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**

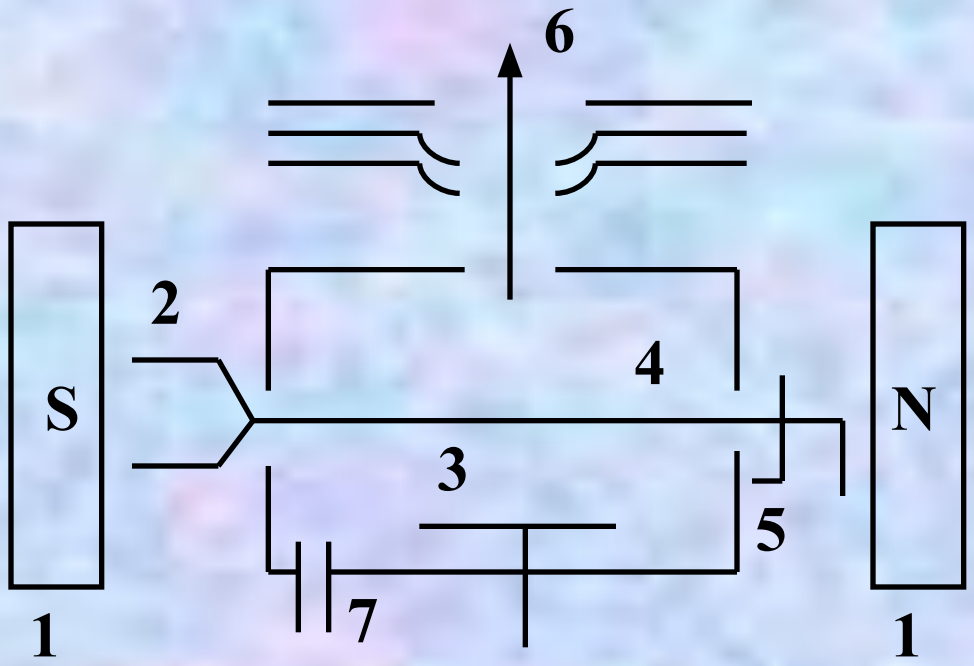
Для определения отношения массы к заряду используются законы движения заряженных частиц в магнитных или электрических полях

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
CH_4	CH_5^+	MH^+
H_2O	H_3O^+	MH^+, MH_3O^+
$(CH_3)_3CH$	$(CH_3)_3C^+$	MH^+
NH_3	NH_4^+	MH^+, MNH_4^+

Химическая ионизация

$$CH_4 + e^- > CH_4^+ + 2e^-$$

$$CH_4 + CH_4^+ > CH_3 + CH_5^+$$

$$CH_5^+ + M > CH_4 + MH^+$$

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

3. Перенос заряда с реактантных ионов (NH^{2-}, OH^-, CH_3O^-) на молекулы исследуемого вещества с образованием отрицательного иона 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

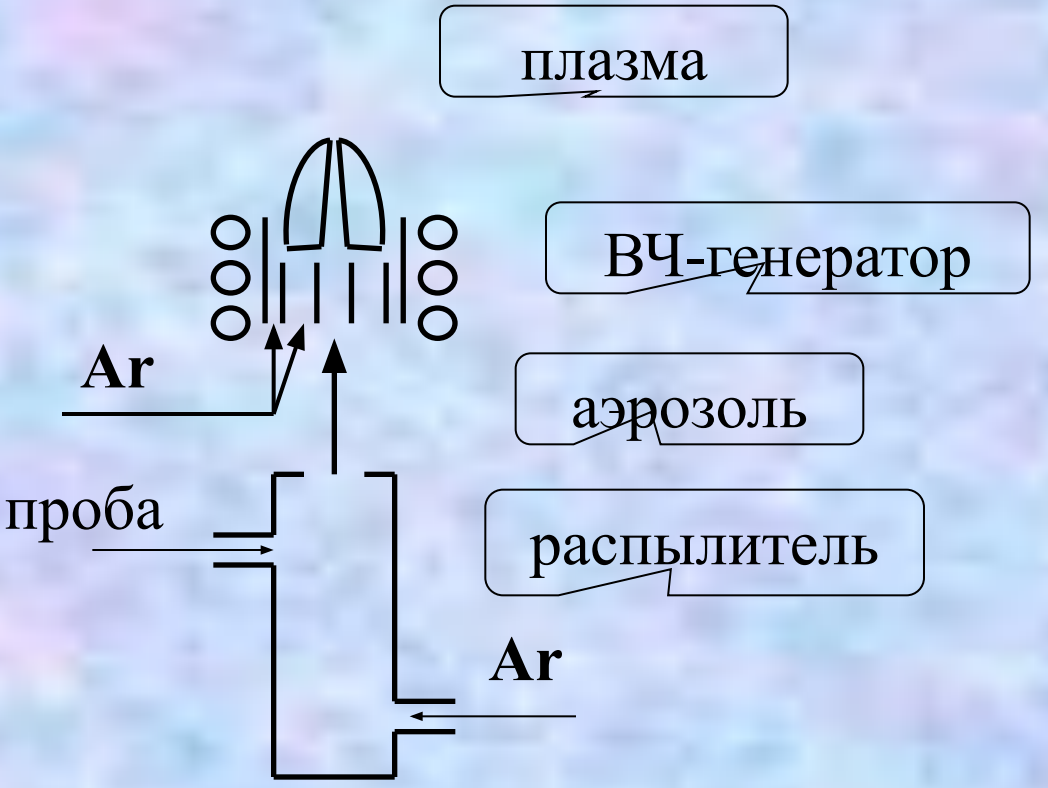
} для проводящих материалов

Для органических соединений:

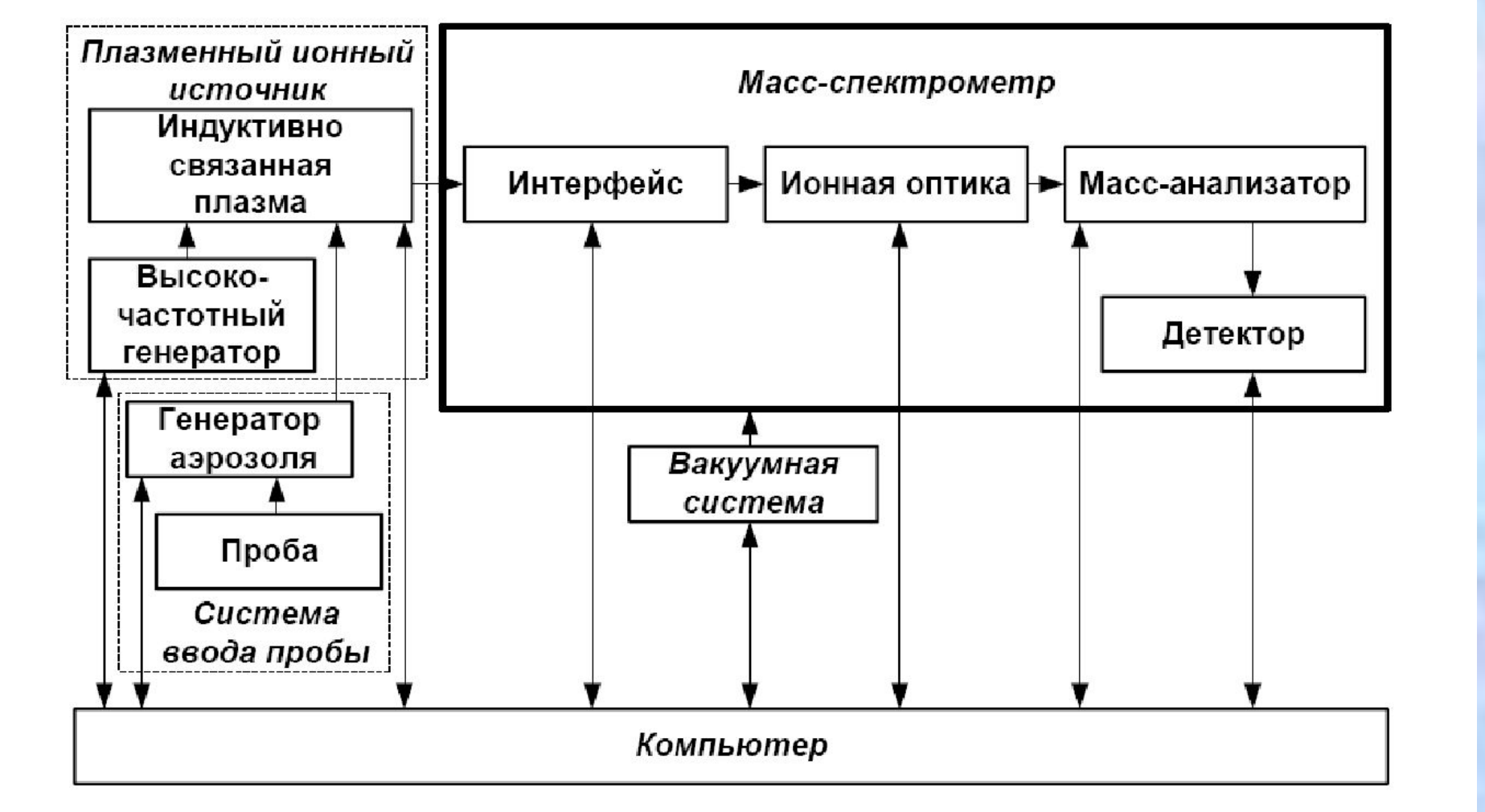
1. Ионизация в электроспрее
2. Лазерное испарение при содействии матрицы

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

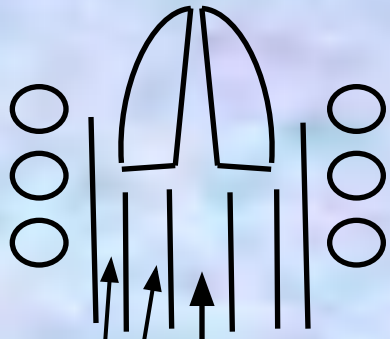
<u>Виды проб:</u>

1. Водные растворы
2. Растворы на основе кислот (**2-5%HNO_3**, HCl, HF)

Содержание растворенного вещества – 2-3 г/л

3. Органические растворы
4. Твердое вещество (лазерная абляция)
5. Газ

Распределение потоков газа в горелке



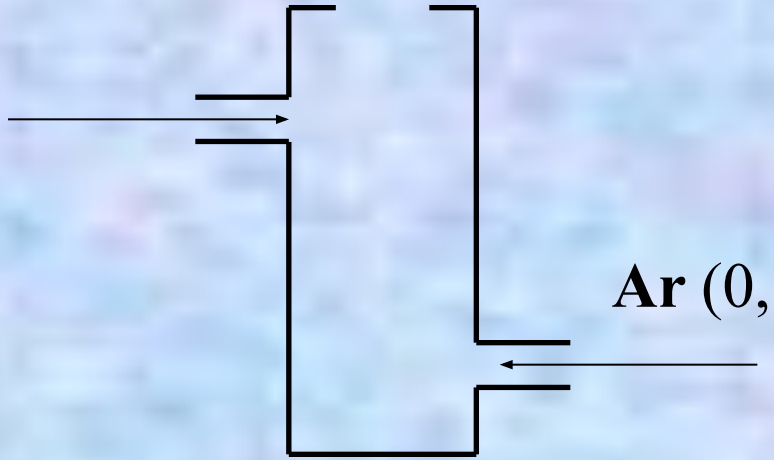
Частота 27,12 или 47,60 МГц

Плазмообразующий газ (12-14 л/мин)

Вспомогательный газ (0,7-1,5 л/мин)

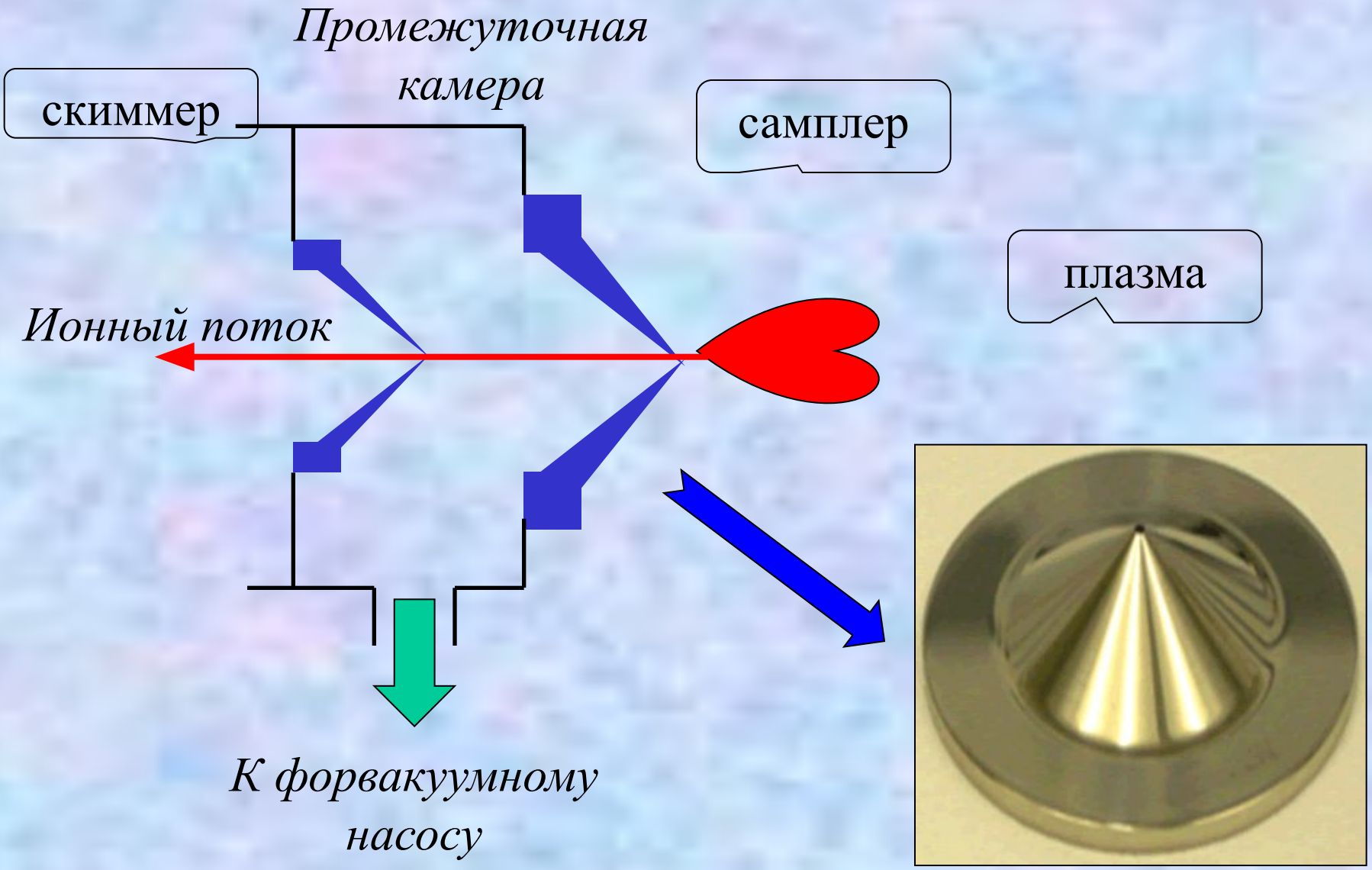
Аэрозоль

проба



Ar (0,8-1,2 л/мин)

Интерфейс


Промежуточная камера
скиммер
самплер
плазма
Ионный поток
К форвакуумному насосу

Ионная оптика

<u>Основное назначение</u>: ***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}Rb на ^{87}Sr)

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

Полиатомные наложения

Некоторые спектральные интерференции

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

Способы устранения интерференций

1. Математическая коррекция интерференций

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

I – интенсивность пика, C – относительные распространенности изотопов B1 и B2

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

Способы устранения интерференций

2. Охлаждение распылительной камеры (до 2°С)

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 – H_2, 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

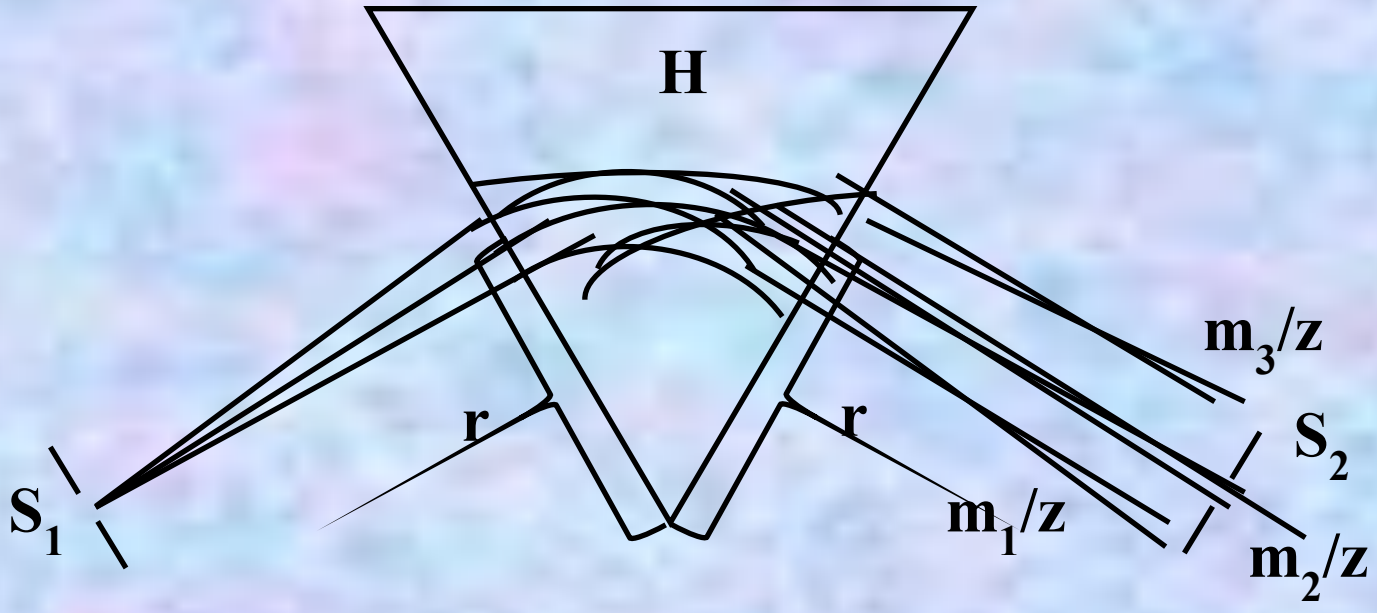
Основная характеристика анализатора – разрешающая способность (разрешающая сила) R.

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

M – масса иона

ΔM – 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

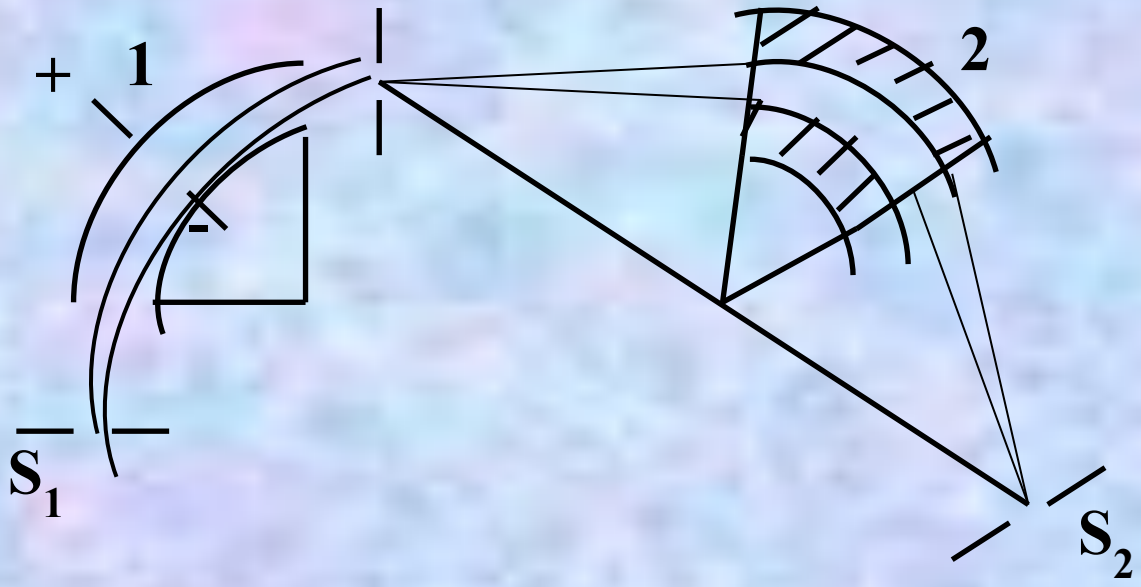
Разрешающая способность

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

S_1 и S_2 – ширина входной и выходной щелей

δ – 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

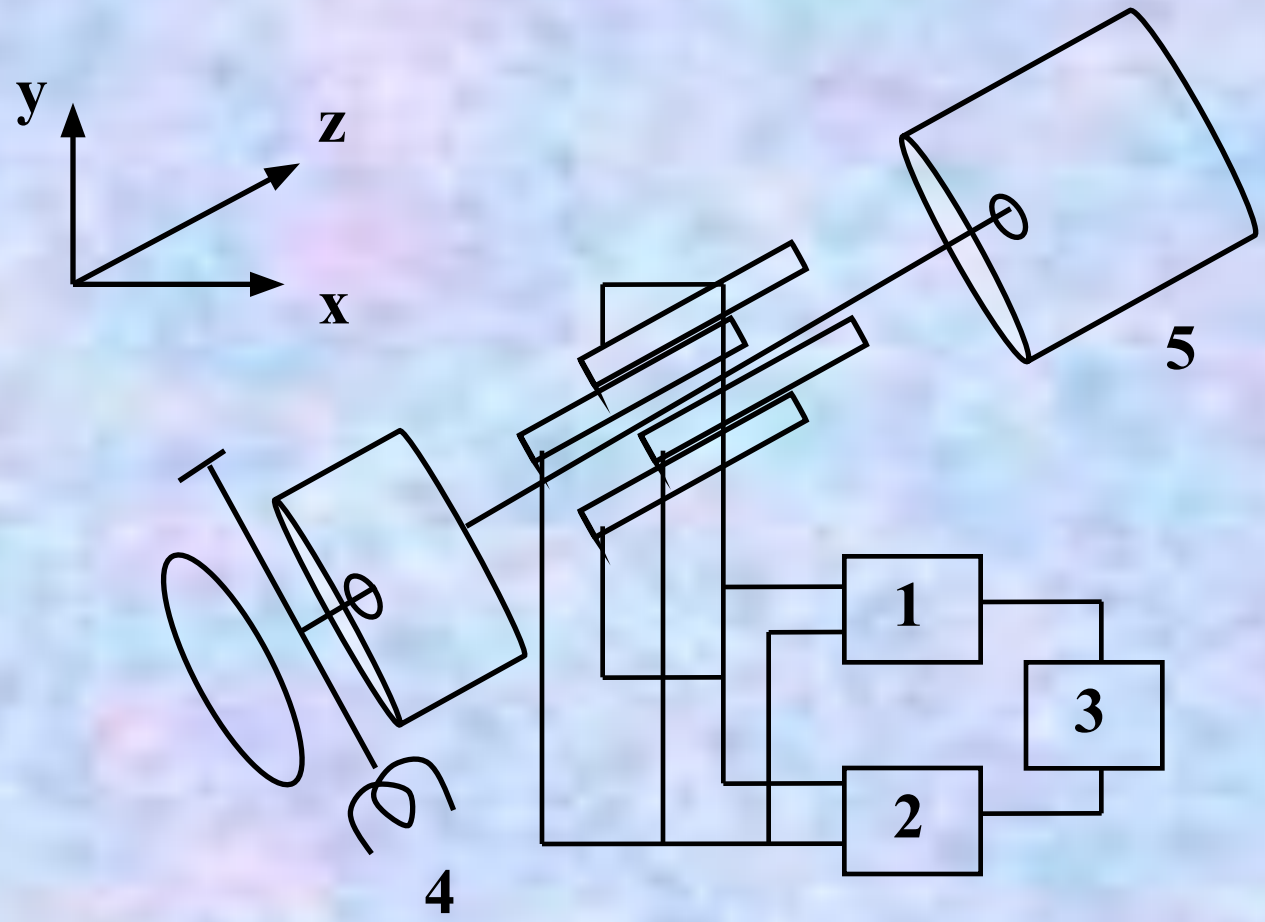
Достоинства:

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

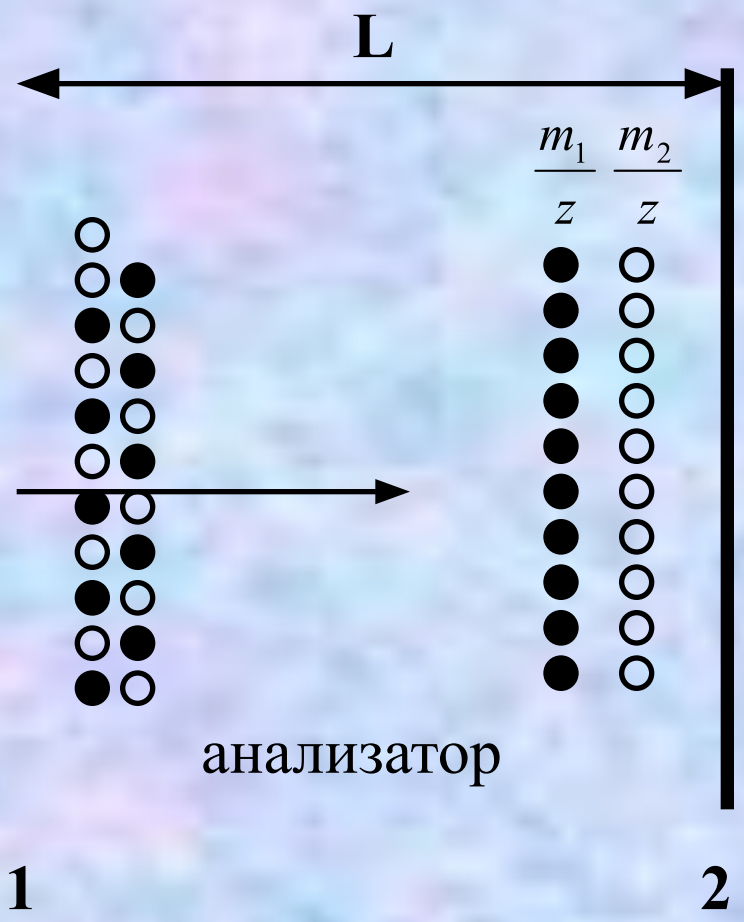
Достоинства:

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

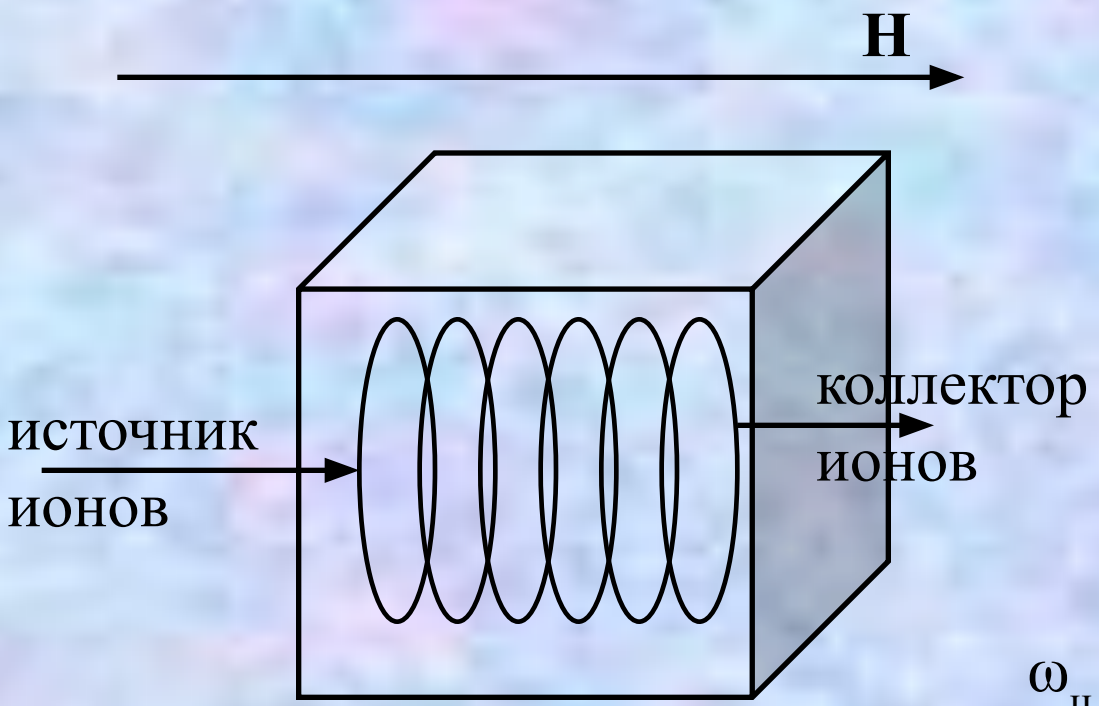
Достоинства:

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

Недостатки:

1. Невысокая точность измерения

Масс-анализаторы с ионно-циклотронным резонансом



$$\omega_ц = \frac{\pi z H}{2m}$$

$\omega_ц$ – 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)

<u>Стандарт А</u>: *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_3)*

<u>Стандарт В</u>: *Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr (2% HNO_3 + следы HF)*

<u>Стандарт С</u>: *Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru (2% HNO_3 + 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

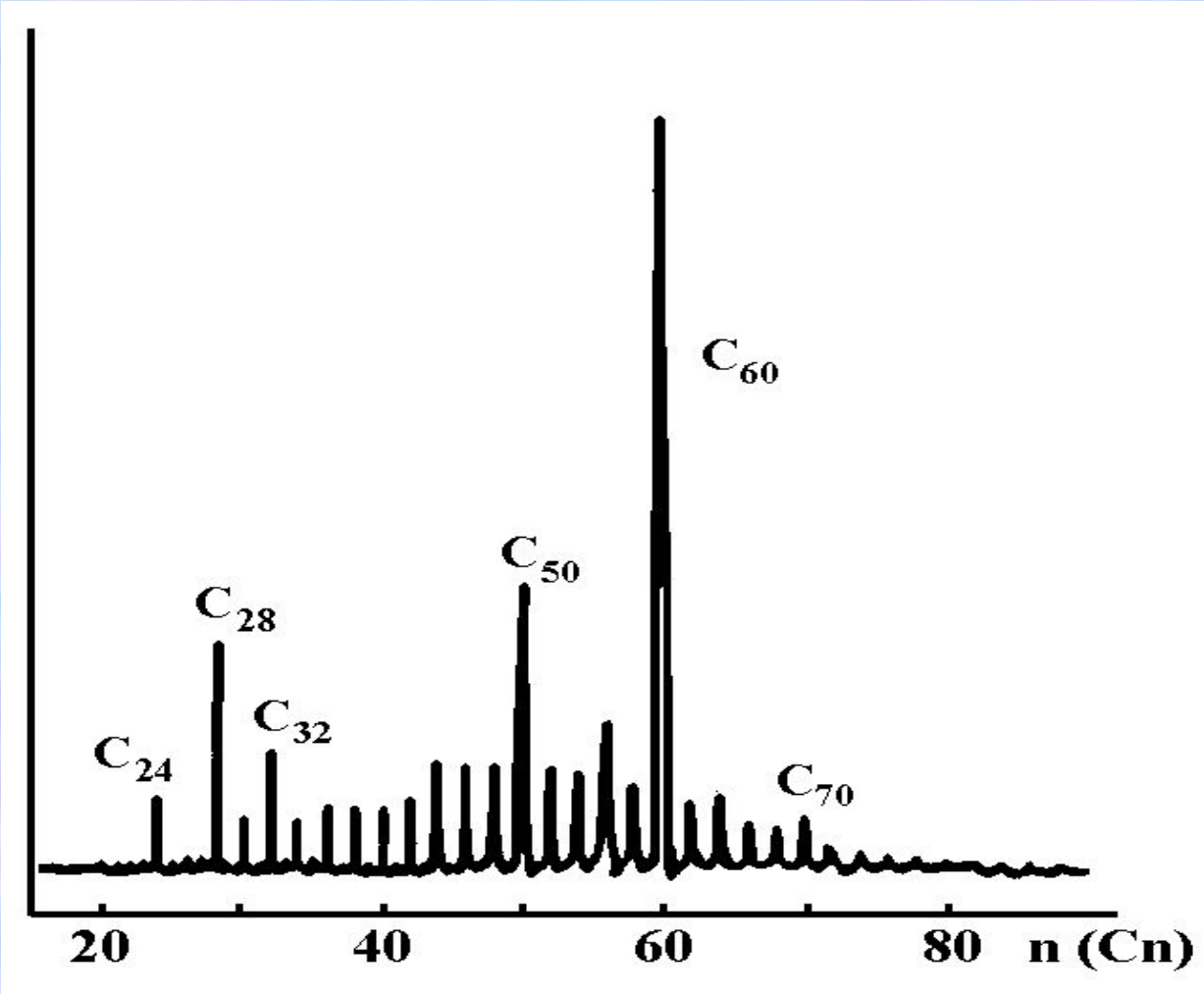
Возможности масс-спектрометрии

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

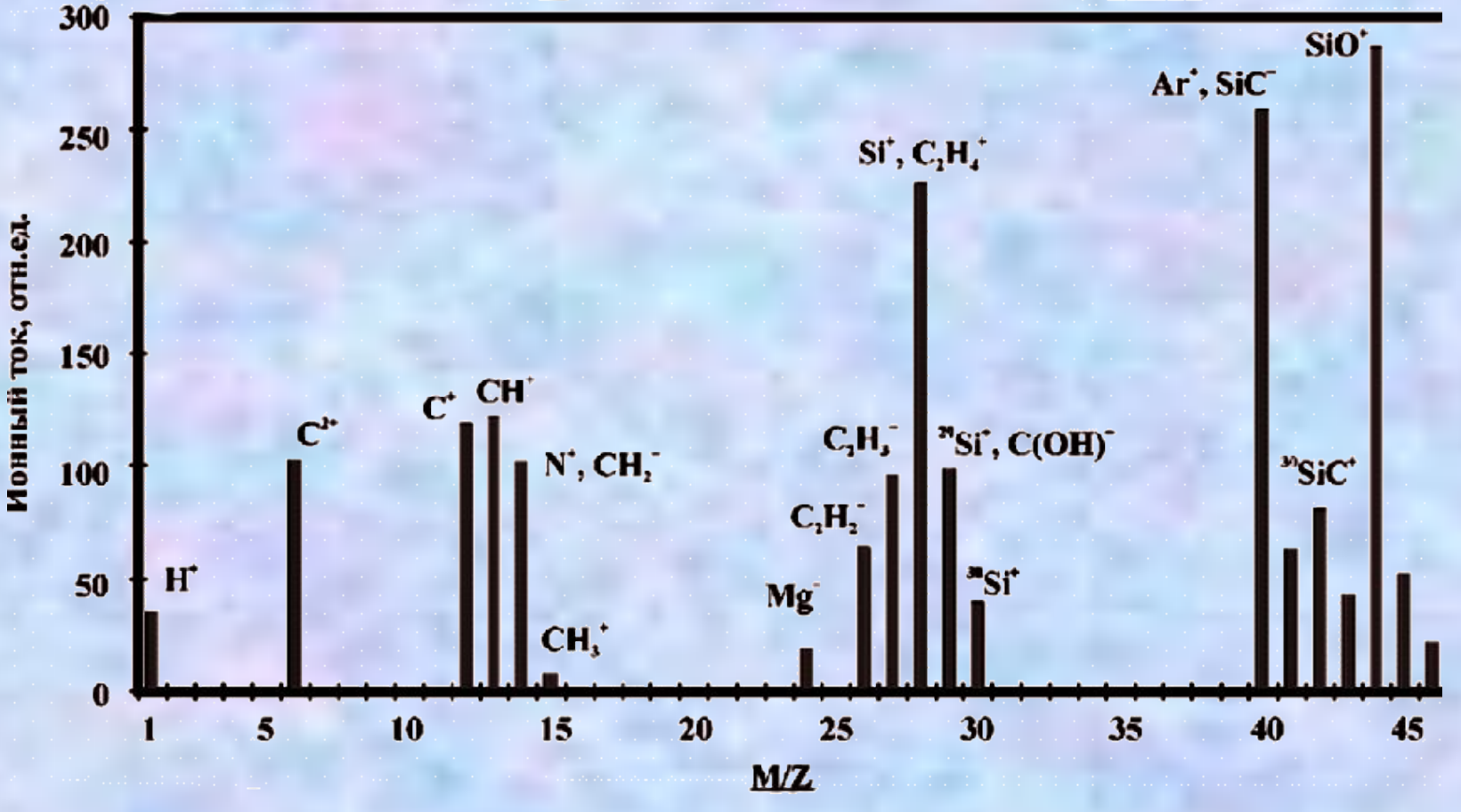
1. Производство полупроводников и сверхчистых материалов
2. Ядерная техника (изотопный анализ)
3. Пищевая промышленность (анализ структуры высокомолекулярных соединений)
4. Лакокрасочная промышленность
5. Производство полимеров

Примеры масс-спектров



Масс-спектр термического испарения графита

Примеры масс-спектров



Масс-спектр алмазоподобной пленки на Si

Внешний вид масс-спектрометра

Квадрупольный масс-спектрометр