

информационный портал по вопросам биомедицинской инженерии

Введите ключевые слова для поиска:

- [Найти человека](#)

Поиск на сайте: Сейчас на сайте 0 пользователей и 0 гостей.

Разделы

- [Главная](#)
- [Новости](#)
- [Журнал](#)
- [Группы](#)
- [Общение](#)
- [Опросы](#)
- [Карта сайта](#)
- [Дополнительно](#)

Вход в систему

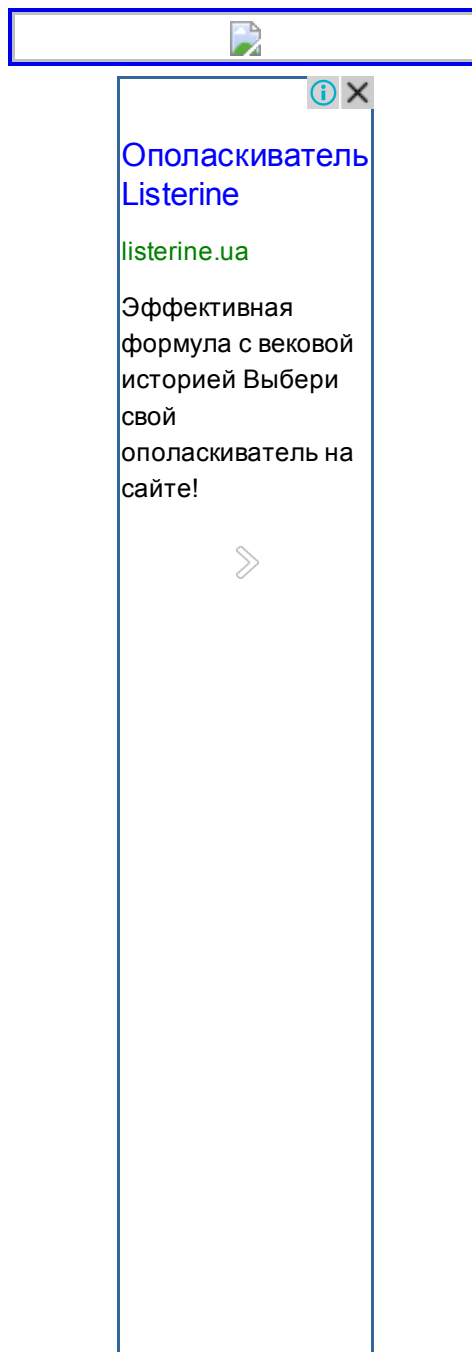
Имя пользователя: *

Пароль: *

- [Регистрация](#)
- [Забыли пароль?](#)

Недавно присоединились

- Фадеева Екатерина...
- Бушуев Кирилл Сер...
- Раджабов Отабек М...
- Воробьев Иван Оле...
- Мануйленко Алексе...



[Главная](#) | [Журнал](#) | [Статьи Silver-Skin](#)

Масс-спектроскопия. Физические методы исследования.

4 Март, 2011 - 15:12 | Лисецкая Светлана...



Лисецкая С. Ю. БМП-107

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 80-е годы был найден метод перевода в газовую фазу нелетучих органических соединений в виде ионов, и масс-спектрометрия превратилась в универсальный метод определения молекулярных масс больших молекул, несмотря на то, что большинство из них претерпевают деструкцию при термическом нагреве. К 1991 году был осуществлен принципиально новый подход к ионизации нелетучих соединений с сохранением их молекулярной целостности, то есть без термической деструкции больших молекул. Почти все крупнейшие фирмы научного приборостроения заинтересованы в выпуске используемых для этого метода приборов. Возросло число параметров, требующихся при создании этих приборов: точное измерение масс, ультравысокое разрешение, наличие всех методов ионизации – электроискровой, матричной лазерной десорбционной (MALDI), электрораспыление (ESI), электронного удара (EI) и химической (CI). По капиталовложениям в научное приборостроение масс-спектрометрия занимает второе место после оптических спектральных приборов, куда входят и лазеры.

Общая схема метода масс-спектрометрии.

Масс-спектрометрия – метод исследования и анализа вещества, основанный на ионизации атомов и молекул, входящих в состав пробы, и регистрации спектра масс образовавшихся ионов.

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.

Методы ионизации вещества.

Существует много способов сообщить заряд нейтральной частице. В зависимости от задач исследования, а также от устойчивости частицы выбор падает на тот или иной способ ионизации. Наиболее широко применяется до настоящего времени метод электронного удара. Ионизация происходит при столкновении пучка электронов с энергией 40 – 80 эВ с молекулами исследуемого вещества. Время взаимодействия электрона с молекулой порядка 10^{-18} с, и в результате образуется молекулярный положительный ион, а избыточная кинетическая энергия уносится двумя электронами. Если время жизни образующегося молекулярного иона меньше 10^{-6} с, то он не достигает регистрирующего устройства и отсутствует в масс-спектре. В этом случае фиксируются лишь продукты распада

молекулярного иона, время жизни которых превышает 10⁻⁶ с. Этот процесс называется фрагментацией, а продукты распада – фрагментарными или осколочными ионами.

Рассмотрим нейтральную молекулу типа АБ. При электронном ударе возможно протекание различных процессов: $AB + \bar{e} \rightarrow AB^+ + 2\bar{e}$ (1) $z = +1, m = m_{AB}$

$AB + \bar{e} \rightarrow A^+ + B^-$ (2) $z = \pm 1, m_1 = m_A, m_2 = m_B$

$AB + \bar{e} \rightarrow A^+ + B^* + 2\bar{e}$ (3) $z = +1, m = m_A$

$AB + \bar{e} \rightarrow AB^-$ (4) $z = -1, m = m_{AB}$

$AB + \bar{e} \rightarrow AB^{++} + 3\bar{e}$ (5) $z = +2, m = m_{AB}$

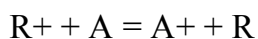
Ионы имеют массу m и заряд z , и, строго говоря, разделение осуществляется не по массе, а по отношению массы иона к его заряду m/z .

Метод фотонного удара по существу аналогичен методу электронного удара, но эффективность ионизации на два-три порядка ниже. Вся избыточная кинетическая энергия уносится одним выбитым электроном, и поэтому пороговые законы, то есть зависимость интенсивности ионного тока от энергии бомбардирующих частиц, отличаются для фотонного и электронного удара. Фотонный удар оказывается существенно более точным при определении таких величин, как потенциалы ионизации. Для ионизации термически нестойких соединений использование обоих методов бесперспективно. Для ионизации труднолетучих соединений в аналитической химии применяются искровая и лазерная ионизация вещества. Ионизации подвергается твердое вещество. В искровом источнике испарение и ионизация исследуемого вещества происходят за счет искрового разряда, зажигающегося между электродами при разности потенциалов между ними от 3 до 5 кВ. На одном из электродов находится сам образец. Лазерная ионизация производится путем импульсного лазерного нагрева твердого вещества, и образующийся плазменный пучок направляется в масс-анализатор. В этих условиях происходит полное разрушение химических соединений, и в масс-спектре фиксируются лишь атомные ионы и определяется элементный состав образца. Похожие результаты можно получить производя испарение и ионизацию твердого вещества ионами или нейтральными атомами с энергией в несколько киловольт. Все эти методы хороши и широко применяются для элементного анализа.

Метод поверхностной ионизации позволяет получать ионы при термической ионизации веществ на поверхности металлов. Обычно используются металлы с высоким значением работы выхода электрона, и поверхность отбирает электрон у соединения, адсорбированного на этой поверхности.

Наиболее распространенный метод электронного удара сопровождается фрагментацией, что в большой степени связано с энергией возбуждения молекулярного иона, получаемой при электронном ударе. Поэтому появился интерес к мягкой ионизации, то есть к ионизации без фрагментации.

К методам мягкой ионизации относится химическая ионизация. При химической ионизации образование ионов происходит за счет ион-молекулярных газовых реакций. Метод хорош в тех случаях, когда исследуемое вещество А – газ. В ионизационную камеру вместе с А напускают газ-реагент R, причем давление R около 150 Па, давление А $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па. Первоначально производится ионизация газа-реагента электронным ударом, затем протекают ион-молекулярные реакции вида



Большая часть образующихся ионов молекулярные и квазимолекулярные. Для пояснения термина "квазимолекулярные" рассмотрим пример с ди-*n*-пентиламином. В масс-спектре электронного удара основной ион имеет m/z , равное 100, и образуется путем отрыва группы C₄H₉^{3/4}, $M = 57$. При химической ионизации наблюдается "квазимолекулярный" ион массой 158, который образуется за счет присоединения протона к молекуле ди-*n*-пентиламина, $M =$

157. Основным этапом ионизации является получение соединения в газовой фазе.

Другим методом мягкой ионизации является полевая десорбция. Полевая десорбция – это образование ионов в сильном электростатическом поле (108 В/см) за счет квантово-механического туннельного эффекта. Полевая десорбция может происходить при низких температурах эмиттера вплоть до 4 К и не сопровождается диссоциацией. В результате образуются в основном молекулярные и квазимолекулярные ионы. Так, например, в масс-спектре электронного удара ацетилсалициловой кислоты преобладают продукты диссоциативной ионизации с m/z , равным 140 и 120, а в масс-спектре полевой десорбции есть только два пика: молекулярный с $M = 180$ и квазимолекулярный с $M = 181$, образованный путем присоединения протона к молекуле ацетилсалициловой кислоты. Однако, несмотря на определенные успехи, этот метод не получил достаточно широкого применения в связи с его избирательностью. Далеко не все молекулы отдают поверхности электрон при низких температурах.

К началу 80-х годов в масс-спектрометрии органических молекул возникла двоякая ситуация. Для тех молекул, которые удавалось поднять в газовую фазу, масс-спектрометрия оказалась незаменимым методом исследования. В большинстве случаев удавалось определить молекулярную массу, а процесс фрагментации был напрямую связан с наличием тех или иных функциональных групп и строением углеродного каркаса. Масс-спектр давал "отпечатки пальцев" каждого органического соединения и позволял распознать его в природных соединениях. Однако все это было справедливо только тогда, когда вещество можно было перевести в газовую фазу, минуя процесс термической деструкции самого соединения. Большинство тяжелых органических молекул оказались недоступными для исследования. К началу 80-х годов стало очевидно, что наиболее серьезное ограничение масс-спектрального метода связано с получением масс-спектров нелетучих соединений. Масс-спектрометрическим методом можно определять молекулярную массу и структуру только тех сложных органических веществ, которые легко переходят в парообразное состояние, что резко сужает перечень возможных объектов исследования. Поиск путей получения в газовой фазе молекулярных или псевдомолекулярных ионов нелетучих соединений, минуя стадию парообразования, представляется наиболее интересным этапом развития масс-спектрометрии. Главная идея найденного решения заключалась в использовании матрицы. Оказалось, что если большая нелетучая молекула изолирована от "соотечественников" и окружена инородными телами (изолирована в "матрице"), то ее можно выбить из этого окружения без разрушения. При этом выбивание должно быть осуществлено путем импульсной подачи большой энергии так, чтобы молекула была выбита из матрицы частично в виде ионов, как положительных, так и отрицательных, и частично с захватом некоторых элементов матрицы, то есть с образованием квазимолекулярных ионов. Начало было положено методом, получившим название FAB (от англ. Fast Atom Bombardment – бомбардировка быстрыми атомами). Ионизация быстрыми атомами давно хорошо известна. Обычная схема эксперимента заключалась в том, что проводилась ионизация атомов гелия электронным ударом. Положительные ионы гелия разгоняли в электростатическом поле до энергий 5 – 10 кВ, затем ионы поступали в камеру перезарядки, наполненную гелием, и в результате перезарядки получали атомы гелия с энергией 5 – 10 кВ, которые и направляли на исследуемый твердофазный образец. В результате фиксировали лишь осколки того вещества, которое находилось на поверхности. Однако при помещении исследуемого вещества в глицериновую матрицу удалось получить спектр нелетучих органических молекул. Это был принципиальный прорыв в технике ионизации термически нестойких соединений без их деструкции. Дальнейшее развитие привело к вытеснению этого метода технически более удобным методом, получившим название MALDI (от английского Matrix Laser Desorption

Ionization – матриксная лазерно-десорбционная ионизация) – лазерная десорбция в матрице. Идеальным является сочетание MALDI с времяпролетным масс-спектрометром благодаря импульсному режиму работы последнего. При этом достижимы массы до 5000 при разрешении в 5000. Использование приборов ион-циклотронного резонанса и их последней модификации, получившей название масс-спектрометрия с Фурье-преобразованием (Furrier Transform Mass Spectrometry, FTMS), позволило проводить измерения в диапазоне до 30 000 а.е.м. При этом сохраняется высокое разрешения на уровне 20 000.

Серьезную конкуренцию MALDI составляет метод ионизации, получивший название "электрораспыление" (от английского Electrospray Ionization, ESI – электрораспылительная ионизация). Этот метод ионизации часто называют электродинамическим. Ионизация происходит при взаимодействии сильного электростатического поля с поверхностью жидкости на конце капиллярной трубки. В исследуемой жидкости должны быть ионы. Поэтому обычно добавляют небольшие количества ионных солей или другие соединения, которые могут привести к образованию ионов. Так, например, добавка амальгамы натрия к раствору смеси фуллеренов в органическом растворителе позволила зарегистрировать отрицательные ионы фуллеренов C60, C70 и C70 + 2n, где n принимает значения от 1 до 12. Техника ионизации MALDI и ESI в сочетании с наиболее мощными современными масс-анализаторами позволяет успешно определять молекулярные веса таких молекул, как т-РНК (транспортная рибонуклеиновая кислота) – диапазон масс 25 000 а.е.м., ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) для последовательности в 100 нуклеотидов масса в диапазоне 31 000 а.е.м., белок альбумин – масса в районе 66 000 а.е.м. При некотором снижении разрешающей способности достижимый диапазон масс составляет несколько сот тысяч атомных единиц. Здесь уместно привести цитату из пленарной лекции на конференции в Будапеште: "ESI и MALDI позволяют получить спектры нескольких фемтомолей образца с молекулярной массой в несколько сот тысяч атомных единиц. Этот успех открывает перспективу для применения масс-спектрометрии в медицине, биологии и исследованиях окружающей среды".

Способы разделения ионов.

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.

Масс-спектрометр требует создания в нем очень чистого вакуума. Давление остаточного газа в приборе обычно составляет около 10^{-7} – 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

$$qU_{\text{уск}} = \frac{mv^2}{2}$$

энергии, получим

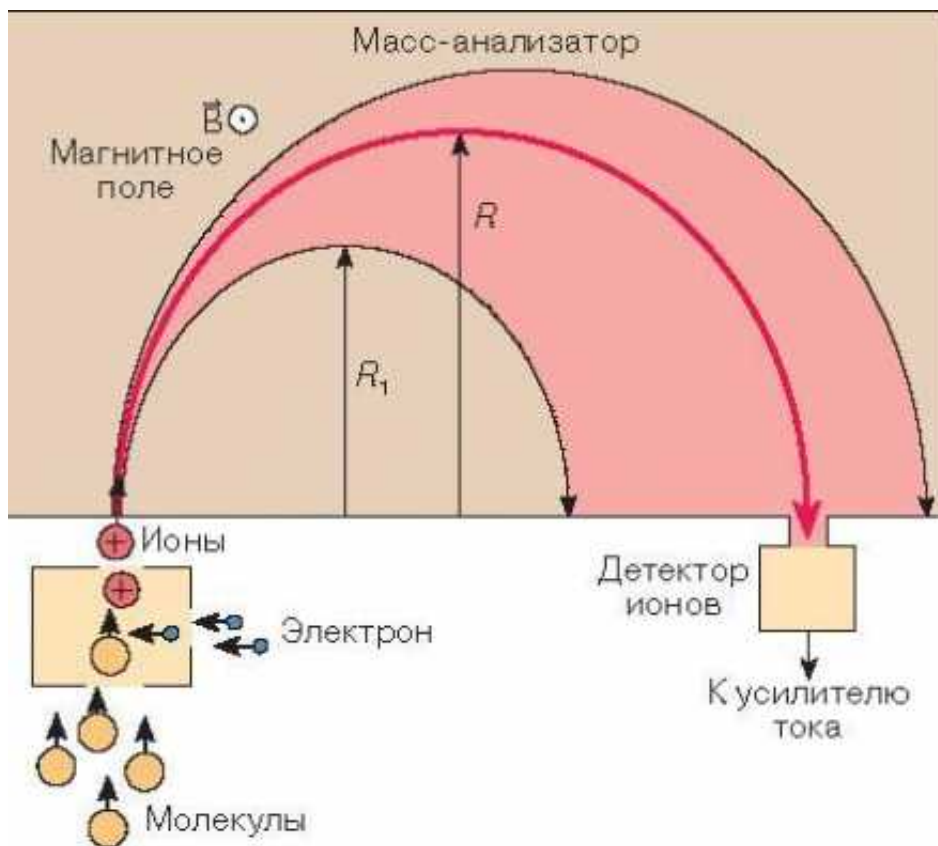


Рис. 1. Схема ионизации методом электронного удара и разделения ионов по массам в магнитном масс-анализаторе

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

$$F_{\text{л}} = qvB$$

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

В то же время $F_{\text{л}}$ является по своему характеру центростремительной силой:

$$F_{\text{цс}} = \frac{mv^2}{R} \quad \text{и,}$$

следовательно,

$$qvB = \frac{mv^2}{R}$$

В результате ион с массой m и зарядом z будет двигаться в магнитном поле по дуге

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

окружности радиуса R , определяемого из соотношения

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

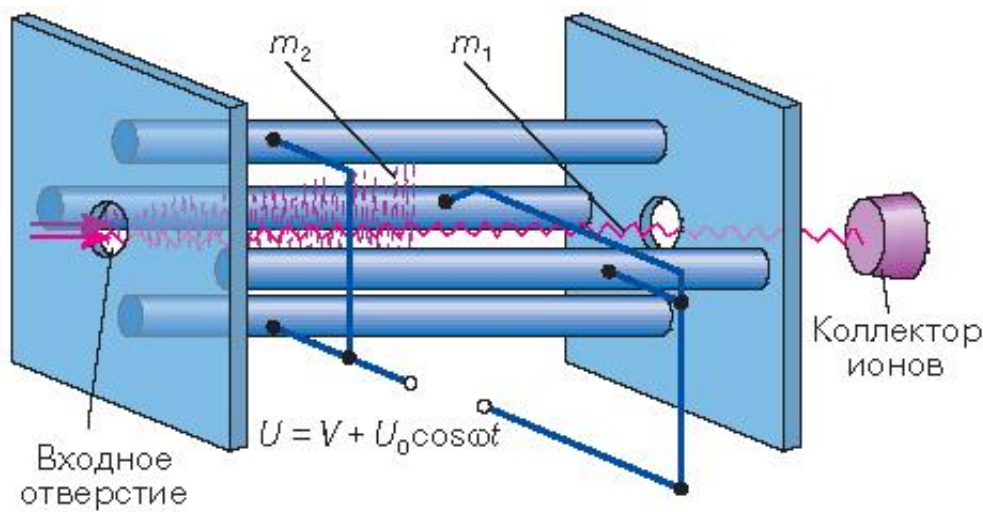


Рис. 2. Схема квадрупольного масс-анализатора

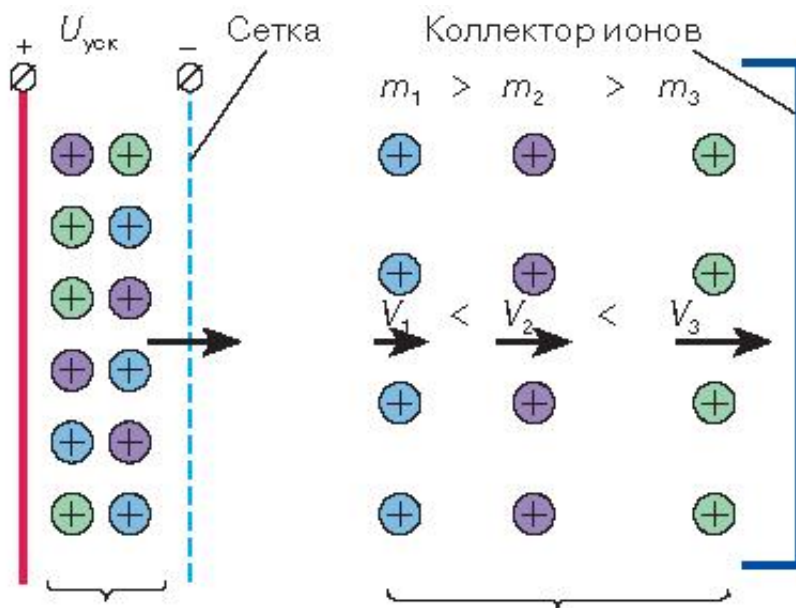


Рис. 3. Схема времяпролетного масс-спектрометра. Еще один способ разделить ионы по массам – создать кратковременный импульс постоянного электрического поля (рис. 3).

Приобретая скорость $v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$ ионы долетают до коллектора за время $t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2qU}}$

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 отличными 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 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.

где L – длина анализатора. Таким образом, из-за различия в массах ионы приобретают различные скорости, обратно пропорциональные 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 времяпролетном масс-спектрометре, главными преимуществами которого являются практически неограниченный диапазон масс и очень быстрое время регистрации масс-спектра порядка 10^{-3} с.

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.

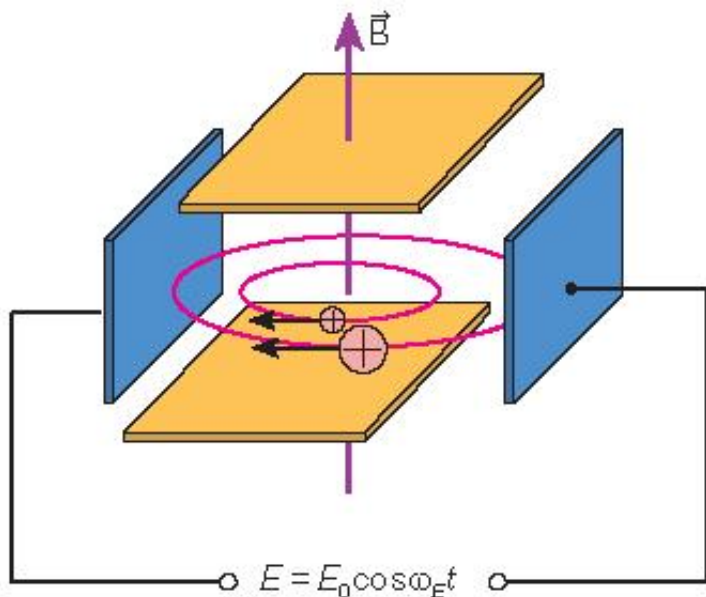


Рис. 4. Ячейка масс-спектрометра ион-циклотронного резонанса

Такой масс-спектрометр чрезвычайно компактен (ячейка некоторых разновидностей не превышает размера кусочка сахара), имеет очень высокую 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.

Виды регистрирующих устройств.

Третья обязательная деталь масс-спектрометра – регистрирующее устройство, с помощью которого можно определить количество ионов с данным m/z . Это могут быть фотопластина (масс-спектрограф), электрометр или электронный умножитель (масс-спектрометр). В современном приборе регистрирующее устройство непосредственно связано с компьютером, который производит обработку результатов и управляет экспериментом.

Частицы с различными m/z по-разному отклонятся в магнитном поле и окажутся в разных точках детектора. Если детектор – фотопластина, мы получим на фотографии масс-спектр пучка ионов. В большинстве масс-спектрометров используют другой прием: радиус r оставляют постоянным, а сканирование по массам производят изменяя B . Фокусирующее действие секторного магнитного поля проиллюстрировано на рис. 5

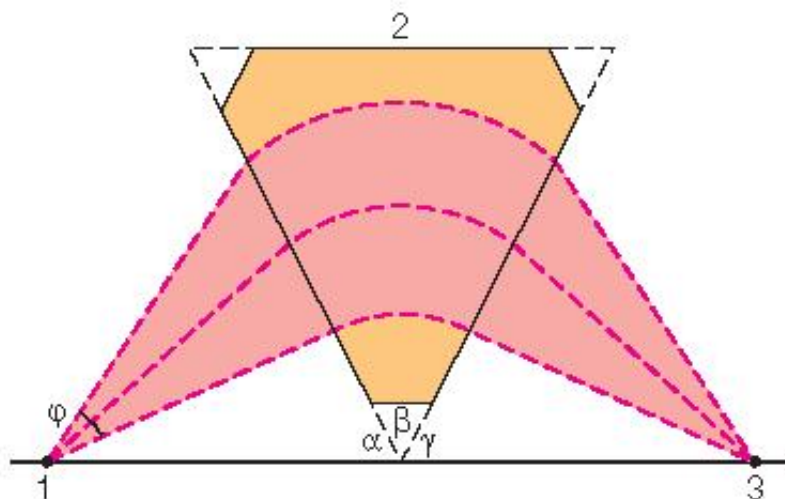


Рис. 5. Фокусирующее действие секторного поля:
1 – источник ионов; 2 – секторное магнитное поле;
3 – детектор; ϕ – угол расходимости ионного пучка с
одинаковым массовым числом M

Как видно из рис. 5, фокусировка осуществляется по углу, то есть ионы, имеющие одинаковое значение m/z , но входящие под разными углами в магнитное поле, после прохождения этого поля снова собираются в одну точку. На практике происходит некоторое уширение изображения, и последнее получило название "сферическая абберация". Хроматическая абберация связана с разбросом ионов по энергии. Приборы, в которых осуществляется фокусировка ионов как по углу, так и по энергии (скорости), называются приборами с двойной фокусировкой. Эти приборы по техническим характеристикам существенно превосходят приборы с одной фокусировкой. Основными характеристиками масс-спектрометров являются диапазон измеряемых масс и разрешающая способность (разрешение). Разрешающая способность 1000 означает, что сигналы, отвечающие m/z , равные 1000 и 1001, будут фиксироваться отдельно на регистрирующем устройстве, и их перекрывание не будет превышать 10% от полусуммы их интенсивностей (уровень фона). В некоторых случаях

разрешение указывается для 50% уровня фона. В наиболее распространенных и относительно дешевых статических приборах диапазон измеряемых масс лежит в интервале 500-1500 атомных единиц массы, а разрешение – в интервале 200-800.

Более дорогие статические масс-спектрометры с двойной фокусировкой имеют разрешающую способность до нескольких тысяч и диапазон измеряемых масс, превышающий 10 000 а.е.м. В последние десятилетия широкое применение нашли времяпролетные масс-спектрометры и приборы ион-циклотронного резонанса. Во времяпролетном масс-спектрометре (ВПМ, английское сокращение – TOFMS от Time of Flight Mass-Spectrometers) пучок ионов, пройдя ускоряющую разность потенциалов (несколько киловольт), летит в бесполом пространстве к детектору. Под действием одинакового ускоряющего напряжения ионы с разным m/z приобретают разную скорость и регистрируются в разное время. Таким образом, происходит разделение по отношению массы к заряду.

Времяпролетные масс-спектрометры работают в импульсном режиме, длительность импульса около 10-4 секунды. Они незаменимы при исследовании процессов, быстро протекающих во времени. В лучших образцах диапазон измеряемых масс и разрешающая способность достигают нескольких тысяч. Именно на времяпролетном масс-спектрометре удалось впервые зарегистрировать фуллерены, полученные при лазерном испарении графита.

Приборы ион-циклотронного резонанса имеют рекордно высокую разрешающую способность, достигающую нескольких миллионов. В этих приборах ионы дрейфуют из ионного источника в резонансную полость под действием постоянного магнитного B и электрического E полей, направленных перпендикулярно друг к другу. Траектория движения – циклоида, являющаяся результатом равномерного прямолинейного движения и движения по окружности с циклотронной частотой (угловой скоростью) $\omega = qB / m$. В резонансной полости ионный пучок попадает под действие поляризованного радиочастотного поля частоты ν . При равенстве $\omega / 2\pi = \nu$ наступает резонанс, происходит поглощение энергии поля ионами. При постоянной ν , меняя B , можно достичь резонанса последовательно по различным m/z . Из изложенного легко видеть, что современные масс-спектрометры позволяют определять массы тяжелых молекул вплоть до сотен а.е.м. с точностью до одной массовой единицы. Но здесь следует заметить, что масс-спектрометр работает только с заряженными частицами и определяет именно их массы.

Переворот происходит и в системе ввода образцов в масс-спектрометр. Эксперименты с использованием мембранных напускных систем вызывают наибольший интерес. В научный обиход вошло сокращение MIMS (от англ. Membrane Inlet Mass Spectrometric Method – масс-спектрометрические методы мембранного ввода). Этот метод применяется для прямого анализа органических соединений в водных растворах. Сигнал на масс-спектрометре пропорционален величине потока анализируемого соединения через мембрану. Для анализа газов, растворенных в воде, используются мембраны, изготовленные из тефлона, а в случае летучих органических соединений – из силиконовой резины.

Физические и химические задачи, решаемы масс-спектрометрией.

Определение изотопного состава элементов и массовых чисел новых элементов. Многие химические элементы имеют несколько стабильных изотопов. У углерода, например, два

стабильных изотопов – ^{12}C и ^{13}C , распространенности которых 99 и 1% соответственно. Натрий моноизотопен. Это означает, что он представлен только одним стабильным, не подвергающимся естественному радиоактивному распаду изотопом ^{23}Na . 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 – ^{79}Br и ^{81}Br 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 z) 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 ^{12}C , 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, йод имеет единственный стабильный изотоп ^{127}I . 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 1,123 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 ионом молекулы азота $^{28}\text{N}_2$. 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 Pb^{207} / 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 ($m/z = 29$), 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.

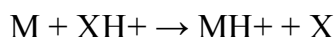
Методом лазерной десорбции с помощью импульсного лазерного пучка облучается поверхность образца. При этом, избегая нагрева, удается заставить часть молекул перейти в газовую фазу. Включаемый с небольшой задержкой электронный луч ионизирует вырванные молекулы, и полученные ионы вытягиваются электрическим 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. Образующая 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 заряженными 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. Образующиеся на выходе хроматографа порции разделенных компонентов смеси поступают последовательно один за другим в масс-спектрометр. Таким

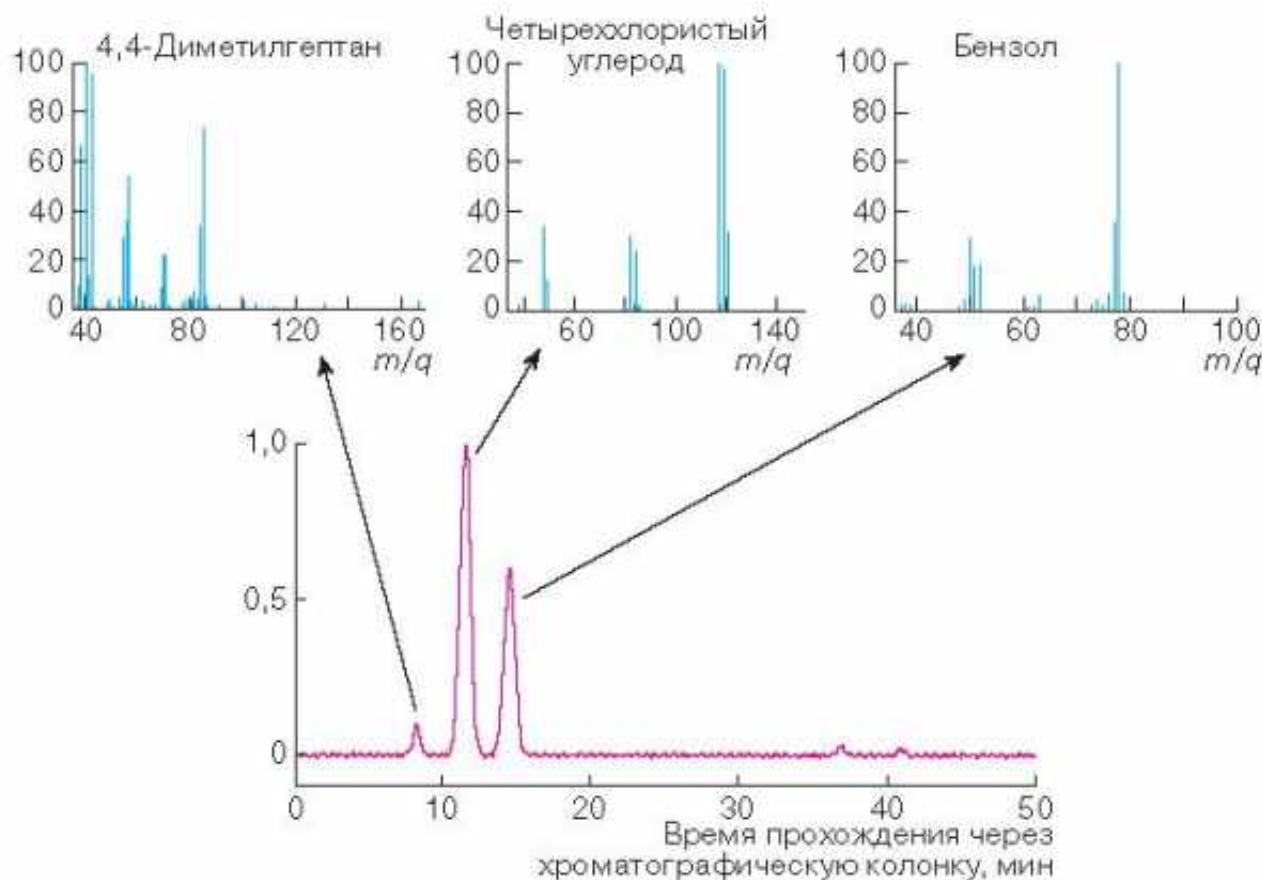


Рис. 6. Хроматограмма промышленных газовых выбросов и масс-спектры индивидуальных веществ, разделенных в хроматографической колонке

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 хромато-масс-спектрометрии широко используется для анализа нефти и других сложных органических смесей. Рис. 6 иллюстрирует применение данного метода для анализа состава промышленных газовых выбросов.

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.

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. Бейнон Дж. Органическая масс-спектрометрия. М.: Наука, 1968.
4. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. Ъ 3. С. 65-71.

Статьи журнала

- [Модель пульсового механизма на основе волнового описания сигнала](#)
- [Ангиографическая система Allura Clarity FD20](#)
- [Позитронно-эмиссионные томографы DISCOVERY ST/STE/VCT/RX](#)
- [Суммирующий усилитель.](#)
- [Однофотонная эмиссионная компьютерная томография](#)
- [Неинвертирующий усилитель](#)
- [Инвертирующий усилитель](#)
- [Дифференциальный усилитель](#)
- [Программные платформы для построения информационных систем](#)
- [Медико-технологические ИС](#)

1 из 140

»

Комментарии

- [ФПГ](#)
5 недель 3 дня назад
- [Не могу сказать точно без](#)
7 недель 1 день назад
- [прошу уточнить](#)
9 недель 6 часов назад
- [Фотоплетизмография](#)
10 недель 1 день назад
- [Принципы построения технических средств для проведения импедансн](#)
11 недель 4 дня назад
- [критика](#)
14 недель 6 дней назад

- [Элементы крови, прежде всего](#)
15 недель 5 часов назад
- [I've been lokoing for a post](#)
15 недель 2 дня назад
- [I found just what I was](#)
15 недель 2 дня назад
- [Your story was really](#)
15 недель 2 дня назад

Web-разработка: Исаков Р.В.