

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

Физические методы исследования

Лекция 16

Масс-спектрометрия Структурные исследования

г. Долгопрудный, 19 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

Линейный квадруполь

$$r = 1.1487r_0$$

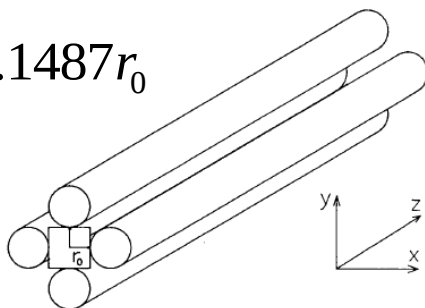
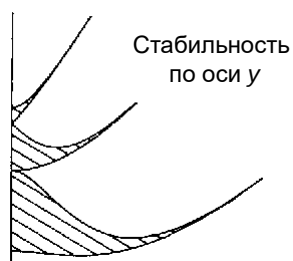
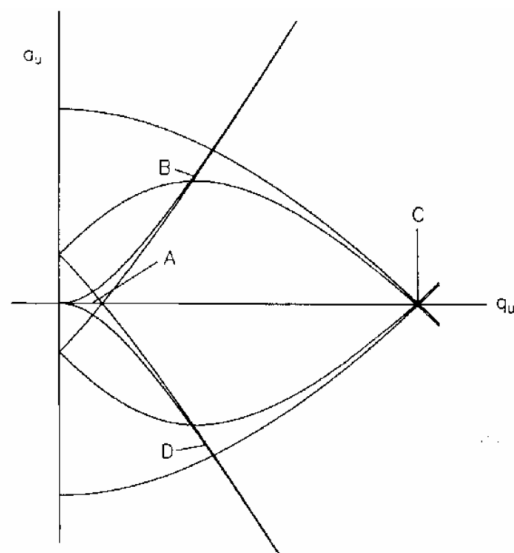


Диаграмма стабильности для квадрупольного масс-фильтра

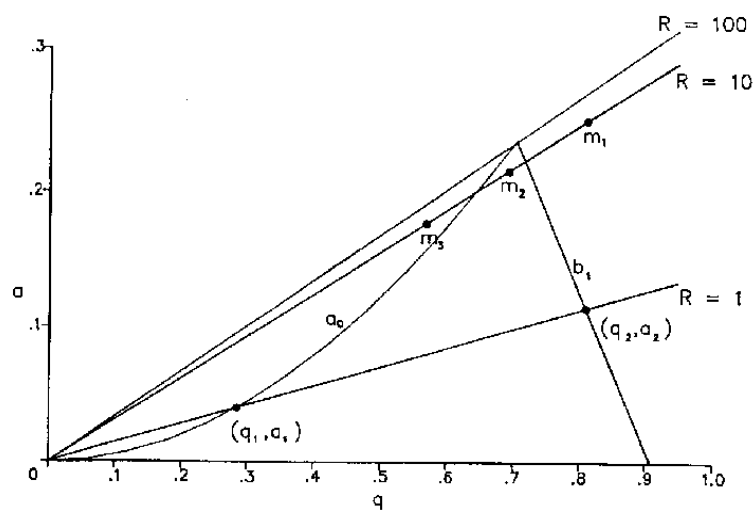


Некоторые области стабильности решений уравнения Матъе для двумерного квадрупольного поля

Диаграмма стабильности решений уравнения Матъё для двух осей
(x и y)



Криволинейный треугольник стабильности

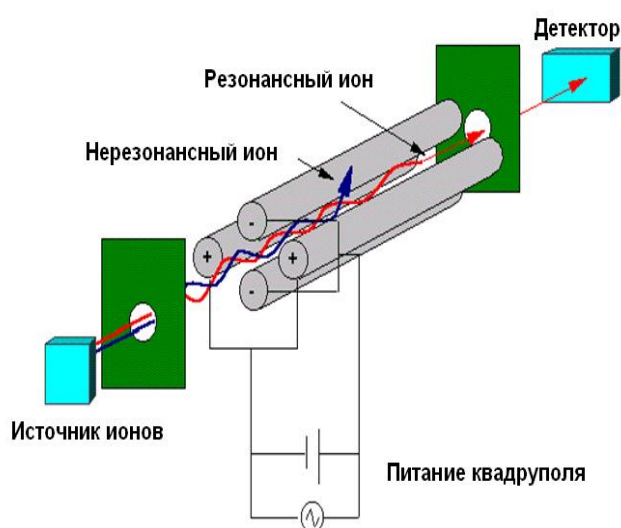


Линии сканирования соответствуют значениям величины разрешающей способности 1, 10 и 100. Массы m_1 , m_2 и m_3 соответствуют трем однозарядным ионам с увеличивающейся массой

Если параметры r_0 , Ω , U , V фиксированы, то ионам разных масс соответствуют такие значения m , при которых выполняется условие

$$\frac{a}{q} = \frac{2U}{V} = \text{const}$$

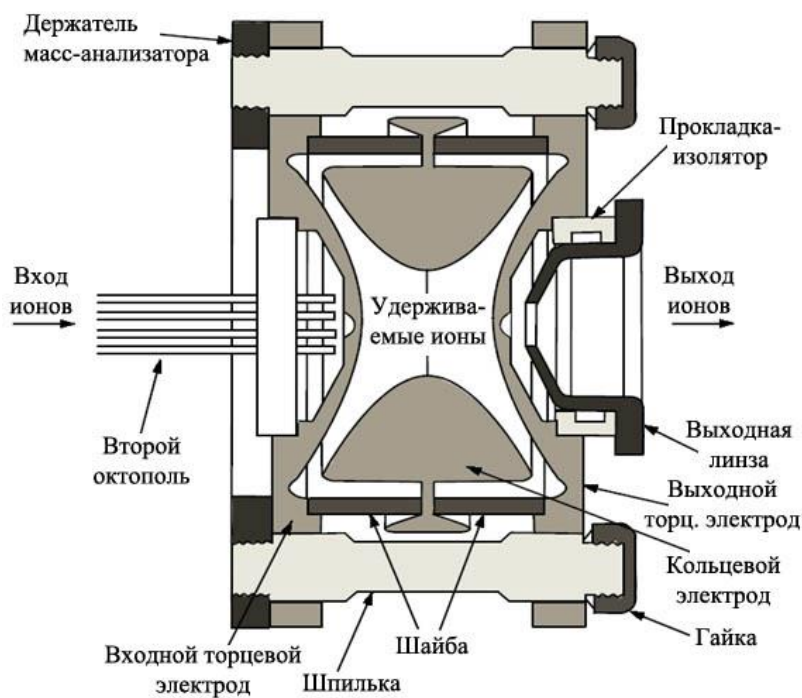
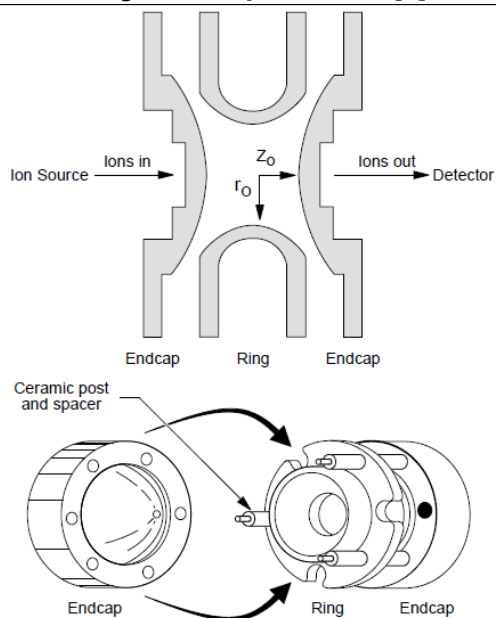
Квадрупольный масс-спектрометр

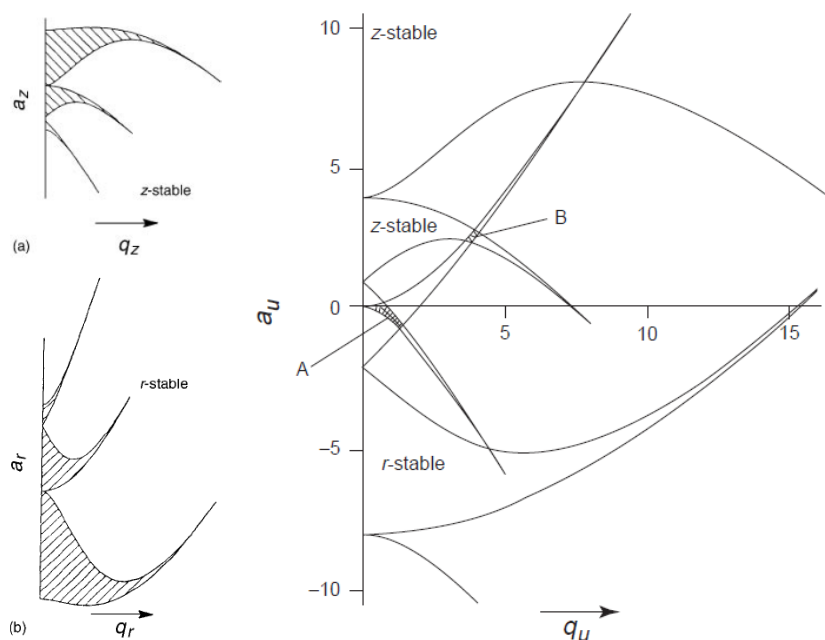


Ионные ловушки (Ion Trap)

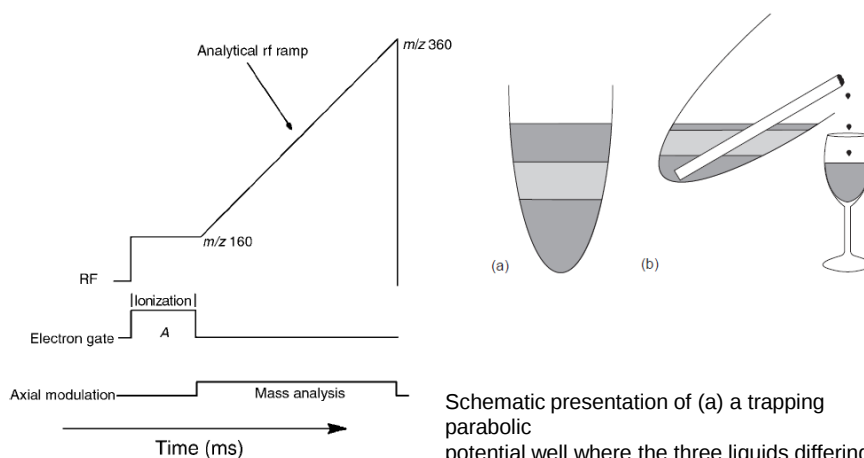
F2

The ion trap consists of three electrodes with hyperbolic surfaces, the central ring electrode, and two adjacent endcap electrodes. The schematic of the assembly shows how the electrodes are aligned and isolated using ceramic spacers and posts. The device is radially symmetrical, and r_0 and z_0 represent its size.



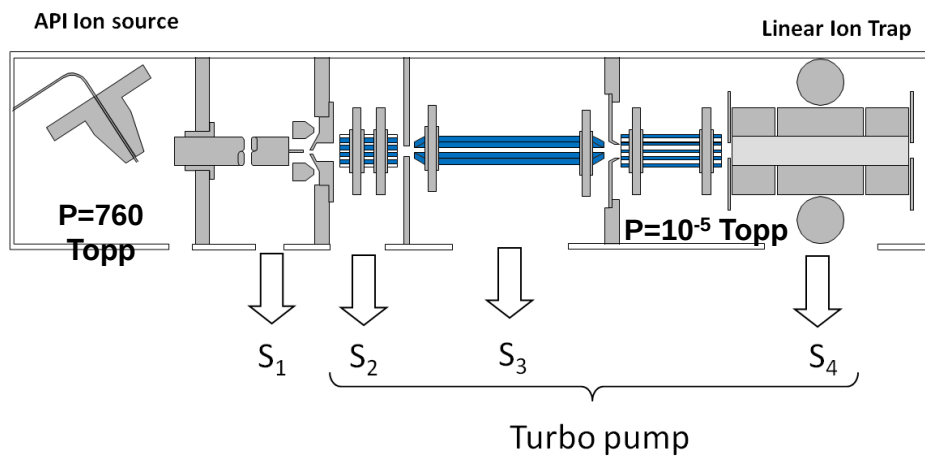


Сканирование по массам в ионных ловушках

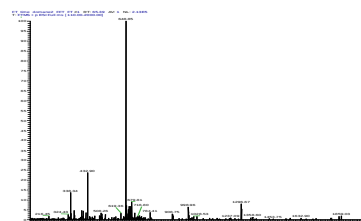


Schematic presentation of (a) a trapping parabolic potential well where the three liquids differing in density represent ions differing in mass/charge ratio; (b) the tilting of the well corresponds to ramping of the rf potential while the straw, with which ions are withdrawn in order of increasing mass/charge ratio, represents axial modulation.

Системы транспорта ионов с постадийной откачкой и радиочастотными мультиполями



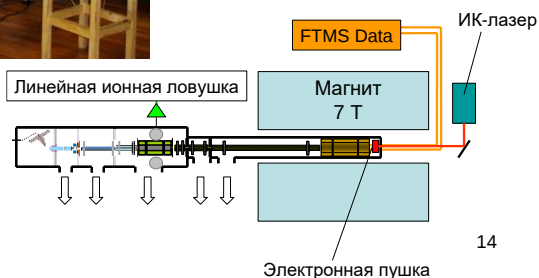
Комбинированный масс-спектрометр ИЦР+ионная ловушка Finnigan LTQ-FT 2006 год (ИБХФ)

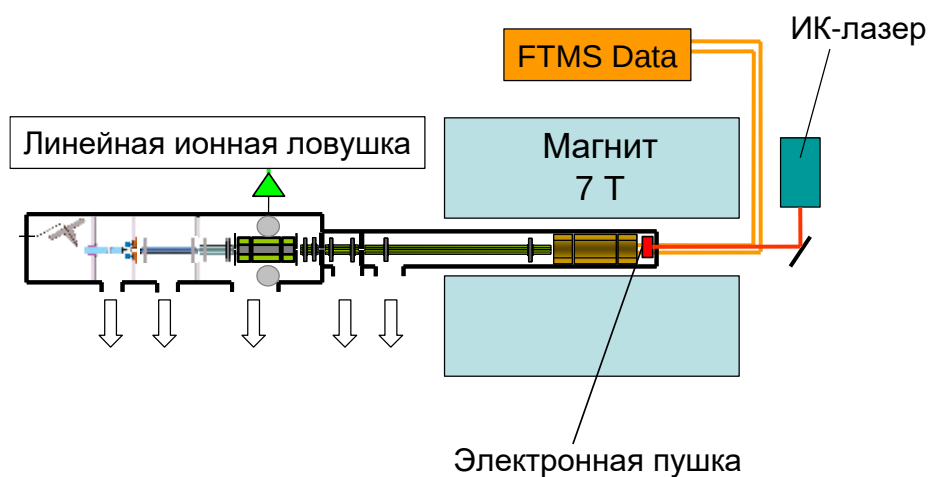


$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

The diagram shows two circular paths of an ion in a magnetic field $\mathbf{B}$ (represented by a cross in a circle). The ion's velocity $\mathbf{v}$ is tangential to the path, and the force $\mathbf{F}$ is directed towards the center. The cyclotron frequency is given by:

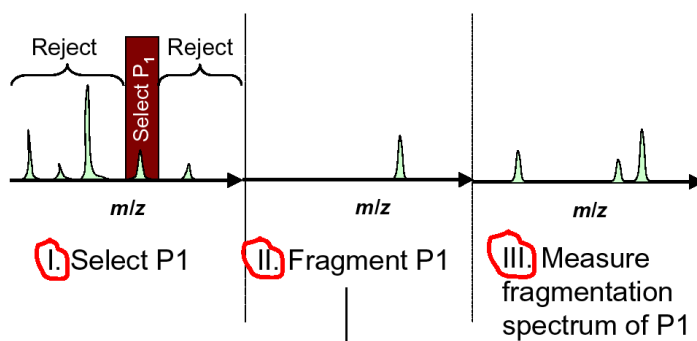
$$\omega = qB/m \text{ —циклотронная частота}$$



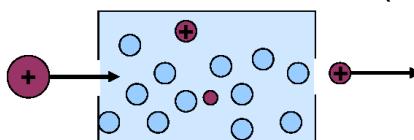


15

Tandem MS (or MS/MS)



Collision Induced Dissociation (CID)

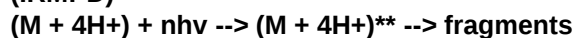


Методы фрагментирования ионов белковых молекул

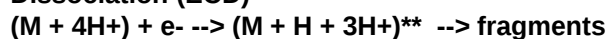
Столкновительная диссоциация Collision-Induced Dissociation (SORI-CID)



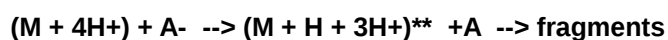
Многофотонная ИК диссоциация Infrared Multiphoton Dissociation (IRMPD)



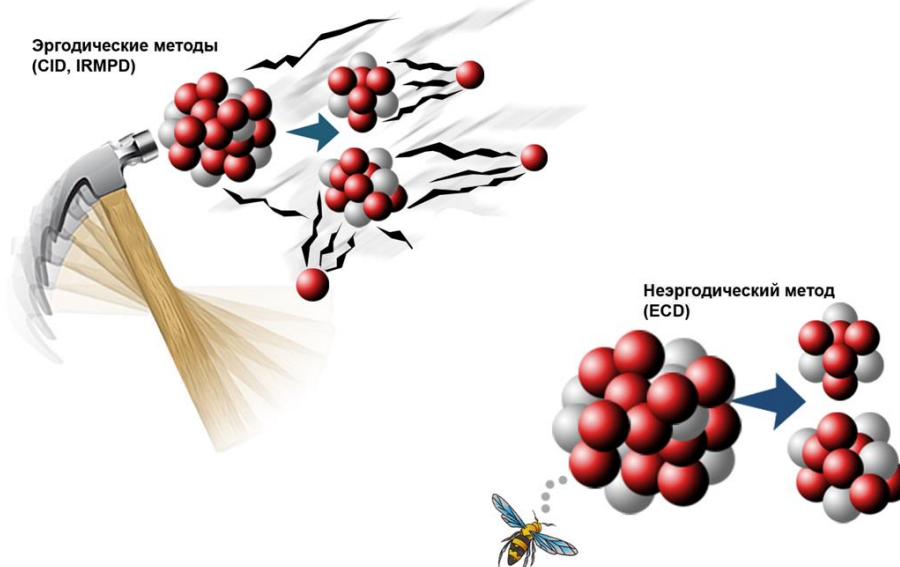
Диссоциация при захвате медленных электронов Electron Capture Dissociation (ECD)



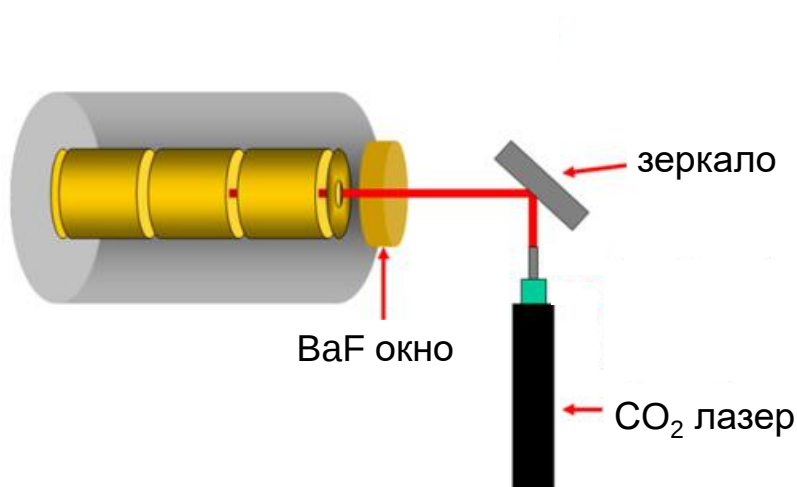
Диссоциация при передаче электрона Electron Transfer Dissociation (ETD)



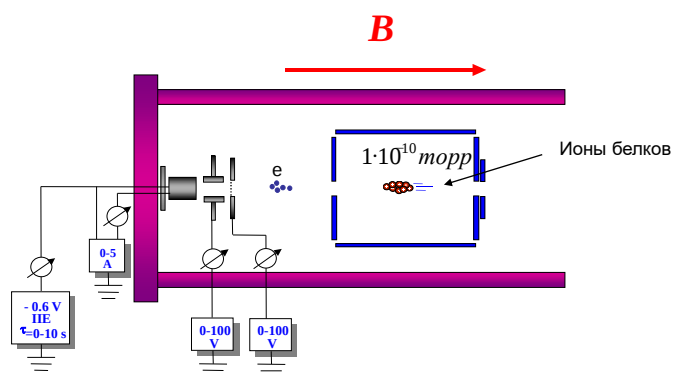
Эргодические и неэргодические методы фрагментации



Многофотонная диссоциация ИК лазерным излучением в ловушке масс-спектрометра ионного циклотронного резонанса



Захват медленных электронов

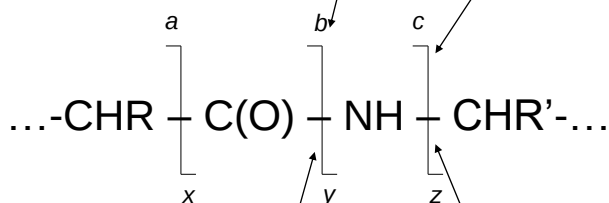


Диссоциация пептидов и белков при захвате медленных электронов (нанометровые длины волн де Бройля)

Методы фрагментации пептидов

Фрагментация, индуцированная
соударениями/
Collision induced dissociation
(CID)

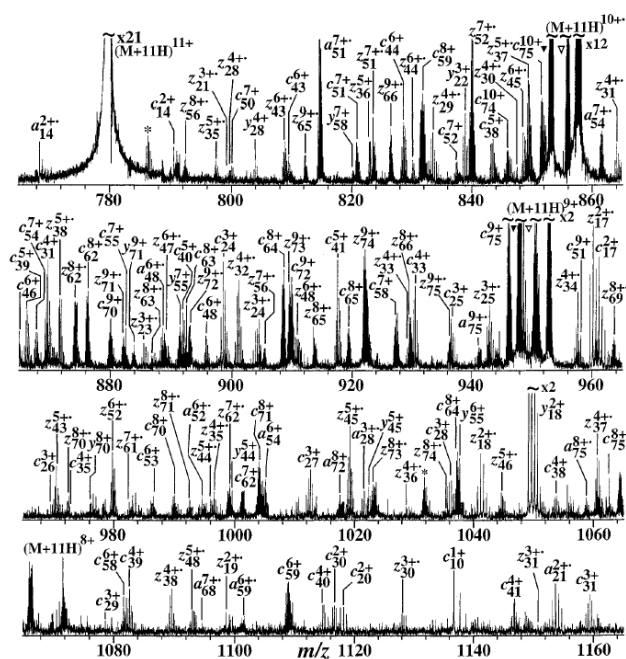
Фрагментация при захвате
электрона/
Electron capture
dissociation (ECD)



Многофотонная ИК
фрагментация
Infrared multiphoton dissociation
(IRMPD)

Фрагментация при
передаче электрона
Electron transfer
dissociation (ETD)

ECD спектр 11+ ионов бычьего юбиквитина



De Novo секвенирование юбиквитина
11 зарядный молекулярный ион

y y z	ECD, CAD, ECD	a b c
76	M [Q] [I] [F] [V] [K] [T] [L] [T] [G] [K] [T] [I] [T] [L]	15
61	[E] [V] [E] [P] [S] [D] [T] [I] [E] [N] [V] [K] [A] [K] [I]	30
46	[Q] [D] [K] [E] [G] [I] [P] [P] [D] [Q] [Q] [R] [L] [I] [F]	45
31	[A] [G] [K] [Q] [L] [E] [D] [G] [R] [T] [L] [S] [D] [Y] [N]	60
16	[I] [Q] [K] [E] [S] [T] [L] [H] [L] [V] [L] [R] [L] [R] [G] [G]	76

Разорваны все 75 связей
 аминокислот

