

Spektrometria mas w badaniu materiałów

dr hab. Andrzej Kotarba, prof. UJ
mgr Piotr Legutko, inż.

Wstęp

Spektrometria mas (MS) jest techniką analityczną, której zadaniem jest dokładny pomiar masy pojedynczej cząsteczki. Ideę eksperymentu można opisać jako wytworzenie i separację jonów ze względu na stosunek masy do ładunku. Zastosowanie spektrometrii masowej ze względu na jej uniwersalność oraz duży zakres analizowanych mas jest bardzo szerokie, od ochrony środowiska, detekcji prostych związków nieorganicznych, poprzez analizę składu, aż do szeroko pojętych badań biologicznych i medycznych.

Klasyczna aparatura do MS składa się z następujących części: układ wprowadzania próbki, jonizator (źródło jonów), analizator jonów, detektor jonów, rejestracja i analiza danych.

Metody jonizacji próbki można podzielić na:

- jonizację elektronami (EI)
- jonizację chemiczną (CI)
- elektrorozpylanie (ESI)
- jonizację/desorpcję laserową wspomaganą matrycą (MALDI)
- jonizację plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP)

Do najważniejszych cech analizatorów należą: zakres mas, dokładność, rozdzielczość oraz przepuszczalność. Analizatory dzielimy na:

- kwadrupolowe (Q)
- pułapkę jonową (IT)
- analizatory czasu przelotu (TOF)
- magnetyczny (B)
- cyklotronowy (ICR)

Wśród detektorów wyróżniamy:

- powielacz elektronowy
- detektor mikrokanalikowy
- fotopowielacz

Spektrometria masowa do działania wymaga warunków próżniowych, w zależności od analizatorów od wysokiej do ultra wysokiej.







Literatura

1. Wykład (do pobrania z adresu http://www.chemia.uj.edu.pl/kotarba/pdf/Cwiczenie_MS.pdf) lub (dla niesłuchających)
2. K. Małek, L. M. Proniewicz [red.] *Wybrane metody spektroskopii i spektrometrii molekularnej w analizie strukturalnej*, Wyd. UJ, Kraków 2005, str. 185-204
3. A. Hałas, P. Szewin *Podstawy techniki próżni*, Wyd. AGH, Kraków 2008, str.74-124, 163-174
4. W. Szczepaniak *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1996, str. 345-358, 376-383

Wykonanie ćwiczenia

W czasie zajęć laboratoryjnych studenci będą pracować ze spektrometrem masowym SRS RGA200 (jonizacja elektronami, analizator kwadrupolowy, detekcja przy pomocy powielacza elektronowego). Pierwsza część zajęć laboratoryjnych polega na zapoznaniu się ze spektrometrią masową jako techniką badania składu („przemiatanie po masach”).

Pierwszym doświadczeniem jest uzyskanie widma masowego komory próżniowej. W tym celu należy:

- zmierzyć ciśnienie w komorze próżniowej przy użyciu próżniomierza
- włączyć spektrometr masowy wraz z połączonym z nim komputerem sterującym
- uruchomić program „rgaApp” 
- włączyć listę połączeń i połączyć się ze spektrometrem za pomocą złącza RS 
- uruchomić włókno (filament) jonizatora 
- uruchomić pomiar (w trybie skanowania po masach atomowych) 
- po zmierzeniu zatrzymać pomiar  lub 
- zarejestrować dane w formacie ASCII

Następnym krokiem jest dokonanie identyfikacji kilku nieznanymi substancji chemicznych podanych przez asystenta na podstawie ich widma masowego. W tym przypadku należy:

- włączyć ogrzewanie kapilary
- wprowadzić badaną substancję do kapilary przy pomocy odpowiedniej strzykawki
- uruchomić pomiar w trybie zależności ciśnienia parcjalego od masy atomowej cząsteczki gazu,
- po zarejestrowaniu widma dane zapisać do pliku w celu przeprowadzenia jego analizy






Aby wyłączyć aparaturę należy:

- wyłączyć ogrzewanie kapilary
- wyłączyć zasilanie włókna (filament)
- odłączyć spektrometr od komputera
- wyłączyć spektrometr
- zamknąć program „rgaApp”
- wyłączyć komputer

Druga część ćwiczenia polega na zapoznaniu się ze spektrometrią masową jako metodą monitorowania zmian stężenia wybranych gazów w trakcie reakcji chemicznej. Jako przykładowa reakcja przedstawiony zostanie proces katalitycznego dopalania modelowej sadzy (Degussa *PrintexU*) na katalizatorze, którym będzie tlenek metalu przejściowego. W tym celu należy przygotować próbkę, tzn.:

- odważyć 50 mg katalizatora
- odważyć 5 mg sadzy
- zmieszać i utrzeć w moździerzu agatowym sadzę i katalizator (ucieranie prowadzić 10 min)
- uruchomić komputer sterujący aparaturą TGA/DSC i uruchomić program „STAR”
- uruchomić aparaturę TGA/DSC (układ chłodzący, przepływ gazu ochronnego, waga)
- umieścić ok. 5 mg przygotowanej mieszaniny w tygielku z Al_2O_3
- otworzyć komorę pomiarową
- tygielki z mieszaniną i drugi pusty tygielki umieścić na wadze
- zamknąć komorę pomiarową

Następnym krokiem jest uruchomienie aparatury (analogicznie jak w pierwszej części ćwiczenia):

- odkręcić butle z mieszkanką gazową (sprężone powietrze)
- zmierzyć ciśnienie w komorze próżniowej, gdzie zainstalowany jest spektrometr
- ustawić ciśnienie w komorze na poziom $3 \cdot 10^{-6}$ mbar
- uruchomić spektrometr masowy wraz z komputerem sterującym
- uruchomić program „rgaApp” 
- ustawić parametry pomiaru (wybrać masy do monitorowania zmian ciśnienia parcjalnych w czasie)
- włączyć listę połączeń i połączyć się ze spektrometrem 
- uruchomić włókno jonizatora (filament) 
- uruchomić pomiar w trybie $p = f(t)$ 
- poczekać, aż sygnał ustabilizuje się
- kiedy sygnał QMS ustabilizuje się zakończyć sczytywanie ciśnienia 

Kolejnym krokiem jest wykonanie właściwego pomiaru:

- ustawić żądany program temperaturowy dla termowagi, nazwać pomiar i wpisać masę próbki
- uruchomić pomiar
- w momencie rozpoczęcia właściwego pomiaru na termowadze (*measurement segment 1*) rozpocząć pomiar ciśnienia gazów (rgaApp)
- po zakończeniu reakcji wyłączyć program rgaApp
- zapisać dane w formacie ASCII do dalszej interpretacji

Aby wyłączyć aparaturę należy:

- odciąć dopływ gazów do komory próżniowej
- pozakręcać reduktory na butlach gazowych
- wyłączyć zasilanie włókna (filament)
- odłączyć spektrometr od komputera
- wyłączyć spektrometr
- zamknąć program „rgaApp”
- zamknąć program „STAR”
- wyłączyć komputery

Opracowanie wyników – sprawozdanie

- abstrakt streszczenie (5-7 zdań) ćwiczenia
- cel ćwiczenia
- opis wykonywanych doświadczeń (użyte odczynniki, laboratoryjne czynności operacyjne, procedury pomiarowe)
- wykres widma masowego dla komory próżniowej wraz z interpretacją (przypisaniem maksimów oraz porównanie z danymi literaturowymi) – zwrócić uwagę na fragmentację cząsteczek
- wykresy widm analizowanych substancji, przypisanie maksimów, komentarz z uwzględnieniem opisu fragmentacji analizowanych cząsteczek
- wykres zależności monitorowanych sygnałów od temperatury
- przeliczenie sygnałów QMS i TGA na konwersję, wykres konwersji od temperatury, porównanie obu wyników
- wyznaczenie energii aktywacji z równania Arrheniusa z prostoliniowego zakresu zależności $p = f(T)$
- wyznaczenie temperatury inicjacji reakcji dopalania sadzy (na podstawie sygnałów QMS i TGA)
- podsumowanie i wnioski