

Добро пожаловать!

Тема Метод масс-спектрометрии

1 Общая характеристика масс-спектрометрических методов

2 Механизмы и методы ионизации молекул

3 Принцип работы статических масс-анализаторов

4 Динамические масс-анализаторы

5 Идентификация и установление строения вещества

1 Общая характеристика масс-спектрометрических методов

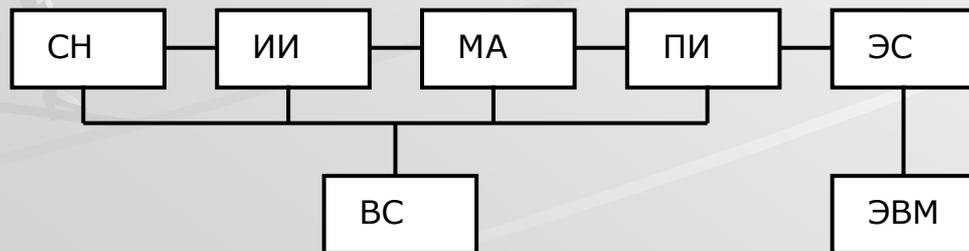
В основу метода масс-спектрометрических исследований положено разделение ионизированных частиц исследуемого вещества по массам

Преимущества: для анализа достаточно малое количество вещества $10^{-6} \div 10^{-12}$ г, предел абсолютной чувствительности - 10^5 атомов

Основной недостаток: метод является разрушающим

Методы масс-спектрометрии **используются** для:

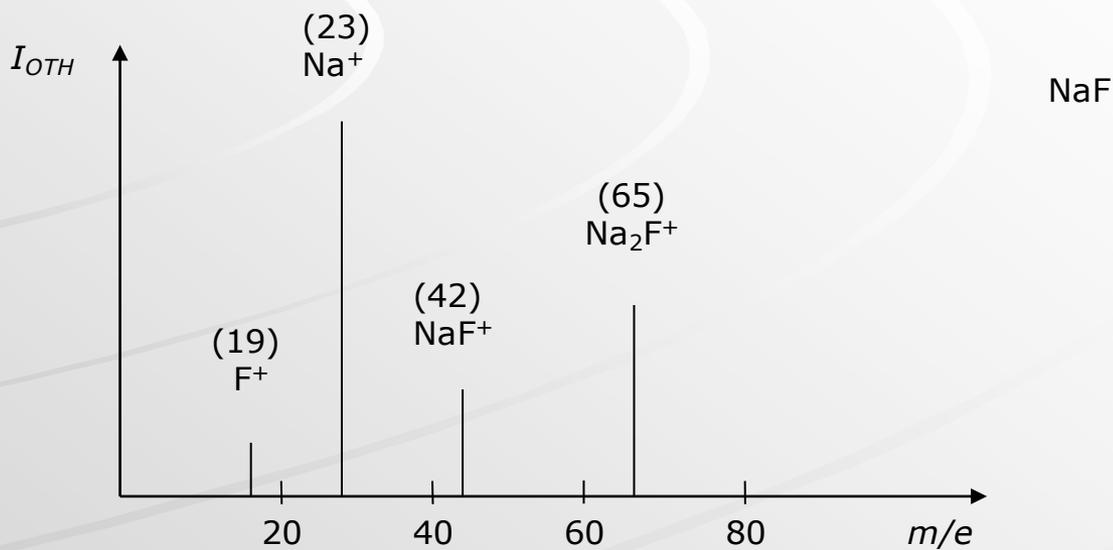
- идентификации вещества;
- определения брутто-формулы вещества;
- определения химического строения вещества;
- определения энергетических параметров (потенциал ионизации, энергии диссоциации);
- определения термодинамических параметров (парциальное давление, теплота сублимации и т. д.).
- изучения механизмов химических реакций.



Блок-схема масс-спектрометра

СН - система напуска, ИИ - источник ионов, МА - масс-анализатор, ПИ - приемник ионов, ЭС - электронная система, ВС - вакуумная система, ЭВМ - компьютер.

Модельный масс-спектр фтористого натрия



Основные характеристики масс-спектрометров:

- **Массовая область** - 60-80 а.е.м.(низкая); 400-500 а.е.м. (ср.); 2000 а.е.м.(выс.)

- **Разрешающая способность** $R = \frac{m}{\Delta m}$ (100 - 100000)

- **Чувствительность** (до 10^{-7} %, 10^{-14} Па, 10^{-12} г)

2 Механизмы и методы ионизации молекул

Исследования производятся с пучками **положительных ионов**.

Ионизация - результат взаимодействия молекулы, атома или радикала в газовой фазе (M) с электроном, фотоном, ионом или быстрой молекулой (X)



Механизмы ионизации:

двухатомной молекулы

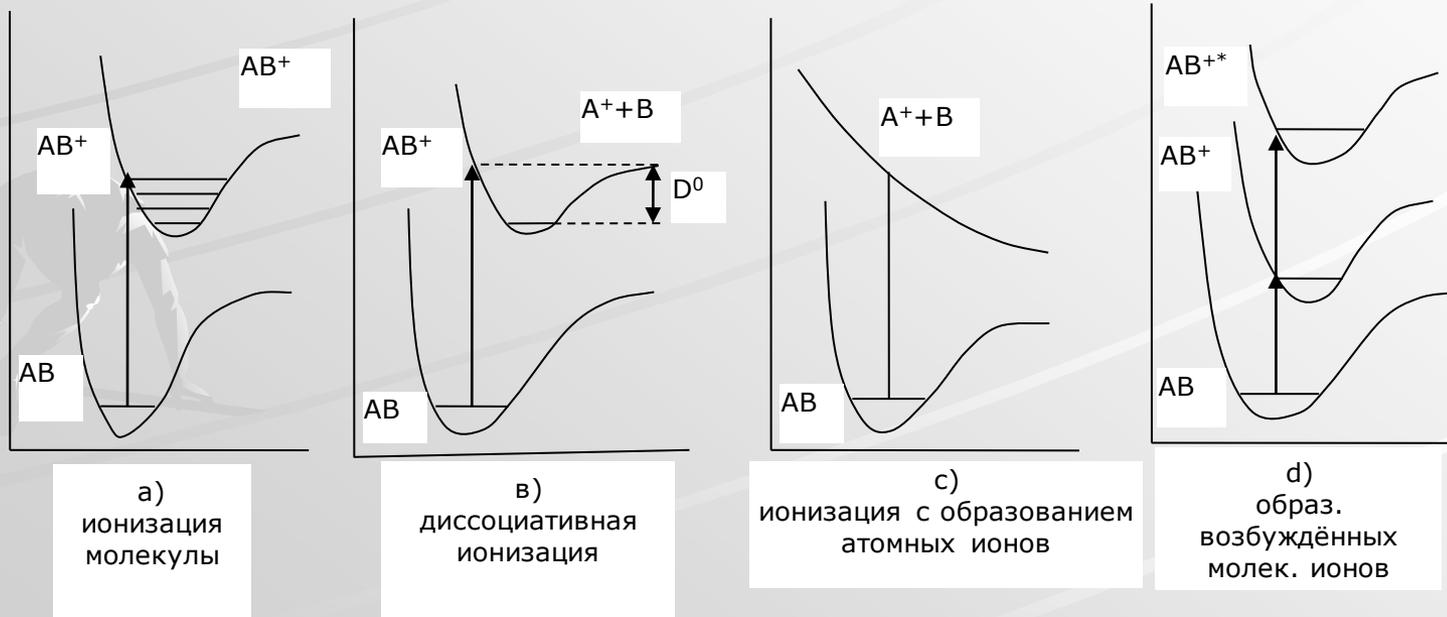


Рисунок 10.3 – Механизмы ионизации двухатомных молекул

Типы ионов:

- молекулярные (тождественность структуры M^+ и M);
- отрицательные; ($AB+e^- \rightarrow AB^-$, $AB+e^- \rightarrow A^-+B$);
- осколочные ($CCl_4 \rightarrow CCl_3^+$, CCl_2^+ , CCl^+ , Cl^+ , C^+);
- перегруппировочные ;
- метастабильные $\tau \approx 10^{-5} c$;
- многозарядные

При электронной ионизации на одно столкновение :
Вероятность образования **отрицательных** ионов $\sim 10^{-7}$;
Вероятность образования **положительных** ионов $\sim 10^{-4}$.

Методы ионизации

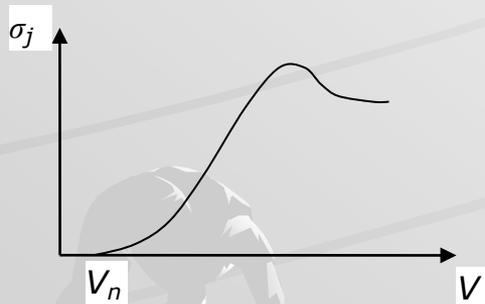
Напуск при молекулярном течении газа ($d \approx 10^{-4} - 10^{-6}$ м, давление паров $P \sim 10$ Па)

А) Ионизация электронным ударом

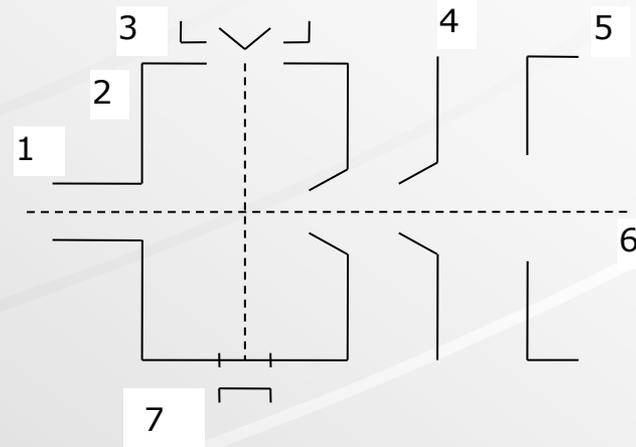
$E_e = eV \sim 50-100$ эВ, при этом вероятность ионизации максимальна.

$$I_j = I_e n_j \sigma_j \cdot l$$

$$\sigma_j = f(E_e) = f(V)$$



Кривая эффективности ионизации



Принципиальная схема источника ионов:
1 - напускной канал, 2 - ионизационная камера,
3 - электронная пушка, 4 - вытягивающая линза,
5 - фокусирующая линза, 6 - ионный пучок,
7 - электронная ловушка

Б) Метод фотоионизации

Энергия ионизирующего излучения составляет 7-15 эВ.

Достоинства:

- обуславливается более высокая точность в определении V_n ,
- практически отсутствует диссоциация образовавшихся ионов

Недостатки:

- технические трудности (интенсивный источник УФ излучения, монохроматор),
- эффективность ионизации на 2-3 порядка ниже

В) Ионизация электрическим полем

происходит на электродах в виде острия при градиенте поля $\sim 10^7$ В/см. При этом происходит туннельный эффект электрона от молекулы к аноду под действием сильно неоднородного электрического поля.

Достоинства: не происходит фрагментации и перегруппировки ,

Недостатки: низкое значение ионного тока и плохая воспроизводимость

Г) Искровая и лазерная ионизация

В искровом источнике испарение и ионизация образца происходят в результате искрового разряда в вакууме между электродами с разностью потенциалов до 25 кВ. Проба наносится на электрод, либо сама служит электродом. Аналогично – при действии импульсного лазера на образец.

Достоинства: высокая чувствительность и воспроизводимость

Недостатки: высокая степень фрагментации и диссоциации

3 Принцип работы статических масс-анализаторов

Получили наибольшее распространение (рабочие характеристики **значительно выше**, чем у приборов с другими масс-анализаторами

А) с магнитным масс-анализатором

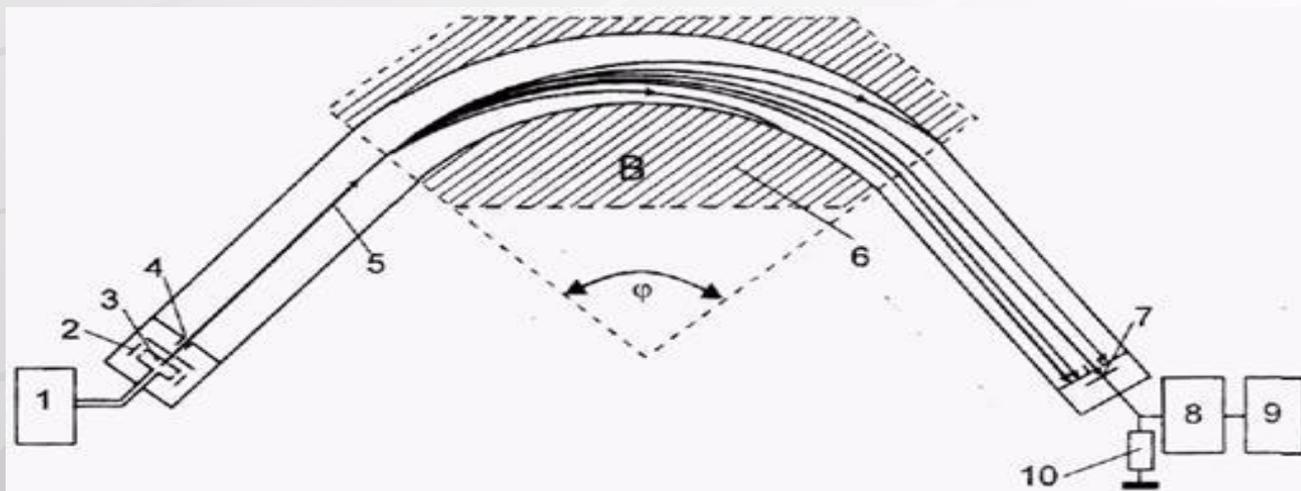


Схема масс-спектрометра с магнитным масс-анализатором секторного типа:
1 - система напуска, 2 - катод, 3 - ионизационная камера,
4 - выходная щель, 5 - ионный пучок, 6 - электромагнит, 7 - коллектор,
8 - усилитель, 9 - регистрирующее устройство,
10 - входное сопротивление усилителя

$$eU = \frac{mv^2}{2} \quad (1)$$

$$F = evB$$

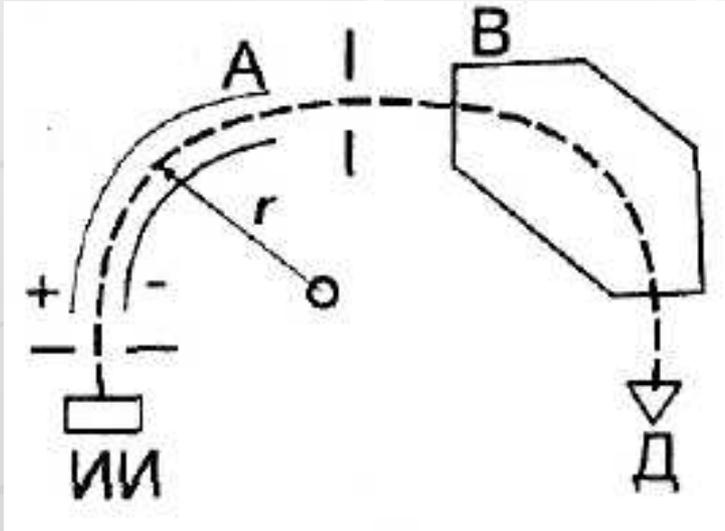
$$\frac{mv^2}{R} = evB \quad (2)$$

Из (1) и (2):

$$\frac{m}{e} = \frac{R^2 B^2}{2U} \quad (3)$$

**основное уравнение
статических масс-спектрометров**

Б) с двойной фокусировкой



$$eU = \frac{mv^2}{2} \quad (1)$$

Схема масс-спектрометра с двойной фокусировкой:
ИИ - ионный источник; А - электростатический анализатор;
В - магнитный анализатор; Д - детектор ионов

$$eV = \frac{mv^2}{r} \quad (4) \quad r = \frac{2U}{V}$$

$$\frac{m}{e} = \frac{R^2 B^2}{2U} \quad (3)$$

фокусировка ионов по энергии

фокусировка ионов по массе

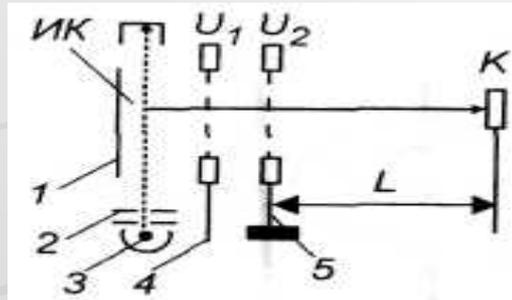
разрешающая способность увеличивается на 1-2 порядка (до 10^5)

4 Динамические масс-анализаторы

Разделение пучков производится по времени. В динамических масс-спектрометрах используются переменные электрические поля, и (возможно) магнитные.

А) Времяпролетные масс-спектрометры (безмагнитные)

$f = 10$ кГц



$$U_{\text{уск}} = U_2 + U_{\text{выт}} + U_1$$

$$t_m = L \sqrt{\frac{m}{2eU_{\text{уск}}}}$$



Принцип действия и схема времяпролетного масс-анализатора:
1,4- электроды ионизационной камеры ИК; 2 - сетка; 3 - катод;
5 - ускоряющий электрод; К - коллектор

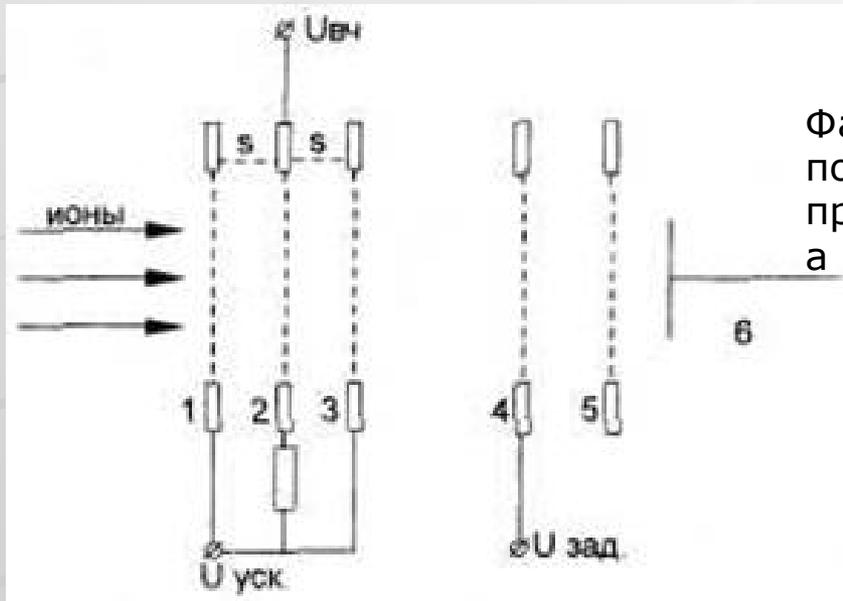
Достоинства: небольшие габариты, простая конструкция, большая светосила из-за отсутствия щелей, хорошее быстроедействие,

Недостатки: чувствительность и разрешающая способность ниже, чем у статических приборов

Б) Радиочастотные масс-спектрометры (безмагнитные)

разделение ионов по величине m/e происходит в зависимости от степени прироста их энергии в электрических **высокочастотных полях** сеточных каскадов

$$U_{\text{вч}} = U_0 \sin(\omega t + \theta)$$



Фазовый угол $\theta = f(s)$, и только те ионы получают E_{max} , которые проходят через сетку 1 при определенном $(\omega t + \theta)$, а через сетку 2 в момент, когда $\omega t + \theta = 0$

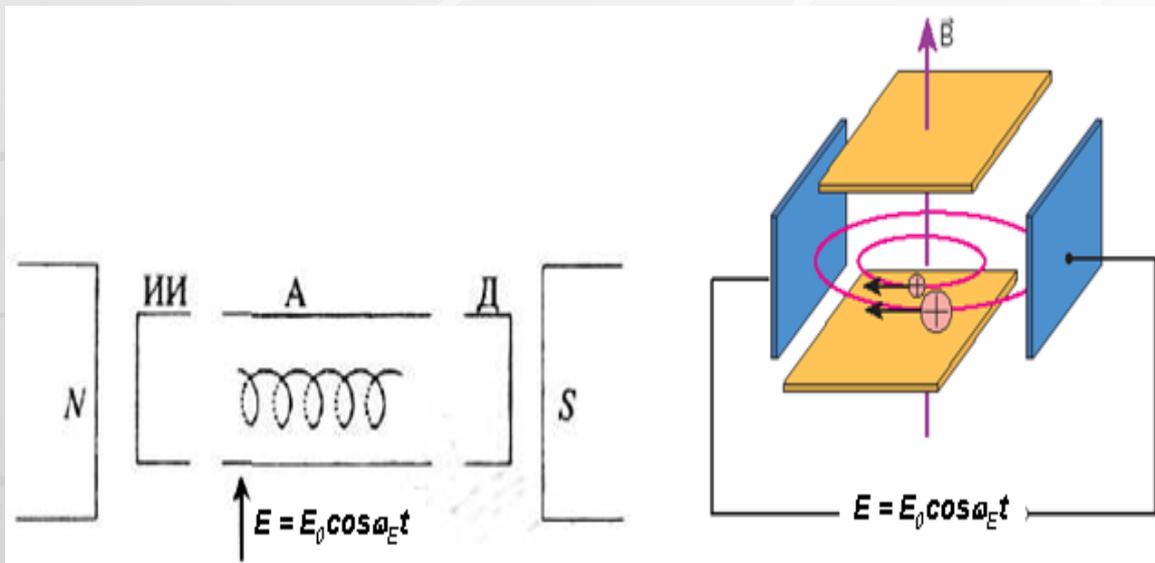
$$m = \frac{4\pi^2 K U_{\text{уск}}}{s^2 \omega^2}$$

Принцип действия радиочастотного масс-анализатора:
1, 2, 3 - трехсеточный каскад; 4 - сетка, создающая барьер;
5 - сетка; 6 - коллектор ионов

Разрешающая способность одного каскада мала,
и на практике в приборе устанавливают от 2 до 5 каскадов

В) Масс-анализаторы с ион-циклотронным резонансом

в однородном магнитном поле, перпендикулярном траектории иона, последний движется по окружности



$$\omega_B = \frac{2\pi}{T} = \frac{eB}{m}$$

$$E = E_0 \cos \omega_E \cdot t$$

$$m = \frac{eB}{\omega_B}$$

Схема спектрометра ион-циклотронного резонанса:

N и S - полюса магнита; ИИ - ионный источник;

Д - детектор ионов; А - анализатор

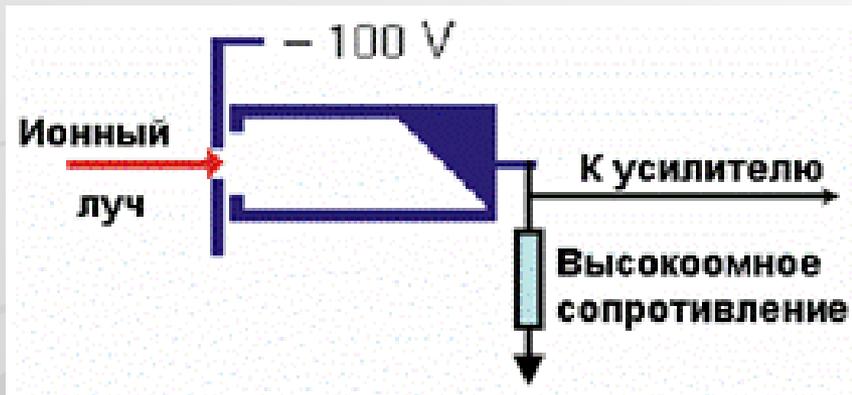
При равенстве частот ω_E и ω_B (последняя зависит от массы иона) наступает резонанс, проявляющийся в заметном поглощении энергии электрического поля

Достоинства: очень высокие чувствительность, разрешающая способность и диапазон масс, компактность

Методы регистрации ионных токов

Используют электрические способы регистрации ионных токов

А) Цилиндр Фарадея

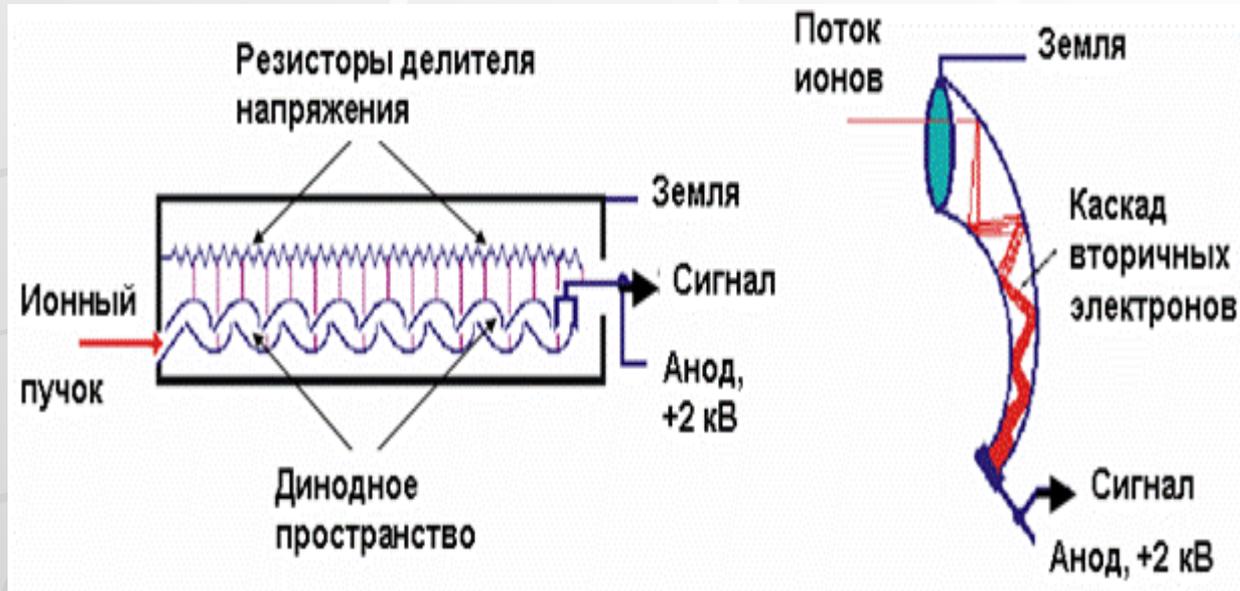


Принцип действия цилиндра Фарадея

Достоинства: очень высокая чувствительность ($10^{-15} - 10^{-16}$ А)

Недостатки: высокая инерционность (постоянная времени ~ 1 с),
и запись масс-спектра становится длительным процессом.

Б) Вторичный электронный умножитель



Принцип действия вторичного электронного умножителя:
А - дискретный и Б - непрерывный

Достоинства: очень высокая чувствительность (до 10^{-18} А)
постоянная времени $\sim 10^{-4}$ с

5 Идентификация и установление строения вещества

необходимо учитывать:

- разрешающую способность масс-спектрометра

$$\begin{array}{l} M(\text{CO}_2) \approx 43,989828 \text{ a.e.m.} \\ M(\text{C}_3\text{H}_3) \approx 44,062600 \text{ a.e.m.} \end{array} \Rightarrow \Delta m = 0,0728 \Rightarrow R \sim 1000$$

$$\begin{array}{l} M(\text{CO}) \approx 27,9949 \text{ a.e.m.} \\ M(\text{N}_2) \approx 28,0062 \text{ a.e.m.} \end{array} \Rightarrow \Delta m = 0,0113 \Rightarrow R \sim 3000$$

- относительную интенсивность изотопов $I(M+1)/I(M)$ и $I(M+2)/I(M)$

M=30	$I(M+1)/I(M)$	$I(M+2)/I(M)$
NO	0,42	0,20
N ₂ H ₂	0,79	<0,01
CH ₂ O	1,15	0,20
CH ₄ N	1,53	0,01
C ₂ H ₆	2,26	0,01

При $E_e \sim 70$ эВ в масс-спектре практически отсутствуют молекулярные ионы. Тогда

- уменьшают энергию электронов;
- используют другие методы ионизации;
- используют отрицательные ионы.

A close-up photograph of a plant with vibrant green, finely divided, fern-like leaves. Several small, five-petaled pink flowers are scattered throughout the scene, some in sharp focus and others blurred in the background. The overall atmosphere is fresh and natural.

Желаю успехов!