

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ПРИ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

В.И.Каратаев, А.Л.Нездюров, В.И.Палеев

Ряд ионизационных процессов, применяемых в масс-спектрометрии органических соединений для получения ионных потоков, приводит к образованию в числе прочих ионизированных частиц ассоциатов исходных молекул с атомами щелочных металлов.

В работах [1,2] было установлено, что при лазерной десорбции натриевых и калиевых солей органических сульфатов наиболее интенсивными линиями в масс-спектрах ионной составляющей потока десорбирующихся частиц являлись линии катионированных ионов $(M + Kt)^+$, т.е. ионизированных ассоциатов молекулы соли (M) с атомом соответствующего щелочного металла. Наблюдались также кластерные димерные ионы $(2M + Kt)^+$.

Подобного типа ионы регистрировались и в процессах вторичной ионной эмиссии при бомбардировки ионами или нейтралями адсорбированных на металлической подложке слоев полярных молекул [3]: в масс-спектрах вторичных ионов присутствовали линии, соответствующие ионам $(nM + Kt)^+$, где Kt — атом металла (материала подложки или примесей, в том числе атомов щелочных элементов), а n — количество ассоциированных исходных молекул M.

Десорбция частиц электрическим полем является еще одним ионизационным процессом, приводящим к образованию утяжеленных атомов щелочных металлов ионов органических соединений [4]: наличие присадок щелочных металлов приводит к появлению в масс-спектрах линий ассоциатов $(M + Li)^+$, $(M + Na)^+$, $(M + Kt)^+$ большой интенсивности.

Считается, что образование подобных заряженных кластеров происходит на поверхности или в непосредственной близости от нее вследствие реакции ассоциации положительного иона (катиона) щелочного металла с нейтральной полярной или возбужденной в процессе десорбции молекулой. В работе [5] сформированы некоторые закономерности образования таких комплексов, а именно 1) кластеры $(M + Kt)^+$ тем устойчивее, чем полярнее M, и 2) степень фрагментации кластерных ионов зависит от вида катиона.

Поскольку присоединение катиона к молекулам легко контролируется, а устойчивость образующихся заряженных кластеров достаточно велика, то развиты препаративные методы, приводящие к значительному, на несколько порядков величине, увеличению выхода катионированных ионов при использовании вышеупомянутых процессов ионообразования. Последнее важно для применения этих способов ионизации в аналитической масс-спектрометрии при анализе нелетучих и термически нестабильных органических соединений [6], а также для идентификации соединений, не образующих при ионизации молекулярных ионов. Соли органических кислот в большинстве относятся к та-

ким веществам. В настоящей работе, однако, на примере щелочных солей *n*-толуолсульфоновой кислоты (*n*-ТСК) показана принципиальная возможность чувствительного масс-спектрометрического анализа подобных соединений в приборе с традиционным ионным источником с ионизацией электронами путем использования способности молекул этих веществ к кластерообразованию.

В работе применялся времяпролетный масс-спектрометр типа масс-рефлектор с разрешающей способностью на половине высоты пика $\sim 3 \cdot 10^3$ и чувствительностью по парциальному давлению аргона в источнике $\sim 10^{-11}$ Тор. Энергия ионизирующих электронов $-U_{эл}$ во всех опытах составляла $U_{эл} = 50$ эВ.

Исследуемые образцы представляли собой тщательно перемешанную смесь *n*-ТСК с 30%-ной весовой добавкой соли LiCl, NaCl, KCl или CsCl соответственно. Масса образца, загружаемого в кварцевый микротигель эффузионной ячейки — источника молекулярного пучка, составляла ~ 1 . Температура испарителя измерялась термопарой.

При медленном нагревании испарителя уже при температуре, превышающей 30°C , регистрируется характерный для *n*-ТСК масс-спектр. С увеличением температуры ячейки происходит быстрое испарение избыточной *n*-ТСК, не вступившей в реакцию обмена с образованием молекул соли, приводящее к падению интенсивности соответствующих линий в масс-спектре вплоть до их исчезновения. При температурах, близких к 200°C , проявляется масс-спектр щелочной соли *n*-ТСК (рис. 1). Масс-спектр соли содержит не только линии молекулярного иона и осколочных ионов, но и линии кластерных ионов, характерные для каждой соли. Выход ассоциированных ионов по отношению к молекулярным ионам, зависит от входящего в состав соли щелочного металла, максимален для лития и минимален для цезия. На рис. 2 приведен график зависимости отношения токов $I_{(M+K_T)}^+ / I_M^+$ от атомного номера щелочного элемента, показывающий, что чем легче атом, тем эффективнее он вступает в ассоциацию с молекулами соли. Это проявляется также в способности к образованию полимерных ионов

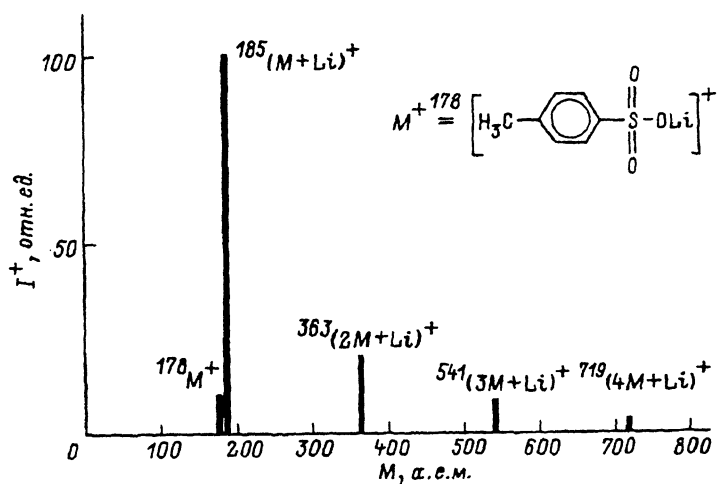


Рис. 1. Масс-спектр толуолсульфоната лития.

$U_{эл} = 50$ эВ, $T_{испарит} = 250^\circ\text{C}$.

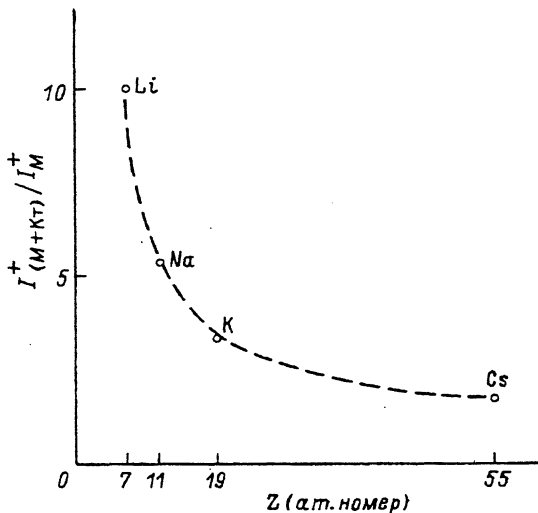


Рис. 2. Зависимость относительной эффективности образования ассоциатов от атомного номера элемента ($T_{\text{испарит}} = 250^\circ \text{C}$).

$(nM+Kt)^+$. В случае литиевой соли наблюдаются ионы от $(M+Li)^+$ до $(4M+Li)^+$, теряющие интенсивность с увеличением числа молекул в комплексе; при переходе к Na, K и Cs солям способность к полимеризации падает и в масс-спектре цезиевой соли присутствует лишь пик ассоциата $(M+Cs)^+$, соизмеримый по интенсивности с пиком M^+ .

Появление ионизированных комплексов в масс-спектре связано с ионизацией электронами ассоциатов полярных молекул соли с атомом щелочного металла, поступающих в ионизационную камеру источника масс-спектра в составе пара из эффузионной ячейки. Это было подтверждено путем дополнительных исследований в статическом магнитном масс-спектрометре. Во-первых, в составе эффузионных потоков паров солей, поступающих из испарителя в ионизационную камеру масс-спектрометра, не были зарегистрированы ионы. Во-вторых, проверялось, является ли образование ионизированных ассоциатов результатом ионно-молекулярных реакций в источнике времяпролетного масс-спектрометра с непрерывной ионизацией частиц электронами. Такой процесс можно представить, если принять во внимание, что накопление заряженных частиц в ионизационной камере источника за временной промежуток между выталкивающими ионами импульса увеличивает вероятность подобных реакций. Однако масс-спектры исследуемых соединений, полученные с помощью статического магнитного масс-спектрометра (из источника которого происходит постоянный отбор образовавшихся ионов), оказались идентичными полученным с использованием масс-рефлектора.

Таким образом, эффузионные потоки щелочных солей n -ТСК содержат комплексы, не разрушающиеся в процессе их ионизации электронами.

Способность щелочных солей производных бензосульфоновой кислоты к комплексообразованию при термическом испарении подтверждается также нашими опытами с солями n -хлорбензосульфоновой кислоты. При нагреве в испарителе смеси солей $C_6H_4ClSO_3Cs$ и $LiCl$ эффузионный поток содержал кластеры $(C_6H_4ClSO_3Cs+Cs)$, $(C_6H_4ClSO_3Li+Li)$ и $(C_6H_4SO_3Cs+Li)$ или $(C_6H_4SO_3Li+Cs)$, которые бы-

ли устойчивыми и регистрировались масс-спектрометрически с использованием традиционного источника с электронным ударом. Таким образом, используя способность солей органических кислот к кластерообразованию при испарении, можно путем добавки щелочно-галоидной соли (лучше всего содержащей Li) к анализируемым пробам кислот значительно, на 1-2 порядка, увеличить чувствительность масс-спектрометрического анализа при использовании ионизации электронами.

Список литературы

- [1] *Vastola F.J., Mumma R.O., Pirone A.J.* // *Org. Mass Spectrom.* 1970. Vol. 3. N 1. P. 101-104.
- [2] *Mumma R.O., Vastola F.J.* // *Org. Mass Spectrom.* 1972. Vol. 6. N 12. P. 1371-1376.
- [3] *Grade H., Cooks R.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100. N 18. P. 5615-5621.
- [4] *Beckey H.D., Levsen K., Röllgen F.W., Schulten H.-R.* // *Surf. Sci.* 1978. Vol. 70. N 1. P. 325-362.
- [5] *Day R.J., Unger S.E., Cooks R.G.* // *Anal. Chem.* 1980. Vol. 52. N 4. P. 557A-572A.
- [6] *Галль Л.Н., Туркина М.Я.* // *Успехи химии.* 1985. Т. 54. № 5. С. 741-764.

Физико-технический институт им.А.Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
21 июля 1993 г.

07:12
© 1994 г.

Журнал технической физики, т. 64, в. 3, 1994

ДИСТАНЦИОННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА В НАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО КОМПЛЕКСА ВЕРТОЛЕТНОГО БАЗИРОВАНИЯ

А.Ф.Бункин, А.В.Резов, Д.Ю.Ципенюк

В последнее время происходит активное развитие лабораторных методов атомного эмиссионного анализа вещества и соответствующей аппаратуры для различных целей металлургической промышленности, геологии, экологии и т.п. [1-4]. В этом ряду важное место занимают методы дистанционного анализа, позволяющие устанавливать аппаратуру на самолетах, судах, автомобилях, что дает возможность быстро обследовать большие территории за короткое время и получать распределение концентраций интересующих нас элементов в почве, воде или воздухе [5-11].

В мае-июне 1993 г. нами были проведены наземные испытания комплекса лазерного дистанционного зондирования, установленного на вертолете КА-32, с целью определения возможности использования данной аппаратуры для дистанционного элементного анализа вещества.

Схема лазерного комплекса приведена на рис. 1. Комплекс состоит из следующих элементов: лазер на кристалле $YAC:Nd^{3+}$ с удвоением частоты ($\lambda = 532$ нм), энергия в импульсе второй гармоники 200 мДж, длительность импульса около 15 нс, частота повторения 1-10 Гц. Приемно-передающая моноэлектронная схема установки