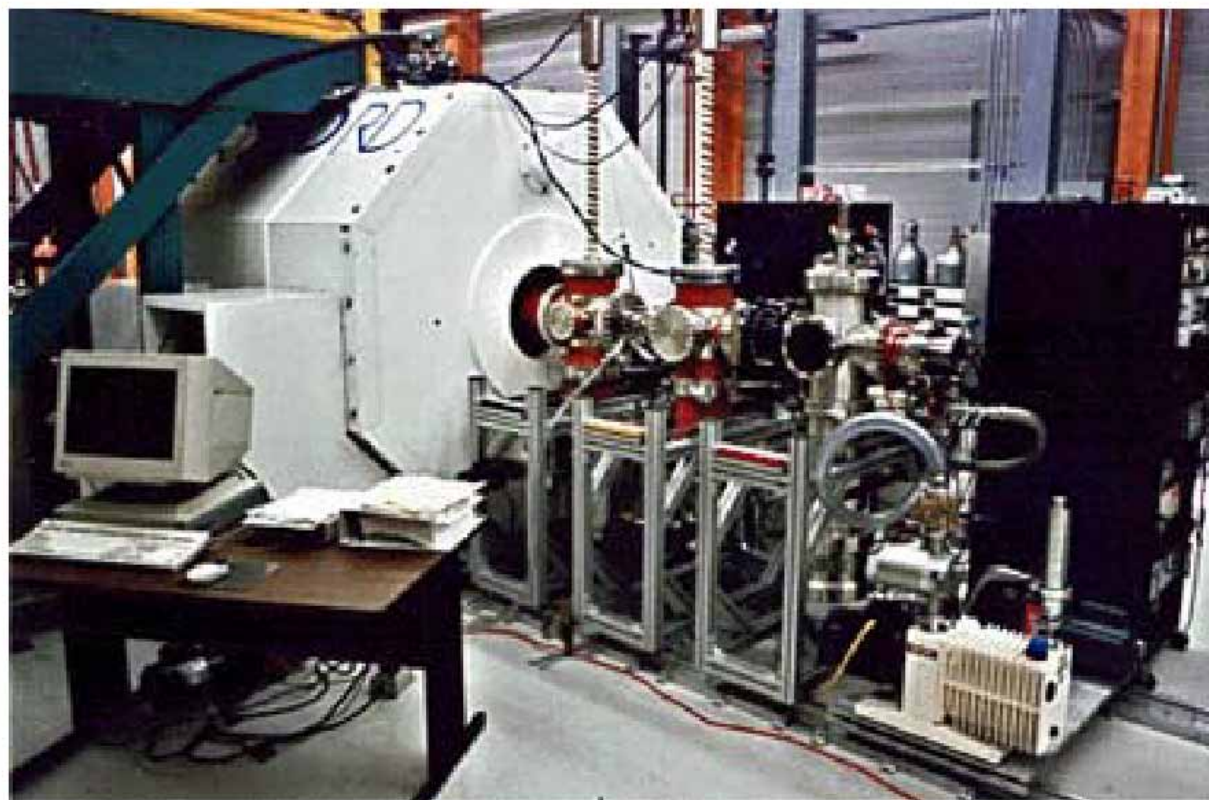


Основы масс-спектрометрии
сверхвысокого разрешения и
ее применение для анализа
гуминовых веществ

Масс-спектрометрия ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (ИЦР)

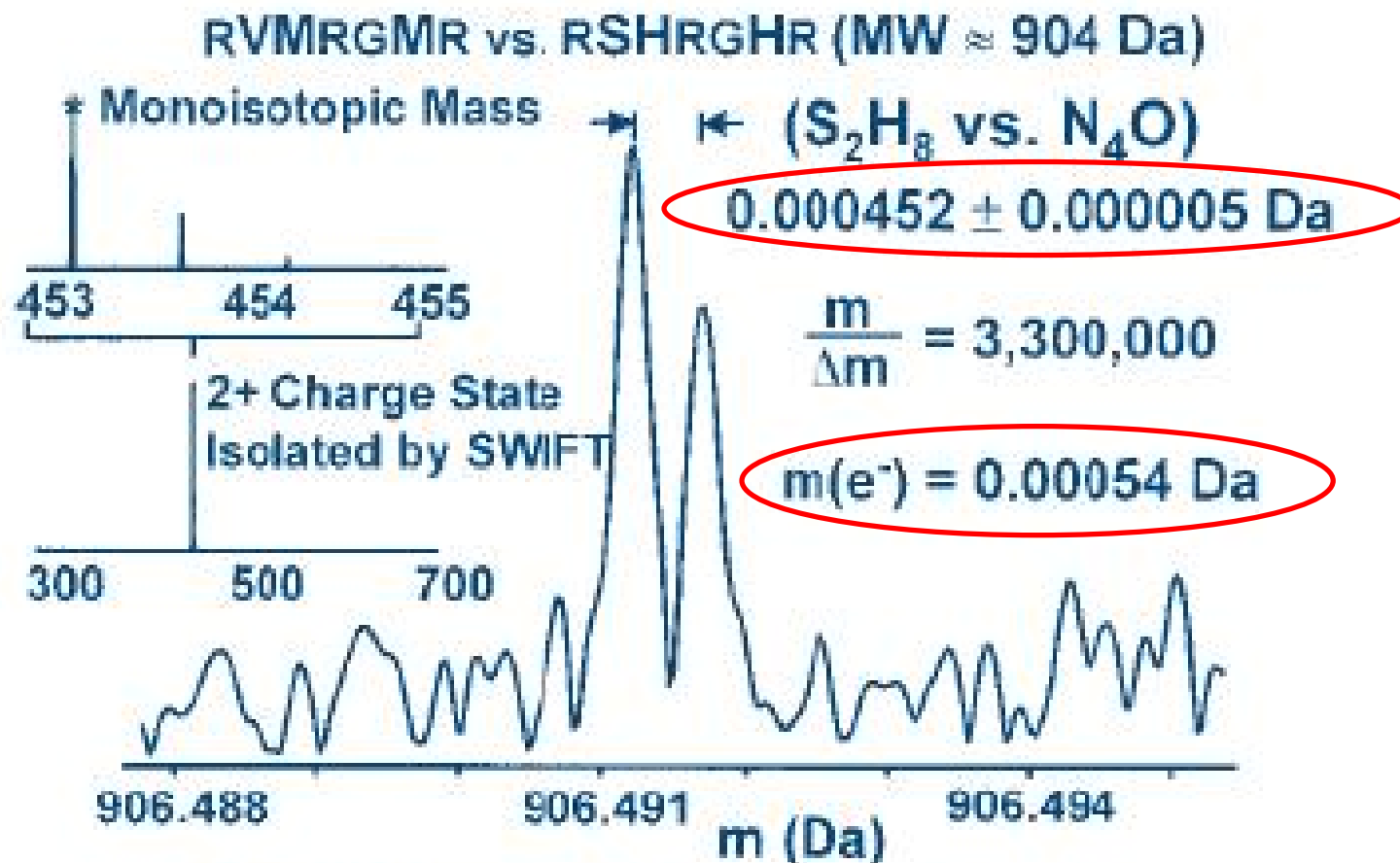
FT ICR, FTMS, ICR MS

FT-ICR Mass Spectrometer



9.4 Tesla Super magnet at Alan Marshall Laboratory, Florida University

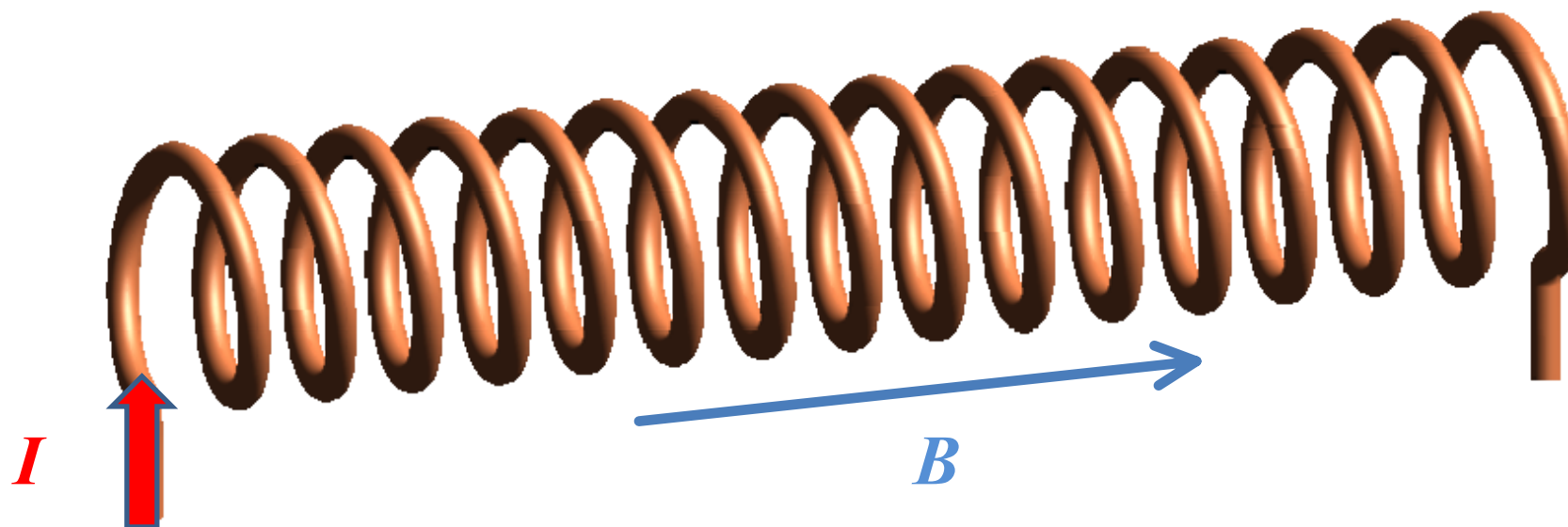
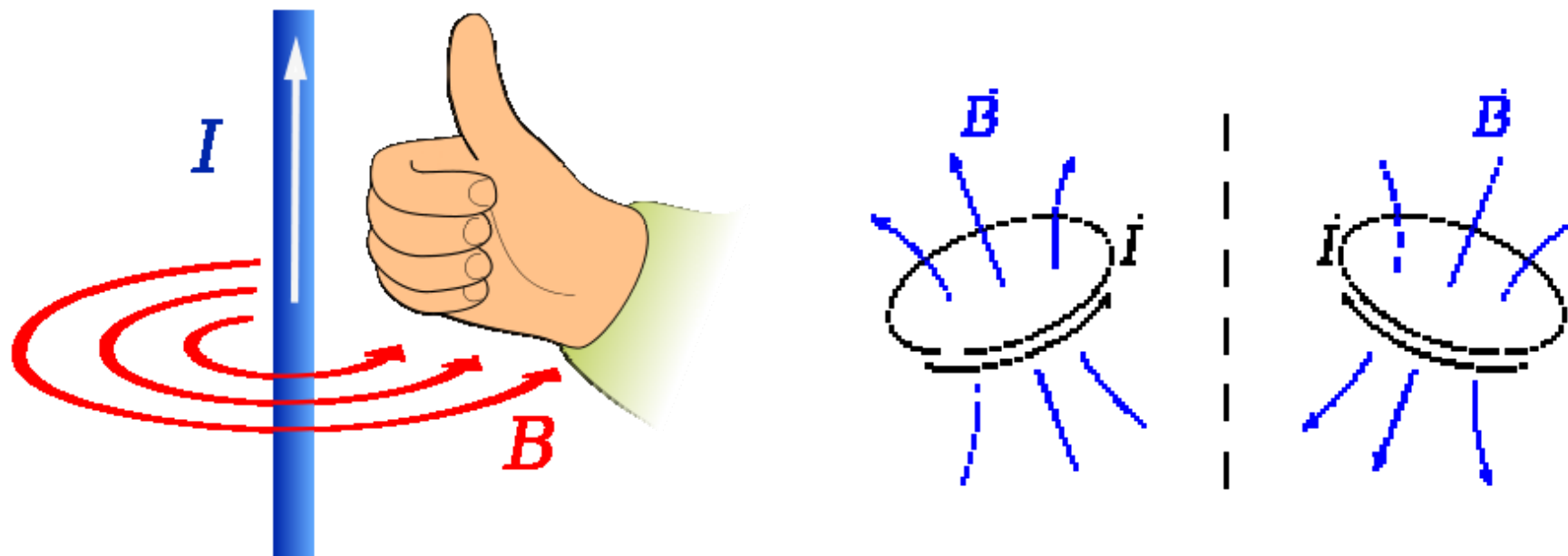
Ультравысокое разрешение



Smallest resolved mass difference
between two molecules (<0.0005 Da)

(From Alan Marshall NHMFL)

Магнитное поле



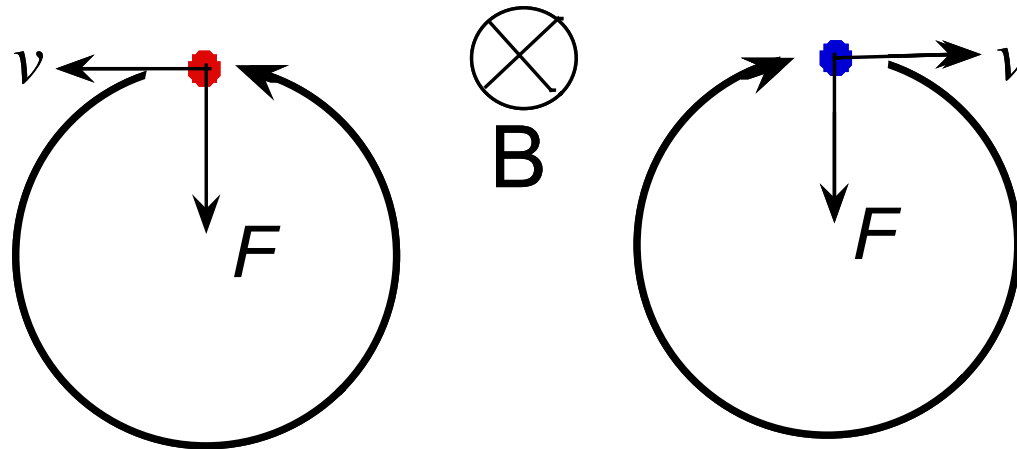






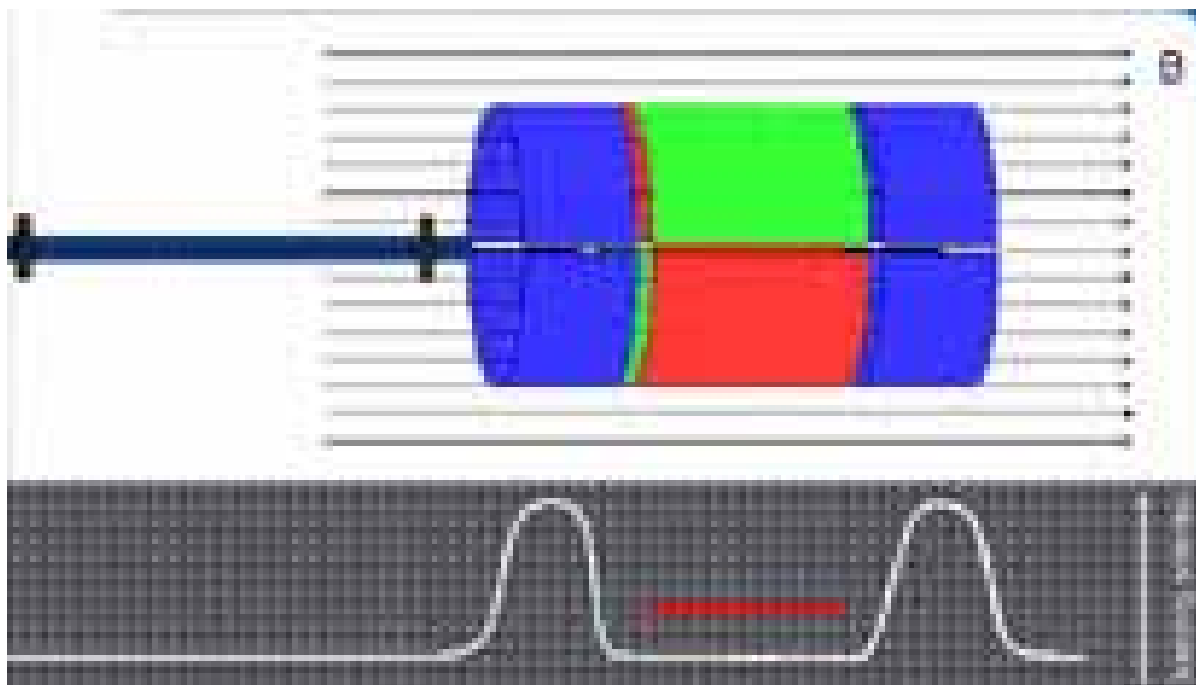
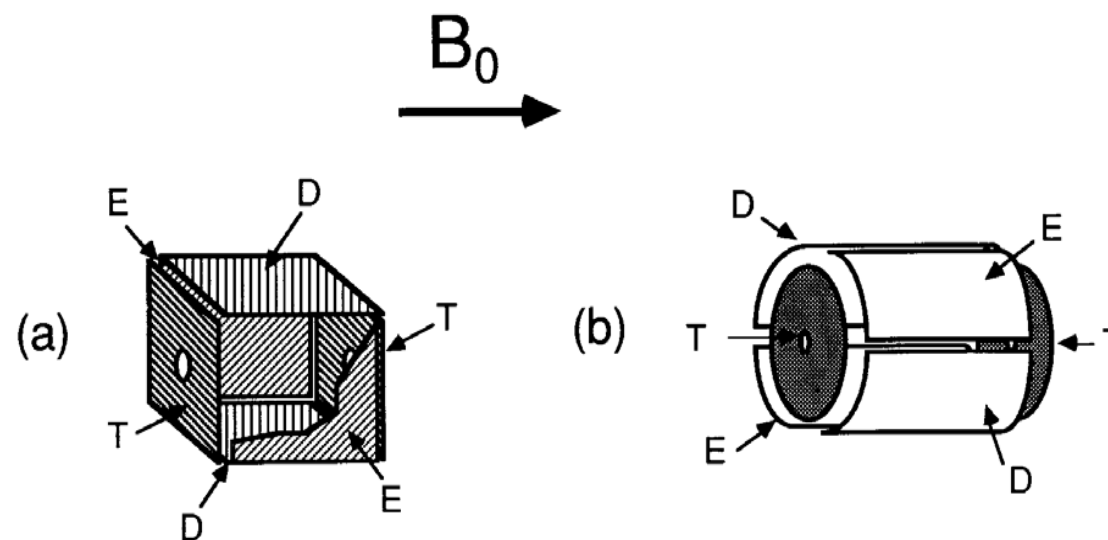
Движение иона в магнитном поле.

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

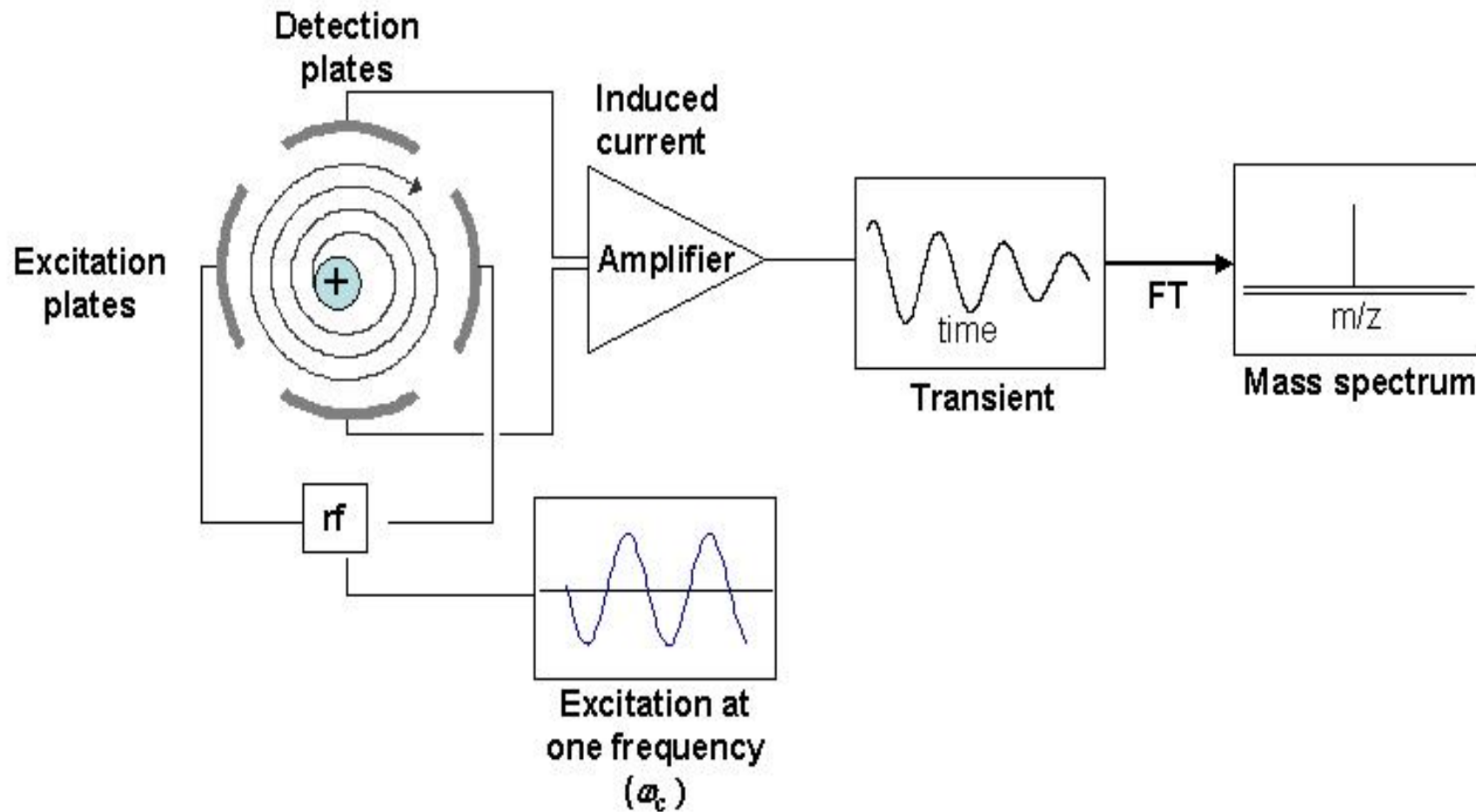


$$\omega = qB/m \text{ –циклотронная частота}$$

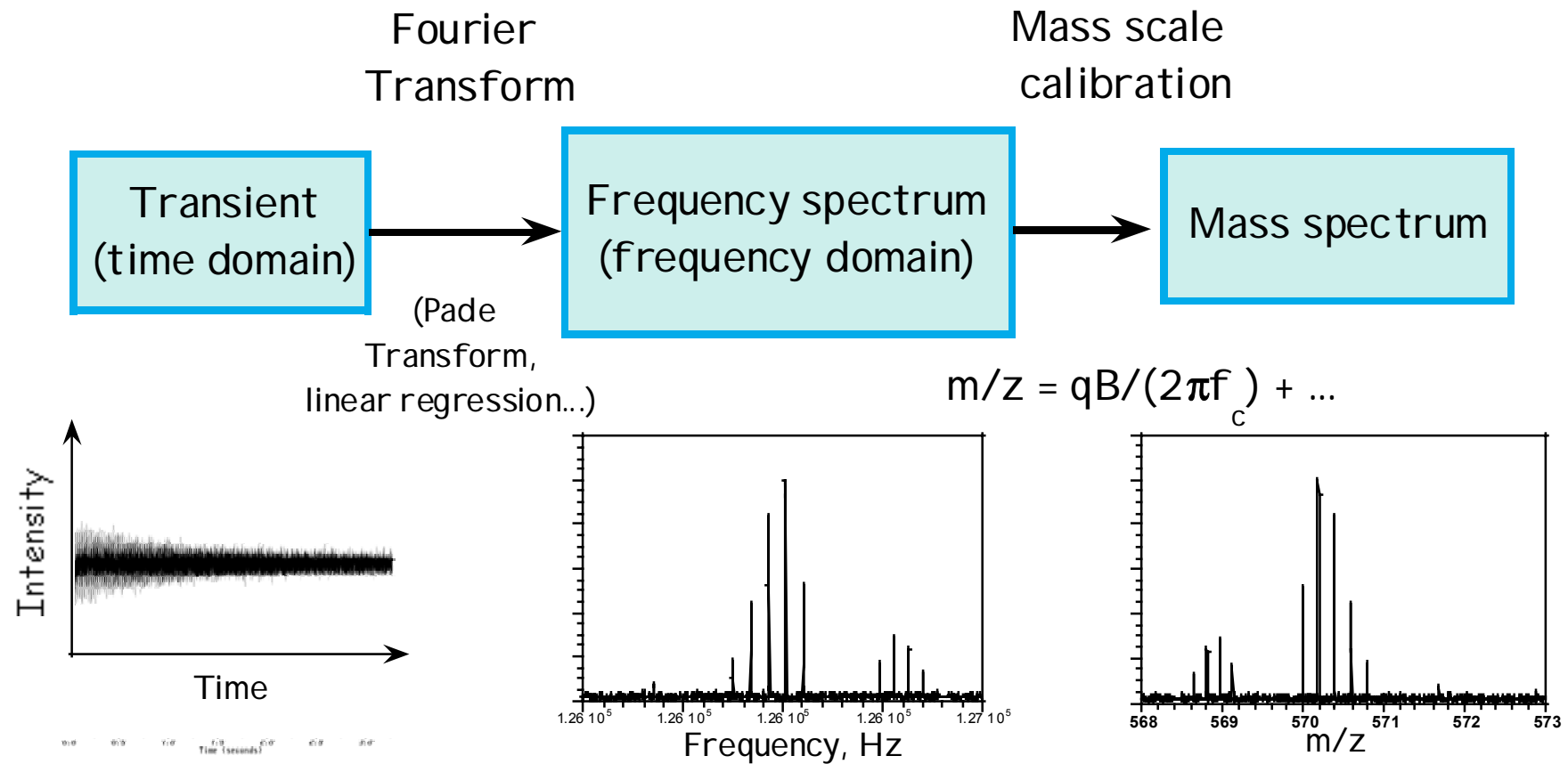
Ловушка Пеннинга (Ячейка ИЦР).



Принцип работы ИЦР МС.

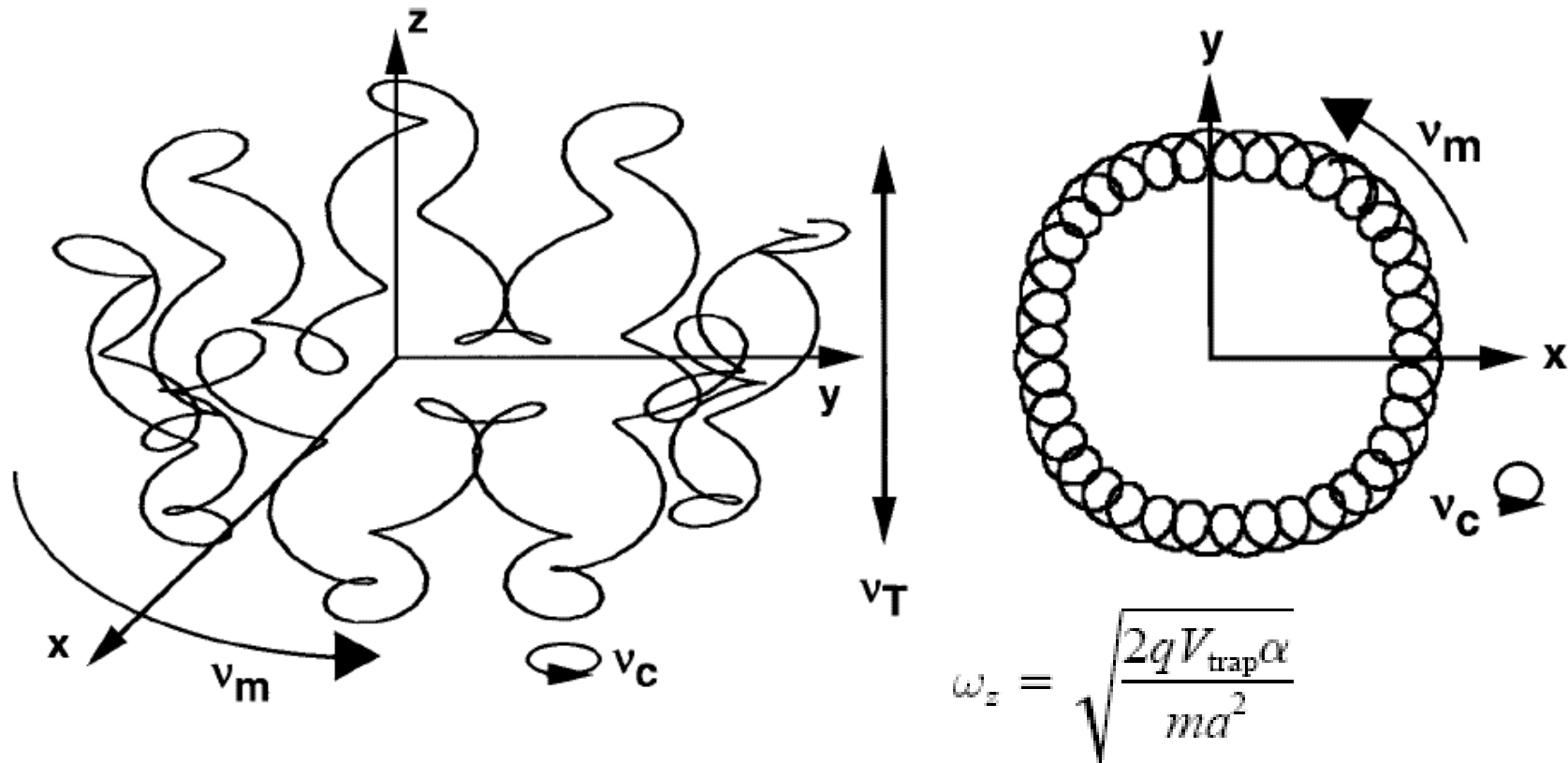


Processing Information in FTMS



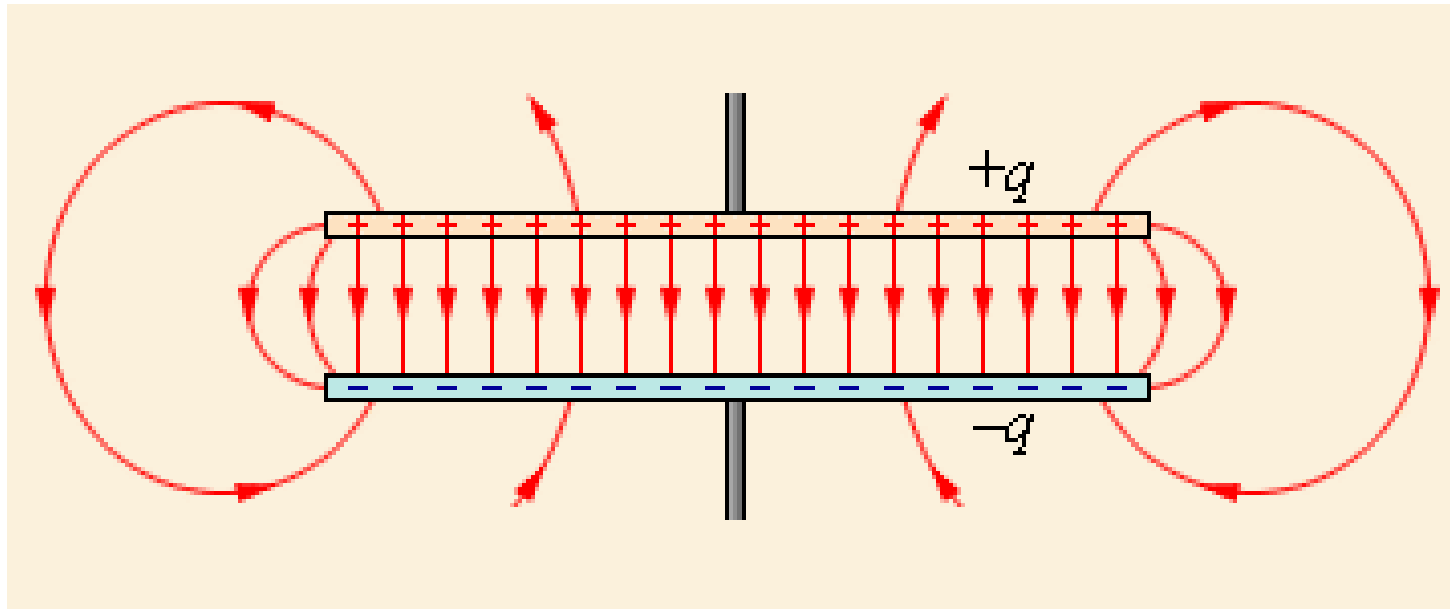
from Roman Zubarev

Движение иона в электромагнитном поле.



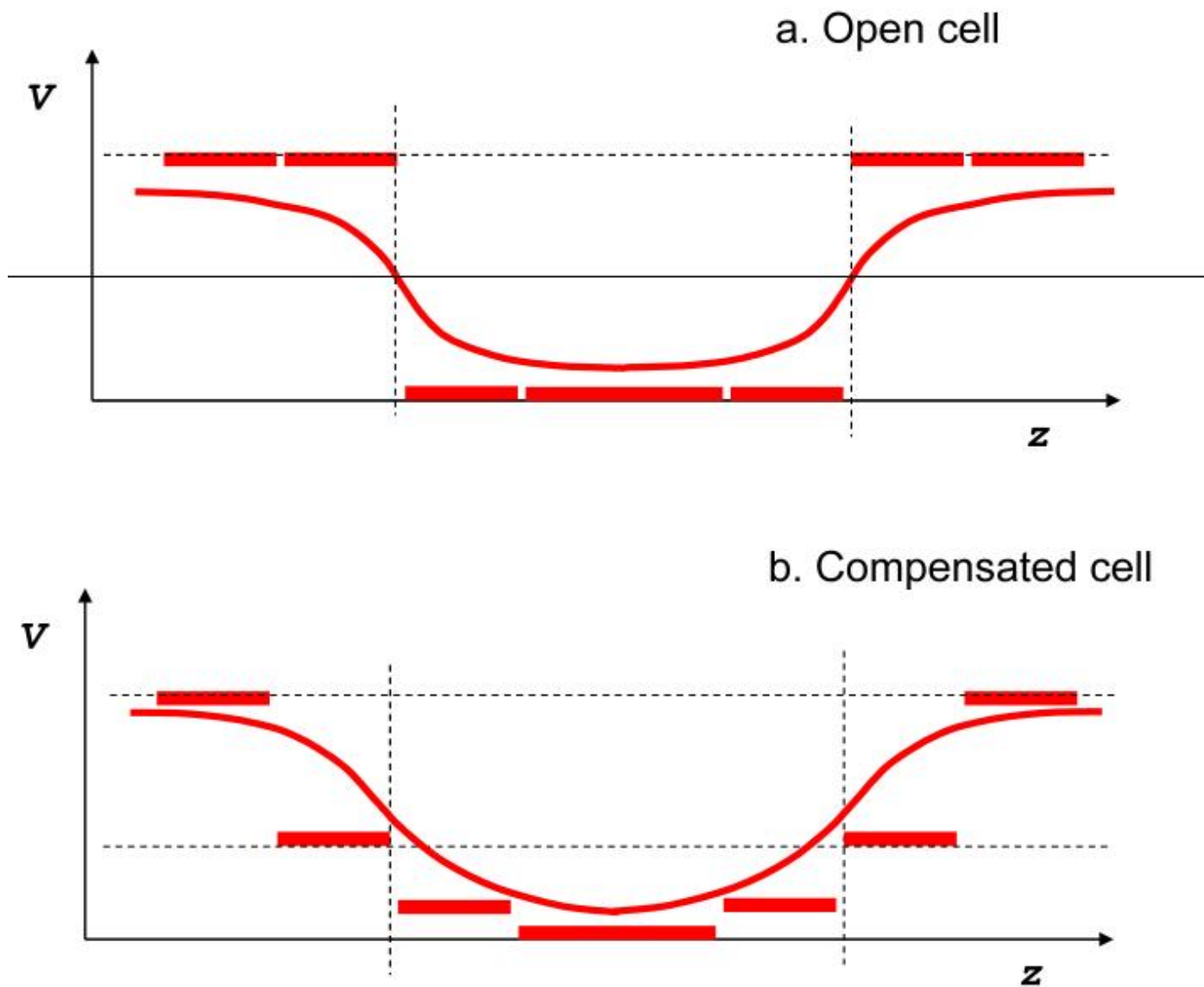
$$\omega_+ = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}} \quad (\text{“Reduced” cyclotron frequency})$$

Поле плоского конденсатора

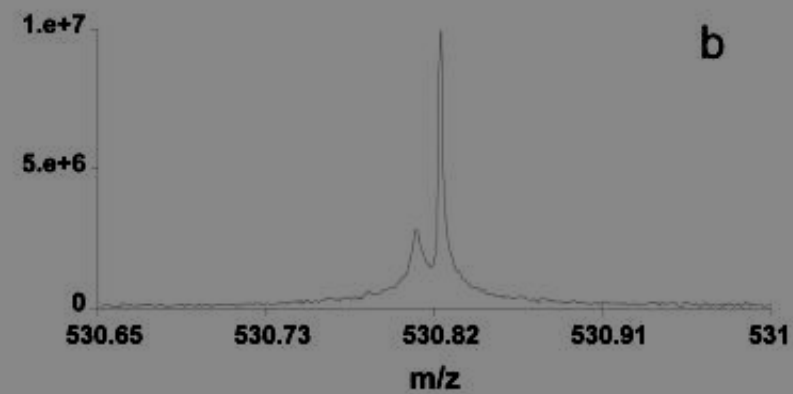
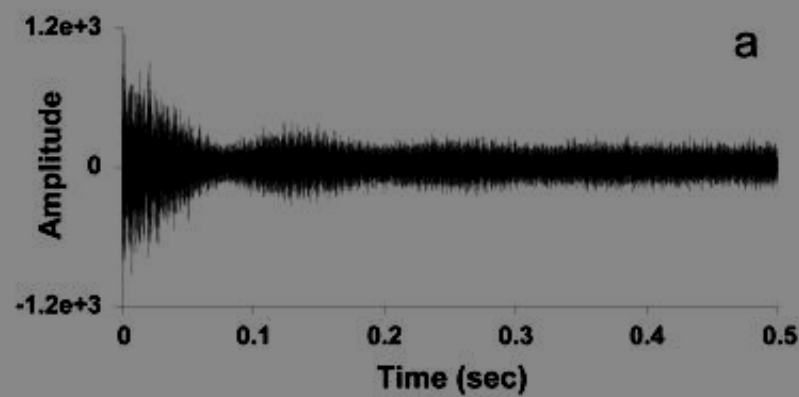


$$\omega_+ = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}} \quad (\text{“Reduced” cyclotron frequency})$$

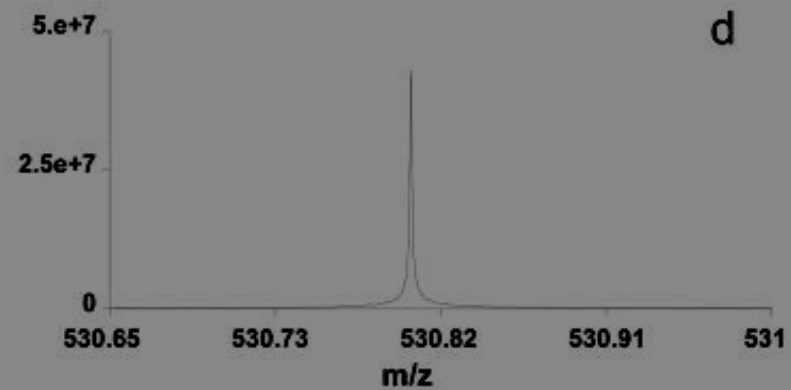
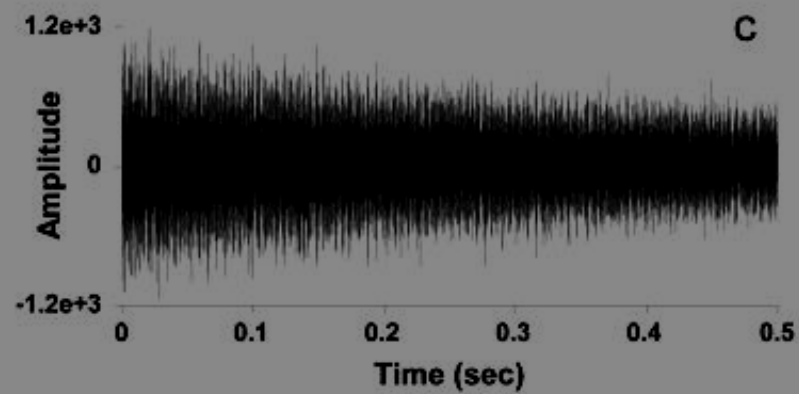
Гармонизация поля в ИЦР ячейке



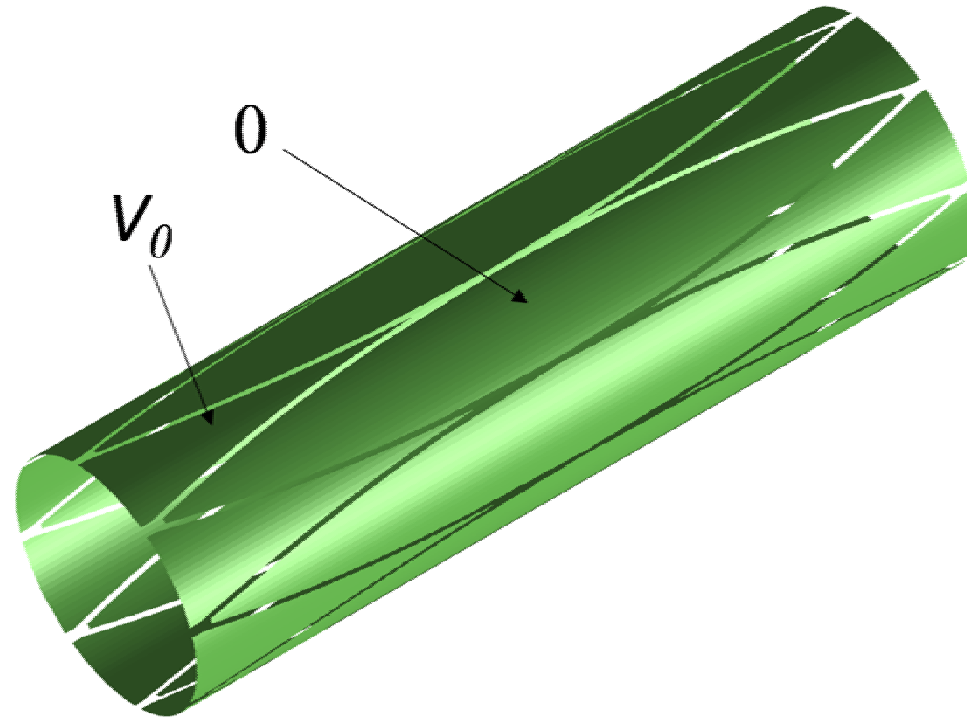
Open cell, no compensation



Compensated cell



Динамическая гармонизация поля в ИЦР ячейке

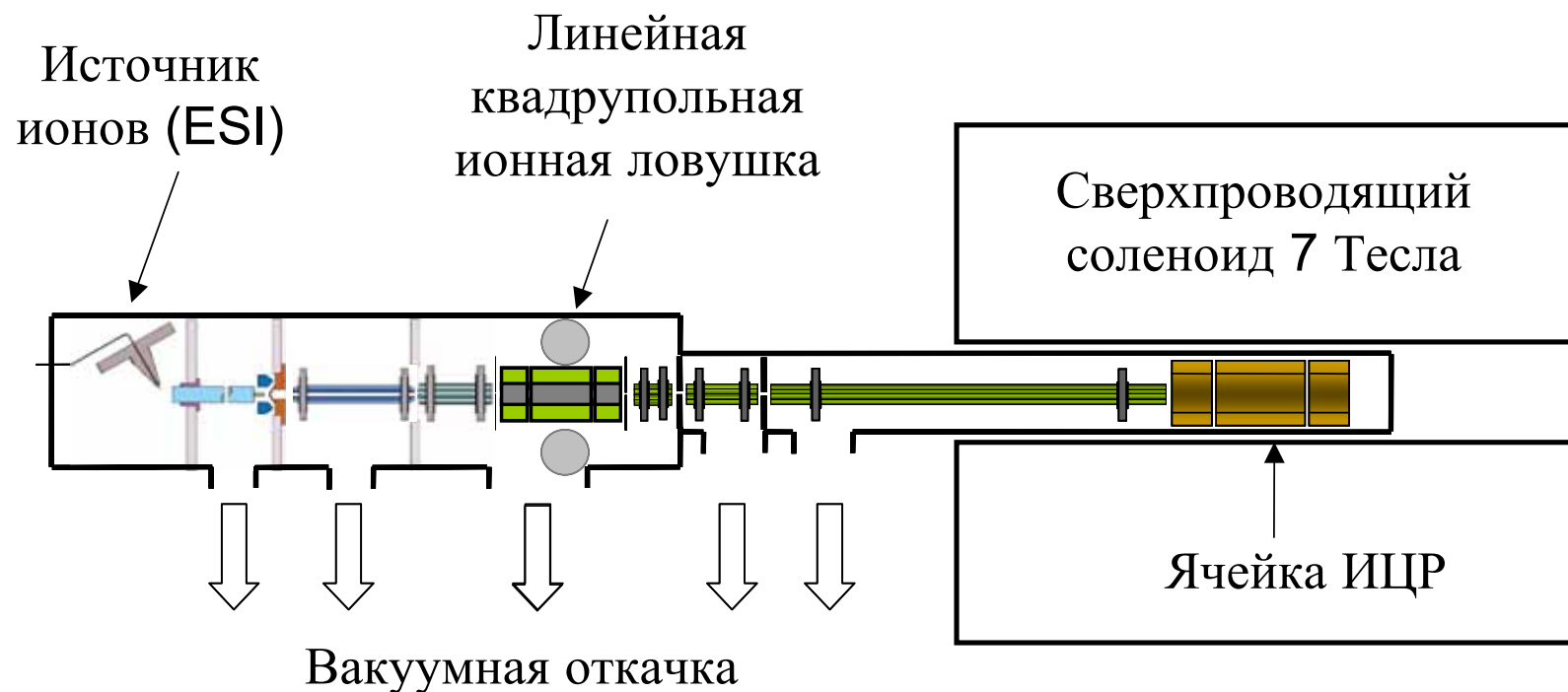


FTICR cell with dynamic harmonization of the electric field in the whole volume by shaping of excitation and detection electrode assembly.

Ivan A. Boldin and Eugene N. Nikolaev

**Применение ИЦР МС
для анализа гуминовых
веществ**

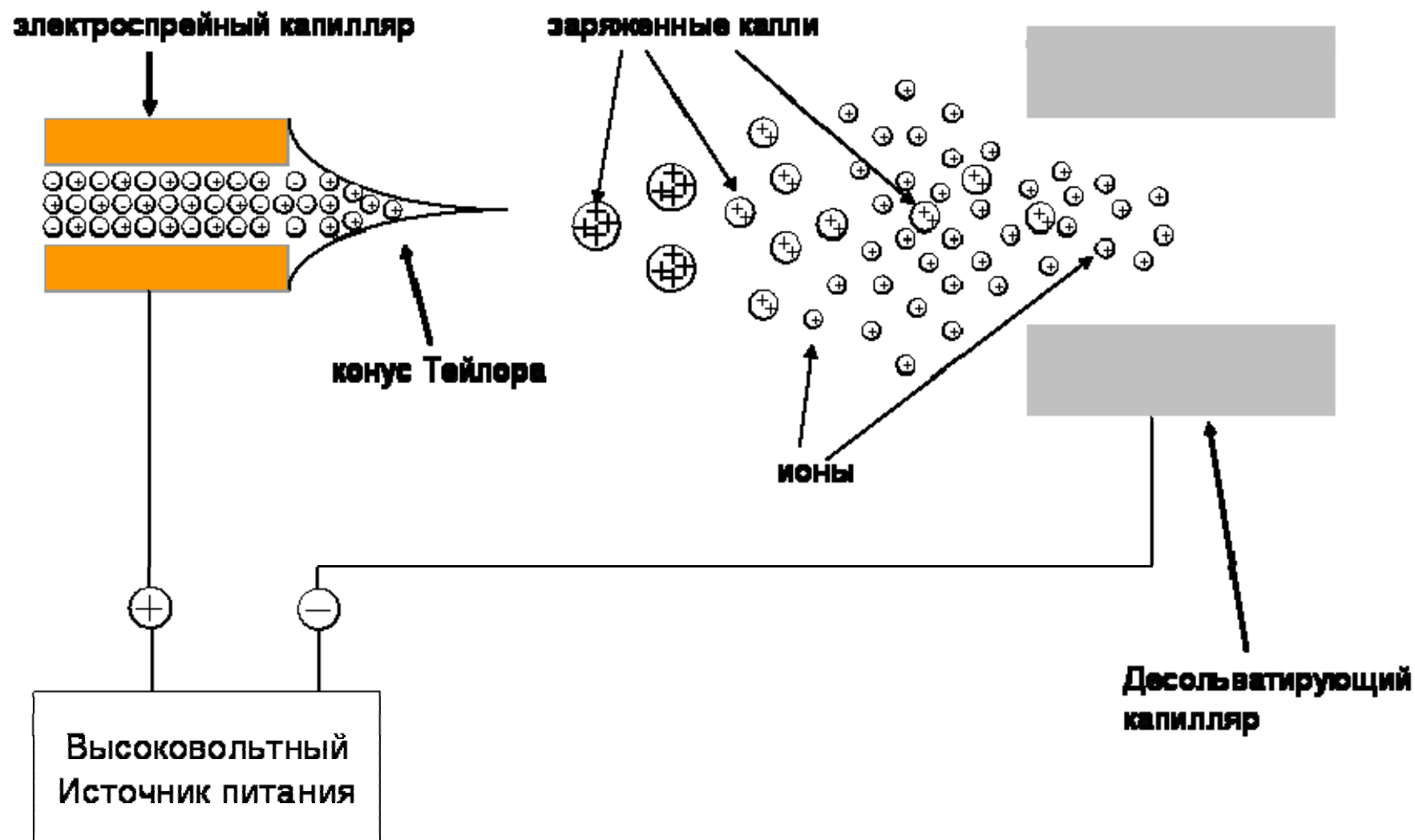
Масс-спектрометр LTQ FT (Thermo)



Максимальное разрешение 500 000 для m/z 400

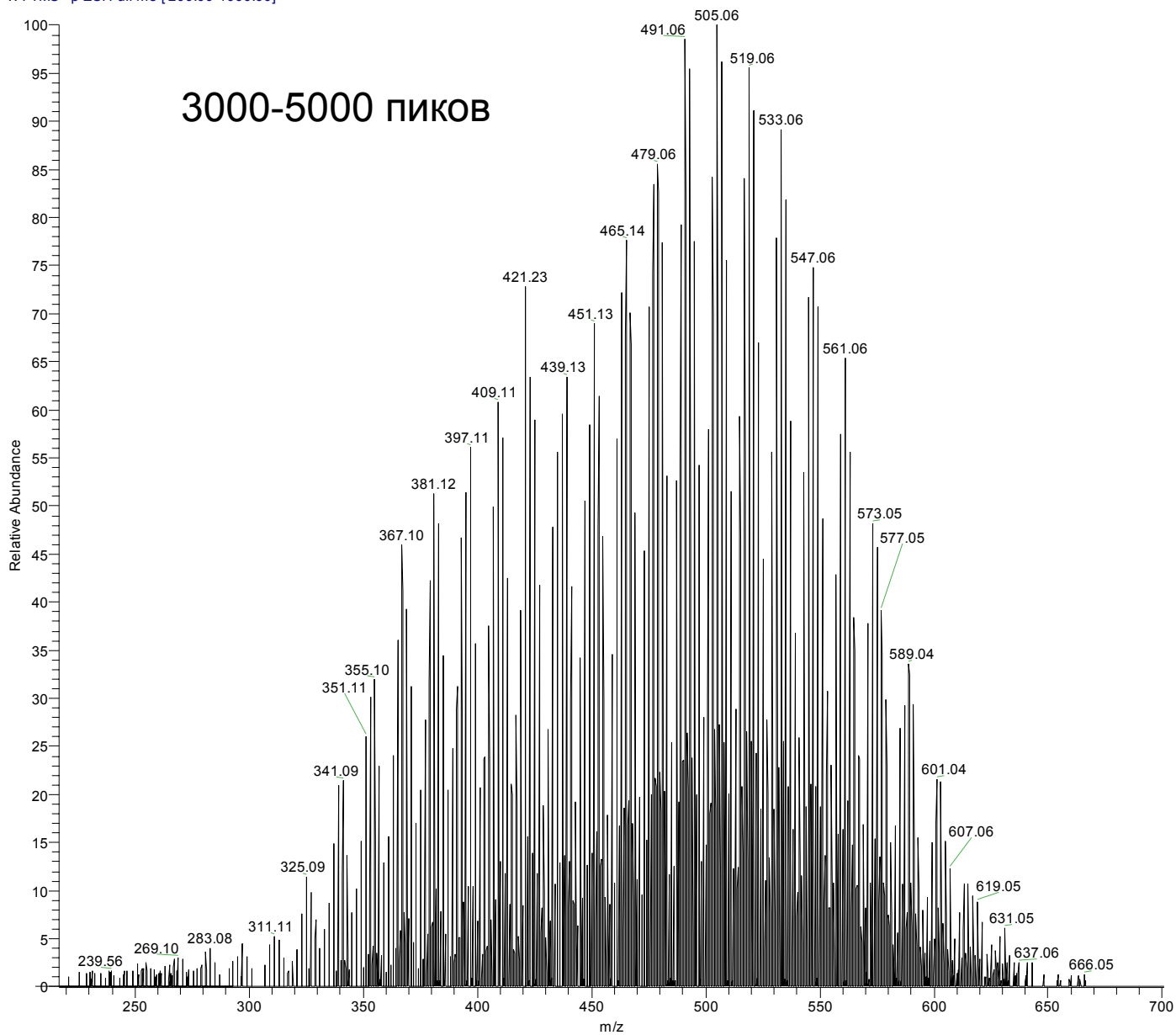
Точность измерения масс $\leq 2 \text{ ppm}$ при внешней калибровке

Электроспрей



ИЦР масс-спектр речных фульвокислот

FA_1-1_neg_FT#1 RT: 107.73 AV: 1 NL: 8.55E3
T: FTMS - p ESI Full ms [200.00-1000.00]



Линейное Диофантово уравнение:

$$12.0000 n(\text{C}) + 1.0078 n(\text{H}) + 15.9950 n(\text{O}) + 14.0030 n(\text{N}) = M$$

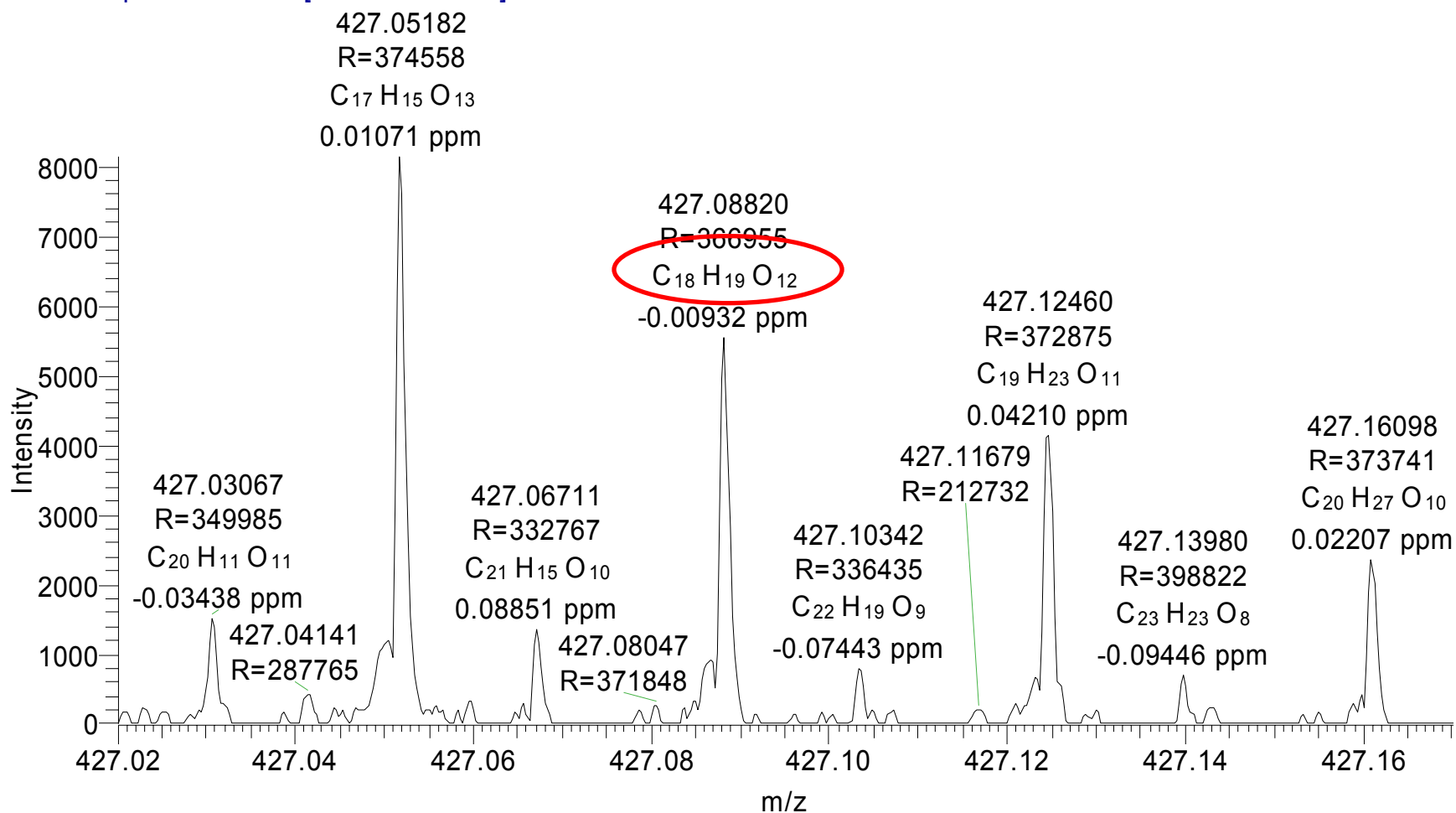
SRDOM-ACN-120ppm-3200V-av200_FT_400k_...

25.07.2008 2:05:38

File recalibrated by RecalOffline

SRDOM-ACN-120ppm-3200V-av200_FT_400k_Recal #1 RT: 71.98 AV: 1 NL: 8.13E3

T: FTMS - p ESI Full ms [300.00-900.00]



Для решения задачи необходимо привлечение специальных алгоритмов расчета, использующих дополнительную информацию.

Например, CH₂-серии в нефти

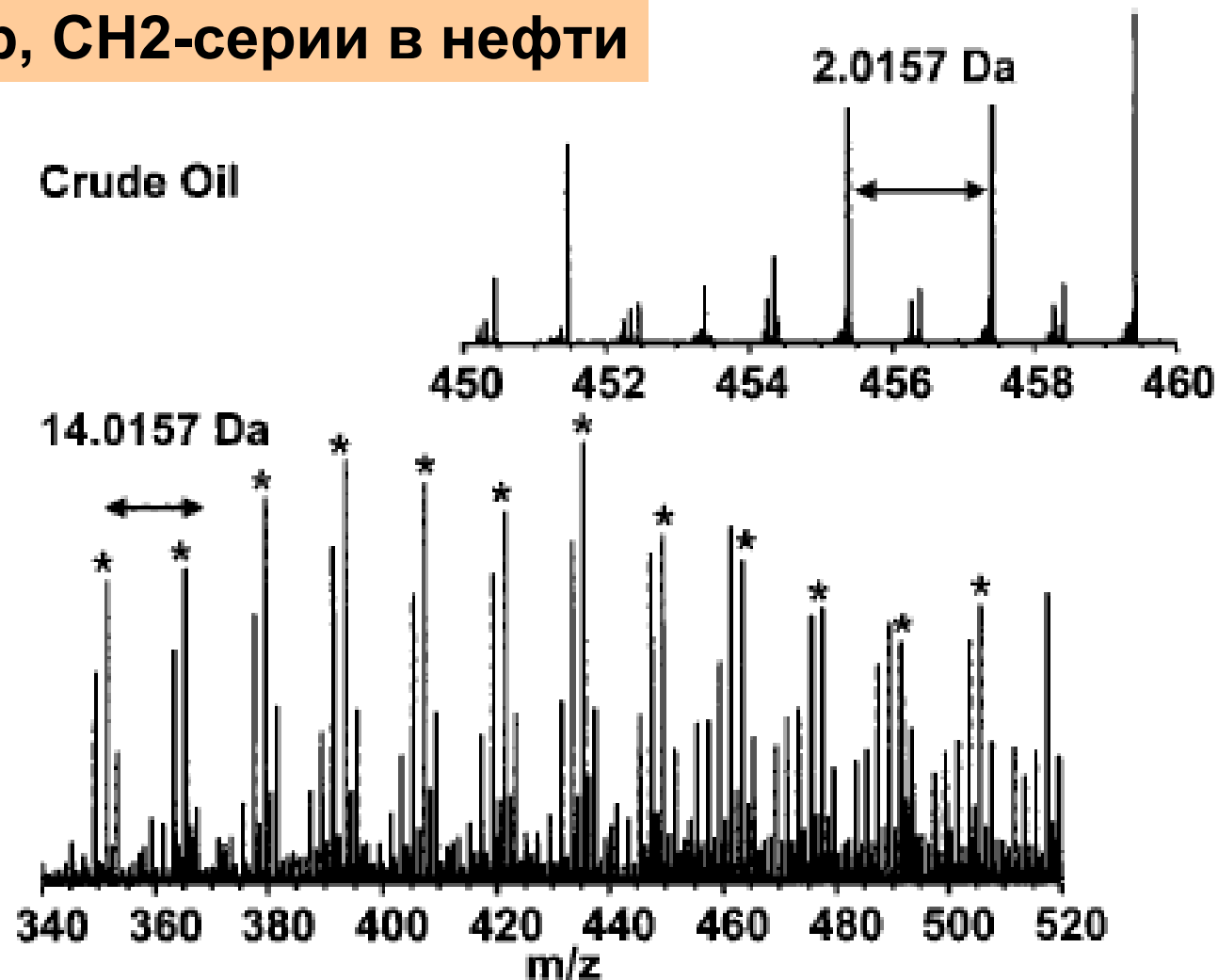
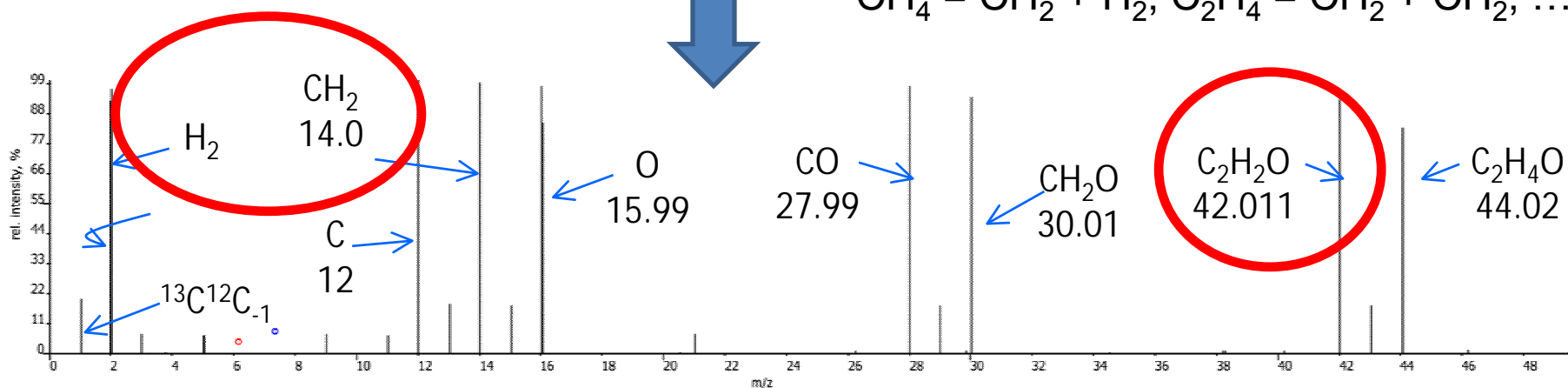
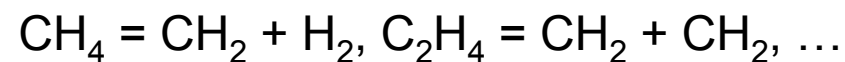
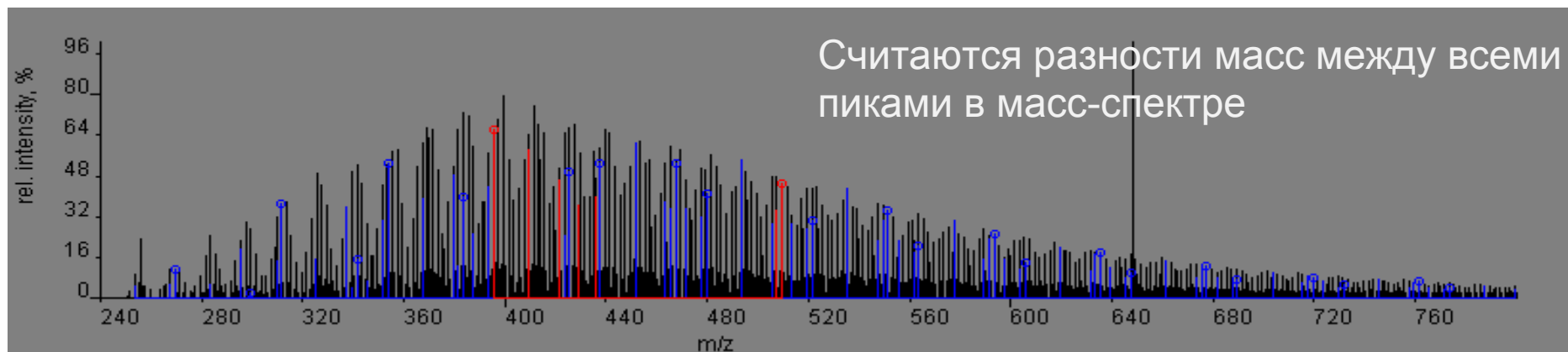


Figure 2. Mass scale-expanded segments of the full range petroleum mass spectrum of Figure 1. Species are present at every nominal mass, with obvious periodicities at every 2 (top) or 14 (bottom) nominal mass units.

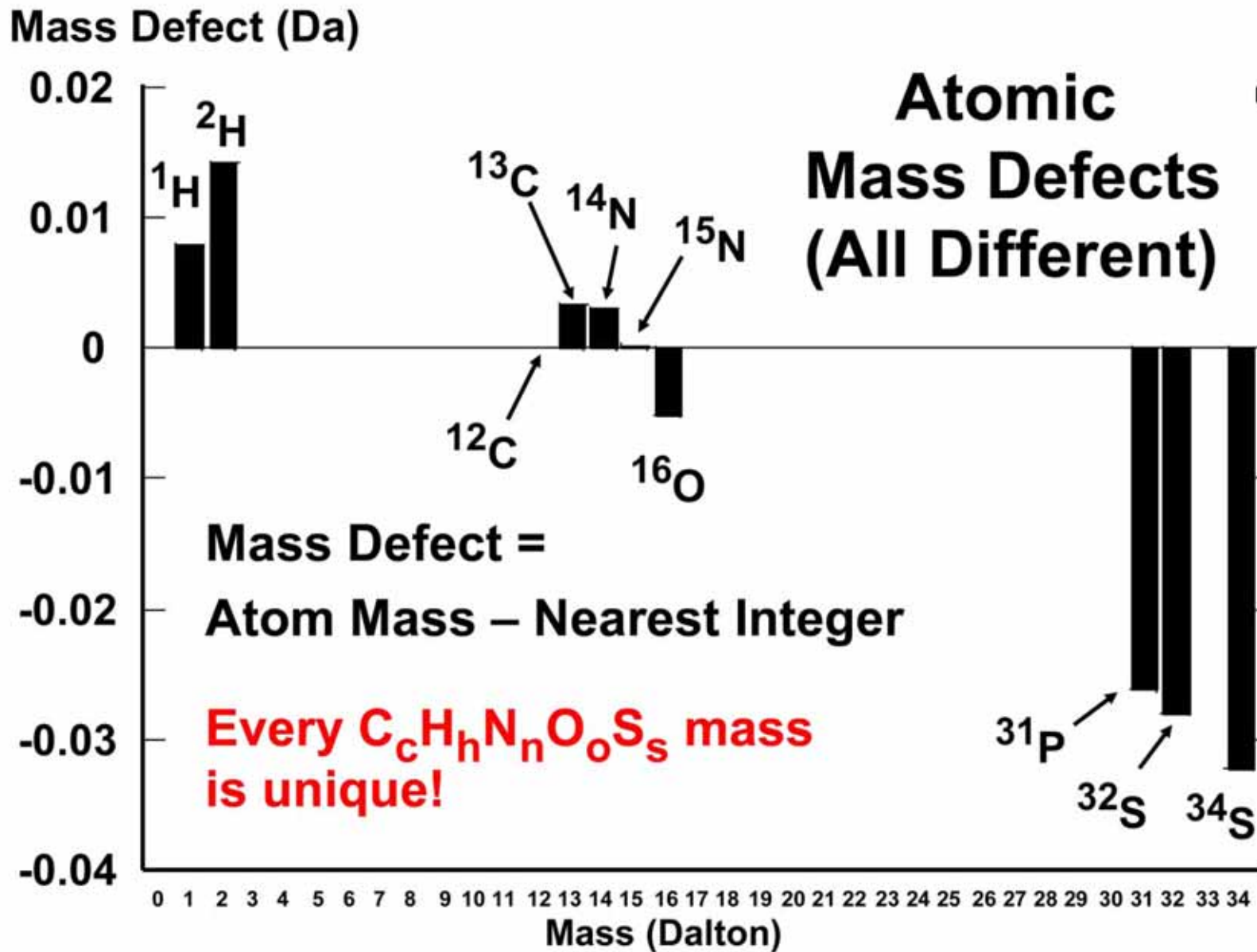
Обнаружение структурных блоков — статистика разностей масс



Масс-спектр разностей после фильтрации

**Графические методы
визуализация ИЦР данных:
диаграмма Кендрика,
диаграмма ван Кревелена**

ГРАФ

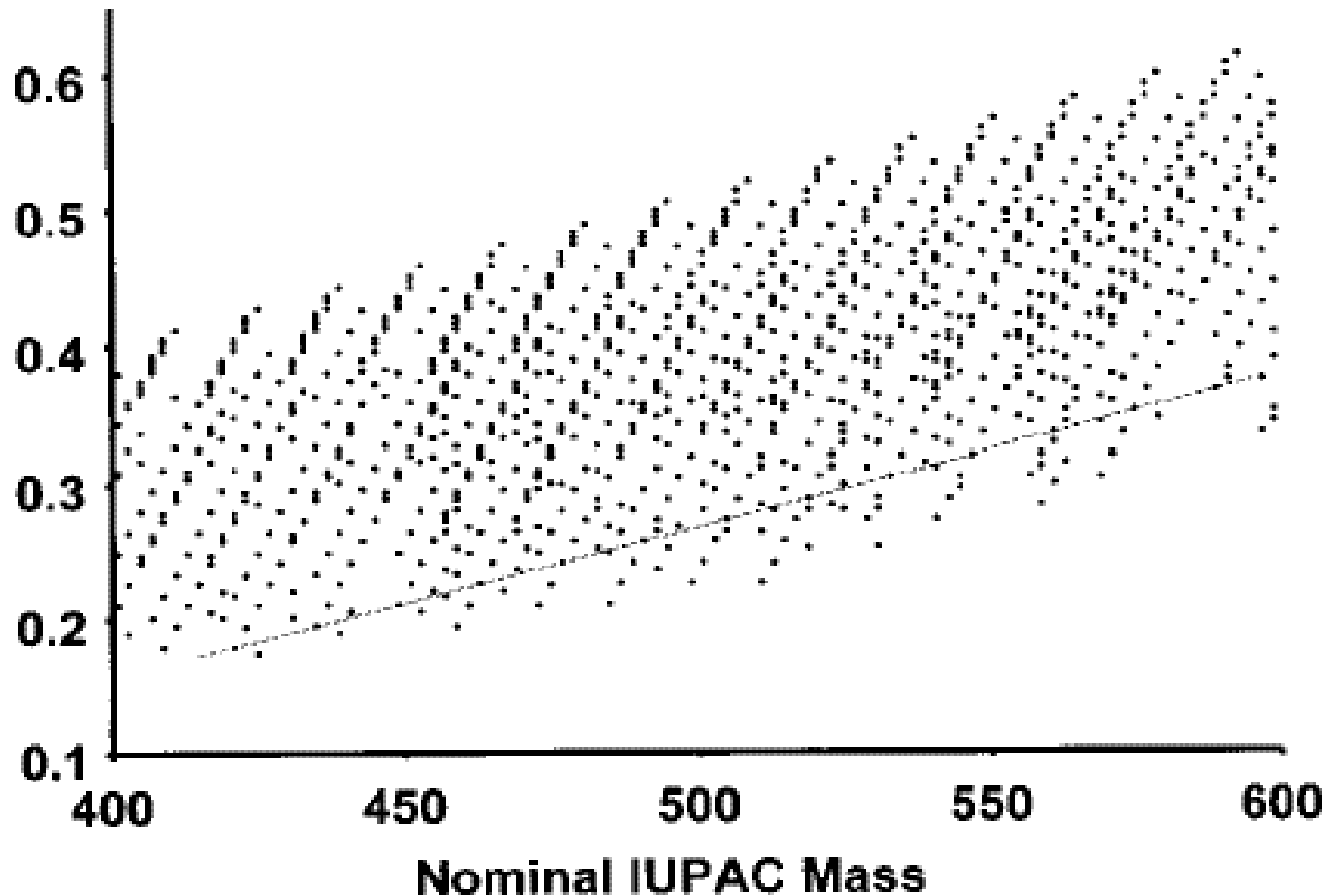


(From Alan Marshall NHMFL)

ИЮПАК масс дефект (CH₂) = 14.01565 - 14 = 0.01565

Дефект массы = точная - номинальная

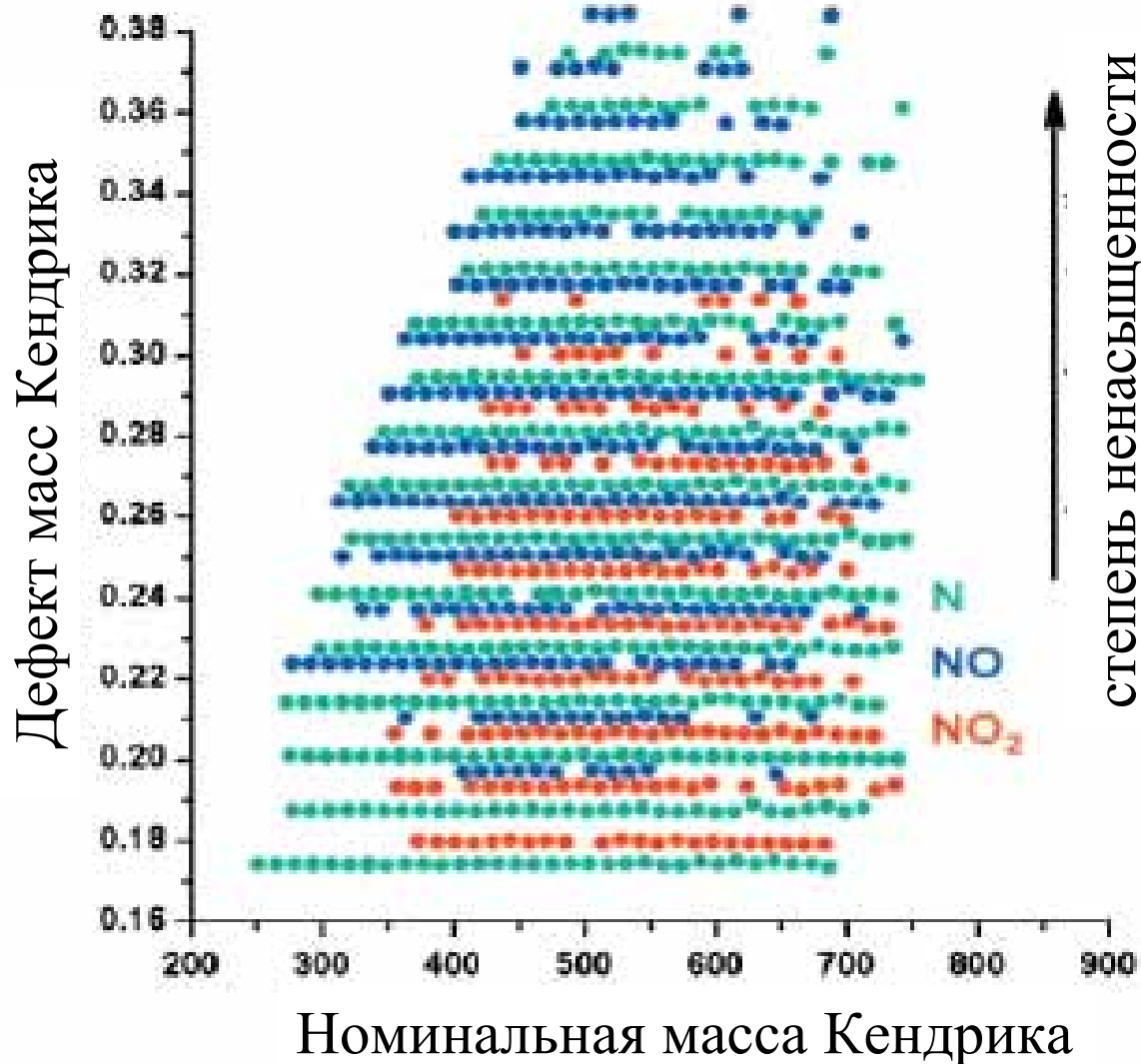
**IUPAC
Mass Defect**



(From Alan Marshall NHMFL)

Диаграмма Кендрика (шкала Кендрика $CH_2 = 14$)

Дефект масс Кендрика (CH_2) = 14. - 14 = 0.



(From Alan Marshall NHMFL)

Масса Кендрика = МК,

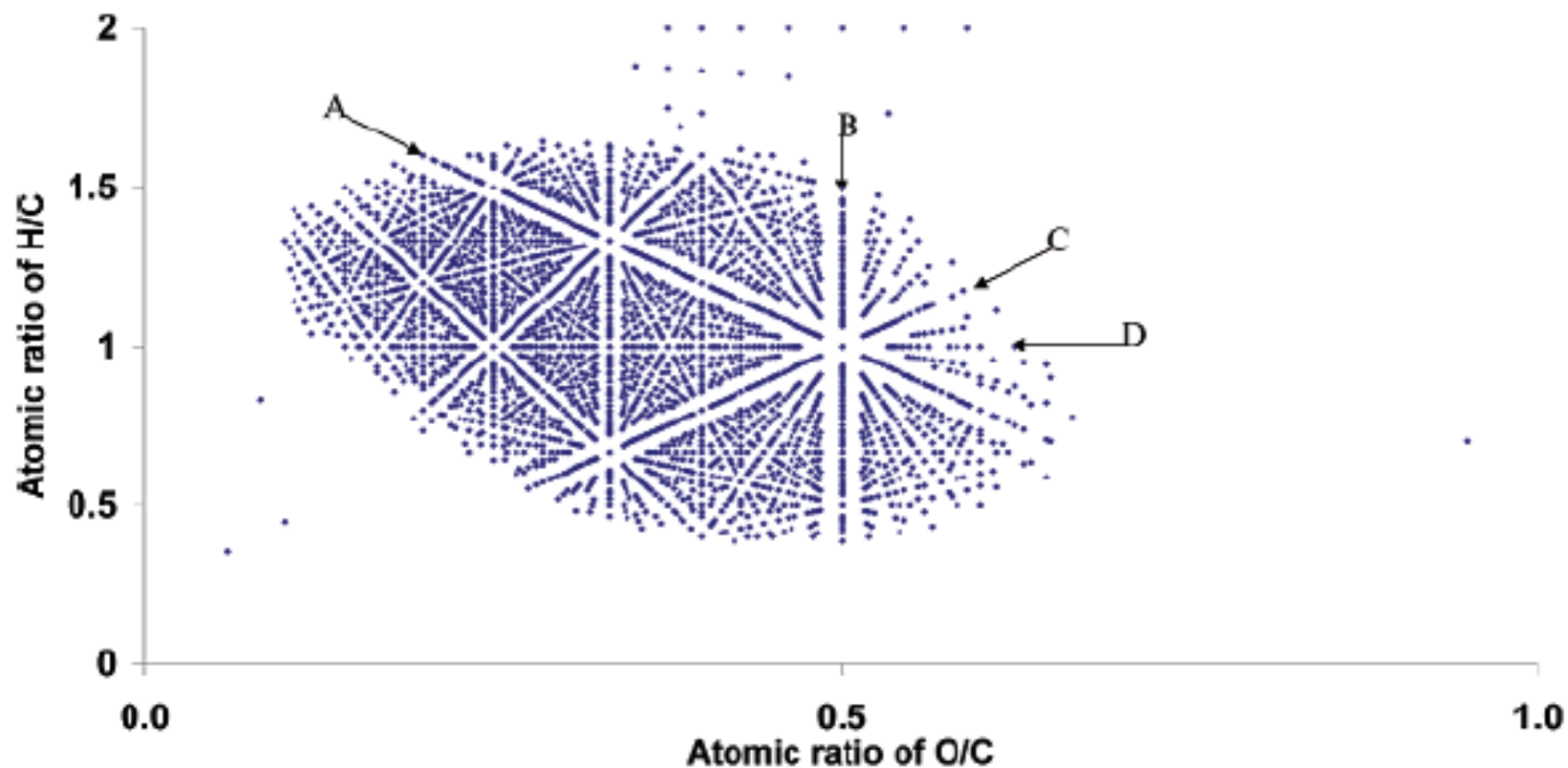
МК(CH₂) = 14,

МК(O) = ИЮПАК*14/14.0155 = 15.977,

ДМК = НМК - МК,

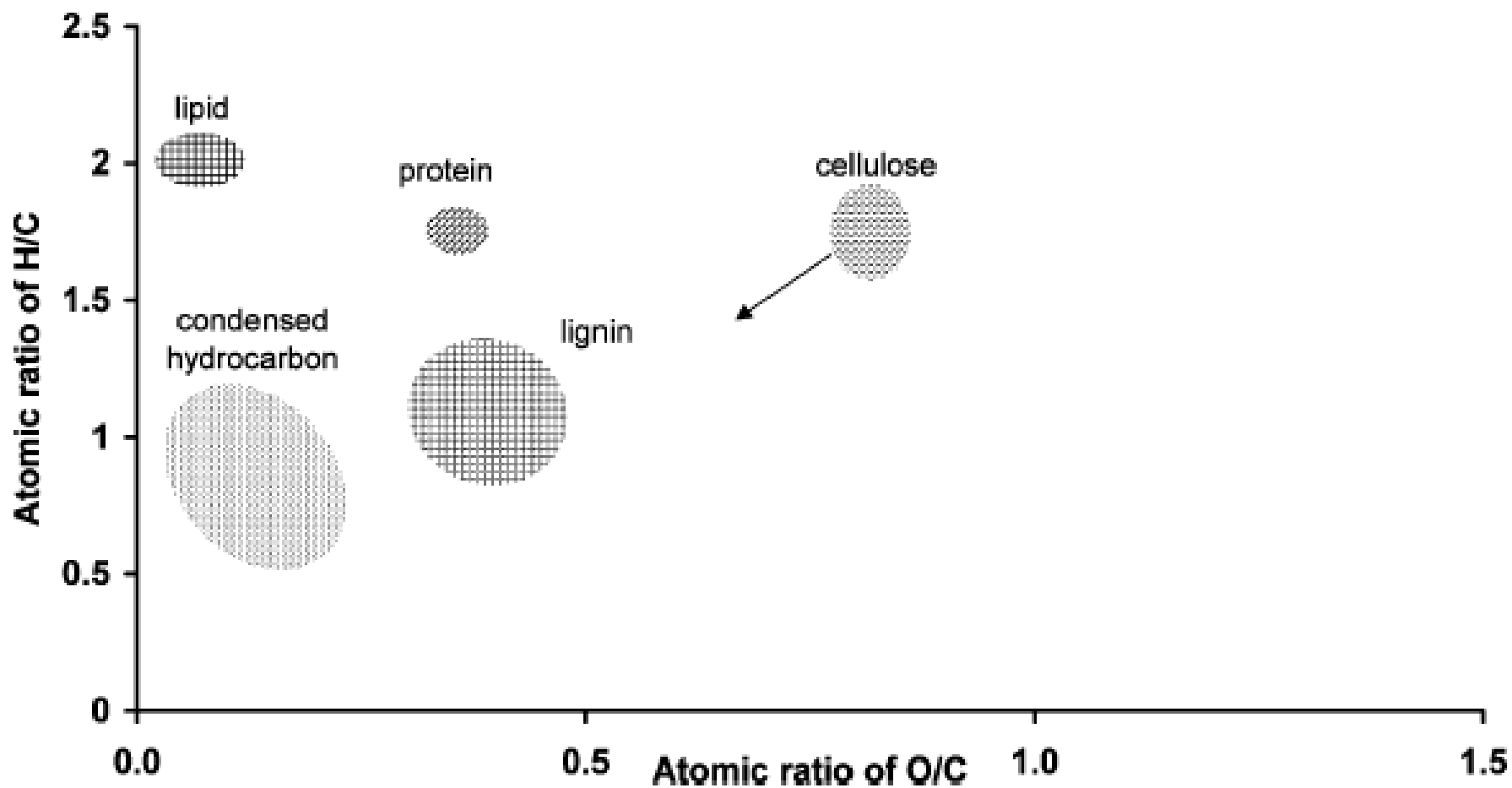
ДМК(O) = 16 - 15.977 = 0.023.

Диаграмма ван Кревелена

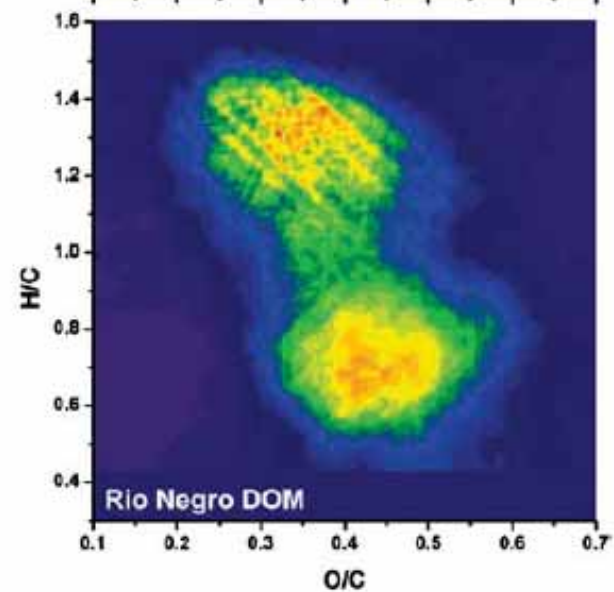
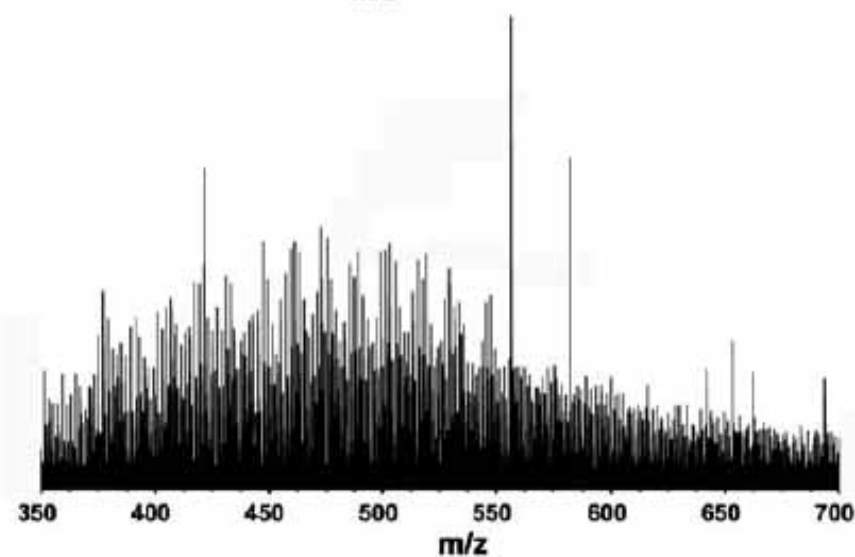
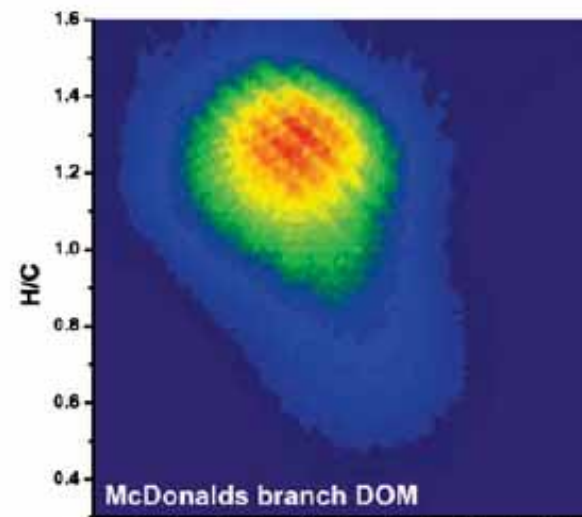
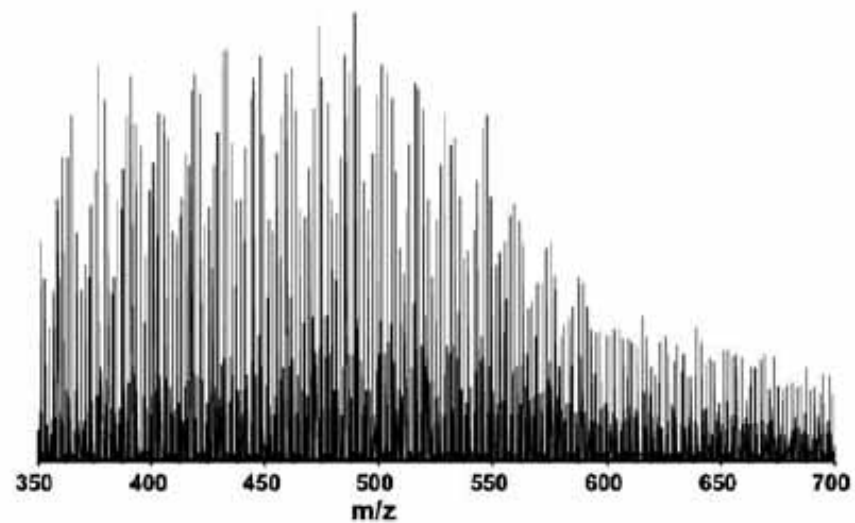


(A) methylation, demethylation, or alkyl chain elongation; (B) hydrogenation or dehydrogenation; (C) hydration or condensation; and (D) oxidation or reduction.

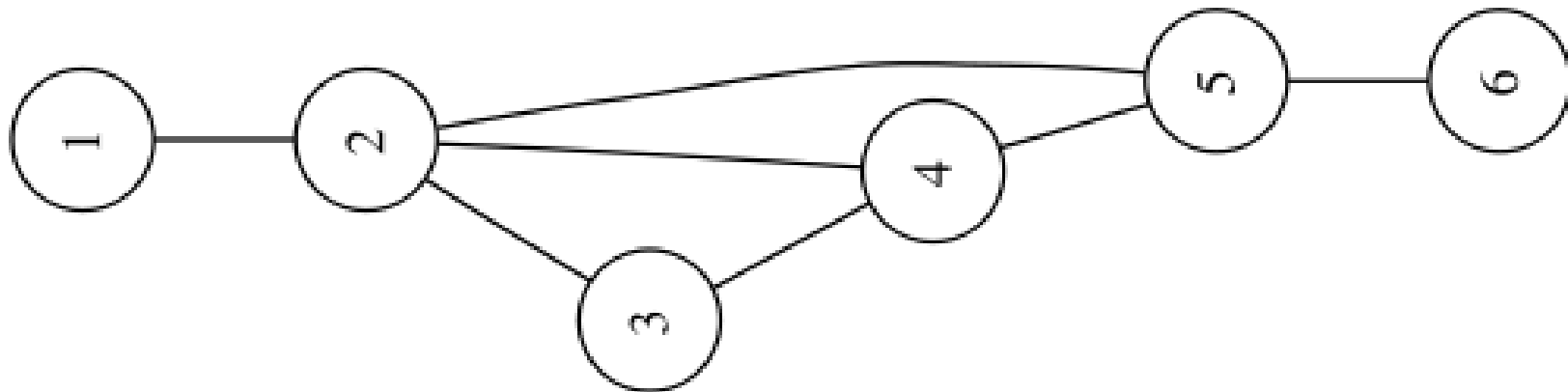
Regional plots of elemental compositions from some major biomolecular components on the van Krevelen diagram.



3-D van Krevelen



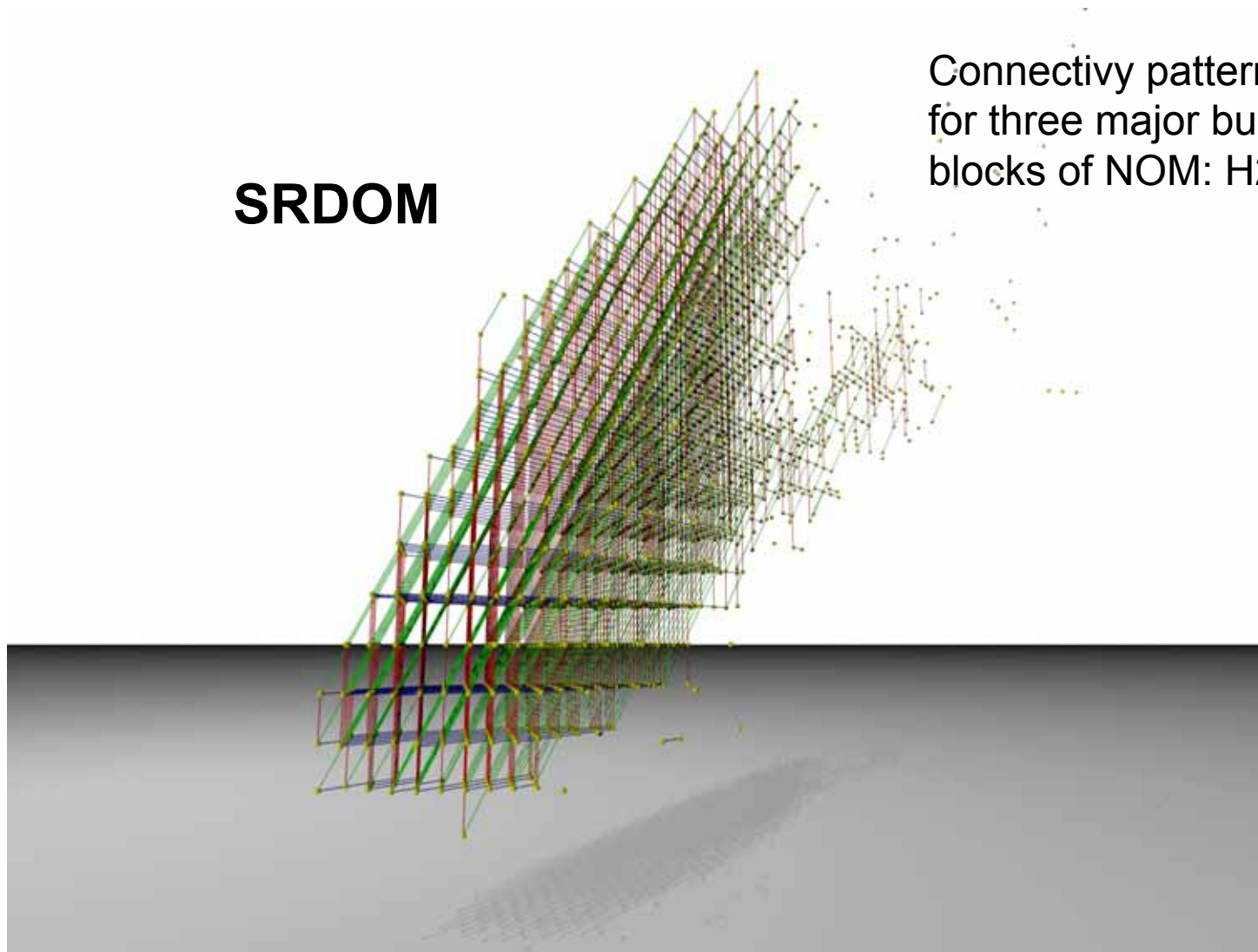
Граф - это совокупность непустого множества вершин и множества пар вершин



3D Graph

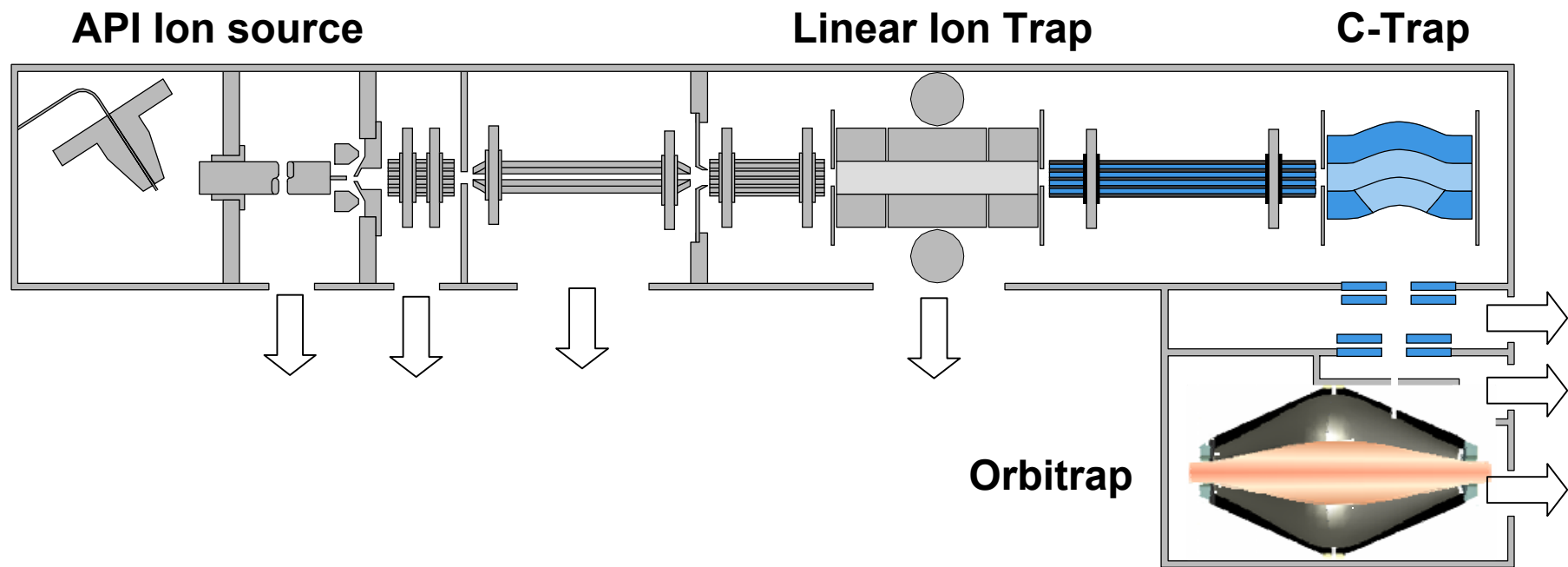
SRDOM

Connectivity pattern
for three major building
blocks of NOM: H₂, CH₂, C₂H₂O



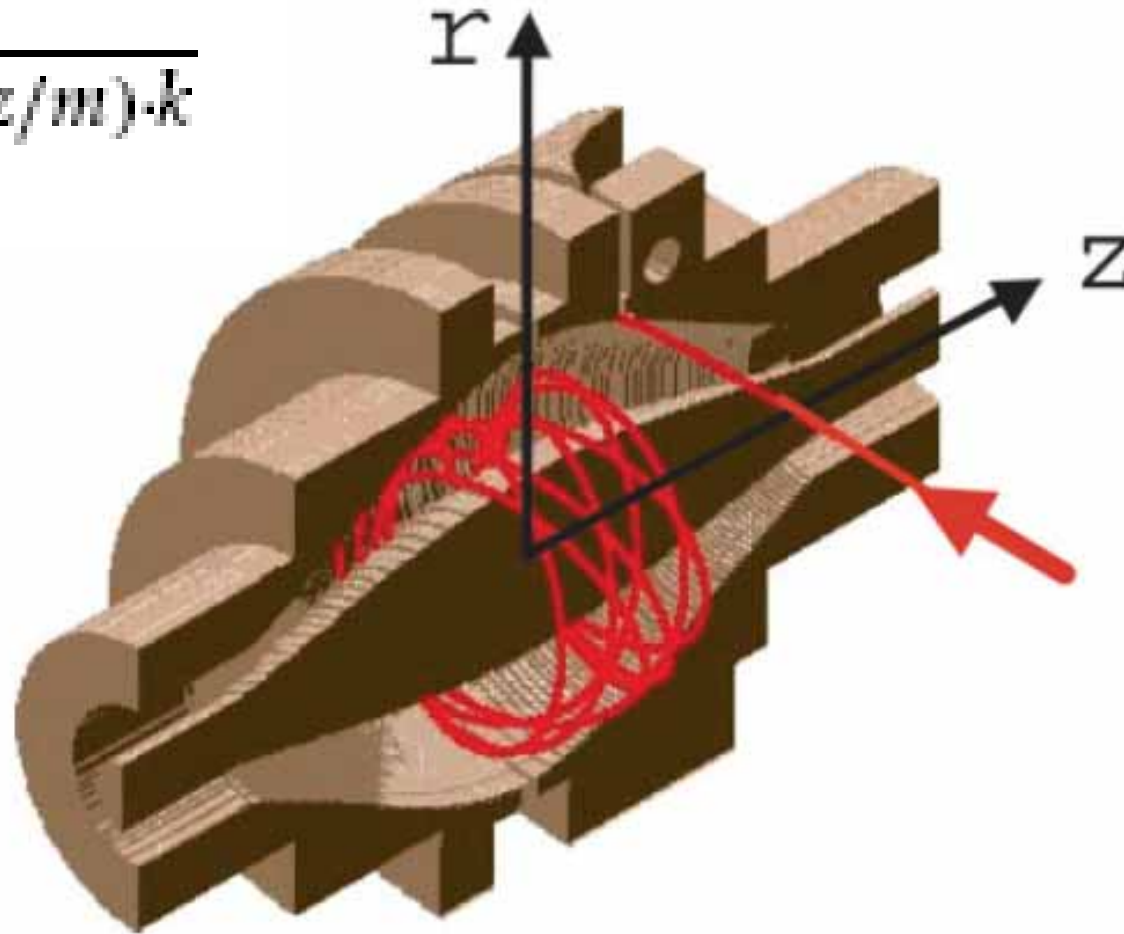
Anton Grigoryev

Linear Ion Trap – Orbitrap Hybrid MS



Kingdom trap

$$\omega = \sqrt{(z/m) \cdot k}$$



Спасибо за внимание!