

Московский физико-технический институт
(Государственный университет)
Кафедра молекулярной физики

Физические методы исследования

Лекция 15

Масс-спектрометрия Масс-анализаторы Ионные источники

г. Долгопрудный, 12 декабря 2015г.

1

План

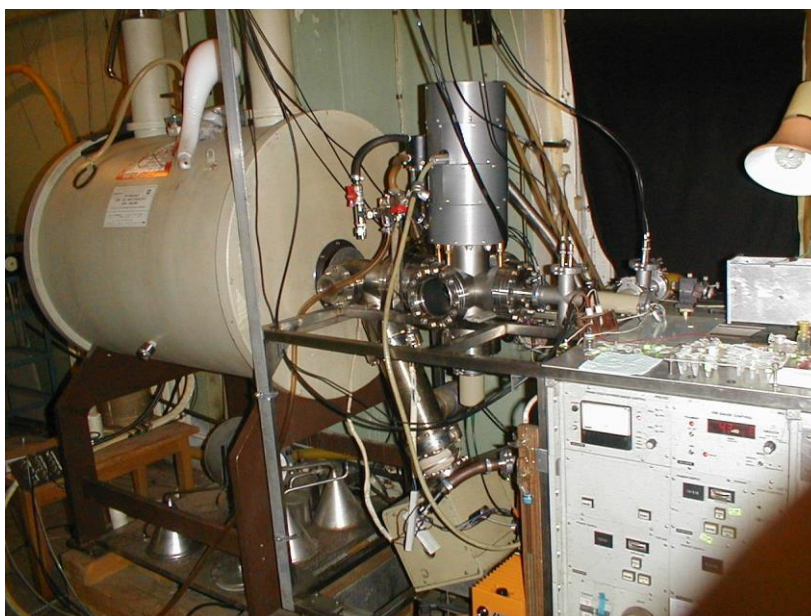
- Введение. История. Масс-спектрометр Астона.
Ионизация электронным ударом.
- Вакуумная техника в масс-спектрометрии
- Масс-анализаторы:
 - *Масс-спектрометр Астона*
 - *Квадрупольный масс-фильтр*
 - *Квадрупольная ионная ловушка*
 - *Времяпролетный масс-спектрометр*
 - *Масс-спектрометры с преобразованием Фурье*
- Детектирование ионов
- Ионные источники
- Решение структурных задач методами масс-спектрометрии

2

Масс-спектрометрия
ионного циклотронного резонанса
с преобразованием Фурье
(1974 г)
Самый точный метод масс-спектрометрии

3

Прибор в Москве –один из первых в мире
(с 1983 г)



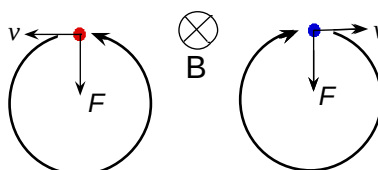
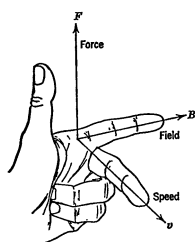
4

Принципы масс-спектрометрии ИЦР

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Сила Лоренца

$$\mathbf{F}_m = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$$



Циклотронное движение

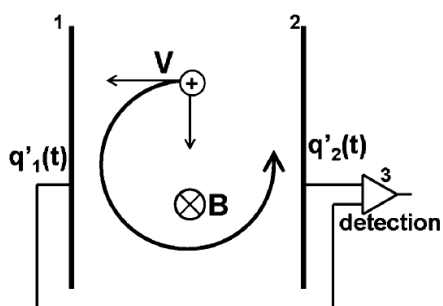
$$F_m = qvB$$

Centrifugal force: $F' = mv^2/r$

$$r = mv/qB$$

$\omega = 2\pi f = qB/m$ - angular cyclotron frequency

6

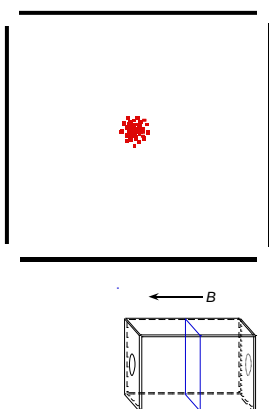


The principle of the ICR signal measurement. 1, 2: detection electrodes; $q'_1(t)$ $q'_2(t)$: induced image charges; and 3: preamplifier.

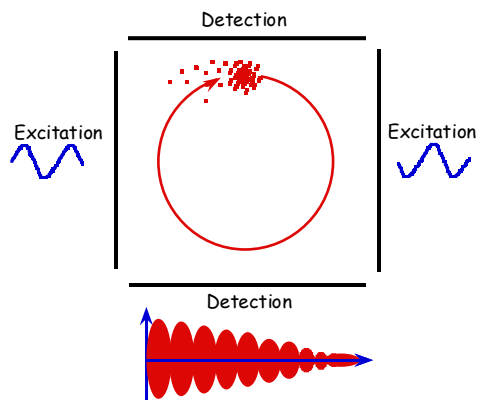
7

Возбуждение циклотронного движения

Before excitation :

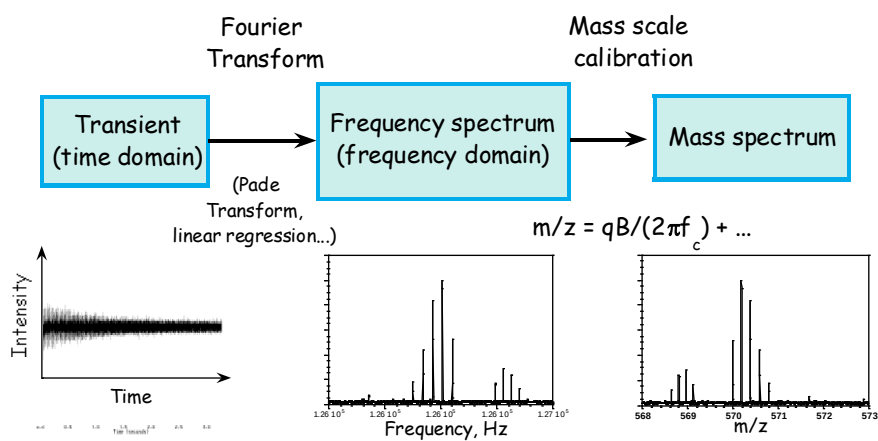


After excitation :



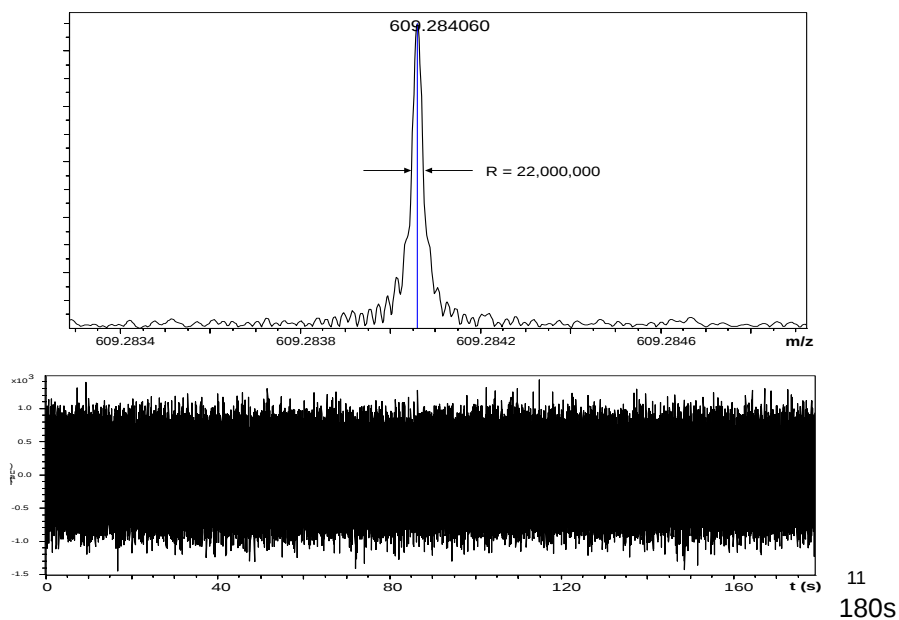
8

Processing Information in FTMS

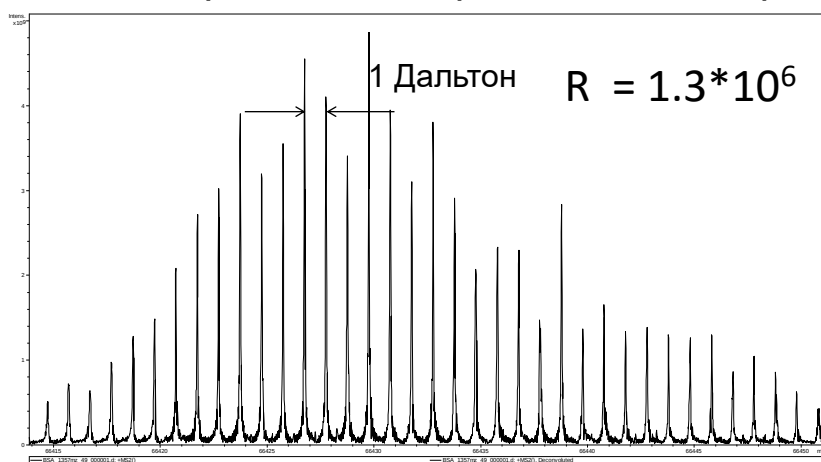


9

Масс-спектр двухзарядного резерпина
Абсолютный мировой рекорд в масс-спектрометрии



BSA, Бычий альбумин, (**66420 Да**) изолирован
 28+ зарядный ион (магнит 7 Тесла)



Детектирование ионов

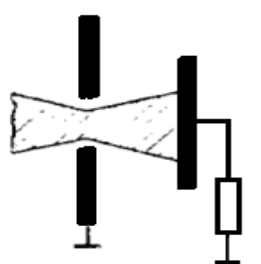
- Деструктивное
- Недеструктивное

13

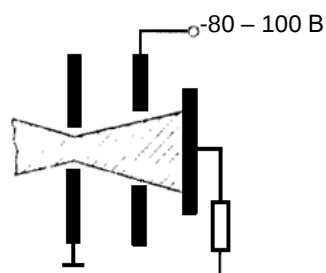
Детекторы ионов

Коллекторные детекторы

Простые коллекторы

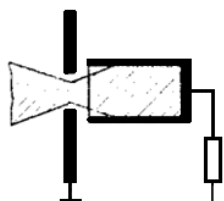


Коллектор с щелью

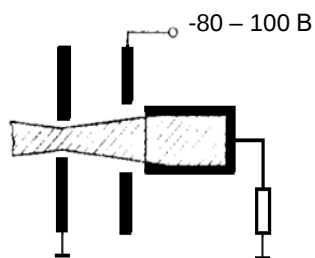
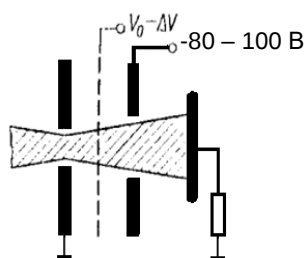
Коллектор с щелью
и антидинаatronным электродом

14

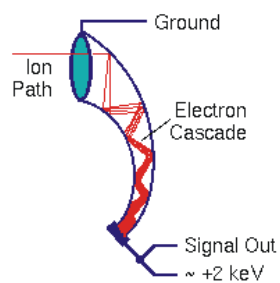
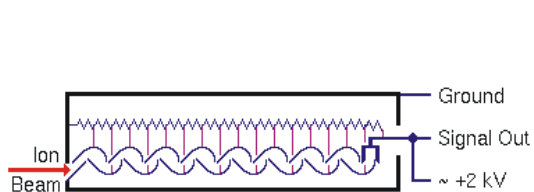
Коллекторные детекторы Цилиндр Фарадея

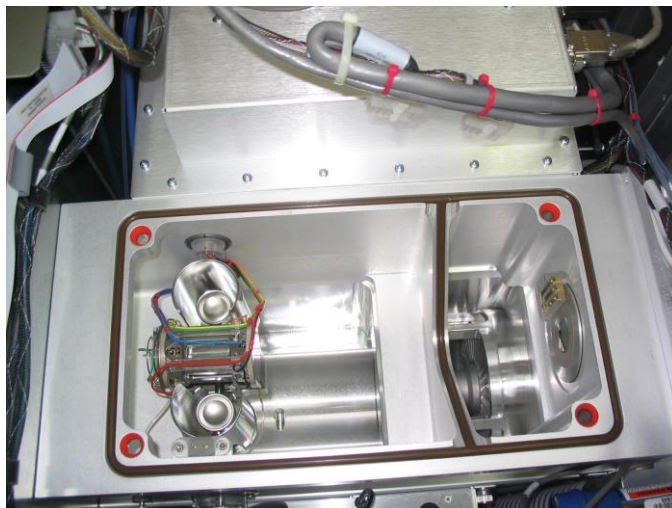


Цилиндр Фарадея

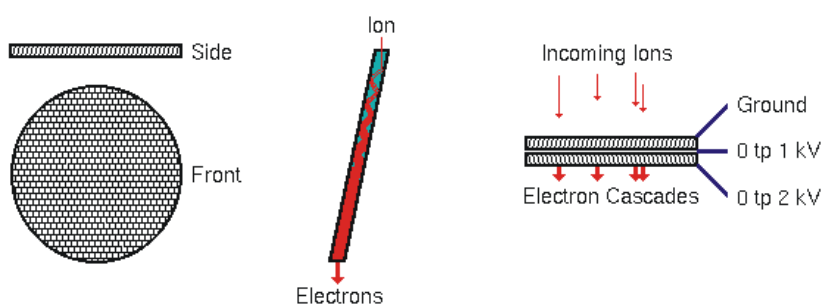
Цилиндр Фарадея
с антидинатронным электродомЦилиндр Фарадея с антидинатронным
и подавляющим электродами¹⁵

Вторичный электронный умножитель (ВЭУ)





Детектор на микроканальных пластинах (MCP – Micro Channel Plates)



Методы ионизации

Методы жесткой ионизации:

- *Электронный удар*
- *Фотоионизация*

Методы мягкой ионизации:

- *Химическая ионизация*
- *Полевая ионизация*
- *Бомбардировка быстрыми атомами*
- *Химическая ионизация при атмосферном давлении*
- *Электроспрей*
- *Лазерная ионизация*
- *Лазерно-десорбционная ионизация*
- *Матричная лазерная десорбция/ионизация*
- *Методы прямой масс-спектрометрии*

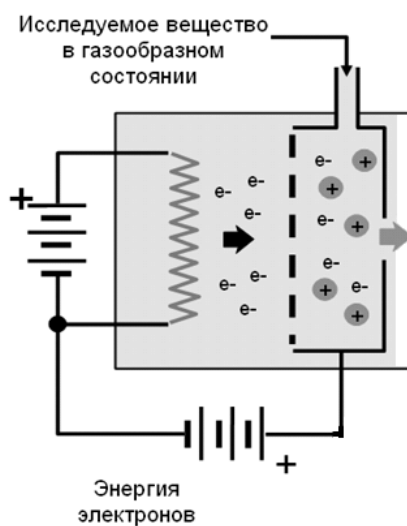
Методы ионизации низкомолекулярных веществ

Метод ионизации	Сокращенное название	Процесс
Ионизация электронным ударом	IE	$M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$
Фотоионизация	PI	$M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$
Химическая ионизация	CI	$M + CH_5^+ \rightarrow M \cdot H^+ + CH_4$
Полевая ионизация, полевая десорбция	FI, FD	$M \rightarrow M^+ + e^-$
Бомбардировка быстрыми атомами	FAB	$M + X \rightarrow M \cdot H^+$
Ионизация в индуктивно-связанной плазме	ICP	$M + e^- \rightarrow M_1 + M_2^+ + 2e^-$
Термоионизация	TI	$M \rightarrow M^+ + e^-$

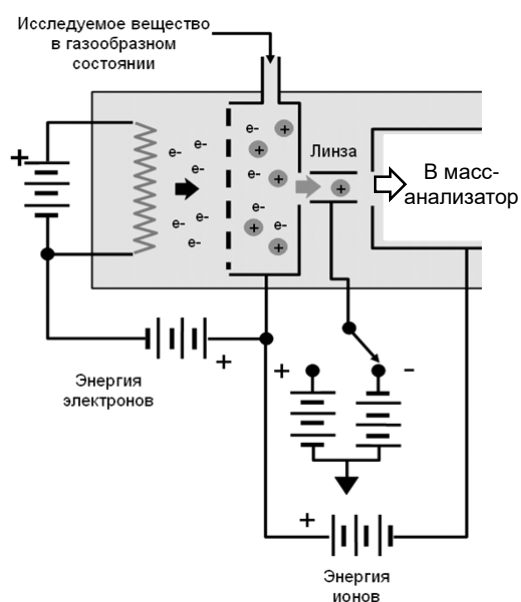
Ионный источник электронного удара. Устройство

Процесс образования электронов при термоэлектронной эмиссии описывается уравнением Ричардсона

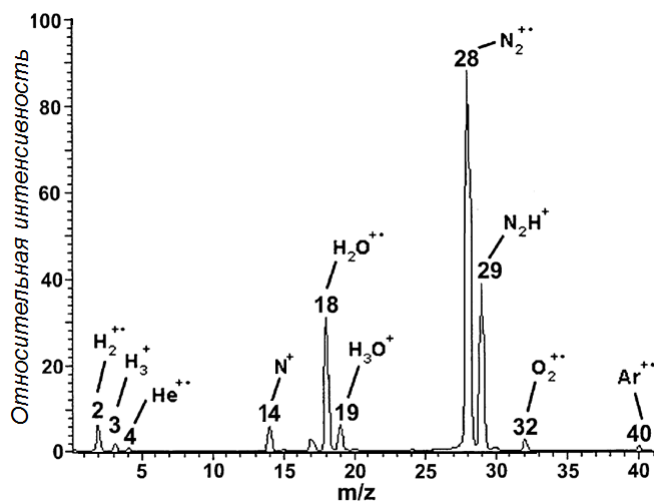
$$j_e = BT^2 \exp\left\{-\frac{A}{kT}\right\}$$



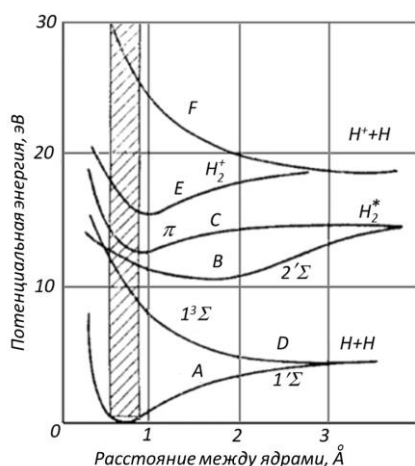
Ионный источник электронного удара. Устройство



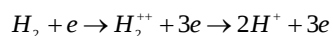
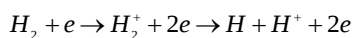
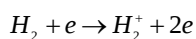
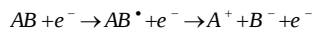
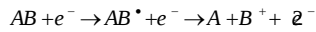
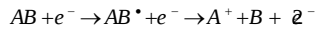
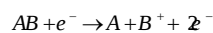
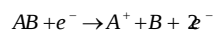
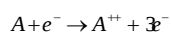
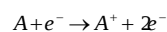
Масс-спектр Ионизация электронным ударом. Смесь газов



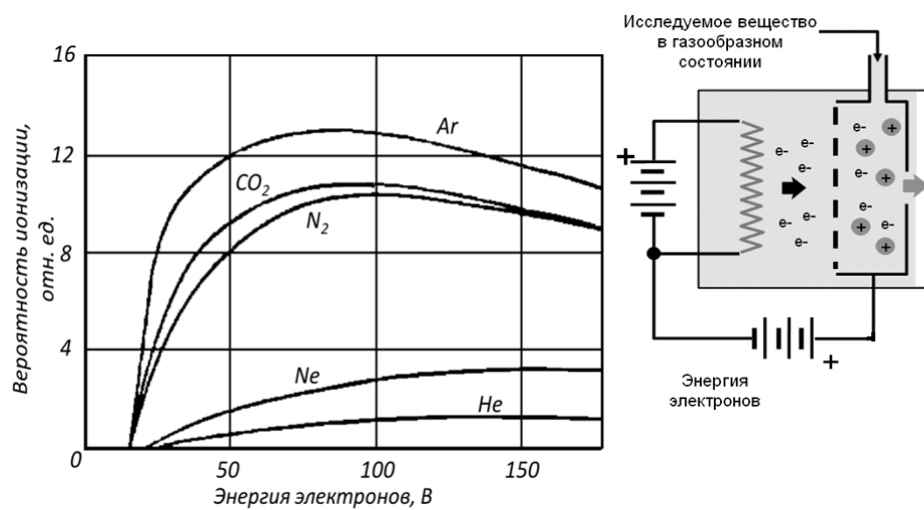
Процессы, происходящие при электронном ударе



Зависимость потенциальной энергии
молекулы водорода от расстояния между
ядрами



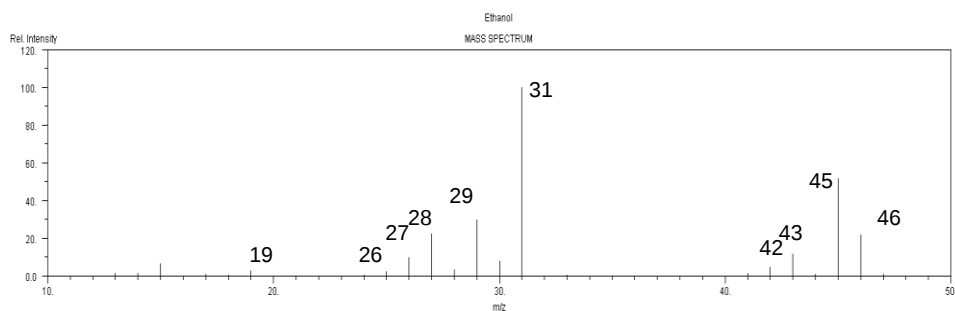
Электронный удар. Эффективное сечение ионизации



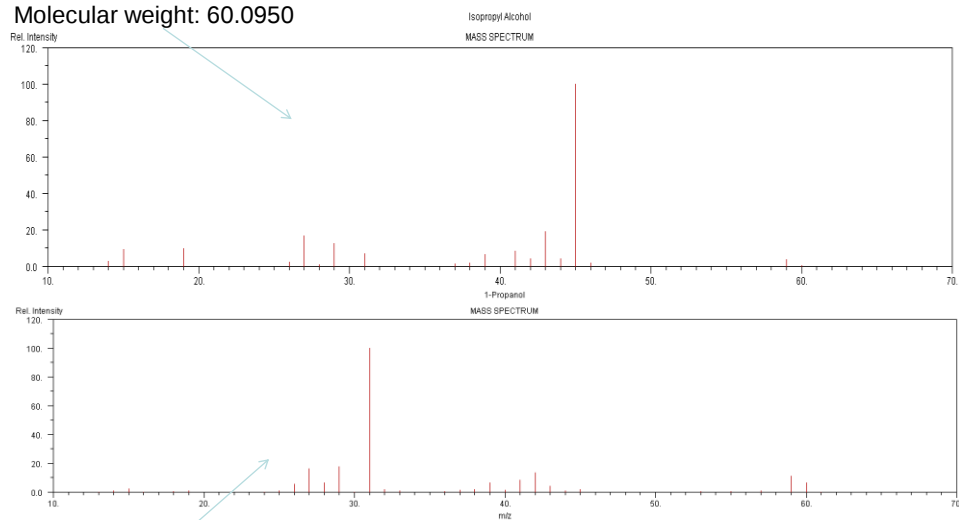
Зависимость вероятности ионизации от энергии ионизирующих электронов для различных газов

Ethanol

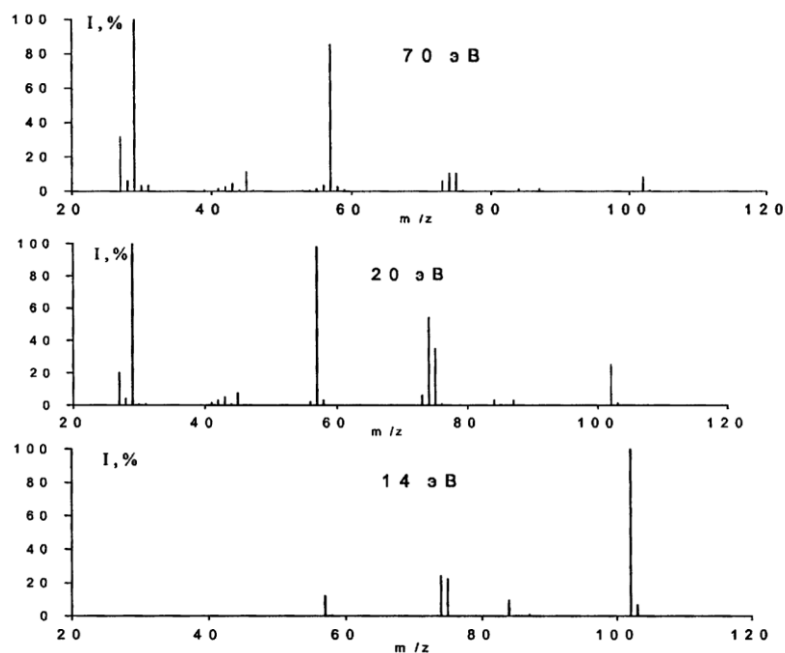
Formula: CH₃CH₂OH
Molecular weight: 46.0684



Isopropyl Alcohol
Formula: C_3H_8O
Molecular weight: 60.0950

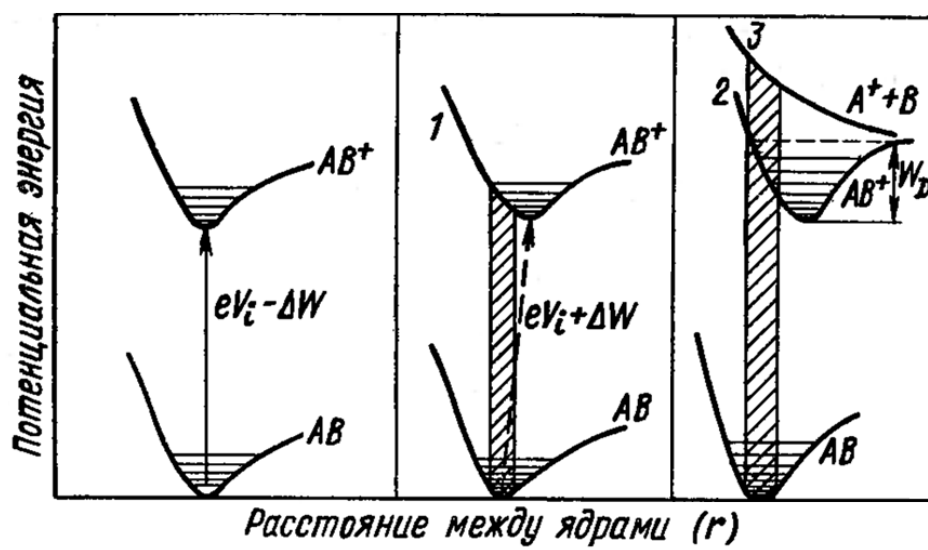


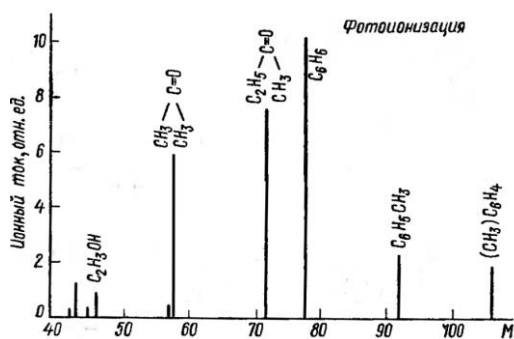
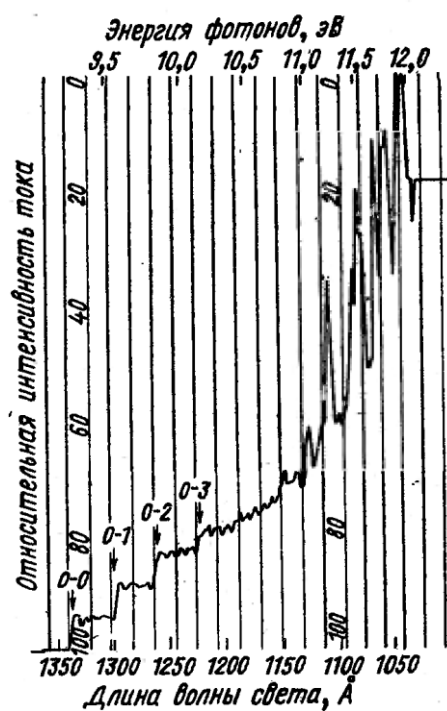
1-Propanol
Formula: C_3H_8O
Molecular weight: 60.0950



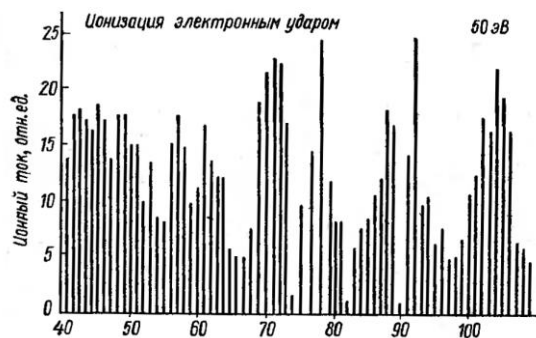
Масс-спектр электронного удара этилпропионата (молекулярная масса 102 Да) при энергиях ионизирующих электронов 70, 20 и 14 эВ.

Фотоионизация

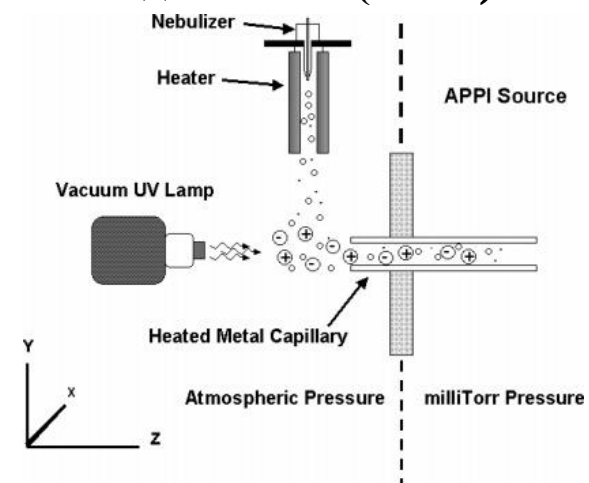




Масс-спектры 6-компонентной смеси (ксилол, толуол, бензол, метилэтилкетон, ацетон, этанол) при ионизации полным светом водородной лампы с окном из фтористого лития и электронным ударом



Фотоионизация при атмосферном давлении (APPI)



Long-lasting krypton lamp emits photons at 10.0 and 10.6 eV.

Toluene has a first IE of 8.3 eV

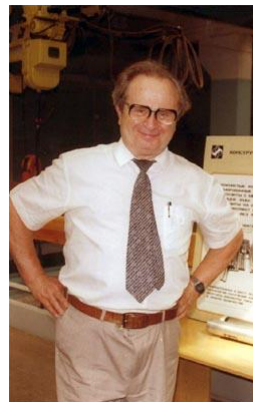
Методы мягкой ионизации

При мягкой ионизации образование ионов преимущественно происходит без фрагментации молекул исследуемых веществ

Один из принципов мягкой ионизации – присоединение носителя заряда к исследуемой молекуле с образованием квазимолекулярного иона

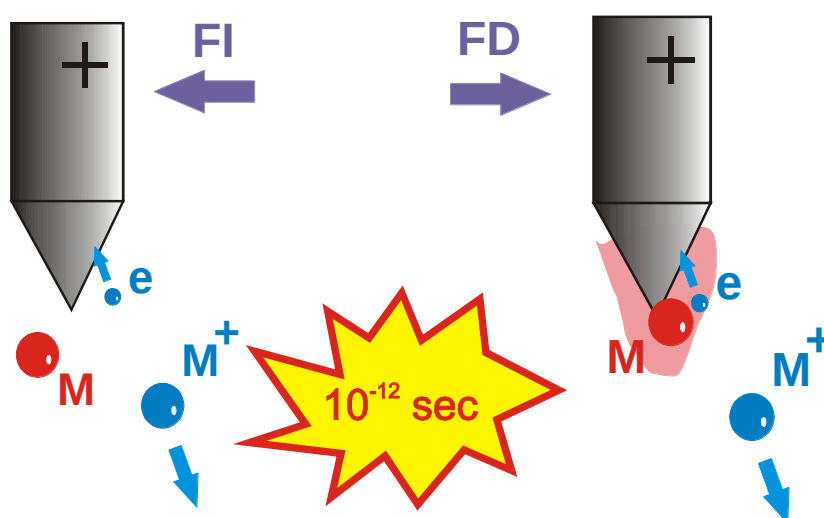
Химическая ионизация (CI)

- CH_4 : CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+
- $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 = \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$
- $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 = \text{CH}_5^+ + \text{H}_2$
- $\text{CH}_2^+ + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2 + \text{H}$
- $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{CH}_4 = \text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{H}_2 \dots$
- метонийкатион CH_5^+
- этилкатион C_2H_5^+

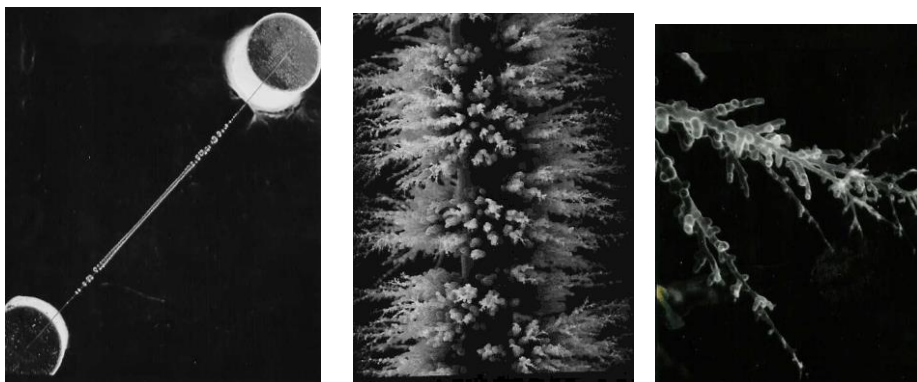


В.Л. Тальрозе

Схема источника с полевой ионизацией/десорбцией (FI/FD)

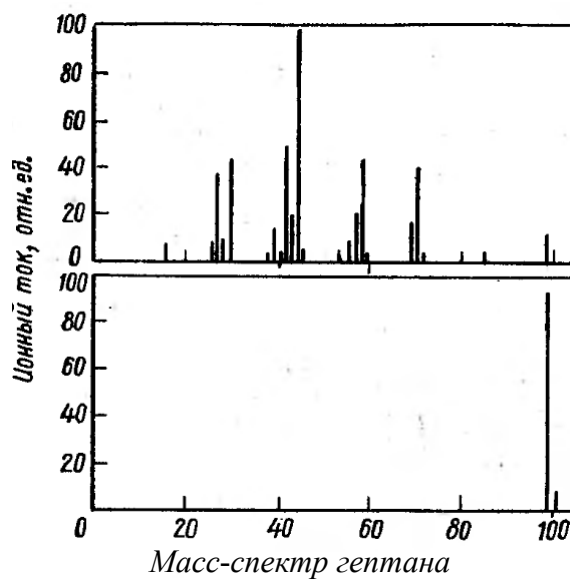


Эммитеры для ионизации полем (Pt / Ir)

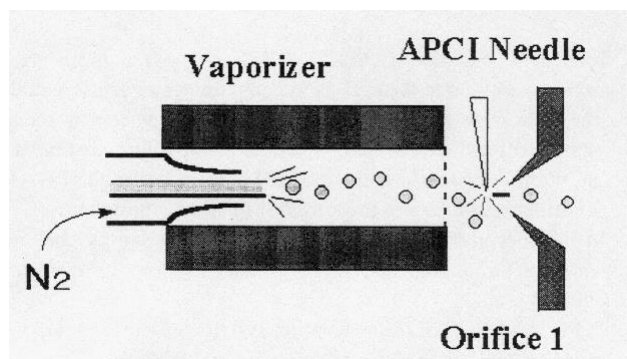


Ионизация молекул наступает при значительно меньшем потенциале при наличии «усов»

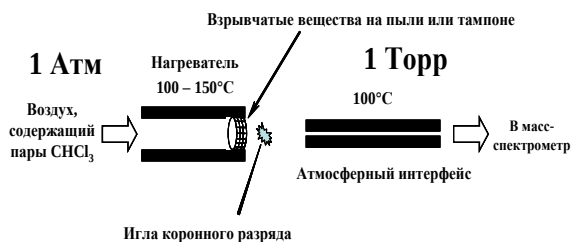
Полевая ионизация / электронный удар



Химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI)

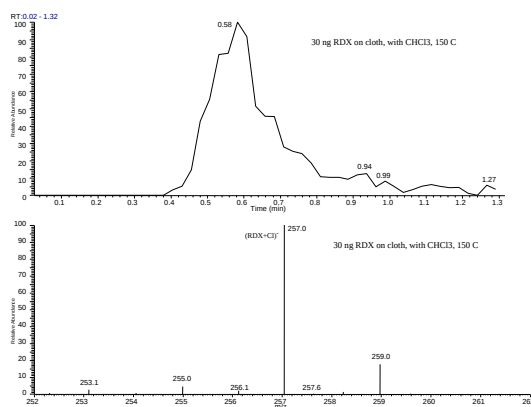


40

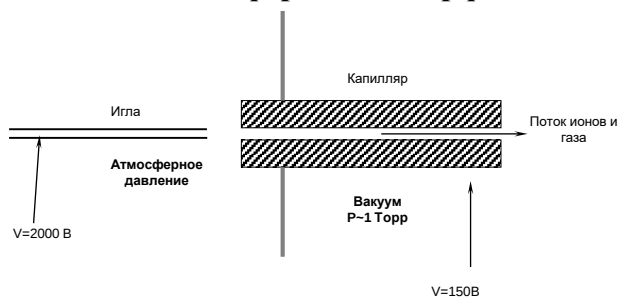


APCI

Принципиальное устройство ионного источника химической ионизации при атмосферном давлении с термодесорбционным вводом

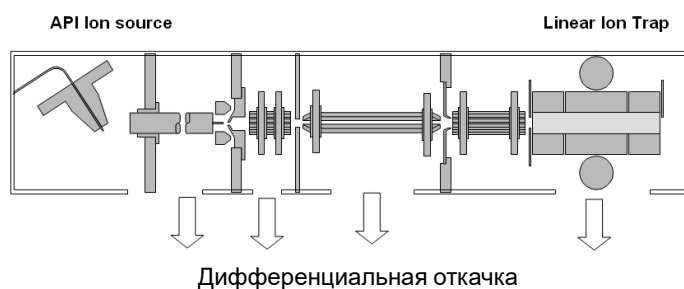


Атмосферный интерфейс для ввода ионов

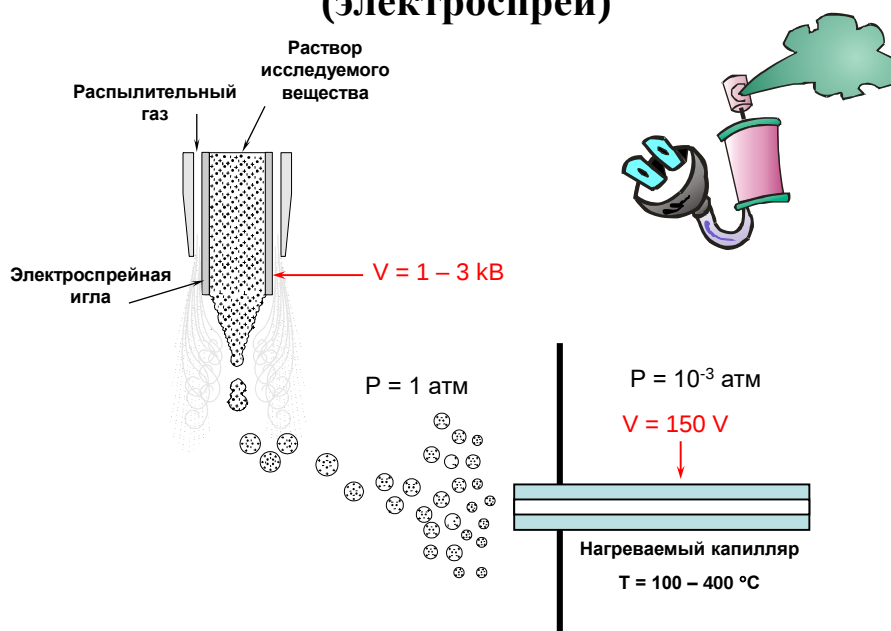


Сопряжение масс-анализаторов с ионными источниками

Схема масс-спектрометра с линейной ионной ловушкой и ионным источником, работающим при атмосферном давлении



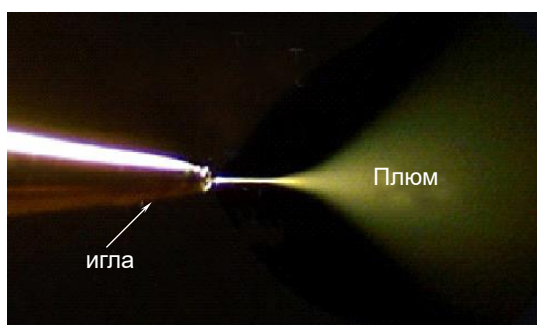
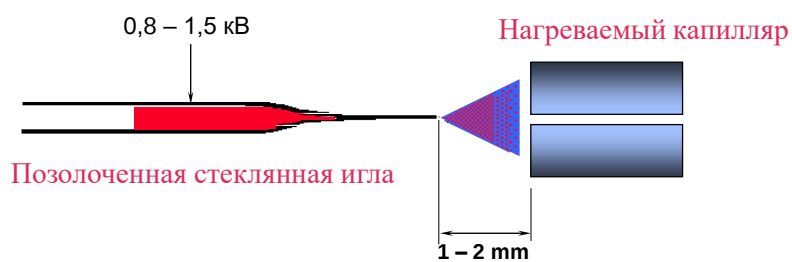
Ионизация электрораспылением (электроспрей)



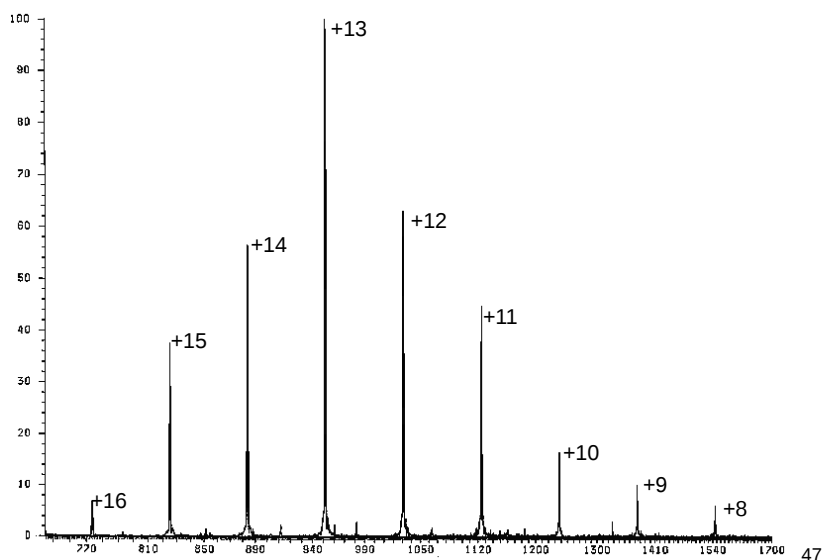
Электроспрей



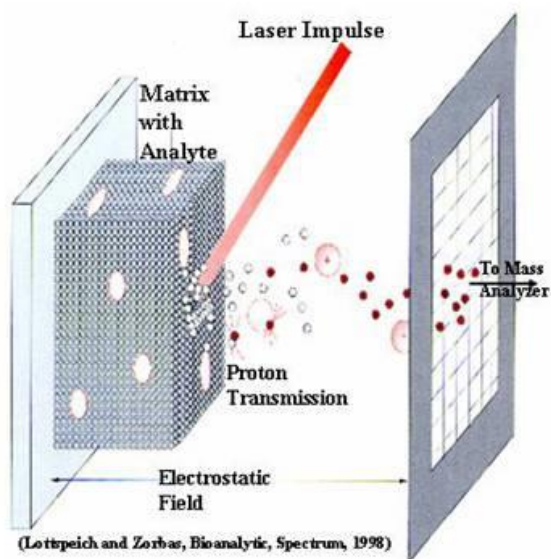
Наноспрей



Масс-спектр белка Cytochrome C Молекулярный вес – 12300 Да



Лазерно-десорбционная ионизация



48

MALDI



Koichi Tanaka

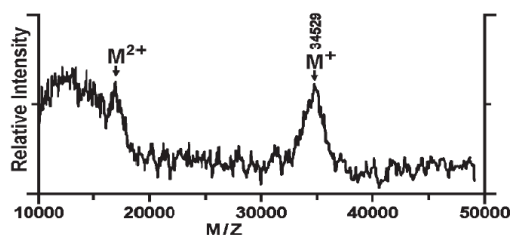
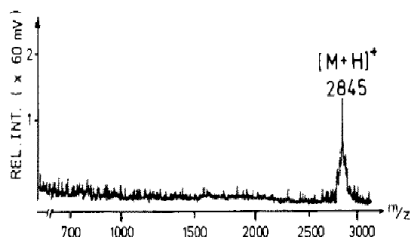


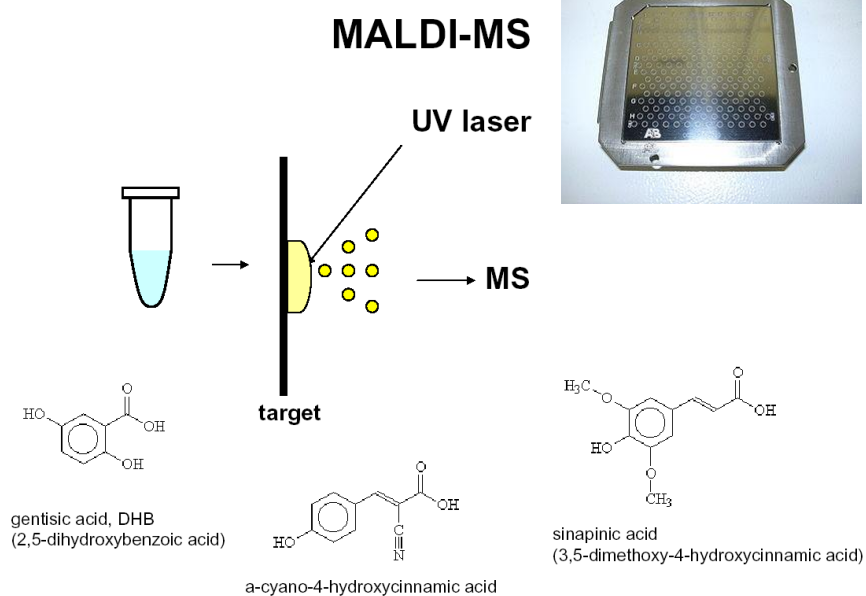
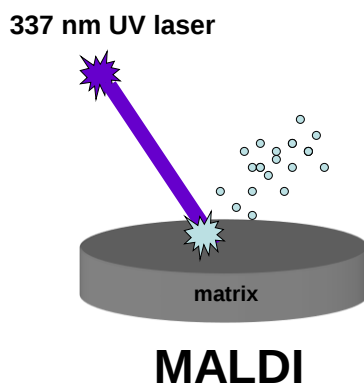
Figure 17. Molecular Ion Measurement of Carboxypeptidase-A (M.W.: ~35k Da).



49

Karas M, Bachmann D, Bahr, U, Hillenkamp F Int J Mass Spectrom Ion Proc **1987**

Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization

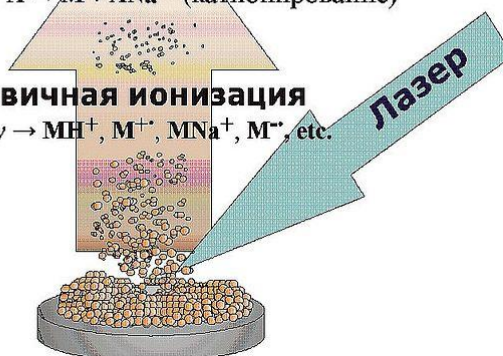


Вторичная ионизация

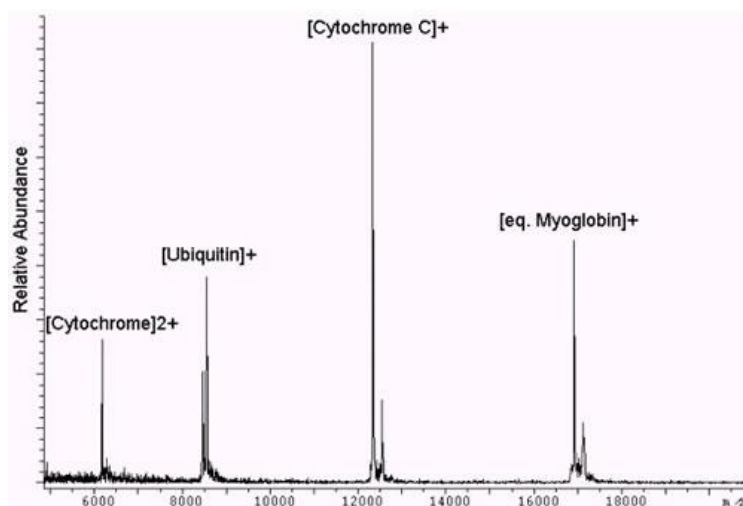
Ион-молекулярные реакции:

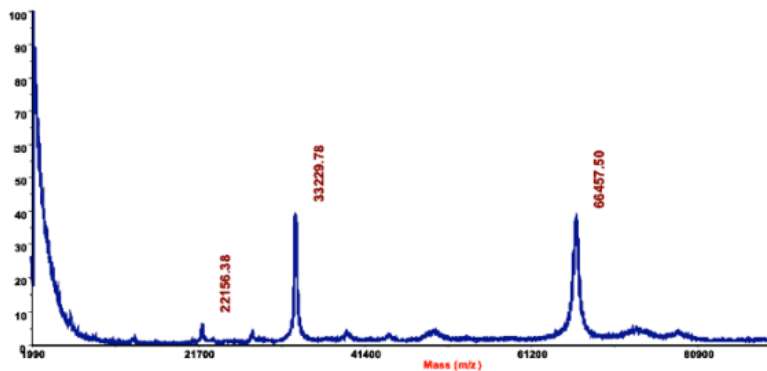


Первичная ионизация



Образец





Mass spectrum of BSA (MALDI-TOF, sinapinic acid)

**Всё остальное – в
следующий раз**

Вопросы?