

Podstawy spektrometrii mas

Spektrometria mas – ”królowa metod analitycznych”

To uprzywilejowane miejsce zawdzięcza:

- wyjątkowo wysokiej czułości**
- niskiej wykrywalności**
- różnorodności zastosowań**

Obszary zastosowań:

fizyka atomowa

kinetyka reakcji

nauki o Ziemi (geochronologia, hydrologia, paleoklimatologia, oceanografia, badania środowiskowe,)

wszystkie rodzaje ilościowej i jakościowej analizy chemicznej (biochemia, medycyna,)

reakcje jon-cząsteczka

wyznaczanie wielkości termodynamicznych

Spektrometria mas ma ponad sto lat, ale wciąż się rozwija!

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

Obszary zastosowań:

- **badania środowiskowe** (badania dynamiki cyklu węglowego, badania składu izotopowego gazów śladowych w atmosferze, identyfikacja izotopowa pochodzenia zanieczyszczeń organicznych)
- **hydrologia** (pochodzenie i wiek wód podziemnych, procesy transportu w strefie nienasyconej, diagnostyka zagrożeń wodnych w kopalniach, charakterystyka ujęć wód mineralnych, identyfikacja zanieczyszczeń wód w oparciu o ich skład izotopowy).
- **geologia i geochemia** (poszukiwania ropy i gazu, biomarkery, badania klimatyczne)
- **medycyna i biologia** (badania znacznikowe procesów metabolicznych, testy oddechowe, badania wydatku energetycznego organizmów, zastosowania w medycynie sądowej)
- **badania autentyczności produktów żywnościowych** - (soki, oleje, miody, produkty mleczarskie, itp.)

RYS HISTORYCZNY

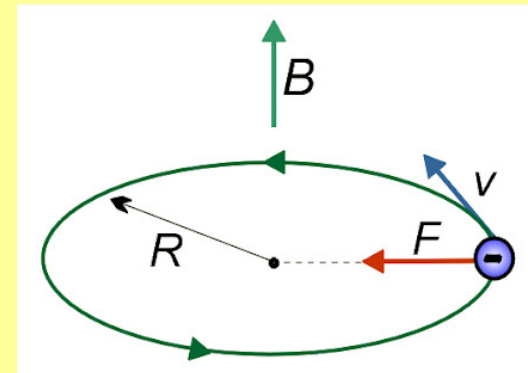
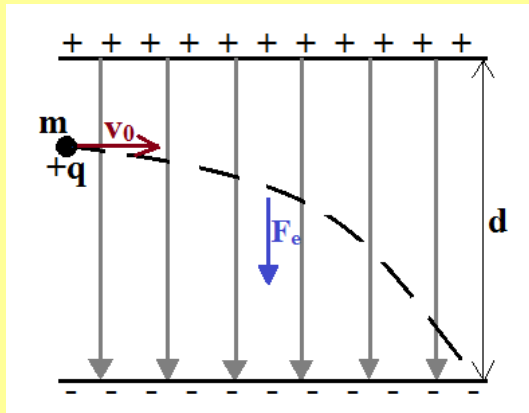
- 1886 - E. Goldstein odkrywa jony dodatnie.**
- 1898 - W. Wien analizuje jony dodatnie za pomocą odchylenia w polu magnetycznym.**
- 1901 - W. Kaufmann stosuje równoległe pola elektryczne i magnetyczne do analizy promieni katodowych.**
- 1912 - J. Thompson otrzymuje widma masowe O₂, N₂, CO, CO₂ i COCl₂. Obserwuje jony ujemne i jony wielokrotnie naładowane. Odkrywa jony metastabilne. W 1913 r odkrywa izotopy neonu: ²⁰Ne i ²²Ne.**
- 1918 - A.J. Dempster konstruuje pierwszy sektorowy spektrometr magnetyczny ogniskujący jony wg. kierunku.**
- 1919 - F.W. Aston konstruuje pierwszy spektrometr ogniskujący wg. szybkości jonów. (Nagroda Nobla z chemii w 1922).**
- 1930 - R. Conrad - początek zastosowań spektrometrii masowej w chemii organicznej.**

RYS HISTORYCZNY c.d.

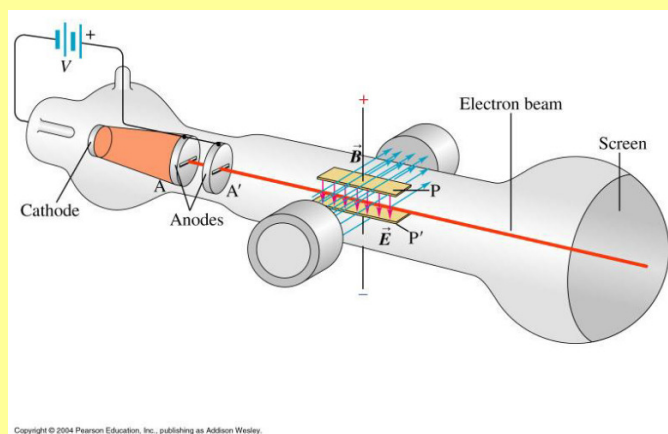
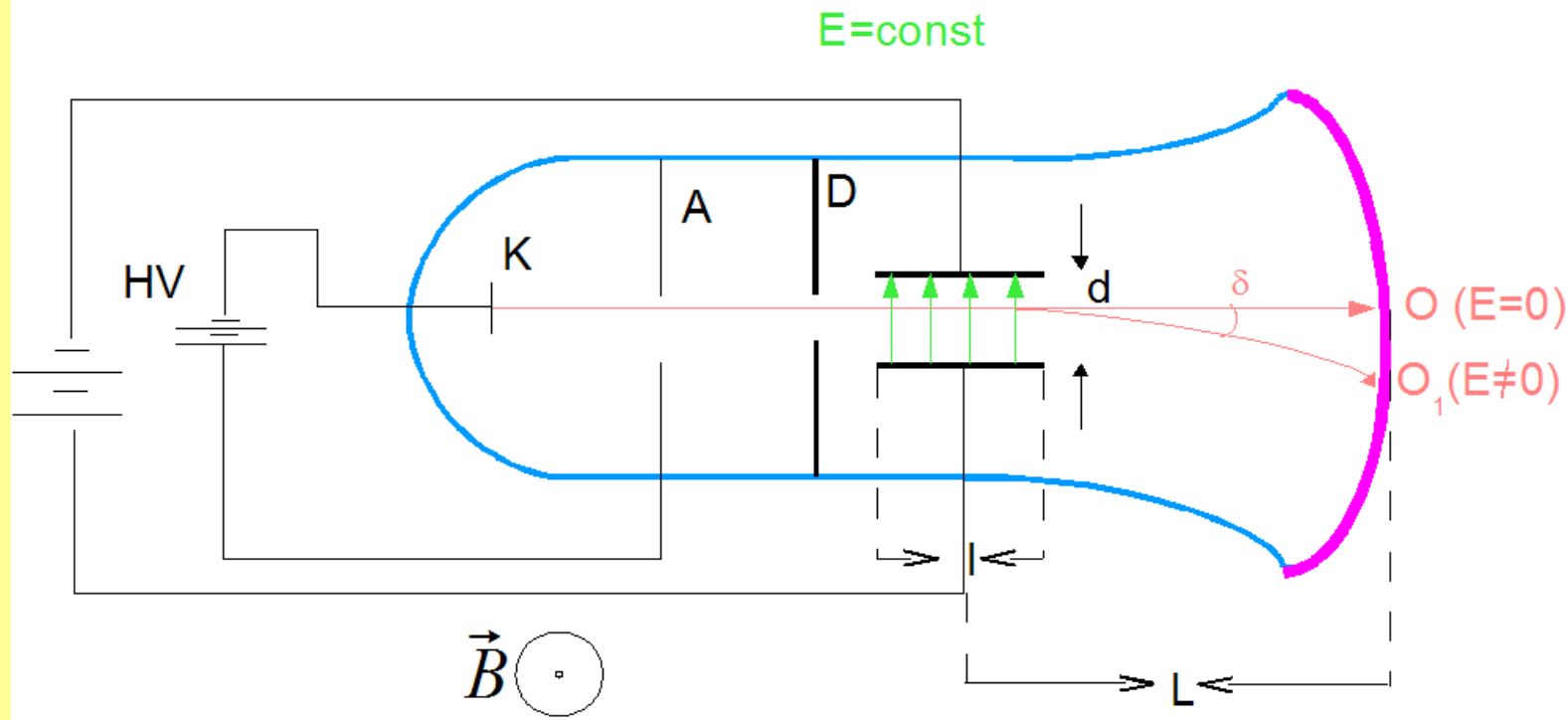
- 1932 - K.T. Bainbridge demonstruje postulowaną przez Einsteina równowagę masy i energii.**
- 1934 - W.R. Smythe, L.H. Rumbaugh i S.S. West po raz pierwszy rozdzielają preparatywnie izotopy.**
- 1940 - A.O. Nier i wsp. wydzielają uran ^{235}U (Manhattan Project).**
- 1948 - B. Cameron odkrywa zasadę analizy poprzez pomiar czasu przelotu jonów.**
- 1953 - Paul i Steinwedel patentują analizator kwadrupolowy i pułapkę jonową (Paul otrzymuje Nagrodę Nobla z fizyki w 1989 r).**
- 1957 - komercjalizacja spektrometru masowego wysokiej rozdzielczości z podwójnym ogniskowaniem.**
- 1958 - pierwsze spektrometry sprzężone z chromatografem gazowym**
- 1975 - pierwsze komercyjne przyrządy GC/MS z kolumnami kapilarnymi**
- 1977 – akceleratorowa spektrometria mas**

Przypomnienie:

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



Doświadczenie Thomsona



Doświadczenie Thomsona

W rurce Pluckera E jest prostopadłe do B .

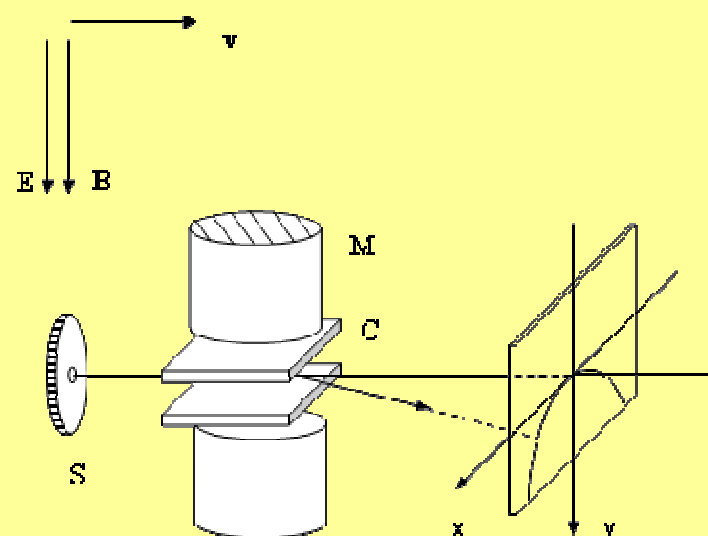
Stosunek E/B jest tak dobrany, aby plamka na ekranie nie była odchylana, co oznacza równowagę sił $F_B = F_E$. Spełnienie tego warunku pozwala wyliczyć stosunek e/m .

Odchylenie w kierunku osi y:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{e}{m} E$$

$$y = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} t^2 = \frac{e}{2m} E \frac{l^2}{V^2}$$

l – długość płytek odchylających



Jednorodne pole magnetyczne o indukcji B , które również jest skierowane wzdłuż osi y, powoduje odchylenie wiązki jonów w kierunku x . Cząstki, które dostają się w obszar tego pola zmuszane są do poruszania się po orbitach kołowych w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku pola. Ponieważ obszar pola magnetycznego jest ograniczony, cząstki naładowane zakreślają tylko wycinek orbity kołowej i dalej poruszają się po linii prostej.

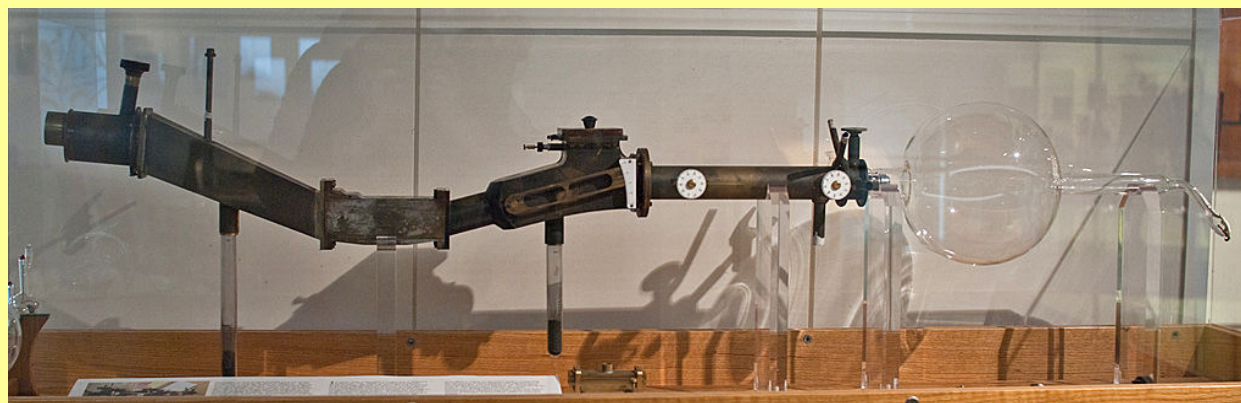
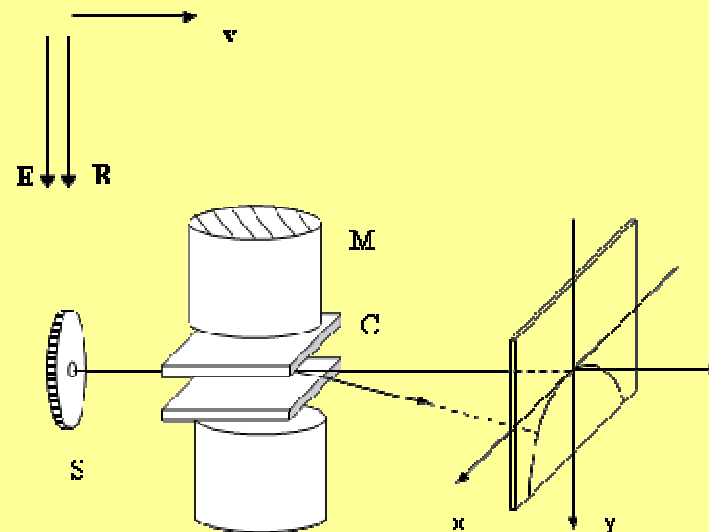
Przyspieszenie w kierunku x:

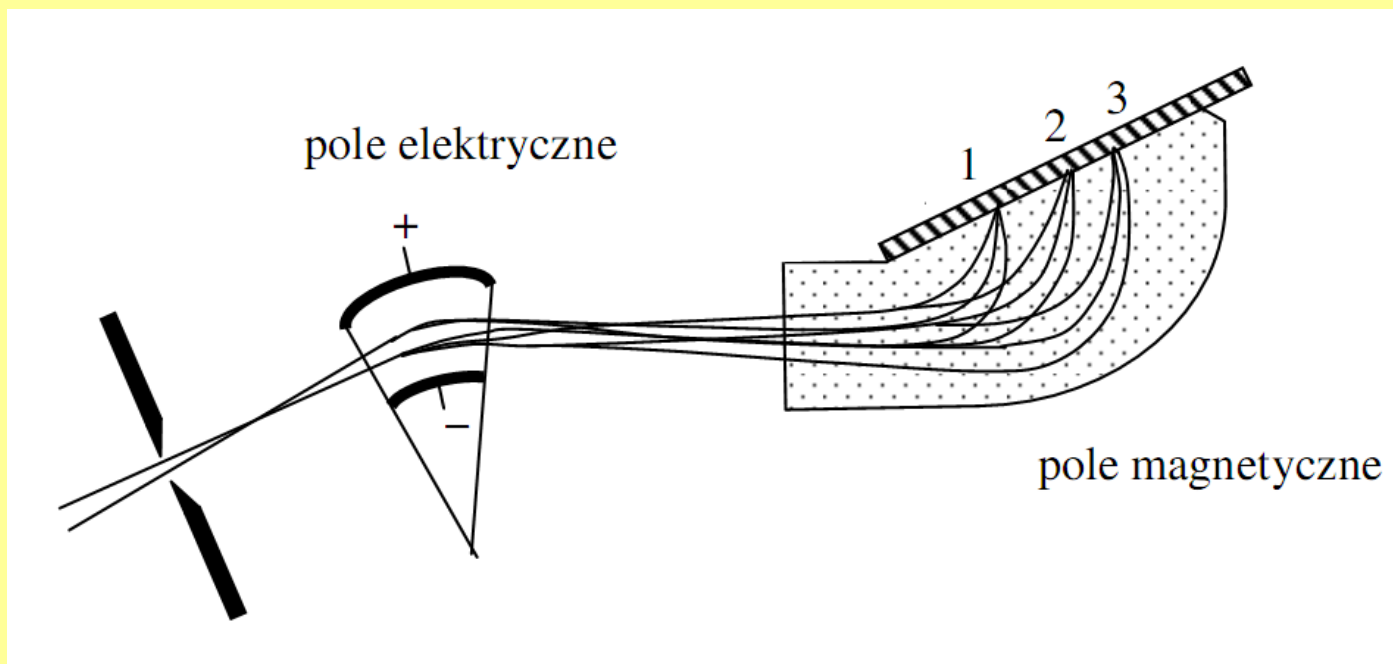
$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{e}{m} VB$$

Z wyrażeń opisujących x i y otrzymujemy równanie toru cząstek:

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

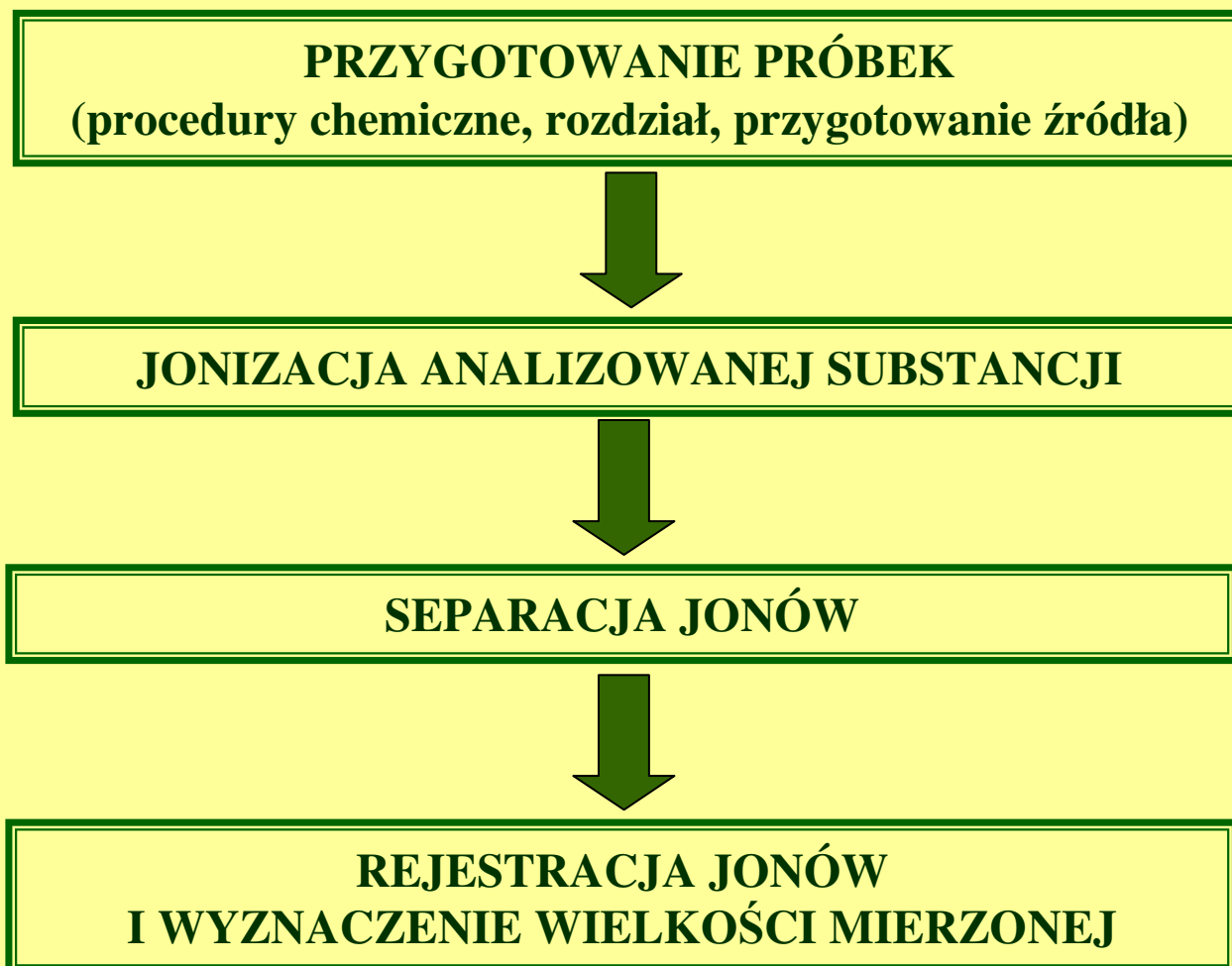
Stąd "parabole Thomsona".





Spektrometr Astona

SCHEMAT IDEOWY PROCESU ANALIZY MAS Z WYKORZYSTANIEM SPEKTROMETRU MASOWEGO



DEFINICJE:

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):

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

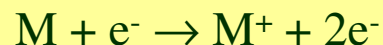
Jednostką ładunku jest ładunek elektronu o wartości:

$$e = 1,6021177 \times 10^{-19} \text{ C}$$

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 thomson (Th).

Przykład: jon o masie $m = 200 \text{ Da}$ i ładunku $z = 2e$ ma wartość $m/z = 100 \text{ Th}$.

Pierwszy etap spektrometrii mas polega na wytworzeniu jonów analizowanej substancji, np. przez bombardowanie (jonizację) elektronami:

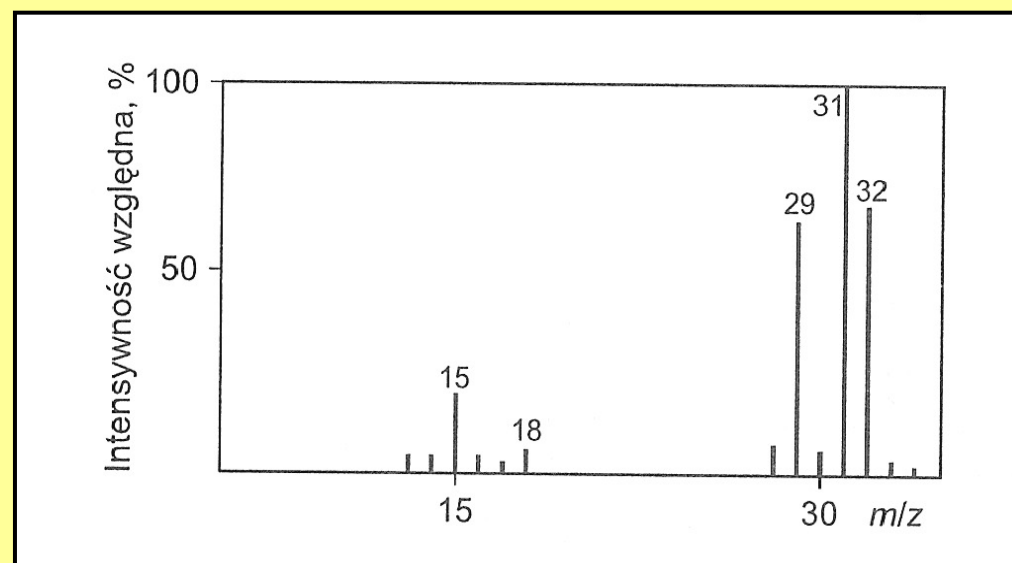


W przypadku dużych jonów molekuł organicznych może on podlegać dalszej fragmentacji. Może to być fragmentacja jednostopniowa bądź wielostopniowa.

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:

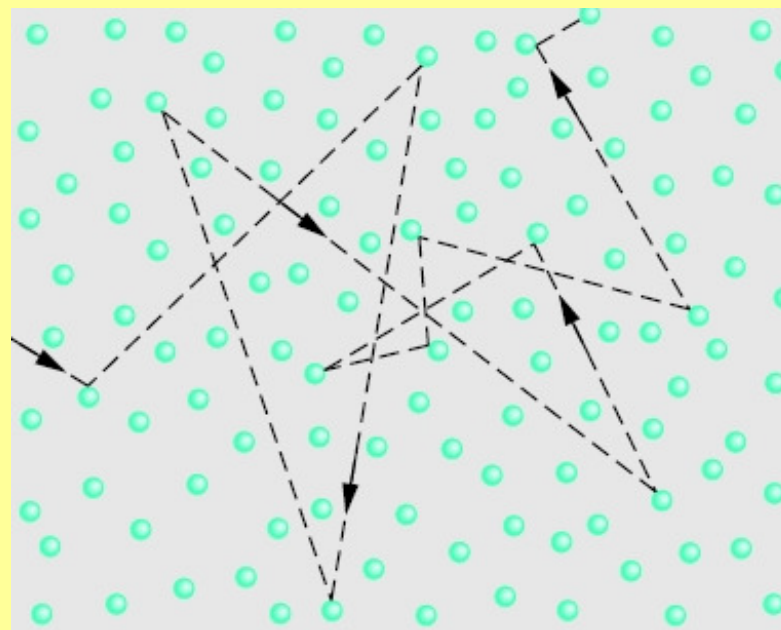
Widmo masowe metanolu (CH_4O)



Przypomnienie: DROGA SWOBODNA JONÓW

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

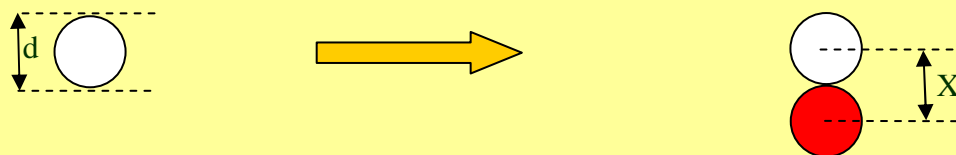
Średnia droga swobodna jest to średnia odległość między miejscami kolejnych zderzeń cząsteczek (jonów) gazu. Zależy ona od rozmiarów cząsteczek i ich liczby w jednostce objętości.



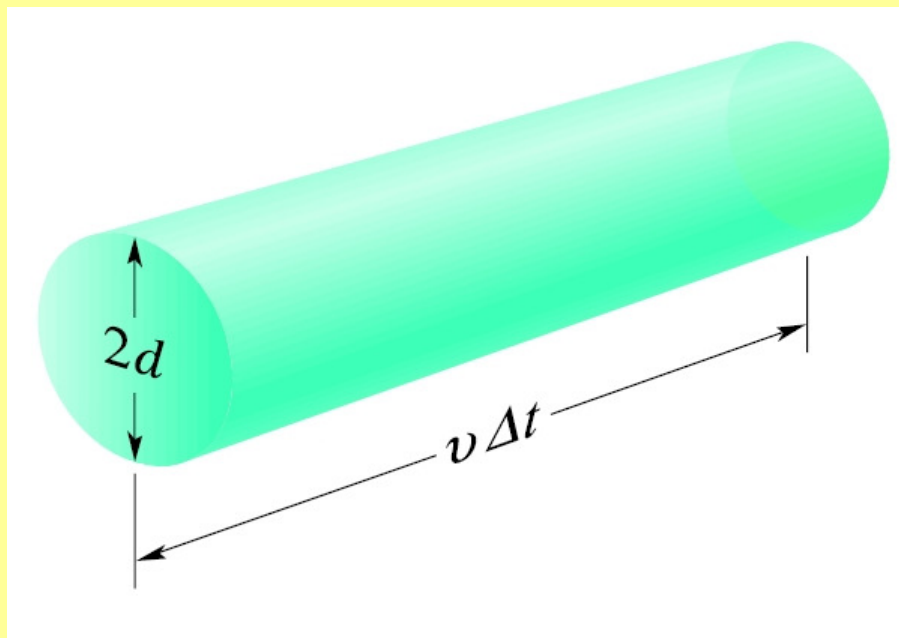
Przekrój czynny na zderzenie

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



Średnia droga swobodna to średnia odległość pomiędzy punktami kolejnych zderzeń:

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

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

Średnia droga swobodna:

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

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

Wielkości charakteryzujące gazy w warunkach normalnych

Nazwa gazu	Prędkość średnia v [m/s]	Prędkość średnia kwadratowa v_{sr} [m/s]	Średnia droga swobodna λ [nm]	Częstość zderzeń ν [ns ⁻¹]	Promień cząsteczki r [nm]
Wodór	1692	1840	112	15,1	1,15
Tlen	425	461	65	6,5	1,45
Azot	454	493	60	7,5	1,55
Hel	1204	1305	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 ($T=300\text{K}$) z przybliżonej zależności:

$$L = 0,66/p$$

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. 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.

Jednostki ciśnienia:

$$1 \text{ pascal (Pa)} = 1 \text{ Nm}^{-2}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 1000 \text{ hPa} \cong 750 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ milibar (mbar)} = 10^{-3} \text{ bar} = 10^2 \text{ Pa} = 1 \text{ hPa}$$

$$1 \text{ atmosfera (atm)} = 1,013 \text{ bar} = 101325 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ hPa}$$

$$1 \text{ tor} = 1 \text{ mmHg} = 1,333 \text{ mbar} = 1,333 \text{ hPa} = 133,3 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ psi} = 1 \text{ pound/square inch} \cong 0.07 \text{ atm}$$