

SPEKTOMETRIA MAS

Spektrometria mas – ”królowa metod analitycznych”

To uprzywilejowane miejsce zawdzięcza:

- wyjątkowo wysokiej czułości
- nieporównywalnie niskiej wykrywalności
- różnorodności zastosowań

Obszary zastosowań:

- fizyka atomowa
- kinetyka reakcji
- nauki o Ziemi (geochronologia, hydrologia, paleoklimatologia, oceanografia, badania środowiskowe)
- wszystkie rodzaje analizy ilościowej i jakościowej analizy chemicznej (biochemia, medycyna)
- reakcje jon-cząsteczka
- oznaczania wielkości termodynamicznych

Królowa jest w wieku dojrzałym – ma prawie sto lat!!

Towarzyszyła budowaniu (i współtworzyła) gmach nowoczesnej fizyki i chemii. Ma znaczny udział w budowaniu nowoczesnego oblicza nauk o Ziemi.

RYS HISTORYCZNY

- 1886 - E. Goldstein odkrywa jony dodatnie
- 1898 - W. Wien analizuje jony dodatnie za pomocą odchylenia w polu magnetycznym
- 1901 – W. Kaufmann stosuje równoległe pola elektryczne i magnetyczne do analizy promieni katodowych
- 1912 – J. Thompson otrzymuje widma masowe O₂, N₂, CO, CO₂ i COCl₂. Obserwuje jony ujemne i jon wielokrotnie naładowane. Odkrywa jony metastabilne. W 1913 r odkrywa izotopy neonu: ²⁰Ne i ²²Ne (Nagroda Nobla w 1906).
- 1918 – A.J. Dempster konstruuje pierwszy jednosektorowy spektrometr magnetyczny ogniskujący jony wg. kierunku (stosunku m/z)
- 1919 – F.W. Aston konstruuje pierwszy spektrometr ogniskujący wg. szybkości. (Nagroda Nobla w 1922). W 1923 mierzy defekt masy
- 1930 – R. Conrad początek zastosowań spektrometrii masowej w chemii organicznej
- 1932 – K.T. Bainbridge demonstruje postulowaną przez Einsteina równowagę masy i energii.
- 1934 – W.R. Smythe, L.H. Rumbaugh and S.S. West po raz pierwszy rozdzielają preparatywnie izotopy.
- 1940 – A.O. Nier i wsp. wydzielają uran ²³⁵U
- 1948 – Cameron odkrywa zasadę analizy przez pomiar czasu przelotu jonów
- 1953 – Paul i Steinwedel patentują analizator kwadrupolowy i pułapkę jonową (Paul otrzymuje Nagrodę Nobla w 1989 r)
- 1957 – komercjalizacja spektrometru masowego wysokiej rozdzielczości z podwójnym ogniskowaniem
- 1958 – pierwsze spektrometry sprzężone z chromatografem gazowym
- 1975 – pierwsze rutynowe przyrządy GC/MS z kolumnami kapilarnymi

Francis William ASTON (1877-1945)

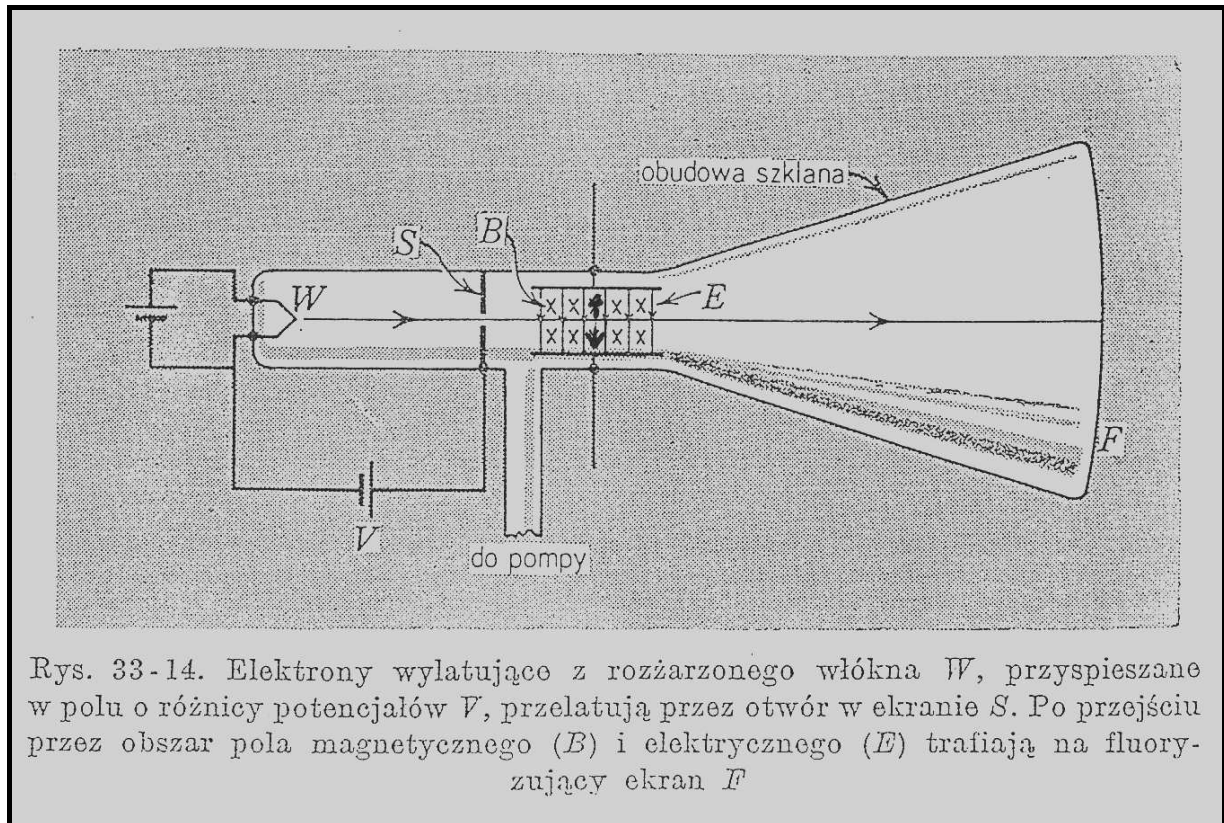
F. W. Aston urodził się w 1877 r. w Harborne. Był synem farmera; dziadek ze strony matki był producentem broni palnej. Po ukończeniu miejscowej szkoły uczęszczał do Mason College, późniejszego Uniwersytetu w Birmingham. Nauczył się tam prac szklarskich i obróbki szkła laboratoryjnego, umiejętności, która bardzo mu się przydała w dalszej karierze. W 1900 r. Aston był zmuszony opuścić Mason College z powodów finansowych, ale kontynuował pracę naukową w założonym w domu laboratorium. W 1903 r. otrzymał stypendium i mógł powrócić na Uniwersytet w Birmingham. Odkrył tam, badając wyładowania w gazie, "ciemny obszar Astona", ciemny obszar w okolicach katody.

W 1909 r. J.J. Thomson, który właśnie odkrył swoje słynne parabole o stałym e/m , zaprosił go do pracy w Cavendish Laboratory w Cambridge. Aston udoskonalił aparat Thomsona i zaobserwował w czystym neonie dwie parabole odpowiadające masom 20 i 22. Dokonując wielu prób rozdzielenia tych dwóch izotopów, doprowadził w końcu do zbudowania aparatu, który nazywa się dzisiaj spektrografem mas. Przy użyciu tego przyrządu zmierzył dokładnie masy 212 trwałych izotopów z precyzją $1/10\ 000$. Doprowadziło go to do wprowadzenia jako zastosowania teorii względności Einsteina, koncepcji "defektu masy" i energii wiązania cząsteczkowego. W 1922 r. otrzymał Nagrodę Nobla i w swoim noblowskim wykładzie przestrzegł świat przed niebezpieczeństwami przyszłych zastosowań energii jądrowej (którą Rutherford nazywał "moonshine"..

Działalność naukowa Astona nie wypełniała mu całego życia. Zajmował się sportem, muzyką i chętnie podróżował. Grał na fortepianie, skrzypkach oraz wiolonczeli i był znakomitym graczem w golfa. Zainteresowanie astronomią i biegłość w fotografii umożliwiły mu wraz z obserwatorami zaćmień Słońca uczestniczenie w wyprawach na Sumatrę (1925), do Kanady (1932) i Japonii (1936).

F. W. Aston zmarł 20 listopada 1945 r. w Cambridge. Ponieważ umiał doskonale dbać również o sprawy finansowe i umiejętnie inwestował zarobione pieniądze, pozostawił w spadku Trinity College dużą posiadłość dofinansował liczne fundacje naukowe.

DOŚWIADCZENIE THOMSONA



PRZYPOMNIENIE I:

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} + (\vec{U} \times \vec{B})$$

Plamka na ekranie nie odchyła się jeżeli:

$$e \cdot E = e \cdot U \cdot B$$

$$E = U \cdot B$$

Przebieg doświadczenia Thomsona:

- (i) położenie plamki przy E i B równych zero
- (ii) zmierzenie odchylenia y przy $E \neq 0$ ($B = 0$)

W przybliżeniu (pokazać!):

$$y \cong \frac{e \cdot E \cdot l^2}{2 \cdot m \cdot U}$$

l – długość płytek odchylających

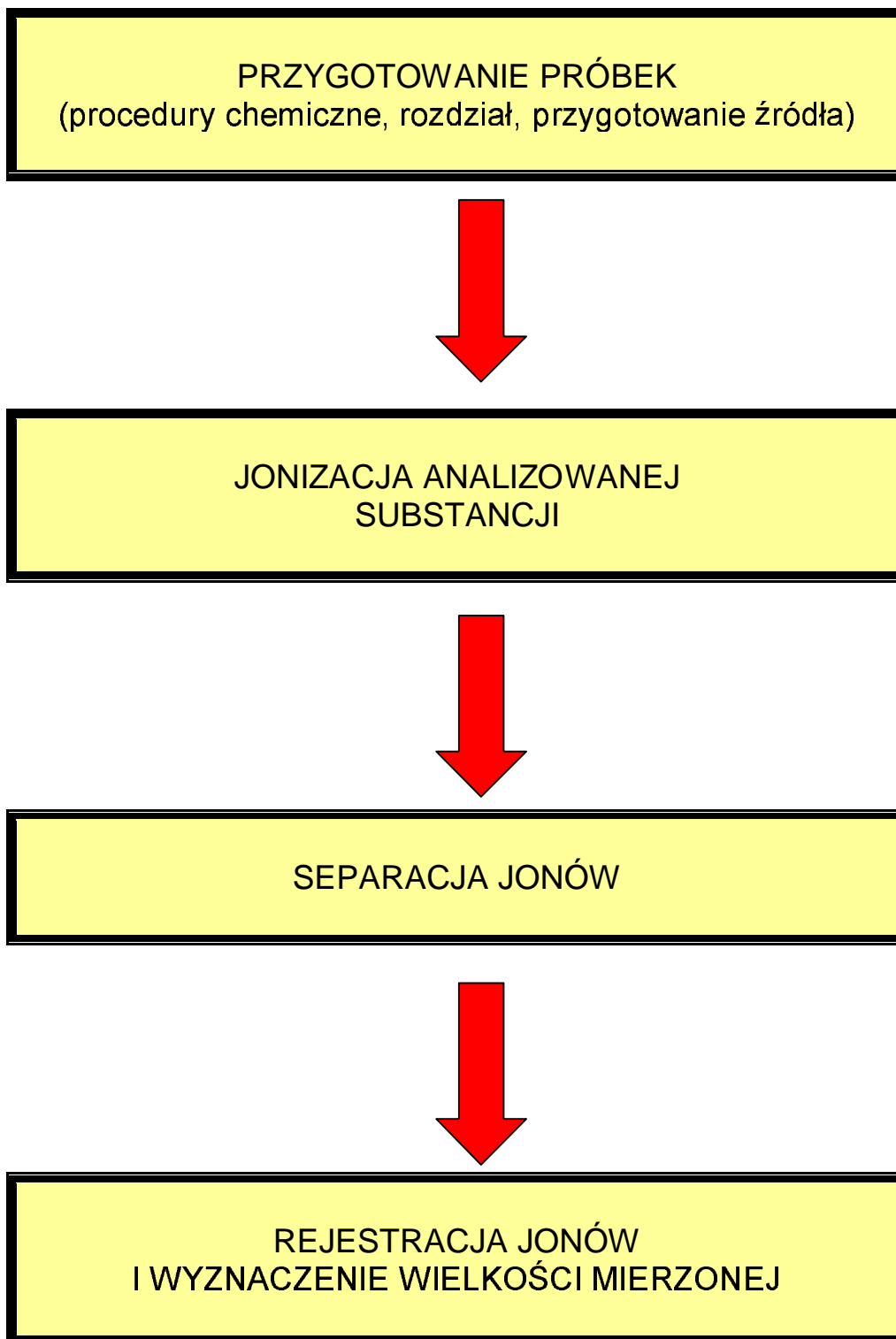
- (iii) przyłożenie pola B o takiej wartości aby plamka wróciła do położenia zerowego:

$$U = E/B$$

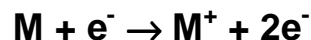
$$\frac{m}{e} = \frac{B^2 \cdot l^2}{2 \cdot y \cdot E}$$

Warunki "zerowania" spełniają jony o określonym stosunku m/e .

SCHEMAT IDEOWY SPEKTROMETRU MASOWEGO

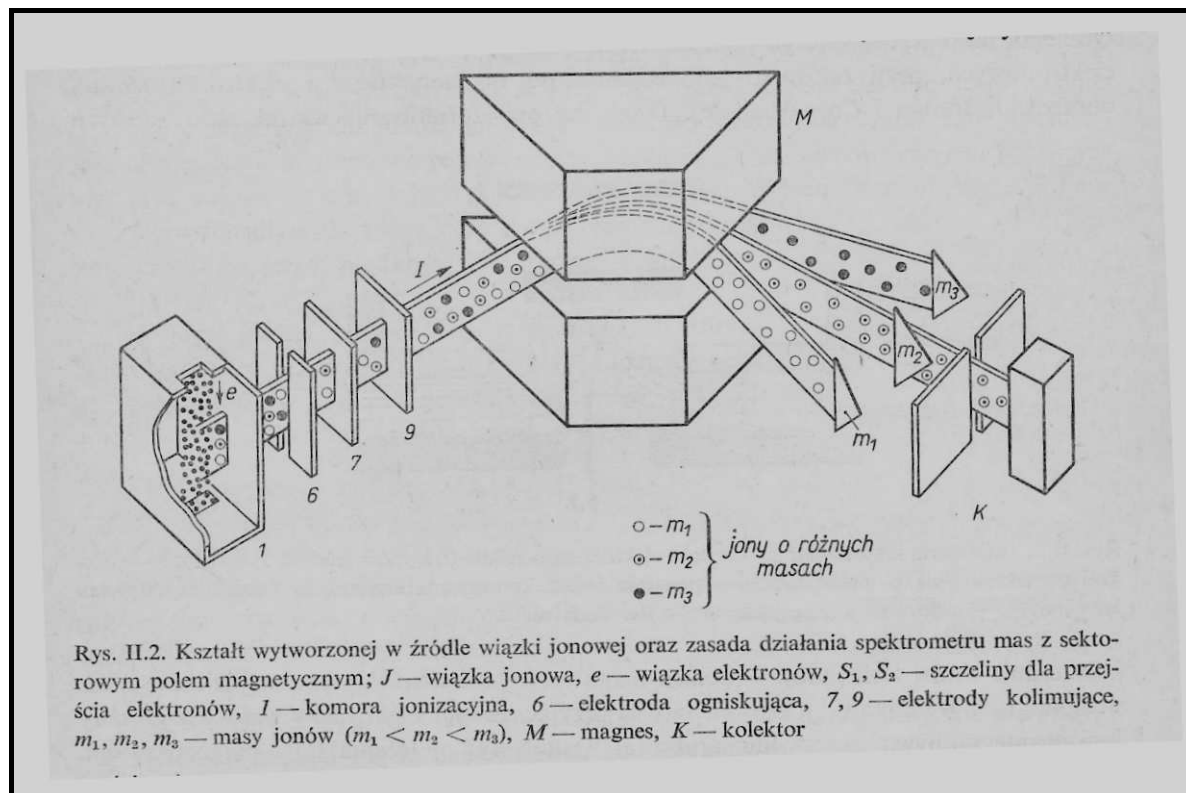


Zasada spektrometrii mas w pierwszym etapie polega na wytworzeniu jonów analizowanej substancji, np. przez bombardowanie (jonizację) elektronami

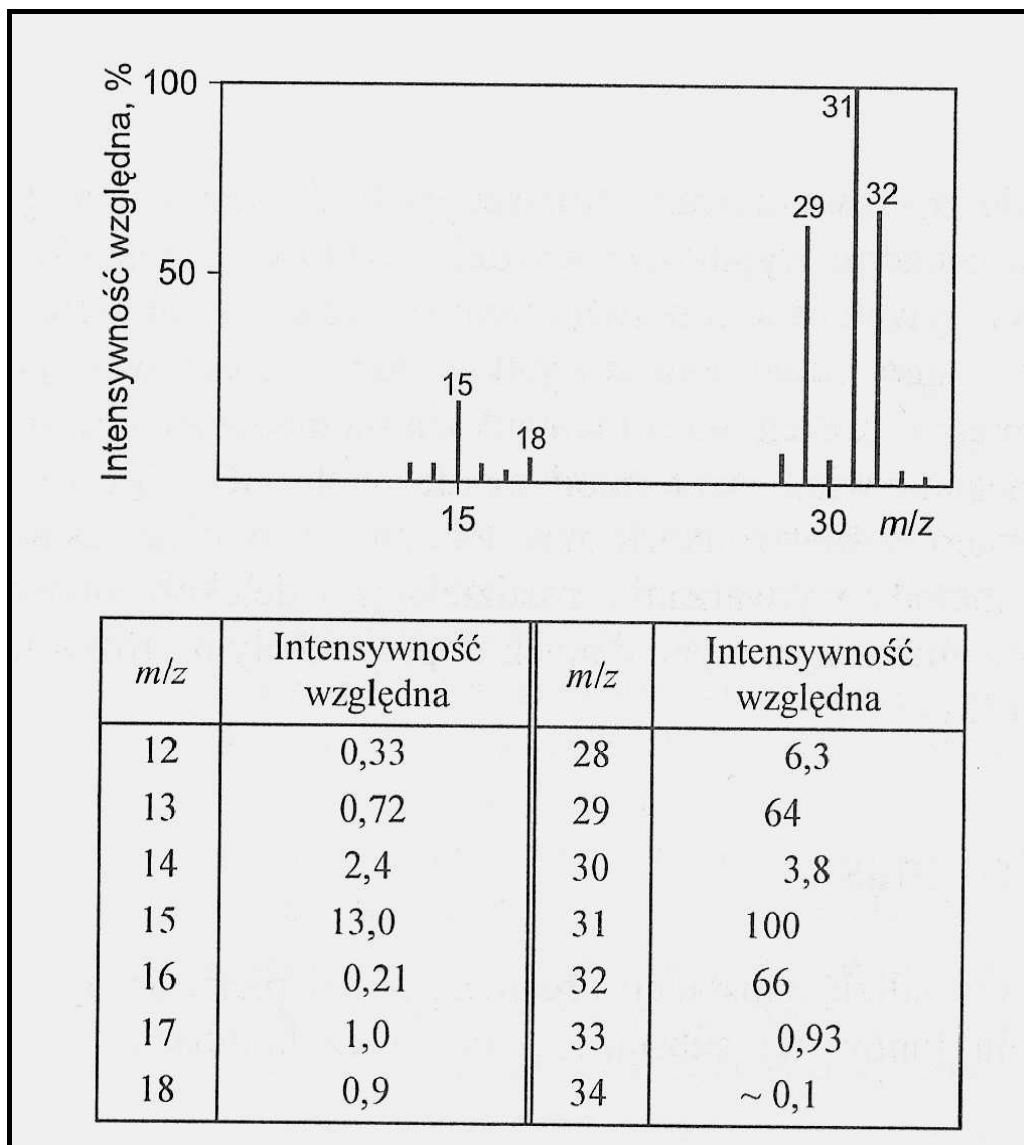


W przypadku dużych jonów molekuł organicznych może on podlegać dalszej fragmentacji. Może to być fragmentacja jednostopniowa bądź wielostopniowa.

Powstałe jony są następnie rozdzielane w zależności od ich masy i podlegają detekcji proporcjonalnie do ich liczby. Otrzymane w ten sposób widmo masowe analizowanej substancji może być przedstawione w postaci tabeli lub w formie wykresu.



PRZYKŁAD: Widmo masowe metanolu (CH₄O)



Większość tworzących się jonów ma ładunek wynikający z utraty jednego elektronu. W widmie mogą być jednak obecne jony podwójnie naładowane, które będą wtedy rejestrowane w zależności od stosunku masy do ładunku.

Oznaczając przez q całkowity ładunek jonu, przez e ładunek elektronu i przez z liczbę ładunków w jonie, otrzymujemy zależność:

$$q = z \cdot e$$

DEFINICJE:

- (i) Jednostka masy atomowej (u , *atom mass unit* amu) jest definiowana jako 1/12 masy atomu izotopu węgla ^{12}C . Jednostka ta nazywana jest również **daltonem (Da)**.

$$1 \text{ Da} = 1 \text{ amu} = 1,6605655 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

- (ii) Jednostką ładunku elementarnego jest ładunek elektronu o wartości $e = 1,6021177 \times 10^{-19} \text{ C}$
- (iii) Jeżeli m/z zdefiniuje się jako stosunek masy do ładunku, w którym masa wyrażona jest w daltonach, a ładunek w wielokrotnościach ładunku elektronu e , to wtedy jednostką m/z jest **tomson (Th)**.
Przykład: jon o masie $m = 200 \text{ Da}$ i ładunku $z = 2e$ ma wartość $m/z = 100 \text{ Th}$.

Jony dostarczają informacji o naturze i strukturze cząsteczki, z której powstały w wyniku rozpadu. W widmie czystej substancji jon molekularny, o ile jest obecny, będzie ostatni. Odpowiada on więc masie cząsteczkowej substancji. Należy jednak pamiętać, że zazwyczaj znajdują się za nim piki jonów izotopowych, wynikające z obecności izotopów atomów wchodzących w skład cząsteczki. Tak więc, w widmie metanolu można odnaleźć jon molekularny o masie 32, a za nim jon o masie 33, wynikający z obecności izotopu węgla ^{13}C i intensywności odpowiadającej 1,1% intensywności piku jonu o masie 32. W tym samym widmie jon o masie 15 wskazuje na obecność grupy metylowej. Różnica między 32 a 15, czyli 17 Th, wynika z oderwania od jonu molekularnego cząstki obojętnej o masie 17 i jest typowa dla grupy hydroksylowej. W tym samym widmie jon o masie 16 mógłby być równie dobrze jonem O^+ , jak i $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$, ponieważ oba odpowiadają wartości m/z 16.

O jakości (i przydatności) spektrometru masowego jako narzędzia analitycznego decydują dwa parametry:

WYKRYWALNOŚĆ - minimalna masa analizowanej substancji (związku, izotopu danego pierwiastka) którą da się wykryć w analizowanej próbce. Stosowane są różne kryteria wykrywalności. Najczęściej definiuje się ją poprzez wielkość fluktuacji (szumów) sygnału tła. Przyjmuje się np. jako granicę wykrywalności masę analizowanej substancji (izotopu) odpowiadającą dwóm odchyleniom standardowym sygnału tła.

Używane jest też pojęcie "czułości analitycznej" – jest to ilość analizowanej substancji przy której stosunek sygnału do szumu wynosi 10:1.

ROZDZIELCZOŚĆ – rozdzielczość mówi o zdolności instrumentu do rozróżnienia dwóch jonów różniących się masą:

$$R = m/\Delta m$$

Gdzie m i $m + \Delta m$ są wartościami mas dwóch jonów, którym odpowiadają sąsiadujące piki, między którymi intensywność doliny wynosi $x\%$ intensywności słabszego piku. Przy podawaniu rozdzielczości powinno się sprecyzować wartość m i podać że chodzi o "rozdzielczość przy dolinie $x\%$ ".

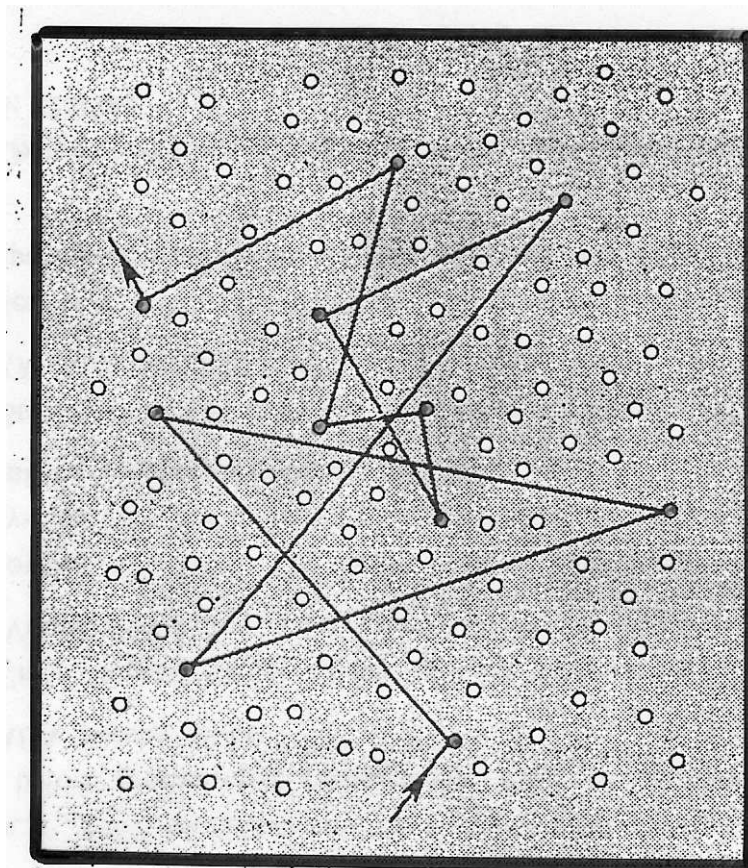
Lata	Rozdzielczość ($m/\Delta m$)	
1913 r	13	Thomson
1918 r	100	Dempster
1919 r.	130	Aston
1937 r	2000	Aston
1991 r.	2×10^8	Marshall

PRZYPOMNIENIE II: DROGA SWOBODNA JONÓW

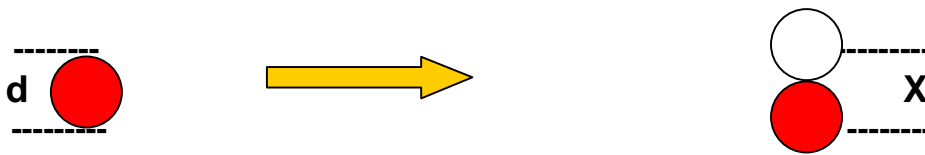
Niezależnie od typu, spektrometr mas musi zawsze pracować w warunkach wysokiej próżni. Jakakolwiek kolizja spowodowałaby odchylenie jonu od jego trajektorii lotu i uległby on wówczas rozładowaniu na ściankach przyrządu. Zderzenia jonów z cząsteczkami mogą prowadzić do reakcji, które - jeżeli nie są pożądane - niepotrzebnie skomplikują widmo. Jednakże, w pewnych bardzo użytecznych metodach jonizacji wykorzystuje się, w sposób kontrolowany, reakcje jon-cząsteczka w ściśle ograniczonych strefach spektrometru.

Średnia droga swobodna

Średnia droga swobodna jest to średnia odległość między miejscami kolejnych zderzeń cząsteczek (jonów) gazu. Zależy ona od rozmiarów cząsteczek i ich liczby w jednostce objętości.

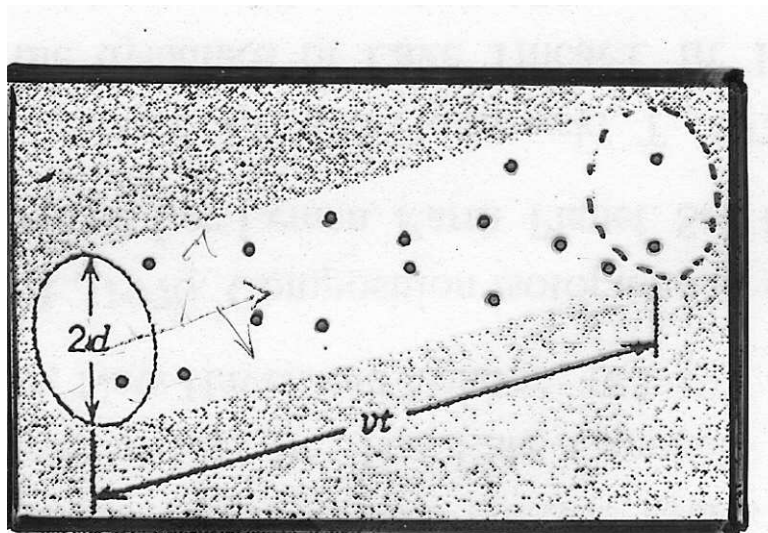


Pojęcie przekroju czynnego na zderzenie:



Zderzenie nastąpi jeżeli $X < d$. Inaczej mówiąc, możemy cząstkę spoczywającą traktować jako tarczę o promieniu d .

Wielkość pola powierzchni tej tarczy $\sigma = \pi d^2$ nazywamy przekrojem czynnym.



W czasie t cząsteczka poruszająca się z prędkością V „przeziata” objętość walca $V \cdot t \cdot \sigma$. Jeżeli n jest liczbą cząsteczek w jednostce objętości to w tym walcu cząstka napotka (zderzy się) z $\nu = V \cdot t \cdot \sigma \cdot n$ cząsteczkami ośrodka.

Średnia droga swobodna to średnia odległość pomiędzy punktami kolejnych zderzeń:

$$\bar{\lambda} = \frac{V \cdot t}{V \cdot t \cdot \sigma \cdot n} = \frac{1}{\sigma \cdot n} = \frac{1}{\pi \cdot d^2 \cdot n}$$

Równanie powyższe wyprowadziliśmy przy założeniu że cząstka zderza się z nieruchomymi obiektami. W rzeczywistości cząstki uderzają w poruszający się cel. Częstość zderzeń jest większa a średnia droga mniejsza:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n}$$

Przykład: Cząstki powietrza w temperaturze $T = 273 \text{ K}$ i pod ciśnieniem 1000 hPa , $d = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $V \cong 10^5 \text{ cm/s}$, $n = 3 \times 10^{19} \text{ cz/cm}^3$.

Średnia droga swobodna:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

Częstość zderzeń:

$$V/\bar{\lambda} \cong 5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Tablica 3.2. Wielkości charakteryzujące gazy w warunkach normalnych

Nazwa gazu	Prędkość średnia v m/s	Prędkość średnia kwadratowa v_{sk} m/s	Średnia droga swobodna λ nm	Częstość zderzeń ν ns ⁻¹	Promień cząsteczki r nm
Wodór	1 692	1 840	112	15,1	1,15
Tlen	425	461	65	6,5	1,45
Azot	454	493	60	7,5	1,55
Hel	1 204	1 305	180	6,9	0,95
Dwutlenek węgla	362	393	40	9,0	1,60

W praktyce można oszacować drogę swobodną jonu w warunkach panujących w spektrometrze mas ($\sigma \approx 3,8 \times 10^{-10}$ m, temperatura $T=300\text{K}$) z równania:

$$L = 0,66/p$$

gdzie p jest wyrażone w Pa, a L w cm

Średnia droga swobodna jonu w spektrometrze mas powinna być przynajmniej rzędu 1 m, co odpowiada minimalnemu ciśnieniu $p = 0,66/100$ Pa, czyli 66 nbar ($4,5 \times 10^{-5}$ mm Hg). W aparatach, które pracują przy wysokich napięciach w źródle jonów ciśnienie to powinno być jeszcze niższe, aby uniknąć przebicia i wyładowań elektrycznych. Jeżeli natomiast naszym celem jest stworzenie warunków do skutecznych zderzeń jon-cząsteczka, droga swobodna powinna być obniżona do około 0,1 mm, co wymaga ciśnienia przynajmniej 60 Pa (ok. 0,5 mm Hg).

Jednostki ciśnienia:

1 pascal (Pa) = 1 Nm^{-2}
1 bar = 10^5 Pa = 1000 hPa \cong 750 mmHg
1 milibar (mbar) = 10^{-3} bar = 10^2 Pa = 1 hPa
1 atmosfera (atm) = 1,013 bar = 101325 Pa = 1013,25 hPa
1 tor = 1 mmHg = 1,333 mbar = 1,333 hPa = 133,3 Pa
1 psi = 1 pound/square inch \cong 0.07 atm