

Содержание

Предисловие ко второму изданию	11
Предисловие.....	13
Введение.....	17
Глава 1. Система ввода образца	19
1.1. Баллон напуска	19
1.2. Прямой ввод	20
1.3. Мембранный ввод (Membrane inlet mass spectrometry, MIMS)	21
1.4. Газовая хроматография/масс-спектрометрия	23
1.4.1. Ввод пробы в систему ГХ/МС	23
1.4.2. Запись масс-спектров в режиме ГХ/МС	26
1.4.3. ГХ×ГХ/МС	30
1.5. Жидкостная хроматография/масс-спектрометрия (ЖХ/МС, LC/MS)	34
1.5.1. Ленточный транспортер (moving belt)	35
1.5.2. Прямой ввод жидкости (direct liquid introduction, DLI)	36
1.5.3. Поток частиц (particle beam)	36
1.5.4. Термораспыление, термоспрей (thermospray, TSP), плазмораспыление, плазмаспрей (plasma spray)	37
1.6. Сверхкритическая флюидная хроматография/масс-спектрометрия (СФХ/МС)	38
1.7. Капиллярный электрофорез /масс-спектрометрия, КЭ/МС (Capillary Electrophoresis/Mass spectrometry, CE/MS)	41
1.8. Ионная хроматография/масс-спектрометрия (ИХ/МС)	42
1.9. Атмосферный ввод	42
Глава 2. Физические основы процессов масс-спектрометрической фрагментации.....	44
2.1. Электронная ионизация (Electron Ionization, EI)	44
2.2. Физические основы масс-спектрометрической фрагментации.....	49
2.2.1. Квазиравновесная теория	50
2.2.2. Фотодиссоциация, разрешенная во времени	54
2.3. Метастабильные ионы	55
2.4. Полуколичественная теория фрагментации	58
Глава 3. Основные правила и подходы к интерпретации масс-спектров	59
3.1. Стабильность ионов и нейтральных частиц.....	59
3.1.1. Правило выброса максимального алкильного радикала	61
3.1.2. Правило Стивенсона (Стивенсона — Оды)	63
3.1.3. Правило четноэлектронных ионов.....	65
3.1.4. Правило степеней свободы	66
3.1.5. Прочность химических связей.....	67
3.1.6. Структурные и стереохимические факторы	68
3.1.7. Орто-эффект.....	70
3.1.8. Масс-спектрометрия хиральных соединений.....	72

3.2. Концепция локализации заряда и неспаренного электрона	73
3.2.1. Фрагментация, удаленная от места локализации заряда	77
Глава 4. Практические основы интерпретации масс-спектров	79
4.1. Молекулярный ион	79
4.2. Определение элементного состава ионов на основании изотопных пиков	82
4.2.1. Азотное правило	90
4.2.2. Определение содержания изотопа ^{13}C в природных образцах	93
4.2.3. Расчет изотопной чистоты соединений	94
4.3. Область молекулярных ионов высокомолекулярных соединений	96
4.4. Фрагментные ионы	99
4.4.1. Гомологические серии ионов	99
4.4.2. Выбросы простейших нейтральных частиц	102
4.4.3. Наиболее интенсивные пики в спектре	102
4.5. Библиотеки масс-спектров	103
4.6. Использование для интерпретации дополнительной масс-спектральной информации	108
4.7. Схема фрагментации	112
Глава 5. Альтернативные методы ионизации образца	115
5.1. Ионизация фотонами (Photoionization)	115
5.2. Химическая ионизация (Chemical Ionization, CI)	116
5.3. Химическая ионизация отрицательных ионов (Negative ion chemical ionization, NICI)	119
5.4. Пульсирующая химическая ионизация (Pulsed positive, negative ion chemical ionization mass spectrometry)	121
5.5. Десорбционная (прямая) химическая ионизация, ДХИ (Direct (Desorption) Chemical Ionization, DCI)	121
5.6. Полевая ионизация (Field Ionization, FI)	122
5.7. Полевая десорбция (Field Desorption, FD)	123
5.8. Тлеющий разряд (Glow discharge)	124
5.9. Плазменная десорбционная масс-спектрометрия (Plasma desorption mass spectrometry, PDMS)	125
5.10. Бомбардировка быстрыми атомами, ББА (Fast Atom Bombardment, FAB); вторичноионная масс-спектрометрия, ВИМС (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)	125
5.10.1. Проточный (динамический) вариант бомбардировки быстрыми атомами (Continuous Flow or Dinamic Fast Atom Bombardment)	128
5.11. Химическая ионизация при атмосферном давлении (Atmospheric pressure Chemical Ionization, APCI)	129
5.12. Фотоионизация при атмосферном давлении (ФИАД) и фотохимическая ионизация при атмосферном давлении (ФХИАД), Atmospheric pressure photoionization (APPI), Atmospheric pressure photochemical ionization (APPCI)	131

5.13. Ионизация электрораспылением, электроспрей (ИЭР)	134
5.14. Ионизация акустическим распылением	140
5.15. Матрично активированная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ)	141
5.16. Лазерная десорбционная масс-спектрометрия (Laser desorption mass spectrometry, LDMS)	151
Глава 6. Разделение и регистрация ионов	154
6.1. Магнитный секторный масс-спектрометр	154
6.2. Электростатический анализатор. Двухфокусный секторный масс-спектрометр	155
6.3. Масс-спектрометрия высокого разрешения	156
6.4. Масс-спектрометрия с преобразованием Фурье (МС ПФ)	159
6.5. Квадрупольный анализатор	164
6.6. Ионная ловушка	165
6.7. Времяпролетный анализатор	167
6.8. Орбитальная ловушка (Orbitrap)	173
6.9. Детектирование ионов	176
Глава 7. Tandemная масс-спектрометрия, МС/МС	181
7.1. Активация ионов	182
7.1.1. Активация соударением или диссоциация, индуцированная (активированная) столкновениями	182
7.1.2. Диссоциация, индуцированная столкновением с поверхностью	186
7.1.3. Другие методы инициирования фрагментации	188
7.1.3.1. Диссоциация, активированная электронами	188
7.1.3.2. Фотодиссоциация (Photodissociation)	189
7.1.4. Последовательная tandemная масс-спектрометрия, МС ⁿ	191
7.2. Анализаторы ионов в tandemной масс-спектрометрии	193
7.2.1. Система трех квадруполей	193
7.2.2. Магнитные секторные приборы	196
7.2.2.1. Спектр кинетических энергий ионов, проанализированных по массе (MIKES)	196
7.2.2.2. Высвобождение кинетической энергии при фрагментации	198
7.2.2.3. Связанные сканирования	199
7.2.3. Ионная ловушка	206
7.2.4. Масс-спектрометрия с преобразованиями Фурье	207
7.2.5. Tandemная масс-спектрометрия на приборах МАЛДИ	208
7.2.6. Приборы продленной геометрии	210
7.2.7. Приборы гибридной геометрии	212
7.2.8. Орбитальные ловушки	214
7.3. Автоматизированные методы записи tandemных спектров	215
7.4. Инверсия заряда	216
7.5. Нейтрализация-реионизация	218

Глава 8. Методы на основе масс-спектрометрии и родственные масс-спектрометрии	221
8.1. Пиролитическая масс-спектрометрия	221
8.2. Реакция переноса протона	224
8.3. Масс-спектрометрия выбранных ионов в потоке	228
8.4. Спектрометрия ионной подвижности	230
8.4.1. Дрейфовая спектрометрия ионной подвижности	231
8.4.2. Спектрометрия приращения ионной подвижности	234
8.4.3. Спектрометр ионной подвижности на основе бегущей волны	235
8.4.4. Улавливающий спектрометр ионной подвижности	236
8.4.5. Спектрометр ионной подвижности на основе поперечной модуляции	236
8.4.6. Варианты комплексных методов с использованием ионной подвижности	237
Глава 9. Масс-спектрометрия с ионизацией на воздухе (Ambient Ionization Mass Spectrometry)	240
9.1. Методы на основе спрея	242
9.1.1. Десорбционная электрораспылительная ионизация	242
9.1.2. Нано-ДЭРИ	245
9.1.3. Ионизация акустическим распылением на воздухе	247
9.1.4. Экстракционная электрораспылительная ионизация	249
9.1.5. Спрей с бумаги	251
9.1.6. Спрей с листа	253
9.2. Плазменные методы	256
9.2.1. Прямой анализ в реальном времени	257
9.2.2. Низкотемпературная плазма	259
9.2.3. Десорбционная химическая ионизация при атмосферном давлении	261
9.2.4. Масс-спектрометрия с ионизацией быстрым испарением на воздухе	262
9.3. Лазерные методы	265
9.3.1. Электрораспылительная лазерная десорбция/ионизация	266
9.3.2. Лазерная абляция с электрораспылительной ионизацией	267
9.3.3. Другие лазерные методы	268
9.4. Методы ионизации в системе ввода	269
9.5. Количественные аспекты ионизации на воздухе	271
9.6. Проведение химических реакций методами масс-спектрометрии с ионизацией на воздухе	272
9.7. Мягкое напыление на воздухе	275
9.8. Использование портативных масс-спектрометров	276
9.9. Методы масс-спектрометрической (молекулярной) визуализации (Imaging mass spectrometry)	280
9.10. Он-лайн контроль хирургических операций методами масс-спектрометрии с ионизацией на воздухе	287
9.11. Будущее масс-спектрометрии с ионизацией на воздухе	290

Глава 10. Основные направления фрагментации некоторых классов органических соединений	291
10.1. Алканы	291
10.2. Алкены и диены	296
10.3. Алкины	300
10.4. Алициклические углеводороды	302
10.4.1. Циклоалкены	305
10.5. Ароматические углеводороды	306
10.6. Спирты, фенолы, тиолы	314
10.6.1. Спирты	314
10.6.2. Фенолы	323
10.6.3. Тиолы	324
10.7. Простые эфиры и сульфиды	331
10.8. Амины и фосфины	341
10.9. Алкилгалогениды, арилгалогениды	350
10.10. Карбонильные соединения	360
10.11. Карбоновые кислоты и их производные	375
10.12. Нитрилы, изонитрилы, нитросоединения, гидразины, оксимы и diaзосоединения	399
10.13. Сульфоксиды, сульфоны, сульфокислоты	415
10.14. Элементоорганические соединения	421
Глава 11. Биополимеры	430
11.1. Аминокислоты, пептиды, белки	430
11.1.1. Масс-спектрометрия аминокислот	430
11.1.2. Масс-спектрометрия пептидов	432
11.1.2.1. Установление последовательности аминокислотных звеньев	434
11.1.3. Масс-спектрометрия белков	446
11.1.3.1. Метод идентификации белков «снизу вверх»	447
11.1.3.2. Метод идентификации белков «сверху вниз»	450
11.1.4. Протеомика	451
11.2. Масс-спектрометрия липидов	453
11.2.1. Триацилглицериды	456
11.2.2. Глицерофосфолипиды и сфинголипиды	459
11.2.3. Установление положения двойных связей в алифатических цепях	460
11.3. Масс-спектрометрия сахаров (углеводов)	462
11.3.1. Номенклатура фрагментных ионов сахаров	464
11.3.2. Современные методы масс-спектрометрического анализа сахаров	467
11.4. Масс-спектрометрия нуклеиновых кислот	469
11.4.1. Масс-спектрометрия нуклеиновых оснований, нуклеотидов и нуклеозидов	469
11.4.2. Масс-спектрометрия олигонуклеотидов	470

11.4.3. Масс-спектрометрическое секвенирование олигонуклеотидов	472
11.4.4. Программное обеспечение для секвенирование олигонуклеотидов	475
11.4.5. Прикладные аспекты масс-спектрометрии нуклеиновых кислот	475
11.5. Метаболомика (метабономика)	476
11.5.1. Инструментальные аспекты метаболомики	477
11.5.2. Варианты метаболомных исследований	480
11.5.3. Программное обеспечение метаболомики	482
11.6. Масс-спектрометрический анализ микроорганизмов	483
Глава 12. Количественный масс-спектрометрический анализ	488
12.1. Масс-хроматография	491
12.2. Масс-фрагментография, мониторинг заданных ионов	502
12.3. Мониторинг заданных реакций	504
12.4. Дериватизация аналитов	506
12.5. Установление количества соединения в образце по площади хроматографического пика	507
12.6. Метод внешнего стандарта	508
12.7. Метод внутреннего стандарта	509
12.8. Метод изотопного разбавления	511
12.9. Метод добавок	512
Глава 13. Обобщенные задачи	513
Глава 14. Решения задач	553
Приложение	617
Литература	638
Список принятых и предлагаемых сокращений, русских и английских терминов, относящихся к масс-спектрометрии	682
Приложение 1. Инновационные подходы и аналитические решения на основе масс-спектрометрии	705
Приложение 2. Критерии подбора оптимальной конфигурации ГХ/МС оборудования в зависимости от аналитической задачи	721