

# **Масс-спектрометрия**

**Масс-спектрометрия (масс-спектроскопия) – метод анализа вещества путем разделения ионов по величине отношения массы иона к его заряду и измерения этой величины**

Начало развития масс-спектрометрии – Дж.Томсон (1910)

Первый спектрометр – А.Демпстер (1918)

**Основное отличие от других физико-химических методов анализа – непосредственное детектирование частиц**

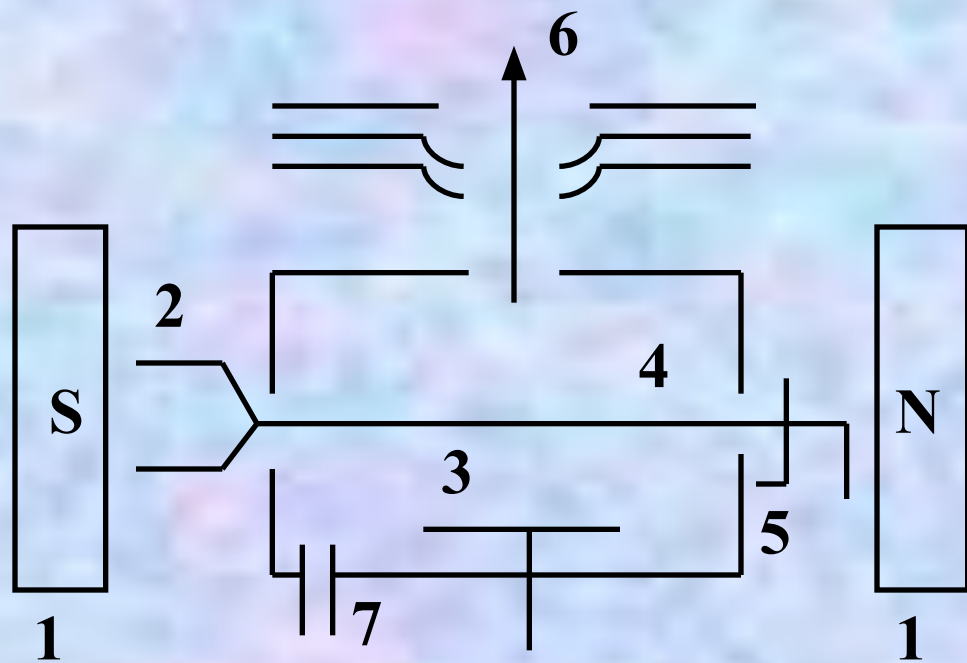
Для определения отношения массы к заряду используются законы движения заряженных частиц в магнитных или электрических полях

# Схема метода

1. Ионизация частиц
2. «Сортировка» ионов по соотношению  $m/z$
3. Детектирование ионов (получение масс-спектра)

# Ионизация

Наиболее распространенный метод – **электронный удар**  
(EI – Electron Impact)



Энергия электрона 70-100 эВ

Скорость электрона  $10^8$  см/с

Потенциал ионизации

3,98 эВ (Fr) - 24,58 эВ (He)

1 – постоянный магнит, 2 – катод, 3 – выталкивающий электрод,  
4 – поток электронов, 5 – ловушка электронов, 6 – ионный луч, 7  
– ввод вещества

# Ионизация электронным ударом

## *Достоинства:*

1. Высокая чувствительность ( $10^{-12}$  г)
2. Возможность исследовать структуру вещества

## *Недостатки:*

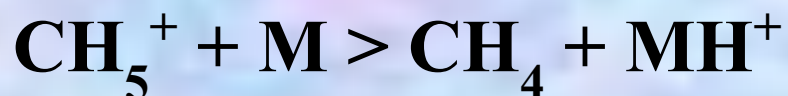
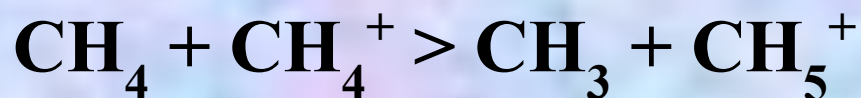
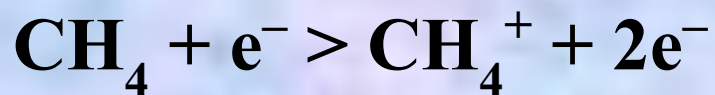
1. Образование ионов возможно только у 20% органических соединений
2. Определение только легколетучих термически стабильных соединений

# Химическая ионизация (CI)

1. Реагентный газ ионизируется электронным ударом, при этом образуются реактантные ионы, которые взаимодействуют с молекулами исследуемого вещества

Газ-реагент	Реактантный ион	Ион исследуемого вещества
$\text{CH}_4$	$\text{CH}_5^+$	$\text{MH}^+$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{MH}^+$ , $\text{MH}_3\text{O}^+$
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	$\text{MH}^+$
$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	$\text{MH}^+$ , $\text{MNH}_4^+$

# Химическая ионизация



2. Перенос заряда с реактантных ионов ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}^{2+}$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ) на молекулы исследуемого вещества с образованием положительного иона  $\text{M}^+$

3. Перенос заряда с реактантных ионов ( $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) на молекулы исследуемого вещества с образованием отрицательного иона  $\text{M}^-$

Химическая ионизация называется «*мягкой*»

# Химическая ионизация

## *Достоинства:*

1. Легче определить молекулярную массу
2. Высокая чувствительность ( $10^{-15}$  г) (при образовании отрицательных ионов)


## *Недостатки:*

Мало информации о структуре вещества



# Другие виды ионизации

*Для неорганических соединений:*

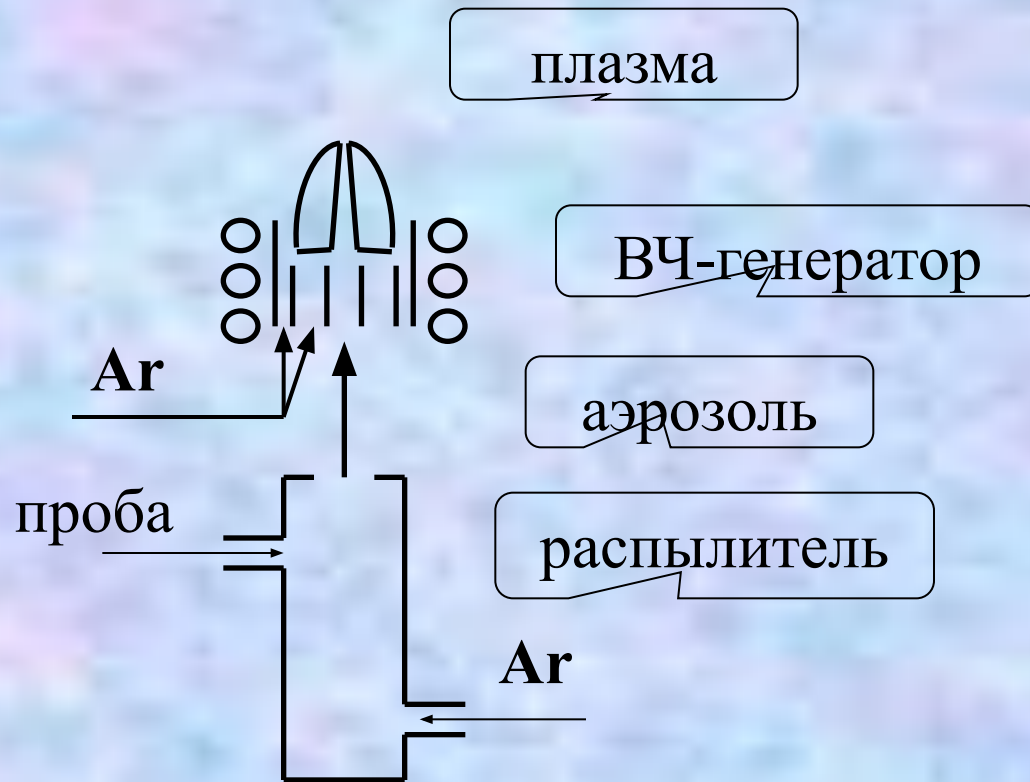
1. Термоионизация (поверхностная ионизация)
  2. Фотоионизация
  3. Искровая ионизация
  4. Ионизация в тлеющем разряде
- 
- для  
проводящих  
материалов

*Для органических соединений:*

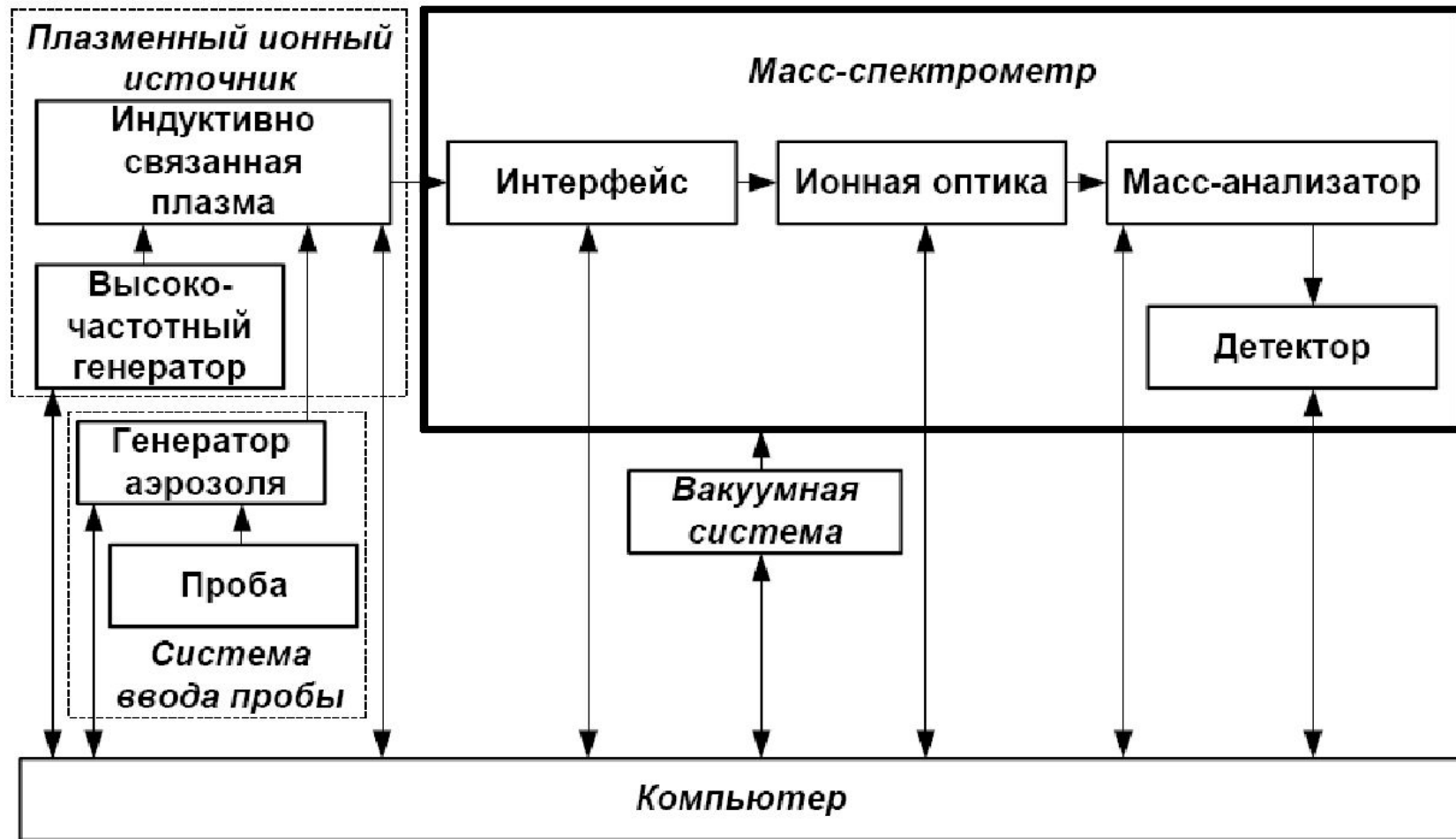
1. Ионизация в электроспрее
2. Лазерное испарение при содействии матрицы

# Ионизация в плазме

## *Индуктивно-связанная плазма (ICP)*



# Типичная блок-схема масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой



# Назначение блоков масс-спектрометра

- **система введения пробы** - преобразование образца в мелкодисперсный сухой или жидкостный (влажный) аэрозоль с помощью генератора аэрозоля и перенос его в плазму разряда;
- **ионный источник** (плазменная горелка + индуктор) – создание с помощью ВЧ генератора разряда индуктивно связанной плазмы и получение ионов аналита

# Назначение блоков масс-спектрометра

- **масс-спектрометр**

- отбор ионов из плазмы разряда с помощью интерфейса;

- формирование ионного луча (пучка), его очищение от мешающих частиц и фокусирование на вход масс-анализатора с помощью ионной оптики;

- разделение ионов масс-анализатором по величине отношения их массы к заряду  $m/z$ ;

- регистрация детектором ионного тока или количества отдельных ионов;

# Назначение блоков масс-спектрометра

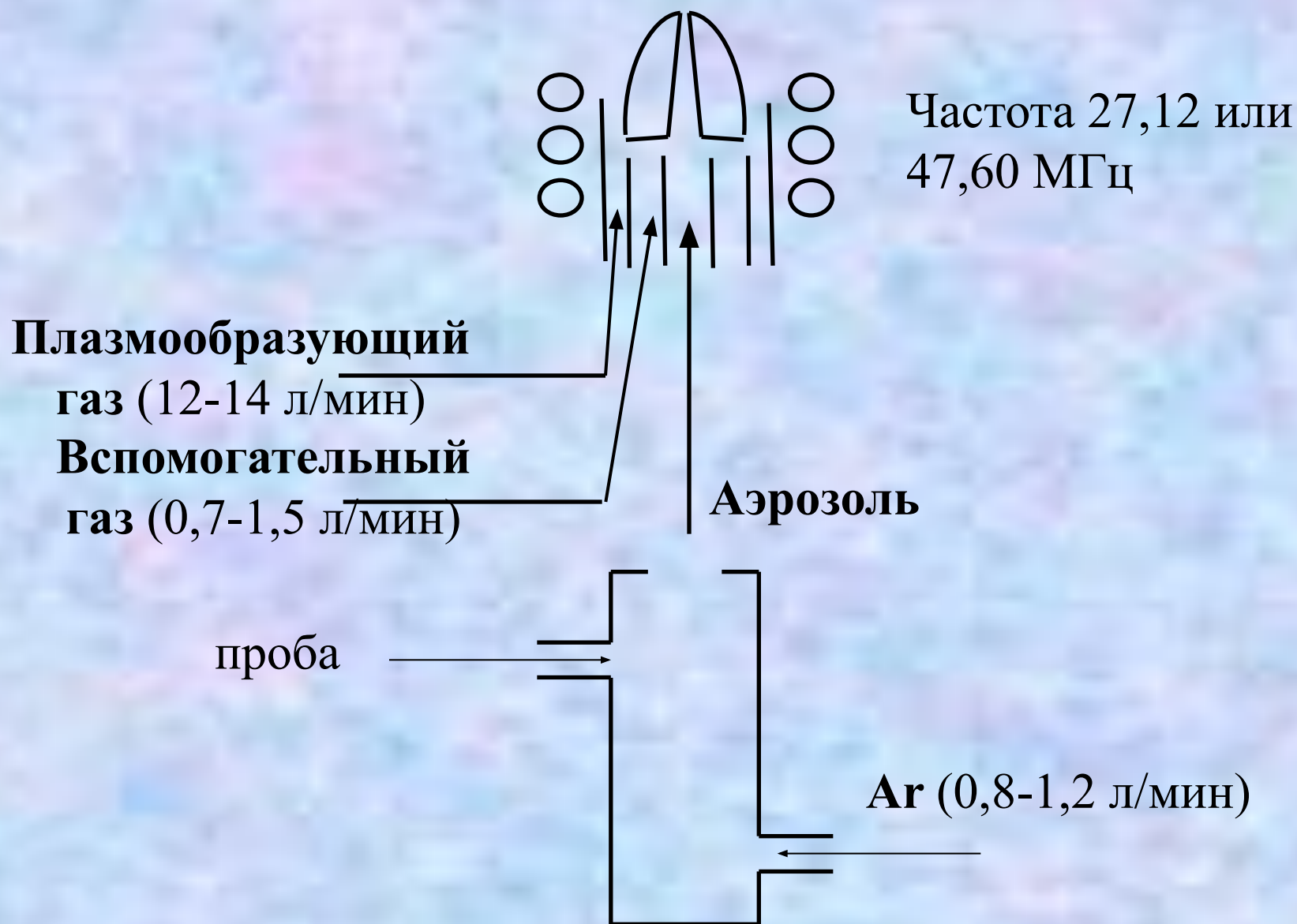
- **вакуумная система** - создание условий для экстракции ионов из плазмы и их беспрепятственного (без столкновений с частицами атмосферных газов) движения через ионную оптику и масс-анализатор к детектору
- **компьютер** - контроль работы и состояния всех блоков спектрометра, а также ввод и вывод, получение и обработку информации

# Пробоподготовка для ИСП-МС

## Виды проб:

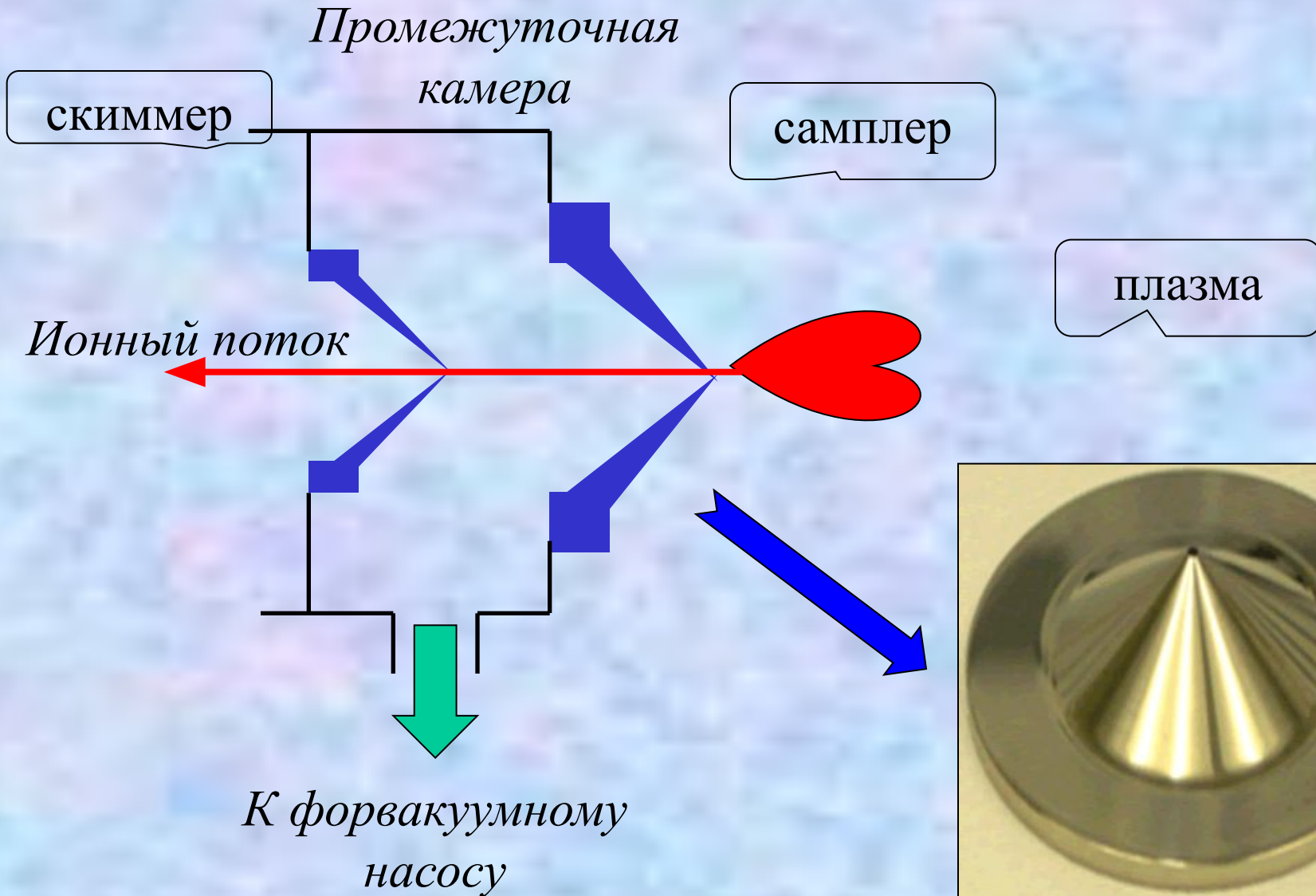
1. Водные растворы
2. Растворы на основе кислот (**2-5%  $\text{HNO}_3$** ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ )  
*Содержание растворенного вещества – 2-3 г/л*
3. Органические растворы
4. Твердое вещество (лазерная абляция)
5. Газ

# Распределение потоков газа в горелке





# Интерфейс



# Ионная оптика

**Основное назначение: *настройка ионного потока (очистка от электронов и нейтральных частиц, поддержание высокой кинетической энергии, фокусировка)***

Ионная оптика – система электромагнитных линз. Тип линз, их количество, взаимное размещение элементов ионной оптики зависят от производителя прибора

# Интерференции - основная проблема ИСП-МС

## 1. Неспектральные интерференции

*Снижение чувствительности прибора (эффект матрицы)*

## 2. Спектральные интерференции

*Изобарные наложения ( $^{87}\text{Rb}$  на  $^{87}\text{Sr}$ )*

*Наложения двухзарядных ионов ( $^{138}\text{Ba}^{2+}$  на  $^{69}\text{Ga}^+$ )*

*Полиатомные наложения*

# Некоторые спектральные интерференции

Ион	Интерференты
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}^{2+}$ , $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$ , $^{15}\text{N}^{16}\text{OH}^+$
$^{39}\text{K}^+$	$^{38}\text{ArH}^+$
$^{40}\text{Ca}^+$	$^{40}\text{Ar}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$ , $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$

# Способы устранения интерференций

## 1. Математическая коррекция интерференций

$$I_A = I_{(A+B2)} - I_{B1} * \frac{C_{B2}}{C_{B1}}$$

$I$  – интенсивность пика,  $C$  – относительные распространённости изотопов  $B1$  и  $B2$

Соотношение  $C_{B2}/C_{B1}$  измеряют непосредственно в пробе или используют известные значения природной распространённости изотопов

# Способы устранения интерференций

## **2. Охлаждение распылительной камеры (до 2°C)**

*Снижается количество паров воды или органических растворителей*

## **3. Устранение вторичного разряда (экранирование плазмы)**

*Снижается количество двухзарядных ионов*

## **4. Режим холодной плазмы**

*Снижение температуры плазмы препятствует образованию аргоновых интерференций*

# Способы устранения интерференций

## 5. Системы устранения интерференций

*Представляют собой мультиполь, заключенный в ячейку, между стержнями которого находится газ*

*В результате физического или химического взаимодействия ионного потока с газом становится возможным разделить анализируемые ионы и ионы-интерференты*

Химическое взаимодействие –  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$

Физическое взаимодействие - He

# Масс-анализаторы

Исторически первый масс-анализатор - *магнит*

*Статические* анализаторы – ионы разделяются в постоянных или практически неизменных во времени магнитных полях

*Динамические* анализаторы – разделение происходит под действием импульсных или радиочастотных электрических полей с периодом изменения, меньшим или равным времени пролета ионов

Основная характеристика анализатора – разрешающая способность (разрешающая сила)  $R$ .

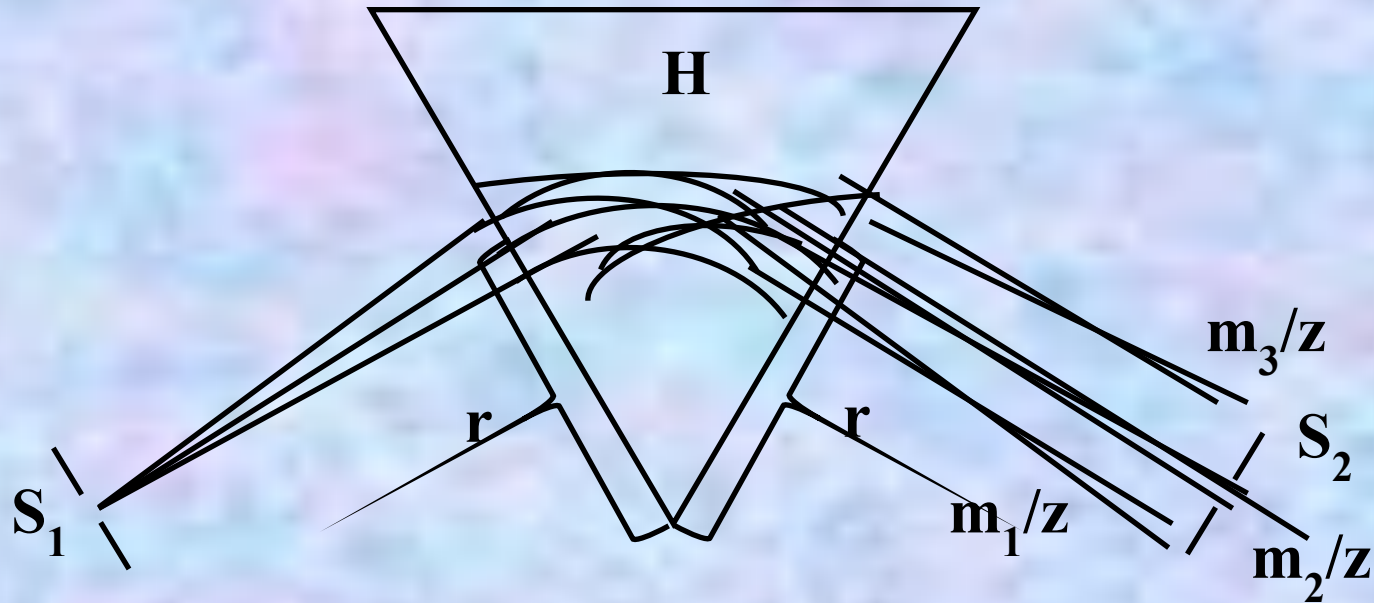
$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

$M$  – масса иона

$\Delta M$  – ширина пика на полувысоте



# Магнитные масс-анализаторы



$S_1$  и  $S_2$  – щели источника и детектора ионов

H – магнитное поле

$r$  – радиус центральной траектории ионов

# Магнитные масс-анализаторы

## *Радиус траектории ионов*

$$r = \left( \frac{2Um_n}{zH^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

U – ускоряющее напряжение

$m_n$  – масса иона

z – заряд иона

H – напряженность магнитного поля

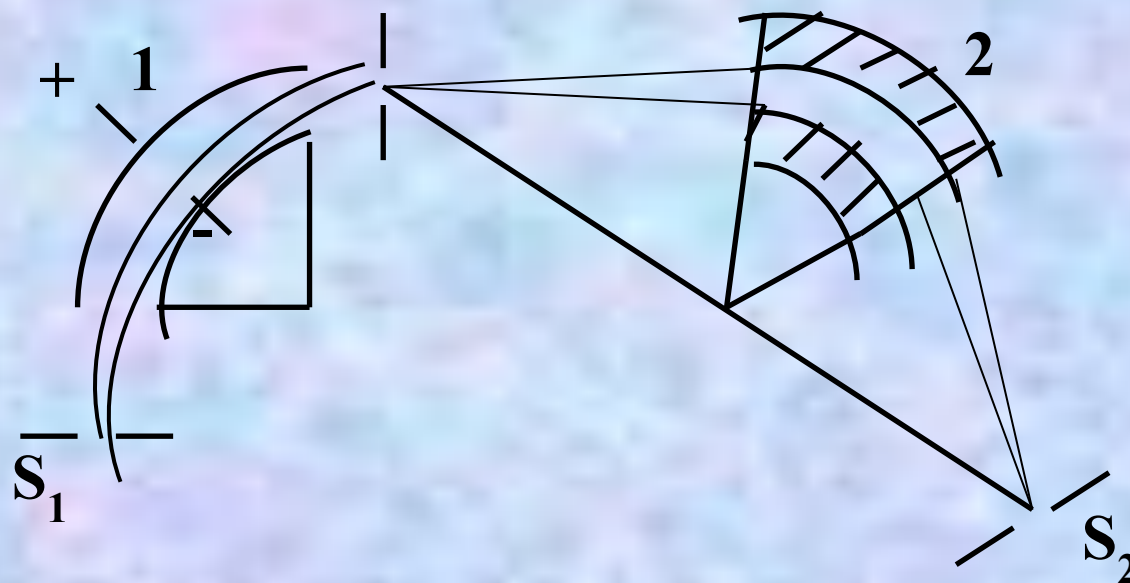
## *Разрешающая способность*

$$R = \frac{r}{(S_1 + S_2 + \delta)}$$

$S_1$  и  $S_2$  – ширина входной и выходной щелей

$\delta$  – уширение пучка в плоскости выходной щели

# Магнитные масс-анализаторы с двойной фокусировкой



$S_1$  и  $S_2$  – щели источника и детектора ионов

1 – конденсатор

2 - магнит

# Магнитные масс-анализаторы

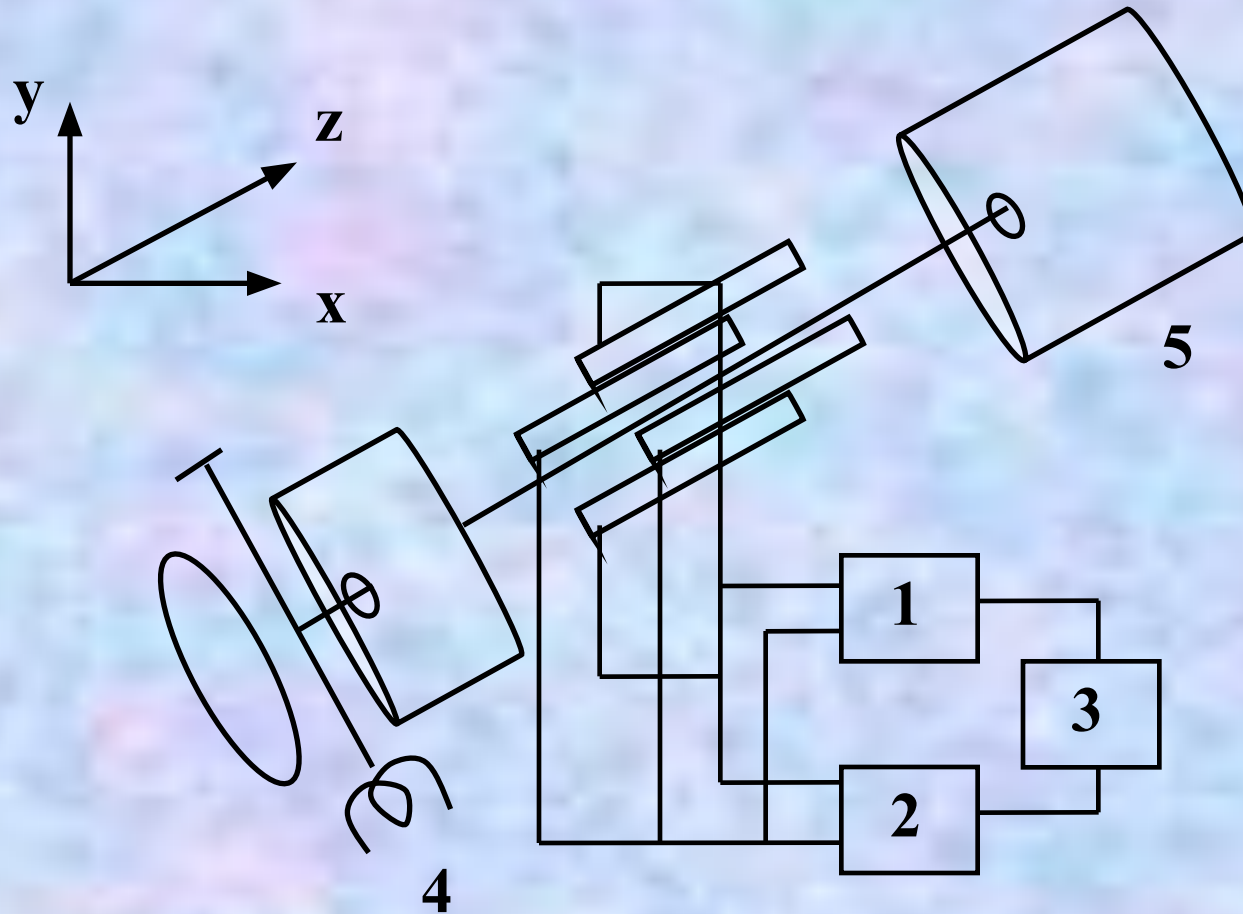
## Достоинства:

1. Высокая разрешающая способность
2. Широкий рабочий диапазон масс

## Недостатки:

1. Необходимость высоких напряжений (кВ)
2. Большие размеры
3. Высокая стоимость

# Квадрупольные масс-анализаторы



**1** – высокочастотный генератор, **2** – генератор постоянного напряжения, **3** – генератор развертки, **4** – источник ионов, **5** – детектор ионов

# Квадрупольные масс-анализаторы

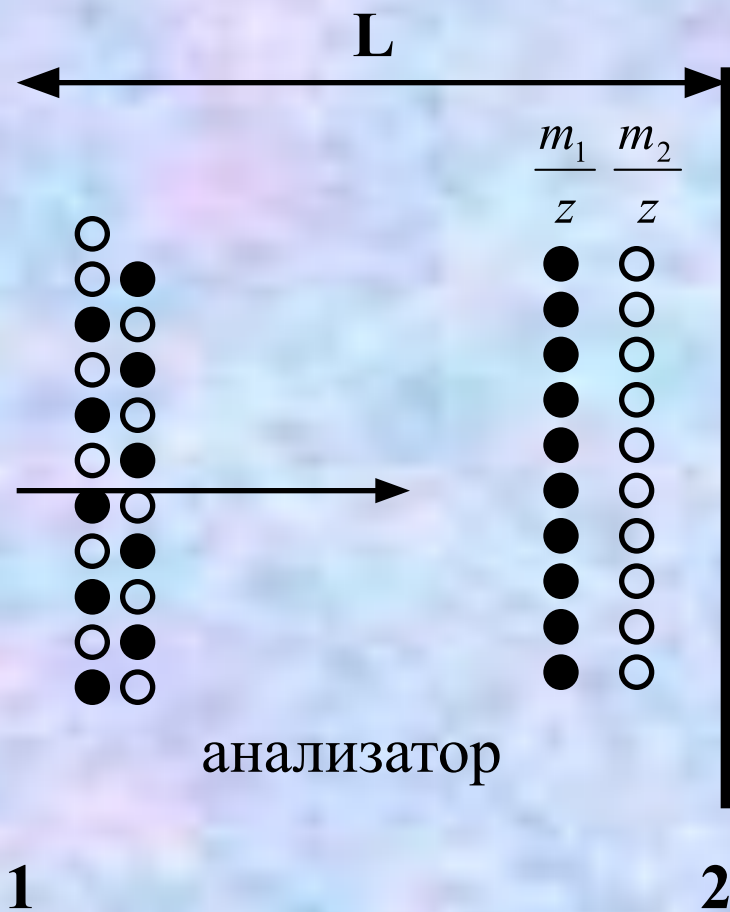
## Достоинства:

1. Высокая разрешающая способность
2. Простота конструкции

## Недостатки:

1. Сложность детектирования больших молекул

# Время-пролетные масс-анализаторы



$$t = L \sqrt{\frac{m}{2eV}}$$

$t$  – время пролета

$V$  - напряжение

1 – сетка, 2 - детектор

# Время-пролетные масс-анализаторы

## Достоинства:

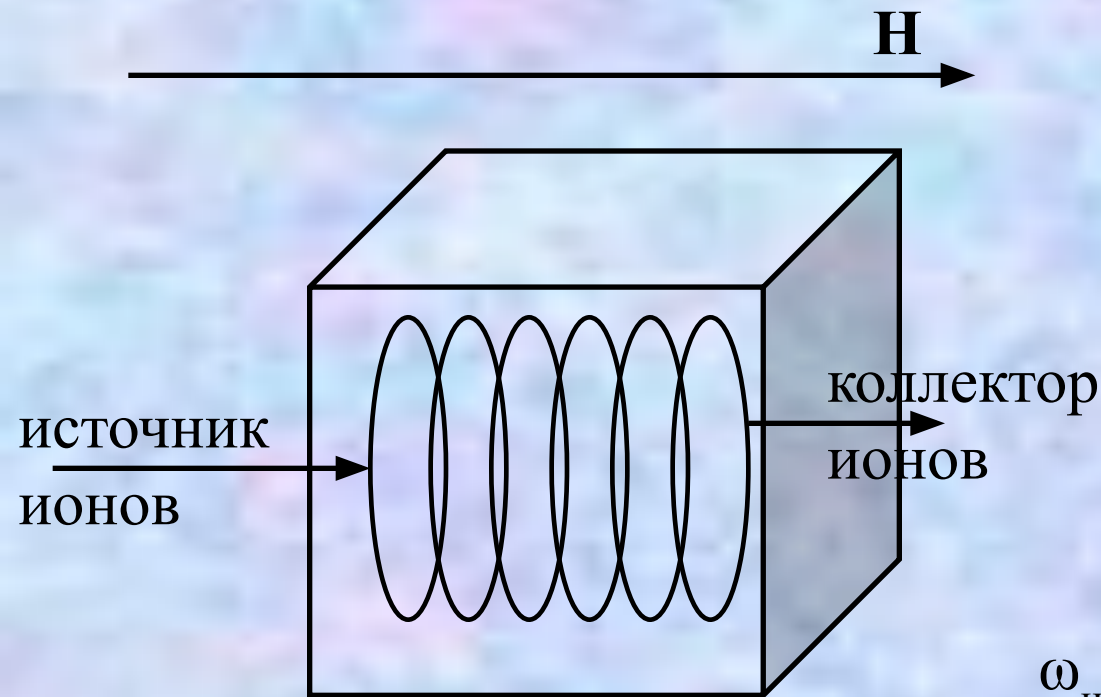
1. Возможность измерения масс крупных молекул (10000 – 100000 а.е.м.)
2. Быстродействие

## Недостатки:

1. Невысокая точность измерения



# Масс-анализаторы с ионно-циклотронным резонансом



$$\omega_{\text{ц}} = \frac{\pi z H}{2m}$$

$\omega_{\text{ц}}$  – циклотронная частота

$H$  – напряженность магнитного поля

# Масс-анализаторы с ионно-циклотронным резонансом

## Достоинства:

1. Высокая разрешающая способность
2. Высокая точность измерения массы частиц

## Недостатки:

1. Необходимость использования мощного магнита (сверхпроводящего соленоида) при температурах жидкого гелия

# Детекторы частиц

## 1. Фотопластинки

*Преимущества* – возможность регистрации всех ионов спектра и накопление сигнала

## 2. Сцинтилляционные детекторы с фотоумножителем

## 3. Вторично-электронные умножители

*Преимущества* – высокая чувствительность (обеспечивают счет отдельных ионов)

# Вакуумная система

Глубокий вакуум ( $10^{-5} - 10^{-6}$  Па) и выше

Ионный источник и масс-анализатор имеют разные системы откачки

Насосы:

*Диффузионные*

*Турбомолекулярные*

(сверхвысокий вакуум  $10^{-7} - 10^{-8}$  Па)

# Количественный анализ

## 1. Внешняя калибровка

*Многоэлементные стандарты (растворы)*

**Стандарт А:** *Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn (2% HNO<sub>3</sub>)*

**Стандарт В:** *Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr (2% HNO<sub>3</sub> + следы HF)*

**Стандарт С:** *Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru (2% HNO<sub>3</sub> + следы HCl)*

# Количественный анализ

## 2. Внутренний стандарт

*К исследуемому образцу добавляют известное количество аналитического вещества, не содержащегося в образце, но близкого по физико-химическим свойствам (атомной массе, потенциалу ионизации)*

## 3. Стандартная добавка

*Исходный образец делят на несколько частей, к каждой из которых добавляют ступенчато возрастающее количество аналитического вещества, и строят калибровочный график*

# Количественный анализ

## 4. Изотопное разбавление

*К образцу с качественно известным изотопным составом добавляют определенное количество смеси аналогичного элементного состава, но обогащенной менее распространенными изотопами.*

*По величине изменения изотопного состава рассчитывают содержание исходных изотопов*

# Возможности масс-спектрометрии

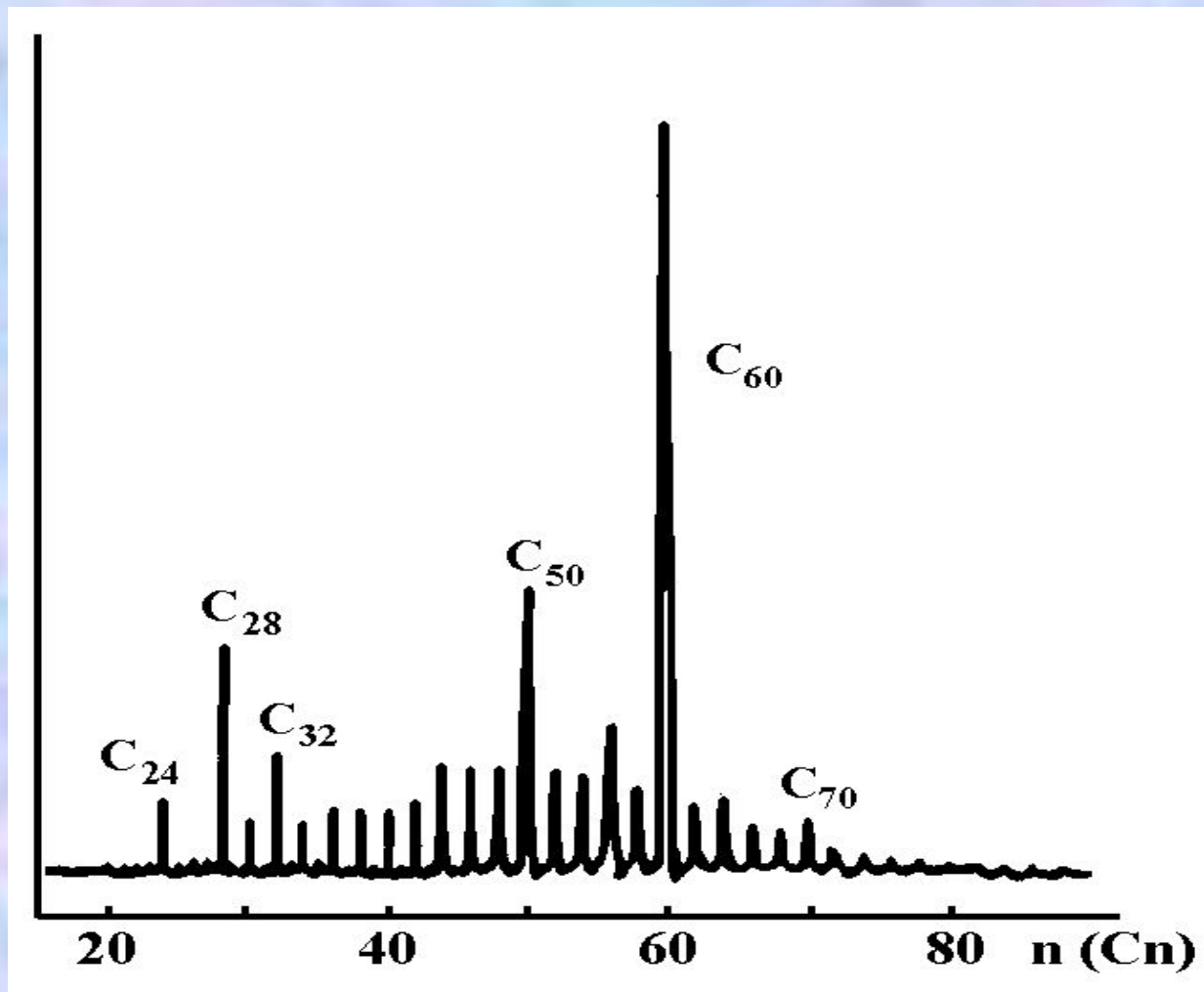
1. Определение точной молекулярной массы соединения
2. Расчет элементного состава
3. Структурный анализ
4. Определение изотопного состава
5. Анализ микропримесей в кристаллах
6. Определение парциальных давлений компонентов смесей



# Применение масс-спектрометрии

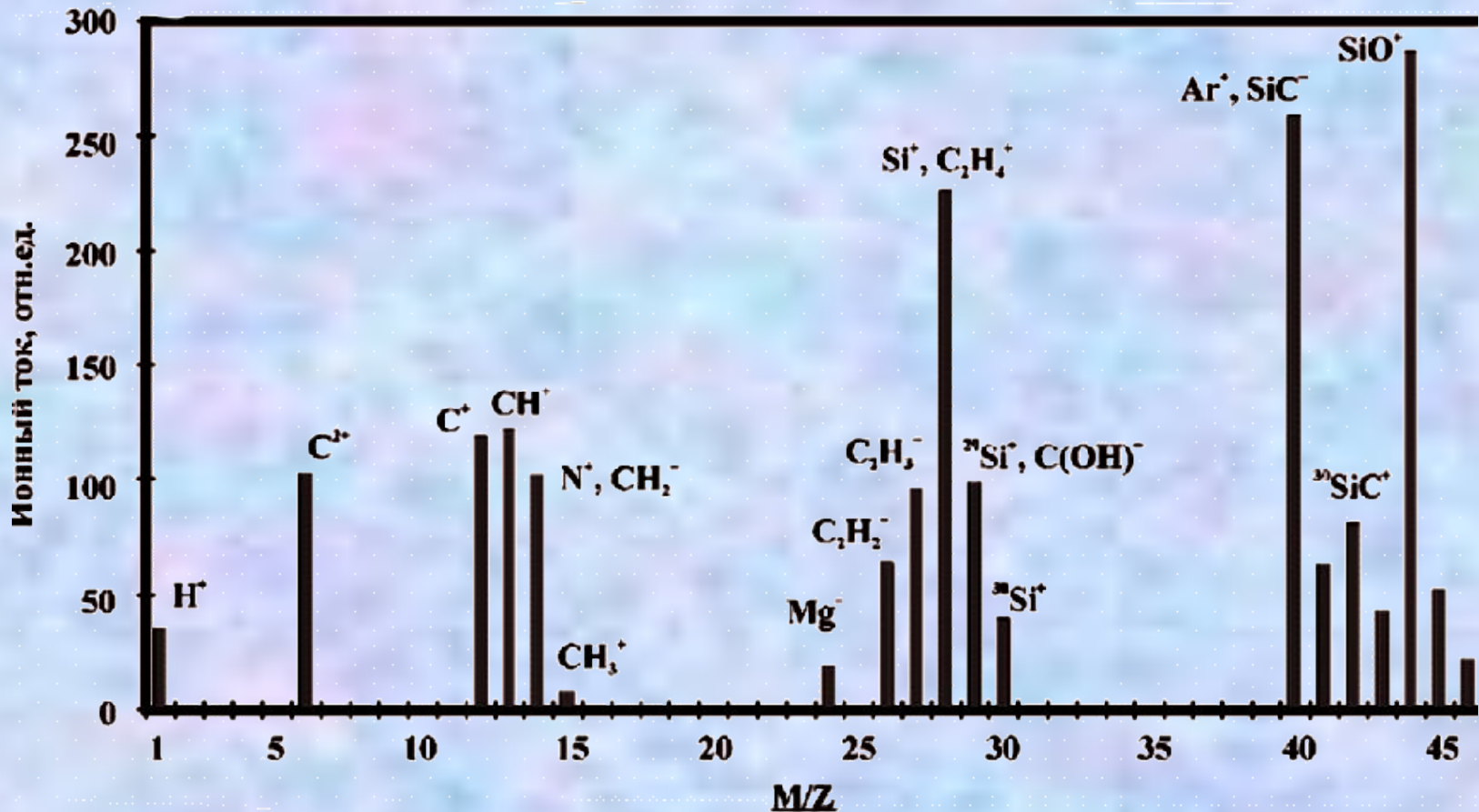
1. Производство полупроводников и сверхчистых материалов
2. Ядерная техника (изотопный анализ)
3. Пищевая промышленность (анализ структуры высокомолекулярных соединений)
4. Лакокрасочная промышленность
5. Производство полимеров

# Примеры масс-спектров



**Масс-спектр термического испарения графита**

# Примеры масс-спектров



Масс-спектр алмазоподобной пленки на Si

# Внешний вид масс-спектрометра



**Квадрупольный масс-спектрометр**