

5. Metody desorpce jako zdroje iontů v hmotnostní spektrometrii

- **Přehled:**

- Desorpce (elektrickým) polem

Bombardování rychlými atomy (FAB) nebo ionty (SIMS)

Desorpce plazmou

Desorpce laserem

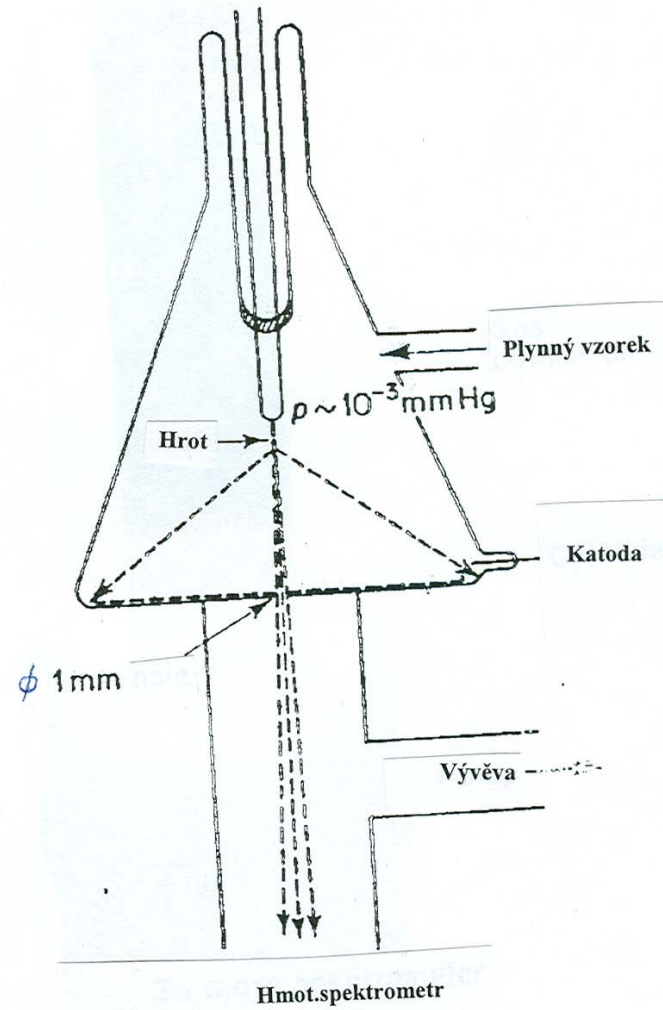
Jiné způsoby ionizace (desorpce pulzujícím polem, elektrohydrodynamický zdroj iontů...)

Zvláště významné jiné zdroje – zasluhující zvláštní pozornosti:

ICP-MS, SS-MS, Termospray, Elektrospray, Corona Charged Aerosol Detector....

- **Metody vstupu vzorků do hmotnostního spektrometru:**
- - kapalně vzorky: GC,LC: septum
- - pevné vzorky: přímý vstup vzorku
- - plynné vzorky: (membránové) separátory,
napouštěcí ventily

Ionizace a desorpce polem



Spektra získaná ionizací elektrony a polem

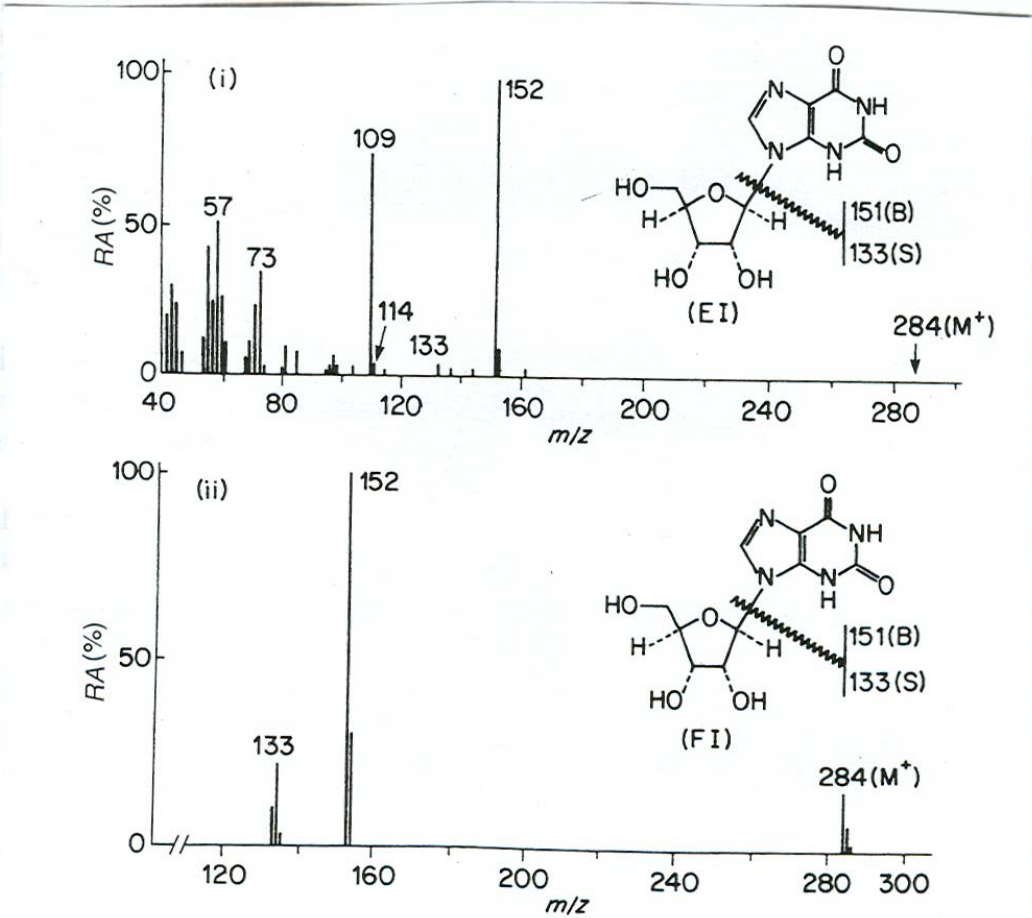
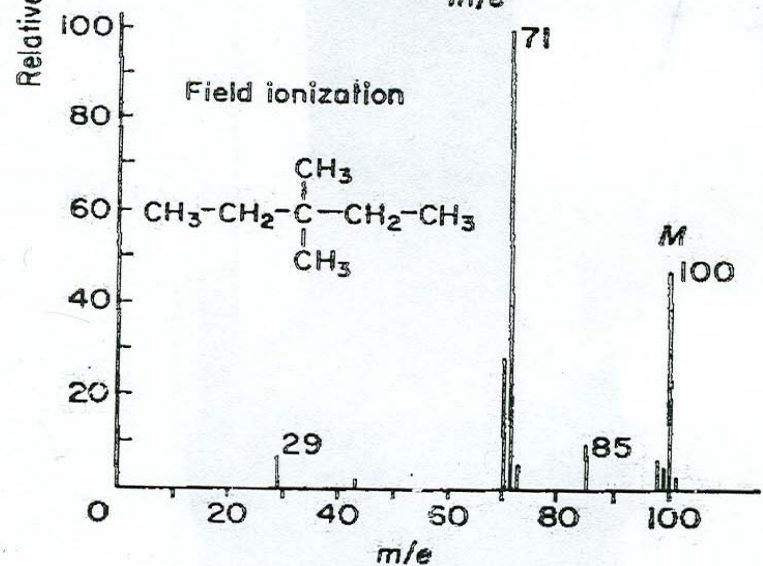
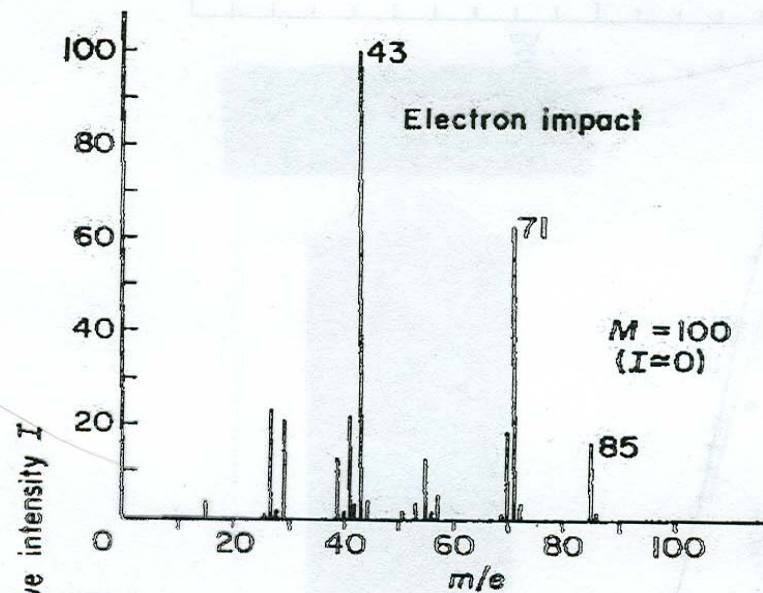


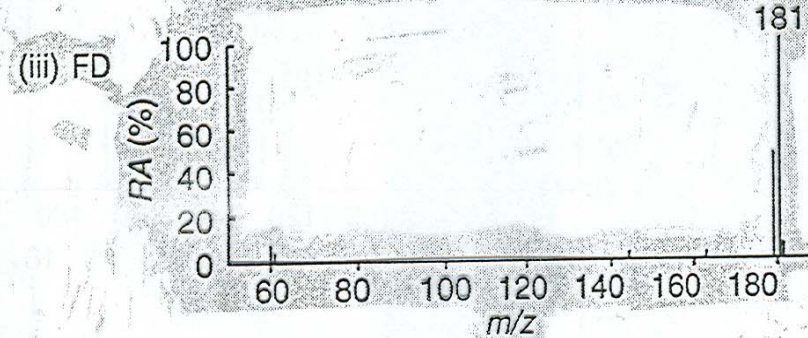
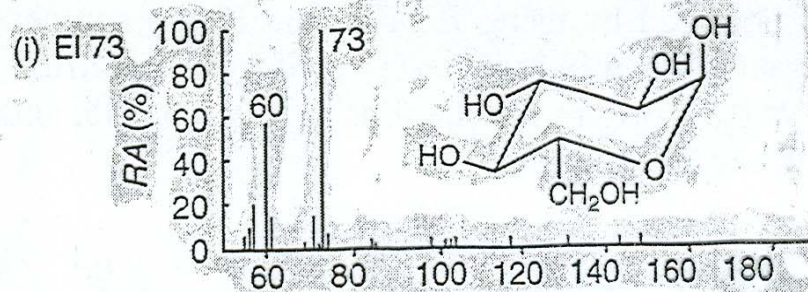
Figure 2.3b Mass spectra of xanthosine obtained by using different ion sources: (i) electron impact; (ii) field ionisation

Spektra získaná ionizací
elektrony a polem



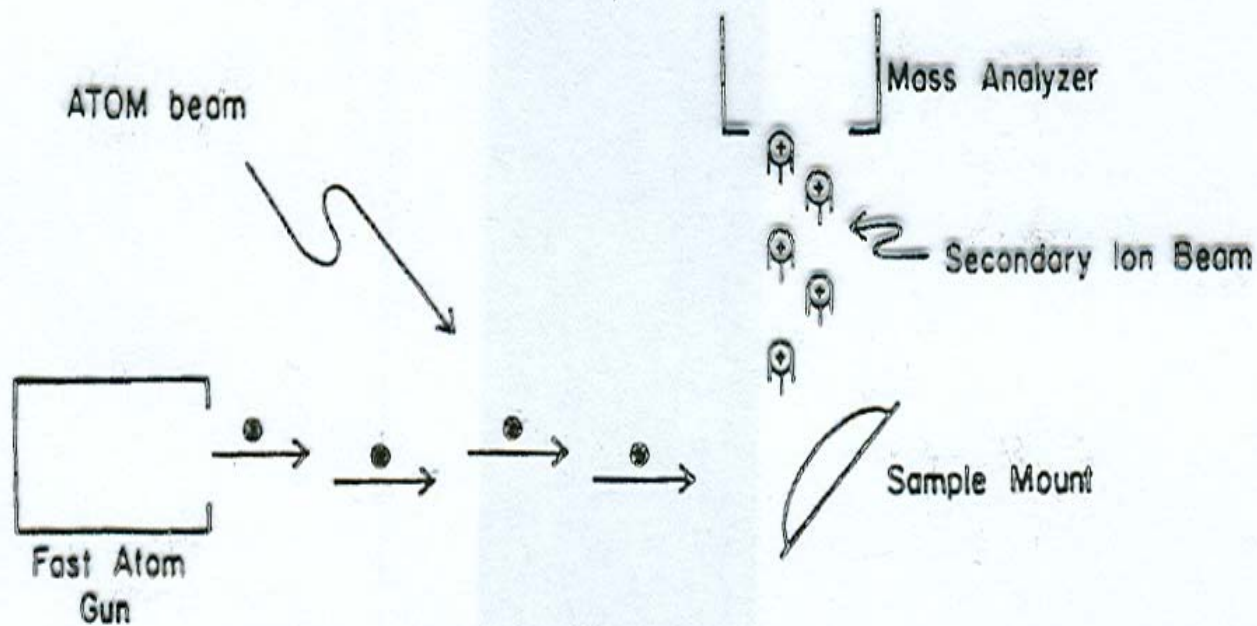
Mass spectra of 3,3-dimethylpentane.

suggest origins for the ions at m/z 163, 145, and 127 in the FI spectrum.



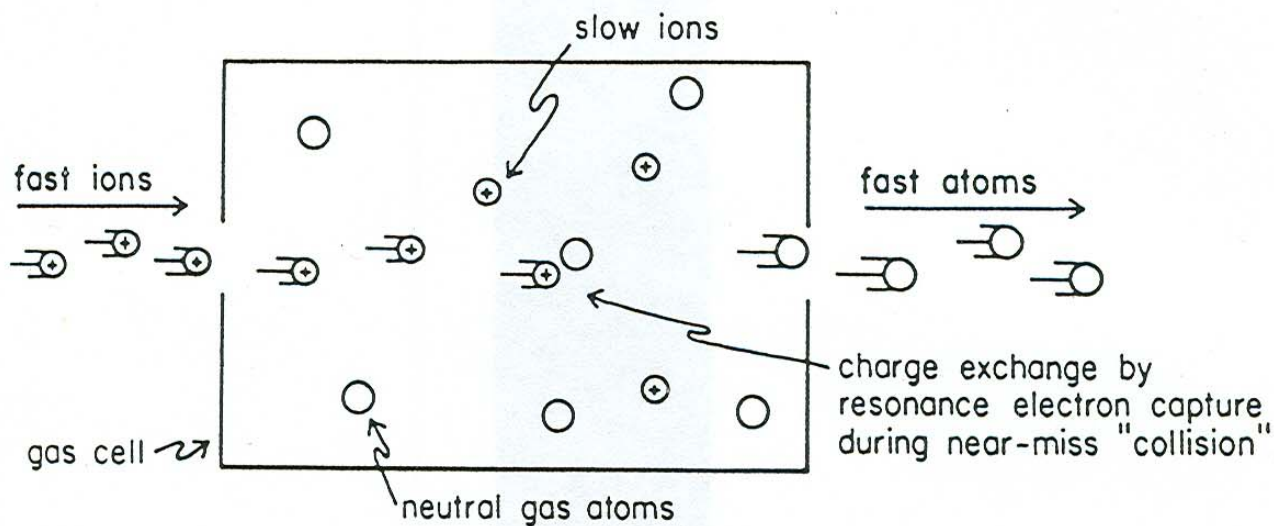
Mass spectra of D-glucose obtained by using different ion sources: (i) electron impact; (ii) field ionisation; (iii) field desorption

Spektra získaná ionizací elektrony a polem



Schematic diagram showing arrangement of atom gun and sample probe at focal point of the mass spectrometer during FAB.

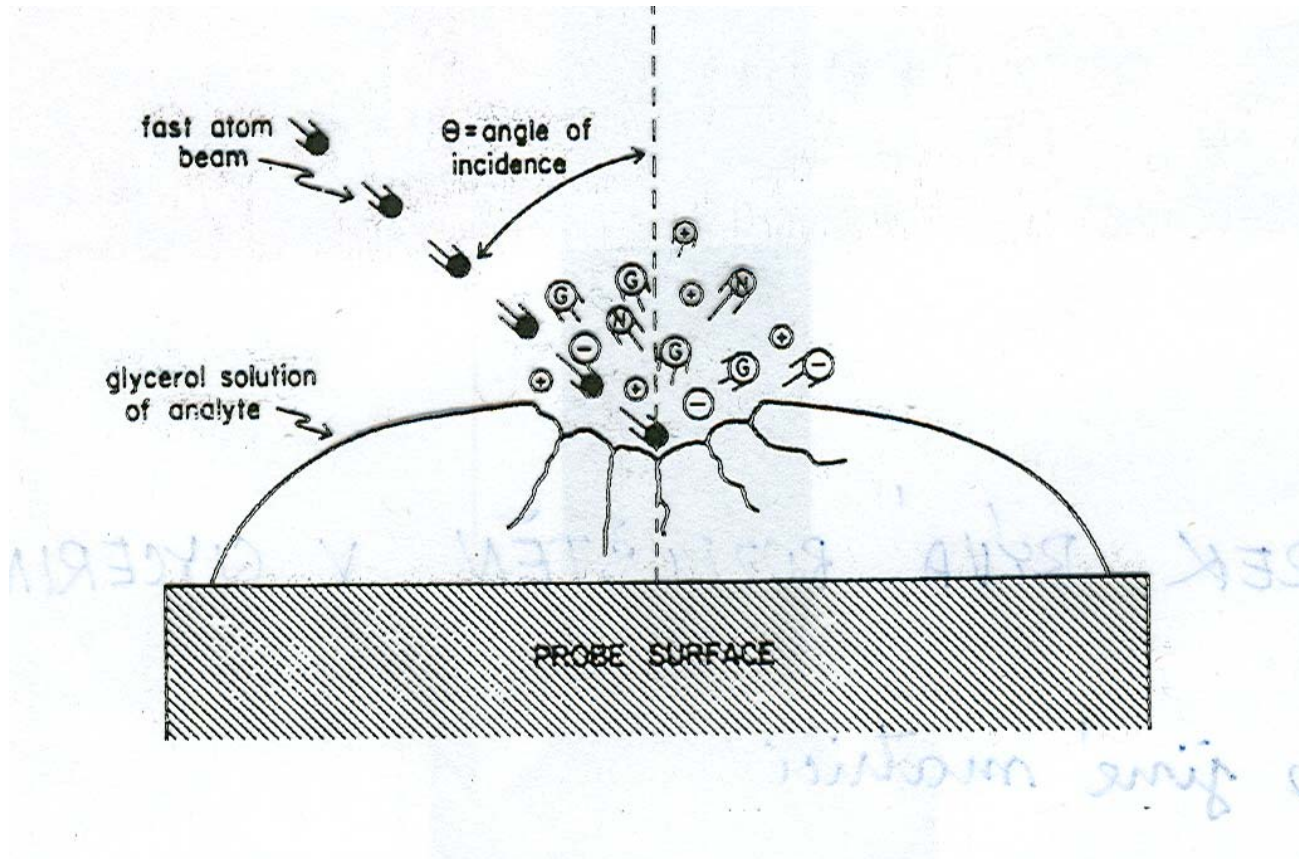
Schéma uspořádání při ionizaci bombardováním rychlými atomy



Schematic diagram of FAB gun using charge-exchange gas cell to convert fast ions to fast atoms.

Vznik rychlých atomů pro ionizaci FAB

Účinek rychlých atomů na vzorek



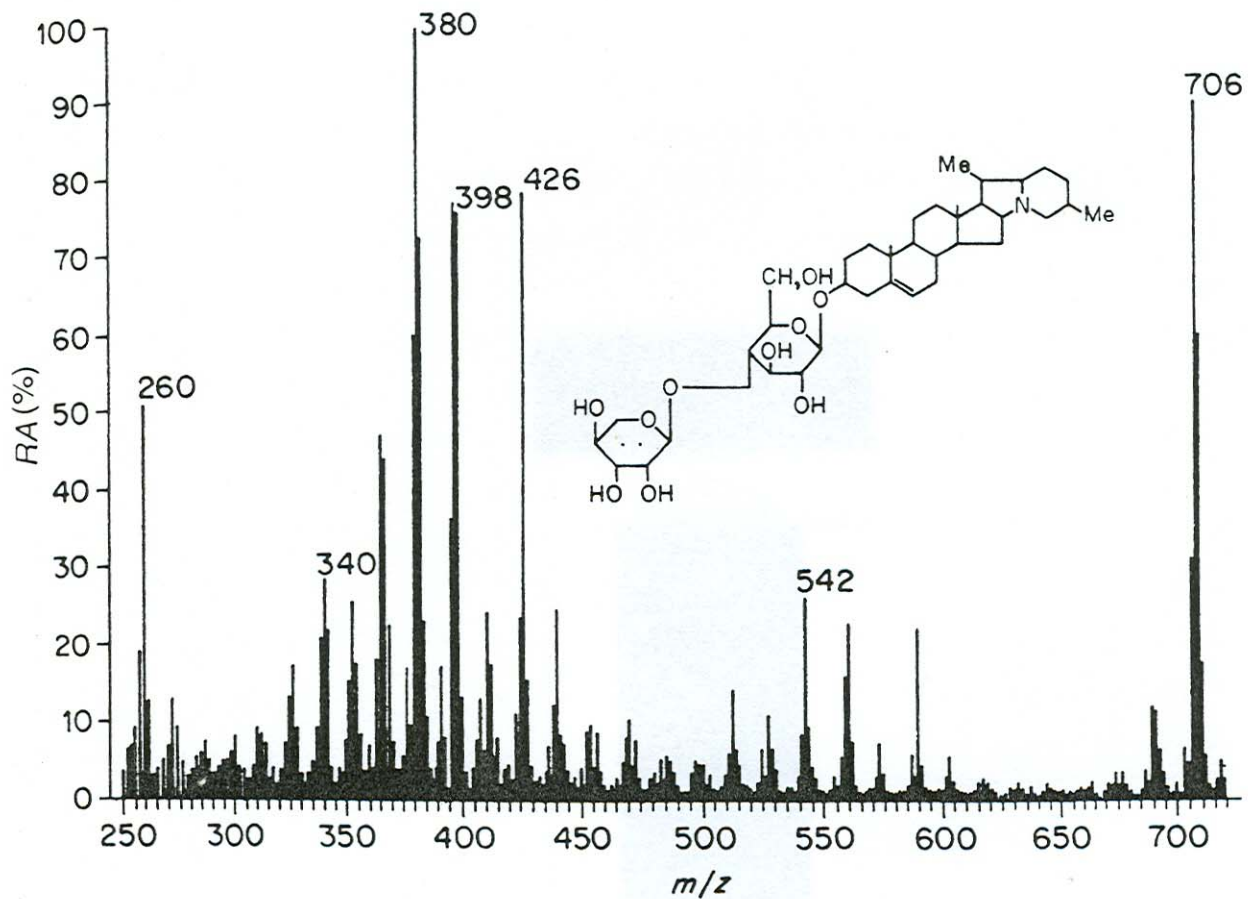


Figure 2.4b Mass spectrum of β -chacoline obtained by using an FAB source

and because silver is present in nature as two nearly equally abundant isotopes, adduct ions containing Ag^+ are easily recognized by mass spectrometry. This phenomenon is illustrated in Fig. 6.31, the top panel of which is the high-mass segment of the FAB spectrum of sucrose. Note the prominent peaks for adducts with Na^+ and K^+ . The bottom panel of Fig. 6.31 is the FAB spectrum of sucrose when AgNO_3 is also dissolved in the glycerol matrix.

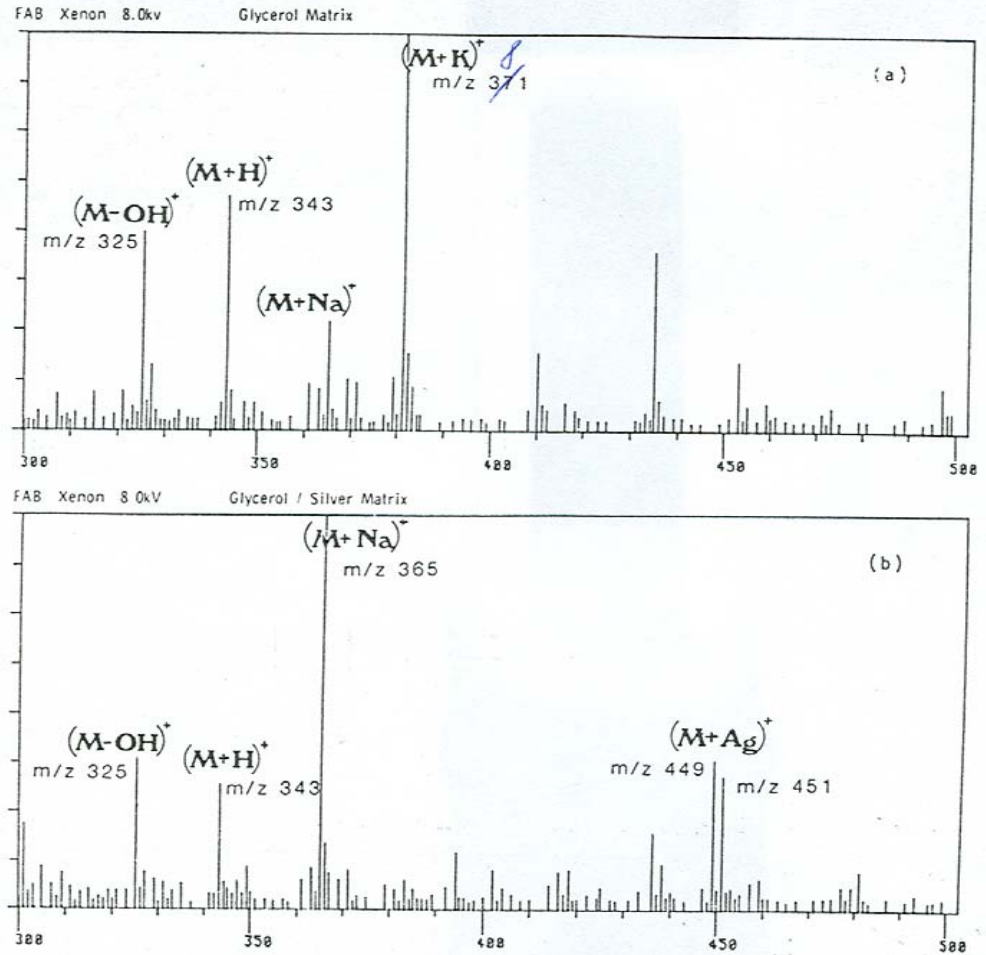
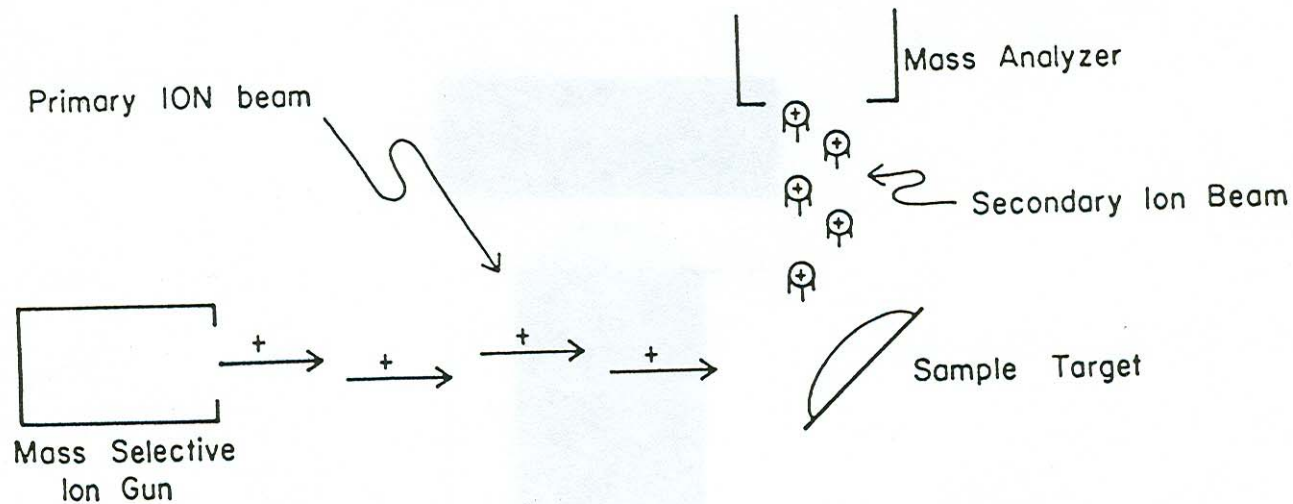


FIG. 6.31. FAB mass spectrum of sucrose of glycerol (top) and sucrose in glycerol containing 0.14-M AgNO_3 (bottom). The adduct ions formed between molecules of the analyte and Ag^+ ions produce the doublet at m/z 449 and 451, because silver occurs in nature in the form of two nearly equally abundant isotopes of masses 107 and 109. The mass difference of 106 mass units between m/z 343 and 449 gives credence to the assignment of m/z 343 to represent $(M+H)^+$. (Courtesy of B. D. Musselman, manager of the MSU/NIH Mass Spectrometry Facility, Department of Biochemistry, Michigan State University.)

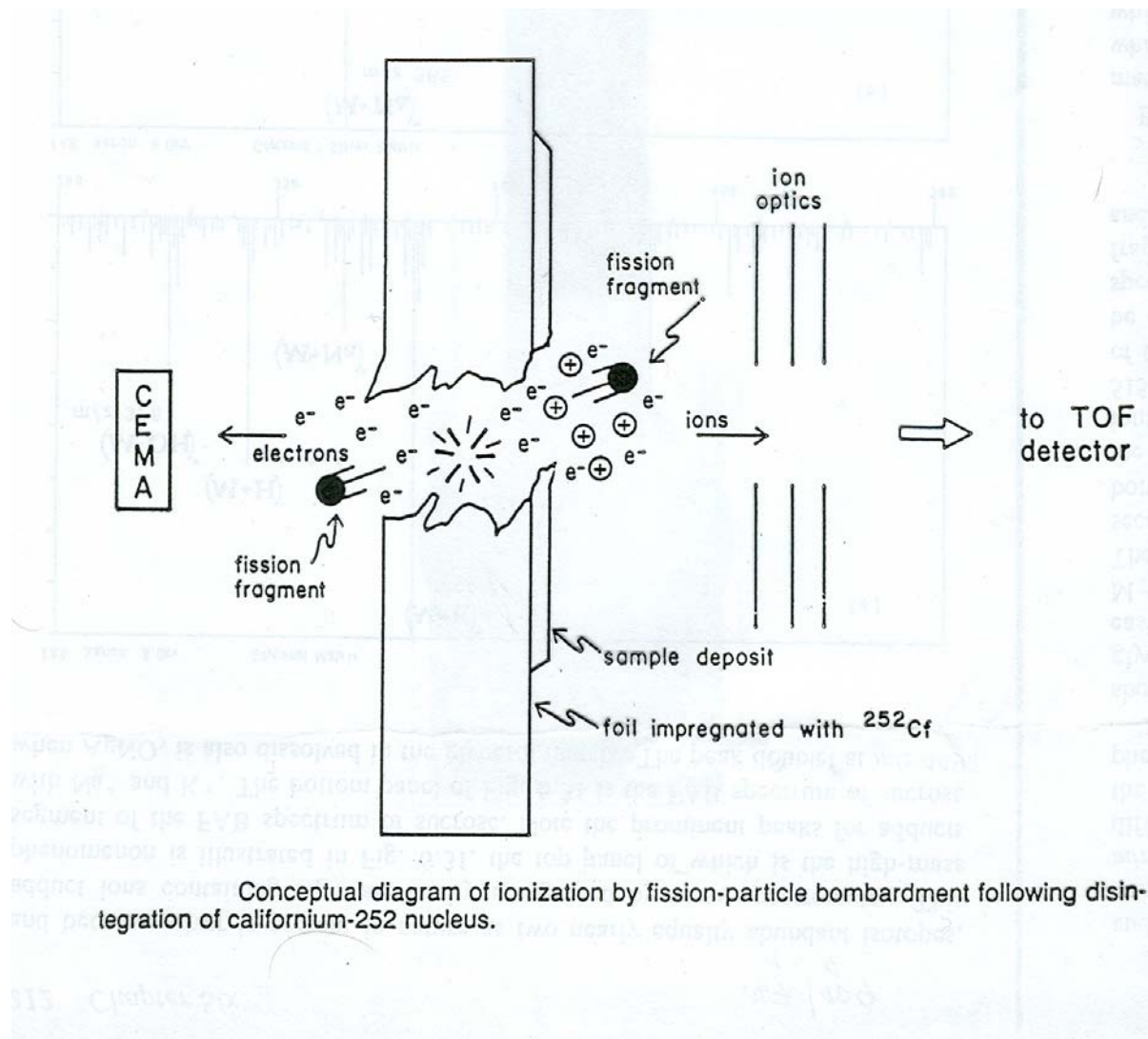
Vznik adduktů při FAB

Účinky paprsku urychlených iontů na vzorek - SIMS

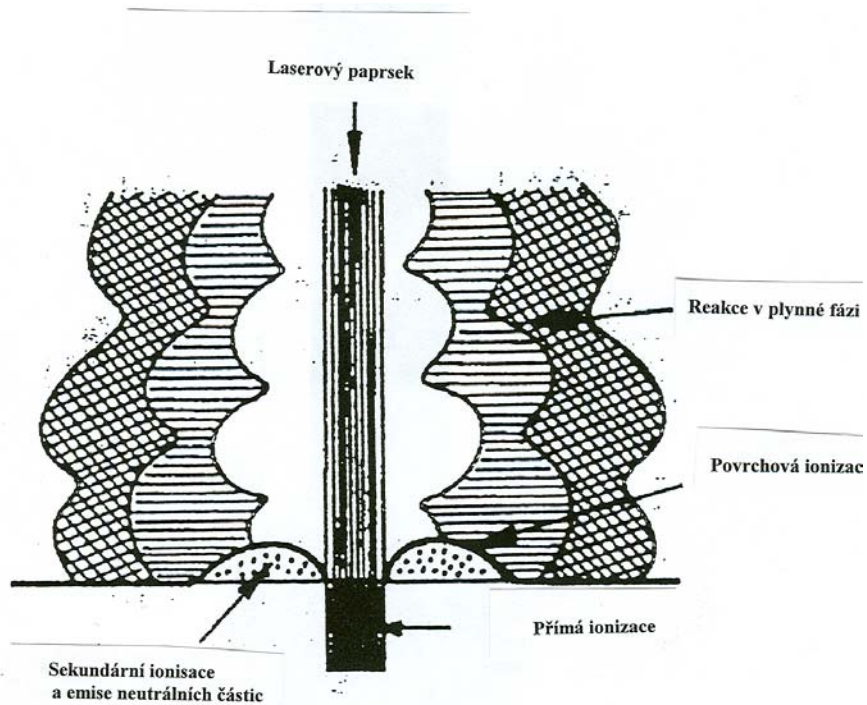


Schematic diagram showing arrangement of primary-ion beam and sample probe during analysis by SIMS.

Schema uspořádání při využití desorpce plazmou Cf²⁵²



Účinky laserového paprsku na vzorek



Snapshots from a MD simulation of laser ablation

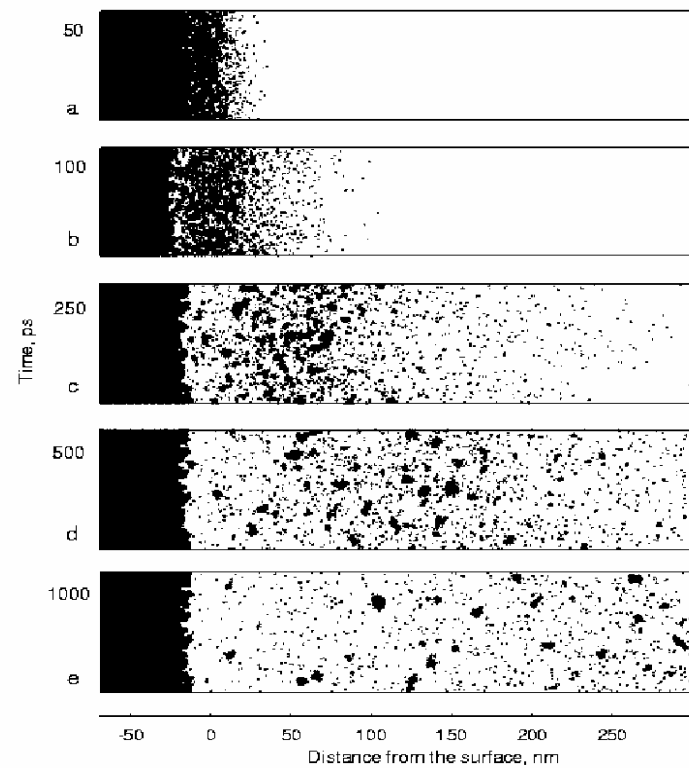
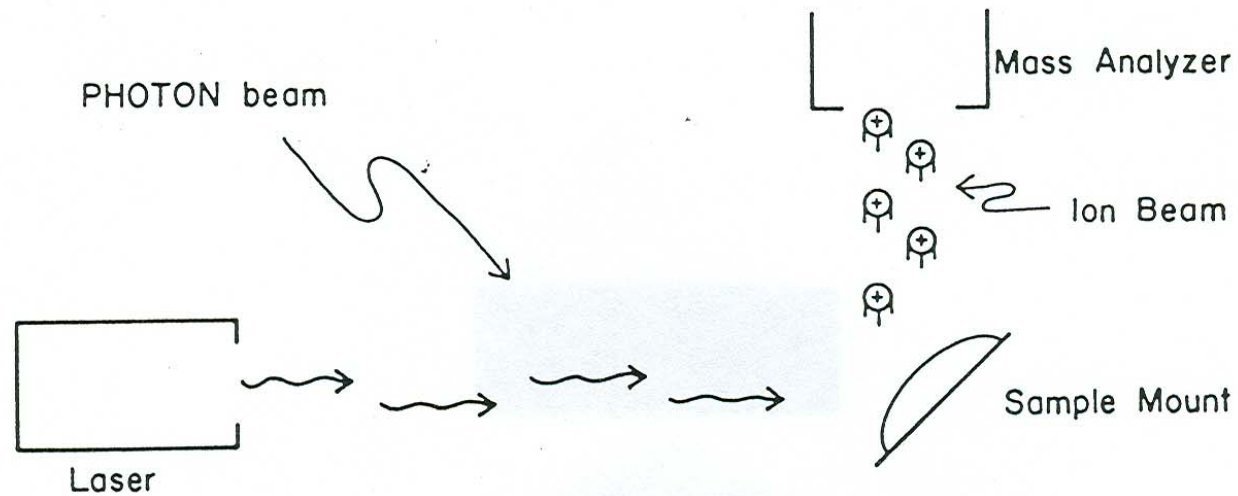
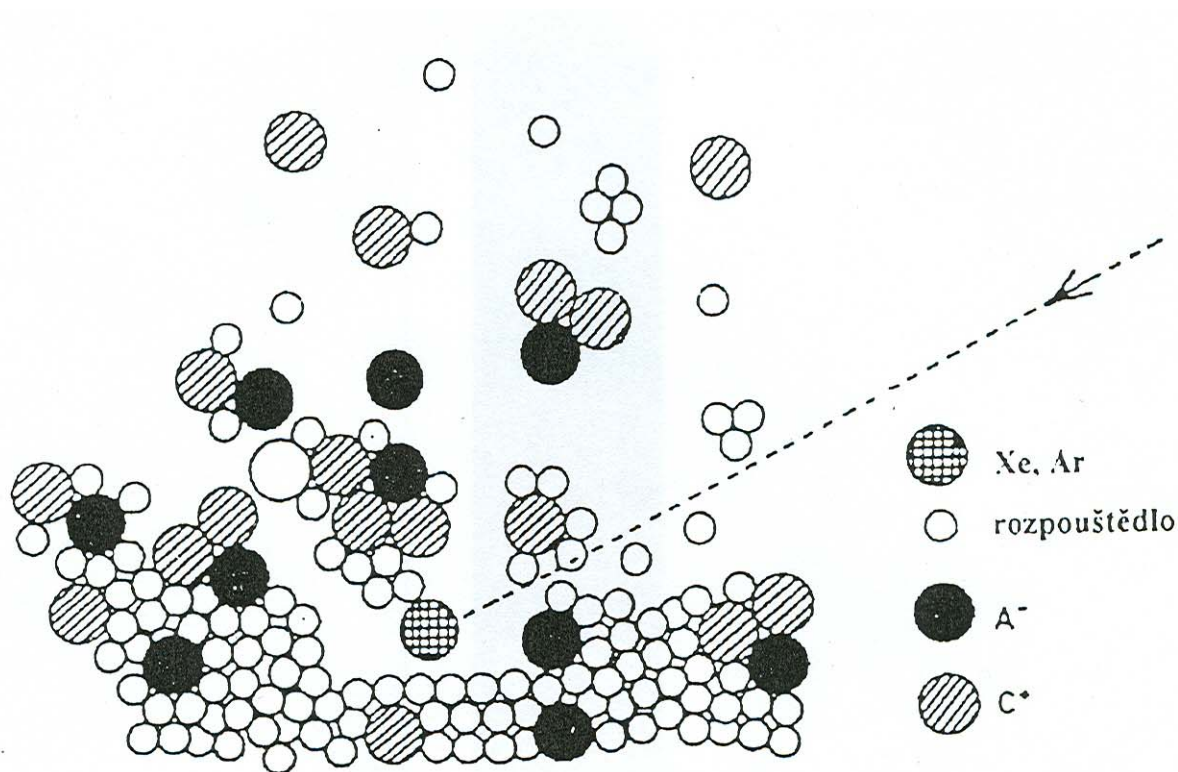


Schéma uspořádání při desorpci laserem

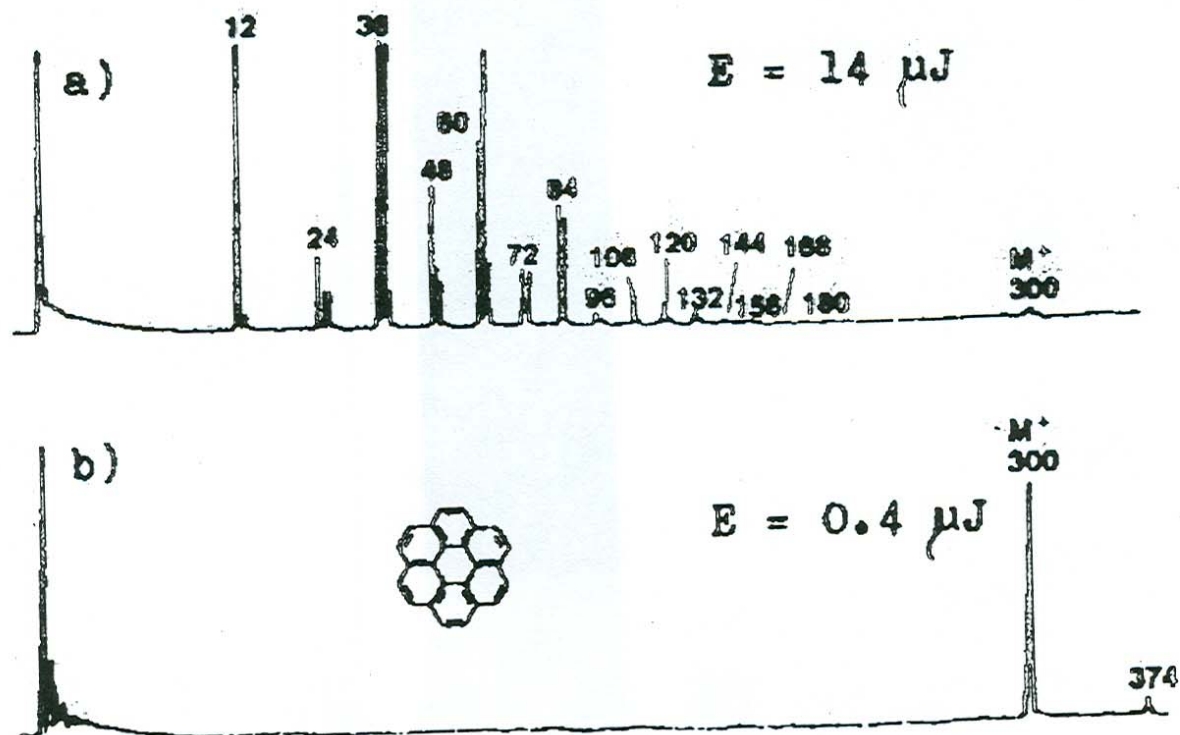


Conceptual diagram of sample analysis by laser-desorption mass spectrometry

Účinky laserového paprsku na vzorek v matrici - úloha matrice



Účinky laserového paprsku různé energie na vzorek



LD mass spectrum of coronen a) high energy of laser radiation
b) low energy of laser radiation

Účinky laserového paprsku na vzorek v matrici – probíhající procesy

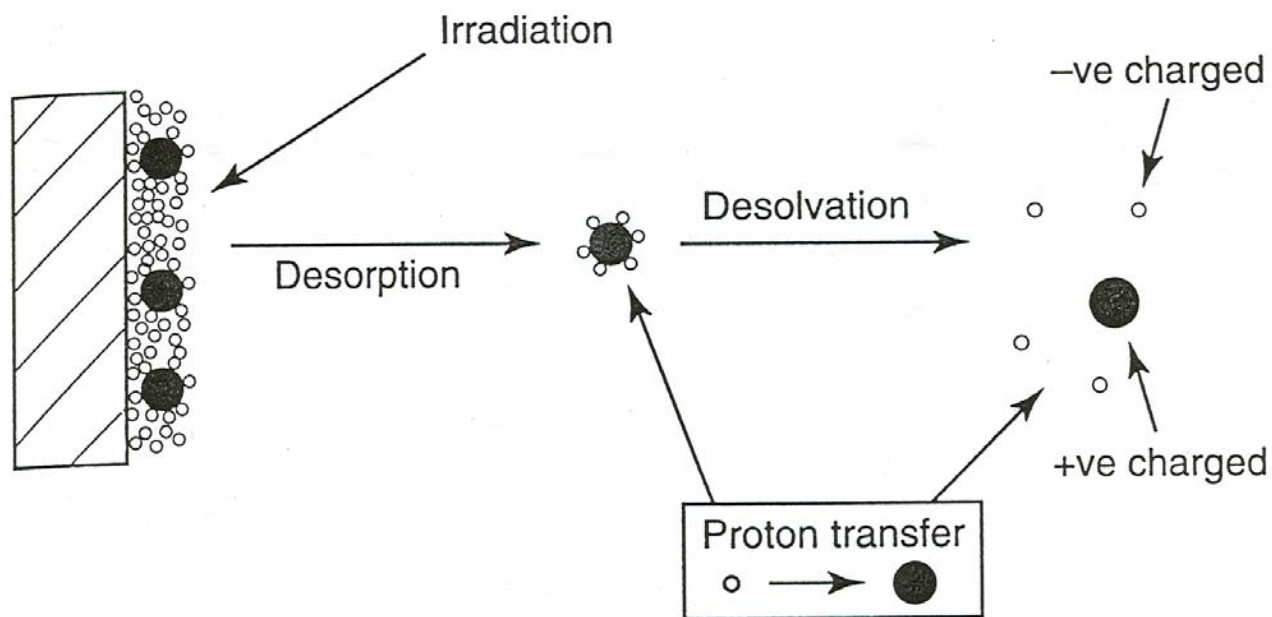
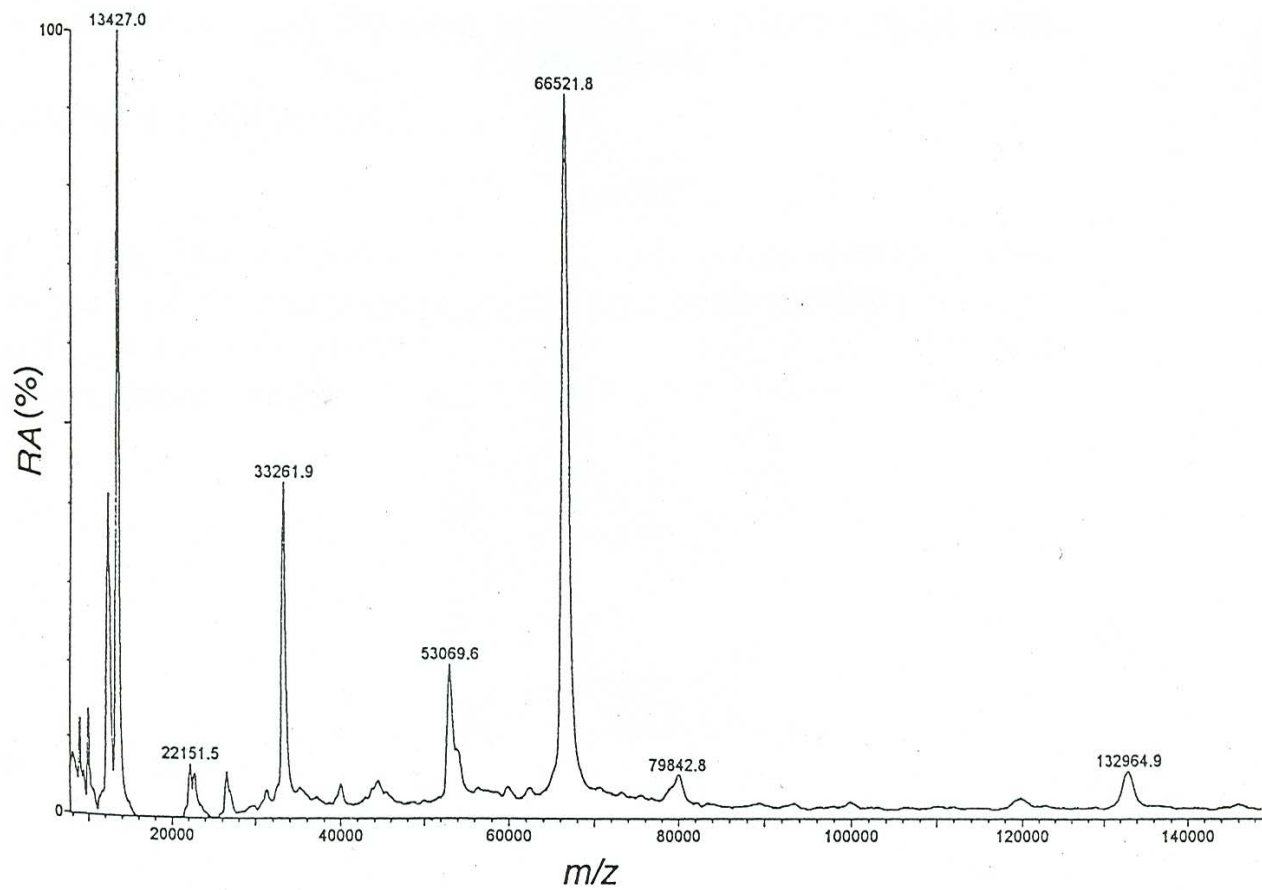


Illustration of the principles behind MALDI:
(●) product; (○) matrix

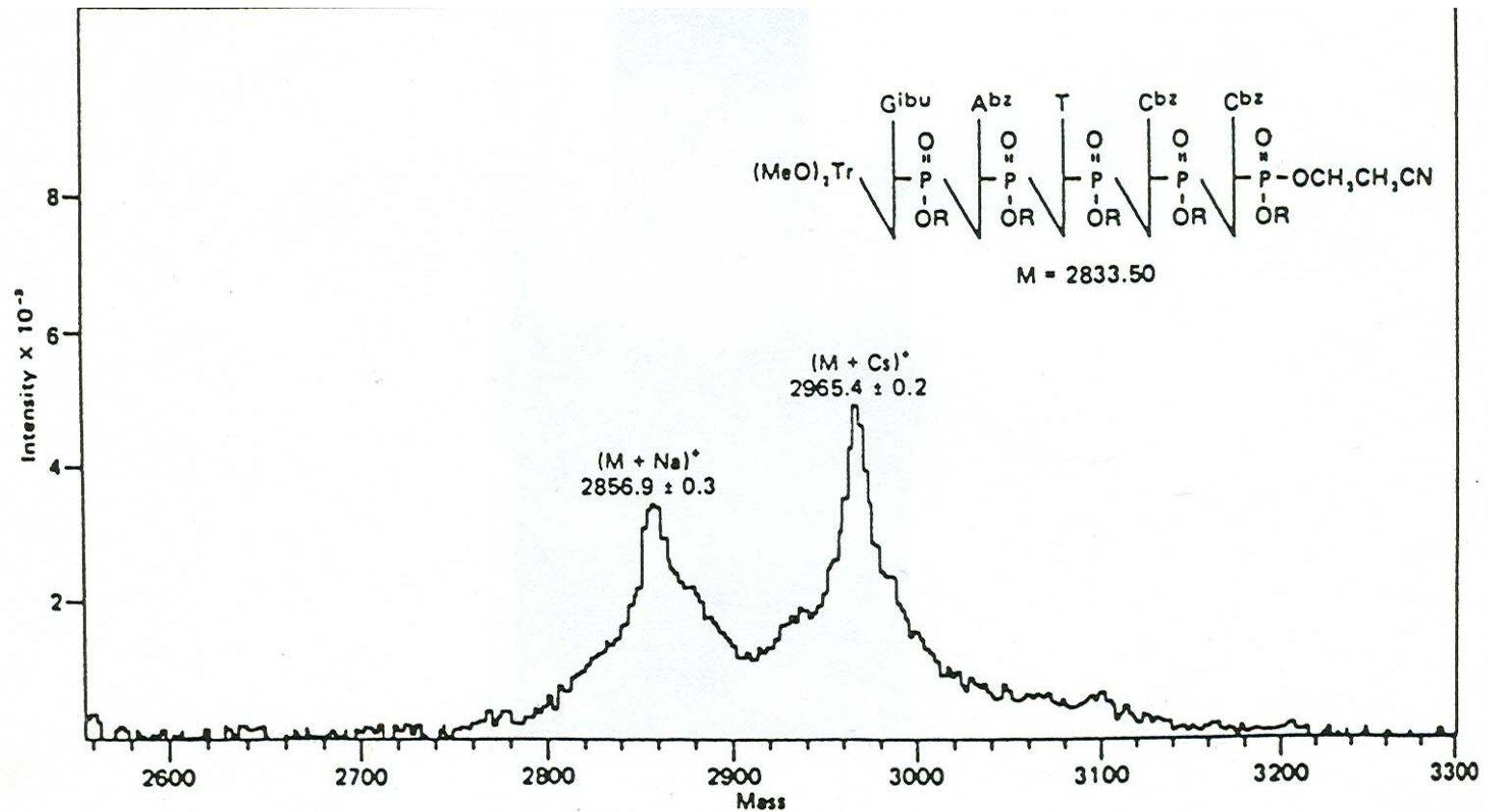
MALDI

- Matrice: kys.dihydroxybenzoová (2,5)
- kys.skořicová
- Desorpce: disociace
- vznik radikálu
- adice protonu
- eliminace protonu
- adice kationtu (Na^+ , K^+)
- Vzorky na destičce (10, 20...) do vakua, ozařování laserem přes sklo



MALDI-TOF mass spectrum of bovine serum albumin
in a sinapinic acid matrix

Spektrum oligonukleotidu získané metodou MALDI - TOF



Mass spectrum (²⁵²Cf fission-particle bombardment) of oligonucleotide as obtained with TOF mass spectrometer. (From McNeal et al., ref. 391, with permission from National Academy of Sciences.)

Vzhled spektra těžkých molekul

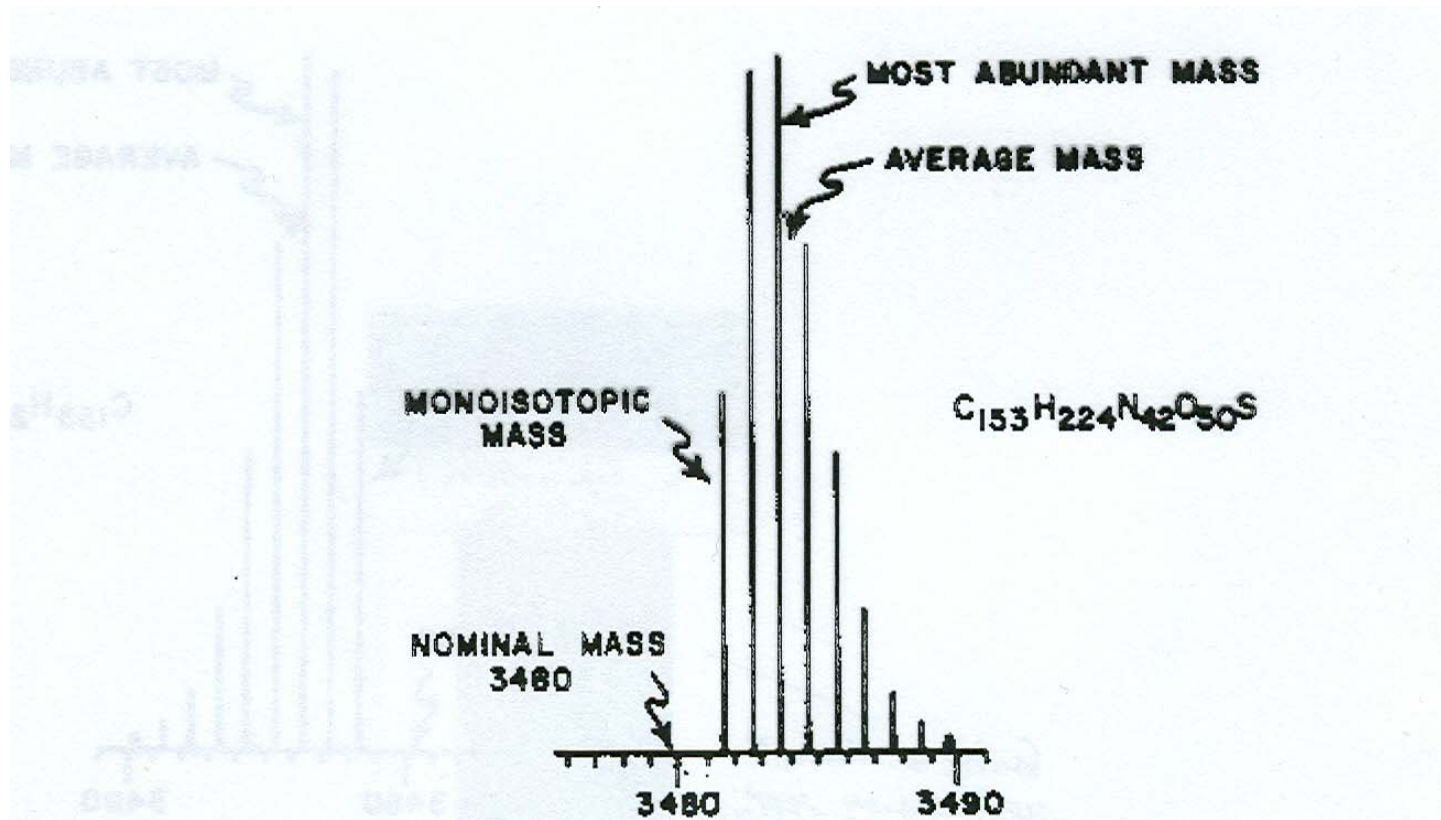
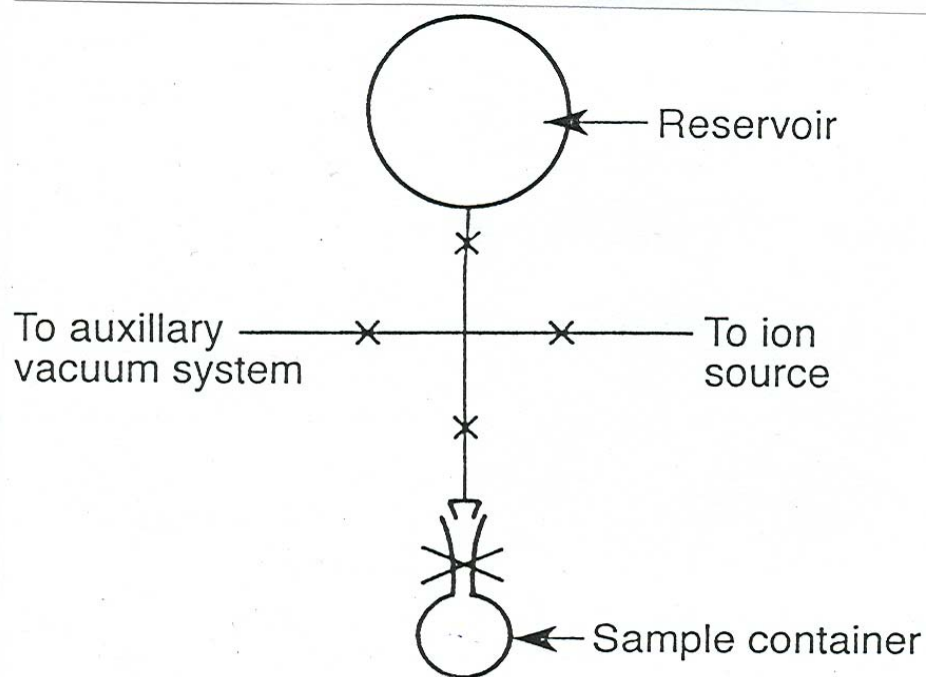


FIG. 6.25. Abbreviated high-mass segment of mass spectrum illustrating disparity between calculated nominal mass and observed peaks for glucagon. (From Yergy et al., with permission from the American Chemical Society.)

Schema zařízení pro vstup těkavých plynných látek



chematic representation of a cold-inlet system;

X represents a vacuum tap

Schema zařízení pro vstup pevných látek

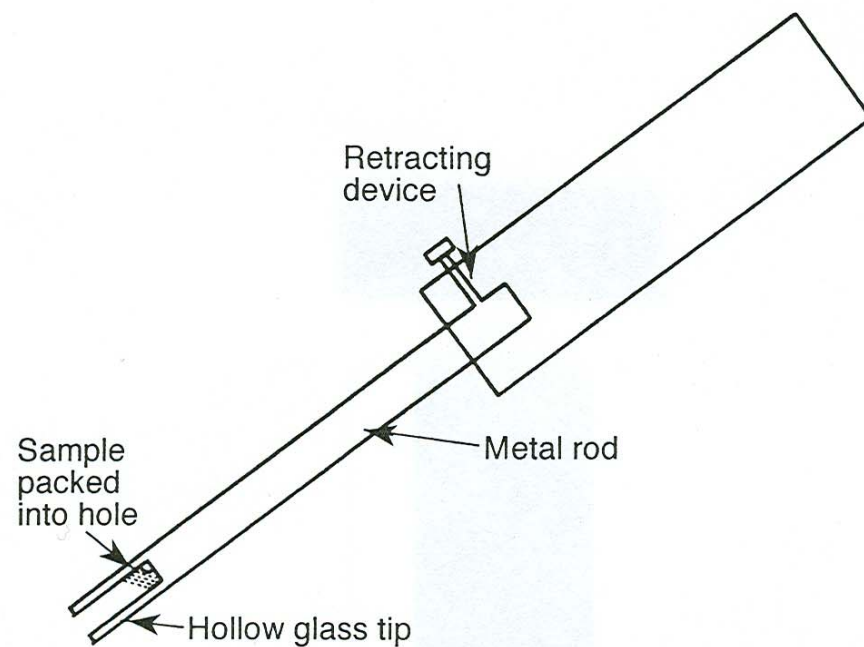


Figure 2.7b Schematic representation of a direct-insertion probe for use with solid samples (NB: not drawn to scale)

Shrnutí

Vhodné způsoby ionisace

Skupenství látky	Způsob ionisace	Násobná ionisace	Fragmentace	Termolabil.látky
Plyny (těkavé směsi)	EI, CI, FI	--	EI	FI
Kapaliny (netěkavé směsi)	Interface LC-MS (ES, TS, PB)	ES	--	ES, TS, PB
Pevné látky (povrchové filmy, polymery)	Interface DIP LD,PD,FD,FAB, SIMS,	PD LD	LD, FAB, SIMS	LD, PD, FD, FAB, SIMS

Otázky

- 1. Jaké přednosti a nevýhody má desorpce polem proti jiným technikám?
- 2. Jaké problémy mohou vzniknout při zavedení matrice do iontového zdroje?
- 3. Proč je výhodnější konstruovat systém vstupu vzorků ze skla a ne z kovů?
- 4. Jaký vstup vzorků použijete pro analýzu:
 - - směsi hmyzích feromonů pro separaci kapalinovou chromatografií
 - - netěkavé organokovové sloučeniny
 - - plynu s vysokou tenzí páry

Odpovědi

- 1. Přednosti: není třeba vypařit vzorek
 - malá fragmentace = výrazný molekulový ion
 - Nevýhody: malá fragmentace = malá strukturní informace ze spektra
 - vzorek musí být rozpustný v nějakém těkavém rozpouštědle pro aplikace na emitter
 - specializovaná technika přípravy emitteru
 - vzorek se brzy vyčerpá z emitteru, což nedovoluje dlouhé ladění spektrometru
- 2. Matrice tvoří rovněž ionty, které ruší ionty ze vzorku, což komplikuje interpretaci spektra
- 3. Páry organických látek mohou na kovových površích podléhat katalytickému rozkladu
- 4. Vstupy: a./septum, b./přímý vstup vzorku c./(chladný) vstup ventilem