

УДК 547:543.51

МЕТОДИКА КАЛИБРОВКИ МАССОВОЙ ШКАЛЫ И РАСШИФРОВКИ МАСС-СПЕКТРА ОСТАТОЧНЫХ ГАЗОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МИ-1201АГМ

А.А.Соломеин, Б.А.Калинин, П.М.Глинских
ГОУ ВПО "Уральский государственный технический университет - УПИ"
620002, Екатеринбург, Мира, 19
kalinin@dpt.ustu.ru

Поступила в редакцию 28 июня 2005 г.

Описана методика калибровки массовой шкалы масс-спектрометра по реперным массам остаточных газов. Калибровка совмещена с расшифровкой масс-спектра. Представлен масс-спектр в интервале массовых чисел 10-37. Приведены примеры расшифровки отдельных линий. Погрешность измерения масс не превышает 0,001 а.е.м. Экспериментальные данные могут быть использованы как справочные при определении микропримесей, калибровке массовой шкалы масс-спектрометров, для проверки теорий расчета масс-спектров.

Соломеин Алексей Александрович – аспирант 3-го года обучения кафедры мультимедиа технологий факультета информационных технологий и экономического моделирования УГТУ-УПИ.

Область научных интересов: масс-спектрометрия, программирование, мультимедиа технологии, оптимизация вычислений.

Автор 4 статей.

Калинин Борис Алексеевич – доцент кафедры молекулярной физики физико-технического факультета УГТУ-УПИ, кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: масс-спектрометрия.

Автор 30 статей.

Глинских Павел Михайлович – студент 5-го курса кафедры электрофизики физико-технического факультета УГТУ-УПИ.

Область научных интересов: масс-спектрометрия.

В основе масс-спектрометрической идентификации вещества лежит измерение масс ионов (отношения массы к заряду). В магнитных секторных приборах массы всех ионов в спектре могут быть рассчитаны по напряженности магнитного поля. Однако измерение магнитного поля с необходимой точностью 10^{-4} - 10^{-5} затруднено вследствие гистерезиса, неоднородности и нестабильности магнитного поля. Кроме того, траектория иона зависит от эффективного (усредненного) магнитного поля на всем пути движения иона, в том числе при движении в поле рассеяния. Например, даже применение ядерного магнитного резонанса, когда магнитное поле измеряется с точностью до $2,5 \cdot 10^{-5}$ не гарантирует высокую точность определения массы ионов, поскольку поле не является эффективным [1, стр.57].

Поэтому наиболее точным методом измерения массы ионов в масс-спектрометрии остается метод внутреннего стандарта, при котором шкала масс калибруется (корректируется) с помощью соединения, имеющего пики с известной (реперной) массой [1, 2]. Точность определения массы иона будет тем выше, чем ближе в шкале масс реперный пик расположен к изучаемому пику.

Высокая чувствительность масс-спектрометра МИ-1201АГМ при работе детектора в режиме счета ионов позволяет использовать в качестве реперных масс пики частично расшифрованного масс-спектра остаточных газов. Целью данных исследований являлась разработка методики

калибровки массовой шкалы масс-спектрометра по масс-спектру остаточных газов и расшифровка данного спектра.

Измерения проводили без охлаждения ловушек магниторазрядных насосов жидким азотом при показаниях вакуумметра $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ Па, токе эмиссии катода 0,1 мА (ионный источник с электронным ударом), напряжении ионизации 50 В. С целью повышения точности измерения масс ионов регистрирование масс-спектра проводили при непрерывном изменении магнитного поля с шагом 0,001 а.е.м. и времени интегрирования на

каждой точке 1 с.

В этом режиме измерений время записи масс-спектра, например, в интервале 25 а.е.м. составляет до 8 часов, что приводит к систематическому смещению шкалы масс, происходящему, по-видимому, из-за нагрева неохлаждаемого магнита. Это является основным недостатком предлагаемой методики.

Пример полученного масс-спектра остаточных газов в интервале масс 10-37 а.е.м. представлен на рис. 1. Некоторые участки спектра приведены в измененном масштабе.

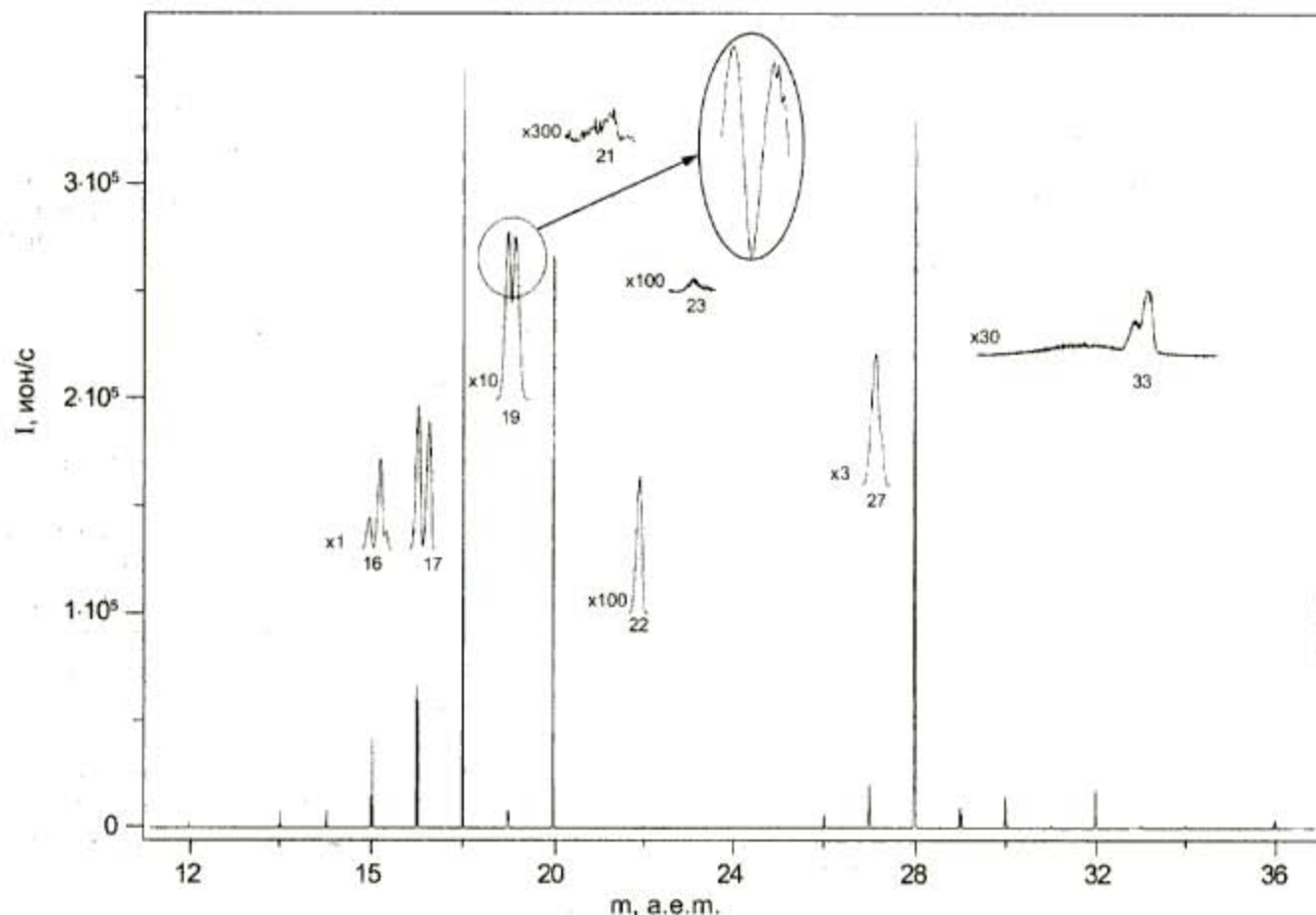


Рис.1. Масс-спектр остаточных газов

Согласно разработанной нами методике калибровки, первоначально к зарегистрированному спектру применяется программа обработки масс-спектров [3]. Суть обработки состоит в разбиении всего масс-спектра на зоны пиков и аппроксимации каждого пика функцией Гаусса

$$I = A + B \cdot \exp\left[-1,6651 \cdot R_{50} \cdot \left(\frac{m_0}{m} - 1\right)^2\right], \quad (1)$$

где I - интенсивность ионного тока, ион/с; A - интенсивность фона в месте расположения пика, ион/с; B - высота пика, отсчитанная от уровня фона, ион/с; R_{50} - безразмерный параметр, определяющий форму пика и равный отношению m_0 к ширине пика на половине высоты; m - массо-

вая координата спектра, а.е.м.; m_0 - положение центра пика, а.е.м.

Аппроксимация производится нелинейным методом наименьших квадратов (МНК), требующим задания начальных значений параметров A, B, R_{50}, m_0 . Для сходимости процедуры поиска необходимо, чтобы начальные значения указанных параметров были достаточно близки к их значениям в точке минимума квадратов отклонений (невязок). Результаты расчета параметров пиков переносятся в программу Microsoft Excel для сортировки пиков по ширине, высоте и последующего отбора пиков для калибровки массовой шкалы. Для калибровки выбираются наиболее узкие,

высокие пики, без явных искажений формы.

Предлагаемая методика калибровки шкалы масс отличается от процедур, содержащихся внутри программы [3], использованием стандартных пакетов статистической обработки (Microsoft Excel и TableCurve 2D). Это расширяет возможности расчетов, так как делает возможным упомянутую выше сортировку данных, позволяет рассчитывать среднеквадратичное отклонение (СКО) калибровочной кривой от экспериментальных данных, анализировать отклонения от кривой отдельных точек и др.

Калибровка массовой шкалы ведется в предположении, что существуют некоторые "истинные" (табличные) положения вершин пиков m_{tabl} , к которым можно приблизиться, добавив к измеренным положениям m_{meas} некоторую поправку Δm

$$\Delta m = m_{\text{tabl}} - m_{\text{meas}} \quad (2)$$

Исходя из этого для идентифицированных (расшифрованных) пиков по известным значениям m_{tabl} рассчитывают данные для калибровочной кривой (см. табл.).

Таблица

Пример экспериментальных данных для получения калибровочной кривой

№ п/п	m_{meas} , а.е.м.	m_{tabl} , а.е.м.	Ион	$\Delta m \cdot 10^3$, а.е.м.
1	12,02650	12	C ⁺	-26,50
2	13,02974	13,00783	CH ⁺	-21,91
3	14,02152	14,00307	N ⁺	-18,45
4	14,03432	14,01566	CH ₂ ⁺	-18,66
5	16,00526	15,99491	O ⁺	-10,35
6	16,02927	16,01873	NH ₂ ⁺	-10,54
7	17,00920	17,00274	OH ⁺	-6,46
8	17,03296	17,02656	NH ₃ ⁺	-6,40
9	18,01332	18,01057	H ₂ O ⁺	-2,76
10	20,00242	20,00623	HF ⁺	3,80
11	21,98147	21,99138	²² Ne ⁺	9,90
12	23,98439	24	C ₂ ⁺	15,60
13	24,98977	25,007825	C ₂ H ⁺	18,04
14	28,97512	29,00274	HCO ⁺	27,61
15	29,01135	29,03915	C ₂ H ₃ ⁺	27,79
16	30,98618	31,0184	CH ₃ O ⁺	32,21
17	31,95622	31,98982	O ₂ ⁺	33,59
18	33,94989	33,98773	H ₂ S ⁺	37,84
19	33,98361	34,02189	CFH ₃ ⁺	38,28
20	34,92836	34,96885	³⁵ Cl ⁺	40,48
21	35,93310	35,97668	H ³⁵ Cl ⁺	43,57
22	36,92135	36,9659	³⁷ Cl ⁺	44,54
23	36,96284	37,00783	C ₃ H ⁺	44,98

По экспериментальным точкам функциональной зависимости $\Delta m = f(m_{\text{meas}})$ строится парабола, параметры которой находят с использованием МНК. Значение СКО аппроксимации составляет $0,71 \cdot 10^{-3}$ а.е.м. (при аппроксимации кривой третьего порядка СКО уменьшается до $0,39 \cdot 10^{-3}$ а.е.м.). По параметрам параболы корректируется шкала масс измеренного масс-спектра. Относительная погрешность полученной таким образом шкалы масс достигает $2 \cdot 10^{-5}$. Использование мультиплетов (пики ионов с массовыми числами 16, 17 на рис. 1) позволяет достичь еще более высокой точности определения масс. Так, например, для дублета (OH⁺ - NH₂⁺) расхождение между измеренным и табличным значением разности масс составляет $0,04 \cdot 10^{-3}$ а.е.м. (относительная погрешность $2,5 \cdot 10^{-6}$).

Достоверность скорректированной шкалы масс подтверждается расшифровкой пиков масс-спектра, не вошедших в таблицу, в том числе, проверкой известных изотопных соотношений, как для реперных масс, так и для идентифицируемых пиков. Например, концентрация изотопа ³⁵Cl, рассчитанная по результатам обработки масс-спектра, составляет $(74 \pm 3)\%$, что согласуется с табличным значением – 76 %.

Пример кривой аппроксимации для масс-спектр дублета (²¹Ne⁺ - ²HF⁺) двумя гауссовскими кривыми, полученной с помощью программы TableCurve 2D, приведен на рис.2. Однозначность аппроксимации подтверждается существованием интервала сходимости процедуры расчета. Так, например, для начального значения массы ²HF⁺ (20,012 а.е.м.) этот интервал составляет от -0,006 до +0,008 а.е.м. Рассчитанные значения масс пиков ионов (20,9937 а.е.м. и 21,0119 а.е.м., соответственно) хорошо (в пределах 0,001 а.е.м.) согласуются с табличными: (20,9939 а.е.м. и 21,0125 а.е.м.). Кроме того, отношение высот пиков ²²Ne⁺ и ²¹Ne⁺ с точностью погрешности измерений (13 %) согласуется с табличными данными. Для ²HF⁺ рассчитанная по масс-спектру концентрация дейтерия в водороде составила $(1,44 \pm 9) \cdot 10^{-4}$, что также согласуется с табличным значением $1,5 \cdot 10^{-4}$.

При расшифровке дублета с массой 19 (рис. 1) известной реперной массой служит пик ионов фтора. В предположении, что второй пик дублета образован ионами H₃O⁺, отличие измеренной разности масс от табличной составляет 0,0017 а.е.м. Расхождение снижается до 0,0007 а.е.м., если предположить, что второй пик - это ионы ⁷Li⁺. Присутствие лития в системе, как легирующей присадки в вольфрамовом катоде, подтвер-

ждается пульсациями на вершине пика (мерцание катода). Дополнительным подтверждением служит совпадение положения пика с массой 23 (точное значение 23,0112 а.е.м.) с массой иона

${}^7\text{LiO}^+$ – 23,0109 а.е.м. Масса ионов Na^+ (22,9898 а.е.м.) отстоит от измеренного значения на 0,022 а.е.м., что исключает ионы Na^+ из рассмотрения.

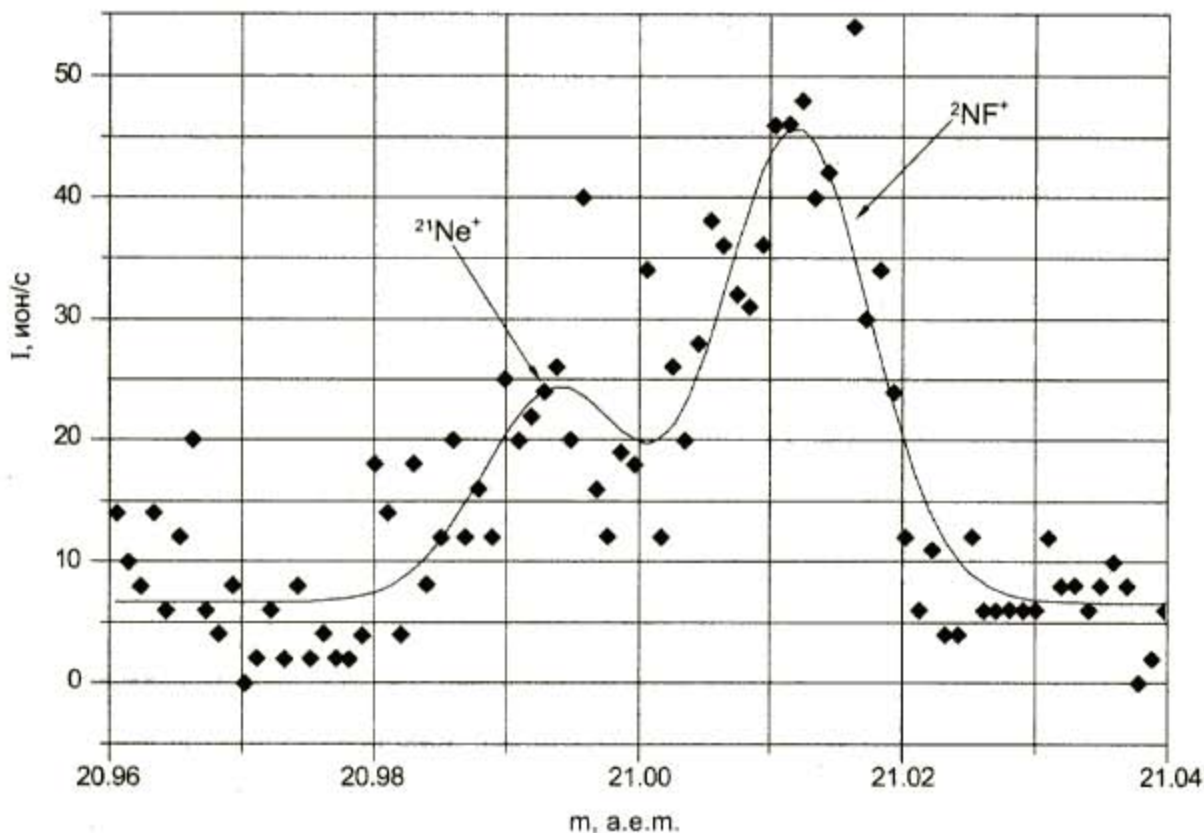


Рис. 2. Масс-спектр дублета (${}^{21}\text{Ne}^+$ - ${}^2\text{NF}^+$)

Скорректированная шкала масс позволяет уверенно идентифицировать пики метастабильных ионов [2], которые проявляются по сравнению со стабильными ионами в виде относительно слабых, уширенных пиков, удаленных от целочисленных значений масс. На рис. 1 приведен

метастабильный пик, располагающийся вблизи массы 33 а.е.м. Расчет положения этого пика дает величину 32,870 а.е.м., согласующуюся с кажущейся массой метастабильного иона - 32,860 а.е.м., соответствующей распаду $\text{C}_7\text{H}_{15}^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9^+ + \text{C}_3\text{H}_6^0$

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М.: Мир, 1964. 702 с.
2. Чепмен Дж. Практическая органическая масс-спектрометрия / Пер. с англ. М.: Мир., 1988. 216 с.
3. А.А.Соломеин, Б.А.Калинин, Л.М.Александров. Программа обработки масс-спектров // Аналитика и контроль. 2003. Т.7, №1. С. 35-39.

* * * * *

PROCEDURE FOR CALIBRATION OF MASS-SCALE AND INTERPRETATION OF MASS SPECTRUM RESIDUAL GASES FOR MASS-SPECTROMETER MI-1201 AGM

A.A.Solomein, B.A.Kalinin, P.M.Glinskih

The procedure of calibration a mass scale using reference-point masses of residual gases is described. Calibration is combined with interpretation of a mass spectrum. The mass spectrum is represented in the mass numbers interval of 10-37. The examples of interpretation of certain lines are given. The bias of masses does not exceed 0.001u. The experimental data can be used as a reference for a trace analysis, calibration a mass scale of mass-spectrometers, for controlling the theories of calculation of mass spectra.