

Казанский Федеральный Университет
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов
Kazan Federal University,
Department of high-viscosity oils and natural bitumen

Применение масс-спектрометрии для исследования нефтяных
дисперсных систем
Application of mass spectrometry for the study of oil dispersed systems

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich,

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich

Риффель Данил Владимирович, Riffel Danil Vladimirovich

доктор технических наук, профессор кафедры высоковязких нефтей и природных битумов^a

доцент, кандидат наук^b

аспирант^c

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казань, Россия

E-mail: : alim.kemalov@mail.ru^a, kemalov@mail.ru^b, danilriffel4@gmail.com^c

Аннотация

В данной статье рассматривается метод определения химического, фазового состава и молекулярной структуры вещества - Масс-спектрометрия основанный на регистрации спектра масс ионов, образованных в результате ионизации атомов и (или) молекул пробы.

Разнообразие вариантов термина Масс-спектроскопия.

"Масс-спектроскопия (масс-спектрометрия, масс-спектрография, масс-спектральный анализ) – метод исследования вещества путем определения массы m (чаще, отношения массы к заряду m/e) и относительного количества ионов, образующихся (или имеющих) в веществе" [1].

"Масс-спектроскопия – метод исследования вещества по спектру масс атомов и молекул, входящих в его состав" [2].

"Масс-спектрометр – прибор, разделяющий с помощью электрических и магнитных полей пучки заряженных частиц (обычно ионов) с разным отношением массы частицы к её заряду" [3].

"Масс-спектрометрия – метод определения химического, фазового состава и молекулярной структуры вещества, основанный на регистрации спектра масс ионов, образованных в результате ионизации атомов и (или) молекул пробы. ... По спектру масс (совокупность значений m/e и относительных содержаний соответствующих ионов) определяют относительное содержание элементов, изотопов определенного элемента, концентрацию и структуру химических соединений в пробе..."[4].

Ключевые слова

Масс-спектроскопия, масс-спектрометр, хромато-масс-спектрометры, скорость сканирования

Keywords

Mass spectroscopy, mass spectrometry, chromato-mass spectrometers, scanning speed

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.

История метода

Современный масс-спектрометр базируется на основополагающей работе, сделанной сэром Дж. Дж. Томсоном в Кэвэндишевской лаборатории Кембриджского университета. Исследования Томсона, приведшие к открытию электрона в 1897 году, также привели к созданию первого масс-спектрометра, построенного им для изучения влияния электрического и магнитного полей на ионы, генерируемые в остаточном газе на катоде рентгеновской трубки. Томсон обратил внимание, что эти ионы движутся по параболическим траекториям, пропорциональным отношениям их массы к заряду. В 1906 году Томсон получил Нобелевскую премию по физике за "Выдающиеся заслуги в теоретическом и экспериментальном изучении электропроводимости газов".

Общая схема метода масс-спектропии

Идея метода 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.

Способы разделения ионов.

Магнитный масс-спектрометр.

Все масс-анализаторы используют физические законы движения заряженных частиц. Исторически первым масс-анализатором, остающимся непревзойденным по своим характеристикам и сегодня, был магнит. Согласно физическим законам траектория заряженных частиц в магнитном поле искривляется, а радиус кривизны зависит от массы частиц. Именно это используется для анализа ионов по массам. Для того, чтобы увеличить разрешение, на пути ионов устанавливается еще и электростатический анализатор. Магнитные масс-спектрометры имеют высокое разрешение и могут использоваться со всеми видами ионизации.

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.

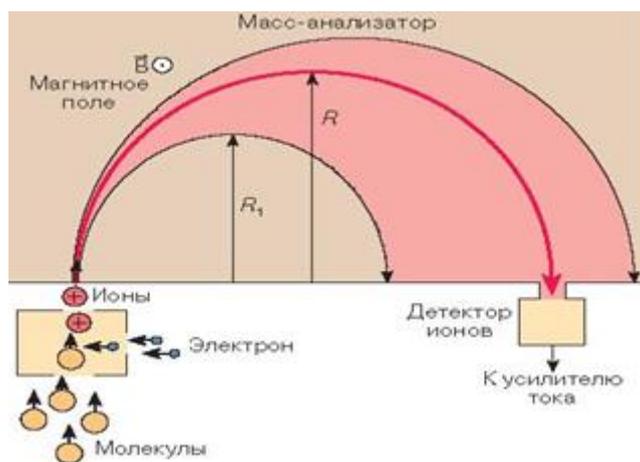


Рисунок 1.- Магнитный масс-спектрометр

Детектор

Итак, последним элементом описываемого нами упрощенного масс-спектрометра, является детектор заряженных частиц. Первые масс-спектрографы использовали в качестве детектора фотопластинку.

Используются 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.

Характеристики масс-спектрометров и масс-спектрометрических детекторов

Скорость сканирования.

Масс-анализатор пропускает ионы с определенным соотношением массы и заряда в определенное время (кроме многоколлекторных приборов и ионно-циклотронного резонанса, орбитальной ловушки ионов). Для того, чтобы проанализировать все ионы по отношению их массы к заряду он должен сканировать, то есть параметры его поля должны за заданный промежуток времени пройти все значения, нужные для пропускания к детектору всех интересующих ионов. Эта скорость разворачивания поля называется скоростью сканирования и должна быть как можно больше (соответственно, время сканирования должно быть как можно меньше), поскольку масс-спектрометр должен успеть измерить сигнал за короткое время, например за время выхода хроматографического пика, которое может составлять несколько секунд.

Разрешение

Наглядно разрешение (разрешающую способность) можно определить как возможность анализатора разделять ионы с соседними массами. Очень важно иметь возможность точно определять массу ионов, это позволяет вычислить атомную композицию иона или идентифицировать пептид путем сравнения с базой данных, сократив число кандидатов с тысяч и сотен до единиц или одного единственного.

Динамический диапазон

Если мы анализируем смесь, содержащую 99.99 % одного соединения или какого-либо элемента и 0.01% какой-либо примеси, мы должны быть уверены, что правильно определяем и то и другое. Для того, чтобы быть уверенным в определении компонентов в этом примере, нужно иметь диапазон линейности в 4 порядка. Современные масс-спектрометры для органического анализа характеризуются динамическим диапазоном в 5- 6 порядков, а масс-спектрометры для элементного анализа 9-12 порядков. Динамический диапазон в 10 порядков означает, что примесь в пробе будет видна даже тогда, когда она составляет 10 миллиграмм на 10 тонн.

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.

Список литературы

1. В.Л.Тальрозе, Ю.С.Ходеев. "Масс-спектроскопия" // Физическая энциклопедия Т.3, 1992. – с. 57-59.
2. А.В.Дубровин. "Масс-спектроскопия" // Физический энциклопедический словарь. Т.3, 1963 – с. 146-151.
3. А.В.Дубровин, Г.И.Косоуров. "Масс-спектрометр" // Физический энциклопедический словарь. Т.3, 1963 – с. 138-146.
4. Г.И.Рамендик. "Масс-спектрометрия" // Горная энциклопедия. Т.3, 1987 – с. 266 – 267.
5. М. Токарев «Что такое масс-спектроскопия и зачем она нужна» // научная статья, размещена на сайте <http://www.chromatec.ru>
6. Л.Н.Галль "Масс-спектрометрия – дело государственное. Размышления о состоянии и путях возрождения отечественного масс-спектрометрического приборостроения" // Атомная стратегия, 2004
7. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л.: Химия, 1972