

## ОБОБЩЁННАЯ МОДЕЛЬ ФОРМЫ ПИКОВ В ДЕСОРБЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

О.Н. Перегудов<sup>1</sup>, В.Ю. Ильяшенко<sup>1</sup>, А.Н. Бугай<sup>1</sup>, В.Д. Чиванов<sup>1</sup>,  
О.В. Севериновская<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладной физики Национальной академии наук Украины  
ул. Петропавловская, 58, Сумы, 40000, Украина, o.peregudov@gmail.com

<sup>2</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

*На примере экспериментов по определению точной массы, а также экспериментов по исследованию влияния параметров источника ионов на форму пика показаны применения обобщённой модели формы пика для извлечения количественной информации из масс-спектров, полученных методами МАЛДИ и ББА. В работе также показана связь некоторых параметров модели с физическими процессами, происходящими в ионных источниках масс-спектрометров.*

### Введение

Способность получать в газовой фазе неразрушенные высокомолекулярные ионы термически лабильных и нелетучих компонентов является отличительной особенностью методов бомбардировки быстрыми атомами (ББА), плазменной десорбции (ПДМС), лазерной десорбции (ЛД), матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) и других методик [1]. Источники ионов, реализующие перечисленные методы ионизации, успешно сопрягаются с секторным и магнитными и времяпролётными анализаторами. Подобные масс-спектрометры способны решать задачи по идентификации веществ, определению их элементного состава и химической формулы и т.д. Однако, кроме информации о качественном и количественном составе образца, масс-спектры, полученные методами десорбционной масс-спектрометрии, содержат также информацию о процессах ионообразования в источнике ионов (например, о влиянии подложки [2] и/или газофазных реакциях [3]). Извлечение этой информации из масс-спектра является достаточно трудоёмкой задачей, в основе которой лежит понимание процессов, участвующих в формировании масс-спектров, и адекватная интерпретация формы аналитического сигнала [4].

В работах [5, 6] для решения задач по извлечению количественной информации из масс-спектров секторных магнитных и времяпролётных масс-спектрометров была предложена феноменологическая модель формы пика, отличительной особенностью которой является качественное описание экспериментальных сигналов (с точки зрения минимума суммы квадратов невязок), а также учёт физики процессов регистрации сигнала в приборах этих двух типов. Аппроксимация экспериментального сигнала при помощи этой модели позволяет определить базовые параметры пика, а именно: площадь пика, положение пика на шкале масс, ширину и степень асимметрии пика.

Целью данной работы является демонстрация применения обобщённой модели формы пика для извлечения количественной информации из масс-спектров, полученных методами десорбционной масс-спектрометрии, а именно ББА и МАЛДИ.

### Обобщённая модель формы пика

Модель формы пика для секторного магнитного масс-спектрометра имеет вид [5]:

$$I(\tilde{m}) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma \exp\left(\frac{k^2}{4}\right)} \int_{\tilde{m}^{(1-\rho^2-2\rho)}}^{\tilde{m}^{(1+\rho^2+2\rho)}} \exp\left[-\frac{\left(\ln\left(1+k\frac{x-\eta}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right)^2}{k^2}\right] dx, \quad (1)$$

где  $I(\tilde{m})$  – зарегистрированный сигнал масс-спектрометра;  $\tilde{m} = m/z$  – отношение массы иона к его заряду;  $A$  – площадь пика;  $\sigma$  – ширина функции плотности распределения ионов в поперечном сечении пучка;  $\eta$  – положение пика на шкале масс;  $k$  – степень асимметрии пика;  $\rho$  – относительное приращение радиуса поворота ионов, соответствующее половине ширины щели приёмника.

В случае времяпролётного масс-спектрометра модель формы пика отличается лишь заданием пределов интегрирования [6]:

$$I(\tilde{m}) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma \exp\left(\frac{k^2}{4}\right)} \int_{\tilde{m}}^{\tilde{m}^{(1+\rho^2+2\rho)}} \exp\left[-\frac{\left(\ln\left(1+k\frac{x-\eta}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right)^2}{k^2}\right] dx, \quad (2)$$

где  $\rho = \frac{\Delta t}{a\sqrt{\tilde{m}}}$  – относительная ширина временного интервала детектора;  $\Delta t$  – длительность временного интервала детектора.

Константа  $a$  зависит от параметров ионно-оптической системы масс-спектрометра и определяется из уравнения времени пролёта ионов [7, 8]:

$$t = \frac{L_{eff}}{\sqrt{2eU_{acc}}} \sqrt{\tilde{m}} = a\sqrt{\tilde{m}}, \quad (3)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $L_{eff}$  – эффективная длина области дрейфа;  $U_{acc}$  – полное ускоряющее напряжение.

Отличием выражения (2) от (1) является выбор точки отсчёта в пространстве координат  $m/z$ : для секторного магнитного масс-спектрометра координаты щели детектора заданы относительно центра щели, а для времяпролётного масс-спектрометра – относительно нижнего края временного интервала детектора.

С целью унификации вычислительных алгоритмов определим общее выражение для описания формы пика секторных магнитных и времяпролётных масс-спектрометров. Для этого выберем диапазоны интегрирования в модели для времяпролётных масс-спектрометров (2) симметрично относительно центра временного интервала детектора, для чего определим величину

$$\tau = \Delta t/2. \quad (4)$$

При таком выборе точки отсчёта координаты времени начала и окончания временного интервала соответственно равны:

$$t - \tau = a\sqrt{\tilde{m} - s_b}, \quad (5a)$$

$$t + \tau = a\sqrt{\tilde{m} + s_t}, \quad (5б)$$

где  $s_b$  и  $s_t$  – ширина первой и второй половины временного интервала детектора в пространстве координат  $m/z$ . Нетрудно показать, что, переопределив параметр  $\rho$  для времяпролётного масс-спектрометра в виде

$$2\rho = \frac{\Delta t}{a\sqrt{\tilde{m}}}, \quad (6)$$

а также следуя методу, детально описанному нами в работе [5], модель формы пика для времяпролётного масс-спектрометра (2) можно свести к обобщённой модели формы пика в виде (1).

Модель формы пика (1) можно непосредственно применять для обработки масс-спектров секторных магнитных масс-спектрометров. В случае времяпролётного масс-спектрометра, для смещения точки отсчёта времени в центр временного интервала детектора, необходимо выполнить калибровку шкалы масс путём прибавки к времени прилёта ионов постоянной величины (4). Так, например, исходное уравнение для калибровки шкалы масс времяпролётного масс-спектрометра имеет вид:

$$\tilde{m} = C_2^2 t^2 + 2C_1 C_2 t + C_1^2, \quad (7)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – коэффициенты калибровки шкалы масс времяпролётного масс-спектрометра.

Исходя из формулы (3) легко видеть, что

$$C_2 = \frac{1}{a}, \quad C_1 = \frac{t_0}{a}, \quad (8)$$

где  $t_0$  – начало отсчёта времени. После смещения шкалы времени на величину (4) уравнение (7) примет вид:

$$\tilde{m} = C_2^2 t^2 + 2C_1 C_2 t + C_1^2 + \left(\frac{\Delta t}{2a}\right) \left[ 2C_2 t + 2C_1 + \left(\frac{\Delta t}{2a}\right) \right]. \quad (9)$$

Такая калибровка шкалы масс позволяет использовать обобщённую модель формы пика (1) для обработки масс-спектров времяпролётного масс-спектрометра.

## Экспериментальная часть

### Секторный магнитный масс-спектрометр

Эксперименты по определению точной массы ионов выполнялись на масс-спектрометре МИ1201Э (Selmi, Сумы, Украина). Прибор оснащён источником ионов с ионизацией быстрыми атомами инертных газов (например, аргона или криптона). Масс-спектрометр МИ1201Э является секторным магнитным прибором низкого разрешения, ионно-оптическая схема которого содержит анализирующий магнит, а также ионное зеркало, которое позволяет повысить разрешающую способность прибора до 1000 в диапазоне масс от 2 до 1200 Da при ускоряющем напряжении 3 кВ.

Для экспериментов использовали масс-спектры некоторых аминокислот. Процедура подготовки образцов следующая. 1 ммоль порошка аминокислоты смешивали с 1 мл матрицы, после чего несколько микролитров полученной смеси помещали на медную подложку масс-спектрометра. В качестве матриц использовали глицерин (GL) и концентрированную ортофосфорную кислоту (РА). Все реактивы производства Sigma-Aldrich (Gillingham, UK). Спектры были получены методом бомбардировки быстрыми атомами для положительных ионов. Регистрация спектров выполнялась в режиме счёта ионов.

Калибровка шкалы масс выполнялась при помощи полинома второй степени. В качестве реперных пиков для калибровки использовались характерные пики каждой матрицы  $M + H^+$ ,  $2M + H^+$  и  $3M + H^+$ , значения  $m/z$  которых приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Значения  $m/z$  для реперных пиков матриц

Матрица	Формула	$M + H^+$	$2M + H^+$	$3M + H^+$
GL	$C_3H_5(OH)_3$	93,054621	185,101965	277,149309
РА	$H_3PO_4$	98,984172	196,961067	294,937962

При вычислении массы протонированных ионов использовалась масса протона (1,00727647 u), а не масса атома водорода. Использовались значения точных масс изотопов согласно рекомендациям IUPAC [9].

### **Времяпролётный масс-спектрометр**

Эксперименты проводились на масс-спектрометре Bruker Autoflex II MALDI-TOF (Bruker Daltonics, Бремен, Германия) с программным обеспечением FlexControl 2.2 (Bruker Daltonics, Германия). Прибор оборудован азотным лазером ( $\lambda = 337$  нм).

В качестве образца для времяпролётного масс-спектрометра использовали йодид цезия CsI (Sigma-Aldrich). Водный раствор CsI объёмом 1 мкл наносился на стандартную подложку из нержавеющей стали и после полного высыхания помещался в ионный источник масс-спектрометра. Был использован линейный режим разделения по массам для положительных ионов. Спектры суммировали по 10 различным точкам по 10 ударов лазера в каждой точке.

## **Результаты и обсуждения**

### **Определение точной массы ионов**

Типичная процедура определения массы ионов заключается в аппроксимации пиков той или иной математической моделью и последующего использования параметров этой модели для определения положения интересующих пиков на шкале масс [10–12]. Аппроксимация пика функцией Гаусса позволяет использовать в качестве эффективной оценки (т.е. с минимально возможной погрешностью) положения пика на шкале масс наблюдаемый центр тяжести (или центроид) пика [13]. В случае, когда пики имеют выраженную асимметрию, центроид не будет обеспечивать минимально возможную погрешность оценки положения пика на шкале масс. В таких случаях обычно используют альтернативные оценки и методы (например, [14, 10]), выбор которых в основном обусловлен удобством вычислений, а не физическими соображениями.

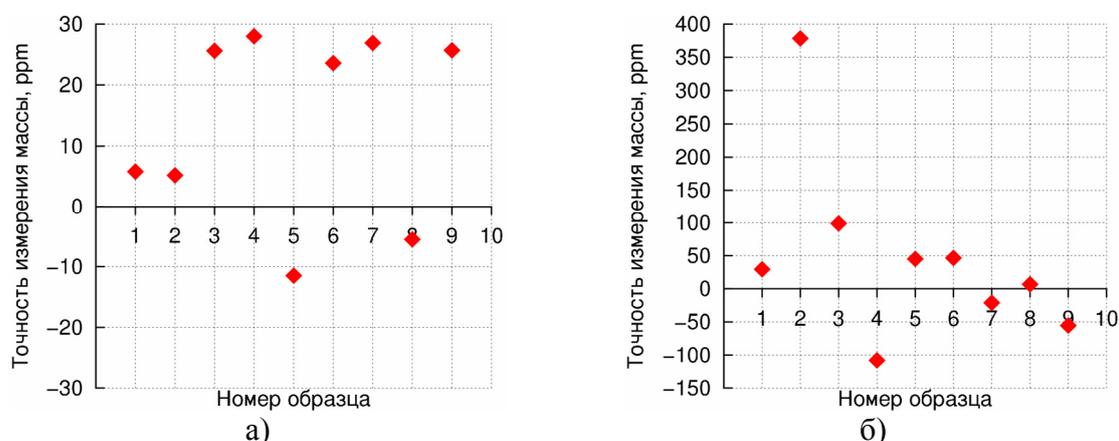
В настоящей работе для определения положения пика на шкале масс был использован параметр  $\eta$  обобщённой модели (1). Перечень образцов, для которых выполнялись эксперименты по определению точной массы ионов приведён в табл. 2. Величина относительной интенсивности, приведённая в табл. 2, определялась как отношение максимальной интенсивности исследуемого пика к максимальной интенсивности пика матрицы  $M + H^+$  в данном масс-спектре.

Результаты определения точной массы для перечисленных образцов приведены на рис. 1а. Для сравнения на рис. 1б приведены также результаты, полученные при помощи программного обеспечения, стандартно поставляемого в комплекте масс-спектрометра.

Из рис. видно, что использование обобщённой модели формы пика позволяет в несколько раз повысить точность определения массы по сравнению с результатами, полученными при помощи стандартного программного обеспечения. Это можно объяснить тем, что предложенная модель формы пика адекватно описывает асимметрию реальных экспериментальных сигналов и, как следствие, позволяет получать более точные оценки положения пика на шкале масс по сравнению с методом определения центра тяжести пика, который используется в стандартном приборном программном обеспечении.

**Таблица 2.** Перечень образцов, использованных в ходе экспериментов по определению точной массы ионов

№	Матрица	Исследуемый ион	Относительная интенсивность пика	Точная масса, а.е.м.
1	GL	<i>Ala</i> + $H^+$	0,0417	90,054955
2	GL	<i>Ile</i> + $H^+$	2,4114	132,10191
3	GL	<i>Met</i> + $H^+$	0,8774	150,05833
4	GL	<i>Gly</i> + <i>GL</i> + $H^+$	0,2570	168,08665
5	PA	<i>Gly</i> + <i>PA</i> + $H^+$	0,0063	174,01620
6	GL	<i>Ala</i> + <i>GL</i> + $H^+$	0,0260	182,102299
7	PA	<i>Ala</i> + <i>PA</i> + $H^+$	0,0072	188,03185
8	PA	<i>Trp</i> + $H^+$	0,1422	205,09715
9	GL	<i>Urd</i> + $H^+$	0,0189	245,07681



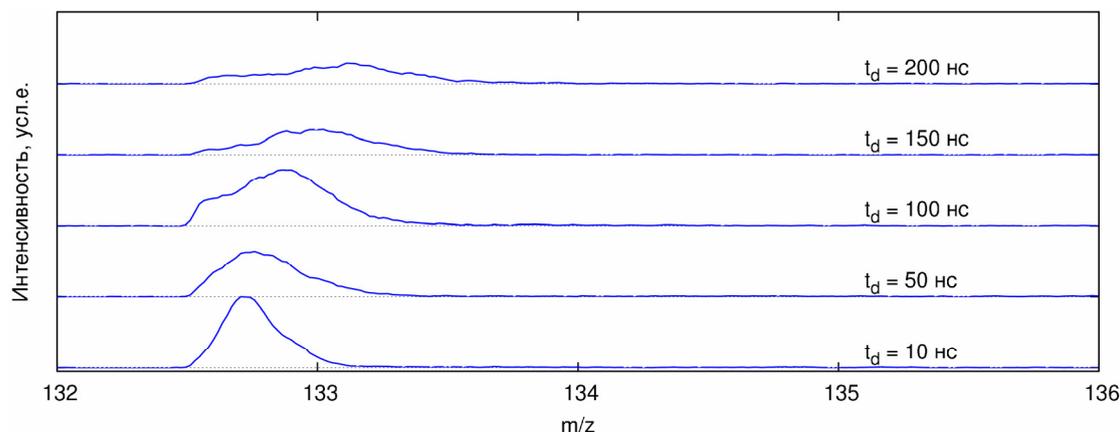
**Рис. 1.** Точность измерения массы ионов, определённая методом моделирования формы пика (а) и стандартным программным обеспечением прибора (б).

### Термализация плазмы в источнике лазерной десорбции

Воздействие импульса лазерного излучения на образец приводит к десорбции вещества, в результате чего образуется быстро расширяющееся облако, которое состоит из ионов, молекул, жидких капелек и кластеров образца и матрицы [15, 16, 3, 17]. Процессы, происходящие в расширяющемся облаке, достаточно сложны и на сегодняшний день до конца не изучены [18]. Использование задержанной экстракции ионов во время пролёта масс-спектрометрии является одним из методов исследования этих процессов, поскольку в процессе задержки экстракции изменяется распределение начальных скоростей полёта ионов, что, в свою очередь, сказывается на форме пика [19–22].

На рис. 2 показано изменение формы пика  $Cs^+$ , зарегистрированного при различном времени задержки экстракции ( $t_d$ ): 10, 50, 100 и 200 нс. Спектры получены на времяпролётном приборе Bruker Autoflex II. Из рис. 2 видно, что с ростом времени задержки экстракции ионов пик  $Cs^+$  смещается по шкале масс в сторону больших значений  $m/z$ , что соответствует общему уменьшению начальной скорости движения ионов и, как следствие, приводит к увеличению времени пролёта. Кроме того, с ростом времени задержки экстракции ионов пики становятся шире, что свидетельствует об увеличении разброса начальных скоростей.

В табл. 3 приведены параметры обобщённой модели для пиков, представленных на рис. 2. Значения площади пиков были уменьшены пропорционально максимальной интенсивности пика  $Cs^+$ , зарегистрированного при времени задержки экстракции ионов  $t_d = 10$  нс, которая составляла примерно 3248.



**Рис. 2.** Зависимость формы пика  $Cs^+$  от времени задержки экстракции ионов.

**Таблица 3.** Параметры формы пика  $Cs^+$ , зарегистрированного при различных временах задержки экстракции ионов

$t_d$ , нс	$A$	$\sigma$	$k$
10	15,49	0,109	0,371
50	13,92	0,148	0,427
100	20,41	0,189	0,052
150	10,06	0,210	0,097
200	9,15	0,263	-0,171

Из табл. 3 видно, что с ростом времени задержки экстракции ионов площадь пиков уменьшается. Это является следствием быстрого разлёта продуктов абляции. Регистрируемый сигнал становится менее гладким (см. рис. 2) вследствие уменьшения общего количества ионов, участвующих в формировании сигнала. Расширение облака продуктов абляции также приводит к термализации скоростей ионов. Следствием этого процесса является уменьшение асимметричности пиков (параметр  $k$ ), которое наблюдается при увеличении времени задержки экстракции ионов.

### **Разброс начальных скоростей ионов**

Обобщённая модель формы пика позволяет количественно оценивать ширину пика. Подобная информация может быть полезна, например, при исследовании начальных скоростей ионов в источниках десорбционного типа [23, 24].

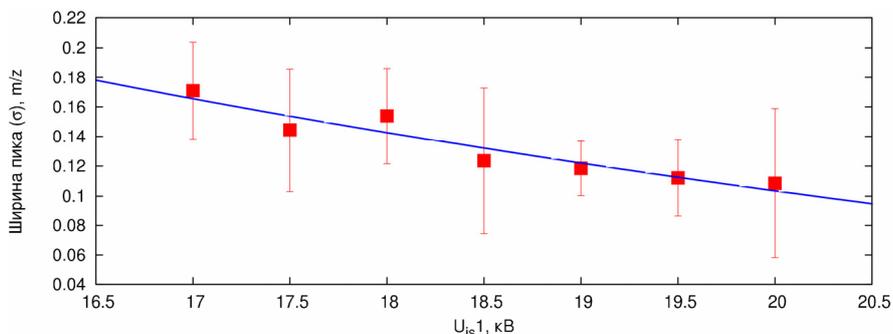
Известно, что во времяпролётном масс-спектрометре уширение пика, обусловленное разбросом начальных скоростей ионов, определяется выражением [23]:

$$\Delta T_\theta = 1.02 \frac{2\sqrt{2mU_0}}{qE_s}, \quad (10)$$

где  $m$  – масса иона;  $q$  – заряд иона;  $U_0$  – начальная энергия иона;  $E_s$  – напряжённость электрического поля в ускоряющем промежутке ионного источника.

Из формулы (10) следует, что во времяпролётном масс-спектрометре с источником МАЛДИ уширение пика, вызванное разбросом начальных энергий ионов, обратно пропорционально зависит от ускоряющего напряжения. Для проверки этого факта на

времяпролётном приборе Bruker Autoflex II был проведён следующий эксперимент. Пик ионов  $Cs^+$  последовательно прописывался при различных значениях полного ускоряющего напряжения  $U_{IS}^1$ . Для каждого из полученных пиков был определён параметр ширины пика  $\sigma$  модели (1). Изменение ширины пика в ходе эксперимента показано на рис. 3. Видно, что полученные экспериментальные данные (точки) достаточно хорошо аппроксимируются (сплошная линия) теоретической зависимостью уширения пика (10), что свидетельствует об адекватности обобщённой модели формы пика.



**Рис. 3.** Зависимость ширины пика от величины полного ускоряющего напряжения; точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация.

Следует отметить, что уширение пика, вызванное разбросом начальных скоростей ионов, является лишь одним из факторов, влияющих на конечную ширину пика. Поэтому для более детального анализа необходимо учитывать и другие физические явления, которые сказываются на ширине пика [23, 25, 26].

### Выводы

Обобщённая модель формы пика адекватно описывает экспериментальные сигналы и может быть использована для непосредственного извлечения количественных оценок формы пика (а именно, площади пика, положения пика на шкале масс, ширины и степени асимметрии пика) из масс-спектров, полученных методами десорбционной масс-спектрометрии. Экспериментально показано, что использование предложенной модели формы пика для оценки положения пика на шкале масс позволяет повысить точность определения массы ионов. Модель может быть использована также для анализа изменений формы пиков (например, уширения), обусловленных разбросом начальных условий полёта ионов.

Авторы выражают благодарность А.Г. Рябышеву за помощь в проведении экспериментов на секторном магнитном масс-спектрометре, а также В.А. Покровскому за многочисленные полезные дискуссии.

### Литература

1. Muddiman D.C., Gusev A.I., Hercules D.M. Application of secondary ion and matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight mass spectrometry for the quantitative analysis of biological molecules // *Mass Spectrom. Rev.* – 1995. – V. 14. – P. 383–429.
2. Кузема П.А. Анализ малых молекул методом масс спектрометрии с активируемой поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией // *Масс-спектрометрия.* – 2010. № 7. – С. 243–260.
3. Knochenmuss R., Zenobi R. Molecular dynamics simulations of MALDI: laser fluence and pulse width dependence of plume characteristics and consequences for matrix and analyte ionization // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 441–452.

4. Stromberg A.G., Selivanova E.V., Romanenko S.V. Simulation of asymmetric peak-shaped analytical signals by the frame representation of their shape using stripping voltametry as an example // *J. Anal. Chem.* – 2004. V. 59. – P. 742–748.
5. Peregudov O.N., Buhay O.M., Sidora O.A. Calculation of the areas of peaks in measurements of isotopic ratios using mi1201sg mass spectrometer // *Instrum. Exp. Tech.* – 2010. – V. 53. – P. 247–253.
6. Peregudov O.N., Buhay O.M. The peak shape model for magnetic sector and time-of-flight mass spectrometers // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2010. – V. 295. – P. 1–6.
7. Cotter R.J. Time-of-flight mass spectrometry for the structural analysis of biological molecules // *Anal. Chem.* – 1992. – V. 64. – P. 1027A–1039A.
8. Chernushevich I.V., Loboda A.V., Thomson B.A. An introduction to quadrupole-time-of-flight mass spectrometry // *J. Mass Spectrom.* – 2001. – V. 36. P. 849–865.
9. Laeter J.R. D., Bohlke J.K., Bievre P.D., Hidaka H., Peiser H.S., Rosman K.J.R., Taylor P.D.P. Atomic weights of the elements: review 2000 (IUPAC technical report) // *Pure Appl. Chem.* – 2003. V. 75. – P. 683–800.
10. Kempka M., Sjødahl J., Bjork A., Roeraade J. Improved method for peak picking in matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2004. – V. 18. – P. 1208–1212.
11. Feng R., Konishi Y., Bell A.W. High accuracy molecular weight determination and variation characterization of proteins up to 80 ku by ionspray mass spectrometry // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 1991. – V. 2. P. 387–401.
12. Griffiths N.W., Wyatt M.F., Kean S.D., Graham A.E., Stein B.K., Brenton A.G. Accurate mass measurement by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. I. Measurement of positive radical ions using porphyrin standard reference materials // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2010. – V. 24. – P. 1629–1635.
13. Raznikov V.V., Dodonov A.F., Lanin E.V. Data acquisition and processing in high-resolution mass spectrometry using ion counting // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* – 1977. – V. 25. – P. 295–313.
14. Strittmatter E.F., Rodriguez N., Smith R.D. High mass measurement accuracy determination for proteomics using multivariate regression fitting: application to electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry // *Anal. Chem.* – 2003. – V. 75. – P. 460–468.
15. Hillenkamp F., Karas M., Beavis R.C., Chait B.T. Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of biopolymers // *Anal. Chem.* – 1991. – V. 63. – P. 1193A–1203A.
16. Zhigilei L.V., Garrison B.J. Microscopic mechanisms of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 88. – P. 1281–1298.
17. Knochenmuss R., Zhigilei L.V. Molecular Dynamics Model of Ultraviolet Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Including Ionization Processes // *J. Phys Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 22947–22957.
18. R. Knochenmuss, L. V. Zhigilei, Molecular dynamics simulations of MALDI: laser fluence and pulse width dependence of plume characteristics and consequences for matrix and analyte ionization // *J. Mass Spectrom.* – 2010. – V. 45. – P. 333–346.
19. Cotter R.J., Tabet J.C. Laser desorption mass spectrometry: mechanisms and applications // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* – 1983. – V. 53. – P. 151–166.
20. Juhasz P., Roskey M.T., Smirnov I.P., Haff L.A., Vestal M.L., Martin S.A. Applications of delayed extraction matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry to oligonucleotide analysis // *Anal. Chem.* – 1996. – V. 68. – P. 941–946.
21. Fournier I., Brunot A., Tabet J.C., Bolbach G. Delayed extraction experiments using a repulsive potential before ion extraction: evidence of clusters as ion precursors in UV-

- MALDI.Part I: Dynamical effects with the matrix 2,5-dihydroxybenzoic acid // Int. J. Mass Spectrom. – 2002. –V. 213. – P. 203–215.
22. Fournier I., Brunot A., Tabet J.C., Bolbach G. Delayed extraction experiments using a repulsing potential before ion extraction: evidence of non-covalent clusters as ion precursors in UV matrix-assisted laser desorption/ionization. Part II - Dynamic effects with  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid matrix // J. Mass Spectrom. – 2005. –V. 40. – P. 50–59.
  23. Wiley W.C., McLaren I.H. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution // the review of scientific instruments. – 1955. – V. 26. – P. 1150–1157.
  24. Huth-Fehre T., Becker C.H. Energetics of gramicidin s after uv laser desorption from a ferulic acid matrix // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 1991. – V. 5. – P. 378–382.
  25. Selby D.S., Mlynski V., Guilhaus M. Demonstrating the effect of the ‘polarised grid geometry’ for orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometers // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2000. – V. 14. – P. 616–617.
  26. Lewin M., Guilhaus M., Wildgoose J., Hoyes J., Bateman B. Ion dispersion near parallel wire grids in orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry: predicting the effect of the approach angle on resolution // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2002. – V. 16. – P. 609–615.

### **УЗАГАЛЬНЕНА МОДЕЛЬ ФОРМИ ПІКУ В ДЕСОРБЦІЙНІЙ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ**

**О.М. Перегудов<sup>1</sup>, В.Ю. Ілляшенко<sup>1</sup>, О.М. Бугай<sup>1</sup>,  
В.Д. Чіванов<sup>1</sup>, О.В. Севериновська<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Інститут прикладної фізики Національної академії наук України  
вул. Петропавлівська, 58, Суми, 40000, Україна, o.peregudov@gmail.com*  
<sup>2</sup>*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

*На прикладі експериментів по визначенню точної маси, а також експериментів із вивчення впливу параметрів джерела іонів на форму піку показані застосування узагальненої моделі форми піку для одержання кількісної інформації із мас-спектрів, отриманих методами МАЛДІ та ББА. В роботі також показано зв'язок деяких параметрів моделі з фізичними явищами, що відбуваються у джерелах іонів мас-спектрометрів.*

### **GENERALIZED PEAK SHAPE MODEL FOR DESORPTION MASS SPECTROMETRY**

**O.N. Peregudov<sup>1</sup>, V.Yu. Iliashenko<sup>1</sup>, O.M. Buhay<sup>1</sup>,  
V.D. Chivanov, O.V. Severinovskaya<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Applied Physics of National Academy of Sciences of Ukraine  
58 Petropavlivska Str., Sumy, 40000, Ukraine, o.peregudov@gmail.com*  
<sup>2</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*Applications of the generalized peak shape model to extraction of the quantitative values from the mass spectra obtained by the methods of desorption mass spectrometry (MALDI and FAB) are presented by the examples of the accurate mass measurements and studying of the influence of ion source parameters on the peak shape. It has been also shown a correlation of some model parameters with physical processes in the ion sources of mass spectrometers.*