

Глава 1

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УСТРОЙСТВЕ И РАБОТЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, ICP-MS) реализуют с помощью специальных коммерческих приборов. Типичная блок-схема масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой представлена на рис. 1.1. Она включает в себя следующие основные блоки:

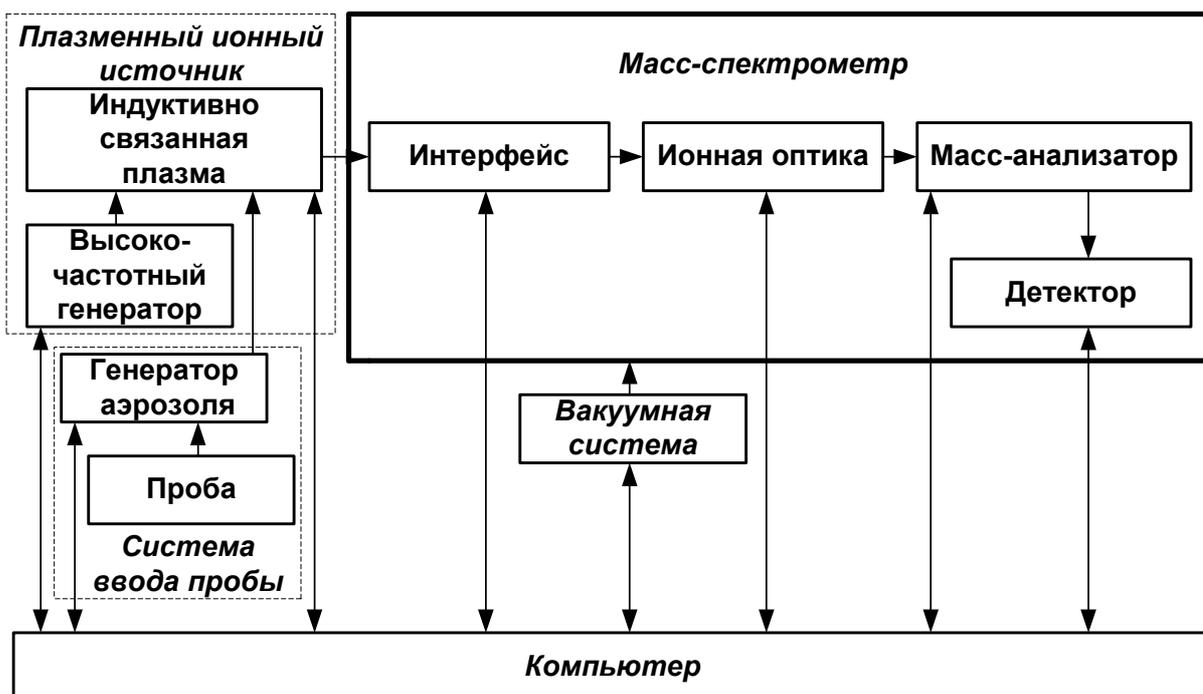


Рис. 1.1. Типичная блок-схема масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой

- ионный источник, состоящий из плазменной горелки и индуктора, создающих с помощью высокочастотного генератора разряд индуктивно связанной плазмы, позволяющий получать атомные ионы аналита;

- систему введения пробы, которая преобразует исследуемый образец в мелкодисперсный сухой или жидкостный (влажный) аэрозоль с помощью генератора аэрозоля и переносит его в плазму разряда;
- масс-спектрометр, который последовательно выполняет следующие функции: отбор ионов из плазмы разряда с помощью интерфейса; формирование ионного луча (пучка), его очищение от мешающих частиц и фокусирование на вход масс-анализатора с помощью ионной оптики; разделение ионов масс-анализатором по величине отношения их массы к заряду m/z ; регистрацию детектором ионного тока или количества отдельных ионов;
- вакуумную систему, создающую условия для экстракции ионов из плазмы и их беспрепятственного (без столкновений с частицами атмосферных газов) движения через ионную оптику и масс-анализатор к детектору;
- компьютер, контролирующий работу и состояние всех блоков спектрометра, а также ввод и вывод, получение и обработку информации.

Более подробная схема масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой в наиболее распространенном варианте введения жидких проб и использования квадрупольного масс-анализатора приведена на рис. 1.2.

Плазменная горелка обычно представляет собой сборку из трех концентрически расположенных кварцевых трубок (рис. 1.2). Эти трубки формируют и разделяют между собой три потока (трехпоточная горелка) рабочего газа (обычно аргона), которые создают плазменный факел, управляют его позицией над горелкой, охлаждают горелку, обеспечивают стабильное газовое питание факела и транспортируют анализируемый аэрозоль. В соответствии с этими функциями, данные потоки носят специфические названия: плазмообразующий (охлаждающий), вспомогательный (промежуточный) и транспортирующий (пробоподающий, центральный). По своей конструкции горелка масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой очень похожа на горелки, используемые в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [10, 49].

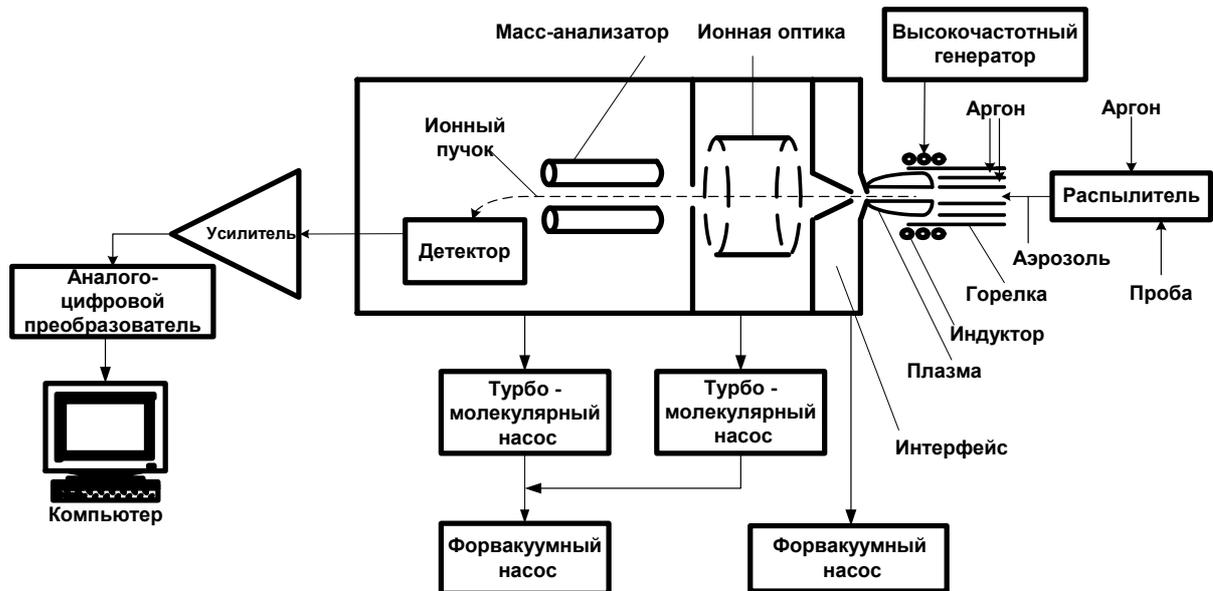


Рис. 1.2. Наиболее распространенная схема масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой и квадрупольным масс-анализатором

В зазор между внешней и промежуточной (средней) трубками тангенциально вводят плазмообразующий поток аргона ($10 \div 20$ л/мин), который распространяется далее по спирали. В зазор между промежуточной и центральной трубками также тангенциально подают промежуточный поток аргона ($0 \div 2$ л/мин). По центральной трубке пропускают транспортирующий поток газа ($0,4 \div 1,3$ л/мин), переносящий аэрозоль анализируемых проб в плазму разряда.

Открытый конец горелки, через который выходят газовые потоки, окружен индуктором (несколько витков медной трубки), охлаждаемым водой, либо рабочим газом). Индуктор электрически соединен с блоком питания – высокочастотным генератором (27.12 или 40.68 МГц – разрешенные для промышленного использования частоты).

Когда высокочастотное напряжение (высокочастотная мощность) приложено к индуктору, в нем возникают переменные колебания электрического тока с частотой, соответствующей частоте питающего напряжения. Ток высокой частоты, протекающий через индуктор, создает интенсивное высокочастотное электромагнитное поле в области верхнего конца горелки. При этом напряженность электрического поля направлена вдоль витков индуктора, то есть концентрически относительно индуктора, а магнитного поля – вдоль оси индуктора. Газовые потоки, проходящие по

горелке, в области индуктора попадают под действие высокочастотного электромагнитного поля. Но степень взаимодействия поля с разными потоками аргона различна.

Для зажигания плазмы используют высоковольтный высокочастотный искровой разряд, создаваемый дополнительным специальным внешним источником питания. Этот разряд включают и на короткое время поддерживают внутри плазмообразующего потока рабочего газа (Ar). Прохождение искрового разряда через аргон приводит к получению некоторого количества первичных свободных электронов, оторванных от атомов аргона за счет их принудительной искровой ионизации. Высокочастотное электромагнитное поле индуктора подхватывает и ускоряет эти первичные электроны, заставляя их перемещаться (колебаться) по замкнутым круговым траекториям внутри кварцевой горелки. Таким образом, внутри горелки индуцируется вихревое электрическое поле. Силовые линии его представляют собой замкнутые окружности, концентрические с витками индуктора.

Ускоренные высокоэнергетичные первичные электроны сталкиваются с атомами аргона и отрывают от них новые электроны, которые также ускоряются электрическим полем. Процесс ионизации атомов аргона, индуцированный столкновениями с электронами, продолжается в виде цепной реакции столкновений с образованием достаточно большого количества ионов аргона и электронов. Вихревой ток электронов ионизирует новые порции поступающего аргона и нагревает газ за счет джоулева тепла, что приводит к дополнительной ионизации газа. Таким образом, внутри кварцевой горелки и индуктора возникает самоподдерживающийся разряд индуктивно связанной плазмы в виде тора (полый плазмоид, тороидальный плазмоид), температура в котором достигает 8000-10000 К. Плазмоид потоками аргона частично выдувается из горелки в виде ярко светящегося факела.

Поскольку передача энергии высокочастотного генератора плазме происходит посредством индуктора (т.е. с помощью индуктивной связи), получаемую плазму стали называть индуктивно связанной (или индукционной). При этом индуктор является первичной обмоткой трансформатора, а плазма – вторичной. Используемая высокочастотная мощность при различных режимах работы индуктивно связанной плазмы и разных типах проб составляет от 600 до 1500 Вт. Расположение факела индуктивно связанной плазмы и

поддерживающей ее горелки в спектрометрах обычно является горизонтальным (рис. 1.2).

Изучаемая проба чаще всего в форме раствора поступает в систему введения образца (генератор аэрозоля), состоящую из сборки распылителя с распылительной камерой. Распылитель генерирует аэрозоль, который, после отделения наиболее крупных частиц в распылительной камере, с помощью транспортирующего потока аргона поступает в основание факела плазмы через центральную трубку (инжектор) плазменной горелки. Транспортирующий поток аргона, переносящий аэрозоль пробы, пробивает осевую (наименее вязкую) часть плазмоида, создавая тем самым центральный канал плазменного факела. При прохождении влажного аэрозоля вдоль этого аксиального канала через высокотемпературные зоны разряда быстро происходит цепь последовательных превращений: высушивание капель аэрозоля, испарение и распад до молекул полученных сухих частиц, диссоциация большей части молекул до атомов, ионизация атомов и оставшихся молекул.

Поступление образующихся ионов в масс-спектрометр осуществляется путем их вакуумной экстракции (засасывания внутрь прибора из плазмы) через специальный интерфейс – сборку двух, направленных остриями в сторону плазмы металлических конусов (сэмплер и скиммер), снабженных небольшими осевыми проходными отверстиями. Движущей силой экстракции является огромная разница давлений между плазмой (атмосферное давление) и полостью спектрометра (высокий вакуум). Пространство между конусами откачивают форвакуумным насосом (насос предварительного разрежения). Этим обеспечивают необходимое переходное согласование указанной разницы давлений.

После интерфейса экстрагированная плазменная струя попадает во входную ионно-оптическую систему масс-спектрометра. Здесь происходит очистка ионов от ненужных и мешающих электронов, нейтральных частиц и фотонов, а также коррекция кинетической энергии ионов. Способ и величина коррекции зависит от конструкции входной ионной оптики и типа масс-анализатора. Завершающей функцией ионно-оптической системы является фокусирование экстрагированных ионов для введения в масс-анализатор.

В зависимости от своего типа масс-анализатор обеспечивает дисперсию всех разновидностей ионов (магнитный сектор) или селекцию (выделение) только одного типа иона (квадруполь), руководствуясь произвольной или

заданной величиной отношения массы иона к его заряду m/z . Соответственно детектирование (регистрация) выходящих из масс-анализатора ионов может происходить многоколлекторным или одноколлекторным способом (использование нескольких или одного детекторов ионов). Чаще всего применяют одноколлекторное детектирование, осуществляемое вторично-электронным многодиодным умножителем, который может работать в счетном (счет количества отдельных ионов) или аналоговом (измерение ионного тока) режимах.

Важным условием эффективного транспортирования ионов внутри спектрометра к детектору является отсутствие их столкновений с газообразными молекулами. Это условие обеспечивают созданием высокого вакуума на всем пути внутреннего движения ионов с помощью комбинации турбомолекулярных и механического ротационного (или мембранного) насосов.

Обработку и вывод регистрируемых детектором сигналов выполняет компьютер с использованием различных программ, предназначенных для решения разных аналитических или исследовательских задач: количественный, полуколичественный и качественный анализ, измерение изотопных концентрационных отношений, кратковременных и изменяющихся сигналов и др.

Широкое применение обсуждаемых масс-спектрометров в качестве инструмента для анализа различных объектов, веществ и материалов в сфере их производства и использования, а также для научных исследований в разных областях знания позволяет классифицировать масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой как самостоятельный эффективный научный и прикладной метод аналитического контроля химического и изотопного состава веществ.