

УДК 006.91:544.6

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ

О.Н. Кремлева, Т.Н. Табатчикова

ФГУП «УНИИМ», 620075, Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

Приведены сведения о разработке стандартных образцов обогащенного изотопного состава. Рассмотрены вопросы возможности применения стандартных образцов изотопного состава при реализации метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. Показаны возможности масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой при измерении изотопного состава элементов.

Information about development of standard samples of enriched isotopic composition was provided. Issues of possibility of application of standard samples of isotopic composition when realizing method of mass spectrometry with isotopic dilution were considered. Possibilities of mass spectrometry with inductive coupled plasma when measuring the isotopic element content are showed.

Ключевые слова: стандартные образцы, метод, масс-спектрометрия, изотопное разбавление.

Key words: standard samples, method, mass spectrometry, isotopic composition.

Введение

Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением признана Консультативным Комитетом по количеству вещества (ССQM) в качестве метода, который может считаться первичным методом измерений [1].

Метод изотопного разбавления в масс-спектрометрии обладает рядом преимуществ перед другими аналитическими методами, но, несмотря на преимущества, имеет и несколько существенных ограничений [2], среди которых можно отметить отсутствие необходимой номенклатуры СО изотопно обогащенных чистых веществ. Изотопно обогащенные чистые вещества весьма и весьма дорогостоящи, особенно такие, в которых соотношения сильно изменены относительно природной смеси изотопов (каждая доля атомного процента увеличивает стоимость материала) [2]. Отсюда применение метода изотопного разбавления имеет малую распространённость. Очень небольшая группа референтных лабораторий в разных странах применяет этот метод в качестве арбитражного. Ограничение применения метода изотопного разбавления в масс-спектрометрии с ИСП из-за отсутствия необходимой номенклатуры СО изотопно обогащенных чистых веществ становится проблемой. Таким образом, первостепенной задачей в рамках развития метода изотопного разбавления в масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой является разработка и создание номенклатуры стандартных образцов изотопного состава элементов утверждённого типа.

В Государственном реестре утверждённых типов стандартных образцов Российской Федерации на период к 2011 г. были зарегистрированы только 3 утвержденных типа стандартных образцов изотопно обогащённого состава - это СО изотопного состава таллия (III) оксида, обогащенного изотопом таллий-205 ГСО 7550-99, СО изотопного состава кальция углекислого, обогащенного изотопом кальций-48 ГСО 7701-99, СО состава кислоты борной, обогащенной изотопом бор-10 (БК) ГСО 8544-2004. С 2012 г. Научный методический центр Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» ведет работы по исследованию возможности применения метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением для создания стандартных образцов веществ и материалов и одновременно с этим занимается разработкой стандартных образцов утвержденного типа обогащённого изотопного состава. Исследования проводятся на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой NexION 300D («Perkin Elmer»), входящим в состав Государственного вторичного эталона единицы массовой доли металлов в твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1-2012.

К настоящему времени разработаны следующие стандартные образцы:

- СО изотопного состава никеля, обогащённого изотопом ^{60}Ni , в азотнокислом растворе (^{60}Ni СО УНИИМ) ГСО 10273-2013;
- СО изотопного состава свинца, обогащённого изотопом ^{206}Pb , в азотнокислом растворе (^{206}Pb СО УНИИМ) ГСО 10274-2013;
- СО изотопного состава кадмия, обогащённого изотопом ^{111}Cd , в растворе (^{111}Cd СО УНИИМ) ГСО 10493-2014;
- СО изотопного состава серебра, обогащённого изотопом ^{107}Ag , в растворе (^{107}Ag СО УНИИМ) ГСО 10494-2014.

Учитывая существенную потребность в подобных СО, к дальнейшей разработке подготовлены материалы СО обогащенного изотопного состава хрома, таллия, магния, стронция, рубидия, меди, цинка и др.

Одновременно с разработкой указанных СО ФГУП «УНИИМ» проводит работы по опробованию и реализации метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением с применением разработанных СО при проведении различных измерений в части научной работы, а также при проведении испытаний СО в целях утверждения типа СО.

Два аспекта проводимых исследований явились темой настоящей статьи.

Возможности масс-спектрометров при измерениях изотопного состава элементов

Напряженная работа исследователей, практических аналитиков и фирм, производящих соответствующие приборы, превратили масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (inductively coupled plasma mass spectrometry – ICP-MS), всего лишь за тридцать пять лет с момента возникновения,

в один из наиболее применяемых и очень хорошо технически оснащенных методов анализа химического состава вещества. В аналитической химии ICP-MS заняла место чрезвычайно быстрого, эффективного и высокочувствительного метода количественного одновременного определения многих элементов в очень большом диапазоне концентраций. Этот метод предназначен для анализа жидких, твердых и газообразных проб с обширнейшим спектром применений: экология; медицина; биология; геология и геохимия; криминалистика; фармацевтическая, пищевая, полупроводниковая, металлургическая, химическая, ядерная промышленность и др. Во многих практических случаях многоэлементного анализа масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой существенно потеснила или даже полностью заменила традиционно применяемые для этого методы атомной спектроскопии [2].

Измерения изотопных отношений являются важными во множестве различных областей применения: при определении содержания стабильных изотопов и долгоживущих радионуклидов для изучения вариаций изотопов в природе и в геохронологических исследованиях; при контроле качества ядерного топлива и мониторинге радиоактивных и других загрязнений в окружающей среде; выявлении фальсификации продуктов и контроле их качества и др. [2].

Кроме того, измерение изотопных отношений очень важно в биологических и медицинских исследованиях с применением добавок (меток) обогащенных стабильных или нестабильных (но относительно долгоживущих) изотопов [3–8], при исследовании метаболизма и изучении химических реакций, а также при использовании метода изотопного разбавления для определения содержания элементов в различных пробах (isotope dilution technique – ID). Последний метод является приоритетным при определении концентраций элементов на следовых и ультраследовых уровнях с высокой точностью, недостижимой другими методами количественного элементного анализа. Метод изотопного разбавления в литературе иногда называют как способ изотопной метки или способ трассеров.

В последнее время метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой все активнее вторгается в относительно новую для него область – определение изотопного состава обогащенных стабильных изотопов, которая включает в себя технологический контроль процесса разделения изотопов, сертификацию изотопно-обогащенной продукции, а также проведение работ по характеристике стандартных образцов изотопного состава [9–20]. Однако необходимо отметить, что такая область приложения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, как измерение изотопного состава стабильных высокообогащенных изотопов, пока недостаточно, по нашему мнению, изучена исследователями и фирмами, разрабатывающими и выпускающими приборы ICP-MS. Тем не менее, это аналитическое направление имеет большое практическое значение и представляет определен-

ный исследовательский интерес как по диапазонам измеряемых изотопных концентраций, существенно отличающихся от природных изотопных распространностей, так и способам получения качественных аналитических данных [2].

Метод изотопной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (IR-ICP-MS), позволяя при определенном приборном оснащении и хорошо отработанных методических приемах выполнять правильный и воспроизводимый изотопный анализ, в последние годы заметно потеснил в этой аналитической области метод масс-спектрометрии с термической ионизацией (TIMS – thermal ionization mass spectrometry). Буквально до конца XX века метод TIMS считался общепринятым и стандартным для высокоточного изотопного анализа. Например, большинство рекомендаций IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – Международный союз по чистой и прикладной химии – ИЮПАК) по точным значениям атомных весов элементов [21] основаны на измерении их естественной изотопной распространности методом TIMS. Этот метод имеет значительно более длительную историю, чем метод ICP-MS, огромную библиографию (см., например, раздел TIMS в обзоре [22]) и основан на испарении изучаемого элемента из матрицы конденсированного образца и термической ионизации его атомов для получения высокостабильного ионного пучка. В масс-спектрометрии для рутинных исследований, например, возраста геологических пород, традиционно используются приборы термоионизационной масс-спектрометрии с мультиионными коллекторами (MC-TIMS), достигающими точности определения изотопных отношений с относительным стандартным отклонением менее чем 0,01 %.

Тенденцию практически взрывного роста роли метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в изотопном анализе можно проследить по очень быстрому росту числа публикаций, посвященных этому направлению аналитической химии. Для этого используют приборы различного типа – квадрупольные (quadropole – ICP-Q-MS), времяпролетные (time-of-flight – ICP-TOF-MS), магнитосекторные (sector field – ICP-SF-MS), а также приборы высокого разрешения (high resolution – ICP-HR-MS) с двойной фокусировкой в секторных магнитных и электрических полях (double-focusing – ICP-DF-MS) с одноколлекторной (single-collector – ICP-DF-MS-SC) и особенно многоколлекторной (multi-collectors – ICP-DF-MS-MC) системой регистрации ионных токов. Изотопный анализ при этом выполняется с использованием приборов различных фирм-производителей и даже приборов лабораторного изготовления.

Использование квадрупольных масс-спектрометров быстрого многоэлементного анализа имеет ряд преимуществ: быстрый ввод пробы при обычном атмосферном давлении и более короткое время измерения (1 минута).

При одинаковой правильности измерений получается только большая погрешность установления изотопных отношений (около 0,1 %).

В статье [23] проведено сравнение данных по установлению изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандартном образце изотопного состава карбоната стронция SRM 987 (производства NIST, США), полученных в разные годы на разных типах масс-спектрометров.

ФГУП «УНИИМ», имея в наличии указанный стандартный образец, подключился к проведенной работе и представил дополнительные данные по возможностям использования квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (NexION 300D, изготовитель «Perkin Elmer», США) для определения изотопных отношений.

Сводные данные по образцу изотопного состава карбоната стронция SRM 987 (производства NIST, США) приведены в таблице 1.

Таблица 1

Сравнение измеренных и сертифицированных значений установления изотопных отношений стронция в стандартном образце

Метод (тип прибора)	Аттестованное значение	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm\text{RSD}, \%$	Год публикации
TIMS	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71026(12)$	0,71023	0,00245	1985 [23]
ICP-MS-MC		0,70316	0,0025	2001 [23]
ICP-SF-MS-MC		0,71020	0,0001	2002 [23]
ICP-SF-MS		0,7044	0,2	2001 [23]
ICP-LA-MS		0,7103	0,084	2002 [23]
ICP-Q-MS		0,721	0,41	2001 [23]
ICP-SF-MS		0,71029	0,057	2003 [23]
ICP-Q-MS		0,71090	0,22	2003 [23]
ICP-Q-MS		0,7101	0,0058	2014, УНИИМ

Все результаты, представленные в таблице 1, рассчитаны на измерение 10 образцов. Сравнение результатов показывает, что использование «быстрых» квадрупольных масс-спектрометров вместо «медленных» высокоточных приборов с высоким разрешением для установления изотопных отношений в стронции значительно уменьшает время, требуемое на пробоподготовку и измерение образцов. Использование квадрупольных масс-спектрометров, предложенное в [23], предполагает затраты времени 100 минут на измерение 10 образцов против 720 минут измерения этих же образцов на приборах TIMS.

Результаты, полученные в лаборатории ФГУП «УНИИМ» в 2014 году, хорошо согласуются с данными различных зарубежных лабораторий. Таким образом, можно предположить, что стандартный образец изотопного состава стронция, обогащенного изотопом ^{86}Sr , метрологические характеристики которого будут установлены квадрупольном масс-спектрометре NexION 300D, по точностным показателям не будет уступать аналогичным стандартным образцам изотопного состава.

Оценивание возможностей применения метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением при установлении значений характеристик образца состава смеси молочной.

В 2011 году силами отдела ГССО ФГУП «УНИИМ» был разработан стандартный образец состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ) ГСО 9968-2011. Подробные сведения о разработке стандартного образца представлены в [24]. Метрологические характеристики ГСО 9968-2011 представлены в таблице 2.

Таблица 2
Метрологические характеристики ГСО 9968-2011 стандартный образец состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ) (партия 2)

Наименование аттестованной характеристики	Наименование элементов	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности (при $P=0,95$), δ , %
массовая доля элементов, млн ⁻¹ (мкг/г)	медь	4,7	$\pm 8,5$
	кадмий	0,026	$\pm 15,4$
	мышьяк	0,088	$\pm 14,8$

При проведении испытаний в целях утверждения типа в стандартном образце были измерены массовые доли элементов (меди, кадмия, мышьяка, свинца и ртути) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с построением градуировочного графика (МС ГГ). Результат измерений массовой доли свинца (методом МС ГГ) $(0,028 \pm 0,006)$ млн⁻¹ (мкг/г). Границы погрешности значения массовой доли ртути превышают 20 % и, согласно «Техническому заданию на разработку стандартного образца состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ)», данная характеристика не может быть оценена как аттестуемая, и информация о ней указана в паспорте СО только как о дополнительно установленной характеристике СО.

В целях сравнения точности результатов измерений массовой доли свинца в смеси молочной методами МС ГГ и МС-ИР были проведены измерения массовой доли свинца в СО состава молока обезжиренного сухого (CRM BCR-151) ГСО 9836-2011 (метрологические характеристики СО представлены в таблице 3) и в вышеуказанном СО состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ) ГСО 9968-2011 с применением данных методов.

Таблица 3

Метрологические характеристики ГСО 9836-2011 состава молока сухого обезжиренного сухого (CRM BCR-151)

Наименование аттестованной характеристики	Наименование элементов	Аттестованное значение	Расширенная неопределённость аттестованного значения (при $k=2$), U , млн^{-1}
массовая доля элементов, млн^{-1} (мкг/г)	кадмий	0,10	0,008
	медь	5,23	0,08
	железо	50,1	1,3
	ртуть	0,101	0,010
	йод	5,35	0,14
	свинец	2,002	0,026

В целях использования в качестве раствора «изотопной добавки» при проведении измерений массовой доли свинца в указанных образцах методом МС-ИР использовали раствор свинца (массовая доля свинца составляет 3,68 мкг/г), приготовленный путём разбавления СО изотопного состава свинца, обогащённого изотопом ^{206}Pb , в азотнокислом растворе (^{206}Pb СО УНИИМ) ГСО 10274-2013 (метрологические характеристики СО представлены в таблице 4). Для проведения измерений массовой доли свинца методом МС-ИР во все анализируемые пробы добавляли одинаковое количество раствора «изотопной добавки».

Таблица 4

Метрологические характеристики ГСО 10274-2013 стандартный образец изотопного состава свинца, обогащённого изотопом ^{206}Pb , в азотнокислом растворе (^{206}Pb СО УНИИМ)

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение СО	Границы абсолютной погрешности (при $P=0,95$), Δ , %
Атомная доля изотопа свинца, %	^{204}Pb	$\pm 0,0005$
	^{206}Pb	$\pm 0,014$
	^{207}Pb	$\pm 0,006$
	^{208}Pb	$\pm 0,010$

Сравнительные результаты измерений массовой доли свинца в СО состава молока обезжиренного сухого (CRM BCR-151) ГСО 9836-2011 и в СО состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ) ГСО 9968-2011 с применением методов МС ГГ и МС-ИР приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5
 Результаты измерений массовой доли свинца в СО состава молока обезжиренного сухого (CRM BCR-151) ГСО 9836-2011 с применением метода МС ГГ и МС-ИР

Измеряемая характеристика	Результаты измерений, полученные с применением различных методов, мкг/г	
	с применением метода градуировочного графика	с применением метода изотопного разбавления
Массовая доля свинца, мкг/г	1,969	2,022
	1,959	2,000
	2,038	2,022
	1,977	2,002
	1,994	2,008
	1,968	2,015
	1,958	2,008
	2,033	1,995
	2,049	2,016
	2,031	2,008

Таблица 6
 Результаты измерений массовой доли свинца в материале СО состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ) ГСО 9968-2011 метода МС ГГ и МС-ИР

Измеряемая характеристика	Результаты измерений, полученные с применением различных методов, мкг/г	
	с применением метода градуировочного графика	с применением метода изотопного разбавления
Массовая доля свинца, мкг/г	0,0279	0,0290
	0,0278	0,0287
	0,0299	0,0290
	0,0280	0,0283
	0,0271	0,0286
	0,0274	0,0287
	0,0298	0,0281
	0,0289	0,0285
	0,0277	0,0284
	0,0298	0,0286

На рисунках 1 и 2 вышеприведённые результаты измерений массовой доли свинца представлены графически.

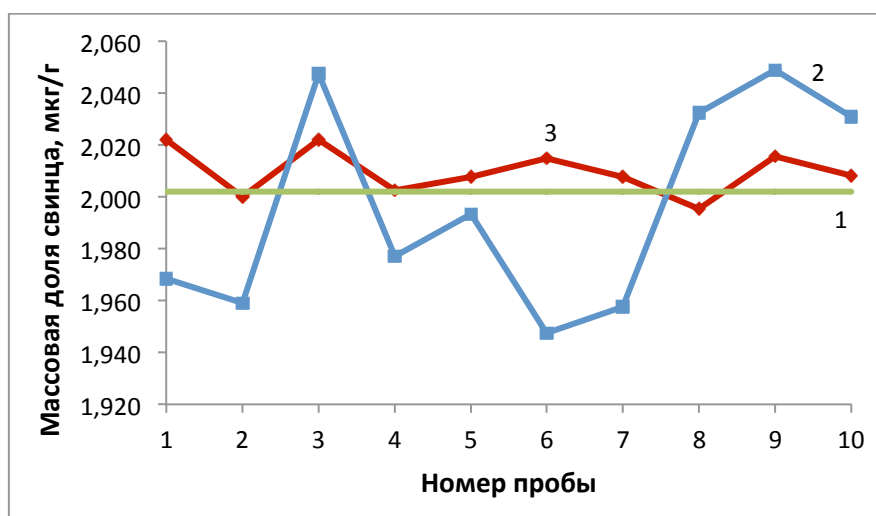


Рис. 1. Результаты измерений массовой доли свинца в СО состава молока обезжиренного сухого (CRM BCR-151) ГСО 9836-2011 с применением различных методов масс-спектрометрии: 1 – аттестованное значение массовой доли свинца в СО состава молока обезжиренного сухого (CRM BCR-151) ГСО 9836-2011; 2 – результаты измерений массовой доли свинца, полученные методом МС ГГ; 3 – результаты измерений массовой доли свинца, полученные с применением метода МС-ИР

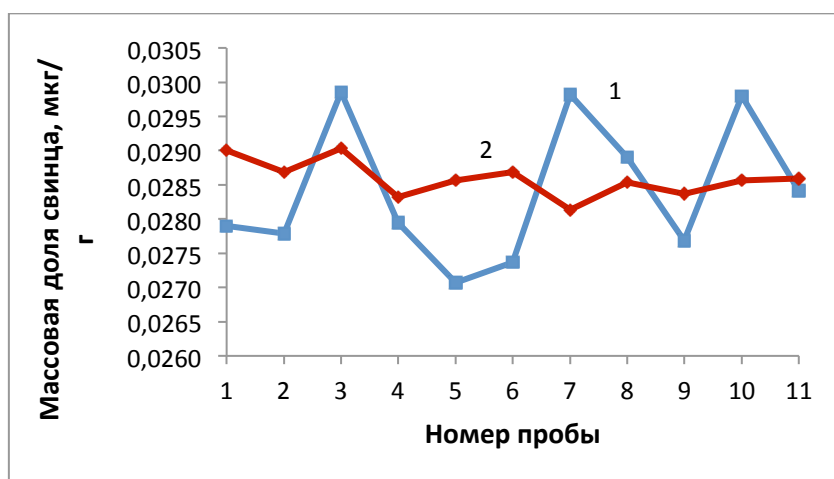


Рис. 2. Результаты измерений массовой доли свинца в материале СО состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ) ГСО 9968-2011 с применением различных методов масс-спектрометрии: 1 – результаты измерений массовой доли свинца, полученные методом МС ГГ; 2 – результаты измерений массовой доли свинца, полученные с применением метода МС-ИР

В таблице 7 приведено сравнение средних результатов измерений (\bar{X}) массовой доли свинца в указанных образцах с применением различных подходов метода масс-спектрометрии и стандартных квадратичных отклонений повторяемости (S) при N=10 результатов измерений.

Таблица 7

Сравнительная таблица характеристик погрешности результатов измерений массовой доли свинца в образцах с различных подходов метода масс-спектрометрии

Объект исследования	Аттестованное (установленное) значение массовой доли свинца, мкг/г	Результаты измерений, полученные с применением различных методов, мкг/г			
		с применением метода градуировочного графика		с применением метода изотопного разбавления	
		\bar{X}	S	\bar{X}	S
СО состава молока обезжиренного сухого (CRM BCR-151) ГСО 9836-2011	2,002±0,026	1,996	0,038	2,010	0,009
СО состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ) ГСО 9968-2011	0,028±0,006	0,0284	0,0010	0,0286	0,0003

С учётом того, что в бюджете погрешности значительную часть составляет составляющая погрешности от построения градуировочного графика, а при использовании метода изотопного разбавления данной составляющей нет, то можно сделать следующий вывод. Применение метода МС-ИР дает возможность получения хорошо воспроизводимых и сопоставимых между собой значений массовой доли свинца в анализируемых пробах, что обеспечивает получение более точных результатов измерений. В этой связи, метод МС-ИР может быть более предпочтителен по сравнению с методом МС ГГ при установлении метрологических характеристик стандартных образцов состава смеси молочной.

Выводы

Показаны возможности методов масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой при установлении изотопного состава стандартных образцов. Проведены исследования с использованием разработанных УНИИМ стандартных образцов обогащенного изотопного состава для реализации метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. Полученные результаты свидетельствуют:

- разработанные стандартные образцы изотопно-обогащенного состава элементов могут быть использованы для реализации метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением;

- использование метода МС-ИР позволяет получать хорошо воспроизводимые и сопоставимые между собой значения массовых долей примесных элементов, в т.ч. в «сложных» матрицах, что обеспечивает получение более точных результатов измерений;

- часто использование метода МС-ИР позволяет сократить время пробоподготовки.

Литература

1. Minutes from the fifth meeting (February 1998) of the Consultative Committee on the Quantity of Material (CCQM) of the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), Sèvres, France (1998).
2. Пупышев А.А., Сермягин Б.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, Екатеринбург, 2006.
3. Becker J.S. Ultratrace and precise isotope analysis by double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry / J.S. Becker, H.-J. Dietze // J. Anal. At. Spectrom. 1998, v. 13, p. 1057-1063.
4. Barnes R. Analytical plasma source mass spectrometry in biomedical research / R. Barnes // Fresenius J. Anal. Chem. 1996, v. 355, p. 433-441.
5. Applications of enriched stable isotope tracers in combination with isotope dilution GC-ICP-MS to study mercury species transformation in sea sediments during in situ ethylation and determination / L. Lambertsson, E. Lundberg, M. Nilsson, W. Frech // J. Anal. At. Spectrom. 2001, v. 16, № 11, p. 1296 – 1301.
6. Lee K.-H. Determination of mercury in urine by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry / K.-H. Lee, S.-J. Jiang, H.-W. Liu // J. Anal. At. Spectrom. 1998. v. 13, № 11, p. 1227-1231.
7. Lee K.-H. Determination of cadmium and lead in urine by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry / K.-H. Lee, S.-H. Liu, S.-J. Jiang // Analyst. 1998, № 7, p. 1557-1560.
8. Determination of elements in biological and botanical materials by inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry after extraction with a tertiary amine reagent / J.A. Nobrega, Y. Gelinas, A. Krushevskaya, R.M. Barnes // J. Anal. At. Spectrom. 1997, v. 12, № 10, p. 1239-1242.
9. Изотопный анализ изотопно-обогащенных веществ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Б.А. Сермягин, А.И. Скориков, Л.Ю. Сычева, Е.С. Бородина / XVI Уральская конференция по спектроскопии (9–12 сентября 2003 г., Новоуральск): Тезисы докладов. Екатеринбург, 2003, с. 115-116.

10. Сермягин Б.А. Анализ изотопного состава изотопно-обогащенных веществ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Б.А. Сермягин Л.Ю. Кокарева, О.В. Ермакова / XVII Уральская конференция по спектроскопии (12-15 сентября 2005 г., Новоуральск): Тезисы докладов. Екатеринбург, 2005, с. 84-85.
11. Сермягин Б.А. Опыт работы масс-спектрометрической лаборатории при контроле качества продукции электромагнитного производства стабильных изотопов / Б.А. Сермягин, А.И. Скориков, Л.Н. Черепанов // Аналитика и контроль, 2002, т. 6, № 3, с. 285-288.
12. Кашеев Н.А. Электромагнитное разделение изотопов и изотопный анализ / Н.А. Кашеев, В.А. Дергачев. М.: Энергоатомиздат, 1989, 166 с.
13. Ковалев И.Д. Высокочистые изотопно-обогащенные вещества и проблемы их аналитического контроля / И.Д. Ковалев, А.М. Потапов // Партнеры конкуренты, 2000, № 11, с. 23-28.
14. Kovalev I.D. Laser mass-spectrometric isotope analysis of isotope enriched substances / I.D. Kovalev, A.M. Potapov, A.I. Suchkov // 2003 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Germany, 12–17 January 2003, Garmisch-Partenkirchen). Programme and abstracts of the scientific contributions, 2003, p. 357.
15. Изотопный анализ обогащенного ^{28}Si с использованием лазерной масс-спектрометрии / И.Д. Ковалев, К.Н. Малышев, А.М. Потапов, А.И. Сушков // Ж. аналитической химии, 2001, т. 56, № 5, с. 437-442.
16. Кокарева Л.Ю. Анализ изотопного состава обогащенных изотопов бария методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Л.Ю. Кокарева, Б.А. Сермягин / XVII Уральская конференция по спектроскопии (12-15 сентября 2005 г., Новоуральск): Тезисы докладов. Екатеринбург, 2005, с. 85-87.
17. Ермакова О.В. Анализ изотопного состава обогащенных изотопов кальция методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с применением «холодной» плазмы и синтетического стандарта изотопного состава для корректировки mass bias / О.В. Ермакова, Л.Ю. Кокарева, Б.А. Сермягин / XVII Уральская конференция по спектроскопии (12-15 сентября 2005 г., Новоуральск): Тезисы докладов. Екатеринбург, 2005, с. 87-88.
18. Ермакова О.В. Анализ изотопного состава обогащенных изотопов палладия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / О.В. Ермакова, Л.Ю. Кокарева, Б.А. Сермягин / XVII Уральская конференция по спектроскопии (12-15 сентября 2005 г., Новоуральск). Тезисы докладов. Екатеринбург, 2005, с. 89-90.

19. Крамчанинов А.Ю., Чернышев И.В., Шатагин К.Н. Изотопный анализ стронция методом многоколлекторной масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме: высокоточное совместное измерение изотопных отношений $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ // Масс-спектрометрия, Т. 9, 2012, с. 129-138.
20. Сапрыгин А.В., Елистратов О.В., Калашников В.А., Кулик И.С., Родичев И.А. Методика масс-спектрометрического определения изотопного состава гексафторида урана // Масс-спектрометрия, т. 8, 2011, С. 20-28.
21. Atomic weights of the elements: review 2000 / J.R. De Laeter, J.K. Bohlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H.S. Peiser, K.J.R. Rosman, P.D.P. Taylor // Pure Appl. Chem. 2003. v. 75, № 6, p. 683–800.
22. Atomic spectrometry update. Atomic mass spectrometry / J.R. Bacon, J.S Crain, L. Van Vaeck, J.G. Williams // J. Anal. At. Spectrom, 2001, v. 16, № 6, p. 879-915.
23. Zoriy M.V., Rashad A., Pickhardt C., Mohsen H.T., Forstel H., Helal A.I., Zahran N.F., Becker J.S. Routine Method for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratio Measurements in Biological and Geological Samples After Trace Matrix Separation by ICP-MS // Atomic Spectroscopy, 2003, v. 24, № 6, p. 195-200.