

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА КОМПОНЕНТ АНАЛИЗИРУЕМЫХ СМЕСЕЙ*)

В настоящее время качественный анализ различных смесей с помощью масс-спектрометра может быть проведён только в том случае, если заранее известны масс-спектры каждой из компонент, входящих в смесь.

Авторы реферируемой статьи предложили метод качественного анализа, свободный от этого ограничения. Этот метод основывается на определении молекулярного веса по скорости эффузии газа, измеряемой масс-спектрометром.

В приборе, использованном авторами, объём, содержащий пары смеси исследуемых веществ, или исследуемую смесь газов (изолированная часть напускной системы), сообщался с источником ионов масс-спектрометра через отверстие весьма малого диаметра (0,043 мм).

Интенсивность пика H_{ik} , соответствующего данному отношению $m/e = k$ и обязанного своим происхождением молекулам только одного определённого (i -го) вещества, зависит от парциального давления этого вещества p_i :

$$H_{ik} = s_{ik} \cdot p_i, \quad (1)$$

где s_{ik} — коэффициент пропорциональности.

Если в создании рассматриваемого пика принимают участие молекулы различных веществ, его высота H_k определяется уравнением

$$H_k = H_{1k} + H_{2k} + \dots + H_{nk} = s_{1k}p_1 + s_{2k}p_2 + \dots + s_{nk}p_n. \quad (2)$$

Вследствие истечения исследуемой смеси паров или газов через отверстие парциальное давление компонент, входящих в смесь, содержащуюся в объёме, уменьшается со временем согласно уравнению

$$dp_i/dt = c_i(p_i - p_\infty), \quad (3)$$

где c_i — постоянная эффузии и p_∞ — давление в источнике.

Давление в источнике, обычно не превышающее $3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., пренебрежимо мало по сравнению с p_i (давление исследуемой смеси в объёме равнялось 40 μ рт. ст.). Если принять $p_\infty = 0$, то

$$\frac{dp_i}{dt} = c_i p_i \quad (4)$$

и

$$\ln \frac{p_i^0}{p_i} = c_i(t - t_0), \quad (5)$$

где p_i^0 — парциальное давление i -й компоненты в момент времени t_0 .

*) M. Eden, B. E. Burr and A. W. Pratt, Anal. Chem. **23**, 1735 (1951).

Из уравнений (1) и (5) следует, что

$$\ln \frac{H_{ik}^0}{H_{ik}} = c_i(t - t_0), \quad (6)$$

т. е. $\ln \frac{H_{ik}^0}{H_{ik}}$ меняется линейно со временем.

По наблюдениям изменения интенсивности пика H_{ik} во времени с помощью уравнения (6) может быть определена постоянная эффузии c_i . Следует отметить, что такое определение может быть произведено по наблюдениям за изменением интенсивности пика, обязанного своим происхождением любому из осколочных ионов молекул данного вещества.

Ясно, что пик, обязанный своим происхождением молекулам различных веществ, не может быть использован для определения c_i . Этот пик отличается тем, что согласно уравнениям (2) и (6) линейная зависимость

$\ln \frac{H_k^0}{H_k}$ от времени не соблюдается.

Известно, что истечение газов через отверстия малого диаметра подчиняется закону Грахама, согласно которому скорости эффузии обратно пропорциональны корню квадратному из молекулярного веса M

$$c_a M_a^{1/2} = c_x M_x^{1/2}. \quad (7)$$

Для того чтобы, зная постоянную эффузии, иметь возможность по уравнению (7) вычислить соответствующие молекулярные веса, необходимо произвести калибровку прибора.

Постоянная прибора $c_a M_a^{1/2}$ может быть получена из данных эффузии вещества с известным молекулярным весом. Однако для увеличения точности целесообразно в качестве стандарта при каждом опыте вводить соединение известного молекулярного веса.

Авторы нашли, что молекулярный вес избираемого стандарта не должен отличаться более чем вдвое от вероятного молекулярного веса любого из входящих в смесь веществ, так как относительная ошибка уменьшается при приближении $\frac{M_a}{M_x}$ к единице. Для анализа воздушной смеси в качестве стандарта целесообразно применять кислород ($M = 32$); для органических соединений с молекулярным весом от 30 до 168 наиболее удобен бензол ($M = 78$).

Разработанная авторами методика была проверена анализом различных смесей известного состава.

Расчёт молекулярных весов основных атмосферных газов по проведенным измерениям был произведён с ошибкой в 1%, что видно из таблицы I.

Таблица I

Газ	Концентрация, %	Массовое число	Вычисленный молекулярный вес
O ₂	22,00	32	32,0
N ₂	76,65	28	28,2
CO ₂	0,45	44	44,3
Ar	0,90	40	39,9

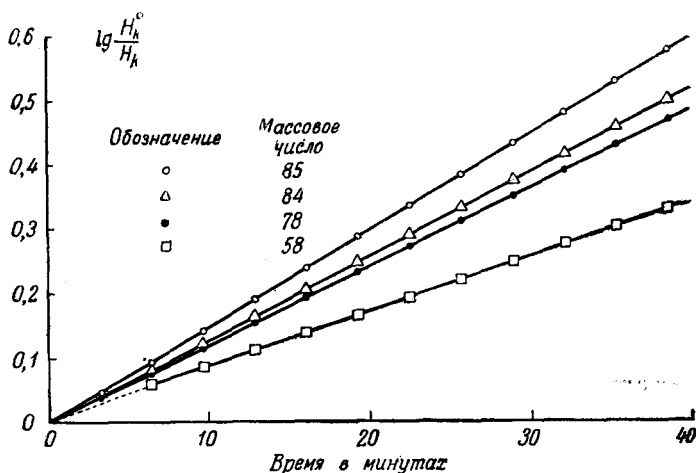
При этих измерениях кислород использовался в качестве стандарта.

Результаты анализа смеси четырёх органических соединений приведены в таблице II.

Таблица II

Вещество	Концентрация, %	Массовое число	Химический молекулярный вес	Вычисленный молекулярный вес
Бензол	97,00	39 52 78	78,11	77,2 78,5 78,0
Циклопентанон .	1,00	41 55 84	84,11	84,1 84,7 87,5
Ацетон	1,00	43 58	58,08	58,1 58,4
s-тетрахлорэтан .	1,00	83 85	167,41 169,03	175,3 177

Пик бензола с массовым числом 78 использовался в качестве стандарта.



На рисунке показаны кривые (по одной для каждого вещества), по которым на основании уравнения (6), производилось определение постоянной эффузии.

Большинство результатов совпадает с точностью до 0,5%. Однако в некоторых случаях, например для s-тетрахлорэтана, ошибка доходит до 4%. Это может объясняться наложением фона от пика циклопентанона

с массовым числом 84 на пики с массовыми числами 83 и 85. Подтверждением этого предположения являются результаты анализов чистых веществ и нарушение линейности кривой, соответствующей массе 85 (см. рисунок). Кроме того, в случае s-тетрахлорэтана молекулярные веса компонент с массовыми числами 83 и 85 отличаются друг от друга за счёт различного содержания изотопов хлора.

Можно предвидеть некоторые ограничения применения предложенного метода. Так, например, на результатах измерения молекулярного веса может сказываться образование ассоциаций молекул данного вещества или взаимная реакция компонент в процессе эксперимента. Кроме того, этот метод неприменим для определения молекулярных весов веществ, сильно поглощаемых стенками прибора.

Тем не менее, описанный метод значительно расширяет возможности применения масс-спектрометра для качественного анализа смесей неизвестного состава.

Л. Л.
