

# Программа

## по дисциплине:

### Физические методы исследований

6 семестр

#### 1. Общие проблемы измерений

Методы измерений: отклонений, разностный, нулевой. Стратегии измерений: когерентные и случайные выборки, мультиплексирование. Погрешности аналоговых и цифровых измерительных устройств. Систематические и случайные ошибки. Источники ошибок. Помехи, шумы. Характеристики измерительных систем: чувствительность, порог обнаружения, разрешающая способность, динамический диапазон, нелинейность, полоса пропускания. Статистические и спектральные характеристики случайных величин. Функция распределения случайной величины. Преобразование сигналов. Частотный спектр. Преобразование Фурье.

#### 2. Измерение давления и вакуумная техника

Физические границы низкого, высокого и сверхвысокого вакуума. Различные режимы течения газа. Процессы переноса при различных давлениях и температурах: диффузия, эффузия (температурная транспирация), вязкость, теплопроводность. Проводимость элементов вакуумных систем. Методы получения вакуума.

Классификация вакуумных насосов по принципу их действия. Напуск газа в вакуумную камеру. Измерение давления в вакуумных системах. Механические, пьезоэлектрические, тепловые и ионизационные манометры, принципы их действия. Физические ограничения диапазонов применимости различных манометров. Течи в вакуумной системе. Влияние натекания на скорость откачки и предельный вакуум. Методы обнаружения течей. Стационарные и импульсные методы получения высоких давлений. Методы измерения высоких давлений.

#### 3. Хроматография

Хроматографическое разделение смеси веществ. Физическая и химическая адсорбция. Адсорбционно-десорбционное равновесие. Изотермы адсорбции. Изотермы Ленгмюра, Генри, полислойной адсорбции. Кинетика адсорбции-десорбции в потоке газа-носителя. Концепция теоретических тарелок. Закон распределения Нернста. Ширина и форма хроматографического пика. Принципиальное устройство и схема работы хроматографа. Аналитические характеристики хроматографической системы и отдельных

её элементов. Набивные и капиллярные хроматографические колонки, их параметры. Оптимальные размеры и разрешение хроматографической колонки. Устройство газового хроматографа. Детекторы. Зависимость времени удерживания от температуры. Хроматография с программируемым нагревом.

Жидкостная хроматография. Градиентное элюирование. Устройство жидкостного хроматографа. Детекторы в жидкостной хроматографии.

#### **4. Масс-спектрометрия**

Метод масс-спектрометрического анализа. Единицы измерения массы, применяемые в масс-спектрометрии. Блок-схема масс-спектрометра. Аналитические характеристики масс-спектрометра: точность измерения масс, разрешающая способность, динамический диапазон, порог детектирования, чувствительность. Методы ионизации: ионизация электронным ударом, химическая ионизация, фотоионизация, полевая ионизация, полевая десорбция, бомбардировка быстрыми атомами, матричная лазерная ионизация десорбцией (MALDI), электроспрей. Молекулярные, осколочные, квазимолекулярные ионы. Метастабильные ионы. Методы детектирования ионов. Масс-анализаторы: принципы действия, разрешающая способность. Секторный магнитный масс-анализатор, квадрупольный масс-анализатор, квадрупольные ионные ловушки, времяпролетный масс-анализатор, масс-спектрометр ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье. Решение структурных задач методами масс-спектрометрии. Tandemная масс-спектрометрия. Селекция ионов. Методы фрагментации ионов. Комбинации масс-спектрометра с жидкостным и газовым хроматографами. Применения масс-спектрометрии для решения задач биологии, химии, анализа окружающей среды, фармакологии, построения систем безопасности.

### 7 семестр

#### **6. Оптическая спектроскопия**

Поглощение света веществом. Закон Ламберта–Бугера–Бэра. Спектры поглощения, испускания и рассеяния. Радиационное время жизни и истинное время жизни возбужденного состояния. Интенсивность спектральных линий. Форма и ширина спектральной линии. Естественное, доплеровское и столкновительное уширение спектральных линий. Аппаратная ширина линии. Равновесное тепловое излучение. Формула Планка. Яркость, цветовая и радиационная пирометрия. Источники излучения в различных спектральных диапазонах. Примеры источников равновесного и неравновесного излучения.

Приемники излучения на основе внешнего фотоэффекта. Принцип действия фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Приемники излучения на основе внутреннего фотоэффекта. Шумы и порог чувствительности детекторов электромагнитного излучения. Квантовый выход. Приемники излучения для различных спектральных диапазонов. Классы спектральных приборов: спектроскопы, спектрографы, монохроматоры, полихроматоры. Диспергирующие элементы спектральных приборов: призма, дифракционная решетка, интерферометр. Разрешающая способность спектральных приборов.

Спектральные диапазоны и соответствующие им степени свободы в молекулярных системах. Вращательные спектры и микроволновая спектроскопия. Модель жесткого ротатора. Колебательные спектры и инфракрасная спектроскопия. Гармонический и ангармонический осцилляторы. Колебания многоатомных молекул. Колебательно-вращательные переходы в двухатомной молекуле. Электронные переходы и спектроскопия в видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Диссоциационный предел спектра. Определение энергии диссоциации. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектральные методы измерения температуры в неравновесных системах.

## **7. Лазерная спектроскопия**

Когерентное оптическое усиление в активной среде. Пороговая инверсная заселенность уровней. Устройство лазера. Газовые, твердотельные, жидкостные лазеры. Модовый состав лазерного излучения. Перестройка частоты лазерного излучения. Генерация коротких импульсов: методы модуляции добротности и самосинхронизации мод. Преимущества применения лазеров в качестве источников света в спектроскопии. Абсорбционный, внутрирезонаторный, оптико-акустический и флуоресцентный методы лазерной спектроскопии.

## **8. Измерение температуры**

Понятие температуры. Диапазон температур в химической физике. Первичные термометры. Контактные методы измерения температуры (термометры расширения, термометр сопротивления, термопара). Бесконтактные методы измерения температуры. Равновесное излучение. Формула Планка. Яркостная, цветовая и радиационная пирометрия. Понятие температуры в неравновесных системах на примере плазмы тлеющего разряда. Методы измерения температуры электронов и тяжелых частиц.

## **9. Радиоспектроскопия**

Магнитные моменты электрона, ядер и атомов. ЯМР-активные ядра. Спин в постоянном магнитном поле. Магнитный момент и Ларморова прецес-

сия. Поглощение энергии ВЧ-поля системой ядерных спинов. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Химический сдвиг: константа экранирования, единицы измерения, эквивалентные ядра. Спин-спиновое взаимодействие, спектры первого порядка, простые правила интерпретации сверхтонкой структуры. Применение метода ЯМР для исследования структуры молекул. Обменные явления: медленный и быстрый обмен. Принципиальная схема ЯМР-спектрометра. Требования к однородности постоянного магнитного поля; способы минимизации аппаратурного уширения линий. Интенсивность и ширина линий спектра ЯМР. Продольная (спин-решеточная) и поперечная (спин-спиновая) релаксация. Основы динамических методов ЯМР:  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -импульсы; фурье-спектроскопия ЯМР.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. Сверхтонкая структура спектра ЭПР. Структурные и динамические характеристики вещества, определяемые методами ЭПР. Принципиальная схема ЭПР-спектрометра. Особенности регистрации сигналов ЭПР: волноводы и резонаторы, низкочастотная модуляция поляризующего магнитного поля, запись спектров в виде производной. Сопоставление частотных диапазонов ЭПР и ЯМР.

### ***Порядок проведения дифференцированного зачета***

К промежуточной аттестации в 6 семестре (дифференцированному зачету) допускаются обучающиеся, успешно (не менее чем на оценку «удовлетворительно (3)») защитившие домашние задания. Оценка за дифференцированный зачет учитывает оценку за все домашние задания и оценку за семестровую контрольную работу.

## **Задание**

### **по дисциплине «Физические методы исследований»**

#### **1. Общие проблемы измерений, электрические цепи**

1.1. На масс-спектрометре проводят изучение фуллеренов. Разрешающая способность прибора позволяет различать изотопы с разницей масс до 1 а.е.м., а динамический диапазон прибора позволяет регистрировать только те изотопы, доля которых составляет не менее 1% от общего числа молекул. Какие изотопы фуллеренов  $C_{84}$  и  $C_{540}$  удастся зарегистрировать?

1.2. Определите минимальную мощность излучения, которую еще можно зарегистрировать с помощью фотоячейки без учета ее собственных шумов. Можно считать, что один фотон выбивает один электрон. Сопротивление резистора  $R = 100$  Ом. Паразитная емкость  $C = 1$  пФ, длина волны падающего света 500 нм. Фотокатод изготовлен из материала, работа выхода и постоянная Ричардсона для которого равны 0,85 эВ и  $1,3$  А/(см<sup>2</sup>·К<sup>2</sup>); площадь фотокатода равна 1 см<sup>2</sup>.

1.3. Разряд в газе наблюдается между плоскими электродами и условия эксперимента выбраны так, что каждый атом поверхности катода за время 1 мс с равной вероятностью может испустить любое количество электронов в интервале от 0 до 10. Каждый эмитированный электрон рождает в разрядном промежутке лавину из четырех электронов. Определите среднее значение анодного тока и среднеквадратическое отклонение значения тока от среднего, если площадь поверхности катода составляет 5 см<sup>2</sup>.

1.4. Для измерения напряжения при комнатной температуре используется усилитель, входное сопротивление и емкость которого равны  $R = 1$  МОм и  $C = 100$  пФ соответственно. Вследствие микропробоев конденсаторов на входе усилителя имеется импульсный шум, который представляет собой

случайные по направлению импульсы тока величиной  $I = 100$  нА длительностью  $\tau = 10$  мкс. Импульсы тока возникают с вероятностью 80% за время 1 мс. Определите среднеквадратические флуктуации напряжения на входе усилителя.

1.5. Стрелочным вольтметром измеряется напряжение  $U = 50$  В. В техническом описании вольтметра указано: «Максимальная погрешность измерения составляет 4 В». Запишите в явном виде функцию нормального распределения результатов измерения. Какова вероятность получить погрешность отдельного измерения не более  $\Delta U = 2$  В? Какова вероятность зарегистрировать сигнал ниже  $U = 46$  В?

1.6. Многократное определение энергии адсорбции молекул дало результаты: 46, 48, 44, 38, 45, 47, 58, 65, 44, 45, 43 кДж/моль. Значения 58 и 65 кДж/моль кажутся в этом ряду неправдоподобно большими. Считая распределение результатов нормальным, определите, следует ли эти величины исключить из статистики как ошибочные, если мы задаемся уровнем значимости 10%.

1.7. Найдите временную зависимость напряжения  $U_{\text{вых}}$  в том случае, если  $U_{\text{вх}}$  представляет собой прямоугольный сигнал длительности  $\tau$ . Изобразите эти сигналы в одном масштабе для разных соотношений длительности времени сигнала и характерного времени цепи. Какие электротехнические диагностические устройства могут быть промоделированы такой цепочкой? Какое должно быть соотношение характерных времен, чтобы это измерительное устройство работало с минимальной погрешностью? Приведите возможные параметры  $L$  и  $R$ , если  $U_{\text{вых}}$  регистрируется с помощью осциллографа.

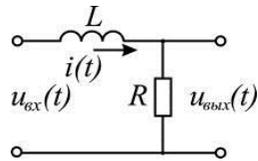


Рис. 1

1.8. На МКС в российском блоке работают два одинаковых источника шума. Если их оба выключить, то уровень шума, создаваемого охлаждающей системой, в определенной точке помещения составит 50 дБ. Если их оба включить, то уровень шума в помещении составит 60 дБ. Чему будет равен уровень шума в помещении, если включить только один источник шума? Какой уровень шума будет от двух источников, если в качестве опорной амплитуды шума взять амплитуду шума охлаждающей системой?

1.9. В радиотехнике при расчете шумов слаботочных схем ( $U_{\text{сетки}} < 0,1 \text{ В}$ ) с триодами (лампа с анодом, катодом и сеткой) считают, что сама лампа идеальная и не шумит. Однако она усиливает шум в цепи анода некоторого шумового напряжения ( $U_{\text{ш.э.}}$ ), подведенного к ее сетке, которое, в свою очередь, создается резистором с сопротивлением  $R_{\text{ш.э.}}$ , включенным в цепь сетки лампы. Значения  $R_{\text{ш.э.}}$  в омах рассчитываются по следующей формуле:  $R_{\text{ш.э.}} \approx 2/S$ , где  $S$  – крутизна, параметр, показывающий, на какую величину изменяется анодный ток лампы при изменении сеточного напряжения ( $[S] = \text{А/В}$ ). Выведите данную формулу.

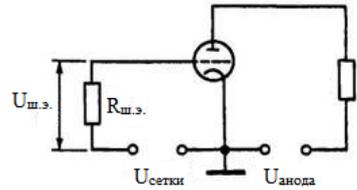


Рис. 2

1.10. Экспериментатор регистрирует изменяющийся во времени сигнал величиной  $\sim 5 \text{ В}$  с помощью усилителя, входные сопротивление и емкость которого равны  $10 \text{ кОм}$  и  $0,1 \text{ мкФ}$  соответственно, при этом отношение сигнал/шум составляет  $60 \text{ дБ}$ . Какова необходимая частота выборки, чтобы уровень шума не увеличился при переходе к цифровой регистрации сигнала с помощью 6-битового АЦП?

## 2. Измерение давления и вакуумная техника

2.1. В системе транспорта ионов масс-спектрометра используется так называемая *постадийная откачка*, которая представляет собой последовательность вакуумных камер, разделённых диафрагмами (рис. 3). В вакуумной камере 1 давление равно  $P_1 = 1 \text{ Торр}$ . Камеры 1 и 2 разделяются диафрагмой, проводимость которой при рабочем давлении  $G_2 = 0,3 \text{ л/с}$ . Камеры 2 и 3 разделяются диафрагмой, диаметр отверстия которой равен  $d_3 = 2,5 \text{ мм}$ . Производительности насосов, откачивающих камеры 3 и 2, соответственно равны  $S_3 = 270 \text{ л/с}$ ,  $S_2 = 40 \text{ л/с}$ . Объем первой камеры  $3 \text{ л}$ , второй и третьей – по  $0,7 \text{ л}$ . Определите давление в камерах 2 и 3. Насосы какого типа могут использоваться в этой установке?

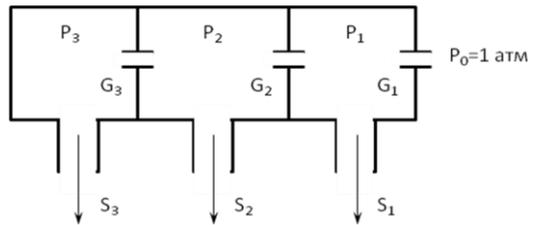


Рис. 3

2.2. Вакуумная камера напылительной установки (рис. 4) может работать в двух режимах – режиме разряда (при давлении  $10^{-2}$  Торр) и режиме очистки камеры (при давлении  $10^{-9}$  Торр). Камера откачивается турбомолекулярным насосом производительностью  $S_1 = 180$  л/с. Насос отделяется от камеры заслонкой с отверстием. Когда заслонка закрыта, установка работает в режиме разряда, а при открытой заслонке – в режиме очистки. Определите диаметр отверстия в заслонке, необходимый для обеспечения работы системы, если в систему постоянно напускается аргон с объемным потоком  $S_2 = 0,5$  л/с. Определите время, за которое в системе устанавливается давление  $10^{-9}$  Торр, необходимое для режима очистки. Камера представляет собой цилиндр диаметром 5 см, высотой 10 см.

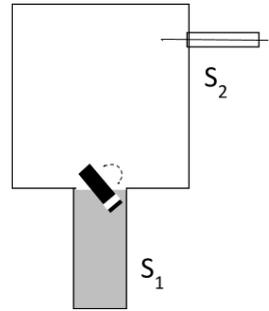


Рис. 4

2.3. Для проведения кинетических исследований в вакуумную камеру производится импульсный напуск азота. Для этого была собрана

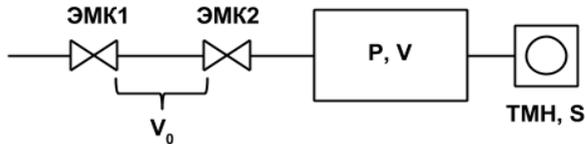


Рис. 5

система импульсного напуска, показанная на рис. 5. Напуск в вакуумную камеру, объем которой равен  $V = 5$  л и давление  $P = 10^{-6}$  Торр, осуществляется посредством пары электромагнитных клапанов ЭМК1 и ЭМК2. Сначала открывается клапан ЭМК2 (клапан ЭМК1 закрыт), и пространство между клапанами вакуумируется. После чего клапан ЭМК2 закрывается и открывается клапан ЭМК1, через который в пространство между клапанами напускается азот при давлении  $P_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  Торр. После этого клапан ЭМК1 закрывают и открывают клапан ЭМК2 для того, чтобы напустить порцию газа в вакуумную камеру. Объем пространства между клапанами  $V_0 = 100$  мл. Вакуумная камера откачивается турбомолекулярным насосом (ТМН), объемная скорость откачки которого  $S = 70$  л/с. Найдите время, которое потребуется для того, чтобы турбомолекулярный насос откачал газ, напускаемый за один цикл и вернул систему в исходное состояние.

2.4. Напуск газа в вакуумную камеру осуществляется из балластного объема, давление в котором равно  $P_0 = 10^{-3}$  Торр. Давление в вакуумной камере равно  $P = 10^{-6}$  Торр и поддерживается турбомолекулярным насосом. Определите необходимую объемную скорость откачки турбомолекулярного насоса для поддержания заданного давления в вакуумной камере. Диа-

метр отверстия диафрагмы, отделяющей балластный объем от вакуумной камеры,  $d = 1$  мм. Натекание газа через негерметичности пренебрежимо мало по сравнению с натеканием газа через систему напуска. Напускаемый газ – азот.

2.5. В измерительной ячейке масс-спектрометра ионы удерживаются в параболической потенциальной яме, которую создает конденсатор с напряжением между пластинами 1 В. Для проведения исследований в ячейке нужно удерживать ионы  $N_2^+$ , энергия которых на входе в ячейку равна 3 эВ. Ионы захватываются в ячейке за счет их охлаждения при соударениях с молекулами остаточного газа. Определите минимальное давление, при котором будет происходить захват ионов. Найдите производительность насоса, который потребуется для поддержания такого давления, если натекание в вакуумную камеру через негерметичности равно  $I = 0,01$  л·Торр/с. Какие насосы могут использоваться для этого? *Указание: предлагается взять типичный линейный размер измерительной ячейки 5 см; используя законы механики, нужно оценить, какое число соударений требуется для термализации частицы.*

### 3. Хроматография

3.1. Оцените время жизни адсорбированной молекулы на поверхности сорбента при комнатной температуре для двух случаев: теплота адсорбции  $Q_1 = 20$  кДж/моль и  $Q_2 = 100$  кДж/моль. Какой из случаев отвечает физической сорбции, а какой – химической?

3.2. Теплоты адсорбции газов А и В отличаются на 40 кДж/моль, энтропии одинаковы. Найдите отношение степеней заполнения  $\Theta_A/\Theta_B$  при совместной адсорбции, если  $P_A = P_B$  и  $T = 298$  К.

3.3. При изучении низкотемпературной адсорбции азота получена зависимость времени выхода  $t$  от температуры десорбции  $T$  (см. табл. 1). Определите мертвое время и теплоту десорбции. Сравните последнюю с теплотой испарения азота (5,57 кДж/моль).

Таблица 1

$T, K$	173	143	130	118	108	98	96	94
$t, c$	40,059	40,05	40,43	40,05	39,02	40,14	44,12	45,07
$T, K$	93	92	90	89	88	86	84	82
$t, c$	47,70	48,73	50,01	51,70	53,56	61,00	63,20	68,98

3.4. На газовом хроматографе с капиллярной колонкой исследуется вещество, взаимодействие которого с сорбентом можно описать с помощью

изотермы сорбции Ленгмюра. При концентрации вещества в пробе  $10^{22} \text{ м}^{-3}$  время выхода исследуемого вещества составляет 90 с. Каким будет время выхода, если концентрацию вещества в пробе увеличить в два раза? Время выхода несорбирующегося компонента составляет 40 с, количество центров сорбции на единицу поверхности составляет  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ , радиус колонки – 0,1 мм.

3.5. При расходе газа носителя  $Q = 6 \text{ мл/мин}$  в капиллярной колонке длиной  $L = 10 \text{ м}$  и диаметром  $d = 0,2 \text{ мм}$  число теоретических тарелок для аммиака оказалось равным 200. В этих условиях адсорбция аммиака описывается изотермой Генри с константой  $\chi = 0,25 \text{ см}$ . Через какой промежуток времени концентрация аммиака в газовой фазе на тарелке с номером  $N = 50$  достигает своего максимального значения, если объем вводимой пробы равен 2 мкл? Чему равно это значение (в моль/л)?

3.6. В одной из статей журнала «Journal of Chromatography» приведена зависимость ВЭТТ от скорости потока газа-носителя, описываемая уравнением Ван-Деемтера (см. рис. 6). Определите тип используемой авторами статьи колонки, если известно, что коэффициенты продольной и поперечной диффузий молекул (ксилола) в газе-носителе равны и составляют  $D = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$ . Во сколько раз изменилась бы разрешающая способность хроматографа при уменьшении скорости потока газа-носителя с 80 до 60 мл/мин?

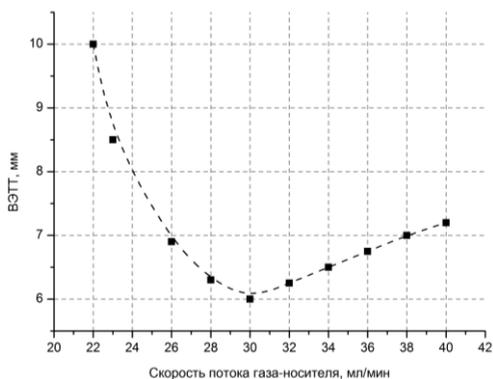


Рис. 6

3.7. Для разделения изомеров  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  используется капиллярная хроматографическая колонка длиной 10 м, на внутреннюю поверхность которой нанесен слой жидкой неподвижной фазы (НФ) толщиной 0,1 мкм, через колонку при комнатной температуре продувается газ-носитель со скоростью 2 мл/мин. Коэффициенты диффузии изомеров одинаковы и составляют  $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $0,1 \text{ см}^2/\text{с}$  в НФ и газовой фазе соответственно. Определите различие времен выхода изомеров из колонки, если теплоты их растворения в НФ равны  $15,47 \text{ кДж/моль}$  и  $15,72 \text{ кДж/моль}$ .

3.8. На рис. 7 приведена гель-проникающая хроматограмма монодисперсного полимерного стандарта. Определите коэффициент диффузии полиме-

ра в растворителе. Расход элюента  $\rho = 1$  мл/мин, внутренний диаметр колонки  $d = 7,8$  мм, объем закола  $V = 20$  мкл. Длина колонки равна 15 см.

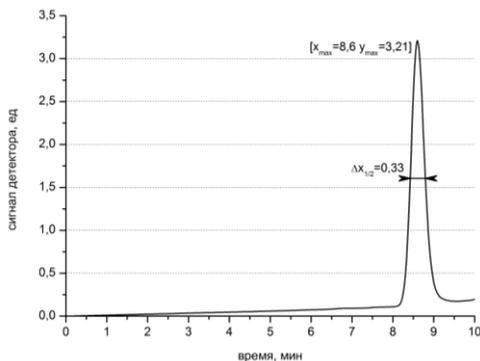


Рис. 7

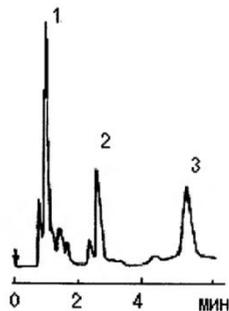


Рис. 8

3.9. На рис. 8 приведена хроматограмма витаминов в пищевых продуктах на колонке с нуклеосилом  $\text{NH}_2$  ( $250 \times 4$  мм, зернение 10 мкм), ПФ – гептан-хлороформ (80:20), расход 3,5 мл/мин, 254 нм, проба – 5 мкл. На хроматограмме присутствуют пики, соответствующие витамину А (ретинол ацетат), витамину  $\text{D}_3$  и витамину Е. Определите последовательность выхода веществ из колонки. Представьте в качественном виде хроматограмму этих витаминов при изменении состава элюента на: А) гептан:хлороформ (95:5); Б) хлороформ:гептан (80:20).

3.10. При хроматографическом разделении смеси липидов в изократическом режиме (20/80 ацетонитрил/вода) на колонке с фазой  $\text{C}_{18}$  время выхода исследуемого фосфолипида оказалось равным 13,0 мин, ширина пика – 20 с. Условия разделения были следующими: скорость элюции 200 мкл/мин, длина колонки 25 см, диаметр колонки – 4,6 мм, диаметр гранул сорбента – 5 мкм,  $T = 25$  °С, давление – 100 бар. Время выхода урцила при данных условиях – 12,7 мин. Найдите коэффициент диффузии фосфолипида. Как изменится ширина пика при увеличении концентрации ацетонитрила в два раза?

3.11. Определите размер гранул сорбента, при котором можно достигнуть максимального разрешения для пептида RALSPVAK, если при изократическом режиме 40/60 ацетонитрил/вода на обращенно-фазовой колонке  $\text{C}_8$ :  $d_{\text{гранул}} = 5$  мкм,  $l = 10$  см,  $2\rho = 4,1$  мм, поток элюента 1 мл/мин, давление в системе  $p = 100$  бар, максимально допустимое давление в системе – 150 бар. Как изменится ответ при замене изократического режима на градиентный (линейное увеличение содержания ацетонитрила в элюенте от

10 до 50% в течение 15 мин)? Во сколько раз при этом изменится высота эквивалентной теоретической тарелки? В табл. 2 приведена вязкость смеси вода/ацетонитрил в зависимости от процентного содержания ацетонитрила.

3.12. На рис. 9 приведена хроматограмма смеси аминокислот – валина (V) и аргинина (R), полученная при градиентном элюировании (линейный градиент ацетонитрил/вода от 5% до 50% ацетонитрила в течение 30 минут). Определите время выхода валина и аргинина при смене режима хроматографического разделения на изократический 45/55 ацетонитрил/вода. Как изменится взаимное расположение пиков при смене режима хроматографического разделения на изократический: А) 45/55 ацетонитрил/вода; Б) 15/85 ацетонитрил/вода?

Таблица 2

$x_2$	$\eta$ /(мПа·с)
0.0000	0.8904
0.0225	0.9457
0.0465	0.9759
0.0718	0.9808
0.0989	0.9687
0.1278	0.9453
0.1583	0.9165
0.2264	0.8404
0.3050	0.7520
0.3969	0.6535
0.5060	0.5503
0.6371	0.4572
0.7980	0.3811
0.8929	0.3537
1.0000	0.3410

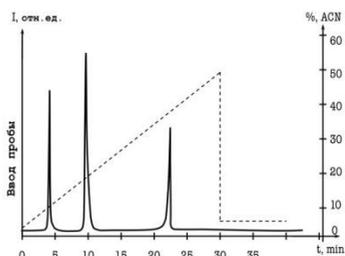


Рис. 9

## 4. Масс-спектрометрия

4.1. Оцените разрешающую способность времяпролетного масс-спектрометра в диапазоне молекулярных масс  $\sim 100$  а.е.м., если длина дрейфового пространства  $L = 50$  см, ускоряющая разность потенциалов  $U = 2$  кВ, а для детектирования сигналов используется ВЭУ с временным разрешением  $\tau = 1$  нс. Какой фактор в действительности будет ограничивать разрешение масс-спектрометра?

Таблица 3

атом	а.м.
1-Н	1,007825
12-С	12,000000
14-Н	14,003074
16-О	15,994915
19-Ф	18,998403

4.2. Используя масс-спектрометрию высокого разрешения, необходимо различить следующие молекулярные ионы: а)  $\text{CF}_3\text{H}^+$  и  $\text{C}_5\text{H}_{10}^+$ , б)  $\text{C}_4\text{H}_4^+$  и  $\text{CF}_2\text{H}_2^+$ , в)  $\text{CO}_2^+$  и  $\text{C}_3\text{H}_8^+$ , г)  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ,  $\text{N}_2^+$  и  $\text{CO}^+$ , д)  $\text{H}_2\text{O}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , е)  $\text{OH}^+$  и  $\text{NH}_3^+$ . В каком случае требуемое разрешение будет наибольшим и каким именно? Точные значения масс атомов приведены в таблице 3.

4.3. Оцените ускоряющую разность потенциалов, необходимую для различения молекулярных ионов  $\text{CF}_2\text{H}_2^+$  и  $\text{C}_4\text{H}_4^+$  методом времяпролетной масс-спектрометрии. Длина дрейфового пространства прибора  $L = 50$  см, для детектирования сигналов используется ВЭУ с временным разрешением  $\tau = 1$  нс.

4.4. Радиус кривизны траектории ионов в масс-анализаторе с секторным магнитным полем равен 5 см. Величина ускоряющей разности потенциалов на входе в масс-анализатор равна 500 В. При какой скорости развертки магнитного поля можно разрешить изотопы углерода молекулярного иона  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}^+$ ?

4.5. Для анализа ионного состава используется статический масс-анализатор с углом разворота ионов  $180^\circ$  и напряженностью постоянного магнитного поля 1 кГс, ускоряющая разность потенциалов  $U = 2$  кВ. Входная и выходная щели анализатора имеют равную ширину  $h = 100$  мкм. Определите максимальный допустимый угол расхождения ионного пучка на входе в анализатор, позволяющий разрешить молекулярные ионы  $\text{CF}_3\text{H}^+$  и  $\text{C}_5\text{H}_{10}^+$ . Точные значения масс атомов приведены в табл. 3. Что изменится, если применять масс-анализатор, сектор разворота которого составляет  $90^\circ$ ? Предложите решения для компенсации углового расхождения пучка ионов.

4.6. Молекулярный ион изопропилового спирта, образовавшийся в результате электронного удара, распадается с отщеплением радикала  $\text{OH}^\cdot$  внутри масс-спектрометра. Определите положение пика метастабильного иона в спектре и его максимальную ширину, если среднее время жизни молекулярного иона до распада равно одной трети времени нахождения иона в вакуумной камере масс-спектрометра. Для оценок можно взять параметры современных масс-спектрометров с секторным магнитным полем. Как изменится наблюдаемая картина, если в масс-спектрометре применяется двойная фокусировка? При оформлении данной задачи необходимо привести соответствующие иллюстрации и пояснения.

4.7. Смоделируйте масс-спектр диметилтартрата ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  – рис. 10), который получится при использовании масс-спектрометрии высокого разрешения в комбинации с методами ионизации электронным ударом, химической ионизации в коронном разряде (химической ионизации при атмосферном давлении), ионизации электро-

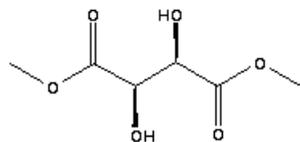


Рис. 10

распылением. Какие методы ввода вещества в масс-спектрометр целесообразно использовать при проведении таких исследований?

4.8. Постройте эскиз масс-спектра пептида ангиотензин I (Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe-His-Leu,  $C_{62}H_{89}N_{17}O_{14}$ ) на масс-спектрометре с ионизацией MALDI и ESI. Каков будет вид масс-спектра при а) высоком и б) низком разрешениях?

4.9. Масс-спектры ионов, полученных при ионизации электронным ударом неизвестных органических веществ, содержат однозарядные молекулярные ионы, изотопная структура которых представлена в табл. 4. Определите их брутто-формулы.

Таблица 4

Вещество 1		Вещество 2		Вещество 3	
m/z	Отн. инт.	m/z	Отн. инт.	m/z	Отн. инт.
84	31,3	107	100	78	23,6
85	2,06	108	8,0	79	0,79
86	0,08	109	0,3	80	7,55

4.10. При ионизации методом электрораспыления получены молекулярные ионы белка массой  $10^4$  со средним зарядом +12. Напряжённость магнитного поля в измерительной ячейке ионно-циклотронного резонанса составляет 10 Т, максимальная неоднородность поля равна  $10^{-3}$ Т/мм. Перед детектированием осуществляется возбуждение циклотронного движения ионов, в результате которого ионное облако находится на циклотронной орбите на расстоянии 2 см от оси симметрии измерительной ячейки. При каком минимальном времени детектирования сигнала возможно наблюдение изотопной структуры масс-спектров? При каком давлении остаточного газа в измерительной ячейке ИЦР возможно достижение требуемой величины разрешающей способности? Оцените вклад неоднородности магнитного поля в уширение линий в масс-спектре.

4.11. Перед вами поставлена задача сконструировать масс-спектрометр для измерения относительного содержания различных изотопов тяжелых металлов в пробах биологического материала. Какую конструкцию Вы можете предложить для такого масс-спектрометра (ионный источник, тип масс-анализатора, детектор, способ ввода ионов в масс-анализатор, система откачки)? Каковы требуемые значения основных аналитических характеристик?

# Литература

## Основная

1. Франкевич Е.Л. Физические методы исследования: учеб. пособие. М.: МФТИ, 1978 (ч. 1); 1980 (ч. 2); 1986 (ч. 3).
2. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003.
3. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1981.
4. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высшая школа, 2002.
5. Клаассен К.Б. Основы измерений. Электронные методы и приборы в измерительной технике. М.: Постмаркет, 2000.
7. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: КомКнига, 2006.
8. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М.: Техносфера, 2013.
9. Устынюк Ю.А. Лекции по спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Ч. 1 (вводный курс). М.: Техносфера, 2016.
10. Пергамент М.И. Методы исследований в экспериментальной физике. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2010.
11. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
12. Сердюк И., Заккаи Н., Заккаи Дж. Методы в молекулярной биофизике. Структура, функция, динамика: уч. пособие. В 2-х томах. Красноярск: Издательство КДУ, 2009.

## Дополнительная

### *Общие проблемы процесса измерения*

1. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985.
2. Макс Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. Т. 1. М.: Мир, 1983.

### *Передача сигналов по электрическим цепям*

1. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. Электрические цепи. М.: Высшая школа, 1996.
2. Хоровиц П., Хилл У. Искусство схемотехники. Т. 1. М.: Мир, 1993.
3. Харкевич А.А. Теоретические основы радиосвязи. М.: ГИТТЛ, 1957.

### *Измерение давления*

1. Грошковский Я. Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975.
2. Пипко А.И., Плисковский В.Я. Основы вакуумной техники. М.: Энергоатомиздат, 1992.
3. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высшая школа, 1990.

### *Измерение температуры*

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992.
2. Гордов А.Н., Жагулло О.М., Иванова А.Г. Основы температурных измерений. М.: Энергоатомиздат, 1992.
3. Смирнов Б.М. Введение в физику плазмы. М.: Наука, 1982.
4. Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды / под ред. В. Лохте-Хольгрёвен. М.: Мир, 1971.
5. Кинджери В. Измерения при высоких температурах. М.: Metallurgizdat, 1963.

### *Измерение и генерация потоков излучения*

1. Лебедева В.В. Экспериментальная оптика. М.: Изд-во МГУ, 1999.
2. Курбатов Л.Н. Оптоэлектроника видимого и инфракрасного диапазонов спектра. М.: Изд-во МФТИ, 1999.

### *Масс-спектрометрия*

1. Сысоев Ф.Ф., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977.
2. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.
3. Бернард Дж. Современная масс-спектроскопия. М.: ИЛ, 1957.

### *Хроматография*

1. Коныхов В.Ю. Хроматография. СПб.: Лань, 2016.
2. Лейбниц Э., Штруппе Х.Г. Руководство по газовой хроматографии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1988.
3. Айязов Б.В. Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1977.
4. Жуховицкий О.А. Основы жидкостной хроматографии. М.: Мир, 1973.

### *Магнитная радиоспектроскопия*

1. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975.
2. Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М.: МБФНП, 2011.
3. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973.
4. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета, 2004.
5. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984.
6. Маклочан К.А. Магнитный резонанс. М.: Химия, 1976.
7. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1967.

### *Оптическая спектроскопия*

1. Карлов Н.В. Лекции по квантовой электронике. М.: Наука, 1988.
2. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
3. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976.
4. Квантовая электроника. Маленькая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1969.
5. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007.
6. Звелто О. Принципы лазеров. 4-е изд. СПб.: Издательство «Лань», 2008.

**Перечень учебно-методического обеспечения департамента  
для самостоятельной работы студентов,  
обучающихся по дисциплине  
«ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ»**

1. Максимычев А.В. Физические методы исследования. 1. Погрешности измерений: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2006.
2. Максимычев А.В. Физические методы исследования. 2. Сигналы в длинных линиях: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2006.
3. Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 2. Электрические цепи. Измерение импульсных сигналов: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2004.
4. Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 3. Методы измерения давлений: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2005.
5. Ткаченко С.И., Калинин Ю.Г. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Излучатели, использующие потоки ускоренных электронов: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2015.
6. Семёнов Ю. С. Длинные линии: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2015.
7. Данильченко Н.А., Ткаченко С.И. Исследование параметров плазмы с помощью электрического зонда: лабораторная работа: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2016.
8. Максимычев А.В. Газо-адсорбционная хроматография: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2009.
9. Ткаченко С.И., Хоменко А.Ю. Определение удельной поверхности пористых материалов методом БЭТ и Арановича: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2014.
10. Попов И.А., Кукаев Е.Н., Куксин А.Ю. Газовый анализ с использованием квадрупольного масс-спектрометра: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2012.
11. Бочаров К.В., Марукович Н.И., Куксин А.Ю. Методы статистического и динамического рассеяния света для исследования наночастиц и макромолекул в растворах: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2016.
12. Хоменко А.Ю. Задачи семестровых контрольных работ по курсу «Физические методы исследований». М.: МФТИ, 2014.
13. Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 4. Методы измерения температуры: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2006.
14. Ткаченко С.И., Калинин Ю.Г., Куксин А.Ю. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Основные положения: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2012.
15. Ткаченко С.И. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Молекулярные спектры: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2012, 2016.

16. Ткаченко С.И., Калинин Ю.Г. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Тепловые и газоразрядные источники излучения: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2013.
17. Ткаченко С.И., Калинин Ю.Г. Исследование вещества по его излучательно-поглощательным характеристикам. Квантовые излучатели: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2014.
18. Перепухов А.М., Максимычев А.В., Кишенков О.В., Куксин А.Ю. ЯМР-релаксация: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2015.
19. Максимычев А.В. Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2006.
20. Сагуленко П.Н., Нуднова М.М., Анохим Е.М. Инфракрасная спектроскопия поглощения. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2012.
21. Попов И.А., Зубцов Д.А., Зубцова Ж.И. Изучение электронно-колебательных спектров поглощения двухатомных молекул на примере молекулы I<sub>2</sub>: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2012.
22. Кукаев Е.Н., Куксин А.Ю., Тишкина А.О. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса: учебно-методическое пособие. М.: МФТИ, 2016.
23. Вервикишко П.С. Измерение высоких температур методом яркостной пирометрии: лабораторная работа. М.: МФТИ, 2016.