

Dr. Abrankó László

# Tömegspektrometria

(alapok)

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

## Kémiai vizsgálati módszerek csoportosítása:

### 1. Klasszikus módszerek

Térfogatós módszerek

Gravimetriás

### 2. Műszeres analitikai vizsgálatok

Elektroanalitikai módszerek (potenciometria, vezetőkép.stb.)

Termikus módszerek (DSC, DTA)

Optikai (spektroszkópiai) módszerek

Tömegspektrometriás módszerek

Analitikai elválasztástechnikai módszerek

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

A tömegspektrometria olyan vizsgálati módszer, amelynél ionos részecskéket választunk el fajlagos tömegük (töltésegységre eső tömegük:  $m/z$ ) szerint csökkentett nyomáson, *elektromos, vagy mágneses mezők segítségével.*

+ repülési idő tömegspektrometria

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

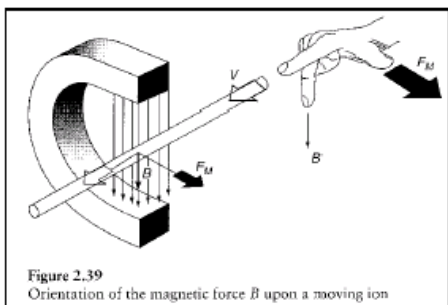
---

---

---

---

Mágneses térbe lépő töltött részecske pályája, a Lorentz-féle erő hatására elhajlik.



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

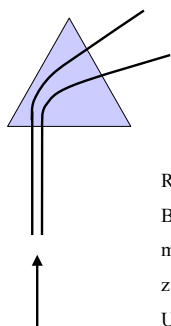
---

---

---

---

---



$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU}{z}}$$

- R a pálya sugara  
B mágneses tér ereje  
m a részecske tömege  
z a részecske töltéseinek száma  
U gyorsítófeszültség

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

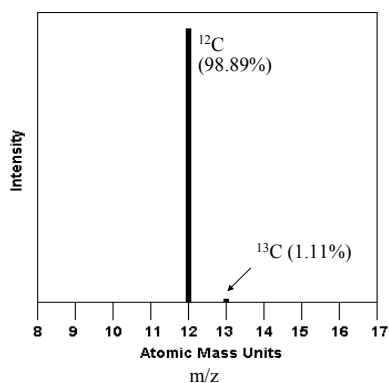
---

---

---

---

Tömegspektrum I.



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

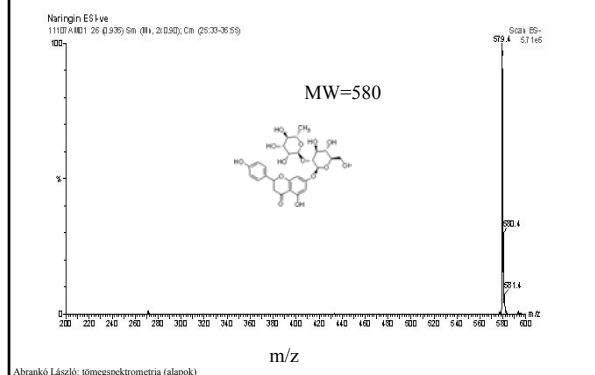
---

---

---

---

## Tömegspektrum II.




---

---

---

---

---

---

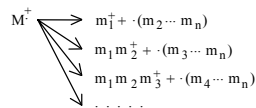
---

---

---

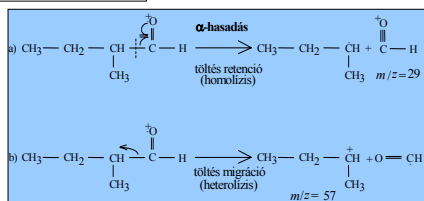
---

## Fragmentáció I.



$m_i$  a molekulát alkotó elemi tömegek

E szimultán reakciók mindegyike lejátszódik, de nem azonos valószínűséggel !



Abbrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

---

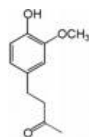
---

Zingerone (gyömbér íz)

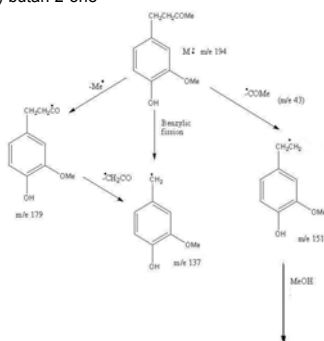
4-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-butan-2-one

MW=194.2

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$



## Fragmentáció II.



Abbrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Fragmensek, fragmentumok eloszlása

Table 2: Mass Spectrometry Data for Zingerone

Mass to Charge Ratio (m/z)	Relative Abundance (%)
194	56
151	16
137	100
122	11
119	17
91	17
77	10
43	32

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

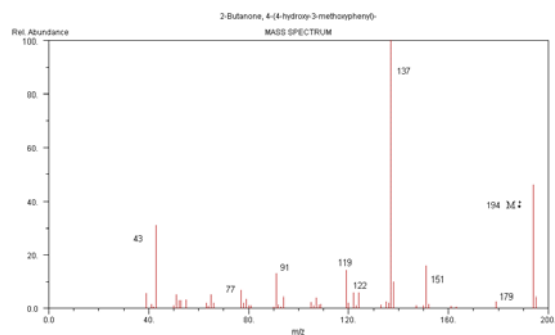
---

---

---

---

## Karakterisztikus tömegspektrum



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Atom-tömegspektrometria

#### Töltött részecskék:

Ionos állapotban lévő atomok.

Ezeket atomspektroszkópiai módszereknél ismert atomizációs-ionizációs technikákkal állítjuk elő

(pl.: SIMS, GDMS, ICPMS)

### Molekula-tömegspektrometria

#### Töltött részecskék:

Molekulákból valamilyen ionizációs technikával előállított ún.

MOLEKULAIONOK

illetve

töltéssel rendelkező molekula  
FRAGMENSEK

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

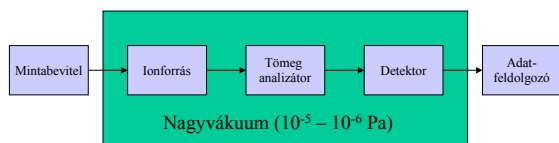
---

---

---

---

## Tömegspektrométer



*Ionforrás nincs vákuum alatt*  
*APCI, ESI, ICP források esetén*

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

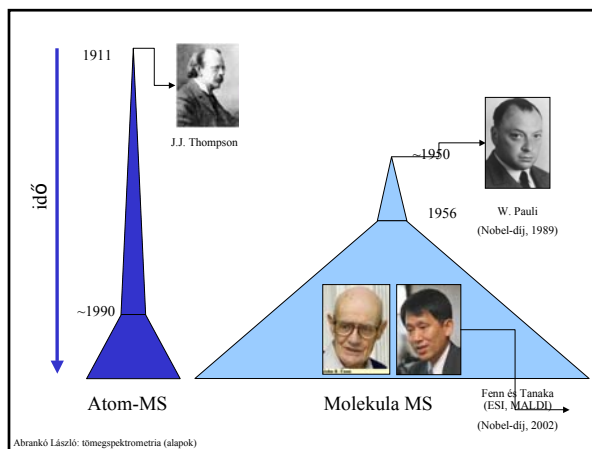
---

---

---

---

---



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

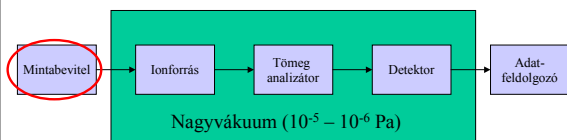
---

---

---

---

## Tömegspektrométer



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

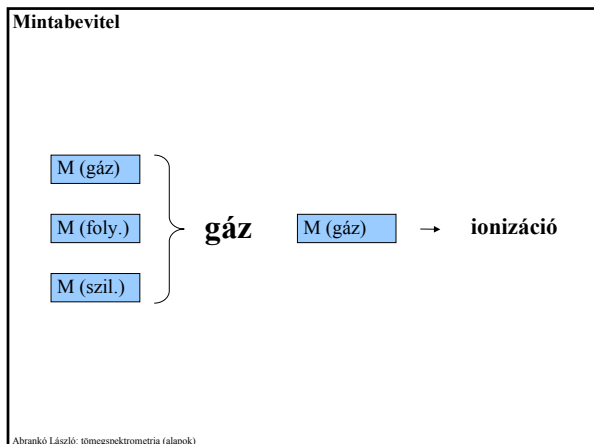
---

---

---

---

---




---

---

---

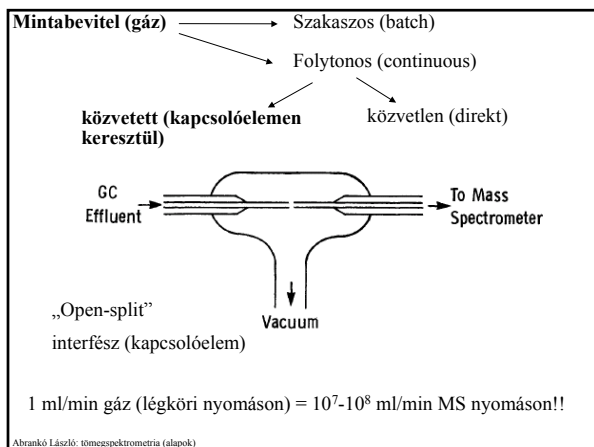
---

---

---

---

---




---

---

---

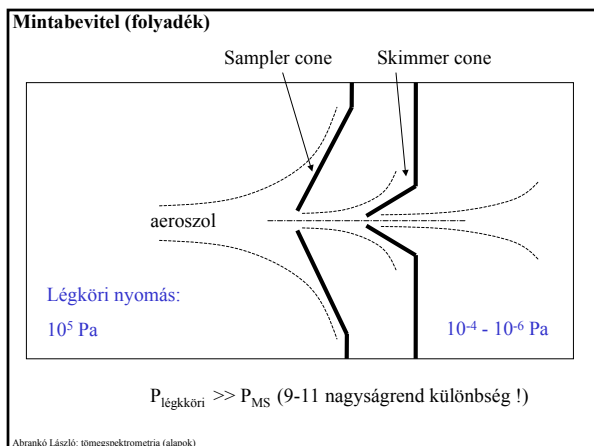
---

---

---

---

---




---

---

---

---

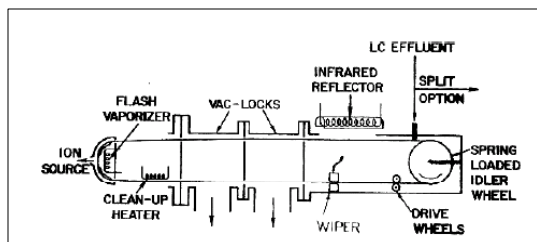
---

---

---

---

„Moving belt”



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

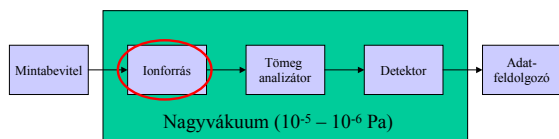
---

---

---

---

## Ionforrások



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

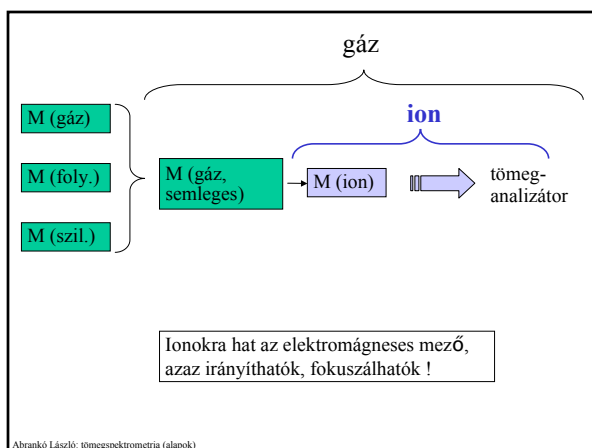
---

---

---

---

---



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

Molekula MS

- Elektron ütközéses (Electron Impact, EI)
- Kémiai ionizáció (Chemical Ionization, CI)
  - Atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció (Atm. Press. Chem. Ion., APCI)
- Spray ionizáció
  - Thermospray
  - Electrospray
- Deszorpciós ionizáció
  - Gyors atom bombázásos (Fast Atom Bombardment, FAB)
  - Mátrix közvetítésével végzett lézer deszorpciós ionizáció (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI)
- Elemenaltitkai ionizációs technikák
  - ICP
  - Ködfény kistüléses (glow discharge, GD)
  - Szikra ionizációs (Spark Ionization, SI)

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

Electron Impact, EI

Tömeganalizátor

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

Electron Impact, EI

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

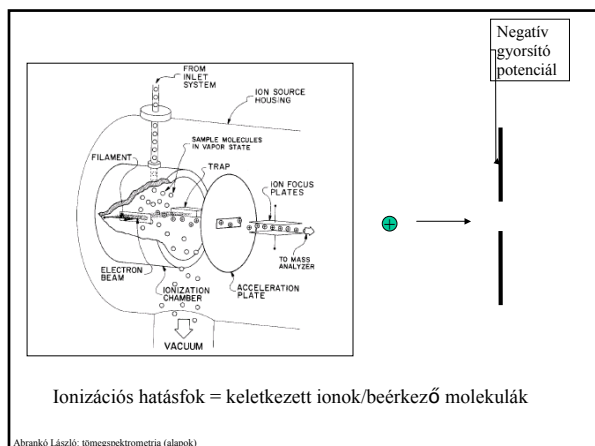
---

---

---

---






---

---

---

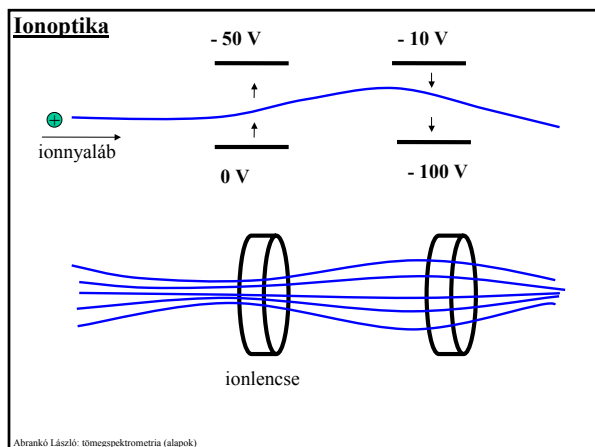
---

---

---

---

---




---

---

---

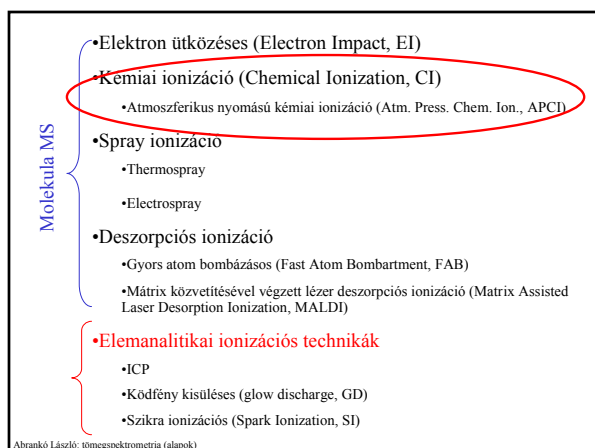
---

---

---

---

---




---

---

---

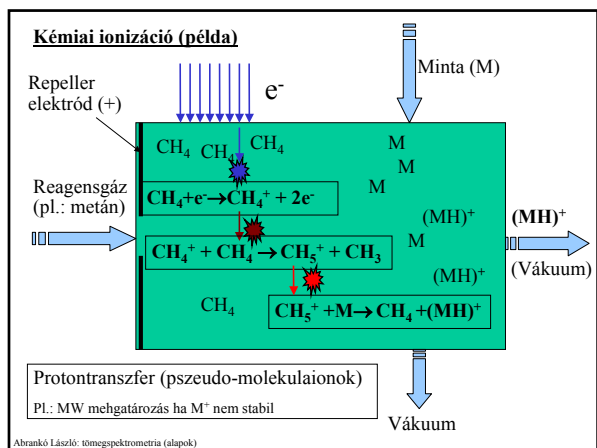
---

---

---

---

---




---

---

---

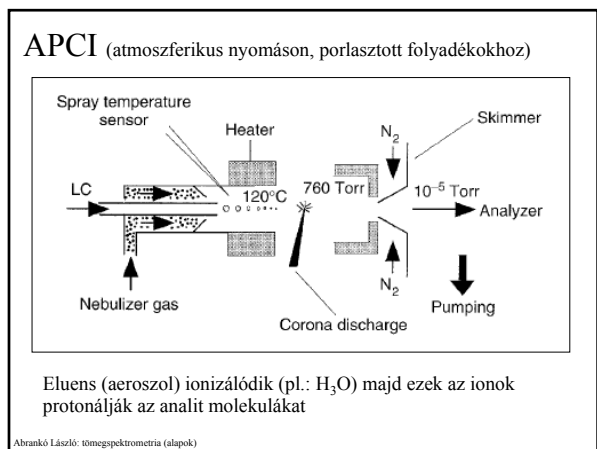
---

---

---

---

---




---

---

---

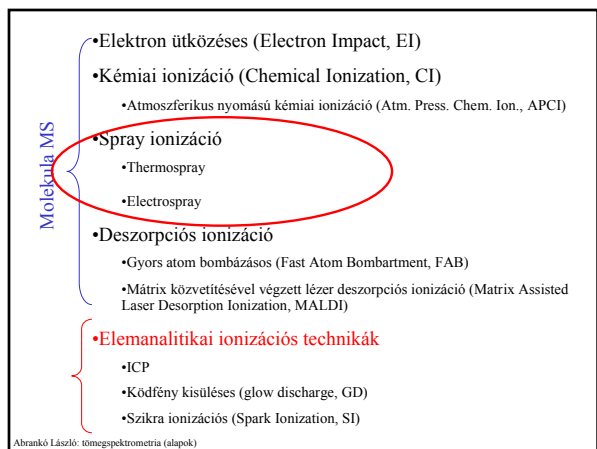
---

---

---

---

---




---

---

---

---

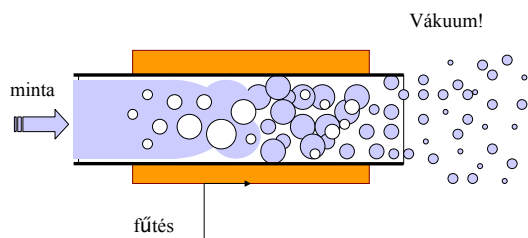
---

---

---

---

## Spray ionizáció I. (thermospray)



A vákuumba porlasztott cseppekből gázfázisú ionok

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

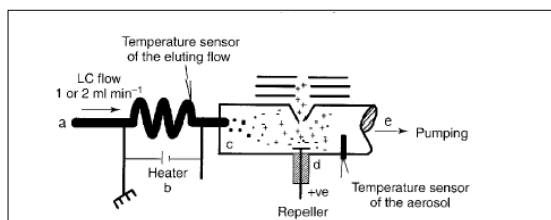
---

---

---

---

## Thermospray ionizáció



A vákuumba porlasztott cseppekből gázfázisú ionok keletkeznek

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

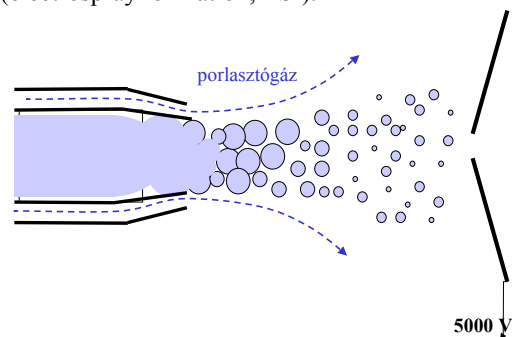
---

---

---

---

## Elektrospray ionizáció I. (electrospray ionization, ESI).



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

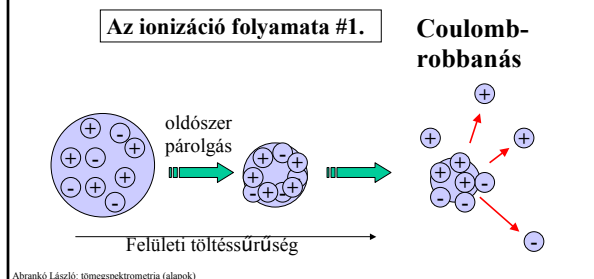
---

---

---

## Elektrospray ionizáció II.

(electrospray ionization, ESI).



---

---

---

---

---

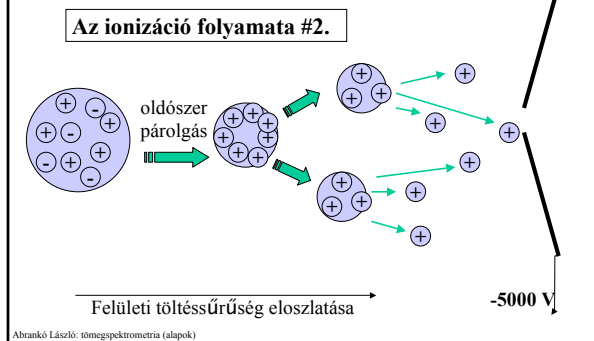
---

---

---

## Elektrospray ionizáció III.

(electrospray ionization, ESI).



---

---

---

---

---

---

---

---

## Spray ionizáció összefoglalás

Lágy ionizáció (nincs, vagy kismértékű fragmentáció)

- Folyadékhalmozállapotú minta (LC-csatolhatóság)
- Nem illékony vegyületek
- Pozitív vagy negatív mód
- Többszörösen töltött ionok is keletkeznek

### Thermospray

- Vákuum
- Hőstabil vegyületek

### Electrospray

- Atmoszferikus nyomás
- Hőérzékeny vegyületek

---

---

---

---

---

---

---

---

Molekula MS

- Elektron ütközéses (Electron Impact, EI)
- Kémiai ionizáció (Chemical Ionization, CI)
  - Atmoszferikus nyomású kémiai ionizáció (Atm. Press. Chem. Ion., APCI)
- Spray ionizáció
  - Thermospray
  - Electrospray
- Deszorpciós ionizáció
  - Gyors atom bombázásos (Fast Atom Bombartment, FAB)
  - Mátrix közvetítésével végzett lézer deszorpciós ionizáció (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI)
- Elemenalanitika ionizációs technikák
  - ICP
  - Ködfény kistüléses (glow discharge, GD)
  - Szikra ionizációs (Spark Ionization, SI)

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

Deszorpciós ionizáció

Az elsődleges nyaláb lehet atom (FAB), lézer foton

primary beam of bombarding particles

analyte dissolved in matrix

ion optics for mass analysis of secondary ions

Vagy közvetlenül a mintát bombázzuk

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

Mátrix közvetítésével végzett lézer deszorpciós ionizáció  
(Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation, MALDI)

Irradiation

Desolvation

Desorption

Proton transfer

Matrix

Product

A keletkezett ionokat nagy térerejű (60-100 kV) gyorsítórendszer „kiszívja” a mátrixból

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

## MALDI

- Atmoszferikus nyomáson, kondenzált fázisban lejátszódó ionizáció
- Mátrix megválasztásával, lézer szabályzásával, jól definiálható lágy ionizáció érhető el.
- Sokszorosán töltött molekulaionok képezhetők ( $10^6$  Da tömegű molekulák meghatározására is alkalmas)
- Offline módon kapcsolható LC-hez, CE-hez. (Közvetett módon on-line módon is kapcsolható)

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

Molekula MS

- Elektron ütközéses (Electron Impact, EI)
- Kémiai ionizáció (Chemical Ionization, CI)
  - Atmoszferikus nyomású kémiai ionizáció (Atm. Press. Chem. Ion., APCI)
- Spray ionizáció
  - Thermospray
  - Electrospray
- Deszorpciós ionizáció
  - Gyors atom bombázásos (Fast Atom Bombardment, FAB)
  - Mátrix közvetítésével végzett lézer deszorpciós ionizáció (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI)
- Elemanalitikai ionizációs technikák**
  - ICP
  - Kodfénycsisülés (glow discharge, GD)
  - Szikra ionizációs (Spark Ionization, SI)

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

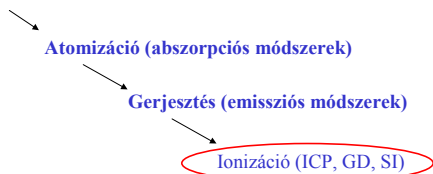
---

### Elemanalitikai ionizációs technikák

A komponenseket gáz fázisú (egyatomos) ionokká kell alakítani



Atomspektroszkópiában használatos gerjesztőforrások



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

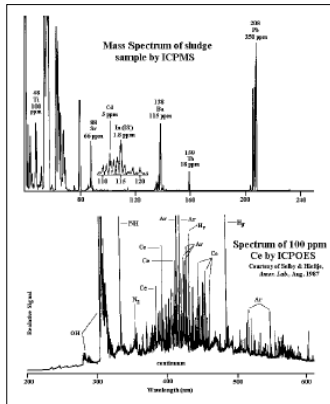
---

---

---

## ICP-OES vs. ICP-MS

- MS egyszerűbb spektrum
- Érzékenyebb
- Izotópmérési lehetőség



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

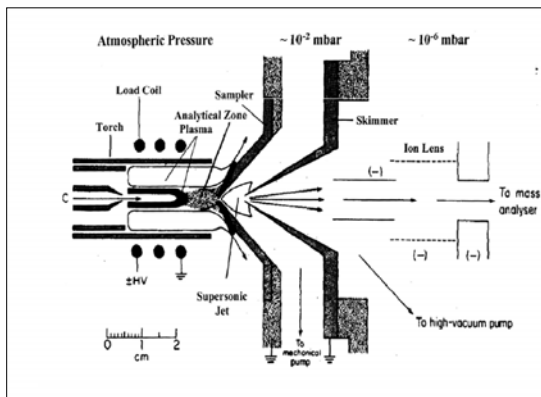
---

---

---

---

---



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

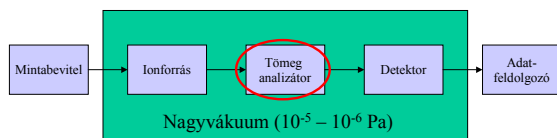
---

---

---

---

## Tömegspektrométer



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

### Tömeganalizátor:

az ionok szétválogatását végzi tömeg/töltés (m/z) alapján

#### •Elektromágneses elven működő

mágneses szektorterű (kettős fókuszálása)

quadrupole

ioncsapda

#### •Repülési idő elven működő

(time of flight, TOF)

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

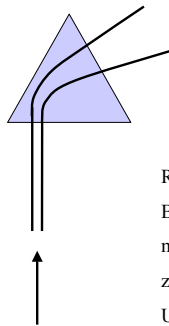
---

---

---

---

---



$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU}{z}}$$



- R a pálya sugara  
B mágneses tér ereje  
m a részecske tömege  
z a részecske töltéseinek száma  
U gyorsítófeszültség

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

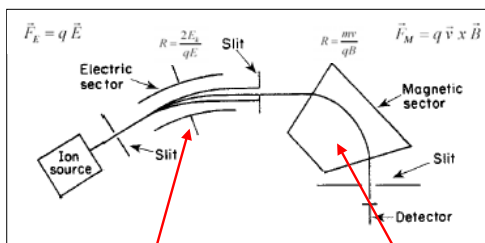
---

---

---

### Kettősfókuszálós szektorterű tömeganalizátor (nagy felbontás)

(double focusing sector field mass analyzer)



Kinetikus energia  
szerint szeparál

Energia és tömeg  
(momentum) szerint  
szeparál

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

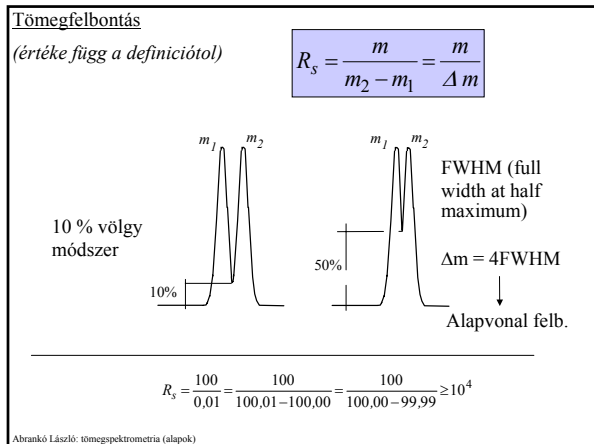
---

---

---

---






---

---

---

---

---

---

---

---

Tömeganalizátor:  
az ionok szétválogatását végzi tömeg/töltés (m/z) alapján

- Elektromágneses elven működő**  
mágneses szektorterű (kettős fókuszálású)  
**quadrupole**  
ioncsapda
- Repülési idő elven működő**  
(time of flight, TOF)

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

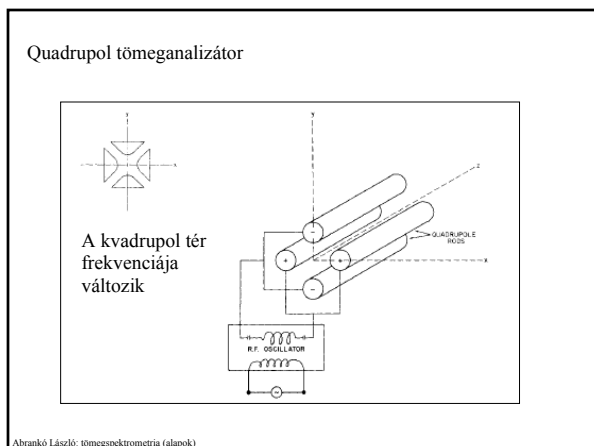
---

---

---

---

---




---

---

---

---

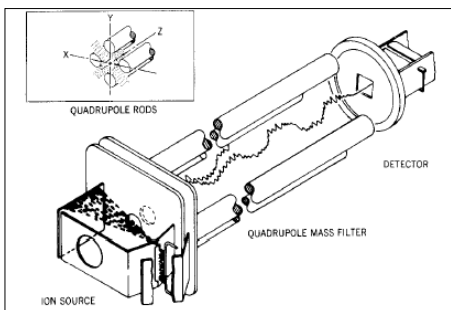
---

---

---

---

## Quadrupol tömeganalizátor II.



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

### Tömeganalizátor:

az ionok szétválogatását végzi tömeg/töltés ( $m/z$ ) alapján

#### •Elektromágneses elven működő

mágneses szektorterű (kettős fókuszálású)

quadrupole

ioncsapda

#### •Repülési idő elven működő

(time of flight, TOF)

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

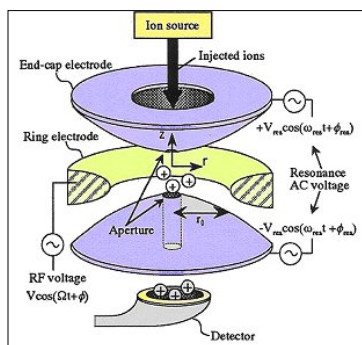
---

---

---

---

## Ioncsapda tömeganalizátor (ion trap)



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

### Tömeganalizátor:

az ionok szétválogatását végzi tömeg/töltés ( $m/z$ ) alapján

#### •Elektromágneses elven működő

mágneses szektorterű (kettős fókuszálású)

quadrupole

ioncsapda

#### •Repülési idő elven működő

(time of flight, TOF)

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

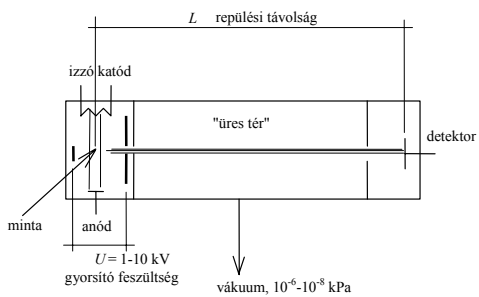
---

---

---

### Repülési idő tömeganalizátor (time of flight, TOF)

$$V = 0,5mv^2$$



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

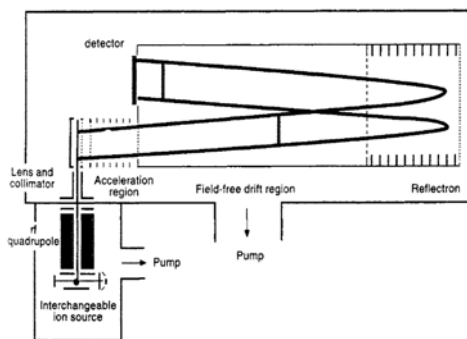
---

---

---

---

### TOF (reflectron)



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

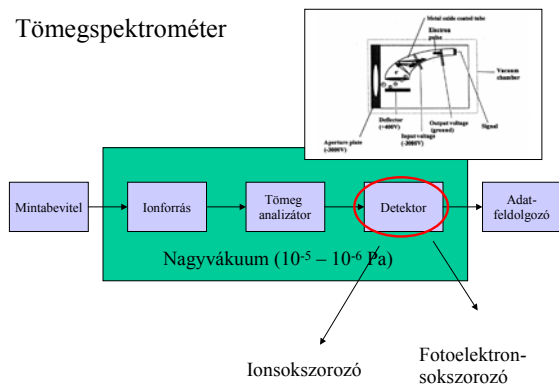
## Tömeganalizátorok összefoglalása

	Szektorteres	Q-pole	Ioncsapda	TOF
<b>Elektromágneses</b>	igen	igen	igen	nem
<b>Ion transzmisszió</b>	+	++	+++	+
<b>Vákuumigény</b>	++	+	+	++
<b>Páztázó/szimultán</b>	P/SZ	P	P	SZ
<b>Felbontás*</b>	$10^5$	$10^3$	$10^3$ - $10^4$	$10^3$ - $10^5$

\*1000 m/z esetén

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

## Tömegspektrométer

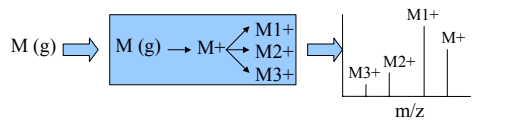


Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

## Tandem tömegspektrometria

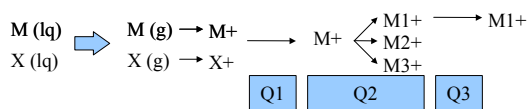
### hagyományos „single” MS

(gáz)minta - **ionizáció és fragmentáció** - tömegszeparáció - detektor



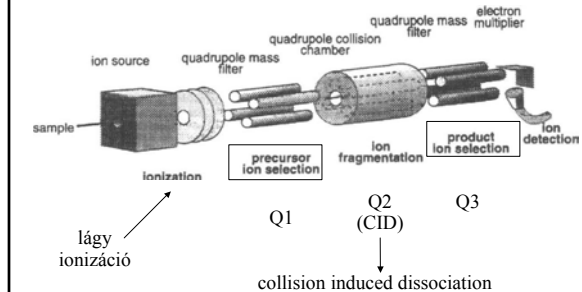
### leggyakoribb tandem MS (MS/MS)

(foly.)minta - **porlasztás és lágy ionizáció** - Q1-Q2(CID)-Q3- detektor



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

### Triple-quadrupole MS felépítése



Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---

$MS^n$

Időben

(Ioncsapda)

Térben

(több quadrupole)

Abrankó László: tömegspektrometria (alapok)

---

---

---

---

---

---

---

---