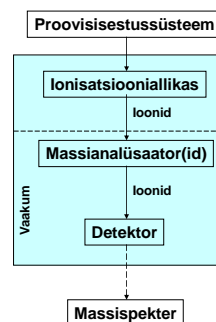


Massispektromeetria

Sissejuhatus

Põhimõte

- Massispektromeetria etapid:
 1. Gaasifaasiliste ioonide genereerimine ja nende kiirendamine elektriväljas.
 2. Ioonide eraldamine nende massi ja laengu suhte alusel elektrilise ja/või magnetväljas.
 3. Kindla massi ja laengu suhtega ioonide detekteerimine seadmega, mis on võimeline registreerima selleni jõudnud osakeste arvu.
- Tulemus: massispekter.



Massid ja laengud

- Ionisatsioonil tekkivaiooni laeng on elektroni laengu e kordne:

$$q = ze$$
 - q – iooni kogulaeng (kulonites)
 - z – iooni laengute arv
 - e – elektroni laeng $e = -1.6 \times 10^{-19}$ C
- Aatommassi ühik (u) ja dalton (Da) on defineeritud:

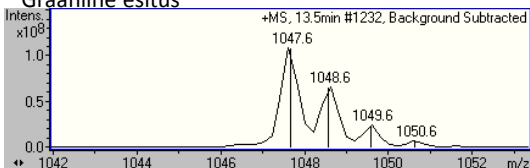
$$1u = 1Da = 1.665402 \times 10^{-27} \text{ kg} \pm 0.59 \text{ ppm}$$
- Traditsiooniliselt kasutatakse keskmiste isotoop-massidega tegeledes daltonit. Massispektromeetrias, kus tegeletakse isotoopide massidega, väljendatakse masse aatommassi ühikutes.

Massi ja laengu suhe

- Levinud tähistus on m/z (ühikuta) ja seda soovib ka IUPAC.
 - IUPAC ei soovita terminit “mass-to-charge ratio”, sest see viitab massi (ühik: kg) ja laengu (ühik: C) suhtele. Kui seda soovitakse väljendada, siis m/q (kg/C).
 - 1990-ndatel pakuti välja uus ühik Thomson (Th): $1 \text{ Thomson} = 1 u/e$. See ei leidnud kasutust ja seda tuleks vältida.

Massispekter

- Graafiline esitus



- Ordinaat võib olla intensiivsuseks, kuid tihti antakse protsendina intensiivseima piigi (põhipiik, ik *base peak*) suhtes.
- Piike näidatakse tihti “postidena”.

Massispekter 2

- Massispekter tabelina

#	m/z	I	FWHM	S/N
1	1047.6	109000592	0.4	187.1
2	1048.6	65279260	0.4	112.1
3	1049.6	23928464	0.4	41.1
4	1050.6	6518338	0.4	11.2

- Piigi laius pooltel kõrgusel (FWHM) ja signaal-müra suhe (S/N) on lisainfoks.

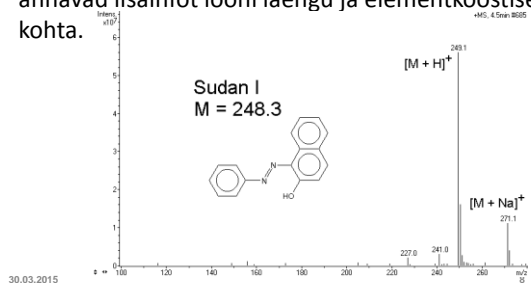
Isotoobid

- Enamus elemente esineb mitmete isotoopidena.
- <https://proteabio.com/resources/tools/Isotopic+Masses+and+Natural+Abundances>

Elem.	Aatommass	Mass	Sisaldus
1H	1.00797	1.00783	100
2H		2.01410	0.016
12C	12.01115	12.0000	100
13C		13.00336	1.08
14N	14.0067	14.0031	100
15N		15.0001	0.38
19F	18.9984	18.9984	100
79Br	79.909	78.9183	100
81Br		80.9163	98.0

Isotoopjooned massispektris

- Isotoopjoonte m/z ja suhtelised intensiivsused annavad lisainfot iooni laengu ja elementkoostise kohta.



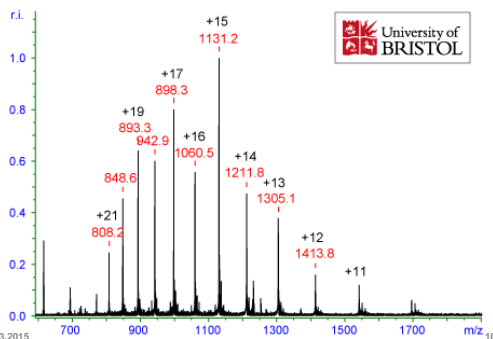
Mitmelaengulised ioonid

- Massispektri järgi on võimalik kindlaks teha, milline on vastava iooni laeng (z).
 - Kui laeng on 1-4, siis selgub laeng aine piigi vastava isotoop-piigi vahest. Kui vahe on 1 m/z ühikut, siis on laeng 1, kui erinevus on 0,5, siis $z=2$ jne.
 - Kui ioonil on palju laenguid, siis reeglina on massispektris erinevate laengutega osakesed tuvastatavad.

30.03.2015

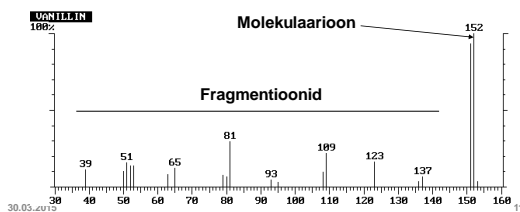
9

Mitmelaengulised ioonid



Molekulaarioon, fragmenteerumine

- Ioniseerimisel tekib molekulist **molekulaarioon**, mille mass on võrdne molekuli molekulmassiga ja laeng on 1 (kehtib ionisatsioonil elektronlöögiga).
- Fragmentioonid** tekivad molekulaariooni lagunemisel (fragmenteerumisel).



Kvaasimolekulaarioon, adduktsioon

- Kvaasimolekulaarioon** on
 - protoneeritud molekul $[M+H]^+$
 - ioon, mis tekib kui molekulaarioonist eraldada vesiniku aatom $[M-H]^-$ (IUPAC).
- Lisandioon** (aduktsioon) – ioon, mis tekib kahe osakese (tihti molekuli ja iooni) interaktsioonil, mille tulemusena tekib ioon, mis sisaldab kõiki aatomeid ühest osakesest ja üht või mitut lisa-aatomit (IUPAC).
 - Näiteks $[M+Na]^+$

30.03.2015

12

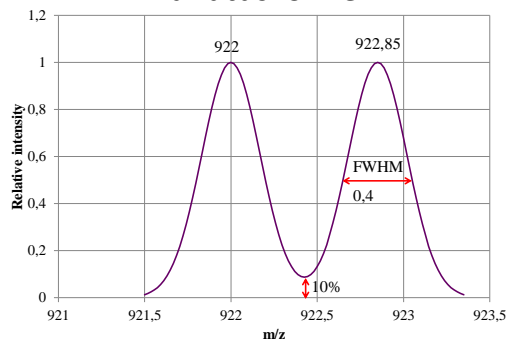
Lahutusvõime

- Definitsioone on rohkem kui üks:
 - Lahutusvõime $R = m / \Delta m$, kui ühelaenguliste ionide m ja $m - \Delta m$ tekitatud joonte võrdse intensiivsuse korral joontevahelise ala kõrgus ei ületa 10% joone kõrgusest.
 - Väljendatuna piigi laiusega Δm selle poolkõrgusel (FWHM). Vahel arvutatakse ka suhe $R = m / \Delta m$, kus m on vastava piigi m/z ja $z = 1$.

30.03.2015

13

Lahutusvõime



30.03.2015

14

Ioonide vaba tee pikkus

- Massispektrometris peaks ionide lennutee pikkus olema umbes 1 m. Selleks vajaliku rõhu võib arvutada järgmisest seosest:

$$L = \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma}$$

- L – keskmine lennutee (m)
- k – Boltzmann konstant $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K
- T – temperatuur (K)
- p – rõhk (Pa)
- σ – pörke ristlõikepindala [$\sigma = \pi(r_{\text{ioon}} + r_{\text{gaas}})^2$]

30.03.2015

15

Kasulikke viiteid

- Ainete EI massispektrid: <http://webbook.nist.gov/>
- Isotoopjaotuse kalkulaator: <http://www2.sisweb.com/mstools/isotope.htm>
- Valemist mass ja vastupidi: <http://www.ch.ic.ac.uk/java/applets/f2m2f/>
<http://www.chemcalc.org/>

30.03.2015

16

Vaakumpumbad ja -mõõdikud

30.03.2015

17

Vaakum ei ime!

- Ei ole olemas jõudu nimega imemisjõud.
 - Analoogia temperatuuriga – külmaenergiat ei ole olemas, küll aga soojusenergia.
- Vaakumpump kõrvaldab ühe osa õhu molekulidest ja asemele voolab uus õhk.
 - “asemele voolab” on statistiline protsess, mis on tingitud molekulide soojusliikumisest ja põrgetest.
 - Voolamine on tingitud rõhust (mitte vaakumist).

30.03.2015

18

Gaasi voolamine

- Molekuli keskmine vaba tee pikkus

$$L = \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma}$$

Rõhk, atm	Rõhk, torr	L, cm	Voolamine
1	760	$6,5 \times 10^{-6}$	Pidev
10^{-3}	0,76	$6,5 \times 10^{-3}$	
10^{-4}	0,076	$6,5 \times 10^{-2}$	
10^{-5}	$7,6 \times 10^{-3}$	0,65	Vahepealne
10^{-6}	$7,6 \times 10^{-4}$	6,5	
10^{-7}	$7,6 \times 10^{-5}$	65	Molekulaarne
10^{-8}	$7,6 \times 10^{-6}$	650	

30.03.2015

19

Rõhuühikud

- SI ühik on paskal
 - 1 Pa = 1 N/m²
 - 1 bar = 10⁶ düün/cm² = 10⁵ Pa
 - 1 atm = 101 325 Pa
 - 1 torr = 1 mmHg = 133.3 Pa
 - 1 psi = 1 nael/toll² = 0.07 atm = 6895 Pa

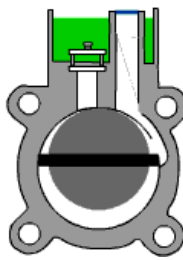
• <http://www.sengpielaudio.com/calculatorPressure.htm>

30.03.2015

20

Rotatsioonvaakumpump

- See on kõige tavalisem.
- rotary vane (vane – tiivik)
- Tiiviku otsad surutakse vedruga vastu seina (tolm kulutab!).
- Gaas väljub pumbast läbi õli, mistõttu oksüdeerivate segude pumpamisel on plahvatusoht.
 - Pumpamise kiirus: 1...5 l/s
 - Lõpprõhk: 10⁻⁴...10⁻² torri.

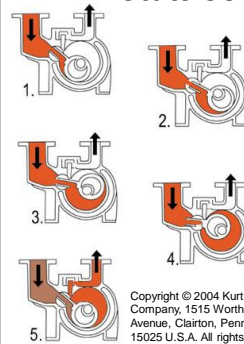


Copyright © 2004 Kurt J. Lesker Company, 1515 Worthington Avenue, Clairton, Pennsylvania 15025 U.S.A. All rights reserved.

30.03.2015

21

Rotatsioonvaakumpump 2



- rotary piston (piston – kolb)

- Kuna pumba korpuse ja kolvi vahele jääb ca 0.1 mm vahe, siis ei karda eriti tolmu.
- Pumpamise kiirus: 30...1500 m³/h
- Lõpprõhk: 1...0.1 torri.
- Robustne pump, sobib ka suurte gaasihulkade jaoks.

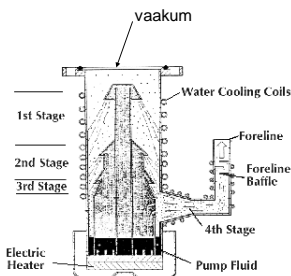
Copyright © 2004 Kurt J. Lesker Company, 1515 Worthington Avenue, Clairton, Pennsylvania 15025 U.S.A. All rights reserved.

30.03.2015

22

Difusioonvaakumpump

- Kasutatakse kõrge vaakumi saamiseks.
- Vajab eelvaakumpumpa.
- Pumpamise kiirus: 200...5000 l/s
- Lõpprõhk: kuni 10⁻⁹ torri.
- Ei karda tolmu.
- Vaikne.
- Võib anda õliaurusid.
- Enamasti vesijahutusega.
- Alati vertikaalasendis.
- Soojenemiseks ja jahtumiseks vajab aega.



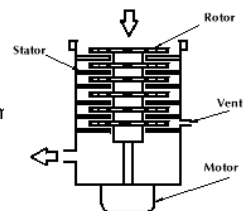
Copyright © 2004 Kurt J. Lesker Company, 1515 Worthington Avenue, Clairton, Pennsylvania 15025 U.S.A. All rights reserved.

30.03.2015

23

Turbomolekulaarpump

- Kasutatakse kõrge vaakumi saamiseks.
- Vajab eelvaakumpumpa.
- Pumpamise kiirus: 20...3000 l/s
- Lõpprõhk: 10⁻⁴...10⁻¹⁰ torri.
- Pöörlemiskiirus 20...90 tuhat rpm
- Töörežiimi saavutab mõne minutiga, seiskamiseks sama.
- Ei lekita õliauru.
- Keraamiliste laagritega või magnetil hõljuvad.



Copyright © 2004 Kurt J. Lesker Company, 1515 Worthington Avenue, Clairton, Pennsylvania 15025 U.S.A. All rights reserved.

30.03.2015

24

Sorptsioonpump (krüopump)

- Adsorbeerib gaasimolekulid jahutatud poorse materjali pinnale.
- Poorseks materjaliks aktiivsüsi vmt.
- Elektriline jahutus või vedel lämmastik.
- Robustne, töökindel, ei tekita vibratsiooni.
- Vajab regenereerimist, ei adsorbeeri nt He ja H₂.



30.03.2015

25

Vaakumi mõõtmine

(tegelikult on see ikka rõhu mõõtmine)

30.03.2015

26

Mõõtmise põhimõtted

- Kolme tüüpi mõõturid:
 - Mehaanilised – tahke või vedel membraan liigub molekulide põrgete tõttu. Mõõdab absoluutset rõhku, so sõltumata gaasi omadustest. Kasutatav kuni 10⁻⁵ torri.
 - Gaasi omadustel baseeruvad – mõõdab gaasihulga omadust, nt soojusjuhtivust. Ligem sõltub gaasi koostisest. Rõhud: 100 ... 10⁻⁴ torri.
 - Ionisatsioonil baseeruvad – gaas ioniseeritakse ja mõõdetakse ionivool. Ligem sõltub gaasi koostisest. Rõhud: 10⁻⁴ ... 10⁻¹⁰ torri.

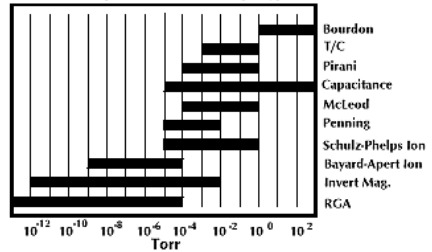
30.03.2015

27

Vaakumi mõõtmine

- Mõõdiku tüüp sõltub rõhust.

Pressure Ranges for Various Gauge Types



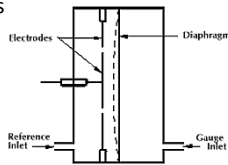
Copyright © 2004 Kurt J. Lesker Company, 1515 Worthington Avenue, Clairton, Pennsylvania 15025 U.S.A. All rights reserved.

30.03.2015

28

Mahtvusmanomeeter

- Piirkond sõltub mõõteotsiku seadistusest: 25000...10⁻¹ torri
- Rõhk muudab diafragma kuju, mis omakorda toob kaasa mahtvuse muutuse elektrodide vahel.
- Kõige täpsem manomeetri liik (kuni 0.08%).
- Tundlik keskkonna temperatuuri suhtes!



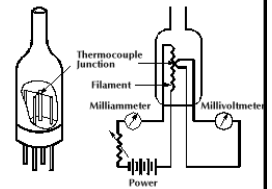
Copyright © 2004 Kurt J. Lesker Company, 1515 Worthington Avenue, Clairton, Pennsylvania 15025 U.S.A. All rights reserved.

30.03.2015

29

Termopaar

- Piirkond: 10...10⁻³ torri
 - Termopaar, millega mõõdetakse temperatuuri, on keevitatud hõõgniidi külge.
 - Hõõgniiti kuumutatakse elektrivooluga.
 - Hõõgniidi temperatuur sõltub gaasimolekulide hulgast.
 - Mida rohkem gaasimolekule, st kõrgem rõhk, seda kiiremini hõõgniit jahtub.
 - Mõõdetakse voolu, mis kulub hõõgniidi temperatuuri hoidmiseks
- Kasutatakse elvaakumsüsteemides.

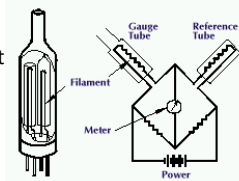


Copyright © 2004 Kurt J. Lesker Company, 1515 Worthington Avenue, Clairton, Pennsylvania 15025 U.S.A. All rights reserved.

30

Pirani

- Piirkond: $20 \dots 10^{-5}$ torri
- Kaks (Pt-sulamist) hõõgniiti on Wheatstone silla õlgadeks. Gaasid jahutavad filamente. Mõõdetakse takistuse erinevust nendel õlgadel.
- Pirani manomeeter on ligi 10 x kiirem kui termopaar.



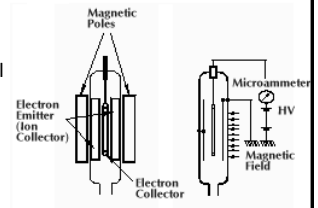
Copyright © 2004 Kurt J. Lesker Company, 1515 Worthington Avenue, Clairton, Pennsylvania 15025 U.S.A. All rights reserved.

30.03.2015

31

Penning (külm-katood)

- Piirkond: $10^{-2} \dots 10^{-5}$ torri
- Alalisvool tekitab elektroodide vahel lahenduse. Elektronid liiguvad magnetvälja mõjul heeliksikujulisel trajektoril ja võivad ioniseerida gaasi molekule. Mõõdetakse ioniseeritud molekulide tekitatud voolu.
- Lihtne ja odav.
- Külmad elektroodid reostuvad üsna kiiresti.



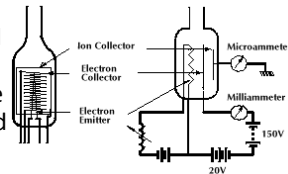
Copyright © 2004 Kurt J. Lesker Company, 1515 Worthington Avenue, Clairton, Pennsylvania 15025 U.S.A. All rights reserved.

30.03.2015

32

Bayard-Alpert (BA) ja Schulz-Phelps (SP)

- Piirkond BA: $10^{-10} \dots 10^{-4}$ torri; SP: $10^{-4} \dots 1$ torri
- Termoelektronid kuumutatavalt filamendilt ioniseerivad gaasimolekule. Mõõdetakse katioonide voolu. BA ja SP erinevad geometria poolest.
- Täpsus võib olla 25% piires.



Copyright © 2004 Kurt J. Lesker Company, 1515 Worthington Avenue, Clairton, Pennsylvania 15025 U.S.A. All rights reserved.

30.03.2015

33

Jääk-gaasi analüsaator

- Piirkond: $10^{-14} \dots 10^{-4}$ torri.
- Sisuliselt kvadрупool-massispektromeeter.

30.03.2015

34

Veel manomeetreid

- Vedelik (tihti Hg) pannakse U-torusse. Toru üks ots on võrdlus (P_1) ja teine mõõtev (P_2). Seega, tegemist on diferentsiaalmanomeetriga.

$$P_2 - P_1 = \rho \cdot g \cdot h$$

- h – vedelikusammaste kõrguste erinevus
- ρ – vedeliku tihedus

- McLeodi manomeetris isoleeritakse uuritav gaas kindlasse ruumalasse. Isoleeritud gaas surutakse kokku ja mõõdetakse rõhk vedelikmanomeetriga. Boyle'i seadusest ($p_1 V_1 = p_2 V_2$) arvutatakse esialgne gaasi rõhk.

30.03.2015

35