

---

# МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЯ

---

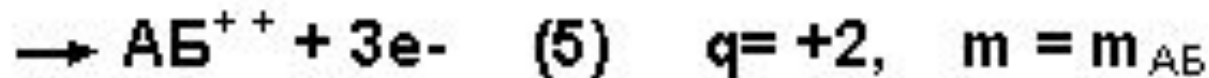
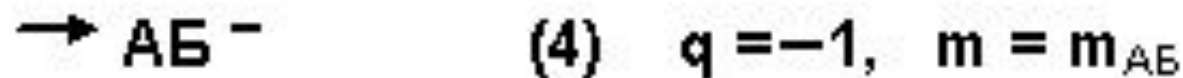
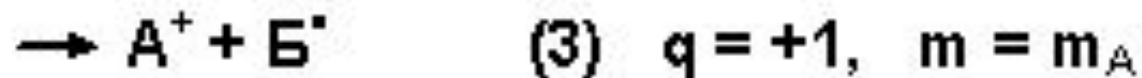
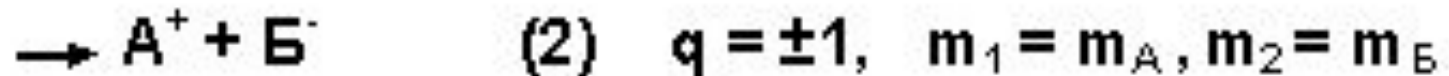
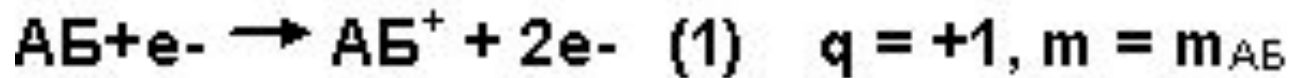
**МАСС-СПЕКТРОМЕТР НА СЛУЖБЕ У ФИЗИКОВ И  
ХИМИКОВ**

# 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:

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

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

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

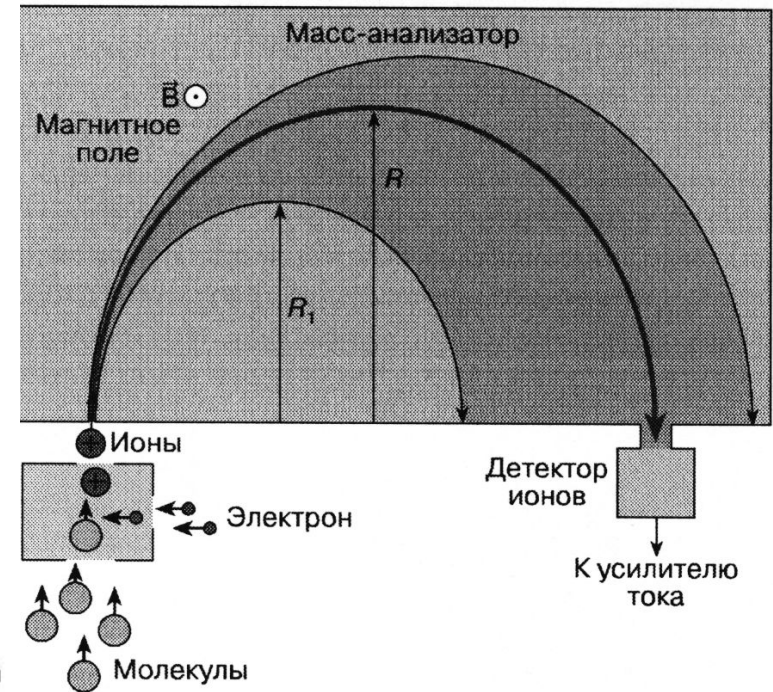


Рис. 1. Схема ионизации методом электронного удара и разделения ионов по массам в магнитном масс-анализаторе

# 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  $\omega$  этого поля.

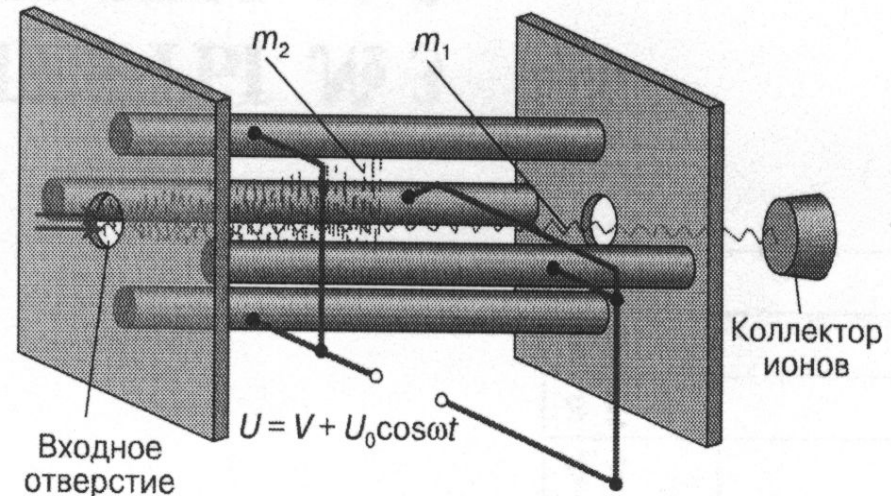


Рис. 2. Схема квадрупольного масс-анализатора

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  $\omega$  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  $\sqrt{m}$ .

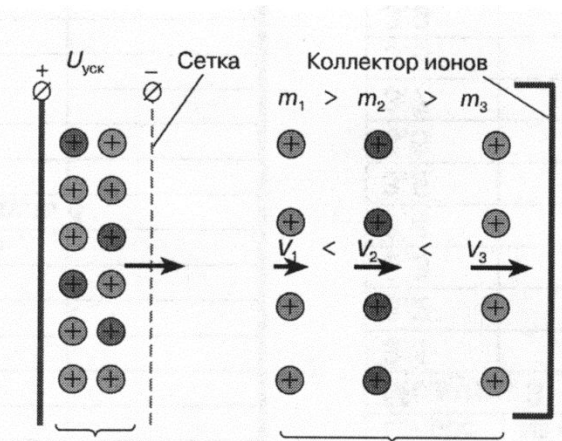


Рис. 3. Схема времяпролётного масс-спектрометра

# 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  $\omega_E$  и  $\omega_B$  (последняя зависит от массы иона) наступает резонанс, проявляющийся в заметном поглощении энергии электрического поля.

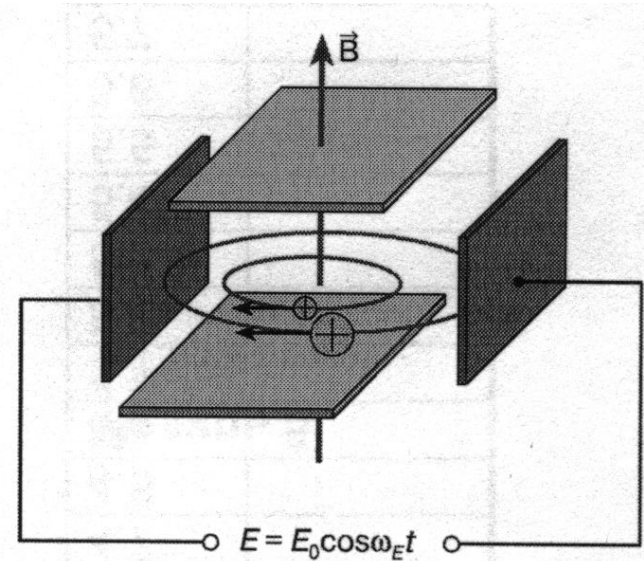


Рис. 4. Ячейка масс-спектрометра ион-циклотронного резонанса

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

# ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ

- **Определение изотопного состава элементов и массовых чисел новых элементов.**
- $\text{Cl}^{35}$  (76%) и  $\text{Cl}^{37}$  (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.**

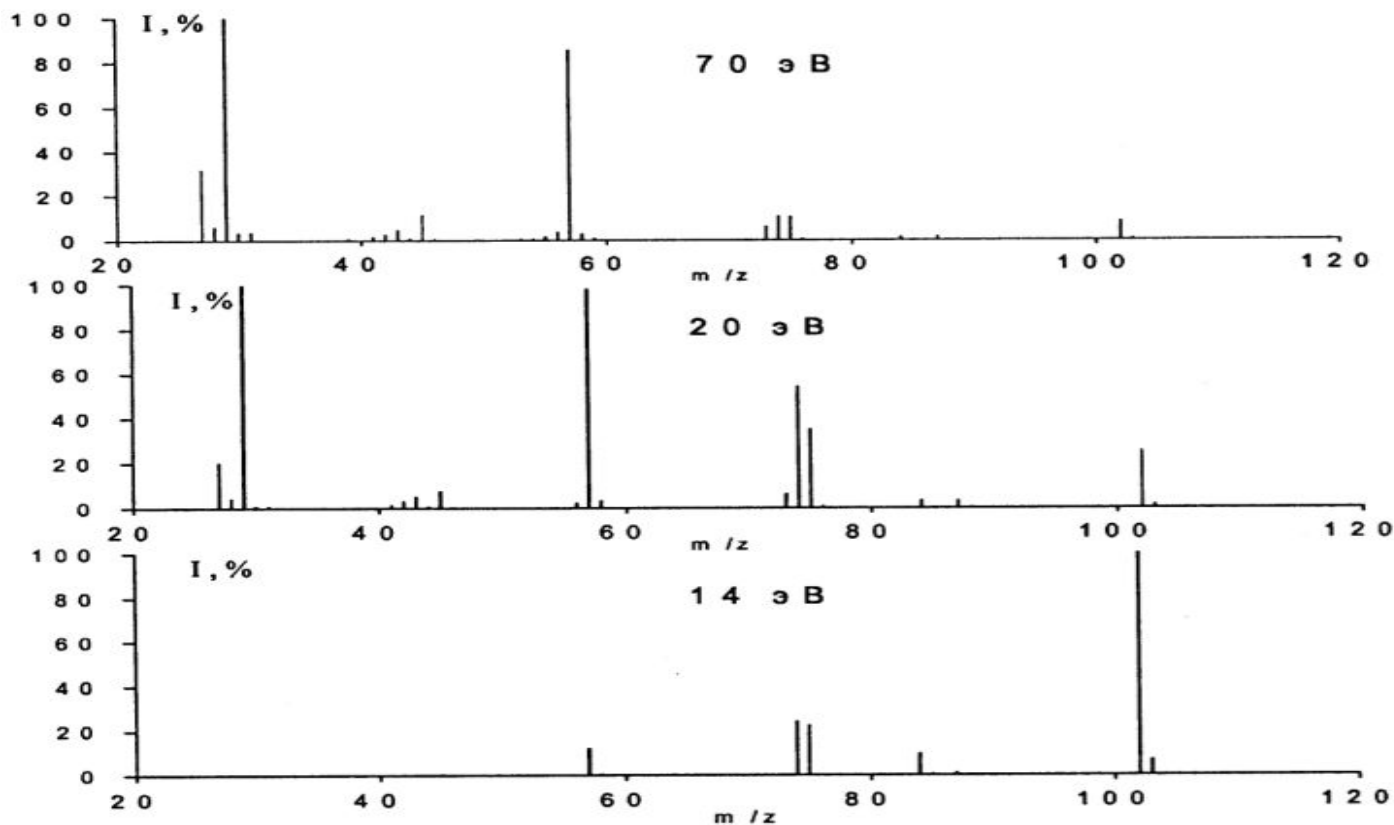
Например, ион  $\text{CO}^+$  совпадает по массе с ионом молекулы азота  $\text{N}_2^+$ , 28 а.е.м. (27,994 а.е.м. для  $\text{CO}$  и 28,006 для  $\text{N}_2$ )

# ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ

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

Так, при ионизации диэтилового эфира помимо молекулярного иона  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}^+$  образуются осколочные ионы. Наличие в масс-спектре ионов с массой, меньшей молекулярного на 15 а.е.м., говорит о содержании в молекуле метильных групп  $\text{CH}_3$ . Ион с массой 45 является фрагментом, образовавшимся при отрыве этильной группы  $\text{C}_2\text{H}_5$  ( $m/q = 29$ )

## 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:**

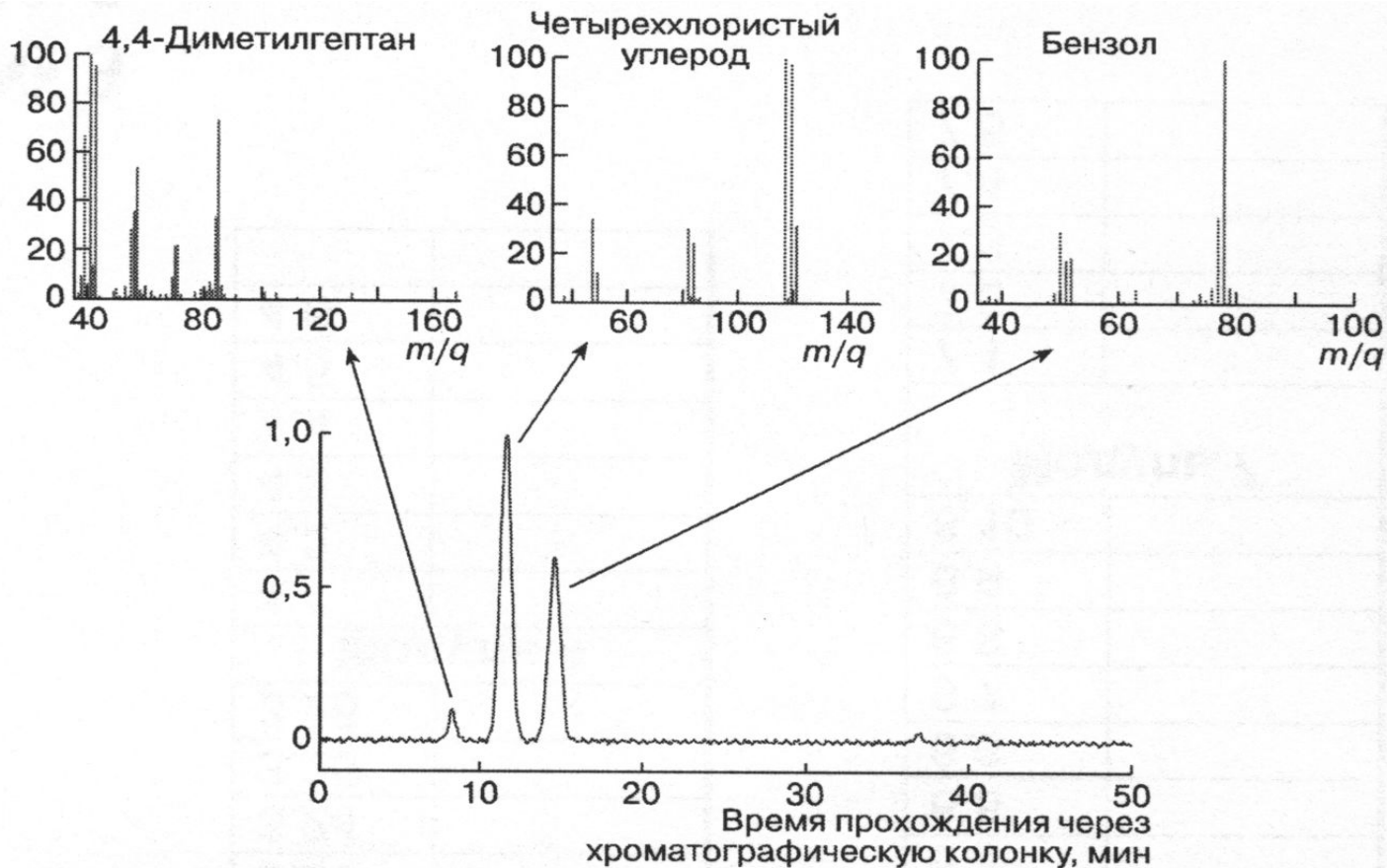
- 1. Мягкий метод ионизации, молекуле образца передается около 5 эВ избыточной энергии, что препятствует процессам фрагментации и позволяет подвергать анализу нестойкие молекулы.
- 2. Интенсивный пик молекулярного иона.

- **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).

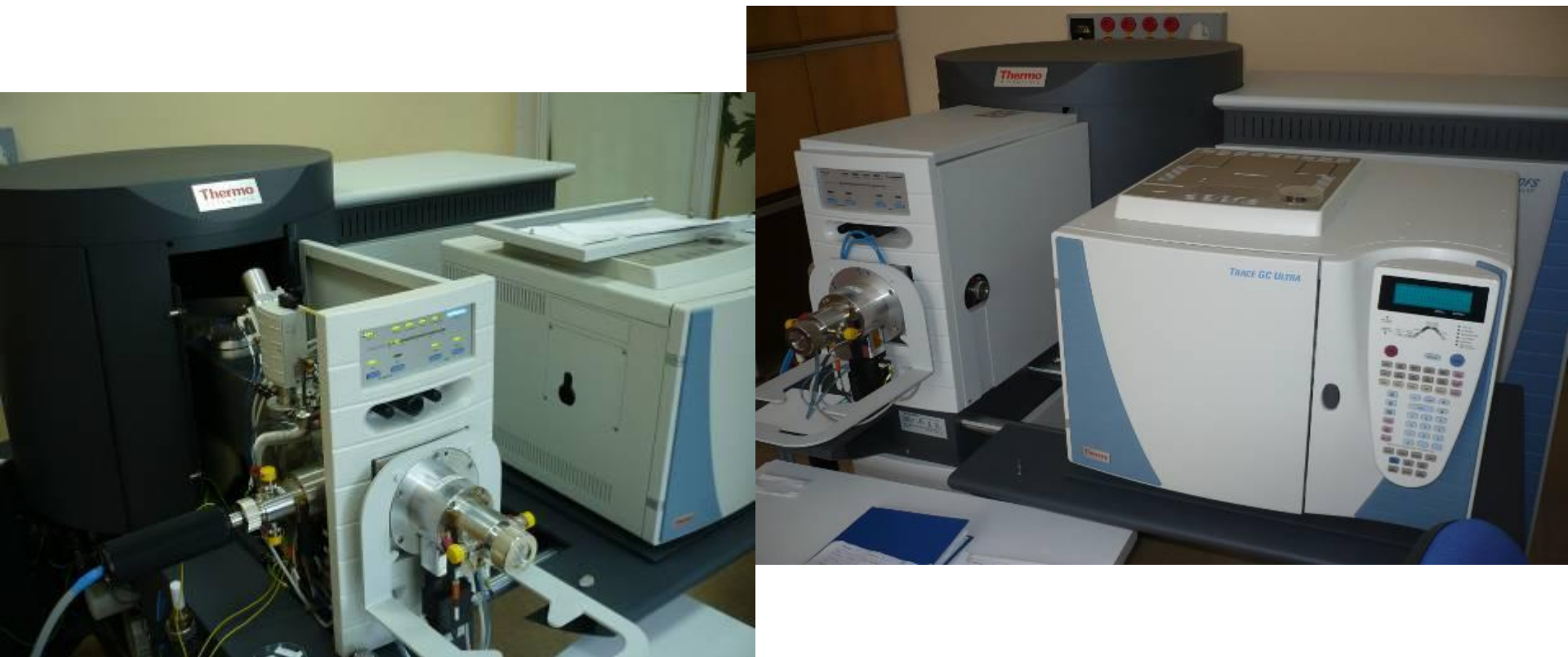


# хромато-масс-спектрометрический метод анализа



**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<sub>Q</sub> с жидкостным хроматографом Agilent 1100**