

ВХОДНАЯ ИОННАЯ ОПТИКА КВАДРУПОЛЬНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ.

ЧАСТЬ 1. СИСТЕМЫ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ С ПРЯМОЛИНЕЙНОЙ ОСЬЮ

В.Т. Суриков¹, А.А. Пупышев²

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН
Ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990, Россия
surikov@ihim.uran.ru

² ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия
pupyshev@dpt.ustu.ru

Поступила в редакцию 8 августа 2011 г.

Систематизированы разрозненные литературные сведения об устройстве, функционировании и технической эволюции входной ионной оптики серийных и экспериментальных квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Первая часть обзора посвящена ионно-оптическим системам цилиндрической симметрии с прямолинейной осью.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, интерфейс, ионная оптика, цилиндрическая симметрия, фотостоп, пространственный заряд.

Суриков Владимир Трофимович – старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов – атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, газовый и рентгенофлуоресцентный анализ, аналитическое приборостроение.

Автор и соавтор 250 научных публикаций.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Область научных интересов – изотопный, элементный и структурный анализ, исследование термохимических процессов в атомизаторах, источниках возбуждения спектров и ионных источниках.

Автор более 400 научных публикаций.

Введение

Появление и широкое распространение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) обязано созданию первых экспериментальных (1977-1981 г.г.), а затем и серийных (1983 г.) масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС спектрометров) [1]. В период с 1983 г. по настоящее время в аналитических лабораториях передовых стран мира потребительский статус этих аналитических приборов постепенно изменяется: из уникальных они превращаются в массовые [2-5]. Это происходит не только из-за их высокой востребованности и соответствующего инновационного прогресса, но и вследствие обеспечения надлежащих условий применения (наличие

реактивов высокой степени чистоты, деионизованной воды, чистых зон или комнат и требуемого ассортимента стандартных образцов, расходуемых материалов, запчастей, устройств измельчения, разложения и хранения проб, средств измерения их объема и массы, периферийных приставок для поточного концентрирования или изменения фазового состояния анализируемых веществ и проч.) и обслуживания спектрометров, подготовки специалистов необходимой квалификации и достойного к ним отношения. С помощью таких приборов и специалистов сейчас выполняется огромное количество определений: элементных, изотопных и вещественных (валентных, молекулярных, размерных форм состояния аналитов в пробах).

Качество получаемых при этом аналитических результатов существенно зависит от правильности эксплуатации, чистоты и настройки входной ионной оптики спектрометров (особенно это относится к приборам первых поколений). Это становится предметом постоянной заботы и требует выполнения соответствующих операций, необходимых по следующим причинам:

- загрязнение линз и требования регламента обслуживания прибора;
- изменение состава и характеристик плазмы из-за разнообразия объектов анализа;
- переход к регистрации отрицательно заряженных ионов [6-12];
- необходимость ослабления эффекта дискриминации масс [13-17] и матричных помех [17-29];
- переход на режим «холодной» плазмы;
- замена способов введения образцов в источник ионов [30-32];
- выполнение экспериментов с помехоподавляющими и другими устройствами, газовыми смесями для индуктивно связанной плазмы (ИСП) и др.

При этом у аналитиков могут возникать трудности, вызванные сложным устройством входной ионной оптики, а также нехваткой специальных знаний и умений.

От понимания особенностей различных схем ионной оптики зависит также правильность выбора и комплектации покупаемого спектрометра, его пригодность к решению конкретных аналитических задач. Однако получение соответствующей необходимой информации затруднено из-за большого количества известных моделей (сегодня более 90) и разнообразия типов серийных масс-спектрометров, а также вследствие недостаточности их эксплуатационных инструкций. На практике это может приводить к ошибкам измерений и потере времени из-за необходимости дополнительных оптимизационных исследований.

Часть ответов на возникающие при этом вопросы можно найти в монографиях (например, [33-39]), многочисленных журнальных и патентных публикациях, издаваемых за рубежом и пока мало доступных в нашей стране. К сожалению, в этой литературе доминирует информация о применении ИСП-МС, особенности же устройства и эксплуатации ионной оптики разных спектрометров освещены значительно меньше, с неодинаковой степенью открытости и детализации. По данной теме имеются несколько вводных отечественных статей, но они малоизвестны, вследствие депонирования в ВИНТИ и опубликования в малотиражном сборнике [40-42]. Изданные в СССР книги по масс-спектрометрии и движению заряженных частиц в электрических и магнитных полях (например, [43-45]) конкретных сведений об оптике для ИСП-МС спектрометров не содержат.

Предлагаемый обзор, посвященный преимущественно инструментальным аспектам обсуждаемой темы, частично восполняет указанный выше информационный пробел и может быть полезен отечественным пользователям спектрометров и метода ИСП-МС как учебный и справочный материал. Рассмотрены общие вопросы, касающиеся назначения, устройства и работы входной ионной оптики только квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой, как наиболее доступных и часто применяемых в аналитической практике. Количество их серийных моделей разных поколений сегодня превысило 70. Практикующим аналитикам менее известны экспериментальные модели и их численность. В обзоре приведены найденные сведения для наиболее известных приборов, взятые из разных источников за период с 1977 г. по настоящее время. Обсуждены направления технической эволюции оптики и достигнутые результаты. От упомянутых публикаций [40-42] данный обзор отличается существенным увеличением объема и некоторыми уточнениями. Его первая часть посвящена входной оптике цилиндрической симметрии с прямолинейной осью. Степень внимания к работе разных линз в обзоре неодинакова вследствие различия их функциональной важности и соответствующего уровня освещенности в литературе. Последовательность изложения в его описательной части близка к хронологической.

Представленные ниже различные схемы устройства входной ионной оптики, заимствованные из публикаций, не являются их точными копиями и показаны упрощенно в условном масштабе. При этом направления движения ионов обозначены стрелками.

1. Место ионной оптики в спектрометре.

Типичная блок-схема масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой представлена на рис. 1.

Данная схема отражает состав и взаимоположение его главных компонентов:

- источник ионов, состоящий из плазменной горелки и индуктора, создающих с помощью высокочастотного генератора разряд индуктивно связанной плазмы, превращающий анализируемое вещество проб (аэрозоль, пар, газ) в состояние плазмы;
- система введения проб в ионный источник, состоящая из генератора аэрозоля или других летучих форм, а также канала для их переноса в плазменный разряд;
- масс-спектрометр, состоящий из плазмо-вакуумного интерфейса, ионной оптики (управляющей целенаправленным движением, фокусированием, составом, энергией и формой ионного

потока), масс-анализатора (в нашем случае квадрупольного узкополосного фильтра, разделяющего ионы по величине их отношения массы к заряду) и детектора (регистрирующего ионный ток в счетном и/или аналоговом режиме);

- вакуумная система, состоящая из форвакуумного и более производительных насосов (количество и тип которых зависит от даты выпуска и конструкции спектрометров), обеспечивающая необходимое разрежение для эффективной работы интерфейса, ионной оптики, квадрупольного анализатора и детектора;
- компьютер, управляющий работой главных блоков прибора, а также обеспечивающий ввод, обработку и вывод информации в интерактивном режиме.

Для упрощения на рис. 1 не показаны вспомогательные компоненты: задвижка вакуумного шлюза, прерывающая сообщение интерфейса с оптикой и анализатором спектрометра при его выключении или переводе в режим ожидания; выходная оптика, блоки питания, средства согласования, контроля, индикации, автоматизации, коммутации, защиты и проч.

Как видно из рис. 1, в последовательной цепи вакуумируемых устройств обеспечивающих массоперенос исследуемых частиц от источника ионов к детектору, обсуждаемая оптика (ионно-оптическая система) находится между интерфейсом и анализатором. Эффективность работы этой цепи определяется индивидуальным вкладом всех ее компонентов. При этом успешность действия каждого из них зависит от правильности работы предыдущего. Поэтому в случае входной ионной оптики (для лучшего понимания ее назначения и функционирования) необходим предварительный анализ работы интерфейса, обеспечивающего питание оптики ионами, а также ознакомление с необходимыми при этом вакуумными условиями.

2. Вакуумирование спектрометра

Вакуумирование квадрупольного ИСП-МС спектрометра создает безвоздушное внутреннее пространство, необходимое для эффективной согласованной работы интерфейса, ионной оптики, помехоподавляющих устройств (например, динамической реакционной ячейки **DRC** [33-35, 39]), масс-анализатора и детектора, обеспечивающих отбор плазменной струи для анализа, ее очистку от мешающих компонентов, коррекцию состава и свойств, транспортирование, распознавание и регистрацию ионов. Оно предусматривает наличие двух или трех зон (отсеков, камер) разного разрежения, последовательно нарастающего в интервале от плазмоекстрагирующего устройства до детектора. Соответственно говорят о двух- или трехстадийном вакуумировании, получаемом с помощью насосов разной произ-

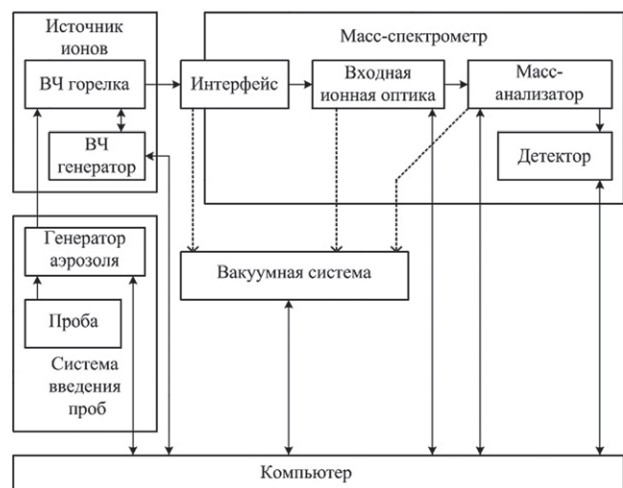


Рис. 1. Упрощенная блок-схема масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (пунктиром показаны вакуумирующие каналы)

водительности и типа. Двухстадийное вакуумирование применяли только на начальном этапе создания ИСП-МС приборов при использовании одноконусного плазмоотборника [1, 46] и криогенного вакуумного насоса [8, 40, 41].

В спектрометрах следующих поколений закрепилась трехстадийная вакуумная система. В них первая стадия предназначена для интерфейса, вторая – для ионной оптики, а третья – для масс-анализатора с детектором. Границей между второй и третьей вакуумными зонами является перегородка с узким осевым отверстием (дифференциальная, или разделительная апертура), располагаемая в составе ионной оптики и/или перед квадрупольным анализатором. В настоящее время на первой стадии используют ротационный форвакуумный насос, а на второй и третьей – турбомолекулярные, пришедшие на смену маслораспределительным и криогенному. Поддержку работы турбонасосов обеспечивает форвакуумный насос ротационного или мембранного безмаслянного типа.

Во всех случаях важное значение имеют не только величина разрежения, но степень его изменения (падение давления) в каждой откачиваемой зоне. Именно эти падения и их градиенты обуславливают газодинамические условия для возникновения движения исследуемых частиц в заданном направлении, их принудительного переноса через узкие каналы (апертуры) границ вакуумных зон спектрометра и расширения потока экстрагированной плазмы в интерфейсе и полости скиммера. Очевидно, что такая газодинамическая зависимость поведения частиц дает гипотетическую возможность управления их движением, в том числе и в ионной оптике. Но в серийных ИСП-МС спектрометрах это не предусмотрено из-за технических трудностей реализации и усложнения эксплуатации, поэтому диаметры апертур, расположения линз

и падения давления на границах вакуумных зон являются фиксированными.

Другой важной функцией вакуумной системы является удаление из спектрометра избыточных частиц, в большом количестве поступающих в него из плазмы.

3. Интерфейс как источник питания ионной оптики, его устройство, принцип работы и сопутствующие эффекты

Как известно, ярко светящаяся индуктивно связанная плазма состоит из плазмообразующего газа и продуктов термического распада поступающих в нее веществ, отличающихся по количеству, назначению и свойствам [33-39, 47]. В стандартном случае в плазму направляют сжатый аргон (~15 л/мин) и распыляемую анализируемую жидкость (~1 мл/мин), достигающую цели с эффективностью 1-2 %. Из сравнения этих потоков очевидно, что доминирующая представительная роль в ИСП принадлежит аргону, обеспечивающему непрерывное плазмообразование и защиту уязвимых деталей плазменной горелки. Поэтому именно аргон, несмотря на низкую эффективность ионизации [47], является здесь главным поставщиком положительных однозарядных ионов и электронов. Плазмообразующий вклад растворителей, матрицы и аналитов проб здесь существенно меньше. ИСП содержит также нейтральные и метастабильные атомы, молекулы и их агрегаты различного состава, немного положительных двухзарядных одноатомных и однозарядных полиатомных [47], а также отрицательных одноатомных ионов [6-12]. Большинство этих дополнительных частиц и фотоны могут быть источниками спектральных фоновых помех, требующих при выполнении анализов устранения (ослабления) различными средствами, в том числе с помощью интерфейса и ионной оптики.

Поступление (засасывание, экстракция) разрядной плазмы в спектрометр происходит через плазмо-вакуумный интерфейс [1, 17-19, 33-39, 47-52], обычно состоящий из сборки двух соосных, направленных остриями в сторону плазмы заземленных водоохлаждаемых металлических полых конусов (наружного тупоугольного сэмплера и внутреннего остроугольного скиммера), имеющих узкие (0.4-1.2 мм) осевые отверстия (апертуры) и разделенных между собой внутренним герметичным пространством (5-10 мм). Этот процесс происходит за счет огромной разницы давлений (Па) между атмосферным – 10^5 (окружающим ИСП) и последовательно падающим за счет согласованной работы откачивающих насосов: в интерфейсе – $(1.3-5) \cdot 10^2$, оптике – $10^{-1}-10^{-2}$, анализаторе – $10^{-3}-10^{-4}$. При этом экстрагированная струя

плазмы дважды подвергается «ударному» вакуумному воздействию (внутри интерфейса и сразу после него), столько же раз вызывающему ее расширение. Принудительно засасываемая внутрь разряженной полости интерфейса струя, насыщенная компонентами плазмы, мгновенно приобретает сверхзвуковую скорость, что вызывает ее резкое охлаждение (с 7500 до 100-200 К), и адиабатически расширяется [28, 33-36, 51, 53-59]. Последнее обстоятельство значительно сокращает количество частиц плазмы, успевающих проскочить в ионную оптику через узкое отверстие скиммера, большинство остальных (преимущественно атомов аргона) остаются неиспользованными и отсасываются из интерфейса ротационным форвакуумным насосом [60, 61]. Эти потери велики: из каждых $1.2 \cdot 10^{21}$ частиц плазмы, засасываемых в интерфейс из высокочастотной горелки за 1 с, в оптику поступает только $8.7 \cdot 10^{18}$, т.е. около 1 % [28]. Краткость (~3 мкс [33, 55, 56]) пребывания в межконусном пространстве и моментальное охлаждение («замораживание») проходящей через интерфейс плазменной струи делает маловероятным возможность столкновений, рекомбинаций и других реакций между ее частицами, поэтому состав струи сохраняет свою исходную квазинейтральность и химическую представительность. Это объясняют также малым значением радиуса экранирования Дебая у заряженных частиц, сохраняющимся внутри плазменного канала интерфейса благодаря его узости [62].

При указанных условиях плазмоотбора величина скорости V всех экстрагированных ионов определяется свойствами наиболее представительного компонента (в нашем случае аргона) и является одинаковой для любого значения ионной массы m . Поэтому кинетическая энергия разных ионов E_k , выражаемая формулой

$$E_k = mV^2/2,$$

зависит от их массы линейно.

Выходящая из интерфейса плазменная струя попадает в просторную полость скиммера, характеризующуюся очередным обвальным падением давления, создающим условия, во-первых, для ее второго расширения и радиальной диффузии присутствующих частиц со скоростью, зависящей прямо пропорционально от их подвижности и обратно пропорционально от их масс и кинетической энергии, а, во-вторых, для увеличения радиуса экранирования Дебая [62], вызывающего нарушение нейтральности плазмы. В результате плазменный поток теряет большинство электронов за счет того, что их радиальная диффузия в окружающее пространство (благодаря самой низкой массе и значительному превосходству в подвижности) происходит намного быстрее, чем у остальных частиц потока [28, 33, 55, 62]. Одновременно теряется

некоторая часть ионов и нейтральных частиц, преимущественно легких. В конечном итоге в составе частиц, продолжающих движение в сторону входной ионной оптики и далее, остаются в основном только положительные ионы (преимущественно с зарядом + 1), нейтральные частицы и фотоны. При этом среди ионов возникает кулоновское взаимоотталкивание, дополнительно расширяющее их поток (эффект дефокусирования) и создающее тем самым мешающий пространственный положительный заряд (ионное облако) [17-20, 25-29, 33-36, 55-57, 62-64]. Последний становится дополнительной причиной выталкивания и радиального разлета из приосевой части потока в окружающее пространство теряемой части ионов аналитов (в первую очередь легких и более подвижных).

Если бы ионы обсуждаемого пространственного заряда принадлежали только одному элементу, эффект их кулоновского расталкивания можно было бы называть моноэлементным самодефокусированием. Реальная экстрагируемая плазма индуктивно связанного разряда, как правило, содержит смесь однократно ионизированных атомов разных элементов. Дефокусирование в этом случае является полиэлементным, зависящим от массы (кинетической энергии) и концентрации ионизированных атомов всех участвующих элементов.

Основным поставщиком положительных атомных ионов в ИСП является количественно доминирующий в ней аргон, несмотря на низкую степень ионизации его атомов (сотые доли процента [47]). Однако содержание аргона в экстрагируемой плазменной струе после ее прохождения через интерфейс резко падает (см. выше). Поэтому вполне конкурентоспособным источником положительных ионов становится вещество растворителей и анализируемых проб, особенно матрица последних, состоящая обычно из элементов с существенно меньшим, чем у аргона (15.76 эВ), потенциалом ионизации, обладающих поэтому высокой эффективностью ионизации. Когда такие элементы производят собственный послескиммерный положительный пространственный заряд, говорят об их неспектральном матричном влиянии, заключающемся в выталкивании из общего приосевого потока в окружающую периферию (область потерь) существенной части атомных ионов аналитов проб, что приводит к ухудшению их пределов обнаружения. Важное значение при этом имеют атомная масса и концентрация всех участников обсуждаемого процесса [21, 27-29, 55, 56, 62, 63]. Рост массы и концентрации атомов матричного элемента усиливает дефокусирование и потерю примесных элементов, которые, напротив, уменьшаются с ростом массы и концентрации последних. В настоящее время данная точка зрения о природе неспектральных матричных помех

является преобладающей. Однако известны альтернативные мнения [20, 23, 26] о более сложном механизме этого эффекта.

4. Назначение ионной оптики, ее главные линзы

Единственным средством оперативного управления движением исследуемых частиц из интерфейса в анализатор в ИСП-МС спектрометрах до сих пор является ионная оптика. Ее сложность, роль и характер участия в управлении в разное время отличались, что зависело от концепции устройства спектрометров и их частей, накопленного опыта и научно-технического прогресса.

Для эффективной (с минимальными потерями) доставки исследуемых ионов в масс-анализатор может быть недостаточно только их кинетической энергии (инерции), полученной в интерфейсе. Кроме того, указанные выше вакуумные расширения потока (в интерфейсе и полости скиммера) не обеспечивают полную очистку ионов аналитов от сопутствующих ненужных частиц. Поэтому пришлось использовать ионную оптику, которая, как правило, начинается с электростатического ионного экстрактора. Таковым обычно служил соосно расположенный после скиммера проходной металлический цилиндр [17-21, 27, 33, 37, 46, 54, 60, 61, 65-77] (или направленный острием навстречу потоку частиц полый конус с осевым отверстием [22, 78-84]), питаемый повышенным отрицательным потенциалом, передающим положительным ионам ускоряющий импульс, направленный в сторону анализатора. Поэтому из всех заряженных частиц только эти ионы устремляются в заданном направлении через внутреннюю полость экстрактора, оставляя «за бортом» электроны и отрицательные ионы [33, 37]. Получение ускоряющего импульса здесь особенно важно для легких, наиболее теряемых ионов. Через экстрактор пролетают также наиболее тяжелые нейтральные частицы, менее других поддающиеся периферийному притяжению и отсасыванию в процессе послескиммерного вакуумного расширения экстрагированной плазмы. Экстрактор располагали до или после задвижки вакуумного шлюза, изолирующей высоковакуумные отсеки спектрометра от атмосферы и интерфейса при выключении прибора. В первом случае экстрактор находится внутри полости скиммера отдельно от остальных линз (например, [77]), во втором – интерфейс дистанцирован от экстрактора и остальной оптики зазором, определяемым толщиной задвижки и другими соображениями. В работе [85] показано, что приближение цилиндрического экстрактора к осевому отверстию скиммера внутри его полости усиливает интенсивность сигналов аналитов. Вероятно, это связано с уменьшением радиальных

потерь анализов благодаря появлению локального пространственного ограничения для расширения потока ионов, вызываемого действием повышенного вакуума и пространственного заряда [25, 26, 55, 56]. Этому способствует также применяемое иногда дополнительное сжатие ионного потока, достигаемое уменьшением внутреннего диаметра экстрактора.

Другим важнейшим компонентом входной оптики обсуждаемого типа является одиночная линза, предназначенная для защиты ионного детектора (обычно монодиодного – СЕМ- или дискретно-диодного – SEM-типа [33-39]) от яркого свечения плазмы, вызывающего в нем значительный мешающий шум, а также от остаточного осевого вещественного массопереноса, загрязняющего часть оптики и анализатор. Для этого в составе осесимметричной оптики с прямолинейной осью соосно располагают поперечный непрозрачный диск (*axial stop, photon stop, photon stopper, photon baffle, shadow stop, optical baffle plate, neutral stop* [12, 16, 20-22, 26-28, 32-42, 46, 48-50, 53, 58, 60, 62-64, 66, 68-82, 86-112] – **фотостоп, светостоп, светозащитный экран, светозащитная шторка, фотон-стоп**). Из этих наименований наиболее часто в зарубежной литературе по ИСП-МС используют *photon stop*, признавая тем самым главенство функции светозащиты детектора. В большинстве моделей спектрометров (кроме ELAN 250-500) используют один фотостоп, располагаемый в начале, середине или конце входной ионной оптики. В качестве альтернативного способа достижения той же цели испытывали радиальное смещение детектора с освещенной оси квадруполя в теневую зону. Это требовало соответствующего поворота к детектору исходящего из квадруполя потока ионов, выполняемого посредством выходной оптики, состоящей из ионного дефлектора или короткого изогнутого квадрупольного ионпровода [65, 78, 86]. Однако эффективность этого способа значительно уступала предыдущему: фон падал, например, до 500 имп/с [65], что было хуже ожидаемого и необходимого. Окончательным решением у большинства производителей осталось конструктивное сочетание обоих указанных выше способов. К сожалению, небольшой шум (3-20 имп/с) при этом все-таки остается. Его происхождение объясняют, в частности, фотонным высвечиванием возбужденных ионов [43, 53], происходящим за время их прохождения через оптику (после фотостопа) и анализатор. Допускают также появление фотонов вследствие ударов нестабильных высокоэнергетических ионов по стержням квадруполя [85]. Второй важной функцией фотостопа является осевое улавливание высокоэнергетических ионов и нейтральных частиц для защиты расположенных за ним деталей от «бомбардировки» и загрязнения, что дает основание для другого на-

звания диска, например: *фотопыльестоп, светопыльезащитный экран*. Из-за этого приходится периодически (по мере накопления) чистить фронтальную сторону фотостопа от прилипающего «мусора». Другими недостатками этой линзы являются притормаживание и вынужденное локальное расширение ионного потока из-за необходимости облета дискового препятствия, а также вызванное последним небольшое удлинение дистанции, проходимой ионами. При этом соответствующее местное искривление их траектории не нарушает общей осесимметричности потока.

Необычной и малоизвестной формой фотостопа является конус, направленный острием в сторону скиммера, использованный в [17-19].

Наличие фотостопа является стандартом для прямолинейной осесимметричной ионной оптики ИСП-МС спектрометров и ее верным опознавательным признаком. Единственное исключение – спектрометр Plasmass (Delsi-Nermag, Франция, 1989 г.), снабженный комбинированным ионным детектором Coniphot, смещенным с общей оси на выходе из масс-анализатора и, по видимому, менее светочувствительным [113-115].

Остальные линзы обеспечивают потоковое концентрирование и перенос ионов, а также надлежащую коррекцию их траекторий (включая фокусирование) и энергии. Последнее имеет важное значение, т.к. уменьшает пространственные и энергетические aberrации ионов, ухудшающие спектральное разрешение квадрупольного анализатора [26, 34, 43, 64, 69, 70].

Электропитаемые линзы с изменяемым управляющим потенциалом относят к активным, участвующим в оптимизации, в отличие от них электронейтральные (заземленные) линзы являются пассивными.

Отверстия дифференциальной и других апертур сжимают, ускоряют, а также коллимируют поток проходящих через них ионов за счет узости своих отверстий. Подключение апертур к электропитанию дает вспомогательную возможность для управления потоком ионов, например, для снабжения ионов дополнительной энергией, повышающей эффективность их вытягивания в очередную вакуумную зону. Дифференциальная апертура (обычно заземленная), являющаяся границей между второй и третьей вакуумными зонами, создает очередное падение давления в последней из них на 1.5-2 порядка величины, служащее дополнительным или основным газодинамическим средством для местного фокусирования ионов и их переноса в анализатор.

Несмотря на сходство ионной оптики с интерфейсом по главным признакам и выполняемым функциям (создание и формирование потока и направления движения частиц, а также их транспортирование до заданной цели), по-

следний формально не относят к обсуждаемой оптике из-за различия состава пропускаемых частиц, принципа действия и местонахождения. Интерфейс пропускает плазму, а оптика – преимущественно ионы. В отличие от традиционной электростатической оптики работу интерфейса обеспечивают величина диаметров проходных отверстий его конусов, расстояние между ними [27, 48-52, 67, 85, 86, 112, 116] и их геометрия [33, 81, 94, 117], разница между атмосферным давлением, окружающим прибор и его внутренним разрежением, кроме того, его часть (острие сэмплера) находится снаружи масс-спектрометра. Геометрическое сходство с обычно заземленными конусами интерфейса имеют также конические линзы. Однако по назначению, электропитанию, температурному и вакуумному режиму работы, местоположению они отличаются.

Входная ионная оптика является обязательным компонентом всех квадрупольных ИСП-МС спектрометров. Она сложнее по устройству, чем выходная, оказывает наибольшее влияние на судьбу экстрагированных ионов, чаще нуждается в настройке и очистке, больше описана в литературе и поэтому стала предметом рассмотрения в данном обзоре.

Резюмируя вышеизложенное, назначение и работу данной оптики можно описать более детально в виде отдельных функций:

- экстракция анализируемых ионов из плазменного потока, направляемого в оптику через интерфейс и их приосевое концентрирование [33];
- организация управляемого движения потока ионов от интерфейса до масс-анализатора через отдельные линзы и оптику в целом, формирование соответствующих ионных траекторий, включая их ускорение и торможение, сжатие или расхождение, выпрямление или искривление, коллимацию и фокусирование с минимальными абберациями;
- согласование энергетических характеристик ионов с параметрами первой области стабильности квадрупольного анализатора [33, 37, 43, 118] для защиты его разрешающей способности от ухудшения;
- освобождение потока ионов от электронов, нейтральных частиц и фотонов;
- защита ионного тракта от вещественных загрязнений;
- ослабление вредных эффектов матричных помех [27] и дискриминации масс [17];
- ослабление помех полиатомных и двухзарядных ионов;
- управление селективностью и эффективностью прохождения через оптику однозарядных ионов разной массы [110, 111].

Реализация всех этих функций является итогом индивидуальной и общей работы всех ионных линз, составляющих ионную оптику, а

также системы их электропитания и управления. Кроме того, важное значение имеет эффективность работы вакуумной системы, обеспечивающей необходимый вакуум в ионной оптике и отсос из нее мешающих частиц через просветы между линзами или через перфорации их стенок.

5. Конструкционные детали ионной оптики, программы для моделирования ее работы

При конструировании прямолинейной ионной оптики цилиндрической симметрии для ИСП-МС используют металлические линзы-электроды простых форм в различных количествах и сочетаниях, отчасти известные из технического арсенала масс-спектрометрии предыдущих поколений:

- отрезки прямых трубок разных длины и диаметров, со сплошными или перфорированными (сетчатыми) [17-19, 46], гладкими или рифлеными стенками, с фланцами или без них, целые или продольно разрезанные;
- плоские диски (сплошные, сетчатые или снабженные центральным проходным отверстием);
- сплошные [17-19] конусы;
- полые конусы с осевым отверстием, кольца и шайбы;
- прямолинейные короткие квадруполи;
- крепежные детали, электроизоляторы и электроразъемы.

Перечисленные выше виды ионных линз служат «строительным материалом» для формирования различных по сложности вариантов ионной оптики и ее составных линз специального назначения. К последним отнесем «коробку» Бесселя (Bessel box) и линзу Айнцеля (Einzel lens) [86, 88, 110]. Первая из них, состоящая из полого цилиндра с изолированными торцовыми дисками, просверленными по оси, пригодна для энергетической фильтрации и осевого фокусирования ионов. Вторая, состоящая из нескольких последовательно расположенных на общей оси трубчатых отрезков, предназначена только для осевого фокусирования ионов без изменения их энергии. При проектировании оптических систем конструкторы руководствуются предшествующим опытом, расчетами, экспериментами, сложившимися представлениями о работе отдельных типов ионных линз и их комбинаций, а также компьютерным моделированием [25, 26, 33, 36, 55, 56, 65, 76, 85, 110, 119-124]. Для последнего нашли применение программы SIMION (автор D. McGilvery, 1997, известны 7 версий [33, 110, 119-122]), SCIEX (автор прототипа C. Weber, 1967, [25, 26]), а также MUNRO и CPO [33]. Характеристика менее известных новых программ (OPERA, KOVRAS-INP, LORENTZ

и др.), а также экспериментальных методов подобного назначения приведены в [122, 123].

Действия отдельных ионных линз определяются их индивидуальной конфигурацией и размерами, местонахождением, электростатическим или другим воздействием на ионный поток, величиной и знаком приложенного электропотенциала. Работу оптики поддерживают специализированный источник электропитания и управляющая программа. Потенциалы линз могут быть нейтральными (в случае их заземления), положительными или отрицательными, а их величина может быть фиксированной или изменяемой. Большинство входных компонентов многолинзовых систем питают постоянным напряжением, тогда как квадрупольные предварительные фильтры питают переменным высокочастотным напряжением или сочетанием переменного напряжения с постоянным.

6. Технические и аналитические характеристики ионной оптики

К числу технических показателей оптики обсуждаемого типа, определяющих ее современность, эффективность, сложность, удобство эксплуатации, относят:

- количество и разнообразие типов использованных линз;
- длину и конфигурацию ионных каналов и траекторий;
- количество фокусировок;
- количество и местоположение фотостопов;
- защищенность ионных линз от эксплуатационного загрязнения и возникновения паразитных потенциалов;
- пригодность для работы не только с положительными, но и отрицательными ионами;
- эффективность ионной экстракции и пропускательности оптики;
- помехозащищенность и стабильность ионного тока;
- количество линз с изменяемым напряжением и способ его регулирования (ручной, автоматический);
- стабильность электропитания линз;
- горизонтальное или вертикальное расположение оптики;
- форму, размеры и материал электрических изоляторов;
- сложность сборки-разборки и юстировки оптики, эксплуатационная доступность;
- способ электросоединения линз друг с другом и блоком питания.

Аналитические возможности ИСП-МС спектрометров характеризуют рядом контрольных паспортных показателей, в реализации которых важная роль принадлежит ионной оптике. В их перечень входят:

- интенсивность, достигаемая для элементов разных масс при их содержании в испытуемых растворах 1 мг/л (приведенная чувствительность);
- разрешение квадрупольного и пределы обнаружения определяемых элементов;
- величина фонового шума;
- структура фона в разных участках масс-спектра;
- уровень интенсивности оксидных (MO^+) и двухзарядных (M^{2+}) ионов редкоземельных и щелочноземельных элементов;
- стабильность аналитического сигнала.

Настройку ионной оптики ИСП-МС (выбор потенциалов управляющих линз) на максимальную эффективность ее работы с компромиссным удовлетворением всех (часто противоречивых) предъявляемых к ней требований называют оптимизацией [15, 24, 27, 65, 66, 76, 69, 86-88, 91, 93, 97, 98, 110-112 и др.]. При этом важное значение имеют мощность ИСП, расход и давление центрального потока аргона в плазменной горелке [15, 65, 69, 87, 91, 98], способ питания ИСП образцами [30], глубина плазмоотбора [98, 111] и т.п. В идеале настройка оптики может быть и бескомпромиссной, с полным удовлетворением потребностей методик и аналитиков, но только для отдельных определяемых элементов или изотопов.

Как известно, механические средства оперативного влияния на работу ионной оптики в квадрупольных приборах ИСП-МС отсутствуют вследствие ее фиксированной геометрии и конструкции. Реализации таких средств мешает также изолированное расположение оптики в вакууме. Единственными параметрами, позволяющими при текущей эксплуатации прибора регулировать работу ионной оптики, остаются величина и знак потенциала ионных линз. Поэтому процесс оптимизации работы ионной оптики основан на варьировании указанными электрическими параметрами вручную, либо автоматически с помощью специальных программ.

Развитие входных ионно-оптических систем ИСП-МС спектрометров происходило по двум направлениям. Исторически первое из них связано с совершенствованием традиционных для масс-спектрометрии осесимметричных горизонтальных систем с прямолинейной осью, использующих поперечные металлические диски для улавливания светового излучения и незаряженных частиц экстрагированной плазмы. Второе направление, возникшее в начале 90-х годов XX века, связано с отказом от применения этих дисков и преднамеренным нарушением прямолинейности оптической оси [40, 42].

7. Разновидности схем ионной оптики цилиндрической симметрии с прямолинейной осью

7.1. Многолинзовая оптика первого экспериментального ИСП-МС спектрометра

Первый в мире экспериментальный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой и двухстадийной системой вакуумирования был создан в 1977 г. в Эймской лаборатории Айовского университета (США) [1, 46]. Этот прибор не имел привычного сегодня вакуумируемого двухконусного интерфейса. Его ионная оптика, выполненная из нержавеющей стали, была традиционной для того времени, т.е. горизонтальной, многолинзовой и осесимметричной (см. рис. 2, а), разделенной апертурой 9 на две части, работающих в разном вакууме, Па: $(2.6-5.3) \cdot 10^{-2}$ до апертуры и $1.3 \cdot 10^{-4}$ после нее.

Отбор и перенос плазмы внутрь оптики происходили здесь через тончайшее отверстие молибденового диска 3, расположенного на острие полого конуса 2, защищаемого от плазменного перегрева водоохлаждаемым экраном 1. Движущей силой этого процесса является огромное падение давления на этом диске (наибольшее среди всех квадрупольных ИСП-МС спектрометров), превышающее 6 порядков величины. Единственным местом в этом устройстве, подходящим для вакуумного расширения и освобождения выходящей из отверстия диска 3 сверхзвуковой плазменной струи от электронов и значительной части аргона, является пространство внутри конуса 2, а также промежуток между ним и экстрактором 5. Последний, питаемый наиболее высоким отрицательным потенциалом, с ускорением затягивал внутрь себя положительно заряженные ионы, уменьшая их радиальные потери и ослабляя развитие и влияние входного мешающего пространственного заряда. Фотостоп 4, установленный соосно внутри экстрактора 5, обеспечивал защиту анализатора от света и нейтральных частиц, но расширял поток ионов, вынужденных обходить препятствие с сохранением симметрии относительно оптической оси. Отсасывание нейтральных частиц, не осевших на диске 4, разлетающихся из осевого потока атомов аргона, а также ионов, не попавших в экстрактор 5, происходило через зазор между ним и конусом 2, сеточные просветы цилиндра 5 и соответствующий порт с помощью маслораспределительного вакуумного насоса, откачивающего оптику. Дальнейшее движение ионов, их осевое сжатие, перенос в квадрупольный отсек и фокусирование, обеспечивали цилиндрические и дисковые линзы 6-10, питаемые существенно меньшими потенциалами. При этом после апертуры 9 давление падало еще на 2 порядка, что обеспечивало нормальную работу квадрупольного анализатора и детектора.

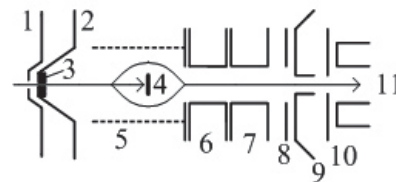


Рис. 2, а. Схема ионной оптики первого экспериментального ИСП-МС спектрометра (дополнительные сведения и потенциалы линз показаны в скобках) [46]: 1 – тепловой экран с осевым отверстием; 2 – плазмозащитный конус; 3 – молибденовый диск с осевым отверстием диаметром 50 мкм; 4 – фотостоп (диаметром 4.6 мм); 5 – цилиндрический ионный экстрактор, выполненный из металлической сетки (16 меш, -200 В); 6 – цилиндрическая линза (-80 В); 7 – такая же линза (-95 В); 8 – металлический диск с осевым отверстием (-60 В); 9 – металлический диск (-60 В), снабженный на оси короткой узкой проходной трубкой-апертурой (внутренний диаметр 3 мм, длина 8 мм); 10 – фокусирующий металлический диск с осевым отверстием (-18 В); 11 – входной участок квадрупольного анализатора (-11 В)

После появления первых серийных ИСП-МС спектрометров экспериментальный аппарат Айовского университета был модернизирован [17, 65, 125] (1985 г.), появились двухконусный интерфейс и трехстадийная вакуумная система, обновилась и его оптика (см. рис. 2, б):

Разрежение, достигаемое в главных отсеках, составляло, Па: в интерфейсе – $3.1 \cdot 10^2$, в оптике – $6.6 \cdot 10^{-2}$, в анализаторе – $2.6 \cdot 10^{-3}$. Внутренний диаметр оптики на входе и середине составлял 25 мм, после фотостопа он понижался до 6.4 мм на выходе линзы 6. Размеры выходной трубки апертуры 7 составляли: внутренний диаметр 2.5 и длина 6.4 мм.

Еще одна разновидность оптики (1988 г.) этого ИСП-МС спектрометра, отличающаяся применением «коробки» Бесселя, показана в работе [112].

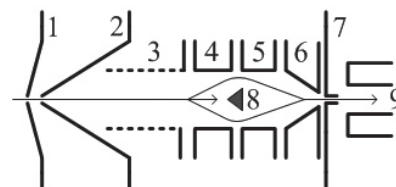


Рис. 2, б. Схема ионной оптики модернизированного ИСП-МС спектрометра Айовского университета [17] (в скобках указаны потенциалы линз, В): 1 – сэмплер; 2 – скиммер; 3 – цилиндрический перфорированный экстрактор (-250); 4 – цилиндрическая линза (-10); 5 – цилиндрическая линза (-30); 6 – выходная коническая линза (-170); 7 – дифференциальная апертура (-100); 8 – конический фотостоп (-14); 9 – квадрупольный анализатор

7.2. Многолинзовая оптика первых серийных ИСП-МС спектрометров

Защиту детектора от света плазмы создатели первого экспериментального британского ИСП-МС спектрометра (1979-81 гг.) обеспечили путем отведения фотонов в сторону от ионной оптики за счет наклонного расположения плазмоекстрагирующего конуса относительно оси оптики [1, 126, 127]. Но от этого способа отказались после замены одноконусного интерфейса более эффективным двухконусным (1980-81 гг.), предложенным канадскими новаторами [1, 48-53, 86, 90, 127, 128] и ставшим на долгое время стандартом для последующих спектрометров.

Это открыло путь для создания двух первых серийных квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (1983 г.), пригодных для реальной практической работы, выпущенных на рынок в Канаде и чуть позже в Англии [1]. Их входная ионная оптика тоже была горизонтальной, многолинзовой и осесимметричной, но ее состав у конкурирующих производителей был разным.

7.2.1. Оптика первых моделей спектрометров ELAN

Отличия начального варианта входной ионной оптики, использованной в 1983 г. в составе первого из них спектрометра ELAN 250 (SCIEX, Канада) [1, 8-11, 40, 41, 60, 86-94], показаны на рис. 3. После интерфейса 1 в порядке перечисления располагались: диск из проволочной сетки 2; укороченный квадруполь 3, управляемый переменным напряжением; «коробка» Бесселя – сложная линза, состоящая из цилиндра 5 и торцовых дисков 4 и 6 с осевыми отверстиями, снабженная установленным в ее центре фотостопом 9 (диаметром 10 мм). Плоскости дисков 2, 4, 6 и 9 пересекали оптическую ось под прямым углом.

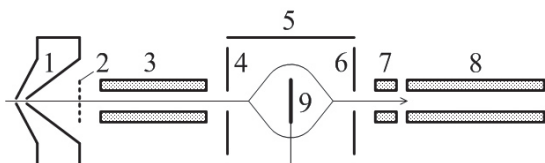


Рис. 3. Схема ионной оптики первой модели ИСП-МС спектрометра ELAN 250 [86, 88, 89] (в скобках приведены оптимизированные потенциалы смещения линз [87]): 1 – интерфейс, состоящий из сэмплера и скиммера; 2 – сетчатый диск (-20 В); 3 – входной квадруполь (-5 В); 4 – входной диск «коробки» Бесселя (-30 В); 5 – цилиндр «коробки» Бесселя (+5 В); 6 – выходной диск «коробки» Бесселя (-10 В); 7 – квадрупольный предварительный фильтр; 8 – квадрупольный масс-анализатор; 9 – фотостоп, соединенный с цилиндром 5

Вакуумирование прибора было двухстадийным: разрежение в интерфейсе составляло $1.3 \cdot 10^2$, а в главной вакуумной камере – $6.7 \cdot 10^{-3}$ Па [8]. Падение давления составляло: в интерфейсе около 3, в масс-анализаторе чуть более 4 порядков величины.

Сетчатый диск 2 (см. рис. 3) предотвращал проникновение внутрь ионной оптики электронов и отрицательных ионов плазмы, поступающей из скиммера, исключая тем самым возникновение мешающих разрядов. Однако вместе с положительными ионами данный диск пропускал далее плазменный свет и незаряженные конденсирующиеся частицы, которые оседали на встречных торцах стержней входного квадрупольного 3. Другим недостатком этого диска было ослабление чувствительности прибора к легким элементам [94]. Дальнейшее движение ионов наиболее сильно зависело от «коробки» Бесселя, особенно от величины потенциала цилиндра 5 и диска 9. Последний предотвращал попадание светового излучения плазмы и ее нейтральных частиц в масс-анализатор и далее, устраняя тем самым их вклад в величину фона детектора. Положительно заряженные ионы, входящие в «коробку» Бесселя в виде единого осевого луча симметрично обтекали фотостоп 9 по кольцевому зазору между цилиндром и диском. Далее освобожденные от мешающих частиц ионы снова сходились в единый осевой луч, направляемый «коробкой» через диск 6 в масс-анализатор.

Огибание фотостопа вызывало торможение и частичную потерю ионов. Их дополнительные потери обеспечивала дефокусирующая конфигурация полей высокочастотного и постоянного напряжений на входных концах стержней квадрупольного масс-анализатора. Для снижения этих потерь между масс-анализатором и «коробкой» Бесселя конструкторы разместили короткий квадруполь 7, питаемый только переменным напряжением (квадрупольный предварительный фильтр). Этот миниквадруполь по существу тоже был частью ионной оптики, так как обеспечивал фокусирование ионного луча на ось главного квадрупольного 8. Ионная оптика ELAN 250 работала при пониженной температуре, так как была расположена в общей камере с масс-анализатором внутри криогенной ячейки гелиевого циркуляционного вакуумного насоса [8, 36, 40, 41, 60, 87, 90, 110].

Главным недостатком этой оптики было ухудшение эффективности ее работы во времени вследствие дрейфа потенциалов линз (включая предварительный фильтр) из-за постепенного накопления на них вещественных отложений из экстрагируемой плазмы со средней скоростью $\sim 10^{-8}$ г/с [86]). Например, изменение потенциала диска 9 на 0.1 В могло вызывать изменение ион-

ного сигнала некоторых элементов на 10 % [88]. Кроме того, удары быстрых нейтральных частиц по незаземленным входному диску 4 и фотостопу 9 «коробки» Бесселя могли производить поверхностные акты ионизации, способные создавать на этих линзах паразитные потенциалы, нарушающие стабильность ионного тока. Это вызывало искажение ионных траекторий, дрейф сигналов, ухудшение стабильности калибровки масс и разрешения прибора.

Не радовала также необходимость индивидуальной оптимизации потенциалов линз «коробки» Бесселя при решении разных аналитических задач из-за длительности и трудоемкости данной процедуры.

Для устранения перечисленных недостатков оптики в 1986 г. пришлось изменить ее устройство [40, 41, 86, 88, 90, 110, 111] (см. рис. 4). Вместо входной сетки установили сплошной металлический заземленный диск 2 (диаметром ~5 мм), который значительно ослабил массоперенос конденсирующихся отходов на последующие линзы, особенно на фотостоп 9 «коробки» Бесселя. Соответственно уменьшилась вероятность образования паразитных потенциалов от ударов нейтральных частиц по этим линзам. Изменили потенциал диска 9 до -14 В и изолировали его от цилиндра 5 «коробки» Бесселя. Это увеличило ионную пропускаемость «коробки» и уменьшило ее зависимость от масс и энергий ионов. Входной квадруполь, весьма чувствительный к вещественным отложениям, заменили линзой Айнцеля 3, состоящей из трех последовательных полых цилиндров с потенциалами, соответственно: -15, -130 и -15 В.

Кроме того, выполнили надежное термостатирование блока электропитания квадрупольного анализатора, что значительно улучшило устойчивость его спектрального разрешения и шкалы масс [86].

Дальнейшее исследование работы ионной оптики с помощью программ SIMION [33, 110] и SCIEX [25, 26], обеспечивающих визуализацию,

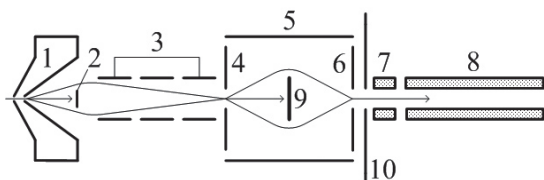


Рис. 4. Схема усовершенствованной ионной оптики ИСП-МС спектрометров ELAN моделей 250, 500 и 5000 [16, 86, 88, 110]: 1 – интерфейс, 2 – первый фотостоп малого диаметра, 3 – цилиндрическая линза Айнцеля, 4 – входной диск «коробки» Бесселя, 5 – цилиндр «коробки» Бесселя, 6 – выходной диск «коробки» Бесселя, 7 – предварительный фильтр, 8 – квадрупольный масс-анализатор, 9 – второй фотостоп увеличенного диаметра; 10 – дифференциальная апертура

моделирование и исследование ее работы, выявило важную роль размерных параметров (диаметры отверстий и фотостопа) линз «коробки» Бесселя и зависимость ее пропускаемости от масс ионов (эффект дискриминации масс). Обнаружено, что искажение ионных траекторий, возникающее внутри линзы Айнцеля под действием пространственного матричного заряда, может создавать добавочное дефокусирование и радиальные потери ионов аналитов перед входом в узкое осевое отверстие фронтального диска 4 «коробки» Бесселя [25, 26, 55, 56]. Для облегчения и рационализации процедуры оптимизации оптики разработали и использовали специальную компьютерную программу симплексной множественной оптимизации потенциалов ионных линз [129].

Совокупность выполненных усовершенствований привела к увеличению стабильности и чувствительности измерений с одновременным уменьшением фона. Данную ионнооптическую систему серийно выпускали до 1990 г. для спектрометров ELAN моделей 250, 500 и 5000 и их промежуточных версий [16, 37, 56, 95-97, 130]. Однако, начиная с модели 5000 [16], вследствие замены криогенного вакуумного насоса двумя турбомолекулярными, спектрометры имели трехстадийную вакуумную систему, в которой границей между последними стадиями служила дифференциальная апертура, размещенная между «коробкой» Бесселя и квадрупольным предфильтром.

Заметим, что обе оптики (рис. 3 и 4) имели по две точки электростатического фокусирования – на выходе из линз Айнцеля и Бесселя; они единственные среди коммерческих спектрометров обеспечивали работу как с положительными, так и с отрицательными ионами (после соответствующего изменения величины и полярности потенциалов на линзах, выходном дефлекторе и детекторе [6-11]); вторая из них – единственная, имеющая два фотостопа.

7.2.2. Оптика спектрометров VG PlasmaQuad

Входная ионная оптика хронологически второго серийного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой VG PlasmaQuad производства (VG Elemental, Англия, 1983 г.) [1, 21, 27, 33, 37, 40, 41, 50, 53, 56, 58, 66-69, 71-75, 87, 98-102, 104, 131, 132], снабженного трехстадийной вакуумной системой, имела аналогичную симметрию и тоже две точки фокусирования, но по устройству существенно отличалась (см. рис. 5).

Как видно из данного рисунка, оптика состояла из двух линзовых групп, разделенных перегородкой-апертурой 7. Входная группа состояла из последовательно расположенных за интерфейсом следующих компонентов: двух просторных цилиндров (экстрактор 2 и коллектор 3), соединенного с коллектором небольшого (диаметром

4 мм) фотостопа 4, диска с осевым отверстием 5 и цилиндра 6 с меньшими (по сравнению с экстрактором и коллектором) просветами. Последние линзы (5 и 6) входной группы сжимали ионный пучок в тонкий луч, проходящий через отверстие дифференциальной апертуры 7. Расположенная за апертурой 7 вторая группа из трех последовательных цилиндров 8 транспортировала и фокусировала ионы в осевое отверстие фронтальной выходной апертуры 9, установленной на входе в масс-анализатор. Находящийся за ней короткий квадрупольный предфильтр 10, питаемый только переменным напряжением, защищал ионный луч от осевого дефокусирования при входе в квадруполь. Апертура 7 разделила внутреннюю полость спектрометра на два последовательных отсека, откачиваемых, соответственно, до 1×10^{-2} и 3×10^{-4} Па. Наибольший отрицательный потенциал имела экстракционная линза 2 (от -100 до -300 В). Потенциалы остальных линз численно были намного меньше и могли иметь как отрицательную, так и положительную полярность. Небольшое электросмещение со стержней квадруполя обеспечивало удаление избытка кинетической энергии ионов, поступающих из оптики в анализатор [69]. Для управления величиной потенциалов ионных линз, предфильтра и квадруполя было предусмотрено двенадцать потенциометров. Однако на практике из них использовали не более половины. Эмпирическую оптимизацию этой оптики осуществляли отдельно для каждой влияющей линзы вращением потенциометров с контролем по величине аналитических и мешающих сигналов, создаваемых атомными ионами элементов разных масс. Эта процедура оказалась достаточно простой и быстрой, но не гарантирующей наилучший результат, особенно при анализе сложных образцов. Поэтому для реализации максимальных возможностей данной оптики была рекомендована симплексная множественная оптимизация, выполнение которой оказалось очень медленным. Например, при оптимизации определения примесей в уране для

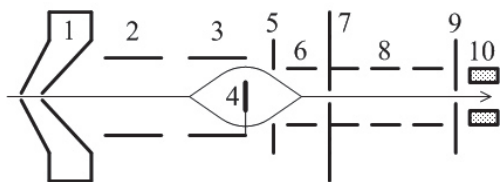


Рис. 5. Схема ионной оптики ИСП-МС спектрометра VG PlasmaQuad [27, 33, 37, 73, 75]: 1 – интерфейс с внутренним разрежением ($1.2-2.2 \cdot 10^2$ Па), 2 – ионный экстрактор, 3 – коллектор, 4 – фотостоп, 5 – шайбовидная линза, 6 – цилиндр с уменьшенным просветом, 7 – дифференциальная апертура с осевым отверстием диаметром 2 мм, 8 – группа трех полых цилиндров, 9 – выходная апертура, 10 – квадрупольный предварительный фильтр

минимизации матричного влияния было затрачено 3 часа с количеством итераций 41 для четырех наиболее влияющих линз [27].

До 1996 г. было выпущено 3 основных и несколько промежуточных моделей VG PlasmaQuad. Их оптика, судя по рисункам из соответствующих публикаций, отличалась только расположением дифференциальной апертуры, меняющим количество линз по ее разные стороны. Известны две попытки модернизации данной оптики для увеличения эффективности переноса ионов в анализатор: замена цилиндрического экстрактора коническим, направленным острием внутрь скиммера (1990 г. [81]) и дополнение фотостопа укрепленным на его оси стальным электроизолированным стержнем (длиной 22 мм и диаметром 2 мм, 1994 г. [74]). Приложение разнополярных потенциалов к стержню (-10 В) и фотостопу (от +1.3 до +3.6 В) позволило снизить потенциал экстрактора, улучшило фокусирование ионов, стабильность сигналов, пределы обнаружения и ослабило фон. Однако положительный эффект обеих «новинок» был недостаточен для их серийного внедрения. В последних моделях VG PlasmaQuad, обозначенных буквой S, внедрились 2-3-кратное повышение форвакуума в интерфейсе (до 80-62 Па), обеспечивающее рост интенсивности измеряемых сигналов и улучшение пределов обнаружения, преимущественно тяжелых элементов [75, 133]. Вероятнее всего это связано с возросшим извлечением экстрагируемой плазмы от аргона.

В других экспериментах оптика VG PlasmaQuad нашла применение для исследования гелиевой индуктивно связанной плазмы [134] и создания масс-спектрометров с ионной ловушкой [39, 104, 135-137].

7.3. Оптика последующих экспериментальных и серийных ИСП-МС спектрометров

Описание оптики нижеследующих спектрометров приведено в ряде случаев очень кратко, что связано с недостаточной информативностью соответствующих доступных публикаций.

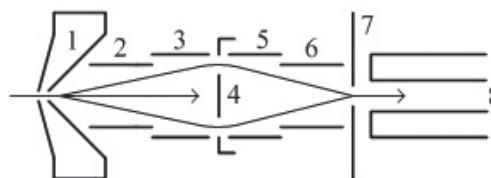


Рис. 6. Схема ионной оптики советского экспериментального ИСП-МС спектрометра [107-109]: 1 – интерфейс (внутр. форвакуум $\sim 2 \cdot 10^2$ Па); 2, 3, 5, 6 – цилиндрические линзы; 4 – фотостоп; 7 – дифференциальная апертура; 8 – квадрупольный анализатор

7.3.1. Оптика спектрометра ИАП АН СССР

В СССР экспериментальный макет ИСП-МС спектрометра (Институт аналитического приборостроения АН СССР) с трехстадийной вакуумной системой был создан в 1986-89 гг. [107-109]. Его осесимметричная оптика (см. рис. 6) была несколько проще предыдущих и работала в вакууме $3 \cdot 10^{-2}$ Па, вырастающим после апертуры 7 до $5 \cdot 10^{-4}$ Па.

Откачку этих отсеков обеспечивали диффузионные паромасляные насосы производительностью 700 л/с. Краткие сведения о достигнутых пределах обнаружения и возможной области применения приведены в [107, 109].

7.3.2. Оптика спектрометра Индианского университета

Экспериментальный ИСП-МС спектрометр с трехстадийным вакуумированием, созданный в университете штата Индиана (США) в 1986 г., является единственным среди квадрупольных аналогов, обладающим вертикальным расположением главного ионного тракта, включая осесимметричную оптику (см. рис. 7) с прямолинейной осью и двумя точками фокусирования [12, 20, 28, 57, 63, 124, 138].

Авторы прибора назвали линзу 2 оптической, а линзу 3 – экстрактором, что не вполне соответствует физике их работы. Типичные отрицательные потенциалы линз таковы, В: линза 2 – (-750), линза 3 от -45 до -57, линза 5 – (-21), линза 6 – (-154), линза 8 – (-33) [20, 138]. Достижимые в приборе разрежения составляли, Па: в интерфейсе $(1.33-3) \cdot 10^2$ в оптике $(1.3-2.9) \cdot 10^{-1}$, в отсеке квадрупольного и детектора $(0.5-1.3) \cdot 10^{-3}$. Спектрометр обеспечил выполнение очень важных фундаментальных исследований, посвященных процессам в интерфейсе и ионной оптике.

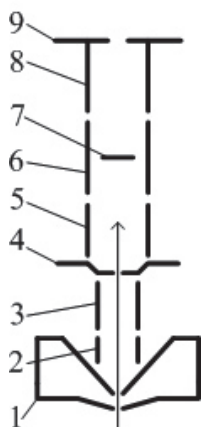


Рис. 7. Схема вертикальной ионной оптики экспериментального ИСП-МС спектрометра Индианского университета [12, 20, 28, 57, 63, 138]: 1 – интерфейс; 2 – ионный экстрактор; 3 – фокусирующая цилиндрическая линза; 4 – дифференциальная апертура; 5, 6, 8 – цилиндрические линзы; 7 – фотостоп; 9 – выходная апертура

7.3.3. Оптика Дортмундского спектрометра

Необычная двухфокусная оптика горизонтальной ориентации с двумя коническими линзами, первая из которых расположена внутри скиммера, а вторая – внутри конической апертуры, (см. рис. 8) была использована в Германии (Институт спектроскопии и прикладной спектроскопии, Дортмунд) для создания в 1986-87 гг. своего исследовательского ИСП-МС спектрометра с трехстадийным вакуумированием [106].

Достижимые в нем величины разрежения составляли, Па: в интерфейсе $2 \cdot 10^2$, в оптике $2 \cdot 10^{-1}$, в последнем отсеке $2 \cdot 10^{-3}$. К сожалению, описания особенностей работы этой интересной оптики в литературе не найдено.

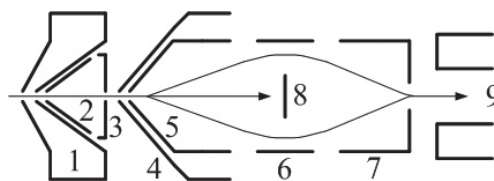


Рис. 8. Схема ионной оптики экспериментального германского ИСП-МС спектрометра [106]: 1 – интерфейс; 2 – конический ионный экстрактор; 3 – дисковая апертура; 4 – коническая дифференциальная апертура; 5 – коническая линза; 6 – цилиндрическая линза; 7 – цилиндрическая линза с выходной апертурой; 8 – фотостоп; 9 – квадрупольный анализатор

7.3.4. Оптика французского спектрометра

Серийный ИСП-МС спектрометр Plasmass (Delsi-Nermag, Франция, 1989 г.) отличался простой входной оптикой, отсутствием фотостопа и комбинированным аналоговым детектором Coniphot [113-116]. Его входная оптика (см. рис. 9) состояла из экстрактора 1, квадрупольного ионопровода 2 и дифференциальной апертуры 3.

Трехстадийная вакуумная система обеспечивала следующие разрежения, Па: в интерфейсе – $1.3 \cdot 10^2$, во входной оптике – $3 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-3}$, в анализаторе – $1.3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$. Напряжение сме-

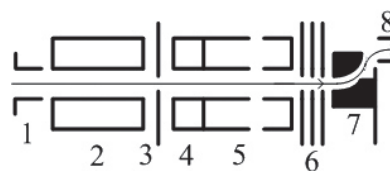


Рис. 9. Схема оптики французского ИСП-МС спектрометра Plasmass [114, 115]: 1 – цилиндрический экстрактор, 2 – квадрупольный ионопровод длиной 12 см, 3 – дифференциальная апертура, 4 – квадрупольный предфильтр, 5 – квадрупольный анализатор длиной 35 см, 6 – выходные фокусирующие линзы, 7 – дефлектор, 8 – выход к детектору

щения на квадрупольном ионопроводе состав- ляло от -35 до -130 В

Детектор Coniphot состоял из следующих компонентов [114]:

- конверсионного динода, служащего мишенью для вылетающих из анализатора ионов и преоб- разователем их энергии в электронный ток;
- микроканальной пластинки, усиливающей вы- шеназванный электронный ток;
- сцинтиллятора, преобразующего действие по- лучаемых из пластинки электронов в световое излучение;
- световода, передающего это излучение фото- электронному умножителю.

Входная оптика Plasmass в период его соз- дания была наиболее простой, т.к. имела все- го три компонента. Однако сам квадрупольный ионопровод состоял из 4 стержней (не считая крепежных деталей) и был довольно длинным. Отсутствие фотостопа во входной оптике указы- вает на меньшую светочувствительность Coni- phot по сравнению с другими типами детекторов.

7.3.5. Оптика первых спектрометров Seiko

В 1987 г. в Японии у разных производителе- лей стартовало серийное производство трех разных моделей квадрупольных ИСП-МС спек- трометров [4, 100, 139, 140]. Судя по опублико- ванным схемам и наличию фотостопа, оптика одного из них, SPQ6100 [23, 103] производства Seiko Instrum. Inc., была прямолинейной и осе- симметричной (см. рис. 10). Трехстадийное ва- куумирование этого прибора обеспечивало следующие значения разрежения, Па: в интер- фейсе - $2.1 \cdot 10^2$, в оптике - $5.3 \cdot 10^{-3}$, в отсеке ква- друполья и детектора - $1.3 \cdot 10^{-4}$.

К сожалению, в указанных публикаци- ях описания особенности работы этой оптики нет. Дефлектор 9 предположительно являет- ся квадрупольной линзой [44], увеличивающей точность фокусирования ионного потока, вы- выводимого в квадрупольный анализатор. Эта оптическая система входила также в состав последующих моделей Seiko SPQ6100S [141] и SPQ6500 [142-145]. Краткие сведения об ее оп- тимизации имеются в [23, 146, 147].

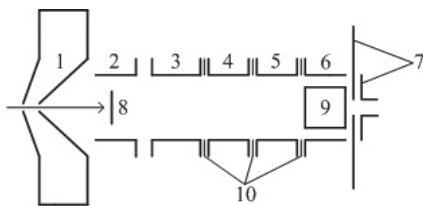


Рис. 10. Схема ионной оптики серийного ИСП-МС спектрометра SPQ6100A [23]: 1 – интерфейс; 2-6 – цилиндрические линзы; 7 – выходные апер- турные компоненты; 8 – фотостоп; 9 – X-Y деф- лектор; 10 – шайбовидные компоненты

7.3.6. Оптика спектрометра Нагойского университета

Одновременно создавали исследова- тельские аппараты и с другими оптическими системами. В их числе показана схема ионной оптики (см. рис. 11) экспериментального ИСП-МС спектрометра, разработанного в Нагойском университете (Япония) в 1987 г. [22, 78, 105]. Трехстадийная система откачки этого прибора обеспечивала следующие показатели разреже- ния, Па: в интерфейсе - $1.3 \cdot 10^2$, в оптике - $\sim 4 \cdot 10^{-2}$, в последнем отсеке - $\sim 6,7 \cdot 10^{-4}$.

Авторы этого спектрометра исследовали роль глубины плазмоотбора, мощности ИСП разряда, матричных помех, диаметра фотосто- па (от 2 до 7 мм), линзовых потенциалов (от 0 до -200 В), а также их влияние на ионные траекто- рии. В работе [105] рассмотрен также вариант с миниатюрным цилиндрическим экстрактором, размещенным внутри скиммера.

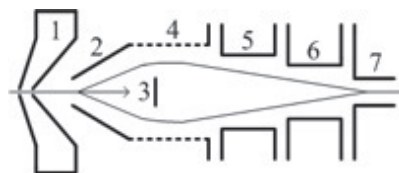


Рис. 11. Схема оптики экспериментального ИСП-МС спектрометра Нагойского универси- та 1987 г. [22, 78]: 1 – интерфейс, 2 – конический ионный экстрактор, 3 – фотостоп, 4 – сетчатая цилиндрическая часть экстрактора, 5 и 6 – ци- лindricalеские линзы с уменьшающимися вну- тренними диаметрами, 7 – дифференциальная апертура

7.3.7. Оптика спектрометра Hitachi

Ионная оптика спектрометра, запатенто- ванного в 1992 г. японской фирмой Hitachi [79], представлена на рис. 12. В описании патента нет таких привычных терминов, как интерфейс

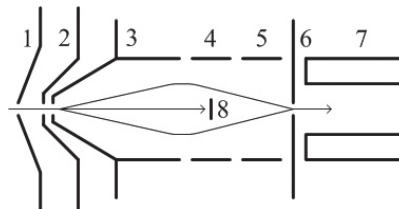


Рис. 12. Схема ионной оптики из патента Hitachi [79]: 1 – сэмплер (диаметр входного канала 0.3-1.0 мм), 2 – экстрактор (диаметр входного канала 0.5-1.0 мм), 3 – ионный ускоритель с ко- ническим входом (диаметр канала 0.4-1.0 мм) и цилиндрическим выходом, 4 и 5 – цилиндриче- ские линзы, 6 – дифференциальная апертура, 7 – квадрупольный анализатор, 8 – фотостоп (диаметром от 1 до 10 мм)

и скиммер. Однако, поскольку там указано, что входные конуса 1 и 2 заземлены, их совокупность, по-видимому, можно рассматривать как интерфейс, отличающийся от обычных переменным разрежением от 1.3 до $1.3 \cdot 10^2$ Па.

Тогда, согласно привычной терминологии, линзу 2 следовало бы называть скиммером, а линзу 3 – экстрактором. Указанное авторами разрежение в оптике, анализаторе и детекторе составляет от $1.3 \cdot 10^{-2}$ до $1.3 \cdot 10^{-4}$ Па. Обращает на себя внимание приближение фотостопа к анализатору. Авторы утверждают о повышенной ионной пропускаемости данной оптики, однако не приводят экспериментальных доказательств.

7.3.8. Оптика корейского спектрометра

Оптика корейского экспериментального ИСП-МС спектрометра [76] (см. рис. 13), созданного в 1990 г. в Исследовательском институте стандартов (Тaejon), является более сложной, имеющей три точки электростатического фокусирования.

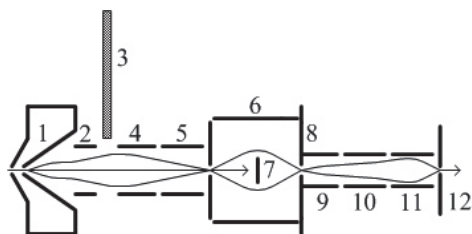


Рис. 13. Схема ионной оптики экспериментального корейского ИСП-МС спектрометра [76]: 1 – интерфейс, 2 – экстрактор (-200 В), 3 – вакуумная задвижка, 4 и 5 – цилиндрические фокусирующие линзы, 6 – «коробка» Бесселя, 7 – фотостоп, 8 – выходная стенка линзы 6 с осевым отверстием диаметром 4 мм, выполняющая роль дифференциальной апертуры, 9-11 – цилиндры линзы Айнцеля, 12 – выходная апертура

Достижимое разрежение составляло, Па: в интерфейсе – $2.1 \cdot 10^2$, а в линзе Айнцеля и камере квадруполя – $1.1 \cdot 10^{-3}$. Испытания показали, что возможности прибора оказались примерно такими же, как у коммерческих спектрометров того времени, но немного уступали по уровню двухзарядных и оксидных ионов.

7.3.9. Оптика спектрометров Spectromass

Оптика, разработанная в Германии (Spectro Analyt. Instr.) для серийных ИСП-МС спектрометров Spectromass-ICP (1993 г.) и Spectromass 2000 (1996 г.) [77, 130, 148-150] с трехстадийным вакуумированием и имеющая две точки фокусирования, представлена на рис. 14.

Эта оптика состояла из двух частей: узкого цилиндрического экстрактора 2 (внутренний диа-

метр 7 мм, длина 20 мм), расположенного внутри полости скиммера интерфейса, и отодвинутой от него сборки 5 из трех последовательно расположенных цилиндров (их внутренний диаметр 19 мм), снабженной центральным фотостопом 6 (диаметр 5 мм). Эту сборку жестко закрепляли на входной стороне квадруполя масс-анализатора 8. С торцевых сторон сборка 5 имела две фокусирующие апертуры: входную 4 (дифференциальную) – диаметром 2 мм и выходную 7 – диаметром 1 мм. Входная апертура 4 отделяла вакуумную зону ионного экстрактора от вакуумной зоны остальных ионных линз, квадруполя и детектора. Рабочие значения вакуума в этих зонах были, соответственно, $5 \cdot 10^{-2}$ и $(1 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-4})$ Па. Штатные диапазоны регулирования отрицательных потенциалов схемы на ионных линзах находились в пределах (В): экстрактор – от -610 до -100; первый и последний цилиндры сборки 5 – от -400 до 0; ее промежуточный цилиндр, соединенный с фотостопом, – от -64 до 0; выходная апертура – от -255 до 0.

Располагая экстрактор со значительным отрицательным (например, -480 В) потенциалом внутри полости скиммера с минимальным зазором между ними, разработчики ионной оптики преследовали две цели: восполнения обычного недостатка кинетической энергии легких ионов и уменьшения потерь аналитов в условиях вакуумного расширения и действия пространственного заряда. Реальность осуществления второй цели подтверждена экспериментально в работе [84].

К недостаткам этой оптики можно отнести [77]:

- необходимость выключения вакуумных насосов и трудоемкость получения доступа к линзам;
- сложность монтажа экстрактора и выходной апертуры из-за миниатюрности хрупких керамических изоляторов;
- незащищенность хрупких изоляторов экстрактора от разрушения из-за их опасной близости к задвижке вакуумного шлюза;
- зависимость эффективности работы от степени загрязненности линз, типа анализируемого аэрозоля (влажный или сухой), мощности ИСП, вынуждающая делать перенастройку потенциалов линз.

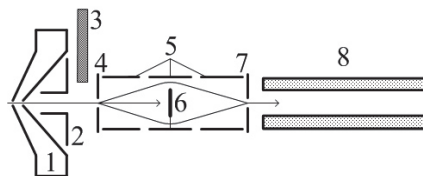


Рис. 14. Схема ионной оптики ИСП-МС спектрометра Spectromass 2000 [148, 149]: 1 – интерфейс с внутренним разрежением $1.8 \cdot 10^2$ Па, 2 – ионный экстрактор, 3 – вакуумная задвижка, 4 – дифференциальная апертура, 5 – сборка трех полых цилиндров, 6 – фотостоп, 7 – выходная апертура, 8 – квадруполюсный масс-анализатор

Краткое сравнение свойств оптик квадрупольных ИСП-МС спектрометров Spectromass 2000, ELAN и HP4500 приведено в работах [130, 148, 150].

7.3.10. Оптика спектрометров Ultramass

В это же время для спектрометров Ultramass (Varian, Австралия) моделей 1 и 700 [151], снабженных трехстадийной вакуумной системой, производили похожую ионно-оптическую систему, отличающуюся добавлением конической линзы между экстрактором и последующими цилиндрическими линзами (см. рис. 15).

Разрежение в оптике составляет $1.3 \cdot 10^{-2}$, а в отсеке анализатора с детектором – $6.7 \cdot 10^{-4}$ Па. Как и в предыдущем случае, внутри скиммера интерфейса расположен небольшой цилиндрический экстрактор 2. За ним после шлюзового промежутка установлена сборка (состоящая из конической линзы 4, трех последующих цилиндрических линз 5-7, центрального фотостопа 9 и выходной дифференциальной апертуры 8), состыкованная с квадрупольным предфильтром 10. При пневматическом введении растворов в плазму характерными значениями потенциалов главных линз являются, В: цилиндрический экстрактор 2 - от -200 до -600, коническая линза 4 - от -200 до -400, линза 5 - от -5 до -18, линза 6 - от 0 до 2, линза 7 - от -25 до -50, фотостоп - от -10 до -25. Судя по соизмеримой величине используемых отрицательных потенциалов, экстрактор 2 и коническая линза 4 выполняют однотипную работу: экстракция и ускорение ионов. Краткое сопоставление оптик спектрометров Ultramass и ELAN имеется в [151].

Общими недостатками большинства перечисленных выше ионно-оптических систем являются:

- сложность конструкции и обслуживания;
- уязвимость линз к загрязнению, периодическая необходимость их очистки;
- эмпирический и трудоемкий способ оптимизации оптики.

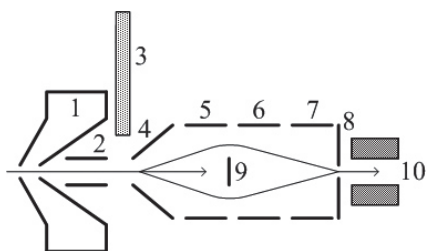


Рис. 15. Схема ионной оптики спектрометров Ultramass: 1 – интерфейс с внутренним разрежением $1.3 \cdot 10^2$ Па, 2 – цилиндрический ионный экстрактор, 3 – вакуумная задвижка, 4 – коническая линза, 5-7 – сборка из трех цилиндрических линз, 8 – дифференциальная апертура, 9 – фотостоп, 10 – квадрупольный предфильтр

7.4. Малолинзовая оптика последних моделей спектрометров ELAN

Одним из наиболее ярких достижений инновационного соревнования производителей ИСП-МС спектрометров можно считать создание и серийное внедрение специалистами фирмы Perkin-Elmer-SCIEX в 1994 г. [62, 152] нового варианта прямолинейной осесимметричной входной ионной оптики, отличающейся высокой эффективностью работы, предельно малым количеством составных частей и самым коротким ионным трактом. В этой оптике (см. рис. 16), использованной в спектрометрах ELAN 6000-9000, остались только три детали, расположенные за скиммером интерфейса 1 и прилегающей к нему задвижкой вакуумного шлюза в следующем порядке: фотостоп 2, полая цилиндрическая линза 3 и выходная дифференциальная апертура 4 с узким осевым отверстием. Последняя служит не только для выведения сфокусированного ионного луча в центр предфильтра 5, но и для разделения вакуумных зон ионной оптики (0.1 Па) и анализатора ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Па). Единственной активной деталью, способной изменять свойства проходящего через нее ионного тока за счет изменения прилагаемого потенциала, является цилиндрическая линза 3, внутренняя поверхность которой снабжена резьбовым рельефом. Фотостоп 2 и апертура 4 являются пассивными компонентами, т.к. их рабочие потенциалы при работе постоянны. Первый из них заземлен всегда, а второй - только в первых сериях спектрометра [62]. Позже (в спектрометре ELAN 9000) нулевой потенциал апертуры 4 заменили отрицательным, величиной -15 В [153].

Это достижение явилось итогом разработки новой концепции управления движением потока частиц, поступающих в ионную оптику из интерфейса, а также соответствующих конструктивных и программных средств ее реализации. Концепция основана на обеспечении главенствования в оптике газодинамических условий для переноса и фокусирования экс-

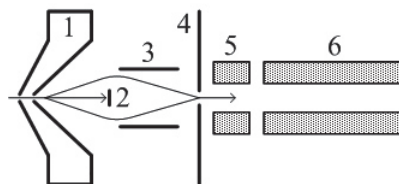


Рис. 16. Схема ионной оптики спектрометров ELAN 6000-9000 [62, 149, 150]: 1 – интерфейс с внутренним разрежением $(4-5) \cdot 10^2$ Па, 2 – заземленный фотостоп, 3 – цилиндрическая линза (длина ~ 28 мм, диаметры, мм: наружный ~ 25 , внутренний ~ 23), 4 – дифференциальная апертура, 5 – квадрупольный предфильтр (питаемый только ВЧ напряжением), 6 – квадрупольный масс-анализатор

трагированных частиц с минимальным электростатическим участием, обеспечивающим оптимальные условия для ионов всех элементов индивидуально и автоматически с помощью программного управления.

На практике это достигнуто беспрецедентным сокращением числа линз и длины оптической системы, оптимальным выбором типа, формы, размеров и расположения компонентов, входного и выходного падений давления на ее границах, а также созданием соответствующей программы. Ионный тракт новой оптики получился наиболее коротким, т.к. составлен из минимума слагаемых: полостей скиммера и цилиндрической линзы, отверстия дифференциальной апертуры и прилегающих промежутков.

Освобождение экстрагированной плазмы от большинства электронов (разделение зарядов) начинается в полости скиммера (вследствие вакуумного расширения потока) и завершается на входе в цилиндрическую линзу. Положительный потенциал последней обеспечивает надлежащее выходное электростатическое фокусирование поступающих в него позитивно заряженных ионов. Дополнительное фокусирование и перенос этих (сжатых на оси в тонкий луч) ионов в квадрупольный предфильтр через узкое отверстие дифференциальной апертуры в спектрометрах ELAN 6000 и 6100 происходил за счет создаваемого на ней падения давления величиной около двух порядков [153]. Отрицательный потенциал апертуры, примененный в ELAN 9000, повысил эффективность данного процесса, благодаря увеличению требуемой для этого энергии, что особенно нужно для ионов малых масс.

Благодаря расположению вблизи скиммера, малому диаметру (5 мм) и оптимизированной геометрии, фотостоп практически не мешает газодинамике и разделению зарядов двигающихся частиц, а также почти не вызывает потерь ионов, направляемых внутрь просторной цилиндрической линзы. Несмотря на свою миниатюрность, он эффективно препятствует проникновению в эту линзу и далее светового излучения плазмы и электронейтральных частиц. Местонахождение фотостопа обеспечивает минимальное влияние накапливающихся на нем отложений и других факторов на величину и стабильность ионного потока. Физическое заземление фотостопа и конусов интерфейса, а также виртуальное заземление индуктора, питающего разряд ИСП [1, 47, 86, 87, 90, 154, 155], использованные в данном случае, препятствуют образованию между квазинейтральной плазмой и названными деталями вторичного разряда, способного увеличивать кинетическую энергию экстрагированных ионов. Благодаря этому, а также адиабатичности (изоэнтропийно-

сти) условий сверхзвуковой экстракции плазмы с помощью интерфейса, величина кинетической энергии ионов, поступающих в полость цилиндрической линзы, близка к той, какую они имели в исходной плазме.

Важнейшей отличительной особенностью данной оптической системы является обеспечение наилучших условий пропускания через себя ионов только того элемента (изотопа), который подлежит регистрации масс-спектрометром в любой текущий момент времени. Эти условия достигаются высокоточным финишным осевым фокусированием данных ионов с помощью приложения к цилиндрической линзе соответствующего оптимизированного положительного электропотенциала, отличающегося для ионов разных элементов. Численно этот потенциал и кинетическая энергия для каждого отдельного сорта ионов очень близки. Существующая пропорциональная линейная зависимость кинетической энергии ионов от их массы (см. раздел 3) сохраняется также и для управляющего потенциала цилиндрической линзы, следовательно, легкие ионы нуждаются в меньших величинах этого потенциала, чем тяжелые. Любое допустимое оптимизированное значение потенциала обеспечивает узкую полосу пропускания через эту линзу только для ионов соответствующей (адекватной) кинетической энергии и массы, при этом ионы других масс обречены на пониженную пропускательность вследствие их дефокусирования, усиливающегося по мере роста разницы сравниваемых ионных масс и их оптимизированных потенциалов. Ионы любых элементов, подлежащих индивидуально или групповому анализу на масс-спектрометре, «получают» свои оптимизированные линзовые потенциалы индивидуально в заданное время, согласно программе оператора. При этом цилиндрическая линза вместе с дифференциальной апертурой выполняют роль фильтра масс и энергий с очень узкой полосой пропускания. Последнее способствует наилучшей реализации разрешающей способности квадрупольного анализатора. Разумеется, совместная работа линзы и квадрупольного анализатора тщательно согласована по времени и пропускаемым массам (с помощью регрессионной линейной зависимости «масса иона - потенциал линзы» с угловым коэффициентом) и автоматизирована.

Дополнительными достоинствами данной оптики являются:

- ослабление влияния матрицы и пространственного заряда, а также спектральных наложений за счет уменьшения плотности мешающих ионов на оси оптики вследствие их дефокусирования;

- отсутствие резких вариаций скорости движения ионов (ускорение-торможение), свойственных многолинзовым оптическим системам;
- простота сборки, доступность и удобство для очистки линз;
- меньшие материалоемкость и себестоимость изготовления по сравнению с многолинзовыми системами.

В следующих моделях ELAN, названных 6100 DRC, DRC^{Plus}, DRC II и DRC-e, появилась динамическая реакционная ячейка DRC, размещенная соосно между ионной оптикой и квадрупольным анализатором, предназначенная для устранения спектральных наложений.

Совокупность перечисленных достоинств данной малолинзовой ионной оптики вместе с другими инновациями фирмы Perkin-Elmer-SCIEX обеспечили приборам ELAN 6000-9000 и их DRC-аналогам, высокие аналитические характеристики и устойчивый рыночный спрос, сохраняющийся на последние модели до настоящего времени. Более того, фирма Perkin-Elmer-SCIEX оказалась единственным сегодня производителем серийных ИСП-МС спектрометров с осесимметричной входной оптикой и прямолинейной осью.

Оставшимся недостатком этой оптики (как и рассмотренных выше) является необходимость ее периодической чистки вследствие постепенного загрязнения. Кроме того, недавно появилась информация о повышенном уровне аргидов ряда элементов в масс-спектрах ELAN 6100 DRC (при повышенной до 1.5 кВт мощности ИСП и разрежении 0.05 Па после скиммера) по сравнению с конкурирующими приборами Agilent 7500cs, 7500se, 7700s, 7700x и Thermo X Series при введении проб в ИСП с помощью лазерной абляции [156]. Это объясняют увеличенной величиной пространства между выходным отверстием скиммера и первой ионной линзой в ELAN 6100 DRC, сокращающей количество аргидоразрушающих соударений между экстрагированными частицами. Попутно авторы сообщают об отсутствии корреляции между наблюдаемым уровнем аргидных и оксидных ионов, а также о том, что образование аргидов происходит внутри интерфейса.

8. Инновационные поиски и результаты

Создание разных вариантов обсуждаемой ионной оптики ИСП-МС спектрометров временами сопровождалось поисками новых областей ее применения и сопряженных с ней средств помехоподавления, а также сопутствующими исследованиями.

В частности, показана пригодность оптик ELAN 250-5000 [6-11, 90], а также вертикально-го спектрометра Индианского университета [12,

20, 28, 57, 63, 138] для регистрации отрицательных ионов галогенов, а также для использования вместе с тлеющим разрядом вместо ИСП [157]. Востребованной оказалась оптика VG PlasmaQuad для исследования особенностей применения гелий-аргоновой [21] и гелиевой [99, 100, 134] индуктивно связанных плазм, а также гелиевой и азотной [158-160] микроволновых плазм. Эта же оптика подошла для создания ИСП-МС спектрометра с ионной ловушкой вместо квадрупольного анализатора (или в сочетании с последним) [56, 104, 135-138, 161]. Оптику SPQ6100S использовали при работе с аргоновой ИСП, подпитываемой водородом [141]. Оптика Plasmass пригодилась для исследования особенностей гелиевой ИСП [115, 162-164].

Рассматривали разные варианты способов и устройств улучшения качества анализируемого ионного потока за счет ослабления сопутствующих помех, отличающиеся принципом действия и местом расположения (начало или середина ионного тракта).

Для ослабления проблем, вызываемых дуговым разрядом между ИСП и интерфейсом, возникающим вследствие отсутствия или плохого заземления индуктора, а также асимметрии факела разряда («загрязнение» спектра ионизированными продуктами электроэрозии интерфейса, повышение концентрации ультрафиолетовых фотонов, двухзарядных и высокоэнергетичных ионов), в 1986 г. предложено выравнивание дугообразующих потенциалов путем подведения к электроизолированным сэмплеру и скиммеру (вместе или отдельно, с возможностью регулирования фазы и амплитуды) соответствующего противофазного (относительно ИСП) высокочастотного напряжения [86, 165]. С похожими целями в 1992 г. испытывали совместное или раздельное приложение к электроизолированным конусам интерфейса плавающих или смещаемых положительных потенциалов постоянного тока (10-50 В) [17, 56, 166]. Это помогло несколько ослабить эффект дискриминации масс, увеличить диапазон прямолинейности концентрационного градуирования спектрометра и интенсивность ионов Co, Rh и Ho.

В 1992-2001 г. исследовали возможность ослабления мешающего влияния положительного пространственного заряда, возникающего внутри скиммера, путем нейтрализации его электронами [18, 19]. При этом источником электронов служила разогретая вольфрамовая нить, установленная поперек цилиндрического ионного экстрактора в его входной части. В результате достигнуто ослабление депрессирующего матричного влияния и эффекта дискриминации масс (особенно для легких элементов), возросла ионная пропускаемость оптики.

Однако ослабления интенсивности мешающих оксидных и двухзарядных ионов не наблюдали.

В качестве перспективного средства устранения спектральных помех рассматривали введение небольшого количества посторонних газов в ионный поток,двигающийся к масс-анализатору. Возможность реализации этой идеи доказана в 1989 г. в ходе испытаний экспериментального ИСП-МС спектрометра, содержащего квадрупольную газонаполняемую ячейку, установленную между ионной оптикой и масс-анализатором [56, 167, 168]. В качестве реакционных газов использовали ксенон, метан и этан. Удалось избавиться от наложения AgO^+ на Fe^+ (с помощью Xe) и от Ar^{2+} на Se^+ (с помощью CH_4).

Через 10 лет было создано более совершенное устройство подобного типа, названное динамической реакционной ячейкой [168-173], встроенное в состав новых ИСП-МС спектрометров ELAN, названных 6100 DRC (1999 г.), DRC^{Plus} (2001 г.), DRC II (2002 г.) и DRC-e (2003 г.).

Заключение

Рассмотрены основные схемы, особенности устройства и работы входной осесимметричной ионной оптики с прямолинейной осью экспериментальных и серийных квадрупольных ИСП-МС спектрометров, известные с даты появления первого варианта (1977 г.) по настоящее время. Обращено внимание на тесную функциональную взаимосвязь оптики с остальными системами спектрометров. Выяснено, что эволюция оптики привела к ее максимальному упрощению, а также сокращению числа конкурирующих производителей соответствующих серийных спектрометров до одного (PerkinElmerSCIEX).

Работа выполнена при поддержке гранта МНТЦ № 3923.

За информационную помощь авторы выражают благодарность профессорам: J.A. Holcombe (University of Texas, Austin, USA) и D. Beauchemin (Queen's University, Kingston, Canada), генеральному менеджеру S. Elliott (Bruker) и специалисту по ИСП-МС спектрометрии П.В. Тимофееву (ScheI Tec-PerkinElmer).

ЛИТЕРАТУРА

1. Суриков В.Т. Начало истории масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Первые экспериментальные и серийные спектрометры // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. С. 323-334.
2. Музгин В.Н., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой: состояние и перспективы // Вестн. Казах. нац. ун-та им. Аль-

- Фараби. Сер. хим. Алматы. 2003. № 3 (31). С. 234-238.
3. Суриков В.Т. Новое в техническом развитии масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (обзор) // Пробл. теор. и exper. аналит. химии. Матер. и тез. докл. III регион. научн. конф. Пермь. 2004. С. 81-85.
4. Potter D. A commercial perspective on the growth and development of the quadrupole ICP-MS market // J. Anal. At. Spectrom. 2008. V. 23. P. 690-693.
5. Douthitt C.B. Commercial development of HR-ICPMS, MC-ICPMS and HR-GDMS // J. Anal. At. Spectrom. 2008. V. 23. P. 685-689.
6. Суриков В.Т., Пупышев А.А. Масс-спектрометрия отрицательных ионов индуктивно связанной плазмы (обзор) // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. С. 3-8.
7. Pupyshov A.A., Surikov V.T. Application of negative ions in inductively coupled plasma-mass spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2004. V. 59. P. 1021-1031.
8. Douglas D.J., Rosenblatt G., Quan E.S.K., French J.B. Mass spectrometric sampling of inductively coupled plasmas: progress and recent results // ICP Inform. Newslett. 1983. V. 9. P. 444-449.
9. Fulford J.E., Quan E.S.K. Negative ions in inductively coupled plasma mass spectrometry // Appl. Spectrosc. 1988. V. 42. P. 425-428.
10. Chtaim M., Schmit J.-P. Negative-ion mode in inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1988. V. 3. P. 315-318.
11. Chisum M.E. Application of negative ion analyses on the Elan 250 ICP-MS // Atom. Spectrosc. 1991. V. 12. P. 155-159.
12. Wilson D.A., Vickers G.H., Hieftje G.M. Analytical characteristics of an inductively coupled plasma-mass spectrometer // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. V. 42. P. 29-38.
13. Пупышев А.А., Сермягин Б.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 132 с.
14. Сермягин Б.А., Пупышев А.А. Некоторые вопросы оценки погрешностей масс-спектрометрических измерений изотопного состава элементов // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. С. 163-184.
15. Суриков В.Т., Поляков Е.В., Обросов В.П., Сурин А.А. Оптимизация условий измерения изотопного отношения лития в твердых электролитах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Фундам. пробл. преобр. энергии в литиевых электрохим. системах. Матер. VIII междунар. конф. Екатеринбург: Зебра, 2004. С. 129-131.
16. Xie Q., Kerrich R. Isotope ratio measurement by hexapole ICP-MS: mass bias effect, precision and accuracy // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17. P. 69-74.

17. Hu K., Houk R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry with an electrically floating sampling interface // *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.* 1993. V. 4. P. 733-741.
18. Praphairaksit N., Houk R.S. Reduction of mass bias and matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a supplemental electron source in negative extraction lens // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. P. 4435-4440.
19. Mass-spectrometer with electron source for reducing space charge effects in sample beam. Pat. 6633114 B1 US / Houk R.S., Praphairaksit N. Filed 12.01.2001; date of pat. 14.10.2003.
20. Ross B.S., Hieftje G.M. Alternation of the ion-optic lens configuration to eliminate mass-dependent matrix-interference effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1991. V. 46. P. 1263-1273.
21. Sheppard B.S., Shen W.-L., Caruso J.A. Investigation of matrix-induced interferences in mixed-gas helium-argon inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Amer. Soc. Mass. Spectrom.* 1991. V. 2. P. 355-361.
22. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry / H. Kawaguchi [et al.] // *Anal. Sci.* 1987. V. 3. P. 305-308.
23. Kim Y.-S., Kawaguchi H., Tanaka T., Mizuike A. Non-spectral matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. V. 45. P. 333-339.
24. Effect of ion-lens tuning and flow injection on non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry / J. Wang [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 445-449.
25. Nonspectroscopic interelement interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry / G.R. Gillson [et al.] // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. P. 1472-1474.
26. Tanner S.D. Space charge in ICP-MS: calculation and implications // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V. 47. P. 809-823.
27. Evans E.H., Caruso J.A. Optimization strategies for reduction of non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V. 47. P. 1001-1012.
28. Hieftje G.M., Vickers G.H. Developments in plasma source/mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 1989. V. 216. P. 1-24.
29. Thomas R. A beginners guide to ICP-MS. Part XII – A review of interferences // *Spectroscopy.* 2020. V. 17. P. 24-31.
30. Суриков В.Т., Пупышев А.А. Введение образцов в индуктивно связанную плазму для спектрометрического анализа (обзор) // *Аналитика и контроль.* 2006. Т. 10. № 2. С. 112-125.
31. Суриков В.Т. Классификация способов введения образцов в индуктивно связанную плазму для аналитической спектрометрии // *IV регион. научн. конф. «Пробл. теор. и эксперим. аналит. химии».* Тез. докл. Пермь. 2008. С. 72.
32. Becker J.S., Dietze H.-J. Inorganic trace analysis by mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53. P. 1475-1506.
33. ICP mass spectrometry handbook / [Ed. S.M. Nelms]. Oxford: Blackwell Publ. Ltd. 2005. 486 p.
34. Thomas R. Practical guide to ICP-MS. A tutorial for beginners. 2nd edition. CRC press. 2008. 376 p.
35. Taylor H.E. Inductively coupled plasma mass spectrometry: practices and techniques. San Diego: Academ. Press. 2001. P. 294 p.
36. Inductively coupled plasma mass spectrometry / [Ed. A. Montaser]. N.Y.: Wiley&Sons. 1998. 992 p.
37. Vandecasteele C., Block C. Modern methods for trace element determination. New York: John Wiley & Son Ltd., 1997. 344 p.
38. Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry // D. Beauchemin [et al.]. Amsterdam: Elsevier, 2000. 596 p.
39. Becker J.S. Inorganic mass spectrometry. Principles and applications. Chichester: Wiley, 2007. 496 p.
40. Суриков В.Т., Пупышев А.А. Входная ионная оптика квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой и ее эволюция // *Деп. в ВИНТИ 26.10.2005. № 1368-В2005. УГТУ-УПИ – ИХТТ УрО РАН.* 59 с.
41. Суриков В.Т., Пупышев А.А. Эволюция ионной оптики квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Часть 1: системы цилиндрической симметрии с прямолинейной осью // *Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвуз. сб. научн. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. Вып. 20. С. 97-124.*
42. Суриков В.Т., Пупышев А.А. Эволюция ионной оптики квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (обзор). Часть 2: системы с изогнутой оптической осью // *Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвуз. сб. научн. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. Вып. 20. С. 125-140.*
43. Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977. 303 с.
44. Баранова Л.А., Явор С.Я. Электростатические электронные линзы. М.: Наука, 1986. 192 с.
45. Кузема А.С., Савин О.Р., Чертков И.Я. Анализирующие системы магнитных масс-спектрометров. Киев: Наукова думка, 1987. 288 с.
46. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements / R.S. Houk [et al.] // *Anal. Chem.* 1980. V. 52. P. 2283-2289.
47. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 276 с.

48. Vaughan M.A., Horlick G. Effects of sampler and skimmer orifice size on analyte and analyte oxide signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. V. 45. P. 1289-1299.
49. Lam J.W., Horlick G. Effects of sampler-skimmer separation in inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. V. 45. P. 1327-1338.
50. Apparatus and method for isotopic ratio plasma mass spectrometry. Pat. 5572024 US / Gray A.L., Liezers M., Williams J.G. Filed 1.09.1995; date of pat. 5.11.1996.
51. Douglas D.J., French J.B. Gas dynamic of the inductively coupled plasma mass spectrometry interface // *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. V. 3. P. 743-747.
52. Douglas D.J., Kerr L.A. Study of solid deposition on inductively coupled plasma mass spectrometry sampler and skimmer // *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. V. 3. P. 749-752.
53. Gray A.L., Date A.R. Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction // *Analyst.* 1983. V. 108. P. 1033-1050.
54. Gray A. Multielement trace analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) – capabilities and limitations // *Chemia Analityczna.* 1990. V. 35. P. 59-70.
55. Niu H., Houk R.S. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51. P. 779-815.
56. Niu H. Fundamental studies of the plasma extraction and ion beam formation processes in inductively coupled plasma mass spectrometry. Dis. ... PhD. Ames (Iowa, USA), 1995. 276 p.
57. Chambers D.M., Ross B.S., Hieftje G.M. Fundamental studies of the sampling process in an inductively coupled plasma mass spectrometer – III. Monitoring the ion beam // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1991. V. 46. P. 785-804.
58. Date A.R. An introduction to inductively coupled plasma source mass spectrometry // *Tr. Anal. Chem.* 1983. V. 2. P. 224-230.
59. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS. Part IV: the interface region // *Spectroscopy.* 2001. V. 16. P. 26-28, 34.
60. Houk R.S. Mass spectrometry of inductively coupled plasmas // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 97A-105A.
61. Gray A.L. The ICP as an ion source – origins, achievements and prospects // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1985. V. 40. P. 1525-1537.
62. Denoyer E.R., Jacques D., Debrach E., Tanner S.D. Determination of trace elements in uranium: practical benefits of a new ICP-MS lens system // *Atom. Spectrosc.* 1995. V. 16. P. 1-6.
63. Li G., Duan Y., Hieftje G.M. Space-charge effects and ion distribution in plasma source mass spectrometry // *J. Mass. Spectrom.* 1995. V. 30. P. 841-848.
64. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS. Part V: The ion focusing system // *Spectroscopy.* 2001. V. 16. P. 38-44.
65. Olivares J.A., Houk R.S. Ion sampling for inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 2674-2679.
66. Browner R.F., Zhu G. Sample introduction in plasma emission and mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1987. V. 2. P. 543-547.
67. Gray A.L. Mass spectrometry with an inductively coupled plasma as an ion source: the influence on ultratrace analysis of background and matrix response // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V. 41. P. 151-167.
68. Date A.R., Gray A.L. Development progress in plasma source mass spectrometry // *Analyst.* 1983. V. 108. P. 159-165.
69. Gray A.L., Williams J.G. System optimisation and effect on polyatomic, oxide and doubly charged ion response of a commercial inductively coupled plasma mass spectrometry instrument // *J. Anal. At. Spectrom.* 1987. V. 2. P. 599-606.
70. Douglas D.J., Houk R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) // *Progr. Anal. Atom. Spectrosc.* 1985. V. 8. P. 1-18.
71. Dietz F. Erfahrungen mit der ICP-Massenspektrometrie in der Wasseranalytik // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1986. V. 324. P. 222-223.
72. Hausler D. Trace element analysis of organic solutions using inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1987. V. 42. P. 63-73.
73. Carter J., Ebdon L., Evans E.H. Ion stopping experiments to determinate the origin of background ions in icp-ms // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 142-145.
74. More efficient ion transport for inductively coupled plasma mass spectrometry / T.J. Cleland [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50. P. 873-884.
75. Analytical characteristics of a high efficiency ion transmission interface (S mode) inductively coupled plasma mass spectrometer for trace element determinations in geological and environmental materials / I.B. Brenner [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54. P. 991-1013.
76. Park C.J., Lee K.W. Analytical performance evaluation of a 40.68 MHz inductively coupled plasma mass spectrometer // *J. Anal. At. Spectrom.* 1991. V. 6. P. 431-437.
77. Суриков В.Т., Поляков Е.В. Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Spectromass-2000: особенности и применение // *Аналитика и контроль.* 2003. Т. 7. С. 128-138.
78. Kawaguchi H., Tanaka T., Mizuike A. Continuum background in inductively coupled plasma mass

- spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1988. V. 43. P. 955-962.
79. Mass spectrometer using plasma ion source. Pat. 5148021 US / Okamoto Y., Shimura S., Oishi K., Koga M., Yasuda M., Lino T. Filed 20.12.1990; date of pat. 15.09.1992.
80. Plasma source mass spectrometer. Pat. 4963735 US / Okamoto Y., Komoda T., Shimura S., Murayama S., Koga M. Filed 7.11.1989; date of pat. 16.10.1990.
81. Plasma source mass spectrometer. Pat. 5051584 US / Gray A.L., Sanderson N.E., Bradshaw N. Filed 20.07.1990; date of pat. 24.09.1991.
82. High sensitive element analyzing method and apparatus of the same. Pat. 5202562 US / Koga M., Okumoto T., Kitagawa M., Tsukada M., Okamoto Y. Filed 1.07.1991; date of pat. 13.04.1993.
83. Ion introducing device for high frequency inductively coupled plasma mass spectrograph. Pat. 6203791A2 JP / Iwanaga M. Filed 7.01.1993; date of pat. 22. 07.1994.
84. Brown R., Gray D.J., Tye D. Hydride generation ICP-MS (HG-ICP-MS) for the ultra low level determination of mercury in biota // *Water, Air and Soil Pollution.* 1995. V. 80. P. 1237-1245.
85. Hu K., Clemons P.S., Houk R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry with an enlarged sampling orifice and offset ion lens. I. Ion trajectories and detector performance // *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.* 1993. V. 4. P. 16-27.
86. Douglas D.J. Some current perspectives on ICP-MS // *Canad. J. Spectrosc.* 1989. V. 34. P. 38-49.
87. Houk R.S., Thompson J.J. Inductively coupled plasma mass spectrometry // *Mass Spectrom. Reviews.* 1988. V. 7. P. 425-461.
88. Mass analyzer with reduced drift. Pat. 4746794 US / French J.B., Douglas D.J., Fulford J.E., Arrow-smith P. Filed 20.10.1986; date of pat. 24.05.1988.
89. Palmieri M.D., Fritz J.S., Thompson J.J. Separation of trace rare earths and other metals from uranium by liquid-liquid extraction with quantitation by inductively coupled plasma/mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 1986. V. 184. P. 187-196.
90. Суриков В.Т. SCIEX ELAN 250: особенности, проблемы и их решение // *Аналитика и контроль.* 2004. Т. 8. С. 292-309.
91. Horlick G., Tan S.H., Vaughan M.A., Rose C.A. The effect of plasma parameters on analyte signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1985. V. 40. P. 1555-1572.
92. Luck J., Siewers U. Progress in analytical application of an inductively coupled plasma/mass spectrometer system // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1988. V. 331. P. 129-132.
93. Lichte F.E., Meier A.L., Crock J.G. Determination of the rare-earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1987. V. 59. P. 1150-1157.
94. Lichte F.E., Meier A.L. Analysis of geological materials using inductively coupled plasma mass spectrometry // *ICP Inf. Newslett.* 1986. V. 11. P. 701-702.
95. Voellkopf U., Paul M., Denouer E.R. Analysis of solid samples by ICP-mass spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1992. V. 342. P. 917-923.
96. Sargent M., Webb K. Instrumental aspects of inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectroscopy.* 1993. V. 5. P. 21-28.
97. Sartoros C., Goltz D.M., Salin E.D. Program considerations for simplex optimization of ion lenses in ICP-MS // *Appl. Spectrosc.* 1998. V. 52. P. 643-648.
98. Zhu G., Browner R.F. Investigation of experimental parameters with quadrupole ICP/MS // *Appl. Spectrosc.* 1987. V. 41. P. 349-359.
99. Castellano T.M., Giglio J.J., Evans E.H., Caruso J.A. Evaluation of low pressure inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of gaseous samples // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 1335-1340.
100. Feasibility study of low pressure inductively coupled plasma mass spectrometry for qualitative and quantitative speciation / G. O'Connor [et al] // *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. V. 11. P. 1151-1161.
101. Shen W.-L., Vela N.P., Sheppard B.S., Caruso J.A. Evaluation of inductively coupled plasma mass spectrometry as an elemental detector for supercritical fluid chromatography // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 1491-1495.
102. Balaram V. Recent trends in the instrumental analysis of rare elements in geological and industrial materials // *Tr. Anal. Chem.* 1996. V. 15. P. 475-486.
103. Takahashi J., Hara R. Analytical features of SPQ6100 inductively coupled plasma mass spectrometer // *Anal. Sci.* 1988. V. 4. P. 331-333.
104. Koppelaar D.W., Barinaga C.J., Smith M.R. Performance of an inductively coupled plasma source ion trap mass spectrometer // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 1053-1058.
105. Kawaguchi H., Tanaka T., Nakamura T., Mizuike A. Construction of ICP/mass spectrometer and its characteristics // *Bunseki Kagaku* 1987. V. 36. P. 271-275.
106. Jakubowski N., Raeymaekers B.J., Broekaert J.A.C., Stuewer D. Study of plasma potential effects in 40 MHz inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1989. V. 44. P. 219-228.
107. Елохин В.А., Чернецкий С.М., Горьковой В.В. Масс-спектрометр для элементного и изотопного анализа с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. // *Нов. методы анал. высокочист. и техн. матер.* Новосибирск: ИНХ СО АН СССР. 1990. С. 172-180.
108. Елохин В.А., Чернецкий С.М., Чопоров Д.Я. Масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно связанной плазме: основы метода и области применения // *ЖАХ.* 1991. Т. 46. С. 1669-1674.

109. Горьковой В.В., Елохин В.А., Чернецкий С.М., Чопоров Д.Я. Макет масс-спектрометра с ионизацией в индуктивно связанной плазме для количественного элементного и изотопного анализа // ЖАХ. 1991. Т. 46. С. 420-425.
110. Vaughan M.A., Horlick G. Ion trajectories through ion optics of an inductively coupled plasma-mass spectrometer // Spectrochim. Acta. Part B. 1990. V. 45. P. 1301-1311.
111. Vaughan M.-A., Horlick G., Tan S.H. Effect of parameters on analyte signals in inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1987. V. 2. P. 765-772.
112. Crain J.S., Houk R.S., Smith F.G. Matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry: some effects of skimmer orifice diameter and ion lens voltages // Spectrochim. Acta. Part B. 1988. V. 43. P. 1355-1364.
113. Broekaert J.A.C. Instrumental column // Spectrochim. Acta. Part B. 1990. V. 201-208.
114. Argon inductively coupled plasma mass spectrometry with thermospray, ultrasonic, and pneumatic nebulization // A. Montaser [et al] / Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 2660-2665.
115. Zhang H., Nam S.-H., Cai M., Montaser A. Atmospheric-pressure helium inductively coupled plasmas for elemental mass spectrometry // Appl. Spectrosc. 1996. V. 50. P. 427-435.
116. Olney T.N., Chen W., Douglas D.J. Gas dynamics of the ICP-MS interface: impact pressure probe measurements of gas flow profiles // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 9-17.
117. Jarvis K.E., Mason P., Platzner T., Williams J.G. Critical assessment of the effects of skimmer cone geometry on spectroscopic and non-spectroscopic interference in inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrosc. 1998. V. 13. P. 689-696.
118. Ying J.-F., Douglas D.J. High-resolution inductively coupled plasma mass spectra with a quadrupole mass filter // Rapid Comm. Mass Spectrom. 1996. V. 10. P. 649-652.
119. Dahl D. SIMION for the personal computer in reflection // Int. J. Mass Spectrom. 2000. V. 200. P. 3-25.
120. Chen X., Houk R.S. Spatially resolved measurements of ion density behind the skimmer of an inductively coupled plasma mass spectrometer // Spectrochim. Acta. Part B. 1996. V. 51. P. 41-54.
121. Chen Y., Farnsworth P.B. Ion deposition experiments as a tool for the spatial distribution of analyte ions in the second vacuum stage of an inductively coupled plasma mass spectrometer // Spectrochim. Acta. Part B. 1997. P. 231-239.
122. Методы моделирования и программное обеспечение для разработки ионно-оптических систем источников ионов масс-спектрометров / А.В. Сапрыгин [и др.] // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. С. 367-379.
123. Трубицын А.А. Моделирование ионно-оптических систем для масс-спектрометров с квадрупольным фильтром масс // ЖТФ. 2003. Т. 73. С. 136-137.
124. Vickers G.H., Wilson D.A., Hieftje G.M. Spatial dependence of ion concentrations in inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1990. V. 45. P. 499-509.
125. Huang L.-Q., Jiang S.-J., Houk R.S. Scintillation-type ion detection for inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 2316-2320.
126. Date A. L., Gray A. R. Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter // Analyst. 1981. V. 106. P. 1255-1267.
127. Date A.R., Gray A.L. Progress in plasma source mass spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1983. V. 38. P. 29-37.
128. Douglas D. J., Quan E. S. K., Smith R. G. Elemental analysis with an atmospheric pressure plasma (MIP, ICP)/quadrupole mass spectrometer system // Spectrochim. Acta. Part B. 1983. V. 38. P. 39-48.
129. Schmit J.-P., Chauvette A. Simplex approach to the optimisation of the ion optics bias potentials of an inductively coupled plasma mass spectrometer // J. Anal. At. Spectrom. 1989. V. 4. P. 755-759.
130. Heumann K.G., Gallus S.M., Rädlinger G., Vogl J. Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1998. V. 13. P. 1001-1008.
131. Price Russ III G., Bazan J.M., Date A.R. Osmium isotopic ratio measurements by inductively coupled plasma source mass spectrometry // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 984-989.
132. Heitkemper D.T., Caruso J.A. Continuous hydride generation for simultaneous multielement detection with inductively coupled plasma mass spectrometry // Appl. Spectrosc. 1990. V. 44. P. 228-234.
133. Günther D., Longerich H.P., Jackson S.E. A new enhanced sensitivity quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) // Canad. J. Appl. Spectrosc. 1995. V. 40. P. 111-116.
134. Koppelaar D.W., Quinton L.E. Development and assessment of a helium inductively coupled plasma ionization source for inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1988. V. 3. P. 667-672.
135. Barinaga C.J., Eiden G.C., Alexander M.L., Koppelaar D.W. Analytical atomic spectroscopy using ion trap devices // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 487-493.
136. Eiden G.C., Barinaga C.J., Koppelaar D.W. Analytical performance of the plasma source RF quadrupole ion trap in elemental and isotopic MS // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 1129-1132.
137. Method for reduction of selected ion intensities in confined ion beams. Pat. 5767512 US / Eiden G.C.,

- Barinaga C.J., Koppenaal D.W. Filed 5.01.1996; date of pat. 16.06.1998.
138. Characterization of a 9-mm torch for inductively coupled plasma mass spectrometry / B.S. Ross [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 351-358.
139. Haraguchi H., Furuta N. Analytical atomic spectrometry in Japan over the last 25 years // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2010. V. 25. P. 1371-1377.
140. Kawaguchi H. Inductively coupled plasma mass spectrometry. A review // *Anal. Sci.* 1988. V. 4. P. 339-345.
141. Shibata N., Fudagawa N., Kubota M. Effects of hydrogen mixed with argon carrier gas in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V. 47. P. 505-516.
142. Determination of femto-gram amounts of zinc and lead in individual airborne particles by inductively coupled plasma mass spectrometry with direct air-sample introduction / T. Nomizu [et al.] // *Anal. Sci.* 1993. V. 9. P. 843-846.
143. Successive measurement of femto-gram elemental content in individual airborne particles by ICP-MS / T. Nomizu [et al.] // *Anal. Sci.* 2001. V. 17. P. i61-i64.
144. Tanaka T., Yamamoto T., Nomizu T., Kawaguchi H. Laser ablation/inductively coupled plasma mass spectrometry with aerosol density normalization // *Anal. Sci.* 1995. V. 11. P. 967-971.
145. Determination of zinc in individual airborne particles by inductively coupled plasma mass spectrometry with digital signal processing / T. Nomizu [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 592-595.
146. Kim Y.-S., Choi J.-M., Kim T.-J. Optimization of instrumental parameters and matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (I). Instrumental operating parameters // *Anal. Sci. & Technol. (Korea)*. 1991. V. 4. P. 177-183.
147. Kim Y.-S., Choi J.-M., Kim T.-J. Optimization of instrumental parameters and matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (II). Nonspectroscopic matrix effects // *Anal. Sci. & Technol. (Korea)*. 1991. V. 4. P. 185-190.
148. Wiebernat N. Einsatz der ICP-Massenspektrometrie zur Multielementbestimmung in biologischen Proben. Dis. ... D. Fachbereichs Chemie. Hamburg, 2001. 132 p.
149. Schmidt L.O. Aspects of the determination of the platinum group and arsenic by inductively coupled plasma mass spectrometry. Dis. ... PhD. University of Pretoria, 2001. 306 p.
150. Müller M. Entwicklung eines Verfahrens zur Ultraspurenbestimmung der Platingruppen-elemente in Umwelt- und geologischen Proben mit einem ICP-QMS unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse sowie geeigneter Separationstechniken. Dis. ... Dr. rer. nat. Mainz, 2001. 151 p.
151. Chen H.H. Development of flow-injection on-line precipitation-dissolution coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace elements in saline water. Dis. ... PhD. Kingston (Canada), 2001. 173 p.
152. Tanner S.D. Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled 'cold' plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 905-921.
153. ELAN 9000. Service manual. Edition PerkinElmer SCIEX. 2005.
154. Douglas D.J., French J.B. An improved interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V. 41. P. 197-204.
155. Method and apparatus for sampling a plasma into a vacuum chamber. Pat. 4501965 US / Douglas D.J. Filed 14.01.1983; date of pat. 26.02.1985.
156. Guillong M., Danyushevsky L., Walle M., Raveggi M. The effect of quadrupole ICPMS interface and ion lens design on argide formation. Implications for LA-ICPMS analysis of PGE's in geological samples // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. V. 26. P. 1401-1407.
157. Shao Y., Horlick G. Design and characterization of glow discharge device as complementary source for an "ICP" mass spectrometer // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1991. V. 46. P. 165-174.
158. Satzger R.D., Fricke F.L., Brown P.G., Caruso J.A. Detection of halogens as positive ions using a He microwave induced plasma as an ion source for mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1987. V. 42. P. 705-712.
159. Giglio J.J., Wang J., Caruso J.A. Evaluation of a direct injection nebulizer (DIN) for liquid sample introduction in helium microwave-induced plasma mass spectrometry (MIP-MS) // *Appl. Spectrosc.* 1995. V. 49. P. 314-319.
160. Shen W.-L., Davidson T.M., Creed J.T., Caruso J.A. A moderate-power nitrogen microwave-induced plasma as an alternative ion source for mass spectrometry // *Appl. Spectrosc.* 1990. V. 44. P. 1003-1010.
161. Eiden G.C., Barinaga C.J., Koppenaal D.W. Selective removal of plasma matrix ions in plasma source mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. V. 11. P. 317-322.
162. Nam S.-H., Masamba W.R.L., Montaser A. Investigation of helium inductively coupled plasma-mass spectrometry for the detection of metals and nonmetals in aqueous solutions // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. P. 2784-2790.
163. Nam S.-H., Masamba W.R.L., Montaser A. Helium inductively coupled plasma-mass spectrometry: studies of matrix effects and the determination of arsenic and selenium in urine // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1994. V. 49. P. 1325-1334.
164. A status report on helium inductively coupled plasma mass spectrometry / S.-H. Nam [et al.] // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355. P. 510-520.

165. Method and apparatus having RF biasing for sampling a plasma into a vacuum chamber. Pat. 4682026 US / Douglas D.J. Filed 10.04.1986; date of pat. 21.07.1987.
166. Plasma sampling interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Pat. 5218204 US / Houk R.S., Hu K. Filed 27.05.1992; date of pat. 8.06.1993.
167. Rowan J.T., Houk R.S. Attenuation of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by gas-phase collisions // *Appl. Spectrosc.* 1989. V. 43. P. 976-980.
168. Tanner S.D., Baranov V.I., Bandura D.R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. V. 57. P. 1361-1452.
169. Tanner S.D., Baranov V.I. Theory, design and operation of a dynamic reaction cell for ICP-MS // *Atom. Spectrosc.* 1999. V. 20, № 2. P. 45-52.
170. Baranov V.I., Tanner S.D. A dynamic reaction cell for ICP-MS. Part 1. The rf-field energy contribution in thermodynamics of ion-molecule reactions // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 1133-1142.
171. Sloth J.J., Larsen E.H. The application of inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry for measurement of selenium isotopes, isotope ratios and chromatographic detection of selenoamino acids // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 669-672.
172. Simpson L.A., Thomsen M., Alloway B.J., Parker A. A dynamic reaction cell (DRC) solution to oxide-based interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis on the noble metals // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 1375-1380.
173. Hattendorf B., Günther D. Suppression of in-cell generated interferences in a reaction cell ICP-MS by bandpass tuning and kinetic energy discrimination // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 600-606.

INPUT ION OPTICS OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA QUADRUPOLE MASS SPECTROMETERS.

PART I. SYSTEMS WITH CYLINDER SYMMETRY AND STRAIGHT-LINE AXIS

Surikov V.T.¹, Pupyshev A.A.²

*¹Institute of solid state chemistry, UB RAS
Pervomaiskaya, 91, Ekaterinburg, 620990, RF*

surikov@ihim.uran.ru

²Ural Federal University

Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, RF

pupyshev@dpt.ustu.ru

Literature information on arrangement, purpose, performance and technical evolution of the input ion optics of the experimental and commercial inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometers are integrated and considered in this review. First part of review devoted to optical systems with cylindrical symmetry and straight-lined axis.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry, interface, ion optics, cylindrical symmetry, photon-stop, space charge.