

ΑΝΑΛΥΤΕΣ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΜΑΖΩΝ

ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΤΗΣΗΣ

ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ

ΤΡΙΠΛΟΣ ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ

ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ

ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΚΥΚΛΟΤΡΟΝΙΑΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

ΙΟΝΤΩΝ

	Quadrupole	Ion trap	Time-of-Flight	Magnetic Sector	Fourier Transform
Resolution	Low	Low, can operate higher	Moderate - high	Moderate-High	High (up to 500,000)
Mass Range	50-2,000 u	2,000 u	Unlimited	20,000u	>15,000u
Scan Speed	4,000 u/sec max	4,000 u/sec	Very Fast	Slow	Fast (1 millisecond)
Vacuum Requirement	Minimal: 10^{-4} - 10^{-5}	Low: 10^{-3} torr	High: 10^{-7} torr or higher	High: 10^{-7} torr	High
Common LC/MS interfaces	ES, APCI, PB, TS	ES, APCI	ES, APCI	ES, APCI, PB, TS, CFFAB	ES, APCI

Αναλυτές Φασμάτων Μάζας

Αναλυτής Χρόνου Πτήσεως (Time Of Flight, TOF-MS).

Η σχέση m/z καθορίζεται από το χρόνο, που κάνει το ιόν να φθάσει στον ανιχνευτή (σε απόσταση L). Τα ιόντα επιταχύνονται από Ηλεκτρικό Πεδίο ορισμένου δυναμικού V . Έτσι όλα τα ιόντα με το ίδιο φορτίο έχουν την ίδια Κινητική Ενέργεια. Η ταχύτητα v των ιόντων εξαρτάται από το m/z . Ο χρόνος t μετρείται και εξαρτάται από τη σχέση m/z (πιο ελαφρά ιόντα φθάνουν πιο γρήγορα. Πιο βαριά ιόντα φθάνουν πιο αργά στον ανιχνευτή). Η μέγιστη διαχωριστική ικανότητα των οργάνων αυτών είναι 500-600. Συνδυάζονται πολλές φορές με τα MALDI (MALDI-TOF-MS).

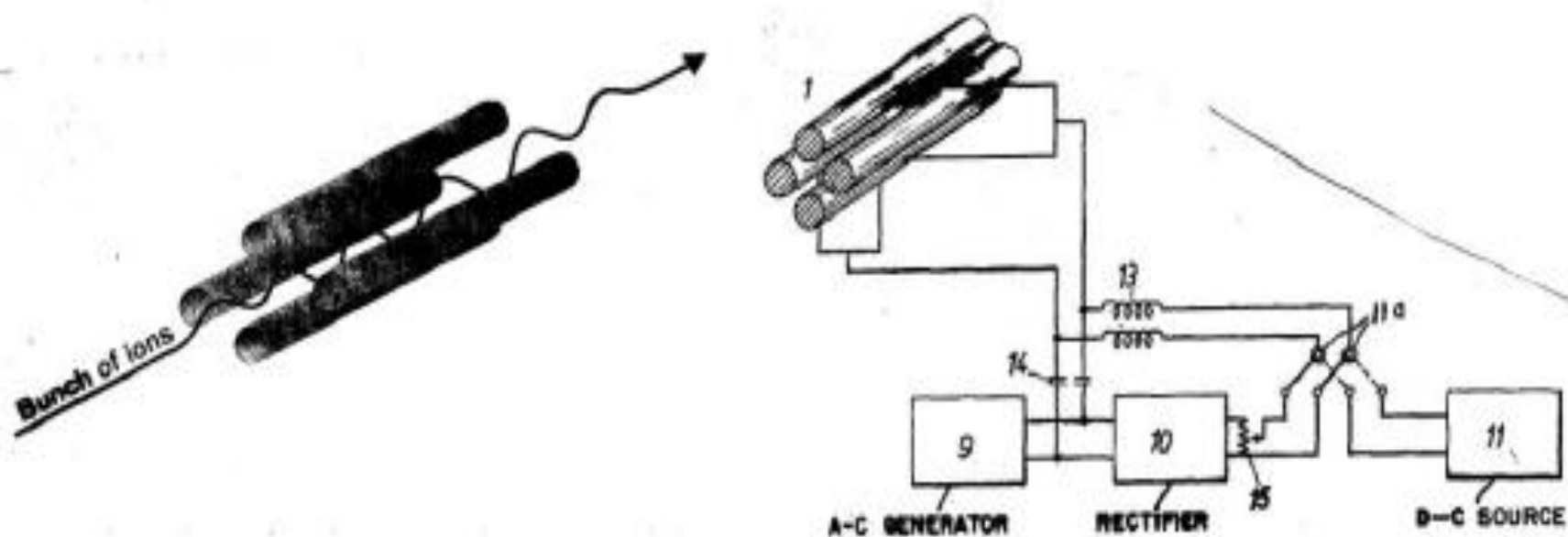
$$v = \sqrt{\frac{2zV}{m}}$$

$$t^2 = \frac{mL^2}{2zV}$$

Τετραπολικός Αναλυτής Μάζας (Quadrupole Mass Analyzer).

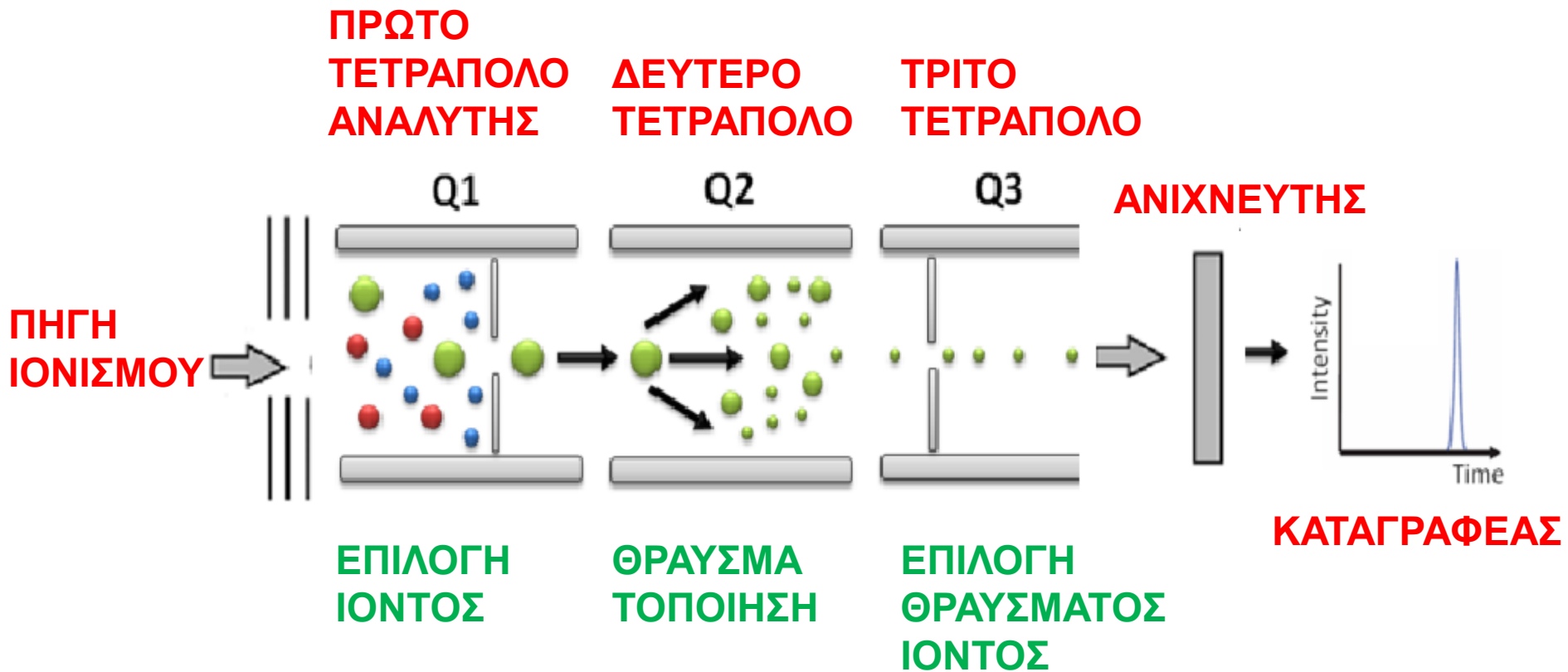
Αποτελείται από τέσσερις παράλληλους μεταλλικούς κυλινδρικούς σωλήνες. Ανά δύο τα απέναντι ζευγάρια συνδέονται ηλεκτρικά και εφαρμόζεται δυναμικό ραδιοσυχνότητας μεταξύ των μελών των ζευγαριών. Τα ιόντα κινούνται ανάμεσα στους σωλήνες και ανάλογα με τη σχέση m/z και τα εφαρμοζόμενα δυναμικά φθάνουν κατ'επιλογή στον ανιχνευτή.

Είναι πολύ εύχρηστα όργανα. Χρησιμοποιούνται στα LC-MS και στα GC-MS.



Τριπλός Τετραπολικός Αναλυτής Μάζας (Triple Quadrupole Mass Analyzer).

Είναι γραμμική σειρά τριών τετραπολικών οργάνων, όπου το 1^ο και το 3^ο δρουν σαν φίλτρα ιόντων, ενώ στο 2^ο με εφαρμογή ραδιοσυχνότητας και με διαβίβαση αερίων Ar₂, He, ή N₂ (~10⁻³ Torr, ~30 eV) επιτυγχάνεται διάσπαση ιόντων μετά από σύγκρουση μητρικών ιόντων, που προέρχονται από το 1^ο. Τα θυγατρικά ιόντα που προκύπτουν περνούν στο 3^ο και διαχωρίζονται ή σαρώνονται πλήρως για να περάσουν στον ανιχνευτή. Αυτά τα θυγατρικά ιόντα είναι απαραίτητα για τη διευκρίνιση της δομής.



Μαγνητικός Αναλυτής (Magnetic Analyzer, B).

Ιστορικά υπήρξαν οι πρώτοι αναλυτές μάζας.

Το φορτισμένο ιόν φορτίου z υφίσταται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου τάσης V δυναμική ενέργεια $E_{δυν}$, που μετατρέπεται σε $E_{κιν}$ στο σημείο εξόδου από το επιταχύνον πεδίο. Το ιόν αυτό μπαίνοντας στο μαγνητικό πεδίο ακολουθεί κυκλική τροχιά (ακτίνας r) με κεντρομόλο δύναμη F_K να ισούται με την φυγόκεντρο δύναμη $F_φ$. Τελικά η ακτίνα r εξαρτάται από τη σχέση m/z . Κρατώντας σταθερή την ένταση του πεδίου B και την ακτίνα r και μεταβάλλοντας την ένταση του επιταχύνοντος πεδίου V φθάνουν τα ιόντα στον ανιχνευτή και από εκεί στον καταγραφέα.

Κενό 10^{-7} mm Hg

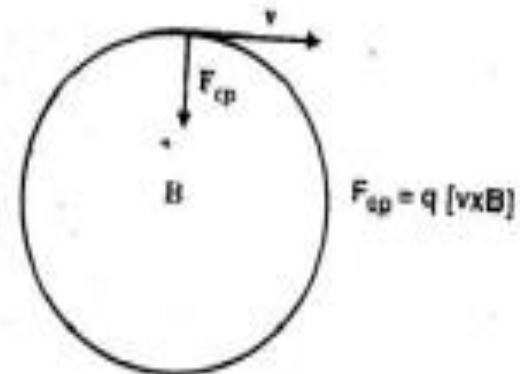
$$E_{δυν} = zV$$
$$zV = 1/2 m v^2$$

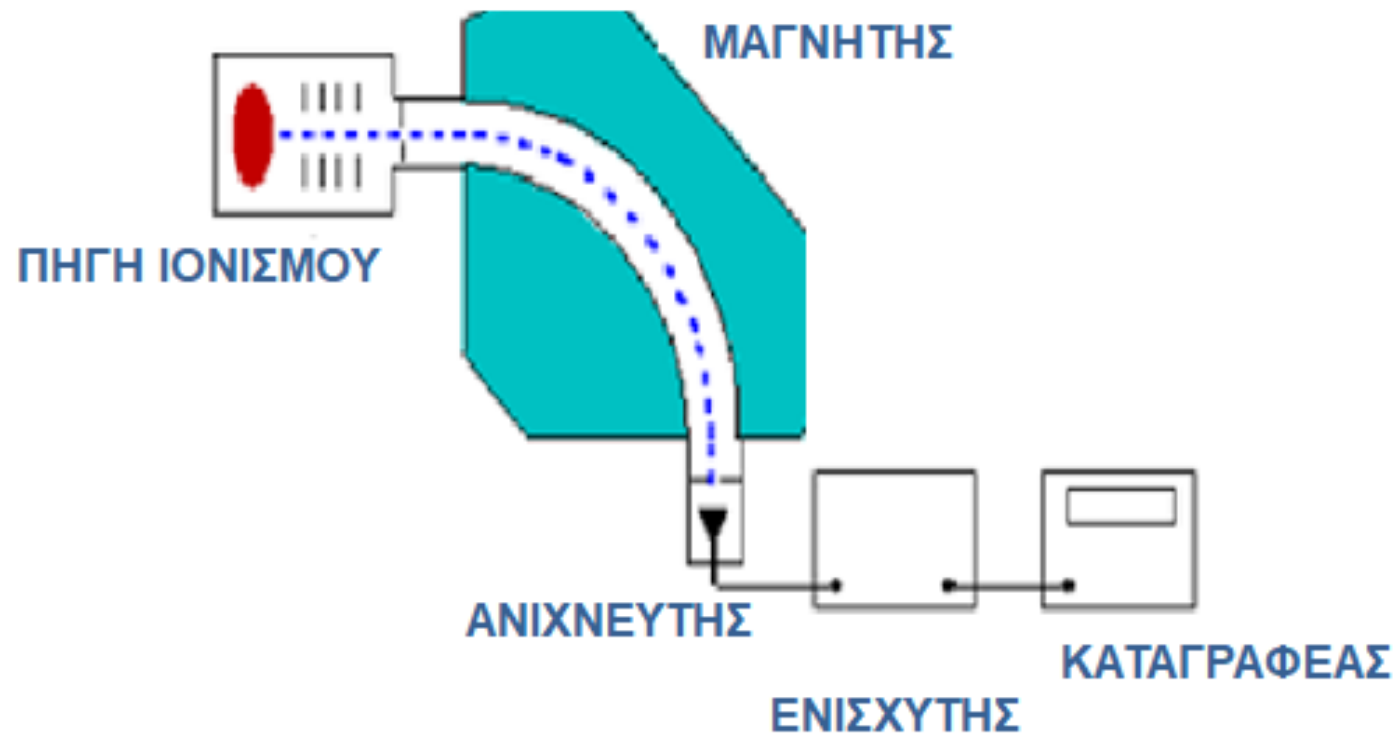
$$F = \frac{m v^2}{r}$$

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

$$F_L = B z v$$

$$B z v = m v^2 / r$$





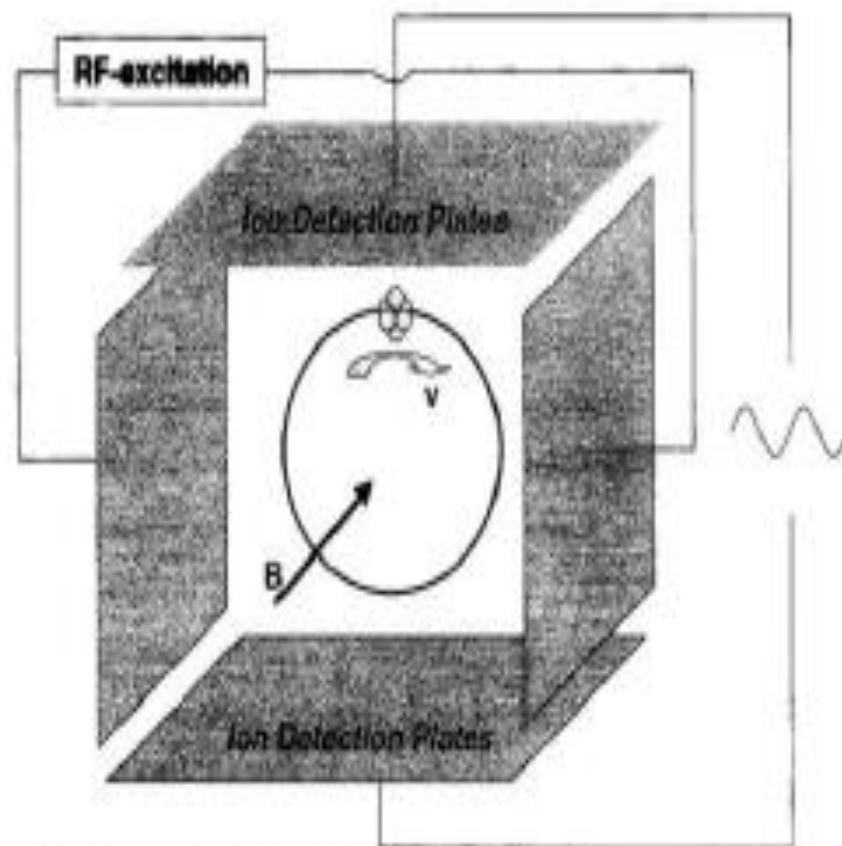
Αναλυτής Κυκλοτρονικού Συντονισμού Ιόντων (Ion Cyclotron Resonance, ICR).

Ο διαχωρισμός των ιόντων βασίζεται, όπως και στο προηγούμενο, στην κυκλική κίνηση των ιόντων μέσα στο μαγνητικό πεδίο. Η γωνιακή ταχύτητα ω της κίνησης αυτής είναι αντιστρόφως ανάλογη της σχέσης m/z του ιόντος. Το ιόν εκτελεί σπειροειδή κίνηση καθώς υφίσταται και την επίδραση ηλεκτροστατικού πεδίου RF συχνότητας ν . Με σάρωση των συχνοτήτων ν κάποια στιγμή εξισούται η συχνότητα της κυκλικής κίνησης των ιόντων ν_0 με την ν . Τότε απορροφάται ενέργεια, όπως στο NMR, ενισχύεται και καταγράφεται. Επεξεργασία του σήματος με μετασχηματισμό Fourier (FT-ICR) οδηγεί σε αύξηση της διαχωριστικής ικανότητας των οργάνων αυτών. Με τη χρήση μαγνήτη υπεραγωγιμότητας φθάνει στη τιμή 10^8 . Απαιτείται επίσης πολύ υψηλό κενό. Ο χρόνος σάρωσης φθάνει στα 20 min. Η μέθοδος εφαρμόζεται ευρέως στη Διαδοχική Φασματοσκοπία Μάζης (Tandem Mass Spectrometry).

$$v = \frac{Bzr}{m}$$

$$\omega = \frac{v}{r} = B \frac{z}{m}$$

$$v_s = \frac{Bz}{2\pi m}$$

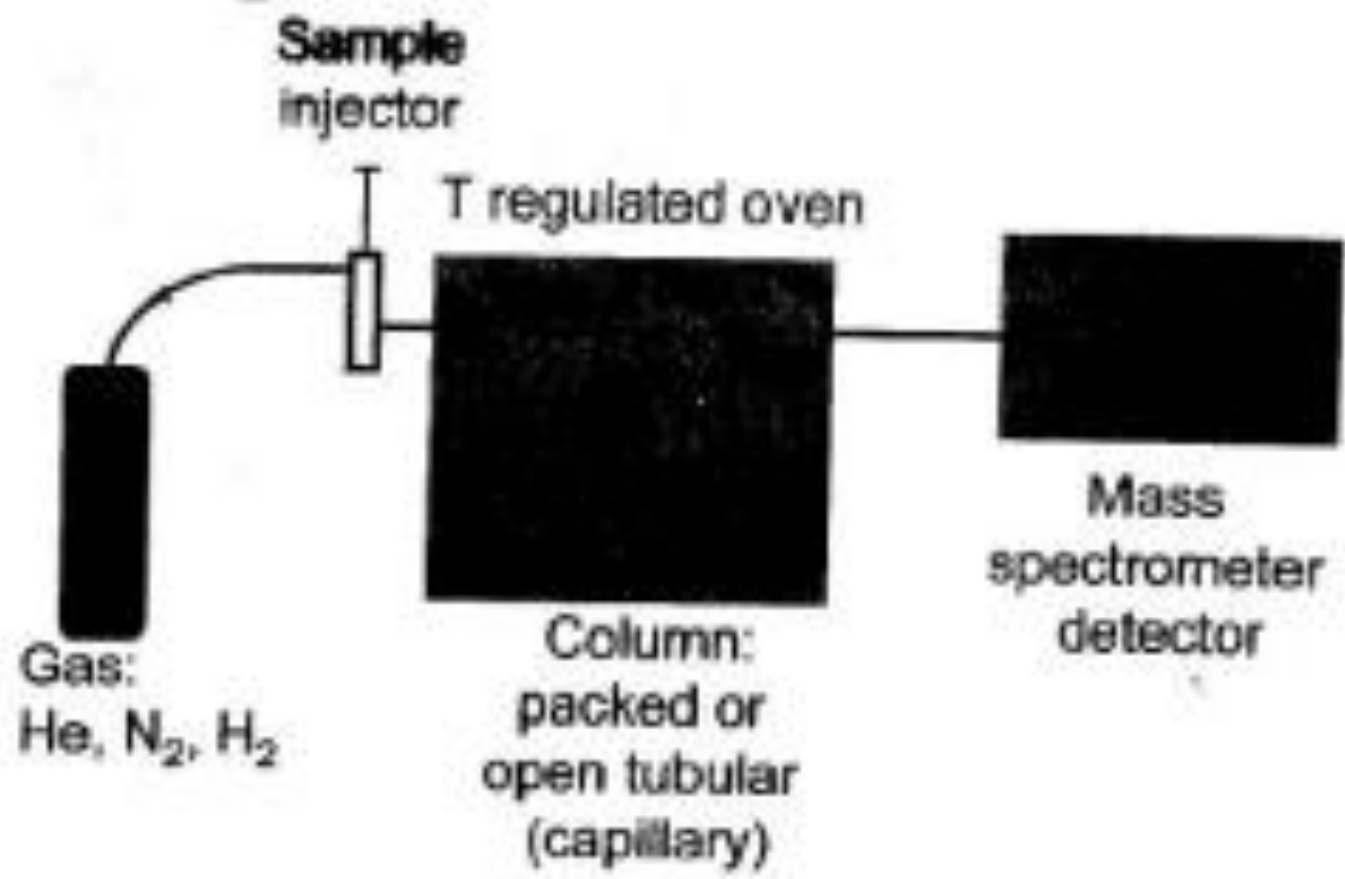


Coherent circular motion of ions with the same m/z ratio in a cubic ICR cell results in a "pure" sinusoidal signal. For a better view, the planes perpendicular to the magnetic field are omitted.

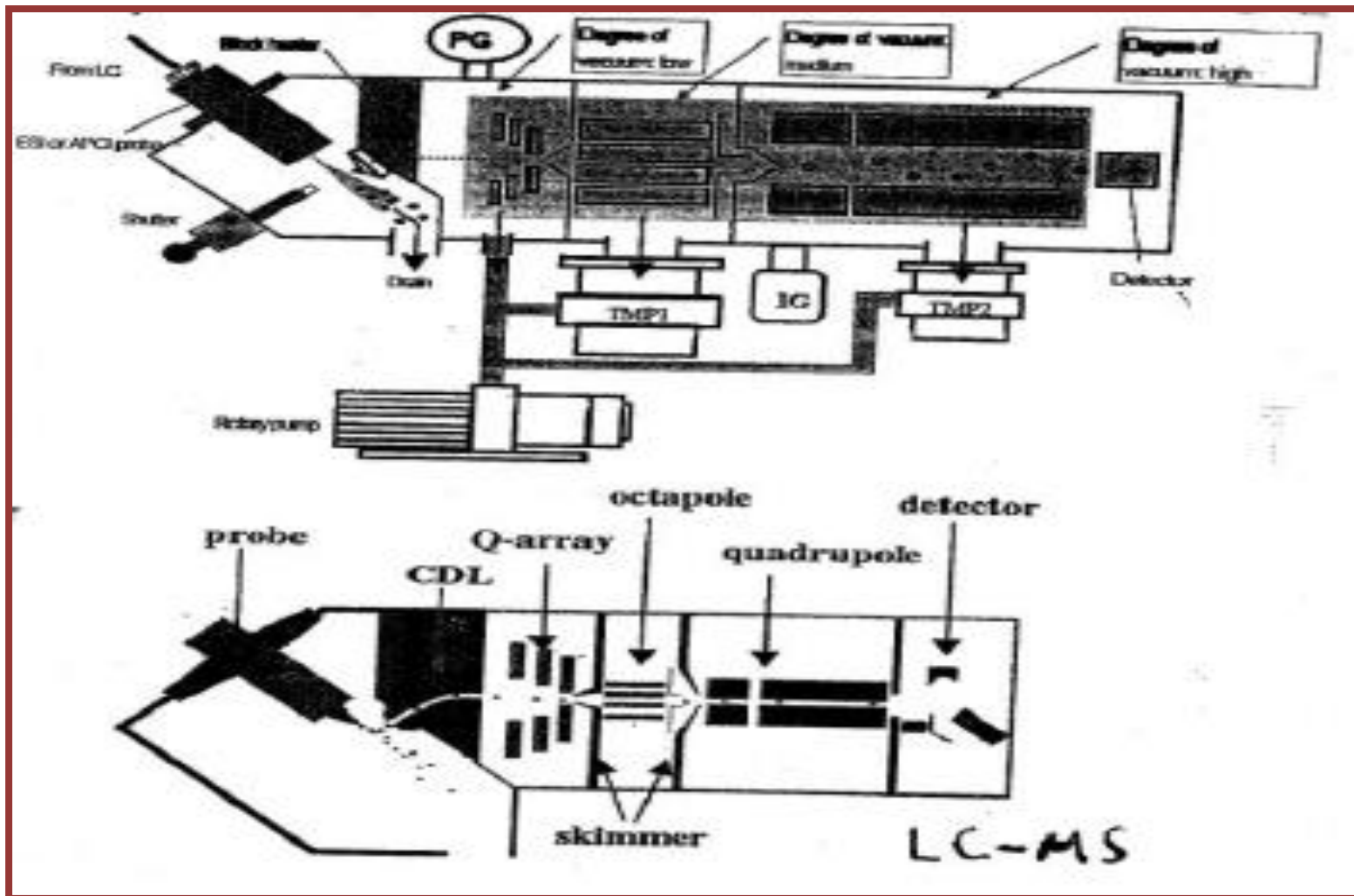
Συνδυασμός Αερίου Χρωματογραφίας - Φασματομέτρου Μαζών (GC-MS) ή Υγρής Χρωματογραφίας – Φασματομέτρου Μαζών (LC-MS).

Τα όργανα αποτελούνται από δύο τμήματα: τον Αέριο Χρωματογράφο (GC) ή το Χρωματογράφο Υγρού (LC) και τον Φασματογράφο Μαζών (MS). Οι Χρωματογράφοι περιλαμβάνουν κατάλληλες στήλες για το διαχωρισμό των μιγμάτων. Στον Αέριο χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό αέριο He, N₂ ή H₂, ενώ στον Χρωματογράφο Υγρού διαλύτης H₂O, MeOH ή MeCN. Μετά την έξοδο από τις στήλες σε διαφορετικούς χρόνους (Χρόνος Συγκράτησης, Retention Time) τα μίγματα εισέρχονται στο θάλαμο ιονισμού του Φασματογράφου Μάζας και ακολουθείται η διαδικασία του ιονισμού, της επιτάχυνσης, της ανάλυσης, της ανίχνευσης και της καταγραφής των ιόντων.

Τα αποτελέσματα των μεθόδων αυτών είναι καλύτερα από τα αποτελέσματα ανάλυσης των επί μέρους μεθόδων. Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται και στη διαδικασία Διαδοχικές MS/MS (Tandem MS/MS). Η GC-MS βρίσκει εφαρμογές στον Έλεγχο Περιβάλλοντος, στην Εγκληματολογία, στον Έλεγχο Doping, στους Ελέγχους Ασφαλείας στα αεροδρόμια, στα Τρόφιμα, τα Αρώματα, στις αποστολές στο Διάστημα, στην Ιατρική. Η LC-MS βρίσκει εφαρμογές στις μελέτες Φυσικών Προϊόντων, Φαρμάκων και μεταβολιτών τους, Πεπτιδίων, Πρωτεϊνών κλπ.



GC-MS.



Το CDL είναι ένα λεπτό τριχοειδές σωληνάκι από ανοξείδωτο χάλυβα το οποίο δεν είναι ευθύγραμμο αλλά κυρτό (curved). Στο CDL εφαρμόζεται δυναμικό το οποίο έλκει τα ιόντα από το εκκένωμα και τα οδηγεί προς τον αναλυτή μαζών. Το CDL επίσης θερμαίνεται ώστε σπαιόνες του διαλύτη στις οποίες δεν έχει γίνει πλήρης αποδιαλύτωση να μην εισέλθουν στο χώρο του ανιχνευτή μαζών.

Διαδοχική Φασματοσκοπία Μαζών (Tandem Mass Spectrometry, MS/MS).

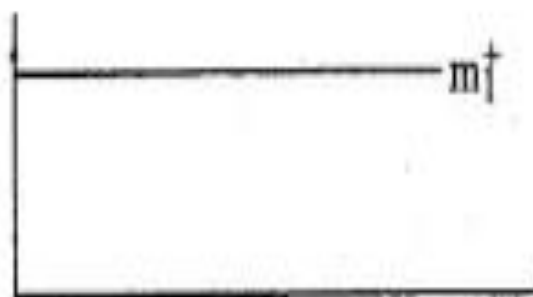
Πολύτιμη μέθοδος για τη λήψη δομικών πληροφοριών αρχικά σταθερών μη διασπώμενων ιόντων. Συνδυάζεται πολλές φορές με GC-MS ή LC-MS. Στον 1^ο Αναλυτή Μαζών επιλέγεται κάποιο ιόν (ουδέτερο μόριο). Στον 2^ο διεγείρεται και διασπάται δίνοντας θραύσματα. Στον 3^ο Αναλυτή Μαζών αναλύονται, ανιχνεύονται και καταγράφονται τελικά τα θραύσματα του μητρικού ιόντος. Σημαντικό πλεονέκτημα είναι η βελτιούμενη σχέση σήμα/θόρυβος (S/N).

Οι τεχνικές διαδοχικής MS/MS αναπτύχθηκαν πολύ μετά την ανάπτυξη των τεχνικών ήπιου ιονισμού (ESI, MALDI), που οδηγούν σε μη διασπασμένα ιόντα για την εύρεση της μοριακής μάζας των ενώσεων.

Μίγμα $\xrightarrow[\text{ιονισμοϋ}]{\text{Πηγή}}$ Μίγμα ιόντων $\xrightarrow{\text{1}^\circ \text{ MS}}$ Ένα μονο ιόν $\xrightarrow[\text{Συγκρούσεις}]{}$ Θυγατρικά ιόντα $\xrightarrow{\text{2}^\circ \text{ MS}}$ Φάσμα MS-MS

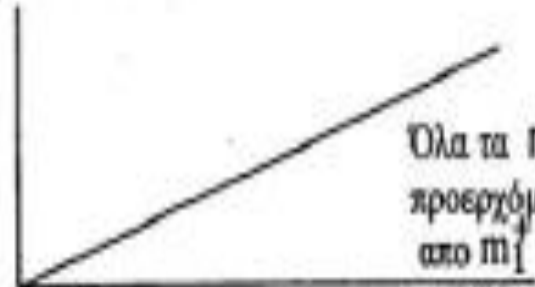
Αντιπρόσωπος ενός
συγκεκριμένου
μορίου

Μάζα που
διαπερνά τον
αναλυτή



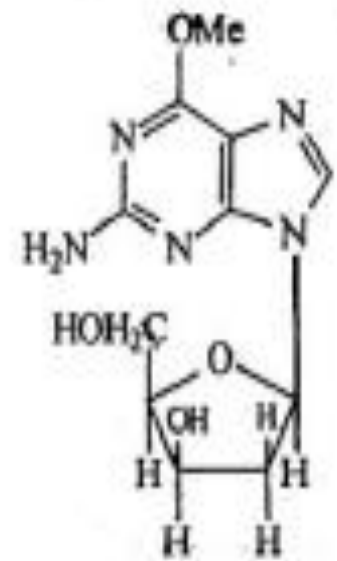
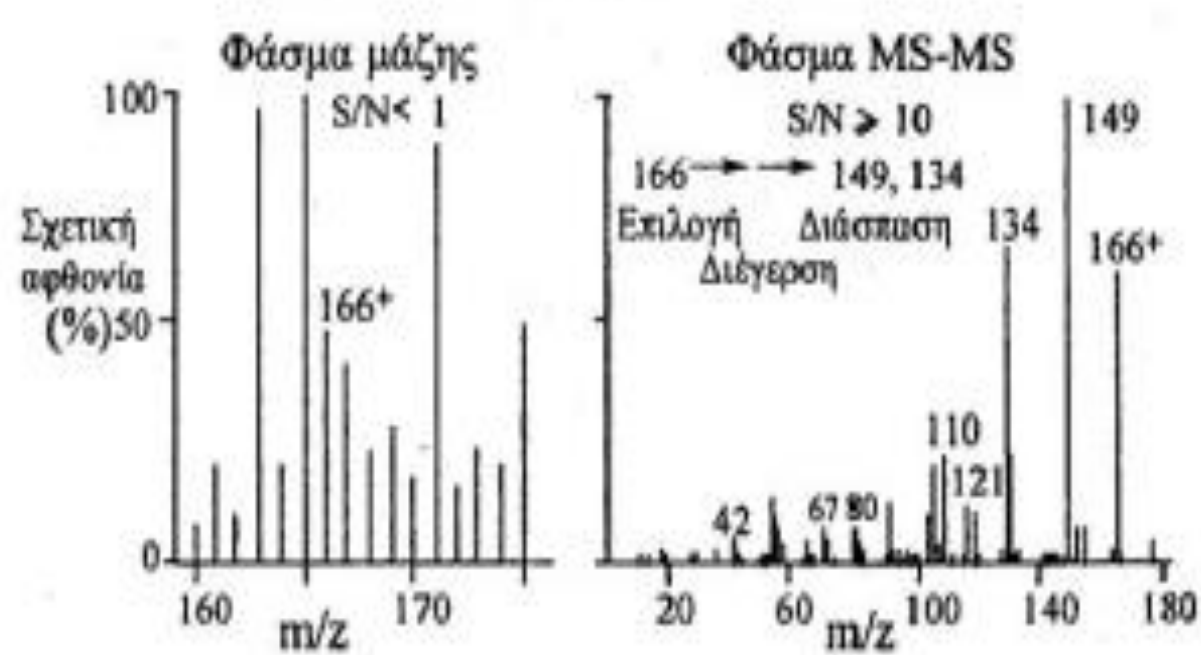
Χρόνος 1^ο MS

Μάζα που
διαπερνά τον
αναλυτή



Χρόνος 2^ο MS

Αρχή της συνεχόμενης φασματοσκοπίας μαζών, στην οποία φαίνεται η σάρωση (θυγατρικό φάσμα), που χαρακτηρίζει συγκεκριμένες ενώσεις σε μίγματα.



Βελτίωση των ορίων ανίχνευσης με τη διαδοχική φασματοσκοπία μαζών.
Φάσμα μάζης και φάσμα MS-MS (του m/z 166) της O⁶-μεθυλο-δεοξυ-
 γουανωσίνης.