

Я.Д. Король, Н.В. Сторожук**ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ РІДИН
НА МАС-СПЕКТРОМЕТРІ МХ-7304А**

Описано оригінальну вакуумно-термічну систему підготовки проби з електронним регулюванням, що дозволяє досліджувати склад рідких зразків мас-спектрометричним методом за допомогою стандартного монополярного мас-спектрометра МХ-7304А. Роботу системи проілюстровано на прикладах аналізу практично важливих рідких речовин відомого складу.

Ключові слова: мас-спектрометрія, вакуумна схема, тиск, насичена пара, рідина, випаровування.

1. Вступ

Вітчизняний монополярний мас-спектрометр динамічного типу МХ-7304А виробництва Сумського об'єднання «SELMI» стандартно призначений для контролю складу залишкових газів вакуумованих технологічних об'ємів установок напilenня та іншого наукового обладнання [1]. Прилад має робочий діапазон мас 1-200 а.о.м. (розширений діапазон 1-350 а.о.м.) при роздільчій здатності порядку 1М на рівні 10% висоти піку, лінійну шкалу мас, високий коефіцієнт пропускання [2], компактні масогабаритні характеристики та доступну вартість. Розвиток комп'ютерної техніки дозволив модернізувати мас-спектрометр за рахунок спеціального програмного забезпечення [3], що значно розширило можливості управління збором та обробку спектрів мас. Завдяки цим якостям МХ-7304А набув широкого поширення в науковому експерименті і використовується рядом дослідників для нестандартних задач – визначення параметрів дисоціації молекул технологічних речовин [4], контролю тиску парів металів в плавильній камері [5, 6], процесів газовиділення з металів [7].

Стандартна конструкція мас-спектрометра МХ-7304А передбачає іонізацію електронним ударом газової проби, що подається через механічний дозуючий вентиль. Це обмежує сферу застосування приладу газоподібними зразками. В ряді вітчизняних робіт описано додаткові пристрої підготовки проби, що дають можливість досліджувати склад твердих зразків – базальтів, сплавів і т.п. В роботі [8] реалізовано схему вторинно-іонної мас-спектрометрії на базі високодозового іонного імплантера, автори [9] для випаровування матеріалу зразка використали випромінювання рубінового лазера, влаштованого в мікроскоп мікроаналізатора LMA-10.

Широке використання мас-спектрометричного аналізу в аналітичних лабораторіях та велика кількість фізичних явищ, що відбуваються у спектрометрах, зумовили наявність відповідних лабораторно-практичних завдань у навчальних програмах ВУЗів технічного спрямування [7, 10, 11]. При цьому використання відносно простого у керуванні і розумінні принципів функціонування приладу типу МХ-7304А дає можливість ефективно опанувати основи мас-спектрометричного аналізу та супутних процесів.

Дослідження складу рідин методом мас-спектрометрії є достатньо поширеним методом і не тільки у фізиці, а і у геології, геохімії, космохімії, де використовують три основні напрямки мас-спектрометрії: ізотопний, молекулярний і елементний аналізи. [12-14]. При цьому найчастіше використовуються методи електроспрею [15-18].

Застосування разом із мас-спектрометром МХ-7304А цих методів переведення рідкого зразка у газоподібну форму вимагає використання додаткового обладнання для

введення речовини у іонізаційну камеру, яке до цього часу в літературі не описане. В той же час, цілий ряд органічних, неорганічних рідин і навіть твердих речовин мають пружність пари порядку 100 торр в діапазоні температур 20°C – 100°C. Як відомо з досвіду експлуатації, таке значення тиску на вході дозуючого вентиля забезпечує режим плавного напуску досліджуваного середовища в іонізаційну камеру мас-спектрометра MX-7304A.

Тиск насиченої пари в замкнутому об'ємі є функцією ряду термодинамічних параметрів речовини і найчастіше обраховується по відомому співвідношенню Антуана [19] з використанням спеціальних табульованих коефіцієнтів. Для значної кількості речовин залежність тиску насичуючої пари від температури дана в явному вигляді у табличній формі (наприклад, [20]). В таблиці 1 для ряду поширених речовин наведені дані про пружність пари у зазначеному діапазоні та відповідні температури, що забезпечують такий тиск. Для наочності, на рисунку 1 показано залежність тиску насиченої пари деяких речовин від температури.

Таким чином, випаровування при нагріванні може бути простим природним способом переведення конденсованих середовищ у газоподібний стан для подальшого мас-спектрометричного аналізу. При цьому для більшості органічних розчинників та цілого ряду неорганічних рідин (і навіть твердих речовин) достатньо нагрівання до невисоких температур, що достатньо легко реалізується технічно.

Таблиця 1

№	Речовина	Формула	Температура, °C	Тиск, мм.рт.ст
Органічні рідини				
1	Ацетон	C ₃ H ₆ O	22	200
2	Хлороформ	CHCl ₃	20	106
3	Бензол	C ₆ H ₆	30	118
4	Етиловий спирт	C ₂ H ₆ O	40	135
5	Мурашина кислота	CH ₂ O ₂	50	126
6	Оцтова кислота	C _{3,7} H _{7,4} O _{3,7}	70	136
7	Хлорбензол	C ₆ H ₅ Cl	80	145
Неорганічні рідини				
1	Чотирихлор. карбон	CCl ₄	30	143
2	Вода	H ₂ O	50	110
3	Пентакарбоніл заліза	Fe(CO) ₅	60	105
4	Тетрахлорид олова*	SnCl ₄	60	130
5	Фосфору хлороокис*	POCl ₃	47	100
6	Пероксид водню	H ₂ O ₂	98	100
7	Персульфід водню	H ₂ S ₂	22	100
Тверді речовини				
1	Фосфор білий*	P	200	100
2	Йод	I ₂	110	95
3	Нафталін	C ₁₀ H ₆	150	105
4	Камфара	C ₁₀ H ₁₆ O	140	100

* Випари шкідливі

Для реалізації описаної методики підготовки конденсованого зразка до дослідження газовим мас-спектрометром MX-7304A була створена приставка, що складається з вакуумної, термічної та вимірювально-керуючої систем. Вакуумна схема наведена на рисунку 2.

Вона включає герметичну ємність з досліджуваним зразком (1), вимірювач тиску (2) і температури (3), трьохпозиційний клапан (4) та форвакуумний насос (5). Структурна схема електронної системи вимірювання і стабілізації тиску парів – на рисунку 3.

На початку дослідження робочий об'єм відкачується до попереднього вакууму (порядку 10^{-1} мм.рт.ст) і відсікається від вакуумної магістралі клапаном. Одночасно відбувається напуск атмосфери у форвакуумний насос для запобігання засмоктуванню масла з його камери у вакуумпровід. Колба з досліджуваним зразком через термобуферну рідину (поліетиленгліколь) нагрівається електричною спіраллю, при цьому тиск парів над ним зростає і вимірюється датчиком тиску. В якості датчика тиску використано мікромеханічний тензорезисторний сенсор 26PC15SMT фірми Honeywell зі стандартною лінійною схемою перетворювача опір-напруга на прецизійних операційних підсилювачах [21].

При досягненні заданого тиску спрацьовує електронний компаратор і схема переходить в режим пропорційного регулювання з відповідною сигналізацією. Далі через дозуючий вентиль мас-спектрометра виконують напуск парів зразка і отримують спектр мас по стандартній для комп'ютеризованого MX-7304A процедурі. Для запобігання осадженню речовини зразка на стінках приладу напускний вентиль і корпус спектрометра прогриваються до температури порядку 100°C влаштованими нагрівачами.

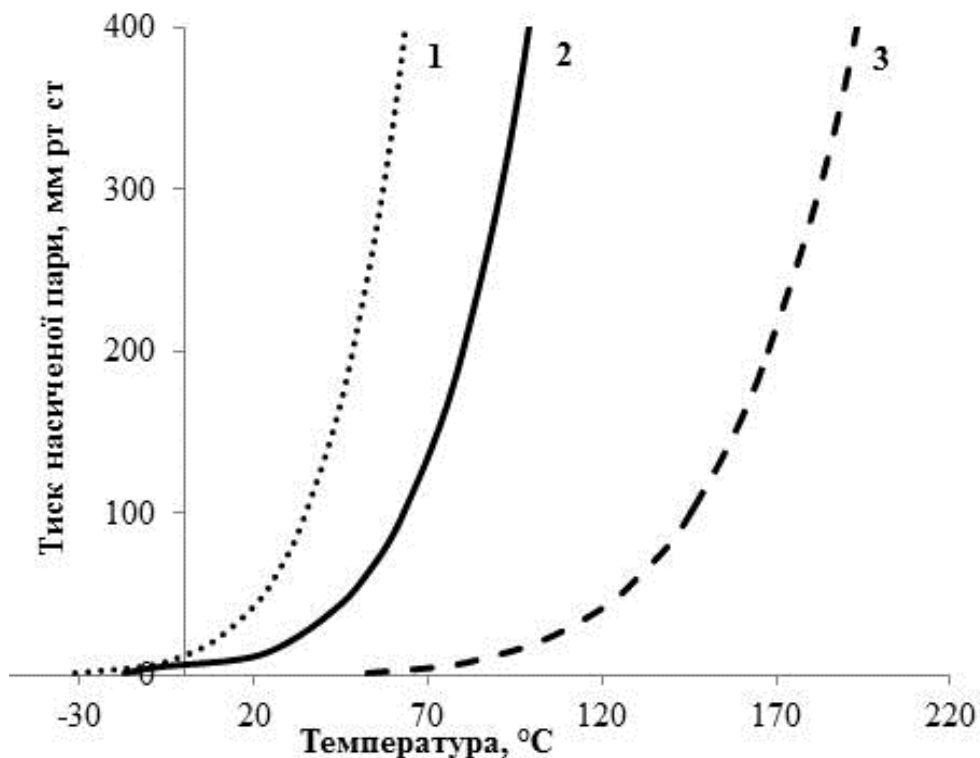


Рис.1. Залежність пружності пари від температури:
1 – етиловий спирт; 2 – оцтова кислота; 3 – нафталін

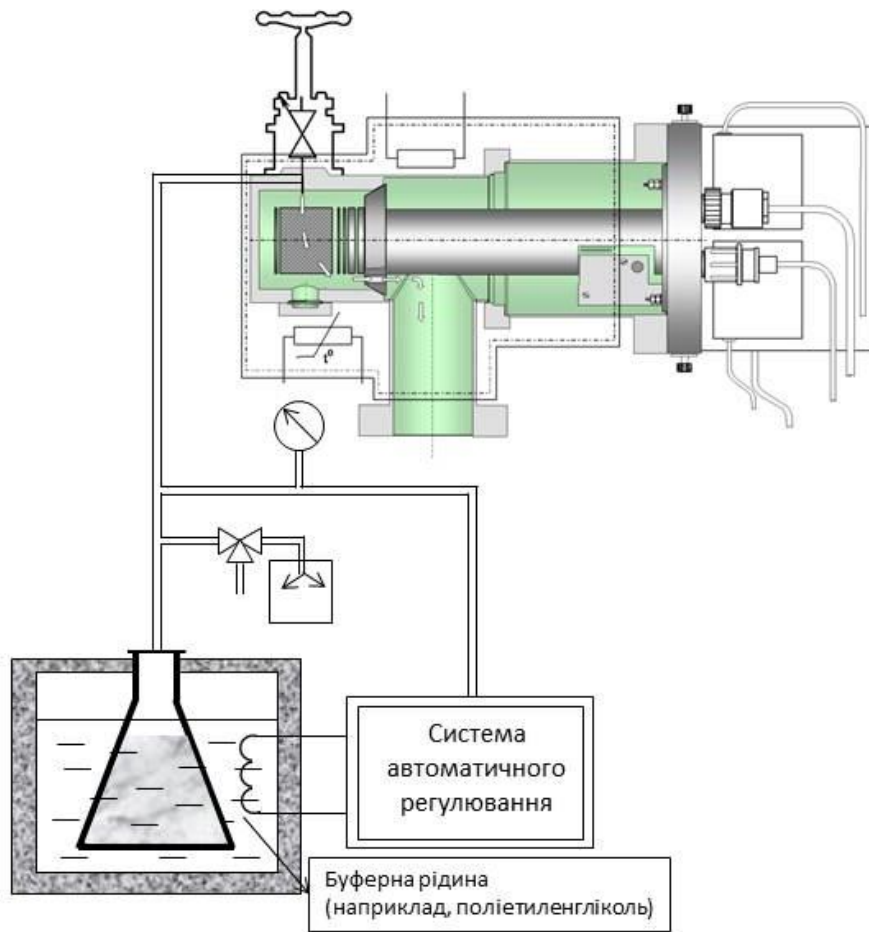


Рис. 2. Вакуумна схема приставки до мас-спектрометра MX-7304A

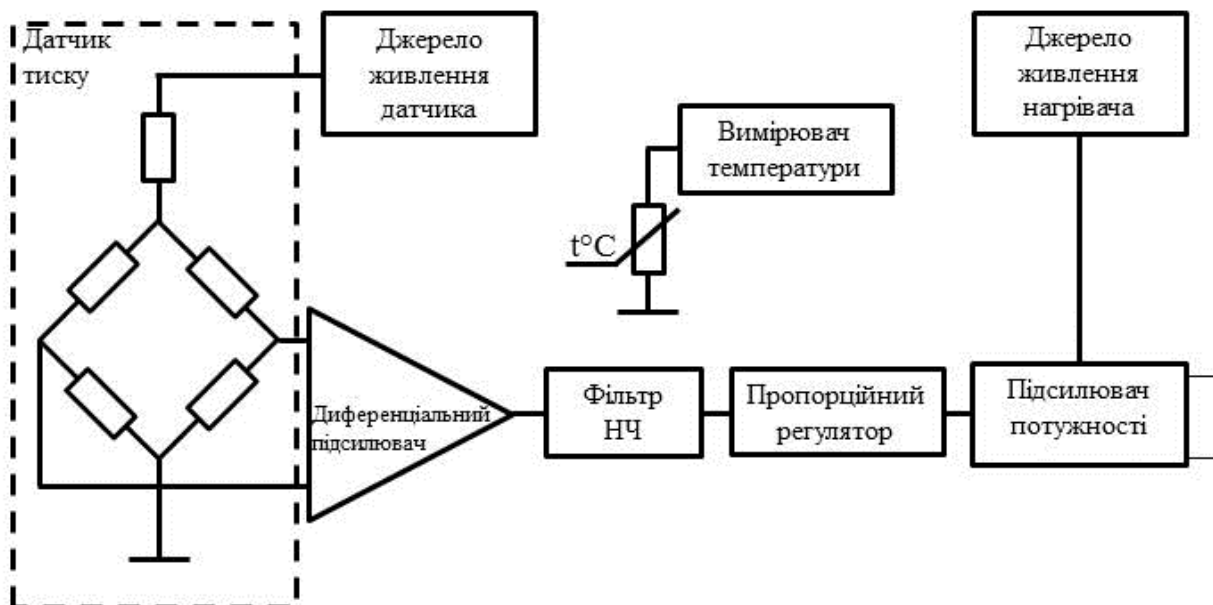


Рис.3. Структурна схема вимірювально-керуючої системи

Отриманий за допомогою описаної приставки спектр наведено на рис.4.

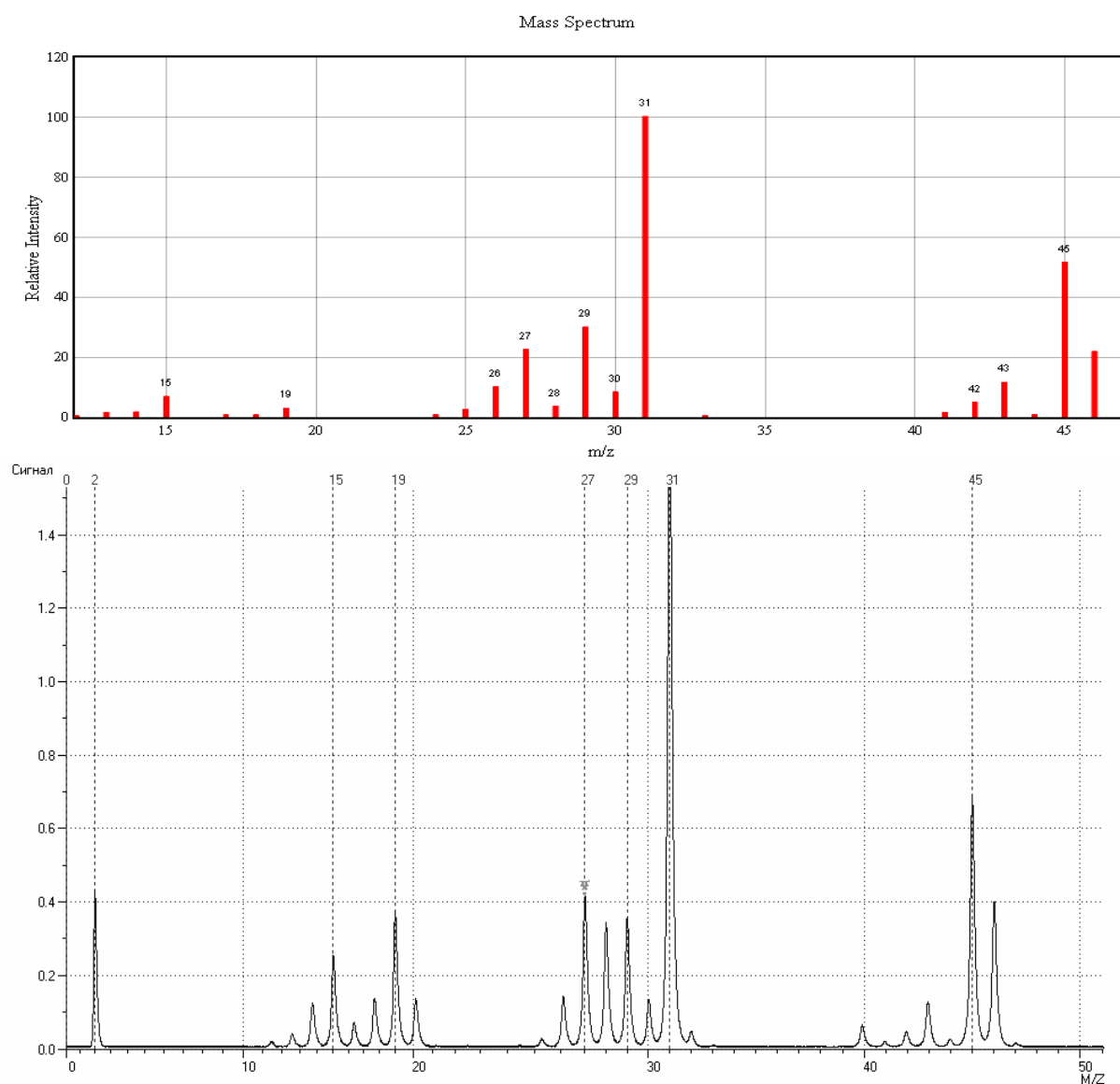


Рис.4. Спектр мас етилового спирту: а – отриманий на MX-7304 спектр мас етилового спирту при температурі 45 С; б – схема мас-спектру етилену з бази даних NIST.

Дана система з успіхом використовується в Навчально-науковому центрі фізико-хімічних експериментальних досліджень ЧНУ на лабораторному практикумі студентів хімічних спеціальностей.

Подяки

Робота підтримана міністерством освіти і науки України (проект 0115 U 000638).

Список використаної літератури

1. Мас-спектрометр MX-7304A. Технічний опис та інструкція по експлуатації. АО «SELMI».
2. Батурич В. А. Определение коэффициента пропускания ионов монополярных масс-спектрометров типа MX-7304 / В. А. Батурич, С. А. Еремич // Вісник СумДУ. Серія фізика, математика, механіка, 2007 – № 2. – С. 127–132.

3. В. А. Батурич. Особенности программного обеспечения однополюсных масс-спектрометров типа MX7304A / В. А. Батурич, С. А. Еремин, В. А. Сурков // Вісник Сумського державного університету. Серія: Фізика, математика, механіка, 2003. – Т. 54. – № 8 – С. 65–71.
4. Титов Н.В. Модернизация систем управления и регистрации монополюсного масс-спектрометра MX-7304 / Н. В. Титов, П. А. Шигин // Научная сессия МИФИ, 2005. – Т. 4. – С. 115.
5. Завилопуло А. Н. Пороговая ионизация молекулы гексафторида серы электронным ударом / А. Н. Завилопуло, О. Б. Шпеник, А. В. Снегурский, Ф. Ф. Чипев, В. С. Вукстич // Письма в ЖТФ, 2005. – Т. 31, Вып. 18. – С. 44–49.
6. Ажажа В. М. Использование масс-спектрометра для контроля состава слитков в процессе электронно-лучевой плавки металлов / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // Заводская лаборатория, 2001. – №12. – С. 37–43.
7. Ажажа В. М. Вакуумные условия и ЭЛП циркония / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники, 2006. – №4. – С. 144–152.
8. Никитенков Н.Н. Исследование выхода изотопов водорода методами термогазовыделения. Методические указания к лабораторным работам / Н. Н. Никитенков, В. Д. Хоружий // – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 49 с.
9. Батурич В. А. Вторично-ионный масс-спектрометр на базе высокодозного ионного имплантера / В. А. Батурич, С. А. Еремин, С. А. Пустовойтов // ЖТФ, 2007. – №6. – С. 93–98.
10. Севастьянов В. С. Использование масс-спектрометрии для определения С-О-Н-Н компонентов в стеклах основного состава / В. С. Севастьянов, А. А. Кадык, Б. К. Зуев // Вестник ОГГГН РАН, 2000. – Т. 2, № 2 (12), – С. 30–36.
11. Учебно-методический комплекс кафедры «Физическая электроника» для физиков Руководство к лабораторным работам. // Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2008. – С. 70–83.
12. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. – Донецьк: Донбас, 2004. – ISBN 966-7804-14-3.
13. Винарский В. А. и др. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектральный анализ: учебное пособие / В. А. Винарский и др. // М.: РХТУ им. ДИ Менделеева, 2013. – 251 с.
14. Yashin Y. S. Analysis of silyl derivatives of methylphosphonic acid esters by the method of gas chromatography/mass spectrometry with atmospheric pressure photoionization / Y. S. Yashin, I. A. Revel'sky, I. N. Tikhonova // Mass-spektrometria, 2014. – Т. 11. – №. 2. – Р. 118–122.
15. Каратасо Ю. О. и др. Количественный анализ лекарственных препаратов в плазме крови с использованием электроспрей ионизации-масс-спектрометрии без хроматографического разделения / Ю. О. Каратасо и др. // Химико-фармацевтический журнал, 2006. – Т. 41. – №. 3. – С. 45–48.
16. Педерсен Ю. НУКЛЕАЗЫ *Serratia marcescens*. Сравнение природной и рекомбинантной нуклеаз с использованием электроспрей-масс-спектрометрии. / Ю. Педерсен, Ж. Андерсен, П. Роепсторф, М. Н. Филимонова, К. Бидерман // Биоорганическая химия, 1995. – Т. 21. – №. 5. – С. 330–335.
17. Макаревич А. М. Электроспрей масс-спектры водных растворов 4f-3d-гетерометаллических комплексонатов / А. М. Макаревич, Б. Г. Кимель, Н. П. Кузьмина // Журнал неорганической химии, 2007. – Т. 52. – №. 11. – С. 1885–1891.

18. Андреева А. Д. Аналитическая модель ионного транспорта в интерфейсной области источника ионов ЭРИ АД (электроспрей) / А. Д. Андреева, А. А. Елистратов, Л. Н. Галль // Научное приборостроение, 2006. – Т. 16. – №. 2. – С. 73–77.
19. Вивчення конструкції та визначення метрологічних характеристик мас-спектрометра MX-7304A. Лабораторна робота // Видавництво СумДУ, 2008. – 10 с.
20. Термодинамика равновесия жидкость - пар. // Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.
21. Стэлл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. Пер. с англ. / Д. Р. Стэлл – М.: Из-во иностранной литературы, 1949. – 71 с.
22. Пейтон А. Дж. Аналоговая электроника на операционных усилителях / А. Дж. Пейтон, В. Волш. – М.: БИНОМ, 1994 – 352 с.

References

1. Mass spectrometer MX-7304A. Technical description and instruction manual. JSC «SELMИ».
2. Baturin V. A., Eremin S. A. (2007). Determination of transmission monopoly ion mass spectrometers such as the MX-7304. *Bulletin of SumSU (Vysnyk SumDU)*, 2, 127–132.
3. Baturin V. A., Eremin S. A., Surkov V. A. (2003). Software Features single-pole type mass spectrometers MH7304A. *Bulletin of SumSU (Vysnyk SumDU)*, 54(8), 65–71.
4. Titov N. V., Shigin P. A. (2005). Modernization of control and registration of the monopoly of the mass spectrometer MX-7304. *Scientific Session of Moscow Engineering Physics Institute (Nauchnaya sessiya MIFI)*, 4, 115.
5. Zavilopulo A. N., Shpenik O. B., Snegyrskiy A. V., Chipev F. F., Vukstich V. S. (2005). The threshold ionization of sulfur hexafluoride molecules by electron impact. *Technical Physics Letters (Pisma v ZhTF)*, 31(18), 44–49.
6. Azhazha V. M., Vyugov P. N., Lavrinenko S. D., Pylypenko N. N. (2001). Using a mass spectrometer to control the composition of the ingots in electron beam melting of metals. *Factory Laboratory (Zavodskaya laboratoriya)*, 12, 37–43.
7. Azhazha V. M., Vyugov P. N., Lavrinenko S. D., Pylypenko N. N. (2006). Vacuum conditions and EBL zirconium. *Problems of Atomic Science and Technology (Voprosy atomnoy nauki i tehnyky)*, 4, 144–152.
8. Nikitenkov N. N., Horuzhy V. D. (2007). *The research output of the hydrogen isotopes of gas thermal methods. Guidelines for laboratory work*. Tomsk: Tomsk Polytechnic University (in Rus.).
9. Baturin V. A., Eremin S. A., Pustovoitov S. A. (2007). Secondary-ion mass spectrometer on the basis of high-dose ion implanter. *Technical Physics Journal (ZhTF)*, 6, 93–98.
10. Sevastyanov V. S., Kadyk A. A., Zhuev B. K. (2000). The use of mass spectrometry for the determination of C-O-H-T components in the glass composition of the core. *Bulletin of DGGGMS RAS (Vestnyk OGGGGN RAN)*, 2 (12), 30–36.
11. *Educational-methodical complex of the Department "Physical Electronics" for physicists Manual for laboratory work*. (2008). Ural State University named after A. M. Gorky, 70–83.
12. Biletskyy V.S. (2004). *Small mining Encyclopedia: 3 toms*. Donetsk: Donbass, ISBN 966-7804-14-3 (in Ukr.).
13. Vynarsky V. A. et al. (2013). *Mass spectrometry and gas chromatography-mass spectral analysis: a tutorial*. M.: RChTU (in Rus.).
14. Yashin Y. S. (2014). Analysis of silyl derivatives of methylphosphonic acid esters by the method of gas chromatography/mass spectrometry with atmospheric pressure photoionization. *Mass-spektrometriya*, 11 (2), 118–122.

15. Karatasso J. O. et al. (2006) Quantitative analysis of drugs in the blood plasma using electrospray ionization mass spectrometry without chromatographic separation. *Pharmaceutical Chemistry Journal (Himiko-farmatsevticheskiy zhurnal)*, 41(3), 45–48.

16. Pedersen J. (1995) Nuclease *Serratia marcescens*. Comparing native and recombinant nucleases using electrospray mass spectrometry. *Bioorganic chemistry (Bioorganicheskaya himiya)*, 21(5), 330–335.

17. Makarevich A. M., Gomel B. G., Kuzmina N. P. (2007). Electrospray mass spectr of aqueous solutions of 4f-3d-heterometal components. *Journal of Inorganic Chemistry (Zhurnal neorganicheskoy himii)*, 52(11), 1885–1891.

18. Andreev A. D., Yelistratov A. A., Gall L. N. (2006). Analytical model of ion transport in the interface area ESI ion source pressure (electrospray). *Scientific Instrumentation (Nauchnoe priboroostroenie)*, 16(2), 73–77.

19. *Study design and determination of metrological characteristics of a mass spectrometer MX-7304A. Lab.* (2008) Sumy: Sumy State University (in Ukr.).

20. Morachevskyy A. G. (1989) Liquid equilibrium Thermodynamics. L.: Himiya (in Rus.).

21. Stell D. R. (1949). *Tables vapor pressure of individual substances*. M.: Izdatelstvo inostrannoy literaturyi (in Rus.).

22. Peyton A. J., Walsh B. (1994). *Analog electronics with operational amplifiers*. M.: BINOM (in Rus.).

Summary. *Ya.D. Korol, N.V. Storozhuk. Investigation the composition of the liquids by mass spectrometer MX- 7304A. The original vacuum-thermal system, which controls by electronic and used for preparation the sample, is described in the paper. This system investigates the composition of the liquid by mass spectrometric method using a standard monopoly instrument MX-7304A. The construction of the mass spectrometer includes the ionization by gas electron impact, which enters through a mechanical dosing valve.*

The properties, which were described above, limit the scope of use the instrument by gaseous samples.

For research the condensed sample on MX-7304A, was construct the system, which consist of a vacuum, thermal, measurement and control systems. The paper is described in details the work of our new console. The displacement volume (with the investigated sample) is pumped to vacuum 10^{-1} mmHg, then it cut from the vacuum line by valve and then it heated by electric spiral through thermal fluid. During this process the vapor pressure above the sample increases and the pressure value is measured by special sensor. Then the pressure gets set value then activates electronic comparator and scheme change it regime to the proportionate regulation regime. It is maintain the temperature of the sample and its vapor pressure about 100 mmHg, in this regime. Through the dosing valve lets off steams and gets a mass spectrum of the sample by a standard for computerized MX-7304A procedure.

Dosing valve and spectrometer are heat to a temperature of 100°C by arranged heaters. It is necessary to avoid the deposition of sample materials on the walls.

The results of the study of organic matter are showed in this paper. The resulting system is successfully used in the chemical specialties student's laboratory practicum at the Educational center of physical and chemistry research in the ChNU.

Key words: mass spectrometry, a vacuum scheme, pressure, saturated steam, liquid, evaporation.