
МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЯ

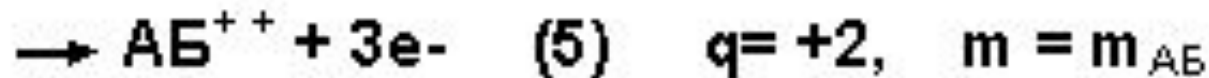
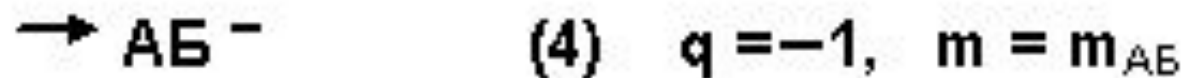
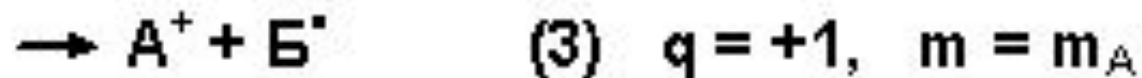
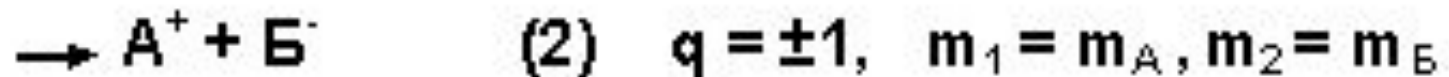
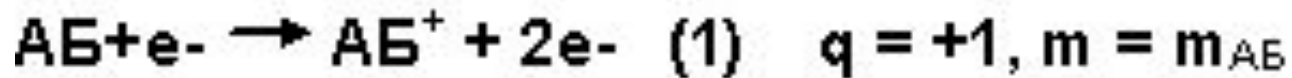
**МАСС-СПЕКТРОМЕТР НА СЛУЖБЕ У ФИЗИКОВ И
ХИМИКОВ**

метод масс-спектрометрии

- 1. Превратить нейтральные частицы – атомы или молекулы в частицы заряженные – ионы.
- 2. Разделить образовавшиеся ионы в пространстве в соответствии с их массой посредством электрического или магнитного поля.
- 3. Измеряя электрический ток, образуемый направленно движущимися ионами, можно судить об изотопном, атомарном и молекулярном составе анализируемого вещества как на качественном, так и на количественном уровне.

Как получают ионы

- Электронный удар



Как разделяют образовавшиеся ионы по массам

Кинетическая энергия иона после выхода из ионизационной камеры:

$$\frac{mv^2}{2} = eV$$

Сила Лоренца:

$$F = evB$$

Центростремительная сила равняющаяся:

$$F = \frac{mv^2}{r}$$

Итог:

$$m/e = \frac{r^2 B^2}{2V}$$

$$\frac{mv^2}{r} = evB$$

$$r = \sqrt{\frac{2V m}{B^2 e}}$$

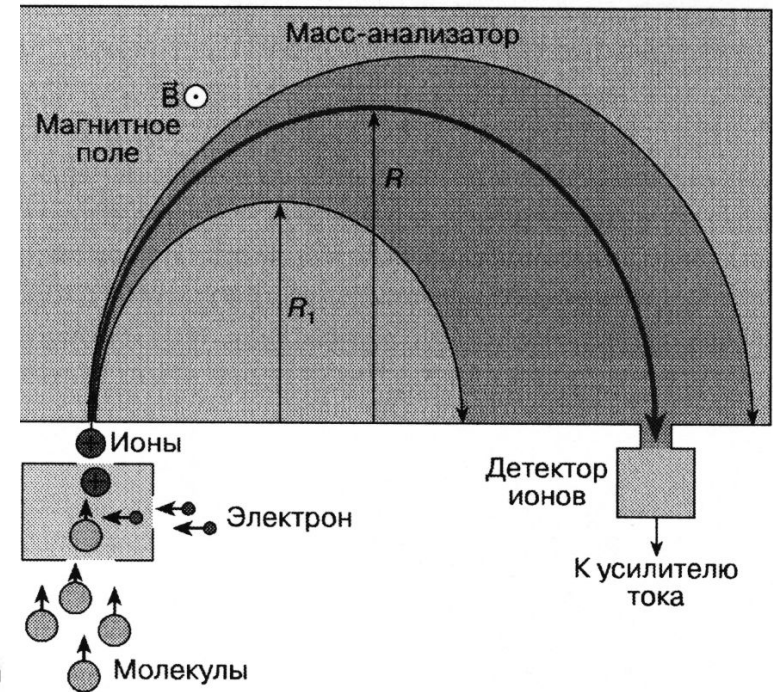


Рис. 1. Схема ионизации методом электронного удара и разделения ионов по массам в магнитном масс-анализаторе

Другие способы разделения ионов по массе

- Комбинированное высокочастотное (несколько мегагерц) переменное и постоянное электрическое напряжение вида
- $U = V + U_0 \cos \omega t$, подаваемое на систему четырех электродов (рис. 2), вынуждает ионы совершать колебательное движение в такт с частотой ω этого поля.

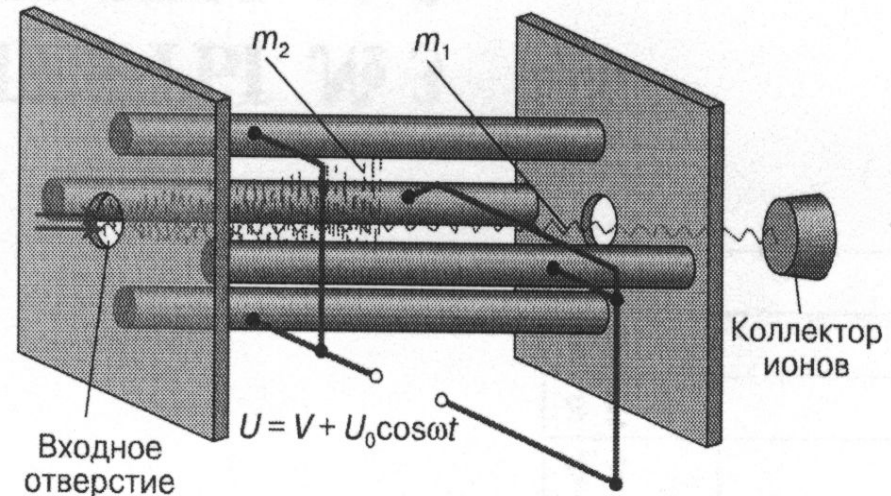


Рис. 2. Схема квадрупольного масс-анализатора

Все ионы с отличными массами будут двигаться с нарастающими амплитудами колебаний, что приводит к их нейтрализации на стенках электродов. Путем изменения амплитуды высокочастотного напряжения U_0 или его частоты ω масс-анализатор настраивают на регистрацию ионов той или иной требуемой массы.

Времяпролётный масс-спектрометр

- кратковременный импульс постоянного электрического поля (рис. 3).

$$\text{Приобретая скорость } v = \sqrt{\frac{2qU}{m}},$$

$$\text{ионы долетают до коллектора за время } t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2qU}},$$

где L — длина анализатора. Таким образом, из-за различия в массах ионы приобретают различные скорости, обратно пропорциональные \sqrt{m} .

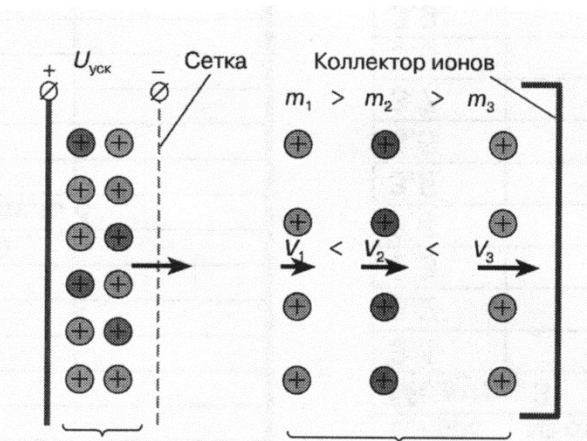


Рис. 3. Схема времяпролётного масс-спектрометра

масс-спектрометр ион-циклотронного резонанса

- ион движется под действием сразу двух полей: сильного постоянного магнитного и переменного электрического (рис. 4). Под действием магнитного поля ион движется по окружности с циклической частотой, определяемой массой иона и магнитной индукцией.
- При равенстве частот ω_E и ω_B (последняя зависит от массы иона) наступает резонанс, проявляющийся в заметном поглощении энергии электрического поля.

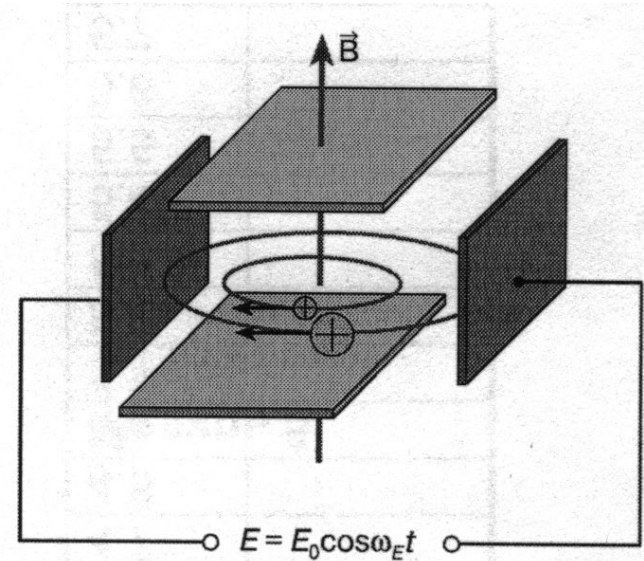


Рис. 4. Ячейка масс-спектрометра ион-циклотронного резонанса

$$\omega_B = \frac{qB}{m}, E = E_0 \cos \omega_E t$$

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ

- **Определение изотопного состава элементов и массовых чисел новых элементов.**
- Cl^{35} (76%) и Cl^{37} (24%), вследствие чего его средняя атомная масса, приводимая в справочниках, нецелочисленна и равна **35,5** а.е.м. Элемент бром представлен двумя изотопами – ${}_{35}\text{Br}^{79}$ и ${}_{35}\text{Br}^{81}$ с практически одинаковой распространенностью – 51 и 49%. В результате в расчетах мы как бы используем массу несуществующего стабильного изотопа **бром-80**.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ

- **Разделение изотопов**
- **Точное определение масс и идентификация вещества.**

$$({}_6\text{C}^{12}) \text{ а.е.м.}, \quad E_{\text{св}} = c^2 \Delta m_{\text{я}}.$$

Так, иод имеет единственный стабильный изотоп ${}_{53}\text{I}^{127}$. Точное значение его массы 126, 904 а.е.м. Суммирование масс покоя 53 протонов и 74 нейтронов дает 128, 027 а.е.м., то есть дефект массы ядра в данном случае составляет **1,152 а.е.м.**

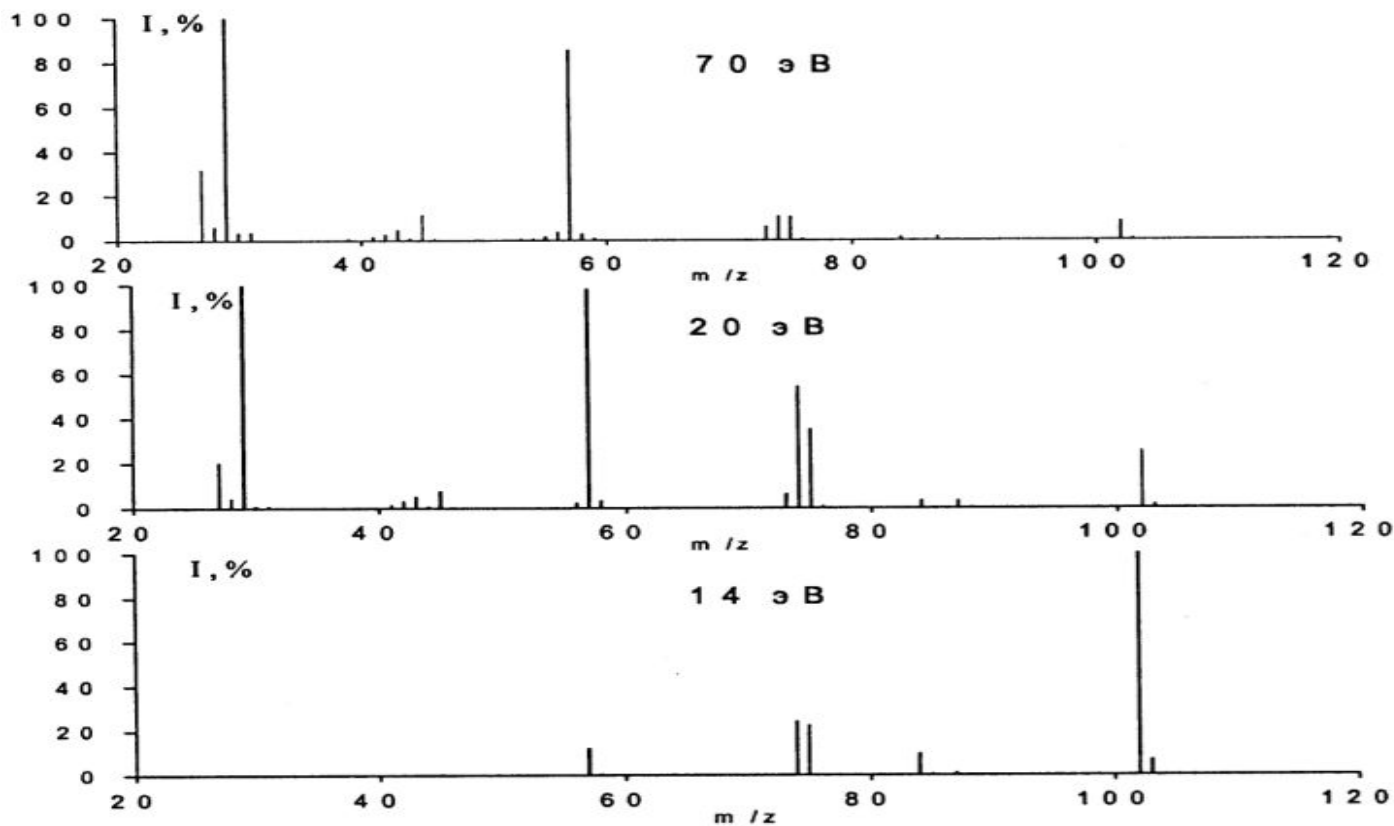
Например, ион CO^+ совпадает по массе с ионом молекулы азота N_2^+ , 28 а.е.м. (27,994 а.е.м. для CO и 28,006 для N_2)

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ

- **Определение состава вещества –
качественный и количественный анализ.**

Так, при ионизации диэтилового эфира помимо молекулярного иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_3^+$ образуются осколочные ионы. Наличие в масс-спектре ионов с массой, меньшей молекулярного на 15 а.е.м., говорит о содержании в молекуле метильных групп CH_3 . Ион с массой 45 является фрагментом, образовавшимся при отрыве этильной группы C_2H_5 ($m/q = 29$)

Ионизация электронным ударом – зависимость интенсивности пика молекулярного иона от величины энергии ионизации:



Масс-спектр электронного удара этилпропионата $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$ (молекулярная масса 102) при энергиях ионизирующих электронов 70, 20 и 14 эВ – чем меньше энергия ионизации, тем выше пик молекулярного иона

Ионизация электронным ударом

ПРЕИМУЩЕСТВА ЭЛЕКТРОННОЙ ИОНИЗАЦИИ

- 1. Наиболее распространенный и простой в реализации метод ионизации**
- 2. Богатый фрагментами масс-спектр соединений, что позволяет проводить структурные исследования**
- 3. Наличие больших баз данных масс-спектров, позволяющих быстро производить идентификацию соединений**

НЕДОСТАТКИ

- 1. Не всегда можно получить молекулярный ион**
- 2. Большая фрагментация образца, иногда трудно по фрагментации проследить направление превращения иона под**
- 3. Невозможность работы с образцами, которые нельзя перевести в пары.**

Ионизация электронным ударом

ВАЖНО!!!

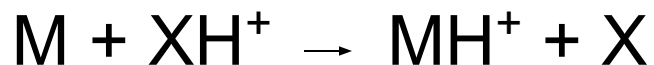
Энергия в 70 эВ для ионизирующих электронов в настоящее время принята за стандарт, приборы с электронной ионизацией образца, выпускаемые промышленностью, как правило, имеют именно эту величину энергии ионизации, либо позволяют ее установить. Также базы данных масс-спектров содержат масс-спектры, записанные на приборах с электронной ионизацией образца и энергией ионизации в 70 эВ. Масс-спектры в научных изданиях (журналах, монографиях, сборниках трудов конференций) приводятся, как правило, именно с энергией ионизации образца в 70 эВ (исключения редки).

Определение структуры молекулы и энергетических характеристик.

■ химическая ионизация

С помощью обычного электронного удара ионизируют не исследуемый газ, а газ-реагент (метан, изобутан, аммиак).

Последующие реакции между положительно заряженными ионами-реагентами XH^+ и молекулами M образца идут в основном по пути протонирования (переноса протона):



Химическая ионизация (CI, Chemical Ionization)

- **Химическая ионизация** – второй по распространенности метод ионизации в настоящее время. Ионизация образца происходит не пучком электронов, как в случае электронной ионизации, а пучком предварительно ионизированных молекул газа, например, метана или аммиака. Ионизация молекул газа происходит при помощи электронной ионизации при 150-200 эВ и дальнейшего химического превращения газа-ионизатора. На примере метана:
 - $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^{+\bullet}$
 - $\text{CH}_4^{+\bullet} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3^\bullet$
 - Сталкиваясь с молекулами образца, ионизированные молекулы газа передают свой заряд в виде протона:
 - $\text{M} + \text{CH}_5^+ \rightarrow \text{MH}^+ + \text{CH}_4$
 - Далее протонированная молекула образца выталкивается электрическим полем в сторону масс-анализатора.

Химическая ионизация

- **Достоинства:**

- 1. Мягкий метод ионизации, молекуле образца передается около 5 эВ избыточной энергии, что препятствует процессам фрагментации и позволяет подвергать анализу нестойкие молекулы.
- 2. Интенсивный пик молекулярного иона.

- **Недостатки:**

- 1. Отсутствие фрагментации, что не позволяет судить о структуре вещества и сравнить спектр с базами масс-спектральных данных.
- 2. Возможно провести анализ только тех соединений, которые можно перенести в газовую фазу (испарить).

хромато-масс-спектрометрический метод анализа

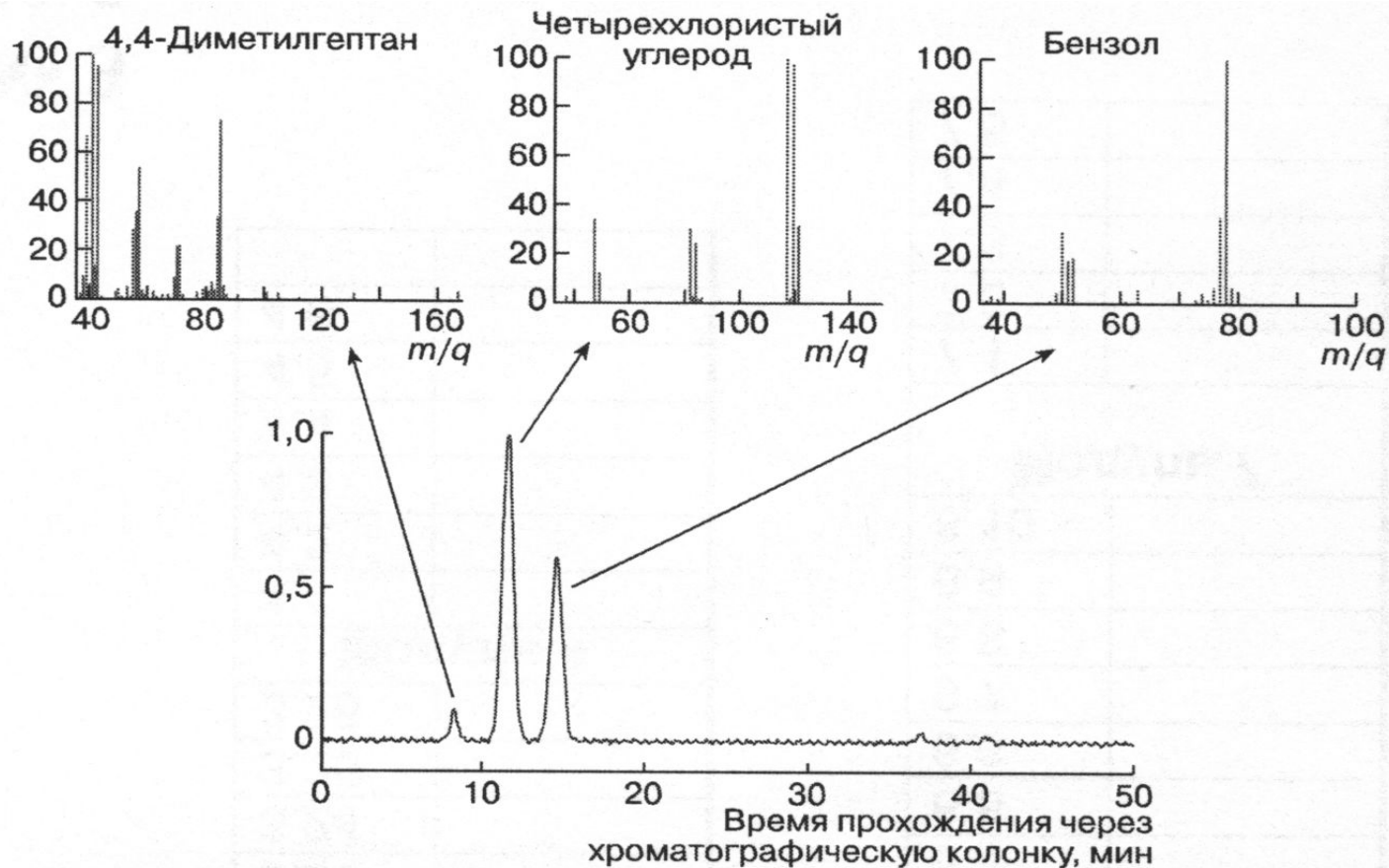


Рис. 5. Хроматограмма промышленных газовых выбросов и масс-спектры индивидуальных веществ, разделенных в хроматографической колонке

НИОХ СО РАН имеет в своей Лаборатории Физических Методов Исследования два прибора высокого разрешения – классический масс-спектрометр с двойной (электрической и магнитной) фокусировкой Thermo Electron DFS (Double Focusing System) и времяпролетный масс-спектрометр Bruker micrOTOFQ. Основные выполняемые задачи – установление элементного состава соединений.



Рис. Масс-спектрометр высокого разрешения Thermo Electron DFS с газовым хроматографом Thermo Electron Trace GC Ultra

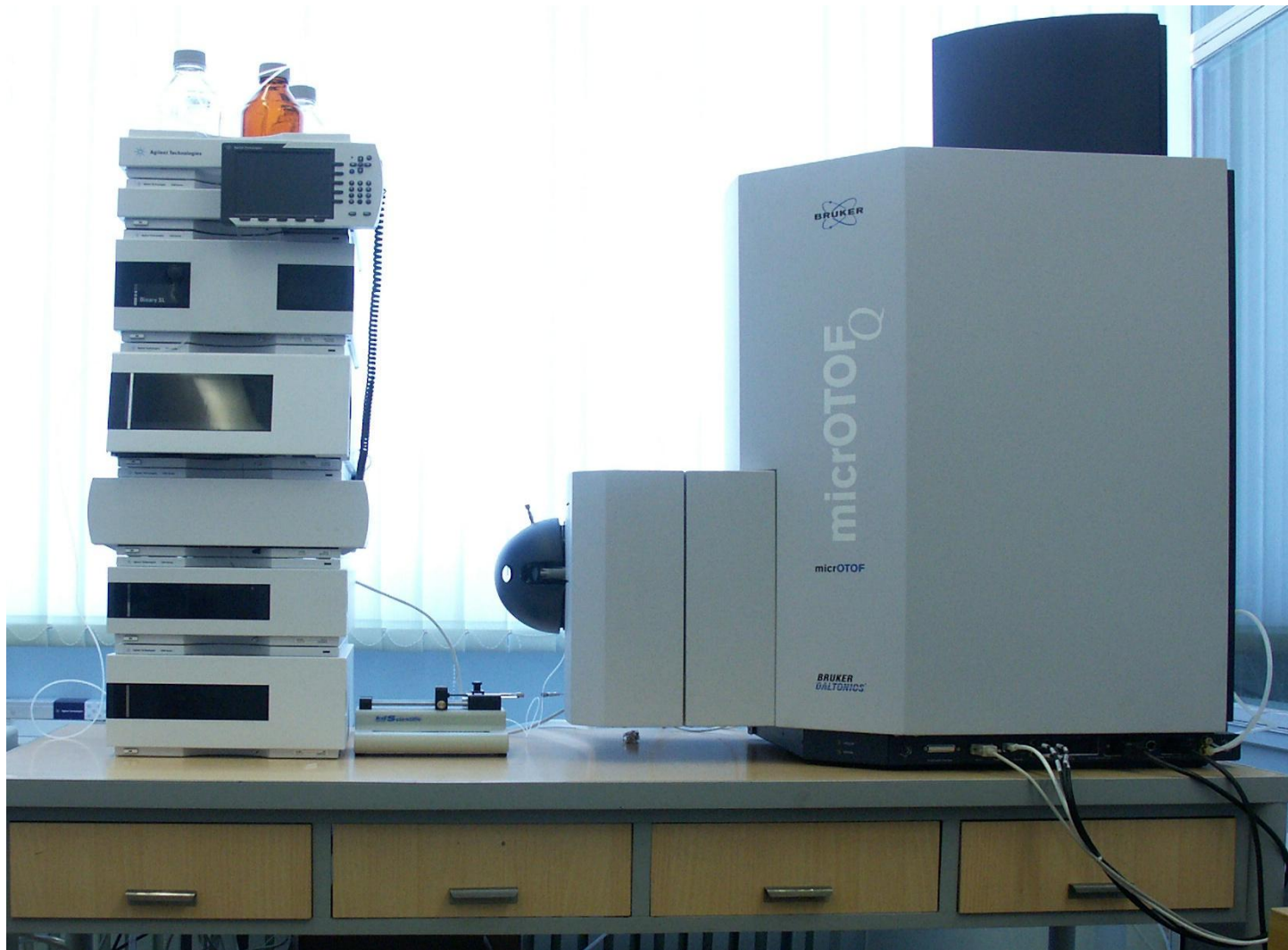


Рис. Времяпролетный масс-спектрометр высокого разрешения Bruker microTOF_Q с жидкостным хроматографом Agilent 1100