

EDN: FIXITX

УДК 543.423.1

## Application of Thermodynamic Modeling to Optimize ICP-AES Determination of Germanium in Metallurgical Materials

**Anastasia A. Belozerova\***,  
**Anna V. Mayorova and Maria N. Bardina**  
*Institute of Metallurgy Ural Branch RAS*  
*Ural Federal University*  
*named after the first President of Russia B. N. Yeltsin*  
*Yekaterinburg, Russian Federation*

Received 10.08.2023, received in revised form 16.02.2024, accepted 19.02.2024

**Abstract.** Using thermodynamic modeling, non-spectral matrix interference from macrocomponents (iron, chromium, molybdenum, tungsten, nickel, cobalt) on the intensity of the spectral lines of germanium was studied when it was determined using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Based on the results of thermodynamic modeling, it was established that in the low-temperature plasma region (4000–6000 K) matrix non-spectral interference from Fe, Cr, Mo, W, Ni and Co is observed, associated with an ionization shift in equilibrium, at a concentration of matrix elements above 20 mg/l. Matrix spectral interference on germanium emission lines has been studied experimentally. It has been established that spectral interference from nickel, chromium, molybdenum, cobalt, tungsten is observed on the Ge I spectral line 206.866 nm, on the Ge I 209.426 nm line from cobalt, on the Ge I 219.871 nm line from tungsten, on the Ge I 209.426, Ge I line 219.871 and Ge I 303.907 nm from molybdenum. If there is no tungsten in the analyzed solution (less than 1 mg/l), the spectral line Ge I 219.871 nm can be used to determine germanium. If the analyzed solution contains tungsten and molybdenum with a concentration of no more than 10 mg/l, it is recommended to use the spectral lines Ge I 265.118 and Ge I 303.907 nm. Since germanium emission lines are not free from spectral overlaps from macrocomponents, experimental study of non-spectral matrix interference is impossible. To reduce detection limits and increase the accuracy of atomic emission with inductively coupled plasma determination of germanium in metallurgical materials, preliminary separation of germanium and matrix components is necessary.

**Keywords:** germanium, atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma, thermodynamic modeling.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: aa\_belozerova@mail.ru

**Acknowledgements.** The research was supported by RSF (project No. 23–23–00138). The authors are grateful of the Collaborative usage Center «Ural-M».

Citation: Belozerova A. A., Mayorova A. V., Bardina M. N. Application of thermodynamic modeling to optimize ICP-AES determination of germanium in metallurgical materials. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(1), 116–125. EDN: FIXITX



## Применение термодинамического моделирования для оптимизации ИСП-АЭС определения германия в металлургических материалах

**А. А. Белозерова, М. В. Майорова, М. Н. Бардина**  
*Институт металлургии УрО РАН  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина  
Российская Федерация, Екатеринбург*

**Аннотация.** С использованием термодинамического моделирования изучены неспектральные матричные помехи от макрокомпонентов (железо, хром, молибден, вольфрам, никель, кобальт) на интенсивность спектральных линий германия при его определении с помощью атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектрометрии. По результатам термодинамического моделирования установлено, что в низкотемпературной области плазмы (4000–6000 К) наблюдаются матричные неспектральные помехи от Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co, связанные с ионизационным смещением равновесия, при концентрации матричных элементов выше 20 мг/л. Экспериментально изучены матричные спектральные помехи на эмиссионные линии германия. Установлено, что на спектральную линию Ge I 206.866 нм наблюдаются спектральные помехи от никеля, хрома, молибдена, кобальта, вольфрама, на линию Ge I 209.426 нм – от кобальта, на линию Ge I 219.871 нм – от вольфрама, на линии Ge I 209.426, Ge I 219.871 и Ge I 303.907 нм – от молибдена. При отсутствии в анализируемом растворе вольфрама (менее 1 мг/л) при определении германия может быть применена спектральная линия Ge I 219.871 нм. При наличии в анализируемом растворе вольфрама и молибдена с концентрацией не более 10 мг/л рекомендовано использовать спектральные линии Ge I 265.118 и Ge I 303.907 нм. Поскольку эмиссионные линии германия не свободны от спектральных наложений от макрокомпонентов, экспериментальное изучение неспектральных матричных помех невозможно. Для снижения пределов обнаружения и увеличения точности атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения германия в металлургических материалах необходимо предварительное разделение германия и матричных компонентов.

**Ключевые слова:** германий, атомно-эмиссионная спектрометрия, индуктивно связанная плазма, термодинамическое моделирование.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23–23–00138) с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Цитирование: Белозерова А. А., Майорова М. В., Бардина М. Н. Применение термодинамического моделирования для оптимизации ИСП-АЭС определения германия в металлургических материалах. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(1). С. 116–125. EDN: FIXITX

## Введение

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) является высоко чувствительным и экспрессным методом анализа. ИСП-АЭС применяется для количественного определения содержания германия в металлургических материалах [1–3]. Тем не менее ИСП-АЭС определение содержания германия в исходном сырье и готовой металлургической продукции – непростая задача, поскольку германий является рассеянным элементом и, как правило, присутствует в исходном сырье в сотых и тысячных долях процента. Компоненты матрицы, которые входят в состав металлургических материалов, могут оказывать спектральные и неспектральные матричные помехи на спектральные линии германия. Для прогнозирования вклада неспектральных матричных помех от присутствующих в анализируемом растворе макрокомпонентов на интенсивность спектральных линий определяемых элементов применяется термодинамическое моделирование (ТДМ). ТДМ позволяет прогнозировать термохимические процессы, протекающие в источниках возбуждения спектров при атомно-эмиссионном спектральном анализе [4–6]. С использованием ТДМ можно определить равновесный химический состав системы при заданных термодинамических параметрах (температуре, давлении и концентрации независимых компонентов) путем максимизации энтропии. Наиболее эффективной и удобной программой для решения таких задач является программный комплекс «Тегга» (Россия) со своими базами термодинамических данных.

Целью данной работы было изучить экспериментально и теоретически, с использованием ТДМ, матричные спектральные и неспектральные помехи от макрокомпонентов на интенсивность спектральных линий германия.

## Материалы и методы

Для изучения неспектрального матричного влияния с использованием программного комплекса «Тегга» для системы  $\text{Ge-H}_2\text{O-Ag-Me}$  был рассчитан равновесный состав плазмы в отсутствие и в присутствии металлов и интенсивности спектральных линий германия. При моделировании использовали операционные условия спектрометра: температура аргоновой плазмы – 4000–10000 К, плазмообразующий поток аргона – 15,0 л/мин; пробоподающий (центральный) поток аргона – 0,8 л/мин; вспомогательный поток аргона – 0,2 л/мин; скорость подачи раствора – 1,5 мл/мин; способ наблюдения плазмы – радиальный; высота наблюдения – 15 мм; время распыления образца – 40 с; число измерений одной пробы – 2, давление – 1 атм. Состав пробы: водный раствор с  $\text{pH} = 0,5$  (концентрации соляной, азотной и плавиковой кислот равны 2,0; 0,50 и 1,50 моль/л соответственно), концентрация Ge составляла 0,5 мг/л, концентрация матричных элементов (Fe, Cr, Mo, W, Ni, Co) составляла 0–150 мг/л.

Вычислена скорость подачи аргона в центральный поток плазмы:

$$Q_{Ar} = \frac{V_{Ar} \cdot M_{Ar}}{V_m}, \quad (1)$$

где  $V_{Ar}$  – центральный поток аргона;  $M_{Ar}$  – молярная масса аргона;  $V_m$  – молярный объем газа при нормальных условиях.

Скорость введения водяного аэрозоля, соляной, азотной и плавиковой кислот в плазменный разряд, рассчитаны по уравнению:

$$Q = V_{p-pa} \cdot \rho_{p-pa} \cdot \eta, \quad (2)$$

где  $V_{p-pa}$  – скорость подачи раствора;  $\rho_{p-pa}$  – плотность раствора;  $\eta$  – эффективность пневматического распылителя (2 %).

Вычислена скорость введения германия в плазменный разряд:

$$Q_{Ge} = C_{Ge} \cdot V_{p-pa} \cdot \eta, \quad (3)$$

где  $C_{Ge}$  – концентрация германия.

Скорость введения матричных компонентов в пламя вычисляли по уравнению:

$$Q_{Me} = C_{Me} \cdot V_{p-pa} \cdot \eta, \quad (4)$$

где  $C_{Me}$  – концентрация матричного элемента.

Химический состав моделированной системы:  $Q_{Ar} = 1,43$  г/мин;  $Q_{H_2O} = 0,03$  г/мин;  $Q_{HCl} = 0,0022$  г/мин;  $Q_{HNO_3} = 0,0015$  г/мин;  $Q_{HF} = 0,00081$  г/мин;  $Q_{Ge} = 1,5 \cdot 10^{-8}$  г/мин;  $Q_{Me} = 3,0 \cdot 10^{-8}$  г/мин. Вычисление интенсивности изучаемых спектральных линий германия выполнено по уравнению 5 [8]:

$$I_{a(i)} = \frac{h_p \cdot \nu_{a(i)} \cdot (Ag)_{a(i)}}{Z_{a(i)}(T)} \cdot n_{a(i)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a(i)}}{kT}\right), \quad (5)$$

где  $h_p$  – постоянная Планка,  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $k$  – постоянная Больцмана,  $1,380 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $\nu_{a(i)}$  – частота спектральной линии,  $c^{-1}$ ;  $T$  – температура, К;  $n_{a(i)}$  – концентрация атомов (ионов) в плазме,  $m^{-3}$ , полученная в результате ТДМ;  $E_{a(i)}$  – потенциал возбуждения атомных линий;  $Ag_{a(i)}$  – вероятности переходов и статистические веса возбужденных уровней атомных и ионных линий (см. табл. 1);  $Z_{a(i)}(T)$  – сумма по состояниям атомов (ионов) [8].

$$Z_{a(i)}(T) = a + b \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right) + c \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^2 + d \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^3 + e \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^4 + f \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^5. \quad (6)$$

Значения аппроксимирующих коэффициентов из уравнения (6) взяты из работы [8].

В табл. 1 указаны спектральные характеристики аналитических линий германия.

Проявление матричных помех рассчитывали с помощью уравнения (7). В данной работе считали критерием проявления матричных помех увеличение более чем на 3 % интенсивности спектральной линии германия. Если оценка проявления матричных помех составляла меньше 3 %, то она считалась незначительной, поскольку в используемом ИСП-АЭС-спектрометре разброс значений сигнала приемлем до 2 %.

Таблица 1. Спектральные характеристики эмиссионных линий германия

Table 1. Spectral characteristics of germanium emission lines

Аналитическая линия, нм	$E_{a(i)}$ , эВ [7]	$(Ag)_{a(i)}$ , $10^{-8} \text{ c}^{-1}$ [9]
Ge I 206.866	6,06	8,2
Ge I 209.426	6,09	9,2
Ge I 219.871	6,52	9,5
Ge I 265.118	4,85	26,0
Ge I 303.907	4,96	24,0

Степень влияния  $\gamma$  на аналитический сигнал германия:

$$\gamma = \frac{(I_i - I_0)}{I_0} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где  $I_0$  – интенсивность спектральной линии германия в водном растворе;  $I_i$  – интенсивность спектральной линии германия в присутствии матричного элемента.

Изучение матричного спектрального влияния макрокомпонентов (Fe, Cr, Mo, W, Ni, Co) на спектральные линии германия осуществляли на модельных растворах. Растворы были получены путем соответствующего разбавления дистиллированной водой растворов ионов Ge (IV), Fe (III), Cr (III), Mo (VI), W (VI), Ni (II), Co (II) с начальной концентрацией 10000 мг/л. Конечная концентрация германия в анализируемом растворе составляла 0,5 мг/л и была зафиксирована в ходе всего эксперимента, при этом концентрации макрокомпонентов в растворе варьировали в диапазоне от 1 до 150 мг/л. Измерения атомной эмиссии проводили с использованием ИСП-АЭС спектрометра «Optima 2100 DV» (Perkin Elmer). Для экспериментального изучения спектрального матричного влияния макрокомпонентов были использованы стандартные операционные параметры спектрометра, рекомендованные для измерения атомной эмиссии рассматриваемых элементов: высокочастотная мощность – 1300 Вт; температура аргоновой плазмы – 8000 К, плазмообразующий поток аргона – 15,0 л/мин; пробоподающий (центральный) поток аргона – 0,8 л/мин; вспомогательный поток аргона – 0,2 л/мин; скорость подачи раствора – 1,5 мл/мин; способ наблюдения плазмы – радиальный; высота наблюдения – 15 мм; время распыления образца – 40 с; число измерений одной пробы – 2.

Для измерения эмиссии германия выбраны наиболее интенсивные спектральные линии германия, которые используются при его ИСП-АЭС определении [1–2, 7]: Ge I 206.866, Ge I 209.426, Ge I 219.871, Ge I 265.118 и Ge I 303.907 нм.

Для измерения эмиссии макрокомпонентов выбраны следующие спектральные линии: Fe II 238.204, Cr II 267.716, Mo II 202.031, W II 207.912, Ni II 231.604, Co II 228.616 нм. Данные линии выбраны с учетом возможных спектральных помех на спектральные линии германия.

Растворы для градуировки ИСП-АЭС спектрометра готовили разбавлением стандартных образцов состава растворов ионов Ge (IV), Fe (III), Cr (III), Mo (VI), W (VI), Ni (II) и Co (II) в диапазоне концентраций для Ge (IV) 0,1–1,0 мг/л, для макрокомпонентов 10,0–100,0 мг/л.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности спектральных линий германия в отсутствие матричных элементов от равновесной температуры плазмы.

Установлено, что зависимость интенсивностей спектральных линий германия от равновесной температуры плазмы для всех рассматриваемых спектральных линий германия имеет схожий вид, и с повышением температуры до 8000 К происходит увеличение ее значений. Наиболее интенсивной является спектральная линия германия Ge I 265.118 нм. Данная линия была выбрана для дальнейших исследований матричных неспектральных помех с помощью ТДМ.

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности спектральных линий германия в отсутствие и в присутствии матричных элементов (Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co) с концентрацией 150 мг/л от равновесной температуры плазмы.

Из рис. 2 видно, что в области плазмы до 6000 К наблюдаются матричные неспектральные помехи.

Степень влияния матричного элемента (матричные неспектральные помехи) на интенсивность спектральных линий германия рассчитывали по уравнению (7). На рис. 3 в качестве примера представлено влияние вольфрама на интенсивность спектральной линии германия Ge I 265.118 нм. Аналогичные зависимости были получены и для других макрокомпонентов (Fe, Mo, Ni и Co) при различных концентрациях (1–150 мг/л).

По результатам ТДМ установлено, что в низкотемпературной области плазмы (4000–6000 К) наблюдаются матричные неспектральные помехи от Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co при концентрации макрокомпонентов выше 20 мг/л, что может помешать количественному определению германия при использовании режима аксиального наблюдения плазмы. Неспектральное матричное влияние, возможно, связано с ионизационными помехами (изменение концентрации электронов смещает равновесие ионизации).

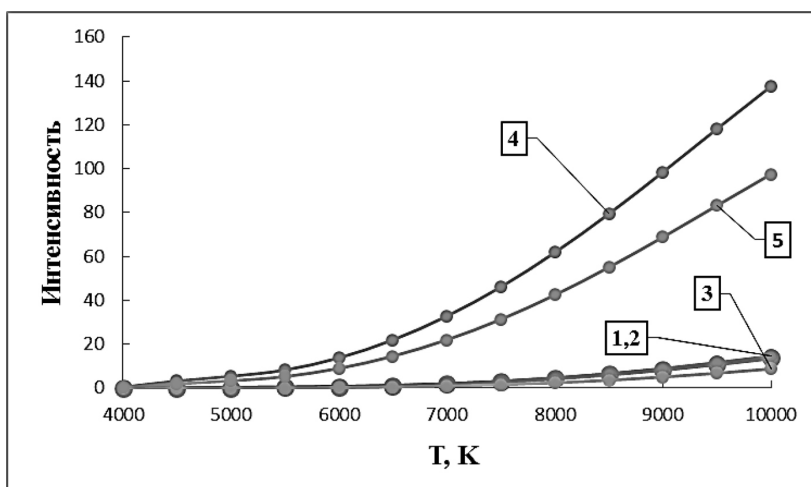


Рис. 1. Зависимость интенсивности эмиссионных линий германия от равновесной температуры плазмы в отсутствие матричных компонентов (1 – Ge I 206.866, 2 – Ge I 209.426, 3 – Ge I 219.871, 4 – Ge I 265.118, 5 – Ge I 303.97 нм)

Fig. 1. Dependence of germanium emission line intensity on equilibrium plasma temperature in the absence of matrix components (1 – Ge I 206.866, 2 – Ge I 209.426, 3 – Ge I 219.871, 4 – Ge I 265.118, 5 – Ge I 303.97 nm)

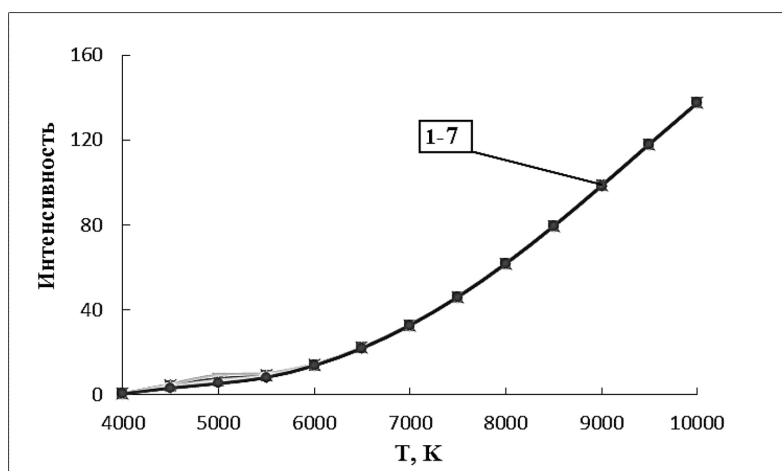


Рис. 2. Зависимость интенсивности спектральной линии Ge I 265.118 нм (концентрация Ge 0,5 мг/л) от равновесной температуры плазмы в присутствии матричных компонентов: 1 – в отсутствие матричного компонента; 2 – Fe – 150 мг/л; 3 – Cr – 150 мг/л; 4 – Mo – 150 мг/л; 5 – W – 150 мг/л; 6 – Ni – 150 мг/л; 7 – Co – 150 мг/л

Fig. 2. Dependence of the intensity of the Ge I 265.118 nm spectral line (Ge concentration 0.5 mg/l) on the equilibrium plasma temperature in the presence of matrix components: 1 – in the absence of a matrix component; 2 – Fe – 150 mg/l; 3 – Cr – 150 mg/l; 4 – Mo – 150 mg/l; 5 – W – 150 mg/l; 6 – Ni – 150 mg/l; 7 – Co – 150 mg/l

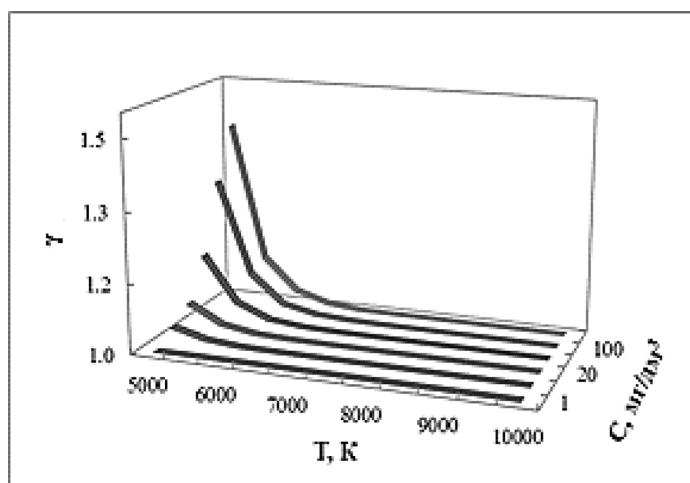


Рис. 3. Влияние вольфрама на интенсивность спектральной линии германия Ge I 265.118 нм по результатам ТДМ, Ge – 0,5 мг/л; W – 150 мг/л

Fig. 3. Effect of tungsten on the intensity of the spectral lines of germanium Ge I 265.118 nm according to the results of TDM, Ge – 0.5 mg/l; W – 150 mg/l

Экспериментально были изучены спектральные матричные помехи. В табл. 2 представлены экспериментально установленные концентрации матричных элементов, при которых наблюдаются спектральные матричные помехи на спектральные линии германия.

На рис. 4 в качестве примера представлен вид спектральных линий германия Ge I 206.866 (а) и Ge I 265.118 нм (б) в отсутствие и в присутствии вольфрама. Установлено, что спектральные линии германия не свободны от спектрального наложения от Fe, Cr, Mo, W,

Таблица 2. Минимальные концентрации макрокомпонентов в растворе, при которых наблюдаются матричные помехи на линии германия

Table 2. Minimum concentrations of macrocomponents in solution at which matrix noise is observed on the germanium line

Спектральная линия, нм	Концентрация иона в растворе, мг/л					
	Fe (III)	Cr (III)	Mo (VI)	W (VI)	Ni (II)	Co (II)
Ge I 206.866	–	10,0	10,0	1,0	10,0	–
Ge I 209.426	–	–	10,0	–	–	100,0
Ge I 219.871	–	–	–	1,0	–	–
Ge I 265.118	–	–	100,0	–	–	–
Ge I 303.907	–	–	10,0	–	–	–

\* – помехи не наблюдаются

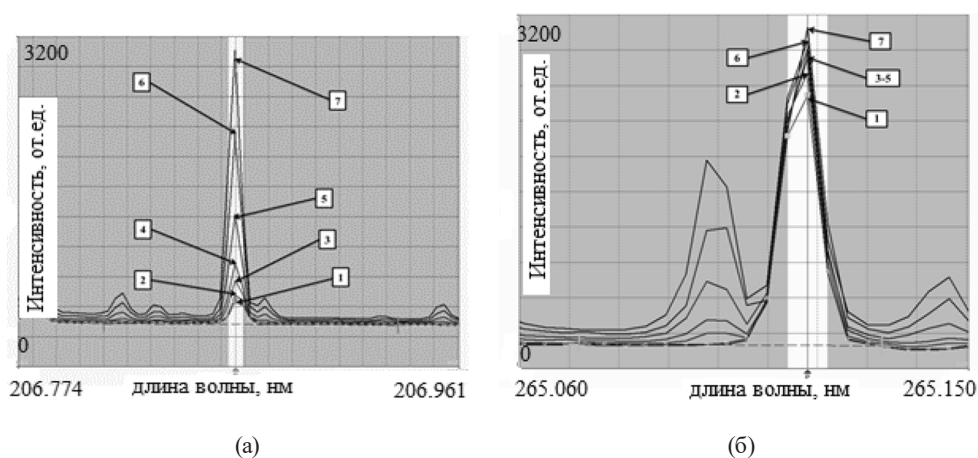


Рис. 4. Вид аналитических спектральных линий Ge I 206.866 нм (а) и Ge I 265.118 нм (б) 1 – Ge 0,5 мг/л в отсутствие вольфрама; в присутствии вольфрама: 2 – Ge 0,5 мг/л + W 1 мг/л; 3 – Ge 0,5 мг/л + W 10 мг/л; 4 – Ge 0,5 мг/л + W 20 мг/л; 5 – Ge 0,5 мг/л + W 50 мг/л; 6 – Ge 0,5 мг/л + W 100 мг/л; 7 – Ge 0,5 мг/л + W 150 мг/л, температура плазмы 8000 К

Fig. 4. Type of analytical spectral lines of Ge I 206.866 nm (a) and Ge I 265.118 nm (b) 1 – Ge 0.5 mg/l in the absence of tungsten; in the presence of tungsten: 2 – Ge 0.5 mg/l + W 1 mg/l; 3 – Ge 0.5 mg/l + W 10 mg/l; 4 – Ge 0.5 mg/l + W 20 mg/l; 5 – Ge 0.5 mg/l + W 50 mg/l; 6 – Ge 0.5 mg/l + W 100 mg/l; 7 – Ge 0.5 mg/l + W 150 mg/l, plasma temperature 8000 K

Ni, Co, вследствие этого экспериментальное изучение неспектральных матричных помех невозможно.

Наибольшие спектральные помехи на линию Ge I 206.866 нм наблюдаются от никеля, хрома, молибдена, вольфрама, на линию Ge I 209.426 нм – от молибдена и кобальта, на линию Ge I 219.871 нм – от вольфрама, а на линию Ge I 303.907 нм – от молибдена. Наименьшие спектральные помехи от Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co наблюдаются на линию Ge I 265.118 нм. При отсутствии в анализируемом растворе вольфрама (менее 1 мг/л) при определении германия может быть применена спектральная линия Ge I 219.871 нм. В случае наличия вольфрама в анализируемом растворе, если концентрация молибдена составляет не более 10 мг/л, рекомендуется использовать спектральные линии Ge I 265.118 и Ge I 303.907 нм.



Таким образом, в результате проведенных исследований с применением ТДМ и эксперимента установлено, что компоненты матрицы (Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co) оказывают несектральные и сектральные матричные помехи на сектральные линии германия и прямое ИСП-АЭС определение элемента в металлургических материалах практически невозможно. Для снижения пределов обнаружения и увеличения точности ИСП-АЭС определения германия в металлургических материалах необходимо предварительное разделение германия и матричных компонентов (железа, хрома, молибдена, вольфрама, никеля, кобальта). Например, с использованием сорбционных методов разделения [10] или процедуры осаждения макрокомпонентов (Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co) [1, 11].

### Заклучение

По результатам ТДМ установлено, что зависимость интенсивностей сектральных линий германия от равновесной температуры плазмы для сектральных линий германия (Ge I 206.866, Ge I 209.426, Ge I 219.871, Ge I 265.118 и Ge I 303.907 нм) имеет схожий вид и с повышением температуры до 8000 К происходит увеличение ее значений. Наиболее интенсивной является сектральная линия германия Ge I 265.118 нм. В низкотемпературной области плазмы (4000–6000 К) наблюдаются матричные несектральные помехи от Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co с концентрацией выше 20 мг/л, что может мешать количественному определению германия при использовании режима аксиального наблюдения плазмы. Для исключения данного влияния необходимо использовать радиальное наблюдение плазмы и температуру аргоновой плазмы не менее 8000 К. Экспериментально установлено, что наименьшие матричные сектральные помехи от Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co наблюдаются на линию германия Ge I 265.118 нм. При определении германия может быть применена сектральная линия Ge I 219.871 нм в отсутствие в анализируемом растворе вольфрама (менее 1 мг/л). В случае наличия вольфрама в анализируемом растворе, если концентрация молибдена будет составлять не более 10 мг/л, рекомендуется использовать сектральные линии Ge I 265.118 и Ge I 303.907 нм. Экспериментальное изучение несектральных матричных помех невозможно, поскольку сектральные линии германия (Ge I 206.866, Ge I 209.426, Ge I 219.871, Ge I 265.118, Ge I 303.907 нм) не свободны от сектрального наложения от рассматриваемых макрокомпонентов. Для снижения пределов обнаружения и увеличения точности ИСП-АЭС определения германия в металлургических материалах необходимо предварительное разделение германия и матричных компонентов (железа, хрома, молибдена, вольфрама, никеля, кобальта).

### Список литературы / References

- [1] Thangavel S., Dash K., Dhavile S.M., Sahayam A.C. Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). *Talanta* 2015. Vol. 131, P. 505–509.
- [2] Pengyu L., Na L., Rongzhen S., Bing L., Xing W., ICP-AES determination of germanium in GdSiGe series alloys as magnetic refrigeration material. *Journal of Rare Earths* 2007. Vol. 25(3), P. 377–380.
- [3] Florez Menendez J.C., Menendez Garcia A., Sanchez Uria J.E., Sanz-Medel A., Continuous tandem on-line separation inductively coupled plasma optical emission spectrometry selective

determination of germanium in zinc electrolytic solutions. *Analytica Chimica Acta* 1999. Vol. 402(1–2), P. 319–326.

[4] Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Бунаков А.В. Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования. *Аналитика и контроль* 2014. Т. 18(2), С. 136–149. [Mayorova A. V., Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu., Bunakov A. V. Development of an ICP-AES technique for determining tungsten in ferro-tungsten using thermodynamic modeling. *Analitika i control* 2014. Vol. 18(2), P. 136–149. (In Rus.)]

[5] Пупышев А.А., Васильева Н.Л. Использование равновесной термодинамики для изучения термохимических процессов в дуговых разрядах, применяемых в атомно-эмиссионном спектральном анализе (обзор). *Аналитика и контроль* 2022. Т. 26(2), С. 88–118. [Pupyshev A. A., Vasilyeva N. L. Use of equilibrium thermodynamics to study thermochemical processes in arc discharges used in atomic emission spectral analysis (review). *Analitika i control* 2022. Vol. 26(2), P. 88–118. (In Rus.)]

[6] Белозерова А.А., Майорова А.В., Бардина М.Н. Изучение матричных помех при ИСП-АЭС определении селена и теллура в металлургических материалах. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* 2023. Т. 89(5), С. 19–27. [Belozerova A. A., Mayorova A. V., Bardina M. N. Study of matrix interference in the determination of selenium and tellurium in ICP-AES in metallurgical materials. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials* 2023. Vol. 89(5), P. 19–27. (In Rus.)]

[7] Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий: справочник. 4-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1977. 800 с. [Zaidel A. N., Prokofiev V. K., Raisky S. M., Shreider E. Ya. Tables of Spectral Lines: A Handbook. Moscow: Nauka. 1977. 800 p. (In Rus.)]

[8] Пупышев А.А., Данилова Д.А. Термодинамическое моделирование для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой: учебное пособие. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 76 с. [Pupyshev A. A., Danilova D. A. Thermodynamic modeling for the method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma: Textbook. Ekaterinburg: GOU VPO UGTU-UPI. 2005, 76 p. (In Rus.)]

[9] Corliss C. H., Bozman W. R. Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements. Washington: National Bureau of Standards, 1962. 592 p.

[10] Losev V.N., Buiko O. V., Didukh-Shadrina S.L., Shimanskii A. F., Zhizhaev A. M. Germanium (IV) adsorption by inorganic oxides modified layer-by-layer with polyhexamethylene guanidine and tiron. Russ. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 2022. Vol. 67, P. 1408–1415.

[11] Maiorova A.V., Belozerova A. A., Bardina M. N. A procedure for the deposition of macrocomponents in the determination of selenium and tellurium in metallurgical materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry* 2021. Vol. 76(8), P. 691–700.