

Входная ионная оптика квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Часть 4. Асимметричные системы с угловым отклонением ионов

В.Т. Суриков

*ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»
Российская Федерация, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,*

Адрес для переписки: Владимир Трофимович Суриков, E-mail: surikov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 13 января 2025 г., после доработки - 27 февраля 2025 г.

Систематизированы литературные и другие сведения о входной ионной оптике квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Данная часть обзора посвящена накопившимся к настоящему времени асимметричным системам, предназначенным для углового смещения подлежащего анализу потока ионов плазмы, а также особенностям сопутствующих устройств и деталей. Интерес к такой оптике первыми проявили следующие зарубежные приборостроители: Hitachi Ltd, Shimadzu Corp, университет штата Айова (США), Seiko Instruments Inc., Hewlett-Packard, Varian, Bruker, Analytik Jena, PerkinElmer, Thermo Fisher Scientific, Expec Technology (Focused Fotonics Inc). Часть из них (меньшинство) ограничились проектным предложением, патентованием, а иногда экспериментальной апробацией соответствующих идей. Другие довели свои проекты до серийного производства спектрометров с различными дефлекторами, достойных признания среди пользователей. Рассмотрены новизна (приоритет), разнообразие устройств использованных дефлекторов, принцип их действия, достоинства и недостатки. Наибольшее внимание производителей серийных спектрометров досталось ионному зеркалу (Varian, Bruker, Analytik Jena) и поперечному квадруполью (Seiko Instr. Inc, PerkinElmer). Более короткая история досталась появившемуся позднее дефлектору Thermo Fisher и Expec Technol. Рассмотрены также новые индуктор, устройства помехоподавления, использование диаграммы Матье, измерение размерного спектра индивидуальных наночастиц.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, асимметричная ионная оптика, дефлекторы углового отклонения ионов, новые помехоподавляющие устройства, регистрация размера наночастиц.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2025, vol. 29, no. 1, pp. 7 -44

DOI:10.15826/analitika.2025.29.1.001

Input ion optics of the quadrupole mass-spectrometers with inductively coupled plasma. Part 4. Asymmetrical systems with the angular ion deflection

V.T. Surikov

*Institute of Solid State Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
91 Pervomaiskaya Str., Ekaterinburg, 620990, Russian Federation*

Corresponding author: Vladimir Trofimovitch Surikov, E-mail: surikov@ihim.uran.ru

Submitted 13 January 2025, received in revised form 27 February 2025

The literature and other information concerning input ion optics of inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometers are systematized. This part of the review is devoted to the asymmetrical systems intended for the angular deflection of plasma ion beams prior to analysis, and peculiarities of associated devices and parts accumulated to the present time. First foreign instrument manufacturers, which payed attention to this type of optics were Hitachi Ltd, Shimadzu Corp, Iowa State University (USA), Seiko Instruments Inc., Hewlett-Packard, Varian, Bruker, Analytik Jena, PerkinElmer, Thermo Fisher Scientific, Expec Technology (Focused Fotonics Inc). A minor part of them limited themselves to project ideas, patenting and, sometimes,

experimental investigations of the corresponding ideas. The others developed their projects to serial production of spectrometers with different, which deserved recognition among the users. Novelty (priority), variety of used deflectors design, principle of action, advantages and disadvantages are considered. An ion mirror (Varian, Bruker, Analytik Jena) and a cross-section quadrupole (Seiko Instr. Inc, PerkinElmer) attracted the greatest attention of serial spectrometers manufacturers. Subsequently developed deflector from Thermo Fisher and Expec Technol gained a shorter history. A novel inductor, systems for the reduction of interferences, use of Mathieu function, and measurement of size distribution spectra of individual nanoparticles are also considered.

Keywords: mass-spectrometry with inductively coupled plasma; asymmetrical ion optics; deflectors with angular ion deflection; novel systems for reduction of interferences; registration of nanoparticles size.

ВВЕДЕНИЕ

Входная ионная оптика является важнейшей частью квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (ИСП, ICP), так как в значительной степени определяет их эффективность. Поэтому именно она явилась главным объектом непрерывной и разнообразной технической модернизации, начиная с даты появления первых масс-спектрометров данного типа [1] по настоящее время. Сегодня известны четыре вида данной оптики, отличающиеся прежде всего симметрией линзовых систем, их конструкцией, принципом действия и геометрией ионных траекторий, а также использованными материалами и управляющей электроникой. Последовательность перечисления этих видов соответствует хронологии их появления в экспериментальной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, ICP-MS), а также на международном рынке в составе серийных масс-спектрометров разных производителей. Первый из них (осесимметричный) описан в [2-4]. Второй (асимметричный с параллельным смещением ионов) рассмотрен в [4-6]. Третий (асимметричный с локальным дугообразным отклонением ионов) представлен в [4, 5, 7]. Четвертый (асимметричный с угловым отклонением ионов) в одном из своих вариантов кратко рассмотрен в [4, 5]. В настоящем обзоре представлено расширенное и более подробное описание этого вида ионной оптики, включающее разные варианты его технической реализации. Использованные при этом схемы выполнены согласно правилам, указанным в [2, 6].

Предшествующие аналоги угловых дефлекторов, рассматриваемых в данном обзоре, можно обнаружить в арсенале различных средств управления ионными пучками, например: ионное зеркало [8], электростатический энергоанализатор, состоящий из двух параллельных, дугообразно изогнутых направляющих электродов [8, 9], поперечный квадрупольный электростатический дефлектор [10-12], изогнутые квадрупольные предфильтры [13-15]. Большинство из них являются ортогональными, т.е. отклоняющими ионы на прямой угол.

Найденные сведения, относящиеся к концептуальным разработкам и практическому применению разных оптических систем с угловым отклонением ионов, изложены здесь преимущественно в порядке хронологии их появления и совершенствования, начиная с первых разработок конца 80-х годов 20-го века по настоящее время.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Японская оптика с использованием энергоанализаторов

1.1. Разработка Hitachi Ltd.

В 1989 г. японская фирма Hitachi Ltd. предложила и запатентовала в 1991 г. [16] новую входную оптику для квадрупольных масс-спектрометров с наружным плазменным источником ионов (ИСП или микроволновая плазма), отличающуюся применением в своем составе энергоанализатора, предназначенного для отклонения проходящих через него ионов на прямой угол (рис. 1).

Обсуждаемый энергоанализатор состоял из двух дугообразно изогнутых параллельных металлических электродов, питаемых одинаковым постоянным напряжением разной полярности: положительной на внешней и отрицательной на внутренней сторонах. По сути, он был уменьшенным аналогом электростатического сектора, используемого в больших масс-спектрометрах высокого разрешения с двойной фокусировкой [9]. Существенным отличием данного энергоанализатора было наличие отверстия на его внешнем электроде, которое было соосным

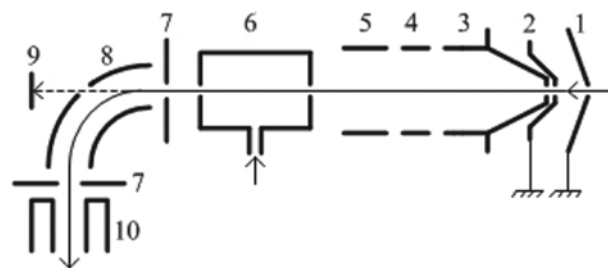


Рис. 1. Схема спектрометра проекта Hitachi с энергоанализатором [16]: 1 – сэмплер; 2 – скиммер (в патенте назван экстрактором); 3 – ускоритель; 4, 5 – фокусирующие линзы; 6 – реакционная помехоподавляющая ячейка; 7 – дифференциальная апертура; 8 – энергоанализатор; 9 – ловушка для нейтральных частиц; 10 – масс-анализатор

Fig. 1. Scheme of a Hitachi project spectrometer with an energy analyser [16]: 1 – sampler; 2 – skimmer (named an extractor in the patent); 3 – accelerator; 4, 5 – focusing lenses; 6 – reaction cell for reduction of interferences; 7 – differential aperture; 8 – energy analyser; 9 – orifice for neutral particles; 10 – mass-analyser

с общей осью предшествующих компонентов 1-7, отображенных на рис. 1.

Ожидаемый положительный эффект энергоанализатора заключался в предварительном освобождении исследуемого потока ионов от сопутствующих мешающих нейтралов и фотонов путем их пространственного разделения, осуществляемого с помощью, во-первых, инерционного отведения мешающих частиц через вышеупомянутое отверстие внешнего электрода в пассивную область инструмента (показано пунктирной линией на рис. 1), во-вторых, плавного дугообразного электростатического отклонения поступающих внутрь энергоанализатора ионов на прямой угол.

1.2. Разработка Shimadzu Corp.

В 1997 г. корпорация Shimadzu запатентовала новый инструмент, объединивший в себе два спектрометра с ИСП: квадрупольный масс-спектральный и дифракционный атомно-эмиссионный [17]. Этот двухцелевой гибрид (рис. 2) существенно отличался от известного американского аналога ROEMS (Thermo Jarrell Ash Corp.) [7, 18] применением в составе ионной оптики энергоанализатора в качестве дефлектора ионов.

По сравнению со спектрометром Hitachi [16] энергоанализатор гибрида Shimadzu, в точности сохранивший прежние, указанные выше функции по очистке ионов и их отклонению на прямой угол

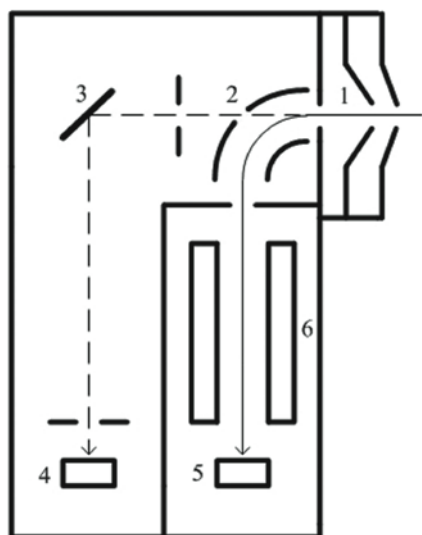


Рис. 2. Схема гибрида масс-спектрометра и атомно-эмиссионного спектрометра с ИСП и энергоанализатором [17]: 1 – плазмоекстрагирующий интерфейс; 2 – энергоанализатор; 3 – дифракционная решетка; 4 – фотонный детектор; 5 – ионный детектор; 6 – квадрупольный масс-анализатор

Fig. 2. Scheme of a hybrid of mass-spectrometer and atomic-emission spectrometer with ICP and energy analyser [17]: 1 – interface for plasma extraction; 2 – energy analyser; 3 – diffraction grating; 4 – photon detector; 5 – ion detector; 6 – quadrupole mass-analyser

для масс-спектрального анализа, выполнял дополнительную функцию – перенос выделенных из ионного потока фотонов в оптику встроенного в прибор атомно-эмиссионного спектрометра для одновременного выполнения оптического анализа. Видимым недостатком на опубликованном в [17] изображении этой гибридной схемы является отсутствие защиты дифракционной решетки 3 (рис. 2) от ее нарастающего загрязнения отложениями нейтральных частиц ИСП, неизбежно снижающего эффективность ее эксплуатации.

Сведений о серийном изготовлении и применении этого инструмента не найдено.

2. Американская оптика с раздвоением ионного потока

По имеющимся сведениям, первое в квадрупольной ИСП-МС технике практическое применение входной оптики с угловым отклонением ионов состоялось в экспериментальном двухканальном спектрометре (twin-quadrupole instrument), разработанном в 1994 г. в университете штата Айова (Эймс, США) [18-24]. Названный инструмент отличался (рис. 3) от обычных одноканальных использованием двух пространственно разделенных, разнонаправленных квадрупольных масс-анализаторов (заимствованных из VG PlasmaQuad [2]), синхронно питаемых ионами из общего источника ИСП посредством особой ионной оптики, главной частью которой служил электростатический делитель ионного потока (divider, ДИП). Это обеспечивало одновременное и одинаковое представительное получение спектральных данных по двум параллельным (в информационном смысле) каналам, получаемых в форме отношения регистрируемых ионных сигналов, что обеспечивало повышение точности измерений. Положительный эффект достигался за счет исключения или ослабления дрейфа интенсивности сравниваемых сигналов, зависящего от разных факторов [19, 20, 25].

Не показанные здесь масс-анализаторы этого инструмента были расположены в одной плоскости под острым (60°) углом между собой и симметрично относительно общей оси плазменного интерфейса и следующих за ним первых соосных линз оптики. Соответственно угол между этой осью и осями масс-анализаторов был тупым (150°). Трехстадийное вакуумирование инструмента обеспечивало разрежение (Па): 160 в промежутке между сэмплером и скиммером интерфейса, $8 \cdot 10^{-2}$ в отсеке соосных входных линз, $8 \cdot 10^{-4}$ в отсеке масс-анализаторов. Это нарастающее разрежение вызывало интенсивное поступление ионов внутрь оптики масс-анализаторов и дальнейшее движение по ней, резко ускоренное сначала в интерфейсе, затем в дифференциальной апертуре 5, корректируемое напряженностью и конфигурацией электростатических полей остальных линз.

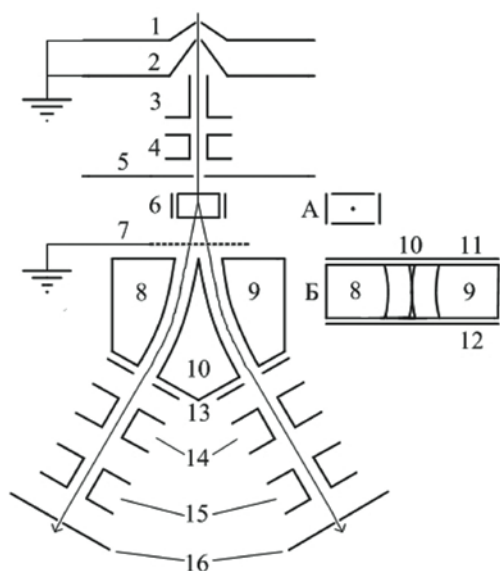


Рис. 3. Схема оптики с делителем ионного потока, вид сверху [18-23]: 1 – сэмплер; 2 – скиммер; 3 – 1-й экстрактор; 4 – 2-й экстрактор; 5 – дифференциальная апертура; 6 – регулятор формы ионного потока, состоящий из четырех пластин; 7 – заземленная сетка; 8 – левый сектор ДИП; 9 – правый сектор ДИП; 10 – центральный клиновидный электрод ДИП; 11 – верхняя пластина ДИП; 12 – нижняя пластина ДИП; 13 – выходные пластины ДИП; 14 – первые фокусирующие линзы; 15 – вторые фокусирующие линзы; 16 – входные апертуры квадрупольных масс-анализаторов. А – фронтальный вид регулятора 6. Б – фронтальный вид ДИП. Примечание: однотипные пары линз 13-16, расположенные между ДИП и двумя масс-анализаторами слева и справа, обозначены одинаковыми номерами

Fig. 3. Scheme of optics with an ion beam divider, top view [18-23]: 1 – sampler; 2 – skimmer; 3 – first extractor; 4 – second extractor; 5 – differential aperture; 6 – regulator of the ion beam form; 7 – grounding mesh; 8 – left sector of DIB; 9 – right sector of DIB; 10 – central cuneiform electrode of DIB; 11 – upper plate of DIB; 12 – lower plate of DIB; 13 – exit plates of DIP; 14 – first focusing lens; 15 – second focusing lens; 16 – entrance apertures of quadrupole mass-spectrometers. A – front view of regulator 6. Б – front view of DIB. Note: the same type lenses 13-16 located between DIB and two mass-analysers (left and right) are marked with the same numbers

Одновременное ионное питание масс-анализаторов происходило посредством расщепления (бифуркации) экстрагированного из плазмы потока частиц на две симметрично расходящиеся струи. Использованный для этого ДИП состоял из двух выпуклых боковых секторов, центрального клина и боковых плоских обкладок. При выборе их формы, размеров, расположения и потенциалов использовали программу SIMION [2.19], а также эксперименты. Смежные поверхности деталей 8, 9

и 10, обращенные внутрь этих каналов, были отполированы и покрыты черным электропроводящим графитовым слоем, препятствующим попаданию на детекторы масс-анализаторов отражаемого в каналах свечения ИСП, способного создавать фоновый шум.

Раздвоение потока ионов на входе в ДИП обеспечивал клин 10, толщина лезвия которого в средней части не превышала 0.1 мм [18]. Это ослабляло его тормозящее действие на поступающий поток ионов и уменьшало их потери. При этом признано полезным расширение приближающегося к делителю потока, происходящее, например, за счет радиального кулоновского расталкивания равнозарядных ионов, так как оно перераспределяло максимум концентрации ионов с оси потока (места их взаимодействия с клином 10) на его периферию [18, 19]. Эффективным для этого оказался регулятор 6, позволяющий растягивать поперечник ионного потока в противоположные стороны, согласно местоположению входных отверстий каналов ДИП. Для защиты измененной таким образом конфигурации потока от возможных искажения и дефокусирования, вызываемых преждевременным действием на них электростатических полей ДИП, перед входом в последний установили заземленную металлическую проволочную сетку 7. Необходимое изменение траекторий ионов, проходящих через ДИП, обеспечивали геометрия и электростатические поля его каналов. Эффективный вывод ионов из этих каналов выполняли электропитаемые фокусирующие пластины 13, снабженные соосными отверстиями и расположенные на выходе из ДИП. Последующие выпрямление траекторий ионов, их фокусирование и доставку в масс-анализаторы обеспечивали линзы 14-16.

Кривизна каналов ДИП, обладающих свойствами секторных энергоанализаторов [16, 17], предоставляла обсуждаемому инструменту дополнительное преимущество – избавление регистрируемых ионов от сопутствующих прямолетящих фонообразующих нейтральных частиц и фотонов с помощью их электрополевого пространственного разделения.

К сожалению, бомбардируемые не только ионами, но и другими частицами сетка 7 и входная часть каналов ДИП (особенно острие клина 10), не имели защиты от накопления на своих поверхностях конденсирующихся вещественных отложений, ухудшающих стабильность измерений.

Настраивая оптику обсуждаемого инструмента, добивались максимального значения выходных сигналов у обоих масс-анализаторов. Примеры оптимальных значений потенциалов электропитаемых деталей (линз) данной оптики, использованных при анализе жидких и твердых проб, вводимых в ИСП разными способами [25], приведены в табл. 1.

Как видно, оптимальные наборы значений электропотенциалов деталей (линз), полученные для разных типов проб и способов их введения в

Таблица 1

Оптимальные электродпотенциалы деталей (линз) ионной оптики (рис. 3), использованные для разных типов проб и способов их введения в ИСП

Table 1

Optimal electropotentials of ion optics parts (lenses) (fig. 3) used for different types samples and methods of introducing samples into ICP

Номер и расположение деталей (линз)		Способ введения в ИСП для разных типов веществ			
		USN, растворы Cu, Co, La, Cs, In, Ag и Sb [18, 19]	USN, растворы белков и углеводов [22]	MDMI, растворы Li, Mg и Pb [20, 23]	LA, сталь и медь [20, 21]
		Электродпотенциалы (В)			
3		-180.0	-70.0	-10.0	-10.0
4		-22.0	-18.0	-220.0	-211.0
5		-174.0	-26.9	-99.0	-206.0
6 (A)	лев.	-2.7	-2.39	0.0	-32.0
	прав.	-2.3	-1.14	+0.3	-26.0
	верх	-0.8	-1.01	+3.5	-13.0
	низ	-0.8	-1.01	+3.5	-13.0
8		-83.0	-72.0	-67.3	-65.0
9		-85.0	-75.4	-72.4	-71.0
10		-70.0	-62.8	-59.4	-57.0
11		+20.0	н/д	+75.7	н/д
12		-77.0	н/д	-48.5	н/д
13	лев.	-92.0	-207.0	-116.0	-105.0
	прав.	-200.0	-82.3	-169.0	-57.0
14	лев.	-192.0	-165.0	-230.0	-228.0
	прав.	-200.0	-168.0	-218.0	-204.0
15	лев.	-21.0	-28.0	-37.0	-70.0
	Прав	-61.0	-25.0	-73.0	-116.0
16	лев.	-5.2	+0.36	-0.9	-10.0
	прав.	-1.8	-16.0	-10.0	-90.0

Обозначения: USN – ультразвуковое распыление жидкостей, MDML – генерирование сухого монодисперсного микроаэрозоля, LA – лазерная абляция твердых проб, н/д – нет данных

Note: USN – ultrasonic spraying of liquids; MDML – generation of dry monodisperse microaerosol; LA – laser ablation of solid samples; n/d – no data

ИСП, использованные для аналитических измерений или экспериментов, существенно отличались, что характерно и для традиционных одноканальных масс-спектрометров.

От других дефлекторов [16.17] ДИП отличался не только особенностями устройства и эксплуатации, но и сложностью изготовления.

Двухканальная входная ионная оптика обсуждаемого инструмента по своему замыслу и устройству была симметричной, но могла работать и как асимметричная, благодаря имеющейся возможности исключения одного из каналов из измерительного процесса, например, с помощью регулятора 6 [18]. Это послужило основанием для включения данной оптики в настоящий обзор, посвященный одноканальным спектрометрам, для ознакомления читателей с отличительным способом углового отклонения ионов.

3. Японская оптика с поперечным квадрульным дефлектором

3.1. Разработки Seiko Instruments Inc.

Первенство (1994 г.) использования укороченного квадрульного дефлектора, расположенного между плазменным интерфейсом и масс-анализатором под прямым углом друг к другу для прямоугольного отклонения ионов в оптике квадрульного спектрометра (рис. 4) принадлежит японской фирме Seiko Instruments Inc. (Seiko II), организовавшей в 1995 г. [26] серийное производство такого прибора, названного SPQ 9000 [27, 28] и защищенного патентом [29] в 1996 г. Вместо обычного осевого для квадрулей пропускания ионов этот дефлектор обеспечивал поперечное пропускание ионов через промежутки между соседними стержнями. Конструкция отличается относительно малым размером, что облегчает его размещение внутри тесного оптического отсека масс-спектрометра.

Экстрактор 2, выполненный в виде отрезка трубки, заостренной на входной стороне, ближе к выходной стороне имел внутренний кольцеобразный

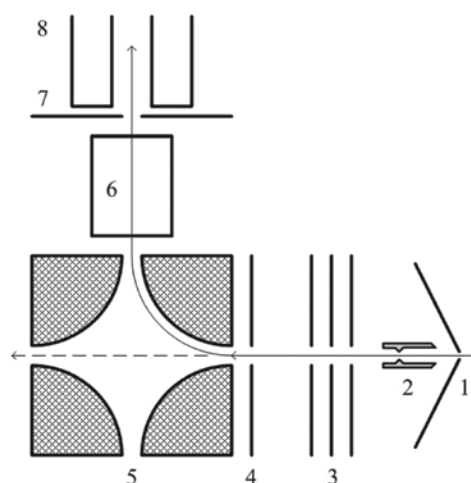


Рис. 4. Схема оптики с поперечным квадрупольным дефлектором [28-33]: 1 – скиммер; 2 – экстрактор [31]; 3 – линза Айнцаля, состоящая из трех металлических шайб; 4 – входная апертура; 5 – квадрупольный дефлектор; 6 – фокусирующее устройство; 7 – выходная апертура; 8 – квадрупольный масс-анализатор

Fig. 4. Scheme of optics with a cross quadrupole deflector [28-33]: 1 – skimmer; 2 – extractor [31]; 3 – Einzel lens consisting of three metal washers; 4 – entrance aperture; 5 – quadrupole deflector; 6 – focusing mechanism; 7 – exit aperture; 8 – quadrupole mass-analyser

заостренный выступ, выполняющий роль диафрагмы, уменьшающей диаметр и рассеяние потока частиц, выходящего из экстрактора. Это позволяло минимизировать контактирование этих частиц с проходной частью линзы Айнцаля и, следовательно, ее поверхностное «загрязнение» вещественными конденсатами, изменяющими электропотенциалы линзовых шайб.

Квадрупольный дефлектор 5 состоял из четырех одинаковых металлических стержней, соизмеримых по длине диаметру шайб линзы Айнцаля 3 и имеющих в поперечнике форму секторов. Подключенный к источнику электропитания дефлектор обеспечивал пространственное разделение поступающих в него частиц ИСП: инертные к его электрополю фотоны и нейтральные частицы сохраняли исходное прямолинейное движение и покидали дефлектор через противоположный относительно входного межстержневой промежуток (пунктирная линия), выпадая из измерительного процесса, а ионы под действием электрополя отклонялись на прямой угол. Фокусирование последних на вход масс-анализатора 8 обеспечивал регулятор 6, состоящий из симметрично окружающих ионный поток группы отдельных одинаковых металлических управляющих электродов. Авторы [29] допускали применение от одной до четырех пар таких электродов разной конфигурации. В первом случае это могли быть две половинки отрезка трубы, а во втором – набор 8 пластин (рис. 5).



Рис. 5. Варианты фокусирующего устройства [29] для оптики (фронтальный вид): 1 – два управляющих электрода; 2 – восемь управляющих электродов

Fig. 5. Variants of focusing arrangement [29] for optics (front view); 1 – two governing electrodes; 2 – eight governing electrodes

Последующее развитие квадрупольной оптики Seiko II, обсуждаемое в патентах [29-32], имело, по-видимому, поисковый характер. Это касалось, в частности, организации питания линз оптики [30], использования экстрактора между скиммером и линзой Айнцаля [31], выбора места для размещения вакуумной задвижки в промежутке между интерфейсом и дефлектором [31, 32]. В частности, расположение задвижки между скиммером и линзой Айнцаля, обеспечивало доступ к экстрактору (для его очистки) без отключения вакуумирования остальной части оптики и масс-анализатора с детектором.

Серийный SPQ 9000 с индексами А и Н нашел длительное и разнообразное применение преимущественно в Японии.

3.2. Разработки Hitachi Ltd.

Развивая вышерассмотренные японские разработки, фирма Hitachi Ltd. в 1999-2000 г.г. запатентовала спектрометры с ионной ловушкой (в качестве масс-анализатора), использующие для прямоугольного отклонения поступающих в оптику ионов поперечный квадрупольный дефлектор [34] или секторный энергоанализатор [35].

4. Оптика Hewlett-Packard с мультипольным дефлектором

В 1999 г. компания Hewlett-Packard Comp. запатентовала [36] возможность использования в качестве оптики спектрометра мультипольного ионпровода, состоящего из двух последовательных частей с разной ориентацией (рис. 6). Входной ионпровод 1 состоял из прямолинейного мультиполя, расположенного соосно с плазменным интерфейсом. Изменение ориентации выходного мультиполя 3 понадобилось для углового отклонения ионов перед введением в масс-анализатор с целью их освобождения от мешающих частиц и фотонов. Как видно, достигаемый здесь угол отклонения ионов от исходного направления был тупым. Сведений о практической реализации этой разработки не обнаружено.

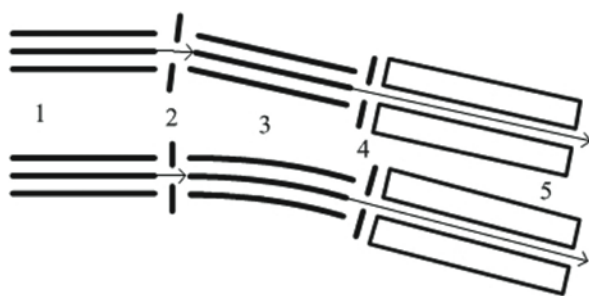


Рис. 6. Варианты спектрометров с последовательным мультипольным дефлектором [36]: 1 – входной мультипольный ионопровод; 2 – первая апертура; 3 – сверху – дефлектор с прямолинейной выходной частью; внизу – дефлектор с изогнутой выходной частью; 4 – вторая апертура; 5 – масс-анализатор

Fig. 6. Variants of spectrometers with a sequential multipole deflector [36]: 1 – input multipole ion conductor; 2 – first aperture; 3 – top – deflector with straight exit part; bottom – deflector with curved exit part; 4 – second aperture; 5 – mass-analyser

5. Разработки Varian

5.1. Оптика с ионным зеркалом

Пионером (1998-1999 г) практического использования электростатического ионного зеркала в качестве дефлектора для прямоугольного отклонения исследуемых ионов в квадрупольный масс-анализатор серийных спектрометров (рис. 7) оказалась австралийская фирма Varian, защитившая при этом новизну своих разработок множеством патентов, наполненных разнообразными идеями [37-53]. Интересно отметить, что их автором явился бывший советский физик Ю.В. Калиниченко. Внешний вид, характеристика разных моделей соответствующих серийных приборов (Varian ICP-MS, Varian 810-MS и 820-MS) и области их применения имеются в рекламных проспектах, инструкциях, а также в публикациях [4, 5, 54-81]. Трехстадийное вакуумирование первых моделей этих приборов обеспечивало следующее разрежение (Па): в интерфейсе $(2.6-5.3) \cdot 10^{-2}$; в оптике $(1.3-3.9) \cdot 10^{-2}$; в масс-анализаторе меньше $1.3 \cdot 10^{-3}$ [44].

В качестве главного зеркалообразующего устройства здесь было использовано металлическое шайбовидное кольцо 6а/6б (составленное из четырех отдельных сегментов-электродов, закрепленных на изолирующей кольцеобразной подложке), наклонно расположенное вблизи линз 5, 9 и 10 ионной оптики. Формирование параболической [56] конфигурации электростатического поля зеркала, необходимой для ортогонального отклонения подлежащих анализу ионов (поступающих из ИСП) и их последующего трехкоординатного фокусирования осуществляли соответствующим подключением разнополярных потенциалов: положительных к сегментам кольца зеркала и отрицательных к линзам 5, 9 и 10. Управление движением и траекторией анализиру-

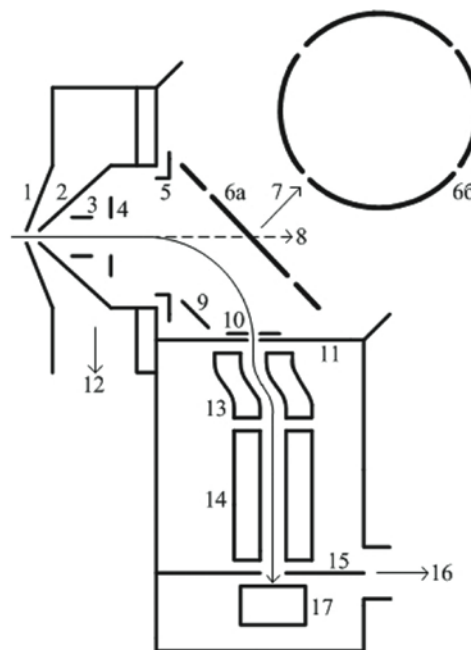


Рис. 7. Схема оптики с ионным зеркалом [37-44] (в скобках потенциалы линз, В): 1 – сэмплер; 2 – скиммер; 3 – экстрактор цилиндрической формы (от -300 до -400); 4 – вспомогательная линза (от -300 до -400); 5 – выходная линза (от -100 до -1000); 6а – кольцо ионного зеркала (вид сбоку); 6б – фронтальный вид кольца ионного зеркала (на каждом сегменте кольца от 0 до +400); 7 – порт и направление вакуумирования ионной оптики; 8 – направление выхода нейтральных частиц и фотонов; 9 – вспомогательная отклоняющая линза (от -140 до -1400); 10 – входная апертура (от 0 до -50); 11 – дифференциальная апертура; 12 – порт и направление вакуумирования интерфейса; 13 – искривленный (с параллельным смещением входного и выходного участков оси – off-axis) квадрупольный предфильтр; 14 – квадрупольный масс-анализатор; 15 – конечная апертура; 16 – порт и направление вакуумирования масс-анализатора; 17 – детектор
Примечание: расположение масс-анализатора внутри рассмотренного спектрометра было горизонтальным

Fig. 7. Scheme of optics with an ion mirror [37-44] (lens potentials, V, are given in parenthesis): 1 – sampler; 2 – skimmer; 3 – cylinder shaped extractor (from -300 to -400); 4 – auxiliary lens (from -300 to -400); 5 – exit lens (from -100 to -1000); 6a – ring of the ion mirror (side view); 6b – frontal view of the ring of the ion mirror (from 0 to +400 on each ring segment); 7 – port and direction of vacuuming of ion optics; 8 – direction of exit of neutral particles and photons; 9 – auxiliary deflecting lens (from -140 to -1400); 10 – exit aperture (from 0 to -50); 11 – differential aperture; 12 – port and direction of vacuuming of interface; 13 – curved (with parallel displacement of entering and exiting parts of axis – off-axis) quadrupole prefilter; 14 – quadrupole mass-analyser; 15 – terminal aperture; 16 – port and direction of vacuuming of mass-analyser; 17 – detector
Note: position of mass-analyser inside this spectrometer was horizontal

емых ионов в зоне действия зеркала с конечной целью их точного попадания в отверстие линзы 10 выполняли варьированием разности потенциалов на противоположных сегментах кольца. При этом боковые сегменты служили для поперечного наведения экстрагированного из ИСП ионного потока в центр кольца, а остальные – оптимизировали расположение траектории отклоняемого потока между зеркалом и линзой 9. Варьирование потенциалов линз 5, 9 и 10 обеспечивало дополнительную возможность регулирования траектории ионов.

Правильно настроенное зеркало должно было отклонять в масс-анализатор (с эффективностью переноса $\geq 80\%$ [55, 56]) ионы только тех аналитов, кинетическая энергия которых не превышала 10 эВ [37-40] независимо от ее распределения. Это важное условие, необходимое для эффективной работы квадрупольного масс-фильтра. При этом исходная прямолинейная траектория сопутствующих нейтральных частиц и фотонов ИСП сохранялась неизменной, обеспечивающей им свободный проход через центр зеркала внутрь вакуумируемого порта 7 ионной оптики. Избавление подлежащих анализу ионов от крупных, полиатомных и других ионов с энергией больше 10 эВ должно было происходить, по-видимому, за счет непрямого угла их отклонения зеркалом, исключающего их проникновение во входную апертуру масс-анализатора. Перечисленные события: удаление мешающих частиц из потока анализируемых ионов, ортогональное отклонение последних и их фокусирование на ось масс-анализатора происходили одновременно с использованием минимальных количества деталей и внутреннего пространства ионной оптики. При этом был достигнут кратчайший путь для пролета частиц плазмы между скиммером и масс-анализатором (6 см вместо 17 см и более у конкурирующих серийных спектрометров с другой ионной оптикой [37-40]), что уменьшало вероятность транспортных потерь ионов.

Испытания экспериментального экземпляра обсуждаемого масс-спектрометра, собранного без квадрупольного изогнутого предфильтра перед входом в масс-анализатор, подтвердили его работоспособность, а также ожидаемое увеличение интенсивности ионных сигналов (имп/с), но только у тяжелых элементов, достигаемое, например, $1.56 \cdot 10^6$ у индия и $2.01 \cdot 10^6$ у тория с их концентрацией в растворах 1 мкг/л [40].

К сожалению, интенсивность ионных сигналов легких элементов той же концентрации оказалась на два порядка меньше (например, $1 \cdot 10^4$ имп/с у бериллия [44]), а сопутствующий им фон был выше допустимого и увеличивался с ростом напряжений на фокусирующих линзах. Поэтому пределы обнаружения легких элементов были неудовлетворительные, что указывало на недостаточную для них эффективность работы ионного зеркала.

Появление высокого фона было объяснено попаданием на детектор нестабильных ионов [8] и

фотонов, возникающих в результате бомбардировки стержней главного квадрупольного нейтральными атомами, проникающими в масс-анализатор после их образования вследствие столкновений некоторого количества отраженных зеркалом быстрых ионов легких элементов с атомами остаточного газа (сохраняющегося внутри ионной оптики) и соответствующего резонансного зарядового обмена [44].

К числу причин падения интенсивности ионов легких элементов предположительно можно отнести их радиальные потери, вызванные, во-первых, кулоновским притяжением этих ионов к внутрискиммерным линзам 3-5 (рис. 7) вследствие высоких отрицательных потенциалов последних (от -100 до -1000 В); во-вторых, кулоновским отталкиванием легких ионов в процессе их прохождения через положительный пространственный заряд, возникающий на входе в масс-анализатор вследствие предварительного внутрискиммерного избавления экстрагированного потока плазмы от электронов, а также некоторого торможения потока из-за отталкивающего действия положительных потенциалов (до +400 В) сегментов зеркала, резкого изменения траектории ионов около зеркала и узости прохода через входную апертуру 11 масс-анализатора.

Другой и возможно главной причиной появления вышеуказанных проблем явилось вредоносное действие на подлежащие анализу ионы входного краевого электрополя (fringe field) стержней квадрупольного масс-анализатора, обычно ослабленного относительно рабочего поля последнего и вызванного отсутствием в испытуемом приборе входного квадрупольного предфильтра. Обычно это приводит к нежелательным изменениям свойств ионов, в частности, утрате их принадлежности к необходимой при этом первой области стабильности (оцениваемой по известным уравнениям и диаграмме Матье [18, 82-85]), торможению, недопустимым колебательным характеристикам и координатам ионов, ухудшению их фокусирования и потерям на входе в анализатор и внутри него со всеми вытекающими из перечисленного недостатками подобных спектрометров [8, 84].

Проблему решили размещением между апертурой 11 и квадруполем масс-анализатора 14 отдельного короткого квадрупольного ионпровода-предфильтра 13, изогнутого с параллельным (off-axis) смещением концевых участков, соосных на входе и выходе с апертурой 11 и главным квадруполем 14, соответственно (рис. 7). Роль этого ионпровода, питаемого только высокочастотным напряжением, заключалась в следующем. Во-первых, он ослаблял вредное влияние краевого поля [8, 9, 43], возникающего на входной стороне работающего квадрупольного 14, существенно увеличивая тем самым его пропускаемость, что особенно важно для легких ионов. Во-вторых, с помощью off-axis технологии [4-6] он дополнительно защищал ионный канал квадрупольного 14 от проникновения в него нейтральных частиц и фотонов (в случае их возникновения

Таблица 2

Сравнение значений интенсивности сигналов разных ионов, получаемых с помощью прибора фирмы Varian (рис. 7) с использованием предфильтра 13 и без него [44]

Table 2

Comparison of intensity of signals of different ions, obtained on a Varian spectrometer (fig. 7) with and without a prefilter 13 [44]

Изотоп	Интенсивность, имп/с	
	Без предфильтра	С предфильтром
$^9\text{Be}^+$	$5 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4 - 1,1 \cdot 10^5$
$^{24}\text{Mg}^+$	$2 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$
$^{59}\text{Co}^+$	$1 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^5$
$^{115}\text{In}^+$	$2 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6 - 1,3 \cdot 10^6$
$^{232}\text{Th}^+$	$6 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$

в ионном потоке после его отражения от ионного зеркала). Сравнительный пример получаемых при этом интенсивностей сигналов (чувствительностей) разных изотопов при их концентрации в растворах 1 мкг/л приведен в табл. 2 [44]. Из этих данных видно, что изогнутый предфильтр действительно обеспечивал существенное увеличение интенсивностей ионов легких и средних масс.

Одновременно автором прибора была рассмотрена теоретическая возможность размещения перед масс-анализатором квадрупольных ионопроводов-предфильтров других конфигураций [44] (рис. 8).

Дальнейшие усилия по модернизации обсуждаемого прибора были направлены на разработку новых избирательных способов рекомбинационного и диссоциативного подавления спектральных помех, создаваемых двухзарядными и полиатомными ионами ИСП [86, 87], с помощью электронного [45–48], уплотняющего (restrict) [49, 50] или газового (реакционного/столкновительного [51–53]) локального воздействия на поступающий в масс-спектрометр поток частиц в одном или нескольких участках его траектории. Для этого проектировали соответствующие поративные устройства, соосно окружающие ионный

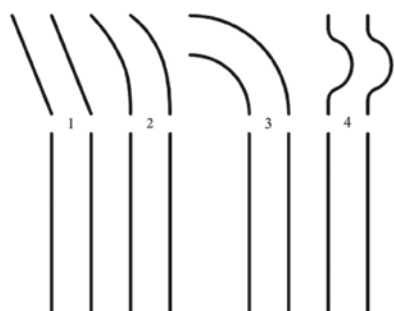


Рис. 8. Другие варианты конфигурации квадрупольного предфильтра масс-анализаторов фирмы Varian [44]: 1 – прямолинейный наклонный; 2 – изогнутый; 3 – изогнутый ортогональный; 4 – локально изогнутый

Fig. 8. Other variants of configuration of quadrupole prefilter of Varian mass-analysers [44]: 1 – straightforward inclined; 2 – curved; 3 – orthogonal curved; 4 – locally curved

поток, пригодные для размещения и использования в разных местах масс-спектрометра.

Электронное подавление помех требовало наличия внутри таких достаточно вакуумируемых (предпочтительно $<1,3 \cdot 10^{-1}$ Па) устройств осевой, распределенной на расстоянии 1–4 см популяции свободных электронов с энергией до 5 эВ и плотностью $10^{11} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Для реализации этих условий были предложены два способа. Первый опирался на использование двух электропитаемых катушек (первую из которых располагали внутри плазмовакuumного интерфейса, а вторую после него), или одной из них, создающих магнитное поле, достаточное для вытягивания на свою ось электронов из экстрагированного плазменного потока. Второй был сложнее и заключался в использовании одной или нескольких электронных реакционных ячеек (ERC), снабженных собственным источником электронов с возможностью регулирования их энергии и плотности. Конструкция ERC (рис. 9) отличалась от других

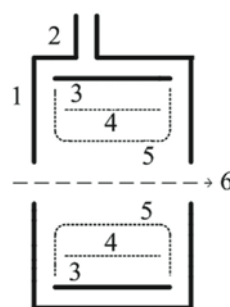


Рис. 9. Схема усовершенствованной ячейки ERC [45–48]: 1 – корпус; 2 – патрубок для ввода помехоподавляющего газа; 3 – цилиндрический катод (диаметр ~ 14 мм, толщина стенки $\sim 0,1$ мм); 4 – первая цилиндрическая сетка (диаметр ~ 12 мм); 5 – вторая цилиндрическая сетка (диаметр ~ 10 мм); 6 – ионный поток

Fig. 9. Scheme of an improved ERC cell [45–48]: 1 – body; 2 – tube for introduction of interference-suppressing gas; 3 – cylindrical cathode (ca. 14 mm diameter, ca. 0.1 mm wall thickness); 4 – first cylindrical grid (ca. 12 mm diameter); 5 – second cylindrical grid (ca. 10 mm diameter); 6 – ion beam

устройств подобного назначения [7, 88-92] цилиндрической формой внешнего источника электронов (катода) и наличием двух сеток, расположенных коаксиально оси ячейки, что обеспечивало равномерное регулируемое электронное облучение всех сторон ионного потока, пропускаемого через ячейку.

Ячейка имела цилиндрический вольфрамовый катод 3, разогреваемый током 3 А с напряжением 0.5-1.0 В до температуры 2500-3000 К, обеспечивающей необходимую эмиссию электронов. Потенциал катода относительно земли составлял -10 В. Первая цилиндрическая сетка 4, питаемая регулируемым положительным потенциалом 90-200 В, направляла испускаемые катодом электроны внутрь ячейки и позволяла контролировать их плотность, в частности, с помощью эффекта Шоттки. Вторая цилиндрическая сетка 5 служила для управления энергией электронов в ячейке, определяемой по разности потенциалов между этой сеткой и катодом. Например, для получения энергии электронов 5 эВ потенциал второй сетки должен быть равным -5 В.

Первый вариант ERC вместо корпуса 1 имел только поперечные стенки, снабженные проходным отверстием на оси и питаемые отрицательным потенциалом, удерживающим электроны внутри ячейки. Согласно расчетам [45-48], ежесекундно в центр ячейки (с потенциалом первой сетки 90 В) поступало 10^{19} электронов, каждый из которых задерживался там на 1 мс. При этом плотность электронов в ячейке составляла $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. При необходимости время жизни электронов в ячейке можно было увеличить, поместив ее в коаксиальное магнитное поле. Недостатком этого варианта ERC была возможность рекомбинационного образования метастабильных атомов, увеличивающих масс-спектральный фон.

Второй усовершенствованный вариант ERC отличался применением водородного обдува содержимого центральной части ячейки, для этого закрытой корпусом 1, снабженным патрубком 2 для ввода газа и осевыми отверстиями для прохода плазмы. Этот обдув предоставлял дополнительные возможности повышения эффективности работы ячейки. Выбор водорода был связан с его низкой массой и высокой реакционной способностью. Водород, поступающий в ячейку, в промежутке между ее сетками подвергался ударной ионизации, создаваемой электронами, летящими от катода к центру ячейки. Полученные таким образом ионы водорода H^+ ослабляли мешающее влияние пространственного электронного заряда в центре ячейки, возникающее там при чрезмерно высокой плотности электронов. Рассеяние водорода на оси ячейки благодаря его самой легкой массе значительно уменьшало возможность рассеяния и потерь ионов аналитов. Водород обеспечивал дополнительную возможность уменьшения числа проходящих через ячейку многочисленных мешающих ионов аргона благодаря легкости образования двухатомных ионов ArH^+ , устранимых из числа

мешающих электронной нейтрализацией. Более подробно с соответствующими обсуждаемой теме процессами рекомбинации, диссоциации, ассоциации и проч. с участием атомов, ионов и электронов можно ознакомиться, например, в [93]. Среди них следует обратить внимание на излучательную рекомбинацию, сопровождающуюся образованием фотонов, способных увеличивать спектральный фон.

Проект спектрометра, использующего ортогональное отклонение ионов с помощью ионного зеркала, дополненный тремя ячейками ERC, первая из которых была расположена между сэмплером и скиммером, вторая – за скиммером, а третья – на входе в масс-анализатор, был рассмотрен в [48], но до практического применения, по-видимому, не доведен. Возможно, это было следствием нежелательного конструктивного и эксплуатационного усложнения интерфейса и оптики, вызванного увеличением заселенности их пространства новыми и разными по размерам и форме устройствами (катушками или ячейками ERC), располагаемыми в неодинаковых местах с разным вакуумом. К тому же не вполне ясно, как и насколько изменились бы при этом условия экстракции плазмы интерфейсом. С другой стороны, рекомендованное увеличение вышерассмотренных устройств (вместо одного) указывало на недостаточную эффективность каждого из них.

Уплотнительный (restrict) способ [49, 50] подавления спектральных наложений, имеющий 4 варианта исполнения (I-IV на рис. 10), основан на существенном ограничении традиционного расширения проходящей через скиммер экстрагированной плазмы и соответственном уменьшении диаметра ее потока, увеличивающим плотность транспортируемых им частиц. Для этого уменьшали диаметр осевого плазмодопускающего канала путем раздельного соосного размещения внутри скиммера и на выходе из него трех внутренних экстракторов различной формы и размеров. При этом один (варианты I, II, IV) или все три экстрактора (вариант III), выполненные в виде диска с осевым отверстием (диаметром 1-7 мм), внешней стороной соосно прикрепляли к внутренней поверхности и выходному торцу скиммера, электроизолируя в местах соединения диэлектрическими прокладками. Эти диски, играющие роль внутрискиммерных перегородок, и прилегающие к ним участки внутренней поверхности скиммера в совокупности образовывали кольцеобразные полости-ловушки (от одной до трех), способные во время вакуумирования ионной оптики удерживать в себе некоторое количество остаточного газа, пригодного для обсуждаемого помехоподавления.

Согласно [49, 50], намеренное ослабление вакуума в локальном внутрискиммерном пространстве, возникающее вследствие газодинамического сопротивления дисковых перегородок, уменьшало разрежение (другими словами, повышало давление) в кольцевых полостях скиммера до 1.3-133.0 Па вместо обычных 0.013-0.13. Из-за радиального давления

накапливающегося в полостях остаточного газа на уплотненный осевой поток экстрагированных частиц плазмы последний более действенно взаимодействовал с окружающим газом, что увеличивало

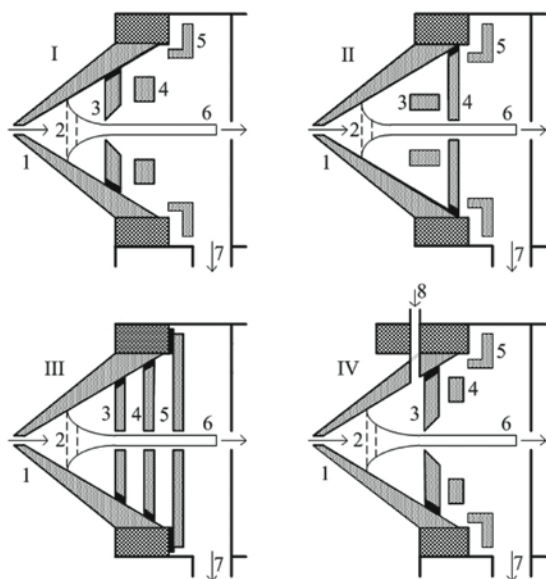


Рис. 10. Схема разных вариантов сочетания скиммера с экстракторами [49, 50]: 1 – скиммер; 2 – область наибольшего расширения плазмы в скиммере; 3 – 1-й экстрактор; 4 – 2-й экстрактор; 5 – 3-й экстрактор; 6 – ионный поток; 7 – порт и направление вакуумирования ионной оптики; 8 – канал введения реакционно/столкновительного газа. Электроизоляционные прокладки в местах присоединения экстракторов к скиммеру выделены черным цветом. Варианты использования дискообразных экстракторов для образования кольцевых ловушек остаточного газа (количество и расположение): I – один, расположен внутри скиммера сразу после границы плазмы; II – один, расположен на выходе из скиммера; III – три, расположены равномерно между расширенным входным участком плазмы 2 и основанием скиммера; IV – один, расположен внутри второй половины скиммера после канала 8 ввода реакционно/столкновительного газа

Fig. 10. Scheme of different variants of combining skimmer with extractors [49, 50]: 1 – skimmer; 2 – zone of the greatest expansion of plasma in skimmer; 3 – first extractor; 4 – second extractor; 5 – third extractor; 6 – ion beam; 7 – port and direction of vacuuming of ion optics; 8 – channel for introduction of reaction/collision gas. Electrical insulation gaskets between extractors and skimmers connection are highlighted in black. Variants of using disc-shaped extractors for creation of ring trap for residual gas (amount and position): I – one, located inside skimmer immediately after the border of plasma; II – one, located at the exit of skimmer; III – three, located evenly between extended zone of plasma 2 and base of skimmer; IV – one, located inside the second half of skimmer after channel 8 for introduction of reaction/collision gas

эффективность ожидаемого помехоподавления. Дополнительные возможности управления этим процессом предоставляло введение внутрь внутрискиммерной кольцевой полости постороннего газа (например, водорода) из внешнего источника (вариант IV на рис. 10).

Выборочная экспериментальная проверка, выполненная для вариантов I и IV, подтвердила их помехоподавляющую способность, более заметную для аргидных ионов [50]. Однако конструктивные особенности устройств, показанных на рис. 10, позволяют предполагать эксплуатационные неудобства их применения (например, при неизбежных разборке и сборке в случае очистки деталей от конденсационных загрязнений).

Поэтому главное внимание было сосредоточено на третьем способе [51–57], в котором для подавления спектральных наложений использовали одновременное газовое воздействие на поток экстрагируемой плазмы, начинаемое сразу в момент поступления газа в осевые отверстия конусов сэмплера и скиммера (или одного из них) плазмо-вакуумного интерфейса. Этот способ был реализован с помощью доставки реакционно/столкновительных газов внутрь этих отверстий через набор каналов, симметрично и равномерно расположенных в стенках конусов интерфейса и направленных от их основания к вершине (рис. 11). Такой интерфейс получил название **CRI** (collision/reaction interface).

Видимые и ожидаемые достоинства данного способа заключаются в следующем: 1 – кардиналь-

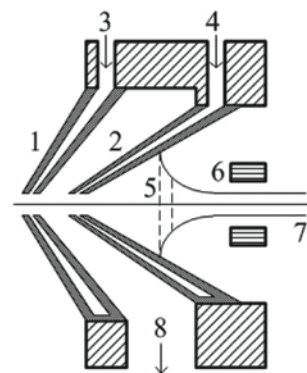


Рис. 11. Схема интерфейса CRI с газопроводящими стенками конусов [51–53]: 1 – сэмплер; 2 – скиммер; 3 – канал введения газа в сэмплер; 4 – канал введения газа в скиммер; 5 – область наибольшего расширения плазмы в скиммере; 6 – экстрактор; 7 – ионный поток; 8 – порт и направление вакуумирования интерфейса

Fig. 11. Scheme of CRI interface with gas-conducting walls of cones [51–53]: 1 – sampler; 2 – skimmer; 3 – channel for introduction of gas into sampler; 4 – channel for introduction of gas into skimmer; 5 – zone of the greatest expansion of plasma in skimmer; 6 – extractor; 7 – ion beam; 8 – port and direction of vacuuming of interface

Таблица 3

Пределы обнаружения и концентрационный эквивалент фона аналитов, подверженных наложениям фоновых полиатомных (а также одноатомного $^{40}\text{Ar}^+$) ионов [51–53], достигнутые с помощью CRI с продувкой конусов водородом

Table 3

Detection limits and concentration equivalent of background of analytes, influenced by overlays of polyatomic (as well as monoatomic $^{40}\text{Ar}^+$) background ions [51–53], obtained using CRI and hydrogen purging of cones

Мешающий ион	Изотоп аналита	Предел обнаружения, нг/л	Концентрационный эквивалент фона, нг/л
$^{40}\text{Ar}^+$	$^{40}\text{Ca}^+$	3.2	40.4
$^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$	$^{51}\text{V}^+$	4.8	7.1
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{Cl}^+$	$^{52}\text{Cr}^+$	4.0	14.4
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	$^{56}\text{Fe}^+$	0.9	14.1
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	$^{57}\text{Fe}^+$	23.0	141.0
$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	$^{75}\text{As}^+$	30.0	38.0
$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	$^{78}\text{Se}^+$	38.0	34.5
$^{40}\text{Ar}_2^+$	$^{80}\text{Se}^+$	55.0	124.3

но упрощена конструкция и уменьшены размеры газопродуваемого устройства помехоподавления; 2 – достигнутое благодаря этому отсутствие в ионной оптике традиционных мультипольных помехоподавляющих ячеек обеспечило там существенную экономию места и отсутствие создаваемого внутри камер ячеек одновременного внешнего давления помехоподавляющих газов на весь пропускаемый ионный поток; 3 – обеспечено подведение помехоподавляющих газов к наиболее восприимчивым к столкновительно/реакционным процессам зонам работающего интерфейса, локализованным внутри отверстий конусов интерфейса и на выходе из них; 4 – отсутствуют мешающие детали внутри интерфейса (предлагаемые ранее в патентах [45–50, 88–92, 94] для введения помехоподавляющих газов или электронов в промежуток между его конусами), что исключило опасность нарушения там традиционных газодинамических условий; 5 – обеспечено дополнительное охлаждение конусов газами, проходящими внутри их стенок.

Однако некоторое опасение вызывает предполагаемая возможность отложений конденсирующихся веществ плазмы на выходе из газопроводящих каналов внутри и снаружи осевых отверстий конусов интерфейса вследствие их узости и увеличенного газового охлаждения, способных негативно влиять на стабильность и динамику происходящих там процессов.

В патентах [51–53] рассмотрено множество вариантов устройства интерфейса для данного способа, использующих один или оба конуса с внутрисконусными газовыми каналами, круглую или щелевую форму этих каналов, разные размеры и форму их выходных участков, а также один или два газопроводящих слоя в стенках конусов. Кроме того, (для увеличения эффективности интерфейса) было предложено увеличение количества помехоподавляющих зон до трех путем установления на выходе из скиммера дисковой электропитаемой стенки [53] с осевым отверстием, продуваемым столкновительно/реакционным газом (как и случае

конусов) через свои внутрисконусные радиально направленные каналы.

Экспериментальное апробирование эффективности способа выполняли, в частности, с использованием интерфейса, показанного на рис. 11 и водородной продувки конусов. Полученные результаты, показанные в табл. 3, подтвердили наличие ожидаемого положительного эффекта, выраженного здесь в виде низких значений пределов обнаружения и концентрационного эквивалента фона для ряда проблемных ионов изотопов аналитов, которые существенно меньше достигаемых, например, с помощью известного спектрометра VGPQExCell с пассивным (rf-only) электропитанием помехоподавляющей гексапольной ячейки, также продуваемой водородом [95].

После тщательного анализа всех перечисленных выше запатентованных предложений и их соответствующего отбора в 2003 г. была выпущена первая серийная модель спектрометра с зеркальным электростатическим отклонением поступающей в него плазмы на прямой угол и пока еще традиционным типом конусов интерфейса, названная Varian ICP-MS. В 2005 г. эта фирма выпустила на рынок еще две модели с такой же оптикой: 810-MS и 820-MS.

Последняя из них отличалась использованием интерфейса CRI, пользовательская характеристика которого и ряд его применений описаны в работах [67–81].

В работе [68] на примере определения мышьяка и селена с помощью ионов $^{75}\text{As}^+$, $^{77}\text{Se}^+$ и $^{78}\text{Se}^+$ в хлоросодержащих растворах тканей устриц и мидий установлено, что при продувании через стенки конусов интерфейса водорода (60 мл/мин), обеспечивающего реакционные процессы, CRI-скиммер устранял соответствующие наложения $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ и $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ значительно продуктивнее, чем CRI-сэмплер. Эффект от продувания гелия через оба конуса, обеспечивающего только столкновительные процессы, в этом случае был незначительным.

В работе [79] показано, что корректное определение селена в бычьей сперме, растворенной с использованием муравьиной кислоты (10 объемн. %), возможно без водородной продувки CRI-скиммера, благодаря повышению эффективности ионизации атомов селена, достигаемой за счет зарядового обмена при их взаимодействия с ионами углерода, возникающими в ИСП при термическом распаде HCOOH .

ИСП-МС-хроматографическое определение содержания разноокисленных (III и V) форм мышьяка в пробах риса, отобранных в арабских и других странах, выполняли с использованием продуваемого водородом (80 мл/мин) CRI-скиммера, устраняющего наложение $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ на $^{75}\text{As}^+$ [73].

Наиболее эффективное освобождение иона $^{52}\text{Cr}^+$ от наложения $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ при определении хрома в углеродсодержащих промышленных сточных водах и озерных осадках обеспечивал CRI-скиммер, продуваемый водородом (60 мл/мин). Использование при этом CRI-сэмплера в сочетании с гелием или водородом было неэффективным [77]. Помехоподавляющее продувание CRI-скиммера водородом (70 л/мин) помогло также ИСП-МС-хроматографическому определению разноокисленных (III и VI) ионов хрома в речной и водопроводной водах [67].

Результаты сравнительного исследования индивидуальной помехоподавляющей эффективности конусов CRI-интерфейса, выполненного для увеличенной группы одновременно определяемых элементов (Li, V, Cr, Zn, Cu, Mn, Co, Cd, Sb, Ba, и Pb), находящихся в воде или разбавленных кислотах (HCl , HNO_3 или H_2SO_4), показали преимущество CRI-скиммера с водородной продувкой. Для части этих элементов и их ионов $^7\text{Li}^+$, $^{51}\text{V}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{59}\text{Co}^+$, $^{68}\text{Zn}^+$ и $^{121}\text{Sb}^+$ пригодной оказалась гелиевая продувка CRI-скиммера. Во всех случаях для повышения правильности анализа рекомендовано применение скандия в качестве внутреннего стандарта [71].

При анализе 20-кратно разбавленного топливного этанола избышек углерода, поступающего в ИСП, устраняли (во избежание появления сажи на конусах интерфейса) кислородом, добавляемым в аргоновую плазму через вспомогательную щель плазменной горелки. Одновременно ослабляли наложения ионов $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ и $^{12}\text{C}_2^+$ на $^{52}\text{Cr}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$, $^{28}\text{Si}^+$ и $^{24}\text{Mg}^+$, соответственно, с помощью CRI-скиммера, продуваемого водородом [76].

Для определения серы в биодизельной микроэмульсии технология CRI применения не нашла, но полезным оказалось применение ионов $^{36}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{ArH}^+$ и $^{38}\text{Ar}^+$ в качестве внутреннего стандарта [75].

При определении фосфора в питьевой воде и азотнокислых растворах диетических продуктов достаточно эффективное освобождение иона $^{31}\text{P}^+$ от наложений обеспечивал CRI-скиммер, продуваемый гелием с расходом 100 мл/мин. Однако применение в качестве аналита иона $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ в режиме «холодной» ИСП обеспечивало 55-кратное уменьшение преде-

ла обнаружения фосфора до 2 мкг/л без газового продувания стенок конусов CRI [74].

Гелиевое продувание CRI-скиммера (70 мл/мин) оказалось эффективным для устранения наложения $^{238}\text{U}^+$ на $^{239}\text{Pu}^+$ при определении ультраследовых количеств плутония в растворах урана (1 мг/л) [78].

При определении меди в листьях растений наложения $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ и $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$ на $^{63}\text{Cu}^+$ и $^{65}\text{Cu}^+$ соответственно, устраняли полностью с помощью CRI-скиммера, продуваемого водородом с расходом 60–80 мл/мин, но со значительной потерей интенсивности измеряемых сигналов. Во избежание этого сокращали расход H_2 до 20 мл/мин и уменьшали мощность ИСП до уровня «холодной» плазмы (0.8 кВт) [72].

В работе [69] показано, что лучшим газом (по сравнению с водородом и гелием) для устранения наложения $^{129}\text{Xe}^+$ на определяемый в экологических пробах $^{129}\text{I}^+$ оказался продуваемый через стенки CRI-скиммера кислород (22 мл/мин). Другим газом, подходящим для этого случая, оказался этан.

Вышеперечисленные исследования разных авторов и лабораторий [70–81] привели к единству мнений о том, что значительное превосходство в реализации интерфейсной технологии CRI обеспечивает только скиммер. Поэтому конструкция и местоположение сэмплера должны оставаться традиционными. Это исключило необходимость периферийной системы снабжения сэмплера помехоподавляющими газами и, следовательно, упростило устройство интерфейса.

Сравнение особенностей и эффективности технологий интерфейсной CRI и мультипольной DRC (динамическая реакционная ячейка производства PerkinElmer) представлено в докладе [70].

В работе [81] рассмотрено влияние пространственного заряда различных матричных элементов на точность попадания анализируемых ионов кальция во входное отверстие масс-анализатора Varian 820-MS.

Уместно заметить, что перечисленные приборы Varian были оснащены многодиодными электронными умножителями (производства ETP electron multipliers, SGE, Австралия), приспособленными только для импульсного способа регистрации ионных сигналов в расширенном диапазоне (от фона до 10^{10} имп/с) с обеспечением прямолинейной зависимости роста их интенсивности от концентрации ионов. Для этого использовали специальную 3-секционную схему электропитания диодов, а также ручное или автоматическое изменение выходного тока электронов, намеренно ослабляемое по мере роста значений сигналов [58, 59, 96]. Однако получение при этом правильных результатов измерений нуждалось в регулярном концентрационной калибровке степени необходимого ослабления сигналов, особенно после выполнения большого количества измерений, а также по мере старения умножителя [66]. По субъективному мнению авторов данной новации, другая

настройка умножителей («кросс-калибровка» [80]), принятая производителями конкурирующих ИСП-МС-спектрометров, использующая два способа регистрации сигналов разной интенсивности: импульсный - для слабых и средних, аналоговый - для сильных, а также двухсекционное электропитание диодов, менее привлекательна из-за повышенных сложности и трудоемкости применения [58, 59, 66, 96].

Дальнейшее производство и совершенствование ИСП-МС-спектрометров Varian, осуществляемое с творческим участием их главного разработчика и использованием соответствующих патентов и инновационных разработок (зеркальная ионная оптика, CRI и проч.) последовательно перешло в ведение корпорации Bruker (2010 г.), а затем компании Analytik Jena (2014 г.).

5.2. Разработки Bruker

В 2010 г. подразделение фирмы Varian, отвечающее за ИСП-МС, вошло в состав корпорации Bruker, начавшей новую работу с продажи под своим брендом масс-спектрометров 810-MS и 820-MS, очень похожих на одноименные австралийские аналоги. Чуть позже вместо этих приборов стали выпускать две (оказавшиеся последними) усовершенствованные коммерческие модели подобного типа: Aurora M90 (2011 г.) и Aurora Elite (2013 г.), также предусматривающие применение технологии CRI только посредством скиммера [97-100]. Использованные при этом разработки по ионной оптике и связанными с ней системами и компонентами, а также идеи по их модернизации защищены соответствующими патентами [101-111]. Краткий обзор соответствующих идей и улучшений, предложенных для устранения недостатков, обнаруженных при анализе работы обсуждаемой техники, приведен ниже.

Были рассмотрены потери энергии и торможение экстрагированных из ИСП анализируемых ионов, возникающие из-за их соударений со столкновительным газом во время прохождения через заполненные этим газом осевое отверстие CRI-скиммера и прилегающую к нему послескиммерную зону, а также вызванное этим последующее увеличение радиального рассеяния таких ионов. Для уменьшения этого рассеяния и соответственного (10-100)-кратного увеличения интенсивности измеряемых сигналов предложена подача на электроизолированный конус CRI-скиммера положительного электропотенциала. С целью наращивания эффективности борьбы с помехами рекомендовано увеличить количество зон взаимодействия столкновительного газа с ионным потоком, используя для этого не только CRI-скиммер, но и одну или две газопродуваемые помехоподавляющие ячейки, расположенные до и после ионного зеркала. При этом CRI-скиммер можно было заменить двумя последовательно расположенными обычными скиммерами, электроизолированными от корпуса масс-спектрометра и питаемыми положительными электропотенциалами [101, 110, 111].

С целью уменьшения размера площади, занимаемой масс-спектрометрами производства Bruker, получения возможности их настольного исполнения и улучшения дизайна в новых моделях приборов данного назначения было предложено и запатентовано вертикальное размещение квадрупольного масс-анализатора с соответствующим изменением локализации соседних технических компонентов [102].

Для повышения эффективности доставки ионов в масс-анализатор через изогнутый квадрупольный предфильтр было рекомендовано снабдить входную (принимаящую ионы) часть предфильтра внутренним расширением, повышающим осевую плотность выходящего из предфильтра ионного потока и уточняющей его дальнейшее попадание в масс-анализатор [103, 104].

С целью понижения энергии ионов ИСП, поступающих в оптику, до теплового уровня (термализация), наиболее соответствующего аналитическим возможностям квадрупольного масс-анализатора, предложено использование тормозящих ионы устройств (типа ионной воронки или набора параллельных шайб), располагаемых соосно скиммеру сразу после него [105-109].

Для улучшения точности и чувствительности измерений рассмотрена возможность разделения исследуемого ионного потока на входе в аналитический отсек спектрометра на несколько отдельных струй, пропускаемых далее через соответствующее количество (от двух до четырех) параллельных квадрупольных масс-анализаторов. Делителем исходного потока в данном случае могла служить встречающая ионы металлическая (плоская, вогнутая или выпуклая) стенка отсека, снабженная соответствующим количеством ионопропускающих отверстий и изолированная от его остальных стенок. Электропитание этой стенки позволяло использовать ее в качестве дополнительной электростатической линзы [110, 111].

Особенности ионных процессов, происходящих в CRI-скиммере, обусловленные его отличиями от мультипольных газопродуваемых помехоподавляющих ячеек по местоположению, конструкции, геометрии и размерам рабочей зоны рассмотрены в диссертации [100].

Последнее авторское сообщение о достоинствах спектрометров Bruker состоялось в 2014 г. [112].

5.3. Разработки Analytik Jena

По обоюдному согласию в сентябре 2014 г. подразделение Bruker, отвечающее за технику ИСП-МС, стало собственностью компании Analytik Jena, взявшей на себя обязанности по техобслуживанию и ремонту ранее проданных спектрометров производства Varian и Bruker, а также заботу о продаже остатков их последних моделей под своим брендом (Analytik Jena/Aurora M90 и Analytik Jena/Aurora Elite). В феврале 2015 г. компания презентовала [113] две

новые усовершенствованные коммерческие модели подобных приборов (PlasmaQuant MS и PlasmaQuant MS Elite), тоже использующие в качестве ортогонального дефлектора ионное зеркало (ReflexION) и содержащие в себе новые технические решения. Сведения об этих приборах частично приведены в источниках [114-122]. Полученные при этом патенты Analytik Jena [123-126] (первые по ИСП-МС в этой компании) в значительной степени опирались на разработки Bruker [101-111].

Главные отличия новых приборов от их брукеровских прототипов заключались в следующем. Использовано вертикальное расположение квадрупольного масс-анализатора (предложенное 25 января 2012 г. в [102]), что существенно изменило внешний вид спектрометра (превосходство высоты над поперечным размером 113.1 x 66 x 58.9 см) и обеспечило его компактное настольное размещение. Масса прибора облегчена до 170 кг. Каждый прибор разделен на два плотно прилегающих друг к другу главных равновысоких блока: левый, содержащий масс-анализатор с ионной оптикой и интерфейсом, и правый, содержащий в нижней половине плазменную горелку с распылительной системой. Для доступа к горелке на лицевой стороне правого блока предусмотрена дверка, открываемая вверх. Между собой главные блоки соединены только на задней стороне посредством длинного шарнира с вертикальной осью, что позволяет поворотом вокруг оси отводить в сторону правый блок (подобно открыванию двери) для получения доступа к интерфейсу и межблочному пространству с лицевой стороны спектрометра. Последующий доступ внутрь интерфейса и далее возможен только после демонтажа его сэмплера [115, 120]. Для передачи ВЧ энергии к ИСП горелке вместо двух параллельно совмещенных индукторов (обычных для масс-спектрометров Varian и Bruker) стали использовать один трехвитковый с виртуальным заземлением середины центрального витка. Однако следует напомнить, что этот способ был разработан в MDS Health Group Ltd. (Канада) в 1982 г. [127-130] и впервые нашел применение в серийных спектрометрах производства SCIEX-PerkinElmer [1]. Другим отличием оказалось реализованное в Analytik Jena двукратное (до 7-9 л/мин) уменьшение расхода главного потока аргона в кварцевой горелке обычного типоразмера, существенно удешевляющее выполнение анализов. Ранее пониженный расход аргона уже использовали в атомно-эмиссионных спектрометрах с индуктивно связанной плазмой, например, в Optima-8000 (производства PerkinElmer), квадрупольном ИСП-спектрометре ICPM-8500 (производства Shimadzu) и времяпролетном спектрометре Optimass-9500 (производства GBC Scientific Equipment). Однако такая экономия аргона при традиционной мощности плазмы (1.3 кВт) может вызывать уменьшение степени необ-

ходимого аргонового охлаждения тонкостенной выходной части горелок, а также недостаточность защиты их внутренней поверхности от плазменных конденсационных отложений. В совокупности это может сокращать срок службы кварцевых горелок (из-за растрескивания, растрескивания и расплавления выходной части их трубок). Эти опасения подтверждены, например, сообщением [131], а также практикой.

В качестве средства, достаточного для эффективного реакционно-соударительного устранения мешающих ионов, возникающих в ИСП, компания Analytik Jena (как и Bruker в последних аналогах) использовала только интерфейсный скиммер, снабженный внутристенными каналами для подвода помехоподавляющих газов к осевому потоку ионов, экстрагированных из ИСП, и получивший название **iCRC** (integrated collision reaction cell).

Эксперименты с интерфейсом PlasmaQuant MS [121, 122] показали, что рекомендованное [101, 110, 111] приложение к незаземленному и отключенному от источников помехоподавляющих газов скиммеру регулируемого положительного потенциала (+3...+6 В) действительно позволило существенно уменьшить вредное влияние положительного пространственного ионного заряда, создаваемого матричными элементами проб и уменьшающего чувствительность измерений. По мнению авторов [121, 122], главной причиной этого вредного влияния явилось образование положительно заряженного объемного матричного облака на входном острие скиммера в «зоне тишины» межконусного пространства интерфейса, что увеличивало местные радиально направленные кулоновские потери ионов аналитов. Однако более популярна точка зрения, что главные кулоновские потери аналитов, вызываемые матричным пространственным зарядом происходят преимущественно в полости скиммера и в ионной оптике [2, 18, 60, 85, 88, 89, 92, 132-136]. Исходя из этого логично признать, что достигаемый эффект положительного потенциала скиммера [121, 122] реализуется главным образом в его полости за счет кулоновского отталкивания в сторону оси скиммера всех вылетающих из его апертуры экстрагированных из ИСП положительно заряженных ионов (разумеется, в разной степени, зависящей от их количества и индивидуальных свойств). В результате происходит ограничение объема (сжатие) внутрискиммерного пространственного матричного заряда, увеличивается плотность пропускаемого ионного потока и уменьшается радиальное рассеяние ионов аналитов. Таким образом, правильно подобранный положительный потенциал скиммера обеспечивает более эффективный перенос исследуемых ионов в ионную оптику и масс-анализатор, увеличивая достигаемую чувствительность измерений.

6. Спектрометры PerkinElmer с поперечным квадрупольным дефлектором

В марте 2010 г. фирма PerkinElmer на очередной Питтсбургской конференции и выставке по аналитической химии и прикладной спектроскопии (**PittCon**, США) представила четыре модификации (обозначенные индексами Q, X, D и S) нового настольного спектрометра NexION 300. Сведения о его достоинствах, устройстве (рис. 12) и условиях эксплуатации приведены в соответствующих рекламных брошюрах, информлистах, презентациях [137-140], анимациях [141, 142], руководствах для пользователей [143, 144] и патентах. К сожалению, патенты, относящиеся к данной [145-152] и последующим моделям NexION (а также к сопутствующим разработкам) из-за рыночной конкуренции раскрывают суть только части использованных инноваций, сведения об остальных появляются значительно позже [153].

Главными отличиями NexION 300 от своих предшественников были: 1 – модернизированный поперечный квадруполь **QID** (quadrupole ion deflector), предназначенный для ортогонального отклонения экстрагированных ионов ИСП в масс-анализатор (значительно ранее, в 1994 г. подобный дефлектор был использован фирмой Seiko II в спектрометре Seiko 9000 [28-33] (рис. 4); 2 – трехконусный плазмо-вакуумный интерфейс [152]; 3 – новый дизайн и компоновка блоков, настольное исполнение, ком-

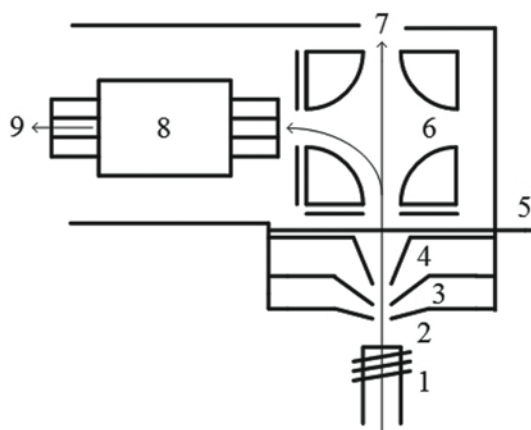


Рис. 12. Схема входной части NexION 300 [145-149]: 1 – плазменная горелка; 2 – сэмплер; 3 – скиммер; 4 – гиперскиммер; 5 – вакуумная задвижка; 6 – квадрупольный дефлектор; 7 – выход фотонов и нейтральных частиц; 8 – универсальная помехоподавляющая ячейка; 9 – вывод ионов в соосный квадрупольный анализатор

Fig. 12. Scheme of entrance part of NexION 300 [145-149]: 1 – plasma torch; 2 – sampler; 3 – skimmer; 4 – hyper-skimmer; 5 – vacuum shutter; 6 – quadrupole deflector; 7 – exit of photons and neutral particles; 8 – universal cell for suppressing interferences; 9 – entrance of ions into coaxial quadrupole analyser

пактность (125x75x76 см), облегченная масса (181 кг); 4 – ускоренный квадруполь масс-анализатора (до 5000 а.е.м./с) с расширенным до 285 а.е.м. диапазоном; 5 – технология универсальной квадрупольной помехоподавляющей газопродуваемой ячейки **UCT** (universal cell technology), снабженной активной внутренней откачкой для удаления остаточных газов, имеющей динамическую управляемую полосу пропускания **DBT** (dynamic bandpass tuning); 6 – новый компактный генератор плазмы; 7 – четырехстадийное вакуумирование, увеличены его скорость и срок службы вакуумных насосов; 8 – откидывающиеся наружные панели, в частности: вверх для доступа к генератору плазмы; влево для доступа к интерфейсу и плазменной горелке; 9 – полноцветный экран для визуального наблюдения за плазмой; 10 – мертвое время детектора уменьшено до менее 35 нс; 11 – автоматическое трехкоординатное фокусирование горелки на вход интерфейса; 12 – самодиагностика работы спектрометра.

Индексы NexION 300 обозначают варианты использования ячейки UCT в разных модификациях спектрометра: Q – UCT нет, но при необходимости возможна ее штатная установка в спектрометр; X – UCT с одноканальным газовым питанием для отдельного применения режимов дискриминации по кинетической энергии ионов (KED) или динамической реакционной ячейки (DRC); D – UCT с двухканальным газовым питанием для совместного или отдельного использования KED и DRC; S – UCT с двухканальным газовым питанием, оптимизированная для особо чистых материалов. Ячейка UCT допускает расширенный выбор газов или их смесей и обеспечивает быстрое упрощенное переключение необходимых режимов. Особенностью устройства ячейки UCT явилось параллельное расположение между ее круглыми квадрупольными стержнями дополнительных стержней, имеющих в поперечнике Т-образную форму (рис. 13) и переменную по длине сечение.

Фиксацию соосного расположения всех этих стержней обеспечивало их механическое крепление к корпусу ячейки, выполненному в виде отрезка

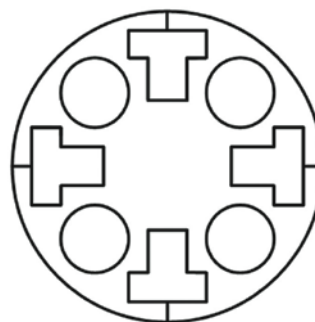


Рис. 13. Схема поперечного сечения ячейки UCT [146-149] с круглыми и Т-образными стержнями

Fig. 13. Scheme of cross section of UCT cell [146-149] with round and T-shaped rods

трубы. Дополнительные стержни квадруполя UCT обеспечивали изменяемую вдоль ячейки напряженность электрополя **AFT** (Axial Field Technology). В основе этой новации лежали известные ранее разработки (например, [154]), уже использованные в спектрометрах ELAN DRCII и DRCe (тоже PerkinElmer). Динамическое управление полосой пропускания ячейки предоставило дополнительную возможность предварительного освобождения направляемых в масс-анализатор ионов от их мешающей части.

Дефлектор QID NexION 300, обеспечивающий ортогональное отклонение поступающих в него ионов плазмы внутрь масс-анализатора с одновременным удалением мешающих фотонов и нейтральных частиц (сохраняющих исходное прямолинейное движение и поглощаемых ближайшим вакуумным портом), оказался более эффективным, чем японский прототип [28-33] в значительной мере благодаря использованию обновленного интерфейса.

Интерфейс NexION 300 [152] состоял из набора трех отдельных соосных заземленных металлических конусов (сэмплера, скиммера и гиперскиммера, снабженных осевыми отверстиями), направленных остриями в сторону плазмы, с их возрастающей заостренностью в порядке перечисления. Диаметры осевых отверстий составили (мм): 1.1 у сэмплера и 0.9 у остальных конусов. Использование такого интерфейса позволило отказаться от применяемых ранее в подобном спектрометре Seiko 9000 [28-33] экстрактора и линзы Айнцеля, располагаемых между интерфейсом и дефлектором, а также от специального фокусирующего устройства, расположенного на входе в масс-анализатор, что существенно упростило оптику, сократило расстояние переноса ионов от интерфейса до масс-анализатора, улучшило стабильность и однородность выходящего из интерфейса экстрагированного из плазмы потока частиц, обеспечило его малую радиальную расходимость внутри QID (не более 3 мм), повысило эффективность переноса ионов внутрь масс-анализатора. Кроме того, внутреннее загрязнение оптики, UCT и главного квадруполя спектрометра материальными «отходами» плазмы оказалось минимальным, что практически полностью избавило от необходимости их очистки.

Сравнение обсуждаемого интерфейса с традиционными двухконусными заземленными интерфейсами известных ранее спектрометров выявило наличие в некоторых из них на входе в ионную оптику дополнительных (от одного до трех) соосных однонаправленных конусов с осевыми отверстиями [2, 6, 83, 155], похожих на скиммеры. Однако эти дополнительные конусы, обычно именуемые экстракторами, не были заземлены и несли на себе отрицательный потенциал, обеспечивающий электростатическое вытягивание положительных ионов внутрь ионной оптики и далее, поэтому они служили только ионными линзами.

Известный ранее экспериментальный «трехапертурный» интерфейс [156, 157] существенно отличался тупой формой вершины выходного конуса, уменьшенным диаметром (0.1-0.5 мм) ионоподпускающего отверстия и его смещением от оси интерфейса на 1.5-1.9 мм. Однако, практического применения он не нашел.

Весной 2014 г. вместо обсуждаемого выше спектрометра был предложен его обновленный вариант – NexION 350, тоже выпущенный в 4 модификациях с сохранением прежних индексов (Q, X, D и S) и возможностей UCT, с той же оптикой, внешним видом и размерами [158, 159]. Новизна NexION 350 заключалась в использовании в нем множества (более сотни [153]) внутренних конструктивных, схемных и программных усовершенствований, среди которых к главным можно отнести: 1 – новый квадруполь масс-анализатора, стержни которого изготовлены из особого стального сплава, наименее подверженного тепловому расширению; 2 – новая электроника, обеспечивающая существенное (в 20-30 раз) ускорение приема, обработки, передачи данных, включая их регистрацию (10^5 информационных точек спектра/с), и сопутствующие переключения ($1.6 \cdot 10^6$ а.е.м./с); 3 – рекордное (десятикратное, до 0.01 мс) уменьшение времени, необходимого и достаточного для извлечения искомой информации от любой индивидуальной ионизированной частицы, генерирующей измеряемый сигнал (**dwell time**) в заданной точке нахождения; 4 – дополнение программного сопровождения спектрометра модулями Syngistix Nano Application Software Module (**SNASM**) [160, 161] и **FAST FIAS** [162, 163]; 5 – управляемое расширение прямолинейного динамического интервала **EDR** (Extended Dynamic Range) регистрируемых сигналов, необходимое для одновременного определения содержания главных и примесных элементов в рамках единого измерительного цикла, достигаемое путем согласованного уменьшения пропускания через UCT количества матричных и других ионов.

Модуль SNASM добавил к традиционным для ИСП-МС возможностям, имеющимся и ускоренным у NexION 350, новую и весьма востребованную технологию, а именно, обеспечил отдельную регистрацию импульсных сигналов, генерируемых в ИСП всеми вещественными индивидуальными наночастицами (Single Particle, **SP**), поступающими в плазму из жидких, твердых или газообразных проб естественного или искусственного происхождения (и пребывающими там ~ 0.001 с) с целями обнаружения, элементной и изотопной идентификации, установления концентрации, размеров и размерного спектра, а также их агломерации. Это одна из группы разных технологий такого же назначения, известная в простейшем техническом исполнении с 1993 г. [164], позже названная **SP-ICP-MS** и реализованная на масс-спектрометрах разных производителей [165-177]. Благодаря совокупности вышеперечисленных обновлений, внедренных в NexION 300 и

350, технология приобрела недостижимые ранее показатели: 1 – скорость регистрации более 10^5 импульсных сигналов в секунду от разных компонентов, образующих спектр; 2 – дискретность с шагом 5 нм при исследовании распределения размеров частиц. Модуль Syngistix оказался пригодным также и для NexION 300.

Реализация технологии FAST FIAS, управляемой одноименным программным модулем, обеспечивающей сверхбыструю импульсную проточную инжекцию микродоз анализируемых веществ в пробоподающий (центральный) поток аргона плазменной горелки и далее в ИСП, была осуществлена за счет указанной выше возросшей скорости работы масс-анализатора с помощью использования микрораспылительной системы. В результате стало возможным, например, получение необходимой информации о примесных и матричных элементах всего из 4 мкл анализируемого раствора. Благодаря сокращению количеству вещества, дискретно поступающему в ИСП через заданные интервалы времени, дополнительно уменьшилось загрязнение распылительной системы, плазменной горелки, конусов интерфейса, QID, UCT и главного квадруполя, значительно ослабел матричный эффект, что позволило анализировать неразбавленные растворы с солевой концентрацией до 300 г/л.

Возможности и достоинства, разнообразие и география применения, а также уровень популярности NexION 300 и 350 нашли отражение в быстро растущем количестве соответствующих статей и диссертаций, например, [177-219].

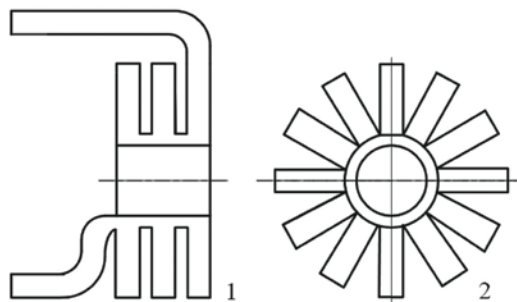


Рис. 14. Схема индуктора LumiCoil [153, 247-255, 270]: 1 – продольное сечение; 2 – поперечное сечение. Изготавливают из металлической заготовки типа плоской «расчески» с одинаковыми односторонними зубьями, сворачиваемой по спирали в трехвитковый индуктор. Электропитание индуктора обеспечивают его отогнутые концы, соединенные с ИСП генератором

Fig. 14. Scheme of LumiCoil inductor [153, 247-255, 270]: 1 – longitudinal section; 2 – cross-section. It is manufactured from a flat comb type metal blank with equal one-sided teeth twisted into a three-turn inductor. Power supply of the inductor is fulfilled by its bent ends connected connected to an ICP generator.

Следующим в обсуждаемой серии спектрометров с квадрупольным ионным дефлектором оказался NexION 2000, выпущенный в январе 2017 г. [153, 220, 221], который сохранил и расширил достоинства предшественников. Он также имел четыре модификации (B, C, P и S), указывающих на разные варианты использования и газификации UCT. Главные разработки, использованные в NexION 2000, защищены патентами [222-269]. Для начального знакомства с этим прибором выпущены рекламные и информационные брошюры, видеоролики, изданы немногочисленные тогда тезисы докладов и журнальные статьи [270, 273-283]. Основные отличия NexION 2000, обновляющие и дополняющие возможности предшественников, заключались в следующем: 1 – уменьшены габариты до 81х69х75 см и масса до 150 кг; 2 – использованы не требующий принудительного жидкостного или аргонового охлаждения долговечный высокостабильный металлический индуктор плазменной горелки LumiCoil [153, 247-255, 270], внешне похожий на цилиндрическую шестерню с тремя параллельными рядами выступающих наружу удлиненных зубьев прямоугольного сечения (рис. 14), снабженную осевым каналом для размещения там выходной части

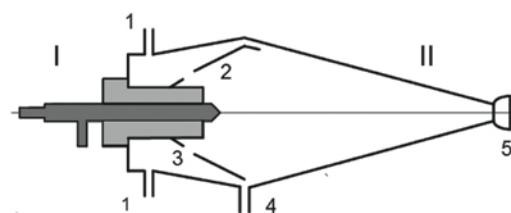


Рис. 15. Схема распылительной системы с использованием камеры Асперон [267-269, 271]: I – высокоэффективный концентрический распылитель; II – камера Асперон с узким коническим выпуском аэрозоля; 1 – патрубки для введения вспомогательного газа; 2 – коническая вставка, снабженная периферийной кольцевой щелью для пропуска газа, очищающего внутреннюю поверхность выходной части камеры Асперон; 3 – приосевая часть конической вставки, снабженная двумя или более микроканалами для пропуска газа, очищающего внутреннюю поверхность конической вставки; 4 – слив; 5 – устройство для соединения выхода распылителя с плазменной горелкой

Fig. 15. Scheme of nebulizer system with an Asperon chamber [267-269, 271]: I – high efficiency concentric nebulizer; II – Asperon chamber with a narrow conical output of aerosol; 1 – tubes for introduction of auxiliary gas; 2 – conical insert provided with annular peripheral slot for passing gas for cleaning the inner surface of the exit part of Asperon chamber; 3 – near-axial part of conical insert provided with two or more microchannels for transmitting gas for cleaning the inner surface of conical insert; 4 – drain; 5 – device for connecting the nebulizer exit with plasma torch

плазменной горелки, а также усовершенствованный и более надежный твердотельный генератор ИСП с плавающей (free-running), впервые использованной оптимизированной частотой 34 МГц [153, 221, 270]; 3 – добавлено устройство **AMS** (All Matrix Solution), избавляющее от необходимости предварительного ручного низкопроизводительного жидкостного разбавления концентрированных растворов посредством его замены газовым разбавлением аэрозоля внутри циклонной распылительной камеры вспомогательным потоком аргона; 4 – количество каналов газового питания УСТ увеличено до трех, что расширило помехоподавляющий арсенал ячейки, включая применение чистого аммиака; 5 – добавлена возможность исследования ряда элементов внутри индивидуальных биологических клеток **SC** (Single Cell, **SC-ICP-MS**), реализуемая с помощью соответствующего программного управляющего модуля, присоединенного к Syngistix [267-269], и распылительной системы, состоящей из высокоэффективного концентрического микрораспылителя и соосной ему миниатюрной распылительной камеры **Asperon** (рис. 15), внутренняя поверхность которой защищена от контакта с переносимыми в ИСП частицами аэрозоля [267-269]; 6 – предусмотрена система SMARTintro для быстрой замены разных распылительных систем (снабженных отличительной окраской) и измерительных условий; 7 – возможно на 15 % уменьшен расход аргона.

В начале 2018 г. фирма PerkinElmer презентовала спектрометр NexION 1000 [270, 272, 278, 284], близкий по представленным в рекламе достоинствам, размерам и внешнему виду к NexION 2000, но несколько упрощенный, в частности, за счет сокращения каналов газового снабжения УСТ до одного.

Все перечисленные выше NexION's содержали в своем составе по три разных квадруполя (дефлектор, помехоподавляющая ячейка и масс-анализатор.), отличающиеся назначением, конструкцией, размером и местонахождением.

Весной 2020 г. в этом семействе появился новый четырехквадрупольный NexION 5000 (рис. 16). Ознакомительная информация об этом приборе имеется в текстовых и интерактивных рекламных брошюрах, и листовках, а также в видеороликах [270, 285–291]. Добавленный (входной) квадруполь этого спектрометра, разместили соосно между квадруполем дефлектором и помехоподавляющей ячейкой УСТ, что увеличило общую длину ионного тракта. Конструктивно и функционально этот квадруполь подобен выходному квадруполю спектрометра. Разрешающая способность этих квадруполей одинаковая – 0.7 а.е.м. Входной квадруполь служит предварительным фильтром поступающего в него ионного потока, а выходной является завершающим масс-анализатором. Использование Q2 обеспечивает предварительное упрощение состава ионов ИСП, поступающих в

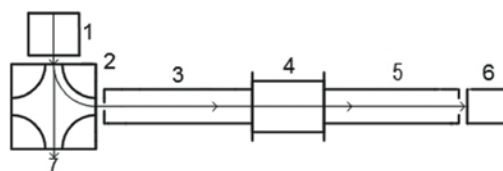


Рис. 16. Схема ионного тракта NexION 5000 [285]: 1 – интерфейс; 2 – дефлектор (Q1); 3 – входной квадруполь (Q2); 4 – помехоподавляющая ячейка (Q3); 5 – выходной квадруполь (Q4); 6 – детектор; 7 – выход фотонов и нейтральных частиц

Fig. 16. Scheme of NexION 5000 ion tract [285]: 1 – interface; 2 – deflector (Q1); 3 – entrance quadrupole (Q2); 4 – cell for reduction of interferences (Q3); 5 – exit quadrupole; 6 – detector; 7 – exit of photons and neutral particles

ячейку Q3, и, соответственно, облегчает условия и эффективность ее эксплуатации. Газовое питание ячейки выбирают индивидуально в соответствии с аналитической задачей. Эксплуатация прибора допускает одновременное активное использование всех компонентов оптики горизонтального ионного тракта или только их части. Первый вариант обеспечивает главные преимущества NexION 5000 по сравнению со своими предшественниками, а именно, максимальное освобождение подлежащих анализу ионов от наложений, самый низкий фон и пределы обнаружения элементов, а также наибольшую достоверность результатов анализа. Второй вариант используют для более простых аналитических задач. При этом Q2 и Q3 вместе или раздельно переводят в пассивное состояние, соответственно оставляя им роль ионопроводов. Конструктивное усложнение этого спектрометра привело к увеличению его массы (191 кг) и габаритов (114x85x85 см).

7. Спектрометры Thermo Fisher Scientific

Презентация трех модификаций (Qa, Qc и Qs) настольного двухквадрупольного спектрометра iCAP Q ICP-MS с другим ортогональным ионным дефлектором производства компании Thermo Fisher Scientific Inc. состоялась в рамках очередной конференции-выставки PittCon в марте 2012 г. [292]. Краткие сведения об его устройстве, возможностях и применении приведены в [293-323]. Патентная информация, касающаяся этого спектрометра, его последующих модификаций и сопутствующих разработок (касающихся интерфейса или прибора с ионной ловушкой) опубликованы в [324-338].

Вертикальное расположение масс-анализатора внутри этого прибора, как и в PlasmaQuant MS/MS Elite производства Analytik Jena [113], определило их внешнее сходство. Размеры и масса (без форвакуумного насоса) iCAP Q ICP-MS составили, соответственно, 103x77x75 см и 148 кг. Вакуумирование

этого спектрометра, снабженного двухконусным интерфейсом, трехстадийное.

Главными отличиями iCAP Q ICP-MS от аналогов других производителей были использование другой конструкции ортогонального ионного дефлектора и новой разновидности квадрупольной помехоподавляющей ячейки.

Новый угловой дефлектор (рис. 17), получивший название **RAPID** (right angular positive ion deflection) [339, 340], выполнен в виде специальной камеры, снабженной вертикальным и горизонтальным каналами, связывающими камеру со квадрупольным анализатором сверху и плазменным экстрактором сбоку. Между этими каналами встроен цилиндрический электрод, ось которого расположена перпендикулярно осям вышеназванных каналов. Форма и потенциал этого электрода (-400 В) вместе с геометрией и потенциалами вспомогательных линз, расположенных в упомянутых каналах, обеспечивали прямоугольный поворот положительных ионов потока, выходящего из плазменного экстрактора, а также фокусирование ионов вверх, внутрь вертикального канала помехоподавляющей ячейки. Для удаления фотонов и нейтральных частиц плазменного потока внизу камеры дефлектора предусмотрено окно, расположенное напротив горизонтального канала.

В основу принципа работы и устройства новой помехоподавляющей квадрупольной ячейки, названной **Flatapole cell** [321, 322], положено применение фильтрующего свойства первой области стабильности диаграммы движения ионов в таких ячейках, описываемой известной диаграммой Матье [18, 33, 85, 321, 322, 324–326, 341, 342] и двумя ее

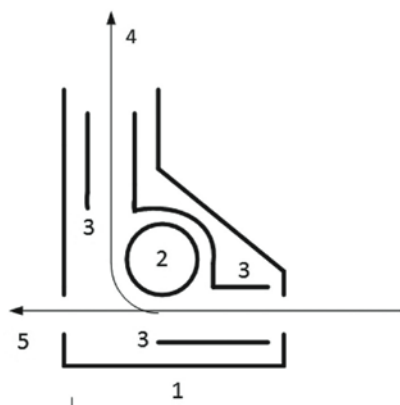


Рис. 15. Схема распылительной системы с использованием Рис. 17. Схема ортогонального дефлектора RAPID [339, 340]: 1 – корпус дефлектора; 2 – центральный цилиндрический электрод; 3 – фокусирующие электроды; 4 – выход исследуемых ионов в анализатор; 5 – окно удаления мешающих частиц плазмы

Fig. 17. Scheme of RAPID orthogonal deflector [339–340]: 1 – housing of deflector; 2 – central cylindrical electrode; 3 – focusing electrodes; 4 – exit of investigated ions into analyser; 5 – port for removal of interfering particles of plasma

параметрами $a \sim \varphi(U)$ и $q \sim \varphi(V)$, являющимися функциями постоянного U и переменного V напряжений, питающих стержни квадруполь. Поскольку Flatapole cell служила здесь ионным проводником, питаемым только переменным высокочастотным напряжением, значения U и a были равны нулю, поэтому действующим, определяющим пропускаемость ячейки оставался только параметр q :

$$q = 4eV/m\omega^2r_0^2,$$

где V – амплитуда ВЧ напряжения; ω – частота ВЧ напряжения; m – масса иона; e – заряд иона; r_0 – половина расстояния между противоположными стержнями.

В качестве нового средства для управления работой Flatapole cell авторы выбрали контролируемое изменение размера r_0 . В частности, это удалось достигнуть заменой традиционной (круглой или гиперболической) формы каждого квадрупольного стержня Т-образной продолговатой пластиной, имеющей на внутренней стороне, обращенной к оси ячейки, узкий выступ переменной ширины и высоты с плоской поверхностью (рис. 18 и патенты [324–326]). Среди других рассмотренных вариантов с другой геометрией этот сочли лучшим, так как рост высоты выступов, особенно в середине обеспечения соответствующее уменьшение значения r_0 . Квадратная форма просвета между стержнями и его размер влияла на геометрию электрополя ячейки незначительно.

Симметричный набор четырех таких стержней, обращенных выступами друг против друга, имел не только уменьшенный просвет r_0 между ними, но и его переменное значение на всей длине ячейки (кроме ее входа и выхода), что вызывало соответствующее изменение величины q , индивидуальное для каждого иона, проходящего через ячейку. При этом благодаря свойству диаграммы Матье ион каждого аналита освобождался от сопутствующих моноатомных ионов (прекурсоров), пригодных для предварительного возникновения потенциальных мешающих наложений. Эти прекурсоры, меньшие аналитов по массе, попадали за пределы первой области стабильности ионов и вылетали за пределы ячейки (cut-of), не участвуя в образовании

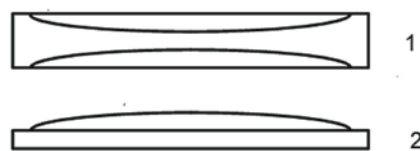


Рис. 18. Стержень Flatapole cell в виде продолговатой пластины с односторонним, имеющей на большей части своей длины криволинейным выступом [324–326]: 1 – фронтальный вид; 2 – вид сбоку

Fig. 18. Rod of Flatapole cell shaped as an elongated plate with one side curvilinear protrusion on the most of its length [324–326]: 1 – front view; 2 – side view

Таблица 4

Область применения ячейки Flatapole [294, 322] (заряды ионов для упрощения не показаны).

Table 4

Field of Flatapole cell application [294, 322] (ion charges are not shown for simplicity).

Аналит	Возможные спектральные наложения	Прекурсоры наложений
⁴⁵ Sc	¹³ C ¹⁶ O ₂ , ¹² C ¹⁶ O ₂ H, ⁴⁴ CaH, ³² S ¹² CH, ³² S ¹³ C, ³³ S ¹² C	H, C, O, S, Ca
⁴⁷ Ti	³¹ P ¹⁶ O, ⁴⁶ CaH, ³⁵ Cl ¹² C, ³² S ¹⁴ NH, ³³ S ¹⁴ N	H, C, N, O, P, S, Cl, Ca
⁴⁹ Ti	³¹ P ¹⁸ O, ⁴⁸ CaH, ³⁵ Cl ¹⁴ N, ³⁷ Cl ¹² C, ³² S ¹⁶ OH, ³³ S ¹⁶ O	H, C, N, O, P, S, Cl, Ca
⁵⁰ Ti	³⁴ S ¹⁶ O, ³² S ¹⁸ O, ³⁵ Cl ¹⁴ NH, ³⁷ Cl ¹² NH	H, C, N, O, S, Cl
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ N, ³⁴ S ¹⁶ OH	H, O, N, S, Cl
⁵² Cr	³⁶ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ OH, ³⁷ Cl ¹⁴ NH, ³⁴ S ¹⁸ O	H, C, O, N, S, Cl, Ar
⁵⁵ Mn	³⁷ Cl ¹⁸ O, ²³ Na ³² S, ²³ Na ³¹ PH	H, O, Na, P, S, Cl, Ar
⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O, ⁴⁰ Ca ¹⁶ O	O, Ar, Ca
⁵⁷ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ca ¹⁶ OH	H, O, Ar, Ca
⁵⁸ Ni	⁴⁰ Ar ¹⁸ O, ⁴⁰ Ca ¹⁸ O, ²³ Na ³⁵ Cl	O, Na, Cl, Ar, Ca
⁵⁹ Co	⁴⁰ Ar ¹⁸ OH, ⁴³ Ca ¹⁶ O, ²³ Na ³⁵ ClH	H, O, Na, Cl, Ar, Ca
⁶⁰ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ O, ²³ Na ³⁷ Cl	O, Na, Cl, Ca
⁶¹ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ OH, ³⁸ Ar ²³ Na, ²³ Na ³⁷ ClH	H, O, Na, Cl, Ca
⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na, ¹² C ¹⁶ O ³⁵ Cl, ¹² C ¹⁴ N ³⁷ Cl, ³¹ P ³² S, ³¹ P ¹⁶ O ₂	C, N, O, Na, P, S, Cl
⁶⁴ Zn	³² S ¹⁶ O ₂ , ³² S ₂ , ³⁶ Ar ¹² C ¹⁶ O, ³⁸ S ¹² C ¹⁴ N, ⁴⁸ Ca ¹⁶ O	C, N, O, S, Ar, Ca
⁶⁵ Cu	³² S ¹⁶ O ₂ H, ³² S ₂ H, ¹⁴ N ¹⁶ O ³⁵ Cl, ⁴⁸ Ca ¹⁶ OH	H, N, O, S, Cl, Ca
⁶⁶ Zn	³⁴ S ¹⁶ O ₂ , ³² S ³⁴ S, ³³ S ₂ , ⁴⁸ Ca ¹⁸ O	O, S, Ca
⁶⁷ Zn	³² S ³⁴ SH, ³³ S ₂ H, ⁴⁸ Ca ¹⁸ OH, ¹⁴ N ¹⁶ O ³⁷ Cl, ³⁵ Cl ¹⁶ O ₂	H, N, O, S, Cl, Ca
⁶⁸ Zn	³² S ¹⁸ O ₂ , ³⁴ S ₂	O, S
⁶⁹ Ga	³² S ¹⁸ O ₂ H, ³⁴ S ₂ H, ³⁷ Cl ¹⁶ O ₂	H, O, S, Cl
⁷⁰ Zn	³⁴ S ¹⁸ O ₂ , ³⁵ Cl ₂	O, S, Cl
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁴ SH, ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl, ³⁷ Cl ₂ H	H, S, Cl, Ca, Ar
⁷⁷ Se	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl, ⁴⁰ Ca ³⁷ Cl	Cl, Ca, Ar
⁷⁸ Se	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar	Ar
⁸⁰ Se	⁴⁰ Ar ₂ , ⁴⁰ Ca ₂ , ³² S ¹⁶ O, ³² S ¹⁶ O ₃	O, S, Ar, Ca

наложений. В табл. 4 показаны ожидаемые примеры эффективности работы ячейки Flatapole

Для расширения списка удаляемых наложений было предусмотрено пропускание через ячейку традиционных столкновительного и реакционных газов, обеспечивая ей дополнительную функцию **CRC** (collision-reaction cell). Буквенные обозначения

Qa, Qc и Qs модификаций спектрометра указывали на их предназначение для разных помехоподавляющих газов. Особым приспособлением данного спектрометра является специальная подвижная дверка, закрепленная внизу его лицевой части посредством шарнира, обеспечивающая доступ внутрь плазменного отсека к закрепленным на ней конусами интерфейса, экстрационной линзе, а также к индуктору, что облегчала и ускоряла проверку состояния, сборку-разборку и очистку этих деталей, а также фиксировало их стандартное рабочее положение.

Следующая оптимизированная версия обсуждаемого прибора iCAP RQ ICP-MS была представлена на PittCon весной в марте 2016 г. [343-348]. В следующем году там же предложили трехквадрупольную модель iCAP TQ ICP-MS этого семейства [349-354], существенно отличающаяся добавлением к помехоподавляющей ячейке входного квадрупольного фильтра (рис. 19).

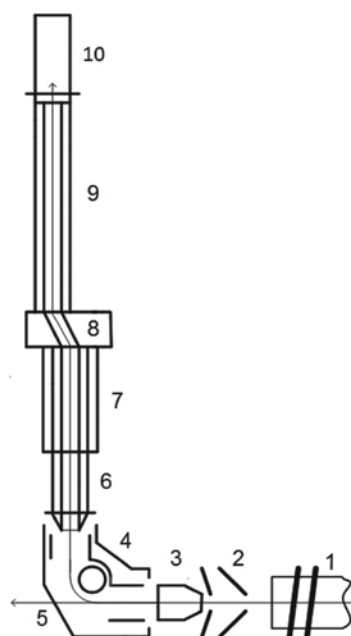


Рис. 19. Схема масс-спектрометра iCAP TQ ICP-MS [346, 347]: 1 – плазменная горелка; 2 – двухконусный интерфейс; 3 – ионный экстрактор; 4 – ионный ортогональный дефлектор; 5 – окно для удаления нейтральных частиц и фотонов плазмы; 6 – входной квадруполь (предварительный фильтр); 7 – квадрупольная помехоподавляющая ячейка Flatapole; 8 – линза параллельного (off-axis) смещения ионов; 9 – выходной квадруполь (анализатор); 10 – детектор

Fig. 19. Scheme of iCAP TQ ICP-MS spectrometer [346, 347]: 1 – plasma torch; 2 – double-cone interface; 3 – ion extractor; 4 – ion orthogonal deflector; 5 – port for removal of neutral particles and photons of plasma; 6 – entrance quadrupole (prefilter); 7 – Flatapole quadrupole cell for reduction of interferences; 8 – lens for parallel (off-axis) deflection of ions; 9 – exit quadrupole (analyser); 10 – detector

8. Спектрометр производства группы Expec Technology (Focused Photonics Inc.)

Недавно группа Expec Technology из компании Focused Photonics Inc. (КНР, Хуанчжоу) выпустила на рынок новый спектрометр Expec 7350 (кратко представленный в русскоязычном Интернете группой IMC Group Ltd. (2013–2024 г.г.), снабженный входным ортогональным ионным дефлектором, похожим по устройству на прорекламированный ранее RAPID iCAP ICP фирмы Thermo. Главные отличия китайского прибора заключаются в вертикальной позиции плазменной горелки, горизонтальном расположении последующего ионного тракта, использовании гексапольной помехоподавляющей ячейки вместо Flatapole, ускоренном пятистадийном вакуумировании, обеспечиваемым тремя турбомолекулярными насосами, наличии пяти встроенных портативных баллонов, переключаемых для разных помехоподавляющих газов. Подробных доступных публикаций об устройстве и использовании Expec 7350 пока не найдено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серийное производство первых квадрупольных ИСП-масс-спектрометров с использованием входной ионной оптики цилиндрической симметрии, расположенной соосно с источником ионов и анализирующим квадруполем, началось в 1983 г. [1, 2] Этим занялись 8 зарубежных фирм: сначала в Канаде (SCIEX) и Англии (VG Elemental), затем во Франции (Delsi-Nermag 1989 г., небольшая серия), в Японии (Seiko Instrum. Inc. 1987 г.), в Германии (Spectro Analytical Instr. 1993 г.), в Австралии (Varian 1993 г.) и в США (Perkin-Elmer 1994 г.). При этом названная оптика, сохраняющая исходный принцип действия, имела у этих фирм иногда существенные отличия. Экспериментами с подобными спектрометрами и изготовлением их «самоделок» занимались в СССР (Институт аналитического приборостроения АН СССР 1986 г.), в США (университеты Айовский 1977 г. и Индианский 1986 г.), в Германии (Дортмундский университет 1986 г.), в Японии (Нагойский университет 1987 г. и фирма Хитачи 1992 г.), в Корею (Исследовательский институт стандартов 1990 г.). За это время к данной оптике накопился ряд претензий. Например, сложность, постепенное загрязнение ее линз плазменными отходами, снижающее чувствительность анализа, что периодически требует затрат времени и труда для подстройки потенциалов линз, соответствующих очистки, разборки и сборки оптики.

Наблюдаемое к тому времени развитие техники ИСП-МС привело к появлению новаций в ионной оптике. В 1992 г. в Айовском университете (США) исследовали входную оптику с локальным односторонним дугообразным отклонением ионов [7]. Это, в частности, позволило избавиться от традиционного осевого «фотон-стопа». На базе этой разработки в

1993 г. корпорацией Thermo Jarrell Ash (США) был выпущен в серию спектрометр Quadtrion. В следующем году там же был создан серийный гибрид, названный POEMS, объединивший Quadtrion и оптико-эмиссионный спектрометр IRIS, обеспечивающий одновременные масс-спектральные и атомно-эмиссионные измерения. В 1998 г. корпорация выпустила последний гибридный спектрометр POEMS-3, в котором ионная оптика была уже осесимметричной. Известно об использовании оптики с локальным односторонним дугообразным отклонением ионов в экспериментальных спектрометрах в Атомном исследовательском центре Bhabha, (Индия 1996 г.) и в Токийском технологическом институте (Япония, 2000 г.).

Новая входная ионная оптика, обеспечивающая параллельное (off-axis) смещение ионов перед их поступлением в квадрупольный анализатор, впервые появилась в 1987 и 1988 г.г. в составе японских спектрометров PMS 100 и PMS 200 производства корпорации Yokagawa Electric [6]. Позже аналоги этих спектрометров PMS 2000, HP 4500 и Agilent 7500 производили преемники вышеназванной корпорации: Yokagawa Analytical System (1990 г.), Hewlett-Packard (1994 г.) и Agilent Technologies (2000 г.), соответственно. В 1993 г. оптика обсуждаемого типа нашла применение в спектрометрах EMS 200 производства Yonglin Instrum. (Корея) и в TS Sola производства Turner Scientific/Finnigan MAT (Германия). Подобная оптика была использована также у спектрометра ICPM-8500 фирмы Shimadzu. Отклоняющие линзы цилиндрической симметрии и разных конструкций перечисленных приборов располагали с осевым смещением на входе в анализирующий квадруполь или (дополнительно) на выходе из источника ионов. С 1996 г. в качестве off-axis дефлектора стали использовать отрезок мультиполя, соединяющий раздвинутые друг от друга по вертикали и горизонтали (на параллельных осях) источник ионов и анализирующий квадруполь. Этот отрезок выполнял роль смещенного ионпровода, а также газопропускающей помехо- и свето-защищающей ячейки. Такие спектрометры выпускали в Англии Platform-ICP (Micromass 1996 г.) и Platform-XS (VG Instruments 2001 г.), в США Agilent 7500c (Agilent Technologies 2001 г.). В китайском спектрометре ICP-MS 2000 (производства Skyray 2012 г.) помехоподавляющий мультиполь расположен горизонтально, а его первичную off-axis функцию обеспечивает смещенное положение источника ионов, снабженного вспомогательным дефлектором. Большую известность получила серия спектрометров производства Agilent, дополненных помехоподавляющей октапольной ячейкой: 7500 cs (2003 г.), ce (2004 г.), cx (2007 г.), 7700 (2009 г.), 8800 ICP-QQQ (2012 г.), 7900 (2014 г.), 8900 (2016 г.). Дефлектором в них служил так называемый Омега-цилиндр, встроенный в плазменный интерфейс, обеспечивающий перенос потока ионов внутрь анализатора через отверстие

задней стенки Омега-цилиндра, смещенное на ее периферию.

Данный обзор вместе с тремя его предыдущими частями [2, 6, 7] может быть полезным для изучения устройства и особенностей известных квадрупольных масс-спектрометров с ИСП, при выборе подходящей модели из их множества для потребительских целей, а также для возможного совершенствования имеющихся и создания новых спектрометров подобного типа в будущем.

БЛАГОДАРНОСТИ

За полезную информационную помощь автор выражает благодарность профессору Уральского Федерального Университета им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, д.х.н. А.А. Пупышеву.

ACKNOWLEDGMENTS

The author is grateful to Professor of Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Eltsin, Doctor of Chemical Sciences Alexander Alexeevitch Pupashev for useful information help.

ЛИТЕРАТУРА

- Суриков В.Т. Начало истории масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Первые экспериментальные и серийные спектрометры // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 3. С. 323-334.
- Суриков В.Т., Пупышев А.А. Входная ионная оптика квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Часть 1. Системы цилиндрической симметрии с прямолинейной осью // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 3. С. 256-280.
- Суриков В.Т., Пупышев А.А. Эволюция ионной оптики квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Часть 1: системы цилиндрической симметрии с прямолинейной осью // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвуз. сб. научн. тр. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. Вып. 20. С. 97-124.
- Суриков В.Т., Пупышев А.А. Входная ионная оптика квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой и ее эволюция // Деп. в ВИНТИ 26.10.2005, № 1368-B2005. УГТУ-УПИ, ИХТТ УрО РАН. Екатеринбург. 59 с.
- Суриков В.Т., Пупышев А.А. Эволюция ионной оптики квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Часть 2: Системы с изогнутой осью // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвуз. сб. научн. тр. Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2005. Вып. 20. С. 25-140.
- Суриков В.Т., Пупышев А.А. Входная ионная оптика квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Часть 2. Асимметричные системы с параллельным смещением ионов // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 3. С. 216-250.
- Суриков В.Т. Входная ионная оптика квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Часть 3. Асимметричные системы с локальным дугообразным отклонением ионов // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 2. 104-114.
- Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат. 1977. 304 с.
- Trace analysis by mass spectrometry / Ed.: A.J. Ahearn. N.Y.: Academic Press. 1972. 460 p.
- Simple electrostatic quadrupole ion beam deflector / Farley J.W. // Rev. Sci. Instrum. 1985. V. 56, № 9. P. 1834-1835.
- Deflection of an ion beam in the two-dimension electrostatic quadrupole field / Zeman H.D. // Rev. Sci. Instrum. 1977. V. 48, № 8. P. 1079-1085.
- Laser-ion coaxial beams spectrometer / Huber B.A. [et al.] // Rev. Sci. Instrum. 1977. V. 48, №10. P. 1306-1313.
- Pat. 3410997 A1 US. Multipole mass filter / Brubaker W.M. Filed 08.09.1964; date of patent 12.11.1968.
- Pat. 3473020 A1 US. Mass analyzer having series aligned curvilinear and rectilinear analyzer section / Brubaker W.M. Filed 19.06.1967; date of patent 14.10.1969.
- Pat. Appl. 0237259 A2 EP. Mass spectrometer / Syka J.E.P. Filed 04.03.1987; date of patent 16.09.1987.
- Pat. 5049739 US. Plasma ion source mass spectrometer for trace elements / Okamoto Y. Filed 01.12.1989; date of patent 17.09.1991.
- Pat. 9318541 JP. ICP analyzer / Takeshi I. Filed 31.05.1996; date of patent 12.12.1997.
- Inductively coupled plasma mass spectrometry / Ed.: A. Montaser. N.Y.: Wiley&Sons. 1998. 992 p.
- Simultaneous measurements of ion ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry with a twin-quadrupole instrument / Warren A.R. [et al.] // Appl. Spectrosc. 1994. V. 48, № 11. P. 1360-1366.
- Warren A.R. Simultaneous measurement of ion ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry with a twin quadrupole instrument. Thesis ... PhD. Iowa State University, Ames, USA. 1996. 103 p.
- Allen L.A. Inductively coupled plasma mass spectrometry with a twin quadrupole instrument using laser ablation and monodisperse dried microparticulate injection. Thesis ... PhD. Iowa State University, Ames, USA. 1996. 98 p.
- Precise measurement of ion ratios in solid samples using laser ablation with a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer / Allen L.A. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12, № 2. P. 171-176.
- Determination of carbon isotope ratios in amino acids, proteins, and oligosaccharides by inductively coupled plasma-mass spectrometry / Luong E.T., Houk R.S. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2003. V. 14. P. 295-301.
- Spatial location of the space charge effect in individual clouds using dried microparticulate injection with a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer / Allen L.A., Leach J.J., Houk R.S. // Anal. Chem. 1997. V. 69, № 13. P. 2384-2391.
- Суриков В.Т., Пупышев А.А. Введение образцов в индуктивно связанную плазму для спектрометрического анализа // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10, № 2. С. 112-125.
- A commercial perspective on the growth and development of the quadrupole ICP-MS market / Potter D. // J. Anal. At. Spectrom. 2008. V. 23, № 5. P. 690-693.
- Development of ICP-MS and its applications to ultra-trace elemental analysis of semiconductor material / Sushida K. // J. Mass Spectrom. Soc. Japan. 1997. V. 45, № 2. P. 159-174.
- Recent advanced applications of AAS and ICP-MS in the semiconductor industry / Shabani M.B. [et al.] // Mater. Sci. Engineering: B. 2003. V. 102, № 1-3. P. 238-246.
- Pat. 5559337 US. Plasma ion source mass analyzing apparatus / Ito T., Nakagawa Y. Filed 8.09.94; date of patent 24.09.96.
- Pat. 5773823 US. Plasma ion source mass spectrometer / Ito T., Nakagawa Y. Filed 16.01.96; date of patent 30.06.98.
- Pat. 5804821 US. Plasma ion source mass analyzer / Nakagawa Y. Filed 15.05.1997; date of patent 08.09.1998.
- Pat. 6031379 US. Plasma ion mass analyzing apparatus / Takada S., Nakagawa Y. Filed 3.10.1996; date of patent 29.02.2000.
- Inorganic mass spectrometry. Fundamentals and applications / Eds.: Barshick C.M. [et al.]. New York: Marcel Dekker, Inc. 2000. 517 p.
- Pat. 6423965 B1 US. Mass spectrometer / Hashimoto Y. [et al.]. M. Filed 23.08.1999; date of patent 23.07.2002.
- Pat. 6541769 B1 US. Mass spectrometer / Takada Y. [et al.]. Filed 12.09.2000; date of patent 01.04.2003.

36. Pat. 5939718 US. Inductively coupled plasma mass spectroscopic apparatus / Yamada N., Sakata K., Nawa S. Filed 28.07.1997; date of patent 17.08.1999.
37. Pat. appl. 2000/17909 A1 WO. Ion optical system for a mass spectrometer / Kalinitchenko I. Filed 14.09.1999; date of patent appl. 30.03.2000.
38. Pat. appl. 1999/61815 B2 AU. Ion optical system for a mass spectrometer / Kalinitchenko I. Filed 14.09.1999; date of patent appl. 10.04.2000.
39. Pat. 750860 AU. Ion optical system for a mass spectrometer / Kalinitchenko I. Filed 14.09.1999; date of patent 01.08.2002.
40. Pat. 6614021 B1 US. Ion optical system for a mass spectrometer / Kalinitchenko I. Filed 14.09.1999; date of patent 2.09.2003.
41. Pat. appl. 2001091159 A1 WO. Mass spectrometer including a quadrupole mass analyzer arrangement / Kalinitchenko I. Filed 17.08.2001; date of patent appl. 29.11.2001.
42. Pat. 1247289 EP. Mass spectrometer including a quadrupole mass analyzer arrangement / Kalinitchenko I. Filed 17.08.2001; date of patent 09.10.2002.
43. Pat. appl. 2003/0155496 A1 US. Mass spectrometer including a quadrupole mass analyzer arrangement / Kalinitchenko I. Filed 17.08.2001; date of patent appl. 21.08.2003.
44. Pat. 6762407 B2 US. Mass spectrometer including a quadrupole mass analyzer arrangement / Kalinitchenko I. Filed 17.08.2001; date of patent 13.07.2004.
45. Pat. 2460204 A1 CA. Apparatus and method for elemental mass spectrometry / Kalinitchenko I. Filed 10.09.2002; date of patent 20.03.2003.
46. Pat. appl. 2003/023815 A1 WO. Apparatus and method for elemental mass spectrometry / Kalinitchenko I. Filed 10.09.2002; date of patent appl. 20.03.2003.
47. Pat. appl. 2005/0199795 A1 US. Apparatus and method for elemental mass spectrometry / Kalinitchenko I. Filed 09.03.2004; date of patent appl. 15.09.2005.
48. Pat. 7038199 B2 US. Apparatus and method for elemental mass spectrometry / Kalinitchenko I. Filed 09.03.2004; date of patent 02.05.2006.
49. Pat. appl. 2005/0082471 A1 US. Plasma mass spectrometer / Kalinitchenko I. Filed 27.02.2003; date of patent appl. 21.04.2005.
50. Pat. 7119330 B2 US. Plasma mass spectrometer / Kalinitchenko I. Filed 27.02.2003; date of patent 10.10.2006.
51. Pat. 2004/012223 A1 W. Mass spectrometry apparatus and method / Kalinitchenko I. Filed 29.07.2003; date of pat. 06.02.2004.
52. Pat. Appl. Publ. 2005/0269506 A1 US. Mass spectrometry apparatus and method / Kalinitchenko I. Filed 29.07.2003; date of p a publ. 08.12.2005.
53. Pat 7329863 B2 US. Mass spectrometry apparatus and method / Kalinitchenko I. Filed 29.07.2003; date of pat. 12.02.2008.
54. Kalinitchenko I. New ICP-MS system // ICP Inf. Newslett. 2003. V. 28. P. 782.
55. Elliott S., Knowles M., Kalinitchenko I. A new direction in ICP-MS system // Spectrosc. 2004. V. 19, № 1. P. 30-38.
56. Elliott S., Knowles M., Kalinitchenko I. A change in direction in ICP-MS // Amer. Lab. March 2004. P. 24-29.
57. High-sensitivity ICP-MS / Kalinitchenko I., Sturman B. // Chemistry in Australia. 2004. V. 71, № 3. P. 18-20.
58. Varian ICP-MS spectrometer. Pre-installation manual. 2004. № 1. 48 p.
59. Introduction to the Varian ICP-MS. [Электронный ресурс]: <http://cma.tcd.ie/misc/icp.ppt> (дата обращения 20.04.2017)
60. Thomas R. Practical guide to ICP-MS. A tutorial for beginners. 2nd edition. CRC press. 2008. 376 p.
61. Becker J.S. Inorganic mass spectrometry. Principles and applications. Chichester: Wiley, 2007. 496 p.
62. Varian 810/820-MS ICP mass spectrometers. Pre-installation manual. 2007. № 3. 52 p.
63. Simple and effective control of spectral overlap interferences in ICP-MS / Kalinitchenko I., Wang XueDong, Sturman B. // Spectrosc. Special issue. 2008. Oct. 1.
64. Rapid fingerprinting of ^{239}Pu and ^{240}Pu in environmental samples with high U level using on-line ion chromatography coupled with high-sensitivity quadrupole ICP-MS detection / Epov V.N. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2007. V. 22, № 9. P. 1131-1137.
65. Brouwers E.E.M. Inductively coupled plasma mass spectrometry: a unique, ultrasensitive tool for exploring the pharmacology of metal-based anticancer agents. Thesis...PhD. The Netherlands Cancer Inst., Amsterdam, 2007. 264 p.
66. Signal linearity of an extended range pulse counting detector: application to accurate and precise U-Pb dating of zircon by laser ablation quadrupole ICP-MS / Shaulis B., Lapen T.J., Toms A. // Geochem., Geophys., Geosyst. 2010. V. 11, № 11. P. 1-12.
67. Xing L., Beauchemin D. Chromium speciation at the trace level in potable water using hyphenated ion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry with collision/reaction interface // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25, № 7. P. 1046-1055.
68. Behavior of arsenic and selenium in an ICP-QMS with collision and reaction interface / Pereira C.D. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25. P. 1763-1769.
69. Measurement of I-129 in environmental samples by ICP-CRI-MS: possibilities and limitations Li R., Vogel E., Krähenbühl U. // Radiochim. Acta. 2009. V. 97. P. 453-458.
70. Behavior of chromium and vanadium in ICP-QMS with dynamic reaction cell or collision-reaction interface / Salazar R.F.S. [et al.] // Colloquium Spectrosc. Internationale XXXVII. Brazil. 2011. TU46.
71. Performance evaluation of collision-reaction interface and internal standardization in quadrupole ICP-MS measurements / Salazar R.F.S. [et al.] // Talanta. 2011. V. 86. P. 241-247.
72. Fialho L.L., Pereira C.D., Nobrega J.A. Combination of cool plasma and collision-reaction interface for correction polyatomic interferences on copper signals in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2011. V. 66, № 5. P. 389-393.
73. Althobiti R. Risk assessment of arsenic in Arabic area rice using on-line leaching and speciation analysis by ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. Thesis ... Master of Sci. Queen's university. Kingston, Ontario, Canada. 2014. 76 p.
74. Strategie to improve accuracy and sensitivity in phosphorus determination by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry / Donati G.L., Amais R.S., Nobrega J.A. // J. Braz. Chem. Soc. 2012. V. 23, № 4. P. 786-791.
75. Interference standard applied to sulfur determination in biodiesel microemulsions by ICP-MS / Amais R.S., Donati G.L., Nobrega J.A. // J. Braz. Chem. Soc. 2012. V. 23, № 5. P. 797-803.
76. Assessment of polyatomic interferences elimination using a collision reaction interface (CRI) for inorganic analysis of fuel ethanol by ICP-MS / Neves D.R. [et al.] // Anal. Letters. 2012. V. 45, № 9. P. 1111-1124.
77. Evaluation of a collision-reaction interface (CRI) for carbon effect correction on chromium determination in environmental samples by ICP-MS / Bianchi S.R. [et al.] // Anal. Letters. 2012. V. 45, № 18. P. 2845-2855.
78. Polyatomic interference removal using a collision reaction interface for plutonium determination in the femtogram range by quadrupole ICP-MS / Olufson K.P., Moran G. // J. Radioact. Nucl. Chem. 2016. V. 308, № 2. P. 639-647.
79. Determination of selenium in bovine semen by ICP-MS using formic acid for sample preparation / Bianchi S.R. [et al.] // J. Braz. Chem. Soc. 2017. V. 28, № 12. P. 2359-2364.
80. Thomas R. Measuring elemental impurities in pharmaceuticals. A practical guide. CRC Press Taylor&Francis Group. 2018. 502 p.
81. Evaluation of space charge effects in the second vacuum stage of a commercial inductively coupled plasma mass spectrometer by planar laser-induced fluorescence imaging

- / Edmund A.J. [ed al.] // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2012. V. 76. P. 109-118.
82. Mallet A.I., Down S. *Dictionary of mass spectrometry*. John Wiley & Sons Ltd. 2009. 188 p.
83. Dawson P.H. (ed.) *Quadrupole mass spectrometry and its applications*. Amsterdam. Elsevier. 1976. 355 p.
84. Кузьмин А.Ф. Улучшение характеристик аналитического квадрупольного масс-анализатора при работе с ионами низких энергий без применения предфильтров // *Научн. приборостроение*. 2011. Т. 21, № 4. С. 60-64.
85. *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook* Ed.: S.M. Nelms. Oxford: Blackwell Publishing Ltd. 2005. 486 p.
86. A table of polyatomic interferences in ICP-MS / May T.W., Wiedmeyer R.H. // *Atom. Spectrosc.* 1998. V. 19, № 5. P. 150-155.
87. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5, № 4. С. 335-369.
- 88.. Attenuation of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a supplemental electron source inside of the skimmer / Praphairaksit N., Houk R.S. // *Anal. Chem.* 2000. V. 72, № 11. P. 2351-2355.
89. Reduction of space charge effects in inductively coupled plasma mass spectrometry using a supplemental electron source inside the skimmer: ion transmission and mass spectral characteristics / Praphairaksit N., Houk R.S. // *Anal. Chem.* 2000. V. 72, № 11. P. 2356-2361.
90. Praphairaksit N. Development and evaluation of an externally air-cooled low-flow torch and the attenuation of space charge and matrix effects in inductively couple plasma mass spectrometry. Thesis... PhD. Iowa State University, Ames, USA. 2000. 112 p.
91. Pat. 6633114 B1 US. Mass-spectrometer with electron source for reduction of space charge effects in sample beam / Houk R.S., Praphairaksit N. Filed 12.01.2001; date of pat. 14.10.2003.
92. Reduction of mass bias and matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a supplemental electron source in a negative extraction lens / Praphairaksit N., Houk R.S. // *Anal. Chem.* 2000. V. 72, № 18. P. 4435-4440.
93. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. М.: Наука. 1987. 592 с.
94. Pat. 4948962 US. Plasma ion source mass spectrometer / Mitsui Y., Shimura S., Komoda T. Filed 06.06.1989; date of pat. 14.08.1990.
95. The use of background ions and a multivariate approach to characterize and optimize the dominant H₂-based chemistries in a hexapole collision cell used in ICP-MS / Ingle C.P. [ed al.] // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2001. V. 16, № 9. P. 1076-1084.
96. Stresau D., Hunter K.L. Ion counting beyond 10 GHz using a new detector and conventional electronics (ETP electron multipliers, SGE, Australia) // Presented at Europ. Winter Conf. Plasma Spectrochem. (EWCP2001). Lillehammer, Norway. 2001. 3 p.
97. Hamester M., Toms A., Chemnitzer R. High-sensitivity ICP-MS: overcome the problem of complex samples. [Электронный ресурс]: https://chemistry.unt.edu/~verbeck/LIMS/Manuals/820_tutorial.pdf (Дата обращения 30.04. 2017).
98. Bruker Aurora M90 ICP-MS product video. [Электронный ресурс]: <https://www.youtube.com/watch?v=mCgCqQNXa80> (Дата обращения 15.07.2017).
99. Hamester M., Chemnitzer R. The advantage of high sensitivity ICP-MS. European Winter Conf. on plasma spectrochemistry (EWCP2013). Krakow, Poland. 10-15 February 2013. [Электронный ресурс]: https://il1.workcast.net/10078/8054287822318991/Documents/Meike_Rene%20mergedv4.pdf (Дата обращения 24.05.2017).
100. Jakobs J.L. Diagnostic studie of ion beam formation in inductively coupled plasma mass spectrometry with the collision reaction interface. Diss. ... PhD. Iowa State University, Ames, USA. 2015. 137 p.
101. Pat. Appl. Publ. 2013/0248701 A1 US. Mass spectrometry / Kalinitchenko I. Filed 25.11.2011; date of pat. publ. 26.09.2013.
102. Pat. Appl. Publ. 2013/0292565 A1 US. Mass spectrometry apparatus / Kalinitchenko I. Filed 25.01.2012; date of pat. appl. publ. 07.11.2013.
103. Pat. 2774170 A1 EP. Improvements in or relating to mass spectrometry / Kalinitchenko I. Filed 05.11.2012; date of pat. 10.09.2014.
104. Pat. Appl. Publ. 2014/0312243 A1 US. Improvements in or relating to mass spectrometry / Kalinitchenko I. Filed 05.11.2012; date of pat. 23.10.2014.
105. Pat. Appl. Publ. 2014/0319366 A1 US. Mass spectrometry / Kalinitchenko I. Filed 21.12.2012; date of pat. appl. publ. 30.10.2014.
106. Pat. 9048078 B2 US. Mass spectrometry / Kalinitchenko I. Filed 21.12.2012; date of pat. 02.06.2015.
107. Pat. Appl. Publ. 2015/0060687 A1 US. Ion deflector for a mass spectrometer / Kalinitchenko I. Filed 20.03.2013; date of pat. appl. publ. 05.03.2015.
108. Pat. 9159543 A1 US. Ion deflector for a mass spectrometer / Kalinitchenko I. Filed 20.03.2013; date of pat. 13.10.2015.
109. Pat. 2828881 A4 EP. An ion deflector for a mass spectrometer / Kalinitchenko I. Filed 20.03.2013; date of pat. 07.10.2015.
110. Pat. 2825871 A1 EP. /An improved interface for mass spectrometry apparatus / Kalinitchenko I. Filed 18.03.2013; date of pat. 21.01.2015.
111. Pat. Appl. Publ. 2015/0034816 A1 US. Interface for mass spectrometry apparatus / Kalinitchenko I. Filed 18.03.2013; date of pat. appl. publ. 05.02.2015.
112. ICP-MS: advancements due to ever-increasing challenges / Hamester M. [ed al.] // 7th Nordic Conf. Plasma Spectrochem. June 1-4 2014. Norway, Loen, P. 25.
113. Development and characterization of a new high sensitivity ICP-MS / Kalinitchenko I. [ed al.] // Europ. Winter conf. on plasma spectrochem. (EWCP2015). Münster, Germany. 2015. 26 p.
114. Lorenz S. Step by step! (Cover story) // *AJournal (Analytik Jena Staff Magazine)*. 2014. №. 3. P. 5-8.
115. PlasmaQuant MS/Elite. Inductively coupled plasma mass spectrometer. Operation manual. Documentation number 10-5000-002-23. Analytik Jena. 2014. 123 p.
116. PlasmaQuant MS. The new perspectives in ICP-MS. Analytik Jena AG. 2015. 12 p.
117. Гордеев К., Шахнович И. Аналитическая спектрометрия сегодня: от новых технологий к новым открытиям // *Аналитика*. 2016. Т.26. С. 36-61.
118. Гордеев К., Жохов С. Масс-спектрометрия сегодня: новейшие технологии и оборудование // *Аналитика*. 2016. Т. 30. С. 58-78.
119. PlasmaQuant MS product animation. [Электронный ресурс]: <https://www.youtube.com/watch?v=dGb513JRqU0>. (Дата обращения 30.04. 2017).
120. ICP-MS Plasma Quant MS. Cone exchange. [Электронный ресурс]: <http://www.youtube.com/watch?v=XVbttl3dwus>. (Дата обращения 30.04. 2017).
121. Improved interface for high sensitivity ICP-MS – having ion kinetic energy and matrix suppression control / Kalinitchenko I., Zdaril P // Europ. Winter conf. on plasma spectrochem. (EWCP2017). Sankt Anton, Arlberg, Austria, 2017. P. 67.
122. Pupyshov A., Kalinitchenko I., Weisheit O. ICP-MS matrix suppression cancelation effect after applying the positive voltage to the skimmer cone // Europ. Winter conf. on plasma spectrochem. (EWCP2017). Sankt Anton, Arlberg, Austria, 2017. P. 215.
123. Pat. 9006646 B2 US. Mass spectrometry apparatus / Kalinitchenko I. Filed 25.01.2012; date of pat. 14.04.2015.
124. Pat. 9209006 B2 US. Mass spectrometry / Kalinitchenko I. Filed 05.11.2012; date of pat. 08.12.2015.
125. Pat. 9202679 B2 US. Electrically connected sample interface for mass spectrometer / Kalinitchenko I. Filed 25.11.2011; date of pat. 01.12.2015.
126. Pat. 9305758 US. Interface for mass spectrometry apparatus / Kalinitchenko I. Filed 18.03.2013; date of pat. 05.04.2016.

127. Pat. 1189201 CA Method and apparatus for sampling a plasma into a vacuum chamber / Douglas D.J. Filed 08.12.1982; date of pat. 18.06.1985.
128. Pat. 4501965 US. Method and apparatus for sampling a plasma into a vacuum chamber / Douglas D.J. Filed 14.01.1983; date of pat. 26.02.1985.
129. An improved interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) / Douglas D.J., French J.B. // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V. 41, № 3. P. 197-204.
130. Gray A.L. The evolution of the ICP as an ion source for mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1986. V. 1, № 6. P. 403-405.
131. Alavi S., Khayamian T., Mostaghimi J. Conical torch: the next-generation inductively coupled plasma source for spectrochemical analysis // *Anal. Chem.* 2018. V. 90, № 5. P. 3036-3044.
132. Tanner S.D. Space charge in ICP-MS: calculations and implications // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V. 47B, № 6. P. 809-823.
133. Niu H., Houk R.S. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51. P. 779-815.
134. Niu H. Fundamental studies of the plasma extraction and ion beam formation processes in inductively coupled plasma mass spectrometry. Diss. ... PhD. Ames (Iowa, USA). 1995. 276 p.
135. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – новый метод в аналитической химии // *Аналитика и контроль.* 1998. № 3-4. С. 3-25.
136. Пупышев А.А., Сермягин Б.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2006. 132 с.
137. The 30-minute guide to ICP-MS. PerkinElmer, Inc. 2004-2011. 8 p. [Электронный ресурс]: https://www.perkinelmer.com/CMSResources/images/44_74849tch_icpmsthirtyminutesguide.
138. Do things the way. NexION 300 ICP-MS. PerkinElmer Inc. 2009. 16 p. BRO_DEF.pdf.
139. Introducing the NexION 300 ICP-MS. PerkinElmer. 2009. 43 p. [Электронный ресурс]: www.perkinelmer.co.kr/NexIONIntro.pdf.
140. NexION 300 ICP-MS. Preparing your lab. PerkinElmer Inc. 2010-2012. 9 p.
141. NexION 300 ICP-MS instruments animation. [Электронный ресурс]: <https://www.youtube.com/watch?v=L-FYh2z9mi0>.
142. NexION 300 ICP-MS – the power of three. [Электронный ресурс]: <http://www.youtube.com/watch?v=15AmxmM1vt0>.
143. NexION 300 system. Hardware guid. PerkinElmer Sci-ex. 2010. 177 p.
144. NexION 300 system. Software guid. PerkinElmer Sci-ex. 2010. 233 p.
145. Pat. Appl. Publ. 2011/0253888 A1 US. Inductively coupled plasma mass spectrometer / Badiei H.R. [et al.]. Filed 23.02.2011; date of pat. appl. publ. 20.10.2011.
146. Pat. 8426804 B2 US. Multimode cells and methods of using them / Badiei H., Kahen K. Filed 20.10.2011; date of pat. 23.04.2013.
147. Pat. Appl. Publ. 2012/0091331 A1 US. Multimode cells and methods of using them / Badiei H., Kahen K. Filed 20.10.2011; date of pat. 19.04.2012.
148. Pat. Appl. Publ. 2013/0284917 A1 US. Multimode cells and methods of using them / Badiei H., Kahen K. Filed 01.04.2013; date of pat. appl. publ. 31.10.2013.
149. Pat. 8884217 B2 US. Multimode cells and methods of using them / Badiei H., Kahen K. Filed 01.04.2013; date of pat. 11.11.2014.
150. Pat. Appl. publ. 2011/0210241 A1 US. Gas delivery system for mass spectrometer reaction and collision cells / Badiei H.R., Kahen K. Filed 22.01.2011; date of pat. appl. publ. 1.09.2011.
151. Pat. 8373117 B2 US. Gas delivery system for mass spectrometer reaction and collision cells / Badiei H.R., Kahen K. Filed 22.02.2011; date of pat. 12.02.2013.
152. Pat. 9105457 B2 US. Cone-shaped orifice arrangement for inductively coupled plasma sample introduction system / Badiei H.R. [et al.]. Filed 23.02.2011; date of pat. 11.08.2015.
153. Тимофеев П.В. 35 лет ИСП-МС // XXV междунар. семинар «Спектрометрический анализ. Аппаратура обработки данных на ПЭВМ». Обнинск, 19 ноября 2018. 65 с.
154. Pat. 6627912 B2 US. Method of operating a mass spectrometer to suppress unwanted ions / Bandura D.R., Baranov V.I., Tanner S.D. Filed 14.05.2001; date of pat. 30.09.2003.
155. Optimass 9500 ICP-oTOFMS. GBC publ. number 01-0875-03. Australia. 2006. 16 p.
156. Pat. 5565679 US. Method and apparatus for plasma mass analysis with reduced space charge effects / Tanner S.D., Douglas D.J., Cousins L. Filed 09.11.1994; date of pat. 15.10.1996.
157. Reduction of space charge effect using a three-aperture gas dynamic vacuum interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry / Tanner S.D., Cousins L., Douglas D.J. // *Appl. Spectrosc.* 1994. V. 48, № 11. P. 1367-1372.
158. Willinsky B. PerkinElmer to showcase wide range of innovative offerings at Analytica 2014. [Электронный ресурс]: <http://ir.perkinelmer.com/static-files/cc2da98b-f47b-403f-9ab8-7e00a18d6efb>.
159. Maximize lab efficiency with unparalleled speed & stability. NexION 350. PerkinElmer. 2014-2015. 0116768_01. 12 p.
160. Syngistix nano application software module for single particle ICP-MS. PerkinElmer. 2014-2017. 0116578_01. 4 p.
161. Тимофеев П.В. (Шелтек А.Г.) ИСП-МС Элементный и изотопный анализ отдельных наночастиц // XXI Семинар «Спектрометрический анализ. Аппаратура и обработка данных на ЭВМ. ЦИПК. Обнинск, 2014. 11 с.
162. NexION FAST FIAS unlimited TDS: direct injection of high (30%) dissolved solid samples / Frederichsen O., Watson P. // 7th Nordic Conf. Plasma Spectrochim. 2014. Norway, Loen. Program. and Abstr. P. 42.
163. Van Bussel W. An introduction and overview of FAST-FIAS coupled to the NexION ICP-MS. PerkinElmer. 2016. 012555_01. 7 p.
164. Determination of femto-gram amounts of zinc and lead in individual airborne particles by inductively coupled plasma mass spectrometry with direct air-sample introduction / Nomizu H. [et al.] // *Anal. Sci.* 1993. V. 9, № 6. P. 843-846.
165. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: a powerful tool for nanoanalysis / F., Bolea E., Jimenez-Lamana J. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86, № 5. P. 2270-2278.
166. Consideration of individual nanoparticles or microparticles by ICP-MS: determination of the number of particles and the analyte mass in each particle / Olesik J.W., Gray P.J. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 27. P. 1143-1155.
167. Critical considerations for the determination of nanoparticle number concentrations, size and number size distributions by single particle ICP-MS / Laborda F. [et al.] // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2013. V. 28, № 8. P. 1220-1232.
168. Salamon A.W. The current world of nanomaterial characterization: discussion of analytical instruments for nanomaterial characterization // *Environmental Engineering Science* 2013. V. 30, № 3. P. 101-108.
169. Analysis of nanomaterials by field-flow fractionation and single particle ICP-MS / Meerman B., Laborda F. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2015. V. 30. P. 1226-1228.
170. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related / Evans E.H. [et al.] // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2015. V. 30, № 5. P. 1017-1037.
171. Calibration of single-particle inductively coupled plasma mass-spectrometry (SP-ICP-MS) / Lee W.-W., Chan W.-T. // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2015. V. 30, № 6, P. 1245-1254.
172. Single particle ICP-MS: advances toward routine analysis of nanomaterials / Montano M.D. [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. V. 408, № 19. P. 5053-5074.
173. Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: a review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples / Laborda F. [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2016. V. 904. P. 10-32.

174. Nanotechnology insights. PerkinElmer. 2011-2012. 76 p. [Электронный ресурс]: <http://perkinelmer.co.kr/mail/01/images/2014/nanotechnology.insights.pdf>.
175. Single particle ICP-MS Compendium. PerkinElmer. 2012-2016. 88 p.
176. Stephan C., Neubauer K. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: understanding how and why. PerkinElmer. 2014. 011649_01. 5 p.
177. Stephan C., Thomas R. Single-particle ICP-MS: a key analytical technique for characterizing nanoparticles // Spectroscopy. 2017. V. 32, № 3. P. 12-25.
178. Foglio L., Davidowski L. The determination of lead in calcium-based antacid and dietary supplements using the NexION 300 ICP-MS system to comply with the state of California's proposition 65 legislation // Atom. Spectrosc. 2010. V. 31, № 5. P. 154-158.
179. Mangum S.R., Neubauer K.R. Metal impurities in pharmaceuticals and dietary supplements – implementing ICP-MS for USP<232> and prop 65 // Atom. Spectrosc. 2010. V. 31, № 5. P. 159-164.
180. Bass D., Jones D. The determination of trace metals in human urine using the NexION 300 ICP-MS // Atom. Spectrosc. 2010. V. 31, № 5. P. 165-169.
181. Smith S., Bolchi M., Magarini R. The determination of elements at sub-ppb concentrations in naphta mixtures using the NexION ICP-MS // Atom. Spectrosc. 2010. V. 31, № 5. P. 170-174.
182. Method validation for determination of heavy metals in phytonadione emulsion (I.M) dosage form by ICP-MS / Kantha M.R.V. [et al.] // J. Atom. Molecules. 2012. V. 2, № 6. P. 425-436.
183. Trace elements analysis in paper using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) / Tanase Gh. [et al.] // Gazi University J. Sci. 2012. V. 25, № 4. P. 843-851.
184. Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow filed flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS) / Mitrano D.M. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2012. V. 27, № 7. P. 1131-1142.
185. Determination of bromate in drinking waters using low pressure liquid chromatography/ICP-MS / Tirez K. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2013. V. 28, № 12. P. 1894-1902.
186. Hineman A., Stephan C. Effect of dwell time on single particle inductively coupled plasma mass spectrometry data acquisition quality // J. Anal. At. Spectrom. 2014. V. 29, № 7. P. 1252-1257.
187. Analytical method for total chromium and nickel in urine using an inductively coupled plasma-universal cell technology-mass spectrometer (ICP-UCT-MS) in kinetic energy discrimination (KED) mode / Quarles Jr. C.D. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2014. V. 29, № 2. P. 297-303.
188. Investigation the real time dissolution of Mg using online analysis by ICP-MS / Rossrucker L. [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161, № 3. P. c115-c119.
189. Improvements in the detection and characterization of engineered nanoparticles using spICP-MS with microsecond dwell times / Montañó M.D. [et al.] // Envir. Sci.: Nano. 2014. V. 1, № 4. P. 338-346.
190. Separation and measurement of silver nanoparticles and silver ions using magnetic particles / Mwili S. [et al.] // Sci. total environment. 2014. V. 472. P. 316-323.
191. Toxic metals in children's toys and jewelry: coupling bioaccessibility with risk assessment / Cui X.-Y. [et al.] // Environment. Pollut. 2015. V. 200. P. 77-84.
192. Mazurova I., Khwashevskaya A., Guseva N. The choice of conditions for the determination of vanadium, chromium and arsenic concentration in water by ICP-MS using collision mode // Procedia Chem. 2015. V. 15. P. 201-205.
193. Determination of boron isotope ratios in tooth enamel by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after matrix separation ion exchange chromatography / He M. [et al.] // J. Basil. Chem. Soc. 2015. V. 26, № 5. P. 949-954.
194. The GhTT2-AT gene is linked to the brown colour and natural flame retardancy phenotypes of Lc1 cotton (*Gossypium hirsutum* L.) fibres / Hinchliffe D.J. [et al.] // J. Experiment. Botany. 2016. V. 67, № 18. P. 5461-5471.
195. Bao D., Oh Z.C., Chen Z. Characterization of silver nanoparticles internalized by Arabidopsis Plant using single particle ICP-MS analysis // Frontiers Plant Sci. 2016. V. 7. Article 32.
196. Avramescu M.-L., Rasmussen P.E., Chenier M. Determination of metal impurities in carbon nanotubes sampled using surface wipes // J. Analyt. Methods. Chem. 2016. Article 3834262.
197. Elemental analysis of scorpion venoms / Al-Asmari A.K. // J. Venom Res. 2016. V. 7. P. 16-20.
198. U-Pb датирование циркона с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexION 300S и приставки для лазерной абляции NWR 2013 / Зайцева М.В. [и др.] // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 4. С. 294-306.
199. Analysis of whole blood by ICP-MS equipped with a high temperature total sample consumption system 11039/cb-ja00374e / Canabate A. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2017. V. 32, № 1. P. 78-87.
200. Croudace I.W., Russell B.C., Warwick P.W. Plasma source mass spectrometry for radioactive waste characterization in support of nuclear decommissioning: a review // J. Anal. Atom. Spectrom. 2017. V. 32, № 3. P. 494-526.
201. Evaluation of distribution and bioaccumulation of arsenic by ICP-MS in Tilapia (*Oreochromis niloticus*) cultivated in different environments / Oliveira L.H.B. [et al.] // J. Braz. Chem. Soc. 2017. V. 28, № 12. P. 2455-2463.
202. Some aspects of regulatory criteria for metal-ligand homeostasis in epidermal cell / Petuchov V.I. [et al.] // J. Antioxidant Activity. 2018. V. 1, № 3. P. 22-32.
203. Air, water and soil analysis. Environmental application compendium. PerkinElmer. 011824_01. 2009-2015. 329 p.
204. Direct measurements of multi-elements in high matrix samples with a flow injection ICP-MS: application to the extended Emiliana Huxley redfiled ratio / Zhung Q. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2018. V. 33, № 7. P. 1196-1208.
205. Single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) for the detection of metal-based nanoparticles in environmental matrices: application to silver nanoparticles in surface water / Stephan C., Wilkinson K.J., Hadioui M. // Nanoscience and nanometrology // 2015. V. 1, № 1. P. 20-23.
206. Validation of gold and silver nanoparticle analysis in fruit juices by single-particle ICP-MS without sample pretreatment / Witzler M. [et al.] // Agricultural and Food Chem. 2016.
207. Hanousek O. The performance of single and multi-collector ICP-MS instruments for fast and reliable $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ isotope ratio measurements / Hanousek O. [et al.] // Anal. Methods. 2016. V. 8, № 42. P. 7661-7672.
208. Quantification and size characterization of silver nanoparticles in environmental aqueous samples and consumer products by single particle ICP-MS / Aznar R. [et al.] // Talanta. 2017. V. 175. P. 200-208.
209. Dimensional chatacterization of gold nanorods by combining millisecond and microsecond temporal resolution single particle ICP-MS measurementws / Kalomista I. [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2017. V. 32. P. 2455-2462.
210. Study of nanoparticles in a few rivers in North East Italy using SP-ICP-MS / Piccoli E. [et al.] // Nano Research&Applications. 2018. V. 4, № 1. P. 1-5.
211. Li G. Determination of trace elements levels in human plasma and radiated mice tongue by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Diss. ... PhD. University of Missouri, USA. 2012. 153 p.
212. Mitrano D.M. Development of ICP-MS based nanometrology techniques for characterization of silver nanoparticles in environmental systems. Thesis ... PhD. Colorado School of mines. 2012. 197 p.
213. Tirez K. Development of methods based on ICP-mass spectrometry for the determination, speciation and isotopic analysis of metals and oxy-anions in an environmental context. Diss ... Doctor of Sci.: Chemistry. Gent University. 2013. 248 p.

214. Gschwind S.C. Development and evaluation of discrete sample introduction systems for nanoparticle analysis by ICP-MS. Thesis ... Doctor of Science. ETH Zurich, Germany. 2014. 171 p.
215. Furtado L. Fate of silver nanoparticles in lake mesocosms. Thesis ... Master of Science. Trent University. Peterborough, Ontario, Canada. 2014. 141 p.
216. Montano D.M. Studies into the detection, characterization and behavior of naturally occurring and engineered inorganic nanorarticles. Thesis ... PhD. Colorado school of mines. 2014. 158 p.
217. Donovan A.R. Traking silver, gold, and titanium dioxide nanoparticles through drinking water systems by single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry. Thesis ... Master of Science. Missouri University, USA. 2016. 42 p.
218. Elci S.G. Gold nanoparticle biodistributions and stability in vivo from mass spectrometric imaging. Diss. ... PhD. University of Massachusetts. Amherst, USA. 2017. 143 p.
219. Varonina S. Determination of REEs, Th and U in seawater after off-line SPE by ICP-MS. Thesis ... Master's degree in chemistry. University Oslo. Norway. 2017. 197 p. 300D
220. High L. PerkiElmer's NexiON 2000 ICP-MS provides industry-leading versatility for trace elemental analyses // PKI_News_2017_1_23_Press_Releases. PerkinElmer. 2017. 1 p.
221. Тимофеев П. Презентация ИСП-МС спектрометра PerkinElmer NexiON 2000. 65 с. [Электронный ресурс]: <https://www.youtube.com/watch?v=RwVfLyjTKSY>.
222. Pat. Appl. Publ. 2015/0162174 A1 US. Detectors and methods of using them / Badiei H., Beres S.A. Filed 24.11.2014; date of pat. appl. publ. 11.06.2015.
223. Pat. Appl. Publ. 2016/0379809 A1 US. Detectors and methods of using them / Badiei H., Beres S.A. Filed 01.06.2016; date of pat. appl. publ. 29.12.2016.
224. Pat. 9847214 B2 US. Detectors and methods of using them / Badiei H., Beres S.A. Filed 24.11.2014; date of pat. 19.12.2017.
225. Pat. Appl. Pub I2015/0136966 A1 US. Systems and methods of suppressing unwanted ions / Badiei H., Bazargan S. Filed 3.11.2014; date of pat. appl. publ. 21.05.2015.
226. Pat. 9190253 B2 US. Systems and methods of suppressing unwanted ions / Badiei H., Bazargan S. Filed 03.11.2014; date of pat. 17.11.2015.
227. Pat. 9589780 B2 US. Systems and methods of suppressing unwanted ions / Badiei H., Bazargan S. Filed 14.11.2015; date of pat. 07.03.2017.
228. Pat. Appl. Publ. 2016/0172176 A1 US. Systems and methods of suppressing unwanted ions / Badiei H., Bazargan S. Filed 16.11.2015; date of pat. appl. publ. 16. 06. 2016.
229. Pat. Appl. Publ 2017/0301528 A1 US. Systems and methods of suppressing unwanted ions / Badiei H., Bazargan S. Filed 28.02.2017; date of pat. appl. publ. 19.10.2017.
230. Pat. 9916971 B2 US. Systems and methods of suppressing unwanted ions / Badiei H., Bazargan S. Filed 28.02.2017; date of pat. 13.03.2018.
231. Pat. Appl. Publ. 2015/0318159 A1 US. Systems and methods for detection and quantification of selenium and silicon in samples / Badiei H., Neubauer K. Filed 02.06.2014; date of pat. appl. publ. 05.11.2015.
232. Pat. 9922810 B2 US. Systems and methods for detection and quantification of selenium and silicon in samples / Badiei H., Neubauer K. Filed 02.06.2014; date of pat. 20.03.2018.
233. Pat. Appl. Publ. 2018/0144919 A1 US. Systems and methods for detection and quantification of selenium and silicon in samples / Badiei H., Neubauer K. Filed 17.01.2018; date of pat. appl. publ. 24.05.2018.
234. Pat. 10573503 B2 US. Systems and methods for detection and quantification of selenium and silicon in samples / Badiei H., Neubauer K. Filed 17.01.2018; date of pat. 25.02.2020.
235. Pat. Appl. Publ. 2015/0108898 A1 US. Hybrid generators and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 22.10.2014; date of pat appl. publ. 23.04.2015.
236. Pat. 2015/061391 A2 WO. Hybrid generators and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 22.10.2014; date of pat. 30.04.2015.
237. Pat. 9420679 B2 US. Hybrid generators and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 22.10.2014; date of pat. 16.08.2016.
238. Pat. 9648717 B2 US. Hybrid generators and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 11.07.2016; date of pat. 09.05.2017.
239. Pat. Appl. Publ. 2017/0055337 A1 US. Hybrid generators and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 11.07.2016; date of pat. appl. publ. 23.02.2017.
240. Pat. Appl. Publ. 2018/0027643 A1 US. Hybrid generators and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 08.05.2017; date of pat. appl. publ. 25.01.2018.
241. Pat. 9942974 B2 US. Hybrid generators and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 08.05.2017; date of pat. 10.04.2018.
242. Pat. 9635750 B2 US. Qscillator generators and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 27.04.2016; date of pat. 25.04.2017.
243. Pat. Appl. Publ. 2016/0360602 A1 US. Qscillator generators and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 27.08.2016; date of pat. appl. publ. 08.12.2016..
244. Pat. Appl. Publ. 2017/0339775 A1 US. Qscillator generators and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 31.03.2017; date of pat. appl. publ. 23.11.2017.
245. Pat. 10104754 B2 US. Oscillator generators and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 31.03.2017; date of pat. 16.10.2018.
246. Pat. Appl. Publ. 2018/0144922 A1 US. Capacitors and radio frequency generators and other devices using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 26.09.2017; date of pat. appl. publ. 24.05.2018.
247. Pat. 9433073 B2 US. Induction devices and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 23.01.2015; date of pat. 30.08.2016.
248. Pat. Appl. Publ. 2015/0216027 A1 US. Induction devices and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 23.01.2015; date of pat. appl. 30.01.2015.
249. Pat. Appl. Publ. 2016/0309572 A1 US. Induction devices and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 31.03.2016; date of pat. appl. publ. 20.10.2016.
250. Pat. 9591737 B2 US. Induction devices and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 31.03.2016; date of pat. 7.03.2017.
251. Pat. Appl. Publ. 2017/0280546 A1 US. Induction devices and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 28.02.2017; date of pat. appl. publ. 28.09.2017.
252. Pat. 9848486 B2 US. Induction devices and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 28.02.2017; date of pat. 19.12.2017.
253. Pat. Appl. Publ. 2018/0184511 A1 US. Induction devices and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 15.12.2017; date of pat. appl. publ. 28.07.2018.
254. Pat. 10104755 B2 US. Induction devices and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 15.12.2017; date of pat. 16.10.2018.
255. Pat. 10462890 B2 US. Induction devices and methods of using them / Cheung T.S., Wong C.H.C. Filed 28.09.2018; date of pat. 29.10.2019.6.
256. Pat. Appl. Publ. 2015/0235833 A1 US. Systems and methods for automated analysis of output in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry and similar data sets / Bazargan S., Badiei H. Filed 14.02.2014; date of pat. appl. publ. 20.08.2015.
257. Pat. 3105774 A1 EP. Systems and methods for automated analysis of output in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry and similar data sets / Bazargan S., Badiei H. Filed 14.02.2014; date of pat. 21.12.2016.
258. Pat. 9754774 B2 US. Systems and methods for automated analysis of output in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry and similar data sets / Bazargan S., Badiei H. Filed 14.02.2014; date of pat. 05.09.2017.
259. Pat. Appl. Publ. 2017/0358438 A1 US. Systems and methods for automated analysis of output in single particle

- inductively coupled plasma mass spectrometry and similar data sets / Bazargan S., Badiei H. Filed 28.06.2017; date of pat. appl. publ. 14.12.2017.
260. Pat. 10431444 B2 US. Systems and methods for automated analysis of output in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry and similar data set / Bazargan S., Badiei H. Filed 28. 07. 2017; date of pat. 01.10.2019.
261. Pat. Appl. Publ. 2015/0235827 A1 US. Systems and methods for automated optimization of a multi-mode inductively coupled plasma mass spectrometer / Bazargan S., Badiei H., Patel P. Filed 13.02.2015; date of pat. appl. publ. 20.08.2015.
262. Pat. 10181394 B2 US. Systems and methods for automated optimization of a multi-mode inductively coupled plasma mass spectrometer / Bazargan S., Babiei H., Patel P. Filed 13.02.2015; date of pat. 15.01.2019.
263. Pat. 10615020 B2 US. Systems and methods using a gas mixture to select ion / Patel P., Stephan C., Abou-Shakra F. Filed 31.08.2018; date of pat.07.04.2020.
264. Pat. 10056241 B2 US. Addition of reactive species to ICP source / Wehr H. Filed 21.08.2016; date of pat. 31.10.2016.
265. Pat. 10446377 B2 US. Control of gas flow / Schlueter H.-J. Filed 14.07.2016; date of pat. 15.10.2019.
266. Pat. 10651023 B2 US. Methods in mass spectrometry using collision gas as ion source / Schwieters J., Wehr H., Lewis J. Filed 23.02.2018; date of pat.12.05.2020.
267. Pat. Appl. Publ. 2017/0338092 A1 US. Spray chambers and methods of using them / Stephan C. [et al.] Filed 17.05.2017; date of pat. appl. publ. 23.11.2017.
268. Pat. 10147592 B2 US. Spray chambers and methods of using them / Stephan C. [et al.] Filed 17.05.2017; date of pat. 04.12.2018.
269. Pat. 10395912 B2 US. / Spray chambers and methods of using them / Stephan C. [et al.] Filed 28.09.2018; date of pat. 27.08.2019.
270. Cheung T.S., Wong C., Badiei H.R. Advantages of a novel plasma generator for the NexION 1000/2000/5000 ICP-MS. Technical note // PerkinElmer US LLC. 2023. 8p.
271. PerkinElmer Asperon spray chamber: delivering "intact individual cell" to the ICP-MS plasma. PerkinElmer. Inc. 2017. 013655_01. 4 p.
272. Single cell ICP-MS analysis: quantification of metal content at the cellular level. PerkinElmer, Inc. 2017. 01 4p.
273. Any matrix. Any interference. Any particle size. NexION 2000 ICP mass spectrometer. PerkinElmer, Inc. 2017. 012730_01. 12 p.
274. NexION 2000 ICP-MS – Any matrix, any interference, any particle size. [Электронный ресурс]: <https://www.youtube.com/watch?v=h0zCxquEO4>.
275. NexION 2000 ICP-MS in lab, product demo video. [Электронный ресурс]: <https://www.youtube.com/watch?v=ybA9eiTVL30>.
276. NexION 2000 ICP-MS. Consumables and supplies. PerkinElmer, Inc. 2017. 013070_01. 13 p.
277. NexION 2000 ICP-MS. Specifications. PerkinElmer, Inc. 2017. 01313901. 2 p.
278. NexION 1000/2000 ICP-MS. Preparing your lab. PerkinElmer, Inc. 2017. 012773A_01 099311988. 9 p.
279. Advancement in single particle ICP-MS – Significant instrument settings and their implications on data quality / Stephan C. [et al.] // Europ. Winter conf. on plasma spectrochem. (EW-CPS2017). Sankt Anton, Arlberg, Austria, 2017. P. 43.
280. A robust signal processing approach for single particle-ICP-MS analysis with dwell times in both the millisecond and microsecond range / Bazargan S., Badiei H. // Europ. Winter conf. on plasma spectrochem (EW-CPS2017). Sankt Anton, Arlberg, Austria, 2017. P. 44.
281. Single cell ICP-MS – Monitoring the uptake of ionic and particulate metals in individual cells / Stephan C., Badiei H., Bazargan S. // Europ. Winter conf. on plasma spectrochem (EW-CPS2017). Sankt Anton, Arlberg, Austria, 2017. P. 70.
282. Optimized ICP-MS analysis of elemental impurities in semiconductor-grade hydrochloric acid / Neubauer K., Pruszkowski E. // Spectroscopy. 2017. V. 32, № 9. P. 17-26.
283. Clarifying the dissolution mechanisms and electrochemistry of Mg_2Si as a function of solution pH / Garbi O., Birbilis N. // J. Electrochem. Society. 2018. V. 165, № 9. P. C497-C501.
284. No interference between you and better throughput. NexION 1000 ICP mass-spectrometer. PerkinElmer, Inc. 2017-2018. 013749B-02. 8 p.
285. Four Qs are better than QQQ. BRO. NexION5000-ICP-MS.pdf. PerkinElmer Inc, 2020. 65083. 17 p.
286. NexION5000 – multi-quadrupole ICP-MS – interactive brochure. [s4science.at/worldpress/wp-content/uploads/2020/04/NexION-5000-ICP-MS-interactive-brochure.pdf](https://science.at/worldpress/wp-content/uploads/2020/04/NexION-5000-ICP-MS-interactive-brochure.pdf).
287. NexION5000 multi-quadrupole ICP-MS. [Электронный ресурс]: youtube.com/watch?v=NnYM9lsR00c; youtube.com/watch?v=viZCAgRbuHU; youtube.com/watch?v=xHpnJA7-42Q.
288. NexION5000 Multi-quadrupole ICP mass spectrometer. Product note. PerkinElmer. Inc. 2020. 67427 (55501A).
289. Advantages of a novel interface design for NexION5000 ICP-MS. / Badiei H.R. [et al.] // Uncompromised design for uncompromised performance. Technical note. PerkinElmer. Inc. 2020. 71169. 5 p.
290. NexION 5000 multi-quadrupole ICP-MS. Installation specification. PerkinElmer. 2020. 68526 (52373A).
291. Pruszkowski E. Characterization of ultrapure water using NexION5000 ICP-MS. Application note. //PerkinElmer, Inc. 2020. 73144. 6 p.
292. Introducing Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS. Simplified operation. Advanced performance // Spectroscopy. 2012. V. 27, № 2. P. 24-25.
293. iCAP Q ICP-MS. Launch 2012. Thermo Fisher Scientific Inc. 2012. 48 p.
294. Thermo Fisher Scientific. Experience dramatically different ICP-MS... The world leader in servicing science. Proprietary&Confidential. Thermo Fisher Scientific. 2012. 86 p.
295. Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS. Dramatically different. Product specifications. Thermo Fisher Scientific Inc. 2012. PS43096_E01.12C. 8 p.
296. Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS. Gain more performance, experience, more simplicity. Thermo Fisher Scientific Inc. 2015. BR43207-EN0515C. 12 p.
297. Thermo Fisher Scientific iCAP Q. Preinstallation requirement guide. Thermo Fisher Scientific Inc. 2012. Revision A. 1288020. 60 p.
298. Thermo Fisher Scientific iCAP Q ICP-MS. Operation manual. P/N 1288090. 134 p. Revision B. 2012.
299. Thermo Fisher Scientific iCAP Q ICP-MS. Software manual. 510 p. Revision B-1288010. 2012. 510 p. Revision C. 2013. 598 p.
300. Tomoko V. Silicon applications of the new quadrupole ICP-MS iCAP Q Thermo Scientific Bremen GmbH // Workshop iCAP. 06.11.2012. 30 p.
301. Determination of nanoparticle size and number concentration using the npQuant evaluation module for Qtegra ISDS. 2012. 17 p.
302. The iCAP-Q ICPMS from Thermo Scientific. [Электронный ресурс]: https://www.youtube.com/watch?v=eL1X2e_pFH0.
303. iCAP Q ICP-MS: Flythrough. [Электронный ресурс]: <https://www.youtube.com/watch?v=07QSwVuwZMk>.
304. Виллс Д., Катчер Д., Лекорне Г. Определение примесей в медикаментах на масс-спектрометре с ИСП Thermo Scientific iCAP Qc // Аналитика. 2013. Т.6, № 13. С. 36-43.
305. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС / Лейкин А.Ю. [и др.] // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2014. Т. 80, № 5. С. 6-9.
306. Apatite chlorine concentration measurements by ICP-MS / Chew D.M. [et al.] // Geostand. Geoanal. Research. 2014. V. 38, № 1. P. 23-35.
307. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. An emerging technology for multiparameter analysis of tissue antigens / Hutchinson R.W. [et al.] // Transplantation. Direct. 2015. V. 1, № 8. P. 1-6.
308. Determination of Ti from TiO_2 nanoparticles in biological materials by different ICP-MS instruments: method validation

- and applications / Nia Y. [et al.] // *J. Medicine&Nanotechnology*. 2015. V. 6, № 2. P. 2-8.
309. Analysis of nanoparticles using the ICAP Q ICP-MS / Kutscher D. [et al.] // *7th Nordic Conf. Plasma Spectrochim.* 2014. Norway, Loen. P. 25.
310. Combination of single particle ICP-QMS and isotope dilution analysis for the determination of size, particle number and number size distribution of silver nanoparticles / Sötebier C.A. [et al.] // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2016. V. 31, № 10. P. 2045-2052.
311. Analytical method validation for determination of heavy metal in capsule shell by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) / Phadke R.K., Gaitonde V.D. // *Intern. Advanc. Research*. 2016. V. 4, № 10. P. 447-456.
- 312.. Morton J., Tan E., Suvana S.K Multi-elemental analysis of human lung samples using inductively couple plasma mass spectrometry // *J. Trace Element. Medicine Biolog.* 2017. V. 43. P. 63-71.
313. Brima E.I. Determination of metal level in Shamma (smokeless tobacco) with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in Najran, Saudi Arabia // *Asian Pacific J. Cancer Prevention*. 2016. V. 17, № 10. P. 4761-4767.
314. Rapid high-resolution U-Pb La-Q-ICP-MS age mapping of zircon / Chew D.M. [et al.] // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2017. V. 32, № 2.
315. Якимович П.В., Алексеев А.В. Определение галлия, германия, мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах, микролегированных РЗМ, методом ИСП-МС // *Тр. ВИАМ*. 2015. № 3. С. 62-68.
316. Алексеев А.В., Якимович П.В., Мин П.Г. Определение примесей в сплаве на основе Nb методом ИСП-МС. Ч. I // *Тр. ВИАМ*. 2015. № 6. С. 29-37.
317. Алексеев А.В., Якимович П.В., Мин П.Г. Определение примесей в сплаве на основе Nb. Ч. II // *Тр. ВИАМ*. 2015. № 7. С. 13-20.
318. Алексеев А.В., Якимович П.В. Микроволновая подготовка хрома для определения вредных примесей методом ИСП-МС // *Тр. ВИАМ*. 2015. № 11. С. 87-94.
319. Алексеев А.В., Якимович П.В., Лейкин А.Ю. Анализ никелевых сплавов методом ИСП-МС с лазерной абляцией // *Тр. ВИАМ*. 2017. № 5(53). С. 104-110.
320. Multielement analysis of Baijiu (Chinese liquors) by ICP-MS and their classification according to geographical origin / Song X. [et al.] // *Food quality safety*. 2018. V. 2, № 1. P. 43-49.
321. Collision/reaction cell for ICP-MS – a new concept for an improved removal of low masses / Rottmann L. [et al.] // *Poster at 19th Intern. Mass Spectrom. Conf. (19IMSC)*. 2012. Kyoto (Japan).
322. Thomas R. Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners. Third edition. CRC Press. Taylor&Francis Group. 2013. 446 p.
323. Thermo Scientific - iCAP Q ICP-MS. EVISA 2012.
324. Pat. Appl. Publ. 2015/0102215 A1 US. Collision cell multipole / Jung G., Rottmann L. Filed 21.12.2012; date of pat. appl. publ. 16.04.2015.
325. Pat. 9099290 B2 US. Collision cell multipole / Jung G., Rottmann L. Filed 21.12.2012; date of pat. 16.04. 2015.
326. Pat. Appl. Publ. 2016/0027633 A1 US. Collision cell multipole / Jung G., Rottmann L. Filed 28.07.2015; date of pat. 28.01.2016.
327. Pat. Appl. Publ. 2017/0084447 A1 US. / Mass spectrometer / Rottmann L. [et al.]. Filed 09.09.2016; date of pat. 23.03.2017.
328. Pat. Appl. Publ 2017/0213717 A1 US. Quadrupole mass spectrometer / Schlueter H.-J. Filed 24.01.2017; date of pat.27.07.2017.
329. Pat. 9934954 B2 US. Quadrupole mass spectrometer / Schlueter H.-J. Filed 24.01.2017; date of pat. 03.04.2018.
330. Pat. 10665438 B2 US. Elemental mass spectrometer / Rottmann L. [et al.]. Filed 09.09.2016; date of pat. 26.05.2020.
331. Pat. 9812307 B2 US. Targeted mass analysis / Makarov A.A. Filed 10.09.2014; date of pat. 07.11.2017.
332. Pat. 10410847 B2 US. Targeted mass analysis / Makarov A.A. Filed 27.10.2017; date of pat. 10.09.2019.
333. Pat. 9012839 B2 US. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus. / Makarov A.A., Rottmann L. Filed 12.12.2012; date of pat. 21.04.2015.
334. Pat. 9640379 B2 US. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus / Makarov A.A., Rottmann L. Filed 20.04.2015; date of pat. 02.05.2017.
335. Pat. 9697999 B2 US. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus / Makarov A.A., Rottmann L. Filed 12.12.2012; date of pat; 04.07.2017.
336. Pat. 9741549 B2 US. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus / Makarov A.A., Rottmann L. Filed 06.10.2016; date of pat. 22.08.2017.
337. Pat. 10283338 B2 US. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus / Makatov A.A., Rottmann L. Filed 17.07.2017; date of pat. 07.05.2019.
338. Pat. 10475632 B2 US. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus / Makarov A.A., Rottmann L. Filed 19.04.2019; date of pat. 12.10.2019.
339. Budanovic M. Accelerated in elemental impurity analysis by ICP-MS. // *Thermo Fisher Scientific*. 2021, 29 p.
340. Sitlaothaworn K. Total elemental analysis by iCAP RQ ICPMS. 33 p.
341. McLachlan N.W. Theory and application of Mathieu functions. Claredon Press, Oxford. 1947. 402 p.
342. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Ж. аналит. химии*. 2012. Т. 67, № 8. С. 752-762.
343. Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS. Simplicity, productivity and robustness for routine labs. Product specifications. Thermo Fisher Scientific Inc. 2016. PS433318-EN0216C. 8 p.
344. Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS. Robust ICP-MS with ease of use and high productivity for routine laboratories. Thermo Fisher Scientific Inc. 2017. BR43317-EN0517. 12 p.
345. Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS. Pre-installation requirements guide. Thermo Fisher Scientific. P/N BRE0009927. Revision A. 2016. 71 p.
346. Определение размеров наночастиц серебра в водных дисперсиях методом масс спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в режиме детектирования одинарных частиц / Темердашев З.А. [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2022. Т. 72, № 1. С. 39-52.
347. Абакумова Д.Д. Особенности суммарного определения различных форм (неорганической и органической) нахождения олова в водах Азовского и Черного морей: дисс. ...кан-та хим. наук. Краснодар, 2022. 168 с.
348. High-speed and high-resolution 2D and 3D elemental imaging of corroded ancient glass by laser ablation-ICP-MS / Zanini R. [et al.] // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2023. V. 38. P. 917-926.
349. Thermo Scientific iCAP TQ ICP-MS. Redefining triple quadrupole ICP-MS with unique ease of use. ThermoFisher Scientific. 2018. BR 43268-EN 0218.12 p.
350. Lofthouse S. Latest development in elemental analysis – introducing the Thermo Scientific iCAP TQ ICP-MS. 39 p.
351. Miura T., Wada A. Precise purity analysis of high-purity lanthanum oxide by gravimetric analysis assisted with trace elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Frontier. Chem.* 2022. V. 10. July. 8 p.
352. Exploring single-particle ICP-MS as an important tool for the characterization and quantification of silver nanoparticles in a soy bean all culture / Santos dia Silva A.B., Arruda M.A.Z. // *Spectrochim Acta. Part B*. 2023. May. V. 203. Article 106663.
353. Quantitative analysis and characterization of PtNPs in road dust based on ultrasonic probe assisted extraction and single particle inductively coupled plasma mass spectrometry / Sanchez-Cachero A. [et al.]. // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2023. V. 203. Article 106665.
354. Evaluation of blood and synthetic matrix-matched calibrations using manual and in line sample / Derrich Quarles C. Jr [et al.] // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2022. V. 37. P. 1512-1521.

REFERENCES

1. Surikov V.T. [Beginning of history of mass-spectrometry with inductively coupled plasma. First experimental and serial spectrometers]. *Analitika i kontrol'* [Analitics and Control], 2002, vol. 6, no. 3, pp. 323-334 (in Russian).
2. Surikov V.T., Pupushev A.A. [Input ion optics of inductively coupled plasma. Part 1. Systems with cylinder symmetry and straiht-line axis] *Analitika i kontrol'* [Analitics and Control], 2011, vol. 15, no. 3, pp. 256-280 (in Russian).
3. Surikov V.T., Pupushev A.A. [Evolution of ion optics of quadrupole mass-spectrometers with inductively couplrd plasma. Part 1. Systems with cylinder symmetry and straiht-line axis]. *Problemy spektroskopii i spectrometrii. Mezhvuz. sb. nauchn. tr.* [Problems of spectroscopy and spectrometry. Interuniversity proc. of scientif. papers]. Ekaterinburg, USTU-UPI, 2005, no. 20, pp. 97-124 (in Russian).
4. Surikov V.T., Pupushev A.A. *Vhodnaya ionnaya optika kvadropolnyh mass-spektrmetrov s induktivno svyazannoy plazmoy i ee evolyutsiya* [Input ion optics of quadrupole mass-spectrometers with inductively coupled plasma and her evolution] Dep in VINITI. 26.10.2005. № 1368-B2005. USTU-UPI-ISSC IB RAS. 59 p. (in Russian).
5. Surikov V.T., Pupushev A.A. [Evolution of ion optics of quadrupole mass-spectrometers with inductively coupled plasma. Part 2 System with curved axis] *Problemy spektroskopii i spectrometrii. Mezhvuz. sb. nauchn. tr. Ekaterinburg* [Problems of spectroscopy and spectrometry. Interuniversity proc. of scientif. papers] Ekaterinburg, USTU-UPI, 2005, no. 20. pp. 25-104 (in Russian).
6. Surikov V.T., Pupushev A.A. [Input ion optics of inductively coupled plasma. Part 2. Asymmetrical system with parallel (off-axis) shift of ions]. *Analitika i kontrol'* [Analitics and Control], 2014, vol. 18, no. 3, pp. 216-250. doi: 10.15826/analitika.2014.18.3.001 (in Russian).
7. Surikov V.T. [Input ion optics of quadrupole mass-spectrometers with inductively couplel plasma. Part 3. Asimmetrical systems with local arc-shaped ion deflection] *Analitika i kontrol'* [Analitica and Control], 2015, vol. 19, no. 2, pp. 104-114. doi: 10.15826/analitika.2015.19.2.007 (in Russian).
8. Sysoev A.A., Chupakhin M.S. *Vvedenie v mass-spektrometriyu* [Introduction in mass-spectrometry]. Moscow: Atomizdat. 1977. 304 p (in Russian).
9. *Trace analysis by mass spectrometry*. Ed.: A.J. Ahearn. N.Y.: Academic Press. 1972. 460 p.
10. Farley J.W. Simple electrostatic quadrupole ion beam deflector. *Rev. Sci. Instrum.*, 1985, vol. 56, no. 9, pp. 1834-1835. doi: 10.1063/1.1138105.
11. Zeman H.D. Deflection of an ion beam in the two-dimension electrostatic quadrupole field. *Rev. Sci. Instrum.*, 1977, vol. 48, no. 8, pp. 1079-1085. doi: 10.1063/1.1135188.
12. Huber B.A., Miller T.M., Cosby P.C., Zeman H.D., Leon R.L., Moseley J.T., Peterson J.R. Laser-ion coaxial beams spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 1977, vol. 48, no. 10, pp. 1306-1313. doi: 10.1063/1.1134871.
13. Brubaker W.M. Multipole mass filter. *Patent US*, no. 3410997 A1, 1968.
14. Brubaker W.M. Mass analyzer having series aligned curvilinear and rectilinear analyzer section. *Patent US*, no. 3473020 A1, 1969.
15. Syka J.E.P. Mass spectrometer. *Patent Appl. EP*, no.0237259 A2, 1987.
16. Okamoto Y. Plasma ion source mass spectrometer for trace elements. *Patent US*, no. 5049739, 1991.
17. Takeshi I. ICP analyzer. *Patent JP*, no. 9318541, 1997.
18. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Ed.: A. Montaser. N.Y.: Wiley&Sons. 1998. 992 p.
19. Warren A.R., Allen L.A., Pang H.-M., Houk R.S., Janghorbany M. Simultaneous measurements of ion ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry with a twin-quadrupole instrument. *Appl. Spectrosc.*, 1994, vol. 48, no. 11, pp. 1360-1366. doi: 10.1366/0003702944027958.
20. Warren A.R. *Simultaneous measurement of ion ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry with a twin quadrupole instrument*. PhD Thesis. Iowa State University, Ames, USA. 1996. 103 p.
21. Allen L.A. *Inductively coupled plasma mass spectrometry with a twin quadrupole instrument using laser ablation and monodisperse dried microparticulate injection*. PhD Thesis. Iowa State University, Ames, USA. 1996. 98 p.
22. Allen L.A., Leach J.J., Pang H.-M., Houk R.S. Precise measurement of ion ratios in solid samples using laser ablation with a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, vol. 12, no. 2, pp. 171-176. doi: 10.1039/A603310E.
23. Luong E.T., Houk R.S. Determination of carbon isotope ratios in amino acids, proteins, and oligosaccharides by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2003, vol. 14, pp. 295-301. doi: 10.1016/S1044-0305(03)00003-5.
24. Allen L.A., Leach J.J., Houk R.S. Spatial location of the space charge effect in individual clouds using dried microparticulate injection with a twin quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 1997, vol. 69, no. 13, pp. 2384-2391. doi: 10.1021/ac9610624.
25. Surikov V.T., Pupushev A.A. [Introduction of samples into inductively coupled plasma for spectrometric analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analitica and Control], 2006, vol. 10, no. 2, pp. 112-125 (in Russian).
26. Potter D. A commercial perspective on the growth and development of the quadrupole ICP-MS market. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, vol. 23, no. 5, pp. 690-693. doi: 10.1039/B717322A.
27. Sushida K. Development of ICP-MS and its applications to ultra-trace elemental analysis of semiconductor material. *J. Mass Spectrom. Soc. Japan.*, 1997, vol. 45, no. 2, pp. 159-174.
28. Shabani M.B., Shiina Y., Kirscht F.G., Shimanuki Y. Recent advanced applications of AAS and ICP-MS in the semiconductor industry. *Mater. Sci. Engineering: B*, 2003, vol. 102, no. 1-3, pp. 238-246. doi: 10.1016/S0921-5107(02)00739-0.
29. Ito T., Nakagawa Y. Plasma ion source mass analyzing apparatus. *Patent US*, no. 5559337, 1996.
30. Ito T., Nakagawa Y. Plasma ion source mass spectrometer. *Patent US*, no. 5773823, 1998.
31. Nakagawa Y. Plasma ion source mass analyzer. *Patent US*, no. 5804821, 1998.
32. Takada S., Nakagawa Y. Plasma ion mass analyzing apparatus *Patent US*, no. 6031379, 2000.
33. *Inorganic mass spectrometry. Fundamentals and applications*. Eds.: Barshick C.M., Duckworth D.C., Smith D.H. New York: Marcel Dekker, Inc. 2000. 517 p.
34. Hashimoto Y., Nabeshima T., Takada Y., Sakairi M., Tsukada M. Mass spectrometer. *Patent US*, no. 6423965 B1, 2002.
35. Takada Y., Terui Y., Yoshinari K., Nabeshima T., Sakairi M. Mass spectrometer. *Patent US*, no. 6541769 B1, 2003.
36. Yamada N., Sakata K., Nawa S. Inductively coupled plasma mass spectroscopic apparatus. *Patent US*, no. 5939718, 1999.
37. Kalinitchenko I. Ion optical system for a mass spectrometer. *Patent appl.*, no. 2000/17909 A1 WO, 2000.
38. Kalinitchenko I. Ion optical system for a mass spectrometer. *Patent appl.*, no. 1999/61815 B2 AU, 2000.
39. Kalinitchenko I. Ion optical system for a mass spectrometer. *Patent AU* no. 750860, 2002.
40. Kalinitchenko I. Ion optical system for a mass spectrometer. *Patent US*, no. 6614021 B1, 2003.
41. Kalinitchenko I. Mass spectrometer including a quadrupole mass analyzer arrangement. *Patent appl.*, no. 2001/091159 A1 WO, 2001.
42. Kalinitchenko I. Mass spectrometer including a quadrupole mass analyzer arrangement. *Patent EP*, no. 1247289, 2002.
43. Kalinitchenko I. Mass spectrometer including a quadrupole mass analyzer arrangement. *Patent appl. US*, no. 2003/0155496 A1, 2003.
44. Kalinitchenko I. Mass spectrometer including a quadrupole mass analyzer arrangement. *Patent US*, no. 6762407 B2, 2004.
45. Kalinitchenko I. Apparatus and method for elemental mass spectrometry. *Patent CA*, no. 2460204 A1, 2003.

46. Kalinitchenko I. Apparatus and method for elemental mass spectrometry. *Patent appl.*, no. 2003/023815 A1 WO, 2003.
47. Kalinitchenko I. Apparatus and method for elemental mass spectrometry. *Patent appl. US*, no. 2005/0199795 A1, 2005.
48. Kalinitchenko I. Apparatus and method for elemental mass spectrometry. *Patent US*, no. 7038199 B2, 2006.
49. Kalinitchenko I. Plasma mass spectrometer. *Patent appl. US*, 2005/0082471 A1, 2005.
50. Kalinitchenko I. Plasma mass spectrometer. *Patent US*, no. 7119330 B2, 2006.
51. Kalinitchenko I. Mass spectrometry apparatus and method. *Patent WO*, no. 2004/012223 A1, 2004.
52. Kalinitchenko I. Mass spectrometry apparatus and method. *Patent Appl. US*, no. 2005/0269506 A1, 2005.
53. Kalinitchenko I. Mass spectrometry apparatus and method. *Patent US*, no. 7329863 B2, 2008.
54. Kalinitchenko I. New ICP-MS system. *ICP Inf. Newslett.*, 2003, vol. 28, p. 782.
55. Elliott S., Knowles M., Kalinitchenko I. A new direction in ICP-MS system. *Spectrosc.*, 2004, vol. 19, no. 1, pp. 30-38.
56. Elliott S., Knowles M., Kalinitchenko I. A change in direction in ICP-MS // *Amer. Lab.* March 2004. P. 24-29.
57. Kalinitchenko I., Sturman B. High-sensitivity ICP-MS. *Chem. Australia*, 2004, vol. 71, no. 3, pp. 18-20.
58. *Varian ICP-MS spectrometer. Pre-installation manual*. 2004, no. 1. 48 p.
59. *Introduction to the Varian ICP-MS*. [Электронный ресурс]: cma.tcd.ie/misc/icp.ppt (дата обращения 20.04.2017).
60. Thomas R. *Practical guide to ICP-MS. A tutorial for beginners. 2nd edition*. CRC press. 2008. 376 p.
61. Becker J.S. *Inorganic mass spectrometry. Principles and applications*. Chichester: Wiley, 2007. 496 p.
62. *Varian 810/820-MS ICP mass spectrometers. Pre-installation manual*. 2007, no. 3. 52 p.
63. Kalinitchenko I., Wang XueDong, Sturman B. Simple and effective control of spectral overlap interferences in ICP-MS. *Spectroscopy. Special issue*, 2008. Oct. 1.
64. Epov V.N., Evans R.D., Zheng J., Donard O.F.X., Yamada M. Rapid fingerprinting of 239Pu and 240Pu in environmental samples with high U level using on-line ion chromatography coupled with high-sensitivity quadrupole ICP-MS detection. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, vol. 22, no. 9, pp. 1131-1137. doi: 10.1039/b704901c.
65. Brouwers E.E.M. *Inductively coupled plasma mass spectrometry: a unique, ultrasensitive tool for exploring the pharmacology of metal-based anticancer agents. PhD Thesis*. The Netherlands Cancer Inst., Amsterdam, 2007. 264 p.
66. Shaulis B., Lapen T.J., Toms A. Signal linearity of an extended range pulse counting detector: application to accurate and precise U-Pb dating of zircon by laser ablation quadrupole ICP-MS. *Geochem., Geophys., Geosyst.*, 2010, vol. 11, no. 11, pp. 1-12. doi: 10.1029/2010GC003198.
67. Xing L., Beauchemin D. Chromium speciation at the trace level in potable water using hyphenated ion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry with collision/reaction interface. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, vol. 25, no. 7, pp. 1046-1055. doi: 10.1039/c004699j.
68. Pereira C.D., Garcia E.E., Silva F.V., Nogueira A.R.A., Nobrega A. Behavior of arsenic and selenium in an ICP-QMS with collision and reaction interface. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, vol. 25, pp. 1763-1769.
69. Li R., Vogel E., Krähenbühl U. Measurement of I-129 in environmental samples by ICP-CRI-MS: possibilities and limitations. *Radiochim. Acta.*, 2009, vol. 97, pp. 453-458. doi: 10.1524/ract.2009.1639.
70. Salazar R.F.S. Nunes M.A.G., Dressler V.L., Flores E.M.M., Nobrega J.A. Behavior of chromium and vanadium in ICP-QMS with dynamic reaction cell or collision-reaction interface. *Colloquium Spectrosc. Internationale XXXVII*. Brazil. 2011. TU46.
71. Salazar R.F.S., Guerra M.B.B., Pereira-Filho E.R., Nóbrega J.A. Performance evaluation of collision-reaction interface and internal standardization in quadrupole ICP-MS measurements. *Talanta*, 2011, vol. 86, pp. 241-247. doi: 10.1016/j.talanta.2011.09.009.
72. Fialho L.L., Pereira C.D., Nobrega J.A. Combination of cool plasma and collision-reaction interface for correction polyatomic interferences on copper signals in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2011, vol. 66, no. 5, pp. 389-393. doi: 10.1016/j.sab.2011.04.001.
73. Althobiti R. *Risk assessment of arsenic in Arabic area rice using on-line leaching and speciation analysis by ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. Master of Sci. Thesis*. Queen's university. Kingston, Ontario, Canada. 2014. 76 p.
74. Donati G.L., Amais R.S., Nobrega J.A. Strategie to improve accuracy and sensitivity in phosphorus determination by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2012, vol. 23, no. 4, pp. 786-791.
75. Amais R.S., Donati G.L., Nobrega J.A. Interference standard applied to sulfur determination in biodiesel microemulsions by ICP-MS. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2012, vol. 23, no. 5, pp. 797-803.
76. Neves D.R., Amais R.S., Nobrega J.A., Neto J.A.G. Assessment of polyatomic interferences elimination using a collision reaction interface (CRI) for inorganic analysis of fuel ethanol by ICP-MS. *Anal. Lett.*, 2012, vol. 45, no. 9, pp. 1111-1124. doi: 10.1080/00032719.2012.670793.
77. Bianchi S.R., Amais R.S., Pereira C.D., Salazar R.F.S., Nobrega J.A., Nogueira A.R.A. Evaluation of a collision-reaction interface (CRI) for carbon effect correction on chromium determination in environmental samples by ICP-MS. *Anal. Lett.*, 2012, vol. 45, no. 18, pp. 2845-2855. doi: 10.1080/00032719.2012.702176.
78. Olufson K.P., Moran G. Polyatomic interference removal using a collision reaction interface for plutonium determination in the femtogram range by quadrupole ICP-MS. *J. Radioact. Nucl. Chem.*, 2016, vol. 308, no. 2, pp. 639-647. doi: 10.1007/s10967-015-4483-9.
79. Bianchi S.R., Amaral C.D.B., Silva C.S., Nogueira A.R.A. Determination of selenium in bovine semen by ICP-MS using formic acid for sample preparation. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2017, vol. 28, no. 12, pp. 2359-2364. doi: 10.21577/0103-5053.20170089.
80. Thomas R. *Measuring elemental impurities in pharmaceuticals. A practical guide*. CRC Press Taylor&Francis Group. 2018. 502 p.
81. Edmund A.J., Bergeson S.D., Lyan M., Taylor N., Kalinitchenko I., Farnsworth P.B. Evaluation of space charge effects in the second vacuum stage of a commercial inductively coupled plasma mass spectrometer by planar laser-induced fluorescence imaging. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2012, vol. 76, pp. 109-118. doi: 10.1016/j.sab.2012.06.028.
82. Mallet A.I., Down S. *Dictionary of mass spectrometry*. John Wiley&Sons Ltd, 2009. 188 p.
83. Dawson P.H. (ed.) *Quadrupole mass spectrometry and its applications*. Amsterdam. Elsevier, 1976. 355 p.
84. Kuzmin A.F. Uluchenie harakteristik analiticheskogo kvadrupolnogo mass-analizatora pri rabote s ionami nizkikh energy bez primeneniya predfilnrov [Improvement of characteristics of analytic quadrupole mass-analyzer at work with low energy ions without use of prefilers. *Nauchnoe priboroostroenie [Scientific. Instrumentation]*, 2011, vol. 21, no. 4. p. 60-64 (in Russian).
85. *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook* Ed.: S.M. Nelms. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2005. 486 p.
86. May T.W., Wiedmeyer R.H. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *Atom. Spectrosc.*, 1998, vol. 19, no. 5, pp. 150-155.
87. Pupushev A.A., Epova E.N. *Spectralnye pomehi poliatomyh ionov v metode mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plasmoy* [Spectral interferences in method mass-spectrometry with inductively coupled plasma] *Analitika i kontrol'* [Analitica and Control], 2001, vol. 5, no. 4, pp. 335-369 (in Russian).
88. Praphairaksit N., Houk R.S. Attenuation of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a sup-

- plemental electron source inside of the skimmer. *Anal. Chem.*, 2000, vol. 72, no. 11. pp. 2351-2355. doi: 10.1021/ac000150s.
89. Praphairaksit N., Houk R.S. Reduction of space charge effects in inductively coupled plasma mass spectrometry using a supplemental electron source inside the skimmer: ion transmission and mass spectral characteristics. *Anal. Chem.*, 2000, vol. 72, no. 11, pp. 2356-2361. doi: 10.1021/ac000159u.
90. Praphairaksit N. *Development and evaluation of an externally air-cooled low-flow torch and the attenuation of space charge and matrix effects in inductively couple plasma mass spectrometry. PhD Thesis.* Iowa State University, Ames, USA, 2000. 112 p.
91. Houk R.S., Praphairaksit N. Mass-spectrometer with electron source for reduction of space charge effects in sample beam. *Patent US*, no. 6633114 B1, 2003.
92. Praphairaksit N., Houk R.S. Reduction of mass bias and matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry with a supplemental electron source in a negative extraction lens. *Anal. Chem.*, 2000, vol. 72, no. 18, pp. 4435-4440. doi: 10.1021/ac000590j.
93. Raizer Yu.P. *Phisika gazovogo razryada [Physics of gas discharge]*. Moscow, Science, 1987. 592 p. (in Russian).
94. Mitsui Y., Shimura S., Komoda T. Plasma ion source mass spectrometer. *Patent US*, no. 4948962, 1990.
95. Ingle C.P., Appelblad P.K., Dexter M.A., Reid H.J., Sharp B.L. The use of background ions and a multivariate approach to characterize and optimize the dominant H₂-based chemistries in a hexapole collision cell used in ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2001, vol. 16, no. 9, pp. 1076-1084.
96. Stresau D., Hunter K.L. *Ion counting beyond 10 GHz using a new detector and conventional electronics (ETP electron multipliers, SGE, Australia). Presented at Europ. Winter Conf. Plasma Spectrochem. (EWCPS2001).* Lillehammer, Norway, 2001. 3 p.
97. Hamester M., Toms A., Chemnitzer R. *High-sensitivity ICP-MS: overcome the problem of complex samples.* Available at: https://chemistry.unt.edu/~verbeck/LIMS/Manuals/820_tutorial.pdf (accessed 30 April 2017).
98. *Bruker Aurora M90 ICP-MS product video.* Available at: <https://www.youtube.com/watch?v=mCgCqQNXa80> (accessed 15 July 2017).
99. Hamester M., Chemnitzer R. *The advantage of high sensitivity ICP-MS. European Winter Conf. on plasma spectrochemistry (EWCPS2013).* Krakow, Poland, 2013. Available at: https://li1.workcast.net/10078/8054287822318991/Documents/Meike_Rene%20mergedv4.pdf (accessed 24 May 2017).
100. Jakobs J.L. *Diagnostic studie of ion beam formation in inductively coupled plasma mass spectrometry with the collision reaction interface. PhD Diss.* Iowa State University, Ames, USA, 2015. 137 p.
101. Kalinitchenko I. Mass spectrometry. *Patent Appl. US*, no. 2013/0248701 A1, 2013.
102. Kalinitchenko I. Mass spectrometry apparatus. *Patent Appl. US*, no. 2013/0292565 A1, 2013.
103. Kalinitchenko I. Improvements in or relating to mass spectrometry. *Patent EP*, no. 2774170 A1, 2014.
104. Kalinitchenko I. Improvements in or relating to mass spectrometry. *Patent Appl. US*, no. 2014/0312243 A1, 2014.
105. Kalinitchenko I. Mass spectrometry. *Patent Appl. US*, no. 2014/0319366 A1, 2014.
106. Kalinitchenko I. Mass spectrometry. *Patent US*, no. 9048078 B2, 2015.
107. Kalinitchenko I. Ion deflector for a mass spectrometer. *Patent Appl. US*, no. 2015/0060687 A1, 2015.
108. Kalinitchenko I. Ion deflector for a mass spectrometer. *Patent US*, no. 9159543 A1, 2015.
109. Kalinitchenko I. An ion deflector for a mass spectrometer. *Patent EP*, no. 2828881 A4, 2015.
110. Kalinitchenko I. An improved interface for mass spectrometry apparatus. *Patent EP*, no. 2825871 A1, 2015.
111. Kalinitchenko I. Interface for mass spectrometry apparatus. *Patent Appl. US*, no. 2015/0034816 A1, 2015.
112. Hamester M., Chemnitzer R., Kalinitchenko I., Dalby S. *ICP-MS: advancements due to ever-increasing challenges. 7th Nordic Conf. Plasma Spectrochem.* Norway, Loen, 2014. p. 25.
113. Kalinitchenko I., Hosemans S., Zdaril P., Sim J. *Development and characterization of a new high sensitivity ICP-MS. Europ. Winter conf. on plasma spectrochem. (EWCPS2015).* Münster, Germany, 2015. 26 p.
114. Lorenz S. Step by step! (Cover story). *A Journal (Analytik Jena Staff Magazine)*, 2014, no. 3, pp. 5-8.
115. *PlasmaQuant MS/Elite. Inductively coupled plasma mass spectrometer. Operation manual. Documentation number 10-5000-002-23.* Analytik Jena, 2014. 123 p.
116. *PlasmaQuant MS. The new perspectives in ICP-MS.* Analytik Jena AG, 2015. 12 p.
117. Gordeev K., Shahnovitch I. [Analytical spectrometry today: from new technologies to new discoveries]. *Analitica [Analytics]*, 2016, 1(26). pp. 36-61 (in Russian).
118. Gordeev K., Zhohov C. [Mass-spectrometriya today: the latest technologies and equipment]. *Analitica [Analytics]*, 2016, 5(30), pp. 58-78 (in Russian).
119. *PlasmaQuant MS product animation.* Available at: <https://www.youtube.com/watch?v=dGb513JRqU0>.
120. *ICP-MS Plasma Quant MS. Cone exchange.* Available at: <http://www.youtube.com/watch?v=XVbbit3dwus>. (accessed 2017).
121. Kalinitchenko I., Zdaril P. *Improved interface for high sensitivity ICP-MS – having ion kinetic energy and matrix suppression control. Europ. Winter conf. on plasma spectrochem. (EWCPS2017).* Sankt Anton, Arlberg, Austria, 2017, p. 67.
122. Pupyshev A., Kalinitchenko I., Weisheit O. *ICP-MS matrix suppression cancelation effect after applying the positive voltage to the skimmer cone. Europ. Winter conf. on plasma spectrochem. (EWCPS2017).* Sankt Anton, Arlberg, Austria, 2017, p. 215.
123. Kalinitchenko I. Mass spectrometry apparatus. *Patent US*, no. 9006646 B2, 2015.
124. Kalinitchenko I. Mass spectrometry. *Patent US*, no. 9209006 B2, 2015.
125. Kalinitchenko I. Electrically connected sample interface for mass spectrometer. *Patent US*, no. 9202679 B2, 2015.
126. Kalinitchenko I. Interface for mass spectrometry apparatus. *Patent US*, no. 9305758, 2016.
127. Douglas D.J. Method and apparatus for sampling a plasma into a vacuum chamber. *Patent CA*, no. 1189201, 1985.
128. Douglas D.J. Method and apparatus for sampling a plasma into a vacuum chamber. *Patent US*, no. 4501965, 1985.
129. Douglas D.J., French J.B. An improved interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Spectrochim. Acta. Part B*, 1986, vol. 41, no. 3, pp. 197-204.
130. Gray A.L. The evolution of the ICP as an ion source for mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, vol. 1, no. 6, pp. 403-405. doi: 10.1039/JA9860100403.
131. Alavi S., Khayamian T., Mostaghimi J. Conical torch: the next-generation inductively coupled plasma source for spectrochemical analysis. *Anal. Chem.*, 2018, vol. 90, no. 5, pp. 3036-3044. doi: 10.1021/acs.analchem.7b04356.
132. Tanner S.D. Space charge in ICP-MS: calculations and implications. *Spectrochim. Acta. Part B*, 1992, vol. 47B, no. 6, pp. 809-823.
133. Niu H., Houk R.S. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 1996, vol. 51, pp. 779-815.
134. Niu H. *Fundamental studies of the plasma extraction and ion beam formation processes in inductively coupled plasma mass spectrometry. PhD Diss.* Ames, Iowa, USA, 1995. 276 p.
135. Muzgin V.H., Emelyanova N.N., Pupushev A.A. [Mass-spectrometry with inductively coupled plasma – new method in analytical chemistry] *Analitika i kontrol'* [Analitica and Control], 1998, no. 3-4. pp. 3-25. (in Russian).
136. Pupushev A.A., Semyagin B.A. *Diskriminatsiya ionov po masse pri izotopnom analize metodom mass-spectrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy [Discrimination of ions by mass at isotope analysis using method mass-spectrometry]*

- etry with inductively coupled plasma]. Ekanerinburg, USTU-UI, 2006. 132 p. (in Russian).
137. *The 30-minute guide to ICP-MS*. PerkinElmer Inc., 2004-2011. 8 p. Available at: https://www.perkinelmer.com/CMS-Resources/images/44_74849tch_icpmsthirtyminutesguide.
 138. *Do things the way. NexION 300 ICP-MS*. PerkinElmer Inc., 2009. 16 p.
 139. *Introducing the NexION 300 ICP-MS*. PerkinElmer, 2009. 43 p. Available at: www.perkinelmer.co.kr/NexIONIntro.pdf.
 140. *NexION 300 ICP-MS. Preparing your lab*. PerkinElmer Inc., 2010-2012. 9 p.
 141. *NexION 300 ICP-MS instruments animation*. Available at: <https://www.youtube.com/watch?v=L-FYh2z9mi0>.
 142. *NexION 300 ICP-MS – the power of three*. Available at: <http://www.youtube.com/watch?v=15AmxmM1vt0>.
 143. *NexION 300 system. Hardware guid*. PerkinElmer Sciex, 2010. 177 p.
 144. *NexION 300 system. Software guid*. PerkinElmer Sciex, 2010. 233 p.
 145. Badiei H.R., Bandura D., Baranov V., Kahen K., Tanner S. Inductively coupled plasma mass spectrometer. *Patent Appl. US*, no. 2011/0253888 A1, 2011.
 146. Badiei H., Kahen K. Multimode cells and methods of using them. *Patent US*, no. 8426804 B2, 2013.
 147. Badiei H., Kahen K. Multimode cells and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2012/0091331 A1, 2012.
 148. Badiei H., Kahen K. Multimode cells and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2013/0284917 A1, 2013.
 149. Badiei H., Kahen K. Multimode cells and methods of using them. *Patent US*, no. 8884217 B2, 2014.
 150. Badiei H.R., Kahen K. Gas delivery system for mass spectrometer reaction and collision cells. *Patent Appl. US*, no. 2011/0210241 A1, 2011.
 151. Badiei H.R., Kahen K. Gas delivery system for mass spectrometer reaction and collision cells. *Patent US*, no. 8373117 B2, 2013.
 152. Badiei H., Bandura D., Baranov V., Kahen K., Tanner S. Cone-shaped orifice arrangement for inductively coupled plasma sample introduction system. *Patent US*, no. 9105457 B2, 2015.
 153. Timofeev P.V. [35 years ICP-MS]. XXV mezhdunar. seminar «Spektrometricheskii analiz. Apparatura obrabotki dannykh na PEVM» [Presentation on XXV international seminar «Spectrometric analysis. Machinery for data processing on a PC»], Obninsk, 2018. 65 c. (in Russian).
 154. Bandura D.R., Baranov V.I., Tanner S.D. Method of operating a mass spectrometer to suppress unwanted ions. *Patent US*, no. 6627912 B2, 2003.
 155. *Optimass 9500 ICP-oTOFMS*. GBC publ. number 01-0875-03. Australia, 2006. 16 p.
 156. Tanner S.D., Douglas D.J., Cousins L. Method and apparatus for plasma mass analysis with reduced space charge effects. *Patent US*, no. 5565679, 1996.
 157. Tanner S.D., Cousins L., Douglas D.J. Reduction of space charge effect using a three-aperture gas dynamic vacuum interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 1994, vol. 48, no. 11, pp. 1367-1372. doi: 10.1366/0003702944028100.
 158. Willinsky B. *PerkinElmer to showcase wide range of innovative offerings at Analytica 2014*. Available at: <http://ir.perkinelmer.com/static-files/cc2da98b-f47b-403f-9ab8-7e00a18d6efb>.
 159. *Maximize lab efficiency with unparalleled speed & stability. NexION 350*. PerkinElmer, 2014-2015. 12 p.
 160. *Syngistix nano application software module for single particle ICP-MS*. PerkinElmer, 2014-2017. 4 p.
 161. Timofeev P.V. [Element and isotope analysis of single nanoparticles]. XXI Seminar «Spektrometricheskii analiz. Apparatura i obrabotka dannykh na EVM [ICP-MS. XXI seminar «Spectrometric analysis. Machinery for data processing on a PC»], Obninsk, 2014. 11 p. (in Russian).
 162. Frederichsen O., Watson P. *NexION FAST FIAS unlimited TDS: direct injection of high (30%) dissolved solid samples*. 7th Nordic Conf. Plasma Spectrochim. Norway, Loen, 2014, p. 42.
 163. Van Bussel W. *An introduction and overview of FAST-FIAS coupled to the NexION ICP-MS*. PerkinElmer, 2016. 7 p.
 164. Nomizu H., Kaneco S., Tanaka T., Yamamoto T., Kawaguchi H. Determination of femto-gram amounts of zinc and lead in individual airborne particles by inductively coupled plasma mass spectrometry with direct air-sample introduction. *Anal. Sci.*, 1993, vol. 9, no. 6, pp. 843-846. doi: 10.2116/analsci.9.843.
 165. Laborda F., Bolea E., Jimenez-Lamana J. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: a powerful tool for nanoanalysis. *Anal. Chem.*, 2014, vol. 86, no. 5, pp. 2270-2278. doi: 10.1021/ac402980q
 166. Olesik J.W., Gray P.J. Consideration of individual nanoparticles or microparticles by ICP-MS: determination of the number of particles and the analyte mass in each particle. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, vol. 27, pp. 1143-1155. doi: 10.1039/c2ja30073g.
 167. Laborda F., Jimenez-Lamana J., Bolea E., Castillo J.R. Critical considerations for the determination of nanoparticle number concentrations, size and number size distributions by single particle ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2013, vol. 28, no. 8, pp. 1220-1232. doi: 10.1039/C3JA50100K.
 168. Salamon A.W. The current world of nanomaterial characterization: discussion of analytical instruments for nanomaterial characterization. *Environmental Eng. Sci.*, 2013, vol. 30, no. 3, pp. 101-108. doi: 10.1089/ees.2012.0330.
 169. Meerman B., Laborda F. Analysis of nanomaterials by field-flow fractionation and single particle ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2015, vol. 30, pp. 1226-1228. doi: 10.1039/c5ja90019k
 170. Evans E.H., Pisonero J., Smith C.M.M., Taylor R.N. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and realated. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2015, vol. 30, no. 5, pp. 1017-1037. doi: 10.1039/c5ja90017d.
 171. Lee W.-W., Chan W.-T. Calibration of single-particle inductively coupled plasma mass-spectrometry (SP-ICP-MS). *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2015, vol. 30, no. 6, pp. 1245-1254. doi: 10.1039/c4ja00408f.
 172. Montano M.D., Olesik J.W., Barber A.G., Challis K., Ranville J.F. Single particle ICP-MS: advances toward routine analysis of nanomaterials. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, vol. 408, no. 19, pp. 5053-5074.
 173. Laborda F., Bolea E., Cepria G., Gomez M.T., Jimenez M.S., Perez-Arategui J., Castillo J.R. Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: a review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples. *Anal. Chim. Acta.*, 2016, vol. 904, pp. 10-32. doi: 10.1016/j.aca.2015.11.008.
 174. *Nanotechnology insights*. PerkinElmer, 2011-2012. 76 p. Available at: <http://perkinelmer.co.kr/mail/01/images/2014/nanotechnologyinsights.pdf>.
 175. *Single particle ICP-MS Compendium*. PerkinElmer, 2012-2016. 88 p.
 176. Stephan C., Neubauer K. *Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: understanding how and why*. PerkinElmer, 2014. 5 p.
 177. Stephan C., Thomas R. Single-particle ICP-MS: a key analytical technique for characterizing nanoparticles. *Spectrosc.*, 2017, vol. 32, no. 3, pp. 12-25.
 178. Foglio L., Davidowski L. The determination of lead in calcium-based antacid and dietary supplements using the NexION 300 ICP-MS system to comply with the state of California's proposition 65 legislation. *Atom. Spectrosc.*, 2010, vol. 31, no. 5, pp. 154-158.
 179. Mangum S.R., Neubauer K.R. Metal impurities in pharmaceuticals and dietary supplements – implementing ICP-MS for USP<232> and prop 65. *Atom. Spectrosc.*, 2010, vol. 31, no. 5, pp. 159-164.
 180. Bass D., Jones D. The determination of trace metals in human urine using the NexION 300 ICP-MS. *Atom. Spectrosc.*, 2010, vol. 31, no. 5, pp. 165-169.

181. Smith S., Bolchi M., Magarini R. The determination of elements at sub-ppb concentrations in naphta mixtures using the NexION ICP-MS. *Atom. Spectrosc.*, 2010, vol. 31. no. 5, pp. 170-174.
182. Kantha M.R.V., Pulicharla R., Sumanth P., Venkateswar Rao P., Sudhakar Babu A.M.S. Method validation for determination of heavy metals in phytonadione emulsion (I.M) dosage form by ICP-MS. *J. Atoms and Molecules*, 2012, vol. 2, no. 6, pp. 425-436.
183. Tanase Gh., Udristioiu F.M., Bunachiu A.A., Aboul-Enein H.Y. Trace elements analysis in paper using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Gazi University J. Sci.*, 2012, vol. 25, no. 4, pp. 843-851.
184. Mitrano D.M., Barber A., Bednar A., Westerhoff P., Higgins C.P., Ranville J.P. Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow filed flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS). *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, vol. 27, no. 7, pp. 1131-1142. doi: 10.1039/c2JA30021D.
185. Tirez K., Brusten W., Beutels F., Wevers M., Vanhaeske F. Determination of bromate in drinking waters using low pressure liquid chromatography/ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, vol. 28, no. 12, pp. 1894-1902. doi: 10.1039/C2JA30323J.
186. Hineman A., Stephan C. Effect of dwell time on single particle inductively coupled plasma mass spectrometry data acquisition quality. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, vol. 29, no. 7, pp. 1252-1257. doi: 10.1039/c4ja00097h.
187. Quarles Jr. C.D., Jones D.R., Jarrett J.M., Shakirova G., Pan Y., Caldwell L., Jones R.L. Analytical method for total chromium and nickel in urine using an inductively coupled plasma-universal cell technology-mass spectrometer (ICP-UCT-MS) in kinetic energy discrimination (KED) mode. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, vol. 29, no. 2, pp. 297-303. doi: 10.1039/c3ja50272D.
188. Rossrucker L., Mayrhofer K.J.J., Frankel G.S., Birbilis N. Investigation the real time dissolution of Mg using online analysis by ICP-MS. *J. Electrochem. Society*, 2014, vol. 161, no. 3, pp. c115-c119. doi: 10.1149/2.064403jes.
189. Montaño M.D., Badiei H.R., Bazargan S., Ranville J.F. Improvements in the detection and characterization of engineered nanoparticles using spICP-MS with microsecond dwell times. *Envir. Sci.: Nano*, 2014, vol. 1, no. 4, pp. 338-346. doi: 10.1039/c4en00058g.
190. Mwilu S., Siska E., Nazir Baig R.B., Varma R.S., Heithmar E., Rogers K.R. Separation and measurement of silver nanoparticles and silver ions using magnetic particles. *Sci. Total Environment*, 2014, vol. 472, pp. 316-323. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.077.
191. Cui X.-Y., Li S.-W., Zhang S.-Y., Fan Y.-Y., Ma L.Q. Toxic metals in children's toys and jewelry: coupling bioaccessibility with risk assessment. *Environment. Pollution*, 2015, vol. 200, pp. 77-84. doi: 10.1016/j.envpol.2015.01.035.
192. Mazurova I., Khwashevskaya A., Guseva N. The choice of conditions for the determination of vanadium, chromium and arsenic concentration in water by ICP-MS using collision mode. *Procedia Chem.*, 2015, vol. 15, pp. 201-205. doi: 10.1016/j.proche.2015.10.032.
193. He M., Jin Z., Luo C., Deng L., Xiao J., Zhang F. Determination of boron isotope ratios in tooth enamel by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after matrix separation by ion exchange chromatography. *J. Brazil. Chem. Soc.*, 2015, vol. 26, no. 5, pp. 949-954. doi: 10.5935/0103-5053.20150056.
194. Hinchliffe D.J., Condon B.D., Thyssen G., Naoumkina M., Madison C.A., Reynolds M., Delhom C.D., Fan D.D., Li P., McCarty J. The GHTT2-AT gene is linked to the brown colour and natural flame retardancy phenotypes of Lc1 cotton (*Gossypium hirsutum* L.) fibres. *J. Experiment. Botany*, 2016, vol. 67, no. 18, pp. 5461-5471. doi: 10.1093/jxb/erw312.
195. Bao D., Oh Z.C., Chen Z. Characterization of silver nanoparticles internalized by *Arabidopsis* Plant using single particle ICP-MS analysis. *Frontiers Plant Sci.*, 2016, vol. 7, article 32. doi: 10.3389/fpls.2016.00032.
196. Avramescu M.-L., Rasmussen P.E., Chenier M. Determination of metal impurities in carbon nanotubes sampled using surface wipes. *J. Analyt. Methods. Chem.*, 2016, article 3834262. doi: 10.1155/2016/3834292.
197. Al-Asmari A.K., Kunnathodi F., Saadon K.A., Idris M.M. Elemental analysis of scorpion venoms. *J. Venom Res.*, 2016, vol. 7, pp. 16-20.
198. Zaitseva M.V., Pupushev A.A., Shchapova Yu.V., Votyakov C.L. [Dating of U-Pb zircon with help of quadrupole mass-spectrometr with inductively coupled plasma NexION 300S and attachment for laser ablation NWR 2013]. *Analitika i kontro'l* [Analitika and Control], 2016, vol. 20. no. 4, pp. 294-306. doi: 10.15826/analitika.2016.20.4.006. (in Russian).
199. Canabate A., Garcia-Ruiz E., Resano M., Todoli J.-L. Analysis of whole blood by ICP-MS equipped with a high temperature total sample consumption system. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, vol. 32, no. 1, pp. 78-87. doi: 10.1039/c6ja00374e.
200. Croudace I.W., Russell B.C., Warwick P.W. Plasma source mass spectrometry for radioactive waste characterization in support of nuclear decommissioning: a review. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2017, vol. 32, no. 3, pp. 494-526. doi: 10.1039/C6JA00334F.
201. Oliveira L.H.B., Ferreira N.S., Oliveira A., Nogueira A.R.A., Gonzalez M.H. Evaluation of distribution and bioaccumulation of arsenic by ICP-MS in Tilapia (*Oreochromis niloticus*) cultivated in different environments. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2017, vol. 28, no. 12, pp. 2455-2463. doi: 10.21577/0103-5053.20170101.
202. Petuchov V.I., Dmitriev E.V., Bauman L.Kh., Skalny A.V., Lobanova Yu.N., Grabeklis A.R. Some aspects of regulatory criteria for metal-ligand homeostasis in epidermal cell. *J. Antioxidant Activity*, 2018, vol. 1, no. 3, pp. 22-32. doi: 10.14302/issn.2471-2140.jaa-17-1927.
203. *Air, water and soil analysis. Environmental application compendium*. PerkinElmer, 011824_01, 2009-2015. 329 p.
204. Zhung Q., Snow J.T., Holdship P., Price D., Watson P., Rickaby R.E.M. Direct measurements of multi-elements in high matrix samples with a flow injection ICP-MS: application to the extended *Emiliana Huxley* redfield ratio. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, vol. 33, no. 7, pp. 1196-1208. doi: 10.1039/c8ja.00031D.
205. Stephan C., Wilkinson K.J., Hadioui M. Single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) for the detection of metal-based nanoparticles in environmental matrices: application to silver nanoparticles in surface water. *Nanoscience and nanometrology*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 20-23. doi: 10.11648/j.nsnm.20150101.14.
206. Witzler M., Küllmer F., Hirtz A., Günter K. Validation of gold and silver nanoparticle analysis in fruit juices by single-particle ICP-MS without sample pretreatment. *Agricultu. Food Chem.*, 2016. doi: 10.1021/asc.jafc.6b01248.
207. Hanousek O., Brunner M., Pröfrock D., Irrgeher J., Prohaska T. The performance of single and multi-collector ICP-MS instruments for fast and reliable ³⁴S/³²S isotope ratio measurements. *Anal. Methods*, 2016, vol. 8, no. 42, pp. 7661-7672. doi: 10.1039/c6ay02177h.
208. Aznar R., Barahona F., Geiss O., Ponti J., Luis T.J., Battero-Moreno J. Quantification and size characterization of silver nanoparticles in environmental aqueous samples and consumer products by single particle ICP-MS. *Talanta*, 2017, vol. 175, pp. 200-208. doi: 10.1016/j.talanta.2017.07.048.
209. Kalomista I., Keri A., Ungor D., Csapo E., Dekany I., Prochaska T., Galbacs G. Dimensional characterization of gold nanorods by combining millisecond and microsecond temporal resolution single particle ICP-MS measurements. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2017, vol. 32, pp. 2455-2462. doi: 10.1039/c7ja00306d.
210. Piccoli E., Mazzilis D., Gava E., De Martin S. Study of nanoparticles in a few rivers in no.rth East Italy using SP-ICP-MS. *Nano Research&Applications*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 1-5. doi: 10.2767/2471-9838.100030.
211. Li G. *Determination of trace elements levels in human plasma and radiated mice tongue by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)*. PhD Diss. University of Missouri, USA, 2012. 153 p.
212. Mitrano D.M. *Development of ICP-MS based nanometrology techniques for characterization of silver nanoparticles in*

environmental systems. PhD Thesis. Colorado School of mines, 2012. 197 p.

213. Tirez K. *Development of methods based on ICP-mass spectrometry for the determination, speciation and isotopic analysis of metals and oxy-anions in an environmental context. Doctor of Sci.: Chemistry Diss.* Gent University, 2013. 248 p.
214. Gschwind S.C. *Development and evaluation of discrete sample introduction systems for nanoparticle analysis by ICP-MS. Doctor of Science Thesis.* ETH Zurich, Germany, 2014. 171 p.
215. Furtado L. *Fate of silver nanoparticles in lake mesocosms. Master of Science Thesis.* Trent University, Peterborough, Ontario, Canada, 2014. 141 p.
216. Montano D.M. *Studies into the detection, characterization and behavior of naturally occurring and engineered inorganic nanorarticles. PhD Thesis.* Colorado school of mines, 2014. 158 p.
217. Donovan A.R. *Traking silver, gold, and titanium dioxide nanoparticles through drinking water systems by single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry. Master of Science Thesis.* Missouri University, USA, 2016. 42 p.
218. Elci S.G. *Gold nanoparticle biodistributions and stability in vivo from mass spectrometric imaging. PhD Diss.* University of Massachusetts. Amherst, USA, 2017. 143 p.
219. Varonina S. *Determination of REEs, Th and U in seawater after off-line SPE by ICP-MS. Master's degree in chemistry Thesis.* University Oslo, Norway, 2017. 197 p.
220. High L. *PerkiElmer's NexION 2000 ICP-MS provides industry-leading versatility for trace elemental analyses. PKI_News_2017_1_23_Press_Releases.* PerkinElmer. 2017. 1 p.
221. Timofeev P.V. *Presentation of ICP-MS PerkinElmer spectrometer NexION 2000.* 65 p. Available at: <https://www.youtube.com/watch?v=RwVfLyjTkSY>. (in Russian).
222. Badiel H., Beres S.A. Detectors and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2015/0162174 A1, 2015.
223. Badiel H., Beres S.A. Detectors and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2016/0379809 A1, 2016.
224. Badiel H., Beres S.A. Detectors and methods of using them. *Patent US*, no. 9847214 B2, 2017.
225. Badiel H., Bazargan S. Systems and methods of suppressing unwanted ions. *Patent Appl. US*, no. 2015/0136966 A1, 2015.
226. Badiel H., Bazargan S. Systems and methods of suppressing unwanted ions. *Patent US*, no. 9190253 B2, 2015.
227. Badiel H., Bazargan S. Systems and methods of suppressing unwanted ions. *Patent US*, no. 9589780 B2, 2017.
228. Badiel H., Bazargan S. Systems and methods of suppressing unwanted ions. *Patent Appl. US*, no. 2016/0172176 A1, 2016.
229. Badiel H., Bazargan S. Systems and methods of suppressing unwanted ions. *Patent Appl. US*, no. 2017/0301528 A1, 2017.
230. Badiel H., Bazargan S. Systems and methods of suppressing unwanted ions. *Patent US*, no. 9916971 B2, 2018.
231. Badiel H., Neubauer K. Systems and methods for detection and quantification of selenium and silicon in samples. *Patent Appl. US*, no. 2015/0318159 A1, 2015.
232. Badiel H., Neubauer K. Systems and methods for detection and quantification of selenium and silicon in samples. *Patent US*, no. 9922810 B2, 2018.
233. Badiel H., Neubauer K. Systems and methods for detection and quantification of selenium and silicon in samples. *Patent Appl. US*, no. 2018/0144919 A1, 2018.
234. Badiel H., Neubauer K. Systems and methods for detection and quantification of selenium and silicon in samples. *Patent US*, no. 10573503 B2, 2020.
235. Cheung T.S., Wong C.H.C. Hybrid generators and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2015/0108898 A1, 2015.
236. Cheung T.S., Wong C.H.C. Hybrid generators and methods of using them. *Patent WO*, no. 2015/061391 A2, 2015.
237. Cheung T.S., Wong C.H.C. Hybrid generators and methods of using them. *Patent US*, no. 9420679 B2, 2016.
238. Cheung T.S., Wong C.H.C. Hybrid generators and methods of using them. *Patent US*, no. 9648717 B2, 2017.
239. Cheung T.S., Wong C.H.C. Hybrid generators and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2017/0055337 A1, 2017.
240. Cheung T.S., Wong C.H.C. Hybrid generators and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2018/0027643 A1, 2018.

241. Cheung T.S., Wong C.H.C. Hybrid generators and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 9942974 B2, 2018.
242. Cheung T.S., Wong C.H.C. Qscillator generators and methods of using them. *Patent US*, no. 9635750 B2, 2017.
243. Cheung T.S., Wong C.H.C. Qscillator generators and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2016/0360602 A1, 2016.
244. Cheung T.S., Wong C.H.C. Qscillator generators and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2017/0339775 A1, 2017.
245. Cheung T.S., Wong C.H.C. Oscillator generators and methods of using them. *Patent US*, no. 10104754 B2, 2018.
246. Cheung T.S., Wong C.H.C. Capacitors and radio frequency generators and other devices using them. *Patent Appl. US*, no. 2018/0144922 A1, 2018.
247. Cheung T.S., Wong C.H.C. Induction devices and methods of using them. *Patent US*, no. 9433073 B2, 2016.
248. Cheung T.S., Wong C.H.C. Induction devices and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2015/0216027 A1, 2015.
249. Cheung T.S., Wong C.H.C. Induction devices and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2016/0309572 A1, 2016.
250. Cheung T.S., Wong C.H.C. Induction devices and methods of using them. *Patent US*, no. 9591737 B2, 2017.
251. Cheung T.S., Wong C.H.C. Induction devices and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2017/0280546 A1, 2017.
252. Cheung T.S., Wong C.H.C. Induction devices and methods of using them. *Patent US*, no. 9848486 B2, 2017.
253. Cheung T.S., Wong C.H.C. Induction devices and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2018/0184511 A1, 2018.
254. Cheung T.S., Wong C.H.C. Induction devices and methods of using them. *Patent US*, no. 10104755 B2, 2018.
255. Cheung T.S., Wong C.H.C. Induction devices and methods of using them. *Patent US*, no. 10462890 B2, 2019.
256. Bazargan S., Badiel H. Systems and methods for automated analysis of output in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry and similar data sets. *Patent Appl. US*, no. 2015/0235833 A1, 2015.
257. Bazargan S., Badiel H. Systems and methods for automated analysis of output in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry and similar data sets. *Patent EP*, no. 3105774 A1, 2016.
258. Bazargan S., Badiel H. Systems and methods for automated analysis of output in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry and similar data sets. *Patent US*, no. t 9754774 B2, 2017.
259. Bazargan S., Badiel H. Systems and methods for automated analysis of output in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry and similar data sets. *Patent Appl. US*, no. 2017/0358438 A1, 2017.
260. Bazargan S., Badiel H. Systems and methods for automated analysis of output in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry and similar data sets. *Patent US*, no. 10431444 B2, 2019.
261. Bazargan S., Badiel H., Patel P. Systems and methods for automated optimization of a multi-mode inductively coupled plasma mass spectrometer. *Patent Appl. US*, no. 2015/0235827 A1, 2015.
262. Bazargan S., Badiel H., Patel P. Systems and methods for automated optimization of a multi-mode inductively coupled plasma mass spectrometer. *Patent US*, no. 10181394 B2, 2019.
263. Patel P., Stephan C., Abou-Shakra F. Systems and methods using a gas mixture to select ion. *Patent US*, no. 10615020 B2, 2020.
264. Wehr H. Addition of reactive species to ICP source. *Patent US*, no. 10056241 B2, 2016.
265. Schlueter H.-J. Control of gas flow. *Patent US*, no. 10446377 B2, 2019.
266. Schwieters J., Wehr H., Lewis J. Methods in mass spectrometry using collision gas as ion source. *Patent US*, no. 10651023 B2, 2020.
267. Stephan C., Badiel H., Savtchenko S., Bazargan S. Spray chambers and methods of using them. *Patent Appl. US*, no. 2017/0338092 A1, 2017.

268. Stephan C., Badiei H., Savtchenko S., Bazargan S. Spray chambers and methods of using them. *Patent US*, no. 10147592 B2, 2018.
269. Stephan C., Badiei H., Savtchenko S., Bazargan S. Spray chambers and methods of using them. *Patent US*, no. 10395912 B2, 2019.
270. Cheung T.S., Wong C., Badiei H.R. *Advantages of a novel plasma generator for the NexION 1000/2000/5000 ICP-MS. Technical note*. PerkinElmer US LLC, 2023. 8p.
271. *PerkinElmer Asperon spray chamber: delivering "intact individual cell" to the ICP-MS plasma*. PerkinElmer, Inc., 2017. 4 p.
272. *Single cell ICP-MS analysis: quantification of metal content at the cellular level*. PerkinElmer, Inc., 2017. 4p.
273. *Any matrix. Any interference. Any particle size. NexION 2000 ICP mass spectrometer*. PerkinElmer Inc., 201712 p. BRO-NexION-2000-ICP-MS-012730_01.
274. *NexION 2000 ICP-MS – Any matrix, any interference, any particle size*. Available at: <https://www.youtube.com/watch?v=h0zCxqqeEO4>.
275. *NexION 2000 ICP-MS in lab, product demo video*. Available at: <https://www.youtube.com/watch?v=ybA9eiTvL30>.
276. *NexION 2000 ICP-MS. Consumables and supplies*. PerkinElmer Inc., 2017. 13 p.
277. *NexION 2000 ICP-MS. Specifications*. PerkinElmer Inc., 2017. 2 p.
278. *NexION 1000/2000 ICP-MS. Preparing your lab*. PerkinElmer Inc., 2017. 9 p.
279. Stephan C., Badiei H., Bazargan S., Hineman A. *Advancement in single particle ICP-MS – Significant instrument settings and their implications on data quality*. *Europ. Winter conf. on plasma spectrochem. (EWCP2017)*. Sankt Anton, Arlberg, Austria, p. 43.
280. Bazargan S., Badiei H. *A robust signal processing approach for single particle-ICP-MS analysis with dwell times in both the millisecond and microsecond range*. *Europ. Winter conf. on plasma spectrochem (EWCP2017)*. Sankt Anton, Arlberg, Austria, p. 44.
281. Stephan C., Badiei H., Bazargan S. *Single cell ICP-MS – Monitoring the uptake of ionic and particulate metals in individual cells*. *Europ. Winter conf. on plasma spectrochem (EWCP2017)*. Sankt Anton, Arlberg, Austria, p. 70.
282. Neubauer K., Pruszkowski E. *Optimized ICP-MS analysis of elemental impurities in semiconductor-grade hydrochloric acid*. *Spectrosc.*, 2017, vol. 32, no. 9, pp. 17-26.
283. Garbi O., Birbilis N. *Clarifying the dissolution mechanisms and electrochemistry of Mg₂Si as a function of solution pH*. *J. Electrochem. Society*, 2018, vol. 165, no. 9, pp. C497-C501. doi: 10.1149/2.1061809jes.
284. *No interference between you and better throughput. NexION 1000 ICP mass spectrometer*. PerkinElmer Inc., 2017-2018, 8 p.
285. *Four Qs are better than QQQ*. BRO_NexION5000-ICP-MS.pdf. PerkinElmer Inc, 2020. 17 p.
286. *NexION5000 – multi-quadrupole ICP-MS – interactive brochure*. s4science.at/worldpress/wp-content/uploads/2020/04/NexION-5000-ICP-MS-interactive-brochure.pdf.
287. *NexION5000 multi-quadrupole ICP-MS*. Available at: youtube.com/watch?v=NnYM9lsR00c; youtube.com/watch?v=viZCagRbuHU; youtube.com/watch?v=xHpnjA7-42Q.
288. *NexION 5000 Multi-quadrupole ICP mass spectrometer. Product note*. PerkinElmer Inc., 2020, 67427 (55501A).
289. Badiei H.R., Fisher W., Savtchenko S., Pruszkowski E., Icasiano A. *Advantages of a novel interface design for NexION5000 ICP-MS. Uncompromised design for uncompromised performance. Technical note*. PerkinElmer Inc., 2020, 5 p.
290. *NexION 5000 multi-quadrupole ICP-MS. Installation specification*. PerkinElmer, 2020, 68526 (52373A).
291. Pruszkowski E. *Characterization of ultrapure water using NexION5000 ICP-MS. Application note*. PerkinElmer, Inc., 2020, 6 p.
292. *Introducing Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS. Simplified operation. Advanced performance*. *Spectrosc.*, 2012, vol. 27, no. 2, pp. 24-25.
293. *iCAP Q ICP-MS. Launch 2012*. Thermo Fisher Scientific Inc., 2012. 48 p.
294. *Thermo Fisher Scientific. Experience dramatically different ICP-MS... The world leader in servicing science. Proprietary&Confidential*. Thermo Fisher Scientific, 2012. 86 p.
295. *Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS. Dramatically different. Product specifications*. Thermo Fisher Scientific Inc., 2012. 8 p.
296. *Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS. Gain more performance, experience, more simplicity*. Thermo Fisher Scientific Inc., 2015. 12 p.
297. *Thermo Fisher Scientific iCAP Q. Preinstallation requirement guide*. Thermo Fisher Scientific Inc., 2012. 60 p.
298. *Thermo Fisher Scientific iCAP Q ICP-MS. Operation manual*. P/N 1288090. 134 p. Revision B. 2012.
299. *Thermo Fisher Scientific iCAP Q ICP-MS. Software manual*. 510 p. Revision B-1288010. 2012. 510 p. Revision C. 2013. 598 p.
300. Tomoko V. *Silicon applications of the new quadrupole ICP-MS iCAP Q*. Thermo Scientific Bremen GmbH / Workshop CSP, 2012. 30 p.
301. *Determination of nanoparticle size and number concentration using the npQuant evaluation module for Qtegra*. ISDS, 2012. 17 p.
302. *The iCAP-Q ICPMS from Thermo Scientific*. Available at: https://www.youtube.com/watch?v=eL1X2e_pFHo.
303. *iCAP Q ICP-MS: Flythrough*. Available at: <https://www.youtube.com/watch?v=07QSwVuwZMk>.
304. Vills D., Katcher D., Lecorne G. [Determination of impurities in medicaments by mass-spectrometer with ICP Thermo scientific iCAP Qc]. *Anlitika [Analytics]*, 2013, 6 (13), pp. 36-43. (in Russian).
305. Leykin A.Yu., Karandashev V.K., Lisovskiy S.V., Volkov I.V. [Application of reaction-collision cell for determination of impurity elements in rare earth metals by ICP-MS method] *Zavod. Lab. Diagnostika materialov. [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials]*, 2014, vol. 80, no. 5, pp. 6-9. (In Russian)
306. Chew D.M., Donelick R.A., Donelick M.B., Kamber B.S., Stock M.J. *Apatite chlorine concentration measurements by ICP-MS*. *Geostand. Geoanal. Research.*, 2014, vol. 38, no. 1, pp. 23-35. doi:10.1111/j.175-908X.2013.00246.
307. Hutchinson R.W., McLachin K.M., Riquelme P., Haarer J., Broichhausen C., Ritter U., Geisser E.K., Hutchinson J.A. *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. An emerging technology for multiparameter analysis of tissue antigens*. *Transplantat. Direct.*, 2015, vol. 1, no. 8, pp. 1-6. doi: 10.1097/TXD.0000000000000541.
308. Nia Y., Millour S., Noël L., Krustek P., De Long W., Guérin T. *Determination of Ti from TiO₂ nanoparticles in biological materials by different ICP-MS instruments: method validation and applications*. *J. Medicine&Nanotechnology*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 2-8, doi: 10.4172/2157-7439.1000269.
309. Kutscher D., McSheehy-Ducos S., Lindemann T., Axsellson M. *Analysis of nanoparticles using the iCAP Q ICP-MS*. *7th Nordic Conf. Plasma Spectrochim*. Norway, Loen 2014, p. 25.
310. Sötebier C.A., Kutscher D.J., Rottmann L., Jakubowski N., Panne U., Battmer J. *Combination of single particle ICP-QMS and isotope dilution analysis for the determination of size, particle number and number size distribution of silver nanoparticles*. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2016, vol. 31, no. 10, pp. 2045-2052. doi: 10.1039/C6JA00137H.
311. Phadke R.K., Gaitonde V.D. *Analytical method validation for determination of heavy metal in capsule shell by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*. *Intern. J. Advanc. Research.*, 2016, vol. 4, no. 10, pp. 447-456. doi: 10.21474/IJAR01/1813.
312. Morton J., Tan E., Suvarna S.K. *Multi-elemental analysis of human lung samples using inductively couple plasma mass spectrometry*. *J. Trace Element. Medicine Biolog.*, 2017, vol. 43, no. pp. 63-71. doi: 10.1016/j.jtemb.2016.11.008.
313. Brima E.I. *Determination of metal level in Shamma (smokeless tobacco) with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in Najran, Saudi Arabia*. *Asian Pacific J.*

- Cancer Prevention*, 2016, vol. 17, no. 10, pp. 4761-4767. doi: 10.22034/APJCP.2016.17.104761.
314. Chew D.M., Petrus J.A., Kenny G.G., McEvoy N. Rapid high-resolution U-Pb La-Q-ICP-MS age mapping of zircon. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, vol. 32, no. 2. doi: 10.1039/C6JA0040K.
315. Yakimovich P.V., Alekseev A.V. [Determination of gallium, germanium, arsenic and selenium in heat resistant alloys and microdoped RZM by ICP-MS method] *Trudy VIAM [Works of VIAM]*, 2015, no. 3, pp. 62-68. doi: 10.18577/2307-6046-2015-03-9-9. (in Russian).
316. Alekseev A.V., Yakimovich P.V., Min P.G. [Determination of impurities in Nb alloy by ICP-MS P. I]. *Trudy VIAM [Works of VIAM]*, 2015, no. 6, pp. 29-37. doi: 10.18577/2307-6064-2015-0-6-4-4. (in Russian).
317. Alekseev A.V., Yakimovich P.V., Min P.G. [Determination of impurities in Nb alloy. P. II]. *Trudy VIAM [Works of VIAM]*, 2015, no. 7, pp. 13-20. doi: 10.18577/2307-6064-2015-0-7-3-3. (in Russian).
318. Alekseev A.V., Yakimovich P.V. [Microvawe preparation of chromium for determination of harmful impurities by ICP-MS method]. *Trudy VIAM [Works of VIAM]*, 2015, no. 11, pp. 87-94. doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-12-12. (in Russian).
319. Alekseev A.V., Yakimovich P.V., Leykin A.Yu. [Analysis of nickel alloys by ICP-MS method with laser ablation]. *Trudy VIAM [Works of VIAM]*, 2017, no. 5(53), pp. 104-110. doi: 10.18577/2307-6046-2017-05-12-12. (in Russian).
320. Song X., Zheng F., Huang M., Sun X., Li H., Chen F., Sun B. Multielement analysis of Baijiu (Chinese liquors) by ICP-MS and their classification according to geographical origin. *Food Quality Safety*, 2018, vol. 2, no. 1, pp. 43-49. doi: 10.1093/fqsafe/fyx030.
321. Rottmann L., Jung G., Vincent T., Wills J. *Collision/reaction cell for ICP-MS – a new concept for an improved removal of low masses. Poster at 19th Intern. Mass Spectrom. Conf. (19/IMSC)*. Kyoto, Japan, 2012.
322. Thomas R. *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners. Third edition*. CRC Press, Taylor&Francis Group, 2013. 446 p.
323. *Thermo Scientific - iCAP Q ICP-MS*. EVISA, 2012.
324. Jung G., Rottmann L. Collision cell multipole. *Patent Appl. US*, no. 2015/0102215 A1, 2015.
325. Jung G., Rottmann L. Collision cell multipole. *Patent US*, no. 9099290 B2, 2015.
326. Jung G., Rottmann L. Collision cell multipole. *Patent Appl. US*, no. 2016/0027633 A1, 2016.
327. Rottmann L., Makarov A.A., Schlueter H.-J., Wehe C. Mass spectrometer. *Patent Appl. US*, no. 2017/0084447 A1, 2017.
328. Schlueter H.-J. Quadrupole mass spectrometer. *Patent Appl. US*, no. 2017/0213717 A1, 2017.
329. Schlueter H.-J. Quadrupole mass spectrometer. *Patent US*, no. 9934954 B2, 2018.
330. Rottmann L., Makarov A., Schlueter H.-J., Wehe C. Elemental mass spectrometer *Patent US*, no. 10665438 B2, 2020.
331. Makarov A.A. Targeted mass analysis. *Patent US*, no. 9812307 B2, 2017.
332. Makarov A.A. Targeted mass analysis. *Patent US*, no. 10410847 B2, 2019.
333. Makarov A.A., Rottmann L. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus. *Patent US*, no. 9012839 B2, 2015.
334. Makarov A.A., Rottmann L. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus. *Patent US*, no. 9640379 B2, 2017.
335. Makarov A.A., Rottmann L. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus. *Patent US*, no. 9697999 B2, 2017.
336. Makarov A.A., Rottmann L. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus. *Patent US*, no. 9741549 B2, 2017.
337. Makatov A.A., Rottmann L. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus. *Patent US*, no. 10283338 B2, 2019.
338. Makarov A.A., Rottmann L. Mass spectrometer vacuum interface method and apparatus. *Patent US*, no. 10475632 B2, 2019.
339. Budanovic M. *Accelerated in elemental impurity analysis by ICP-MS*. Thermo Fisher Scientific. 2021, 29 p.
340. Sitlaothaworn K. *Total elemental analysis by iCAP RQ ICPMS*. 33 p.
341. McLachlan N.W. *Theory and application of Mathieu functions*. Oxford, Clarendon Press, 1947. 402 p.
342. Leykin A.Yu., Yakimovich P.V. [Systems of suppression of spectral interferences in mass-spectrometry with inductively coupled plasma]. *Zh. analit. khimii [J. analyt. Chem.]*, 2012, vol. 67, no. 8, pp. 752-762. (in Russian).
343. *Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS. Simplicity, productivity and robustness for routine labs. Product specifications*. Thermo Fisher Scientific Inc., 2016. 8 p.
344. *Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS. Robust ICP-MS with ease of use and high productivity for routine laboratories*. Thermo Fisher Scientific Inc., 2017. 12 p.
345. *Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS. Pre-installation requirements guide*. Thermo Fisher Scientific, P/N BRE0009927, Revision A, 2016. 71 p.
346. Temerdashev Z.A., Galitskaya O.A., Bolshov M.A., Romanovskii K.A. [Determination of size nanoparticles of silver in water dispersion by mass-spectrometry with inductively coupled plasma using detection of single particles]. *Zh. analit. khimii [J. analyt. Chem.]*, 2022, vol. 72, no. 1, pp. 39-52. doi: 10.31857/S334445022010145. (in Russian).
347. Abakumova D.D. *Osobennosti summarnogo opredeleniya raslichnyh form (neorganicheskoy i organicheskoy) nakhozhdeniya in vodah Azovskogo i Chernogo morey* [Particularity of total determination of different forms (nonorganic and organic) presence in waters of Azovskogo and Chernogo seas]. PhD Thesis. Kubansk. University, Krasnodar, 2022. 168 p. (in Russian).
348. Zanini R., Roman M., Cattaruzza E., Traviglia A. High-speed and high-resolution 2D and 3D elemental imaging of corroded ancient glass by laser ablation-ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2023, vol. 38, pp. 917-926. doi: 10.1039/d2ja003371.
349. *Thermo Scientific iCAP TQ ICP-MS. Redefining triple quadrupole ICP-MS with unique ease of use*. Thermo Fisher Scientific, 2018. 12 p.
350. Lofthouse S. *Latest development in elemental analysis – introducing the Thermo Scientific iCAP TQ ICP-MS*. 39 p.
351. Miura T., Wada A. Precise purity analysis of high-purity lanthanum oxide by gravimetric analysis assisted with trace elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Frontier. Chem.*, 2022, vol. 10, 8 p. doi: 10.3389/fchem.2022.888636.
352. Santos da Silva A.B., Arruda M.A.Z. Exploring single-particle ICP-MS as an important tool for the characterization and quantification of silver nanoparticles in a soy bean all culture. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2023, vol. 203, article 106663. doi: 10.1016/sab.2023.106663.
353. Sanchez-Cachero A., Rodriguez-Farinas N., Jimenez-Moreno R., Martin-Doimeadios R.C.R. Quantitative analysis and characterization of PtNPs in road dust based on ultrasonic probe assisted extraction and single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 2023, vol. 203, article 106665. doi: 10.1016/sab.2023.106665.
354. Derrick Quarles C. Jr, Bohlman N., Saetveit N., Sullivan P. Evaluation of blood and synthetic matrix-matched calibrations using manual and in line sample. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2022, vol. 37, pp. 1512-1521. doi: 10.1099/d2ja00056c.