

Физические методы установления строения органических соединений

**Ельцов Илья Владимирович, к.х.н.,
кафедра общей химии факультета естественных наук
Новосибирского государственного университета**

**Нефёдов Андрей Алексеевич, к.х.н.,
лаборатория физических методов исследования
Новосибирского института органической химии,
кафедра органической химии факультета естественных
наук Новосибирского государственного университета**

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

**Лекция 1. Введение. Краткие
сведения о масс-
спектрометрии.**

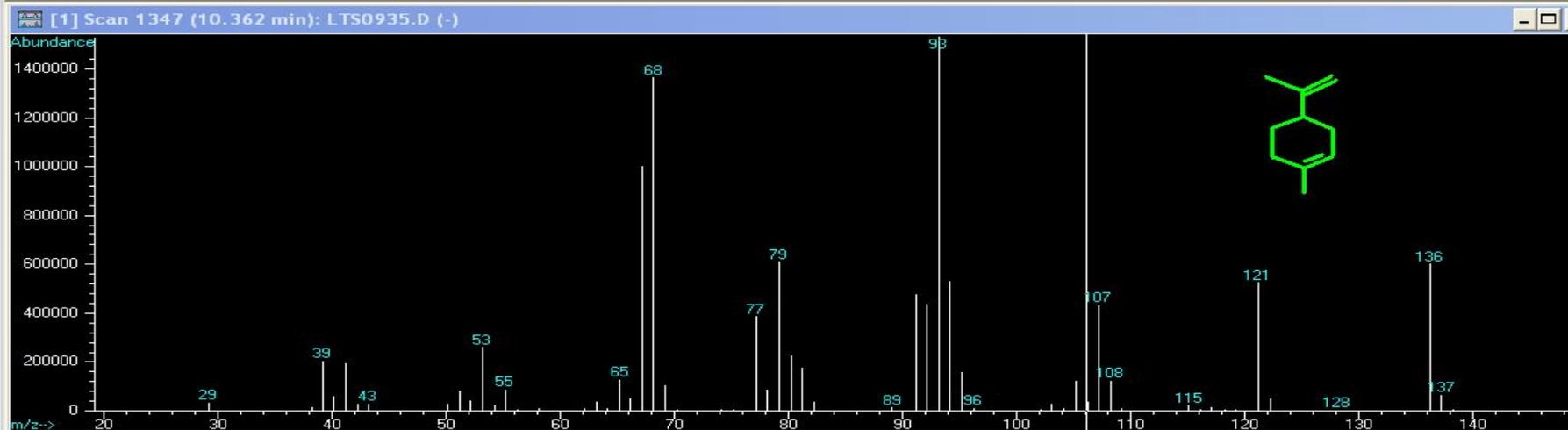
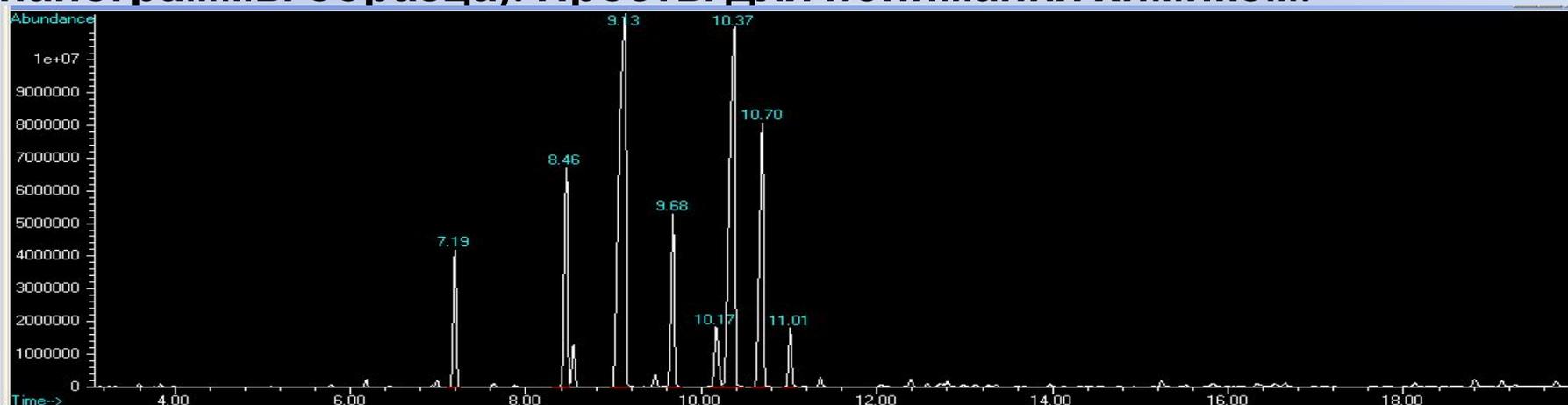
**Нефёдов Андрей Алексеевич,
лаборатория физических методов исследования НИОХ СО
РАН**

Физические методы установления строения органических соединений – это методы, основанные на взаимодействии вещества с излучением/нагревом/потоком частиц, проще говоря, не основанные на взаимодействии вещества с другими соединениями.

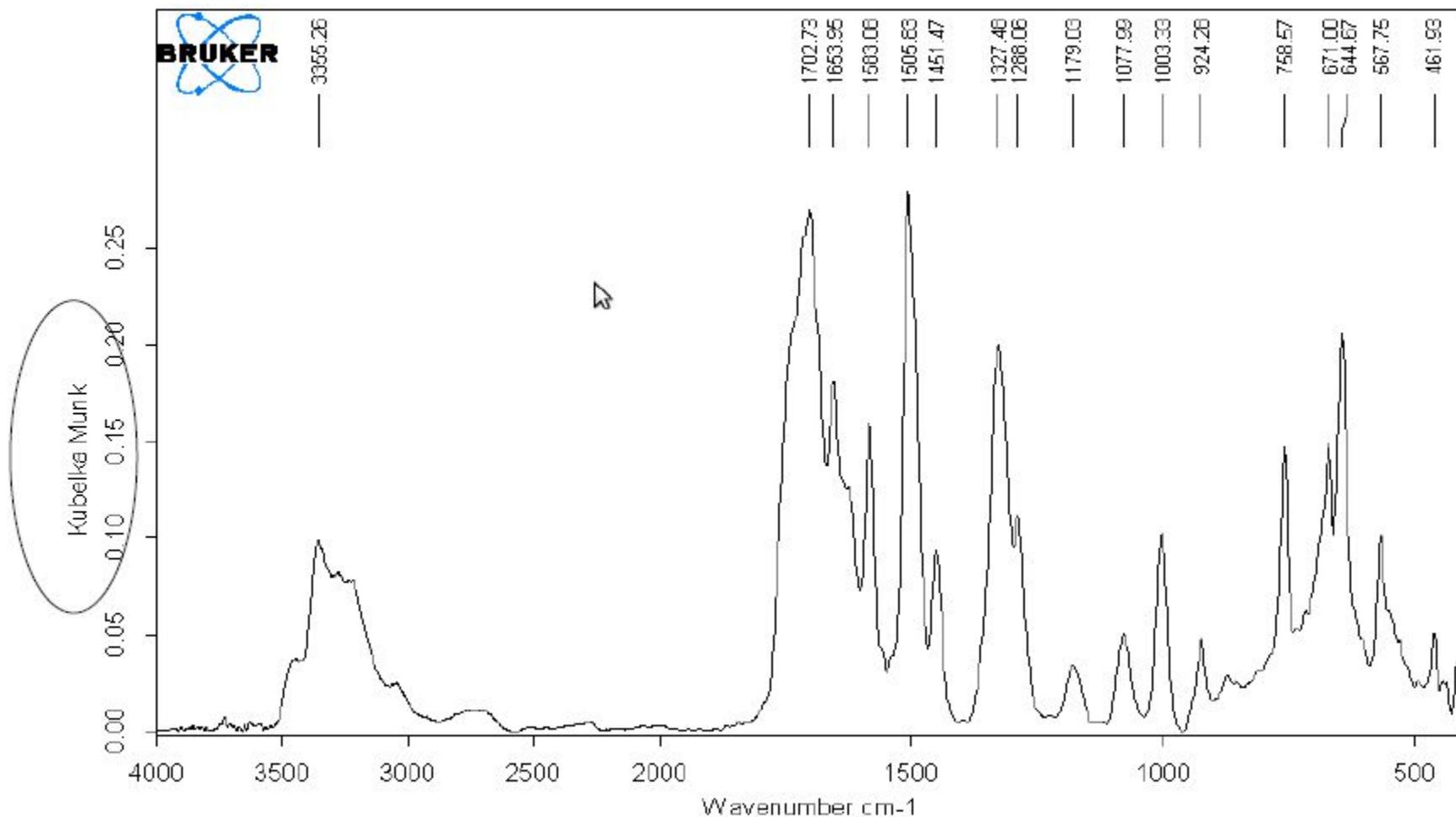
Преимущество физических методов исследования:

- 1. Как правило, они недеструктивны (зачастую вещество остается в первоначальном состоянии, либо легко выделяемо)**
- 2. Малые количества вещества, необходимые для анализа = высокочувствительные.**
- 3. Небольшое время выполнения анализа.**
- 4. Возможность работы со смесями.**

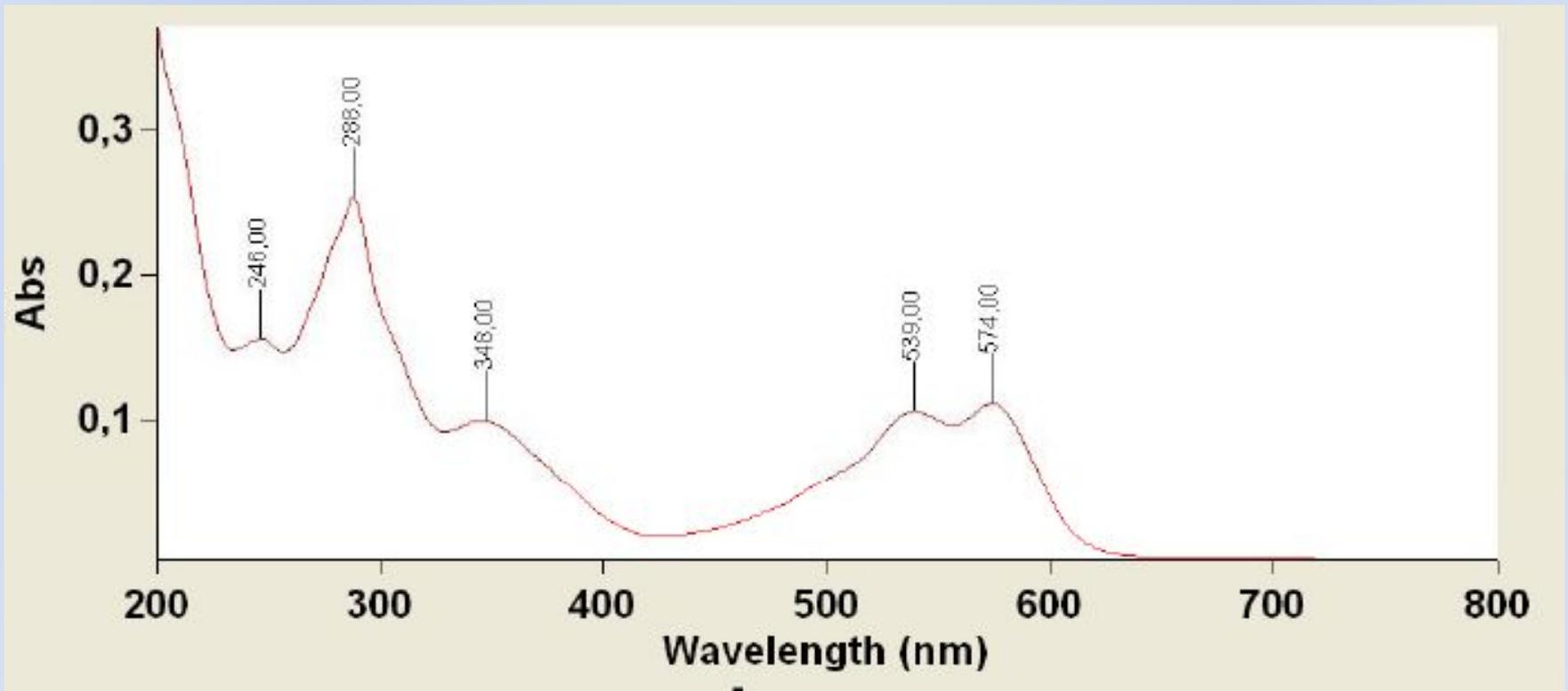
1. Масс-спектрометрия и хроматография: позволяют узнать массу молекулы, ее брутто-формулу, хроматография при этом помогает производить анализ смеси за счет разделения компонентов во времени попадания на детектирующий масс-спектрометр. При наличии баз данных позволяет легко идентифицировать компоненты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



2. ИК- и КР-спектроскопии: позволяют провести групповой анализ, если соединение известно – идентифицировать по базам данных. Удобны для оценки чистоты вещества. Быстры и недороги. Довольно чувствительные методы.



3. УФ- и видимая спектроскопии: позволяет выявить хромофорные группы, удобны для количественного анализа. Средняя чувствительность.



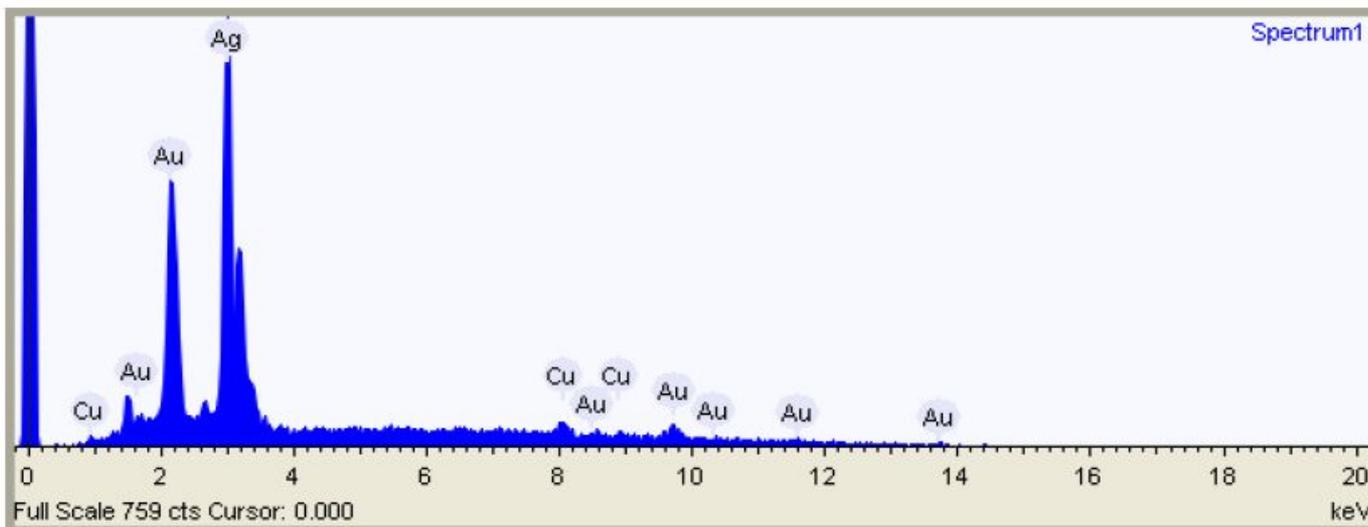
4. Электронная микроскопия: анализ поверхности веществ, анализ элементного состава поверхности веществ (начиная от атомов углерода и далее более тяжелых)



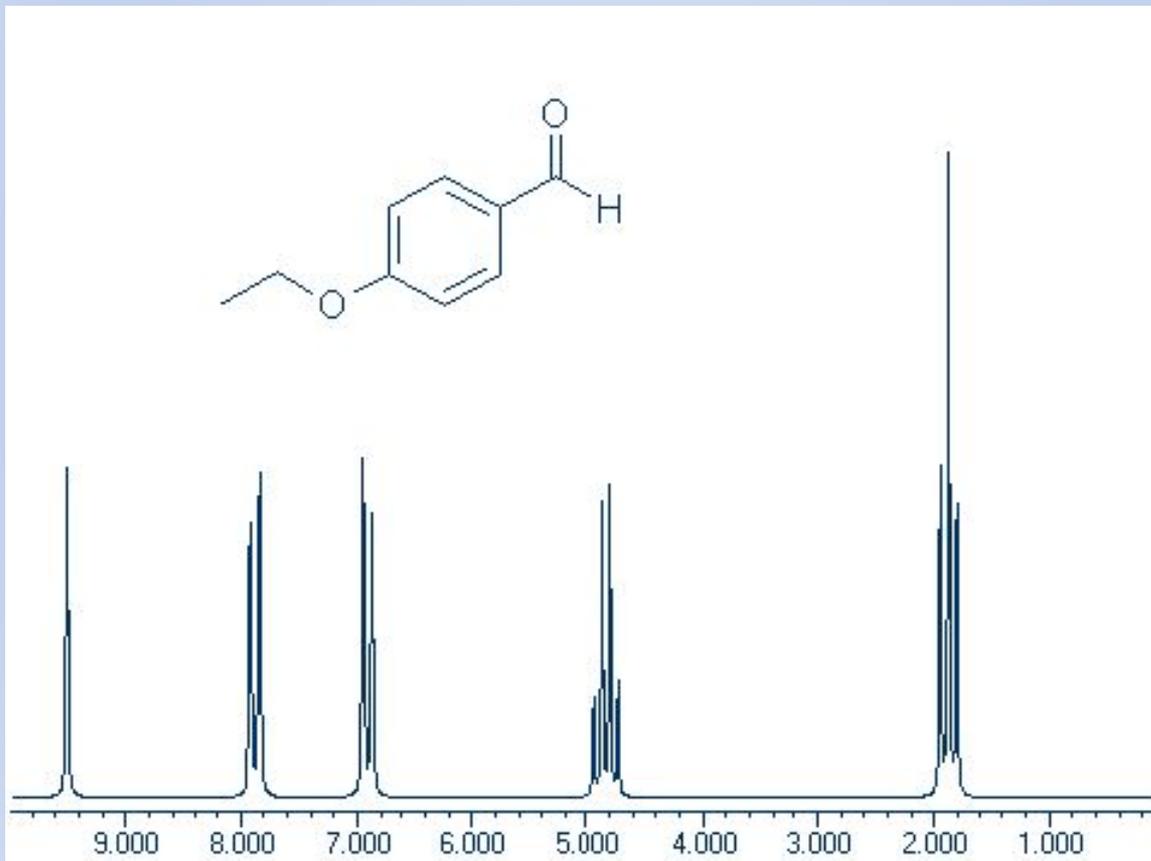
TM-1000_0000 2009/05/04 10:59 500 um

Золоченая нить x120

Summary results Element	Weight %
Copper	3.6
Silver	63.5
Gold	32.9

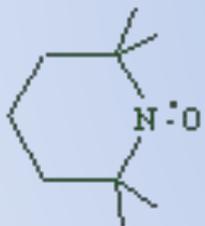


5. Спектроскопия ЯМР: позволяет определить атомы, входящие в молекулу, и то, как они между собой соединены химическими связями, т.е. определить или подтвердить структуру вещества (основная задача метода). Малочувствителен и малопригоден для анализа смесей.



Спектр ¹H 4-этоксibenзальдегида. В слабом поле (синглет ~9,25 м.д) сигнал протона альдегидной группы, в сильном (триплет ~1,85-2 м.д.) — протонов метила этоксильной группы.

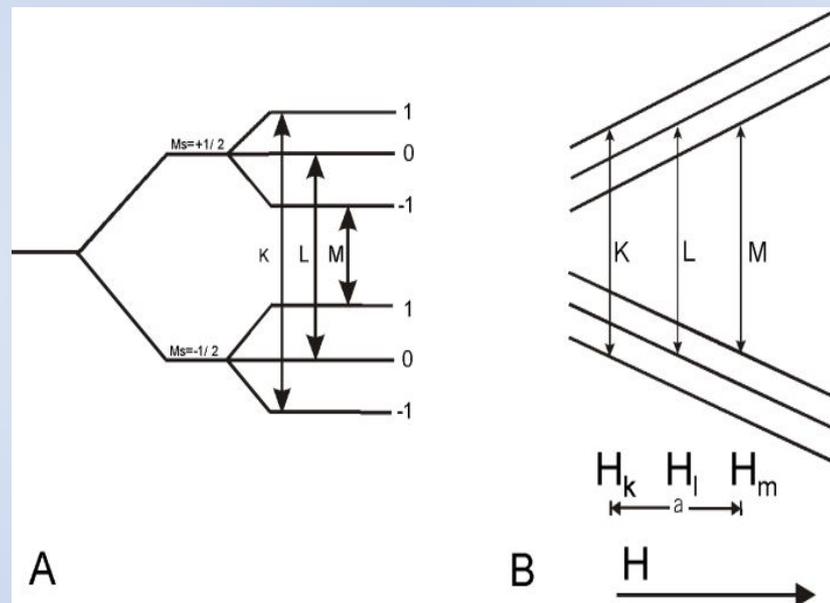
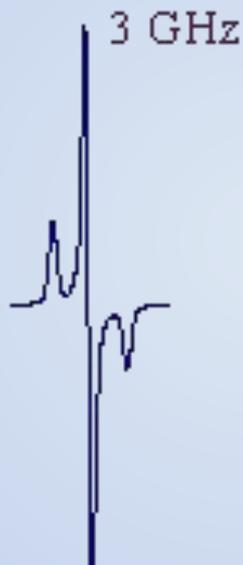
6. Спектроскопия ЭПР: изучает электронное строение молекул. Результаты зависят от электронного строения молекул и частиц (наличия неспаренных электронов). Широко используется при исследовании радикалов и радикальных процессов.



Спектр
радикала

ЭПР

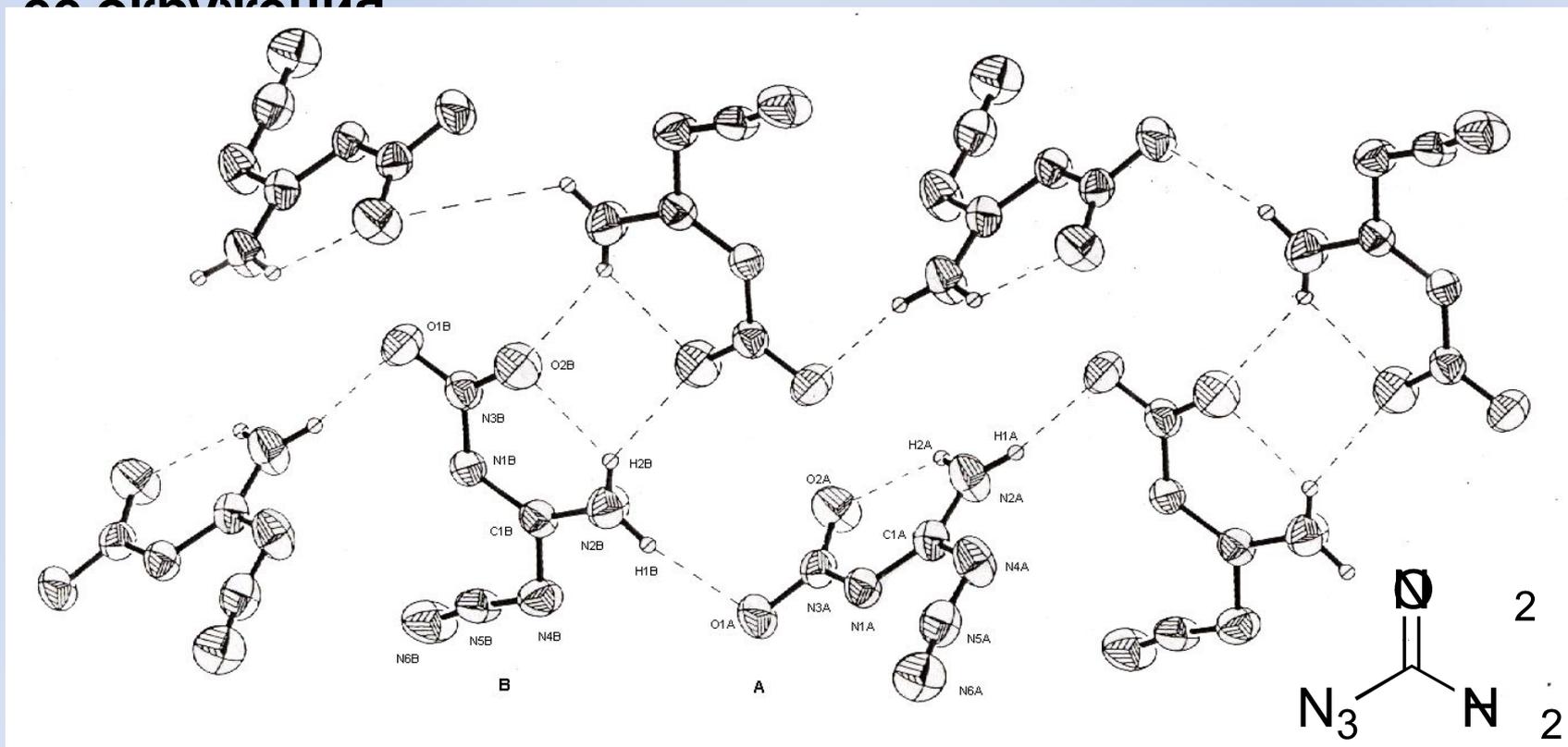
нитроксильного



A

B

7. Рентгеновские методы: рентгеноструктурный и рентгенофазовый методы анализа. Рентгенофазовый метод позволяет вести анализ порошков на предмет определения параметров кристаллических решеток, рентгеноструктурный метод в дополнение к параметрам решеток дает «фотографию» молекулы и ее окружения



Нитрогуанилазид $\text{CH}_2\text{N}_6\text{O}_2$

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

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 получения 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, масс-спектры около 700 000 соединений в НИОХ СО РАН) 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.

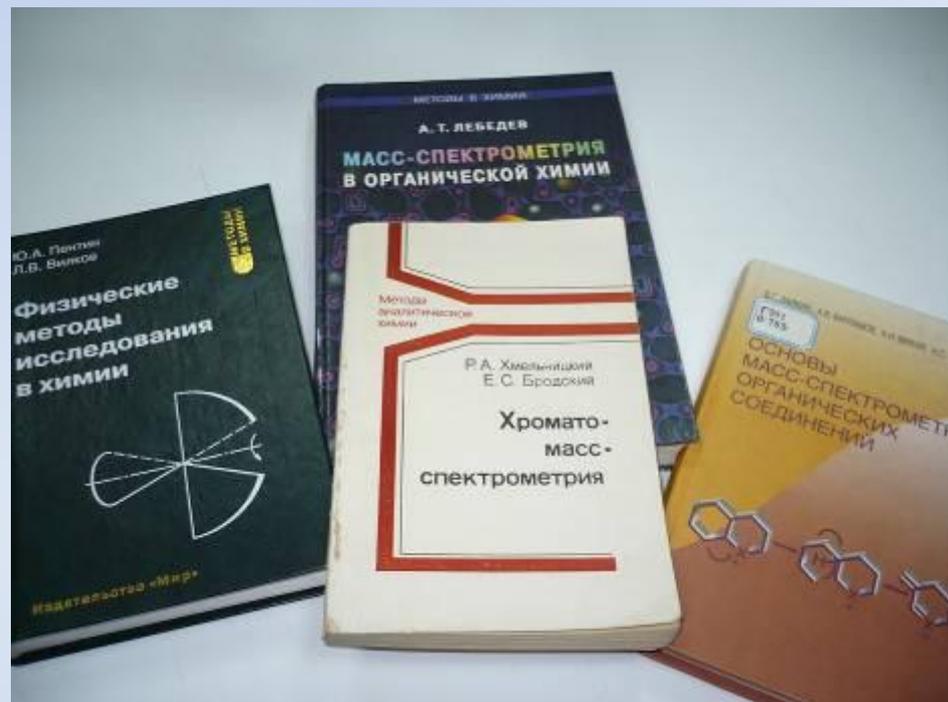
2. Лебедев А.Т.

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 электромметр 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).

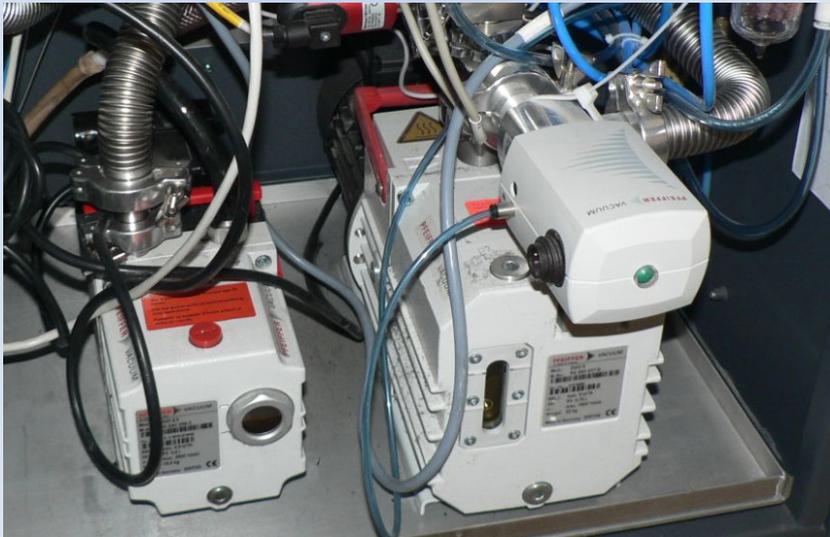


Рис. Форвакуумные насосы

Создание вакуума:

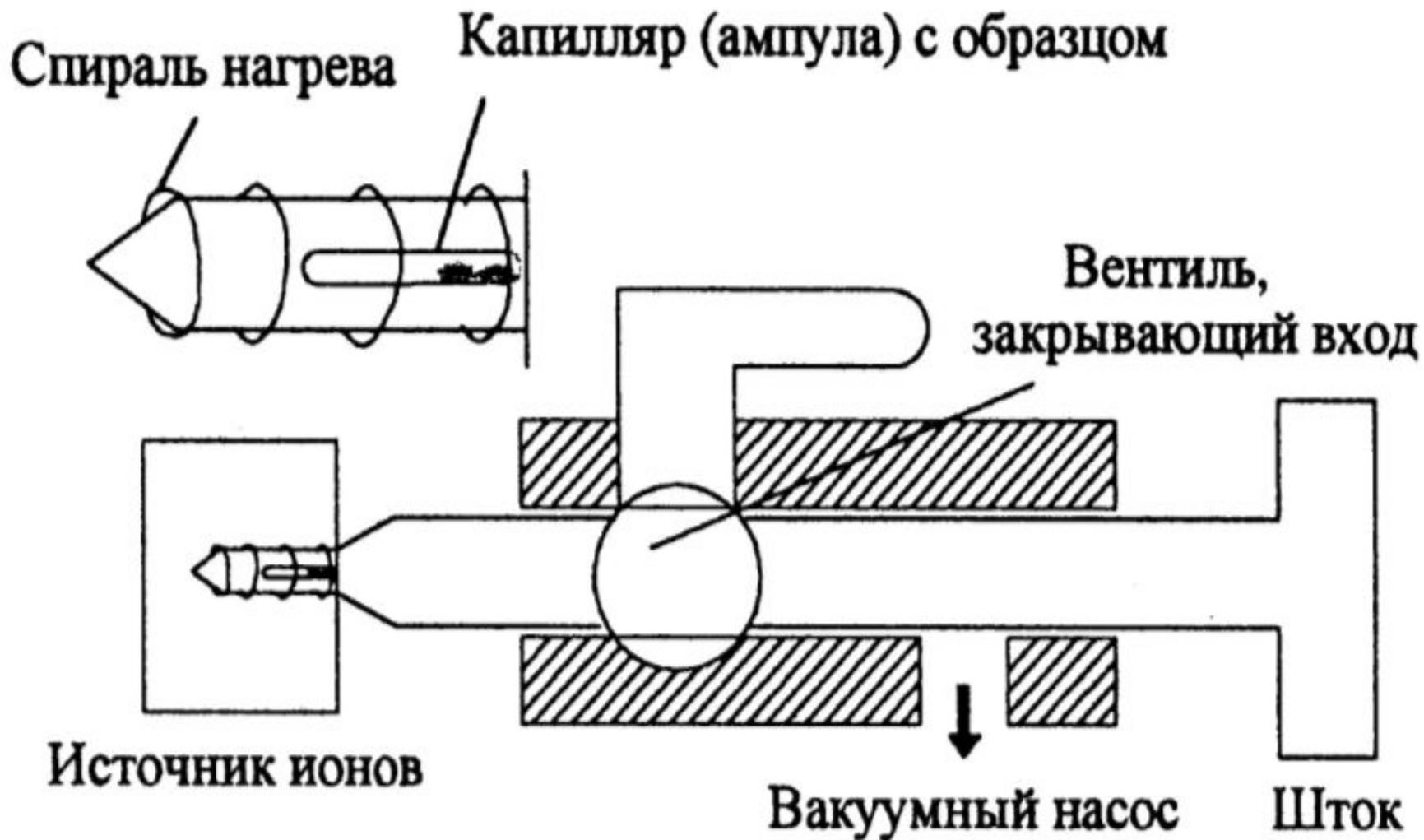
Рис. Турбомолекулярные насосы



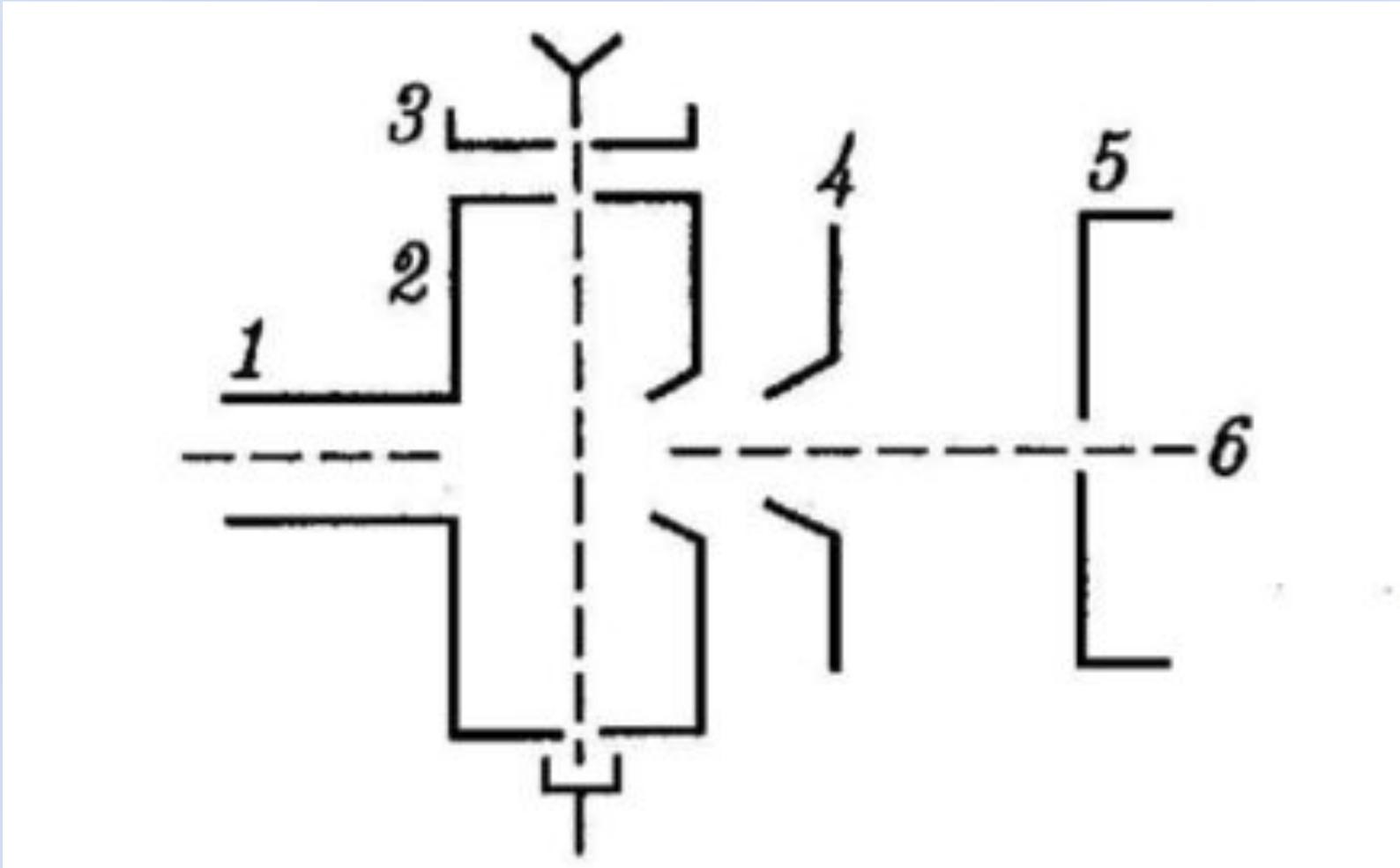
Рис. Диффузионный насос



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:

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

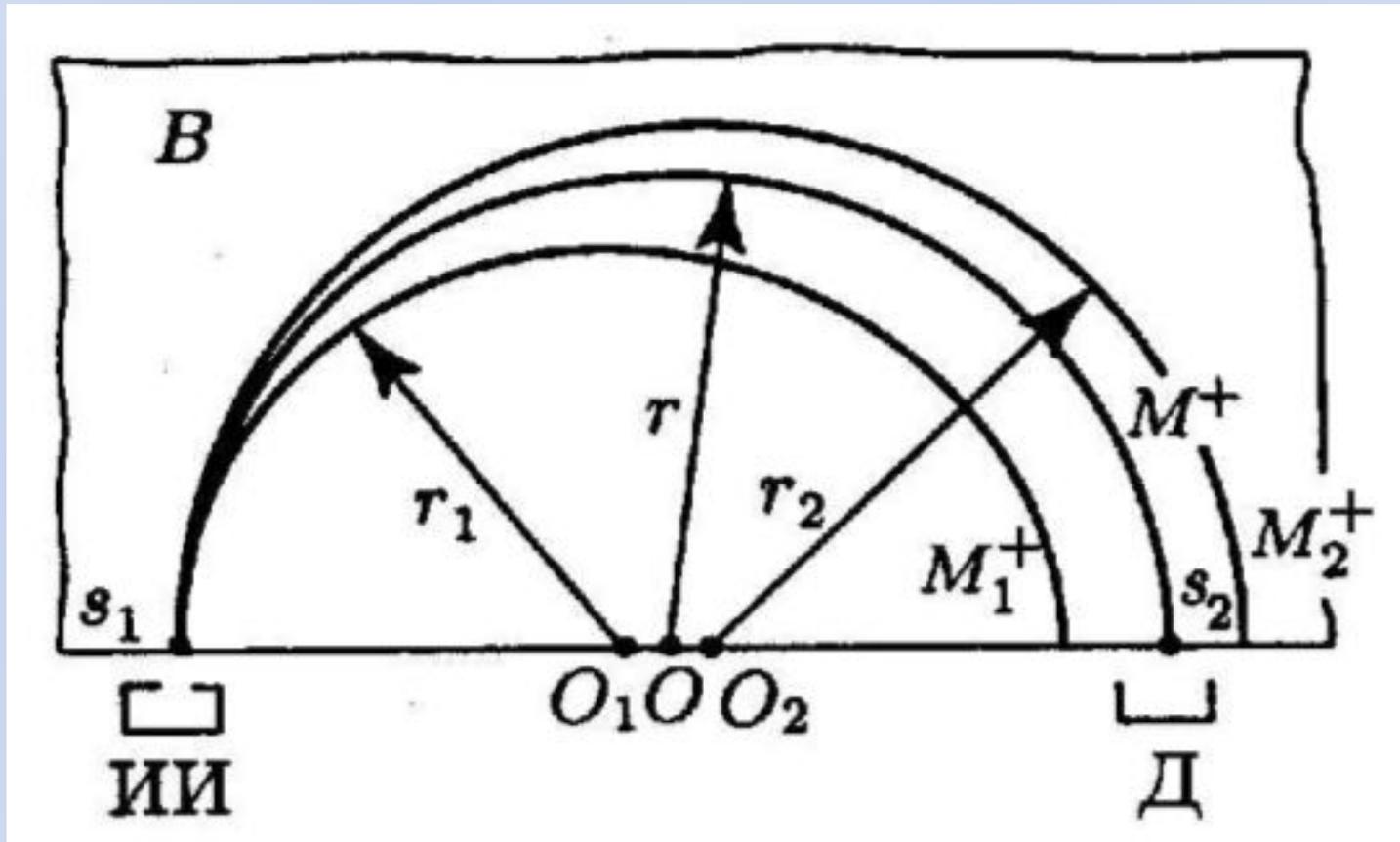
Приравнивая:

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

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

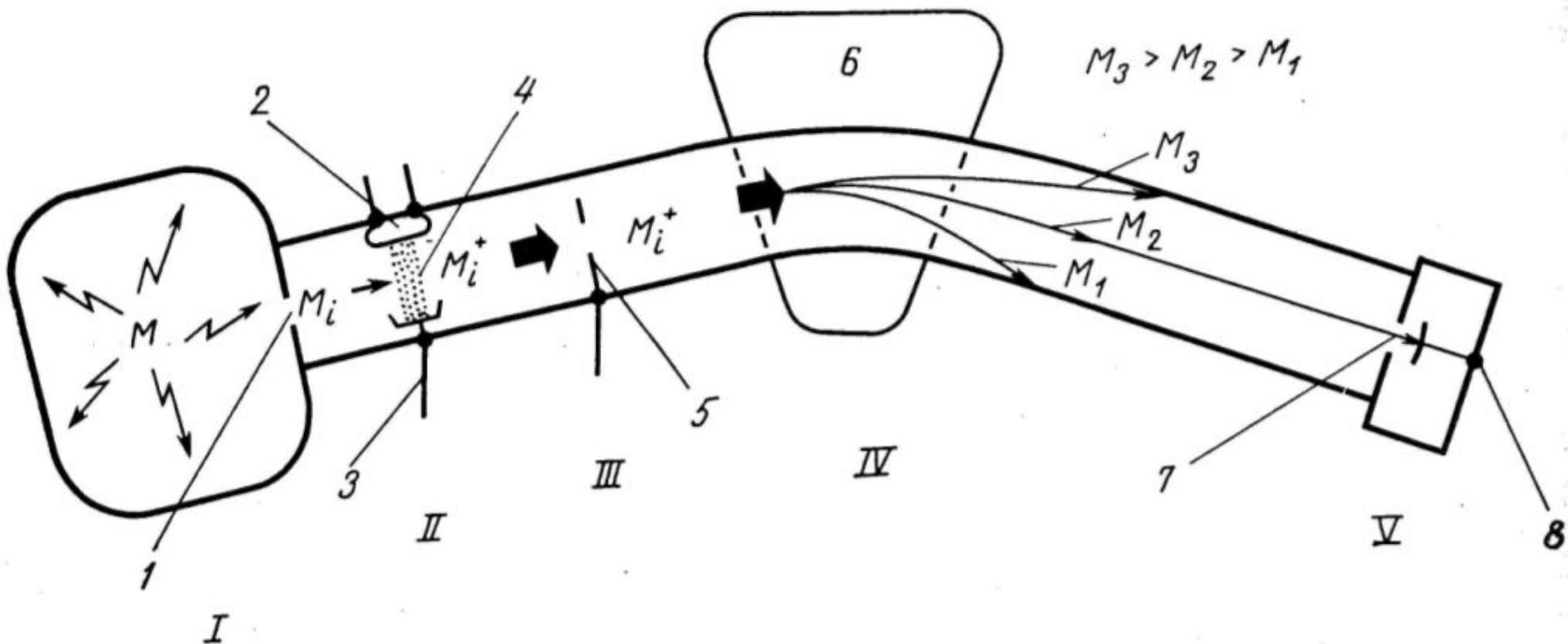
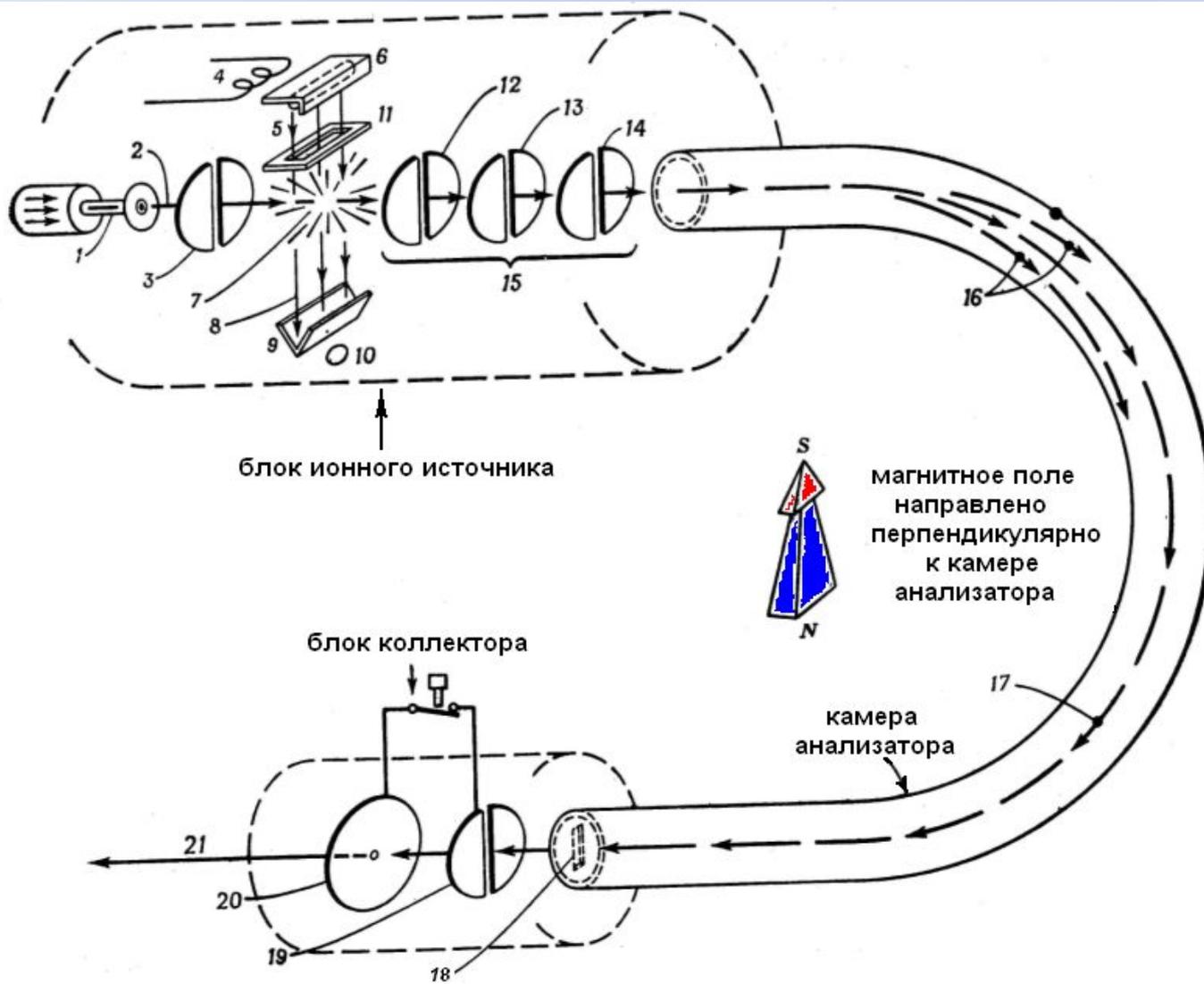


Схема магнитного масс-спектрометра с однократной фокусировкой: I – резервуар с образцом, II – зона ионизации, III – зона ускорения, IV – анализатор, V – детектор.

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:

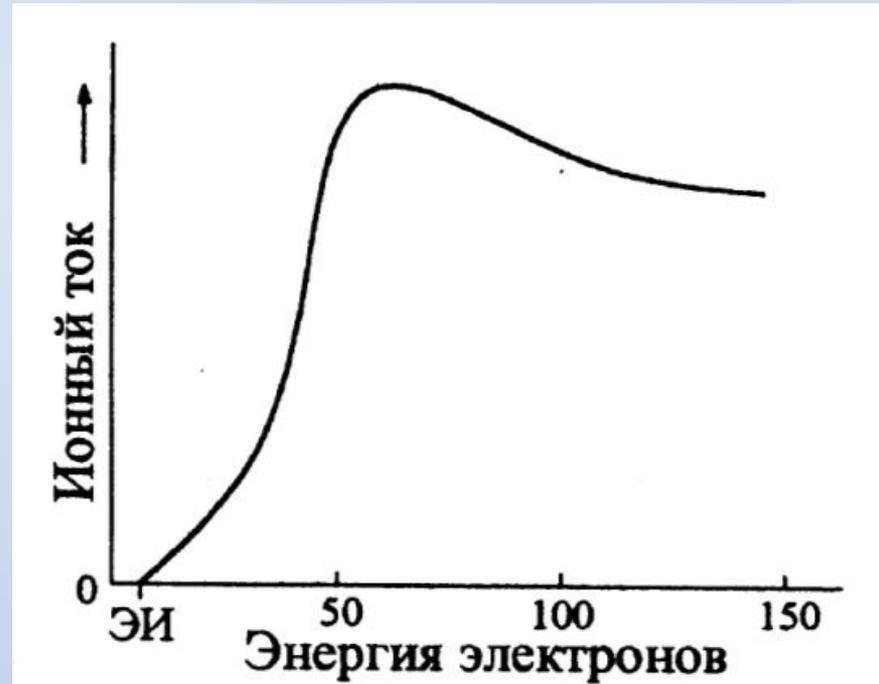
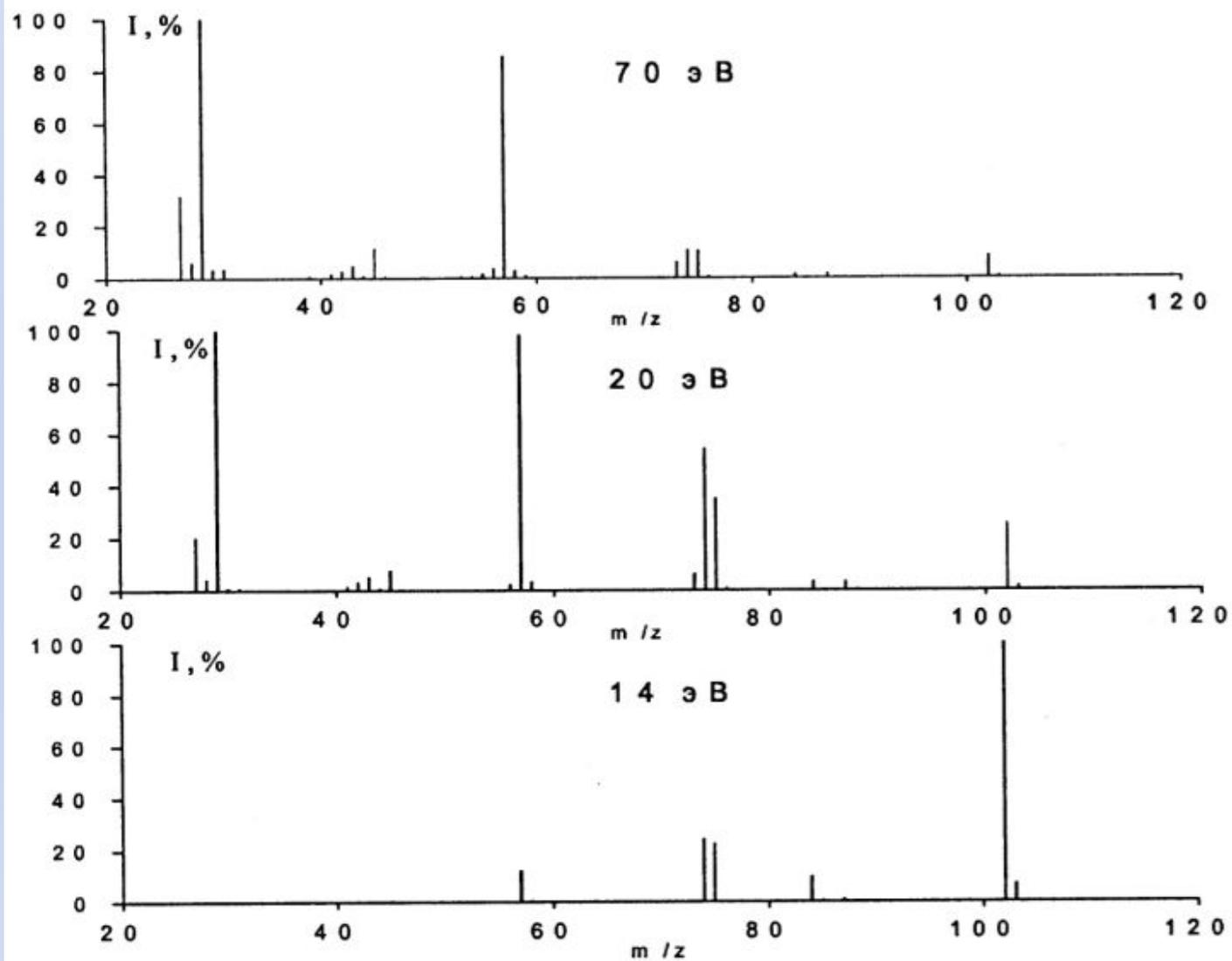


Рис. Зависимость величины ионного тока от энергии ионизирующих электронов

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 под
3. Невозможность работы с образцами, которые нельзя перевести в пары.

Ионизация электронным ударом

ВАЖНО!!!

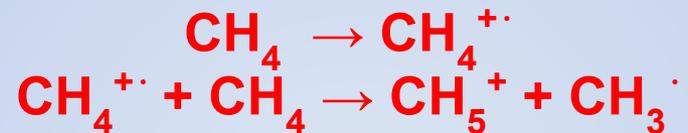
Энергия в 70 эВ для ионизирующих электронов в настоящее время принята за стандарт, приборы с электронной ионизацией образца, выпускаемые промышленностью, как правило, имеют именно эту величину энергии ионизации, либо позволяют ее установить. Также базы данных масс-спектров содержат масс-спектры, записанные 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:

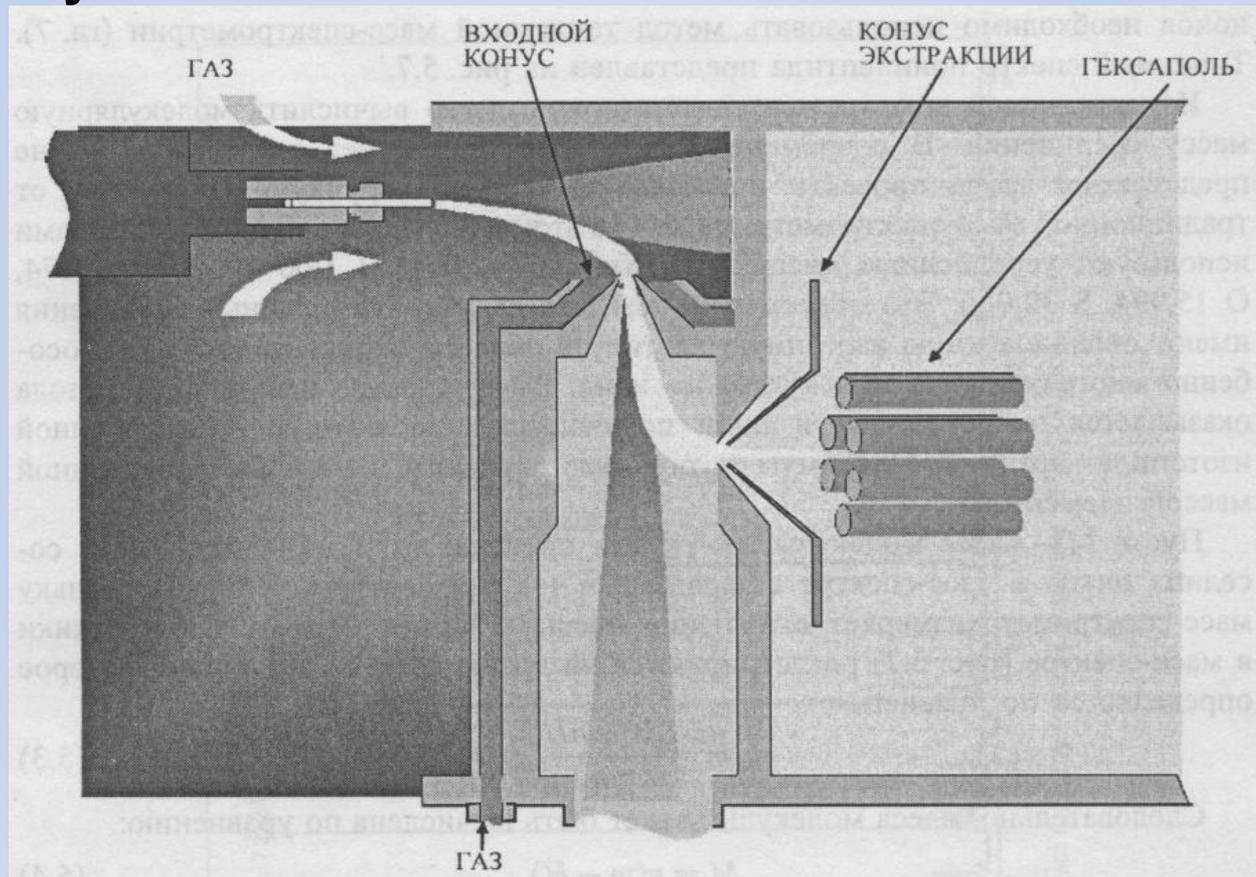


Рис. Z-образная геометрия движения потока образца в источнике ионов, работающем по принципу электрораспыления.

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:

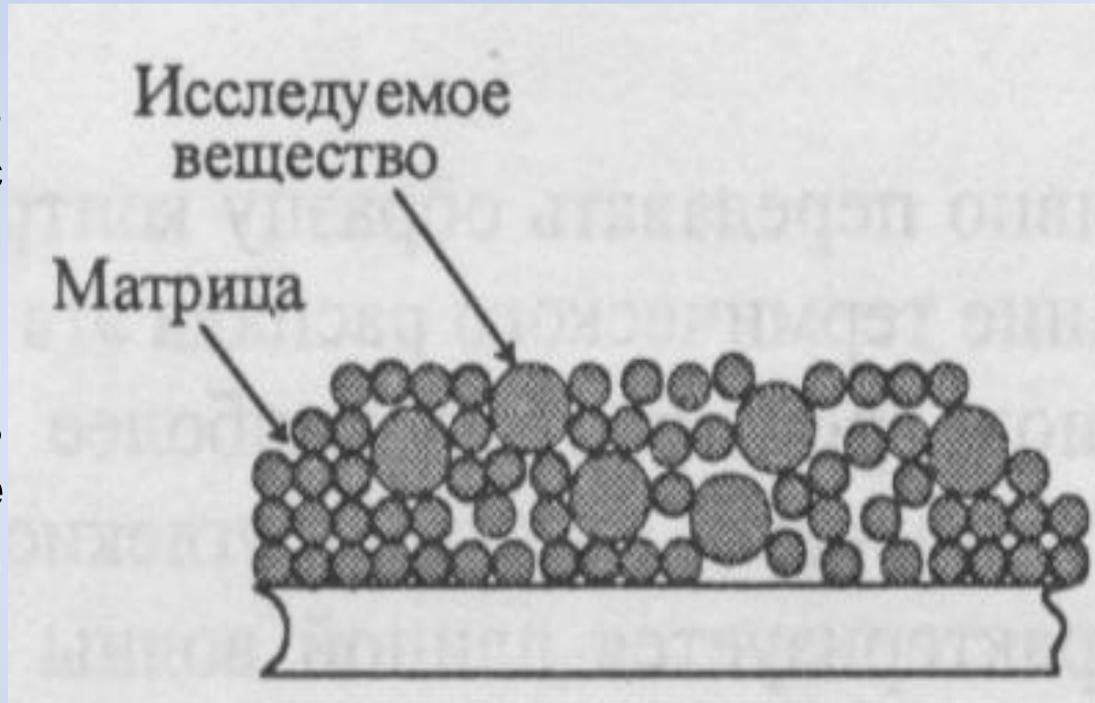
- 1. Возможность работать с веществами, которые нельзя перевести в газовую фазу**
- 2. Метод практически идеально подходит для стыковки масс-спектрометра и жидкостного хроматографа**
- 3. Возможность анализа крупных (до нескольких миллионов дальтон) молекул**
- 4. Мягкое (низкоэнергетическое) ионизационное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

Недостатки:

- 1. Вещество должно быть растворимо с 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)

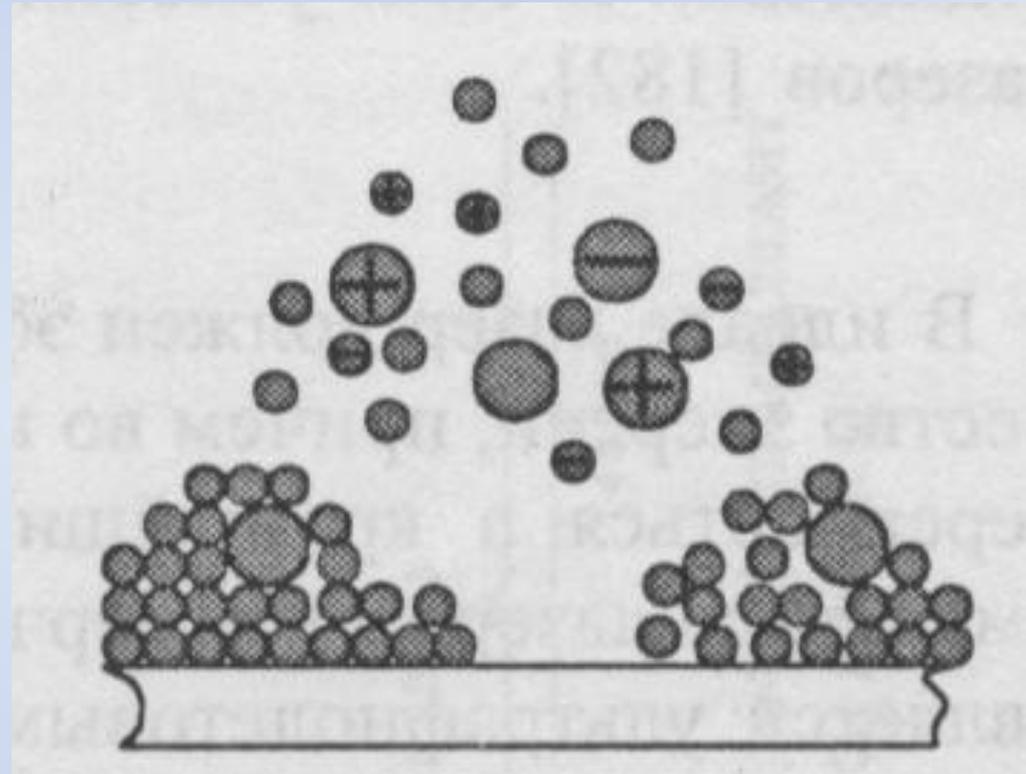
Матричная лазерная десорбция – метод, при котором исследуемое вещество помещают в «матрицу» - перемешивают с веществом, имеющим меньший молекулярный вес и отличающимся высокой способностью поглощать лазерное излучение (например, коричная кислота, 3-гидроксипиколиновая кислота, 6,7-гидроксикумарин и т.д.).



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 V/\AA). 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 с 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.

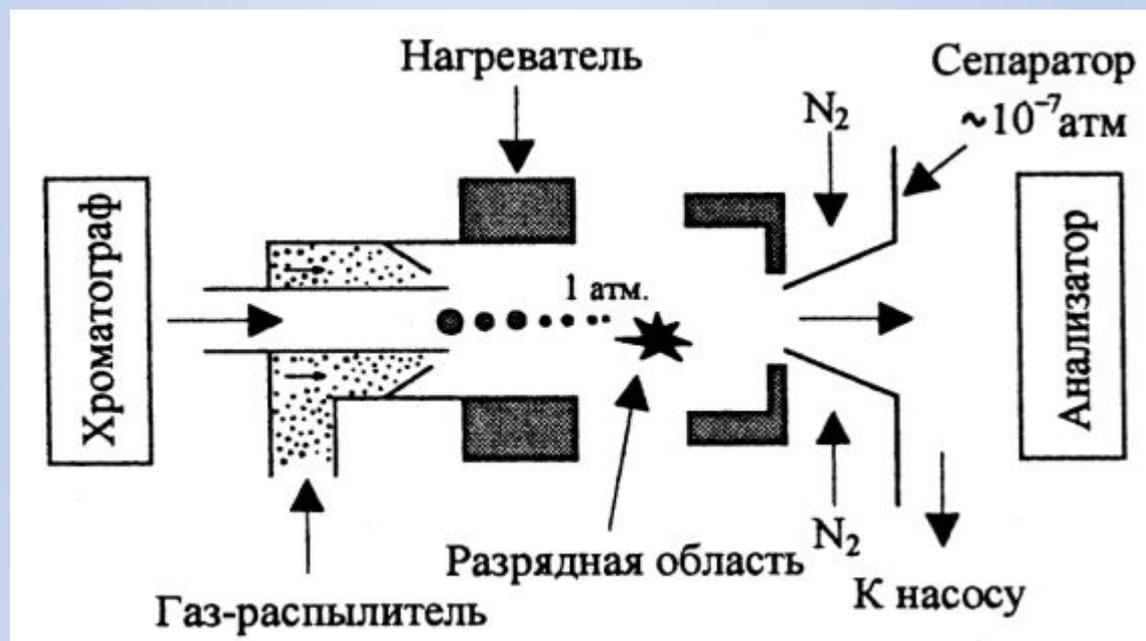
6. Химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI, Atmospheric Pressure Chemical Ionization)

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.

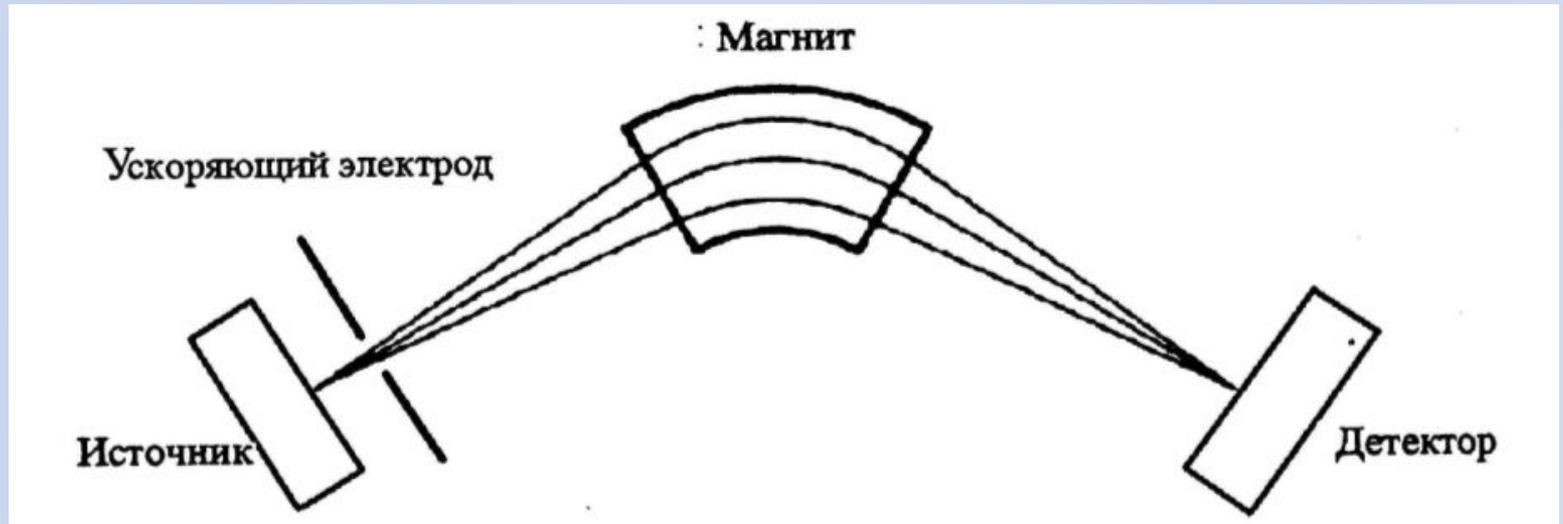


Рис. Схема масс-спектрометра с магнитным анализатором

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.

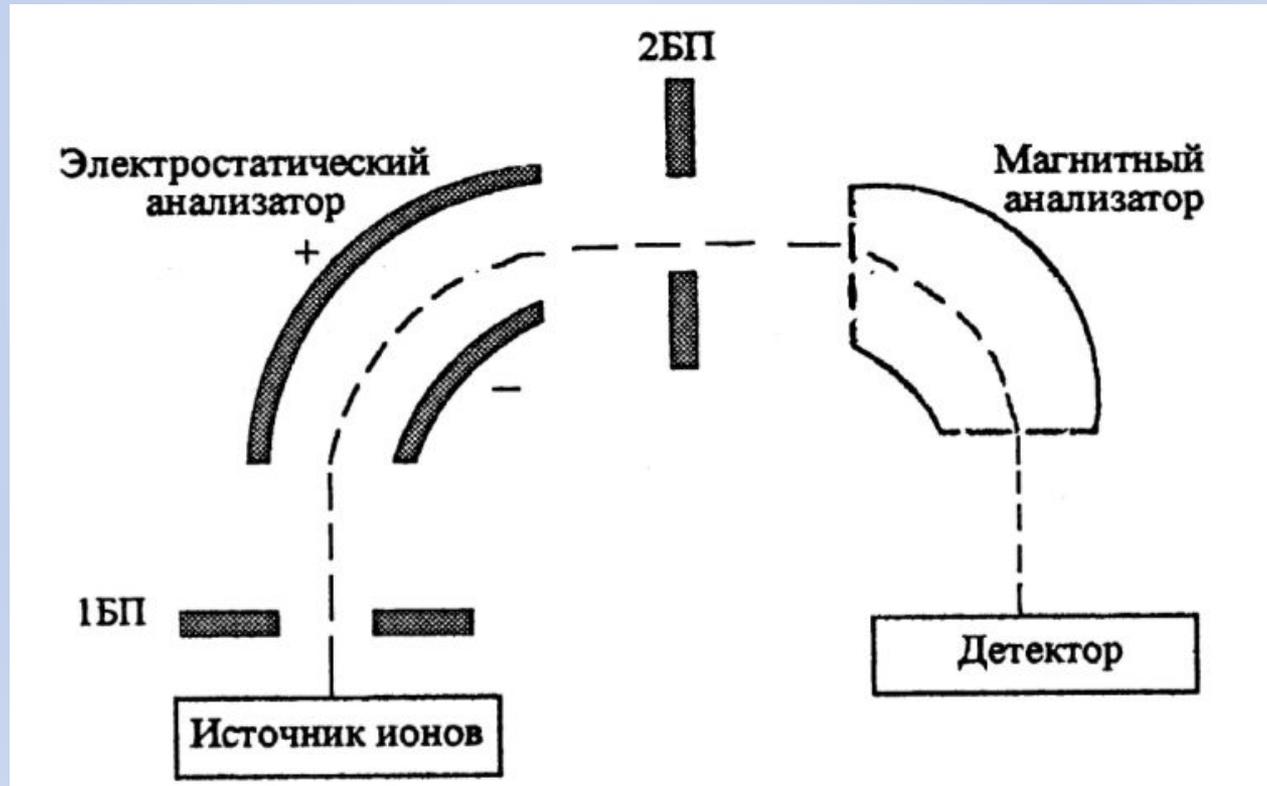


Рис. Схема масс-спектрометра с двойной фокусировкой ионов (БП – бесполевое пространство)

3. Квадрупольный анализатор

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

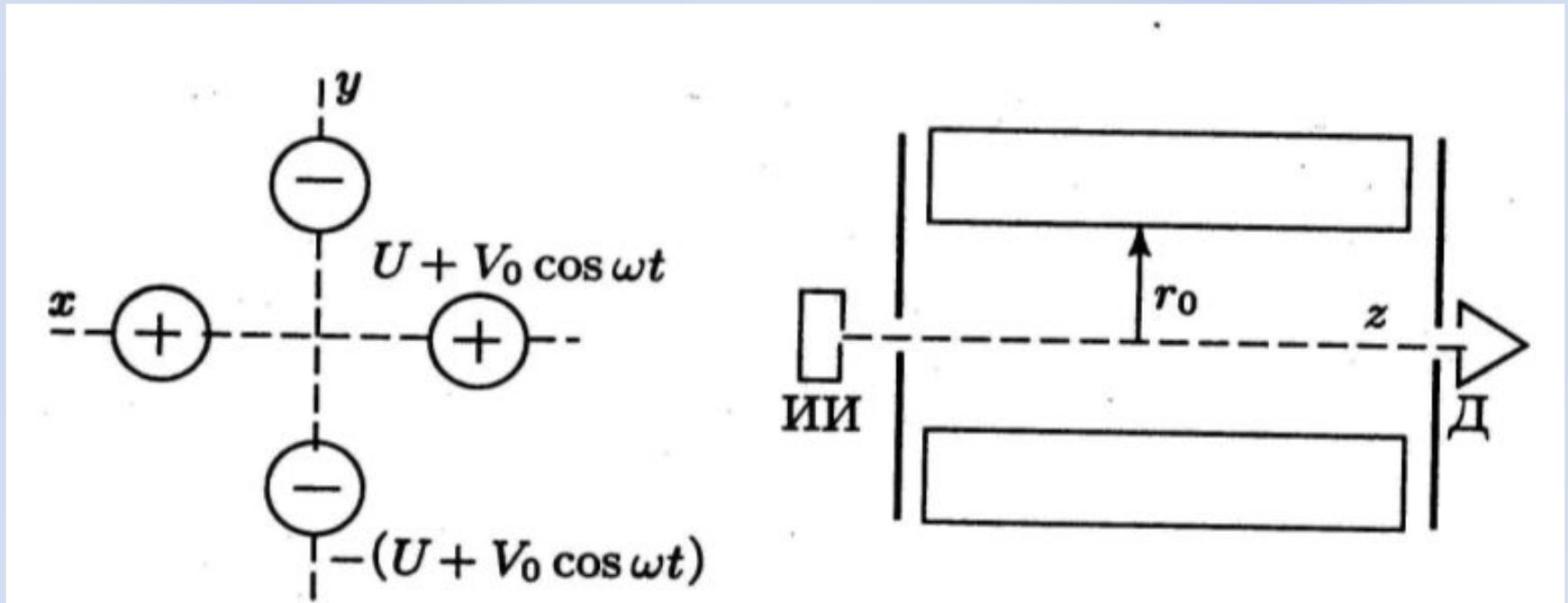
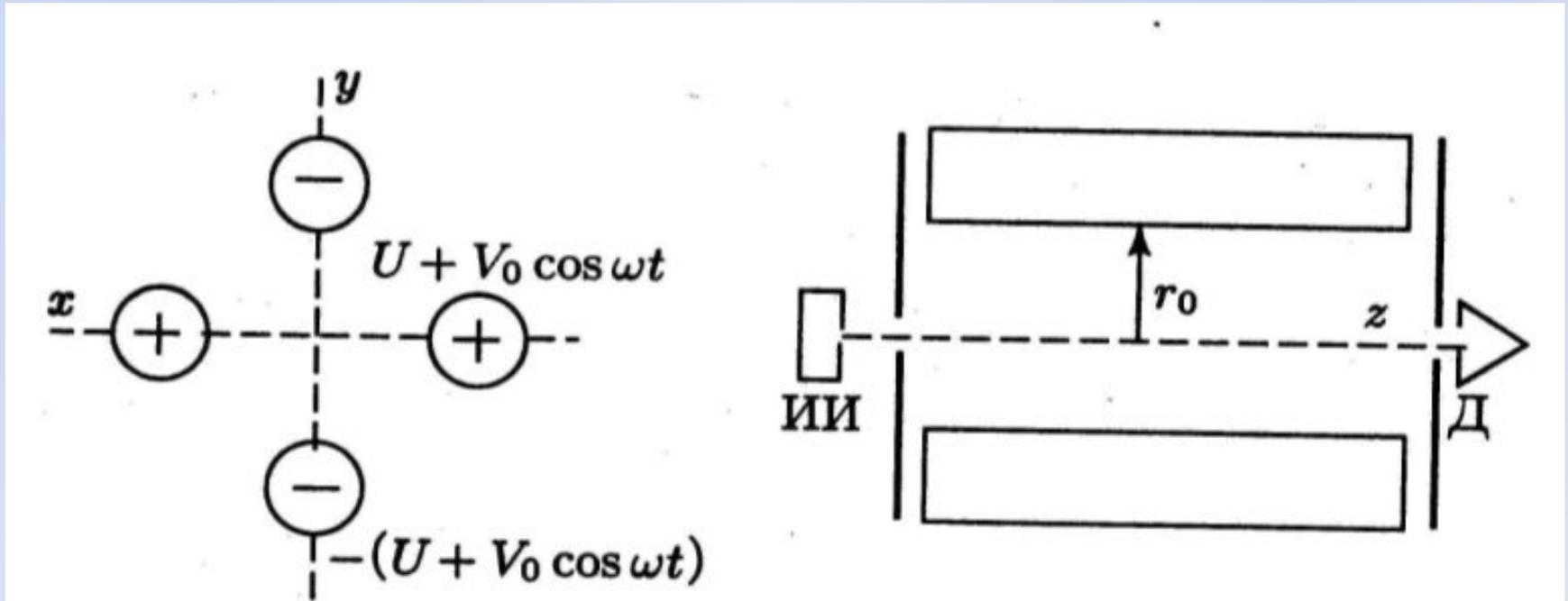


Рис. Квадрупольный анализатор, поперечный (слева) и продольный (справа) разрезы. Ионный пучок движется от источника ионов (ИИ) по направлению к детектору (Д).

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.

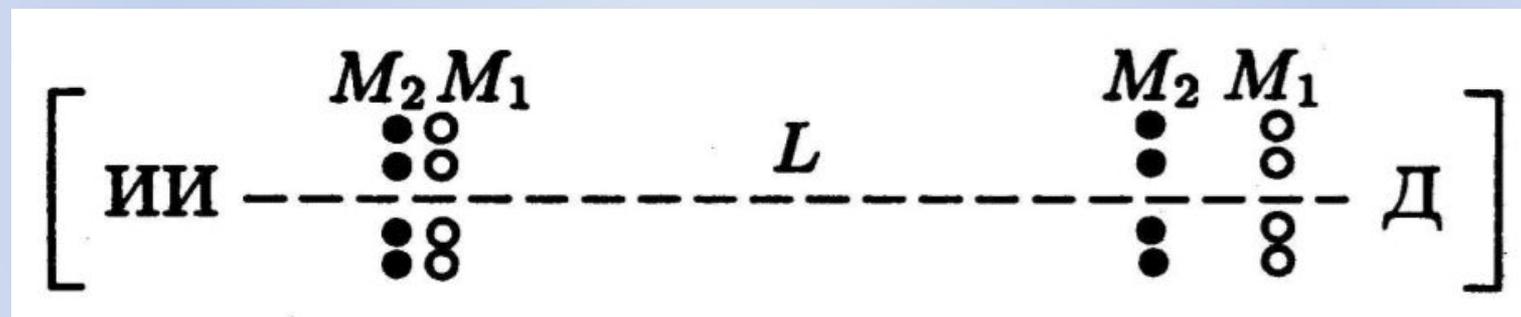
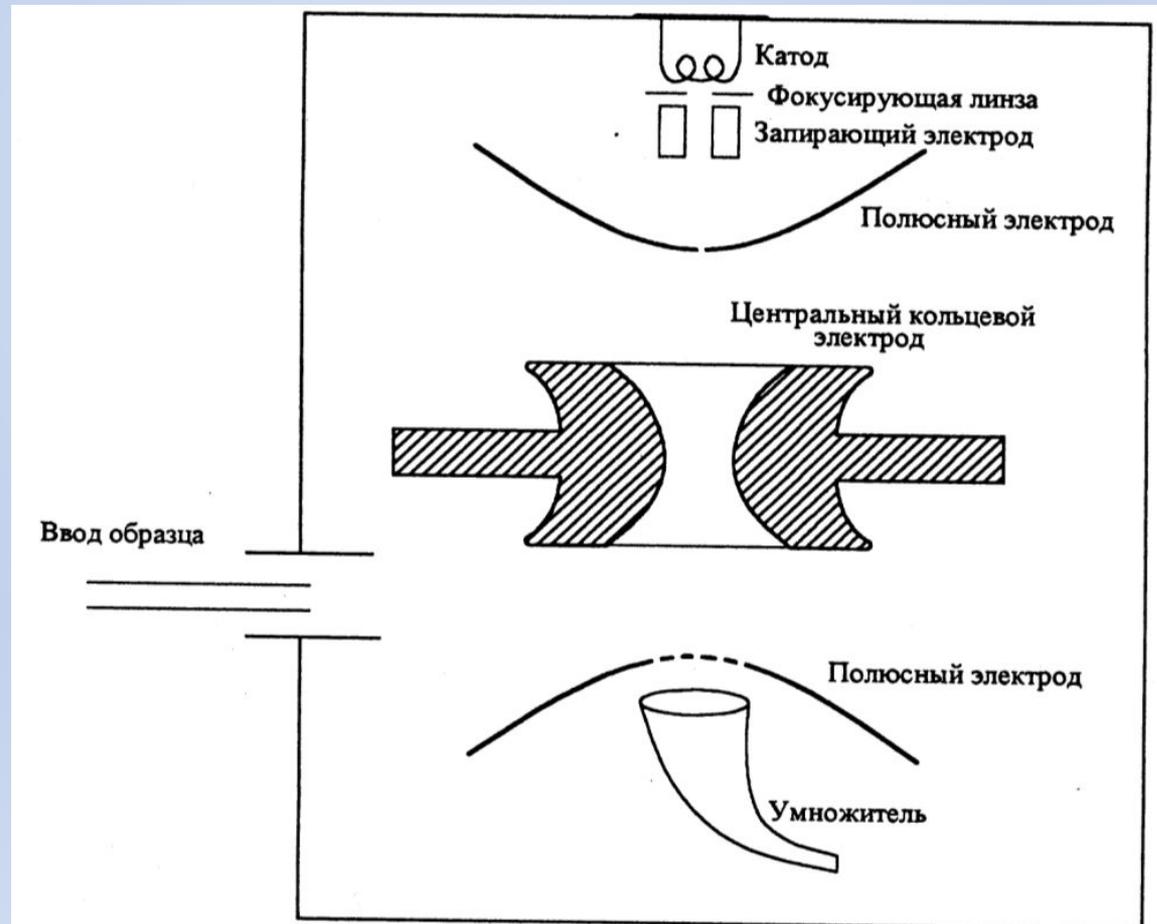


Рис. Схема принципа действия времяпролетного масс-спектрометра, показано разделение ионов с массой M_1 и M_2 на пути от ионного источника (ИИ) до детектора (Д)

5. Ионная ловушка (Ion Trap)

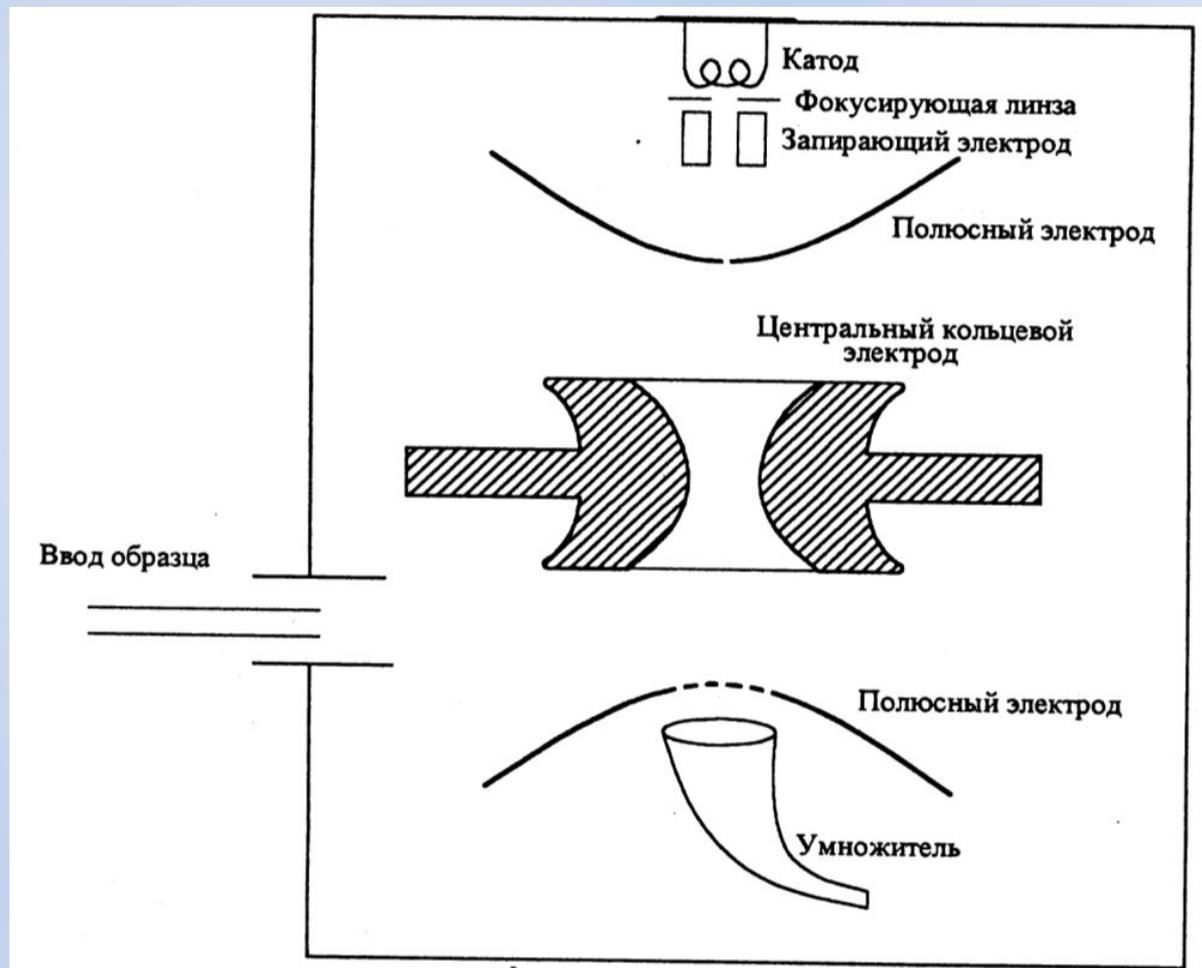
Основой этого анализатора является ячейка с тремя электродами. Два концевых (**полюсных**) гиперболических по форме электрода имеют потенциал Земли (заземлены), между ними располагается **электрод кольцевой формы**, на который подается радиочастотное напряжение мегагерцового диапазона. Схема ячейки:



5. Ионная ловушка

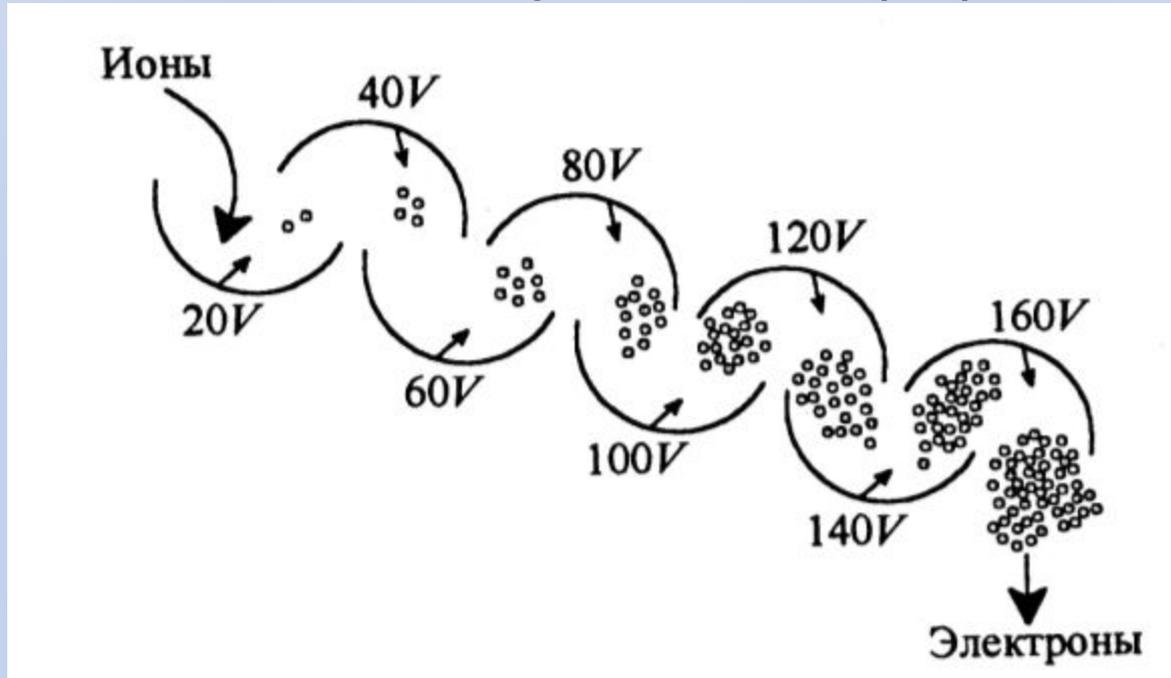
Эта система электродов создает поле, позволяющее удерживать ионы достаточно долгое время. Для ионизации образца используется электронная или химическая ионизация в импульсном режиме (0,1 – 10 мс). Образовавшиеся ионы удерживаются полем центрального электрода.

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):

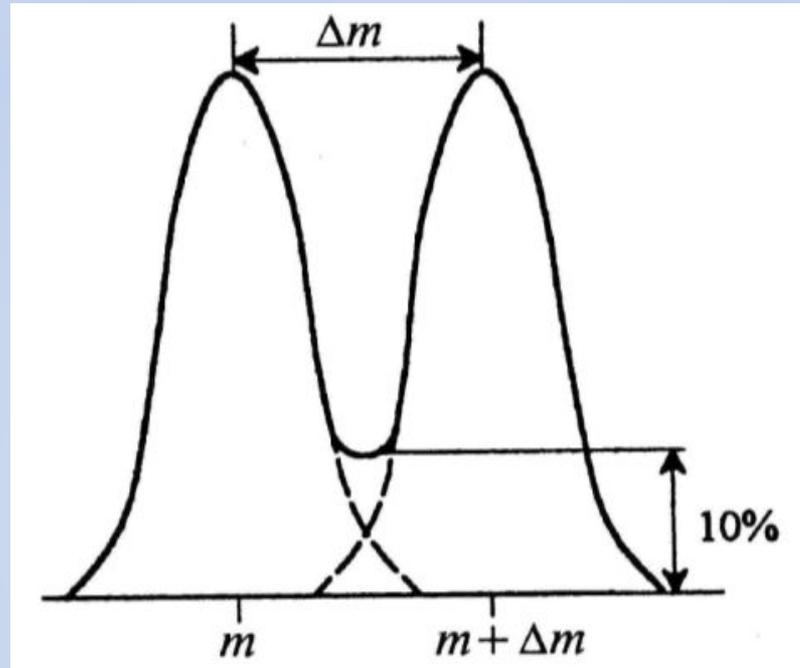


Электронный умножитель масс-спектрометра Thermo Electron DFS:



**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.

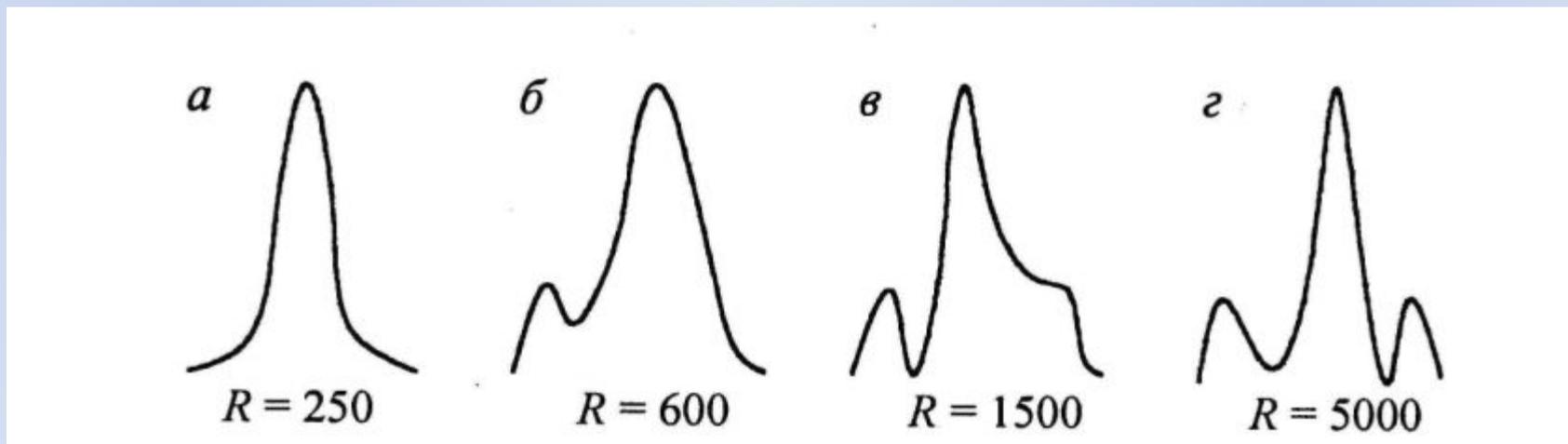


Рис. Зависимость формы пика ионов с целочисленной массой 28 Да от разрешения масс-спектрометра

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).

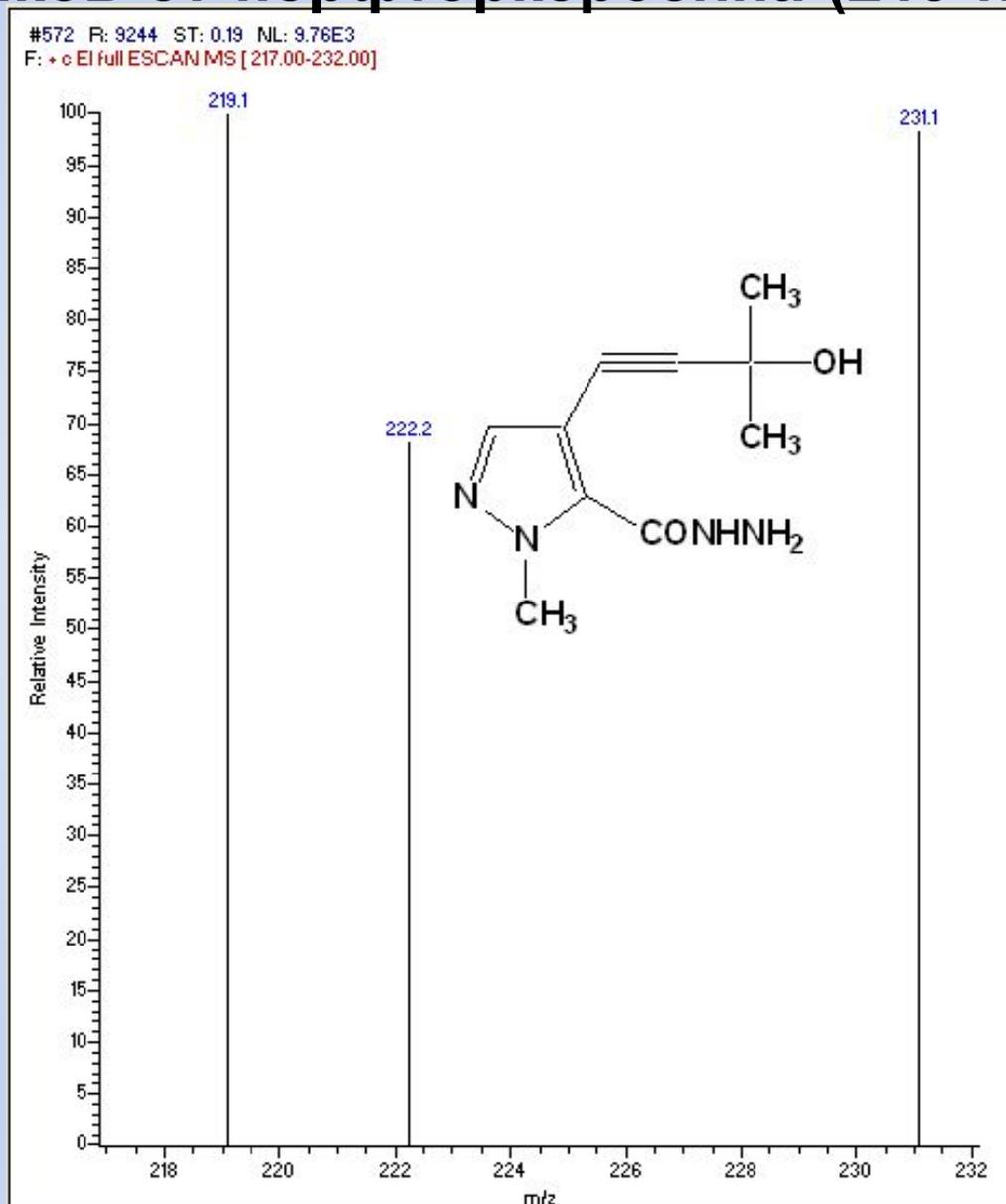
Разумеется, что с ростом молекулярной массы резко возрастает число ионов с одинаковой целочисленной массой, что приводит к необходимости увеличения разрешения масс-спектрометров.

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 (об этом – в другой лекции), 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

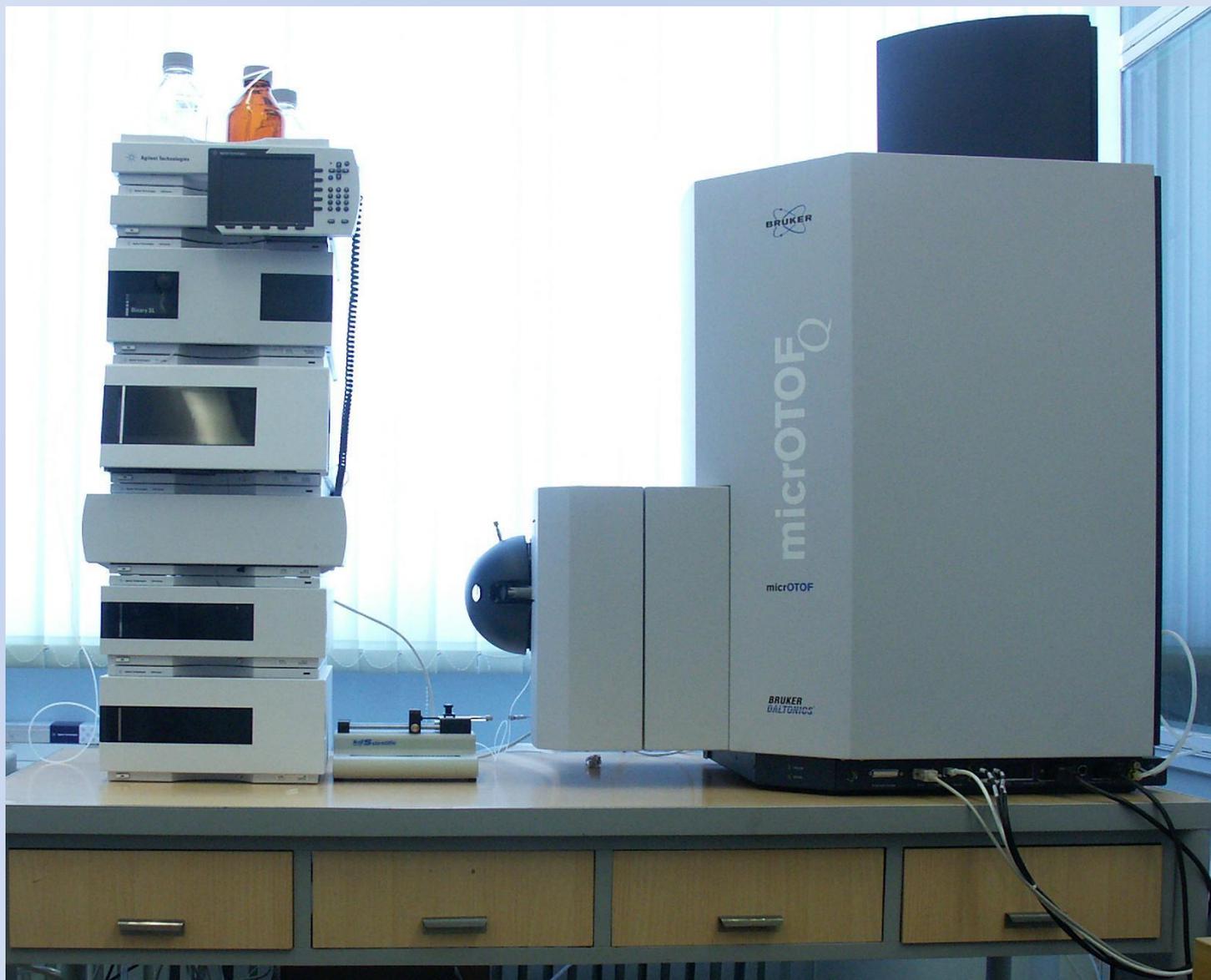


Рис. Времяпролетный масс-спектрометр высокого разрешения Bruker microTOF_Q с жидкостным хроматографом Agilent 1100