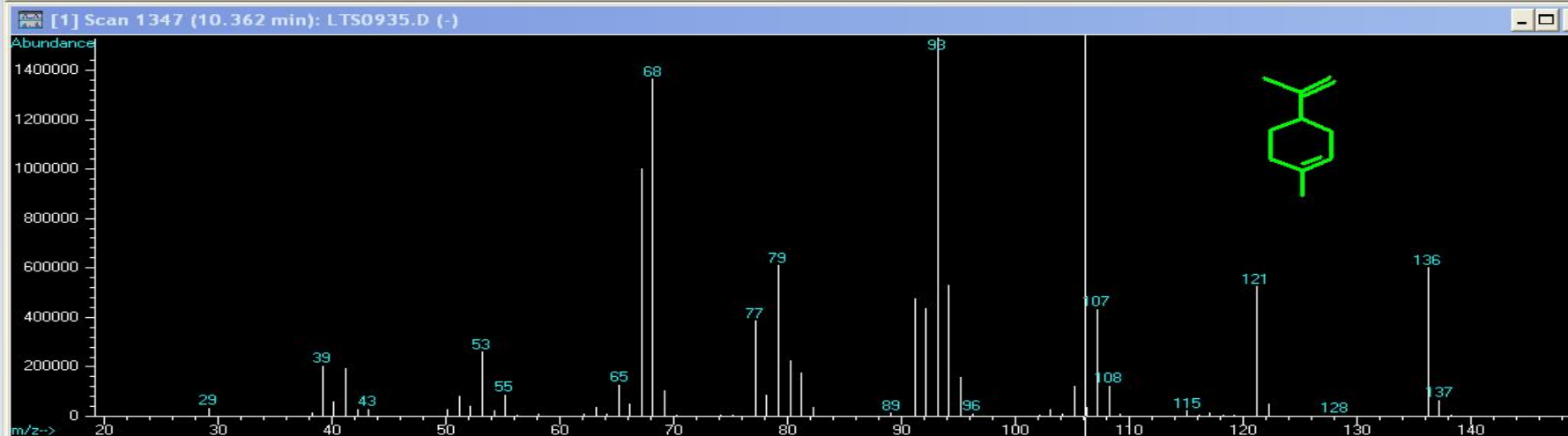
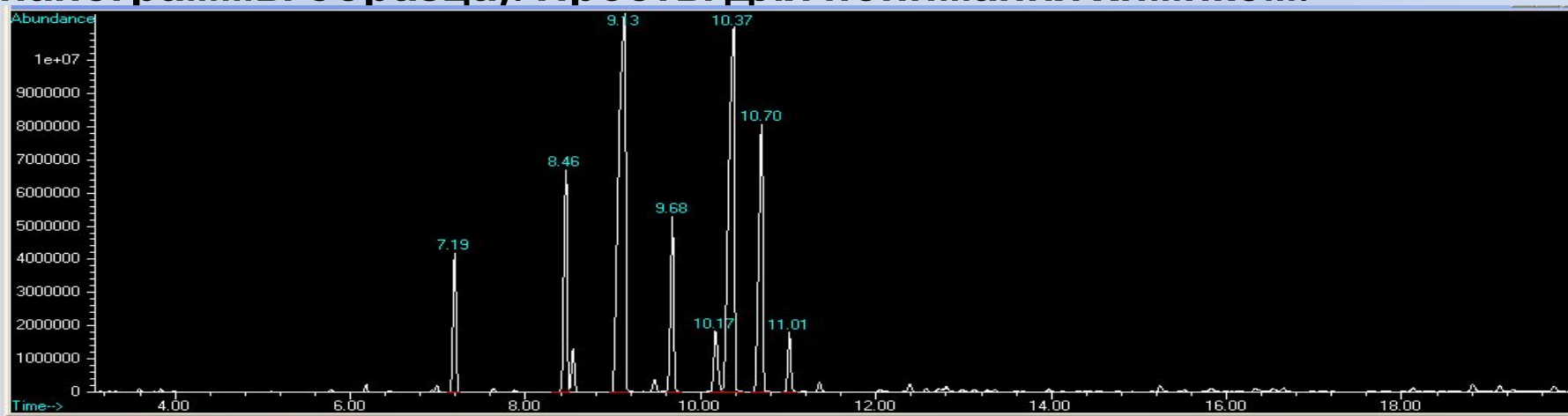


***Масс-спектрометрия и
хромато-масс-
спектрометрия высокого
разрешения***

1. Масс-спектрометрия и хроматография: позволяют узнать массу молекулы, ее брутто-формулу, хроматография при этом помогает производить анализ смеси за счет разделения компонентов во времени попадания на детектирующий масс-спектрометр. При наличии баз данных позволяет легко идентифицировать компоненты смеси и сами соединения. Высокая чувствительность (в ряде случаев – нанограммы образца). Просты для понимания химиком.



Краткая характеристика информации, получаемой в методах масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии

- 1. Прямое измерение массового числа молекулы вещества, т.е. ее молекулярной массы, в случае, если вещество в условиях масс-спектрометрического эксперимента дает молекулярный ион – заряженную частицу, имеющую ту же массу, до величин массы около 20000 а.е.м.**
- 2. При использовании масс-спектрометрии высокого разрешения возможно получение очень точного значения молекулярной массы, что позволяет по известным табличным данным получить брутто-формулу вещества, до величины массы несколько больше 1000 а.е.м.**
- 3. Получение масс-спектра вещества, что позволяет провести его идентификацию по библиотекам масс-спектральных данных (например, по многочисленным базам библиотек масс-спектров соединений) или по характеру фрагментации предположить строение соединения.**

Краткая характеристика информации, получаемой в методах масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии

- 4. Разделение аналитического сигнала образцов во времени - в хромато-масс-спектрометрии возникает дополнительный аналитический сигнал – время удержания образца, т.е. как долго вещество проходит через хроматографическую колонку. Как правило, это время при одних и тех же условиях эксперимента является уникальной характеристикой вещества, позволяющей разделить даже смеси изомеров, при использовании специальных хроматографических хиральных колонок – даже оптические изомеры, и получить масс-спектры каждого соединения в смеси.**
- 5. Площадь хроматографического пика пропорциональна содержанию вещества в анализируемом образце, что позволяет, при соблюдении ряда условий, проводить точный количественный анализ образцов.**
- 6. Получать данные о ряде термодинамических процессов (испарение, сублимация), исследовать кинетические закономерности, механизмы протекания процессов термораспада.**

Что требуется от слушателей курса в этой части:

- 1. Представлять устройство и принцип работы масс-спектрометра и хромато-масс-спектрометра.**
- 2. Знать, какие задачи можно ставить перед указанными методами.**
- 3. Знать основные процессы фрагментации молекул тех или иных классов органических соединений под действием электронного удара.**
- 3. Уметь использовать информацию: хромато-масс-спектрограмму, масс-спектры индивидуальных соединений.**
- 4. Уметь использовать базы данных масс-спектров для обработки результатов хромато-масс-спектрометрии, в том числе при работе с результатами анализа своих собственных образцов, полученных при лабораторных работах по другим курсам.**

Рекомендуемая литература

1. Пентин Ю.А.,

Л.В. Вилков. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с.

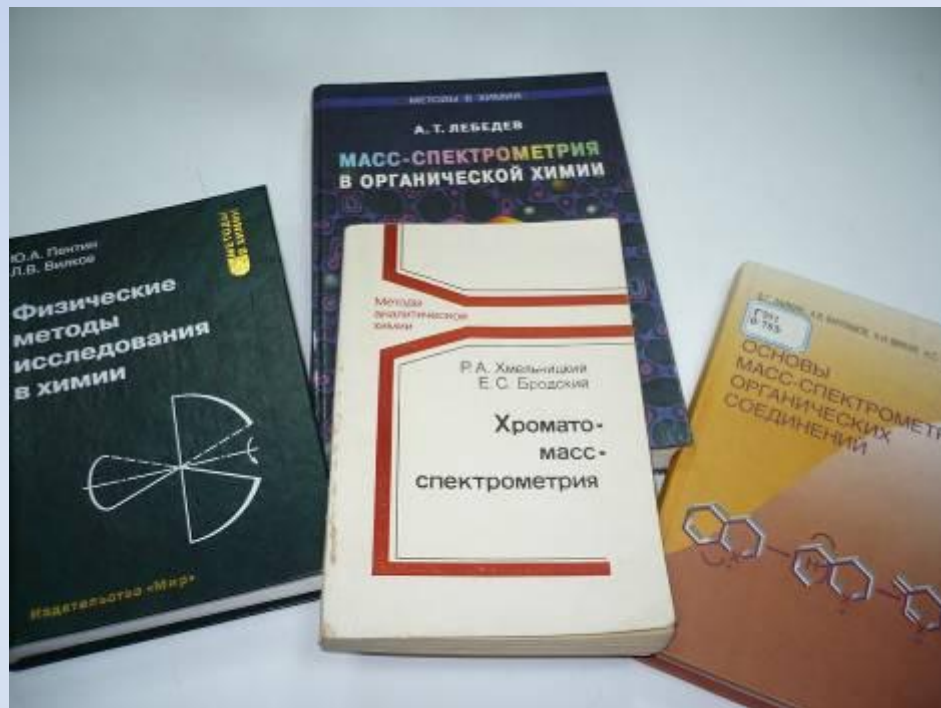
2. Лебедев А.Т.

Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.

3. Заикин В.Г.,

Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. – 286 с.

4. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия (Методы Аналитической химии). М.: Химия, 1984. – 216 с.



СВЕДЕНИЯ О МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ

Проблемы создания масс-спектрометра

1. Перевести вещество в газовую фазу.

надо, чтобы нашему веществу ничто не мешало, т. е. требуется вакуум. Вакуум облегчает переход соединения в газовую фазу. Вакуум понадобится и вдоль траектории вещества внутри прибора. В ряде случаев вещество необходимо нагреть.

2. Ионизировать вещество.

надо отнять у вещества электрон. Или добавить.

3. Создать ионный пучок.

надо придать скорость и направление движения образовавшимся ионам. При помощи электрического поля высокой напряженности.

4. Разделить ионный пучок по массам в магнитном поле.

надо иметь магнит.

5. Детектировать массы.

надо иметь фотопластинку или электрометр с электронным умножителем.

Создание вакуума:

1. Используется тандем из создающих форвакуум (неглубокий вакуум, примерно $1 \cdot 10^{-2}$ мбар = 1 Па) механических электронасосов и устройств, создающих глубокий вакуум ($1 \cdot 10^{-7}$ мбар = $1 \cdot 10^{-5}$ Па – для сравнения – космический вакуум в 1000 км от Земли – 10^{-8} Па) – диффузионных насосов, турбомолекулярных насосов, азотных ловушек, специальных веществ – сорбентов (геттеров).

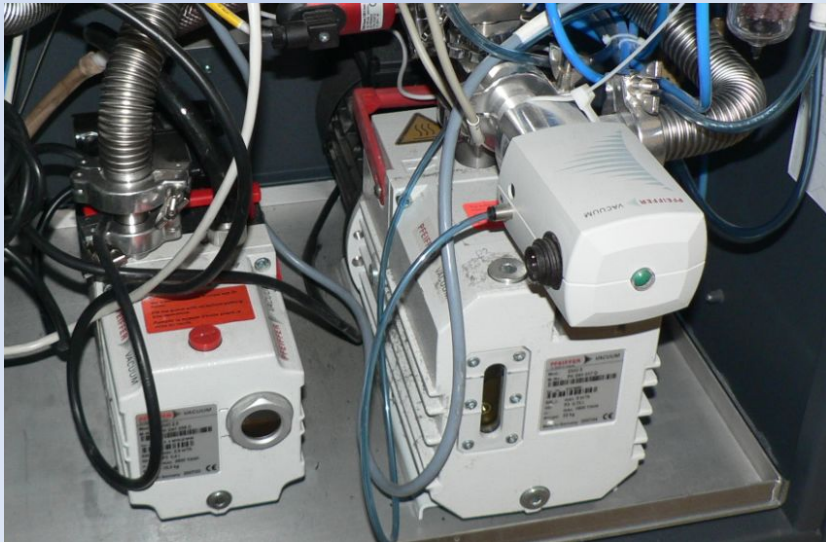


Рис. Форвакуумные насосы

Создание вакуума:

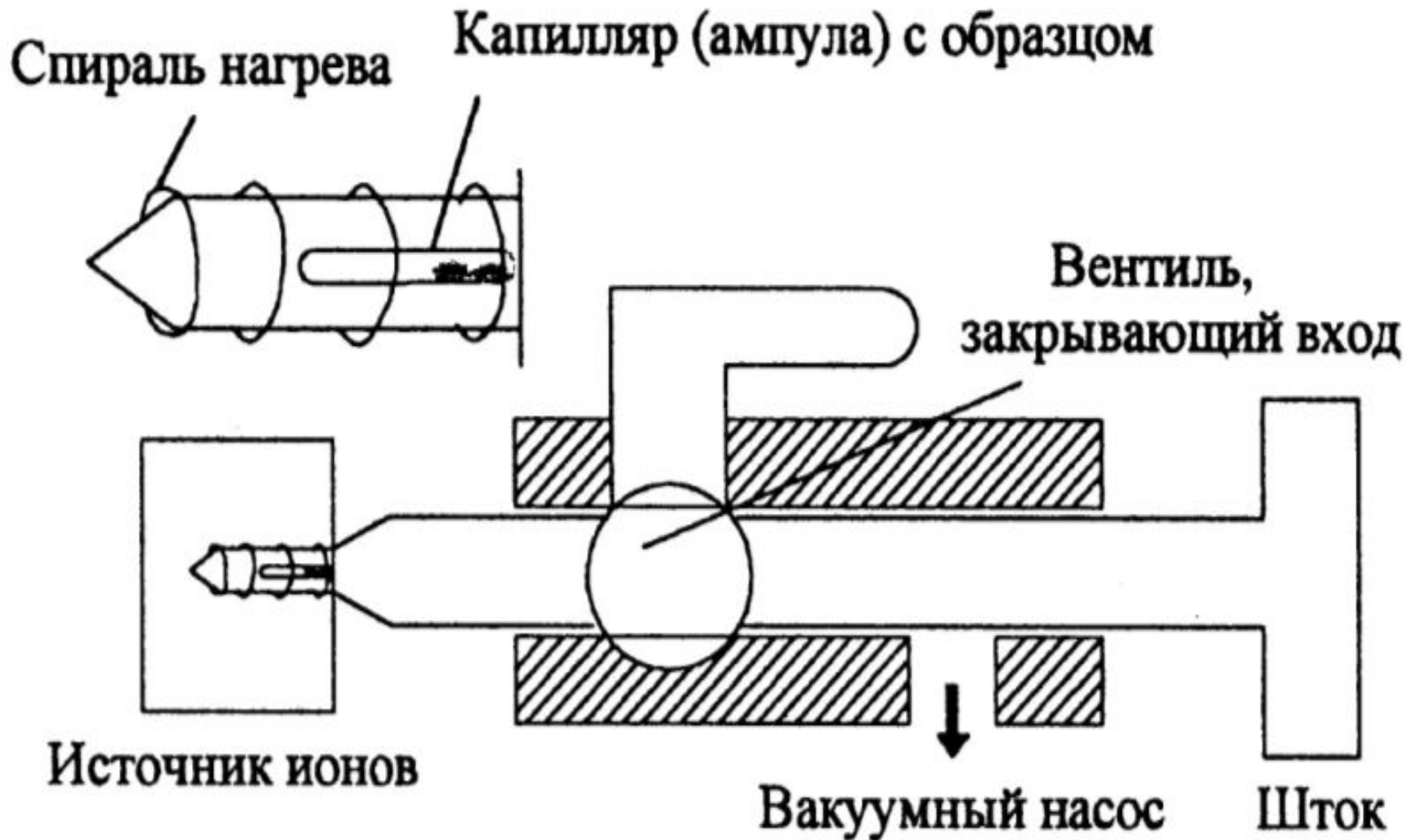
Рис. Турбомолекулярные насосы



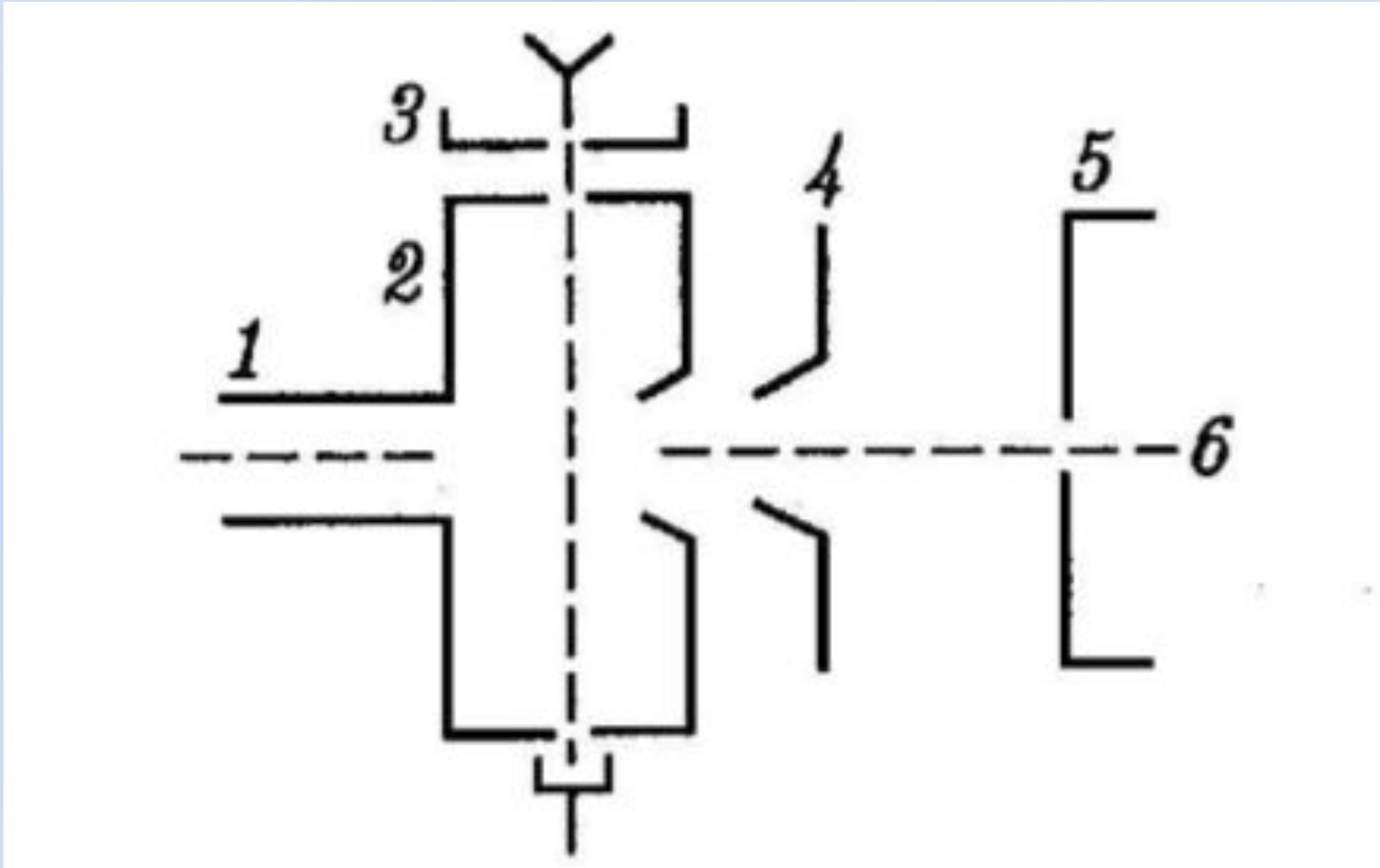
Рис. Диффузионный насос



Схема прямого ввода образца в масс-спектрометр:



Решение первых трех проблем - ионный источник



1 – напускной канал, 2 – ионизационная камера, 3 – электронная пушка, 4 – вытягивающая линза, 5 – фокусирующая линза, 6 – ионный пучок

Решение 4-ой проблемы – сила Лоренца!

Кинетическая энергия иона после выхода из ионизационной камеры:

$$\frac{mv^2}{2} = eV$$

Сила Лоренца:

$$F = evB$$

Центростремительная сила:

$$F = \frac{mv^2}{r}$$

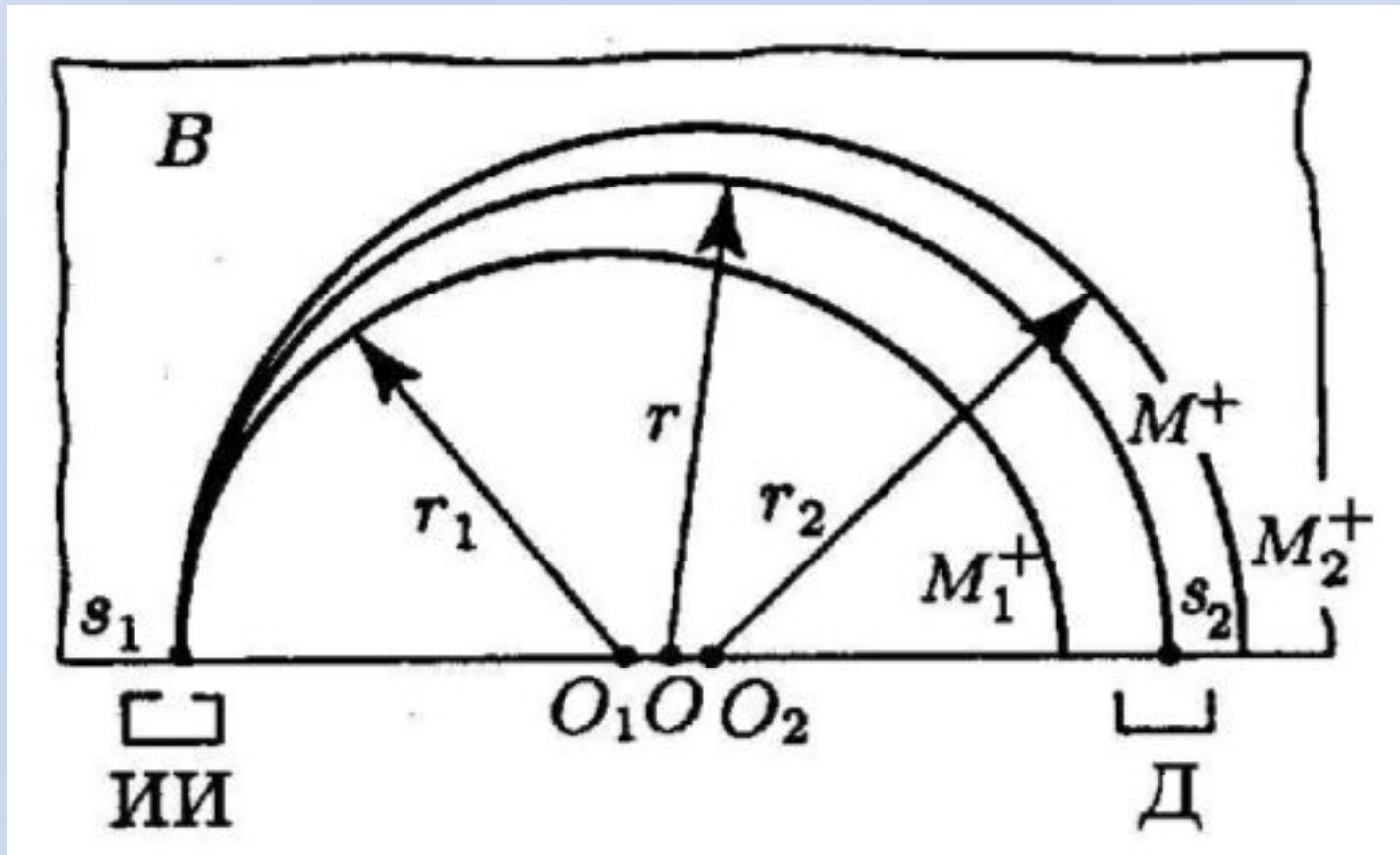
Приравнивая:

$$\frac{mv^2}{r} = evB$$

Итог:

$$m/e = \frac{r^2 B^2}{2V}$$

Принципиальная схема разделения пучка ионов в магнитном поле:



ИИ – ионный источник, Д – детектор ионов, s_1 и s_2 – входная и выходная щели, B – магнитное поле, перпендикулярное плоскости рисунка, O_1 , O , O_2 – центры и r_1 , r , r_2 – радиусы окружностей, по которым двигаются ионы M_1^+ , M^+ и M_2^+ .

Принципиальная схема магнитного масс-спектрометра

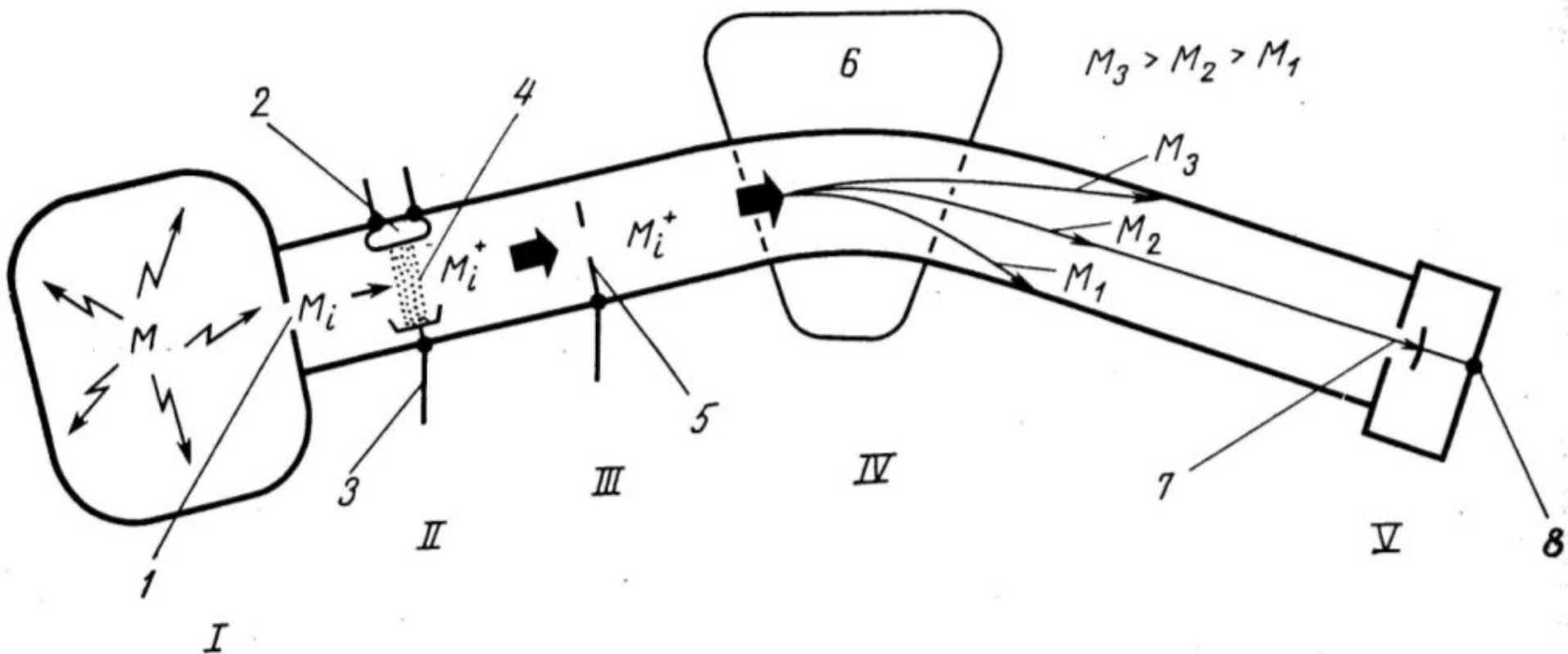
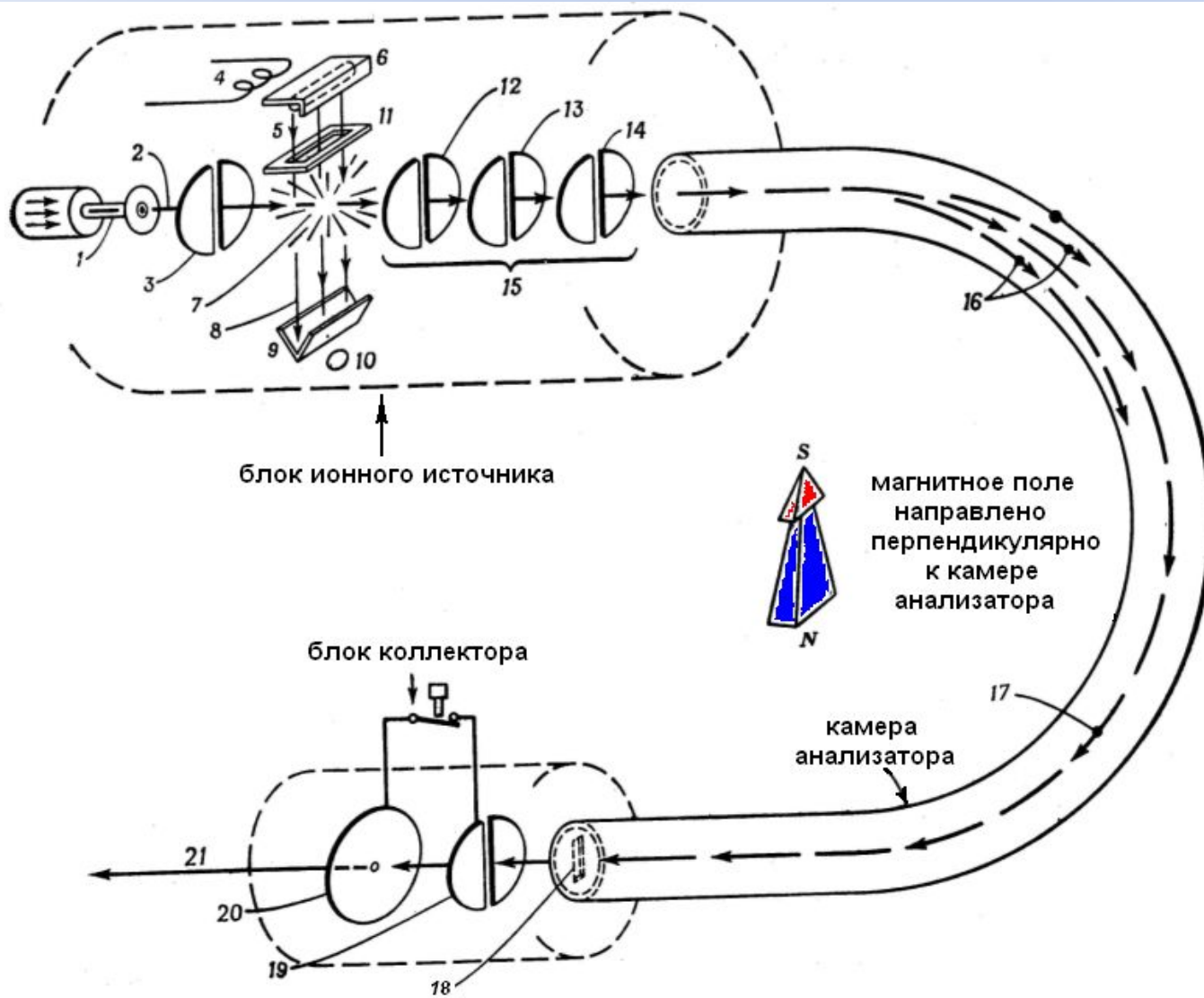


Схема магнитного масс-спектрометра с однократной фокусировкой:
I – резервуар с образцом, II – зона ионизации, III – зона ускорения, IV – анализатор, V – детектор.

1 – натекатель; 2 – накаливаемый катод; 3 – анод; 4 – пучок ионизирующих электронов; 5 – электроды; 6 – магнит; 7 щель коллектора; 8 – электрический датчик

Принципиальная схема магнитного масс-спектрометра



- 1 – молекулярный натекатель; 2 – пучок газа; 3 – выталкивающий электрод; 4 – нагреватель катода; 5 – нить катода; 6 – экран; 7 – область ионизации; 8 – электронный пучок; 9 – анод (ловушка электронов); 10 – термопара; 11 – щель, формирующая электронный пучок; 12 – первая щель ускорителя ионов; 13 – фокусирующая щель; 14 – вторая щель ускорителя ионов; 15 – ионно-оптическая система; 16 – нерегистрируемые ионы; 17 – регистрируемые ионы; 18 – щель коллектора; 19 – коллиматор; 20 – коллектор-регистратор ионов; 21 – к предусилителю.

Ионизация электронным ударом

Электронный удар, или, правильнее – **электронная ионизация** – это ионизация паров вещества потоком электронов, разогнанных в электрическом поле. При этом электрон, пролетая рядом или через молекулу ионизируемого вещества, не захватывается ею, а передает часть своей энергии, что приводит к «возбуждению» молекулы, отрыву от нее одного или нескольких электронов с образованием положительного иона M^+ , а также, в зависимости от энергии ионизирующих электронов, к разрыву связей в ионизируемой молекуле – к ее фрагментации.

Эффективность ионизации зависит от энергии ионизирующих электронов, максимум эффективности достигается при энергии примерно в 70 эВ:

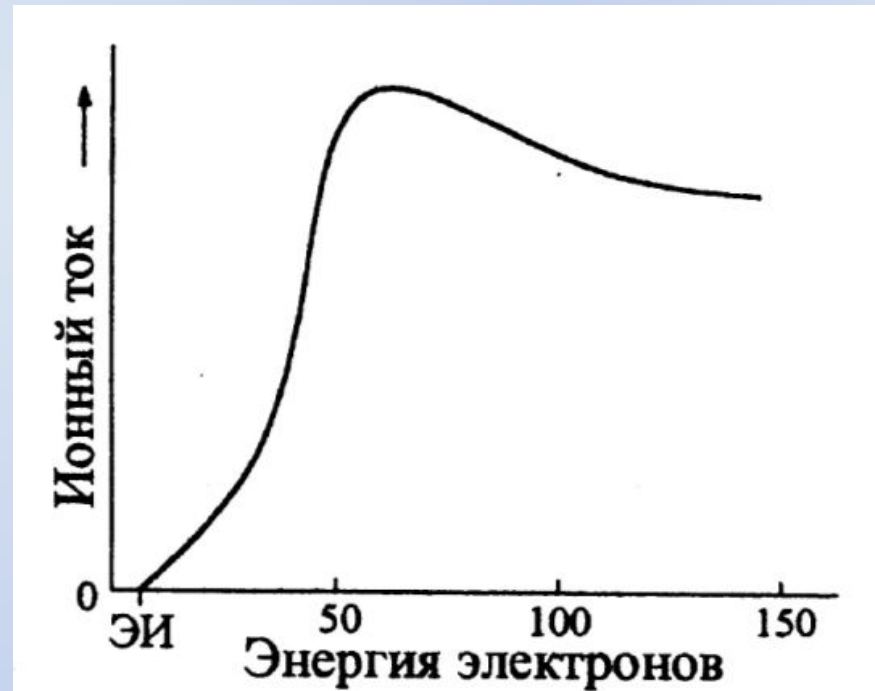
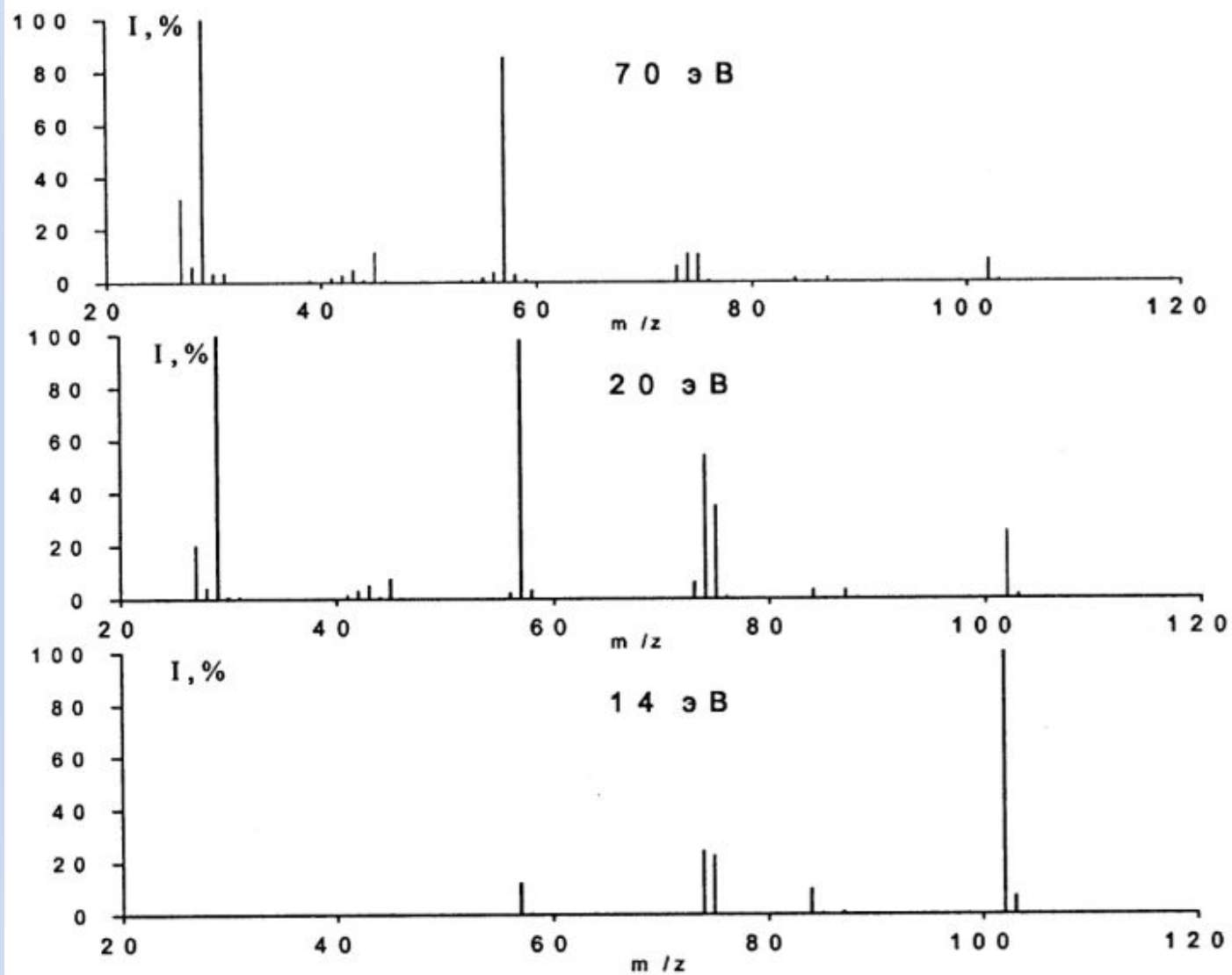


Рис. Зависимость величины ионного тока от энергии ионизирующих электронов

Ионизация электронным ударом – зависимость интенсивности пика молекулярного иона от величины энергии ионизации:



Масс-спектр электронного удара этилпропионата $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$ (молекулярная масса 102) при энергиях ионизирующих электронов 70, 20 и 14 эВ – чем меньше энергия ионизации, тем выше пик молекулярного иона

Ионизация электронным ударом

ПРЕИМУЩЕСТВА ЭЛЕКТРОННОЙ ИОНИЗАЦИИ

1. Наиболее распространенный и простой в реализации метод ионизации.
2. Богатый фрагментами масс-спектр соединений, что позволяет проводить структурные исследования.
3. Наличие больших баз данных масс-спектров, позволяющих быстро производить идентификацию соединений.

НЕДОСТАТКИ

1. Не всегда можно получить молекулярный ион.
2. Большая фрагментация образца, иногда трудно по фрагментации проследить направление превращения иона.
3. Невозможность работы с образцами, которые нельзя перевести в пары.

Ионизация электронным ударом

ВАЖНО!!!

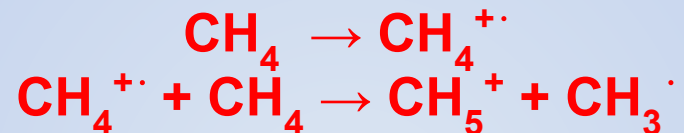
Энергия в 70 эВ для ионизирующих электронов в настоящее время принята за стандарт, приборы с электронной ионизацией образца, выпускаемые промышленностью, как правило, имеют именно эту величину энергии ионизации, либо позволяют ее установить. Также базы данных масс-спектров содержат масс-спектры, записанные на приборах с электронной ионизацией образца и энергией ионизации в 70 эВ. Масс-спектры в научных изданиях (журналах, монографиях, сборниках трудов конференций) приводятся, как правило, именно с энергией ионизации образца в 70 эВ (исключения редки).

Другие распространенные методы ионизации

- 1. Химическая ионизация (CI)**
- 2. Фотоионизация (Photoionization)**
- 3. Электроспрей (ESI)**
- 4. Лазерная десорбция (MALDI, Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)**
- 5. Полевая десорбция/ионизация (FI)**
- 6. Химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI)**

1. Химическая ионизация (CI, Chemical Ionization)

Химическая ионизация – второй по распространенности метод ионизации в настоящее время. Суть метода заключается в том, что ионизация образца происходит не пучком электронов, как в случае электронной ионизации, а пучком предварительно ионизированных молекул газа, например, метана или аммиака. Ионизация молекул газа происходит при помощи электронной ионизации при 150-200 эВ и дальнейшего химического превращения газа-ионизатора. На примере метана:



Сталкиваясь с молекулами образца, ионизированные молекулы газа передают свой заряд в виде протона:



Далее протонированная молекула образца выталкивается электрическим полем в сторону масс-анализатора.

Достоинства:

1. Мягкий метод ионизации, молекуле образца передается около 5 эВ избыточной энергии, что препятствует процессам фрагментации и позволяет подвергать анализу нестойкие молекулы.
2. Интенсивный пик молекулярного иона.

Недостатки:

1. Отсутствие фрагментации, что не позволяет судить о структуре вещества и сравнить спектр с базами масс-спектральных данных.
2. Возможно провести анализ только тех соединений, которые можно перенести в газовую фазу (испарить).

2. Фотоионизация (Photoionization)

Ионизация фотонами, точнее, монохроматическими пучками фотонов с разбросом по энергии 0.01-0.02 эВ. Пучки могут быть получены излучением молекул инертных газов в газоразрядных трубках либо при помощи лазеров. Энергии самих фотонов лежат в диапазоне 10-40 эВ, что позволяет ионизировать любые органические соединения.

Достоинства:

- 1. Полная передача энергии фотона молекуле вещества.**
- 2. Удобен для установления энергетических характеристик молекул, радикалов, ионов.**

Недостатки:

- 1. Незначительная фрагментация молекулярных ионов.**
- 2. Зависимость фрагментации от энергии фотонов.**
- 3. Необходимость перевода образца в газовую фазу (что возможно не для всех образцов).**

3. Электроспрей (ESI, Electro Spray Ionization)

Электроспрей (электрораспыление) – относительно новый метод ионизации, суть которого заключается в следующем – вещество на ионизацию поступает в растворе полярного растворителя (им может быть вода, ацетонитрил, метанол и т.д.), при этом в растворе присутствуют катионы водорода или щелочных металлов, натрия или калия. Небольшая капля раствора подается в металлический специальный капилляр-«небьюлайзер» («распылитель»), к которому одновременно приложено высокое (несколько кВ) электрическое напряжение, в результате чего капля с раствором образца, срываясь с конца капилляра, имеет положительный заряд. Далее, продвигаясь в электрическом поле, капля испаряется под действием нагретого потока инертного газа (чаще всего азота). Объем капли уменьшается, заряд ее поверхностный растет – и капля «взрывается» на ряд мелких капель, заряженных положительно, и продолжающих испарять молекулы растворителя под действием нагретого сухого инертного газа.

3. Электроспрей (ESI, Electro Spray Ionization)

Далее через узкие отверстия сепараторов, где происходит постепенное снижение давления с примерно атмосферного до глубокого вакуума, ионизированные частицы, состоящие из молекул исследуемого вещества и катиона (H^+ , Na^+ , K^+), попадают в ионную оптику:

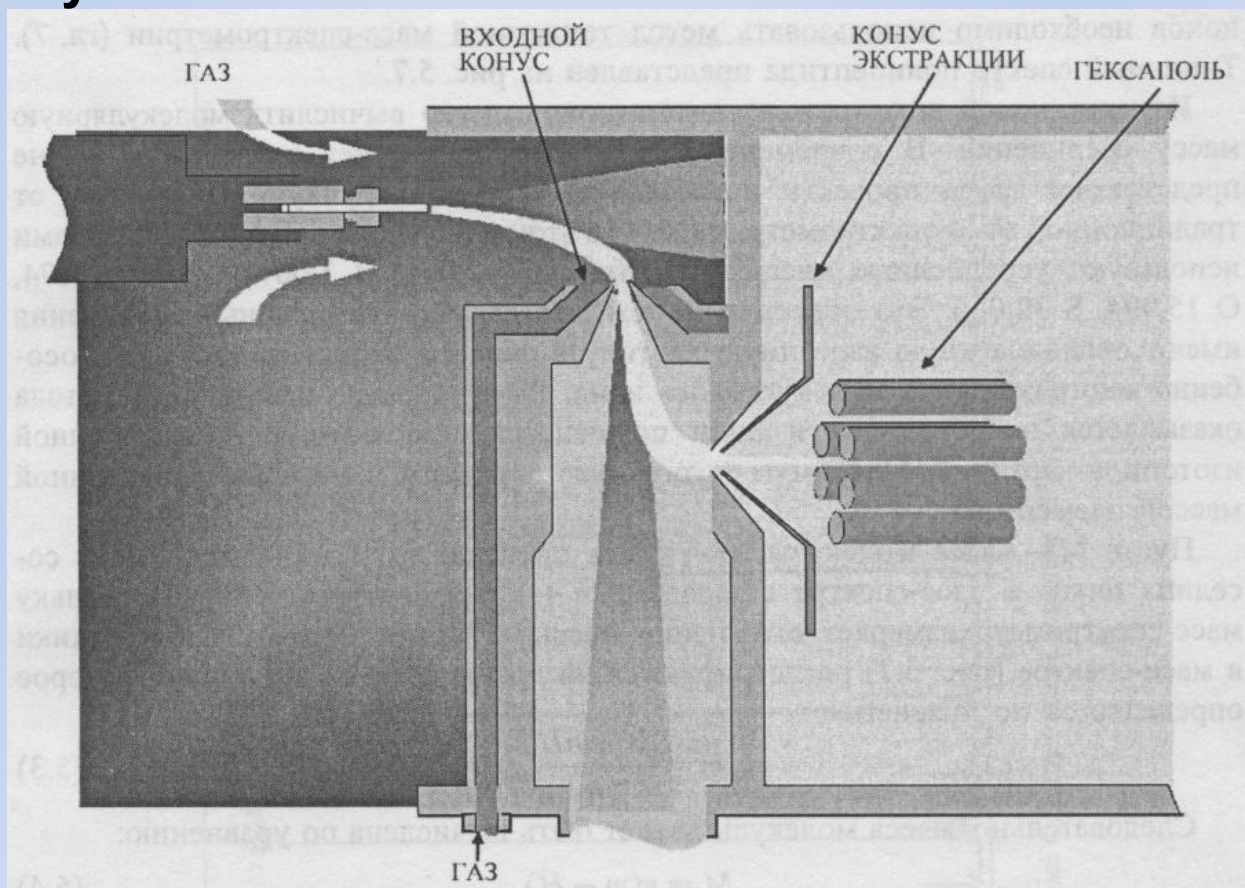
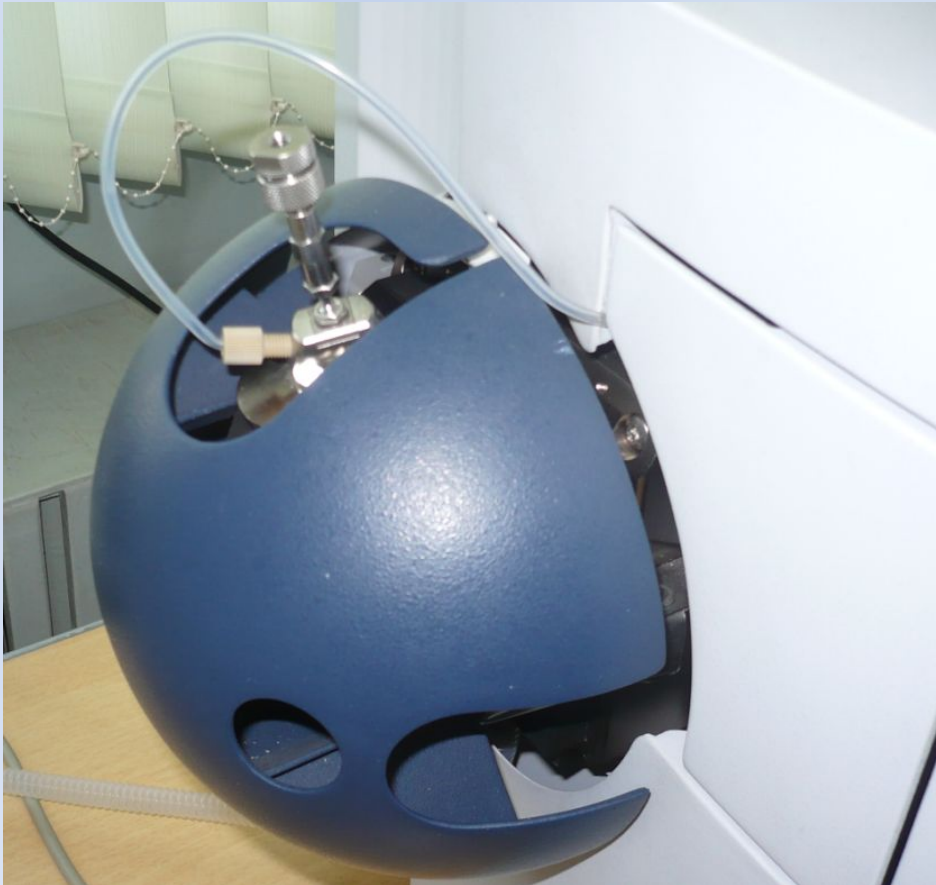


Рис. Z-образная геометрия движения потока образца в источнике ионов, работающем по принципу электрораспыления.

3. Электроспрей (ESI, Electro Spray Ionization)

Рис. Приставка для электроспрей-ионизации, подключенная к времяпролетному масс-спектрометру Bruker micrOTOFQ



3. Электроспрей (ESI, Electro Spray Ionization)

Достоинства:

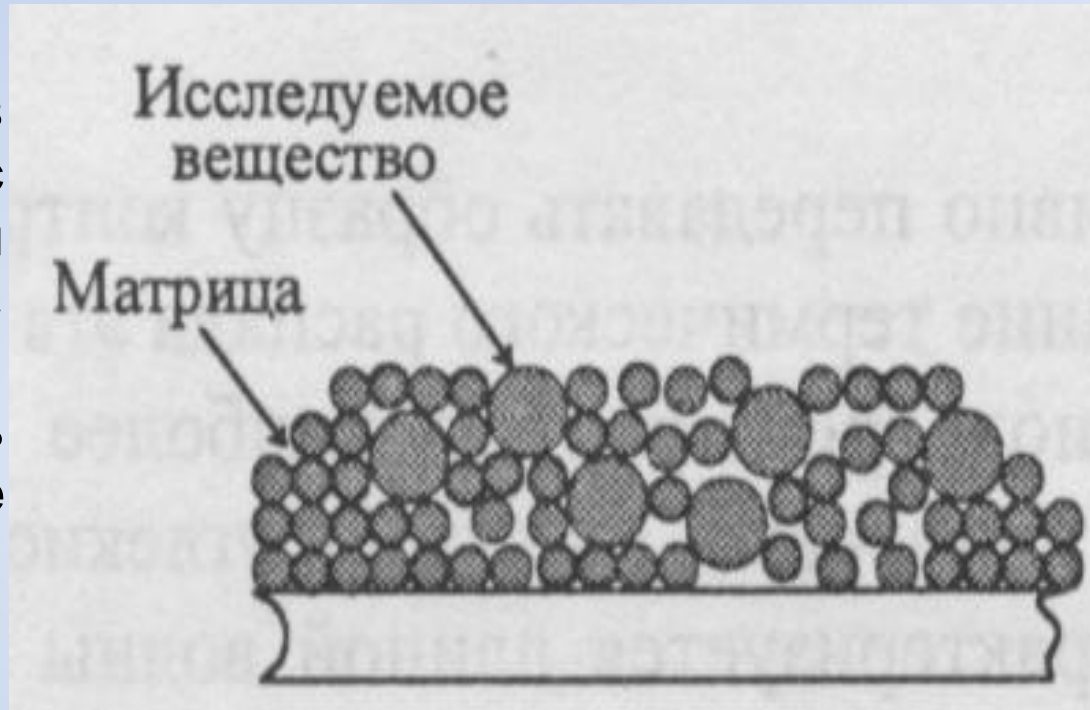
- 1. Возможность работать с веществами, которые нельзя перевести в газовую фазу**
- 2. Метод практически идеально подходит для стыковки масс-спектрометра и жидкостного хроматографа**
- 3. Возможность анализа крупных (до нескольких миллионов дальтон) молекул**
- 4. Мягкое (низкоэнергетическое) ионизационное воздействие**

Недостатки:

- 1. Вещество должно быть растворимо в полярных растворителях**
- 2. Масс-спектр малоинформативен, как правило, присутствуют лишь пики комплексов молекулярного иона с катионом (H^+ , Na^+ , K^+), многозарядных ионов таких комплексов**

4. Лазерная десорбция (MALDI, Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)

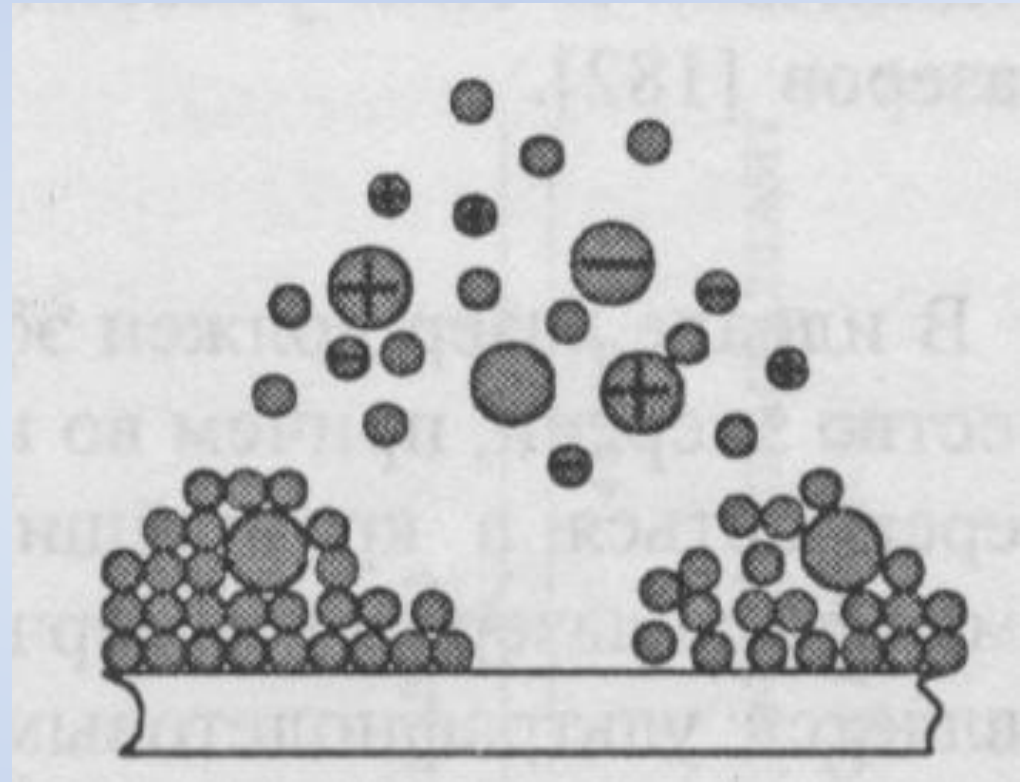
Матричная лазерная десорбция – метод, при котором исследуемое вещество помещают в «матрицу» - перемешивают с веществом, имеющим меньший молекулярный вес и отличающимся высокой способностью поглощать лазерное излучение (например, коричная кислота, 3-гидроксипиколиновая кислота, 6,7-гидроксикумарин и т.д.).



Перемешивание происходит при помощи растворения вещества-образца и вещества матрицы в одном растворителе и последующем испарении растворителя на специальной подложке.

4. Лазерная десорбция (MALDI, Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)

Далее подложка с матрицей помещается в ионный источник, где в качестве ионизатора выступает короткий импульс (0.1 нс...1 мкс) лазерного излучения. Луч, попадая на подложку с матрицей, вызывает испарение вещества матрицы, молекулы которой ухватывают за собой молекулы исследуемого вещества. В процессе испарения часть молекул ионизируется и далее увлекается электрическим полем в сторону анализатора.



4. Лазерная десорбция (MALDI, Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)

Достоинства:

- 1. Возможность анализа крупных молекул (массой до 100 000 дальтон и выше)**
- 2. Мягкая ионизация образца**
- 3. Возможность анализа загрязненных примесями образцов**

Недостатки:

- 1. Малоинформативный масс-спектр – присутствуют лишь пики молекулярного иона и его «мультимеров» - частиц, состоящих из нескольких молекул образца с зарядом +1**
- 2. Долгая пробоподготовка и необходимость подбора условий под образец - подбирать вещество для матрицы**

5. Полевая десорбция/ионизация (FI, Field Ionization)

Ионизация путем взаимодействия вещества с эмиттером (электродом, оформленным в виде узких пучка игл), на котором создается высокая напряженность электрического поля (до 1 В/Å). В результате происходит переход (туннелирование) электрона от молекулы органического вещества к эмиттеру. После этого высокий положительный потенциал эмиттера резко выталкивает образовавшийся катион из источника.

Достоинства:

1. Мягкий метод ионизации, в результате чего спектр представляет собой, как правило, единственный пик, принадлежащий молекулярному иону.
2. Возможность работы как с газообразными образцами, так и с веществами, которые сложно перевести в газовую фазу (сахаров, пептидов, нуклеотидов, солей, кислот).

Недостатки:

1. Отсутствие фрагментации.
2. Малая интенсивность спектров.

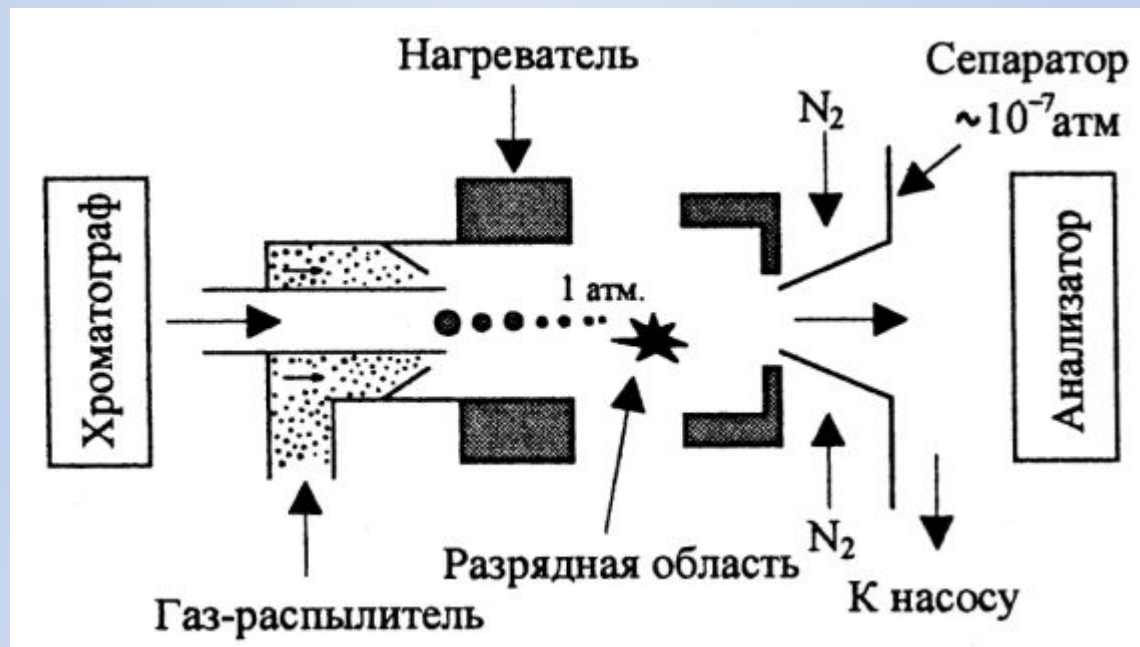
6. Химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI, Atmospheric Pressure Chemical Ionization)

Химическая ионизация при атмосферном давлении – метод, похожий на электрораспыление. Используется для стыковки жидкостного хроматографа с масс-анализатором. Поток из колонки жидкостного хроматографа направляется в распылитель, где он превращается в мелкодисперсный аэрозоль и смешивается с большим количеством нагретого газа (азота или воздуха), далее капли аэрозоля перемещаются в область испарения, где в газовую фазу переходит большая часть молекул растворителя. Далее на пути уже газообразного образца следует область ионизации:



6. Химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI, Atmospheric Pressure Chemical Ionization)

Ионизация происходит при атмосферном давлении либо коронным разрядом, либо бета-излучателями. Далее электрическое поле и поток увлекает ионизированные частицы в последовательные сепараторы, где происходит быстрая откачка легких молекул (газ, растворитель), а ионизированные частицы образца попадают в анализатор с глубоким вакуумом:



6. Химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI, Atmospheric Pressure Chemical Ionization)

Достоинства:

- 1. Работа ионного источника при атмосферном давлении**
- 2. Необязательно использовать только полярные растворители для образца (как в случае электрораспыления)**
- 3. Возможность работы с образцами, которые сложно перевести в газовую фазу обычными методами**

Недостатки:

- 1. Возможен анализ образцов с массой примерно до 1500 дальтон, что относительно немного**
- 2. Полученные масс-спектры малоинформативны и не позволяют использовать их для структурных исследований (мало линий)**

Методы разделения (типы масс-спектрометрических анализаторов)

- 1. Магнитный анализатор**
- 2. Электрический анализатор**
- 3. Квадрупольный анализатор**
- 4. Времяпролетный анализатор**
- 5. Ионная ловушка**

1. Магнитный анализатор

Исторически первый тип анализатора (Демпстер, 1918 г.). Физические основы действия были приведены на одном из предыдущих слайдов – изменение траектории заряженной частицы под действием магнитного поля.

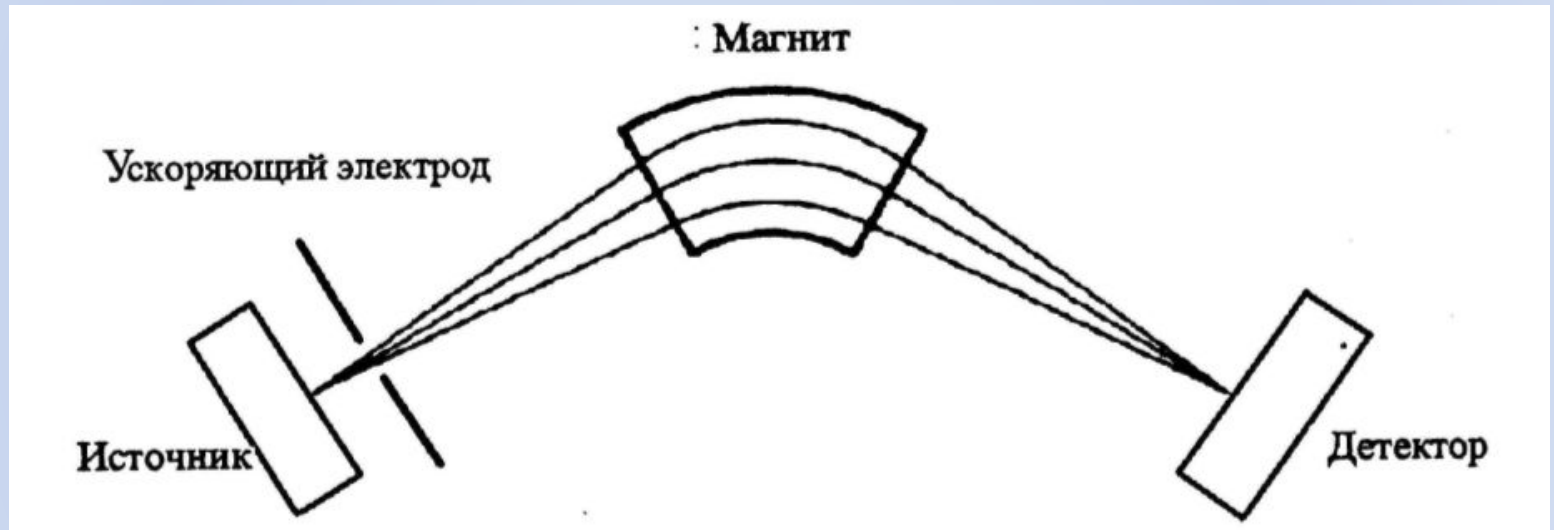


Рис. Схема масс-спектрометра с магнитным анализатором

2. Электрический (электростатический) анализатор

Электростатический анализатор по принципу действия примерно аналогичен магнитному, только роль магнитного поля у него выполняет электрическое поле (ионы движутся между двумя противоположно заряженными электродами), которое также может отклонять ионы тем или иным образом, причем ионы с разными массами будут отклоняться на разные углы (иметь другие траектории движения). Попадая в такой анализатор, ион движется по круговой орбите с радиусом R таким образом, чтобы сила электрического поля уравновешивалась центробежной силой:

$$mv^2 / R = zeV$$

Варьируя величину поля, возможно пропускать через анализатор ионы с разным значением масс, т.е. производить развертку масс-спектра.

2. Электрический (электростатический) анализатор

Как правило, этот вид анализатора применяется в дополнение к магнитному анализатору для обеспечения большего разрешения прибора (такие приборы называются «приборами с двойной фокусировкой» и о них будет сказано ниже) и для облегчения измерения точных масс, т.к. электрическое поле возможно варьировать более точно, чем магнитное.

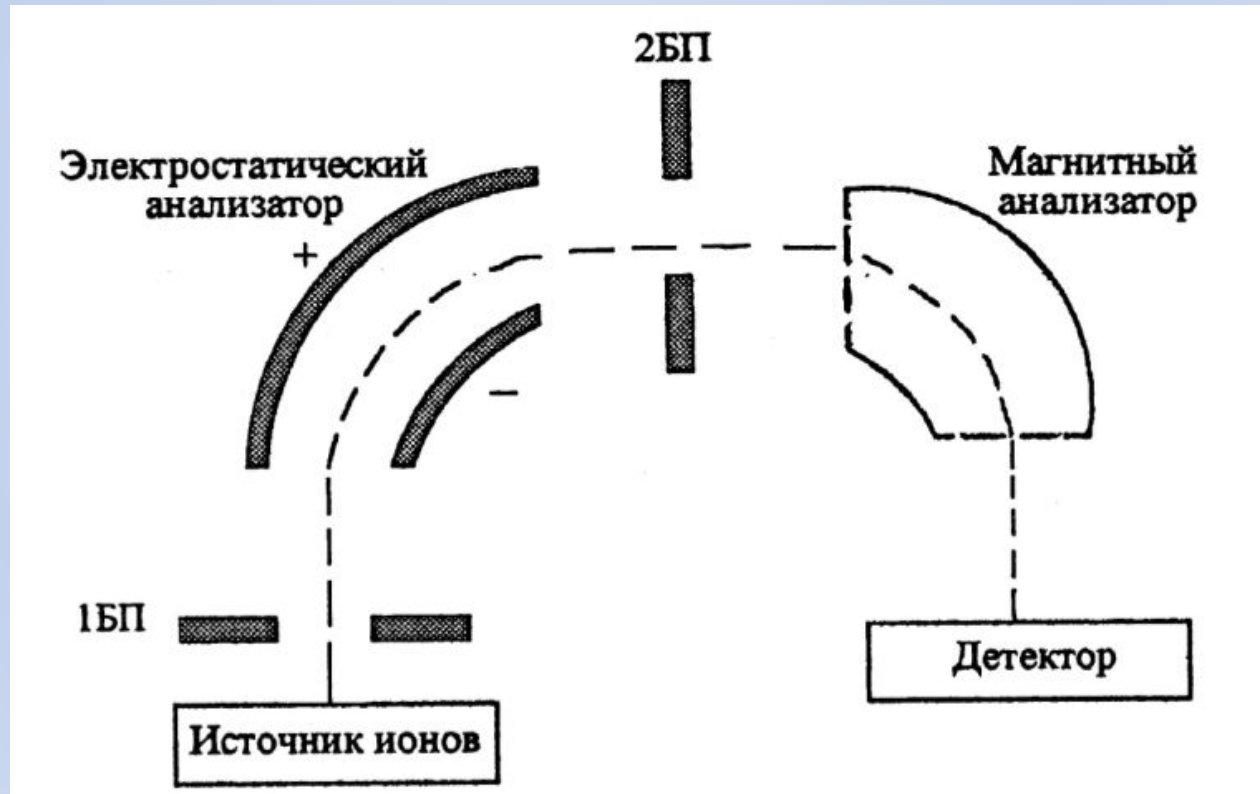


Рис. Схема масс-спектрометра с двойной фокусировкой ионов (БП – бесполевое пространство)

3. Квадрупольный анализатор

Квадрупольный анализатор представляет собой систему из четырех стержней-электродов, к которым приложены высокочастотное переменное и постоянные напряжения, изменяющиеся во времени как $U + V(\cos \omega t)$, противоположные стержни заряжены одинаково:

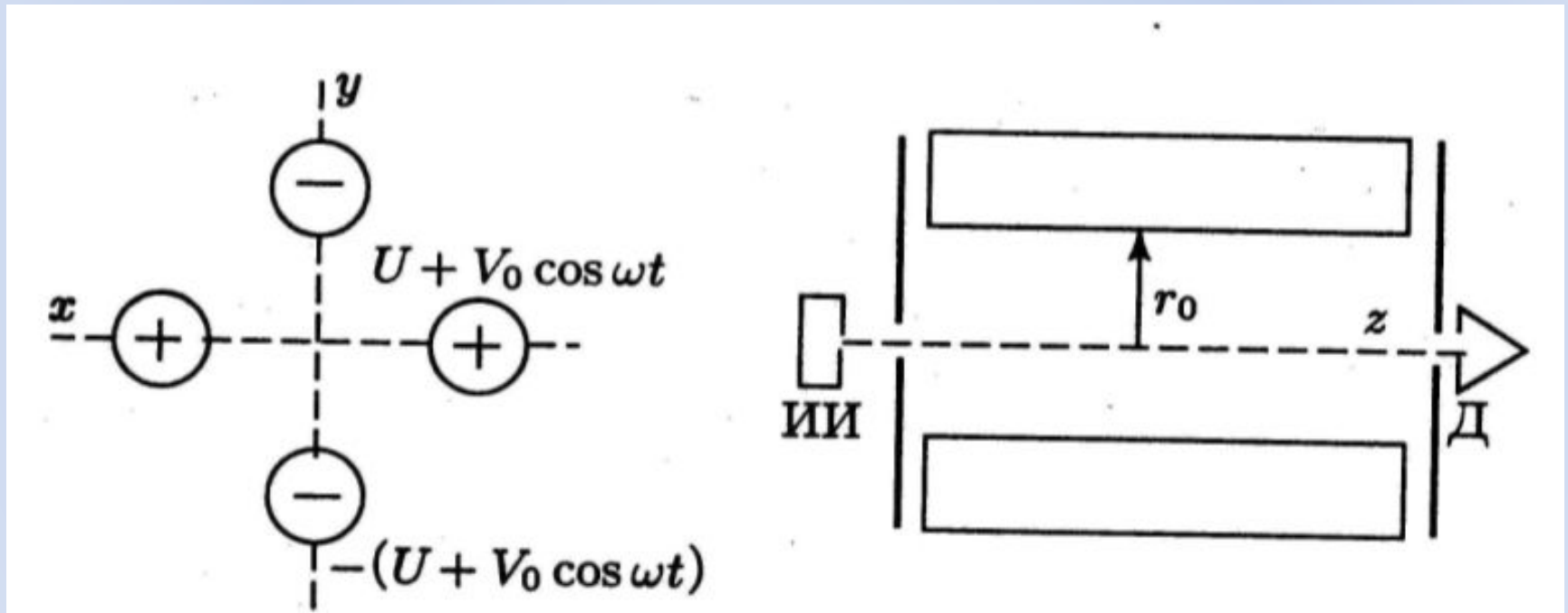
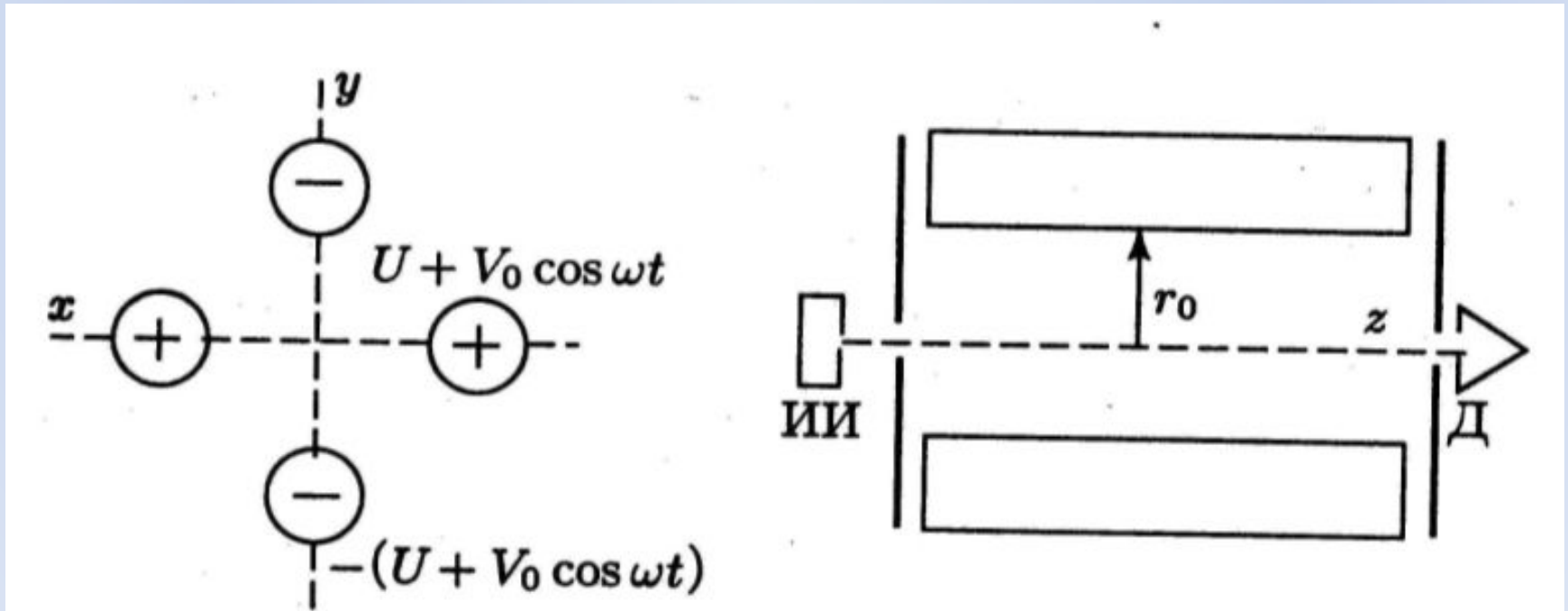


Рис. Квадрупольный анализатор, поперечный (слева) и продольный (справа) разрезы. Ионный пучок движется от источника ионов (ИИ) по направлению к детектору (Д).

3. Квадрупольный анализатор

Принцип работы анализатора состоит в том, что под действием постоянного и переменного электрических полей заряженные частицы с массой M испытывают стабильные колебания и могут пройти через квадрупольный фильтр (т.е. между электродами вдоль осевой линии) только при определенных значениях постоянного и переменного напряжения на электродах. Частицы с другими массами при этом движутся слишком далеко от главной оси системы и, сталкиваясь со стержнями, выбывают из потока. Меняя напряжения на стержнях, возможно производить развертку масс-спектра.



4. Времяпролетный анализатор (TOF, Time Of Flight)

Времяпролетный анализатор масс основан на простом принципе – скорость разогнанных ионов обратно пропорциональна их массам:

$$eV = mv^2 / 2 \quad \text{или} \quad m = 2eV / v^2$$

где V – ускоряющее напряжение. Если ионы движутся в полой трубе, то детектора они достигают в порядке увеличения своей массы.

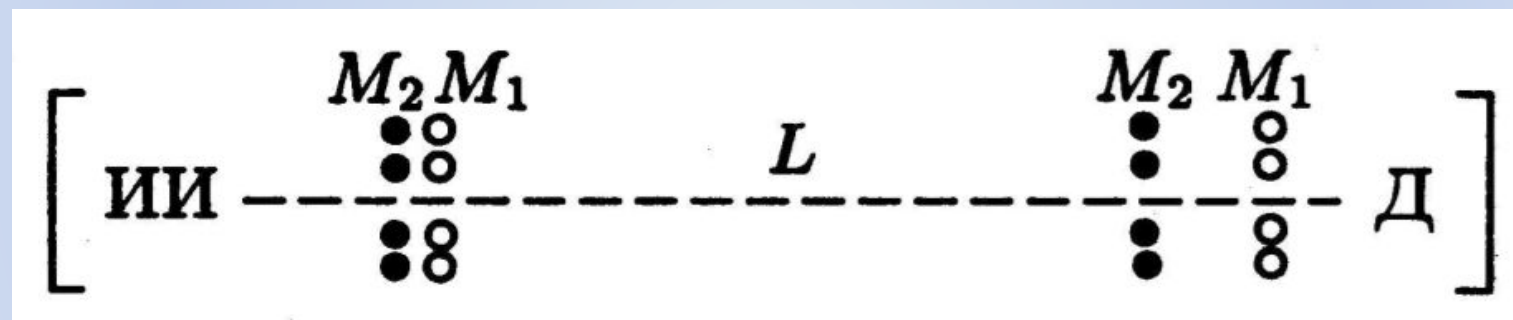
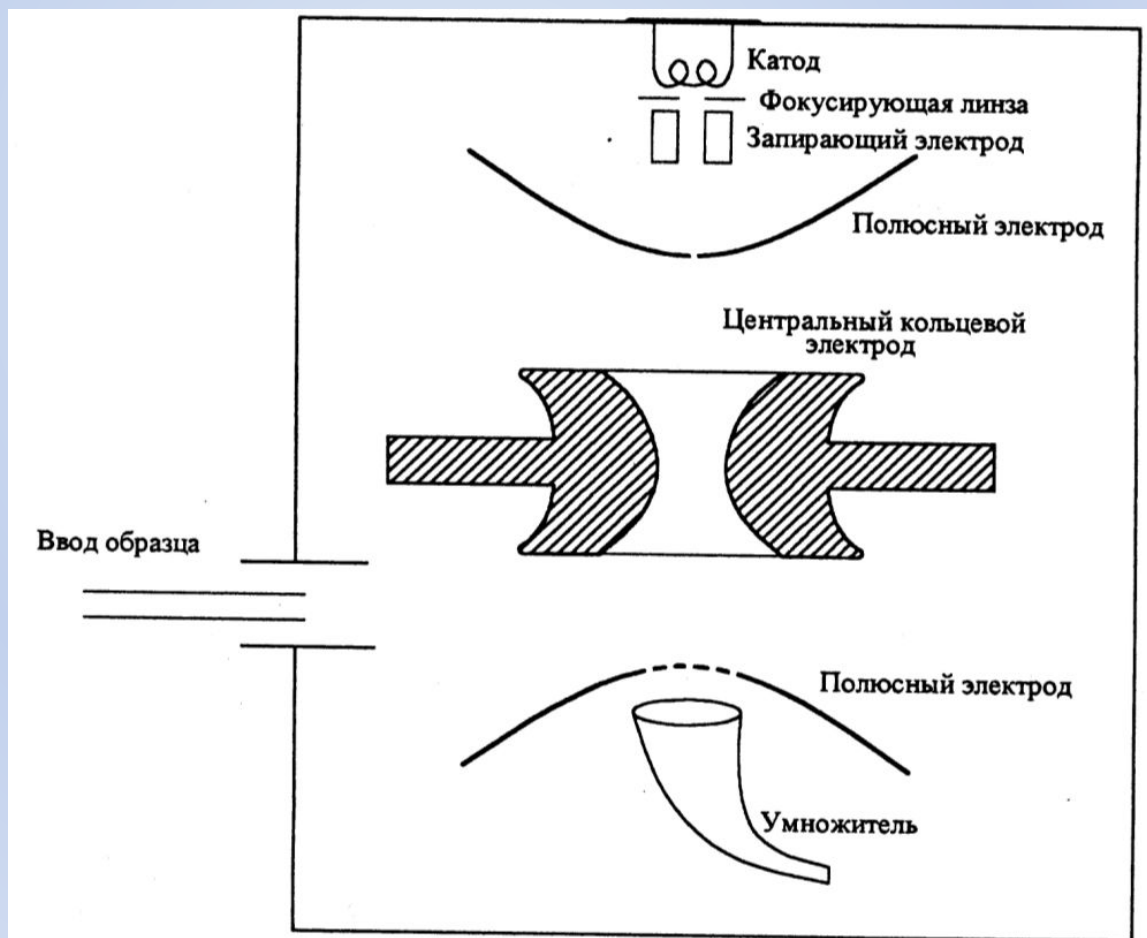


Рис. Схема принципа действия времяпролетного масс-спектрометра, показано разделение ионов с массой M_1 и M_2 на пути от ионного источника (ИИ) до детектора (Д)

5. Ионная ловушка (Ion Trap)

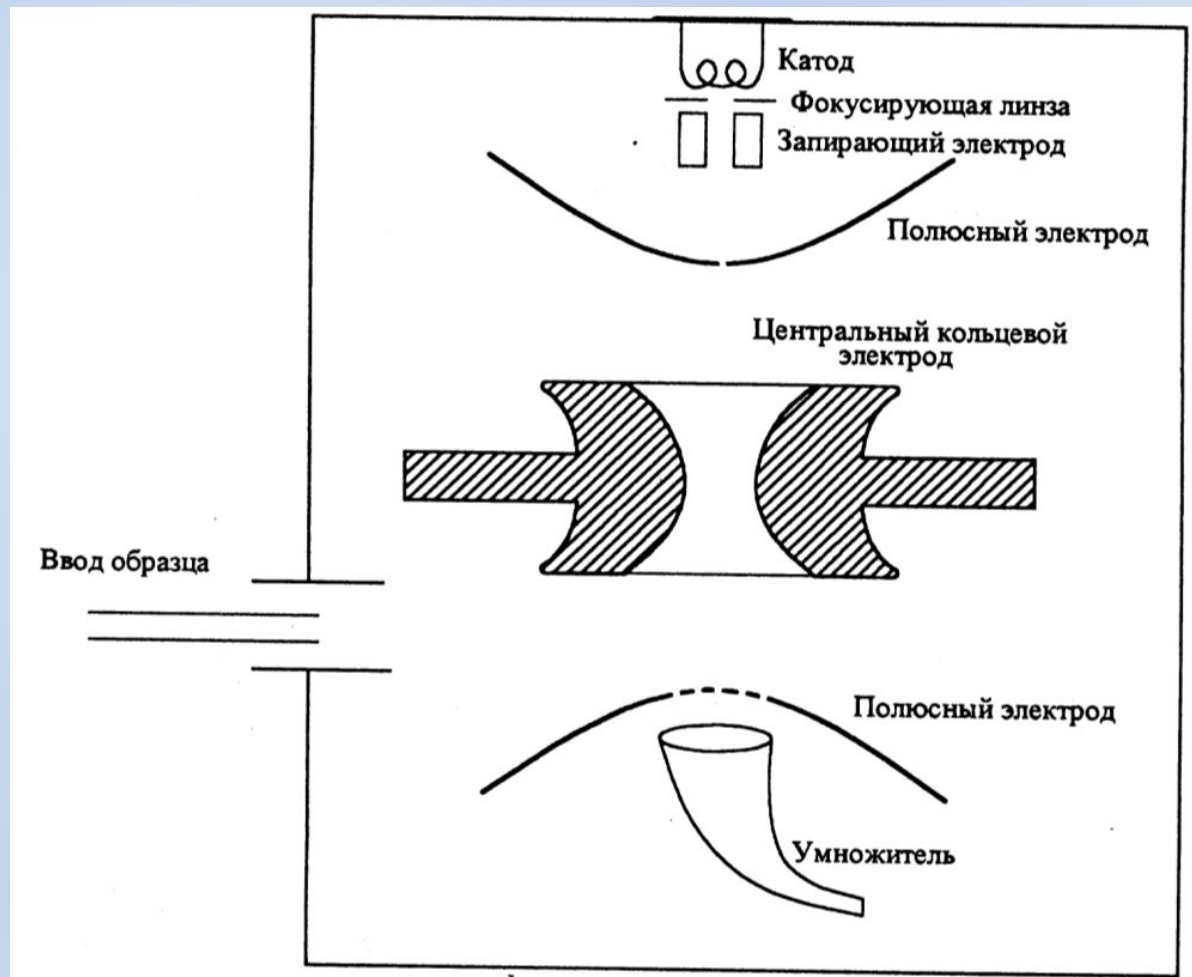
Основой этого анализатора является ячейка с тремя электродами. Два концевых (**полюсных**) гиперболических по форме электрода имеют потенциал Земли (заземлены), между ними располагается **электрод кольцевой формы**, на который подается радиочастотное напряжение мегагерцового диапазона. Схема ячейки:



5. Ионная ловушка

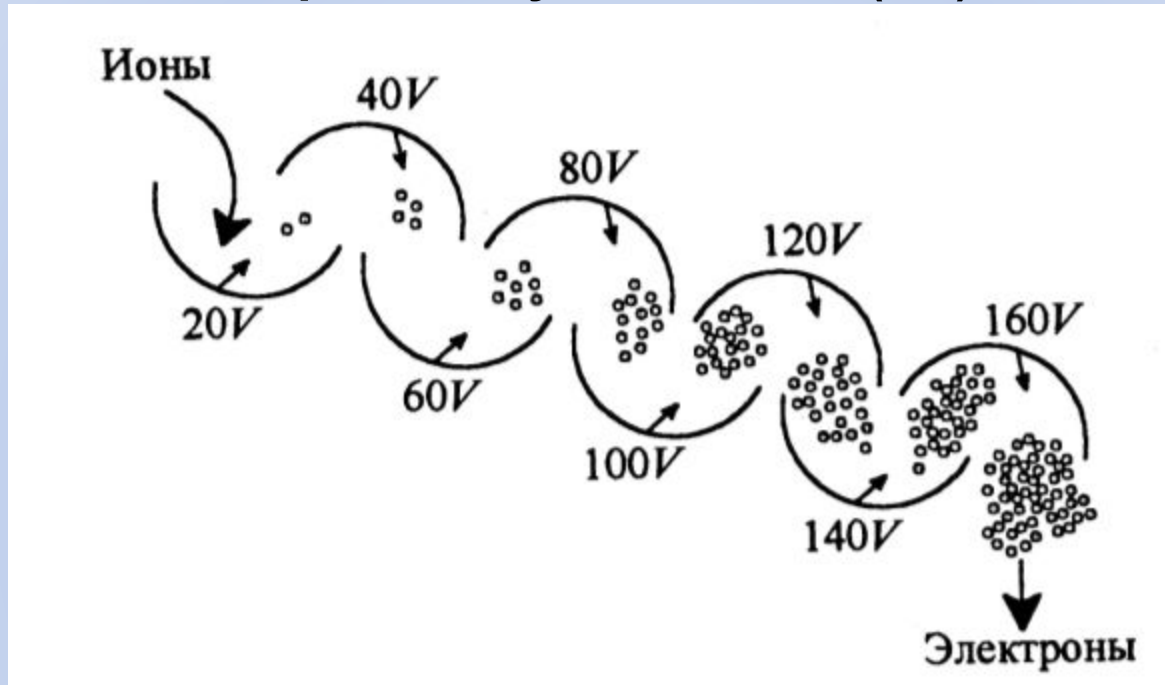
Эта система электродов создает поле, позволяющее удерживать ионы достаточно долгое время. Для ионизации образца используется электронная или химическая ионизация в импульсном режиме (0,1 – 10 мс). Образовавшиеся ионы удерживаются полем центрального электрода.

Импульсное изменение амплитуды радиочастотного напряжения на центральном электроде заставляет ионы с определенным m/z переходить на нестабильные траектории и покидать ловушку (образованную полем центрального электрода), попадая в систему регистрации - на **электронный умножитель**.



Детектирование ионов – электронный умножитель

Схема действия электронного умножителя (ЭУ):

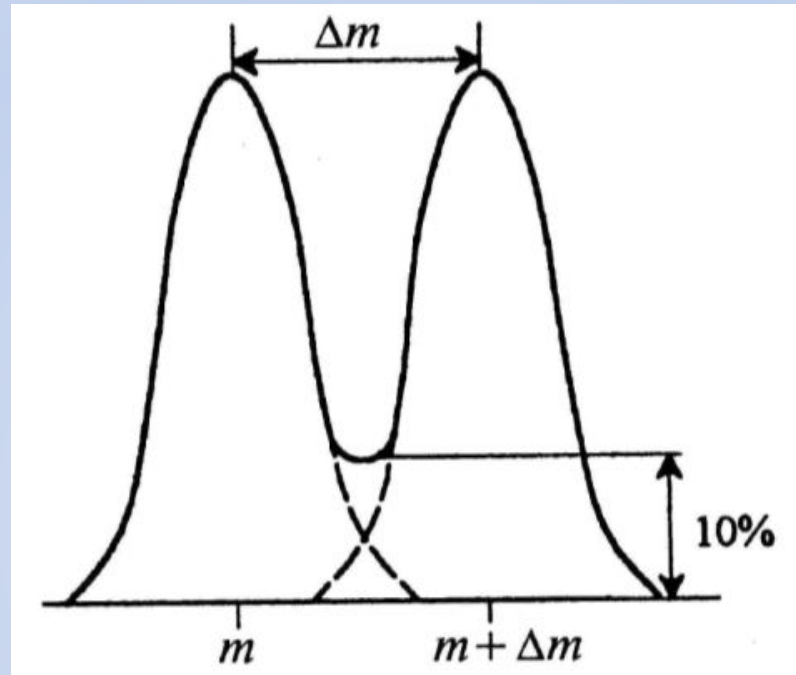


Электронный умножитель масс-спектрометра Thermo Electron DFS:



**Важный параметр масс-
спектрометрических приборов –
РАЗРЕШЕНИЕ
(разрешающая способность)**

Разрешение масс-спектрометра (R) – это возможность получать на данном приборе отдельный сигнал от двух ионов, с массами m и $(m+\Delta m)$:



Идеальная форма пика ионов – прямоугольная, реальная – гауссова. В зависимости от глубины ложбины между двумя соседними пиками принято говорить о разрешении на уровне 10% от высоты пиков для магнитных приборов и 50% - для квадрупольных.

Разрешение масс-спектрометра

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

Необходимые разрешающие способности для разделения пиков, имеющих массу, близкую к 400 а.е.м.

Δm	R
1	400
0.5	800
0.1	4 000
0.05	8 000
0.01	40 000
0.007	60 000

! Увеличивая разрешающую способность, мы расплачиваемся за это ухудшением чувствительности **!**

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Масс-спектрометрия высокого разрешения (МСРВ, HRMS – High Resolution Mass-Spectrometry) позволяет разделить и точно измерить массовые значения пиков, соответствующих одной целочисленной массе.

Примером такого является мультиплет с целочисленной массой 28. Это может быть монооксид углерода CO, азот N₂, этилен C₂H₄. Поскольку за стандарт принят основной изотоп углерода ¹²C (12.000000), массы всех остальных изотопов элементов не целые числа: масса основного изотопа водорода ¹H 1.00782506, азота ¹⁴N 14.00307407, кислорода ¹⁶O 15.99491475 и т.д. Тогда массы CO - 27.9949, N₂ - 28.0061, C₂H₄ - 28.0313.

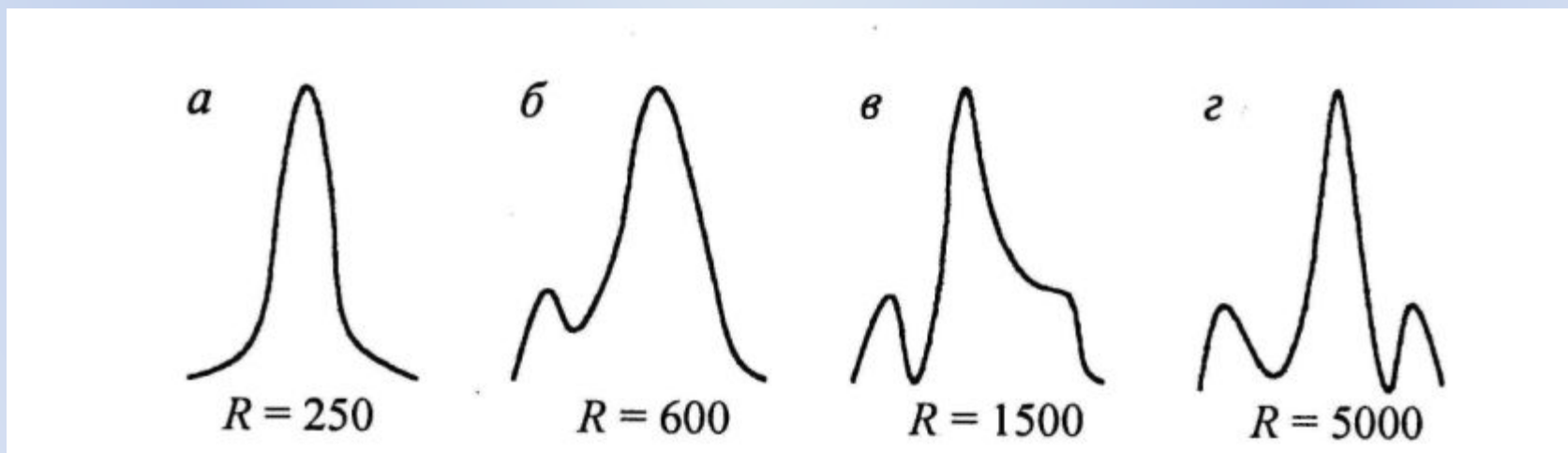


Рис. Зависимость формы пика ионов с целочисленной массой 28 Да от разрешения масс-спектрометра

Таким образом, при разрешении 5000 возможно разделить и точно измерить массовые значения пиков, соответствующих целочисленной массе 28.

Измерение точной массы иона (4-6 знаков после запятой) однозначно определяет его элементный и изотопный состав. Измерения проводят при помощи реперов – стандартов известного состава, как правило, это перфторкеросин, перфтортрибутиламин и другие полностью фторированные соединения – в масс-спектрах таких стандартов регистрируются сигналы фрагментных ионов, равномерно перекрывающих весь диапазон масс от m/z 19 до M^+ (примерно до 1500 Да).

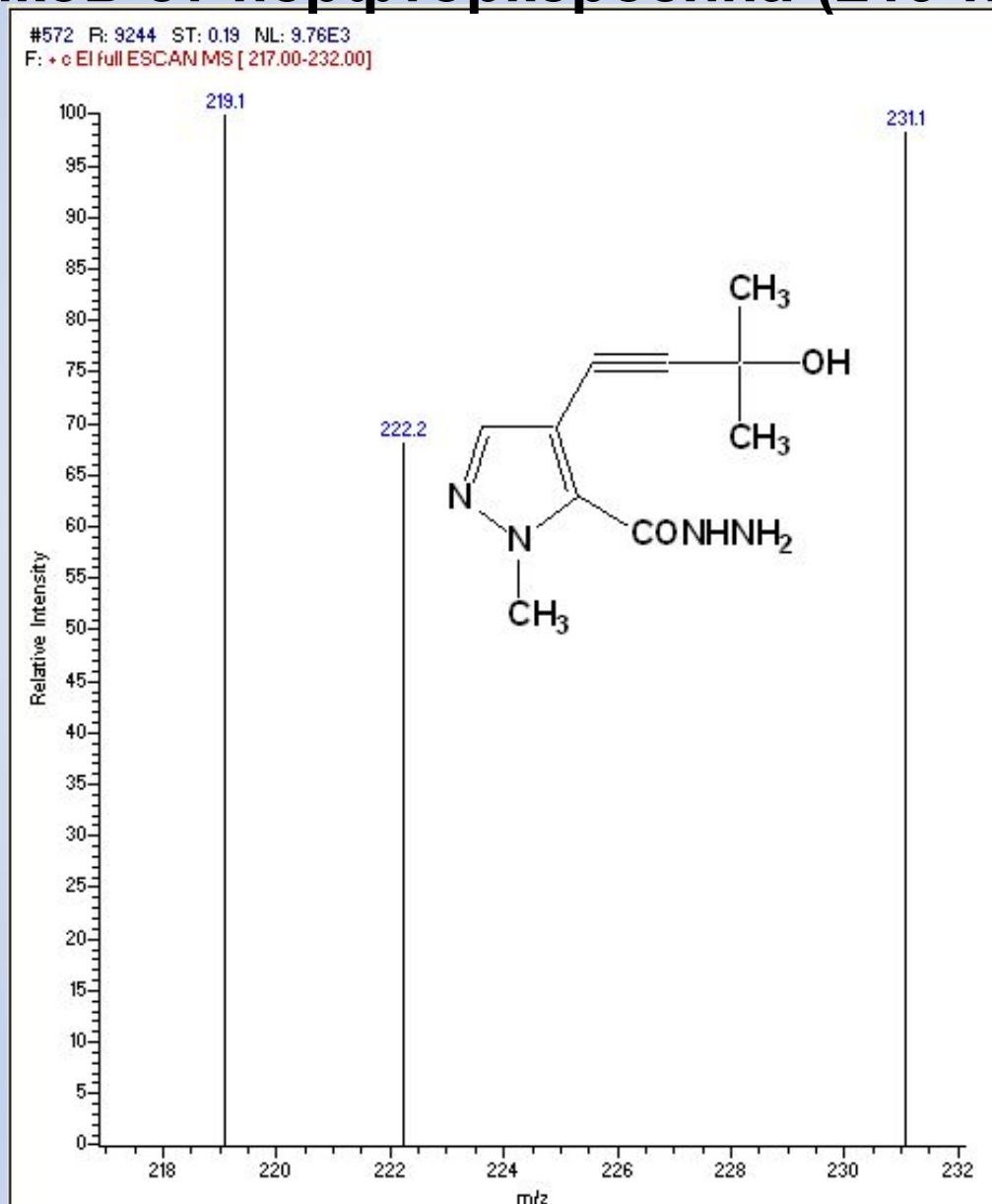
Разумеется, что с ростом молекулярной массы резко возрастает число ионов с одинаковой целочисленной массой, что приводит к необходимости увеличения разрешения масс-спектрометров.

Рис. Измерение точной массы образца (пик 222) с помощью реперов – пиков от перфторкеросина (219 и 231):

расчетное m/z :
222.1111

Экспериментальное:
222.1113

Брутто-формула:
 $C_{10}H_{14}N_4O_2$



Например, для измеренной массы иона неизвестного состава 163.9497 возможны такие комбинации атомов:

Измеренная масса иона ($M_{\text{изм}}$)	Вычисленная масса иона ($M_{\text{выч}}$)	Разность (м. д.) $M_{\text{изм}} - M_{\text{выч}}$	Элементный состав иона
163,9497	163,9503	0,6	$C_6N_2S_2$
	163,9488	-0,9	C_8HSCl
	163,9521	2,4	$C_5H_5S_2Cl$
	163,9537	4,0	$C_3H_4N_2S_3$
	163,9447	-5,0	$C_3HN_2O_2SCl$

Выбор из нескольких брутто-формул может быть произведен на основании изотопных пиков, характеру фрагментации и априорной информации об образце.

НИОХ СО РАН имеет в своей Лаборатории Физических Методов Исследования два прибора высокого разрешения – классический масс-спектрометр с двойной (электрической и магнитной) фокусировкой Thermo Electron DFS (Double Focusing System) и времяпролетный масс-спектрометр Bruker micrOTOFQ. Основные выполняемые задачи – установление элементного состава соединений.



Рис. Масс-спектрометр высокого разрешения Thermo Electron DFS с газовым хроматографом Thermo Electron Trace GC Ultra



Рис. Времяпролетный масс-спектрометр высокого разрешения Bruker microTOF_Q с жидкостным хроматографом Agilent 1100