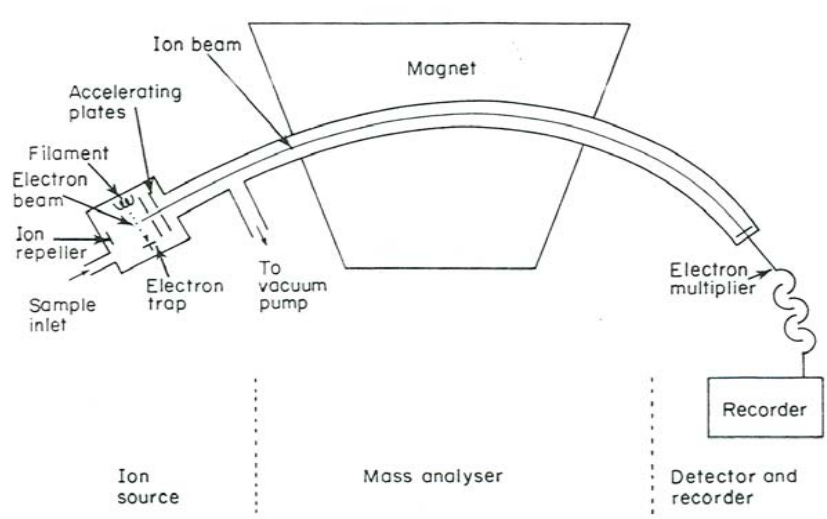


# 6. Hmotnostní analyzátořy I.

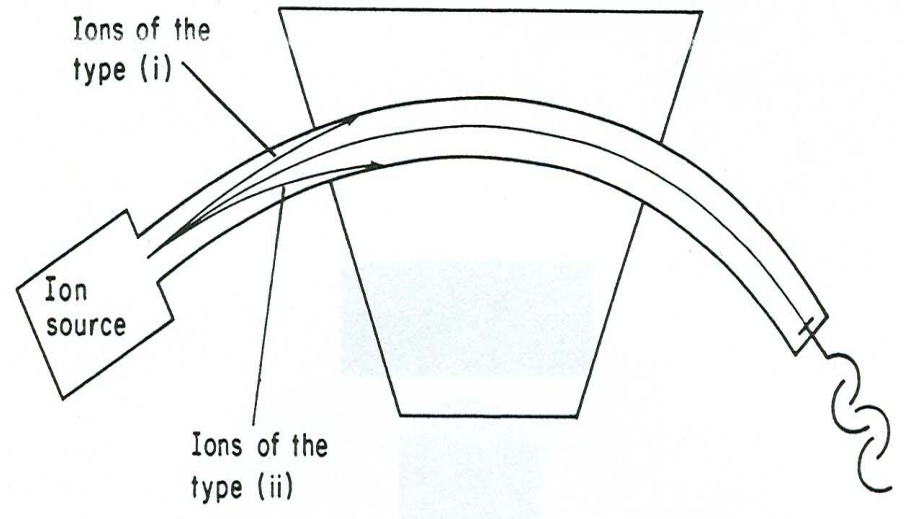
## (sektorové), základy vakuové techniky, metastabilní ionty

- Magnetické pole jako separátor iontů:
- - ionty urychlené elektrickým polem  $U = 4 - 8$  kV:  $E = mv^2/2 = z.e.U$
- $$v = (2.z.e.U/m)^{1/2} \quad (1)$$
- - vakuum
- - fokusační a kolimační štěrbiny
- - magnetické pole - odstředivá síla  $F = mv^2/r$
- - dostředivá síla  $F_{\text{mag}} = B.v.z.e$  ( $B$ =indukce mag.pole)
- - rovnováha sil:  $mv^2/r = B.v.z.e$
- $$v = B.z.e.r/m \quad (2)$$
- Porovnáním  $v^2$  z rovnic (1) a (2):  $(2.z.e.U/m) = (B.z.e.r/m)^2$
- $$r^2 = 2. [m/(z.e)] . [U/B^2]$$

# Magnetické pole jako separátor iontů



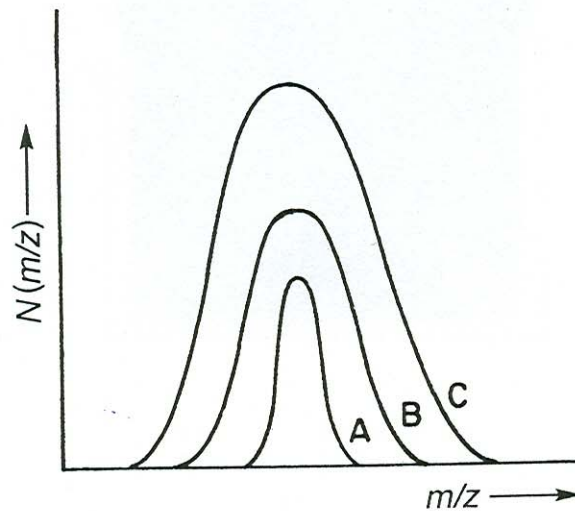
**Figure 3.1b** Schematic diagram of a single-focusing mass spectrometer with an electron-impact ion source



**Figure 3.1c** Flight path of ions in a mass spectrometer

Rozlišení řádu  $10^3$

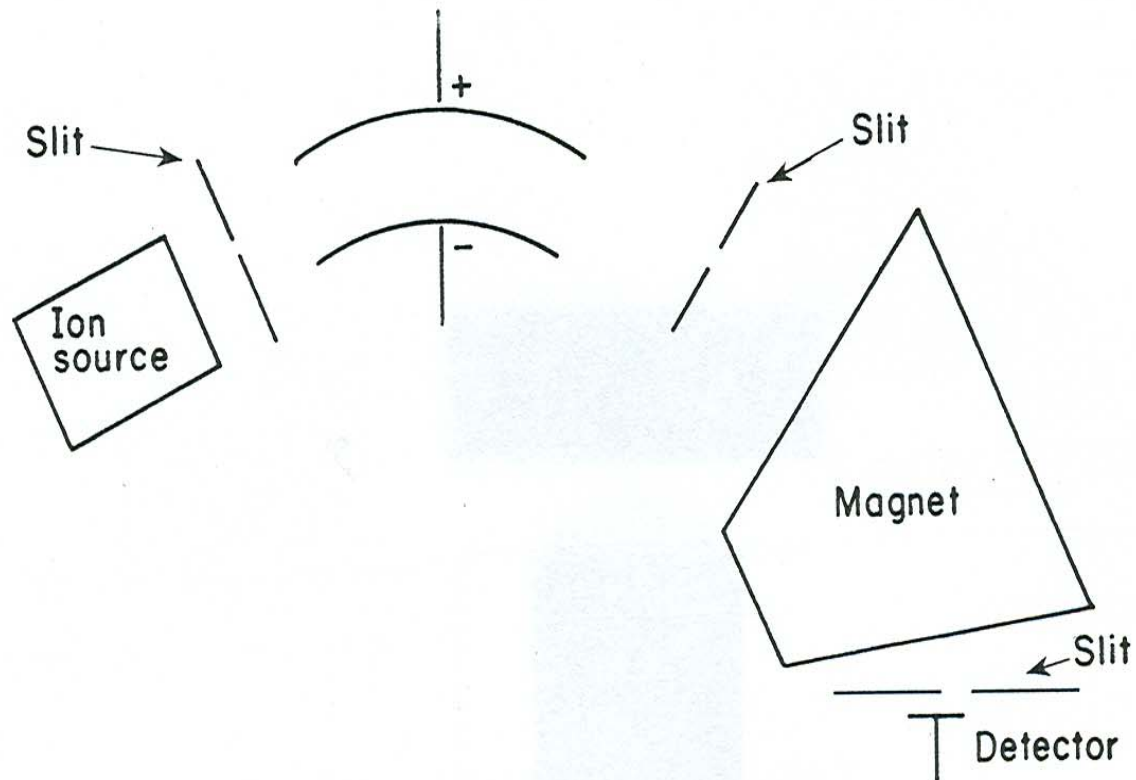
- Rychlost iontů urychlených z iontového zdroje je statisticky rozdělena (Boltzmannovo rozdělení), nehomogenní elektrické pole v iontovém zdroji
  - následek: neostrá fokusace v magnetickém poli



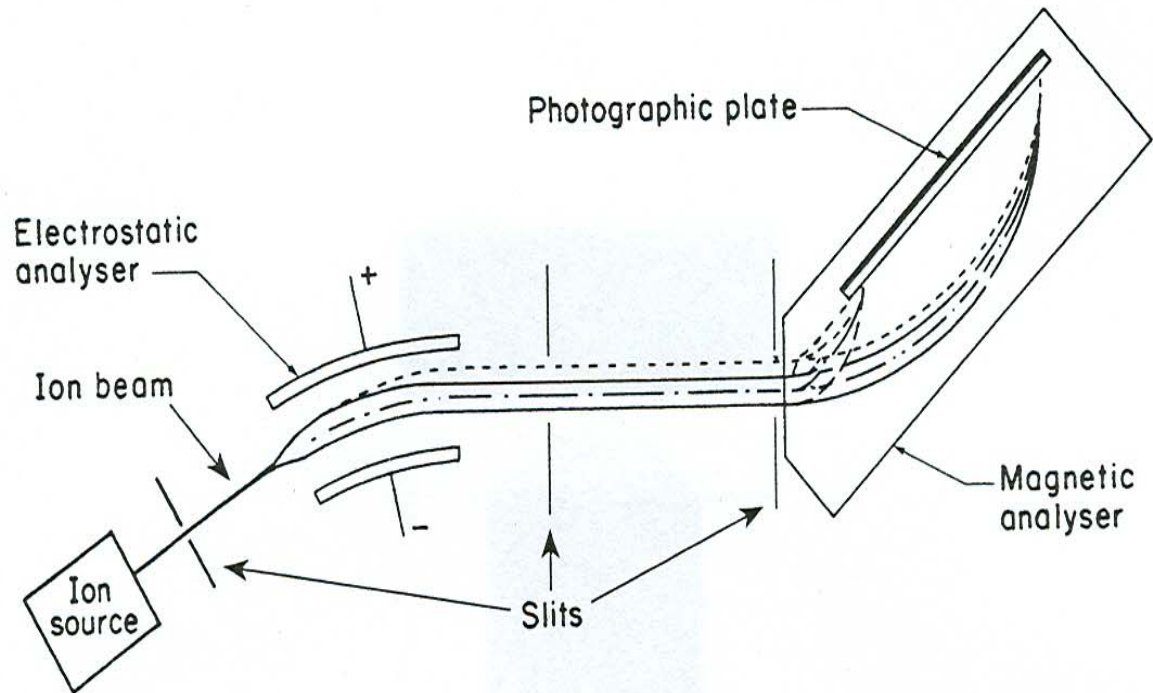
**Figure 3.3b** Plots of the number of ions of mass-to-charge ratio  $m/z$  ( $N(m/z)$ ) against  $m/z$

- **Energetická fokusace:**
- elektrické pole /sektor)  $E/V.m^{-1}$ :  $F = z.E$
- odstředivá síla:  $F = m.v^2/R$
- Kinetická energie iontů byla získána urychlením z iontového zdroje –  $V/J/C$ :
- $1/2mv^2 = z.V$
- Odtud:  $mv^2 = 2.z.V = z.E.R$
- a  $R = 2V/E$
- tj. na stejném poloměru  $R$  budou ionty se stejnou kinetickou energií bez ohledu na  $m/z$ .
- Dvojí fokusace – rozlišení řádu  $10^5$

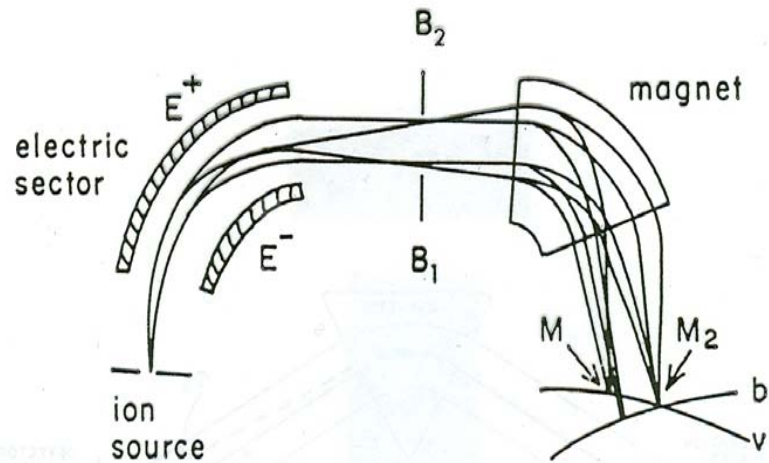
## Dvojitá fokusace: předřazené elektrické pole



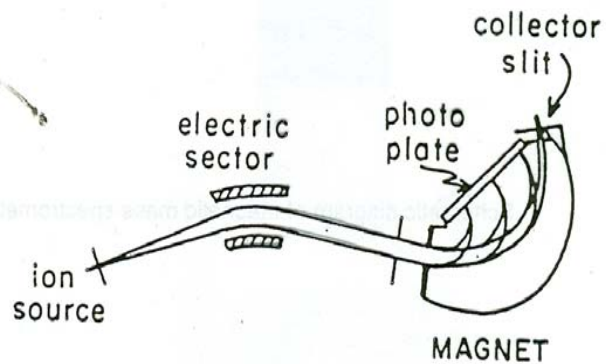
**Figure 3.3c** Schematic diagram of a mass spectrometer which uses both electrostatic and magnetic focusing



**Figure 3.3g** Schematic representation of a mass spectrometer employing Mattauch-Herzog geometry



Schematic diagram of double-focusing mass spectrometer of the Nier-Johnson



Schematic diagram of double-focusing mass spectrometer of the Mattauch-Herzog design; photoplate is placed along the focal plane.

## ■ Základy vakuové techniky

■ Vakuum nízké                      Tlak:  $10^5 - 0,1$  Pa

■

■ vysoké (HV)                       $0,1$  Pa –  $10^{-5}$  Pa

■

■

■ velmi vysoké (UHV)              nižší než  $10^{-5}$  Pa

Přístroje: rotační olejová vývěva

membránová vývěva

difúzní vývěva

sorpční vývěva

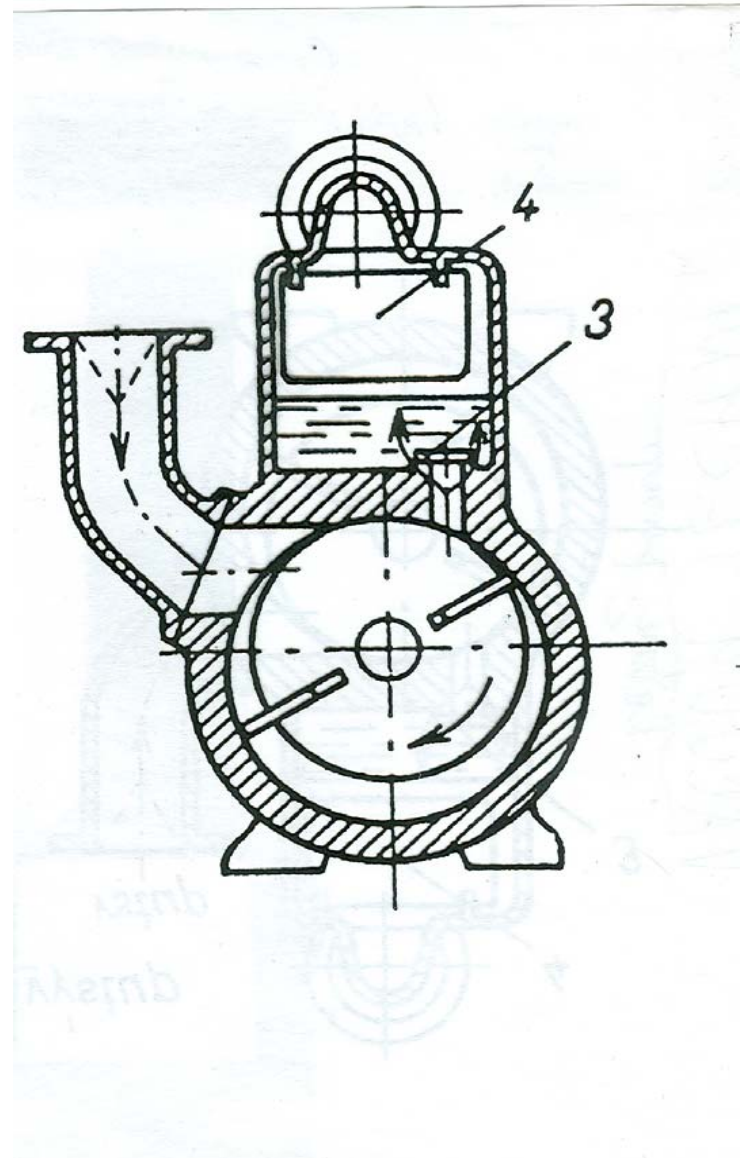
turbomolekulová v.

iontová v.

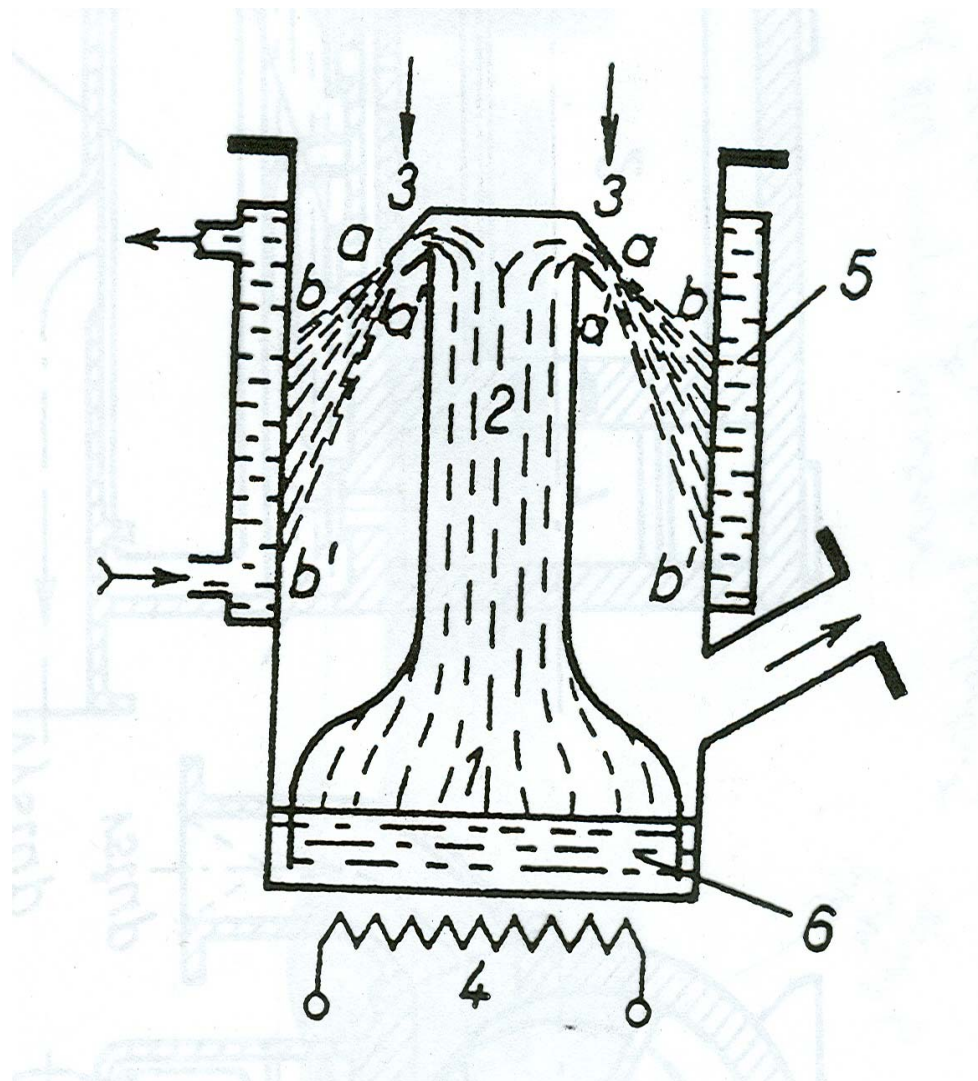
titanová rozprašovací v.



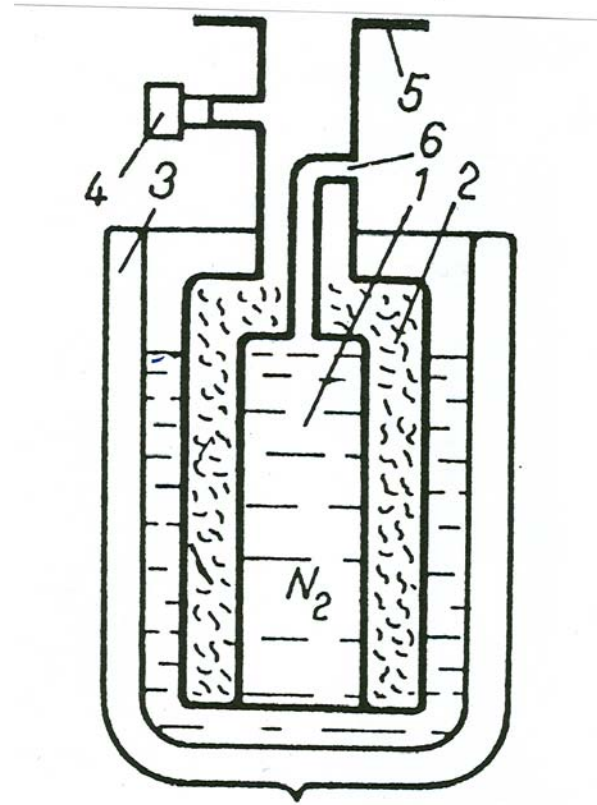
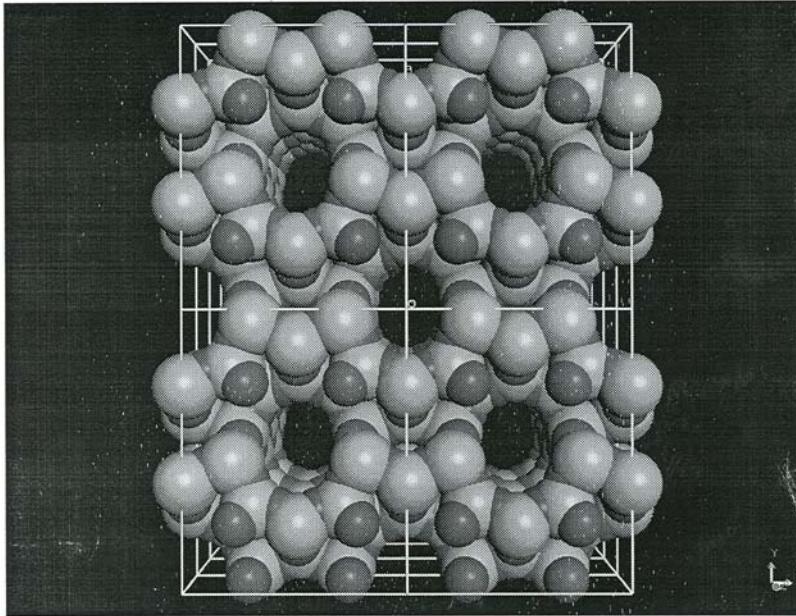
# Rotační olejová vývěva



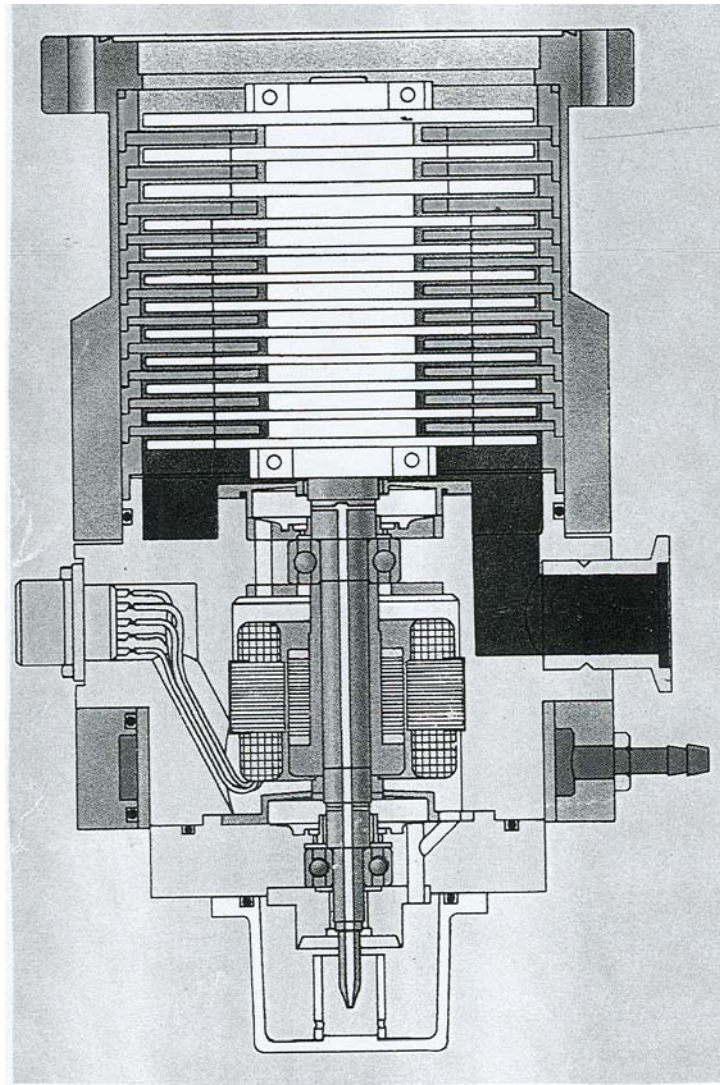
# Difúzní olejová vývěva



# Sorpční vývěva

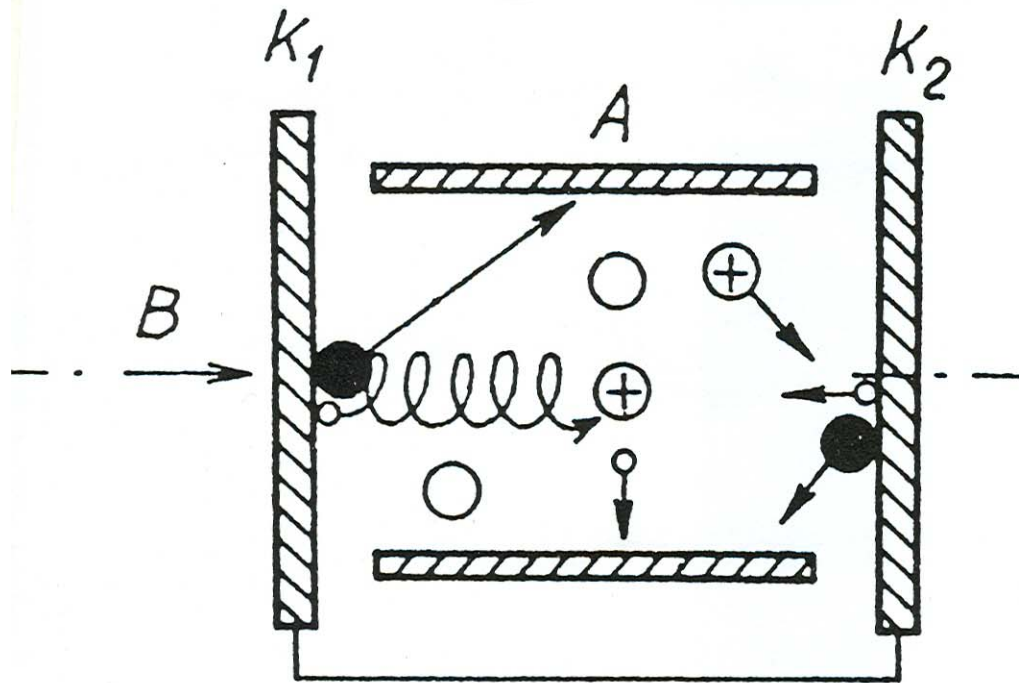


# Turbomolekulární vývěva





# Titanová výbojová iontová vývěva



- ion
- ⊕ atom
- elektroon
- atom

# Metastabilní ionty

- Ionty s dobou života řádu 1-10  $\mu\text{s}$
- Ionť je v sektorovém přístroji urychlen jako  $m_1^+$ , rozloží se v oblasti bez pole ( $\sim 10 \mu\text{s}$ ) a je analyzován jako  $m_2^+$ , jeho hybnost je však menší než  $m_2^+$  vzniklého v iontové zdroji – proto je pík difúzní, representuje spíš přechod než ionť.
- Spřážené scany: B/E („dceřinné“ ionty),
- $B^2/E$  („rodičovské“ ionty)

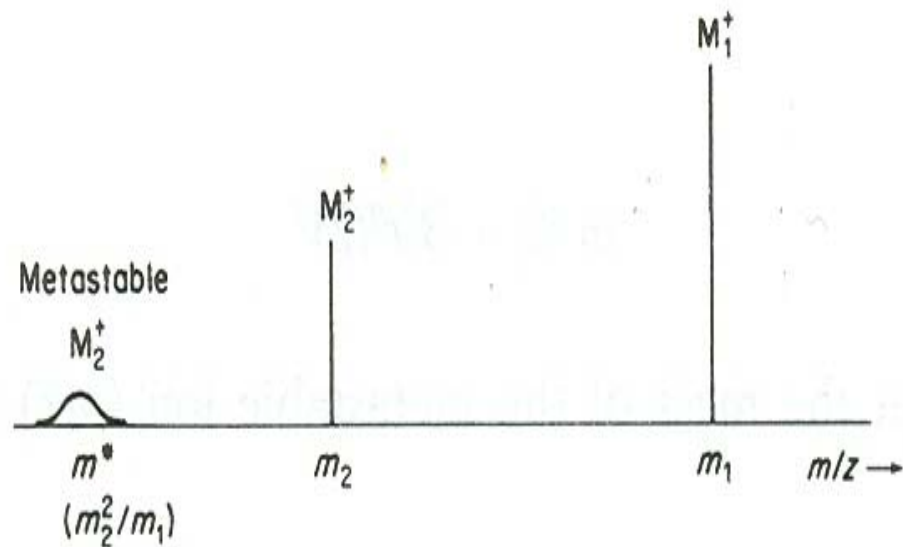
- $$m_1^+ = m_2^+ + m_3 \qquad m_3 = m_1 - m_2$$

- Předpoklad: zachování hybnosti (rychlosti)
- Registrujeme ionť  $m^* = (m_2)^2 / m_1$

- Lze určit nomograficky:  $\log m^* = 2 \cdot \log m_2 - \log m_1$

- resp.  $\log m_2 = \frac{1}{2} (\log m^* + \log m_1)$

- Př.: Předpokládejme, že ionť  $m/z=60$  se rozkládá na  $m/z=59$  a ztrácí atom H
- Jakou hodnotu má  $m^*$  ?
- $m^* = 59^2 / 60 = 58,02$



**Figure 6.1c** Partial mass spectrum obtained for the fragmentation  
 $(M_1^+ \longrightarrow M_2^+ + (M_1 - M_2))$

# Metastabilní ionty

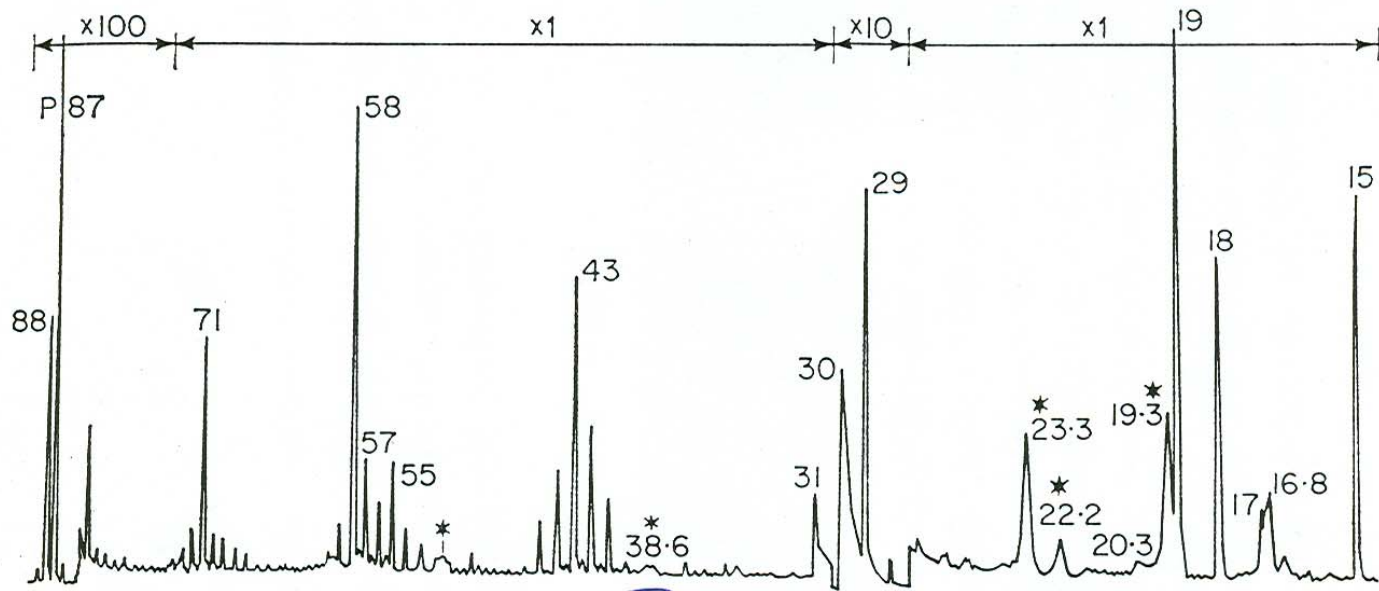
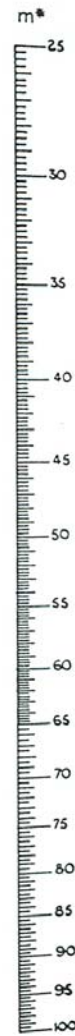
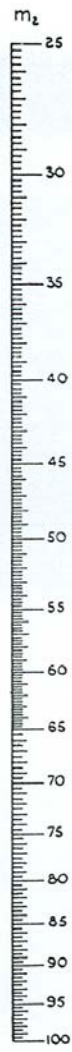


FIG. 4. FI mass spectrum of n-amylamine. Peaks of metastable ions are asterisked.



# Metastabilní ionty

564



## Příklad:

Všechny metastabilní ionty pozorované ve spektru benzenu vznikají z jeho molekulárního iontu  $m/z=78$

Byly pozorovány tyto metastabilní ionty  $m/z = 76,0, 74,1$   
 $34,7$  a  $19,5$ .

Přiřad'te jim ionty fragmentů  $M_2^+$

---

S použitím vztahu:  $m^* = (m_2)^2 / m_1$  dostaneme pro  $m_2$ :  
 $77, 76, 52$  a  $39$

# Otázky

1. Které plynné ionty produkované z atmosféry můžeme očekávat jestliže hmotnostní spektrometr pracuje při špatném vakuu?
2. Jaké změny musíme provést v iontovém zdroji při ionizaci elektrony, abychom mohli pozorovat negativní ionty ve hmotnostní spektrometru?
3. Rozlišení hmotnostního spektrometru je 4000. Jak přesně budeme měřit hmotnost iontu s  $m/z=400$ ?
4. Byla naměřena hodnota  $m/z= 31,9898$  pro bezbarvý plyn. Je podezření na metanol. Identifikujte ten plyn!

# Odpovědi

1.  $\text{N}_2$  ( $m/z=28$ ),  $\text{O}_2$  ( $m/z=32$ ),  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ )
2. Je nutno změnit polaritu mezi clonou, odrážející ionty a první urychlující destičkou (odrážející clona musí mít negativní potenciál vzhledem k urychlující destičce)
3. Rozlišení  $m/\Delta m = 4000$ ,  $m=400$ , odtud  $\Delta m = 0,1$
4. Jde o kyslík, metanol by měl molekulovou hmotnost 32,02624