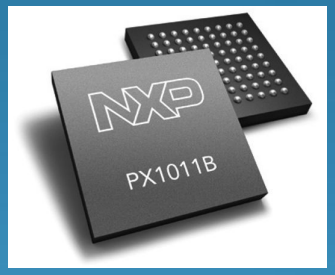
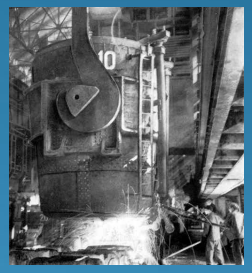
Евгений А.Денисов

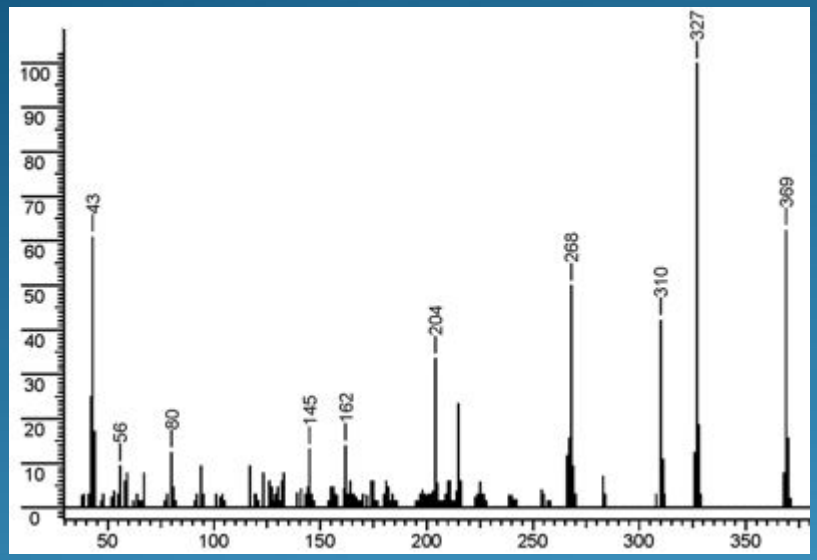
Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Физический Факультет,
НИИ Физики им. В.А.Фока

Применение масс-спектрометрии

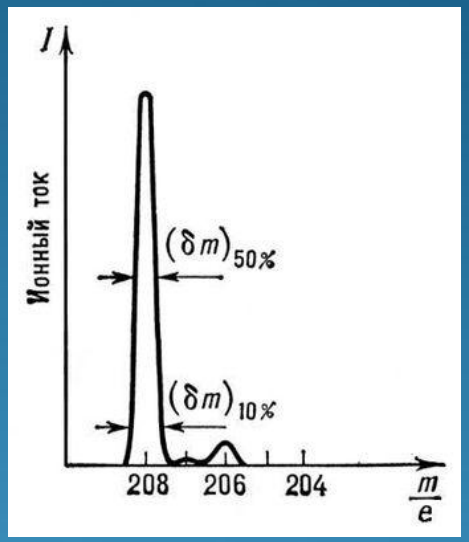




Основные характеристики МС

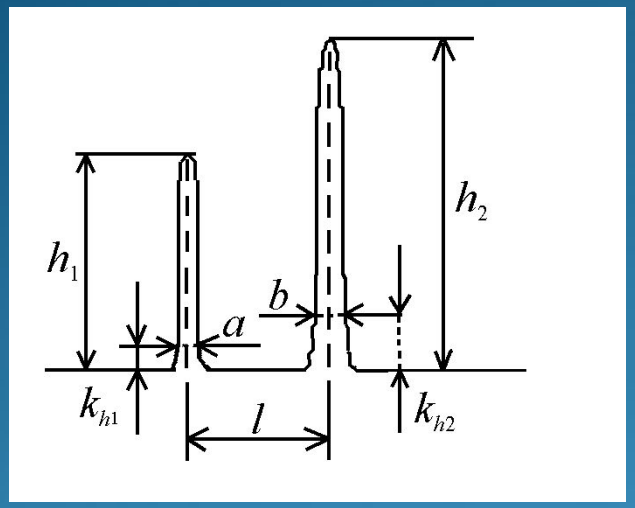


Масс-спектр героина



1. Разрешение R=m/δm
2. Чувствительность, мм.рт.ст
3. Динамический диапазон
4. Диапазон масс
5. Скорость сканирования
6. Стабильность

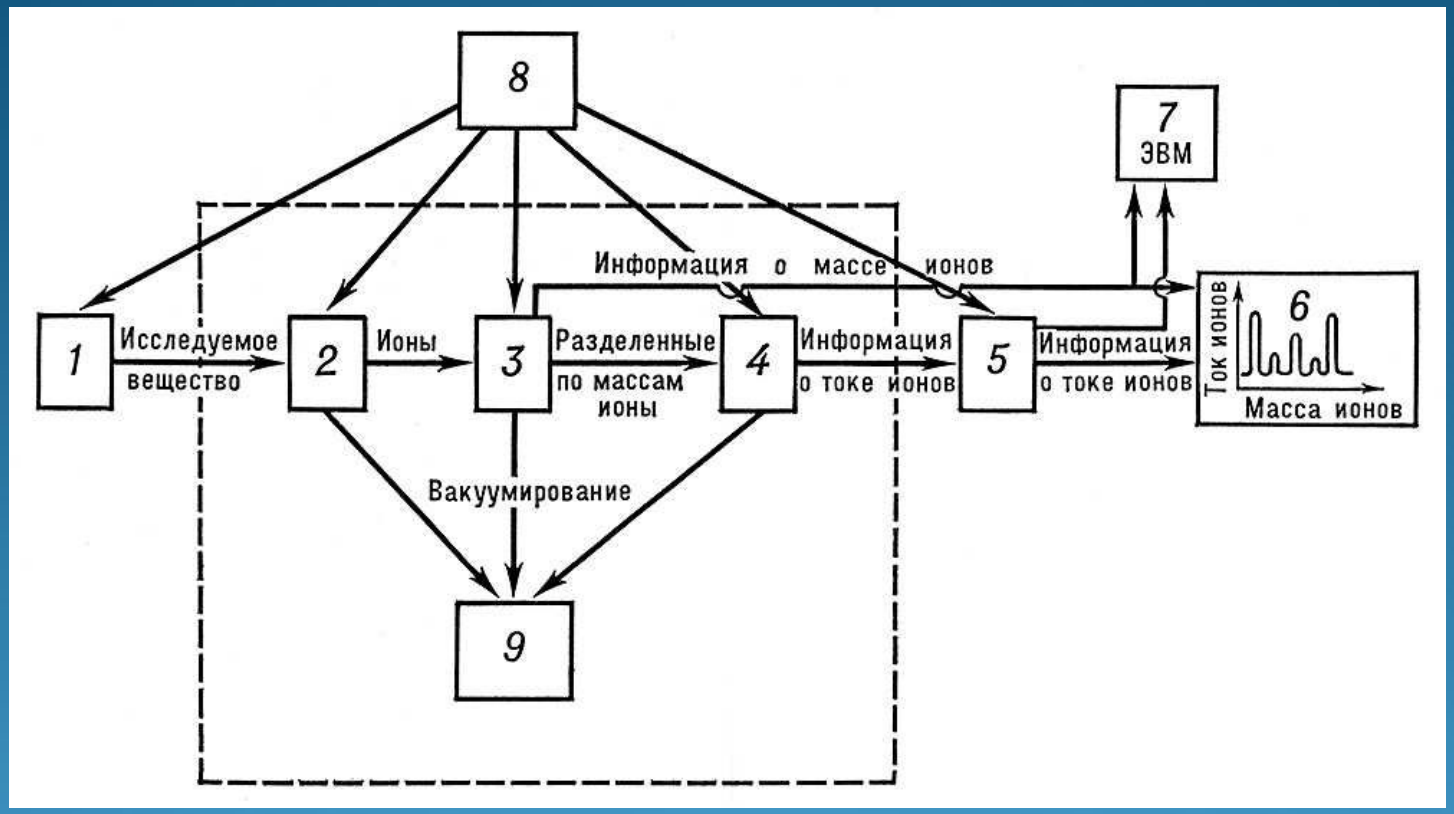
Разрешающая способность



$$R_* = \frac{l \cdot (M_1 + M_2)}{(a + b)(M_1 - M_2)}$$

$R_{10\%} < 100$ — низкая,
$100 < R_{10\%} < 1000$ — средняя,
$10^4 < R_{10\%} < 10^4$— высокая.
$R_{10\%} > 10^4$— 10^5 — очень высокая

Схема масс-спектрометра

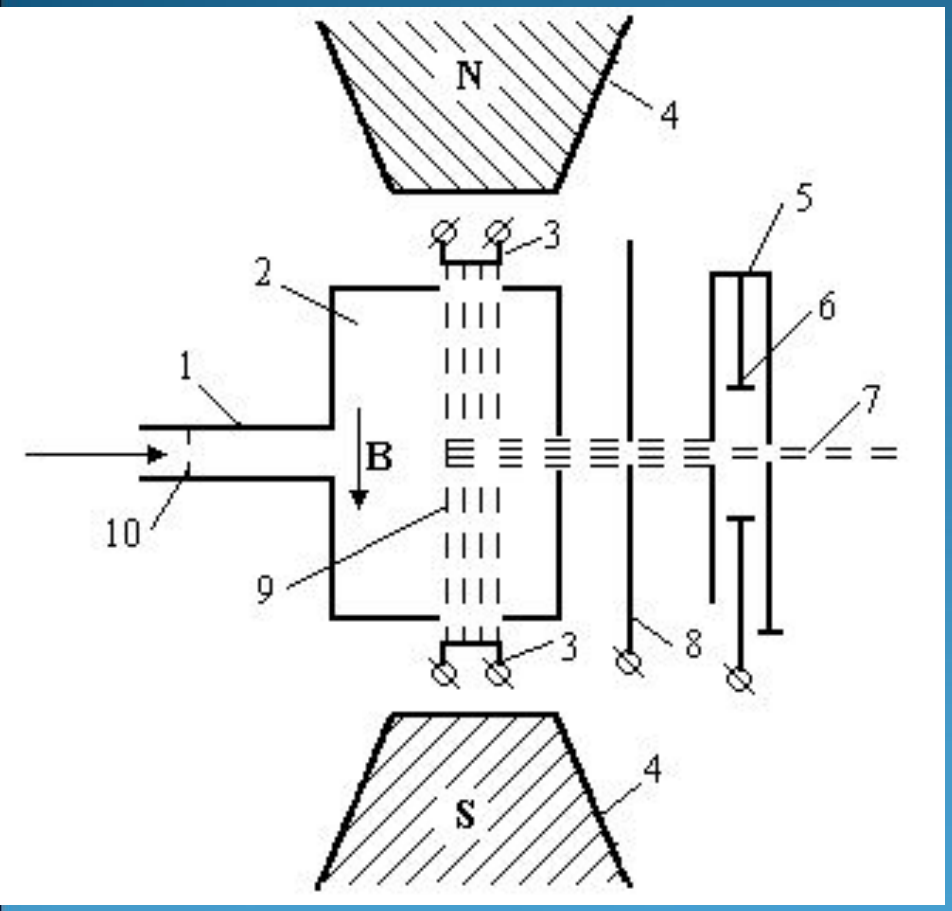


1. Устройство для подготовки исследуемого вещества
2. Ионный источник
3. Масс-анализатор
4. Детектор ионов
5. Электронный усилитель
6. Регистрирующее устройсво
7. ЭВМ
8. Источник питания
9. Система откачки

Ионные источники

- электронным ударом
- бомбардировкой поверхности пробы пучком электронов, ионов или нейтральных атомов,
- испарением с накаленных металлических поверхностей,
- фотоионизацией,
- в газовом разряде,
- в вакуумном высоковольтном разряде,
- плазменными методами
- И т.д.

Схема ионного источника типа Нира



1 — трубка напуска анализируемого газа;

2 — ионизационная камера;
3 — катоды;
4 — фокусирующий магнит;

5 —ускоряющийэлектрод;
6 — отклоняющие пластины;

7 — ионный пучок;
8 — вытягивающий электрод;

9 — электронный пучок;
10 — диафрагма напуска

Типы масс-анализаторов

- Статические

  Используются электрические и магнитные поля, постоянные или практически не изменяющиеся за время пролёта иона через прибор.

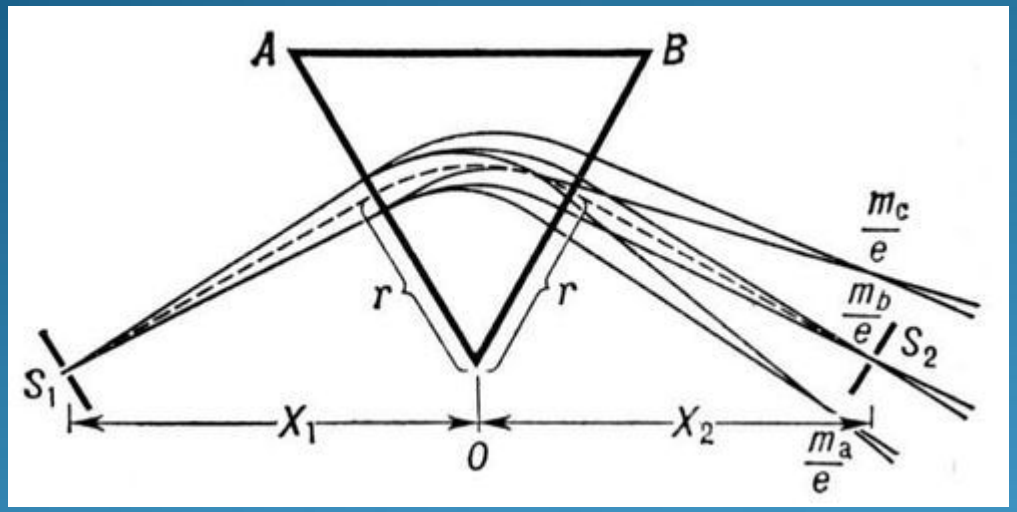
Разделение ионов - пространственное

- Динамические

Используются импульсные или радиочастотные электрические поля с периодом, меньшим или равным времени пролёта ионов через анализатор

Разделение ионов - временное

Магнитный масс-анализатор



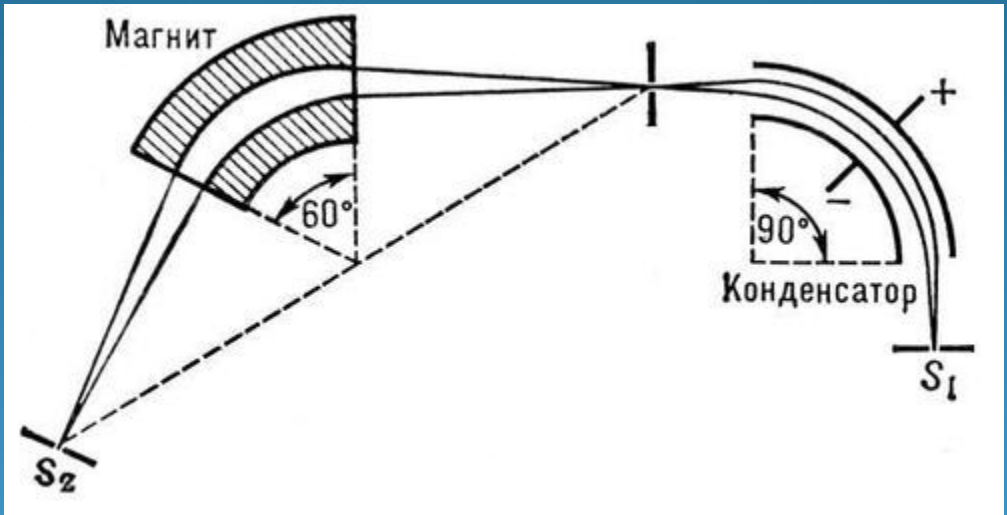
$$\frac{m_b}{e} = 472 \cdot 10^{-5} \frac{H^2 r^2}{V}$$

m_b — масса иона [а.е.м.],
e — заряд иона (в ед. элементарного заряда),
r — радиус центральной траектории ионов [*см*],
H — напряжённость магнитного поля [Э],
V — ускоряющий потенциал [В].

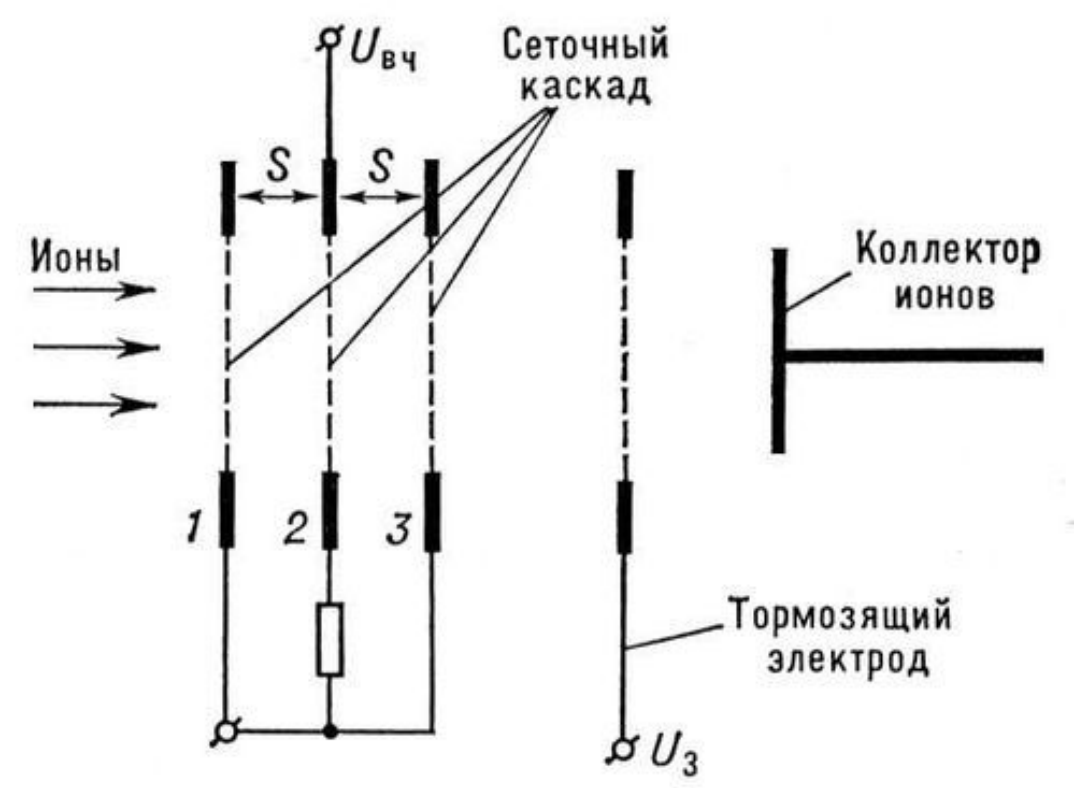
$$R = \frac{r}{\sigma_1 + S_1}$$

σ_1 — ширина пучка в месте, где он попадает в щель приёмника S_2.

Масс-анализатор с двойной фокусировкой



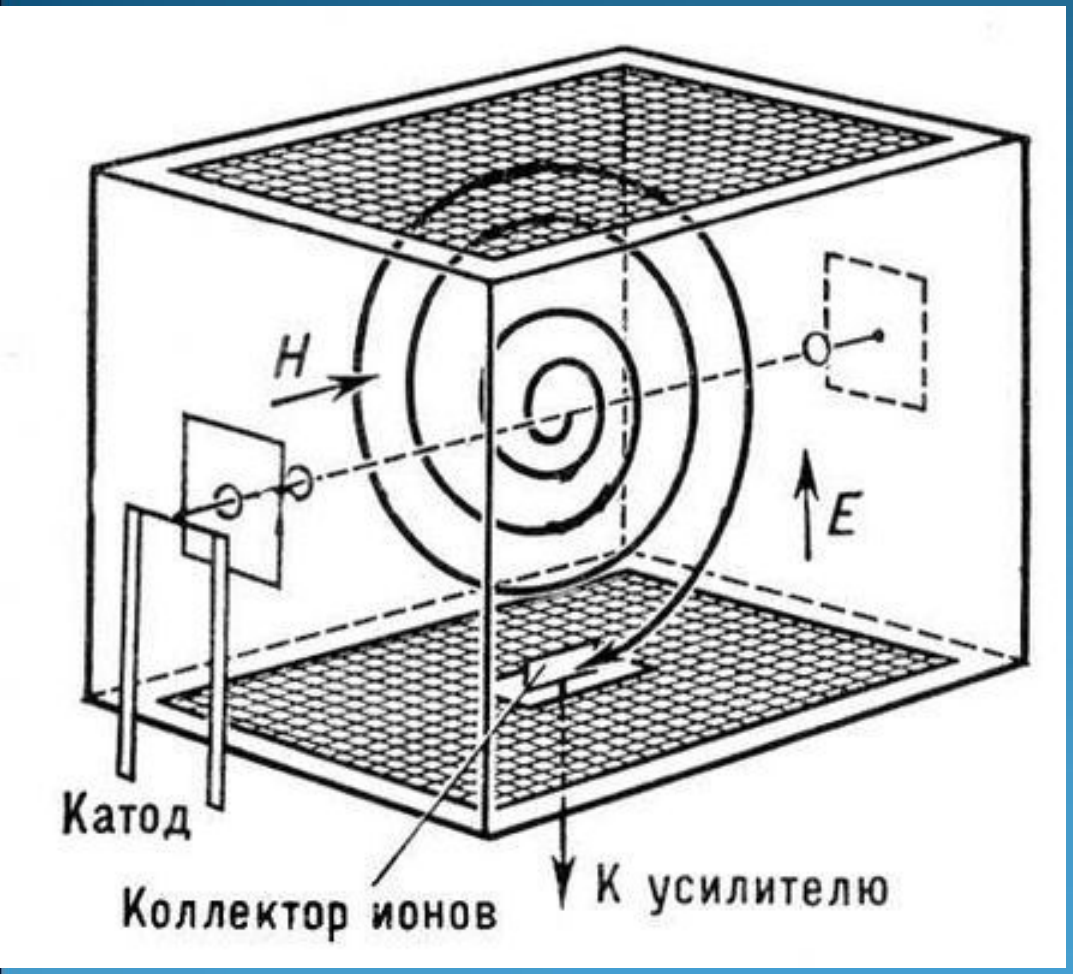
Радиочастотный масс-анализатор



$$m = a\frac{V}{S^2\omega^2}$$

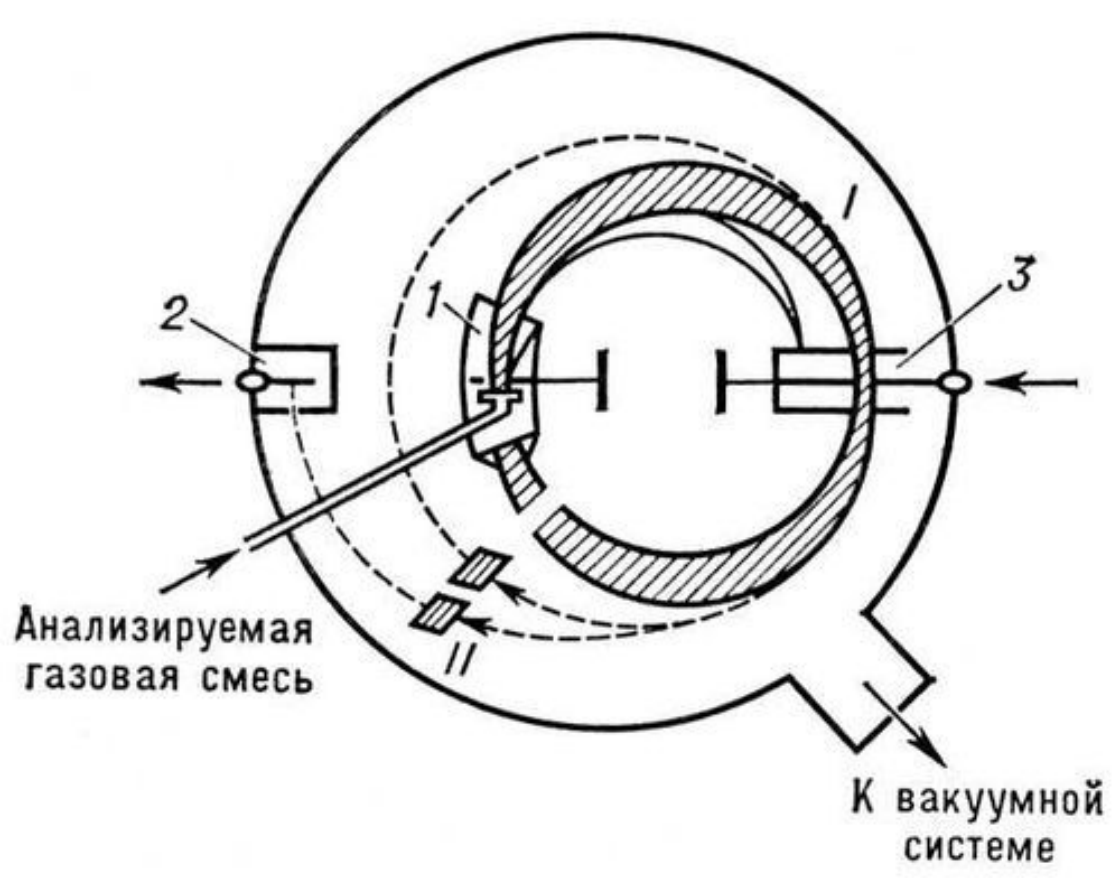
a — численный коэффициент, *S* — расстояние между сетками.

Анализатор омегатрона

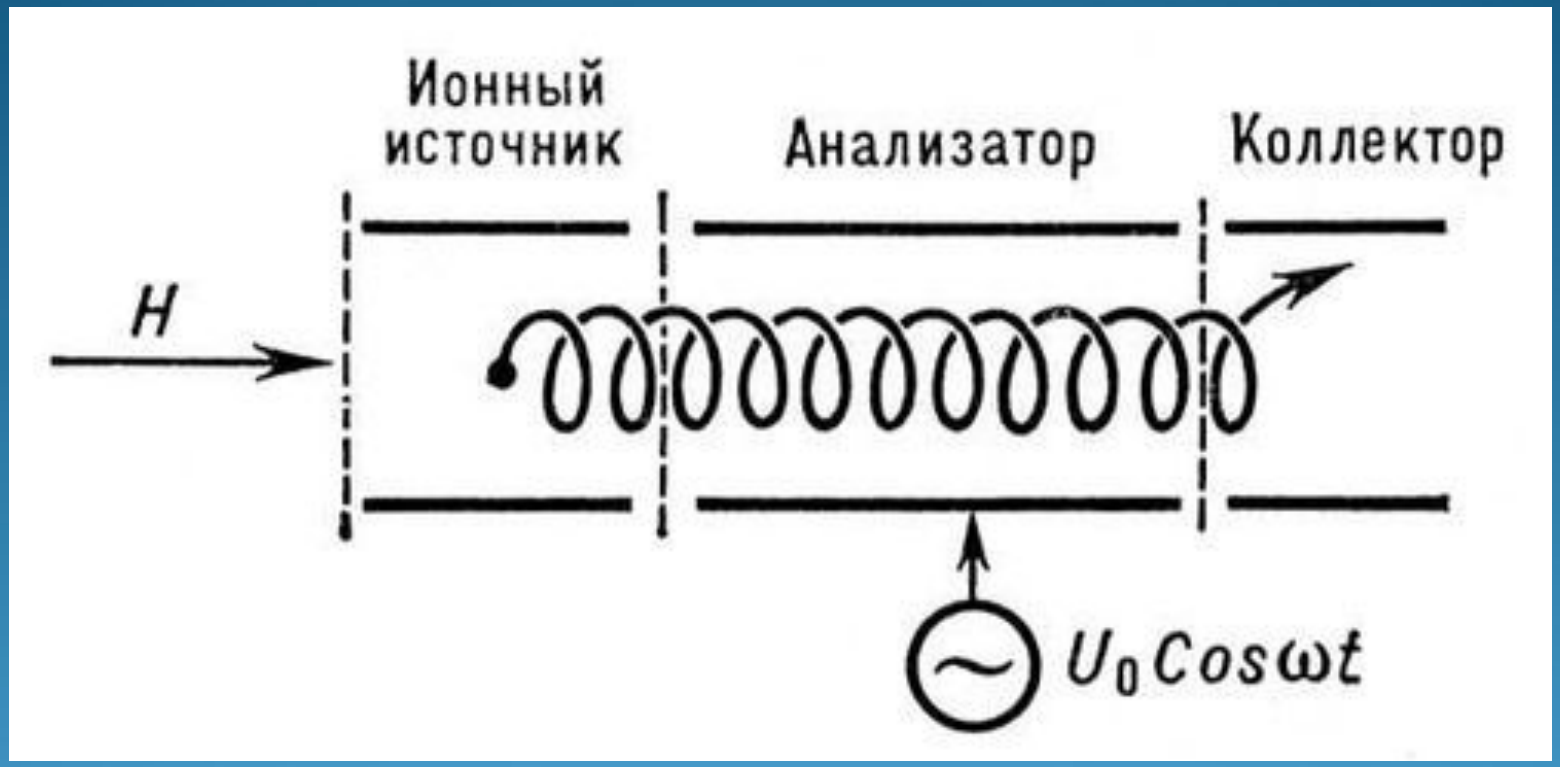


$$m = e\frac{H}{\omega}$$

Магнитно-резонансный масс-анализатор

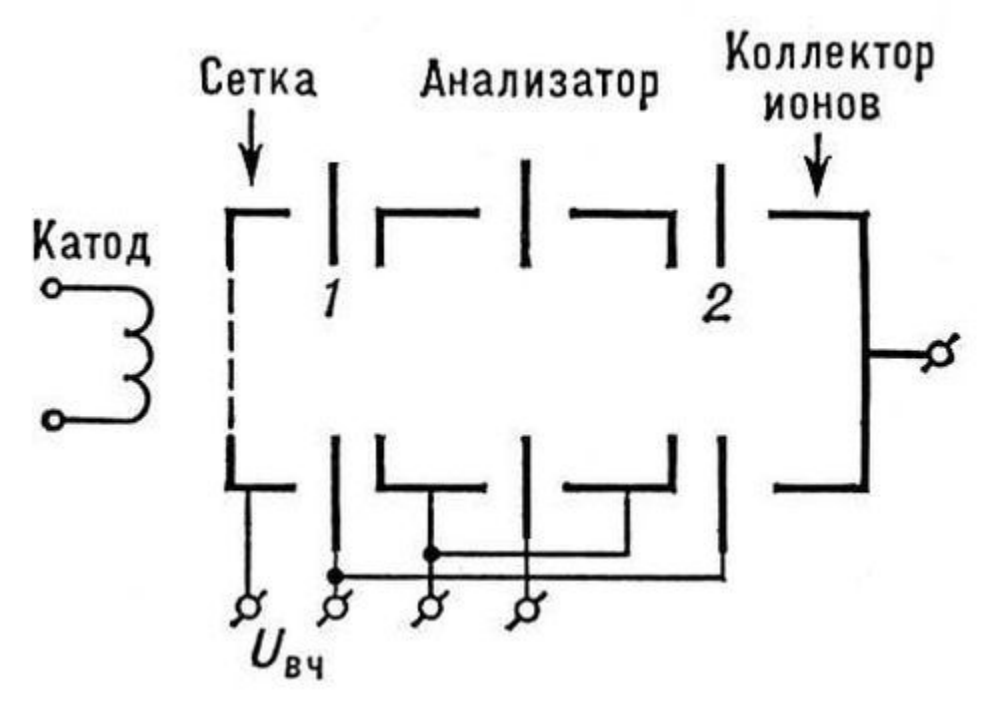


Циклотронно-резонансный масс-спектрометр



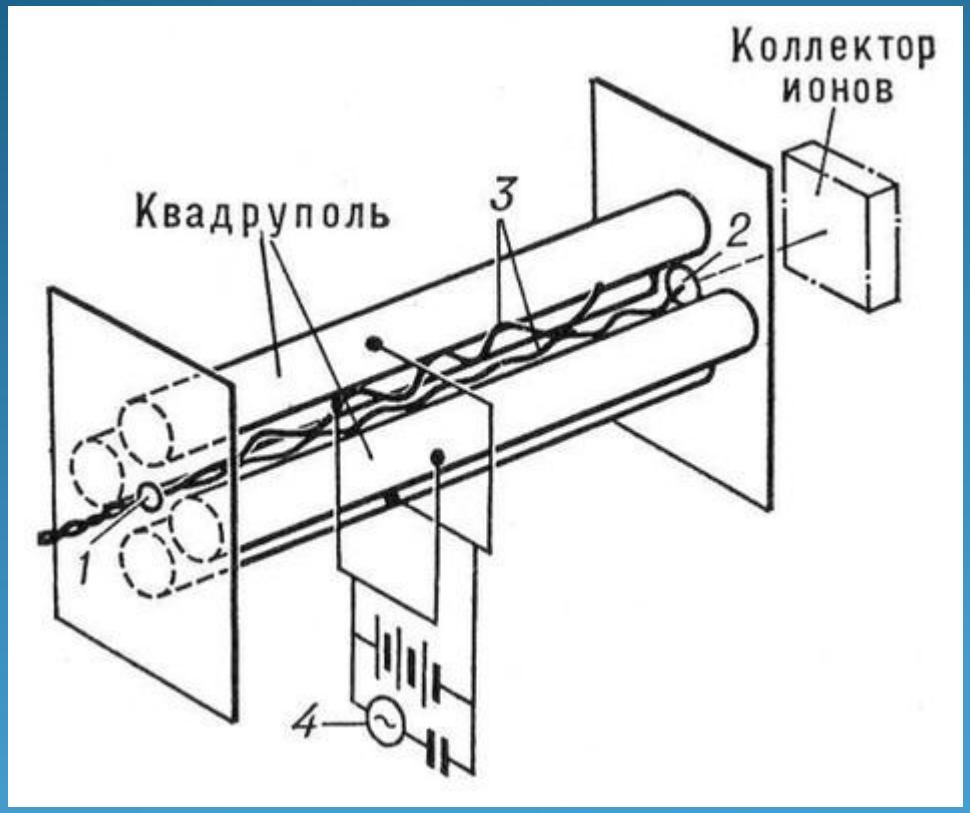
$$\omega_c = eH / mc$$

Фарвитрон



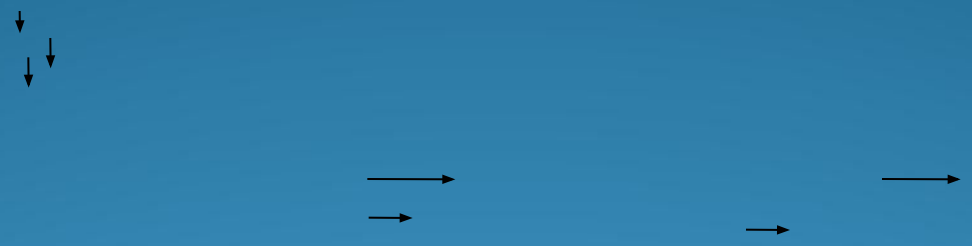
$$\omega = a\sqrt{U_0 / m}$$

Квадрупольный масс-анализатор



$$m = \frac{aU_0}{\omega^2}$$

Времяпролетный масс-анализатор



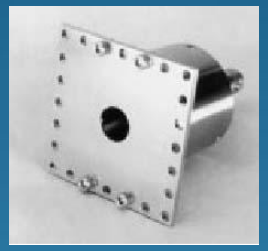
$$t = L\sqrt{m / 2eV}$$

Пространственно-временная фокусировка

Рефлектрон

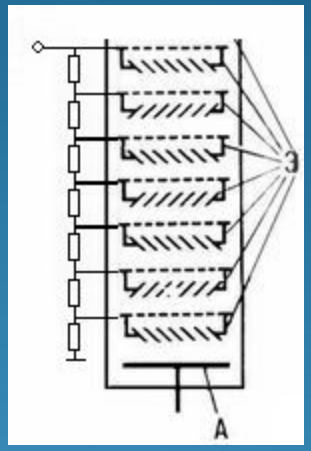
Детекторы ионов

1. Цилиндр Фарадея



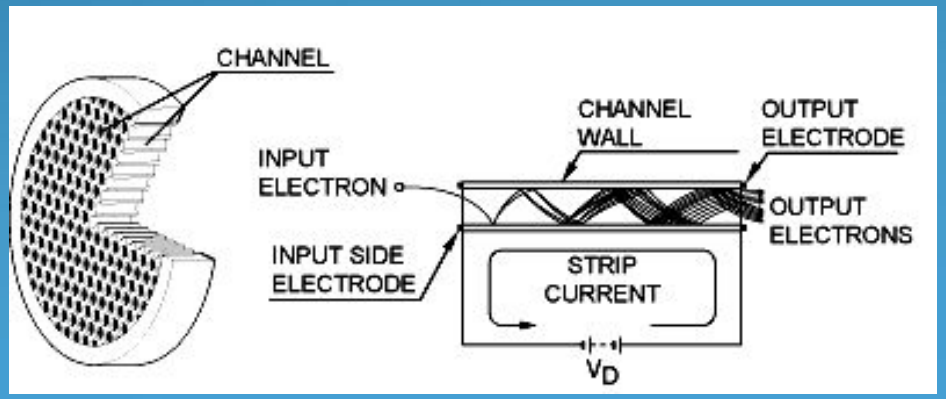
2. Вторичный электронный умножитель

Ку=10^3



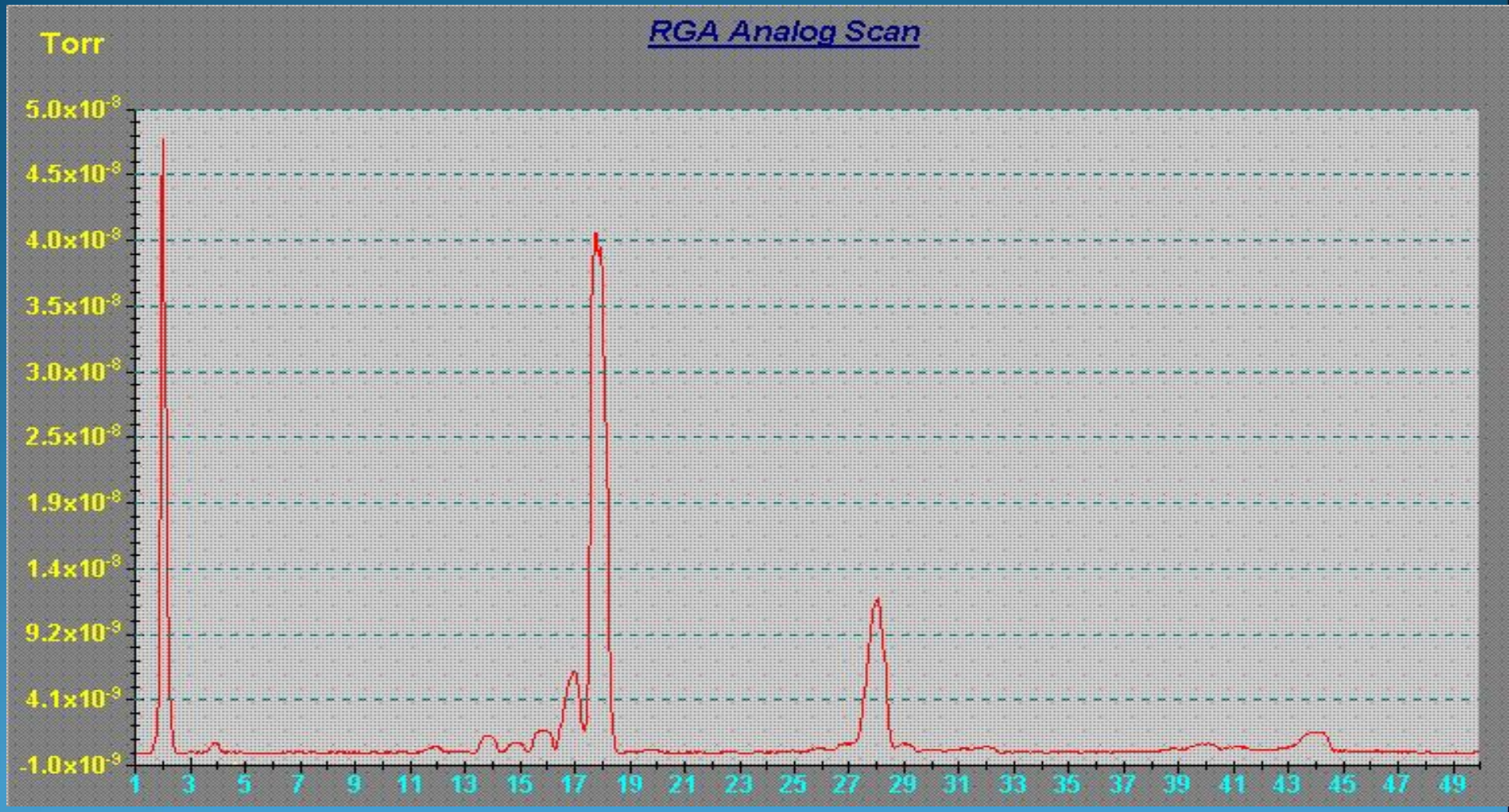
3. Многоканальные пластины МКП

Muti-channel plate (MCP), Ку=10^3



Сравнение масс-спектрометров

Типичный спектр остаточных газов



Что же мы измеряем?

Основные источники ошибок

- 1. Область ионизации
- 2. Извлечение ионов, передача их до детектора, включая масс-анализатор
- 3. Детектор ионов и регистрирующая электроника

Относительная вероятность ионизации различных веществ

Калибровка МС по давлению

$$k = \frac{p_{tot}}{\sum_{m=1}^{\infty} \frac{I_m}{r_m}}$$

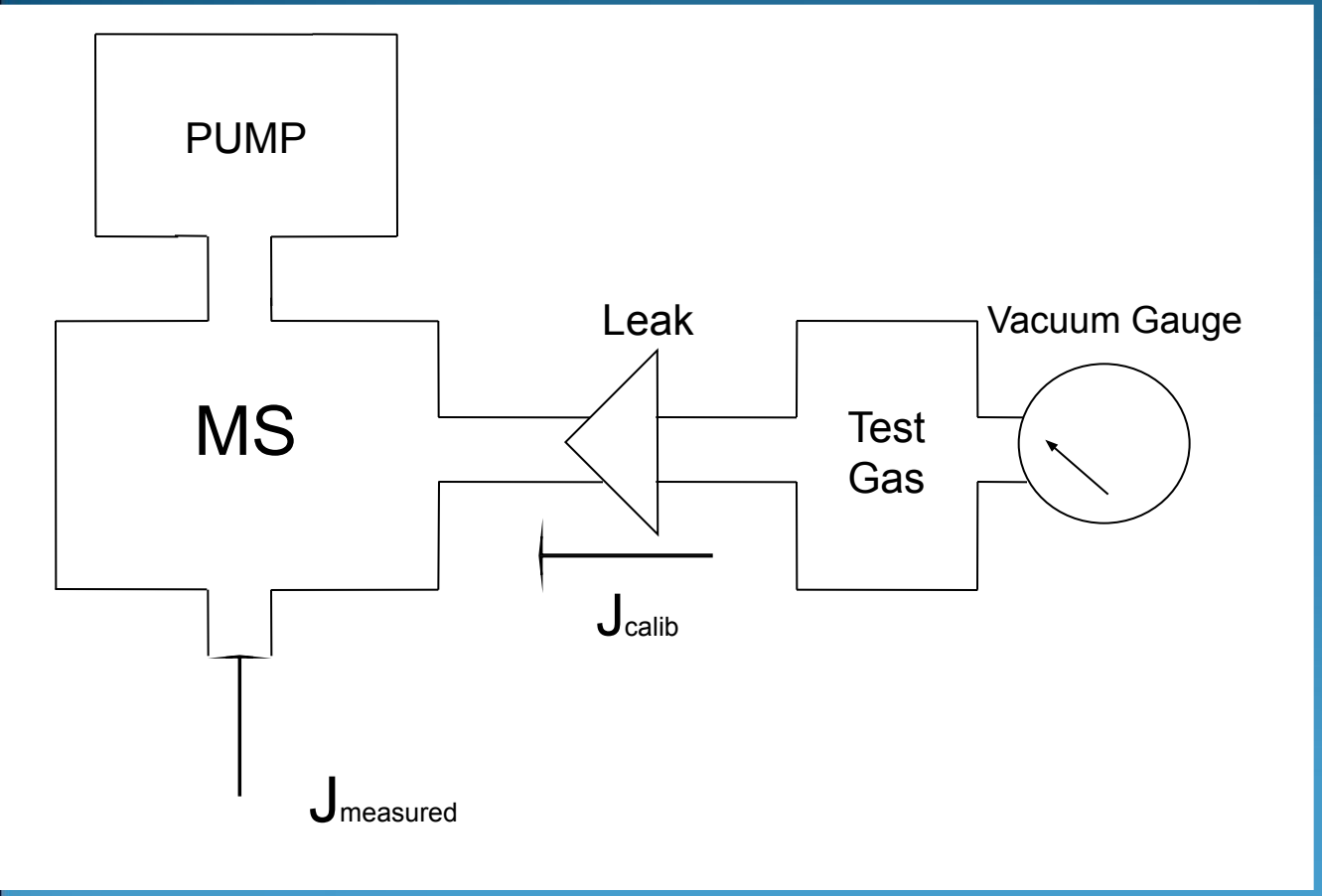
$$p_m = \frac{kI_m}{r_m}$$

r_m- относительная чувствительность соединения m

I_m –ионный ток для соединения m,

P_{tot}-полное давление

Калибровка МС по потоку



$$J_{calib} = L_m p \gamma$$

$$\gamma = 3.54 \cdot 10^{19} \frac{1}{Topp * л}$$

$$k = \frac{L_m p \gamma}{\Delta I_{cal}}$$

$$J_{meas} = \Delta I_m k$$

Калибровка микротечи

$$V_{cal}\gamma\frac{dp}{dt} = -Lp\gamma$$

$$\frac{V_{cal}}{L}\frac{dp}{p} = -dt$$

$$\int_{p_0}^{p}\frac{dp}{p} = -\frac{L}{V_{cal}}\int_{0}^{t}dt$$

$$N = pV_{cal}\gamma$$

$$\gamma = 3.54*10^{19}\frac{1}{Torr*л}$$

$$\frac{dN}{dt} = -J = -Lp\gamma$$

$$\ln(p) = \ln(p_0) - \frac{L}{V_{cal}}t$$

$$p = kI_{ms}$$

$$\ln(I) = \ln(I_0) - \frac{L}{V_{cal}}t$$

$$tg(\alpha) = \frac{L}{V_{cal}}$$

$$\Rightarrow L = V_{cal}tg(\alpha)$$