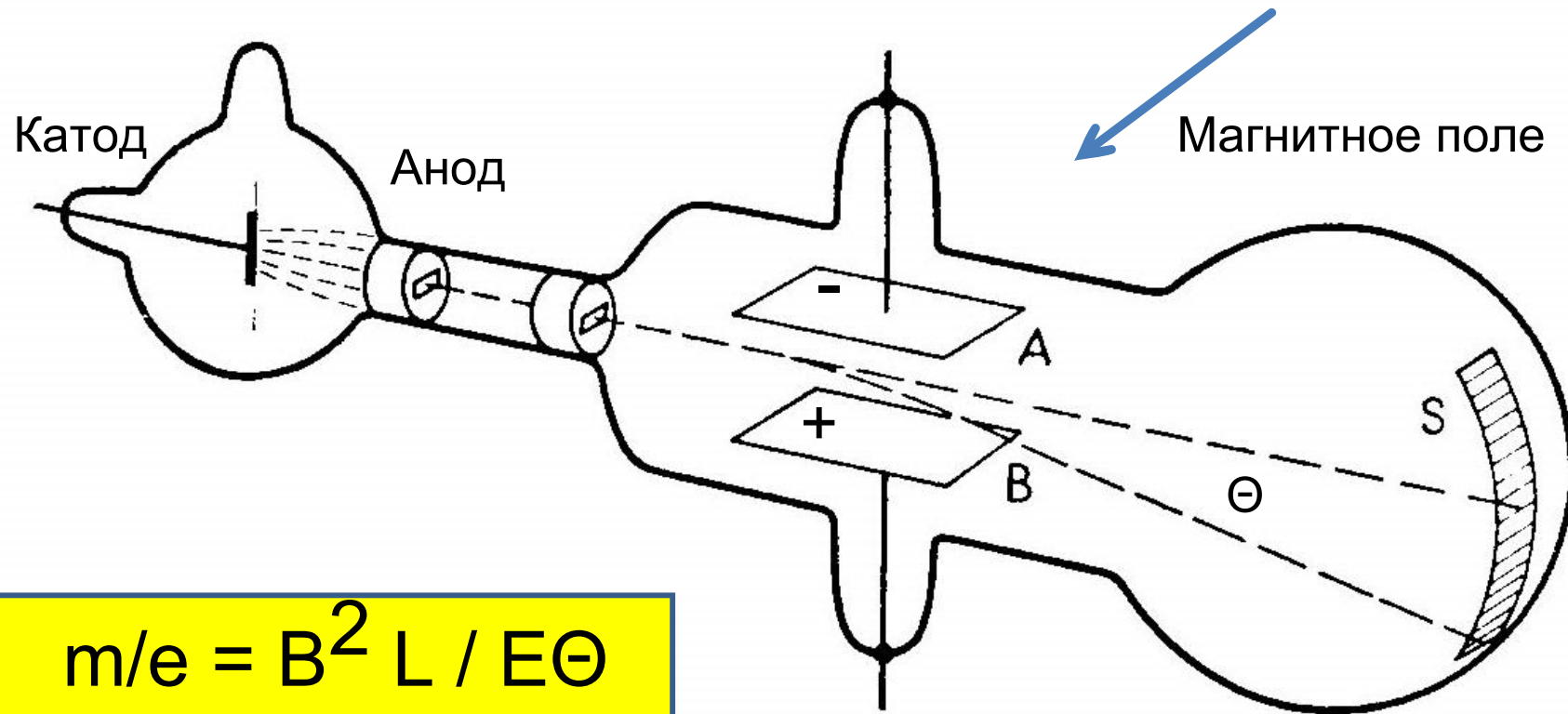


Основы масс-спектрометрии

Масс-спектрометрия - это физический метод измерения отношения массы заряженных частиц материи (ионов) к их заряду и определения количества ионов с определенным отношением массы к заряду.

Эксперимент Томсона

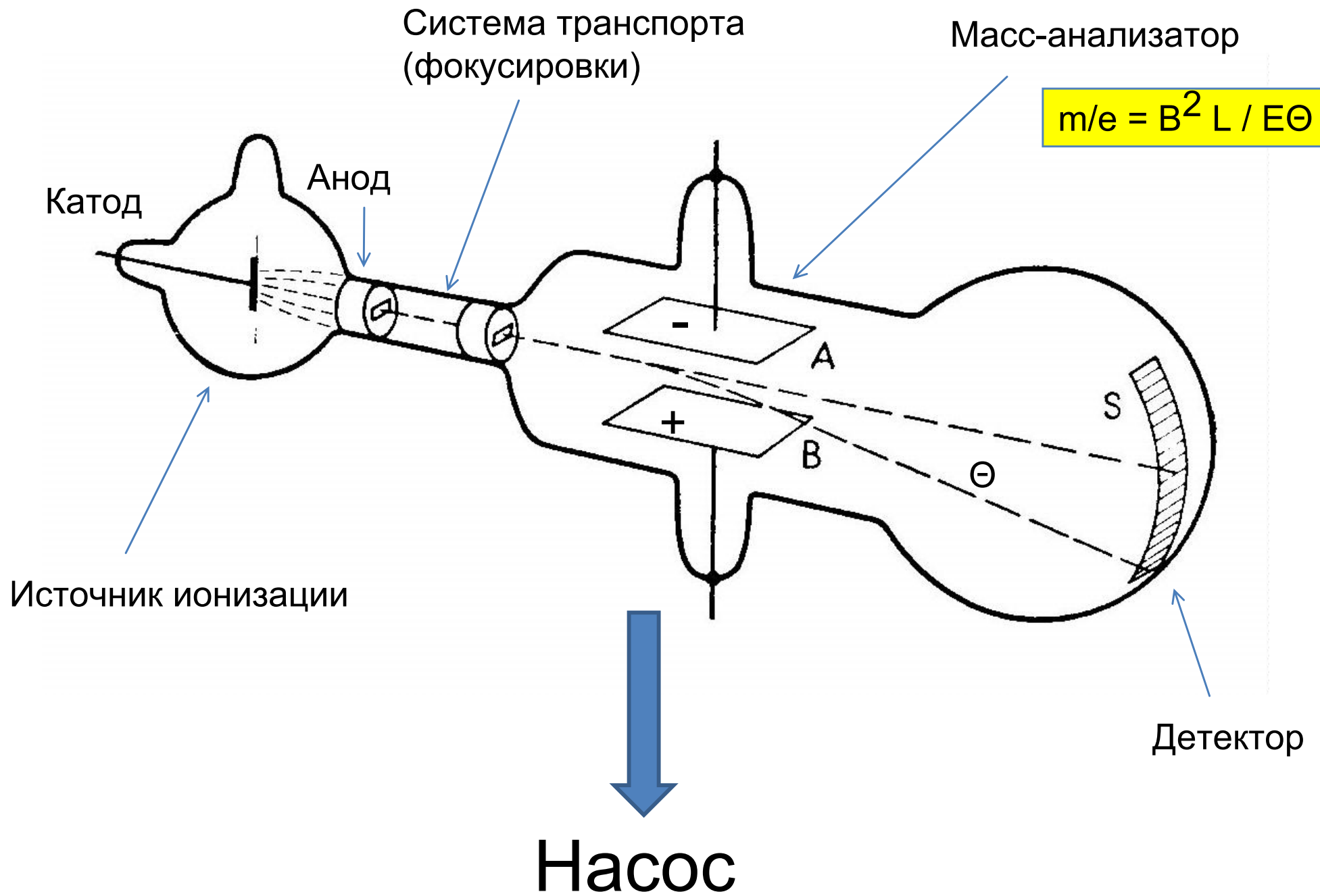


$$m/e = B^2 L / E\Theta$$

E, B - напряженность электрического
и магнитного полей

L - длина электрических пластинок (A, B)

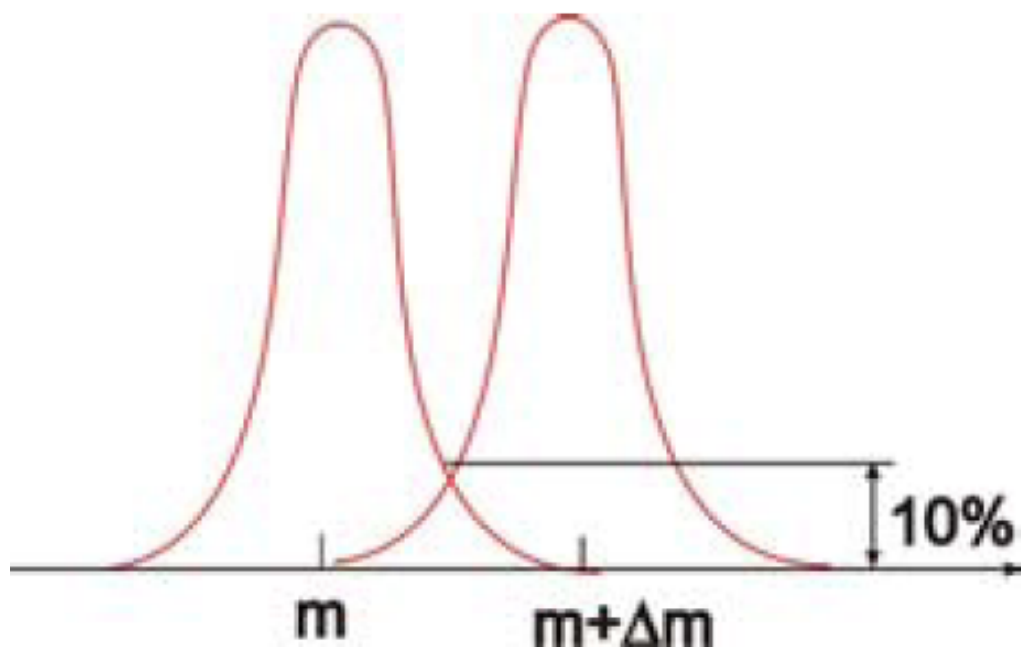
Θ - угол отклонения частицы на фотопластинке (S)



Разрешение масс-спектрометра

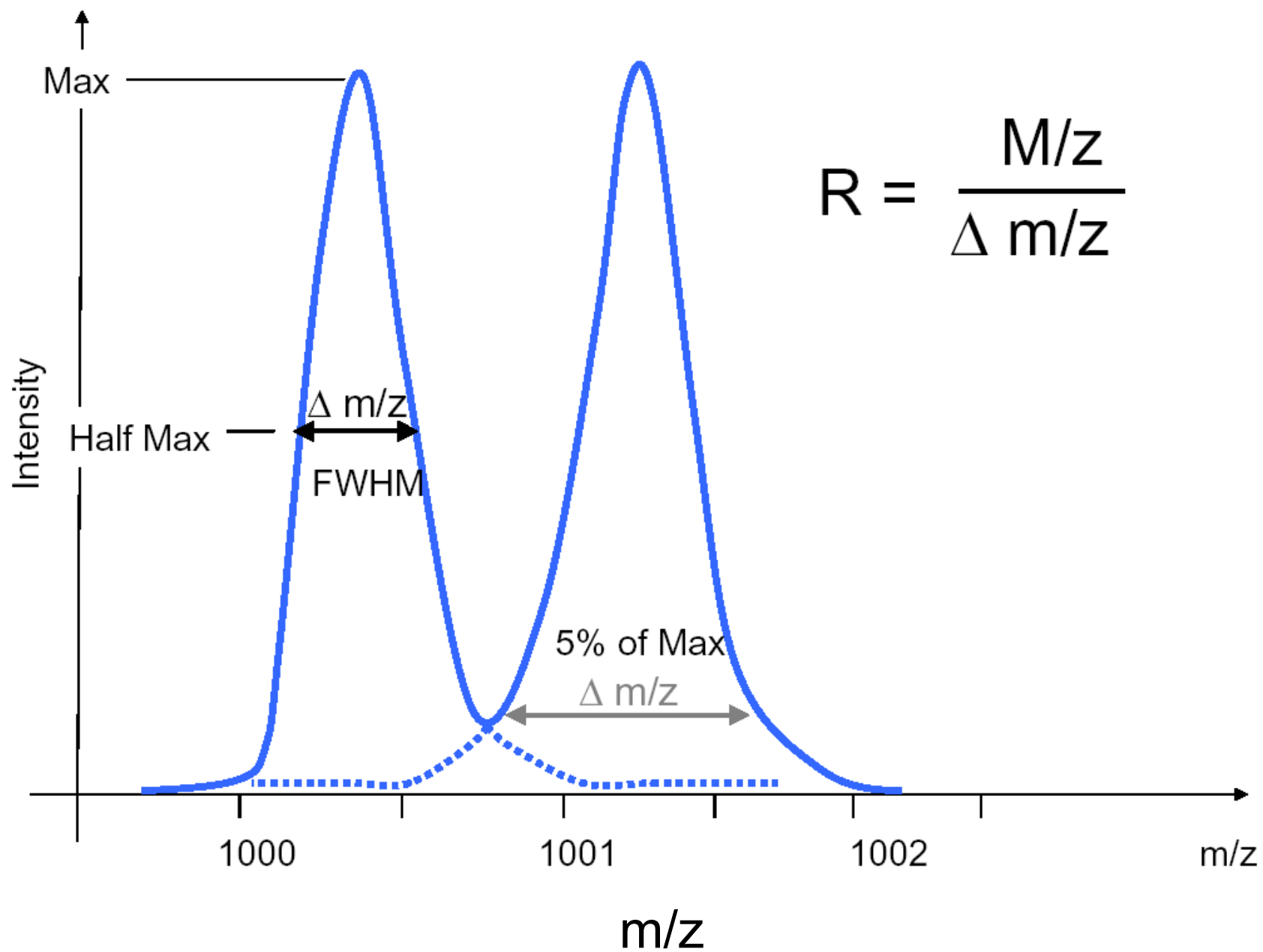
Ионы с массами m и $(m+\Delta m)$

$$R = m / \Delta m$$

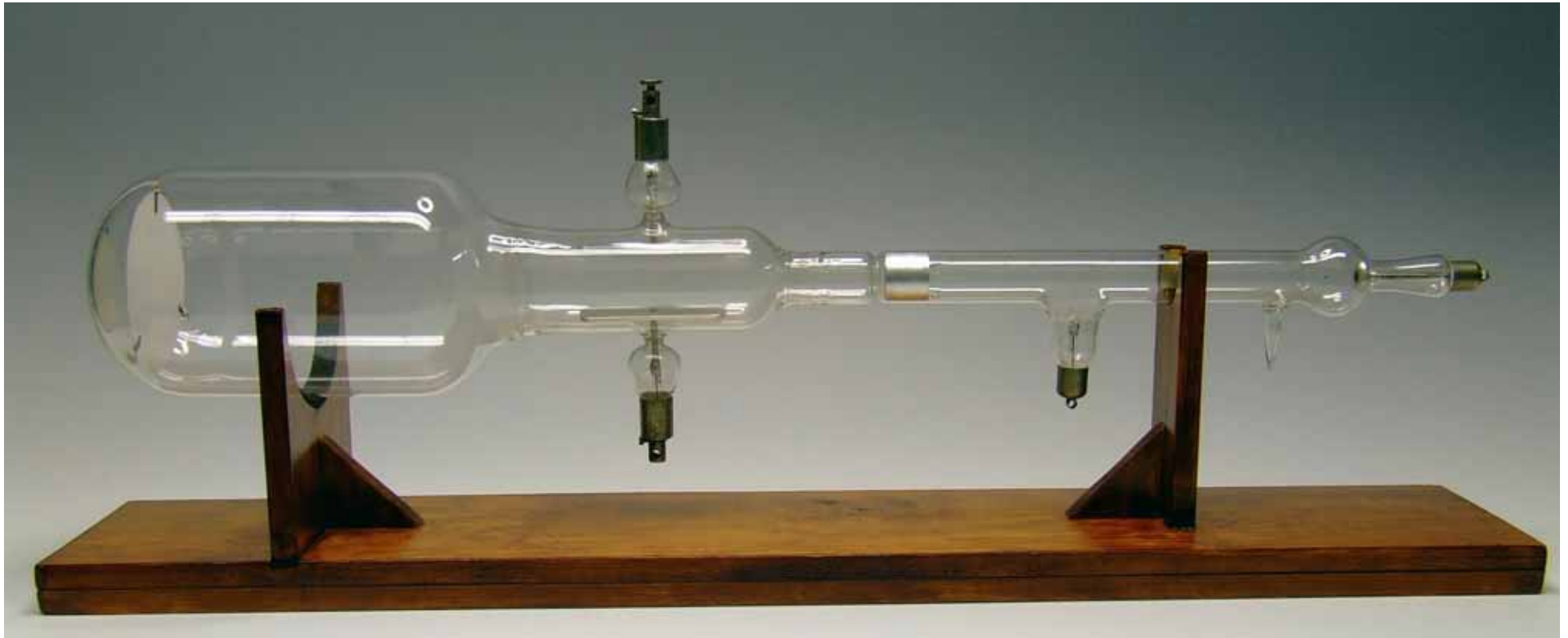


$R=1000$:
 $m=1000$ и
 $(m+\Delta m)=1001$

Resolution

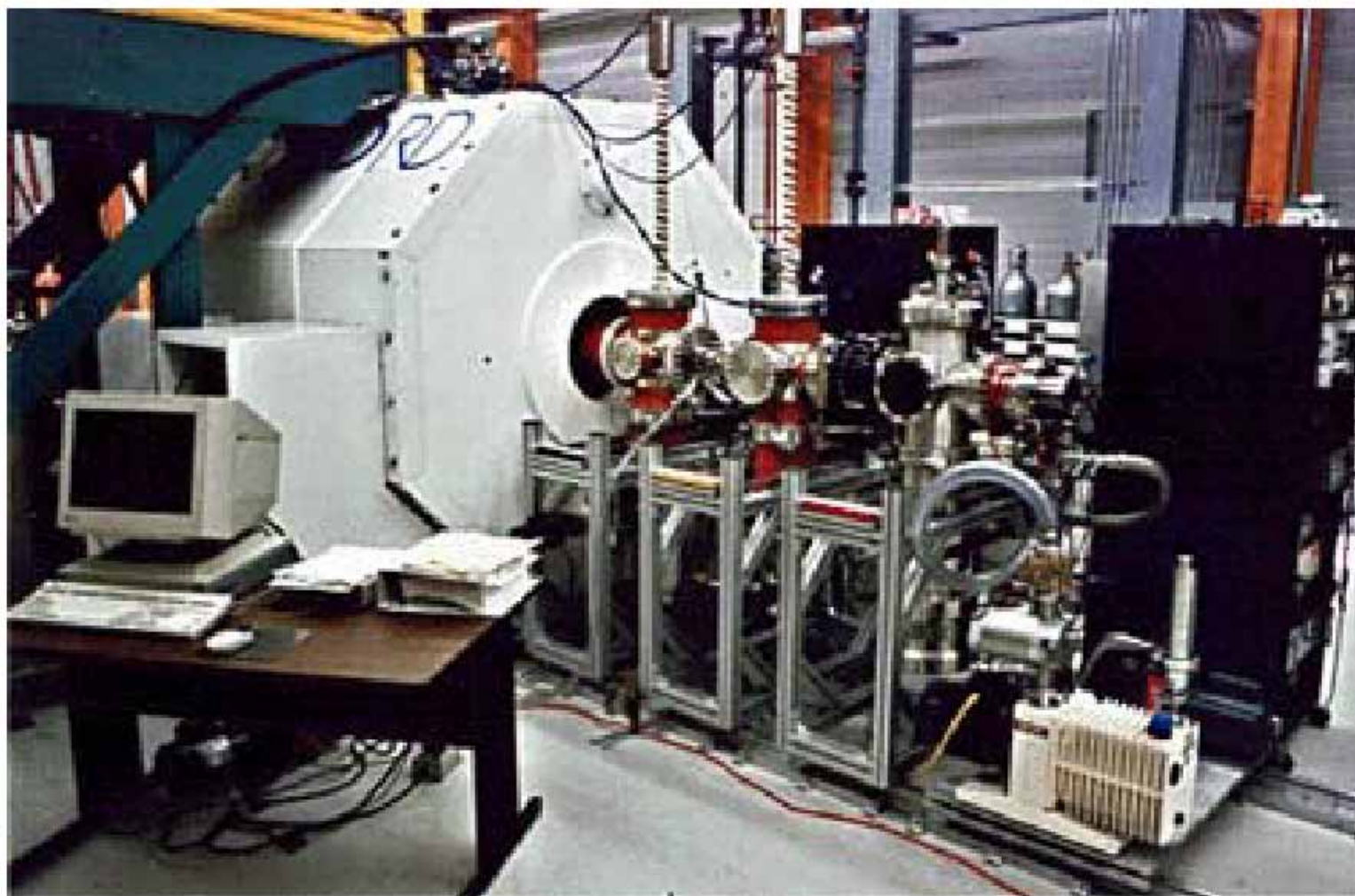


Первый «масс-спектрометр»



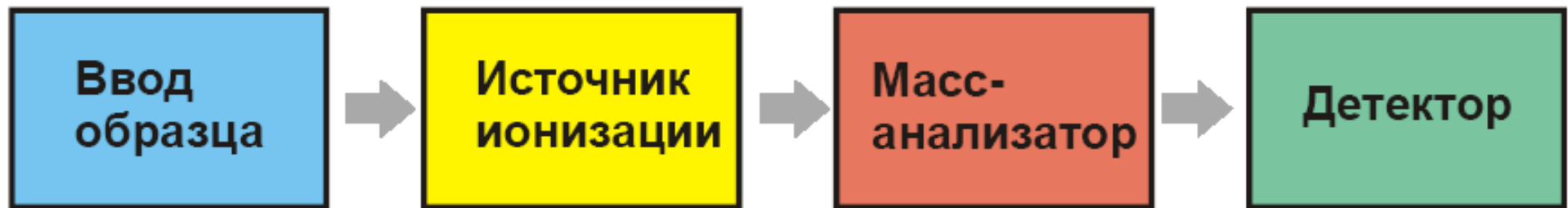
Катодно-лучевая трубка (CRT tube)

FT-ICR Mass Spectrometer

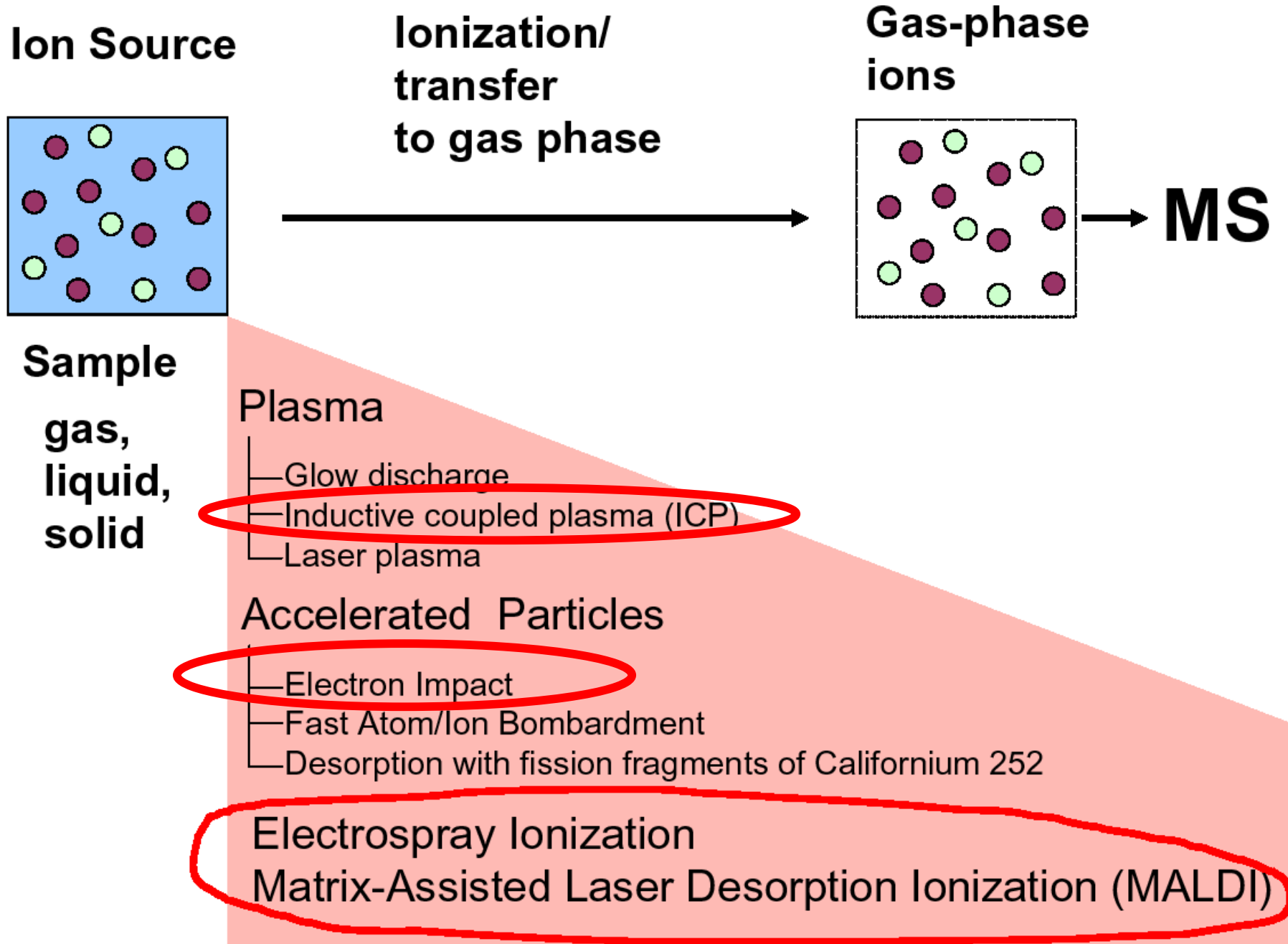


9.4 Tesla Super magnet at Alan Marshall Laboratory, Florida University

Блок-схема масс-спектрометра



Источник ионизации (ion source)

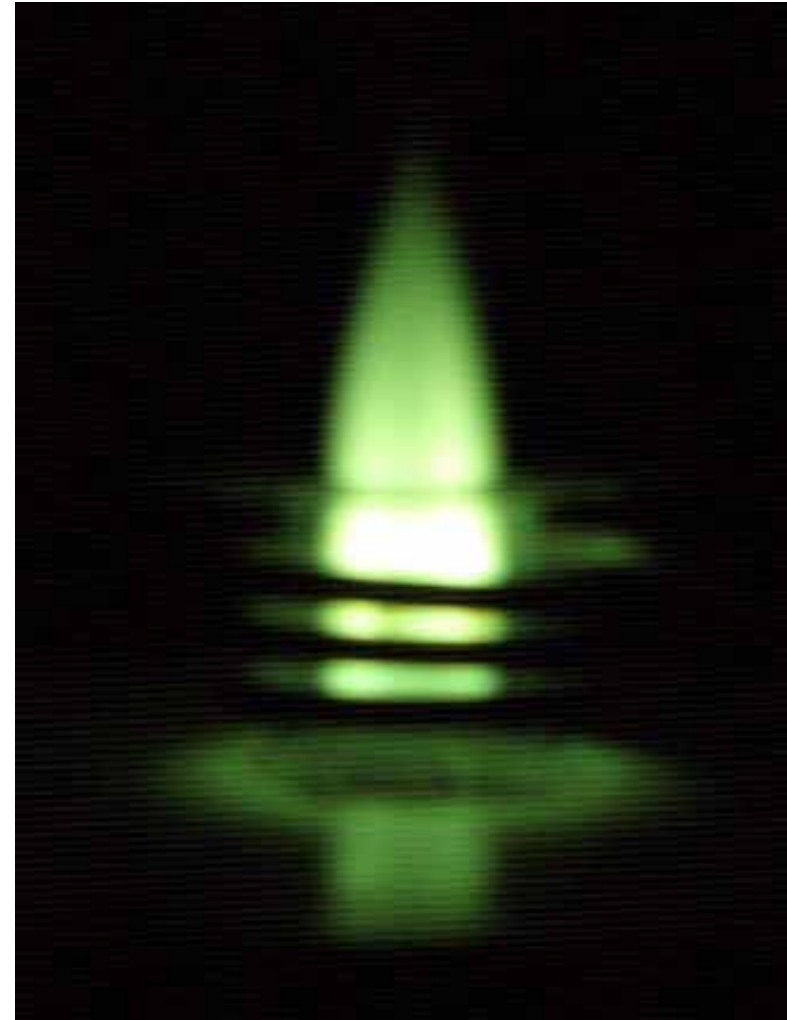


Индуктивно-связанная плазма (ИСП), англ. *inductively coupled plasma* — плазма, образующаяся внутри разрядной камеры, горелки или иного плазменного реактора.

Для возбуждения ИСП обычно используется переменное электромагнитное поле на частоте 1 – 100 МГц.

Преимущества

Аналитическая ИСП характеризуется высокой концентрацией электронов порядка 10^{15} см^{-3} , а также высокой температурой (более 6000 К), что позволяет практически полностью атомизировать любые анализируемые вещества.



Горелка аналитической ИСП, наблюдаемой через тёмное зелёное стекло (как в очках для сварки)

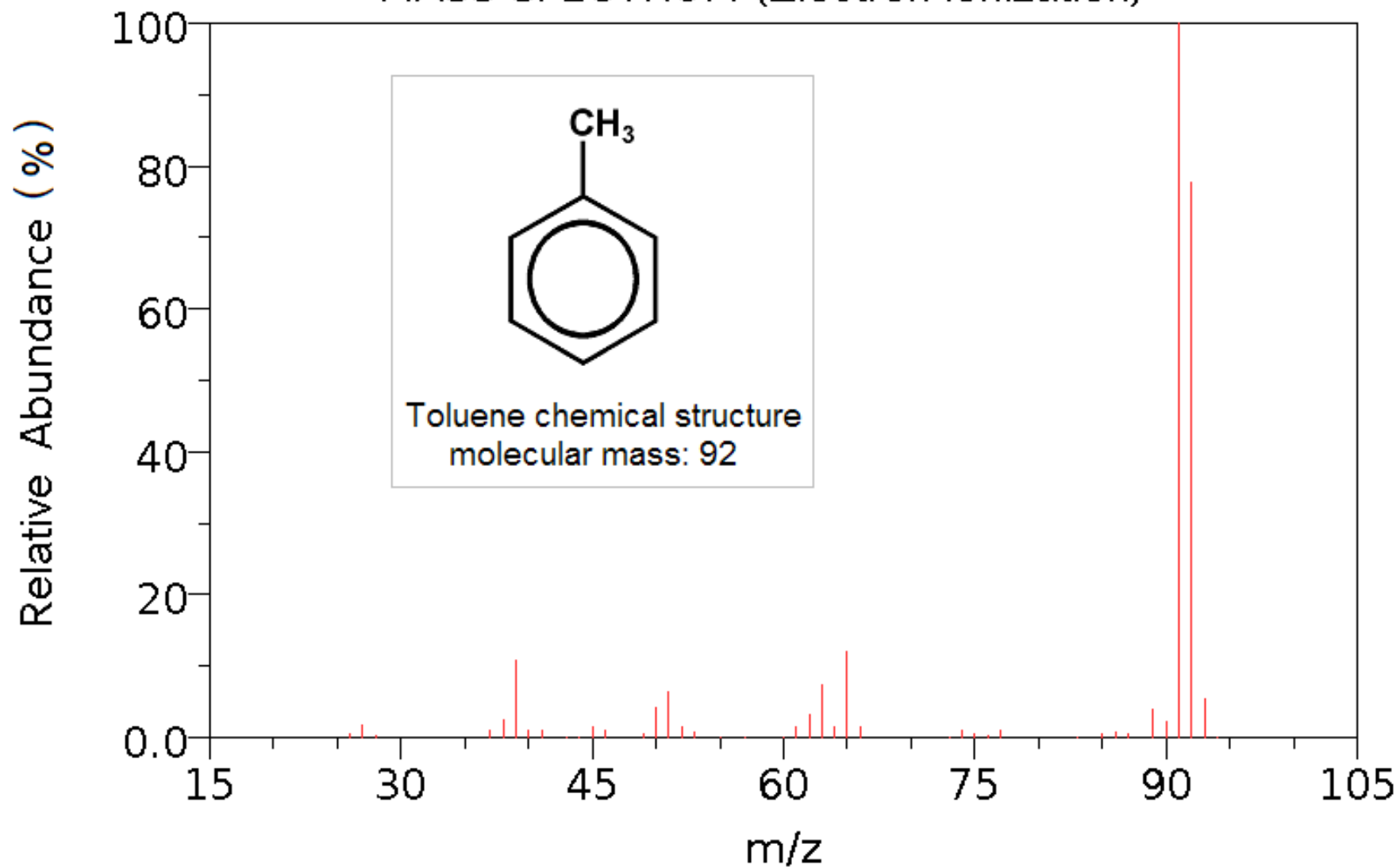
**Ионизация электронным ударом,
EI — Electron Ionization or Electron Impact**



энергия электрона ~70эВ

Toluene C₇H₈ (Толуол)

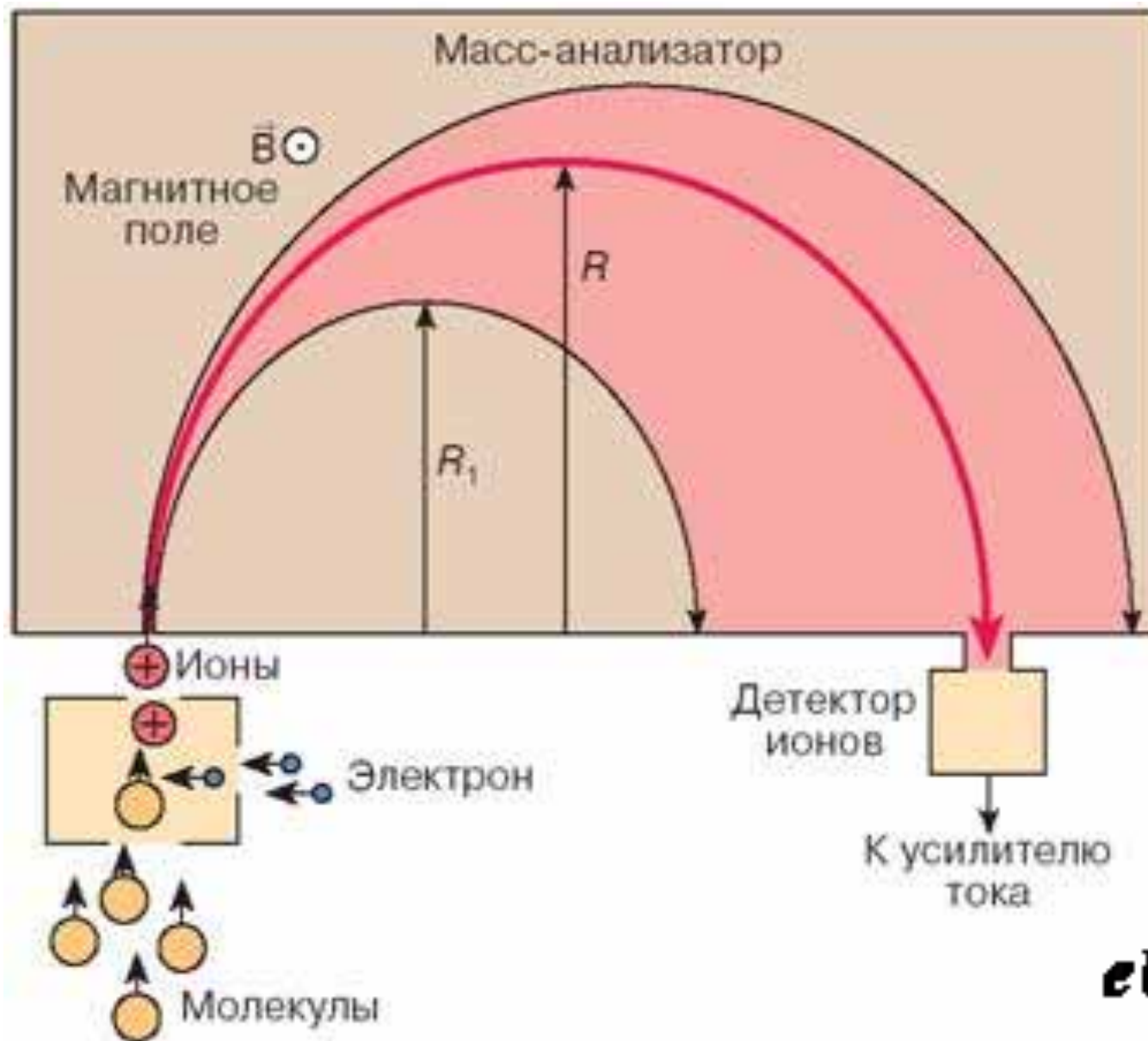
MASS SPECTRUM (Electron Ionization)



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

NIST - National Institute of standard and technology

Магнитный масс-анализатором секторного типа.



$$mv^2 / R = evB$$



$$\frac{m}{e} = \frac{R^2 B^2}{2U}$$

$$eU = mv^2 / 2$$

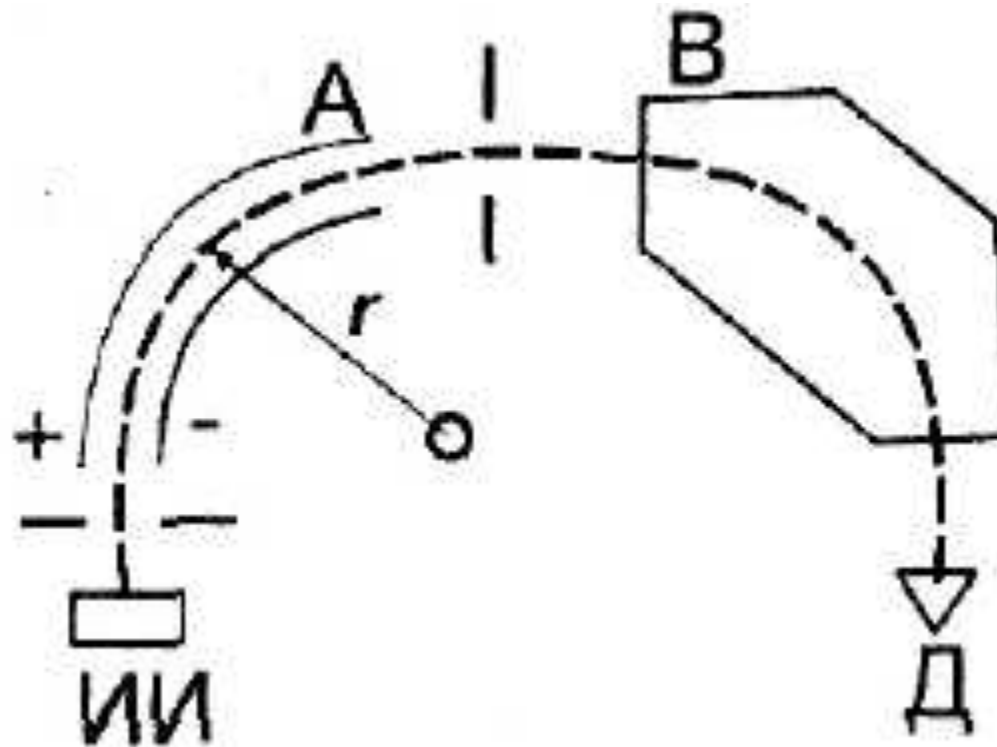
U – ускоряющий потенциал

Статические масс-спектрометры с двойной фокусировкой.

$$eU = mv^2 / 2$$

$$eV = mv^2 / r$$

$$r = 2U / V$$



$$mv^2 / R = eVB$$

$$\frac{m}{e} = \frac{R^2 B^2}{2U}$$

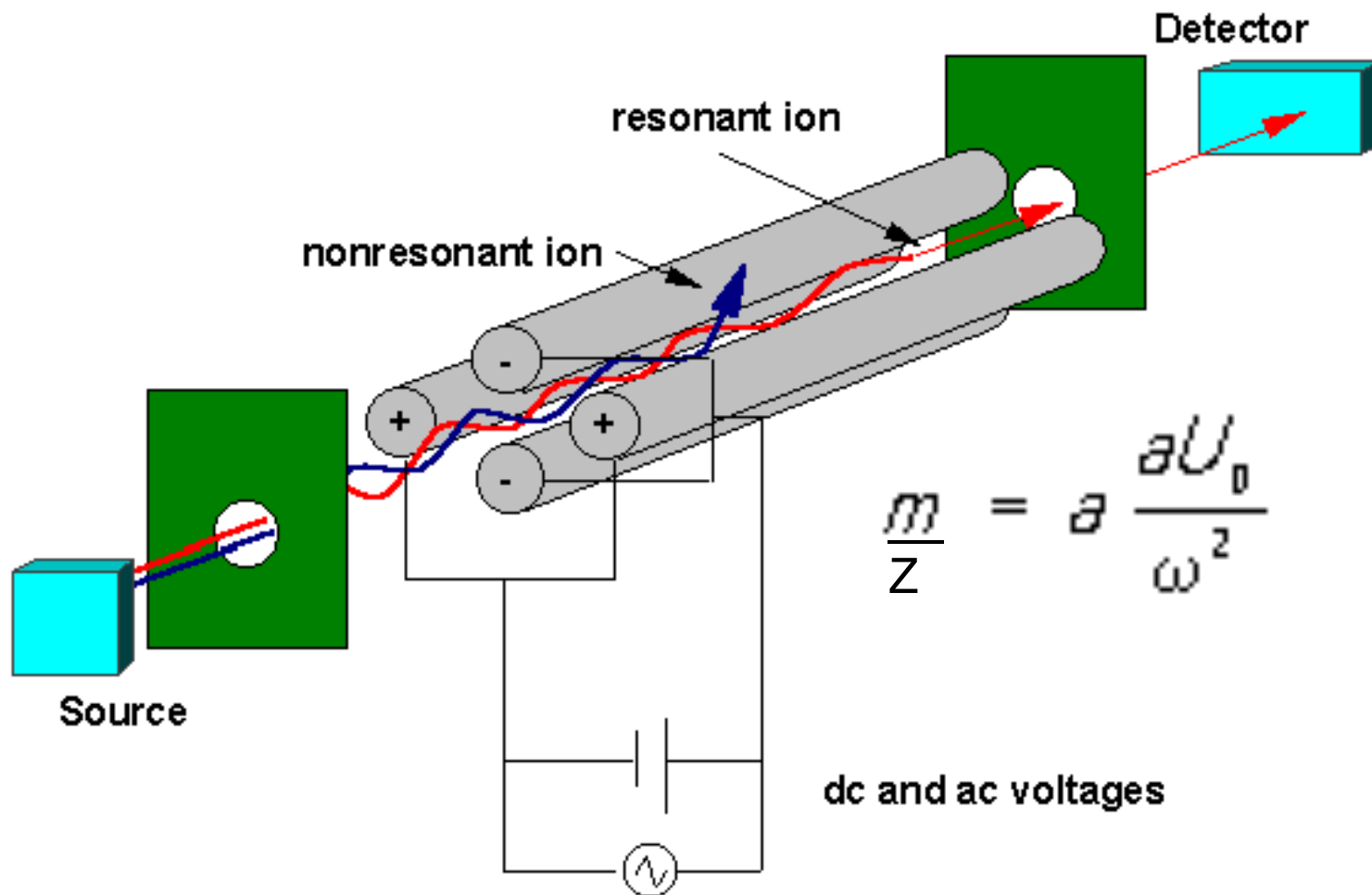
ИИ - ионный источник; А - электростатический анализатор; В - магнитный анализатор; Д - детектор ионов

Использование двойной фокусировки
позволяет более, чем на порядок,
увеличить разрешающую способность:

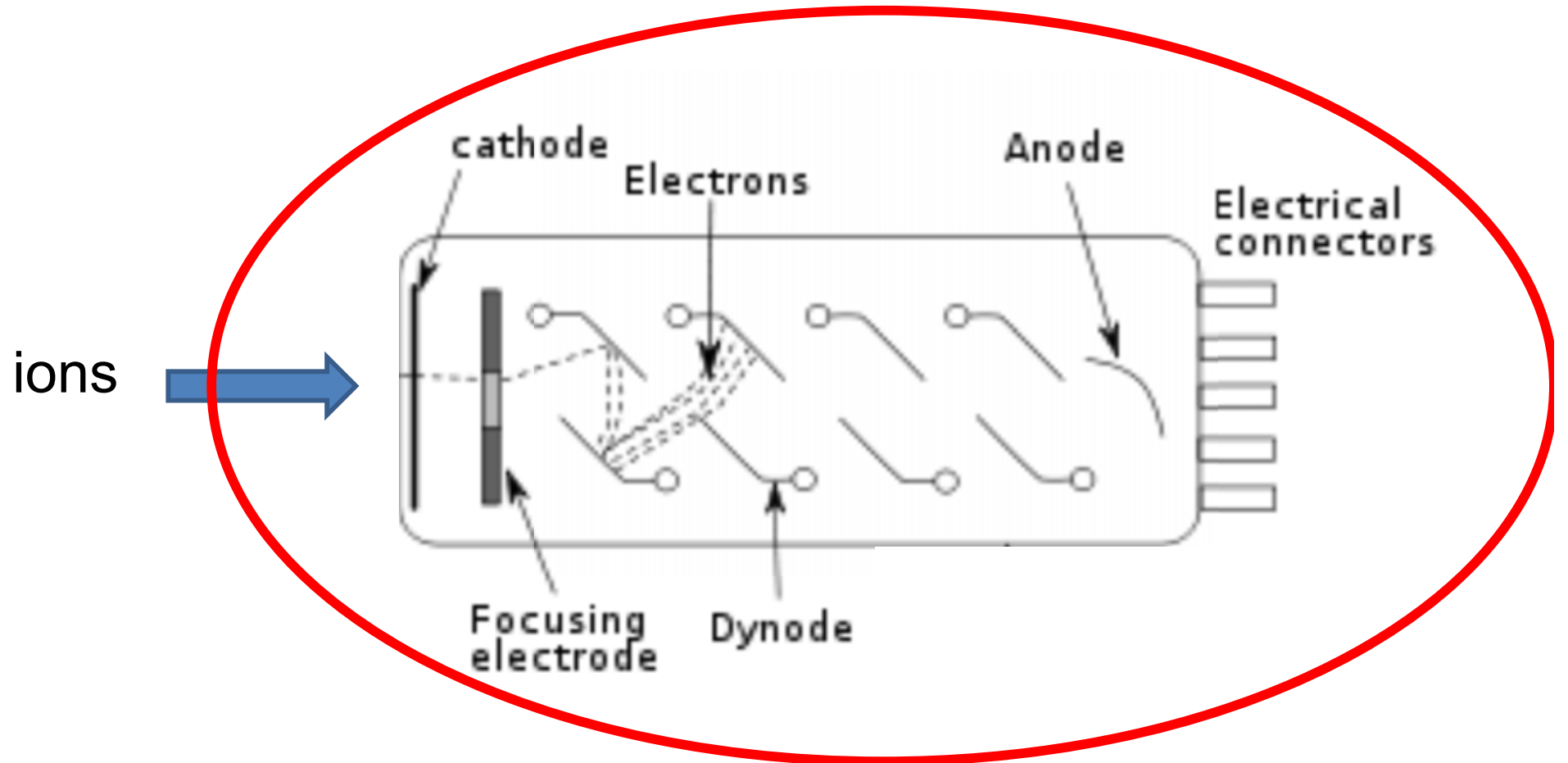
с 300, 3000 до 30000,

а в специальных приборах - до 10^6 !!!!

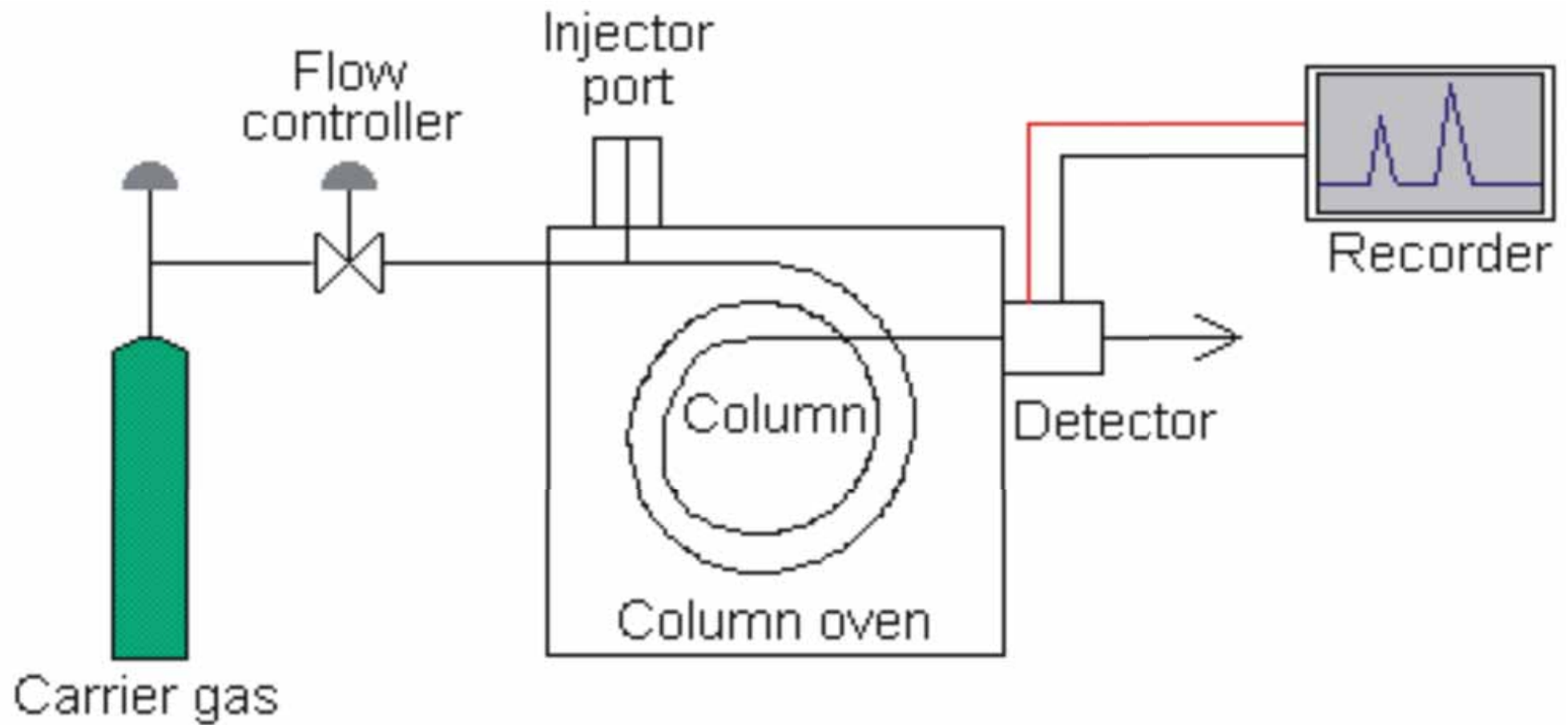
Квадрупольный масс-спектрометр



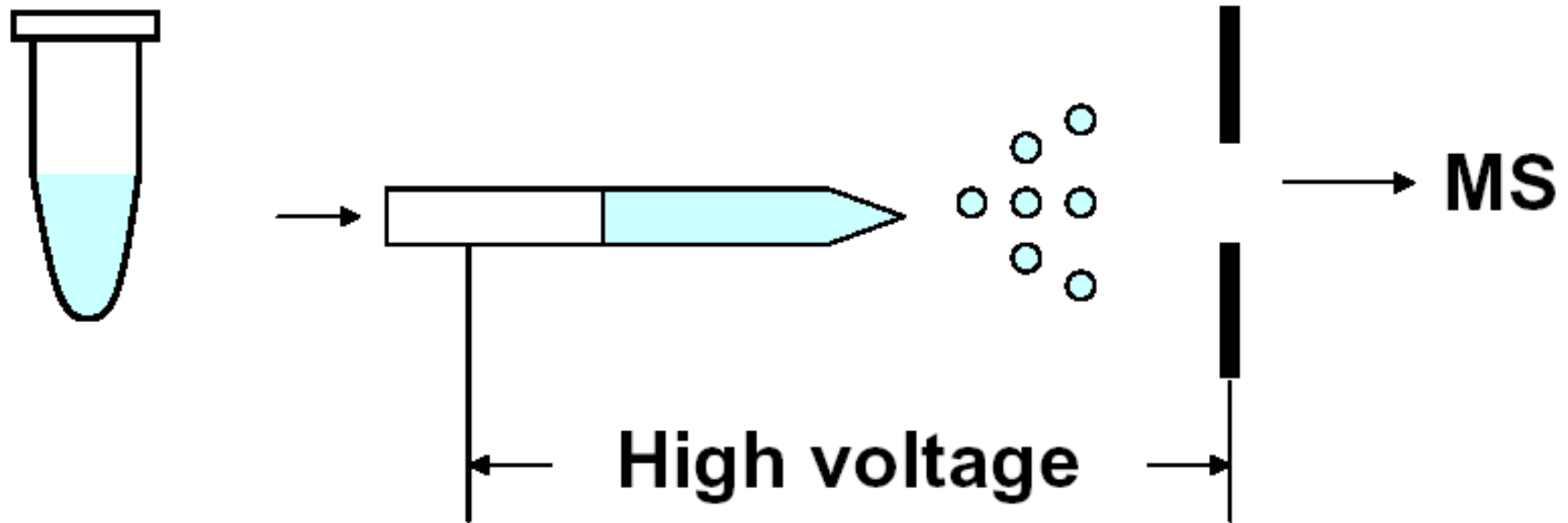
Детектор ФЭУ(ВЭУ) – вторичный электронный умножитель



Газовый хромато-масс-спектрометра (GC-MS)



Electrospray (ESI)-MS

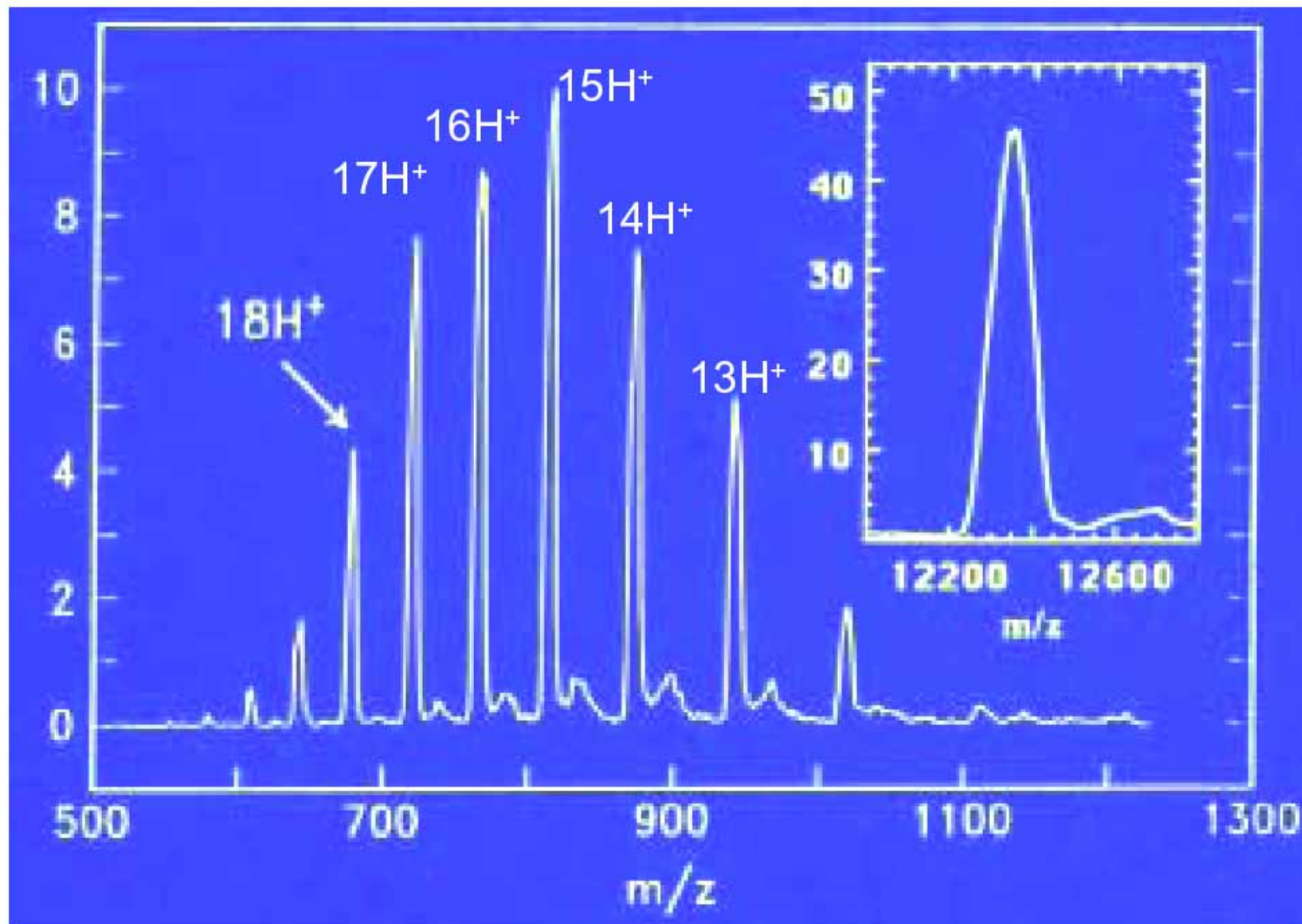


Входной капилляр масс-спектрометра

+2 кВ

Заряженные капли водо-метанольной смеси, содержащие молекулы пептидов





Spectrum for Cytochrome C

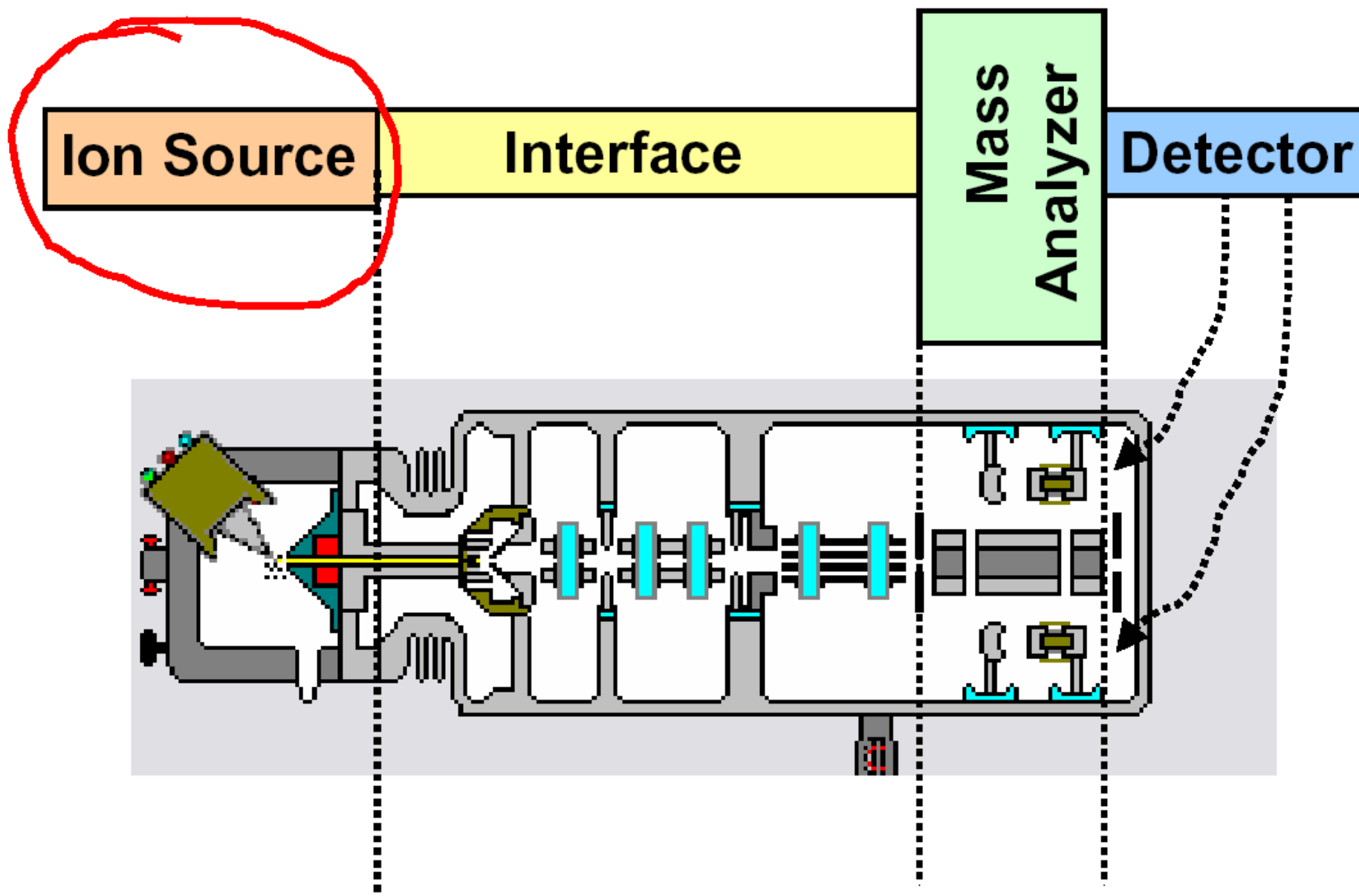
John B. Fenn, Nobel Lecture 2002

Ion Trap Mass Spectrometer



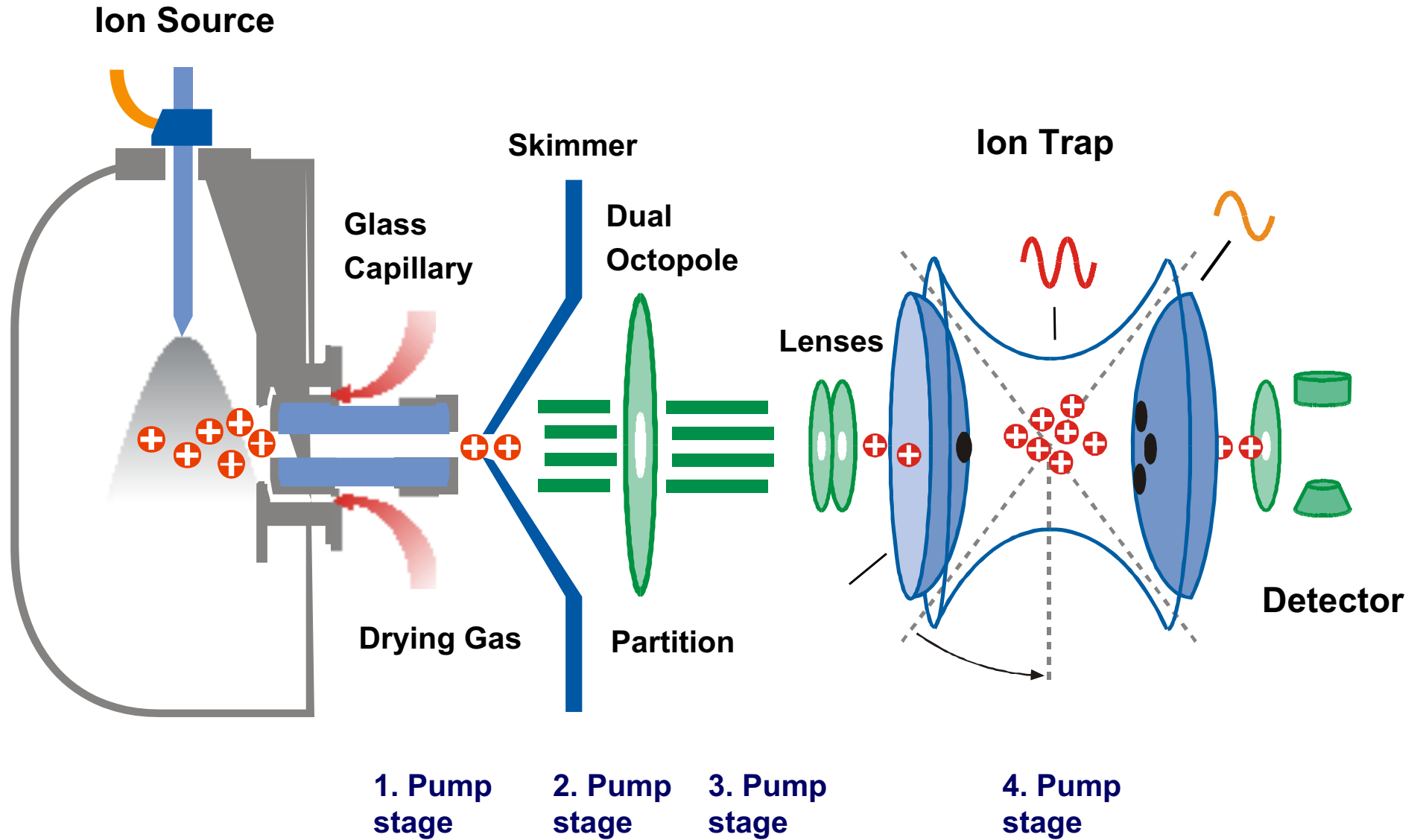
LC000092

MS: Modern Mass Spectrometer 2005



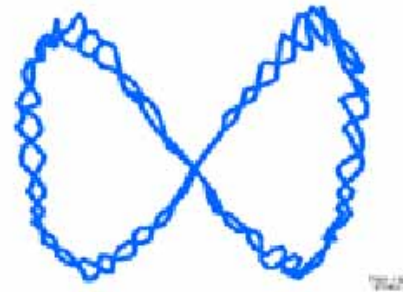
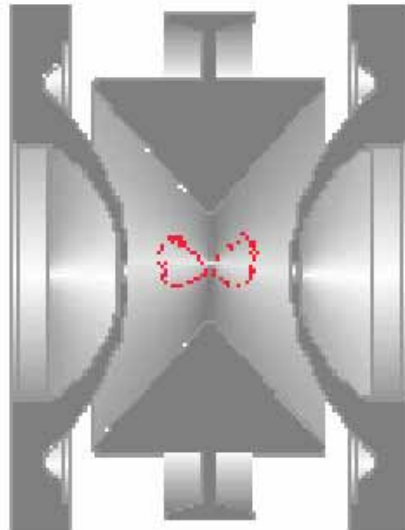
Experimental Setup of API - Ion Traps

esquire3000plus / esquireHCT





<http://www.chem.wm.edu/dept/faculty/jcpout/faculty.html>



Ion path in a trap

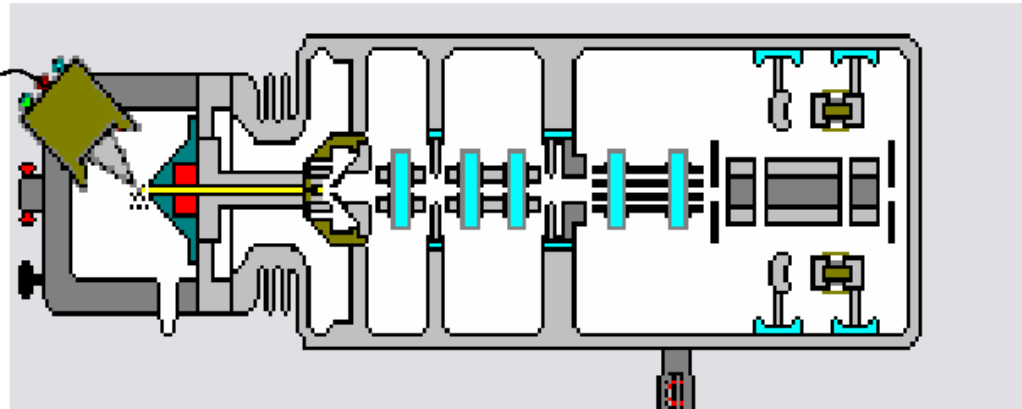
c/o ThermoFinnigan Corp.

HPLC - MS

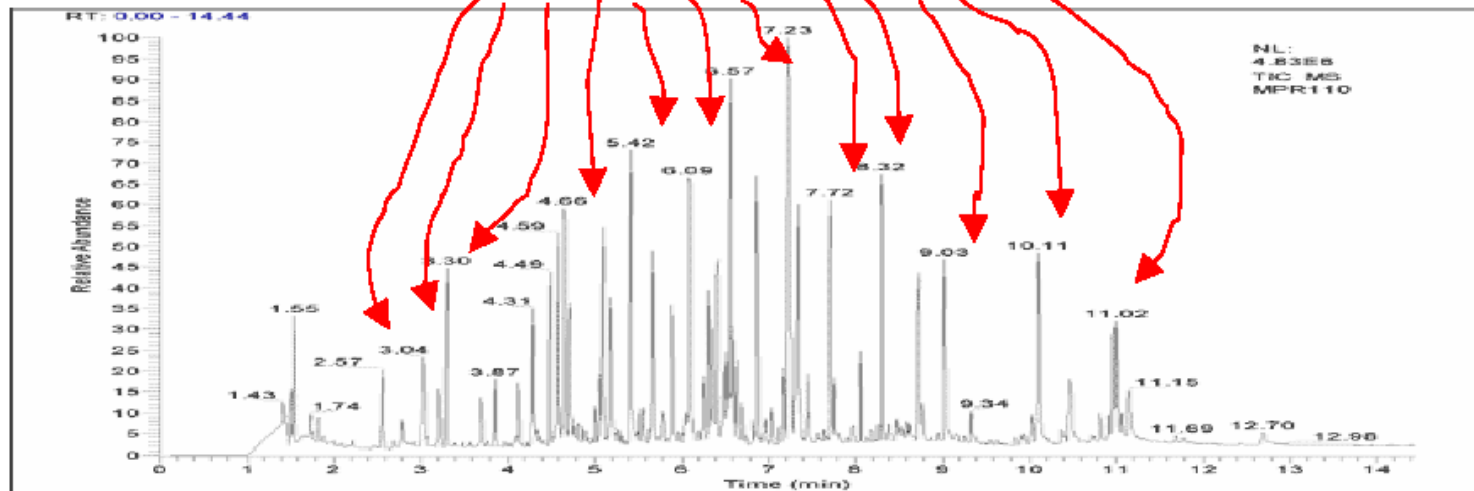


Column

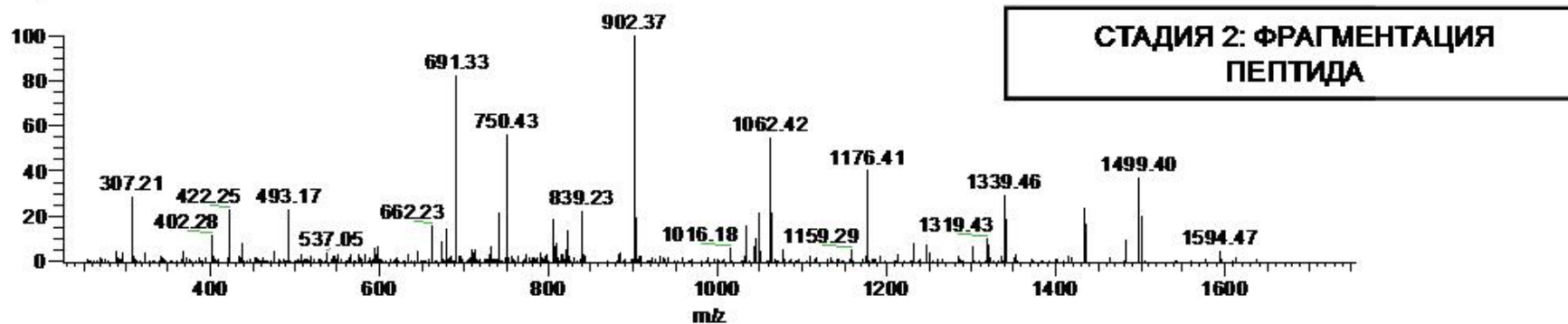
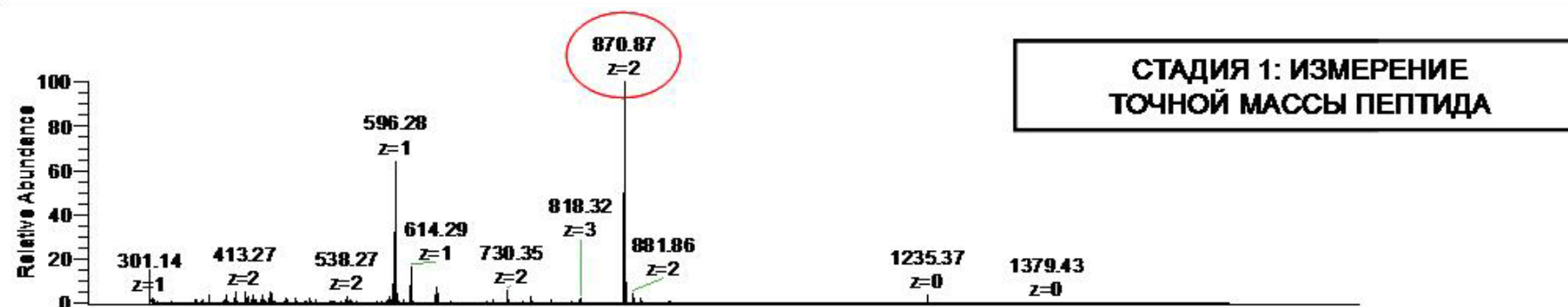
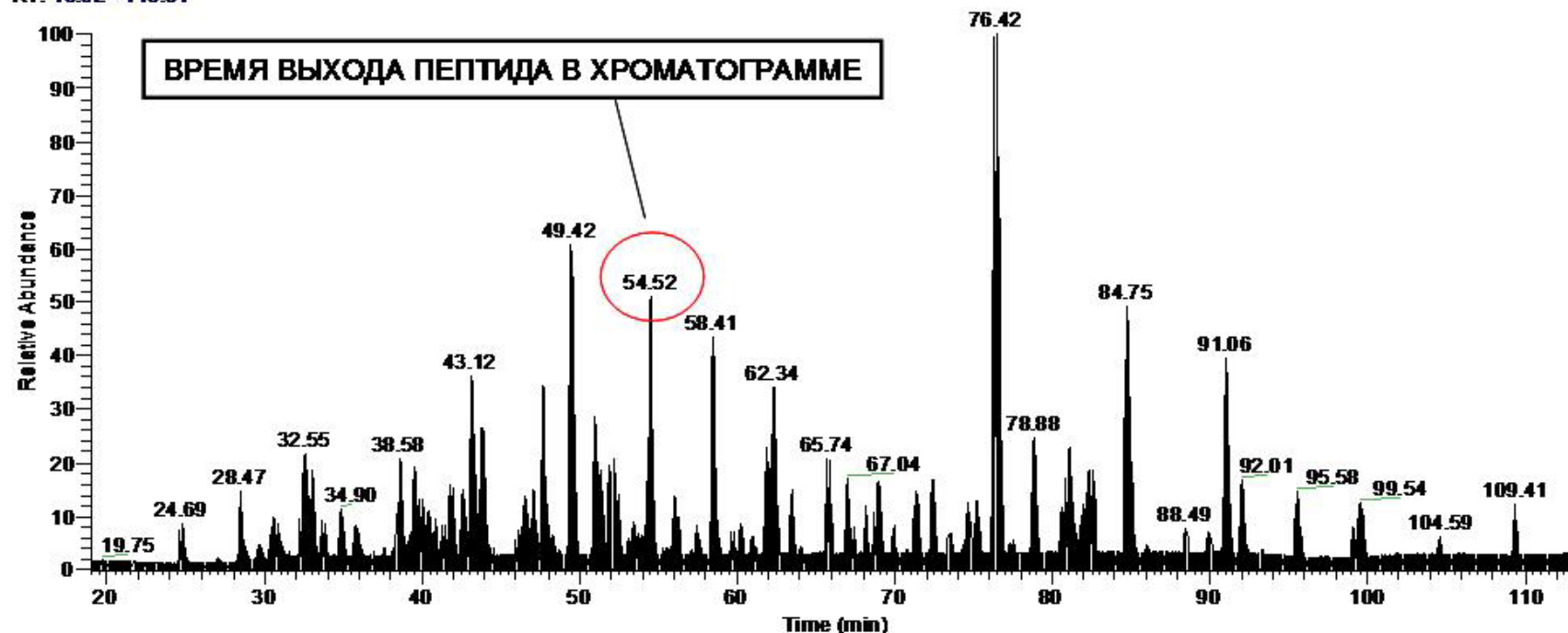
Tandem MS



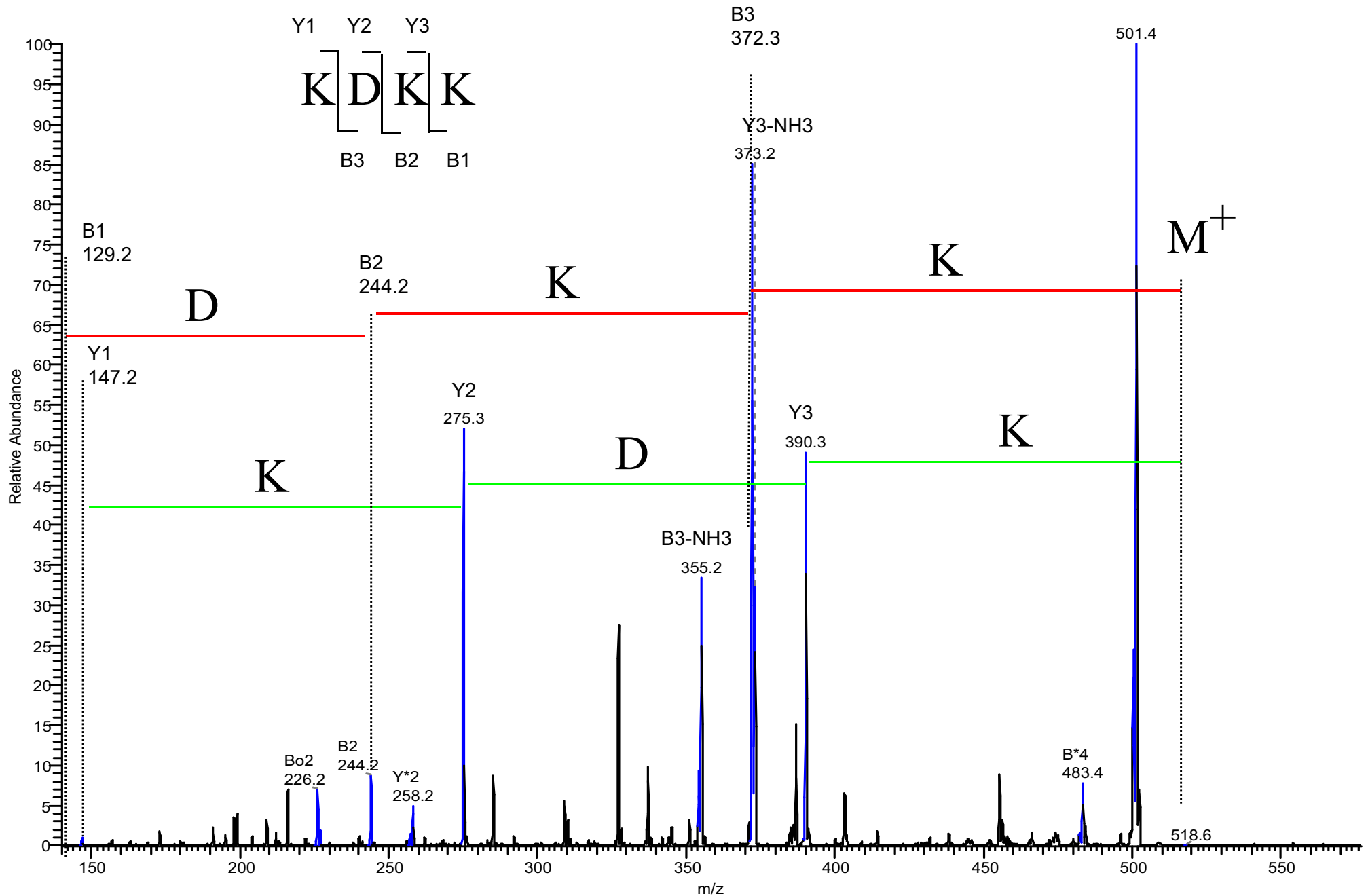
MS & MS/MS



RT: 18.92 - 113.54

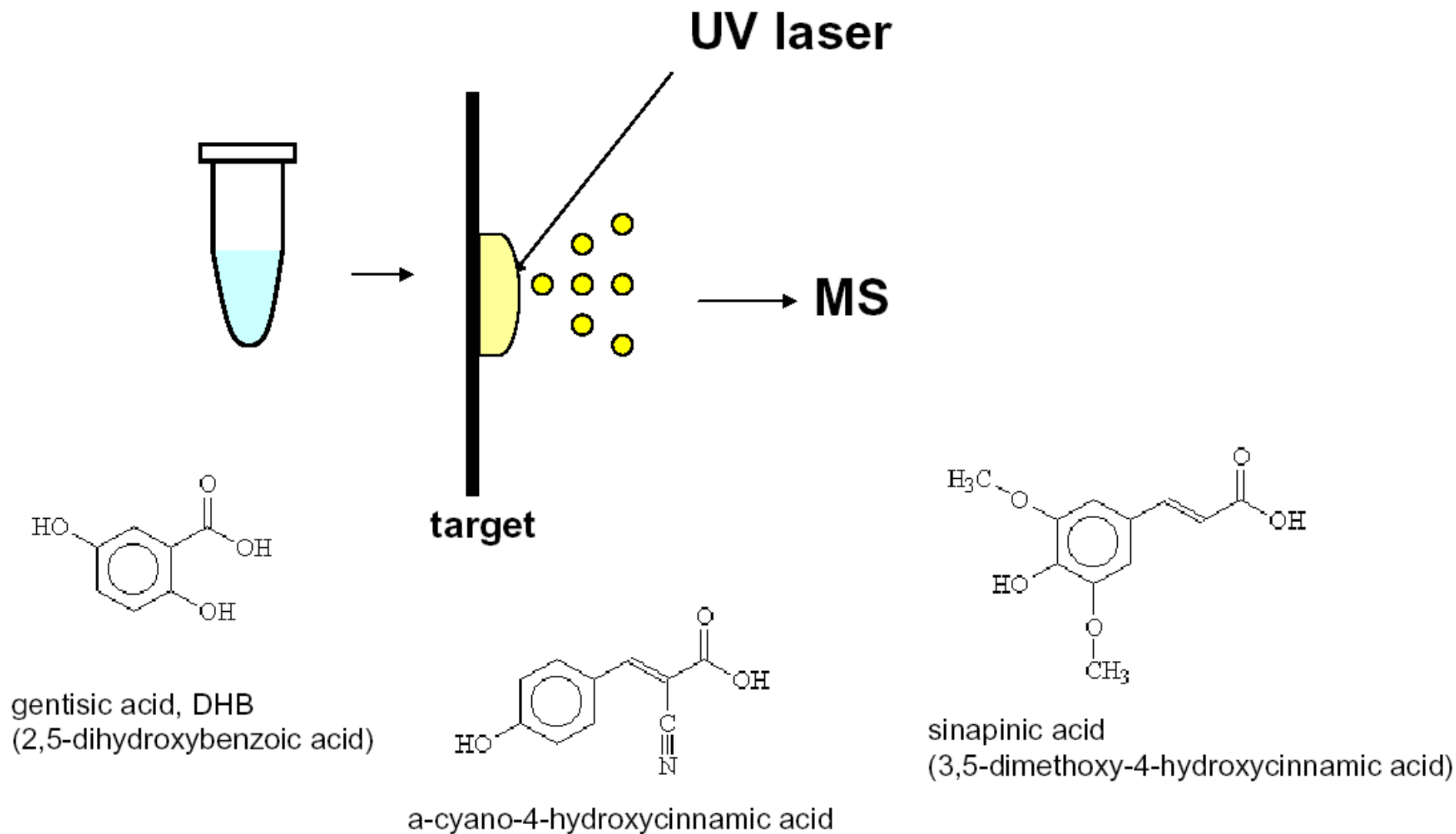


Определение (DeNovo) аминокислотной последовательности по спектру столкновительной фрагментации пептида



Лазерная десорбция/ионизация из матрицы

MALDI-MS



Лазерная десорбция/ионизация из матрицы, МАЛДИ (от [англ.](#) MALDI, *Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization*)



Koichi Tanaka

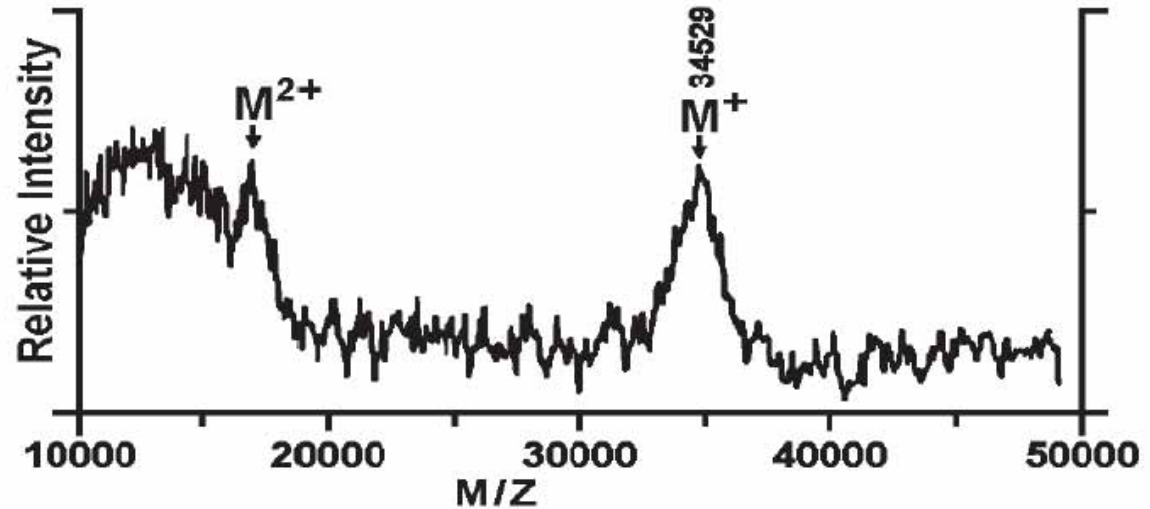
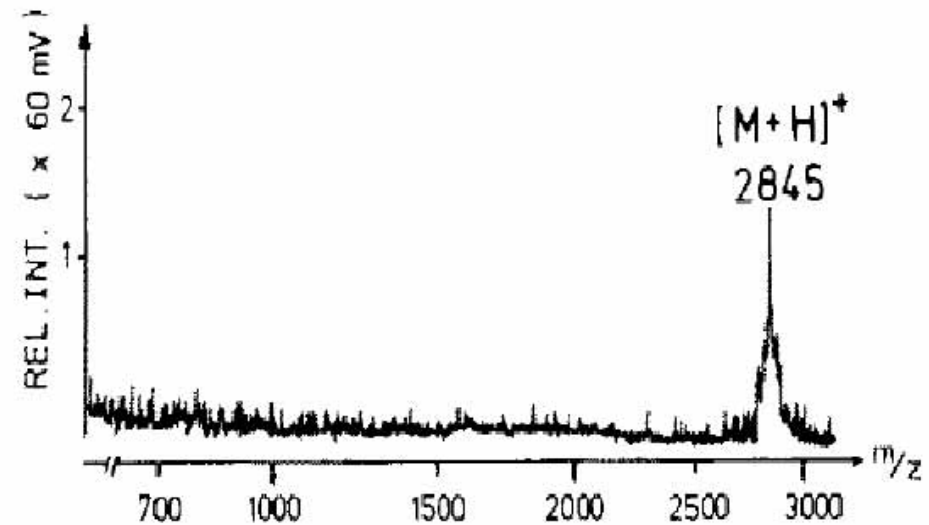


Figure 17. Molecular Ion Measurement of Carboxypeptidase-A (M.W.: ~35k Da).

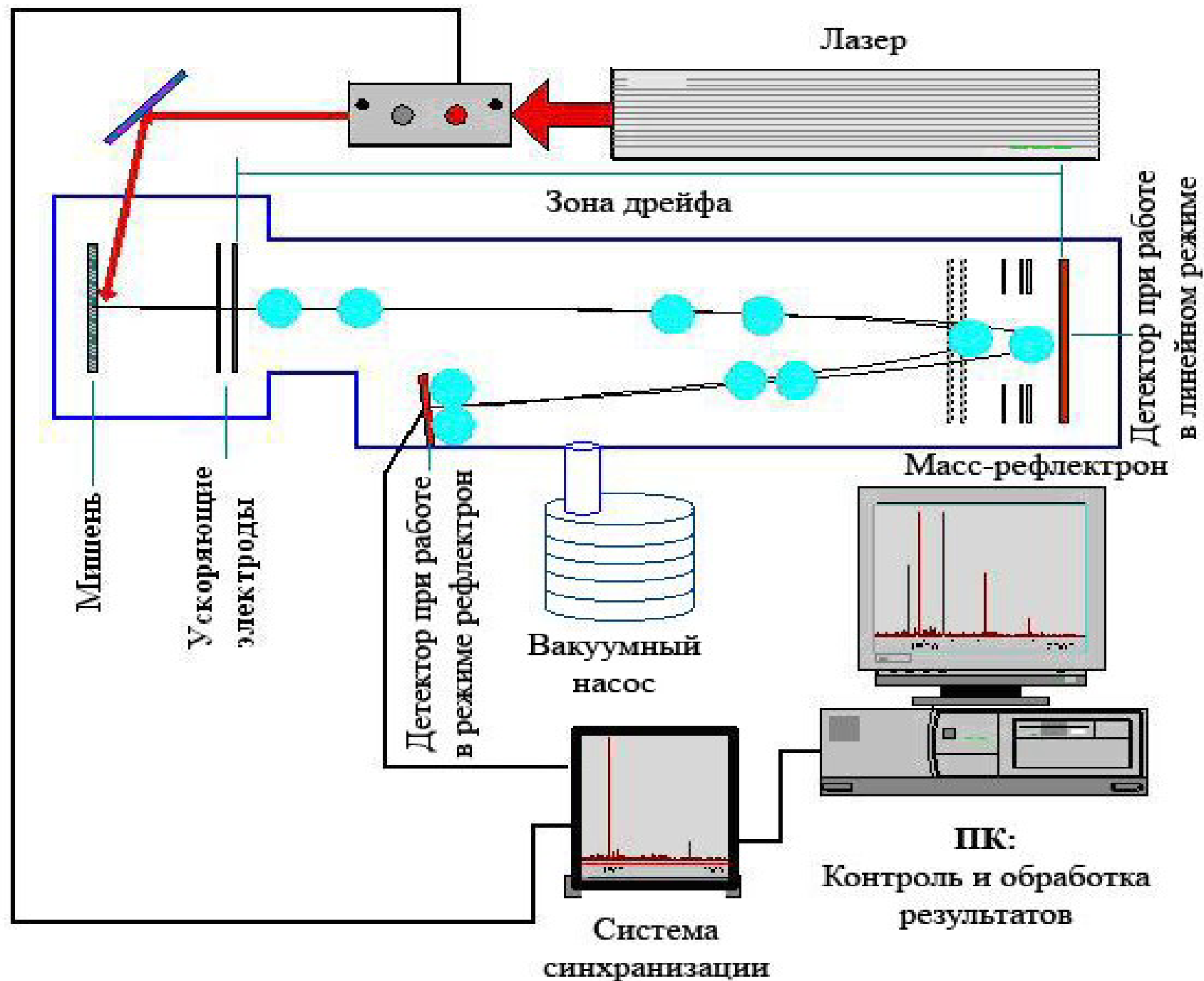


Принцип действия и схема времяпролетного масс-анализатора

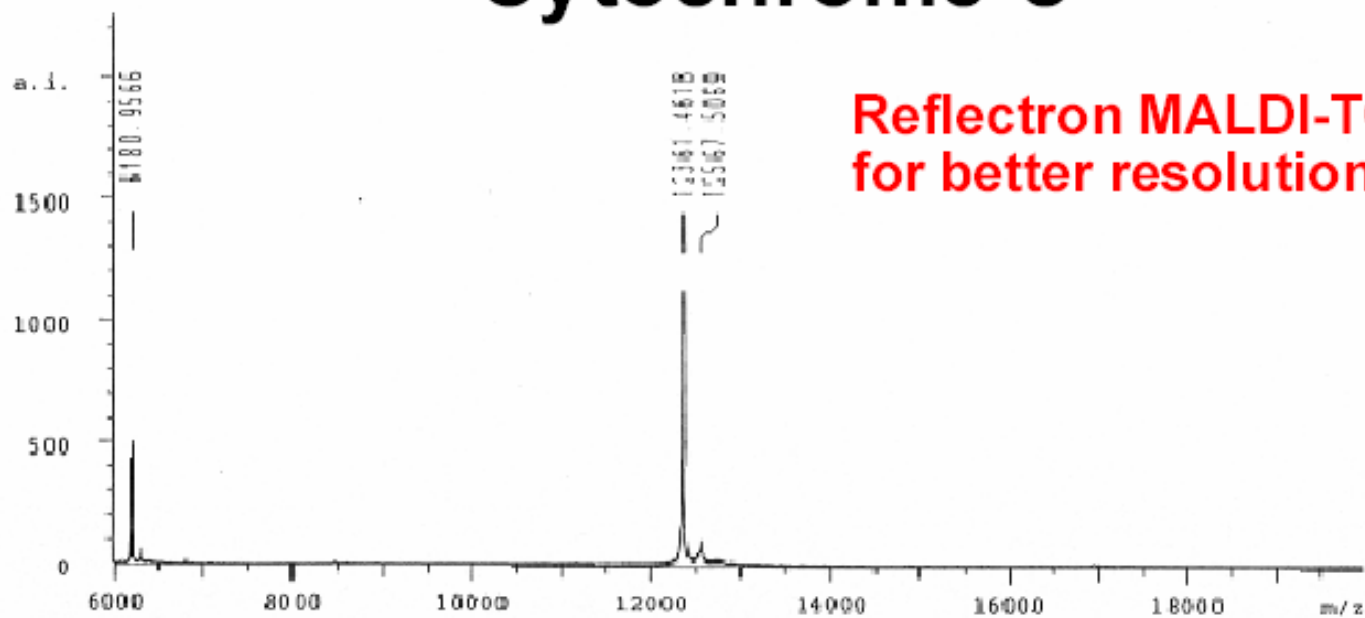


$$\frac{mv^2}{2} = ezU \quad v \sim \sqrt{\frac{z}{m}} \quad t \sim \sqrt{\frac{m}{z}}$$

$$t_m = L \sqrt{m/2eU_{\text{уск}}}$$



Cytochrome c

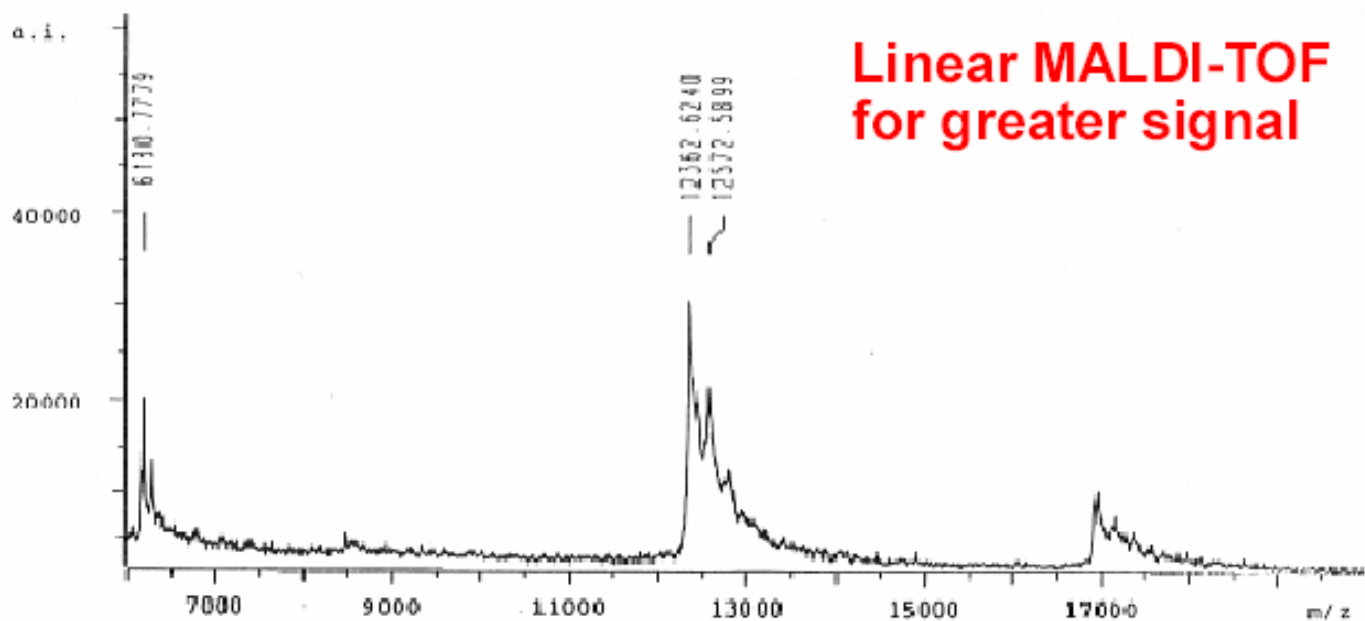


Reflectron MALDI-TOF
for better resolution

```

EXPERIMENT: CytC
DATE: 2/15/2001
ANALYST: J. J. ...
INSTRUMENT: MALDI-TOF
ACQUISITION: 200
SCANNING: 1
RESOLUTION: 10
CONTROLS: 0
IN: 1.00 (100%)
RELAY: 10000 (100%)
D1: 25.00 (100%)
D2: 15.00 (100%)
D3: 25.00 (100%)
D4: 25.00 (100%)
D5: 25.00 (100%)
D6: 25.00 (100%)
D7: 25.00 (100%)
D8: 25.00 (100%)
D9: 25.00 (100%)
D10: 25.00 (100%)
D11: 25.00 (100%)
D12: 25.00 (100%)
D13: 25.00 (100%)
D14: 25.00 (100%)
D15: 25.00 (100%)
D16: 25.00 (100%)
D17: 25.00 (100%)
D18: 25.00 (100%)
D19: 25.00 (100%)
D20: 25.00 (100%)
D21: 25.00 (100%)
D22: 25.00 (100%)
D23: 25.00 (100%)
D24: 25.00 (100%)
D25: 25.00 (100%)
D26: 25.00 (100%)
D27: 25.00 (100%)
D28: 25.00 (100%)
D29: 25.00 (100%)
D30: 25.00 (100%)
D31: 25.00 (100%)
D32: 25.00 (100%)
D33: 25.00 (100%)
D34: 25.00 (100%)
D35: 25.00 (100%)
D36: 25.00 (100%)
D37: 25.00 (100%)
D38: 25.00 (100%)
D39: 25.00 (100%)
D40: 25.00 (100%)
D41: 25.00 (100%)
D42: 25.00 (100%)
D43: 25.00 (100%)
D44: 25.00 (100%)
D45: 25.00 (100%)
D46: 25.00 (100%)
D47: 25.00 (100%)
D48: 25.00 (100%)
D49: 25.00 (100%)
D50: 25.00 (100%)
D51: 25.00 (100%)
D52: 25.00 (100%)
D53: 25.00 (100%)
D54: 25.00 (100%)
D55: 25.00 (100%)
D56: 25.00 (100%)
D57: 25.00 (100%)
D58: 25.00 (100%)
D59: 25.00 (100%)
D60: 25.00 (100%)
D61: 25.00 (100%)
D62: 25.00 (100%)
D63: 25.00 (100%)
D64: 25.00 (100%)
D65: 25.00 (100%)
D66: 25.00 (100%)
D67: 25.00 (100%)
D68: 25.00 (100%)
D69: 25.00 (100%)
D70: 25.00 (100%)
D71: 25.00 (100%)
D72: 25.00 (100%)
D73: 25.00 (100%)
D74: 25.00 (100%)
D75: 25.00 (100%)
D76: 25.00 (100%)
D77: 25.00 (100%)
D78: 25.00 (100%)
D79: 25.00 (100%)
D80: 25.00 (100%)
D81: 25.00 (100%)
D82: 25.00 (100%)
D83: 25.00 (100%)
D84: 25.00 (100%)
D85: 25.00 (100%)
D86: 25.00 (100%)
D87: 25.00 (100%)
D88: 25.00 (100%)
D89: 25.00 (100%)
D90: 25.00 (100%)
D91: 25.00 (100%)
D92: 25.00 (100%)
D93: 25.00 (100%)
D94: 25.00 (100%)
D95: 25.00 (100%)
D96: 25.00 (100%)
D97: 25.00 (100%)
D98: 25.00 (100%)
D99: 25.00 (100%)
D100: 25.00 (100%)

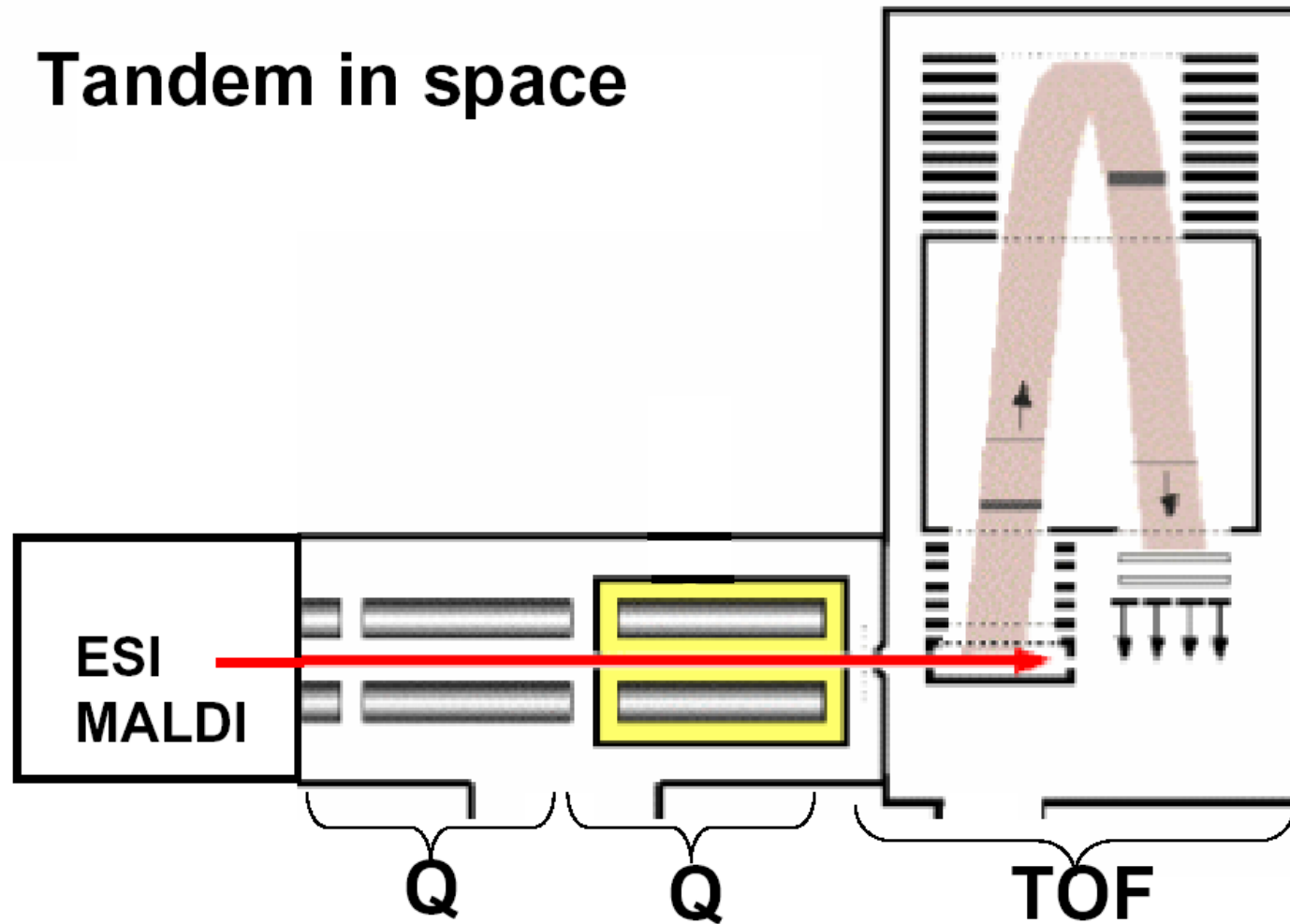
```



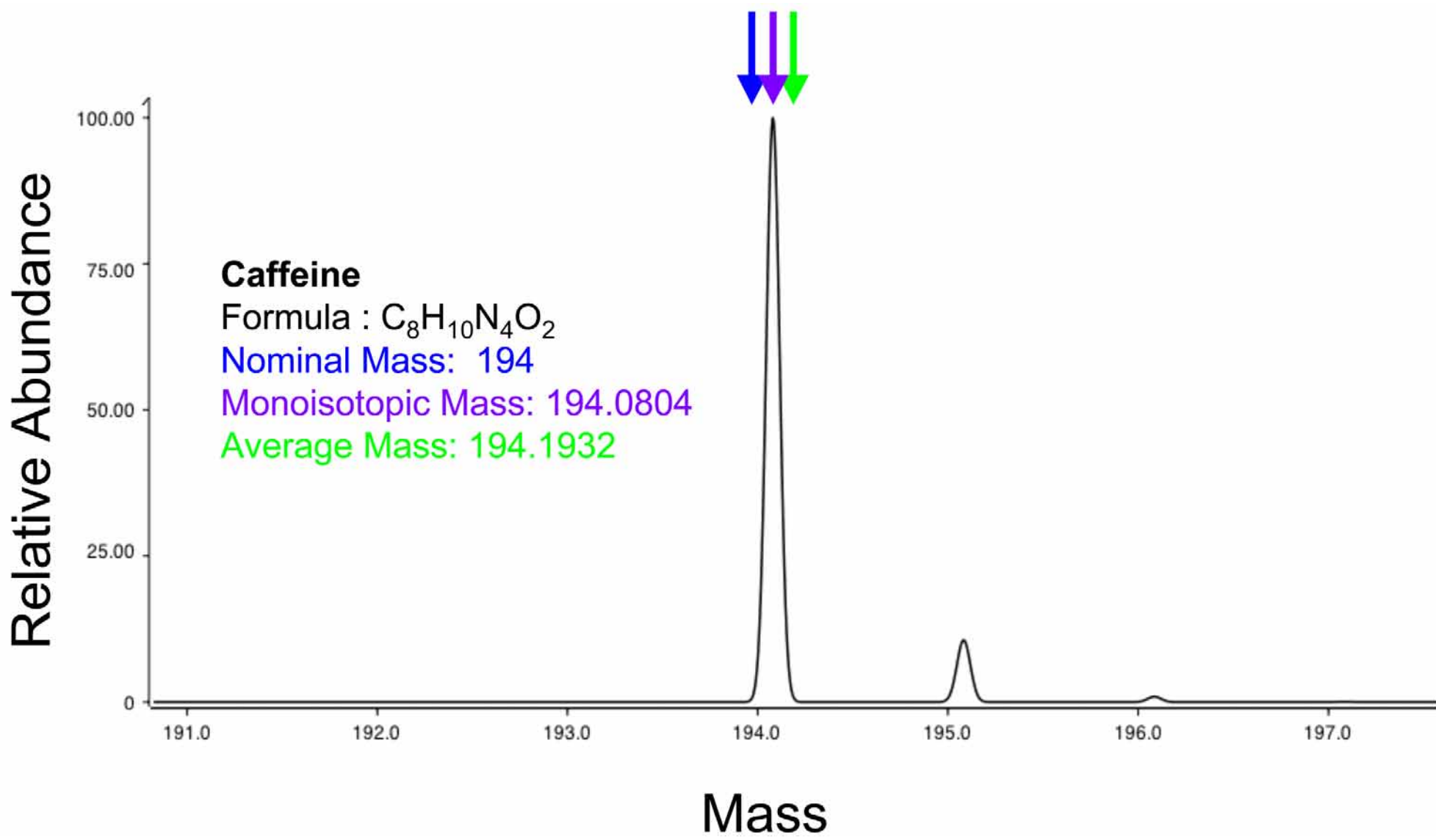
Linear MALDI-TOF
for greater signal

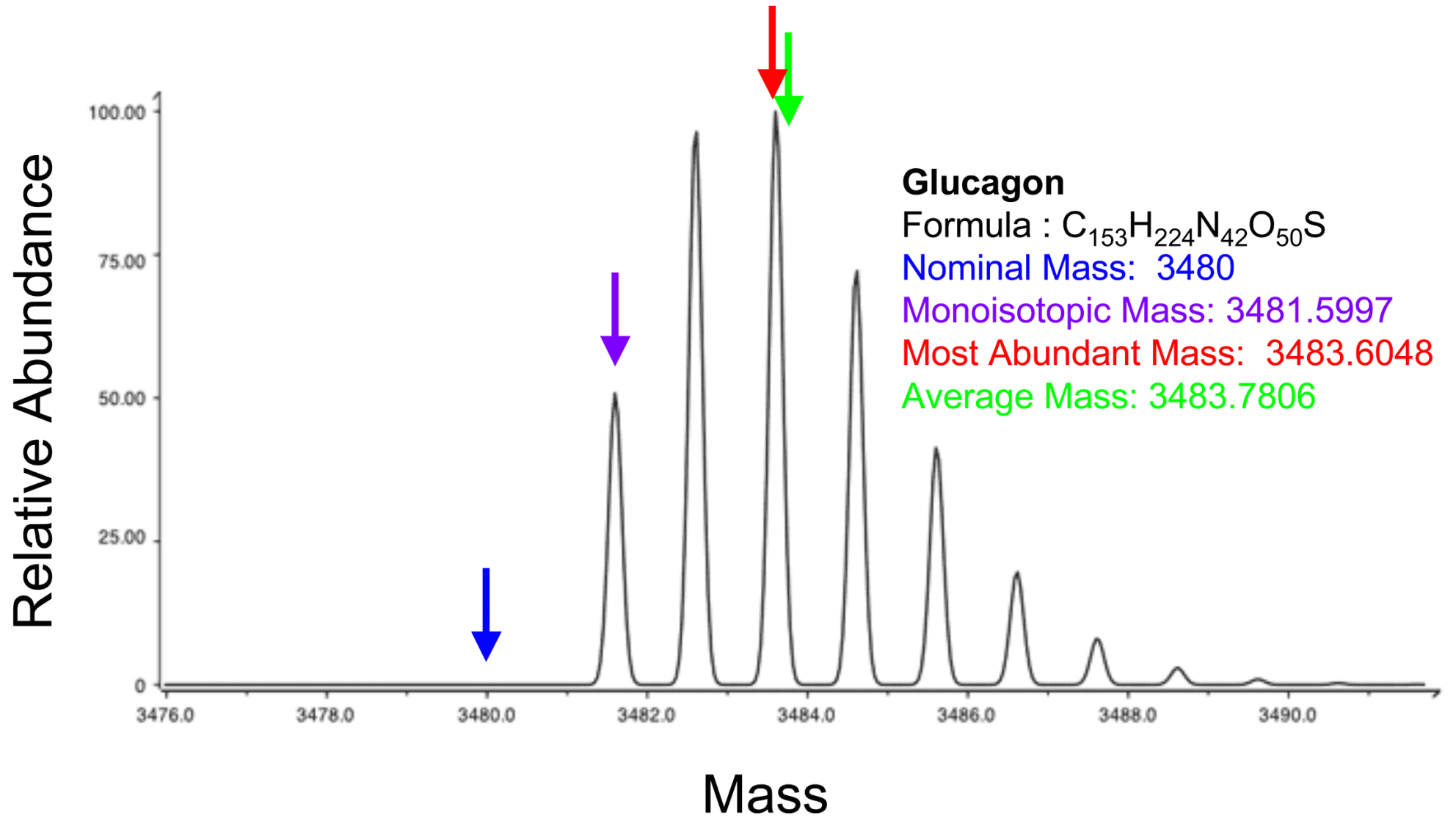
QQ-TOF Hybrid Mass Spectrometers

Tandem in space



Интерпретация масс-спектра.
Определение массы. Изотопы.





Спасибо за внимание!