



*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова*  
*Химический факультет*

# **Масс-спектрометрия: методы ионизации**

**С.В.Абрамов**

**Лекция 2 из 3**

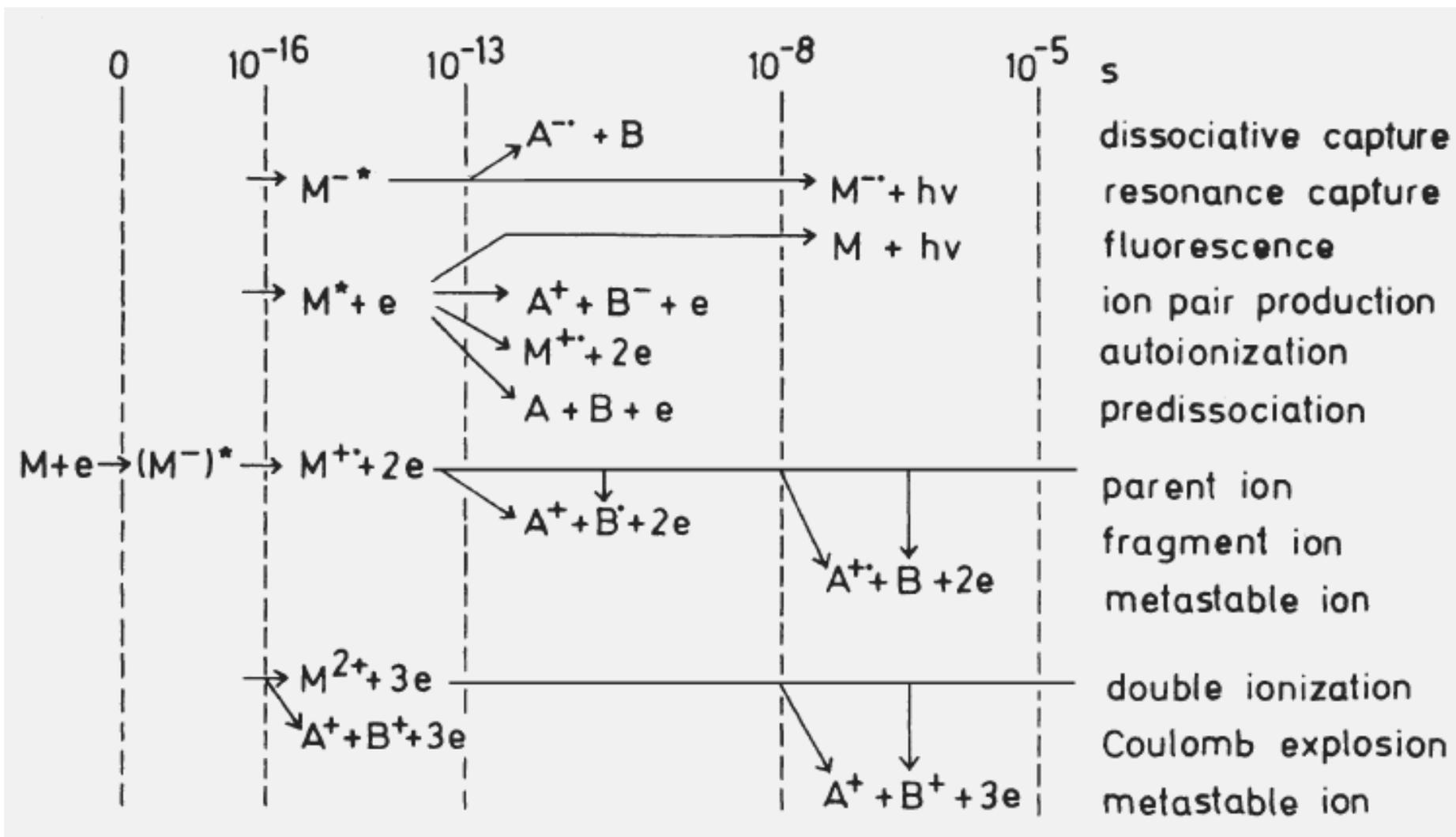
# **Жесткие методы ионизации**

- 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

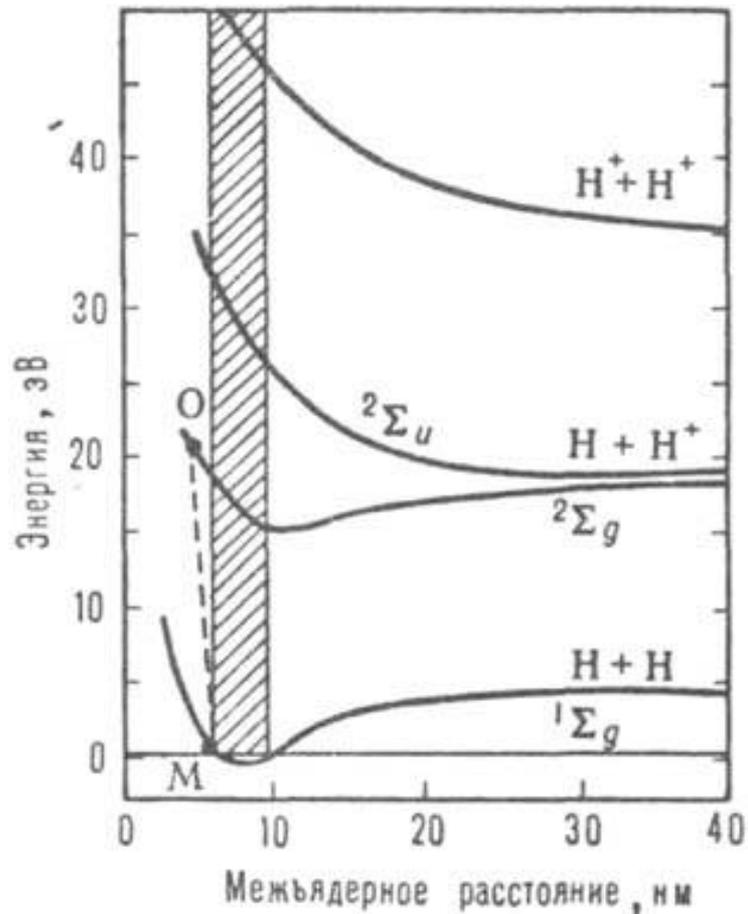
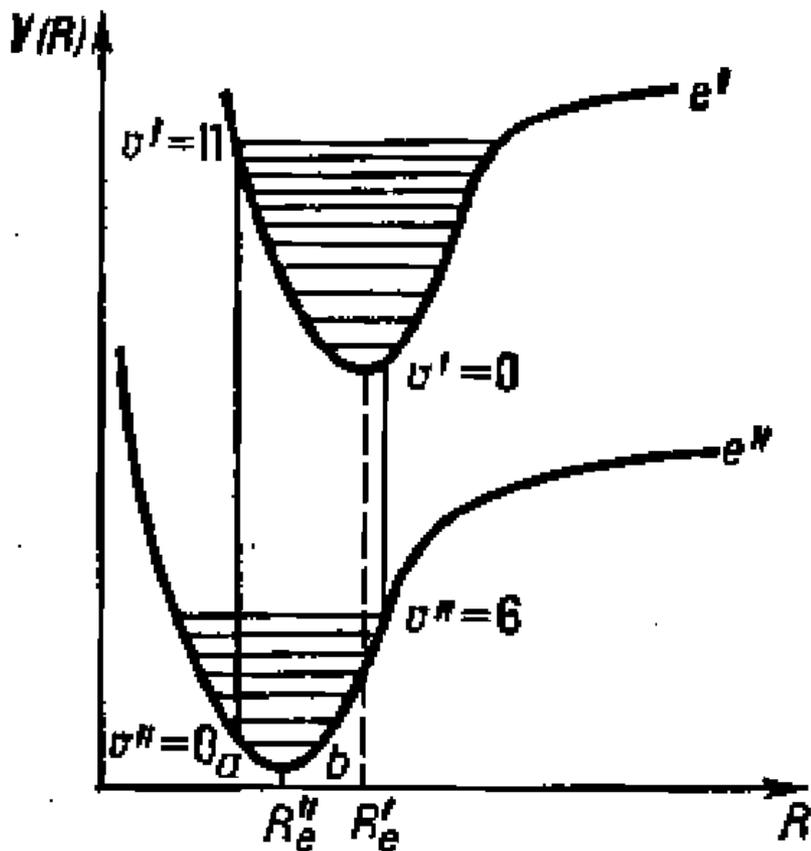
# Электронная ионизация (электронный удар) в высоком вакууме

- $M + \bar{e} \rightarrow M^+ + 2\bar{e}$       ( $M + \bar{e} \rightarrow M^{++} + 3\bar{e}$ )
- 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



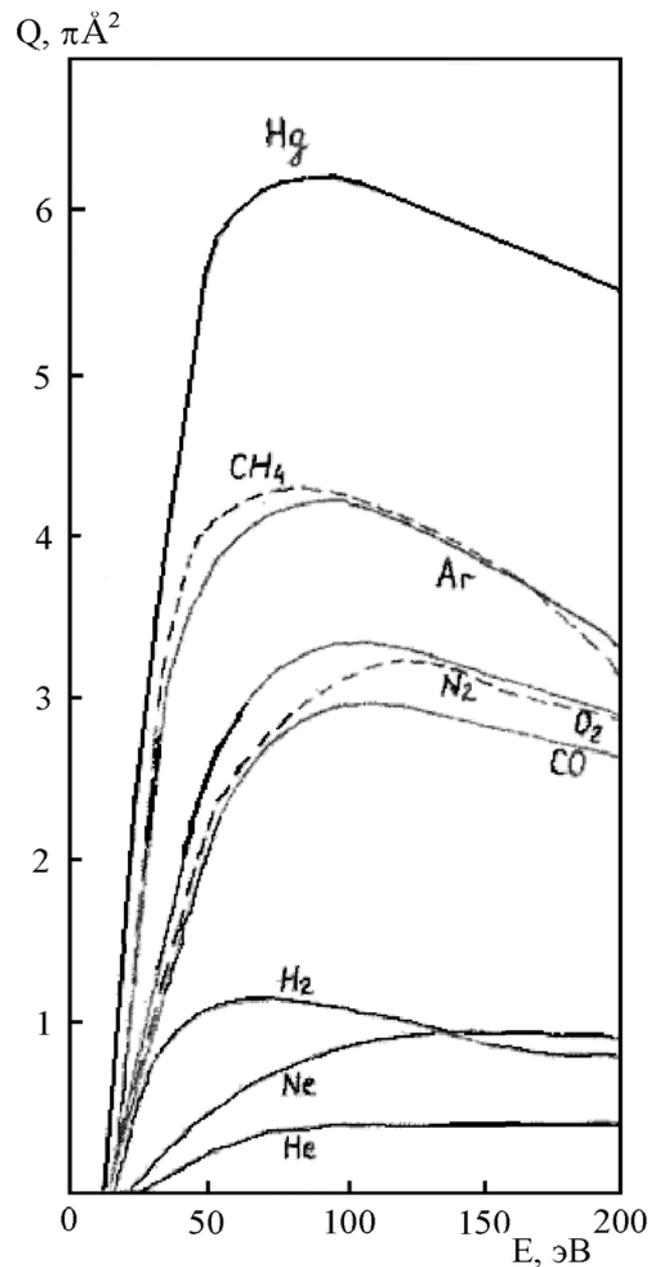
**Принцип Франка-Кондона (адиабатическое приближение):**  
электронные переходы в молекулах происходят очень быстро по сравнению с движением ядер, поэтому за время электронного перехода положение ядер и их скорости не изменяются



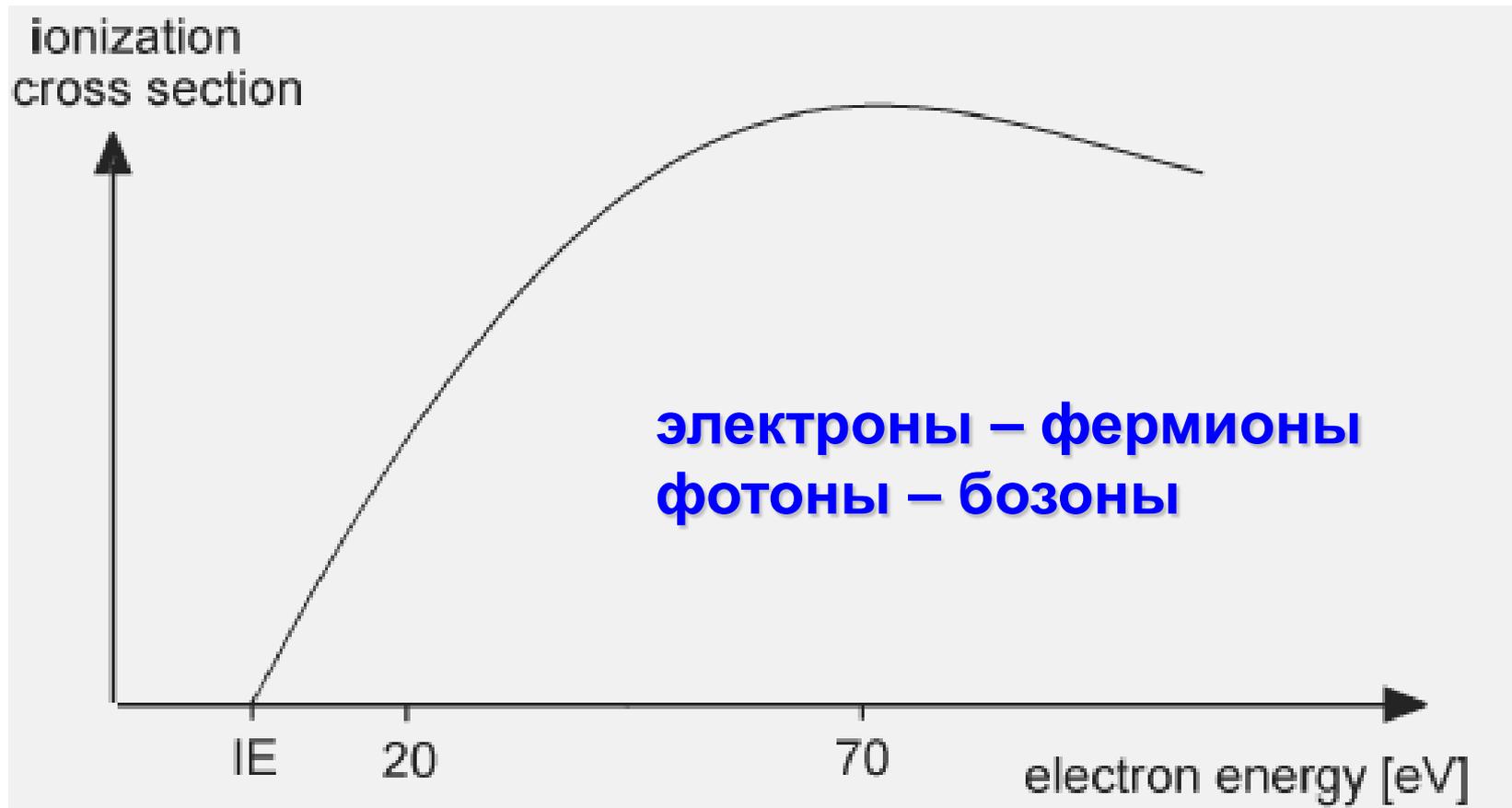
## Сечение ионизации (полное) – эффективная площадь

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

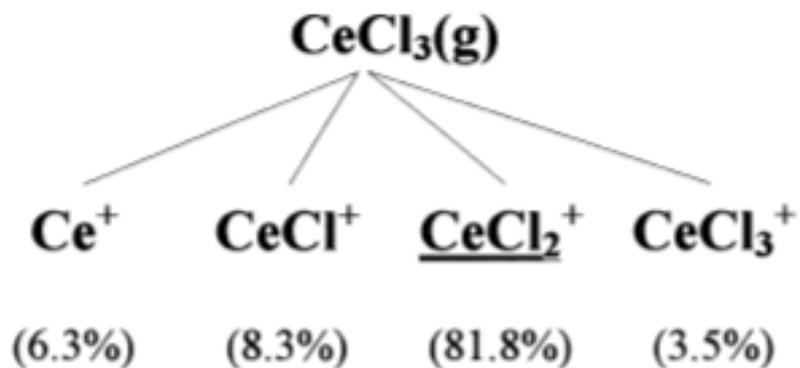
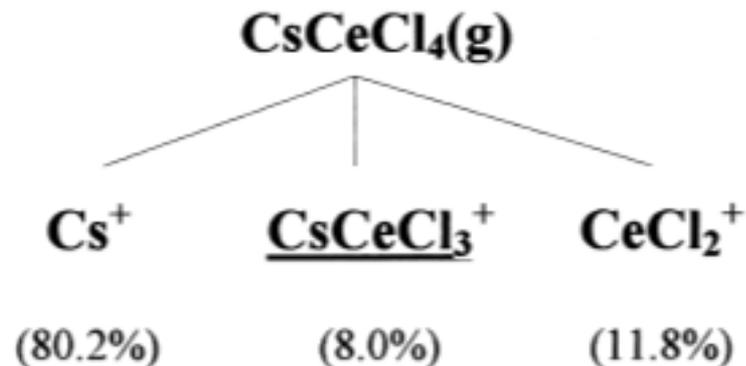
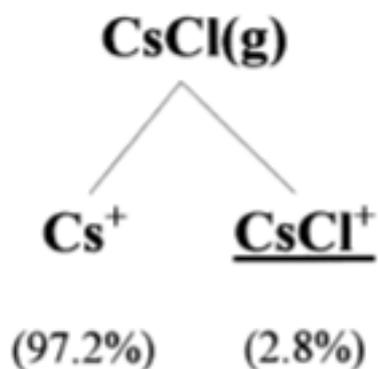


# Общий вид зависимости полного сечения ионизации от энергии электронов

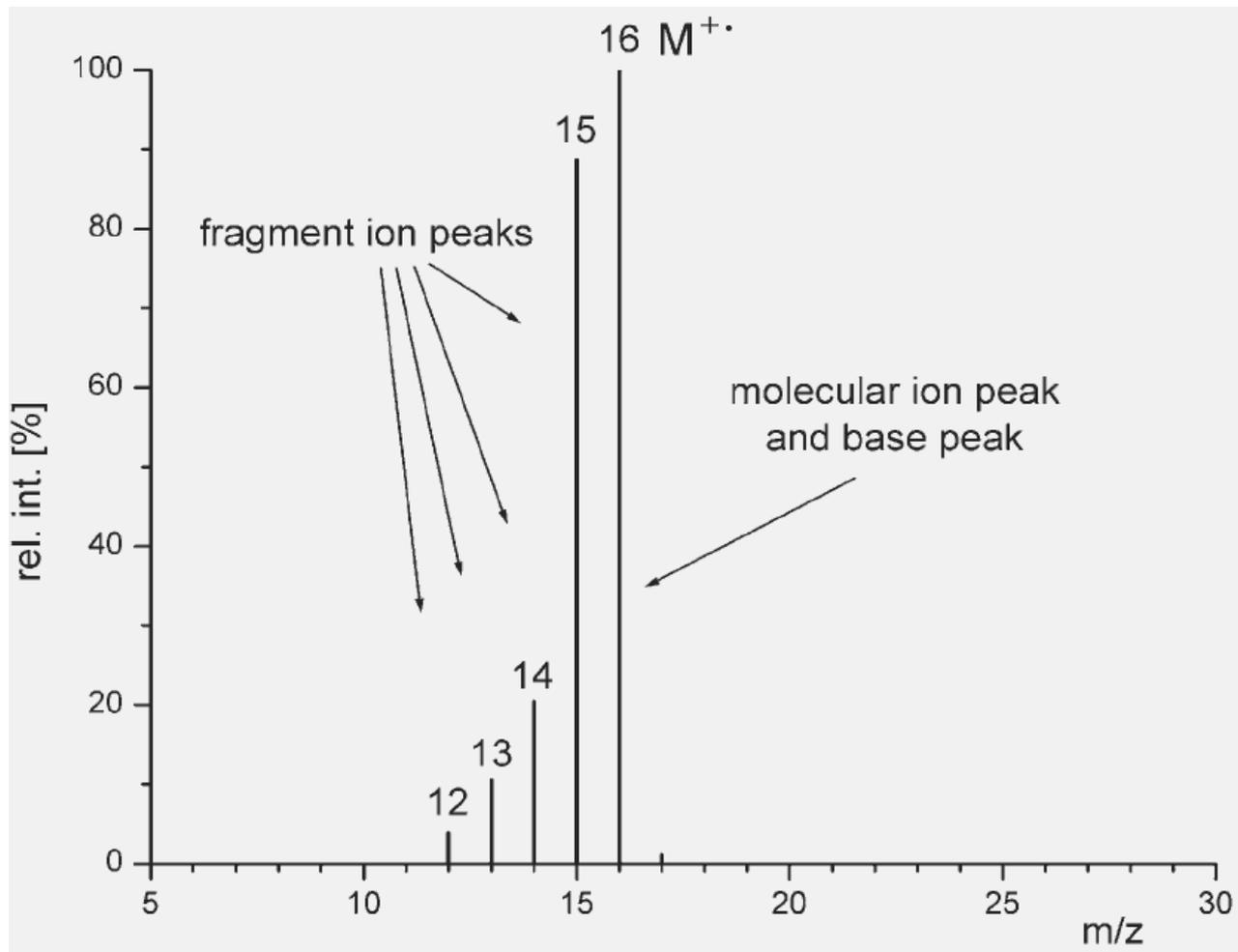


**Порог!**

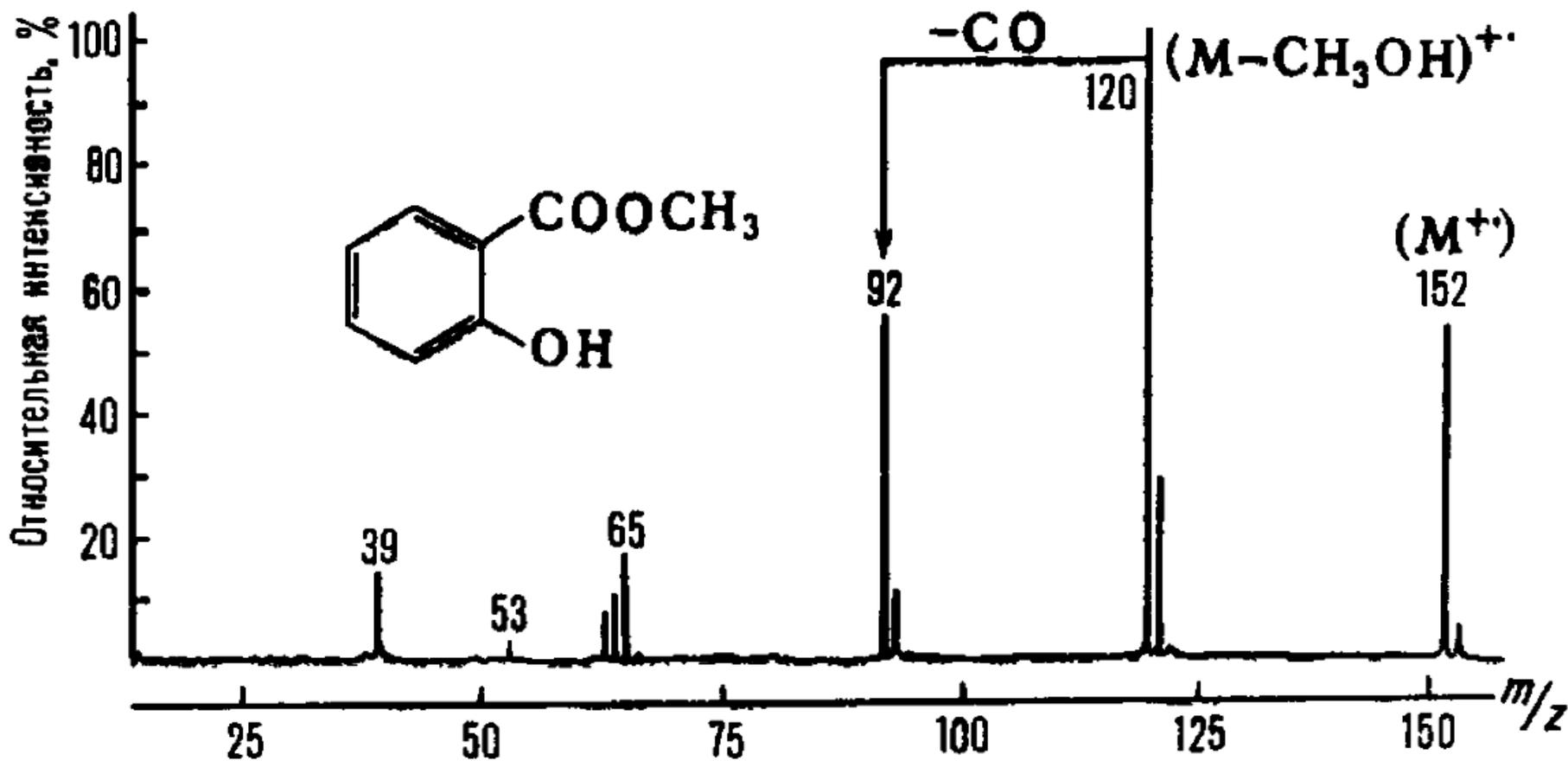
# Масс-спектры хлоридов цезия



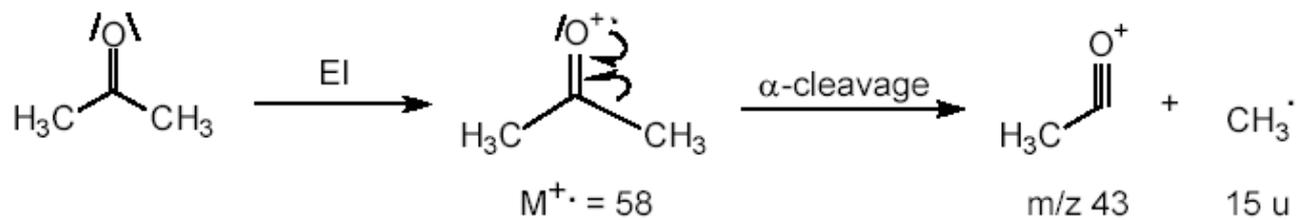
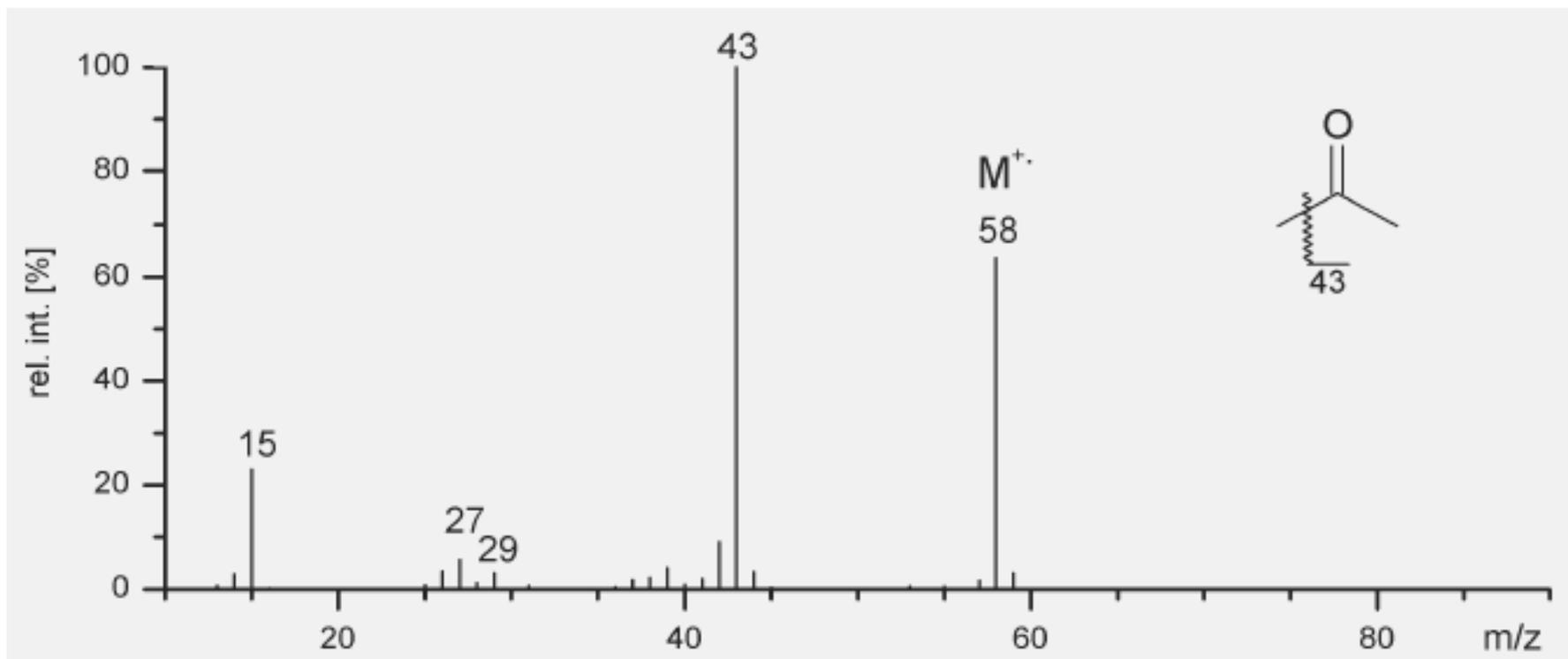
# Масс-спектр электронной ионизации метана



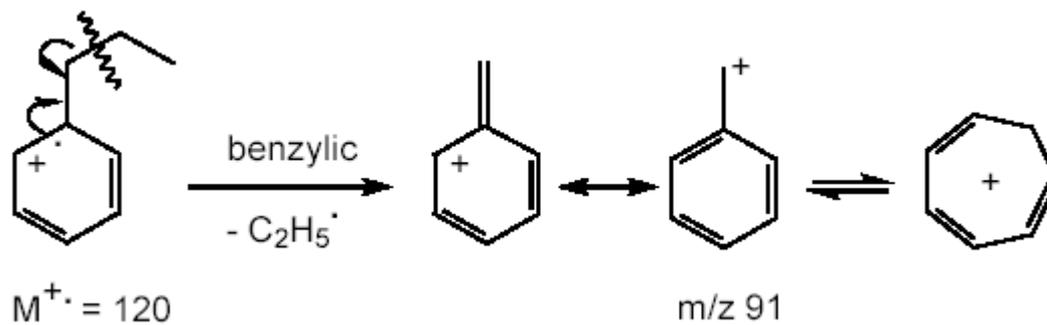
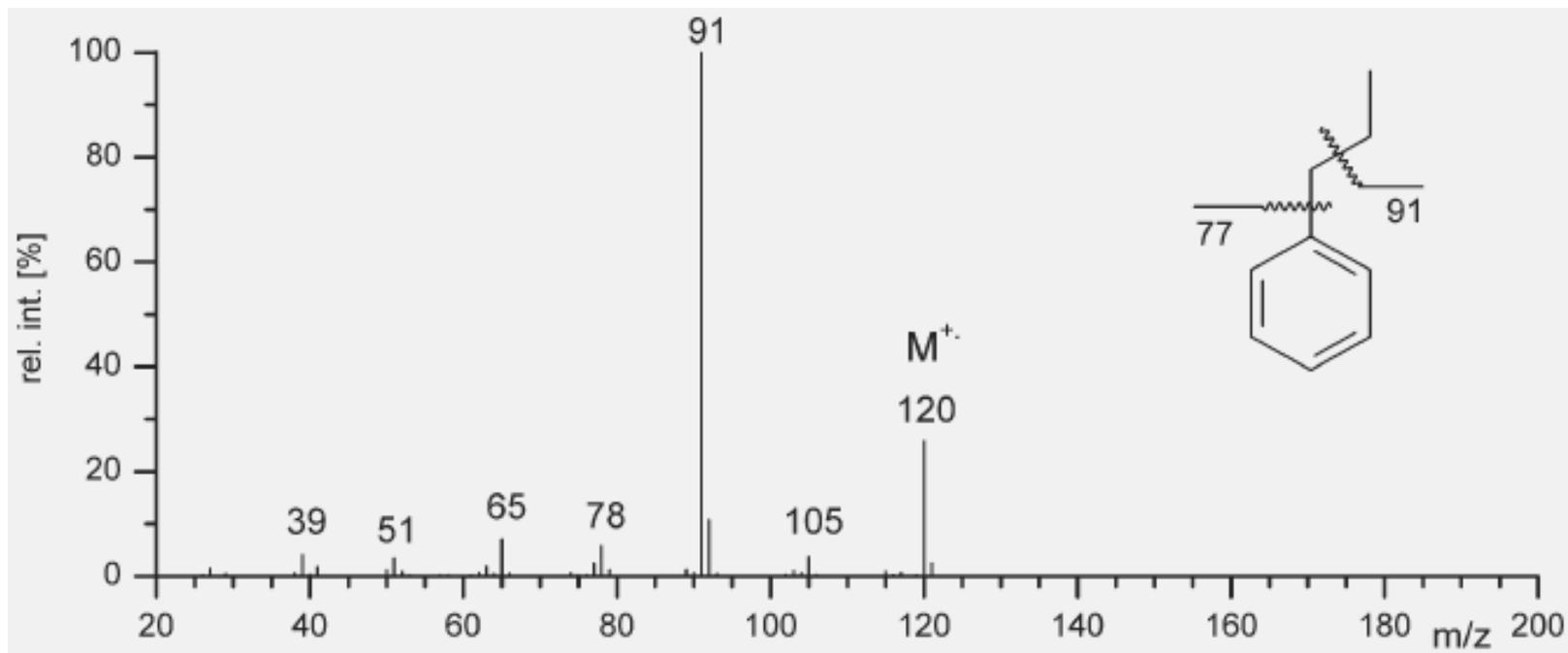
# Масс-спектр EI метилсалицилата



# Масс-спектр EI ацетона

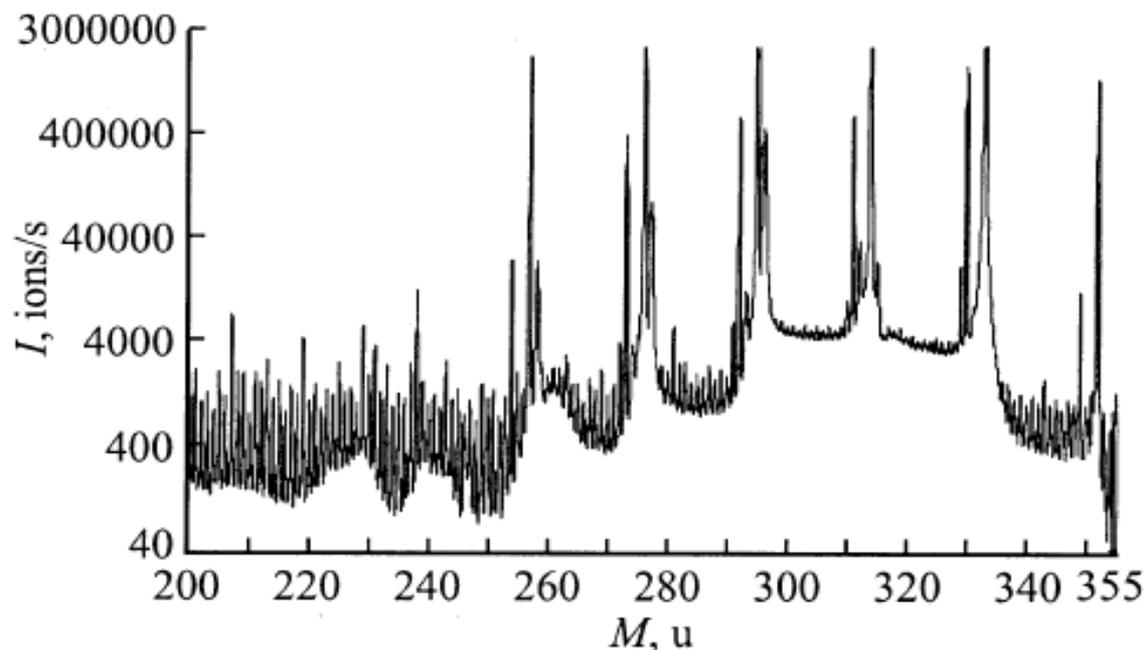


# Масс-спектр EI н-пропилбензола





# Метастабильные ионы в масс-спектре EI UF<sub>6</sub>



**$E_e = 50$  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

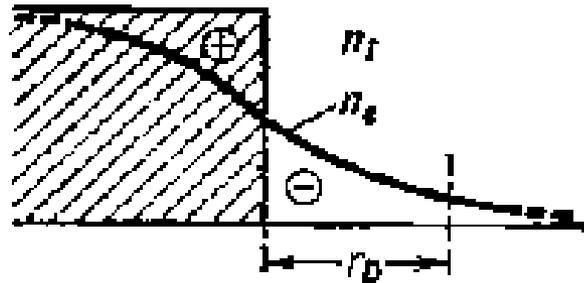
*Высокое СЭ*



Дебаевский радиус экранирования ( $r_D$ )

*Отрицательные ионы*

Коллективное взаимодействие



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

# Плазменное распыление поверхности



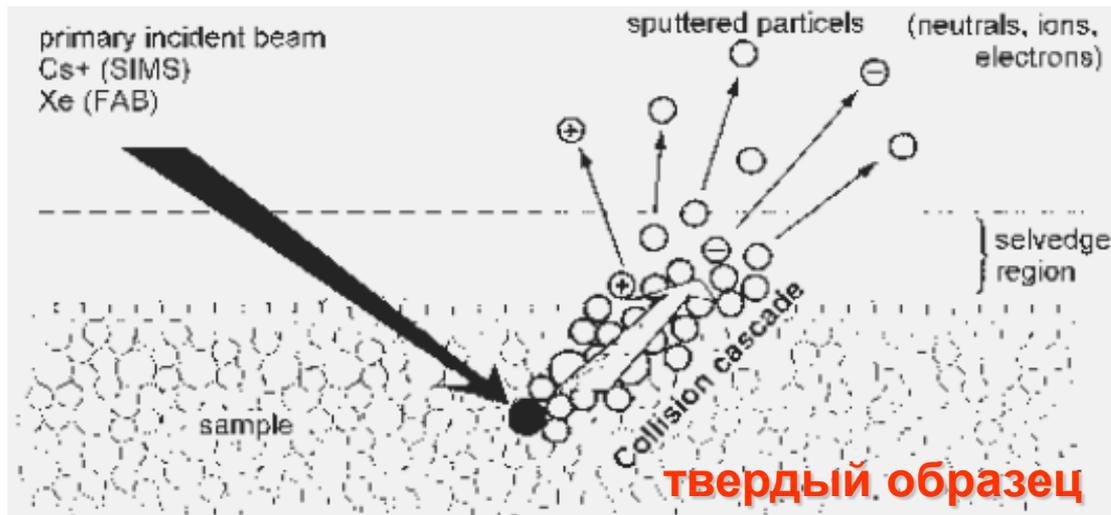
*тлеющий разряд*

Основные виды электрических разрядов:

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

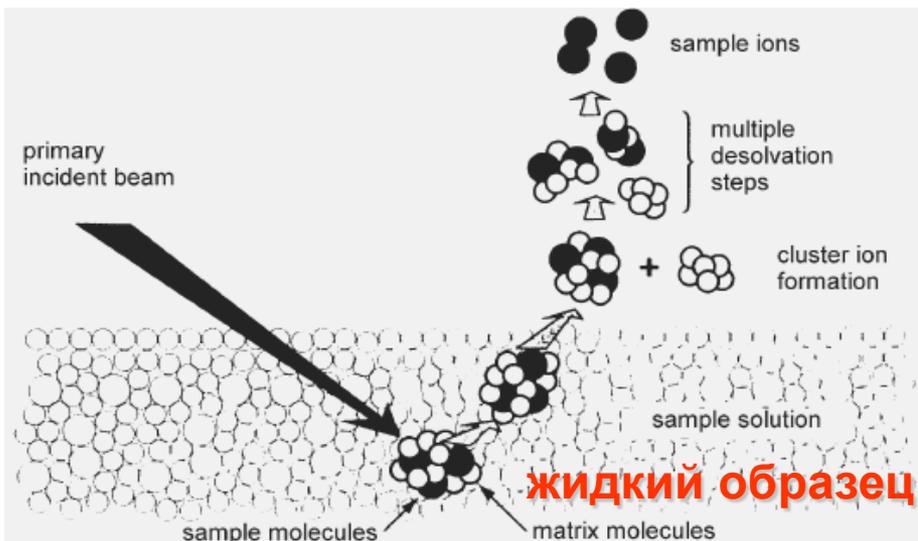
Основное применение в аналитической химии:  
элементный анализ твердых образцов

# Другие методы распыления поверхности



**Основные виды высокоэнергетических воздействий:**

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



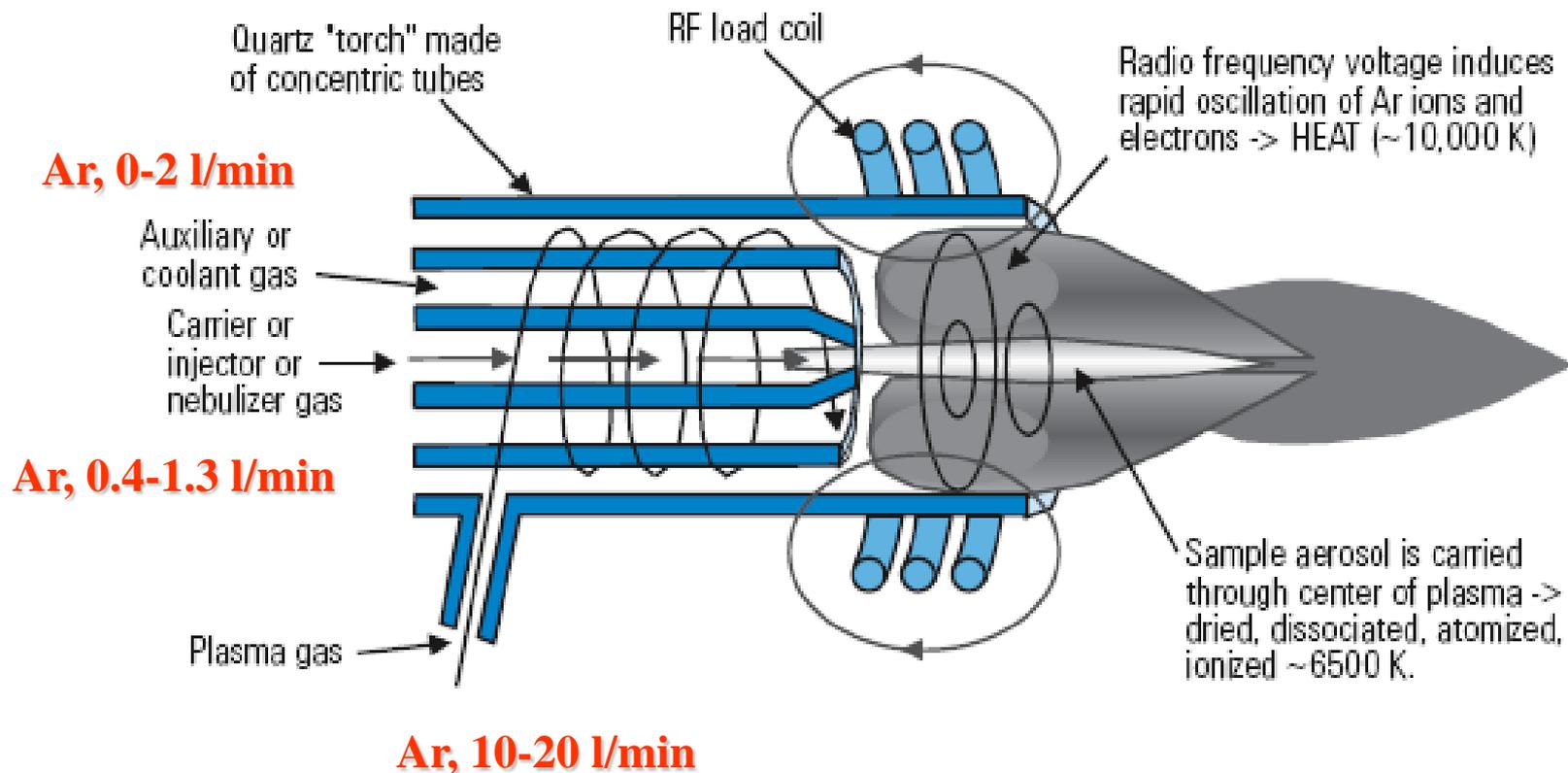
**“Голая” поверхность  
→ жесткий метод!**

**Аналит в матрице  
→ мягкий метод!**

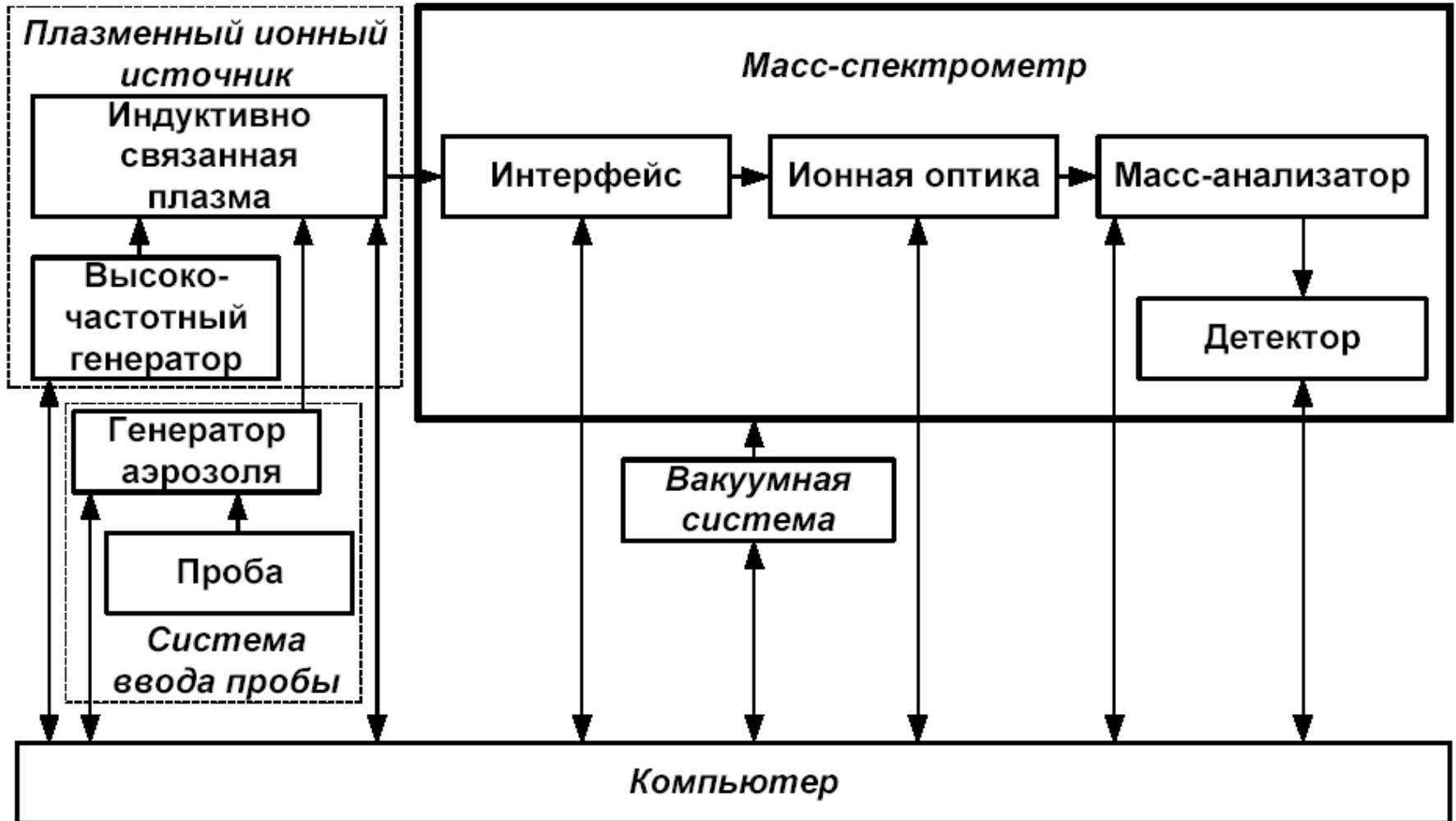
# Индуктивно-связанная плазма (ICP)

*Аргоновая*

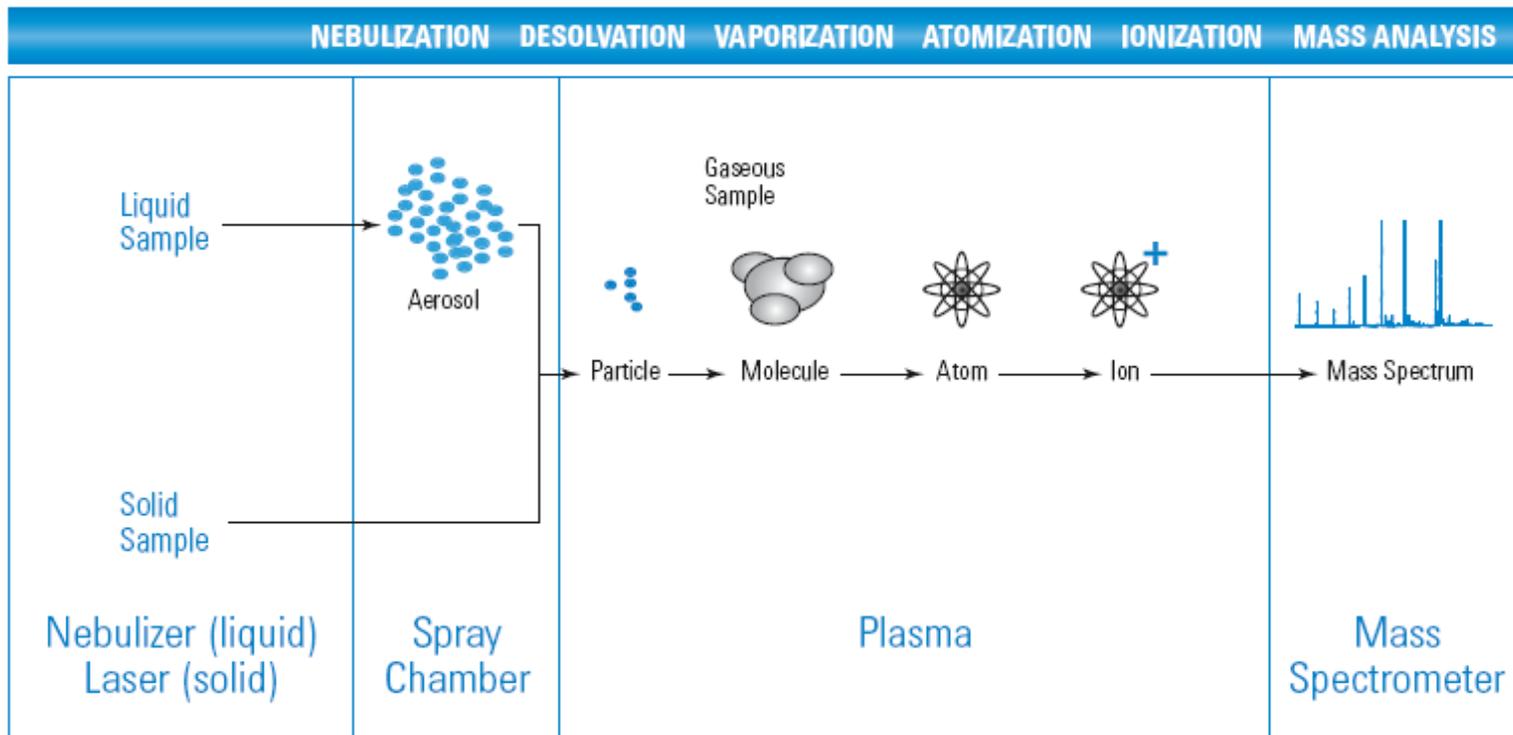
**27.12 MHz, 40.56 MHz**  
**600-1500 W**



# Блок-схема ИСП/МС



# 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

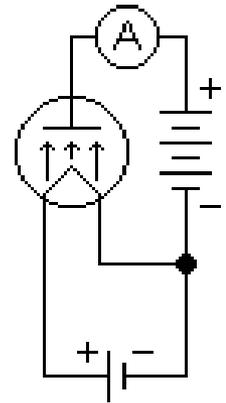
- Уравнение Ричардсона-Дэшмана

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

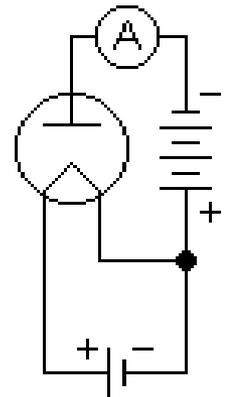
$$A = \frac{4\pi mk^2 e}{h^3} = 1.20173 \times 10^6 \text{ Ам}^{-2} \text{ К}^{-2}$$

- $J$  – плотность электронного тока [А/м<sup>2</sup>]
- $A$  – константа Ричардсона
- $T$  – абсолютная температура [К]
- $\Phi$  – работа выхода [кДж/моль]

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

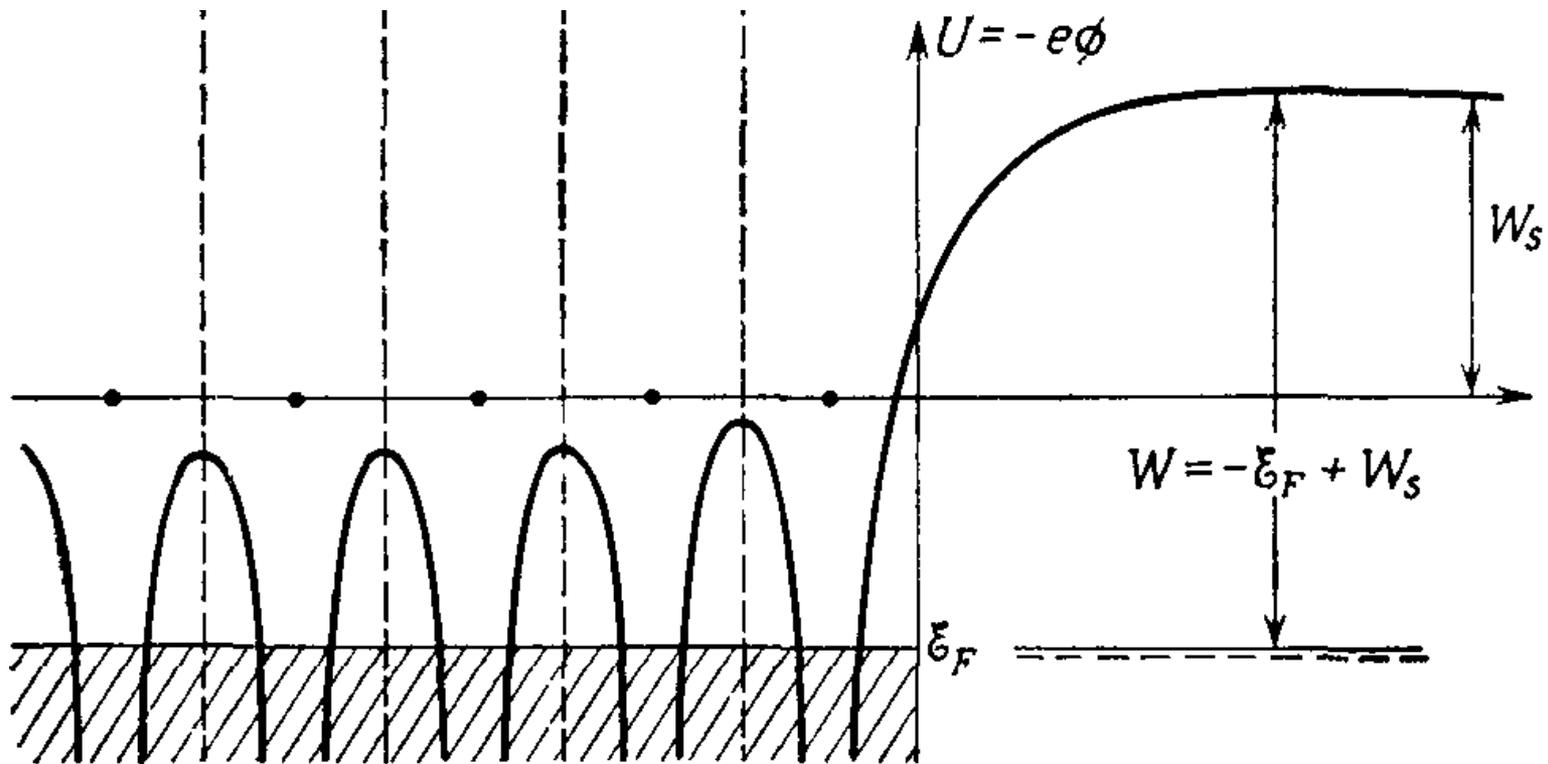


Electron flow



No current

# Работа выхода

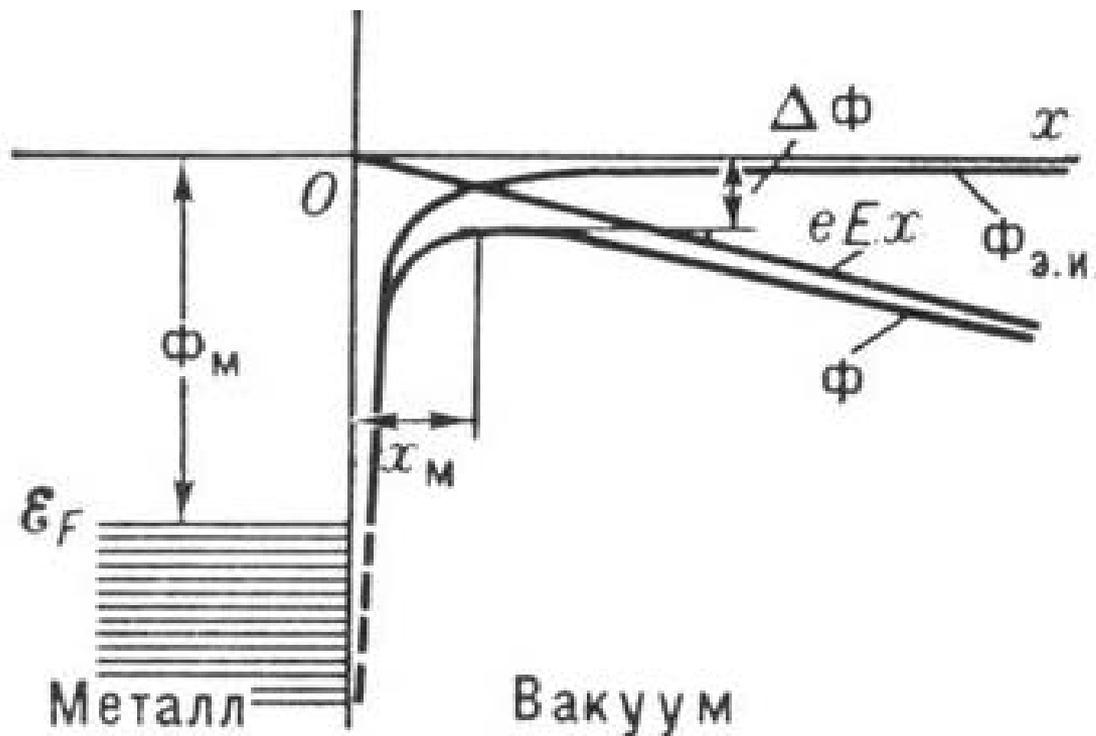


$$\Phi = -\epsilon_F + W_s$$

$\epsilon_F$  – энергия Ферми

$W_s$  – эффективный  
поверхностный диполь

# Эффект Шоттки ( $E < 10^5$ В/см)



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

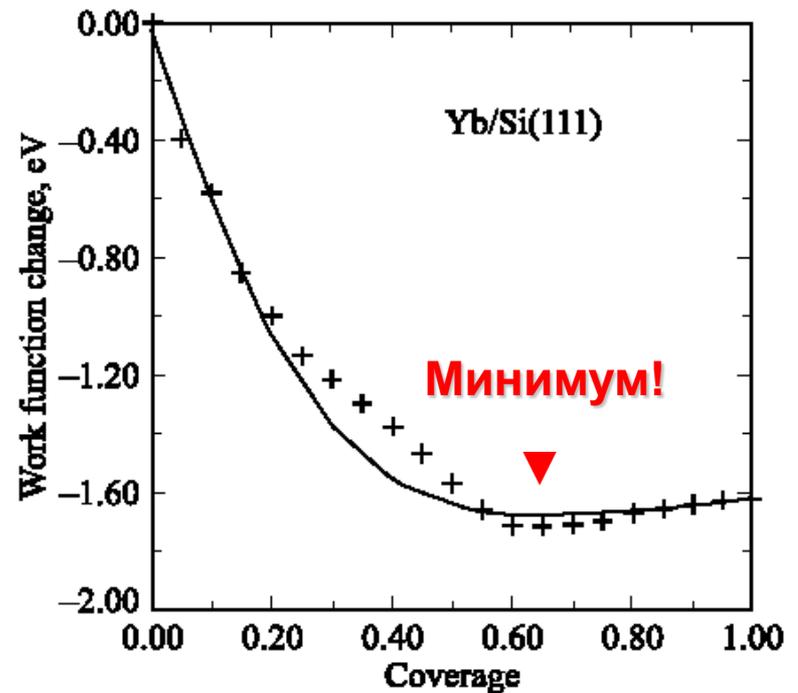
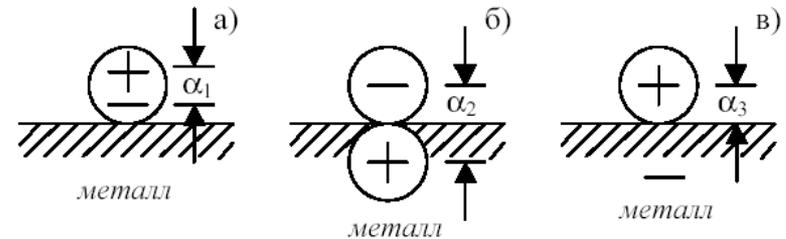
- Аномальный эффект Шоттки
- Эффект Шоттки для полупроводников
- Автоэлектронная эмиссия ( $E > 10^5$  В/см)

# 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
  
- **LaB<sub>6</sub>:**  $\Phi=2.5$  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

$\Phi$  – 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**

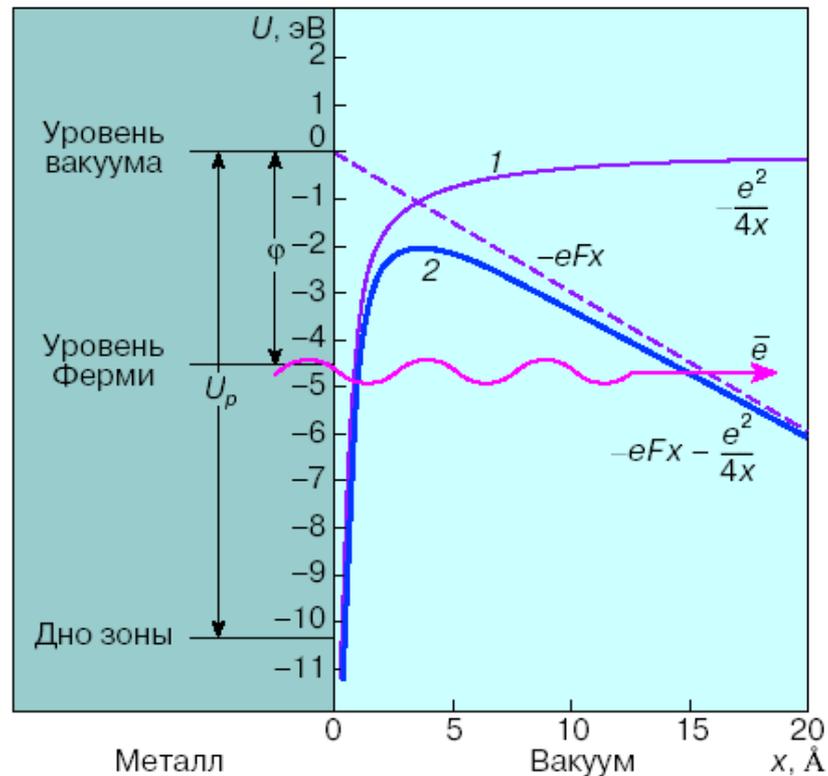
**при жестком воздействии они разлагаются...**

# **Мягкие методы ионизации**

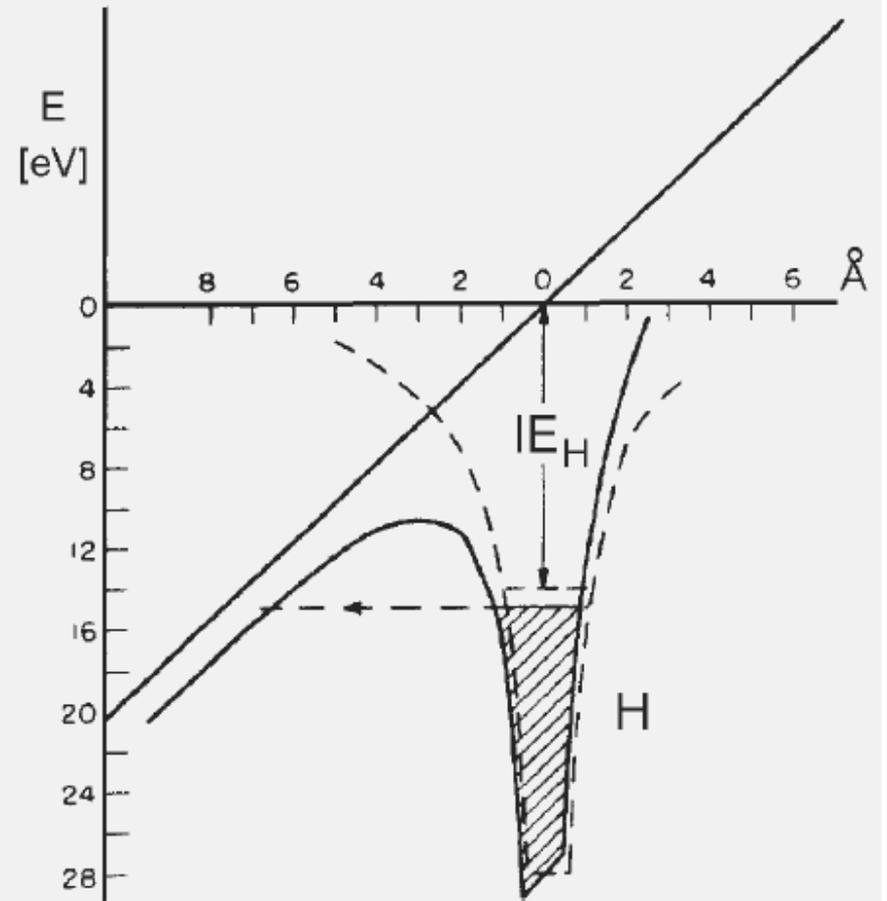
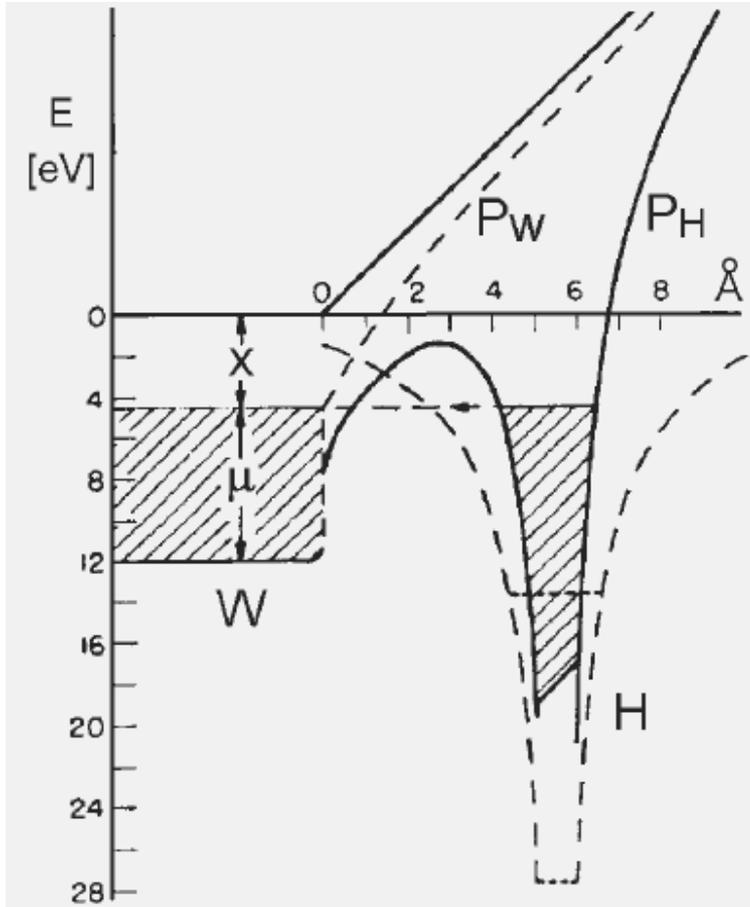
- FI/FD Полевая ионизация и полевая десорбция
- CI Химическая ионизация
- APCI Химическая ионизация при атмосферном давлении
- FAB Бомбардировка быстрыми атомами
- MALDI Лазерная десорбция/ионизация с помощью матрицы
- ESI Электрораспыление (электроспрей)

# 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)

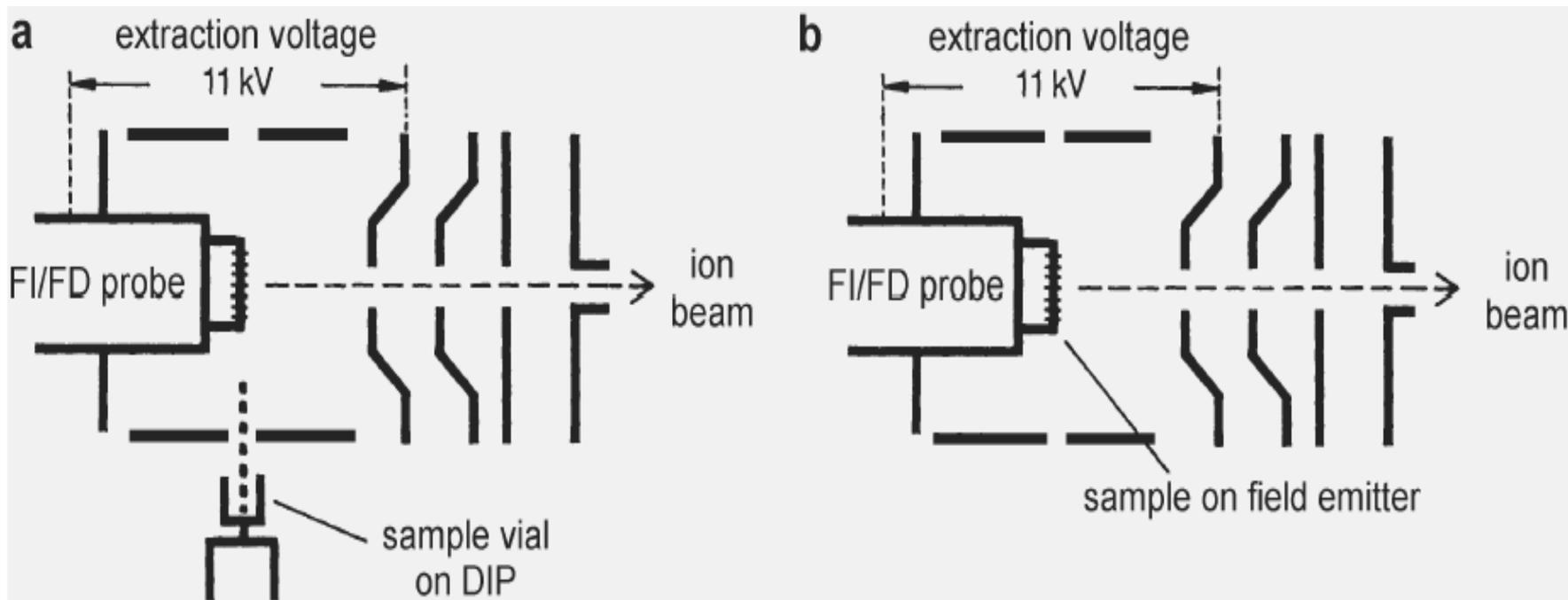


# Полевая десорбция и полевая ионизация (на примере атома водорода)



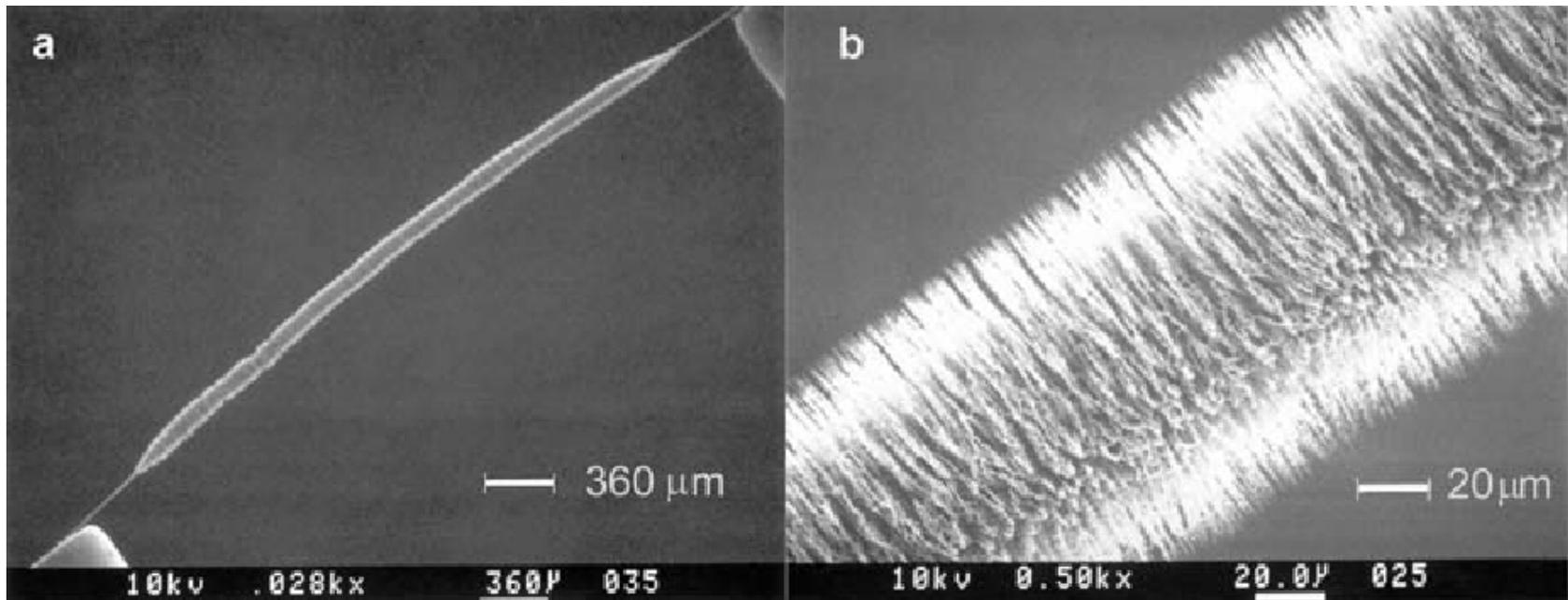
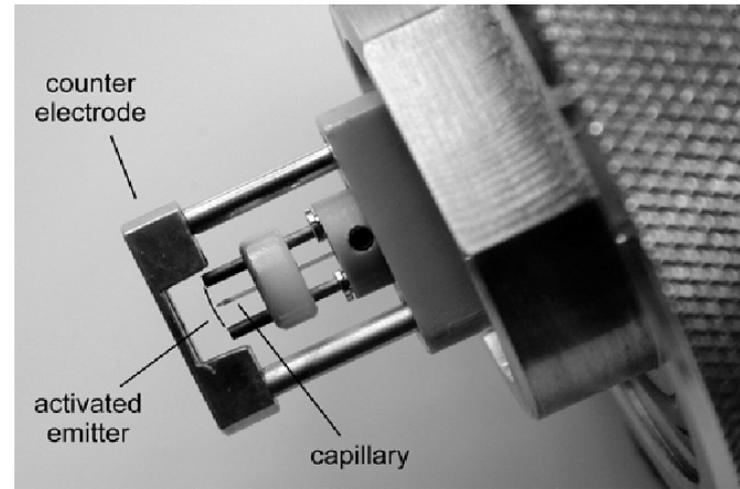
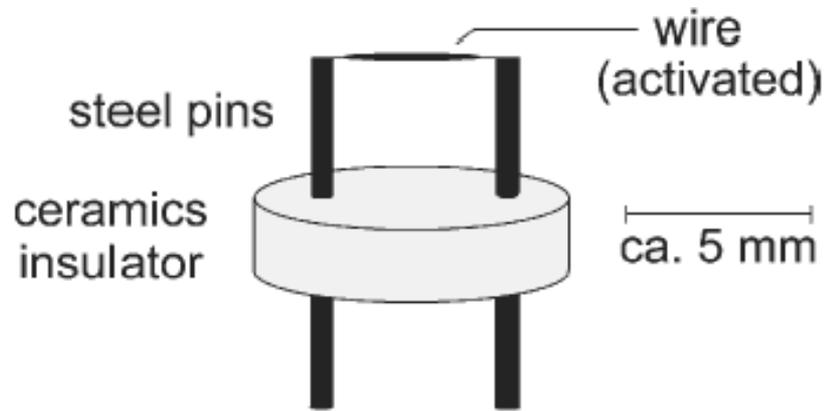
Период полураспада атома H:  $0.5 \text{ V/Å} \rightarrow 10^{-1} \text{ с}$ ,  $1 \text{ V/Å} \rightarrow 10^{-10} \text{ с}$ ,  $2.5 \text{ V/Å} \rightarrow 10^{-16} \text{ с}$

# Ионный источник FI/FD

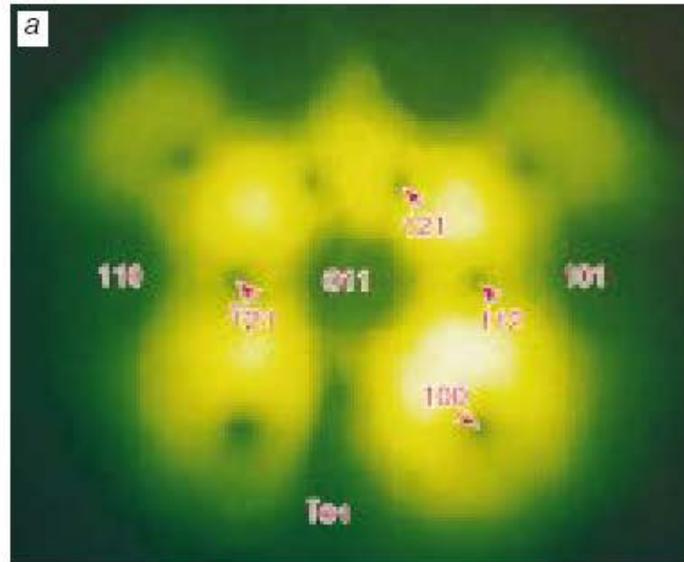
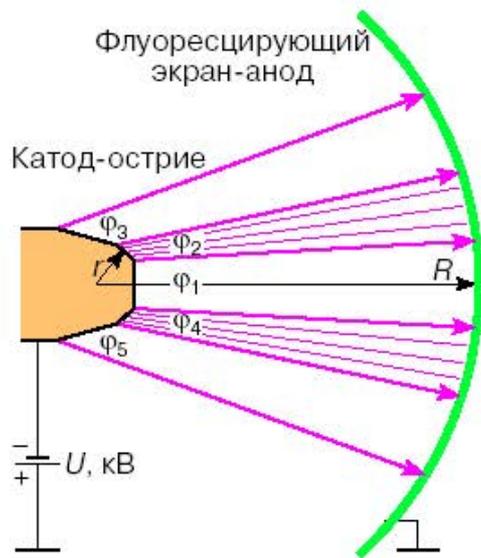


**a – режим полевой ионизации; b – режим полевой десорбции**

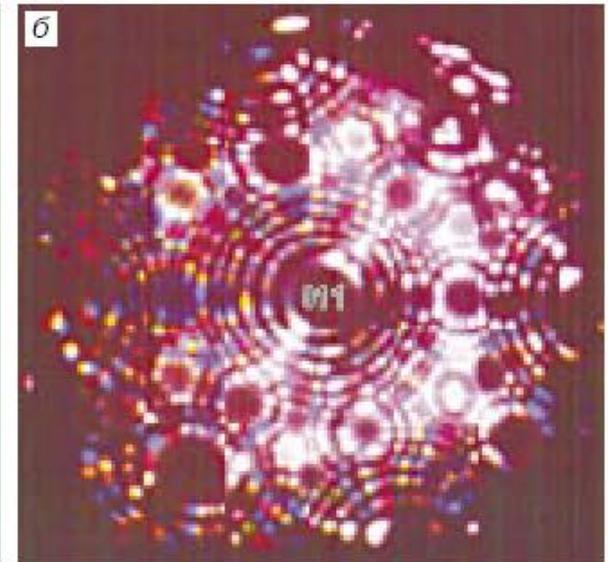
# Активированный полевой эмиттер



# Электронное и ионное изображение вольфрамового острия на авто- электронном микроскопе

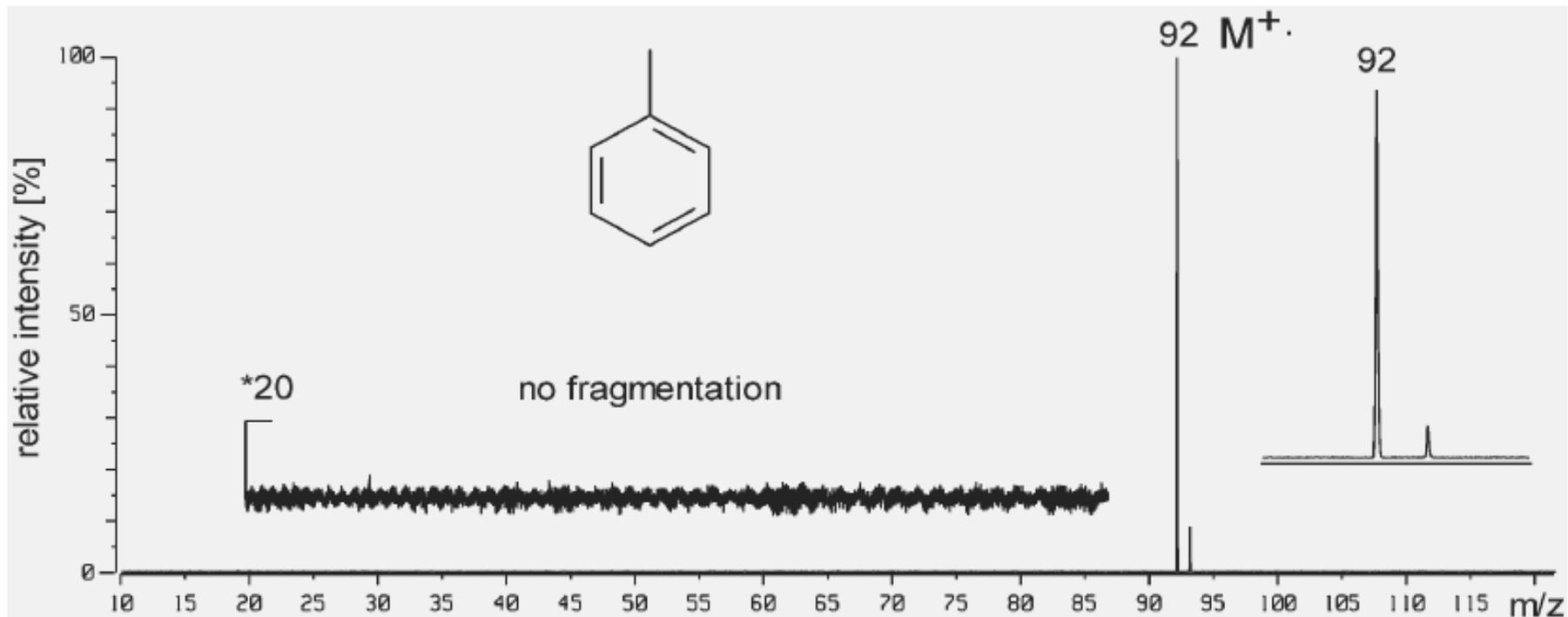


Электронное изображение



Ионное изображение

# Масс-спектр полевой ионизации толуола

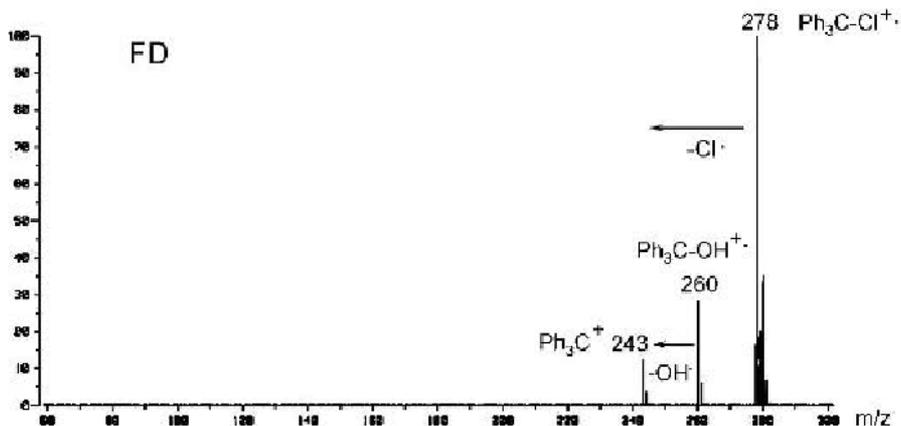
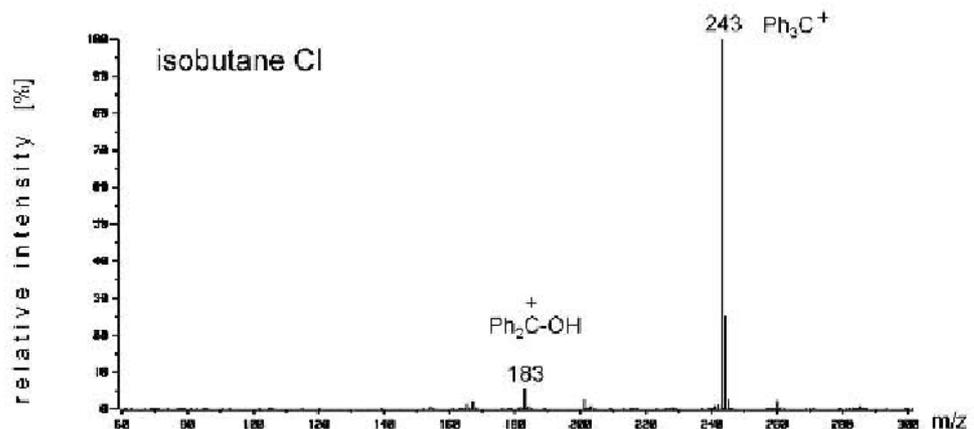
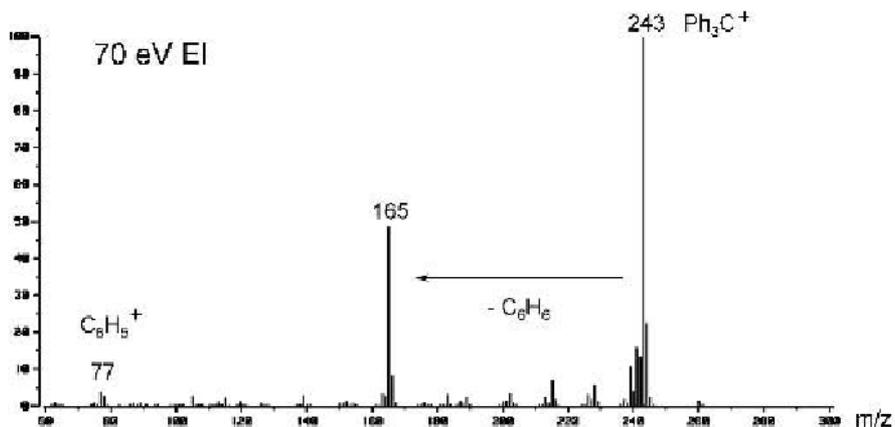


# Типы ионов в полевой десорбции

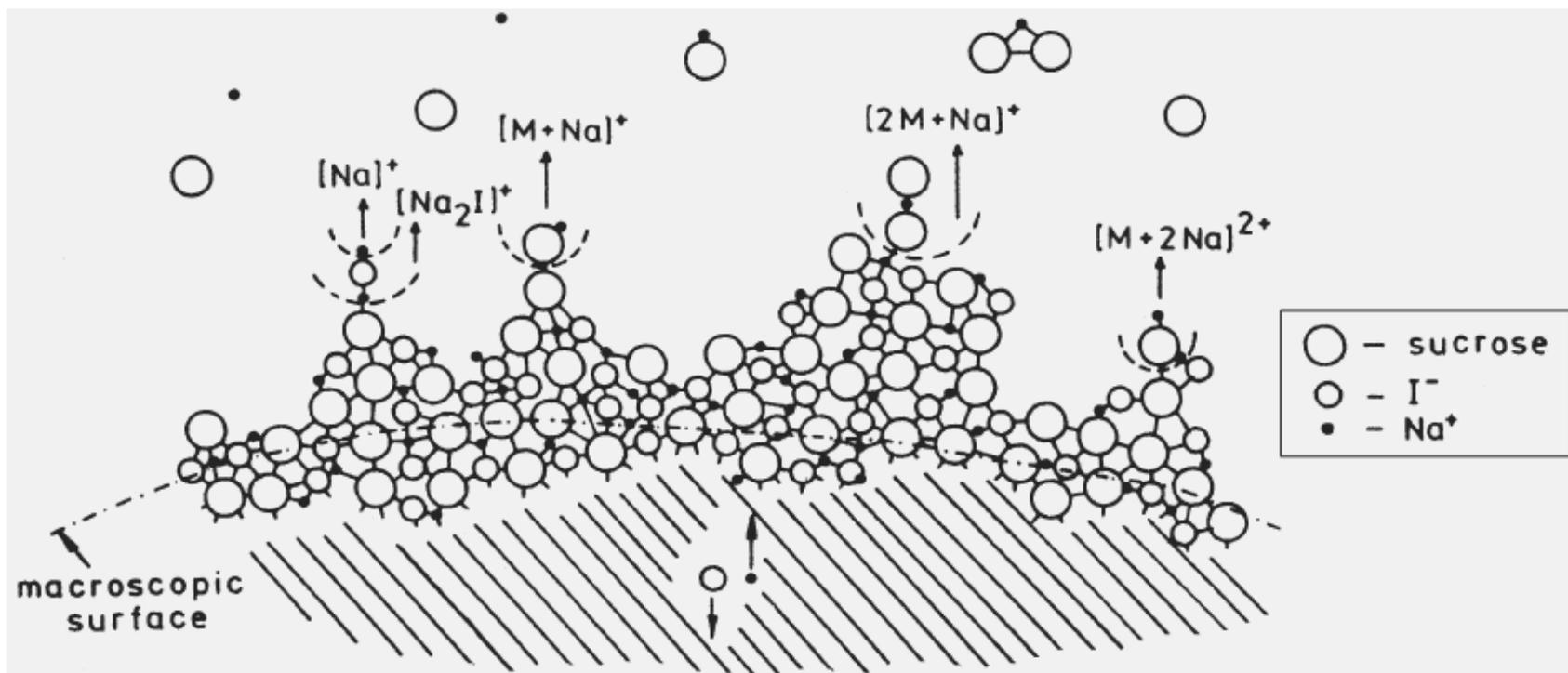
Method	Analytes	Ions Formed
FD	unpolar	$M^{+\bullet}$ , $M^{2+}$ , occasionally $M^{3+\bullet}$
FD	medium polarity	$M^{+\bullet}$ , $M^{2+}$ and/or $[M+H]^+$ , $[M+alkali]^+$ , occasionally $[2M]^{+\bullet}$ and/or $[2M+H]^+$ , $[2M+alkali]^+$ , rarely $[M+2H]^{2+}$ , $[M+2 alkali]^{2+}$
FD	polar	$[M+H]^+$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

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

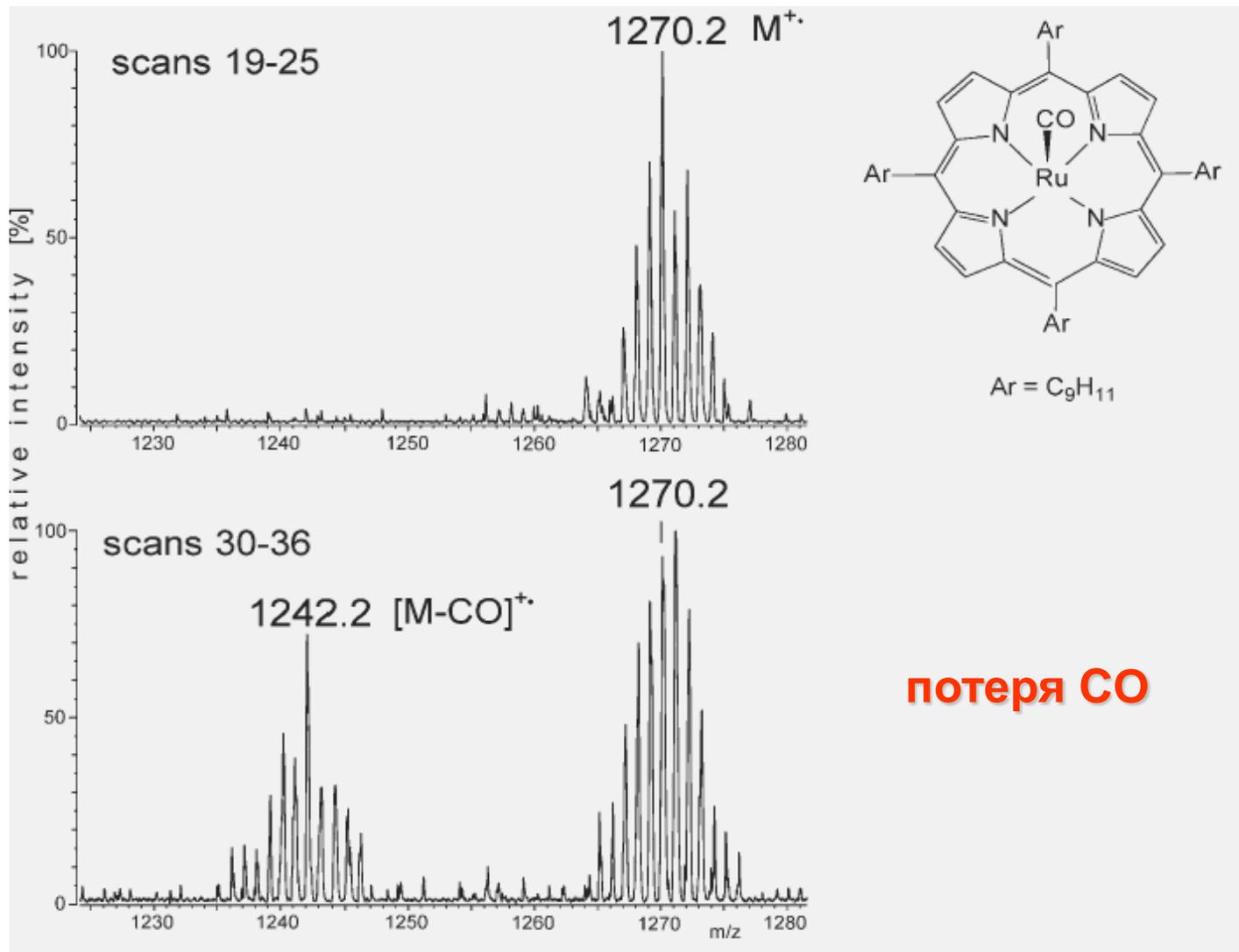
# Сравнение масс-спектров EI, CI и FD трифенилметан- хлорида



# Схема образования ионов при десольватации на поверхности эмиттера



# Масс-спектры FD рутениевого комплекса при разных температурах эмиттера



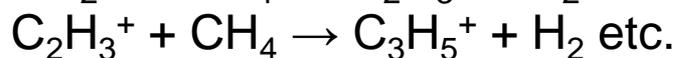
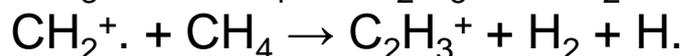
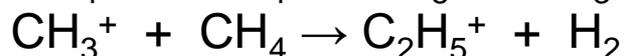
# Химическая ионизация

Тальрозе, Любимова 1952 – вторичные процессы в ИИ ( $\text{CH}_5^+$ )

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)

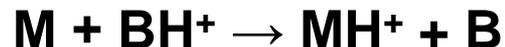


## Протекание ион – молекулярных реакций

# Химическая ионизация

## ион – молекулярные реакции

### 1. Протонирование

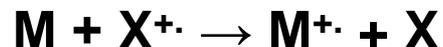


**Условие:** СП (M) > СП (B)

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

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

### 2. Перезарядка

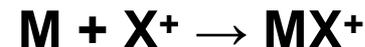


**Условие:** ЭР (X<sup>·+</sup>) > ЭИ (M)

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

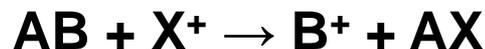
Диапазон ЭИ для органических молекул: 7 – 11 eV. Диапазон ЭР для наиболее популярных газов-реагентов : 9.2 eV (бензол) - 24.6 eV (гелий)

### 3. Электрофильное присоединение



Типичные катионы: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>

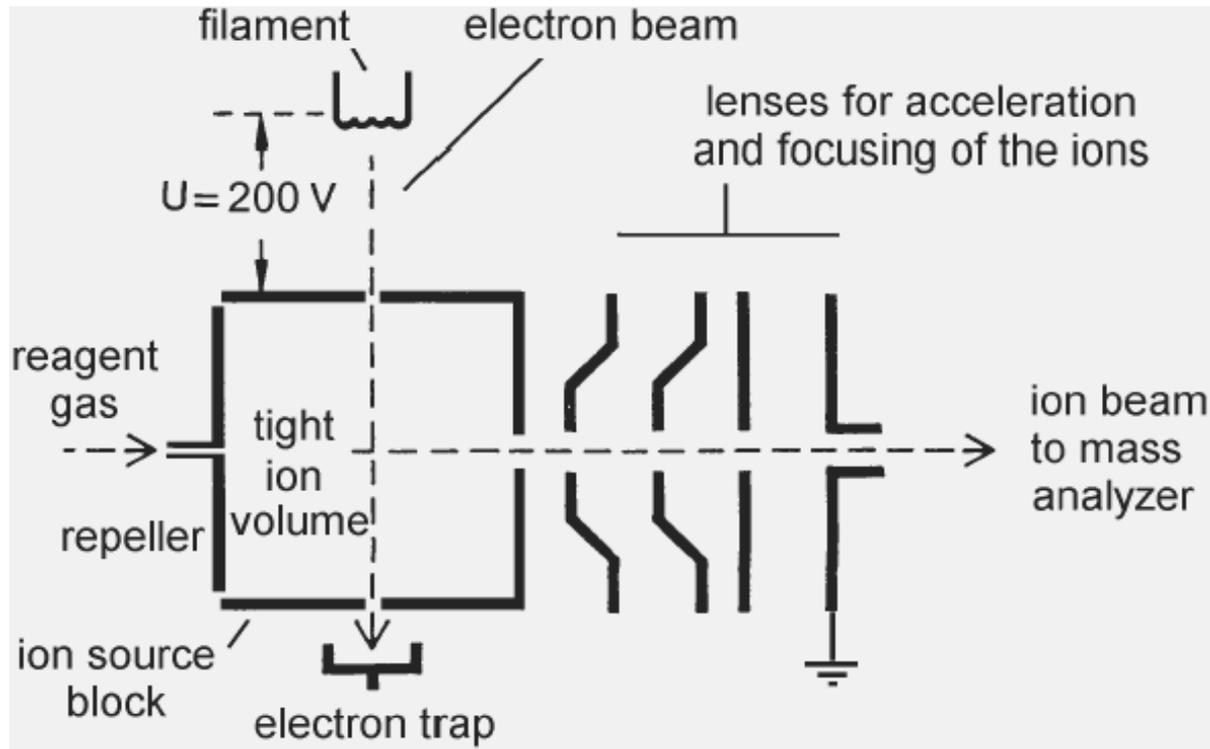
### 4. Отрыв аниона



**Условие:** низкое СП



# Ионный источник EI/CI

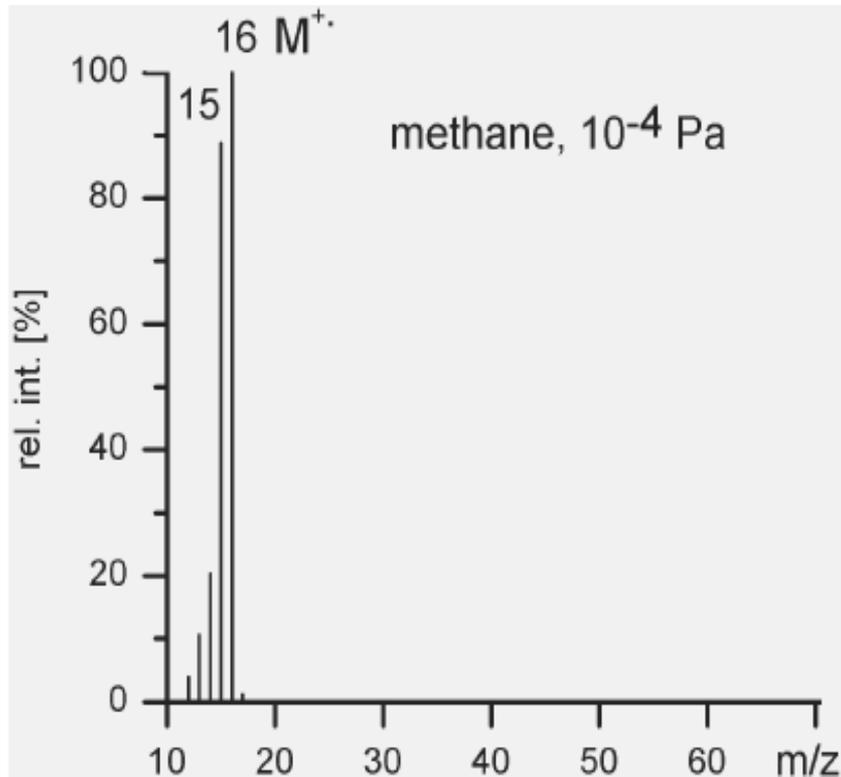


**EI mode:  $P < 1 \text{ Па}$ ,  $E = 20\text{-}100 \text{ эВ}$**

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

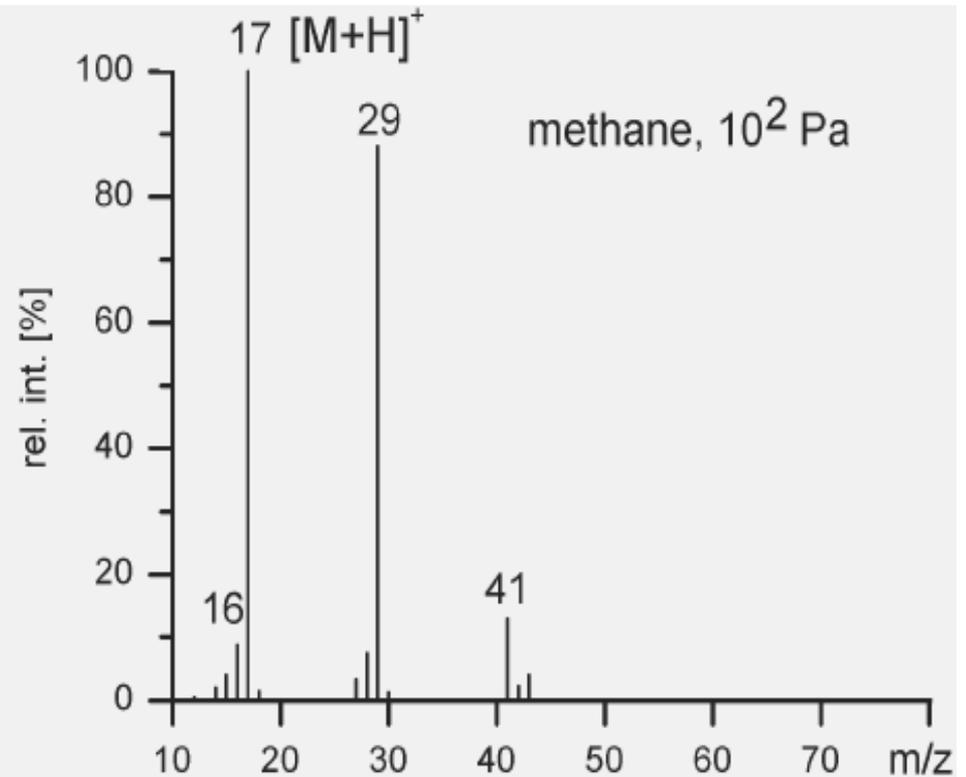
**Газ-реагент: вода, метан, аммиак, изобутан, аргон, бензол и т.д.**

# 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)**

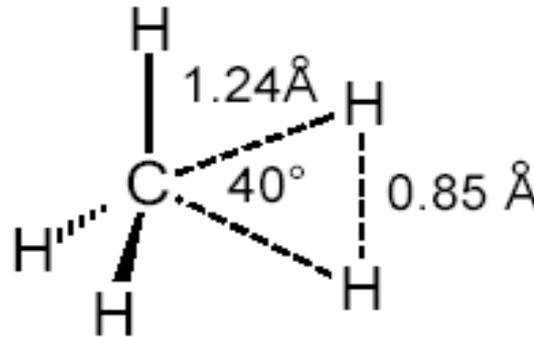
# Протонированный метан ( $\text{CH}_5^+$ )

*“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

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

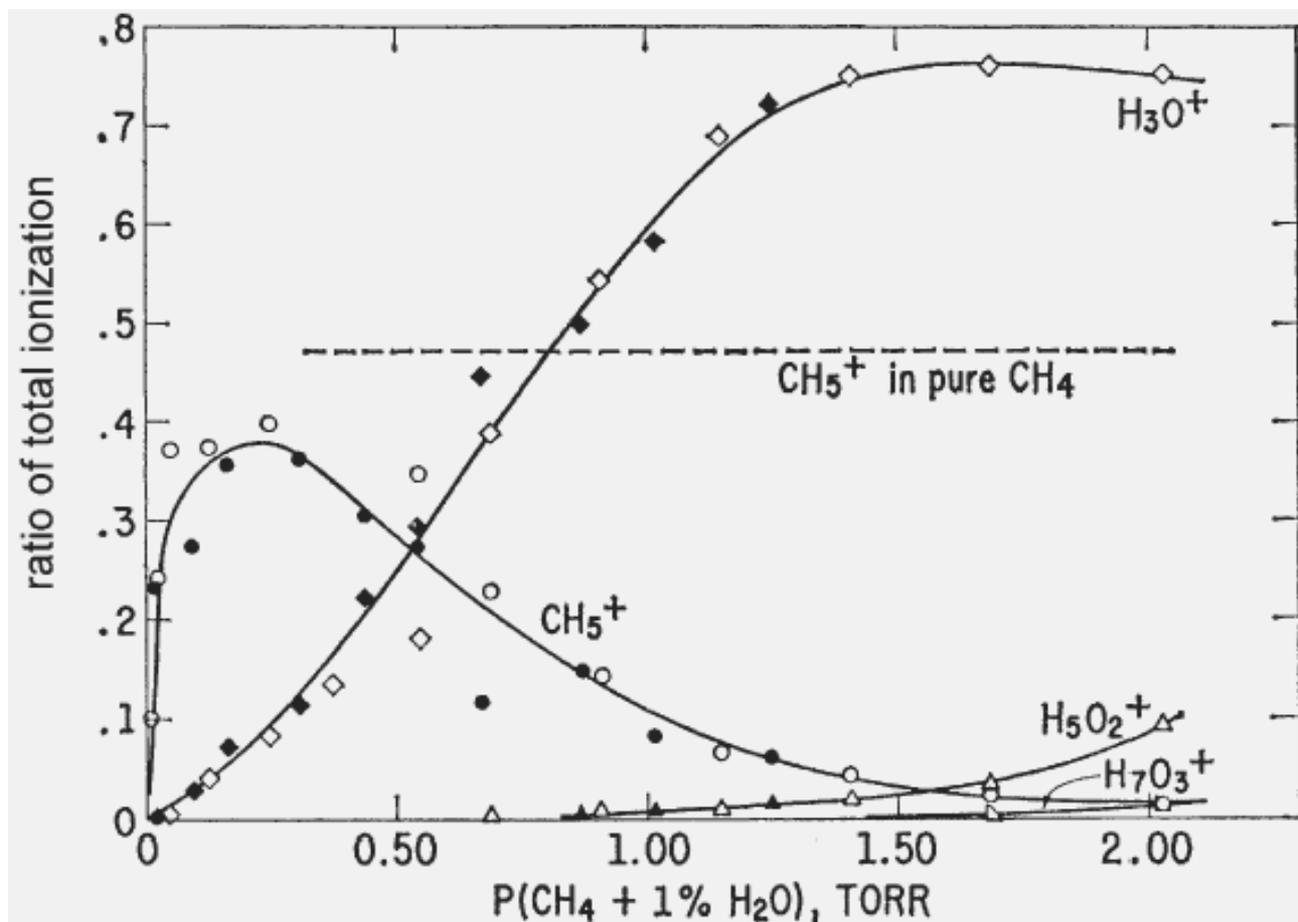
Новый взгляд на природу кислот и оснований

Суперкислоты ( $\text{HSbF}_6$ ,  $\text{CH}_5^+$  и др.)

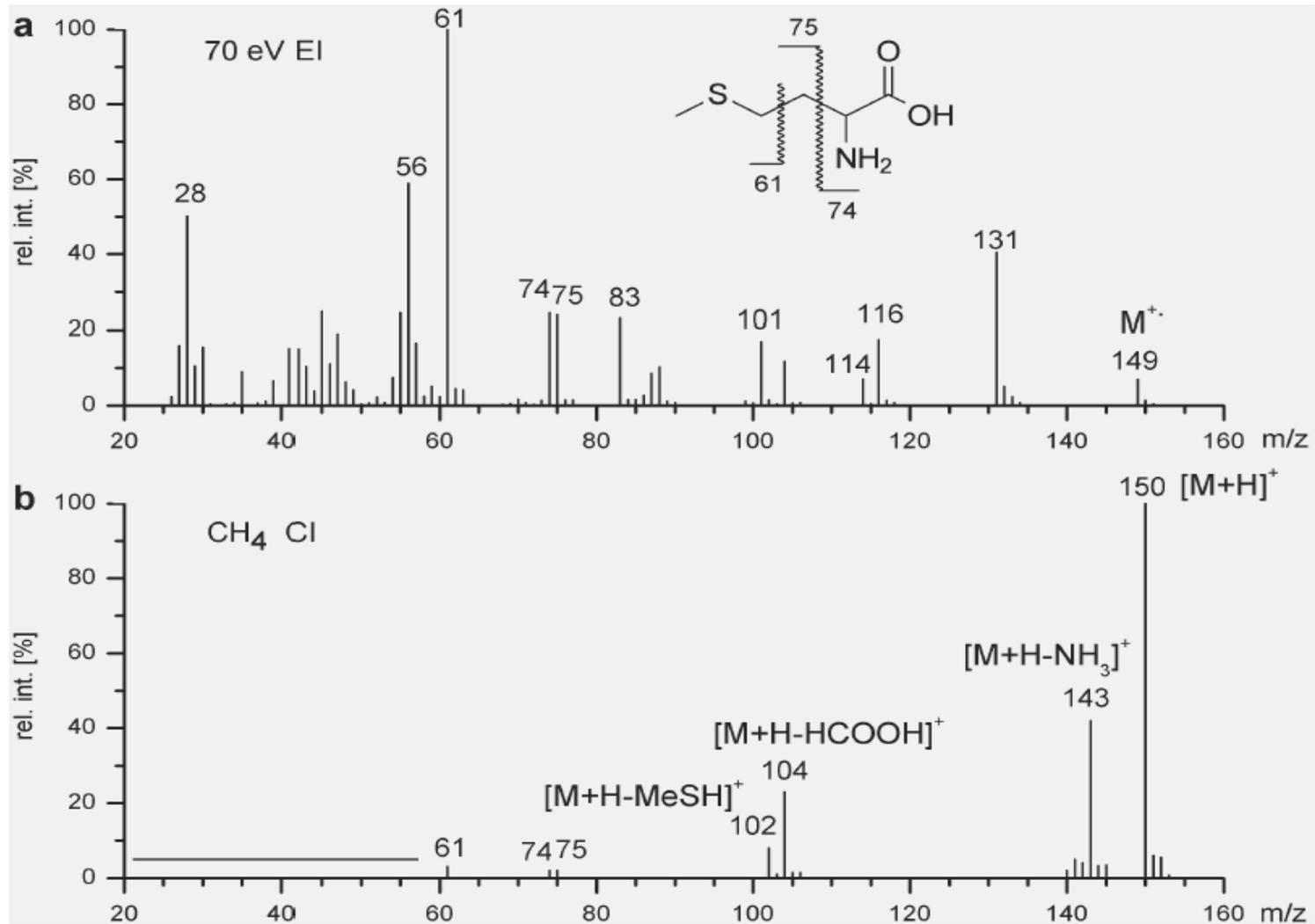
Органическая химия карбониевых катионов

Нобелевская премия по химии: Джордж Ола (1994)

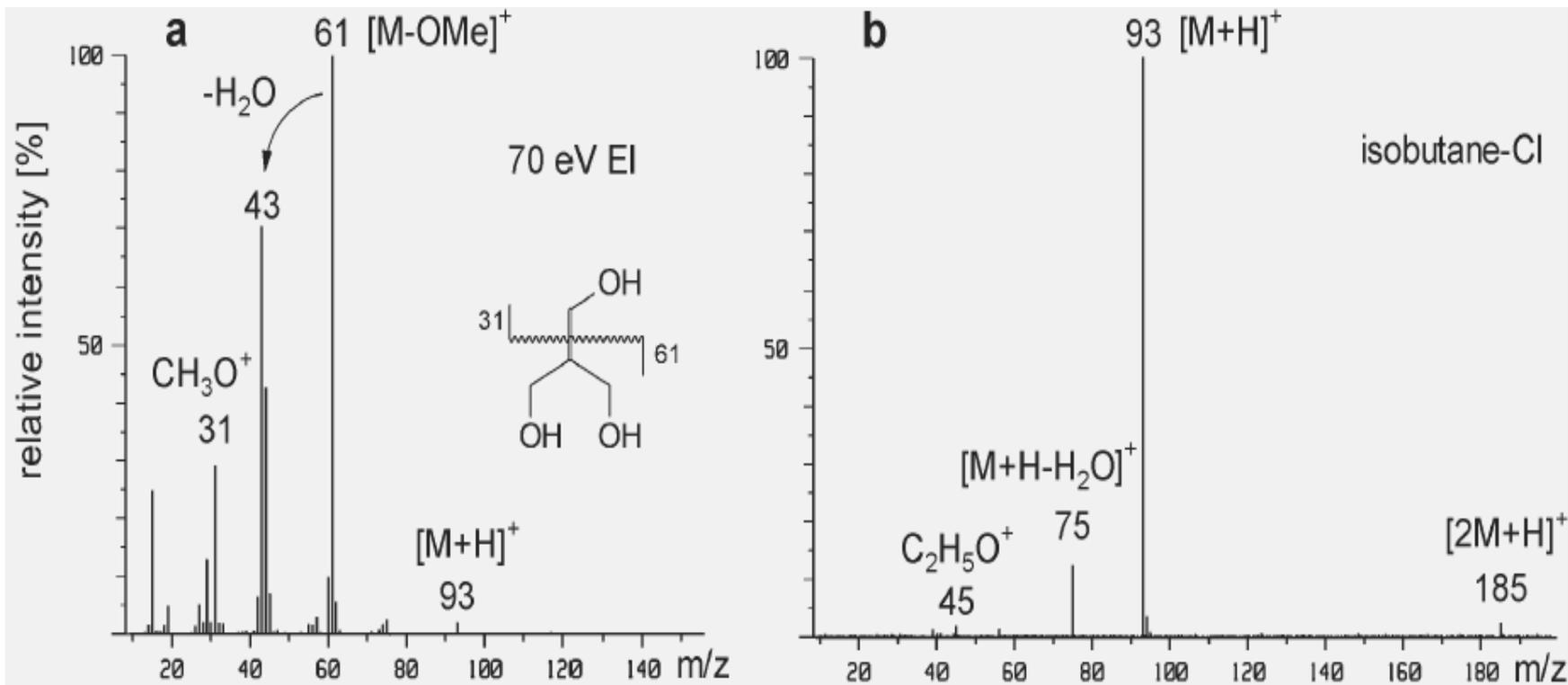
# Масс-спектр метановой плазмы в присутствии следов воды



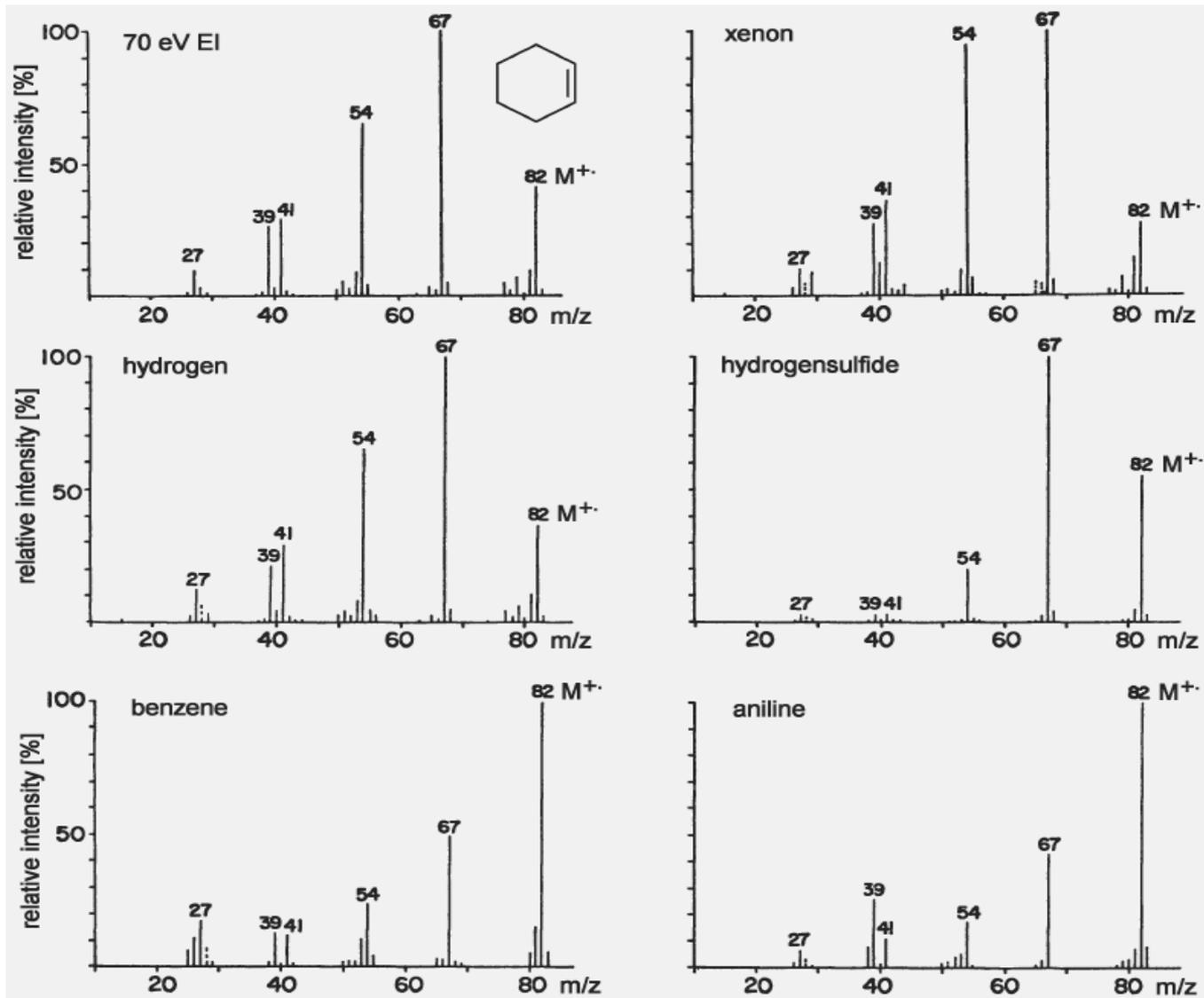
# Масс-спектры EI и CI (CH<sub>4</sub>) метионина



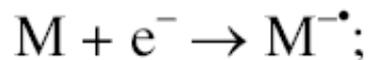
# Масс-спектры EI и CI (i-butane) глицерина



# Масс-спектры С1 циклогексена



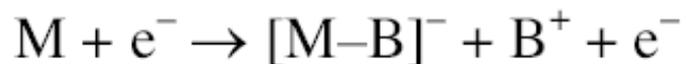
# Образование отрицательных ионов при химической ионизации



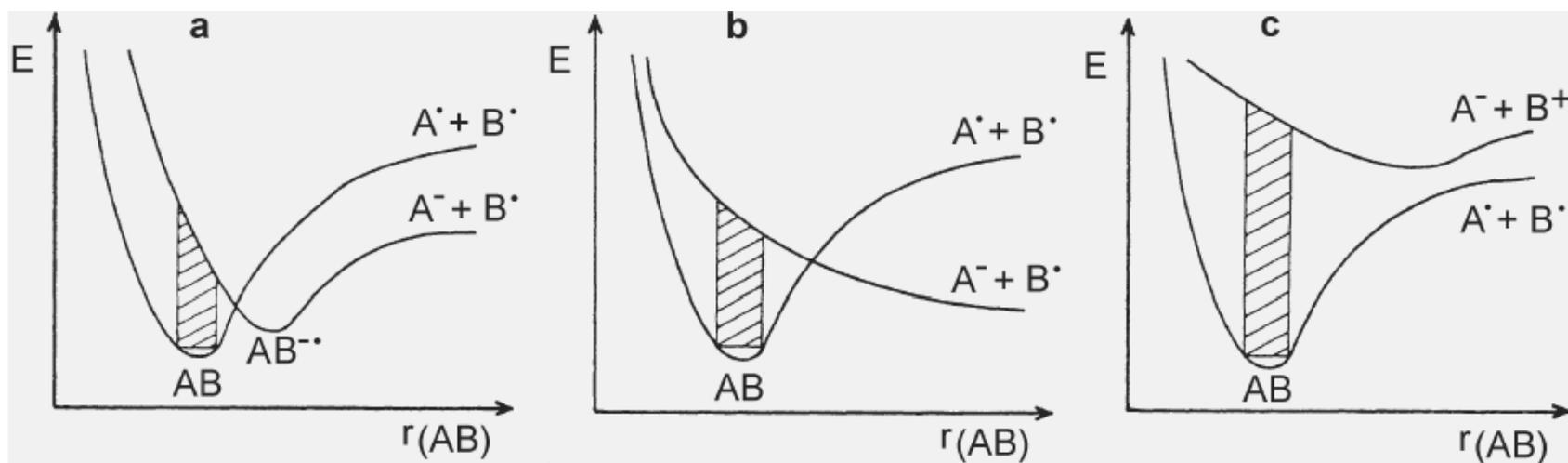
*resonance electron capture*



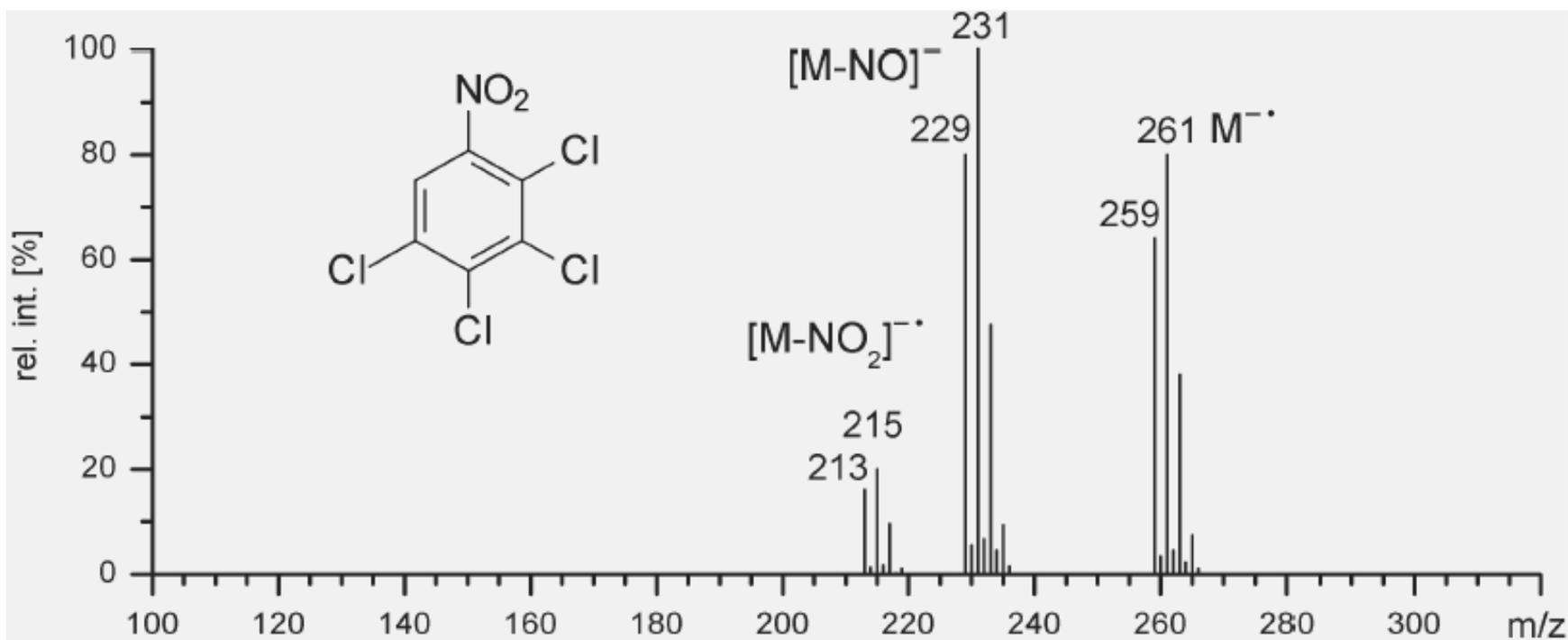
*dissociative electron capture*



*ion-pair formation*

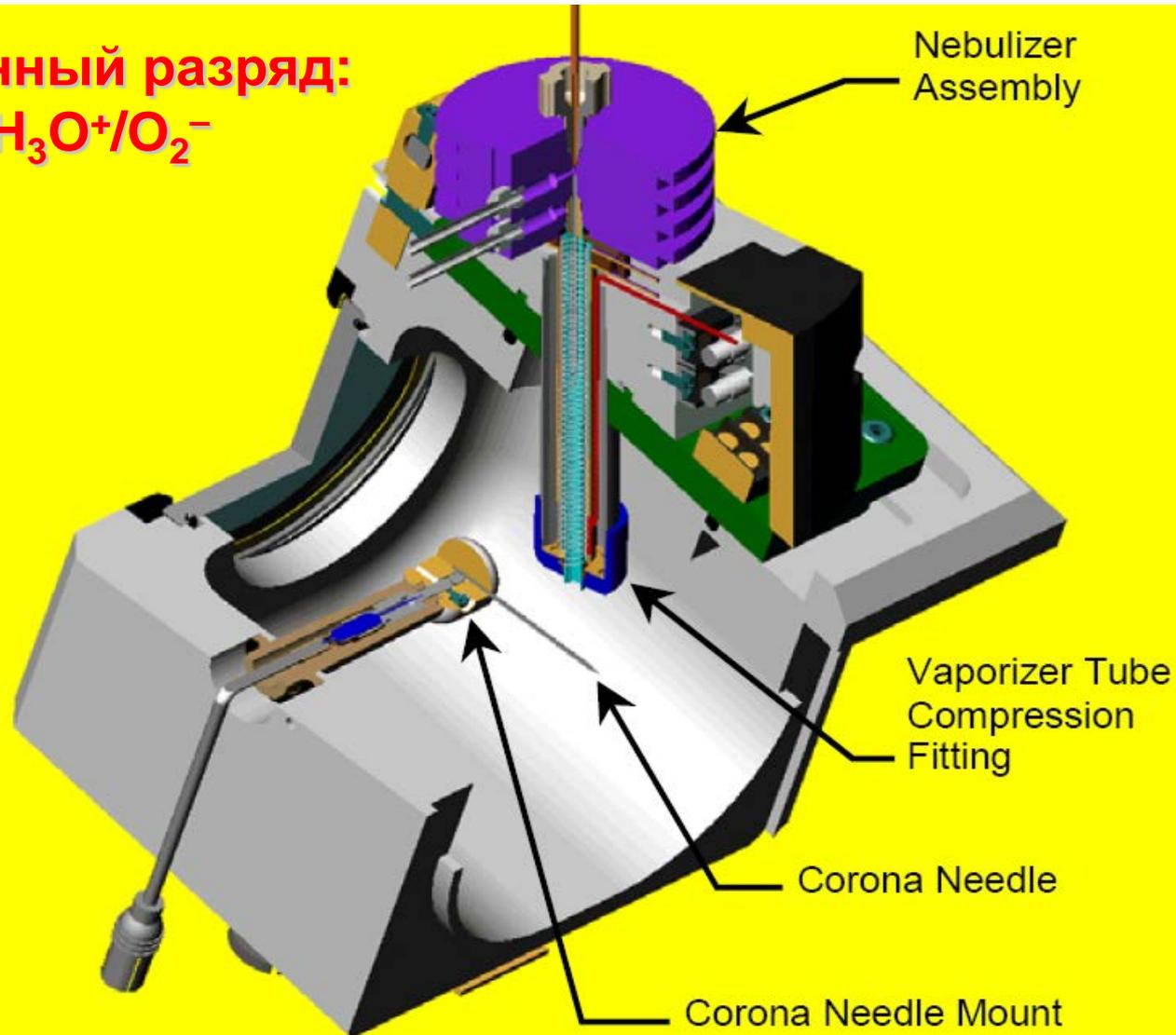


# Масс-спектр отрицательных ионов $\text{Cl}(\text{CH}_4)$ 2,3,4,5-нитробензола

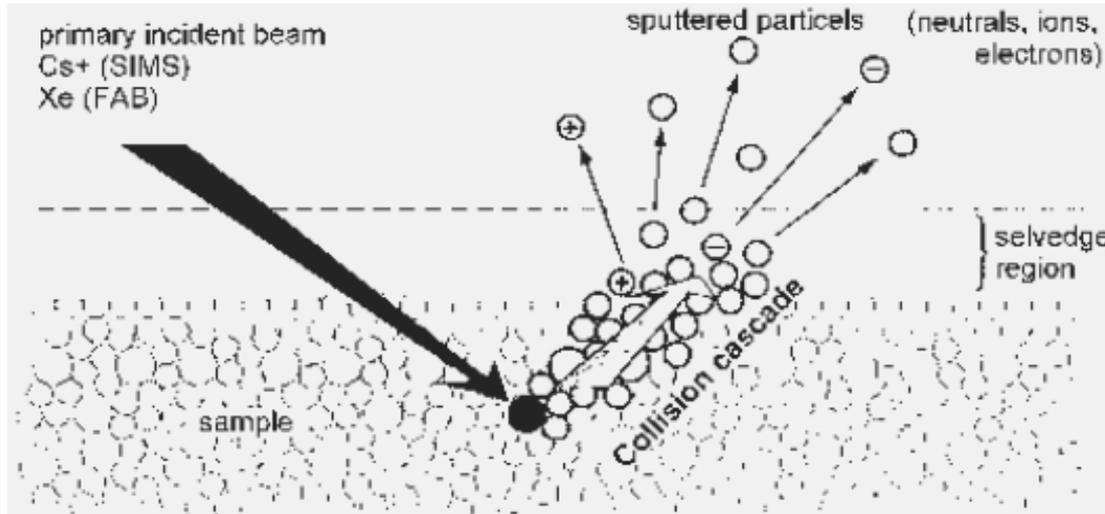


# APCI Химическая ионизация при атмосферном давлении (кусок LC/MS)

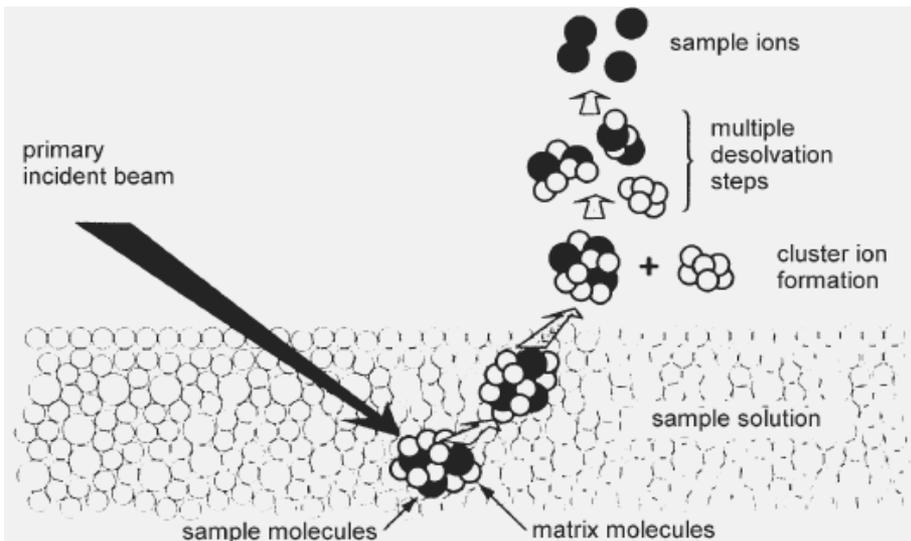
Коронный разряд:  
 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{O}_2^-$



# Бомбардировка быстрыми атомами (FAB)

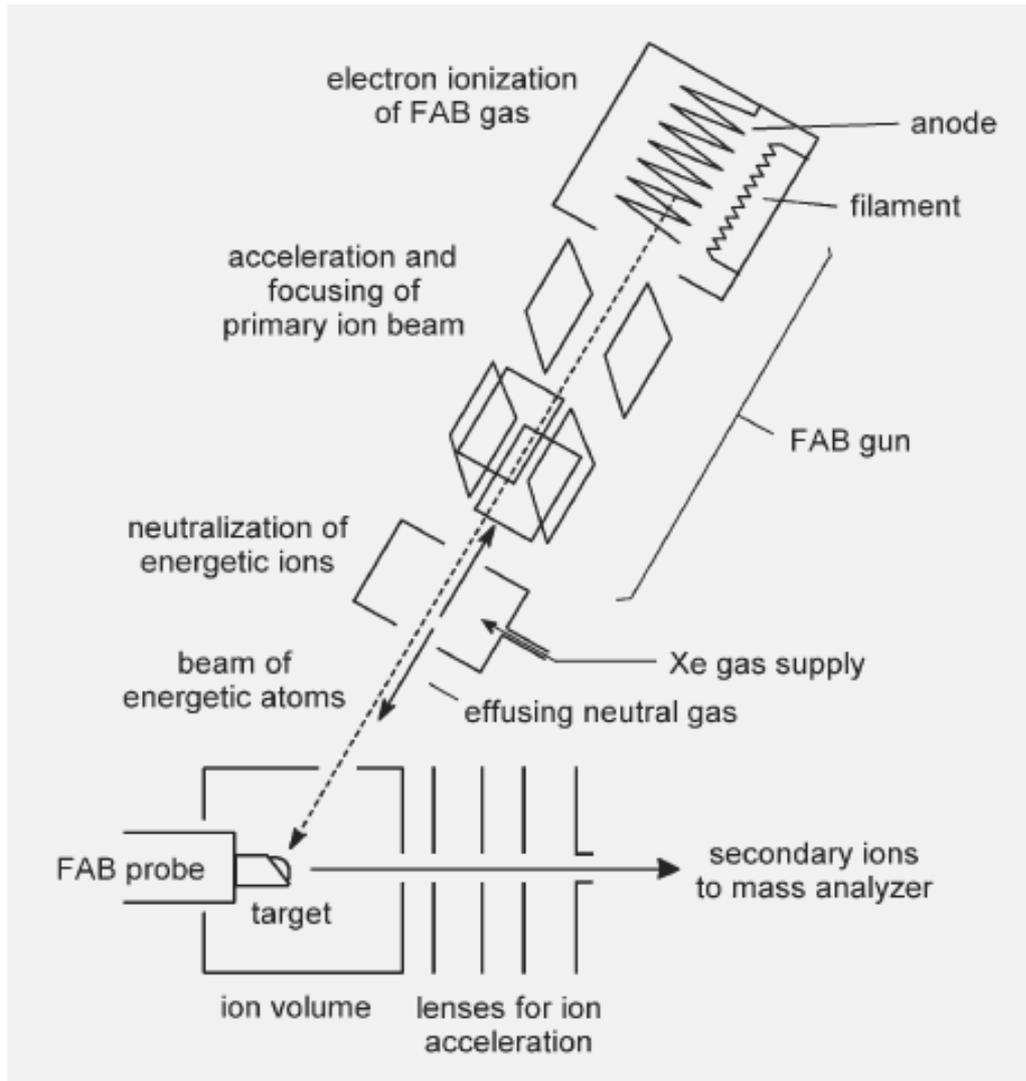


**Твердый образец**



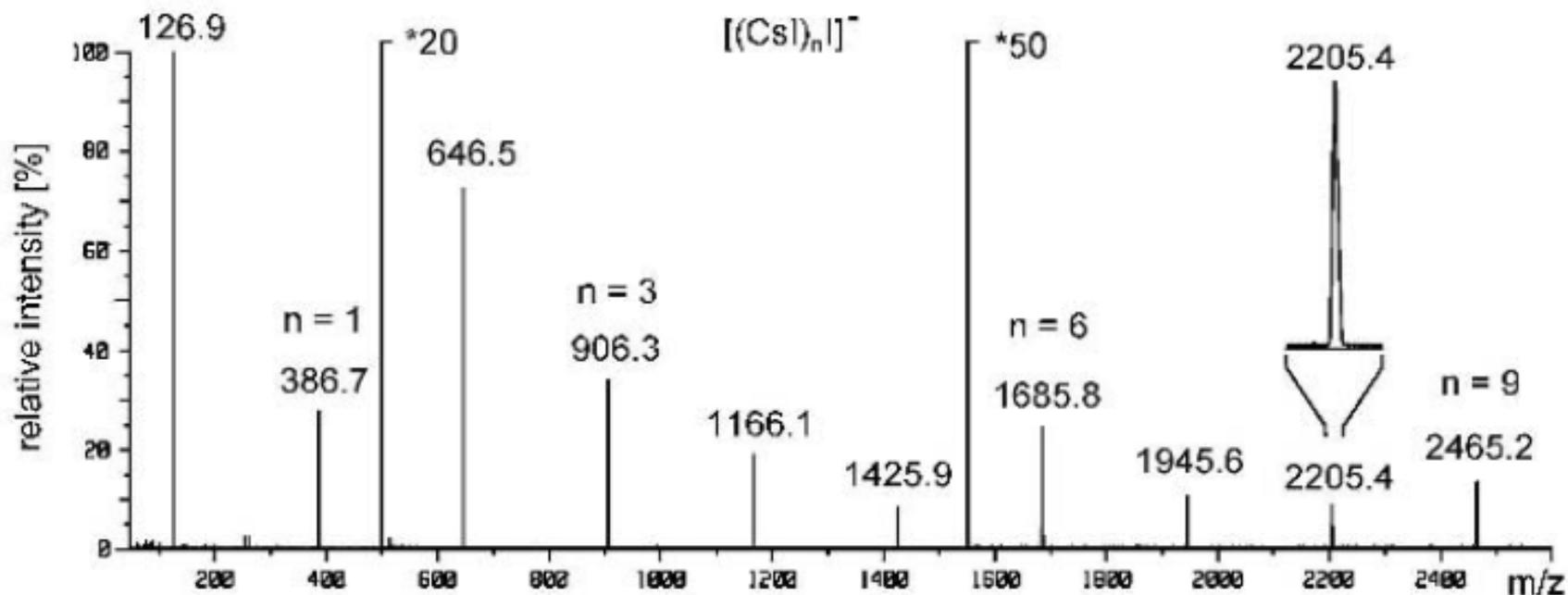
**Жидкий образец**

# Ионный источник FAB



**FAB: Xe 4-8 кэВ**  
**LSIMS: Cs<sup>+</sup> 5-25 кэВ**

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

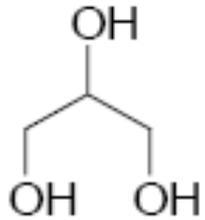


# Типы ионов в масс-спектрометрии FAB

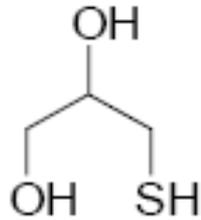
Analytes	Positive Ions	Negative Ions
non-polar	$M^{+\bullet}$	$M^{-\bullet}$
medium polarity	$M^{+\bullet}$ and/or $[M+H]^+$ , $[M+\text{alkali}]^+$ , <i>clusters</i> $[2M]^{+\bullet}$ and/or $[2M+H]^+$ , $[2M+\text{alkali}]^+$ , <i>adducts</i> $[M+Ma+H]^+$ , $[M+Ma+\text{alkali}]^+$	$M^{-\bullet}$ and/or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

<sup>a</sup> Comprising cation  $C^+$  and anion  $A^-$ .

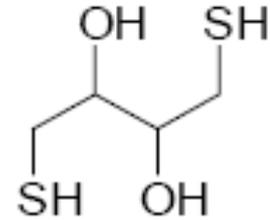
# Матрицы для FAB



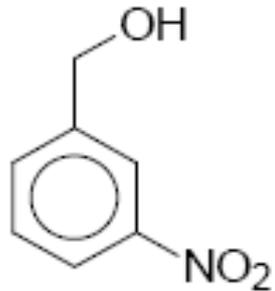
glycerol



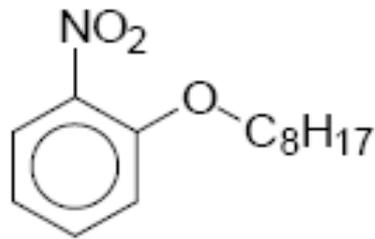
thioglycerol



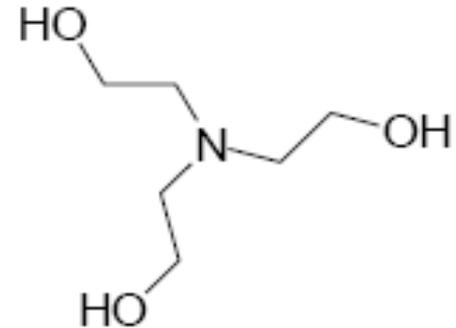
dithiothreitol/-erythritol 5:1  
(magic bullet)



3-nitrobenzyl alcohol  
(NBA)

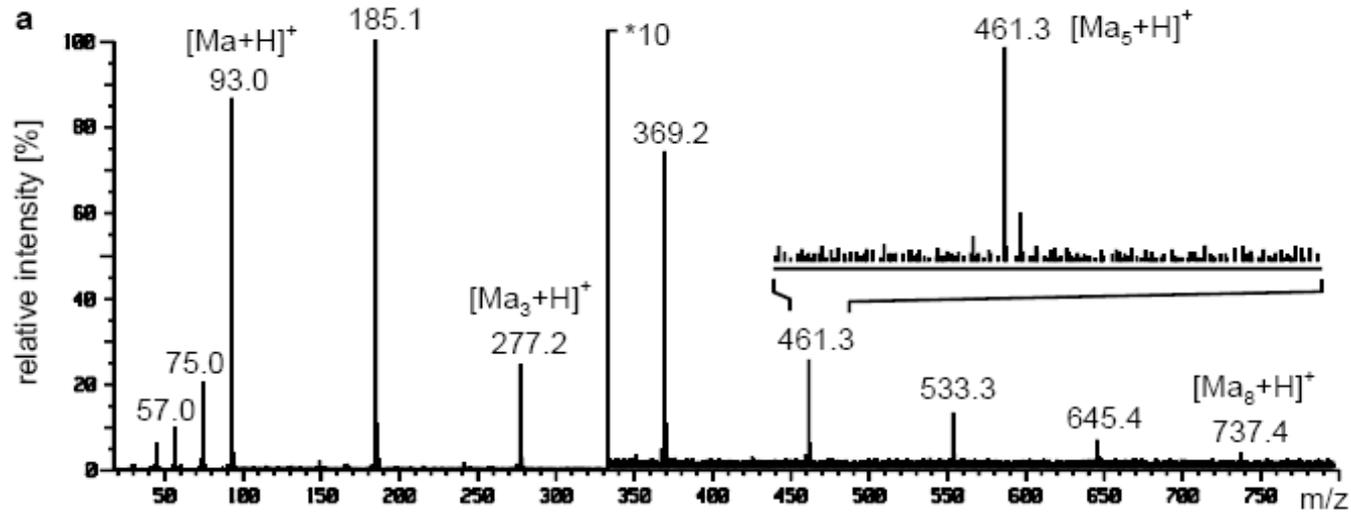


2-nitrophenyl octylether  
(NPOE)

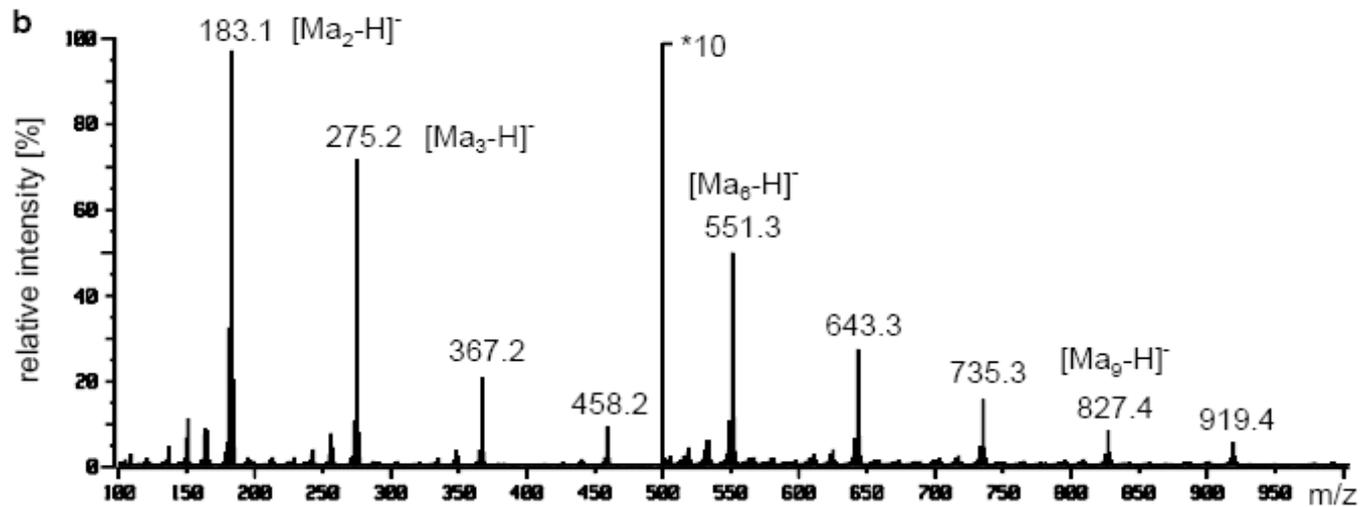


triethanolamine  
(TEA)

# Масс-спектр FAB глицерина

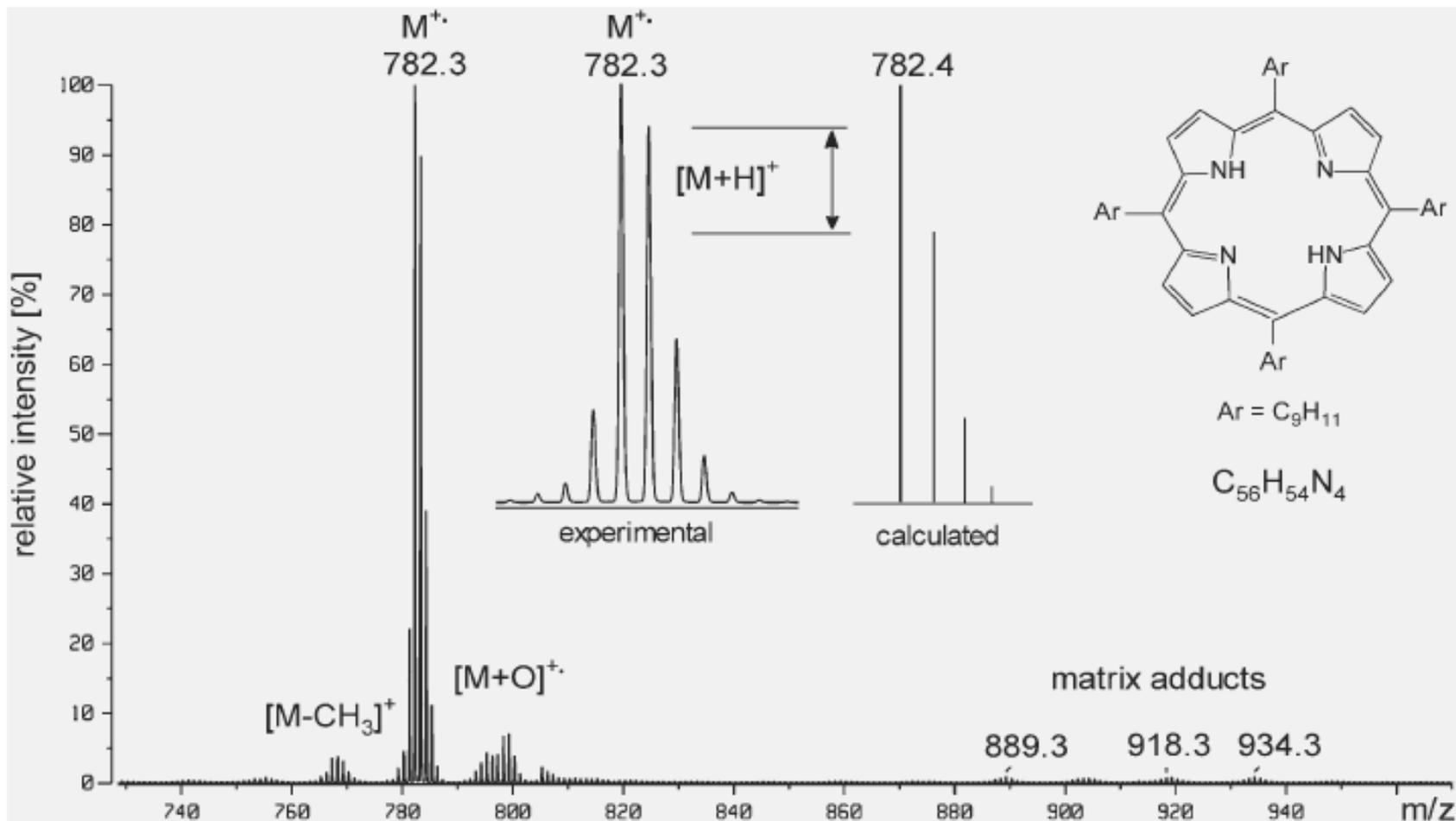


(+)



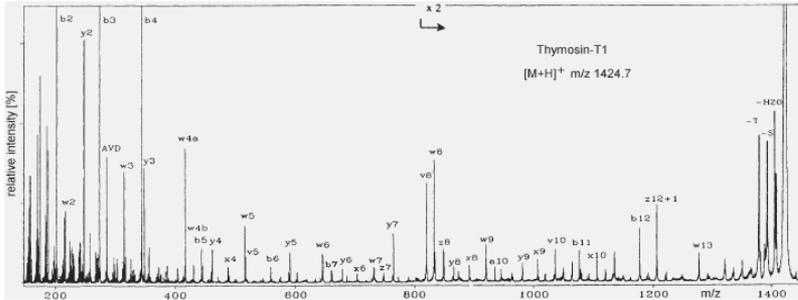
(-)

# Масс-спектр FAB тетраметилпорфирина

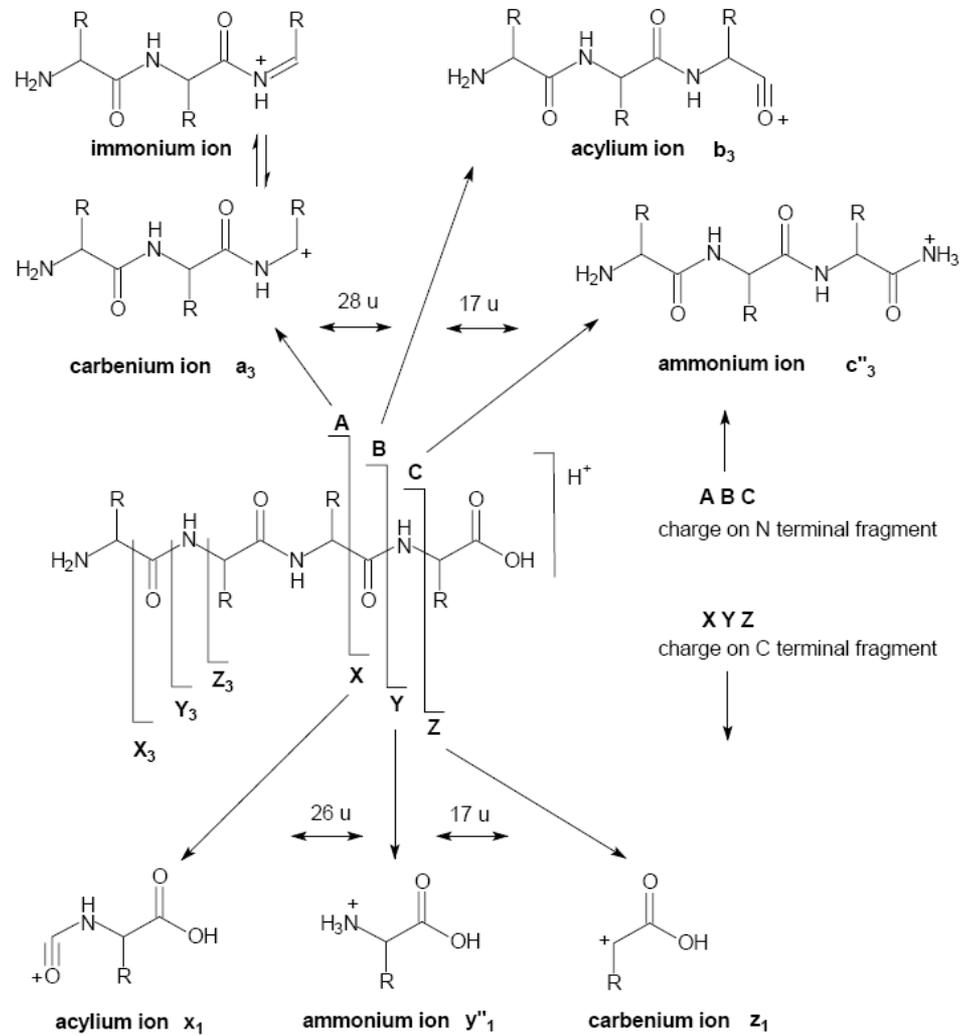


**NBA - matrix**

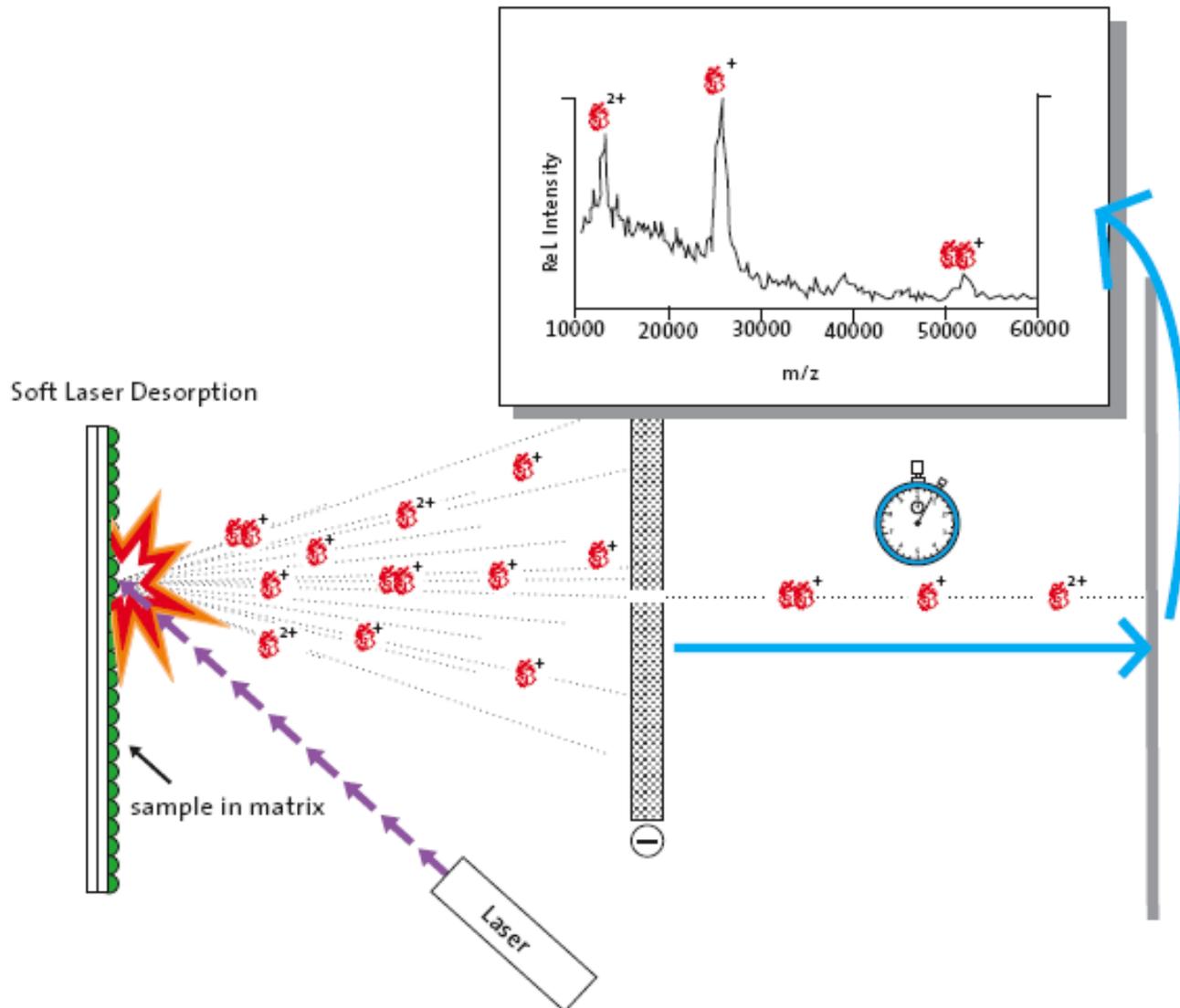
# Секвенирование белков FAB



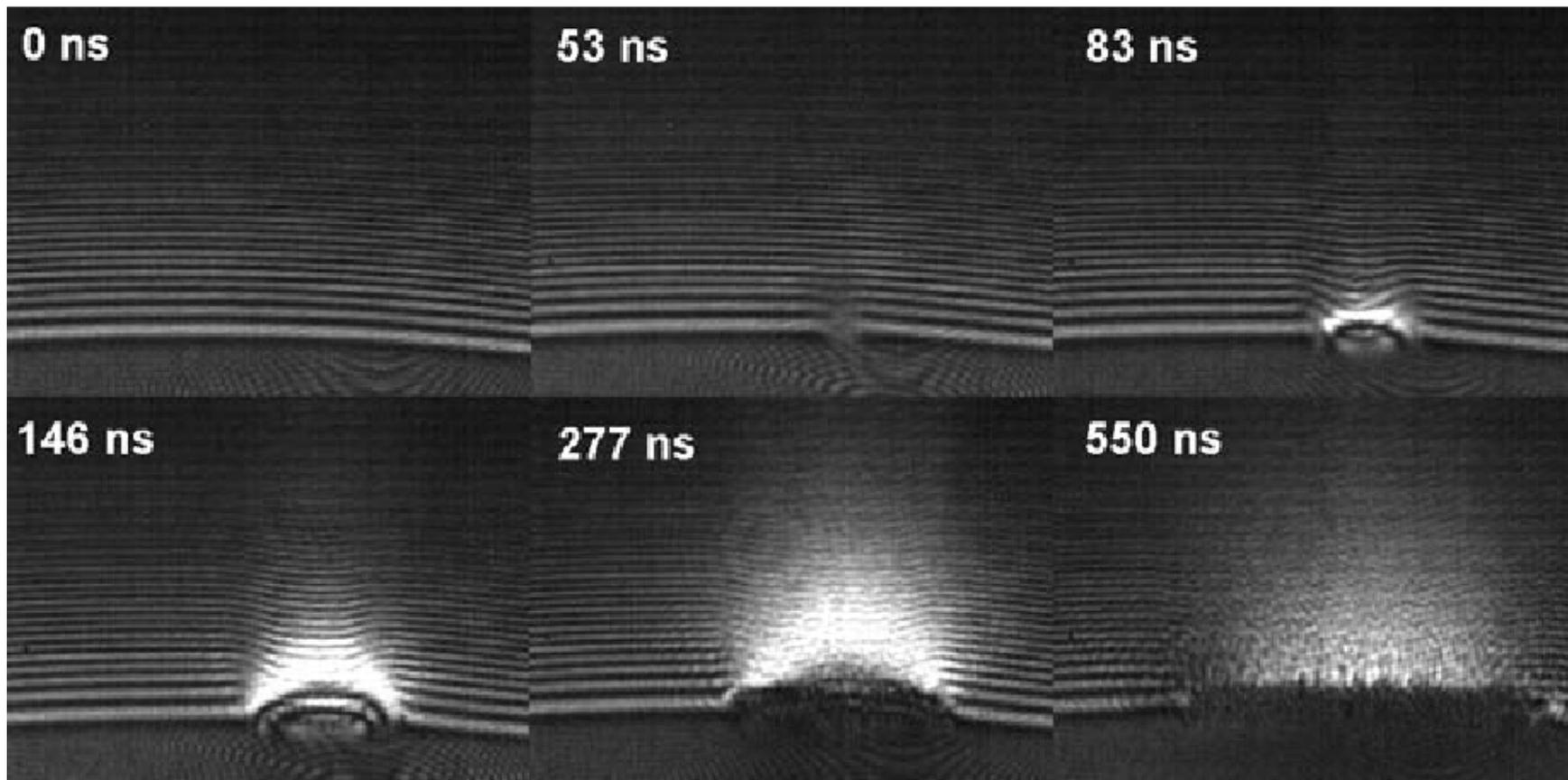
**ТИМОЗИН-Т1 (M+H)<sup>+</sup>**



# Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI)



# Временной ход образования факела



*Глицерин, 100 нс Er:Yag*

# Лазеры

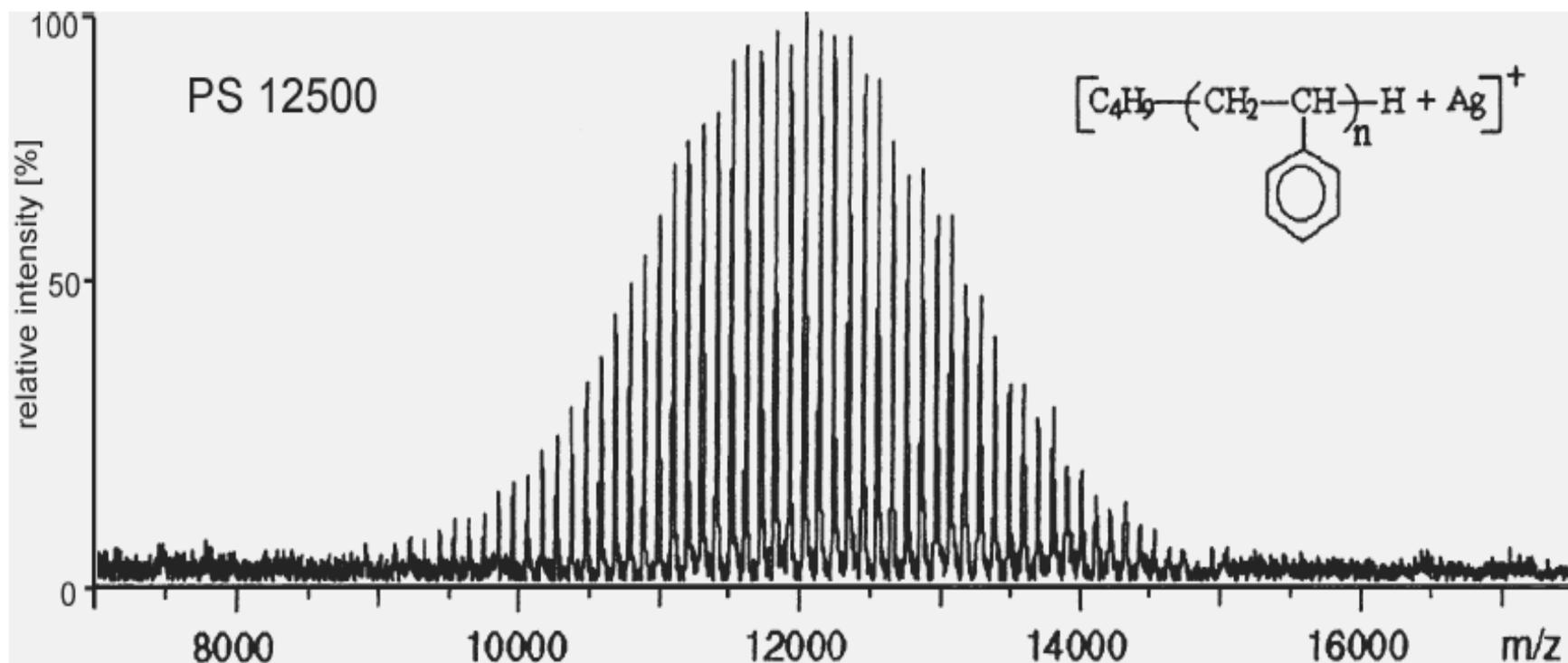
Laser	Wavelength	Photon energy (kcal/mol)	Photon energy (eV)	Pulse width
Nitrogen	337 nm	85	3.68	<1 ns – few ns
Nd:YAG × 3	355 nm	80	3.49	typ. 5 ns
Nd:YAG × 4	266 nm	107	4.66	typ. 5 ns
Excimer (XeCl)	308 nm	93	4.02	typ. 25 ns
Excimer (KrF)	248 nm	115	5.00	typ. 25 ns
Excimer (ArF)	193 nm	148	6.42	typ.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

# Образование ионов в MALDI

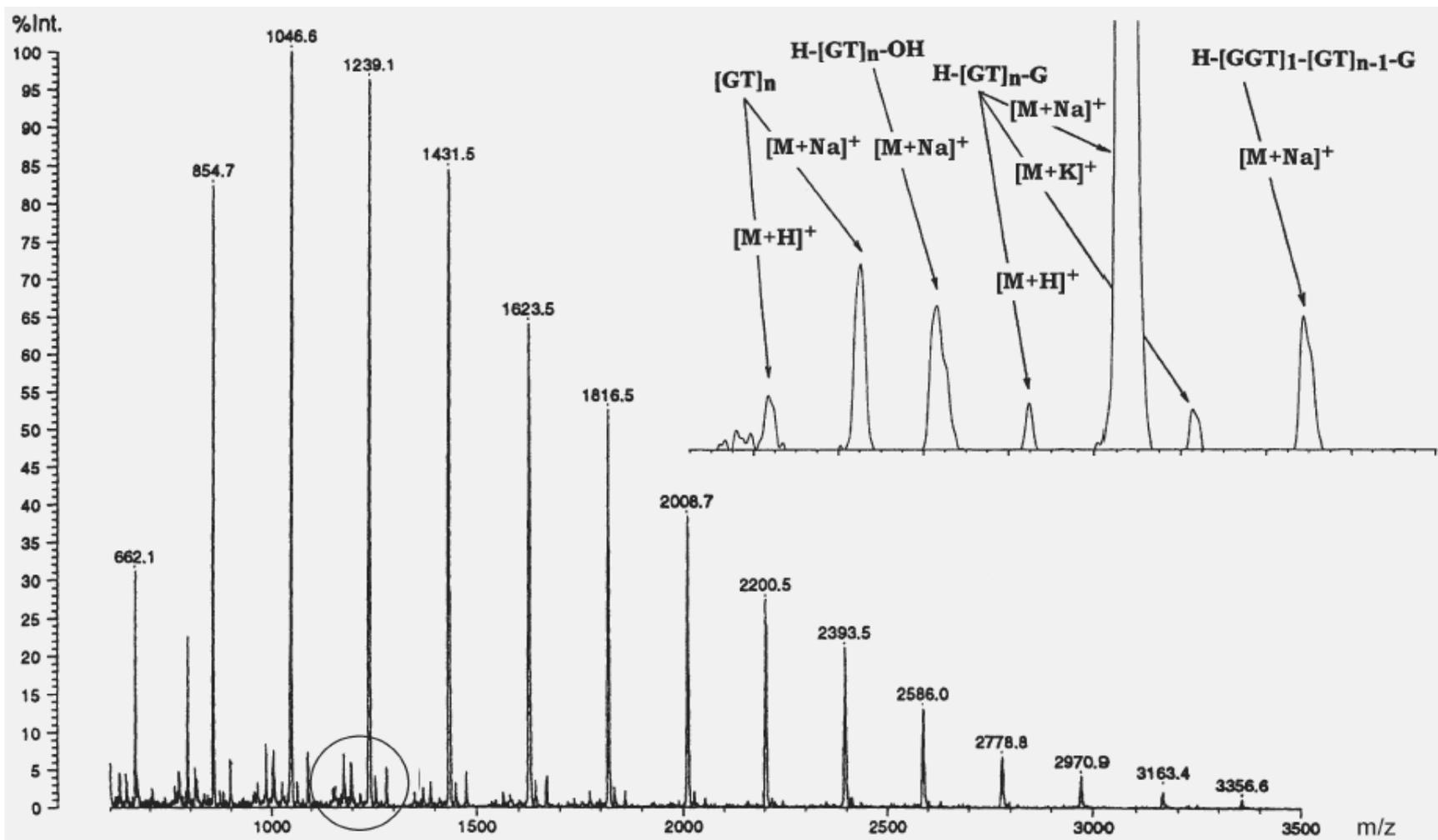
- Поглощение энергии лазера матрицей – частичная ионизация матрицы
- Ион-молекулярные реакции ионов матрицы и молекул analyte, химические реакции

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

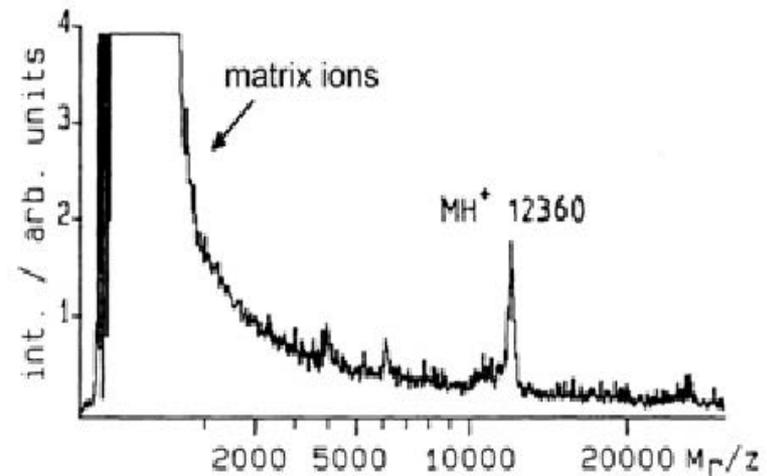
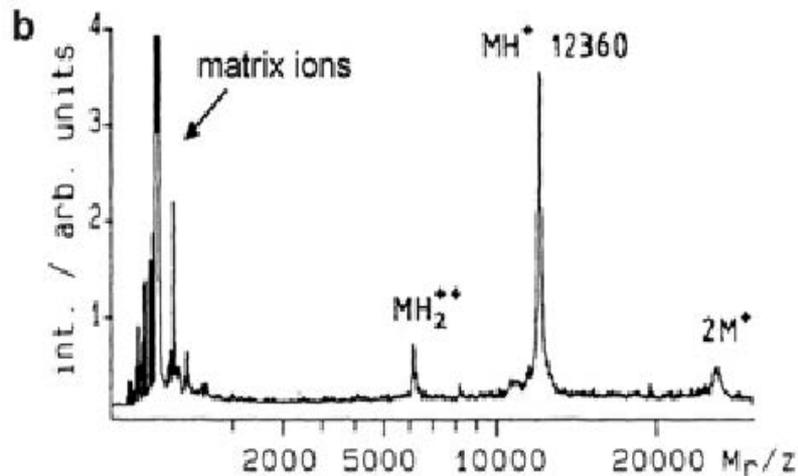
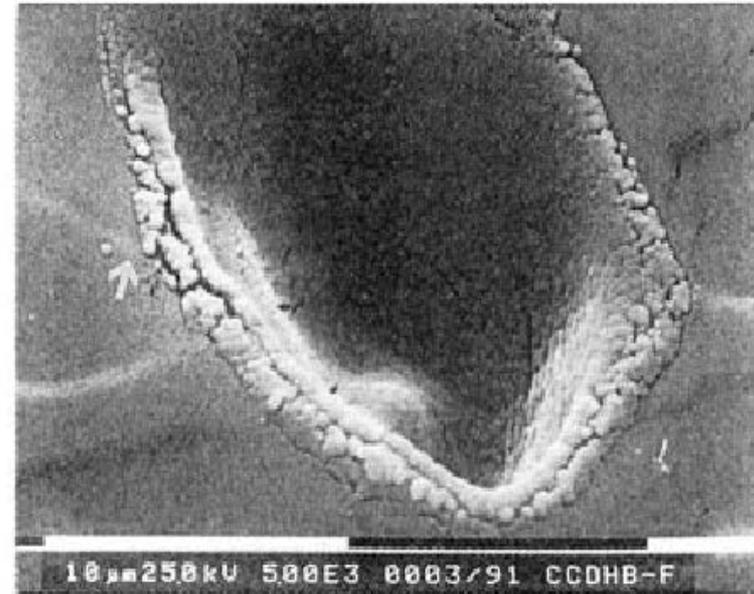
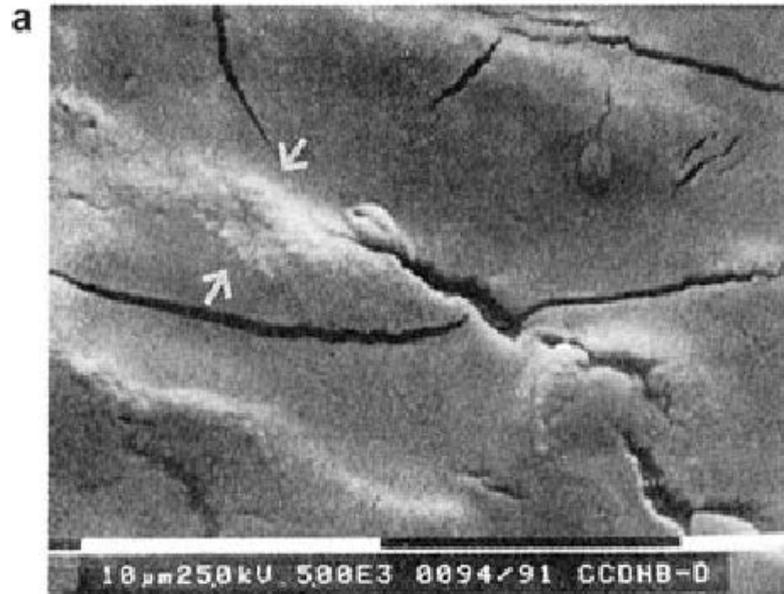
# Масс-спектр MALDI полистирола 12500, допированного серебром



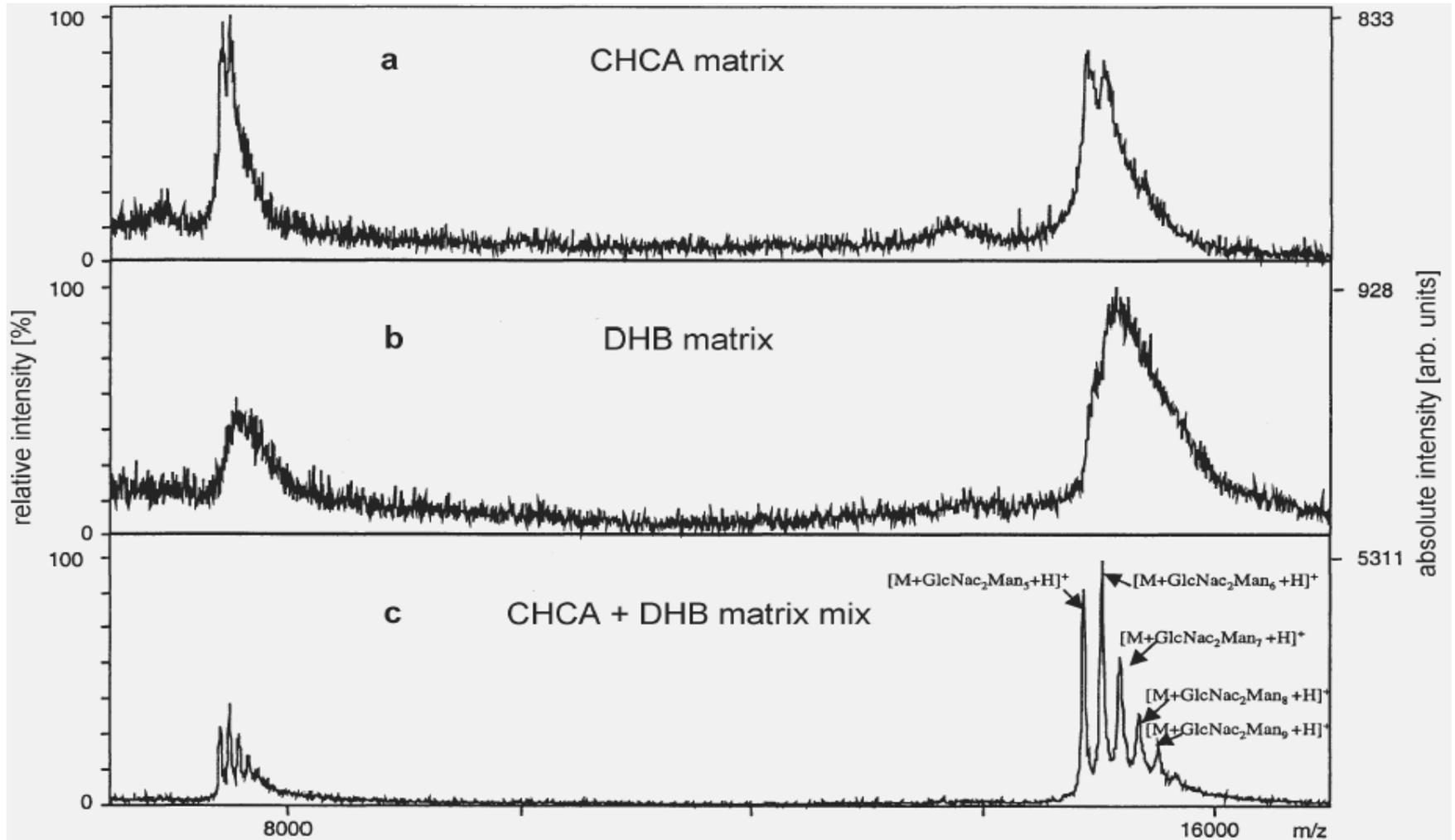
# Масс-спектр MALDI олигоэтиленфталатдиолов



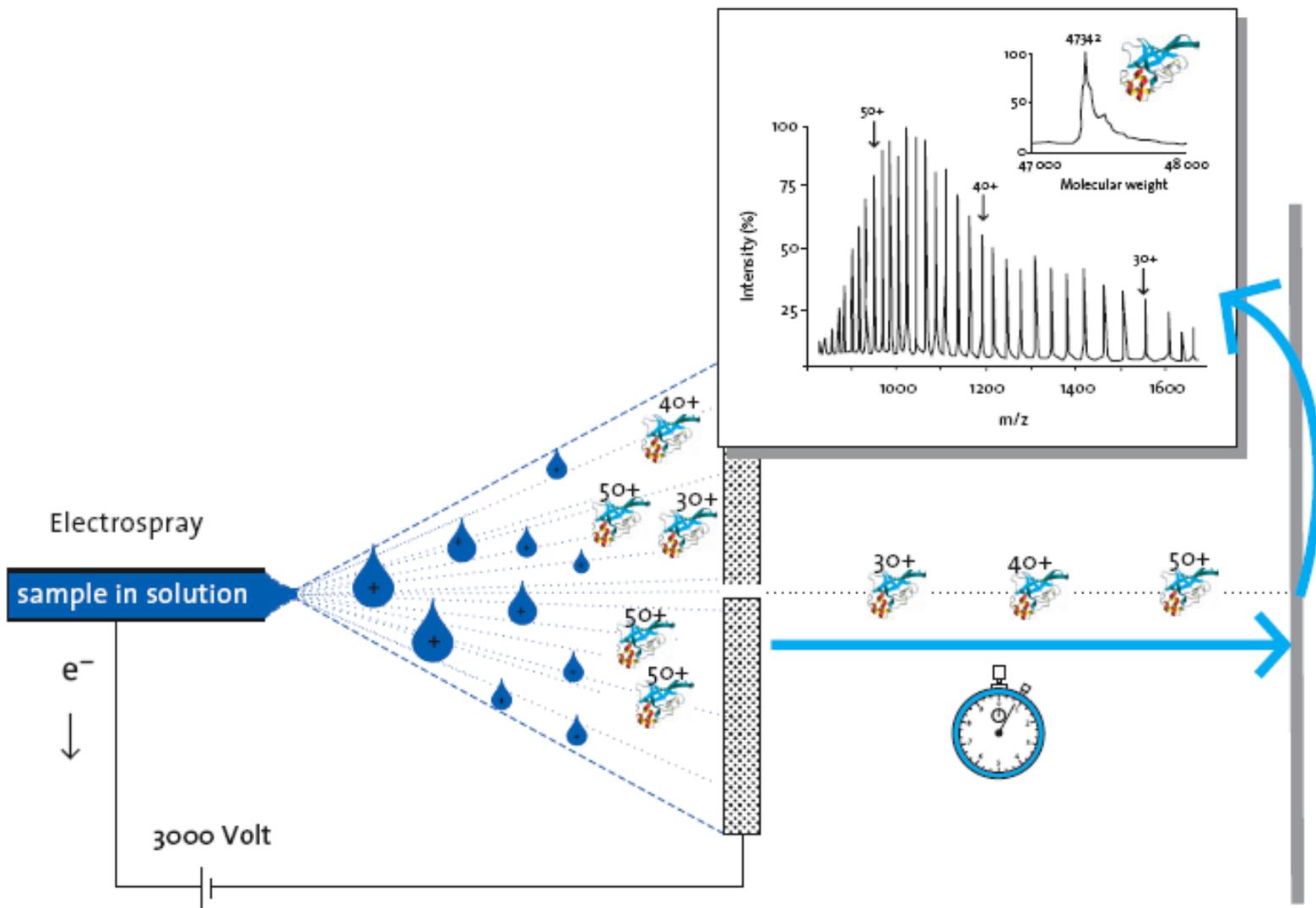
# Влияние сфокусированности лазерного пучка на масс-спектр MALDI (цитохром С, DHB)



# Влияние матрицы на масс-спектр MALDI (рибонуклеаза B)

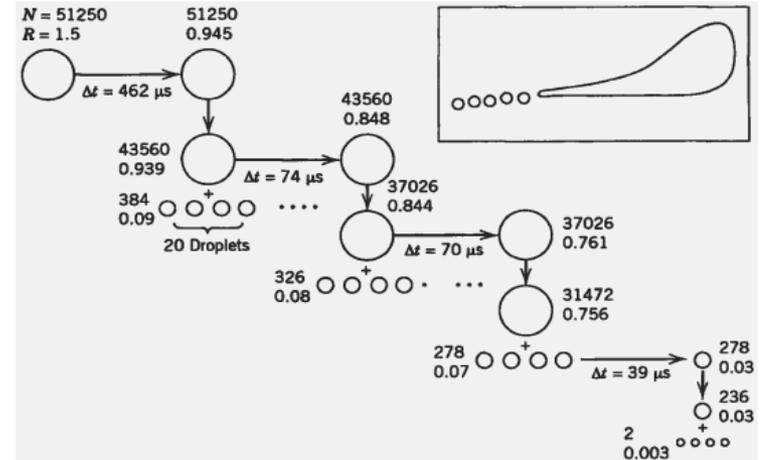
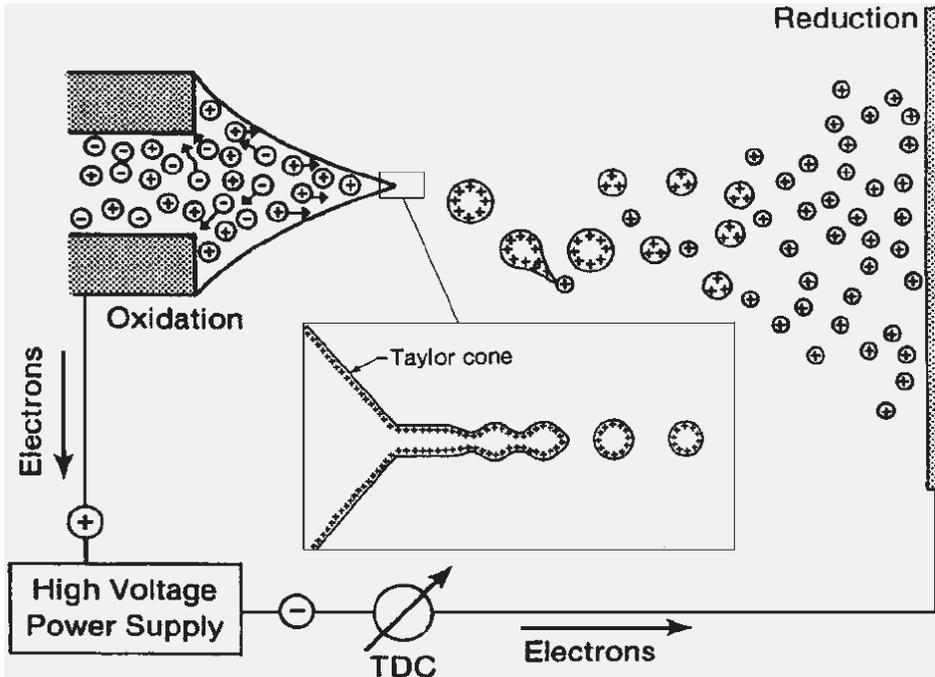


# Ионизация электрораспылением

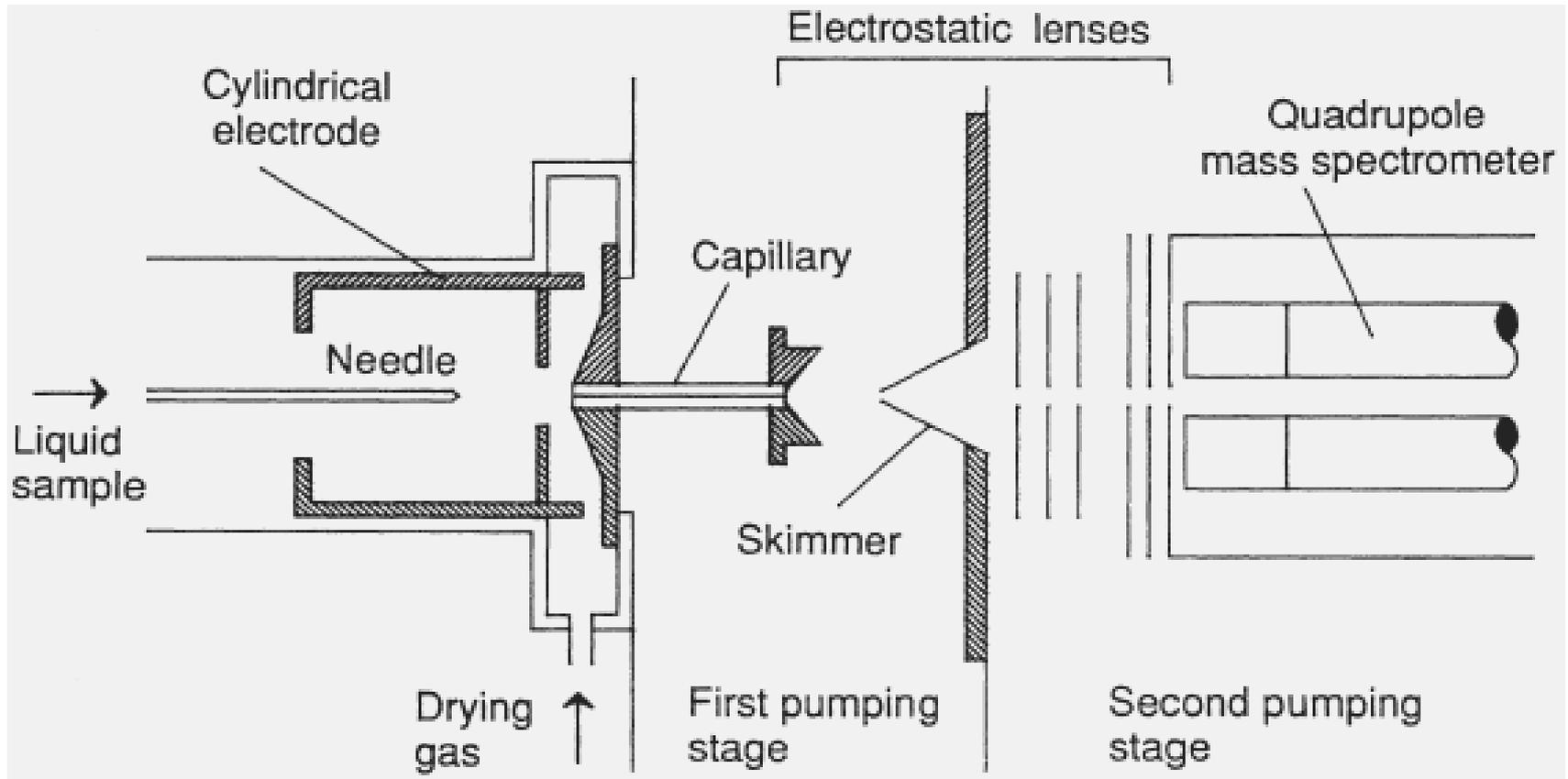


# Ход процесса

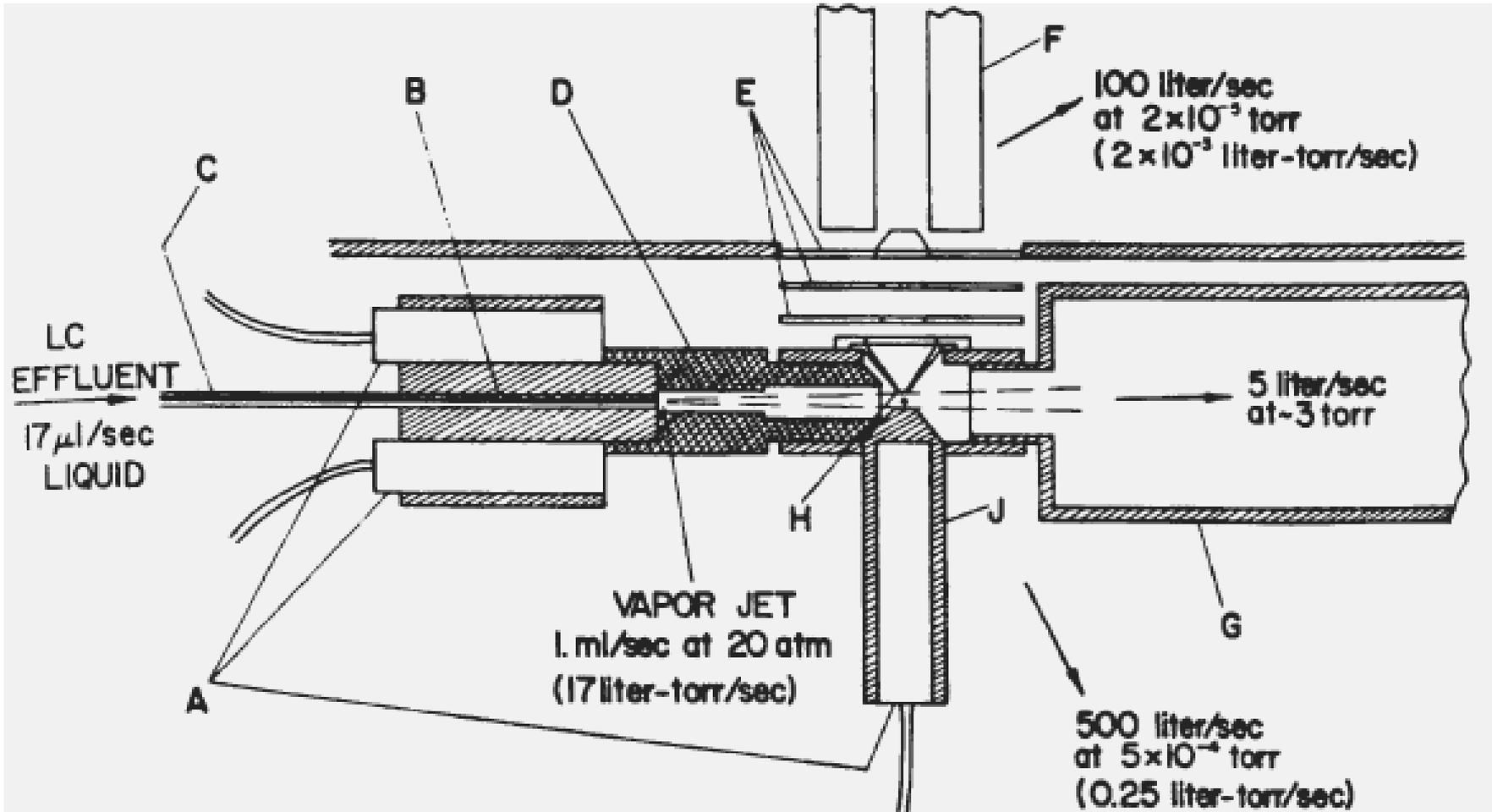
1. Образование многозарядных капель
2. Высыхание капель при сохранении заряда – кулоновский взрыв
3. Образование десольватированных ионов



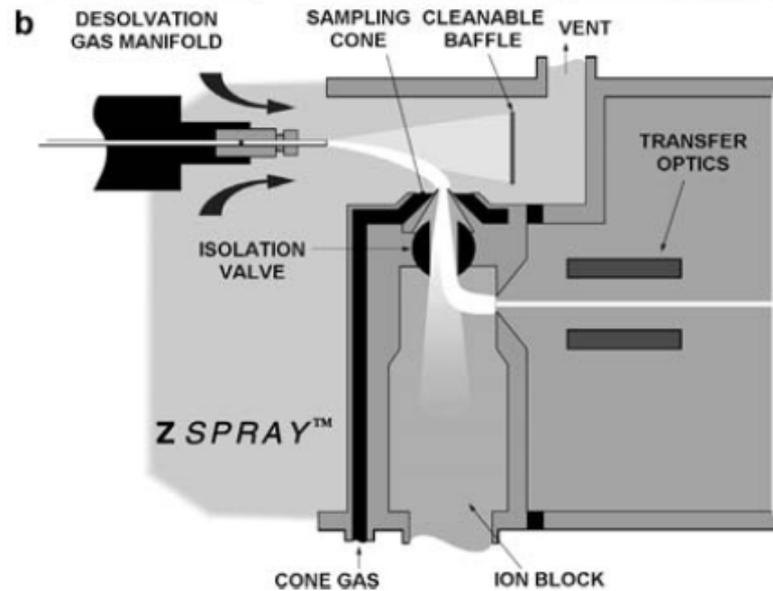
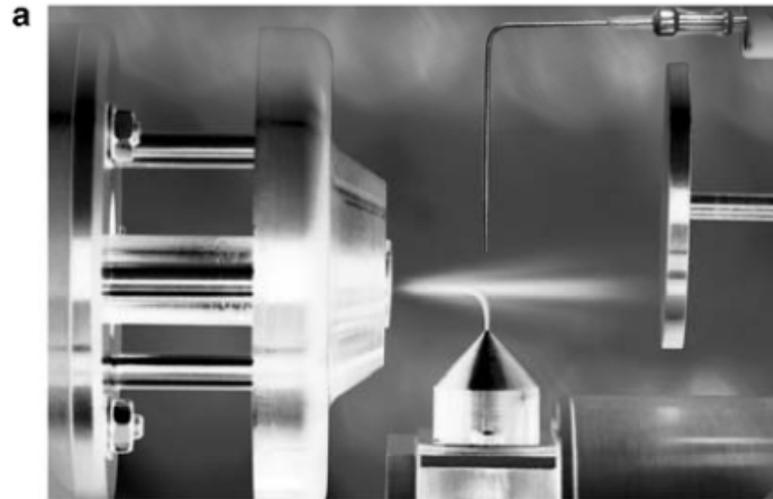
# Ионный источник для электроспрея



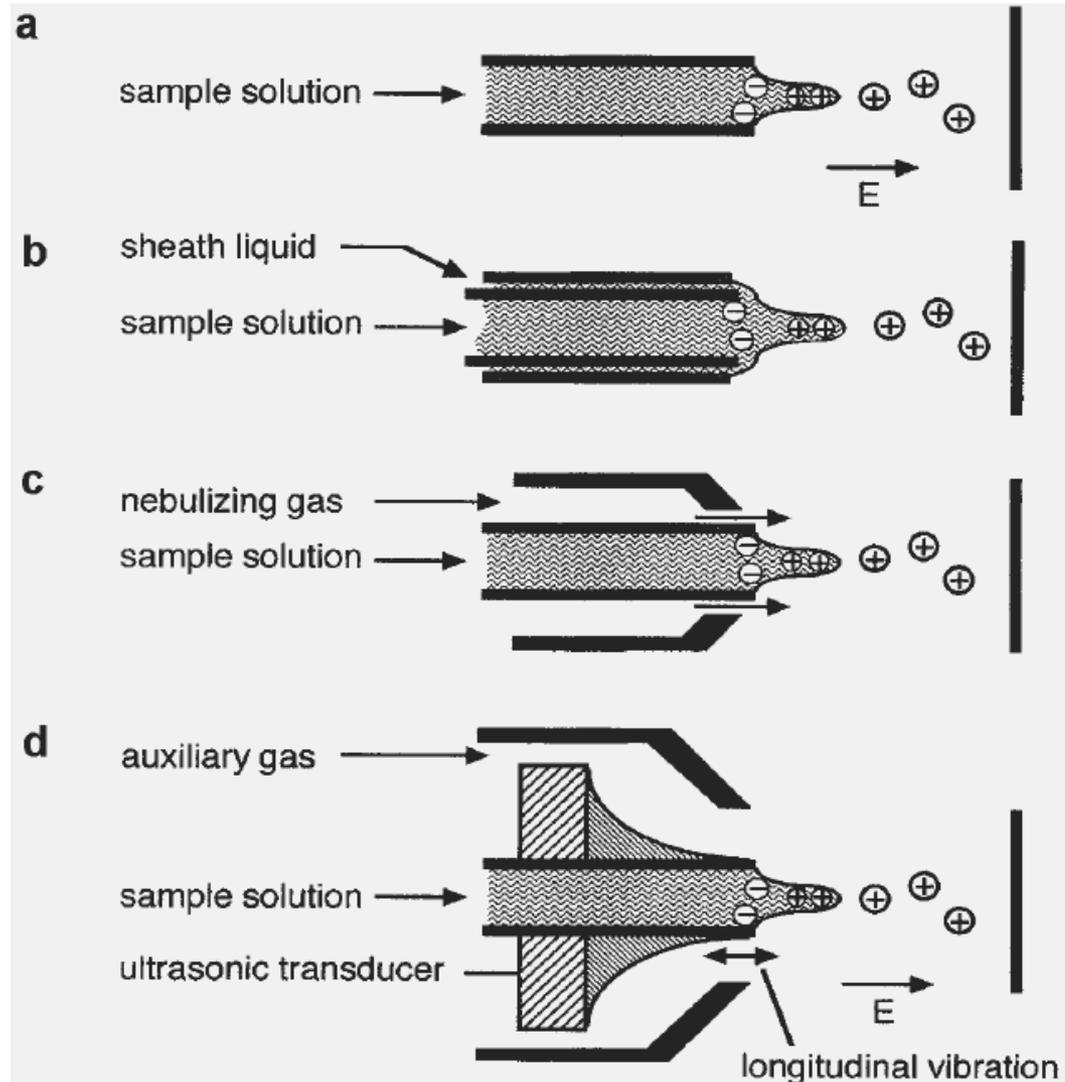
# Термоспрей



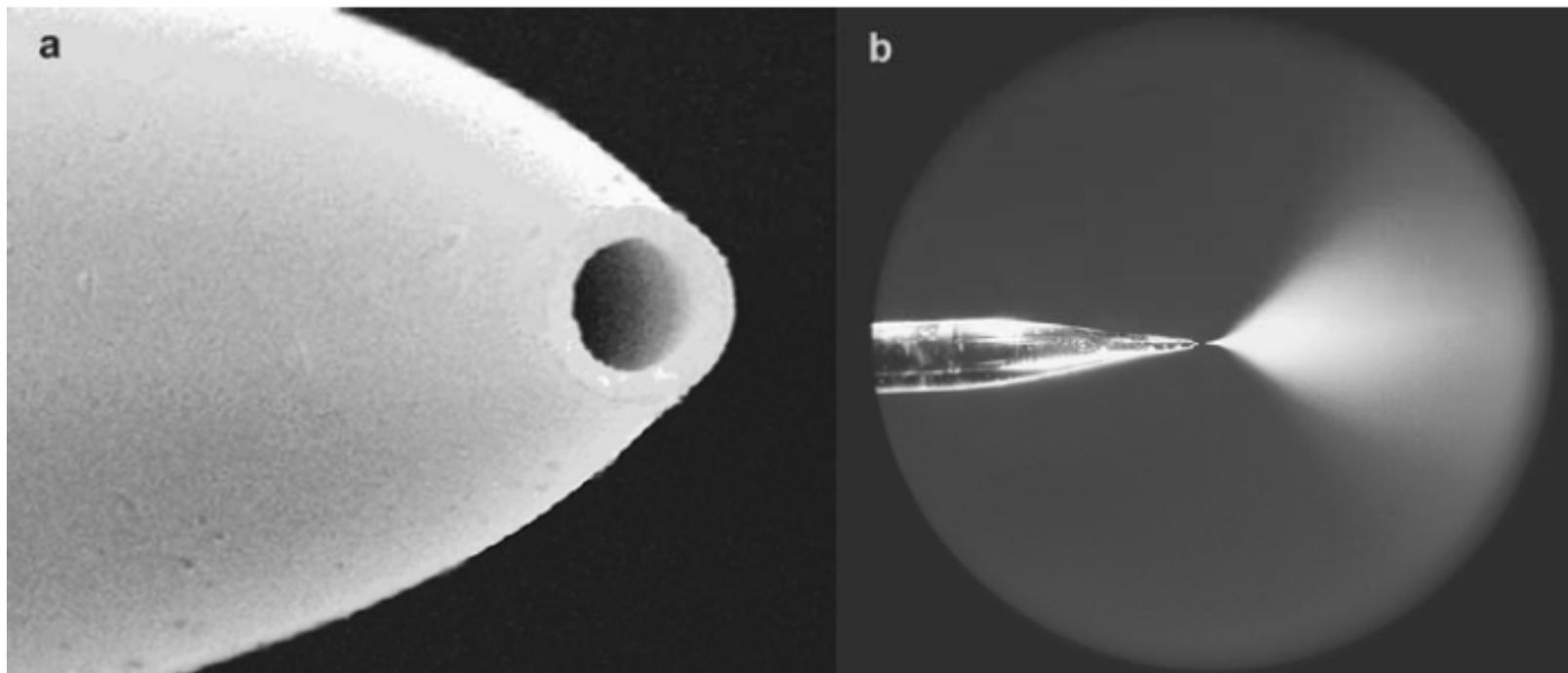
# Z-спрей интерфейс (Micromass)



# Типы распылителей

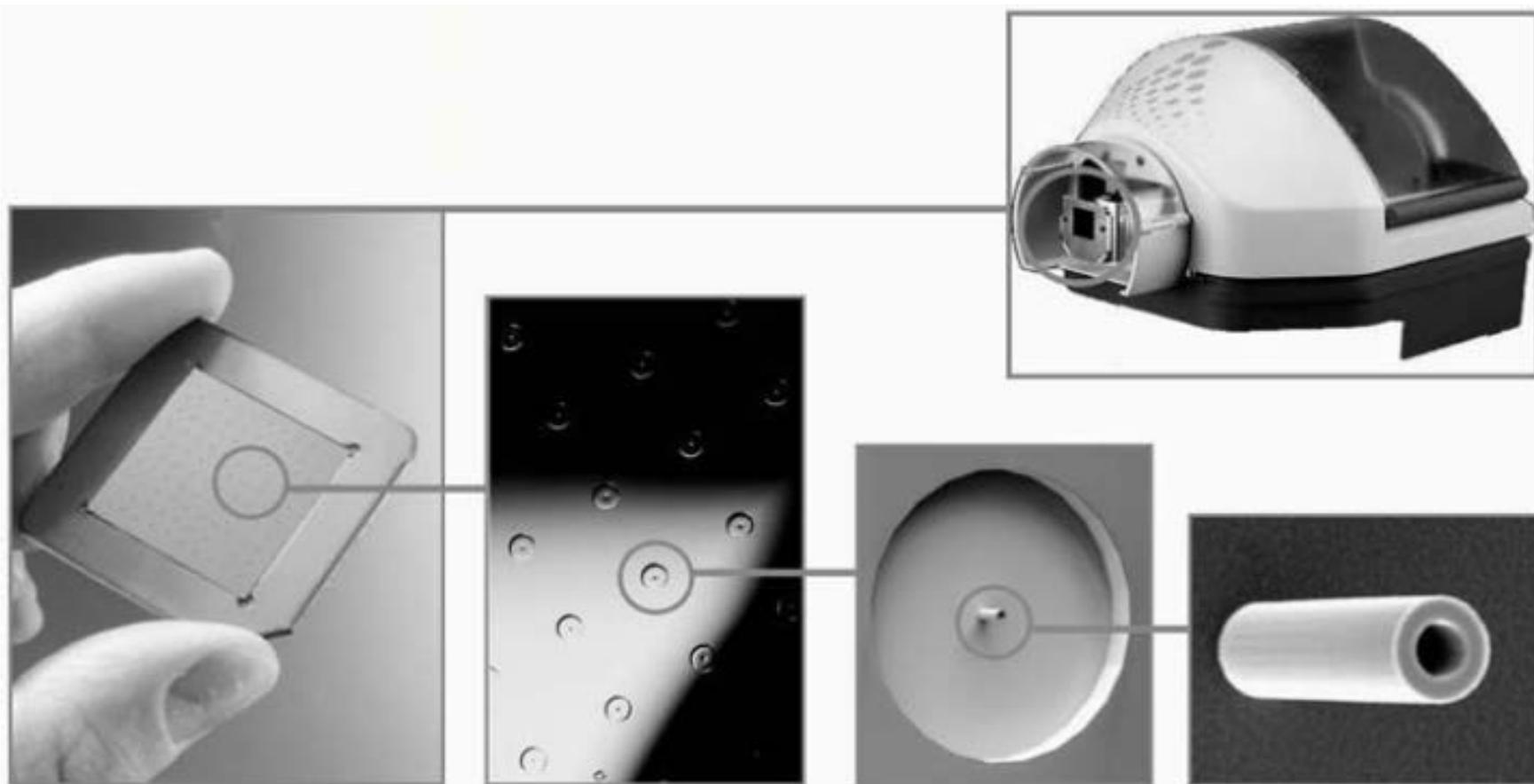


# Наноспрей



Ø 2 мкм

# Наноспрей



# Типы ионов в электроспрее

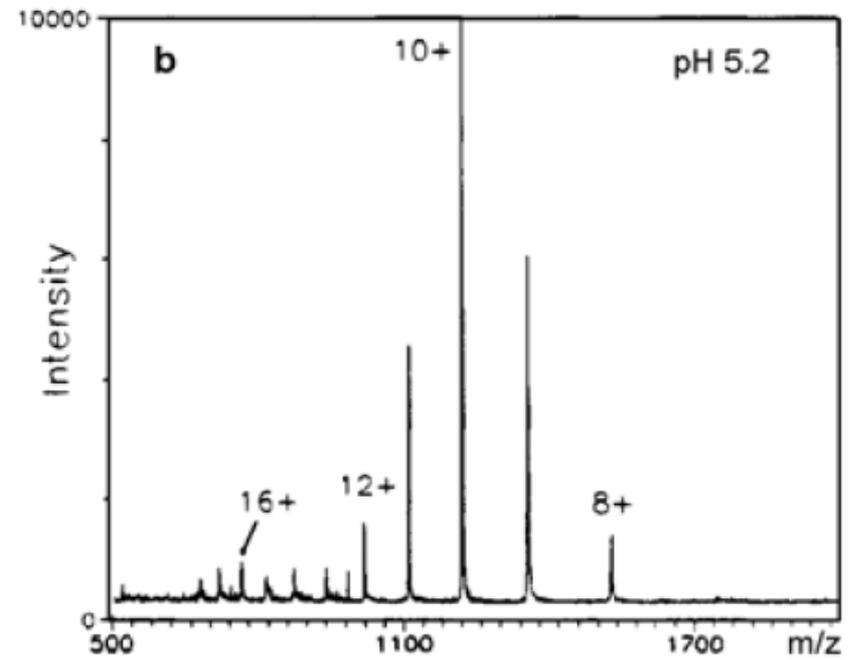
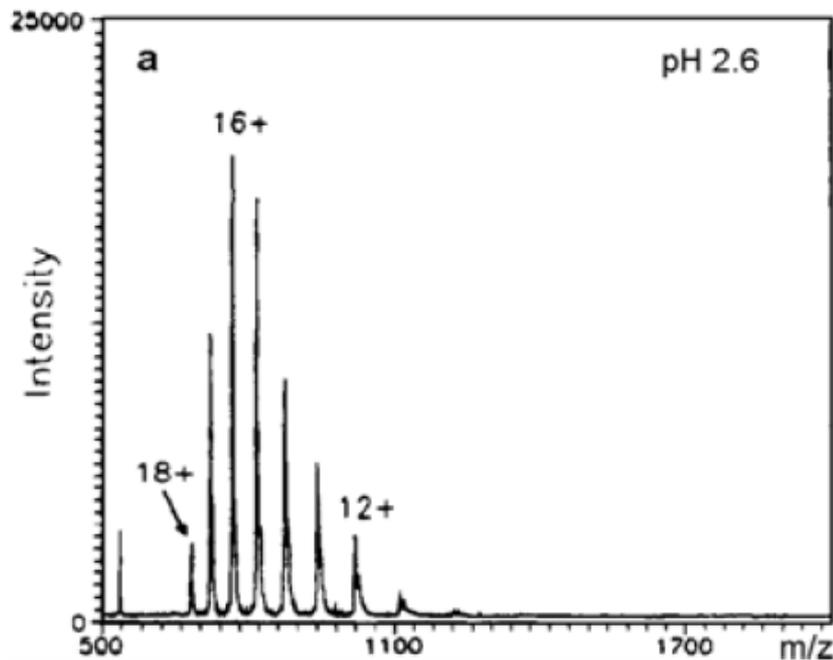
Analytes	Positive Ions	Negative Ions
non-polar	$[M+H]^+$ , $[M+alkali]^+$ if any	$[M-H]^-$ , $[M+A]^-$ if any
medium to high polarity	$[M+H]^+$ , $[M+alkali]^+$ <i>exchange</i> $[M-H_n+alkali_{n+1}]^+$ { <i>clusters</i> $[2M+H]^+$ , $[2M+alkali]^+$ , <i>adducts</i> $[M+solv+H]^+$ , $[M+solv+alkali]^+$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

<sup>a</sup> Comprising cation  $C^+$  and anion  $A^-$ .

<sup>b</sup> Enclosure in parentheses denotes less abundant species.

**легко получают 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!**