

ELAN 系列 ICP-MS 的结构和原理

1. 总体描述

仪器的构造包括：进样系统，电感耦合等离子体离子源（ICP），接口（采样锥和截取锥），离子光学系统，动态反应池（DRC，ELAN 9000 中不含这一部分，在 ELAN DRC-e 和 DRC II 中为标准配置），四极杆质谱仪（MS）和检测器。除了这些部件，仪器还包括一个内置于质谱仪中的真空系统。整个仪器由软件进行自动控制。

这些区域的位置下图所示。

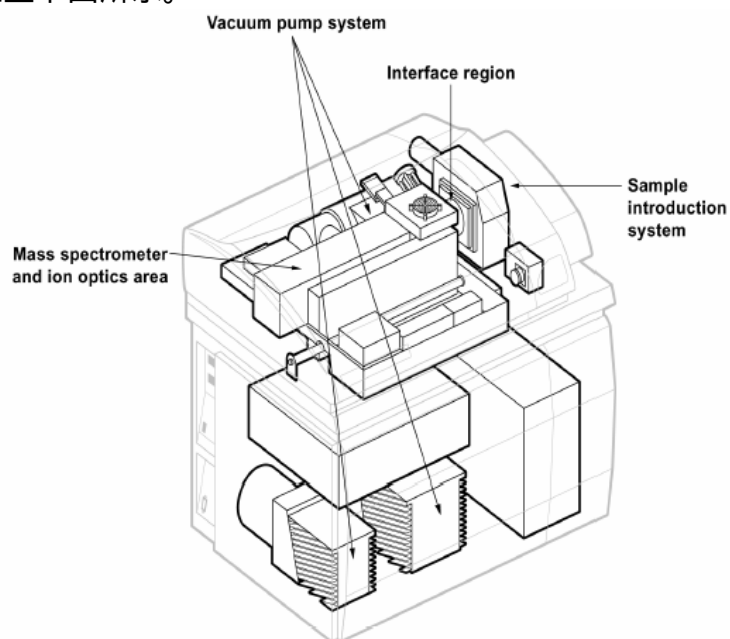
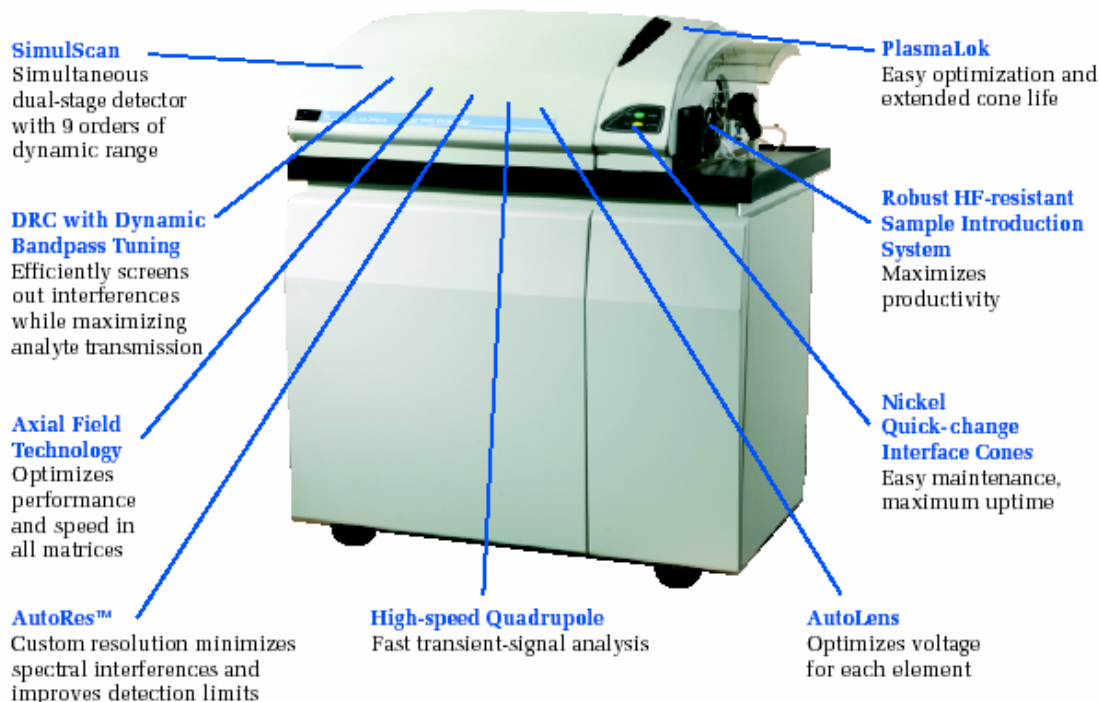
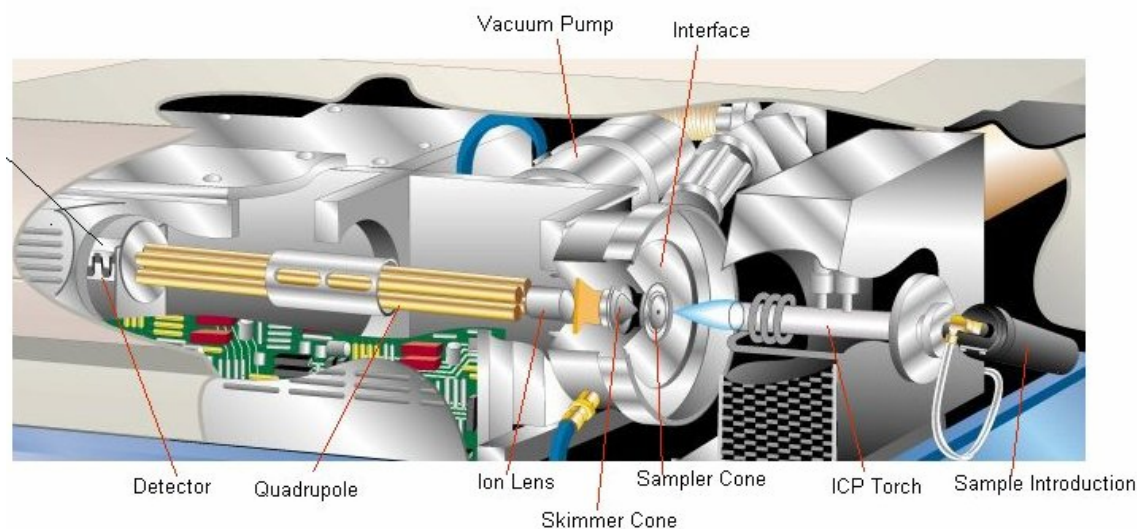
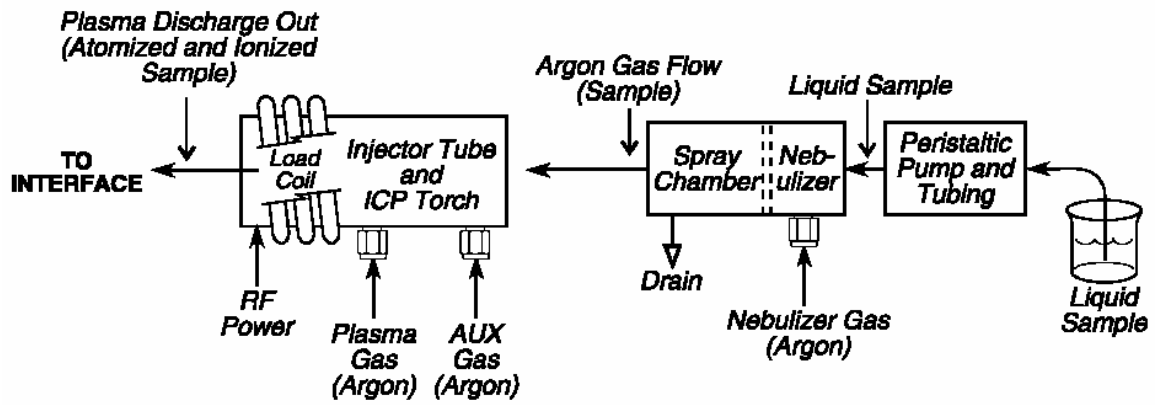


Figure 1. ELAN ICP-MS system.



2. 进样系统概述

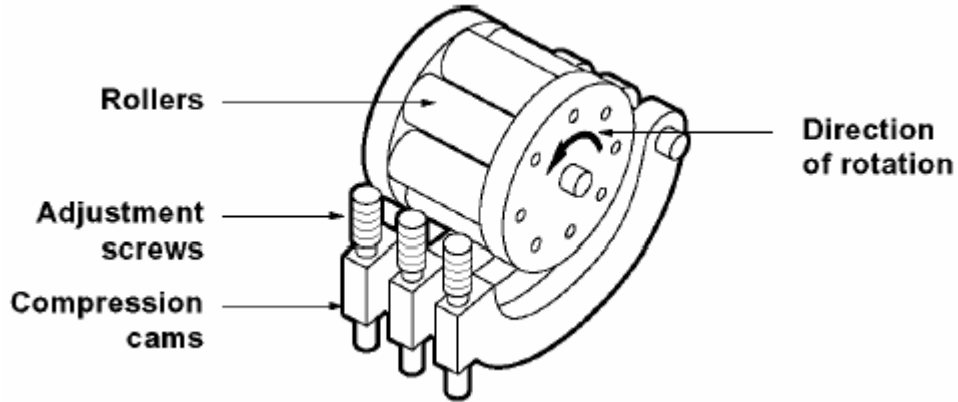
样品进样系统是将待测样品转变成合适的形式，即雾化的电离状态从而进入仪器的接口区。简单地讲，样品进样系统的目的就是为将样品送入等离子体。下面的框图说明了样品在流经 ELAN 的样品进样区所经过的区域，包括以下几部分：蠕动泵、雾化器、雾室、ICP 炬管。



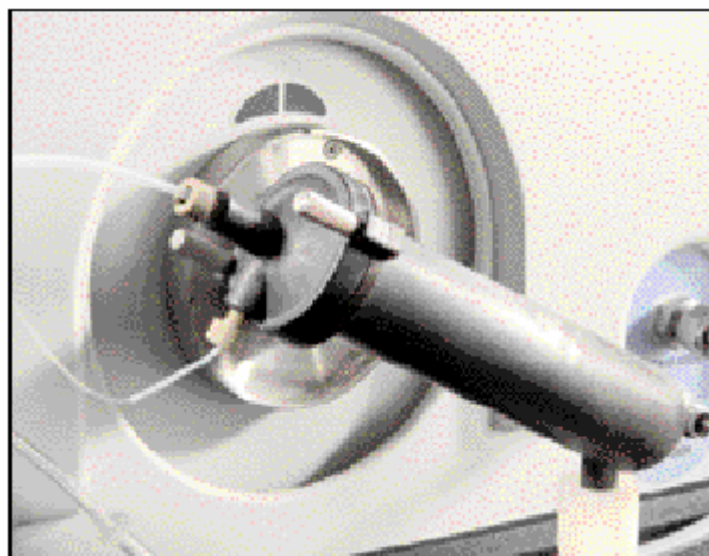
2.1 蠕动泵

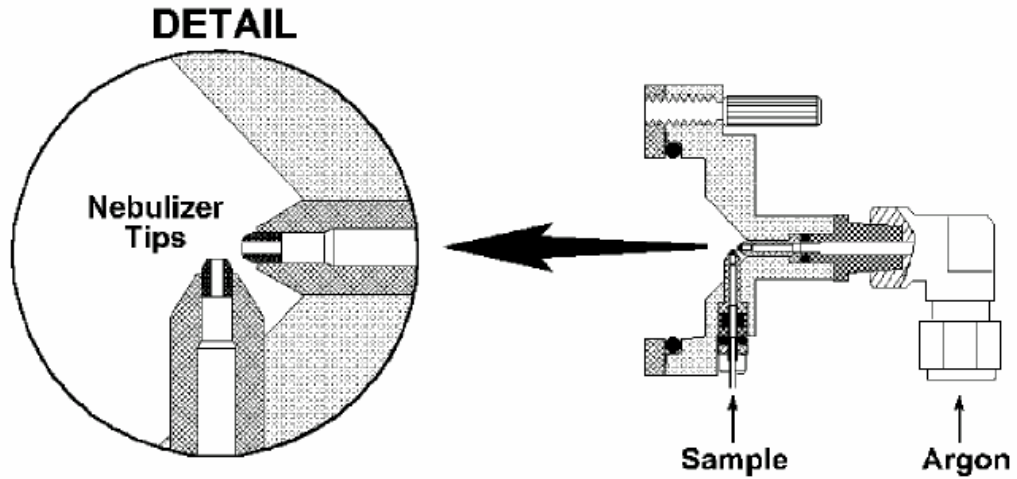
系统集成的蠕动泵是为了保证在一定的流速下将液体样品由容器送入雾化器。它位于顶盖的右侧。

通过改变滚轮的转速，蠕动泵还可以调节样品的提升率。另外，由于样品的粘度不同（标准样品和空白样品），蠕动泵还可补偿提升率的不同。



2.2 雾化器

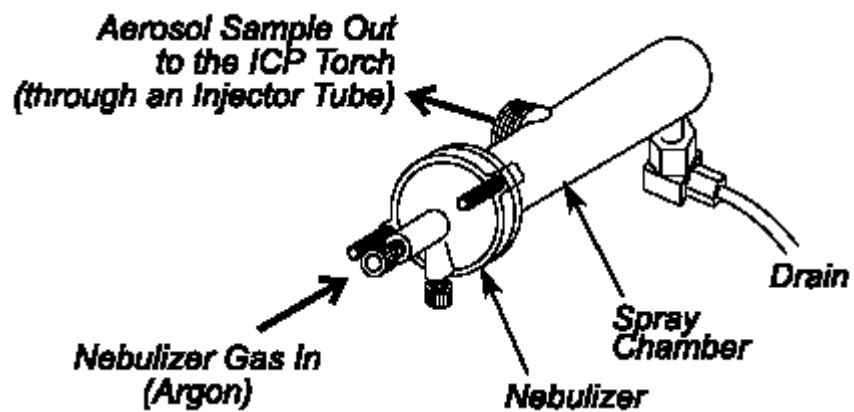




ELAN 9000 和 DRC-e 标准的样品进样系统是耐 HF 酸耐高盐分进样系统。

2.3 雾室

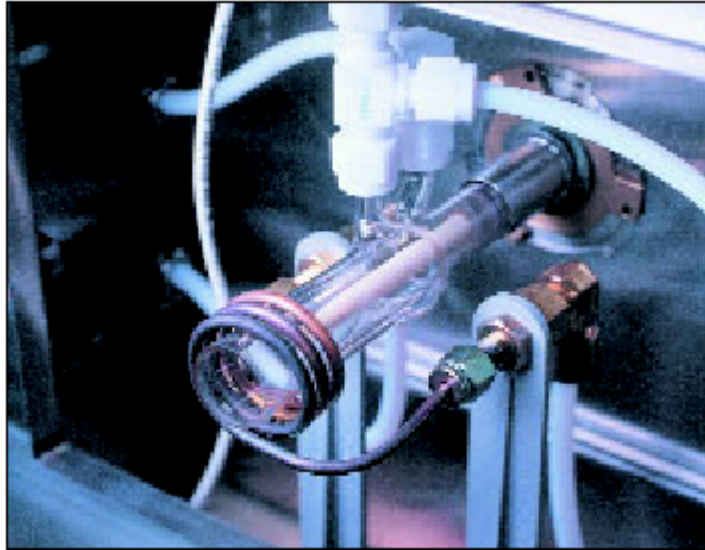
ELAN 9000 和 DRC-e 的标准配置雾室由 Ryton 材料制成。这种聚合物可耐无机酸和有机溶剂。



2.4 ICP 炬管

很小的样品气雾液滴在雾化器气流的带动下由雾室出来进入 ICP 炬管。这是通过一个很小的喷射管完成的。在 ELAN 9000 和 DRC-e 标准配置中，喷射管是由刚玉制成的。





3. 电感耦合等离子体离子源 (ICP)

射频发生器是 ELAN 主要部件。它是完全由计算机控制，功率为 40MHz 的自激设计。计算机控制可以使整个系统实现自动化操作。

射频发生器的作用是将交流功率转换为射频功率，从而用来维持氩气等离子体。使用 40MHz 的频率，振荡器使用一个功率放大器，可以产生 1.6kW 的功率。

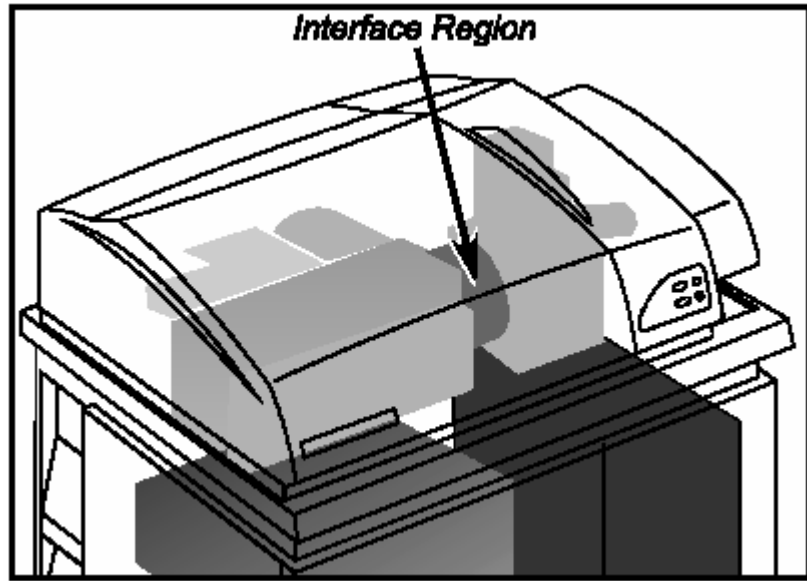
感应加热线圈：射频感应加热线圈包括 3 匝铜管。感应加热线圈冷却是借助于将等离子体带入炬管的氩气进行的，因此无需另外的冷却液体用来冷却感应加热线圈。

外壳：射频发生器的外壳是由一个厚铝板制成的。盒子上所有的接缝处均采用连续焊接，可以对射频干扰/电磁干扰 (RFI/EMI) 进行恰当的屏蔽。

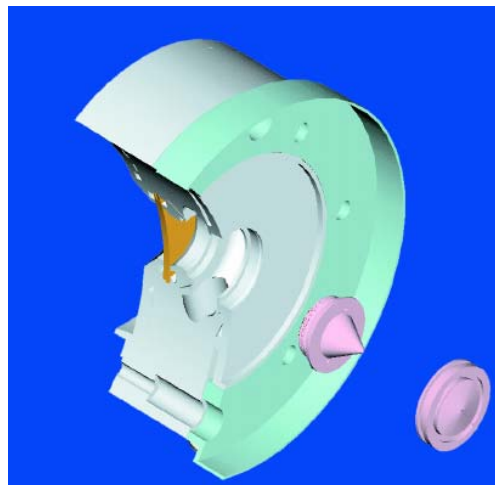


4. 接口区域概述

ELAN 的两部分在不同的压力下操作。仪器的质谱仪部分在操作中需要真空，而 ICP 部分是在大气压下操作的。由于存在不同的压力需求，ELAN 设计有一个接口区域，它可以通过一些减压步骤将等离子体中的离子送入质谱仪。接口本身是由铝制成的，由于其中含有样品锥使得它可以将样品离子送入质谱仪。接口机架用螺栓固定在真空室上。下图表明了仪器中接口区域的位置。

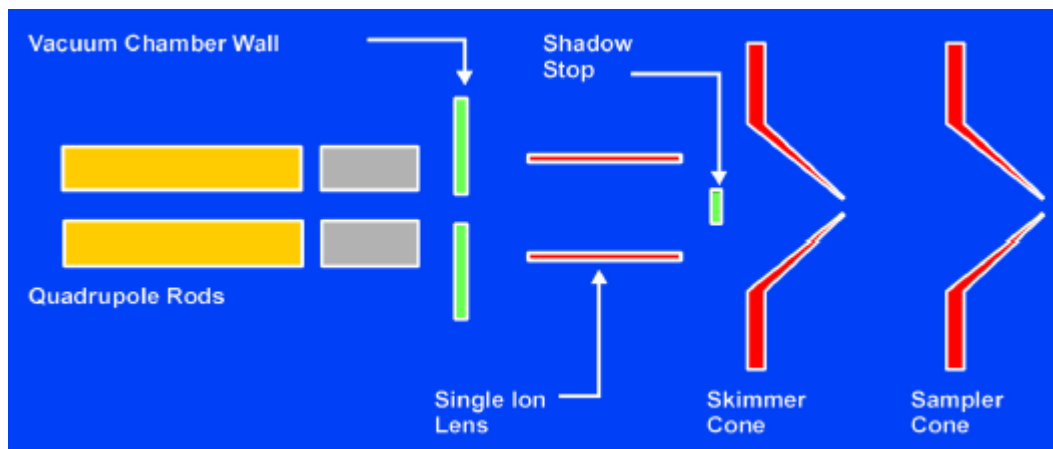
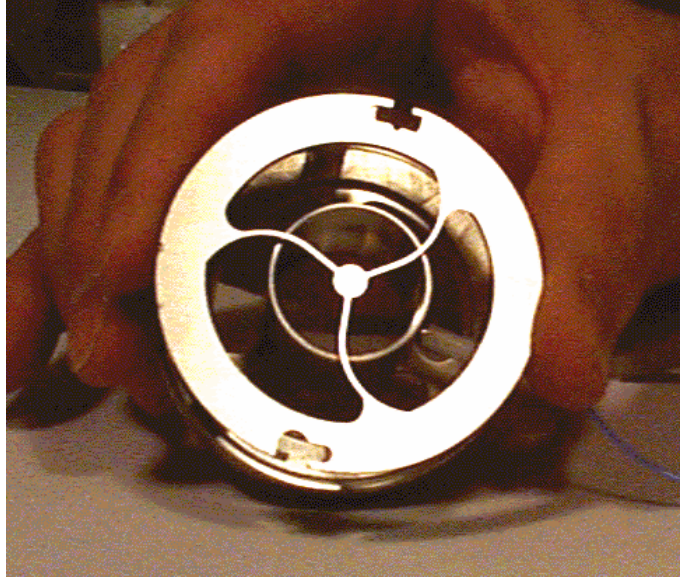


接口部分包括一个采样锥和一个截取锥。采样锥是一个钝锥，中间有一个入射孔。孔的直径为 1.1 毫米 (0.045 英寸)。等离子体直接打到采样锥上，采样锥对通过中心部分等离子体的气体进行分离，只允许富含样品离子的气体进入接口区域。大部分等离子体氩气在采样锥处被拦截，使用真空泵将废气抽走。真空泵的真空度约为 4 托，可将大部分的气流抽走。进入采样锥的离子气体还要经过截取锥。截取锥是一个锐角锥，中间的孔径为 0.9 毫米 (0.035 英寸)。这同样会对最初来自等离子体的气流产生约束，控制它们在中间区域流动。



5. 离子透镜 - 自动透镜功能 (AutoLens)

使用 ELAN 的自动透镜功能可以允许透镜扫描与四极质量扫描同步进行。自动透镜由软件自动控制，动态调整透镜来达到最优的设置，在扫描的同时对每一个同位素调整它的质量范围。这意味着对于每一个质量都使用的是最佳的透镜条件。同时避免了对各种操作条件的折中。由于透镜的这种设计，使得分析灵敏度和精度都大大提高，同时减小了基体效应。



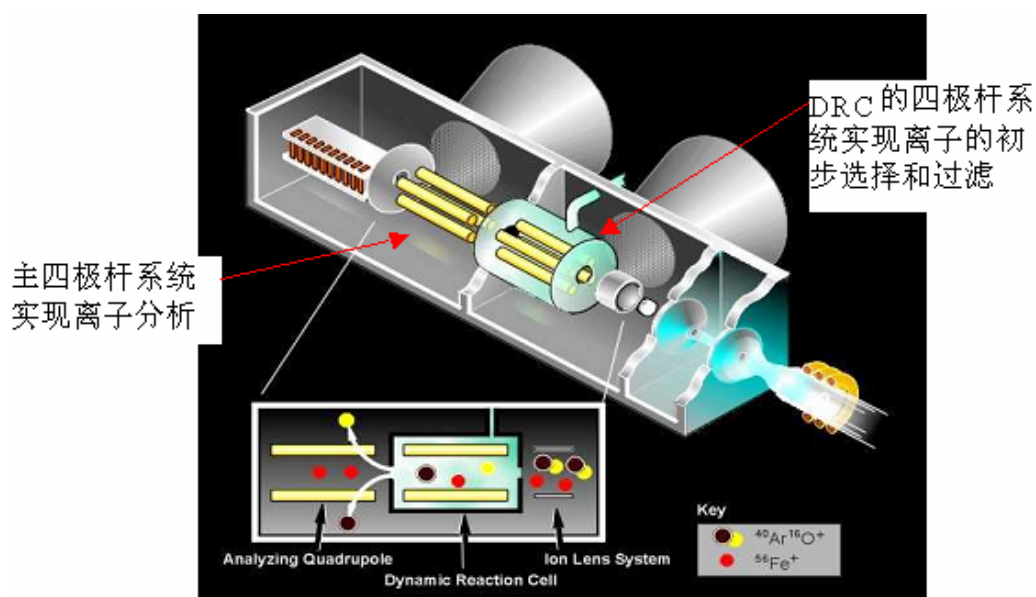
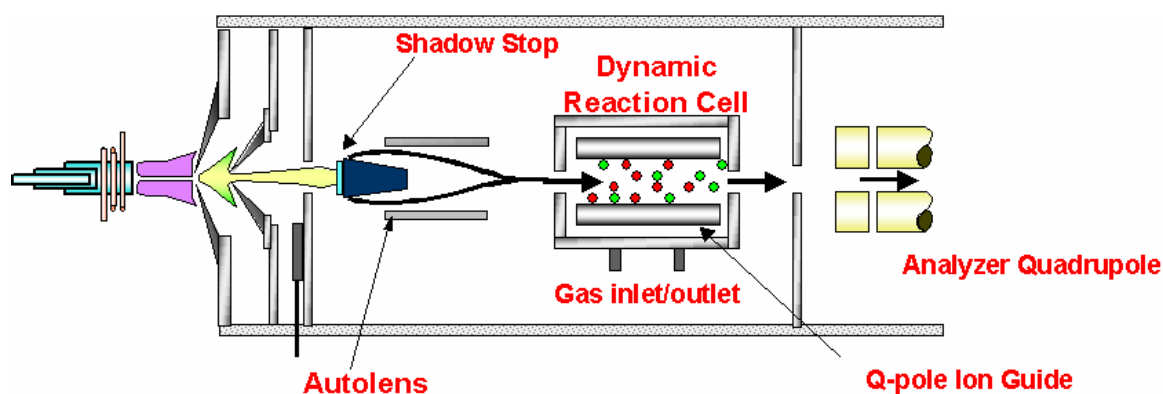
6. 动态反应池

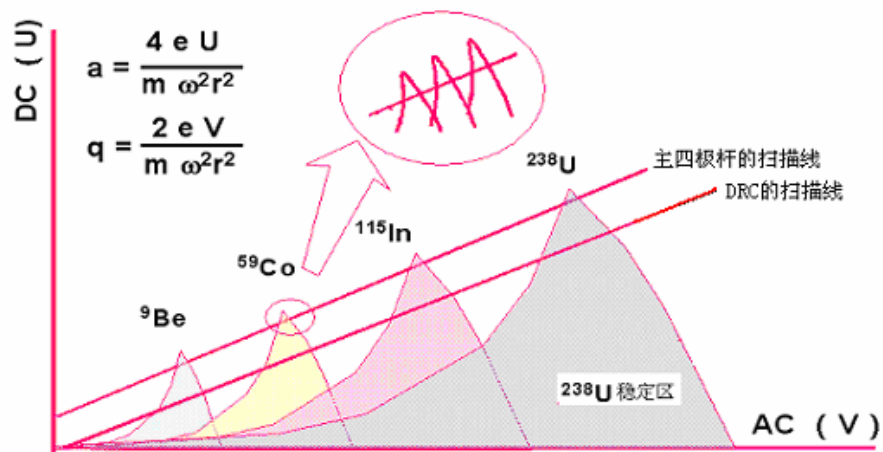
动态反应池 (DRC) 是内有一个四极杆系统的反应池。与中阶梯分光 ICP-OES 相似, DRC-ICP-MS 具有双四极杆质量分析器, 即 ICP-MS-MS, DRC 部分进行化学反应并与主四极杆同步扫描实现离子初步选择和过滤, 大大延长了 ICP-MS 主四级杆质量分析器的寿命, 提高了 ICP-MS 的性能和灵活度。

DRC 本身具有离子选择过滤的功能。例如分析 $^{56}\text{Fe}^+$ 时, 反应气 CH_4 与 ArO^+ 发生反应产生 O 原子、Ar 原子及带正电的 CH_4^+ 离子, 由于 CH_4^+ 离子的质量数 (16) 与 $^{56}\text{Fe}^+$ 相差较大, 在产生的瞬间就在 DRC 的四极杆中强烈偏转而被消除, 完全消除了其进一步反应产生其它离子的可能性。

在测定 ^{40}Ca 时, 由于 CH_4 的电离电位 (10.2eV) 比 Ar 的电离电位 (15.8eV) 低, 发生 CH_4 与 $^{40}\text{Ar}^+$ 的反应, 进行电荷置换, 这种反应是放热反应, 而且速率快; 但是, Ca 的电离电位 (6.1eV) 比 CH_4 低的多, 无法进行反应。

而在碰撞池中使用的是六极杆或八极杆, 只起离子透镜的作用, 产生的任何离子都可以通过, 在池中通入大量 H_2 或 He 通过碰撞降低某些离子能量, 然后加反向电场加以甄别, 但在降低 ArO^+ 和 $^{40}\text{Ar}^+$ 能量的同时, 也相应降低了 K、Ca 等的能量, 在甄别中被消除, 使得测量的灵敏度损失严重, 甚至无法进行测量。





DRC 的扫描线相当于中阶梯分光系统中的三棱镜，起离子预过滤的作用。例如测量 ^{59}Co 时， CH_4^+ 和 Ca^+ 在产生的瞬间就会在 DRC 的四极杆中强烈偏转而打在 DRC 四极杆上被吸收过滤掉，不可能产生 Ca CH_4^+ 干扰离子。此时能够在 DRC 四极杆中存在并通过的仅有质量数为 58、59、60 的离子，大大缩短了主四极杆的质量扫描时间，有利于提高仪器的分辨率。碰撞池的六极杆或八极杆不能加直流过滤电压，因而其扫描线与横坐标相同，任何质量的离子都可以通过。

ELAN DRC 拥有的强大的抗干扰能力和分析物传送能力成就了极佳的信噪比。实测中在峰背景值降到了 1cps，比那些碰撞池系统的报道数据要低 50 到 150 倍。低的在峰背景值就意味着低的背景当量值 (BEC)，这是检测能力的真正量度标准。如果信号值落到了 BEC 以下，那它已是由背景产生的噪音。在超痕量的测量中，实际上是 BEC 值限制了分析，而不是检出限。更低的 BEC 意味着可以在超痕量水平上的精确定量。

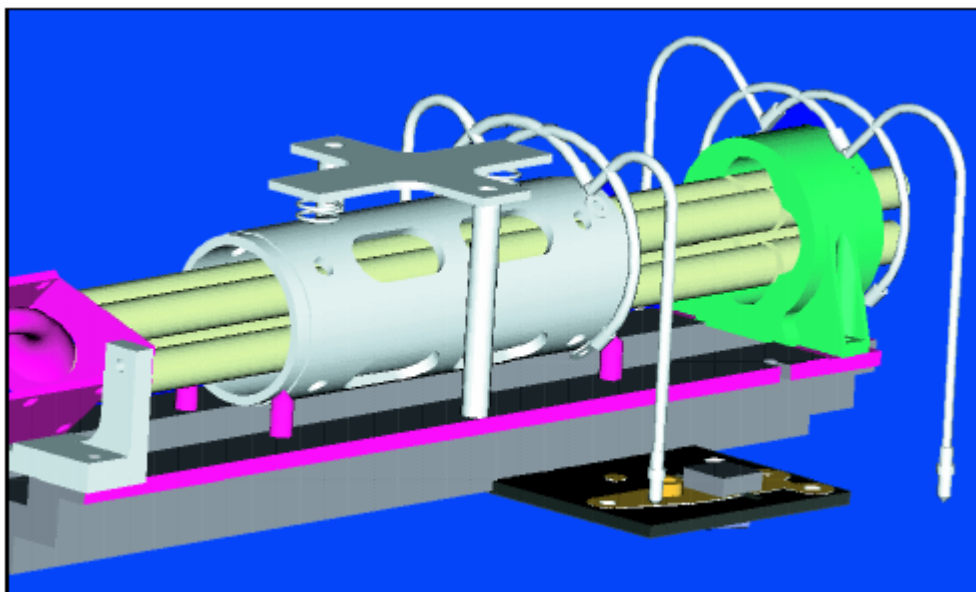
- 只有 DRC 技术可以达到 9 个数量级的干扰去除，相比之下，碰撞池或者碰撞反应池最高只能达到 3 个数量级的干扰去除效果。
- 只有 DRC 技术可以完全不需要冷等离子体，而碰撞池或者碰撞反应池依然需要冷等离子体分析 Ca、K、Fe 等元素，样品需要进行标准加入等复杂的处理。
- 只有 DRC 技术可以达到优于 150,000 的化学分辨率，而且在提高分辨率的同时不损失分析的灵敏度。化学分辨率 = (待测物质量数 - 干扰物质量数) / 待测物质量数，例如： ^{87}Sr - ^{87}Rb (287,000)， ^{204}Hg - ^{204}Pb (450,000)。这一分辨率远远优于电磁双聚焦的 ICP-MS。

7. 四极杆

四极杆质谱仪是一个由四个平行的导电棒组成的质量过滤器，只有具有一定质荷比的离子才能在任意时刻及时通过质谱仪。质量不符合要求的离子与棒相碰撞或者离开棒之间的轨道，被泵抽出系统。

双曲面镀金陶瓷四极杆是目前最新的专利技术。这意味着四极杆之间的热膨胀系数很小，而且可以很好地相互匹配。为了能够产生双曲面电场，棒的形状与尺寸完全相同，以及它们之间的间距也必须完全相同。当恰当地将直流和交流电压施加于这些棒的时候，可以实现对质量进行选择过滤的功能。

在几毫秒内就可以对整个质量范围由 1 到 270 原子质量单位 (amu) 进行扫描。用户可以通过操作计算机选取扫描范围，可以是整个扫描范围，也可以是其中一部分。通过改变施加于质量过滤器上的电压，可以在微秒范围内改变可通过的离子质量，从而保证可以对整个质量范围进行快速扫描。



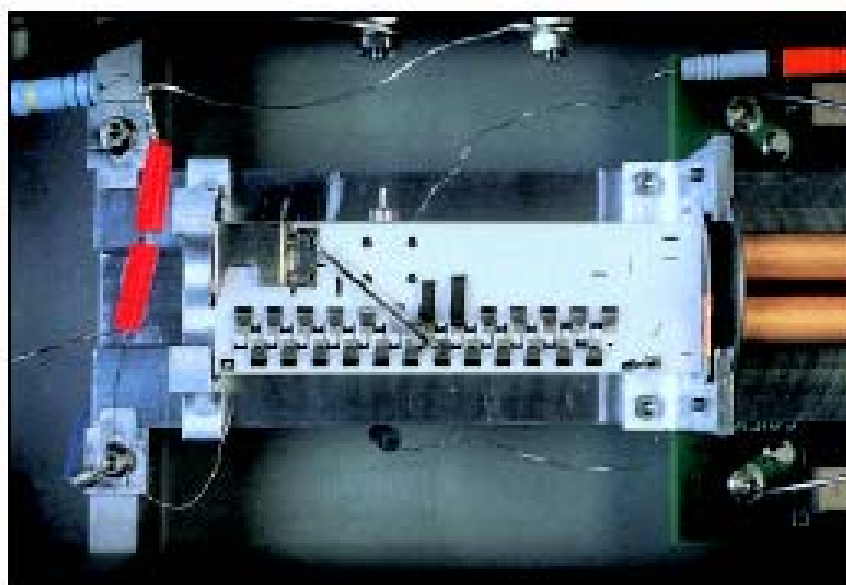
8. 检测器

双模式检测器是整个系统构成中的一个重要组成部分。它检测到通过四极杆的离子后，产生可被电子检测元件处理的放大信号，然后发送到计算机进行数据处理。

检测器的特点是，它可以同时检测模拟信号和脉冲信号。在维持低背景计数率的条件下，可以在更高的动态范围内使对离子信号的计数率达到最大。

检测器位于真空室中。它包括 26 个倍增电极，这些电极负责执行电子倍增程序。离子首先通过四极杆，然后撞在第一个倾斜的电极上。这会使离子经历一个曲线轨迹，将信号离子与背景噪声分离，背景噪声包括中性物和来自离子源的电磁辐射。一旦离子与第一个电极碰撞，就会产生二次电子。随着电子从电极上依次往下传，由电极表面射出的电子数目倍增。这一信号经电子检测元件处理，然后发送到计算机进行数据处理。

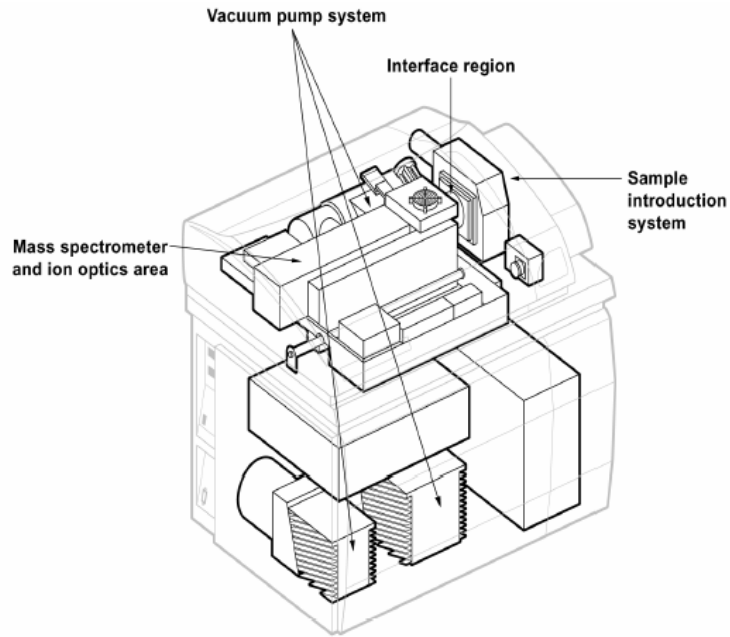
如果脉冲信号超过 2×10^6 计数，一个单独的电极就会转换为接地电位，使检测器的脉冲方式失效。同时，检测器的模拟方式仍然有效，可以检测离子撞击 13 个倍增电极所产生的电流。转换到模拟方式后，检测器的动态检测范围增加。动态检测范围增加可以更为精确地检测更高的计数率，一次扫描中动态检测范围可以达到 9 个数量级。在模拟方式下，当离子流量超过扩展动态检测范围的界限时，检测器自动保护。柱面透镜上会产生电压通过将离子束扩散，从而阻止更多的离子进入四极杆。



9. 真空室

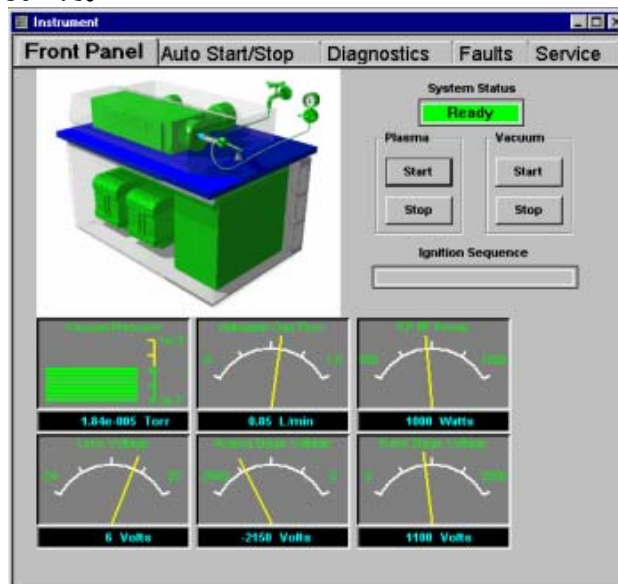
真空室的特殊设计采用了 CAD/CAM 技术。透镜、动态反应池、四极杆和检测器等所有关键装置的电板均直接安装在箱体上，从物理位置上尽量接近它们控制的设备。在机架内使用特殊设计的引线将耦接头直接连接可以实现最短的连接，将静电干扰降到最低。特别重要的是，当与射频和脉冲电子元件同时工作时，可以消除噪音。

真空泵由两个机械泵和两个涡轮分子泵组成，为降低噪音，两个涡轮分子泵由同一套控制系统进行控制。



10 . 计算机

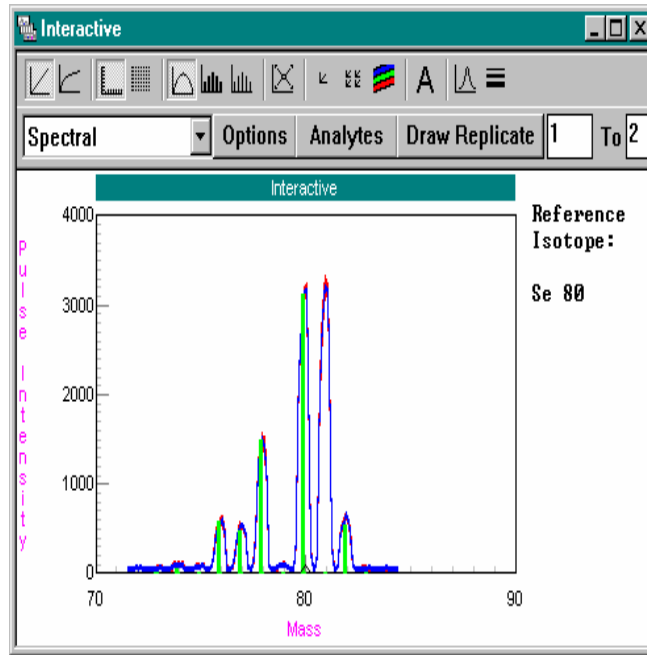
ELAN 使用基于 Windows XP 操作系统的计算机运行 ELAN 软件。使用软件可以对整个系统进行控制。



ELAN 系统的软件具有以下特点：

ELAN 软件为多任务程序，它可以控制和监视系统的操作参数，数据采集以及样品进样。

具有以下几种分析功能：定量分析，半定量分析，同位素比，同位素稀释，谱扫描和强度/时间分析。



从仪器的功能介绍到对结果的分析都采用易于理解的图片来帮助用户。

DynaRinse：一台计算机控制的动态变量泵和自动取样系统可以在保证最大样品通过量的条件下大大优化清洗，读数和洗涤时间。

Reporter：可以灵活地输出文件。针对客户的需求，可以使用任意一部分数据或计算结果制作数据报告。

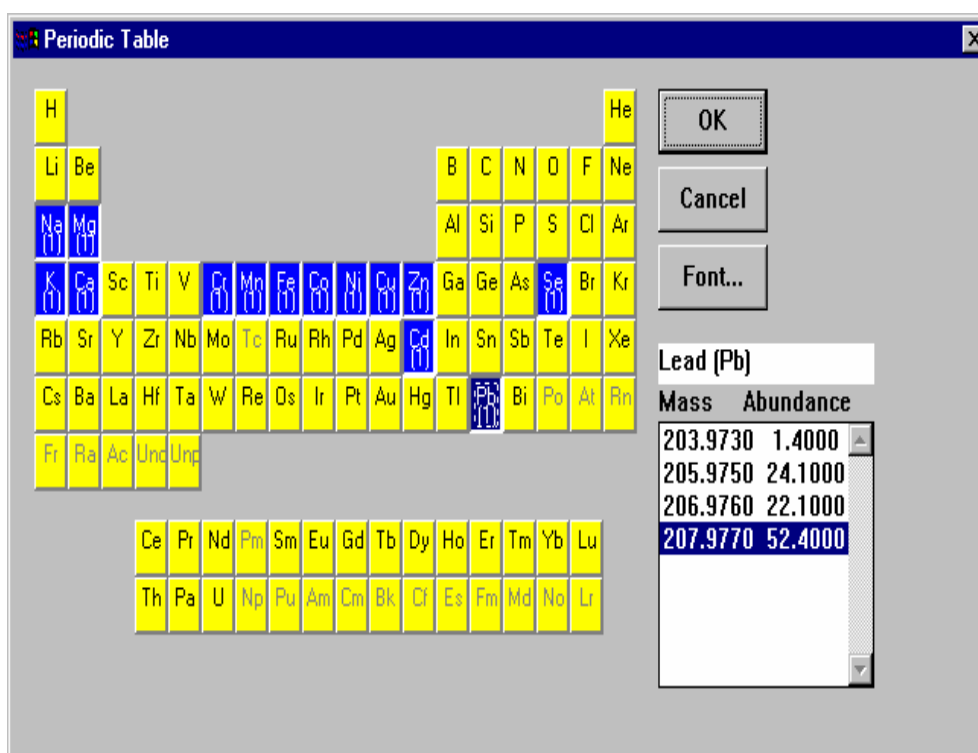
PathFinder：在线帮助系统

Routine Analysis	Developing Methods
Quick Steps	Quick Steps
Introduction to the ELAN	Planning your Analysis
Startup and Shutdown	Develop a Method
Optimize the ELAN	Interference Correction
Analyze Samples	Working with Calibrations
Customize Reports	Sampling System Options
Working with Graphical Data	Reprocess Data
Reference	Quality Control
ELAN Windows	Instrument and Device Control
Toolbars and Menus	
Maintenance	Troubleshooting
ELAN PathFinder™	

使用者通过 ELAN 软件来操作仪器。这个程序不仅容易理解，而且可以通过简单操作实现复杂的分析功能。在 windows 中使用下拉式菜单、对话框、快捷键、特殊功能键和鼠标，ELAN 软件可以帮助用户控制仪器并且获取数据。

ELAN 是真正的多任务处理软件。所有的关键系统功能均可用。按开始按钮即会自动启动开始程序。所有的仪器子系统，例如样品进样系统、等离子体、接口、透镜、四极杆、检测器、多通道分析器和真空系统等都是受计算机控制。为了实现仪器性能优化，AutoTune 可以自动调整一些重要的操作参数。系统安装就绪开始运行后，内置的在线系统诊断程序连续监视系统的所有关键操作参数，这样可以保证仪器在最佳状态下持续运行。

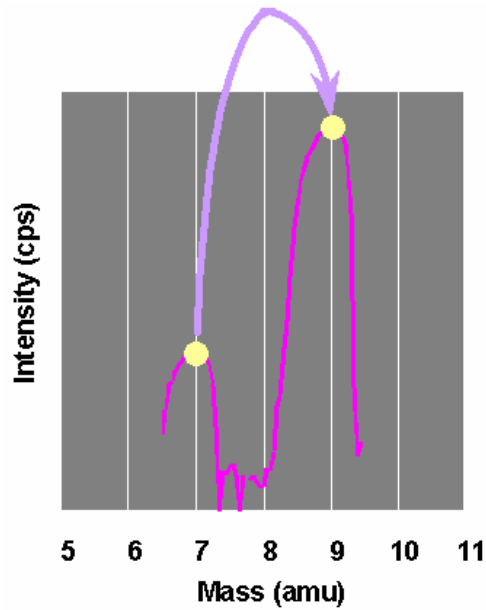
AutoAnalyst 可以使数据分析实现自动化。单击需要的元素，与此同时一种方法就会自动生成。用户通过使用动态在线 QA/QC 做出判断和采取行动程序，来实现实时自动检查样品实验结果。



PathFinder 是一个在线帮助顾问。面向任务的 QuickSteps 使用者指南帮助分析员一步一步地熟悉仪器操作。PathFinder 可以帮助操作者解决他们在分析中遇到的各种问题。

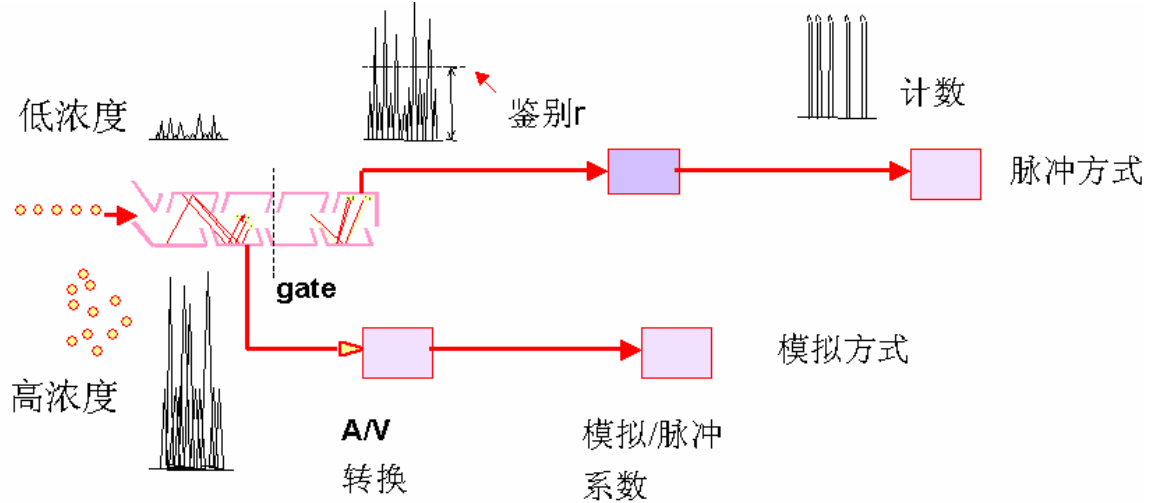
多任务处理的 ELAN 软件不仅控制和监视系统运行参数以及数据读取功能，它还可以控制样品进样系统。

四极杆电源具有优越的稳定性，这可以保证仪器单点峰跳跃。这将使仪器在最佳信噪比的条件下，在最短的合理时间内达到最低检测限。



DynaRinse 技术是由计算机控制的动态变量泵和自动取样系统，在最大样品通过量的条件下优化了清洗、读取和洗涤时间。需要的清洗时间越短，系统就可以更加快速地分析下一个样品。对样品通过量进行了优化，同时样品在转移过程中的污染也会降到最低程度。

当离子信号超负荷时 Signal Guard 技术可以对检测器进行自动保护，因此在对未知样品进行分析时，完全无需担心损坏仪器或是数据丢失。



最后，对未知样品，Simul Scan 可以允许在一次扫描中进行同时检测，而无需事先了解样品信息。这表明只需一次扫描就可以获得样品全部的谱信息。