



Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Химический факультет

Масс-спектрометрия: методы ионизации

С.В.Абрамов

Лекция 2 из 3

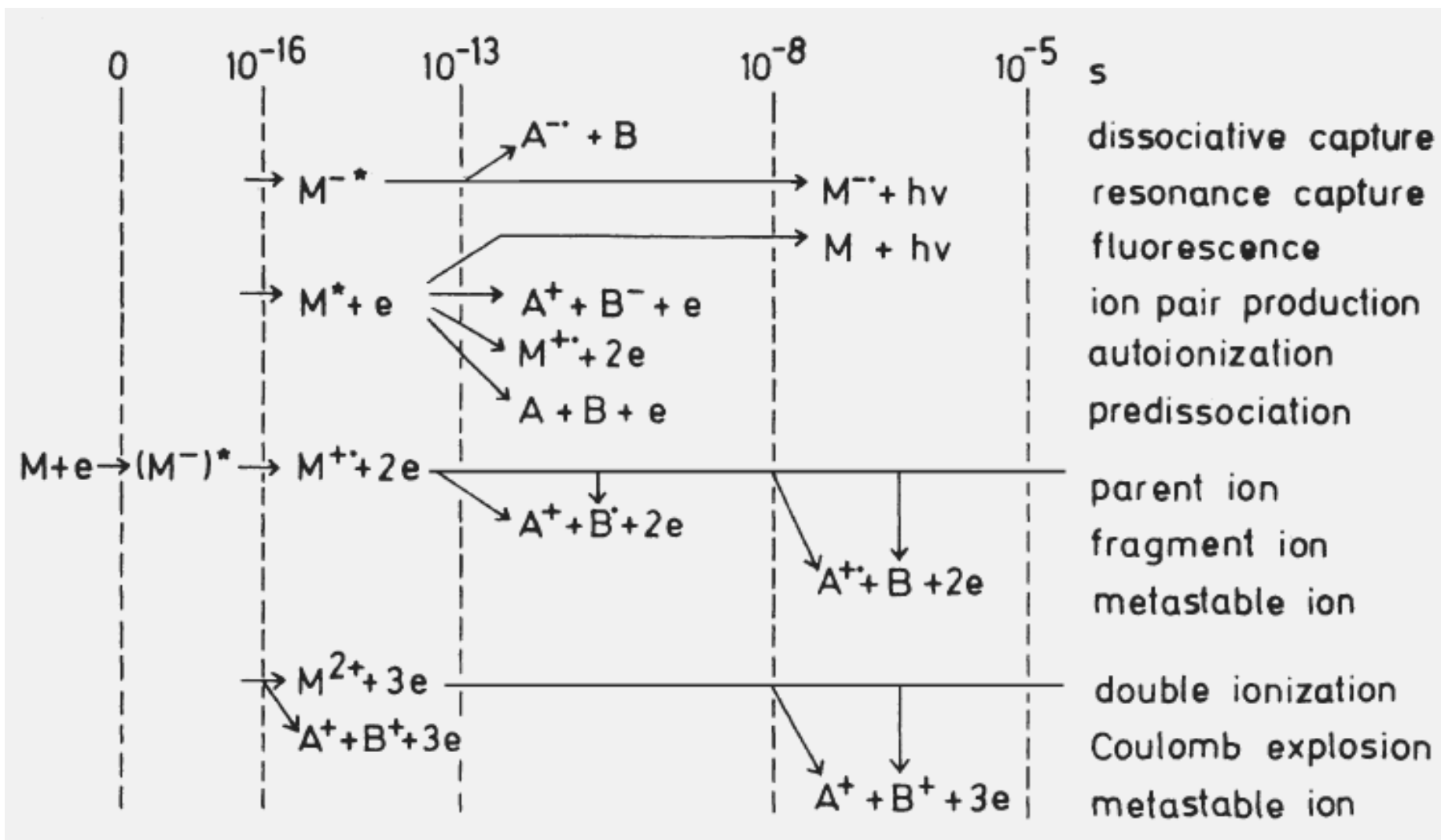
Жесткие методы ионизации

- EI Электронная ионизация (электронный удар)
- APPI Фотоионизация
- SS & GD Искровая ионизация и ионизация в тлеющем разряде (анализ твердых образцов)
- SIMS Масс-спектрометрия вторичных ионов (прямое ионное распыление поверхности, а также бомбардировка “голой” поверхности быстрыми атомами)
- LDI Прямая лазерная десорбция/ионизация (лазерное распыление поверхности)
- ICP Ионизация в индуктивно-связанной плазме
- TI/SI Термическая/поверхностная ионизация

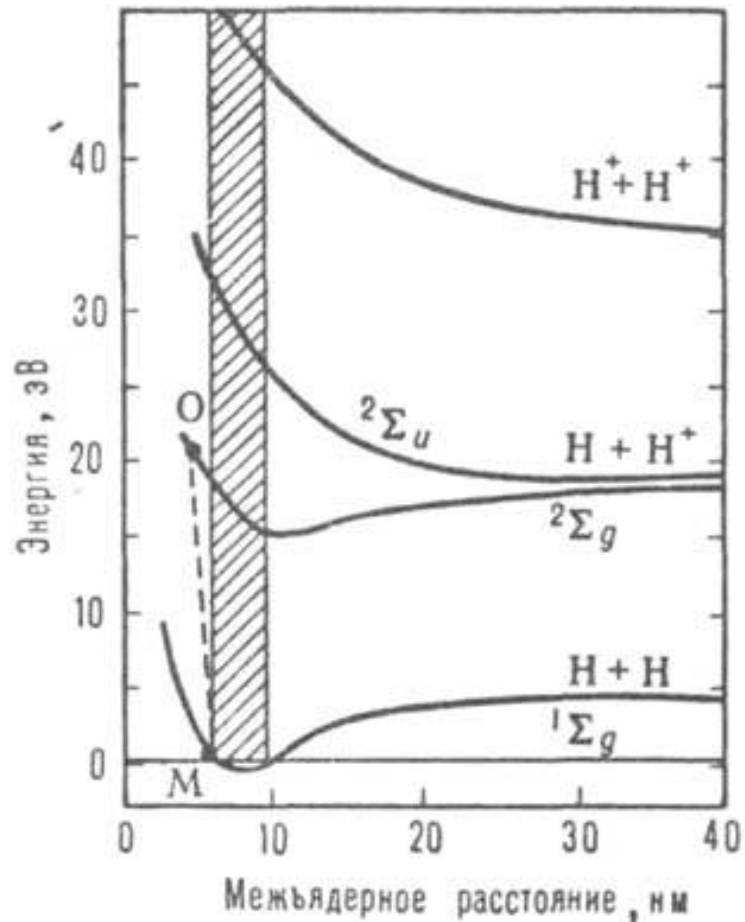
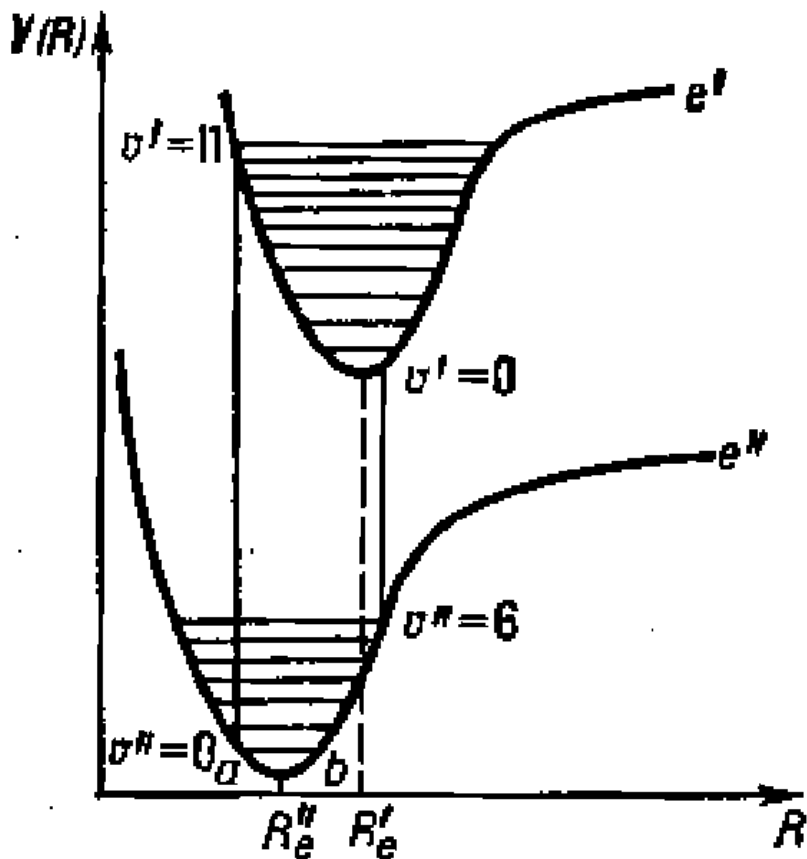
Электронная ионизация (электронный удар) в высоком вакууме

- $M + \bar{e} \rightarrow M^+ + 2\bar{e}$ ($M + \bar{e} \rightarrow M^{++} + 3\bar{e}$)
- Энергия электронов **30-150 эВ**
- Энергия ионизации большинства молекул **4-15 эВ**
- Неупругое столкновение со свободными электронами (часть энергии электрона передаётся молекуле)
- Расстояние порядка размеров молекул электроны проходят за 10^{-16} с
- Ионизация – вероятностный процесс
- Ход и результат процесса (следующий слайд)

Ход процесса электронной ионизации



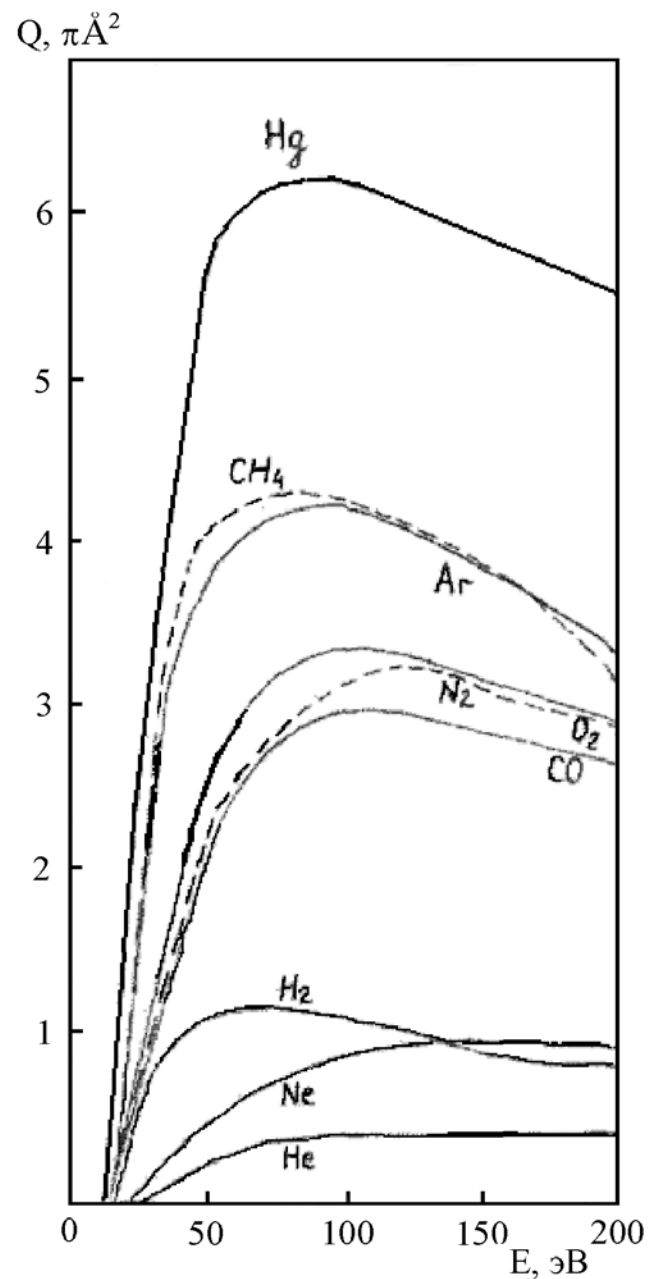
Принцип Франка-Кондона (адиабатическое приближение):
электронные переходы в молекулах происходят очень быстро по сравнению с движением ядер, поэтому за время электронного перехода положение ядер и их скорости не изменяются



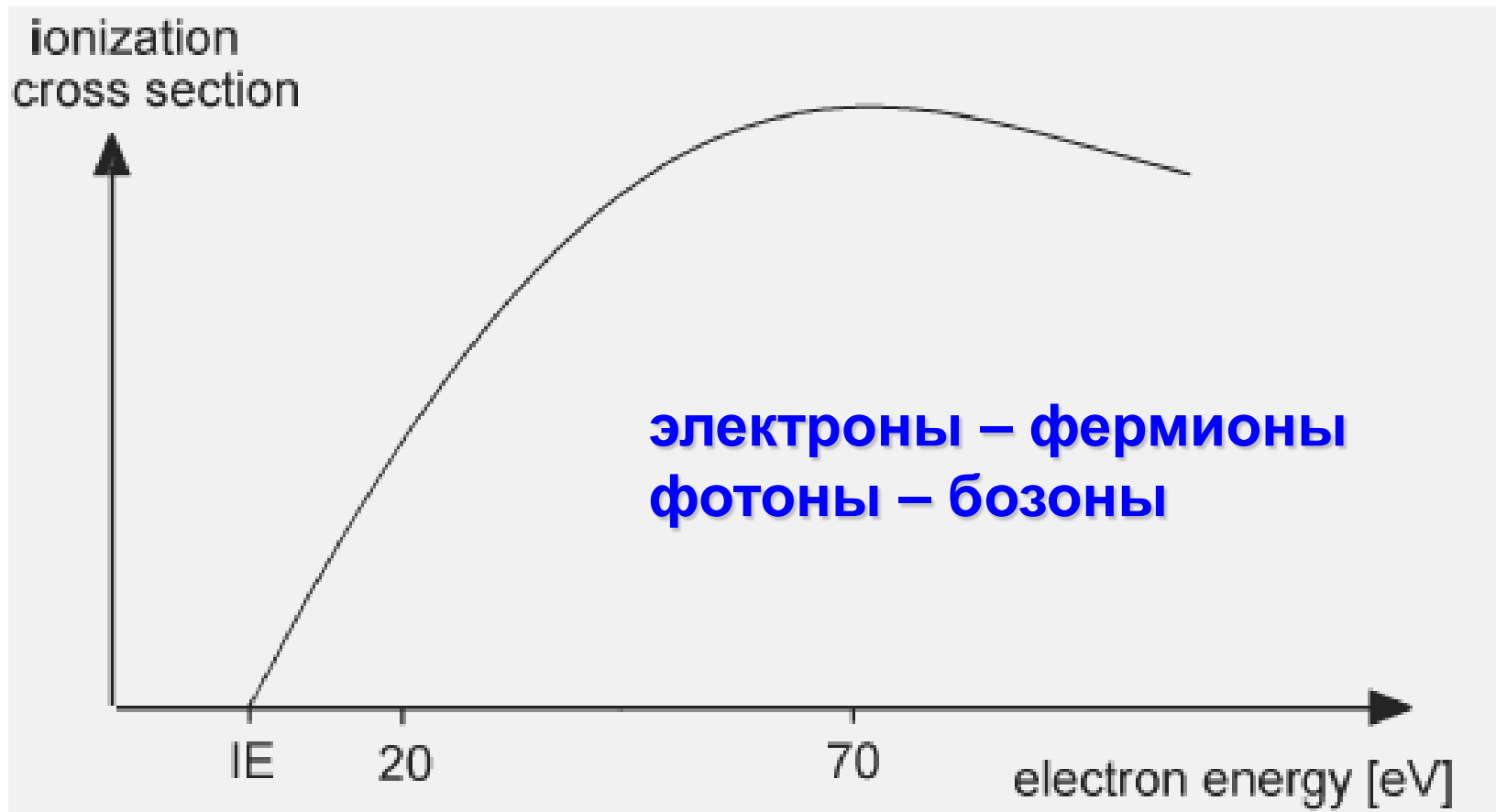
Сечение ионизации (полное) – эффективная площадь

поперечного сечения нейтральной частицы, в которое должен попасть электрон, чтобы ионизация произошла со 100% вероятностью

Сечение ионизации зависит от геометрии и электронного строения молекулы, а также от энергии ионизирующих электронов

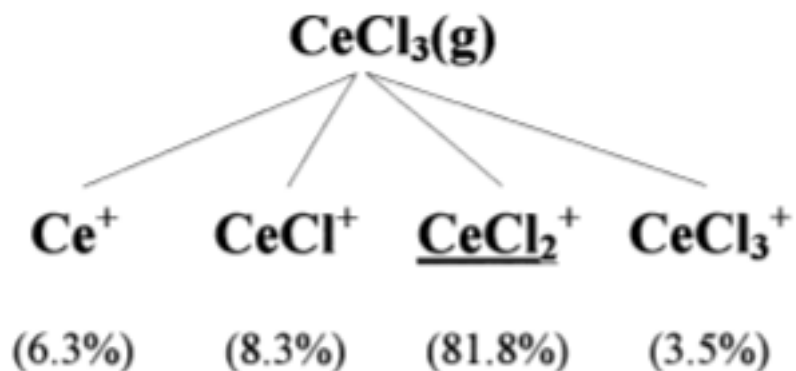
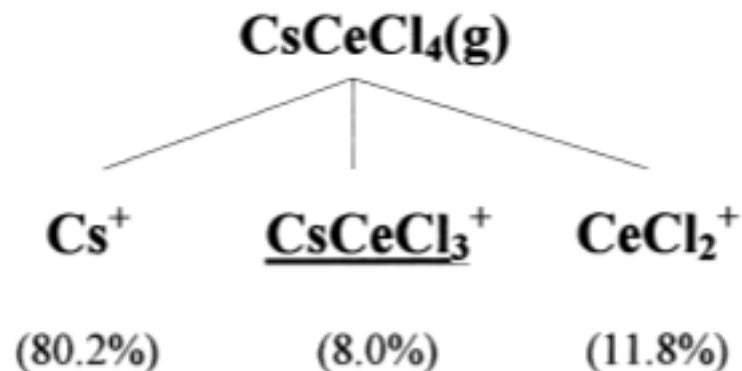
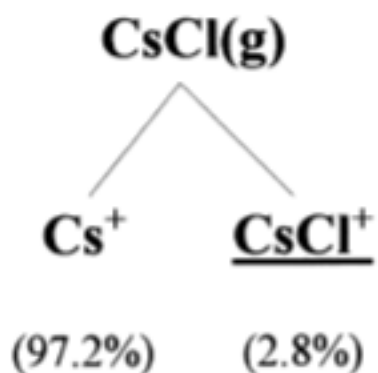


Общий вид зависимости полного сечения ионизации от энергии электронов

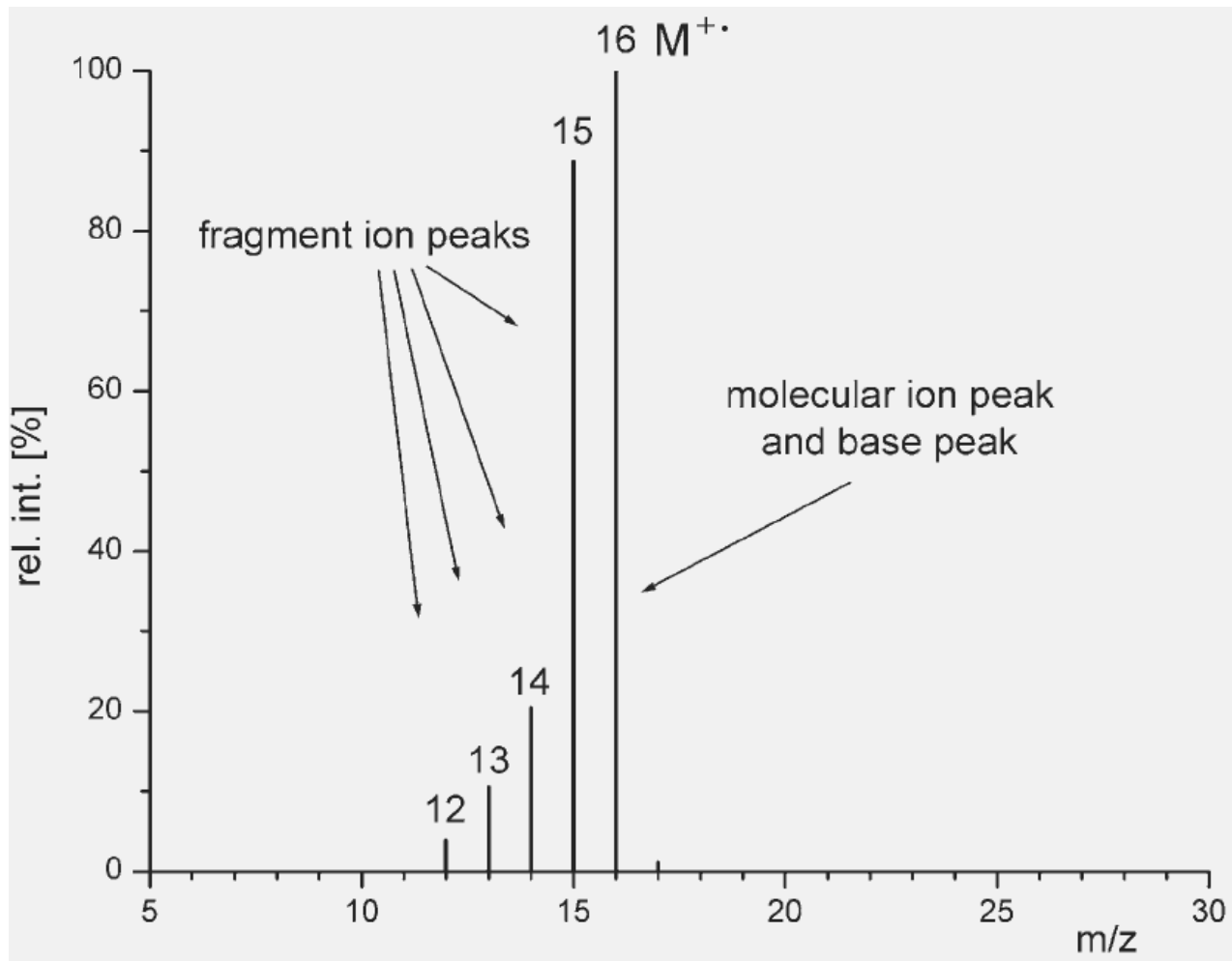


Порог!

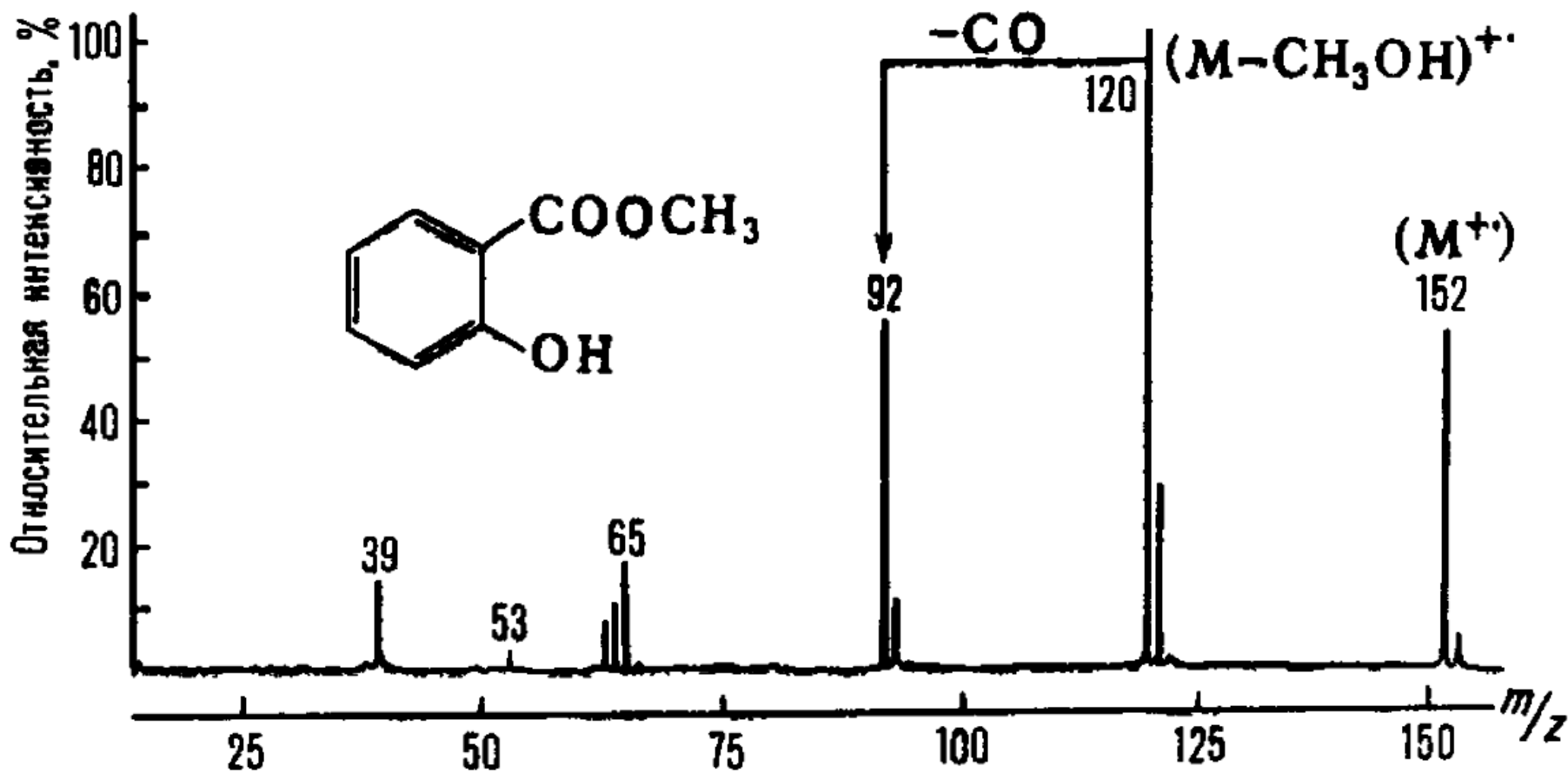
Масс-спектры хлоридов цезия



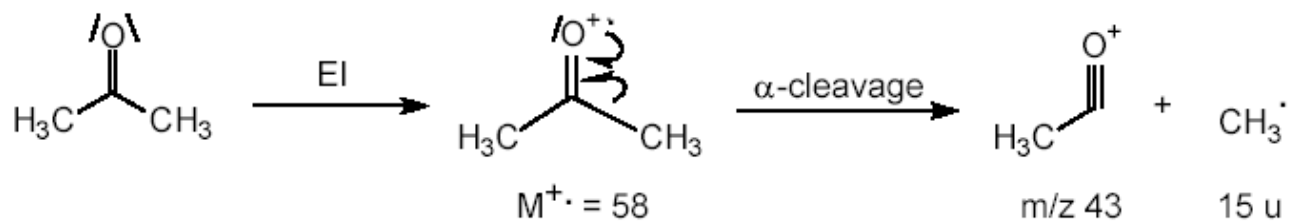
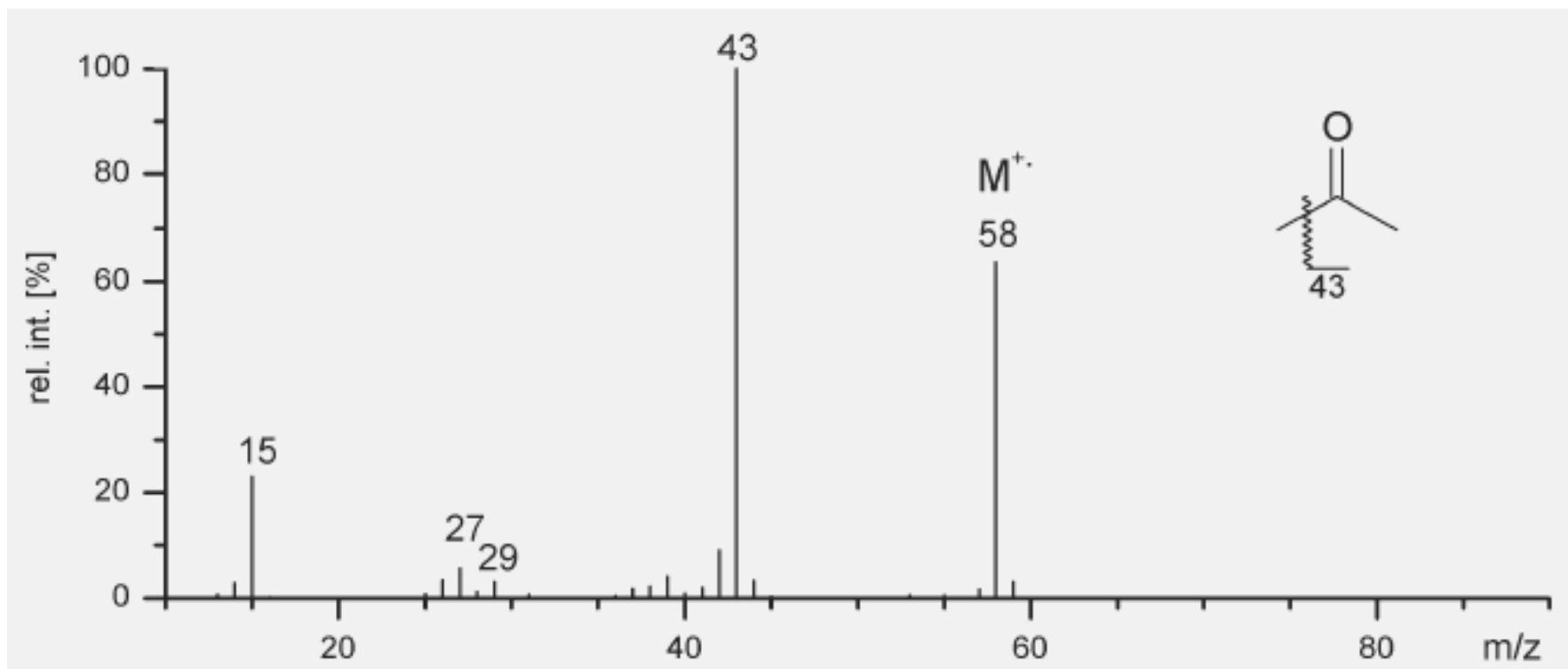
Масс-спектр электронной ионизации метана



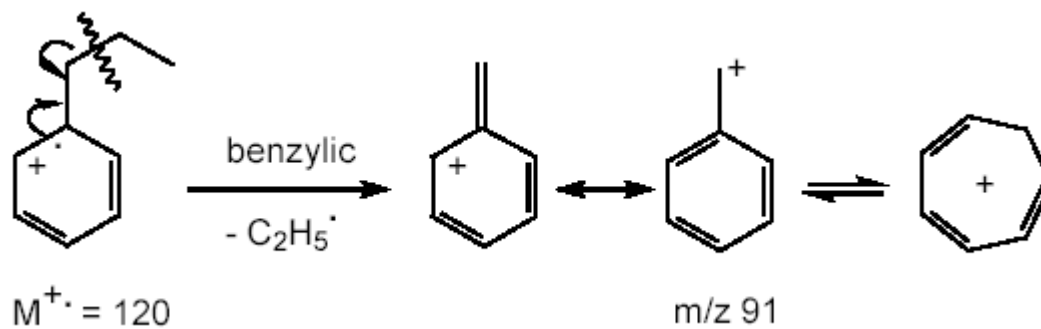
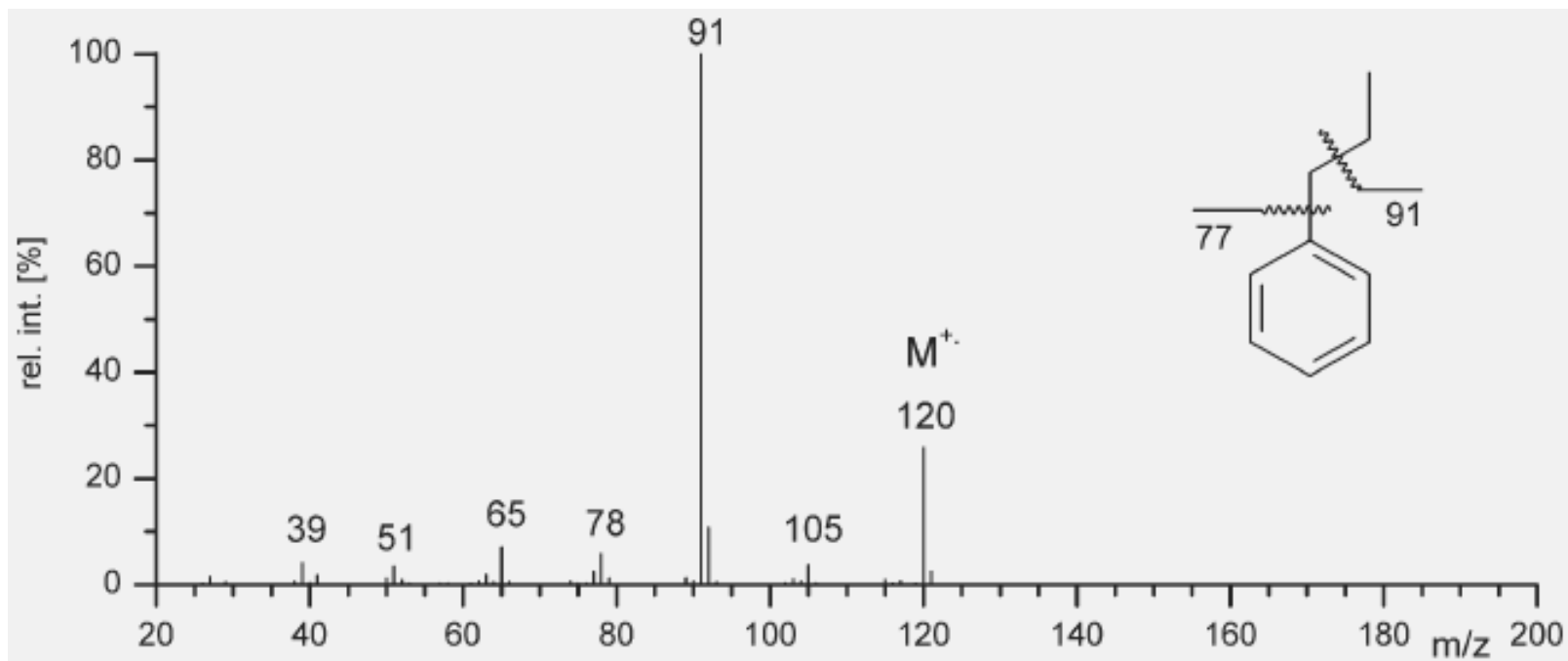
Масс-спектр EI метилсалицилата

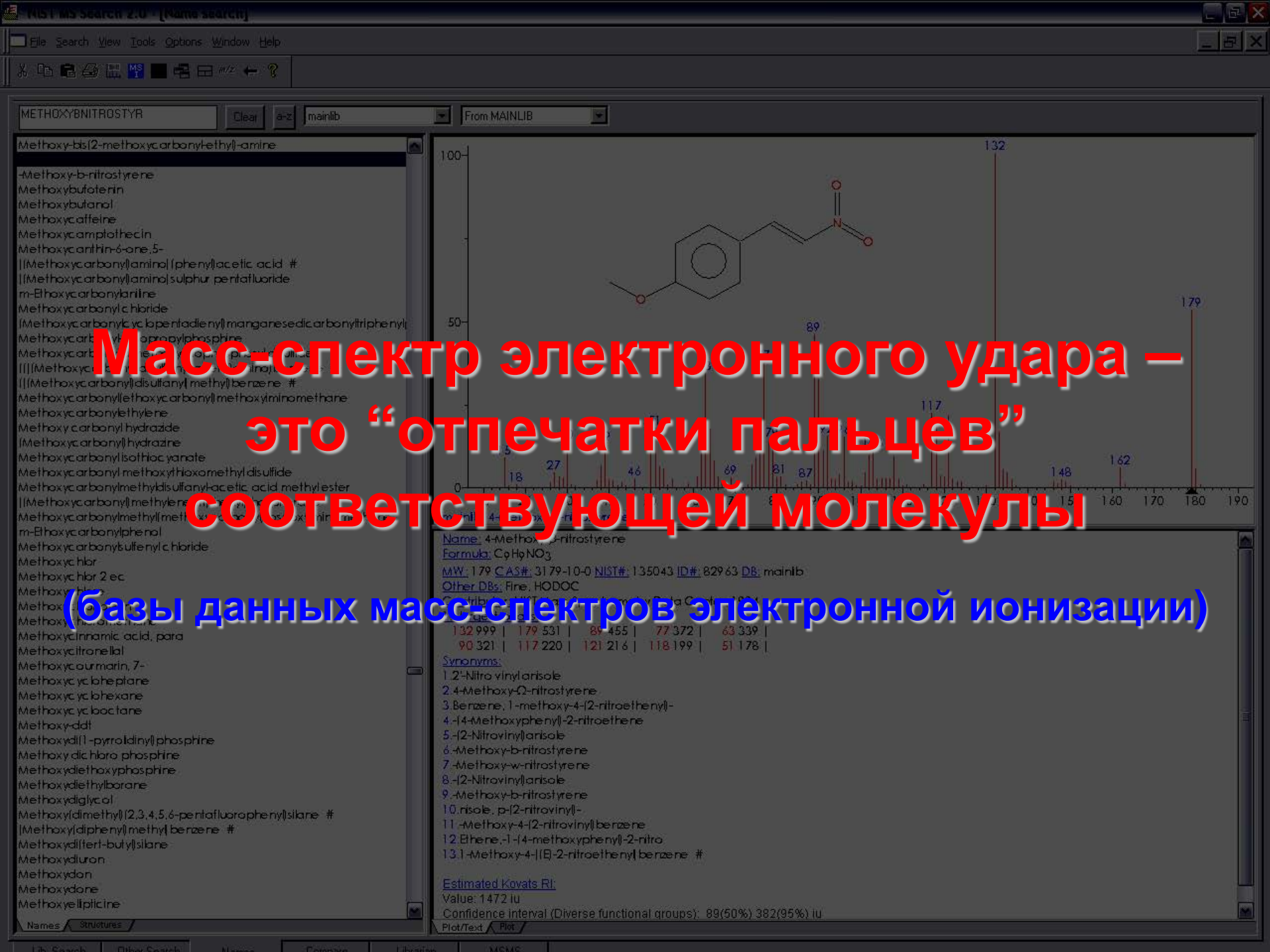


Масс-спектр EI ацетона

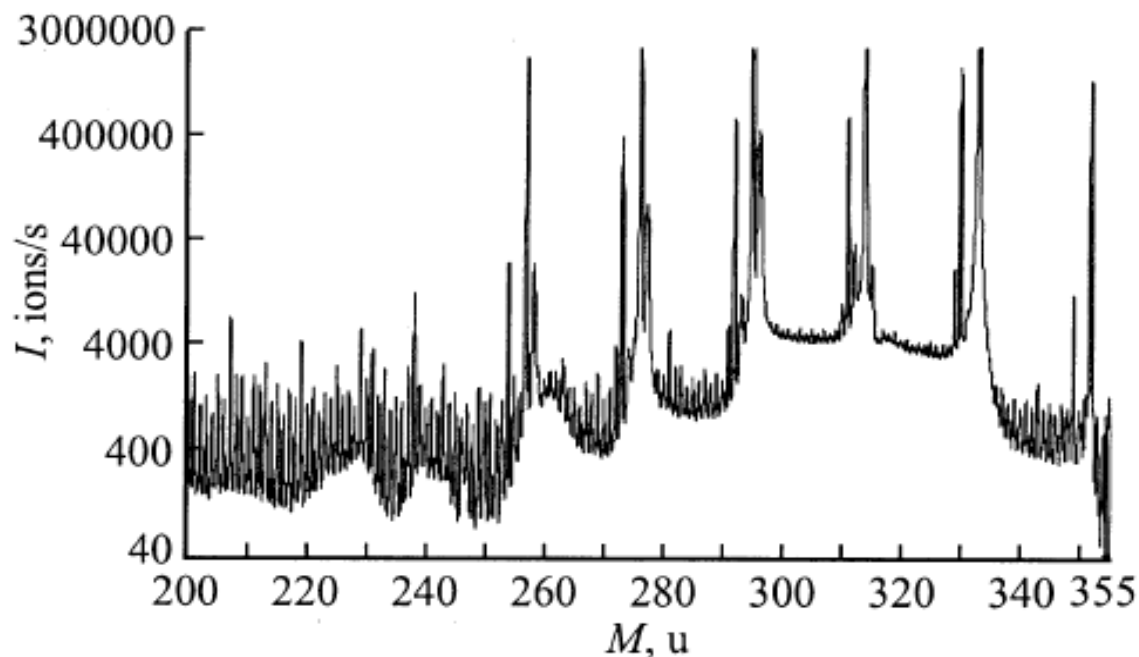


Масс-спектр EI н-пропилбензола





Метастабильные ионы в масс-спектре EI UF₆



$E_e = 50$ эВ
 $U_{\text{уск}} = 5$ кВ

Распад иона
 $^{238}\text{UF}_5^+$ ($m/z=333$)

Место распада $333^+ \rightarrow 314^+ + 19^\circ$	Место на спектре
Ионизационная камера	314
Ионизационная камера — выходная щель источника ионов	$314 \div 296$
Выходная щель источник ионов — вход в магнитное поле	296
Магнитное поле	$296 \div 333$
Выход из магнитного поля	333

Разряды и плазма

(электронный удар при повышенном давлении)



разряды молнии

Плазма

Плазма - частично или полностью *ионизированный газ*, в котором концентрации положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы (Физическая энциклопедия, 1988)

Ионизация (термическая, электронная)

$$T_{и} \approx T_{э}, T_{и} < T_{э}$$

Температуры ионов и электронов

Электронейтральность

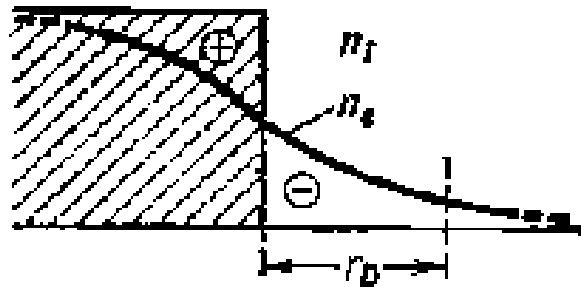
Высокое СЭ



Дебаевский радиус экранирования (r_D)

Отрицательные ионы

Коллективное взаимодействие



$$r_D = 70(T/n)^{1/2}$$

Плазменное распыление поверхности



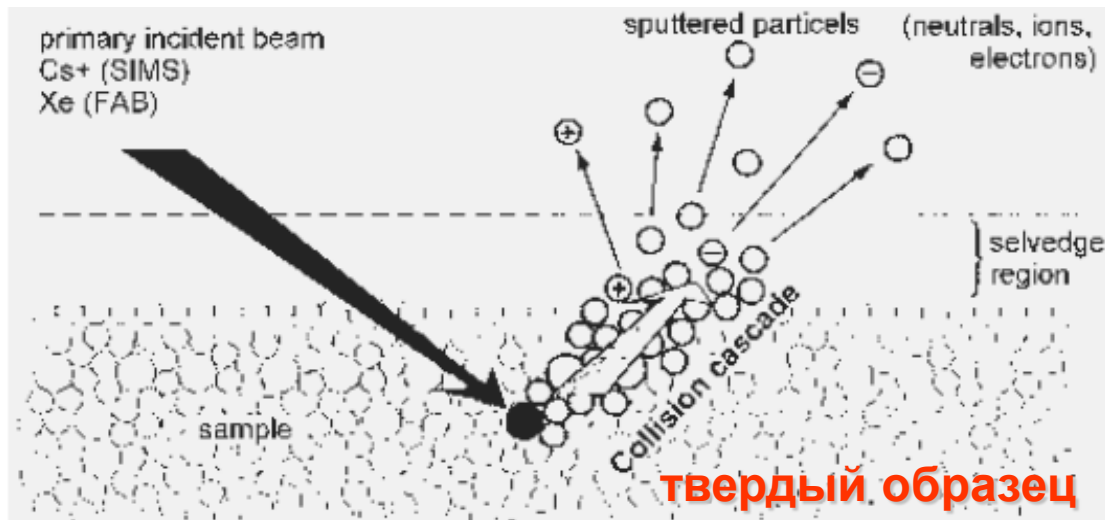
тлеющий разряд

Основные виды электрических разрядов:

- ▶ тлеющий
- ▶ корона
- ▶ искра
- ▶ дуга
- ▶ ВЧ и СВЧ

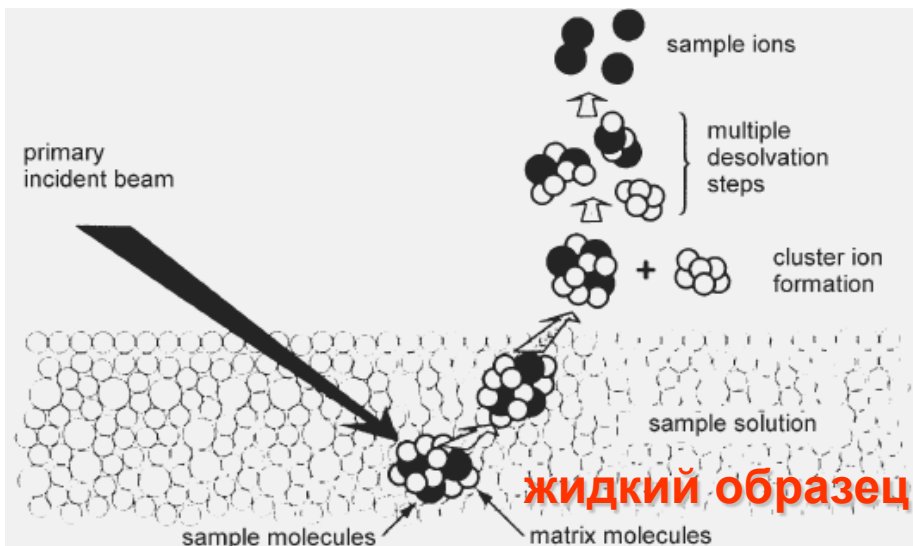
Основное применение в аналитической химии:
элементный анализ твердых образцов

Другие методы распыления поверхности



Основные виды высокоэнергетических воздействий:

- ▶ **ионный пучок**
- ▶ **быстрые атомы**
- ▶ **лазер**



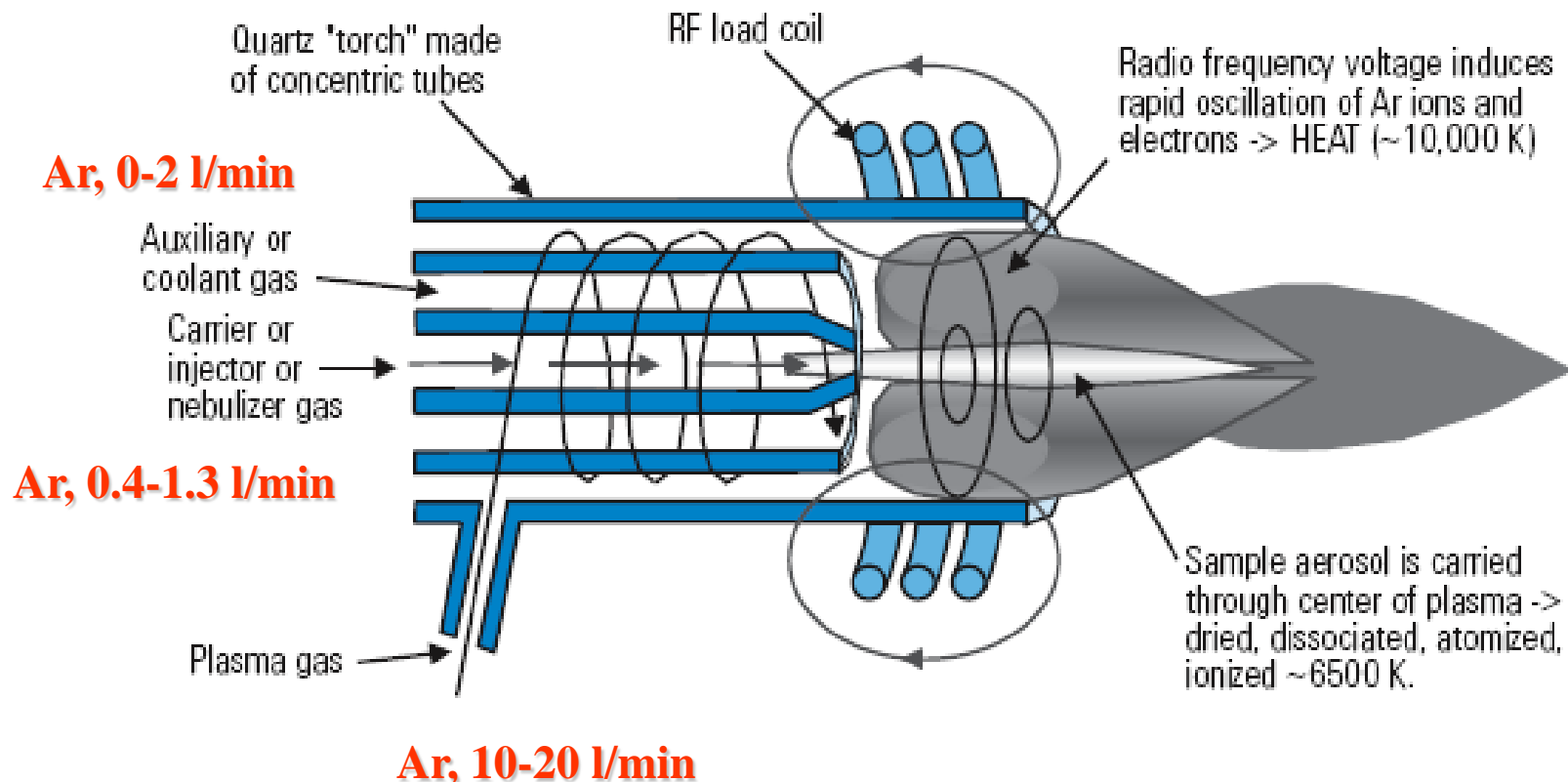
**“Голая” поверхность
→ жесткий метод!**

**Аналит в матрице
→ мягкий метод!**

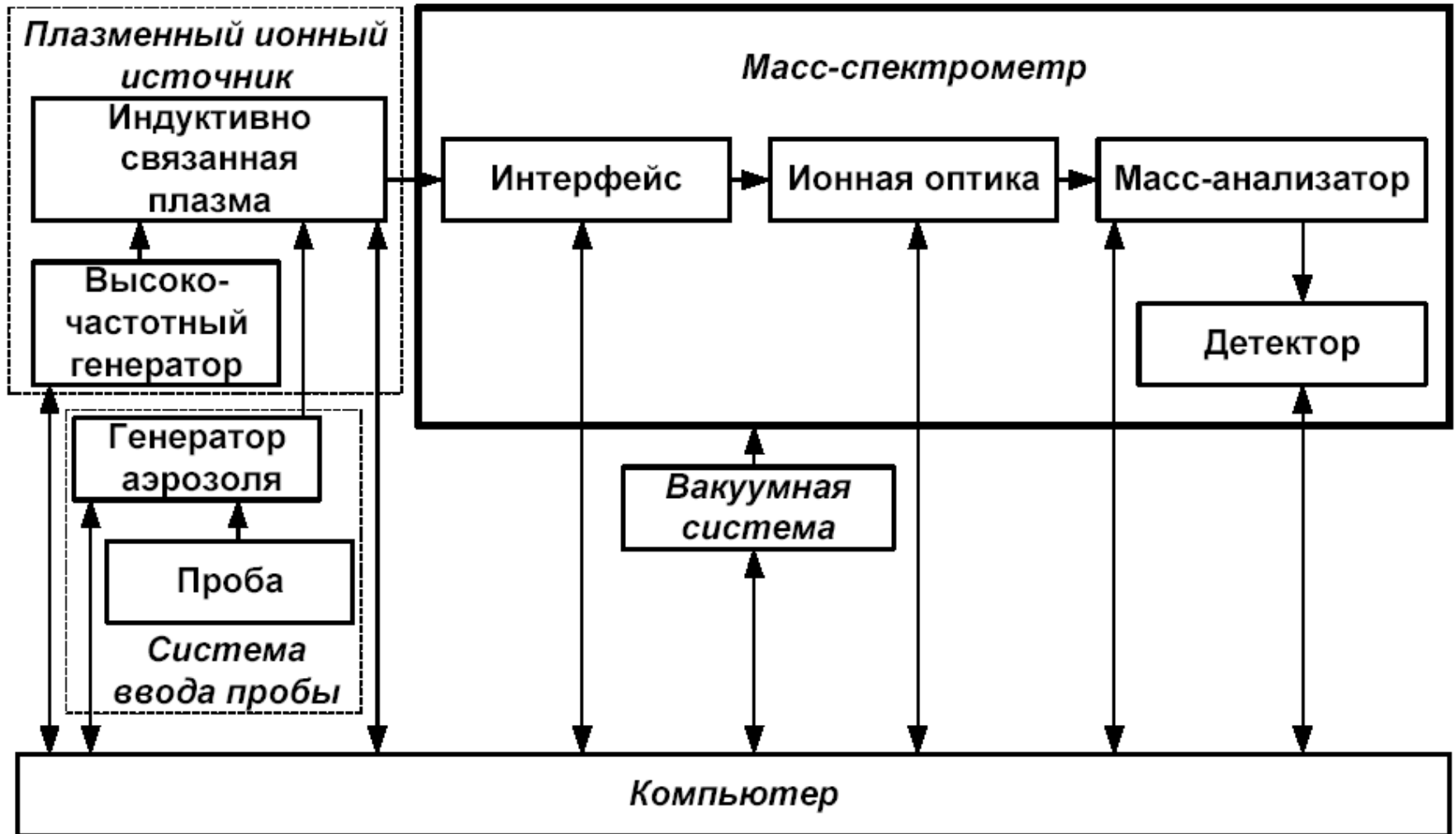
Индуктивно-связанная плазма (ICP)

Аргоновая

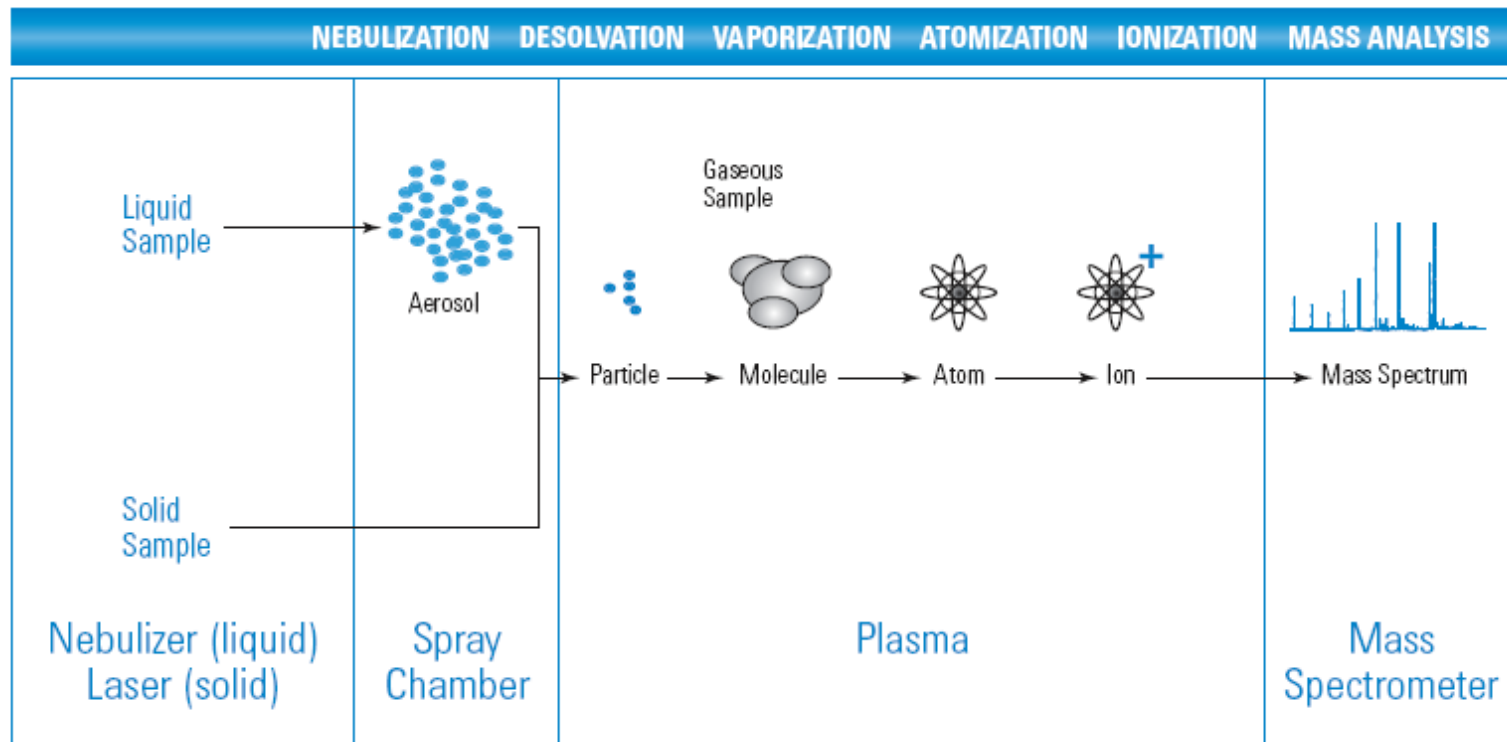
27.12 MHz, 40.56 MHz
600-1500 W



Блок-схема ICP/MS



Ионизация в индуктивно-связанной плазме



		< 0.1 ppt		0.1 - 1 ppt		1 - 10 ppt		10 - 100 ppt		0.1 - 1 ppb		1 - 10 ppb		> 10 ppb					
H																	He		
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Термическая/поверхностная ионизация

- **Термическая/поверхностная ионизация** – образование ионов в процессе **термической десорбции частиц** с поверхности твердого тела
- **Энергия ионизации** – энергия, необходимая для удаления электрона из частицы
- **Работа выхода** – энергия, необходимая для удаления электрона из конденсированной фазы
- **Сродство к электрону** – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к частице
- **Термоэлектронная эмиссия** – испускание электронов нагретыми телами (эмиттерами) в вакуум или в среду

Термоэлектронная эмиссия

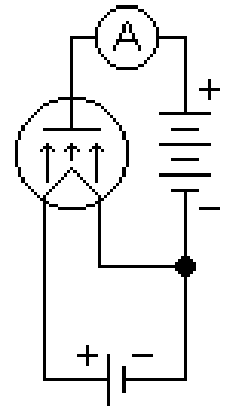
- Уравнение Ричардсона-Дэшмана

$$J = AT^2 e^{\frac{-\Phi}{RT}}$$

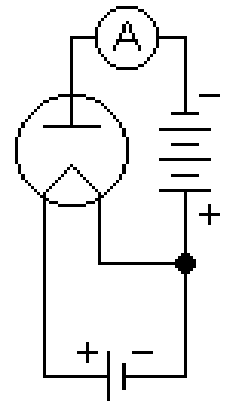
$$A = \frac{4\pi mk^2 e}{h^3} = 1.20173 \times 10^6 \text{ Ам}^{-2} \text{ К}^{-2}$$

- J – плотность электронного тока [А/м²]
- A – константа Ричардсона
- T – абсолютная температура [К]
- Φ – работа выхода [кДж/моль]

$$1 \text{ эВ} = 96.5 \text{ кДж/моль}$$

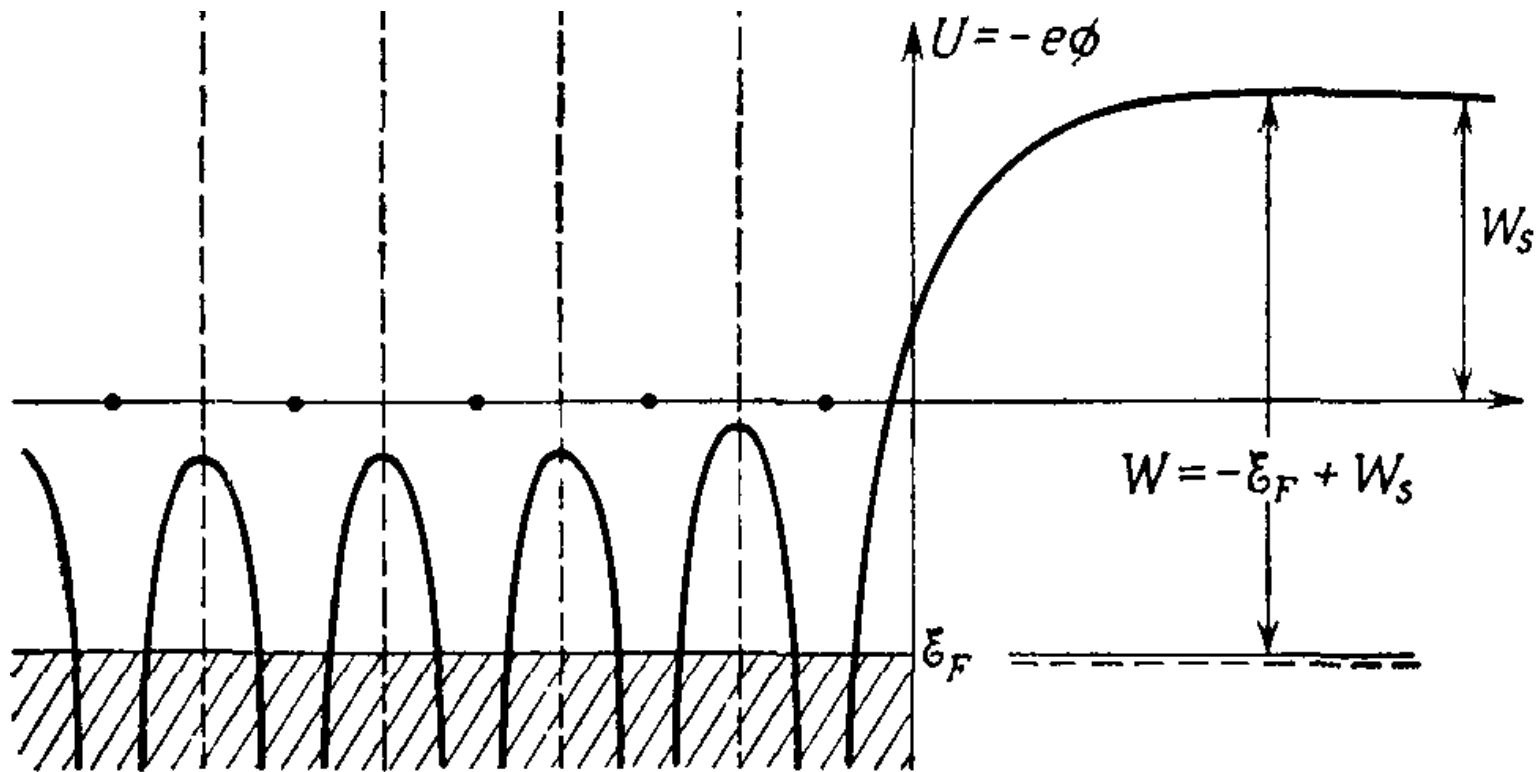


Electron flow



No current

Работа выхода

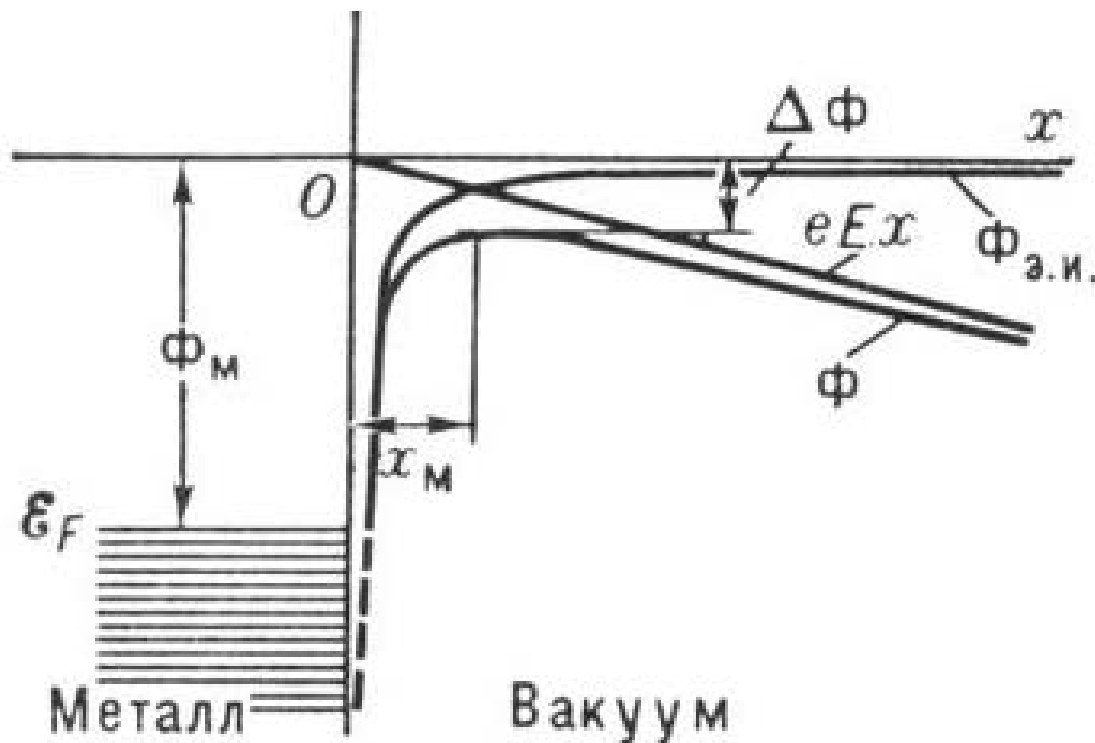


$$\Phi = -\epsilon_F + W_s$$

ϵ_F – энергия Ферми

W_s – эффективный
поверхностный диполь

Эффект Шоттки ($E < 10^5$ В/см)



$$\Delta\Phi = \left(\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2}$$

- Аномальный эффект Шоттки
- Эффект Шоттки для полупроводников
- Автоэлектронная эмиссия ($E > 10^5$ В/см)

Особенности работы выхода

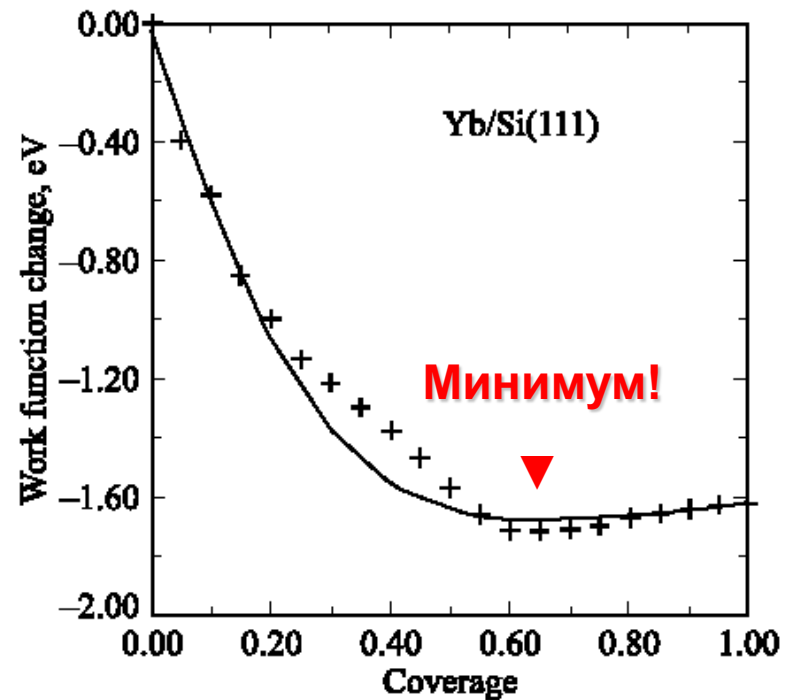
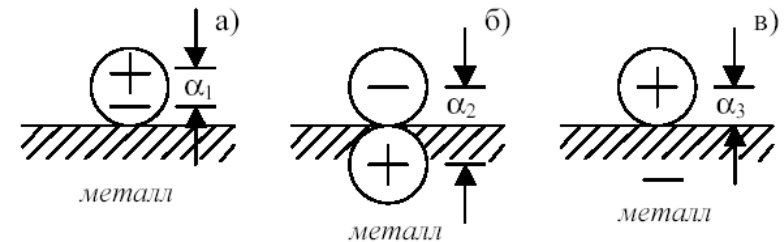
- Работа выхода проводников **всегда меньше энергии ионизации** отдельных атомов из-за эффекта делокализации заряда
- Величина работы выхода **сильно зависит от состояния поверхности**, от загрязнений, она отличается для разных кристаллографических граней кристалла
- Работа выхода металлов и полупроводников повышается при адсорбции электроотрицательных элементов (O, F) и **понижается при адсорбции электроположительных элементов** (Cs, Ba, Th и других щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов)

Работа выхода материалов

- **W**: $\Phi=4.5$ эВ ($\Delta I=8.0$ эВ)
- **Cs**: $\Phi=1.9$ эВ ($\Delta I=3.9$ эВ)
- Cs/W, $\alpha=0.64$: $\Phi=1.0$ эВ
- **Ba**: $\Phi=2.4$ эВ ($\Delta I=5.2$ эВ)
- Ba/W: $\Phi=1.6$ эВ
- **Th**: $\Phi=3.5$ эВ ($\Delta I=6.0$ эВ)
- Th/W: $\Phi=2.6$ эВ

- **Ni(111)**: $\Phi=5.3$ эВ
- O/Ni(111): $\Phi=6.0$ эВ
- **Li**: $\Phi=2.4$ эВ ($\Delta I=5.4$ эВ)
- Li/Ni(111): $\Phi=3.0$ эВ
- **K**: $\Phi=2.2$ эВ ($\Delta I=4.3$ эВ)
- K/Ni(111): $\Phi=1.5$ эВ

- **LaB₆**: $\Phi=2.5$ эВ



Равновесная поверхностная ионизация на металлах и полупроводниках

- **Ход процесса:** адсорбция частицы (иногда диссоциация) → зарядовое равновесие → термическое равновесие → десорбция
- Уравнения Саха-Ленгмюра:

$$\frac{n_{+}}{n_0} = \frac{A_{+}}{A_0} \exp \frac{\Phi - EI}{RT} \quad \frac{n_{-}}{n_0} = \frac{A_{-}}{A_0} \exp \frac{EA - \Phi}{RT}$$

n_{\pm}/n_0 – степень ионизации

A – статистические суммы по состояниям частицы и ее иона

Φ – работа выхода поверхности

EI – энергия ионизации частицы

EA – сродство к электрону частицы

Поверхностная ионизация щелочных галогенидов ($T > 900 \text{ K}$)

- **Основные процессы:**

- $\text{MX}(\text{g}) \rightarrow \text{MX}(\text{ads}) \rightarrow \text{M}(\text{ads}) + \text{X}(\text{ads})$
- $\text{M}(\text{ads}) - \bar{e} \rightarrow \text{M}^+(\text{ads}) \rightarrow \text{M}^+(\text{g})$
- $\text{X}(\text{ads}) \rightarrow \text{X}(\text{g})$

- **Неосновные процессы:**

- $\text{M}(\text{ads}) \rightarrow \text{M}(\text{g})$
- $\text{MX}(\text{ads}) \rightarrow \text{MX}(\text{g})$
- $\text{M}^+(\text{ads}) + \text{MX}(\text{ads}) \rightarrow \text{M}_2\text{X}^+(\text{ads}) \rightarrow \text{M}_2\text{X}^+(\text{g})$
- $\text{M}^+(\text{ads}) + \text{M}(\text{ads}) \rightarrow \text{M}_2^+(\text{ads}) \rightarrow \text{M}_2^+(\text{g})$
- $\text{X}(\text{ads}) + \bar{e} \rightarrow \text{X}^-(\text{ads}) \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$

Основной недостаток жестких методов:

невозможно “поднять” в газовую фазу для масс-анализа молекулярные ионы пептидов, сахаров, нуклеиновых кислот и большинства других природных объектов

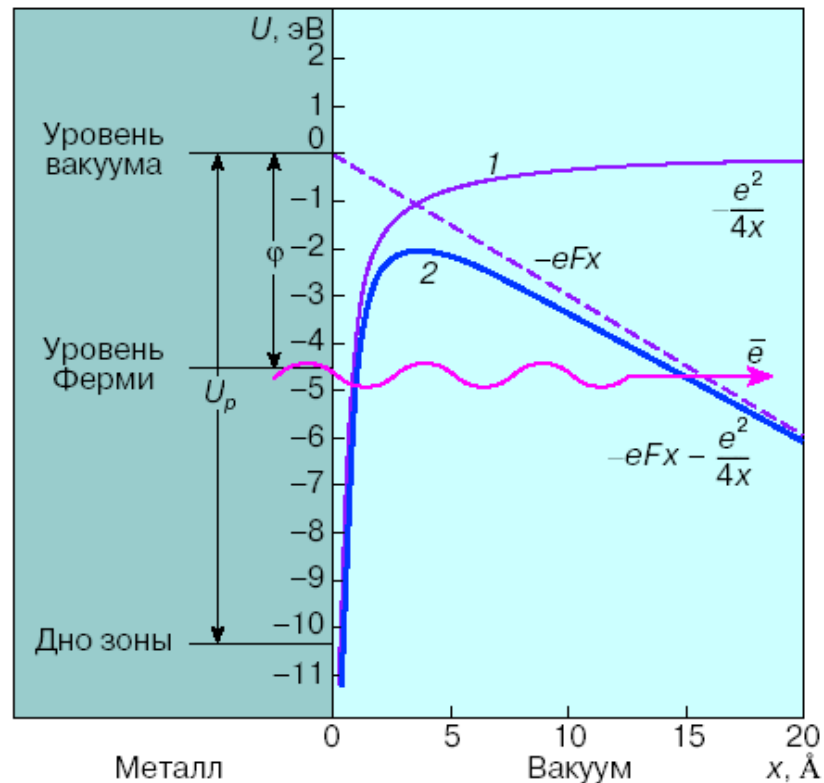
при жестком воздействии они разлагаются...

Мягкие методы ионизации

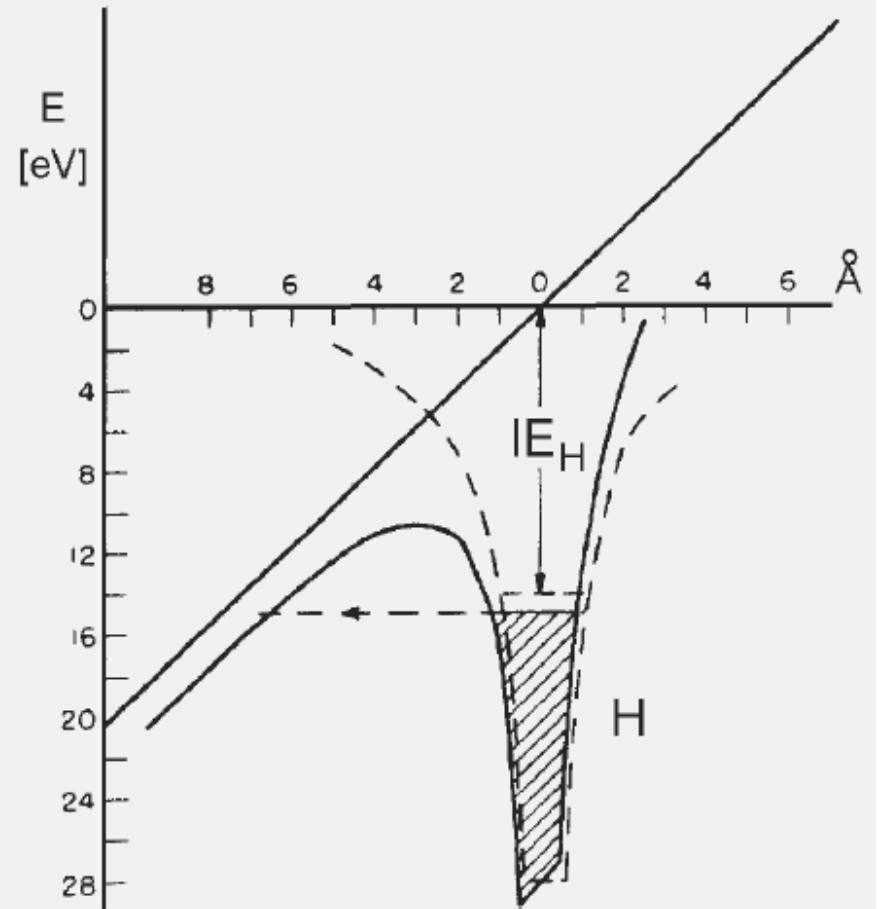
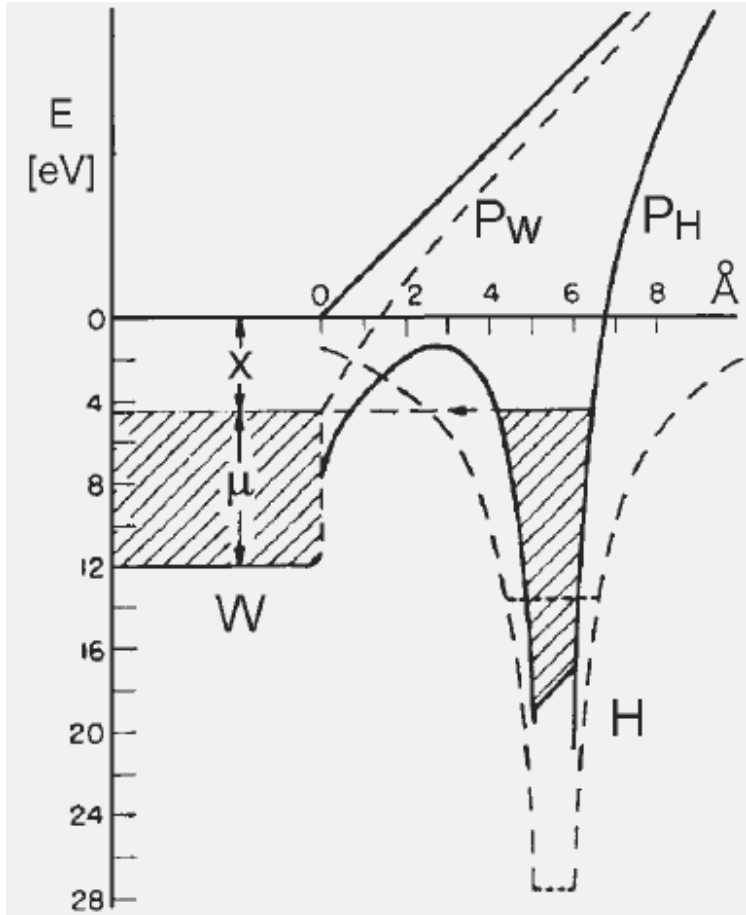
- FI/FD Полевая ионизация и полевая десорбция
- CI Химическая ионизация
- APCI Химическая ионизация при атмосферном давлении
- FAB Бомбардировка быстрыми атомами
- MALDI Лазерная десорбция/ионизация с помощью матрицы
- ESI Электрораспыление (электроспрей)

Полевая эмиссия

Автоэлектронная эмиссия (полевая эмиссия, электростатическая эмиссия, туннельная эмиссия) – испускание электронов проводящими твердыми и жидкими телами под действием внешнего электрического поля достаточно высокой напряженности $E \sim 10^7 - 10^8$ В/см (0.1-1 В/Å) (Физическая энциклопедия, 1988)

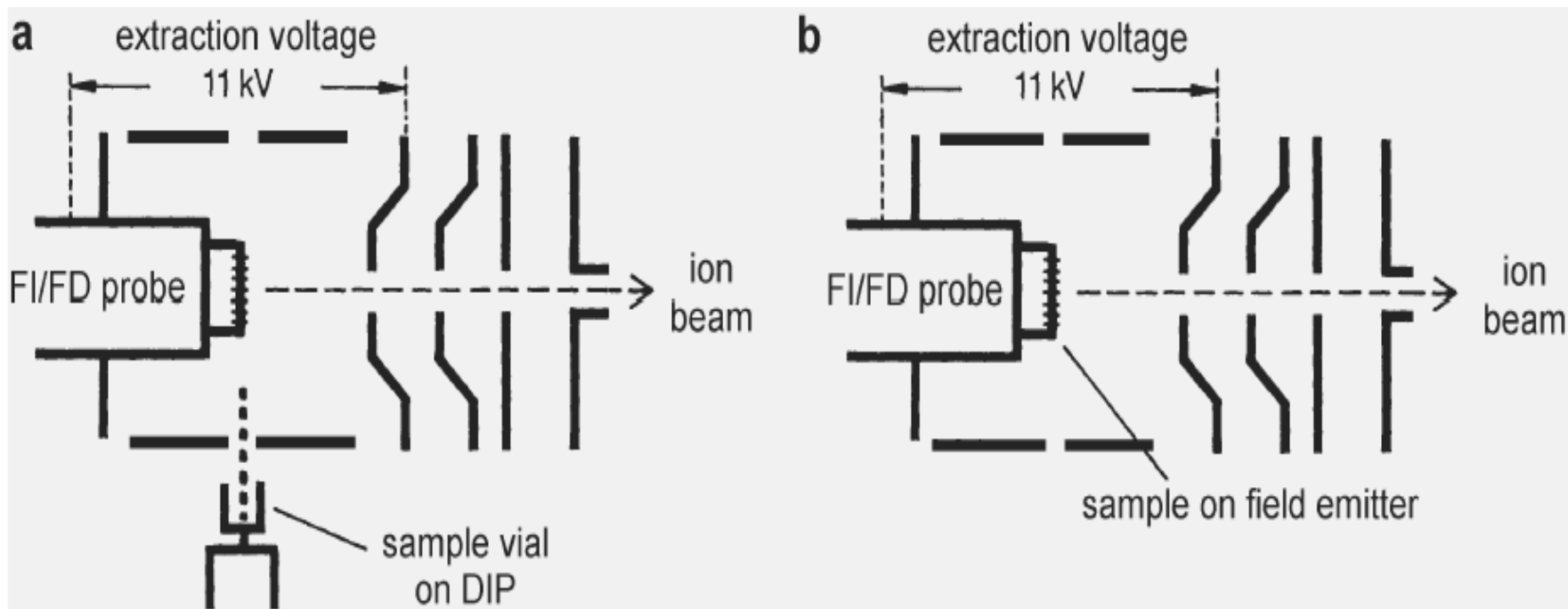


Полевая десорбция и полевая ионизация (на примере атома водорода)



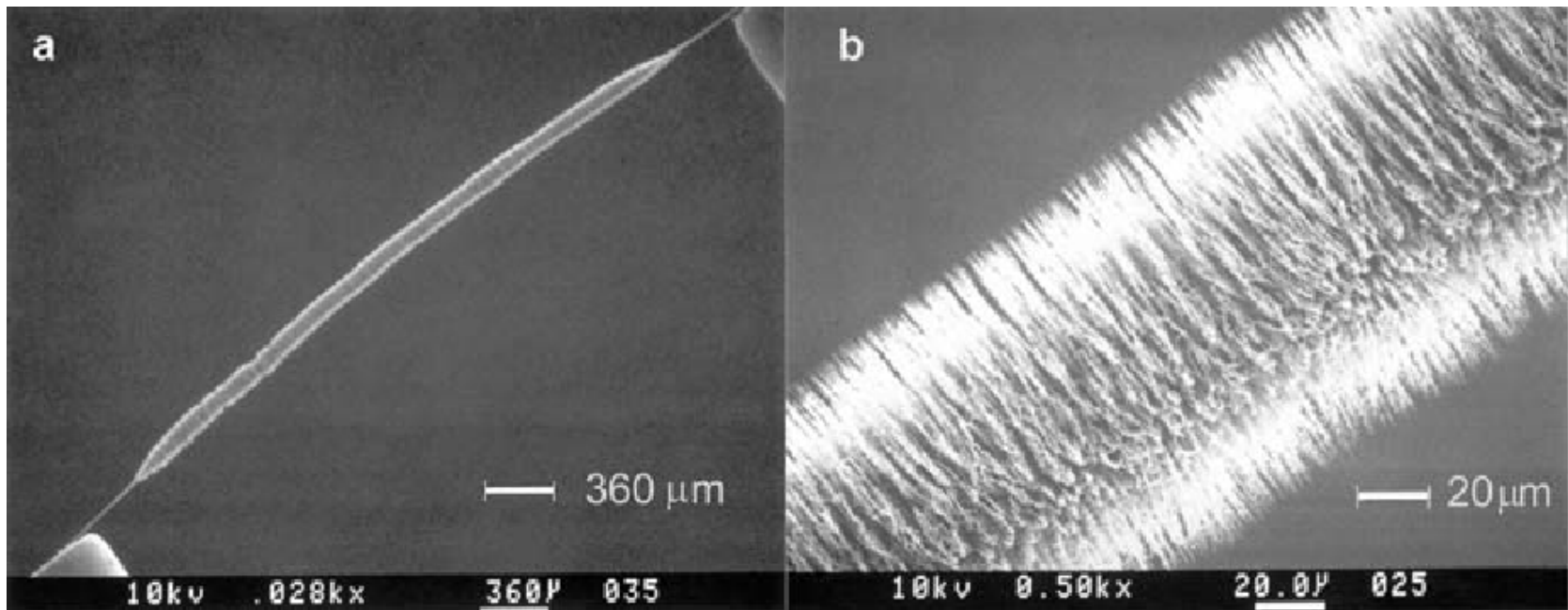
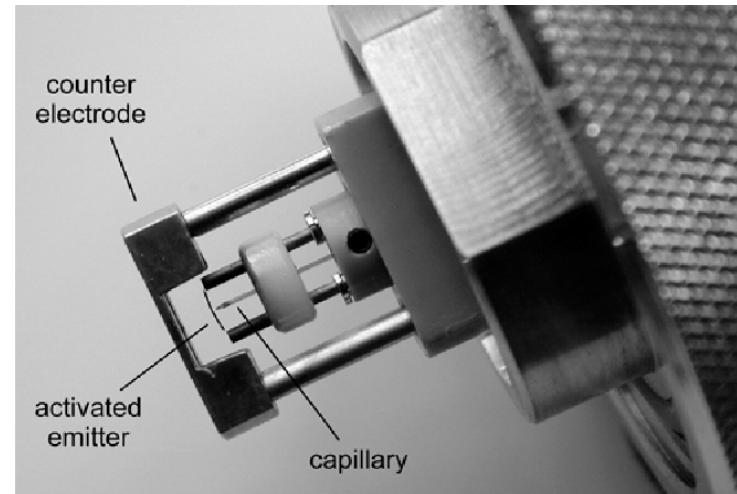
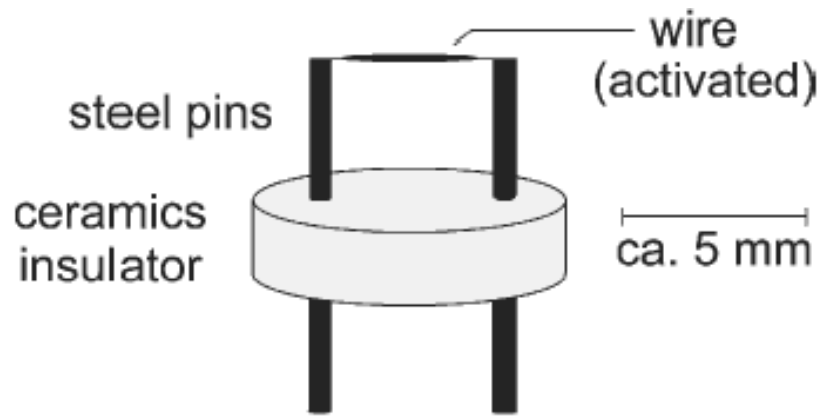
Период полураспада атома H: $0.5 \text{ V/Å} \rightarrow 10^{-1} \text{ с}$, $1 \text{ V/Å} \rightarrow 10^{-10} \text{ с}$, $2.5 \text{ V/Å} \rightarrow 10^{-16} \text{ с}$

Ионный источник FI/FD

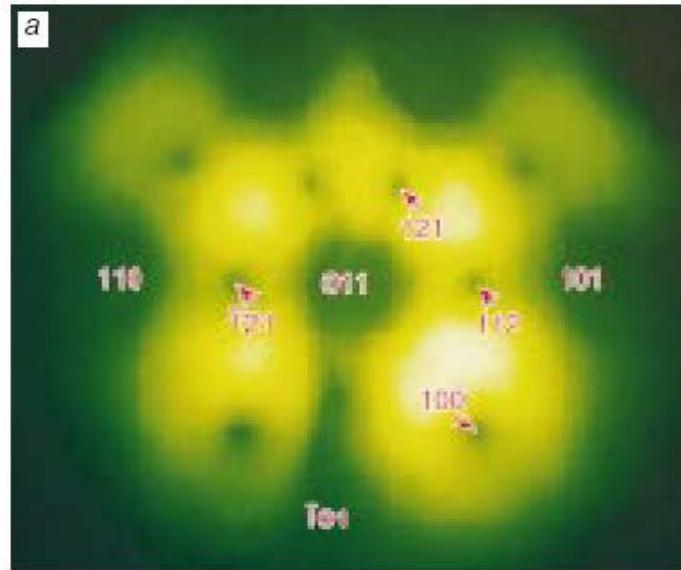
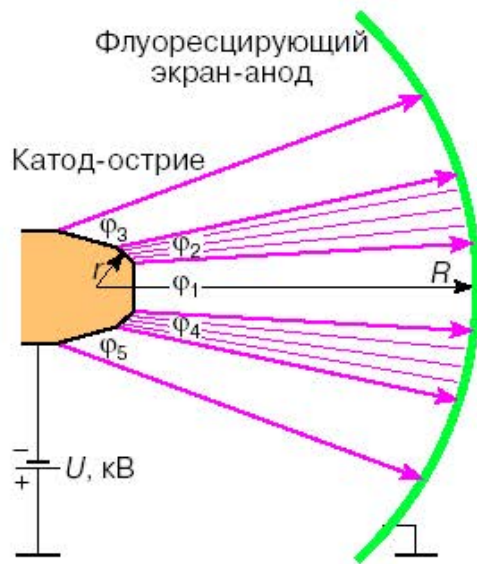


a – режим полевой ионизации; b – режим полевой десорбции

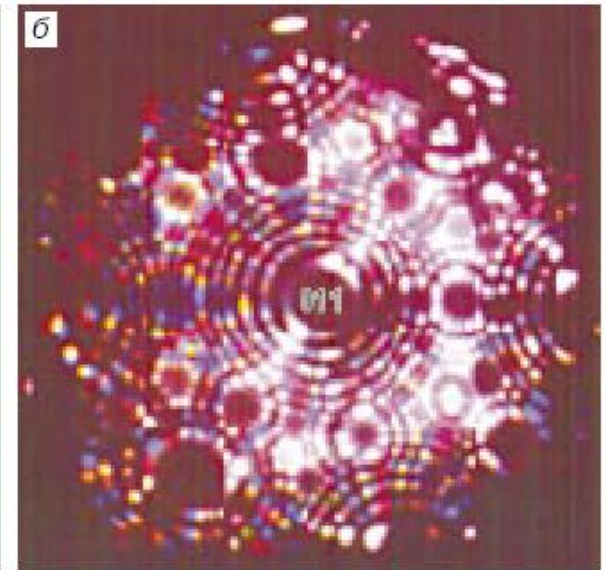
Активированный полевой эмиттер



Электронное и ионное изображение вольфрамового острия на авто- электронном микроскопе

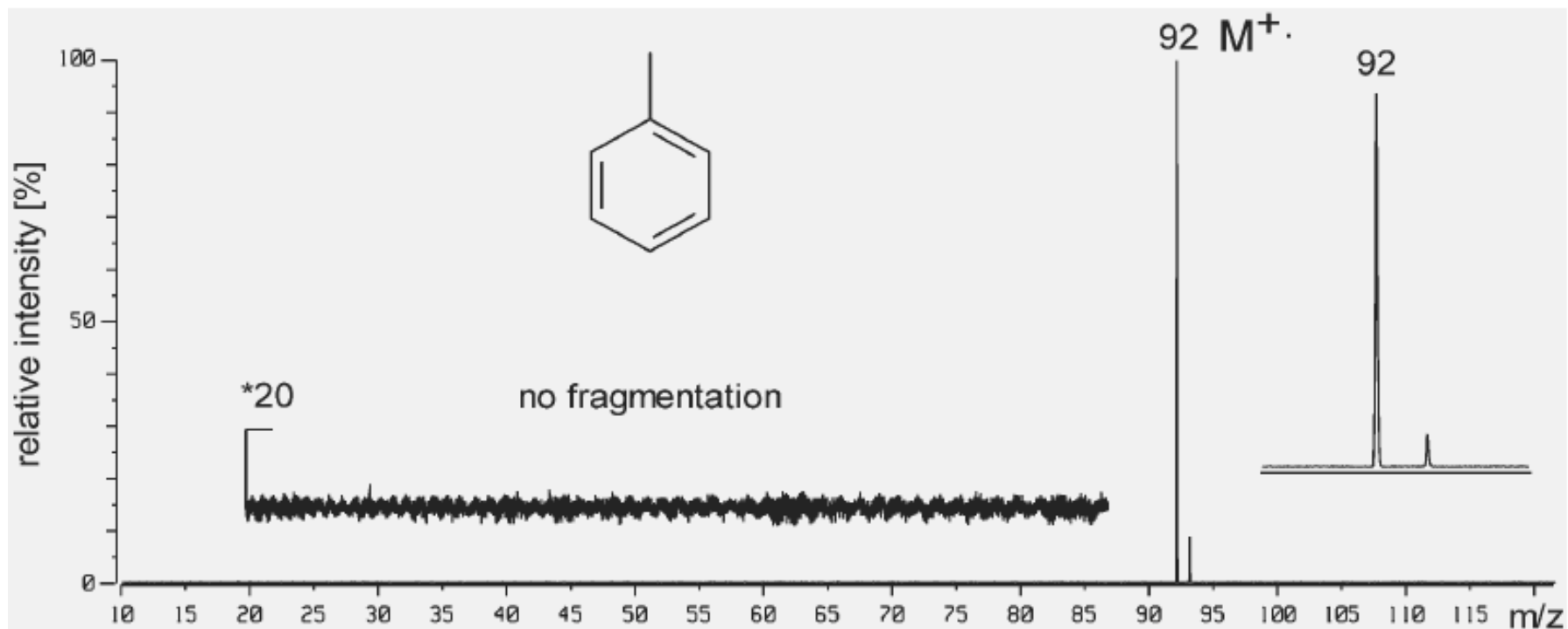


Электронное изображение



Ионное изображение

Масс-спектр полевой ионизации толуола



Типы ионов в полевой десорбции

Method	Analytes	Ions Formed
FD	unpolar	$M^{+\bullet}$, M^{2+} , occasionally $M^{3+\bullet}$
FD	medium polarity	$M^{+\bullet}$, M^{2+} and/or $[M+H]^+$, $[M+alkali]^+$, occasionally $[2M]^{+\bullet}$ and/or $[2M+H]^+$, $[2M+alkali]^+$, rarely $[M+2H]^{2+}$, $[M+2 alkali]^{2+}$
FD	polar	$[M+H]^+$, $[M+alkali]^+$, often $[2M+H]^+$, $[2M+alkali]^+$, occasionally $[nM+H]^+$, $[nM+alkali]^+$, rarely $[M+2H]^{2+}$, $[M+2 alkali]^{2+}$
FD	ionic ^a	C^+ , $[C_n+A_{n-1}]^+$, rarely $[CA]^{+\bullet}$

a Comprising of cation C^+ and anion A^- .

Сравнение масс-спектров EI, CI и FD трифенилметан- хлорида

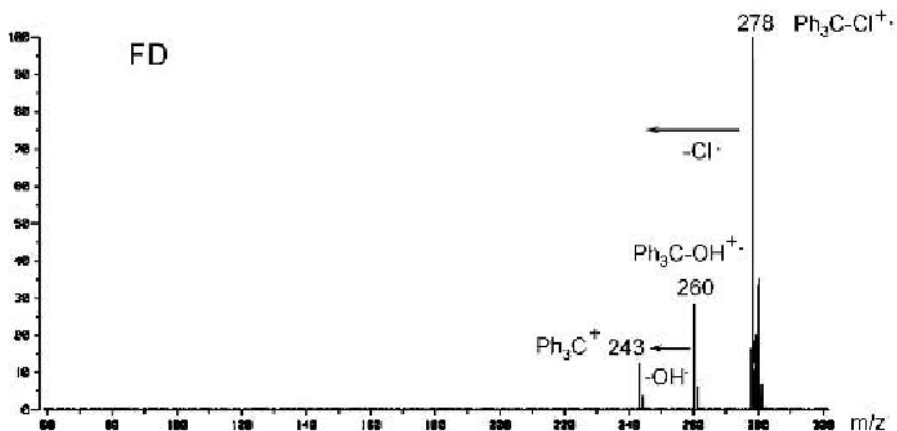
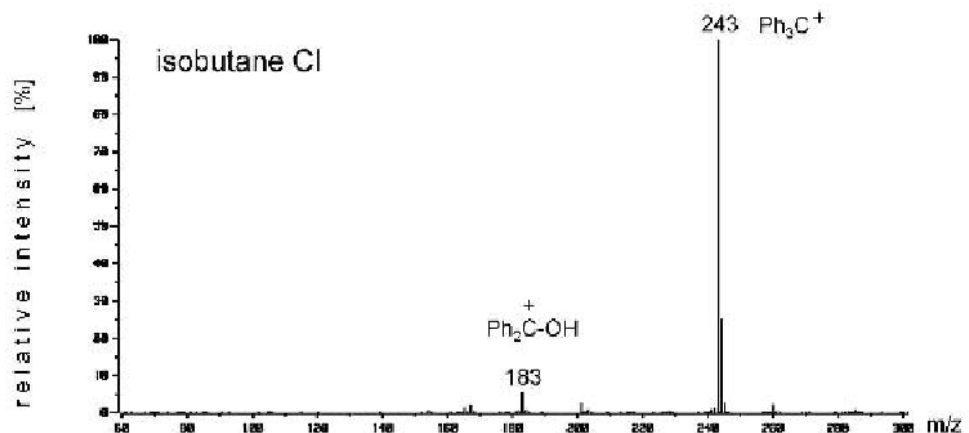
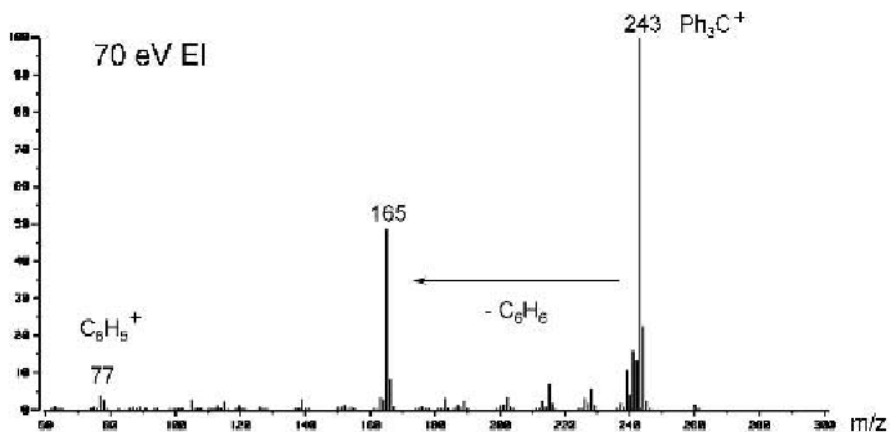
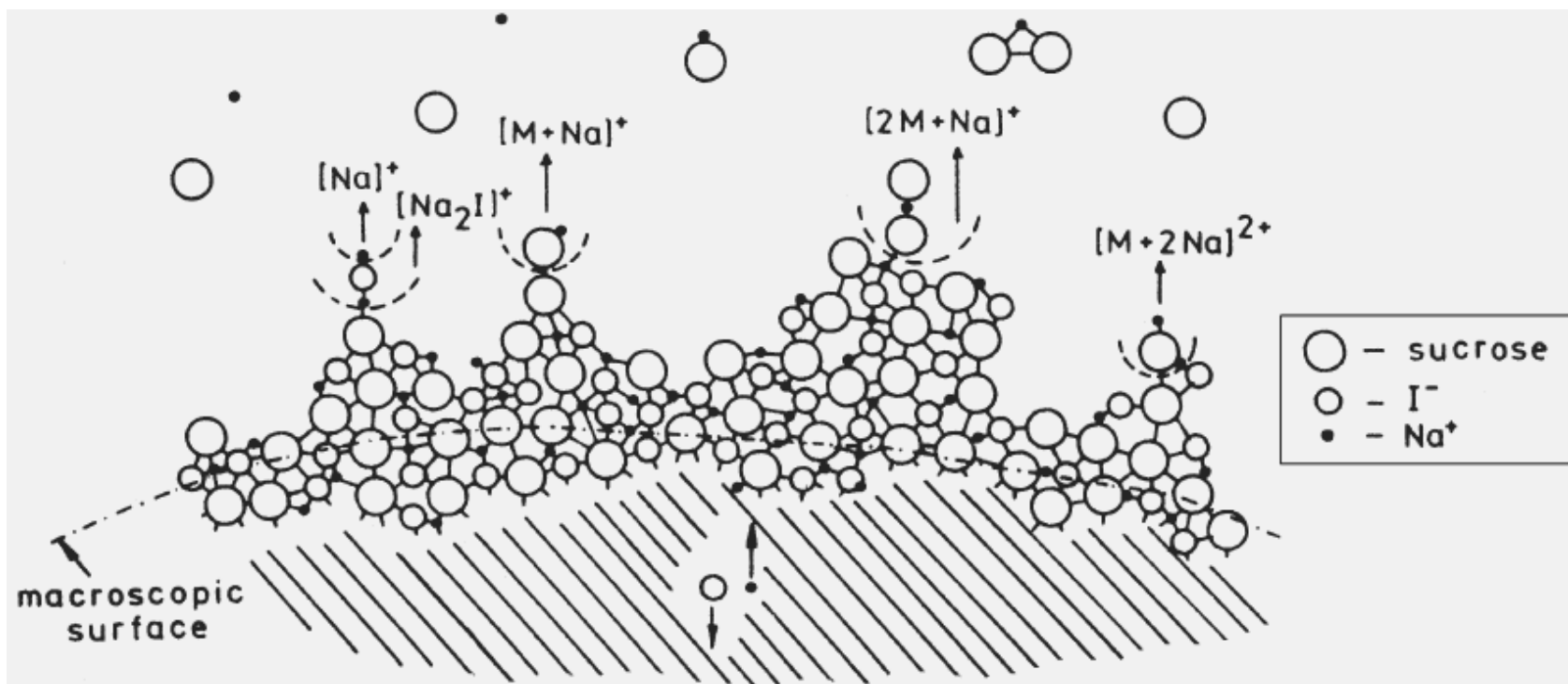
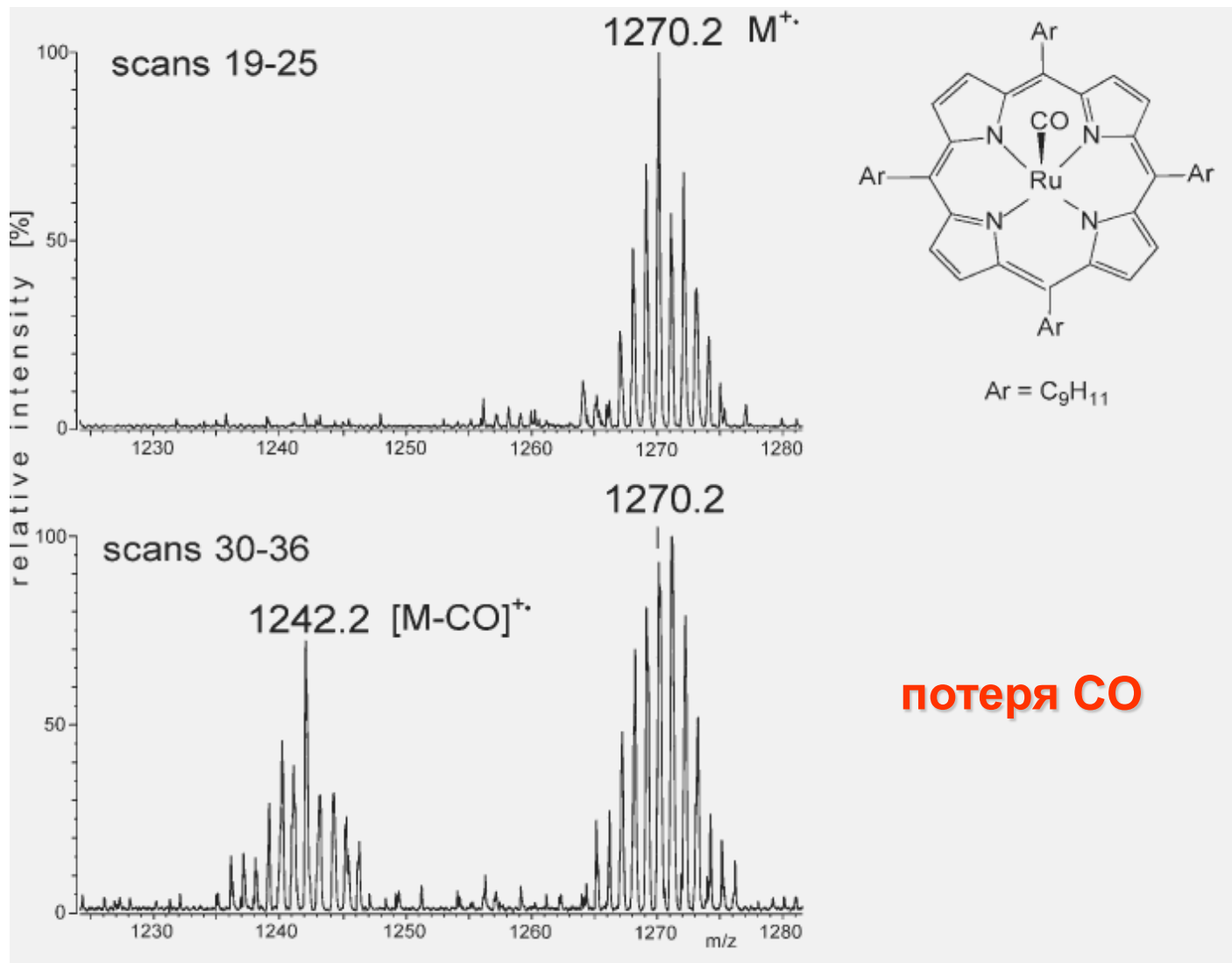


Схема образования ионов при десольватации на поверхности эмиттера



Масс-спектры FD рутениевого комплекса при разных температурах эмиттера



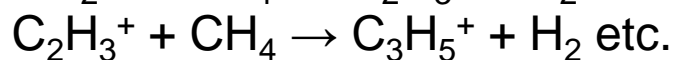
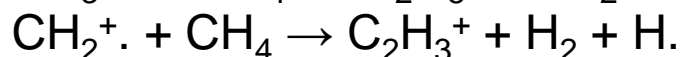
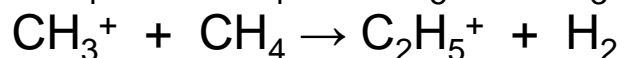
Химическая ионизация

Тальрозе, Любимова 1952 – вторичные процессы в ИИ (CH_5^+)

Munson and Field 1966 – аналитическое применение

Газ-реагент: вода, метан, аммиак, изобутан, аргон, бензол и т.д.

$P \sim 100$ Па, $E = 200-500$ эВ (электронная ионизация)

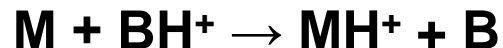


Протекание ион – молекулярных реакций

Химическая ионизация

ион – молекулярные реакции

1. Протонирование

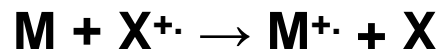


Условие: СП (M) > СП (B)

$$E_{\text{exc}} = \text{СП (M)} - \text{СП (B)}$$

Диапазон СП для наиболее популярных газов-реагентов: 423 кJ/моль (водород) - 936 кJ/моль (этилендиамин)

2. Перезарядка

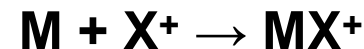


Условие: ЭР (X^{·+}) > ЭИ (M)

$$E_{\text{exc}} = \text{ЭР (X}^{\cdot+}) - \text{ЭИ (M)}$$

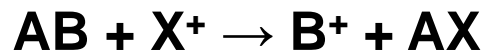
Диапазон ЭИ для органических молекул: 7 – 11 eV. Диапазон ЭР для наиболее популярных газов-реагентов : 9.2 eV (бензол) - 24.6 eV (гелий)

3. Электрофильное присоединение



Типичные катионы: NH₄⁺, NO⁺, C₃H₅⁺, C₂H₅⁺

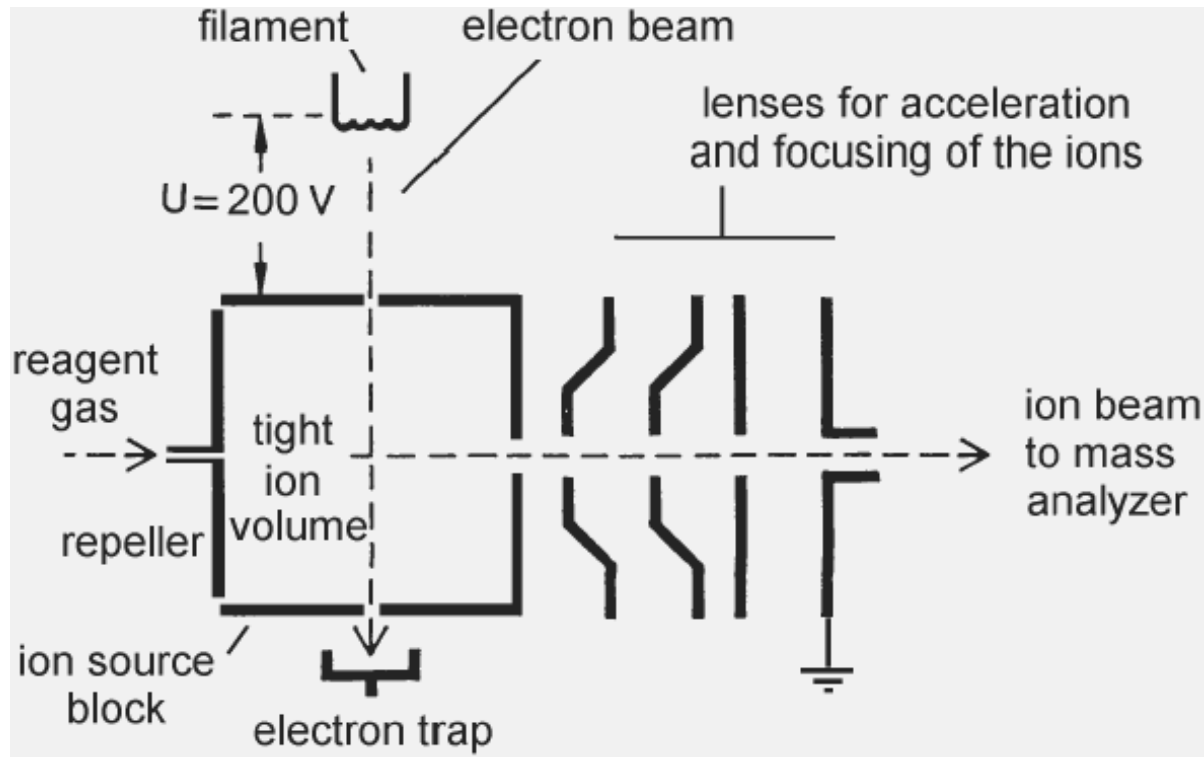
4. Отрыв аниона



Условие: низкое СП



Ионный источник EI/CI

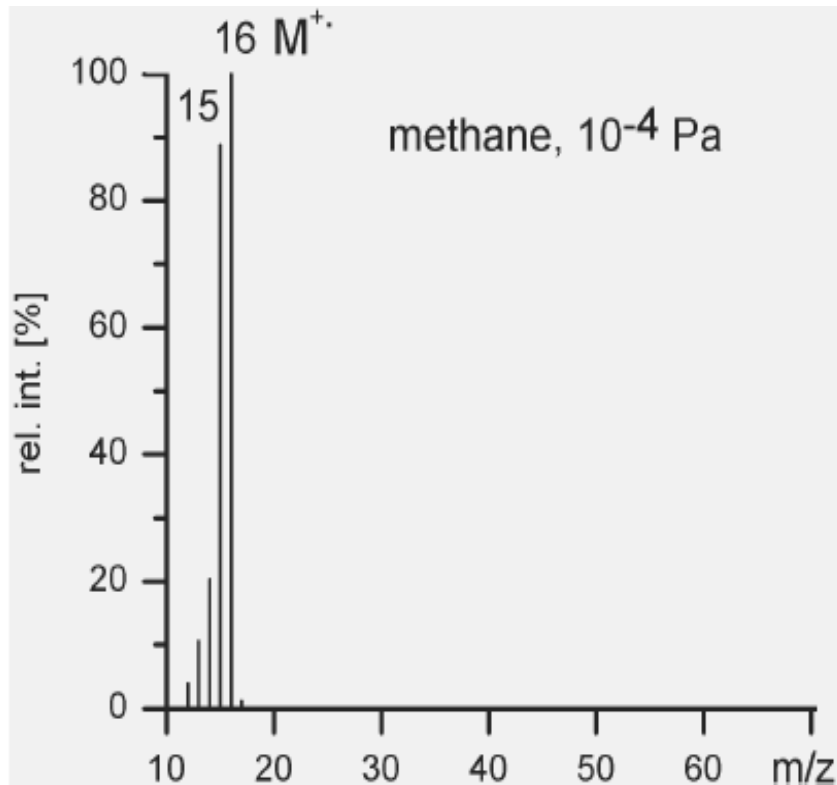


EI mode: $P < 1 \text{ Па}$, $E = 20\text{-}100 \text{ эВ}$

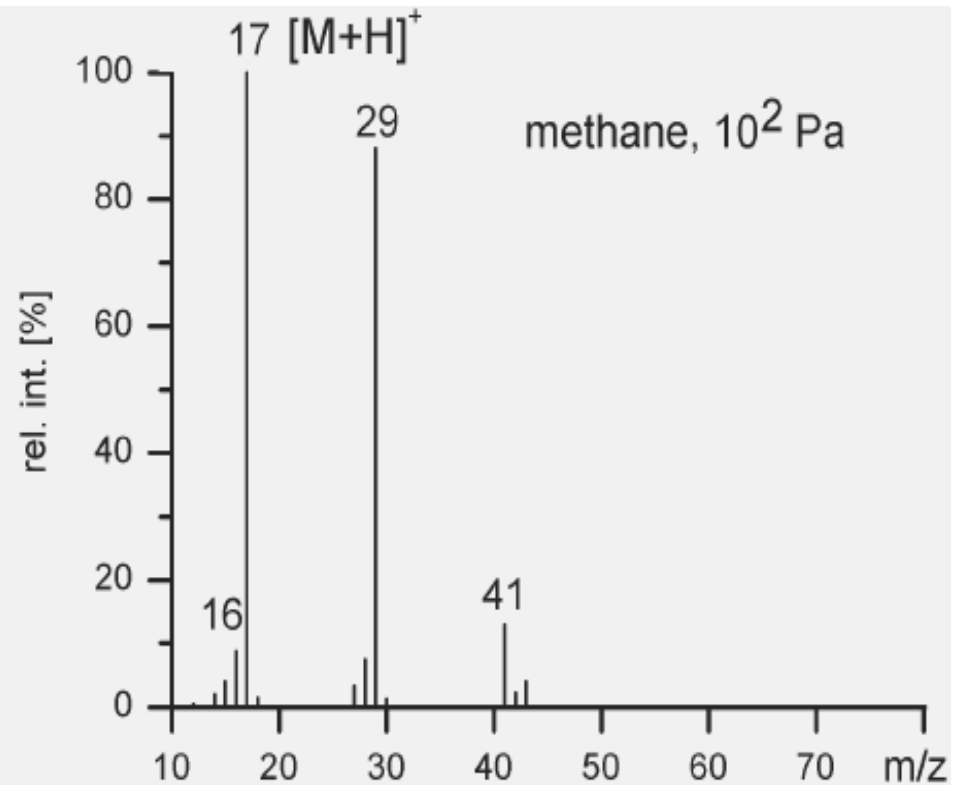
**CI mode: $P \sim 100 \text{ Па}$, $E = 200\text{-}500 \text{ эВ}$, pumping speed $>200 \text{ l/s}$
residence time 10^{-6} с , 30-40 collisions, sensitivity 10 times lower EI**

Газ-реагент: вода, метан, аммиак, изобутан, аргон, бензол и т.д.

Масс-спектры метана и метановой плазмы



EI mode (10^{-4} Па)
 CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+



CI mode (10^2 Па)
 CH_5^+ , $C_2H_5^+$,
 $C_3H_5^+$ (аллил-катион)

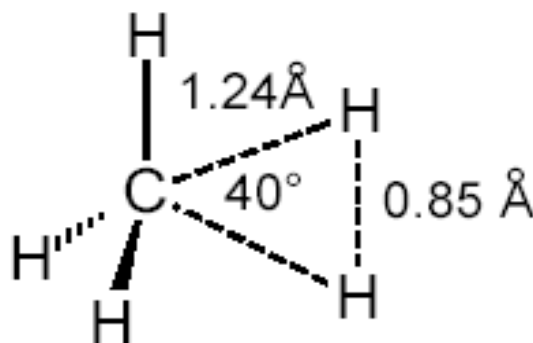
Протонированный метан (CH_5^+)

“Every generation of scientific men (i.e. scientists) starts where the previous generation left off; and the most advanced discoveries of one age constitute elementary axioms of the next. - - -

Aldous Huxley

Тальрозе (1952)

Methanium
Катион метония



нежесткая
молекула

$\text{HF} (\text{H}_2\text{F}^+)$, $\text{H}_2\text{O} (\text{H}_3\text{O}^+)$, $\text{NH}_3 (\text{NH}_4^+)$, $\text{CH}_4 (?) \rightarrow \text{CH}_5^+$

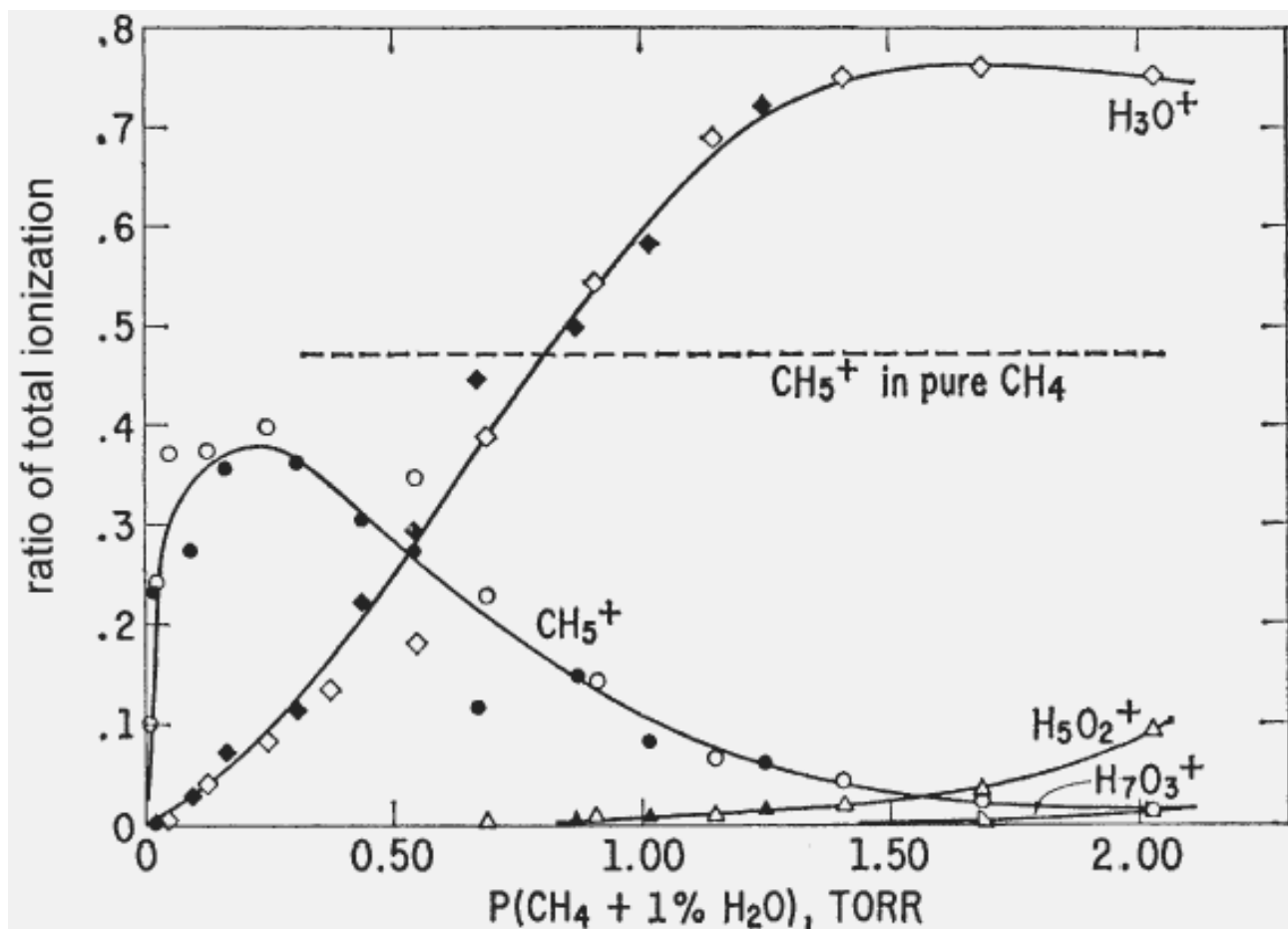
Новый взгляд на природу кислот и оснований

Суперкислоты (HSbF_6 , CH_5^+ и др.)

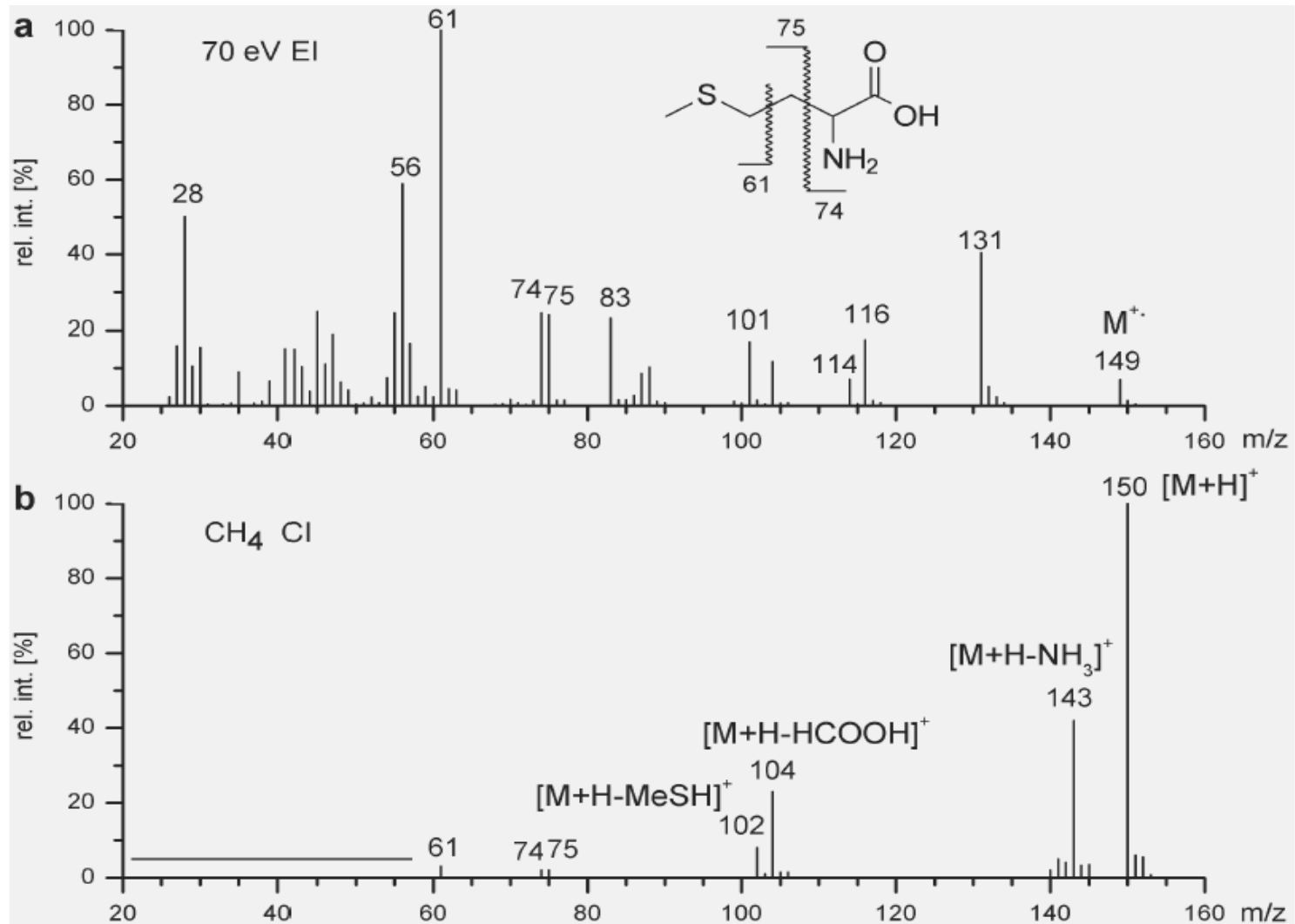
Органическая химия карбониевых катионов

Нобелевская премия по химии: Джордж Ола (1994)

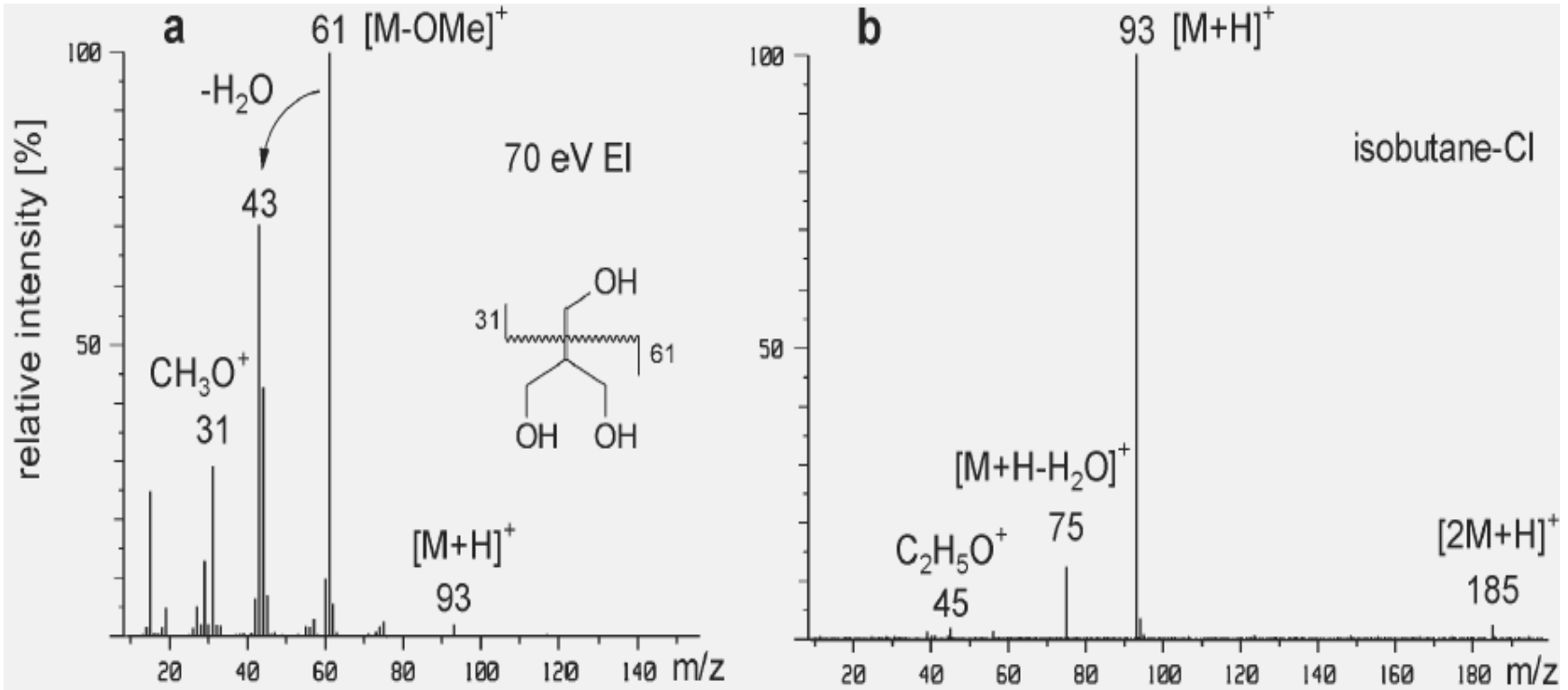
Масс-спектр метановой плазмы в присутствии следов воды



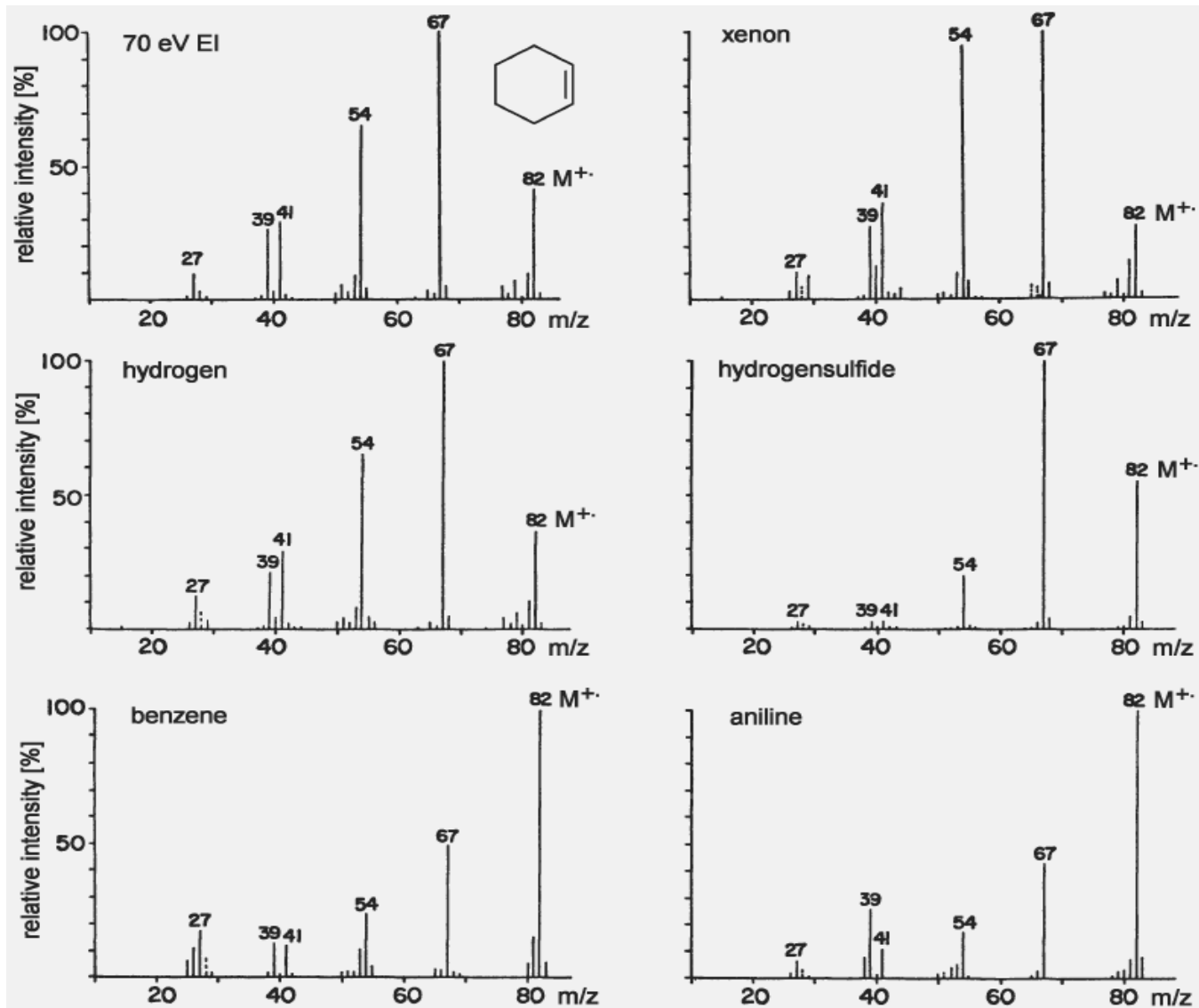
Масс-спектры EI и CI (CH₄) метионина



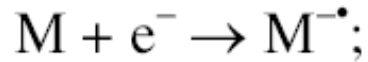
Масс-спектры EI и CI (i-butane) глицерина



Масс-спектры C1 циклогексена



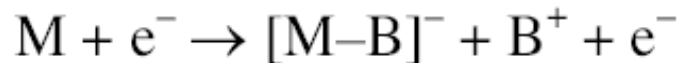
Образование отрицательных ионов при химической ионизации



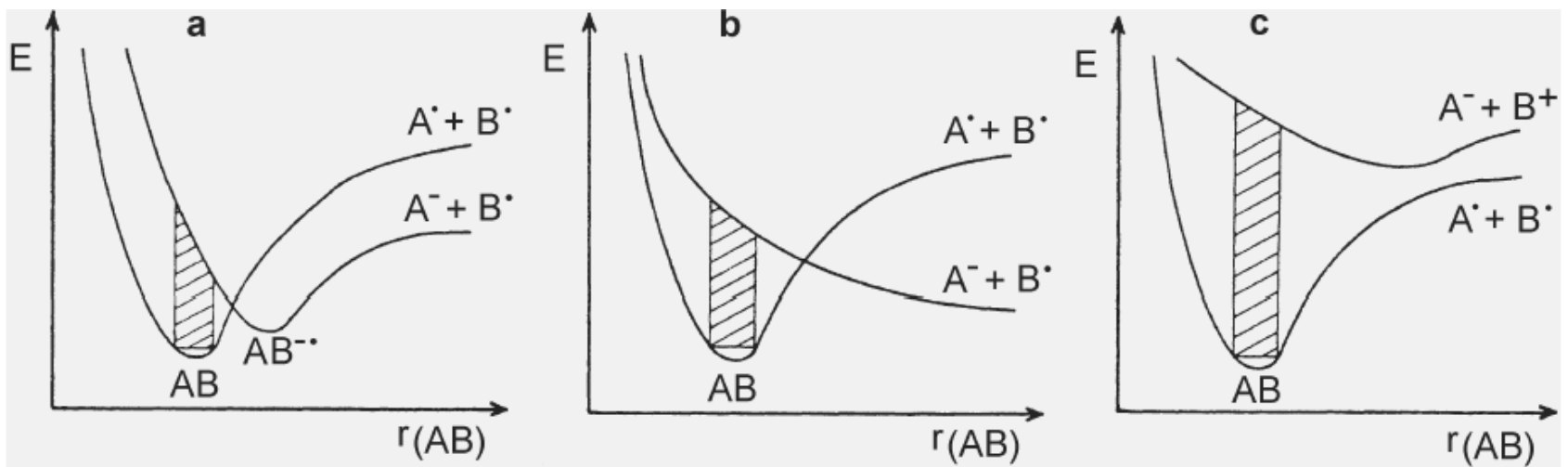
resonance electron capture



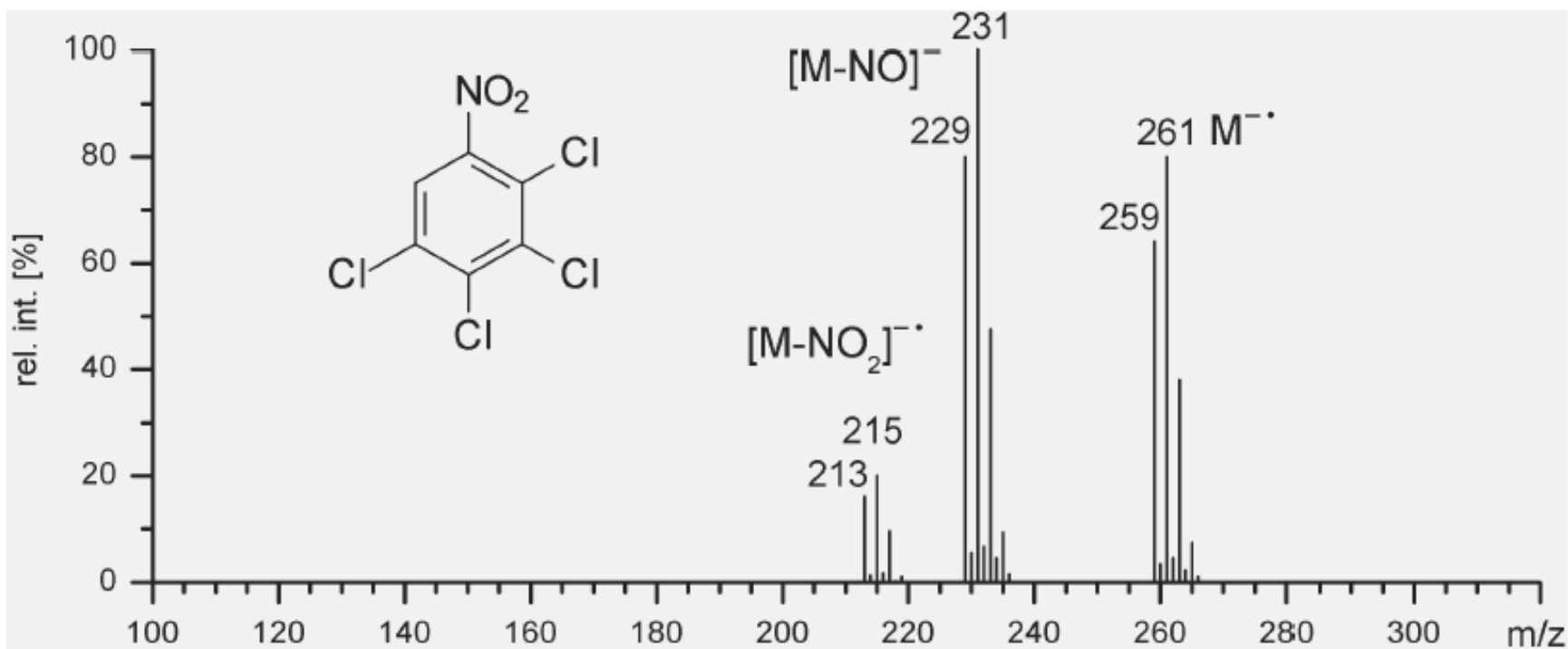
dissociative electron capture



ion-pair formation

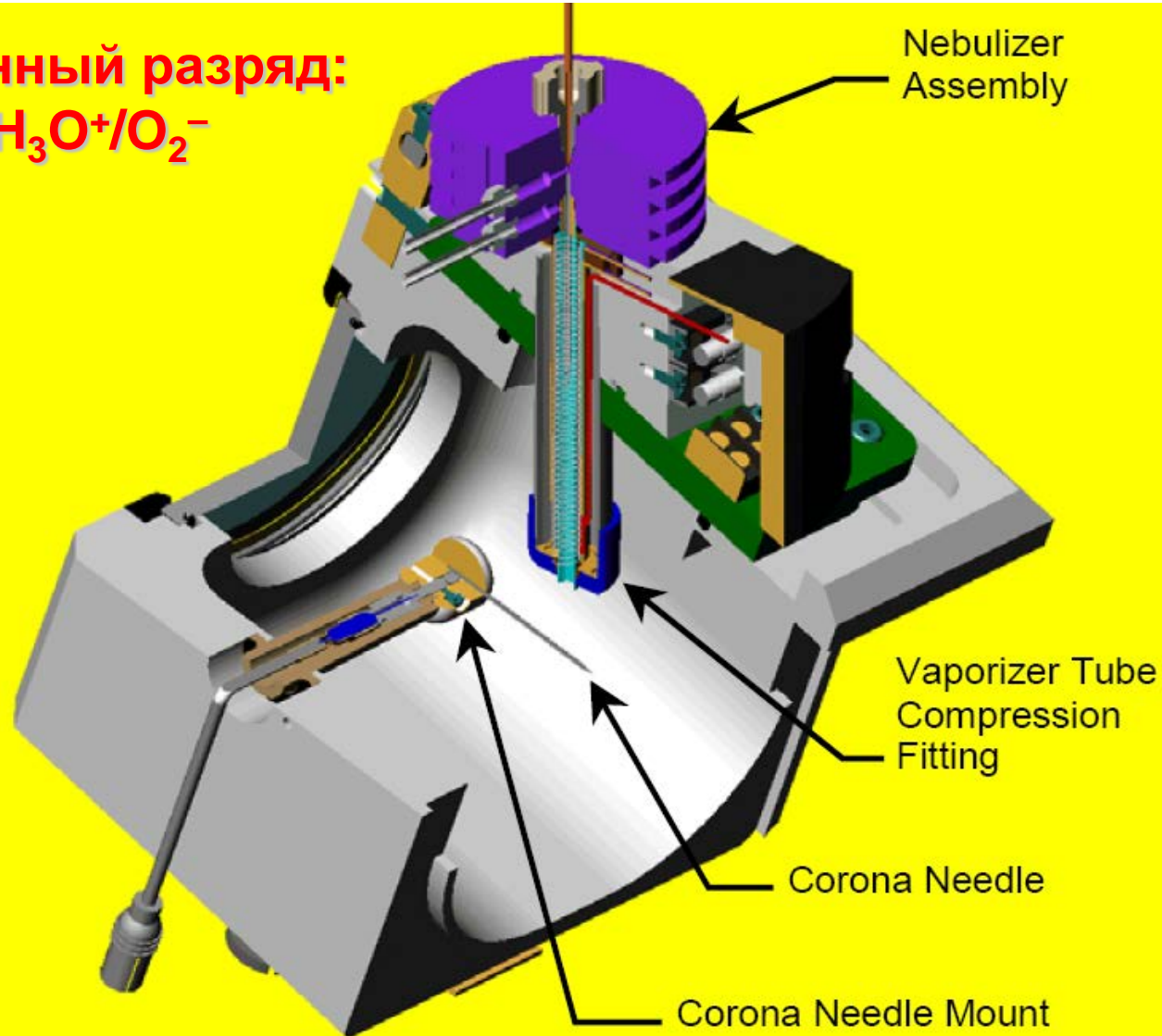


Масс-спектр отрицательных ионов $\text{Cl}(\text{CH}_4)$ 2,3,4,5-нитробензола

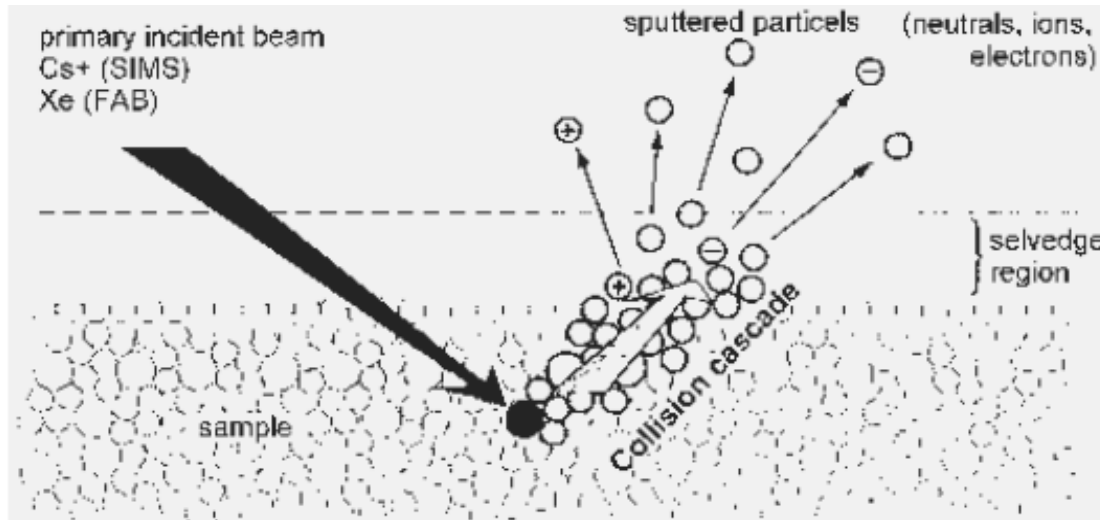


APCI Химическая ионизация при атмосферном давлении (кусок LC/MS)

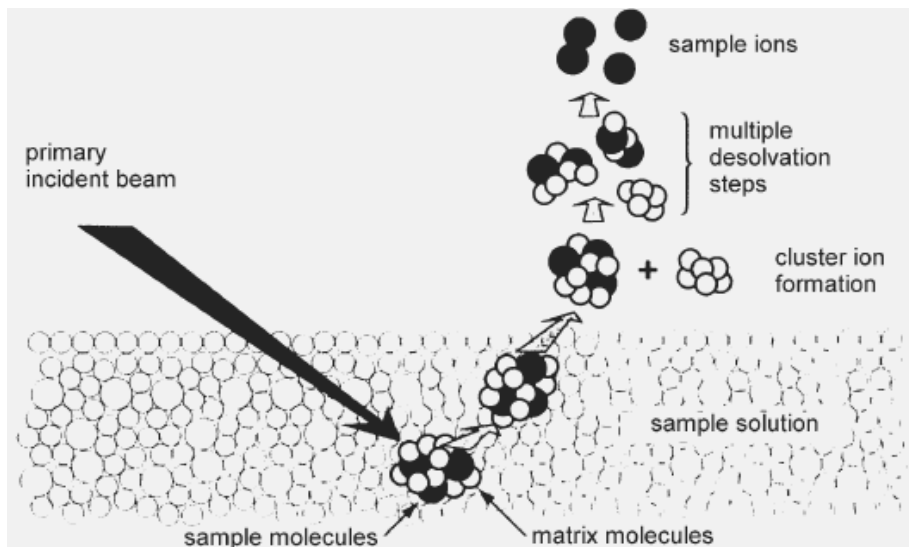
Коронный разряд:
 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{O}_2^-$



Бомбардировка быстрыми атомами (FAB)

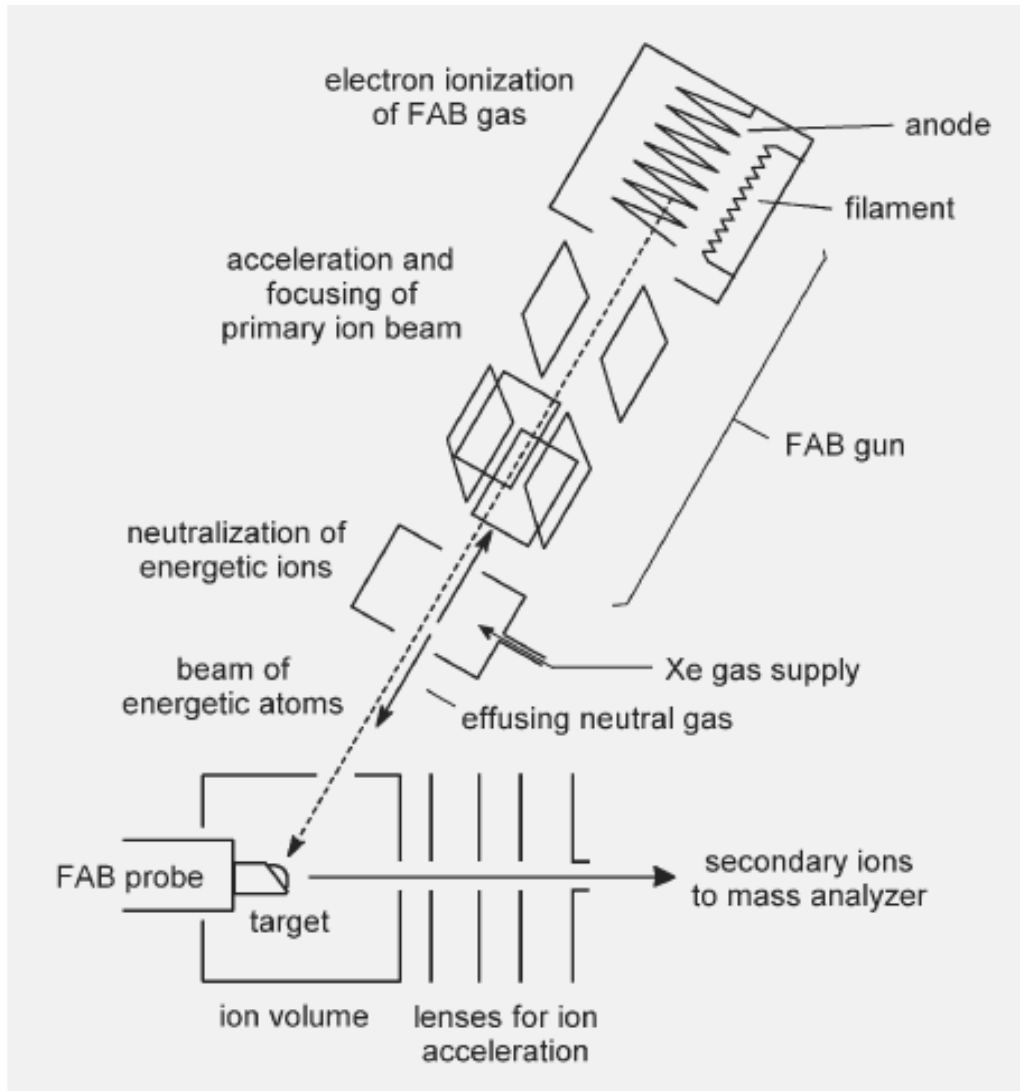


Твердый образец



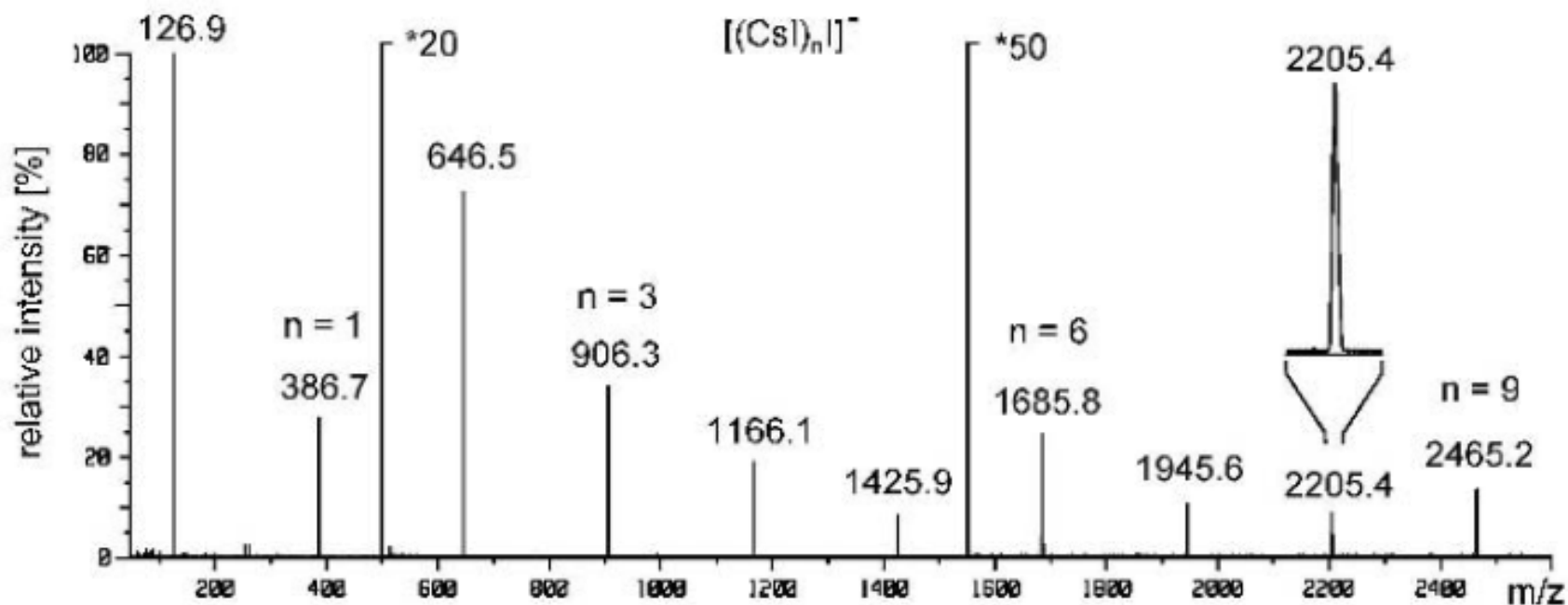
Жидкий образец

Ионный источник FAB



FAB: Xe 4-8 кэВ
LSIMS: Cs⁺ 5-25 кэВ

Масс-спектр FAB отрицательных ионов твердого иодида цезия (жесткий метод)

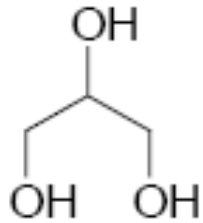


Типы ионов в масс-спектрометрии FAB

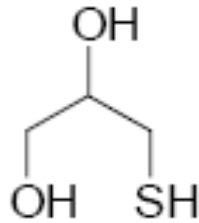
Analytes	Positive Ions	Negative Ions
non-polar	$M^{+\bullet}$	$M^{-\bullet}$
medium polarity	$M^{+\bullet}$ and/or $[M+H]^+$, $[M+\text{alkali}]^+$, <i>clusters</i> $[2M]^{+\bullet}$ and/or $[2M+H]^+$, $[2M+\text{alkali}]^+$, <i>adducts</i> $[M+Ma+H]^+$, $[M+Ma+\text{alkali}]^+$	$M^{-\bullet}$ and/or $[M-H]^-$, <i>clusters</i> $[2M]^{-\bullet}$ and/or $[2M-H]^-$ <i>adducts</i> $[M+Ma]^{-\bullet}$, $[M+Ma-H]^-$
polar	$[M+H]^+$, $[M+\text{alkali}]^+$, <i>clusters</i> $[nM+H]^+$, $[nM+\text{alkali}]^+$, <i>adducts</i> $[M+Ma+H]^+$, $[M+Ma+\text{alkali}]^+$ <i>exchange</i> $[M-H_n+\text{alkali}_{n+1}]^+$ <i>high-mass anal.</i> $[M+2H]^{2+}$, $[M+2\text{alkali}]^{2+}$	$[M-H]^-$, <i>clusters</i> $[nM-H]^-$ <i>adducts</i> $[M+Ma-H]^-$ <i>exchange</i> $[M-H_n+\text{alkali}_{n-1}]^-$
ionic ^a	C^+ , $[C_n+A_{n-1}]^+$, rarely $[CA]^{+\bullet}$	A^- , $[C_{n-1}+A_n]^-$, rarely $[CA]^{-\bullet}$

^a Comprising cation C^+ and anion A^- .

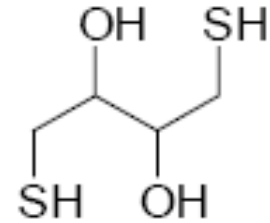
Матрицы для FAB



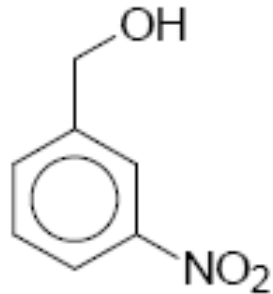
glycerol



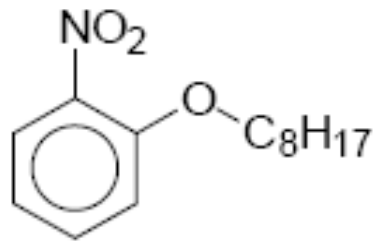
thioglycerol



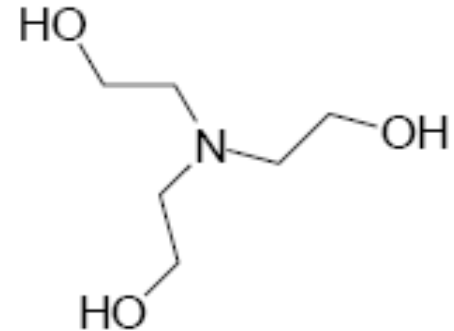
dithiothreitol/-erythritol 5:1
(magic bullet)



3-nitrobenzyl alcohol
(NBA)

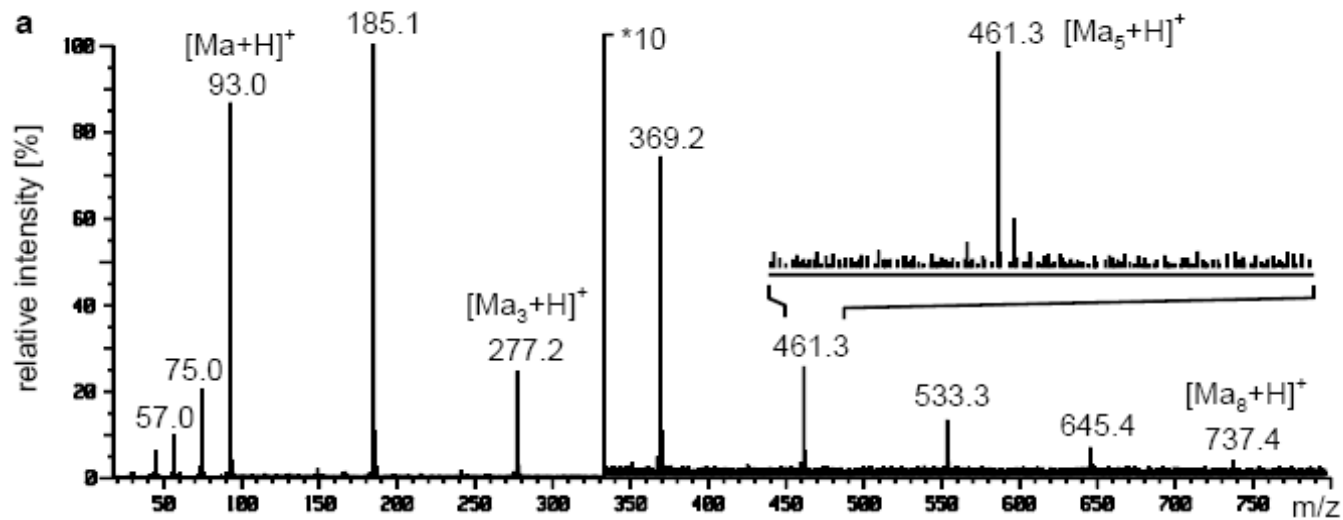


2-nitrophenyl octylether
(NPOE)

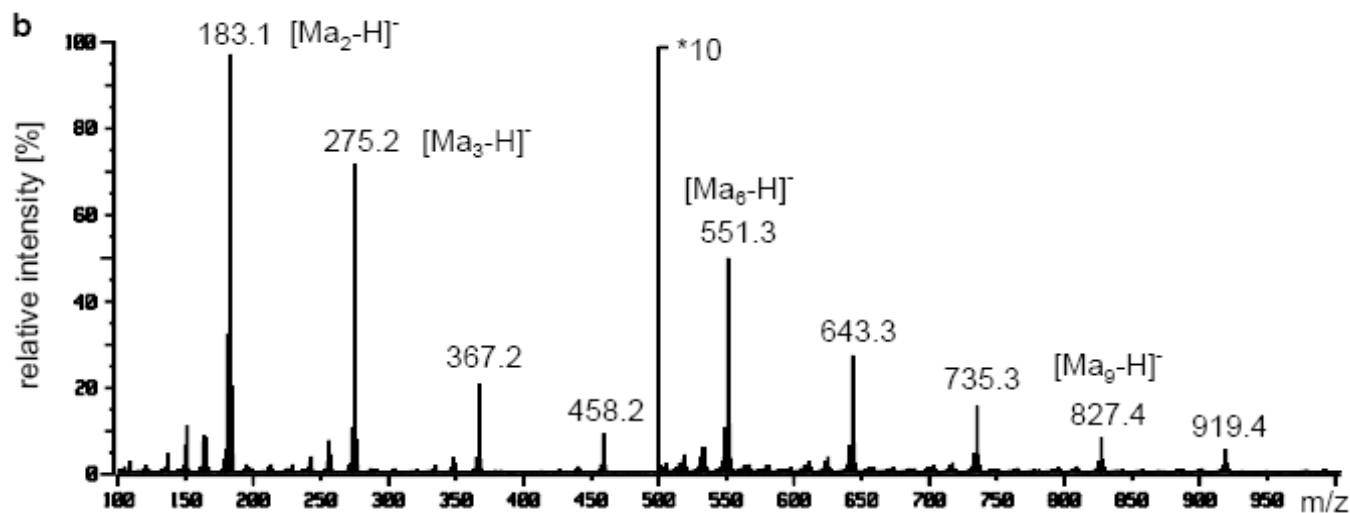


triethanolamine
(TEA)

Масс-спектр FAB глицерина

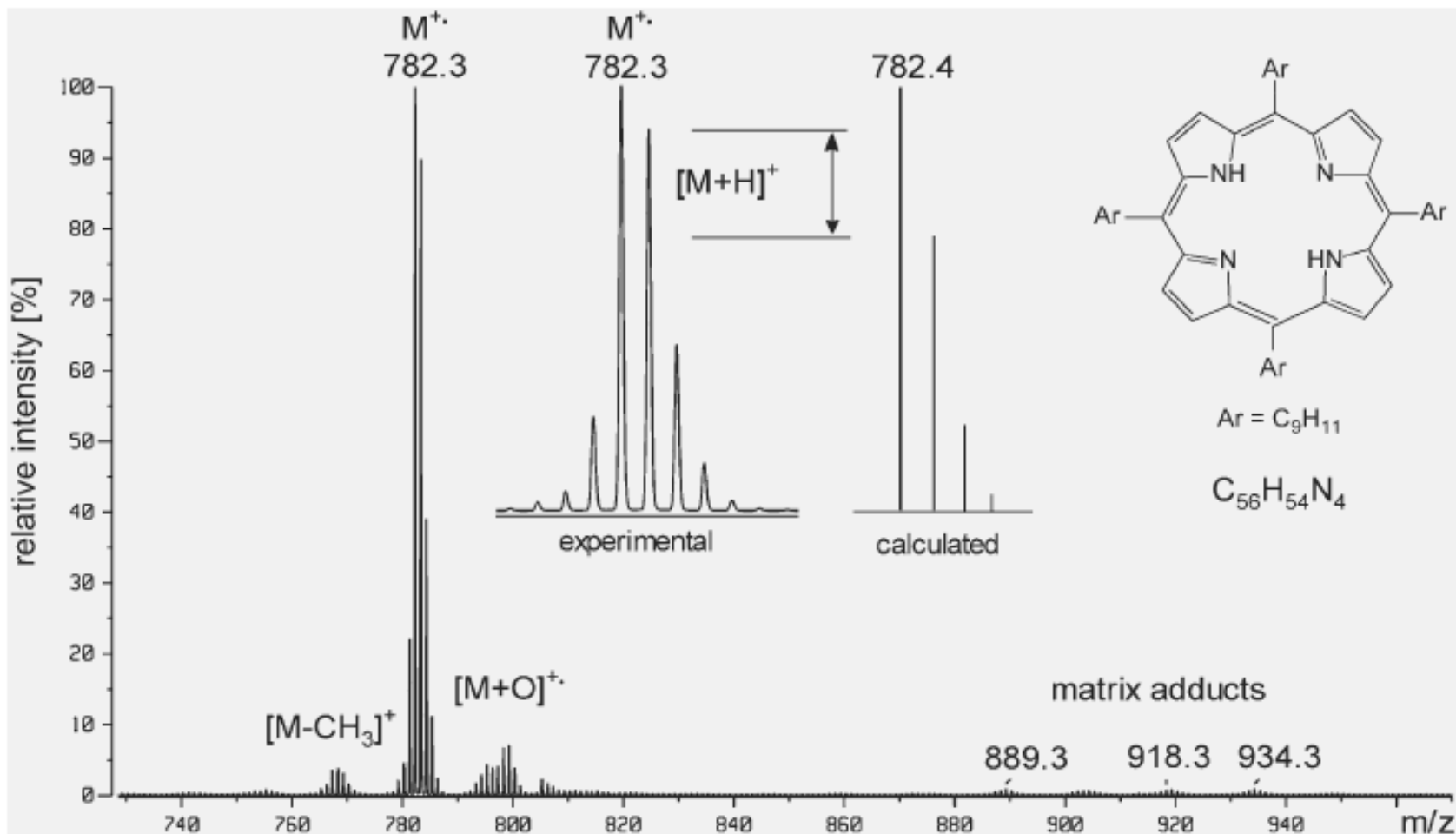


(+)



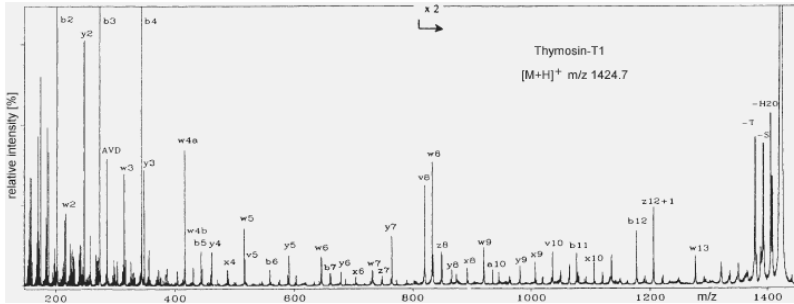
(-)

Масс-спектр FAB тетраметилпорфирина

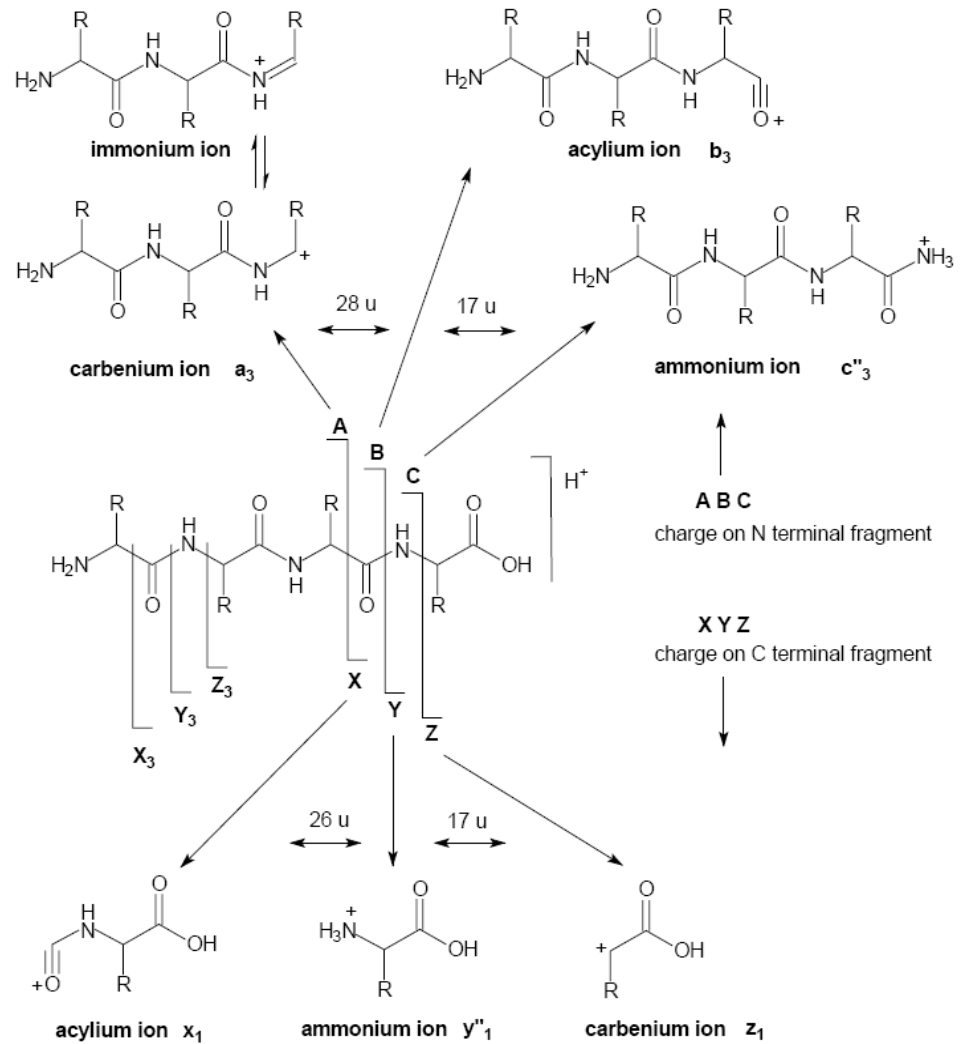


NBA - matrix

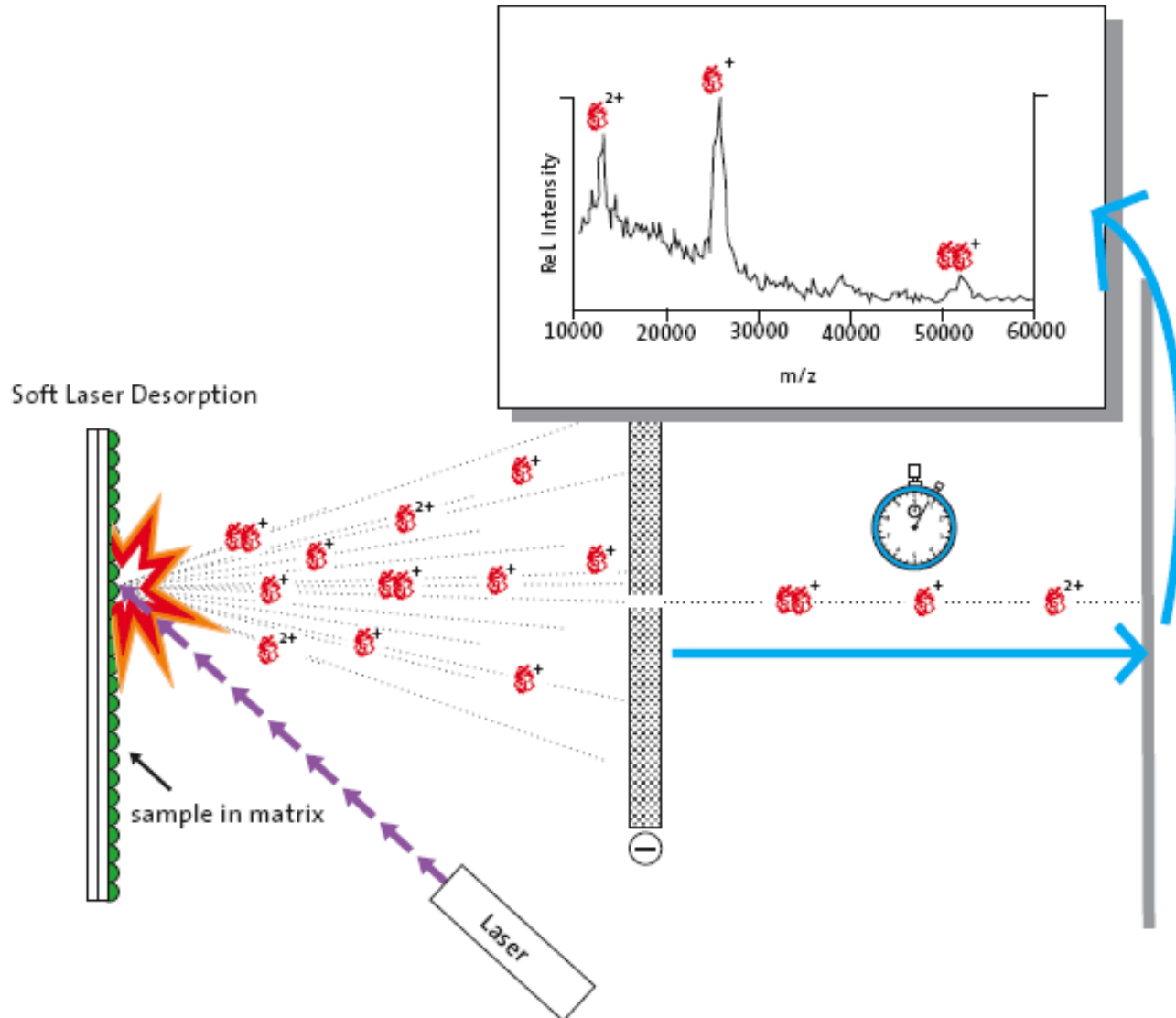
Секвенирование белков FAB



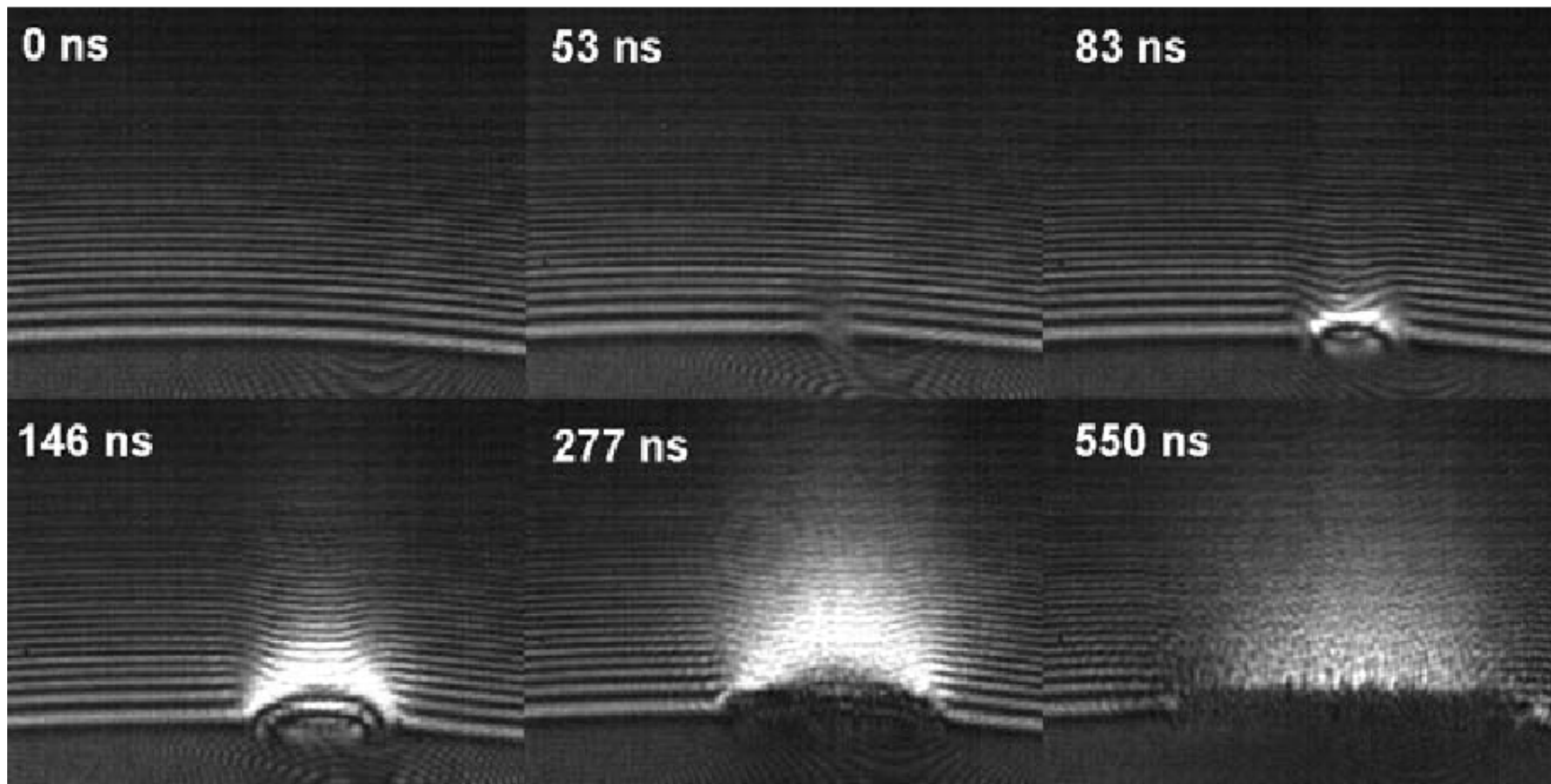
ТИМОЗИН-Т1 (M+H)⁺



Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI)



Временной ход образования факела



Глицерин, 100 нс Er:Yag

Лазеры

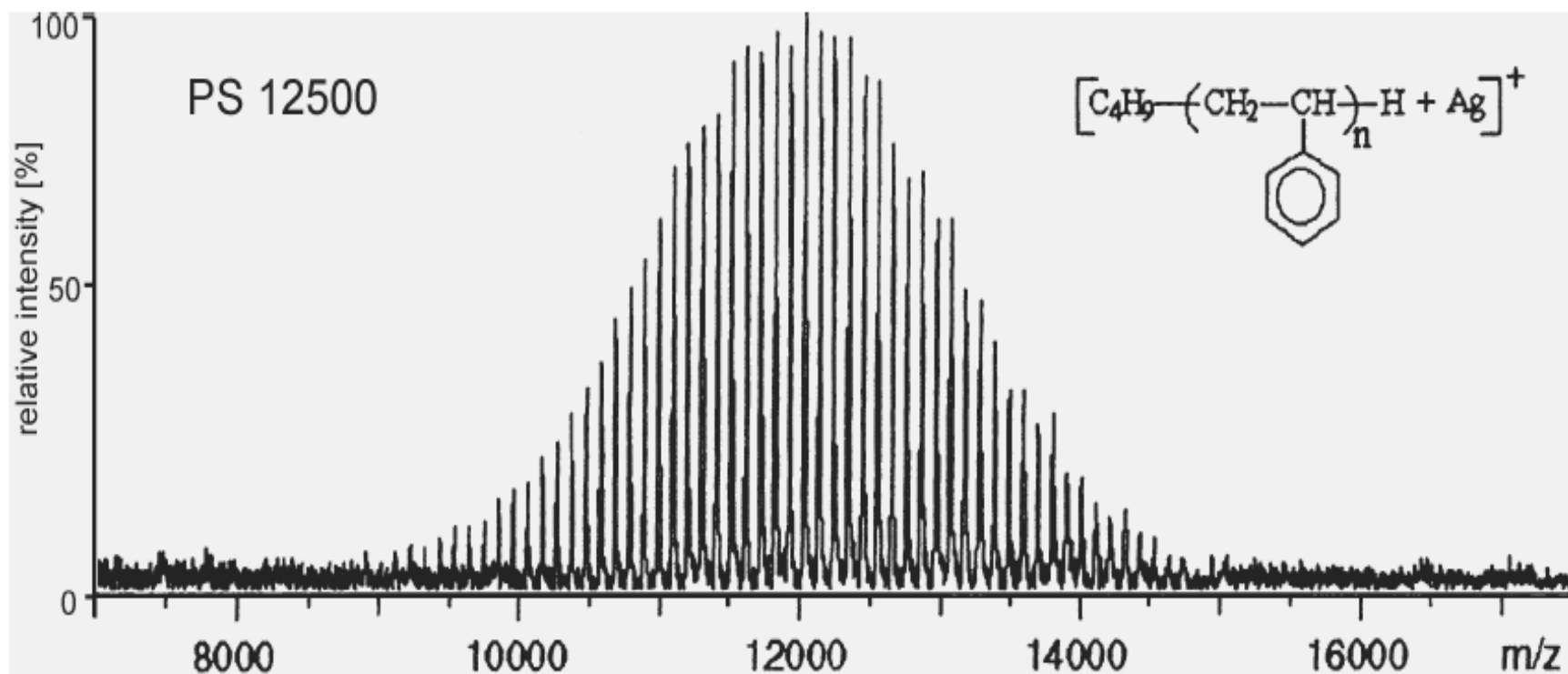
Laser	Wavelength	Photon energy (kcal/mol)	Photon energy (eV)	Pulse width
Nitrogen	337 nm	85	3.68	<1 ns – few ns
Nd:YAG × 3	355 nm	80	3.49	typ. 5 ns
Nd:YAG × 4	266 nm	107	4.66	typ. 5 ns
Excimer (XeCl)	308 nm	93	4.02	typ. 25 ns
Excimer (KrF)	248 nm	115	5.00	typ. 25 ns
Excimer (ArF)	193 nm	148	6.42	typ. 15 ns
Er:YAG	2.94 μm	9.7	0.42	85 ns
CO ₂	10.6 μm	2.7	0.12	100 ns + 1 μs tail

Образование ионов в MALDI

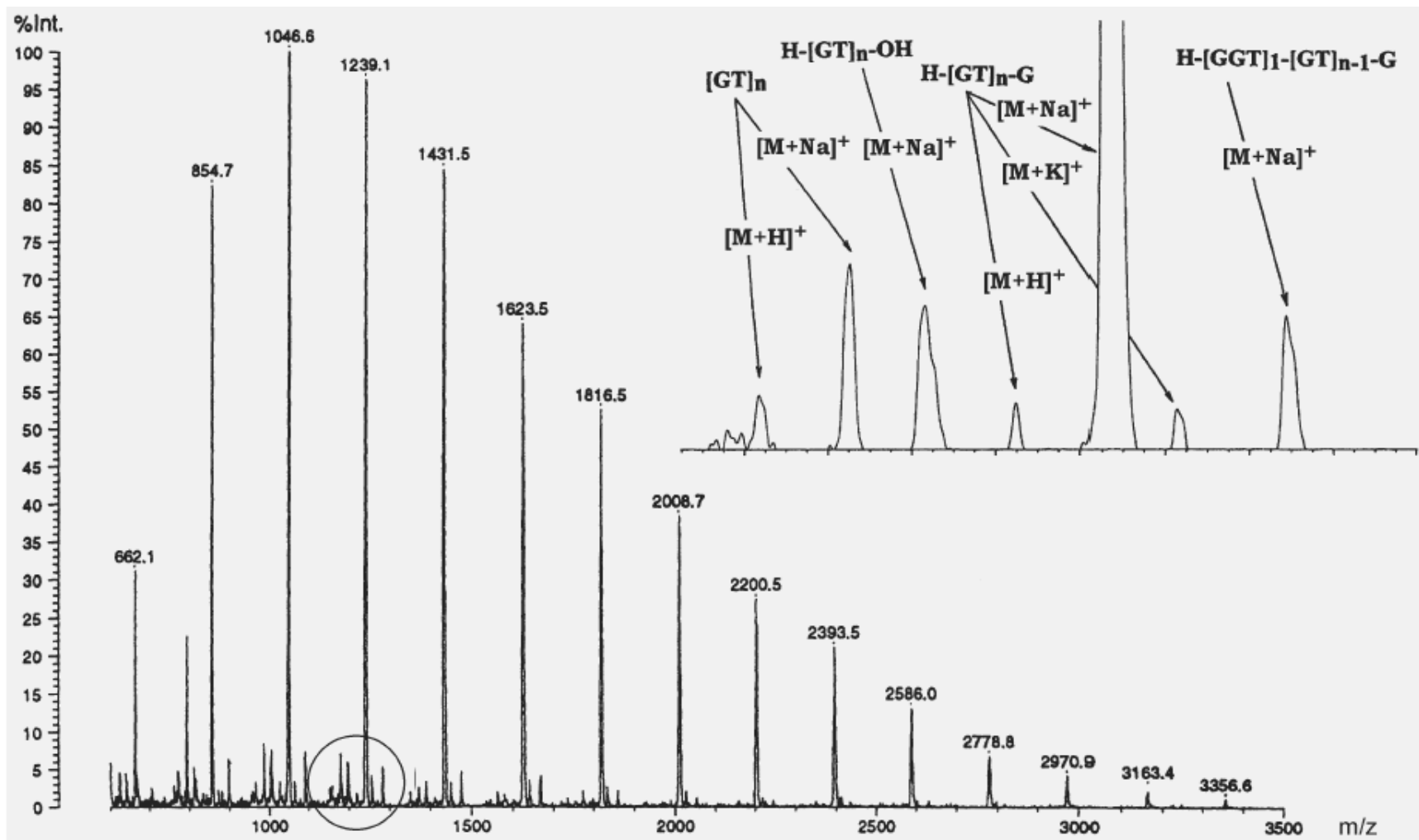
- Поглощение энергии лазера матрицей – частичная ионизация матрицы
- Ион-молекулярные реакции ионов матрицы и молекул analyte, химические реакции

Analytes	Positive Ions	Negative Ions
non-polar	M^+	M^-
medium polarity	M^+ and/or $[M+H]^+$, $[M+alkali]^+$, <i>{ clusters $[2M]^+$ and/or $[2M+H]^+$, $[2M+alkali]^+$, adducts $[M+Ma+H]^+$, $[M+Ma+alkali]^+$ }</i> ^b	M^- and/or $[M-H]^-$, <i>{ clusters $[2M]^-$ and/or $[2M-H]^-$ adducts $[M+Ma]^-$, $[M+Ma-H]^-$ }</i>
polar	$[M+H]^+$, $[M+alkali]^+$, <i>exchange $[M-H_n+alkali_{n+1}]^+$ high-mass anal. $[M+2H]^{2+}$, $[M+2alkali]^{2+}$ { clusters $[nM+H]^+$, $[nM+alkali]^+$, adducts $[M+Ma+H]^+$, $[M+Ma+alkali]^+$ }</i>	$[M-H]^-$, <i>exchange $[M-H_n+alkali_{n-1}]^-$ { clusters $[nM-H]^-$ adducts $[M+Ma-H]^-$ }</i>
ionic ^a	C^+ , $[C_n+A_{n-1}]^+$, $\{[CA]^+\}$	A^- , $[C_{n-1}+A_n]^-$, $\{[CA]^- \}$

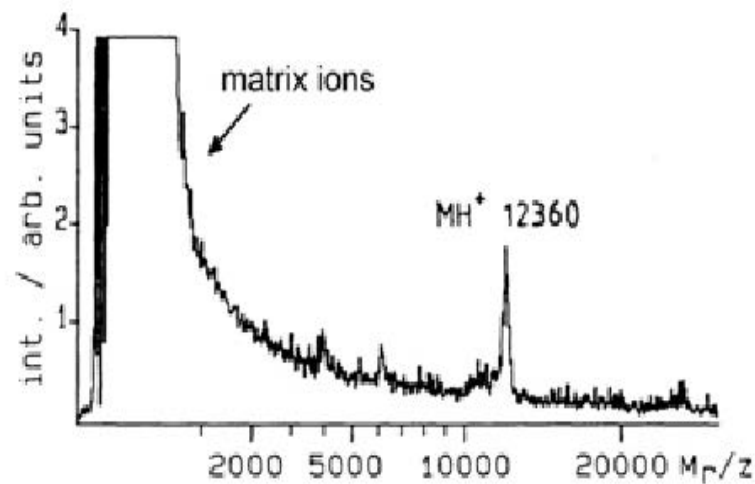
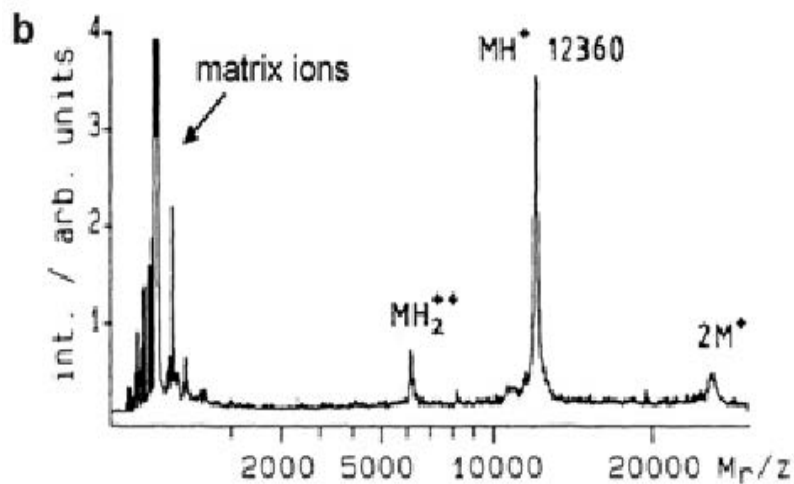
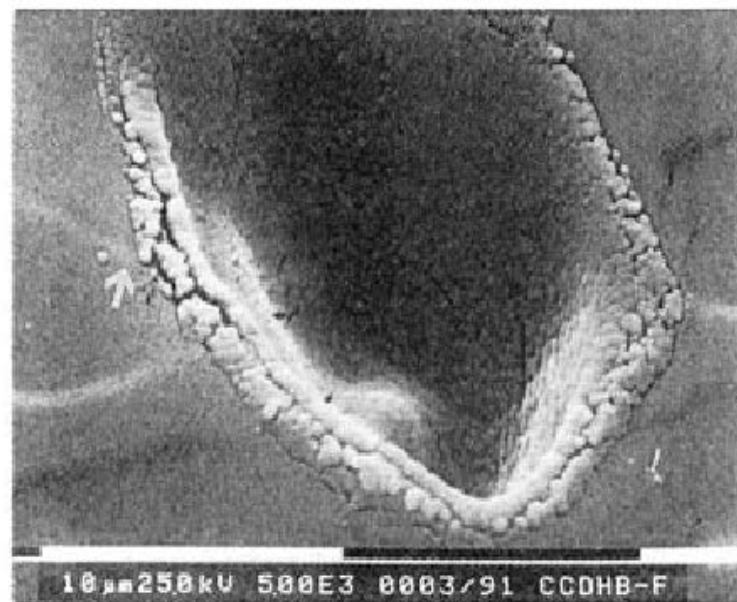
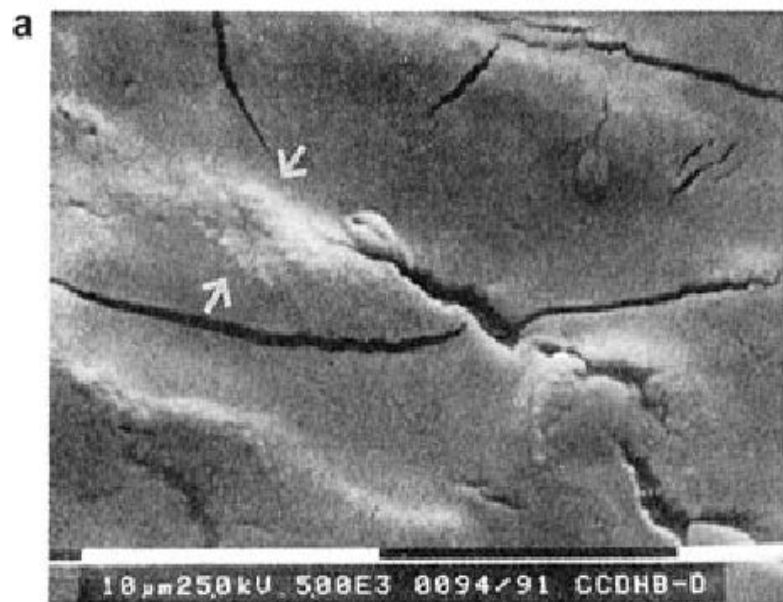
Масс-спектр MALDI полистирола 12500, допированного серебром



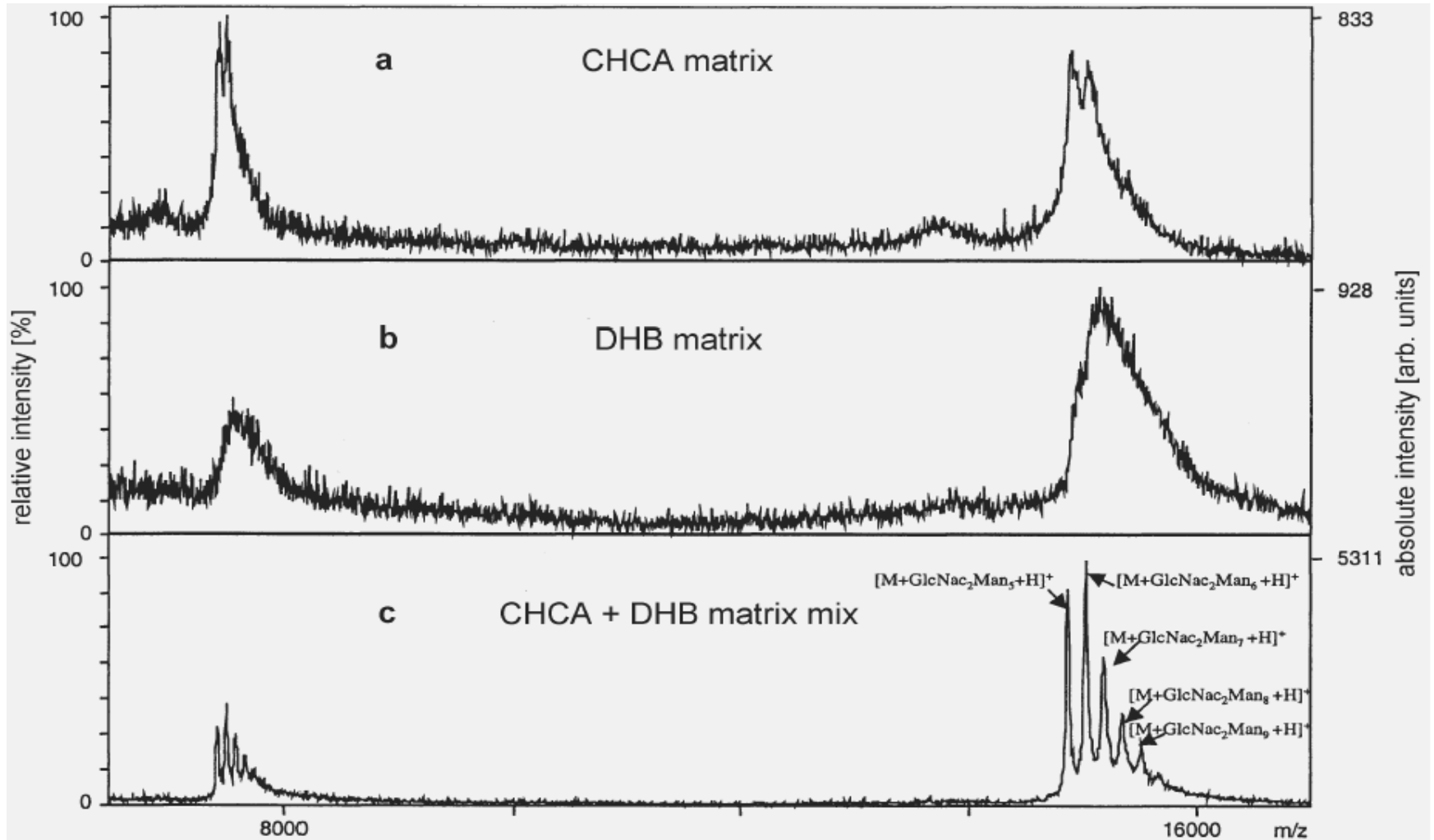
Масс-спектр MALDI олигоэтиленфталатдиолов



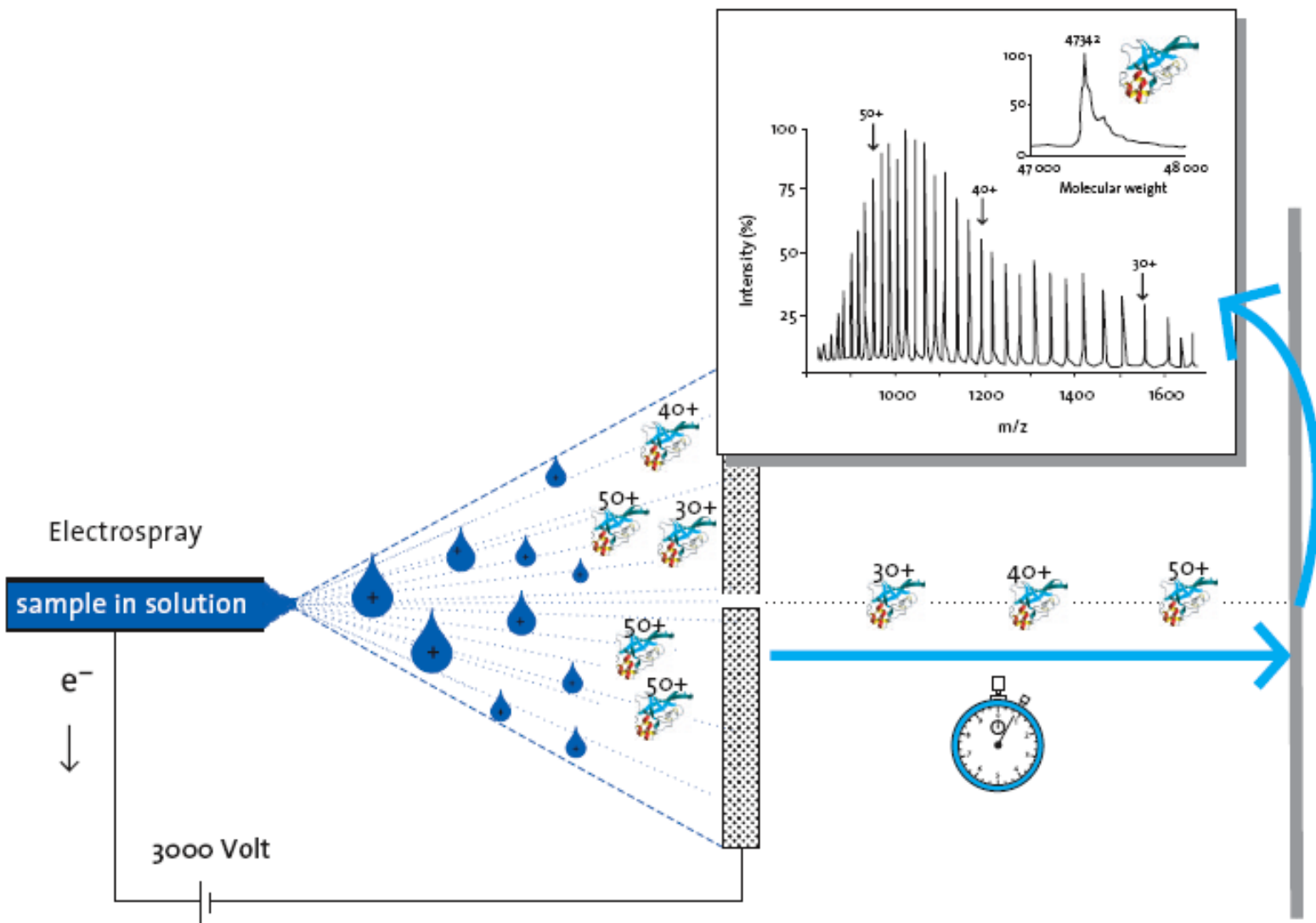
Влияние сфокусированности лазерного пучка на масс-спектр MALDI (цитохром С, DHB)



Влияние матрицы на масс-спектр MALDI (рибонуклеаза B)

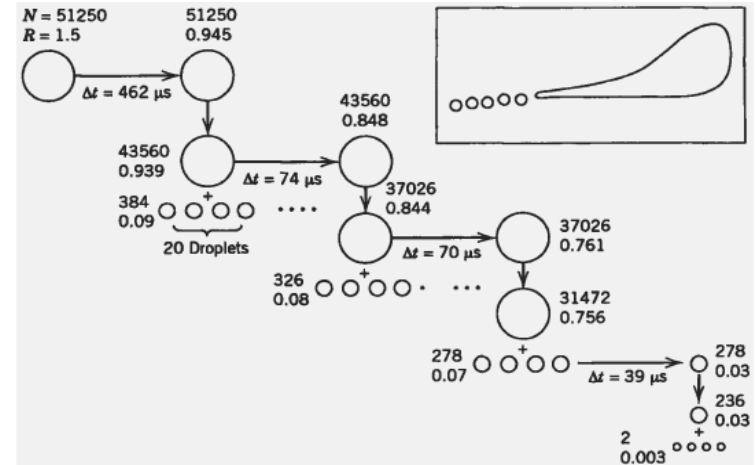
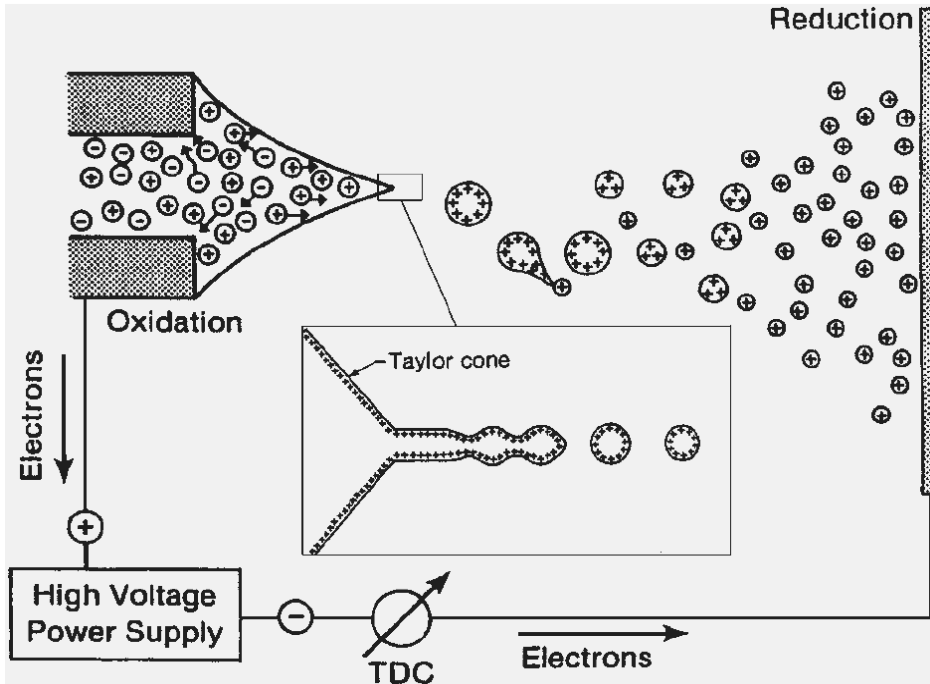


Ионизация электрораспылением

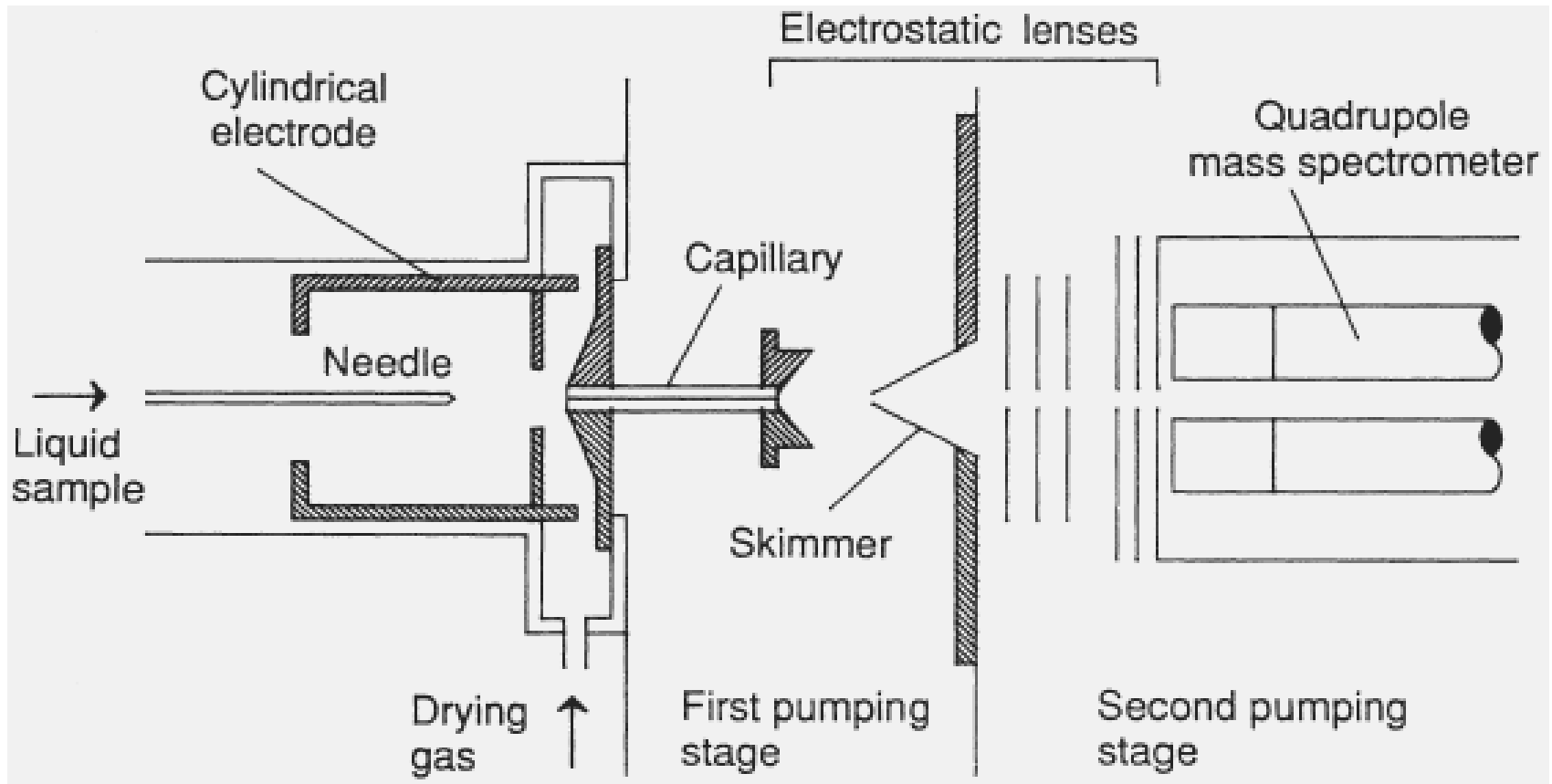


Ход процесса

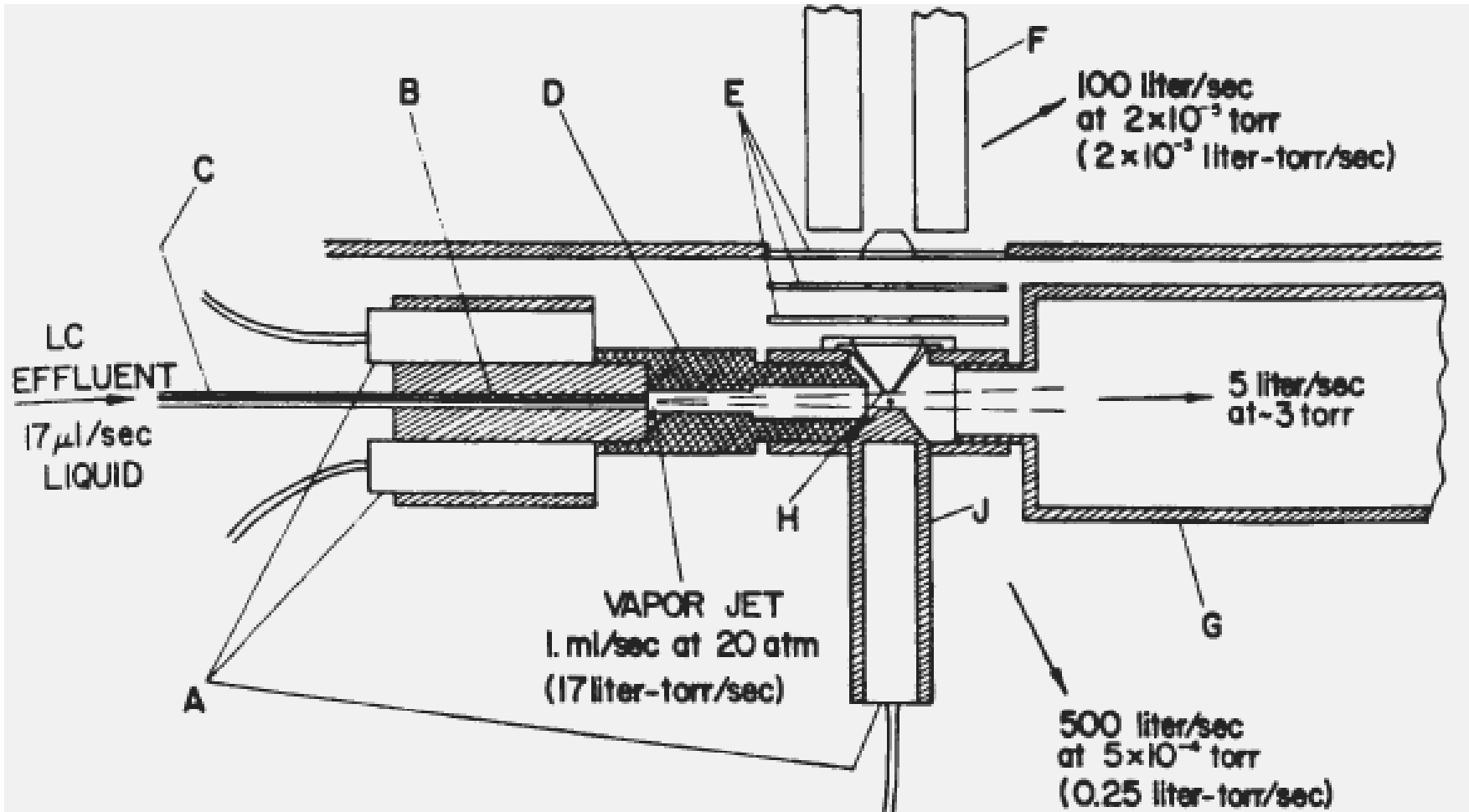
1. Образование многозарядных капель
2. Высыхание капель при сохранении заряда – кулоновский взрыв
3. Образование десольватированных ионов



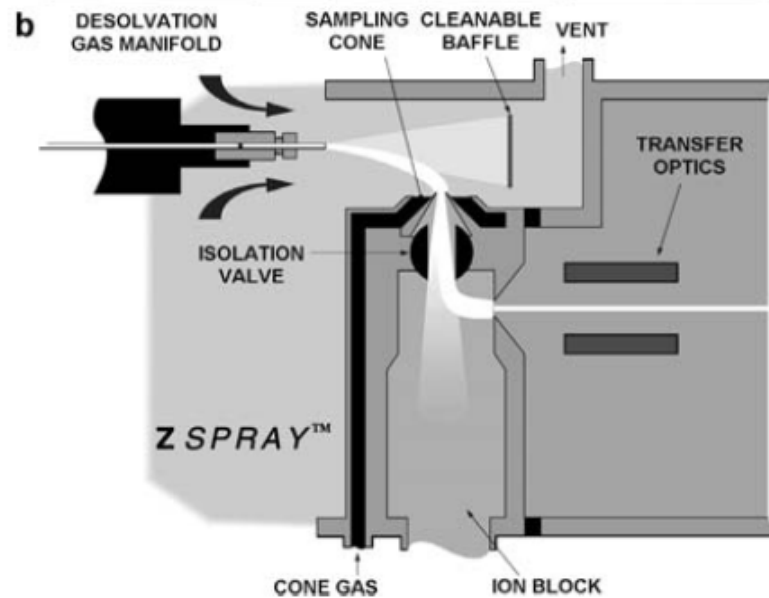
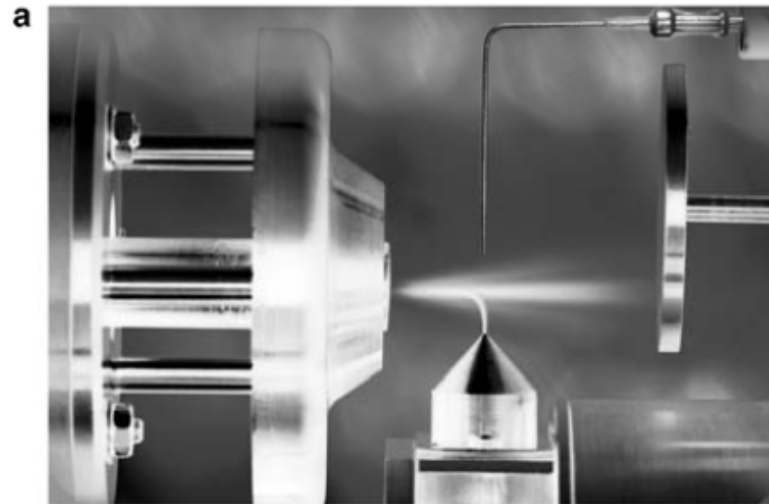
Ионный источник для электроспрея



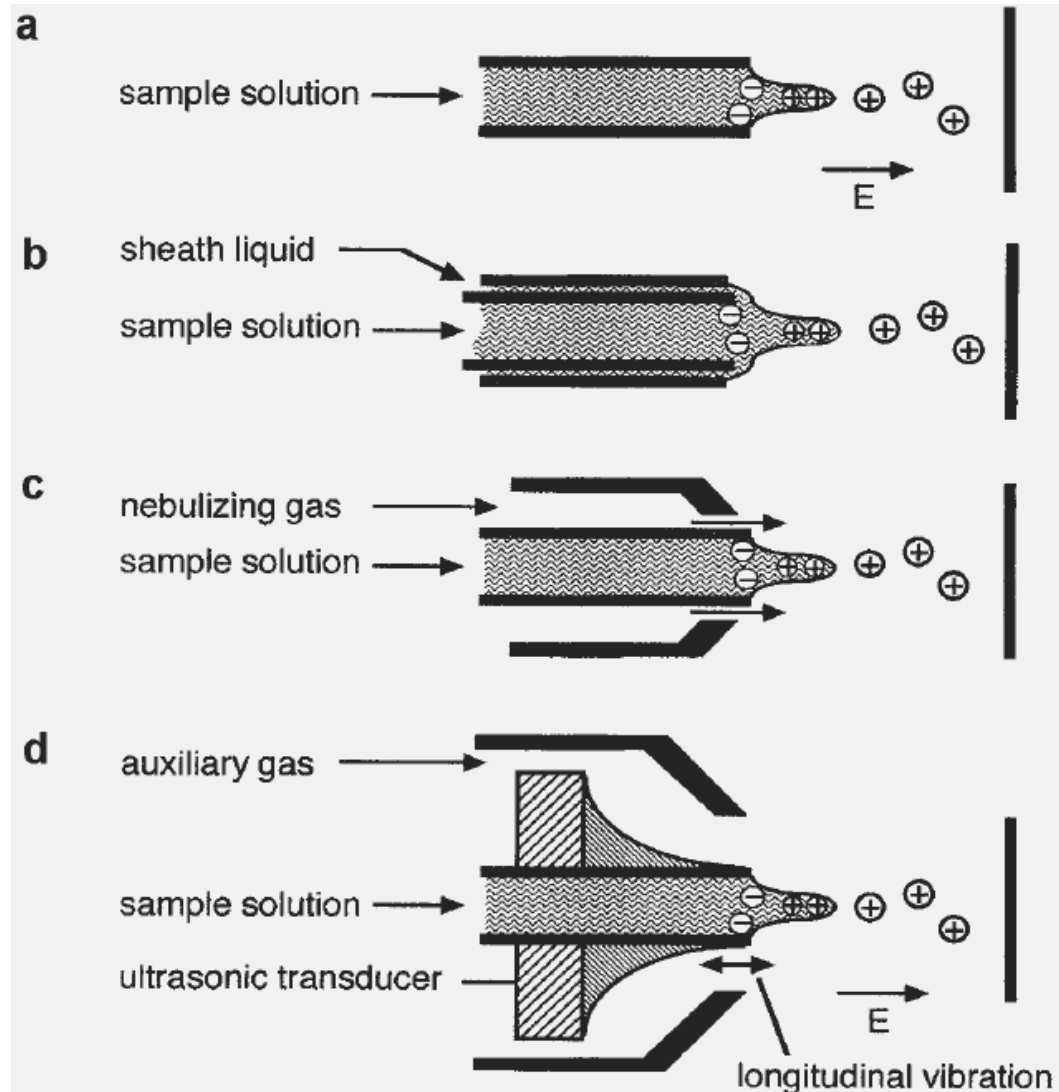
Термоспрей



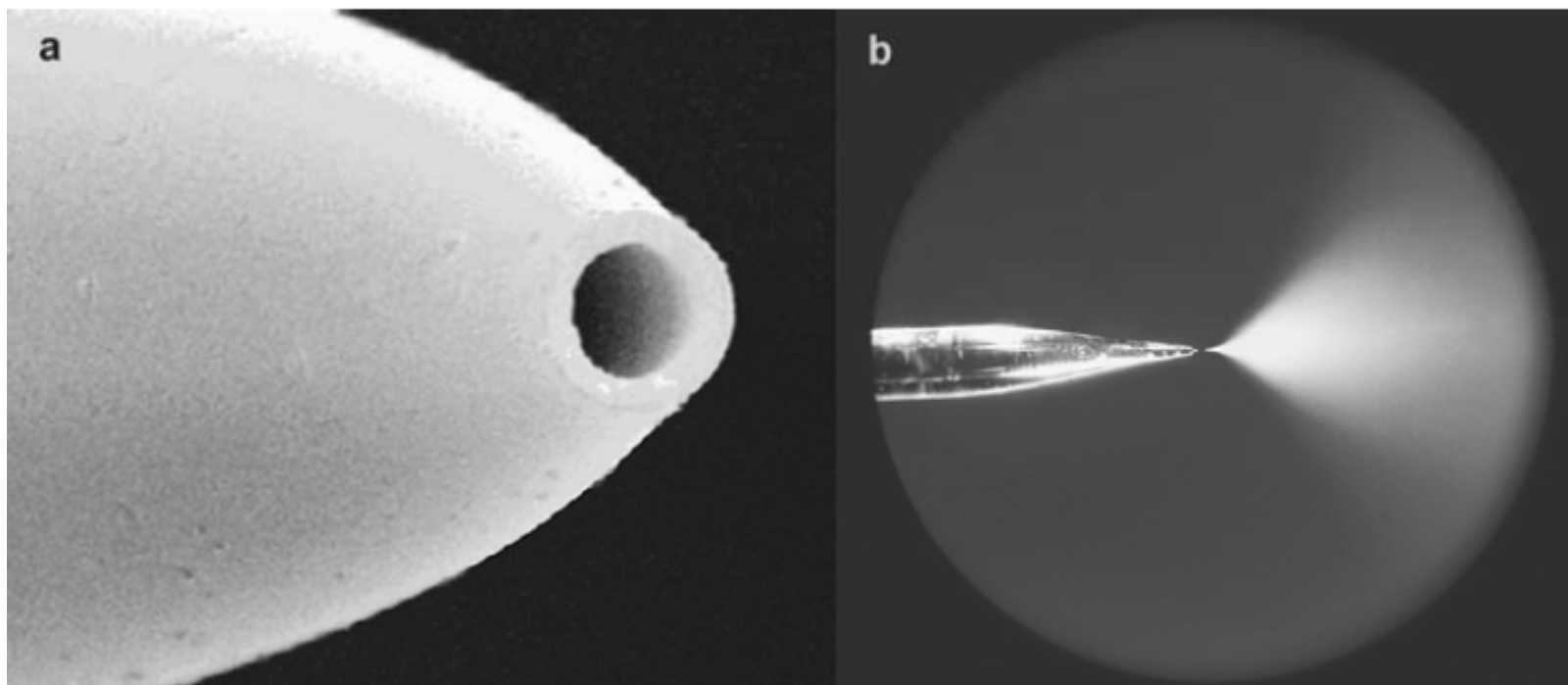
Z-спрей интерфейс (Micromass)



Типы распылителей

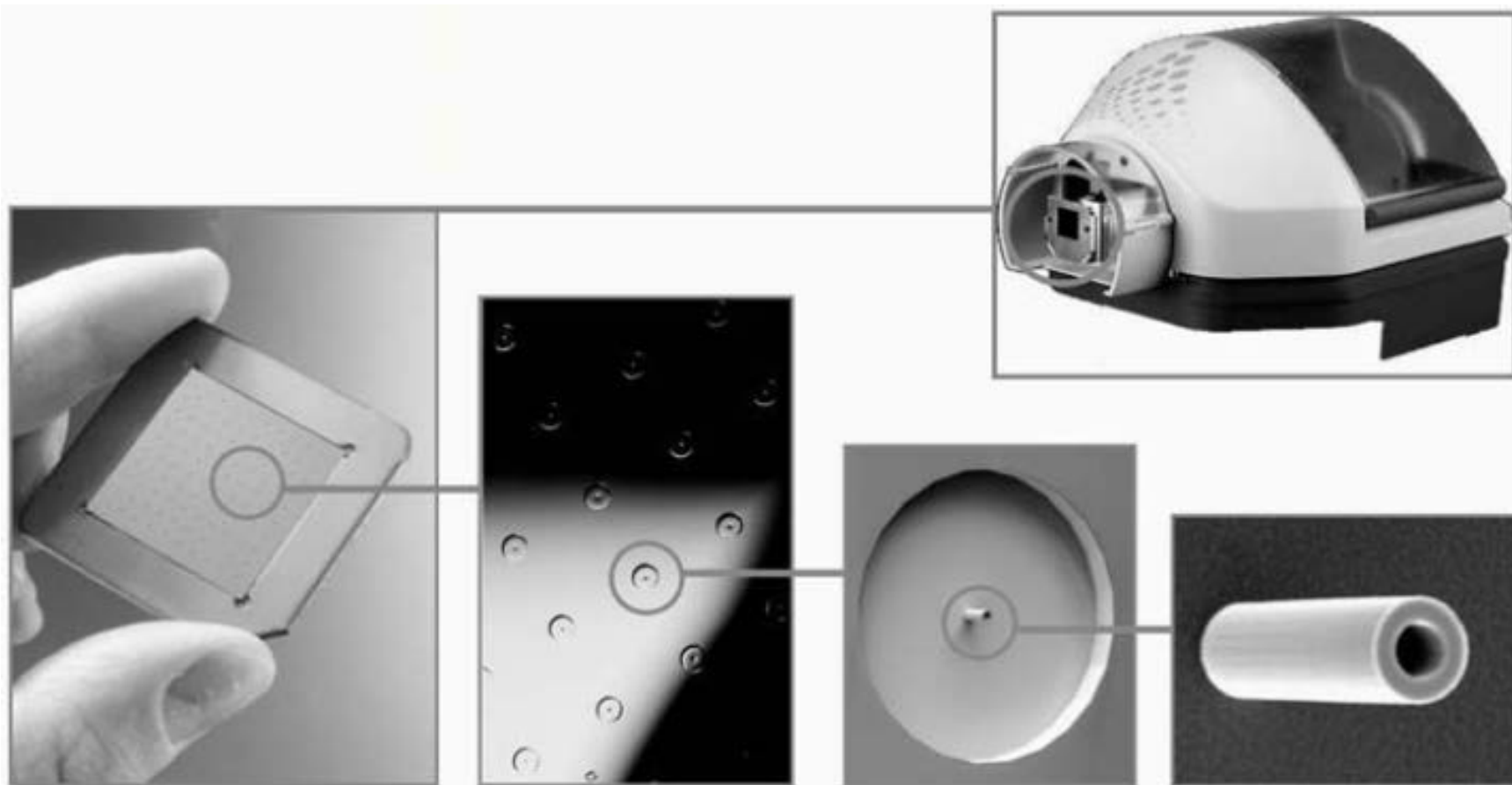


Наноспрей



Ø 2 мкм

Наноспрей



Типы ионов в электроспрее

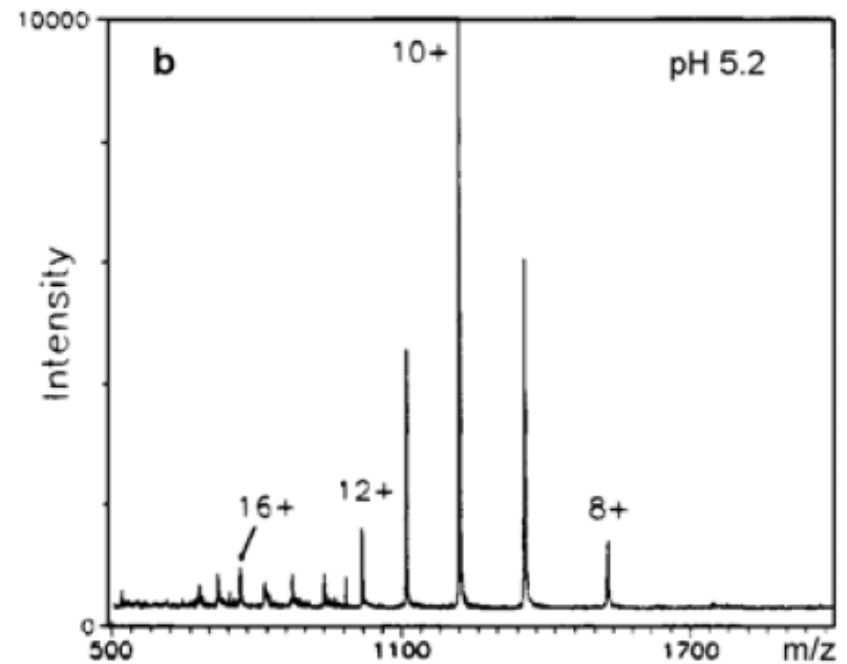
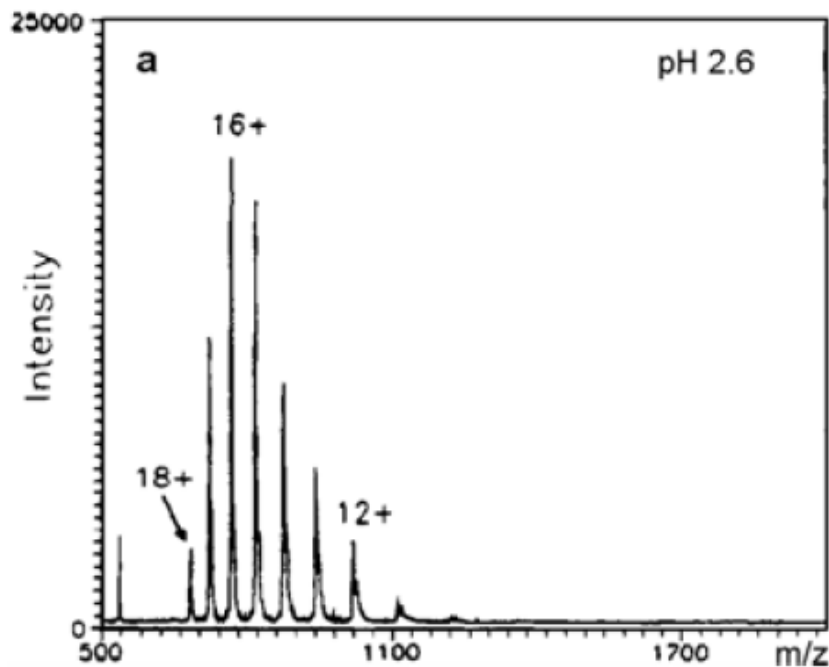
Analytes	Positive Ions	Negative Ions
non-polar	$[M+H]^+$, $[M+alkali]^+$ if any	$[M-H]^-$, $[M+A]^-$ if any
medium to high polarity	$[M+H]^+$, $[M+alkali]^+$ <i>exchange</i> $[M-H_n+alkali_{n+1}]^+$ { <i>clusters</i> $[2M+H]^+$, $[2M+alkali]^+$, <i>adducts</i> $[M+solv+H]^+$, $[M+solv+alkali]^+$ } ^b	$[M-H]^-$, $[M+A]^-$ <i>exchange</i> $[M-H_n+alkali_{n-1}]^-$ { <i>clusters</i> $[2M-H]^-$ <i>adducts</i> $[M+solv-H]^-$ }
ionic ^a	C^+ , $[C_n+A_{n-1}]^+$	A^- , $[C_{n-1}+A_n]^-$

^a Comprising cation C^+ and anion A^- .

^b Enclosure in parentheses denotes less abundant species.

легко получаютсЯ многозарядные ионы

Масс-спектр ESI положительных ионов цитохрома С при разных pH раствора



Основной недостаток мягких методов:

из-за огромной сложности макрокинетики мягкой ионизации получаемые масс-спектры одного и того же образца даже на одном приборе могут отличаться относительными интенсивностями ионных фракций, при анализе одного и того же образца тем же методом ионизации на другом приборе масс-спектры могут воспроизводиться чисто качественно

мягкая ионизация полуколичественна...

Использованные источники информации

<http://www.chem.agilent.com>

<http://www.waters.com>

<http://periodictable.ru>

<http://www.thermoscientific.com>

J.H.Gross Mass Spectrometry, Springer, 2004

Материалы Е.Н.Николаева

Материалы А.В.Кепмана

Интернет

Спасибо за внимание!