

МАСС-СПЕКТРОМЕТР НА СЛУЖБЕ У ФИЗИКОВ И ХИМИКОВ

С. А. ШЛЫКОВ

*Ивановский государственный химико-технологический университет*MASS SPECTROMETER SERVES
PHYSICISTS AND CHEMISTS

S. A. SHLYKOV

*The technique of mass-spectrometry is described, along with major types of mass-analyzers, ionization methods and applications to physics, chemistry and other natural sciences.**Рассмотрен метод масс-спектрометрии, описаны основные типы масс-анализаторов и методов ионизации и применение в физике, химии и других областях естествознания.*

ВВЕДЕНИЕ

В конце XX столетия из всех ежегодно производимых в мире приборов для научных исследований на долю масс-спектрометров приходилось около 5%. Едва ли можно назвать другие методы, которые имели бы столь широкое применение, какое имеет масс-спектрометрический метод, кроме разве что непревзойденного по его способности и глубине проникновения в недра строения вещества спектроскопического метода. Нашедшая первоначально свое применение в физике изотопов, масс-спектрометрия в настоящее время — один из наиболее широко используемых методов в химии, геологии, биологии и других областях науки.

В 1912 году английский физик Дж.Дж. Томсон, используя свой прибор — первый прототип будущих масс-спектрометров, впервые разделил различные массовые компоненты химических элементов. Оказалось, что неон имеет две разновидности атомов, имеющие относительные массы 20 и 22. В настоящее время известно, что существует также и третий изотоп — ${}_{10}\text{Ne}^{21}$. Таким образом, впервые были измерены массы различных изотопов, то есть атомов одних и тех же элементов, но с различными массами. Несколькими годами позже Ф.У. Астоном было открыто 212 стабильных изотопов различных элементов, а масс-спектрометрия и по сей день остается основным методом определения масс ядер.

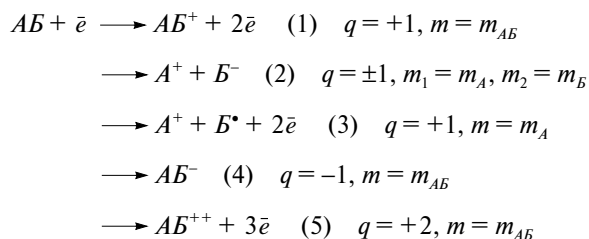
В чем заключается метод масс-спектрометрии. Идея метода проста и может быть изложена в виде следующей схемы.

1. Превратить нейтральные частицы — атомы или молекулы в частицы заряженные — ионы.
2. Разделить образовавшиеся ионы в пространстве в соответствии с их массой посредством электрического или магнитного поля.
3. Измеряя электрический ток, образуемый направленно движущимися ионами, можно судить об изотопном, атомарном и молекулярном составе анализируемого вещества как на качественном, так и на количественном уровне.

Как получают ионы. Существует много способов сообщить заряд нейтральной частице. В зависимости

www.issep.rssi.ru

от задач исследования, а также от устойчивости частицы выбор падает на тот или иной способ ионизации. Электронный удар является одним из наиболее распространенных и заключается в столкновении атомов и молекул с электронами, что приводит к образованию ионов с зарядами q_i . Рассмотрим нейтральную молекулу типа AB . При электронном ударе возможно протекание различных процессов:



Как разделяют образовавшиеся ионы по массам. Ионы имеют массу m и заряд q , и, строго говоря, разделение осуществляется не по массе, а по отношению массы иона к его заряду m/q . Как способов ионизации, так и способов пространственного разделения ионов существует достаточно много.

На рис. 1 приведена схема, иллюстрирующая принцип работы так называемого магнитного масс-спектрометра, в котором ионы разделяются под действием магнитного поля, с ионизацией посредством электронного удара.

Начнем с того, что масс-спектрометр требует создания в нем очень чистого вакуума. Давление остаточного газа в приборе обычно составляет около 10^{-7} –

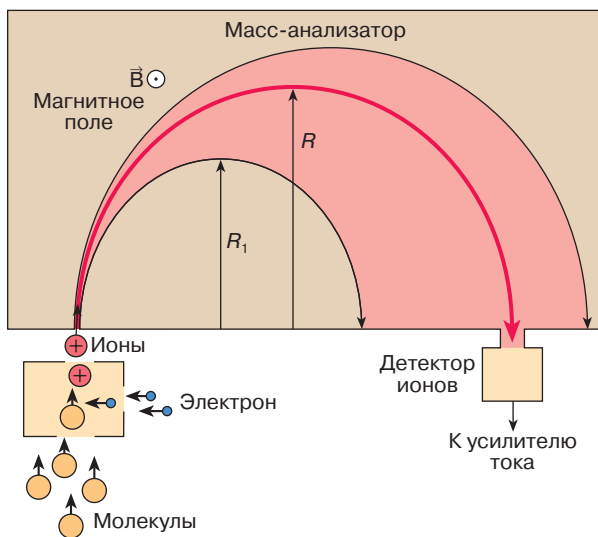


Рис. 1. Схема ионизации методом электронного удара и разделения ионов по массам в магнитном масс-анализаторе

10^{-10} мм рт.ст. Нейтральные молекулы исследуемого газа поступают в область камеры ионизации, где подвергаются столкновению с ионизирующими электронами. При этом часть молекул (около 0,1%) превращается в ионы по схемам, приведенным выше. Электрическое поле, образованное ускоряющей разностью потенциалов $U_{\text{уск}}$, сообщает ионам кинетическую энергию. Используя закон сохранения энергии, получим

$$qU_{\text{уск}} = \frac{m\nu^2}{2}$$

На ион, влетающий со скоростью ν в масс-анализатор, действует сила Лоренца:

$$F_{\text{л}} = q\nu B$$

В данном случае вектор магнитной индукции \vec{B} направлен на нас (значок \odot), а угол α между B и ν равен 90° .

В то же время $F_{\text{л}}$ является по своему характеру центростремительной силой: $F_{\text{ц.с}} = \frac{m\nu^2}{R}$ и, следовательно,

$$q\nu B = \frac{m\nu^2}{R}$$

В результате ион с массой m и зарядом q будет двигаться в магнитном поле по дуге окружности радиуса R , определяемого из соотношения

$$R = \frac{m\nu}{qB} \quad \text{или} \quad R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU_{\text{уск}}}{q}}$$

Таким образом, изменяя либо $U_{\text{уск}}$, либо B , можно заставлять двигаться по окружности радиуса R_1 , на линии которой находится щель входа в детектор, ионы той или другой массы или величины заряда. Записывая зависимость ионного тока от m/q , получают набор пиков, называемый масс-спектром.

Рассмотрим кратко некоторые другие способы разделения ионов по массе.

Комбинированное высокочастотное (несколько мегагерц) переменное и постоянное электрическое напряжение вида $U = V + U_0 \cos \omega t$, подаваемое на систему четырех электродов (рис. 2), вынуждает ионы совершать колебательное движение в такт с частотой ω этого поля. При определенных величинах U_0 , V и ω во выходную щель масс-анализатора будут проходить только ионы с определенной массой m , отвечающей условию:

$$m = aU_0/\omega^2,$$

где a – некоторая постоянная прибора. Все ионы с различными массами будут двигаться с нарастающими амплитудами колебаний, что приводит к их нейтрализации на стенках электродов. Путем изменения амплитуды высокочастотного напряжения U_0 или его частоты

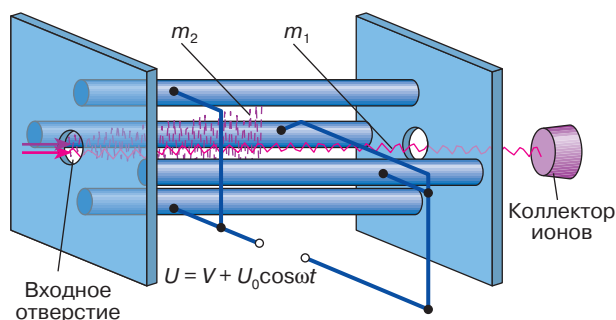


Рис. 2. Схема квадрупольного масс-анализатора

ω масс-анализатор настраивают на регистрацию ионов той или иной требуемой массы. Так работают квадрупольные масс-анализаторы. Они гораздо компактнее магнитных и обладают довольно высокой чувствительностью.

Еще один способ разделить ионы по массам – создать кратковременный импульс постоянного электрического поля (рис. 3). Приобретая скорость $v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$, ионы долетают до коллектора за время $t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2qU}}$, где L – длина анализатора. Таким образом, из-за различия в массах ионы приобретают различные скорости, обратно пропорциональные \sqrt{m} . Образуется ионный “пакет”, в голове которого летят легкие ионы, тогда как тяжелые его замыкают, и, следовательно, ионы достигают коллектора в разные моменты времени. В этом состоит принцип разделения ионов по массам во время-пролетном масс-спектрометре, главными преимуществами которого являются практически неограниченный диапазон масс и очень быстрое время регистрации масс-спектра порядка 10^{-3} с.

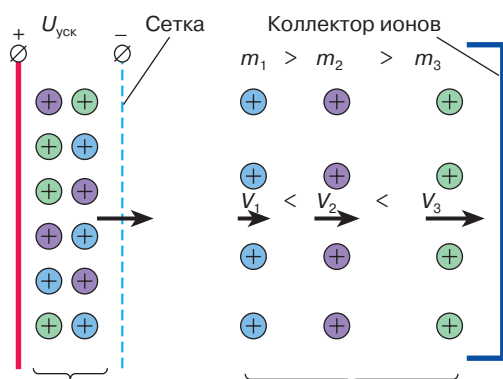


Рис. 3. Схема времяпролетного масс-спектрометра

В масс-спектрометрах ион-циклотронного резонанса ион движется под действием сразу двух полей: сильного постоянного магнитного и переменного электрического (рис. 4). Под действием магнитного поля ион движется по окружности с циклической частотой

$$\omega_B = \frac{qB}{m},$$

определяемой массой иона и магнитной индукцией. Электрическое поле изменяется с циклической частотой ω_E по закону

$$E = E_0 \cos \omega_E t$$

При равенстве частот ω_E и ω_B (напомним, что последняя зависит от массы иона) наступает резонанс, проявляющийся в заметном поглощении энергии электрического поля. Такой масс-спектрометр чрезвычайно компактен (ячейка некоторых разновидностей не превышает размера кусочка сахара), имеет очень высокие чувствительность, разрешающую способность и диапазон масс. Интересно отметить, что ионы в ячейке могут удерживаться на своих круговых орбитах по несколько десятков часов. Отрицательные ионы, которые также могут образовываться в процессе ионизации, вращаются в ячейке в противоположном направлении и также будут регистрироваться в масс-спектре при частоте электрического поля, соответствующей их массе.

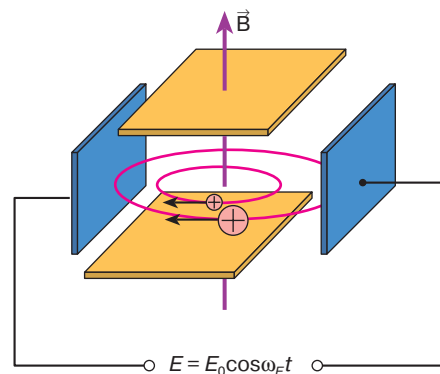


Рис. 4. Ячейка масс-спектрометра ион-циклотронного резонанса

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ

Определение изотопного состава элементов и массовых чисел новых элементов. Многие химические элементы имеют несколько стабильных изотопов. У углерода, например, два стабильных изотопа – ${}^6\text{C}^{12}$ и ${}^6\text{C}^{13}$, распространенности которых 99 и 1% соответственно. Натрий моноизотопен. Это означает, что он представлен только

одним стабильным, не подвергающимся естественно-му радиоактивному распаду изотопом ${}_{11}\text{Na}^{23}$. В этой связи интересны ситуации с двумя галогенами: хлором и бромом. Природный хлор обладает двумя изотопами с массовыми числами 35 (76%) и 37 (24%), вследствие чего его средняя атомная масса, приводимая в справочниках, нецелочисленна и равна 35,5 а.е.м. Элемент бром представлен двумя изотопами — ${}_{35}\text{Br}^{79}$ и ${}_{35}\text{Br}^{81}$ с практически одинаковой распространенностью — 51 и 49%. В результате в расчетах мы как бы используем массу несуществующего стабильного изотопа бром-80.

Масс-спектрометрический метод позволяет также идентифицировать и определять изотопный состав ядер, образующихся в результате ядерных реакций и бомбардировки ядер быстрыми частицами в ускорителях.

Разделение изотопов. То обстоятельство, что в масс-анализаторе ионы разделяются в пространстве в зависимости от их массы m (при равном заряде q), используется для разделения изотопов одного и того же элемента по массе. Это позволяет производить обогащение вещества требуемым изотопом. Масс-сепараторы для обогащения изотопов в промышленном масштабе существовали уже в первой половине 50-х годов XX столетия.

Точное определение масс и идентификация вещества. Здесь имеются две тесно связанные проблемы, решаемые масс-спектрометрией. Начнем с того, что в физике и химии мы зачастую пользуемся приближенными, то есть целочисленными, массами изотопов химических элементов — так называемыми массовыми числами. Но, как известно, на самом деле массы атомов относительно эталона, в качестве которого выбран изотоп углерода ${}_{6}\text{C}^{12}$, не совсем целочисленны. Это связано прежде всего с отличием массы протона от массы нейтрона, а также существованием так называемого дефекта массы ядра. Последний проявляется в несоответствии массы ядра сумме масс элементарных частиц нуклонов, из которых данное ядро образуется. Дефект массы ядра определяется из соотношения Эйнштейна через энергию связи ядра:

$$E_{\text{св}} = c^2 \Delta m_{\text{я}}.$$

Так, иод имеет единственный стабильный изотоп ${}_{53}\text{I}^{127}$. Точное значение его массы 126,904 а.е.м. Суммирование масс покоя 53 протонов и 74 нейтронов дает 128,027 а.е.м., то есть дефект массы ядра в данном случае составляет 1,122 а.е.м. Для легких атомов этот эффект, естественно, меньше. Измеренные масс-спектрометрией точные значения масс изотопов используются для определения характеристик ядерных процессов — энергии распада ядер, сечения захвата.

Ионы, имеющие различную химическую формулу, могут тем не менее обладать одинаковой молекулярной массой. Например, ион CO^+ совпадает по массе с ио-

ном молекулы азота N_2^+ , 28 а.е.м. Поэтому при анализе атмосферного воздуха могут возникнуть некоторые трудности при идентификации. Решение проблемы в том, что одинаковы их массы лишь приближенно. Точные же значения масс составляют 27,994 а.е.м. для CO и 28,006 для N_2 . Чтобы почувствовать такие небольшие различия в массах порядка 0,01 а.е.м., требуются масс-спектрометры с высокой разрешающей способностью, то есть способностью видеть пики с близкими значениями масс не слившимися в один пик, а отдельно. Современные приборы позволяют различать ионы, массы которых отличаются на очень малую величину. Так, с помощью масс-спектрометра ион-циклотронного резонанса можно отдельно видеть пики ионов Cl^+ и Cl^- , отличающихся всего на массу двух электронов.

Определение периодов полураспада изотопов и определение геологического возраста. Изучая изменение относительной распространенности изотопов одного и того же элемента, происходящего вследствие естественного радиоактивного распада, определяют важную временную характеристику процесса — период полураспада. Отметим, что масс-спектрометрия позволяет также отслеживать пути распада.

Не менее, а в геологическом отношении даже более важное значение имеет обратное применение описанной выше возможности метода. Речь идет об определении геологического возраста путем расчета больших временных интервалов из измерений распространенности изотопов в образцах горных пород, предметов археологических раскопок и т.д. Метод определения геологического возраста по отношению распространенностей $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ был впервые применен в конце 30-х годов XX столетия.

Определение состава вещества — качественный и количественный анализ. Определение структуры молекулы и энергетических характеристик. Все большее применение находит масс-спектрометрия в химии, особенно органической, а также в биологии. Метод предоставляет информацию о том, какое вещество или смесь каких веществ представляют собой исследуемый образец (качественный анализ) и какова концентрация веществ в смеси (количественный анализ). В ходе анализа иногда также представляется возможным выяснить, какие фрагменты и в какой последовательности образуют молекулу исследуемого вещества. Так, при ионизации диэтилового эфира помимо молекулярного иона $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3^+$ образуются осколочные ионы. Наличие в масс-спектре ионов с массой, меньшей молекулярного на 15 а.е.м., говорит о содержании в молекуле метильных групп CH_3 . Ион с массой 45 является фрагментом, образовавшимся при отрыве этильной группы C_2H_5 ($m/q = 29$), соответствующий ион которой также присутствует в масс-спектре.

В некоторых случаях молекулы исследуемого вещества термически нестабильны. Это означает, что если нагревать твердый или жидкий образец для получения пара, то испарение будет сопровождаться термодеструкцией молекул. Это приведет к искажению информации об изначальном составе образца. Кроме того, при электронном ударе не всегда образуется молекулярный ион, что значительно затрудняет определение брутто-формулы молекулы. Поэтому при исследовании органических и особенно биологических молекул иногда приходится использовать более мягкие, чем электронный удар, методы ионизации и/или отличные от нагрева методы получения свободных молекул исследуемого вещества, то есть перевода молекул в газовую фазу. Рассмотрим некоторые из них.

Метод лазерной десорбции заключается в том, что импульсный лазерный пучок облучает поверхность образца. При этом, избегая нагрева, удается заставить часть молекул перейти в газовую фазу. Включаемый с небольшой задержкой электронный луч ионизирует вырванные молекулы, и полученные ионы вытягиваются электрическим полем в масс-анализатор. Следует отметить, что, меняя интенсивность лазерного луча, можно тем самым варьировать глубину проникновения в глубь образца, особенно слоистого, а также изменять характер фрагментационных процессов.

В некоторых случаях, особенно при изучении полимерных и биологических молекул, приходится растворять вещество в относительно инертных растворителях, таких, как глицерин, тиоглицерин. Образованная матрица бомбардируется потоком быстрых атомов инертного газа, что приводит к вырыванию из матрицы молекулярных и фрагментарных ионов исследуемого вещества, которые затем разделяются по массе. В этом состоит метод бомбардировки быстрыми атомами, объединяющий “мягкое” испарение и “мягкую” ионизацию.

Кроме перечисленных приемов известны также полевая десорбция и полевая ионизация, в которых используется электрическое поле высокой напряженности порядка 10^8 В/см, под действием которого исследуемое вещество в виде молекул или ионов отрывается от образца.

Еще одним мягким способом ионизации является так называемая химическая ионизация. Суть ее заключается в том, что с помощью обычного электронного удара ионизируют не исследуемый газ, а газ-реагент (метан, изобутан, аммиак). Образовавшиеся ионы-реагенты при столкновении с исследуемыми молекулами охотно их ионизируют. Важнейшими ионами-реагентами, образующимися в результате электронного удара, например, метана, являются ионы CH_3^+ и C_2H_5^+ . Последующие реакции между положительно заряжен-

ными ионами-реагентами XH^+ и молекулами M образца идут в основном по пути протонирования:



При таком способе ионизации образующийся ион состава MH^+ несет информацию о брутто-формуле исследуемой молекулы, ионизация которой другими способами приводит к образованию только осколочных ионов.

При достаточно высоких температурах может происходить термическая ионизация молекул, когда вещество переходит в газовую фазу частично в виде ионов, как положительных, так и отрицательных. Образование ионов в данном случае происходит за счет тепловой энергии, которой обладают молекулы при высоких температурах. Газовая фаза в этом случае представляет смесь нейтральных частиц (атомов и молекул) и заряженных (ионов), и в газовой фазе может устанавливаться ион-молекулярное равновесие. Изучение констант ион-молекулярного равновесия позволяет определять величины сродства к электрону и потенциалы ионизации молекул, энергии разрыва химических связей и энергии образования ионов. Следует отметить, однако, что концентрация ионов, образующихся при термической ионизации, на три–пять порядков ниже концентрации нейтральных частиц. Масс-спектрометрические измерения позволяют также определять такие термодинамические характеристики, как константы равновесия, энтальпии и энтропии химических реакций, энтальпии образования газообразных веществ.

По-видимому, самым ярким и эффективным применением масс-спектрометрии в химическом анализе смесей явилась разработка метода, объединяющего два мощнейших аналитических инструмента: хроматографию и масс-спектрометрию, что привело к созданию хромато-масс-спектрометрического метода. В этом методе образец (исследуемая газовая смесь) смешивается с газом-носителем (обычно гелий) на входе в хроматограф. Смесь проходит через длинную капиллярную хроматографическую колонку. Скорость диффузии компонентов смеси сильно зависит от химической природы каждого из них, вследствие чего происходит разделение смеси. Образованные на выходе хроматографа порции разделенных компонентов смеси поступают последовательно один за другим в масс-спектрометр. Таким образом, получается набор масс-спектров, каждый из которых соответствует индивидуальному компоненту смеси. Использование вместо газового хроматографа жидкостного позволило изучать не только газовые, но и жидкие смеси. Метод жидкостной хроматомасс-спектрометрии широко используется для анализа нефти и других сложных органических смесей. Рис. 5 иллюстрирует применение данного метода для анализа состава

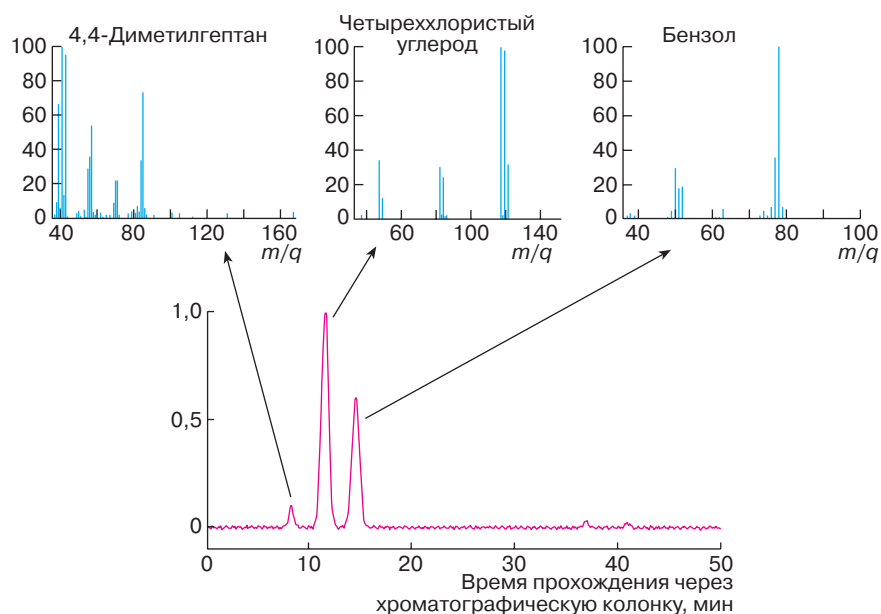


Рис. 5. Хроматограмма промышленных газовых выбросов и масс-спектры индивидуальных веществ, разделенных в хроматографической колонке

промышленных газовых выбросов (автор признателен доценту А.Ю. Никифорову за любезно предоставленный материал).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масс-спектрометрия в настоящее время является одним из наиболее информативных, чувствительных и надежных аналитических методов. Любая крупная физическая, химическая или биологическая лаборатория имеет в своем распоряжении масс-спектрометр, ориентированный на те или иные специфические исследования. Совершенствование техники позволило создать приборы, способные исследовать молекулы с огромными массами порядка 100 000 а.е.м. и выше, что, несомненно, открывает просторы для изучения таких сложных биологических молекул, как белки, а также длинноцепочечные органические полимеры. Масс-спектрометрия способна обнаруживать примеси на уровне 0,0001% и ниже, что актуально при контроле синтеза высокочистых веществ, например в микроэлектронике. Компактность некоторых типов масс-спектрометров и вакуумные условия работы предопределили их широкое применение для анализа образцов в космическом пространстве. В статье лишь кратко рассмотрены основ-

ные возможности метода масс-спектрометрии. Заинтересованные читатели могут найти более детальную информацию в многочисленных книгах и статьях, ссылки на некоторые из них приведены в списке литературы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая энциклопедия / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Большая рос. энциклопедия, 1992. Т. 3. 672 с.
2. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л.: Химия, 1972. 368 с.
3. Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 5. С. 35–40.
4. Сидоров Л.Н. Молекулы с большим сродством к электрону // Там же. № 10. С. 51–56.

Рецензент статьи Н.Ф. Степанов

* * *

Сергей Александрович Шлыков, кандидат химических наук, доцент кафедры физики Ивановского государственного химико-технологического университета. Область научных интересов – структура и энергетика молекул, техника физического эксперимента. Автор более 50 научных и научно-методических работ.