Tačiau IP MS dažnai stebimi trikdžiai iš plazmos ar bandinio tirpiklio, nors analizė prieš tai būtų ir specialiai ekstraguota.

Didelė spektrinė skyra, pavyzdžiui, dirbant su dviejų sektorių prietaisais, yra tiesioginis kelias tokiems trikdžiams išvengti. Kita galimybė – kvadrupolinių prietaisų naudojimas kartu su smūginėmis, dinaminėmis reakcijų celėmis. Tokio tipo prietaisuose kaip: kvadrupolis, heksapolis ar oktupolis, celė yra įterpta tarp plazmos šaltinio ir pastarojo prietaiso. Idealiu atveju, jonų srautui iš plazmos praeinant per celę, dėl smūgių su ten esančiomis dujomis turėtų sumažėti arba visai nebelikti trukdančių jonų, o matuojamosios analizės jonų skaičius turėtų kuo mažiau pasikeisti. Naudojant įvairias dujas (NH_3 , CH_4 , CO ir kt.) galima rasti sprendimą kiekvienam trukdančiam jonui. Celėje didinant H_2 dujų slėgį, galima sumažinti ir argono jonų koncentraciją ir matuoti tokius elementus kaip K, Ca, Fe, As, ar Se. Kita vertus, situacija gali pasidaryti dar labiau komplikauta, kai keli skirtingi jonai klojasi su analite arba celės pralaidumas priklauso nuo izotopo masės.

Masės išskirtis

Indukcinės plazmos masių spektrometrijoje sunkieji izotopai yra mažiau išsklaidomi ir geriau pernešami negu lengvieji. Todėl išmatuotas izotopų signalų santykis visuomet yra iškreipiamas link sunkesniųjų izotopų. Šis fizikinis jautrio priklausomybės nuo masės reiškinys kitaip vadinamas *masės išskirtimi*. Šiluminiu būdu kuriamoje plazmoje jautrio pakitimas masės vienetui paprastai būna tūkstantosios eilės, o IP MS jis yra procentų eilės ir priklauso nuo instrumento parametrų: vakuumo sistemos ir nuo jonų fokusavimo optikos (erdvinio krūvio) ypatybių. Kai jonų pluoštelis susidaro iš lengvų ir sunkių dalelių, lengvieji jonai dėl sąveikos yra išsklaidomi plačiau negu sunkieji, todėl sunkiųjų jonų santykinai daugiau lieka spindulio centre.

Kadangi dideli pagreitinimo potencialai sumažina erdvinio krūvio poveikį, buvo manoma, kad masių išskirtis dvigubo fokusavimo IP MS (greitinimo

potencialas paprastai yra 8 kV - 10 kV) turėtų būti mažesnė negu kvadrupolinių IP MS (greitinimo potencialas siekia tik kelis šimtus V). Tačiau buvo parodyta, kad masės išskirtis dvisektoriniuose IP MS yra mažesnė, bet nedaug skiriasi nuo kvadrupolinių prietaisų [101]. Be to, nešančiųjų dujų srauto padidėjimas labai sustiprina masių išskirtį, tuo tarpu padidinus plazmos dujų srautą stebimas tik silpnas poveikis. Taigi aerozolių nešančiųjų dujų įtaka, dinaminė atomų ir jonų elgsena plazmoje - tai dar keletas parametrų, kurie, atrodo, įtakoja masių išskirtį indukcinės plazmos masių spektrometrijoje.

Kita vertus, izotopai gali būti atrankiai sodrinami ir įpurškimo sistemoje [102]. Tarp plazmos šaltinio ir atskiriančiojo kūgio jonų, atomų ir molekulių srautai yra viršgarsiniai, lengvesnės dalelės turėtų būti labiau nusiurbiamos. Tokiu būdu lengvieji izotopai greičiau palieka centrinį jonų pluoštą. Tai reiškia, kad masės išskirtis įvedimo sistemoje vyrauja tokiu pat būdu kaip ir jonų fokusavimo optikoje.

Žemiau lentelėje iliustracijai yra pateiktos orientacinės masės išskirties vertės masės vienetui kvadrupoliniuose prietaisuose. Tačiau skirtingo tipo masių spektrometrų vertės gali žymiai skirtis, bent jau dėl jonų fokusavimo optikos ir ištraukimo potencialų įvairovės.

1 lentelė. Tipinė masių išskirtis masės vienetui kvadrupoliniuose IP masių spektrometruose.

| Elemento atominis numeris | Masės išskirtis masės vienetui (%) |
|---------------------------|------------------------------------|
| <10 | 10 |
| 10 - 120 | 1 – 5 |
| 120 | < 1 |

Masių išskirties įtaka matuojamiems izotopų signalų santykiams gali būti nustatyta ir pataisyta naudojant gerai žinomos izotopinės sudėties etalonines medžiagas. Pataisai būtini taip vadinami masės išskirties masės vienetui rodikliai reikalingame m/z diapazone. Kalibravimui gali būti naudojamos ir medžiagos su

gamtiniu izotopų paplitimu [103]. Masės išskirčiai įvertinti arba pataisyti naudojamos įvairios matematinės funkcijos [100], tarp jų: tiesinė,

$$R = \frac{R'}{1 + f\Delta m} \quad (32)$$

laipsninė,

$$R = R'(1 + f)^{\Delta m}; \quad (33)$$

eksponentinė,

$$R = R' \exp(f\Delta m) \quad (34)$$

Čia R (R' išmatuotas, R – pataisytas) yra izotopų kiekių santykis, f yra masės išskirties masės vienetai rodiklis, Δm yra izotopų masių skirtumas.

Kaip minėta, izotopų skiedimo metodui būtini bent du to paties elemento izotopai. Todėl nėra galimybės taikyti šį metodą vieno izotopo medžiagų analizei, ir tenka naudoti priedų metodą. Tačiau, nors metodo idėja, kaip aptarta 1.2.3. sk., yra paprasta, ją tiksliai įgyvendinti nėra lengva. Gaunamo kalibravimo grafiko tikslumas priklauso nuo to, kiek tiksliai atkartojami bandinio ir priedų kiekiai ruošiant visus mėginius. Kadangi, stengiantis kuo mažiau pakeisti pradinį bandinį, priedo pridedama mažai, priedo kiekio atkartojimo tikslumas nėra didelis. Todėl šiame darbe (3.2 sk., [98]) buvo peržiūrėtos ir patikslintos metodo lygtys, kad ribotas pakartojamumo tikslumas neatsilieptų metodo charakteristikoms. Kita vertus, priedų metodas automatiškai negarantuoja, kad bandinio sudėties poveikio išvengiama pilnai, nes, iš tikrųjų, visi kalibravimo grafikui matuojami mėginiai savo sudėtimi yra skirtingi. Todėl reikalingas kiekybinis kriterijus koku tikslumu bandinio sudėties poveikio konkrečioje analizėje yra išvengiama. Šiame darbe

parodyta, kad toks kriterijus gali būti iš kalibravimo grafiko gauto ir tiesiogiai bandinyje išmatuoto analizinių signalų verčių atitikimo tikslumas. Kartu parodyta, kad, parinkus tinkamus vidinius etalonus (pvz., selenas arseno analizei), priedų metodas savo tikslumu nenusileidžia izotopų skiedimo metodui.

2. TYRIMŲ METODIKA

Indukciniu būdu kuriamos plazmos masių spektrometrijos principas yra jonizuoti cheminių elementų atomus ir junginių molekules dujų išlydžio plazmoje ir matuoti atitinkamų atominių masių jonų skaičių tokių dujų sraute. Pagrindinę indukcinės plazmos masių spektrometrijai reikalingą įrangą sudaro bandinių apdorojimo, parengimo ir įvedimo į dujų plazmą sistema, plazmos šaltinis ir masių spektrometras. Dažniausiai bandiniai į indukcinio išlydžio plazmą įvedami aerosolinių lašelių pavidale, todėl, jei tiriama medžiaga nėra skystis, ją tenka tirpinti. Plazmoje aerosolio lašeliai garuoja, medžiaga disocijuoja, dalis atominių dalelių yra jonizuojamos ir, patekusios į masių spektrometrą, detektuojamos kaip tam tikros atominės masės, m , ir elektros krūvio, z , dalelės.

Skysčių aerosoliai yra kuriami įvairiais būdais, dažniausiai pneumatiniiais (padidinto slėgio) purkštukais arba ultragarso pagalba. Lašeliai turi būti kuo smulkesni, kad, lėkdami per plazmą, spėtų išgaruoti, ir gaunamas jonų srautas būtų kuo stabilesnis.

Masių, tiksliau masių ir elektros krūvių santykių, m/z , analizė masių spektrometruose atliekama naudojant įvairius techninius principus. Dažniausiai jonai atskiriami magnetiniais ir elektriniais laukais. Didžiausia skiriamoji geba šiuo metu pasiekama magnetinio lauko masių spektrometrais. Šiame darbe matavimai buvo atlikti didelės skiriamosios gebos dvigubo fokusavimo (su magnetiniu ir elektriniu sektoriais) masių spektrometru Element2 (FinniganMAT, Bremenas, Vokietija). Pagrindinės šio prietaiso gamintojų nurodomos techninės charakteristikos yra pateiktos 2 lentelėje. Element2 gali dirbti trejopa skyra – maža, vidutine ir didžiausia. Matuojamųjų atominių masių diapazonas yra nuo 5 iki 260 atominių masės vienetų. Bendras prietaiso vaizdas yra parodytas 6 pav.



6 pav. Indukcinės plazmos masių spektrometras Element2 ir (dešinėje) skystų bandinių įvedimo sistema.

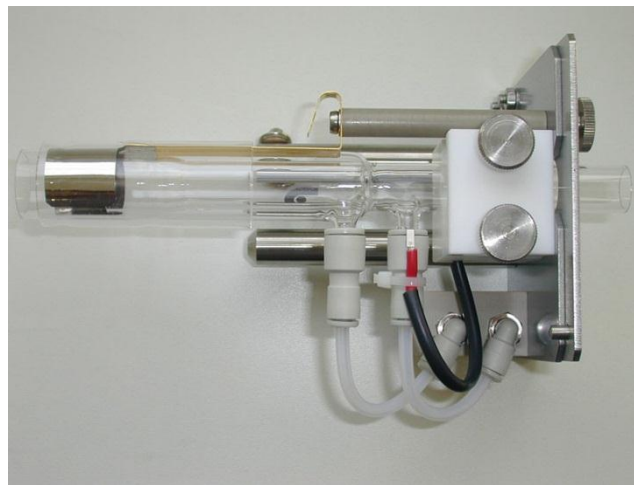
Aukštadažnio elektromagnetinio lauko galia, kuri perduodama Element2 spektrometro indukcinės plazmos išlydžiui, gali būti keičiama. Tokiu būdu reguliuojama plazmos temperatūra ir medžiagų disociacijos bei jonizacijos laipsnis. Iš plazmos ištraukti ir magnetiniu bei elektriniu laukais atskirti tam tikro masės ir krūvio santykio, m/z , jonai išmuša iš detektoriaus elektronus, kurie registruojami antrinių elektronų daugintuvu.

2 lentelė. Indukcinės plazmos masių spektrometro Element2 parametrai.

| Charakteristika | Vertės |
|---|---|
| Matuojamų masių sritis | 5 – 260 Daltonų |
| Jautris | $> 10^9 \text{ imp} \cdot \text{s}^{-1} / (\mu\text{g/g}) \text{ In}$ |
| Tamsinis triukšmas | 0,2 imp/s |
| Dinaminis diapazonas | 10^9 , tiesinis |
| Masių skyros geba | 300, 4000, 10 000 |
| Aptikimo ribos | 10^{-15} g/g |
| Signalų stabilumas (santykinis nuokrypis) | $< 2\%$ (1 val. ribose) |
| Oksidacijos laipsnis | $< 0,002 \text{ BaO}^+/\text{Ba}^+$ |
| Dvigubos jonizacijos laipsnis, $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$ | $< 0,03$ |
| Darbinė dujos | Argonas, $< 20 \text{ l/min}$ |
| Plazmos šaltinio elektromagnetinio lauko dažnis | 27,12 MHz |
| Plazmos šaltinio maitinimo galingumas | $< 1,5 \text{ kW}$ |

Bandinio įvedimo sistema ir plazmos degiklis

Mėginys (dujos arba skystis) yra betarpiškai įvedamas į purkštuką, kuriame yra pagaminamas argono ir mėginio aerosolis. Toliau argono dujų srautas aerosolį nuneša į purškimo kamerą, kurioje yra pašalinami dideli lašeliai. Likęs aerosolis yra nunešamas į plazmos degiklį. Pastarasis susideda iš dviejų kvarcinių vamzdelių, kiekviename iš jų teka argono srautai. Vidiniame vamzdelyje argonas atlieka mėginio nešėjo vaidmenį, o išoriniame – kaip šaldančios dujos.

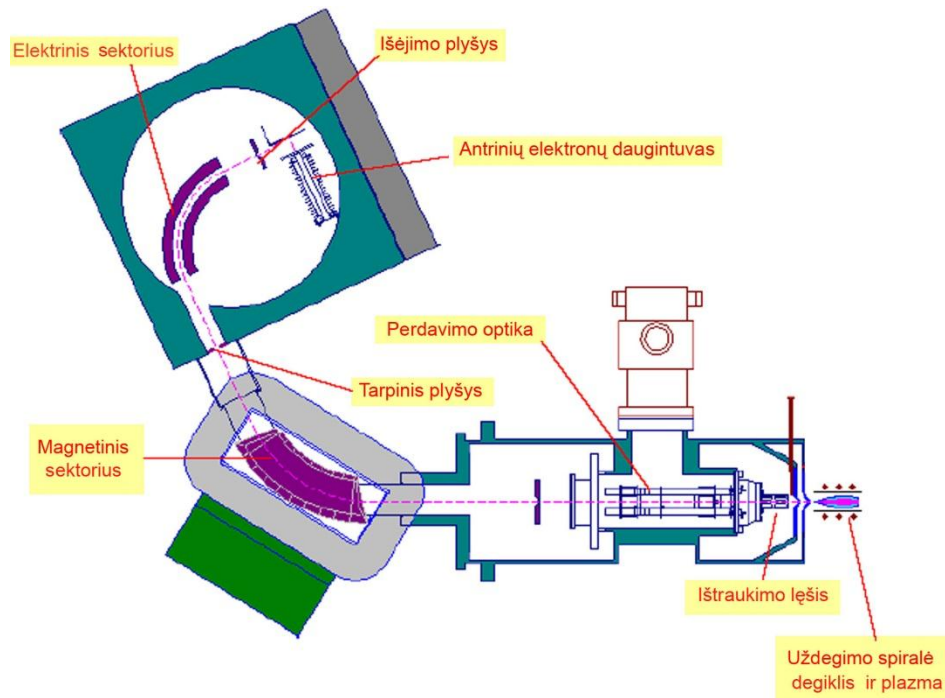


7 pav. Plazmos degiklis.

Plazmos degiklio galas yra viduryje spiralės, sujungtos su AD elektromagnetinių bangų (27,12 MHz) generatoriumi. Degiklyje pirmine kibirkštimi sukuriama pradinė jonizacija, kuri toliau palaikoma aukštadažniu 0,8 kW – 1,5 kW galios elektromagnetiniu lauku. Aukštadažnio išlydžio plazmos temperatūra yra apie 8000 K.

Gautas argono ir mėginio aerosolis yra įpurškiamas į plazmą ašies kryptimi. Nešami per plazmą aerosolio lašeliai išgaruoja, medžiaga disocijuoja ir jonizuojama. Siekiant apsaugoti degiklį nuo perkaitimo, išoriniu vamzdeliu teka šaldančiosios dujos, kurių srautas (14 l min^{-1}) yra daug didesnis lyginant su mėginį nešančiu dujų srautu (apie 1 l min^{-1}). Dujos atšaldo vidinio vamzdelio

sienieles ir nukreipia plazmą link specialiai sukurtų kūgių, kurie taip pat aušinami (vandeniu), centro. Kūgių viršūnėse yra skylutės, per kurias medžiaga patenka į masių spektrometrą.



8 pav. Principinė magnetinio ir elektrinio sektorių didelės skiriamosios gebos masių spektrometro Element2 schema.

Jonų fokusavimas

Jonai (kaip ir elektronai, fotonai ir visokių rūšių dujų molekulės) į masių spektrometrą patenka praėję pro bandinio ir separatoriaus kūgius. Tarp šių kūgių neutralios dalelės yra ištraukiamos siurbliu, o jonizuotos dalelės patenka į perdavimo optiką. Ten yra suformuojamas jonų spindulys ir nukreipiamas į magnetinį lauką. Magnetiniame lauke, nuo pradinio iki tarpinio plyšio, jonai, priklausomai nuo jų krūvio, masės ir energijos (tiksliau, impulso mv) yra fokusuojami skirtingais judėjimo kampais. Toliau jonai patenka į elektrinį sektorį, jame jie yra fokusuojami nuo tarpinio plyšio iki išėjimo plyšio. Elektrinis laukas jonus išsklaido pagal jų krūvius ir energijas ($1/2 mv^2$). Sklaida pagal

energijas magnetiniame ir elektriniame lauke (dvigubas fokusavimas) yra priešingų krypčių ir trajektorijos priklausomybė nuo dalelių energijos gali būti panaikinama. Tada lieka tik sklaida pagal m/z . Tai ir yra dviejų laukų fokusavimo masių spektrometro principas.

Element2 yra vienkanalis (vieno detektoriaus) spektrometras. Masės yra skenuojamos valdant jonų srautą. Jonus valdyti galima tiksliai keičiant magnetinį arba elektrinį laukus, arba abu laukus iš karto. Yra padaryti trys skenavimo būdai: magnetinis, elektrinis ir sinchroninis skenavimas abiem laukais kartu. Kiekvienas būdas turi savų privalumų ir trūkumų.

Skenuojant magnetiniu lauku pagreitinimo ir elektrinio skenavimo įtampas yra pastovios. Taip patogiu peržvelgti platų, vientisą masių spektrą. Skenavimo magnetiniu lauku trūkumas yra tas, jog atliekant naują matavimo ciklą, magnetinio lauko nustatymo laikas jau turi būti įskaičiuojamas. Po kiekvieno matavimo magnetas turi atsistatyti į pradinę būseną. Tai daug lėtesnis matavimo būdas lyginant su elektriniu skenavimo būdu.

Skenuojant elektriniu lauku, magnetas suderinamas pradinei masei. Padavus pilną pagreitinimo įtampą, skenuojama ją mažinant. Maksimalus skenavimo elektriniu lauku masių skalėje plotis yra 30% nuo pradinės masės. Pvz., pasirinkę pradinę masę 100 Daltonų elektriniu lauku galėtume pamatuoti iki 130 Daltonų.

Elektrinis skenavimas turi du pagrindinius privalumus:

1. Elektrinis skenavimas gali labai greitai kartoti matavimą pasirinktame masių ruože;
2. Galima matuoti tik tuos ruožus iš viso spektro, kurie mus domina. Kurie nedomina, tiesiog yra praleidžiami. Taip maksimaliai sutaupomas matavimo mus dominančiame matavimo ruože laikas.

Elektrinio skenavimo trūkumas tas, jog matavimo ribos yra fiksuotos. Norint peršokti toliau negu leidžia elektrinis laukas, jau reikia keisti ir magnetinį lauką, o tai jau nebūtų greitas matavimas.

Masės skyros geba ir jautris

Masių spektrometro skyros geba yra apibrėžiama kaip matuojamosios atominės masės, m , santykis su mažiausiu išskiriamu masių intervalu, Δm ,

$$S_g = \frac{m}{\Delta m}. \quad (35)$$

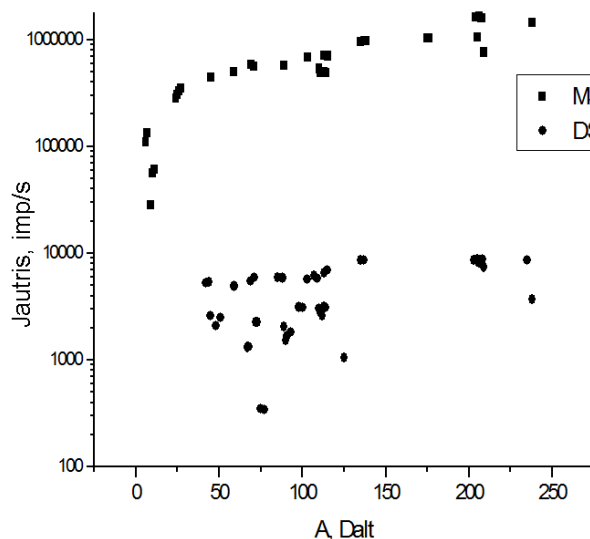
Mažiausias išskiriamas atominių masių intervalas, Δm , yra toks atstumas tarp dviejų gretimų smailių, kai signalo vertė slėnyje tarp tų smailių sudaro 10% nuo smailės vertės. Dažnai Δm apibrėžiamas ir kaip smailės plotis ties 5% smailės aukščio. Element 2 yra numatyta galimybė dirbti trijose skyrose: mažojoje ($S_g=300$), vidutinėje (4000) ir didžiausiojoje (10 000). Realios skyrų vertės priklauso nuo atominės masės.

Kita svarbi spektrometro, kaip analizinės sistemos, charakteristika yra jo jautris, t.y. signalas, atitinkantis vieną koncentracijos vieneta,

$$J = \frac{I - I_0}{C \cdot d}, \quad (36)$$

čia I yra signalo dydis, matuojamas impulsų skaičiumi per sekundę, C yra analizės koncentracija, I_0 yra atitinkamas foninis (tuščiojo bandinio) signalas, o d yra matuojamojo izotopo dalis bendrojoje elemento koncentracijoje. Paprastai jautris suprantamas kaip išvestinė, bet indukcinės plazmos masių spektrometrijoje signalas plačiame koncentracijų intervale tiesiškai priklauso nuo koncentracijos (žr. žemiau), todėl išvestinė (36) lygtyje tiesiog pakeista santykiu. Aišku, jautris priklauso nuo bandinio įvedimo į plazmą intensyvumo, atomizacijos ir jonizacijos plazmoje laipsnio, susidariusių jonų panaudojimo signalui sukurti ir detektavimo

sistemos efektyvumą. Jautris sunkiesiems elementams mažiausioje skyroje yra apie 10^6 impulsų per sekundę vienam ng/g medžiagos, bet žymiai sumažėja lengviems elementams (keletą kartų). Skyros geba yra didinama siaurinant plyšius masių išskyrimo sistemoje, todėl, pereinant prie didesnės skyros, prietaiso jautris sumažėja. Jautris sumažėja maždaug eile, pereinant nuo mažiausios skyros prie vidutiniosios, ir dar eile – nuo vidutiniosios prie didžiausios skyros. Jautrio skirtingiems elementams nuokrypiai nuo bendrosios priklausomybės dažniausiai telpa vienos dydžio eilės ribose.



9 pav. Element2 jautris mažiausioje (MS) ir didžiausioje (DS) skyros gebose [104].

9 pav. pateikti jautrio duomenys [104] atitinka vidutinį signalą smailės plotyje. Signalo smailės pločiui įvertinti konkrečioje skyroje gali būti naudojamas (8) sąryšis. Kad signalo forma ir integralusis jo intensyvumas būtų registruojami pakankamai tiksliai, smailės ribose matavimus reikia atlikti pakankamai dideliame masių verčių skaičiui. Element2 techninėje dokumentacijoje rekomenduojama mažiausioje skyroje matavimus atlikti 10 skirtingų masių verčių vienos detektuojamos masės signalo ribose, vidutinėje skyroje – 20, ir didžiausioje skyroje 30 masių verčių. Kaip matyti iš 9 pav., mažiausioje skyroje, kur matuota

nedaug elementų, jautrio priklausomybė nuo masės gana monotoniška, tačiau didesnėje skyroje, kur matuota daug elementų, paprastos priklausomybės nėra. Rutininei analizei, kai vieno elemento matavimų trukmė yra sekundės eilės, elementų aptikimo ribos dažnai yra 10^{-12} masės dalių koncentracijų diapazone. Optimaliausiais atvejais su stabilia bandinių įvedimo sistema pasiekama aptikimo riba iki 10^{-15} masės dalių.

Dėl prietaiso mažesnio jautrio bei didelio tuščiojo bandinio signalo lengvųjų elementų aptikimo ribos yra viena - dviem dydžio eilėmis prastesnės negu sunkiųjų. Indukcinėje plazmoje sukuriamas jonų signalas paprastai plačiame koncentracijų intervale tiesiškai priklauso nuo koncentracijos. Maksimalų signalą – iki 10^9 impulsų per sekundę – riboja detektoriaus (elektronų daugintuvo) galimybės. Detektorius gali dirbti skaitmeninėje arba analoginėje modose. Matavimai iki $5 \cdot 10^6$ imp s^{-1} paprastai yra atliekami skaičiuojant pavienius impulsus, o didesnius signalus tenka integruoti – matuoti kaip elektros srovę. Matavimų abiem būdais rezultatus prietaisas tolygiai sujungia, laiduodamas kiek daugiau nei 9 dydžio eilių signalo matavimo dinaminį diapazoną.

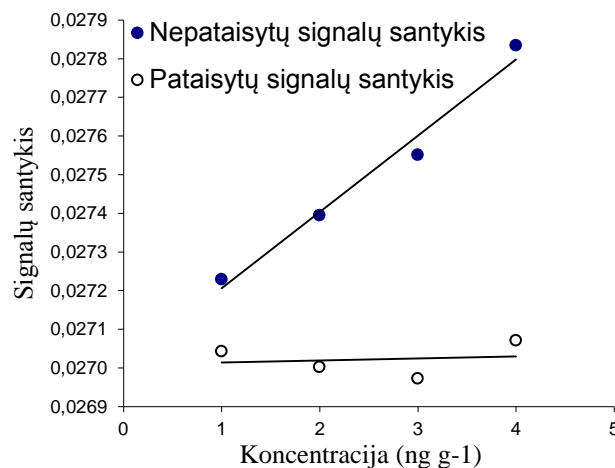
Detektoriaus neveikos trukmė

Dažniausiai detektoriais IP MS yra naudojami elektronų daugintuvui, ir dažnai skaičiavimo modeje. Kai matuojamieji impulsai dažni (daugiau nei 10^6 impulsų per sekundę) dėl detektoriaus neveikos trukmės dalis impulsų užsikloja vienas ant kito, ir registruojamų impulsų skaičius yra mažesnis negu iš tikrųjų detektorių pasiekusių dalelių skaičius. Tai pasidaro ypač svarbu, jei signalai labai skiriasi savo dydžiu, ir iškreipiamas tik vienas iš jų, stipresnysis. Tinkamai skaičiavimo statistikai ir silpnesniojo izotopo signalo intensyvumas turėtų būti pakankamas, bet tada izotopo, kurio yra daug, signalas gali būti paveiktas detektoriaus neveikos efekto. Tokiu atveju turėtume apskaičiuoti detektoriaus neveikos trukmę, t , ir pastarojo signalo intensyvumą atitinkamai pataisyti, pvz. [100]:

$$I = \frac{I'(imp/s)}{1 - I'(imp/s)t(s)} \quad (37)$$

kur I' yra išmatuotasis signalas, I – pataisytasis signalas.

Detektoriaus neveikos trukmei nustatyti dažniausiai izotopų signalų santykiai matuojami įvairiose koncentracijose. Tada (37) lygtyje yra taikomos įvairios neveikos trukmės ir taip randama tinkama trukmė, kurią įskaičius, pataisytasis izotopų signalų santykis nebesikeičia keičiant koncentraciją. Toks pavyzdys prietaiso Element2 detektoriaus neveikos trukmei nustatyti yra pateiktas 10 pav. Pritaikę (37) lygtį, gavome, kad pagal išmatuotus duomenis Element2 detektoriaus neveikos trukmė yra 13,5 ns.



10 pav. Detektoriaus neveikos trukmės nustatymo grafikas (signalų santykiui gauti buvo matuojami švino ²⁰⁴Pb ir ²⁰⁸Pb izotopai).

Bandinių paruošimas

Cheminėje laboratorijoje bandinius skiedžiame su ultra švriu vandeniu pagamintu dejonizatoriaus (Barnstead/Thermolyne Co. (Dubuque, USA)). Kalibravimui dažniausiai buvo naudojama ICP Multi-Element Standart Solution VI CertiPUR etaloninė medžiaga (Merck, Darmstadt, Vokietija; koncentracijų verčių $k=2$ paklaida ne didesnė nei 5%). Mėginiai stabilizuojami azoto rūgštimi (Suprapur[®], 65,3% Merck), jos pridedant į tirpalus iki 2%. Jei reikėdavo vidinio

etalono, juo dažniausiai buvo naudojamas Tm, kurio į bandinius buvo pridedama 10 ng g^{-1} . Tačiau vidinio etalono parinkimas priklausė nuo konkretaus uždavinio. Visi laboratorijos indai (PE buteliukai, įvairūs vamzdeliai, pipečių antgaliukai ir t.t.) prieš naudojant buvo plaunami trim etapais, kurių kiekviename užtrukdavo po 24 valandas: pirmame etape indai plaunami 10% azoto rūgšties tirpalu, antrame - 5 procentų tirpalu ir trečiame - skalaujami švariame dejonizuotame vandenyje. Po to indai džiovinami 10 klasės švarumo džiovinimo spintoje.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Santykinų kitimų vienos bandinių klasės ribose matavimai. Taikymai bandinių klasifikacijai.

Bandinio sudėties įtaka analizinių matavimų rezultatams priklauso tiek nuo bandinių sudėties, tiek nuo konkretaus analizės metodo. Sudėtis bus tuo vienodesnė, kuo siauresnė bandinių klasė. Sakysime, natūralios kilmės bandiniai žymiu laipsniu atspindi dirvožemio sudėtį. Kartu tai plačiai žmonijos veiklos sričiai, apimančiai aplinkos ir sveikatos apsaugą, mitybą, žemės ūkio, maisto ir pašarų technologijas, svarbi bandinių klasė, atspindinti ir technologijų poveikį. Dažnai tokių bandinių cheminė analizė atliekama norint vienaip ar kitaip juos sugrupuoti arba patikrinti ar žaliava arba produktas yra tinkami kažkokiam konkrečiam tikslui (atitinka tam tikras teisingas arba technines sąlygas). Priklausomai nuo sprendžiamo uždavinio reikalavimai analizės rezultatui skiriasi.

Šiame skyriuje pateikiami didelio skaičiaus vynu bandinių masių spektrometrinės analizės išorinio kalibravimo metodu rezultatai, kuriais siekiama išsiaiškinti kiek svarbi yra bandinio sudėties įtaka tiek pačioms nustatytosioms analičių koncentracijų vertėms, tiek bandinių klasifikavimo pagal jų kilmę galimybei. Vynų elementinei analizei taikomi įvairūs analizės metodai [105], tame tarpe naujausi, vis plačiau taikant ir masių spektrometriją. Tačiau ypač tyrimai suaktyvėjo pastarąjį dešimtmetį, pradėjus elementinės analizės rezultatus taikyti vynu kilmės šaliai ar geografiniam regionui nustatyti. Toliau pateikiama trumpa tam uždaviniui spręsti skirtų metodų apžvalga, šiame tyrime matuotų bandinių ypatybės, analičių koncentracijų matavimo ir bandinių klasifikavimo pagal jų kilmę rezultatai ir aptariama bendros bandinių sudėties įtaka jiems.

Pirmi sėkmingi bandymai nustatyti bandinio kilmės šalį ar regioną pagal elementinės analizės rezultatus minimi dar 1979 m. Bet tuo metu buvo apsiribojama nedaugeliu, palyginti didelėse koncentracijose sutinkamų elementų:

Rb, Mn, K, Li, Mg, Ca, Na, Fe ir Sr. Atsiradus indukcinės plazmos šaltiniui, žymiai palengvėjo mikroelementų ir ultra-mikroelementų matavimai. Naudojant tokių matavimo rezultatus, buvo tikimasi geresnių rezultatų nustatant vynu kilmę ar net užtikrinant vyno autentiškumą [106]. Kita vertus, paaiškėjo, kad paprastos priklausomybės tarp elemento koncentracijos vyne ir dirvožemyje neegzistuoja, procesai tarp dirvožemio ir augalo (vynuogė) yra sudėtingi. Aptiktų elementų kiekis priklauso ir nuo vietinių tradicijų ir poveikių tiek auginant vynuoges, tiek vynu gamyboje. Daugiau ar mažiau išsamūs tyrimai, daugiausia siekiant rūšiuoti vietinius vynus buvo atlikti įvairiose šalyse: Kanadoje [107], Čekijoje [108], Vokietijoje [109], Italijoje [110], Portugalijoje [106], Ispanijoje [111].

3.1.1. Tyrimų metodika ir bandinių paruošimas.

Vynų bandiniai buvo iš vietinės rinkos. Iš viso 103 skirtingi vynai iš septynių valstybių buvo pasirinkti matavimams (šalis ir, skliausteliuose, vynu tipų iš jos skaičius): Bulgarijos (5), Čilės (5), Prancūzijos (6), Vengrijos (7), Italijos (6), Ispanijos (9), JAV (Kalifornija) (5); antrame etape vynai iš Čilės (20), Prancūzijos (20) ir Ispanijos (20). Dauguma vynu buvo raudonieji ir sausieji, tik keletas vynu buvo baltieji (po vieną bandinį iš Kalifornijos, Prancūzijos, Vengrijos, Italijos ir Ispanijos). Dauguma vynu buvo pagaminti 1996-2003 metais, alkoholio koncentracija juose buvo nuo 11% iki 19%, cukraus kiekis nuo 5 g dm^{-3} iki 50 g dm^{-3} . Vynai buvo perpilti į švarius PE buteliukus. Matavimams vynai buvo skiedžiami ultra švriu vandeniu santykiu 1:4 mikroelementų nustatymui ir 1:30 elementų su didelėmis koncentracijom matavimui ir bandinio sudėties poveikio patikrinimui. Kalibravimui buvo naudojamas daugiaelementinis Merck VI etaloninis tirpalas. Bandinio sudėties ir signalo kritimo laike poveikiams sumažinti buvo naudojamas vidinis etalonas. Tam tikslui buvo patikrinti Be, In, Rh, Sc ir Tm. Kadangi panašus poveikis buvo stebimas visiems vidiniams etalonams, buvo pasirinktas Tm. Jis ir buvo naudojamas visuose matavimuose. 10 ng g^{-1} Tm buvo įvedama į bandinius ir kalibravimo tirpalus.

Pagrindinės prietaiso ir įvedimos sistemos charakteristikos buvo panašios kaip nurodyta 2 lentelėje. Kai kurios specialios metodikos charakteristikos prietaisui yra pateiktos 3 lentelėje žemiau.

3 lentelė. Matavimo prietaiso charakteristikos vynu tyrimams.

| | |
|--------------------------------------|---|
| Purkštukas, bandinio paėmimo greitis | Koncentrinis, 1 ml/min (peristaltinis siurblys) |
| Vidinis etalonas | Tm |
| Plovimo laikas | 3 min |
| Bandinio paėmimo trukmė | 1 min |
| Matuojami elementai: | |
| Maža skyra (300) | B, Be, Li, Pb, Rb, Sr, Tl, U |
| Vidutinė skyra (4000) | Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, U, V, Zn |
| Didžiausia skyra (10000) | As, Ba, K, Mn, Na, Rb, Sr |

Kaip minėta anksčiau, kad neužsikimštų įvedimo sistema ir sumažėtų bandinio sudėties poveikis, vynai prieš matavimus buvo skiedžiami. Analizinio signalo stabilumo kontrolei etaloninis tirpalas buvo matuojamas prieš ir po bandinių serijos matavimo. Elementų matavimai buvo kartojami bent porą kartų skirtingomis sąlygomis: bandiniai su skirtingu praskiedimo laipsniu, skirtingose masių spektrometro skiriamosiose gebose, skirtingi elemento izotopai. Analizinio signalo pakartojamumas buvo ne blogesnis nei (2-5)%.

3.1.2. Matavimų rezultatai.

Buvo išmatuotos 23 elementų (Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Ba, Tl, U) koncentracijos 103 vynuose iš septynių šalių. Matavimų rezultatai tarp skirtingų skiriamųjų gebų, skirtingų izotopų ir bandinių skiedimų sutapo maždaug 5% tikslumu, dažniausiai 2% tikslumu. Tuščiojo bandinio signalai daugumoje atvejų nesiekė 1% matuojamojo signalo

vertės, bet kai kuriais atvejais (Be, Ga, Tl) pasiekdavo apie 20%. Vertinant bendrąją neapibrėžtį, reikia įskaityti visus neapibrėžties šaltinius: ruošiant bandinius ir etalonines medžiagas, bandinio įvedimo sistemoje, matavimuose ir duomenų analizėje [112]. Tarp jų, įskaičius skiedimus, skiediklio švarumą, svėrimą, išvalymą, signalo nestabilumą laike, matricos poveikį, etaloninės medžiagos neapibrėžtis ir tuščiojo bandinio signalo įtaką, bendra neapibrėžtis priklauso nuo matuojamo elemento ir koncentracijų diapazono. Pagal vertinimus, dažniausiai ji neviršija 7% ($k=2$), bet kai kuriems elementams, pvz. Tl (dėl signalo neatsikartojamumo ir tuščiojo bandinio), Cu, Zn (dėl bandinio sudėties poveikio) matavimų paklaida siekė 10%, ar net 15% (Tl). Nors, kaip minėta, bandinio sudėties įtaka kartais buvo gana ryški (Cu, Zn) ji ne visiems elementams galėjo būti įvertinta pakankamai tiksliai, kadangi, siekiant nemažinti matuojamų analizių skaičiaus, skiedimų diapazonas negalėjo būti platus.

4 lentelė. Išmatuotų elementų koncentracijų diapazonas vynuose (ng g^{-1}).

| Elementas | Min. | Maks. | maks/min | Elementas | Min. | Maks. | maks/min |
|-----------|-------------------|-------------------|----------|-----------|-------------------|-------------------|----------|
| Al | 264.74 | $5.62 \cdot 10^3$ | 21.24 | Mg | $2.93 \cdot 10^4$ | $1.53 \cdot 10^5$ | 5.22 |
| As | 5.20 | 105.61 | 20.31 | Mn | 308.85 | $3.60 \cdot 10^3$ | 11.67 |
| B | $3.39 \cdot 10^3$ | $1.49 \cdot 10^4$ | 4.41 | Na | 940.23 | $7.06 \cdot 10^4$ | 75.12 |
| Ba | 41.90 | 443.02 | 10.57 | Ni | 12.54 | 54.80 | 4.37 |
| Be | 0.16 | 6.23 | 40.08 | Pb | 6.42 | 165.50 | 25.77 |
| Ca | $5.37 \cdot 10^4$ | $1.34 \cdot 10^5$ | 2.49 | Rb | 184.92 | $4.85 \cdot 10^3$ | 26.24 |
| Co | 1.32 | 9.79 | 7.40 | Se | 0.89 | 16.58 | 18.60 |
| Cr | 9.02 | 77.31 | 8.57 | Sr | 330.67 | $2.23 \cdot 10^3$ | 6.75 |
| Cu | 10.67 | 520.20 | 48.77 | Tl | 0.04 | 1.10 | 26.29 |
| Fe | 730.95 | $8.78 \cdot 10^3$ | 12.01 | U | 0.20 | 3.11 | 15.93 |
| Ga | 0.08 | 0.97 | 12.35 | V | 5.01 | 377.22 | 75.30 |
| K | $1.35 \cdot 10^4$ | $6.87 \cdot 10^5$ | 51.08 | Zn | 125.37 | $2.18 \cdot 10^3$ | 17.39 |
| Li | 3.79 | 286.72 | 75.70 | | | | |

Išmatuotų koncentracijų ribos, tiek absoliučiais, tiek ir santykiniais vienetais, yra pateiktos 4 lentelėje. Kaip matyti, kai kurių elementų koncentracijos matuotuose bandiniuose siekia net $10^{-3} - 10^{-5}$ masės dalių (K, Na, Ca). Kaip tik tai lengvai jonizuojami elementai, ir jų buvimas, tikėtina, gali atsiliepti procesams

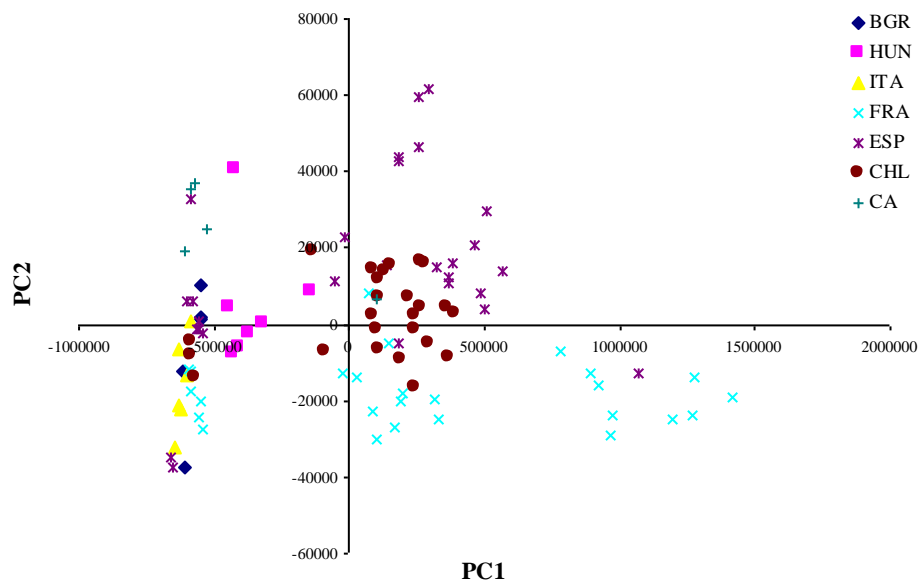
plazmos šaltinyje ir jos savybėms. Priminsime, kad žymi yra ir anglies koncentracija (iš etilo spirito ir angliavandenių), apie 4%. Detaliau šie klausimai nagrinėjami 3.3 ir 3.4 šio darbo skyriuose. Problemą pagilina tai, kad paveikiųjų elementų koncentracijos varijuoja labai plačiose ribose – parinkti bandinio sudėties etalonines medžiagas išoriniam kalibravimui praktiškai nėra įmanoma. Tikėtina, kad labiau susiaurinus bandinių klasę, koncentracijų dispersija sumažėtų. Todėl svarbu suprasti ar yra įmanoma detaliau klasifikuoti nežinomus bandinius. Tai ir savaime svarbus uždavinys, pavyzdžiui, bandinių kilmei nustatyti. Toliau ir aptarsime bandinių klasifikavimo rezultatus, kokius ir kodėl matavimų duomenų apdorojimo metodus tenka rinktis.

3.1.3. Bandinių klasifikavimas

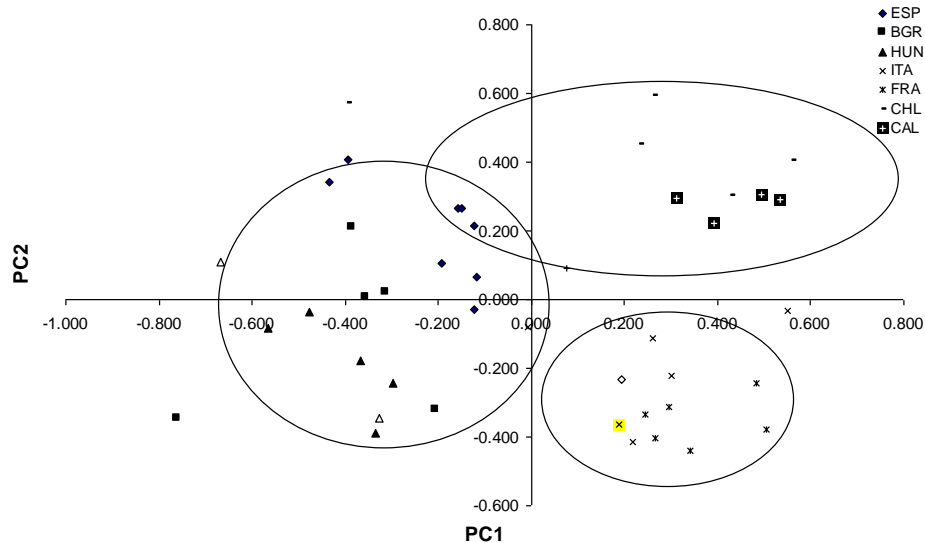
Kai objektą aprašančių požymių (mūsų atveju, matuojamųjų elementų) yra daug, išskirti charakteringiausius požymius yra sunku. Charakteringa, kad tam tikrų elementų grupių koncentracijos keičiasi kartu. Analizės duomenims klasifikuoti tenka taikyti matematinius būdingiausių požymių atpažinimo ir požymių skaičiaus sumažinimo būdus. Šiame darbe buvo sistemingai taikoma standartinė pagrindinių komponentų analizė (PCA). Tai būdas panašumams atvaizduoti ir duomenų kiekiui sumažinti iki kelių (dažniausiai, dviejų – trijų) pagrindinių komponentų. Šiuo metodu yra sudaromi nauji kintamieji, kurie yra gaunami kaip geriausia kombinacija iš visų galimų pirminių kintamųjų kombinacijų. Tuo pačiu toks chemometrinis būdas įgalina pažiūrėti kuo bandiniai yra skirtingi ir kuris kintamasis daro didžiausią įtaką tam skirtumui. Metodui taikyti buvo naudojama *UNSCRAMBLE* programinė įranga. Siekiant išvengti pernelyg didelio didelių santykinių nukrypimų svorio klasifikavime pirminiai duomenys buvo imami koncentracijų logaritmų pavidale.

Sėkmingai bandinių klasifikacijai reikia, kad bandinius aprašančių parametrų pokyčiai tarp grupių būtų didesni, nei grupės viduje. Reali situacija kiekvienam

elementui ir regionui yra skirtinga. Atrodytų, kad jai aprašyti verta imti kuo daugiau elementų. 11 pav. tai ir bandyta padaryti, paimtos visos vynu grupės ir bandoma atskirti jas pagal du pagrindinius komponentus gautus iš duomenų visiems išmatuotiems elementams. Kaip matyti iš 11 pav., bandymas nebuvo sėkmingas. Iš tikrųjų, parametras pagal kurį bandinių klasės neatsiskiria, kartu yra ir argumentas priskirti juos tai pačiai klasei. Taigi klasifikavimui reikia naudoti tik duomenis tokiems parametrams, kurie atspindi mus dominančių klasių skirtumus. Todėl, kaip patvirtino praktika, prieš pagrindinių komponentų analizę reikia atrinkti tuos elementus, kurie dominančioms klasėms yra informatyvūs. Informatyviems parametrams (elementams) surasti buvo naudojama Anova (Analysis of Variances) programinė įranga, kuri leidžia nustatyti ar parametro verčių skirtumas skirtingoms grupėms arba klasėms yra statistiškai žymus lyginant su to paties parametro verčių sklaida pačių klasių ribose. Šitaip išanalizavus kiekvieno parametro informatyvumą mus dominančių klasių atžvilgiu, analizuotinių parametru skaičius žymiai sumažėja.

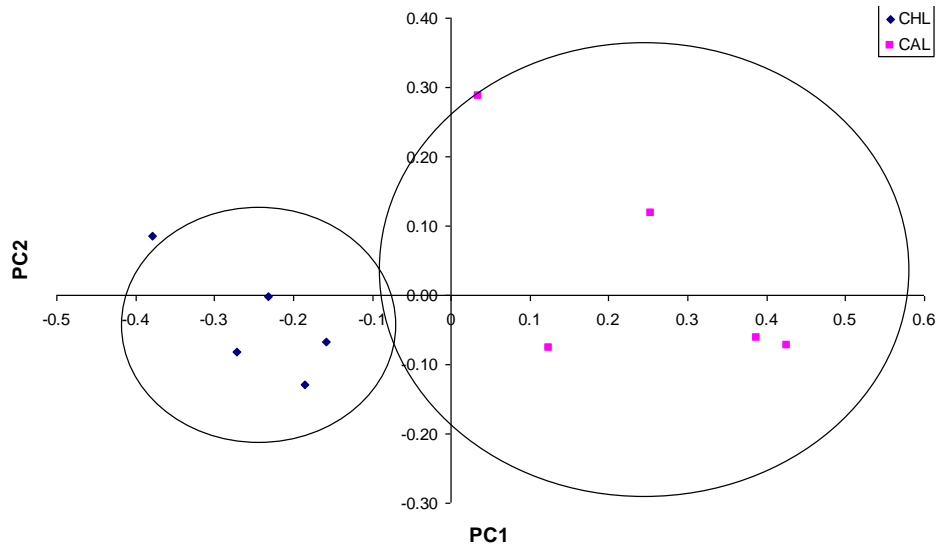


11 pav. Pagrindinių komponentų diagrama, į kurią įtraukti visi matuoti elementai.



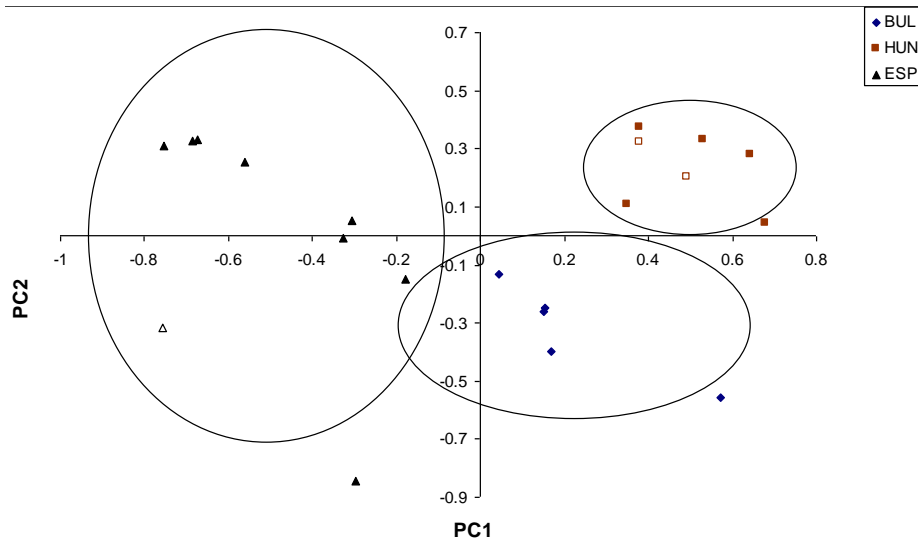
12 pav. Vynų iš septynių šalių klasifikavimas pagal išmatuotas Rb, Sr ir Zn koncentracijas. Paaškinamas pokytis: 53% (PC1) ir 34% (PC2). Absoliuti elementų įtaka pagrindiniams komponentams: Rb ir Zn nuo 0,5 iki 0,8, o Sr 0,04 ir 0,26.

12 pav. yra parodyta vynų duomenų sklaida, klasifikuojant pagal Rb, Sr ir Zn. Šiems elementams F faktorius (F -testu atliekamos dviejų imčių dispersinės analizės), kuris buvo skaičiuotas visoms šalims, yra didžiausias – apie $F > 8 F_{krit}$. Galima lengvai išskirti tokias grupes: vynai iš Bulgarijos, Vengrijos ir Ispanijos, vynai iš Prancūzijos ir Italijos ir trečia grupė - Čilė ir Kalifornija. Detalesnis bandinių klasifikavimas pagal šių elementų koncentracijas nėra įmanomas. Todėl buvo atliekama nauja Anova analizė visiems elementams kiekvienai grupei atskirai, siekiant nustatyti tuos elementus (bendrai imant, šie elementai skirsis nuo tų, kuriuos aptikome pirmame žingsnyje), kurie turi didžiausią F faktorių grupėje. Sakysime, kaip perspektyviausi Čilės ir Kalifornijos vynų atskyrimui, buvo rasti elementai Cr, Mg ir Sr ($F/F_{krit} > 2,2$). Atitinkamas klasifikavimo rezultatas parodytas 13 pav.

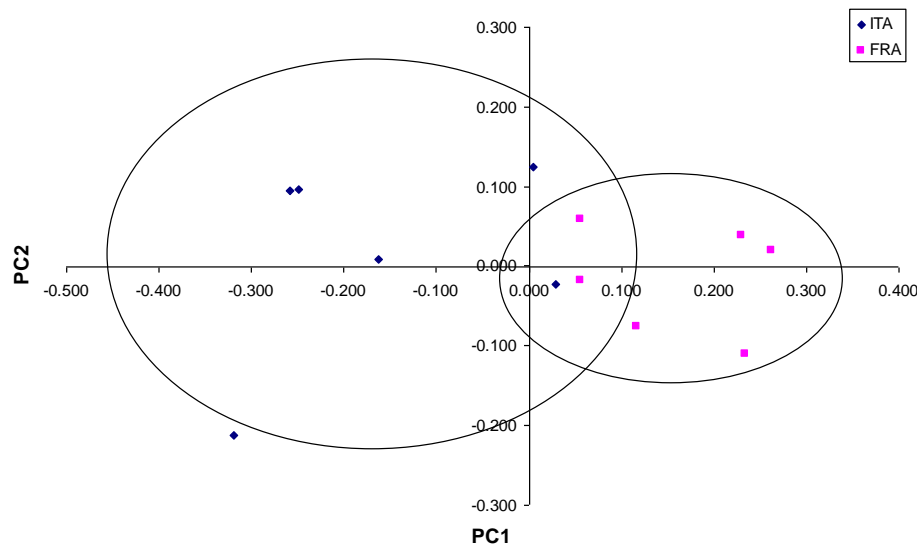


13 pav. Čilės ir Kalifornijos vynu išskyrimas (Cr, Mg, Sr). Paaiškinta sklaida: 83% (PC1) ir 16% (PC2).

Taigi minėtų dviejų grupių (CHL-CAL) bandinių atskyrimui pakako vieno pagrindinio komponento, PC1. Kitą grupę, kurią sudaro Bulgarija, Vengrija ir Ispanija, galima nagrinėti kaip tris nepriklausomas poras (BGR-HUN, BGR-ESP, HUN-ESP), bet galima klasifikuoti pagal atskiras šalis ir iš karto. Tokio tiesioginio klasifikavimo pavyzdys (iš Al, Ca, Cr, Fe, K, Li, Mn, Na, Rb, Sr koncentracijų) yra pateiktas 14 pav. ($F/F_{krit} = 1,5$). Bulgarijos ir Vengrijos vynus galima lengvai atskirti pagal Cr, K, Rb ir Sr, o Italijos nuo Prancūzijos - pagal Ca, K ir Sr ($F/F_{krit} = 1,3$). Tokiu būdu, kiekvienam klasifikacijos žingsniui galima naudoti geriausią tame žingsnyje išskyrimą laiduojančius elementus.



14 pav. Ispanijos, Bulgarijos ir Vengrijos vynu išskyrimas pagal Al, Ca, Cr, Fe, K, Li, Mn, Na, Rb, Sr ($F/F_{krit} > 1,5$). Paaiškinama sklaida: 48% (PC1) ir 23% (PC2).



15 pav. Italijos ir Prancūzijos vynu išskyrimas pagal Ca, K ir Sr ($F/F_{krit} > 1,3$).

Pagrindinių komponentų vertės, panašiai kaip ir elementų koncentracijų, varijuoja tam tikrame intervale. Klasifikavimo kokybei (tikslumui) įvertinti buvo naudojama statistinė analizė. Visoms nagrinėjamos bandinių grupėms buvo apskaičiuoti pagrindinių komponentų vidurkiai ir standartiniai nuokrypiai. Rezultatų sklaida buvo aprašoma normaliuoju skirstiniu.

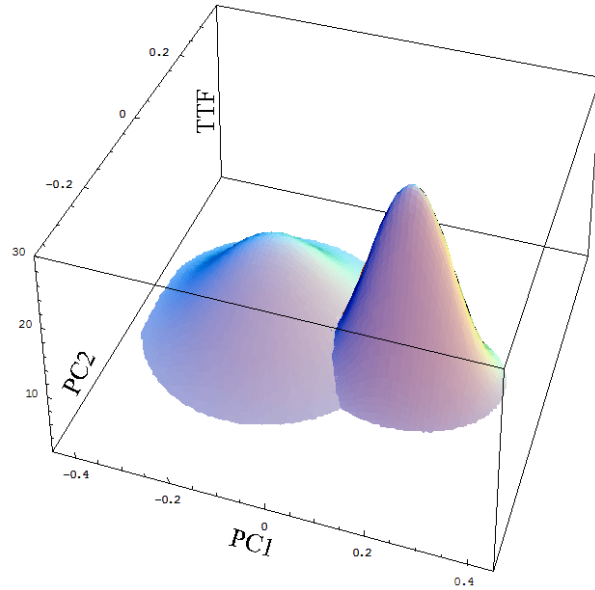
Jeigu dydis yra aprašomas dviem parametrais, tai atitinkamai tokio dydžio sklaida aprašoma dvimate Gauso funkcija. Plotas, kuriame, kaip tikimasi, bus tam tikros grupės taškai, yra užduotas su tam su tikra tikimybe. Jo kontūrą vaizduosime dvimačiu skirstiniu

$$p(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_y\sqrt{1-\rho^2}} \exp\left(-\frac{1}{2(1-\rho^2)}\left(\frac{x^2}{\sigma_x^2} - \frac{2\rho xy}{\sigma_x\sigma_y} + \frac{y^2}{\sigma_y^2}\right)\right) \quad (38)$$

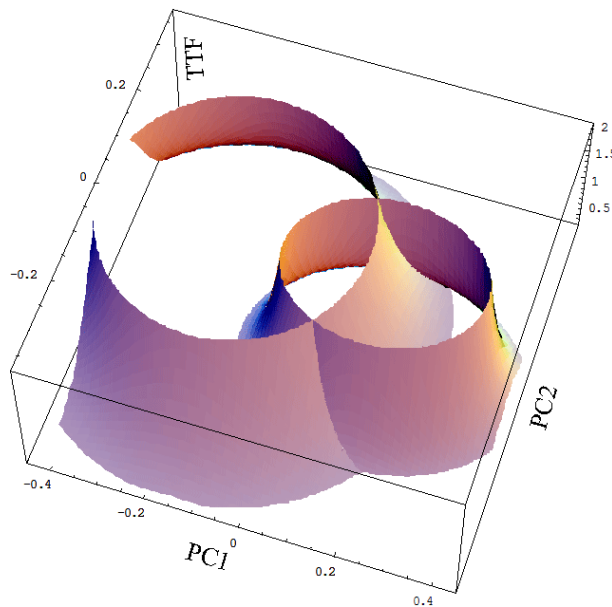
Čia x ir y žymi pagrindinius komponentus, σ yra standartinis nuokrypis, $\rho = cor(x, y)$ yra koreliacijos koeficientas tarp x ir y (jis yra nulis, kai pagrindiniai komponentai yra ortogonalūs; tokie yra viso rinkinio pagrindiniai komponentai). Standartinio nuokrypio tikslumas taip pat yra ribotas, nes jis priklauso nuo matavimų skaičiaus, ir tai turi atsispindėti užduotoje skirstinio tikimybėje.

Norėdami aprašyti tokiu skirstiniu kokią nors vynu grupę, turime apskaičiuoti atitinkamų pagrindinių komponentų verčių standartinius nuokrypius bei jų koreliacijos koeficientus, o tada pagal (38) lygtį galime apskaičiuoti ir tų verčių skirstinio pavidalą. 16 pav. parodyti Italijos ir Prancūzijos vynu skirstiniai pagal 15 pav. pateiktus pagrindinių komponentų verčių duomenis, laikant kad tos komponentų vertės nekoreliuoja ($\rho = 0$).

Jeigu norime apsiriboti tam tikru pasikliautinumu lygiu, turime apibrėžti sritis, į kurias patektų tam tikra dalis, sakysime, 90% verčių. Tada reikia padaryti vertikalius pjūvius, atkertant norimą dalį, šiuo atveju 10%, skirstinio tūrio. Taip nupjauti skirstiniai yra parodyti 17 pav. Natūralu, skirstinio paviršiaus pjūvio linija yra elipsė. Tokiu būdu surastos elipsės ir apibrėžia sritis, į kurias pasirinktu pasikliautinumu tilptų pasirinkta skirstinio dalis.



16 pav. Dviejų pagrindinių komponentų (dvimatis) verčių, aprašančių Ca, K ir Sr koncentracijas Italijos ir Prancūzijos vynuose, skirstiniai ($\rho = 0$).



17 pav. Elementų koncentracijų Italijos ir Prancūzijos vynuose dviejų pagrindinių komponentų Gauso skirstiniai ($\rho=0$), išpjauti išimant $P=0,9$ tikimybės skirstinio tūrio.

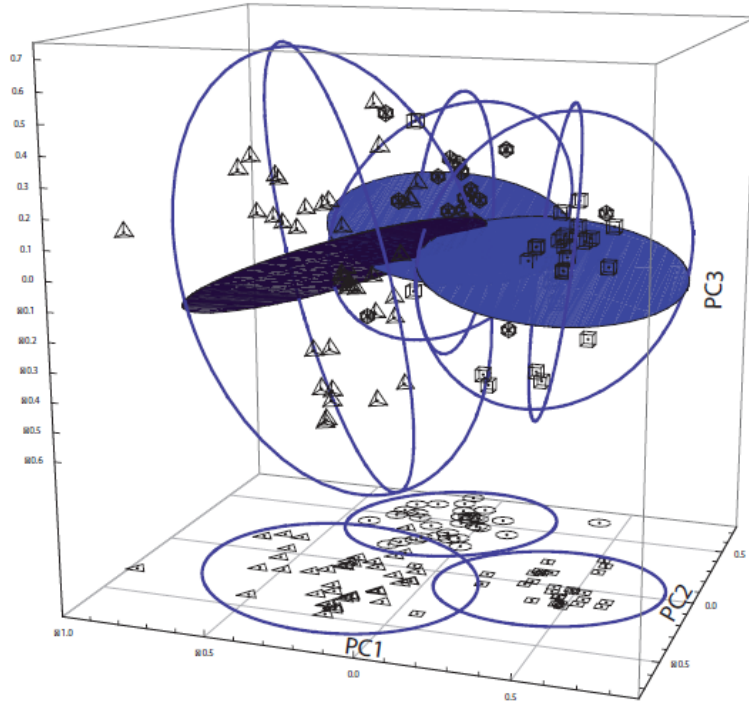
Kadangi tokia individuali skirstinių analizė gana sudėtinga, buvo pabandyta elipsių pusašių vertes nustatyti tiesiog iš standartinių nuokrypių verčių. Vertinimai parodė, kad, standartinių nuokrypį padauginus iš atitinkamo Stjudento koeficiento,

gaunamas neblogas artinys tikriesiems dvimačių skirstinių $P=0,9$ pjūvio elipsių parametrų. Todėl tokios elipsės ir buvo pateikiamos publikacijoje [A2] klasifikavimo galimybėms charakterizuoti.

Jei skirtingas klases aprašančių skirstinių elipsės nesikerta, tai reiškia, kad tikimybe $P=0,9$ (arba didesne, jei elipsės toli) tos bandinių klasės yra atskiriamos. Jei elipsės klojasi, reikia apskaičiuoti skirstinių tūrio dalį, kuri yra bendra abiem skirstiniams. Tai įmanoma skaičiuojant integralą $\int p(x,y)dxdy$ užsiklojančiame plote kiekvienos grupės skirstiniui atskirai. Jei ta dalis lyginant su 0,1 yra žymi, atskyrimo tikimybė yra atitinkamai mažesnė. Iš nagrinėtų atvejų tokia dalis yra žymi bandyme atskirti Prancūzijos ir Italijos vynus. Taigi 0,9 tikimybe šių vynu atskirti nepavyksta. Todėl tenka analizuoti ribotų atskyrimo galimybių priežastis ir būdus jam pagerinti.

Natūralu tikėtis, kad, turint daugiau duomenų grupėms charakterizuoti, jas būtų galima geriau atskirti. Taip pat pagerinti išskyrimą tarp regionų galėtų padėti ir didesnis pagrindinių komponentų skaičius. Tai buvo patvirtinta skaičiuojant daugiamatius tikimybės tankio susikertančius integralus įvairioms grupėms [A3]. Tris pagrindinius komponentus galima pavaizduoti trimatėje erdvėje, o grupes galima aprašyti trimačiais skirstiniais, kontūrus apibrėžiant elipsoidais (18 pav.).

Kaip minėta aukščiau, vertinant klasių atsiskyrimo kokybę, buvo naudojamas normalusis skirstinys. Kadangi priklausomybė tarp įvedamų verčių ir pagrindinių komponentų yra komplikuota, tai ir pagrindinių komponentų pasiskirstymo pobūdis savaime nėra aiškus. Jam patikslinti iš tiesioginių skirstinio tyrimų reikėtų labai daug bandinių. Todėl buvo taikomi labiau apibendrinti metodai.



18 pav. Vynų PCA analizė pagal Rb, Sr, Zn elementų koncentracijas. Kvadratai (kubai) atitinka bandinius iš Čilės ir Kalifornijos, trikampiai (tetraedrai) vynus iš Ispanijos, Bulgarijos ir Vengrijos, apskritimai (sferos) – Prancūzijos ir Italijos vynai. 3D elipsoidai nupiešti 95% pasikliautimumu. 2D elipsės taškai atitinka tų elipsoidų projekcijas x - y plokštumoje.

Pirma, jeigu elipses pasirenkame 0,9 pasikliautimumu, tai reiškia, kad į jas turėtų patekti 90% analizuojamų duomenų. Realiai 12-15 paveiksluose dalis duomenų, patenkančių į elipses, buvo nuo 0,8 iki 1, o vidurkis yra $86\% \pm 4\%$ ($k=2$), kas neblogai sutampa su iš anksto užduota tikimybe. Didesnėms klasėms, daugiausia iš 12 pav., iš pirmų trijų pagrindinių komponentų buvo paskaičiuoti ir aukštesnieji skirstinių momentai: trečiasis ir ketvirtasis. Skirstinio trečiojo momento ir standartinio nuokrypio kubo santykis buvo: $-0,14 \pm 0,32$ ($k=2$), o ketvirtojo momento ir σ^4 santykis: $2,8 \pm 0,7$ ($k=2$). Gauti rezultatai neblogai sutampa su normaliojo skirstinio charakteristikomis (atitinkamos vertės normaliajam skirstiniui yra 0 ir 3), kas duoda pagrindą normaliojo skirstinio taikymui.

Šiame darbe daugiausia buvo matuojami raudonieji vynai, nors buvo ir keletas baltųjų vynu iš Ispanijos, Italijos, Kalifornijos, Prancūzijos ir Vengrijos. Tie keletas taškų iš baltųjų vynu nekeičia bendro vaizdo, tačiau visumoje jie linkę išsidėstyti jiems priklausančio regiono 0,9 tikimybės elipsės pakraščiuose (jie pažymėti kaip tuščiaviduriai taškai 12 ir 14 pav.). Tai rodo, kad klasifikacija turi būti atliekama pakankamai siauros bandinių klasės ribose.

5 lentelė. K, Ca ir Na koncentracijų sklaida įvairioms bandinių klasėms.

| Elementas | Vidutinė konc., ng ml ⁻¹ | Santykinis standartinis nuokrypis, % | | | |
|-----------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------|-----|-------|
| | | Visi duomenys | CHL, ESP, FRA | FRA | Bordo |
| K | 163 000 | 97 | 34 | 38 | 37 |
| Ca | 90 500 | 20 | 19 | 11 | 8 |
| Na | 8 800 | 110 | 43 | 26 | 18 |

Taigi bandinių klasifikavimas yra realiai išsprendžiamas uždavinys. Ar tai galėtų padėti tiksliau parinkti etalonines medžiagas išoriniam kalibravimui, siekiant sušvelninti paveikiųjų elementų įtaką analizės rezultatams? 5 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad K, Ca ir Na koncentracijų sklaida matuotuose vynuose siaurinant bandinių klases iš tikrųjų mažėja. Tačiau tas sumažėjimas analizės tikslams nėra pakankamai efektyvus: net vienos bandinių klasės (vynu) vieno regiono ribose koncentracijos gali skirtis apie du kartus (K, Bordo, ±74% ($k=2$)).

3.2. Priedų metodas. Taikymas tiksliais vieno izotopo elementų koncentracijos matavimams.

Kaip parodyta ankstesniame skyriuje, nelengva, o ne visada ir įmanoma, parinkti konkretaus bandinio analizei tinkamas etalonines medžiagas, ypač jei tas bandinys sudėtingas. Priedų metode, kurio principas aprašytas 1.2.3 sk., kalibravimą stengiamasi atlikti taip, kad jis tiktų būtent konkrečiam bandiniui.

Tuo tikslu tiesiog į tiriamąjį bandinį yra įvedami žinomi analitės kiekiai, kartu stengiantis kuo mažiau pakeisti pradinę bandinio sudėtį. Todėl analizė pridedama daug labiau koncentruotame pavidale negu yra bandinyje, kad pridedamas medžiagos kiekis būtų kuo mažesnis, lyginant su visa mėginio mase. Matuojami bent trys mėginiai. Rekomenduojama, kad bendras medžiagos kiekis, bandinys + *priedas*, būtų toks pat visuose mėginiuose. Kad bandinio ir pridedamoji analizė būtų cheminėje pusiausvyroje, abi medžiagos turi kartu dalyvauti visose bandinio paruošimo procedūrose.

Įvairiais analizės metodais matuojami analiziniai signalai dažniausiai yra proporcingi analitės koncentracijai bandinyje. Taip yra ir indukcinės plazmos masių spektrometrijoje. Tačiau į bandinį mes pridedame ne koncentraciją, o medžiagos kiekius, tuo pačiu praskiesdami patį bandinį. Visų bandinių praskiedimą vienodu laipsniu galima išlaikyti tik tam tikru tikslumu. Paklaidos sumažėja tūrio matavimus pakeitus gravimetriniais, bet paprastai lieka žymios, dažnai net iškreipia tiesinį kalibravimo grafiko pobūdį (2 pav.), kurio paprastai tikimasi. Todėl šiame darbe buvo keliamas uždavinys tiksliau įskaityti metodo prielaidas ir patikslinti metodo matuojamąsias priklausomybes tarp analizinių signalų ir analitės kiekių bei koncentracijos pradiniam bandinyje. Metodas buvo taikomas arseno koncentracijai nustatyti, pirmiausia todėl, kad tai vieno izotopo elementas, ir jam negali būti taikomas izotopų skiedimo metodas.

3.2.1 Priedo metodo lygtys.

Jeigu analitės masės dalį tiriamajame bandinyje žymėsime c_x , o analitės masės dalį priede - c_{xa} , tai bendra analitės masės dalis mišinyje bus

$$c_b = \frac{c_x m_x + c_{xa} m_a}{m_x + m_a}. \quad (39)$$

Čia m_x yra paimtoji tiriamo tirpalo masė, o m_a - pridėtoji tirpalo masė. Paprasčiausiu atveju, jei m_x pastovus ir $m_a \ll m_x$, tai analitės masės dalies

mišinyje priklausomybė nuo pridedamosios masės dalies c_{xa} arba masės m_a yra tiesinė ir tinka kalibravimui:

$$c_b = c_x + c_{xa} \frac{m_a}{m_x}. \quad (40)$$

Minėjome, kad analizinis signalas atitinka koncentraciją. Tačiau mišinyje prasiskiedžia abi koncentracijos, tiek pradinė, tiek pridėtoji. Praskiedimo rodiklis priklauso nuo santykio tarp masių m_a ir m_x ir nuo m_x atkūrimo tikslumo. Bendru atveju, siekiant išsaugoti tiesinę priklausomybę, (39) lygtį galima transformuoti į pavidalą:

$$c_b \left(1 + \frac{m_a}{m_x} \right) = c_x + c_{xa} \frac{m_a}{m_x}. \quad (41)$$

Tada bandinio praskiedimą ir masės m_x nepakartojamumą galima įskaityti konkrečiais išmatuotų masių dydžiais.

Analogiškas išraiškas galima gauti ir matavimams su vidiniais etalonais. Tegu vidinis etalonas masine dalimi c_{sx} yra tiriamajame bandinyje, o pridedamoje etaloningoje medžiagoje jo nėra. Tada analizės kiekio mišinyje santykis su vidinio etalono kiekiu bus:

$$r_{bx} = \frac{c_x m_x + c_{xa} m_a}{c_{sx} m_x} = \frac{c_x}{c_{sx}} + \frac{1}{c_{sx}} \frac{c_{xa} m_a}{m_x}. \quad (42)$$

Lygtis (41,42) galima lengvai surišti su absoliučiais ar santykiniais signalais, pasinaudojus prietaiso jautrio sąvoka, $J_x = S_x/c_x$. Čia S_x yra absoliutus analizės signalas. Tada (41) lygtis atrodytų taip:

$$S_b \left(1 + \frac{m_a}{m_x} \right) = S_x + S_x \frac{c_{xa}}{c_x} \frac{m_a}{m_x}. \quad (43)$$

Panašiu būdu galime perrašyti ir (42) lygtį analitės ir vidinio etalono (vidinis etalonas tiriamajame bandinyje) signalų santykiui,

$$R_{bx} = R_x + R_x \frac{c_{xa}}{c_x} \frac{m_a}{m_x}, \quad (44)$$

Taip analizinio signalo priklausomybė nuo realaus pridėto tirpalo kiekio įgauna tiesinę formą, $y = a + bx$, minėtą 1.2.3 sk., o analitės koncentraciją bandinyje galime išreikšti per kalibravimo tiesės polinkį b . Atkirstą ašies dalį a galime išmatuoti tiesiogiai, arba nustatyti iš grafiko, kad ir mažiausių kvadratų metodu. Kaip matyti iš (44) lygties, jeigu į bandinius skirtingais kiekiais pridedamas tos pačios koncentracijos priedas ($c_{xa} = \text{const}$) ir nagrinėjama santykio R_{bx} priklausomybė nuo m_a/m_x , tada grafiko polinkis yra

$$b = R_x \frac{c_{xa}}{c_x}. \quad (45)$$

Iš čia nustatomoji koncentracija

$$c_x = c_{xa} \frac{R_x}{b}. \quad (46)$$

Atitinkamą matavimo neapibrėžtį galime rasti pagal sąryšį:

$$u(c_x) = c_x \sqrt{\frac{u^2(c_{xa})}{c_{xa}^2} + \frac{u^2(R_x)}{R_x^2} + \frac{u^2(b)}{b^2}}. \quad (47)$$

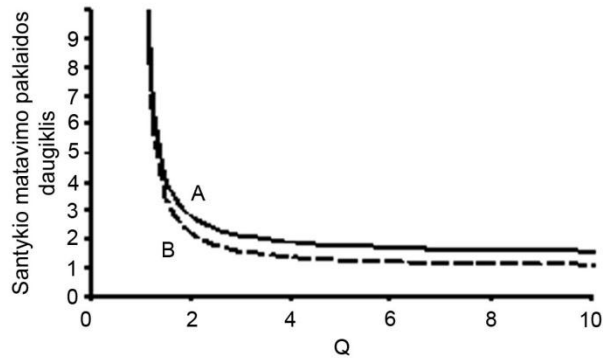
Tiesinės priklausomybės koeficientų b ir a neapibrėžties nustatymui galime naudoti įprastus matematinius metodus. Priedo metodo tikslumas dėl matavimo neapibrėžties ir nulinio signalo fliktuacijų buvo aptartas anksčiau [113]. Nustatinėjant tam tikro analizinio metodo paklaidas, yra labai svarbu koku

daugikliu analizinio signalo neapibrėžtis atsiliepia analizės rezultatui. Pvz., (44) lygtį koncentracijos nustatymui galime perrašyti pavidalu:

$$c_x = c_{xa} \frac{m_a}{m_x} \frac{R_x}{R_{bx} - R_x}. \quad (48)$$

Tai panašiu į formą naudojamą [113] darbe, kur Q įgauna vertę $Q=R_{bx}/R_x$ (arba (43) lygties atveju $Q=S_b/S_x$; skaičiuojant neapibrėžtį pataisos daugiklis prie S_b nereikšmingas). Jeigu indėlis dėl nulinio signalo fliktuacijų yra mažas ir išmatuoto signalo neapibrėžtis yra proporcinga signalui, tai, kaip seka iš [113] darbo (1) lygties, išmatuotojo signalo neapibrėžtis analizės rezultate padidėja daugikliu $\sqrt{2}Q/(Q-1)$. Matavimo neapibrėžties proporcingumo signalui prielaida tinka ir absoliučiai signalo vertei, pvz., (43) lygties atveju. Jeigu matuojamas signalų santykis, tam tikrame diapazone, kaip (44) lygtyje, santykio neapibrėžtis tam tikrame santykių intervale nepriklauso nuo santykio vertės. Tokiu atveju santykinės matavimo neapibrėžties daugiklis, kaip seka iš (44) lygties, yra $\sqrt{Q^2+1}/(Q-1)$. Abi neapibrėžties daugiklio priklausomybės nuo parametro Q yra pateiktos 19 pav. Akivaizdu, kad siekiant labai nedidinti neapibrėžties, matuojamasis signalas mišinyje turėtų viršyti signalą tiriamajame tirpale bent apie 3 kartus. Bet visada daugiklis yra apie 2 ar didesnis. Bendru atveju, nuo signalo dydžio priklausančio koeficiento, $K_R = R_x/(R_{bx} - R_x)$, santykinę neapibrėžtį galime išreikšti kaip

$$\frac{u(K_R)}{K_R} = \frac{(R_{bx}^2 \text{ var } R_x + R_x^2 \text{ var } R_{bx})^{1/2}}{R_x (R_{bx} - R_x)} \quad (49)$$



19 pav. Santykio matavimo paklaidos daugiklio priklausomybė nuo koncentracijų santykio prieduose ir tiriamajame bandinyje priedo metode (A atitinka matavimo paklaidą proporcingą santykiui, B – pastovi absoliutinė santykio matavimo paklaida).

arba apskaičiuoti pagal (47) lygtį. Reikia atsargumo įvertinant nulinį signalą ir jo fliktuacijas. [113] darbe pateiktas metodas šio įnašo į neapibrėžtį įvertinimui. Kadangi santykiai matuojami didesniu tikslumu negu absoliučioji signalo vertė nulinio signalo įtaka analizės rezultatui dažnai gali tapti reikšminga. Jeigu matuojamo signalo fonas sudaro apie 0,1% signalo, tai nulinio signalo ir jo fliktuacijų įtaką analizės rezultato neapibrėžčiai reikėtų iširti kiekvienu konkrečiu atveju atskirai.

3.2.2. Arseno matavimas.

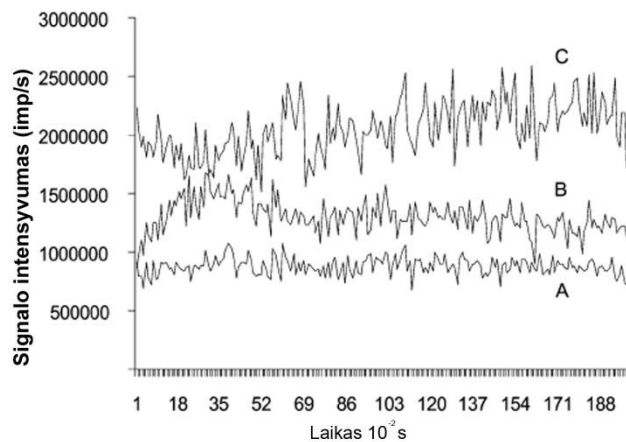
Arsenas yra biologiškai aktyvus ir šiuolaikinei technikai svarbus elementas. Dėl plataus jo vartojimo yra galima technogeninė tarša, todėl šio elemento koncentraciją aplinkoje ir maiste reikia kontroliuoti. ES Geriamojo vandens direktyvos [114] reikalavimu ES šalyse arseno koncentracija geriamajame vandenyje negali viršyti 10 ng g^{-1} . Tenka organizuoti sistemingus šio elemento koncentracijos matavimus vandenyje, etalonuoti juos, todėl labai svarbu turėti galimybę atlikti ir kiek galima tikslesnius matavimus. Tuo tarpu kaip tik As yra monoizotopinis elementas, ir jo negalima išmatuoti izotopų skiedimo metodu. Todėl matavimų tikslumas paprastai yra žymiai prastesnis.

Šiame darbe buvo matuojama As koncentracija NIST (National Institute of Standards and Technology, JAV) geriamojo vandens etaloninėje medžiagoje SRM 1643e, kuri yra apie 60 ng/g. Tiksliausi panašių As koncentracijų vandenyje nustatymo rezultatai (www.bipm.org) yra NIST, 2%, ir Japonijos Nacionalinio metrologijos instituto, 1% ($k=2$). Matavimų metodai nėra nurodyti. Kadangi visuminei neapibrėžčiai atsiliepiama visi sandai, tai panašių koncentracijos nustatymo rezultatų priedų metodu galima tikėtis tik jei analizinio signalo matavimo tikslumas būtų ne blogesnis negu 0,5%. Todėl šiame darbe buvo siekiama išsiaiškinti palyginti prastų indukcinės plazmos masių spektrometrinių matavimų priežastis ir pasistengti juos pagerinti.

Dominuojantys elementai SRM 1643e tirpale yra: Ca, Na, Mg, K, Ba, Sr, B, Al, Mo, Fe, Zn, Ni, Se, As. Tolesnei analizei buvo naudojamas tik priedų metodas su vidiniu etalonu. Kaip vidinius etalonus arsenui iš bandinyje esančių elementų galima būtų nagrinėti: geležį, nikelį, seleną ir cinką, iš mažesnių masių ir stronciją, molibdeną bei barį – iš didesnių už arseną masių. Analitės ir vidinio etalono fizinių bei cheminių savybių panašumas yra būtina sąlyga, kad tie du elementai visuose fizikiniuose bei cheminiuose bandinio įvedimo, paruošimo procesuose, plazmoje bei masių spektrometre, elgsis panašiai. Intensyvumo santykio matavimai buvo atlikti greitojoje modoje. Greitus intensyvumo santykio matavimus prietaisu Element2 galima atlikti tik tada, jei matuojamų izotopų masės skiriasi ne daugiau kaip 30%. Todėl galimų arseno vidinio etalono elementų sąrašas sumažėjo iki Zn, Se ir Mo. Tačiau tik cinko ir molibdeno koncentracijos tiriamajame tirpale buvo pakankamai didelės matavimams. Bet šių elementų cheminės savybės skiriasi nuo arseno. Tų atomų jonizacijos potencialai yra 9,39 eV (Zn) ir 7,09 eV (Mo), o arseno - 9,79 eV. Se jonizacijos potencialas yra 9,75 eV, tačiau jo koncentracija tiriamajame tirpale yra maža. Todėl prieš tolimesnį bandinio paruošimą į tiriamąjį bandinį buvo pridėta gryno seleno iki tokios koncentracijos, kad būtų įmanoma atlikti pakankamai tikslius matavimus.

Metodo kalibravimui į mėginius pridėjus Merck Arsenic ICP Standard As CertiPUR (987 mg/kg ± 7 mg/kg) etalono, arseno signalas mišiniuose buvo padidintas nuo 1,2 iki 7 kartų.

Prietaiso darbo charakteristikos yra pateiktos 2 lentelėje. Matavimai buvo atlikti vidutine skiriamąja geba. Kai kurie matavimų duomenys, dažniausiai matavimo sekos pradžioje, stipriai kinta, greičiausiai dėl masių poslinkio. Nors santykiams tai atsiliepia mažiau, tačiau, kai naudojame tik nusistovėjusio signalo duomenis (pvz., iš 20 pav. tik duomenis nuo 60-to matavimo), tai absoliučių signalų standartinis nuokrypis žymiai sumažėja. Be to, buvo įsitikinta, kad signalo priklausomybės nuo masės pasiskirstyme reikia matuoti bent penkiolika taškų (teoriškai tai apima 1,5 smailės pločius), kad būtų gaunamos pakankamai stabilios signalų santykių vertės.



20 pav. As signalo matavimo pavyzdys A - matuojama tik smailės viršūnė; suintegruoti 5 taškai iš 15, įskaitant viršūnę, į dešinę (B) ir į kairę (C). Laiko skyra 0,01 s.

Vienas matavimas truko 10 ms, iš viso buvo atliekama 200-250 vieno signalo matavimų. Signalų sekos standartinis nuokrypis, gautas iš išmatuotų duomenų, dažniausiai buvo apie 4-8%. Signalų santykio su vidinio etalono signalu sekos standartinis nuokrypis svyravo apie 6-7 procentus, jo vidurkio standartinis

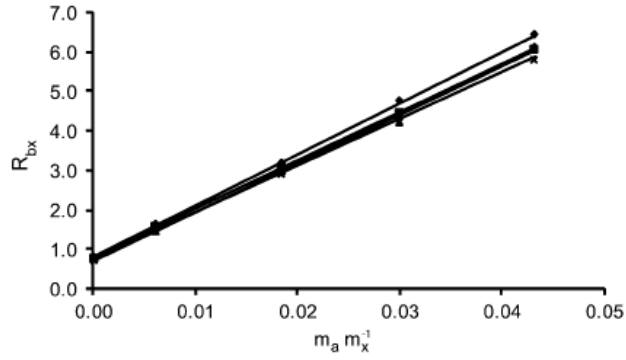
nuokrypis buvo mažesnis už 0,5%. Sekos buvo išmatuotos 4-6 kartus. Būtent geresniam atsikartojamumui tarp sekų ir buvo svarbu matuoti santykius.

^{75}As ir ^{66}Zn , ^{75}As ir ^{77}Se išmatuotų izotopų signalų santykiai, kaip priklausomybės nuo santykinio pridėto analitės kiekio, keturiuose mišiniuose yra pateikti 21 ir 22 pav. Iš kiekvienos matavimo sekos duomenų apskaičiuojama analitės koncentracija ir tada gaunamas jos vidurkis. Santykį R_x tiriamajame tirpale galima išmatuoti tiesiogiai, tačiau buvo pasirinktas kitas jo nustatymo būdas – iš grafikų, naudojant mažiausių kvadratų metodą. Gauti matavimų rezultatai ir jų neapibrėžtys, apskaičiuoti pagal (46, 47) lygtis, yra pateikti 6 lentelėje. Palyginimui į lentelę taip pat įtraukta ir sertifikuota As koncentracija NIST SRM 1643e tirpale. Akivaizdu, kad arsenui tinkamiausias vidinis etalonas yra ^{77}Se .

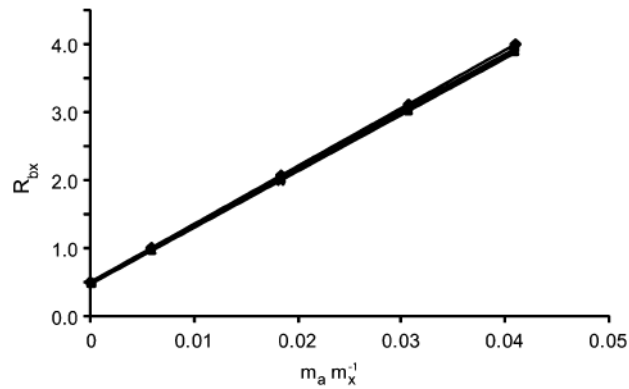
6 lentelė. Arseno matavimo rezultatai (ssn – santykinis standartinis nuokrypis).

| Vidinis etalonas | Rezultatas, ng/g | ssn (k = 2), % |
|---|------------------|----------------|
| ^{66}Zn | $61,6 \pm 3,4$ | 6 |
| ^{94}Mo | $58,1 \pm 1,6$ | 3 |
| ^{77}Se | $58,90 \pm 1,20$ | 2 |
| Sertifikuotoji As koncentracijos vertė NIST SRM 1643e tirpale: ($58,98 \pm 0,70$) | | 1 |

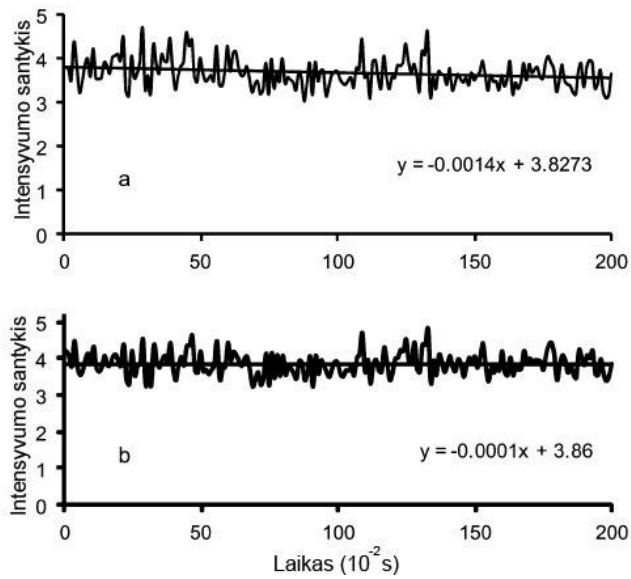
As ir Se^{77} signalų santykiai yra pateikti 23 pav. Jų variacijas galima palyginti su absoliučiąjų signalų variacijomis 20 pav. Integruojant signalus tik kelioms masių vertėms ties pasiskirstymo masių skalėje smaile, santykiuose dar jaučiami nestabilumai sekos pradžioje (20 pav. ir 23a pav.), tuo tarpu jeigu signalą integruojame visame matuojamųjų masių intervale, gauname žymiai stabilesnius signalų santykius (23b pav.). Be to, integruojant visus duomenis, ir santykio vidutinė vertė žymiai mažiau keičiasi.



21 pav. As/⁶⁶Zn signalų santykio kalibravimo grafikai.



22 pav. As/⁷⁷Se signalų santykio kalibravimo grafikai.



23 pav. As ir ⁷⁷Se signalų santykiai matuojant 0.5 smailės plotyje (a) ir 1.5 smailės plotyje (b).

Santykio pakartojamumo tarp sekų iliustracijos pateiktos 7 lentelėje. Jeigu integruojame nedaug taškų, stebimi nedideli integruojamo signalo pokyčiai, tačiau jie pasidaro nereikšmingi, jeigu integruojame 1,5 smailės pločių masių intervale.

7 lentelė. As/⁷⁷Se signalų santykių matavimai nepriklausomai paruoštuose tirpaluose: 1, 3 ir 15 integravimo taškų.

| Suintegruotų taškų skaičius | Tiriamasis bandinys (TB) | | TB + 300 ng/g | | TB + 420 ng/g | |
|-----------------------------|--------------------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| | Pirmas | Antras | Pirmas | Antras | Pirmas | Antras |
| Matavimai | | | | | | |
| 1 | 0,471 | 0,477 | 2,96 | 3,02 | 3,71 | 3,79 |
| 3 | 0,472 | 0,475 | 2,95 | 3,01 | 3,69 | 3,77 |
| 15 | 0,479 | 0,479 | 2,99 | 3,02 | 3,85 | 3,80 |

Galimą santykio kitimą laike galėtume aiškinti poslinkiais masių skalėje. Kadangi pilnų integralų santykiai beveik nesikeitė, tai santykiai tuose matavimuose nebuvo kalibruojami etalonais (naudojant *K* faktorius). Be to, analizinio signalo padidėjimas integruojant plačiame masių intervale sumažina atsitiktines signalo variacijas. Net jei pilnų integralų santykio variacijos tarp atskirų matavimų pasiekia ir apie 1%, kiekvienos sekos duomenis apdorojant atskirai, o vidurkinant tik galutinius analizės rezultatus, galima pastebimai sumažinti jų santykinius standartinius nuokrypius.

Kai analizės rezultatas nustatomas iš As/⁷⁷Se santykio matavimų, jo neapibrėžtis, pagal (47) lygtį, susideda iš polinkio neapibrėžties, kuri sudaro 0,5%, išmatuoto santykio neapibrėžties, 0,6%, ir etaloninės vertės neapibrėžties, 0,35%. Masės matavimų neapibrėžtis visuomet buvo mažesnė už 0,2%, todėl ji nereikšminga. As/⁷⁷Se santykio matavimuose bandinio sudėties įtakos nebuvo pastebėta. Tokioms pat sąlygoms matuojant ⁶⁶Zn signalą, tikėtina jo priklausomybė nuo didėjančios arseno koncentracijos. Naudojant vidiniu etalonu ⁷²Ge, taip pat gauti neblogi rezultatai, tačiau pilna analizė nebuvo atliekama, nes

naudojama medžiaga nebuvo pakankamai gryna. Atliekant analizę be vidinio etalono, neapibrėžtis siekė apie 7%.

Eliminuoti bandinio sudėties poveikį analitės signalo jautriui yra pagrindinis priedo metodo tikslas ir prielaida. Kaip pabrėžta [113] darbe, analitikai turi būti įsitikinę, kad gaunama analizinė priklausomybė atitinkamame koncentracijų diapazone tikrai yra tiesinė. Tokiu atveju efektyviausias kalibravimas yra kalibravimas dviem taškais. Tačiau išsamūs tiesiškumo tyrimai dažnai sunkiai įmanomi dėl riboto tiriamojo bandinio kiekio. Bet kuriuo atveju, signalo koncentracinio jautrio stabilumą reikėtų įvertinti. Jo įverčiu galėtų būti atitikimas tarp tiesiogiai išmatuoto analizinio signalo tiriamajame tirpale ir atitinkamos signalo vertės, nustatytos iš grafiko. As/⁷⁷Se atveju, skirtumas tarp išmatuoto santykio ir nustatyto pagal grafiką buvo 0.2%, kas rodo, kad bandinio sudėties įtaka analizinio signalo jautriui buvo pakankamai menka.

Iš pateiktų rezultatų seka, kad selenas yra tinkamas vidinis etalonas arseno matavimams. Tai įgalina matuoti arseno koncentracijas vandeniniuose tirpaluose tikslumu, palyginamu net su izotopų skiedimo metodo tikslumu masių spektrometrijoje. Be Se [115] buvo patikrinta daug kitų įvairių vidinių etalonų (Y, In, Ru, Rh, Ga, Ge) [116,117], kurie dažniausiai duodavo tarpusavyje panašius rezultatus. Pagal mūsų atliktus tyrimus, nepaisant to, kad naudojant daugelį vidinių etalonų galima pagerinti rezultatų tikslumą, vidinių etalonų, kurie tikrai gerai atitiktų matuojamąją analizę, yra reta. Se/As atvejis, matyt, yra toks.

Šiame darbe pasiūlytos priedų metodo lygtys, kurias naudojant gaunamas tiesinis kalibravimo grafikas, nepriklausomai nuo bandinio praskiedimo ir bandinio masės pakartojamumo ruošiant bandinius. Nustatyta, kad patikimam signalų santykio matavimui labai svarbu kuo pilniau integruoti signalą masių skalėje (palyginimui [118]), arba bent kol signalas nukrenta iki pusės procento signalo smailės vertės. Gauti rezultatai gali būti naudingi ruošiant tikslius metodus

kitų monoizotopinių elementų analizei, nagrinėjant bandinio sudėties poveikius analizės rezultatams bei priedų metodo taikymui bendrai paėmus.

Natūraliai kyla klausimas, ar priedų metodas tokiais atvejais yra būtinas, ar analogiškus rezultatus galėtume gauti ir naudojant išorinio kalibravimo metodą? Rezultatus, aptartus aukščiau, gavome iš geriamo vandens matavimų. Tikėtina, kad paveikiųjų elementų įtakos tokiuose bandiniuose nėra didelės, tačiau, siekiant didelio tikslumo, tokio kaip šiame darbe, vargu ar į juos būtų galima nekreipti dėmesio. Kartu, kalbant apie išorinio kalibravimo metodo praktinį taikymą tokio tikslumo matavimams, svarbu yra tai, kad atliekant išorinį kalibravimą, reikėtų turėti sertifikuotas etalonines medžiagas, bent jau kelių skirtingų koncentracijų, kurių tikslumas turėtų būti ne mažesnis kaip 0,5%. Tokios sertifikuotos etaloninės medžiagos rutiniams matavimams yra sunkiai prieinamos, todėl tenka naudoti grynas medžiagas. Kalibravimo tirpalus ruošia analitikas. Tada paprasčiausia neieškoti kokių nors išorinių terpių, bet grynąją medžiagą įvesti tiesiog į tiriamąjį bandinį, taip supaprastinant tiek terpės paieškos, tiek jos galimo poveikio problemas. Bet tada automatiškai ir turime priedo metodą. Visgi jei bandinio yra mažai, ir iš jo negalime pasigaminti kelių mišinių, tenka naudoti išorinį kalibravimą, ir bendros bandinio sudėties įtakos analizės rezultatams klausimas lieka svarbus. Jis nagrinėjamas tolimesniuose šio darbo skyriuose.

3.3. Bandinio sudėties įtakos analiziniam signalui modeliavimas dalinės termodinaminės pusiausvyros sąlygomis.

3.3.1. Bandinio sudėties įtakos jonizacijos laipsniui modeliavimas.

Jau nuo ankstyvųjų argono plazmos tyrimų buvo aišku, kad elektros išlydžiuose atmosferinio slėgio argone termodinaminė pusiausvyra pilnai nusistovėti negali. Todėl tokiai plazmai aprašyti buvo naudojami įvairūs nepusiausvrios arba artimos

pusiausvyrai plazmos, dažniausiai dalinės termodinaminės pusiausvyros (DTP), modeliai. Pagrindiniais plazmą aprašančiais parametrais naudojami dalelių tankiai ir temperatūros. Dažniausiai būtent šie parametrai taikomi ir eksperimentinių duomenų analizei. Jau vien todėl teorinis kvazipusiusvirinis modeliavimas gali būti orientyras eksperimentiniams tyrimams.

Kaip tikėtina iš artimų pusiausvyrai modelių, visuotinai priimta, kad jonizacijos laipsnis priklauso nuo temperatūros ir jonizacijos potencialo. Pagal Saha lygtį lengvai jonizuojamų elementų įvedimas turėtų sumažinti analitės jonizacijos laipsnį. Tačiau bendrai imant, Saha lygtys jonizacijai analizinėje DTP plazmoje turėtų būti taikomos kiekvienam iš sudedamųjų elementų ar cheminių junginių, kartu jas suderinant su balanso lygtimis bendram dalelių skaičiui ir idealiųjų dujų dėsniu. Tokie skaičiavimai indukciniai argono plazmai mums nėra žinomi. Pasirodo, kad ypač šiuolaikiniuose cheminės analizės prietaisuose, kurie skirti mažų koncentracijų matavimams, bendras jonizacijos laipsnis yra didelis, ir kiekybiniai minėtų sąryšių poveikiai pasidaro palyginami, o rezultatai gali iš esmės skirtis nuo rezultato tikėtino taikant Saha lygtį tiesiog analizei, ir yra daug sudėtingesni. Pagrindiniai šio skyriaus tikslai yra: analitės ir pagrindinių bandinio sandų jonizacijos daugiaelementinėje DTP plazmoje priklausomybės nuo temperatūros ir dalelių tankių tyrimas, įskaitant pagrindinių bandinio sandų poveikį analitėms (poskyriai 2 ir 3), bei paties modelio tinkamumo patikrinimas (4 poskyris).

Išvada apie artimą vienetui lengvai jonizuojamų elementų (jonizacijos potencialai apie 7 eV arba mažesni) jonizacijos laipsnį (3.3.1 sk.) buvo panaudota prietaiso Element2 kalibravimui. Tai leido gauti daugiau duomenų pačių teorinių modelių analizei, padėjo rasti naujų būdų plazmos diagnostikai bei jos tikslumui įvertinti.

Saha lygtis yra pagrindinis sąryšis tarp skirtingos jonizacijos laipsnio, i ir $i+1$, jonų ir elektronų koncentracijų. Kadangi indukcinės plazmos temperatūra gali siekti iki 10000 K, joje ne tik atomų, bet ir vienkrūvių bei dvikrūvių jonų koncentracijos yra žymios. Todėl i įgauna reikšmes nuo 1 iki 2, $i+1$ - nuo 2 iki 3. Kiekvieno elemento, r , kiekvienai gretimų jonizacijos būsenų, $i=1,2$, porai galime užrašyti sąryšį:

$$\frac{N_{i+1,r} N_e}{N_{i,r}} = \frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{2Q_{i+1,r}(T)}{Q_{i,r}(T)} e^{-\frac{E_{i,r}-\Delta E_i}{kT}} \quad (50)$$

Čia T yra temperatūra, m_e - elektrono masė, h ir k yra Planko ir Bolcmano konstantos. Q yra statistikinės sumos, E yra žemesniosios būsenos jonizacijos potencialas, ΔE – to jonizacijos potencialo pažemėjimas plazmoje. Yra įvairių idėjų ΔE nustatymui [119,120], tarp jų ir Debajaus ekranavimas:

$$\Delta E_i = 2(z_i + 1)e^3(\pi/kT)^{1/2}(\sum_i N_i z_i^2)^{1/2}, \quad (51)$$

kur e yra elektronos krūvis, z_i yra i -tojo jono krūvis ($z_i = i-1$).

Kadangi laisvi elektronai yra sukuriami kiekviename jonizacijos žingsnyje, lygtys visiems elementams bei junginiams yra susietos. Kartu plazma yra elektriškai kvazineutrali:

$$N_e = \sum_r (N_{2r} + 2N_{3r}). \quad (52)$$

Laikoma, kad bendras dalelių tankis priklauso nuo temperatūros pagal idealių dujų dėsnį:

$$P = kT(N_e + \sum_r \sum_{i=1}^3 N_{i,r}). \quad (53)$$

Kartu kiekvieno elemento bendras dalelių skaičius turi atitikti užduotas santykinės koncentracijas.

Gauname uždara lygčių sistemą, kurią iteracijos metodu sprendžiame su *Mathematica6* programine įranga tol, kol nusistovi jonizacijos potencialo pažemėjimas ΔE_i – (51) lygtis.

Į Saha lygtį įstatę konstantų vertes, gauname:

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{4,83 \cdot 10^{15} T^{3/2}}{N_e} e^{-\frac{11605}{T}(E_i - \Delta E_i)}. \quad (54)$$

Čia $n_i = N_i/Q_i$ yra pavienės statistinės jonizacijos būsenos užpilda. Dalelių tankis (54) lygtyje yra išreikštas cm^{-3} , T – kelvinais, o jonizacijos energija – eV. Matuojant jonų signalų santykį ir žinant statistines sumas, eksponentės rodiklį ir koeficientą prieš ją galima nustatyti iš matavimų. Tokiu būdu atsiranda galimybė išmatuoti elektronų tankį ir jų temperatūrą.

Kai kuriuos bendrus dėsningumus galima nustatyti nagrinėjant paprastus ribinius atvejus. Tegu yra tik vieno elemento atomai ir vienkrūviai jonai. Tada Saha lygtis įgauna pavidalą

$$N_e \cdot N_2/N_1 = K(T), \quad (55)$$

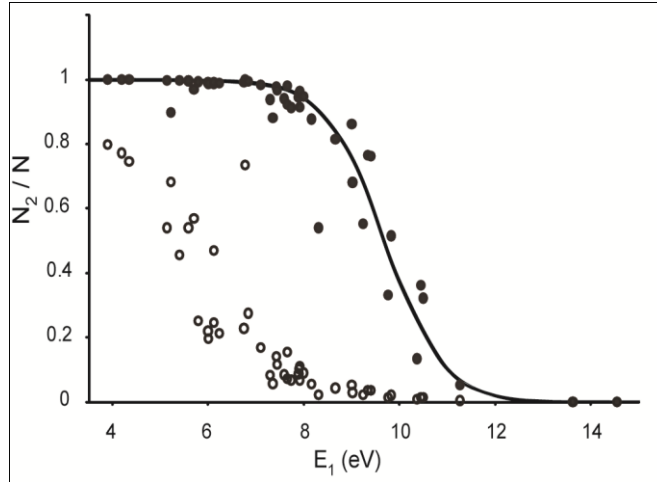
kur K yra reakcijos konstanta. Mažose temperatūrose $N_e = N_2 \ll N_1 \approx N$, kur N yra bendra analitės dalelių koncentracija. Tada $N_2 = \sqrt{NK}$.

Bendresniu atveju, aukštesnei temperatūrai (vienam elementui, kaip ir anksčiau) $N = N_1 + N_2$, ir $N_2/(N - N_2) = K/N_e$. Tada jonizacijos laipsnis $N_2/N = K/(N_e + K)$. Tai reiškia, kad atomai bus jonizuoti, kai $N_2/N = 1$, tai yra jei $N_e \ll K$. Taigi lengvai jonizuojami elementai turėtų padidinti bendrą elektronų skaičių ir sumažinti jonizacijos laipsnį. Panašiu būdu bendras analitės koncentracijos sumažinimas turėtų padidinti jonizacijos laipsnį esant pastoviai temperatūrai. Jonizacijos laipsnio priklausomybės nuo elektronų tankio mechanizmas yra akivaizdus:

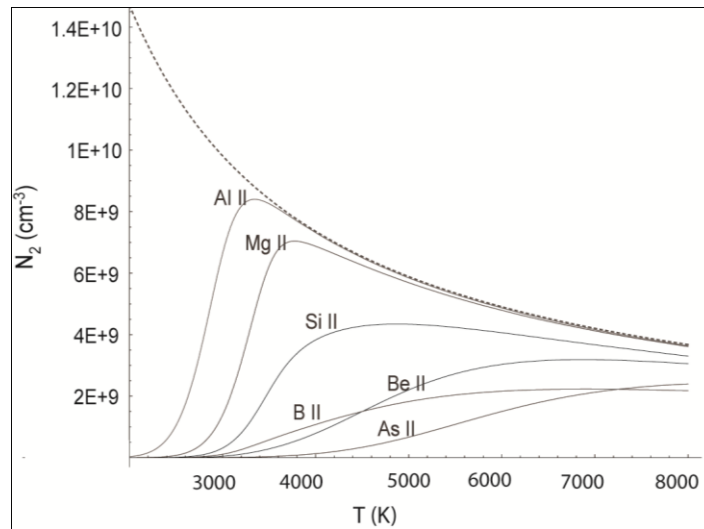
mažesnei elektronų koncentracijai smūgių dažnis rekombinacijos procesams mažėja greičiau negu jonizacijai, dėl ko jonizacijos laipsnis padidėja.

Šiuolaikiniuose plazmos šaltiniuose plazma kuriama atskirai nuo bandinio, paprastai inertinėse dujose, ir į ją įnešamas tik mažas bandinio kiekis. Tada plazmos būseną beveik nepasikeičia. Būtent didelis inertinių dujų jonizacijos potencialas, maža analitės koncentracija ir tik mažas bandinio kiekis plazmoje sąlygoja mažą elektronų koncentraciją. Dėl to padidėja analitės jonizacijos laipsnis ir galimybė nustatyti mažas analitės koncentracijas iš jonų matavimų tiek optiniais, tiek masės spektrometrais. Kai bandinio paduodama daug (pavyzdžiui, kai reikia didesnio analitės signalo), reikia stebėti kada pradeda keistis plazmos savybės, ir į tai atsižvelgti.

Kaip pavyzdys, 24 pav. pateikti elementų jonizacijos laipsniai (vienkrūvių jonų skaičiaus santykis su visų to elemento dalelių skaičiumi) kaip priklausomybė nuo neutralaus atomo jonizacijos potencialo plazmoje. Apskaičiuoti du atvejai, abu atmosferos slėgyje ir 7000 K temperatūroje: vienu atveju analizė yra kaip priemaiša argono plazmoje (Ar 97%, H 2%, O 1% ir $10^{-7}\%$ dalis analitės; elektronų koncentracijos tada mažesnės už 10^{15} cm^{-3} ; paveikslėlio viršuje) ir kitu atveju - vieno elemento plazmai (elektronų koncentracija jau gaunasi apie 10^{17} cm^{-3} ir didesnė, duomenys paveikslėlio apačioje). Jonizacijos laipsnio padidėjimas argono plazmoje yra akivaizdus, ypač atomams su jonizacijos potencialais nuo 6 eV iki 8 eV. Tarp argono plazmos duomenų kai kurių elementų su mažais pirmaisiais jonizacijos potencialais jonizacijos laipsnis kiek sumažėja dėl antrosios jonizacijos. Kai jonizacijos potencialai viršija 8 eV, jau didėja neutralių atomų dalis. Jonizacijos laipsniai elementams su panašiais jonizacijos potencialais skiriasi dėl skirtingų statistinių sumų. Ištinė linija 24 pav. atitinka hipotetinį elementą, kurio statistinės sumos prilygintos vienetui, o pirmojo jono jonizacijos potencialas paimtas didelis, kad antra jonizacija nebebūtų reikšminga.



24 pav. Atomų jonizacijos laipsnio $T = 7000$ K temperatūroje priklausomybė nuo pirmojo jonizacijos potencialo gryniems elementams \circ , ir priemaišai argono dujose \bullet (plazmos sudėtis: Ar (97%), H (2%), O (1%), kiti elementai ($10^{-7}\%$)). Ištininė linija atitinka hipotetinį elementą kurio statistinės sumos prilygintos vienetui, o antroji jonizacija nereikšminga.

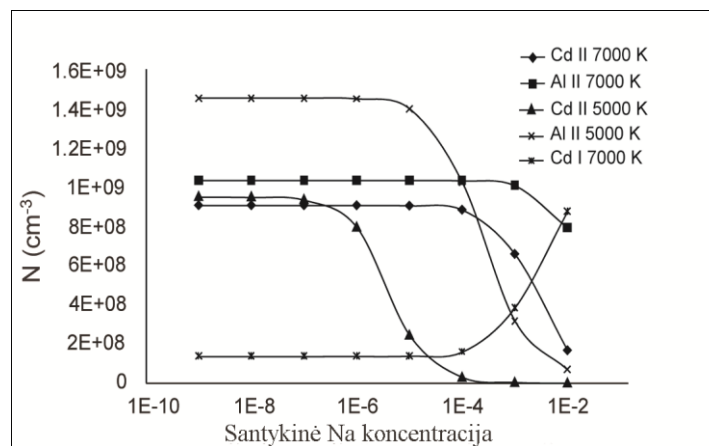


25 pav. Vienkrūvių jonų tankio priklausomybė nuo temperatūros. Plazmos sudėtis Ar 97%, H 2%, O 1% kiti elementai 10^{-9} . Elementų jonizacijos potencialai: Al 6,0 eV, Mg 7,6 eV, Si 8,1 eV, B 8,3 eV, Be 9,3 eV, As 9,8 eV.

Aukštose temperatūrose pirmųjų jonų skaičius sumažėja dėl idealių dujų dėsnio (punktyrinė linija 25 pav.) ir dėl jonų su žemais jonizacijos potencialais jonizacijos. Vienkrūvių jonų su žemais jonizacijos potencialais ($<7,5$ eV) tankis yra didžiausias žemesnėse temperatūrose būtent dėl idealiųjų dujų dėsnio.

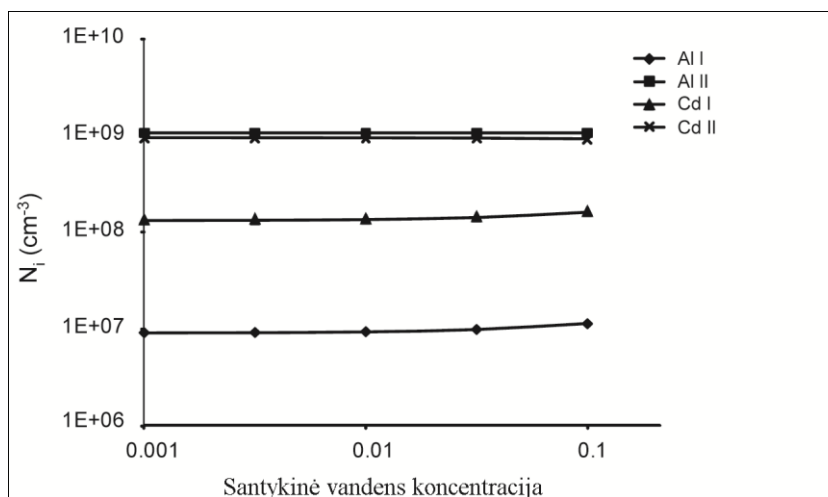
3.3.2. DTP analizinio signalo priklausomybė nuo plazmos sudėties.

Kalbant apie priklausomybę nuo plazmos sudėties, yra svarbūs du klausimai: analizinio signalo priklausomybė nuo bendros plazmos sudėties ir signalo priklausomybė nuo analitės koncentracijos. Kaip minėta anksčiau, indukcinėje plazmoje dominuoja argonas. Jonizacijos laipsnis priklauso nuo temperatūros ir nuo (nuo aplinkos priklausančio) elektronų tankio, $N_2/N_1 = K(T)/N_e$. Taigi pastovioje temperatūroje bandinio sudėties poveikis pasireiškia tik per įtaką elektronų tankiui. Poveikis santykiui N_2/N_1 yra atvirkščias poveikiui elektronų tankiui (arba poveikiai N_e ir N_1/N_2 yra lygūs). Daugumos bet kokio bandinio sandų jonizacijos potencialai yra mažesni už argono, todėl jie yra papildomi elektronų šaltiniai. Dėl to mažėja kitų jonų ir didėja neutralių atomų koncentracija.



26 pav. Al ir Cd atomų ir jonų koncentracijų priklausomybė nuo santykinės Na koncentracijos 7000 K ir 5000 K temperatūroms.

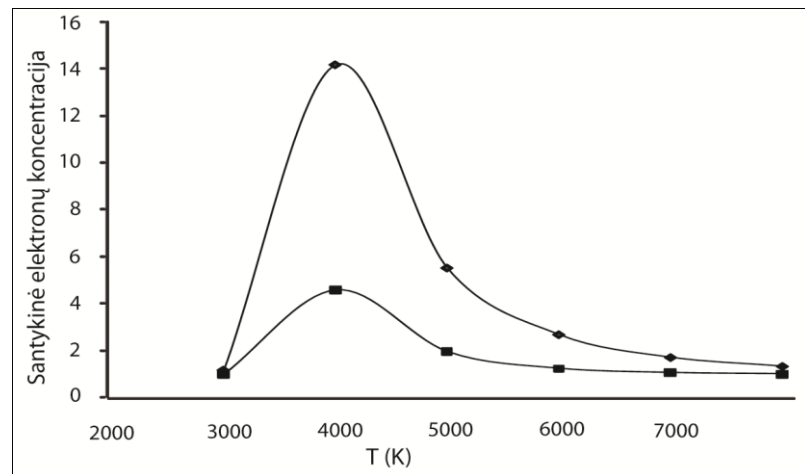
Toks poveikis parodytas 26 pav., kaip Cd ir Al jonų bei atomų koncentracijų priklausomybė nuo interferuojančio elemento (Na) koncentracijos. 27 pav. parodyta tų pačių elementų jonų bei atomų koncentracijų priklausomybė nuo vandens dalelių koncentracijos.



27 pav. Al ir Cd atomų ir jonų koncentracijų priklausomybė nuo santykinės vandens dalelių koncentracijos ($T=7000$ K).

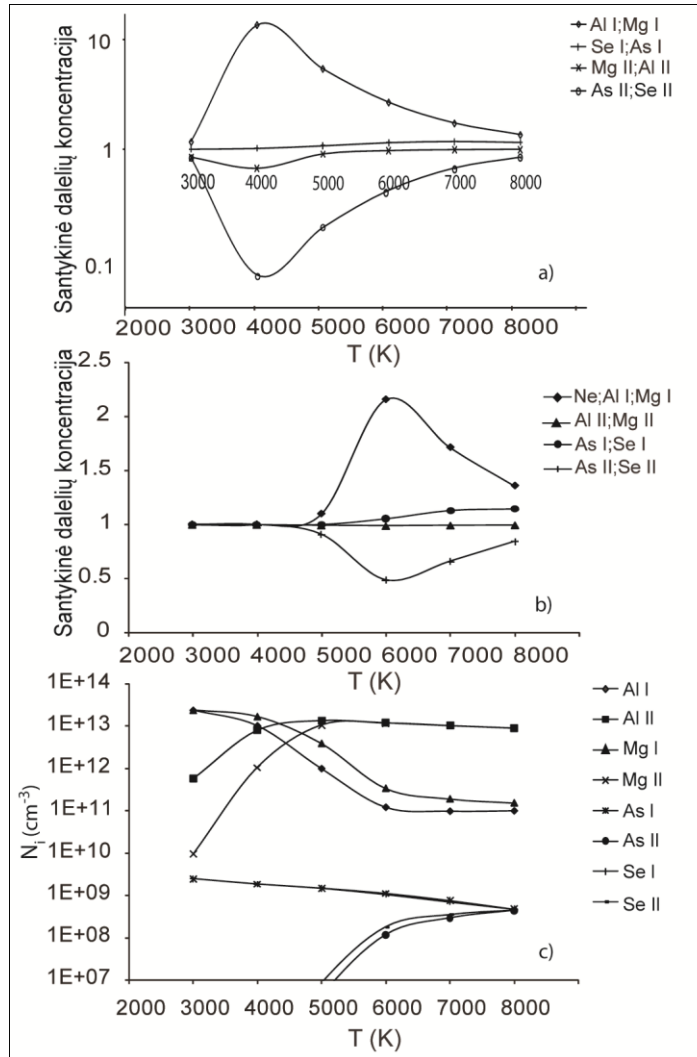
Žymus poveikis elektronų koncentracijai gali būti ir tada, kai bandinyje yra sunkiau jonizuojamų elementų, sakysime apie 0,1% ar daugiau anglies. Santykinis elektronų tankio padidėjimas (santykis tarp elektronų tankio, gauto skaičiuojant su anglimi, ir elektronų tankio be anglies) dujų plazmoje, sudarytoje iš Al (10^{-9}), Mg (10^{-9}), C(0.01 and 0.001), O (0.01), H (0.02) kaip priklausomybė nuo temperatūros yra pateiktas 28 pav. Priklausomybė nuo temperatūros yra akivaizdi. Atitinkama atomų ir jonų tankių priklausomybė yra pateikta 29 pav. Praktiškai nėra jokio poveikio jonams, jei atomo jonizacijos potencialas yra mažas (Al, Mg), ir atomams, jei jų jonizacijos potencialas didelis. Jei pridėtume ir lengvai jonizuojamų elementų, taip artėdami prie realių bandinių, tai elektronų tankis padidėja ir poveikio sritis pasistumia į didesnių temperatūrų pusę (nuo maksimalaus poveikio ties 4000 K (29a pav.) prie maksimalaus poveikio ties 6000 K (29b pav.), kai lengvai jonizuojamo elemento dalis yra apie 10^{-5}). Nepaistant to, kad bendra priklausomybė atrodo panaši, pokyčiai yra esminiai. Sakysime, minėtoje aukštesniųjų temperatūrų srityje As ir Se jonizacijos laipsnis yra žymus, poveikis jų atomų tankiui taip pat didėja, kai tuo tarpu vienkūvių Al ir Mg jonų koncentracijos nekinta. Aliuminio ir magnio atomų koncentracijos pradeda keistis temperatūroje apie 5000 K, tačiau tada tokių atomų koncentracija yra pora dydžio

eilių mažesnė (29c pav.) nei žemose temperatūrose (plazmos pakraštyje), kur matricos poveikio neturėtų būti. Poveikis jonams yra žymus tik tada, kai jų atomai sunkiai jonizuojami (tokie kaip As, Se).



28 pav. Santykinės elektronų koncentracijos priklausomybė nuo pridėtos anglies koncentracijos, įvairiose temperatūrose: anglies koncentracijos 0.01 (♦) ir 0.001 (■); Al (10^{-9}), Mg (10^{-9}), O (0.01), H (0.02) ir Ar (likusios dujos).

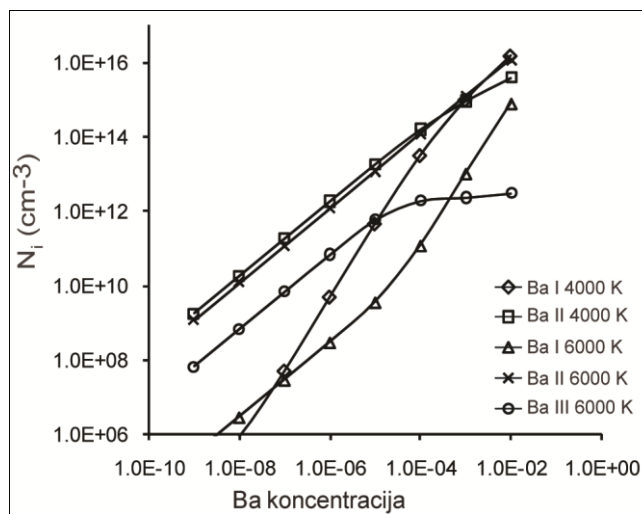
Iš pateiktų rezultatų matyti, kad bet kurio elemento įtaka labai priklauso nuo temperatūros ir bandinio (plazmos) sudėties. Todėl teoriniam modeliavimui imama cheminė sudėtis turi sutapti su realaus bandinio-plazmos sudėtimi. Svarbu modeliavime įskaityti ir temperatūros pasiskirstymą erdvėje. Sudėtingoje plazmoje, dėl didelio elektronų tankio, bandinio sudėties poveikis pasislenka į aukštesnių temperatūrų pusę, kur santykiniai poveikiai jonams ir atomams gali būti visiškai kitokie, negu būtų žemose temperatūrose. Visumoje, bandinio sudėties poveikis aukštesnėse temperatūrose santykinai mažėja.



29 pav. Anglies poveikis (santykė koncentracija 0.01) atomams ir jonams įvairiose temperatūrose: a) plazmos sudėtis: Al (10^{-9}), Mg (10^{-9}), O (0.01), H (0.02), kitų elementų (10^{-9}) ir Ar (likusios dujos); b) plazmos sudėtis: Al (10^{-5}), Mg (10^{-5}), O (0.01), H (0.02), kitų elementų (10^{-9}) ir Ar (likusios dujos); c) apskaičiuotos dalelių koncentracijos (plazmos sudėtis kaip ir b atveju, be anglies matricos).

Aukščiau suformuluotos išvados taip pat tinka analizės poveikiui pačiai sau. Jeigu elektronų koncentraciją apsprendžia nuo analizės nepriklausomi šaltiniai (inertinės dujos, tirpiklis ir bendra bandinio sudėtis), tai N_1/N_0 santykis nepriklauso nuo analizės koncentracijos. Jonų ir atomų analizinio signalo priklausomybė nuo koncentracijos seka iš Saha lygties. Dėl beveik pilnos jonizacijos galima tikėtis tiesinės analizinio signalo priklausomybės nuo

koncentracijos elementams kurių potencialai mažesni nei 7,5 eV. Nukrypimo nuo tiesinės priklausomybės reikėtų laukti kai analizės koncentracija didelė, didelis elektronų tankis, ir sumažėjusi jonizacija. Tai aiškiai matyti 30 pav. bariui. Kai pagrindinis elektronų šaltinis yra analizės atomų jonizacija, N_2 ir N_e artėja prie N ir, pagal (55) lygtį, N_1 artėja prie N^2/K arba $N_1 \sim N^2$. 6000 K temperatūroje (30 pav.) perėjimas į šią būseną prasideda maždaug kai santykinė bario atomų koncentracija yra 10^{-4} , tuo tarpu 4000 K temperatūroje, kai argono jonizacijos laipsnis mažas, ši priklausomybė būdinga žymiai mažesnėms bario koncentracijoms. Bet kai didelėms bario koncentracijoms jonizacijos laipsnis žymiai krenta, N_1 pasidaro palyginamas su N_2 , analizės atomų bei jonų tankio priklausomybė nuo koncentracijos artėja prie tiesinės (logaritminėje skalėje polinkis lygus 1).



30 pav. Ba atomų ir jo jonų koncentracijos priklausomybė nuo pridamos bario koncentracijos.

Analogiškai aukščiau pateiktiems duomenims, galima tikėtis, kad šarminių ir retųjų žemių elementų poveikis indukcinėje plazmoje dėl antrosios jonizacijos, kurios pasėkoje iš vieno atomo gaunami du elektronai, gali viršyti šarminių elementų poveikį. Elementams su dideliu pirmuoju jonizacijos potencialu poveikis ir atomų ir jonų analiziniams signalams yra jautrus elektronų koncentracijai, ir turėtų būti įvertinamas kiekvienu konkrečiu atveju individualiai.

3.3.3. Spektrometrinių matavimų jautris ir modelio patikrinimas.

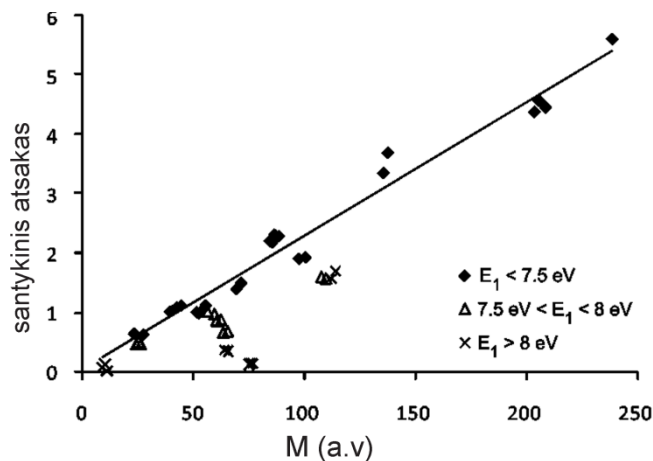
Aukščiau aptarto metodo galiojimui patikrinti buvo matuojami įvairių elementų vienkrūvių bei dvikrūvių jonų signalai žinomoms elementų koncentracijoms. Matavimai buvo atlikti dviejų sektorių spektrometru Element2. Pagrindinės prietaiso ir įvedimo sistemos charakteristikos pateiktos 2 sk. 2 lentelėje. Bandiniu buvo naudojama daugiaelementinė etaloninė medžiaga (ICP Multi-Element Standard Solution VI CertiPUR; Merck, Darmstadt, Germany). Buvo matuojami B, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Sn, Ba, Tl, Pb, Bi, U izotopų signalai tų elementų koncentracijoms nuo 10^{-9} g g⁻¹ iki 10^{-7} g g⁻¹. Visų bandinių skiedimui buvo naudojamas dejonizuotas vanduo (NANOpure Barnstead/Thermolyne Co. Dubuque, USA). Bandiniams stabilizuoti į tirpalus pridedama iki 2% azoto rūgšties (Suprapur®, 65.3%, Merck).

Prietaiso atsakas

Kad galėtume patikrinti kokių laipsnių dalinės termodinaminės pusiausvyros modelis galėtų būti taikomas jonų signalams ir jų kitimams modeliuoti, reikėtų palyginti išmatuotas ir apskaičiuotas signalų vertes arba bent patikrinti kokybines modeliavimo išvadas. Deja, kol kas tiesioginių būdų susieti masių spektrometrinių matavimų signalus su atominių dalelių koncentracijomis plazmoje nėra. Gerai žinoma, kad net gretimų izotopų išmatuotų signalų santykis neatitinka bandinio izotopinės sudėties, nes matavimo sistemos jautris priklauso nuo masės (žr. 1.2.5 sk.). Yra daug priežasčių kurios apsprendžia šią priklausomybę: jonų fokusavimo optika, įvedimo sistema ir plazmos išlydis. Todėl prietaisai tokiems matavimams kalibruojami etaloninėmis, žinomos izotopinės sudėties, medžiagomis. Tačiau izotopų masės skiriasi nedaug, ir toks kalibravimo būdas netinka plačiam masių intervalui, o būtent tai aktualu analiziniams matavimams. Todėl šiame darbe pasirinktas būdas pirmiausia patikrinti bendriausias, teoriniu požiūriu labiausiai

patikimas modelio išvadas, jas tikslinti lyginant su matavimais ir toliau naudoti gilesnei duomenų analizei bei modeliui tobulinti.

Kaip matyti iš 24 pav., dauguma elementų turėtų būti jonizuoti temperatūrose virš 4000 K, jeigu neutralių atomų jonizacijos potencialas yra mažesnis už 7 eV. Žinoma, kad indukcinėje argono plazmoje temperatūros aukštesnės, bent 6000 K – 8000 K, todėl tikėtina, kad elementų su mažais jonizacijos potencialais jonizacijos laipsnis yra artimas vienetui, net jei nukrypimai nuo modelio būtų nemaži. O jei ta išvada tinka, minėtų elementų signalai neturėtų priklausyti nuo jonizacijos sąlygų, ir turėtų atitikti prietaiso jautrį. Išmatuoti signalai analičių 1 ng/g koncentracijai tirpale, kaip signalo priklausomybės nuo analizės atominės masės, yra pateikti 31 pav.



31 pav. Elementų atsako (sunormuoto į ^{39}K) priklausomybė nuo elemento atominės masės, $y = 0.0225M + 0.0302$, $R^2 = 0.9731$. Palyginimui taip pat pateikti duomenys elementams, kurių jonizacijos potencialai tarp 7.5 eV ir 8 eV (Δ) ir daugiau už 8 eV (\times).

Kadangi masių spektrometrijoje matuojami pavieniai izotopai, išmatuoti signalai priklauso nuo elemento izotopinės sudėties. 31 pav. tai įskaityta, padalinant išmatuotą signalo vertę iš izotopinės dalies dydžio. 31 pav. naudojama santykinė atsako skalė: visos išmatuotos signalų vertės buvo padalintos iš vieno pasirinkto izotopo, ^{39}K , signalo vertės. Kaip matyti minėtame paveiksle, jei

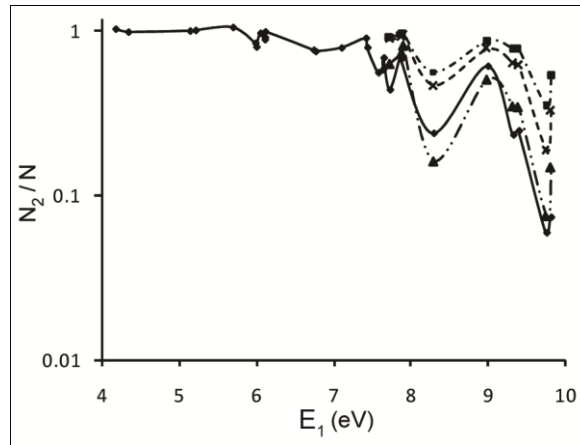
analitės jonizacijos potencialas yra tarp 7,5 – 8 eV, gaunamas atsakas yra šiek tiek mažesnis, o jei jonizacijos potencialas yra virš 8 eV, atsakas yra žymiai mažesnis negu lengvai jonizuojamų elementų. Taigi modeliavimo išvada pilnai pasitvirtina. Todėl toliau prietaiso kalibravimui buvo naudojami tik matavimų rezultatai elementams, kurių jonizacijos potencialai mažesni už 7,5 eV.

31 pav. yra pateikti duomenys tik sunkesniesiems elementams: atominis numeris prasideda nuo 23. Tada atsako priklausomybė nuo lengvai jonizuojamų elementų masės yra artima tiesinei. Polinkio standartinė paklaida yra apie 4%. Atsako proporcingumo masei koeficientas yra apie 0,02. Jis parodo kiek padidėja signalas, kai elemento jono masė pasikeičia atominiu masės vienetu. Galima pastebėti, kad šarminių ir šarminių žemių elementų signalai 31 pav. yra šiek tiek didesni lyginant su signalais kitų elementų su panašiais jonizacijos potencialais ir masėmis. Gal būt, šiek tiek skiriasi tų elementų atomizacijos efektyvumas. Kaip minėta, gauta priklausomybė yra artima tiesinei, kai elementų masės dalis (masės koncentracija) buvo vienoda. Jeigu perskaičiuotume duomenis vienodam elementų atomų skaičiui tirpale, tai priklausomybė būtų parabolinė. Bet praktiniam darbui linijinė priklausomybė yra patogesnė, nes jai išvesti pakanka mažiau taškų.

Jonizacijos temperatūra ir elektronų tankis

Nustatę prietaiso jautrio funkciją, galime atstatyti pirmines, jau plazmai būdingas, signalo vertes kiekvienam elementui. Suprantama, santykinų verčių tikslumas yra didesnis. Kalis gerai tinka kaip palyginimo elementas: jo atomo jonizacijos potencialas mažas, o pirmo jono jonizacijos potencialas didelis. Tokio elemento jonizacijos laipsnis, N_2/N , turi būti artimas vienetui. Todėl išmatuoto elemento signalo, įskaičius matavimo sistemos jautrio priklausomybę nuo masės, santykis su signalu kaliui duoda to elemento jonizacijos laipsnį (tiksliau, atitinkamo krūvio jonų dalį visų to elemento dalelių atžvilgiu). Tokios jonizacijos laipsnio vertės įvairiems elementams yra pateiktos 32 pav. kaip priklausomybė

nuo atomo jonizacijos potencialo. Sunkiai jonizuojami elementai, paveikslėlio dešinėje, yra tie patys, kurie yra žemiau pilnos jonizacijos kreivės 31 pav.



32 pav. Vienkrūvių jonų santykinės koncentracijos priklausomybė nuo atomo jonizacijos potencialo: išmatuota \blacklozenge ; apskaičiuota pagal DTP: 6000 K (\times , $N_e=3.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), 7000 K (\square , $N_e=3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), 7000 K ir padidintai elektronų koncentracijai (Δ , $N_e=2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

Jei jonizacijos laipsnis žymiai skiriasi nuo vieneto, jis turėtų būti jautrus temperatūrai ir galėtų būti naudojamas jai įvertinti. Kaip matyti iš 32 pav., jeigu jonizacijos laipsnis mažesnis už vienetą, jis stipriai priklauso nuo statistinių sumų, ir priklausomybė nuo jonizacijos potencialo nėra monotoniška. Kartu su eksperimentiniais duomenimis 32 pav. palyginimui yra pateikti ir atitinkami DTP rezultatai. Matyti, kad elementų, kurių jonizacijos potencialai dideli, išmatuotas jonizacijos laipsnis yra mažesnis negu turėtų būti pagal DTP modelį realiose temperatūrose (7000 K, 6000 K ar net mažesnėse). Skaičiavimo tikslumas priklauso nuo visų jame naudojamų duomenų tikslumo, todėl būtų svarbu temperatūrą gauti tiesiai iš eksperimento, ar naudojant tik pakankamai skaidrias teorines prielaidas. Pasinaudosime Saha lygties (44) eksponente.

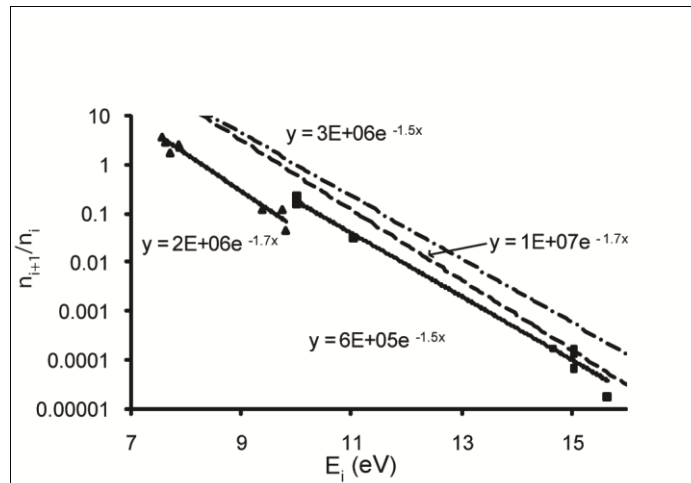
Masių spektrometru neutralių atomų signalo tiesiogiai išmatuoti negalime. Jeigu antroji jonizacija silpna (elementams, kurių pirmųjų jonų jonizacijos potencialai dideli), $N = N_2 + N_1$, ir santykį N_2/N_1 , analogišką santykiui Saha lygtyje, galime gauti iš aukščiau minėtų jonizacijos laipsnio N_2/N matavimų:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{N_2/N}{1 - N_2/N}. \quad (56)$$

Nustačius tokius santykius elementams su skirtingais jonizacijos potencialais, galima apskaičiuoti eksponentės rodiklį ir įvertinti temperatūrą, net nežinant elektronų tankio.

Kaip matyti iš (56) lygties, santykio N_2/N_1 tikslumas mažės, kai jonizacijos laipsnis artėja prie 1. Todėl toliau naudojami duomenys tik tų elementų, kurių jonizacijos laipsnis buvo 0,5 ar mažesnis (atomo jonizacijos potencialai apie arba didesni už 7,5 eV). Santykiai N_2/N_1 , apskaičiuoti iš išmatuotų duomenų ir padalinti iš apskaičiuotų statistinių sumų santykio Q_2/Q_1 , įvairiems elementams (Ag, Ni, Cu, Fe, Co, Zn, Se ir As) kaip priklausomybė nuo jonizacijos potencialo yra pateikti 33 pav. Eksponentės rodiklis yra 1,7 ir (žiūr. (54) lygtį) atitinka temperatūrą apie 7000 K.

Dvibrūvių ir vienkrūvių jonų koncentracijų santykio (kaip atitinkamų signalų santykio) priklausomybė nuo jonizacijos potencialo taip pat pateikta 33 pav. Kai jonizacijos potencialai dideli, santykiai yra maži, jų dispersija didesnė, todėl nustatytos temperatūros, $7500 \text{ K} \pm 200 \text{ K}$, neapibrėžtis yra žymi. 33 pav. atidėti eksperimentiniai rezultatai Ba, Sr, V, Mn ir Pb. Santykių, apskaičiuotų DTP artutiname, ir eksperimentinės asimptotės polinkiai neblogai sutampa tarpusavyje, atsižvelgiant į palyginti didelę eksperimentinių duomenų polinkio neapibrėžtį, apie 15%. Panaši temperatūrų neapibrėžtis (apie 1000 K) yra ir temperatūroms gautoms aukščiau. Palyginti geras įvairių elementų DTP modelio ir eksperimentinių santykinių signalų atitikimas gali ypač praversti sudėtingu medžiagų analizėje, kai atitinkamų etaloninių medžiagų nėra [A6].



33 pav. n_{i+1}/n_i santykių ($n_i=N_i/Q_i$) priklausomybė nuo jonizacijos potencialo. Santykiai tarp vienkrūvių jonų ir neutralių atomų būsenų užpildų, gauti iš eksperimentinių duomenų vienkrūviams jonams, pavaizduoti \blacktriangle ($n_2/n_1 = 2 \cdot 10^6 \exp(-1.7E_1)$); eksperimentinis dvikrūvių ir vienkrūvių jonų būsenų užpildų santykis - \blacksquare ($n_3/n_2 = 6 \cdot 10^5 \exp(-1.5E_2)$); DTP apskaičiuotos priklausomybės: 7000 K (punktyrinė linija, $n_{i+1}/n_i = 10^7 \exp(-1.7E)$) ir 7700 K (punktyrinė su taškais, $n_{i+1}/n_i = 3 \cdot 10^6 \exp(-1.5E)$).

Tačiau eksperimentinės santykių priklausomybės 33 pav. yra žemiau teorinių tiesių. Kiekybiškai tai matosi iš asimptočių lygčių. Eksponentės rodikliai gauti iš eksperimentinių priklausomybių yra $0,6 \cdot 10^6$ ir $2 \cdot 10^6$, o patikslinus jautrio priklausomybės nuo masių įtaką santykiui, $1,2 \cdot 10^6$ ir $4 \cdot 10^6$, lyginant su DTP: $3 \cdot 10^6$ ir 10^7 . Atitinkamas koeficientas Saha lygtyje (54) yra $4,83 \cdot 10^{15} T^{3/2}/N_e$. Tai leidžia apskaičiuoti elektronų koncentraciją iš eksperimentinių duomenų konkrečiai temperatūrai. Šitaip iš eksperimentinių duomenų gauname, kad elektronų tankis turėtų būti tarp $0,7 \cdot 10^{15}$ iki $2,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, kai iš teorinių skaičiavimų gauname elektronų tankius nuo $0,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (7000 K) iki 10^{15} cm^{-3} (7700 K temperatūroje). Taigi elektronų koncentracija gaunama didesnė lyginant su DTP. Tada darosi suprantamas ir išmatuoto jonizacijos laipsnio (32 pav.) neatitikimas skaičiavimams: išmatuotasis jonizacijos laipsnis atitinka didesnę elektronų koncentraciją (kreivė \blacklozenge 32 pav.).

Nustatytos temperatūros gerai derinasi su kitų autorių kitais metodais anksčiau skelbtais rezultatais [121,122], nors pačios gautos temperatūros kiek skiriasi

skirtingiems jonizacijos laipsniams. Vis dėl to, gautas elektronų tankis kelis kartus viršija tą, kurį gauname apskaičiavę pagal DTP modelį. Bendras temperatūros ir elektronų tankio vaizdas rodo, kad rekombinacija karštesnėse plazmos srityse gali būti svarbi plazmos pobūdžiui matuojamoje erdvės dalyje. Tikėtina, kad didesnių krūvių jonai atsiranda iš centrinio plazmos kanalo, o mažesnių krūvių jonų gali būti santykinai randama daugiau ir dėl to, kad žemesnių temperatūrų sritis yra platesnė erdvėje. Ta pačia priežastimi galėtume aiškinti kodėl ne visai sutampa ir temperatūros gautos iš skirtingų jonizacijos laipsnių jonų signalų santykių. Tokiu požiūriu, elektronų tankio skaičiavimai atliekami iš pirmo jono ir atomo signalų santykio, bet paremti tik duomenimis vienam (vienkrūviui) jonui (33 pav.), fiziškai yra aiškesni.

DTP bandinio plazmos sudėties modeliavimo rezultatai taip pat neblogai sutampa su eksperimentų [123] duomenimis. Kaip stebima [123,124], elektronų tankio priklausomybė nuo matricos prasideda tik tam tikrose temperatūrose (žr. 28, 29 pav.), kurios priklauso ir nuo plazmos sudėties ir nuo bandinio elementų jonizacijos potencialų. Kartu modeliavimo rezultatai rodo, kad, ypač jei ribinės temperatūros žemos, signalai toje plazmos srityje turėtų būti labai nestabilūs dėl staigios jonizacijos laipsnio priklausomybės nuo temperatūros (25, 28 ir 29 pav). Staigaus fliuktuacijų sustiprėjimo galima tikėtis ne tik plazmos pakraščiuose, bet ir mikroskopinėje skalėje, dėl temperatūrų gradiento prie aerozolio dalelių.

Jeigu elektronų tankis padidėja, dėl srautų, rekombinacijos ar lengviau jonizuojamų elementų bandinyje, tai elektronų smūgiai su kitomis dalelėmis yra dažnesni. Tada greičiau nusistovi pusiausvyra tarp sužadintų lygių, išsilygina dalelių, sužadinimo ir jonizacijos temperatūros. Daugumos elementų jonizacijos potencialai yra žemesni negu argono, todėl papildomi elementai turėtų mažinti nukrypimus nuo pusiausvyros. Taip pat šiame darbe nė vienam elementui nebuvo aptikta kokių nors specifinių skirtumų nuo pusiausvirosios jonizacijos ar bendrų signalo dydžio dėsningumų, pvz., magniui ar variui (tipiniai elementai krūvio

pernešimui iš argono [125,126]) ar tuliui (žemas antras jonizacijos potencialas). Todėl tikėtina, kad DTP modeliavimas gali pasitarnauti kaip paprasčiausias modelis bandinio sudėties įtakai analiziniams signalams numatyti. Kita vertus, akivaizdu, kad didelius skirtumus tarp poveikių plazmai, kuriuos, kaip stebima [46], gali sukelti elementai su beveik vienodais pirmaisiais ir net antraisiais jonizacijos potencialais, paaiškinti tokiu modeliu galimybių nėra. Šis klausimas atskirai nagrinėjamas kitame skyriuje.

3.4. Elementų su mažais pirmaisiais ir antraisiais jonizacijos potencialais įtakos masių spektrometriniams signalams tyrimas.

Šioje darbo dalyje buvo siekiama išsiaiškinti kaip ir kuriuo laipsniu lengvai jonizuojami elementai, didinant jų koncentraciją, keičia plazmos charakteristikas, ypač jos jonizacinę būseną. Kaip matyti iš literatūros apžvalgos (1.1 sk.), dauguma matavimų buvo atlikta optiniais metodais, o masių spektrometrinių duomenų, ypač dvikrūviams jonams, kurie galėtų būti jautrūs jonizacijos būsenos indikatoriai, labai maža. Todėl paveikiaisiais elementais buvo pasirinkti Sr ir Sm, kurių pirmieji jonizacijos potencialai yra 5,69 eV ir 5,64 eV, o antrieji: 11.03 eV ir 11.07 eV. Taigi šių elementų jonizacijos potencialai labai panašūs, o poveikis analiziniams signalams, kaip žinoma iš optinių matavimų [46], žymiai skiriasi. Palyginimui dar buvo matuojama Na įtaka. Tai taip pat lengvai jonizuojamas elementas (pirmasis jonizacijos potencialas yra 5,14 eV), bet jo dvikrūvių jonų praktiškai nėra (antrasis jonizacijos potencialas 47,29 eV).

Matavimai buvo atlikti indukcinėje argono plazmoje dvigubo fokusavimo masių spektrometru Element2. Pagrindinės prietaiso charakteristikos yra pateiktos 2 lentelėje 2 sk., kai kurios, svarbesnės tik šiai darbo daliai, - 8 lentelėje žemiau. Šios charakteristikos yra būdingos nestabiliai plazmai, bet buvo pasirinktos dėl to, kad dvikrūvių jonų signalus, kurie žymiai silpnesni už vienkrūvių, būtų galima išmatuoti pakankamu tikslumu. Kaip viena iš plazmos charakteristikų, $Ce0$ ir Ce

signalų santykis keitėsi nuo 4 iki 6%, keičiant AD šaltinio galią nuo 1.1 kW iki 1.5 kW ir bandinį nešančių dujų srautą nuo 1,3 l min⁻¹ iki 0,8 l min⁻¹. Jis taip pat padidėja pridėjus paveikiuosius elementus: nuo 4 iki 6%, pridėjus Sr, ir iki 7%, pridėjus Sm iki didžiausių šiame darbe naudotų koncentracijų, apie 7 mM.

8 lentelė. Prietaiso Element2 darbo sąlygos.

| Charakteristika | Vertės |
|---|---------------------|
| Purkštuko diametras | 1.75 mm |
| Įpurškimo kameros efektyvumas | 6% |
| Matavimo koordinatė | 12 mm nuo ritės |
| Prietaiso režimo nustatymo būdas | Optimalus signalas |
| Matuojamas masių intervalas | 150% smailės pločio |
| Integruojamų taškų skaičius vienam izotopui | 15 |
| Nustatymo laikas | 1 ms |
| Detektoriaus neveikos trukmė | 10 ns |
| CeO/Ce | 4% - 7% |

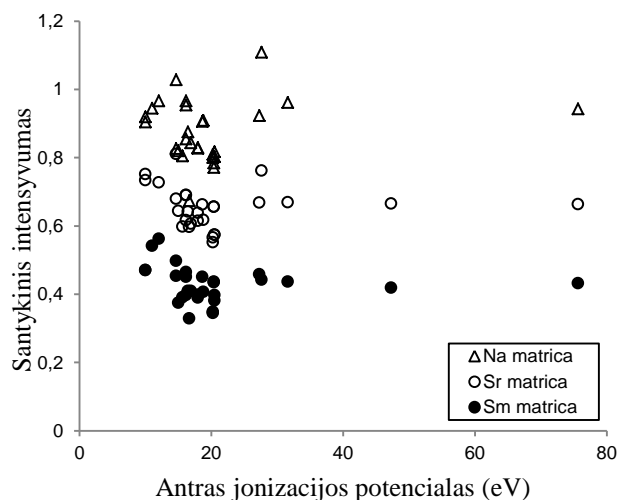
Analičių šaltinis buvo daugiaelementinis etaloninis tirpalas Merck VI CertiPUR kuriame yra B, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Sn, Ba, Tl, Pb, Bi, U koncentracijose mažesnėse už 10⁻⁴M. Kaip pagrindiniai bandinio elementai į bandinius iki 6.6 mM buvo pridedami Na, Sr arba Sm vieno elemento etaloninių medžiagų pavidale. Etaloninės medžiagos buvo skiedžiamos ultra švariu vandeniu. Bandinių stabilizavimui buvo pridedama azoto rūgšties (iki 2%).

Tirpalo fizinės savybės (tankis, paviršiaus įtempis, klampa ir t.t.) priklauso nuo jo sudėties ir gali įtakoti bandinio pernešimo bei susidarančių aerosolių savybes (1.1 sk.). Pagal publikuotus duomenis (pvz., [20]) tikėtina, kad dėl šių poveikių matuojamieji signalai gali pasikeisti keliais procentais didžiausioms naudotoms minėtų elementų koncentracijoms. Bet šis poveikis yra nedidelis lyginant su tais

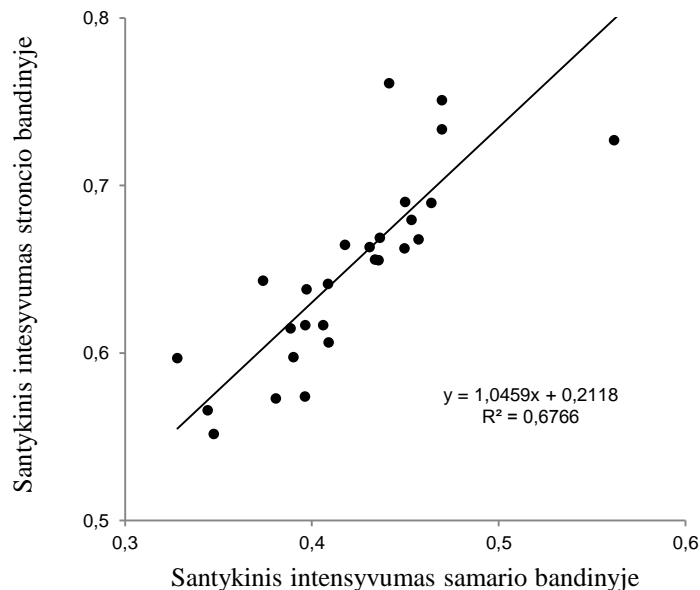
efektais, kurie stebimi Sm ir Sr kaip paveikiesiems elementams. Matavimai natriui buvo atliekami tik palyginimo tikslais. Daugiausia dėmesio analizuojant matavimų rezultatus buvo skiriama duomenims gautiems iš santykinų skirtumų tarp skirtingų analičių, skirtumams tarp vienkrūvių ir dvikrūvių jonų, kurie nepriklauso nuo bandinio pernešimo ypatybių.

3.4.1. Poveikis vienkrūviams jonams.

Bendros bandinio sudėties poveikiui analičių signalams įvertinti buvo naudojamas santykis signalo bandiniui su paveikiaisiais elementais su signalu bandiniui be paveikiųjų elementų. Matuojant kelių procentų tikslumu, elementams su mažais antraisiais jonizacijos potencialais poveikis yra, kai paveikiųjų elementų koncentracijos yra apie 1 mM. Visų tiriamųjų analičių elementų signalams paveikiųjų elementų įtaka buvo panaši (34 pav.). Nebuvo aptikta jokios koreliacijos tarp bandinio poveikio dydžio ir analitės pirmojo jonizacijos potencialo. Tačiau Sm ir Sr poveikių dydžiai įvairioms analitėms tarpusavyje koreliavo (35 pav.).

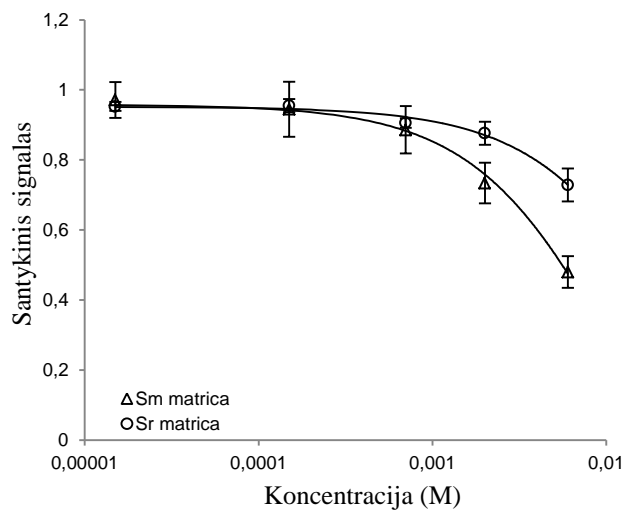


34 pav. Santykinio signalo sumažėjimo priklausomybė nuo antrojo analitės jonizacijos potencialo Na, Sr ir Sm bandiniuose (paveikiųjų elementų koncentracija 6 mM).



35 pav. Priklausomybė tarp Sr ir Sm poveikių dydžių.

Vidutinis (vidurkis visoms matuotoms analitėms) Sr ir Sm poveikis, kaip priklausomybė nuo paveikiojo elemento koncentracijos, yra pateiktas 36 pav. Sm ir Sr poveikiai atitinkamai buvo apie 60% ir 30%, kai paveikiųjų elementų koncentracijos siekė 6,6 mM. Na poveikis tokioje pačioje koncentracijoje buvo apie 10% ar net mažesnis.



36 pav. Vienkrūvių jonų masių spektrometrinių signalų priklausomybė nuo paveikiųjų elementų koncentracijos Sr ir Sm bandiniams.

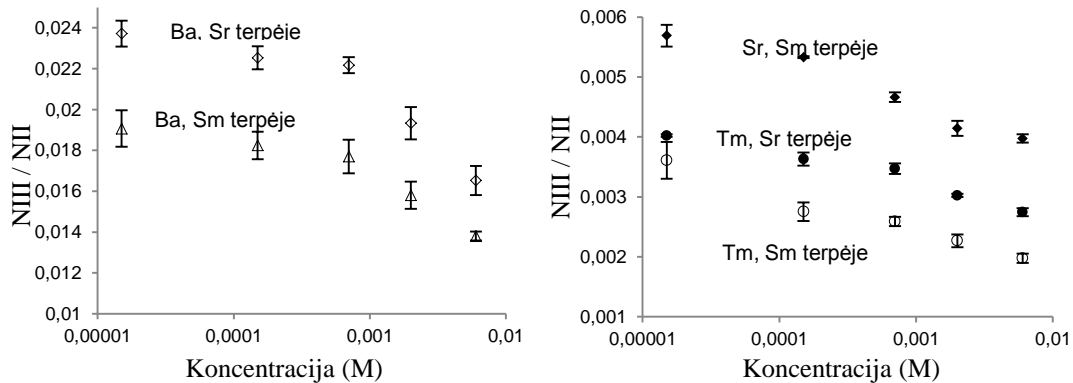
Poveikio dydžio priklausomybę nuo paveikiųjų elementų koncentracijos minėtų mažų koncentracijų srityje (36 pav.) galima aprašyti eksponente. Poveikių matavimo rezultatų standartiniai nuokrypiai yra ribose nuo 6 iki 10%. Juos lemia poveikio dydžio skirtumai skirtingoms analitėms. Iš to seka, kad, naudojant kalibravimo metodą su vienu vidiniu etalonu, tokių paveikiųjų elementų įtaką galima būtų sumažinti iki $\pm 20\%$. Kai reikia didesnio tikslumo, kiekvienai konkrečiai analizei reikia parinkti atitinkamą vidinį etaloną.

3.4.2. Dvikrūviai jonai, antrasis jonizacijos laipsnis, diagnostika.

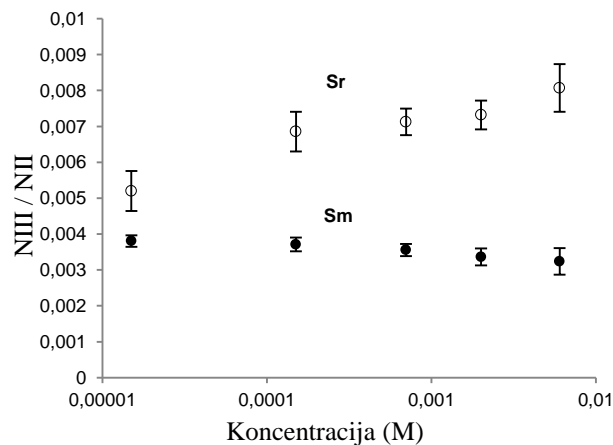
Kadangi indukcinėje plazmoje antroji jonizacija yra silpna, tai ir dvikrūvių jonų signalai yra žymiai mažesni nei vienkrūvių. Signalų kritimas dviem eilėmis, kas būdinga lengvai jonizuojamųjų elementų dvikrūviams jonams, nėra rimtesnė problema, tačiau, norint matuoti dvikrūvius jonus elementų su aukštais jonizacijos potencialais, tenka taikyti specialias metodikas. Dažniausiai įvairių atomo izotopų ir įvairių spektrometro skiriamųjų gebų derinimas leidžia išspręsti problemą. Ypač paranku matuoti nelyginių izotopų dvikrūvius jonus žemesnėje skyroje, nes jų masės ir krūvio santykis yra pusinis, o tokioms masės ir krūvio vertėms yra žymiai mažiau spektroskopinių trikdžių.

Šiame darbe buvo matuojami dvikrūviai jonai elementų, kurių antrosios jonizacijos potencialai siekė iki 16 eV. Buvo gautos panašios priklausomybės kaip ir vienkrūviams jonams 36 pav. Natūralu, kad iš nepriklausomų sekų gauti signalų santykiai yra tikslesni negu absoliučiosios signalų vertės. Todėl 37 pav. yra pateikti dvikrūvio ir vienkrūvio jonų signalų santykiai didinant paveikiųjų elementų koncentraciją. Kaip matyti, paprastai santykis didesnėms koncentracijoms krenta, nors tai mažiau ryšku elementams su aukštais antraisiais jonizacijos potencialais, V ir Pb, greičiausiai dėl to, kad jų dvikrūvių jonų signalai yra maži ir matavimų neapibrėžtis didelė. Analogiškos priklausomybės nuo paveikiųjų elementų koncentracijos patiems stroncio ir samario jonams yra

pateiktos 38 pav. Samario bandinyje dvikrūvių ir vienkrūvių Sm jonų koncentracijų santykis nuo Sm koncentracijos praktiškai nepriklausė, tuo tarpu stroncio bandinyje atitinkamas santykis stroncio jonams žymiai padidėjo.



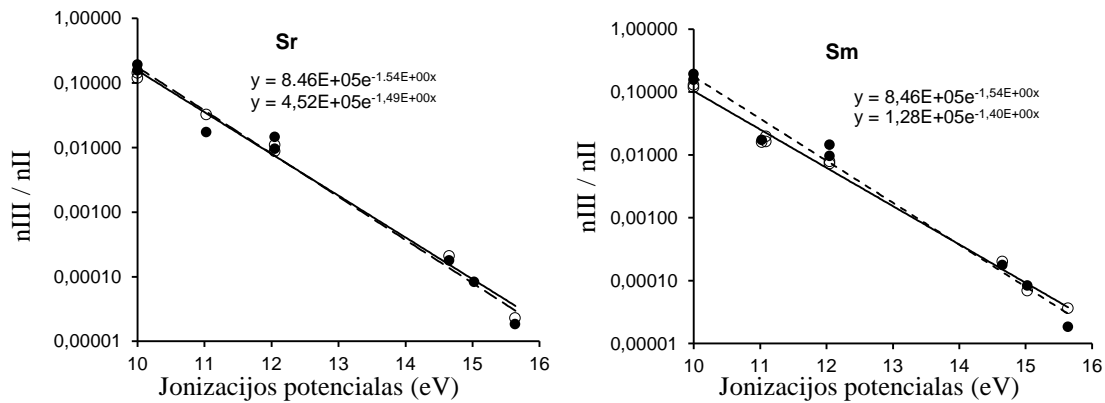
37 pav. Kai kurių elementų dvikrūvio ir vienkrūvio jonų signalų santykio priklausomybė nuo Sr ir Sm koncentracijos.



38 pav. Dvikrūvio ir vienkrūvio jonų signalų santykio priklausomybė nuo koncentracijos Sr jonams stroncio terpėje ir Sm jonams samario terpėje.

Jeigu gretimų jonizacijos būsenų dalelių koncentracijų santykiams taikysime DTP aproksimaciją, tai aukščiau pateiktus duomenis galima panaudoti plazmos diagnostikai. Detaliau apie tai kalbėjome 3.3 skyrelyje. Metodo taikymo pavyzdžiai, bandant nustatyti Sr ir Sm įtaką jonizacijos temperatūrai, yra pateikti 39 pav. Galimas spektrometro jautrio skirtumas dvikrūviams ir vienkrūviams

jonams neturi įtakos minėtų jonų koncentracijų santykio priklausomybės nuo jonizacijos potencialo polinkiui. Statistinės sumos jonams buvo suskaičiuotos iš [127,128] duomenų ir pačių autorių. Kaip matyti, kai kurie taškai sistemingai nukrypsta nuo bendros priklausomybės. Tai gali būti sąlygota būtent statistinių sumų skaičiavimo paklaidų.



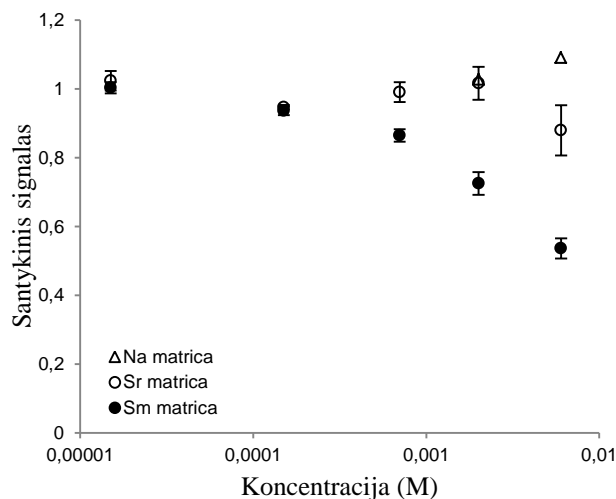
39 pav. Dvigrūvių ir viengrūvių jonų statistinių pavienių lygmenų užpildų priklausomybė nuo antrojo jonizacijos potencialo. Juodi taškai, punktyrinė linija ir viršutinė lygtis atitinka bandinį be paveikiųjų elementų; tuščiaviduriai taškai, ištisinė linija ir apatinė lygtis – bandiniui su paveikiaisiais elementais.

Panaši priklausomybė į tą, kurią gavome stronciui (polinkių skirtumo matavimo paklaida apie 0,02), taip pat buvo stebima ir natriui. Eksponentės polinkis -1,54 atitinka jonizacijos temperatūrą apie 7500 K. Sr (ar Na) bandinyje, 4% polinkio kritimas rodo atitinkamai padidėjusią jonizacijos ir, tikriausiai, elektronų temperatūrą, nes nukrypimų nuo šiluminės pusiausvyros nebuvo aptikta. Pastebimai stipresnį poveikį, apie 10%, Sm bandinyje, galime interpretuoti kaip atitinkamą jonizacijos temperatūros padidėjimą, o gal kaip didesnę nuokrypį nuo termodinaminės pusiausvyros. Lygindami šiuos rezultatus su 33 pav. rezultatais paminėsime, kad grafiko polinkio tikslumas, kuris apsprendžia temperatūros neapibrėžtį, priklauso nuo statistinių sumų bei masės ir krūvio įtakos spektrometro jautriui įskaitymo tikslumo, kas sąlygoja apie 10% - 15% absoliučiosios temperatūros vertės neapibrėžtį 33 ir 39 paveiksluose. Tuo tarpu temperatūros kitimo vertinimui pastarieji neapibrėžties sandai neatsiliepia, signalų santykio

matavimo neapibrėžties santykinis įnašas dėl matavimuose apimamo plataus jonizacijos potencialų intervalo, daug didesnio už temperatūros vertę, žymiai sumažėja, todėl temperatūros pokyčio neapibrėžtis yra tik apie 2% ($k=2$).

3.4.3. Argonas.

Šiame darbe specialiai buvo domimasi argonu, kuris yra pagrindinis plazmos elementas. Jis svarbus ir dėl didelio (daug didesnio už kitų elementų) pirmojo jonizacijos potencialo, dėl ko jo jonizacijos laipsnis yra žymiai mažesnis ir labai jautrus elektronų temperatūros ir elektronų tankio pokyčiams. Todėl galima tikėtis skirtingos paveikiųjų elementų įtakos šio elemento signalams lyginant su kitais elementais. Tačiau bandinio poveikis išmatuotam ^{38}Ar signalui buvo panašus kaip ir kitų elementų signalams 37 pav. (ten Ar yra elementas su antruoju jonizacijos potencialu 27,62 eV). Bandinio poveikio argonui, kaip argono signalo esant paveikiesiems elementams bandinyje santykio su signalu be paveikiųjų elementų, priklausomybė nuo paveikiųjų elementų koncentracijos yra pateikta 38 pav. Kai kurie poveikio skirtumai yra akivaizdūs: stiprus signalo kritimas samario bandinyje ir mažas poveikis stroncio ir natrio bandiniuose. Didesniam pasikliautinumui buvo matuojami ir įvairių izotopų ArO ir Ar_2 molekulių signalai, ir nustatytos panašios bandinių įtakos.



40 pav. ^{38}Ar signalo priklausomybė nuo Na, Sr ir Sm koncentracijos bandinyje.

Greta bandinių poveikio argonui, jo, kaip pagrindinio tiriamosios plazmos sando, absoliučiosios bei santykinės dalelių koncentracijos yra svarbi informacija apie plazmos sudėtį. Santykinius dalelių skaičius galima gauti iš bandinio ir jį nešančių dujų srautų. Iš bandinio įvedimo sistemos 2 lentelės (2 sk.) parametrų seka, kad argono ir vandens bandinio srautai yra 0.044 M/min ir 0.0023 M/min atitinkamai. Taigi, kai kitų elementų koncentracijos bandinyje yra mažos, plazmos dujos susideda iš argono (86.5%), vandenilio (9%) ir deguonies (4.5%). Čia mes laikome, kad vandens aerolio dalelės išgaruoja ir disocijuoja kartu su argono šilimu ir yra tolygiai pasiskirsčiusios bandinį nešančiose argono dujose. Idealiųjų dujų dėsnis ir tolygaus dalelių pasiskirstymo prielaida kartais naudojami ir analitės ar kitų bandinio sandų koncentracijoms įvertinti (6 lygtis iš [48]), bet šiuo atveju vargu ar tai tinka. Kaip matyti iš matavimų [56,58,65] 12 mm atstume nuo plazmos degiklio (atstumas panašus kaip ir šio eksperimento) analitės ar kitų bandinio sandų signalai ir jų dalelių tankiai dar didėja tolstant nuo ritės, vadinasi nėra tolygiai pasiskirstę. Taigi išraišką

$$\frac{N_m}{N_A} = \frac{q_w \varepsilon C_m}{(q_a / V_{mol})} \quad (57)$$

galima naudoti kaip žemiausios santykinės bandinio dalelių koncentracijos argono atžvilgiu ribos įvertį. Čia q_w yra bandinio dalelių srautas, ε yra bandinio (analitės) atomizavimo efektyvumas, C_m yra elementų bandinyje (analitės) molinė koncentracija, q_a yra aerolius nešančiųjų dujų srautas, V_{mol} yra argono molio tūris. Kai paveikiųjų elementų koncentracija tirpale yra 6 mM, tai pagal (57) lygtį santykinė šių elementų koncentracija lyginant su argonu yra $5,5 \cdot 10^{-6}$, tai yra $4,7 \cdot 10^{-6}$ lyginant su visų plazmos dalelių koncentracija. Jeigu darytume prielaidą, kad atomizavimas vyksta į karštas argono dujas, tai vardiklis sumažėtų daugikliu $T_g/293$, tai yra nuo 10 iki 20 kartų.

(57) lygtį naudojant matavimų rezultatams, į ją reikia įtraukti jonizacijos efektyvumą, β . Tada atitinkamas jonų dalelių tankių, arba masių spektrometro signalų, santykis yra

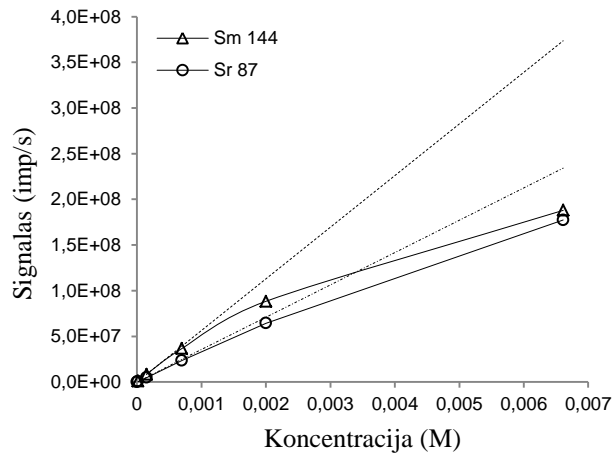
$$\frac{N_{mi}}{N_{Ai}} = \frac{q_w C_m \epsilon \beta_m}{(q_a / V_{mol}) \beta_a}. \quad (58)$$

Kai ši išraiška naudojama išmatuotiems signalams, reikia įskaityti ir spektrometro jautrio priklausomybę nuo elemento masės. Prietaiso jautris argonui turėtų būti panašus kaip ir K, V ir Cr dėl panašių atominių masių. Kadangi analičių jonizacijos laipsnis yra artimas vienetui, iš (58) lygties gauname, kad argono jonizacijos laipsnis tuščiam bandiniui yra $(6.8 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$. Kaip rodo DTP modelio skaičiavimai 7000 K ar aukštesnėms temperatūroms ir elektronų koncentracijos matavimai [56,58] panašiose plazmose, tai nepriimtina, nes argono jonizacijos laipsnis siekia ar viršija 10^{-4} . Priimtina argono jonizacijos laipsnio vertė gaunama, kai įskaičiuojamas dujų plėtimosi koeficientas apie $T_g/293$. Tačiau šiuo atveju reiktų atsižvelgti ir į realią aerozolio dujų dinamiką. Šiame darbe to nebuvo padaryta. Žemiau pateikiamai duomenų analizei pakanka žemiausios santykinės bandinio dalelių koncentracijos argono atžvilgiu ribos įverčio.

3.4.4. Poveikis Sm ir Sr analiziniams kalibravimo grafikams.

Panašaus poveikio, kurį stebime įvairiems jonams, galime tikėtis ir pačių paveikiųjų elementų jonams. Todėl mažoms Sm ir Sr koncentracijoms kalibravimo grafikas turėtų būti tiesinis, tuo tarpu didelėms koncentracijoms signalai santykinai turėtų mažėti (analitės poveikis pačiai sau). Atitinkami išmatuoti signalai, kaip priklausomybės nuo elementų molinės koncentracijos bandinyje, yra pateikti 41 pav. 6 mM Sr koncentracijai analizinis signalas sumažėjo iki 0,76 nuo tikėtino pagal tiesinę priklausomybę, tuo tarpu Sm signalas tai koncentracijai besudarė tik pusę tikėtino pagal tiesinę priklausomybę. Tai

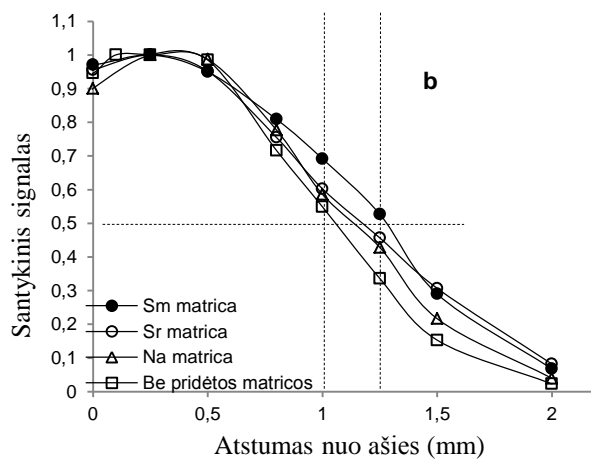
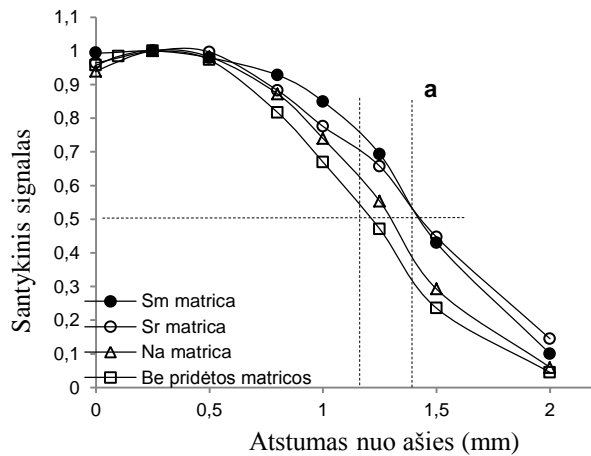
neblogai sutampa su kitoms analitėms stebėtu poveikiu (36 pav.). Kalbant apie cheminės analizės praktiką, tokius analitės ar bandinio sudėties poveikius galima eliminuoti tinkamai parenkant etalonines medžiagas, tačiau reikia atsargumo dėl netiesiškumo didelėms koncentracijoms ir dėl netyrinėto suminio visų elementų su žemais antraisiais jonizacijos potencialais poveikio.



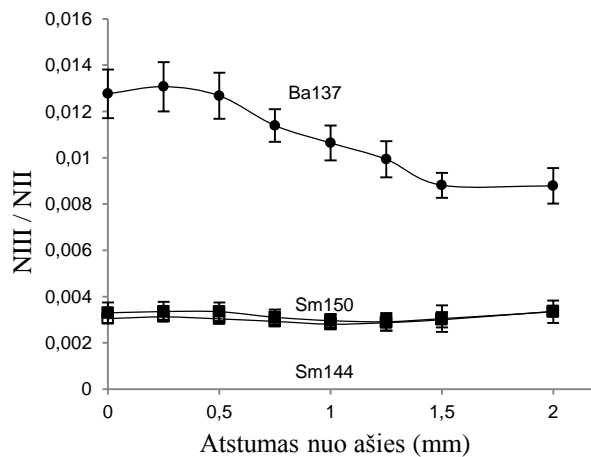
41 pav. Sr ir Sm signalų priklausomybė nuo tų elementų koncentracijų (punktyninė tiesė atitiktų Sm, o punktyninė su taškais Sr signalų tiesines ekstrapoliacijas).

3.4.5. Poveikis radialiniam pasiskirstymui.

Masės spektrometrinių signalų radialiniai skirstiniai vienkrūviams ir dvikrūviams Ba jonams yra pateikti 42 pav. Matavimo rezultatai yra sunormuoti į didžiausias vertes, kad lengviau galėtume palyginti skirstinių pločius. Tiek vienkrūvių, tiek dvikrūvių jonų skirstinių pločiai yra mažiausi gryname argone ir didėja Na, Sr ir Sm bandinių sekoje. Dvikrūvių jonų skirstiniai yra šiek tiek siauresni nei vienkrūvių kas rodytų, kad tolstant nuo išlydžio ašies aukštesnės jonizacijos santykinai turėtų mažėti. Tai patvirtino Ba matavimai, o Sr jonams šis dėsniumas mažiau akivaizdus dėl didelės matavimo neapibrėžties (Rb interferencija). Tačiau Sm izotopų jonų koncentracijų santykis Sm bandinyje (43pav.), kur signalai dideli ir matavimo neapibrėžtis maža, tolstant nuo išlydžio ašies neapibrėžties ribose yra pastovus.



42 pav. ^{137}Ba vienkrūvių (a) ir dvikrūvių (b) jonų radialinis pasiskirstymas Na, Sr, ir Sm terpėse.



43 pav. Dvikrūvių su vienkrūviais jonų signalų santykio priklausomybė nuo atstumo nuo išlydžio ašies samario terpėje (Sm koncentracija 6 mM).

3.4.6. Poveikio jonizacijos energijai įvertinimas.

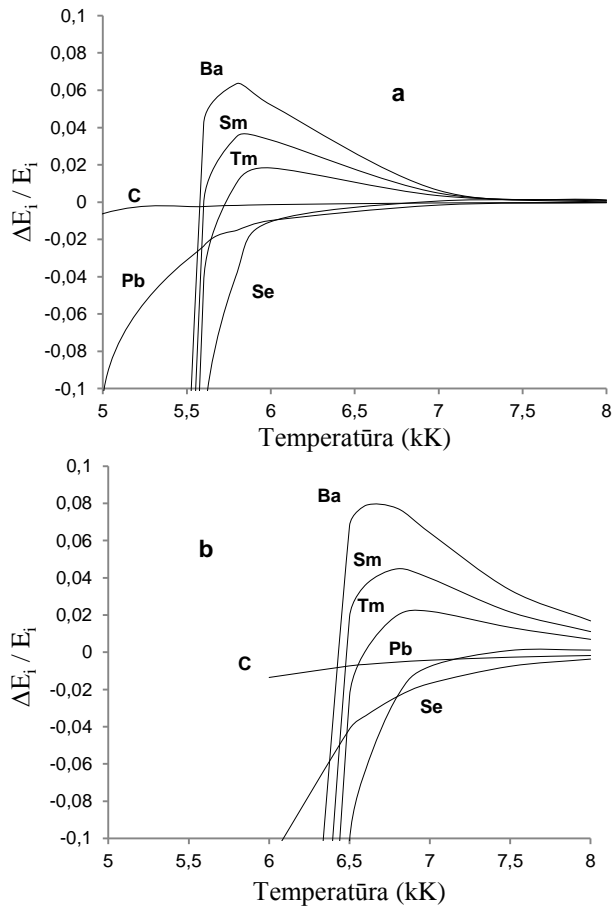
Jonizuodami vieną Ar atomą plazmoje, prarandame palyginti didelę energiją (15,76eV). Įvesdami lengvai jonizuojamus elementus, galime sutaupyti iki 70% energijos vienam laisvam elektronui sukurti. Paprastai plazmos generatoriai yra padaryti taip, kad dirbtų vienodu galingumu nepriklausomai nuo vidinės plazmos sudėties. Sutaupomos energijos kiekis priklauso nuo argono jonizacijos sumažėjimo ir turėtų pasireikšti elektronų temperatūros padidėjimu, $\Delta T/T = \Delta E/E$. Kadangi plazmos sudėtis priklauso nuo elementų koncentracijų ir temperatūros, tai energijos balansas taip pat turi priklausyti nuo šių parametrų. Todėl reikėtų palyginti energijas sunaudojamas jonizacijai argono plazmoje įvairiose temperatūrose su bandiniu ir tiesiog argone. Jonizacijos energijos tankis yra lygūs jono i dalelių tankiui n_i padaugintam iš atitinkamų jonizacijos potencialų E_i . Tokiu būdu sutaupyta santykinė energija yra

$$\varepsilon = \frac{E_a - E_b}{E_a} = 1 - \frac{\sum (n_i E_i)_b}{\sum (n_i E_i)_a}. \quad (59)$$

Čia indeksai b ir a naudojami plazmai su bandiniu ir be jo (grynai argono plazmai) atitinkamai. Jonų dalelių koncentracijos buvo apskaičiuotos pagal DTP modelį (kaip 3.3 skyriuje) įvairiose temperatūrose atmosferos slėgyje, vienu atveju argono plazmai, susidedančiai iš argono, vandenilio ir deguonies (a), kitu atveju tą sudėtį papildant pasirinktu pagrindiniu bandinio elementu (b) (kaip pavyzdys, 9 lentelė).

Santykinėms bandinio dalelių koncentracijoms 10^{-5} ir 10^{-4} apskaičiuoti energijos sutaupymo rodikliai yra pateikti 45 pav. Bendrai imant, energijos beveik negalima sutaupyti aukštose temperatūrose, apie 8000K ar aukštesnėse, nes tada dominuoja argono atomų jonizacija. Kai temperatūros žemos, energijos sutaupyti taip pat nepavyksta, nuostoliai net išauga, nes pridėtų lengvai jonizuojamų elementų atomai gausiai jonizuojasi. Vis dėl to, tam tikrame temperatūrų

intervale, energija jonizacijai, pridėjus lengvai jonizuojamų elementų, DTP modelio tikslumu sumažėja. Santykinė sutaupyta energija priklauso nuo plazmos temperatūros ir bandinio dalelių tankio. Pridedant nedidelius kiekius bandinio su lengvai jonizuojamais elementais, galima tikėtis sutaupyti kelis procentus jonizacijai reikalingos energijos. Atitinkamai turėtų padidėti plazmos temperatūra.



45 pav. Santykinių temperatūros pokyčių dėl jonizacijai reikalingos energijos skirtumų priklausomybės nuo temperatūros argono plazmoje su įvairiais paveikliaisiais elementais (DTP modelis). Paveikiųjų elementų koncentracijos: 10^{-4} (a) ir 10^{-5} (b).

Žinoma, kitus energijos nuostolius taip pat reikia įskaityti. Sr ir Sm sužadinimo energijos tokiose temperatūrose sudaro apie 10% tų atomų jonizacijos energijos, o tai yra keli procentai visos jonizacijos energijos, taigi bendrai imant teigiamas energijos balansas išlieka. Bandinio atomizavimo energija gali būti žymi, tačiau

jonizacija ir atomizacija plazmoje yra atskirtos erdvėje. Iš to seka, kad nedidelis temperatūros padidėjimas plazmoje su bandiniu lyginant su gryna argono plazma, temperatūrose žemiau už 8000 K yra galimas. Tačiau pridėtas bandinys visada turėtų sumažinti temperatūrą plazmos išlydžio pakraščiuose ir padidinti jos gradientą.

9 lentelė. Indukcinės argono plazmos joninės sudėties priklausomybė nuo paveikiojo elemento koncentracijos (DTP modelis). Argono plazma: argonas (94%), vandenilis (4%) ir deguonis (2%). Paveikiojo elemento santykinė koncentracija, jei jis yra, yra nurodyta 2 stulpelyje. M, M⁺ ir M⁺⁺ yra paveikiojo elemento atomo, vienkrūvio ir dvikrūvio jonų koncentracijos.

| T | matrica | Ar | Ar+ | O+ | H+ | M | M+ | M++ | N _e |
|------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------|
| 6000 | Ar,H,O | 1,16E+18 | 2,55E+13 | 2,64E+12 | 6,07E+12 | - | - | - | 3,42E+13 |
| 6000 | Sr 10-4 | 1,16E+18 | 6,57E+12 | 6,81E+11 | 1,56E+12 | 2,88E+11 | 1,22E+14 | 4,75E+11 | 1,32E+14 |
| 7000 | Ar,H,O | 9,9E+17 | 2,48E+14 | 1,40E+13 | 3,23E+13 | - | - | - | 2,95E+14 |
| 7000 | Sr 10-4 | 9,90E+17 | 2,06E+14 | 1,17E+13 | 2,69E+13 | 1,22E+11 | 1,02E+14 | 3,54E+12 | 3,54E+14 |
| 8000 | Ar,H,O | 8,65E+17 | 1,35E+15 | 4,83E+13 | 1,11E+14 | - | - | - | 1,51E+15 |
| 8000 | Sr10-4 | 8,65E+17 | 1,31E+15 | 4,67E+13 | 1,07E+14 | 1,30E+11 | 8,50E+13 | 7,04E+12 | 1,56E+15 |
| 8000 | Sm10-4 | 8,65E+17 | 1,31E+15 | 4,67E+13 | 1,07E+14 | 1,31E+11 | 8,66E+13 | 5,42E+12 | 1,56E+15 |
| 8000 | Sr10-5 | 8,65E+17 | 1,35E+15 | 4,81E+13 | 1,11E+14 | 1,26E+10 | 8,48E+12 | 7,24E+11 | 1,52E+15 |
| 8000 | Sm10-5 | 8,65E+17 | 1,35E+15 | 4,81E+13 | 1,11E+14 | 1,27E+10 | 8,65E+12 | 5,58E+11 | 1,52E+15 |

3.4.7. Rezultatų aptarimas.

Šiame skyriuje pateikti rezultatai apie jonų koncentracijos sumažėjimą dėl įvestų lengvai jonizuojamų paveikiųjų elementų yra panašūs į literatūroje publikuotų eksperimentų rezultatus. Be to, čia pateikti nauji rezultatai apie panašius poveikius skirtingoms analitėms ir galimą elektronų temperatūros padidėjimą, dvikrūvių ir vienkrūvių jonų koncentracijų santykio priklausomybę nuo paveikiųjų elementų koncentracijos (36 ir 37 pav.), paveikiųjų elementų įtaką erdviniams pasiskirstymams (43 pav). Naudojant DTP modeliavimo duomenis, aptartas galimas poveikio elektronų temperatūrai mechanizmas. Orientacijai dalinės pusiausvyros modeliui bus remiamasi ir toliau, nežiūrint to, kad atmosferos

slėgio argono indukcinę plazmą, ir, tikėtina, bandinio sudėties poveikį jai vargu ar galima pakankamu tikslumu aprašyti vien pusiausvyros terminais.

Kai paveikiųjų elementų koncentracijos mažos, sutaupyta jonizacijos energija ir plazmos temperatūros padidėjimas taip pat nedideli. Tačiau, jie yra tokio pat laipsnio kaip ir stebimasis jonizacijos temperatūros padidėjimas (39 pav.), taip pat, kaip ir tikėtinas norint paaiškinti spinduliuotės intensyvumo padidėjimą ankstesniuose eksperimentuose [56,35]. Stebimas temperatūros padidėjimas Na ir Sr bandiniams buvo panašus, nes panašūs ir jų jonizacijos potencialai. Pakilus temperatūrai, dėl Bolcmano eksponentės, įtaka jonizacijos ir sužadavimo spartoms, taip pat jonizacijos laipsniui ar sužadintųjų lygmenų užpildoms DTP plazmoje turi būti didesnė:

$$\eta = \frac{\Delta N}{N} = \frac{E}{T} \frac{\Delta T}{T} \quad (60)$$

(energija E ir temperatūra T čia išreikštos tais pačiais vienetais). Kai lygmenų energijos mažos, užpildos didėja taip pat nežymiai, tačiau sužadavimo ar jonizacijos energijoms apie 5 eV ar didesnėms argono indukcinėi plazmai būdingose temperatūrose įtaka santykinėms lygmenų užpildoms gali viršyti įtaką temperatūrai daugiau nei 10 kartų.

Iš pirmo žvilgsnio gali atrodyti, kad dėl padidėjusios temperatūros turėtų padidėti ir jonų koncentracija. Tačiau dažniausiai visi elementai indukcinėje plazmoje yra pilnai jonizuojami ir tiek nedidelis temperatūros pokytis, tiek padidėjusi elektronų koncentracija gali atsiliepti tik tiems plazmos sandams, kurių santykinės koncentracijos mažos. Elektringųjų dalelių pasiskirstymas erdvėje turėtų būti plokščias, išskyrus sritis, kur temperatūros gradientas yra didelis. Be to, pagal idealiųjų dujų dėsnį (25 pav. iš 3.3 sk.), padidėjusi temperatūra gali net sumažinti pagrindinių jonų koncentracijas. Taigi tik mažų, viena su kita konkuruojančių lengvai jonizuojamųjų elementų įtakų dėl pakilusios elektronų

temperatūros, padidėjusios elektronų koncentracijos (dėl argono jonizacijos) ir difuzijos galima tikėtis daugumai analičių DTP plazmos artutiname. Didesnio poveikio jonų koncentracijai galime tikėtis analitėms su didesniais jonizacijos potencialais, jei Saha eksponentės rodiklis dėl padidėjusios temperatūros viršija padidėjusio elektronų tankio įtaką. Gal būt, nepriklausantis nuo priedo koncentracijos argono jonų signalas Na bandinyje (40 pav.) ir padidėjęs antrosios jonizacijos laipsnis Sr aplinkoje (37 pav.) yra tokios įtakos pavyzdžiai, nes matricos poveikis elektronų tankiui tomis sąlygomis (9 lentelė) nėra didelis.

Tačiau koreliacijos tarp bandinių įtakos analitės jonams ir tų elementų pirmųjų jonizacijos potencialų, kurie yra du ar tris kartais mažesni už Ar jonizacijos potencialą, nerasta. Bandinio poveikis aiškiai pasireiškia jonų tankio sumažėjimu ir savo dydžiu yra maždaug vienodas įvairių atomų analitėms (36 pav.), net įskaitant poveikį argonui Sr ir Sm bandiniuose (40 pav.).

Dvipolė difuzija, dėl padidėjusių elektronų temperatūros, elektronų temperatūros bei koncentracijos gradientų, atrodo galėtų paaiškinti dalelių pasiskirstymo išplitimą (42 pav). Dvipolės difuzijos koeficientas yra proporcingas elektronų temperatūrai. Elektronų pakaitinimas tiesiog naudojamas kaip būdas elektringoms dalelėms iš plazmos ištraukti, neutralias daleles paliekant beveik nepaveiktas (pvz.,[129]). Bandinio įtakoje mažėjantis dvikrūvio ir vienkrūvio jonų signalų santykis (37 pav.) yra dar vienas argumentas, nes dvipolė difuzija labiau veikia antrus jonus [130,131], tuo pačiu dar padidindama ir bendrą dvipolės difuzijos spartą. Didžiausiose aptariamai plazmai būdingose temperatūrose, kurias dar gali padidėti pridėjus lengvai jonizuojamo bandinio, gali išryškėti antra jonizacija, dėl kurios įkrautų dalelių koncentracijos gradientas padidėja ir difuzija turėtų būti dar intensyvesnė. Palyginti sudėtingi padidėjusios temperatūros ir difuzijos poveikių sąryšiai gali ir būti priežastis dėl ko bandinio poveikio eksperimentų [47,26] rezultatus atrodė sunku paaiškinti būtent dvipole difuzija.

Elektronų tankis ir jo gradientas priklauso nuo viso jonizacijos-rekombinacijos balanso. Dėl aukšto pirmo argono jonizacijos potencialo, jo kaip pagrindinio plazmos elemento jonizacijos laipsnis yra mažas, todėl elektronų balansui pasidaro svarbūs ir tie elektronai, kurie gaunami iš lengvai jonizuojamų atomų pirmos bei antros jonizacijos. Kaip parodyta [46] darbe pateiktose atomų su mažais pirmaisiais ir antraisiais jonizacijos potencialais energijos lygmenų diagramose, daugumos tokių elementų dvikrūviai jonai turi daug energijos lygmenų, kurių energijos yra arti argono jonizacijos potencialo. Tada pasidaro įmanoma elektrono pernašos tarp argono ir dvikrūvio jono reakcija, pvz.,



Kalbant detaliau, argono atomo jonizacijos sparta (sakysime, [132]) 8000 K temperatūroje yra $10^{-18} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, tuo tarpu krūvio pernašos (61) reakcijos sparta turėtų viršyti $10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [130,133]. Kaip matyti iš 9 lentelės, panašioms temperatūroms ir 6 mM Sm koncentracijai bandinio tolygaus pasiskirstymo nešančiose dujose artutinyje ((57) lygtis) galima tikėtis dvikrūvių samario jonų koncentracijos 10^{12} cm^{-3} . Argono jonizacijos potencialą atitinka Sm^{++} jono 4,7 eV sužadavimo energija. (4,7±0,1) eV energijų intervale yra 18 dvikrūvio Sm jono lygmenų, bet jų įnašas į statistinę sumą minėtoms temperatūroms yra tik $\Delta Z/Z=5 \cdot 10^{-4}$. Net ir tokioms mažoms lygmenų užpildoms dėl didelių reakcijos greičių elektronų pernašos efektas jonizacijos balanse gali būti panašaus dydžio kaip ir elektronų susidūrimų su atomais bei jonais. Todėl dvikrūvių samario jonų skaičius dėl (61) reakcijos gali sumažėti. Tada vietoje jų atsirastų vienkūviai jonai, o elektronų tankis liktų nepakitęs. Bet elektronų rekombinacijos sparta priklauso nuo dalelės krūvio [46], todėl ji taip pat sumažės, dėl ko bendra elektronų koncentracija turėtų padidėti. Tankio gradientai ir dvipolė difuzija turėtų atsispindėti elektronų ir jonų dalelių skaičiaus balansą.

Nei krūvio pernašai (61), nei dvipolei difuzijai atvirkštinių reakcijų nėra. Todėl tokie procesai ardo detalų balansą ir padidina nukrypimą nuo DTP plazmos. Jonizacijos ir kitų procesų spartoms bei atominių būsenų užpildoms įvertinti reikėtų naudoti kinetinį modelį. Kaip pavyzdys, eksperimente gaunamas vienkrūvio jono ir neutralaus kalcio atomų koncentracijų santykis apie 10 ar mažesnis ([48] 33 pav.) nėra įmanomas pusiausviroje plazmoje. Bandinio dinamika įvedimo sistemoje, jo pasiskirstymas išlydžio plazmoje taip pat yra labai svarbūs.

IŠVADOS

1. Gauti rezultatai rodo, kad daugiaelementinės analizės duomenys, aprašant juos keliais pagrindiniais komponentais yra efektyvus būdas bandiniams klasifikuoti bei jų kilmei atpažinti. Klasifikuojant į smulkesnes klases, reikia iš naujo kiekvienam klasifikavimo žingsniui atrinkti tik jam informatyviausius duomenis, sumažinant mažai informatyvių duomenų triukšmą. Tokiam duomenų atrinkimui gerai tinka statistinė analizė.

Bandinių klasių siaurinimas nėra efektyvus būdas bandinio sudėties įtakai natūralių bandinių analizės rezultatams eliminuoti, nes paveikiųjų elementų koncentracijų sklaida siaurinant klases mažėja lėtai.

2. Patikslintos priedų metodo lygtys siekiant užtikrinti tiesinį kalibravimo grafiko pobūdį. Parodyta, kad selenas yra efektyvus vidinis etalonas arseno matavimams. Magnetinio ir elektrinio sektorių didelės skiriamosios gebos masių spektrometru Element 2 vidutine skyra integruojant signalą pakankamame masių intervale ir sumažinus žemo dažnio triukšmus galutiniuose rezultatuose galima atkurti signalų santykius 0.5% tikslumu. Bandinio išmatuoto analizinio signalo ir atitinkamo signalo nustatyto iš priedų atitikimo tikslumas rekomenduojamas kaip

vidinio etalono kokybės įvertinimo ir bandinio sudėties poveikio analizės rezultatui eliminavimo kriterijus. Jei parenkamas tinkamas vidinis etalonas, priedų metodo tikslumas nenusileidžia izotopų skiedimo metodo tikslumui.

Indukcinė argono plazma atmosferos slėgyje yra plazmos šaltinis santykinai optimalus spektrocheminei mažų koncentracijų analizei iš optinių bei masių spektrometrinių vienkrūvių jonų matavimų. Santykinus tokios plazmos jonų signalus galima aprašyti dalinės termodinaminės pusiausvyros modelio artinyje. Pasiūlyti ir pritaikyti metodai spektrometro jautrio priklausomybei nuo masės, jonizacijos temperatūrai ir elektronų tankiui įvertinti iš masių spektrometrinių matavimų duomenų. Masių spektrometrinių matavimų srityje argono indukcinė plazma yra rekombinacinio pobūdžio.

3. Elementai su mažais pirmaisiais ir antraisiais jonizacijos potencialais jau milimolių koncentracijose turi įtakos masių spektrometriniams analiziniams signalams. Naudojant vidinį etaloną, analizės neapibrėžtis dėl šios įtakos neviršija $\pm 20\%$. Elementai su mažais jonizacijos potencialais gali padidinti elektronų temperatūrą, elektronų koncentracijas ir jų gradientus argono plazmoje. Tikėtina, kad dvipolė difuzija yra pagrindinis mechanizmas dėl kurio, kaip rodo matavimų rezultatai, įvairių jonų koncentracijos lengvai jonizuojamų elementų įtakoje sumažėja panašiu laipsniu. Elementų su mažais pirmaisiais ir antraisiais jonizacijos potencialais jonizacijos balansui ir dvipolės difuzijos spartai argono plazmoje gali būti svarbi elektronų pernaša tarp argono atomų ir dvikrūvių jonų. Lengvai jonizuojamų elementų poveikis analiziniams signalams yra netiesinis, apima bent keletą reiškinių ir gali būti svarbus koncentracijose mažesnėse negu galima prognozuoti kvazipusiausvirošios plazmos modeliais.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- 1 J. L. Todoli, L. Gras, V. Hernandis, J. Mora. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 142.
- 2 I. B. Brenner, A. T. Zander. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, 55, 1195.
- 3 P. Goodall, M. E. Foulkes, L. Ebdon. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1993, 48, 1563.
- 4 B. L. Sharp. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, 3, 613.
- 5 S. Nukiyama, Y. Tanasawa. *Trans. Soc. Mech. Eng. Jpn.*, 1939, 5, 68.
- 6 M. R. Tripkovic, I. D. Holclajtner-Antunovic. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, 8, 349.
- 7 C. Dubuisson, E. Poussel, J. L. Todoli, J. M. Mermet. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, 53, 593.
- 8 J. M. Cano, J. L. Todoli, V. Hernandis, J. Mora. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 57.
- 9 Q. Xu, D. Balik, G. R. Agnes. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16, 715.
- 10 J. A. Borowiec, A. W. Boorn, J. H. Pillard, M. S. Cresser, R. F. Browner, M. J. Matteson. *Anal. Chem.*, 1980, 52, 1054.
- 11 G. F. Larson, V. A. Fassel, R. H. Scott, N. Kniseley. *Anal. Chem.*, 1975, 47, 238.
- 12 M. H. Abdallah, J. M. Mermet, C. Tracy. *Anal. Chim. Acta*, 1976, 87, 329.
- 13 D. S. Hanselman, N. N. Sesi, M. Huang, G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, 49, 495.
- 14 J. M. Mermet, J. Robin. *Anal. Chim. Acta*, 1975, 70, 271.
- 15 D. J. Kalnicky, V. A. Fassel, R. N. Kniseley. *Appl. Spectrosc.*, 1977, 31, 137.
- 16 H. Kawaguchi, T. Ito, A. Mizuike. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1981, 36, 615.
- 17 J. P. Rybarczyk, C. P. Jester, D. A. Yates, S. R. Koirtyohann. *Anal. Chem.*, 1982, 54, 2162.
- 18 W. H. Gunter, K. Visser, P. B. Zeeman. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1982, 37, 571.
- 19 M. H. Ramsey, M. Thompson. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, 1, 185.
- 20 B. Budic. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, 13, 869.
- 21 P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1976, 31, 355.
- 22 C. R. Kornblum, L. de Galan. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1977, 32, 455.
- 23 P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1977, 32, 365.
- 24 L. J. Prell, C. Monnig, R. E. Harris, S. R. Koirtyohann. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1985, 40, 1401.
- 25 D. A. Wilson, G. H. Vickers, G. M. Hieftje. *Appl. Spectrosc.*, 1987, 41, 875.
- 26 D. H. Sun, Z. X. Zhang, H. W. Qian, M. X. Cai. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1988, 43, 391.
- 27 H. C. Hoare, R. A. Mostin. *Anal. Chem.*, 1967, 39, 1153.
- 28 G. F. Kirkbright, A. F. Ward, T. S. West. *Anal. Chim. Acta*, 1973, 64, 353.
- 29 I. B. Brenner, A. Zander, M. Cole, A. Wiseman. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, 12, 897.
- 30 I. B. Brenner, M. Zischka, B. Maichin, G. Knapp. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, 13, 1257.
- 31 J. Lee, J. R. Sedcole, M. W. Pritchard. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1986, 41, 217.
- 32 B. Budic, V. Hudnik. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, 9, 53.
- 33 M. De Wit, R. Blust. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, 13, 515.
- 34 I. D. Holclajtner-Antunovic, M. R. Tripkovic. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, 8, 359.
- 35 B. Budič. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, 13, 869.
- 36 T. Maruta, T. Takouchi, M. Suzuki. *Anal. Chim. Acta*, 1972, 62, 241.
- 37 M. H. Miller, E. Keating, D. Eastwood, M. S. Hendrick. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1985, 40, 593.
- 38 K. O'Hanlon, L. Ebdon, M. Foulkes. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, 11, 427.
- 39 H. Kawaguchi, T. Ito, K. Ota, A. Mizuike. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1980, 35, 199.
- 40 M. Thompson, M. H. Ramsey. *Analyst*, 1985, 110, 1413.

- 41 S. R. Koertyohann, J. S. Jones, C. Jester, D. A. Yates. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1981, 36, 49.
- 42 F. J. M. J. Maessen, J. Balke, J. L. M. de Boer. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1982, 37, 517.
- 43 C. Dubuisson, E. Poussel, J. M. Mermet. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, 12, 281.
- 44 N. Kovacic, B. Budic, V. Hudnik. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, 4, 33.
- 45 J. W. Olesik, E. J. Williamsen. *Appl. Spectrosc.*, 1989, 43, 1223.
- 46 G. C. Y. Chan, G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, 61, 642.
- 47 C. C. Y. Chan, W. T. Chan, X. Mao, R. E. Russon. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, 56, 77.
- 48 N. N. Sesi, G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, 51, 1601.
- 49 S. Dahai, Z. Zhanxia, Q. Haowen, C. Mingxiang. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1988, 43, 391.
- 50 G. C. Y. Chan, W. T. Chan. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, 58, 1301.
- 51 I. B. Brenner, A. Zander, M. Cole, A. Wiseman. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, 12, 897.
- 52 J. C. Ivaldi, J. F. Tyson. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1995, 50, 1207.
- 53 M. T. C. de Loos-Vollebregt, J. J. Tiggelman, L. de Galan. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1981, 43, 773.
- 54 M. Thompson, M. H. Ramsey. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1985, 110, 1413.
- 55 T. S. Conver, J. Yang, J. A. Koropchak, G. Shkolnik, C. Flajnik-Rivera. *Appl. Spectrosc.*, 1997, 51, 68.
- 56 S. A. Lehn, M. Huang, K. A. Warner, G. Gamez, G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, 58, 1647.
- 57 G. Gamez, S. A. Lehn, M. Huang, G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, 62, 357.
- 58 G. Gamez, S. A. Lehn, M. Huang, G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, 62, 370.
- 59 B. Brenner, A. L. Marchand, C. Daraed, L. Chauvet. *Microchem. J.*, 1999, 63, 344.
- 60 J. M. Mermet. *Anal. Chim. Acta*, 1991, 250, 85.
- 61 X. Romero, E. Poussel, J. M. Mermet. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, 52, 495.
- 62 S. E. Hobbs, J. W. Olesik. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, 52, 353.
- 63 G. Gillson, G. Horlick. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1986, 41, 619.
- 64 Y. Nojiri, K. Tanabe, H. Uchida, H. Haraguchi, K. Fuwa, J. D. Winefordner. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1983, 38, 61.
- 65 M. W. Blades, G. Horlick. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1981, 36, 881.
- 66 W. Gunter, K. Visser, P. B. Zeeman. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1985, 40, 617.
- 67 P. J. Galley, M. Glick, G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1993, 48, 769.
- 68 L. M. Faires, C. T. Apel, T. M. Niemczyk. *Appl. Spectrosc.*, 1983, 37, 558.
- 69 S. E. Hobbs, J. W. Olesik. *Appl. Spectrosc.*, 1991, 45, 1939.
- 70 G. W. Johnson, H. E. Taylor, R. K. Skogerboe. *Appl. Spectrosc.*, 1980, 34, 19.
- 71 J. M. Mermet. *C. R. Acad. Sci.*, 1975, 281B, 273.
- 72 P. W. J. M. Boumans. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1979, 299, 337.
- 73 R. J. Lovett. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1982, 37, 969.
- 74 M. Thompson, M. H. Ramsey, B. J. Coles, C. M. Du. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, 2, 185.
- 75 E. H. Evans, S. Chenery, A. Fisher, J. Marshall, K. Sutton. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, 14, 977.
- 76 W. H. Gunter, K. Visser, P. B. Zeeman. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1982, 37, 571.
- 77 M. F. Zaranyika, A. T. Chirenje. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, 368, 45.
- 78 M. Wu, G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, 49, 149.
- 79 A. S. Al-Ammar, R. M. Barnes. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, 54, 1063.
- 80 G. Horlick, Y. Shao. In: *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Spectrometry*, ed. A. Montaser, VCH Publishers, New York, 2nd edn., 1992, p. 571.
- 81 K. Kitagawa, G. J. Horlick. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, 7, 1221.

- 82 A. C. West, V. A. Fassel, R. N. Kniseley. *Anal. Chem.*, 1968, 40, 2068.
- 83 C. B. Boss, G. M. Hieftje. *Anal. Chem.*, 1979, 51, 1897.
- 84 A. C. Lazar, P. B. Farnsworth. *Appl. Spectrosc.*, 1997, 51, 617.
- 85 B. L. Caughlin, M. W. Blades. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1985, 40, 987.
- 86 R. L. Dahlquist, J. W. Knoll. *Appl. Spectrosc.*, 1978, 32, 1.
- 87 J. W. Olesik. *Appl. Spectrosc.*, 1997, 51, 158A.
- 88 J. W. Olesik. *Anal. Chem.*, 1996, 68, 469A.
- 89 G. C. Y. Chan, W. T. Chan, X. Mao, R. E. Russo. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, 55, 221.
- 90 ISO Guide 32. *Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials*, Geneva, 1997.
- 91 M. Thompson, S. L. R. Ellison. *Accred. Qual. Assur.*, 2005, 10, 82.
- 92 L. Cuadros-Rodríguez, A. M. García-Campaña, E. Almansa-López, F. J. Egea-González, M. L. C. Cano, A. G. Frenich, J. L. Martínez-Vidal. *Anal. Chim. Acta*, 2003, 478, 281.
- 93 M. J. Cardone. *J. AOAC Int.*, 1983, 66, 1283.
- 94 *Guidelines for Single-Laboratory Validation of Analytical Methods for Trace-Level Concentration of Organic Chemicals*, AOAC, FAO, IAEA, IUPAC., 2000.
- 95 A. R. C. Hill, S. L. Reynolds. *Analyst*, 1999, 124, 953.
- 96 L. Cuadros-Rodríguez, M. G. Bagur-González, M. Sánchez-Viñas, A. González-Casado, A. M. Gómez-Sáez. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1158, 33.
- 97 P. Koscielniak, J. Kozak. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2006, 36, 27.
- 98 K. G. Heumann. In: *Inorganic Mass Spectrometry*, ed. F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken, Wiley, New York, 1998, p. 301.
- 99 K. G. Heumann. *Mass Spectrom. Rev.*, 1992, 11, 41.
- 100 P. Rodríguez-González, J. M. Marchante-Gayón, J. I. G. Alonso, A. Sanz-Medel. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2005, 60, 151.
- 101 J. R. Encinar, J. I. G. Alonso, A. Sanz-Medel, S. Main, P. J. Turner. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16 315.
- 102 K. G. Heumann, S. M. Gallus, G. Rädlinger, J. Vogl. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, 53, 273.
- 103 K. Haas, J. Feldmann, R. Wenrich, H. J. Stark. *J. Anal. Chem.*, 2001, 370, 587.
- 104 P. Serapinas, V. Aninkevičius, A. Galdikas, V. Juzikienė. *Matavimai*, 2003, 26, 7.
- 105 G. Grindlay, J. Mora, L. Gras, M. T. C. de Loos-Vollebregt. *Anal. Chim. Acta*, 691, 2011, 18.
- 106 C. M. R. Almeida, M. T. S. D. Vasconcelos. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51, 4788.
- 107 V. F. Taylor, H. P. Longerich, J. D. Greenough. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51, 856.
- 108 J. Šperkova, M. Suchánek. *Food Chemistry*, 2005, 93, 659.
- 109 M. M. C. Gómez, I. Feldman, N. Jakubowski, J. T. Andersson. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52, 2962.
- 110 E. Marengo, M. Aceto. *Food Chemistry*, 2003, 81, 621.
- 111 J. P. Pérez-Trujillo, M. Barbaste, B. Medina. *Analytical Letters*, 2003, 36, 679.
- 112 Eurachem, CITAC. *Quantification of uncertainty in chemical measurement*, 2nd ed., 2001.
- 113 S. L. R. Ellison, M. Thompson. *Analyst*, 2008, 133, 992.
- 114 Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal L*, 1998, 330, 32.
- 115 C. J. Park, H. Song. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20, 436.
- 116 M. P. Field, M. LaVigne, K. R. Murphy, G. M. Ruiz, R. M. Sherrell. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, 22, 1145.
- 117 I. B. Rodriguez, K. A. Francesconi, W. Goessler. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 235.

- 118 I. Trešl, C. R. Quétel, P. D. P. Taylor. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, 58, 551.
- 119 M. Capitelli, G. Ferraro. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1976, 31, 323.
- 120 H. R. Griem. *Phys. Rev.*, 1962, 128, 997.
- 121 M. Huang, S. A. Lehn, E. J. Andrews, G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, 52, 1173.
- 122 P. Yang, J. A. Horner, N. N. Sesi, G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, 55, 1833.
- 123 G. C.-Y. Chan, G. M. Hieftje. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, 63, 355.
- 124 G. C.-Y. Chan, G. M. Hieftje. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24, 439.
- 125 L. L. Burton, M. W. Blades. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1990, 45, 139.
- 126 J. Vlček, L. Forejt, J. A. M. van der Mullen. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, 52, 609.
- 127 L. de Galan, R. Smith, J. D. Winefordner. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1968, 23, 521.
- 128 C. R. Cowley, L. P. Barisciano. *Observatory*, 1994, 114, 308.
- 129 A. R. Turner-Smith, J. M. Green, C. E. Webb. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 1973, 6, 114.
- 130 P. Rosenau, E. Turkel. *Physica Scripta*, 1985, 31, 207.
- 131 T. K. Bose, D. Kannappan, R. V. Seeniraj. *Wärme und Stoffübertragung*, 1985, 19, 3.
- 132 E. Castaños-Martínez, M. Moisan. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2010, 65, 199.
- 133 A. Bogaerts, K. A. Temelkov, N. K. Vuchkov, R. Gijbels. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, 62, 325.

AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS

Straipsniai

A1. P. Serapinas, Ž. Ežerinskis. Multielement analytical spectrometry as a data source for correlative classification of samples. *Lithuanian Journal of Physics*, 2006, 46, No. 4, 505-512.

A2. P. Serapinas, P.R. Venskutonis, V. Aninkevičius, Ž. Ežerinskis, A. Galdikas, V. Juzikienė. Step by step approach to multi-element data analysis in testing the provenance of wines. *Food Chemistry*, 2008, 107, 1652–1660.

A3. P. Serapinas, Ž. Ežerinskis, A. Acus. Quantification of pattern recognition quality by multivariate normal distribution functions. *Lithuanian Journal of Physics*, 2008, 48, 209-217.

A4. P. Serapinas, J. Šalkauskas, Ž. Ežerinskis, A. Acus. Local thermodynamic equilibrium modeling of ionization of impurities in argon inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2010, 65, 15-23.

A5. P. Serapinas, G. Labarraque, P. Charlet, Ž. Ežerinskis, V. Juzikienė. Method of standard additions for arsenic measurements in water by ICP Sector Field Mass Spectrometry at accuracy comparable to isotope dilution. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 624 – 630.

A6. A.Puzas, V.Remeikis, P. Serapinas, Ž. Ezerinskis, A. Plukis, G. Duškesas. Mass spectrometric determination of impurities in reactor core graphite for radioactive waste composition modelling. *Lithuanian Journal of Physics*, 2010, 50, No. 4, 445-449.

A7. P. Serapinas, Ž. Ežerinskis, V. Juzikienė. Effect of matrices with low second ionization potentials on analytical signals in inductively coupled plasma mass spectrometry *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26 (10), 1997 - 2005.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. P. Serapinas, Ž. Ežerinskis. Application of correlative characteristics of individual samples in multi element spectrometric pattern recognition. Third Annual Meeting COST ACTION P10 Physics of Risk & Workshop on Complex System Science MC & WG 1-2-3 & Workshop Meetings, Vilnius, Lithuania, 13–16 May 2006, p.71.

2. P. Serapinas, Ž. Ežerinskis, A. Puzas, A. Plukis, V. Remeikis, Kietų medžiagų masių spektrinė analizė indukcinėje plazmoje po ardymo lazeriu. 38-oji Lietuvos nacionalinė fizikos

konferencija, Programa ir pranešimų tezės, Vilnius, 2009 m. birželio 8-10 d., 2009, Vilniaus universitetas, 165 p.

3. P. Serapinas, Ž. Ežerinskis. Possibility of asymmetric charge transfer between doubly ionized ions and inert gases in low temperature plasma. International Conference on Atomic and Molecular Data and their Applications, 21-24 September 2010, Vilnius, Book of Abstracts, 2010, p.59.

4. A. Puzas, V. Remeikis, Ž. Ežerinskis, P. Serapinas, A. Plukis, G. Duškesas. Determination of impurities of the reactor core graphite by neutron activation analysis, X-ray fluorescence and mass spectrometry techniques for graphite waste modeling. 16th Radiochemical conference, 18 - 23 April 2010, Mariánské Lázně, Czech Republic.