

РЕЖИМ «ХОЛОДНОЙ» ПЛАЗМЫ В МЕТОДЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ОБЗОР)

А.К. Луцак¹, А.А. Пупышев²

¹АООТ «Пневмостроймашина», 620055, г. Екатеринбург,
Сибирский тракт, 1 км.

²Уральский государственный технический университет, 620002,
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

Проведен обзор опубликованных работ по получению, исследованию и применению режима «холодной» плазмы (температура 2500-3500 К) в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Режим обеспечивает снижение фона полиатомных ионов и возможность определения К, Са, Fe на уровне ppt (10⁻³ мкг/л).

Луцак Алев Константинкович инженер первой категории спектральной лаборатории АО «Пневмостроймашина». В 1996 году с отличием закончил кафедру физико-химических методов анализа УГТУ-УПИ, специализация: Инженер-аналитик.

Область научных интересов: исследование термодинамических процессов в спектральных источниках.

Автор 5-ти опубликованных работ.

Пупышев Александр Алексеевич доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» Уральского государственного технического университета.

Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, исследование термодинамических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 160-ти печатных работ.

Одним из видов спектральных помех в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) является присутствие в масс-спектре пиков полиатомных ионов. Данные ионы можно разделить на две основные группы:

1. Чисто фоновые ионы, возникающие из элементов плазмообразующего газа, воды, кислотной или органической матрицы пробы (ArO^+ , ArH^+ , Ar_2^+ , ArCl^+ , ArN^+ , ArS^+ , H_3O^+ , NO^+ , NO_2^+ , CO^+ и др. [1]);

2. Ионы, образуемые с участием элементов Me, входящих в состав анализируемой пробы (MeO^+ , MeOH^+ , MeH^+ , MeAr^+ , MeN^+ , MeCl^+ , MeF^+ и др. [2]).

Аргонсодержащие полиатомные ионы имеют значения энергии диссоциации на порядок ниже энергий диссоциации оксидных ионов многих элементов MeO^+ . Однако наличие в плазме значительных количеств продуктов их диссоциации сдвигает равновесие в сторону образования некоторых количеств этих ионов [3]. Установлено, что аргонсодержащие полиатомные ионы могут образовываться как в самой плазме, так и во вторичном разряде, возникающем впереди и позади пробоотборного конуса (сэмплера) [3-5].

С учетом всех вероятных изотопных комбинаций полиатомных ионов возможно их наложение

на пики значительного количества аналитически важных элементов, особенно при определении последних на следовом уровне. Практически свободен от наложений полиатомных ионов первой группы только спектр выше $m/z=84$ (отношение массы иона к его заряду). Наличие нескольких изотопов в природном составе многих определяемых элементов позволяет выбирать измеряемый изотоп аналита, менее подверженный полиатомным наложениям. Однако спектральные наложения $^{38}\text{Ar}^+\text{H}^+$ и $^{39}\text{K}^+$, $^{40}\text{Ar}^+$ и $^{40}\text{Ca}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ и $^{56}\text{Fe}^+$ делают практически невозможным определение малых количеств К, Са и Fe в условиях нормальной плазмы индуктивно-связанного разряда (мощность разряда $W=1100-1400$ Вт, скорость потока распыляющего газа $V(\text{Ar})=0,8-1,0$ л/мин, температура плазмы $T=6000-8000$ К). Совпадение значений m/z для таких ионов как $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ и $^{51}\text{V}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ и $^{48}\text{Ti}^+$, $^{32}\text{S}_2^+$ и $^{64}\text{Zn}^+$ осложняет определение указанных элементов в растворах, содержащих соляную и серную кислоту [1]. Существуют и другие, менее серьезные спектральные наложения, которые затрудняют высокочувствительное определение малых концентраций ряда элементов.

Наиболее серьезной проблемой, вызванной спектральным наложением полиатомных ионов первой группы, является практическая невозможность определения К, Са и Fe в условиях нормальной плазмы с обычно применяемыми в методе ICP-MS квадрупольными масс-анализаторами, имеющими низкое разрешение. В случае необходимости определения очень малых количеств этих элементов в различных объектах аналитики вынуждены переходить от ICP-MS к другим методам анализа, в частности, к атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией проб. Использование ICP-MS высокого разрешения с магнитно-секторным масс-анализатором позволяет разделить пики полиатомных ионов и ионов К, Са и Fe. Однако такие приборы весьма дороги и пока очень мало распространены [6-10].

Для уменьшения концентрации полиатомных ионов в плазме индуктивно-связанного разряда используются различные способы. Так, например, было установлено, что удаление воды из пробы перед ее введением в плазму, существенно снижает интенсивность ионов ArO^+ и ArH^+ . В настоящее время фирмой Hewlett Packard на приборе HP4500 используется ультразвуковой распылитель U6000AT+ с десольватацией пробы замораживанием и дополнительной мембранной десольватацией. Это позволило за счет снижения интенсивности фоновых ионов достичь пределов обнаружения для К, Са и Fe до нескольких ppt. Отношение CeO^+/Ce^+ при использовании такого распылителя снижается в 25 раз по сравнению со случаем применения аналогичного распылителя без мембранной десольватации (U5000AT+ [11]). Ввод микроколичеств пробы с помощью мик-

роконцентрического распылителя MCN-600, имеющего очень маленький расход раствора (50 мкл/мин), в масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ELAN 6000 (фирма Perkin-Elmer) также позволяет достичь пределов нескольких ppt для этих элементов [12,13]. Весьма успешным приемом снижения интенсивности полиатомных ионов является ввод пробы в плазму индуктивно-связанного разряда с помощью электротермического испарения. Программируемый нагрев пробы позволяет разделить во времени испарение различных компонентов пробы и, в первую очередь, отогнать воду, кислотную и органическую матрицы до поступления в масс-анализатор определяемых компонентов пробы.

Предпринимались попытки устранения образования и снижения интенсивности полиатомных ионов путем применения индивидуально и в смеси с аргоном альтернативных плазмообразующих газов типа N_2 , H_2 , CH_4 , Xe и He. Так, например, Lam и Horlick установили [14], что при добавлении к потоку плазмообразующего газа аргона от 5 до 20 % азота происходит уменьшение сигнала LaO^+ , а также подавление сигналов ArO^+ и ClO^+ . Авторы считают, что это обусловлено образованием в плазме разряда оксидных ионов NO^+ , связывающих кислород. Однако применение альтернативных газов ставит одновременно проблемы изменения температуры плазмы, распыления проб и транспортировки аэрозоля, стоимости газа, усложнения методики.

Уже при первых исследованиях применения индуктивно-связанной плазмы как источника ионов было отмечено, что мощность плазмы и скорость потока распыляющего газа очень сильно влияют на уровень оксидных и фоновых ионов. Так, например, на спектрах, полученных Vaughan и Horlick [2] при различных $V(\text{Ar})$, прослеживается исчезновение фоновых ионов Ar_2^+ , ArN^+ и ArO^+ и появление оксидных ионов стронция, бария и титана с ростом скорости потока распыляющего газа.

Применение низкой мощности плазмы (700 Вт) и высокой скорости потока распыляющего газа (1,6 л/мин), обеспечивающих получение плазмы с более низкой температурой в сочетании с большим расстоянием от катушки индуктора до пробоотборного конуса (35 мм), было впервые использовано Jiang и др. [15] для устранения фона Ar^+ и ArH^+ при определении изотопных соотношений калия. В этих условиях в фоновом спектре преобладали пики NO^+ , O_2^+ , O^+ , OH^+ , H_2O^+ , H_3O^+ и практически отсутствовали пики ArO^+ и ArH^+ .

Наличие положительного потенциала плазмы относительно заземленного пробоотборного конуса приводит, как отмечено выше, к дополнительному (вторичному) разряду, также являющемуся источником образования полиатомных ионов. Поэтому обязательным условием устранения полиатомных ионов, помимо создания плазмы индуктивно-

связанного разряда с низкой температурой («холодной»), является также и ликвидация вторичного разряда. В настоящее время для этого применяется несколько способов:

1. Помещение металлического кожуха между внешней поверхностью горелки индуктивно связанной плазмы и катушкой индуктора. Это устраняет емкостную связь высокого потенциала катушки индуктора с плазмой (метод защищенной горелки Shield Torch) [3, 5, 16];

2. Использование катушки индуктора с центральным заземляющим отводом [3, 4, 17];

3. Использование двухкатушечного индуктора [18, 19].

Эти способы достаточно успешно применяют для резкого понижения интенсивности фоновых полиатомных ионов обязательно в сочетании с режимом «холодной» плазмы, обеспечивающим $T=2500-3500$ К. Впервые подобную комбинацию условий реализации «холодной» плазмы (низкая мощность плазмы $W=900$ Вт и высокая скорость потока распыляющего газа $V(Ar)=1.18$ л/мин) с устраняющей вторичный разряд системой Shield Torch было предложено использовать Sakata и Kawabata [5]. Более подробное изучение сочетания условий «холодной» плазмы ($W=600$ Вт, $V(Ar)=1.08$ л/мин, $T=3500$ К) с уравновешенной катушкой индуктивности выполнено в работе [17] на приборе ELAN 6000 (фирма Perkin-Elmer).

Авторами [5] были получены зависимости сигналов фоновых ионов и аналитов от скорости потока распыляющего газа. Установлено, что при увеличении скорости пробоподающего потока аэрозоля резко снижаются сигналы фоновых ионов, в то время как сигналы ионов аналитов (за исключением As, Be и W) изменяются незначительно. Наблюдающееся уменьшение сигналов As и Be при возрастании $V(Ar)$ авторы объясняют большими значениями потенциалов первичной ионизации данных аналитов, а вольфрама - его высокой температурой кипения. Похожие зависимости от $V(Ar)$ были получены позже и Tanner [17].

При исследовании зависимости сигнала ионов от мощности плазмы Sakata и Kawabata [5] наблюдали исчезновение сигнала фоновых ионов, за исключением ArH^+ и CO_2^+ , уже при понижении мощности плазмы до $W=1.1$ кВт. Сигнал же Co^+ даже при $W=700$ Вт составлял 20% от максимального, получаемого в условиях нормальной плазмы. Аналогичные зависимости были получены Tanner [17]. Ионный сигнал вольфрама, в отличие от остальных аналитов, резко снижается при уменьшении мощности плазмы, что автор [17] вновь объясняет его высокой температурой кипения. Оксидных ионов вольфрама в спектре обнаружено не было [17].

Tanner построил зависимости чувствительности определения ряда элементов (S , $imp \cdot c^{-1} \cdot моль^{-1}$) в

«холодной» и нормальной плазме от их массы и потенциала ионизации и установил, что значения S для элементов с потенциалами первичной ионизации менее 8 эВ в условиях «холодной» плазмы несколько ниже (в 4 раза), чем при нормальных условиях [17]. Это достаточно просто объясняется меньшей степенью ионизации аналитов при более низкой температуре «холодной» плазмы. Соответственно, чувствительность определения элементов с высокими значениями потенциала первичной ионизации (Sb, As, Be, Se) в «холодной» плазме ухудшается на несколько порядков по сравнению с нормальными условиями. В работе [17] наблюдалось резкое ухудшение чувствительности определения для скандия в условиях «холодной» плазмы за счет того, что он присутствует в плазме преимущественно в виде оксидного иона ScO^+ . Авторами [17] не выявлено зависимости чувствительности определения элементов в «холодной» плазме от массы иона аналита.

На фоновых масс-спектрах, полученных в работе [20], хорошо видно, что при переходе от нормальных условий плазмы к условиям «холодной» плазмы основные фоновые ионы Ar^+ , ArO^+ , ArH^+ и Ar_2^+ резко ослабляются, но происходит усиление ионов H_3O^+ , NO^+ и O_2^+ , образующихся при более низкой температуре. Устранение полиатомных аргонсодержащих ионов в такой плазме с более низкой температурой объясняется тем, что равновесие в плазме смещается от образования ионов Ar^+ , O^+ и H^+ , имеющих достаточно высокие потенциалы первичной ионизации и служащих источником возникновения мешающих полиатомных аргонсодержащих ионов, в сторону образования более легкоионизируемых ионов NO^+ и O_2^+ , слабо диссоциирующих в условиях «холодной» плазмы [17]. Tanner было установлено, что при переходе от нормальных условий к условиям «холодной» плазмы общий ионный сигнал уменьшается более чем на два порядка, в основном за счет уменьшения количества фоновых ионов плазмы [17].

Уже при первом исследовании холодной плазмы был отмечен эффект самоподавления для калия - потеря концентрационной чувствительности его ионного сигнала с увеличением содержания калия в анализируемом растворе. Причем возникновение данного эффекта, проявляемого в сильном искривлении градуировочного графика, происходит уже при очень низкой концентрации калия ~ 10 ppm, в то время как в нормальной плазме матричные эффекты наблюдаются при концентрации легкоионизируемых элементов в анализируемом растворе порядка 100-1000 ppm [15]. Подробное исследование матричных эффектов в «холодной» плазме выполнено в работе [17, 21], где Tanner установил следующие зависимости:

1. Степень подавления сигнала аналита в

условиях «холодной» плазмы гораздо выше, чем для нормальной плазмы, и проявляется при концентрации влияющего матричного элемента более 3-30 ppm в зависимости от матричного элемента;

2. Депрессирующее действие на аналитический сигнал очень сильно зависит от матрицы пробы. Большее подавление оказывают матричные элементы с меньшим ионизационным потенциалом;

3. Степень подавления аналитического сигнала практически не зависит ни от потенциала ионизации, ни от массы аналита;

4. Для элементов с потенциалом ионизации менее 6 эВ наблюдается искривление их градуировочных графиков при концентрации данных элементов выше 30 ppm;

5. Отношение аналитических сигналов ионов аналитов и иона NO^+ практически не зависит от вида и концентрации матрицы. Поэтому ион NO^+ может быть использован в качестве внутреннего стандарта в условиях «холодной» плазмы.

При обсуждении результатов изучения матричного эффекта Tanner приходит к выводу о наличии в «холодной» плазме нескольких механизмов ионизации: термической ионизации, переноса заря-

дов с ионов NO^+ и O_2^+ , усиленной или добавочной ионизации.

Таким образом, режим «холодной» плазмы, резко снижая интенсивность фоновых полиатомных ионов, позволяет на обычных приборах с квадрупольным масс-анализатором определять содержание K, Ca и Fe на уровне ppm [22]. Одновременно в этих условиях возможно определение с близкими пределами обнаружения Na, Mg, Li, Al и ряда других элементов с низкими значениями потенциала первичной ионизации [23]. В таблице приведены для сопоставления пределы обнаружения некоторых элементов в условиях нормальной плазмы (прибор ELAN 5000) [24] и «холодной» плазмы для различных приборов. К сожалению, наблюдающиеся в «холодной» плазме значительные матричные эффекты ограничивают область применения холодной плазмы анализом воды и чистых кислот [6-10, 18, 20, 23]. В последнее время появились сведения об использовании данного режима для анализа различных материалов, используемых в полупроводниковой промышленности [25] и обладающих также не слишком сложной матрицей.

Таблица

Сравнение пределов обнаружения для некоторых элементов в условиях нормальной (ELAN 5000) и «холодной» плазмы

Элемент	Изотоп	Предел обнаружения, ppt							
		ELAN 5000	ELAN 6000	HP4500			PMS 2000	Ultra Mass 700	
K	39 (93.08)	1000	10	16	10	7	3	1,7	5
Ca	40 (96.97)	2000	60	25	10	20	30	20	10
	44 (2.06)		6	31	30	7	20	1,1	3
Fe	56 (91.66)	400							
	57 (2.19)								
Li	7 (92.5)	30	0,2						<1
Mg	24 (78.8)	7			1	0,8			1
Na	23 (100)	50	7	12	5	7			15
Al	27 (100)	6			3	9			
Прибор		ELAN 5000	ELAN 6000		HP4500			PMS 2000	Ultra Mass 700
Примечание		норм. плазма	10% HCl	40% HNO ₃	30% HF	98% H ₂ SO ₄			
Литература		[19]	[18]	[6]	[7]	[7]	[10]	[5]	[20]

Низкая чувствительность определения для трудноионизируемых элементов и высокая степень оксидообразования ряда элементов в условиях «холодной» плазмы пока не позволяют расширить круг

определяемых элементов и анализировать в этом режиме пробы со сложным матричным составом. Поэтому во многих методиках применяется сочетание использования режима «холодной» плазмы для

определения K, Ca, Fe, Na, Li и условий нормальной плазмы для определения других элементов [7-10]. Для перехода между этими режимами, например, в приборах типа ELAN 6000 (фирма Perkin - Elmer) требуется лишь загрузить файл с другими рабочими параметрами без каких-либо физических изменений прибора [26]. Это позволяет определять методом ICP-MS в воде и чистых кислотах следовые количества практически всех металлов и отказаться от применения каких-либо дополнительных приборов.

Стремление понизить температуру плазмы для уменьшения сигналов фоновых полнотомных ионов первой группы и одновременно не слишком развивать матричные влияния в присутствии сложных матриц, например, органического происхождения, привело авторов [27] к рекомендации использования в методе ICP-MS режима «теплой» плазмы, реализуемой при средней мощности высокочастотной плазмы 900-1200 Вт и имеющей, по-видимому, температуру 4000-5000 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tan S.N., Horlick G. Background Spectral Features in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry // *Applied Spectroscopy*. 1986. V.40. N.4. P. 445-460.
2. Vaughan M.A., Horlick G. Oxide, Hydroxide and Doubly Charged Analyte Species in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry // *Applied Spectroscopy*. 1986. V.40. №4. P. 434-444.
3. Niu H., Houk R.S. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta*. 1996. V.51B. №8. P.779-815.
4. Douglas D.J., French J.B.. An improved interface for inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP-MS) // *Spectrochim. Acta*. 1986. V.41B. №3. P.197-204.
5. Ken'ishi Sakata, Katsuhiko Kawabata. Reduction of polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta*. 1994. V.49B. P.1027-1038.
6. Jacksier T., Gluodenis T.J., Thomas R.J. Determining critical trace elements in high-purity hydrochloric acid by ICP-MS alone // *Micro*. 1996. March.
7. Yamanaka Kazuo, Gomez J., Yoko Kishi, Potter D. The Determination of Impurities in Nitric Acid and Hydrofluoric Acid by ICP-MS // *ICP-MS Application Note*. May 1995. Hewlett Packard № 5964-0320E.
8. Tsoupras G., Planitz P., Matsuda Michiko. The Determination of Impurities in TMAH by ICP-MS // *ICP-MS Application Note*. July 1995. Hewlett Packard № 5964-0143E.
9. Yoko Kishi, Michiko Matsuda. The Determination of Impurities in Nitric Acid by ICP-MS // *ICP-MS Application Note* 228-311. December 1994. ICP-MS Seminars. November - December 1995. Hewlett Packard.
10. Yoko Kishi, Gomez J., Potter D. The Determination of Impurities in Sulfuric Acid by ICP-MS // *ICP-MS Application Note*. May 1995. Hewlett Packard № 5964-0142E.
11. Sample introduction strategies for ICP-MS. Cetac Technologies Inc. // *ICP-MS Seminars*. November - December 1995. Hewlett Packard.
12. Interface. Perkin-Elmer, декабрь 1997.
13. Thomas R., Gluodenis T., Beres S., Denoyer E. The Benefits of a microconcentric nebulizer for the multielement analysis of small sample volumes by cold plasma ICP mass spectrometry // *ICP Inform. Newsletter*. 1996. V.22. № 7. P.506.
14. Lam J.W., Horlick G. A comparison of argon and mixed gas plasmas for inductively coupled plasma - mass spectrometry // *Spectrochim. Acta*. 1990. V.45B. №12. P.1313 - 1325.
15. Jiang S.J., Houk R.S., Stevens M.A. Alliviation of Overlap Interferences for Determination of Potassium Isotope Ratios by ICP-MS // *Anal. Chem*. 1988. V.60. №11. P.1217-1221.
16. HP 4500 - The World's First Benchtop ICP-MS. // *ICP-MS Seminars*. November - December 1995. Hewlett Packard.
17. Tanner S.D. Characterization of Ionization and Matrix Suppression in Inductively Coupled "Cold" Plasma Mass Spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1995. V.10. November. P.905-921.
18. Ultra Mass 700 ICP-MS. Проспект фирмы Varian. 1997.
19. Stroh A., Georgitis J., Anderson S. Et al. Recent advances in «cool» plasma work to achieve sub-ppt detection limits for Fe and Ca // *ICP Inform. Newsletter*. 1996. V.22. № 4. P.241-242.
20. Tanner S.D., Paul M., Beres S.A., Denoyer E.R. The Application of Cold Plasma Conditions for the Determination of Trace Levels of Fe, Ca, K, Na and Li by ICP-MS // *Atomic Spectroscopy*. 1995. January/February. P.16-18.
21. Tanner S.D. Matrix effects and ion chemistry in the ICP under «cold plasma» conditions // *ICP Inform. Newsletter*. 1995. V.21. № 7. P.422.
22. Brenner J., Georgitis S., Plantz M. et al. Optimization principles of «cool» plasma ICP-MS // *ICP Inform. Newsletter*. 1996. V.22. № 5. P.369.
23. Georgitis S., Anderson S., Plantz M., Nham T.T., (Cool Plasma) technique for the ultra-trace level determination of ^{56}Fe , ^{40}Ca , ^{39}K , ^7Li , ^{24}Mg and ^{23}Na for Semiconductor applications // *Varian*. 1997. ICP-MS 7.
24. Рекламный проспект фирмы Перкин-Элмер за 1995г.
25. Georgitis S., Anderson S., Nham T., Stroh A. «Cool» plasma - the avenue to lower cost, ppt level concentration capability, to fulfill semiconductor requirements by quadrupole ICP-MS // *ICP Inform. Newsletter*. 1996. V.22. №7. P.477.
26. Denoyer E.R. An advanced ICP-MS instrument // *American Laboratory*. 1995. February. Perkin-Elmer, MS-72.
27. Hedrick J., Potter D., Bakowska E. The use of moderate forward power to achieve cool plasma conditions // *ICP Inform. Newsletter*. 1996. V.22. №7. P.507.