

# ŹRÓDŁAJONÓW

Źródła jonów służą do przeprowadzania substancji analizowanych w spektrometrze w jony znajdujące się w fazie gazowej pod bardzo niskim ciśnieniem.

## Najważniejsze elementy źródeł jonów:

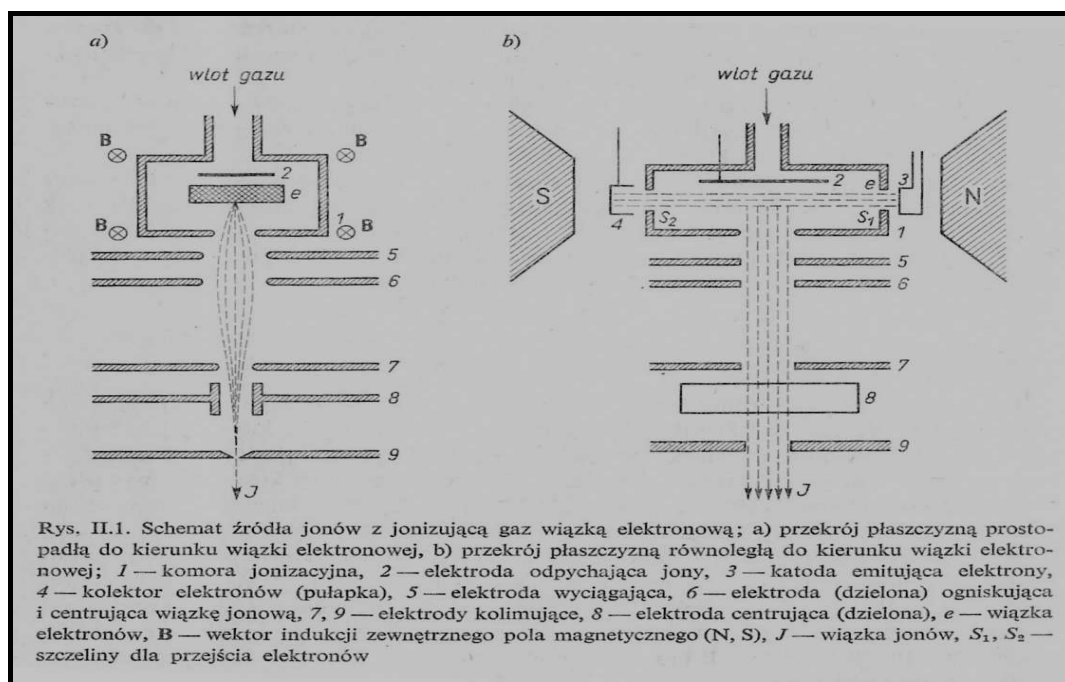
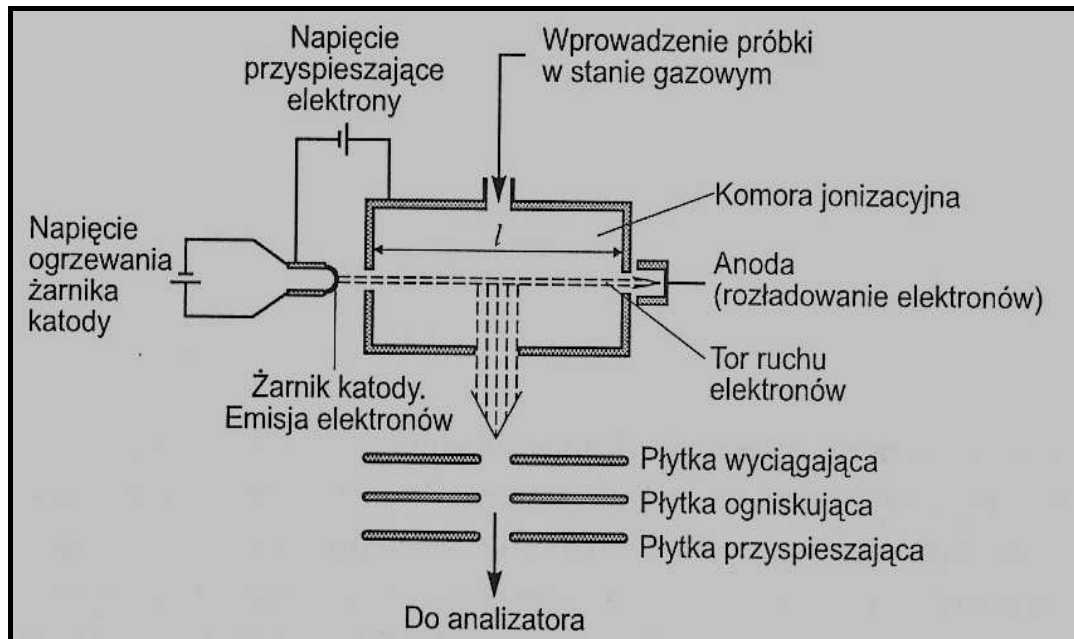
- Komora jonizacji
- Układ ekstrakcji jonów (układ szczelin wyciągających jony z obszaru jonizacji)
- Układ ogniskujący (układ formujący wyciągnięte jony w wiązkę jonową – najczęściej stosuje się ogniskowanie elektrostatyczne)
- Układ przyspieszający jony do żądanej energii

## Podstawowe parametry źródła jonów:

- Natężenie całkowitego prądu jonowego  $I^+$ , wychodzącego ze źródła w postaci zogniskowanej wiązki jonów
- Gęstość prądu jonowego  $j$ ,
- Skład wiązki jonów (z komory jonizacji wyciągane są zarówno atomowe, jak i cząsteczkowe jony badanej substancji oraz jony zanieczyszczeń i domieszek)
- Rozrzut energetyczny wytwarzanych jonów  $\Delta U$
- Sprawność (lub wydajność) źródła  $\eta$  - stosunek liczby wyprodukowanych jonów do liczby atomów lub cząsteczek obojętnych dostarczonych do źródła
- Jasność układu jonowo-optycznego  $k$  – stosunek liczby jonów wyprowadzonych ze źródła w postaci zogniskowanej wiązki, do całkowitej liczby jonów powstałych w źródle w jednostce czasu.

## I. ŹRÓDŁO Z JONIZACJĄ ELEKTRONAMI (EI)

Metoda EI, nazywana także jonizacją przez bombardowanie elektronami, jonizacją strumieniem elektronów lub impaktem elektronowym, wynaleziona została przez DEMPSTERA, a udoskonalona przez BLEAKNEYA i NIERA. Jest najpowszechniej stosowana w spektrometrii mas.



W źródle jonów znajduje się ogrzewany żarnik (katoda), który emituje elektrony przyspieszane w kierunku anody (pułapki elektronowej) na skutek różnicy potencjałów między elektrodami. Strumień elektronów wchodzi w kolizję ze znajdującymi się w źródle cząsteczkami w fazie gazowej.

Proces jonizacji cząsteczek przez elektrony można opisać na gruncie mechaniki kwantowej. Z każdym elektronem można związać falę, której długość  $\lambda$  jest powiązana z masą  $m$  i prędkością elektronu  $V$  zgodnie z

równaniem de Broglia:

$$\lambda = h/p = h/mV$$

Elektronom o energii 20 eV odpowiada długość fali  $\lambda=0,27$  nm, a o energii 70 eV – 0,14 nm. Jeżeli długość fali elektronu jest rzędu długości wiązań w cząsteczce, to w skutek interferencji fala jest zakłócana i staje się falą złożoną. Gdy jedna z jej częstości  $\nu$  ma energię  $h\nu$  odpowiadającą przejściu elektronu w cząsteczce, to może przekazywać jej energię. Jeżeli będzie przekazana wystarczająca ilość energii, to może nastąpić wybicie elektronu z cząsteczki (jonizacja)



Przy niskim napięciu przyspieszającym energia elektronów jest mniejsza od energii jonizacji cząsteczki. Przy podwyższonych napięciach długość fali elektronu staje się zbyt mała. Cząsteczki są "przezroczyste" dla tych elektronów. Dla cząsteczek organicznych szerokie maksimum znajduje się w pobliżu 70 eV.

Przy danym potencjale i w stałej temperaturze liczba jonów wytwarzana w jednostce czasu (prąd jonowy  $I^+$ ) i objętości  $V$  jest powiązana z ciśnieniem  $p$  i prądem pałapki  $i$  równaniem:

$$I^+ = N \cdot p \cdot i \cdot V$$

w którym  $N$  oznacza stały współczynnik proporcjonalności.

Z równania tego wynika, że prąd jonowy jest wprost proporcjonalny do ciśnienia próbki i dzięki temu możliwe jest zastosowanie tego typu źródła jonów do pomiarów ilościowych.

W zwykłych warunkach ciśnienia w spektrometrach mas, przy energii strumienia elektronów równej 70 eV, jonizacji ulega średnio jedna na tysiąc cząsteczek wprowadzonych do źródła jonów.

Jonizacja elektronami przebiega w fazie gazowej, dlatego też jej zastosowanie ogranicza się do substancji w formie gazowej, bądź też takich które można odparować bez rozkładu w warunkach wysokiej próżni. Jedną z możliwych modyfikacji, rozszerzających zakres stosowania metody EI polega na desorpcji próbki z ogrzewanego

żarnika renowego, wprowadzonego w pobliże wiązki elektronów.

Typowe parametry źródeł EI:

$$\Delta U \leq 1 \text{ eV}$$

$$I^+ = 10^{-9} \div 10^{-10} \text{ A}$$

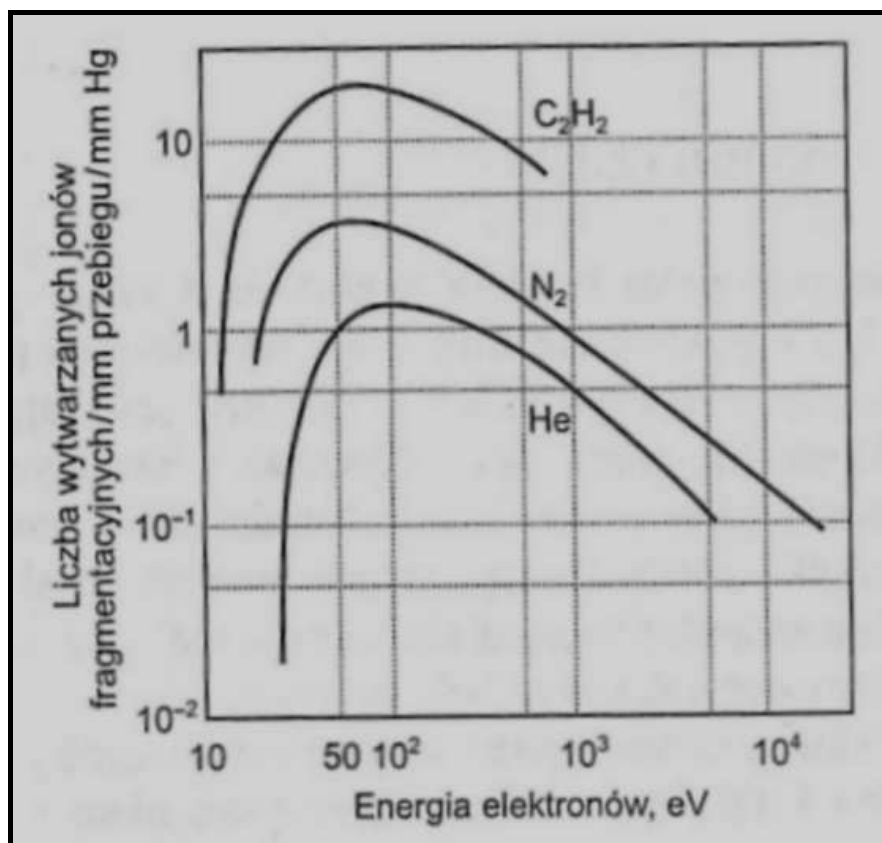
$$\eta = 10^{-4} \div 10^{-5}$$

### Czynniki wpływające na wydajność źródła oraz natężenie prądu jonowego:

Geometria źródła - podczas pracy katoda nagrzewa się do wysokiej temperatury (ok. 2000°C) – możliwa zmiana geometrii → zmiana rozkładu gęstości elektronów w jonizującej gaz wiązce elektronowej → zmniejszenie natężenia prądu jonowego wychodzącego ze źródła i wydajności źródła.

Elektrony wtórne - w procesie jonizacji dużą rolę odgrywają elektrony wtórne, powstające zarówno w wyniku jonizacji obojętnych cząsteczek gazu, jak również na skutek wybijania ich z brzegów szczelin elektronowych. Jonizacja gazu w źródle powinna odbywać się jedynie wzdłuż pierwotnej wiązki elektronowej emitowanej z katody. Elektrony wtórne mogą powodować jonizację w całym obszarze komory jonizacyjnej. Jony uzyskane w procesie jonizacji elektronami wtórnymi mają bardzo duży rozrzut energetyczny, wywołujący zmniejszenie zdolności rozdzielczej spektrometru (analogia do aberracji chromatycznej w optyce). W normalnych warunkach pracy źródła 20-30% wszystkich elektronów obecnych w komorze jonizacyjnej stanowią elektrony wtórne.

Energia elektronów pierwotnych – natężenie prądu jonowego wytwarzanego w źródle jonów zależy od energii elektronów pierwotnych. (przekrój czynny na jonizację jest funkcją energii elektronu pierwotnego).



Na rysunku powyżej przedstawiono typowe krzywe liczby jonów produkowanych przez dany strumień elektronów (prąd pułapki), przy stałym ciśnieniu próbki w źródle jonów, gdy zmienia się napięcie przyspieszające elektrony → energia kinetyczna.

Temperatura źródła jonów – duży wpływ na wydajność źródła i natężenie prądu jonowego ma jego temperatura, a w szczególności temperatura pracy komory jonizacyjnej. Temperatura robocza komory wynosi zwykle ok.  $200^{\circ}C$ . Wzrost temperatury powoduje wzrost prędkości wypływu gazu z komory → spadek gęstości gazu w komorze → zmniejszenie natężenia prądu jonowego.

Gaz doprowadzany do źródła jonów ulega rozprężeniu i przedostaje się do obszaru wysokiej próżni przez szczeliny komory jonizacyjnej. Na skutek ruchu termicznego cząsteczki lżejsze szybciej opuszczają komorę jonizacyjną, w wyniku czego gaz poddawany jonizacji zostaje wzbogacony w cząsteczki cięższe. Tego rodzaju efekt wyróżnienia mas jest odpowiednio spotęgowany w temperaturach wyższych.

Gdyby jonizacja próbki przebiegała pod ciśnieniem atmosferycznym, należałoby oczekiwać  $10^3$  - $10^4$ -krotnie większych wydajności jonizacji, niż w zwykłym źródle EI pod obniżonym ciśnieniem. Problemem technicznym jest skonstruowanie połączenia źródła jonów (pod ciśnieniem atmosferycznym) z analizatorem, w którym ciśnienie powinno być zredukowane przynajmniej do  $10^{-5}$  mm Hg.

Problem ten został rozwiązany przez umieszczenie między komorą jonizacyjną a analizatorem otworu o bardzo małej średnicy ( $10\ \mu\text{m}$ ) i zastosowanie pomp o bardzo wysokiej wydajności do usunięcia nadmiaru gazu.

Obniżenie temperatury, uzyskane przez adiabatyczne rozprężanie analizowanej próbki wraz z gazem nośnym, prowadzi do pojawiania się skupień jonów (klasterów). To niekorzystne zjawisko można wyeliminować przez wprowadzenie rurki ogrzewanej do wysokiej temperatury ( $250^\circ\text{C}$ ) oraz omywania strumieniem suchego azotu w przeciwnym kierunku.

Dwa przykłady tego typu źródeł jonów (ESI i ICP) omówione będą w dalszej części wykładu.

## Wyróżnienie mas (efekty izotopowe) w źródle EI

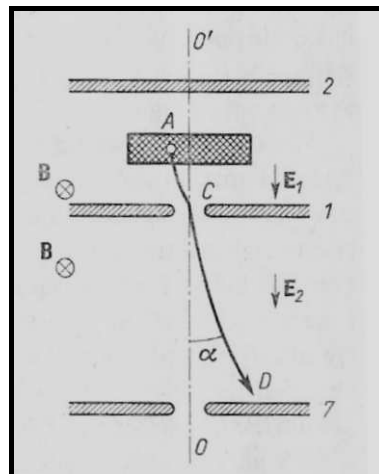
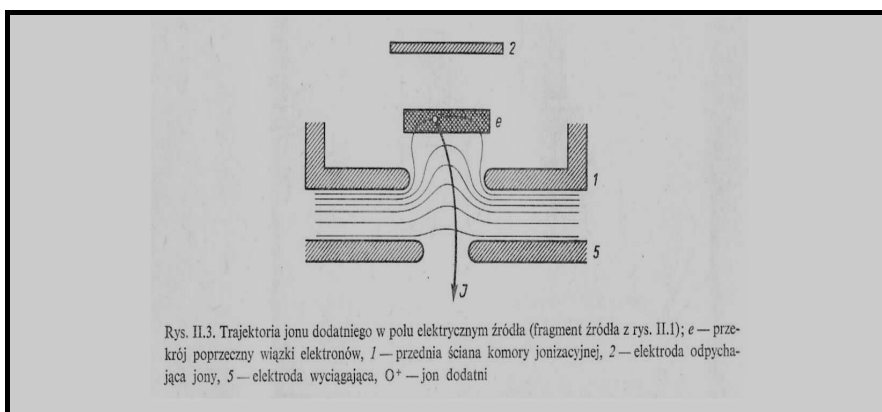
W przypadku gdy żaden rodzaj jonów nie zostanie wyróżniony podczas formowania wiązki jonowej, stosunki ilościowe różnych rodzajów jonów w uzyskanej wiązce powinny być takie same jak stosunki ilościowe jonów powstających w komorze jonizacyjnej źródła. W praktyce jednak zarówno w procesie jonizacji, jak i w czasie formowania wiązki jonowej ma miejsce wyróżnienie mas (efekt izotopowy). Główne przyczyny efektów izotopowych:

### **A. Różnice początkowej energii kinetycznej jonów istniejące w chwili ich powstawania w komorze jonizacyjnej**

Różnice początkowej energii kinetycznej powstałych jonów są przyczyną zakrzywania ich torów - różnego dla różnych mas. Nie wszystkie jony przejdą przez szczelinę komory jonizacyjnej. W związku z tym należy tak dobrać napięcia wyciągające, aby prawdopodobieństwo przejścia jonów z komory jonizacyjnej do układu jonowo-optycznego źródła było największe. W przeciwnym bowiem przypadku uzyskamy wyróżnienie mas cięższych w otrzymanej wiązce jonowej.

## B. Odchylenie torów jonów wywołane przez pole magnetyczne istniejące w obszarze źródła

Pole magnetyczne działa na jony poruszające się w obszarze jonizacji zakrzywiając różnie ich tory w zależności od masy. Do szczeliny komory jonizacyjnej trafiają tylko jony powstałe w pewnej odległości od osi symetrii źródła (punkt A na rysunku poniżej). Odległość ta jest oczywiście różna dla różnych mas. Zatem ze względu na to, że gęstość strumienia elektronów nie jest jednakowa w każdym miejscu przekroju poprzecznego wiązki, wydajność źródła będzie różna dla różnych mas.



### **C. Obecność ładunków przestrzennych i powierzchniowych w źródle jonów**

W podobny sposób działa na jony - powodując zakrzywienie ich torów, a przez to i znaczne wyróżnienie mas - ładunek przestrzenny, znajdujący się w komorze jonizacyjnej, i powierzchniowy, obecny na ściankach komory i na elektrodach źródła. W celu zmniejszenia do minimum wpływu ładunków przestrzennych należy w komorze jonizacyjnej źródła jonów utrzymywać ciśnienie rzędu  $10^{-5}$  hPa oraz stosować jonizujący gaz strumień elektronów o natężeniu nie większym niż 100  $\mu\text{A}$ .

### **D. Wpływ zmian napięcia przyspieszającego na wartość natężenia prądu jonowego**

Zależność wartości natężenia prądu jonowego wytwarzanego w źródle od zmian napięcia przyspieszającego nosi nazwę efektu napięciowego. Efekt ten polega na wzroście natężenia prądu jonowego wytwarzanego przez źródło w miarę zwiększania się napięcia przyspieszającego jony i jest spowodowany zmianami własności ogniskujących układu optycznego źródła jonów, zachodzącymi podczas zmian napięcia przyspieszającego. Jeżeli widma mas otrzymujemy zmieniając napięcie przyspieszające przy stałym natężeniu pola magnetycznego, to zgodnie z teorią ogniskowania wiązek jonowych mniejsze masy są ogniskowane na kolektorze przy wyższych napięciach. Obraz otrzymany na kolektorze nie odzwierciedla zatem stosunków izotopowych w badanym gazie. Natężenia prądów jonowych odpowiadających izotopom lżejszym są większe, niż wynikałoby to z zawartości tych izotopów w gazie doprowadzanym do źródła jonów. Aby uniknąć wyróżniania mas lżejszych, stosuje się obecnie wyłącznie metodę uzyskiwania widm mas drogą zmiany natężenia pola magnetycznego przy ustalonym napięciu przyspieszającym.



## II. TERMOEMISYJNE ŹRÓDŁA JONÓW (TI)

Termoemisyjne źródła jonów oparte są o zjawisko jonizacji powierzchniowej. Jonizacja powierzchniowa lub termoemisja jonowa polega na powstawaniu jonów na powierzchni ciała stałego podczas podgrzewania go do wysokiej temperatury. Zjawisko to zostało odkryte przez Gehrkego i Reichenheima w 1906 roku i zastosowane w 1918 roku przez Dempstera w jego spektrografie mas. Dempster stwierdził wówczas, że metoda otrzymywania jonów drogą termoemisji nie może być zastosowana do badania wszystkich pierwiastków.

Metodą termoemisji można szczególnie łatwo otrzymywać jony dodatnie metali alkalicznych, co jest związane z niską energią jonizacji atomów tych pierwiastków.

### ZASADA DZIAŁANIA TERMOEMISYJNYCH ŹRÓDEŁ JONÓW

Atom obojętny w stanie podstawowym lub w stanie wzbudzonym w zetknięciu się z powierzchnią metalu traci elektron przechodząc w jon dodatni. Utracony przez atom elektron przyłącza powierzchnia metalu, przy czym wydziela się energia równa pracy wyjścia elektronu z powierzchni metalu. Proces ten przebiega samorzutnie, jeżeli praca związana z jonizacją atomu  $V \cdot e$  (gdzie  $V$  jest potencjałem jonizacji atomu,  $e$  - ładunkiem elementarnym) będzie wykonana kosztem energii przyłączenia elektronu równej pracy wyjścia elektronu z powierzchni metalu  $\varphi \cdot e$  oraz energii wzbudzenia atomu  $Ue$  (gdzie  $\varphi$  jest potencjałem wyjścia elektronu z powierzchni metalu,  $U$  - potencjałem wzbudzenia atomu).

Warunek emisji jonu dodatniego z powierzchni metalu można zatem zapisać w ogólnej postaci w formie nierówności

$$\varphi \cdot e + Ue \geq Ve$$

Jeżeli atom nie znajduje się w stanie wzbudzonym ( $Ue=0$ ), wówczas praca wyjścia elektronu z powierzchni metalu,  $\varphi \cdot e$  powinna być nie mniejsza niż energia jonizacji.

Proces ten zachodzi już w niezbyt wysokich temperaturach, jednak wytworzone wówczas jony zostają zaadsorbowane na powierzchni

metal. Dopiero podwyższenie temperatury powoduje wyparowanie zaadsorbowanej warstwy jonów.

Stosunek liczby jonów dodatnich  $n_+$  do liczby atomów neutralnych  $n_a$ , parujących z tej samej powierzchni w jednostce czasu, nazywamy stopniem jonizacji powierzchniowej i oznaczamy literą  $\alpha$ . Stopień jonizacji powierzchniowej wyraża się równaniem Langmuira:

$$\alpha = \frac{n_+}{n_a} = A \cdot \exp\left[-\frac{e}{kT}(V - \phi)\right]$$

W równaniu tym  $A$  oznacza stosunek wag statystycznych stanu jonowego i atomowego. Liczba jonów dodatnich powstających w danej temperaturze zależy od wartości wyrażenia  $(V - \phi)$ , gdzie  $V$  oznacza potencjał jonizacji. Zależność ta szczególnie wyraźnie zaznacza się dla substancji o niskim potencjale jonizacji, które parują z powierzchni mających wysoki potencjał wyjścia elektronów. Dlatego też przy źródłach jonów tego typu nie należy oczekiwać jonów wielokrotnie naładowanych, ponieważ powstają one przy znacznie wyższym potencjale niż jony pojedynczo zjonizowane.

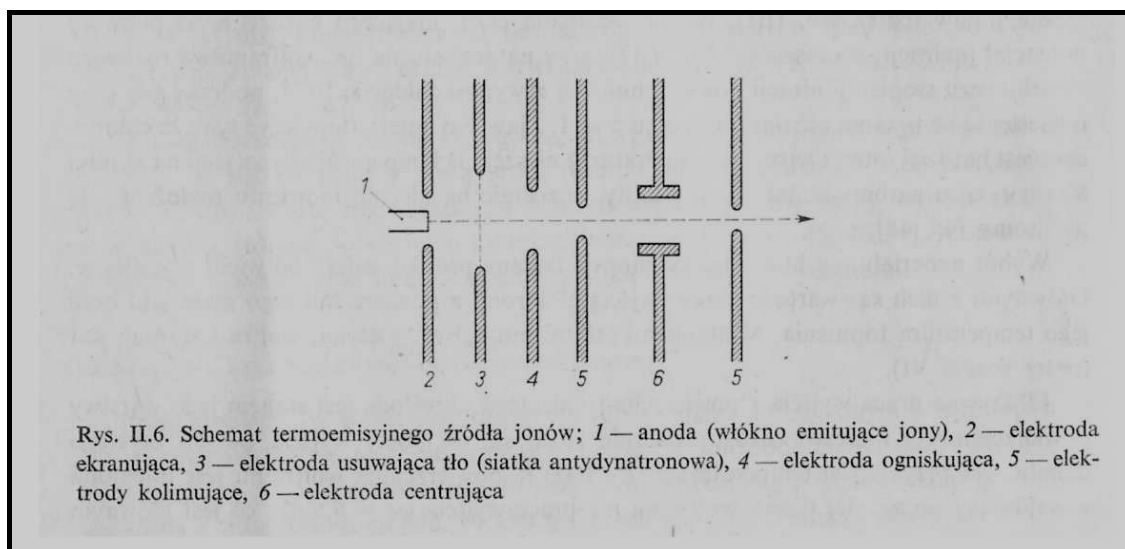
Przy wytwarzaniu jonów metodą jonizacji powierzchniowej bardzo ważną rolę odgrywa postać związku chemicznego, w jakiej badana próbka została naniesiona na włókno źródła jonów. Na przykład dla cezu, mającego bardzo niski pierwszy potencjał jonizacji, wynoszący 3,893 V, przy naniesieniu na nić wolframową roztworu chlorku cezu stopień jonizacji powierzchniowej  $\alpha$  wynosi zaledwie  $10^{-4}$ , podczas gdy przy naniesieniu na tę samą nić siarczanu cezu  $\alpha=1$ . Zjawisko należy tłumaczyć tym, że chlorek cezu jest bardziej lotny i paruje w temperaturze niższej niż temperatura dysocjacji na atomy. Siarczan cezu natomiast, jako mniej lotny, pozostaje na nici do momentu rozłożenia się na atomy.

Wybór materiału, na który należy nanosić badaną próbkę, zależy od wielu czynników. Głównymi z nich są: wartość pracy wyjścia elektronu z powierzchni tego materiału oraz jego temperatura topnienia. Materiałami takimi mogą być: platyna, wolfram, tantal, ren.

Efektywna praca wyjścia z powierzchni jonizatora określona jest stanem jego warstwy powierzchniowej i często bardzo znacznie różni się od pracy wyjścia  $\phi \cdot e$  dla czystego metalu. Na przykład, w temperaturach  $T < 1800$  K powierzchnia wolframu jest utleniona i znajdujący się na niej tlenek wolframu ma pracę wyjścia  $\phi \cdot e = 6,5$  eV, co jest głównym powodem częstszego stosowania wolframu niż platyny - nawet wtedy, gdy ze względu na warunki temperaturowe można używać platyny. W wielu przypadkach stosowany jest tantal, ponieważ rozkład chemiczny niektórych związków zachodzi znacznie szybciej na powierzchni tantalu niż na powierzchni innych metali.

W celu zwiększenia emisji jonów dodatnich stosowano różne organiczne substancje wiążące, tzw. "cementy", które powodowały lepszy kontakt próbki z nicią lub w następstwie efektów chemicznych zwiększały pracę wyjścia. Użycie "cementów" stwarza jednak trudności przy analizowaniu wyników, ponieważ pojawiają się liczne wierzchołki, które często utrudniają identyfikację poszczególnych mas w widmie.

## BUDOWA TERMOEMISYJNEGO ŹRÓDŁA JONÓW



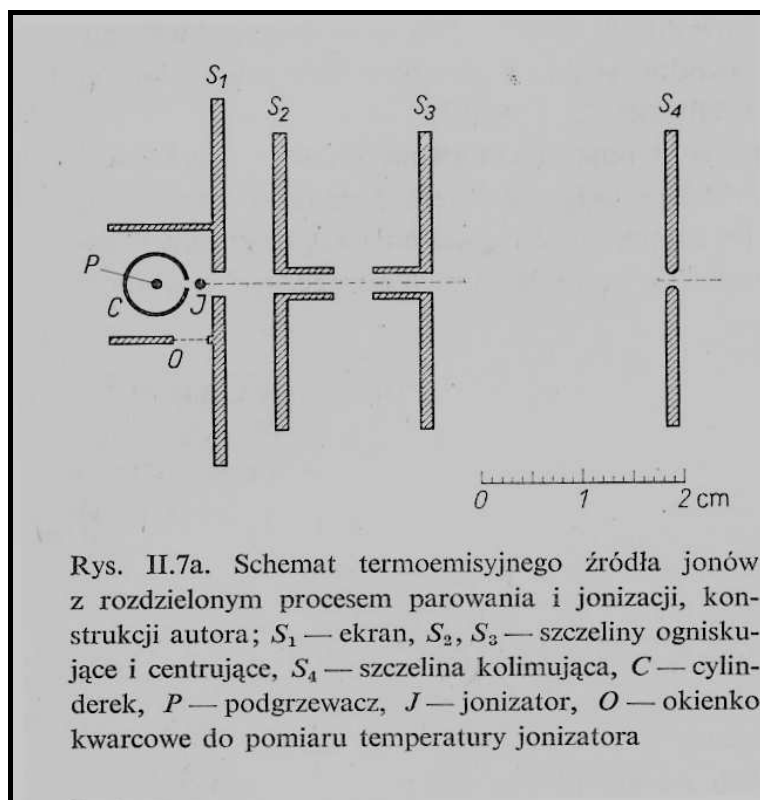
Siatka antydynatronowa 3 zapobiega powstawaniu dość znacznego tła, które zwykle występuje przy stosowaniu metody jonizacji powierzchniowej do badania składu izotopowego pierwiastków. Mechanizm powstawania tych jonów, dających duże tło w widmie mas, jest następujący: wybiegające z gorącej nici jony, powstałe w procesie jonizacji powierzchniowej, uderzając o brzegi szczeliny kolimującej 5 powodują powstawanie wtórnych elektronów i jonów. Powstałe w ten

sposób ujemne cząstki wracają w kierunku nici i po drodze, na skutek zderzeń z gazami resztkowymi lub z parami badanej substancji, wytwarzają jony, które są przyspieszane niecałkowitym napięciem przyspieszającym. W związku z tym w widmie mas pojawiają się jony o niecałkowitych liczbach masowych, stanowiące dość znaczne tło.

Jony powodujące tło można usunąć, jeżeli do siatki 3 umieszczonej między anodą 1 a elektrodami przyspieszającymi 4, 5 przykłada się potencjał ujemny względem anody (do - 300 V). Ten ujemny potencjał siatki jest wystarczający do zahamowania większości ujemnie naładowanych cząstek i dzięki temu zmniejsza tło ok. 20krotnie.

Do otrzymania jonów dodatnich metodą jonizacji powierzchniowej nie zawsze konieczne jest wyparowanie warstwy badanej substancji naniesionej na powierzchnię metalowego włókna. Takie samo prawdopodobieństwo emisji jonów dodatnich, jak i w procesie termoemisji istnieje i wtedy, gdy cząsteczki par zderzają się z rozżarzoną powierzchnią metalu.

Źródło jonów z jonizacją powierzchniową z rozdzielonym procesem parowania i jonizacji, składające się z rozżarzonego drutu wolframowego otoczonego parami potasu, było wykorzystane przez Moona i Oliphanta w celu otrzymania jonów  $K^+$ . Przy zastosowaniu tej metody badaną próbkę nanosi się na jedno włókno i ogrzewa w celu jej odparowania. Drugie, bardziej nagrzane włókno - umieszczone w pobliżu pierwszego - wykorzystuje się w celu jonizacji powstałych par. Zaletą tej metody jest to, że próbkę można odparowywać przy niskiej temperaturze, a powstałe pary mogą być jonizowane przy znacznie wyższej temperaturze. Ma to szczególne znaczenie przy badaniu próbek łatwo-lotnych, które nie mogły być odparowywane i jonizowane na jednym włóknie.



## Zalety i wady źródeł TI

Źródła jonów z jonizacją powierzchniową mają pewne zalety w porównaniu z innymi typami źródeł. Główną ich zaletą jest brak wiązki elektronowej jonizującej gaz, która mogłaby jonizować gazy resztkowe i przez to dawać intensywne tło w widmie mas. Jest to szczególnie ważne, gdyż wprowadzanie stałych próbek do układu próżniowego związane jest z wytwarzaniem dużych ilości gazów resztkowych. Ponadto ciśnienie w komorze spektrometru pracującego z termoemisyjnym źródłem jonów w wyniku wydzielania się gazów podczas żarzenia włókna i ogrzewania detali źródła, przyległych do włókna, jest zwykle nieco wyższe niż w spektrometrze z innymi źródłami jonów. Inną zaletą tego typu źródeł jest bardzo małe zużycie analizowanej substancji, przeciętnie  $10 \mu\text{g}/\text{mm}^2$  przy powierzchni nici ok.  $5 \text{mm}^2$ .

Źródła z jonizacją powierzchniową mają również i swoje złe strony. Do najważniejszych wad tych źródeł należy zaliczyć:

- Konieczność częstej wymiany próbek, w związku z czym źródło musi być łatwe do demontowania. Istnieje zatem konieczność wprowadzenia śluzy próżniowej albo, w przypadku jej braku, konieczność otwierania spektrometru podczas wymiany próbki.

- Ze względu na wydzielanie się dużej ilości gazów zaadsorbowanych w grzejących się częściach źródła prędkość pompowania w obszarze jonizacji powinna być możliwie duża (w źródle z bombardowaniem elektronami nie ma takiego warunku).
- W przypadku stosowania dyfuzyjnych pomp olejowych zwykle w źródłach z jonizacją powierzchniową powstają jony węglowodorów z par oleju osiadłych na włóknie i grzejących się częściach źródła. Tło węglowodorów daje wierzchołki dla prawie każdej liczby masowej w obszarze mas od 12 do kilkuset.
- W źródle z jonizacją powierzchniową występuje "efekt pamięci", który oczywiście można usunąć, stosując dla każdej próbki nowy układ włókien. Jednak w przypadku stosunkowo lotnych próbek zachodzi zwykle konieczność czyszczenia części źródła przylegających do włókien, ponieważ części te grzeją się i osiadłe na nich poprzednio substancje mogą z nich parować.

## Dyskryminacja mas w źródłach TI

Dokładność analizy izotopowej przy zastosowaniu termoemisyjnych źródeł jonów jest ograniczona również frakcjonowaniem mas, zachodzącym w procesie parowania badanej próbki (zmiana składu wiązki jonowej w czasie). Obserwuje się zachodzące w czasie ubożenie próbki w lekki izotop, który łatwiej paruje. Zjawisko to jest szczególnie ważne dla pierwiastków o małym ciężarze atomowym, dla których względna różnica mas pomiędzy poszczególnymi izotopami jest duża.

Stosunki ilościowe jonów, rejestrowanych na kolektorze spektrometru, powinny odpowiadać stosunkom ilościowym, rzeczywiście występującym w badanej próbce. Oznacza to, że pomiar stosunku wysokości wierzchołków w widmie mas, pozwalający określić skład izotopowy wiązki jonowej padającej na kolektor, powinien również określać odpowiedni stosunek liczby jonów o danych masach, parujących z anody w jednostce czasu, a więc skład izotopowy analizowanej próbki.

Jeżeli w spektrometrze nie zachodzi wyróżnienie mas, to stosunek wysokości wierzchołków w badanym widmie określa jednocześnie stosunek  $n_1/n_2$  liczby jonów o masie  $M_1$ , emitowanych z włókna w jednostce czasu, do liczby jonów o masie  $M_2$ , emitowanych z włókna w tym samym czasie.

Wyróżnienie mas, istniejące w procesie samej emisji z włókna wynika z faktu, że natężenia emitowanych prądów jonowych są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastków kwadratowych z mas - podobnie jak ma to miejsce przy wypływie cząsteczkowym gazu.

Zakładając wyróżnienie mas, zachodzące podczas wyparowania jonów z powierzchni anody, można określić skład izotopowy próbki w chwili początkowej wyznaczając skład izotopowy wiązki jonowej rejestrowanej na kolektorze i mnożąc znaną z pomiarów wartość przez odpowiedni współczynnik równy  $\sqrt{M_1/M_2}$ .

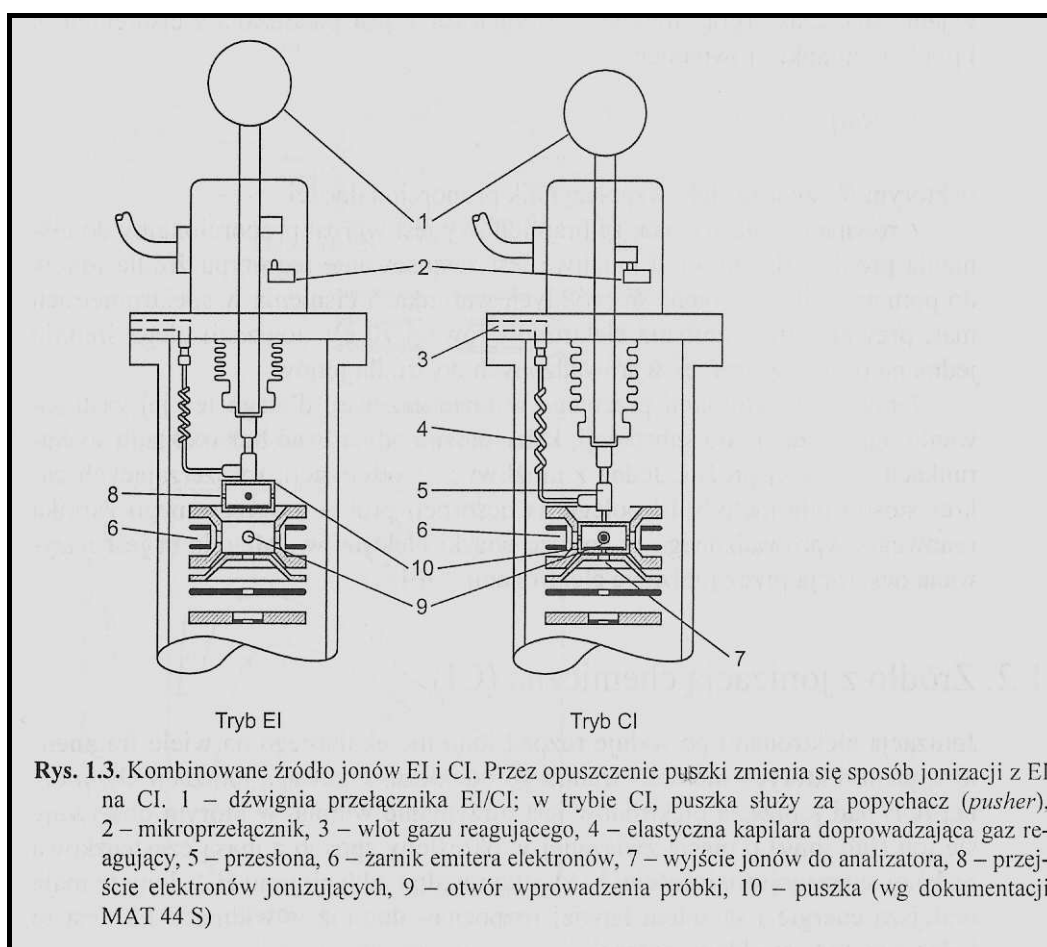
Uwzględniając dające się wprowadzić poprawki do mierzonego stosunku mas nie otrzymuje się, jak można by sądzić, prawdziwej wartości tego stosunku, jaki występuje w badanej próbce. Do otrzymania prawdziwej wartości względnej zawartości poszczególnych izotopów w badanej próbce konieczna jest kalibracja spektrometru przy użyciu syntetycznych mieszanin badanych izotopów, ale i taka kalibracja nie eliminuje wszystkich błędów przyrządu.

Dobre źródło jonów powinno być tak skonstruowane, aby umożliwiała dokładne wyznaczanie mas powstałych w nim jonów. Jednym z podstawowych warunków, jakie musi spełniać źródło jonów, jest jego duża wydajność. Uzyskanie bowiem prądu jonowego o dużym natężeniu znacznie upraszcza metody rejestracji oraz umożliwia dokładniejsze wyznaczanie stosunku natężeń wiązek jonowych, odpowiadającego względnym zawartościom poszczególnych izotopów.

### III. ŹRÓDŁO ZJONIZACJĄ CHEMICZNĄ (CI)

W przypadku dużych molekuł organicznych jonizacja elektronami powoduje rozpad jonu molekularnego na wiele fragmentów, pośród których niekiedy trudno go odnaleźć. Przewagą jonizacji chemicznej (CI) nad jonizacją elektronów jest otrzymanie widma, w którym obserwuje się jon (lub jony) o masie związanej w określony sposób z masą cząsteczkową badanej substancji (najczęściej  $M+1$  jako rezultat addycji jonu  $H^+$ ). Jony te mają mniejszą energię i są zatem łatwiej rozpoznawalne niż w widmach EI. Jest to jedna z metod "miękkiej jonizacji".

W jonizacji chemicznej jony są wytwarzane na skutek zderzeń jonizowanej cząsteczki z obecnymi w źródle jonami pierwotnymi. W źródle jonów stwarza się więc warunki umożliwiające kolizję jonów z cząsteczkami w ograniczonej jego części. W tym celu konieczne jest wytworzenie lokalnie ciśnienia wystarczająco wysokiego aby zderzenia były częste. Przy ciśnieniu rzędu 60 Pa średnia droga swobodna jest rzędu dziesiątych części mm. Źródło jonów musi być tak zaprojektowane aby lokalnie utrzymać ciśnienie tego rzędu. Jednym z rozwiązań jest umieszczenie w źródle niewielkiej puszkki o krawędzi ok. 1 cm.



Ciśnienie w puszkce jest rzędu 10 Pa a poza nią rzędu  $10^{-3}$  Pa.

Ciśnienie substancji jonizowanej wewnątrz puszkki jest niewielką częścią ciśnienia gazu reagującego i dlatego przede wszystkim gaz reagujący ulegnie jonizacji elektronami wchodzącymi do puszkki (EI). Tak utworzony jon wejdzie w kolizję przede wszystkim z innymi cząsteczkami gazu reagującego, tworzącego w ten sposób, po serii reakcji, plazmę jonizującą.

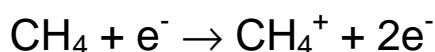


W reakcjach chemicznych plazmy z cząsteczkami analizowanej substancji powstają dodatnie i ujemne jony, utworzone w wyniku przeniesienia protonu, oderwania jonu wodorkowego, przyłączenia, przeniesienia ładunków itp. W plazmie bowiem mogą się znajdować także niskoenergetyczne elektrony, tzw. elektrony termiczne. Są to częściowo spowolnione elektrony używane do jonizacji pierwotnej, lecz przede wszystkim elektrony wytworzone w reakcjach jonizacji. Te wolne elektrony mogą przyłączać się do cząsteczek z utworzeniem jonów ujemnych.

O ile praktycznie wszystkie związki są zdolne do wytwarzania jonów dodatnich, to do powstania jonów ujemnych niezbędne są w cząsteczce ugrupowania o charakterze kwasowym lub przeniesienia elektronu z zewnętrznych powłok znajdujących się w plazmie pierwiastków elektroujemnych. Stwierdzenie to można uściślić; aniony parzysto-elektronowe najłatwiej jest wytworzyć przez oderwanie protonu od cząsteczki o charakterze kwasowym; często spotyka się też addycję anionu do cząsteczki obojętnej, Natomiast aniony nieparzysto-elektronowe (anionorodniki) mogą powstawać w wyniku przeniesienia elektronu lub rezonansowego wychwytu niskoenergetycznych elektronów termicznych.

### PRZYKŁAD: Metan jako gaz reagujący

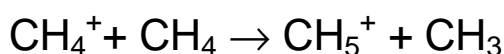
Jeżeli do źródła z jonizacją chemiczną wprowadzi się metan, pierwotną reakcją będzie klasyczna jonizacja elektronami (EI)



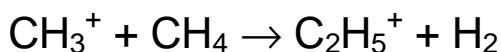
Otrzymany jon molekularny będzie ulegał fragmentacji, głównie w następujących reakcjach:



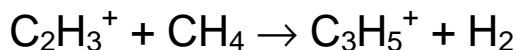
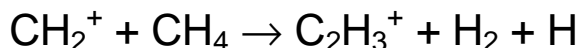
Przed wszystkim jednak wejdzie w reakcję jon -cząsteczka z innymi cząsteczkami metanu, dając jon metanium  $\text{CH}_5^+$ :



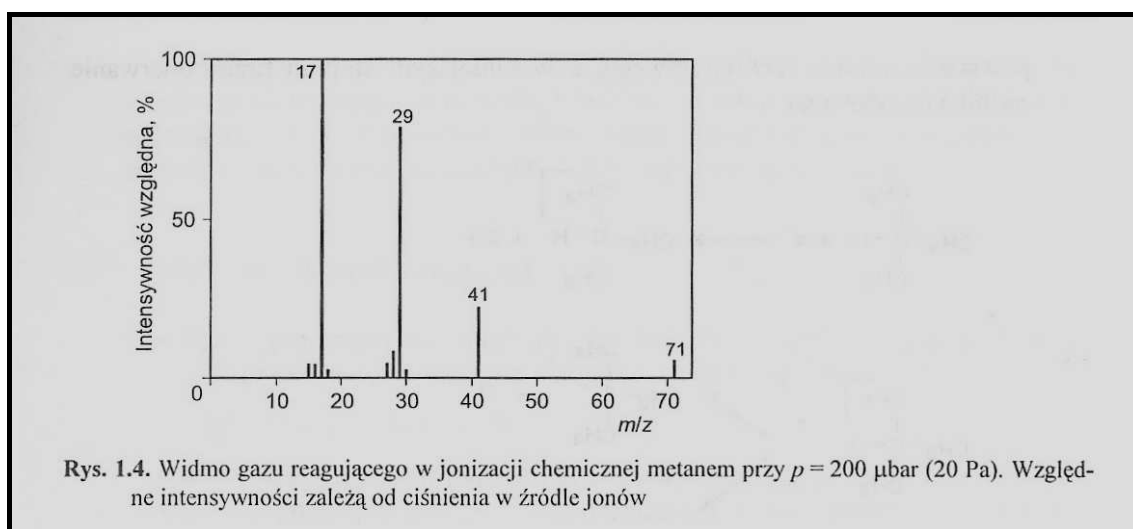
W reakcję z metanem wchodzi także inny składnik plazmy, fragmentacyjny kation metylowy  $\text{CH}_3^+$ :



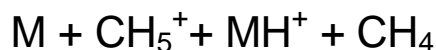
Jon  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  utworzy się w kolejnych reakcjach joncząsteczka:



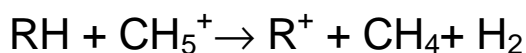
Względna intensywność wszystkich tych jonów zależy od ciśnienia. Na rysunku poniżej przedstawiono widmo plazmy jonizacji chemicznej metanu otrzymane przy 200  $\mu\text{bar}$  (20 Pa). Przyjmując jon  $\text{CH}_5^+$  o najwyższej intensywności za 100%, względna intensywność jonu  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  wynosi 83%, a  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  - 14%.



W większości przypadków, z wyjątkiem węglowodorów nasyconych, podczas jonizacji chemicznej metanem następuje przyłączenie protonu do cząsteczki analizowanej substancji w reakcji typu kwas-zasada z jonami gazu reagującego, np.:



W przypadku węglowodorów nasyconych RH, jonizacja chemiczna spowoduje oderwanie jonu wodorkowego:



## Powstawanie jonów ujemnych:

We wszystkich gazach reagujących, tworzących podczas jonizacji chemicznej plazmę jonizującą, są obecne niskoenergetyczne elektrony pochodzące częściowo wprost z katody źródła jonów (o energii obniżonej na skutek licznych zderzeń), ale przede wszystkim wytworzone w pierwotnych reakcjach jonizacji, w których powstają elektrony o niskiej energii. Elektrony te mogą być wychwycone przez cząsteczkę. Proces ten dla większości związków prowadzi do dalszego rozpadu tak utworzonego ujemnego jonu molekularnego  $M^-$ . W niektórych przypadkach czułość detekcji jest wyższa niż dla jonów dodatnich.

Zestawiając możliwe rodzaje zachowania się elektronów wobec cząsteczek, w zależności od energii tych pierwszych, możemy zaobserwować trzy możliwe procesy:

- elektrony termiczne, tj. te, których energia kinetyczna jest niższa od ok. 1 eV ( $1 \text{ eV} = 98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), mogą zostać wychwycone przez cząsteczki (tzw. rezonansowy wychwyt elektronu) i przekształcić je w anionorodniki
- elektrony o energii pośredniej między jednym a kilkuset eV zachowują się jak fala i przekazują energię cząsteczce bez "kolizji".
- Dla elektronów o jeszcze większych energiach cząsteczki stają się "przezroczyste"; wchodzimy wtedy w obszar mikroskopii elektronowej.

Jony ujemne mogą powstawać również w reakcjach typu kwas-zasada z jonami plazmy gazu reagującego. W mieszaninie metanu (75%) i tlenku azotu ( $N_2O$  - 25%) szczególnie łatwo następuje jonizacja chemiczna prowadząca do powstania tak jonów ujemnych, jak i dodatnich. W gazie reagującym po wychwycie elektronów o małej energii zachodzą następujące reakcje:



W plazmie są też obecne inne jony. Podatność tego układu na jonizację chemiczną jonów ujemnych wynika z jednoczesnej obecności elektronów o małej energii (do wychwytu elektronów) i zasadowego jonu  $\text{OH}^-$ , reagującego ze związkami o charakterze kwaśnym w klasycznej reakcji kwas-zasada. Dzięki obecności metanu mieszanina ta jest odpowiednia także do otrzymywania jonów dodatnich, co umożliwia natychmiastową zmianę rejestrowanych jonów z ujemnych na dodatnie i odwrotnie, bez konieczności użycia innego gazu reagującego.

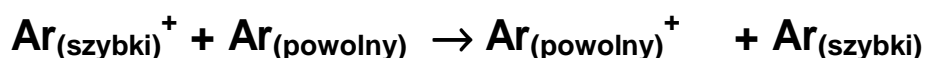
#### **IV. JONIZACJA PRZEZ BOMBARDOWANIE SZYBKIMI JONAMI LUB ATOMAMI (SIMS, FAB)**

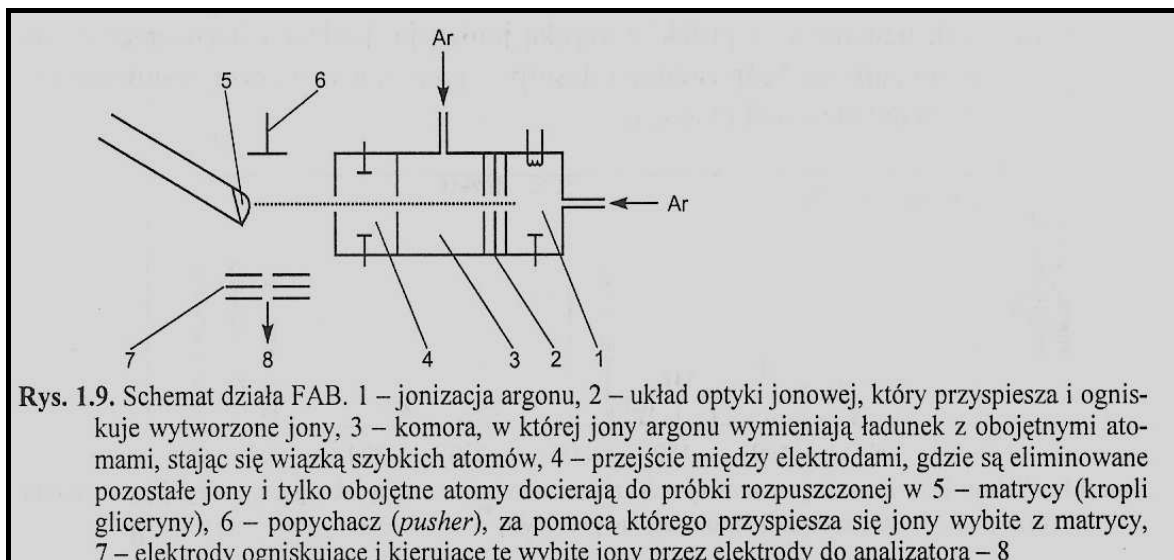
Spektrometria masowa jonów wtórnych w ciekłej matrycy (LSIMS, *Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry*) i bombardowania szybkimi atomami (FAB, *Fast Atom Bombardment*) polega na zogniskowaniu na próbce odpowiednio wiązki jonów lub cząstek obojętnych.

Spektrometrię mas jonów wtórnych (SIMS, *Secondary Ion Mass Spectrometry*) stosuje się tylko do ciał stałych. Jest ona szczególnie przydatna w badaniach powierzchni przewodzących, natomiast nie można jej stosować do substancji nieprzewodzących, a więc do związków organicznych, ponieważ akumulują one ładunki pochodzące z padającej wiązki jonów. Jonizacja przez FAB jest wydajna tylko dla roztworów zawierających jony w nielotnych rozpuszczalnikach.

Wiązka obojętnych atomów jest otrzymywana przez jonizację argonu, niekiedy ksenonu. Jony są przyspieszane różnicą potencjałów rzędu kilku do kilkunastu kV i ogniskowane na analizowanej substancji. Przechodząc przez komorę kolizyjną, jony są zubożone w wyniku wymiany ładunku między cząsteczkami i jonami, ale ich pęd jest jeszcze wystarczający do zachowania kierunku ogniskowania. Pozostałe jony są usuwane z wiązki podczas przejścia między elektrodami.

Reakcję zubożenia można zapisać następująco:





Wiązka obojętnych atomów, uderzając w roztwór analizowanej substancji w ciekłej matrycy, wytwarza falę uderzeniową, która powoduje wyrzucenie z roztworu jonów i cząsteczek. Jony są przyspieszane w polu elektrycznym i kierowane w stronę analizatora.

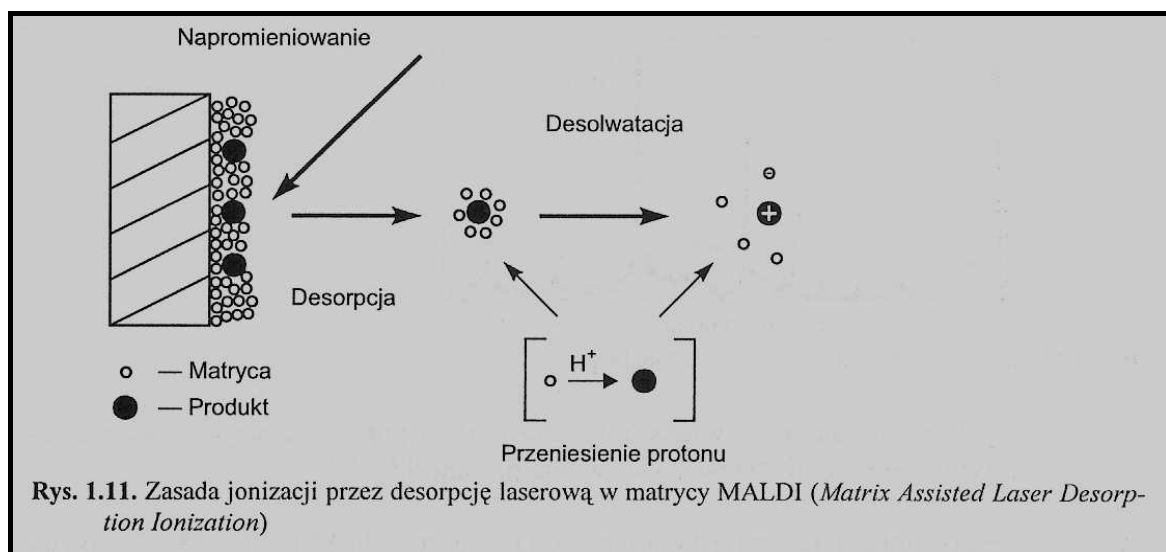
Do bombardowania korzystniejsze jest użycie cząstek obojętnych niż jonów, gdyż w ten sposób unika się gromadzenia ładunku elektrycznego w próbkach nieprzewodzących. Metoda FAB prawie nie powoduje jonizacji, z roztworu są bowiem wyrzucane jony już w nim istniejące. Jest to bardzo dobra metoda wytwarzania pozornych jonów molekularnych substancji polarnych o dużych masach cząsteczkowych. Dodatkową korzyścią jest możliwość otrzymywania w wielu przypadkach strumienia jonów który może być stabilny przez długi okres czasu. Metoda FAB wymaga jednak zastosowania rozpuszczalników, których jony komplikują widmo

## V. DESORPCJA LASEROWA

Desorpcja laserowa (LD) jest skuteczną metodą otrzymywania jonów w fazie gazowej. Impulsy laserowe o energii  $10^6$ - $10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> są ogniskowane na powierzchni  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  cm<sup>2</sup> próbki, zazwyczaj stałej. Impulsy te powodują wyrzucenie kilku pikomoli substancji w formie jonów i obojętnych cząsteczek, które dodatkowo reagują ze sobą w obszarze o ich zwiększonym stężeniu tuż nad powierzchnią próbki.

Metoda ta jest używana do badań powierzchni i analizy lokalnego składu próbki, jak np. inkluzji w minerałach i organelli w komórkach. Ustawiając długość fali lasera za pomocą tej metody można przeprowadzić wybiórczą jonizację. Ponieważ impuls laserowy i dostarczany sygnał trwają bardzo krótko, metoda LD wymaga analizatorów o jednoczesnej detekcji lub analizatorów czasu przelotu jonów.

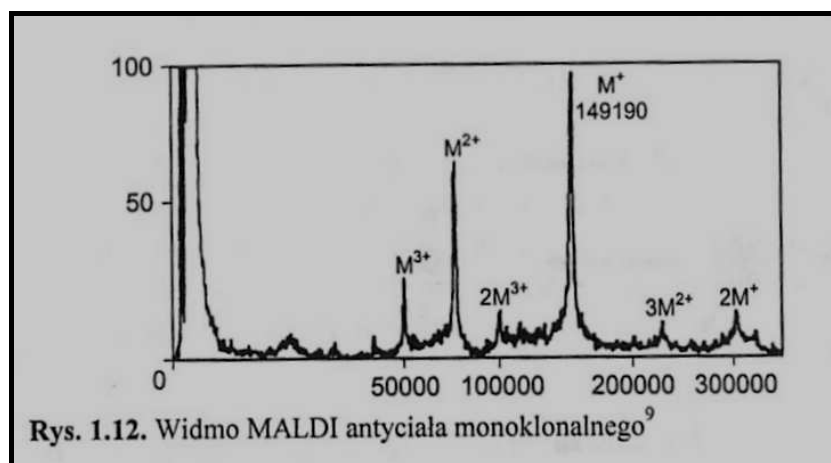
Jonizacja przez desorpcję laserową w matrycy (MALDI, *Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization*) polega na zmieszaniu analizowanej substancji z roztworem małych cząsteczek organicznych, zwanym matrycą, silnie absorbującą promieniowanie przy długości fali lasera (zwykle w zakresie UV). Napromieniowanie tej mieszaniny laserem po uprzednim odparowaniu rozpuszczalnika powoduje nagromadzenie w niej dużej ilości energii i wzbudzenie elektronów w cząsteczkach matrycy. Jony utworzone przez przeniesienie protonu między fotowzbudzoną matrycą a analizowaną substancją ulegają następnie desorpcji. Schemat tego procesu przedstawiony jest na rys. poniżej.



#### Zalety metody MALDI:

- matryca, występująca w znacznym nadmiarze w stosunku do analitu, rozdziela jego cząsteczki między sobą, co ogranicza tworzenie agregatów i ułatwia powstawanie jonów molekularnych;
- nie jest konieczne dostrajanie długości fali lasera do częstotliwości absorpcji każdego analitu;
- udaje się w ten sposób zdesorbować i zjonizować białka o masach do 300000 Da, ponieważ proces ten nie zależy ani od właściwości absorpcyjnych, ani od rozmiarów cząsteczki analizowanej substancji;

- wysoka czułość - za pomocą matrycy z kwasu nikotynowego możliwe jest wykrywanie pikomoli białek.

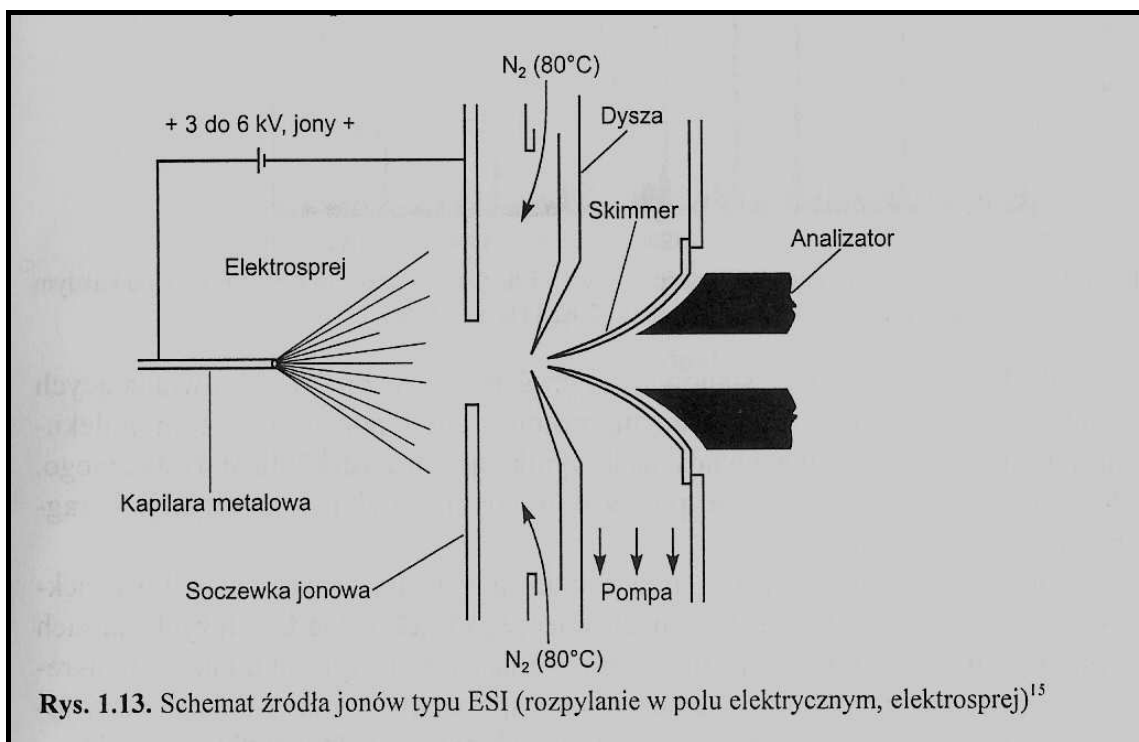


## VI. TERMOSPREJ (TSP)

W metodzie termosprej (TSP) roztwór zawierający sól i analizowaną próbkę jest pompowany silnie ogrzewaną za pomocą prądu elektrycznego stalową kapilarą i rozpylany z prędkością naddźwiękową w komorze próżniowej<sup>12</sup>. Powstaje aerozol z drobnych kropelek, zawierający jony i cząsteczki badanej próbki oraz rozpuszczalnika. Ogrzewanie podczas rozpylania jest konieczne, aby zapobiegać kondensacji aerozolu. Powstające jony są wybierane i przyspieszane w kierunku analizatora przez popychacz i elektrody ogniskujące. Kropelki aerozolu są pompowane w sposób ciągły przez otwór umieszczony naprzeciw dyszy. Metoda ta jest często używana do sprzężenia spektrometrii mas z metodami chromatograficznymi.

## VII. ELEKTROSPREJ (ES, ESI)

Metoda elektrosprej (ES, ESI) polega na wprowadzeniu strumienia cieczy o niewielkim przepływie (zwykle 1-10  $\mu$ /min) w silne pole elektryczne pod ciśnieniem atmosferycznym. Pole elektryczne jest wytwarzane przez przyłożenie napięcia 3-6 kV między kapilarą a elektrodą o przeciwnym znaku, położoną w odległości 0,3-2 cm.



Pole powoduje akumulację ładunków w powierzchniowej warstwie cieczy na końcu kapilary, która to warstwa ulega rozerwaniu, a znebulizowana ciecz tworzy strumień naładowanych kropelek. Odparowywanie rozpuszczalnika zawartego w kropelkach powoduje ich kurczenie aż do momentu, w którym siły odpychania kulombowskiego zbliżą się do poziomu sił kohezyjnych (spójności) kropelek i spowodują ich rozerwanie. Krople mogą w ten sposób ulegać kaskadowemu rozszczepianiu do coraz to mniejszych kropelek aż do momentu gdy pole elektryczne na ich powierzchni stanie się wystarczająco duże, aby spowodować desorpcję jonów. Jeżeli w cząsteczce jest wiele miejsc mogących ulec jonizacji, to otrzymane jony będą wówczas miały ładunek wielokrotny.

Otrzymanie jonów wielokrotnie naładowanych umożliwia nie tylko zwiększenie czułości, lecz również analizowanie cząsteczek o bardzo dużych masach cząsteczkowych za pomocą analizatorów o znacznie niższym nominalnym zakresie mas. Należy pamiętać, że mierzona w spektrometrii mas wielkość masy jonu nie odpowiada jego masie w Da, lecz stosunkowi masy do ładunku  $m/z$  w Th.



### Przykład:

Załóżmy, że jon o ładunku  $z_1$ , którego zmierzony stosunek  $m/z$  wynosi  $m_1$  Th, odpowiada jonowi molekularnemu o masie  $M$  Da, do którego uległo przyłączeniu  $z_1$  protonów. Stąd:

$$Z_1 m_1 = M + z_1 m_p$$

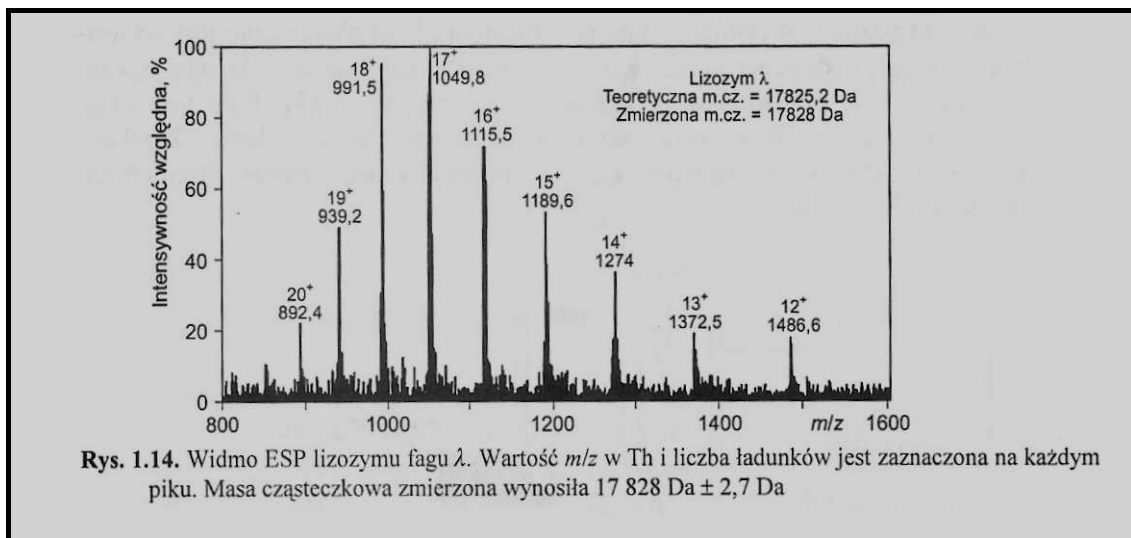
$m_p$  oznacza masę protonu.

Jon oddalony od rozważanego o  $(j - 1)$  pików, w kierunku większych mas, ma zmierzony stosunek  $m/z$  równy  $m_2$  Th i liczbę ładunków  $z_1 - j$ . Stąd:

$$m_2(z_1 - j) = M + (z_1 - j)m_p$$

Z przekształcenia powyższych równań otrzymuje się:

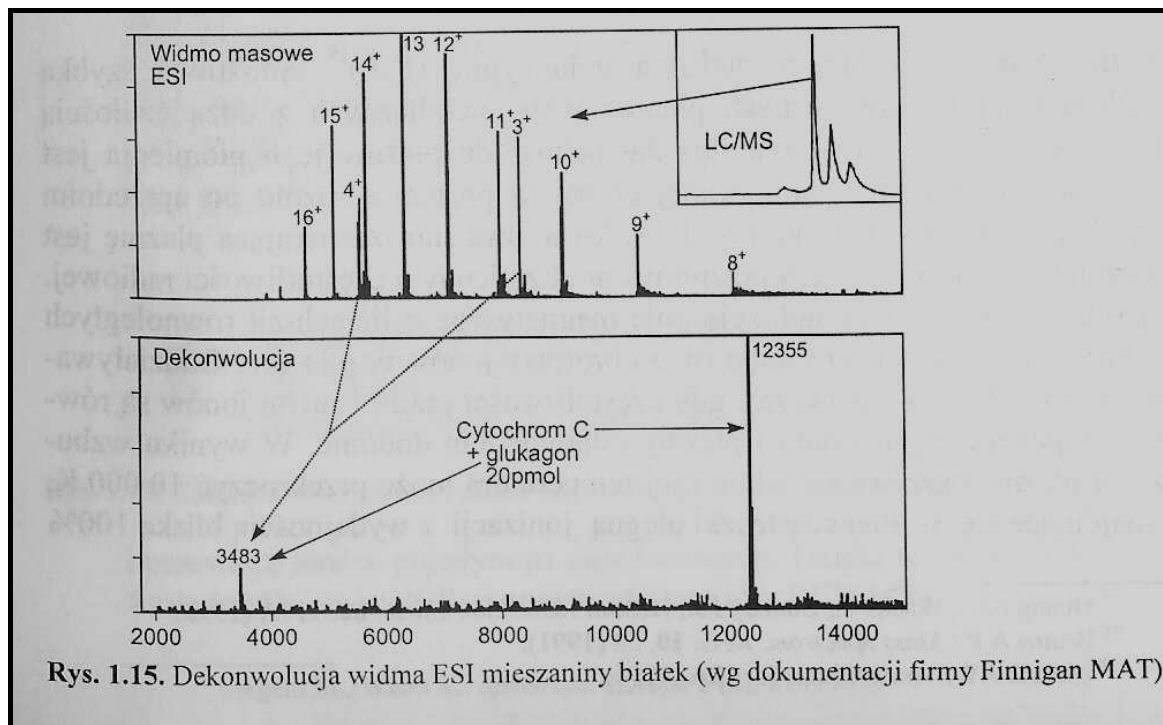
$$z_1 = j(m_2 - m_p)/(m_2 - m_1) \text{ i } M = z_1(m_1 - m_p)$$



W przykładzie na rysunku powyżej, posługując się pikami o  $m/z$  939,2 i 1372,5 ( $j=6$ ), otrzymuje się  $z_1 = 6(1372,5 - 1,0073)/(1372,5 - 939,2) = 18,991$ , w zaokrągleniu 19. Wówczas można przypisać liczbę ładunków kolejnym pikom w grupie. Z masy każdego z nich można obliczyć masę cząsteczkową  $M$ . Średnia wartość otrzymana ze wszystkich zmierzonych pików wynosi  $17827,9 \text{ Da}$  z odchyleniem standardowym  $1,9 \text{ Da}$ .

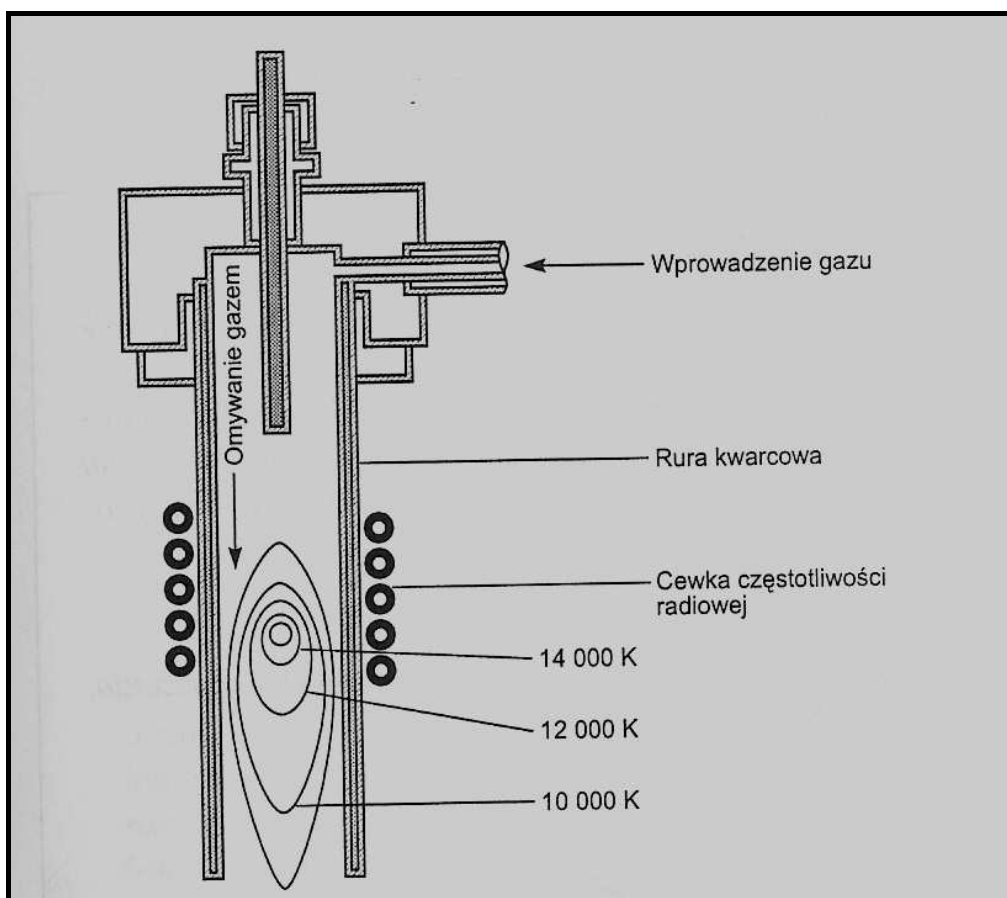
Dzięki tej metodzie można określić np. masy cząsteczkowe białek aż do ponad 130 kDa, z granicą wykrywalności rzędu pikomoli, za pomocą analizatora kwadropolowego.

Opracowano algorytmy, za pomocą których można określić masy cząsteczkowe substancji przez przekształcenie obecnej w widmie ESI serii pików wielokrotnie naładowanych w pik o pojedynczym ładunku (dekonwolucję). Niektóre z algorytmów umożliwiają również dekonwolucję widm ESI mieszaniny. Ze względu jednak na złożoność widm każdego ze składników, w ten sposób można analizować tylko proste mieszaniny.



## VIII. PLAZMA WZBUDZONA INDUKCYJNIE (ICP)

Źródło jonów z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP) umożliwia szybką i jednoczesną analizę licznych pierwiastków metalicznych z dużą czułością i precyzją.



W źródle tym znajduje się palnik. do plazmy jego płomienia jest wprowadzony roztwór analizowanej próbki w postaci aerozolu po uprzednim rozpyleniu. Jak pokazano na rysunku powyżej, kwarcowa rura zawierająca plazmę jest otoczona cewką, przez którą przepływa prąd zmienny o częstotliwości radiowej. Prąd ten wzbudza przez indukcję pole magnetyczne o liniach sił równoległych do rury, które z kolei powoduje ruch obrotowy jonów w plazmie. Oddziaływanie to jest optymalne wówczas, gdy częstotliwości prądu i ruchu jonów są równe, a impedancje generatora i plazmy odpowiednio dobrane. W wyniku wzbudzenia plazma ogrzewa się silnie i jej temperatura może przekroczyć 10 tysięcy K, a znajdujące się w niej cząsteczki ulegną jonizacji z wydajnością bliską 100% i przewagą jonów pojedynczo naładowanych. Dzięki temu możliwe jest sprzężenie źródła jonów ze spektrometrem mas (ICP-MS).