

Масс – спектрометрия

Выполнила:

Студентка гр. М 8113

Михайлова Т.В.

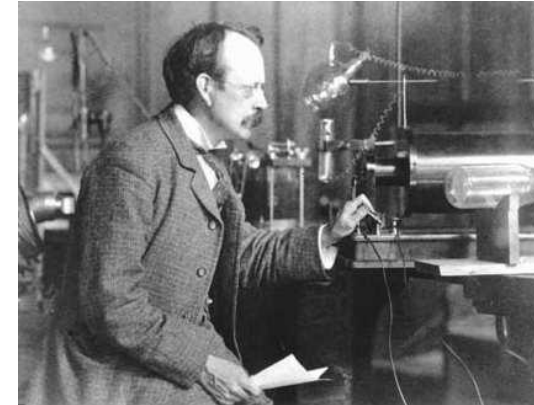
Масс-спектрометрия (МС)

(масс-спектроскопия, масс-спектральный анализ, масс-спектрометрический анализ)

- Один из мощнейших способов качественной идентификации веществ, допускающий также и количественное определение. Можно сказать, что масс-спектрометрия — это «взвешивание» молекул, находящихся в пробе.

- ▶ **Метод МС** - метод исследования и анализа веществ.
- ▶ основан на ионизации атомов и молекул вещества и последующем разделении образующихся ионов в соответствии с их массовым числом m/z отношением массы иона к его заряду - в электрическом или магнитном поле

- Первые масс-спектры были получены в Великобритании в 1910 г. (Томсон) и 1919 г. (Астон)
- Середина 1950-х гг. – Вольфганг Пол разработал квадрупольный масс-анализатор
- 1985 г. – Коити Танака разработал метод мягкой лазерной десорбции



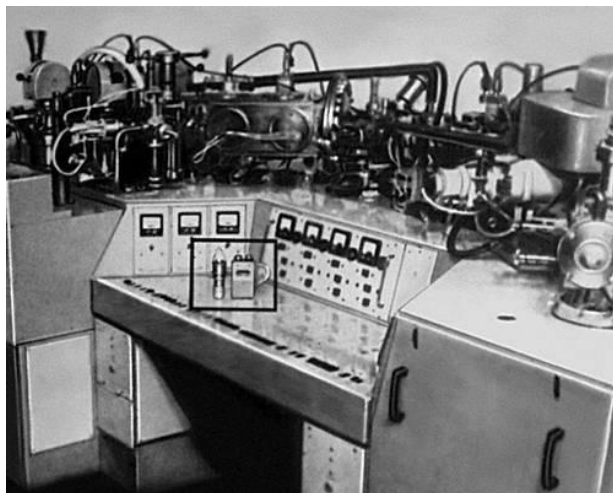
Джозеф Джон Томсон
(18.12.1856 – 30.08.1940)

- ▶ **Преимущество метода** в том, что для анализа достаточно очень малое количество вещества, **основной недостаток** — метод является разрушающим, т. е. исследуется не само вещество, а продукты его превращения
- ▶ Метод МС не относится к спектроскопическим, поскольку в его основе нет взаимодействия вещества с электромагнитным излучением
- ▶ Так как внешний вид графического распределения ионов по массовым числам - зависимость интенсивности ионного тока от отношения массы к заряду - напоминает спектр и получил название масс-спектр, а сам метод - масс-спектрометрия

Задачи масс-спектрометрии

- ▶ Идентификация веществ
- ▶ Химический анализ смесей
- ▶ Элементный анализ
- ▶ Изотопный анализ
- ▶ Разделение изотопов

Масс-спектрометр — это вакуумный прибор, использующий физические законы движения заряженных частиц в магнитных и электрических полях, и необходимый для получения масс-спектра



Блок-схема масс-спектрометра

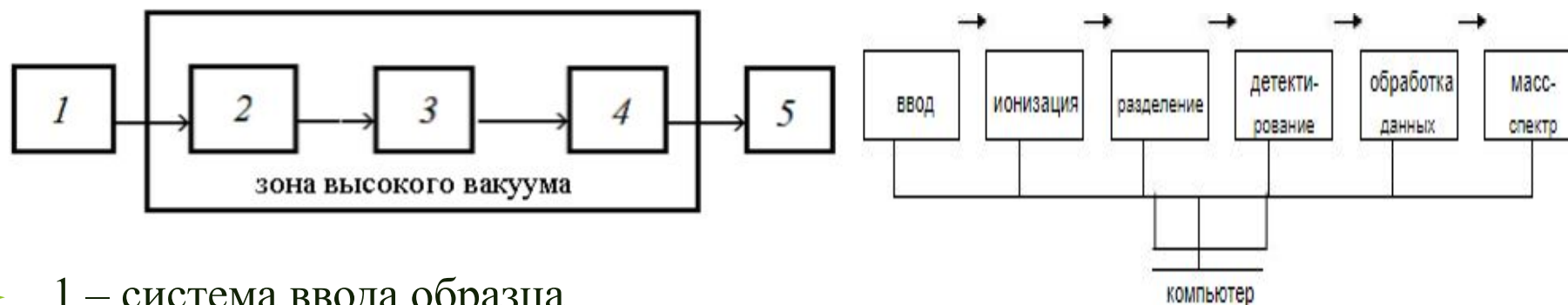
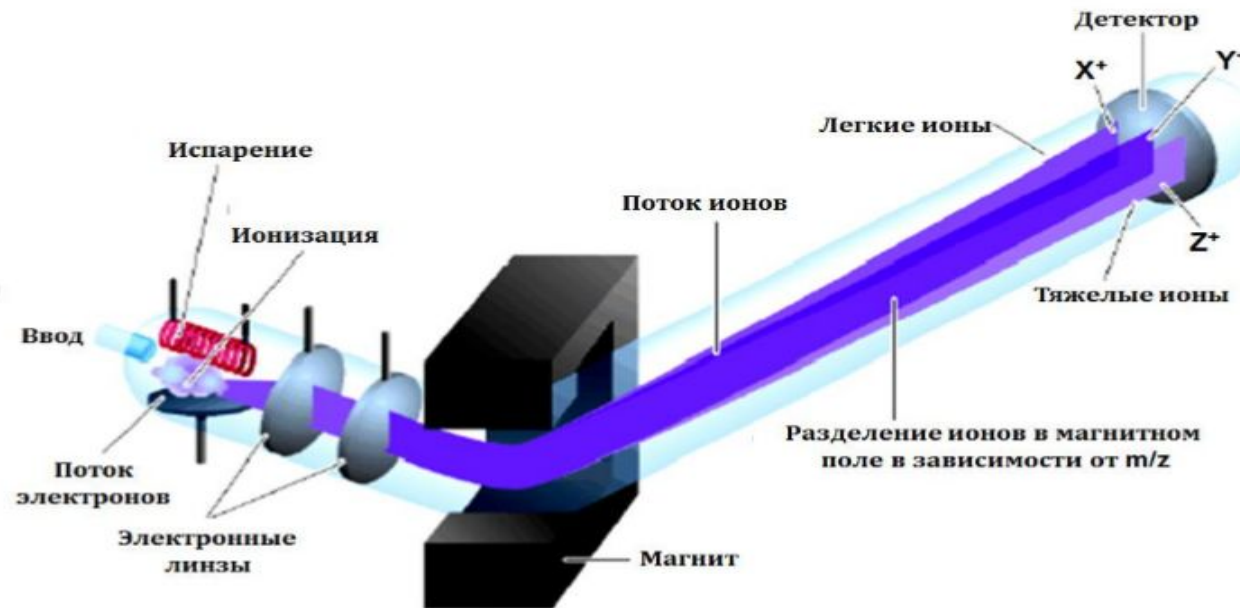


Рис.1 Принципиальная схема масс-спектрометра

- 1 – система ввода образца
- 2 – источник ионизации с ускорителем ионов
- 3 – масс-анализатор (устройство для разделения ионов)
- 4 – детектор
- 5 – измерительное или регистрирующее устройство
- Чтобы исключить соударение ионов с другими атомами или молекулами, анализ происходит в вакууме (в ионизаторе давление 10^{-3} – 10^{-4} Па, в масс-анализаторе - 10^{-3} – 10^{-8} Па)

Принцип метода

- ▶ Пробу вводят в источник ионизации, где молекулы ионизируются
- ▶ Образующиеся положительные ионы выводятся из зоны ионизации, ускоряются электрическим полем и одновременно фокусируются в пучок. Нейтральные молекулы удаляются вакуум-насосом
- ▶ Поток ускоренных ионов попадает в масс-анализатор, где ионы разделяются по массе
- ▶ Разделенные пучки ионов попадают в детектор, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который усиливается и регистрируется



Система ввода пробы

- ▶ *Непрямой способ* - пробу вводят в ионизатор в газообразном состоянии. Жидкие и твердые пробы испаряют (~500 °C) в вакуумной камере, и пары через специальное отверстие поступают в ионизатор ! Количество вводимой пробы не превышает нескольких микромолей, чтобы не нарушить вакуум внутри прибора !
- ▶ *Прямой способ* - используется для труднолетучих проб. Образец непосредственно вводят в ионизатор с помощью штанги через систему шлюзовых камер! В этом случае потери вещества значительно меньше, масса пробы - несколько нг !
- ▶ Анализируемое вещество поступает в масс-спектрометр в ходе хроматографического разделения ! В настоящее время сочетание газовой и жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ-МС, ЖХ-МС) в режиме on-line используют для рутинного анализа во многих областях аналитической химии !

Способы ионизации

Способы ионизации атомов и молекул зависят от конкретной цели анализа

Способ ионизации	Аналитическое использование
Электронный удар (электронная ионизация)	Изотопный анализ, молекулярный анализ неорганических ионов
Химическая ионизация	Анализ органических соединений
Электроспрей (электрораспыление)	Анализ крупных (до нескольких млн дальтон) молекул
Лазерное излучение	
Бомбардировка пучком ионов	

Методы ионизации пробы

Газовая фаза

- электронная ионизация (EI)
- химическая ионизация (CI)
- электронный захват (EC)
- ионизация в электрическом поле (FI)

Жидкая фаза

- фотоионизация при атмосферном давлении (APPI)
- электроспрей (APESI)
- термоспрей
- ионизация при атмосферном давлении (AP)
- химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI)

Твёрдая фаза

- прямая лазерная десорбция - масс-спектрометрия (LDMS)
- матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI)
- масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS)
- бомбардировка быстрыми атомами (FAB)
- десорбция в электрическом поле (FD)
- плазменная десорбция (PD)
- ионизация в индуктивно-связанной плазме (ICP)
- термоионизация или поверхностная ионизация
- ионизация в тлеющем разряде и искровая ионизация
- ионизация в процессе лазерной абляции

Масс-анализаторы

- ▶ Масс –анализатор – устройство для разделения ионов в соответствии с отношением m/z
- ▶ Существует более 10 типов динамических масс-анализаторов
- ▶ Основные типы масс-анализаторов:
 1. магнитные
 2. квадрупольные
 3. времяпролетные
 4. «ионная ловушка»

Магнитный масс-анализатор

для разделения ионов используют однородное магнитное поле

Исторически первый тип анализатора (Демпстер, 1918 г.).
Физическая основа – изменение траектории заряженной частицы под действием магнитного поля.

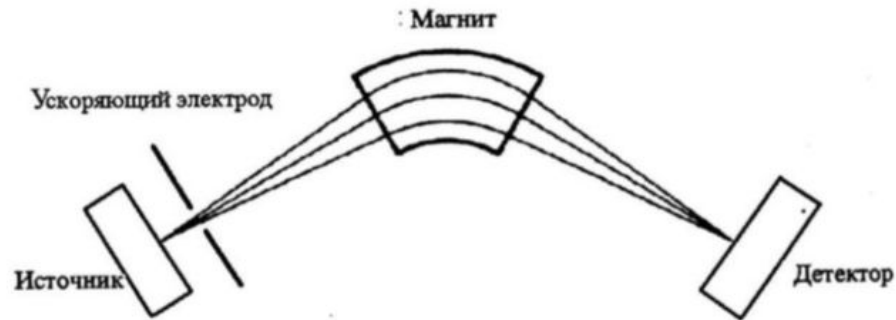


Схема масс-спектрометра с магнитным анализатором

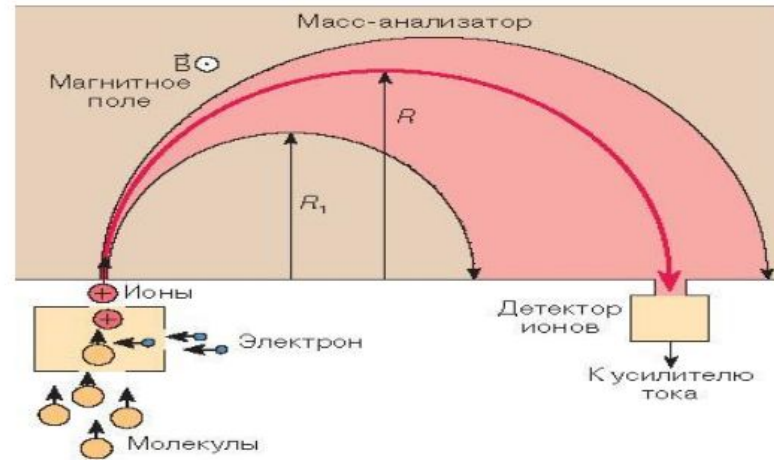


Рис. 1. Схема ионизации методом электронного удара и разделения ионов по массам в магнитном масс-анализаторе

Согласно законам физики, траектория заряженных частиц в магнитном поле искривляется, причем радиус кривизны зависит от их массы и заряд

Электрический (электростатический) МА

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

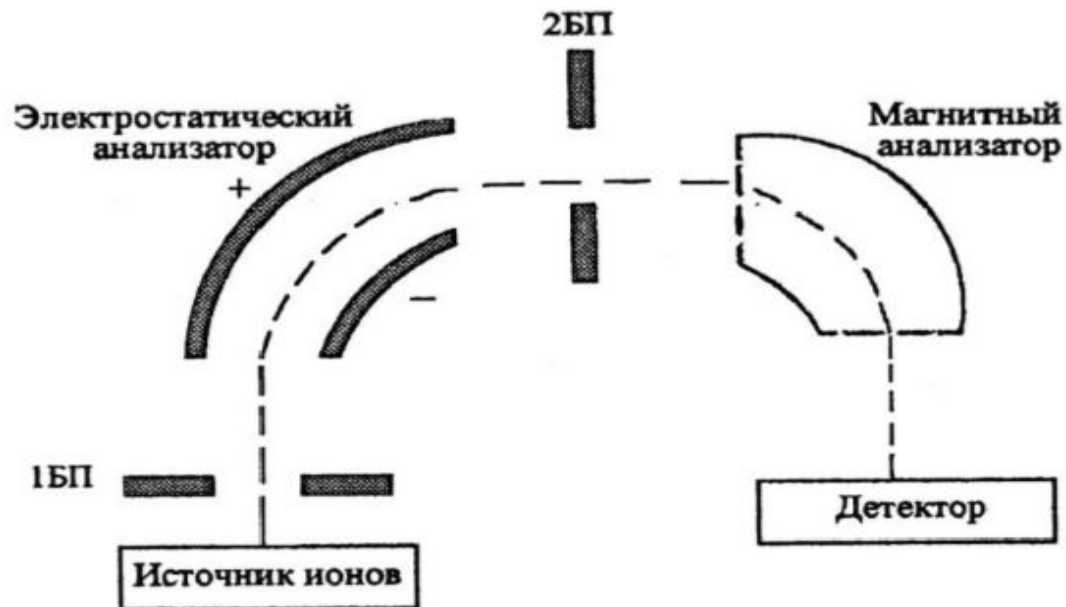


Схема
спектрометра
двойной
фокусировкой
ионов (БП
бесполевое
пространство

масс-
с
—

Квадрупольный масс-анализатор

- ▶ Ионный пучок направляют в пространство между четырьмя параллельными электродами
- ▶ Это стержни (0,6 x15 см) из нержавеющей стали, одна пара по диагонали противоположных стержней заряжена положительно, другая - отрицательно. Одновременно на электроды наложено высокочастотное переменное напряжение
- ▶ Одновременно на электроды наложено высокочастотное переменное напряжение

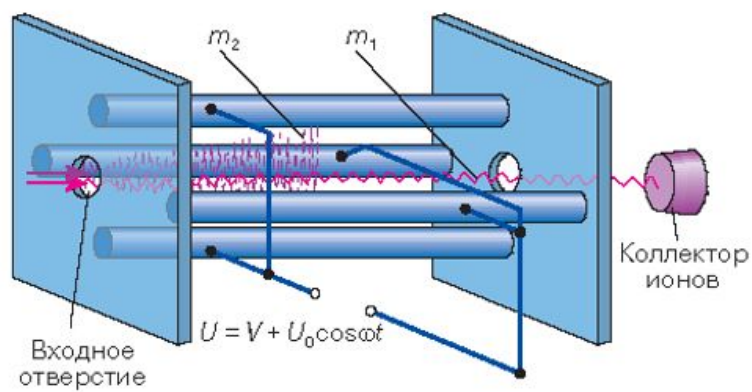


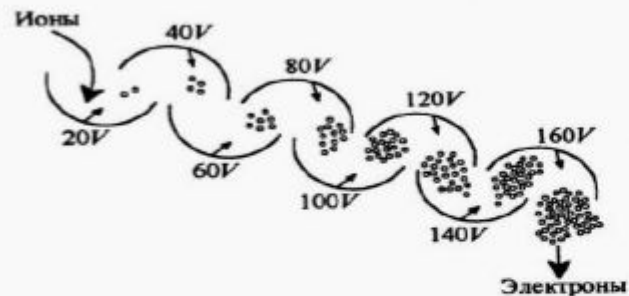
Рис. 2. Схема квадрупольного масс-анализатора



Детекторы ионов

- ▶ Сначала в качестве детектора использовалась **фотопластинка**
- ▶ В настоящее время применяют **диодные вторично-электронные умножители**, в которых ион, попадая на первый динод (т.е электрод, в фотоэлектронном умножителе, служащий для усиления потока электронов за счет их вторичной эмиссии (испускания электронов поверхностью Me)), выбивает из него пучок электронов, которые в свою очередь, попадая на следующий динод, выбивают из него ещё большее количество электронов и т. д.
- ▶ **микроканальные умножители**, системы типа диодных матриц и коллекторы, собирающие все ионы, попавшие в данную точку пространства (коллекторы Фарадея)

Схема действия электронного умножителя (ЭУ):



Электронный умножитель
масс-спектрометра
Thermo Electron DFS



Представление масс-спектров

- ▶ На графике по оси абсцисс откладывается отношение массы иона к его заряду, m/z , а по оси ординат - интенсивность, характеризующая относительное количество ионов данного вида
- ▶ Интенсивность выражается в процентах по отношению к полному ионному току (суммарной интенсивности всех ионов в масс-спектре) или по отношению к максимальной интенсивности ионного тока в масс-спектре

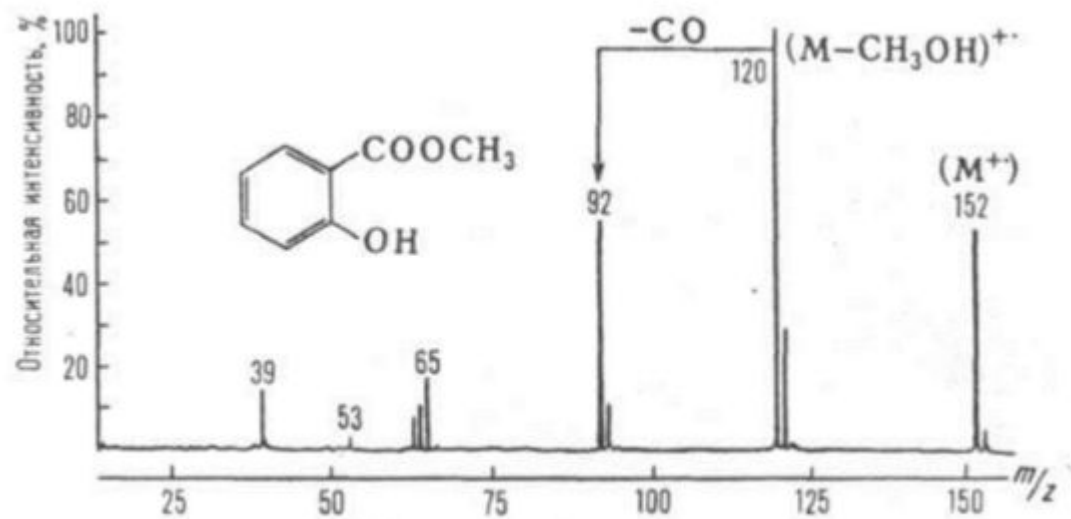
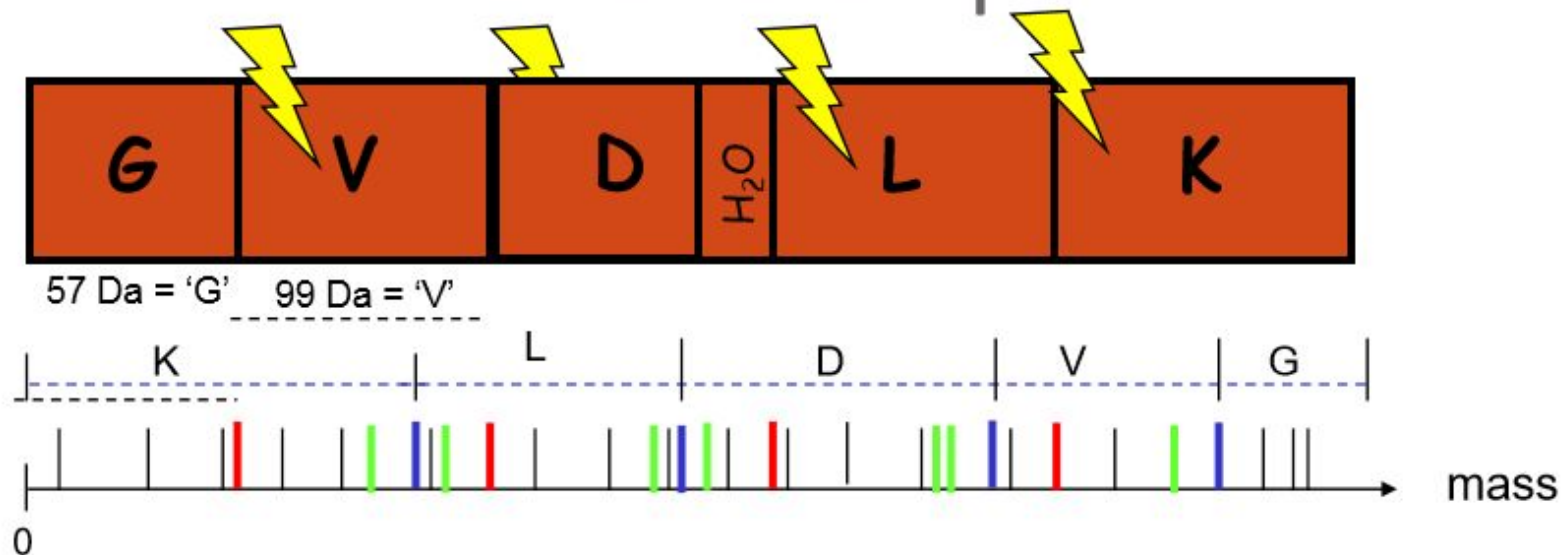


Рис. 1. Масс-спектр метилсалицилата.

Масс-спектр



Пики на масс-спектрограмме:

- **Фрагменты N-конца**
- **Фрагменты C-конца**
- **Фрагменты с потерей нейтральных частиц ($-\text{H}_2\text{O}$, $-\text{NH}_3$)**
- «Шумы».

Библиотеки масс-спектральных данных

NIST 07, NIST 08 – библиотеки масс-спектральных данных, созданные и поддерживаемые Национальным институтом стандартизации и технологии США, около 300 000 масс-спектров.

WILEY 07 – библиотека масс-спектральных данных, созданная профессором Мак-Лафферти, при участии Национального бюро стандартов США, около 450 000 масс-спектров, во многом пересекается с библиотеками NIST.

Библиотеки, созданные и поддерживаемые в НИОХ СО РАН, по природным соединениям, веществам, часто используемым в синтезах химиками НИОХ СО РАН, продуктам и полупродуктам синтезов – суммарно до 10 000 масс-спектров. Содержат, помимо самих масс-спектров, информацию о методе записи хроматограммы, из которой взят масс-спектр, время удержания или индекс удержания.

Литературный поиск при помощи РЖХ, каталогов CAS и Belstein – в редких случаях.

Области применения МС

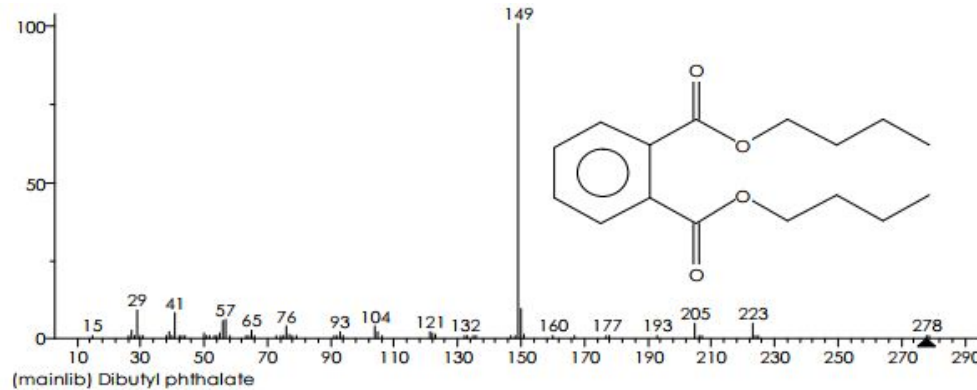
- Ядерная энергетика
- Археология
- Нефтехимия
- Геохимия (изотопная геохронология)
- Агрохимия
- Химическая промышленность
- Анализ полупроводниковых материалов, особо чистых металлов, тонких пленок и порошков (например, оксидов U и РЗЭ)
- Фармацевтика - для контроля качества производимых лекарств и выявления фальсификатов
- Медицинская диагностика
- Биохимия – идентификация белков, исследование метаболизма лекарственных средств

Применение Масс -спектрометрии в экологии

Наиболее часто определяемые загрязнители:

- ▶ 1. Алкилфталаты, алкиладипинаты, алкилфосфаты и др. пластификаторы и связанные с ними антиоксиданты

Рис.8. Масс-спектр ИЭ дибутилфталата



- ▶ 2. Нефтепродукты

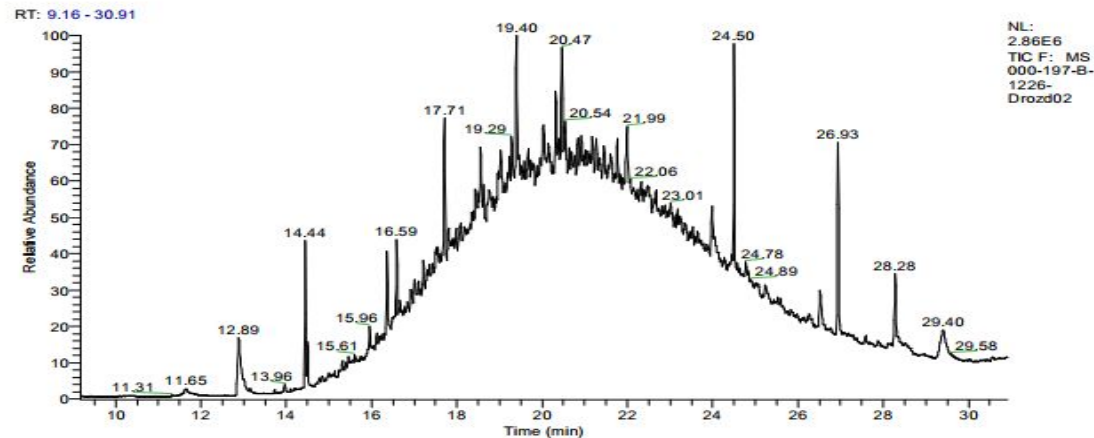
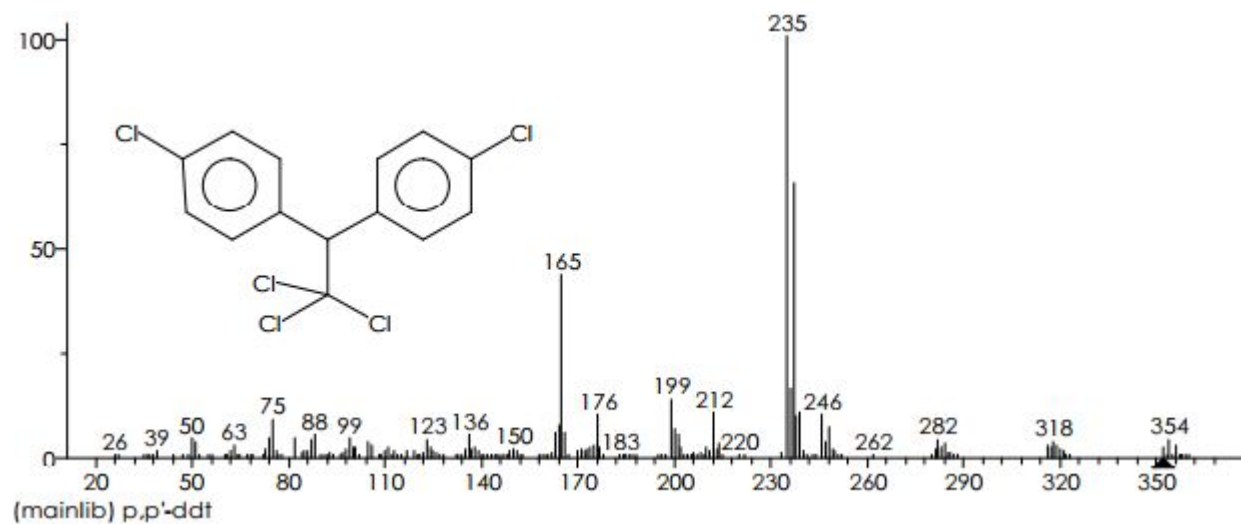


Рис.10. Хроматограмма по ПИТ экстракта нефтепродуктов из воды

► 3. Пестициды и гербициды



- 4. Полиароматические углеводороды
- 7. Жирные кислоты
- 8. ПХБ, хлорфенолы, хлорбензолы
- 9. Диоксины

Спасибо за внимание