

MECHANIKA

CZASOPISMO TECHNICZNE  
TECHNICAL TRANSACTIONS

MECHANICS

WYDAWNICTWO  
POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

2-M/2009

ZESZYT 6

ROK 106

ISSUE 6

YEAR 106

MAREK HEBDA\*

## KOMPUTEROWE WSPOMAGANIE ZINTEGROWANYCH METOD ANALIZY TERMICZNEJ

### COMPUTER PROGRAM FOR THERMAL COUPLING ANALYSIS METHODS

#### Streszczenie

Spektrometria masowa dostarcza nam wielu różnych informacji, najczęściej przedstawianych w postaci widm masowych. Ich interpretacja wymaga jednak dużego doświadczenia i w obecnych czasach praktycznie jest niemożliwa bez odpowiedniego oprogramowania komputerowego. Zwykle identyfikacja nieznanego związku polega na przeszukiwaniu obszernych atlasów widm i ich wzajemnym porównywaniu. W niniejszym artykule przedstawiono program Analizator, dzięki któremu taka identyfikacja i interpretacja zarejestrowanych widm jest możliwa i łatwa.

*Słowa kluczowe: spektrometria masowa, widmo masowe, analiza widm*

#### Abstract

Mass spectrometry techniques provide many various types of data. Scan bargraph records of the mass spectrum are one of the most useful and informative data. However, interpretation of the mass spectra requires wide theoretical knowledge in field of physics and chemistry, practical experience and user-friendly software as well. Usually the first strategy to identify an unknown chemical compound involves the search of its mass spectrum in a reference library. This article presents software Analizator, which makes this step easier.

*Keywords: mass spectra, mass spectrum, spectrum analysis*

\* Dr inż. Marek Hebda, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

W ciągu ostatnich kilkunastu lat zaobserwowano szczególnie szybki postęp w dziedzinie spektrometrii masowej. Szeroki obszar zastosowań tej techniki oraz jej wyjątkowo wysoka czułość sprawiły, że stała się ona niezbędna w wielu dziedzinach nauki. Technika ta może dostarczyć cennych informacji, ale do tego niezbędna jest odpowiednia interpretacja wyników.

## 2. Co to jest spektrometria masowa?

Spektrometria masowa jest nowoczesną techniką analityczną pozwalającą na dokładny pomiar mas atomowych, która dzięki swoim szczególnym cechom zajęła w nauce uprzywilejowane miejsce. Charakteryzuje się przede wszystkim wysoką czułością i nieporównywalnie niską granicą wykrywalności. Bez wątpienia duże znaczenie ma też różnorodność jej zastosowań. Jest wykorzystywana m.in. w fizyce atomowej, wszystkich rodzajach ilościowej i jakościowej analizy chemicznej, kinetyce reakcji, w naukach biomedycznych oraz wielu innych [1].

Spektrometria mas ma zastosowanie w identyfikacji związków chemicznych i ich mieszanin, ustalaniu ich struktury oraz w precyzyjnym ustalaniu składu złożonych mieszanin o wysokich masach w proteomice, chemii polimerów i badaniach materiałowych. Daje możliwość określenia źródła pochodzenia analizowanych substancji dzięki temu, że można ustalić ich skład pierwiastkowy i izotopowy.

Techniki spektralne używane w dzisiejszych czasach mają wiele odmian, każda z nich wymaga stosowania aparatów o innej konstrukcji oraz ma inne zastosowanie. Cechą wspólną wszystkich technik jest jonizacja cząsteczek lub atomów, a następnie detekcja liczby i stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ) powstających jonów. Wyniki działania spektrometru mas są przedstawiane w postaci tzw. widma masowego (informacji jakościowej oraz ilościowej odnośnie do składu chemicznego wykrytych produktów gazowych).

## 3. Metody sprzężone

Współczesne spektrometry masowe są często połączone z aparaturą termoanalityczną. Najczęściej wykorzystywane jest połączenie kwadrupolowego spektrometru masowego (QMS) z termograwimetrią (TG) oraz różnicową analizą termiczną (DTA). Takie rozwiązanie zostało zastosowane w urządzeniu znajdującym się na Wydziale Mechanicznym Politechniki Krakowskiej.

Dzięki termograwimetrii możemy zarejestrować zmiany masy substancji podczas ogrzewania lub chłodzenia w funkcji czasu i temperatury. Ten rodzaj analizy stanowi podstawową część procesu charakterystyki substancji, ponieważ większość właściwości fizycznych i chemicznych zależy od temperatury.

Różnicowa analiza termiczna polega na rejestracji różnicy temperatur między badaną substancją a substancją odniesienia, która znajduje się w identycznych warunkach. Substancje te są ogrzewane lub chłodzone w sposób kontrolowany, a w wyniku rejestracji otrzymujemy tzw. krzywą DTA. Krzywa ta przedstawia zależność różnicy temperatur między substancjami od czasu lub temperatury, w jakiej próbki się znajdują.

Dzięki połączeniu technik QMS, TG i DTA można próbować formułować wnioski odnośnie do mechanizmów, jakie zachodzą w badanych materiałach pod wpływem symulowanych procesów cieplnych.

#### 4. Budowa spektrometru

Każdy spektrometr masowy złożony jest z pewnych podzespołów, które niezależnie od rodzaju aparatu są niezbędne do jego prawidłowego funkcjonowania. Jego konstrukcję można przedstawić za pomocą schematu umieszczonego poniżej.



Rys. 1. Schemat blokowy spektrometru masowego  
Fig. 1. Main components of mass spectrometry

Spektrometr mas składa się z następujących elementów:

- układu, za pomocą którego możliwe jest wprowadzenie substancji do analizatora,
- źródła jonów, czyli urządzenia, w którym dokonuje się jonizacja cząsteczek przeprowadzana różnorodnymi technikami. Niektóre z tych technik doprowadzają do pęknięcia **wiązań chemicznych**, wskutek czego dochodzi do podziału cząsteczek na mniejsze fragmenty, inne powodują naładowanie cząsteczek bez ich fragmentowania,
- jednego lub kilku analizatorów, w tym miejscu jony powstałe na wcześniejszych etapach ulegają rozdziałowi, do czego podstawą jest stosunek ich masy do ładunku,
- detektora będącego urządzeniem zliczającym jony napływające z analizatora,
- systemu przetwarzania otrzymanych w ten sposób danych, które dostarcza nam widmo masowe w formie tabeli lub grafu.

Działanie spektrometru mas polega na odchyleniu strumienia **jonów** substancji, którą badamy w polu elektrycznym. Wszystkie analizowane cząsteczki muszą mieć **ładunek elektryczny**. Dzięki panującej wewnątrz urządzenia **próżni** ruch jonów nie jest zakłócany przez zderzenia jonów z cząsteczkami gazów. Za pomocą źródła jonów substancja analizowana jest przeprowadzona w jony unoszące się w fazie gazowej. Następnie ze zjonizowanych cząsteczek zostaje uformowana wiązka jonów. Odbywa się to w kolejnych przedziałach spektrometru, po czym wiązka ta trafia do analizatora mas. W analizatorze następuje rozdzielenie jonów ze względu na ich stosunek masy do ładunku. Rozdzielone jony trafiają do detektora, który zamienia sygnał z prądu jonowego na sygnał elektryczny. Sygnał elektryczny zostaje zarejestrowany przez komputer w postaci widma masowego, w którym na osi poziomej odłożone są stosunki mas do ładunków, a na osi pionowej intensywność.

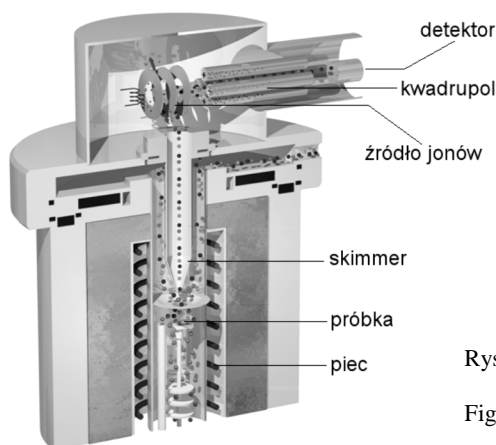
#### 5. Zasada działania spektrometru Netzsch STA 409 CD QMS 403/5 Skimmer

Netzsch STA 409 CD QMS 403/5 Skimmer to pierwszy taki system w Europie Środkowo-Wschodniej. Został zainstalowany w sierpniu 2006 r. na Wydziale Mechanicznym PK.

Techniki termooanalityczne, takie jak DTA (róźnicowa analiza termiczna), TG (termogravimetria), są uniwersalnym narzdzieniem pozwalającym charakteryzowac wlasciwoci termiczne szerokiej grupy materiaw. Dopełnienie analizy stanowi sprzężenie analizatora termicznego z kwadrupolowym spektrometrem masowym QMS umoźliwiajcym analiz wydzielanch gazów z próbki. Urządzenie Netzsch STA 409 CD Skimmer jest sprzężone z kwadrupolowym spektrometrem masowym QMS i naleźy do najbardziej czulych instrumentów termooanalitycznych na świecie.

Temperatura wszystkich komponentów odpowiada temperaturze próbki, co zapobiega procesom kondensacji, ktorch nie moźna uniknc w systemach z kapilar. System moźe pracowac w zakresach temperatur od  $-150^{\circ}\text{C}$  do  $2000^{\circ}\text{C}$  (wymienne piece) z czuloci QMS lepszą niź 100 ppb,  $10^{-15}$  mbar, co pozwala na kompleksową analiz szerokiej grupy materiaw, począwszy od polimerów, poprzez ceramik, a skończywszy na metalach.

W spektrometrze tym separacj masową osiąga się z uźyciem pola elektrycznego. Kwadrupolowy analizator masowy skądś się z czterech dlugich elektrod hiperbolicznych lub walcowych. Źródłem jonów w opisywanym urządzeniu jest jonizacja elektronami – Electron Impact (EI). Katoda (filament) po przyłożeniu napięcia emituje elektrony o ścięcie okreszonej energii, które zderzając się z cząsteczkami próbki, wybijają elektrony lub elektrony z ich orbit walencyjnych.



Rys. 2. Przekrój częsci spektrometru Netzsch STA 409CD Skimmer  
Fig. 2. The Netzsch STA 409CD Skimmer® Interface

Emitowany przez katod strumien elektronów biegnie do anody przez o pionow komory. W ten strumien elektronów jest emitowana para badanej substancji. Elektron oddzialuje z czsteczk tej substancji, w wyniku czego zachodzi reakcja. Podczas reakcji elektron wybija z obojętnej cząsteczki jeden elektron, wskutek czego powstaje kation rodnikowy (jon obdarzony dodatnim łdunkiem i jednym niesparowanym elektronym). W tym jonie  $m/z$  odpowiada praktycznie wartości jego masy cząsteczkowej (taki kation w spektrometrii masowej nazywany jest jonem molekularnym).

## 6. Widmo niskorozdzielcze

Efektom działania pracy spektrometru jest widmo masowe. Najczęściej wykorzystywane są widma masowe niskorozdzielcze, które charakteryzują się jednostkową rozdzielczością. Oznacza to, że często, korzystając z tego typu widma, nie można jednoznacznie stwierdzić, jaki jest skład elementarny jonu. Dla przykładu, pasmo o stosunku masy do ładunku 28 może pochodzić zarówno od  $C_2H_4$ , jak i od  $N_2$  czy CO. Widma niskorozdzielcze mimo wymienionej niedogodności są wykonywane zwykle w pierwszej kolejności, ponieważ dostarczają dużo cennych informacji [2].

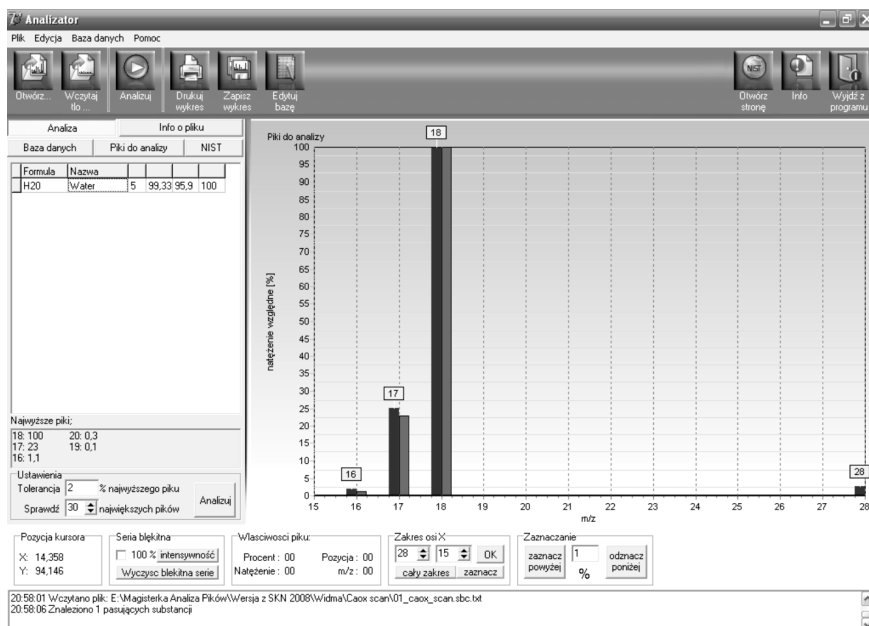
W dzisiejszych czasach widma rejestrowane są przez komputer i przedstawiane w postaci tabeli lub wykresu. Na osi odciętych wykresu widnieje stosunek masy do ładunku ( $m/z$ ), natomiast na osi rzędnych intensywność pasm. W celu określenia intensywności obiera się pik pochodzący od pasma o największej intensywności i przypisuje mu się wartość 100%. Pasma to nazywa się pasmem bazowym, a natężenia pozostałych pasm wyraża się w odniesieniu do tego pasma. Wykres stanowi najbardziej czytelną formę przedstawienia widm masowych, dlatego też w tej postaci widma są najczęściej prezentowane. Widma czystych związków chemicznych otrzymywane techniką EI (*Electron Impact* – jonizacja elektronami) przy określonej energii bombardujących cząstek prowadzą zawsze do takiego samego obrazu fragmentacji cząsteczki. Jednocześnie niezwykle rzadko zdarza się, aby dwa różne związki chemiczne fragmentowały się w identyczny sposób.

## 7. Zasada działania programu Analizator

Analiza widm spektrometru masowego naraża często wielu problemów. Przeszukiwanie katalogów może być bardzo czasochłonne. Dostępne programy do analizy oraz bazy substancji niejednokrotnie odstrasza swoją ceną. Stąd właśnie zrodził się pomysł stworzenia programu porównującego wykresy widm ze zgromadzonymi zasobami (atlasami widm masowych), który byłby prosty w obsłudze, a jednocześnie szybki i skuteczny.

Efekty działania spektrometru w urządzeniu Netzsch STA 409 CD są rejestrowane za pomocą dostarczonego wraz ze sprzętem programu Proteus<sup>®</sup>. Wszystkie informacje pochodzące z urządzenia można zapisać do pliku. Kiedy plik z danymi zostanie utworzony na dysku, można go porównać ze zgromadzonym zbiorem substancji. Aby tego dokonać, należy uruchomić program **Analizator** i wczytać uprzednio zapisany plik (widmo masowe zarejestrowane w określonej temperaturze). Po uruchomieniu programu ukazuje się okno główne, które jest podzielone na kilka elementów. Na górze jest pasek ikon ułatwiających dostęp do najczęściej używanych funkcji. Poniżej, po lewej stronie, znajduje się panel z pięcioma zakładkami dostarczający użytkownikowi wielu informacji na temat wykonywanych działań. Po prawej stronie są dwa wykresy. Górny wykres przedstawia widmo wczytane, dolny – wybrane piki do analizy. Po otwarciu pliku, oprócz widma przedstawionego w postaci wykresu, zostają wczytane informacje o pliku, takie jak: data przeprowadzenia badań, temperatura, w której zarejestrowano widmo, zastosowany w badaniach gaz ochronny i in. Informacje te są dostępne w panelu bocznym, w zakładce „Info o pliku”. Jeżeli zarejestrowano widmo tła (tzn. przy obydwu pustych tygielkach i przy takich samych warunkach, jak dla badanej próbki), wówczas, korzystając z opcji „Wczytaj tło”, pomniejszymy intensywności pików o ewentualne zakłócenia/tło.

Dolny wykres, który zawiera pasma do analizy, jest nadal pusty. Aby zaznaczyć piki do analizy, można zaznaczyć całe widmo, wybierając dla opcji „zaznacz powyżej” wartość 0%. Podobnie można postąpić, kiedy chcemy pominąć małe piki, wówczas wybieramy większą wartość dla tej opcji (np. 2%). Wartość najmniejszego zaznaczonego pików jest podawana w intensywności mierzonej względem najwyższego pików. Istnieje również możliwość wyboru pojedynczych pików. Klikając na dowolny „pik”, zaznacza się go jako pasmo do analizy, natomiast klikając ponownie, odznacza. Kiedy wyselekcjonowane piki tworzą już widmo będące przedmiotem analizy, na bocznym panelu wybieramy zakładkę „Analiza”. Na dole panelu pojawia się pole „Tolerancja”, w którym podana wartość stanowi maksymalną różnicę, jaka może wystąpić pomiędzy poszczególnymi pikami substancji badanej i substancji porównywanej. Wartość ta jest wyrażona w natężeniu względem najwyższego pików. Po kliknięciu w przycisk „Analizuj” program rozpocznie porównywanie widma z bazą danych, a po chwili wyświetli dopasowane substancje w tabelce na zakładce „Analiza”. Oprócz takich danych, jak formuła czy nazwa substancji, otrzymujemy również informacje o zgodności z analizowanym widmem, ilości pików substancji wprowadzonej do bazy, udziale procentowym porównywanego widma w całym wykresie widma badanego, a także stosunku najwyższych pików substancji badanej i porównywanej.



Rys. 3. Okno główne programu Analizator z wczytanym wykresem widma wody. Czarny kolor to widmo analizowane, szary – widmo dopasowane z bazy substancji

Fig. 3. Main view of Analizator software with two Scan Bargraph records. Black – record data, gray – reference mass spectrum

Aby zobrazować na wykresie widmo substancji porównywanej, klikamy na jej nazwę dwukrotnie. Obok czerwonego wykresu analizowanego widma pojawi się niebieski wykres

widma substancji zamieszczonej w bazie – wzorca. Kiedy piki substancji porównywanej pokrywają się tylko z niektórymi pikami substancji badanej, wówczas możemy je odjąć od wykresu, tak aby możliwe było przeanalizowanie pozostałych pików. Do dyspozycji użytkownika jest również opcja „Intensywność”, która pozwala dowolnie manewrować intensywnością wykresu. Na zakładce „Piki do analizy”, oprócz informacji na temat pików, mamy również możliwość zmiany intensywności, całkowitego usunięcia istniejącego pików lub dodania nowego.

Domyślnie podczas uruchomienia programu wczytywana jest baza substancji znajdująca się w katalogu z programem. Po wybraniu opcji „Edytuj bazę” możemy ją dowolnie modyfikować. Istnieje też możliwość wczytania bazy substancji z jakiegokolwiek wybranego pliku. Jeżeli jednak żadna z zapisanych substancji nie zostanie dopasowana do wykresu, wówczas mamy do dyspozycji katalogi internetowe. Na zakładce „Piki do analizy” klikamy prawym klawiszem myszy na wybrany pik, a następnie z menu podręcznego wybieramy pozycję „NIST”. W panelu bocznym zostanie wyświetlona lista substancji, dla których pik stuprocentowy ma taki sam stosunek  $m/z$ , jak ten wybrany przez nas. Lista pochodzi z serwera National Institute of Standards and Technology ([www.nist.gov.pl](http://www.nist.gov.pl)); aby skorzystać z tej opcji, musi być nawiązane połączenie internetowe.

Program **Analizator** ułatwia gromadzenie widm, a także ich wyszukiwanie. Szczególne znaczenie ma to wtedy, gdy wielokrotnie w wyniku analizy otrzymujemy tę samą substancję. Konieczność wielokrotnego wyszukiwania jej widma w katalogach byłaby niezwykle czasochłonna, podczas gdy po zarejestrowaniu jej widma i wprowadzeniu go do bazy może ono zostać skojarzone z materiałem badanym niemal od razu.

*Składam serdeczne podziękowania Panu Marcinowi Szymocha, który podjął się napisania w ramach realizacji pracy magisterskiej aplikacji Analizator.*

## Literatura

- [1] De Hoffman E., Charette J.J., Stroobant V., *Spektrometria mas*, WNT, Warszawa 1998.
- [2] Płaziak A.S., *Spektrometria związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowe, UAM, Poznań 1997.
- [3] Johnstone R.A.W., *Spektrometria masowa w chemii organicznej*, PWN, Warszawa 1975.