

Перспектива применения масс-спектрометрии в Вооруженных силах Российской Федерации

- Масс-спектрометрия (МС) (масс-спектроскопия, масс-спектрография, 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

Задачи МС

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

Для МС характерны

- Использование небольших навесок (1 мг и меньше)
- Высокая чувствительность все элементы периодической системы определяют с чувствительностью 10-12 г при использовании лазерных источников ионизации достигается чувствительность 10-19 г
- Универсальность – возможность анализа широкого круга объектов от элементов до сложных белковых молекул
- Высокая специфичность и селективность
- Недостаток масс-спектрометрии: это деструктивный метод анализа, и используемый образец нельзя восстановить для дальнейшего анализа или синтеза

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



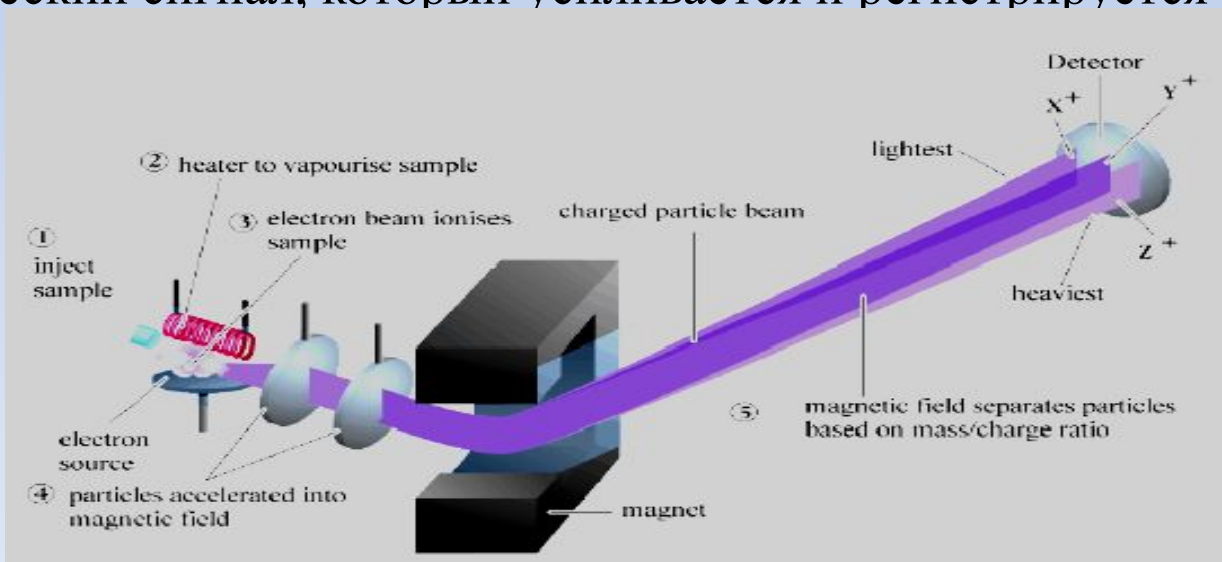
Блок-схема масс-спектрометра



- 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 разделяется 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 °С) 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

Сегодня используются, в основном, два из них

1. ионизация при атмосферном давлении
2. ионизация лазерной десорбцией (MALDI)

Стадия 2. 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

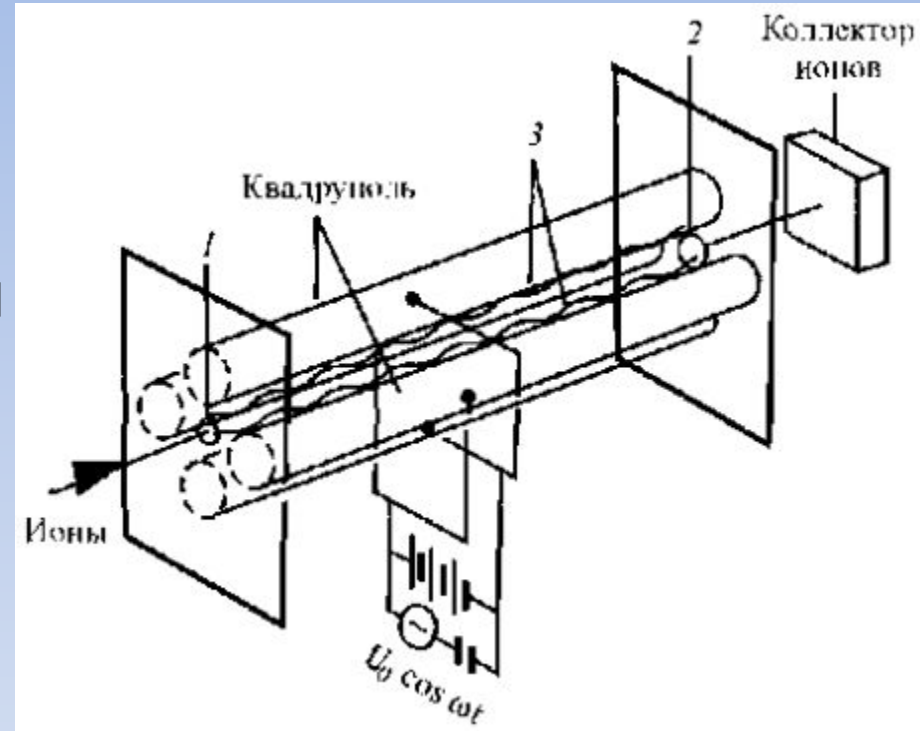
- прямая лазерная десорбция - масс-спектрометрия (LDMS)
- матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI)
- масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS)
- бомбардировка быстрыми атомами (FAB)
- десорбция в электрическом поле (FD)
- плазменная десорбция (PD)
- ионизация в индуктивно-связанной 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
 - Магнитные
 - Квадрупольные
 - Времяпролетные
 - Ионная ловушка

Квадрупольный масс-анализатор

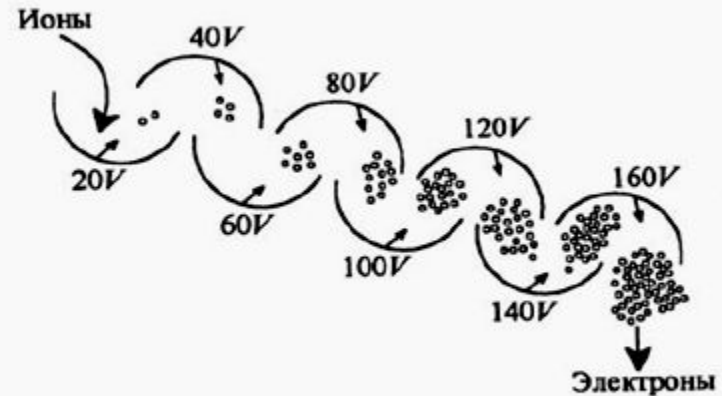
- В квадрупольном масс-анализаторе ионный пучок направляют в пространство между четырьмя параллельными электродами
- Это стержни (0,6 x15 см) из нержавеющей стали, одна пара по диагонали противоположных стержней заряжена положительно, другая - отрицательно
- Одновременно на электроды наложено высокочастотное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



Детекторы ионов

В настоящее время применяют **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 ещё большее количество электронов и т. д.

Схема действия электронного умножителя (ЭУ):



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

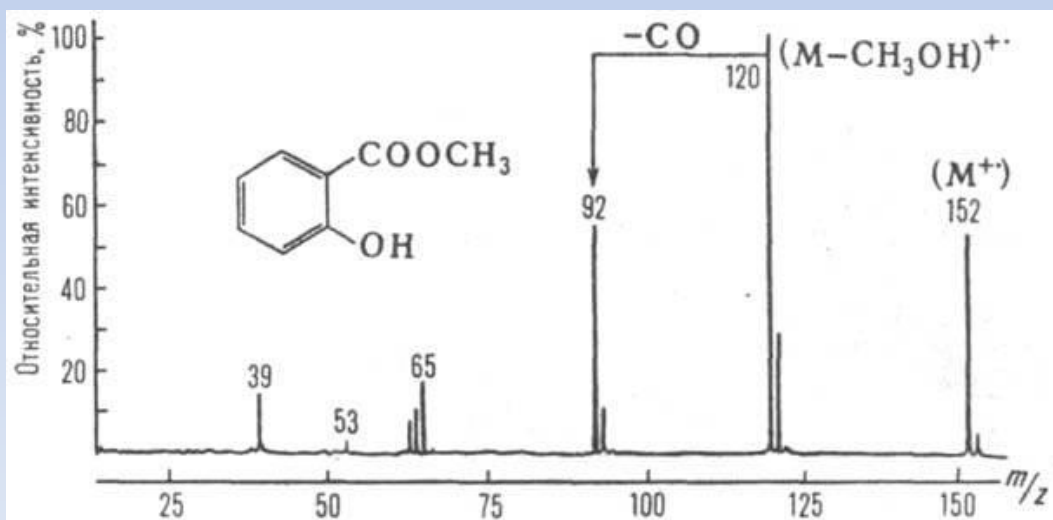


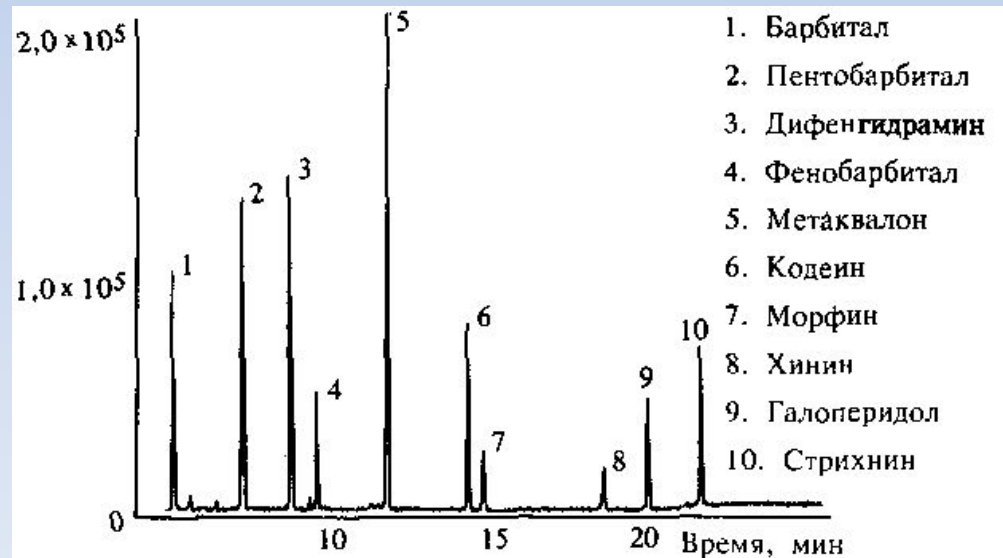
Рис. 1. Масс-спектр метилсалицилата.

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

Построение масс-хроматограммы

- Для построения масс-хроматограммы берут интенсивности пиков нескольких ионов из каждого записанного масс-спектра и строят график зависимости этих интенсивностей от номера масс- спектра, соответствующего времени удерживания



Элементный анализ

- Для ионизации образцов используют электрическую искру, индуктивно связанную плазму, тлеющий разряд
- Искровую ионизацию применяют для твердых проб, используют масс-анализатор с двойной фокусировкой
- Абсолютный предел обнаружения 10-12 г, одновременно можно определять до 60-70 элементов
- При использовании ИСП или тлеющего разряда применяют квадрупольные масс-анализаторы
- МС с ИСП – очень важный метод анализа растворов, позволяющий определять любые элементы (с m/z начиная от 3) и пределом обнаружения 0,1-10 частей на миллион (10^{-5} – $10^{-3}\%$)

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.

Вывод

- Масс-спектрометрия является одним из мощнейших методов определения веществ. Благодаря этому методу мы можем определить состав боевого отравляющего вещества, который был применён противником. И использовать эти данные для защиты жизни и здоровья личного состава.

Источники

- Масс-спектрометрия. Аппаратура, толкование и приложения / Рольф Экман, Ежи Зильберинг, Энн Вестман-Бринкмальм, Агнешка Край Москва: Техносфера, 2013.
- Масс-спектрометрия в органической химии. /Альберт Лебедев Москва: Техносфера, 2015.
- Масс- спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. /Альберт Лебедев Москва: Техносфера, 2015.