

Содержание

ОБЗОРЫ

ВХОДНАЯ ИОННАЯ ОПТИКА КВАДРУПОЛЬНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ. ЧАСТЬ 2. АСИММЕТРИЧНЫЕ СИСТЕМЫ С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМ СМЕЩЕНИЕМ ИОНОВ 216-260  
V. T. Surikov, A. A. Pupyshev

ОБОБЩЕННЫЕ КРИТЕРИИ ВЫБОРА УСЛОВИЙ АНАЛИЗА В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ DART 251-265  
G. A. Kalabin, E. S. Chernetsova

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НАРКОТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ 266-279  
A. Z. Temerdashev, N. V. Kiseleva, V. G. Matvienko

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИХЛОФОСА, ДИМЕТОАТА, ХЛОРПИРИФОСА, ФОЗАЛОНА, ДИАЗИНОНА И МЕТИЛПАРАТИОНА В КРОВИ И МОЧЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ТАНДЕМНЫМ МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ 280-286  
A. I. Ukolov, N. Sorokoumov, E. S. Ukolova, E. I. Savel'eva, A. S. Radilov

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ SrF ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФТОРА 287-301  
V. Zaitceva, A. A. Pupyshev, Iu. A. Kurmachev

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДСТВЕННЫХ ЛИГНИНУ ФЕНОЛОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ 302-309  
D. V. Ovchinnikov, D. S. Kosiakov, N. V. Ul'ianovskii

АЛГОРИТМ ОБНАРУЖЕНИЯ СЕРИИ ВЫБРОСОВ ПО КРИТЕРИЮ ДИКСОНА В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ 310-315  
V. V. Kuznetsov, S. L. Larin, S. V. Romanenko

СЕЛЕКТИВНОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ОЛОВЯННЫХ И ОЛОВЯННО-СВИНЦОВЫХ ПРИПОЯХ С ИНДИКАТОРНЫМ МОДИФИЦИРОВАННЫМ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ 316-327  
L. K. Neudachina, Iu. S. Petrova, D. A. Rakov

ВИЗУАЛЬНОЕ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДИКАТОРНОЙ ЖЕЛАТИНОВОЙ ПЛЕНКИ 328-337  
V. Anisimovich, Z. A. Temerdashev, T. B. Pochinok, E. A. Reshetniak, T. S. Smolenskaya, O. Iu. Lomakina

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

## ЧАСТЬ 2. АСИММЕТРИЧНЫЕ СИСТЕМЫ С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМ СМЕЩЕНИЕМ ИОНОВ

**В.Т. Суриков<sup>1</sup>, А.А. Пупышев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН  
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990, Российская Федерация  
[surikov@ihim.uran.ru](mailto:surikov@ihim.uran.ru)

<sup>2</sup>ФГАОУ 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-