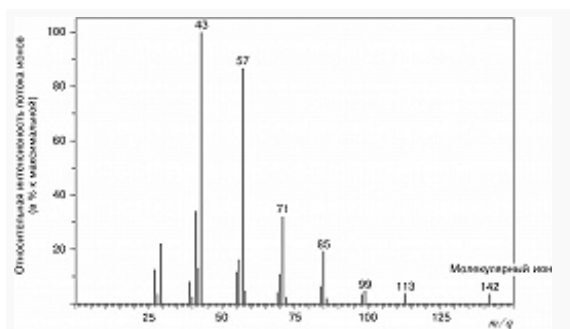


# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Авторы: Е. Н. Николаев



Масс-спектр декана ( $C_{10}H_{22}$ ), полученный с использованием ионизации электронным ударом. Разность масс между основными пиками соответствует массе группы  $CH_2$ .

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ, физич. метод исследования вещества путём измерения отношения массы

$m$  ионизованных атомов и молекул этого вещества к их заряду

$q$ . Исследования проводятся при помощи [масс-спектрометров](#), которые представляют результаты в виде масс-спектров – зависимостей интенсивности потока частиц с определённым

$m/q$  от величины

$m/q$ . При записи масс-спектра атомных и многоатомных ионов по оси абсцисс

откладывается отношение

$m/q$ . Для определения массы ионов, измеряемой в атомных единицах массы, значение  $m/q$  умножают на величину заряда иона.

Для проведения измерений атомы или молекулы вещества (или смеси веществ) переводят в ионизованное состояние в ионном источнике. В одних типах ионных источников ионизация осуществляется в вакууме, в других – при атмосферном давлении. Ионы могут быть образованы под действием электрич. разряда (искрового, коронного, тлеющего), а также при облучении вещества потоком электронов (электронный удар, электронная десорбция), фотонов (фотоионизация, многофотонная ионизация, лазерная десорбция ионов, лазерная десорбция из матрицы), ионов (химич. ионизация, вторичная ионная эмиссия) или ускоренных нейтральных частиц (бомбардировка быстрыми атомами), при нагреве металлич.

поверхностей (термоионизация), при распылении жидкостей из капилляров в электрич. поле (электроспрей), при облучении вещества электронно-возбуждёнными метастабильными атомами и т. д. При использовании ряда методов ионизации происходит фрагментация ионизируемых молекул, облегчающая задачу расшифровки их структуры. На рис. представлен масс-спектр, осн. пики в котором соответствуют продуктам фрагментации молекулярного иона, образованного из молекулы декана методом электронного удара.

В процессе ионизации могут быть образованы как положительные, так и отрицательные ионы. Последние, как правило, имеют сравнительно небольшое время жизни, и по этой причине М.-с. отрицательных ионов не нашла столь широкого применения, как М.-с. положительных ионов. Однако в ряде случаев М.-с. отрицательных ионов позволяет исследовать электронную структуру молекул, процессы их фрагментации и др.

Полученные ионы разделяют по соотношению  $m/q$  в масс-анализаторе. При исследовании плазмы (напр., пламени, плазмы электрич. разряда, ионосферы планет) используется прямой ввод заряженных частиц в масс-анализатор. Сигнал от ионов, разделённых по  $m/q$ , регистрируют с помощью детектора ионов.

Один из методов исследования структуры сложных молекул – т. н. тандемная М.-с. (с использованием двух масс-анализаторов). Первый масс-анализатор выделяет из смеси веществ исследуемые ионы, которые затем подвергаются воздействию (столкновению с атомами или молекулами газа, электронами или ионами, лазерному нагреву и др.), приводящему к их фрагментации. Ионизованные фрагменты молекул анализируются следующим масс-анализатором. Тандемная М.-с. широко используется при исследовании биологич. молекул, в первую очередь белков.

## **Краткая историческая справка**

Начало М.-с. было положено в 1899, когда В. Вин обнаружил, что сильное электрич. или магнитное поле отклоняет лучи, идущие от анода к катоду при газовом разряде. Вин сконструировал устройство (известное как фильтр Вина), создающее

параллельные электрич. и магнитное поля, установил, что степень отклонения лучей зависит от природы газа в разрядной трубке и продемонстрировал возможность разделения лучей в соответствии с отношением заряда к массе образующих их ионов. В 1911 Дж. Дж. [Томсон](#) усовершенствовал устройство Вина, поместив осн. элементы установки в область высокого вакуума и применив фотопластинку для регистрации ионов (т. е. создал первый масс-спектрограф). Ионы на фотопластинке образовывали изображение в виде параболы, поэтому метод получил назв. метода парабол. Амер. учёный А. Дж. Демпстер и ученик Томсона Ф. У. [Астон](#) создали приборы (в 1918 и 1919 соответственно), в которых магнитное и электрич. поля были разделены в пространстве. Прибор Астона стал прототипом т. н. секторных магнитных масс-спектрометров, которые используются до сих пор. В 1920–50-х гг. с помощью секторных масс-спектрометров была обнаружена б. ч. известных изотопов и измерены их массы, что дало толчок развитию ядерной физики и атомной энергетики.

В 1934 нем. физики Й. Маттаух и Р. Герцог описали (а в 1936 построили) магнитные масс-анализаторы с двойной фокусировкой (по углам расходимости ионов и их энергиям). Эти приборы стали первыми приборами высокого разрешения, способными разделять мультиплеты ионов с одинаковыми номинальными массами (т. е. массами, выраженными в атомных единицах массы и округлёнными до целого числа).

В 1950–70-х гг. были предложены принципиально новые методы разделения ионов по массам: времяпролётный метод (амер. физик У. Стивенс, 1946), радиочастотный квадрупольный метод и метод радиочастотной ловушки (В. [Пауль](#), 1953), магниторезонансные методы, в т. ч. омегатрон и ионно-циклотронный резонанс (амер. физики Х. Соммер, Дж. Хиппл и Х. Томас, 1949; канад. химики М. Комиссаров и А. Маршалл, 1974), метод ловушки Кингдона с квадратичным постоянным аксиальным потенциалом (т. н. орбитрэп, рос. физик А. А. Макаров, 1999) и др. Ныне самую высокую разрешающую способность и точность определения масс имеют масс-спектрометры ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье.

## **Области применения масс-спектрометрии**

Методы М.-с. применяются в разл. областях: в атомной пром-сти, медицине, биологии, металлургии, геологии, космич. исследованиях, при проведении элементного анализа

высокоочищенных веществ и определении абсолютного количества веществ методом изотопного разбавления, при контроле качества пищи и воды и др. Эти методы используются для анализа сложных смесей и определения структуры молекул. Созданы спец. источники ионов (в которых осуществляется внутримолекулярная реакция переноса протона), позволяющие определить наличие в газе или жидкости ничтожно малых примесей.

М.-с. позволяет определять изотопный состав образцов. Изотопные отношения являются маркерами разл. процессов. Напр., по отношению количества изотопов  $^{12}\text{C} / ^{14}\text{C}$  определяют возраст материалов (радиоуглеродный метод), по соотношению  $^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}$  – место происхождения соединений, содержащих данные изотопы.

Различия в содержании изотопов могут быть очень малы, причём редкие изотопы, как правило, находятся в образце в крайне низких концентрациях. Поэтому для проведения анализа требуется очень чувствительный инструмент; в некоторых случаях (при определении возраста предметов и горных пород) применяется спец. класс приборов – т. н. ускорительные масс-спектрометры. В них для разделения изотопов в мультиплетах используются особые методы: разрушение молекулярных ионов и удаление электронных оболочек атомных ионов, что осуществляется при прохождении ионов, ускоренных до энергий порядка нескольких мегавольт, через газовые мишени и металлич. фольгу.

При определении структуры белков и анализе белковых смесей методом М.-с. используются особые способы ионизации: электроспрей и лазерная десорбция из матрицы. Для определения аминокислотной последовательности белков последние фрагментируют диссоциацией. При анализе белковых смесей ионы белковых молекул либо вводят в масс-спектрометр целиком и фрагментируют внутри прибора, либо смесь белков предварительно подвергается расщеплению на пептиды по определённым аминокислотам, а затем проводят анализ полученных фрагментов. В обоих случаях используются методы тандемной М.-с. Белки идентифицируются по масс-спектрам биоинформационными методами. Для количественного анализа белковых смесей методом изотопного разбавления используют также мечение входящих в белки аминокислот и пептидов стабильными изотопами.

М.-с. применяется при генотипировании патогенных микроорганизмов путём определения одиночных нуклеотидных замен в ДНК. При этом измеряют либо массы обеих спиралей переменных участков молекул ДНК, либо массы праймеров (коротких фрагментов нуклеиновой кислоты), наращиваемых на нуклеотид, комплементарный заменённому нуклеотиду. При помощи М.-с. проводится анализ крови и мочи на содержание лекарств и их метаболитов, а также анализ газа, выдыхаемого при анестезии.

Масс-спектрометры используются также в качестве стандартного метода анализа атмосферы и поверхностей др. планет и спутников, напр. для исследования Марса (программы «Викинг»), Сатурна и Титана (миссия «Кассини–Гюйгенс»). Так, было проведено сравнение изотопного состава атмосфер Титана и Земли. Масс-спектрометр ионов и нейтральных частиц INMS (Ion and Neutral Mass Spectrometer) в составе плазменного спектрометра CAPS (Cassini Plasma Spectrometer) позволил определить, что атмосфера, окружающая кольца Сатурна, состоит гл. обр. из молекулярного кислорода.

Созданы обширные каталоги масс-спектров разл. веществ, позволяющие идентифицировать исследуемое вещество; на нач. 21 в. наиболее полным является каталог спектров электронного удара Нац. бюро стандартов США.

## **Литература**

Лит.: Астон Ф. Масс-спектры и изотопы. М., 1948; Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М., 1964; Рафальсон А. Э., Шерешевский А. М. Масс-спектрометрические приборы. М.; Л., 1968; Джейрам Р. Масс-спектрометрия. Теория и приложения. М., 1969; Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л., 1972; Количественные методы в масс-спектрометрии. М., 2008; Заикин В. Г. Масс-спектрометрия синтетических полимеров. М., 2009.