МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Применение масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия (МС) - один из самых современных и универсальных методов анализа, который в последние годы, благодаря успехам в области аналитического приборостроения, вакуумной техники и компьютеризации, находит все более широкое применение для разнообразных задач в таких областях как биохимия,клиническая химия, общая химия и органическая химия, фармацевтика, косметика, парфюмерия,пищевая промышленность, химический синтез, нефтехимия и нефтепераработка, контроль окружающей среды , производство полимеров и пластиков, медицина и токсикология, криминалистика, допинговый контроль, наркоконтроль, геохимия, геология, минералогия, геохронология, археология, энергетика, полупроводниковая промышленность, металлургия.

Масс-спектрометрия - это физический метод измерения отношения массы заряженных частиц материи (ионов) к их заряду.
Этот метод, сегодня рутинно используемый в тысячах лабораторий и предприятий мира, имеет в своей основе фундаментальные знания природы вещества и использует основополагающие физические принципы явлений.

Масс-спектрометры устанавливают что это за молекулы (то есть, какие атомы их составляют, какова их молекулярная масса, какова структура их расположения) и что это за атомы (то есть их изотопный состав). Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами, а масс-спектрометрия имеет дело с самими частицами вещества. Масс-спектрометрия измеряет их массы, вернее соотношение массы к заряду. Для этого используются законы движения заряженных частиц материи в магнитном или электрическом поле.

Современный масс-спектрометр базируется на основополагающей работе, сделанной сэром Дж. Дж. Томсоном в Кэвендишевской лаборатории Кембриджского университета. Исследования Томсона, приведшие к открытию электрона в 1897 году, также привели к созданию первого масс-спектрометра, построенного им для изучения влияния электрического и магнитного полей на ионы, генерируемые в остаточном газе на катоде рентгеновской трубки. Томсон обратил внимание, что эти ионы движутся по параболическим траекториям, пропорциональным отношениям их массы к заряду.

В 1906 году Томсон получил Нобелевскую премию по физике за "Выдающиеся заслуги в теоретическом и экспериментальном изучении электропроводимости газов".

- Период **с 1930-ых по начало 1970-ых годов** отмечен выдающимися достижениями в обсласти масс-спектрометрии. К концу Первой мировой войны работы Френсиса Астона и Артура Демпстера привели к значительному улучшению точности и воспроизводимости измерений на масс-спектрометрах. Позднее Альфред Нир воплотил эти достижения вместе со значительным продвижением в вакуумной технике и электронике в конструкцию масс-спектрометра, значительно сократив его размеры. Нир и Джонсон впервые построили масс-спектрометр с двойной фокусировкой. Еще раньше, в 1946 году, **Уильям Стивенс предложил концепцию время-пролетных анализаторов, способных разделять ионы путем измерения скоростей их движения по прямому пути к коллектору.** В середине 1950-ых годов Вольфганг **Пол разработал квадрупольный масс-**

В 1950-е годы впервые были соединены газовый хроматограф и масс-спектрометр

Затем появились **новые методы ионизации** - бомбардировка быстрыми атомами (Барбер), химическая ионизация (Тальрозе, Филд, Мансон), полевая десорбция/ионизация (Беки), лазерная десорбция/ионизация, ассистируемая матрицей - MALDI (Танака, Карас, Хилленкампф) ионизация в электроспрее - ESI (Доул, Фенн), ионизация в инуктивно-связанной плазме (Фассел). Были разработаны новые приборы для новых применений - **масс-спектрометры ионно-циклотронного резонанса** (Хиппл) и, затем, с **Фурье-преобразованием сигнала** (Комиссаров,

В чем заключается метод масс-спектрометрии. Идея метода проста и может быть изложена в виде следующей схемы.

1. Превратить нейтральные частицы – атомы или молекулы в частицы заряженные – ионы.

2. Разделить образовавшиеся ионы в пространстве в соответствии с их массой посредством электрического или магнитного поля.

3. Измеряя электрический ток, образуемый направленно движущимися ионами, можно судить об изотопном, атомарном и молекулярном составе анализируемого вещества как на качественном, так и на количественном уровне.

Магнитное поле разделяет потоки ионов по различным траекториям в соответствии с отношением масса/заряд ионов

- Как получают ионы

$$АБ + \bar{e} \longrightarrow АБ^{+} + 2\bar{e} \quad (1) \quad q = +1,\ m = m_{АБ}$$

$$\longrightarrow A^{+} + Б^{-} \quad (2) \quad q = \pm 1,\ m_1 = m_A,\ m_2 = m_Б$$

$$\longrightarrow A^{+} + Б^{\bullet} + 2\bar{e} \quad (3) \quad q = +1,\ m = m_A$$

$$\longrightarrow АБ^{-} \quad (4) \quad q = -1,\ m = m_{АБ}$$

$$\longrightarrow АБ^{++} + 3\bar{e} \quad (5) \quad q = +2,\ m = m_{АБ}$$

Как разделяют ионы по массам

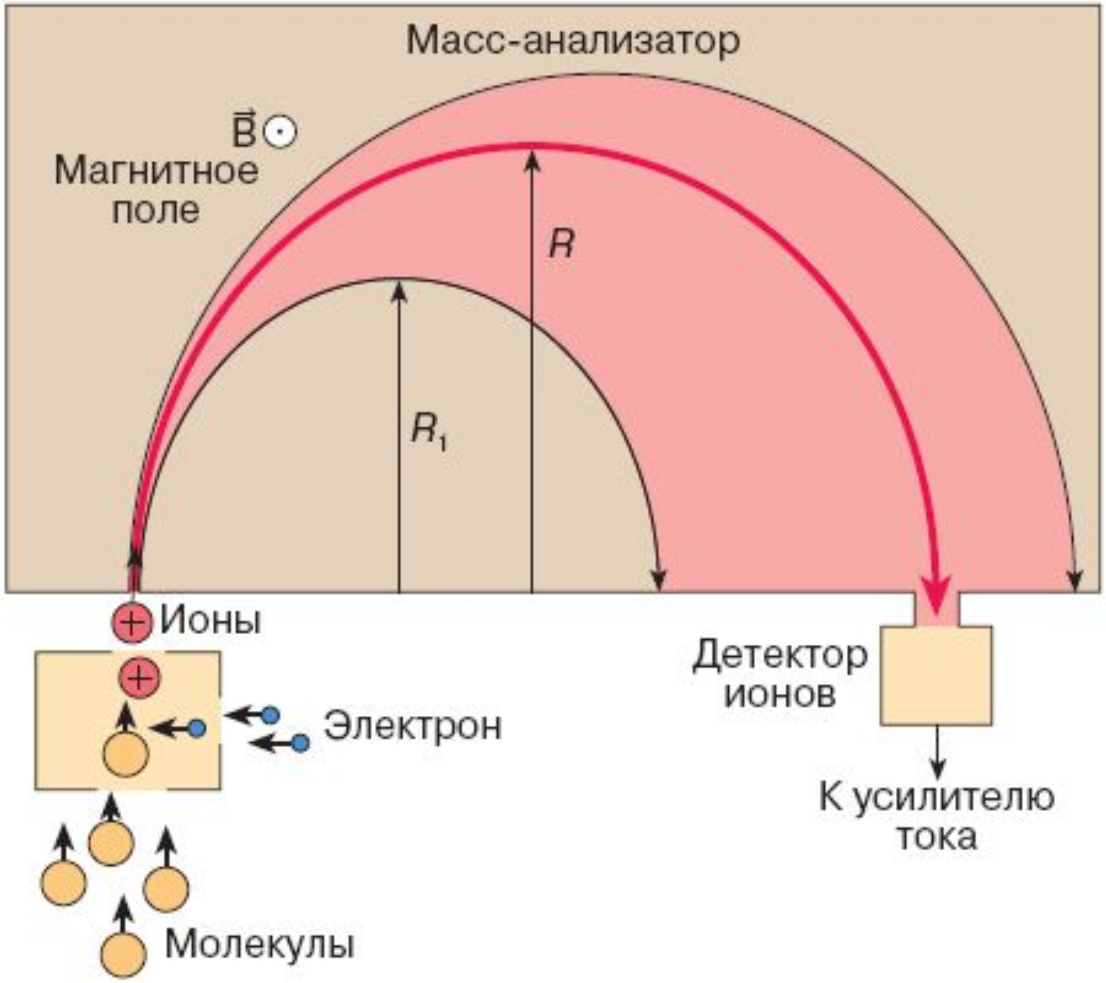
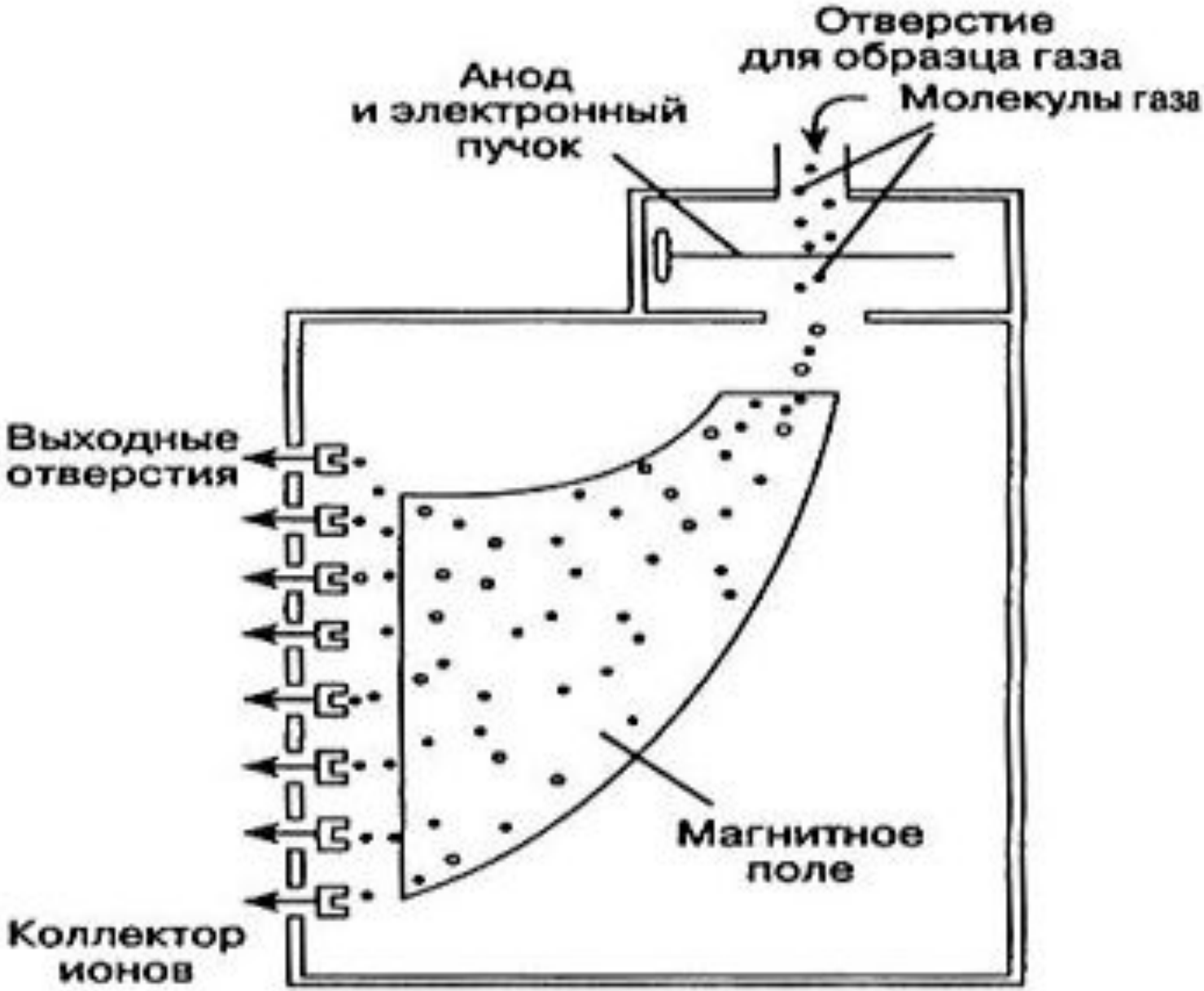


Рис. 1. Схема ионизации методом электронного удара и разделения ионов по массам в магнитном масс-анализаторе


Отверстие
для образца газа
Анод
и электронный
пучок
Молекулы газа
Выходные
отверстия
Магнитное
поле
Коллектор
ионов

Используя закон сохранения энергии, получаем:

$$qU_{\text{уск}} = \frac{m\upsilon^2}{2}$$

На ион, влетающий со скоростью υ в масс-анализатор, действует сила Лоренца:

$$F_{\text{л}} = q\upsilon B$$

В данном случае вектор магнитной индукции $\vec{B}$ направлен на нас (значок $\odot$), а угол α между B и υ равен 90°.

В то же время $F_л$ является по своему характеру центростремительной силой: $F_{ц.с} = \frac{m\upsilon^2}{R}$ и, следовательно, $q\upsilon B = \frac{m\upsilon^2}{R}$.

В результате ион с массой m и зарядом q будет двигаться в магнитном поле по дуге окружности радиуса R, определяемого из соотношения

$$R = \frac{m\upsilon}{qB} \quad \text{или} \quad R = \frac{1}{B}\sqrt{\frac{2mU_{уск}}{q}}$$

Зависимость ионного тока от отношения m/q называется масс-спектром

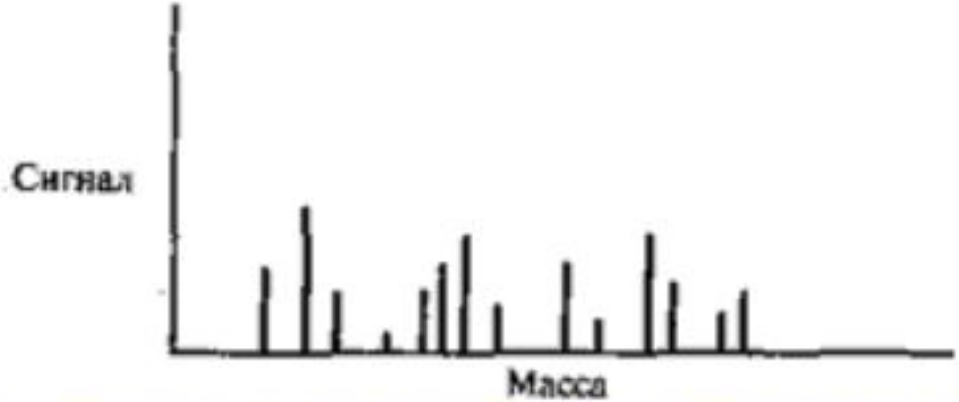


Рис. 9. Масс-спектр соответствует полному сканированию. В определенном диапазоне измерены все отношения масса/заряд.

Квадрупольный масс-спектрометр

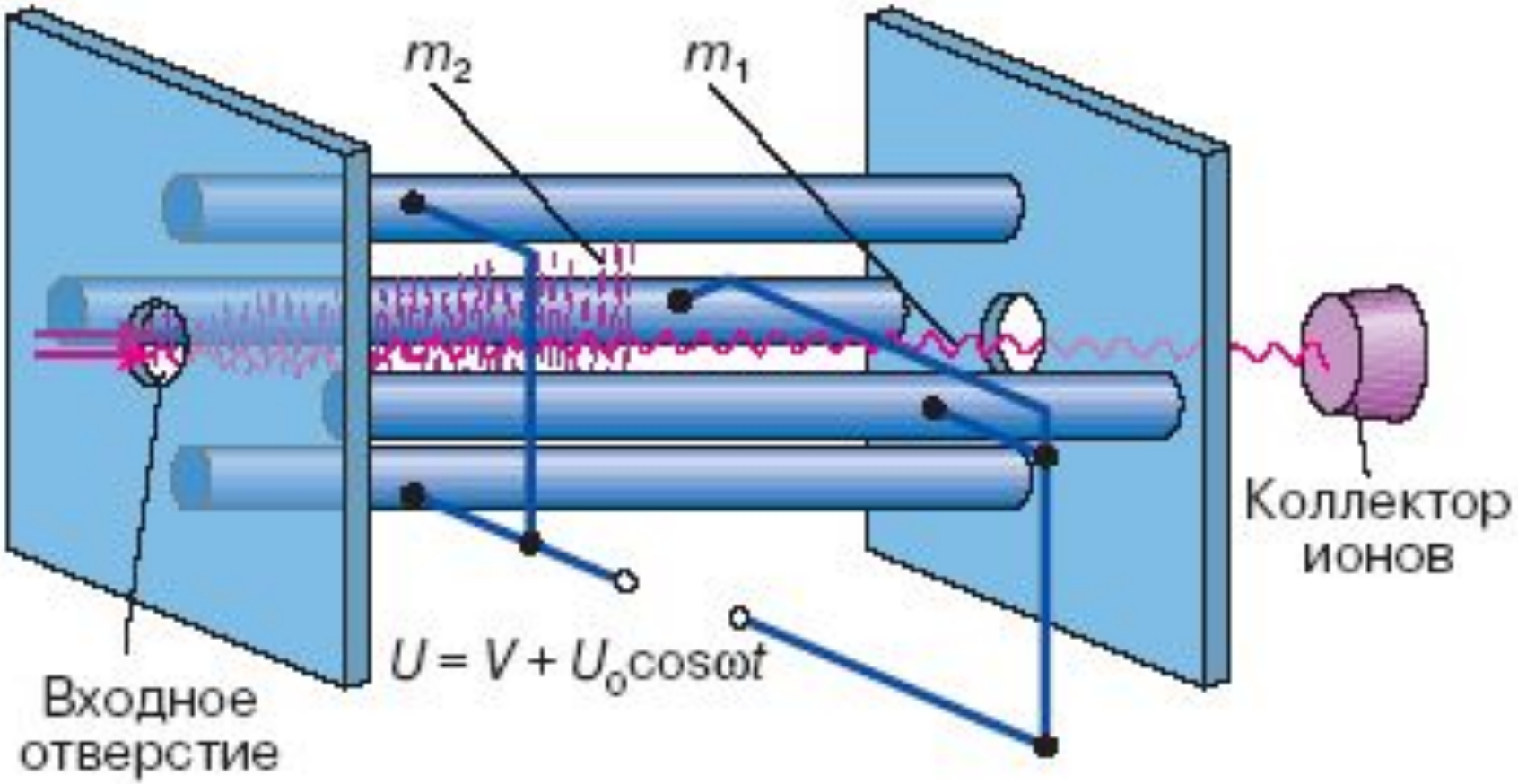


Рис. 2. Схема квадрупольного масс-анализатора

Как работают квадрупольные масс-спектрометры

Высокочастотное (несколько мегагерц) переменное и постоянное электрическое напряжение вида

$$U = V + U_0 \cos \omega t,$$

подаваемое на систему четырех электродов, вынуждает ионы совершать колебательное движение в такт с частотой ω
этого поля. При определенных U_0, V, ω
во входную щель масс-анализатора будут проходить ионы с определенной массой m, отвечающей условию:

$$m = aU_0 / \omega^2,$$

где a – некоторая постоянная прибора. Все ионы с отличными массами будут двигаться с нарастающими амплитудами колебаний, что приводит к их нейтрализации на стенках электродов. Путем изменения амплитуды U_0 или ω масс-анализатор настраивают на регистрацию ионов требуемой массы.

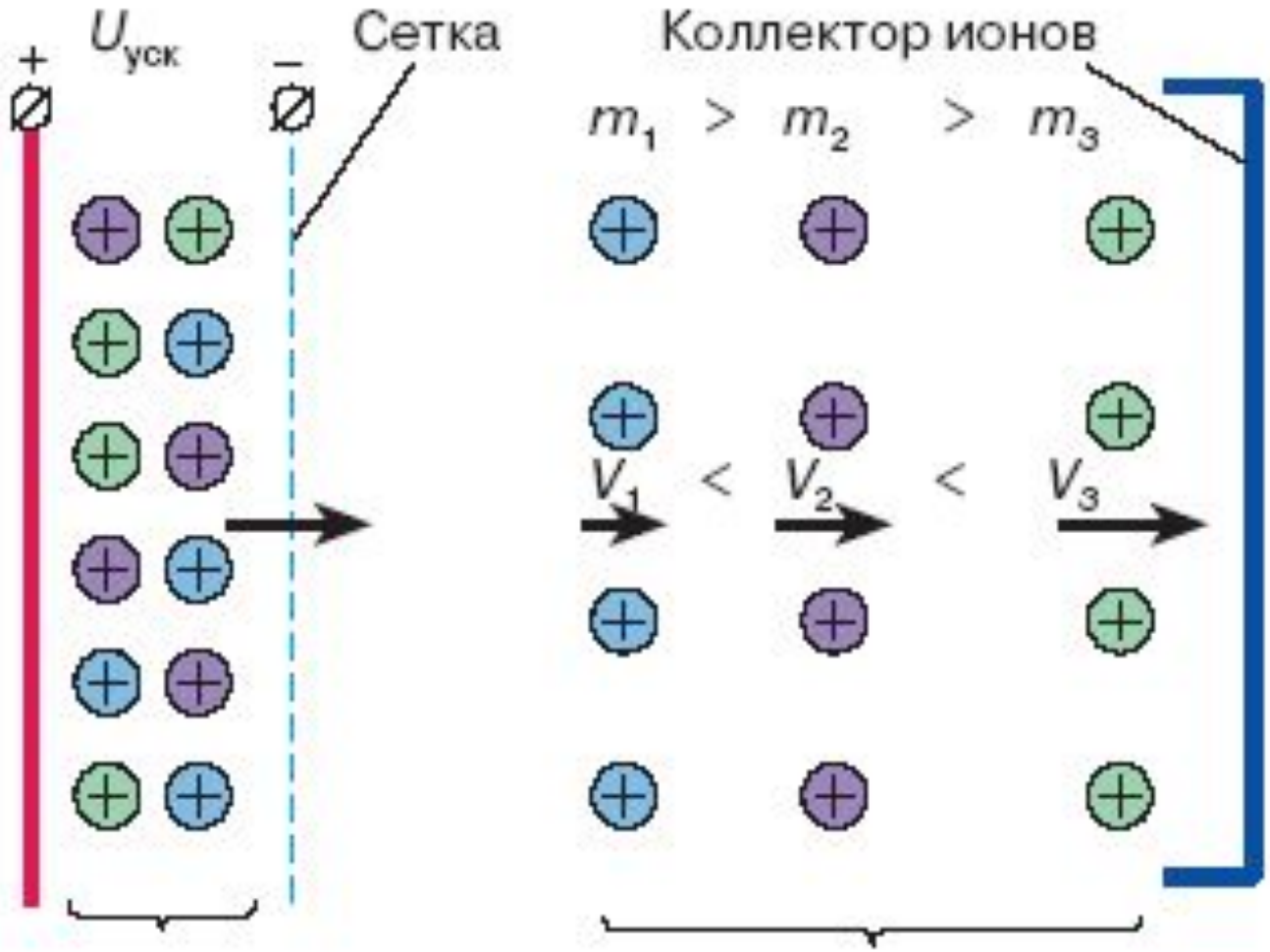


Рис. 3. Схема времяпролетного масс-спектрометра

Как работают времяпролетные масс-спектрометры

Еще один способ разделения по массам: создать кратковременный импульс постоянного электрического поля. Ионы приобретают скорость

$$\upsilon = \sqrt{\frac{2qU}{m}},$$

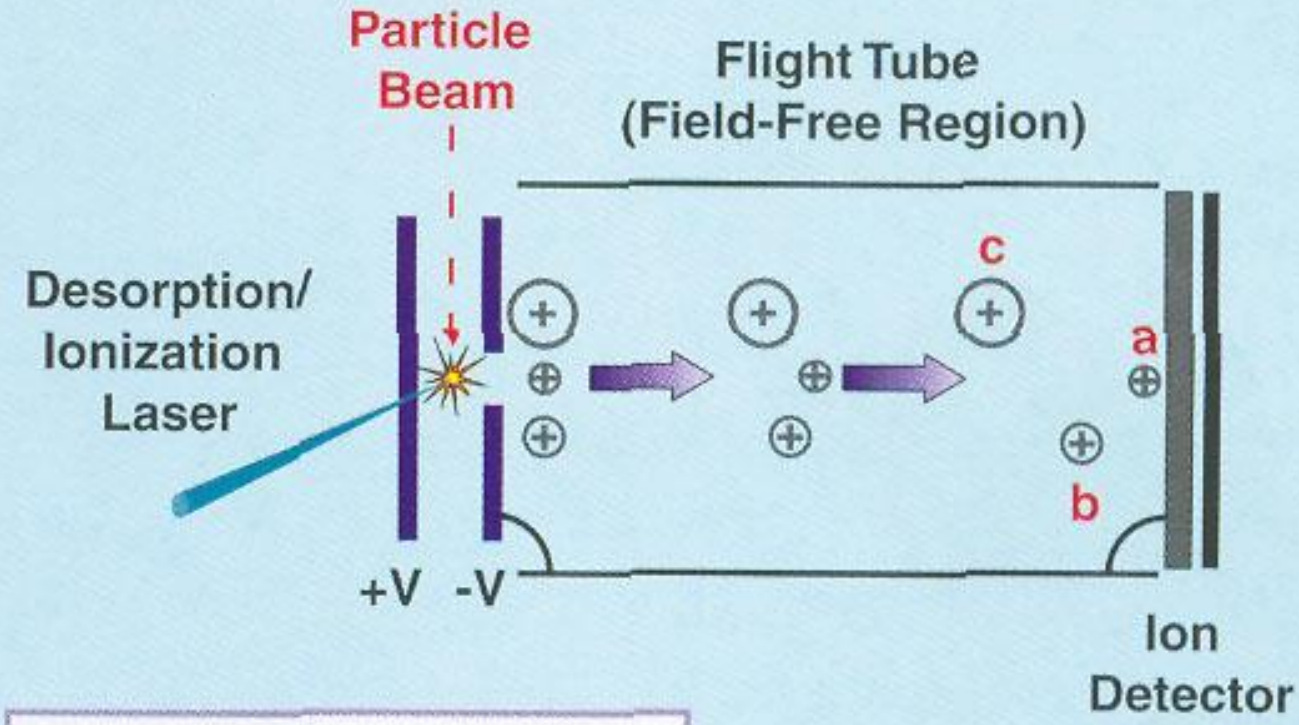
И долетают до коллектора за время

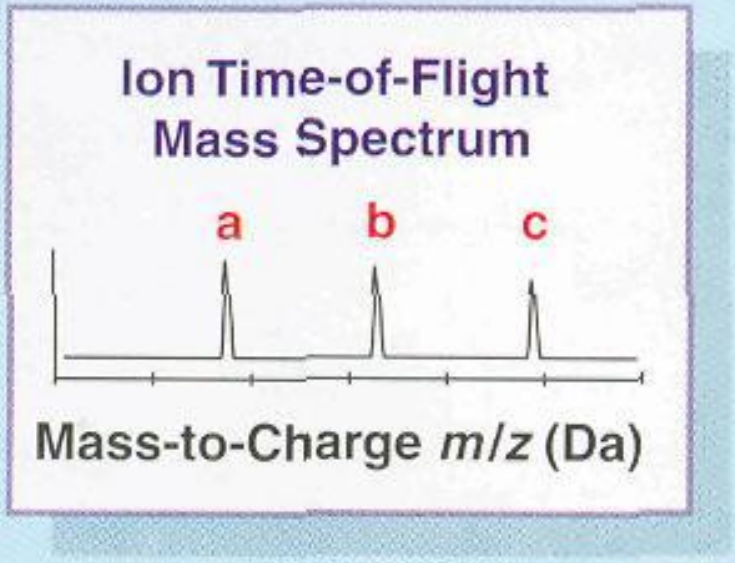
$$t = \frac{L}{\upsilon} = L\sqrt{\frac{m}{2qU}},$$

где L – длина анализатора

Из-за различия в массах ионы приобретают различные скорости обратно пропорциональные $\sqrt{m}$.

MASS SPECTROMETRY REGION





Note: The flight tube is shown in a linear configuration for simplicity. The actual instrument uses a reflectron configuraton.

Детекторы

Сейчас используются динодные вторично-электронные умножители, в которых ион, попадая на первый динод, выбивает из него пучок электронов, которые в свою очередь, попадая на следующий динод, выбивают из него еще большее количество электронов и т.д.

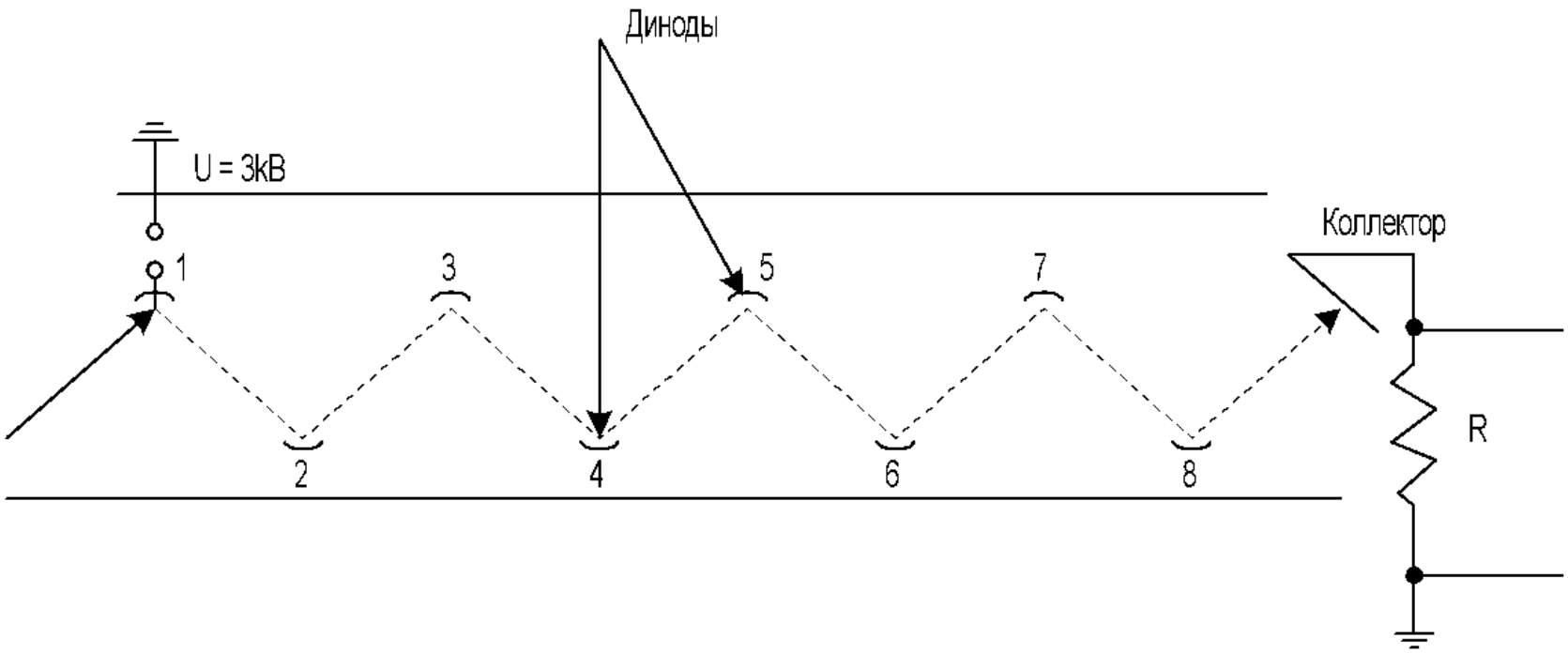


Рис.5. Схема вторичного электронного умножителя с восемью динодами.

Комбинация масс-спектрометрии с другими методами

Хромато-масс-спектрометрия

Уже давно масс-спектрометр рассматривают как отличный детектор для **газовой хроматографии**. Как газовый хроматограф, так и масс-спектрометр представляют собой в принципе относительно несложные приборы, а получаемые с помощью каждого из них аналитические данные просты для понимания и использования. Когда эти два прибора напрямую соединяют в единую хромато-масс-спектрометрическую систему, возможности такой системы не равны просто сумме возможностей каждого прибора; аналитические возможности увеличиваются экспоненциально. Для того, чтобы реализовать весь потенциал, заключенный в громадном количестве данных, генерируемых хромато-масс-спектрометром, необходим специализированный компьютер. С подключением компьютера к прибору становятся возможными многие операции с данными, увеличивающие их аналитическую ценность. Полученные с помощью масс-спектрометрического детектора спектры, дают такую информацию о качественном составе пробы, какую не могут дать иные газохроматографические детекторы.

Анод
Электроны
Магнитный анализатор
Щель
Сепаратор
Поток ионов
Колонка
Вольфрамовый катод
Детектор

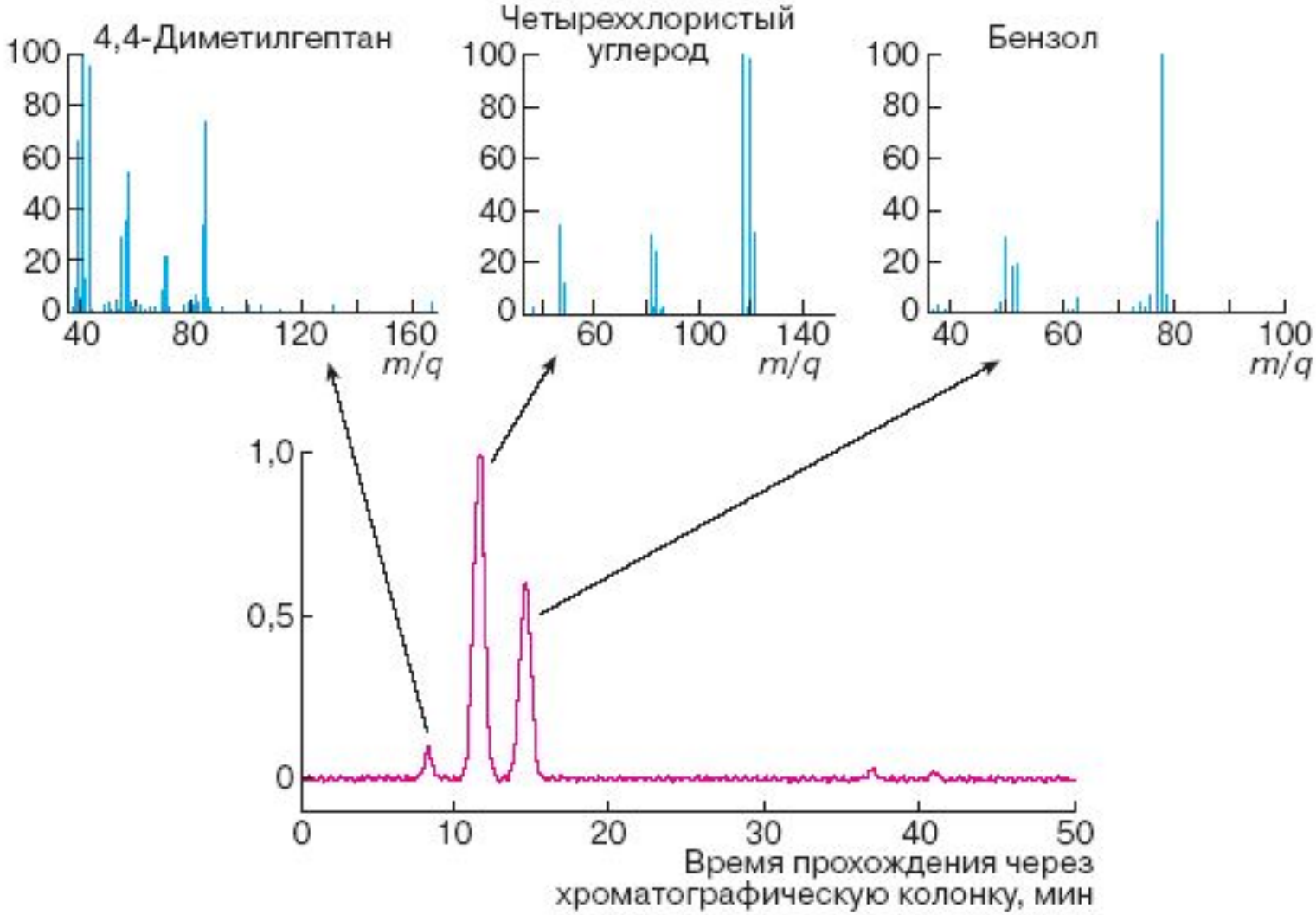
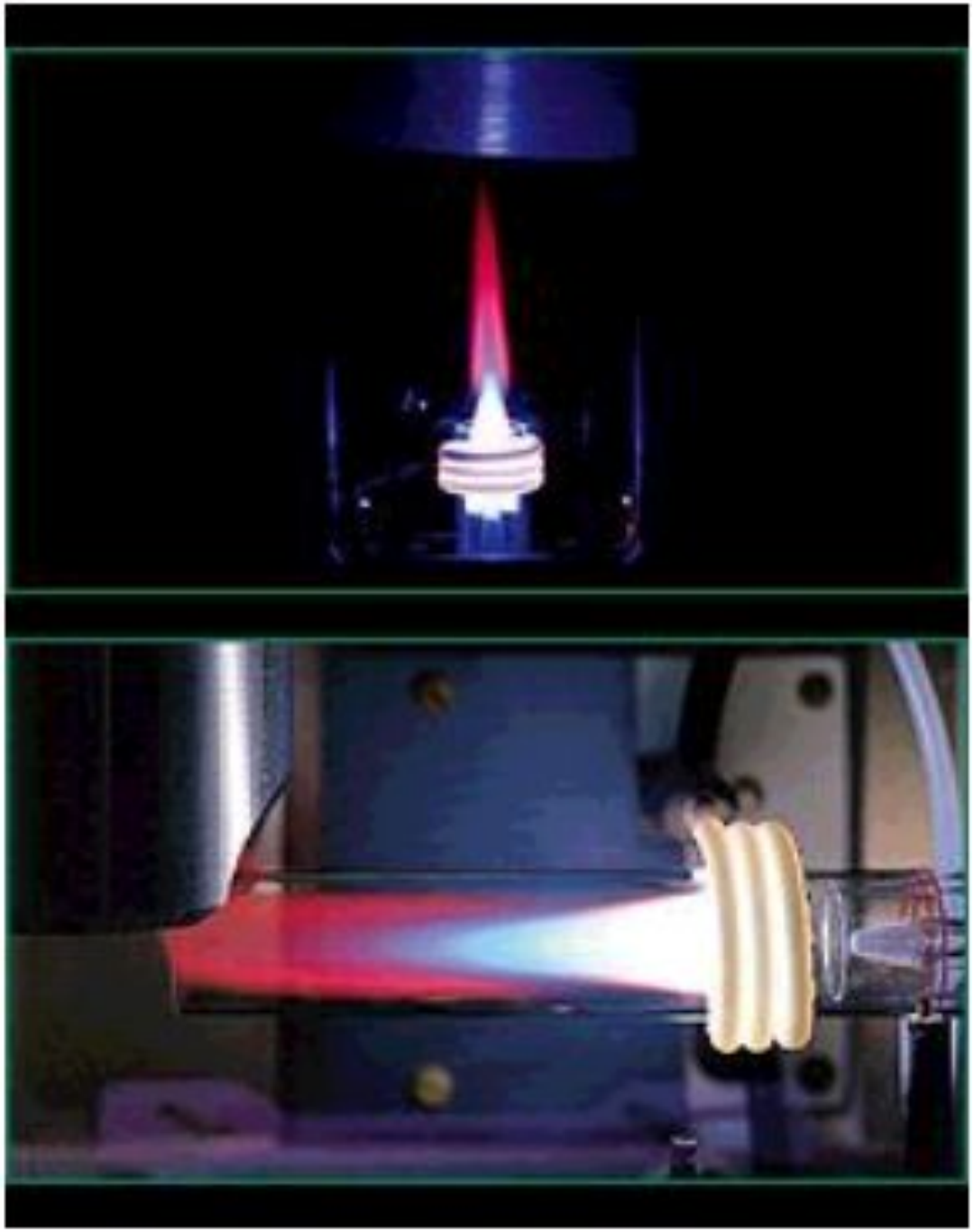


Рис. 5. Хроматограмма промышленных газовых выбросов и масс-спектры индивидуальных веществ, разделенных в хроматографической колонке

Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой

С помощью этого прибора определяют из каких атомов составлено вещество

Индуктивно-связанная плазма (**ИСП, ICP**) образуется внутри горелки, в которой горит, обычно, аргон. Аргон, вообще говоря, инертный негорючий газ, поэтому, чтобы заставить его гореть, в него закачивают энергию, помещая горелку в индукционную катушку. Когда в плазму аргоновой горелки попадают атомы и молекулы, они моментально превращаются в ионы. Для того, чтобы ввести атомы и молекулы интересующего материала в плазму их обычно растворяют в воде и распыляют в плазму в виде мельчайшей взвеси.



Общий вид современного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой *IRIS ICAP*

К сожалению, очень **многие органические вещества невозможно испарить без разложения, то есть перевести в газовую фазу.** А это значит, что их нельзя ионизовать электронным ударом. Но среди таких веществ почти все, что составляет **живую ткань (белки, ДНК и т.д.),** физиологически активные вещества, полимеры. Масс-спектрометрия не стояла на месте и последние годы были разработаны специальные методы ионизации таких органических соединений. Сегодня используются, в основном, методы ионизации при атмосферном давлении - **ионизация в электроспрее (ESI)** а также **ионизация лазерной десорбцией при содействии матрицы (MALDI).**

Ионизация в электроспрее (ESI) - с огромной скоростью и прямо в этой струе мелкодисперсного тумана с оболочек молекул срываются электроны, превращая их в ионы. **Жидкость (интересующие нас соединения с растворителем) вырывается под давлением вместе с коаксиально подаваемым розогретым газом (азотом) из узкого капилляра (на самом деле, иглы, которая находится под повышенным потенциалом - 5 - 10 кВ)** Большая часть растворителя при движении этой струи переходит в газовую фазу и не попадает в отверстие входного конуса источника ионов.

В методе MALDI лазерный луч вырывает ионы с поверхности мишени, на которую нанесен образец со специально подобранной матрицей.

В режиме химической ионизации при атмосферном давлении потенциал прикладывается не к игле, через которую поступает жидкость, а к электроду в области распыления, что приводит к образованию коронного разряда. В этом случае фрагментация значительно меньше, чем в предыдущем - электроспрее (ESI).

Биомасс-спектрометр MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight) разработан, чтобы точно определять молекулярные массы молекул в пико молекулярных количествах.
Высокая чувствительность и точность и разрешение.

MAT 95 XP

"New Dioxin Specs"

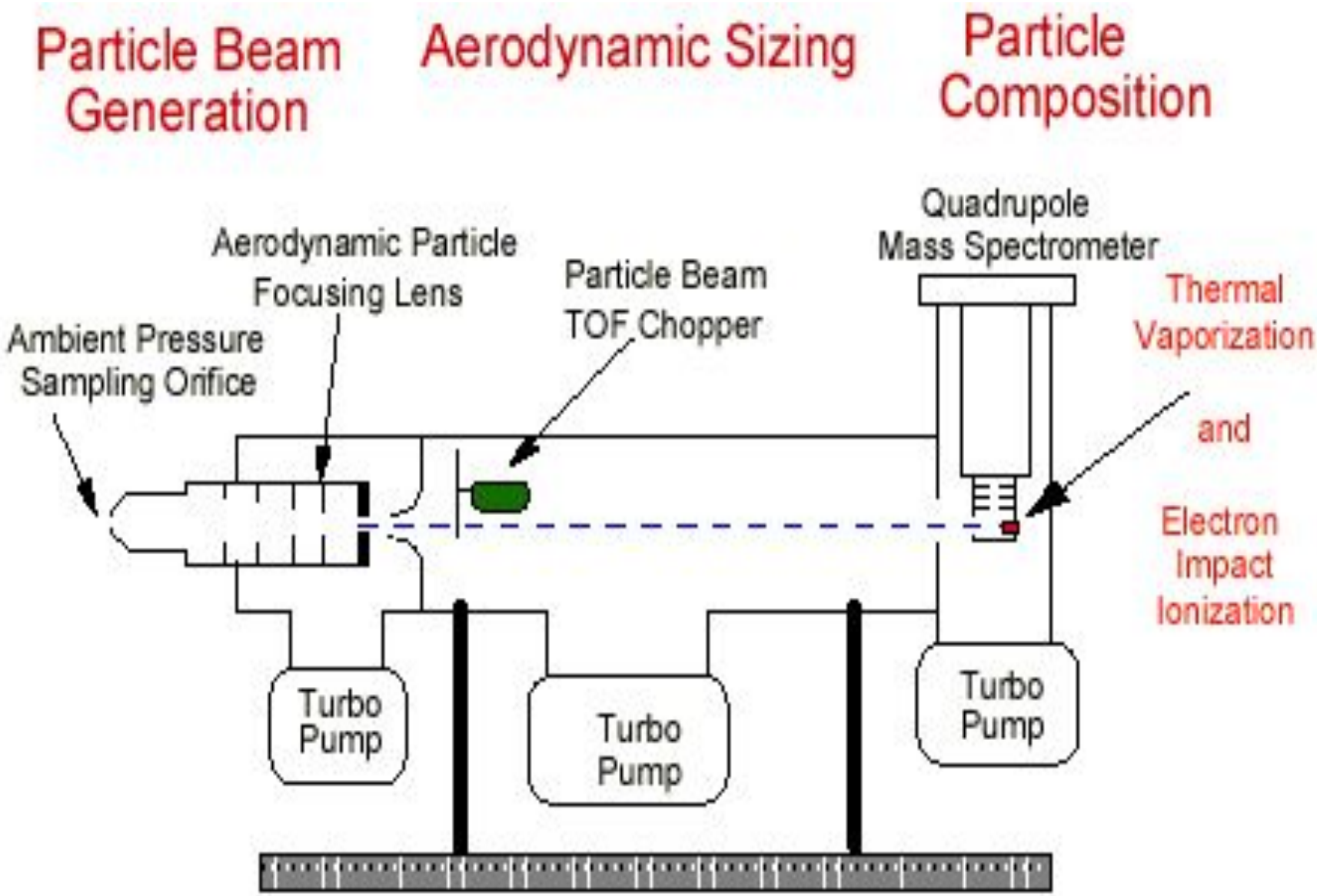
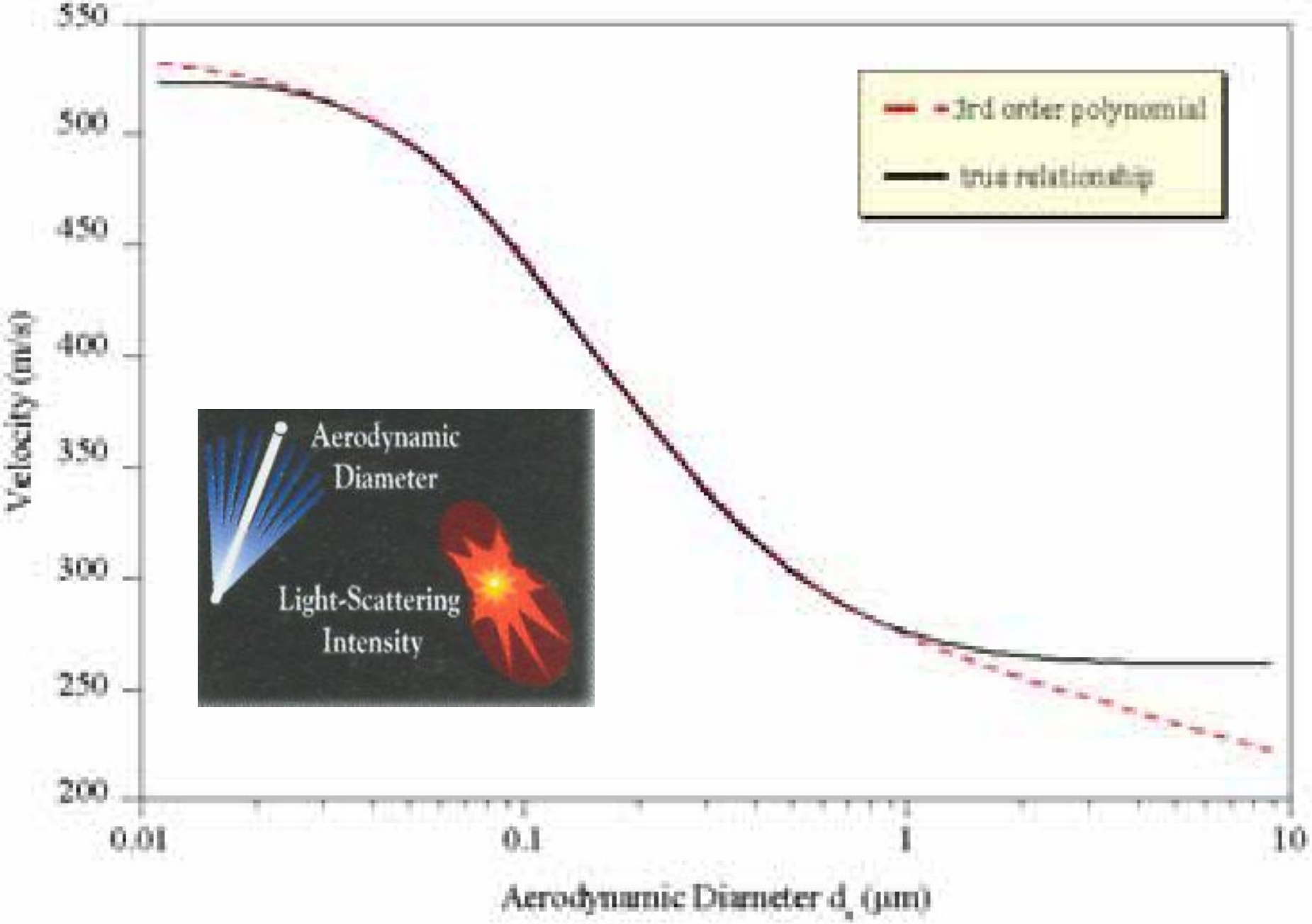
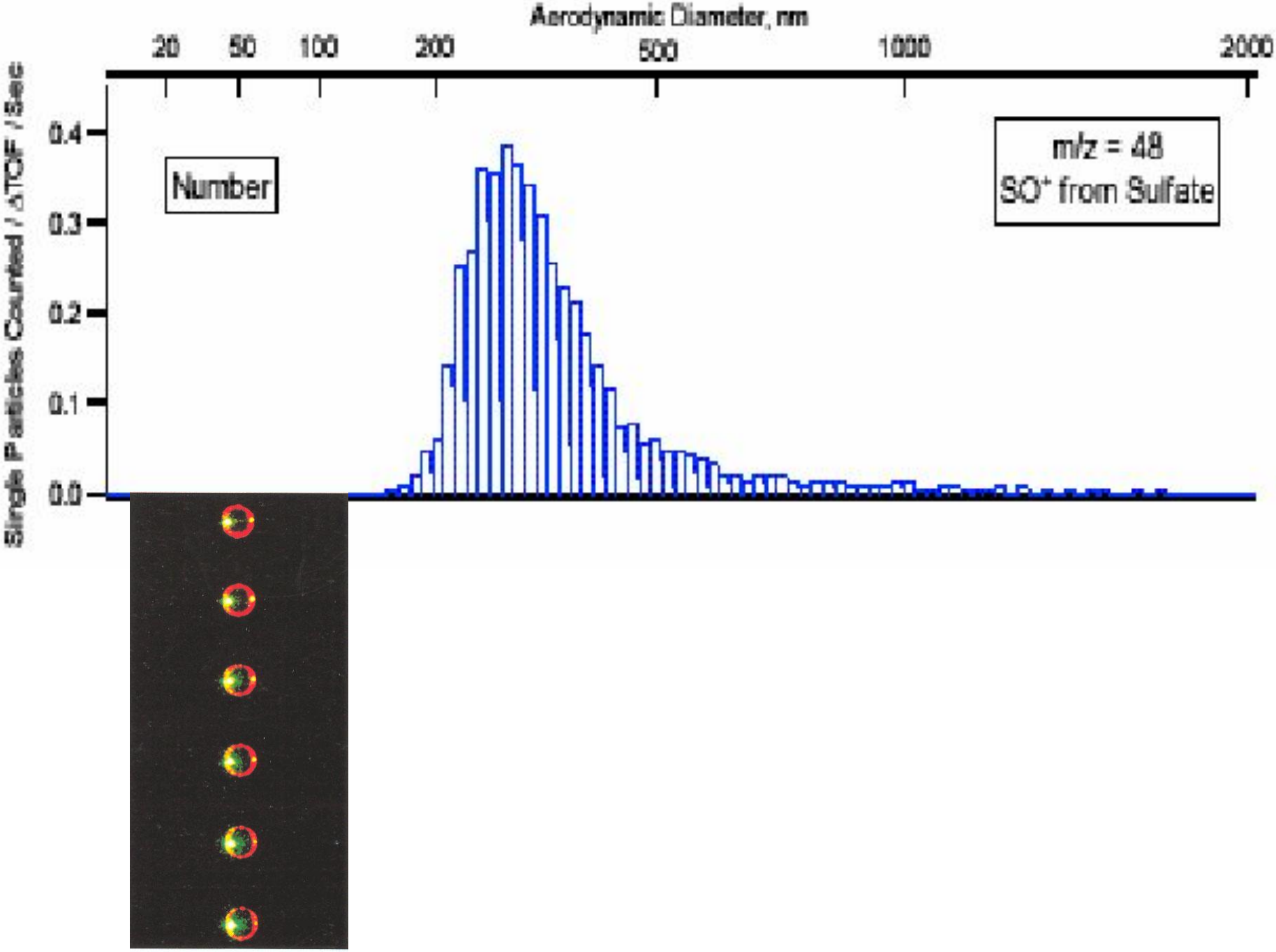
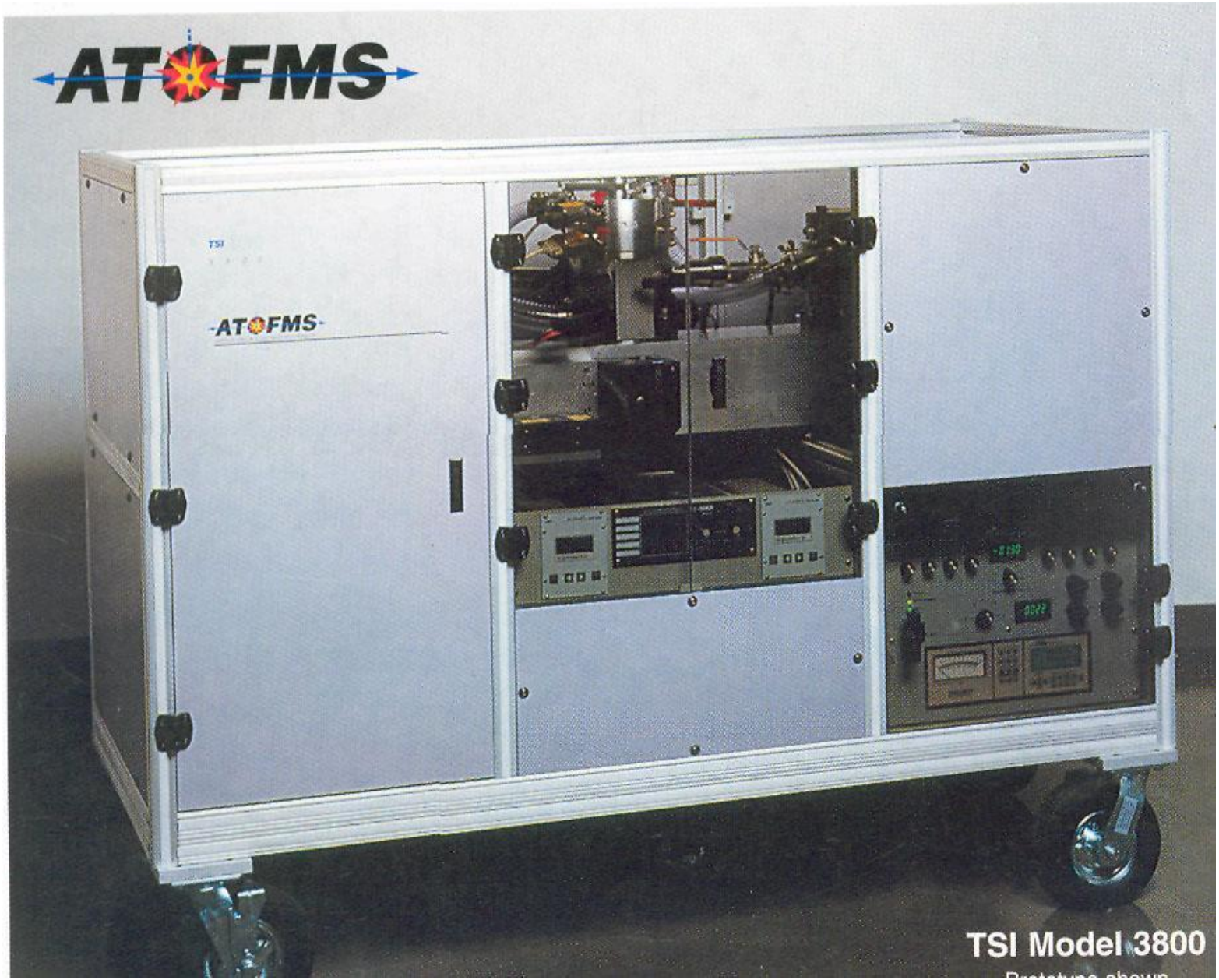


Рисунок 1. Схема аэрозольного масс-спектрометра

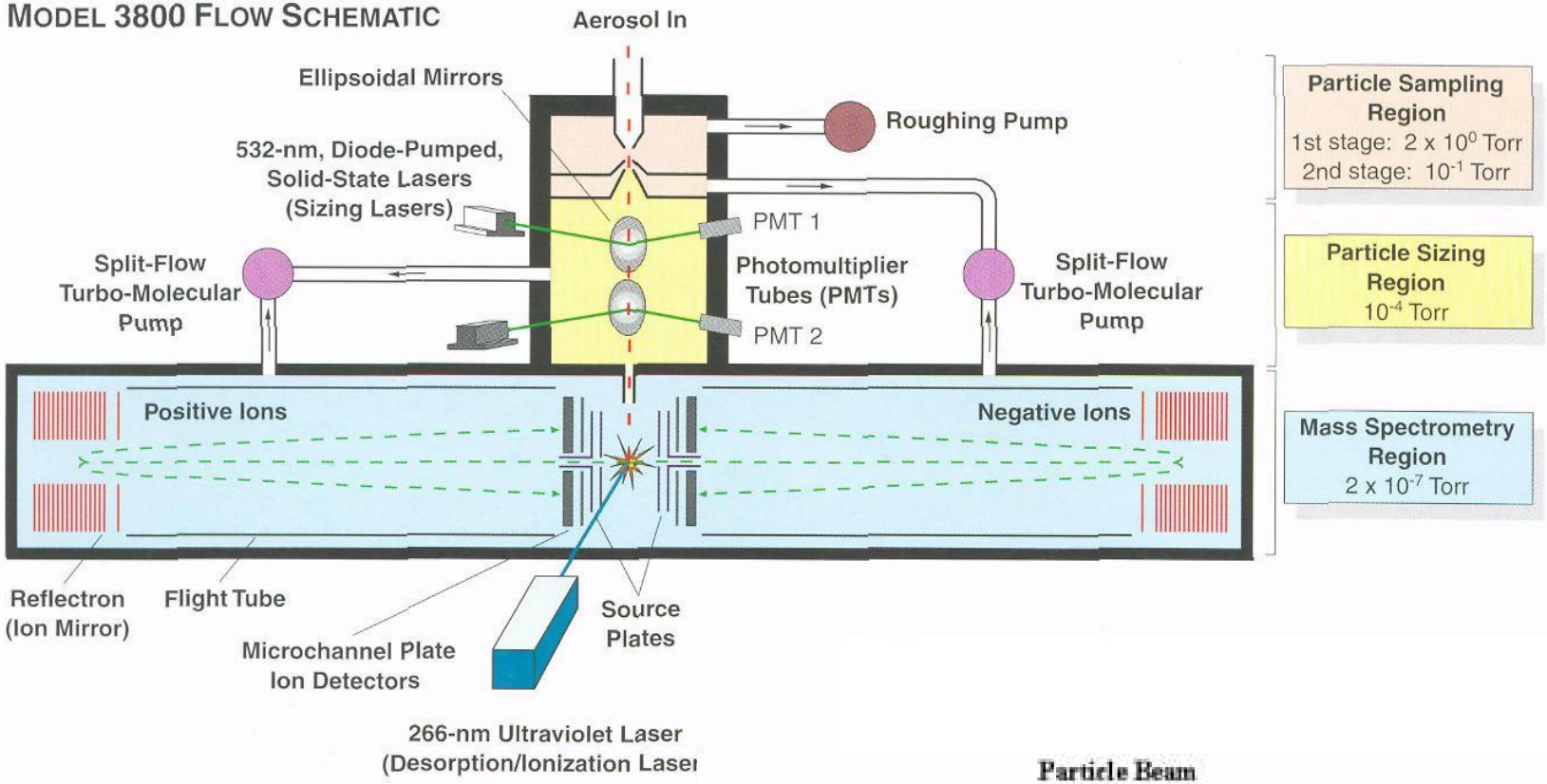

550
500
450
400
350
300
250
200
Velocity (m/s)
0.01
0.1
1
10
Aerodynamic Diameter d_a (μm)
3rd order polynomial
true relationship
Aerodynamic
Diameter
Light-Scattering
Intensity

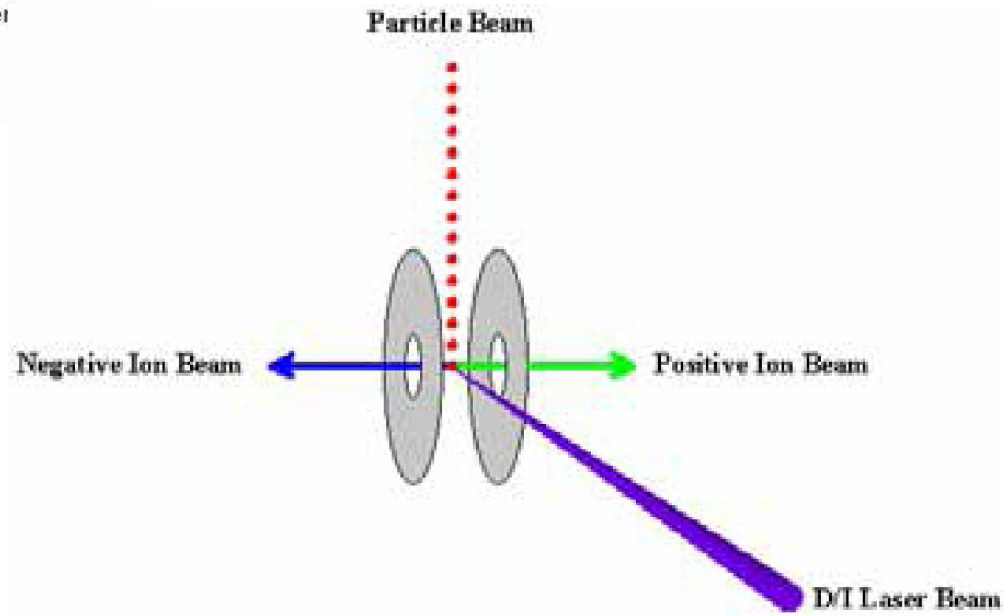

Aerodynamic Diameter, nm
20
50
100
200
500
1000
2000
Single Particles Counted / ΔTOF / Sec
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
Number
m/z = 48
SO⁺ from Sulfate

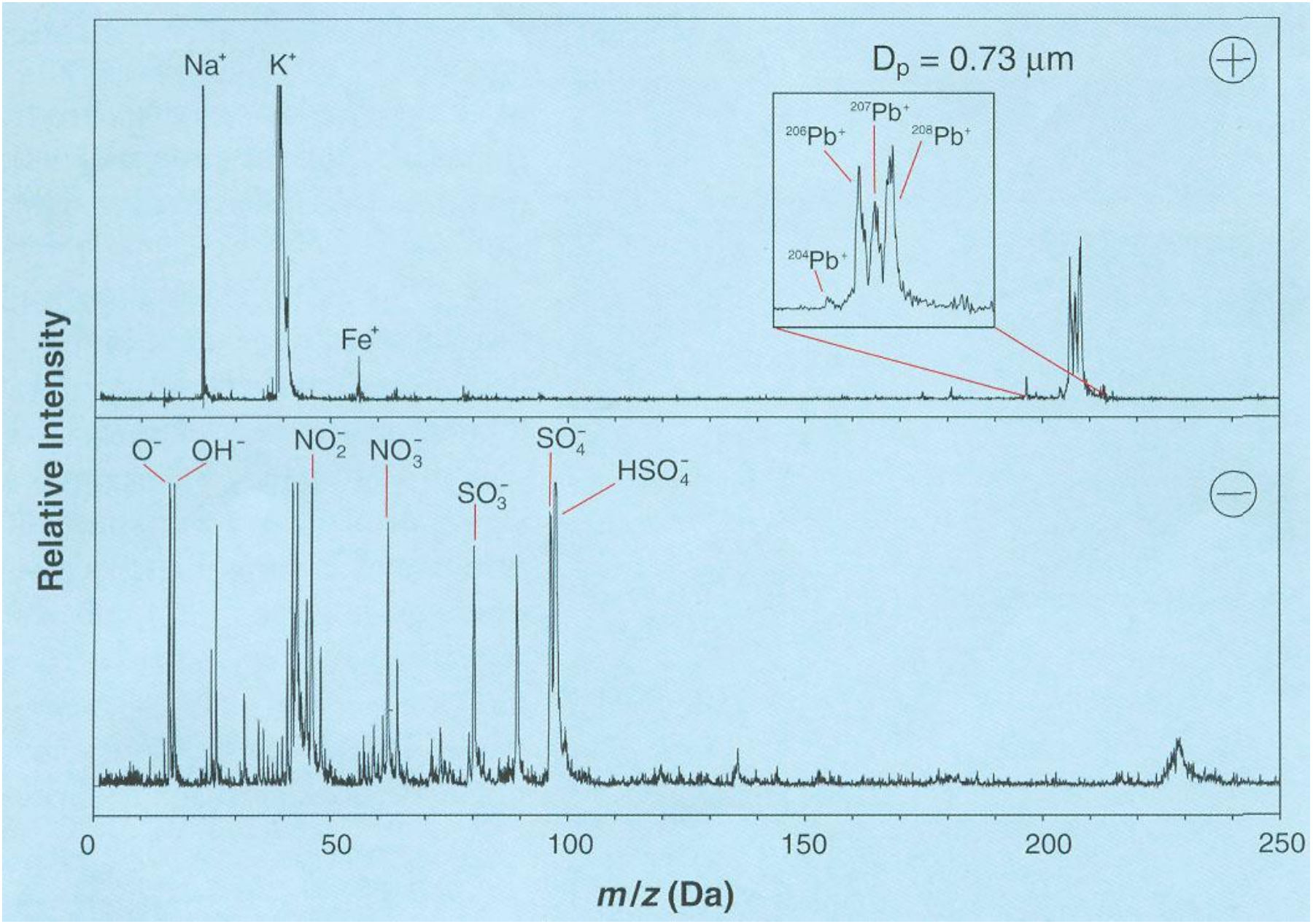


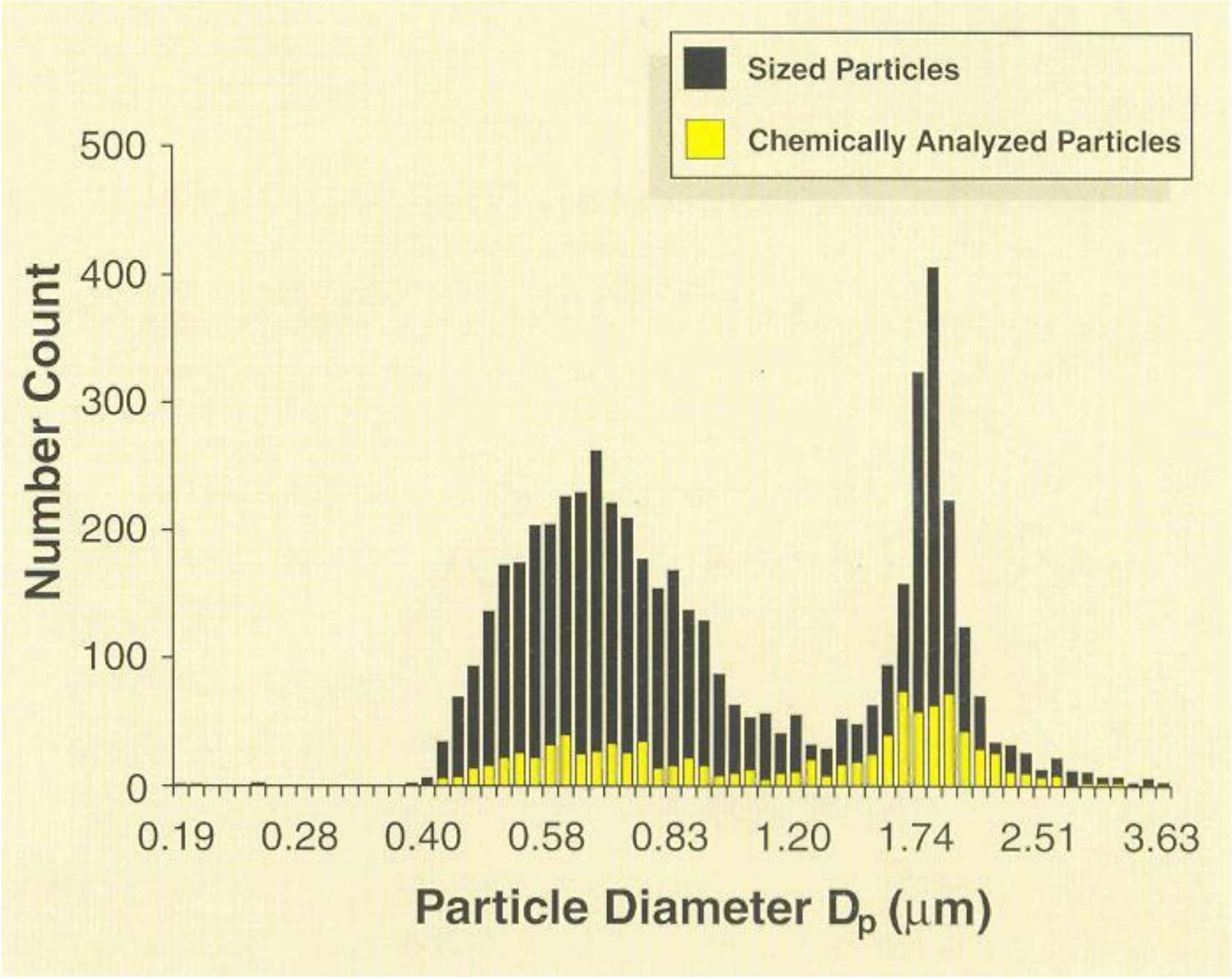
Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer

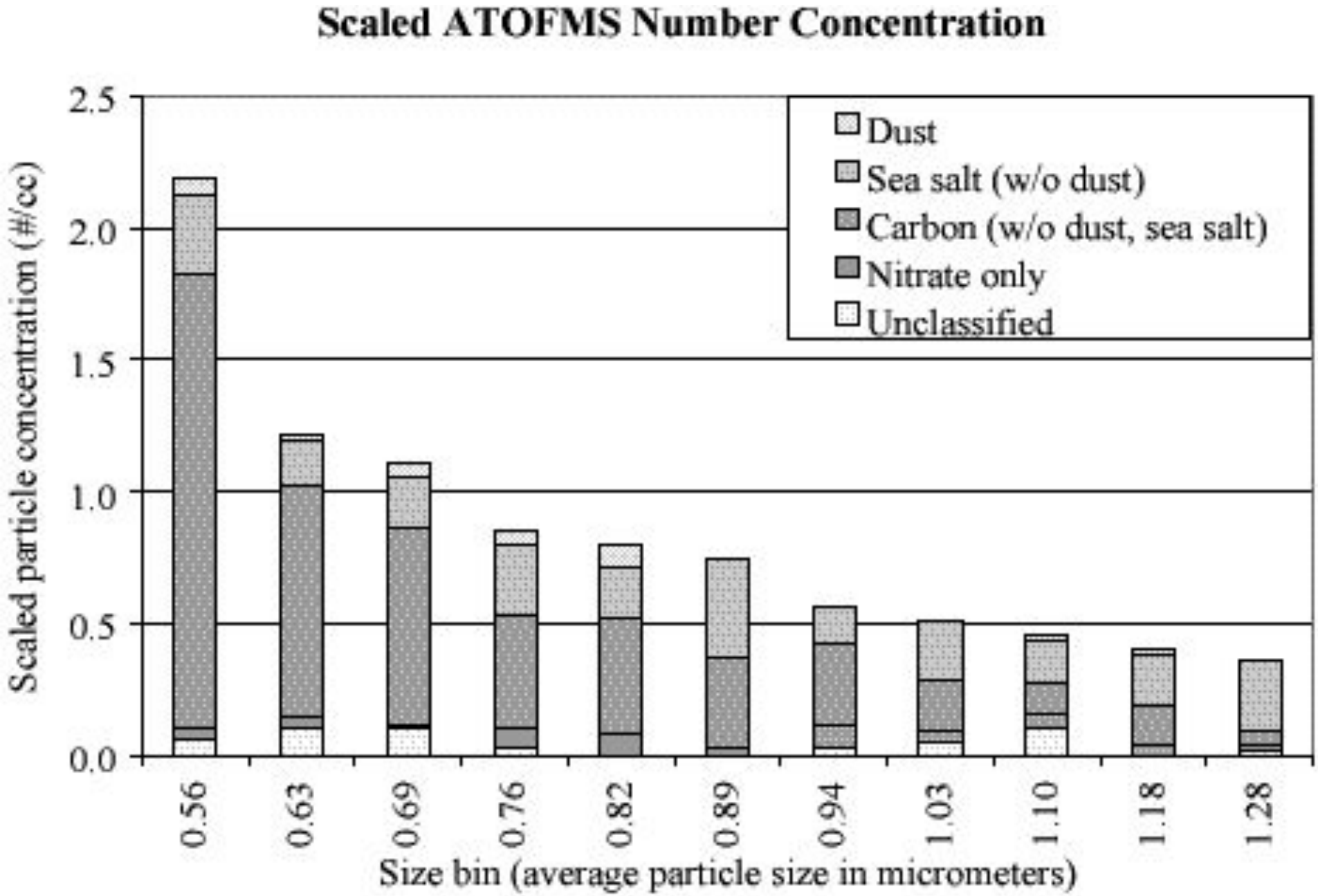
MODEL 3800 FLOW SCHEMATIC






Dp = 0.73 µm
Na+
K+
Fe+
207Pb+
206Pb+
208Pb+
204Pb+
O-
OH-
NO2-
NO3-
SO3-
SO4-
HSO4-
Relative Intensity
0
50
100
150
200
250
m/z (Da)


Sized Particles
Chemically Analyzed Particles
Number Count
500
400
300
200
100
0
0.19
0.28
0.40
0.58
0.83
1.20
1.74
2.51
3.63
Particle Diameter D_p (μm)


Scaled ATOFMS Number Concentration
Scaled particle concentration (#/cc)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Dust
Sea salt (w/o dust)
Carbon (w/o dust, sea salt)
Nitrate only
Unclassified
0.56
0.63
0.69
0.76
0.82
0.89
0.94
1.03
1.10
1.18
1.28
Size bin (average particle size in micrometers)