**Масс-спектрометрические**

**методы**

 Масс-спектрометрический метод анализа основан на ионизации ато­мов и молекул изучаемого вещества и последующем разделении обра­зующихся ионов в пространстве или во времени. Первые масс-спектры были получены в Великобритании Дж. Дж. Томсоном (1910), а затем Ф. У. Астоном (1919). Они привели к открытию стабильных изотопов, и вначале масс-спектрометрия применялась преимущественно для опреде­ления изотопного состава элементов и измерения их атомных масс.

 Масс-спектрометрия до настоящего времени является одним из ос­новных методов получения информации о массах ядер и атомов, и оценки распространенности изотопов в природе. По соотношению масс изотопов материнского и дочернего излучений (пар U—РЬ, К—Ar, Rb—Sr) опре­деляют возраст горных пород, геологических, археологических и других объектов. Изотопный масс-спектрометрический анализ применяют в методе меченых атомов, когда в качестве метки используют стабильные изотопы.

 Метод широко применяют для элементного анализа твердых неорга­нических веществ и материалов. Важным аспектом аналитической масс- спектрометрии является молекулярный анализ неорганических газов. В частности, с помощью масс-спектрометрии измерен нейтральный и ион­ный состав верхних слоев атмосферы Земли, Марса и Венеры. В медици­не масс-спектрометрия применяется как экспрессный метод анализа рес­пираторных газов.

 Наиболее важное применение получила масс-спектрометрия для идентификации и установления структуры органических соединений. Молекулярный анализ сложных смесей органических соединений целесо­образно проводить после их хроматографического разделения.

 Аналитическую масс-спектрометрию отличают: 1) высокая чувстви­тельность определения; 2) универсальность — возможность анализа ши­рокого круга объектов от элементов до сложных белковых молекул; 3) высокая специфичность и селективность.

**Сущность метода**

Существуют различные способы ионизации атомов и молекул, спе­цифичные для конкретной цели анализа.

**Способы ионизации Аналитическое использование**

Электронный удар Изотопный анализ, молекулярный

Химическая ионизация газ неорганических газов

Искровой разряд Анализ органических соединений

Лазерное излучение Элементарный анализ твердых

Бомбардировка пучком ионов неорганических веществ

Несмотря на развитие альтернативных методов ионизации, наибольшее число исследований, особенно в органическом структурном анализе, проводят с использованием ионизации электронным ударом.

Ионизованные молекулы и атомы по их массам разделяют в масс- спектрометре, схема основных узлов которого приведена на рис. 12.1. Он состоит из устройства для ввода пробы 1, в которое газы вводят непосредственно, а жидкости испаряют заранее или в приборе. Задача системы напуска заключается во вводе такого количества газообразной пробы, чтобы обеспечить давление 105—10 мм рт. ст. в ионном источнике 2, где молекулы ионизируются. При ионизации электронным ударом электроны испускаются раскаленным катодом, соударяются по пути к аноду с молекулами введенного вещества и часть этих молекул электроны ионизуют. Образующиеся ионы выводятся из зоны ионизации, ускоряются электрическим полем и одновременно фокусируются в пучок (узел ускорения и фокусировки ионов 3). Нейтральные молекулы удаляются вакуумным насосом. Все узлы прибора находятся под высоким вакуумом (вакуумная система 4), который обеспечивает необходимую длину свободного пробега ионов. Поток ускоренных ионов попадает в масс- анализатор 5, где ионы разделяются по массе. Разделенные пучки ионов затем попадают в детектор 6, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который усиливается усилителем 7 и обрабатывается ЭВМ 8.

 Масс-спектрометры классифицируют по принципу, используемому для разделения ионов по массе. Наиболее распространены магнитные и

 **Рис. 12.1.** Принципиальная схема масс-спектрометра

квадрупольные масс-спектрометры, но применяют также масс-анализаторы, основанные на принципе «ионной ловушки» и времени пролета ионов. Любой из этих типов масс-спектрометра сочетается с газовым хроматографом.

*В магнитных масс-спектрометрах* для разделения ионов в масс- анализаторах используют однородное магнитное ноле. В этом случае процессы ускорения ионов в электрическом поле и разделения их в магнитном могут быть описаны количественно. В источнике ионов под воздействием ускоряющего потенциала $U\_{0}$ ионы приобретают кинетическую

энергию $zU\_{0}=1/2mν^{2}$, где z — заряд иона, т — масса иона, v — скорость иона. Отсюда

$v=\sqrt{2U\_{0}z/m }$ (12.1)

 Таким образом, при постоянном ускоряющем напряжении скорость ионов определяется отношением их заряда к массе.

**Рис. 12.2. Схема масс-спектрометра с магнитным масс-анализатором** *(ОАВ* **— область однородного магнитного поля** *Н)*

Заряженные ионы, ускоренные и сформированные в пучок, попадая в масс-анализатор через входную диафрагму $S\_{1}$ сначала расходятся, а затем описав окружность с радиусом г, фокусируются на щель $S\_{2}$ (рис. 12.2). При этом на ион, движущийся по круговой траектории, действует центростремительная сила $F\_{цс}=Hzv$, где H — напряженность магнитного поля,

и центробежная сила $F\_{цс}=mv^{2}/r$.

Условием прохождения пучка ионов по траектории радиуса г является равенство центробежной и центростремительной сил

Hzv = ***mv2/r***

Отсюда, учитывая уравнение (12.1), имеем

$$r=\frac{1}{H}\sqrt{2U\_{0}m/z}$$

Таким образом, при постоянной напряженности магнитного поля H и ускоряющего потенциала ***U*** траектории ионов с разными отношениями ***m/z*** будут иметь разные радиусы кривизны (см. рис. 12.2), в то время как для ионов с одним и тем же отношением ***m/z*** радиус одинаков. Именно поэтому ионы с кратными массами и зарядами, такие, как 12$C\_{2}^{+}$ и 48Ti2+, 144Sm2+ и l44Nd2+, 56$Fe\_{2}^{+}$ и 28$Si\_{4}^{+}$, фокусируются вместе.

**Рис. 12.3.** Схема квадрупольного масс-спектрометра: *1* — квадруполь; *2* — коллектор ионов

***В квадрупольных масс-спектрометрах*** разделение ионов осуществ­ляется при прохождении ионного пучка вдоль оси между четырьмя па­раллельными стержнями, к которым одновременно приложено постоян­ное и переменное высокочастотное напряжение (рис. 12.3). Между стержнями создается поле с гиперболическим распределением потенциа­ла. При фиксированных значениях частоты ***w*** и амплитуды ***U*** переменно­го поля только ионы с определенным значением ***m/z*** проходят через анали­затор, попадая на коллектор ионов. При этом выполняется соотношение

***т*** = ***kU/***$w^{2}$**,**

где k ***—*** постоянная прибора

Амплитуда колебаний ионов с другим отношением ***m/z*** нарастает по мере их движения между стержнями квадруполя так, что эти ионы дости­гают стержней и нейтрализуются. Чтобы их зафиксировать, изменяют либо частоту, либо амплитуду высокочастотного переменного поля. Та­ким образом, ионы с разной массой регистрируются при разных значени­ях частоты (или амплитуды) переменного поля, в результате чего форми­руется масс-спектр.

Рис. 12.4. Схема анализатора «ионной ловушки»:

***1*** — катод; ***2*** — источник питания катода; ***3*** — вход пробы; ***4*** — торцевой

электрод; ***5*** — кольцевой электрод; ***6*** — электронный умножитель

Одной из разновидностей квадрупольного масс-анализатора является «ионная ловушка», называемая иногда пространственным квадруполем. Особенностью ее является совмещение области ионизации и анализа. После ионизации (электронным ударом) определяемых молекул образую­щиеся ионы, имеющие значение ***m/z*** больше некоторого заданного, удерживаются в электронной ловушке полем квадруполя (рис. 12.4). Это поле формируется за счет приложения радиочастотного напряжения ***(U*** cos ***wt***) между кольцевым и торцевыми электродами. При увеличении амплитуды радиочастотного поля ***U*** пропорционально растет нижняя гра­ница интервала ***m/z*** ионов, которые удерживаются в ловушке. Поэтому рост ***U*** приводит к тому, что ионы в порядке увеличения их ***m/z*** быстро покидают область удерживания и достигают детектора (электронного умножителя).

***Во время-пролетном масс-анализаторе*** образующиеся в ионном ис­точнике ионы очень коротким электрическим импульсом «впрыскиваются» в анализатор длиной ***L.*** Так как скорость ионов, имеющих разную массу, неодинакова, то и время пролета t через анализатор

$$t=L\sqrt{m/2zU}$$

определяется при постоянных ***L*** и ***U*** отношением ***m/z.***

**Анализ органических веществ**

Рассмотрим подробнее процессы, происходящие при ионизации органических соединений. При бомбардировке молекулы органических соединений теряют один электрон с образованием положительно заряженного катион-радикала (молекулярного иона)

$$ABCD+e\rightarrow ABCD^{+}∙+2e$$

С увеличением энергии электронов молекулярный ион распадается (фрагментация):

$$ABCD^{+}∙ -\left\{\begin{array}{c}ABC^{+}+D∙\\AB^{+}+CD∙\\AB∙+CD^{+}\\ABC^{+}∙+D\end{array}\right.$$

и одновременно происходят внутримолекулярные перегруппировки

$$ABCD^{+}∙-\left\{\begin{array}{c}AD^{+}∙+BC\\AD^{+}+BC\end{array}\right. и т.д.$$

Таким образом, при ионизации молекулы возникает большое число осколков. Появление молекулярного иона в масс-спектре наблюдается при энергии электронов, соответствующей энергии ионизации органического соединения. Для большинства соединений эти энергии составляют 7—13 эВ. Вероятность образования и устойчивость молекулярного иона

для разных соединений различна. $π$-Системы образуют более стабильные молекулярные ионы, чем -системы. По вероятности образования молекулярного иона и его устойчивости классы органических соединений можно расположить в следующий ряд: ароматические соединения> оле­фины> алициклические соединения> неразветвленные углеводороды> ке­тоны> амины> эфиры> карбоновые кислоты> разветвленные углево­дороды> спирты.

При низких энергиях ионизирующих электронов высок процент выхода молекулярного иона ко всем ионизированным частицам, но низок процент выхода самих ионов; большинство молекул не ионизируется. В связи с этим обычно увеличивают энергию электронов до 70 эВ. При та­ких энергиях происходит образование молекулярного иона и его фраг­ментация, поэтому спектры оказываются достаточно сложными.

Единой теории, позволяющей предсказывать характер фрагментации нет, хотя существуют правила, выявляющие эмпирические закономерно­сти образования фрагментов. Например, нередко отщепляются молекулы СО, С02, Н20, NH3, в углеводородной цепи разрыв связи происходит легче всего у наиболее разветвленного атома углерода, для непредельных соединений наиболее вероятен разрыв связей С-С, кратные связи практи­чески не затрагиваются.

Масс-спектрометрия позволяет определять молекулярную массу и структуру органических соединений. Молекулярную массу удобно уста­навливать по пику молекулярного иона. В тех случаях, когда пик молеку­лярных ионов в масс-спектре достаточно интенсивен, можно приближен­но рассчитать валовую (брутто) формулу органического соединения по числу атомов каждого вида. Для этого используют соотношение интен­сивностей пиков изотопов элементов, входящих в органическое соедине­ние. Например, число атомов углерода в молекуле углеводорода можно точно определить по интенсивности пика иона с массой на единицу большей, чем у молекулярного иона. Этот ион имеет такую же структуру, но содержит атомы 13 С. Естественное содержание изотопа 13 С в приро­де составляет 1,1%. Поэтому для углеводорода, имеющего один атом уг­лерода, интенсивность пика иона, содержащего 13С, составит 1,1% от интенсивности пика молекулярного иона, а для иона, содержащего ***п*** ато­мов углерода— 1,1 п%*.*

Для точного определения массы иона целесообразно использовать масс-спектрометры высокого разрешения с магниторезонансными (ион- циклотронными) масс-анализаторами, на которых возможно измерение массы ионов с точностью до десятых долей миллиграмма. Это позволяет с большей вероятностью установить элементный состав соединений.

Определение структуры органических соединений основывается на изучении пиков осколочных ионов в соответствии с правилами, о кото­рых говорилось выше. Существуют таблицы наиболее представительных ионов с указанием соответствующих им структур, которые могут быть использованы в качестве руководства при интерпретации масс-спектра. Если спектр содержится в каталоге, то сопоставление масс-спектра изу­чаемого соединения с каталогами позволяет иногда быстро идентифици­ровать соединение. По пику молекулярного и осколочных ионов уста­навливают элементный состав и химическую структуру соединения (рис. 12.5).

Рис. 12.5. Масс-спектр 3,5-дихлорфенола

Количественное определение и идентификация смесей органических соединений часто ограничены сложностью получаемого масс-спектра. Поэтому перед масс-спектрометрической детекцией необходимо предва­рительно разделять компоненты. С этой целью используют сочетание масс-спектрометрии с различными видами хроматографии и капиллярно­го зонного электрофореза — хромато-масс-спектрометрию. Разделяющая способность хроматографии и идентификационная способность масс- спектрометрии при прямом сочетании дают уникальную возможность идентификации и определения компонентов сложных смесей. Наиболее распространен вариант сочетания масс-спектрометрии с капиллярной газожидкостной хроматографией. В качестве газа-носителя применяют гелий, имеющий высокую энергию ионизации (25 эВ). В этом варианте хромато-масс-спектрометрического метода можно исследовать только летучие соединения, в противном случае необходимо перед вводом про­бы в хроматограф использовать предварительный пиролиз или фотолиз. Так, предшествующий определению пиролиз был осуществлен на косми­ческих аппаратах серии «Викинг» при анализах проб грунта хромато- масс-спектрометрическим методом с целью обнаружения органической жизни на Марсе.

Современные хромато-масс-спектрометрические системы получают данные посредством непрерывного сканирования масс-спектров элюата, выходящего с хроматографической колонки. При этом можно получить хроматограмму зависимости изменения суммарного ионного тока во вре­мени, отмечая выход каждого компонента смеси из колонки. Такая хро­матограмма содержит пики всех компонентов, элюированных из колонки, но не несет масс-спектрометрической информации.

Для построения масс-хроматограммы берут интенсивности пиков не­скольких ионов из каждого записанного масс-спектра и строят график зависимости этих интенсивностей от номера масс-спектра, соответствующего

**Рис. 12.6.** Хромато-масс-спектрометрический анализ пробы речной воды:

*1* — формальдегид; *2* — дихлорметан; *3* — сероуглерод; *4 —* бромхлорметан; *5* — фторбензол (внутренний стандарт); *6* — С4-бензолы (содержащие четыре атома углерода в боковой цепи)

времени удерживания того или иного компонента. Масс- хроматограммы очень эффективны для идентификации, если правильно выбраны характеристические ионы. Наличие на масс-хроматограмме пика с точно заданной массой и определенным временем удерживания для кон­кретного соединения является доказательством его присутствия в образце.

Для количественного определения чаще всего пользуются методом внутреннего стандарта, сравнивая площади пиков изучаемого вещества и стандарта. Лучшими стандартами в хромато-масс-спектрометрии являют­ся меченные аналоги определяемого соединения.

Преимуществами хромато-масс-спектрометрического метода явля­ются высокая селективность определения отдельных соединений или оп­ределенных классов соединений в сложной смеси (рис. 12.6) и низкие пределы их обнаружения (до $10^{-12}-10^{-12}$ г).

В некоторых случаях хромато-масс-спектрометрия является единст­венно возможным методом определения. В первую очередь это относится к группе особо опасных токсикантов — полихлорированных дибензо-n- диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ). Основным источником поступления ПХДД и ПХДФ в окружающую среду являются химические и металлургические производства, установки для сжигания бытовых и промышленных отходов и т. д. Эти супертоксиканты и, в частности, наи­более токсичный из них 2,3,7,8-тетрахлор-n-дибензодиоксин необходимо определять на уровне $10^{-10}$% и ниже. С другой стороны, существует 22 изомерных тетрахлорпроизводных ПХДД, среди которых, например, нужно выделить, идентифицировать и уметь определить только одно соединение. Сочетание таких двух сложных задач в состоянии разрешить только хромато-масс-спектрометрический метод. Наиболее надежные методы количественного определения содержания ПХДД и ПХДФ осно­ваны на сочетании капиллярной жидкостной хроматографии с масс- спектрометрией высокого разрешения с применением изотопно меченных стандартов. В случае использования масс-спектрометров низкого разре­шения (квадрупольный масс-анализатор, «ионная ловушка» и др.) целесо­образно обращать особое внимание на пробоподготовку и концентриро­вание.

Сочетание методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии дает огромную информацию, которая требует компьютерной обработки данных. Компьютерные программы в хромато-масс-спектрометрии пред­назначены для выделения, хранения и анализа большого числа экспери­ментальных данных, а также для сопоставления масс-спектра определяе­мого компонента смеси с масс-спектрами справочного каталога.

**Элементный анализ**

Значительный раздел масс-спектрометрии составляет элементный анализ твердых веществ. Прежде чем осуществить ионизацию, необходи­мо перевести эти вещества в атомное состояние. Для этого требуются достаточно высокие затраты энергии, и те источники, которые использу­ют для этой цели, обеспечивают одновременно атомизацию и ионизацию твердых веществ. Среди наиболее распространенных источников иониза­ции можно выделить искровой электронный разряд, излучение лазера и поток ускоренных первичных ионов. Им соответствуют три вида масс- спектрометрического анализа твердых тел: искровая, лазерная и ион- ионная, или масс-спектрометрия вторичных ионов. Наибольшее число определений проводится методом искровой масс-спектрометрии.

Искровой разряд возбуждают между двумя близко расположенными (доли миллиметра) электродами, один из которых (катод, иначе его назы­вают зондом) изготовлен в виде тонкой иглы из тугоплавкого металла, как правило, из тантала. Анодом служит анализируемый образец, если он является проводником электрического тока. К электродам подводят в им­пульсном режиме ток высокого напряжения (десятки кВ). В межэлек­тродном пространстве возникает короткий искровой разряд (рис. 12.7). При этом часть образца разрушается, распыляется и испаряется в зазор между электродами, атомизируется и частично ионизируется. После

окончания разряда из образовавшихся
 ионов формируют пучок и ускоряют его по направлению к масс-анализатору.

Поскольку энергия воздействия

на частицы в источнике ионов
обычно очень высока, образую-
щиеся ионы могут иметь разные
энергетические характеристики.
Поэтому скорость, которую при-
обретают ионы, может и не быть
напрямую связана только с их за-
Рис. 12.7. Схема возникновения искро­вого рядом и массой. В связи с этим для

 разряда в вакууме:*1* — образец (проводник); ослабления влияния разброса по

 2 — плазма; *3* — поток электронов; энергиям применяют так называемые

 *4* — зонд (тантал) масс-спектрометры с двойной фокусировкой,

в которых пучок ионов проходит через систему электрических и магнит- ных полей специальной конфигурации. Качественный анализ основан на расшифровке положения линии в масс-спектре. Идентификация осуществляется путем привязки к линиям основного элемента или введенного внутреннего стандарта, как это дела­ется в атомно-эмиссионном спектральном анализе.

К достоинствам искровой масс-спектрометрии можно отнести высо­кую селективность и чувствительность (абсолютный предел обнаружения достигает 1012 г). Кроме того, это многоэлементный метод, позволяющий одновременно определять до 60—70 элементов. Одним из ограничений метода является необходимость электропроводности образца. Однако это ограничение можно преодолеть, например, напыляя на поверхность не проводящей пробы тонкий слой металла высокой степени чистоты. Ана- логично исследуют жидкости после быстрого их замораживания и покры- тия тонким слоем проводящего электрический ток материала.

В методе лазерной масс-спектрометрии луч лазера, как и искра, обеспечивает одновременно и атомизацию и ионизацию вещества. Ана­литические характеристики близки к характеристикам искровой масс- спектрометрии.

В ион-ионной масс-спектрометрии, или, как ее также называют, масс-спектрометрии вторичных ионов, для ионизации исследуемого вещества используют первичные ионы аргона, кислорода или других веществ, которые получают и разгоняют в ионной пушке. Пучок этих ионов фокусируют и бомбардируют ими анализируемый образец. Образующиеся при этом вторичные ионы регистрируют. Этот метод удобен для изучения и локального анализа поверхности, поскольку возникающий при

бомбардировке кратер невелик, и ионы проникают в исследуемое вещество неглубоко. Для метода характерен крайне низкий предел обнаружения — до $10^{-18}г.$