

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

ЧАСТЬ 2. АСИММЕТРИЧНЫЕ СИСТЕМЫ С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМ СМЕЩЕНИЕМ ИОНОВ

В.Т. Суриков¹, А.А. Пупышев²

¹ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990, Российская Федерация
surikov@ihim.uran.ru

²ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Российская Федерация

Поступила в редакцию 10 июля 2014 г.,
после исправления – 21 июля 2014 г.

Систематизированы литературные и другие сведения о входной ионной оптике квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Данная часть обзора посвящена асимметричным системам с отклоняющими устройствами, предназначенными для параллельного смещения потока ионов. Выявлены причины выбора такой оптики и ее преимущества, разобраны варианты ее устройства, которые можно разделить на две хронологические группы – до и после сочетания с мультипольными газопродуваемыми реакционно-столкновительными ячейками. Обсуждены особенности конструкции и функционирования разных типов ячеек, а также ионных дефлекторов. Рассмотрено поведение экстрагированных частиц плазмы внутри разных участков ионной оптики. В частности, критически рассмотрена первоначальная теория, объясняющая природу положительного эффекта мягкого режима экстракции ионов, вводимых в оптику, взамен предложено альтернативное объяснение.

Главное внимание уделено конструкции, расположению и свойствам двух вышеназванных хронологических групп оптики в серийных масс-спектрометрах: ранней (1983-2000 гг.), использованной в PMS 100/200/2000, HP 4500, Agilent 7500a/i/s, ICPM 8500, EMS 200 и TS Sola; последующей (1999-2014 гг.), снабженной гексапольными ячейками в Platform ICP/XS, PQEx-Cell, XSeriesI/II, ICP-MS 2000 или октапольными ячейками в модельном ряду Agilent 7500c/cs/ce/cx/7700/8800/7900. Рассмотрена концептуальная новизна ионной оптики трехмультипольного масс-спектрометра Agilent 8800 ICP-QQQ, принципиально отличающейся размещением перед октапольной ячейкой предварительного квадруполя, что обеспечило наилучшую в настоящее время эффективность по избавлению от спектральных наложений, повышению достоверности получаемых результатов и улучшению пределов обнаружения, подтвержденную многочисленными авторами на примере анализа множества разнообразных проб сложного состава.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, асимметричная ионная оптика, дефлекторы, параллельное смещение ионов, мультипольные ячейки

Суриков Владимир Трофимович – инженер Института химии твердого тела УрО РАН.
Область научных интересов – элементный и изотопный анализ, аналитическое приборостроение.

Автор и соавтор 305 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

Первое десятилетие истории масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (**ИСП-МС, ICP-MS**), начавшейся в 1977 г. [1], связано с использованием преимущественно квадрупольных масс-спектрометров, у которых плазмо-экстрагирующий интерфейс, входная (расположенная перед масс-анализатором) ионная оптика и пропускаемый через нее ионный поток имели общую прямолинейную ось и цилиндрическую симметрию [2-5]. Наиболее подробно такая оптика рассмотрена в [2]. Однако в конце 80-х годов XX века появилась и стала популярной асимметричная входная оптика, отличающаяся применением ионоотклоняющих устройств (дефлекторов), нарушающих традиционную геометрию внутрилинзового ионного потока [5-14]. Создание и постепенная модернизация различных дефлекторов, отличающихся по конструкции, принципу работы, продвинутости и эффективности, нашедших применение не только для экспериментов и патентования, но и серийного тиражирования, происходили не только из творческого интереса, но, главное, с целью преодоления выявленных недостатков предшествующей оптики.

Удовлетворить возникший при этом потребительский интерес к новой оптике, использованной в ИСП-МС, оказалось непросто из-за разобщенности, неравноценности, ограниченной доступности основополагающих сведений, а также их концептуальной закрытости (особенно в случае новейших разработок). Облегчить часть этих затруднений позволяет предлагаемый обзор, содержащий систематизированную справочно-учебную информацию о входной ионной оптике с дефлекторами, накопленную из многочисленных разнородных источников. В их числе – журнальные статьи, монографии, патенты, диссертации, отчеты, инструкции к масс-спектрометрам, учебники, рекламные материалы, лекции, презентации, анимации, частные сообщения и пр. Из-за большого объема обзор по асимметричной оптике разбит на три отдельные публикации, соответствующие разным типам отклоняющих систем.

Приведенные ниже схемы входной ионной оптики и отдельных частей не являются точными копиями оригиналов в отношении размеров, обозначений, расположения, детализации и нумерации компонентов. Они служат только для наглядного представления и облегчения понимания устройства и принципа действия обсуждаемых систем и показаны упрощенно в условном (произвольном) масштабе. В большинстве из них не показаны второстепенные детали (крепежные винты, выступы, прокладки, изоляторы и т.д.). При этом траектории и направления движения ионов обозначены сплошными, а фотонов и нейтральных частиц – пунктирными линиями и стрелками. Некоторые важные параметры оптических линз и других деталей приведены рядом с их обозначениями в скобках.

1. Причины появления и варианты асимметричной входной оптики

Входная ионная оптика цилиндрической симметрии с прямолинейной осью, рассмотренная в предыдущей части обзора [2], несмотря на существенные достижения в своем развитии, имела недостатки, выделенные рядом исследователей и отнесенные, главным образом, к осевой дисковой линзе фотостоп (photon stop, optical baffle, neutral stop, shadow stop и др.) [13-18]. Расположение фотостопа поперек потока частиц, поступающего в ионную оптику из индуктивно связанной плазмы, является обязательным условием выполнения его главных функций:

- 1 – защиты детектора от светового излучения и ударов нейтральных частиц (нейтралов), вызывающих фоновый шум;
- 2 – защиты линз, расположенных между фотостопом и квадрупольным анализатором, а также стержней последнего от вещественного загрязнения и «бомбардировки» нейтральными частицами, рождающей дополнительные мешающие фотоны [2].

Выявление недостатков фотостопа целесообразно начать с анализа движения экстрагированных из индуктивно связанной плазмы (**ИСП, ICP**) частиц через ионную оптику с точки зрения соответствующих требований к этому процессу. Как известно, для эффективного использования возможностей обычных квадрупольных масс-анализаторов (длина стержней которых составляет 150-250 мм, а частота колебаний переменной составляющей электропитания – 2-3 МГц) энергия пропускаемых через них ионов в вакууме ($\sim 10^{-4}$ Па) должна составлять 2-10 эВ с минимальным разбросом этих значений для каждого их сорта [9]. В зависимости от конструкции и режима эксплуатации входных оптических систем (а также интерфейса) энергия ионов, вылетающих из скиммера со сверхзвуковой скоростью и подлежащих анализу, может быть неоптимальной и нуждающейся в коррекции, выполняемой, например, газодинамическим или электрополевым способами. Газодинамическое локальное торможение частиц осуществляют созданием препятствия на их пути, например, в виде фотостопа и апертурной перегородки (диафрагмы), установленной на входе в квадрупольный масс-анализатор и снабженной узким фокусирующим отверстием. В случае прямоосной оптики с цилиндрической симметрией такое торможение может избыточно увеличивать перед апертурным отверстием локальную концентрацию и давление заряженных и нейтральных частиц, накапливающихся там после облета фотостопа [2, 18, 19]. Возникающая ситуация увеличивает местные потери частиц, откачиваемых турбомолекулярным насосом [9], а также провоцирует образование нейтралов [18], например, за счет зарядового обмена между различными ионами и нейтральными атомами аргона при их соударениях: $M^+ + Ar = M + Ar^+$ [20]. Такие нейтралы, рождающиеся и скапливаю-

щиеся перед входом в анализатор, способны проходить через него (за счет действия существенного падения давления в анализаторе) и наносить удары по приемному диноду детектора, увеличивая фоновый шум [18]. Кроме того, потери ионов аналитов за счет нейтрализации ухудшают пределы их обнаружения.

Из этой информации следует, что фотостоп может уменьшать эффективность пропускания ионов в масс-анализатор, а также не является идеальным средством защиты от фонового шума.

Более подробно указывают на следующие недостатки фотостопа, вызванные его перегораживающим (мешающим) расположением на оси ионного потока:

1 – вынужденное локальное нарушение однообразия ионного потока, вызванное необходимостью симметричного облета этой линзы, сопровождаемого последовательными притормаживанием, дефокусированием (расширением), рефокусированием (сжатием) и ускорением потока, а также локальным удлинением ионных траекторий [2];

2 – уменьшение пропускаемости оптики из-за осевых (аксиальных) [15] и радиальных [14, 18] потерь ионов, возникающих при облете фотостопа;

3 – повышение вероятности столкновения ионов с нейтральными частицами [14, 18];

4 – наличие и возможное увеличение дискриминации ионов по массам [16, 18];

5 – наличие осевых аберраций [13, 14];

6 – постепенное вещественное загрязнение фотостопа и последующих (выходных) линз оптики, вызывающее измерительный дрейф и необходимость их периодической поверхностной очистки.

Степень проявления этих недостатков зависит от модели масс-спектрометра, конструкции оптики, местоположения фотостопа и его диаметра [2, 19].

Во избежание проблем, связанных с применением обсуждаемой линзы, рассматривали идею её исключения из состава входной ионной оптики. Исторически первый (позже отвергнутый) способ достижения этой цели, испытанный в первом английском экспериментальном квадрупольном масс-спектрометре с ИСП [1], заключался в наклонном расположении одноконусного плазмо-экстрагирующего интерфейса относительно общей горизонтальной оси оптики и масс-анализатора [21, 22]. В более продвинутых масс-спектрометрах с прямой ионной оптикой цилиндрической симметрии безфотостопную идею удалось реализовать, насколько известно, только в двух случаях – за счет применения эффективной отклоняющей выходной оптики в промежутке между масс-анализатором и детектором [2, 15, 17, 23, 24]. В других случаях аналогичные эксперименты с выходной оптикой оказались менее успешными [25, 26]. Кроме того, входная оптика и масс-анализатор при этом всегда оставались незащищенными от загрязнения конденсиру-

ющимися из плазмы отходами анализируемых образцов, что недопустимо.

Поэтому результативные безфотостопные решения искали только в составе входной ионной оптики. В итоге для традиционных одноканальных масс-спектрометров с ИСП (с одним квадрупольным масс-анализатором) было найдено и реализовано три ее главных альтернативных варианта, основанные на пространственном разделении экстрагированной и предварительно избавленной от электронов струи частиц на два потока – ионный и мешающий (состоящий из нейтралов и фотонов) – с помощью использования разных типов ионоотклоняющих одиночных или составных линз, по-разному нарушающих привычную ранее [2] осевую симметрию пропускаемого через оптику ионного потока. Эти варианты, характеризуемые геометрическим типом достигаемых при этом локальных изгибов (искривлений, изломов) ионного потока и его оси, перечислены ниже согласно хронологической очередности появления:

1 – параллельное смещение начального и конечного отрезков оси (**off-axis**);

2 – одностороннее локальное дугообразное отклонение участка оси с сохранением соосности ее начального и конечного отрезков (**offset**);

3 – изгиб оси с образованием прямого или другого угла между ее вышеназванными отрезками.

К последнему уместно присоединить дополнительный вариант, использованный в экспериментальном двухканальном масс-спектрометре (twin-quadrupole instrument) и предназначенный для одновременного питания ионами двух его отдельных, одновременно работающих квадрупольных масс-анализаторов, расположенных в одной плоскости под острым углом между собой и симметрично относительно общей оси интерфейса и первых линз оптики. Этот вариант существенно отличался от вышеперечисленных расщеплением (бифуркацией) экстрагированного из плазмы потока частиц на две одинаковых струи, дугообразно изогнутые в середине [7, 27-29]. Угол между осями начального и конечного прямолинейных отрезков этих струй является тупым.

Во всех этих случаях локальные искривления ионных потоков и их воображаемых осей идентичны. При этом целостность этой оптической оси у каждой разновидности потока частиц всегда сохраняется, однако по форме и ориентации составных частей ось становится неоднородной. Ее состав можно описать как набор двух прямых относительно длинных отрезков (обычно входных и выходных), соединенных между собой по-разному с помощью кривых (дуго- или коленообразных), иногда прямых вставок. Прежняя цилиндрическая симметрия [2] ионного потока, задаваемая осью оптики, сохраняется в последней только на ее прямолинейных отрезках (составляющих, однако, большую часть длины ионного тракта). На искривлениях оси сим-

метрия исчезает. Несмотря на малые размеры и количество осевых искривлений, их роль в извлечении ионного потока от фотонов и нейтралов оказалась главенствующей. Из-за своих перечисленных выше геометрических особенностей такая оптика в общем виде получила название нелинейной или асимметричной.

Кроме указанных выше главных признаков обсуждаемые здесь варианты оптики между собой отличаются индивидуальной конфигурацией, длиной, количеством и формой искривленных осевых отрезков, а также техническими средствами реализации (типами и устройством отклоняющих линз). Каждому из этих вариантов соответствует своя адекватно искривленная форма участка ионного канала, превращающая последний в непроходимый барьер (препятствие, ловушку) в заданном месте для двигающихся прямолинейно света плазмы и содержащихся в ней нейтральных частиц, исключаяющий их прямое попадание в выходную часть оптики и квадрупольный анализатор. Эффективность этих разработок оказалась достаточной для отказа от применения фотостопа. Анализируемые ионы преодолевают такие барьеры достаточно легко благодаря принудительному согласованию своих траекторий с искривленной формой локального участка ионного канала посредством специальных отклоняющих электростатических, а иногда и электродинамических линз.

К последним относят мультипольные газоподуваемые помехоподавляющие ячейки [6-11], питаемые не только постоянным, но высокочастотным напряжением и располагаемые в оптике наклонно к оси экстрагируемого пучка плазмы. Благодаря этому наклону ячейки выполняют не только свою номинальную функцию, но и препятствуют пропуску через оптику фотонов и нейтралов. Относительно большие размеры таких ячеек, необходимость введения в них вспомогательных газов привели к удлинению ионного тракта, усложнению конструкции и эксплуатации масс-спектрометров.

2. Входная оптика с параллельным (off-axis) смещением потока ионов

История создания и применения в ИСП-МС входной оптики с off-axis функцией связана с последовательной разработкой различных вариантов дефлекторов и их сопряжением с помехоподавляющими ячейками. От альтернативных вариантов нелинейной оптики она отличается хронологическим первенством, множеством и разнообразием технических решений, наибольшей продолжительностью.

2.1. Первые варианты off-axis оптики в масс-спектрометрах с ИСП

Off-axis оптика получила известность после появления в 1987 г. первого коммерческого японского

масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой PMS 100, созданного в корпорации Yokagawa Electric [30-33] в результате поисковых и экспериментальных работ, начатых летом 1983 г. Эта оптическая схема в целом была сохранена вплоть до 2001 г. в последовательно обновляемых моделях таких приборов (еще не имеющих встроенных мультипольных помехоподавляющих ячеек) производства данной корпорации и ее преемников (Yokogawa Analytical Systems – 1990 г., Hewlett-Packard – 1994 г. и Agilent Technologies – 1999 г.). Изменения коснулись в основном только размеров, количества, расположения и электропитания линз.

Схема оптики двух первых моделей масс-спектрометров фирмы Yokagawa Electric практически не имела отличий (см. рис. 1). Для вакуумирования их ионной оптики и анализатора использовали масло-диффузионные насосы. Сведений об устройстве, принципе работы и электропитании отклоняющей линзы 5, кроме показанного на рис. 1 ее схематического изображения и другого названия – double-quadropole lens, не найдено. Можно предположить по сходству изображений, что, несмотря на ее название, она является прототипом Омега-линзы, использованной в последующих аналогах.

Главными отличиями оптики следующего представителя этого семейства PMS 2000 (1990 г.), показанными на опубликованных рисунках, явились увеличение промежутка между линзами Айнцеля и отклоняющей, модернизация последней, замена цилиндрического экстрактора двумя коническими, а также применение квадрупольного предфильтра в масс-анализаторе (см. рис. 2) [35, 36]. Устройство и принцип действия отклоняющей Омега-линзы данного прибора и его аналогов рассмотрены ниже.

Немного позднее сообщалось о выпуске этой же фирмой еще одного (вероятно однотипного) квадрупольного масс-спектрометра PMS 4000 с ИСП [37], но сведений об устройстве его оптики найти не удалось.

Очередными представителями данного модельного ряда с аналогичной оптикой оказались более известные и широко распространенные масс-спектрометры семейств HP 4500 (1994 г.) [7, 8, 38-43] и Agilent 7500 с индексами a, i и s (2000 г.) [16, 43-51], снабженные трехстадийным вакуумированием. Замеченные на опубликованных схемах отличия состоят в относительном уменьшении наружного диаметра конических линз-экстракторов, а также в увеличении количества простых пластинчатых апертурных выходных линз электросмещения и фокусирования у последних моделей [16, 48, 49].

Отклоняющая Омега линза (дефлектор) перечисленных масс-спектрометров состоит из двух одинаковых металлических частей (половинок, полулинз) специальной формы (см. рис. 3), снабженных наружными боковыми крепежными выступами с отверстиями, предназначенными для соединения полуколец друг с другом и остальными линзами на

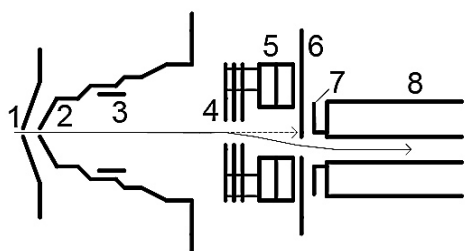


Рис. 1. Схема ионной оптики масс-спектрометров PMS 100 (1987 г. [30]) и PMS 200 (1988 г. [34]) производства Yokogawa Electric: 1 – сэмплер; 2 – скиммер; 3 – цилиндрический экстрактор; 4 – трехапертурная дисковая фокусирующая линза Айнцеля; 5 – отклоняющая линза (W-Q pole lens); 6 – дифференциальная апертура; 7 – входная линза; 8 – квадрупольный масс-анализатор

монтажных стержнях, установленных внутри оптического отсека.

Как видно из данного рисунка, каждая половинка отклоняющей линзы состоит из двух соосных одинаковых разнонаправленных полуколец, продольно сдвинутых друг от друга на свою толщину и соединенных вместе наружным односторонним крепежным выступом 3. Название отклоняющей линзы Омега произошло, вероятно, из-за некоторого сходства полуколец (или наблюдаемой под определенным углом всей полулинзы) с греческой буквой Ω . Штатная радиально-продольная стыковка полулинз друг с другом образует подобие отрезка трубы, собранного из четырех одинаковых полуколец, снабженного двумя противоположными боковыми выступами для фиксации своей позиции, соединения с остальными деталями оптической системы и подключения к источнику постоянного тока. Горизонтальные и вертикальные зазоры, предусмотренные между смежными полукольцами обеспечивают их пространственную электроизоляцию друг от друга, а также разнополярное электропитание с использованием только двух соединительных контактов [48, 49]. При этом соседние по горизонтали и вертикали полукольца имеют разнополярные потенциалы, а по диагонали – одинаковые. Принцип действия этой линзы – электростатический. Причиной радиального смещения ионов в линзе является влияние на них разнополярных потенциалов соседних по вертикали полуколец, действующих разнонаправлено на входной и выходной половинах линзы. Горизонтальное движение ионов к масс-анализатору обеспечивает их стартовая (полученная в плазмозстрагирующем интерфейсе) кинетическая энергия, а также отрицательный потенциал выходной апертуры Омега-линзы.

Типичные значения рабочего вакуума (Па) этих приборов составляют $(3.5-4.5) \cdot 10^2$ в плазмозстрагирующем газодинамическом интерфейсе, $5 \cdot 10^{-2}$ в ионной оптике и $5 \cdot 10^{-4}$ в масс-анализаторе. Опубликованные потенциалы (В) оптики HP4500 составили: -160 и -70 у первого и второго экстракторов, -100 у крайних и +8 у среднего дисков линзы

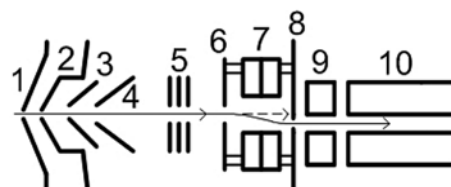


Рис. 2. Схема ионной оптики масс-спектрометра PMS 2000 (Yokogawa Analytical Syst.) [35, 36]: 1 – сэмплер; 2 – скиммер; 3 и 4 – конические ионные экстракторы; 5 – линза Айнцеля; 6 – входная апертура отклоняющей системы с функцией электросмещения; 7 – отклоняющая Омега-линза (Omega off-axis lens); 8 – выходная дифференциальная фокусирующая апертура; 9 – квадрупольный префильтр; 10 – квадрупольный масс-анализатор

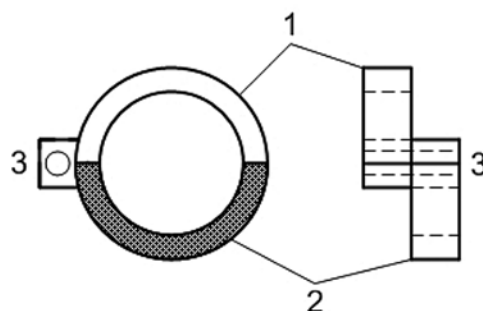


Рис. 3. Схема половинки отклоняющей Омега-линзы [16, 48, 49]: 1 – фронтальное полукольцо; 2 – тыловое полукольцо; 3 – крепежный прямоугольный выступ с монтажным отверстием

Айнцеля, -35 у входной и -10 у выходной пластинчатых апертур отклоняющей линзы, +4 и -5 у каждой ее половины [38].

В масс-спектрометре Agilent 7500 в промежутке между оптикой и масс-анализатором установили пакет из трех параллельных изолированных пластин разной толщины, снабженных соосными отверстиями разного диаметра, первые из которых фокусируют поток ионов, а последняя (выходная) обеспечивает электросмещение и служит дифференциальной апертурой [48, 49]. Кроме того, с целями упрощения монтажа/демонтажа, облегчения доступа к собственным и смежным деталям компоненты интерфейса и оптики конструктивно объединили в два отдельных компактных легкосъемных узла (агрегата): 1 – держатель скиммера вместе с экстракторами; 2 – сборка линз Айнцеля и Омега. Такое конструктивное решение дает дополнительное преимущество – возможность извлечения этих узлов из аппарата без нарушения вакуума в отсеке масс-анализатора, однако это зависит от местонахождения межсекционной вакуумной задвижки. У ранних моделей Agilent 7500 задвижку располагали между вышеназванными блоками, поэтому указанное преимущество имел только первый узел. В этих моделях предусмотрены очень широкие диапазоны регулирования электропитания линз (В): от 10 до -200 на первом и от 0 до -200 на 2-м экстракторах, от 100 до -200 на всех дисках линзы Айнцеля, а также на половинках Омега-линзы и выходных

фокусирующих пластинах, от 50 до -50 на выходной пластине смещения [48]. Средний диск линзы Айнцаля у этих приборов не заземлен, в отличие от ранее известных масс-спектрометров с прямой осесимметричной оптикой [2].

В PMS 2000, HP4500 и Agilent 7500 модификаций а, i и s движение поступающих в off-axis оптику частиц на пути от газодинамического интерфейса до масс-анализатора характеризуется следующими последовательными процессами:

1 – освобождение экстрагированной интерфейсом плазменной струи от большинства электронов и атомов аргона [2, 45];

2 – осевое вытягивание и ускорение оставшихся в струе ионов посредством экстракционно-ускоряющих линз;

3 – фокусирование ускоренных ионов линзой Айнцаля и их перенос в приемное отверстие входной апертуры Омега-линзы;

4 – параллельное электростатическое смещение потока ионов на заданную величину с помощью Омега-линзы;

5 – выведение ионов в масс-анализатор через одну или несколько (зависит от модели прибора) апертурных и фокусирующих линз.

Направление и величину смещения траектории ионов задают полярностью и величиной потенциалов, приложенных к половинкам отклоняющей линзы, а также диаметром ее внутренней полости.

Сопутствующие фотоны и нейтральные частицы, проникающие внутрь Омега-линзы, ее отклоняющему действию не поддаются, двигаются прямолинейно и заканчивают свою жизнь в точке своего столкновения с непроницаемым участком выходной апертурной пластины, расположенной поперек их потока. К сожалению, этот участок постепенно загрязняется веществом анализируемых проб, зато поступление мешающих частиц в масс-анализатор и детектор исключено.

При исследовании работы Agilent 7500s обнаружен и рекомендован в качестве штатного так называемый мягкий режим экстракции ионов [16, 45, 46]. В этом случае экранируют плазменную горелку, увеличивают мощность плазмы до 1.4-1.6 кВт и на первый конический ионный экстрактор (см. рис. 2) вместо отрицательного потенциала (от -120 до -200 В) подают положительный (+4 В), близкий к плазменному. По результатам моделирования плазмы с помощью программы SIMION [45, 46] сделаны следующие выводы. Существенно возросла область, занимаемая расширяющейся после скиммера плазмой, вплоть до первого конического экстрактора, утрачивающего при этом свою номинальную функцию. Только второй экстрактор, благодаря своему отрицательному потенциалу (-80 В), вытягивал ионы из прилегающего плазменного облака, способствовал их ускорению и дальнейшему передвижению в сторону масс-анализатора. При этом разделение противоположных зарядов (ио-

нов и электронов) плазменной струи происходило не после скиммера, а между обоими экстракторами [16, 45]. На этом предположении авторы мягкого режима заключили, что возникновения положительного пространственного (объемного) заряда в полости скиммера быть не может. Использование данного режима обеспечивало снижение концентрационного эквивалента фона и предела обнаружения щелочных элементов. Авторы новинки предположительно объяснили наблюдаемый положительный эффект диффузным состоянием плазмы за скиммером, препятствующим возвращению внутрискиммерных поверхностных осадков в плазменное состояние, что ослабляло фон и эффект «памяти» ионов указанных элементов [45]. Однако позже было установлено, что подобный эффект был также обнаружен у большого количества других элементов с разными свойствами [16].

Здесь следует обратить внимание, что состав и свойства внутрискиммерных вещественных поверхностных образований (налеты, отложения и конденсаты, возникающие преимущественно из матричных компонентов проб, а также продукты их взаимодействия между собой и с металлом скиммера), как и процессы их превращения в пар, газ (например, сублимация, распыление или испарение), а затем и в ионное состояние мало изучены. В зависимости от эксплуатационной предыстории свойства этих веществ могут быть разными: от термостойких (типа оксидов редких, редкоземельных и щелочноземельных элементов), способных частично закупоривать апертуры конусов интерфейсов, до летучих (типа соединений щелочных металлов). В качестве главной (как наиболее знакомой и понятной) гипотезы, объясняющей природу появления подобных поверхностных отложений (далее конденсатов) и их перехода в летучее состояние, предлагаем (для дальнейшего обсуждения связанных с ними событий) использовать термические процессы конденсации и испарения. При этом следует помнить, что температура внутренней поверхности обычного никелевого водоохлаждаемого скиммера не может превышать точки его плавления 1453 °С.

При рассмотрении мягкого режима экстракции появились сомнения о предлагаемой авторами [45, 46] природе его положительного эффекта, вызванные прежде всего с неожиданной распространенностью действия эффекта не только на указанные в [45] щелочные, но и на широкий перечень других элементов (включая тугоплавкие и некоторые тяжелые) [16].

Первое сомнение связано с возможным наличием в обсуждаемом режиме благоприятных условий не только для торможения и расширения поступающего в оптику плазменного потока, но и для потери значительной части электронов все-таки внутри скиммера, вследствие обширного контактирования плазмы не только с заземленным ским-

мером, но и с металлическим положительно заряженным конусом ближайшего к скиммеру первого экстрактора (см. рис. в [16, 45, 46]). Это может способствовать образованию объемного послескиммерного заряда, состоящего преимущественно из положительно заряженных ионов аргона [2]. Этот заряд из-за кулоновского взаиморасталкивания проходящих через него положительно заряженных ионов аналитов [2, 6, 7, 9, 12, 17] должен увеличивать их радиальные потери (как легких [52], так и других элементов, заметные вследствие ничтожности их фоновых концентраций), одновременно усиливаемые кулоновским отталкивающим действием положительного потенциала первого экстрактора. С другой стороны, положительный объемный заряд может возникать также и в промежутке между первым и вторым экстракторами из-за происходящего там, согласно [45, 46], разделения зарядов плазмы. Более того, можно допустить одновременное сосуществование двух вышеуказанных источников положительных зарядов. Возможно именно действие этих (двух или первого из них) объемных зарядов, понижающее концентрацию аналитов в послескиммерном ионном потоке, обеспечивает наличие положительного эффекта мягкого экстракционного режима.

Второе сомнение связано с анализом пригодности разных участков внутренней поверхности скиммера в качестве подложек для осаждения на них вещественных конденсатов, образующихся из остывающих плазменных продуктов, и их последующего термического испарения в условиях диффузной плазмы. Понятно, что эта пригодность зависит, во-первых, от имеющегося распределения температур на его внутренней поверхности, нагреваемого плазмой и одновременно принудительно охлаждаемого (в составе интерфейса), например, проточной водой, а во-вторых, от свойств присутствующих в плазме матричных элементов проб. Очевидно, что наиболее горячим и пригодным местом для испарения конденсатов при включенной плазме может быть только относительно небольшой участок внутренней поверхности скиммера, прилегающий к его осевому отверстию (апертуре). Однако по той же причине указанное место менее пригодно для их образования и осаждения. Следовательно, эти процессы должны происходить в менее горячей части скиммера, более удаленной от его апертуры и малоприспособленной для роли испарителя. Согласно этой логике между предполагаемыми участками испарения и осаждения конденсатов должна существовать кольцеобразная переходная равновесная граница (полоса, зона), характеризующаяся своими температурой, диаметром, шириной и удаленностью от апертуры скиммера, зависящими от используемой мощности плазмы, интенсивности охлаждения скиммера, его геометрии и размеров, состава и концентрации вводимых в плазму веществ. Эти факторы, вероятно, могут быть ис-

пользованы для управления параметрами границы и условиями на ее разных сторонах, поддерживающими одновременное выполнение там противоположных (взаимоисключающих) вышеуказанных процессов. Например, увеличение мощности плазмы в мягком режиме экстракции ионов, возможно, оказалось пригодным для смещения упомянутой кольцевой границы в более удаленную от апертуры часть скиммера, обеспечивающего более полную очистку его внутренней поверхности от мешающих конденсатов. При диффузном состоянии плазмы, достигаемом в мягком экстракционном режиме, происходят ее значительное объемное расширение (много больше обычного) и обширное интенсивное контактирование с внутренней поверхностью скиммера (см. рис. в [16, 45, 46]). Это контактирование можно отнести ко второму по важности (первый – участок вблизи апертуры) источнику тепловой энергии, нагревающему внутреннюю поверхность скиммера. Благодаря этому можно ожидать существенного увеличения передачи тепловой энергии плазмы этой поверхности (особенно участкам, удаленным от апертуры, наиболее пригодным для конденсирования веществ) и соответствующего роста испарения (или распыления) присутствующих там конденсатов. Однако эта идея не согласуется с противоположным мнением авторов гипотезы [45, 46].

Вышесказанное о внутрискиммерных процессах конденсации-испарения является справедливым преимущественно для относительно легко и среднелетучих поверхностных осадков, возникающими, например, из соединений щелочных металлов. Ситуация с тугоплавкими соединениями, легче других склонными в данных условиях к поверхностной конденсации, представляется более сложной, требующей отдельного обсуждения.

Итоговый гипотетический вывод о действии мягкого режима экстракции плазмы может быть следующим. Торможение и расширение плазмы (как основного теплоносителя), создаваемое положительным потенциалом первого экстрактора, вызывает увеличение времени ее пребывания во внутрискиммерном пространстве. Это усиливает прогрев скиммера не только благодаря фактору времени, но и за счет внутреннего поверхностного контактирования с диффузной плазмой. В результате термическая очистка внутренней поверхности скиммера от легко и среднелетучих конденсатов, а значит, и ослабление фоновых сигналов соответствующих аналитов, становятся более эффективными. Дополнительным фактором усиления действия мягкого режима может быть возможное образование одного или двух видов пространственных зарядов, отличающихся происхождением (см. выше).

В 1993 г. входная off-axis оптика появилась в еще двух серийных квадрупольных масс-спектрометрах с ИСП других производителей: EMS 200 (Yonglin Instrum., Корея [53]) и TS SOLA (Turner Scientific/

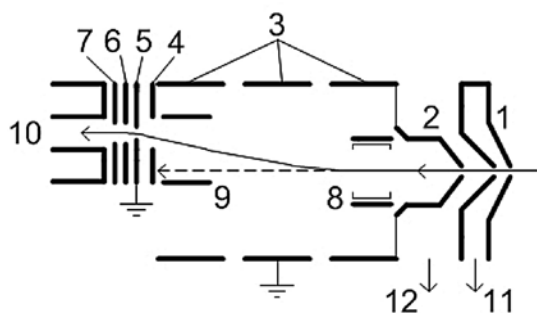


Рис. 4. Схема ионной оптики масс-спектрометра TS SOLA [8, 18]: 1 – двухконусный газодинамический интерфейс; 2 – экстракционно-ускоряющая линза (-2 кВ) с узкой проходной апертурой, геометрически подобная конусам интерфейса; 3 – фокусирующие цилиндрические линзы (потенциал крайних -2 кВ, средняя заземлена); 4 – выпускающая апертура (-2 кВ); 5 – заземленная тормозящая апертура; 6 – согласователь фаз; 7 – входная апертура квадруполя; 8 – двухкоординатный дефлектор; 9 – однокоординатный дефлектор; 10 – квадрупольный анализатор; 11 – порт форвакуумного откачивания полости интерфейса; 12 – порт турбомолекулярного вакуумирования промежутка между интерфейсом и ускоряющей линзой

Finnigan MAT, Германия [8, 54, 55]). Об отклоняющей линзе первого из них, обеспечивающего смещение осей интерфейса и квадруполя на 8 мм, известно немного. Оптика второго существенно отличалась от предыдущих не только своим устройством, но и условиями электропитания и вакуумирования. Схема (см. рис. 4) и сущность этой оптики отражены в патенте [18], заявленном в 1992 г. и опубликованном в 1995 г.

TS SOLA был первым серийным масс-спектрометром с ИСП, снабженным отдельным (индивидуальным) вакуумированием четырех сообщающихся внутренних камер: 1 – интерфейса, 2 – промежутка между ним и ускоряющей линзой (~10 мм [8]), 3 – квадрупольного анализатора, 4 – детектора. Приложение к линзе 2 высоковольтного отрицательного потенциала превращало ее в электростатический экстрактор и эффективный ускоритель транспортируемых через нее ионов. Достижимое при этом повышенное ускорение ионов позволяло преодолевать дефокусирующее действие расположенного за линзой 2 пространственного заряда [2, 18] и, следовательно, уменьшало радиальные потери аналитов. Трехцилиндровая система 3 по своему устройству и характеру электропитания похожа на линзу Айнцеля, однако внутреннее расположение в ней входного 8 и выходного 9 дефлекторов превратило ее в комбинированное отклоняюще-фокусирующее устройство. Вытягивание положительных ионов к параллельно смещенному масс-анализатору и их соответствующее фокусирование обеспечивали высокий отрицательный потенциал выпускающей апертуры 4, а также расположенный перед ней дефлектор 9. Исходное направление потока частиц, летящих в этот дефлектор, и ось последнего параллельно

смещены, что обеспечивало пространственное отделение ионов от фотонов и нейтралов. Последние сохраняли внутри дефлектора 9 внеосевое прямолинейное движение и заканчивали его при контакте с нижней непроницаемой частью апертуры 4. При этом ионы под действием электрического поля дефлектора 9 смещались к его оси и далее улетали через группу соосных апертурных отверстий в масс-анализатор. Торможение ускоренных ионов перед входом в анализатор до нормального для квадруполя уровня скоростей обеспечивала электронейтральная заземленная апертурная линза 5. Дальнейшему движению этих ионов способствовало также последовательно увеличивающийся рост вакуума в отсеках масс-анализатора и детектора. К недостаткам этой оптики (по сравнению с предыдущими) можно отнести пространственную растянутость отклоняющего устройства, необходимость применения высоковольтного напряжения для питания линз, а также увеличение количества вакуумных насосов. Кроме того, отсутствие традиционной вакуумной шлюзовой задвижки требовало в режиме ожидания (при выключении ИСП) заполнения аргоном внутренностей этого аппарата (включая отсек оптики) после его выключения.

В книгах [8, 55] обращено внимание на двойное назначение экстракционно-ускоряющей линзы TS SOLA, выполняющей свою работу с использованием двух разных одновременно действующих способов: электростатического и газодинамического. В пользу существования последнего можно привести следующие доводы (они же опознавательные признаки), доказывающие наличие соответствующих необходимых условий: скачкообразное увеличение вакуума в выходной полости обсуждаемой линзы, индивидуальное (в данном случае усиленное – турбомолекулярное) вакуумирование промежутка между ней и предыдущей (штатным скиммером интерфейса), их геометрическое и размерное подобие, а также близость расположения. Эти признаки в общем виде являются стандартными для газодинамического скиммера обычного для того времени двухконусного интерфейса. Их наличие также и у экстракционно-ускоряющей линзы TS SOLA отличает последнюю от аналогов, используемых в предшествующих альтернативных оптических системах, и дает основание рассматривать ее как дополнительный (второй) газодинамический скиммер, образующий в совокупности с конусами интерфейса соосный трехапертурный плазмоекстрагирующий газодинамический интерфейс, способный выполнять свою номинальную функцию даже при отключении электропитания выходного (второго) скиммера. Подача на этот скиммер отрицательного электропотенциала дополняет его газодинамическую функцию однонаправленной электростатической экстракционно-ускоряющей, что делает работу интерфейса более эффективной. Разумеется ионно-транспортный баланс обеих функций

должен быть согласованным и оптимизированным. По-другому такой интерфейс можно называть, например, двухфункциональным газодинамо-электростатическим. Для большей правомерности вышеприведенных рассуждений и выводов нужно ответить на дополнительный принципиальный вопрос, допустимо ли для компонентов современного интерфейса быть незаземленными и нести на себе электропотенциал? Соответствующий положительный ответ найден в работах [56-59], экспериментально доказавших, что электропитание конусов работающих интерфейсов постоянным или переменным напряжениями с различными прикладными или исследовательскими целями не мешает им выполнять свою плазмозэкстрагирующую функцию. Использование рассмотренного интерфейса с тремя последовательными соосными конусами (TS SOLA) в ИСП-МС было, по-видимому, пионерским и необычным. К настоящему времени использование его аналога в некоторых экспериментальных [60] и даже серийных масс-спектрометрах с ИСП [61] удивления уже не вызывает. Теоретически можно представить себе аналогичный соосный интерфейс с тремя и более скиммерами (в том числе двухфункциональными), но целесообразность этого сомнительна из-за необходимости добавления соответствующего количества главных (турбомолекулярных) и вспомогательных (масляных ротационных, безмасляных мембранных, спиральных или др.) вакуумных насосов возрастающей производительности, увеличения массы, длины и стоимости масс-спектрометра, а также соответствующего технического усложнения системы.

Список обсуждаемых здесь off-axis устройств завершает вариант, использованный в серийном японском масс-спектрометре с ИСП ICPM-8500 производства Shimadzu [62-65] (см. рис. 5), конструкция, электропитание линз и дата выпуска которого

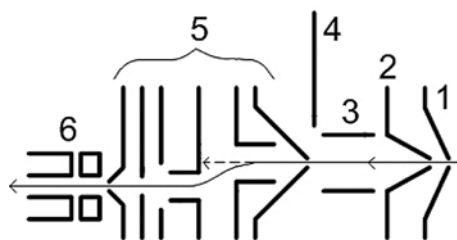


Рис. 5. Схема ионной оптики масс-спектрометра ICPM-8500 [62, 63]: 1 – сэмплер; 2 – скиммер; 3 – цилиндрический экстрактор; 4 – вакуумная задвижка; 5 – диагональная система линз; 6 – квадрупольный масс-анализатор с предфильтром

почти не отражены в доступной литературе. Вакуумная система этого прибора является 3-стадийной, состоящей из форвакуумного насоса для интерфейса и двух турбомолекулярных насосов для диагональной системы линз и масс-анализатора.

В 1990-91 гг. интерес к off-axis оптике проявляла также фирма Seiko Instruments Inc., получившая соответствующий патент, в котором главное внимание уделено конфигурации и функционированию двух выходных апертурных пластин, снабженных системой индикации и коррекции точности попадания ионов на вход масс-анализатора [66].

2.2. Off-axis оптика с мультипольными помехоподавляющими ячейками

Следующий этап развития обсуждаемой off-axis оптики был связан с внедрением в ее состав помехоподавляющих столкновительных и/или реакционных технологий, реализуемых посредством газопродуваемых линейных мультипольных ячеек [8-11, 39, 48, 49, 67-71], устанавливаемых по одной перед входом в масс-анализатор. Это поставило перед конструкторами задачу выбора их устройства, размеров, вариантов внутреннего размещения, сопряжения со смежными линзами и условий

Таблица 1

Серийные квадрупольные масс-спектрометры с ИСП, снабженные off-axis оптикой и помехоподавляющими мультипольными ячейками

Спектрометр	Фирма-производитель	Мультиполь	Год выпуска	Литература
Platform ICP	Micromass	Гексаполь наклонный	1996	9-11, 71-87
Platform XS	GV Instruments	Гексаполь горизонтально-наклонный	2004	10, 82, 88, 89
PQExCell	VQ Elemental	Гексаполь горизонтальный	1999	8, 9, 71
XSeriesI	Thermo Fischer		2001	9, 10, 90-96
XSeriesII	Thermo Elemental		2005	10, 93-101
ICP-MS 2000	Skyray Instrument		2012	102
7500c	Agilent Technologies	Октаполь наклонный	2001	48, 71, 103-112
7500cs		Октаполь горизонтальный	2003	9, 10, 43, 48, 49, 100, 113-117
7500ce			2004	10, 43, 48, 49, 117-119
7500cx			2007	49, 120
7700			2009	100, 121-129
8800 ICP-QQQ			2012	110, 129-151
7900 ICP-MS		2014	152-156	

эксплуатации (включая вакуум, газо- и электро-снабжение). Одновременно возникла потребность в разработке новых вариантов и конструктивном упрощении отклоняющих линз. В результате соответствующей модернизации оптики на рынке последовательно стали появляться новые серийные приборы данного типа разных производителей, перечисленные в табл. 1.

2.2.1. Мультипольные помехоподавляющие ячейки

Каждая мультипольная помехоподавляющая ячейка предназначена для предварительного (перед введением в масс-анализатор) выборочного изменения состава пропускаемого через нее ионного потока с целью устранения или минимизации совпадений масс исследуемых и мешающих ионов, а следовательно и соответствующих спектральных наложений, неизбежных при регистрации масс-спектров без применения ячейки. Это обеспечивают созданием в ячейке специфической (нейтральной или реакционной) газовой проточной среды, обеспечивающей физическое или химическое действие на упомянутые ионы с получением следующих наиболее важных результатов: для мешающих ионов – изменение заряда или массы, энергетическая дискриминация; для одноатомных ионов аналитов – оптимизация энергии, сохранение или потеря заряда, сохранение или увеличение массы. При этом совпадение масс одноатомных исследуемых и мешающих ионов исключают с помощью изменения их исходных масс за счет разрушения мешающих молекул полиатомных ионов или присоединения к ионам аналитов других атомов, что изменяет состав масс-спектров и избавляет их от проблемных наложений. Одновременно или раздельно помехи уменьшают также нейтрализацией заряда и/или изменением (оптимизацией) энергии мешающих ионов, например, путем дискриминации их кинетической энергии [69-71, 98, 112].

Ячейки обычно состоят из трубообразной проточной камеры и соосно установленного внутри нее мультипольного ионопровода. Условия взаимодействия направляемых в ячейку плазменных ионов и помехоподавляющих газов зависят, в частности, от соотношения транспортной производительности входных и выходных каналов камеры, обеспечивающих ее вентиляцию, газонаполнение, пропускание ионов и выброс ненужных частиц наружу. Тип взаимодействия (столкновительный, реакционный или совместный) газов с плазменными частицами в ячейках определяется не столько их устройством, сколько физическими и химическими свойствами используемых помехоподавляющих газов. Продувание камеры ячейки работающего масс-спектрометра одним или смесью разных помехоподавляющих газов с расходом от 0.1 до 20.0 мл/мин [72] повышает остаточное давление в ячейке на 2-3 порядка величины [69, 157-160]. Это

значительно изменяет предшествующие (безгазовые) местные вакуумные условия, а именно, появляется существенная разница по величине остаточного давления между ячейкой, окружающим ее пространством и отсеком масс-анализатора, возрастает рабочая нагрузка на турбомолекулярный вакуумный насос, откачивающий отсек с ячейкой, увеличивается ее газодинамическое сопротивление, способное тормозить и охлаждать пропускаемые через нее частицы ИСП. В этой связи возникает вопрос о величине этого сопротивления: может ли оно достигать уровня, способного остановить прохождение плазменных частиц через ячейку? Отрицательный ответ для обычных условий ее газопродувания найден в [157-160]: сверхзвуковая скорость (~2300 м/с), приобретаемая экстрагированными ионами и нейтралами в интерфейсе, обеспечивает им кинетическую энергию, достаточную для пробивания тормозящего газового содержимого ячейки при условии совпадения ее оси с траекториями вышеназванных частиц. Следовательно, ударное давление частиц плазмы на сопротивляющуюся среду при прохождении ячейки значительно превышает давление находящихся там помехоподавляющих газов. Поэтому уменьшается необходимость в традиционном дополнительном осевом электростатическом ускорении ионов посредством разгонного градиента электропотенциала, последовательно создаваемым в вакууме соответствующими линзами на всем протяжении масс-спектрометра. Однако преимущество ионов как носителей заряда востребовано и реализовано здесь, во-первых, внутри ячейки для их взаимодействия с управляющим электрополем мультипольного ионопровода, а, во-вторых, за пределами ячейки для их отклонения с помощью дефлекторов, непреодолимых для нейтралов.

Внутрикамерный мультипольный ионопровод (**мультиполь** [161-167]) обычно представляет собой набор из четного количества одинаковых параллельных электропроводящих стержней, расположенных и закрепленных раздельно друг от друга и симметрично относительно общей оси на небольшом расстоянии от нее [9]. Осевое пространство между стержнями образует главный канал, предназначенный для продольного транспорта ионов через ячейку. Условие четности обеспечивает наличие равного количества n противоположно и симметрично расположенных электросвязанных пар стержней, предназначенных для создания в ячейке осесимметричного электромагнитного и электростатического полей, обеспечивающих захват, поступательное и вращательное движение ионов, их перенос с возможностью изменения осевой скорости и радиуса вращения, а также фокусирование. Для этого используют одновременное питание каждой электросвязанной пары стержней переменным радиочастотным (**РЧ, RF**) и постоян-

ным (DC) напряжениями, создающими между соседними парами разность потенциалов

$$\pm\Phi_0 = \pm(U - V\cos 2\pi f(t - t_0)) \text{ и фазовое смещение } 2\pi/n,$$

где U и V – соответственно величины постоянного и переменного напряжений, f – частота последнего, t_0 и t – стартовое и текущее время [9, 71, 161-165]. Ко всем стержням может быть также приложен регулируемый потенциал смещения постоянного тока, позволяющий изменять кинетическую энергию пропускаемых через мультиполь ионов [69, 98]. Условия транспорта ионов через мультиполь обеспечивает совокупная зависимость их движения от собственной массы и энергии, величины питающих напряжений, частоты переменного напряжения, длины и количества стержней. Очевидно, что сквозное прохождение любого иона через ячейку возможно лишь при исключении его соударений со стержнями мультиполя, что осуществимо, если размах радиальных колебаний этого иона меньше диаметра осевого канала мультиполя. Для каждого иона, характеризуемого своим отношением массы к заряду m/z , это достигается соответствующим индивидуальным подбором соотношения значений амплитуды и потенциала RF/DC (условие резонанса). Данное условие позволяет управлять величиной селективности мультиполя и диапазоном масс пропускаемых через него ионов. Дополнительные возможности обеспечивает синхронизация РЧ электропитания ячейечного мультиполя и квадруполя масс-анализатора [39, 83-86].

Мультиполи ячеек разных производителей серийных масс-спектрометров отличаются количеством используемых стержней, определяющим их название (4 – квадруполь, 6 – гексаполь и 8 – октаполь), своими размерами, соединительными и изолирующими деталями, режимом электропитания. Форма сечения стержней в идеале должна быть гиперболической, но используют и круглую (для технологического упрощения и удешевления их изготовления). Стержни мультиполей в серийных масс-спектрометрах, как правило, прямые, кроме одного случая (Platform XS [10, 82, 88, 89]), их расположение наклонное или горизонтальное. Длина стержней обычно в 20-100 раз больше радиуса осевого канала мультиполя [83-85]. На практике она может быть равной длине наружной камеры ячейки или превышать ее в 2-2.5 раза. Для исключения паразитной световой проводимости мультиполей, возникающей за счет отражения фотонов от поверхности стержней, в патенте [39] рекомендовано покрывать последние черным электропроводящим слоем. Там же рассмотрены гипотетические варианты изгибов и наклонов мультипольных стержней.

Квадрупольные ячейки отличаются повышенной селективностью, но уменьшенной ионной пропускаемостью, существенными потерями ионов из-за их рассеяния, особенно при использовании тяжелых помехоподавляющих газов. Поэтому в

этом случае предпочтительны газы с высокой реакционной способностью. Гексапольные и октапольные ячейки отличаются увеличенной транспортной пропускаемостью ионов в широком диапазоне масс, но, соответственно, меньшей селективностью, что повышает требования к избирательным свойствам реакционных газов [67, 71]. Эффективность транспорта ионов через ячейку можно поднимать созданием в мультиполе осевого градиента электрического поля или специальных газодинамических условий [71, 83-85, 166].

Расположение мультипольной ячейки в ионной оптике может быть горизонтальным, соосным, параллельно смещенным или наклонным относительно всех или отдельных соседних компонентов. Ее наклонное положение [48, 72, 75], создающее параллельное (off-axis) смещение предшествующего и последующего участков ионного тракта, предоставляет дополнительную полезную возможность пространственного разделения поступающих в ячейку ионов, фотонов и нейтральных частиц.

Обсуждаемые газопродуваемые ячейки с мультиполями обеспечивают не только избавление экстрагированной плазменной струи от различных мешающих заряженных частиц, но и доставку подлежащих регистрации ионов к масс-анализатору. Электрические и газовые параметры ячеек могут быть фиксированными (для упрощения эксплуатации) или регулируемые. Отключение работающих ячеек от источников помехоподавляющих газов [43, 104, 105, 129] прекращает только их столкновительно-реакционную функцию, все остальные (транспортная, фокусирующая, а в наклонном варианте – избавляющая от фотонов и нейтралов) сохраняются. Известно применение ячеек, продуваемых газами, но лишенных переменноточкового электропитания мультиполей [108, 109]. Возможен и противоположный вариант – питание мультиполей только РЧ напряжением (rf-only) [9, 70, 71, 165].

В любом из этих вариантов помехоподавляющие мультипольные ячейки остаются составной частью входной ионной оптики. Однако они отличаются от традиционных электростатических линз не только устройством, но и (в электродинамическом варианте электропитания) принципом действия.

РЧ поле создает на концах мультиполя аксиальные силы, направленные наружу. На входной стороне мультиполя такая сила действует навстречу движению ионов и поэтому мешает их проникновению внутрь ячейки [168]. Эту силу можно нейтрализовать с помощью электростатической линзы, располагаемой перед входом в мультиполь.

Торможение и охлаждение ионов газовой средой ячейки происходит одновременно в аксиальном и радиальном направлениях. Данный процесс иногда называют термализацией [168].

По количеству и разнообразию устраняемых спектральных ионных наложений ячейки превосходят известные ранее средства («холодная» плаз-

ма, экранирование горелки [169-171]), используемые в основном только против аргонсодержащих ионов. К тому же борьба с последними с помощью ячеек не требует понижения мощности и температуры плазмы [73, 114]. Несмотря на это, часть производителей масс-спектрометров с ИСП и мультипольными ячейками сохраняют вышеназванные средства для обычного или совместного с ячейками применений.

Работа мультипольных ячеек в большинстве случаев является адресной, направленной на индивидуальное или групповое «уничтожение» заранее установленных мешающих ионов. Однако кроме последних в ячейках могут присутствовать другие ненужные и вредные частицы: нейтральные и ионизированные атомы и молекулы, а также фотоны [70]. Часть из них поступает в ячейки из экстрагированной плазмы, иные возникают в результате взаимодействия различных частиц (в том числе ионов аналитов) друг с другом и/или с помехоподавляющими газами. Поэтому для избавления от мешающих заряженных и нейтральных частиц могут быть востребованы дополнительные помехозащитные устройства, располагаемые до и/или после ячеек. Сокращение количества и разнообразия мешающих частиц перед их впуском в мультипольный канал повышает селективность и эффективность работы ячеек.

2.2.2. Off-axis оптика с гексапольными ячейками

Первым мультиполем, использованным для создания помехоподавляющей ячейки, встроенной в состав входной off-axis оптики серийных масс-спектрометров с ИСП, был гексаполь.

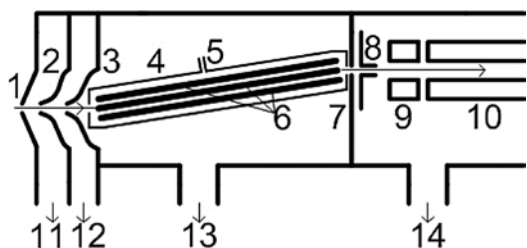


Рис. 6. Схема ионной оптики первых экземпляров масс-спектрометра Platform ICP [72, 73]: 1 – сэмплер; 2 – скиммер; 3 – конический экстрактор; 4 – гексапольная ячейка НСС; 5 – патрубок введения газов; 6 – гексапольный ионпровод (диаметр стержней 3 мм, радиус осевого канала 5 мм [82-84]); 7 – дифференциальная апертура; 8 – фокусирующая линза с потенциалом -400 В; 9 – квадрупольный предварительный фильтр; 10 – квадрупольный масс-анализатор; 11 – порт форвакуумной откачки полости интерфейса ($28 \text{ м}^3/\text{час}$, $2 \cdot 10^2 \text{ Па}$); 12 – порт турбомолекулярного вакуумирования промежутка между скиммером и экстракционно-ускоряющей линзой (70 л/с); 13 – порт турбомолекулярного вакуумирования области столкновительной ячейки (240 л/с , 10^{-2} Па); 14 – порт турбомолекулярного вакуумирования области масс-анализатора (70 л/с , 10^{-4} Па)

2.2.2.1. Оптика масс-спектрометров Platform ICP и XS

Впервые входная off-axis оптика, содержащая гексапольную столкновительную ячейку (НСС – Hexapole Collision Cell), нашла применение в составе серийного масс-спектрометра (Platform ICP), выпущенного в 1996 г. Необычность этой оптики заключалась в том, что эта ячейка, благодаря наклонному внутреннему размещению (см. рис. 6), одновременно выполняла две разные функции: свою номинальную, а также обеспечивала off-axis отклонение ионов.

Здесь второй раз в истории серийных квадрупольных масс-спектрометров с ИСП (после TS SOLA [18]) использованы 4-стадийное вакуумирование и бесшлюзовое (в прототипе) устройство входной части инструмента. Шлюзовая вакуумная задвижка, расположенная между скиммером и экстрактором, появилась в Platform ICP чуть позже, при серийном выпуске.

Индивидуальное турбомолекулярное вакуумирование малого промежутка между скиммером и коническим экстрактором, наличие резкого увеличения вакуума на выходной стороне последнего, его размерное и геометрическое подобие со скиммером позволило, как и в случае [18], рассматривать совокупность экстрактора с конусами интерфейса как трехапертурный интерфейс с соосными отверстиями, выходной конус которого выполнял две параллельные однонаправленные функции: газодинамическую и электростатическую. Большой регулируемый отрицательный потенциал конического экстрактора (от -300 до -1000 В) обеспечивал повышенную эффективность переноса ионов (с одновременным ослаблением дискриминации масс, особенно легких) из экстрагированного потока частиц внутрь находящегося в ячейке гексапольного ионпровода (питаемого РЧ напряжением 5 МГц, 100-400 В [83-85], а также потенциалом постоянного тока от 0 до -10 В). Благодаря наклонному положению гексапольная ячейка выполняла роль не только столкновительно/реакционного, транспортного и фокусирующего средства (направляющего анализируемые ионы через отверстия выходных апертурных линз в параллельно смещенный относительно интерфейса масс-анализатор), но и отклоняющего устройства, избавляющего поток экстрагированной плазмы от фотонов и нейтральных частиц. Сопутствующим достоинством такой подготовки частиц к анализу явилась конструктивная простота данной оптической системы. Синхронизация РЧ электропитания квадрупольного масс-анализатора и гексапольного ионпровода [83-85] повышало транспортную эффективность и спектральную избирательность данной техники для регистрируемых ионов. Пропускание через гексапольную ячейку подходящего газа (He , H_2) позволяло освобождать переносимый в анализатор поток частиц не только от аргонсодержащих, но и других,

создающих спектральные помехи, ионов. Благодаря этому гексапольная оптика существенно превосходила ранее применяемые помехоподавляющие средства. Среди недостатков ячейки можно выделить возможность постепенного внутреннего загрязнения ее камеры и стержней гексаполя веществами отложениями, особенно в нижней части входного участка.

В первых экземплярах Platform ICP длина камеры ячейки была практически такой же, как у гексаполя (см. рис. в [11, 72, 73]), что, во-первых, обеспечивало избыточное количество соударений ионов с частицами помехоподавляющего газа, вызывающее потерю чувствительности для аналитов, а во-вторых, почти не оставляло места и возможности для осуществления выброса не осевших на ее внутренних стенках и стержнях незаряженных частиц, а также излишков газа в окружающее пространство. Это снижало эффективность извлечения переносимых ионов аналитов от нейтралов, поступающих из экстрагированного потока или возникающих в ячейке в результате столкновений и/или реакций, а также способствовало их газодинамическому (за счет кинетической энергии частиц и тяги, создаваемой падением остаточного давления на два порядка в отсеке масс-анализатора) нежелательному переносу ко входу в квадрупольный анализатор и возможно далее к детектору. Как следует, в частности, из опубликованных рисунков модернизированной оптики [74, 75], а также частного сообщения одного из главных разработчиков данного прибора, борьбу с этими затруднениями начали с создания на стенках выходной части камеры трех продольных осесимметричных сквозных вырезов, предназначенных для выпуска из нее избыточного газа и нейтралов, откачиваемых вакуумным насосом. Однако более известным решением данной проблемы стало укорочение длины камеры более чем вдвое и ее расположение на входной половине гексаполя [9, 10, 71, 76-87], позволившее уменьшить количество соударений частиц плазмы и помехоподавляющего газа до оптимального уровня. Достигнутая при этом открытость промежутков между стержнями гексаполя на их выходной половине (за пределами ячейки) предоставила необходимую возможность для своевременного радиального рассеяния нейтралов и ненужных ионов, а также их отсоса через ближайший вакуумирующий порт. Такой вариант оптики подробно рассмотрен в патентах Micromass Ltd. [83-85] в 2001-2004 гг., рекомендующих ее применение не только с квадрупольным, но и с альтернативными масс-анализаторами.

Модернизированный вариант обсуждаемого инструмента, получивший название Platform XS (2004 г.), отличался, главным образом, горизонтальным расположением начального участка гексаполя (закрытым газовой камерой помехоподавляющей ячейки) и применением отогнутого в сторону масс-анализатора его открытого выходно-

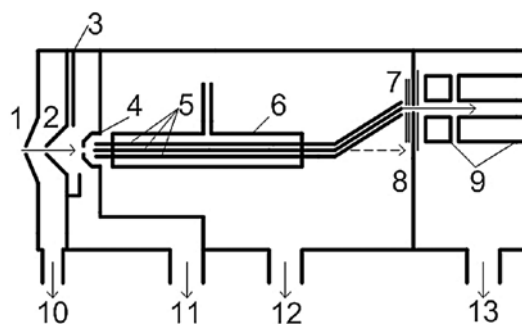


Рис. 7. Схема ионной оптики масс-спектрометра Platform XS [10, 82, 88, 89]: 1 – сэмплер; 2 – скиммер; 3 – вакуумная задвижка; 4 – экстрактор (-390 В); 5 – стержни гексапольного ионопровода; 6 – камера помехоподавляющей ячейки с газовым (для He, H₂) патрубком; 7 – выходные апертуры (одна из них является фокусирующей с потенциалом -380 В); 8 – дифференциальная апертура; 9 – квадрупольный масс-анализатор; 10 – порт откачки интерфейса (< 200 Па); 11 – порт вакуумирования экстрагирующей линзы (0,1 Па); 12 – порт вакуумирования столкновительной системы (10⁻³ Па); 13 – порт вакуумирования масс-анализатора (10⁻⁶ Па)

го участка в качестве отклоняющего и транспортирующего средства для ионов (до сих пор это единственный случай среди серийных квадрупольных масс-спектрометров с ИСП), а также частичной затупленностью входной стороны конического экстрактора (см. рис. 7) [10, 82, 88, 89].

Входная, наиболее длинная часть этого гексаполя вместе с укрепленной на ней камерой ячейки установлена в приборе горизонтально и соосно трехконусному плазмоотсасывающему интерфейсу. Выходной участок гексаполя отогнут в сторону параллельно смещенного масс-анализатора и сопряжен с ним посредством соответствующих апертурных линз. Экстрагированные и новые (возникшие в результате взаимодействия с помехоподавляющими газами) ионы, а также нейтралы и фотоны двигаются вместе прямолинейно и горизонтально внутри камеры ячейки по осевому каналу входной части гексаполя только до точки его отгиба (колена), после которой их пути расходятся. Отсюда этот отгиб с помощью собственного электропитания и отрицательного потенциала выходной фокусирующей апертуры (-380 В) переносит в параллельно смещенный (относительно общей оси интерфейса, экстрактора и входной части ячейки) масс-анализатор только положительно заряженные ионы. Для фотонов и нейтралов этот участок является непреодолимым. От точки отгиба они покидают камеру ячейки через открытые междустержневые промежутки и двигаются далее по исходной горизонтальной траектории. При этом нейтралы могут оседать на ближайшей встречной перегородке, а также покидать оптический отсек через ближайший вакуумирующий порт. Избавление от нейтралов происходит за пределами помехоподавляющей ячейки и в более благоприятных, чем в случае Platform ICP, газодинамических условиях. Это существенно

уменьшает опасность загрязнения камеры ячейки и расположенных в ней стержней гексаполя. Для упрощения эксплуатации Platform XS рекомендованы фиксированные (предварительно оптимизированные) рабочие параметры ионной оптики, помехоподавляющей ячейки, ИСП и детектора.

2.2.2.2. Оптика масс-спектрометров PQExCell и XSeries

Хронологически вторым (1999 г., см. табл. 1) масс-спектрометром с ИСП, снабженным off-axis оптикой и гексапольной помехоподавляющей ячейкой, оказался PQExCell [8, 9, 71], созданный на базе своего предшественника VG PQ3 производства той же фирмы, снабженного осесимметричной оптикой.

От приборов Platform ICP и XS он отличался сокращением количества вакуумных портов и внутренних камер до трех, конструкциями ионной оптики, гексапольной ячейки и ионоотклоняющего устройства, местонахождением и ориентацией последних, а также пространственным разделением их функций. В частности, горизонтальная позиция гексапольной ячейки избавила ее от off-axis функции, возложенной здесь на систему отклоняющих линз, расположенных за пределами ячейки на ее выходе (см. рис. 8). PQExCell оказался первым среди его серийных аналогов, обладающим отклоняющей системой параллельного смещения ионов, расположенной между помехоподавляющей ячейкой и квадрупольным анализатором.

Совокупность гексапольной ячейки и смежных линз (без входного экстрактора и отклоняющих линз) получила название «Инфинити» (Infinity lens). Величина осевого смещения между параллельными ячейкой и масс-анализатором составила ~5 мм. Эта гексапольная ячейка в экспериментах была апробирована для работы с набором различных газов (H_2 , He, N_2 и NH_3). Вакуумная система PQExCell состояла из трех последовательных отсеков и обеспечивала остаточное давление в масс-анализаторе $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ Па [9]. Вакуумную

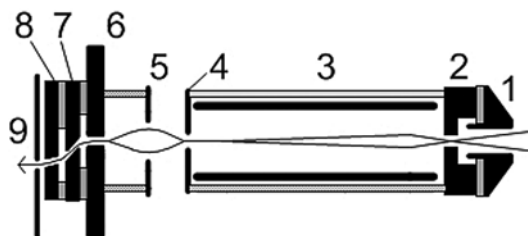


Рис. 8. Схема ионной оптики масс-спектрометра PQExCell [9] (здесь не показан конический экстрактор, расположенный перед линзами 1 и 2): 1 и 2 – входные фокусирующие линзы; 3 – гексапольная ячейка, в опциональном порядке оснащаемая необходимыми дополнительными компонентами для работы с помехоподавляющими газами; 4 и 5 – выходные фокусирующие линзы; 6 – дифференциальная апертура; 7 и 8 – отклоняющие линзы (chicane lens); 9 – фокусирующая апертура перед входом в квадрупольный анализатор

задвижку прибора разместили в промежутке между экстрактором и ячейкой. По сведениям Европейского виртуального института вещественного (speciation) анализа (EVISA) фирма VQ Elemental первоначально продавала упрощенный вариант PQExCell с оптикой Инфинити, отличающийся отсутствием компонентов, обеспечивающих работу ячейки с помехоподавляющими газами, оставляя ей роль только проводника ионов.

В модернизированном варианте эта оптическая система нашла применение в составе нового модельного ряда настольных масс-спектрометров Xseries I и II, выпущенных фирмой Thermo после объединения с VG [9, 10, 90-101]. Система Инфинити в этих приборах выполнена в виде съемного моноблока (модуля), что облегчило его монтаж/демонтаж, а также обеспечило доступ к смежным деталям спектрометра при необходимости их обслуживания. Противоположные концы камеры ячейки снабжены боковыми кольцеобразными щелями для газовой вентиляции. Значения диапазонов потенциалов (В) конического экстрактора и линз Инфинити, а также их обычные значения (отделены косой линией), указанные здесь в порядке их расположения для Xseries I, таковы: экстрактор от 0 до -1000 / обычно от -150 до -600; первая входная линза от +20 до -200 / -1; вторая входная линза от 0 до -200 / -25; выходная линза от 0 до -250 / -185; фокусирующая выходная линза от 0 до +45 / от +12 до +20; первая отклоняющая линза от 0 до -200 / -50; вторая отклоняющая линза от 0 до -400 / -130; входная квадрупольная линза от 0 до -100 [93]. Сведения об электропитании оптики Xseries II частично приведены в [101], там же показана возможность снижения матричных неспектральных помех за счет оптимизации электропотенциала экстрактора.

Разновидности этих масс-спектрометров с обозначениями X5 и X7 рекомендованы производителем для разных целей: первые – для устойчивого анализа проб со сложными матрицами высокой концентрации, вторые – для увеличения чувствительности измерений. Для реализации этих целей, а также более эффективного снижения фоновых сигналов спектрометры второго поколения XSeries II снабдили плазмоекстрагирующими интерфейсами Xt и Xs, отличающимися от других главным образом значительным уменьшением размеров их скиммеров, особенно у Xs [96, 97, 99]. Эти скиммеры стали похожи на небольшие заостренные наконечники, расположенные на пологих конических отводящих тепло основаниях. Такая геометрия наглядно показала минимальную потребность в размерных ресурсах приапертурной области наконечников обсуждаемых изделий для осуществления плазменного скиммирования.

Оптика спектрометров Xseries II дополнена защитным экстрактором (π-линза) [93-99], установленным после конического экстрактора и соосно ему (см. рис. 9), а также входным off-axis ио-

ноотклоняющим устройством [94], расположенным между т-линзой и помехоподавляющей ячейкой. К сожалению, конструктивные подробности этих новаций производителем пока не раскрыты. Важно отметить, что это первый в серийной ИСП-МС технике случай применения двух ионоотклоняющих устройств, расположенных по разные стороны горизонтальной помехоподавляющей ячейки.

Эквипотенциальные силовые линии электростатического поля, образуемые здесь вокруг конического и защитного экстракторов, являются симметричными только относительно общей оптической оси. Из-за геометрии и расположения показанных на рис. 9 деталей плотность этих силовых линий является разреженной в широких зонах вокруг экстракторов, но очень высокой в узких местах, например, в промежутке между основанием острия скиммера и входом в конический экстрактор. Потенциал линий при этом падает по мере удаления от экстракторов.

Положительный эффект данных разработок, предназначенный для снижения и стабилизации фоновых сигналов «холостых» растворов, по мнению их авторов, реализуется следующим образом. В случае А потенциал конического экстрактора понижен до -150 В вместо обычных -600 В у XSeriesI. Это уменьшило потенциал наиболее удаленных от конического экстрактора силовых линий до -4 В. Моделирование показало, что в узком осевом промежутке между скиммером и коническим экстрактором периферийные линии с потенциалом -4 В расположены не во внутренней полости, а только в основании острия скиммера Xt, что объясняют его геометрическими свойствами (узостью и удлиненностью) [97]. Наличие такого относительно небольшого потенциала в указанном месте ослабляет вытягивание внутрь конического экстрактора положительных ионов примесей переходных и тяжелых металлов, образующихся из распыляемых осадков с внутренней приапертурной части скиммера (в частности, после анализа растворов с повышенным содержанием щелочных и щелочноземельных элементов), что существенно снижает концентрационный эквивалент фона в соответствующих позициях спектра.

Использование в случае Б положительного потенциала $+4$ В для питания конического экстрактора значительно ослабляет вытягивание в его полость положительных ионов различных элементов, возникающих из распыляемых осадков с внутренней поверхности острия Xs скиммера, что уменьшает их вклад в образование и флуктуации концентрационного эквивалента фона.

Эти дополнительные ионы отличаются от экстрагированных из ИСП местом и условиями своего происхождения. Они рождаются внутри заостренного участка скиммера и поэтому лишены возможности приобретения высокой кинетической энергии за счет скачка давлений при прохождении интер-

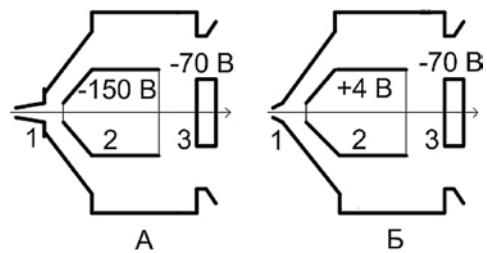


Рис. 9. Схема входной части ионной оптики X7seriesII с указанием потенциалов экстракторов [96, 97]: А – вариант с Xt скиммером и отрицательными потенциалами экстракторов; Б – вариант с Xs скиммером и разнополярными потенциалами экстракторов; 1 – скиммер; 2 – конический экстрактор; 3 – защитный экстрактор (т-линза)

фейса; термические условия их появления существенно «прохладнее», чем в плазменной горелке. Поэтому кинетическая энергия этих новых внутрискиммерных заряженных частиц мала и не достаточна для достижения ими «точки захвата» ионов, создаваемой отрицательно заряженной т-линзой (обеспечивающей электростатическую поддержку переноса экстрагированных из ИСП заряженных частиц в помехоподавляющую ячейку), несмотря на существенное приближение отрицательных силовых линий т-линзы к коническому экстрактору в данном случае [97].

В дополнение к этому, мы полагаем, что положительный потенциал конического экстрактора должен вызывать увеличенное радиальное кулоновское рассеяние медленных ионов внутрискиммерного происхождения из-за малости их кинетической энергии. Об аналогичной роли положительного объемного послескиммерного заряда сказать здесь что-либо трудно, т.к. не ясно, возможно ли его образование при малых размерах внутренней полости скиммера и промежутка между ним и коническим экстрактором.

Использование положительного потенциала $+4$ В для питания первого экстрактора входной оптики в варианте Б (см. рис. 9), по сути, оказалось повторением мягкого режима экстракции ионов, предложенного в 2000 г. фирмой Agilent [16, 45, 46]. Однако специалисты Thermo использовали другое конструктивное оформление, а также более убедительно объяснили природу достигаемого при этом положительного эффекта.

К сожалению, авторы этих новшеств обошли стороной обсуждение других возможностей: 1 – образования положительного объемного заряда в условиях ограниченного пространства и 2 – кулоновского радиального рассеяния медленных ионов полем положительного потенциала экстрактора. Не затронут вопрос о влиянии принудительного внешнего охлаждения скиммера на местонахождение границы для осаждения и испарения обсуждаемых конденсатов различной летучести. Не приведено доказательств наличия конденсатов фонообразующих элементов именно на внутренней поверхности заостренных вершин скиммеров

Xt и Xs. В этой связи можно предполагать, что из-за близости апертуры, малого размера и возможной утонченности стенок этих острий их температура должна быть повышенной и поэтому малоприводной для конденсирования на них остывающих легко и среднелетучих плазменных продуктов. Более вероятно, что это конденсирование происходит на расширенном пологом основании этих острий. Возможно именно отсутствие (или резкое уменьшение) обсуждаемого вредного конденсирования внутри горячих острий скиммеров Xt и Xs, а также радиальные кулоновские потери рождаемых внутри скиммера медленных ионов (в случае Б) являются реальными причинами достигаемого с ними положительного эффекта.

Использование в X7seriesII дополнительно ионоотклоняющего устройства на входе в гексапольную ячейку свидетельствует о неудовлетворенности его разработчиков совокупной или индивидуальной спектральной помехоподавляющей эффективностью остальных компонентов оптики соответствующего назначения, использованных в этой и предыдущих моделях серийных масс-спектрометров с ИСП производства Thermo.

В числе относительно недавних подобных разработок этой же фирмы известен также проект нового экспериментального квадрупольного масс-спектрометра с ИСП, запатентованного в 2007 г. [172-175]. От своих предшественников этот аппарат отличается прежде всего наличием в составе входной ионной оптики двух последовательных осевых мультиполей (с 4, 6 или 8 стержнями), а также 4-стадийной системой вакуумирования. Первый из мультиполей (предпочтительно квадрупольный) мог служить предварительным масс-фильтром или ионопроводом, второй – традиционной помехоподавляющей газовой ячейкой. Отклоняющее off-axis устройство этой оптики, расположенное перед квадрупольным масс-анализатором, по устройству и местоположению было обычным для серийных аналогов данной фирмы.

2.2.2.3. Оптика китайского масс-спектрометра Skyray ICP-MS 2000

Сочетание горизонтальной гексапольной ячейки с двумя электростатическими ионоотклоняющими off-axis устройствами, расположенными на ее

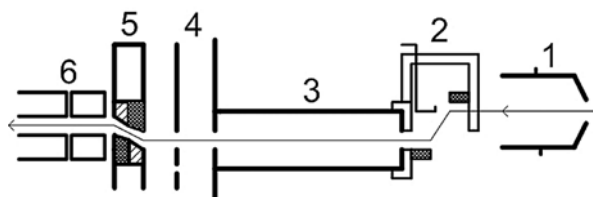


Рис. 10. Схема ионной оптики масс-спектрометра Skyray ICP-MS 2000: 1 – экстрактор; 2 – первое отклоняющее устройство; 3 – гексапольная ячейка; 4 – промежуточные пластинчатые линзы; 5 – второе отклоняющее устройство; 6 – квадрупольный анализатор с предфильтром

принимающей и выпускающей сторонах, было использовано также во входной оптике первого китайского серийного масс-спектрометра ICP-MS 2000, недавно созданного на фирме Skyray Instruments Co., Ltd. [102] и поступившего на рынок в 2012 г. К сожалению, сведений о конструкции (см. рис. 10) и условиях работы этой оптики пока очень мало. Есть предположение, что входное отклоняющее устройство ICP-MS 2000 по устройству аналогично использованному в X7series II. Выходное отклоняющее устройство напоминает использованное в PQExCell и XSeriesI, II.

Итак, рассмотренные масс-спектрометры с ИСП и гексапольными ячейками можно разбить на две группы. В первой их них технологии НСС и off-axis совмещены в едином устройстве. Во второй группе эти технологии реализованы с помощью отдельных, разделенных в пространстве устройств: помехоподавляющей ячейки и одного или двух дефлекторов, установленных на ее выходной или обеих сторонах, соответственно.

2.2.3. Off-axis оптика с октапольными ячейками

С 2001 г. по настоящее время единственной фирмой, производящей серийные масс-спектрометры с ИСП, имеющие off-axis оптику с октапольной помехоподавляющей ячейкой, является Agilent Technologies. История этой оптики отличается разнообразием, новизной и множеством реализованных идей.

2.2.3.1. Оптика масс-спектрометра Agilent 7500c

Хронологически первым (2001 г., см. табл. 1) серийным квадрупольным масс-спектрометром с ИСП, снабженным off-axis оптикой и октапольной помехоподавляющей ячейкой, получившей название **ORS** (Octopole Reaction System), оказался Agilent 7500c [48, 71, 103-112]. Схема его входной ионной оптики с указанием диаметров апертур конусов интерфейса и диапазонов электропитания линз представлена на рис. 11.

В этой и последующих моделях Agilent (в отличие от самых первых) все линзы входной оптики (кроме октапольной ячейки) закреплены на держателе скиммера, что обеспечивает изъятие данного узла из масс-спектрометра без отключения вакуума в отсеках ORS и масс-анализаторе, благодаря их изоляции вакуумной задвижкой. Это стало возможным после перевода моделей 7500 и 7700 на совмещенное турбомолекулярное вакуумирование отсеков входной оптики и октапольной ячейки через общий порт, расположенный под ячейкой.

В оптике Agilent 7500c впервые в серийном ИСП-МС производстве использован послескиммерный ионный экстрактор в форме полого усеченного конуса с плоской вершиной, снабженного смещенным со своей оси (off-axis) отверстием

(для внеосевого поступления плазменного потока внутрь оптической системы).

Сочетание столь необычного экстрактора с традиционными сэмплером и скиммером очень похоже на экспериментальный трехапертурный интерфейс с внеосевым (off-axis) выходным отверстием [176-181], ставший известным в 1993 г. Промежутки между апертурами этого интерфейса откачивали отдельными форвакуумными насосами до вакуума следующих значений (Па): 400 в первом и 40 во втором из них. Прилегающую полость масс-спектрометра, содержащую фокусирующие линзы, квадрупольный анализатор и детектор, откачивали турбомолекулярным насосом до вакуума величины $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па. Все три апертурных компонента интерфейса были заземлены. Из приведенного описания устройства последнего очевидно, что принцип его работы – газодинамический. Несмотря на ряд обнаруженных сопутствующих достоинств [181], интерфейс был предназначен главным образом для уменьшения мешающей роли возникающего за ним положительного объемного заряда, что достигалось посредством отбора ионов из обедненной ими периферийной зоны расширяющегося потока частиц (выходящего из скиммера) благодаря внеосевому (смещенному на 1.5-1.9 мм) расположению и малому диаметру (0.1-0.5 мм) проходного отверстия (третьей апертуры) тылового плосковершинного конуса, названного ослабителем (reducer). В результате поступающий из скиммера ионный ток 6-20 мкА падал на выходе из отверстия ослабителя до 0.4-10.0 нА [179, 181], что практически исключало возможность возникновения там дефокусирующего объемного заряда. Имеющиеся при этом потери ионов компенсировались повышенной эффективностью их транспорта через последующие ионные линзы. Другим важным достоинством данного ослабителя оказалось существенное уменьшение проникновения через него фотонов и нейтралов [176-178].

В случае Agilent 7500с роль подобного ослабителя возложена на вышеупомянутый (см. рис. 11) плосковершинный экстрактор, несмотря на отличие принципа его действия от вышерассмотренного ослабителя [176-181]. Дело в том, что различие величины остаточного давления по разные стороны этого экстрактора незначительное из-за его расположения в общем вакуумном отсеке. Поэтому роль вакуумного скачка как движущей силы, проталкивающей экстрагированные частицы через отверстие экстрактора, здесь минимальна. Не может служить такой силой и положительный (ионотормозящий) потенциал экстрактора, используемый по умолчанию. Остается признать, что главной движущей причиной движения частиц является их стартовый, полученный в интерфейсе и направленный в сторону оптики энергетический импульс. Этому может способствовать также притягивающий ионы отрицательный потенциал входного цилиндра

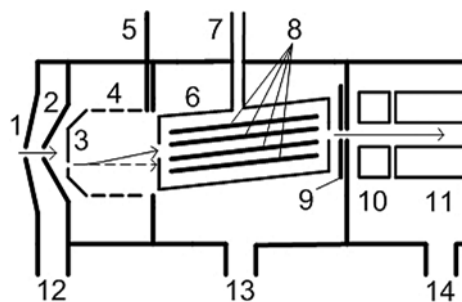


Рис. 11. Схема ионной оптики масс-спектрометра Agilent 7500с [48, 104-106]: 1 – сэмплер (внутренний диаметр отверстия 1,0 мм); 2 – скиммер (внутренний диаметр отверстия 0,4 мм); 3 – плосковершинный экстрактор с внеосевым отверстием (электропотенциал от 10 до -200 / 4 В); 4 – линза Айнцеля (от 0 до -200 / -100 В у крайних цилиндров и от -50 до 50 / 20 В у среднего); 5 – вакуумная задвижка; 6 – помехоподавляющая ячейка; 7 – патрубок введения газов; 8 – стержни октаполя; 9 – выпускающая фокусирующая линза (от 50 до -50 / -40 В), одновременно выполняющая роль дифференциальной апертуры и электрода электросмещения; 10 – квадрупольный предфильтр; 11 – квадрупольный масс-анализатор; 12, 13 и 14 – порты вакуумных насосов. Примечания: 1 – для упрощения на рис. 11 не показаны входные и выходные фокусирующие линзы октапольной ячейки (с диапазоном электропитания от 50 до -50 / -15 В), выполненные в виде металлических стаканчиков, изолированно закрепленных на ее торцах, закрывающих выступающие концы стержней и снабженных донными проходными отверстиями для ионов (см. ниже); 2 – в скобках приведены доступные диапазоны разнополярных потенциалов линз, а также их значения «по умолчанию» (отделены косой линией) [48]

дра линзы Айнцеля. Так или иначе, плосковершинный экстрактор Agilent 7500с оказался пригодным для ослабления интенсивности направляемого к нему потока частиц до степени, определяемой величинами диаметра своего действующего отверстия и его отклонения от главной оси. Благодаря своей геометрии этот экстрактор обеспечивал не только первичное очищение экстрагированной струи плазмы от сопутствующих фотонов и нейтралов, но и внеосевое поступление заряженных частиц внутрь электрофокусирующей линзы Айнцеля. Она, согласно [179], вероятно является местом радиального рассеяния электронов из экстрагированной струи (разделение зарядов), т.е. превращения последней в ионную. Поступающие в эту линзу остаточные фотоны и нейтралы двигаются прямолинейно и параллельно ее оси с фиксированным off-axis смещением только до первого препятствия (торцевой стенки камеры ячейки), а ионы (за счет действия электростатического поля линзы) переходят на осевую линейную (или уширенную осесимметричную – зависит от величины и знака потенциалов ее цилиндров) траекторию, приводящую их далее на несколько смещенный вверх вход октапольной ячейки (этому помогает отрицательный заряд входной линзы последней). Таким образом происходит вторичное очищение ионной струи. За-

вершение этого процесса обеспечивает наклонное положение октапольной ячейки (подобно Platform ICP). Дальнейшие функции: взаимодействие помехоподавляющих газов с ионами, движение последних через октаполь и выходные линзы происходят под влиянием и управлением соответствующих электрических полей, а также газов, поступающих в ячейку и перепада остаточного давления между отсеками ORS и масс-анализатора.

Как видно, осевое смещение, реализованное разными способами и избавляющее ионы от мешающих частиц, использовано здесь трижды. Кроме того, применение положительного потенциала для питания экстрактора (мягкий режим экстракции) ослабляет вытягивание в оптику медленных внутрискиммерных ионов, возникающих из поверхностных конденсатов. Поэтому полученная при этом система многоступенчатой очистки ионов оказалась эффективной для избавления от помех и проблем, создаваемых матричными элементами при их высоком содержании в пробах, что объясняет повышенный интерес к экологическому применению Agilent 7500с.

Результаты исследования работы октапольной ячейки данного масс-спектрометра в присутствии примеси водяного пара в газовой среде, а также при дискриминации кинетической энергии ионов рассмотрены в [112].

Интересно отметить, что Agilent 7500с – единственный прибор среди своих аналогов производства Agilent Technologies, не имеющий Омега-линзы во входной оптике.

2.2.3.2. Оптика масс-спектрометров Agilent 7500cs, се и сx

Следующими представителями модельного ряда Agilent 7500 с октапольными ячейками и трех-

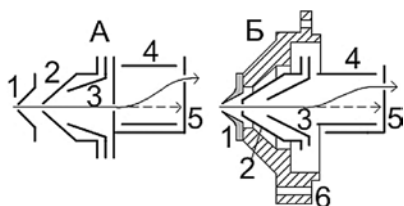


Рис. 12. Схема входной ионной оптики последних моделей масс-спектрометров Agilent 7500 [48]: А – 7500cs; Б – 7500се и сx; 1 – газодинамический скиммер; 2 – первый конический экстрактор (от 10 до -200 / 5,4 В); 3 – второй конический экстрактор (от 10 до -200 / -100 В); 4 – цилиндр ионоотклоняющего Омега-устройства (от 20 до -50 / 8,6 В); 5 – выходная поперечная Омега-пластина с внеосевым фокусирующим отверстием для вывода ионов в октапольную ячейку (от 10 до -150 / -32 В); в случае А имеется входная пластина (электросвязанная с выходной), снабженная внеосевым отверстием для впуска экстрагированных частиц в цилиндр; 6 – держатель скиммера. Примечание: в скобках приведены доступные диапазоны потенциалов линз Agilent 7500cs, а также их значения «по умолчанию» (отделены косой линией) [48]

стадийным вакуумированием оказались приборы с индексами сс (2003 г.), се (2004 г.) и сx (2007 г.), которые отличаются от 7500с прежде всего отсутствием в оптике линзы Айнцеля, новой упрощенной конструкцией входного off-axis ионоотклоняющего Омега-устройства, другой геометрией и удвоением (как в ранних моделях) количества экстракторов (см. рис. 12), а также горизонтальным положением октапольной ячейки. В последней удвоено также количество входных и выходных линз (см. рис. 13).

Очевидно, что новый, показанный здесь входной оптический узел (без ячейки) существенно компактнее и проще предыдущих, что высвободило часть внутреннего пространства масс-спектрометра, например для удлинения стержней последующих мультиполей (ячейки и/или квадруполя масс-анализатора) без увеличения продольного размера масс-спектрометра, или для уменьшения его длины. Экстракторы и компоненты отклоняющих устройств этих приборов закреплены с помощью винтов на держателе скиммера (в случае А он не показан), встроенном в интерфейс, легко и быстро отсоединяемом от него при необходимости демонтажа, который можно выполнять без отключения вакуумирования октапольной ячейки и масс-анализатора, благодаря их изоляции от съемного оптического узла вакуумной задвижкой.

Как видно из рис. 12, отклоняющее Омега-устройство нового поколения по конструкции и принципу действия существенно отличается от своего прототипа с одноименным названием (см. рис. 3 [16, 48, 49]). Теперь главной линзой, внутри

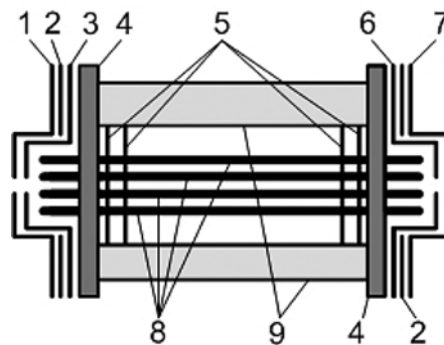


Рис. 13. Схема октапольной ячейки ORS второго поколения масс-спектрометров Agilent 7500cs, се и сx [48, 49]: 1 – входная фокусирующая линза; 2 – разделительная прокладка; 3 – входная линза (от 10 до -50 / -26 В); 4 – торцовые стенки ячейки; 5 – крепеж октапольных стержней; 6 – выходная фокусирующая линза (от 10 до -50 / 2 В); 7 – выпускающая линза (от 10 до -80 / -30 В); 8 – октапольные стержни (10 МГц, РЧ напряж. 30-200 / 150 В, электросмещение от 50 до -50 / -6 В); 9 – крепежные стержни разного диаметра. Примечание: 1 – здесь не показаны верхняя и нижняя половинки камеры ячейки, отделяемые при ее разборке; зазоры между торцовыми наружными дисковыми деталями ячейки исчезают после их винтового крепления к монтажным стержням; 2 – в скобках приведены допустимые диапазоны питающего напряжения компонентов, а также их значения «по умолчанию» (отделены косой линией) [48]

которой происходит off-axis отклонение ионного потока, является металлический цилиндр, параллельно смещенный относительно соосных газодинамического интерфейса и двух конических экстракторов, дополненный выходной пластинчатой линзой, снабженной внеосевым (относительно цилиндра) отверстием. Вариант А отличается наличием дополнительной подобной металлической пластины с внеосевым диаметрально противоположным (относительно выходной пластины) отверстием перед входом в цилиндр. Позже от нее отказались, по-видимому, для технического упрощения и уменьшения потерь ионов.

Указанное смещение цилиндра предназначено для нижнего внеосевого введения экстрагированных частиц внутрь его полости. Под действием электростатического поля цилиндра поступающие ионы стремятся к его оси. При этом конфигурация потока ионов зависит от полярности и величины потенциала цилиндра. Отрицательные потенциалы близкорасположенных выходной Омега-пластины и входной линзы октапольной ячейки обеспечивают вытягивание ионов от оси цилиндра к смещенному вверх отверстию выходной пластинчатой линзы. Итоговую траекторию ионов внутри цилиндра условно можно назвать диагональной. Нейтралы и фотоны, поступающие в цилиндр, действию окружающих электрополей не поддаются и распространяются только до непроницаемой части выходной пластинчатой линзы.

Эксплуатация этой оптики предусматривает три режима [48], задаваемые полярностью и величиной потенциалов экстракторов: 1 – жесткий (оба экстрактора имеют отрицательный потенциал); 2 – мягкий (первый экстрактор имеет положительный, а второй – отрицательный потенциал); 3 – эффузивный (оба экстрактора имеют положительный потенциал). Последние два режима [44-46], допускают возможность намеренного торможения экстрагированных из плазмы положительно заряженных ионов, выходящих из скиммера, а также значительного расширения их потока. Возможность использования разнополярных потенциалов также и для питания линз отклоняющей системы дополнительно расширяет возможности использования рассматриваемых масс-спектрометров. Пример реализации режима «холодной плазмы» с помощью Agilent 7500cs рассмотрен в [182].

Устройство октапольной помехоподавляющей ячейки второго поколения показано на рис. 13.

2.2.3.3. Оптика масс-спектрометров семейства Agilent 7700

В 2009 г. появилась и быстро нашла применение [128] новая усовершенствованная серийная модель производства этой фирмы Agilent 7700 [100, 121-129] в трех разновидностях с индексами x, e и s, отличающаяся от 7500 третьим поколением октапольной ячейки, а также наличием и принципиаль-

ной новизной расположенного за ней ионоотклоняющего устройства (см. рис. 14). Применение здесь двух отклоняющих off-axis электростатических ионоотклоняющих устройств по разные стороны горизонтальной помехоподавляющей ячейки явилось вторым случаем в истории серийной ИСП-МС техники. Система вакуумирования Agilent 7700 как и в предыдущих моделях сохранена трехстадийной.

Октапольная ячейка 3-го поколения отличается от предыдущих повышенной на 20 % частотой (12 МГц) переменного электропитания стержней, увеличением на 18 % их длины и сокращением количества выходных деталей. В более поздних экземплярах Agilent 7700 изменено крепление Омега-пластины к держателю скиммера: вместо одной нижней соединительной планки используют две боковых. Важной особенностью этой оптики является принципиальная новизна ионоотклоняющего устройства, расположенного после октапольной ячейки. Его основой является небольшой полый цилиндр 9, четвертая часть которого внизу входной стороны (от центра до образующей по вертикали и половина по горизонтали) вырезана с образованием прямоугольного уступа. Достигнутое посредством указанного выреза отклонение формы цилиндра от идеальной создает искажение конфигурации его внутреннего электростатического поля, вызывающее существенное искривление траектории поступающих в цилиндр ионов, достаточное для ре-

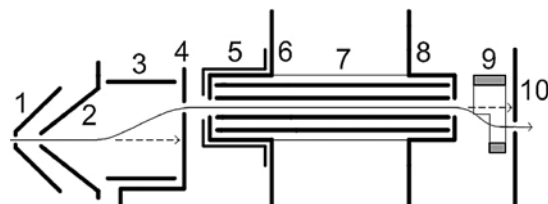


Рис. 14. Схема ионной оптики масс-спектрометра Agilent 7700 [126, 127, 129]: 1 – первый экстрактор (от 20 до -220 / 0 В); 2 – второй экстрактор (от 10 до -250 / -190 В); 3 – цилиндр Омега-устройства (от 50 до -50 / 15 В); 4 – выходная Омега-пластина с внеосевым отверстием для выведения ионов в октапольную ячейку (от 20 до -160 / -110 В); 5 – фокусирующая линза ячейки; 6 – входная линза ячейки (от 10 до -150 / -40 В); 7 – октапольная ячейка ORS 3-го поколения (12 МГц, РЧ напряжение 30-210 / 190 В, смещение от 20 до -160 / -13 В); 8 – выходная линза ячейки (от 10 до -150 / -50 В); 9 – ионоотклоняющая линза (0-20 / 17 В); 10 – пластинчатая линза с отверстием, предназначенная для выведения параллельно смещенных ионов из линзы 9 на вход масс-анализатора, а также электросмещения (от 10 до -150 / -45 В); она также выполняет роль дифференциальной газодинамической апертуры на границе с отсеком масс-анализатора. Примечание: 1 – в скобках рядом с линзами приведены диапазоны доступных потенциалов, а также их возможные оптимизированные значения (отделенные косой линией), полученные при отсутствии помехоподавляющих газов в ячейке [127]; 2 – в большинстве опубликованных недавно рекламных и презентационных материалов ионоотклоняющая линза 9 не показана, возможно ее стали использовать в последних экземплярах масс-спектрометра

ализации в нем off-axis способа пространственного отделения заряженных частиц от нейтралов и фотонов. Все устройство состоит из совокупности этого усеченного цилиндра и расположенных рядом с торцами пластинчатых входной и выходной апертур (линз 8 и 10), подключенных к источнику электропитания. Поведение частиц, поступающих из октапольной ячейки в цилиндр 9 через отверстие пластины 8, различно: нейтралы и, возможно, некоторое количество фотонов двигаются прямолинейно до верхней непроницаемой части пластины 10; положительные ионы отклоняются электрополем вниз и выходят к масс-анализатору через отверстие пластины 10. Более подробно описание этого отклоняющего устройства и его геометрических разновидностей приведено в недавнем патенте фирмы Agilent Technologies [183].

Таким образом, оптика Agilent 7700, дополненная выходным отклоняющим устройством в виде усеченного цилиндра, обеспечивает (в отличие от Agilent 7500cs, se и sx) двухстадийную очистку анализируемых ионов от фотонов и нейтралов с помощью локального параллельного смещения ионного потока до и после октапольной ячейки.

2.2.3.4. Оптика масс-спектрометра Agilent 8800 ICP-QQQ

Выдающейся (2012 г.) новинкой Agilent Technologies в области обсуждаемой техники явился новейший серийный масс-спектрометр с ИСП Agilent 8800 ICP-QQQ [110, 129-151], в котором сохранено все лучшее, достигнутое в его прототипе (Agilent 7700), а также впервые в ИСП-МС серийно реализована идея тандемного, т.е. двухквадрупольного (**МС/МС**) масс-анализатора, применяемого ранее только для исследований органических веществ. Первый «органический» масс-спектрометр был назван тройным квадрупольным (triple quadrupole mass spectrometer) из-за наличия в составе его ранних моделей трех последовательных квадрупольных. Последующая замена среднего мультиполя на гексаполь или октаполь сократило количество квадрупольных в подобных приборах (включая Agilent 8800 ICP-QQQ) до двух, но производители последнего сохранили (по-видимому, опираясь на рекомендации IUPAC [143]) выражение triple quadrupole (вместо ожидаемого triple multipole) в его официальном названии, несмотря на видимую некорректность.

В ИСП-МС поиски и эксперименты с целью повышения эффективности устранения спектральных наложений за счет установления перед квадрупольным масс-анализатором дополнительных помехоподавляющих квадрупольных проводили с 1988 г. в США и Канаде преимущественно для осесимметричных систем. При этом общее количество квадрупольных составляло два [60, 71, 157-160, 184-189], три [26, 71] и даже четыре (см. рис. 20 в [186]). В первом случае роль помехоподавляющей ячейки выполнял входной, а во втором – промежуточный ква-

друполь. В последнем [186] случае рассматривали теоретический вариант масс-спектрометра с двумя последовательными парами «ячейка-анализатор». Кроме того, в патентах фирмы Thermo [172-175] (2007 г.) описан масс-спектрометр с ИСП, состоящий из двух последовательных соосных мультиполей (с 4, 6 или 8 стержнями), а также расположенного за ними параллельно смещенного квадрупольного масс-анализатора. Его входной мультиполь в квадрупольном исполнении мог выполнять роль ионпровода или масс-фильтра, второй мультиполь служил помехоподавляющей ячейкой, а расположенное за ним отклоняющее устройство обеспечивало off-axis смещение ионов в квадрупольный масс-анализатор. Этот аппарат по количеству мультиполей и их взаимоположению похож на Agilent 8800 ICP-QQQ, но в нем нет входного ионоотклоняющего устройства, выходное (после ячейки) – принципиально другое, а количество стадий вакуумирования только четыре. Сведений о его практическом применении не найдено.

Главным итогом подобных разработок в осесимметричных системах для ИСП-МС явилась ионная оптика с динамической реакционной ячейкой (**DRC**) производства фирмы PerkinElmerSCIEX [2, 71, 187-189]. В отличие от нее асимметричная входная оптика с мультиполями и параллельным смещением ионов оказалась более разнообразной и новаторской, особенно в случае Agilent 8800 ICP-QQQ.

Следует заметить, что сам выпуск данного масс-спектрометра явился признанием и следствием факта, что все предыдущие разработки Agilent Technologies, несмотря на промежуточные успехи, все-таки не вполне удовлетворяли имеющиеся и растущие потребности пользователей, как по степени устранения всех возможных спектральных и прочих помех, так и по удобству эксплуатации. Например, гелиевая среда в помехоподавляющей ячейке, обеспечивающая столкновительные процессы, оказалась неэффективной для устранения мешающих двухзарядных одноатомных ионов и для избавления иона аналита $^{40}\text{Ca}^+$ от матричного наложения $^{40}\text{Ar}^+$ [130]. Кроме того, при поступлении в ячейку широкого набора заряженных частиц плазмы и анализируемых веществ, использование в ней реакционных газов при анализе проб переменного состава со сложными матрицами для устранения мешающих ионов может сопровождаться возникновением нежелательных и неконтролируемых побочных продуктов, создающих новые спектральные наложения.

Поэтому появление Agilent 8800 ICP-QQQ можно рассматривать как ответ на эти и другие сопутствующие вызовы, обещающий прежде всего расширение и усиление возможностей для борьбы со спектральными помехами.

От предыдущей модели 7700 новый аппарат отличается добавлением соосно расположенного перед октапольной ячейкой входного ква-

друпольного масс-анализатора Q1 (снабженного парой собственных конических экстракторов), параллельно смещенного относительно осей плазмоекстрагирующего интерфейса, входного и выходного ионоклоняющих устройств, а также расположенного далее главного квадрупольного масс-анализатора Q2, что привело к удлинению ионного тракта и увеличению количества сообщающихся вакуумируемых отсеков до пяти [129] (см. рис. 15). Подробное обоснование необходимости 5-стадийного вакуумирования и его устройства изложено в патентах [149-151]. Использование в составе ионной оптики вспомогательного квадрупольного масс-анализатора (Q1) в серийном производстве ИСП-МС спектрометров является пионерским.

В новом приборе могут быть также использованы известные дополнительные возможности, нашедшие применение в предыдущих ИСП-МС аналогах Agilent и других фирм (разные способы и устройства введения образцов в ИСП [190], включая хроматографические, охладитель распылительной камеры и газовый разбавитель аэрозоля, а также «холодная» плазма [130-132, 143, 147, 170, 171, 182]).

Своим превосходством над предшествующими аналогами Agilent 8800 ICP-QQQ обязан недоступной ранее возможности управления количеством и ассортиментом направляемых в ORS плазменных ионов разных химических элементов и сопутствующих мешающих веществ, возникшей благодаря размещению перед его ячейкой входного квадрупольного Q1 (обладающего регулируемым разрешением и полосой пропускания), который может служить: 1 – общим проводником всех разновидностей ионов или широкополосным регулируемым фильтром с заданными границами масс, используемыми для синхронизации работы с Q2; 2 – узкополосным фильтром (селектором) масс. В первом случае говорят об одноквадрупольном, а во втором – о двухквадрупольном (МС/МС) использовании нового прибора. Соответствующий выбор зависит от возникшей задачи и способа ее решения, состава анализируемых веществ, наличия спектральных помех и варианта использования ORS (пассивного или активного). При этом количество и имя направляемых в ORS и далее в главный масс-анализатор разновидностей ионов задают указанием индивидуальных величин или диапазона их масс в Q1 и Q2: от одной до множества. Накопленный к настоящему времени двухлетний опыт разнообразного применения Agilent 8800 ICP-QQQ опубликован в [129-147].

Методически наиболее простым является одноквадрупольный способ использования обсуждаемого прибора. Содержание его работы в этом случае (с полностью открытым для ионов всех масс Q1) практически такое же, как у Agilent 7700. Однако Agilent 8800 ICP-QQQ при прочих равных условиях обеспечивает все-таки двукратное увеличение

приведенной чувствительности, 5-кратное снижение фона и улучшение пределов обнаружения [130, 145]. Вероятно это является результатом, во-первых, резкого уменьшения концентрации нейтральных частиц аргона в общем потоке, исходящем из скиммера, достигаемого благодаря индивидуальному вакуумированию отсека начальной части ионной оптики турбомолекулярным насосом; во-вторых, следствием использования дополнительной пары экстракторов на входе в Q1, ускоряющих пропускаемые частицы за счет совместного однонаправленного действия электростатического поля и вакуумного скачка (возникающих посредством этих линз) и компенсирующего энергетические потери частиц, вызванные удлинением ионного тракта, а также уточняющего их фокусирование при поступлении в Q1; в-третьих, достигаемой благодаря 5-стадийному вакуумированию и оптимизации длин свободного пробега ионов в Q1, ORS и Q2 [129].

Дополнительным достоинством одноквадрупольного способа (по сравнению с МС/МС) является возможность получения превосходства по чувствительности для свободных от наложений аналитов (преимущественно тяжелых) за счет увеличения транспортной эффективности Q1, достигаемой уменьшением спектрального разрешения этого квадрупольного посредством переключения его питания только на РЧ напряжение [129, 130]. Однако это приводит к расширению полосы пропускания Q1. При этом синхронизацию работы Q1 и Q2

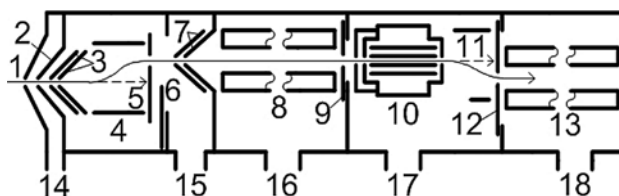


Рис. 15. Схема ионной оптики масс-спектрометра Agilent 8800 ICP-QQQ [129]: 1 – сэмплер; 2 – скиммер; 3 – первая пара конических экстракторов; 4 – Омега-цилиндр; 5 – выходная Омега-пластина с внеосевым отверстием для выпуска и фокусирования ионов; 6 – вакуумная задвижка; 7 – вторая пара конических экстракторов; 8 – первый квадруполь Q1 (предварительный масс-анализатор или ионопровод); 9 – первая промежуточная перегородка с проходным и фокусирующим отверстием, служащая также дифференциальной апертурой; 10 – октаполюсная ячейка ORS 3-го поколения с 4-мя газоподводами для разных газов (He , H_2 , O_2 и NH_3) с возможностью регулирования их расходов; 11 – выходная ионоклоняющая линза; 12 – вторая поперечная перегородка с внеосевым отверстием для выпуска и фокусирования ионов, служащая также последней дифференциальной апертурой; 13 – второй квадруполь Q2 (главный масс-анализатор); 14 – порт форвакуумной откачки интерфейса (500 Па); 15 – порт турбомолекулярного вакуумирования начальной части оптики (0,13 Па); 16 – порт турбомолекулярного вакуумирования Q1 ($5 \cdot 10^{-4}$ Па); 16 – порт турбомолекулярного вакуумирования ORS ($2 \cdot 10^{-4}$ Па); 18 – порт турбомолекулярного вакуумирования Q2 ($5 \cdot 10^{-4}$ Па)

задают по легкой и тяжелой границам получаемого диапазона масс.

Эффективность подавления помех посредством ORS в одноквадрупольном способе использования Agilent 8800 ICP-QQQ существенно меньше, чем в двухквадрупольном, и близка к таковой у Agilent 7700. Это является следствием поступления в ORS большинства различных экстрагированных из ИСП ионов из-за отсутствия их предварительной селекции в Q1. Поэтому организация, контролируемость и предсказуемость работы ORS с использованием разных газов оставляет желать лучшего (в частности, из-за недостаточной полноты протекания основных реакций, возникновения побочных процессов с образованием незапланированных мешающих ионов).

Следовательно, одноквадрупольный способ предпочтителен для анализа простых и однотипных проб, выполняемого в условия достаточной свободы от матричных наложений и обычно не требующего газоактивного использования ORS.

Более привлекательным и эффективным является двухквадрупольный (MC/MC) способ с использованием Q1 в качестве узкополосного фильтра масс, обеспечивающего возможность предварительного отсеивания многих мешающих (в том числе матричных) ионов, присущих анализируемым объектам. Такой способ предпочтителен для анализа проб сложного и переменного состава с высокой концентрацией матричных элементов и наличием трудноустраняемых спектральных наложений. При этом значительно возрастает роль газоактивного применения ячейки ORS, использование которой упрощается, становится более контролируемым, предсказуемым и эффективным благодаря значительному уменьшению количества и разнообразия поступающих в нее мешающих ионов. В этом способе Q1 и Q2 работают с разрешением не хуже 1 а.е.м., причем каждый из них, в зависимости от решаемой аналитической задачи и соответствующей программы, задаваемой оператором, пропускает через себя избранные ионы одинаковых или

Таблица 2

Примеры mass-shift устранения наложений за счет увеличения массы аналитов (Q2 > Q1) в результате их реакций с газами в ORS Agilent 8800 ICP-QQQ, MC/MC [134, 143]

Аналит в Q1	Изобарные спектральные помехи	Газ в ORS	Утяжеленный аналит в Q2	
			формула	Масса, а.е.м.
$^{28}\text{Si}^+$	$^{14}\text{N}_2^+, ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	O_2	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2^+$	60
$^{31}\text{P}^+$	$^{30}\text{SiH}^+$	H_2	$^{31}\text{PH}_4^+$	35
	$^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+, ^{15}\text{N}_2\text{H}^+, ^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$	O_2	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$	47
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}_2^+, ^{14}\text{N}^{16}\text{OH}_2^+$	O_2	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	48
$^{34}\text{S}^+$	$^{17}\text{O}_2^+, ^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$		$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	50
$^{35}\text{Cl}^+$	$^{16}\text{O}^{18}\text{OH}^+$	H_2	$\text{H}_2^{35}\text{Cl}^+$	37
		O_2	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	51
$^{48}\text{Ti}^+$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	NH_3	$^{48}\text{Ti}^{14}\text{NH}^{(14}\text{NH}_3)_3^+$	114
			$^{48}\text{Ti}^{14}\text{NH}_2^{(14}\text{NH}_3)_4^+$	132
			$^{48}\text{Ti}^{(14}\text{NH}_3)_6^+$	150
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{29}\text{Si}^{19}\text{F}^+$	O_2	$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	64
			$^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$	68
$^{63}\text{Cu}^+$	$^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+, ^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$	NH_3	$^{63}\text{Cu}^{(14}\text{NH}_3)_2^+$	97
$^{74}\text{Ge}^+$	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$		$^{74}\text{Ge}^{14}\text{NH}_2^+$	90
$^{75}\text{As}^+$	$^{37}\text{Cl}_2^+$	O_2	$^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$	91
$^{78}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+, ^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$		$^{78}\text{Se}^{16}\text{O}^+$	94
$^{80}\text{Se}^+$	$^{156}\text{Gd}^{2+}, ^{158}\text{Dy}^{2+}, ^{78}\text{Kr}^+, ^{40}\text{Ca}^{38}\text{Ar}^+, ^{62}\text{Ni}^{16}\text{O}^+, ^{77}\text{SeH}^+$		$^{80}\text{Se}^{16}\text{O}^+$	96
$^{82}\text{Se}^+$	$^{160}\text{Gd}^{2+}, ^{40}\text{Ca}_2^+, ^{40}\text{Ar}_2^+, ^{45}\text{Sc}^{35}\text{Cl}^+, ^{64}\text{Zn}^{16}\text{O}^+, ^{80}\text{Kr}^+$		$^{82}\text{Se}^{16}\text{O}^+$	98
$^{82}\text{Se}^+$	$^{164}\text{Dy}^{2+}, ^{164}\text{Er}^{2+}, ^{45}\text{Sc}^{37}\text{Cl}^+, ^{82}\text{Kr}^+, ^{66}\text{Zn}^{16}\text{O}^+$		$^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$	155
$^{139}\text{La}^+$	$^{138}\text{BaH}^+$		$^{140}\text{La}^{16}\text{O}^+$	156
$^{140}\text{Ce}^+$	$^{139}\text{LaH}^+$		$^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$	169
$^{153}\text{Eu}^+$	$^{152}\text{SmH}^+$		NH_3	$^{189}\text{Os}^{14}\text{NH}^+$
$^{189}\text{Os}^+$	$^{173}\text{Yb}^{16}\text{O}^+$	$^{193}\text{Ir}^{14}\text{NH}^+$		208
$^{193}\text{Ir}^+$	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	$^{197}\text{Au}^{(14}\text{NH}_3)_2^+$		231
$^{197}\text{Au}^+$	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$			

отличающихся масс. Это зависит также от способа использования ORS, типа газов (реакционных, столкновительных), количества и сорта взаимодействующих с ними ионов, а также получаемых в результате продуктов. Соответственно множество возможных методик анализа можно разделить на группы, отличающиеся сохранением или изменением массы, состава (моно- или полиатомного), заряда и энергии исследуемых и мешающих ионов после выхода из ORS.

Данный способ наиболее подходит для решения самой трудной аналитической задачи – спектрального разделения совпадающих по массе (изобарных) определяемых и мешающих ионов. Это осуществляют изменением массы проблемных ионов, поступающих в Q1, путем их превращения в другую химическую форму с помощью реакций с подходящими реакционными газами в ORS. Пропускание ионов, предназначенных для указанных реакций с газами, и новых, получившихся в результате реакций, через имеющиеся квадруполи разрешают указанием их исходной и измененной масс в Q1 и Q2, соответственно. Ионы, выбираемые посредством Q1 для данных реакций называют иногда родительскими или прекурсорами, а получаемые в ORS ожидаемые продукты реакций (предназначенные для введения в Q2) – дочерними ионами. Эту технологию называют спектральным перемещением (сдвигом) масс (**mass-shift**). Она оказалась очень эффективной для избавления от наложений одноатомных ионов аналитов, способных образовывать соединения с некоторыми газами. Соответствующие примеры приведены в табл. 2.

Другая технология (**on-mass**, Q1 = Q2) двухквадрупольного способа, сохраняющая неизменность массы одноатомных ионов аналитов в Q1 и Q2, устраняет спектральные наложения путем создания условий, препятствующих образованию ме-

шающих веществ, нейтрализацией их заряда, изменением массы, дискриминацией энергии с помощью действия на них подходящими газами в ORS. Соответствующие примеры (пока немногочисленные) приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, большинство использованных в on-mass технологии газов, являются реакционными. В частности, при использовании аналита $^{40}\text{Ca}^+$ с холодной плазмой, значительно ослабляющей мешающий сигнал $^{40}\text{Ar}^+$, возможно образование небольшого количества этого иона по реакции переноса заряда, указанной в табл. 3 и происходящей, несмотря на предварительное удаление $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ с помощью Q1. Однако заполнение ORS водородом исключает возникновение этой реакции и понижает предел обнаружения кальция до 0.04 ppt [131, 143]. Примером нейтрализации заряда мешающего иона является показанное в той же таблице устранение наложения сигнала $^{204}\text{Hg}^+$ на $^{204}\text{Pb}^+$ с помощью аммиака и реакции переноса заряда. Аналит $^{200}\text{Hg}^+$ избавляют от наложения $^{184}\text{W}^{16}\text{O}^+$ и $^{183}\text{W}^{16}\text{OH}^+$ увеличением массы этих оксидных ионов за счет присоединения к ним дополнительно атома кислорода [146].

Особый интерес представляет проблема определения содержания фтора в пробах, вызванная его более высоким (17.42 эВ), чем у аргона (15.76 эВ) первым потенциалом ионизации. Проблему можно решить с помощью более горячей гелиевой ИСП, но для этого нет серийного оборудования [191]. Попытки использования однозарядного отрицательного иона фтора в аргоновой ИСП [192, 193] были не слишком успешными. Новую перспективу для Ar ИСП открыла замена одноатомной формы аналита двухатомной: вместо F^+ использовали AlF^+ [194]. Развитие этого подхода с помощью Agilent 8800 ICP-QQQ (MC/MC) [143] опиралось на предварительное образование фторида бария в растворах,

Таблица 3

Примеры изобарных наложений и список газов для их устранения с помощью Agilent 8800 ICP-QQQ, MC/MC, on-mass [131, 136, 143, 146]

Аналит	Изобарные спектральные помехи	Газ в ORS
$^{28}\text{Si}^+$	$^{14}\text{N}_2^+, ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	H_2
$^{31}\text{P}^+$	$^{12}\text{C}^{18}\text{OH}^+, ^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+, ^{15}\text{N}_2\text{H}^+, ^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+, ^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+, ^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$	He
$^{40}\text{Ca}^+$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+ + ^{40}\text{Ar} = ^{40}\text{Ar}^+ + ^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	H_2
$^{51}\text{V}^+$	$^{33}\text{S}^{18}\text{O}^+, ^{34}\text{S}^{16}\text{OH}^+, ^{32}\text{S}^{18}\text{OH}^+, ^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	NH_3
$^{63}\text{Cu}^+$	$^{47}\text{Tl}^{16}\text{O}^+$	He
$^{103}\text{Rh}^+$	$^{206}\text{Pb}^{2+}$	NH_3
$^{105}\text{Pd}^+$	$^{88}\text{Sr}^{16}\text{OH}^+, ^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$	
$^{107}\text{Ag}^+$	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$	
$^{111}\text{Cd}^+$	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$	H_2
$^{129}\text{I}^+$	$^{127}\text{I}\text{H}_2^+, ^{129}\text{Xe}^+$	O_2
$^{198}\text{Pt}^+$	$^{198}\text{Hg}^+$	NH_3
$^{200}\text{Hg}^+$	$^{184}\text{W}^{16}\text{O}^+, ^{183}\text{W}^{16}\text{OH}^+$	O_2
$^{204}\text{Pb}^+$	$^{204}\text{Hg}^+ (^{204}\text{Hg}^+ + \text{NH}_3 = ^{204}\text{Hg} + \text{NH}_3^+)$	NH_3

распыляемых в ИСП, с последующим образованием в ней ионов аналита $^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}^+$ вместе с мешающим изобарным ионом $^{138}\text{Ba}^{18}\text{OH}^+$. Для избавления от последнего использовали *on-mass* и *mass-shift* технологии с различными газами в ORS. В первом случае $^{138}\text{Ba}^{18}\text{OH}^+$ разрушали действием кислорода. Во втором – $^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}^+$ превращали с помощью аммиака в $^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}^{(14)\text{NH}_3}_3^+$ или $^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}^{(14)\text{NH}_3}_4^+$ с соответствующей переадресацией этих ионов в спектральные позиции, свободные от наложений. Получаемые таким образом пределы обнаружения фтора были близки к таковым у гелиевой ИСП (0.02-0.04 мг/л) [143].

Другим важным достоинством МС/МС способа является значительное улучшение общей изотопической чувствительности (*abundance sensitivity*, AS), достигаемое за счет последовательного пропуска ионов через два квадруполя (Q1 и Q2). Эту величину AS_{Σ} теоретически определяют произведением AS обоих квадруполей:

$$AS_{\Sigma} = AS_{Q1} \cdot AS_{Q2} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} [130, 143].$$

На практике величине AS_{Σ} для данного случая присваивают значение $< 10^{-10}$. Благодаря этому свойству регистрируемые спектральные пики становятся более узкими и индивидуально различимыми не только сверху, но и у основания (что наиболее важно). Это пригодилось для избавления от наложений крыльев контура спектральных линий, возникающих в масс-спектре в случае непосредственной близости масс изотопных ионов примесного аналита и концентрационно превосходящей матрицы, обладающей избыточным уширением основания пиков. Классическим примером является успешное определение примеси одноизотопного марганца в чистом железе или крови с использованием иона $^{55}\text{Mn}^+$, близкого по массе с ионами $^{54}\text{Fe}^+$ и $^{56}\text{Fe}^+$ [143, 145, 146]. Мешающие при этом полиатомные ионы $^{54}\text{FeH}^+$ и $^{40}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$ устраняли в ORS посредством дискриминации кинетической энергии в гелиевой среде [143]. Другим подобным примером является эффективное определение примеси двухизотопной меди в чистом цинке с использованием ионов $^{63}\text{Cu}^+$ и $^{65}\text{Cu}^+$, соседствующих с $^{64}\text{Zn}^+$ и $^{66}\text{Zn}^+$ [143].

Улучшаемое с помощью МС/МС освобождение ионов изотопов от изобарных спектральных помех повышает точность получаемых результатов: как содержания элементов, так и изотопных отношений.

С помощью МС/МС Agilent 8800 ICP-QQQ предоставляет также вспомогательные возможности, предназначенные для облегчения и оптимизации методических приготовлений с использованием газовых сред в ORS: 1 – исследование сканирующим Q2 спектра дочерних ионов, получаемых из заданного прекурсора, пропускаемого через Q1; 2 – исследование сканирующим Q1 спектра возможных прекурсоров, необходимых для получения заданного дочернего иона, пропускаемого через Q2; 3 – исследование одновременно сканирующими Q1 и

Q2 спектра дочерних ионов, получаемых из группы родственных прекурсоров (отличающихся массой образующего изотопа) путем присоединения к ним одного нейтрального газового атома (например, ^{16}O) с одновременной целью обнаружения и оценки влияния предполагаемых изобарных спектральных наложений; 4 – исследование пригодности разных газов для осуществления в ORS необходимых реакций.

2.2.3.5 Оптика масс-спектрометра Agilent 7900 ICP-MS

В 2014 г. Agilent Technologies выпустила очередную серийную модель масс-спектрометра с ИСП-МС, названную Agilent 7900 ICP-MS [152-156]. По своей схеме этот одноквадрупольный прибор наиболее близок к вышерассмотренному Agilent 7700. Согласно рекламной информации и презентациям его новизна и достоинства основаны на модернизации и оптимизации ряда главных и вспомогательных компонентов, а также программного обеспечения (MassHunter 4.1).

Обновления входной ионной оптики заключаются в следующем: 1 – модернизации линз, обеспечивающих параллельное смещение и пропускание в ORS ионов всех масс при неизменном питающем напряжении; 2 – использовании октапольной термоконтролируемой ячейки 4-го поколения, снабженной быстрым (3 секунды) переключателем газовых режимов. Основным назначением данной ORS является эффективное гелиевое столкновительное устранение мешающих ионов с помощью дискриминации их кинетической энергии.

Авторы прибора обращают внимание на обновленный вариант ортогонального вывода ионов из квадруполя в детектор, обеспечивающий снижение фона, расширение диапазона регистрации ионов до 11 порядков (с 0.1 имп/с до 10 Гимп/с) и повышенную скорость измерений.

Разумеется, выпуск Agilent 7900 ICP-MS не является инновационным шагом назад от Agilent 8800. Это адекватный ответ повышенному рыночному спросу на более доступные приборы класса Agilent 7700 и его улучшенной версии Agilent 7900, отличающиеся портативностью, меньшим весом, простотой и удобством эксплуатации, надежностью и достаточно высокими аналитическими характеристиками при существенно меньшей стоимости. К сожалению, доступная сегодня информация об Agilent 7900 ICP-MS не предоставляет читателям всех интересующих подробностей об устройстве его оптики.

Заключение

Рассмотрены типы и особенности входной ионной оптики квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой, снабженной дефлекторами для параллельного смещения ионного

потока. История этой оптики, начатая в Японии в 1983 г., отличается схематическим и техническим разнообразием устройств, постепенным признанием своей эффективности (особенно после включения в ее состав реакционно-столкновительных ячеек), привлечением к ее производству не только ведущие конкурирующие фирмы Японии, США и Англии, но и новичков из Кореи и Китая. В настоящее время, благодаря интенсивной и результативной инновационной деятельности, законодателем мод и лидером продаж масс-спектрометров с такой оптикой является фирма Agilent Technologies. К числу ее главных недавних достижений следует отнести многообещающий трехмультипольный масс-спектрометр Agilent 8800 ICP-QQQ. Ближайшая конкурирующая фирма Thermo Elemental стала уступать свои позиции вероятно из-за появления растущего интереса к ортогональной ионной оптике.

При рассмотрении процессов в оптике подвергнута сомнениям и критике исходная теория, объясняющая природу положительного эффекта мягкого режима экстракции ионов, вводимых в оптику, взамен предложено альтернативное объяснение.

За полезную информационную, консультационную и техническую помощь авторы выражают благодарность специалистам: J. Speakman, PhD (owner of Mass Spectrometry Solutions, UK); Qianli Xie, PhD (Lab. Service Branch Ministry of the Environment, Canada); В.И. Киселеву, к.г.-м.н (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток); А.П. Чебыкину (Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск); С.В. Голику (ОАО «Уральский Электрохимический Комбинат», г. Новоуральск); В.К. Карандашеву, к.х.н (Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка); А.Ю. Лейкину (Intertech Corp., г. Москва), А.В. Храброву (Skyray Instruments Co., Ltd, г. Москва); А.Ю. Патрушеву (зам. директора по производству ООО «Спецрегион», г. Екатеринбург).

ЛИТЕРАТУРА

- 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.
- Суриков В.Т., Пупышев А.А. Входная ионная оптика квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Часть I. Системы цилиндрической симметрии с прямолинейной осью // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. С. 256-280.
- 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.
- 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-B2005. УГТУ-УПИ – ИХТТ УрО РАН. 59 с.
- 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.
- Thomas R. Practical guide to ICP-MS. A tutorial for beginners. Third edition. CRC press. 2013. 446 p.
- Inductively coupled plasma mass spectrometry / Ed.: A. Montaser. N.Y.: Wiley & Sons. 1998. 992 p.
- Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry / D. Beauchemin [et al.]. Amsterdam: Elsevier, 2000. 596 p.
- ICP mass spectrometry handbook / Ed.: S.M. Nelms. Oxford: Blackwell Publ. Ltd. 2005. 486 p.
- Becker J.S. Inorganic mass spectrometry. Principles and applications. Chichester: Wiley, 2007. 496 p.
- Inorganic mass spectrometry. Fundamentals and applications / Eds.: Barshick C.M., Duckworth D.C., Smith D.H. New York: Marcel Dekker, Inc. 2000. 517 p.
- Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS. Part V: The ion focusing systems // Spectroscopy. 2001. V. 16. P. 38-44.
- Ion optical system for a mass spectrometer. Пат. 750860 AU / Kalinitchenko I. Filed 23.09.1998; date of patent 01.08.2002.
- Ion optical system for a mass spectrometer. Пат. 6614021 B1 US / Kalinitchenko I. Filed 14.09.1999; date of patent 02.09.2003.
- Hieftje G.M. Towards the next generation of plasma source mass spectrometers // J. Anal. At. Spectrom. 1992. V. 7. P. 783-790.
- Agilent 7500. Inductively coupled plasma mass spectrometry. Course № H8974A. Student manual. Agilent Technol. 2001. 408 p.
- Ross B.S., Hieftje G. Alteration 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. 1263-1373.
- Off-axis interface for a mass spectrometer. Пат. 5426301 US / Turner P. Filed 21.05.1992; date of patent 20.06.1995.
- Determination of trace elements in uranium: practical benefits of a new ICP-MS lens system / E.R. Denouer [et al.] // Atom. Spectrosc. 1995. V. 40. P. 1-6.
- Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. 2-е изд., испр. и дополн. Saarbrücken: LAP. 2012. 397 с.
- Date A.R., Gray A.L. Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter // Analyst. 1981. V. 106. P. 1255-1267.
- Date A.R., Gray A.L. Progress in plasma source mass spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 1983. V. 38. P. 29-30.
- Argon inductively coupled plasma mass spectrometry with thermospray, ultrasonic, and pneumatic nebulization / A. Montaser [et al.] // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 2660-2665.
- Atmospheric-pressure helium inductively coupled plasmas for elemental mass spectrometry / H. Zhang [et al.] // Appl. Spectrosc. 1996. V. 50. P. 427-435.
- Olivares J.A., Houk R.S. Ion sampling for inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 2674-2679.
- Douglas D.J. Some current perspectives on ICP-MS // Canad. J. Spectrosc. 1989. V. 34. P. 38-49.
- Simultaneous measurements of ion ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry with a twin-quadrupole

- instrument / A.R. Warren [et al.] // *Appl. Spectrosc.* 1994. V. 48. P. 1360-1366.
28. Simultaneous measurements of ion ratios in solids by laser ablation with a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer / L.A. Allen [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 267-271.
29. Precise measurement of ion ratios in solid samples using laser ablation with a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer / L.A. Allen [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 171-176.
30. Mukai H., Ambe Y., Morita M. Flow injection inductively coupled plasma mass spectrometer for the determination of platinum in airborne particulate matter // *J. Anal. At. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 75-80.
31. 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.
32. Hunt J. Celebrating 25 years of inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Amer. Lab.* 2008. September. P. 1-4.
33. Haraguchi H., Furuta N. Analytical atomic spectrometry in Japan over the last 25 years // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. P. 1371-1377.
34. Determination of rare-earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry with ion chromatography / K. Kawabata [et al.] // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 2137-2140.
35. Inoue Y., Kawabata K. Speciation of organotin compounds by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with liquid chromatography // *J. Mass Spectrom. Soc. Jap.* 1993. V. 41. P. 245-252.
36. Santosa S.J., Tanaka S., Yamanaka K. Inductively coupled plasma mass spectrometry for sequential determination of trace metals in rain and river waters using electrothermal vaporization // *Anal. Lett.* 1995. V. 28. P. 509-534.
37. Sushida K. Development of ICP-MS and its applications to ultra-trace elemental analysis of semiconductor materials // *J. Mass Spectrom. Soc. Jap.* 1997. V. 45. P. 159-174.
38. Kishi Y. A benchtop inductively coupled plasma mass spectrometer // *Hewlett-Packard Journ.* 1997. V. 48. P. 72-79.
39. Inductively coupled plasma mass spectroscopic apparatus. Pat. 5939718 US / Yamada N., Sakata K., Nawa S. Filed 28.07.1997; date of patent 17.08.1999.
40. Inductively coupled plasma mass spectrometer and method. Pat. 6265717 B1 US / Sakata K. [et al.]. Filed 8.12.1998; date of patent 24.07.2001.
41. Müller M. Entwicklung eines Verfahrens zur Ultraspurenbestimmung der Platingruppenelemente in Umwelt- und geologischen Proben mit einem ICP-QMS unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse sowie geeigneter Separationstechniken. Diss. ... Dr. rer. nat. Mainz (Germany), 2001. 151 p.
42. Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry / K.G. Heumann [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 1001-1008.
43. ICP-MS. Inductively coupled plasma mass spectrometry. A Primer. Agilent Technol., Inc. 2005. Publ. № 5989-3526EN. 86 p.
44. Morton K. New product line up for Agilent ICP-MS // *Agilent ICP-MS Journ.* 2003. № 15. p. 3.
45. Tye C., Sakata K. The new soft extraction mode // *Agilent ICP-MS Journ.* 2000. № 8. P. 7.
46. Sakata K., Yamada N., Sugiyama N. Ion trajectory simulation of inductively coupled plasma mass spectrometry based on plasma-interface behavior // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56. P. 1249-1261.
47. Fairman B., Wahlen R. Speciation analysis of organotin compounds by HPLC-ICP-MS // *Spectrosc. Europe.* 2001. V. 13. P. 16-22.
48. Agilent 7500 series ICP-MS. CE Handbook. Agilent Technol. 2005. № G3270-90222. 737 p.
49. Agilent 7500 series ICP-MS. Hardware manual. Agilent Technol., Inc. 2008. № G3270-90106. 334 p.
50. Agilent 7500 ICP-MS techniques and operation. Course number H8974A. Student manual. Agilent Technol., Inc. 2008. 356 p.
51. Agilent 7500 ICP-MS ChemStation (G1834B). Operator's manual. Agilent Technol., 2005. 659 p.
52. 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.
53. Park C.J. Attenuation of background molecular ions and determination of isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry at cool plasma condition // *Bull. Korean. Chem. Soc.* 1997. V. 18. P. 706-710.
54. 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.
55. Applications of plasma source mass spectrometry / Eds.: G. Holland, A.N. Eaton. Cambridge: RSC. 1991. 222 p.
56. Hu K., Houk R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry with an electrically floating sampling interface // *J. Amer. Mass Spectrom.* 1993. V. 4. P. 733-741.
57. Niu H. Fundamental studies of the plasma extraction and ion beam formation processes in inductively coupled plasma mass spectrometry. Diss. ... PhD. Ames (Iowa, USA), 1995. 276 p.
58. 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 patent 21.07.1987.
59. 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 patent 08.06.1993.
60. Du Z. A new tandem quadrupole mass analyser. Diss. ... PhD. The University of British Columbia (Canada). 2000. 149 p.
61. A review on inductively coupled plasma mass spectroscopy / G. Ramyalaksmi [et al.] // *Int. J. Drug. Dev. & Res.* 2012. V. 4. P. 69-79.
62. ICPM-8500 Shimadzu inductively coupled plasma mass spectrometer. 20 p. [Электронный ресурс]: http://www.ant-teknik.com/documents/catalogs/ICPM-8500_113-E006A.pdf (дата обращения 30.06.2014).
63. ICPS and ICP-MS verification analysis technique for Cd, Pb and Hg. 49 p. [Электронный ресурс]: http://www.thairohs.org/index.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=85 (дата обращения 15.03.2013).
64. Asada S. Presenting an advanced ICP-MS for environmental analysis of metal pollutants // *Development of Shimadzu's MS Technology. Innovation* 33. P. 13. [Электронный ресурс]: http://www.shimadzu.com/about/magazine/oh80jt000000an-fi-att/33_2.pdf (дата обращения 30.06.2014).
65. Goso X.C. Identification of the sources of, and subsequent minimization of the uncertainties associated with the measurement of minor elements in PGM furnace matte by ICP-MS. Diss. ... Master Technol. Chem. Johannesburg (ЮАР), 2007. 170 p.
66. Inductively coupled plasma mass spectrometry apparatus. Pat. 4999492 US / Nakagawa Y. Filed 22.03.90; date of patent 12.03.91.
67. Koppenaal D.W., Eiden G.C., Barinaga C.J. Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 561-576.

68. Koppelaar D.W., Eiden G.C. Foreword: collision and reaction cell techniques in atomic mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 15N.
69. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Ж. аналитической химии*. 2012. Т. 67. С. 752-762.
70. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS. Part IX – mass analysers: collision/reaction cell technology // *Spectroscopy*. 2002. V. 17. P. 42-48
71. 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.
72. Feldmann I., Jakubowski N., Stuewer D. Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS. Part I: instrumental aspects and operational optimization // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V. 365. P. 415-421.
73. Reduction of molecular ion interferences with hexapole collision cell in direct injection nebulization-inductively coupled plasma mass spectrometry / S.E. O'Brien [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 230-238.
74. Mason P.R.D., Kaspers K., van Bergen M.J. Determination of sulfur isotope ratios and concentrations in water samples using ICP-MS incorporating hexapole ion optics // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 1067-1074.
75. 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.
76. Du Z., Houk R.S. Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 383-388.
77. McLuckey S.A., Wells J.M. Mass analysis at the advent of the 21st century // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 571-606.
78. Becker J.S., Dietze H.-J. Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis // *Int. J. Mass Spectrom.* 2000. V. 197. P. 1-35.
79. Becker J.S. ICP-MS: determination of long-lived radionuclides // *Spectrosc. Europe*. 2002. V. 14. P. 8-16.
80. Boulyga S.F., Becker J.S. Improvement of abundance sensitivity in quadrupole based ICP-MS instrument with a hexapole collision cell // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 1202-1206.
81. Izmer A.V., Boulyga S.F., Becker J.S. Determination of ¹²⁹I/¹²⁷I isotope ratios in liquid solutions and environmental soil samples by ICP-MS with hexapole collision cell // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 1339-1345.
82. Izmer A. ICP-MS and their application. Method development using ICP-MS and LA in environmental and material science. Diss. ... Dr. rer. nat. Mainz (Germany), 2006. 115 p.
83. Plasma mass spectrometer. Pat. 6222185 B1 US / Speakman J., Haines R.C., Turner P.J., Merren T.O., Jarvis S.A. Filed 30.05.1997; date of patent 24.04.2001.
84. Plasma mass spectrometer. Pat. 6545270 B2 US / Speakman J., Haines R.C., Turner P.J., Merren T.O., Jarvis S.A. Filed 14.03.2001; date of patent 8.04.2003.
85. Plasma mass spectrometer. Pat. 6707032 B2 US / Speakman J., Haines R.C., Turner P.J., Merren T.O., Jarvis S.A. Filed 14.03.2003; date of patent 16.03.2004.
86. Plasma mass spectrometer. Patent 1246225 B1 EP / Speakman J., Merren T.O., Haines R.C., Jarvis S.A., Turner P.J. Filed 30.05.1997; date of publ. 16.02.2011.
87. Platform-ICP user's guide // Micromass Ltd. Code 6666465, issue 3. 72 p.
88. Bunce L., Mitchell D. The Platform XS ICP-MS // *GV Instruments*. 2005. 76 p.
89. Becker J.S. Recent developments in isotope analysis by advanced mass spectrometric techniques // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 1173-1184.
90. X Series ICP-MS training course lectures. Thermo Electron Corp. 2002. Part № 3601078. 128 p.
91. X Series ICP-MS engineering and service manual. Thermo Elemental. 2001. 176 p.
92. X Series ICP-MS. Practicality, productivity, performance. Thermo Electron Corp. 2004. 12 p. fig
93. XSeries ICP-MS lens supply PCB service manual. Thermo Electron Corp. 2005. 35 p.
94. Optimisation of the operating conditions of a quadrupole ICP-MS with hexapole collision/reaction cell for the analysis of selenium-79 in spent nuclear fuel using experimental design / R. Brennetot [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2008. V. 23. P. 1350-1358.
95. Favre G. Etude des reactions "ions-molécules" en phase gazeuse dans les dispositifs de collision-réaction: Application à la resolution directe des interferences spectroscopiques en ICP-MS. Thèses ... Dr. Chimie Analytique. Université d'Evry-Val d'Essonne. 2008. 159 p.
96. Interference of instrumental parameters on the kinetic energy of ions and plasma temperature for hexapole collision/reaction-cell-based inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry / G. Favre [et al.] // *Appl. Spectrosc.* 2009. V. 63. P. 207-213.
97. Thermo Scientific XSeries 2 ICP-MS. Technical note 40717. 2008. 4 p.
98. Кузнецов Г.Б. XSeries^{II} ICP-MS с ССТ^{ED} ячейкой третьего поколения. Использование дискриминации кинетической энергии в ССТ ячейке для уменьшения уровня оксидных ионов // *Масс-спектрометрия*. 2006. Т. 3, № 1. С. 69-70.
99. XSERIES 2. Embrace all elements. Thermo Fisher Scientific. [Электронный ресурс]: http://www.sol-analiticas.com/PDF/embrace_all_%7Felements.pdf (дата обращения 28.05.2013).
100. The effect of quadrupole ICPMS interface and ion lens design on argide formation. Implication for LA-ICPMS analysis of PGE's in geological samples / M. Guillong [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. V. 26. P. 1401-1407.
101. Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Жерноклеева К.В. Снижение матричного эффекта в ИСП-МС за счет оптимизации настроек ионной оптики // *Ж. аналитической химии*. 2014. Т. 69. С. 26-34.
102. ICP-MS 2000. [Электронный ресурс]: <http://www.skyrayjustin.m.ec21.com/mobile/productDetail.jsp?productId=7007612> (дата обращения 29.06.2014).
103. Gluodenis T., Potter D., McCurdy E. New developments in ICP-MS // *Amer. Lab.* 2001. February. P. 32-38.
104. Analysis of diluted sea-water at the ng L⁻¹ level using an ICP-MS with an octopole reaction cell / P. Leonhard [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 189-196.
105. Marguá E. Analytical methodologies based on X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP) for the assessment of metal dispersal around mining environmental. Diss. ... PhD. Girona (Spain), 2006. 274 p.
106. Colon M. Analytical strategies based on inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) and diffusive gradients in thin films (DGT) techniques for the assessment of environmental pollution indicators. Diss. ... PhD. Girona (Spain), 2010. 218 p.
107. Operational optimization of ICP-octopole collision/reaction cell-MS for applications to ultratrace selenium total and speciation determination / J. Darrouzès [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 88-94.

108. Potter D. A new addition to the family – introduction the Agilent 7500c octopole reaction system // Agilent ICP-MS Journ. 2000. № 8. P. 3.
109. Special 7500c applications edition // Agilent ICP-MS Journ. 2001. № 10. 8 p.
110. Amr M.A. The collision/reaction cell and its application in inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of radioisotopes: a literary review // Adv. Appl. Sci. Res. 2012. V. 3. P. 2179-2191.
111. Wilbur S. Application of ICP-MS in homeland security // Amer. Lab. 2004. September. P. 20-26.
112. Yamada N., Takahashi J., Sakata K. The effects of cell-gas impurities and kinetic energy discrimination in an octopole cell ICP-MS under non-thermalized conditions. J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17. P. 1213-1222.
113. 7500cs octopole reaction system ICP-MS. Technical overview. Agilent Technol., Inc. 2003. Publ. № 5988-9881EN. 4 p.
114. Morton K. New product line of Agilent ICP-MS // Agilent ICP-MS Journ. 2003. №15. P. 3.
115. Potter D., Morton K. Technical features of the new Agilent 7500cs // Agilent ICP-MS Journ. 2003. № 15. P. 4-5.
116. Takahashi J., Youno K. Analysis of sulphuric and phosphoric acids by 7500cs // Agilent ICP-MS Journ. 2003. № 15. P. 6-7.
117. Morton K. A new direction for 7500 series ICP-MS // Agilent ICP-MS Journ. 2004. № 19. P. 2.
118. Lokits K.E. Interfacing conventional and capillary flow to argon plasma: elemental detection for bio-analytical applications. Diss. ... PhD. Cincinnati (USA). 2008. 114 p.
119. Wilbur S., Soffey E., McCurdy E. A closer look at design elements of 7500ce // Agilent ICP-MS Journ. 2004. № 19. P. 4-5.
120. Agilent 7500 series ICP-MS. Simpler. Faster. More accurate. Agilent Technol., Inc. 2007. Publ. № 5989-64100EN. 12 p.
121. The Agilent 7700 Series ICP-MS. Agilent Technol., Inc. 2009. Publ. № 5990-4025EN. 16 p.
122. Agilent 7700 Series ICP-MS Techniques and Operation. Course number R1777. Student lecture manual. Agilent Technol., Inc. 2009.
123. 7700 series ICP-MS special issue // Agilent ICP-MS Journ. 2009. № 39. 8 p.
124. Agilent 7700 Series ICP-MS. MassHanter Workstation. Quick start guide. Agilent Technol., Inc. 2009. G7200-90210. 44 p.
125. Agilent 7700 Series ICP-MS. Hardware Maintenance Manual. Agilent Technol., Inc. 2010. G3280-9002. 162 p.
126. Agilent 7700 series ICP-MS animation. [Электронный ресурс]: www.youtube.com/watch?v=XTG-dofakE (дата обращения 30.06.2014).
127. Agilent 7700x ICP-MS. [Электронный ресурс]: <http://bbs.instrument.com.cn/shtml/20110827/3488843/>; <http://bbs.instrument.com.cn/topic.asp?threadid=3488843> (дата обращения 15.01.2013).
128. Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory. Primer. Agilent Technol., Inc. 2013. 202 p.
129. Agilent 8800 triple quadrupole ICP-MS posters. Compendium of Winter Plasma Conf., Tucson, Arizona. 2012 // Agilent Technol., Inc. 2012. Publ. № 5990-9755EN. 25 p.
130. 8800 triple quadrupole ICP-MS. Special issue // Agilent ICP-MS Journ. 2012. № 49. 8 p.
131. Ultratrace measurement of calcium in UPW using ICP-QQQ / A. Lee [et al.] // Agilent ICP-MS Journ. 2013. № 52. P. 6.
132. Agilent 8800 triple quadrupole ICP-MS. Technology transformed. Performance redefined. Agilent Technol., Inc. 2012. 5991-0079EN. 12 p.
133. Triple quad ICPMS (ICPQQQ) as a new tool for absolute quantitative proteomics and phosphoproteomics / S.D. Fernández [et al.] // Anal. Chem. 2012. V. 84. P. 5851-5857.
134. Accurate determination of S in organic matrices using isotope dilution ICP-MS/MS / L. Balcaen [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2013. V. 28. P. 33-39.
135. Determination of ultra-low ²³⁶U/²³⁸U isotope ratios by tandem quadrupole ICP-MS/MS / M. Tanimizu [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2013. V. 28. P. 1372-1376.
136. Determination of ultratrace ¹²⁹I in soil samples by triple quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples / T. Ohno [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2013. V. 28. P. 1283-1287.
137. Ohno T., Muramatsu Y. Determination of radioactive cesium isotope ratios by triple quadrupole ICP-MS and its application to rainwater following the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident // J. Anal. At. Spectrom. 2014. V. 29. P. 347-351.
138. First experimental proof of asymmetric charge transfer in ICP-MS/MS (ICP-QQQ-MS) through isotopically enriched oxygen as cell gas / K. Böting [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2014. V. 29. P. 578-582.
139. McCurdy E., Woods G. ICP-MS-MS delivers accurate trace-level arsenic analysis in complex samples // Spectroscopy. 2012. V. 27. Special issues № 10. P. 18-29.
140. McCurdy E., Woods G. Triple-quadrupole ICP-MS provides improved performance for difficult polyatomic and isobaric overlaps on lead isotopes // Spectroscopy. 2013. V. 28. Special issues № 11. P. 28-34.
141. The effects of *pdr1*, *djr1.1* and *pink1* loss in manganese-induced toxicity and the role of α -synuclein in *C.elegans* / J. Bornhorst [et al.] // Metallomics. 2014. V. 6. P. 476-490.
142. Balcaen L., Bolea-Fernandez E., Resano M., Vanhaecke F. Accurate determination of ultra-trace levels of Ti in blood serum using ICP-MS/MS // Anal. Chim. Acta. 2014. V. 809. P. 1-8.
143. Agilent 8800 ICP-QQQ application handbook. Primer. Agilent Technol., Inc. 2013. Publ. № 5991-2802EN. 92 p.
144. Pierre L.J., Sugiyama N. Power of a new ICP-MS: application to two challenging analysis // Goldschmidt 2013. Conf. Abstr. P. 1584.
145. Innovative breakthroughs in atomic spectrochemical analysis // An Agilent Technologies' presentation at VinaLab 22 March 2013. 27 p. [Электронный ресурс]: <http://www.vinalab.org.vn/LabTest2013/baosaob.pdf> (дата обращения 30.06.2014).
146. Noetzel U. ICP-MS and ICP-QQQ: difficult samples with ease // Agilent Technol., Inc. 2013. 54 p. [Электронный ресурс]: http://www.team.cam.com/support/lectures/analytica_2013/Uwe%20Noetzel%20ICP-QQQ%208800.pdf (дата обращения 22.01.2014 г.).
147. Simmons P., Wilbur S. Analysis of organophosphate pesticide residues in food and agricultural products using GC coupled to ICP-triple quadrupole mass spectrometer. Presentation on 23rd Annual Quality Assurance Conf. EPA region 6. Dallas. TX. 2013. 19 p. [Электронный ресурс]: <http://www.epa.gov/region6/qa/presentations13/c13-sim-p.pdf> (дата обращения 30.06.2014 г.).
148. Agilent 8800 triple quadrupole ICP-MS animation. [Электронный ресурс]: <http://www.youtube.com/watch?v=b9VfkcxmltI>; www.youtube.com/watch?v=KLJz9Jylvz (дата обращения 30.06.2014 г.).
149. Inductively coupled plasma MS/MS mass analyzer. Pat. 8610053 B2 US / Yamada N., Kitamoto J., Kuwabara T. Filed 4.01.2013; date of patent 17.12.2013.

150. Atmospheric pressure plasma mass spectrometer. Pat. 848192331 B1 US / Kitamoto J. Filed 29.06.2012; date of patent 09.07.2013.
151. Inductively coupled plasma MS/MS mass analyzer. Pat. applicat. 201301755442 US / Filed 04.01.2013; publ. 11.07.2013.
152. Agilent 7900 ICP-MS. Raise your expectations with the next generation of ICP-MS. Agilent Technol., Inc. Publ. № 5991-3719EN/RU. 2014. 8 p.
153. Agilent 7900 ICP-MS. Raise your expectations with the next generation of ICP-MS. [Электронный ресурс]: www.youtube.com/watch?v=vvxxtCW2YYDw (дата обращения 30.06.2014 г.).
154. 7900 ICP-MS. Special issue // Agilent ICP-MS Journ. 2014. № 56. 8p.
155. McCurdy E. Introduction to the new Agilent 7900. Redefining ICP-MS performance // Spectroscopy Webinar. Febr. 2014. 49 p. [Электронный ресурс]: <http://www.spectroscopyonline.com/spectroscopy/data/articlestandard//spectroscopy/132014/838971/article.pdf> (дата обращения 30.06.2014 г.).
156. McCurdy E., Vanderstraeten F. Raise your expectations with the new 7900 Agilent ICP-MS for all sample types! Maps solutions to Win Seminar. 13 march 2014. 54 p. [Электронный ресурс]: http://www.chem.agilent.com/Library/flyers/Public/1.7900_Agilent_ICP-MS_applications_for_soil_and_food_samples.pdf (дата обращения 30.06.2014 г.)
157. Device and method preventing ion source gases from entering reaction/collision cells in mass spectrometry. Pat. 6630665 B2 US / Tanner S.D., Bandura D.R., Baranov V.I. Filed 3.10.2000; date of patent 7.10.2003.
158. Device and method preventing ion source gases from entering reaction/collision cells in mass spectrometry. Pat. 6815667 B2 US / Tanner S.D., Bandura D.R., Baranov V.I. Filed 24.08.2001; date of patent 9.11.2004.
159. Device and method preventing ion source gases from entering reaction/collision cells in mass spectrometry. Reiss. Pat. RE39627 E US / Tanner S.D., Bandura D.R., Baranov V.I. Filed 23.12.2004; date of patent 15.05.2007.
160. Device and method for preventing ion source gases from entering reaction/collision cells in mass spectrometry. Pat. appl. publ. 2004/0056189 A1 US / Tanner S.D., Bandura D.R., Baranov V.I. Filed 24.08.2001; date of patent 25.03.2004.
161. Szabo I. New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. I. Principle of operation and analytical theory of multipole devices with two-dimensional electric fields // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1986. V. 73. P. 197-235.
162. Hägg C., Szabo I. New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. II. Stability of ion motion in a two-dimensional hexapole field // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1986. V. 73. P. 237-275.
163. Hägg C., Szabo I. New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. III. Stability of ion motion in a two-dimensional octopole field // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1986. V. 73. P. 277-294.
164. Hägg C., Szabo I. New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. IV. Computer simulations of the transport of an ion beam through an ideal quadrupole, hexapole, and octopole operating in the RF-only mode // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1986. V. 73. P. 295-312.
165. Gerlich D. Applications of rf fields and collision dynamics in atomic mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 581-590.
166. Method of operating a mass spectrometer to suppress unwanted ions. Pat. 6627912 B2 US / Bandura D.R., Baranov V.I., Tanner S.D. Filed 14.05.2001; date of pateent 30.09.2003.
167. Manufacturing precision multipole guides and filters. Pat. 6926783 US / Loucks H.D., Jr. Filed 19.04.2002; date of patent 9.08.2005.
168. Converging multipole ion guide for ion beam shaping. Pat. 8193489 B2 US / Bertsch J.L., Ugarov M. Filed 28.05.2009; date of patent 05.06.2012.
169. Tanner S.D. Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled "cold" plasma spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1995. V. 10. P. 905-921.
170. Huang L.-S., Lin K.-C. Detection of iron species using inductively coupled plasma mass spectrometry under cold plasma temperature conditions // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V. 56. P. 123-128.
171. Луцак А.К., Пупышев А.А. Режим «холодной» плазмы в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 1998. № 2(4). С. 15-19.
172. Means for removing unwanted ions from an ion transport system and mass spectrometer. Pat. 7202470 B1 US / Marriott P. Filed 16.09.1999; date of patent 10.04.2007.
173. Means for removing unwanted ions from an ion transport system and mass spectrometer. Pat. 7230232 B2 US / Marriott P. Filed 9.12.2005; date of patent 12.06.2007.
174. Means for removing unwanted ions from an ion transport system and mass spectrometer. Pat. 7339163 B2 US / Marriott P. Filed 25.05.2007; date of patent 04.03.2008.
175. Means for removing unwanted ions from an ion transport system and mass spectrometer. Pat. application 2007/0228268 A1 US / Marriott P. Filed 25.05.2007; date of patent 04.10.2007.
176. Method of plasma mass analysis with reduced space charge effects. Pat. 5381008 US / Tanner S.D., Douglas D.J., Cousins L. Filed 11.03.1993; date of patent 10.01.1995.
177. Method of plasma mass analysis with reduced space charge effects. Pat. 2162856 CA / Tanner S.D., Douglas D.J., Cousins L. Filed 5.05.1994; date of patent 24.11.1994.
178. Method of plasma mass analysis with reduced space charge effects. Pat. 5565679 US / Tanner S.D., Douglas D.J., Cousins L. Filed 9.11.1994; date of patent 15.10.1996.
179. Tanner S.D., Cousins L.M., Douglas D.J. Reduction of space charge effect using a three-aperture gas dynamic vacuum interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry // Appl. Spectrosc. 1994. V. 48. P. 1367-1372.
180. Tanner S.D., Douglas D.J., French J.B. Gas and ion dynamics of a three-aperture vacuum interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry // Appl. Spectrosc. 1994. V. 48. P. 1373-1378.
181. 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.
182. Misra S., Froelich P.N. Measurement of lithium isotope ratios by quadrupole-ICP-MS: application to seawater and natural carbonates // J. Anal. At. Spectrom. 2009. V. 24. P. 1524-1533.
183. Plasma ion source mass spectrometer. Pat. 7977649 B2 US / Hirano K. Filed 17.03.2009; date of patent 12.07.2011.
184. 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.
185. 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.
186. Bandpass reactive collision cell. Pat. 6140638 US / Tanner S.D., Baranov V.I. Filed 29.05.1998; date of patent 31.10.2000.
187. Baranov V.I., Tanner S.D. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS).

Part 1. The RF-field energy contribution in thermodynamics of ion-molecule reactions // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 1133-1142.

188. Tanner S.D., Baranov V.I. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). II. Reduction of interferences produced within the cell // *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.* 1999. V. 10. P. 1083-1094.

189. Tanner S.D., Baranov V.I., Vollkopf U. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). Part III. Optimization and analytical performance // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1261-1269.

190. Суриков В.Т., Пупышев А.А. Введение образцов в индуктивно связанную плазму для спектрометрического анализа // *Аналитика и контроль.* 2008. Т. 10. С. 112-125.

191. Determination of halogens by low-pressure helium ICP-MS / H. Hayashi [et al.] // *Bunseki Kagaku.* 2003. V. 52. P. 275-278.

192. Суриков В.Т., Пупышев А.А. Масс-спектрометрия отрицательных ионов индуктивно связанной плазмы // *Аналитика и контроль.* 2003. Т. 7. С. 3-8.

193. Pupyshev V.T., Surikov V.T. Application of negative ions in inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59. P. 1021-1023.

194. Indirect determination of trace amount of fluoride in natural waters by ion chromatography: a comparison of on-line post-column fluorimetry and ICP-MS / M. Montes Baygón [et al.] // *Analyst.* 1999. V. 124. P. 27-31.

INPUT ION OPTICS OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA QUADRUPOLE MASS SPECTROMETERS. PART II. ASYMMETRICAL SYSTEMS WITH PARALLEL (OFF-AXIS) SHIFT OF IONS

Surikov V.T.¹ and Pupyshev A.A.²

¹*Federal State Budget Institute of Science «Institute of Solid State Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences» (ISSC UB RAS)*

ul. Pervomaiskaia, 91, Ekaterinburg, 620990, Russian Federation

surikov@ihim.uran.ru

²*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Eltsin» (UrFU)*

ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation.

The published and other information about input ion optics of quadrupole mass spectrometer with inductively coupled plasma are integrated and systematized in this review. This part of review is devoted to asymmetrical optical systems with deflectors for parallel shift of the ion beam. There were revealed the reasons for choosing this optics based on its benefits. All variants of such optics were divided into two chronological groups – before and after their combination with multipole reaction-collision cells. The features of design and functioning of different types of cells and deflectors were discussed. The behavior of extracted plasma particles inside of different parts of optics were also considered. In particular, initial explanation of the positive effect in the soft mode extraction of ions introduced into the optics came under doubts and criticism, so alternative theory was offered instead.

Main attention was paid to the construction, positioning and properties of two the above-mentioned chronological groups of optical systems of different mass spectrometers: first (1983-2000 years), used in PMS 100/200/2000, HP 4500, Agilent 7500a/i/s, ICPM 8500, EMS 200 and TS Sola; and second (1999-2014 years), equipped with hexapole cells in Platform ICP/XS, PQExCell, XSeries-II, ICP-MS2000, or with octapole cells in model series of Agilent 7500c/cs/ce/cx/7700/8800/7900. There was considered conceptual novelty of triplemultipole mass spectrometer Agilent 8800 ICP-QQQ, which makes possible its outstanding efficiency in the elimination of spectral overlap, improvement the reliability of analytical results and lowering detection limits, confirmed by numerous authors when analyzing the set of difficult samples with complex composition..

Keywords: inductively coupled plasma mass-spectrometry, asymmetrical ion optics, deflectors, parallel (off-axis) shift of ions, multipole cells.

REFERENCES

1. Surikov V.T. [Beginning of history of inductively coupled plasma-mass spectrometry. First experimental and serial spectrometers]. *Analitika i Kontrol'* [Analytcs and control], 2002, vol. 6, no. 3, pp. 323-334 (in Russian).

2. Surikov V.T., Pupyshev A.A. [Input ion optics of inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometers. Part I. Systems with cylinder symmetry and straight-line axis]. *Analiti-*

ka i Kontrol' [Analytcs and control], 2011, vol. 15, no. 3, pp. 256-280 (in Russian).

3. Surikov V.T., Pupyshev A.A. [Evolution of ion optics of inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometers. Part 1: systems with cylinder symmetry and straight-line axis]. *Problemy spektroskopii i spektrometrii. Mezhvuzovskii sbornik nauchnykh trudov* [Problems of spectroscopy and spectrometry. Interuniversity proc. of scientific papers]. Ekaterinburg, SEI HPE USTU-UPI, 2005, no. 20. pp. 97-124 (in Russian).

4. Surikov V.T., Pupyshev A.A. [Input ion optics of inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometers and its evolution]. Dep. in VINITI 26.10.2005. № 1368-B2005. *US-TU-UPI – ISSC UB RAS*. 59 p. (in Russian).
5. Surikov V.T., Pupyshev A.A. [Evolution of ion optics of inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometers. Part 2: systems with curved optical axis]. *Problemy spektroskopii i spektrometrii. Mezhdvuzovskii sbornik nauchnykh trudov* [Problems of spectroscopy and spectrometry. Interuniversity proc. of scientific papers]. Ekaterinburg, SEI HPE USTU-UPI, 2005, no. 20. pp. 125-140 (in Russian).
6. Thomas R. *Practical guide to ICP-MS. A tutorial for beginners*. Third edition. CRC press, 2013, 446 p.
7. Montaser A., ed. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. N.Y., Wiley&Sons, 1998, 992 p.
8. Beauchemin D., Gregoire D.C., Günter D., Karanassios V., Mermet J.-M., Wood T.J. *Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry*. Amsterdam, Elsevier, 2000, 596 p.
9. Nelms S.M., ed. *ICP mass spectrometry handbook*. Oxford, Blackwell Publ. Ltd., 2005, 486 p.
10. Becker J.S. *Inorganic mass spectrometry. Principles and applications*. Chichester, Wiley, 2007, 496 p.
11. Barshick C.M., Duckworth D.C., Smith D.H., eds. *Inorganic mass spectrometry. Fundamentals and applications*. New York, Marcel Dekker Inc., 2000, 517 p.
12. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS. Part V: The ion focusing systems. *Spectroscopy*, 2001, vol. 16, pp. 38-44.
13. Kalinitchenko I. Ion optical system for a mass spectrometer. Pat. AU, no. 750860, 2002.
14. Kalinitchenko I. *Ion optical system for a mass spectrometer*. Pat. US, no. 6614021, 2003.
15. Hieftje G.M. Towards the next generation of plasma source mass spectrometers. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, vol. 7, no. 6, pp. 783-790. DOI: 10.1039/JA9920700783.
16. *Agilent 7500. Inductively coupled plasma mass spectrometry. Course № H8974A*. Student manual. Agilent Technol., 2001, 408 p.
17. Ross B.S., Hieftje G. Alteration of the ion-optic lens configuration to eliminate mass-dependent matrix-interference effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 1991, vol. 46, no. 9, pp. 1263-1373.
18. Turner P. Off-axis interface for a mass spectrometer. Pat. US, no. 5426301, 1995.
19. Denouer 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, vol. 40, pp. 1-6.
20. Pupyshev A.A., Surikov V.T. *Mass-spektrometriia s induktivno svyazannoi plazmoi. Obrazovanie ionov* [Inductively coupled plasma-mass spectrometry. Formation of ions] Second edition. Saarbrücken, LAP, 2012, 397 p (in Russian).
21. Date A.R., Gray A.L. Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter // *Analyst*, 1981, vol. 106, pp. 1255-1267.
22. Date A.R., Gray A.L. Progress in plasma source mass spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 1983, vol. 38, no. 1/2, pp. 29-30.
23. Montaser A., Tan H., Ishii I., Nam S.-H., Cai M. Argon inductively coupled plasma mass spectrometry with thermospray, ultrasonic, and pneumatic nebulization. *Anal. Chem.*, 1991, vol. 63, no. 22, pp. 2660-2665. DOI: 10.1021/ac00022a021.
24. Zhang H., Nam S.-H., Cai M., Montaser A. Atmospheric-pressure helium inductively coupled plasmas for elemental mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 1996, vol. 50, no. 4, pp. 427-435. DOI: 10.1366/00037002963906140.
25. Olivares J.A., Houk R.S. Ion sampling for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 1985, vol. 57, no. 13, pp. 2674-2679. DOI: 10.1021/ac00290a054.
26. Douglas D.J. Some current perspectives on ICP-MS. *Canad. J. Spectrosc.*, 1989, vol. 34, no. 2, pp. 38-49.
27. Warren A.R., Allan L.A., Pang H.-M., Houk R.S., Janghorbani M. Simultaneous measurements of ion ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry with a twin-quadrupole instrument. *Appl. Spectrosc.*, 1994, vol. 48, no. 11, pp. 1360-1366. DOI: 10.1366/0003702944027958.
28. Allen L.A., Pang H.-M., Warren A.R., Houk R.S. Simultaneous measurements of ion ratios in solids by laser ablation with a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, vol. 10, no. 3, pp. 267-271. DOI: 10.1039/JA9951000267.
29. Allen L.A., Leach J.J., Pang H.-M., Houk R.S. Precise measurement of ion ratios in solid samples using laser ablation with a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, vol. 12, no. 2, pp. 171-176. DOI: 10.1039/A603310E.
30. Mukai H., Ambe Y., Morita M. Flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of platinum in airborne particulate matter. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, vol. 5, no. 1, pp. 75-80. DOI: 10.1039/JA9905000075.
31. Potter D. A commercial perspective on the growth and development of the quadrupole ICP-MS market. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, vol. 23, no. 5, pp. 690-693. DOI: 10.1039/b717322a.
32. Hunt J. Celebrating 25 years of inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Amer. Lab.*, 2008, September, pp. 1-4.
33. Haraguchi H., Furuta N. Analytical atomic spectrometry in Japan over the last 25 years. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, vol. 25, no. 9, pp. 1371-1377. DOI: 10.1039/C005496H.
34. Kawabata K., Kishi Y., Kawaguchi O., Watanabe Y., Inoue Y. Determination of rare-earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry with ion chromatography. *Anal. Chem.*, 1991, vol. 63, no. 19, pp. 2137-3140. DOI: 10.1021/ac00019a013.
35. Inoue Y., Kawabata K. Speciation of organotin compounds by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with liquid chromatography. *J. Mass Spectrom. Soc. Jap.*, 1993, vol. 41, no. 4, pp. 245-252.
36. Santosa S.J., Tanaka S., Yamanaka K. Inductively coupled plasma mass spectrometry for sequential determination of trace metals in rain and river waters using electrothermal vaporization. *Anal. Lett.*, 1995, vol. 28, no. 3, pp. 509-534. DOI: 10.1080/00032719508001113.
37. Sushida K. Development of ICP-MS and its applications to ultra-trace elemental analysis of semiconductor materials. *J. Mass Spectrom. Soc. Jap.*, 1997, vol. 45, no. 2, pp. 159-174.
38. Kishi Y. A benchtop inductively coupled plasma mass spectrometer. *Hewlett-Packard Journ.*, 1997, vol. 48, pp. 72-79.
39. Yamada N., Sakata K., Nawa S. *Inductively coupled plasma mass spectroscopic apparatus*. Pat. US, no. 5939718, 1999.
40. Sakata K., Yamada N., Midorikawa R., Wirfel J.C., Potter D.L., Martinez A.G.M. *Inductively coupled plasma mass spectrometer and method*. Pat. US, no. 6265717 B1, 2001.
41. Müller M. *Entwicklung eines Verfahrens zur Ultraspurenbestimmung der Platingruppenelemente in Umwelt- und geologischen Proben mit einem ICP-QMS unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse sowie geeigneter Separationstechniken*. Diss. Dr. rer. nat. Mainz (Germany), 2001. 151 p.
42. 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, vol. 13, no. 9, pp. 1001-1008. DOI: 10.1039/A801965G.

43. ICP-MS. *Inductively coupled plasma mass spectrometry. A Primer*. Agilent Technol., Inc. 2005. Publ. № 5989-3526EN. 86 p.
44. Morton K. New product line up for Agilent ICP-MS. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2003, no. 15, p. 3.
45. Tye C., Sakata K. The new soft extraction mode. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2000, no. 8, p. 7.
46. Sakata K., Yamada N., Sugiyama N. Ion trajectory simulation of inductively coupled plasma mass spectrometry based on plasma-interface behavior. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2001, vol. 56, no. 7, pp. 1249-1261.
47. Fairman B., Wahlen R. Speciation analysis of organotin compounds by HPLC-ICP-MS. *Spectrosc. Europe.*, 2001, vol. 13, no. 5, pp. 16-22.
48. *Agilent 7500 series ICP-MS. CE Handbook*. Agilent Technol. 2005. № G3270-90222. 737 p.
49. *Agilent 7500 series ICP-MS. Hardware manual*. Agilent Technol., Inc. 2008. № G3270-90106. 334 p.
50. *Agilent 7500 ICP-MS techniques and operation. Course number H8974A. Student manual*. Agilent Technol., Inc. 2008. 356 p.
51. *Agilent 7500 ICP-MS ChemStation (G1834B). Operator's manual*. Agilent Technol., 2005. 659 p.
52. Pupyshv A.A., Sermiagin B.A. *Diskriminatsiya ionov po masse pri izotopnom analize metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoi* [Mass discrimination of ions in isotope analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry]. Ekaterinburg, SEI HPE USTU-UPI, 2006, 132 p (in Russian).
53. Park C.J. Attenuation of background molecular ions and determination of isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry at cool plasma condition. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1997, vol. 18, no. 7, pp. 706-710.
54. 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, vol. 80, no. 1-4, pp. 1237-1245. DOI: 10.1007/BF01189787.
55. Holland G., Eaton A.N., eds. *Applications of plasma source mass spectrometry*. Cambridge, RSC, 1991, 222 p.
56. Hu K., Houk R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry with an electrically floating sampling interface. *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, 1993, vol. 4, no. 9, pp. 733-741.
57. Niu H. *Fundamental studies of the plasma extraction and ion beam formation processes in inductively coupled plasma mass spectrometry*. Diss. PhD. Ames (Iowa, USA), 1995. 276 p.
58. Douglas D.J. *Method and apparatus having RF biasing for sampling a plasma into a vacuum chamber*. Pat. US, no. 4682026, 1987.
59. Houk R.S., Hu K. *Plasma sampling interface for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*. Pat. US, no. 5218204, 1993.
60. Du Z. *A new tandem quadrupole mass analyser*. Diss. PhD. The University of British Columbia (Canada). 2000. 149 p.
61. Ramyalaksmi G., Vankatesh P., Hepcy kalagani D., Ravindra reddy K., Archana E., Manjuvani S. A review on inductively coupled plasma mass spectroscopy. *Int. J. Drug. Dev. & Res.*, 2012, vol. 4, no. 4, pp. 69-79.
62. *ICPM-8500 Shimadzu inductively coupled plasma mass spectrometer*. 20 p. Available at: http://www.antteknik.com/documents/catalogs/ICPM-8500_113-E006A.pdf (accessed 30.06.2014).
63. *ICPS and ICP-MS verification analysis technique for Cd, Pb and Hg*. 49 p. Available at: http://www.thairohs.org/index.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=85 (accessed 15.03.2013).
64. Asada S. Presenting an advanced ICP-MS for environmental analysis of metal pollutants. *Development of Shimadzu's MS Technology*, innovation 33, p. 13. Available at: http://www.shimadzu.com/about/magazine/oh80jt000000an-fi-att/33_2.pdf (accessed 30.06.2014).
65. Goso X.C. *Identification of the sources of, and subsequent minimization of the uncertainties associated with the measurement of minor elements in PGM furnace matte by ICP-MS*. Diss. Master Technol. Chem. Johannesburg (SAR), 2007. 170 p.
66. Nakagawa Y. Inductively coupled plasma mass spectrometry apparatus. Pat. US, no. 4999492, 1991.
67. Koppelaar D.W., Eiden G.C., Barinaga C.J. Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, vol. 19, no. 5, pp. 561-576. DOI: 10.1039/b403510k.
68. Koppelaar D.W., Eiden G.C. Foreword: collision and reaction cell techniques in atomic mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, vol. 19, no. 5, p. 15N. DOI: 10.1039/b405895j.
69. Leikin A.I., Iakimovitch P.V. [Systems for suppression of spectral interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry]. *Zhurn. Analit. Khimii* [J. Anal. Chem.], 2012, vol. 67, no. 8, pp. 752-762 (in Russian).
70. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS. Part IX – mass analysers: collision/reaction cell technology. *Spectroscopy*, 2002, vol. 17, pp. 42-48.
71. 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, vol. 57, no. 9, pp. 1361-1452.
72. Feldmann I., Jakubowski N., Stuewer D. Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS. Part I: instrumental aspects and operational optimization. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, vol. 365, no. 5, pp. 415-421.
73. O'Brien S.E., Acon B.W., Boulyga S.F., Becker J.S., Dietze H.-J., Montaser A. Reduction of molecular ion interferences with hexapole collision cell in direct injection nebulization-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, vol. 18, no. 3, pp. 230-238. DOI: 10.1039/B209047N.
74. Mason P.R.D., Kaspers K., van Bergen M.J. Determination of sulfur isotope ratios and concentrations in water samples using ICP-MS incorporating hexapole ion optics. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, vol. 14, no. 7, pp. 1067-1074. DOI: 10.1039/A902037C.
75. Xie Q., Kerrich R. Isotope ratio measurement by hexapole ICP-MS: mass bias effect, precision and accuracy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, no. 1, pp. 69-74. DOI: 10.1039/B106417G.
76. Du Z., Houk R.S. Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, vol. 15, no. 4, pp. 383-388. DOI: 10.1039/A905046I.
77. Mcluckey S.A., Wells J.M. Mass analysis at the advent of the 21st century. *Chem. Rev.*, 2001, vol. 101, no. 2, pp. 571-606. DOI: 10.1021/cr990087a.
78. Becker J.S., Dietze H.-J. Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2000, vol. 197, no. 1-3, pp. 1-35.
79. Becker J.S. ICP-MS: determination of long-lived radionuclides. *Spectrosc. Europe.*, 2002, vol. 14, no. 6, pp. 8-16.
80. Boulyga S.F., Becker J.S. Improvement of abundance sensitivity in quadrupole based ICP-MS instrument with a hexapole collision cell. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, no. 9, pp. 1202-1206. DOI: 10.1039/B203086C.
81. Izmer A.V., Boulyga S.F., Becker J.S. Determination of ¹²⁹I/¹²⁷I isotope ratios in liquid solutions and environmental

- soil samples by ICP-MS with hexapole collision cell. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, vol. 18, no. 11, pp. 1339-1345. DOI: 10.1039/B306446H.
82. Izmer A. *ICP-MS and their application. Method development using ICP-MS and LA in environmental and material science*. Diss. Dr. rer. nat. Mainz (Germany), 2006. 115 p.
83. Speakman J., Haines R.C., Turner P.J., Merren T.O., Jarvis S.A. *Plasma mass spectrometer*. Pat. US, no. 6222185 B1, 2001.
84. Speakman J., Haines R.C., Turner P.J., Merren T.O., Jarvis S.A. *Plasma mass spectrometer*. Pat. US, no. 6545270 B2, 2003.
85. Speakman J., Haines R.C., Turner P.J., Merren T.O., Jarvis S.A. *Plasma mass spectrometer*. Pat. US, no. 6707032 B2, 2004.
86. Speakman J., Merren T.O., Haines R.C., Jarvis S.A., Turner P.J. *Plasma mass spectrometer*. Patent EP, no. 1246225 B1, 2011.
87. *Platform-ICP user's guide*. Micromass Ltd. Code 6666465, issue 3, 72 p.
88. Bunce L., Mitchell D. The Platform XS ICP-MS. GV Instruments, 2005, 76 p.
89. Becker J.S. Recent developments in isotope analysis by advanced mass spectrometric techniques. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, vol. 20, no. 11, pp. 1173-1184. DOI: 10.1039/B508895J.
90. *X Series ICP-MS training course lectures*. Thermo Electron Corp., 2002. Part № 3601078. 128 p.
91. *X Series ICP-MS engineering and service manual*. Thermo Elemental, 2001, 176 p.
92. *X Series ICP-MS. Practicality, productivity, performance*. Thermo Electron Corp., 2004, 12 p.
93. *XSeries ICP-MS lens supply PCB service manual*. Thermo Electron Corp, 2005, 35 p.
94. Brennetot R., Pierry L., Atamyan T., Favre G., Vailhen D. Optimisation of the operating conditions of a quadrupole ICP-MS with hexapole collision/reaction cell for the analysis of selenium-79 in spent nuclear fuel using experimental design. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, vol. 23, no. 10, pp. 1350-1358. DOI: 10.1039/B802820F.
95. Favre G. Etude des reactions "ions-molécules" en phase gazeuse dans les dispositifs de collision-réaction: Application à la résolution directe des interferences spectroscopiques en ICP-MS. Thèses... Dr. Chimie Analytique. Université d'Evry-Val d'Essonne. 2008. 159 p.
96. Favre G., Brennetot R., Chartier F., Tortajada J. Interference of instrumental parameters on the kinetic energy of ions and plasma temperature for hexapole collision/reaction-cell-based inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 2009, vol. 63, no. 2, pp. 207-213. DOI: 10.1366/000370209787392111.
97. *Thermo Scientific XSeries 2 ICP-MS*. Technical note 40717, 2008, 4 p.
98. Kuznetsov G.B. [XSeries^{II} ICP-MS with third-generation cell CCT^{ED}. Application of kinetic energy discrimination in CCT for lowering of oxide ions level]. *Mass-spektrometriia* [Mass spectrometry], 2006, vol. 3, no. 1, pp. 69-70 (in Russian).
99. *XSERIES 2. Embrace all elements*. Thermo Fisher Scientific. Available at: http://www.sol-analitikas.com/PDF/embrace_all_%7Felements.pdf (accessed 28.05.2013)
100. Guillong M., Danyushevski L., Walle M., Ravaggi M. The effect of quadrupole ICPMS interface and ion lens design on argide formation. Implication for LA-ICPMS analysis of PGE's in geological samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, vol. 26, no. 7, pp. 1401-1407. DOI: 10.1039/c1ja10035a.
101. Karandashev V.K., Leikin A.Iu., Zhernokleeva K.V. [Lowering of matrix effects in ICP-MS by optimizing settings of ion optics]. *Zhurn. Analit. Khimii* [J. Anal. Chem.], 2014, vol. 69, no. 1, pp. 26-34 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044450214010101.
102. ICP-MS 2000. Available at: <http://www.skyrayjustin.m.ec21.com/mobile/productDetail.jsp?productId=7007612> (accessed 29.06.2014).
103. Gluodenis T., Potter D., McCurdy E. New developments in ICP-MS. *Amer. Lab.*, 2001, February, pp. 32-38.
104. Leonhard P., Pepelnik R., Prange A., Yamada N., Yamada T. Analysis of diluted sea-water at the ng L⁻¹ level using an ICP-MS with an octopole reaction cell. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, no. 3, pp. 189-196. DOI: 10.1039/B110180N.
105. Marguí E. *Analytical methodologies based on X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP) for the assessment of metal dispersal around mining environmental*. Diss. PhD. Girona (Spain), 2006. 274 p.
106. Colon M. *Analytical strategies based on inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) and diffusive gradients in thin films (DGT) techniques for the assessment of environmental pollution indicators*. Diss. PhD. Girona (Spain), 2010. 218 p.
107. Darrouzès J., Bueno M., Lespès G., Potin-Gautier M. Operational optimization of ICP-octopole collision/reaction cell-MS for applications to ultratrace selenium total and speciation determination. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, vol. 20, no. 2, pp. 88-94. DOI: 10.1039/B410142A.
108. Potter D. A new addition to the family – introduction the Agilent 7500c octopole reaction system. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2000, no. 8, p. 3.
109. Special 7500c applications edition. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2001, no 10, 8 p.
110. Amr M.A. The collision/reaction cell and its application in inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of radioisotopes: a literary review. *Adv. Appl. Sci. Res.*, 2012, vol. 3, no. 4, pp. 2179-2191.
111. Wilbur S. Application of ICP-MS in homeland security. *Amer. Lab.*, 2004. September, pp. 20-26.
112. Yamada N., Takahashi J., Sakata K. The effects of cell-gas impurities and kinetic energy discrimination in an octopole cell ICP-MS under non-thermalized conditions. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, no. 10, pp. 1213-1222. DOI: 10.1039/B205416G.
113. *7500cs octopole reaction system ICP-MS*. Technical overview. Agilent Technol., Inc., 2003. Publ. № 5988-9881EN, 4 p.
114. Morton K. New product line of Agilent ICP-MS. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2003, no. 15. p. 3.
115. Potter D., Morton K. Technical features of the new Agilent 7500cs. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2003, no. 15. pp. 4-5.
116. Takahashi J., Youno K. Analysis of sulphuric and phosphoric acids by 7500cs. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2003, no. 15, pp. 6-7.
117. Morton K. A new direction for 7500 series ICP-MS. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2004, no. 19, p. 2
118. Lokits K.E. *Interfacing conventional and capillary flow to argon plasma: elemental detection for bio-analytical applications*. Dis. PhD. Cincinnati (USA). 2008. 114 p.
119. Wilbur S., Soffey E., McCurdy E. A closer look at design elements of 7500ce. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2004, no. 19, pp. 4-5.
120. *Agilent 7500 series ICP-MS. Simpler. Faster. More accurate*. Agilent Technol. Inc., 2007. Publ. № 5989-64100EN. 12 p.
121. *The Agilent 7700 Series ICP-MS*. Agilent Technol. Inc., 2009. Publ. № 5990-4025EN. 16 p.
122. *Agilent 7700 Series ICP-MS Techniques and Operation. Course number R1777*. Student lecture manual. Agilent Technol., Inc. 2009.

123. 7700 series ICP-MS special issue. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2009, no 39, 8 p.
124. *Agilent 7700 Series ICP-MS. MassHunter Workstation. Quick start guide.* Agilent Technol., Inc. 2009. G7200-90210, 44 p.
125. *Agilent 7700 Series ICP-MS. Hardware Maintenance Manual.* Agilent Technol., Inc. 2010. G3280-9002. 162 p.
126. *Agilent 7700 series ICP-MS animation.* Available at: www.youtube.com/watch?v=XTG-dofakE (accessed 30.06.2014).
127. *Agilent 7700x ICP-MS.* Available at: <http://bbs.instrument.com.cn/shtml/20110827/3488843/>; <http://bbs.instrument.com.cn/topic.asp?threadid=3488843> (accessed 15.01.2013).
128. *Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory. Primer.* Agilent Technol., Inc., 2013, 202 p.
129. *Agilent 8800 triple quadrupole ICP-MS posters.* Compendium of Winter Plasma Conf., Tucson, Arizona. 2012. Agilent Technol., Inc. 2012. Publ. № 5990-9755EN, 25 p.
130. 8800 triple quadrupole ICP-MS. Special issue. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2012, no. 49, 8 p.
131. Lee A., Yang V., Hsu J., Wu E., Shih R., Mizobuchi K. Ultra-trace measurement of calcium in UPW using ICP-QQQ. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2013, no. 52, p. 6.
132. Agilent 8800 triple quadrupole ICP-MS. Technology transformed. Performance redefined. Agilent Technol., Inc. 2012. 5991-0079EN. 12 p.
133. Fernández S.D., Sugishama N., Ruiz Encinar J., Sanz-Medel A. Triple quad ICPMS (ICPQQQ) as a new tool for absolute quantitative proteomics and phosphoproteomics. *Anal. Chem.*, 2012, vol. 84, no. 14, pp. 5851-5857. DOI: 10.1021/ac3009516.
134. Balcaen L., Woods G., Resano M., Vanhaeske F. Accurate determination of S in organic matrices using isotope dilution ICP-MS/MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, vol. 28, no. 1, pp. 33-39. DOI: 10.1039/C2JA30265A.
135. Tanimizu M., Sigiyama N., Ponzevera E., Bayon G. Determination of ultra-low ²³⁶U/²³⁸U isotope ratios by tandem quadrupole ICP-MS/MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, vol. 28, no. 9, pp. 1372-1376. DOI: 10.1039/C3JA50145K.
136. Ohno T., Muramatsu Y., Shikamori Y., Tayama C., Okabe N., Matsuzaki H. Determination of ultratrace ¹²⁹I in soil samples by triple quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, vol. 28, no. 8, pp. 1283-1287. DOI: 10.1039/C3JA50121C.
137. Ohno T., Muramatsu Y. Determination of radioactive cesium isotope ratios by triple quadrupole ICP-MS and its application to rainwater following the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, vol. 29, no. 2, pp. 347-351. DOI: 10.1039/C3JA50291K.
138. Böting K., Treu S., Leonhard P., Heiß C., Bings N.H. First experimental proof of asymmetric charge transfer in ICP-MS/MS (ICP-QQQ-MS) through isotopically enriched oxygen as cell gas. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, vol. 29, no. 3, pp. 578-582. DOI: 10.1039/C3JA50234A.
139. McCurdy E., Woods G. ICP-MS-MS delivers accurate trace-level arsenic analysis in complex samples. *Spectroscopy*, 2012, vol. 27. Special issues no. 10, pp. 18-29.
140. McCurdy E., Woods G. Triple-quadrupole ICP-MS provides improved performance for difficult polyatomic and isobaric overlaps on lead isotopes. *Spectroscopy*, 2013, vol. 28. Special issues no. 11, pp. 28-34.
141. Bornhorst J., Chakraborty S., Meyer S., Lohren H., Brinkhaus S.G., Knight A.L., Caldwell G.A., Karst U., Schwerdtle T., Bowman A., Aschner M. The effects of pdr1, djr1.1 and pink1 loss in manganese-induced toxicity and the role of α -synuclein in *C.elegans*. *Metallomics*, 2014, vol. 6., no. 3, pp. 476-490. DOI: 10.1039/C3MT00325F.
142. Balcaen L., Bolea-Fernandez E., Resano M., Vanhaecke F. Accurate determination of ultra-trace levels of Ti in blood serum using ICP-MS/MS. *Anal. Chim. Acta*, 2014, vol. 809, pp. 1-8.
143. *Agilent 8800 ICP-QQQ application handbook. Primer.* Agilent Technol., Inc. 2013. Publ. № 5991-2802EN, 92 p.
144. Pierre L.J., Sugiyama N. Power of a new ICP-MS: application to two challenging analysis // Goldschmidt 2013. Conf. Abstr. P. 1584.
145. *Innovative breakthroughs in atomic spectrochemical analysis // An Agilent Technologies' presentation at VinaLab 22 March 2013.* 27 p. Available at: <http://www.vinalab.org.vn/LabTest2013/baocao6.pdf> (accessed 30.06.2014).
146. Noetzel U. *ICP-MS and ICP-QQQ: difficult samples with ease // Agilent Technol., Inc. 2013.* 54 p. Available at: http://www.team.cam.com/support/lectures/analytica_2013/Uwe%20Noetzel%20ICP-QQQ%208800.pdf (accessed 22.01.2014).
147. Simmons P., Wilbur S. *Analysis of organophosphate pesticide residues in food and agricultural products using GC coupled to ICP-triple quadrupole mass spectrometer.* Presentation on 23rd Annual Quality Assurance Conf. EPA region 6. Dallas. TX. 2013. 19 p. Available at: <http://www.epa.gov/region6/qa/presentations13/c13-sim-p.pdf> (accessed 30.06.2014).
148. *Agilent 8800 triple quadrupole ICP-MS animation.* Available at: <http://www.youtube.com/watch?v=b9BfkcxmIltI>; www.youtube.com/watch?v=KLJlz9Jylvz (accessed 30.06.2014).
149. Yamada N., Kitamoto J., Kuwabara T. *Inductively coupled plasma MS/MS mass analyzer.* Pat. US, no. 8610053 B2, 2013.
150. Kitamoto J. *Atmospheric pressure plasma mass spectrometer.* Pat. US, no. 848192331 B1, 2013.
151. *Inductively coupled plasma MS/MS mass analyzer.* Pat. applicat. US, no. 201301755442, 2013.
152. *Agilent 7900 ICP-MS. Raise your expectations with the next generation of ICP-MS.* Agilent Technol., Inc. Publ. № 5991-3719EN/RU. 2014. 8 p.
153. Agilent 7900 ICP-MS. Raise your expectations with the next generation of ICP-MS. Available at: www.youtube.com/watch?v=vvxtCW2YYDw (accessed 30.06.2014).
154. 7900 ICP-MS. Special issue. *Agilent ICP-MS Journ.*, 2014, no. 56, 8p.
155. McCurdy E. *Introduction to the new Agilent 7900. Redefining ICP-MS performance // Spectroscopy Webinar.* Febr. 2014. 49 p. Available at: <http://www.spectroscopyonline.com/spectroscopy/data/articlestandard/spectroscopy/132014/838971/article.pdf> (accessed 30.06.2014).
156. McCurdy E., Vanderstraeten F. *Raise your expectations with the new 7900 Agilent ICP-MS for all sample types! Maps solutions to Win Seminar.* 13 march 2014. 54 p. Available at: http://www.chem.agilent.com/Library/flyers/Public/1.7900_Agilent_ICP-MS_applications_for_soil_and_food_samples.pdf (accessed 30.06.2014).
157. Tanner S.D., Bandura D.R., Baranov V.I. *Device and method preventing ion source gases from entering reaction/collision cells in mass spectrometry.* Pat. US, 6630665 B2, 2003.
158. Tanner S.D., Bandura D.R., Baranov V.I. *Device and method preventing ion source gases from entering reaction/collision cells in mass spectrometry.* Pat. US, 6815667 B2, 2004.
159. Tanner S.D., Bandura D.R., Baranov V.I. *Device and method preventing ion source gases from entering reaction/collision cells in mass spectrometry.* Reiss. Pat. US, no. RE39627 E, 2007.
160. Tanner S.D., Bandura D.R., Baranov V.I. *Device and method for preventing ion source gases from entering reaction/collision cells in mass spectrometry.* Pat. appl. publ. US, no. 2004/0056189 A1, 2004.
161. Szabo I. New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. I. Principle of operation and analytical theory of mul-

- tipole devices with two-dimensional electric fields. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. 1986, vol. 73, no. 3, pp. 197-235.
162. Hägg C., Szabo I. New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. II. Stability of ion motion in a two-dimensional hexapole field. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. 1986, vol. 73, no. 3, pp. 237-275.
163. Hägg C., Szabo I. New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. III. Stability of ion motion in a two-dimensional octopole field. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. 1986, vol. 73, no. 3, pp. 277-294.
164. Hägg C., Szabo I. New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. IV. Computer simulations of the transport of an ion beam through an ideal quadrupole, hexapole, and octopole operating in the RF-only mode. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*. 1986, vol. 73, no. 3, pp. 295-312.
165. Gerlich D. Applications of rf fields and collision dynamics in atomic mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, vol. 19, no. 5, pp. 581-590. DOI: 10.1039/B404032P.
166. Bandura D.R., Baranov V.I., Tanner S.D. *Method of operating a mass spectrometer to suppress unwanted ions*. Pat. US, no. 6627912 B2, 2003.
167. Loucks H.D., Jr. *Manufacturing precision multipole guides and filters*. Pat. US, no. 6926783, 2005.
168. Bertsch J.L., Ugarov M. *Converging multipole ion guide for ion beam shaping*. Pat. US, no. 8193489 B2, 2012.
169. Tanner S.D. Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled "cold" plasma spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, vol. 10, no. 11, pp. 905-921. DOI: 10.1039/JA9951000905.
170. Huang L.-S., Lin K.-C. Detection of iron species using inductively coupled plasma mass spectrometry under cold plasma temperature conditions. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2001, vol. 56, no. 1, pp. 123-128.
171. Lutsak A.K., Pupyshev A.A. [The "cold" plasma mode in inductively coupled plasma-mass spectrometry] // *Analitika i kontrol'* [Analytiks and control], 1998, no. 2(4), pp. 15-19 (in Russian).
172. Mariott P. *Means for removing unwanted ions from an ion transport system and mass spectrometer*. Pat. US, no. 7202470 B1, 2007.
173. Mariott P. *Means for removing unwanted ions from an ion transport system and mass spectrometer*. Pat. US, no. 7230232 B2, 2007.
174. Mariott P. *Means for removing unwanted ions from an ion transport system and mass spectrometer*. Pat. US, no. 7339163 B2, 2008.
175. Mariott P. *Means for removing unwanted ions from an ion transport system and mass spectrometer*. Pat. application US, no. 2007/0228268 A1, 2007.
176. Tanner S.D., Douglas D.J., Cousins L. *Method of plasma mass analysis with reduced space charge effects*. Pat. US, no. 5381008, 1995.
177. Tanner S.D., Douglas D.J., Cousins L. *Method of plasma mass analysis with reduced space charge effects*. Pat. CA, no. 2162856, 1994.
178. Tanner S.D., Douglas D.J., Cousins L. *Method of plasma mass analysis with reduced space charge effects*. Pat. US, no. 5565679, 1996.
179. Tanner S.D., Cousins L.M., Douglas D.J. Reduction of space charge effect using a three-aperture gas dynamic vacuum interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 1994, vol. 48, no. 11, pp. 1367-1372. DOI: 10.1366/0003702944028100.
180. Tanner S.D., Douglas D.J., French J.B. Gas and ion dynamics of a three-aperture vacuum interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 1994, vol. 48, no. 11, pp. 1373-1378. DOI: 10.1366/0003702944028137.
181. Niu H., Houk R.S. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 1996, vol. 51, no. 8, pp. 779-815.
182. Misra S., Froelich P.N. Measurement of lithium isotope ratios by quadrupole-ICP-MS: application to seawater and natural carbonates. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, vol. 24, no. 11, pp. 1524-1533. DOI: 10.1039/B907122A.
183. Hirano K. *Plasma ion source mass spectrometer*. Pat. US, no. 7977649 B2, 2011.
184. 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, vol. 43, no. 9-11, pp. 1355-1364.
185. Rowan J.T., Houk R.S. Attenuation of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by gas-phase collisions. *Appl. Spectrosc.*, 1989, vol. 43, no. 6, pp. 976-980. DOI: 10.1366/0003702894204065.
186. Tanner S.D., Baranov V.I. *Bandpass reactive collision cell*. Pat. US, no. 6140638, 2000.
187. Baranov V.I., Tanner S.D. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). Part 1. The RF-field energy contribution in thermodynamics of ion-molecule reactions. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, vol. 14, no. 8, pp. 1133-1142. DOI: 10.1039/A809889A.
188. Tanner S.D., Baranov V.I. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). II. Reduction of interferences produced within the cell. *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, 1999, vol. 10, no. 11, pp. 1083-1094.
189. Tanner S.D., Baranov V.I., Vollkopf U. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). Part III. Optimization and analytical performance. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, vol. 15, no. 9, pp. 1261-1269. DOI: 10.1039/B002604M.
190. Surikov V.T., Pupyshev A.A. [Introduction of samples into inductive coupled plasma for spectrometric analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytiks and control], 2008, vol. 10, no. 2, pp. 112-125 (in Russian).
191. Hayashi H., Hara Y., Tanaka T., Hiraide M. Determination of halogens by low-pressure helium ICP-MS. *Bunseki Kagaku*, 2003, vol. 52, no. 4, pp. 275-278.
192. Surikov V.T., Pupyshev A.A. [Mass-spectrometry of negative ions in inductively coupled plasma]. *Analitika i kontrol'* [Analytiks and control], 2003, vol. 7, no. 1, pp. 3-8 (in Russian).
193. Pupyshev V.T., Surikov V.T. Application of negative ions in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2004, vol. 59, no. 7, pp. 1021-1023.
194. Montes Baygón M., Rodríguez Garsia A., Garsia Alonso J.I., Sanz-Medel A. Indirect determination of trace amount of fluoride in natural waters by ion chromatography: a comparison of on-line post-column fluorimetry and ICP-MS. *Analyst*, 1999, vol. 124, no. 1, pp. 27-31. DOI: 10.1039/A807079B.