

# **Современная масс-спектрометрия**

## **Краткая история и основные принципы масс-спектрометрии**

Краткая история масс-спектрометрии. Нобелевские премии в области масс-спектрометрии. Принцип масс-спектрометрии. Блок-схема масс-спектрометра. Отношение массы к заряду. Масс-спектр. Разрешение прибора. Массовое число и масса иона. Масс-спектрометрия низкого и высокого разрешения. Изотопное распределение. Молекулярные предшественники. Стабильные и метастабильные ионы. Фрагментация. Понятие вакуума и некоторые сведения из вакуумной техники. Вакуумные насосы. Длина свободного пробега. Ионные пучки, плотность потока, ионный ток. Понятие об ионно-оптических устройствах. Научность и междисциплинарность современной масс-спектрометрии.

## **Аппаратура: масс-анализаторы**

Основные представления о движении заряженных частиц в электрических и магнитных полях различной конфигурации. Что происходит до масс-анализатора. Сочетание ионных источников с масс-анализаторами. Интерфейсы. Моноэнергетический пучок. Основные характеристики масс-анализатора. Статические и динамические анализаторы. Магнитные анализаторы. Магнитный сектор (B). Развертка масс-спектра. Приборы с двойной фокусировкой. Геометрия Маттауха-Герцога и Нира-Джонсона. Обратная геометрия. Времяпролетный масс-анализатор (TOF). Рефлектрон. Ортогональный ввод. Линейный квадрупольный масс-анализатор (Q): уравнения движения, уравнения Матье, области устойчивости ионного пучка. Резонансные ионы. Понятие о тандемной масс-спектрометрии. Столкновительная камера и другие методы фрагментации ионов. Квадрупольная ионная ловушка (QIT). Масс-спектрометрия ион-циклотронного резонанса (ICR): образование ионов, детектирование сигнала, приборы с преобразованием Фурье (FT-ICR). Орбитронная ионная ловушка (Orbitrap).

## **Аппаратура: регистрирующие устройства (детекторы)**

Измерение ионных токов. Электрометр. Цилиндр Фарадея (чашка Фарадея, Faraday cup). Динаatronный эффект и антидинаatronный электрод. Вторично-электронные умножители (ВЭУ, SEM): принцип работы, устройство, характеристики. Режим прямого усиления и режим счета ионов. ВЭУ с конверсионным динодом. Микроканальные пластины. Детектор фокальной плоскости.

## **Методы ионизации и ионные источники**

### **Жесткие методы ионизации**

Электронная ионизация (ЭИ, EI). Источник Нира. Ионизационная камера. Способы ввода образца. Основные процессы взаимодействия электронов с молекулами. Резонансный захват. Рассеяние электронов. Дифракция электронов. Электронный удар. Потенциальные кривые двухатомных молекул. Электронные переходы. Принцип Франка-Кондона. Временной ход процесса электронной ионизации. Характеристические времена. Метастабильные ионы. Простая и диссоциативная ионизация. Энергия ионизации. Полное сечение ионизации. Правило аддитивности. Поведение сечений в зависимости от энергии ионизирующих электронов. Зависимость сечений ионизации от температуры. Кривые эффективности ионизации и их использование для изучения энергетики молекул и ионов. Потенциалы появления. Фотоионизация. Примеры, библиотеки и интерпретация масс-спектров ЭИ.

Электронный удар при повышенном давлении. Разряды. Плазма. Методы ионизации, основанные на плазменном распылении поверхности. Другие методы распыления поверхности. Быстрые атомы (FAB). Лазерная десорбция/ионизация (LDI). Масс-спектрометрия вторичных

ионов (SIMS). Основное отличие жестких методов ионизации от мягких. Индуктивно-связанная аргонная плазма (ICP).

Термическая/поверхностная ионизация (ТИ/ПИ, TI/SI, TI-MS). Термоэлектронная эмиссия. Уравнение Ричардсона-Дэшмана. Работа выхода. Эффект Шоттки. Равновесная ПИ на металлах и полупроводниках. Энергия ионизации. Сродство к электрону. Уравнения Саха-Лэнгмюра. Работа выхода материалов. Особенности изменения работы выхода при адсорбции электроотрицательных и электроположительных частиц. Неравновесная ПИ. Достоинства и недостатки жестких методов ионизации.

### Мягкие методы ионизации

Химическая ионизация (ХИ, CI). Газы-реагенты и газы-аналиты. Образование первичных ионов. Катион метония. Ион-молекулярные реакции. Псевдомолекулярные ионы. Протонирование и депротонирование. Образование отрицательных ионов. Реакции переноса заряда. Химическая ионизация при десорбции (DCI). Химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI). Современные приборы, использующие ХИ: газовые и жидкостные хромато-масс-спектрометры (GC-MS, LC-MS).

Полевая ионизация (FI) и полевая десорбция (FD). Автоэлектронная эмиссия. Туннельный эффект. Принципы создания сильного электрического поля. Активированный полевой эмиттер. Примеры масс-спектров. Бомбардировка быстрыми атомами при содействии матрицы (FAB). Каскад столкновений. Ионно-молекулярные реакции. Лазерная десорбция/ионизация в матрице (MALDI). Типичные матрицы. Ионизация при электрораспылении (ESI). Совместное действие кулоновских сил и сил поверхностного натяжения. Конус Тейлора. Устойчивость заряженной капли. Предел Рэлея. Термоспрей. Наноспрей. Z-спрей интерфейс. Достоинства и недостатки мягких методов ионизации.

### Применение масс-спектрометрии

Химический анализ. Структурный анализ. Хромато-масс-спектрометрия. Идентификация веществ. Сопоставление экспериментальных масс-спектров электронного удара с библиотекой. Применение tandemной масс-спектрометрии. Определение молекулярных предшественников по многозарядным ионам в электроспрее. Анализ полимеров. Масс-спектрометрия высокого разрешения. Генотипирование. СНИПы и персонифицированная медицина. Эпигенетика. Количественная и сверхчувствительная протеомика. Идентификация бактерий по белковому профилю. Изотопный анализ. Ядерная энергетика. Происхождение пищевых продуктов. Геология. Метод изотопного разбавления.  $^{13}\text{C}$  уреазный дыхательный тест. Радиоуглеродный метод. Содержание  $^{14}\text{C}$  в атмосфере. Элементный анализ. Контроль чистоты материалов. Анализ твердых образцов. Комбинации масс-спектрометрии с другими методами. Спектрометр ионной подвижности. Газофазная структурная биология. Формирование изображений (Imaging). Применение масс-спектрометрии в хирургии.