

02;10;12

Влияние изотопного состава и ненасыщенности связей на спектр дефектов массы остаточных углеводородов

© Б.А. Калинин, А.А. Соломеин, О.Е. Александров, В.Е. Атанов

Уральский государственный технический университет — УПИ,
620002 Екатеринбург, Россия
e-mail: aleks@dpt.ustu.ru

(Поступило в Редакцию 20 апреля 2004 г.)

Точное измерение положения пиков в масс-спектре остаточных газов, снятого в режиме ионов, позволило установить, что пики соответствуют ионам углеводородов. Спектр „дефектов массы“ близок к рассчитанному. Наблюдаемые отклонения объяснены содержанием изотопа ^{13}C и ненасыщенностью связей в регистрируемых ионах. Экспериментальные данные могут быть использованы как справочные при анализе микропримесей, калибровке массовой шкалы масс-спектрометров, для проверки теорий расчета масс-спектров.

Чувствительность серийно выпускаемых в пределах СНГ масс-спектрометров позволяет проводить прямой (без концентрирования и использования эталонных смесей) анализ микропримесей на уровне 10^{-5} – $10^{-6}\%$. Идентификация ионов примесей облегчается при наличии реперных масс, в качестве которых может быть использована часть пиков остаточных газов. Положение остальных пиков также должно быть известно, поскольку они могут быть не разрешены с пиками примесей.

Основное содержание данной работы — расшифровка масс-спектра остаточных газов в интервале масс 300–500, частично перекрывающем диапазон масс осколков молекулы гексафторида урана и тяжелых частично или полностью замещенных галоидоуглеводородов. Методика калибровки шкалы масс подобна калибровке, использованной при определении масс метастабильных ионов гексафторида урана [1].

Измерения проведены на масс-спектрометре МИ-1201 АГМ в режиме счета ионов с использованием вторично-электронного умножителя без дополнительной аппаратной модернизации масс-спектрометра. Поскольку прибор поставляется изготовителем с программой управления и сбора информации, работающей под управлением MS-DOS, нами в инструментальной среде Delphi для операционной среды Windows 9x/NT/2000 написана программа с аналогичными функциональными возможностями, в том числе предусмотрено определение положения и ширины пика на заданной высоте, калибровка шкалы масс по двум пикам. Стандартный сервис инструментальной среды позволяет просматривать участки спектра. Для работы программы созданы драйверы, в том числе драйвер, позволяющий запускать программу изготовителя в среде MS-DOS. Возможности операционных систем Windows делают возможным сетевое управление прибором, а в случае применения Windows NT/2000 обеспечивают авторизацию работы на масс-спектрометре.

Масс-спектр может быть сохранен в файле собственного формата программы, а также в виде текстового файла, содержащего две колонки цифр.

Для обработки масс-спектра, включающей расчет положения, высоты, ширины пиков, уровня фона, а так-

же ошибок указанных параметров, написана программа обработки масс-спектров [2]. Суть обработки состоит в разбиении всего масс-спектра на зоны пиков и аппроксимации каждого пика функцией Гаусса по методу наименьших квадратов. Программа позволяет проводить корректировку шкалы масс по известным (реперным линиям). Рассчитывается время обработки масс-спектра.

Обе программы с описанием работы, инструкцией пользователя и масс-спектром, рассматриваемым в данной работе, представлены в интернете: „[http://www.mp.dpt.ustu.ru/mass spectrometry/](http://www.mp.dpt.ustu.ru/mass_spectrometry/)“.

Измерения проведены без охлаждения ловушек магниторазрядных насосов при показаниях вакуумметра $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ Па, токе эмиссии катода 0.1 mA, напряжении ионизации 50 V. С целью точного измерения масс ионов снятие масс-спектра проводилось при непрерывном изменении магнитного поля с шагом 0.01 u и времени интегрирования 0.1 s. Основной причиной систематического ухода шкалы масс является, по-видимому, нагрев неохлаждаемого магнита при длительной работе в области больших масс.

После расшифровки записанного масс-спектра, в том числе определения положения пиков молекулярных ионов, он обработан вышеупомянутой программой [2]. Для калибровки шкалы масс выбраны наиболее узкие и высокие пики, удаленные по причинам, изложенным далее, на 3 u от молекулярных пиков в обе стороны.

Калибровочная кривая поправок к рассчитанным программой положениям пиков аппроксимирована параболой со стандартным отклонением, не превышающим 10 mmu ($1 \text{ mmu} = 10^{-3} \text{ u}$). Затем по параметрам параболы пересчитан (скорректирован) весь масс-спектр.

Для удобства описания положения пиков в полученном таким образом масс-спектре введено, следуя [3,4, с. 76], понятие дефекта массы ионов как отклонения массы, выраженной в атомных единицах массы, от массового числа. Измеренный (для скорректированного масс-спектра) и рассчитанный (по табличным значениям масс, без учета изотопного состава) спектры дефектов массы остаточных углеводородов приведены

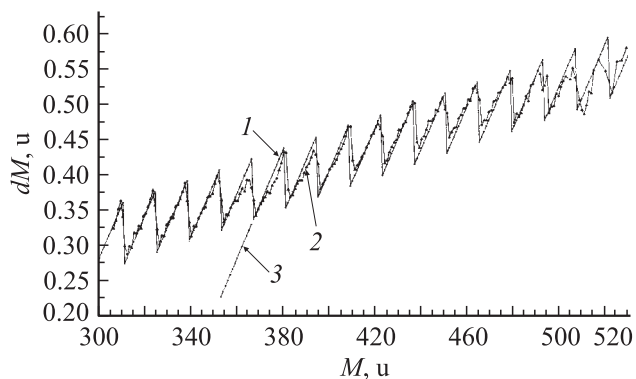


Рис. 1. Сравнение измеренного и рассчитанного спектров дефектов массы остаточных углеводородов. M — масса, dM — дефект массы; 1 — рассчитанный спектр, 2 — измеренный спектр, 3 — ионы с большим числом ненасыщенных связей.

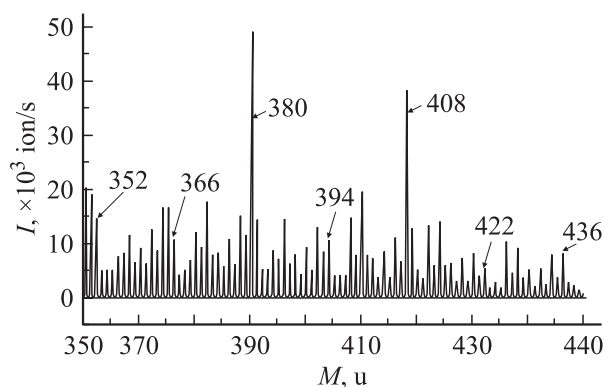
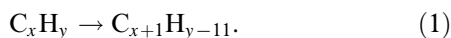


Рис. 2. Участок масс-спектра остаточных углеводородов. Отмечено положение молекулярных ионов.

на рис. 1. Резкие изменения дефекта массы в рассчитанном спектре обусловлены изменением состава ионов



На рис. 1 представлен также участок рассчитанного спектра для ионов $C_{27}H_x$ при числе ненасыщенных связей больше минимально необходимого для данной массы.

Качественное согласие спектров свидетельствует о правильности расшифровки масс-спектра. Увеличение нерегулярных отклонений при массах, превышающих 480 u , связано со снижением высоты пиков. Наиболее систематические отклонения видны вблизи масс молекулярных ионов. Это связано с тем, что в пиках, следующих (в сторону больших масс) за молекулярными, значительная часть ионов (также молекулярных) содержит изотоп ^{13}C , поэтому точки спектра дефектов масс, соответствующие этим пикам, ложатся выше рассчитанного спектра. Изменение состава ионов (1) заменяется в этом случае на



Так, пики 381 и 409 (рис. 2) практически полностью состоят из молекулярных ионов $^{13}C^{12}C_{26}H_{56}$ и

$^{13}C^{12}C_{28}H_{60}$ соответственно. Отклонение от рассчитанного спектра для этих ионов составляет 85 mmu . Высота пика 381, содержащего изотоп ^{13}C , рассчитанная по высоте пика 380 (с учетом изотопного вклада в последний пика 379), в пределах погрешности совпала с измеренной высотой. Это говорит о том, что пик 381 состоит только из молекул, содержащих атом ^{13}C , что объясняет близкие значения дефектов масс пиков 380 и 381.

Большая высота молекулярных пиков с массой 380 и 408, свидетельствующая об устойчивости молекул $C_{27}H_{56}$ и $C_{29}H_{60}$ к электронному удару, нуждается в отдельном рассмотрении. Рассмотренный механизм взаимного влияния пиков проявляется не только вблизи молекулярных ионов, но в этих случаях изменение состава ионов $^{12}C \rightarrow ^{12}CH$ (увеличение дефекта массы на 7.8 mmu) заменяется изменением $^{12}C \rightarrow ^{13}C$ (увеличение на 4.5 mmu).

Присутствие ионов с большим числом ненасыщенных связей (рис. 1) в принципе может оказывать сильное влияние на дефекты масс. Отсутствие сильных отклонений от расчетных значений, помимо уже рассмотренных отклонений, связанных с изотопным составом, говорит о малом относительном содержании таких ионов. Тем не менее их влияние проявляется в снижении дефектов масс по сравнению с рассчитанными как для пиков, прилегающих к молекулярным со стороны меньших масс, так и для молекулярных пиков малой интенсивности. Такое снижение хорошо видно, например, около пика 366. Дополнительным подтверждением вклада ионов с большим числом ненасыщенных связей является наблюдаемое в результатах расчетов уширение пиков, подверженных их влиянию.

Поэтому при калибровке массовой шкалы масс-спектрометра нужно выбирать пики, имеющие наибольшую высоту, малую ширину и удаленные от молекулярных пиков. Например, для рассмотренного масс-спектра при выборе калибровочных масс, соответствующих формуле C_nH_{2n-6} , стандартное отклонение калибровочной кривой поправок снижается в 2 раза и составляет 5 mmu .

Список литературы

- [1] Калинин Б.А., Атанов В.Е., Александров О.Е. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 135–137.
- [2] Соломеин А.А., Калинин Б.А., Александров Л.М. // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. № 1. С. 35–39.
- [3] Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
- [4] Успехи масс-спектрометрии / Под ред. Дж.Д. Уолдрона. М.: ИЛ, 1963. 732 с.