МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР

ЛЕКЦИЯ 09

Методы масс-спектрометрии

Ионизация, анализаторы масс и интерпретация спектров

Кратко: Ионы разделяются в анализаторе по отношению массы к заряду m/z.

Цель лекции и ожидаемые результаты

Понимать

Объяснить: Основной принцип масс-спектрометрии. Ионы разделяются в анализаторе по отношению массы к...

Сопоставлять

Объяснить: Времяпролётный анализатор TOF. При одинаковой энергии ускорения более тяжёлые ионы летят медленнее.

Применять

Объяснить: Контроль достоверности данных. Для идентификации сопоставляют точную массу, изотопный рисунок и...

В этой лекции научные определения связываются с измеряемыми величинами, схемами и примерами обработки данных.

Основной принцип масс-спектрометрии

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 01 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

Ионы разделяются в анализаторе по отношению массы к заряду m/z.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Положение пика помогает идентификации, а его интенсивность зависит и от эффективности ионизации.

ПРАКТИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ

Измерение · калибровка · вывод



ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Устройство масс-спектрометра

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 02 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

Обычно прибор включает источник ионов, анализатор масс, детектор и вакуумную систему.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Каждый узел определяет чувствительность, разрешение и диапазон m/z.

ПРАКТИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ

Условия опыта · повторяемость



ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Электронная ионизация EI

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 03 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

При EI молекулы взаимодействуют с электронами и образуют молекулярные и фрагментные ионы.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Набор фрагментов помогает распознавать соединения по библиотечным спектрам.

ПРАКТИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ

Структура · состав · свойства



ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Электрораспылительная ионизация ESI

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 04 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

ESI переводит ионы из раствора в газовую фазу сравнительно мягким способом.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Метод полезен для молекул и комплексов, которым нежелательна сильная фрагментация.

ПРАКТИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ

Измерение · калибровка · вывод



ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Ионизация MALDI

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 05 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

MALDI использует лазерное облучение образца, смешанного с матрицей.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Техника применяется для ряда крупных молекул и полимерных систем.

ПРАКТИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ

Условия опыта · повторяемость



ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Времяпролётный анализатор TOF

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 06 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

При одинаковой энергии ускорения более тяжёлые ионы летят медленнее.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

В идеальной модели время пролёта пропорционально квадратному корню из m/z.

СООТНОШЕНИЕ

$$t = L\sqrt{[m/(2zeU)]}$$



Модель масс-спектра МОДЕЛЬ / СХЕМА

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Квадрупольный масс-анализатор

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 07 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

Четыре электрода создают радиочастотное поле для селекции устойчивых траекторий ионов.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Изменяя напряжения, прибор последовательно пропускает выбранные значения m/z.

ПРАКТИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ

Измерение · калибровка · вывод



ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Разрешающая способность MS

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 08 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

Разрешение характеризует возможность разделять близкие по m/z пики.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Необходимо указывать критерий ширины пика, например FWHM.

СООТНОШЕНИЕ

$$R = m/\Delta m$$



Модель масс-спектра МОДЕЛЬ / СХЕМА

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Как читать масс-спектр

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 09 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

По оси абсцисс откладывают m/z, по оси ординат — относительную интенсивность.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Базовый пик имеет максимальную интенсивность, но не обязательно соответствует молекулярному иону.

ПРАКТИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ

Структура · состав · свойства



Модель масс-спектра МОДЕЛЬ / СХЕМА

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Изотопы и аддукты

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 10 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

Изотопные распределения помогают определить элементный состав молекулярных ионов.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Аддукты и разные зарядовые состояния могут создавать дополнительные пики.

ПРАКТИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ

Измерение · калибровка · вывод



Модель масс-спектра МОДЕЛЬ / СХЕМА

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Применение к наноматериалам

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 11 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

MS используют для анализа молекулярных продуктов синтеза, поверхностных лигандов и газовых компонентов.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Для твёрдых образцов способ ввода ионов должен соответствовать исследуемому вопросу.

ПРАКТИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ

Условия опыта · повторяемость



ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Типичные ошибки при анализе MS

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 12 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

Нельзя отождествлять каждую линию с отдельным химическим веществом без проверки фрагментации.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Фоновое загрязнение, аддукты и ионное подавление могут менять картину спектра.

ПРАКТИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ

Структура · состав · свойства



Модель масс-спектра МОДЕЛЬ / СХЕМА

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Контроль достоверности данных

КЛЮЧЕВЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ · 13 / 13

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ

Для идентификации сопоставляют точную массу, изотопный рисунок и стандарты.

ОБРАТИТЕ ВНИМАНИЕ

Следует сообщать параметры источника и калибровки m/z.

ПРАКТИЧЕСКИЙ КОНТЕКСТ

Измерение · калибровка · вывод



ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ

Схема или расчётная кривая; не реальные измерения.

Разбор расчётного примера: Сравнение времён пролёта TOF

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

При одинаковом заряде и ускоряющем напряжении $t \propto \sqrt{(m/z)}$.

РЕШЕНИЕ

Для $m/z = 100$ и 400: $t_2/t_1 = \sqrt{(400/100)} = 2$.

КАК ПОНИМАТЬ РЕЗУЛЬТАТ

Результат справедлив при равных условиях ускорения и длине пролёта.

Итоги лекции: главные выводы

Принцип

При EI молекулы взаимодействуют с электронами и образуют молекулярные и фрагментные ионы. Набор...

Применение

Разрешение характеризует возможность разделять близкие по m/z пики. Необходимо указывать критерий ширины пика,...

Ограничения

Для идентификации сопоставляют точную массу, изотопный рисунок и стандарты. Следует сообщать параметры...

Главный итог: обоснованный научный вывод требует корректной физической модели и проверки измерений.

Контрольные вопросы и литература

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что означает ось m/z?
2. Чем отличаются EI и ESI?
3. Почему один пик может иметь несколько интерпретаций?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Srinivasan et al. Experimental Techniques, 2024

2. Hussain. Handbook of Functionalized Nanomaterials, 2020

Материалы курса, 2026

Самостоятельное задание: назовите измеряемый параметр, предложите метод и укажите возможный источник ошибки.