



Современные аспекты хроматографии

Лекция на тему: **Масс-анализаторы**

**Минажева Гүлшарат Салауатовна –
доктор педагогических наук, кандидат
химических наук, профессор кафедры
АКХиТРЭ**



Блок-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)

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:
 - *магнитные;*
 - *квадрупольные;*
 - *времяпролетные;*
 - *«ионная ловушка».*

- В магнитном масс-анализаторе для разделения ионов используют однородное магнитное поле
- Согласно законам физики, траектория заряженных частиц в магнитном поле искривляется, причем радиус кривизны зависит от их массы и заряда

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2U_0 m / z}$$

- z – заряд иона,
- m – масса иона,
- U_0 – ускоряющий потенциал,
- H - напряженность магнитного поля



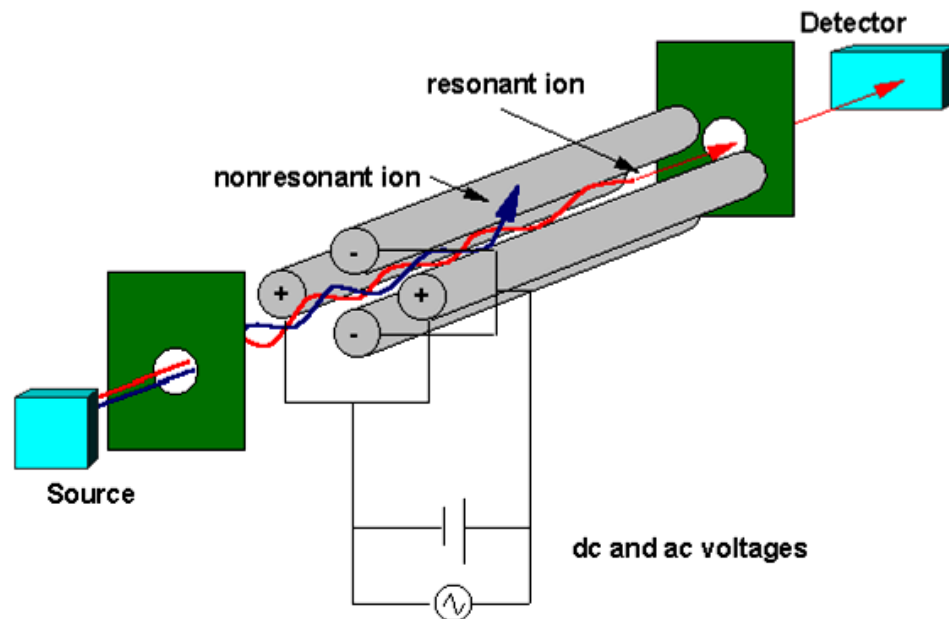
Рис. Схема ионизации методом электронного удара и разделения ионов по массам в магнитном масс-анализаторе

Именно этот факт и используется для анализа масс ионов.

Достоинство магнитных масс-спектрометров:

- высокое разрешение,
 - чувствительность,
 - большой диапазон детектируемых масс.
- Основной недостаток – большой размер приборов и высокая стоимость.

- В квадрупольном масс-анализаторе 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.



Резонансные ионы: стабильны и образуются при ионизации молекул с сохранением их структуры и целостности. Образуются обычно при использовании методов ионизации, таких как электронная ионизация (EI) в газовой фазе или лазерная десорбция ионизации матрицы (MALDI) в жидкой или твердой фазе. Они устойчивые фрагменты молекулы и могут быть использованы для определения ее структуры и идентификации.

Нерезонансные ионы: временны и нестабильны. Они могут образовываться при ионизации молекул, но быстро распадаются на фрагменты или ионы ниже порога энергии. При использовании методов ионизации, таких как электроспрей (ESI) или атмосферная давлением химическая ионизация (APCI). Они обычно не стабильны, но могут быть использованы для качественного и количественного анализа молекул.

"dc and ac voltages" – это "напряжение постоянного и переменного тока",
(dc – direct current, ac – alternating current)

- Под действием электрических полей заряженные частицы колеблются и при фиксированном значении частоты и амплитуды переменного поля только ионы с определенным значением m/z проходят через квадруполь.
- Частицы с другими значениями масс сталкиваются со стержнями и выбывают из потока.
- При этом происходит своеобразная фильтрация ионов.
- Чтобы зафиксировать ионы с другим массовым числом, меняют либо частоту, либо амплитуду переменного поля, так формируется масс-спектр.
- **Недостаток** приборов этого типа: верхний предел пропускания находится между m/z 1000 и 2000.
- **Достоинства:** высокая чувствительность, небольшие размеры, невысокая цена, удобство в эксплуатации, время регистрации спектра до 0,1 с, что очень важно в сочетании прибора с хроматографией.



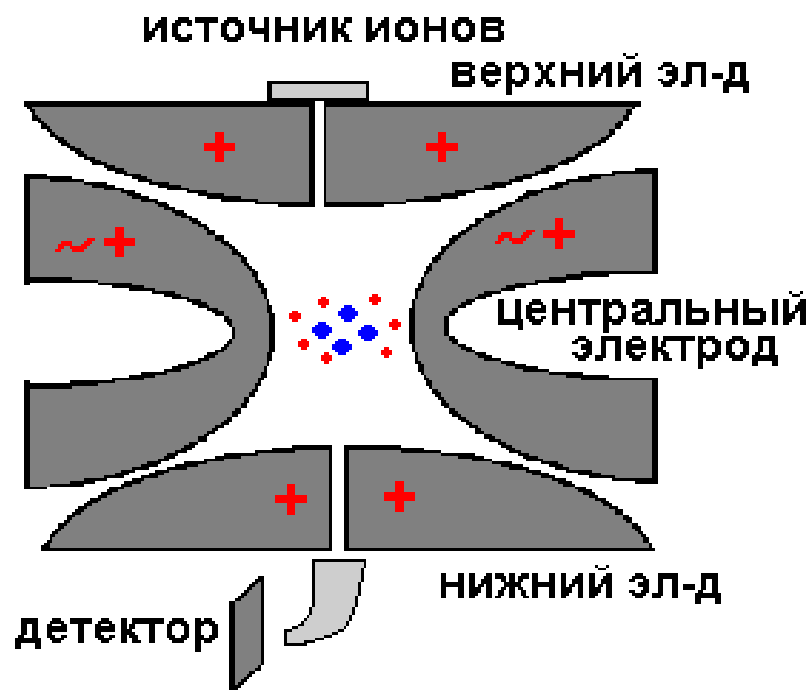
- Квадрупольный **масс-спектрометр** вторичных ионов (PHI ADEPT - 1010 D - SIMS).

<https://www.youtube.com/watch?v=qxPb9vFWdgo>

«Triple Quadrupole»

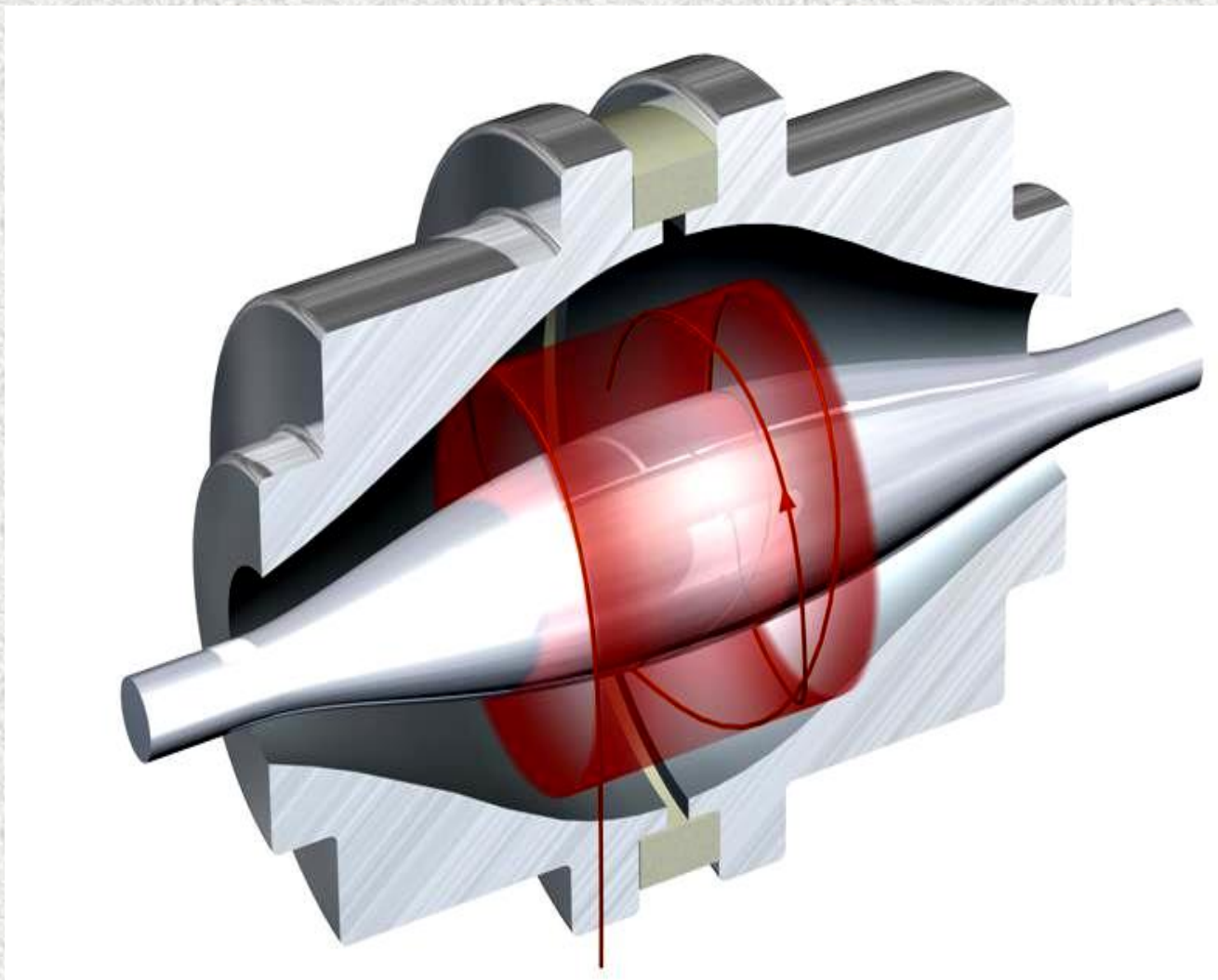
https://www.youtube.com/watch?v=DRo_VglHWZg

- Разновидность квадрупольного масс-анализатора – **трехмерная ионная ловушка**
- Два концевых (**полюсных**) гиперболических по форме электрода заземлены, между ними располагается **электрод кольцевой формы**, на который подается радиочастотное напряжение мегагерцового диапазона



- 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 (миллисекунда, т.е. тысячная доля секунды)).
- 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**.
- Селективная регистрация ионов позволяет существенно повысить чувствительность измерений.

Ионная ловушка Orbi-trap



- Действие времяпролетных масс-анализаторов основано на зависимости скорости движения ионов от их массы. Их особенность: ионы движутся в бесполовом пространстве (отсутствует воздействие электрического и магнитного поля).
- После ускорителя все ионы обладают одинаковой кинетической энергией $E = mv^2/2$, следовательно, чем больше их масса, тем меньше скорость, тем больше время пролета иона через анализатор.

$$t = L\sqrt{m / 2zU}$$

- Время пролета составляет несколько микросекунд. Метод применим для определения массы больших молекул (десятки и сотни тысяч атомных единиц).

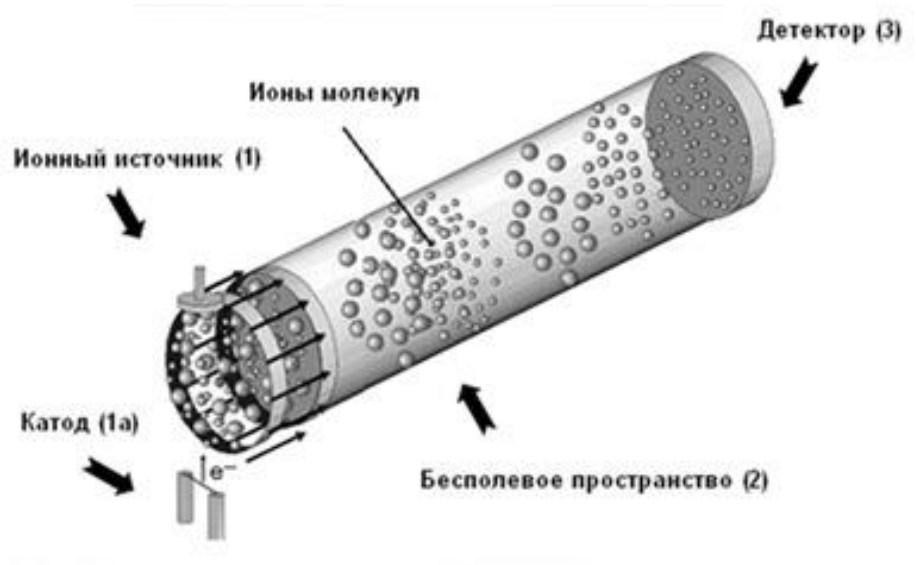
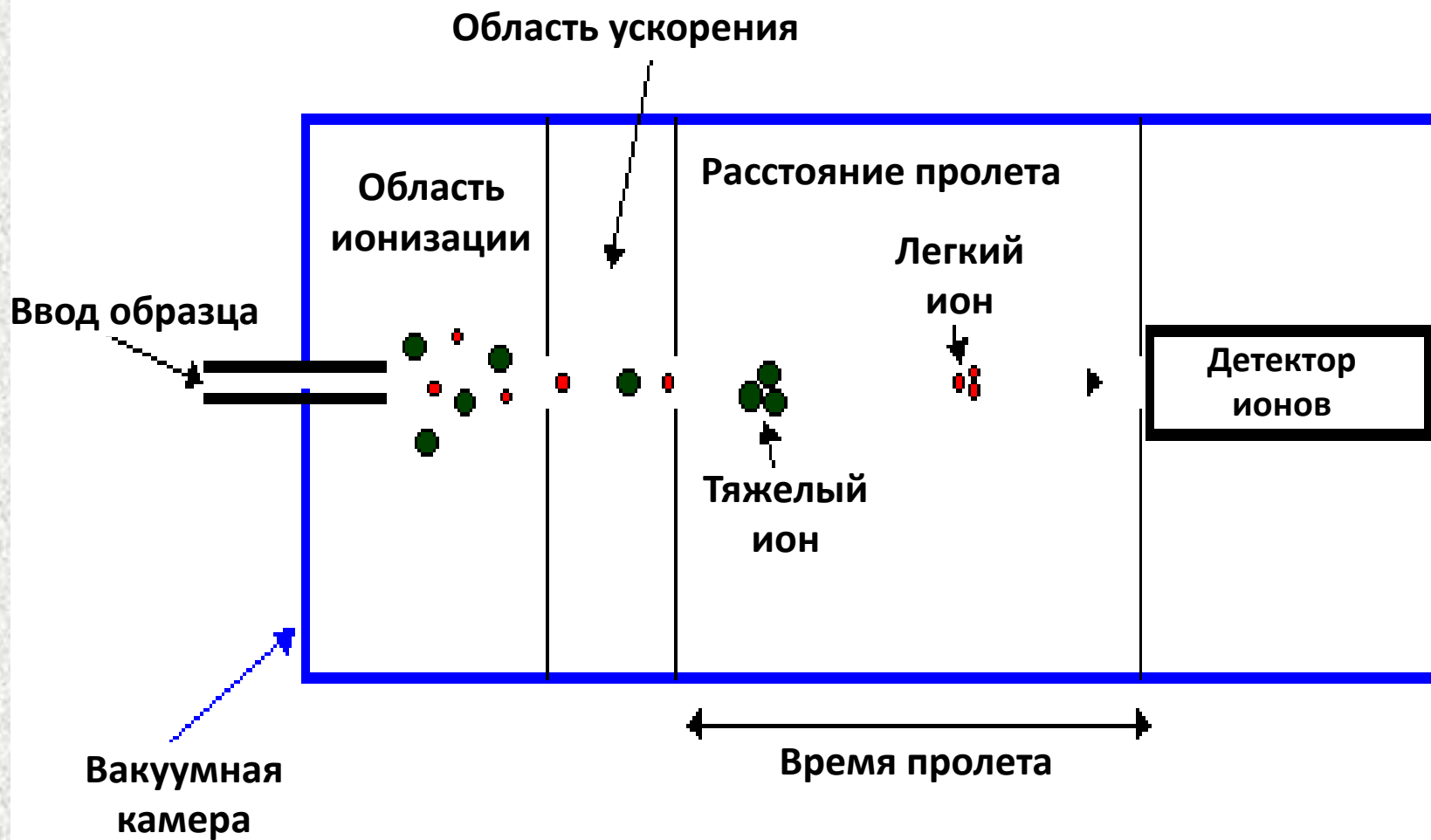
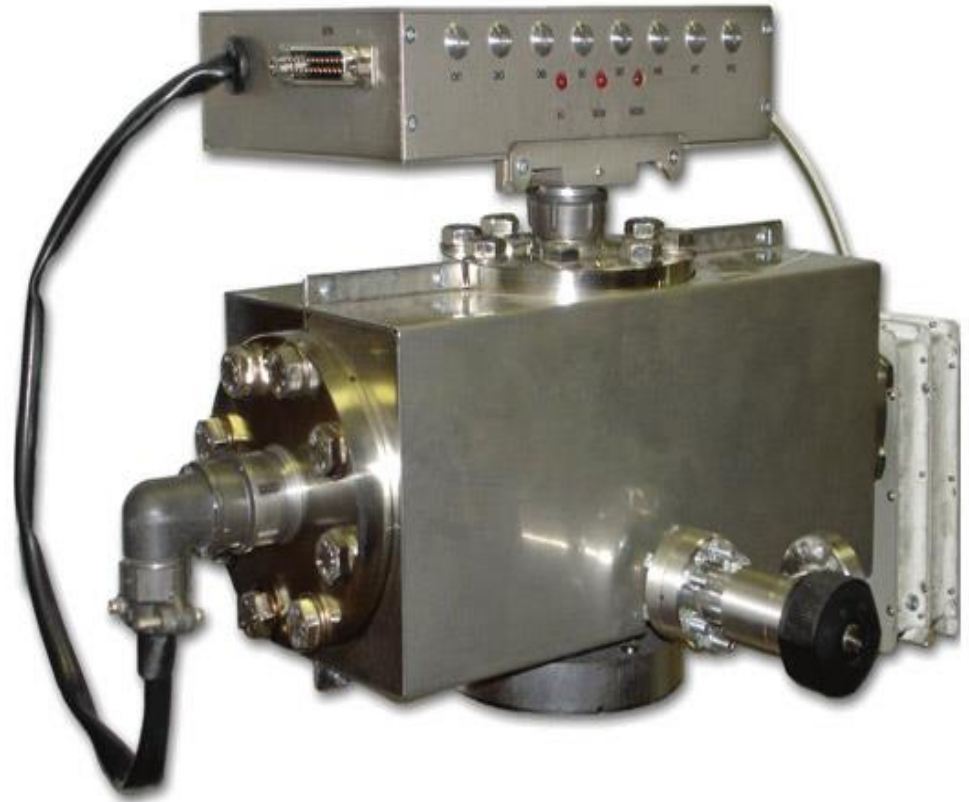


Схема времяпролетного масс-спектрометра



- **Достоинство приборов:**
простота, относительно
небольшая стоимость,
надежность в
эксплуатации и диапазон
измеряемых масс (10^4 -
 10^5 а.е.).
- Популярны при
исследовании
соединений,
непереводимых в
газовую фазу.

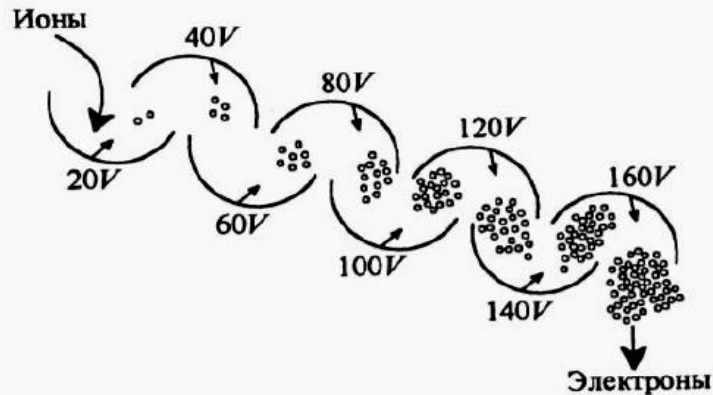


- Масс-спектрометр
времяпролетный

Детекторы ионов

- Сначала в качестве детектора использовалась **фотопластинка**
- В настоящее время применяют **диодные вторично-электронные умножители**, в которых ион, попадая на первый диод, выбивает из него пучок электронов, которые в свою очередь, попадая на следующий диод, выбивают из него ещё большее количество электронов и т.д.
- **микрочанальные 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

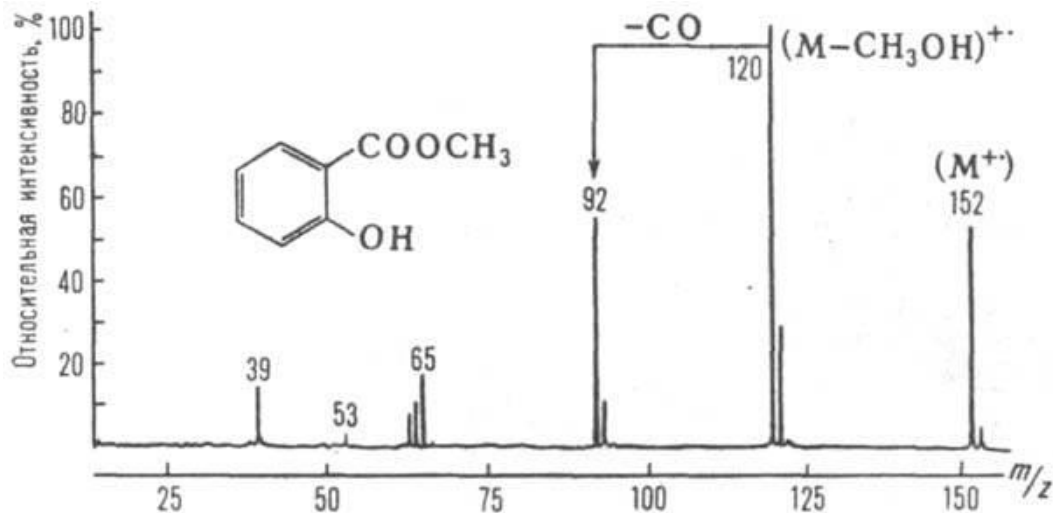


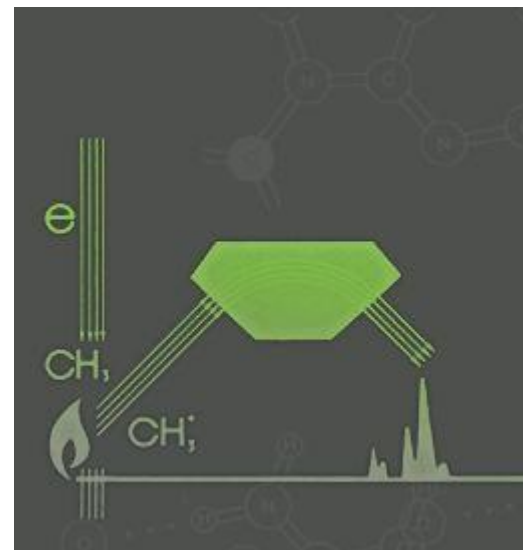
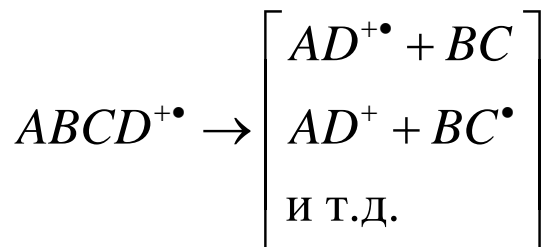
Рис. 1. Масс-спектр метилсалицилата.

Анализ по масс-спектрам

- **1. Определение молярной массы**
- Источник информации – положение молекулярного пика M^+ или его производных $(M+1)^+$ $(M-1)^+$
- **2. Определение брутто-формулы** – используют соотношение интенсивностей пиков изотопов элементов
- Например, число атомов углерода в молекуле определяют по интенсивности пика иона с массой $(M+1)^+$ - он имеет такую же структуру, но содержит атомы ^{13}C
- Содержание этого изотопа в природе - 1,1%, поэтому интенсивность пика иона с изотопом ^{13}C равна 1,1n%, где n – число атомов углерода

- **3. Определение структуры** органических соединений основано на изучении пиков осколочных ионов
- При столкновении электронов с органической молекулой вначале образуется катион-радикал
- $ABCD + e \rightarrow ABCD^{+\cdot} + 2e$
- С увеличением энергии электронов происходит его распад, фрагментация

- Одновременно происходят внутримолекулярные перегруппировки
- $$ABCD^{+\cdot} \rightarrow \left[\begin{array}{l} ABC^+ + D^\bullet \\ AB^+ + CD^\bullet \\ AB^\bullet + CD^+ \\ ABC^{+\cdot} + D \end{array} \right]$$



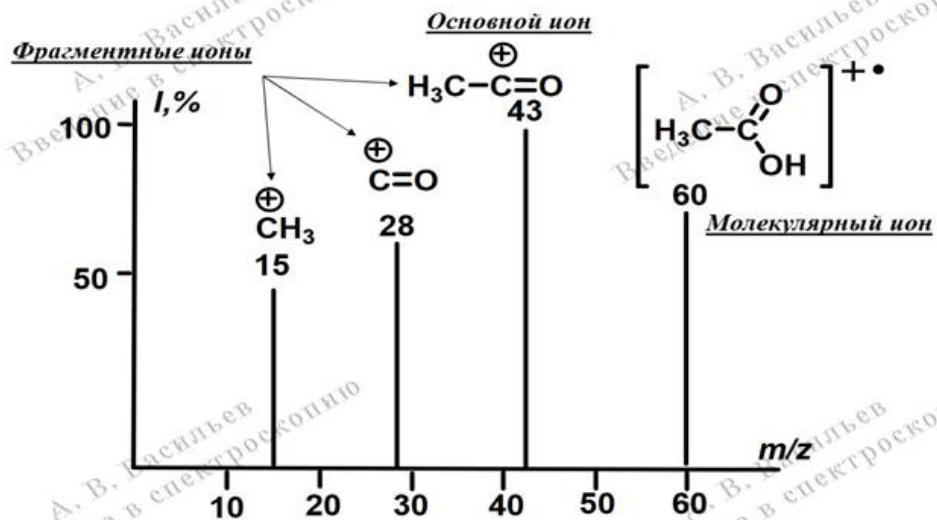
Типы ионов в масс-спектрах

1. Молекулярный ион – молекула с положительным зарядом (катион-радикал), полученным за счёт отрыва одного электрона от нейтральной молекулы.

2. Основной ион – ион, интенсивность которого в масс-спектре максимальна.

3. Фрагментный ион – ион, образующийся при распаде молекулярного иона с разрывом связей и миграцией атомов.

Масс-спектр уксусной кислоты



- Ионизация длится около 10^{-16} с, время прохождения ионом пути до детектора не менее 10^{-5} с . За это время из исходного иона образуется большое число осколков
- Молекулярный ион появляется, если энергия электронов соответствует энергии ионизации молекулы (около 7-13 эВ), обычно энергия электронов составляет около 70 эВ, поэтому масс-спектры достаточно сложные
- Вероятность образования молекулярного иона и его устойчивость зависит от класса соединений



ВОПРОСЫ ???