

ВРЕМЯПРОЛЕТНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

С.А.Трепачев*, С.Н.Беляев**

*Уральский электрохимический комбинат
624130, Новоуральск, Дзержинского, 2

**Представительство LECO на Урале
620219, Екатеринбург, Красноармейская, 4, офис 804

В статье рассмотрены принципы действия, конструкционные особенности и аналитические возможности времяпролетного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Renaissance (фирмы LECO). Отмечены также достоинства прибора, как возможность одновременного и высокоточного измерения изотопных отношений для многих элементов, а также уникальная скорость регистрации быстродействующих процессов.

Трепачев Сергей Александрович - инженер спектральной группы Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: аналитическая химия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Беляев Сергей Николаевич - менеджер представительства LECO на Урале.

Область научных интересов: масс-спектрометрия.

1. Введение

С момента своего появления в 1983 году масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) зарекомендовала себя как высокочувствительный и экспрессный метод анализа. К достоинствам этого метода относится возможность многоэлементного анализа, широкий линейный динамический диапазон, чрезвычайно низкие предел обнаружения (на уровне ppt), возможность получения информации об изотопном составе пробы. В настоящее время на рынке аналитической техники присутствуют несколько типов ИСП-МС приборов [1]. В качестве масс-анализаторов в них применяют в основном квадрупольные и магнитосекторные устройства. Такие масс-спектрометры относятся к типу последовательных приборов (одновременный анализ позволяют проводить более дорогие магнитосекторные многоколлекторные масс-спектрометры с числом коллекторов до девяти). Это означает, что в единичный момент времени масс-спектрометр производит измерения на одной массе. Для из-

мерения интенсивности сигналов на другой массе последовательному прибору требуется время на перестройку параметров работы масс-анализатора. Общее время измерения пропорционально количеству определяемых элементов: чем больше изотопов требуется определить, тем больше времени требуется на анализ. Это свойство последовательных масс-спектрометров негативно сказывается при работе с малыми количествами пробы или в случае многоэлементного анализа быстроизменяющихся сигналов. Практически эти ограничения затрагивают такие области применения масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой, как лазерная абляция, проточная инжекция, электротермическое испарение, хроматография.

Новые возможности для преодоления этих естественных для последовательных приборов ограничений появились с развитием метода времяпролетной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Метод времяпролетной масс-спектрометрии (ВП-МС) получил широкую известность в 60-е годы [2], но был быстро превзойден по своим характеристикам масс-спектрометрами сканирующего типа. Новый импульс в развитии техники времяпролетной масс-спектрометрии придало использование индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов, а также значительный прогресс в технологии регистрации электронных сигналов в нано-пикосекундном диапазоне и совершенствование систем ионной оптики и детектирования.

2. Конструкция и принцип действия времяпролетного масс-спектрометра LECO Renaissance

Первоначально конструкция времяпролетных масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой предусматривала использование ортогональной схемы масс-анализатора. В такой конструкции источник ионов располагается перпендикулярно траектории движения ионов в области дрейфа. После извлечения ионов из индуктивно-связанной плазмы мощный импульс напряжения выталкивает их в направлении, перпендикулярном первоначальной траектории движения ионов. Вследствие того, что направление движения потока ионов резко изменяется, ионы после ускорения стремятся к отклонению от предполагаемой траектории, причем степень отклонения зависит от массы иона и его скорости в первичном потоке. Особенности формирования пакетов ионов приводят к ряду недостатков ортогональных времяпролетных масс-спектрометров:

- низкая эффективность переноса ионов;
- расширение ионного пучка в области дрейфа, что приводит к необходимости использовать детекторы большого размера;
- необходимость использования управляющих потенциалов, зависящих от массы ионов;
- наличие ошибки времени разворота (turn-around time error), возникающей из-за наличия ионов с вектором скорости, направленным в сторону, противоположную направлению ускорения в область дрейфа [3, 4].

Фирмой LECO предложена аксиальная конструкция времяпролетного масс-спектрометра, реализованная в приборе Renaissance. В аксиальном масс-спектрометре ионы, экстрагированные из плазмы, получают дополнительный ускоряющий импульс напряжения, который не приводит к изменению направления движения. Подобная конструкция времяпролетного масс-спектрометра позволяет избавиться от недостатков ортогональных систем.

Принципиальная схема аксиального времяпролетного масс-спектрометра Renaissance фирмы LECO приведена на рис. 1. Формирование масс-спектра в методе времяпролетной масс-спектрометрии происходит принципиально иначе, чем в магнитосекторных и квадрупольных масс-спектрометрах. Ионы, образуемые в плазме ВЧ разряда, извлекаются интерфейсом точно так же, как и в других типах масс-спектрометров. Затем ионы направляются линзами в область ускорения, формируя пакет ионов, где мощ-

ный импульс напряжения, оказывающий одинаковое воздействие на все заряженные частицы, выталкивает пакет ионов в область дрейфа, свободную от электростатических и магнитных полей. Так как все ионы приобретают дополнительную одинаковую кинетическую энергию, более легкие ионы проходят область дрейфа быстрее, чем более тяжелые ионы. Поэтому при прохождении области дрейфа группы ионов, имеющих разное отношение массы к заряду, разделяются на отдельные группы.

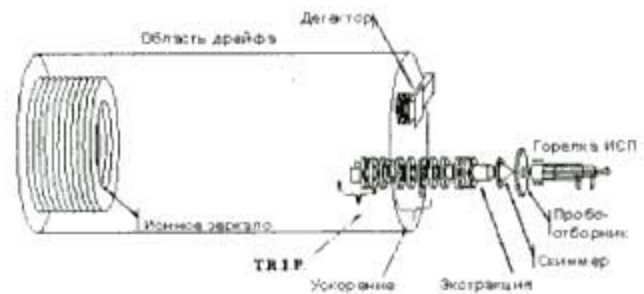


Рис. 1. Схема времяпролетного масс-спектрометра

Время достижения детектора отличается для легких и тяжелых ионов. Так, например, во времяпролетном масс-спектрометре Renaissance фирмы LECO Li^7 пролетает область дрейфа за 7 мкс, в то время как Pb^{208} затрачивает на преодоление той же дистанции 34 мкс. Очевидно, что разрешающая способность времяпролетных масс-спектрометров зависит от размеров области дрейфа. Для увеличения длины пути пролета ионов в конструкции времяпролетных масс-анализаторов используется ионное зеркало. Применение ионного зеркала позволяет также снизить отрицательное влияние энергетического разброса ионов на разрешающую способность. Ионы с большей кинетической энергией проходят в отражателях больший путь, в результате чего они достигают детектора одновременно с ионами с меньшей кинетической энергией. Кроме того, поворот ионов ионным зеркалом позволяет исключить попадание фотонов на детектор. Ускоряющее напряжение, время пролета и частота генерации спектров масс выбираются таким образом, чтобы ионы с наибольшей массой (самые медленные – ионы гидроксида урана) достигали детектора до того, как ионы наименьшей массой (самые быстрые – ионы водорода), извлеченные из плазмы в результате следующего цикла ускорения, попадут на детектор. Частота генерации масс-спектров может достигать 30 кГц [5].

Одной из основных проблем в методе ИСП-ВП-МС является необходимость защиты детектора от перегрузок, возникающих при регистрации

высоких сигналов от ионов матрицы. В квадрупольных масс-спектрометрах сигналы от компонентов плазмы, растворителя и матрицы пробы удаляются установкой параметров работы масс-фильтра. Во времяпролетных масс-спектрометрах система детектирования регистрирует все ионы, независимо от того, являются они аналитическими или нет. Это может привести к перегрузкам и "ослепленнию" системы регистрации и, в конечном итоге, к сокращению срока службы детектора. Для предотвращения этого фирма LECO во времяпролетном масс-спектрометре Renaissance применила устройство T.R.I.P., предохраняющее детектор от перегрузок. Во время прохождения мешающих ионов через систему T.R.I.P. подается импульс напряжения, который отклоняет нежелательные ионы высоких концентраций в сторону [6].

3. Аналитические характеристики и возможности

Времяпролетный масс-анализатор обладает высокой эффективностью переноса ионов. Эффективность работы различных частей аксиаль-

ного времяпролетного масс-спектрометра Renaissance фирмы LECO оценивается как:

- система ввода проб – 10^{-2} ;
- область интерфейса – 10^{-2} ;
- перенос первичного пучка ионов – 10^{-1} ;
- перенос ионов в области дрейфа – 10^{-1} [7].

Таким образом, эффективность работы времяпролетного масс-анализатора после скиммера составляет 10^{-2} , что лучше по сравнению с квадрупольным масс-анализатором, эффективность которого составляет 10^{-3} [1]. В то же время в аксиальной времяпролетной масс-спектрометрии используется всего около 10% ионов, экстрагированных интерфейсом вследствие модуляции первичного ионного пучка для формирования пакетов ионов. В целом аксиальная времяпролетная масс-спектрометрия позволяет зарегистрировать 1 из 10^7 атомов аналита, что сопоставимо с эффективностью работы квадрупольного масс-спектрометра. Этот факт доказывают пределы обнаружения элементов, достигаемые при использовании аксиального времяпролетного масс-спектрометра Renaissance фирмы LECO и квадрупольных масс-спектрометров, приведенные в табл. 1 [5].

Таблица 1

Пределы обнаружения элементов, достигаемые при использовании времяпролетного масс-спектрометра Renaissance фирмы LECO и квадрупольных масс-спектрометров (3s- критерий)

Элемент	Пределы обнаружения Renaissance (LECO), мкг/л	Предел обнаружения квадрупольных масс-спектрометров, мкг/л
${}^7\text{Li}$	0,0005	<0,001
${}^{23}\text{Na}$	0,005	0,001 – 0,1
${}^{24}\text{Mg}$	0,005	0,01 – 0,1
${}^{27}\text{Al}$	0,009	0,01 – 0,1
${}^{45}\text{Sc}$	0,026	0,01 – 0,1
${}^{51}\text{V}$	0,011	0,001 – 0,01
${}^{55}\text{Mn}$	0,002	0,001 – 0,01
${}^{56}\text{Fe}$	0,036	0,01 – 0,1
${}^{58}\text{Ni}$	0,015	0,001 – 0,01
${}^{69}\text{Ga}$	0,006	<0,001
${}^{88}\text{Sr}$	0,004	<0,001
${}^{90}\text{Zr}$	0,003	0,001 – 0,01
${}^{103}\text{Rh}$	0,004	0,001 – 0,01
${}^{114}\text{Cd}$	0,007	0,001 – 0,01
${}^{121}\text{Sb}$	0,014	0,001 – 0,01
${}^{140}\text{Ce}$	0,002	<0,001
${}^{165}\text{Ho}$	0,002	<0,001
${}^{181}\text{Ir}$	0,002	0,001 – 0,01
${}^{196}\text{Pt}$	0,016	0,001 – 0,01
${}^{208}\text{Pb}$	0,004	<0,001
${}^{238}\text{U}$	0,005	<0,001

Так же, как и квадрупольные масс-спектрометры, Renaissance позволяет использовать режим холодной плазмы, позволяющий устранить ряд изобарных наложений, характерных для метода ИСП-МС. Магнитосекторные масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой обладают лучшими пределами обнаружения элементов и позволяют достигнуть большего спектрального разрешения, что решает проблемы изобарных наложений. Но стоимость этих систем намного превышает стоимость времяпролетных и квадрупольных масс-спектрометров.

Классический способ ввода пробы в индуктивно-связанную плазму предусматривает использование пневматических распылителей различных конструкций. Применение альтернативных способов ввода пробы, таких как электротермическое испарение, лазерная абляция, позволяет существенно расширить возможности масс-спектрометрического анализа. Так, например, техника электротермического испарения имеет ряд преимуществ перед классическим вариантом ввода проб при помощи пневматических распылителей:

- работа с малыми объемами проб (до 50 мкл);
- возможность анализа твердых образцов и суспензий;
- разделение во времени компонентов сложных систем за счет фракционирования при нагреве пробы, введения модификатора;
- предварительное удаление растворителя, что позволяет избавиться от изобарных наложений, вызываемых компонентами растворителя [8].

Однако время испарения пробы мало и составляет 3-4 секунды. Аналогичная малая продолжительность аналитического сигнала встречается также при использовании методов лазерной абляции, хроматографии, проточной инъекции в случае анализа малого количества пробы. Последовательные ИСП-МС системы позволяют проводить многоэлементный анализ быстроизменяющихся сигналов с ограниченной точностью. Так, например, квадрупольные масс-спектрометры достигают точности примерно 2,5 % СКО при анализе малых количеств пробы методом проточной инъекции, когда определяется не более пяти элементов [9]. При увеличении числа определяемых элементов точность анализа значительно снижается. Использование времяпролетных масс-спектрометров позволяет получить информацию по всему диапазону масс без потери точности анализа вследствие уникально высокой скорости сбора информации.

Наиболее часто аналитические сигналы ма-

лой продолжительности встречаются в таком перспективном методе отбора пробы, как лазерная абляция. Метод позволяет проводить локальный анализ включений в металлургических, геологических, керамических и других материалах [1]. При использовании этого метода с поверхности образца лазерным лучом испаряется материал пробы. Это позволяет анализировать твердые образцы без перевода в раствор, следовательно, снижается риск внесения лабораторных загрязнений, устраняются изобарные наложения со стороны компонентов растворителя. Высокая температура лазерного луча позволяет проводить анализ тугоплавких соединений. Отказ от традиционных распылительных систем устраняет эффекты памяти, а также позволяет получить 100 %-ную эффективность ввода испаренного материала пробы. Другим преимуществом лазерного луча является возможность анализа мелких включений на поверхности твердого тела с разрешением 20 мкм; кроме того, сканируя поверхность образца лазерным лучом, можно получить информацию о пространственном распределении элементов [10].

На рис. 2 показана фотография следа, оставленного лазерным лучом при сканировании поверхности твердого образца, и представлены результаты анализа для семи изотопов. Для наглядности на рис. 2 нет графиков еще 29 изотопов. Анализ информации показывает, что одни элементы распределены по поверхности равномерно, а некоторые, например, ниобий, расположены полосами по образцу стали. В [10] приведены также результаты точечного анализа, они позволяют доказать, что на поверхности образца стали присутствуют включения карбида вольфрама.

Данный пример демонстрирует возможности времяпролетного масс-спектрометра Renaissance для анализа сигналов, получаемых при использовании метода лазерной абляции. Последовательные масс-спектрометры не способны получить информацию о 36 элементах с таким разрешением по профилю концентраций.

Масс-спектрометрия изначально предназначалась для определения изотопного состава проб. В настоящее время на рынке для этих целей представлены несколько типов масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой – квадрупольный, магнитосекторный, многоколлекторный. Точность измерений изотопных отношений характеризуется достигаемым среднеквадратичным отклонением. В табл. 2 приведены средние данные для приборов разных технологий [11]. Времяпролетная технология уступает только бо-

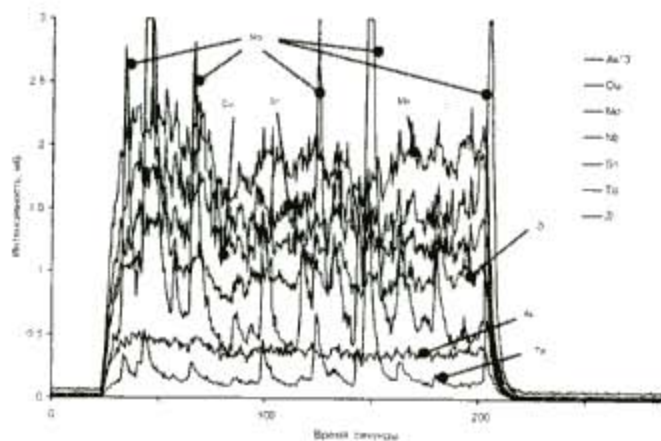
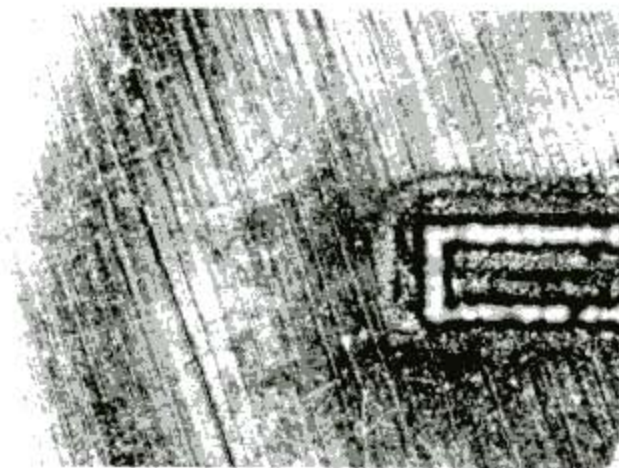


Рис. 2. Анализ образца стали NIST 1766 методом ИСП-МС-ВП с лазерной абляцией; траектория испарения пробы и результаты

лее дорогим многоколлекторным масс-спектрометрам с двойной фокусировкой, которые имеют до девяти детекторов. При этом у времяпролетной технологии нет конкурентов в одновременном определении изотопных отношений для многих элементов.

Таблица 2

Достижимые среднеквадратичные отклонения различных технологий ИСП-МС при определении изотопных отношений

Технология ИСП-МС	СКО, %
Магнитный сектор двойной фокусировки	0,04
Многоколлекторный двойной фокусировки	0,003
Квадрупольная масс-спектрометрия	0,2-0,6
ИСП-МС-ВП	0,02

Во времяпролетном масс-спектрометре Renaissance регистрация масс-спектра происходит из одного пакета ионов за ультракороткое время, поэтому массовые пики формируются ионами, генерируемыми при одинаковых условиях работы масс-спектрометра. Это устраняет неблагоприятное воздействие флуктуаций плазмы, пульсаций перистальтического насоса, шумов системы распыления на точность анализа. Особенно ярко преимущество одновременной регистрации всех изотопов проявляется при определении изотопных отношений. Так, например,

точность анализа изотопного отношения $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ достигает 0,02 % при анализе пробы с концентрацией около 50 ppb [5, 6, 11]. На рис. 3 показана зависимость интенсивности сигналов ионов серебра от времени измерения. Несмотря на то, что колебания интенсивности сигналов каждого из изотопов серебра заметны, изменения изотопного отношения незначительны.

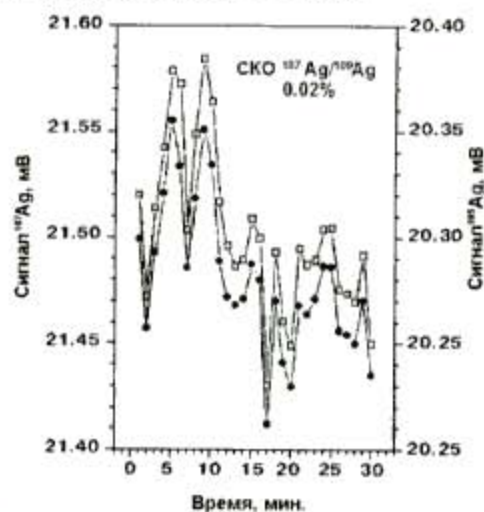


Рис. 3. Определение изотопных соотношений серебра

Возможности времяпролетного масс-спектрометра Renaissance фирмы LECO для изотопного отношения показаны также на примере анализа стандартных образцов изотопного состава Mg, Pt, Rb (IRMN-009, IRMN-010, NIST-SRM-984), табл. 3 [5].

Таблица 3

Точность определения изотопного отношения стандартных образцов [5]

Изотопное отношение	Сертифицированное значение	Измеренное значение	СКО, %
$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	0,1266	0,1213	0,07
$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$	2,5932	2,5307	0,07
$^{194}\text{Pt}/^{195}\text{Pt}$	0,9731	0,9584	0,1

4. Заключение

Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой, широко представленные на современном рынке аналитического оборудования, стали явным лидером в области элементного анализа. Несмотря на несомненные достоинства традиционных последовательных систем, они обладают рядом ограничений, затрудняющих их применение в области изотопного анализа и анализа быстроизменяющихся сигналов. Предложенный фирмой LECO метод аксиальной времяпролетной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, сохраняя все достоинства последовательных систем, открывает новые возможности в области элементного и изотопного анализа. Уникальная скорость регистрации масс-спектра

позволяет времяпролетному масс-спектрометру Renaissance проводить многоэлементный анализ быстроизменяющихся сигналов, а также достигнуть значительных преимуществ в точности изотопного анализа по сравнению с квадрупольными масс-спектрометрами. Фактически времяпролетная масс-спектрометрия является единственным методом, позволяющим добиться высокой точности изотопного анализа наряду с возможностью проведения полного элементного анализа даже при анализе микроколичеств пробы. Достоинства времяпролетной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой позволяют предположить, что метод найдет широкое применение в практике современных аналитических лабораторий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. // Аналитика и контроль. 1998. №3-4. С.3-25.
2. Guilhaus M., Mlynski V. // ICP Inf. Newslett. 1998. V.23, №8. P.618.
3. Ray S.J., Hieftje G. M. // ICP Inf. Newslett. 1998. V.23, №12. P.877.
4. Bandura D., Moor L., Bercowy G. // ICP Inf. Newslett. 1999. V.24, №9. P.740.
5. Tiam X., Erteborg H., Adams F. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1999. V.14. P.1807-1814.
6. Myers D.P., Miller K., Brushwyler K. // ICP Inf. Newslett. 1999. V.24, №10. P.810
7. Leach A., Ray S.J., Hieftje G.M. // ICP Inf. Newslett. 1999. V.24, №9. P.737.
8. Beres S., Thomas R., Denoyer E., Brucker P. // Spectroscopy. 1994. 9(1). P.20-26.
9. Georgitis S., Brushwyler K., Myers D.P. // ICP Inf. Newslett. 1998. V.23. №12. P.888.
10. Allen L.A., Georgitis S.J., Myers D.P., Brushwyler K. // Phys. stat. sol. 1998. (a) 167, P.357-364.
11. Allen L.A., Georgitis S.J. // Technical Brief. 209-066-003 DCP2.53-REV0.

* * * * *