

Hmotnostní spektrometrie



- MS – mass spectrometry
- MS je analytická technika, která se používá k měření poměru hmotnosti ku náboji (m/z) u iontů
- původně studium izotopového složení
- dnes dynamicky se vyvíjející nástroj analytické chemie s širokou škálou aplikací

Historie MS

- F. W. Aston (1920) – rozvoj moderní MS, 1922 NC za chemii
- 2002 NC za rozvoj MS - J. B. Fenn (elektrospray ionization - ESI), K. Tanaka (soft laser desorption - SLD)

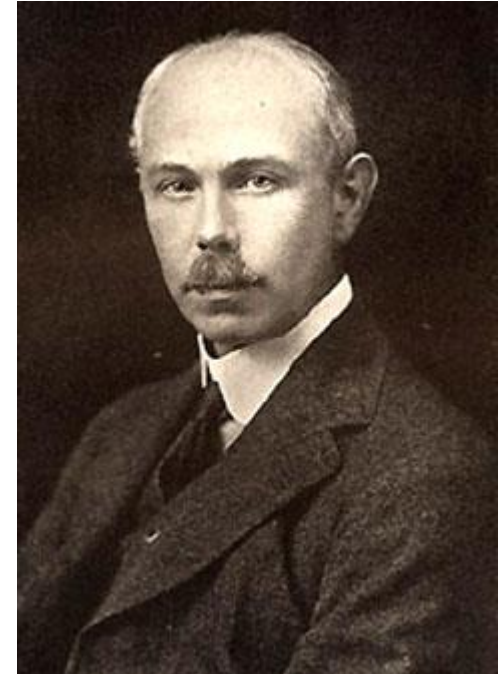
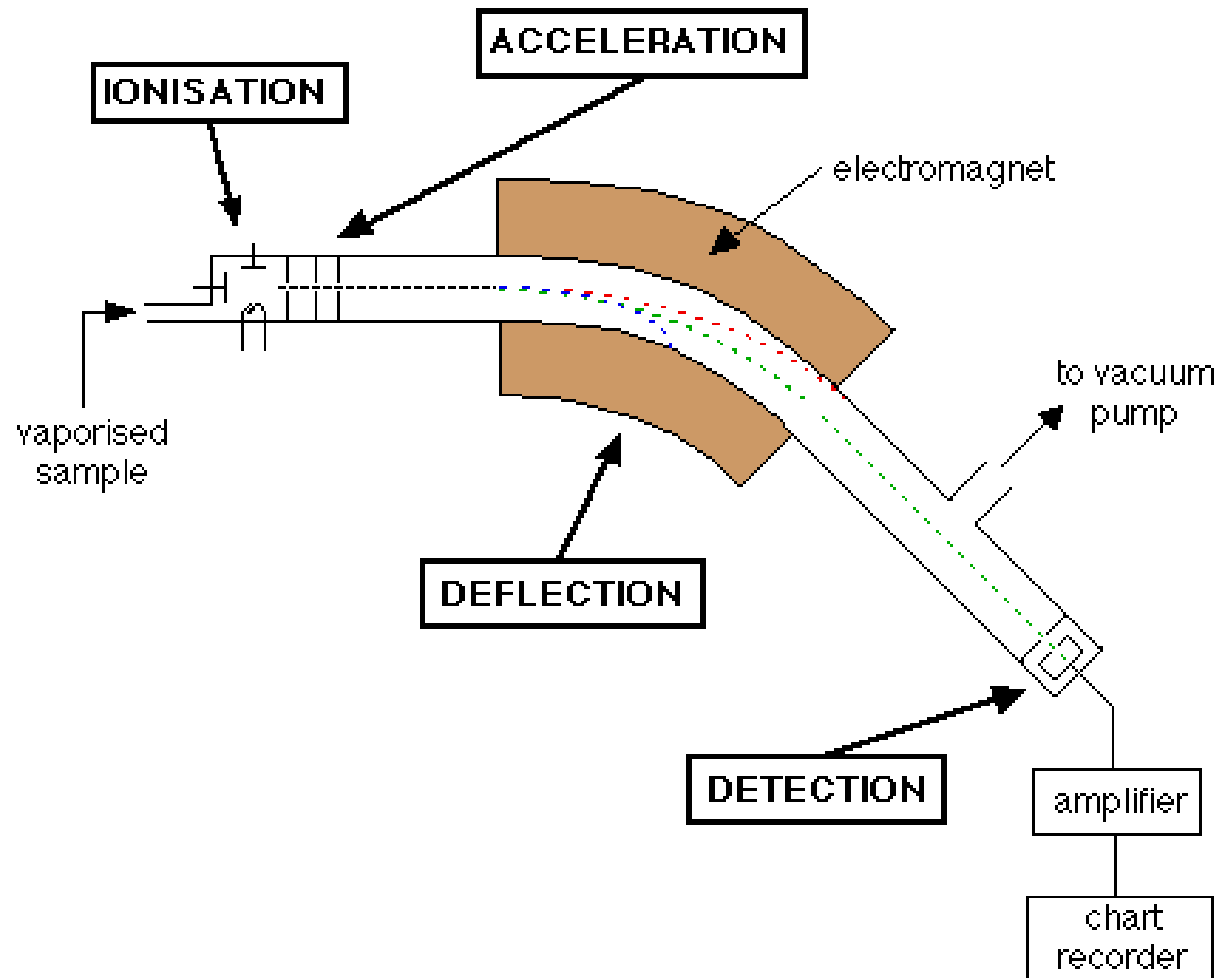


Schéma MS



Urychlení iontů v el. poli

- Ionty o náboji z (C) jsou urychlovány potenciálovým spádem U (V)

$$E = zU$$

- Ionty získávají kin. energii
 - $E = \frac{1}{2} m v^2$
- Různě hmotné ionty mají různou rychlost

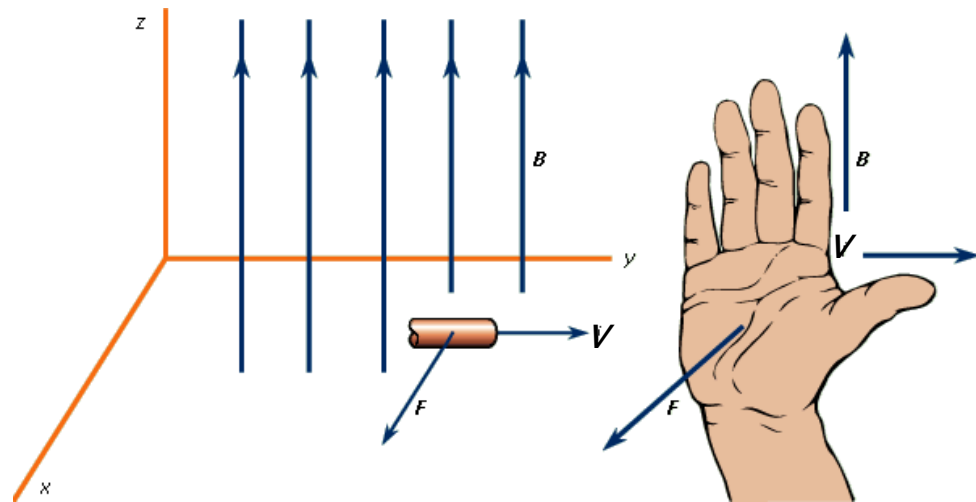
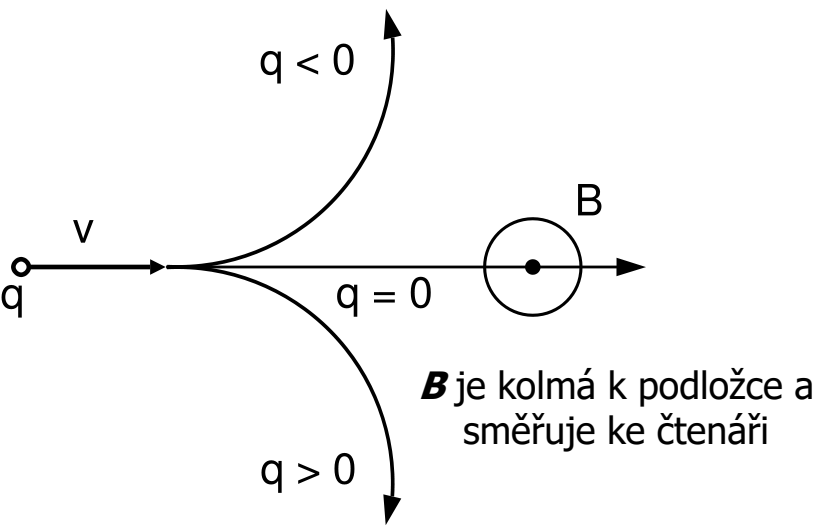
$$v = \left(\frac{2zU}{m} \right)^{1/2}$$

Ionty v magnetickém poli

- Na ionty v magnetickém poli \mathbf{B} (T) působí Lorentzova síla \mathbf{F}_B

$$\mathbf{F}_B = z\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

- Síla \mathbf{F}_B je kolmá na oba vektory \mathbf{v} a \mathbf{B}



Ionty v magnetickém poli

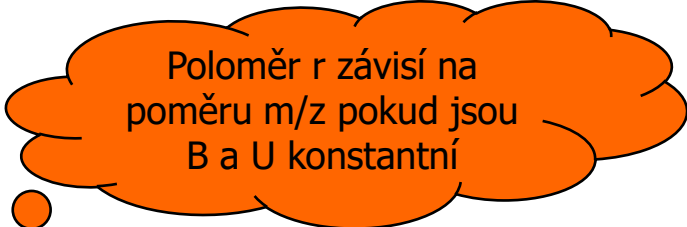
- Ionty kolmo letící k homogennímu magnetickému poli \mathbf{B} se pohybují po kružnici r
- Dostředivé zrychlení $a = v^2/r$

$$F = ma = m \frac{v^2}{r} = zvB$$

$$r = \frac{mv}{zB}$$

$$r^2 = \frac{m^2}{z^2 B^2} \left(\frac{2zU}{m} \right) = \frac{m}{z} \frac{2U}{B^2}$$

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2U}$$



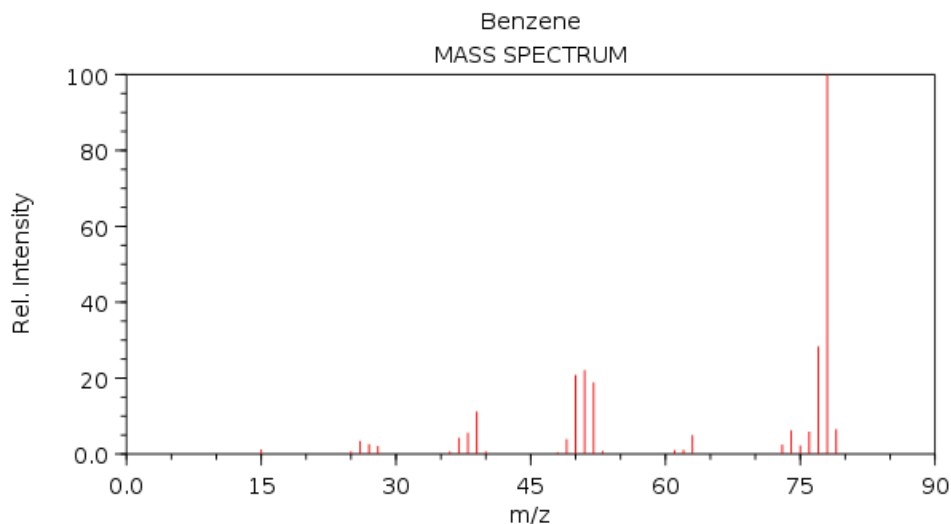
Poloměr r závisí na poměru m/z pokud jsou B a U konstantní

Separace iontů

- Původní instrumentace – do detektoru prošly ionty (m/z), které vyhovovaly geometrii přístroje (r), pak se měnilo U
- Dnes se mění B (U je konstantní), ale přístroje umožňují větší rozsah r a štěrbinou se vybírají ionty (m/z)

MS spektrum

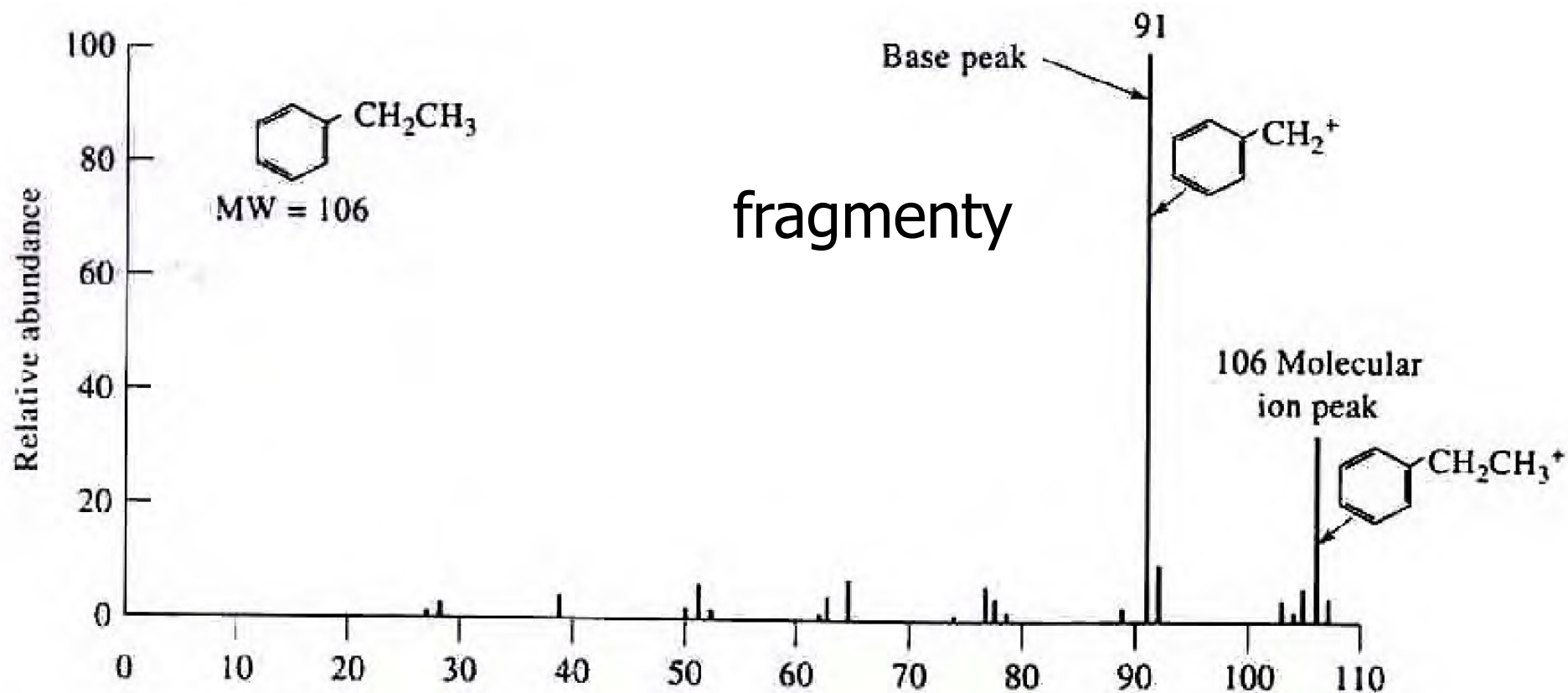
- Graf četnosti (abundance) na m/z se nazývá *hmotnostní spektrum* (mass spectrum)
- Nejčetnější pík se nazývá *základní pík* (base peak), četnosti pak k němu bývají vztaženy a jsou udány v procentech



molekulový ion = vzniká z molekuly ztrátou jednoho elektronu

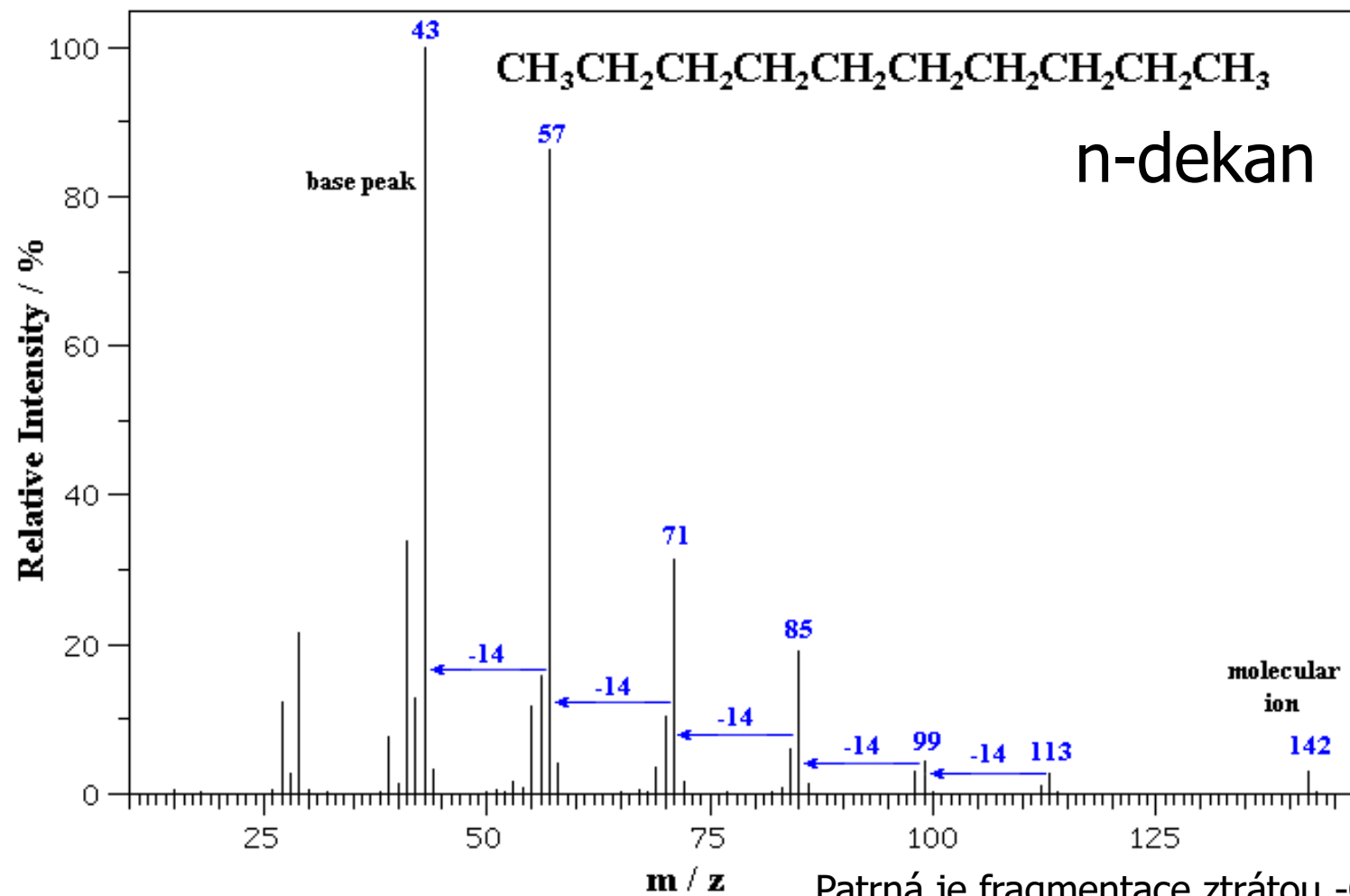
MS spektrum benzenu, $M_r = 78$, base peak odpovídá molekulovému iontu

MS spektrum

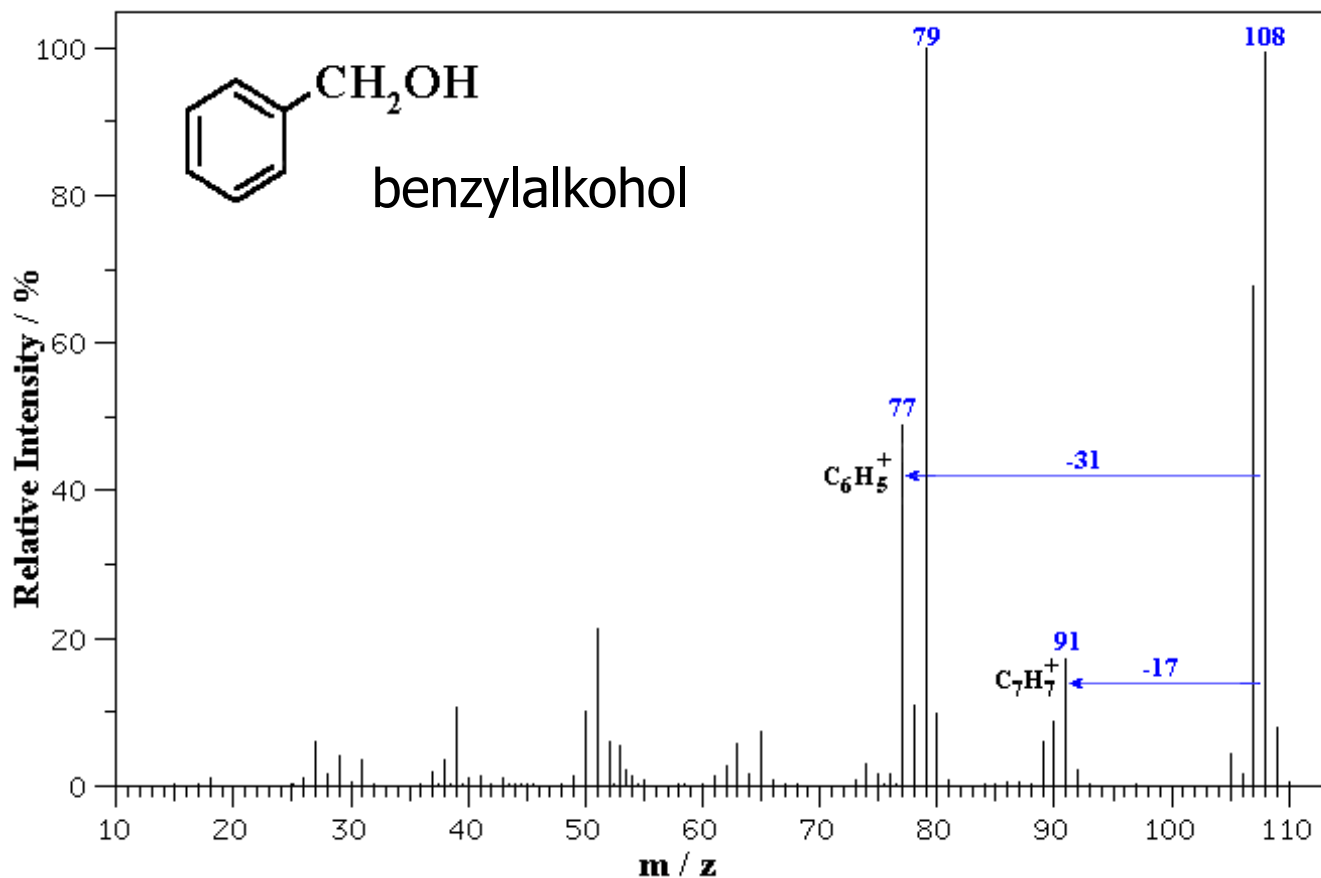


hmotnostní spektrum
ethylbenzenu

MS spektrum

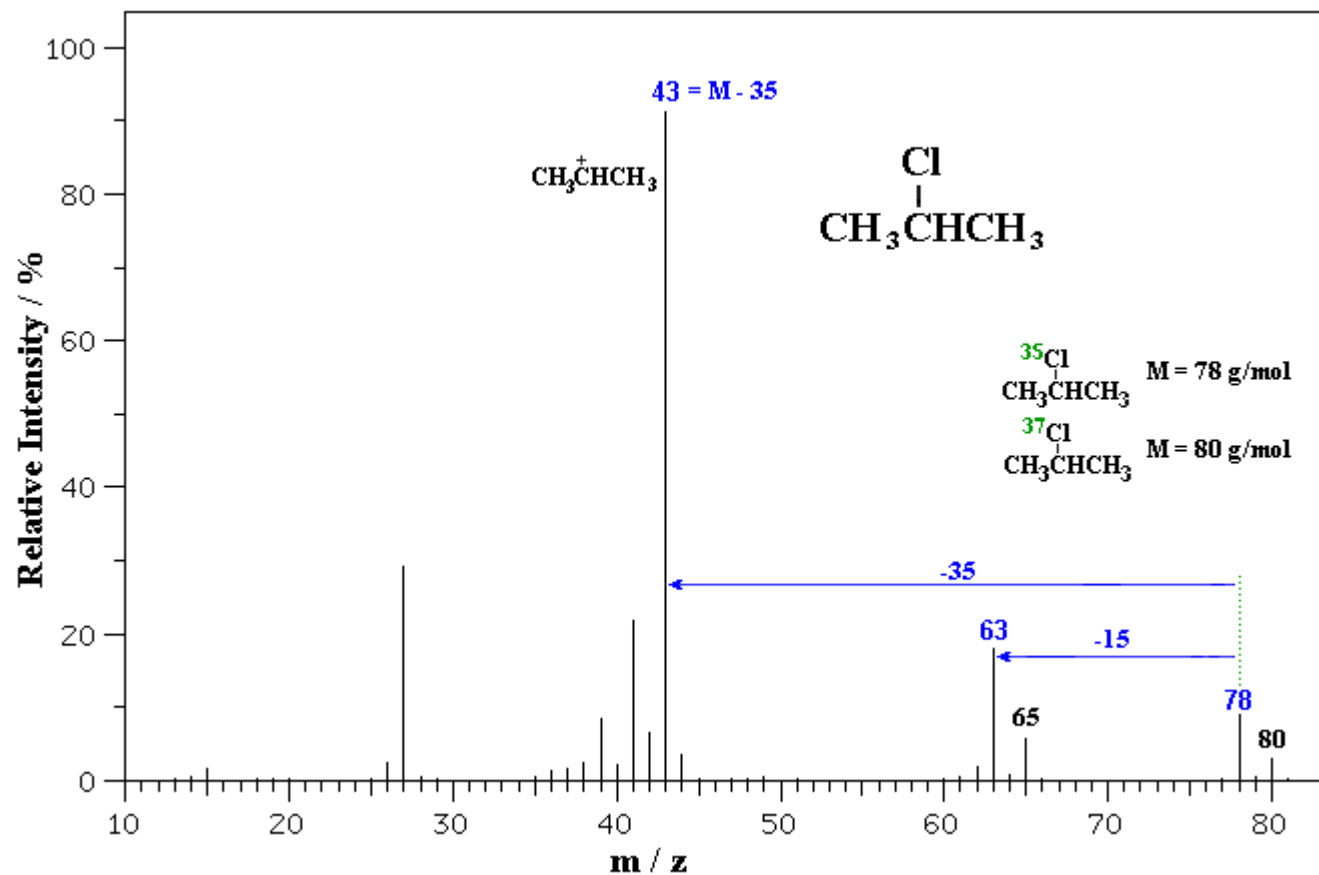


MS spektrum



Molekulární ion pozorován při $m/z = 108$. Fragmentace ztrátou 17 (-OH) poskytuje běžný fragment známý pro alkyl benzeny s $m/z = 91$. Ztráta 31 (-CH₂OH) z molekulárního iontu poskytuje ion s 77, který odpovídá fenylovému kationtu. Nízké píky při 109 a 110 odpovídají přítomnosti malého množství izotopu ¹³C ve vzorku (s přirozeným zastoupením cca 1%).

MS spektrum



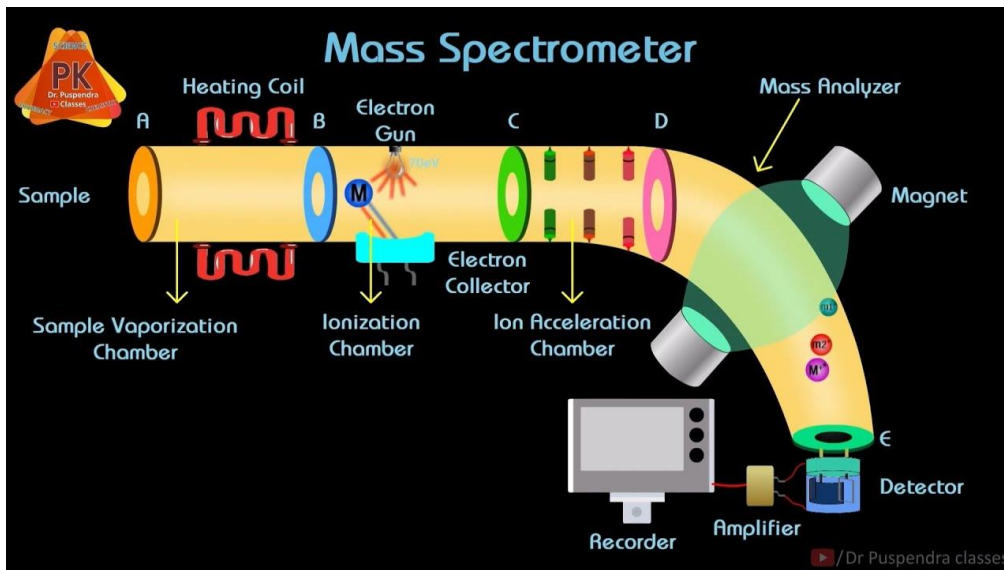
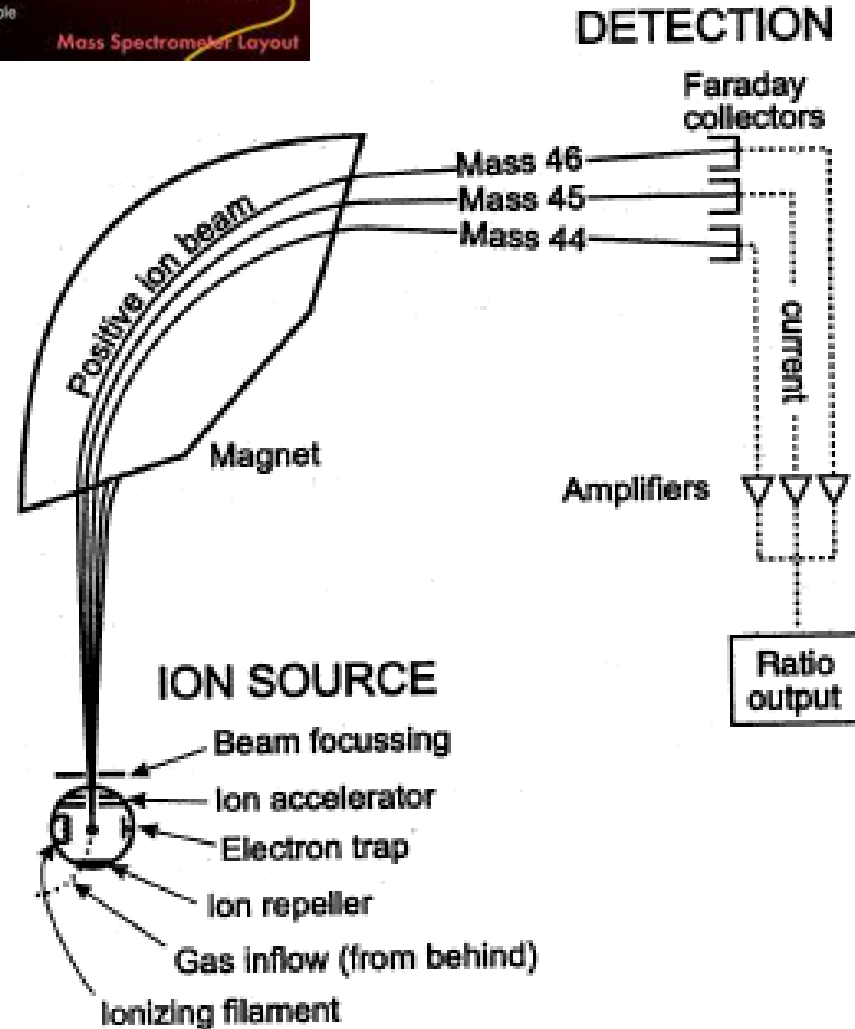
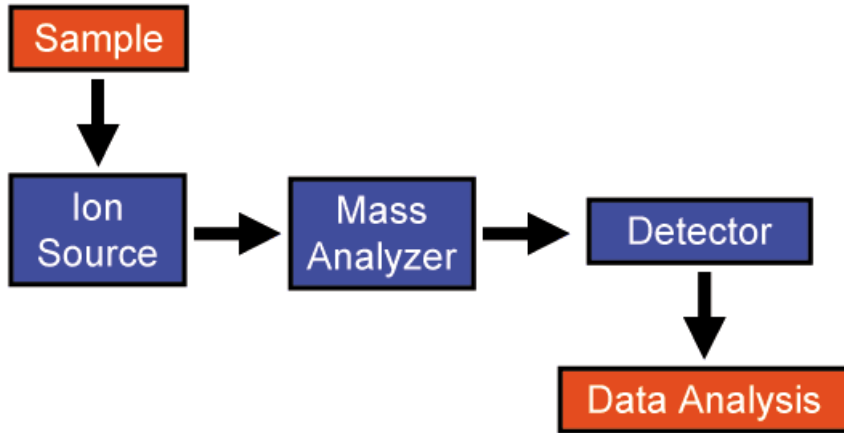
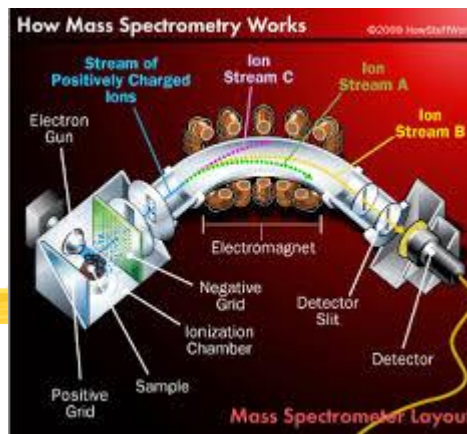
2-chloropropan

Přirozené izotopické zastoupení Cl je ^{35}Cl 75.77% a ^{37}Cl 24.23% tedy v poměru 3:1 s rozdílem $m/z = 2$. Nízký pík u m/z 44 je dán přítomností ^{13}C .

Rozlišení přístroje

- Rozlišovací schopnost $M/\Delta M$
 - $600/(600-599)=600$
 - pohybuje se od 500 do 1 000 000
- Rozlišení $\Delta M/M$, udává se často v ppm
 - 1667 ppm pro R.S. 600

Schéma MS



Vznik a typ iontů

- vznikají různými mechanismy - typ mechanismu zásadně ovlivňuje výsledné spektrum
- z hlediska polaritly vznikají ionty nabitě kladně nebo záporně (vždy jeden typ) - rozlišujeme pozitivní a negativní ionizaci
- z hlediska velikosti a původní struktury vznikají ionty:
 - a) molekulové: $[M]^+$ nebo $[M]^-$
 - b) pseudomolekulové a aduktové: $[M+H]^+$, $[M+CH_4]^+$ apod.
 - c) fragmentové: např. $[M-CH_3]^+$

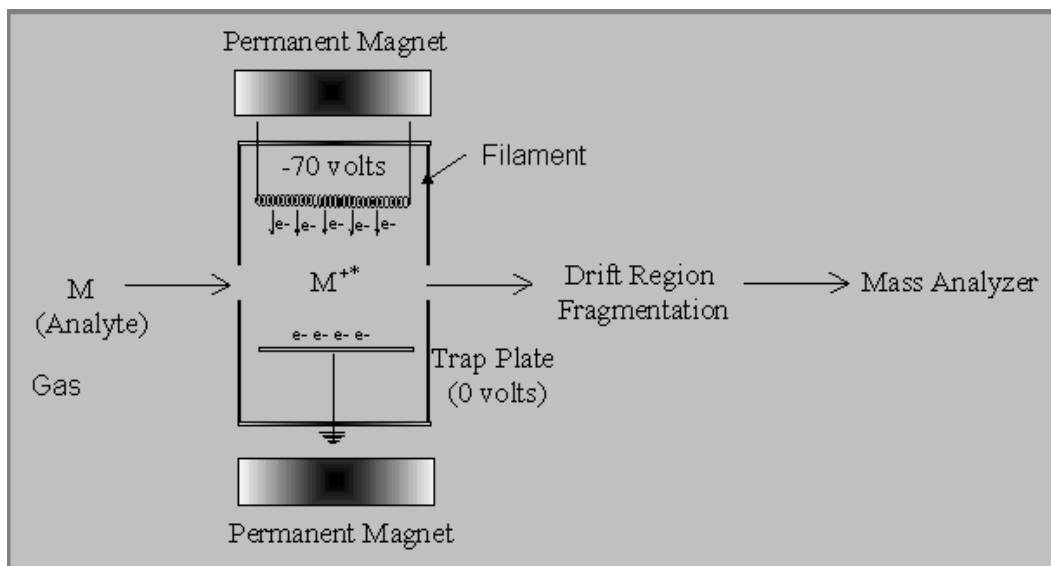
Ionizace



- Elektronová ionizace (EI)
- Chemická ionizace (CI)
- Atmosphere Pressure Ionization (API)
 - ESI – elektrospray, at. pressure chemical ionization (APCI)
- Desorpční ionizace
 - Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization (MALDI)
 - Fast Atom Bombardment (FAB)

EI

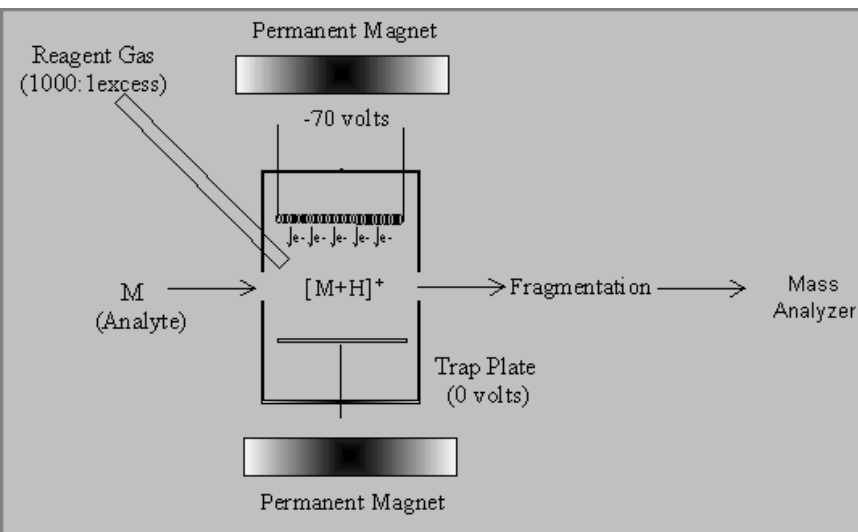
- Ionizace energetickými elektrony
 - v plynné fázi za sníženého tlaku
 - $M + e^- (70 \text{ eV}) \rightarrow M^+ + 2e^-$
 - tvrdá ionizace – vzniká řada fragmentů
 - používá se v tandemu GC-MS



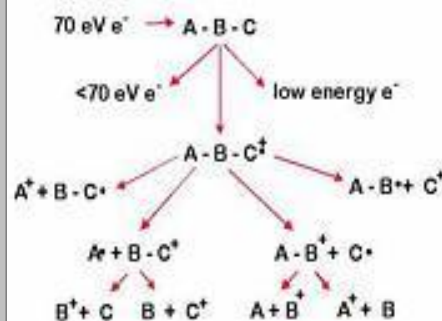
CI

- Chemická ionizace

- v plynné i kapalně fázi za sníženého tlaku
- reakčním činidlem, záchytem termoelektronu
- měkká ionizace – málo fragmentů
- používá se v tandemu GC-MS, LC-MS

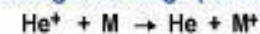


Electron impact process

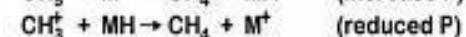


Chemical ionization mechanisms

Charge exchange (helium as reagent)



Acid/Base (methane as reagent)



Acid/Base (water as reagent)

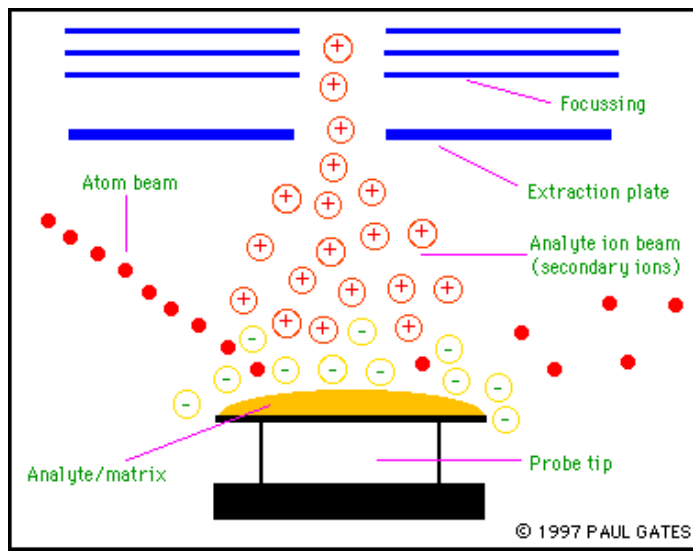


Alkyl addition



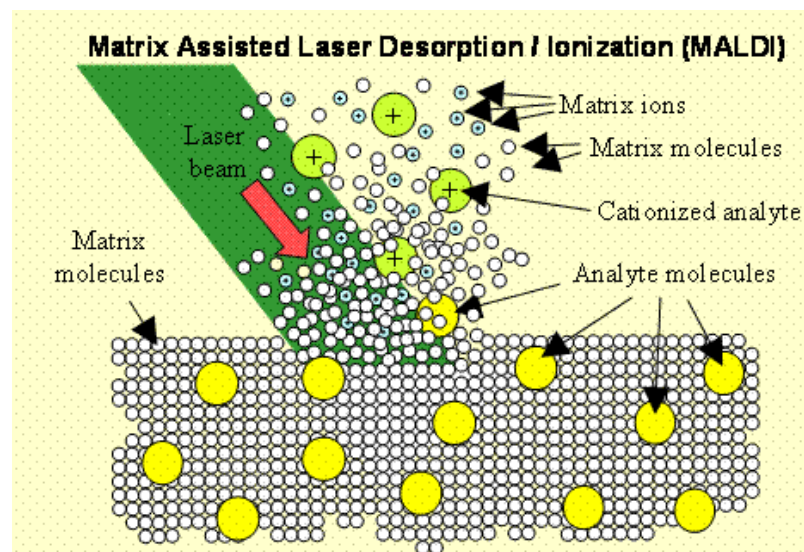
FAB

- Bombardování urychlenými atomy (FAB) či ionty (FIB)
 - kapalná, pevná fáze za sníženého tlaku
 - FIB – Cs^+ , FAB – Xe, Ar
 - vhodné pro výšemolekulární sloučeniny



Desorpční ionizace

- Chemická (DCI) – Pt drát ve vzorku, prudké ohřátí
- Laserem (LDI) – vypaření pulzním laserem
- MALDI – jako LDI ale v matrici
 - umožňuje strukturní analýzu



Analyzátory



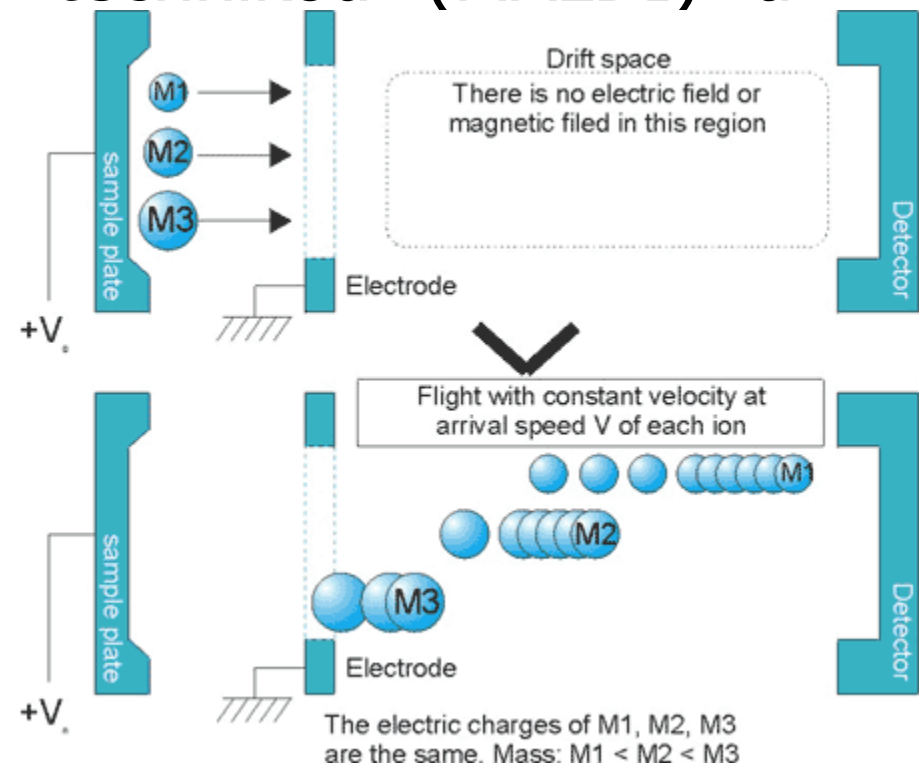
- skenující přístroje – s magnetickým sektorem, s kvadrupólem
 - prochází jen určité ionty (m/z) – viz teorie
- Současná analýza více iontů – time-of-flight (TOF), iontové pasti, disperzní přístroje, tandemové spektrometry

TOF

- Měří dobu letu t v komoře o délce L (1-2 m), někdy vybavenou reflektorem
- Ionty připraveny pulzní technikou (MALDI) a urychleny spádem U

$$v = \frac{L}{t} = \left(\frac{2zU}{m} \right)^{1/2}$$

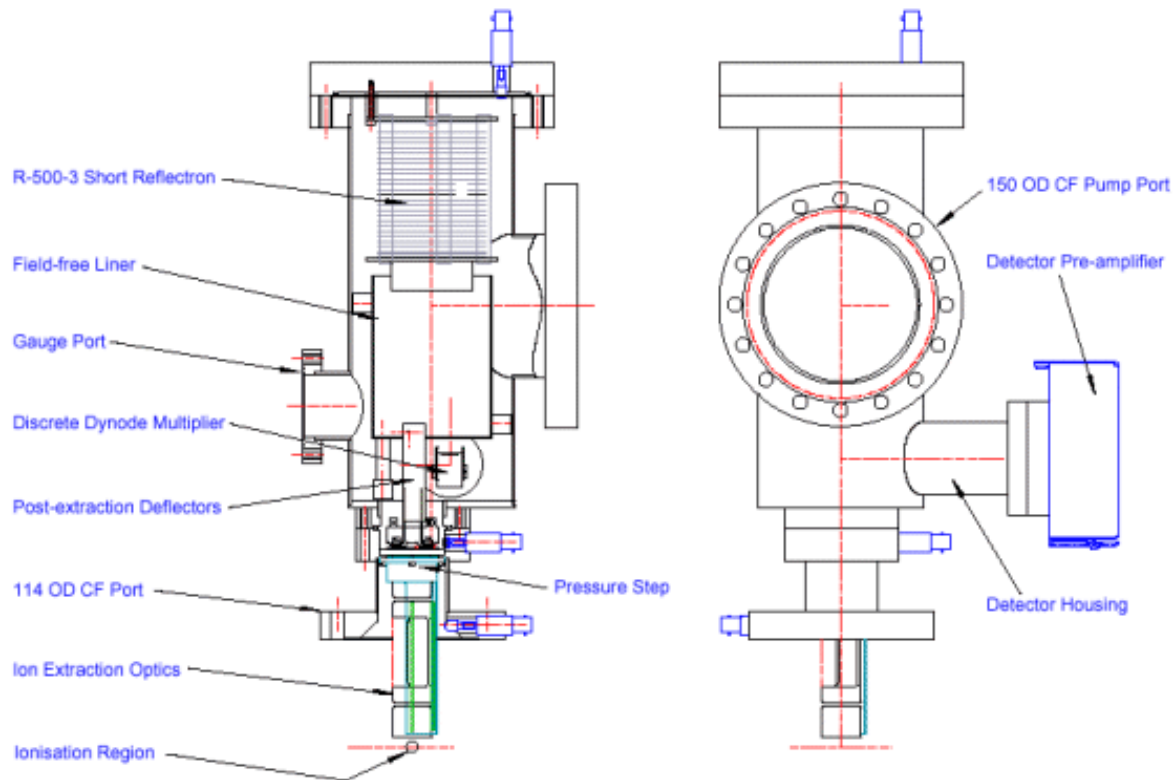
$$t = L \left(\frac{m}{2zU} \right)^{1/2}$$



Mini-TOF

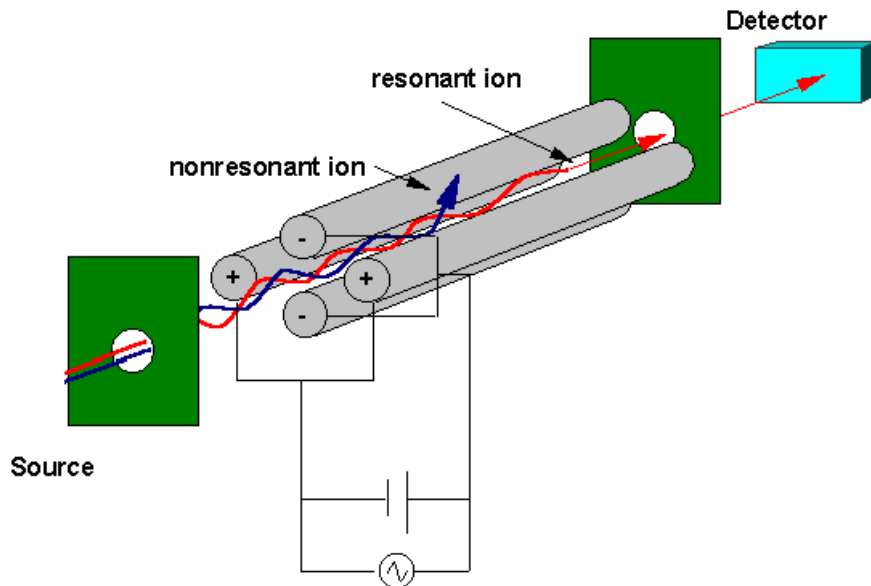


Add-On Reflectron Analyser For Laser Ionisation Studies



Kvadrupól (QMS)

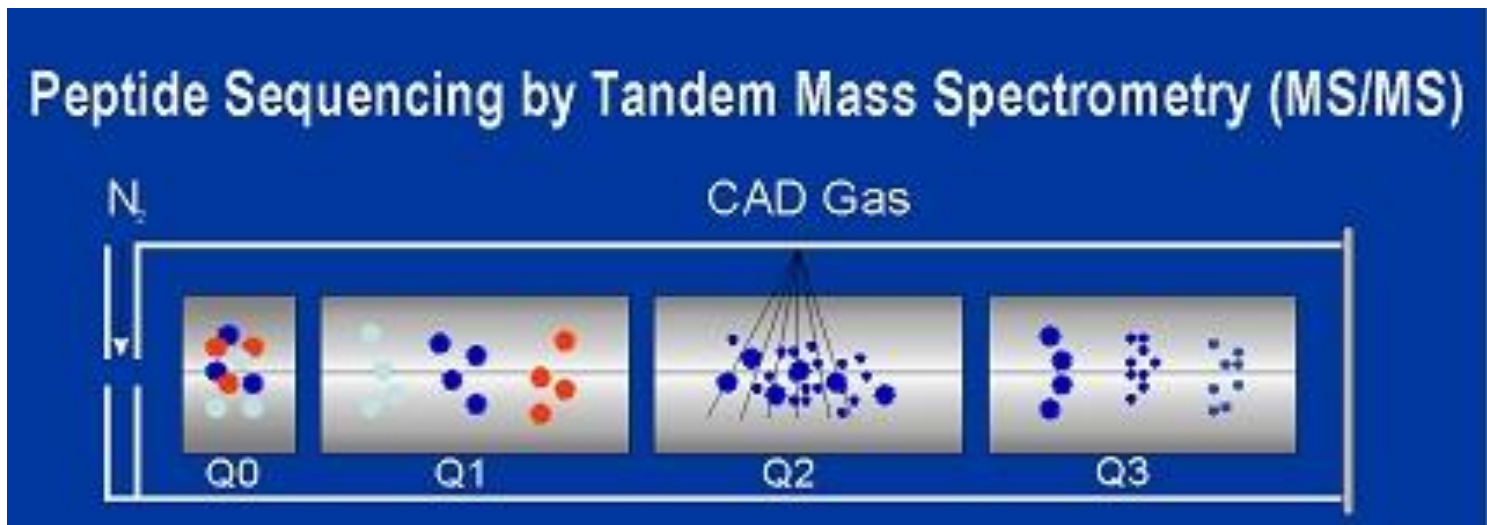
- nepoužívá magnetické pole ale elektrické pole kvadrupólu (časově proměnné)
- vkládá se stejnosměrné napětí (~ 200 V), radiofrekvenční (~ 1200 V)



Hexapole, 9.5 mm Quadrupoles and 19 mm Quadrupoles

MS-MS, MSⁿ

- Zapojení dvou či více MS v tandemu
 - první MS vybírá prekurzorový ion, ten je dále analyzován
 - Standardně např. QqQ



Iontová past

- Iontová past je zařízení, kde mohou být plynné ionty uchovány po určitý čas
 - kvadrupólová past (QIT)
 - cyklotronová rezonanční past (ICR)

