

# Analýza a detekce iontů: Hmotnostní analyzátořy a detektory

---

# Analyzátory

---



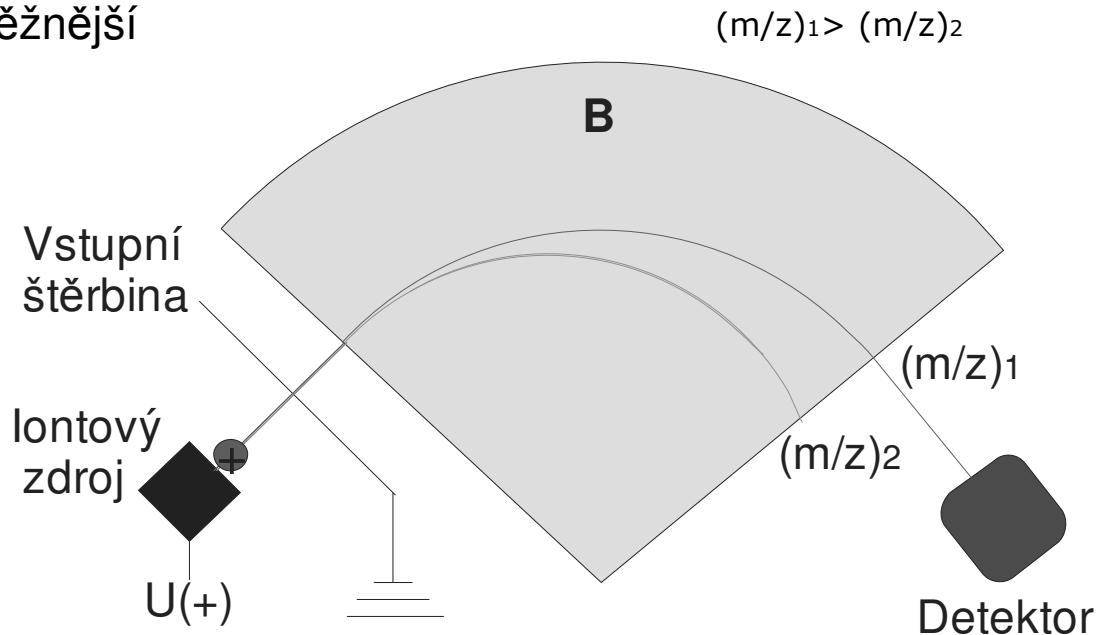
- Rozdělí ionty v prostoru nebo v čase podle jejich  $m/z$
- Analyzátory
  - Magnetický analyzátor (MAG)
  - Elektrostatický analyzátor (ESA)
  - Průletový analyzátor (TOF)
  - Kvadrupolový analyzátor (Q)
  - Iontová past (IT)
  - Analyzátory s Fourierovou transformací
    - Iontový cyklotron (FT-IRC-MS)
    - „Orbitrap“

# Magnetický analyzátor (MAG,B)

- Rozděluje ionty v prostoru
- Využívá zakřívování dráhy iontů v magnetickém poli
- Vektor intenzity magnetického pole  $B$  je kolmý k vektoru rychlosti iontů proudících ze zdroje
- Způsoby skenování
  - Posun výstupní štěrbiny
  - Změna akceleračního napětí zdroje
  - Změna  $B$  – dnes nejběžnější

Lorentzova síla = odstředivá síla

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

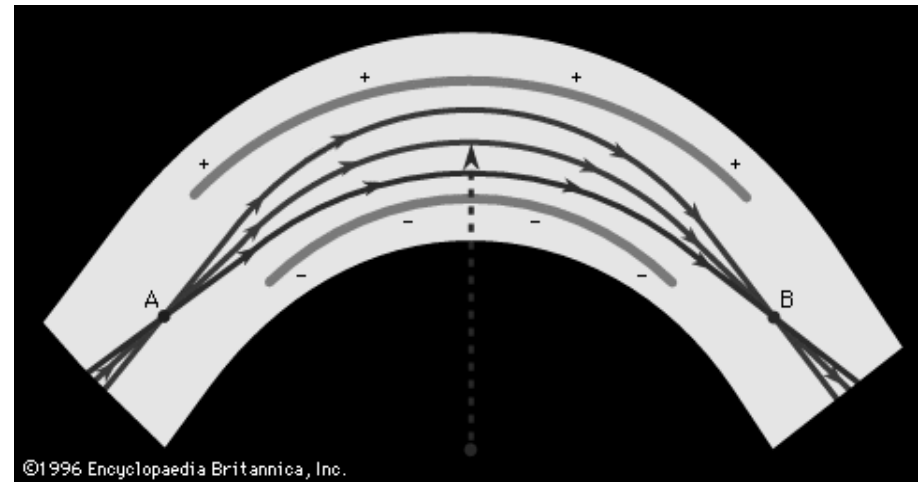


# Elektrostatický analyzátor (ESA,E)

$$r = \frac{2U}{E}$$

U...Urychlovací napětí

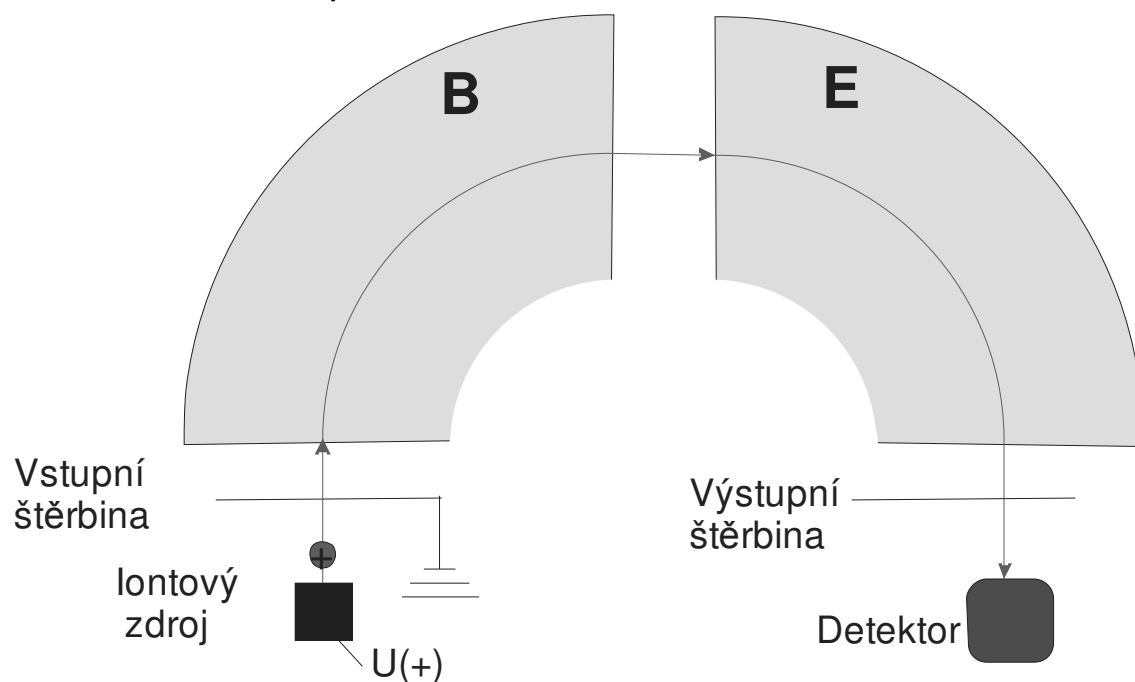
E...Intenzita elektrického pole



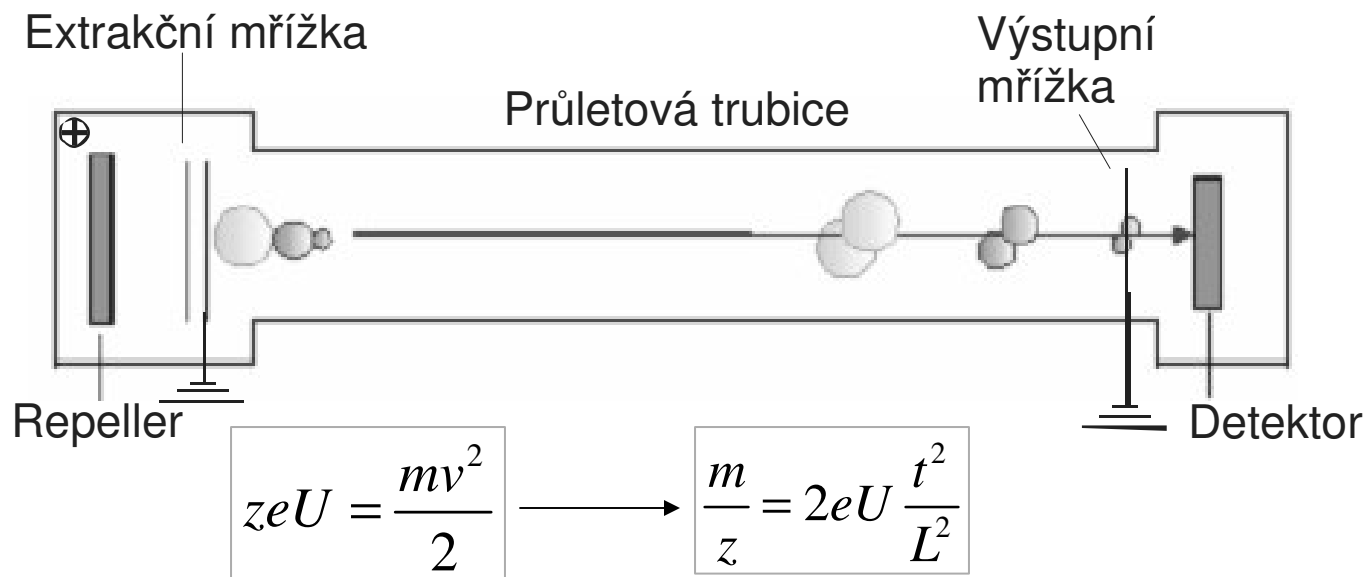
- Poloměr zakřivení je přímo úměrný kinetické energii iontu
  - Ve vztahu nehraje roli  $m/z$  – dělení podle kinetické energie
- **Silnější rovnoběžné svazky iontů jsou zaostřeny**

# Sektorové spektrometry s dvojitou fokusací

- Spojení ESA a MAG řeší problém disperze kinetické energie iontů vstupujících do magnetického sektoru
  - Existují různé geometrie
    - Různé úhly jednotlivých sektorů
    - Reverzní geometrie BE – lze měřit MS/MS
      - Kolizní cela mezi B a E
    - Další uspořádání – EBE, BEB, EBEB, BEBE



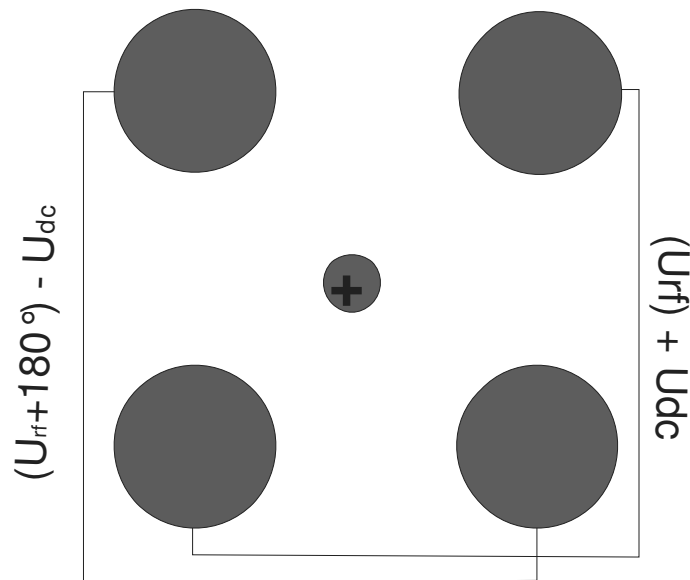
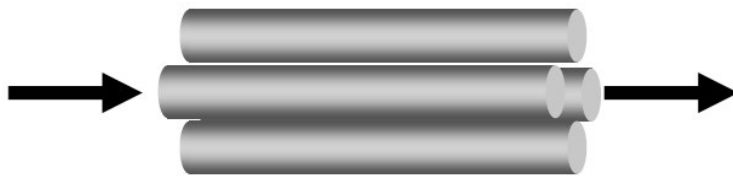
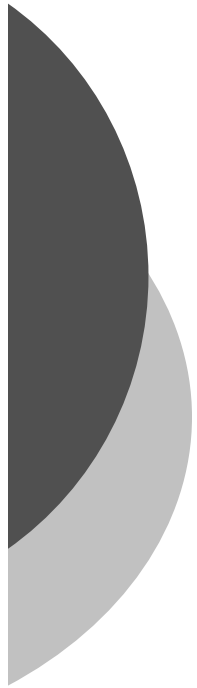
# Průletový analyzátor (TOF)



- Časové rozdělení iontů podle  $m/z$  - odlišné doby letu
- Urychlení iontů → separace v driftové zóně → detekce
- Dosažené rozlišení závisí na délce dráhy
- Výhody
  - Teoreticky neomezený rozsah hmot
  - Ideální pro pulzní ionizaci (spojení s MALDI)
  - Pro každý pulz celé spektrum – není třeba skenovat



# Kvadrupólový analyzátor (Q)

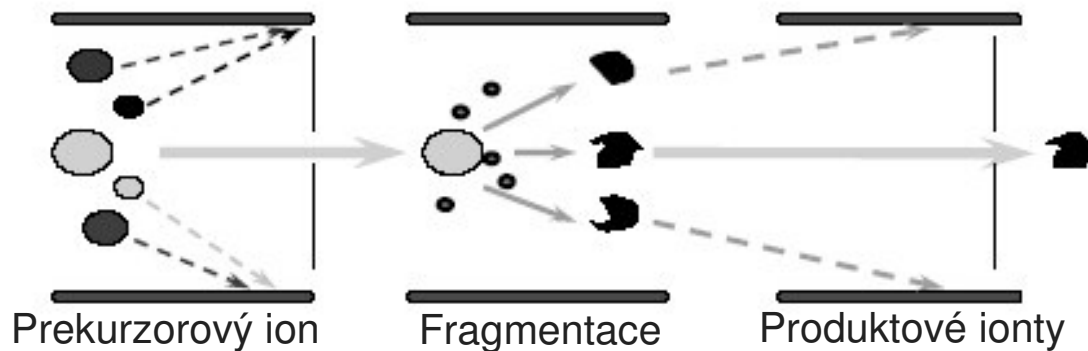
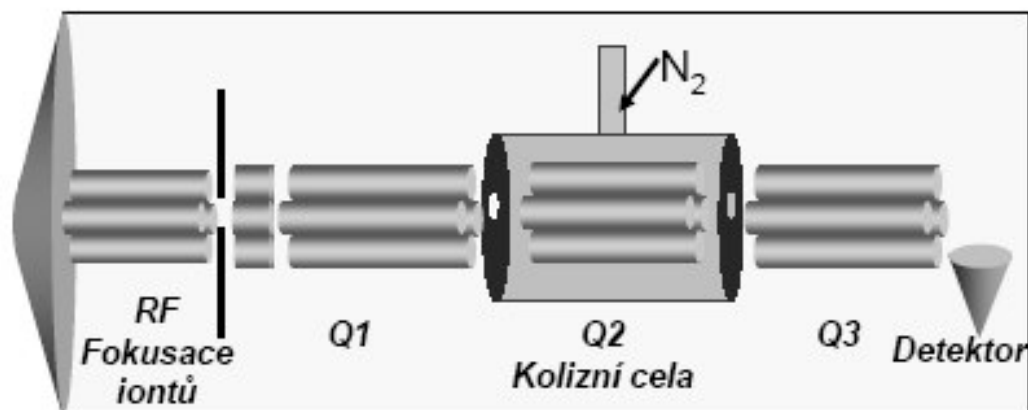


- Pouze ionty o specifické  $m/z$  projdou kvadrupolem, ostatní ionty jsou odchýleny
  - Záleží na nastavení střídavé a stejnosměrné složky napětí na tyčích
- Rozlišení obvykle jednotkové
- Limit maximální hmotnosti 2000 až 4000
- Neumožňuje MS/MS

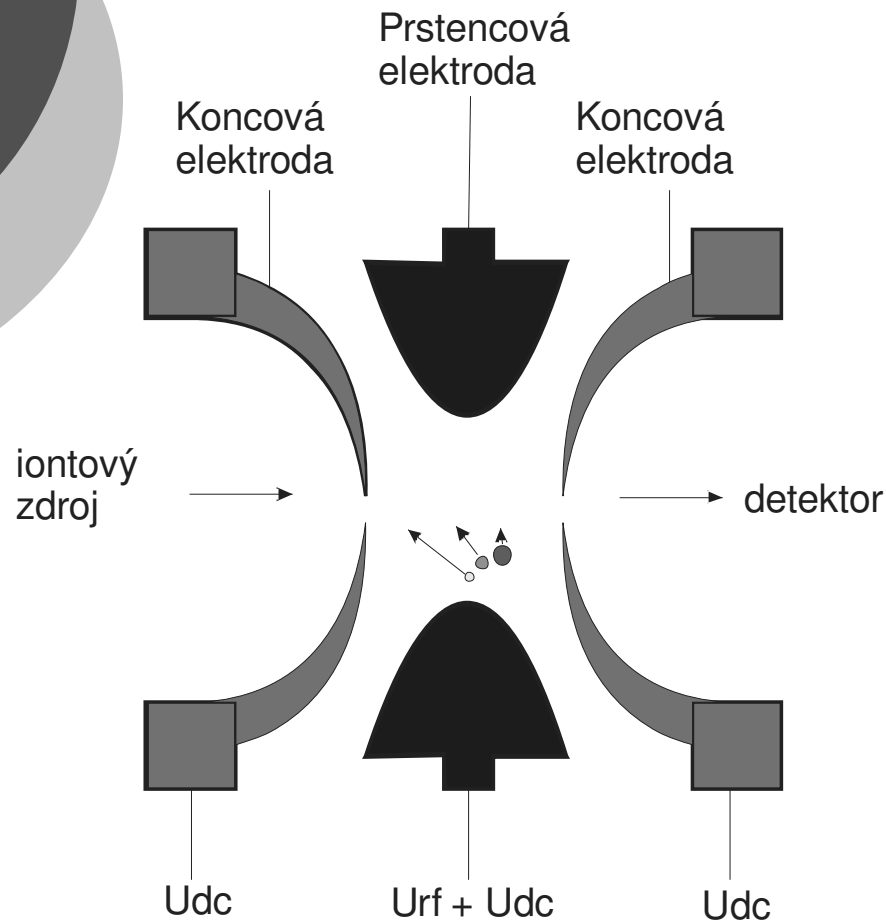


# Trojitý kvadrupól

- Prostřední kvadrupól slouží jako kolizní cela
  - Srážky s kolizním plynem – fragmentace = kolizně indukovaná disociace (CID)
- Lze sledovat fragmentační spektra



# Iontová past (IT)

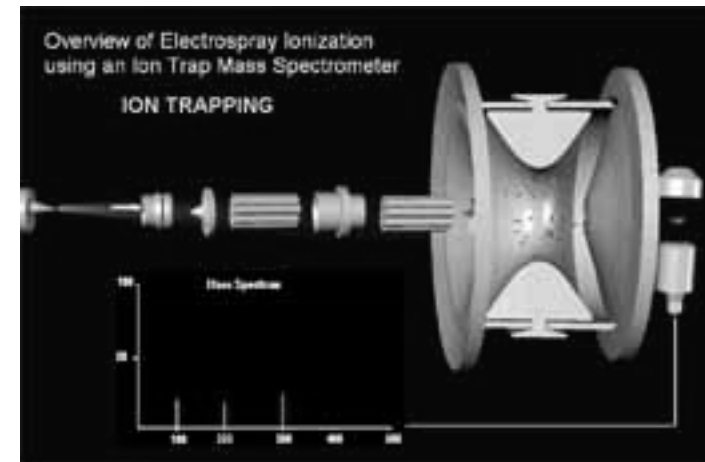


- Fáze experimentu – podle vkládaného napětí
  - Akumulace
  - Skenování – rezonanční vypuzování iontů
- Akumulace iontů – delší čas = lepší detekční limit, ale nesmí být přeplněna (odpuzování iontů navzájem)
- Skenování –  $U_{rf}$  na koncové elektrody – ionty postupně opouštějí past (od nejnižších po nejvyšší  $m/z$ )

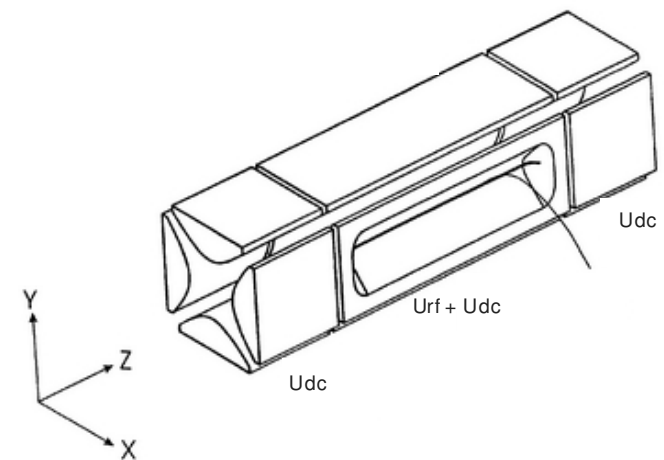
# Iontová past (IT)

- Možnost MS/MS (CID) (až MS<sup>10</sup>)
  - Pravidlo 30:70 – nestabilita malých iontů v MS/MS
- Rozlišení obvykle jednotkové
- Limit maximální hmotnosti 2000 až 4000
- 2D proti 3D iontové pasti
  - Vyšší účinnost zachycení iontů, vyšší citlivost, vyšší rozlišení

3D

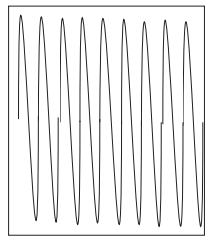
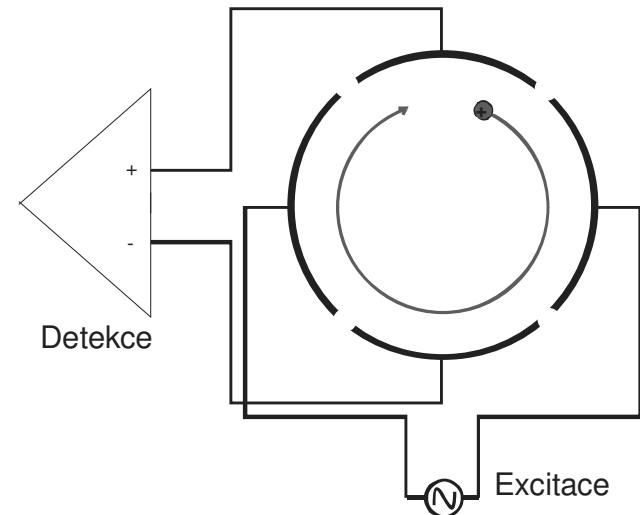
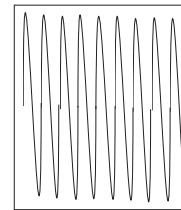


2D

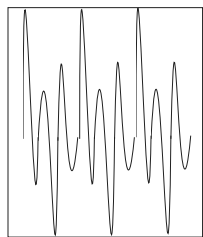


# Iontový cyklotron (FT-ICR-MS)

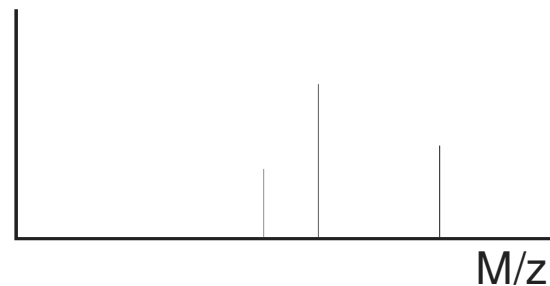
- Pohyb iontů v magnetickém poli po kruhových drahách
  - Excitace na cyklotronovou frekvenci



FT →



FT →



$$\omega = \frac{v}{r} = \frac{Be}{m/z}$$

- Indukční detekce – ionty indukují náboj v detekčních destičkách při průletu okolo



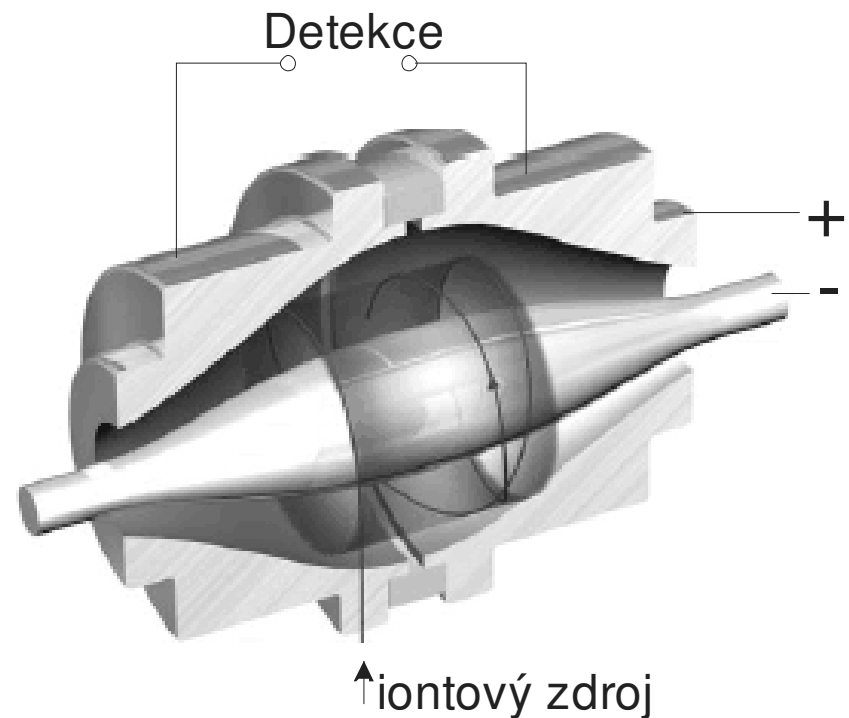
# Iontový cyklotron (FT-ICR-MS)

---

- Výhody
  - Velmi vysoká přesnost a správnost (cca 1 ppm)
  - Velmi vysoké rozlišení ( $10^6$ )
  - Vhodné k MS<sup>n</sup> (CID)
- Nevýhody
  - Supravodivý magnet – vysoká pořizovací cena a provozní náklady
  - Vyžaduje vysoké vakuum
  - Omezený dynamický rozsah

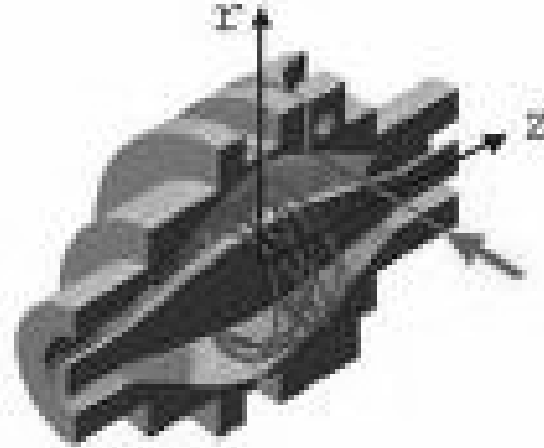
# „Orbitrap“ (orbitální past)

- Ionty jsou injektovány do axiálně symetrického elektrostatického polet tvořeného centrální elektrodou a prstencem – ionty krouží kolem elektrody
- Oscilace iontů podél osy elektrody jsou detekovány – indukční detekce
- Spektra jsou získána pomocí Fourierovy transformace



# „Orbitrap“ (orbitální past)

---



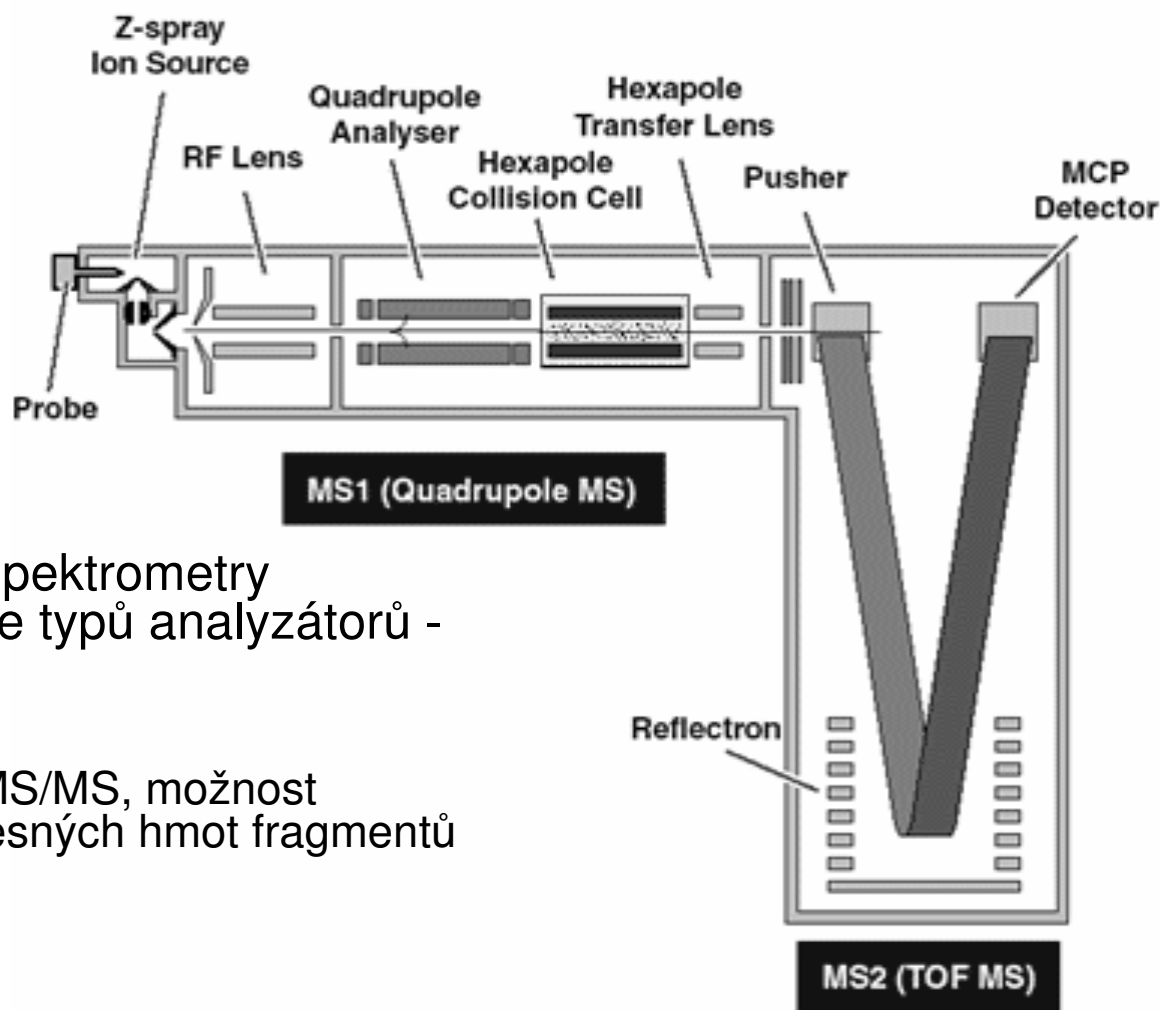
## ○ Výhody

- Velmi vysoká přesnost a správnost
- Velmi vysoké rozlišení (100 000)
- Nepotřebuje magnet (oproti ICR)
- Nízké provozní náklady (oproti ICR)

## ○ Nevýhody

- Vyžaduje velmi nízké tlaky

# Hybridní hmotnostní spektrometry

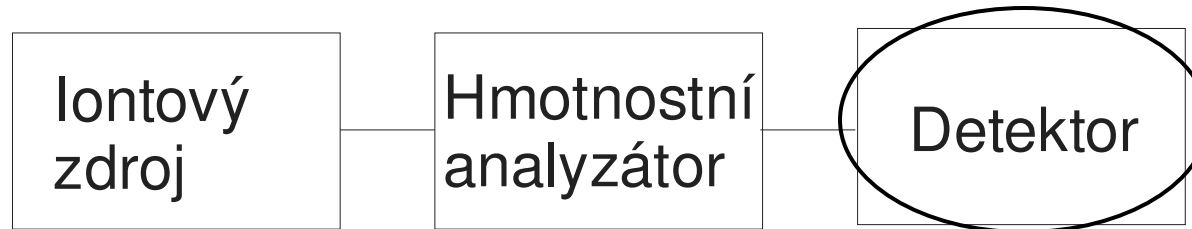


- Hmotnostní spektrometry složené z více typů analyzátorů - hybridní
- Q-TOF
  - Možnost MS/MS, možnost měření přesných hmot fragmentů
- Q-trap
- .....



# Detektory

---



- Detekují ionty prošlé analyzátořem
- Detektory
  - Přímé měřením
    - Deskový detektor
    - Faradayův pohár
  - Násobičové
    - **Elektronásobiče**
    - **Fotonásobiče**

# Násobičové detektory

- Konverzní elektroda - konverze **iontů** na **elektrony**
- Elektronásobič s diskrétními dynodami
  - Série dynod, na konci kolektor
  - Zesílení  $10^6$
- Elektronásobič s kontinuální dynodou (channeltron)
  - Skleněná zahnutá trubice s vrstvou PbO uvnitř
  - Zesílení  $10^6$
  - Kratší životnost, ale levnější
- Mikrokanálová destička (MCP)
  - „Velké množství chaneltronů vedle sebe“ (vrstva PbO)
  - Orientovány šikmo
  - Zesílení  $10^3$ 
    - Dva detektory za sebou – zesílení  $10^6$
- Detektor s fotonásobičem
  - Zařazeno pokovené scintilační okénko – po dopadu elektronu emise fotonů - detekce fotonásobičem
  - Větší životnost než elektronásobiče
  - Nízký šum

