

## Podział metod instrumentalnych.

Metody instrumentalne wykorzystują zjawiska fizyczne lub fizykochemiczne, do których wykonania potrzebna jest aparatura. Podstawą instrumentalnych metod ilościowych jest matematyczna zależność między wielkościami oznaczanymi w próbce. Tradycyjne metody to:

- spektroskopowe (związane z oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego z materią)
- elektrochemiczne (związane z efektami przepływu prądu przez roztwór, albo powodowane reakcjami jakie zachodzą na powierzchni elektrod)
- chromatograficzne (wykorzystują rozdzielanie badanych mieszanin w układzie faza stacjonarna - faza ruchoma, następnie oznaczenie różnymi metodami)
- termiczne (badanie różnych parametrów podczas rozkładu termicznego próbki)

## Metody optyczne.

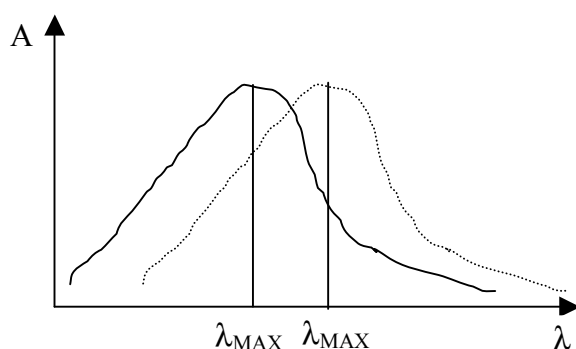
Do metod optycznych spektroskopii zaliczamy: UV, VIS i IR.

Całkowitą energię cząsteczki można rozłożyć na energie składowe: elektronową, oscylacyjną i rotacyjną. Mają się one do siebie jak: 100:10:1. Aby wywołać zmiany energii rotacyjnej wystarczy promieniowanie dalekiej podczerwieni, do zmiany energii elektronowej potrzeba bliskiej podczerwieni a na energię elektronową ma wpływ promieniowanie VIS i UV.

Widmo elektronowe ma charakter pasmowy, ponieważ promieniowanie VIS i UV wpływa również na energię oscylacyjną i rotacyjną co powoduje, że w widmie elektronowym występują pozostałe dwa widma.

Metody VIS i UV można stosować do analizy jakościowej oraz ilościowej.

Do absorpcji promieniowania zdolne są cząsteczki organiczne posiadające grupy chromoforowe (sprężone wiązania podwójne lub potrójne, pierścienie aromatyczne). Nagromadzenie tych wiązań powoduje wzrost absorpcji i przesunięcie jej w kierunku podczerwieni. Dodatkowy wzrost absorpcji powodują grupy auksochromowe: (-Br, -Cl, -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH), pod warunkiem, że są podstawione w grupach chromoforowych. Na wielkość absorpcji wpływa również rodzaj rozpuszczalnika. Na ogół po rozpuszczeniu maksimum absorpcji przesuwa się w kierunku fal dłuższych.



A - absorbancja

——— przed rozpuszczeniem

..... po rozpuszczeniu

Z padającego promieniowania część jest pochłaniana, część rozpraszana.

$$I_0 = I_A + I_R + I_T$$

$I_0$  - promieniowanie padające  
 $I_A$  - promieniowanie absorbowane  
 $I_R$  - promieniowanie rozproszone  
 $I_T$  - promieniowanie przepuszczone

Prawo Lamberta-Bougera:

$$I_T = I_0 \cdot a^{-l \cdot b}$$

b - grubość warstwy

k - współczynnik charakterystyczny dla substancji

Prawo to obowiązuje dla substancji barwnej homogenicznej w postaci stałej.

Prawo Beera:

$$A = \log \frac{I_0}{I_T} = k \cdot b \cdot c$$

c - stężenie

k - współczynnik

$$A = a \cdot b \cdot c$$

a - właściwy współczynnik absorpcji (gdy  $[c]=[g/cm^3]$ )

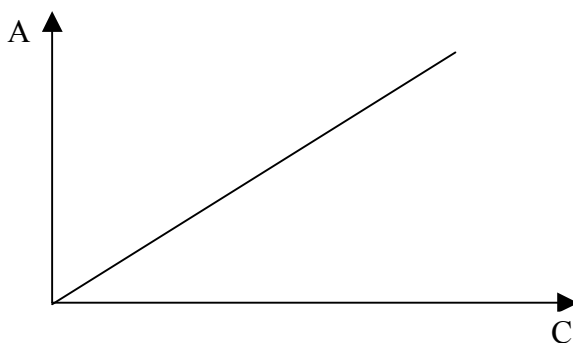
$\epsilon$  - molowy współczynnik absorpcji (gdy  $[c]=[mol/l]$ )

Molowy współczynnik absorpcji jest charakterystyczny dla substancji oraz jest funkcją długości fali i współczynnika załamania światła, przy tym nie zależy od stężenia i grubości warstwy.

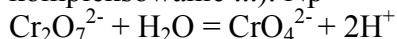
Prawo addytywności (dotyczy roztworów, które są mieszaninami substancji barwnych).

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$

Prawa te obowiązują dla sytuacji idealnej gdy zależność absorbancji od stężenia jest funkcją liniową.



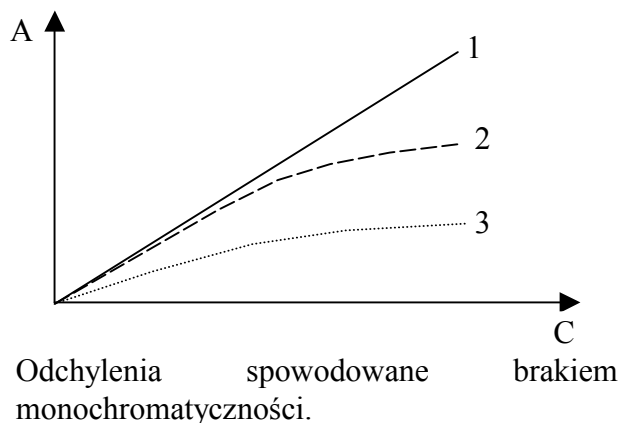
Warunek ten jest spełniony jedynie dla stężeń poniżej 10<sup>-2</sup> %. Roztwory stężone mają znaczny współczynnik załamania światła a  $\epsilon = f(n)$ . Odchylenia od praw są też spowodowane wydzielaniem przez cząsteczkę wzbudzoną ciepła oraz promieniowania wtórnego, które może nakładać się na promieniowanie padające. Istnieją też odstępstwa natury chemicznej oraz aparaturowej. Badane substancje mogą ulegać reakcjom ubocznym zachodzącym w roztworze (polimeryzacja, kompleksowanie ...). Np



Pierwsza postać jest pomarańczowa, druga jest zielona. Stężenie zmienia się więc w wyniku rozcieńczania oraz w wyniku reakcji.

Jony rodankowe kompleksują jony żelaza.

Do przyczyn aparaturowych należą np. brak monochromatyczności i rozpraszanie promieniowania w różnych częściach aparatu..



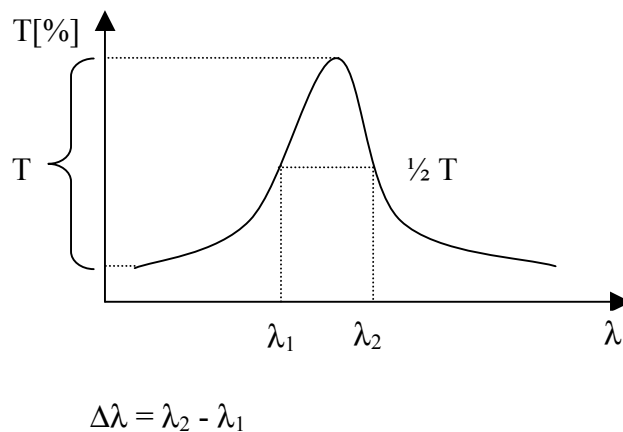
- 1 - spektrofotometr
- 2 - fotokolorometr
- 3 - kolorometr

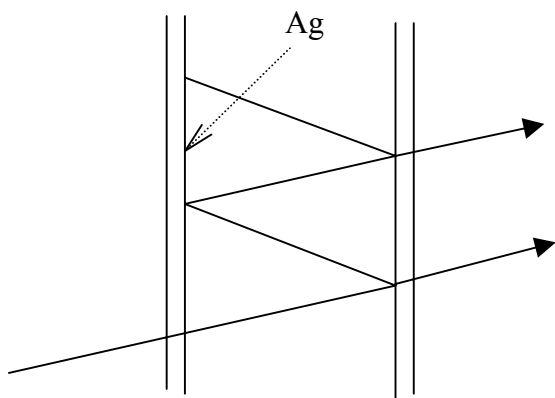
Źródła promieniowania.

W podczerwieni dalekiej stosujemy: włókno Nernsta (mieszania tlenków metali ziem rzadkich rozgrzana do temperatury 1000-1800 °C; maksimum natężenia dla 7000 [cm<sup>-1</sup>]), globar (węgiel krzemu rozgrzany powyżej 1000 °C; maksimum natężenia dla 5500-5000[cm<sup>-1</sup>]). W podczerwieni bliskiej i zakresie widzialnym stosujemy włókna wolframowe. Promieniowanie UV emitują wzbudzone atomy deuteru.

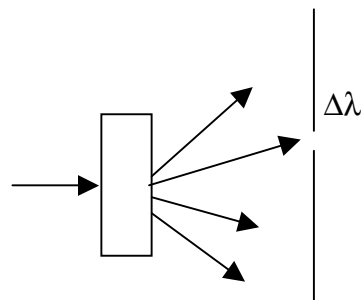
Monochromatory.

W celu uzyskania światła o wybranej długości fali stosuje się: filtry barwne oraz interferencyjne, siatki oraz kryształy dyfrakcyjne.



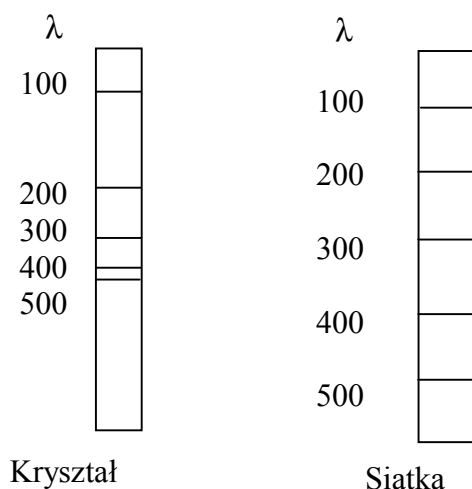


Schemat działania filtra interferencyjnego.



Zasada działania kryształu interferencyjnego.

Zasada uzyskiwania światła monochromatycznego przy pomocy siatki dyfrakcyjnej jest analogiczna do kryształu. Jednak obrazy z kryształu i z siatki różnią się od siebie.

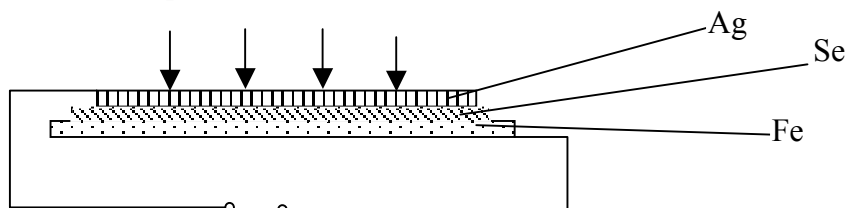


Siatki wykazują lepszą rozdzielczość dla dłuższych fal.

### Detektory.

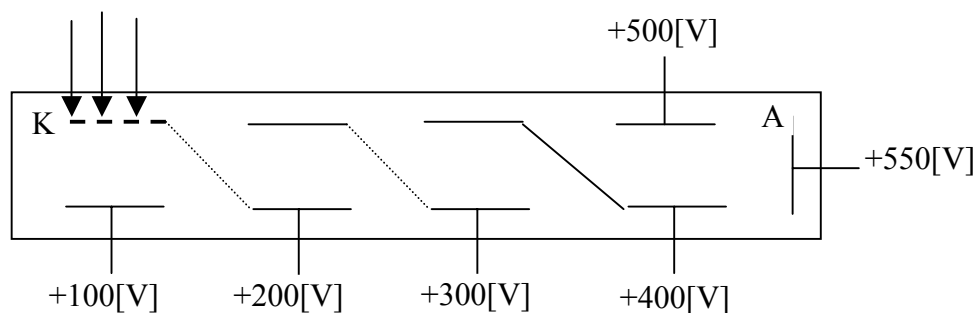
W kolorymetrii barwę oceniamy wzrokiem. W spektrofotometrii stosujemy: fotoogniwa, fotokomórki, fotopowielacze.

Fotoogniwa stosujemy tylko w VIS. Posiadają one dużą bezwładność (po naświetleniu promieniowaniem o dużym natężeniu przez pewien czas zawyżają kolejne pomiary). Ponadto to ulegają starzeniu (spadek czułości z upływem czasu).



Schemat fotoogniwa selenowego.

W spektroskopii VIS i UV stosowane są fotokomórki. Do wykrywania bardzo słabych impulsów służą fotopowielacze.



Schemat fotopowielacza.

Innymi detektoami są: termoogniwa (termograwimetria, pojawienie się prądu na granicy połączenia metali pod wpływem różnicy temperatur tych metali), termopary (IR, termometr oporowy, zmiana oporu pod wpływem promieniowania), komórka Goday'a (IR, bardzo czuły termometr gazowy, zwiększenie objętości gazu pod wpływem promieniowania).

Miareczkowanie spektrofotometryczne.

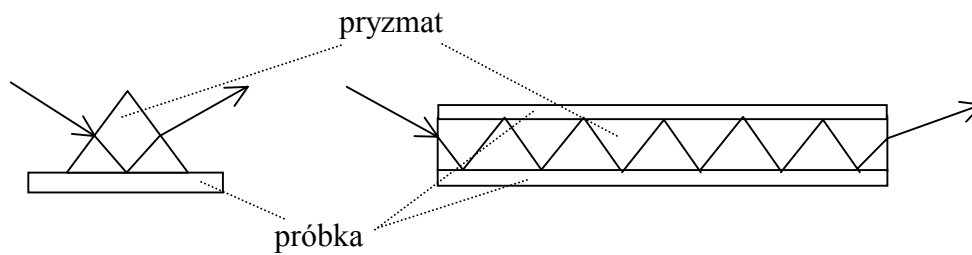
Metoda ta pozwala ustalić PK miareczkowania gdy zmiana barwy nie jest dostatecznie wyraźna aby uchwycić ją wzrokiem. Kuwetę z roztworem badanym wstawia się do spektrofotometru i mierzy absorbancję po każdym dodaniu porcji titranta. PK miareczkowania można łatwo odczytać z wykresu zależności absorbancji od stężenia.

Spektrofotometria różnicowa.

W metodzie tej odnośnikiem nie jest czysty rozpuszczalnik lecz roztwór substancji oznaczanej o znanym stężeniu bliskim stężeniu próbki. W zwykłym pomiarze zero skali transmitancji ustawia się przy wyłączonym źródle światła, a 100 % przy świetle przechodzącym przez odnośnik. W metodzie różnicowej sporządza się roztwory o stężeniu nieco mniejszym i nieco większym od badanego, i na te roztwory ustawia się granice skali absorbancji. Pozwala to na zwiększenie dokładności pomiarów. Jeżeli różnica transmitancji tych roztworów wynosi np. 10% skali metody zwkłej to uzyskujemy 10 krotny wzrost dokładności pomiarów.

Metody refleksyjne.

Metody te stosuje się w przypadku badania ciał stałych. Możemy stosować metodę pojedyn czygo lub wielokrotnego odbicia. W przypadku metody pojedynczego odbicia pochłanianie promieniowania przez próbkę jest małe co powoduje duży błąd pomiaru. Metodami tymi można badać reakcje i zjawiska powierzchniowe oraz jednorodność powierzchni.



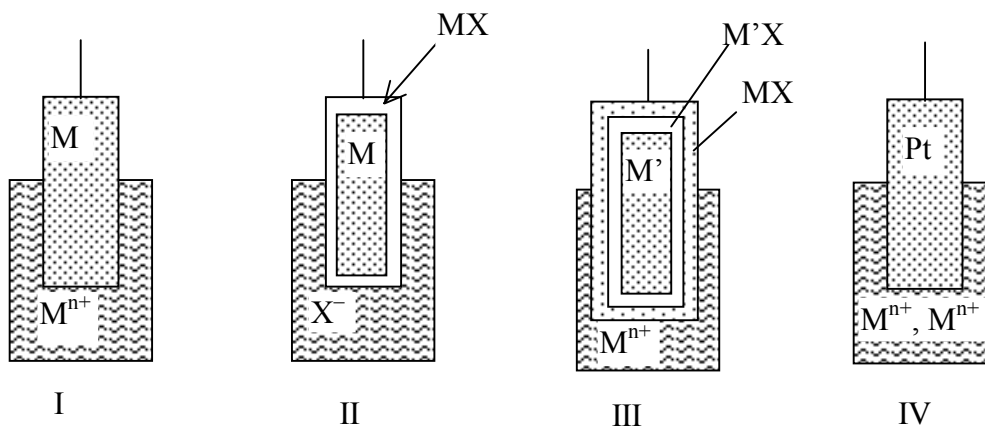
## Metody elektrochemiczne.

### Potencjometria.

Wzór Nernsta.

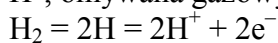
$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{a_{\text{utl}}}{a_{\text{zred}}}$$

Rodzaje elektrod.



Elektroda wodorowa.

Jest to blaszka platynowa pokryta czernią platynową, zanurzona w roztworze zawierającym jony  $H^+$ , omywana gazowym wodorem. Na powierzchni elektrody ustala się równowaga:



Potencjał elektrody wodorowej jest opisany wzorem:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}$$

Gdy aktywność jonów  $H^+$  oraz ciśnienie wynoszą 1 to mówimy o normalnej elektrodzie wodorowej (NEW), której potencjał ( $E = E_0$ ) normalny przyjmujemy za równy zero.

Miareczkowanie potencjometryczne.

Polega na mierzeniu potencjału między elektrodą odniesienia (np. kalomelowa) elektrodą pomiarową po każdym dodaniu porcji titranta. Elektroda pomiarowa musi być odwracalna względem kationu znajdującego się w roztworze. Titrant musi tworzyć trudno rozpuszczalny związek z tym kationem. Dodawanie titranta powoduje więc spadek stężenia kationu w roztworze w wyniku czego potencjał elektrody pomiarowej ulega zmianie. (Spadek stężenia kationu może odbywać się również np. w wyniku reakcji kompleksowania). PK miareczkowania wyznacza się na podstawie zmian potencjału w funkcji objętości titranta. Wykonuje się wykres tej zależności (bezpośrednio otrzymanej funkcji lub jej pierwszej bądź drugiej pochodnej).

## Elektrogravimetria.

Prawa elektrolizy.

$$m = k \cdot i \cdot t$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

Elektrogravimetria polega na wagowym oznaczaniu kationów wydzielających się podczas elektrolizy ich roztworu. Wydzielenie następuje na katodzie w postaci metalu lub na anodzie w postaci tlenku. Z różnicy mas elektrody przed i po elektrolizie można wyznaczyć masę wydzielonego kationu.

W elektrogravimetrii klasycznej elektrolizę prowadzi się przy stałym napięciu lub natężeniu prądu. Utrzymanie stałego napięcia o niewielkiej wartości umożliwia wydzielenie jednego wybranego kationu, jednak w trakcie procesu maleje natężenie co wydłuża czas oznaczenia. Utrzymywanie dużego natężenia pozwala skrócić czas elektrolizy, jednak w tym przypadku zmianie ulega potencjał co może spowodować wydzielenie innych, obecnych w roztworze, kationów. W metodzie tej znane jest napięcie doprowadzone do elektrod, nie znany jest natomiast potencjał między elektrodami.

Elektrogravimetria z kontrolowanym potencjałem polega na wprowadzeniu do elektrolizera dodatkowej elektrody, której zadaniem jest pomiar potencjału między pozostałymi elektrodami. Dzięki temu, doprowadzającym do elektrod napięciem możemy dokładnie regulować potencjał między elektrodami co gwarantuje wydzielenie tylko oznaczanego kationu.

W elektrogravimetrii wewnętrznej nie stosujemy zewnętrznego źródła prądu. Proces przebiega samorzutnie w momencie zwarcia elektrod w wyniku zjawiska wypierania z roztworu metalu

bardziej szlachetnego (o wyższym potencjale) przez metal mniej szlachetny (o niższym potencjale).

### **Polarografia stałoprądowa.**

Polarografia należy do metod polegających na elektrolizie warstwy dyfuzyjnej. Nazwę polarografia stosujemy do badań, w których używamy elektrod ciekłych, których powierzchnia odnawia się w sposób okresowy lub ciągły. Najczęściej stosujemy kroplową elektrodę rtęciową (KER).

Zalety (KER).

- odnawianie powierzchni elektrody (produkty reakcji elektrodowej są usuwane wraz z rtęcią co zapewnia stałe parametry elektrody)
- spadające krople mieszają roztwór (zapewnia to odświeżanie jego powierzchni)
- podczas elektrolizy przez roztwór przebiega znikomo mały prąd
- duże nad napięcie wodoru na rtęci (możliwość osiągnięcia dużych bezwzględnych wartości ujemnych potencjałów)
- rtęć jako metal szlachetny zachowuje się obojętnie w stosunku do większości roztworów
- idealne warunki do wykorzystania dyfuzyjnego prądu granicznego

Wady (KER).

- toksyczność
- konieczność używania Hg o dużej czystości ze względu na kapilarę
- wrażliwość na wstrząsy i zanieczyszczenia mechaniczne
- mały zakres dla potencjałów dodatnich (powyżej 0,4[V] rtęć ulega anodowemu rozpuszczaniu)
- dla niektórych anionów ograniczenia potencjału do:  $\text{Cl}^-$  (0,0[V]),  $\text{OH}^-$  (-0,2[V]),  $\text{CN}^-$  (-0,6[V])

Równanie Ilkoviča.

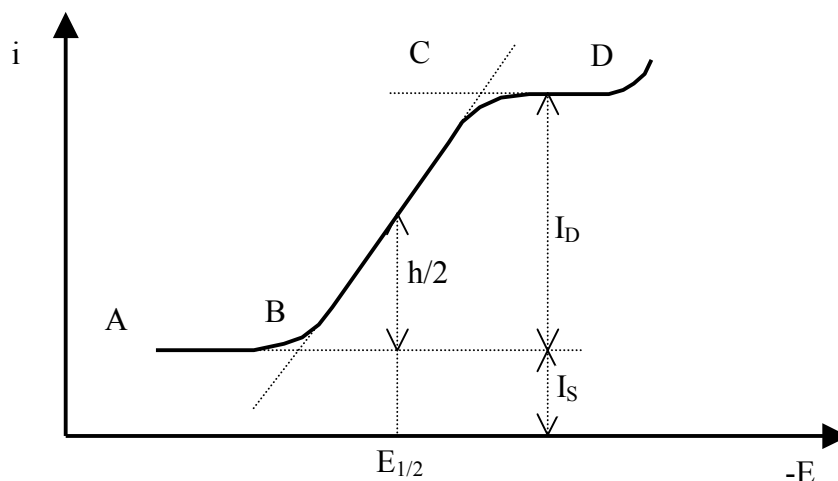
$$i = k \cdot c$$

Natężenie prądu dyfuzyjnego zależy wyłącznie od szybkości dyfuzji depolaryzatora z głębi roztworu do powierzchni elektrody kroplowej. Szybkość ta zależy od stężenia oznaczanej substancji w roztworze, więc natężenie prądu dyfuzyjnego w czasie trwania kropli rtęci zależy od tego stężenia.

Krzywa polarograficzna.

Jeżeli do elektrod zanurzonych w roztworze elektrolitu zaczniemy doprowadzać wzrastające liniowo napięcie (takie by nie wywołało reakcji elektrochemicznej) to funkcja mierzonego natężenia da wykres:





$h$  - wysokość fali

$I_D$  - prąd dyfuzyjny

$I_S$  - prąd szczytkowy

$E_{1/2}$  - potencjał półfali

A-B - prąd szczytkowy

B - potencjał wydzielania

B-C - prąd dyfuzyjny

C-D - graniczny prąd dyfuzyjny

część krzywej B-D - fala polarograficzna

powyżej D - reakcja elektrodowa innego składnika niż oznaczany (np. wydzielanie wodoru)

Rodzaje prądów polarograficznych.

- dyfuzyjny (jego szybkość zależy wyłącznie od szybkości dyfuzji depolaryzatora z głębi roztworu do powierzchni elektrody kroplowej, )
- migracyjny (uporządkowany ruch jonów do elektrod o odpowiednim znaku)
- szczytkowy (suma prądów: migracyjnego i pojemnościowego)
- pojemnościowy (spowodowany ładowaniem się podwójnej warstwy elektrycznej na powierzchni kropli, układ tworzy pewnego rodzaju kondensator)
- kinetyczny
- katalityczny
- adsorpcyjny

Prąd mierzony jest sumą: dyfuzyjnego granicznego, migracyjnego, szczytkowego.

Magnetyczny rezonans jądrowy.

Spin jądrowy.

Jest to pojęcie analogiczne do pojęcia momentu pędu używanego w mechanice klasycznej. Z tym, że:

- liczba stanów związanych z położeniem osi spinu w przestrzeni jest ograniczona do wartości skończonej
  - nie można opisywać stanu obiektu przez podanie kierunku jego momentu pędu, można jedynie podać składową momentu pędu wzdłuż jednego kierunku np. wzdłuż kierunku Z
  - składowa Z-owa całkowitego momentu pędu może przybierać jedynie pewne dyskretne wartości
- Każdemu obiektowi o danej z góry energii można przypisać liczbę charakterystyczną ( $j$ ). Składowa momentu pędu, tego obiektu, w kierunku osi Z może mieć tylko jedną z wartości:  
 $j\hbar, (j-1)\hbar, (j-2)\hbar, \dots, -(j-2)\hbar, -(j-1)\hbar, -j\hbar$   
 Liczbę ( $j$ ) nazywamy „liczbą kwantową całkowitego momentu pędu” lub krócej „spinem”.  
 Spin może być tylko wielokrotnościami  $\frac{1}{2}$ .  
 Dla protonu  $j = \frac{1}{2}$ . Jeżeli proton znajduje się w pustej przestrzeni, bez pól zewnętrznych, to może znajdować się w jednym z dwóch stanów:  $-\frac{1}{2}$  lub  $+\frac{1}{2}$ , każdy o tej samej energii.  
 Jądra dla których  $j = 0$  są magnetycznie nieczynne (jednocześnie parzyste liczby: masowa i atomowa)

Współczynnik giromagnetyczny.

$$r = g \cdot \frac{q_e}{2 \cdot m_p}$$

$g$  - czynnik Landego

$q_e$  - ładunek elektronu

$m_p$  - masa protonu

Jest stosunkiem momentu magnetycznego do momentu pędu

Warunek rezonansu (Równanie Larmora).

Różnica energii między stanami jądra w stałym polu magnetycznym jest opisana wzorem:

$$\Delta E = r \cdot \frac{h}{2 \cdot \Pi} \cdot B_0$$

$h$  - stała Planca

$B_0$  - natężenie przyłożonego pola magnetycznego

$r$  - współczynnik giromagnetyczny

Energia promieniowania elektromagnetycznego jest opisana wzorem:

$$E = h \cdot \nu$$

Rezonans wystąpi gdy te energie się zrównają:

$$h \cdot \nu = r \cdot \frac{h}{2 \cdot \Pi} \cdot B_0$$

$$\nu = \frac{r}{2 \cdot \Pi} \cdot B_0$$

Jakościowo oznacza to, że aby wystąpił rezonans: częstotliwość promieniowania padającego na jądro musi być równa częstotliwości precesji osi momentu obrotowego tego jądra (moment obrotowy jądra jest zawsze równoległy do jego momentu magnetycznego, precesja osi momentu

występuje gdy jądro umieścimy w stałym polu magnetycznym nierównoległym do osi jego momentu magnetycznego).

Przesunięcie chemiczne.

Z warunku rezonansu wynika, że wszystkie jądra tego samego typu powinny dawać sygnał tylko przy jednej charakterystycznej częstotliwości promieniowania. W rzeczywistości na wykresie otrzymujemy wiele pików przy różnych częstościach dla tych samych jąder. Efekt ten to przesunięcie chemiczne. Jest on wywołany przez atomy sąsiadujące z badanymi jądrami. Elektrony i jądra tych atomów oddziałują na pierwotne pole magnetyczne dając pole wypadkowe, które wymaga innego warunku rezonansu. Wartości przesunięć nie podaje się w [Hz], przelicza się je na jednostki [ppm]

$$\delta = \frac{v_{PR} - v_{WZ}}{v_{AP}} \cdot 10^6$$

[v] = [Hz]

PR - próbka

WZ - wzorzec

AP - aparat

Ponieważ nie można wyznaczyć częstości rezonansowej dla samego protonu, przesunięcia chemiczne odnosi się do wzorca (przesunięcie chemiczne wzorca przyjmuje się za zero), najczęściej jest to  $(CH_3)_4Si$  (TMS).

Stała sprzężenia.

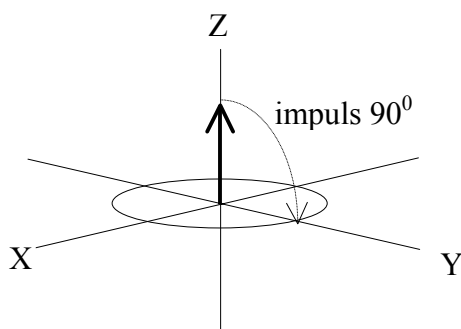
Jest to odległość pomiędzy sąsiednimi pikami, które powstały w wyniku rozdzielania sygnału należącego do jednego rodzaju jąder (o tym samym przesunięciu chemicznym). Efekt ten dotyczy zawsze minimum dwóch rodzajów jąder jednocześnie. Gdy badane jądra położone są blisko siebie (efekt ten zanika powyżej odległości czterech wiązań), wytwarzane przez nie pola magnetyczne wnoszą wkład do pola przyłożonego (zmniejszają je lub zwiększają w zależności od zwrotu wektora momentu magnetycznego jądra). Powoduje to powstanie kilku częstości rezonansowych, co objawia się rozszczepieniem sygnału.

Procesy relaksacji.

W jednorodnym polu magnetycznym jądra uzyskują równowagę termiczną, w której liczba jąder o niższej energii jest wyższa od liczby jąder o niższej energii. Równowaga ta jest opisana rozkładem Boltzmanna. Bezpośrednio po impulsie  $90^\circ$  liczby obsadzeń obu stanów są jednakowe (wektor namagnesowania w płaszczyźnie: XY). W tej sytuacji występuje również zrównanie faz ruchu precesyjnego osi momentów magnetycznych wszystkich jąder. Z czasem układ powraca do stanu równowagi (spełnienie rozkładu Boltzmanna). Następuje to dwustopniowo. W czasie relaksacji podłużnej (spin-sieć) nadmiar energii jest oddawany do otoczenia co powoduje powrót wektora namagnesowania do kierunku osi: Z. Następuje również relaksacja poprzeczna (spin-spin) podczas, której ruch spinów ulega ponownemu rozfazowaniu (jednorodny rozkład spinów wokół osi: Z, składowa wektora namagnesowania w płaszczyźnie: XY równa zero) przekazując energię między

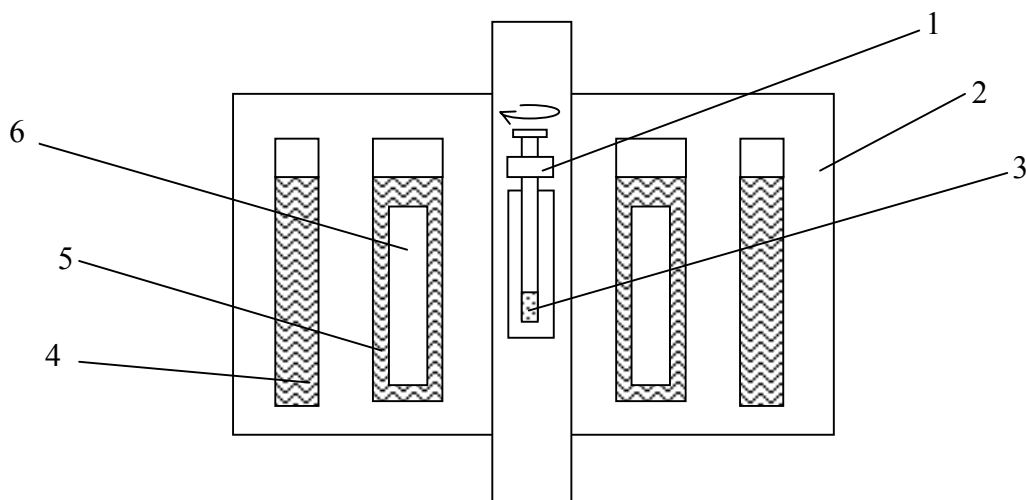
sobą. Czas relaksacji poprzecznej oznaczamy jako ( $T_2$ ). Szerokość w połowie wysokości sygnału jest odwrotnie proporcjonalna do czasu ( $T_2$ ).

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi \cdot T_2}$$



Wektor namagnesowania w stanie równowagi termicznej.

### Budowa spektrometru NMR.



- 1 - rotor
- 2 - płaszcz próżniowy
- 3 - próbka
- 4 -  $N_2$  ciekły
- 5 - He ciekły
- 6 - magnes nadprzewodzący

Rejestracja widm ciał stałych i roztworów.

Ponieważ w ciałach stałych mamy nie wygaszone oddziaływania dipol-dipol czasy relaksacji spin-spin są bardzo krótkie. Powoduje to bardzo dużą szerokość połówkową pasma, sygnał jest

nieczytelny. Oddziaływania te można wygasić wirując próbkę z częstotliwością około 30[kHz] w stałym polu magnetycznym. Próbka musi być dodatkowo nachylona względem linii pola pod kątem  $54,4^{\circ}$ . Metoda otrzymywania widm w ten sposób nosi nazwę MAS (ang.: wirowanie pod kątem magicznym). W roztworach nie jest to konieczne ponieważ ruchy Browna powodują wzajemne wygaszanie się oddziaływań dipol-dipol.

#### Określanie rzędowości atomów węgla.

Metoda DEPT (niezakłócone wzmocnienie w wyniku przeniesienia polaryzacji).

DEPT 45 - w widmie nie występują czwartorzędowe atomy węgla

DEPT 90 - w widmie widoczne są tylko atomy węgla z jednym atomem wodoru

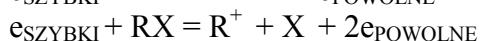
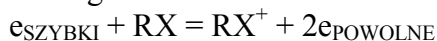
DEPT 135 - atomy węgla z dwoma atomami wodoru pojawiają się na widmie z odwróconą fazą

Liczby charakteryzujące metodę są wartością kąta ustawienia wektora magnetyzacji względem przyłożonego pola.

#### Metody jonizacji w spektrometrii mas.

- wiązką elektronów.

Żarzące się włókno wolframowe emituje elektrony, które po skolimowaniu w polu magnetycznym zderzają się z gazową próbką wybijając z niej elektrony. Jonizacja cząstki RX może zachodzić według schematów:



- chemiczna

Proces zachodzi etapami w mieszaniu próbki i tzw. gazu reaktywnego (metan, propan, izobutan, para wodna, amoniak). Elektrony emitowane przez włókno wolframowe jonizują głównie gaz reaktywny (RH). Pod dużym ciśnieniem jony gazu reaktywnego ( $\text{RH}^+$ ) łączą się w jony reaktywne ( $\text{RH}_2^+$ ), które mają zdolność do oddawania protonów badanej substancji (M). W wyniku jonizacji badanej substancji powstają jony ( $\text{MH}^+$ )

- w polu elektrycznym

Cząsteczka znajdująca się w obszarze wysokiego gradientu pola elektrostatycznego ulega jonizacji łatwo oddając elektron walencyjny

- termiczna.

polega na samorzutnym powstawaniu jonów na powierzchni ciała stałego utrzymywanego odpowiednio wysokiej temperaturze

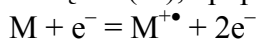
- przy pomocy strumienia jonów

strumień jonów pierwotnych o energii kilku [keV] uderzający w powierzchnię ciała stałego powoduje rozpylanie materiału, przy czym część atomów ulega jonizacji

- światłem lasera (desorpcja laserowa wspomagana matrycą: MALDI)

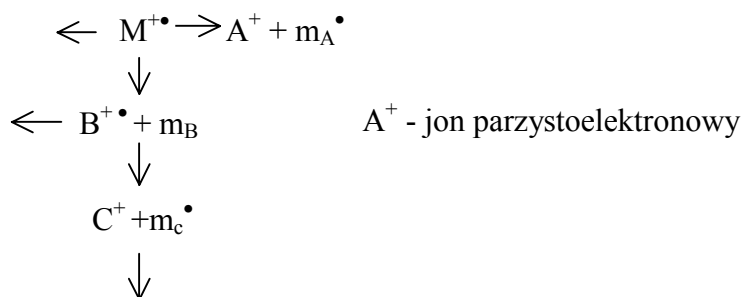
### Widmo masowe i rodzaje jonów.

Związek (M), np. pod wpływem szybkich elektronów daje jon molekularny ( $M^+$ ):



Rodnikojony są bardzo reaktywne, nawet w wysokiej próżni samorzutnie ulegają rozpadowi.

W wyniku ich rozpadu powstają jony fragmentacyjne:



Spektrometr masowy rozdziela jony w zależności o stosunku ich masy do ich ładunku. Wynik analizy jest przedstawiany w postaci tabel lub wykresów (widma masowe: na osi odciętych stosunek masy do ładunku, na osi rzędnych intensywność sygnału).

### Metody analizy jonów w spektrometrii mas.

Analizatory:

- elektryczne (kondensator o symetrii cylindrycznej wytwarzający pole elektrostatyczne o kierunku poprzecznym do kierunku ruchu jonów, w wyniku działania pola następuje przestrzenne ogniskowanie jonów o tej samej energii kinetycznej)
- magnetyczne (ujednorodniona energetycznie wiązka jonów ulega zakrzywieniu w prostym, do kierunku wprowadzania jonów, polu magnetycznym)
- magneto-elektryczne
- soczewki kwadropolowe
- analizatory czasu przelotu (TOF)
- magnetodynamiczne (np. cyklotronowe)

### Równania ruchu jonów w analizatorach.

Równanie dla energii kinetycznej:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = z \cdot U$$

Wyznacz prędkość (v), rozpisz jako droga (l) przez czas i wyznacz czas (t):

$$t = \sqrt{\frac{l^2 \cdot m}{2 \cdot U \cdot z}}$$

Równanie dla ruchu w polu magnetycznym:

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = z \cdot v \cdot B$$

Po podstawieniu:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 \cdot B^2}{2 \cdot U}$$

### Zastosowanie spektrometrii mas.

- identyfikacja nieznanymi substancji
- analiza ilościowa znanych związków
- określanie składu izotopowego związków
- określanie właściwości fizycznych jonów

Uzupełnienia.