

# Тема: Масс-спектрометрия

## План

1. Сущность и особенности масс-спектрометрического метода
2. Краткая история открытия масс-спектрометров
3. Виды масс-спектрометров и их технические характеристики: чувствительность, динамический диапазон, разрешение и скорость
4. Принцип работы масс-спектрометров
5. Области применения масс-спектрометрии

# 1. Сущность и особенности масс-спектроскопического метода

**Масс-спектрометрия** является физико-химическим методом анализа, заключающимся в переводе молекул образца в ионизированную форму с последующим разделением регистрацией образующихся при этом положительных или отрицательных ионов.

*Масс-спектрометрия в широком смысле* – это наука получения и интерпретации масс-спектров, которые в свою очередь получают при помощи масс-спектрометров. Масс-спектр - это просто рассортировка заряженных частиц по их массам (точнее отношениям массы к заряду

**Масс-спектрометрия** - это физический метод измерения отношения массы заряженных частиц материи (ионов) к их заряду.

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.

# 3. Краткая история открытия масс-спектрометрии

- Современный масс-спектрометр был открыт в 1897 году Дж. Дж. Томсоном в Кэвендишевской лаборатории Кембриджского университета.
- В 1906 году Томсон получил Нобелевскую премию по физике за "Выдающиеся заслуги в теоретическом и экспериментальном изучении электропроводимости газов".  
(Все лауреаты, получившие Нобелевские премии за работы в области масс-спектрометрии представлены на странице [http://ionsource.com/links/ms\\_links.htm#History](http://ionsource.com/links/ms_links.htm#History)).

- Период с 1930-ых по начало 1970-ых годов отмечен выдающимися достижениями в области масс-спектрометрии исследователями:
  - -Френсис Астон и Артур Демпстера;
  - - Альфред Нир;
  - -Уильям Стивенс;
  - -В 1950-е годы впервые были соединены газовый хроматограф и масс-спектрометр (Голке, Маклаферти и Рихаге).
- Затем появились новые методы ионизации - бомбардировка быстрыми атомами (Барбер), химическая ионизация (Тальрозе, Филд, Мансон) и др.

### 3. Масс-спектрометры и их важнейшие технические характеристики

- Приборы, которые используются в масс-спектроскопии, называются масс-спектрометры или масс-спектрометрические детекторы.
- **Масс-спектрометр** – это вакуумный прибор, использующий физические законы движения заряженных частиц в магнитных и электрических полях, и необходимый для получения масс-спектра.
- Впервые масс-спектрометр создал Томсон в 1912г.

Для определения органических веществ используют:

- Хроматогазспектрометры-скомбинированные приборы масс-спектропии с газовым хроматографом;
- Жидкостнохроматоспектрометры;

Для анализа элементного состава самыми привлекательными являются индуктивно-связанные с плазмой масс-спектрометры;

Для определения изотопного состава используют специальные масс-спектрометры.

Для анализа ионов по **массам используют** разные типы масс-анализаторов:

-непрерывные масс-анализаторы и импульсные. Разница между непрерывным и импульсными

масс-анализаторами заключается в том, что в первые ионы поступают непрерывным потоком, а

во вторые- порциями, через определенные интервалы времени

Важнейшими техническими характеристиками масс-спектрометров являются : чувствительность, динамический диапазон, разрешение и скорость.

### **Характеристики масс-спектрометров**

- Важнейшими техническими характеристиками масс-спектрометров являются скорость сканирования, разрешение, чувствительность, динамический диапазон.
- **Скорость сканирования**  
Скорость сканирования масс-спектрометра характеризует его способность анализировать все ионы исследуемого образца по отношению их массы к заряду за определенный промежуток времени. Скорость сканирования стремятся сделать как можно больше, чтобы увеличить производительность масс-спектрометра. Например, квадрупольный масс-спектрометр способен регистрировать до 10 000 масс-спектров в секунду, а времяпролетный спектрометр – до 40 000 масс-спектров в секунду.
- **Разрешение по массам**  
Разрешающая способность определяет возможность анализатора разделять ионы с близкими друг другу массами. Способность масс-спектрометра разделять ионы описывается величиной  $R$ , которая называется разрешающей способностью (или разрешением). Она определяется как:
  - $R = m/dm$ ,
  - где  $m$  – масса иона,  $dm$  – разность масс между двумя разрешенными массами (пиками на спектре). Область значений  $R$  обычно находится в интервале между 100 и 500 000.
- **Динамический диапазон**  
Эта характеристика отражает линейность масс-спектрометра – способность его одинаково точно анализировать как малые, так и большие концентрации анализируемого вещества. Современные масс-спектрометры характеризуются динамическим диапазоном до 10 порядков.
- **Чувствительность**  
Чувствительность это величина, показывающая какое количество вещества нужно ввести в масс-спектрометр для того, чтобы его можно было детектировать. Это одна из важнейших характеристик масс-спектрометров. У современных масс-спектрометрах чувствительность находится на уровне единиц фемтограмм.

# Принцип работы масс-спектрометра

- Принцип работы масс-спектрометра:
- - получить масс-спектр (превратить нейтральные молекулы и атомы, составляющие любое органическое или неорганическое вещество в заряженные ионы. Этот процесс называется ионизацией. Ионизация по-разному осуществляется для органических и неорганических веществ;
- - перевод ионов в газовую фазу в вакуумной части масс-спектрометра. Глубокий вакуум обеспечивает беспрепятственное движение ионов внутри масс-спектрометра, а при его отсутствии ионы рассеиваются и рекомбинируют (превращаются обратно в незаряженные частицы);
- - сортировка ионов по массам (точнее по отношению массы к заряду) посредством электрического или магнитного поля;
- - детектор (обнаружение) заряженных частиц (качественно и количественно), измеряя электрический ток, образуемый направленно движущимися ионами
- 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).

# Ионизация

- Условно способы ионизации органических веществ можно классифицировать по фазам, в которых находятся вещества перед ионизацией: газовая, жидкая и твердая.
- Методы ионизации:
  - - ионизация при атмосферном давлении;
  - - химическая ионизация при атмосферном давлении;
  - - фотоионизация при атмосферном давлении;
  - - ионизация лазерной десорбцией при содействии матрицы(MALDI).

- В органических веществах молекулы представляют собой определенные структуры, образованные атомами. Природа и человек создали поистине неисчислимое многообразие органических соединений. И мы сегодня умеем практически все из них превращать в ионы.
- Для того, чтобы ионизовать органическое вещество его нужно сначала из конденсированной фазы (жидкость, твердое тело) перевести каким-нибудь образом в газовую фазу, например, нагреть (этого, конечно, не нужно делать с газами). Затем, их нужно ввести в так называемый источник ионов, где они подвергаются бомбардировке пучком электронов, который можно получить нагревая, например, металлическую ленточку (катод). Можно поместить вещество в конденсированной фазе в источник ионов и там его испарить.

- Электроны - отрицательно заряженные частицы - сталкиваясь с молекулами вырывают из электронных оболочек электроны и превращают молекулы в ионы. При этом молекулы часто разваливаются на заряженные фрагменты по определенному для каждого соединения механизму.
- Именно в результате этого процесса в конечном итоге получится масс-спектр.
- Все это должно происходить в вакууме, иначе электроны слишком быстро зарядят молекулы, составляющие компоненты воздуха, а ионы, образовавшиеся из того соединения, которое нас интересует, слишком быстро вновь превратятся в нейтральные молекулы.

- К сожалению, очень многие органические вещества невозможно испарить, то есть перевести в газовую фазу, без разложения. А это значит, что их нельзя ионизовать электронным ударом. Но среди таких веществ почти всё, что составляет живую ткань (белки, ДНК и т. д.), физиологически активные вещества, полимеры, то есть всё то, что сегодня представляет особый интерес. Масс-спектрометрия не стояла на месте и последние годы были разработаны специальные методы ионизации таких органических соединений.

Для анализа элементного состава самыми привлекательными являются индуктивно-связанные с плазмой масс-спектрометры;

Для определения изотопного состава используют специальные масс-спектрометры.

Для анализа ионов по **массам используют** разные типы масс-анализаторов:

-непрерывные масс-анализаторы и импульсные. Разница между непрерывным и импульсными

масс-анализаторами заключается в том, что в первые ионы поступают непрерывным потоком, а

во вторые- порциями, через определенные интервалы времени В неорганической химии для анализа элементного состава применяются жёсткие методы ионизации, так как энергии связи атомов в твёрдом теле гораздо больше и значительно более жёсткие методы необходимо использовать для того, чтобы разорвать эти связи и получить ионы.

- Такая ионизация в газовой фазе является "мягкой", то есть образовавшиеся ионы не разваливаются на мелкие фрагменты, а скорее остаются крупными кусками либо чуть меньше, чем исходная молекула, либо даже большее ее за счет присоединения других ионов. Этот метод дает меньше информации о том, как устроена структура молекулы, зато с его помощью легче определить ее молекулярную массу. Это касается, в основном, положительно заряженных ионов.

Большим преимуществом химической ионизации с образованием отрицательных ионов является значительное улучшение чувствительности и селективности в отношении избранных соединений (соединений с большим сродством к электрону, например, содержащих атомы галогенов). Предел обнаружения таких соединений может быть снижен до трех порядков.

# Сортировка ионов

- Итак, мы получили ионы. Поскольку это заряженные частицы, мы можем с помощью электрического поля вытянуть их из той области, где они образовались. Теперь, начинается второй этап масс-спектрометрического анализа - сортировка ионов по массам (точнее по отношению массы к заряду, или  $m/z$ ), собственно то, что дало имя этому методу. Это происходит в той части масс-спектрометра, которая называется "масс-анализатором".
- Существуют различные виды масс-анализаторов: магнитный, квадрупольный, ионная ловушка, линейная ионная ловушка, ионно-циклотронный резонанс, временно-пролетные и др.

# 6. Области применения масс-спектрологии

- Выяснение источника происхождения очень важно для решения целого ряда вопросов: например, определение происхождения взрывчатых веществ помогает найти террористов, наркотиков - бороться с их распространением и перекрывать пути их трафика.
- [Анализ нефтей и нефтепродуктов](#) нужен не только для оптимизации процессов переработки нефти или геологам для поиска новых нефтяных полей, но и для того, чтобы определить виновных в разливах нефтяных пятен в океане или на земле.
- В эпоху "химизации сельского хозяйства" весьма важным стал вопрос о присутствии следовых количеств применяемых химических средств (например, пестицидов) в пищевых продуктах. В мизерных количествах эти вещества могут нанести непоправимый вред здоровью человека.
- Целый ряд техногенных (то есть не существующих в природе, а появившихся в результате индустриальной деятельности человека) веществ являются супертоксикантами (имеющими отравляющее, канцерогенное или вредное для здоровья человека действие в предельно низких концентрациях). Примером является хорошо известный [ДИОКСИН](#).

- Конечно и медицина не обходится без масс-спектрометрии. Изотопная масс-спектрометрия углеродных атомов применяется для прямой медицинской диагностики инфицированности человека [Helicobacter Pylori](#) и является самым надежным из всех методов диагностики.
- Спектрофотометры являются основным аналитическим инструментом при разработке новых лекарственных средств. Без этого метода не может обходиться и контроль качества производимых лекарств и выявления такого распространенного явления как их фальсификация.
- Протеомика дала в руки медицины возможность сверхранней диагностики самых страшных заболеваний человечества - раковых опухолей и кардиологических дисфункций. Определение специфических белков, называемых биомаркерами, позволяет проводить раннюю диагностику в онкологии и кардиологии.

- Трудно представить область человеческой деятельности, где не нашлось бы места масс-спектрометрии. Ограничимся просто перечислением: биохимия, [клиническая химия](#), общая химия и органическая химия, [фармацевтика](#), косметика, парфюмерия, [пищевая промышленность](#), химический синтез, нефтехимия и нефтепереработка, [контроль окружающей среды](#), производство полимеров и пластиков, медицина и [токсикология](#), [криминалистика](#), [допинговый контроль](#), [контроль наркотических средств](#), [контроль алкогольных напитков](#), геохимия, [геология](#), [гидрология](#), петрография, минералогия, [геохронология](#), археология, [ядерная промышленность и энергетика](#), полупроводниковая промышленность, металлургия.

- **Контрольные вопросы**

- 1. В чем сущность и особенности масс-спектроскопического метода?
- 2. Когда и кем был открыт первый масс-спектроскоп?
- 3. Когда и кем был впервые использован комбинированный прибор (газовый хроматограф и масс-спектрометр)?
- 4. Дайте краткую характеристику важнейшим техническим параметрам спектрометров.
- 5. Каков принцип работы масс-спектрометров?
- 6. Перечислите основные методы ионизации?
- 7. Каков принцип классификации ионизации?
- 8. Какие масс-анализаторы существуют для сортировки ионов?
- 9. Каково практическое применение масс-спектроскопического метода?

- **Контрольная работа №1**

- **Дайте краткую характеристику отдельным спектроскопическим методам исследования и проведите их сравнение.**

- *При выполнении данного контрольного задания необходимо использовать современную литературу, данные сайтов, предоставляющих достоверную научную информацию. При оформлении текста работы необходимо соблюдать правила цитирования, а также привести полный список источников информации. Соблюдайте общие правила оформления работы.*
- *Работа должна иметь **индивидуальный характер**, и должна быть сдана в электронном виде до установленного срока.*