Евгений А.Денисов

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

Применение масс-спектрометрии

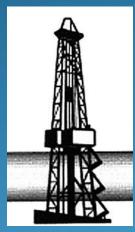










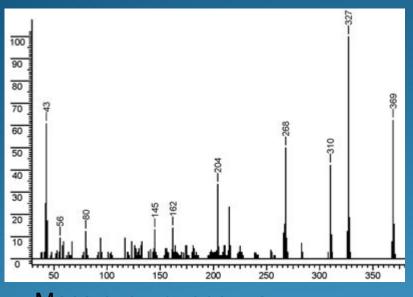


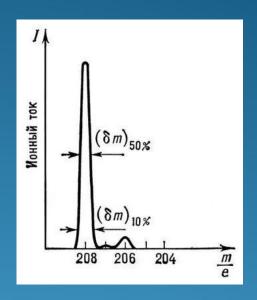






Основные характеристики МС

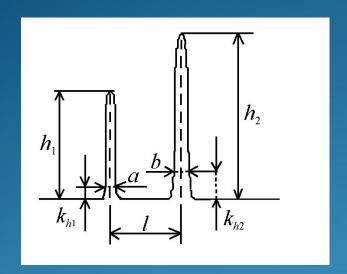




Масс-спектр героина

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

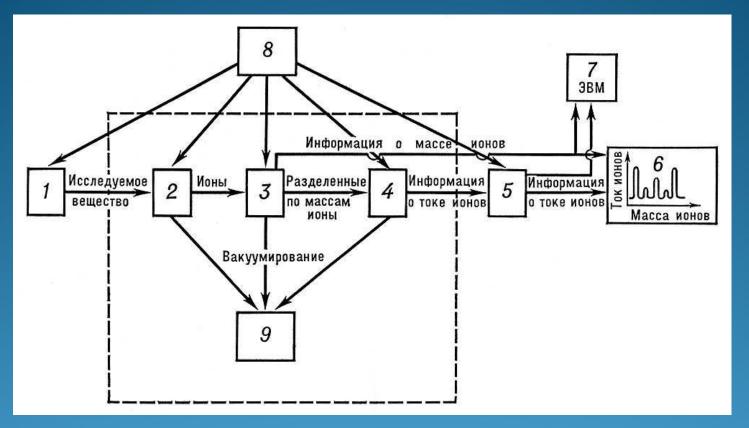
Разрешающая способность



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

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

Схема масс-спектрометра



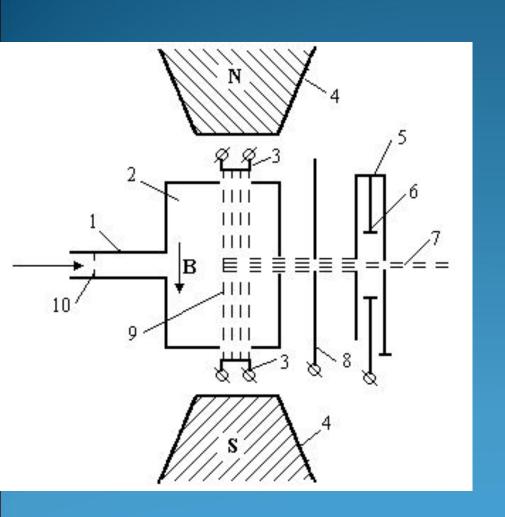
- Устройство для подготовки исследуемого вещества
- 2. Ионный источник
- 3. Масс-анализатор
- 4. Детектор ионов
- 5. Электронный усилитель

- 6. Регистрирующее устройсво
- 7. 3BM
- 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



 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

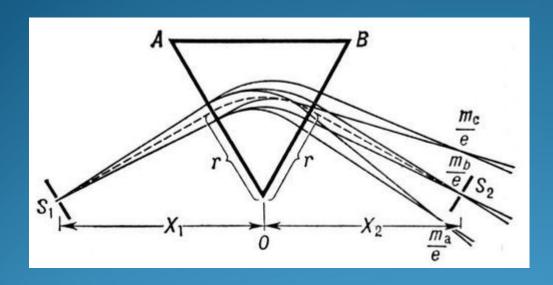
Используются электрические и магнитные поля, постоянные или практически не изменяющиеся за время пролёта иона через прибор.

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



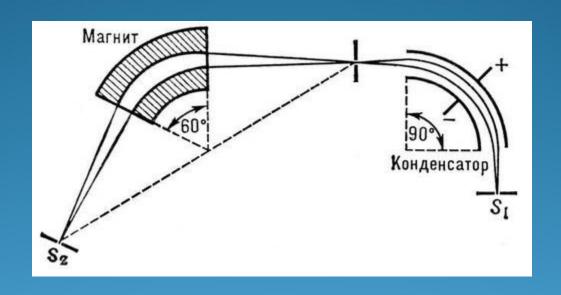
$$R = \frac{r}{\sigma_1 + S_1}$$

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

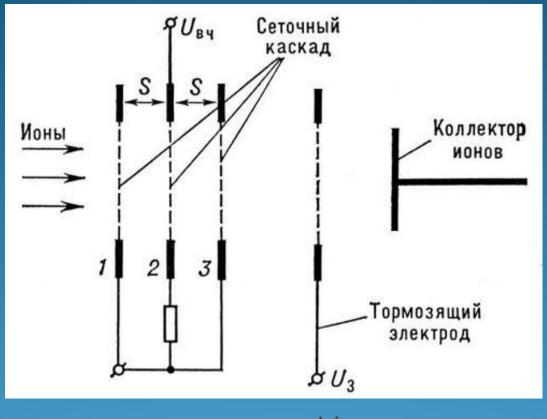
$$\frac{m_b}{e} = 472 \cdot 10^{-5} \frac{H^2 r^2}{V}$$

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

Масс-анализатор с двойной фокусировкой



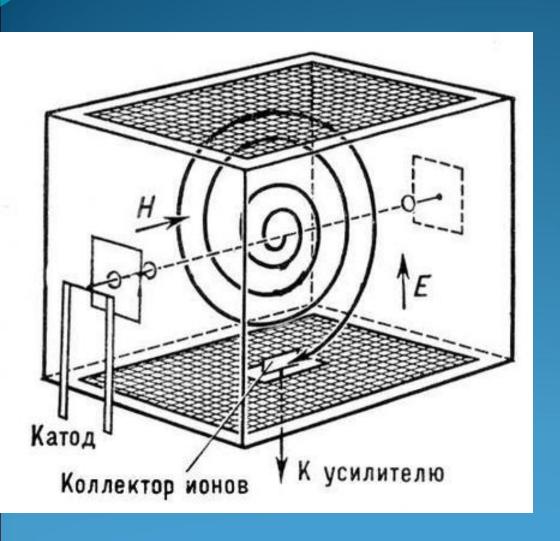
Радиочастотный масс-анализатор



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

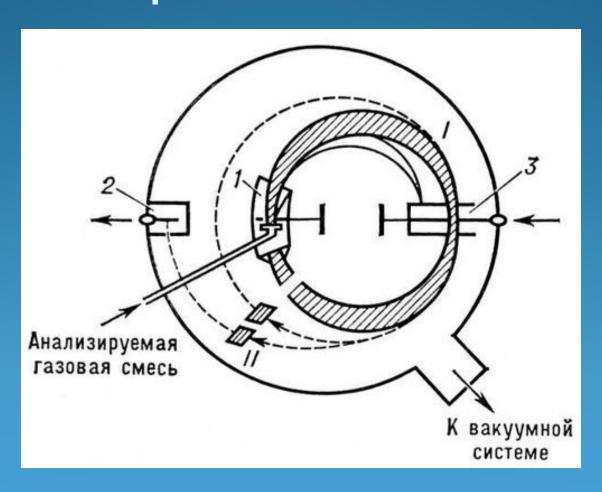
а — численный коэффициент, S — расстояние между сетками.

Анализатор омегатрона

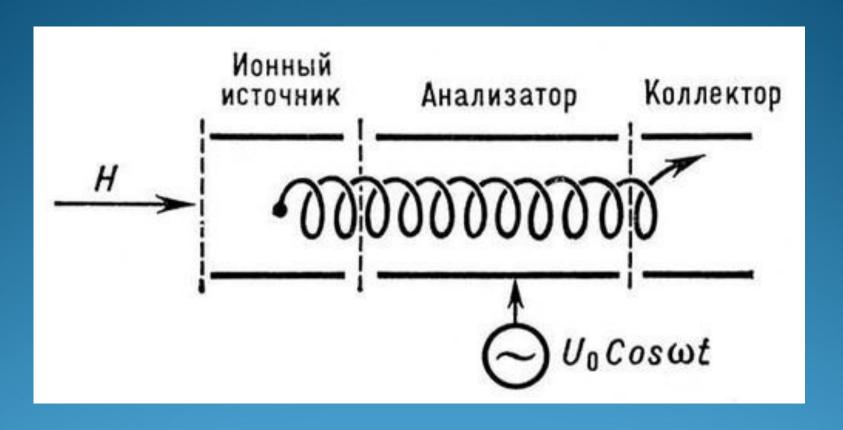


$$m = a \frac{H}{\omega}$$

Магнитно-резонансный масс-анализатор

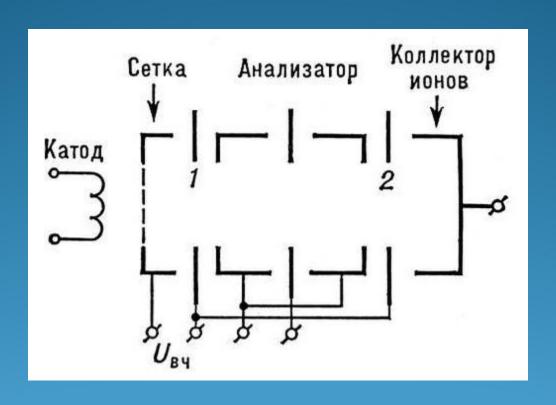


Циклотронно-резонансный массспектрометр



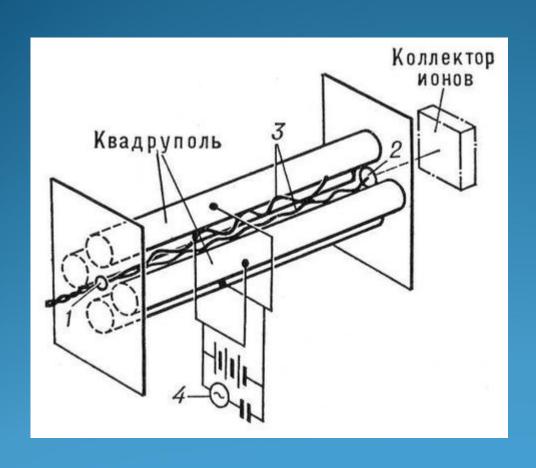
$$\omega_c = eH I mc$$

Фарвитрон



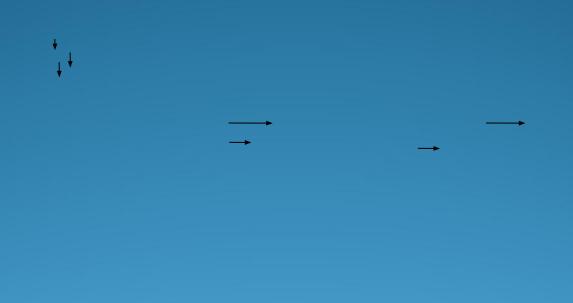
$$\omega = a\sqrt{U_0 + m}$$

Квадрупольный масс-анализатор



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

Времяпролетный масс-анализатор



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



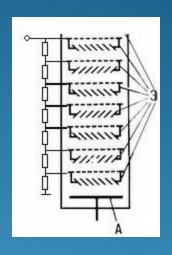
Рефлектрон

Детекторы ионов

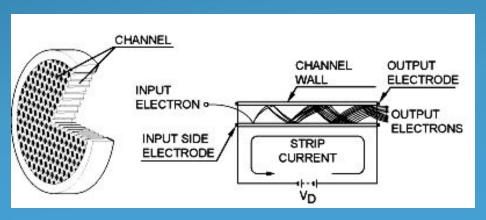
1. Цилиндр Фарадея



2. Вторичный электронный умножитель Ky=10³

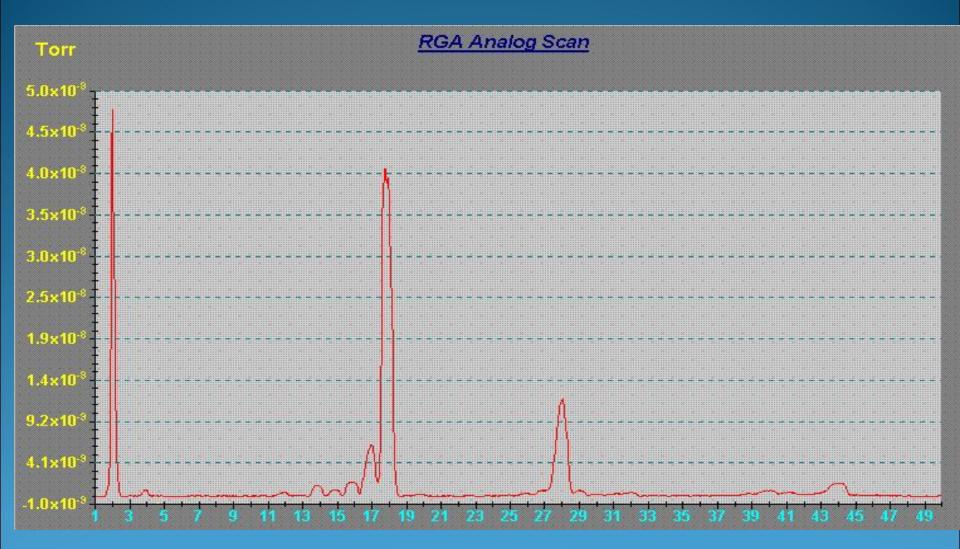


3. Многоканальные пластины МКП Muti-channel plate (MCP), Ky=10³



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

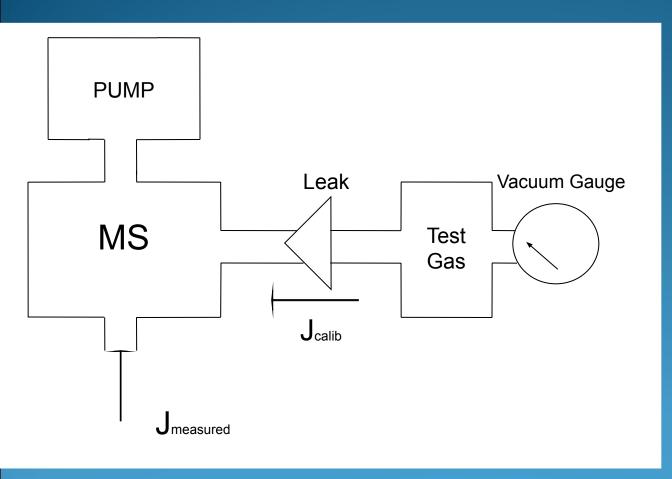
Калибровка МС по давлению

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

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

r_m- относительная чувствительность соединения m I_m -ионный ток для соединения m, P_{tot-}-полное давление

Калибровка МС по потоку



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

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

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

$$J_{meas} = \Delta I_{m} k$$

Калибровка микротечи

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

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

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

$$N = pV_{cal}\gamma \qquad \ln(p) = \ln(p_0) - \frac{L}{V_{cal}}t \qquad tg(\alpha) = \frac{L}{V_{cal}}$$

$$\gamma = 3.54 * 10^{19} \frac{1}{Topp *_{\pi}} \qquad p = kI_{ms}$$

$$\frac{dN}{dt} = -J = -Lp\gamma \qquad \ln(I) = \ln(I_0) - \frac{L}{V_{cal}}t \qquad \Rightarrow L = V_{cal}tg(\alpha)$$