

СУЩНОСТЬ МЕТОДА, КОНСТРУКЦИЯ И ПРИНЦИП РАБОТЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Объекты анализа в ИСП-МС

Сущность метода

Конструкция ИСП-МС

Система ввода образца

Индуктивно связанная плазма

Процессы, происходящие в индуктивно связанной плазме

Интерфейсная часть ИСП-МС

Ионная оптика

Масс-фильтрация и детектирование ионов

Объекты анализа в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

В большинстве случаев объектом анализа в ИСП-МС являются водные растворы. Твердые пробы растворяют с применением кислот и затем анализируют. Наиболее подходящей средой для анализа является разбавленная азотная кислота (2–5%). Общее содержание твердых растворенных веществ в пробе не должно превышать 0,2–0,3% (2–3 г/л) в зависимости от основы. Анализ более концентрированных растворов связан с сильным матричным влиянием, приводящим к подавлению сигнала аналита и нестабильности калибровки из-за быстрого загрязнения интерфейса.

Реже применяют растворы, содержащие соляную кислоту в силу ее летучести, коррозионной активности и наличия спектральных интерференций, возникающих при анализе проб с высоким содержанием хлоридов. Кроме того, такие элементы как As, Sb, Sn, Se, Ge, Hg могут теряться в процессе пробоподготовки в форме летучих хлоридов. От большей части соляной кислоты избавляются многократным упариванием с добавлением азотной кислоты.

Присутствие больших количеств плавиковой кислоты в пробах исключается в случае, если прибор оборудован системой ввода образца, изготовленной из кварца. Допускается добавление в пробу небольших количеств HF для стабилизации растворов некоторых элементов. Если пробоподготовка связана с применением плавиковой кислоты, то перед анализом от нее избавляются многократным упариванием с добавлением хлорной и/или борной кислоты. Если требуется анализировать пробы с высоким содержанием HF, то прибор комплектуется системой ввода образца, изготовленной из стойких к плавиковой кислоте материалов (фторопласт, коррунд). Следует также отметить, что плавиковая кислота способствует ускоренному разрушению конусов интерфейса, особенно самплера, поэтому для анализа HF используют конуса с платиновым наконечником.

Серную и фосфорную кислоты не рекомендуется применять из-за их высокой вязкости, значительно понижающей эффективность распыления образца, и многочисленных спектральных интерференций, которые эти кислоты генерируют в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Непосредственный анализ твердых образцов может быть проведен, например, с использованием устройства лазерного пробоотбора (лазерная абляция).

При необходимости анализировать газы, например, элюат из газохроматографической колонки, масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой комплектуется специальным интерфейсом ввода газообразной пробы.

Сущность метода

В общем случае исследуемый раствор с помощью перистальтического насоса подается в распылитель, в котором потоком аргона превращается в аэрозоль. Аэрозоль через центральный канал плазменной горелки попадает в плазму, где под воздействием высокой температуры (7000–8000 К) вещества, содержащиеся в пробе, диссоциируют на атомы, которые затем ионизируются. Образовавшиеся положительно заряженные ионы проходят через систему ионной оптики в анализатор, где происходит отбор ионов с определенным отношением массы к заряду (m/z) и детектирование интенсивности ионного потока. Полученный сигнал трансформируется в зависимость интенсивности от величины m/z .

Конструкция масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой

Общая схема масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой представлена на Рис. 1. Типичный квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой состоит из:

системы ввода пробы, состоящей из перистальтического насоса и распылительной камеры, снабженной пневматическим распылителем;
блока плазменной горелки, который подключается к вытяжной вентиляции для удаления озона, образующегося из кислорода воздуха под действием ультрафиолета, продуктов разложения образца и выделяющегося тепла;
интерфейсной части, служащей для отбора ионов из плазмы и их транспорта в высоковакуумную часть масс-спектрометра;
системы ионной оптики;
квадрупольного масс-фильтра;
детектора ионов.

Описание предназначения и принципа работы отдельных узлов масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой приведено ниже.

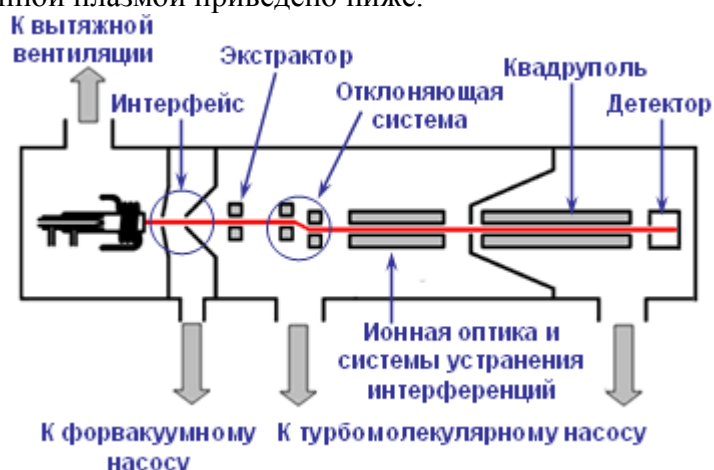


Рис. 1. Принципиальная схема масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Система ввода образца

Ввод образца в виде водного раствора осуществляется путем его распыления с последующим переносом аэрозоля в плазму. Для распыления широко используются пневматические распылители, среди которых наиболее простым и эффективным является концентрический распылитель. Концентрический распылитель представляет собой 2 трубки, помещенные одна в другую. По центральному тонкому капилляру

подается образец, а по внешней трубке распылительный газ. Концентрический распылитель – самый эффективный среди пневматических распылителей, однако при анализе сильно засоленных или содержащих достаточно крупные твердые частицы проб он может забиваться. Привлекательной особенностью концентрического распылителя является то, что он может работать на самораспылении без принудительной подачи жидкости перистальтическим насосом. Преимущество режима самораспыления заключается в отсутствии флуктуаций потока образца, вызываемых пульсацией перистальтического насоса. Очевидно, что режим самораспыления может быть применен в случае, если линия подачи образца не создает значительного сопротивления всасыванию.

Применение также находят другие распылители в различном конструкционном исполнении – поперечно-поточный или уголкового (в котором капилляр подачи образца и трубка подачи газа расположены под прямым углом) и параллельно-поточный (капилляр расположен параллельно трубке и находится над ней). Наибольшей эффективностью среди распылителей обладают ультразвуковые распылители, хотя эти системы достаточно дороги и сложны в эксплуатации.

Аэрозоль из распылителя попадает в распылительную камеру, в которой происходит отсев слишком крупных капель и конденсация паров растворителя при использовании системы охлаждения. В идеале размер капель аэрозоля должен быть менее 10 мкм. Применение находят различные камеры: циклонные, двухходовые и одноходовые с импактором (Рис. 2). В камере с импактором на некотором расстоянии от распылителя устанавливается препятствие – шар, при столкновении с которым состав аэрозоля оптимизируется по размеру капель. Двухходовая камера обладает сравнительно низкой эффективностью переноса аэрозоля и большим эффектом памяти по сравнению с камерой с импактором. Наиболее эффективной комбинацией является циклонная камера с концентрическим распылителем, однако применение циклонной камеры приводит к понижению стабильности результатов измерений.



Рис. 2. Схематическое изображение (а) двухходовой распылительной камеры и (б) одноходовой камеры с шариком-импактором.

Индуктивно связанная плазма

Плазма формируется в горелке (Рис. 3) за счет поглощения рабочим газом (аргоном), высокочастотного электромагнитного излучения от индуктора, присоединенного к ВЧ-генератору. Горелка изготавливается из тугоплавкого материала – кварца. Через один из газовых штуцеров в пространство между корпусом и центральной трубкой (инжектором) горелки подается плазмообразующий газ. Его расход в среднем составляет 12 л/мин. Профиль газового потока таков, что последний не дает плазме касаться стенок горелки. В пространство между центральной трубкой и инжектором подается вспомогательный поток аргона, назначение которого предотвратить контакт плазмы с торцевой частью инжектора. Расход вспомогательного газа составляет 0,7–1,5 л/мин. В инжектор подается аэрозоль из распылителя. Средний расход газа через пневматический распылитель составляет около 1 л/мин.

Горелка, помещается соплом в индуктор, представляющий собой 2–3 витка трубки из проводящего материала. На индуктор подается напряжение высокой частоты, составляющей 27,12 или 47,60 МГц, в зависимости от производителя прибора. Мощность, подаваемая на индуктор в стандартном режиме, составляет около 1,5 кВт. Аргон, протекающий через горелку, поглощает электромагнитное излучение и ионизируется, вследствие чего возникает плазменный разряд. В качестве первичного источника ионизации выступает искровой разряд, который поджигает плазму.

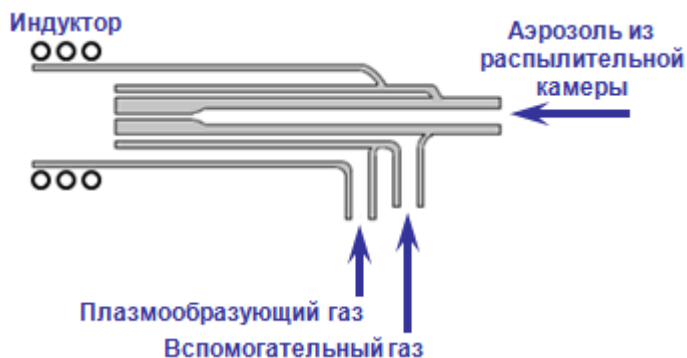


Рис. 3. Схематическое изображение плазменной горелки в разрезе.

Как и в обычном газовом факеле, температура в различных участках плазмы различается (Рис. 4). Наивысшая температура достигается в тороидальной зоне внутри индуктора. Температура в центральном канале плазмы, в который поступает образец, изменяется по длине факела от 8000 К до примерно 6900 К в зоне, из которой происходит отбор ионов.

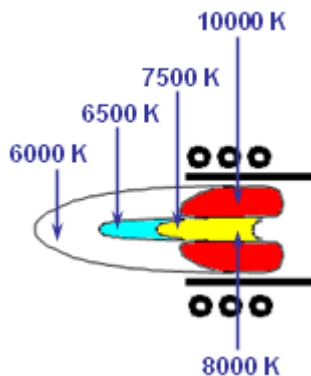


Рис. 4. Распределение температур в факеле индуктивно связанной плазмы.

Процессы, происходящие в индуктивно связанной плазме

Аэрозоль исследуемой пробы попадает в центральную часть плазмы через инжектор горелки. В первый момент происходит испарение растворителя, затем под действием высоких температур испарение веществ, содержащихся в пробе, их диссоциация на атомы и последующая ионизация с образованием положительно заряженных ионов.

Кроме ионизации в плазме протекают и другие процессы, как например взаимодействие ионов и атомов между собой с образованием полиатомных ионов, вторичная ионизация, ведущая к образованию двухзарядных ионов, рекомбинация и т.д. Эти процессы во многом зависят от состава образца и условий эксперимента. Так,

например, образование оксидных ионов будет иметь место при анализе водных растворов (кислород в плазме появляется в основном за счет разложения воды), но в гораздо меньшей степени будет заметно при анализе с помощью приставки лазерного пробоотбора или электротермического атомизатора.

Образование посторонних (мешающих) ионов (оксидов, гидридов, двухзарядных и т.д.) является основной проблемой масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, поскольку создает наложение масс мешающих ионов на массы аналитов (см. интерференции).

Интерфейсная часть ИСП-МС

Манипуляции с ионным потоком с целью определения его состава проводятся в глубоком вакууме для исключения столкновений ионов с молекулами газов. Для переноса ионного потока из плазмы, находящейся под давлением около 0,1 бар, в вакуумную часть масс-спектрометра, в которой давление составляет 10^{-5} – 10^{-7} мбар, существует так называемый интерфейс. В общем случае интерфейс ИСП-МС состоит из двух конусов с центральными отверстиями, расположенных вдоль одной оси на расстоянии около 1 см друг от друга (Рис. 5). В настоящее время на рынке появился масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой, интерфейс которого состоит из трех конусов.

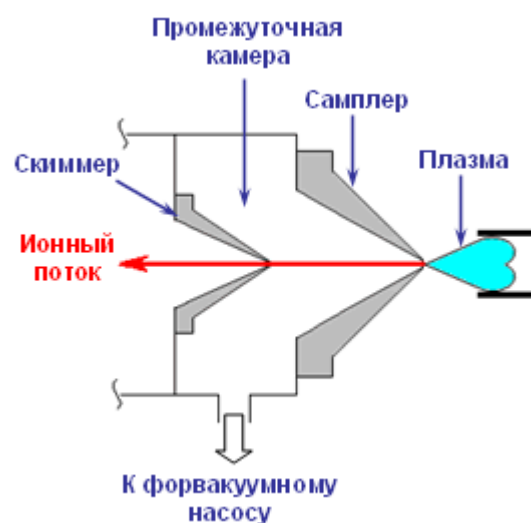


Рис. 5. Схематическое изображение интерфейсной части ИСП-МС в разрезе (а) и фотография пробоотборного конуса (б) масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой XSeries 2 (ThermoFisher Scientific).

Плазма, вырывающаяся из горелки, направлена в первый конус так, что центральный канал плазмы совпадает с отверстием конуса. Конус, находящийся в контакте с плазмой называется пробоотборным или сэмплером. Размер центрального отверстия сэмплера составляет 0,5–1 мм в зависимости от производителя прибора. Естественно, что большая часть тепла от плазмы поглощается сэмплером, вследствие чего в конструкции всех масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой предусмотрено охлаждение фланца, к которому крепится конус.

Пройдя через отверстие сэмплера, газо-ионный поток попадает в промежуточную камеру, которая напрямую сообщается с форвакуумным насосом. Давление в промежуточной камере в процессе работы ИСП-МС составляет примерно 1–2 мбар. Газовый поток расширяется, попутно охлаждаясь и рассеиваясь. Центральная часть потока, обладающая сверхзвуковой скоростью, попадает в отверстие второго конуса – скиммера. Размер центрального отверстия скиммера составляет 0,4–0,7 мм в зависимости от производителя прибора. Дизайн скиммера создан таким образом, чтобы обеспечить отбор газо-ионного потока из определенного сектора ламинарной сверхзвуковой струи, известного как зона невозмущения. Отклонение зоны пробоотбора от зоны невозмущения ведет к значительному ухудшению чувствительности масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

За скиммером находится вакуумная часть масс-спектрометра, давление в которой составляет 10^{-5} – 10^{-7} мбар. Столь высокий вакуум обеспечивается турбомолекулярным насосом, выход которого замкнут на форвакуумный насос.

Ионная оптика

Пройдя скиммер, поток ионов начинает свое путешествие по системе ионной оптики. Ионная оптика состоит из набора ионных линз, которые в свою очередь представляют собой металлические диски с отверстиями или полые цилиндры различной формы и размеров. Основное назначение ионной оптики – это максимально эффективно настроить ионный поток – сфокусировать, оптимизировать и поддержать его кинетическую энергию, необходимую для прохождения масс-фильтрации и детектирования. В качестве элементов ионной оптики также применяются мультипольные (4, 6 или 8 стержней) ионные проводники. От модели к модели прибора и от производителя к производителю порядок размещения, взаимное расположение, тип и количество элементов ионной оптики меняется, поэтому ниже приведено принципиальное описание системы.

Первой линзой, как правило, является экстрактор. Назначение этой линзы – вытягивать ионы из плазмы, для чего на нее подается определенный отрицательный потенциал. За экстрактором могут следовать отклоняющие или фокусирующие линзы. Назначение фокусирующих линз очевидно. Отклоняющая линза смещает поток ионов относительно горизонтальной оси. Эта манипуляция необходима, так как она предотвращает попадание нейтральных частиц и фотонов из плазмы в детектор, продлевая срок его службы и уменьшая фоновый сигнал. Применение также находят другие отклоняющие системы, такие как ионное зеркало или различного рода дефлекторы, например, квадрупольный. Ранее в некоторых масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой использовалось отклонение ионного пучка от горизонтальной оси в наклонном мультиполе, который одновременно выполнял роль ионного проводника (см. выше) и системы устранения интерференций. Также для удаления нейтральных частиц из потока применялось и продолжает применяться вертикально установленное препятствие (теневого экран, shadow screen), которое за счет дефлекторов огибается ионным пучком. В новых масс-спектрометрах эти технологии заменены на более эффективные.

Масс-фильтрация и детектирование ионов

Сфокусированный и оптимизированный по кинетической энергии поток ионов поступает в квадруполь, где проходит фильтрацию по массам. На выходе квадрупольного масс-фильтра установлен детектор. В современных масс-

спектрометрах с индуктивно связанной плазмой в качестве детектора применяется дискретный электронный умножитель.

Принципиальная схема умножителя приведена на Рис. 6. Дискретный умножитель состоит из набора динодов, представляющих собой пластины с нанесенным покрытием определенного состава. Попадание иона в материал покрытия вызывает эмиссию одного или более электронов. Эмитированные электроны устремляются в направлении следующего динода, ускоряясь под действием потенциалов, приложенных к динодам и, соударяясь с материалом покрытия, вызывают второй акт эмиссии. Таким образом, по мере продвижения от динода к диноду количество электронов лавинообразно нарастает. В тыльной части детектора электроны поглощаются коллектором, вследствие чего при участии считывающей электроники генерируется сигнал.

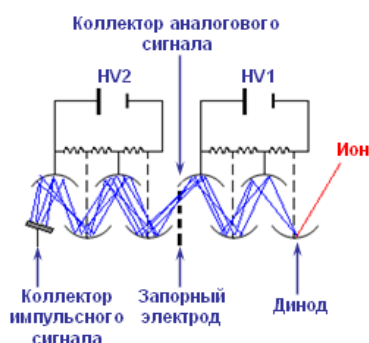


Рис. 6. Схема и принцип действия дискретного динодного электронного умножителя.

Очевидно, что покрытие динодов имеет определенный ресурс, и чем выше средняя интенсивность сигнала, сгенерированная детектором в единицу времени, тем короче срок его жизни. Высокие концентрации аналита будут генерировать в детекторе интенсивный отклик, приводя к ускорению деградации устройства. В то же время в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой приходится определять как малые, так и сравнительно высокие концентрации аналитов.

Оптимальным подходом с точки зрения продления ресурса работы детектора было бы сделать так, чтобы и высокие и низкие концентрации аналита генерировали бы в детекторе некий оптимальный сигнал, не приводящий к быстрой деградации детектора, и одновременно, лежащий в пределах чувствительности считывающего устройства. Такой подход реализован в современных детекторах, позволяющих одновременно работать в двух режимах – импульсном и аналоговом. Импульсный режим служит для детектирования ионного потока невысокой интенсивности (примерно до 2 миллионов имп/сек). В импульсном режиме в процессе усиления сигнала задействуются все диноды детектора. В аналоговом режиме нарастание лавины электронов отсекается или ограничивается на определенном уровне. Практически это реализуется установкой промежуточного коллектора сигнала и запирающего электрода. Таким образом, в процессе усиления сигнала задействуется только часть динодов детектора. Очевидно, что в ответ на одну и ту же концентрацию аналита импульсный и аналоговый режим дают различный по интенсивности отклик. Для того чтобы привести в соответствие отклик детектора в обоих режимах проводится процедура кросс-калибровки (шивки) детектора.