

# 7. Hmotnostní analyzátory II. (dynamické)

Přehled:

Kvadrupólový analyzátor

Monopólový analyzátor

Iontová past

Iontová cyklotronová rezonance (s Fourierovou transformací)

Analyzátor z doby letu iontu (Time-of-flight)

Radiofrekvenční (mřížkové) separátory

# Kvadrupólový analyzátor (Paul,1953)

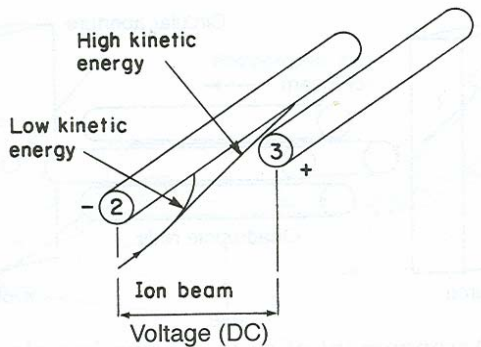


Figure 3.4c Deflection of positive ions between two rods set at a fixed potential difference

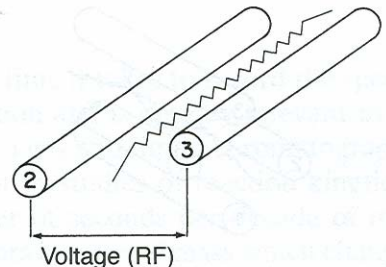


Figure 3.4d Deflection of positive ions between two rods at an RF potential difference

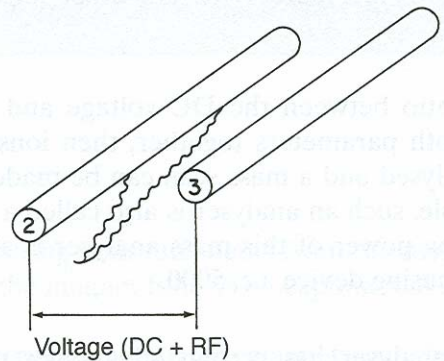
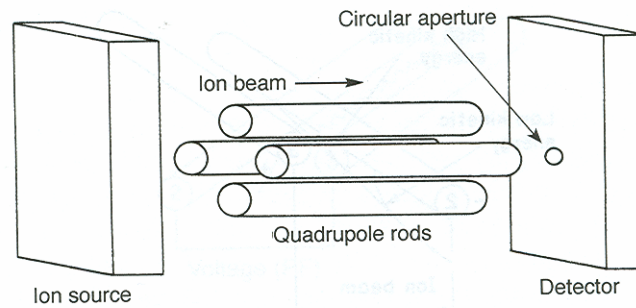
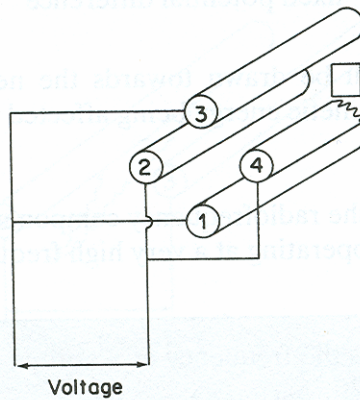


Figure 3.4e Deflection of ions between two rods at a variable (DC+RF) potential difference



**Figure 3.4a** Arrangement of rods in a quadrupole mass analyser



**Figure 3.4b** Electrical connections between the rods of a quadrupole mass analyser

# Kvadrupólový analyzátor (Paul, 1953)

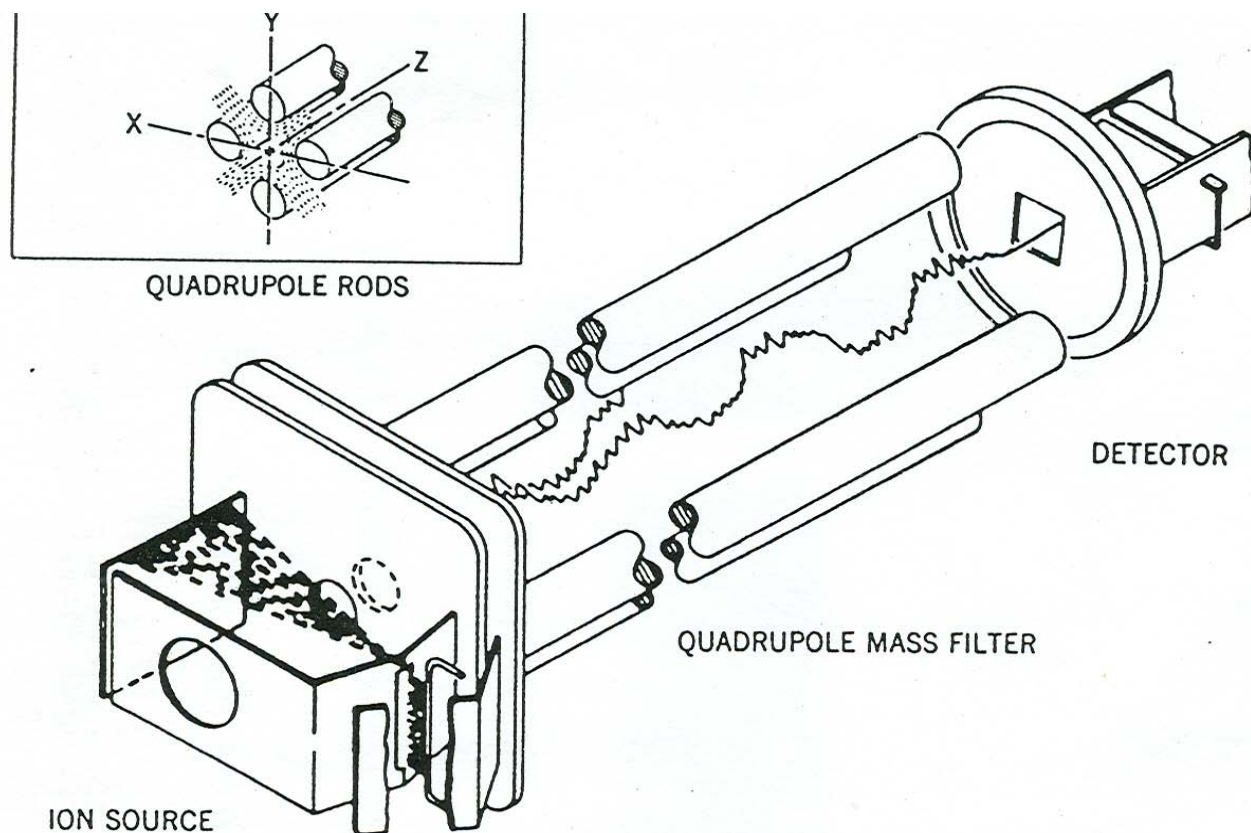


FIG. 4.7. Schematic diagram of quadrupole mass spectrometer illustrating irregular flight path of ions from the ion source through the central space between the quadrupole rods to the detector. (Courtesy of Finnigan Corporation.)

## Kombinovaný radiofrekvenční filtr (DC/RF)

Mathieuovy rovnice:

$$d^2x/dt^2 + (e/mr^2)(U + V_0 \cos \omega t) x = 0$$

$$d^2y/dt^2 + (e/mr^2)(U + V_0 \cos \omega t) y = 0$$

$$d^2z/dt^2 = 0$$

Řešení:

$$a_x = -a_y = 4zeU/m \omega^2 r_0^2 \quad (U - \text{ss pole})$$

$$q_x = -q_y = 2zeV_0/m \omega^2 r_0^2 \quad (V - \text{rf pole})$$

$\omega$ - rf frekvence,  $r_0$  vzdálenost tyčí

Znázornění řešení: diagram stability

Diagram stability (řešení Mathieuových rovnic),  
citlivost a rozlišení;  $U=0$  : úplná propustnost filtru,  
jednotkové rozlišení, lineární stupnice hmot,  
ovládání počítačem, tolerance k vyšším tlakům ( $10^{-2}$  Pa),  
diskriminace vyšších hmot (nižší citlivost pro vyšší  $m$ ) - (rozptylové pole)

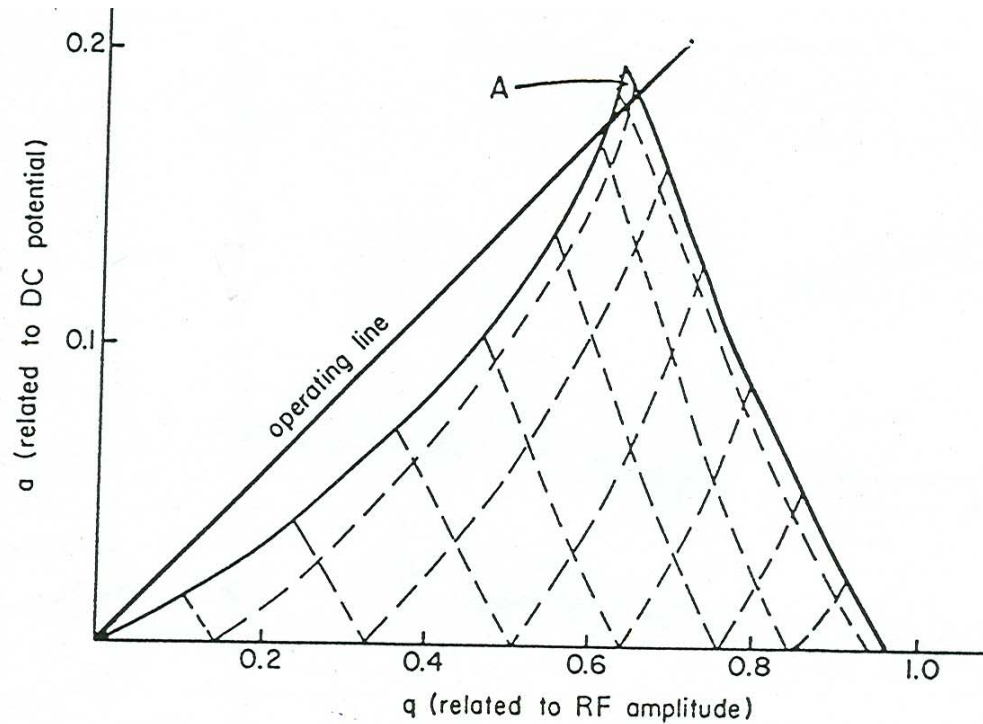


FIG. 4.8. Stability diagram of  $(a, q)$  space showing regions (patchwork area) that correspond to mathematically stable ion trajectories in the quadrupole mass spectrometer. Area A indicates region of stability limited by the operating line (established by ratio of DC/RF potentials) of the instrument.

# Kvadrupólový analyzátor

- Diskriminace vyšších  $m/z$  - nutné nastavení
- citlivosti kanálů před měřením
- Rychlý scan, možný SIM (selected ion monitoring)
- Rozlišení řádu  $10^3$

# Monopólový analyzátor

Zjednodušený kvadrupól:

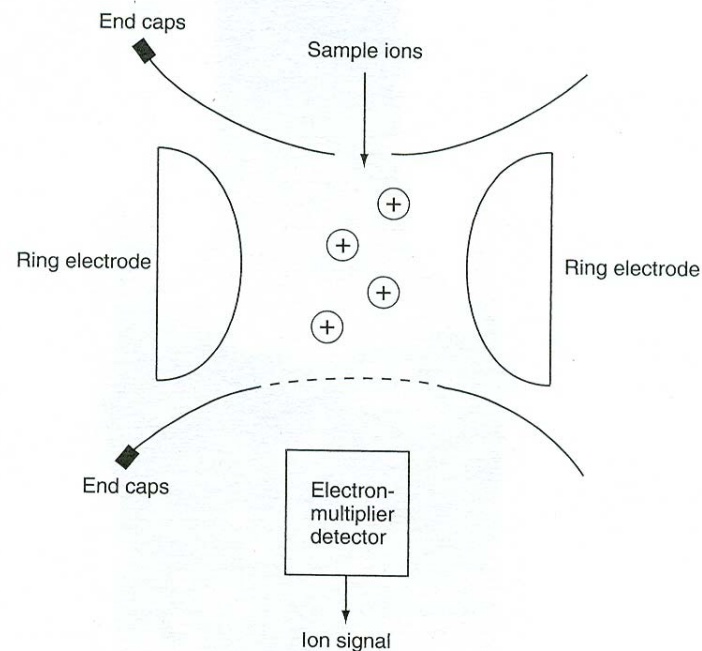
– tyče ve tvaru V,O –proti sobě

=jeden kvadrant kvadrupólu



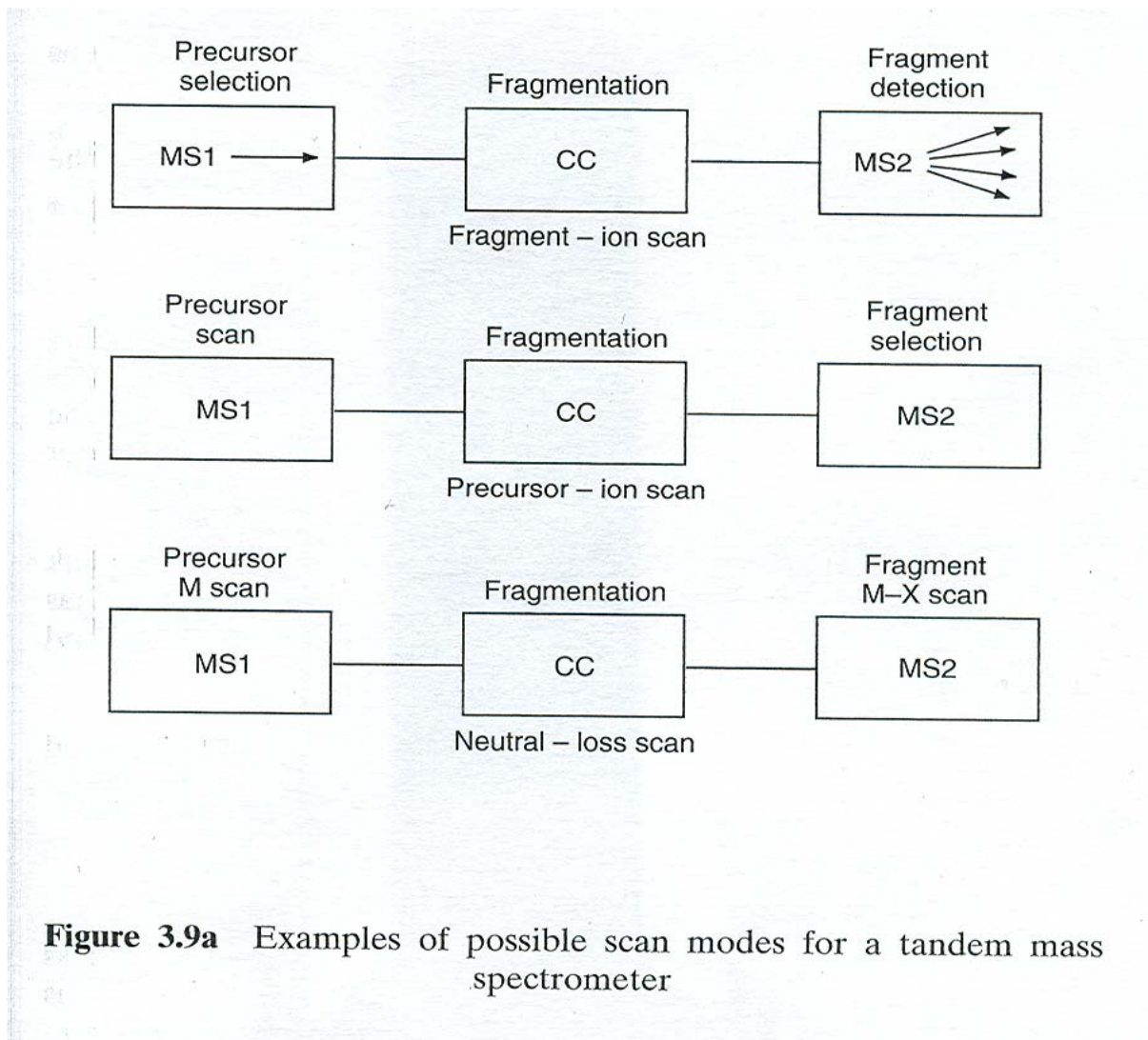
# Iontová past

- monopólová smyčka, stabilní podmínky uvnitř smyčky, vypuzování iontů postupně podle  $m/z$



**Figure 3.6a** Schematic diagram of an ion-trap mass analyser

- Iontová past – použití jako tandemový přístroj



## Tandemová MS - princip

- První analyzátor (MS) izoluje iont prekurzoru
- Ion prekurzoru necháme fragmentovat:
- $m_p^+ \rightarrow m_d^+ + m_n$
- Druhý analyzátor (MS) analyzuje produkty (dceřiné ionty a neutrální fragmenty)
  
- Různé typy scanů – viz minulý obrázek

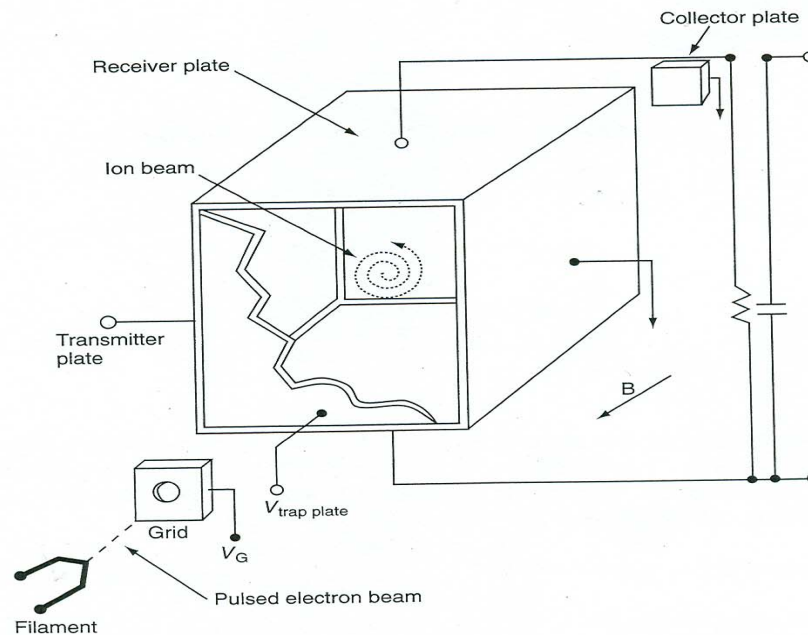
# Iontová cyklotronová rezonance

Ionty v magnetickém poli na kruhové dráze, charakteristické pro dané  $m/z$ , ion absorbuje energii odpovídající precesní frekvenci (resonance) kolmo k rovině precese, sledování reakcí v plynné fázi

Pulzní mód práce: FT-MS, cyklotronová frekvence  $\omega = zeB / (2\pi m)$

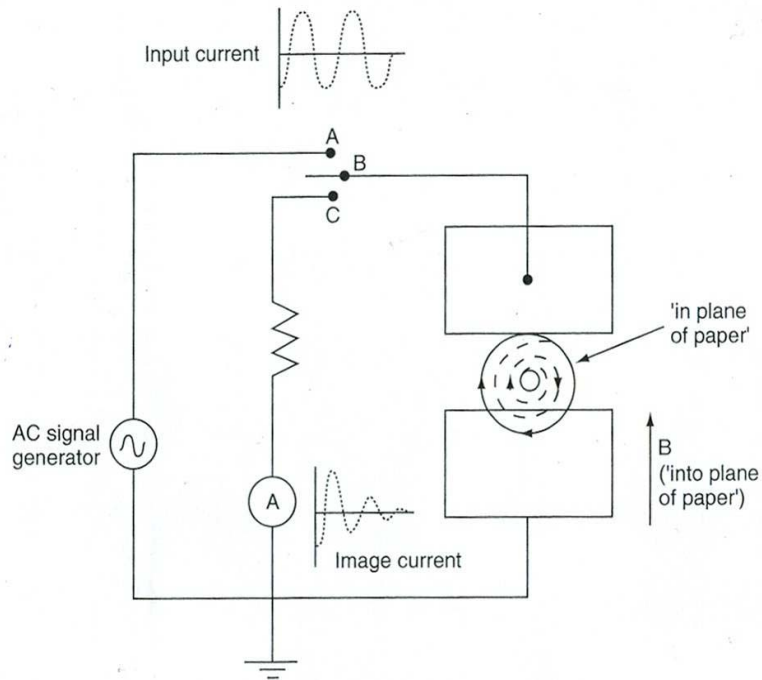
FT mass spectrometers are expensive, but there are a number of advantages of this technique, namely:

- (a) ion generation and mass analysis occur in the same region;
- (b) all ions are detected simultaneously;
- (d) extremely high resolution high precision

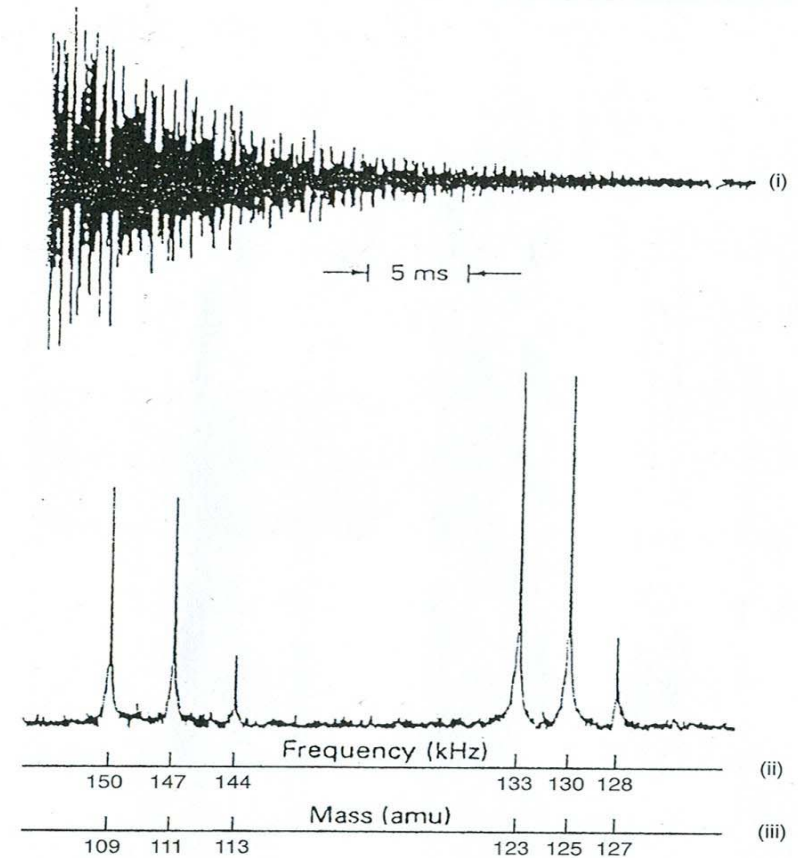


**Figure 3.8b** Schematic representation of a trapped-ion analyser cell

# Iontová cyklotronová rezonance – princip (FT)

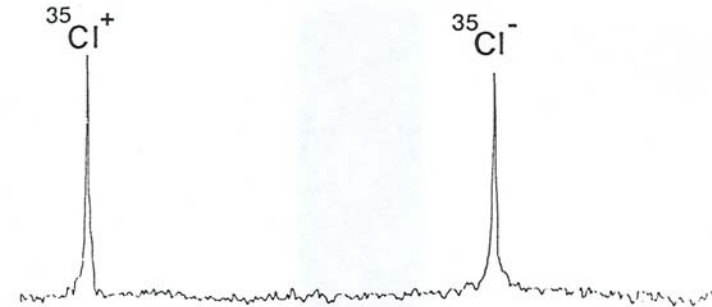
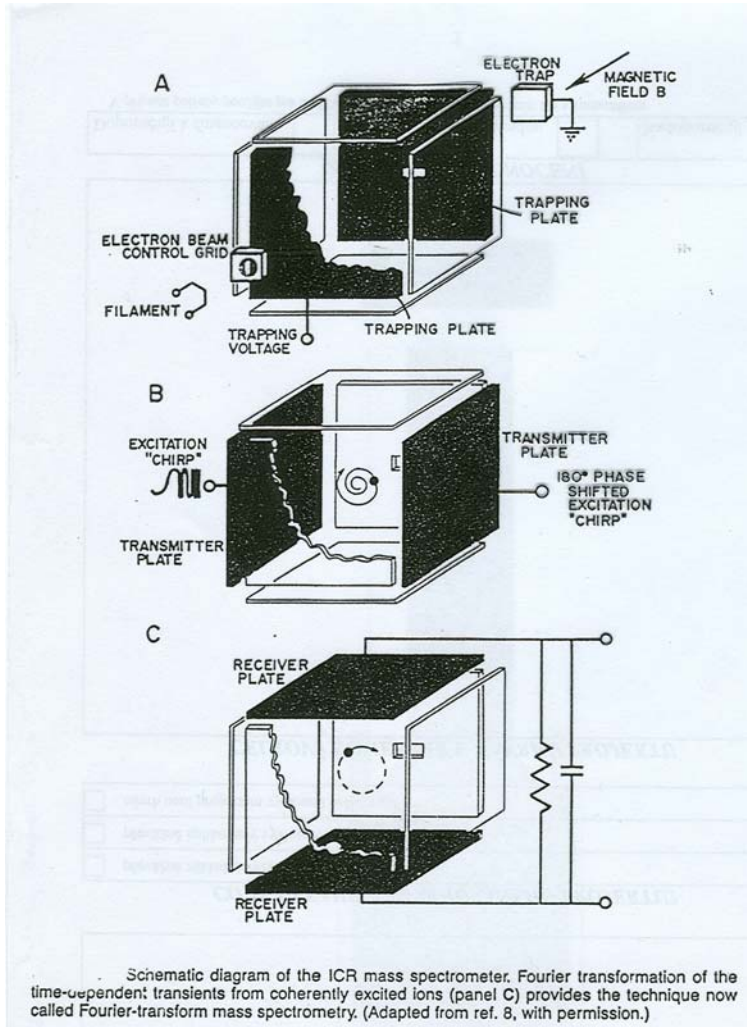


**Figure 3.8a** The path of an ion in a strong magnetic field: the inner solid line represents the original circular path of the ion; the dashed line shows the outward travelling spiral path when an AC voltage is applied (switch in position A-B). The outer solid line shows the new circular path after the AC voltage has been switched off (switch in position B-C), and the image current has been recorded



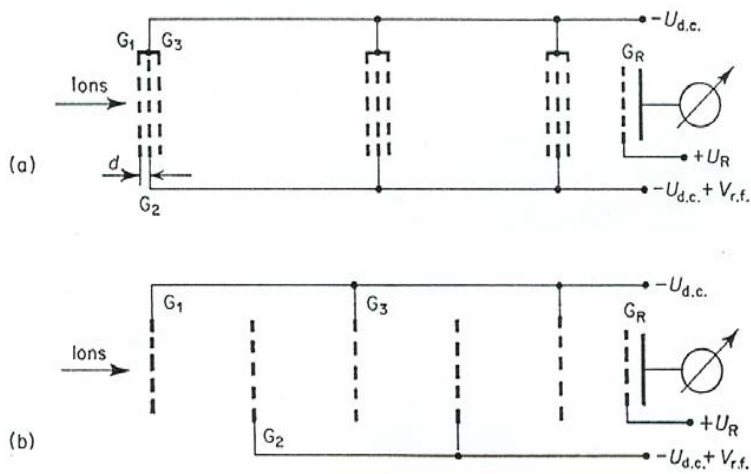
**Figure 3.8c** Time-domain (i), frequency-domain (ii), and mass-domain (iii) spectra

# Iontová cyklotronová rezonance



Segment of mass spectrum in region of nominal mass 35 showing a resolving power greater than 1,000,000 (FWHM definition) when using FT-MS. The peaks represent the positive and negative ions of chlorine-35 that have a difference in mass equivalent to the mass of two electrons. The spectrum was obtained using a Fourier-transform ICR mass spectrometer with a superconducting magnet (4.7 tesla); the instrument was switched from the positive-ion-detection mode to the negative-ion-detection mode during the scan between the two peaks. (Courtesy of Spectrospin AG.)

# Radiofrekvenční (mřížkový) filtr



5. Radio-frequency mass spectrometer. (a) Bennett-type; (b) Redhead-type.

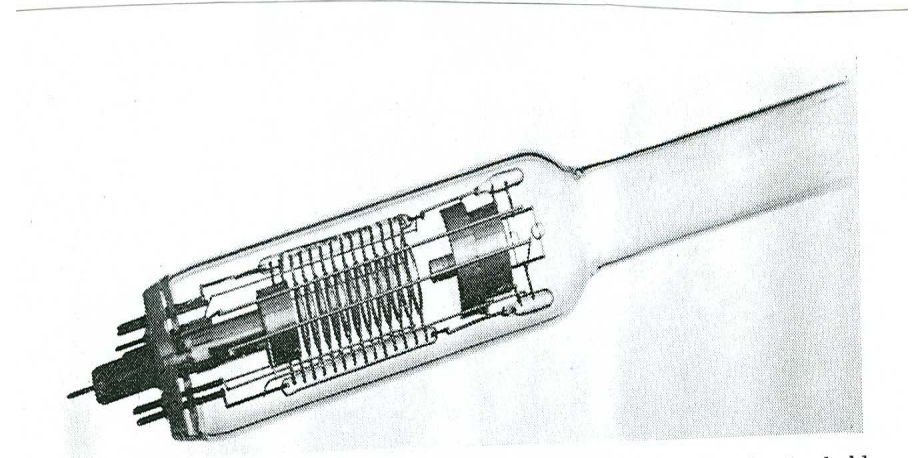


FIG. 6. Tube of the Redhead-type r.f. spectrometer (manufactured by Leybold Company, Köln-Bayental, Germany).

# Analyzátory z doby letu iontů TOF

Smythe, Mattauch 1932, Wolf, Stephens 1953

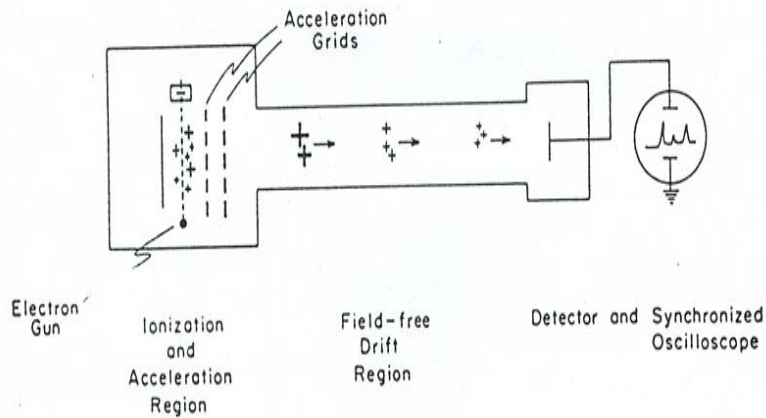


FIG. 4.12. Schematic diagram of TOF mass spectrometer. (From Waller, ref. 47a, with permis-

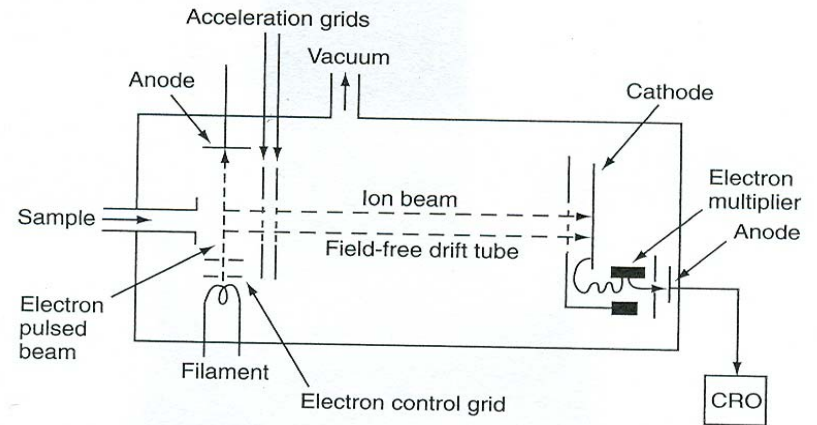
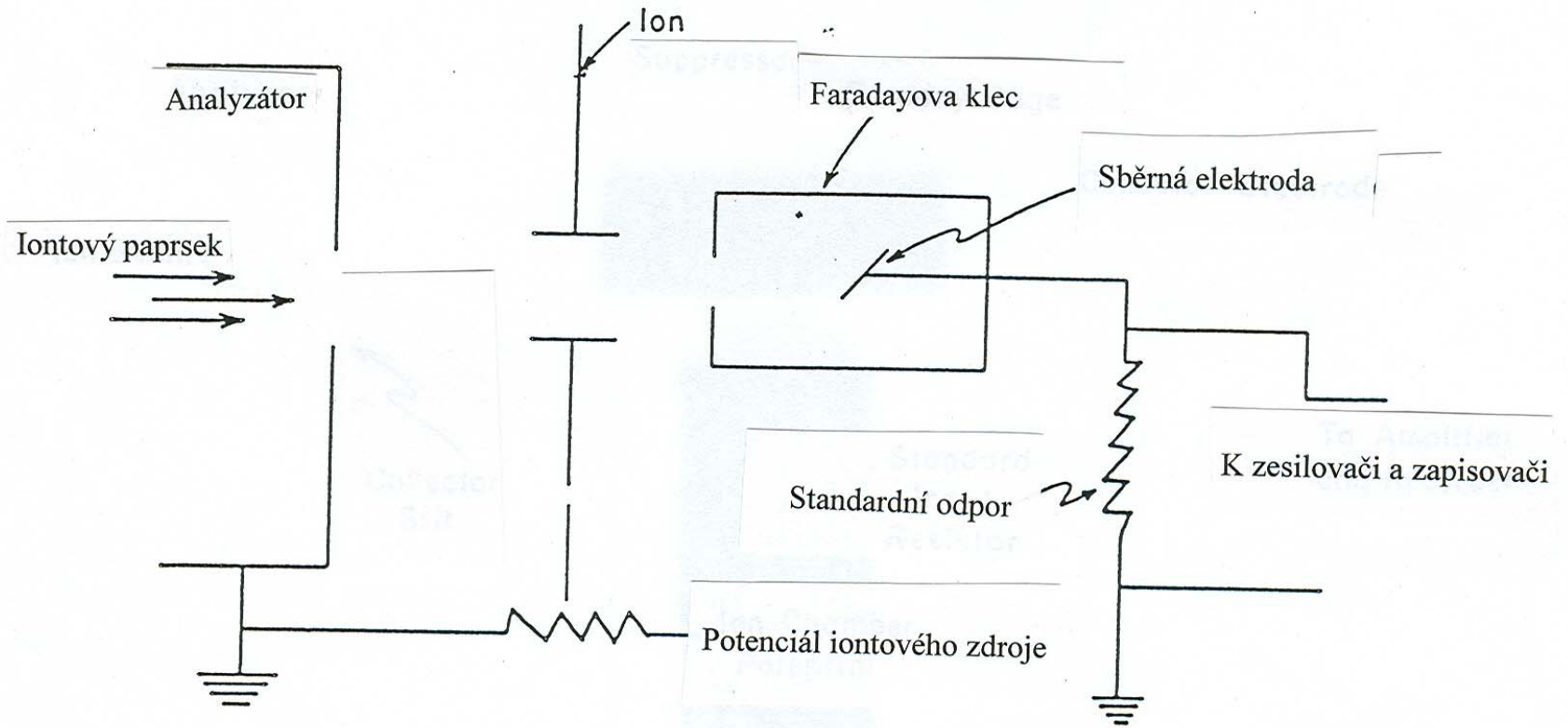


Figure 3.7a Schematic diagram of a time-of-flight mass analyser

Animace TOF

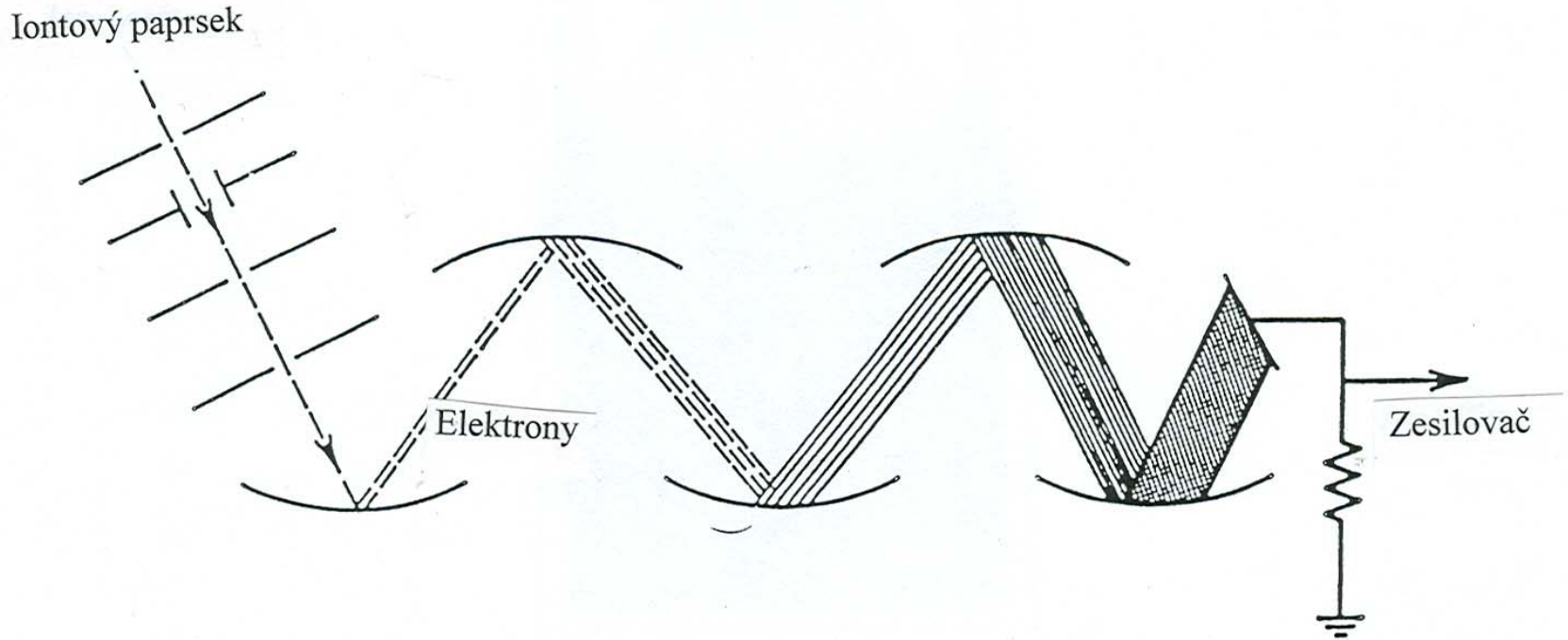


# Detektory iontů



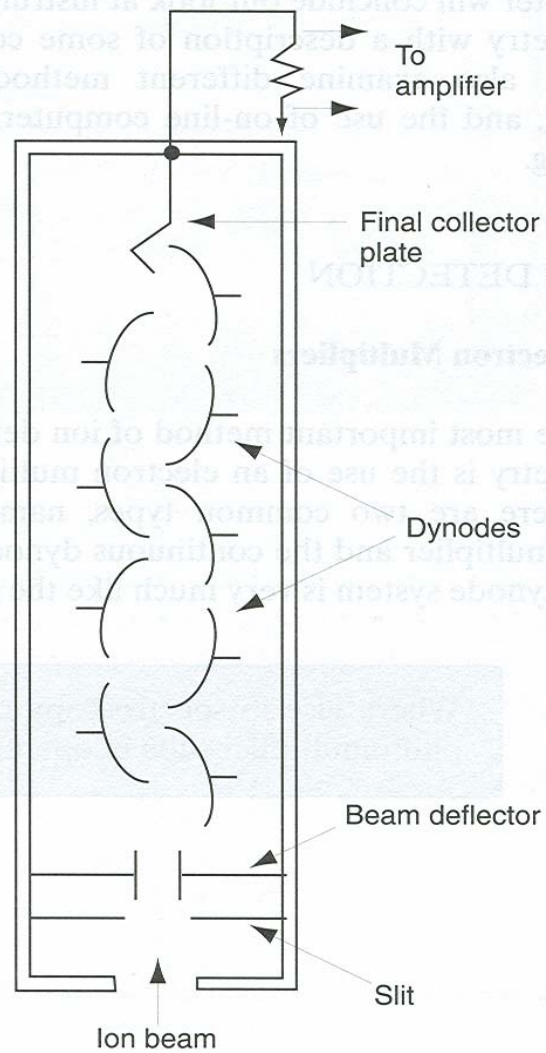
Conceptual diagram of Faraday-cup detector. (From Waller, ref. 38, with permission from Wiley Interscience.)

# Detektory iontů



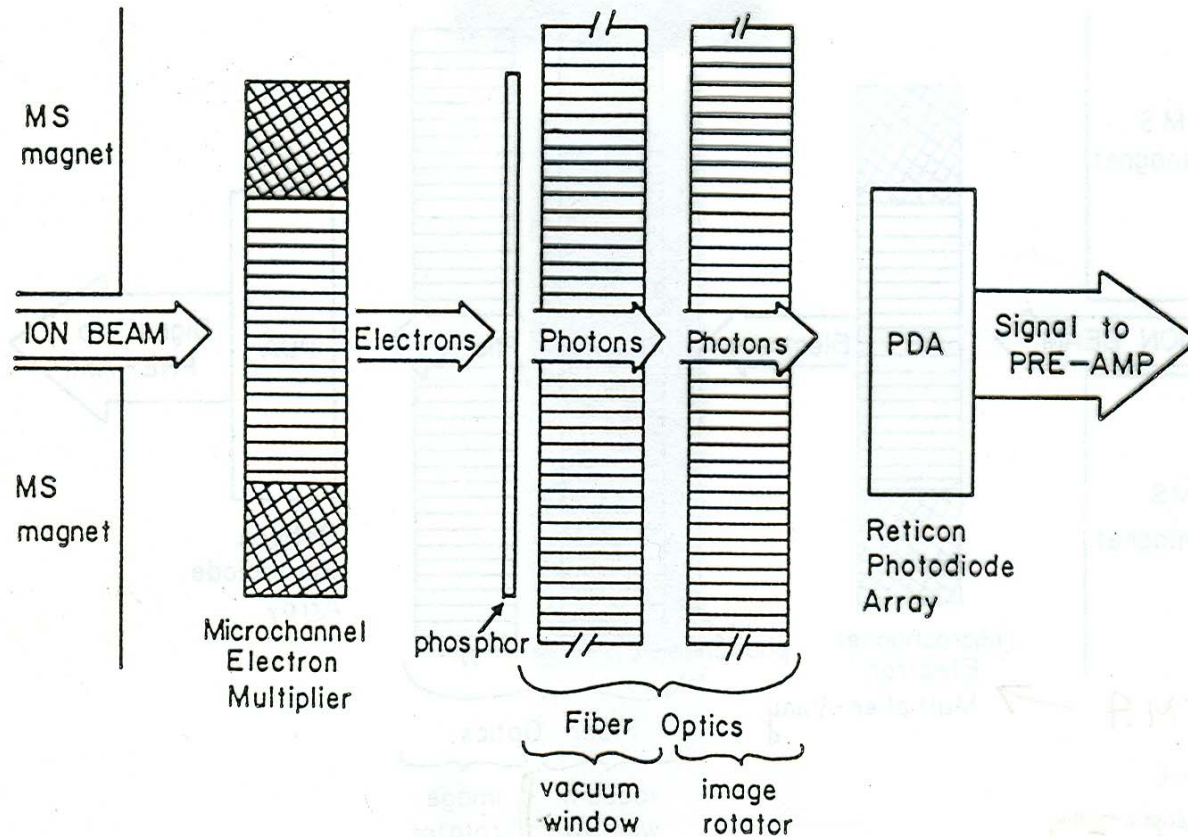
Conceptual diagram of a discrete-dynode electron multiplier. (From McFadden, ref. 12, with permission from Wiley Interscience.)

# Schéma násobiče elektronů



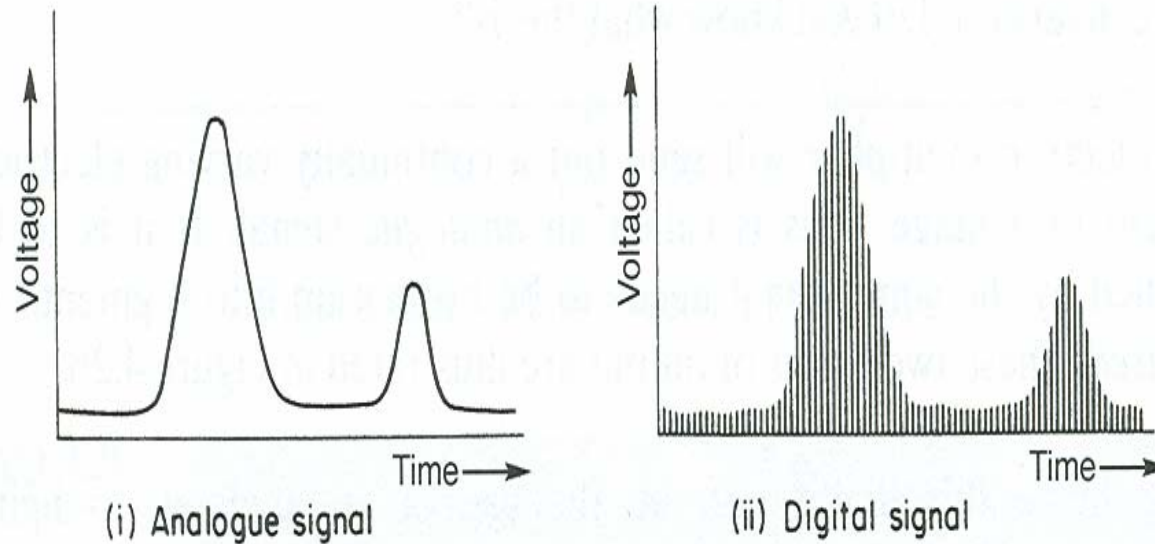
**Figure 4.1a** Schematic diagram of the discrete dynode electron multiplier

# Detektory ionů



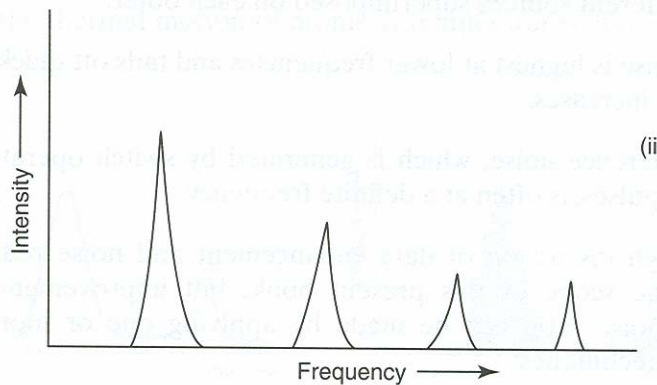
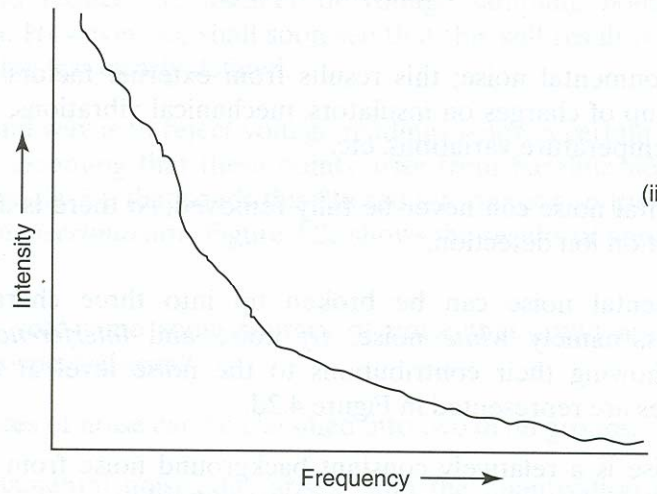
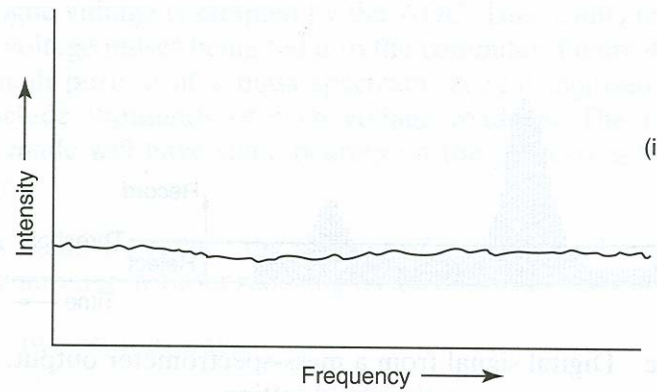
Conceptual diagram of EOID. The first stage of fiber optics serves as the transparent vacuum interface on the detector housing; the second set of fiber optics (image rotator) compensates for deflection of electron beams by the magnetic field in a Mattauch-Herzog design of a double-focusing mass spectrometer.

# Analogový a digitální typ signálu



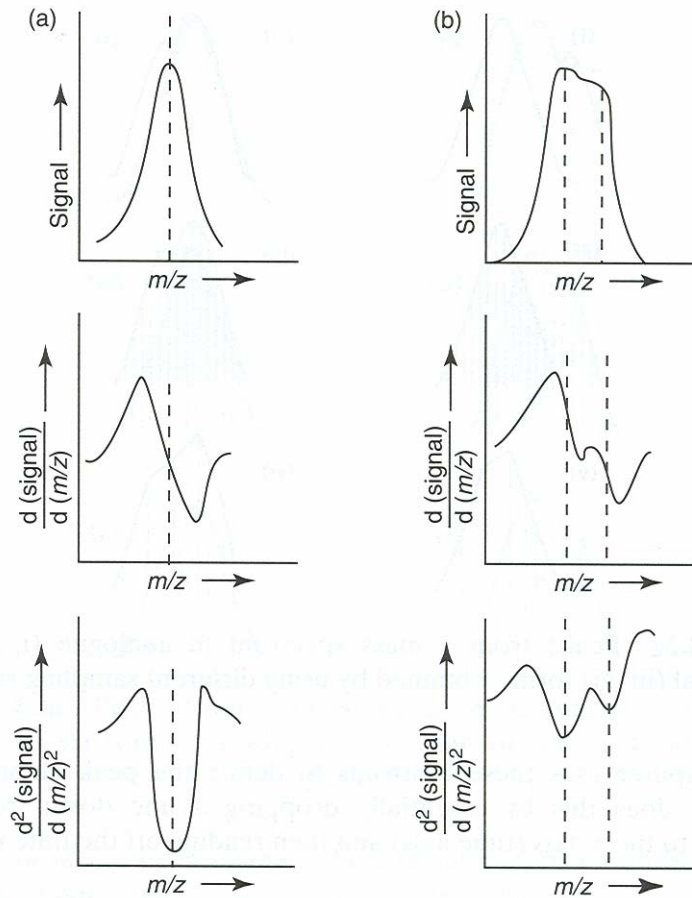
**Figure 4.2b** Analogue and digital forms of a mass-spectrometer output

# Šum - pozadí



**Figure 4.2d** Intensity of environmental noise as a function of frequency: (i) white noise; (ii)  $1/f$  noise; (iii) interference noise

# Zpracování signálu



**Figure 4.2f** Representations of a symmetrical peak (a) and an obscured doublet (b) that have been derivatised and doubly derivatised

# Otázky

1. Jestliže spektrometr skenuje 10 s jednu dekádu hmot, jak dlouho bude trvat sken od hmoty 1 do 1000?
2. Jste vedoucím divize NASA a máte navrhnout hmotnostní spektrometr pro automatickou sondu k Marsu (iontový zdroj, analyzátor). Podmínky jsou:
  - rozsah hmot  $M \leq 150$ , (jednoduché organické molekuly), požaduje se jejich absolutní identifikace
  - přístroj musí být malý a nepříliš těžký, ale robustní, aby vydržel přetížení při startu a přistání sondy, a spolehlivý
  - musí být řízen počítačem (automatická stanice)
3. Jak se změní časové rozlišení spektrometru TOF, prodloužíme-li délku trubice resp. zvýšíme-li urychlující potenciál



# Odpovědi

1. 30 s
2. - Organické molekuly jsou většinou těkavé, pro identifikaci molekul je třeba mít k dispozici fragmentační data. Proto EI iontový zdroj, CI je příliš komplikovaná.  
- Vysoké rozlišení (sektorové přístroje) jsou příliš těžké, proto je nejlepší volba kvadrupólový analyzátor
3. Časové rozlišení roste s rostoucí délkou trubice a klesá s rostoucím urychlujícím potenciálem:  $m/\Delta m = t/(2\Delta t)$