

## ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННАЯ ПЛАЗМА АТМОСФЕРНОГО И НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ КАК ИСТОЧНИК ИОНОВ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

© 2003 г. М. А. Карташева\*, М. Н. Малешин\*, канд. физ.-мат. наук; В. И. Даниленков\*\*, Г. Н. Герасимов\*, доктор физ.-мат. наук

\* Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

\*\* Санкт-Петербургский государственный институт точной механики и оптики (технический университет), Санкт-Петербург

Представлен краткий обзор применения индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов для масс-спектрометра. Рассмотрены возможности работы источника в различных диапазонах давления. Показана перспективность применения индуктивно-связанной плазмы при пониженном давлении рабочего газа (1–130 Торр).

Коды OCIS: 350.5400.

Поступила в редакцию 28.09.2002.

### Введение

Использование индуктивно-связанной плазмы (ИСП) [1, 2] в сочетании с масс-спектрометрией (ИСП-МС) является высоко чувствительным и селективным методом для элементного и изотопного анализа. Процесс извлечения ионов из ИСП и транспортировки их в масс-спектрометр является одним из наиболее критических аспектов в ИСП-МС в случае источника ионов, работающего при атмосферном давлении. Ионы, рождающиеся в плазменной зоне разряда при атмосферном давлении, должны выйти из ИСП, пройти через специальное переходное устройство между разрядом и масс-спектрометром (семплер) и попасть в масс-спектрометр. На пути до момента их регистрации в масс-спектрометре возможны гибель ионов, возникновение новых (паразитных) ионов, таких как  $ArO^+$  и  $MeO^+$  ( $Me$  – атомы металлов), и проявление матричного эффекта.

Аргоновая ИСП низкого давления в сочетании с масс-спектрометром позволяет увеличить чувствительность анализа при определении неметаллических элементов. Например, в работе [3] пары йода (в качестве анализируемого вещества) непрерывно поступали в горелку с помощью перистальтического насоса. Было изучено влияние рабочих параметров плазмы, таких как скорость движения газа, давление и мощность, на интенсивность фона и на выход ионов йода. Давление в горелке имеет значительное влияние на интенсивность масс-спектров многоатомных молекул и атомов анализируемого йода. При давлении в горелке около 130 Торр интенсивность атомарного спектра йода более чем на один порядок выше по сравнению с тем, что было получено при атмосферном давлении. Это означает, что ИСП низкого давления является чувствительным источником ионов для элементов с высоким потенциалом ионизации. Полученный результат объясним на качественном уровне – при

понижении давления газа в разряде электронная температура должна повышаться.

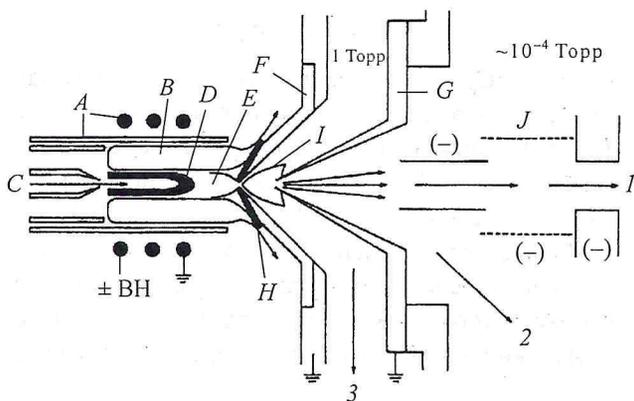
ИСП долгое время использовалась для МС с аргоном в качестве плазмообразующего газа. Однако для элементов с относительно высоким потенциалом ионизации, таких как галогены, аргоновая плазма может быть энергетически недостаточна для полной ионизации. В этом случае гелиевая плазма [4, 5] представляется более удобной благодаря тому, что энергия ионизации гелия (24,6 эВ) выше, чем у аргона (15,8 эВ). По этим причинам возник интерес к использованию и развитию плазменного источника, работающего с He в качестве рабочего газа. Однако He гораздо дороже, чем Ar, и при использовании He требуется существенно большие расходы плазмообразующего газа.

Принципы извлечения ионов, описанные ниже, применимы к извлечению ионов для всех упомянутых типов источников ИСП.

### ИСП как источник ионов

#### Общая характеристика

ИСП в МС, как правило, используется в горизонтальном положении (рис. 1) [6]. Плазма образуется внутри горелки, состоящей из трех концентрических кварцевых трубок. Эти трубки задают модель движения газа и формируют плазму. Сложность системы подачи газа обусловлена также необходимостью охлаждения стенок трубок горелки. Мощность ВЧ электрического поля прикладывается к индуктору, окружающему газ. Эта мощность главным образом поглощается во внешней части тороидального тела плазмы, образующегося в плазмонесущем газе (аргоне). Как результат, внешняя часть плазменного тороида наиболее горячая.



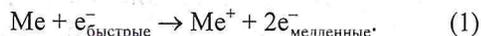
**Рис. 1.** Принципиальная схема извлечения ионов. *A* – тор и индуктор; *B* – горячая внешняя часть тора ИСП; *C* – образец, поступающий в центральный канал ИСП; *D* – основная излучательная зона (ОИЗ); *E* – нормальная аналитическая зона (НАЗ); *F* – семплер; *G* – скиммер (входная диафрагма масс-спектрометра); *H* – граничный слой холодного газа снаружи семплера; *I* – сверхзвуковая струя между семплером и скиммером; *J* – ионные линзы. *1* – к масс-спектрометру; *2* – к насосу, обеспечивающему высокий вакуум; *3* – вытяжка.

Исследуемый образец – это обычно аэрозоль водного раствора, который поступает из тонкого конца инжектора через канал в геометрическом центре плазменного объема вместе с потоком аргона. Аэрозоль движется по оси этого канала, капли испаряются и высыхают; в результате молекулы высохшей пробы интенсивно атомизируются, а затем ионизируются. Центральный канал условно делят на три отдельные зоны: основная излучательная зона (ОИЗ), нормальная аналитическая зона (НАЗ) и пламенный хвост.

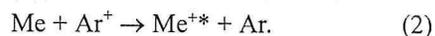
При всем разнообразии анализируемых веществ (аналитов), ОИЗ состоит в основном из молекулярных радикалов и нейтральных атомов; ионы атомов аналитов изобилуют в НАЗ, тогда как пламенный хвост содержит нейтральные атомы и окислы, образованные реакцией атомных ионов с кислородом, захваченным из воздуха (чего не будет происходить в плазме низкого давления). Семплер находится в контакте с плазмой, ось отверстия семплера должна совпадать с осью центрального канала плазмы. Ионы и электроны поступают вместе с аргоном сквозь отверстие семплера в вакуумную систему масс-спектрометра. Характеристики спектра зависят от расположения семплера относительно ОИЗ и НАЗ. В основном сигнал от атомных ионов максимален, когда отверстие расположено на 1–2 мм выше конца ОИЗ. В зависимости от рабочих параметров плазмы, таких как расход газа, несущего аэрозоль, мощность, давление рабочего газа, и концентрации молекул воды в плазме положение семплера определяется относительно положения ОИЗ и НАЗ.

## Механизмы ионизации

Ионы  $Me^+$  рождаются в основном в неселективных процессах, наиболее вероятным из которых является электронный удар:



Реакция переноса заряда от плазмонесущего газа  $Ar^+$  к атомам анализируемого вещества (в том числе и возбужденным  $Me^*$ ) также оказывается возможным процессом образования ионов (в том числе и возбужденных  $Me^{+*}$ ) для некоторых аналитов:



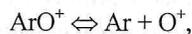
Такая реакция наиболее эффективна, если возбужденное состояние  $Me^{+*}$  близко по энергии с ионом реагента  $Ar^+$ .

При введении органических молекул  $CH_3OH$ ,  $CH_4$  и  $C_6H_6$  как газов в сверхзвуковую струю, вытянутых из ИСП, эти молекулы ионизируются главным образом в результате процесса перезарядки на ионах аргона  $Ar^+$ . В плазме низкого давления происходит ионизация электронным ударом, в результате чего образуются молекулярные ионы аналита. Фотоионизация излучением  $Ar(I)$  и пеннинговская ионизация метастабильными атомами аргона не проявились в механизмах ионизации в сверхзвуковой струе.

## Ионы, содержащие аргон

Для аргоновой ИСП характерно присутствие аргоносодержащих молекулярных ионов, которые могут служить причиной помех и наложений в масс-спектре. При анализе их образования и гибели обычно пользуются соотношениями, аналогичными формуле Саха.

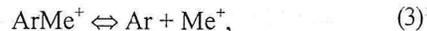
Например, могут быть написаны реакции для диссоциации двухатомных ионов  $ArO^+$ ,  $Ar_2^+$ ,  $ArMe^+$



$$K_d(ArO^+) = n_{Ar} n_O^+ / n_{ArO}^+ (D_0(ArO^+) \leq 0,56 \text{ эВ}),$$



$$K_d(Ar_2^+) = n_{Ar} n_{Ar}^+ / n_{Ar_2}^+ (D_0(Ar_2^+) = 1,25 \text{ эВ}),$$



$$K_d(ArMe^+) = n_{Ar} n_{Me}^+ / n_{ArMe}^+ (D_0(ArMe^+) \approx 0,5 \text{ эВ}),$$

$$\begin{aligned} \log K_d(ArO^+) &= 0,5 \log T_{\text{газ}} - 5040 D_0 / T_{\text{газ}} + \\ &+ \log (M_{Ar} M_O^+ / M_{ArO}^+) + \log (Z_{Ar} Z_O^+) + \\ &+ \log (1 - 10^{-0,625 \omega / T_{\text{газ}}}) + \log (B/g) + 20,432, \end{aligned}$$

где  $n$  – концентрация частиц ( $1/\text{см}^3$ ),  $D_0$  – энергия диссоциации (эВ),  $T_{\text{газ}}$  – температура газа (К),  $\omega$  – колебательная постоянная ( $1/\text{см}$ ),  $B$  – вращательная постоянная ( $1/\text{см}$ ),  $M$  – молярная масса ( $\text{г}/\text{моль}$ ),  $g$  – статис-

тический вес основного электронного состояния,  $Z$  – сумма по состояниям. Эти аргоносодержащие ионы имеют много меньшую энергию диссоциации, чем более прочные ионы оксида ( $\text{MeO}^+$ ), и будут ожидать в меньшем количестве в плазме. Однако высокая плотность продуктов диссоциации ( $n_{\text{Ar}} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $n_{\text{Ar}}^+ \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $n_{\text{O}}^+ \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) может частично возместить низкую энергию диссоциации и привести к заметной концентрации ионов  $\text{ArO}^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{ArMe}^+$  в плазме. Заметим также, что в плазме низкого давления концентрация оксидных ионов должна уменьшиться практически до нуля; другие молекулярные ионы будут эффективно разрушаться электронным ударом.

## Извлечение ионов с помощью семплера

### Граничный слой

Ионы, созданные при атмосферном давлении в ИСП, входят сквозь круглое отверстие в металлическом конусе (семплер) в вакуумную систему для масс-анализа. Для работы масс-спектрометра необходимо прохождение ионов в электромагнитном поле в условиях, свободных от столкновений. Поэтому в масс-анализаторе основное требование – увеличение длины свободного пробега ионов от  $\sim 10^{-4}$  см в плазме примерно до 1 м или больше внутри вакуумной системы, в которой давление не более  $5 \times 10^{-4}$  Торр. Одной из основных проблем во всем эксперименте является ослабление давления и плотности нейтральных частиц без потери большого числа ионов.

Как это уже отмечалось выше, ионы извлекаются и ионный пучок формируется с помощью семплера (рис. 1). Эту важную деталь конструкции устанавливают в непосредственное соприкосновение с плазмой. Обычно в ИСП-МС для этого используется конус с небольшим отверстием (50–70 мкм в диаметре). Плазма течет по наконечнику отбирающего пробу конуса и взаимодействует с конусом, по крайней мере, двумя способами. В первом холодная граница слоя газа образуется между горячей плазмой и охлаждаемым семплером. Во втором ионы и электроны из плазмы соприкасаются с металлическим конусом и нейтрализуются. Более подвижные электроны приходят к конусу быстрее, чем ионы, так что ионное облако, содержащее много ионов, сосредотачивается вокруг окончания конуса.

Скорость движения газа через семплер  $G_0$  может быть представлена следующим образом:

$$G_0 = 0,445 n_0 a_0 D_0^2, \text{ атом/с.} \quad (4)$$

Здесь  $n_0$  – величина плотности частиц в источнике,  $a_0$  – скорость звука в источнике и  $D_0$  – диаметр входного отверстия,

$$a_0 = (\gamma k T_{\text{газ},0} / m)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\gamma = C_p / C_v$ ,  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении,  $C_v$  – теплоемкость при постоянном объеме,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_{\text{газ},0}$  – температура газа в источнике и  $m$  – масса атомов или молекул газа ( $m = 40/6,02 \times 10^{23}$  г для Ar).

Если отверстие очень мало, то ионы вытягиваются только после столкновений в граничном слое и облаке, которые, несомненно, приводят к химическим реакциям, таким как образование оксидов ионов.

### Вторичный разряд

Первой же проблемой, встающей при непрерывном течении образца в ИСП-МС, оказался электрический разряд, возникающий между плазмой и семплером, из-за газа, текущего во входное отверстие. Этот разряд был назван “пинч” или “пинч-эффект”, но он не имеет ничего общего с пинч-явлением, наблюдаемым в других плазмах. Этот вторичный разряд вызван изменением потенциала в плазме. В большинстве случаев один конец индуктора подсоединен к радиочастотному (РЧ) источнику, а другой конец заземлен. Существует РЧ градиент потенциала внутри индуктора, и устанавливается дополнительная емкостная связь в плазме. Плазма в свою очередь электрически связана с семплером через облако. Импеданс этого облака, вероятно, много ниже, чем импеданс емкостной связи между плазмой и индуктором. Эти два источника импеданса действуют как делитель. РЧ ток, текущий сквозь плазму к семплеру, изменяется из-за разной подвижности ионов и электронов. В таком случае облако действует как диод и выпрямляет РЧ напряжение до определенной средней величины. Тот же эффект наблюдается при низком давлении в тлеющем разряде. Если потенциал плазмы слишком высок, сильный вторичный разряд образуется между плазмой и отверстием семплера.

Минимизация потенциала плазмы и вторичного разряда – это ключ к получению необходимых аналитических характеристик ИСП-МС прибора. Расположение индуктора, показанное на рис. 1, ослабляет разряд до управляемого уровня. Индуктор дополнительно заземлен на выходе газового потока (совместно с верхним заземлением, традиционно используемым в атомно-эмиссионном анализе). Очевидно, заземление конца витка, близкого к семплеру, ослабляет потенциал на конце плазмы. Потенциал плазмы может быть также понижен уменьшением доли аэрозоля в газовой струе и добавлением воды, уменьшением разгоняющей мощности и отбором пробы из плазмы в непосредственной близости от раструба горелки и индуктора. Как правило, в слу-

чае несимметричного индуктора с разогревом плазмы на частоте 27 МГц потенциал плазмы ниже, чем при разогреве на частоте 40 МГц.

### Сверхзвуковая струя

Газодинамические характеристики потока газа через семплер оказывают существенное влияние на процессы извлечения ионов для МС.

В литературе рассматриваются сверхзвуковые струи с использованием широкого входного отверстия (около 1 мм в диаметре), препятствующего накоплению твердых частиц.

Область струи состоит из темного центра (зона тишины), окруженного диском Маха, и "бочки возмущения" (рис. 2). Эти два последних феномена вызваны столкновениями между быстрыми атомами из зоны тишины и фона газа.

Газ, проходя сквозь входное отверстие семплера, расширяется адиабатически в зону низкого давления. Средняя величина свободного пробега  $\lambda$  в газе, прошедшем через семплер, составляет примерно  $10^{-3}$  мм; это много меньше, чем диаметр входного отверстия семплера. Поэтому в начальный период процесса вытягивания происходит множество столкновений. В процессе этих столкновений тепловое хаотическое движение атомов в плазме превращается в упорядоченное направленное движение в зоне тишины.

Скорость течения может превышать скорость звука. Изэнтропическая зависимость между скоростью течения газа ( $u$ ) и скоростью звука может быть выражена числом Маха

$$M = u/a_0. \quad (6)$$

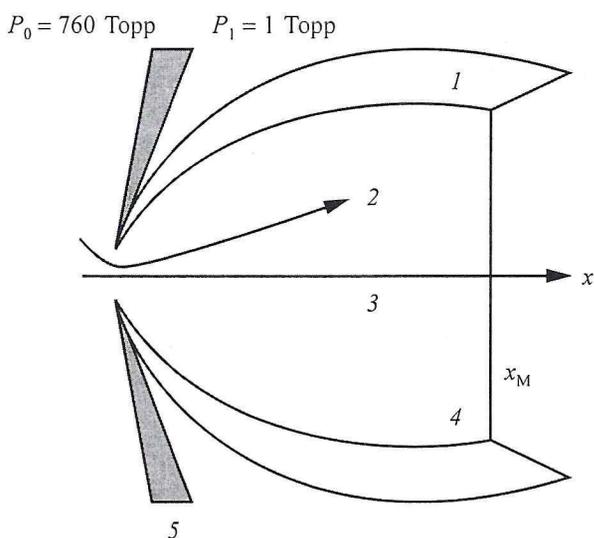


Рис. 2. Поперечное сечение распространения сверхзвуковой струи за семплером. Скиммер отсутствует. 1 – бочка возмущения, 2 – направление течения, 3 – центральная линия течения, 4 – зона тишины, 5 – семплер.

В плазме  $M < 1$ . При прохождении газа через семплер скорость течения увеличивается и  $M$  достигает 1 на расстоянии  $\sim 0,5D_0$  от устья семплера. Число Маха в направлении оси  $x$  за входным отверстием приблизительно равно

$$M = 3,26(x/D_0)^{2/3} - 0,61(x/D_0)^{-2/3}. \quad (7)$$

Плотность и температура газа уменьшаются вдоль центральной линии согласно соотношениям

$$n/n_0 = \{1 + M^2(\gamma - 1)/2\}^{1/(\gamma - 1)}, \quad (8)$$

$$T/T_0 = 1 + M^2(\gamma - 1)/2, \quad (9)$$

где  $n_0$  и  $T_0$  – плотность и температура снаружи семплера,  $n$  и  $T$  – плотность и температура внутри струи в направлении  $x$ , соответствующие числу Маха (выражение (7)). Соотношение (9) показывает, что температура падает по направлению оси  $x$ . Физически это уменьшение температуры соответствует сужению ширины распределения скорости, так как тепловое хаотическое движение превращается в направленное движение с относительно одинаковой скоростью.

В пределах зоны тишины плотность уменьшается вдоль линии течения обратно пропорционально квадрату расстояния от источника, плотность вдоль оси  $x$

$$n(x) = 0,161n_0(D_0/x)^2. \quad (10)$$

Это соотношение показывает падение плотности нейтральных частиц вдоль центральной линии в зоне тишины со стороны диска Маха на координате  $x_M$

$$x_M = 0,67D_0(P_0/P_1)^{1/2}, \quad (11)$$

где  $P_1$  – фоновое давление в камере. Выражение (11) подтверждено экспериментально оптическими измерениями по эмиссионным спектрам из диска Маха. Столкновения и рассеяние в диске Маха повышают газовую плотность в этом направлении больше, чем в сверхзвуковой струе, усложняя зависимость плотности вдоль оси внутри диска Маха.

### Заключение

В заключение следует отметить, что в настоящее время существует тенденция миниатюризации аналитических приборов. Исследования в этом направлении привели к источникам ИСП низкого давления. Наряду с уменьшением размеров установки, такого типа источники дали массу других преимуществ. Среди них такие, как уменьшение во много раз расхода рабочего газа и расхода электроэнергии, что значительно удешевляет эксплуатацию прибора. Известно, что за рубежом стоимость эксплуатации (по данным фирмы Finnigan Mat) ИСП-МС при атмосферном давлении составляет 80 доллар/ч, а использование ИСП-МС низкого давления уменьшит эту цифру на порядок. Также значительно будет уменьшено влияние паразитных молекулярных ионов. При этом остается

возможность определения атомных и молекулярных ионов [7] в зависимости от режима источника с пределами не хуже, чем у ИСП-МС при атмосферном давлении. Особенно удобен анализ веществ в газообразной форме, однако появились работы и по анализу жидкостей. И хотя фирмы промышленно не выпускают такого рода приборы, существует большое количество публикаций по исследованию и применению гелиевой, аргоно-гелиевой и аргоновой ИСП низкого давления в сочетании с масс-спектрометром.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Высокочастотный индуктивно-связный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе / Под ред. Зильберштейна Х.И. Л.: Наука, 1987.
2. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Зильберштейна Х.И. СПб.: Химия, 1994. С. 89.
3. Yan X., Tanaka T., Kawaguchi H. Reduced-pressure inductively coupled plasma mass spectrometry for non-metallic elements // *Appl. Spectrosc.* 1999. V. 50 (2).
4. Castillano T.M., Giglio J.J., Evants E.H., Caruso J.A. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 1335.
5. Castillano T.M., Giglio J.J., Evants E.H., Caruso J.A. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 383.
6. Niu H., Houk R.S. // *Spectrochim. Acta. (B.)*. 1996. V. 51. P. 779.
7. O'Conner G., Ebdon L., Evans E.H. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 1263.