



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Ενόργανη Ανάλυση II

Ενότητα 3: Φασματομετρία Μαζών

Θωμαΐδης Νικόλαος
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ

Ίσως η τεχνική με τη μεγαλύτερη ποικιλία εφαρμογών και την εντυπωσιακότερη ανάπτυξη την τελευταία δεκαετία. Η τεχνική MS παρέχει πληροφορίες σχετικά με:

- Τη στοιχειακή σύσταση του δείγματος
- Τη δομή ανόργανων, οργανικών, οργανομεταλλικών και βιολογικών μορίων
- Την ποιοτική και ποσοτική σύσταση μιγμάτων
- Τη δομή και τη σύσταση επιφανειών
- Την αναλογία ισοτόπων στοιχείων



ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ

ΟΡΙΣΜΟΣ:

Οικογένεια τεχνικών προσδιορισμού δομής και ποσοτικού προσδιορισμού ενώσεων και στοιχείων, οι οποίες βασίζονται στον **ιοντισμό** ατόμων ή μορίων ή την παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων μορίων και την καταγραφή της **σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος** που αντιστοιχεί σε κάθε **λόγο μάζας προς φορτίο (m/z)**



ΑΤΟΜΙΚΗ & ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΑΖΑ

Μονάδα ατομικής μάζας (u ή Da) :

Το 1/12 της μάζας ενός ουδέτερου ατόμου ^{12}C

$$1 \text{ u} = 1 \text{ Da} = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg} / \text{άτομο } ^{12}\text{C}$$

Ακριβής μάζα (exact mass):

Ατομική μάζα ^{35}Cl : $2,91407 \times 12,0000 \text{ Da} = 34,9688 \text{ Da}$

Μοριακή μάζα $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$:

$$12,0000 \times 1 + 1,007825 \times 4 = 16,031 \text{ Da}$$

Ονομαστική (μονοϊσοτοπική) μάζα (nominal mass)

Για το $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$: 16 u

Μέση μάζα (average mass): συνδυασμός των ακριβών μαζών των ισοτόπων (AB) ή των μέσων ατομικών μαζών (MB)



ΛΟΓΟΣ ΜΑΖΑ-ΠΡΟΣ-ΦΟΡΤΙΟ

Ο λόγος μάζα-προς φορτίο (m/z) :

Λαμβάνεται με διαίρεση της ατομικής ή μοριακής μάζας ενός ιόντος (m) με τον αριθμό (z) των φορτίων που φέρει

$$^{12}\text{C}^1\text{H}_4^+ : m/z = 16,035/1 = 16,035$$

$$^{12}\text{C}^1\text{H}_4^{2+} : m/z = 16,035/2 = 8,018$$

(χωρίς μονάδες)



Ισότοπα – Ισοτοπικές κορυφές

Φυσική αφθονία ισοτόπων μερικών συνηθισμένων στοιχείων

Στοιχείο ^α	Αφθονότερο ισότοπο	Αφθονία άλλων ισοτόπων σε σχέση με 100 μέρη του αφθονότερο ^β
Υδρογόνο	^1H	^2H 0,015
Άνθρακας	^{12}C	^{13}C 1,08
Άζωτο	^{14}N	^{15}N 0,37
Οξυγόνο	^{16}O	^{17}O 0,04 ^{18}O 0,20
Θείο	^{32}S	^{33}S 0,80 ^{34}S 4,40
Χλώριο	^{35}Cl	^{37}Cl 32,5
Βρώμιο	^{79}Br	^{81}Br 98,0
Πυρίτιο	^{28}Si	^{29}Si 5,1 ^{30}Si 3,4

^αΤα φθόριο (^{19}F), φωσφόρος (^{31}P), νάτριο (^{23}Na) και ιώδιο (^{127}I) δεν διαθέτουν άλλα φυσικά ισότοπα.

^βΟι αριθμοί δείχνουν το μέσο όρο του πλήθους των ισοτόπων ατόμων που υπάρχουν ανά 100 άτομα του αφθονότερου ισοτόπου. Δηλαδή για κάθε άτομα ^{12}C θα υπάρχουν κατά μέσο όρο 1,08 άτομα ^{13}C



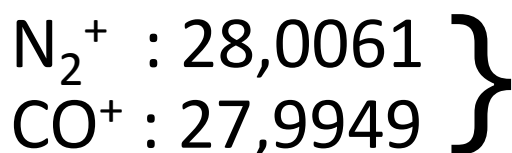
Διακριτική Ικανότητα

Resolving Power, R

Διακριτική ικανότητα φασματο-μέτρου μαζών:

$$R = m/\Delta m$$

Η ικανότητα να διακρίνει δύο μόλις διαχωριζόμενες κορυφές, m και $m+\Delta m$. Διάκριση μεταξύ ιόντων ίδιας ονομαστικής μάζας, πχ:

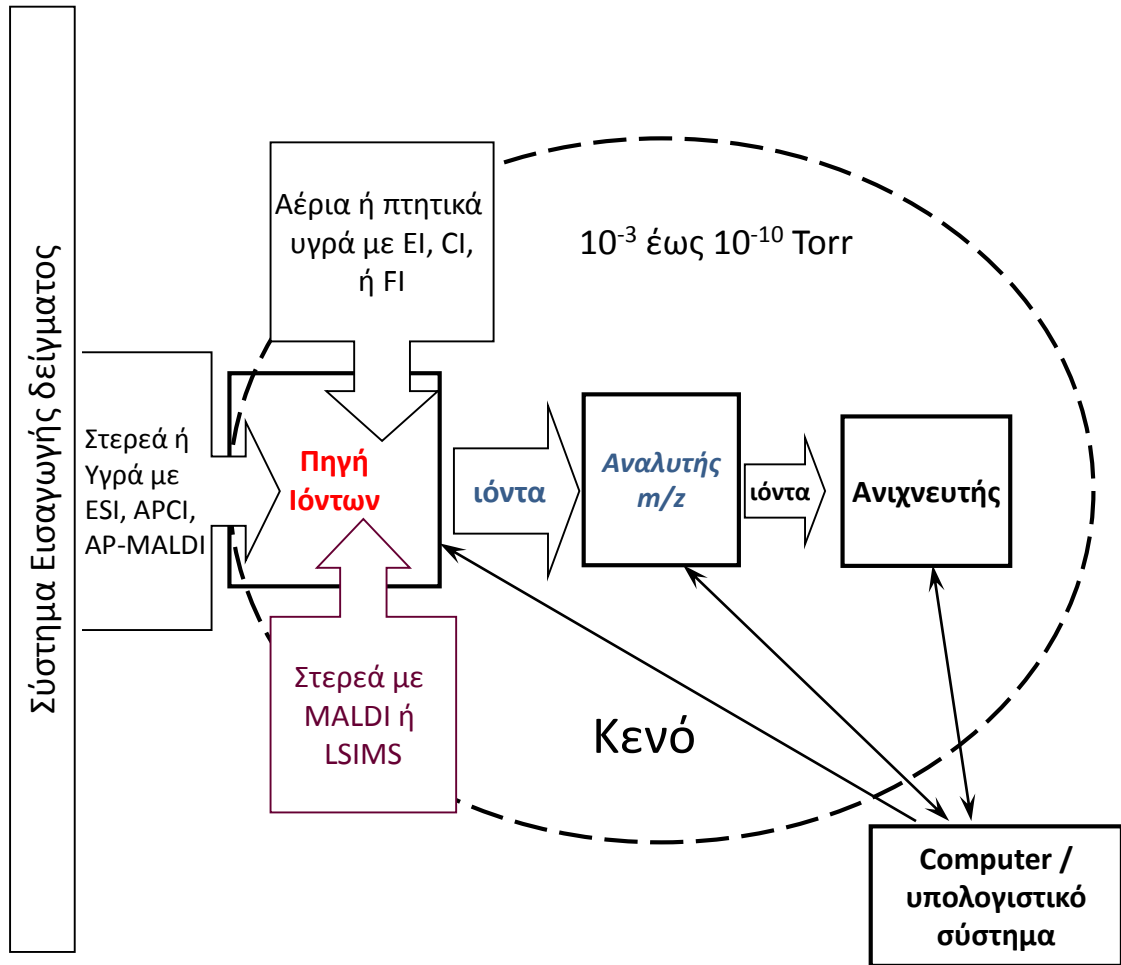


$$\Delta m = 28,0061 - 27,9949 = 0,0112$$

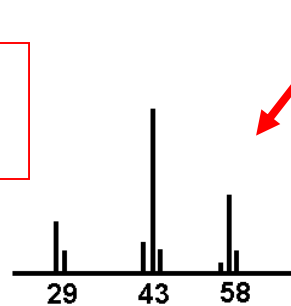
$$\text{Άρα: } R = m/\Delta m = 27,9949/0,0112 = 2500$$



ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΜΑΖΩΝ



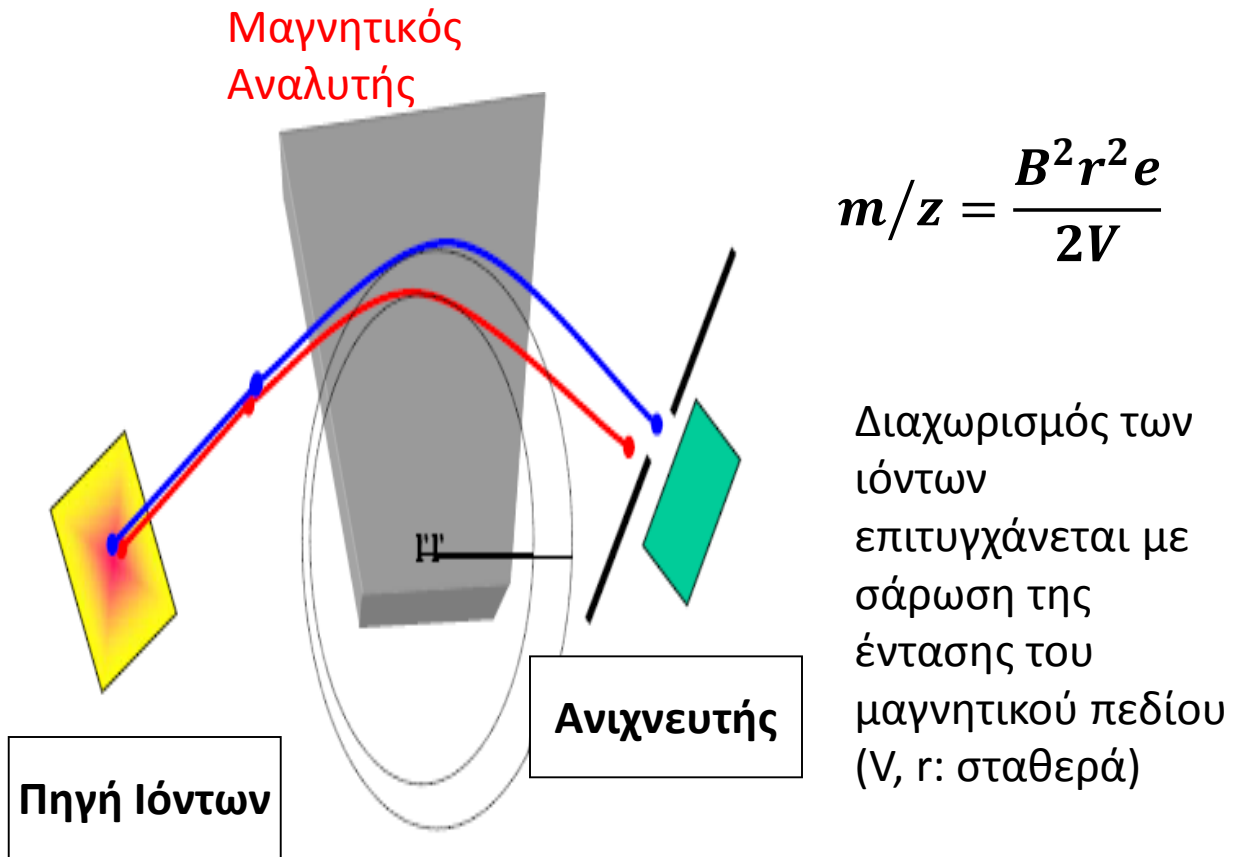
Στο τμήμα αυτό λαμβάνει χώρα ο ιοντισμός του δείγματος



Φάσμα Μαζών



Αναλυτές μαγνητικού ή ηλεκτρικού τομέα



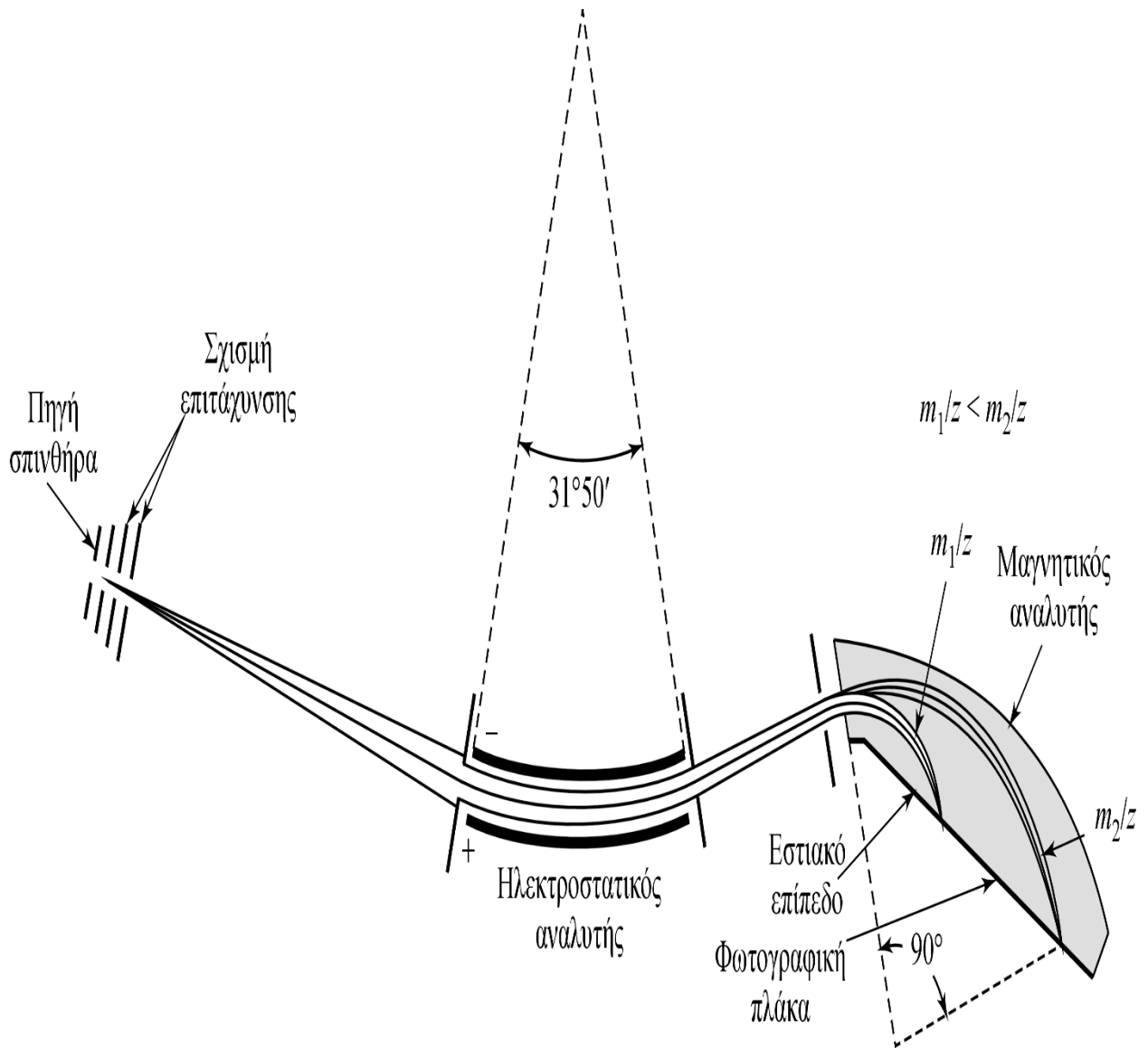
Φασματομέτρα Απλής Εστίασης

(Single focusing MS)
[R≤2000]

Ηλεκτροστατικός Αναλυτής



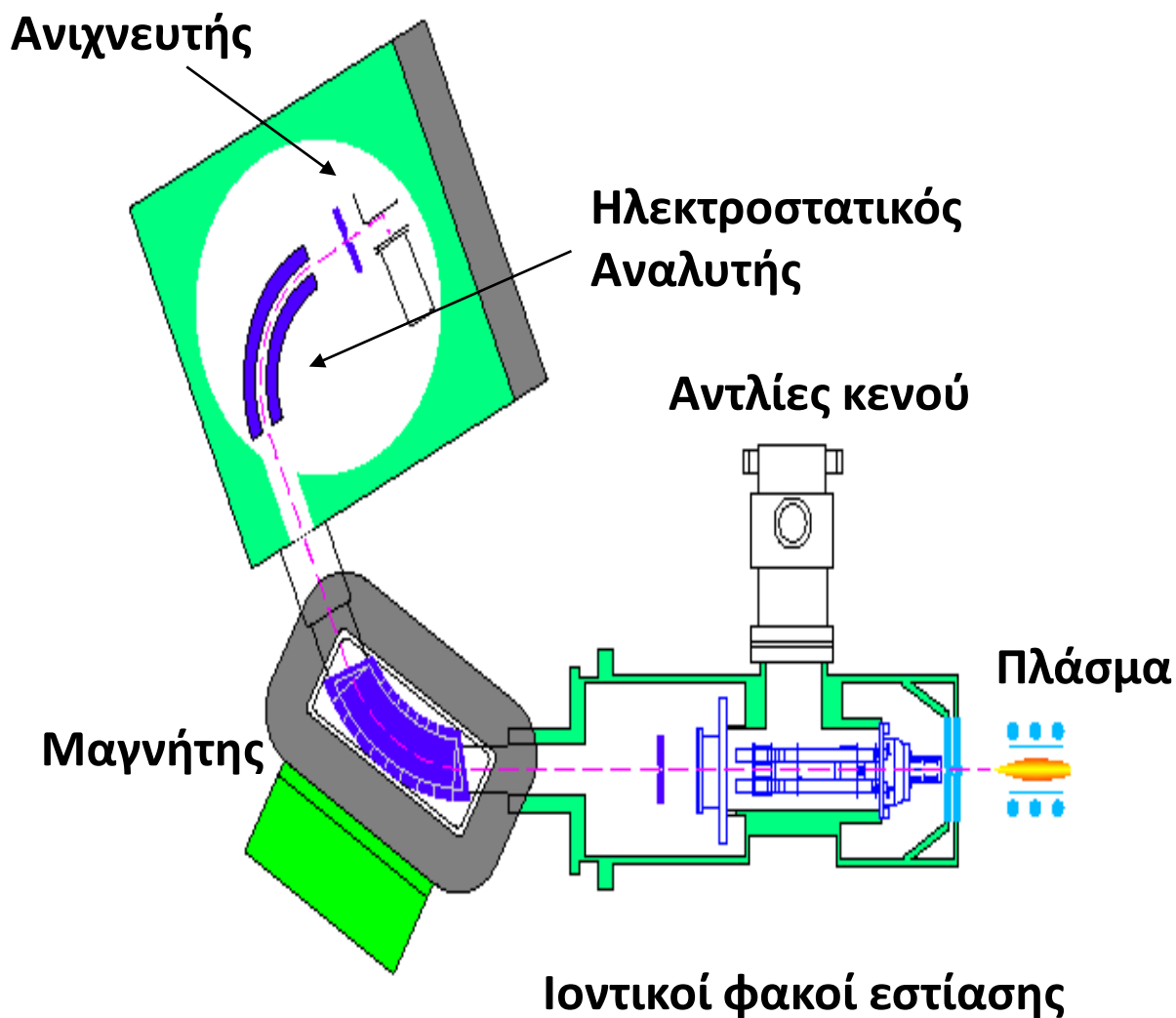
Αναλυτές μαγνητικού τομέα διπλής εστίασης



Γεωμετρία Mattachuh - Herzog

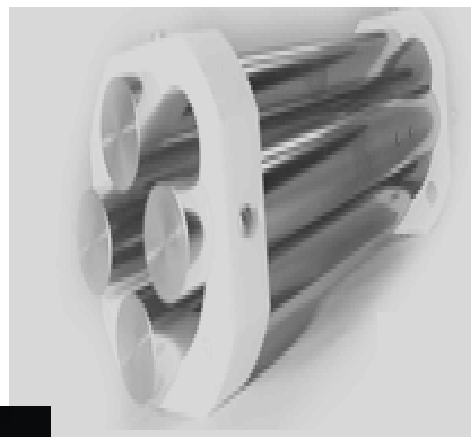


Αναλυτές μαγνητικού τομέα αντίστροφης διπλής εστίασης: (HR)-ICP- SFMS



ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΜΑΖΩΝ

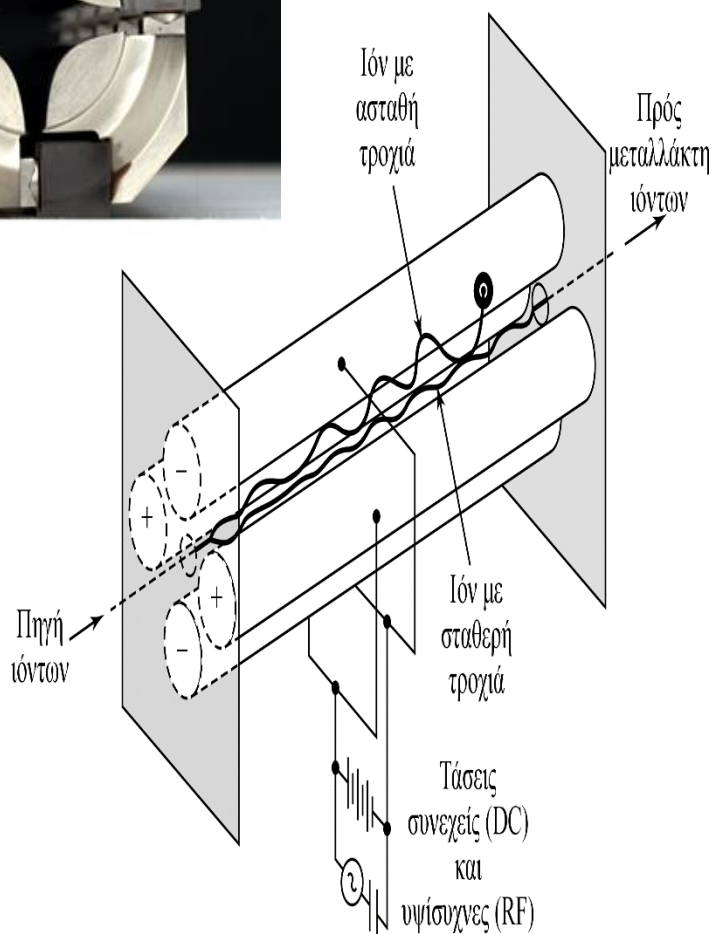
- ✓ Μικρό μέγεθος
- ✓ Το μικρότερο κόστος
- ✓ Υψηλή ταχύτητα σάρωσης (<100ms)
- ✓ Ανθεκτικός αναλυτής



Μόνο τα ιόντα με συγκεκριμένο m/z φτάνουν στον μεταλλάκτη ιόντων

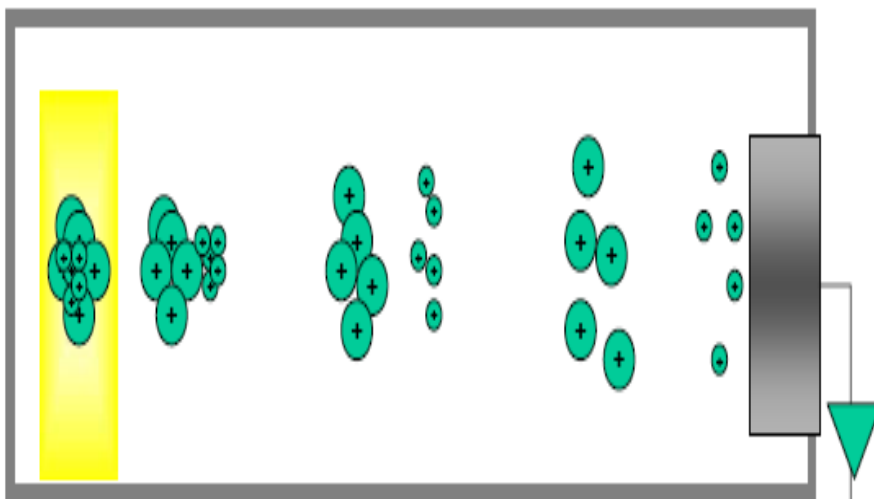
Χαμηλή Διακριτική ικανότητα: $\sim 1\text{Da}$ (u)

- Φίλτρο μαζών



Αναλυτές μαζών «Χρόνου Πτήσης» (Time of Flight, TOF)

Σωλήνας πορείας ή «πτήσης»: Τα ιόντα διαχωρίζονται λόγω διαφορετικών ταχυτήτων

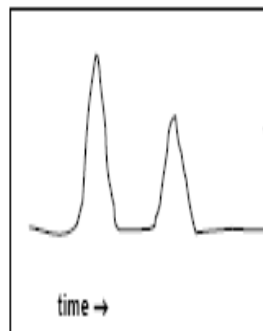


- Παλμική λειτουργία
- Χρόνοι πτήσης 1-30 μs

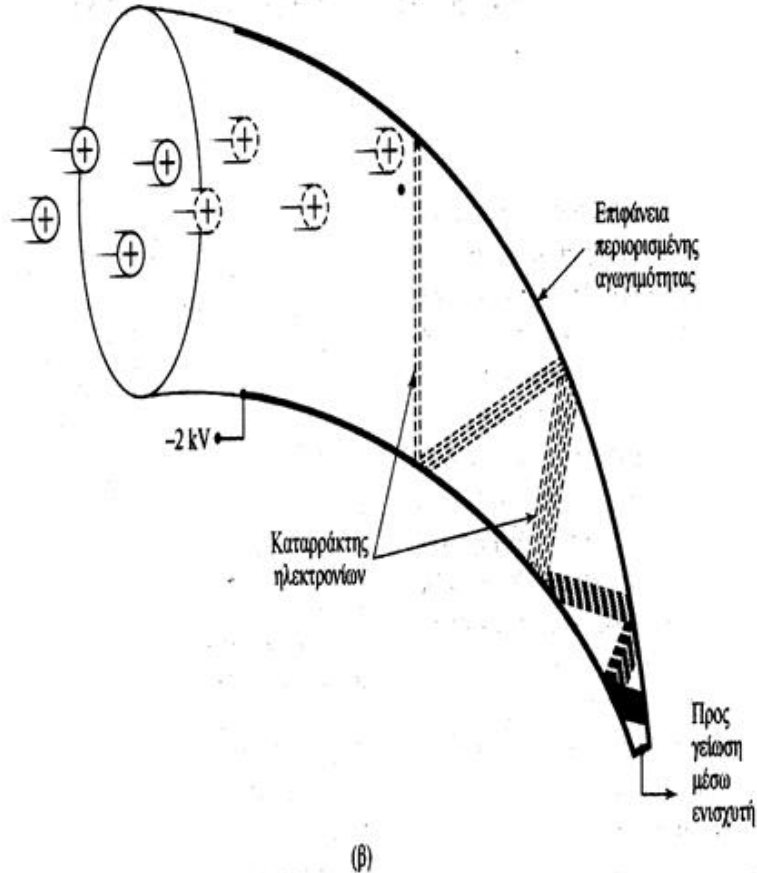
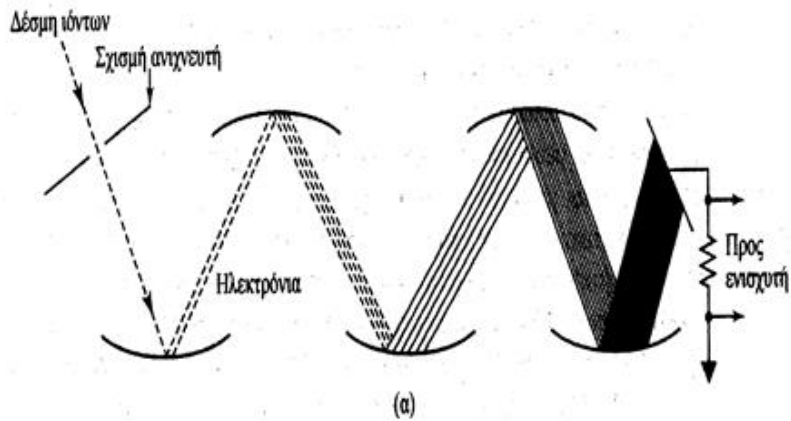
$$\text{K.E.} = \frac{1}{2} mv^2 = zV$$

$$L = vt$$

$$t = L \left(\frac{2VeZ}{m} \right)^{-1/2}$$



Μεταλλάκτες: Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές



(α) Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής διακριτών δυνόδων. Οι δύνοδοι βρίσκονται σε διαδοχικώς αυξανόμενα δυναμικά μέσω διαιρέτη τάσης πολλαπλών σταδίων. (β) ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής συνεχούς δυνόδου



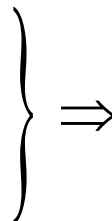
ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ

Η ανάλυση με φασματομετρία ατομικών μαζών περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

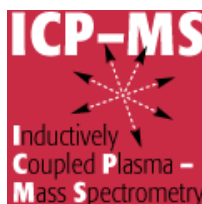
- 1) Ατομοποίηση
- 2) Ιοντισμός, παράγοντας δέσμη μονοφορτισμένων θετικών ιόντων
- 3) Διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z
- 4) Απαρίθμηση ιόντων ή μέτρηση του ρεύματος κατάλληλου μεταλλάκτη

Τα στάδια (1) + (2) πραγματοποιούνται στο ICP

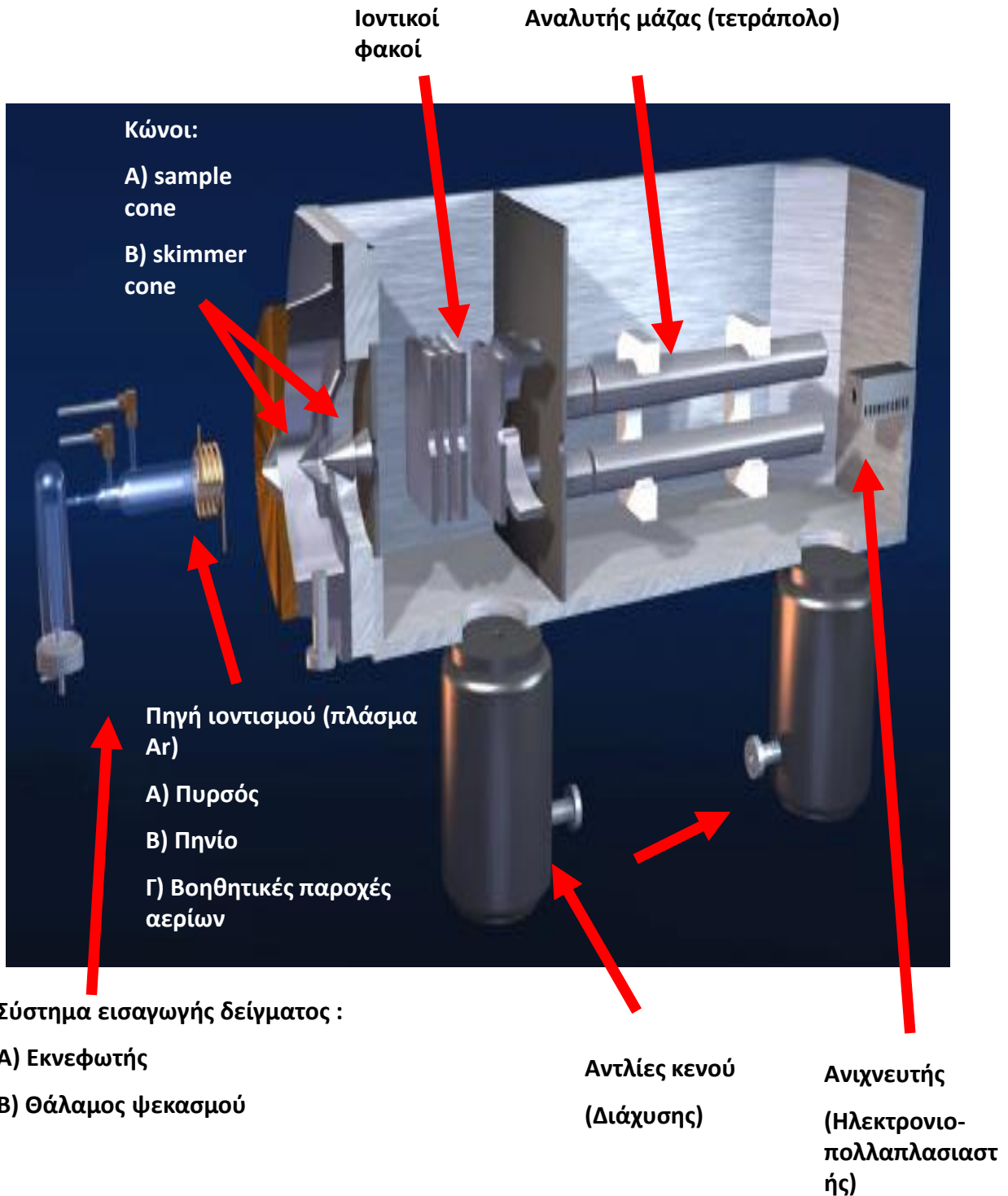
Τα στάδια (3) + (4) πραγματοποιούνται σε αναλυτή MS



⇒ **Συζευγμένη τεχνική : ICP-MS**



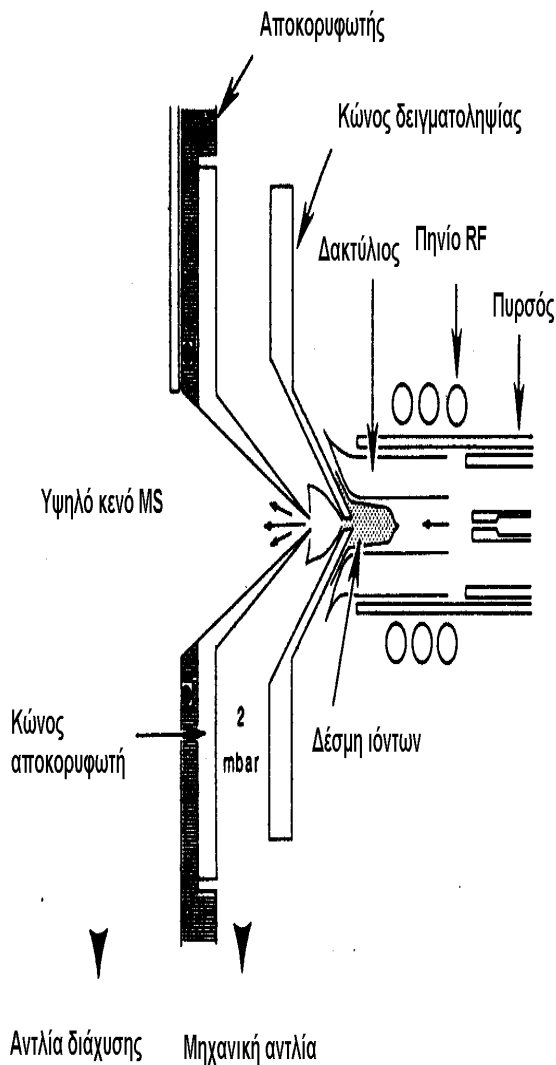
Αρχή λειτουργίας ICP-MS



Σημείο διασύνδεσης του ICP με το MS

Στάδιο διαστολής:

Διασύνδεση ICP (ατμ. Πίεση) με QMS (υπό κενό)



Κώνος δειγματοληψίας: Ni ή Pt

Λόγω διαστολής το αέριο ψύχεται

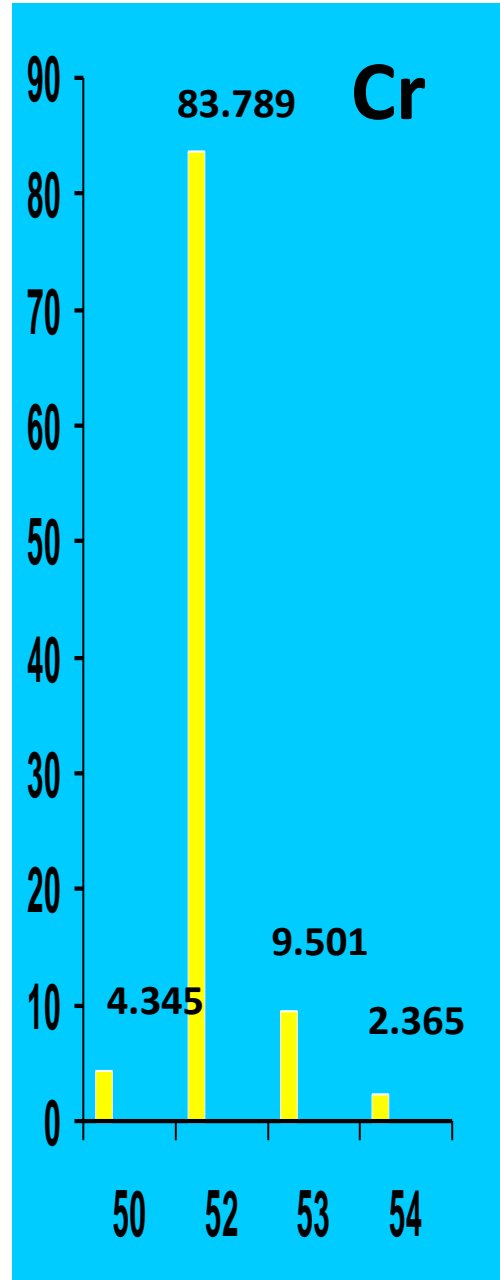
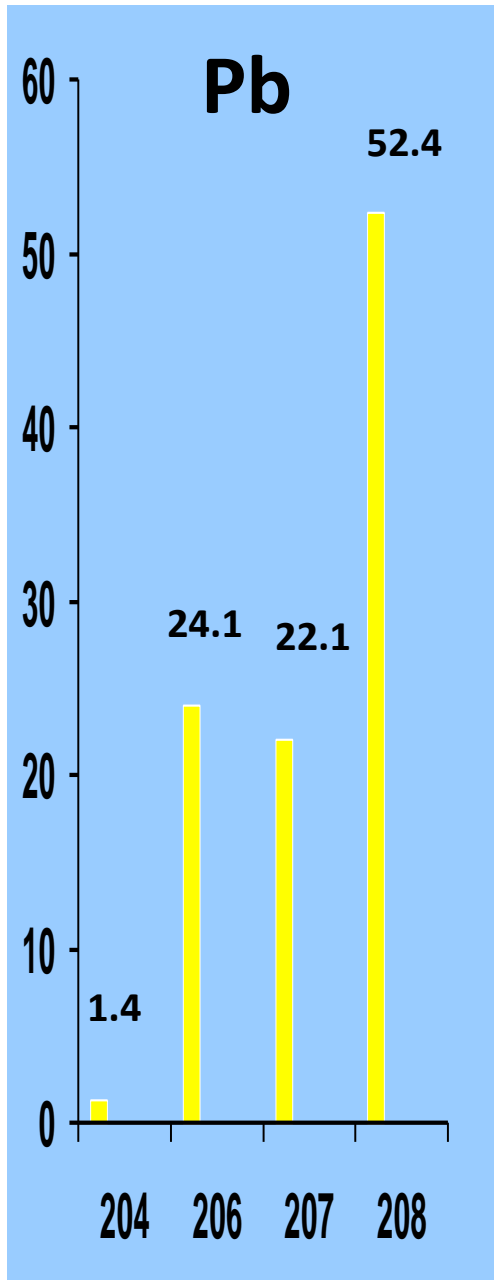
Ένα τμήμα αερίου από τον **αποκορυφωτή** μεταφέρεται στους **φακούς ιόντων**

Τα θετικά ιόντα διαχωρίζονται από τα e, τα φωτόνια και τα ουδέτερα σωματίδια με εφαρμογή αρνητικού δυναμικού



Πλεονέκτημα ICP-MS:

Απλότητα φάσματος



ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ

Φασματικές παρεμποδίσεις:

Ισοβαρικές παρεμποδίσεις: $^{40}\text{Ar}^+$ στο $^{44}\text{Ca}^+$

Παρεμποδίσεις πολυατομικών ιόντων:

$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ στο $^{56}\text{Fe}^+$

Μάζα	Πολυατομικό ión	Οξύ			Αναλύτης
		HNO_3	HCl	H_2SO_4	
51	ClO^+	0.12	12.0	0.84	V
52	$\text{ArC}^+, \text{ArO}^+$	0.53	1.2	0.71	Cr
53	ClO^+	0.79	43.8	1.75	Cr
54	ArN^+	90.9	108	85.9	Fe, Cr
55	ArNH^+	0.71	0.56	0.84	Mn
56	ArO^+	18.0	15.8	15.1	Fe
57	ArOH^+	29.3	28.4	30.6	Fe
64	SO_2^+	1.26	1.21	480	Zn
66	SO_2^+	0.74	0.52	41.6	Zn
67	SO_2H^+	2.35	2.06	12.9	Zn
75	ArCl^+	0.19	2.1	0.46	As
80	Ar_2^+	1221	1257	1319	Se

Παρεμποδίσεις από οξείδια και υδροξείδια:

$^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ στο $^{56}\text{Fe}^+$



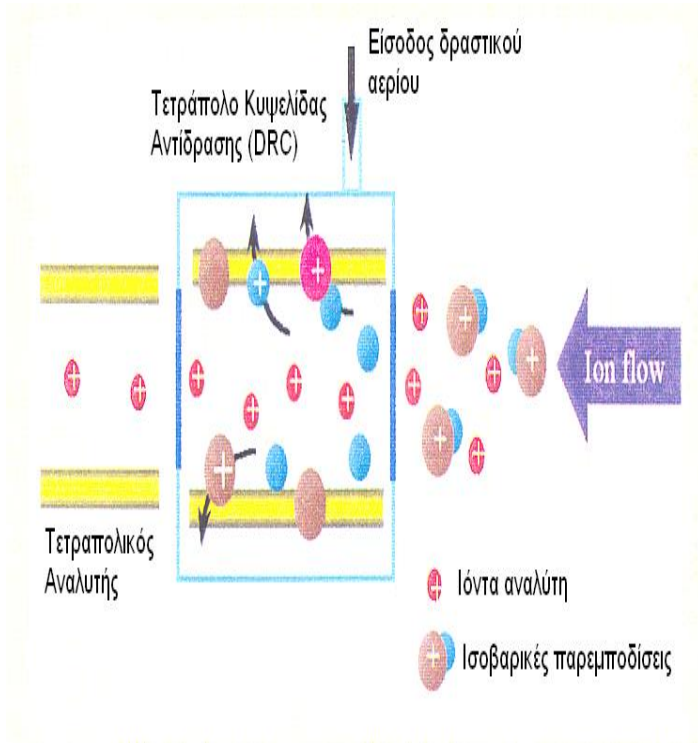
Κοινές Μοριακές Ισοβαρικές Παρεμποδίσεις

Μοριακό Ιόν	Αφθονία (%)	Ισότοπο αναλύτη	Αφθονία (%)
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	75,3	^{51}V	99,76
$^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}$	0,03	^{52}Cr	83,76
$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}$	0,15	^{53}Cr	9,55
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$	75,3	^{52}Cr	
$^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^1\text{H}$	0,03	^{53}Cr	
$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^1\text{H}$	0,15	^{54}Fe	5,82
		^{54}Cr	2,38
$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$	24,4	^{53}Cr	
$^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}$	0,01	^{54}Fe	
		^{54}Cr	



ΑΡΣΗ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΩΝ

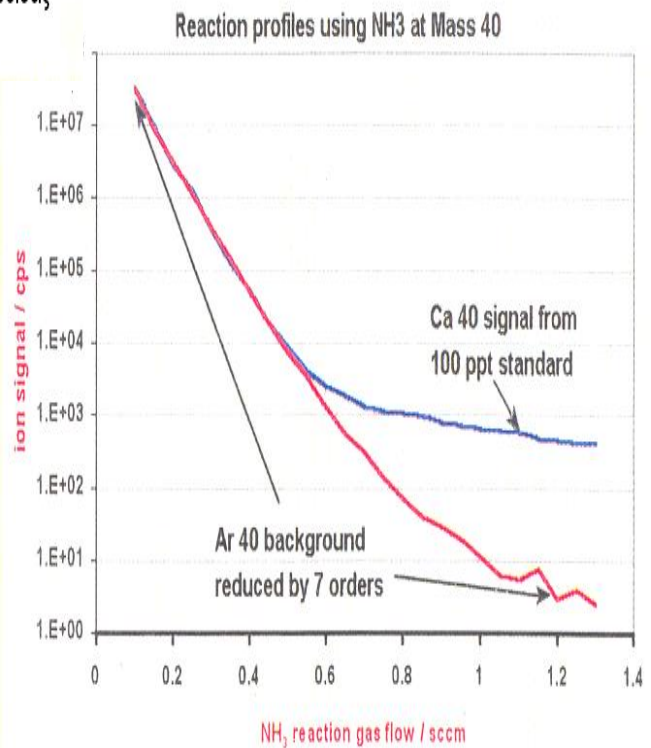
Κυψελίδες αντιδράσεων ή συγκρούσεων:



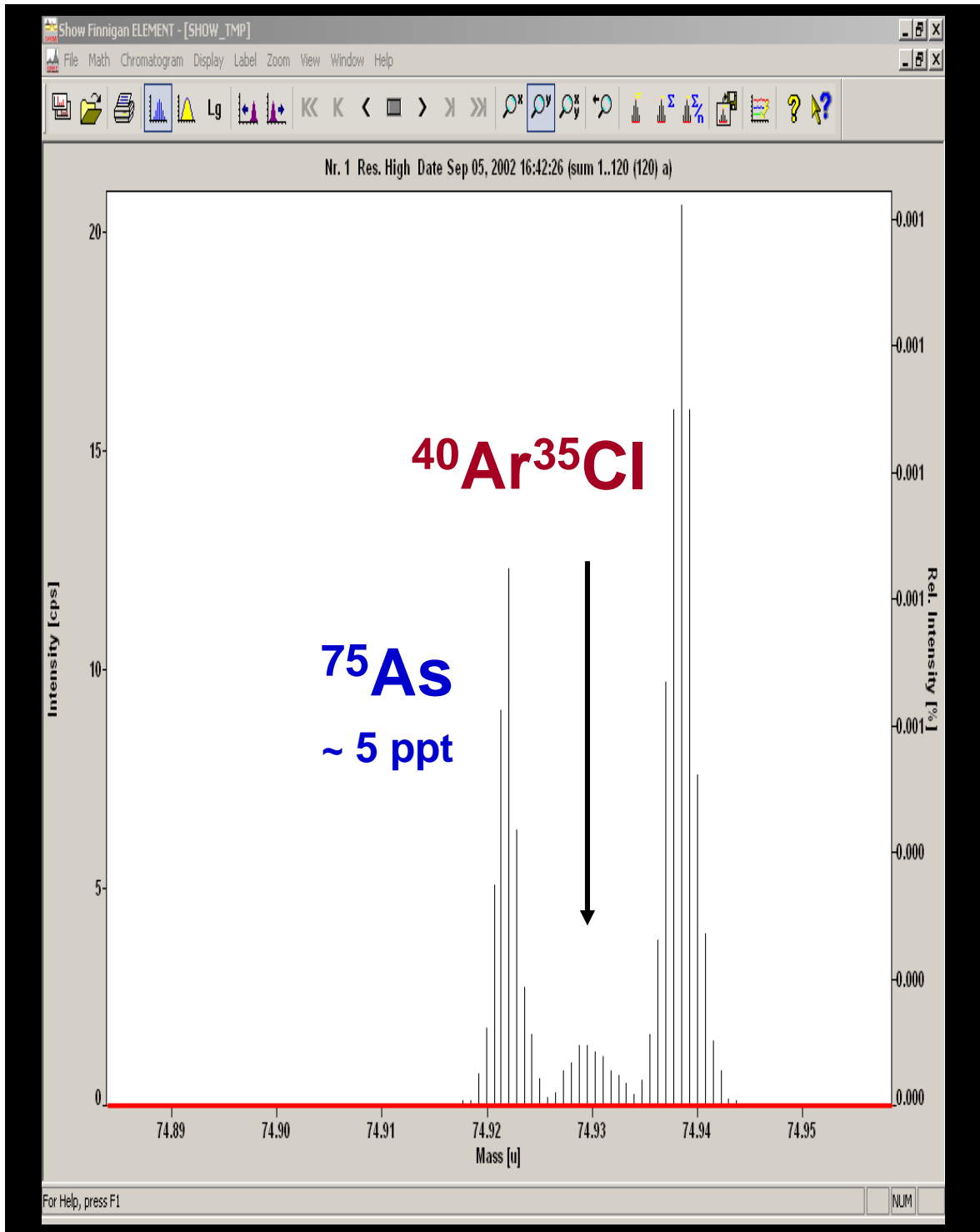
Δραστικά αέρια NH_3 , CH_4 , H_2 , αλλά και He , αντιδρούν με τα πολυατομικά ιόντα

Άρση παρεμπόδισης ^{40}Ar στο ^{40}Ca με NH_3 :

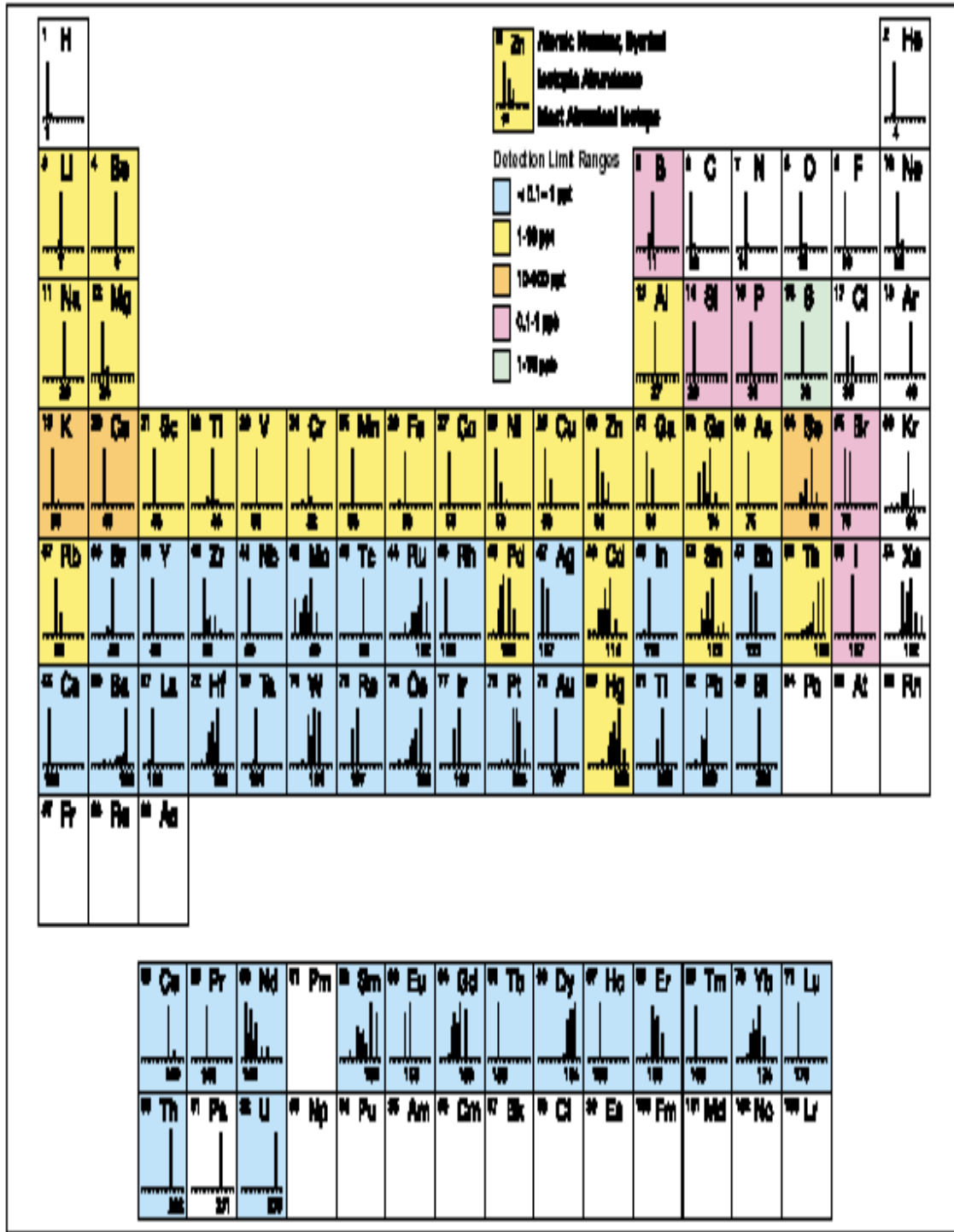
Μείωση σήματος, αλλά βελτίωση λόγου S/N



(HR) ICP-SF-MS: R=10000



Κάλυψη στοιχείων ΠΠ από ICP-MS



Ποσοτικές και ημιποσοτικές εφαρμογές της τεχνικής ICP-MS

- ✓ **Πολυστοιχειακή** ποσοτική ανάλυση:
73 στοιχεία (> 75% του Περιοδικού Πίνακα).
Καμπύλες ταυτόχρονης βαθμονόμησης για
ιχνοστοιχεία και κύρια στοιχεία
- ✓ Ταχύτατη ημιποσοτική ανάλυση
- ✓ Ισοτοπική ανάλυση
- ✓ **Τεχνική ισοτοπικής αραιώσης:** υψηλή
ακρίβεια και ανθεκτικότητα
- ✗ Οικονομικά ασύμφορη για ανάλυση ενός
μόνο στοιχείου ανά δείγμα (εκτός από
ισοτοπική ανάλυση ή ανάλυση σπανίων
γαιών)



Εφαρμογή μεθόδου Εσωτερικού Προτύπου (I.S.) στην τεχνική ICP-MS

- Η μάζα του I.S. πρέπει να είναι παραπλήσια με αυτή των αναλυτών
- Το δυναμικό ιοντισμού του I.S. πρέπει να ταιριάζει με αυτό των αναλυτών
- Γενικές οδηγίες:
 - Ένα με τρία I.S.
 - Εύρη m/z : 6-50, 51-175, 176-238



Εφαρμογή μεθόδου Εσωτερικού Προτύπου (I.S.) στην τεχνική ICP-MS

- Το I.S. δεν πρέπει να υπάρχει στο δείγμα
- Επιλέγουμε μονοϊσοτοπικό στοιχείο, αν είναι δυνατό
- Τυπική συγκέντρωση 10-50 $\mu\text{g/L}$
- Πιθανά ισότοπα για I.S.:
 - ^9Be , ^{45}Sc , ^{59}Co , ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{115}In ,
 ^{175}Lu , ^{187}Re , ^{158}Tb , ^{165}Ho , ^{209}Bi
 - ^{72}Ge (για As, Se, Zn σε δείγματα πλούσια σε Na)



Πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS

(σε σχέση με όλες τις άλλες τεχνικές)

Το ICP-MS παρέχει:

- Τα **χαμηλότερα** όρια ανίχνευσης (<math> <rppt </math>)
- Τη **μεγαλύτερη** ταχύτητα: 150 δείγματα x 72 στοιχεία / 8 ώρες = 10800 αναλύσεις ανά 8h
- **Αποκλειστική δυνατότητα** ισοτοπικής ανάλυσης
- Ανάλυση **σπανίων γαιών**
- **Μηδενικές χημικές παρεμποδίσεις**
- Τη **μεγαλύτερη** δυναμική περιοχή (8-9 τάξεις μεγέθους)

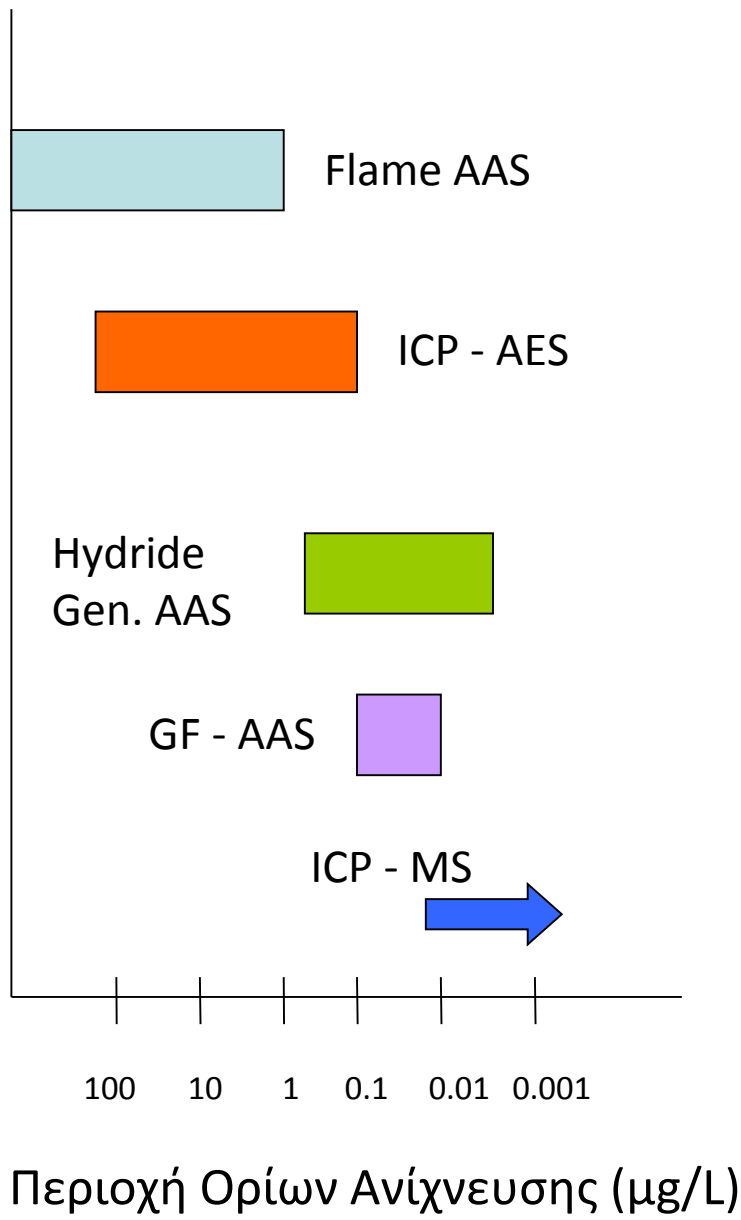
Μειονέκτημα:

- Υψηλό κόστος λειτουργίας, εκτός αν εκτελούνται πολλοί προσδιορισμοί

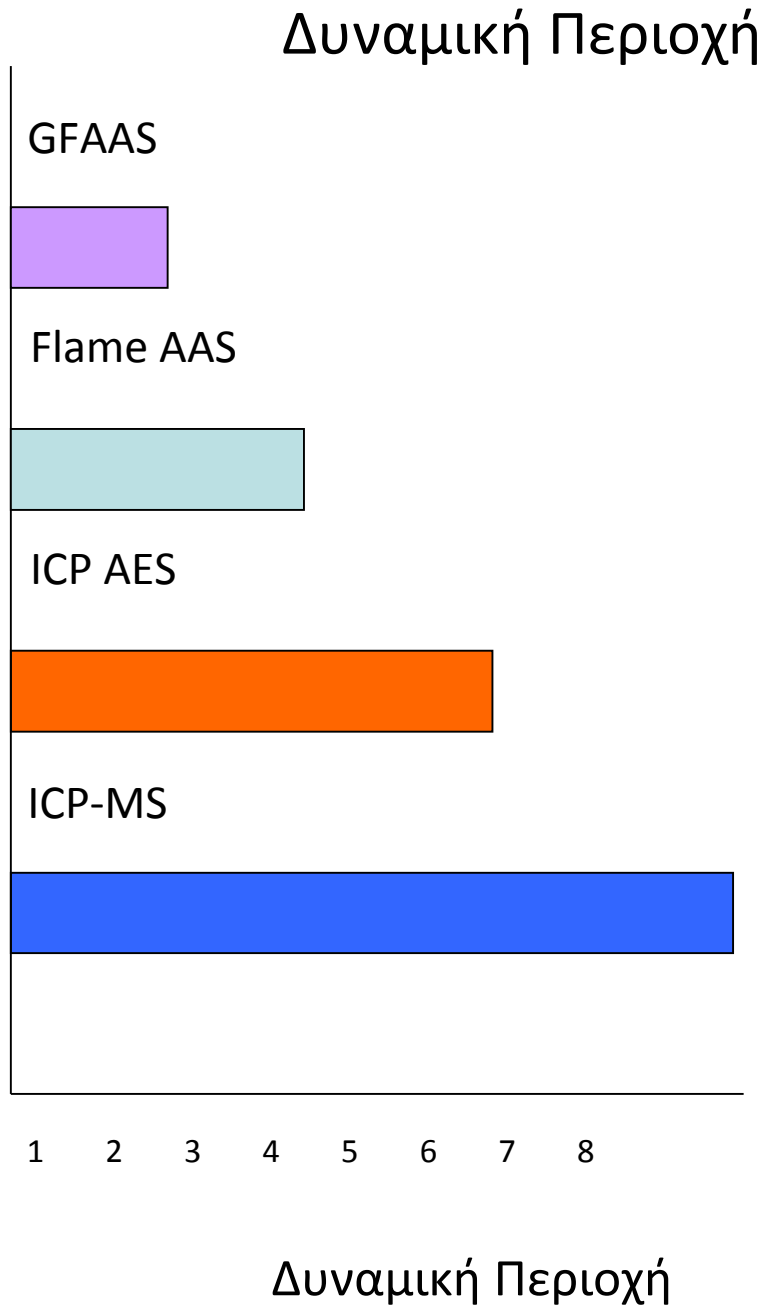


Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας

Όρια Ανίχνευσης

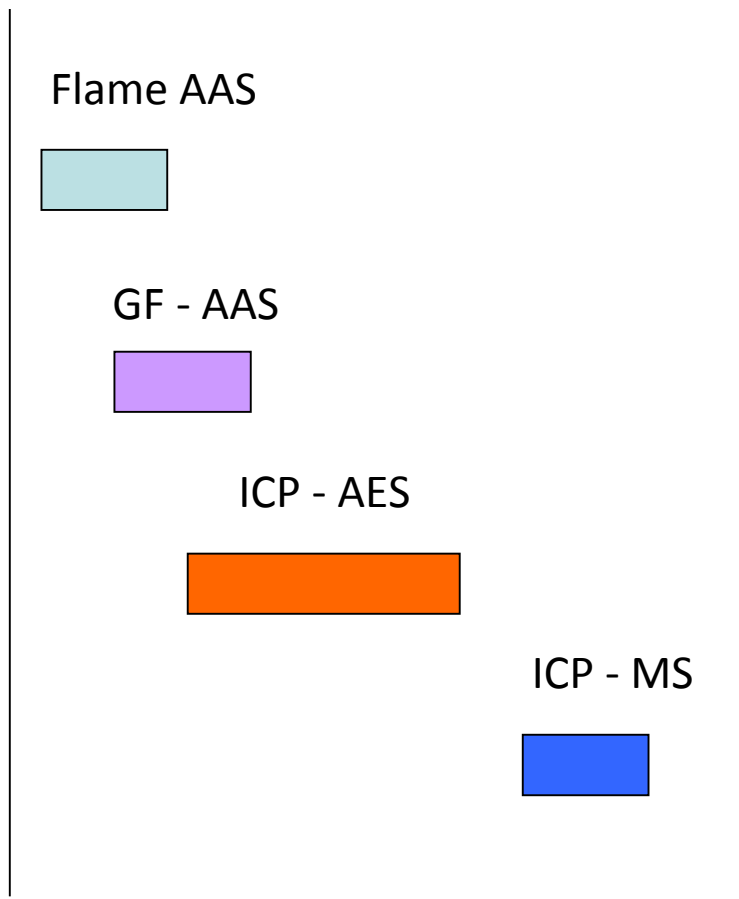


Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας

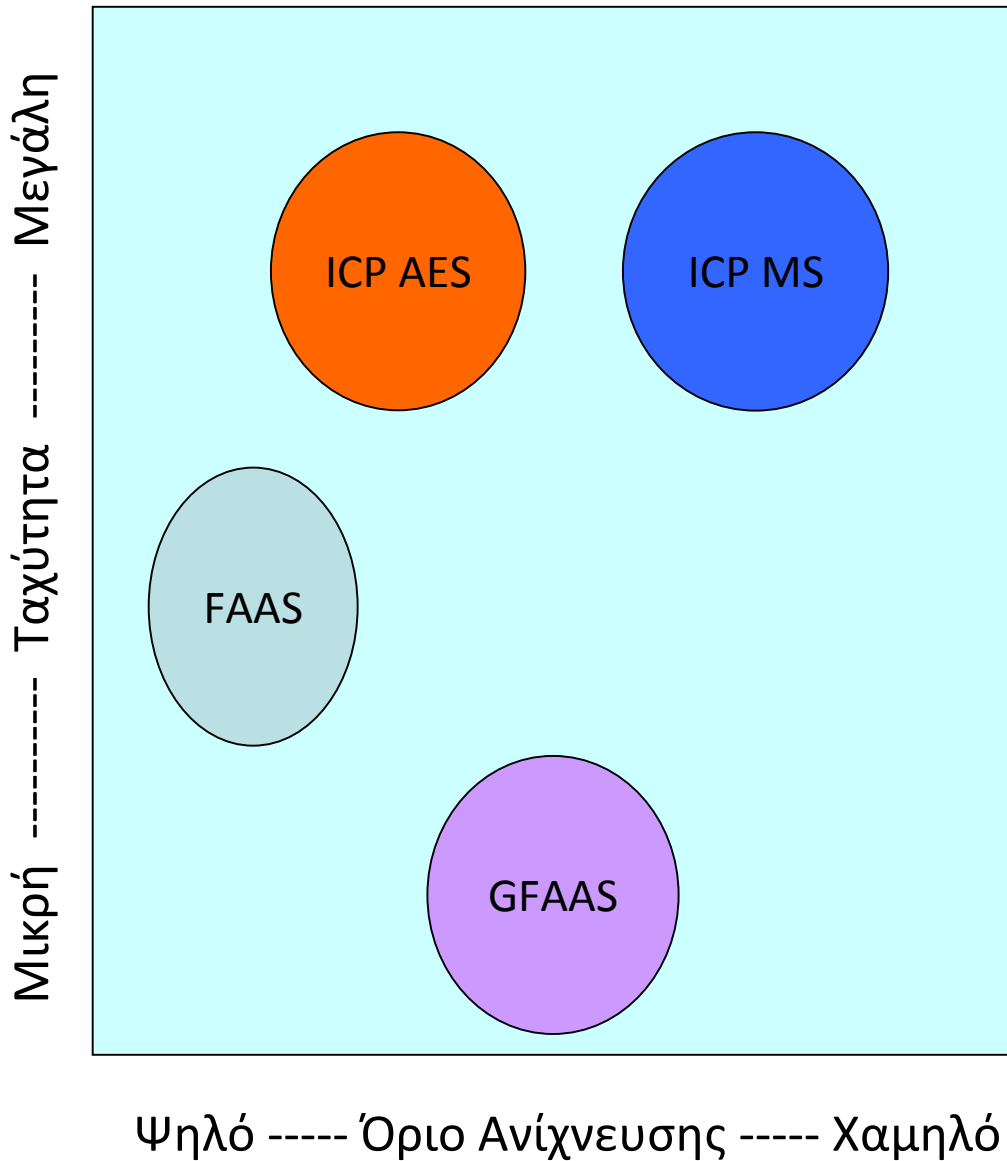
Κόστος



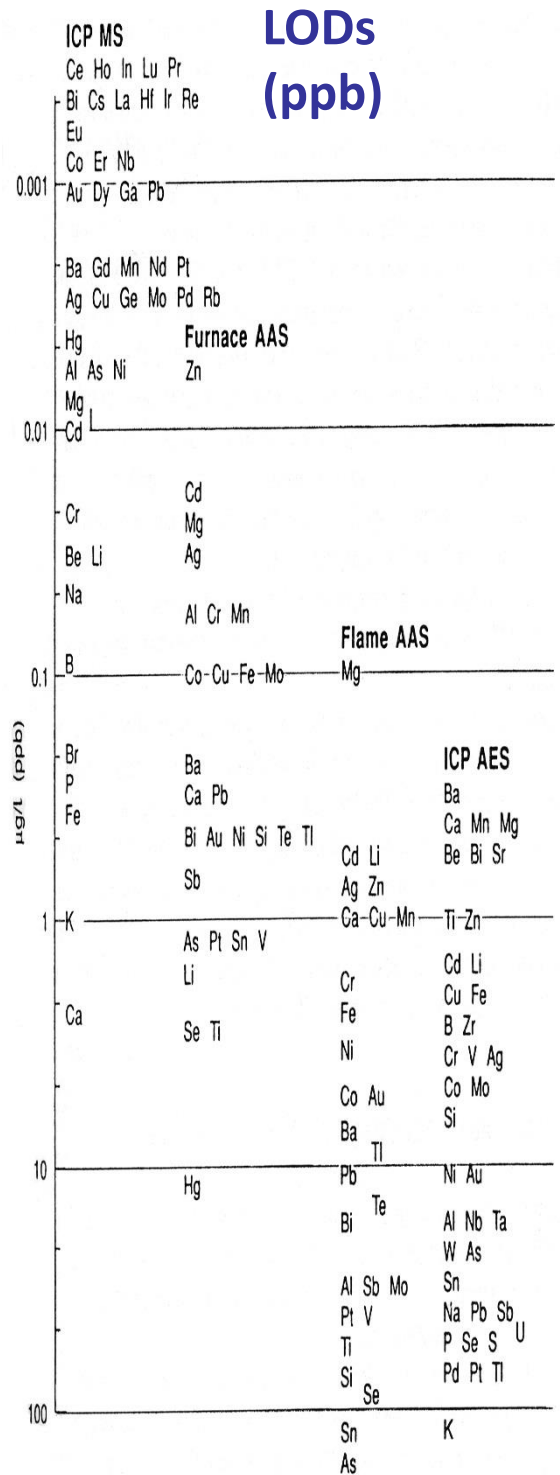
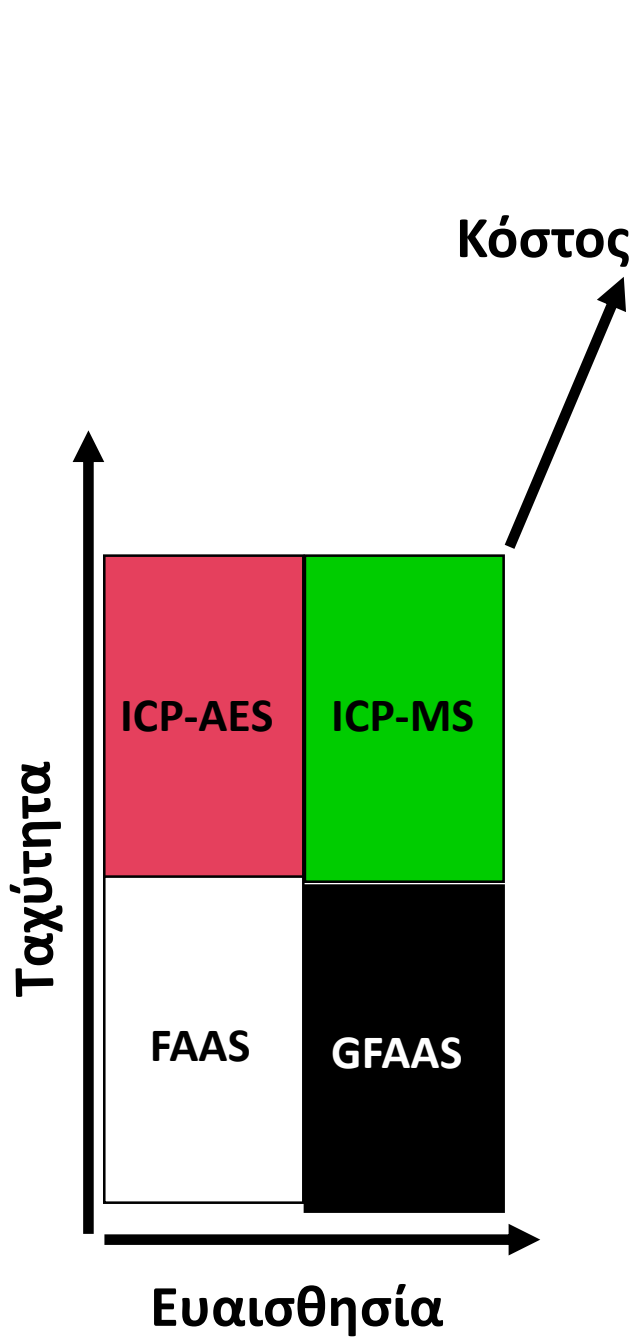
Χαμηλό--Σχετικό Κόστος Συστήματος--Ψηλό



Συγκριτική Παρουσίαση Τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας



Συγκριτικός πίνακας τεχνικών ΑΦ



Σύγκριση τεχνικών Ατομικής Φασματομετρίας

Flame AAS:

- Υψηλή εκλεκτικότητα
- Ευκολία χειρισμού
- Χαμηλού κόστους
- RSDs 0.3-1%
- Μόνο υγρά δ/τα

GF AAS:

- Υψηλή εκλεκτικότητα
- Χαμηλά όρια ανίχνευσης
- Στερεά δείγματα
- Χημικές παρεμποδίσεις
- Αργή τεχνική

ICP OES:

- Υψηλή θερμοκρασία πλάσματος, προσδιορισμός «δύσκολων» στοιχείων
- Πολυστοιχειακή
- Μεγάλη δυναμική περιοχή
- RSDs 0.5-2%
- Ασφαλής, ταχεία και εύκολη ανάλυση
- Φασματικές παρεμποδίσεις

ICP MS:

- Χαμηλότερα όρια ανίχνευσης
- Μεγάλη δυναμική περιοχή
- Πολυστοιχειακή
- Ταχεία ημιποσοτική ανάλυση
- Ισοτοπική ανάλυση
- Απλότητα φάσματος
- Ισοβαρικές παρεμποδίσεις
- Υψηλό κόστος



Τέλος



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Έχουν προηγηθεί οι κάτωθι εκδόσεις:

- Έκδοση διαθέσιμη [εδώ](#).



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων
Αθηνών, Νικόλαος Θωμαΐδης 2015. Νικόλαος Θωμαΐδης.
«Ενόργανη Ανάλυση II». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM104>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



- [1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>
- Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:
 - που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
 - που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
 - που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο
- Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

