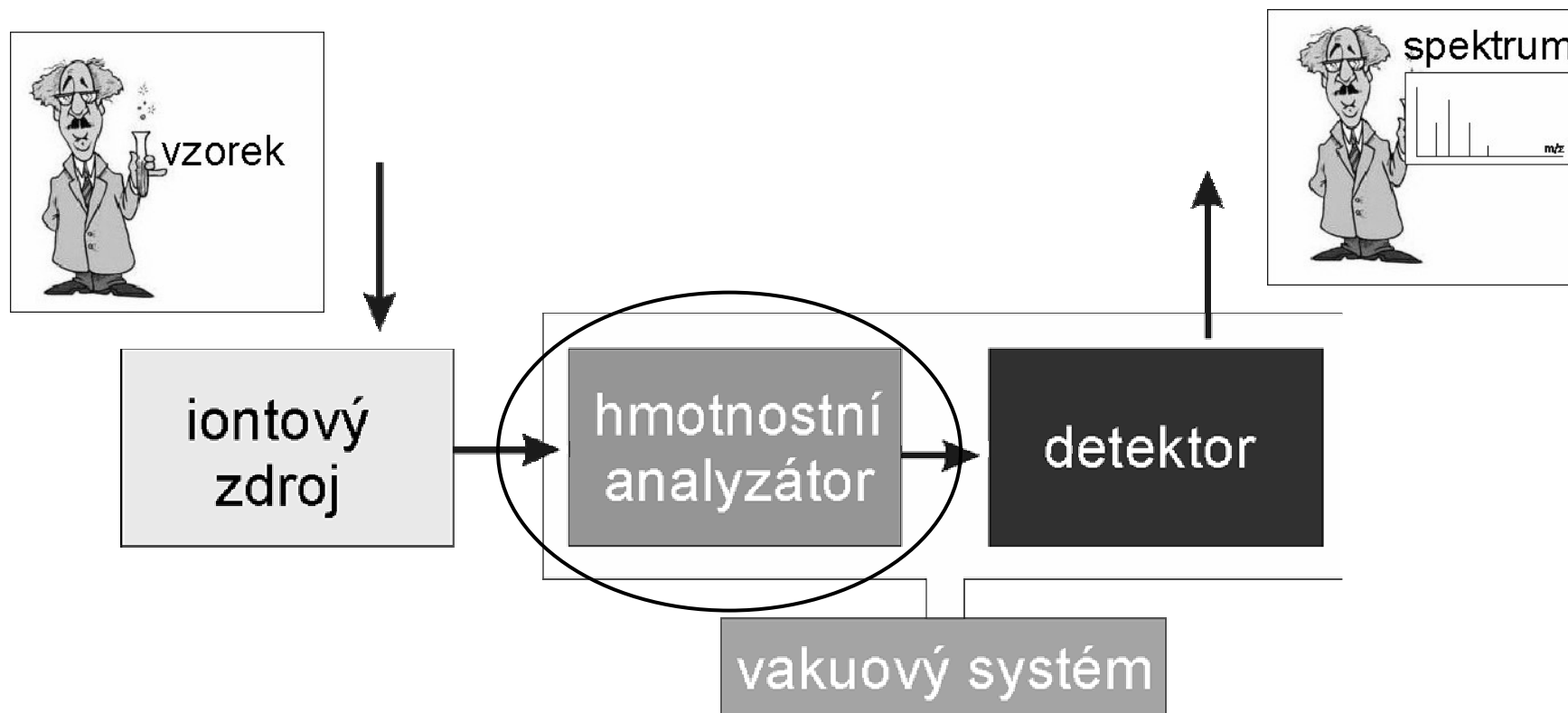




Hmotnostní analyzátořy a detektory iontů

Hmotnostní analyzátořy





Hmotnostní analyzátořy

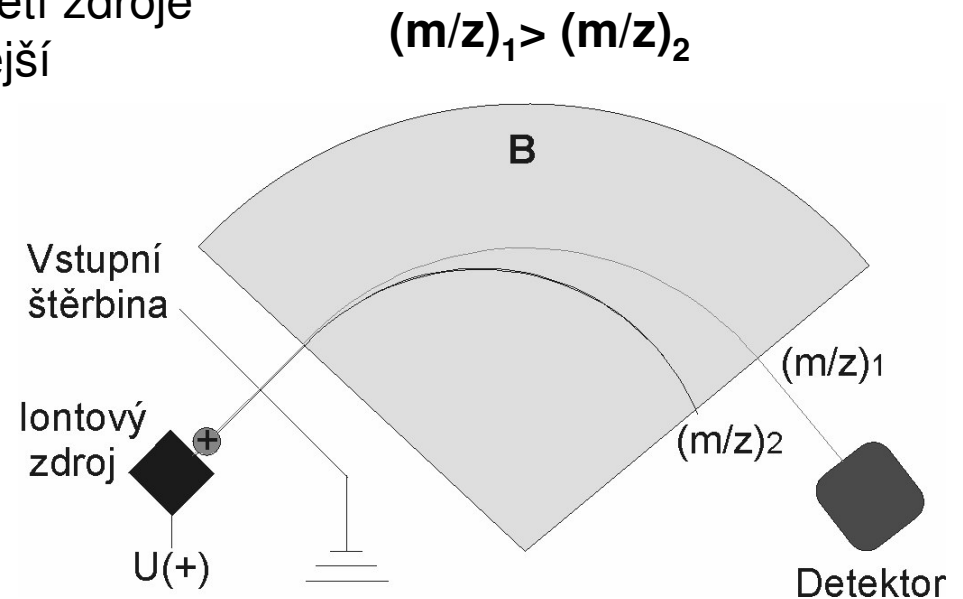
- Rozdělí ionty v prostoru nebo v čase podle jejich m/z
- Analyzátořy
 - Magnetický analyzátoř (MAG)
 - Elektrostatický analyzátoř (ESA)
 - Analyzátoř doby letu (TOF)
 - Kvadrupolový analyzátoř (Q)
 - Iontořá past (IT)
 - Analyzátořy s Fourierovou transformací
 - Iontořý rezonanční cyklotron (FT-IRC-MS)
 - Orbitrap

Magnetický analyzátor (MAG,B)

- Rozdělení v prostoru
- Zakřivování dráhy iontů v magnetickém poli
- Vektor intenzity magnetického pole B je kolmý k vektoru rychlosti iontů proudících ze zdroje
- Způsoby skenování
 - Posun výstupní štěrbin
 - Změna akceleračního napětí zdroje
 - Změna B – dnes nejběžnější

Lorentzova síla = odstředivá síla

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

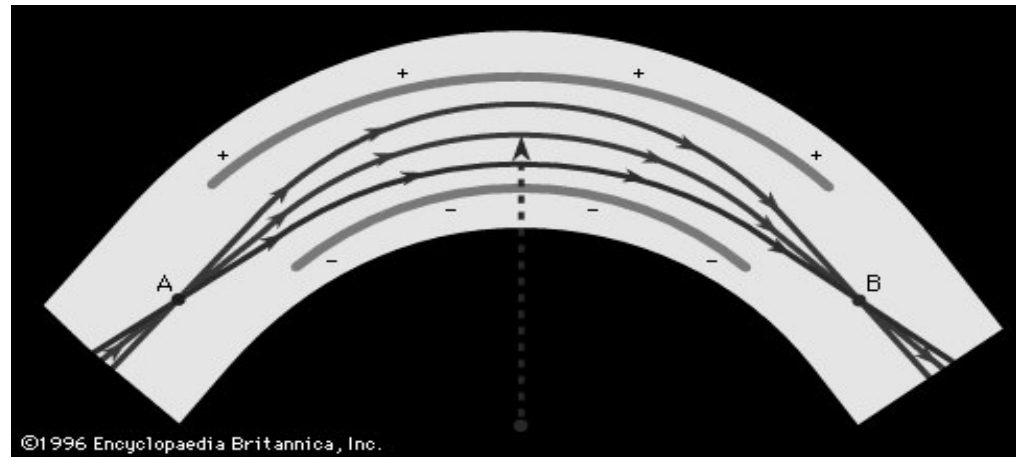


Elektrostatický analyzátor (ESA, E)

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

U...Urychlovací napětí

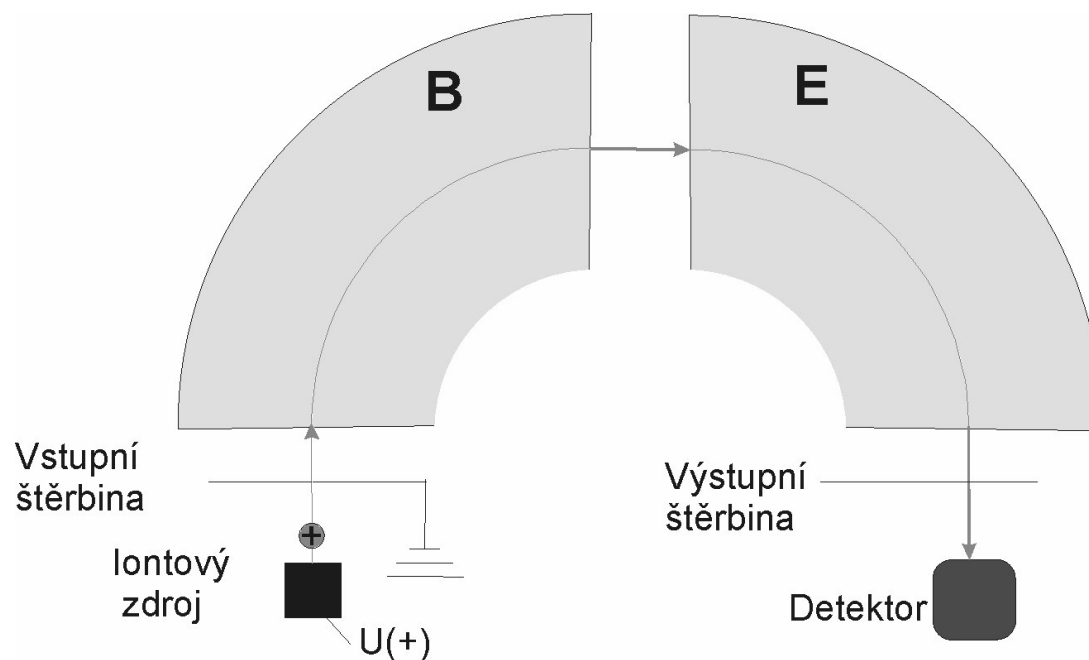
E...Intenzita elektrického pole



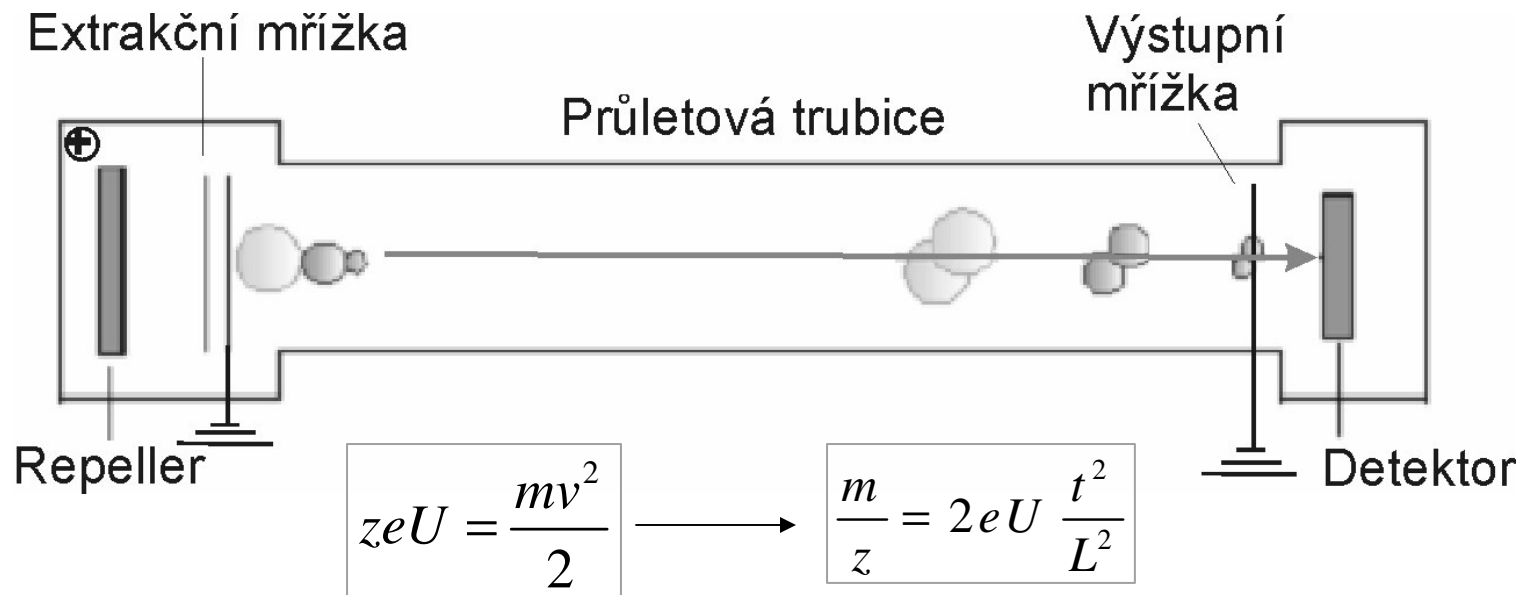
- Poloměr zakřivení je přímo úměrný kinetické energii iontu
 - Ve vztahu nehraje roli m/z – dělení podle kinetické energie
- **Silnější rovnoběžné svazky iontů jsou zaostřeny**

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

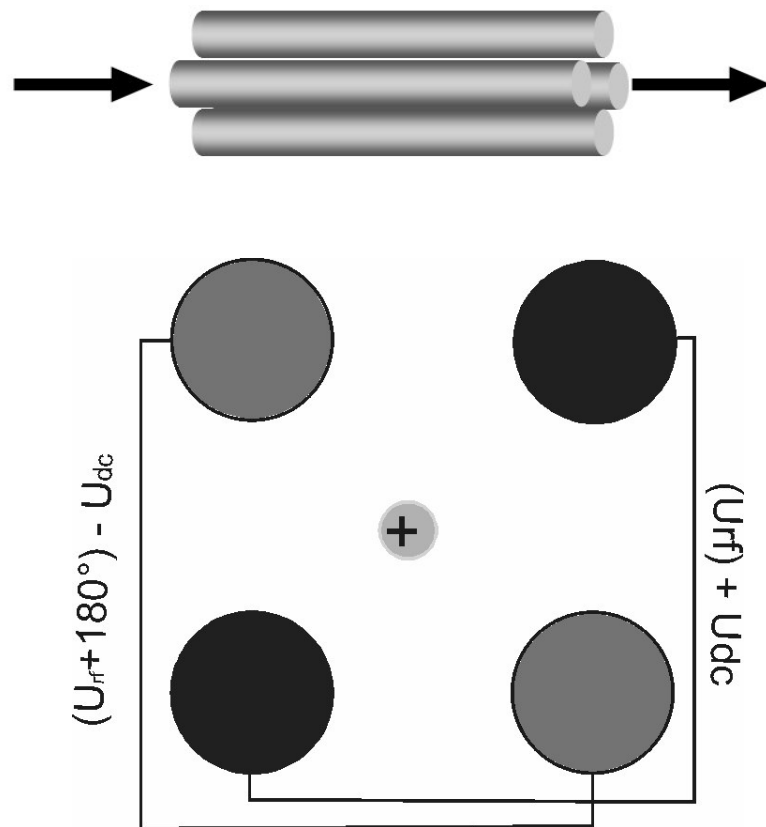


Analyzátor doby letu (TOF)



- 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

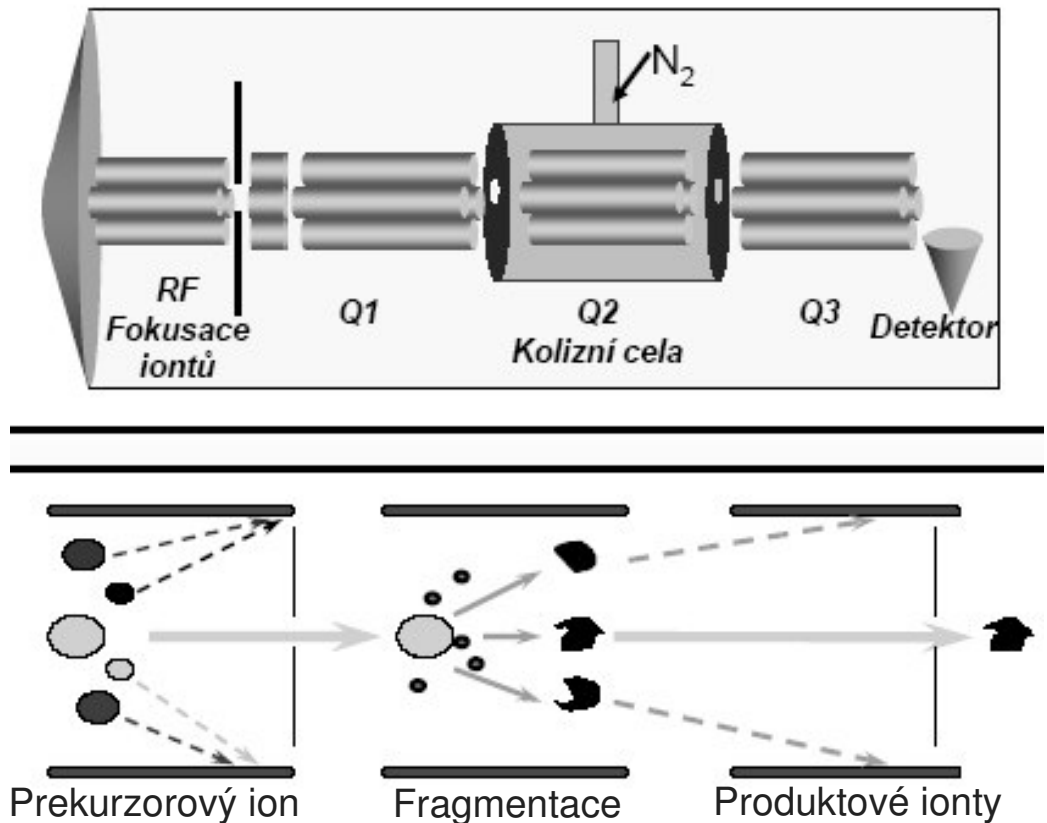
Kvadrupólový analyzátor (Q)



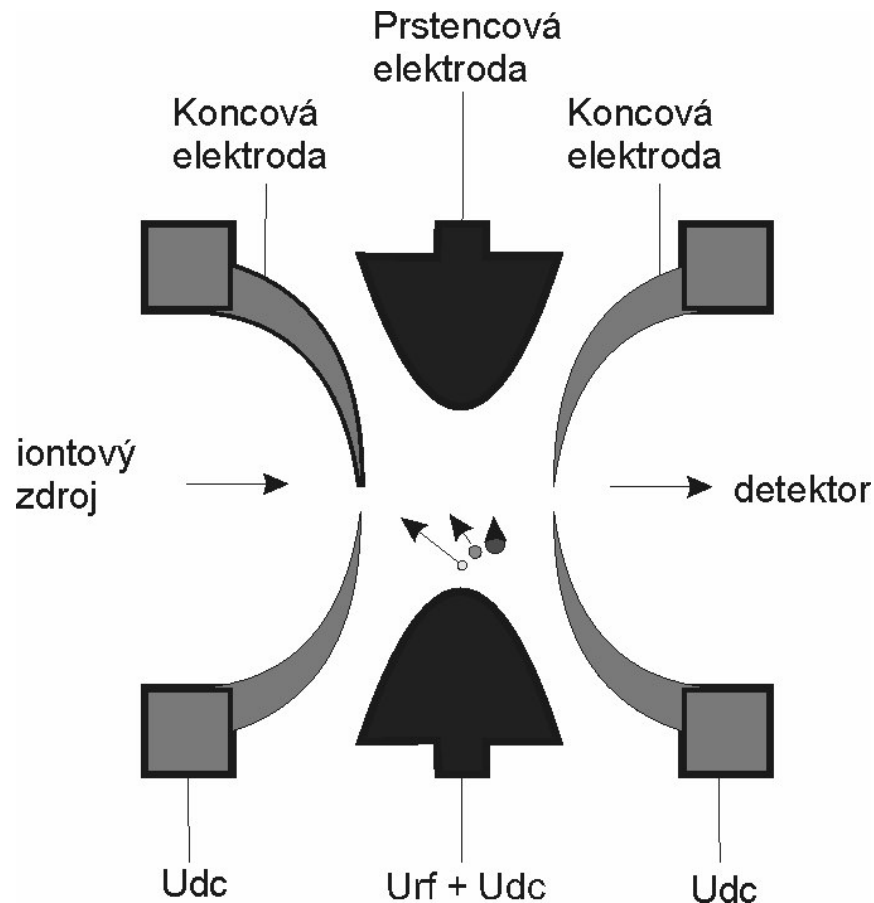
- Pouze ionty o specifické m/z projdou kvadrupólem, ostatní ionty jsou odchýleny
 - Záleží na nastavení střídavé a stejnosměrné složky napětí na tyčích
- Limit maximální hmotnosti 2000 až 4000
- Jeden Q neumožňuje MS/MS
 - (kromě fragmentace ve zdroji)

CID v kolizní cele

- Trojitý kvadrupól
 - Prostřední kvadrupól slouží jako kolizní cela
 - Srážky s kolizním plynem – fragmentace = kolizně indukovaná disociace (CID)
- Lze sledovat fragmentační spektra
 - „-“ Při skenování ztrácíme ionty
 - „+“ Fragменты můžeme sledovat v celém rozsahu



Iontová past (IT)

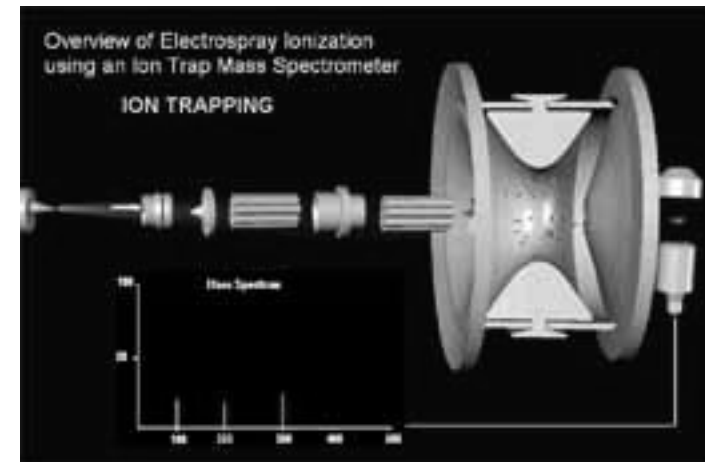


- Fáze experimentu – podle vkládaného napětí
 - Akumulace
 - Skenování – rezonanční vypuzování iontů
- Akumulace iontů – delší čas = lepší detekční limit, ale nesmí být přeplněna (odpuzování iontů navzájem, posun m/z)
- Skenování – U_{rf} na koncové elektrody – ionty postupně opouštějí past (od nejnižších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

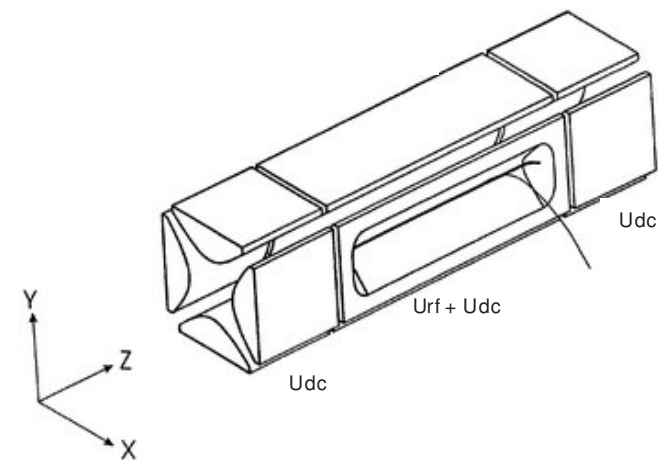
Iontová past (IT)

- Možnost MS/MS (CID) (až MS¹⁰, v praxi MS³)
 - Pravidlo 30:70 – nestabilita malých iontů v MS/MS (i při fragmentaci)
- Rozlišení obvykle jednotkové
- Limit maximální hmotnosti 2000 až 4000
- 2D proti 3D iontové pasti
 - Vyšší kapacita
 - Vyšší citlivost, vyšší rozlišení
 - Možnost PQD (neztrácíme dolních 30% rozsahu)

3D

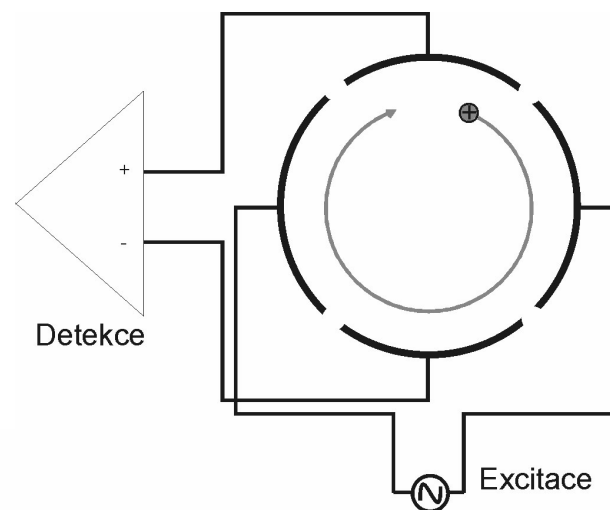
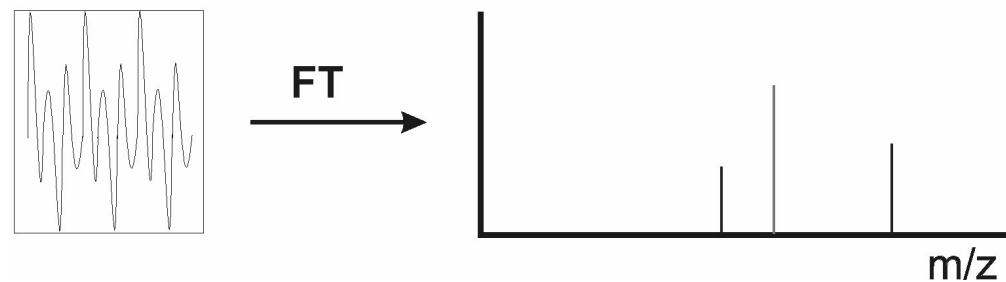
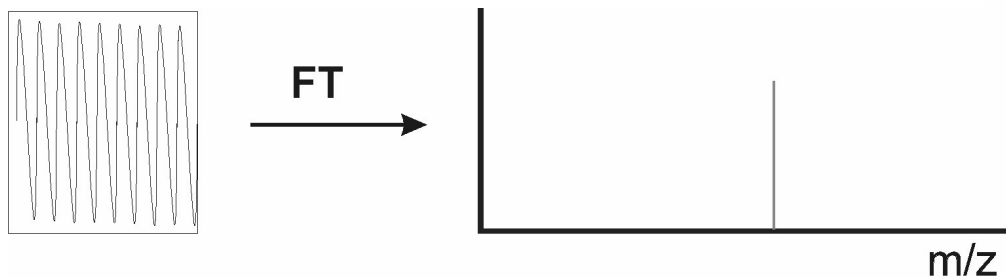


2D



Iontový rezonanční cyklotron s Fourierovou transformací (FT-ICR-MS)

- „Magnetická past“
- Pohyb iontů v magnetickém poli po kruhových drahách
 - Excitace na cyklotronovou frekvenci



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

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



Iontový rezonanční cyklotron s Fourierovou transformací (FT-ICR-MS)

■ Výhody

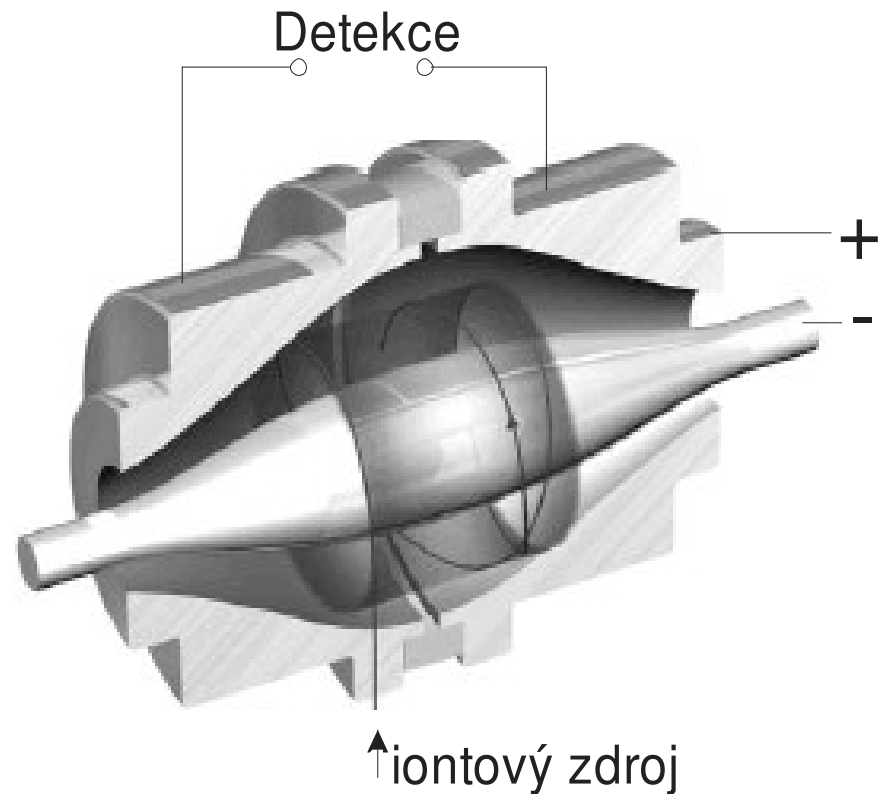
- Velmi vysoká přesnost a správnost (cca 1 ppm)
- Velmi vysoké rozlišení (10^6)
- Vhodné k MSⁿ (CID)

■ Nevýhody

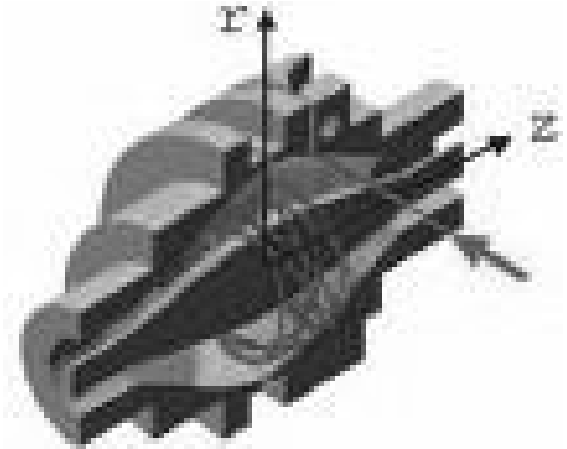
- Supravodivý magnet – vysoká pořizovací cena a provozní náklady
- Vyžaduje vysoké vakuum
- Omezený dynamický rozsah

Orbitrap

- „Elektrostatická past“
- Princip podobný FT-ICR-MS
- Ionty jsou injektovány do axiálně symetrického elektrostatického pole tvořeného centrální elektrodou a prstencem – ionty krouží kolem elektrody
- Oscilace iontů podél osy elektrody jsou detekovány – indukční detekce
- Spektra jsou získána pomocí Fourierovy transformace

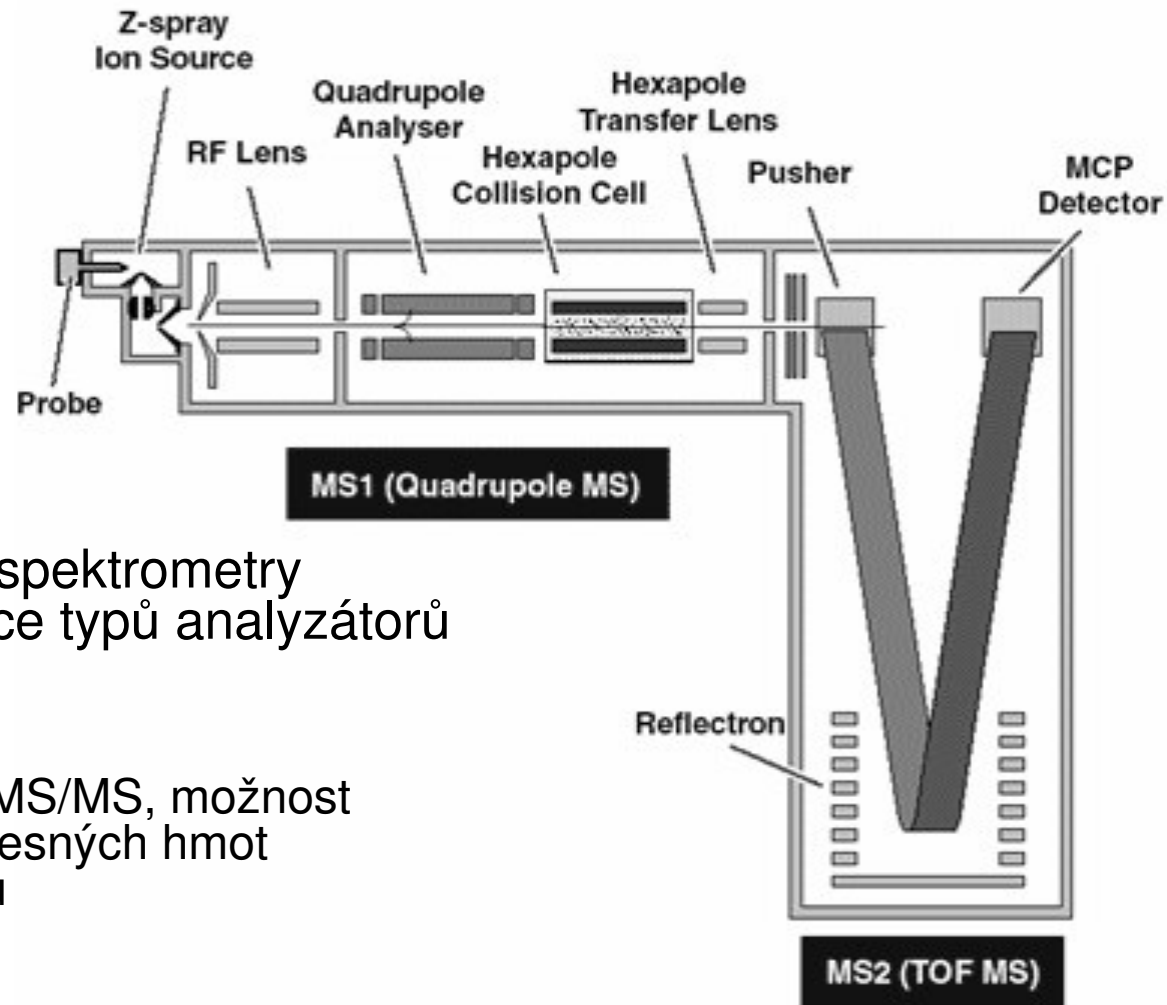


Orbitrap



- Výhody
 - Velmi vysoká přesnost a správnost
 - Velmi vysoké rozlišení (100 000)
 - Nepotřebuje magnet
 - Nízké provozní a pořizovací 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
-

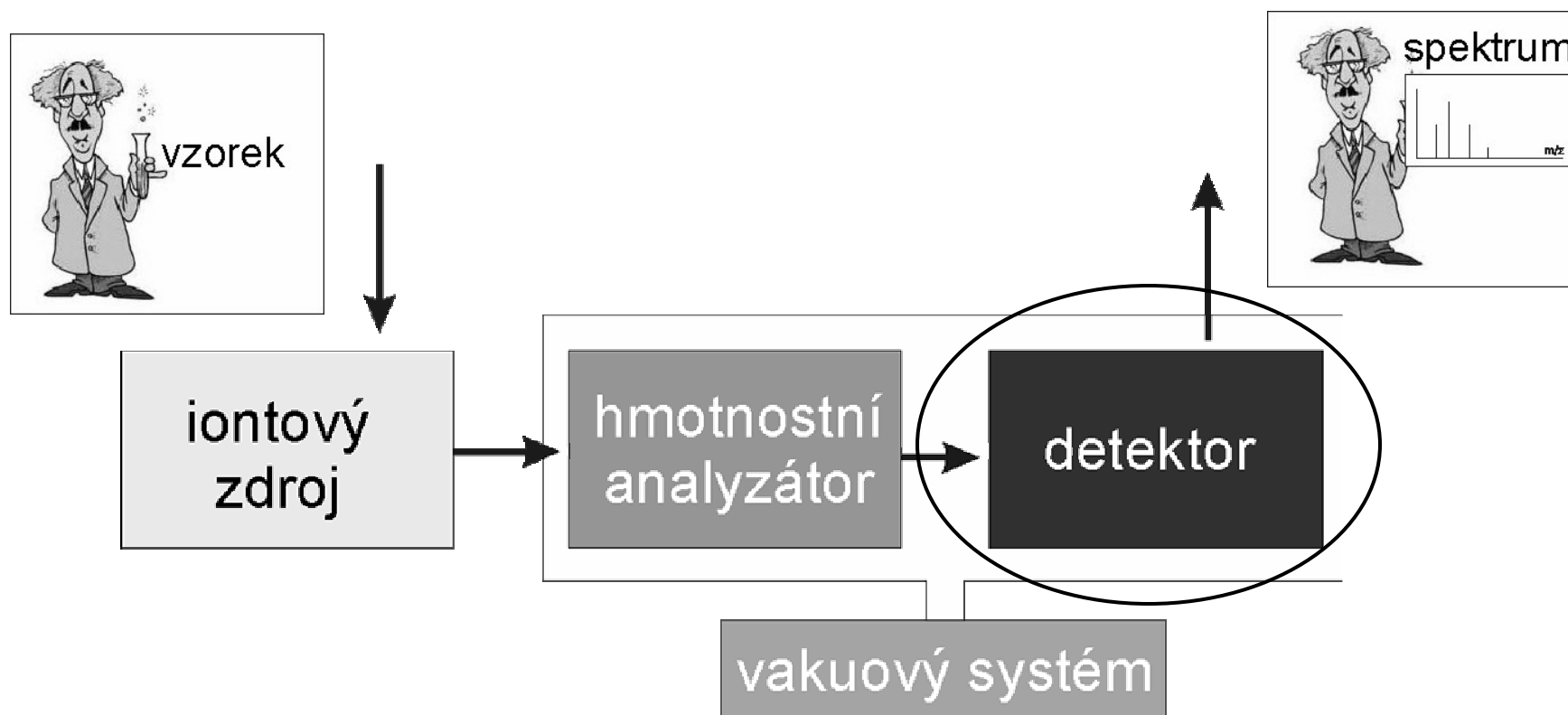


Speciální přednášky

- Iontová mobilita - analyzátor
 - 18.11. 11:30 h

- ECD, ETD, IRMPD – fragmentační techniky
 - 19.11. 12:00 h

Detektory iontů





Detektory

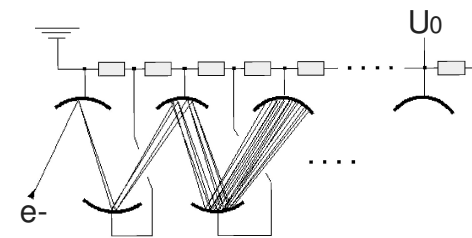
- Detekují ionty prošlé analyzátozem
- Detektory
 - Přímé měření
 - Deskový detektor
 - Faradayův pohár
 - Násobičové
 - V komerčních MS přístrojích
 - **Elektronásobiče**
 - **Fotonásobiče**

Násobičové detektory I

- Konverzní elektroda - konverze **iontů** na **elektrony**

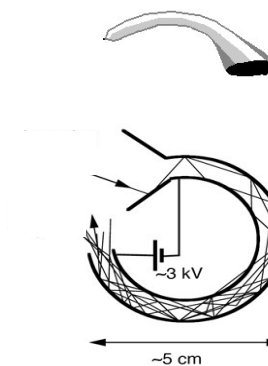
- Elektronásobič s diskrétními dynodami

- Série dynod, na konci kolektor
- Zesílení 10^6



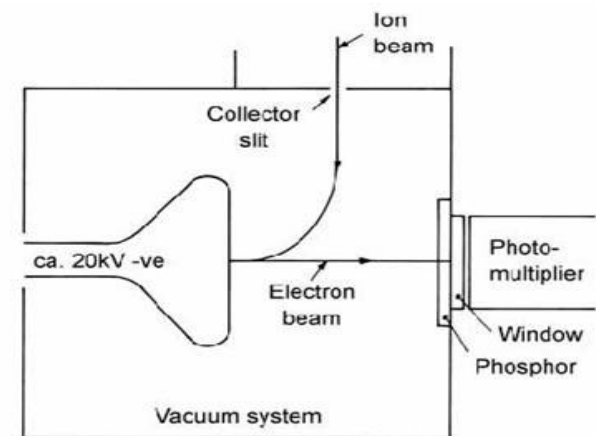
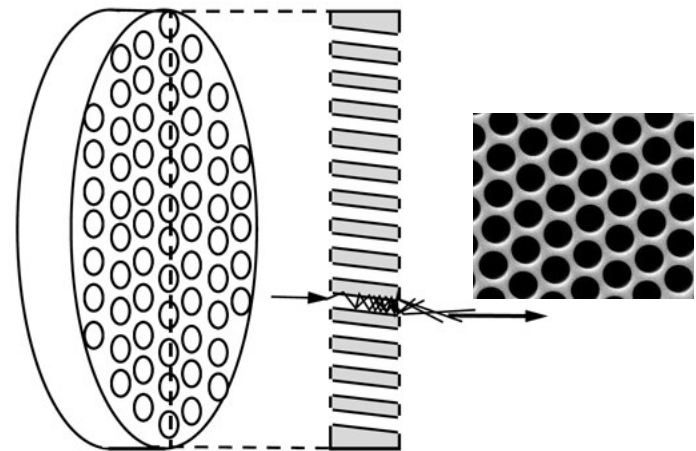
- Elektronásobič s kontinuální dynodou (channeltron)

- Skleněná zahnutá trubice s vrstvou PbO uvnitř
- Zesílení 10^6
- Kratší životnost, ale levnější



Násobičové detektory II

- Mikrokanálová destička (MCP)
 - „Velké množství chaneltronů vedle sebe“ (vrstva PbO)
 - Orientovány šikmo
 - Zesílení 10^3
 - Dva detektory za sebou – zesílení 10^6
- Pro TOF
- Detektor s fotonásobičem
 - Zařazeno pokovené scintilační okénko – po dopadu elektronu emise fotonů - detekce fotonásobičem
 - Větší životnost než elektronásobiče
 - Nízký šum





Díky za pozornost