

# ANALIZATORY I

Drugim etapem procesu analitycznego w spektrometrze mas, po wytworzeniu jonów w źródle, jest proces rozdziału jonów ze względu na masę. Dokonuje się tego przy pomocy różnego typu analizatorów.

## RODZAJE ANALIZATORÓW:

- **Analizatory magnetyczne**
- **Analizatory elektrostatyczne**
- **Analizatory kwadrupolowe**
- **Analizatory czasu przelotu**
- **Analizatory jonowego rezonansu magnetycznego**
- **Analizatory przemiatające (skaningowe)**
- **Analizatory kombinowane**

## PODSTAWOWE CECHY ANALIZATORÓW:

- **Zakres analizowanych mas**
- **Przepuszczalność (transmisja)**
- **Zdolność rozdzielcza**

## Zakres mas

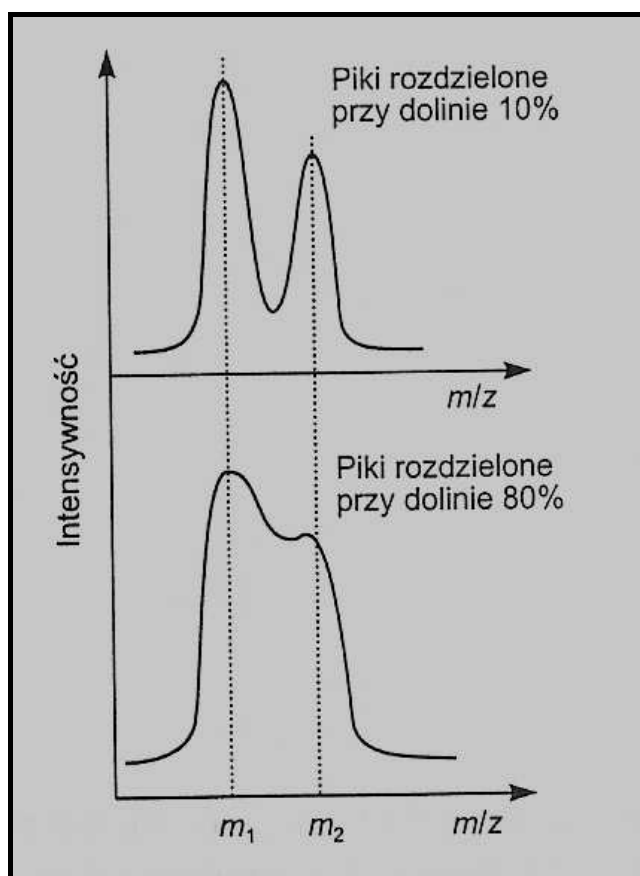
Zakres mas określa graniczne możliwe do zmierzenia wartości  $m/z$ ; w praktyce chodzi oczywiście o górną granicę mas.

## Przepuszczalność

Przepuszczalność analizatora jest zdefiniowana jako stosunek liczby jonów docierających do detektora do liczby jonów wytwarzanych w źródle.

## Zdolność rozdzielcza:

Przez zdolność rozdzielczą określa się zdolność rozróżniania sygnałów pochodzących od dwóch jonów o sąsiadujących wartościach  $m/z$ .



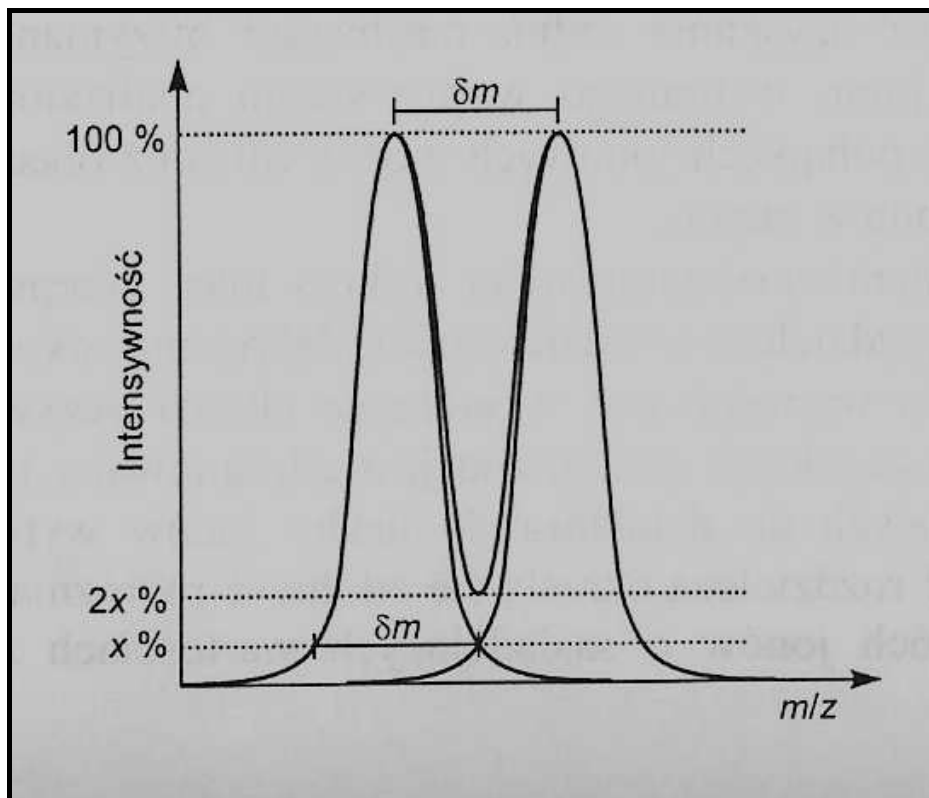
Przyjmuje się, że dwa piki są rozdzielone wtedy, gdy intensywność

doliny między nimi wynosi 10% intensywności słabszego pików (nazywa się to rozdzielczością na poziomie 10%).

Jeżeli  $\delta m$  jest najmniejszą różnicą mas między dwoma rozdzielonymi pikami o masach  $m$  i  $m + \delta m$ , to rozdzielczość  $R$  definiuje się wzorem:

$$R = m/\delta m$$

W innej definicji zdolności rozdzielczej - dla pików izolowanych - przyjęto za  $\delta m$  szerokość pików w  $x\%$  jego wysokości. Często przyjmuje się  $x = 50$  i wtedy mówi się o FWHM (*Full Width at Half Maximum*).



Związek między obiema definicjami jest oczywisty dla dwóch pików o równych intensywnościach: rozdzielczość w  $x\%$  wysokości pików jest równa rozdzielczości przy  $2x\%$  doliny między pikami.

# ANALIZATORY MAGNETYCZNE I MAGNETO-ELEKTROSTATYCZNE

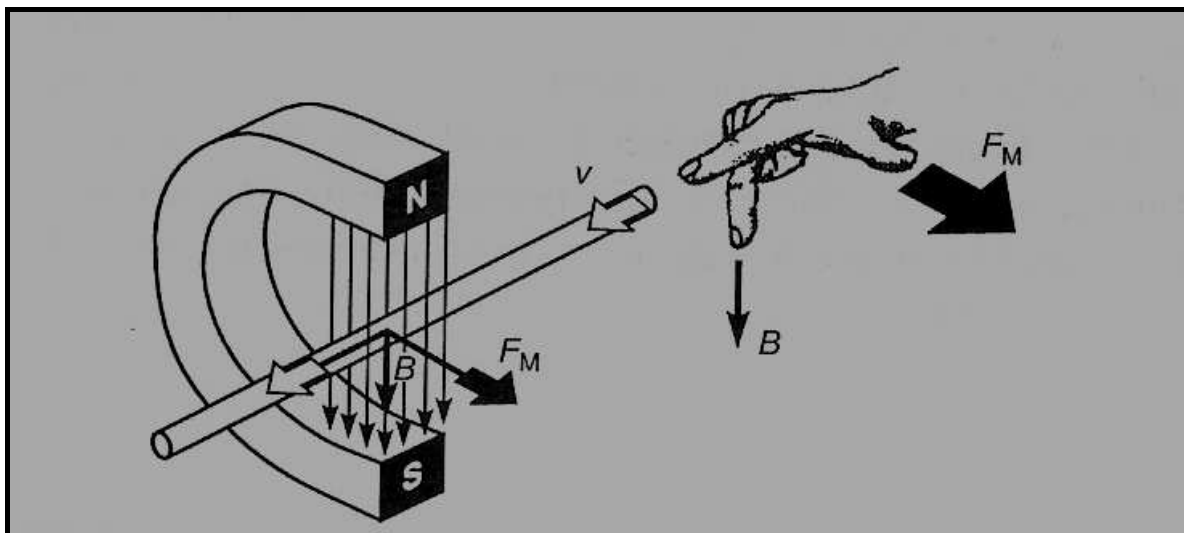
Założmy, że jon o masie  $m$  i ładunku  $q = ze$  jest przyspieszany w źródle jonów napięciem  $V_s$ , ma więc przy wyjściu ze źródła energię kinetyczną  $E_K$ :

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

## Działanie pola magnetycznego

Jeżeli pole magnetyczne o natężeniu  $B$  ma kierunek prostopadły do wektora prędkości jonu, to jon ten podlega sile  $F_M$ . Wartość tej siły jest określona równaniem

$$F_M = qvB$$



W ogólnym przypadku:

$$\vec{F}_M = q(\vec{v} \times \vec{B})$$

Jon będzie się poruszał po okręgu, jeżeli siła odśrodkowa związana z jego ruchem zrównoważy siłę magnetyczną:

$$qvB = \frac{mv^2}{r} \quad \text{stad} \quad mv = qBr \quad (2)$$

Dla danej wartości  $B$  jony o tym samym pędzie i tym samym ładunku będą się poruszały po tym samym torze określonym wartością  $r$ . Z równania (1) na energię kinetyczną wynika:

$$mv^2 = 2qV_s$$

Stąd:

$$\frac{m}{q} = \frac{2V_s}{v^2} = \frac{r^2 B^2}{2V_s}$$

Ponieważ wartość  $r$  jest z góry określona przez krzywiznę rury analizatora, z powyższego równania wynika, że dla danej wartości  $B$  jedynie jony o tym samym stosunku  $m/q$  mogą przejść przez analizator. Zmieniając wartość  $B$  w czasie, można zaobserwować kolejno jony o różnych wartościach  $m/q$ . Jeżeli wartość  $z = 1$ , wówczas  $q = e$  i analizator magnetyczny pracuje jako analizator masy, przy założeniu że wszystkie jony mają taką samą energię kinetyczną  $qV_s$  przy wejściu w obszar pola magnetycznego.

Zamiast analizatora z zakrzywioną rurą, wewnątrz której poruszają się jony kolejno ogniskowane w szczelinie kolektora powielacza przez przemiatanie polem magnetycznym, można zbudować spektrometr magnetyczny działający na innej zasadzie. Jony o tej samej energii kinetycznej, lecz o różnych wartościach stosunku  $m/q$ , będą miały tory o różnych promieniach krzywizny w stałym polu  $B$  i "wyjdą" z pola w różnych miejscach. Tego typu spektrometry nazywane są dyspersyjnymi.

Z równań (1) i (2) wynika:

$$r = \frac{\sqrt{2mE_k}}{qB}$$

W sektorowym analizatorze magnetycznym nawet jony o tej samej masie i tym samym ładunku ulegają dyspersji ze względu na różnice ich energii kinetycznej po wyjściu ze źródła jonów.

## Działanie pola elektrycznego

Założmy, że radialne pole elektrostatyczne o natężeniu  $E$  jest utrzymywane między okładkami cylindrycznego kondensatora tak zbudowanego, aby jony mogły poruszać się po okręgu o promieniu  $r$  z wektorem prędkości  $u$  zawsze prostopadłym do linii sił pola (sektor elektryczny). Siła przyciągania elektrycznego równoważy siłę odśrodkową w taki sposób, że:

$$qE = \frac{mv^2}{r}$$

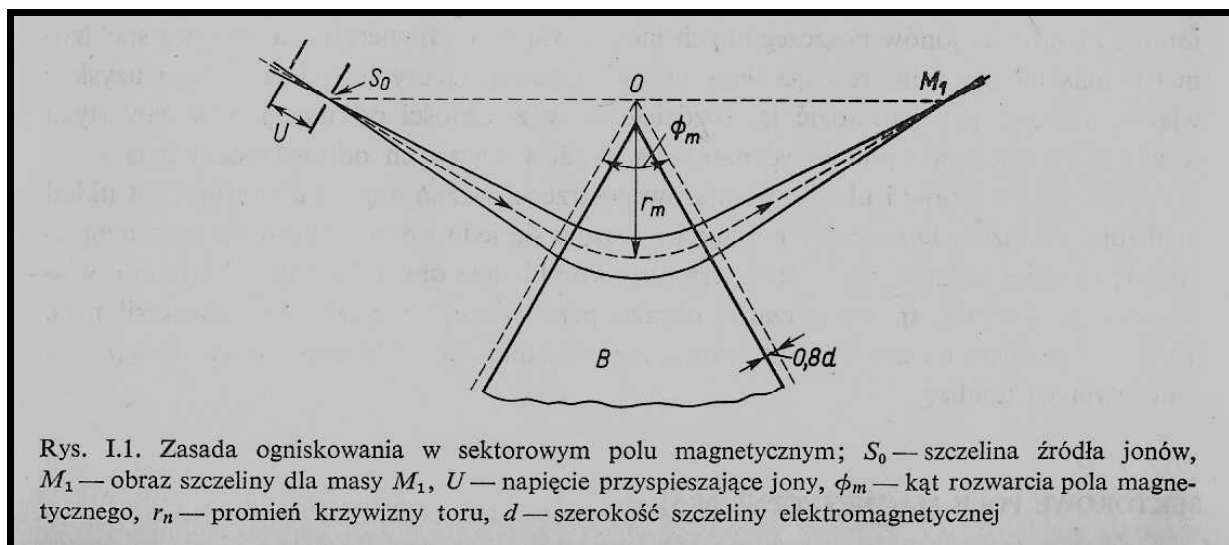
Stąd otrzymujemy:

$$r = \frac{2E_k}{qE}$$

Ponieważ tor ruchu jonu nie zależy od masy, pole elektryczne nie odgrywa roli analizatora mas, lecz rozdziela jony zależnie od ich energii kinetycznej.

## Ogniskowanie w sektorowym polu magnetycznym (ogniskowanie ze względu na kierunek)

Jon wchodzący w pole magnetyczne po torze prostopadłym do linii sił skraju pola, wewnątrz tego pola będzie się poruszał po okręgu. Jon wchodzący po torze nachylonym do poprzedniego o kąt  $\alpha$  będzie przemierzał sektor po okręgu o tym samym promieniu; oba tory więc zaczną się zbliżać. Dobrze dobrana geometria pola magnetycznego w sektorze spowoduje więc skupienie rozproszonej wchodzącej wiązki jonów (ogniskowanie ze względu na kierunek).

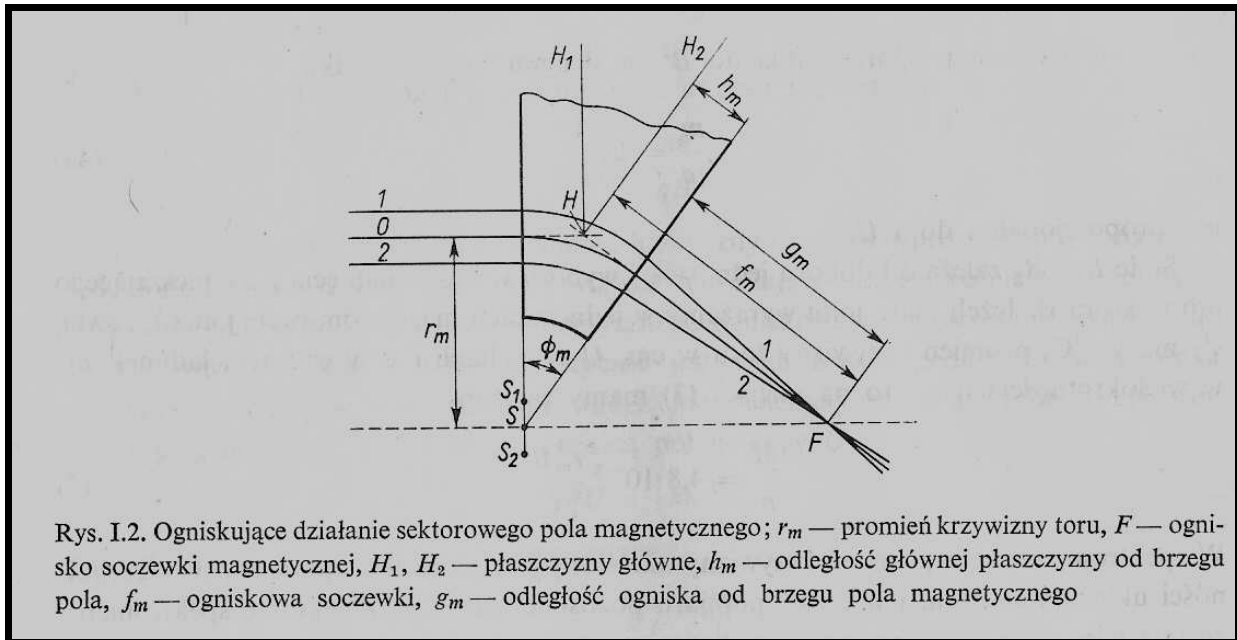


### Magnes sektorowy jako gruba soczewka magnetyczna

Jednorodne pole magnetyczne, ograniczone dwiema płaszczyznami przecinającymi się pod kątem  $\phi_m$  wykazuje dwie podstawowe własności:

- (i) własność ogniskowania monoenergetycznych rozbieżnych wiązek zawierających jony tych samych mas;
- (ii) własność dyspersji wiązek zawierających jony o różnych masach;

Sektorowe pole magnetyczne można zatem traktować jako grubą, chromatyczną soczewkę optyczną i stosować wzory analogiczne do wzorów używanych w optyce geometrycznej.



Z ogólnych równań ruchu cząstki naładowanej można znaleźć wyrażenia na podstawowe wielkości charakteryzujące soczewkę magnetyczną:

$$g_m = r_m \operatorname{ctg} \Phi_m$$

$$h_m = -r_m \operatorname{tg}(\Phi_m/2)$$

a także wyrażenie na ogniskową soczewki:

$$f_m = g_m - h_m$$

Po podstawieniu wzorów (7) i (8) do ostatniego wyrażenia otrzymujemy

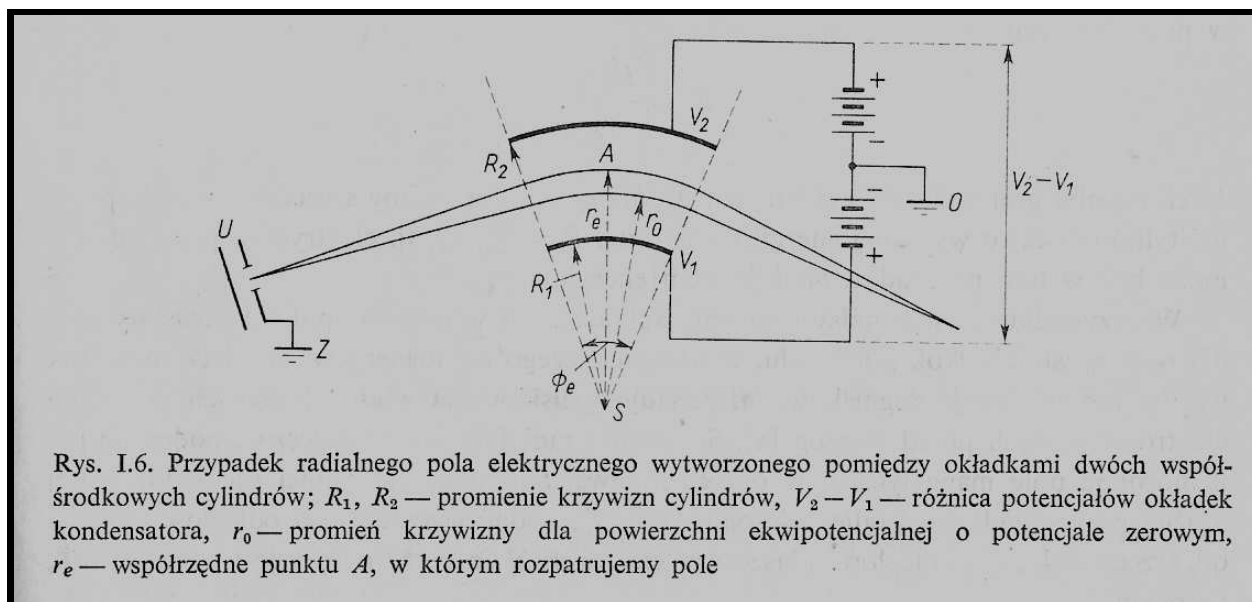
$$f_m = r_m \frac{1}{\sin \Phi_m}$$

Przy określaniu wartości promienia krzywizny jonu  $r_m$  w polu magnetycznym, jak też odległości  $g_m$  i  $h_m$ , należy pamiętać, że płaszczyzny ograniczające pole magnetyczne nie pokrywają się z płaszczyznami nabiegunników, lecz są przesunięte poza nie na odległość równą około 0,7 do 0,8 szerokości szczeliny magnesu.



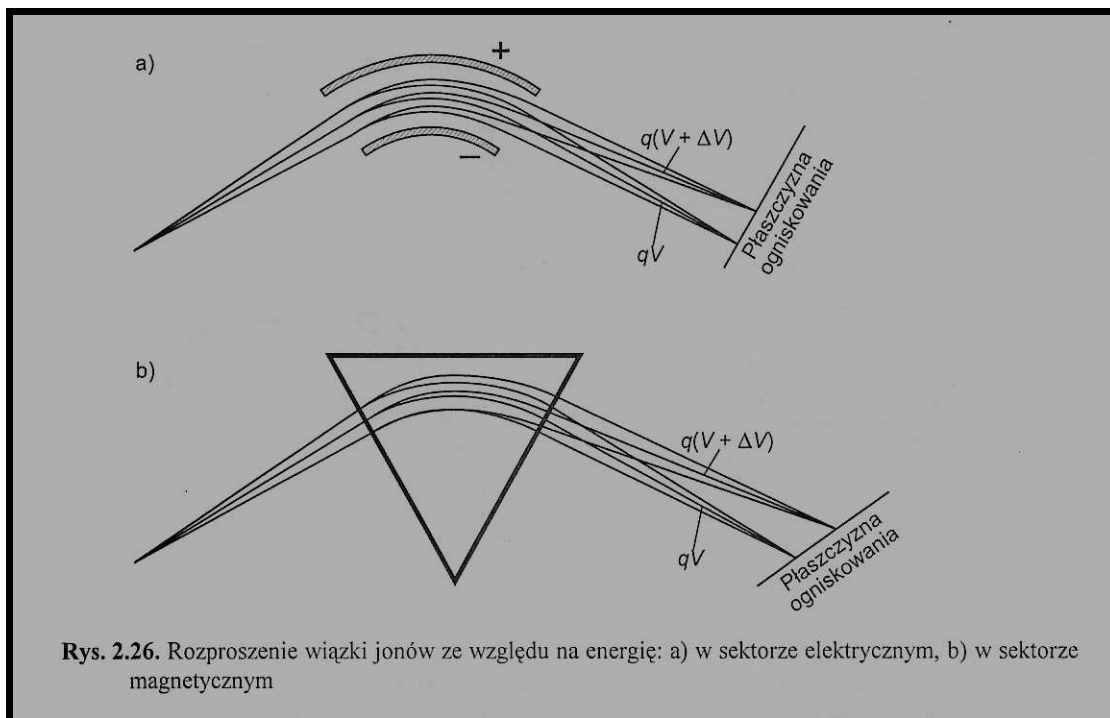
## Ogniskowanie w sektorowym polu elektrycznym

Analogiczne własności ogniskujące będzie miało sektorowe pole elektryczne:



Sektorowe radialne pole elektryczne, podobnie jak jednorodne sektorowe pole magnetyczne, w optyce jonowej odgrywa rolę grubej soczewki, której można przyporządkować odległość ogniskową  $f_e$ , podać wyrażenia na odległość ogniska od brzegu pola  $U_e$  i odległości płaszczyzn głównych  $h_e$ . Obok własności ogniskującej soczewka elektryczna ma także własności dyspersyjne. Są one powodowane, podobnie jak w przypadku soczewki magnetycznej, różnymi, w zależności od energii jonów, promieniami krzywizny toru jonów w polu elektrycznym.

Sektorowe analizatory elektryczne i magnetyczne, ogniskując jony względem kierunku, powodują jednak ich rozproszenie ze względu na energię.



Rys. 2.26. Rozproszenie wiązki jonów ze względu na energię: a) w sektorze elektrycznym, b) w sektorze magnetycznym

### Zdolność rozdzielcza pojedynczo ogniskującego spektrometru magnetycznego:

Własności dyspersyjne sektorowych pól magnetycznych umożliwiają rozdzielanie jonów o różnych masach. Jednak wobec skończonej szerokości linii widmowych rozdzielanie może być wystarczające tylko dla dostatecznej różnicy mas, przy mniejszej zaś sąsiednie linie częściowo mogą nakładać się lub w ogóle pozostawać nie rozdzielone.

Wyrażenie na teoretyczną zdolność rozdzielczą spektrometru z odwzorowaniem symetrycznym w sektorowym polu magnetycznym:

$$R_t = \frac{m}{\delta m} = \frac{1}{\frac{S_0 + S_k}{r_m} + \frac{\Delta U}{U}}$$

gdzie  $S_0$  jest szerokością szczeliny wejściowej spektrometru,  $S_k$  jest szerokością szczeliny kolektora,  $r_m$  jest promieniem krzywizny toru jonu w polu magnetycznym  $\Delta U$  jest dyspersją energii.

Przy wyprowadzaniu powyższej zależności na zdolność rozdzielczą założono, że poszerzenie obrazu może być spowodowane tylko niejednorodnością energetyczną wiązki jonowej. W przypadku źródła z

jonizującą wiązką elektronową lub źródła termoemisyjnego niejednorodność energetyczna jest rzędu 1eV; z tego wynika, że przy napięciu przyspieszającym jony 2000 V stosunek  $\Delta U/U$  wynosi 1/2000. Szerokości szczelin wynoszą  $S_o = 0,02$  mm i  $S_k = 0,05$  mm, zaś  $r_m \approx 125$  mm. Stąd:

$$R_t \approx 1000$$

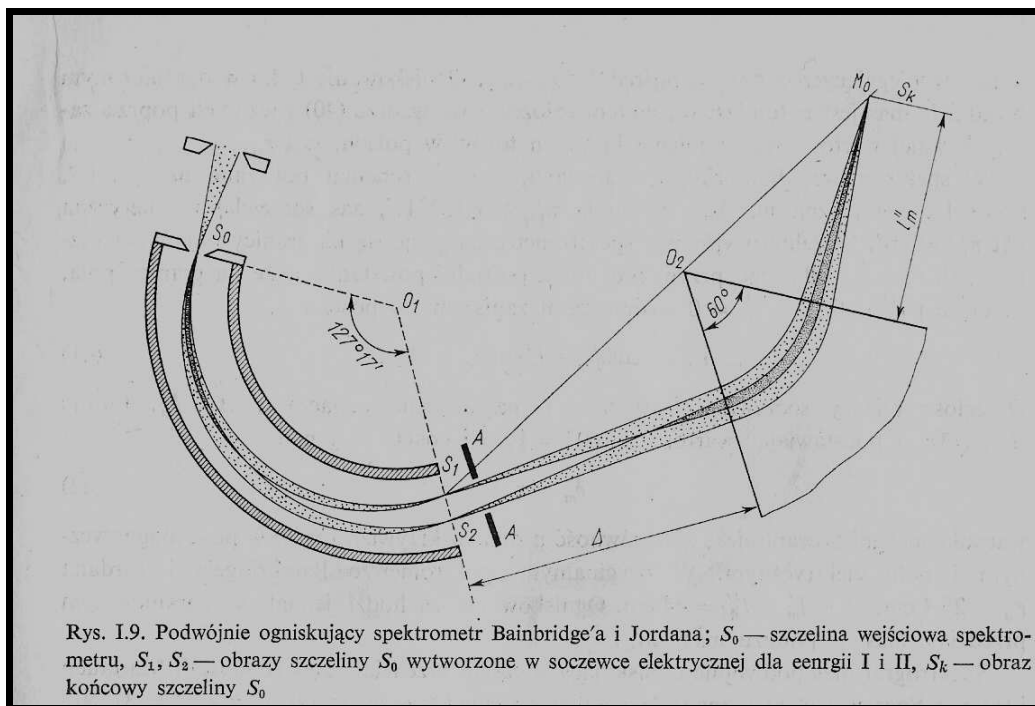
W rzeczywistości linia widmowa zostaje dodatkowo rozmyta w wyniku błędów odwzorowania i rozproszenia jonów w gazie. Wzór powyższy wskazuje, że zdolność rozdzielcza spektrometru mas z sektorowym polem magnetycznym, jest wielkością charakteryzującą dany spektrometr, niezależną od masy  $M$ .

Dla sektorowego pola elektrycznego wyrażenie na teoretyczną energetyczną zdolność rozdzielczą ma postać:

$$R_E = \frac{U}{\Delta U} = \frac{r_e}{S_o + S_k}$$

## **Spektrometry podwójnie ogniskujące**

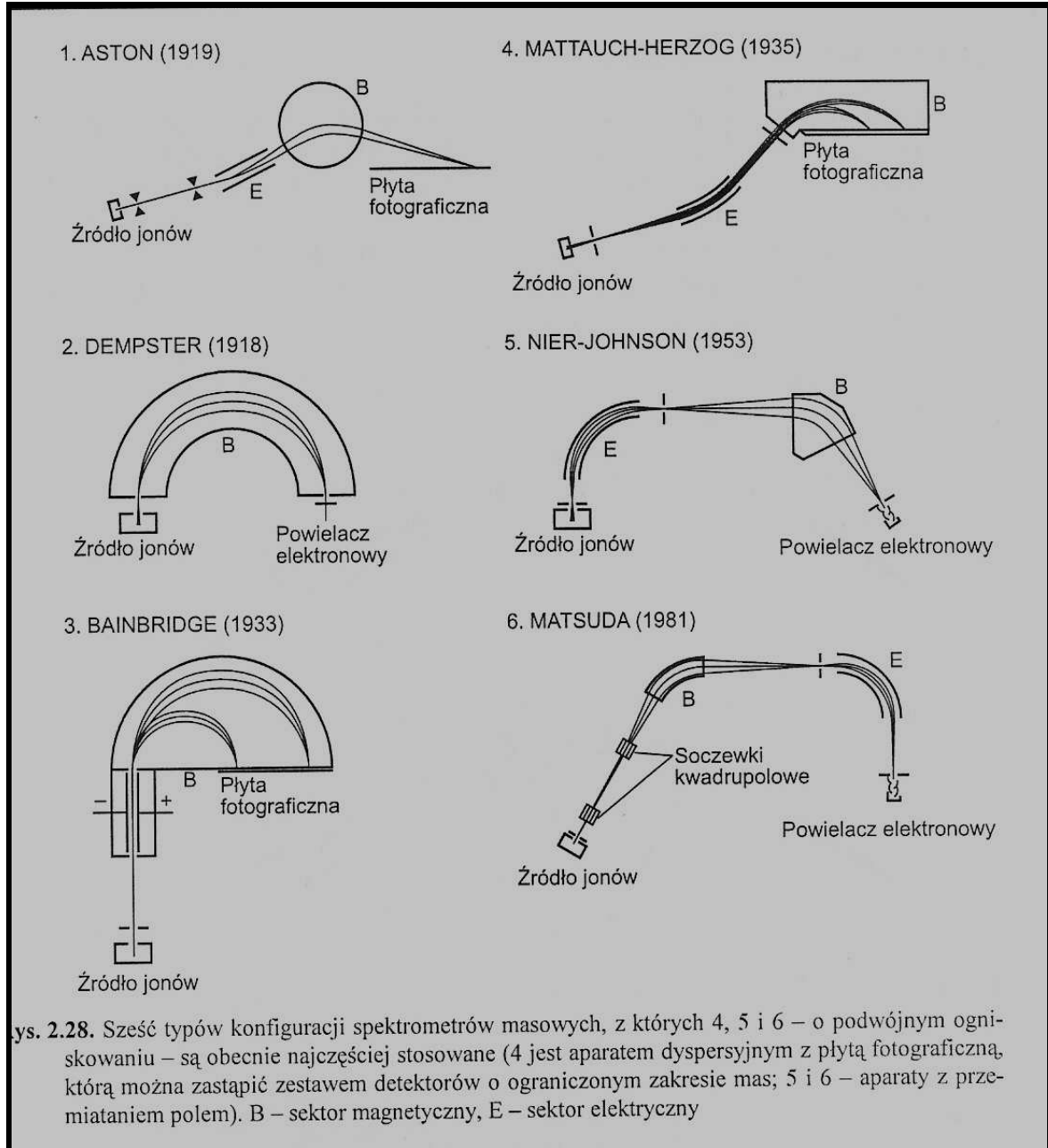
Maksymalna zdolność rozdzielcza jaką można uzyskać stosując pojedynczą soczewkę magnetyczną, nie przekracza 2000-3000. Taka wartość zdolności rozdzielczej nie wystarcza do rozdzielenia dubletów i dokładnego wyznaczenia mas nuklidów. Przeszło dwudziestokrotnie wyższą zdolność rozdzielczą można uzyskać stosując układy pól: radialne pole elektryczne i jednorodne pole magnetyczne. Rozbieżna wiązka jonów o różnych energiach lub prędkościach może być w polach takich ogniskowana jedynie w zależności od mas jonów wchodzących w skład wiązki. Możemy więc powiedzieć, że układ takich pól ma własność podwójnego ogniskowania - kierunkowego rozbieżnej wiązki jonowej i energetycznego - jonów tych samych mas, lecz różnych energii.



W spektrometrze podwójnie ogniskującym rozbieżna i niejednorodna energetycznie wiązka jonów wchodzi w radialne pole elektryczne. Jak wiemy, pole takie jest analizatorem energii, co oznacza, że po przejściu pola wiązka ulegnie dyspersji energetycznej. Gdyby wiązka składała się z jonów o dwóch różnych wartościach energii, na miejsce pojedynczego obrazu szczeliny wyjściowej spektrometru otrzymalibyśmy dwa obrazy szczeliny, dla każdej wartości energii oddzielnie.

Tak rozdzielone wiązki powinny być z powrotem zogniskowane na szczelinie kolektora na skutek działania pola magnetycznego, które ma także własność dyspersji energetycznej. W spektrometrze Bainbridge'a Jordana pokazanym na rysunku powyżej podwójne ogniskowanie zachodzi w ograniczonym przedziale mas.

## Przykłady spektrometrów z podwójnym ogniskowaniem



## Uwagi praktyczne

Źródła jonów w spektrometrach z sektorowym analizatorem magnetycznym w praktyce powinny operować napięciami  $V$  rzędu 1-10 kV. Wynika z tego konieczność wytworzenia wysokiej próżni w źródle jonów, aby uniknąć powstawania wyładowań przez łuk elektryczny.

Klasyczne elektromagnesy źle znoszą szybkie przemiatanie, ze względu na zjawiska histerezy i ogrzewania się magnesu prądami Foucaulta. Niedogodność tę usuwa się obecnie, stosując magnesy laminowane, które jednak ograniczają możliwości sprzężenia z chromatografami.

Można wykazać, że spektrometry magnetyczne pracują przy stałej zdolności rozdzielczej  $R = m/\delta m$ . Wynika z tego, że wartość  $\delta m$  zmienia się proporcjonalnie do masy; tj. przy małych masach wartość  $\delta m$  jest mała, a przy dużych - również duża. Dla uproszczenia założmy, że aparat jest nastrojony na wartość  $R = 1000$ . Jeżeli stwierdzono obecność jonu o masie dokładnie 100,000, to dla tej masy  $\delta m = 100/1000 = 0,1$ . Natomiast w przypadku jonu o masie dokładnie 1000 wartość  $\delta m = 1000/1000 = 1$ . Jon o masie 100 będzie zatem obserwowany podczas przemiatania w zakresie  $m/z$  99,95-100,05, podczas gdy dla masy 1000 - odpowiednio w zakresie  $m/z$  999,5-1000,5. Widać więc od razu, że jeżeli skanowanie jest prowadzone w taki sposób, aby każda jednostka masy była przemiatana w stałym czasie  $t$ , to jon o masie  $m/z$  100 będzie widoczny w czasie  $0,1t$ , natomiast jon o  $m/z$  1000 w czasie  $1t$ . A więc, jeżeli liczba jonów wytwarzana przez źródło w czasie  $t$  jest ta sama dla  $m/z$  100 i dla  $m/z$  1000, to liczba jonów zliczonych przez detektor będzie dziesięciokrotnie mniejsza dla masy 100 niż dla masy 1000. Liczba jonów wykrywanych nie odpowiada zatem liczbie jonów wytworzonych. W celu zminimalizowania tej niedogodności, przemiatanie prowadzi się z prędkością narastającą wykładniczo w taki sposób, że czas, który odpowiada detekcji jednostki masy, przy masie 100 jest dziesięć razy dłuższy niż przy masie 1000. Liczba wykrywanych jonów będzie więc proporcjonalna do liczby jonów wytwarzanych, niezależnie od mierzonej wartości masy.

Ponieważ stosowane są nowe źródła wytwarzające jony o coraz to większych masach, konieczne staje się rozszerzenie zakresu mas spektrometrów. Dla przyrządów z analizatorem magnetycznym podstawowe równanie spektrometrów magnetycznych wskazuje, jak zwiększyć zakres mas:

$$\frac{m}{q} = \frac{2V_s}{v^2} = \frac{r^2 B^2}{2V_s}$$

Klasycznym sposobem postępowania jest zmniejszenie wartości napięcia przyspieszającego  $V_s$ . Pociąga to jednak za sobą zmniejszenie rozdzielczości lub czułości. Zwiększenie wartości  $B$  umożliwi natomiast rozszerzenie zakresu mas, utrzymując jednocześnie stałą wartość  $V_s$ . Nie jest możliwe, niestety, stosowanie elektromagnesów nadprzewodzących, gdyż nie są one odpowiednie do przemieszczania polem magnetycznym. Dla elektromagnesów klasycznych maksymalne natężenie pola, które można otrzymać, zależy od natury stosowanego stopu; największe wartości, tj. 2,4 T osiąga się przy zastosowaniu permaduru (stali kobaltowej). Ostatnim sposobem może być zwiększenie promienia  $r$ . Powoduje to jednak zwiększenie wymiarów aparatu, tym bardziej że zwiększony promień odpowiada także dłuższej ogniskowej w optyce jonowej.

W najnowszych spektrometrach niedogodność tę próbuje się ominąć, modyfikując tor przelotu jonów, a zatem i ich ogniskowe, działając w dwóch kierunkach. Pierwszym z nich jest zastosowanie nietypowych kątów wejścia i wyjścia jonów, drugim - użycie niejednorodnego pola magnetycznego, w którym jony poruszają się po torach nie będących łukami okręgu.

## Spektrometry o więcej niż dwóch analizatorach

Można wyobrazić sobie połączenie więcej niż dwóch analizatorów, dających coraz większe możliwości analiz MS/MS. Na rynku dostępne są już seryjne spektrometry o trzech i czterech sektorach w pewnych konfiguracjach.

