

BƏRK CİSİMLƏRİN KÜTLƏ SPEKTRLƏRİNİN FORMALAŞMASINDA İKİQAT İONLARIN İƏP-KS CİHAZINDA ROLU VƏ TƏSİRİ

T.K. NURUBƏYLİ ^{1,2}

1. Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu

H. Cavid prospekti, 131, Bakı, AZ-1073, Azərbaycan, t.nurubeyli@physics.science.az

2. Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

Azadlıq prospekti, 20, Bakı, AZ-1010, Azərbaycan, omartarana@gmail.com

Bu məqalədə bir sıra elementlər üçün induktiv əlaqəli plazmalı kütlə spektrometrində (İƏP-KS) ikiqat yüklü ionların yaranmasının nəzəri və təcrübi əsaslandırılması araşdırılıb. Saha tənliyi və termodinamik modelləşdirmə üsulu ilə birinci və ikinci ionlaşma potensialı ən aşağı olan ionların birqat və ikiqat yüklü formalarının yaranma səmərəliliyi hesablanıb. Agilent Technologies kütlə spektrometrində aparılmış nəzəri hesablamaların nəticələri təcrübi məlumatlarla müqayisə edilib. Hesablamaların düzgünlüyü və İƏP-KS analizlərində M^{2+} ionlarının yaranma səmərəliliyinin proqnozlaşdırılması üçün tətbiq oluna biləcəyi sübut edilib.

Açar sözlər: induktiv əlaqəli plazmalı kütlə spektrometriya, ikiqat yüklü ionlar, ionlaşma səmərəliliyi, termodinamik modelləşdirmə, ikinci dərəcəli ionlaşma, arqon plazması, elementlərin ikinci ionlaşma potensialı.

DOI:10.70784/azip.2.2025306

Giriş

Hazırda həm bərk, həm də maye nümunələrin tədqiqində geniş istifadə olunan İƏP-KS (induktiv əlaqəli plazmalı kütlə spektrometriya) yüksək həssaslığı və əldə edilən nəticələrin düzgünlüyü ilə özünü tam doğruldub. Bu, əsasən belə cihazlarda elementlərin atomlaşdırılması və ionlaşdırılması proseslərinin zaman və məkan baxımından ayrılması ilə əlaqədardır [1]. Belə qurğularda plazmanın yüksək temperaturu dövrü cədvəlin bütün elementlərinin birinci ionlaşma potensialı 10eV-a qədər olan atomlarının ionlaşmasına şərait yaradır.

Lakin İƏP-KS cihazlarında ikinci ionlaşma potensialı aşağı olan elementlər üçün ikiqat yüklü ionların (M^{2+}) yaranması da mümkündür. Təcrübi tədqiqatlar göstərir ki, bəzi elementlər (Be, Ca, Sr, Ac, Sc, Ga) ən aşağı ikinci ionlaşma potensialına malikdir və məhz bu elementlər üçün ICP-MS analizlərində daha tez-tez M^{2+} ionlarının əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Burada sərhəd dəyər kimi $\varphi^{++} = 15,76$ götürülür ki, bu da plazma əmələ gətirən qaz – argonun birinci ionlaşma potensialına uyğundur [2]. Lakin Pb ($\varphi^{++} = 15,03$), Mg (15,03 eV), Mn (15,64 eV) kimi ionların kütlə spektrlərində intensivliyi çox aşağı olur.

Buna görə də, təxminən dövrü cədvəlin üçdə bir hissəsi ikiqat yüklü ionların əmələ gəlməsi baxımından potensial təhlükəli hesab olunur [3]. Lakin bu, φ^{++} təxminən 15,76 eV olan elementlər üçün İƏP-KS-də ikiqat yüklü ionların yaranmasının tamamilə mümkünsüz olduğu anlamına gəlmir; sadəcə onların payı adətən 0,1%-dən az olur [4]. İƏP-KS analizlərində müəyyən edilən elementlərin M^{2+} ionlarının mövcudluğu həmin elementlərin birqat yüklü ionlarının (M^+) analitik signal intensivliyini azaldır və beləliklə, onların aşkar edilmə həddini pisləşdirir (lakin qəbul edilir ki, əgər M^{2+}/M^+ nisbəti 0,5%-dən azdırsa, M^+ pikinin intensivliyinin azalması əhəmiyyətsizdir və analiz nəticələrinə ciddi təsir göstərmir [4,5]).

Belə meyarlar tətbiq olunarkən, induktiv əlaqəli plazmada həmin elementlərin konsentrasiyası da nəzərə alınmalıdır. Məsələn, matris elementlərinin konsentrasiyası, adətən təyin edilən çirkəlin konsentrasiyasından 4–6 dərəcə və daha çox olduğu üçün, $\varphi^{++} > 15,76$ eV olan elementlərdə də M^{2+} ionlarının müşahidə olunması mümkündür.

Buna görə də, müasir İƏP-KS cihazlarında M^{2+}/M^+ nisbəti cihazların texniki imkanlarını xarakterizə edən əsas göstəricilərdən biridir və adətən elə elementlər üzrə müəyyən edilir ki, bu nisbət 3%-i keçməsin. Məhz bu göstəriciyə əsaslanaraq ICP-MS cihazlarının iş rejimi tənzimlənir.

Bu işin məqsədi İƏP-KS metodunun analiz imkanlarını və təcrübi şəraitin elə seçilməsini nəzəri və təcrübi baxımdan qiymətləndirməkdir ki, kütlə spektrində ikiqat yüklü ionların yaranma ehtimalı minimal olsun.

Nəzəri və təcrübi hissə

a) Elementlərin ionlaşma səmərəliliyinin Saha tənliyi ilə hesablanması

Əgər fərz edilsə ki, plazmada tam termodinamik tarazlıq mövcuddur, onda ikiqat yüklü ionların (M^{2+}) yaranma səmərəliliyi Saha tənliyi ilə müəyyən olunur və elementlərin ikinci ionlaşma potensialından (φ^{++}), elektronların konsentrasiyasından və plazmanın temperaturundan asılıdır:

$$\frac{M^+}{M^0} = \left(\frac{2\pi mT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{2Z_i^+(T)}{Z_i^0(T)} \cdot \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{e\varphi_i^+}{kT}\right) \quad (1)$$

$$\frac{M^{++}}{M^+} = \left(\frac{2\pi mT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{2Z_i^{++}(T)}{Z_i^+(T)} \cdot \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{e\varphi_i^{++}}{kT}\right) \quad (2)$$

Burada:

m – elektronun kütləsi;

n – elektronların konsentrasiyası;

h – Plank sabiti;

k – Bolsman sabiti;

$Z_i^0(T)$, $Z_i^+(T)$ və $Z_i^{++}(T)$ – atomun, birqat və ikiqat yüklü ionların T temperaturunda statistik vəziyyət cəmləridir.

Statistik vəziyyət cəmləri aşağıdakı ümumi düstur ilə hesablanır [6]:

$$Z_i(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (3)$$

burada g_i – i -ci enerji səviyyəsinin statistik çəkisi, E_i – həmin səviyyənin enerjisidir.

M^0 , M^+ , M^{++} konsentrasiyalarını hesablamaq üçün təkcə istinad məlumatları (sabitlər) və təcrübi parametrlər (T və n) deyil, həm də bütün müvafiq elementlərin atom və ionlarının dəqiq statistik çəkiliəri də tələb olunur.

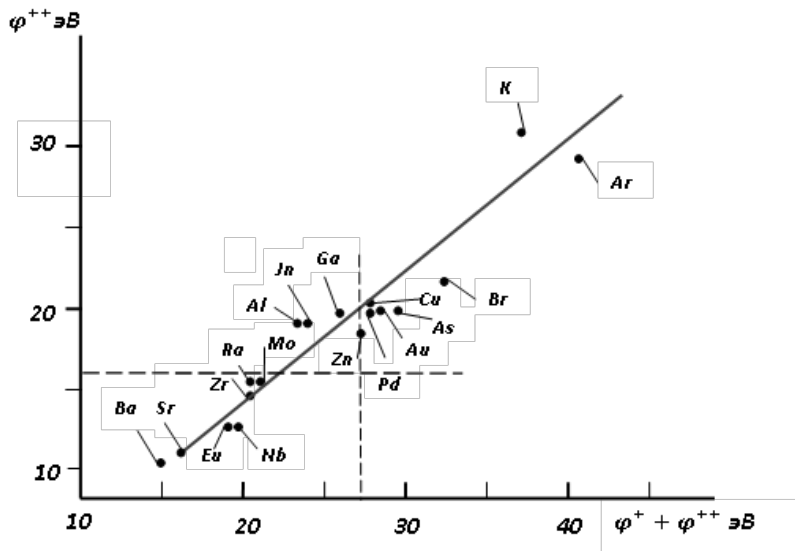
Ən aşağı ikinci ionlaşma potensialına malik φ^{++} , və $\varphi^+ + \varphi^{++}$ elementlər üçün g_i^0 , g_i^+ və g^{++} göstəricilərinin təhlili göstərir ki, Ca, Sr, Ba, Pb və

bütün nadir torpaq elementləri (La istisna olmaqla) üçün T temperaturu diapazonunda Z^+ və Z^{++} qiymətləri [7,8]-dəki məlumatlardan bir qədər fərqlənir.

İkiqat yüklü ionların M^{++} səmərəliliyinin yaranma qanunauyğunluqlarını dəqiqləşdirmək məqsədilə biz ikinci ionlaşma potensialı daha yüksək olan elementlər üçün ($Mg(\varphi^{++} = 15,035eV)$, $Be(18,206eV)$, $Cu(20,293eV)$) M^{2+} yaranma səmərəliliyini də hesabladıq.

Bu elementlər üçün $M_i^0(T)$, $M_i^+(T)$ и $M_i^{++}(T)$ qiymətləri 7000–12000 K temperatur intervalında, 500K addımla hesablanmış və maraq doğuran elementlərin vəziyyət cəmləri haqqında kifayət qədər statistik məlumat əldə edilmişdir.

Qeyd edək ki, bu məsələnin həlli üçün İƏP-də M^{++} ionlarının yaranma ehtimalı ən yüksək olan elementləri ayrıca ayırmaq vacibdir. Demək olar ki, bütün elementlərin ikinci ionlaşma potensiallarının (φ^{++}) və birinci ilə ikinci potensialın cəmlərinin müqayisəsi göstərir ki, minimal φ^{++} və $\varphi^+ + \varphi^{++}$ qiymətləri əsasən eyni elementlərə aiddir. Bu, əksər elementlərdə (qələvi elementlər istisna olmaqla) φ^{++} və $\varphi^+ + \varphi^{++}$ arasında xətti asılılıqla izah olunur (şəkil 1).



Şəkil 1. Atomların ikinci ionlaşma potensialı φ^{++} ilə birinci və ikinci ionlaşma potensiallarının cəmi $\varphi^+ + \varphi^{++}$ -nin müqayisəsi

Şəkil 1-dəki nöqtəli xətlər $\varphi^{++} \leq 15,76$ eV olan elementlər qrupunu ayırır. Bu xətlərin solunda və aşağısında yerləşən elementlər kütlə spektrində M^{2+} ionlarının yaranması baxımından ilk növbədə potensial təhlükəli hesab olunur. Bu qrupda ən aşağı φ^+ və $\varphi^+ + \varphi^{++}$ göstəricilərinə Ca, Sr, Ba, Ra, bütün nadir torpaq elementləri və yüngül aktinoidlər (Ac, Th, U) malikdir. Məhz bu elementlər ikiqat ionlaşmanın səmərəliliyinin qiymətləndirilməsi üçün prioritet hesab edilməlidir.

Saha tənliyi ilə $T = 7500$ K və $n = 1 \cdot 10^{21} m^{-3}$ üçün hesablanmış ikinci ionlaşma potensialından asılı olaraq ikiqat ionlaşma səmərəliliyi $\gamma(M_i^{++}) = f(\varphi_i^{++})$ nəticələri şəkil 2-də göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, vəziyyət cəmlərinin (3) düsturuna əsasən dəqiqləşdirilməsi $\gamma(M_i^{++}) = f(\varphi_i^{++})$ asılılığının təbiətini əhəmiyyətli dərəcədə dəqiqləşdirmişdir; alınan xətti asılılıq təcrübi məlumatlarla üst-üstə düşür. Qeyd

etmək lazımdır ki, hesablanmış M^{2+} ionlarının konsentrasiyası, dolayısı ilə M^{2+}/M^+ nisbəti İƏP-KS cihazında müşahidə olunan təcrübi göstəricilərdən yüksəkdir.

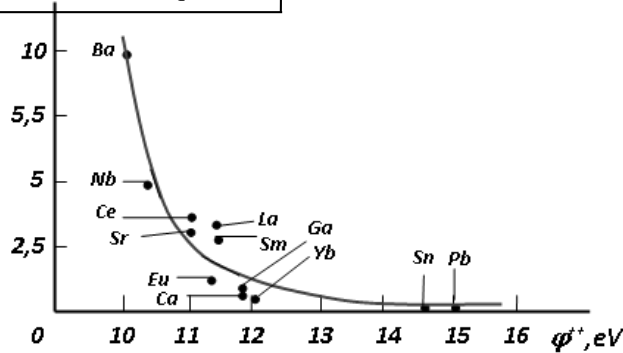
b) Elementlərin ionlaşma səmərəliliyinin termodinamik modelləşdirmə üsulu ilə hesablanması [8, 9]

Yuxarıda nəzərdən keçirilən ionlaşma səmərəliliyinin hesablanma üsulu müəyyən temperatur və plazma konsentrasiyaları intervalında, təcrübi şərait məlum olduqda, ikiqat yüklü ionların yaranma ehtimalını müəyyən dəqiqliklə proqnozlaşdırmağa imkan verir. Lakin real şəraitdə İƏP parametrləri ionların alınma və ekstraksiya rejimindən (ilk növbədə boşalma gücü və aerosol daşıyıcı qazın sərfi) asılı olaraq kəskin dəyişir. Bu

da M^{2+} ionlarının yaranma səmərəliliyində ciddi dəyişikliklərə səbəb olur. Saha tənliyi ilə belə dəyişiklikləri proqnozlaşdırmaq elektron konsentrasiyalarının dəqiq təcrübi dəyərləri olmadan mümkün deyil.

Lakin bu cür proqnozlaşdırmanı termodinamik modelləşdirmə (TDM) üsulu ilə kifayət qədər sadə şəkildə aparmaq olar [8]. Bu üsul mürəkkəb çoxkomponentli termodinamik sistemlərin tam tarazlıq tərkibinin hesablanması prinsipi əsasında qurulub. Hesablama sistemin entropiyasının maksimumlaşdırılması və ya Gibbs enerjisinin minimumlaşdırılması ilə aparılır. Əsas tələb – modelləşdirilən termodinamik sistemin tərkibi İÖP -nin mərkəzi kanalının tərkibi ilə uyğun olmalıdır. Bu tərkib daşıyıcı qazı (Ar) və analiz olunan nümunənin aerosolunu əhatə edir.

Model hesabları göstərdi ki, plazmanın tarazlıq vəziyyətində $T=7500$ K üçün elektron konsentrasiyası $0,64 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ olmalıdır. Bu dəyər Saha tənliyi ilə M^{2+} ionlaşmasının səmərəliliyi hesablanarkən götürülən ($n_e=1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ dəyərindən bir qədər azdır. Əgər Saha tənliyi hesablamalarında $T=7500$ K üçün elektron konsentrasiyası kimi $0,64 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ götürülsə, onda (2) düsturuna əsasən bütün elementlər üçün M^{2+} payı 1,5 dəfə artar. Bu tendensiya demək olar ki, bütün elementlər üçün M^{2+} ionları üzrə müşahidə olunur, istisna yalnız qurğuşundur. Qurğuşunda isə M^+ ionlarının konsentrasiyası artır ki, bu da, çox güman ki, atomun birinci ionlaşma potensialının yüksək olması ilə əlaqədardır.



Şəkil 2. İkiqat ionlaşma səmərəliliyinin φ^{++} -dən asılılığı.

5000–12000 K üçün Saha tənliyi və TDM ilə alınmış ikiqat ionlaşma səmərəliliyi nəticələrinin işlənməsi göstərir ki, korrelyasiya əmsalı 0,99–0,95 təşkil edir. Bu da yalnız ikinci ionlaşma potensialı məlum olduqda M^{2+}/M^+ nisbətini yüksək dəqiqliklə hesablamağa imkan verir. Məsələn, uran üçün $Z^{2+}(T)$ və ya U^{2+} ionlarının enerji səviyyələri barədə məlumat olmadıqda, $T=7000$ K və $\varphi^{++}(M)=14,74$ eV üçün $M^{2+}/M^+=0,024\%$ qiyməti proqnozlaşdırılır.

Nəticə

Aparılan nəzəri təhlil və hesablamalar göstərdi ki, induktiv əlaqəli plazmalı kütlə spektrometriyada (İÖP-KS) ikiqat yüklü ionların (M^{2+}) yaranma ehtimalı elementlərin ikinci ionlaşma potensialından, plazmanın temperaturundan və elektronların konsentrasiyasından birbaşa asılıdır. Saha tənliyi və termodinamik modelləşdirmə (TDM) üsulu ilə aparılan paralel hesablamalar nəticəsində aydın oldu ki, plazmada real tarazlıq şərtləri

İlkin sadə hesablar $T=7500$ K üçün iki komponentli plazma ($Ar+M$) üçün $Ar/M=107$ nisbətində aparılıb. Burada M^0 , M^+ və M^{2+} ionlarının yaranması nəzərə alınmışdır.

Eyni zamanda İÖP plazmasının real təcrübi şəraitini əks etdirən tərkib ($Ar+M+H_2O$) üçün də hesablar aparılıb. Burada aerosol daşıyıcı arqon sərfi 1 l/dəq, sprej sisteminin səmərəliliyi 0,02 və analitin tərkibi 10 mq/l (mol nisbəti $A/M=107$) kimi qəbul edilib. Hesablamalar 5000–12000 K temperatur aralığında 1000 K addımla aparılıb və $T=7500$ K üçün Saha tənliyi nəticələri ilə müqayisə edilib. İki komponentli sistemdə elektron konsentrasiyası dəyişməyib ($n_e=0,64 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$). Lakin tam tarazlıq nəzərə alındığından, M^{2+} payı Saha tənliyi nəticələri ilə müqayisədə 1,07–1,35 dəfə artıb. Ən böyük artım ən yüksək $\varphi^{++}(M)$ olan elementlərdə müşahidə olunub.

$Ar+M+H_2O$ sistemi üçün 5000–12000 K temperaturda TDM ilə hesablanmış $\gamma(M^{2+})$ nəticələri göstərir ki, $T=7500$ K-də M^{2+} ionlarının miqdarı $Ar+M$ sisteminə nisbətən bir qədər aşağıdır ki, bu da su molekullarının qismən ionlaşması ilə izah olunur. Lakin TDM ilə $Ar+M+H_2O$ üçün hesablanmış M^{2+} konsentrasiyaları tarazlıq üçün $n_e=0,64 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ götürülmüş Saha tənliyi ilə tapılan dəyərlərə yaxındır. Ümumi asılılığın gedişi ($\gamma(M^{2+}) = f(\varphi^{++}(M))$) isə əvvəlki nəticələrlə (şəkil 2) müqayisədə əhəmiyyətli fərq göstərmir.

nəzərə alındıqda elektronların konsentrasiyası əvvəlki nəzəri qiymətlərdən aşağı olur ki, bu da M^{2+} ionlarının yaranma payını bir qədər artırır.

Hesablamalar həmçinin sübut etdi ki, elementlərin birinci və ikinci ionlaşma potensialları arasında mövcud olan xətti asılılıq ($\varphi^+ \text{ və } \varphi^+ + \varphi^{++}$) ikiqat ionlaşmanın proqnozlaşdırılmasında əsas göstərici kimi istifadə oluna bilər. Müxtəlif elementlər üçün vəziyyət cəmlərinin dəqiqləşdirilmiş hesablanması nəticəsində əldə edilən $\gamma(M^{2+})=f(\varphi^{++})$ asılılığı təcrübi məlumatlarla üst-üstə düşür və bu da nəzəri modellərin düzgünlüyünü təsdiqləyir.

Beləliklə, nəzəri yanaşma İÖP-KS analizlərində ikiqat yüklü ionların yaranma səmərəliliyini qabaqcadan qiymətləndirməyə imkan verir və gələcəkdə bu nəticələr cihaz parametrlərinin optimallaşdırılmasına və spektral interferensiyaların azaldılmasına xidmət edə bilər.

- [1] *T.K. Nurubeyli, N.Sh. Jafar, K.N. Ahmadova.* “Optimization of ICP-MS Analysis for Studying Matrix Effects in Biological Fluids” *Methods and Objects of Chemical Analysis*, vol. 20, № 1, pp. 39–45, 2025,
- [2] *T.K. Nurubeyli, A.M. Hashimov, N.S. Jafar.* “Optimization of analytical accuracy in analysis of metals in biological samples by ICP-MS using an artificial matrix” *International Journal on Technical and Physical Problems of Engineering*, vol. 17, № 1, pp. 59–68, 2025,
- [3] *A.A. Pupyshv, V.N. Muzgin, A.K. Lutsak.* Thermochemical processes and ion transport in ICP-MS, theoretical description and experimental confirmation. *Analytical Atomic Spectrometry* V.14, № 9, p.1485-1492, 1999,
- [4] *A.L. Gray.* Mass-spectrometry with inductively coupled plasma as an ion source the influence on ultra trace analysis of background matrix response. *Spectrochimica Acta Part B*, V.51, № 1/2, p.151-167, 1996,
- [5] *T.K. Nurubeyli, N.S. Jafar, G.N. Mammadova.* “Improving methods for sample preparation of biological fluids by inductively coupled plasma mass spectrometry” *International Journal of Mass spectrometry*, vol. 507, 117355, 2025,
- [6] *T.K. Nurubeyli, A.M. Hashimov, Z.K. Nurubeyli et.al..* “Mathematical elimination of spectral interferences in natural waters by inductively coupled plasma mass spectrometry” *International Journal on Technical and Physical Problems of Engineering*, vol. 13, № 3, pp. 105–109, 2021,
- [7] *B. Fagetter, G. Heisz, M.W. Blades.* The electronic partition functions of lanthanide atoms and ions between 1500 and 8000K. *Spectrochimica Acta. Part B*. V.42 № 11/12 p. 1235-1236, 1987.
- [8] *Н.А.Ватомин, Г.К.Мусеев, Б.Г. Трусов.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. *М. Металлургия*, 352 с., 2002

T.K. Nurubeyli

THE ROLE AND EFFECT OF DOUBLY CHARGED IONS IN THE FORMATION OF MASS SPECTRA OF SOLID SAMPLES IN ICP-MS DEVICE

In this article, the theoretical and experimental justification for the formation of doubly charged ions in the inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) for a number of elements has been investigated. Using field equations and thermodynamic modeling methods, the formation efficiency of singly and doubly charged ions of elements with the lowest first and second ionization potentials has been calculated. The results of theoretical calculations were compared with experimental data obtained on an Agilent Technologies mass spectrometer. The accuracy of the calculations and the applicability of the proposed approach to predict the formation efficiency of M^{2+} ions in ICP-MS analysis have been demonstrated.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry, doubly charged ions, ionization efficiency, thermodynamic modeling, second-order ionization, argon plasma, second ionization potential of elements.

Qəbul olunma tarixi: 16.07.2025