

コリジョン・リアクションセル ICP-MSの基礎原理について

川端克彦*

(2008年3月31日受付, 2008年8月19日受理)

Fundamental of collision/reaction cell ICP-MS

Katsuhiko KAWABATA*

* IAS Inc. 4th Floor, No.5 Ikeda building,
1-4-4 Higashi, Kunitachi, Tokyo 186-0002, Japan

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been an indispensable tool for analysis of metals at ultra trace level. Looking back upon the history of ICP-MS, how to increase the sensitivity with lower background and how to eliminate interferences have been major research themes. Various techniques have been developed to eliminate interferences, and the most popular technique for a time being is collision cell and reaction cell technologies. These two techniques are similar, but they are in fact completely different in terms of the way of interference elimination. In addition, there is another important differentiation in terms of elimination of by-product ions generated in the cell. In this paper, a principle of collision and reaction cell technologies will be described.

1. はじめに

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は金属元素を高速かつ高感度に測定できる元素分析法の一種として幅広い分野で用いられている。ICP-MSは1980年に開発されて以来 (Houk *et al.*, 1980), 感度の向上, スペクトル干渉の低減, アバundance感度の向上を主たる3つの課題として, 改良が続けられてきた。

その中でもスペクトル干渉の低減は一番重要な課題であり, 種々の方法が開発されてきた (Koppenaal, 1994; Park *et al.*, 1987; Sakata and Kawabata., 1994; Nonose *et al.*, 1994; Tanner and Baranov., 1999; Feldmann *et al.*, 1999)。干渉低減のアプローチ法としては, 質量分析部の相違により, 主に2つの干渉逓減法が実用化されている。二重収束型の高分解能 ICP-MS では干渉イオン自身を低減するのではなく, 質量分解能を高くすることにより干渉イオンと目

的イオンとの質量数の差を利用して質量分離し, 干渉を除去する (Morita *et al.*, 1989)。一方, 質量分析部に四重極マスフィルター (QMS) を用いた ICP-QMS では干渉する同重体あるいは分子イオン自体を除去する工夫がなされてきた。その中で現在主流として用いられている技術がコリジョンセルおよびリアクションセルである。コリジョンセルとリアクションセルは共にセル内においてイオンとガスとの衝突 (コリジョン) が起こる。リアクションセルではその衝突の際にイオンとガスとの物理化学的反応が起こるが, 広義にはコリジョンセルの一種と言える。

どちらのセル内においても全く反応が生じないわけではなく, コリジョンにより新たに副生成物イオンが生じ, これが新しい干渉イオンとなることがある。この副生成物イオンの除去方法として運動エネルギー差による分別を用いる方法 (Kinetic Energy Discrimination: KED) と, リアクションセルに四重極マスフィルターを用いてセル内を通過するイオンの質量差を用いて分別する方法 (Dynamic Bandpass Tuning: DBT) の2種類がある。

* 株式会社イアス
〒186-0002 東京都国立市東1-4-4 第5池田ビル4階

ここでは、ICP-QMS で用いられているコリジョン・リアクションセルの基礎原理について分かりやすく説明する。

2. コリジョン・リアクションセルの構造

2.1 ICP-MS の構造

ICP-QMS の基本的な構成は Fig. 1 で示すように、試料導入部、プラズマイオン源部、インターフェースコーン部、イオンレンズ部、四重極マスフィルター部、検出器部から成り立っており、コリジョン・リアクションセルはイオンレンズ部と四重極マスフィルター部の間に位置する。インターフェース部であるサンプリングコーンとスキマーコーンの間に第一段の真空ポンプがあり、プラズマ中で生成されたイオン、電子および中性物質は直径約1 mm の細孔を持つサンプリングコーンから約500 Pa の真空部に引き込まれ膨張する。この時、電子はサンプリングコーンを介して接地されるため、イオンと中性物質だけが残る。膨張した際に中性物質およびイオンの方向性は整えられると共に速度が一定となるが、残留ガスと衝突することで再び流れが乱されてマッハディスクが生じる。イオンを効率よく分析計内に取り込むためにスキマーコーンの細孔はこのマッハディスクの前に配置される。サンプリングコーンを通過したイオンおよび中性物質の一部はスキマーコーンの直径約0.5 mm から0.9 mm の細孔を通過し、イオンレンズ部に入る。レンズ部は、第二段の真空ポンプで約0.1 Pa に維持され、イオンを収束してイオンと中性物質を分離するとともに

プラズマから入り込んできた光子を遮断する役目を果たしている。コリジョン・リアクションセル（以下セルと呼ぶ）を用いない ICP-QMS の場合、イオンレンズで収束されたイオンはそのまま質量分離部である四重極マスフィルターに導かれる。一方セルを用いる ICP-QMS の場合、セルの入口および出口には直径約2 mm から4 mm の細孔を持つレンズがあり、このレンズに負電圧をかけることでイオンはセルに引き込まれる。このセル内にガスを導入し、イオンとガスを衝突させることで干渉を除去する手法がコリジョン・リアクションセルである。セル内には多重極が設けられ、一種のイオンガイドの役目をしてセルの出口細孔までイオンを導く。セルの後段には四重極プレフィルター、主四重極マスフィルターおよび検出器が設けられており、約 10^{-4} Pa の真空度に維持されている。主四重極マスフィルターでイオンは質量分離され、ある特定の質量を持つものだけが検出器に到達する。

2.2 多重極の動作原理

セル内の多重極としては、四重極、六重極、あるいは八重極が用いられている。これらの違いを理解するために、多重極マスフィルターの原理を以下に簡単に述べる。

多重極マスフィルターには直流電圧 U と交流電圧 $V\cos(\omega t)$ が重畳してかけられる。ロッドは対になっており、それぞれの対に $+B + U + V\cos(\omega t)$ と $+B - U - V\cos(\omega t)$ がかけられる。ここで B は直流のバイアス電位と呼ばれ、多重極全体の電位となり、他のレンズとの電位差を考慮するときに重要なパラメーター

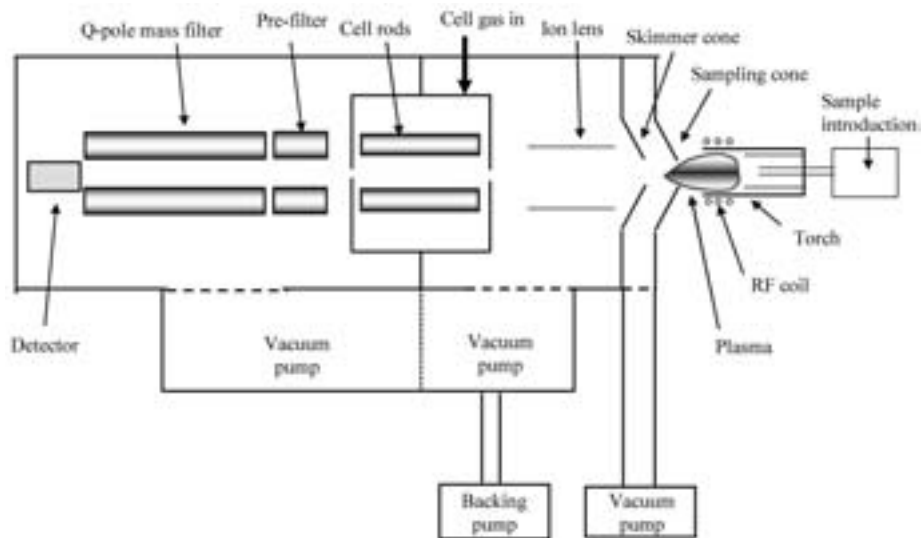


Fig. 1 Schematic diagram of collision/reaction cell ICP-MS.

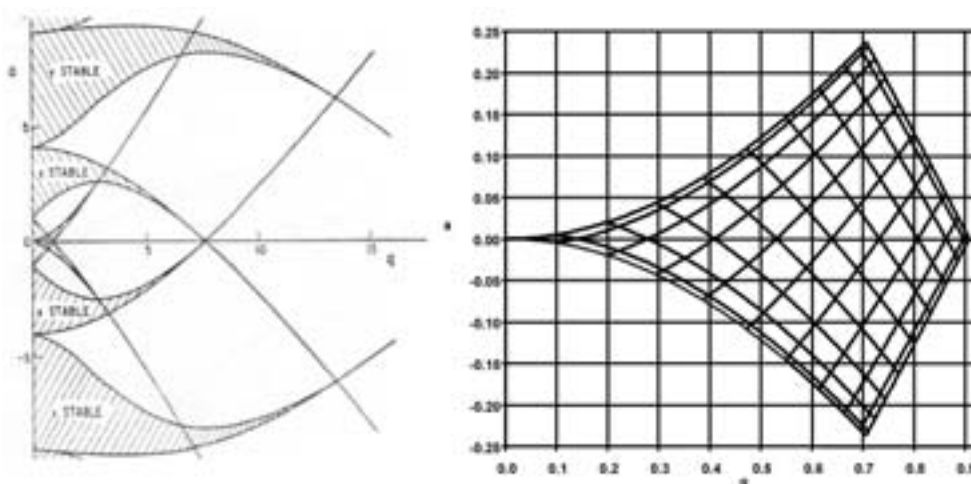


Fig. 2 Stable diagram of quadrupole mass filter (Left) and enlarged at 0 region (right).

となる。

ある U と V が与えられたときに多重極を通過することができるイオンの質量範囲を示したものを安定線図と呼ぶが、代表的なものとして Fig. 2 に四重極マスフィルターの例を示す (Dawson and Whetten, 1976)。ここで縦軸と横軸はそれぞれ a と q と呼ばれるパラメーターで、それぞれのロッドにかけられる直流電圧 (U)、交流電圧 (V)、周波数 (ω)、ロッドの内接半径 (r)、イオンの質量数 (m)、電荷 (e) およびロッドのペア数 (n) で決定され、以下の式で表される。

$$a = 2n(n-1)\frac{eU}{m\omega^2r^2} \quad q = n(n-1)\frac{eV}{m\omega^2r^2}$$

ここで、 a と q の値が Fig. 2 左で示された安定領域内 (斜線で示された範囲) にある質量数のイオンは四重極を通過することができる。一般的には a と q が 0 付近にある安定領域を利用し、その部分を拡大したものが Fig. 2 右で示された範囲となる。通常はその中で上半分を質量数の選択に用い、 a と q を一定に保つように用いる。 ω および r は一定であることから、イオンの質量数に応じて U と V の値を変化させる。 a と q がそれぞれ約 0.23 と 0.7 の時に安定線図の三角形の頂点部分を用いることになり、一般的な四重極マスフィルターで用いられる 1 a.m.u の分離ができる。

四重極をセルに用いた場合には、このように適した a と q の値を選択することでセル内を通過することができるイオンの質量範囲を設定することができる。一方、六重極あるいは八重極をセルに用いた場合には、四重極のような対称的な安定線図とはならず、質

量数の選択性を持たせることができない。そのため、セル内で副生成物イオンが生じた場合、後述するように、四重極と、六重極あるいは八重極では、その副生成物イオンの除去方法において異なった手法が用いられる。

3. コリジョン・リアクションセル内の反応

干渉の除去が不要な場合にはガスはセル内に導入されない。その場合、セル内の真空度はセルの入口および出口の細孔の大きさに依存するが、イオンレンズ部及び四重極マスフィルター部の真空度の間程度程度 10^{-2} から 10^{-3} Pa となる。干渉を除去するためにガスを導入すると、セル内の圧力は 1 から 0.1 Pa 程度となり、セルガスはセルの入口および出口細孔からイオンレンズ部と四重極マスフィルター部を通過して排気される。

ガスがセル内に導入されると、セル内のイオンと衝突する。この時、反応あるいは解離を生じる場合と生じない場合があるが、いずれにしても衝突することで、イオンの運動エネルギーは低下する。

ここで、セル内で生じる反応の種類について述べる。

3.1 衝突誘起解離 (Collision-Induced Dissociation: CID)

不活性ガスであるヘリウムをセルガスとして用いた場合に、ある分子イオンがヘリウムガスとの衝突により変換・蓄積された内部エネルギーが、その分子イオンの解離エネルギーよりも大きくなるとその分子イオンは解離する。ヘリウムガスは運動しておらず分子イ

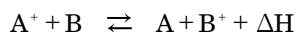
オンである $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ だけが運動している場合を考えると、ヘリウムガスの質量数 (m_1), ArO イオンの質量数 (m_2), ならびに衝突前の ArO イオンの運動エネルギー (E_{ini}) から、衝突により内部エネルギーに変換される ArO イオンの運動エネルギー (E) は以下の式で表される。

$$E = E_{\text{ini}} \frac{m_1}{(m_1 + m_2)}$$

したがって、内部エネルギーを高くするにはセルに入り込むイオンの運動エネルギーを高くすることが必要となる。イオンが仮に20 eVの運動エネルギーでヘリウムガスと1回衝突したとして内部エネルギーを計算すると、質量数が80の場合で0.95 eV, 質量数が56で1.33 eV, 質量数が28で2.5 eVとなる。解離エネルギーは分子イオンの結合の強さに依存するが, ArC, ArO, ArNa, ArMg, ArCa 等の分子イオンは1 eV以下であり、1回の衝突で変換される内部エネルギーよりも低いため解離される。一方, ClO, N₂, COの解離エネルギーは4から8 eVと内部エネルギーよりもはるかに高いため解離されない。

3.2 電荷移動反応 (Charge Transfer)

衝突により電荷の移動を生じさせ、干渉イオンをイオンでない状態にすることでその干渉を除去する方法である。反応式で考えると、



で表される。ここで、 ΔH が正の場合には発熱反応であり、反応は右方向に進む。一方、 ΔH が負の場合には吸熱反応であり、反応は右方向に進まない。例えば、アンモニアガスを用いて $^{40}\text{Ca}^+$ に干渉を及ぼす $^{40}\text{Ar}^+$ を除去する場合を考える。アンモニア (NH_3) が $^{40}\text{Ar}^+$ と衝突する場合は発熱反応であり、 Ar^+ の電荷が NH_3 に移動することでArは中性になるが、 NH_3 と Ca^+ の反応は吸熱反応であるため反応が進まず電荷が移動しないことを利用する。基本的に電荷の移動が生じるかどうかは各元素あるいは分子イオンのイオン化ポテンシャルにより決まる。Ar, Ca, NH_3 のイオン化ポテンシャルはそれぞれ15.8, 6.1, 10.2 eVであり、 Ar^+ からイオン化ポテンシャルの低い NH_3 へ電荷が移動する。一方、 Ca^+ は NH_3 よりも低いので、電荷の移動は起こらない。多くの干渉イオンのイオン化ポテンシャルは10 eV以上であるのに対して、ほとんどの金属元素の第一次イオン化ポテンシャルは10 eV以下であり、その中間のイオン化ポテンシャルを持つ NH_3

(10.2 eV) は、セルの反応ガスとして適している。アンモニアガス以外にもメタンガス、キセノンガス等が用いられることもある。

3.3 水素原子移動反応 (H-atom Transfer)

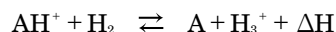
水素ガスと衝突し、水素原子の移動が生じることで干渉を除去する方法である。反応式で考えると、



で表される。例えば、 $^{40}\text{Ar}^+$ と $^{40}\text{Ca}^+$ が水素ガスと衝突すると、Arは反応して $^{40}\text{Ar}^+\text{H}^+$ が生成されるが、 $^{40}\text{Ca}^+\text{H}^+$ は生成されない。

3.4 プロトン移動反応 (Proton Transfer)

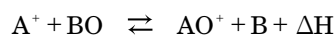
水素原子移動反応で生成された分子イオンがさらに水素ガスと衝突し、 H^+ が外れることを利用して干渉を除去する方法である。反応式で考えると、



で表される。例えば $^{40}\text{Ar}^+\text{H}^+$ が水素ガスと衝突すると H_3^+ が生成されて ^{40}Ar は中性となる。

3.5 酸化・ハロゲン化反応 (Oxidization, Halogenation)

先の3.1から3.4で述べた反応では、干渉イオンとガスの反応を利用するものであるが、この反応は、分析目的元素イオンとガスの反応を用い、干渉イオンの影響を避ける方法である。酸化性のガスあるいはハロゲン性のガスを用いた場合、分析目的元素イオンは酸化物あるいはハロゲン化物イオンとして異なる質量数に移動するのに対し、干渉イオンはそれらのガスと反応しない場合がある。酸化の場合を反応式で考えると、



で表される。例えば、目的元素イオンである $^{75}\text{As}^+$ と干渉イオンの $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ が酸素ガスと衝突した場合、 ArCl イオンは酸素と反応しないので質量数75のままであるのに対して、 $^{75}\text{As}^+$ は酸素と反応して $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ となる。そこで質量数91を用いてAs濃度を分析することが可能となる。

4. セル内における運動エネルギー

4.1 セル内における運動エネルギーの変化

目的元素イオンと副生成物イオンの分別を考えるためには、セル内での衝突によるイオンの運動エネルギーの変化を理解する必要がある。そのイオンの初期運動エネルギー (E_{ini}), 質量数 (m_i) および衝突する

ガスの質量数 (m_2) とすると、衝突に伴うイオンの運動エネルギー (E) は以下の式で表される。

$$E = E_{\text{ini}} \frac{m_1^2 + m_2^2}{(m_1 + m_2)^2}$$

仮に、初期運動エネルギーが100 eV でアルゴンイオン ($m_1=40$) がヘリウムガス ($m_2=4$) と衝突したとすると、一回衝突後のアルゴンイオンの運動エネルギーは84 eV に減少する。ヘリウムガスの代わりにネオンガス ($m_2=20$) と衝突したとすると、一回の衝突後のアルゴンの運動エネルギーは56 eV となる。つまり一回の衝突で失われる運動エネルギーは重いガスほど大きくなる。

次に、初期運動エネルギーが100 eV で質量数の異なるイオンがヘリウムガスと一回衝突したとすると、 $m_1=7, 40$ および 56 のイオンの衝突後の運動エネルギーはそれぞれ54, 84 および 88 eV となる。つまり一回の衝突で失われる運動エネルギーは質量数の小さいイオンほど大きくなる。

4.2 運動エネルギー差による分別

衝突により生じた運動エネルギーの差を利用して目的元素イオンと干渉イオンを分別する方法が運動エネルギー差による分別 (Kinetic Energy Discrimination: KED) である。KED では、セルガスとして反応性ガスではなく不活性なヘリウムガスが一般的に用いられ、セルに用いる多重極マスフィルターのバイアス電位とその後段にある主四重極マスフィルターのバイアス電位の差を用いて分別する。例えば、質量数が同じでも分子イオンと単原子イオンでは衝突断面積が異なる。当然のことながら、分子イオンの衝突断面積の方が大きいため、ガスと衝突する確率は高くなる。例えば、 $^{80}\text{Se}^+$ と $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ を分別して検出する場合を考える。双極子モーメント等の関係もあり、衝突断面積は $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ の方が約2倍大きい。100 eV でセルに入ってきた $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ の運動エネルギーをセルの出口で3 eV まで下げようとする約36回衝突が必要となる。この時、 $^{80}\text{Se}^+$ はその半分の約18回しか衝突しないので、その運動エネルギーはまだ18 eV を維持することができる。この時、セルに用いる多重極マスフィルターのバイアス電位よりも主四重極マスフィルターのバイアス電位を4 eV ほど高く設定すると、 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ は主四重極マスフィルターに入ることができないが、 $^{80}\text{Se}^+$ は主四重極マスフィルターに入ることができる。

現実には、プラズマからセルに入り込んでくるイオ

ンの運動エネルギー分布が広がっていること、衝突による散乱があること、セル内の入口から出口に向かってガス流があること、および干渉イオン量に対して目的元素イオン量が圧倒的に少ないこと等からこのような単純な計算式の通りにはならず、両者の運動エネルギーはこれほど差がでない。したがって、干渉イオンを確実に除去するためにはバイアス電位差を大きくする、あるいは衝突回数を増やすためガス流量を大きくすることが必要となるが、目的元素イオンの透過率が減少してしまうことになる。

感度を維持するために、一回の衝突で運動エネルギーの減少が少なくかつ多くの衝突回数を得られる質量数の小さい不活性ガスのヘリウムがセルガスとして広く用いられている。

5. 副生成物イオンの除去方法

セルガスに反応性のある水素やアンモニアを用いた場合、反応により必ず副生成物イオンが生じる。また、不活性ガスであるヘリウムをセルガスに用いたとしても、ガス中に含まれる不純物あるいはプラズマから入り込んできた中性物質等とイオンとの衝突によりセル内で副生成物イオンが生じる。副生成物イオンを除去し、目的元素イオンのみをセルから主四重極マスフィルターに導入する方法として、前述した KED 法と DBT 法がある。

5.1 KED による分別

KED はセル内で生成された副生成物イオンの運動エネルギーとプラズマから入ってきたイオンの運動エネルギーの差を利用して目的元素イオンと干渉イオンを分別する手法である。

衝突回数が増えると運動エネルギーは限りなく0 に近づき、分別することができなくなる。したがって、分別エネルギー差として3から5 eV を用い、目的元素イオンの運動エネルギーがある程度以上残っている状態で衝突を止める。通常はセルに導入するガス流量を調整することで、衝突回数を制御している。六重極あるいは八重極をセルに用いた場合には、セルを通過できる質量数の選択ができないため、この方法が用いられ、セル出口と主四重極マスフィルター入口間で目的元素イオンと副生成物イオンを分別している。

5.2 DBT による分別

一方、四重極をセルに用いた場合にはセルを通過できる質量数を選択できるため、セル内で目的元素イオンと副生成物イオンを分別することができる。前述の

四重極マスフィルターの安定線図において $a=0$, $q=0.2$ の状態で質量数56のイオンを考えた場合を Fig. 3 に示す。 a が0であることから直流電圧 (U) は0V であり, 交流電圧 (V) は q , ω , r および m から計算で求められる。仮に計算で求められた交流電圧が100V とすると, その電圧条件で他の質量数のイオンを考えると, ω と r は一定であることから図に示したように X 軸に沿って q の大きいところに質量数の小さいイオンが存在する。そして, q が0.9よりも大きくなる質量数12以下は安定領域から外れ, セルを通過することができない。この条件においてアンモニアガスをセルガスに用いた場合, 前述の電荷移動反応により ArO^+ との反応により生じる質量数17の NH_3^+ はセルを通過できる条件となり, NH_3 イオンがセル内で他のイオンおよび中性物質と衝突し副生成物イオンが生成される。ここで, 質量数56で q が0.5になるように交流電圧を250V と高くした場合を Fig. 4 に示す。この場合, q が0.9よりも大きくなる質量数は30となり, 質量数30以下のイオンはセルを通過することができなくなり, アンモニアガスをセルガスに用いた場合においても, 質量数17の NH_3^+ はセルを通過できない条件となりセルから排除される。結果として, 副生成物イオンである NH_3^+ と他のイオンまたは中性物質との衝突を避けることができる。また, a を0よりも大きくすることで, 高質量イオンがセル内を通過できない条件にすることも可能となり, 仮に NH_3^+ イオンが反応して高質量数の分子イオンが生じた場合で

も, そのイオンをセル内から排除することが可能となる。

実際の動作においてはセルに用いられている四重極マスフィルターとその後段に用いられている主四重極マスフィルターは同期してスキャンしており, これが DBT である。ただし, 主四重極マスフィルターでは交流の周波数を固定して直流と交流の電圧を変化させているのに対して, セルに用いられる四重極マスフィルターでは直流および交流電圧を固定して周波数を変化させている。これは交流により一時的に高電圧が反応セルにかかることによりイオンの運動エネルギーが高くなることを避けるためである。

DBT を用いたセルの場合, セル内で副生成物イオンを除去することができるため, KED を用いる必要がなく, セルのバイアス電位よりも主四重極マスフィルターのバイアス電位を低い状態で用いることができる。したがって, セル内から出てくる目的元素イオンを主四重極マスフィルターに引き込むことになり, セル内で運動エネルギーが低下してもさほど問題とならない。結果としてアンモニアあるいはメタンのような質量数の比較的大きいガスを用いることができる。

ただし, セル内で運動エネルギーが低下し過ぎると, セル内に蓄積されるイオン量が多くなりすぎてイオン同士が反発し合う空間電荷による影響を受けることになる。この影響を避けるために, セル内の入口と出口間に直流電圧の勾配を設けることでセル内のイオン運動エネルギーを高める技術 (Axial Field Technology: AFT) が実用化されている (Bandura *et al.*,

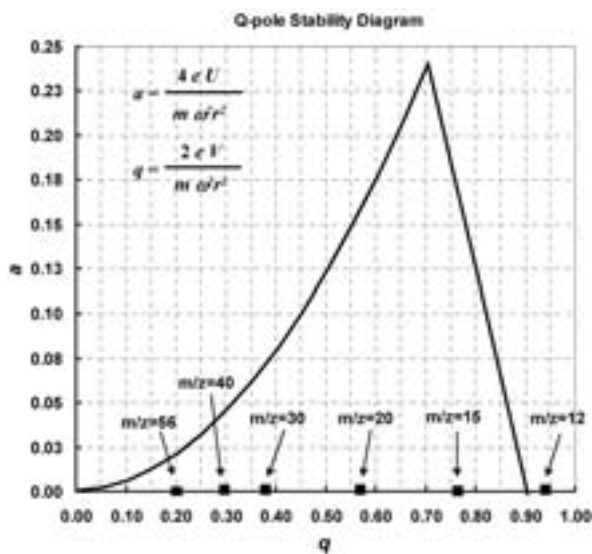


Fig. 3 Stable diagram of quadrupole mass filter ($\alpha = 0$, $q = 0.2$).

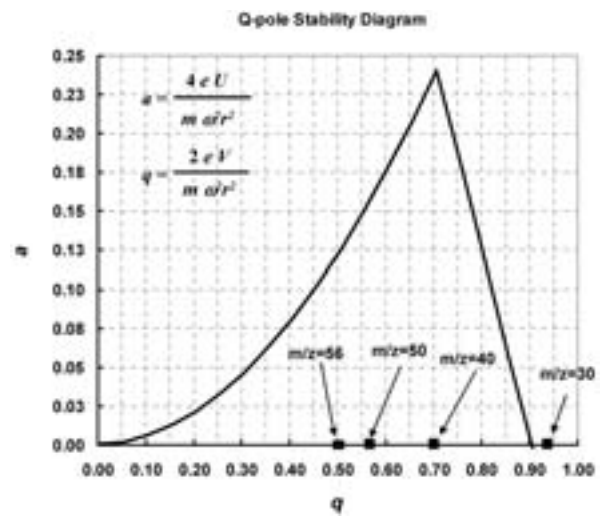


Fig. 4 Stable diagram of quadrupole mass filter ($\alpha = 0$, $q = 0.5$).

2002)。AFT ではセル内に用いられている四重極マスフィルターとは別に T 字型をしたロッドが4本設けられており、ロッド間の距離がセルの入口から出口に向かって徐々に広がって行く構造となっている。ロッドに正電圧をかけることでセル入口の電位が出口に比べて高くなり、セル内にある正電荷を持ったイオンは出口方向に向かって加速される。

6. コリジョン・リアクションセルの選択

リアクションセルはガスとの反応により干渉を除去するため、衝突を主とするコリジョンセルと比較して干渉除去能力は高い。しかし、複雑なマトリックス試料にリアクションセルを用いると、セル内に大量に入り込んでくるマトリックス主成分イオンに起因する複雑な副生成物イオンが大量に生成されることがある。一方、不活性ガスを用いたコリジョンセルでは干渉除去能力は低いが、マトリックスによる問題点を避けることができるので複雑なマトリックスには適している場合がある。

コリジョンセルおよびリアクションセルを用いてイオンがセル内でガスと衝突することにより、試料導入系あるいはプラズマのゆらぎ等に起因する変動要因が吸収され（コリジョンダンピング）、同位体比分析の精度を向上させることができる。しなしながら、衝突により運動エネルギーが低下することにより質量差別が低質量数元素においてより顕著となるので、注意が必要である。

それぞれの利点・欠点を理解した上で分析する試料マトリックスに最適な手法を用いることが必要である。

7. ま と め

コリジョン・リアクションセル技術が ICP-QMS の標準的な干渉除去技術として用いられるようになるにつれ、分析装置がブラックボックス化し、技術がわからなくても簡単に分析結果が得られるようになってきている。使用する立場から考えると好ましいことではあるが、半面、出力された数値だけが一人歩きをする危険性も孕んでいる。分析結果の是非を判断するためには、使用されている技術を正しく理解する必要がある、本報告がコリジョン・リアクションセル技術の理解に役立てば幸いである。

引用文献

Bandura, D. R., Baranov, V. I. and Tanner, S. D

(2002) Inductively coupled plasma mass spectrometer with axial field in a quadrupole reaction cell. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **13**, 1176–1185.

Dawson, P. H. and Whetten, N. R. (1976) *Quadrupole mass spectrometry*. Chapter 1, 9, Elsevier.

Feldmann, I., Jakubowski, N. and Stuewer, D. (1999) Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS Part I: Instrumental aspects and operational optimization. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **365**, 415–421.

Houk, R. S., Fassel, V. A. Flesch, G. D. Svec, H. J., Gray, A. L. and Taylor, C. E. (1980) Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Analytical Chemistry* **52**, 2283–2289.

Koppelaar, D. W., Barinaga, C. J. and Smith, M. R. (1994) Performance of an inductively coupled plasma source ion trap mass spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **9**, 1053–1058.

Morita, M., Ito, H., Uehiro, T. and Otsuka, K. (1989) High resolution mass spectrometry with inductively coupled plasma ionization source. *Analytical Sciences* **5**, 609–610.

Nonose, N. S., Matsuda, N., Fudagawa, N. and Kubota, M. (1994) Some characteristics of polyatomic ion spectra in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta* **49B**, 955–974.

Park, C. J., Van Loon, J. C., Arrowsmith, P. and French, J. B. (1987) Sample analysis using plasma source mass spectrometry with electrochemical sample introduction. *Analytical Chemistry* **59**, 2191–2196.

Sakata, K. and Kawabata, K. (1994) Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta* **49B**, 1027–1038.

Tanner, S. D. and Baranov, V. I. (1999) Theory, design, and operation of a dynamic reaction cell for ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* **20**, 45–52.