

## ЕВОЛЮЦІЯ І СУЧАСНІ ДОСЯГНЕННЯ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

О. С. Кузема, д.ф.-м.н., професор, Сумський національний аграрний університет

П. О. Кузема, к.х.н., Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

*Представлено огляд і аналіз основних етапів еволюції одного із самих ефективних методів дослідження складу і властивостей речовин – мас-спектрометрії. Висвітлено переваги методу і області застосування, а також розглянуто фізико-технічні особливості приладів для його здійснення.*

**Ключові слова:** мас-спектрометр, речовина, іонний пучок, магнітне поле, аналіз.

**Постановка проблеми.** Метод дослідження речовин, оснований на вимірюванні величини маси окремих елементів або їх сполук, називається мас-спектрометрією, а прилади для реалізації цього методу – мас-спектрометрами. Елемент в хімічному розумінні цього слова являє собою речовину, що складається із атомів з певним зарядом ядра (атомне число). Величина цього заряду визначає місце відповідного елемента в Періодичній системі і його фізичні та хімічні властивості за винятком ядерних процесів. Що стосується масового числа ядра, яке визначається загальною кількістю протонів і нейтронів в атомі, то більшість елементів не однорідні, оскільки складаються із суміші кількох типів атомів, у яких хоч і однаковий заряд ядра, але різні масові числа. Такі атоми називаються ізотопами. Відкриття явища ізопопії і визначення величини мас ізопопів окремих елементів стало результатом першого застосування мас-спектрометрії, яке здійснив Дж. Томпсон в 1907-1910 роках [1, 2].

**Аналіз сучасних досліджень.** Сутність мас-спектрометричного методу полягає в просторовому або часовому розділенні попередньо іонізованих молекул або атомів, що відрізняються відношеннями їх маси до величини заряду ( $m/e$ ). Таке розділення здійснюється в умовах високого вакууму за рахунок дії на іони електричних і магнітних полів. Незалежно від способу розділення іонів за масами процес мас-спектрометричного аналізу складається із наступних послідовних операцій: 1) перетворення молекул (атомів) досліджуваної речовини в додатні іони і формування іонного пучка з різними  $m/e$ ; 2) розділення іонного пучка по величині відношень  $m/e$  в магнітному чи електричному полі (або їх комбінації) або в просторі дрейфу, вільному від електричних і магнітних полів; 3) реєстрація і вимірювання кожної складової компоненти іонного пучка.

**Виклад основного матеріалу.** Мас-спектрометричний метод зараз є одним із самих потужних засобів дослідження фізико-хімічних властивостей речовин, а мас-спектрометр – найбільш досконалим і універсальним аналітичним приладом. Це пояснюється наступними характерними особливостями цього приладу: він визначає склад речовини незалежно від її фізичних і хімічних властивостей,

забезпечує високу точність результатів досліджень, дозволяє виконувати аналіз в разі швидкого протікання процесу і при наявності дуже незначної кількості проби.

Всі мас-спектрометричні пристрої класифікують за принципом дії і способом реєстрації іонів. Якщо іонні пучки реєструються фотографічним способом, то такі прилади називають мас-спектрографами. Мас-спектр в цьому випадку являє собою зображення на фотопластині у вигляді ряду ліній, кожній з яких відповідає своє значення  $m/e$ . Останнім часом мас-спектрографи застосовуються тільки для точного вимірювання мас ядер і елементного аналізу твердих тіл. Тому їх прийнято вважати одним із варіантів мас-спектрометра, в якому іонні струми реєструються електричними методами. За принципом дії мас-спектрометри діляться на статичні (розділення іонів за масами відбувається в магнітних і електричних полях, постійних у часі) і динамічні (маса іона визначається за часом прольоту його в аналізаторі або за періодом його коливань в змінному електричному і магнітному полях, або за резонансною частотою). В свою чергу пристрої для розділення і фокусування іонних пучків за функціональними особливостями поділяють на дві групи: аналізатори заряджених частинок і сепаратори. За допомогою перших отримують спектри мас чи енергій іонних пучків, за допомогою других – однорідні за масою чи зарядом іонні пучки з подальшим їх використанням для бомбардування іонами поверхні твердих тіл з визначенням складу домішок, або в технологічних цілях для накопичення ізопопу того чи іншого елемента. В цьому випадку використовують потужні джерела іонів з іонним струмом на виході близько  $10^{-2}$  А.

Сучасний мас-спектрометр – складний аналітичний прилад, для побудови якого потрібні знання теорії електромагнітного поля, іонної і електронної оптики та використання досягнень електроніки, вакуумної і комп'ютерної техніки. Незважаючи на те, що на сьогоднішній день розроблено чимало різних типів мас-спектрометрів, кожен із них містить конструктивні елементи, функції яких залишилися попередніми. Це такі вузли, як джерело іонів, в якому здійснюється іонізація атомів і молекул досліджуваної речовини, мас-аналізатор, в якому

відбувається розділення іонів за масами, і реєструюча система для вимірювання іонних струмів і обробки спектра мас. І хоча функції зазначених елементів мас-спектрометра залишилися незмінними, їх характеристики в процесі розвитку метода мас-спектрометрії постійно покращувались. Минуле століття стало періодом бурхливого розвитку приладів, методик і практичного застосування мас-спектрометричного метода. Зокрема, в 20-х роках Ф. Астон і А. Демпстер внесли суттєві зміни в конструкцію мас-спектрометричних приладів того часу. Ф. Астон розташував аналізуючі електричне і магнітне поля перпендикулярно одне одному (у Дж. Томпсона вони паралельні), що дало змогу сфокусувати іонний пучок за швидкостями іонів і підвищити точність визначення мас іонів до 0,0001 Д при роздільній здатності мас-спектрографа 600 [3]. З метою підвищення точності виміру відносної розповсюдженості ізоотопів А. Демпстер використав електричний метод реєстрації іонних струмів. Розділення іонів за масами в його приладі відбувалося в однорідному магнітному полі з кутом відхилення іонного пучка  $180^\circ$  [4]. За короткий час вченими Ф. Астоном і А. Демпстером було досліджено ізоотопний склад 53 елементів.

Наступний етап розвитку мас-спектрометрії пов'язаний із необхідністю вивчення структури атомів, з'ясування природи ядерних реакцій і можливостей практичного використання атомної енергії. Підвищені в зв'язку з цим вимоги до точного визначення мас ізоотопів стимулювали удосконалення мас-спектрометричної техніки, і в 40-х роках А. Ніром, К. Бейнбіджем і Дж. Маттаухом були створені прилади для вимірювання мас ізоотопів з точністю  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Д [6, 7]. Експериментальні результати, отримані на цих приладах, дозволили скласти таблиці точних значень мас атомів, вкрай необхідних для швидкого розвитку теоретичної та прикладної ядерної фізики.

Подальше удосконалення мас-спектрометричного методу та приладів відбувалося у двох напрямках: покращення характеристик мас-спектрометрів із стаціонарними електричними і магнітними полями і розробки принципово нових конструкцій динамічних мас-спектрометрів. Успіху в першому напрямку вдалося досягти таким вченим як Л. Кервін і

Н. Хінтенбергер, які за рахунок положення і форми границь магнітного поля покращили фокусування іонів у мас-аналізаторі [7, 8], а також В. Блекні та Дж. Хіплу, котрі зробили перехід до аналізуючих систем з подвійним фокусуванням в суміщених однорідних електричному і магнітному полях [9].

Більш доступним з точки зору практичної реалізації і досить ефективним методом

удосконалення мас-спектрометричної апаратури є застосування мас-аналізаторів з великою дисперсією. В приладах з однорідним магнітним полем дисперсію підвищували шляхом збільшення габаритів магніту або за рахунок похилих границь магнітного поля мас-аналізатора. Наслідком використання цих методів стало збільшення «оптичних плечей» приладу і ускладнення вакуумної системи. В.М. Кельман із співробітниками для побудови мас-спектрометрів з великою дисперсією застосували магнітну призму із однорідним двовимірним полем [10, 11]. Зауважимо, що магнітною призмою прийнято називати аналізуючу систему, яка розділяє за масами паралельні іонні пучки в радіальній площині без їх фокусування за напрямком. В поєднанні з електричними лінзами двовимірна магнітна призма дозволяє створити прилад з просторовим фокусуванням, що є важливою умовою для підвищення чутливості мас-спектрометра. В приладах із двовимірним магнітним полем величина дисперсії не залежить від розмірів відхиляючого магнітного поля і може бути збільшена за рахунок збільшення фокусних відстаней лінз.

Перспективним напрямком покращення параметрів магнітних мас-спектрометрів є застосування аксіально-симетричних магнітних полів великої неоднорідності, зокрема поля з коефіцієнтом неоднорідності  $n=1$ , або поля типу  $r^{-1}$ . В разі прямих границь таке поле має властивості призми, але шляхом відповідного вибору положення і форми границь поля таке фокусування може бути забезпечене. Вперше поле  $r^{-1}$  використали К. Бейнбрідж і Р. Бендер в бета-спектроскопії [12]. Пізніше А.Ф. Малов, В.А. Суздальєв і Е.П. Федосєєв дослідили іонно-оптичні властивості фокусуючих магнітних призм [13, 14] і реалізували їх у великому сепараторі заряджених частинок, який мав високі значення технічних параметрів [15]. У мас-спектрометрії магнітні призми з полем  $r^{-1}$  вперше застосував Н.А. Шеховцов, який побудував прилад з двома незалежними мас-аналізаторами, що вимірювали одночасно два іонних струми з любої ділянки спектра мас [16]. Високі дисперсійні властивості магнітної призми використав У. Матсуда для побудови мас-спектрографа із подвійним фокусуванням і отримав рекордне значення роздільної здатності 500000 [17].

Фокусування іонів за напрямком в магнітній призмі з полем  $r^{-1}$  здійснювали формою границь поля або додатковим секторним однорідним магнітним полем. Однак широкого застосування в серійних приладах призмові мас-аналізатори з полем  $r^{-1}$  поки не отримали. Це пояснюється тим, що іонно-оптичні властивості призмових аналізуючих систем з магнітним фокусуванням іонів за напрямком досить чутливі до малих відхилень поля від заданого. Внаслідок цього

кордони магнітного поля мають складну форму, а на аналітичні параметри мас-спектрометра суттєво впливають поля розсіювання і точність розташування вузлів іонно-оптичної системи. Зазначених недоліків можна позбутися якщо магнітне фокусування іонів замінити електричним, яке здійснюється лінзою або системою лінз, розташованих між джерелом іонів і мас-аналізатором. Іонно-оптична система таких приладів не критична до вибору «оптичних плечей» і точності реалізації магнітного поля призми [18].

Суттєво розширили можливості мас-спектрометричного методу динамічні мас-спектрометри, чим і пояснюється те значення, якого вони набули у другій половині минулого століття. Загальна позитивна властивість динамічних систем полягає у відсутності необхідності фокусування іонів за напрямком, тому технологічні вимоги до точності виготовлення і розташування електродів в динамічних системах нижчі, ніж у статичних. Динамічні принципи розділення іонів дозволяють створити прилади із набагато кращими окремими метрологічними параметрами в порівнянні із статичними системами. Наприклад, верхнє значення діапазону реєстрації мас іонів в часопролітному мас-спектрометрі може досягти 100000 Д, а інформацію про зміну складу середовища можна отримати за допомогою такого приладу за час, менший ніж  $10^{-16}$  с [19]. За допомогою швидкодіючих і малогабаритних динамічних мас-спектрометрів вдалося вивчити ряд фізичних процесів, що відбуваються у високому і надвисокому вакуумі, вивчити поведінку нейтральних і заряджених частинок у верхніх прошарках атмосфери і в космічному просторі, здійснити контроль герметичності електровакуумних і напівпровідникових виробів, а також застосувати динамічні мас-спектрометричні прилади в якості датчиків у системах автоматизації різних технологічних процесів [19-23]. Динамічні мас-спектрометри однак не можуть конкурувати зі статичними у випадку необхідності забезпечення високої точності аналізу або великої роздільної здатності.

Одночасно з розробкою нових мас-спектрометричних систем і удосконаленням існуючих вчені приділяли велику увагу вивченню процесів взаємодії електронів та іонів з молекулами, розробці нових методів іонізації і методик молекулярного аналізу твердих матеріалів, газоподібних речовин та рідин. Крім мас-спектрометрів з іонізацією електронами з'являються прилади із хімічною іонізацією, фотоіонізацією, іскровою іонізацією, іонізацією сильним електричним полем, лазерним випромінюванням, електророзпилюванням та інші. Область використання мас-спектрометричного методу все більше

розширюється. Мас-спектрометри застосовують у фізиці, хімії, біології, геології, техніці і промисловості для вирішення наступних завдань:

- точного вимірювання мас ядер;
- вивчення ядерних реакцій і розповсюдженості ізотопів;
- аналізу хімічного складу сполук і сумішей;
- вивчення кінетики хімічних реакцій;
- дослідження процесів іонізації;
- технологічного контролю в атомній, електровакуумній, металургійній, хімічній та інших галузях промисловості.

Розширення сфери застосування мас-спектрометричного методу в науці, техніці і промисловості поставило вимоги до постійного оновлення мас-спектрометричної апаратури. І в цьому напрямку досягнуто значних успіхів. Еволюція інженерно-технічних ідей та їх реалізація в нових конструкціях іонно-оптичних приладів забезпечили новаторські досягнення по зменшенню розмірів приладів, покращенню їх характеристик і збільшенню модифікацій. На сьогоднішній день парк мас-спектрометрів в нашій країні нараховує сотні приладів різних моделей і вартості. Серед них сучасні хроматомас-спектрометри, тандемні мас-спектрометри, мас-спектрометри з перетворювачем Фур'є, мас-спектрометричні системи з використанням іонного циклотронного резонансу і принципово нового типу мас-аналізатора Орбітрап [24, 25]. Крім традиційних сфер застосування мас-спектрометрія прийшла в клініки і медичні центри для діагностики захворювань і допінг-контролю. Без її допомоги неможливо виконати сучасні дослідження в криміналістиці та екології, оскільки якісні і кількісні визначення екотоксикантів відбуваються сьогодні на рівні фемтограмів на кілограм матриці. Основною тенденцією розвитку аналітичних приладів в наш час є інтенсивне застосування мікропроцесорної і комп'ютерної техніки, а також створення автоматизованих мас-спектрометричних систем, спроможних визначати за один аналіз більше 100 сполук.

Незважаючи на такі досягнення, мас-спектрометри все ще залишаються досить складними і коштовними приладами. Лише їх високі аналітичні якості і універсальність метода заохочують споживачів застосовувати ці прилади там, де висока вартість окуповується перевагами даного метода. Широка сфера використання мас-спектрометрів і різноманітність вирішуваних з їх допомогою завдань ускладнюють проведення загальної уніфікації конструкцій таких приладів. Спроби створити кілька моделей, спроможних задовольнити велику кількість вимог до них, не привели до позитивного результату через комерційні проблеми. Зараз серійне виробництво мас-спектрометрів налагоджено в США, Англії, Німеччині, Франції, Росії і Японії. Нещодавно

серед цих країн значилась і Україна, але в силу різних причин кілька років тому виробництво було згорнуто, і, будемо сподіватись, що тимчасово, оскільки доцільність його поновлення очевидна.

**Висновки.** Необхідно зазначити, що успіхи мас-спектрометрії були досягнуті завдяки плідній і наполегливій праці багатьох вчених, інженерів та конструкторів у нашій країні і за кордоном. Крім тих видатних особистостей, яких було згадано вище в короткому огляді, варто згадати й інших дослідників і розробників мас-спектрометричної апаратури, які також внесли вагомий доробок у розвиток і застосування даного метода. Серед них Дж. Берnard, В.Л. Тальрозе, Н. Волнік, Л.Н. Галль, А.А. Сисоєв, А.Т. Лебедев, А.М. Зякун, В.Т. Черепін, В.О. Покровський, Р. Зубарев та багато інших. Завдяки їм ми маємо сьогодні можливість підвищити ефективність наших досліджень і покращити достовірність їх результатів.

### Список використаної літератури:

1. Thomson J. J. Rays of positive electricity // Phil. Mag. — 1907. — V. 13. — P. 561—575.
2. Thomson J. J. Rays of positive electricity // Ibid. — 1911. — V. 13. — P. 225—249.
3. Астон Ф. В. Масс-спектры и изотопы: Пер. с англ. — М.: Атомиздат, 1948. — 297 с.
4. Dempster A. I. A new method of positive ray analysis // Phys. Rev. — 1918. — V. 11. — P. 316—319.
5. Nier A. O. A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements // Rev. Sci. Instrum. — 1940. — V. 11. — P. 212—216.
6. Бейнбридж К. Т. Динамика и оптика заряженных частиц // Экспериментальная ядерная физика / Пер. с англ. Под ред. Э. Серге. — М.: Изд-во иностр. лит., 1955. — Т. 1. — С. 493—658.
7. Hintenberger H. Improved magnetic focusing of charged particles // Rev. Sci. Instrum. — 1949. — V. 20. — P. 748—750.
8. Kerwin L. F. A new type mass spectrometer // Rev. Sci. Instrum. — 1950. — V. 21. — P. 96—97.
9. Bleakney W., Hipple J. A. A new mass spectrometer with improved focusing // Phys. Rev. — 1938. — V. 53. — P. 521—529.
10. Кельман В. М., Галль Л. Н. Масс-спектрометры с двухмерной магнитной призмой // Журнал технической физики. — 1961. — Т. 31, № 9. — С. 1083—1091.
11. Кельман В. М., Назаренко Л. М., Якушев Е. М. Симметричный призмный масс-спектрометр с высоким разрешением // Журнал технической физики. — 1972. — Т. 42, № 5. — С. 830—834.
12. Зигбан К. Альфа-, бета- и гамма спектроскопия / Зигбан К. — М.: Атомиздат, 1969. — 567 с.
13. Малов А. Ф., Суздаев В. А., Федосеев Е. П. Нелинейное исследование пространственной фокусировки в магнитных фокусирующих призмах с полями  $r^{-1}$  // Журнал технической физики. — 1965. — Т. 35, № 5. — С. 914—926.
14. Федосеев Е. П. Магнитные фокусирующие призмы с полями  $r^{-1}$  для фокусировки широкоугольных пучков заряженных частиц // Журнал технической физики. — 1968. — Т. 38, № 8. — С. 1320—1329.
15. Малов А. Ф., Суздаев В. А., Федосеев Е. П. Метод коррекции фокусировки магнитных ионно-оптических систем при помощи тонких профилированных шиммов // Приборы и техника эксперимента. — 1969. — № 8. — С. 149.
16. Сдвоенный масс-спектрометр с неоднородным магнитным полем / Н. А. Шеховцов, В. Ф. Шкурдода, А. С. Кузема, А. С. Колосков // Атомная энергия. — 1964. — № 22. — С. 506—509.
17. Matsuda H., Fucumoto S., Nojiri M. A new mass spectrograph with very large dispersion // Zeitschrift für Naturforschung A. — 1966. — V. 21, No 1. — P. 25—33.
18. Кузема А. С. Анализирующие системы магнитных масс-спектрометров / Кузема А. С., Савин О. Р., Чертков И. Я. — К.: Наукова думка, 1987. — 288 с.
19. Павленко В. А., Озеров Л. Н., Рафальсон А. Э. Безмагнитные времяпролетные масс-спектрометры // Журнал технической физики. — 1968. — Т. 38, № 4. — С. 64—67.
20. Барнард Дж. Современная масс-спектрометрия. — М.: Изд-во иностр. лит., 1957. — 701 с.
21. Успехи масс-спектрометрии / Под ред. В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевича. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 732 с.
22. Бейнон Д. Г. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. — М.: Мир, 1964. — 701 с.
23. Сысоев А. А., Чупахин М. С. Введение в масс-спектрометрию. — М.: Атомиздат, 1977. — 302 с.
24. Кузема А. С., Пилипенко А. Т. Хроматомасс-спектрометрическое оборудование для исследования водных сред // Химия и технология воды. — 1983. — Т. 5, № 1. — С. 79—85.
25. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: Бином, 2003. — 493 с.

#### **Кузема А.С., Кузема П.А. Эволюция и современные достижения масс-спектрометрии**

*Представлен обзор и анализ основных этапов эволюции одного из самых эффективных методов исследования состава и свойств веществ – масс-спектрометрии. Освещены преимущества метода и области применения, а также рассмотрены физико-технические особенности приборов для его реализации.*

**Ключевые слова:** масс-спектрометр, вещество, ионный пучок, магнитное поле, анализ.

#### **Kuzema A.S., Kuzema P.A. Evolution and modern achievements of mass spectrometers**

*It has been presented the review and analysis of the main evolution stages of one of the most efficient methods for investigation of composition and properties of substances – mass spectrometry. The advantages and application area of the method were described, as well as physical and technical*

*peculiarities of the devices for its realization were considered.*

**Keywords:** *mass spectrometer, substance, ion beam, magnetic field, analysis.*

Стаття надійшла в редакцію: 28.03.2015р.

Рецензент: д.т.н., проф. Кочмола М.М.