

## **Входная ионная оптика квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Часть 3. Асимметричные системы с локальным дугообразным отклонением ионов**

**В.Т. Суриков\***

*ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, Российская Федерация, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91*

*\*Адрес для переписки: Суриков Владимир Трофимович, E-mail: surikov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 9 февраля 2015 г., после исправлений – 26 мая 2015 г.

Третья часть обзора о входной ионной оптике квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой посвящена асимметричным системам, формирующим своими линзами локальное дугообразное одностороннее отклонение ионов. Рассмотрены устройство и особенности только двух известных к настоящему времени вариантов оптики данного типа: 1 – разработка Айовского университета (Эймс, США), внедренная корпорацией Thermo Jarrell Ash в серийном производстве масс-спектрометров QUADRION и оптико-масс-спектрометров POEMS, позже использованная Токийским технологическим институтом (Япония) для модернизации оптики масс-спектрометров VG PQ2/S/Omega/3 производства Thermo Elemental/Electron; 2 – разработка Атомного исследовательского центра (Бхабха, Индия), отличающаяся типом дефлекторов. Первый вариант был основан на использовании в составе оптики набора параллельных стальных вертикально расположенных пластин, пропускающих ионы через соответственно смещенные по дугообразной траектории отверстия с помощью приложения к пластинам потенциалов постоянного тока разной величины и полярности. Второй вариант отличался применением в качестве дефлекторов трех последовательных горизонтальных линз, каждая из которых состояла из двух противоположных одинаковых частей – активной и пассивной. По вертикали дефлекторы были разделены между собой двумя перегородками, снабженными отверстиями для пропускания ионов. Дугообразное отклонение ионов от оси оптики и обратно, согласованное с расположением вышеназванных отверстий, обеспечивали приложенные к соответствующим активным полулинзам положительные потенциалы постоянного тока разной величины. Обсуждены также способ и устройство эффективного ослабления депрессирующего влияния послескимерного пространственного матричного заряда посредством его электронного облучения (приоритет Айовского университета). Названа причина достижения этого положительного эффекта – электронная нейтрализация пространственного заряда, значительно ослабляющая радиальные потери ионов аналитов после скиммера и соответственно увеличивающая их транспорт через оптику.

*Ключевые слова:* масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, асимметричная ионная оптика, дугообразное отклонение ионов.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 104-114

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.007

## **Input ion optics of inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometers. Part 3. Asymmetrical systems with local arc-shaped ion deflection**

**V.T. Surikov\***

*Federal State Budget Institute of Science «Institute of Solid State Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences» (ISSC UB RAS), 91, Pervomaiskaia ul., Ekaterinburg, 620990, Russian Federation*

*\*Corresponding author: Vladimir T. Surikov, E-mail: surikov@ihim.uran.ru*

Submitted 9 February 2015, received in revised form 26 May 2015

The third part of the review about the input ion optics of inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometers is devoted to asymmetrical systems with the local one-sided arc-shaped ion deflection. This

publication covers only two variants of such ion optics known to date: 1 – design of Iowa State University (Ames, USA) used by Thermo Jarrell Ash Corp. for the serial manufacturing of mass spectrometers QUADRION and optical emission mass spectrometers POEMS, and later for the modification of ion optics of mass spectrometers VG PQ2/S/Omega/3 (Thermo Elemental/Electron) in Tokyo Institute of Technology (Japan); 2 – design of Bhabha Atomic Research Centre (India) with another type of ion deflectors. The first variant is based on the use in the optics the set of parallel vertically mounted stainless steel plates that transmit the ions through the special holes and shift the ions according to the arc-shaped trajectory when applying different direct current voltages with opposite polarity to the plates. The second variant differed in the use of three sequential longitudinal lenses as deflectors. Every one of these lenses was divided into two equal opposite parts – active and passive. Deflectors were separated by the two vertical plates fitted with the special holes for ions transportation along the arc-shaped trajectory when applying to the active parts of the lenses different direct current voltages with positive polarity. The techniques for the reduction of the matrix space charge effects using the supplemental source with electron irradiation of ion beam after skimmer in the optics (priority of Iowa State University) is also discussed.

**Keywords:** inductively coupled plasma mass-spectrometry, asymmetrical ion optics, arc-shaped ion deflection.

## Введение

Известные типы входной ионной оптики квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (ИСП) можно разбить на четыре группы, отличающиеся траекториями формируемых ими ионных потоков, аналитическими характеристиками, а также устройством и принципом действия [1]. Они появились в результате начатых в 1977 г. [2] поисков разных средств для эффективного переноса в масс-анализатор экстрагированных из плазмы ионов, подлежащих анализу, с одновременным избавлением их от мешающих высокоэнергетичных частиц, нейтралов и фотонов, а также для защиты деталей оптики и масс-анализатора от вредных загрязнений. При этом важное значение придавали технической простоте и удобству эксплуатации создаваемых устройств. Первая группа входной ионной оптики была осесимметричной, остальные три оказались асимметричными. Появление последних было вызвано прежде всего необходимостью уменьшения потерь ионов, присутствующих оптике первой группы из-за наличия на ее оси поперечной металлической дисковой (или конусообразной [3]) заслонки, предназначенной для избавления ионного потока преимущественно от мешающих свечения плазмы и массопереноса нейтральных частиц и имеющей множество наименований, например: optical baffle, photon-stop, shadow stop, neutral stop, axial stop, central stop, фотостоп и др. [1, 3]. Отсутствие единого названия этой заслонки в зарубежных публикациях отчасти свидетельствует о пристрастии некоторых авторов к ее отдельным свойствам (см., например, [4]). В качестве альтернативы допустимо применение менее кратких, но более информативных названий, например, «осевой фотонейтралостоп (фотопылестоп [3])» с возможной заменой слогов: «свето» вместо «фото», «щит» или «экран» вместо «стоп». Однако обсуждение названия этой линзы сегодня теряет актуальность, т.к. в новейших моделях ИСП-масс-спектрометров ее не используют.

В настоящее время необходимая для заинтересованных читателей подробная обзорная ин-

формация об ионной оптике имеется только об ее первых двух группах, использованных в соответствующих моделях масс-спектрометров. Сведения о первой группе, характеризующейся цилиндрической симметрией, приведены в обзорах [3, 5]. Вторая из них, имеющая асимметричную оптику и обеспечивающая параллельное смещение ионов, описана в обзорах [1, 5, 6].

В 1992 г. появилась третья группа ионной оптики другого вида асимметрии, отличающаяся формированием локального дугообразного одностороннего внутрилинзового отклонения ионов [5, 6]. Найденная о ней информация рассмотрена в настоящей работе. Использованные при этом схемы выполнены согласно правилам, указанным в [1, 3]. При исследовании оптики третьей группы для введения исследуемых веществ в ИСП из множества возможных способов [7] было выбрано ультразвуковое распыление жидкостей с осушением аэрозоля. Практическое применение этой оптики связано с применением обычного пневматического распыления, а также лазерной абляции.

## Американский вариант оптики

Впервые об оптике третьей группы стало известно в 1992 г. из диссертации [8] и одноименной книги [9] выпускника Айовского университета (Эймс, США) Ке Ну, а также из последующих статей [10, 11], информирующих об устройстве и исследованиях этой оптики, схема которой представлена на рис. 1. Этот масс-спектрометр имел 4-стадийную систему вакуумирования (в скобках указан соответствующий вакуум, Па): 1 – форвакуумного (10 л/с) для интерфейса (320); 2 – маслодиффузионного (1600 л/с) для ионной оптики ( $6,7 \cdot 10^{-2}$ ); 3 и 4 – турбомолекулярного (400 л/с) для масс-анализатора ( $6,7 \cdot 10^{-4}$ ) и детектора ( $2 \cdot 10^{-5}$ ), соответственно. Четвертая стадия была добавлена для усиления вакуумирования, ставшего необходимым из-за увеличения диаметров апертур сэмплера и скиммера до 1.31 мм. Послескиммерной вакуумной задвижки, обычно используемой при выключении серийных приборов, здесь не было.

Большая часть траектории, проходимой ионами в данном приборе через плазмоекстрагирующий интерфейс, линзы 2, 3, 8-10, главный квадруполь с его входным и выходным вспомогательными квадрупольными фильтрами, имела единую прямолинейную ось и цилиндрическую симметрию (рис. 1). Единственным исключением являлся небольшой участок, ограниченный четырьмя параллельными стальными пластинами 4-7, формирующими кратковременное отклонение продольно летящих ионов от главной оси с последующим возвращением их обратно на ось по дугообразной траектории. Авторы назвали эти пластины **offset lens** [10, 11]. Термином *offset* иногда обозначали также тип обсуждаемой оптики в целом.

Поступающая из скиммера в положительно заряженный перфорированный цилиндр 2 (работающий здесь как коллектор) экстрагированная плазма подвергалась осевому сжатию, а также освобождению от электронов и части нейтралов, отсасываемых через отверстия стенок. Следующий за ним медный конус 3, питаемый значительным отрицательным потенциалом, выполнял функцию ионного экстрактора. Набор стальных электропитаемых пластин 4-7 обеспечивал дальнейший перенос поступающих в него ионов по внутренней дугообразной траектории, формируемой закономерными изменениями величины и полярности потенциалов, а также расположения ионопропускающих отверстий на каждой пластине. Благодаря достигаемому при этом отклонению ионов от главной оси происходило избавление ионов от сопутствующих фотонов и оставшихся нейтралов за счет блокирования прямолинейного движения последних (не поддающихся электростатическому действию) пересекающими их траекторию краями отверстий пластин 5 и 6. Вывод ионов из отверстия пластины 7 внутрь масс-анализатора обеспечивали высокий отрицательный потенциал дифференциальной апертуры линзы 9 и двухпорядковое увеличение вакуума в области квадруполья.

Исследования функционирования данной оптики вместе с соседними компонентами выявили ее главные особенности. Моделирование с помощью программы SIMION показало, что эта оптика пропускает преимущественно только те ионы, которые поступают в нее из центра скиммера. Повышенная концентрация ионов в осевом послескиммерном потоке всегда является важным условием достижения высокой транспортной эффективности любой оптики для масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой при отсутствии потерь ионов в ее линзах. В рассматриваемом случае возможность получения этого преимущества обязана исключению из оптики вышеупомянутой поперечной дисковой заслонки [1, 3], пропускающей из послескиммерного потока, согласно [10], только периферийные, концентрационно обедненные ионы.

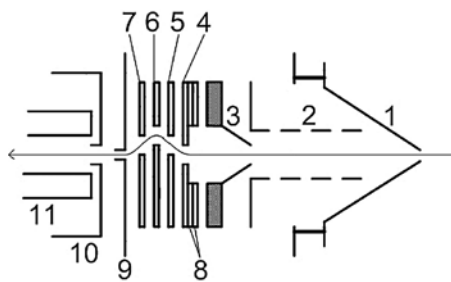


Рис. 1. Схема ионной оптики нового экспериментального масс-спектрометра Эймской лаборатории Айовского университета [10, 11] (в скобках указаны оптимальные для получения максимального сигнала иона  $^{153}\text{Eu}^+$  потенциалы линз, В): 1 – скиммер с диаметром осевого отверстия 1.31 мм; 2 – перфорированный (для эвакуации нейтралов) цилиндр из нержавеющей стали (+3); 3 – медный конус с осевым отверстием диаметром 2.5 мм (-250); 4-7 – разделенные между собой промежутками размером 2.5 мм четыре параллельные стальные пластинчатые линзы толщиной 1.65 мм, снабженные отверстиями диаметром 6.35 мм, смещенными по дугообразной траектории относительно друг друга и главной оси масс-спектрометра (справа налево: +1, +18, -250, +18); 8 – две вспомогательные пластины с увеличенным осевым отверстием, предназначенные для периферийного утолщения линзы 4, увеличивающего внутреннее пространство между этой линзой и конусом 3; 9 – перегородка, снабженная осевой дифференциальной апертурой, выполненной в виде трубки диаметром 2.5 и длиной 6.4 мм (-180); 10 – входная линза масс-анализатора, снабженная осевой диэлектрической трубкой (-20); 11 – масс-анализатор

Обнаруженное увеличение интенсивности регистрируемых сигналов за счет приближения перфорированного цилиндра к скиммеру оказалось возможным только до величины промежутка между ними 5 мм. Дальнейшее уменьшение промежутка вызывало в нем электрический разряд, причем наличие отверстий в стенках цилиндра способствовало ослаблению этого разряда. Установлено, что заземление цилиндра существенно уменьшало матричное подавление интенсивности сигналов аналитов при ультразвуковом введении в ИСП растворов, содержащих Sr, Tm или Pb по 0,01 М, а Co, Y и Cs по 1 мг/л [11].

Использование увеличенного диаметра осевых отверстий конусов интерфейса обеспечивало существенное возрастание интенсивности сигналов аналитов. Зависимость степени вещественных отложений в отверстии сэмплера от его диаметра (0.79-1.31 мм) определяли по изменению величины вакуума в межконусном пространстве интерфейса. Наилучший результат (постоянство вакуума) при длительном (100 мин) распылении в ИСП раствора, содержащего 1 г/л Y, был достигнут с отверстием 1.31 мм.

Наибольшее влияние на интенсивность спектра и дискриминацию масс оказывала разная для ионов разных масс величина напряжений на тех *offset*-линзах, что имели положительную поляр-

Таблица 1

Значения приведенной чувствительности и пределы обнаружения для разных способов оптимизации offset оптики [10]

Изотоп элемента	ПЧ, имп/с/1 мг/л		ПО, нг/л
	И	К	
<sup>59</sup> Co	1380000	1170000	1
<sup>63</sup> Cu	1130000	858000	1
<sup>64</sup> Zn	390000	302000	5
<sup>89</sup> Y	2100000	1770000	0.9
<sup>98</sup> Mo	495000	409000	4
<sup>103</sup> Rh	2780000	2540000	0.7
<sup>133</sup> Cs	4070000	4070000	0.5
<sup>165</sup> Ho	6440000	2770000	0.3
<sup>208</sup> Pb	2500000	1580000	0.8
<sup>238</sup> U	2150000	736000	0.9

ность. Поэтому оптимизация этих напряжений для многоэлементного анализа, обычно выполняемая для получения максимально возможной интенсивности измеряемых сигналов аналитов, была компромиссной.

Возможности вышеназванного экспериментального масс-спектрометра, характеризуют указанные в табл. 1 значения приведенной чувствительности (ПЧ), численно равной интенсивности сигналов изотопных ионов аналитов элементов разных масс при их концентрации в растворе 1 мг/л, полученные для разных вариантов оптимизации offset оптики (индивидуальной для каждого элемента – И, или компромиссной – К, выполненной при многоэлементном анализе только для одного из них, обладающего средней массой, здесь <sup>133</sup>Cs), а также улучшенные в случае И пределы обнаружения (ПО) [10]. Регистрацию сигналов при этом осуществляли с помощью обычного для того времени электронного умножителя каналтрон (channeltron, СЕМ), показавшего превосходство над сцинтилляционным детектором Daly.

Видимое в табл. 1 превосходство ПЧ принадлежит индивидуальной оптимизации, особенно для тяжелых элементов. Однако его реализация в рутинном многоэлементном экспрессном анализе большого числа проб с ручным способом оптимизации связана с повышенными затратами времени и труда, что зачастую неприемлемо. В этом случае выбор обычно остается за компромиссной оптимизацией, несмотря на неизбежное ухудшение ПО.

Дополнительными показателями данной оптики и масс-спектрометра в целом явились относительный уровень присутствия в спектрах однозарядных полиатомных ионов и величина фона. Например, относительная ионная интенсивность трех мешающих термостойких монооксидов металлов оказалась равной (%): MoO<sup>+</sup>/Mo<sup>+</sup> – 0.5, LaO<sup>+</sup>/La<sup>+</sup> – 1.0 и UO<sup>+</sup>/U<sup>+</sup> – 1.2 [11], т.е. приблизительно такой же, что у серийных квадрупольных спектрометров с ИСП того времени. Достигнут, по сравнению с литературными данными [11-13], значительный выигрыш по снижению фоновой интенсивности мешающих газовых двухатомных ионов, чего нельзя сказать о концентрационном эквиваленте фона (КЭФ) аналитов (см. табл. 2). Значения КЭФ сильно зависели от условий ультразвукового распыления. Близость КЭФ в случаях [11, 13] обеспечена использованием одинаковых распылителей. Существенное увеличение КЭФ для Fe и V в случае [12] объяснено применением самодельного распылителя, уступающего серийным по качеству.

Применение графитового инжектора в плазменной горелке обсуждаемого масс-спектрометра дополнительно обеспечивало 1.5-15 кратное увеличение ПЧ у разных элементов и снижение отношения сигналов LaO<sup>+</sup>/La<sup>+</sup> до 0.05 % [14].

Краткие сведения об этой оптике представлены также в диссертации [15], книгах [16, 17] и обзорах [5, 6, 18, 19].

## Оптика серийных спектрометров QUADRION и POEMS

В 1993 г. обсуждаемая ионная оптика нашла применение в серийном масс-спектрометре с ИСП QUADRION, созданном в Thermo Jarrell Ash Corp. (TJA). Нет сомнений в причастности к этому соавтора данной оптики Ке Ну, ставшего к тому времени штатным сотрудником данной корпорации. QUADRION стал первым аналитическим прибором указанного типа и назначения в истории брэнда TJA, а также первым в мире, имеющим оптику с дугообразным отклонением ионов.

В следующем году специалисты TJA конструктивно объединили QUADRION с оптико-эмиссионным эшелле-спектрометром типа IRIS (диапазон 190-900 нм) с целью обеспечения возможности одновременного или раздельного выполнения атомно-эмиссионного (АЭС) и масс-спектрометрического

Таблица 2

Значения фоновой интенсивности (имп/с) мешающих газовых двухатомных ионов, совпадающих по массе с аналитами, и КЭФ последних (мкг/л), взятые из разных публикаций

Мешающий ион	Аналит	[11]		[12]		[13]	
		имп/с	мкг/л	имп/с	мкг/л	имп/с	мкг/л
<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>+</sup>	<sup>54</sup> Fe <sup>+</sup>	60	4	14100	100	1000	0.8
<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>56</sup> Fe <sup>+</sup>	200	0.7	72800	35	12000	0.7
<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>51</sup> V <sup>+</sup>	400	1.8	24000	16	50000	4
<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>	<sup>75</sup> As <sup>+</sup>	150	1.8	890	1.4	1200	0.3

(МС) анализов с использованием ИСП в качестве общего источника света и ионов. Полученный гибридный двухцелевой инструмент получил название ROEMS (Plasma Optical Emission and Mass Spectrometer) [20-22]. Идея его создания опиралась, в частности, на выполненные ранее соответствующие эксперименты [23, 24]. При создании этого гибрида исходили, по-видимому, из того, что ROEMS, предоставляющий возможности двух методов в одном приборе, стоил дешевле, чем комплект из двух отдельных ИСП-МС и ИСП-АЭС спектрометров. Патент на этот прибор, заявленный от TJA весной 1994 г., был получен в 1996 г. [25].

От своего прототипа [10, 11] масс-анализатор ROEMS имел ряд отличий [25]. Диаметры апертур конусов интерфейса были уменьшены до 1.2 мм у сэмплера и до 1.0 мм у скиммера. Благодаря этому сокращено количество вакуумируемых стадий до трех, облегчена масса прибора. В ионной оптике вместо входного перфорированного цилиндра использовали коническую линзу (коллектор) с апертурой 1.2 мм, обращенную острием внутрь скиммера. В промежутке (8 мм) между этой линзой и входным конусом offset-пластин (с апертурой 3 мм) расположили вакуумную задвижку, которая автоматически закрывалась при выключении гибридного прибора или его атомно-эмиссионном применении. В последнем случае прекращалось вакуумирование межконусного пространства плазмоекстрагирующего интерфейса, которое через апертуры его конусов (расстояние между ними 8 мм) продувалось аргоном (1 л/мин), направленным навстречу факелу ИСП для защиты апертур и наружной поверхности сэмплера и скиммера от вещественных отложений. Для отдельного (или совместного с ИСП-АЭС) масс-спектрометрического применения гибрида прекращалась внутренняя аргоновая продувка интерфейса, открывалась вакуумная задвижка и откачивался интерфейс со скоростью 10 л/с до разрежения 400 Па. При этом ионная оптика откачивалась со скоростью 500 л/с до вакуума  $4 \cdot 10^{-2}$  Па, а анализатор – со скоростью 400 л/с до  $2.7 \cdot 10^{-4}$  Па. Толщина offset-линзовых стальных пластин была уменьшена до 0.5 мм. Размеры осевой трубки дифференциальной апертуры немного увеличили (длина 8 мм, диаметр 3 мм).

В 1996 г. TJA выпустила вторую модель ROEMS 2 обсуждаемого гибрида [26]. К сожалению, сведений об ее ионной оптике найти не удалось. Третья (последняя) [26-30] модель ROEMS 3 данного гибрида появилась на рынке в 1998 г. От предыдущих она существенно отличалась применением в своем составе серийного квадрупольного масс-спектрометра VG PQ3 (созданного в том же году фирмой VG Elemental) вместе с его штатной ионной осесимметричной оптикой, содержащей на оси вышеупомянутый фотонейтралостоп, и интерфейсом с уменьшенными диаметрами апертур (сэмплер 1 мм и скиммер 0.7 мм). Мотивацию неожиданного отказа TJA от offset-оптики в данном

случае выяснить не удалось. Возможно это было связано с условиями приближающегося тогда объединения TJA и VG Elemental.

На этом развитие перечисленных двухцелевых спектрометров для серийного производства остановилось из-за падения к ним покупательского интереса. Вероятно, по той же причине не получил развития появившийся в те же годы японский проект аналогичного гибрида [31], существенно отличающийся типом ионной оптики.

Что касается offset-оптики, ее история тогда еще не закончилась. В Айовском университете ее использовали в экспериментальном масс-спектрометре для выполнения различных фундаментальных исследований с использованием интерфейса с увеличенными до 1.4 мм диаметрами апертур его конусов [32-34]. Кроме того, свой конструкторский вклад в эту историю внесли японские и индийские специалисты.

### Японский вариант оптики

В Токийском технологическом институте (Япония) преимущества offset-оптики [10, 11] реализовывали с 2000 г. на стандартных серийных ИСП-масс-спектрометрах VG PQ2/S/Omega [35-37] и VG PQ3S [38] (производства Thermo Elemental или Thermo Electron) путем соответствующей модификации их штатной осесимметричной оптики. Для этого в центре последней [3] вместо фотонейтралостопа устанавливали группу из 5 параллельных отклоняющих пластин (названных *chicane-lens*), снабженных, подобно [10, 11], дугообразно смещенными от главной оси проходными отверстиями для ионов (см. рис. 2). Расстояние между отклоняющими пластинами и масс-анализатором при этом стало больше, чем в [10, 11], а экстрактор оптики мог быть коническим [35] или цилиндрическим [39, 40]. Пользователи этих приборов с увеличенным при оптимизации (по сравнению с осесимметричной оптикой) [39] расстоянием между плазменной горелкой и сэмплером отмечали увеличение интенсивности ионов аналитов в 3-4 раза, а также уменьшение фона до 1-5 имп/с и уровня термостойких оксидных ионов до 2-5 % (а с использованием лазерной абляции до 0.2 %) [35, 36, 39, 40].

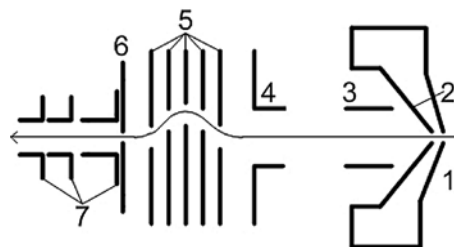


Рис. 2. Схема ионной оптики, использованной в Японии [39, 40] (в скобках указаны потенциалы некоторых линз, В): 1 – сэмплер; 2 – скиммер; 3 – экстрактор (от -190 [39] до -650 [35]); 4 – коллектор (-20 В); 5 – отклоняющие пластины; 6 – дифференциальная апертура (-120); 7 – выходные линзы для переноса ионов в масс-анализатор

## Индийский вариант оптики

Менее известно о создании в Индии (TP&PED BARC – Technical Physics & Prototype Engineering Division of Bhabha Atomic Research Centre, 1996 г.) экспериментального квадрупольного ИСП-масс-спектрометра с offset-оптикой (см. рис. 3) и 3-стадийным вакуумированием [41-43]. Последнее найденное сообщение о тестировании и практическом применении этого прибора датировалось 2012 г. [44].

Как видно из этой схемы, устройство отклоняющей системы данной оптики принципиально и конструктивно отличается от рассмотренных выше аналогов. Анализ условий формирования показанной здесь дугообразной части ионной траектории позволил сделать вывод об использовании в данном случае в качестве дефлекторов (вместо набора поперечных дисков с отверстиями) трех продольно ориентированных горизонтальных линз (5, 7 и 9), каждая из которых составлена из двух диаметрально противоположных одинаковых электродов (полулинз, выполненных вероятно в форме пластин или полуцилиндров), разделенных по вертикали межлинзовыми перегородками (6 и 8). Пространство между этими полулинзами было достаточным для беспрепятственного размещения там дугообразного участка траектории ионов. Полулинзы 5 и 7, расположенные на рис. 3 сверху, своими положительными потенциалами отталкивали двигающиеся по оптике ионы в противоположную от себя сторону, обеспечивая тем самым их смещение от главной оси оптики. Возвращение ионов обратно на эту ось обеспечивал положительный потенциал полулинзы 9, расположенной на рис. 3 внизу. Этому, а также дальнейшему переносу ионов в сторону масс-анализатора, способствовали также отрицательный потенциал входной линзы Айнцеля, направляющей ионы в квадруполь, и увеличение вакуума с  $8 \cdot 10^{-2}$  в оптике до  $2 \cdot 10^{-4}$  Па в масс-анализаторе. В работе [44] сказано, что эта оптика исключает попадание фотонов и нейтралов на детектор масс-анализатора. Из упрощенных оптиче-

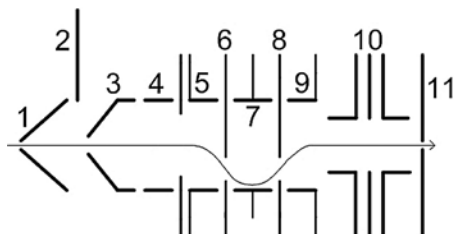


Рис. 3. Схема ионной оптики экспериментального индийского ИСП-масс-спектрометра, составленная из двух разных изображений в [43, 44] (в скобках указаны потенциалы главных компонентов, В): 1 – скиммер; 2 – вакуумная задвижка; 3 – экстрактор (-400); 4 – коллектор (-20); 5 – входная отклоняющая линза (+175); 6 – перегородка; 7 – центральная отклоняющая линза (+25); 8 – перегородка; 9 – выходная отклоняющая линза (+175); 10 – линза Айнцеля (-10 на входе и выходе, 0 в центре); 11 – дифференциальная апертура

ских схем, приведенных в [43, 44], можно сделать вывод, что для осуществления этой цели (путем блокирования движения названных частиц) предназначены межлинзовые перегородки, изображенные там двумя сплошными вертикальными линиями (к сожалению, без указания их назначения). Сведений об электропитании этих перегородок в [43, 44] не найдено, следовательно их роль чисто механическая. При этом не совсем ясно, зачем использованы две перегородки, вероятно, хватило бы и одной – любой из них. Для большей наглядности графическое изображение перегородок на рис. 3 дополнено необходимыми ионопропускающими отверстиями.

Анализ конструкции этой оптики позволяет предположить в ней наличие других потенциальных ресурсов. Исполнение каждой из отклоняющих линз в виде пары диаметрально противоположных электродов допускает не только их раздельное, но и совместное применение, включая изменение величины и знака электропотенциала каждой из них с целью расширения возможного набора разных траекторий ионов внутри отклоняющих линз. Для этого необходимо подвижное исполнение межлинзовых перегородок, обеспечивающее соответствующие смещения позиций ионопроходных отверстий при изменениях форм ионных траекторий. Подключение перегородок к электропитанию может служить дополнительным средством управления траекториями ионов.

## Оптика с поперечным электронным облучением послескиммерного ионного потока

Особый интерес представляет применение в 2000 г. модернизированной offset-оптики (в составе вышеуказанного экспериментального ИСП-масс-спектрометра Айовского университета [10, 11]) для исследования нового способа [45-48] борьбы с известным в ИСП-МС мешающим эффектом объемного (пространственного) заряда [3] с помощью радиально направленного регулируемого электронного облучения (бомбардирования) потока экстрагированных частиц плазмы, выходящих из скиммера. Для этого было создано и использовано соответствующее внутреннее устройство, состоящее из источника (излучателя, эмиттера) и приемника (коллектора) электронов, расположенных диаметрально противоположно на выходе из скиммера, осесимметрично ему. Вполне правомерно считать это устройство составной частью новой входной ионной offset-оптики (см. рис. 4), поскольку оно, подобно ионным линзам, участвовало в предварительной внутривакуумной подготовке ионов, предназначенной для повышения эффективности их использования в масс-анализаторе [3].

Вышеупомянутый мешающий эффект является результатом появления на выходе из скиммера пространственного заряда, образованного по-

ложительными ионами элементов, поступающих в плазму в наибольшем количестве (обычно это аргон, а также продукты атомизации растворителей и главных компонентов проб при выполнении их анализа), концентрация которых в экстрагированной через интерфейс плазменной струе резко возрастает из-за быстрой потери внутри скиммера сопутствующих электронов, приобретающих в вакууме намного большую подвижность, чем ионы [3, 15, 22, 45-48]. Вредность эффекта заключается в возникновении радиального кулоновского рассеяния ионов положительной полярности [46, 47], вызывающего потери аналитов из проходящего потока частиц. Это вызывает соответствующее падение (гашение, депрессию) регистрируемой интенсивности теряемых ионов в масс-спектре. Потери аналитов при этом зависят от величины их атомных масс обратно пропорционально [45], причем рассеяние ионов легких аналитов является доминирующим (дискриминация масс [49]). Степень депрессирующего действия ионов матричных элементов связана с величиной их атомных масс прямо пропорционально [45].

Главной целью применения обсуждаемого устройства было ослабление роли матричного эффекта посредством нейтрализации положительного пространственного ионного заряда введением в него извне достаточного количества электронов. Устройство размещали в миниатюрных камерах, отодвинутых друг от друга более чем на диаметр выходного отверстия основания конуса скиммера, и закрепленных рядом с крепежным фланцем последнего. В одной из них располагали источник электронов в виде вольфрамовой спирали (диаметром 1.3 и длиной 10 мм, изготовленной из проволоки толщиной 0.15 мм, имеющей сопротивление 0.8 Ом), снабженной с периферийной стороны токоподводами для постоянно-токового электропитания и отражателем электронов (стальная прямоугольная пластинка). В другой камере находился приемник электронов, выполненный в виде круглой стальной заземленной пластинки. Эмиссия электронов из спирали, находящейся под напряжением 2.0 В, возникала при токе ее питания 1.7 А. Однако значительной и достаточной (ток вылетающих электронов 0.7-2.0 мА с энергией 30-40 эВ) она становилась при пропускании через спираль тока 1.9-3.0 А. Важно обратить внимание на численную близость величин указанного выше тока электронной эмиссии и тока ионов (1-2 мА), поступающих из скиммера [46].

Испытания работы устройства подтвердили его пригодность для борьбы с матричной проблемой. Оказалось, что поперечное электронное облучение выходящего из скиммера потока ионов (область пространственного заряда) вызывало значительное увеличение интенсивности ионных сигналов аналитов всех масс, поступающих в ИСП из растворов, как содержащих (до 2 мМ), так

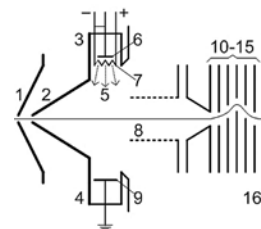


Рис. 4. Схема ионной оптики с устройством поперечного электронного облучения послескиммерного потока частиц [46-48] (в скобках указаны потенциалы линз, В): 1 – сэмплер с диаметром апертуры 1.4 мм; 2 – скиммер с диаметром апертуры 1.05 мм; 3 и 4 – камеры для размещения источника и приемника электронов, соответственно; 5 – поток электронов; 6 – отражатель электронов; 7 – вольфрамовая спираль с токоподводами; 8 – перфорированный экстрактор (+4); 9 – заземленный приемник (коллектор) электронов; 10-15 – отклоняющие пластины (слева направо -150, -225, +46, -500, +8, +3); 16 – дифференциальная апертура (-105)

и не содержащих различные матричные элементы. Установлено, что работающее устройство было способно почти полностью устранять депрессирующее действие матричных элементов проб, а также значительно ослаблять роль их атомной массы и дискриминацию масс аналитов. При этом не наблюдали уменьшения интенсивности мешающих оксидных и других фоновых ионов (за исключением  $Ar_2^+$  [46]). Замечено снижение полезного действия устройства для ионов аналитов (особенно легких) в присутствии повышенных концентраций матричных элементов (особенно тяжелых) в растворах. По мнению авторов [46] обнаруженные достоинства устройства явились следствием резкого уменьшения радиальных потерь аналитов и соответствующего увеличения их продольного переноса через ионную оптику, достигаемых за счет электронной нейтрализации пространственного положительного заряда, создаваемого матричными ионами на выходе из скиммера.

В работах [48, 50] представлен и другой вариант подобного устройства, пригодный для установки в осесимметричную ионную оптику. Его главным отличием было применение электронного эмиттера в виде прямолинейной вольфрамовой нити (толщина 0.15 мм, длина 20 мм, сопротивление 0.6 Ом), пронизывающей цилиндрический экстрактор через центр его входной части перпендикулярно оси. При этом экстрактор имел отрицательный потенциал, а поток электронов из нити был направлен навстречу потоку ионов, т.е. внутрь скиммера.

К числу других полезных результатов испытаний этих устройств можно отнести экспериментальное подтверждение теоретических представлений о природе и мешающей роли пространственного матричного заряда.

К сожалению, несмотря на высокую эффективность серийное внедрение устройств не состоялось, вероятно, из-за наличия у них не указанных в [45-48, 50] недостатков.

## Заключение

Входная ионная оптика квадрупольных ИСП-масс-спектрометров, формирующая локальное дугообразное отклонение ионов, отличается от других симметричных и асимметричных аналогов минимальным числом разновидностей (всего два варианта), наиболее коротким периодом инновационного развития (1992-2001 гг.) и наименьшим числом внедрений в серийных приборах (QUADRION, ROEMS1/2 и VG PQ2/S/Omega/3). Поэтому их доля в числе огромного количества серийных квадрупольных ИСП-масс-спектрометров со всеми типами входной оптики разных поколений и производителей, проданных на международном рынке с момента первого предложения в 1983 г. [2] по настоящее время, оказалась незначительной. Однако это не умаляет исторического и научного значения обсуждаемой оптики, обогатившей своим появлением технический арсенал входных ионно-оптических систем и классификацию их типов применительно к ИСП-МС.

Признанием оригинальности обсуждаемой оптики можно считать независимые публикации о ней как о самостоятельном, отличающемся от других типе [16-19, 39], а также включение ее в состав квалификационной системы, использованной в патентах [51, 52].

Предполагаемыми недостатками этой оптики могли быть незащищенность входных поперечных пластин, формирующих ионный канал, от вещественного загрязнения послескиммерными конденсатами матриц анализируемых проб; неудобство последующей очистки этих пластин; возможность неконтролируемого изменения потенциалов пластин из-за ударов по ним быстрых нейтральных частиц, вызывающего нестабильность аналитических сигналов; неизбежность компромиссов при оптимизации оптики для многоэлементного анализа. Возможными пороками устройства поперечного электронного облучения [45-48] могли быть короткий срок жизни вольфрамовой проволоки эмиттеров, ее хрупкость, неудобство монтажа и эксплуатации.

## Благодарности

За полезную информационную и техническую помощь автор выражает благодарность к.х.н. А.Ю. Лейкину (руководителю направления по оборудованию для элементного анализа в представительстве «Интертек Корпорейшн», г. Москва) и А.Ю. Патрушеву (зам. директора ООО «Спецрегион», г. Екатеринбург).

## Acknowledgements

For the useful information and technical assistance, the author thanks A.Y. Leikin (Head of Equipment for Elemental Analysis of the «Intertech Corporation» branch, Moscow) and A.J. Patrushev (Deputy Director of «Spetsregion» LLC, Ekaterinburg).

## ЛИТЕРАТУРА

- Суриков В.Т., Пупышев А.А. Входная ионная оптика квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Часть 2. Асимметричные системы с параллельным смещением ионов // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. С. 216-250.
- 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 1. Системы цилиндрической симметрии с прямолинейной осью // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. С. 256-280.
- Wilbur S., Tanner S.D. Axial stop and shadow stop optics [Электронный ресурс]: <https://listserv.syr.edu/scripts/wa.exe?A2=plasmachem-1;cb4e4fab.9912> (дата обращения 28.11.2014)
- Суриков В.Т., Пупышев А.А. Входная ионная оптика квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой и ее эволюция // Деп. в ВИНТИ 26.10.2005. № 1368-В2005. УГТУ-УПИ – ИХТТ УрО РАН. 59 с.
- 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.
- Суриков В.Т., Пупышев А.А. Введение образцов в индуктивно связанную плазму для спектрометрического анализа // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. С. 112-125.
- Hu K. Enhancement of ion transmission and reduction of background and interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. Dis. ... PhD. Iowa State University, Ames, USA. 1992.
- Hu K. Enhancement of ion transmission and reduction of background and interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. Ames: Iowa State University. 1992. 348 p.
- Hu K., Clemons P.S., Houk R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry with enlarged sampling orifice and offset ion lens. I. Ion trajectories and detector performance. // J. Amer. Soc. Mass Spectrom. 1993. V. 4. P. 16-27.
- Hu K., Houk R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry with an enlarged sampling orifice and offset ion lens. II. Polyatomic ion interferences and matrix effects. // J. Amer. Soc. Mass Spectrom. 1993. V. 4. P. 28-37.
- Smith F.G., Wiederin D.R., Houk R.S. Argon-xenon plasma for alleviating polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 1458-1462.
- Alves L.C., Wiederin D.R., Houk R.S. Reduction of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by cryogenic desolvation // Anal. Chem. 1992. V. 64. P. 1164-1169.
- Clemons P.S., Minnich M.G., Houk R.S. Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with a graphite torch injector // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 1929-1934.
- Niu H. Fundamental studies of the plasma extraction and ion beam formation processes in inductively coupled plasma mass spectrometry. Dis. ... PhD. Iowa State University, Ames USA. 1995. 286 p.



16. Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry / D. Beauchemin [et al.]. Amsterdam: Elsevier, 2000. 596 p.
17. Inorganic mass spectrometry. Fundamentals and applications / Eds.: Barshick C.M., Duckworth D.C., Smith D.H. New York: Marcel Dekker, Inc. 2000. 517 p.
18. Linge K.L., Jarvis K.E. Quadrupole ICP-MS: introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities // *Geostand. Geanalyt. Research*. 2009. V. 33. P. 445-467.
19. Atomic spectrometry update – atomic mass spectrometry and X-ray fluorescence spectrometry / J.R. Bacon [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 267R-305R.
20. The use of ICP-AES and ICP-MS in one instrument: POEMS (plasma optical emission and mass spectrometer) / J. Schmetzel [et al.] // 37<sup>th</sup> Rocky Mountain Conf. Anal. Chem. 1995. No. 3.
21. Plasma optical emission mass spectrometry (POEMS or ICP-MS/OES) theory and application / K. Hu [et al.] // 5<sup>th</sup> National Conf. on Atom. Spectrosc. Wuhan, China. 1996.
22. Inductively coupled plasma mass spectrometry / Ed.: A. Montaser. N.Y.: Wiley & Son Ltd. 1998. 992 p.
23. Crain J.S., Houk R.S., Eckels D.E. Noise power spectral characteristics of an inductively coupled plasma mass spectrometer // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 606-612.
24. Garbarino J.R., Taylor H.T. Simultaneous determination of major and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry/optical emission spectrometry // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. P. 793-796.
25. Analysis. Пат. 5495107 США / K. Hu, G.C. Kunselman, C.J. Hoffman. Filed 6.04.94; date of patent 27.02.96.
26. Pécheyran C. Tendances en spectrométries ICP-AES et ICP-MS // *Analisis Magazine*. 1998. V. 26. P. M 88-M 91.
27. Yuan H., Hu S., Lin S., Gao S. Application of an orthogonal method for optimizing an inductively coupled plasma mass spectrometer // *Anal. Sci.* 2002. V. 18. P. 701-704.
28. Preparation of ultra-pure water and acids and investigation of background of an ICP-MS laboratory / H. Yuan [et al.] // *Talanta*. 2000. V. 52. P. 971-981.
29. Precise determination of trace element in geological samples by ICP-MS using compromise condition and fine matrix-matching strategy / S. Lin [et al.] // *Anal. Sci.* 2000. V. 16. P. 1291-1296.
30. A preliminary study of isopropyl alcohol matrix effect and correction in ICP-MS / Z.C. Hu [et al.] // *Chinese Chem. Lett.* 2007. V. 18. P. 1297-1300.
31. ICP analyzer. Пат. 9318541 JP / Takeshi I. Date of pat. 12.12.1997.
32. Zhai Y. Comparison of mass spectrometric and atomic emission spectrometric measurements on the plasma extracted from analytical inductively coupled plasma. Thesis ... M.S. Iowa State University, Ames, USA. 2000.
33. Houk R.S., Zhai Y. Comparison of mass spectrometric and optical measurements of temperature and electron density in the inductively coupled plasma during mass spectrometric sampling // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2001. V. 56. P. 1055-1067.
34. Houk R.S., Praphairaksit N. Dissociation of polyatomic ions in the inductively coupled plasma // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2001. V. 56. P. 1069-1096.
35. Hirata T. Development of a flushing spray chamber for inductively coupled plasma-mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 1447-1450.
36. Hattory M., Hirata T. A novel sample decomposition technique at atmospheric pressure for the determination of Os abundances in iron meteorites using inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Analyst*. 2001. V. 126. P. 846-851.
37. Hirata T. New reduction technique for isobaric interferences on Ba using ICP-Mass spectrometry // *J. Mass Spectrom. Soc. Jap.* 2004. V. 52. P. 171-176.
38. Orihashi Y., Nakai S., Hirata T. U-Pb age determination for seven standard zircons using inductively coupled plasma-mass spectrometry coupled with frequency quintupled ND-YAG ( $\lambda=213$  nm) laser ablation system: comparison with LA-ICP-MS zircon analyses with a NIST glass reference material // *Resource Geol.* 2008. V. 58. P. 101-123.
39. Iizuka T., Hirata T. Simultaneous determinations of U-Pb age and REE abundances for zircons using ArF excimer laser ablation-ICPMS // *Geochem. J.* 2004. V. 38. P. 229-241.
40. Bush K.L. Mass spectrometry forum: Ion lenses // *Spectroscopy*. 2009. V. 24. P. 20-25.
41. Development and evaluation of an inductively coupled plasma mass spectrometer / V. Nataraju [et al.] // *Proceedings of 7<sup>th</sup> Indian National Symp. Mass Spectrom.* Gwalior. 1996. P. 527.
42. ICP-MS – improvements in detection limits / V. Nataraju [et al.] // 8<sup>th</sup> Symp. Indian Society Mass Spectrom. Hyderabad. 1999. V. 2. P. 767-770.
43. ICP-MS – improvements in detection limits / V. Nataraju [et al.] // *BARC Newslett. (India)*. 2001. No. 213. P. 115-119.
44. Development of an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICPMS) / B.K. Rajendra [et al.] // *BARC Newslett.* 2012. No. 329. P. 22-27.
45. Praphairaksit N., Houk R.S. Attenuation of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a supplemental electron source inside the skimmer // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. P. 2351-2355.
46. Praphairaksit N., Houk R.S. Reduction of space charge effects in inductively coupled plasma mass spectrometry using a supplemental electron source inside the skimmer: ion transmission and mass spectral characteristics // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. P. 2356-2361.
47. Praphairaksit N. Development and evaluation of an externally air-cooled low-flow torch and the attenuation of space charge and matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry. Thesis...PhD. Iowa State University, Ames, USA, 2000. 112 p.
48. Mass-spectrometer with electron source for reducing space charge effects in sample beam. Пат. 6633114 B1 US / Houk R.S., Praphairaksit N. Filed 12.01.2001; date of pat. 14.10.2003.
49. 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.
50. Praphairaksit N., Houk R.S. Reduction of mass bias and matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a supplemental electron source in a negative extraction lens // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. P. 4435-4440.
51. Device and method preventing ion source gases from entering reaction/collision cells in mass spectrometry. Пат. 6630665 B2 US / Tanner S.D., Bandura D.R., Baranov V.I. Filed 3.10.2000; date of pat. 7.10.2003.
52. Device and method preventing ion source gases from entering reaction/collision cells in mass spectrometry. Пат. 6815667 B2 US / Tanner S.D., Bandura D.R., Baranov V.I. Filed 24.08.2001; date of pat. 9.11.2004.

## REFERENCES

1. Surikov V.T., Pupyshev A.A. [Input ion optics of inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometers. Part II. Asymmetrical systems with parallel (of-axis) shift of ions]. *Analitika i kontrol'* [Analytical and control], 2014, vol. 18, no. 3, pp. 216-250 (in Russian).

2. Surikov V.T. [Beginning 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).
3. 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]. *Analitika i kontrol'* [Analytcs and control], 2011, vol. 15, no. 3, pp. 256-280 (in Russian).
4. Wilbur S., Tanner S.D. *Axial stop and shadow stop optics*. Available at: <https://listserv.syr.edu/scripts/wa.exe?A2=plasmachem-1;cb4e4fab.9912> (accessed 28.11.2014).
5. 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. *USTU-UPI-ISSC UB RAS*. 59 p. (in Russian).
6. 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. Mezhvuzovskii 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).
7. Surikov V.T., Pupyshev A.A. [Introduction of samples into inductively coupled plasma for spectrometric analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytcs and control], 2006, vol. 10, no. 2, pp. 112-125 (in Russian).
8. Hu K. *Enhancement of ion transmission and reduction of background and interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry*. Dis. PhD. Iowa State University, Ames, USA, 1992.
9. Hu K. *Enhancement of ion transmission and reduction of background and interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry*. Ames, Iowa State University, USA, 1992, 348 p.
10. Hu K., Clemons P.S., Houk R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry with enlarged sampling orifice and offset ion lens. I. Ion traectories and detector performance. *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, 1993, vol. 4, no. 1, pp. 16-27. DOI: 10.1016/1044-0305(93)85038-Y.
11. Hu K., Houk R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometry with an enlarged sampling orifice and offset ion lens. II. Polyatomic ion interferences and matrix effects. *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, 1993, vol. 4, no. 1, pp. 28-37. DOI: 10.1016/1044-0305(93)85039-Z.
12. Smith F.G., Wiederin D.R., Houk R.S. Argon-xenon plasma for alleviating polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 1991, vol. 63, no. 14, pp. 1458-1462. DOI: 10.1021/ac00014a021.
13. Alves L.C., Wiederin D.R., Houk R.S. Reduction of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by cryogenic desolvation. *Anal. Chem.*, 1992, vol. 64, no. 10, pp. 1164-1169. DOI: 10.1021/ac00034a016.
14. Clemons P.S., Minnich M.G., Houk R.S. Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with a graphite torch injector. *Anal. Chem.*, 1995, vol. 67, no. 13, pp. 1929-1934. DOI: 10.1021/ac00109a004.
15. Niu H. *Fundamental studies of the plasma extraction and ion beam formation processes in inductively coupled plasma mass spectrometry*. Dis. PhD. Iowa State University, Ames, USA, 1995, 286 p.
16. Beauchemin D., Gregoire D., 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.
17. Barshick C.M., Duckworth D.C., Smith D.H., eds. *Inorganic mass spectrometry. Fundamentals and applications*. New York, Marcel Dekker, Inc., 2000, 517 p.
18. Linge K.L., Jarvis K.E. Quadrupole ICP-MS: introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. *Geostand. Geoanalyt. Research.*, 2009, vol. 33, no. 4, pp. 445-467. DOI: 10.1111/j1751-908x.2009.00039x.
19. Bacon J.R., Ellis A.T., McMahon A.W., Potts P.J., Williams J.G. Atomic spectrometry update – atomic mass spectrometry and X-ray fluorescence spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, vol. 9, no. 10, pp. 267R-305R. DOI: 10.1039/JA994090267R.
20. Schmetzel J., Hu K., Kunselman G., Sotera J. *The use of ICP-AES and ICP-MS in one instrument: POEMS (plasma optical emission and mass spectrometer)*. 37<sup>th</sup> Rocky Mountain Conf. Anal. Chem., 1995, no 3.
21. Hu K., Luan S., van der Hoeff B., Zhang Y., Kunselman G. *Plasma optical emission mass spectrometry (POEMS or ICP-MS/OES) theory and application*. 5<sup>th</sup> National Conf. on Atom. Spectrosc., Wuhan, China, 1996.
22. Montaser A., ed. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. N.Y., Wiley&Sons Ltd., 1998, 992 p.
23. Crain J.S., Houk R.S., Eckels D.E. Noise power spectral characteristics of an inductively coupled plasma mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 1989, vol. 61, no. 6, pp. 606-612. DOI: 10.1021/ac00181a022.
24. Garbarino J.R., Taylor H.T. Simultaneous determination of major and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry/optical emission spectrometry. *Anal. Chem.*, 1989, vol. 61, no. 7, pp. 793-796. DOI: 10.1021/ac00182a035.
25. Hu K., Kunselman G.C., Hoffman C.J. *Analysis*. Pat. US, no. 5495107, 1996.
26. Pécheyran C. Tendances en spectrométries ICP-AES et ICP-MS. *Analisis Magazine*, 1998, vol. 26, pp. M 88-M 91.
27. Yuan H., Hu S., Lin S., Gao S. Application of an orthogonal method for optimizing an inductively coupled plasma mass spectrometer. *Anal. Sci.*, 2002, vol. 18, no. 6, pp. 701-704. DOI: 10.2116/analsci.18.701.
28. Yuan H., Hu S., Tong J., Zhao L., Lin S., Gao S. Preparation of ultra-pure water an acids and investigation of background of an ICP-MS laboratory. *Talanta.*, 2000, vol. 52, no. 6, pp. 971-981. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00439-2.
29. Lin S., He M., Hu S., Yuan H., Gao S. Precise determination of trace element in geological samples by ICP-MS using compromise condition and fine matrix-matching strategy. *Anal. Sci.*, 2000, vol. 16, no. 12, pp. 1291-1296. DOI: 10.2116/analsci.16.1291.
30. Hu Z.C., Gao S., Hu S.H., Liu Y.S., Chen H.H. A preliminary study of isopropyl alcohol matrix effect and correction in ICP-MS. *Chinese Chem. Lett.*, 2007, vol. 18, no. 12, pp. 1297-1300. DOI: 10.1016/j.ccllet.2007.08.012.
31. Takeshi I. *ICP analyzer*. Pat. JP, no. 9318541, 1997.
32. Zhai Y. *Comparison of mass spectrometric and atomic emission spectrometric measurements on the plasma extracted from analytical inductively coupled plasma*. Thesis M.S., Ames, Iowa State University, USA, 2000.
33. Houk R.S., Zhai Y. Comparison of mass spectrometric and optical measurements of temperature and electron density in the inductively coupled plasma during mass spectrometric sampling. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2001, vol. 56, no. 7, pp. 1055-1067. DOI: 10.1016/S0584-8547(01)00202-6.
34. Houk R.S., Praphairaksit N. Dissociation of polyatomic ions in the inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2001, vol. 56, no. 7, pp. 1069-1096. DOI: 10.1016/S0584-8547(01)00236-1.
35. Hirata T. Development of a flushing spray chamber for inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Anal. Atom.*

- Spectrom.*, 2000, vol. 15, no. 11, pp. 1447-1450. DOI: 10.1039/B006626P.
36. Hattory M., Hirata T. A novel sample decomposition technique at atmospheric pressure for the determination of Os abundances in iron meteorites using inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analyst.*, 2001, vol. 126, no. 1, pp. 846-851. DOI: 10.1039/B101467F.
37. Hirata T. New reduction technique for isobaric interferences on Ba using ICP-Mass spectrometry. *J. Mass Spectrom. Soc. Jap.*, 2004, vol. 52, pp. 171-176.
38. Orihashi Y., Nakai S., Hirata T. U-Pb age determination for seven standard zircons using inductively coupled plasma-mass spectrometry coupled with frequency quintupled ND-YAG ( $\lambda = 213$  nm) laser ablation system: comparison with LA-ICP-MS zircon analyses with a NIST glass reference material. *Resource Geol.*, 2008, vol. 58, no. 2, pp. 101-123. DOI: 10.1111/j.1751-3928.2008.00052x.
39. Iizuka T., Hirata T. Simultaneous determinations of U-Pb age and REE abundances for zircons using ArF eximer laser ablation-ICPMS. *Geochem. J.*, 2004, vol. 38, no. 3, pp. 229-241.
40. Bush K.L. Mass spectrometry forum: Ion lenses. *Spectroscopy*, 2009, vol. 24, no. 9, pp. 20-25.
41. Nataraju V., Ramanathan D., Bindal S.N., RamaRao V.V.K. *Development and evaluation of an inductively coupled plasma mass spectrometer*. Proceedings of 7<sup>th</sup> Indian National Symp. Mass Spectrom., Gwalior, 1996, p. 527.
42. Nataraju V., Ramanathan D., Sahni V.C., RamaRao V.V.K., Raju P., Halbe S.R. *ICP-MS – improvements in detection limits*. 8<sup>th</sup> Symp. Indian Society Mass Spectrom., Hyderabad, 1999, vol. 2, pp. 767-770.
43. Nataraju V., Ramanathan D., Sahni V.C., RamaRao V.V.K., Raju P., Halbe S.R. ICP-MS – improvements in detection limits. *BARC Newslett (India)*, 2001, no. 213, pp. 115-119.
44. Rajendra B.K., Mishra J.K., Sandeep C., Shinde K.R., Milind M.G., Joshi K.D., Kasbekar A.M., Ramarao B.V., Nivedita V., Abichandani P.A., Ravisankar E., Gopalakrishna M., Manjiri M.P., Saha T.K., Nataraju V. Development of an inductively coupled plasma mass-spectrometer (ICPMS). *BARC Newslett.*, 2012, no. 329, pp. 22-27.
45. Praphairaksit N., Houk R.S. Attenuation of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a supplemental electron source inside the skimmer. *Anal. Chem.*, 2000, vol. 72, no. 11, pp. 2351-2355. DOI: 10.1021/ac000150s.
46. Praphairaksit N., Houk R.S. Reduction of space charge effects in inductively coupled plasma mass spectrometry using a supplemental electron source inside the skimmer: ion transmission and mass spectral characteristics. *Anal. Chem.*, 2000, vol. 72, no. 11, pp. 2356-2361. DOI: 10.1021/ac000159u.
47. Praphairaksit N. *Development and evaluation of an externally air-cooled low-flow torch and the attenuation of space charge and matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry*. Thesis PhD. Iowa State University, Ames, USA, 2000. 112 p.
48. Houk R.S., Praphairaksit N. *Mass-spectrometer with electron source for reducing space charge effects in sample beam*. Pat. US no. 6633114 B1, 2003.
49. Pupyshchev A.A., Sermiagin B.A. *Diskriminatsiya ionov po masse pri izotopnom analize metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoy* [Mass discrimination of ions in isotope analysis by inductively coupled plasma mass-spectrometry]. Ekaterinburg, SEI HPE USTU-UPI, 2006, 132 p. (in Russian).
50. Praphairaksit N., Houk R.S. Reduction of mass bias and matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a supplemental electron source in a negative extraction lens. *Anal. Chem.*, 2000, vol. 72, no. 18, pp. 4435-4440. DOI: 10.1021/ac000590j.
51. 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 no. 6630665 B2, 2003.
52. 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 no. 6815667 B2, 2004.