

13. Vysokoteplotní hmotnostní spektrometrie (DIP, měření tenzí par)

Přímý vstup (DIP/MS)

Technika DIP/MS (*Direct Inlet MS*)

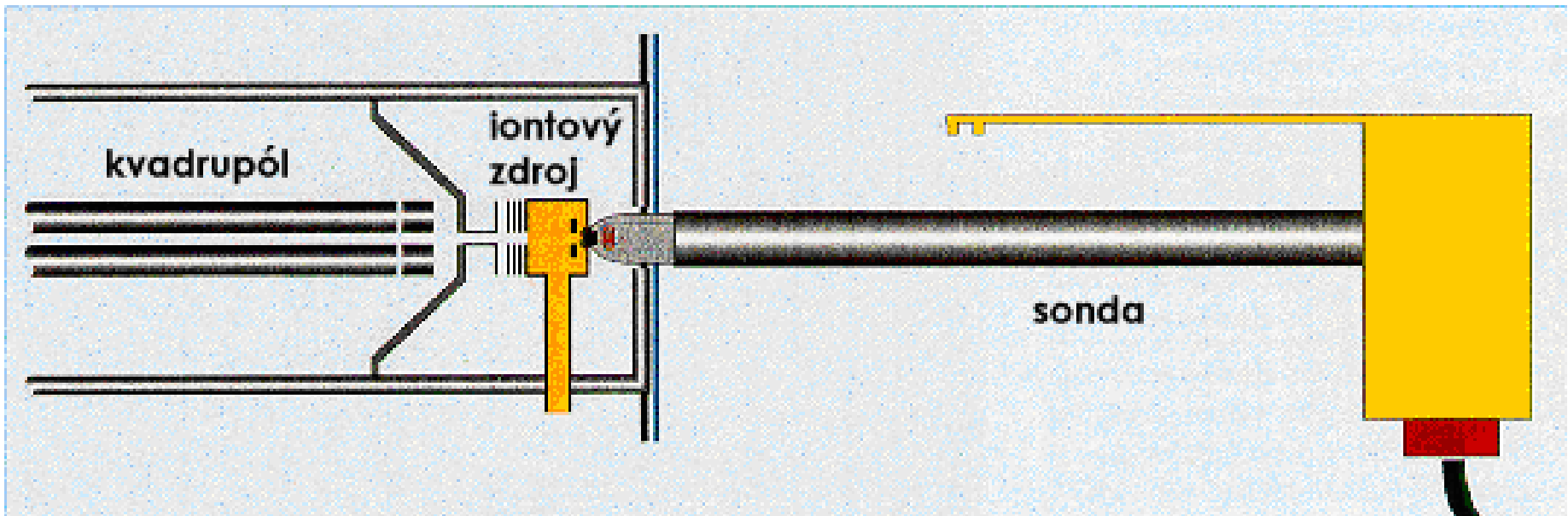
Analýza netěkavých, málo těkavých nebo termicky labilních látek

vzorek → hmotn. detekce

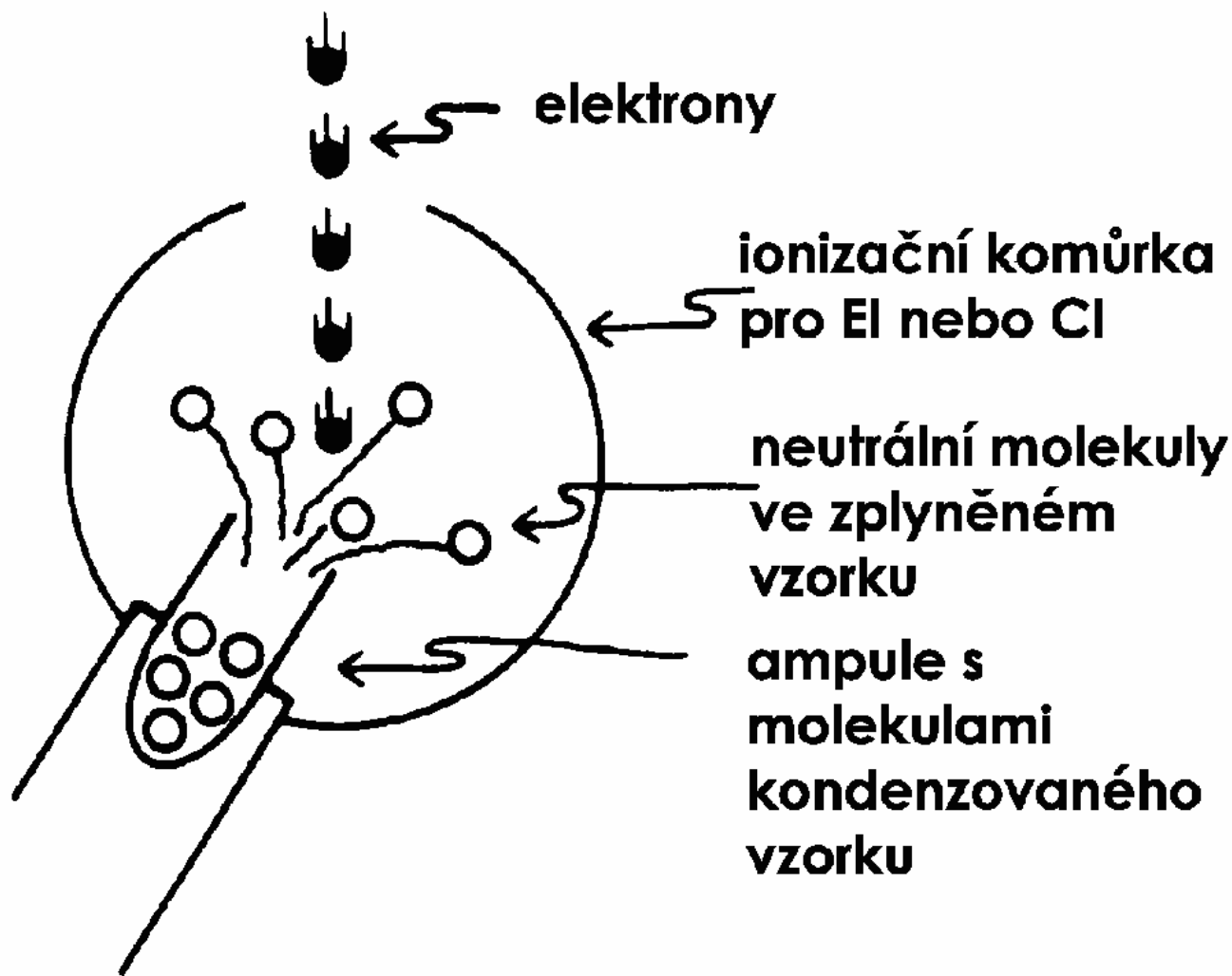
Popis metody DIP/MS

- **Spojení DIP/MS:**
 - a) **Solids probe** (na hrotu sondy ampule)
 - b) **Desorption chemical ionization probe (DCI)**
(na hrotu sondy drátek)
(technika vhodná i pro látky, neposkytující žádnou tenzi par – ionizace pevné látky i přímo na drátku)
- **Teplotní limit:** dáno materiálem (sklo, Pt);
 - a) obvykle do 800 °C
- **!! Zasunutí sondy se děje ve dvou stupních !!**

- *Schematické znázornění spojení DIP/MS (Solids Probe):*



- *Schematické znázornění principu ionizace pro spojení DIP/MS (Solids Probe):*



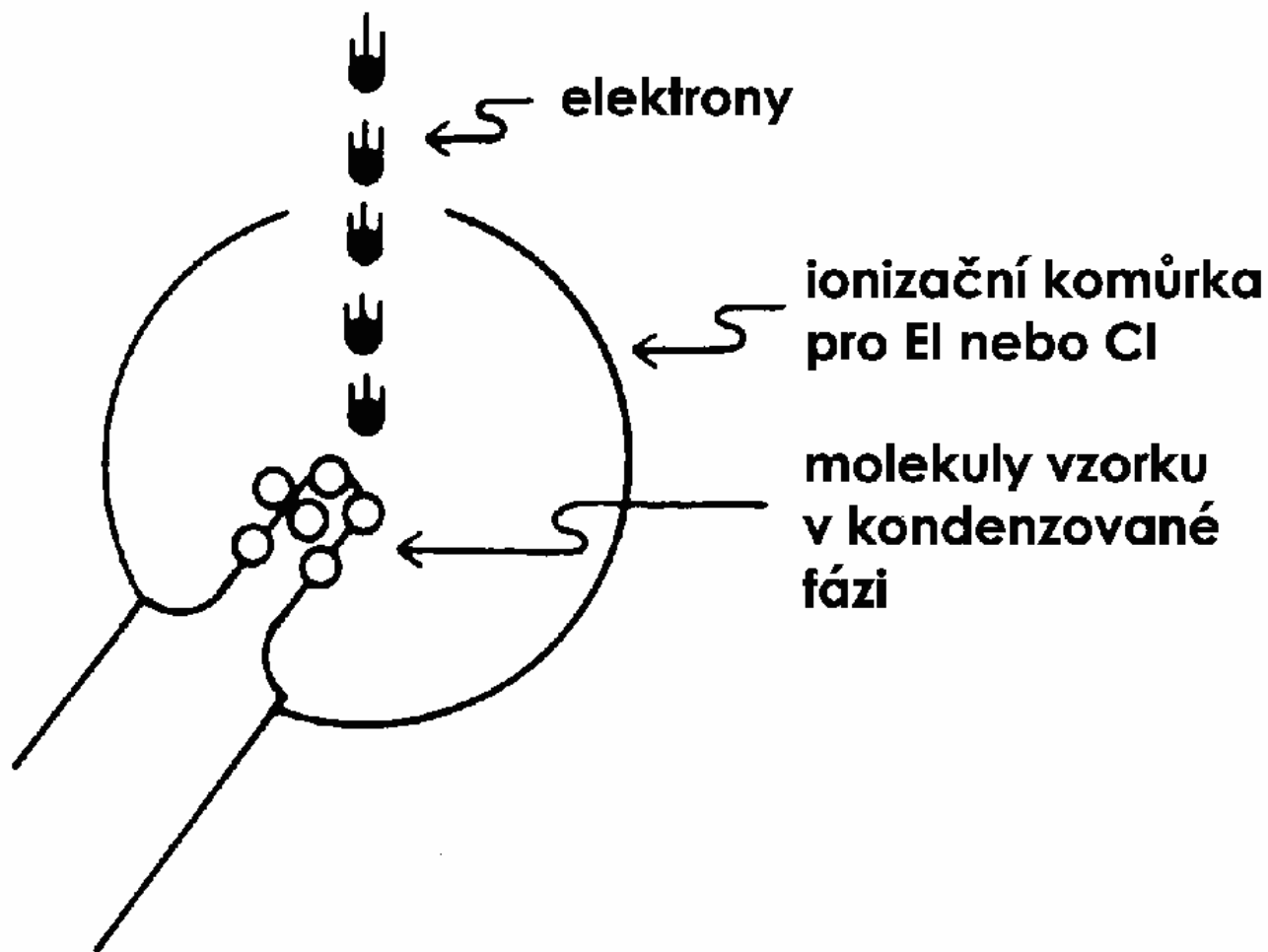
■ *Výhody:*

- - redukce vzdálenosti pro cestu vzorku do MS (cm - mm)
- - nezávislé temperování hrotu sondy
- - chlazení hrotu
- - možnost také kvantitativní analýzy

Nevýhody:

- - zvýšeno riziko náhlého zavzdušnění vnitřních prostorů spektrometru (možnost zničení turbomolekulárních vývěv)
- - zvýšena rychlost znečištění iontového zdroje případně analyzátoru (závisí i na množství a chování analyzovaného vzorku) *(vyprsknutí)*
- - musí se jednat o chemicky čistý vzorek nebo o vzorek, kde další složky nebo nečistoty mají dostatečně odlišnou těkavost (pro jednoznačnost spekter)
- - nutné dávkovat malá množství vzorku (mikrogramy), jinak dochází ke zkreslení hmotnostních spekter

- *Schematické znázornění principu ionizace pro spojení DIP/MS (DCI):*



Další aplikace metody DIP/MS

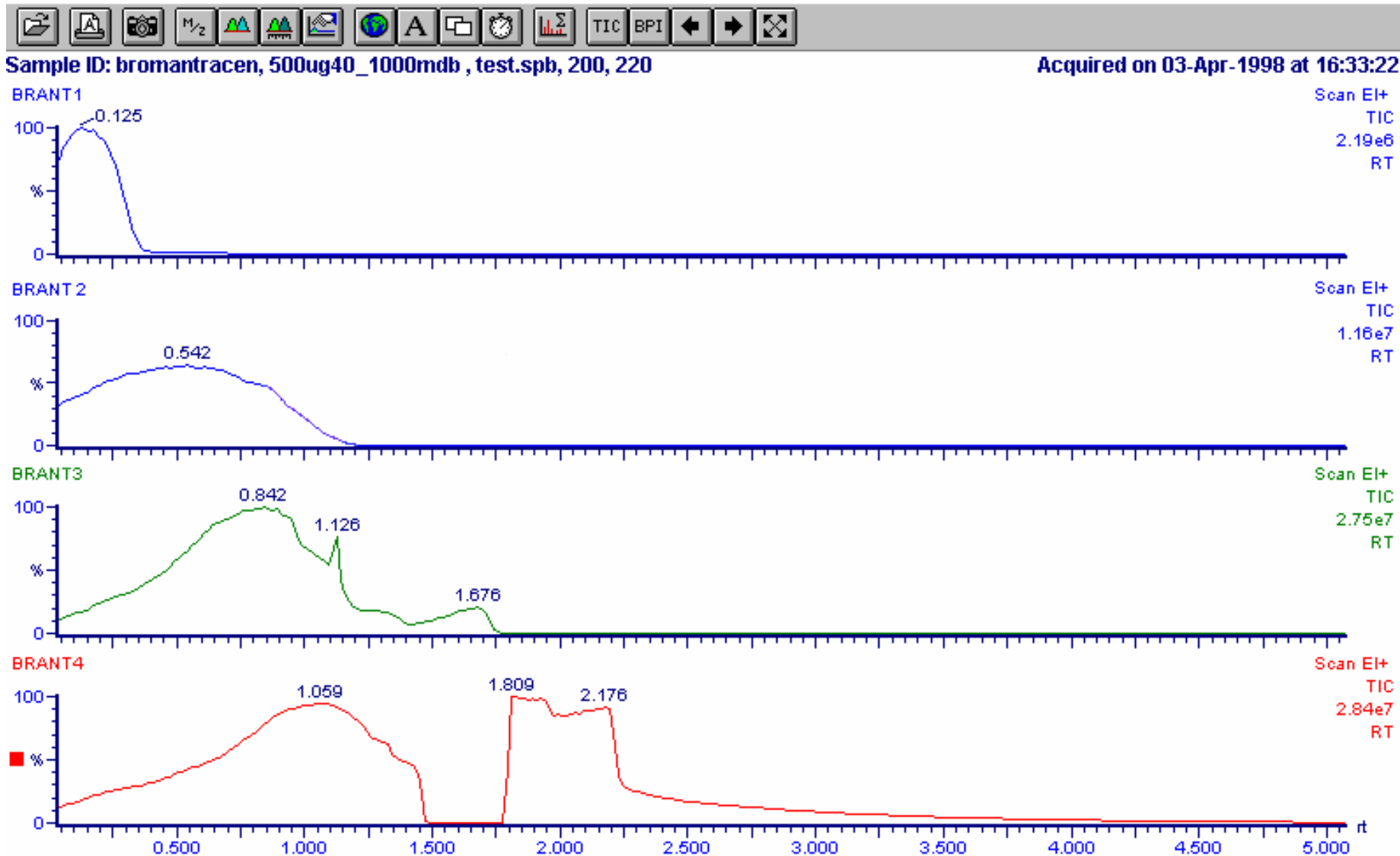
- **Studium procesu pyrolýzy**
(analýza polymerů, celulózy, bakterií, složek nukleových kyselin atd.)
- **Analýza látek z TLC** - (*viz. již přednáška GC/MS*)

Upozornění

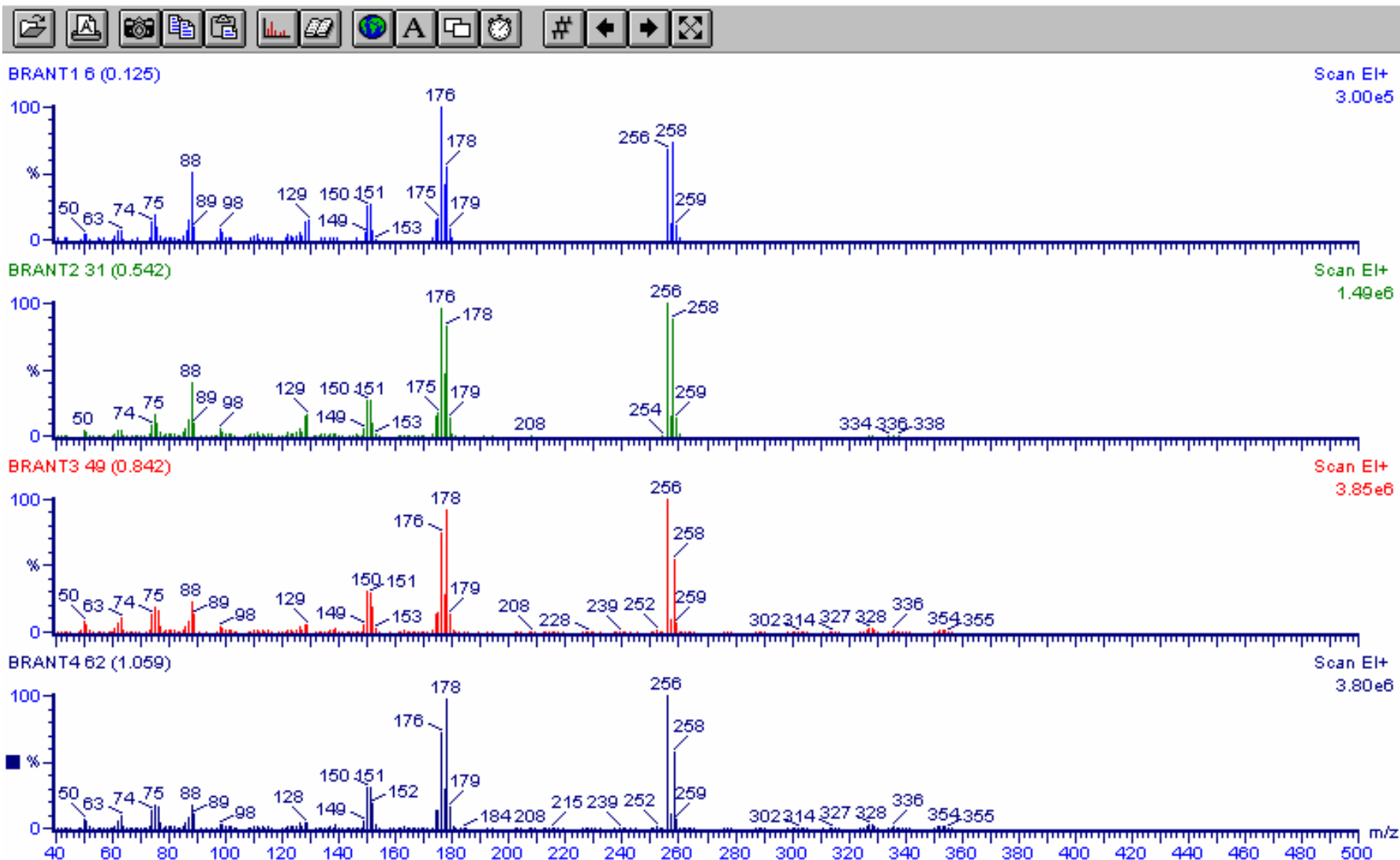
!! Dávkování malého množství je velmi důležité !!

Příklad: analýza 9 - bromantracénu (1, 10, 200 a 500 μg)

- *Analýza 9-bromantracénu metodou Solids Probe/MS (1, 10, 200 a 500 μg , tj. BRANT1-4). Závislost TIC na době analýzy:*

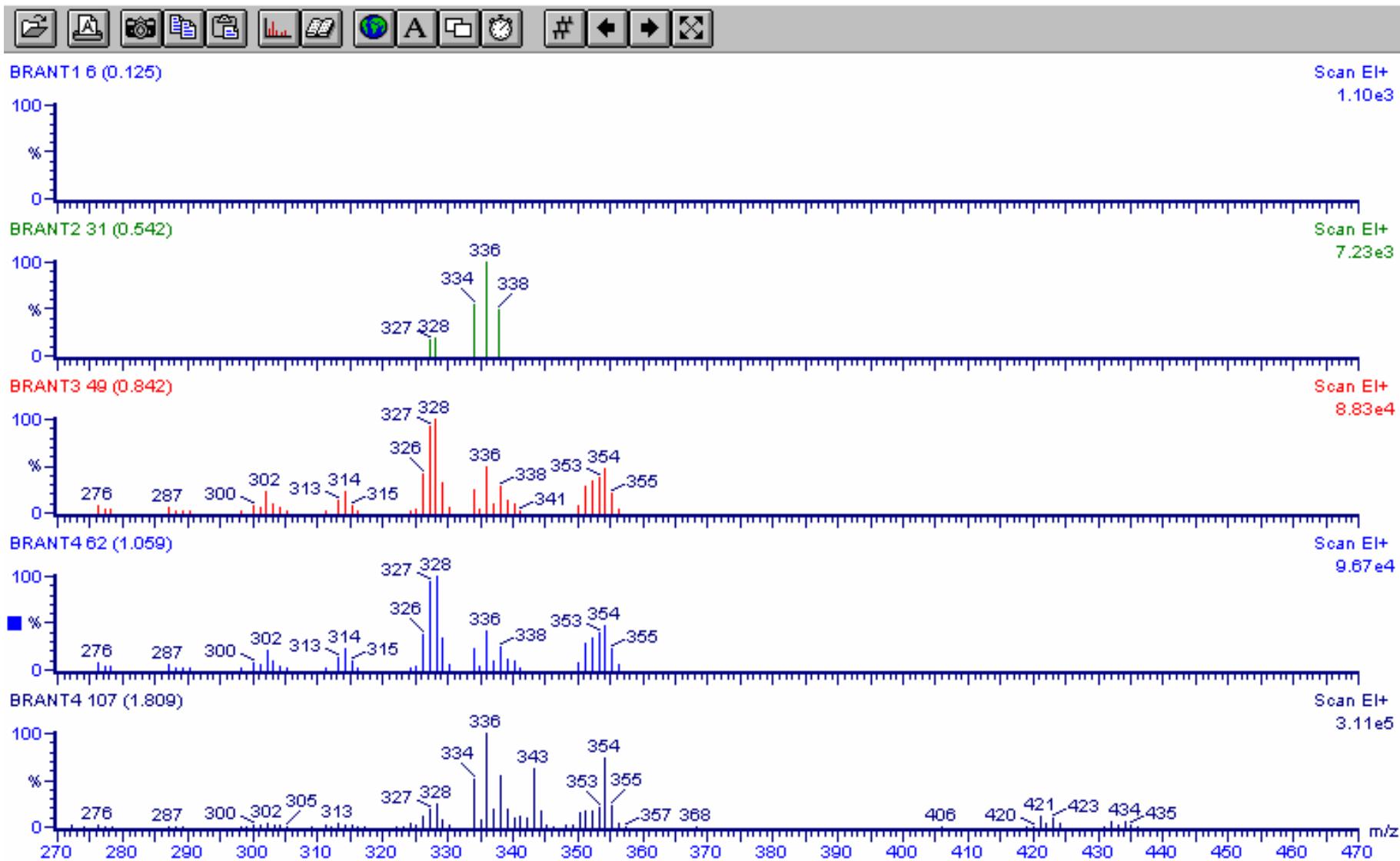


- *Analýza 9-bromantracénu metodou Solids Probe/MS (1, 10, 200 a 500 μg, tj. BRANT1-4). Hmotnostní spektra naměřená v čase odpovídajícímu první maximální odezvě látky:*

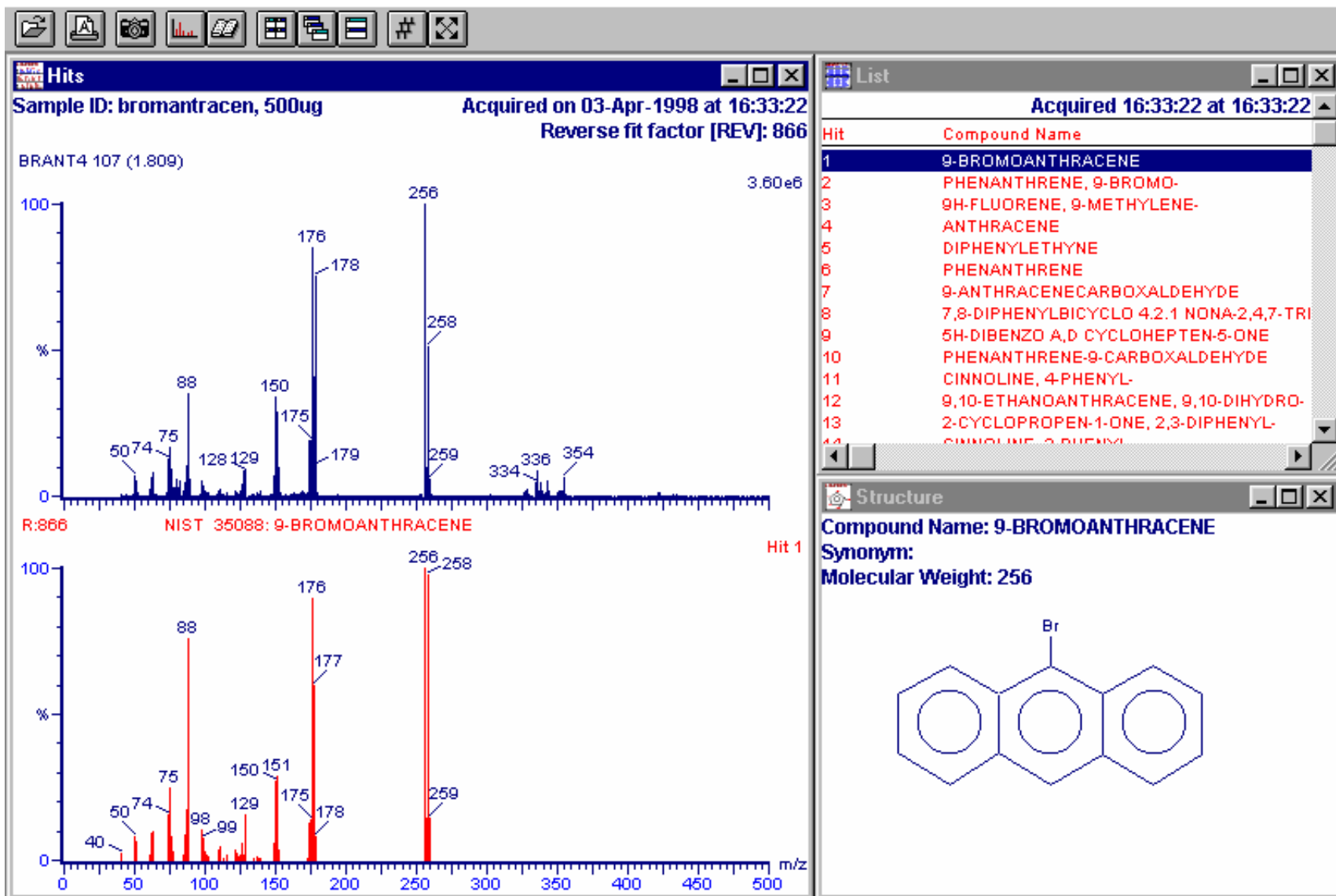


- *Analýza 9-bromantracénu metodou Solids Probe/MS (1, 10, 200 a 500 μ g, tj. BRANT1-4).*

Zvětšená část záznamů, oblast s vyššími hodnotami m/z:



- *Porovnání vybraného spektra 9-bromantracénu s tabelovaným spektrem z knihovny NIST :*



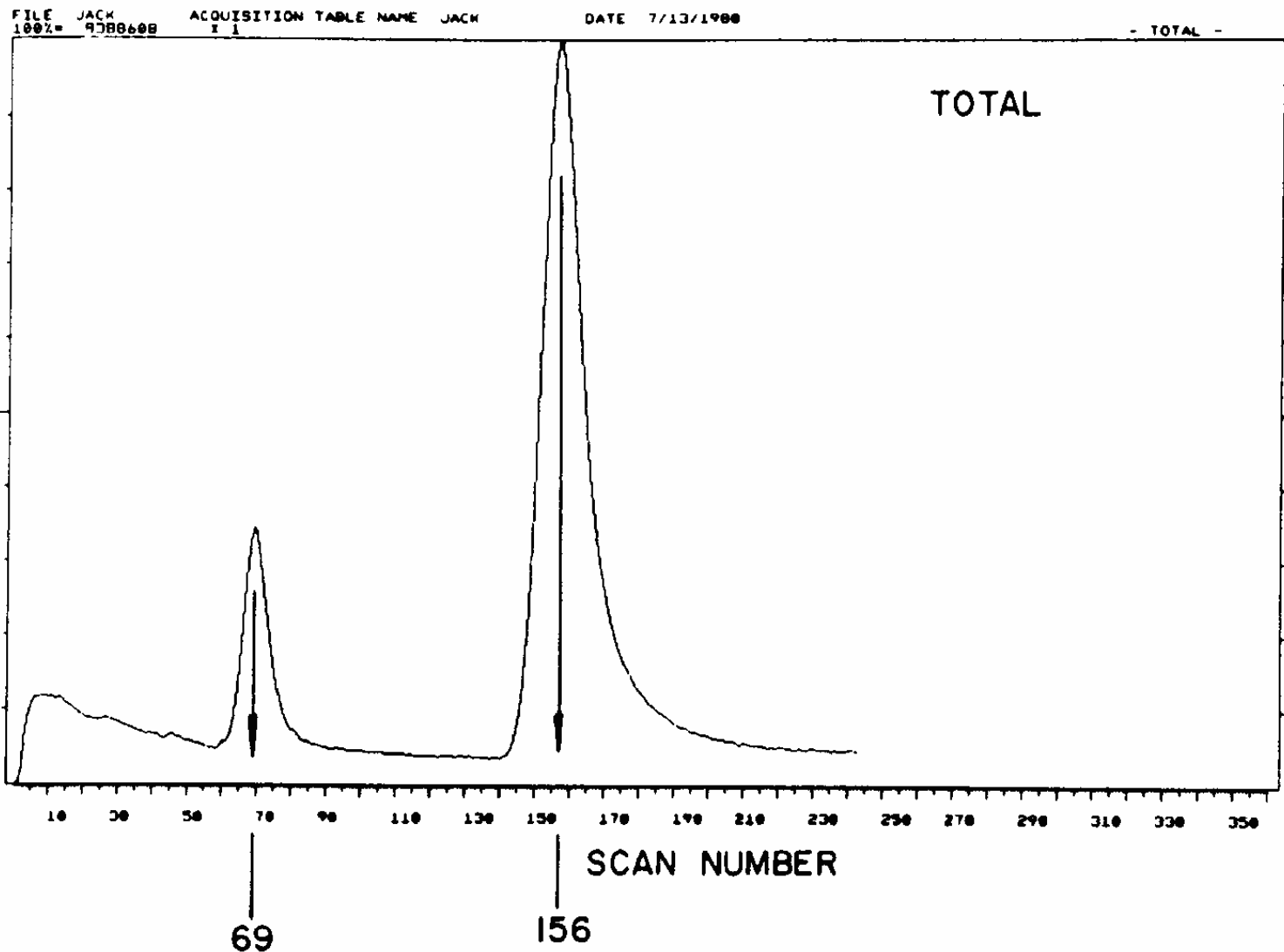
Srovnání analýzy vzorku metodou DIP a GC

- *Směs* - separace komponent
 - *GC* - odlišné retenční časy
 - *DIP* - odlišné hodnoty tenze par

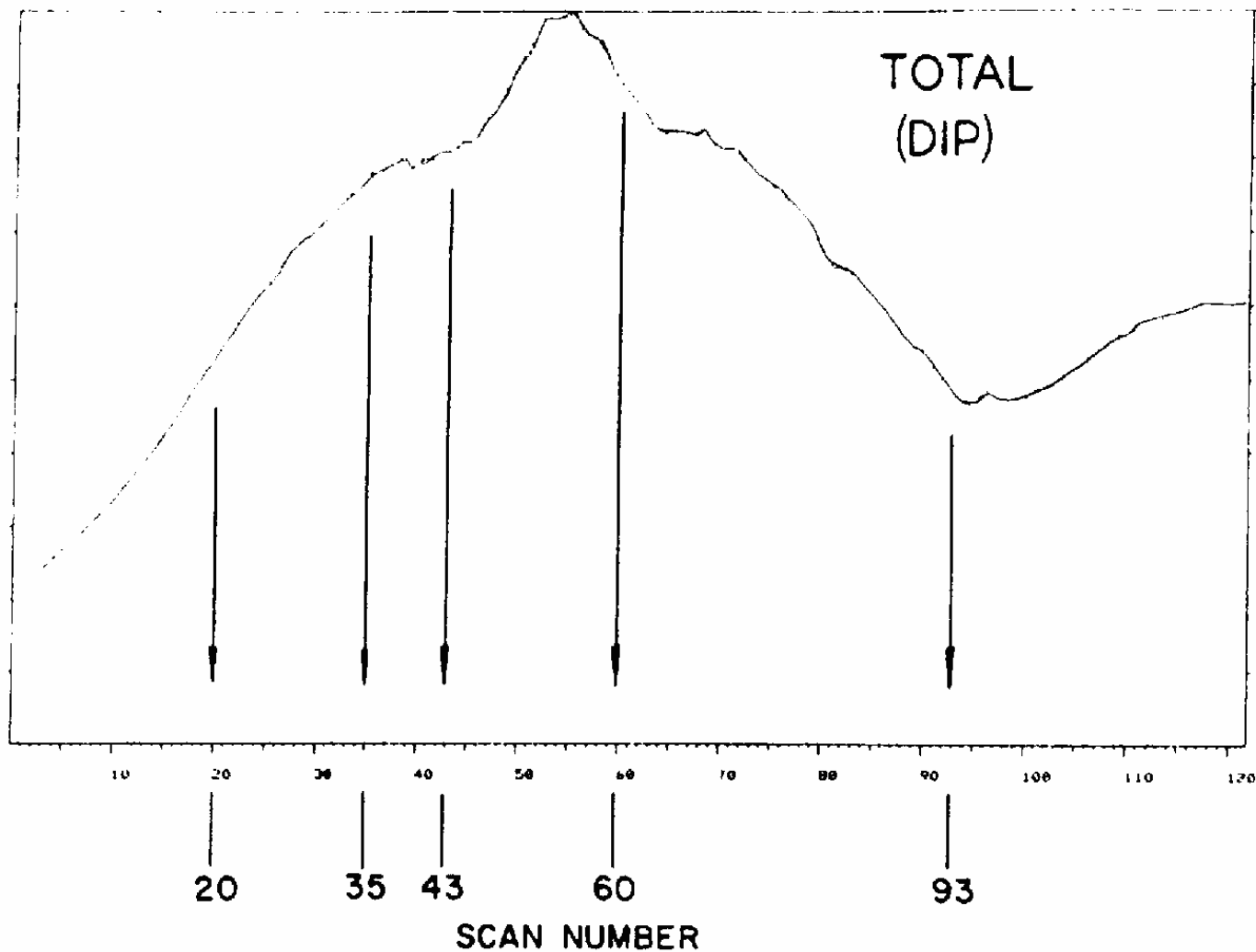
- *Příklad:*
- *Provedeno:*
 - - *změření chromatogramu a termogramu*
 - - *spektrální vyhodnocení a porovnání z daných míst záznamů*

- *Rekonstruovaný TIC chromatogram reprezentující hmotnostní spektra získaná během výstupu vzorku z GC:*

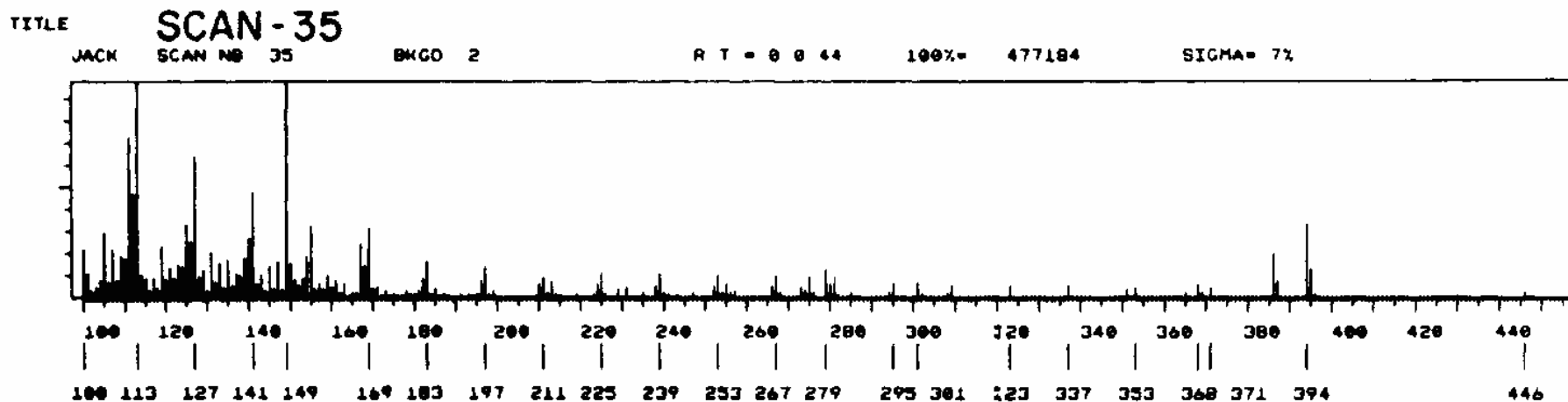
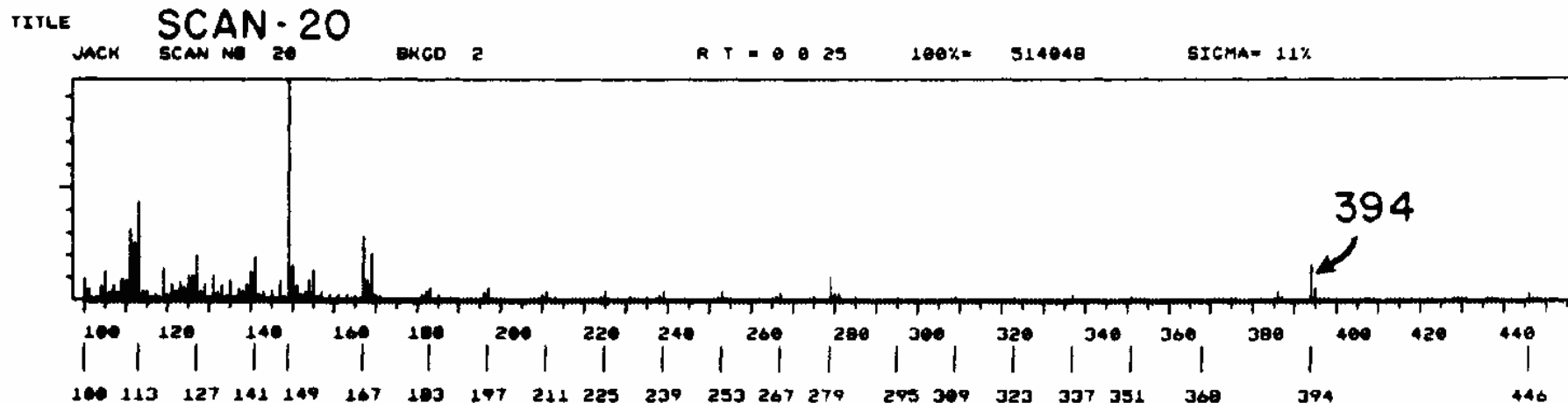
TITLE



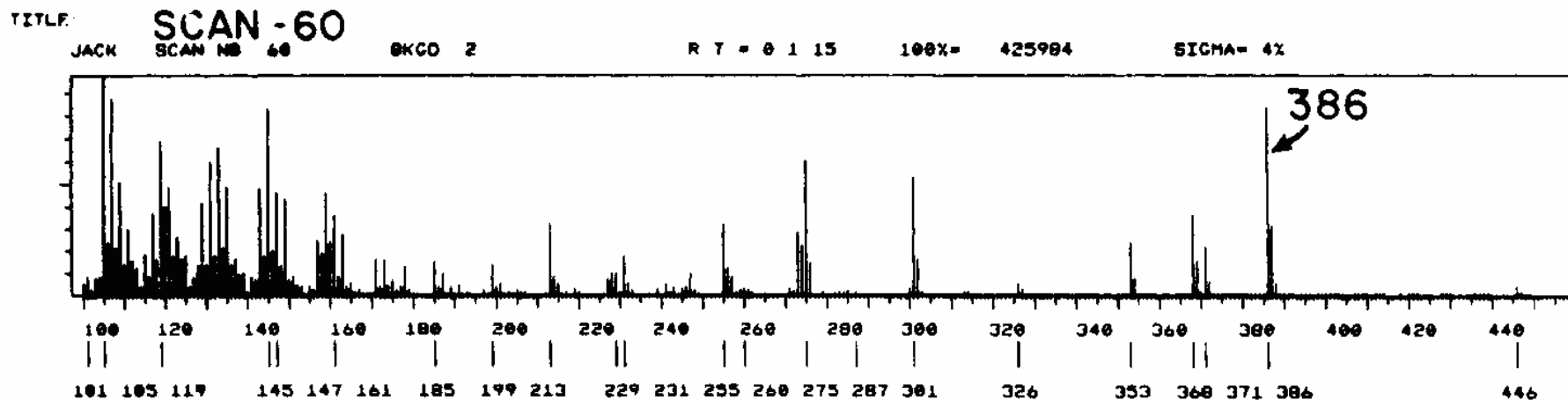
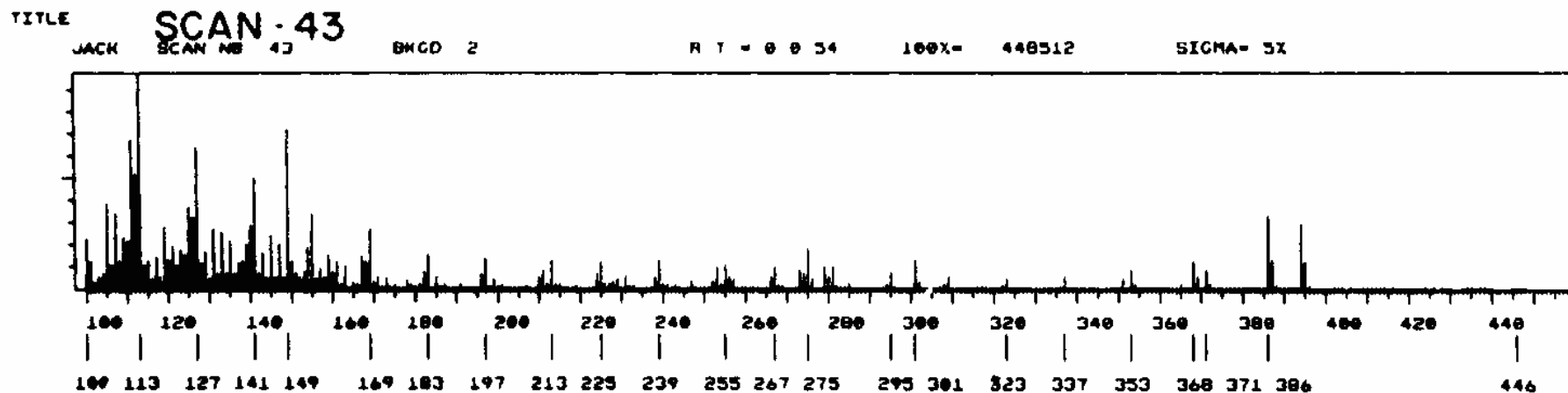
- *Rekonstruovaný TIC profil získaný opakovaným snímáním hmotnostních spekter během zvyšování teploty u DIP:*



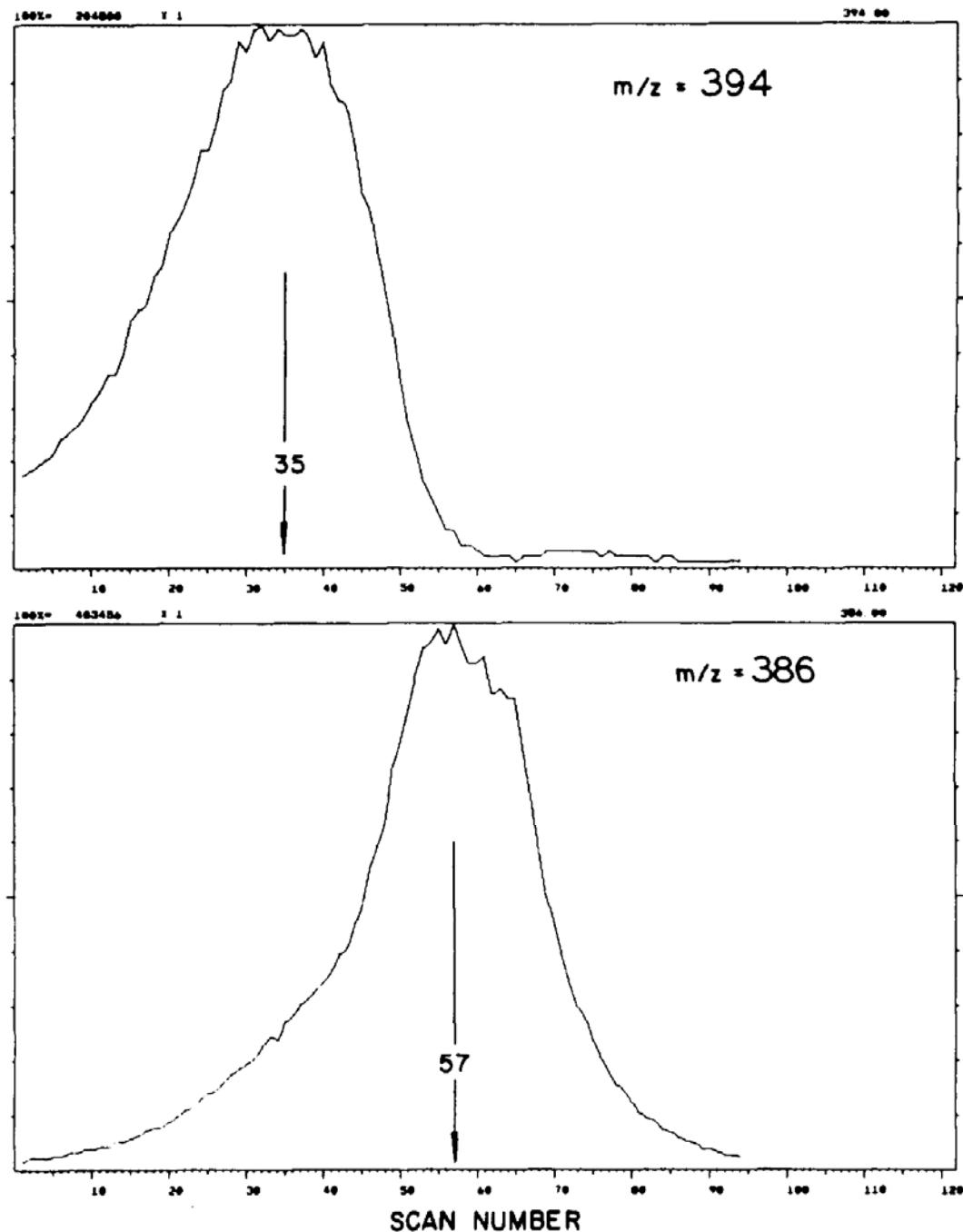
- *Hmotnostní spektra naměřená během procesu analýzy vzorku zavedeného přes DIP:*



- *Hmotnostní spektra naměřená během procesu analýzy vzorku zavedeného přes DIP: - (pokračování)*



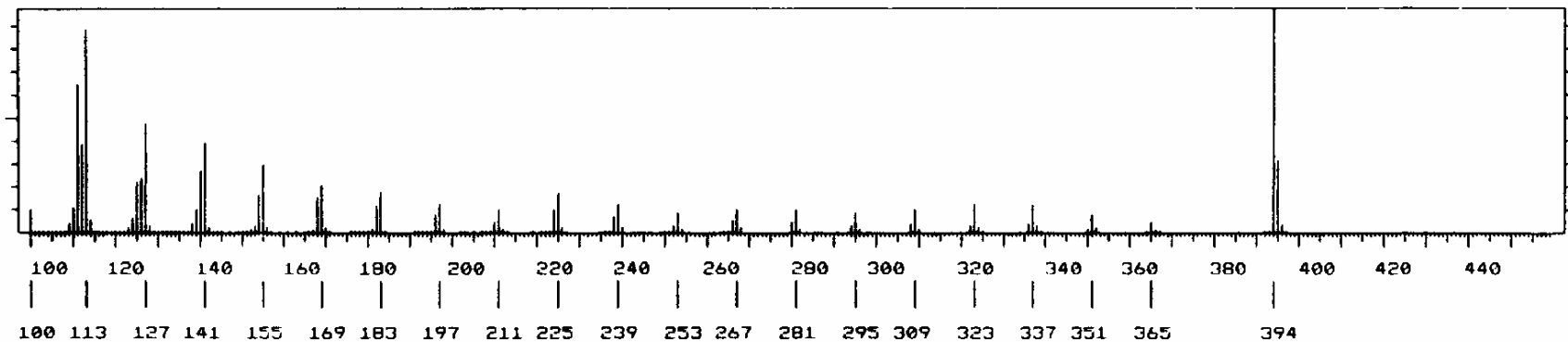
■ *Hmotnostní chromatogramy na hodnotě $m/z = 394$ a 386 , reprezentující hmotnostně spektrometrická data, získaná v procesu analýzy vzorku zavedeného přes DIP:*



- *Hmotnostní spektra naměřená během procesu analýzy vzorku zavedeného přes GC v retenčních časech odpovídajících maximálním odezvám na chromatogramu:*

TITLE

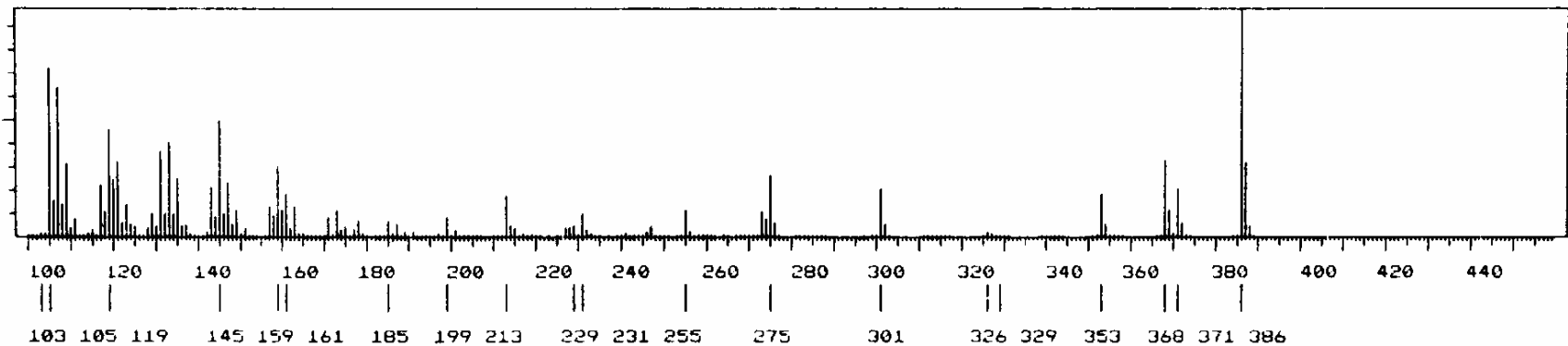
JACK SCAN NB: 69 BKGD: 59 R T = 0 1 58 100%= 243712 SIGMA= 9%



m/z

TITLE

JACK SCAN NB: 156 BKGD: 141 R T = 0 3 46 100%= 540672 SIGMA= 6%



m/z

Závěry

- **DIP** - jednoznačná identifikace komponent pouze při dostatečně odlišných hodnotách tenzí par
(u analýzy látky se projevilo, že složky těkají prakticky současně => *2 složky + ftalát*)
 - metoda vhodná pro málo těkavé a termicky labilní látky, především pro kvalitativní analýzu chemických individuí
 - pokud je tenze par složek směsí dostatečně odlišná, pak má metoda i v této oblasti své opodstatnění
- **GC** - spektra jednotlivých od sebe separovaných látek jsou reprezentativní
 - metoda vhodná pro těkavé látky
- **Výhodné provádět kombinaci obou metod**
 - možnost identifikace látek metodou DIP pomocí standardu

Citlivost metody DIP a GC

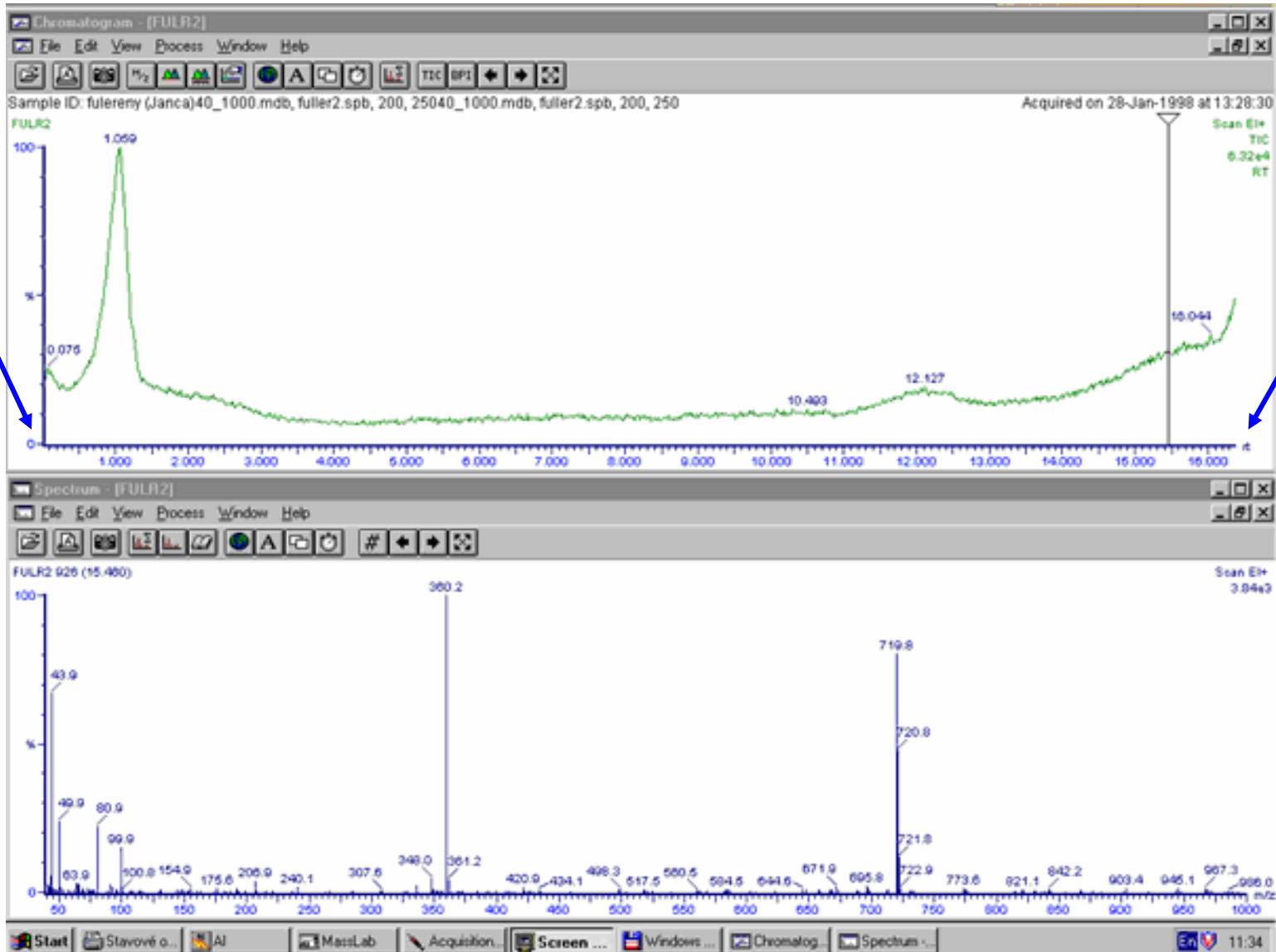
- *Citlivost = signál vzorku / chemický šum*
- *Ovlivněno:*
- *Negativně* - nečistoty (zkoumaná látka, rozpouštědlo, iontový zdroj, DIP – hrot, septum apod.)
- kolona - stacionární fáze
- *pozitivně* - SIM
- *Hmotnostní spektrometr: limit $1 \cdot 10^{-9}$ g látky*
- *Kvadrupól - citlivost: udaná výrobcem - 1 ppb*
realita - 100 ppb

■ Příklady stanovení vzorků metodou Solids Probe/MS

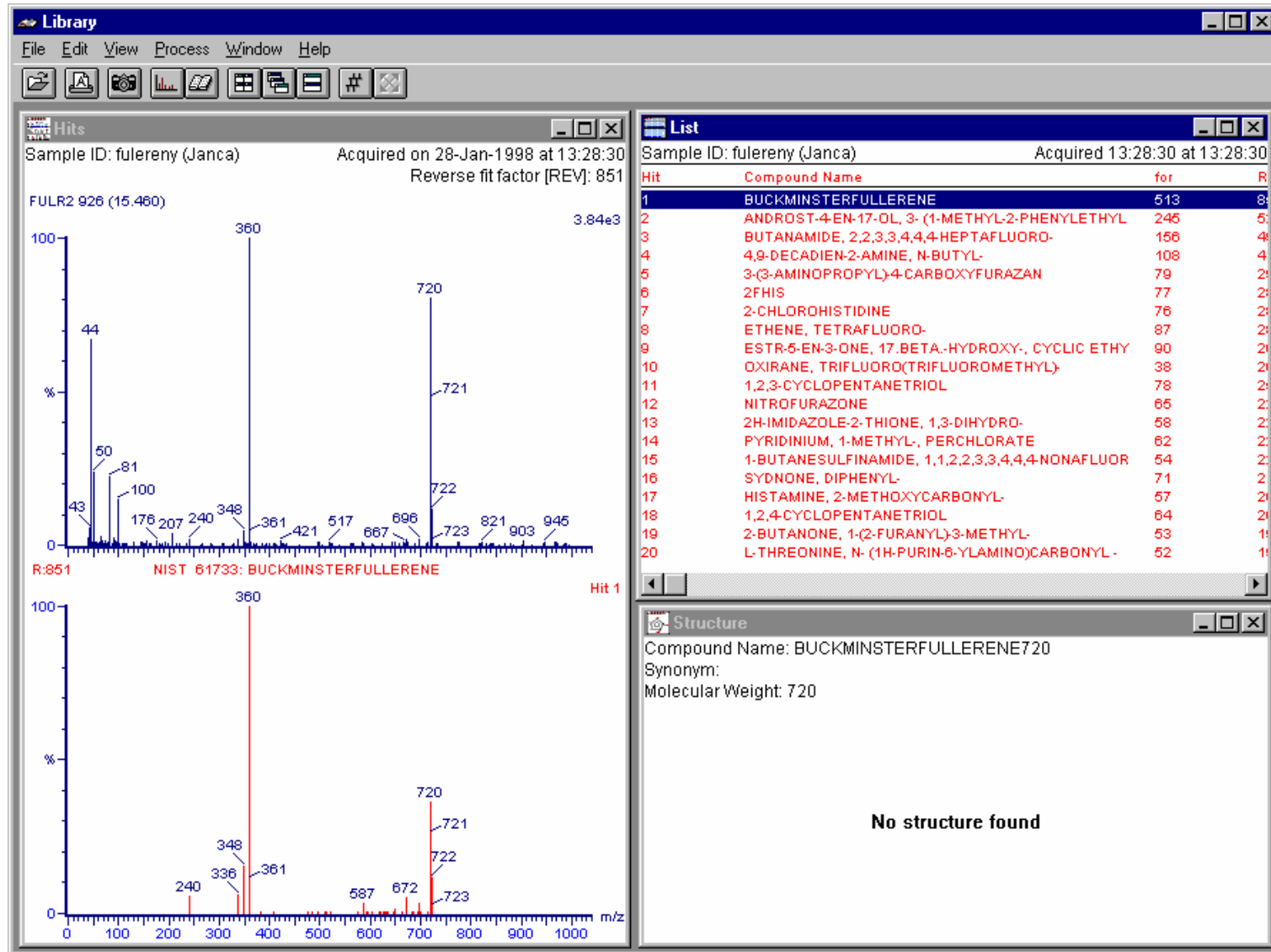
- *Analýza fullerenu (termogram a hmotnostní spektrum):*

50 °C

700 °C

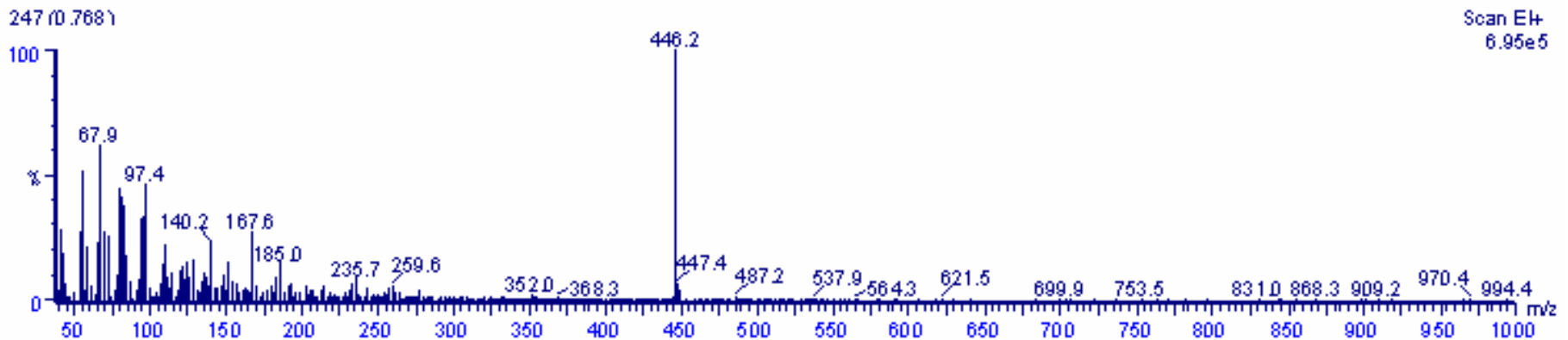
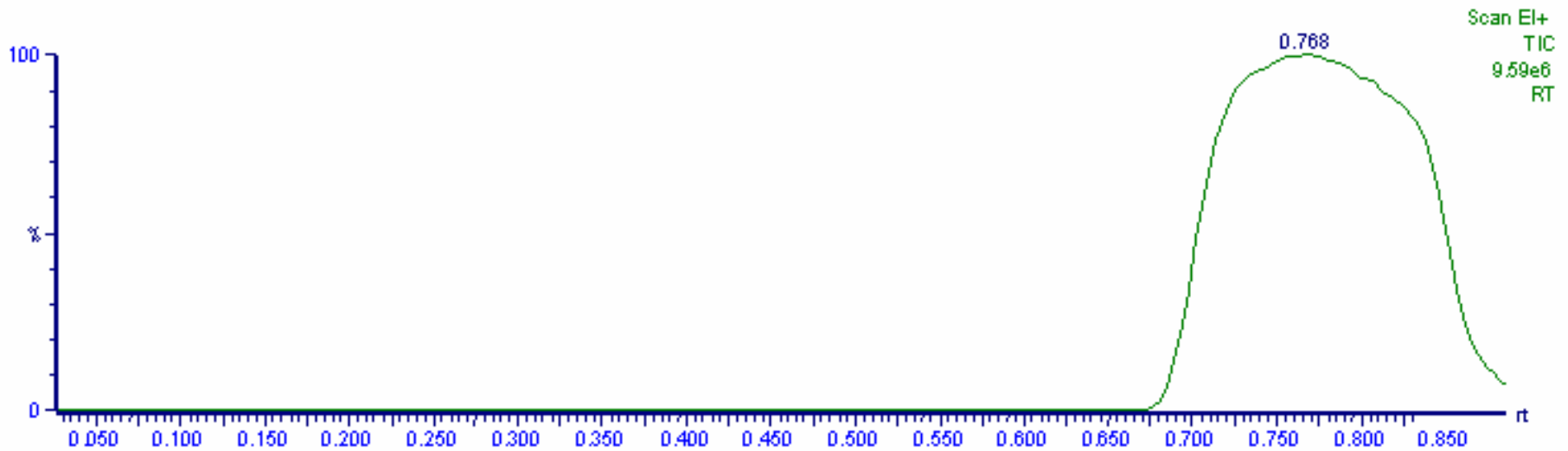


- Příklady stanovení vzorků metodou Solids Probe/MS - pokračování
- *Analýza fullerenů (identifikace v knihovně spekter NIST):*

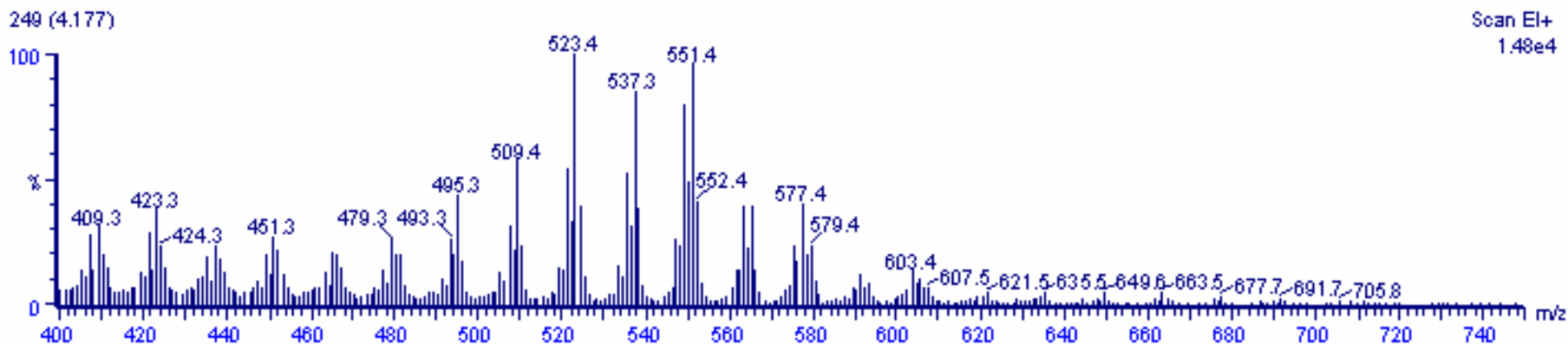
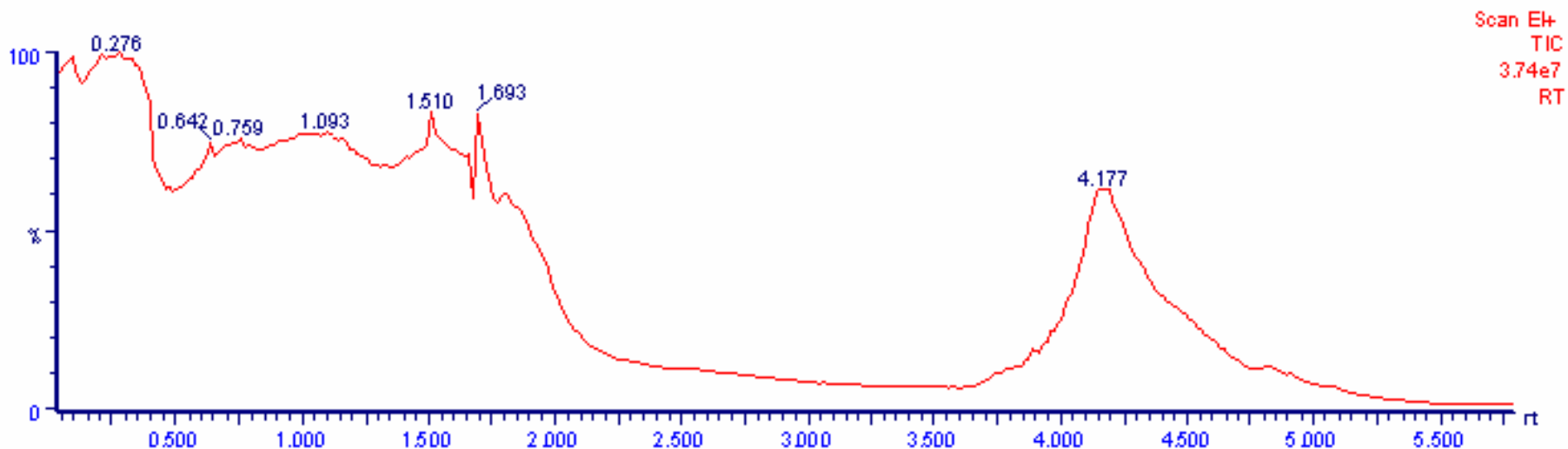


■ Příklady stanovení vzorků metodou Solids Probe/MS - pokračování

- *Analýza směsi huminových kyselin:
termogram a MS spektrum z maxima na termogramu
(EI+, IP=16eV, 510 - 710 °C)*



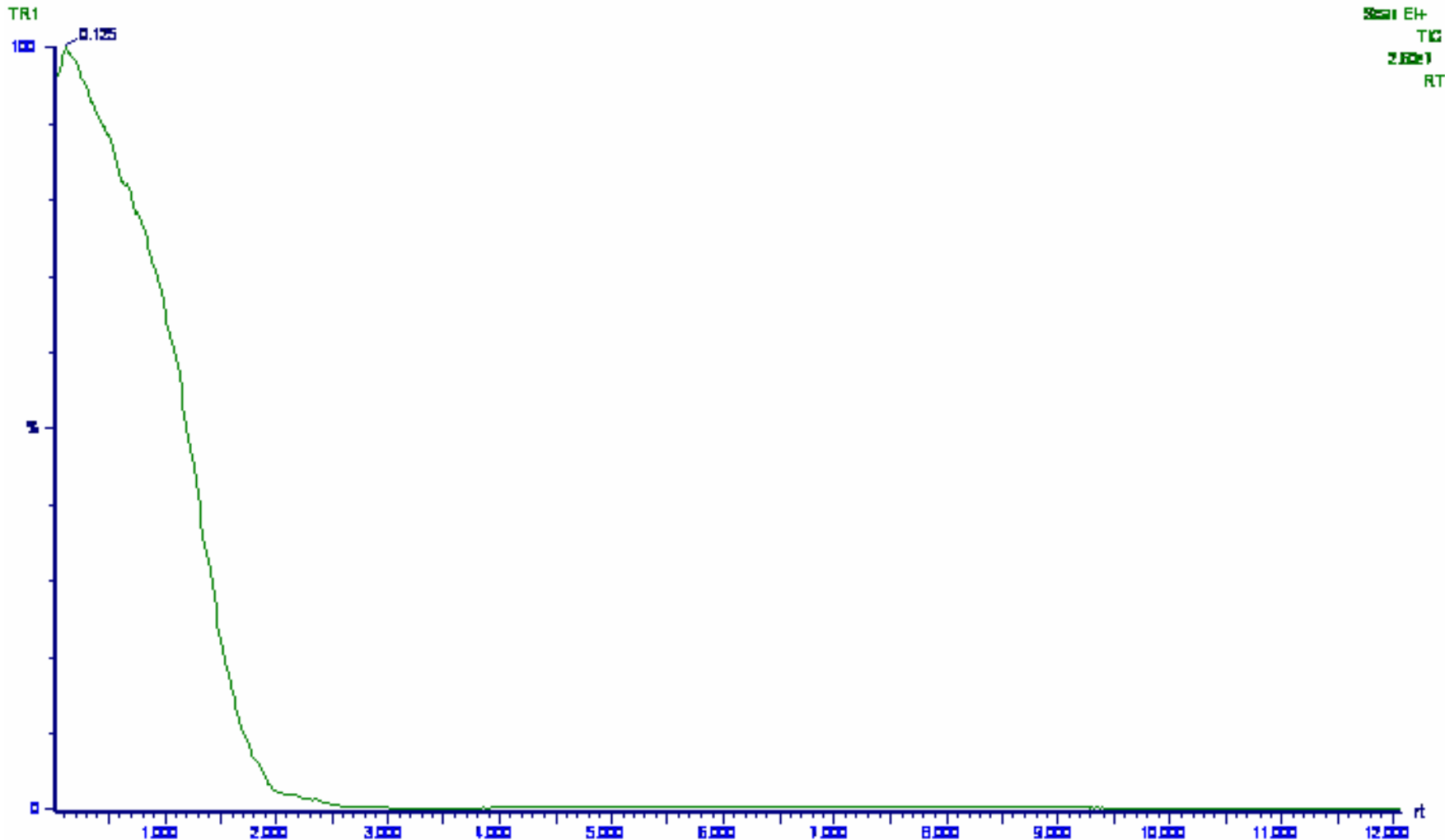
- **Příklady stanovení vzorků metodou Solids Probe/MS - pokračování**
- *Analýza směsi huminových kyselin po derivatizaci (TBAOH): termogram a MS spektrum z jeho posledního maxima (EI+, IP=16eV, 50 - 710 °C)*



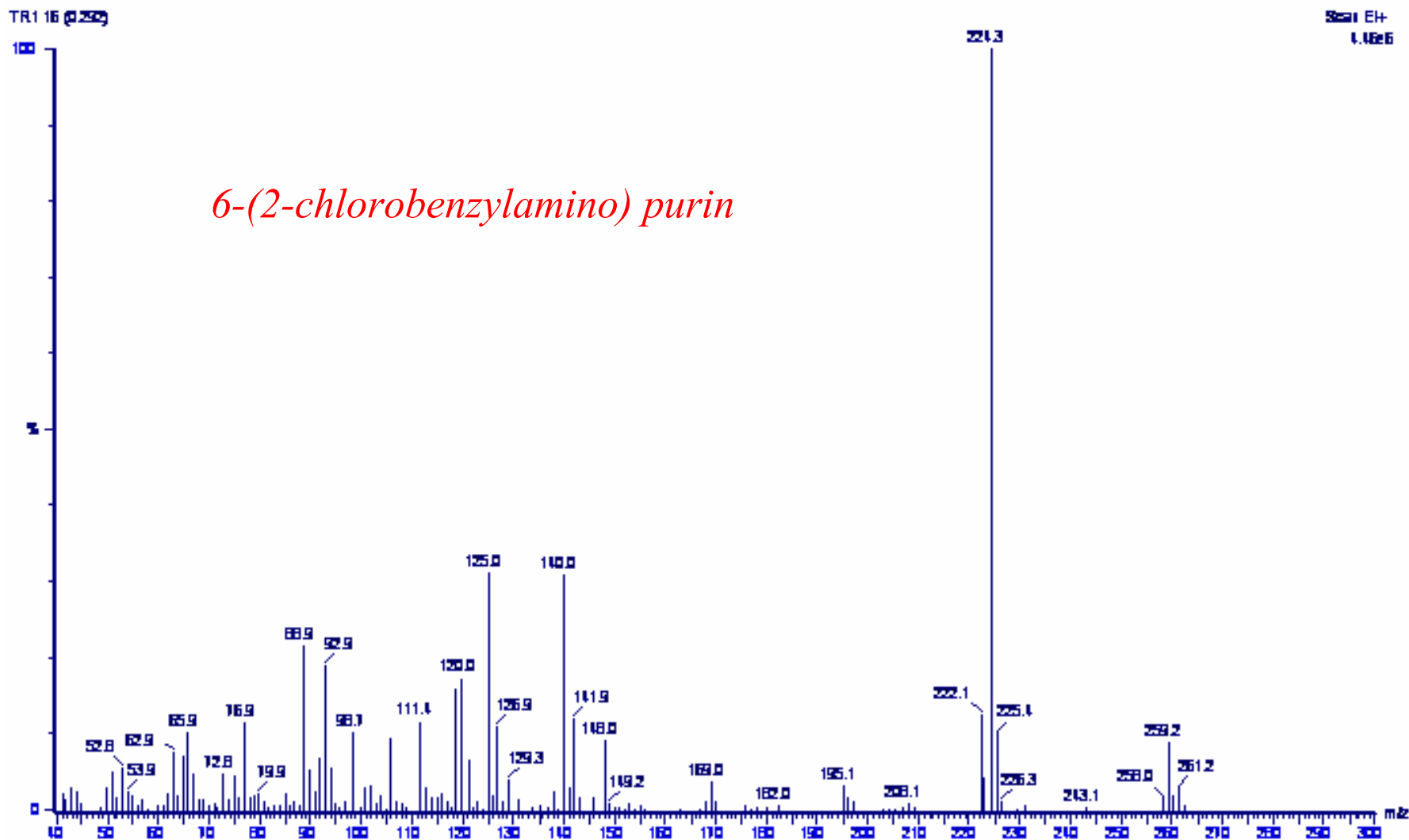
- **Příklady stanovení vzorků metodou Solids Probe/MS - pokračování**
- *Analýza niklových (II) komplexů s ligandem 6-(2-chlorobenzyl-amino) purin: termogram (EI+, IP=70eV, 30 - 630 °C / 50°C min⁻¹)*

Sample ID: ligand, overeni40-1000.mdb, trav2.spb, 200, 70eV

Acquired on 22-Jul-1999 at 11:26:00



- **Příklady stanovení vzorků metodou Solids Probe/MS - pokračování**
- *Analýza niklových (II) komplexů s ligandem 6-(2-chlorobenzyl-amino) purin: MS spektrum z maxima na termogramu*



Měření tenze par

Spojení Knudsenovy komůrky s hmotnostním spektrometrem

Měření tenzí par málo těkavých látek za vysokých teplot

$$I_i \approx P_i \quad (\text{kovy, oxidy apod.})$$

vzorek → vysoko T efúzní Knudsenova komůrka → hm. detekce

- **Lze získat:**

- termochemické údaje o látkách

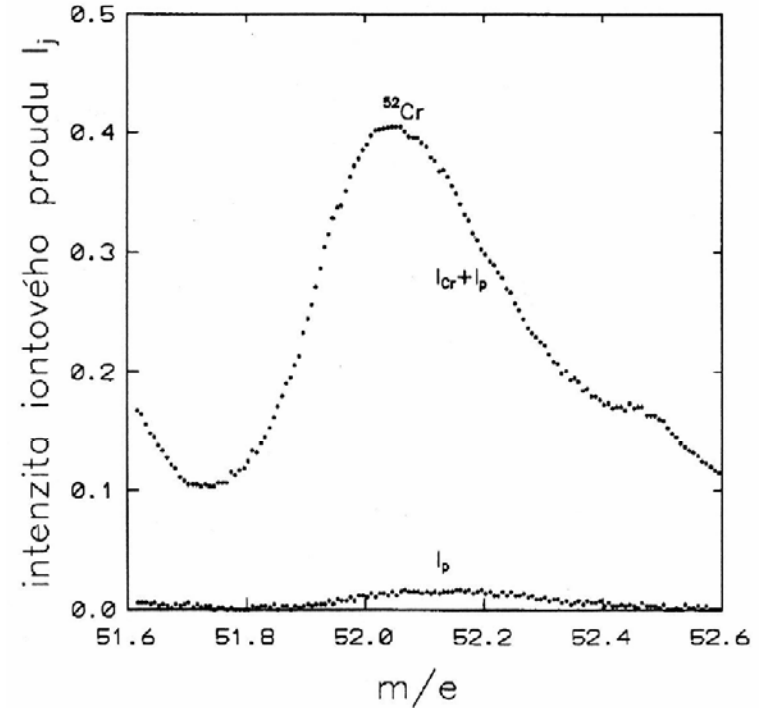
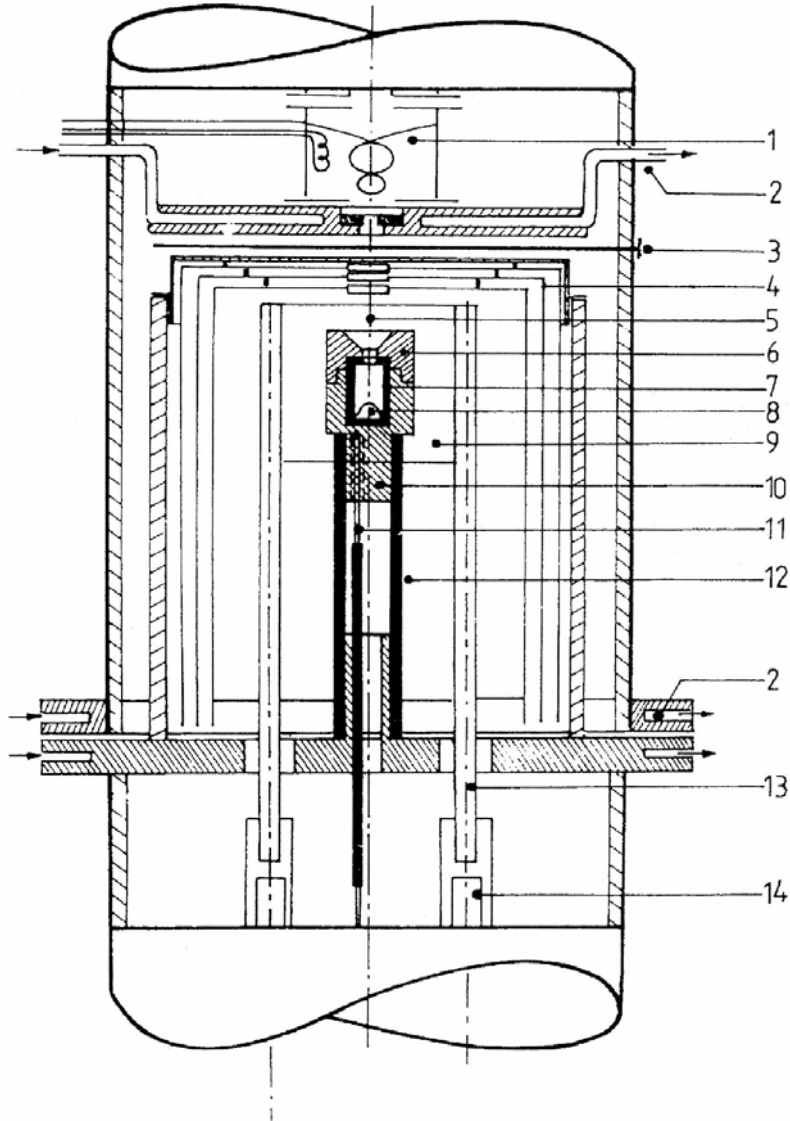
- aktivity složek systému → hodnoty TD funkcí (x, T)

G, H, S



- **Přínos:** v technické praxi

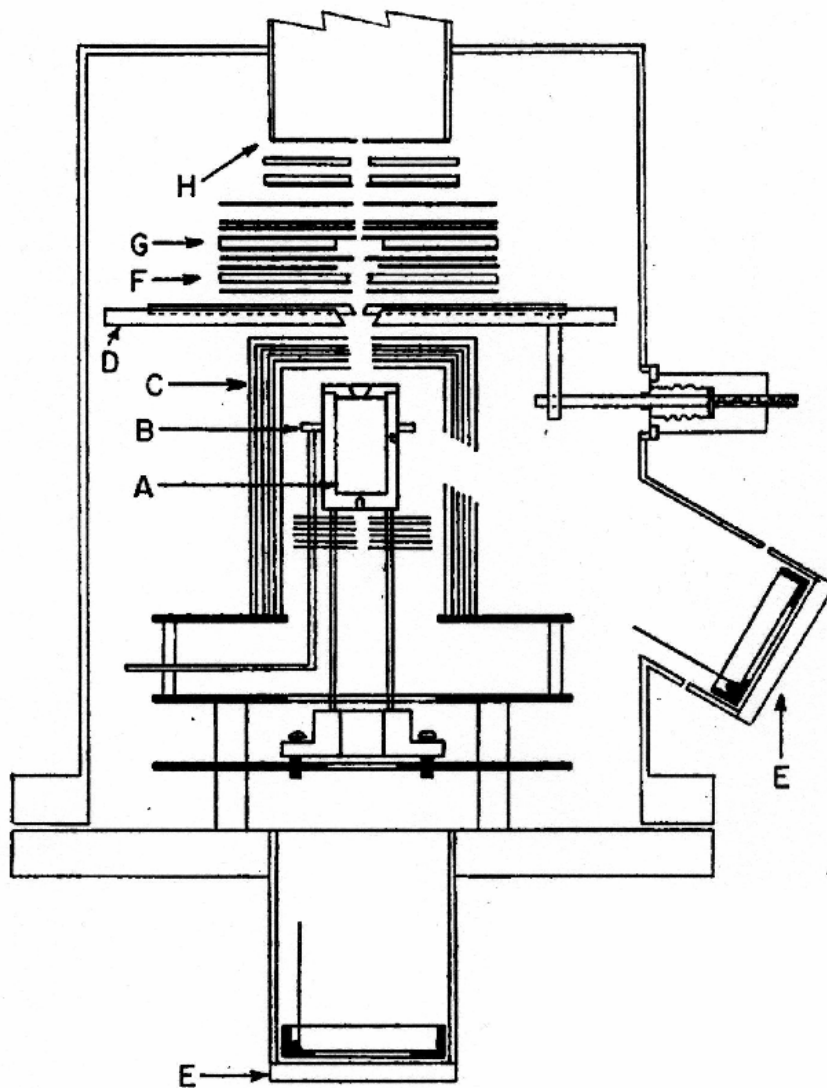
■ *Schematické znázornění Knudsenovy komůrky a ukázka měření tenze par slitiny Fe-Cr-Ni:*



Intenzity iontových proudů ze slitiny
 ($x_{Cr}=0,12$; $x_{Ni}=0,694$) při teplotě 1594K
 a hmotě 52 I_p pozadí plynu

1. Iontový zdroj, 2. Chladicí plášť nastavitelné Cu clony, 3. Clona (uzavírací), 4. Tepelné clony, 5. Molekulární paprsek, 6. Víko vnější komůrky (Mo, Ta), 7. Vnitřní kelímek s víčkem (Al_2O_3 ...), 8. Vzorek, 9. Topná folie (Ta), 10. Vnější Knudsenova komůrka (Mo, Ta), 11. Termočlánek, 12. Nastavitelný nosník komůrky, 13. Držák topné folie, 14. Vodou chlazené elektrické přívody

■ *Schematické znázornění jiného typu Knudsenovy komůrky:*



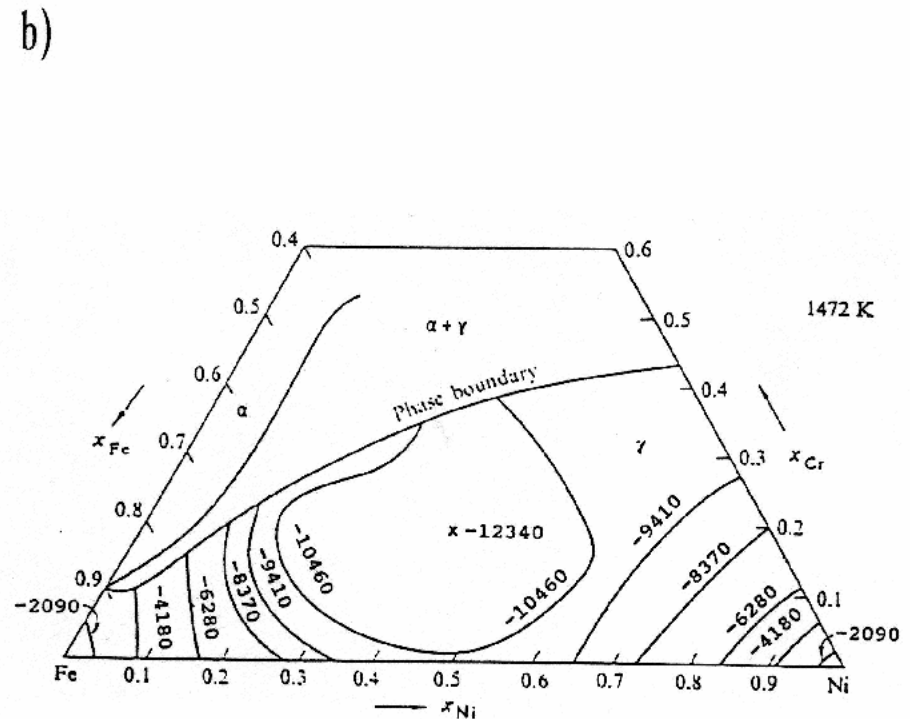
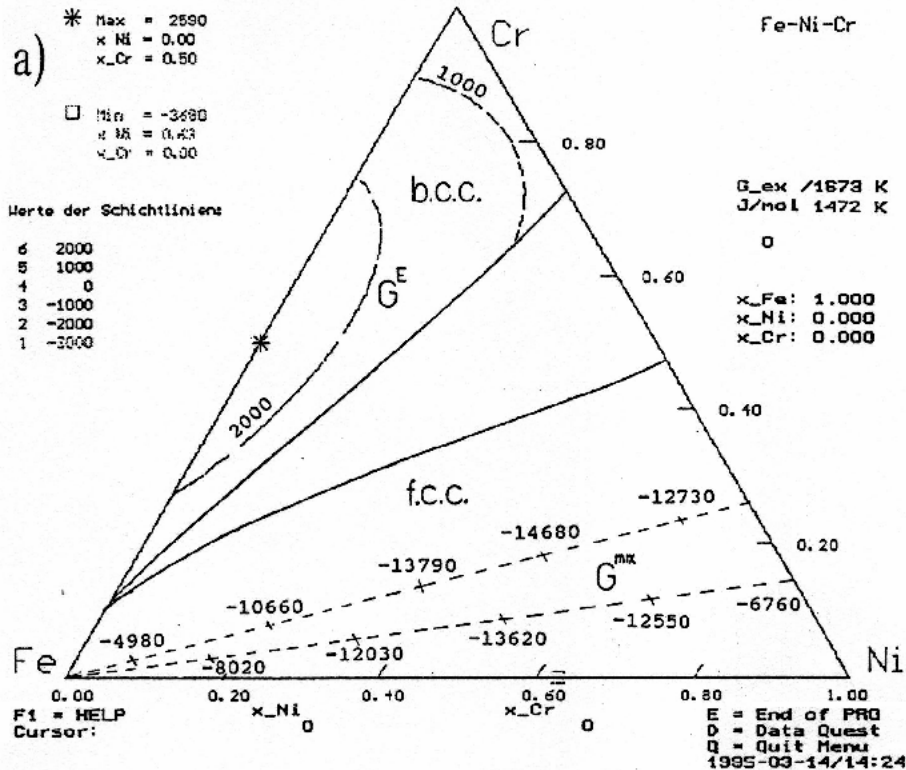
A, Knudsen cell with knife-edge orifice; B, electron bombardment or radiation heating; C, radiation shields; D, movable shutter; E, window for optical pyrometer (alternative thermocouple temperature measuring not shown); F-H, electron bombardment ion source. Molecular beam in line with ion beam.

Zvláštnosti zařízení

- **Zajištění ochrany IZ před ohřevem:**
Knudsenova komůrka musí být tepelně stíněna nebo chlazená
- **Zajištění stabilních TD podmínek:**
 - povrch vzorku dostatečně velký
 - kelímek z odolného materiálu
- **Zajištění rovnovážných podmínek:**
efúzní otvor dostatečně malý (0,5-1,5mm)
- **Zajištění dostatečné ionizace molekulového paprsku látky:** optimalizace podmínek činnosti IZ (po stránce elektrické a mechanické) (pro kovy stačí nižší IP (*viz. př. 2*))
(T je vysoká => rychlost vysoká => pravděpodobnost ionizace menší než pro zbytkovou atmosféru)

Výsledek

- Molární dodatková Gibbsova energie G^E v bcc fázi pro $T=1673\text{K}$ a molární směšovací Gibbsova energie G^{mix} v fcc fázi pro $T=1473\text{K}$ soustavy Fe-Ni-Cr
 a) vlastní měření a b) Slough a Spencer



Termická analýza prostřednictvím MS

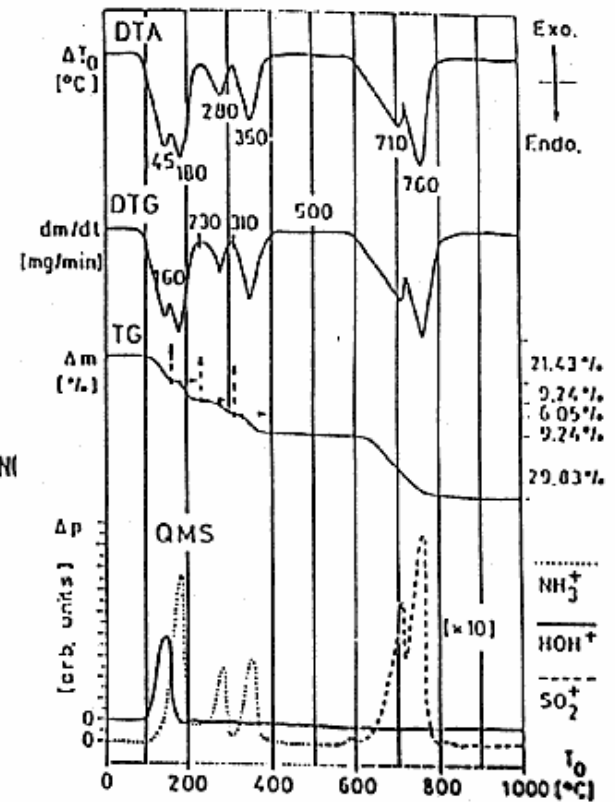
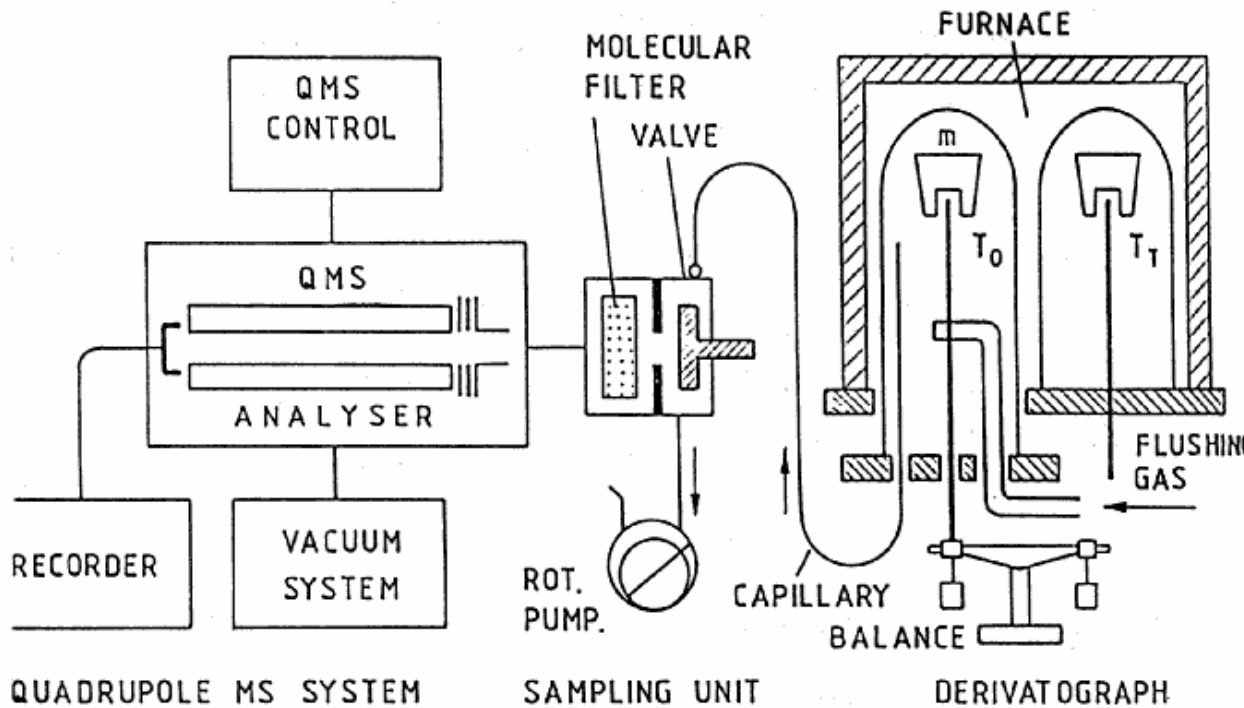
Metody

DIP - pyrolýzní procesy

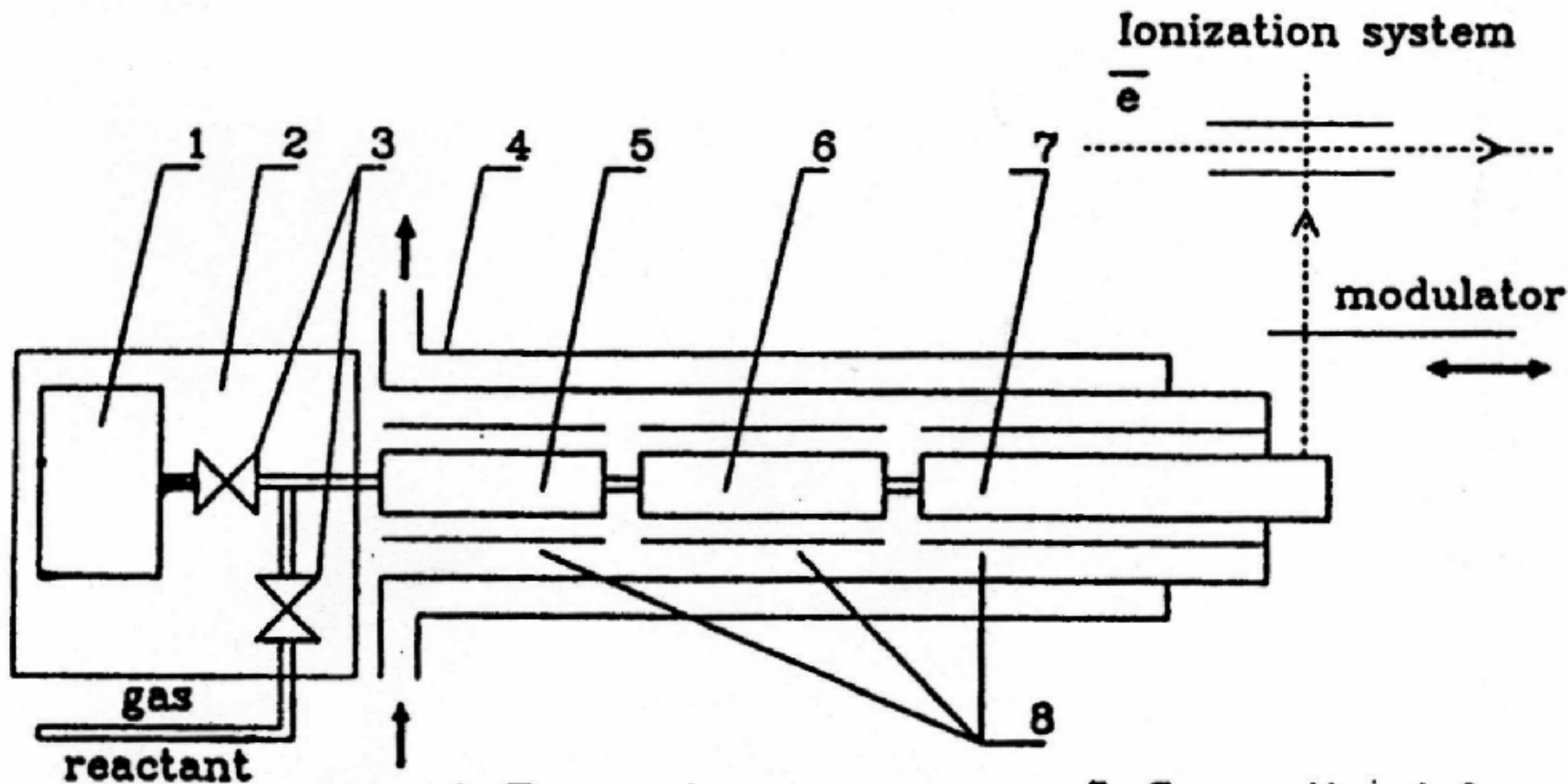
Speciální zařízení

- termogravimetrie s analýzou produktů
- analýza v procesu CVD (chemical vapour deposition)
- ostatní

- *Schematické znázornění termogravimetrické analýzy spojené s hmotnostně spektrometrickou detekcí:*

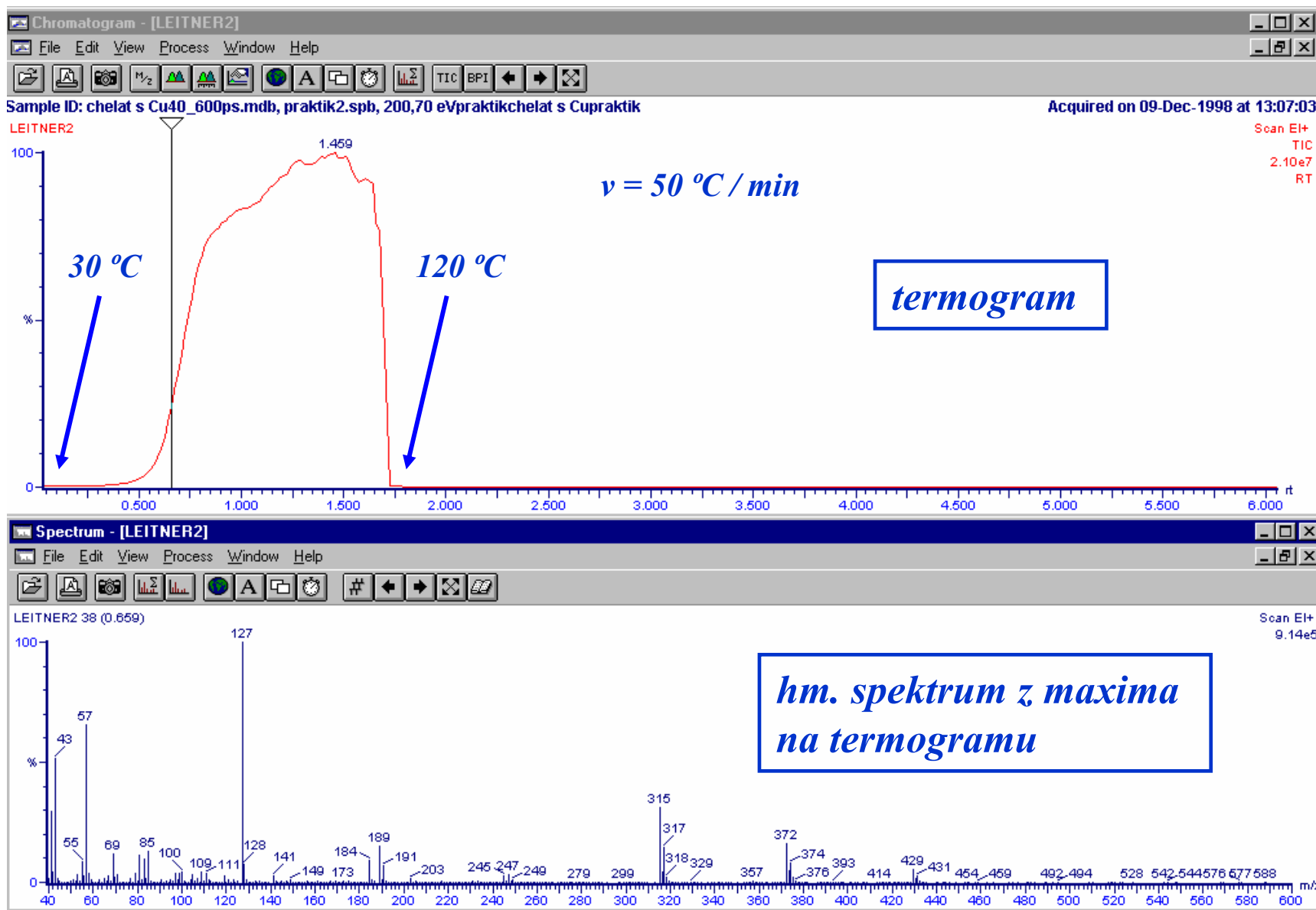


- *Schematické znázornění zařízení pro studium termického rozkladu sloučenin:*

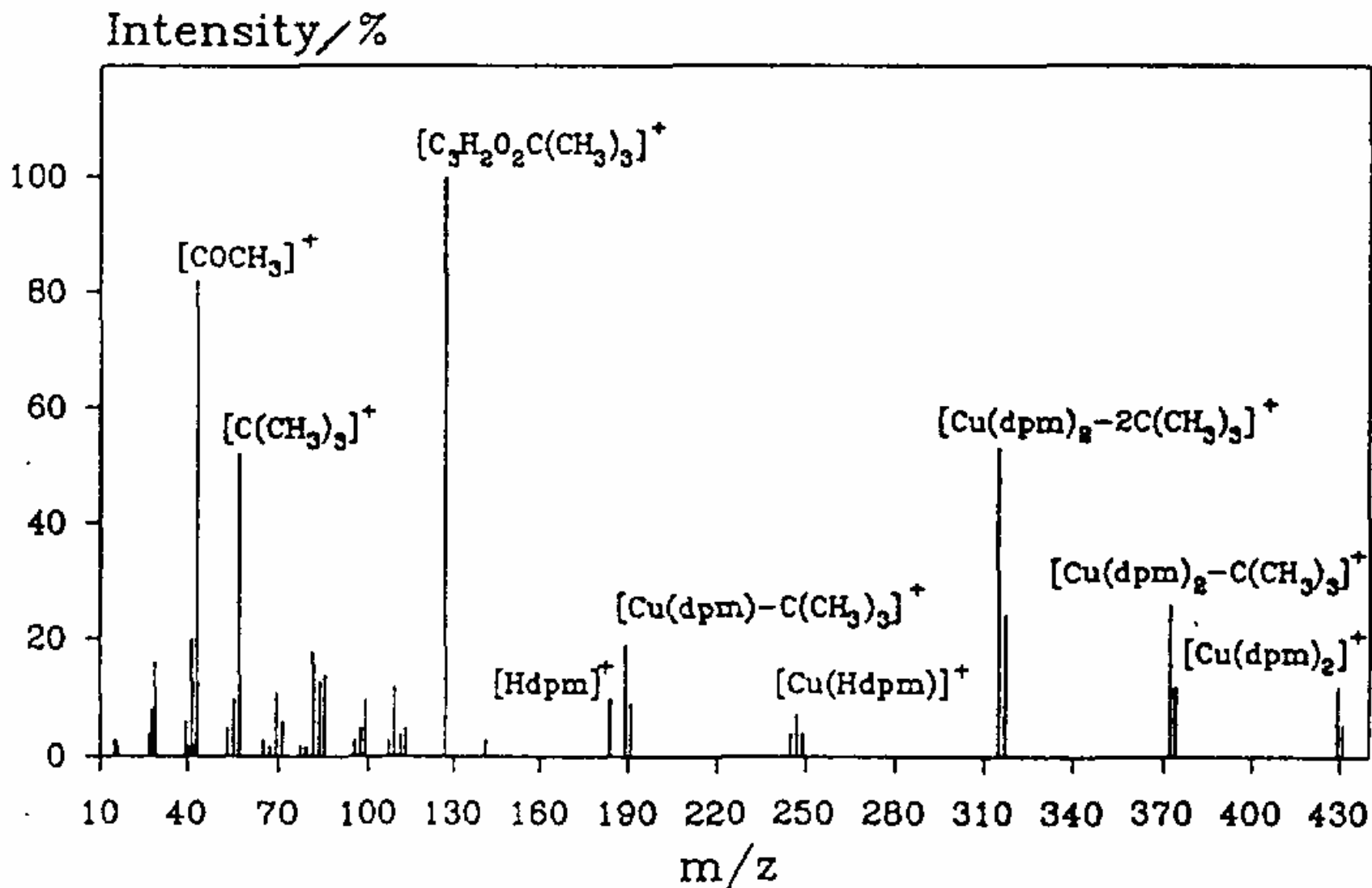


- | | |
|-------------------------|----------------------|
| 1. Evaporator | 5. Connection tube |
| 2. Thermostate | 6. Primary reactor |
| 3. Valves | 7. Secondary reactor |
| 4. Water-cooling screen | 8. Heaters |

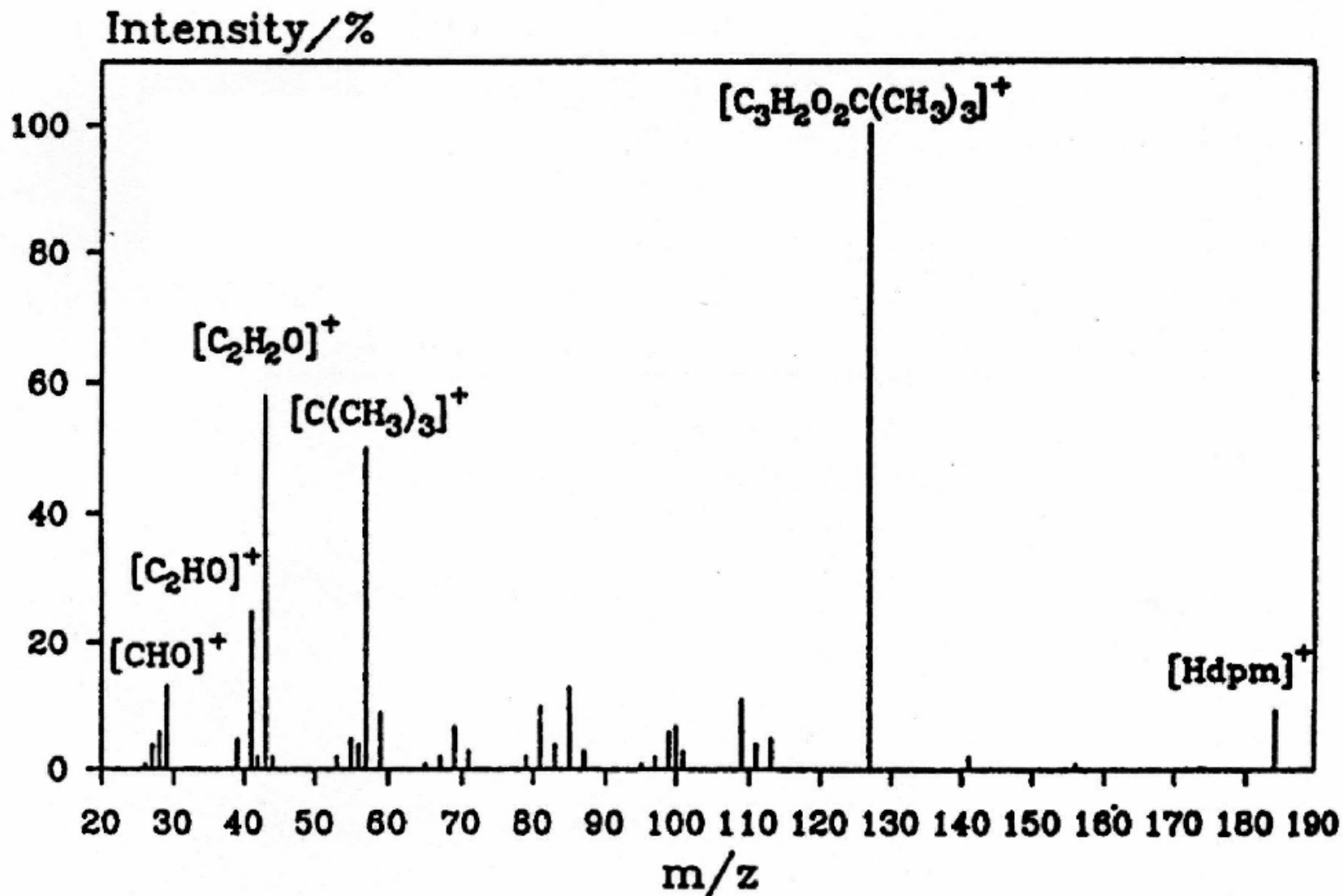
- *Studium tepelného rozkladu komplexu Cu (II) bis (dipivaloylmetanu) jako prekursoru v metodě CVD:*



- *Tabelovaná podoba hmotnostního spektra komplexu Cu (II) bis (dipivaloylmetanu) s identifikací hodnot m/z:*

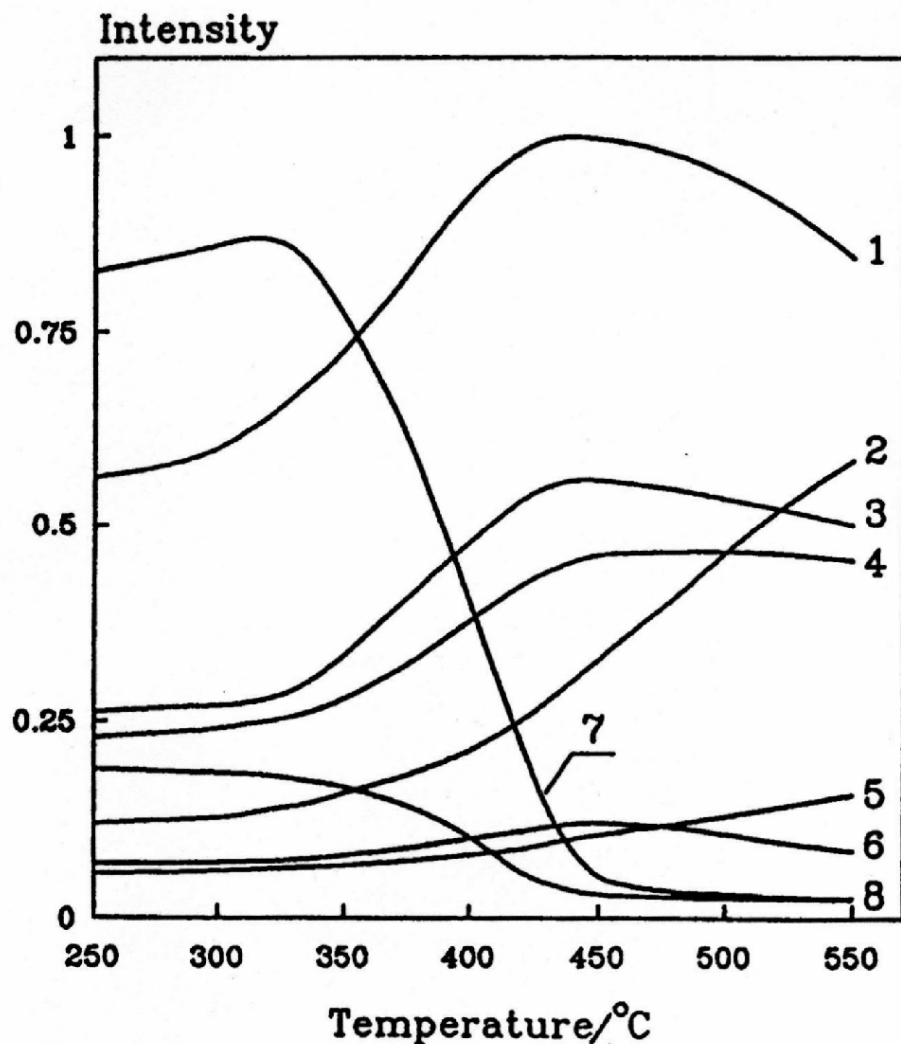


- *Tabelovaná podoba hmotnostního spektra dipivaloylmetanu (2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandionu) s identifikací hodnot m/z:*



- *Teplotní závislost intenzit iontových proudů odpovídajících hlavním produktům termického rozkladu*

Cu (II) bis (dipivaloylmetanu) v plynné fázi:



- 1 $[\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$
- 2 $[\text{C}_2\text{HO}]^+$
- 3 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$
- 4 $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$
- 5 $[\text{CO}]^+$
- 6 $[\text{Hdpm}]^+$
- 7 $[\text{Cu}(\text{dpm})_2 - 2\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$
- 8 $[\text{Cu}(\text{dpm})_2]^+$

14. Netradiční hmotnostní spektrometrie (MIMS, DEMS) Knihovny spekter

Membránový vstup (MIMS, DEMS nebo MSCV)

MIMS (*Membrane Introduction MS*)

DEMS (*Differential Electrochemical MS*)

MSCV (*MS Cyclic Voltametry*)

Sledování látek ve vodném a nevodném prostředí

komůrka → membrána (frita) → hmotn. detekce

■ **Lze získat:**

*údaje o látkách
a změnách*

- kvalita: identifikace látek, monitorování změn v reakční soustavě
- kvantita: množství látek a přírůstek nebo úbytek (standardy)

■ **Přínos:**

analytické aplikace: (vodné systémy - alkohol, organické látky)

sledování změn v reakční soustavě: - oscilační reakce
- biochemické reakce (enzymatické)

studium elektrochemických dějů: - elektrochemické degradace (PCB)
- elektrodové děje (adsorpčně - desorpční)

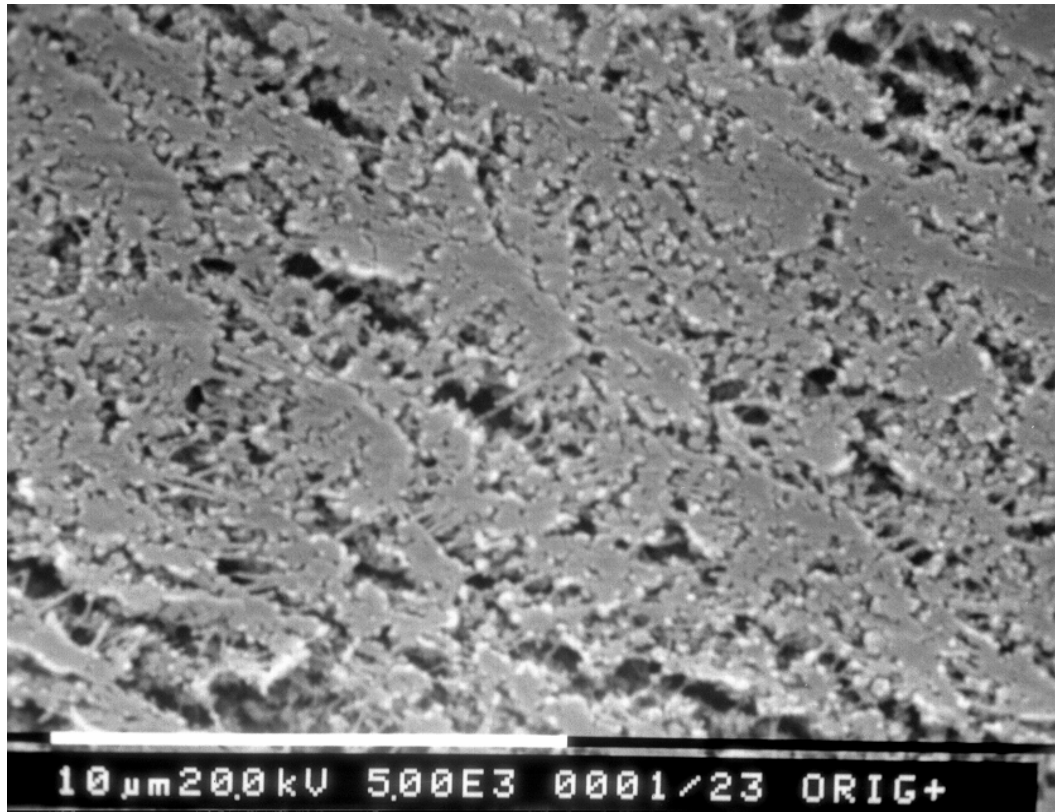
■ rozdělení:

- chemický reaktor (klasický případ MIMS)
- biochemický reaktor (klasický případ MIMS)
- elektrochemický reaktor (metody MSCV, DEMS)

■ Zvláštnosti zařízení:

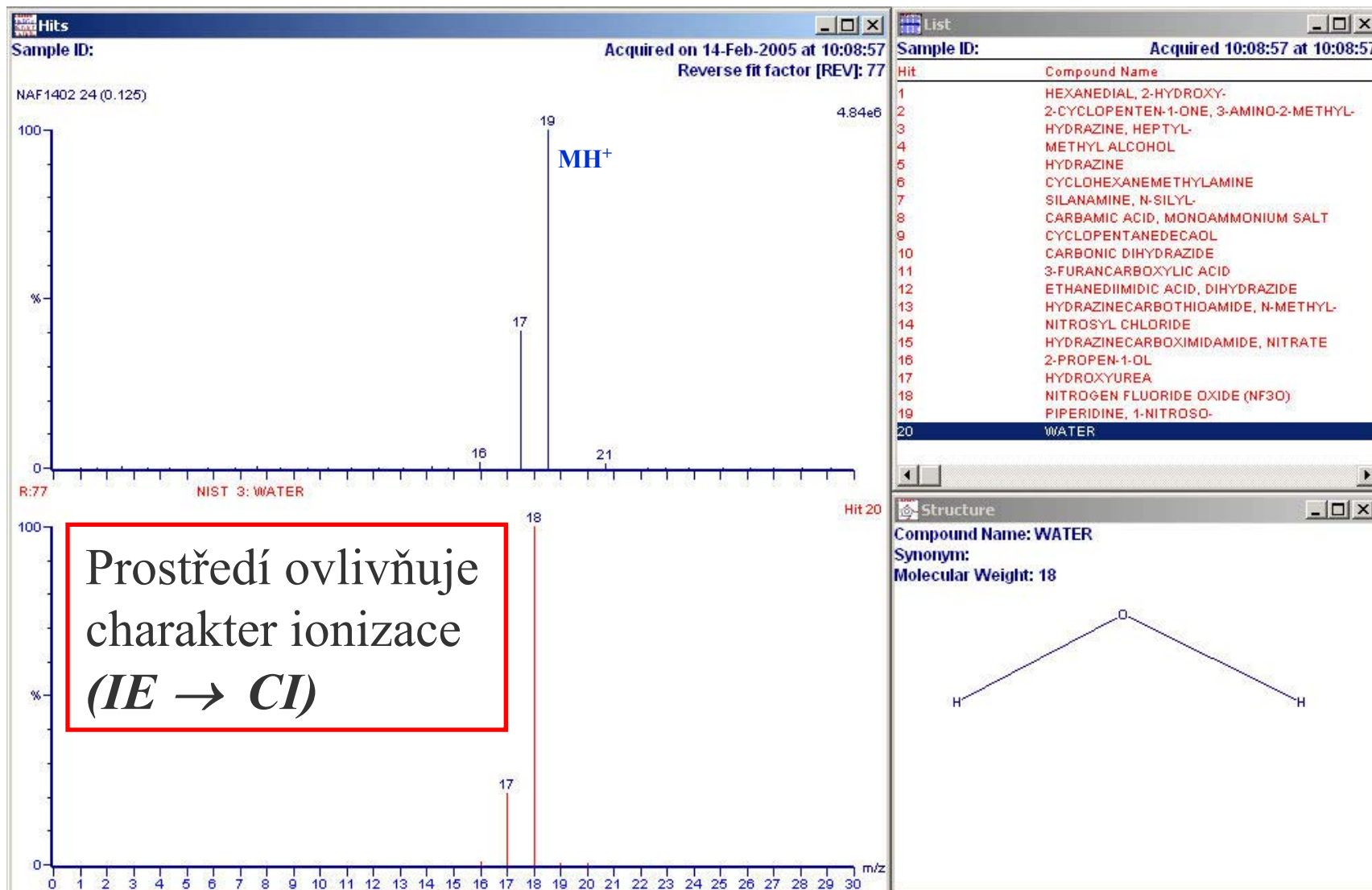
- zajištění průchodu pouze vybraných druhů látek:
závisí na typu a polaritě membrány (hydrofóbní PTFE s definovanou pórovitostí - desetiny až setiny μm) polytetrafluorethylenová
- zajištění krátké doby odezvy (desetiny-jednotky sekund):
realizace co nejkratšího spojení, ovlivnitelné též mícháním (transport k membráně a difúze skrz ni)
- ***vodné prostředí:*** chemická ionizace
(spektrum navýšeno o hm. jednotku)

- **Specifikace parametrů membrán**
- *Snímek membrány PTFE ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM):*
- ⊗ membrána PTFE (GoreTex S10570, póry 0.02 μm , tloušťka 75 μm , porosita 50%)

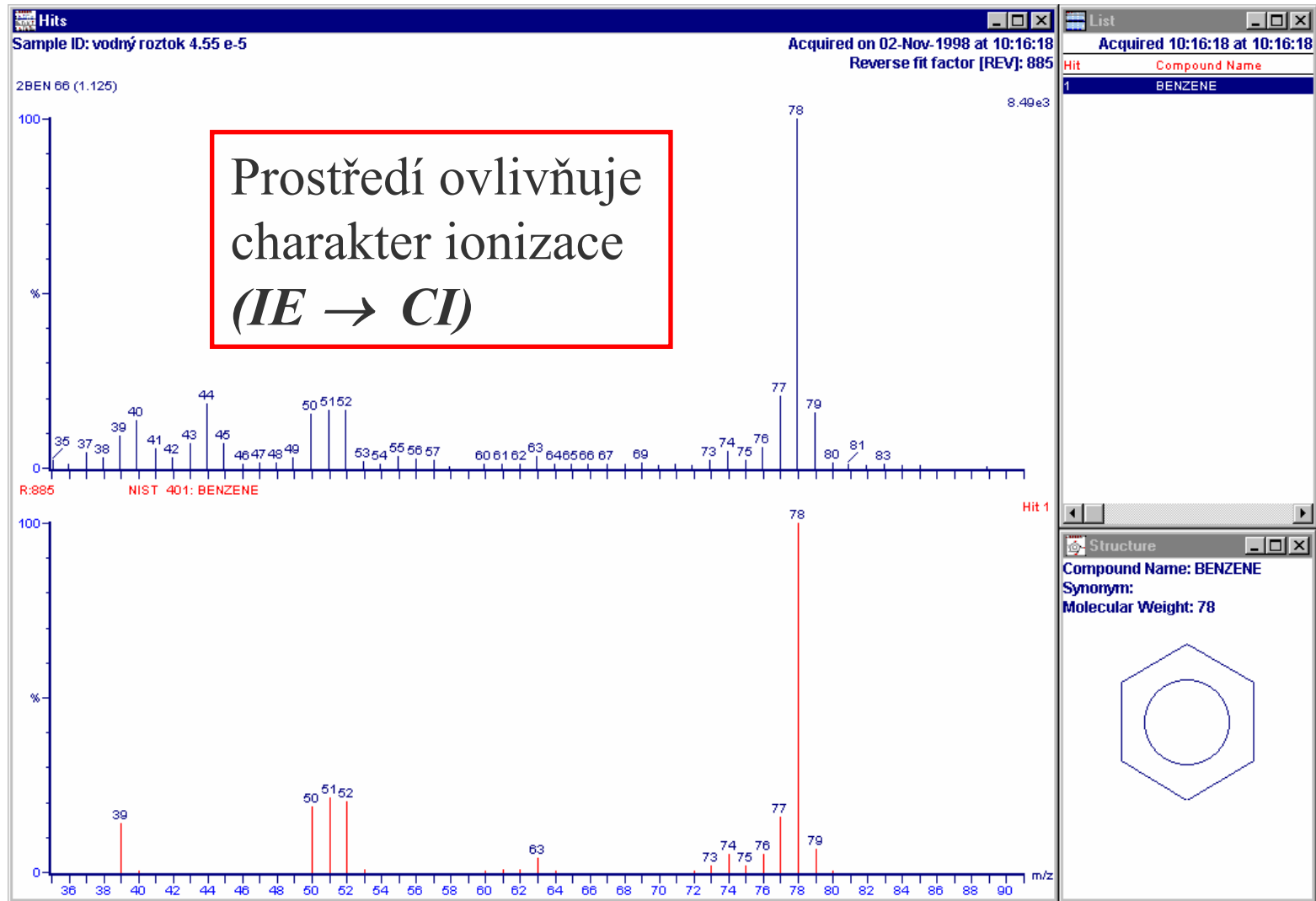


- ⊗ ocelová frita (Siperim R14, Tridelta, Dortmund, SRN, póry 14mm, porozita 26%)
- Hmotnostní spektrometr TRIO 1000** (Finnigan MAT, Fisions Instruments, USA)
- ⊗ programové vybavení pro sběr a analýzu dat MASSLAB

- **Vliv prostředí na charakter hmotnostního spektra - opakování**
- *Spektrum vody z měření vodného roztoku technikou MIMS porovnané se spektrem z knihovny spekter NIST:*



- **Vliv prostředí na charakter hmotnostního spektra - opakování**
- *Spektrum benzenu z měření vodného roztoku technikou MIMS porovnané se spektrem z knihovny spekter NIST:*



Historie vývoje techniky MIMS

- **Aplikace na různé analytické problémy** => *vývoj interface*
- **Hoch (1963)** - studium fotosyntézy a respirace
(reakce v plynné fázi)
- **Bruckenstein (1971)** - analýza plynů z elektrochemických procesů
- **Calvo (1981)** - zkrácení doby odezvy (kinetická studia)
- **Smidt (1992) a Vieltich** - studium kinetiky CO₂, vznikajícího v průběhu Bělousovy-Žabotinského oscilační reakce (membrána PTFE)

Historie vývoje technik MIMS - pokrač.

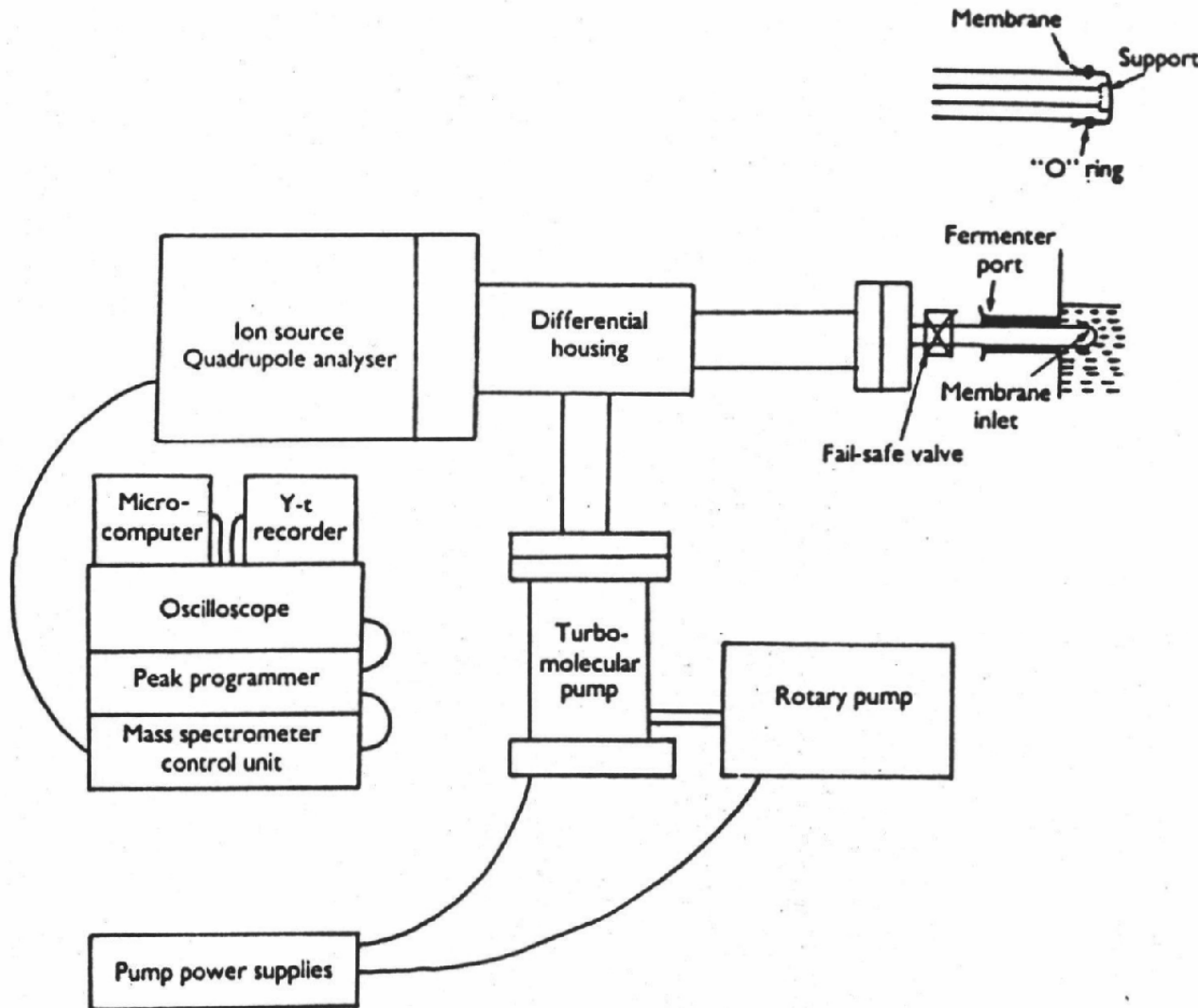
- **Lloyd (1996)** - analýza plynů z biologických procesů (membrány ze silikonové pryže)
- **Ojala (1997)** - stanovení organických látek ve vodných roztocích přímo a po acetylaci (metylpolysiloxanové membrány)
- analýzy ze životního prostředí



- **Široká oblast aplikací**
(životní prostředí, biologie, chemie ...)

Počátky kinetických aplikací (*Lloyd*)

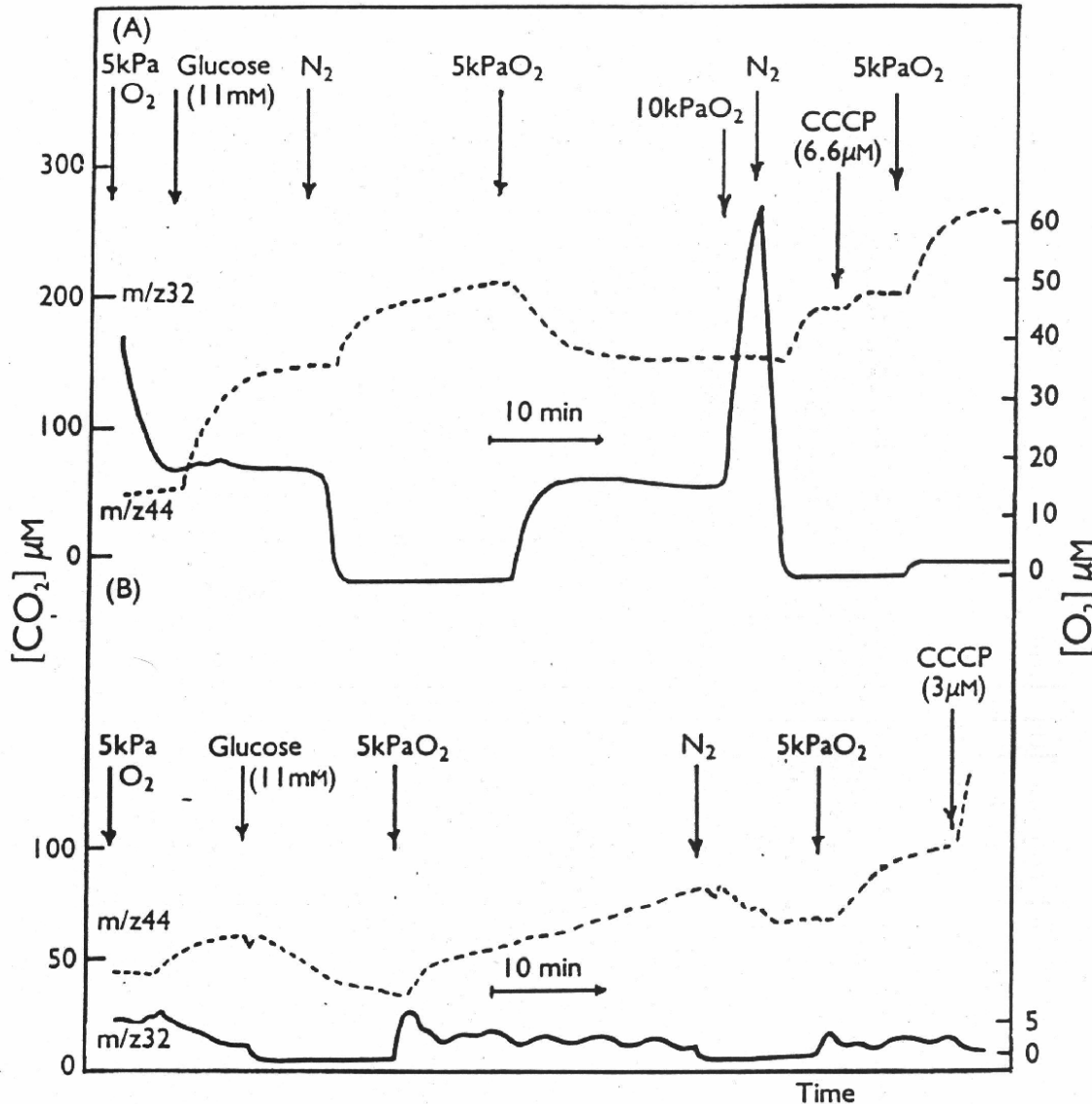
- Schéma MIMS pro sledování a řízení rozpuštěných plynů a těkavých produktů z fermentačního procesu:



Kinetické aplikace (Lloyd)

- pokrač.

- *Současné sledování příjmu O_2 a tvorby CO_2 v kvasnicích.*



(A) ... Pasteurova reakce (inhibice tvorby CO_2 prostřednictvím O_2) v kvasinkách

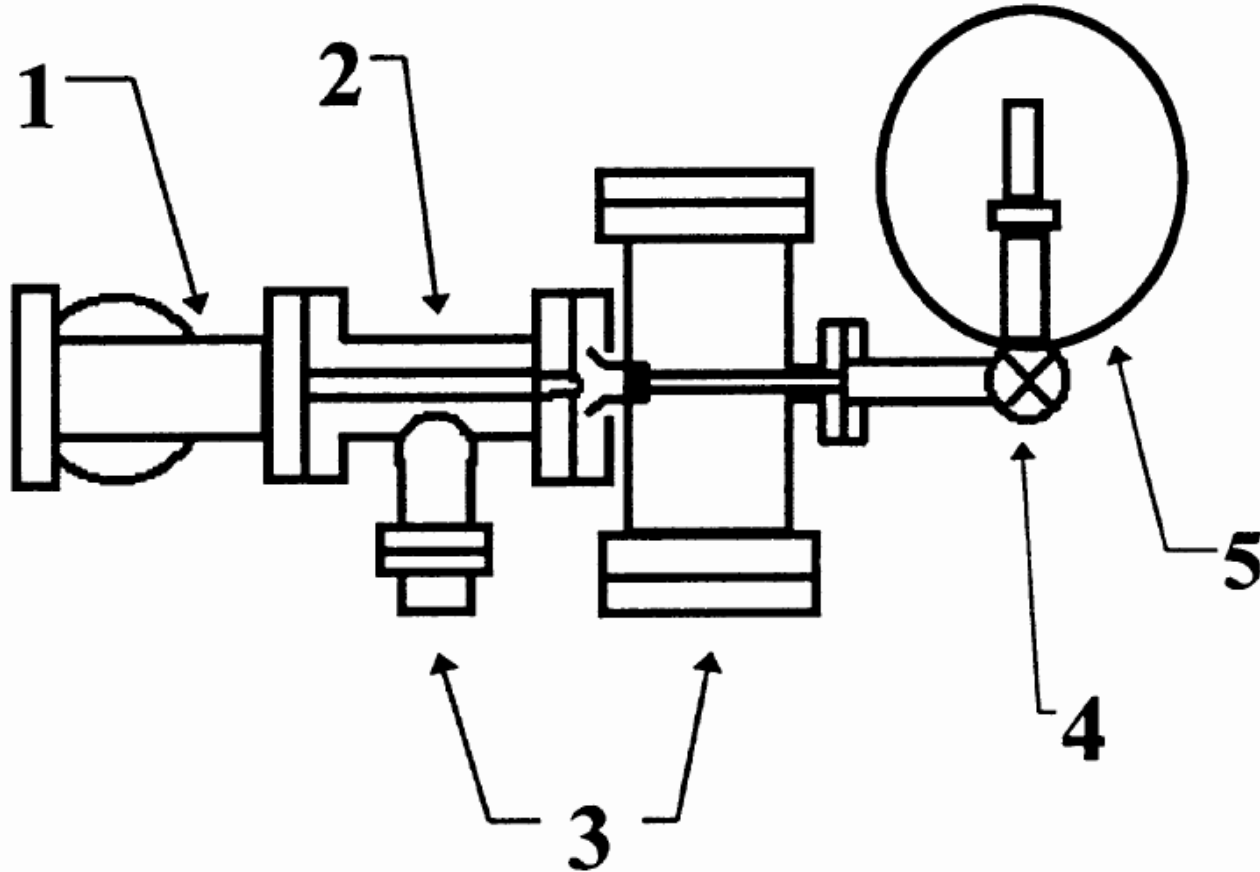
Saccharomyces uvarum (10^8 buněk/ml).

(B) ... Oscilace v respiraci kvasinek *Candida utilis* ($2 \cdot 10^8$ buněk/ml).

CCCP, carbonyl cyanide *m*Cl-fenylhydrazon, rozpojovač pro uchovávání energie z aerobního procesu, brzdí Pasterův jev a urychluje respiraci:

Analytické aplikace

- *Schematické znázornění interface MIMS:*

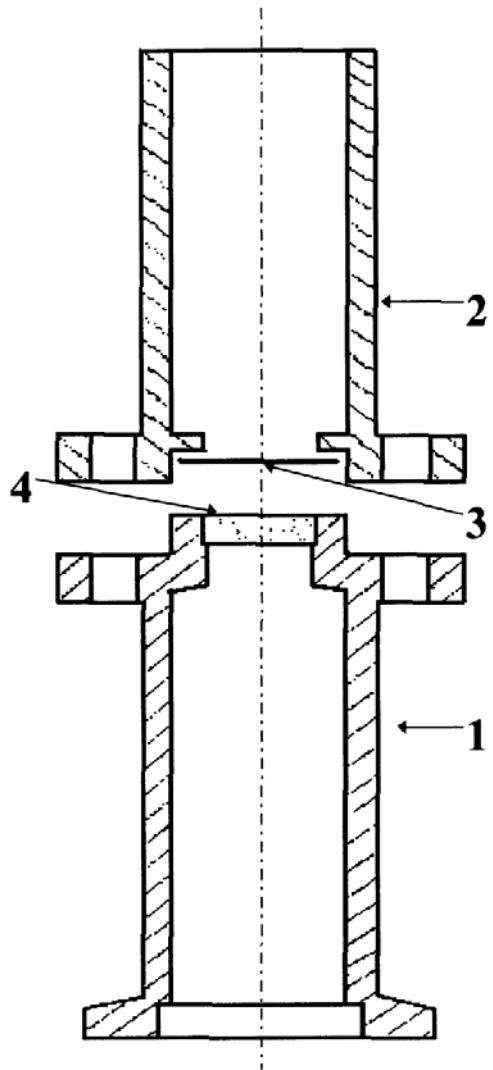


1 – kvadrupólový analyzátor, 2 – iontový zdroj,
3 – přívody k vakuovým pumpám, 4 – spojovací ventil, 5 – reaktor

Analytické aplikace

- pokrač.

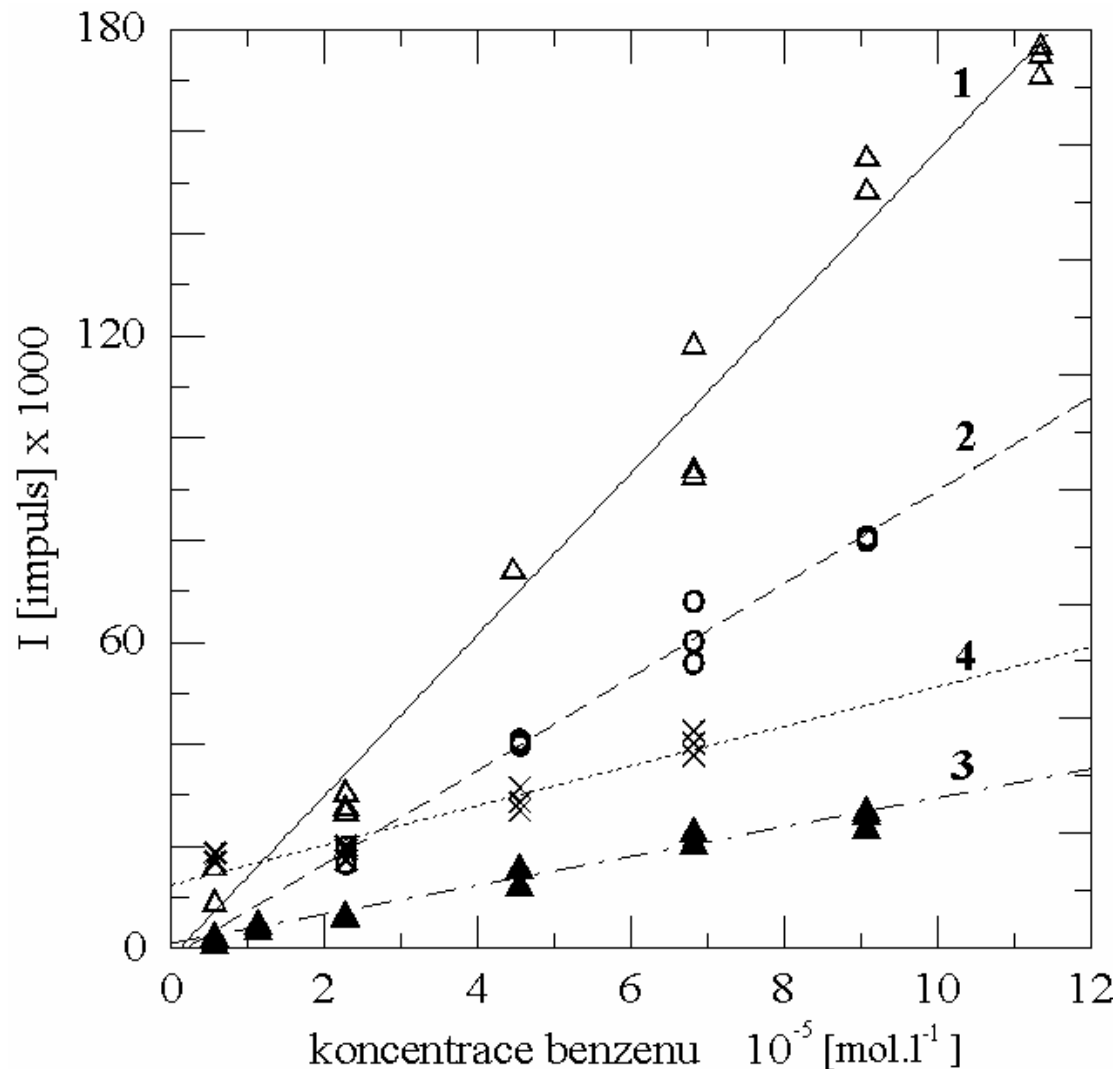
- *Detailní zobrazení reaktoru k interface MIMS pro běžné aplikace:*



- 1 – spojovací podstavec,
- 2 – teflonový reaktor,
- 3 – teflonová folie,
- 4 – ocelová fritá

Analytické aplikace

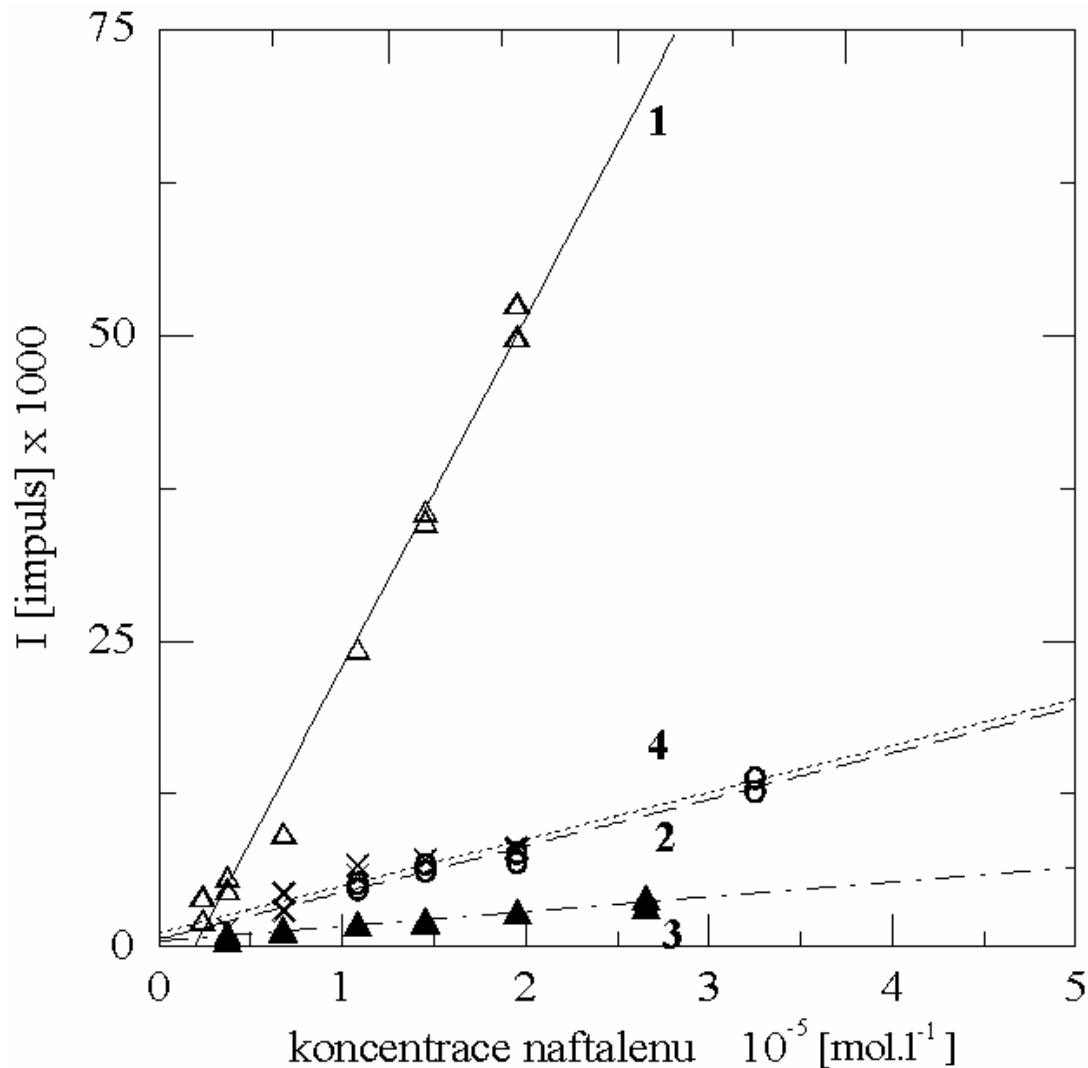
- Stanovení benzenu ve vodě pro různé membrány
(detekční limit pro benzen stanoven na $2.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$)



Analytické aplikace

- pokrač.

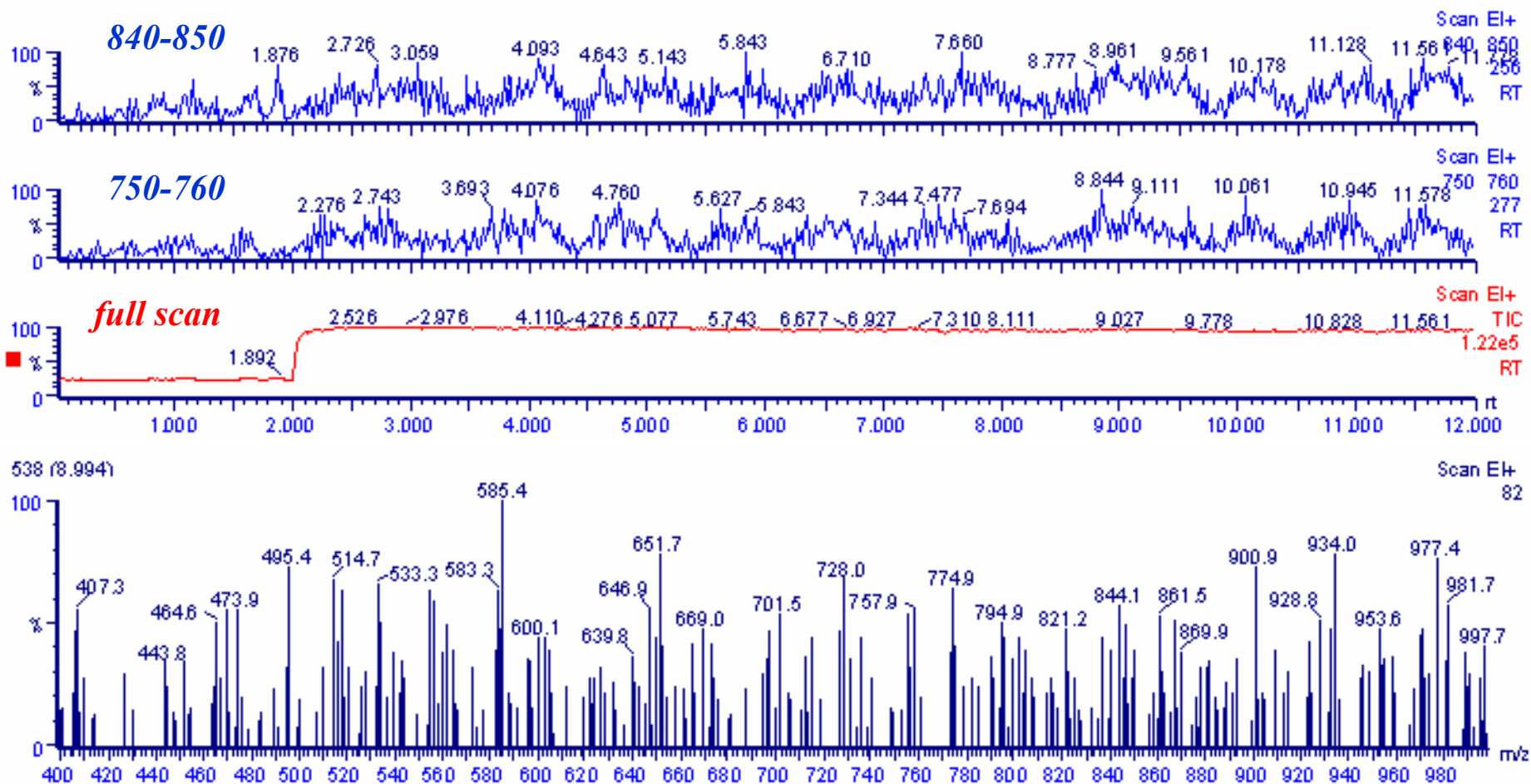
- Stanovení benzenu ve vodě pro různé membrány
(detekční limit pro naftalen stanoven na $6.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$)



Analytické aplikace

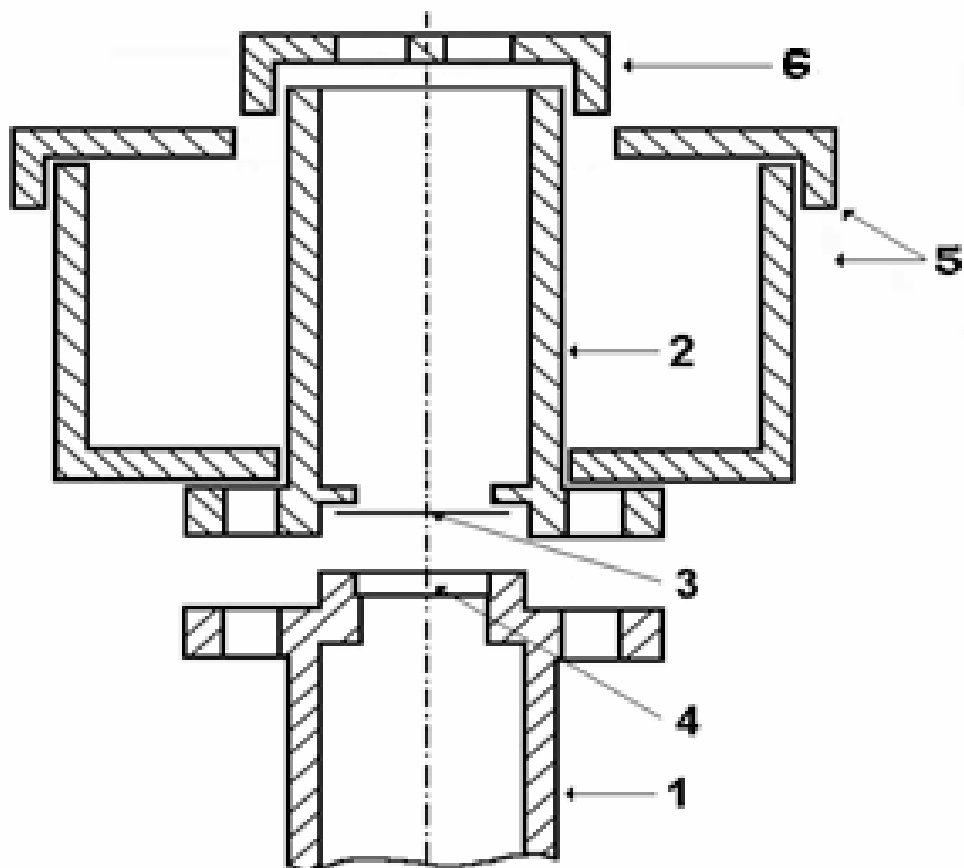
- pokrač.

- Analýza směsi huminových kyselin metodou MIMS:
Mód Full Scan (2-1000 Da) a hmotnostní chromatogramy (840-850 a 750-760 Da) (EI+, IP=70eV, 510 - 710 °C, membrána PTFE)



Kinetické aplikace

- *Detailní zobrazení reaktoru k interface MIMS pro kinetické aplikace:*



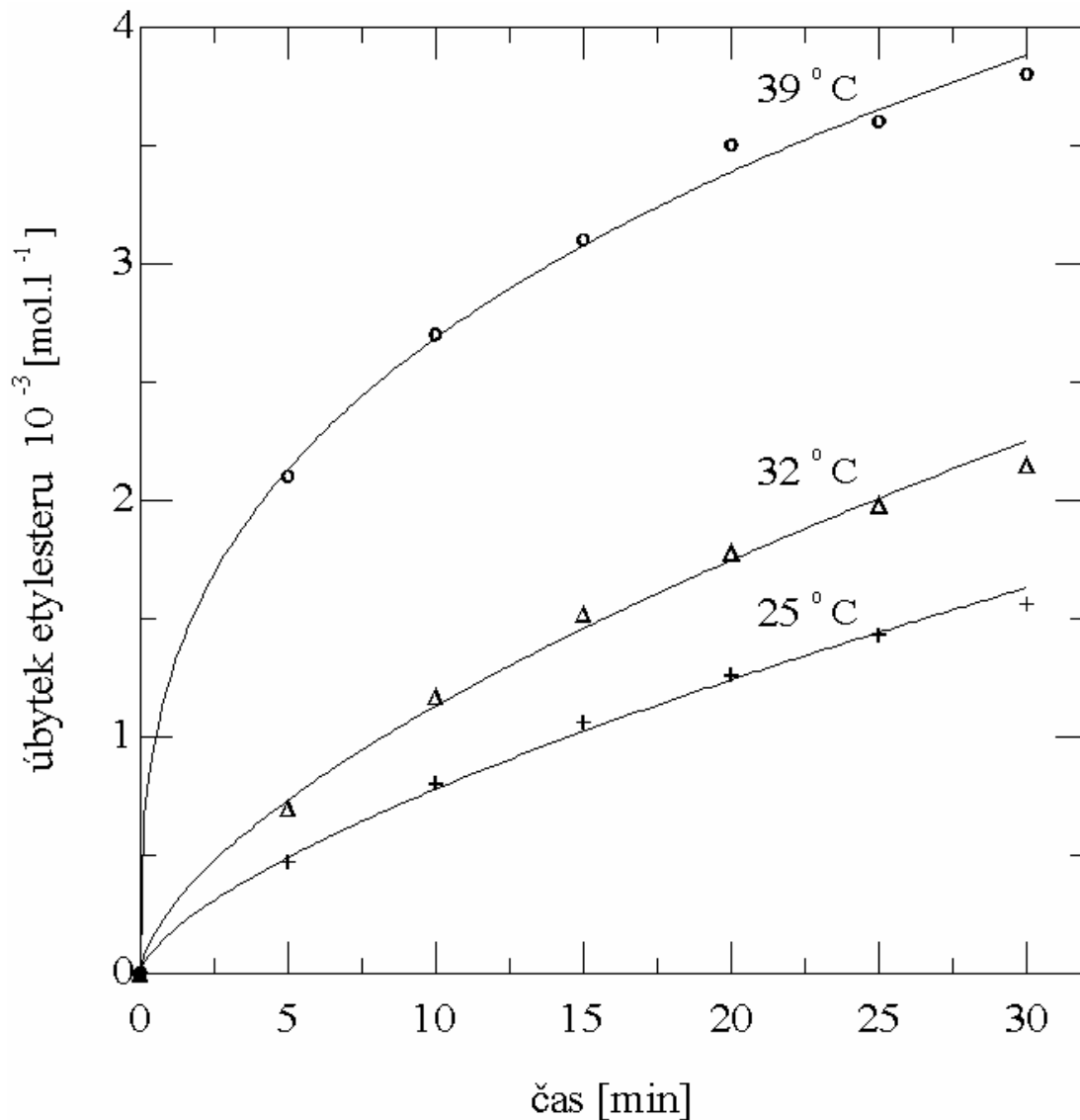
- 1 – spojovací podstavec,
- 2 – teflonový reaktor,
- 3 – teflonová folie,
- 4 – ocelová fritá
- 5 – termostat
- 6 – teflonový kryt pro udržení

Kinetické aplikace

- pokrač.

- Zmýdelnění etylesteru kyseliny octové ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$)

(zpoždění odezvy
< 1 sec)

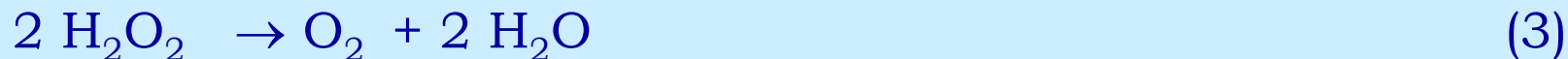


Kinetické aplikace *- pokrač.*

Brayova – Liebhafskyho reakce (1921 - 1931)

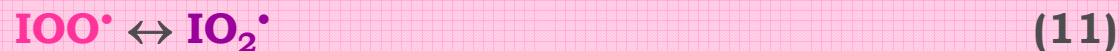
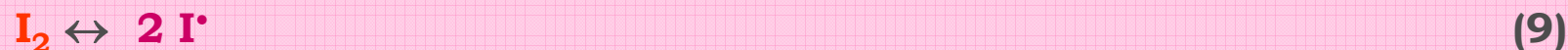
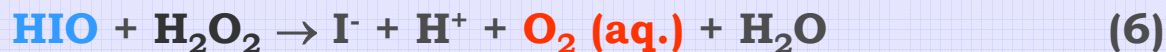
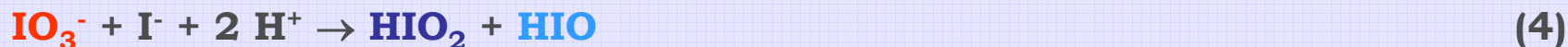
= **iodičnanem katalyzovaný rozklad peroxidu vodíku na kyslík a vodu v kyselém prostředí**

Formální zápis:

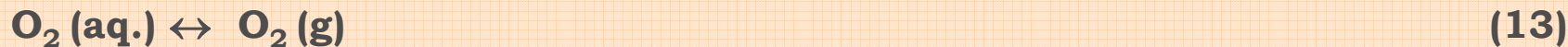


Kinetické aplikace - pokrač.

Mechanismus - Ľ. Treindl a R. M. Noyes (1993):



Nová reakce (Treindl, Noyes) :



Výsledky

Nastavené podmínky:

- ⊗ koncentrace $[H^+]$ 0.05 M
 $[IO_3^-]$ 0.094 M
 $[H_2O_2]$ 0.19 M
- ⊗ $t = 50 (\pm 0.02) ^\circ C$
- ⊗ nepřetržité míchání (2200 ot./min.)
- ⊗ SIM mód MS - sledované hmoty: O_2 , HIO, HIO_2 a I_2

Sledované vlivy:

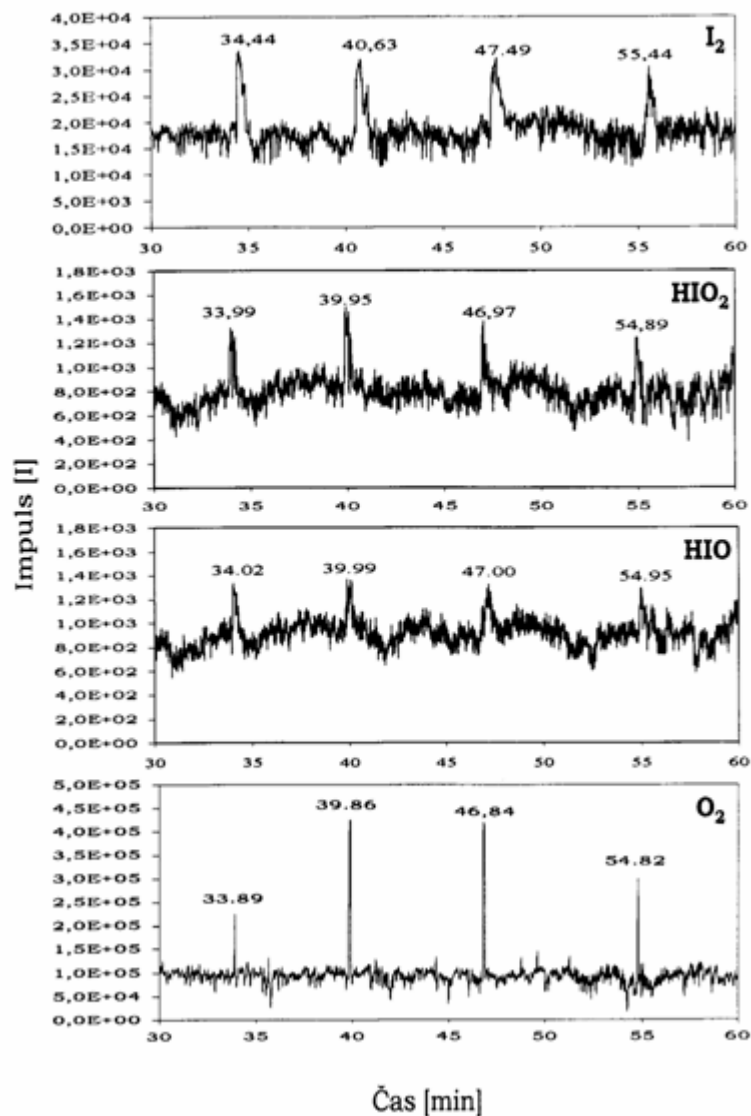
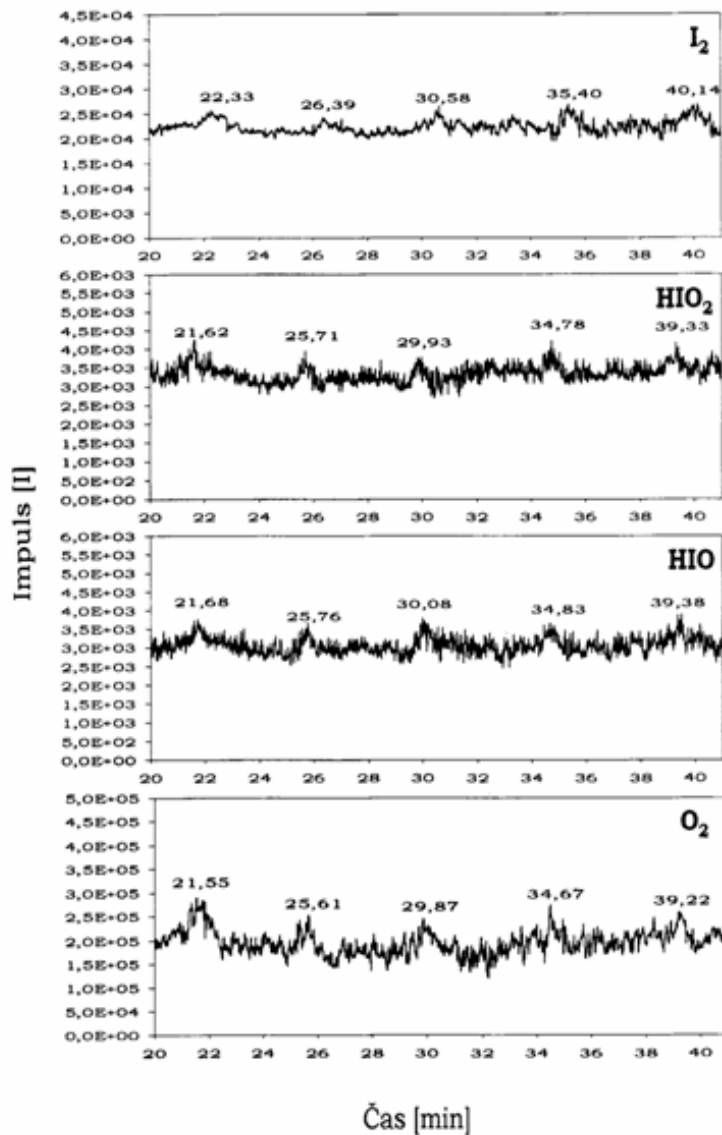
- ⊗ atmosféra₁ = **vzduch**
atmosféra₂ = **argon** (Messer Technogas s.r.o.)
atmosféra₃ = **kyslík** (Messer Technogas s.r.o.)

Kinetické aplikace

- pokrač.

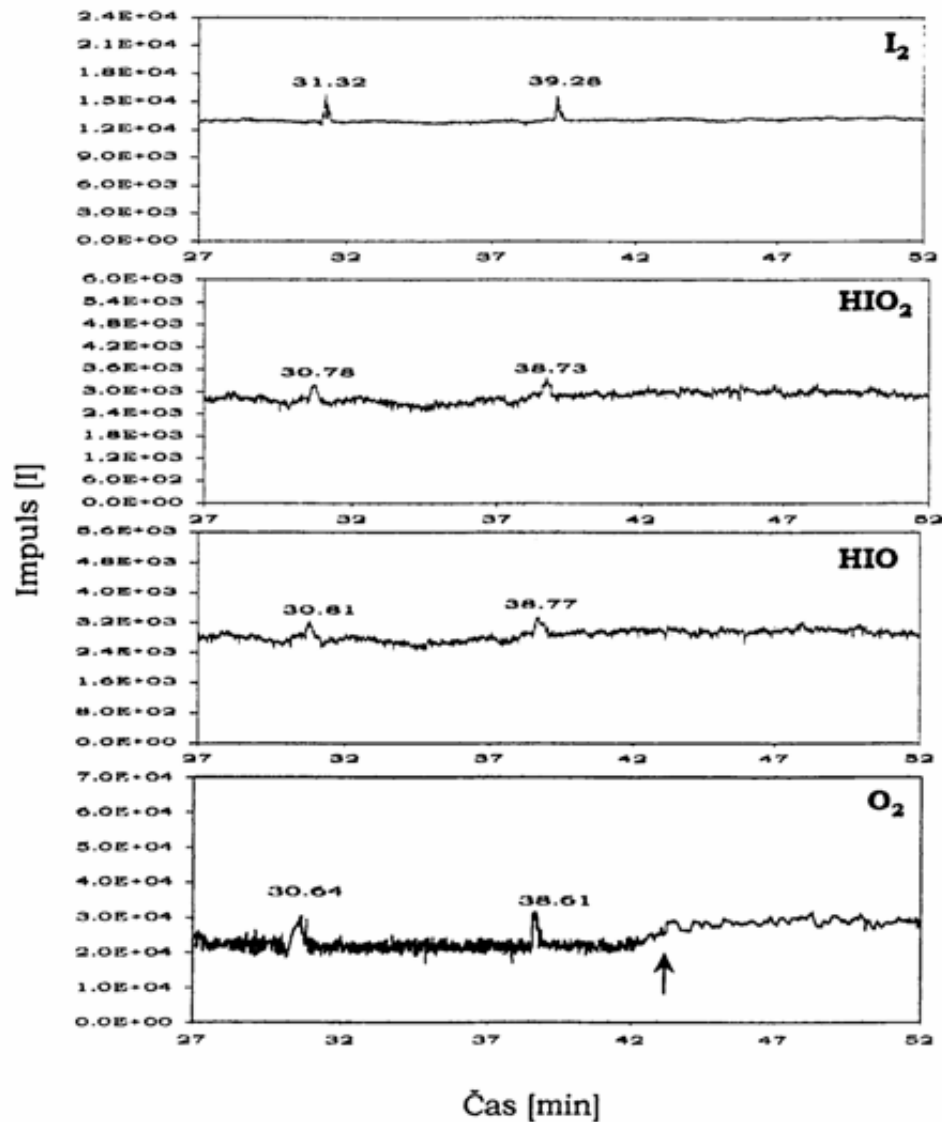
atmosféra - vzduch

atmosféra - argon



Kinetické aplikace - pokrač.

atmosféra - kyslík



Kinetické aplikace - pokrač.

Diskuse výsledků studia B.-Ž. reakce

Nové informace

přímý důkaz přítomných druhů a pořadí jejich výskytu v roztoku

- uvolňování kyslíku (O_2) předchází vzrůstu koncentrace jodu (I_2)
- vzrůst koncentrace HIO a HIO_2 probíhá současně v mezích chyby měření času (?rovnováha?) mezi vývojem kyslíku a jodu
- pořadí O_2 , HIO_2 , HIO a I_2 v hmotnostním spektru – ve shodě s modelem Treindla a Noyese (4) - (12)

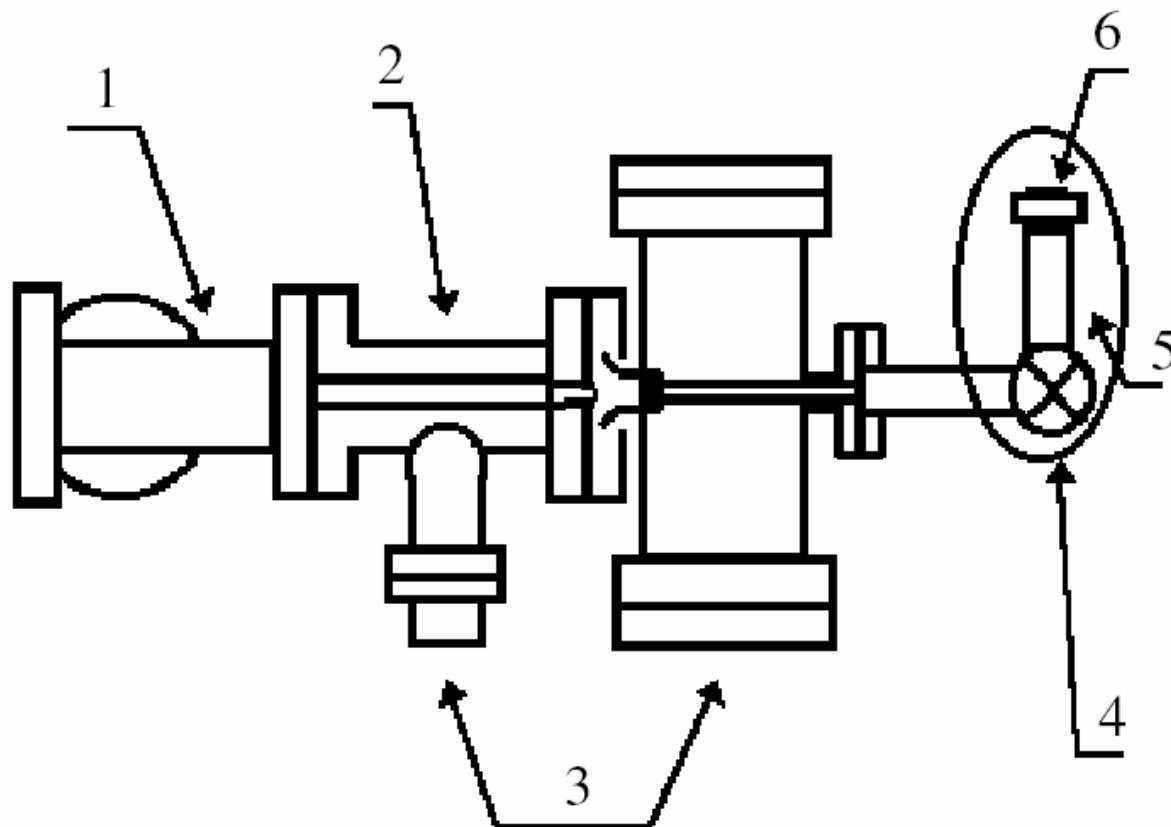
⊗ Ar atmosféra - výrazné, úzké píky

⊗ O_2 atmosféra - vymizení oscilací

⇒ **ovlivnění reakce okolní atmosférou – viz reakce (13)**

Elektrochemické aplikace

- *Schematické znázornění interface MIMS:*

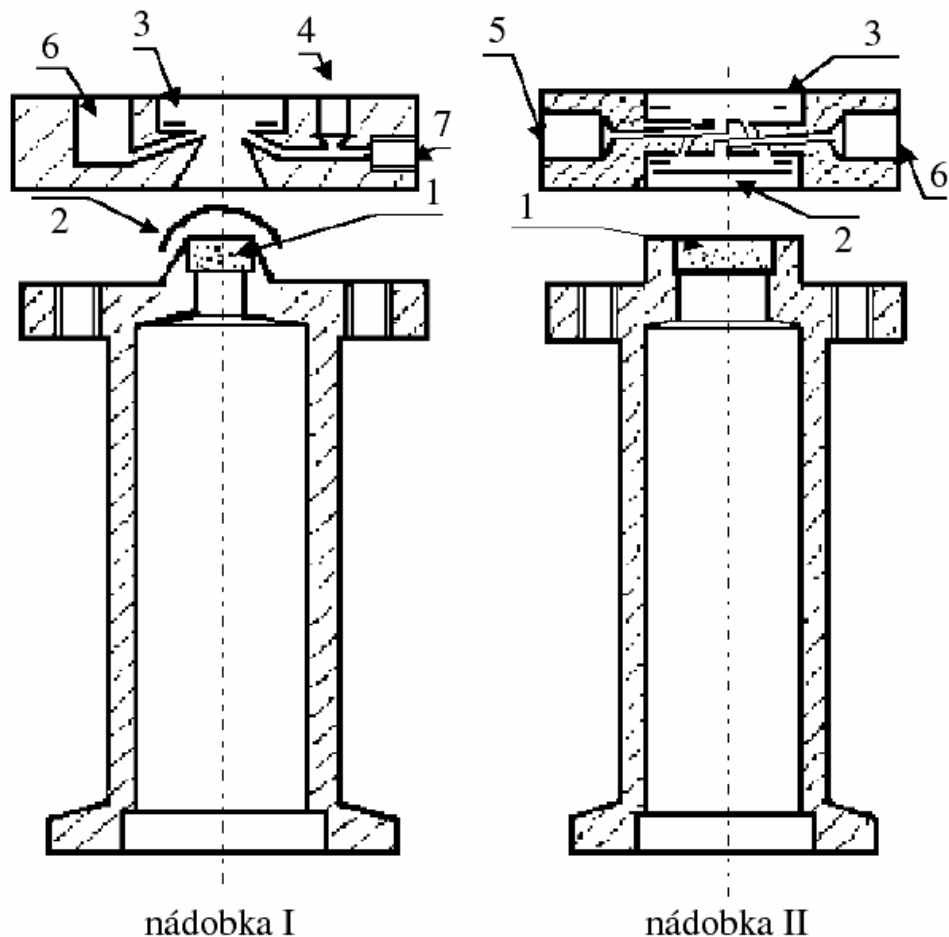


- 1 – kvadrupólový analyzátor, 2 – iontový zdroj,
3 – přívody k vakuovým pumpám, 4 – spojovací ventil,
5 – spojovací člen, 6 – elektrochemická nádobka

Elektrochemické aplikace

- pokrač.

- *Detailní zobrazení reaktoru k interface MIMS:*

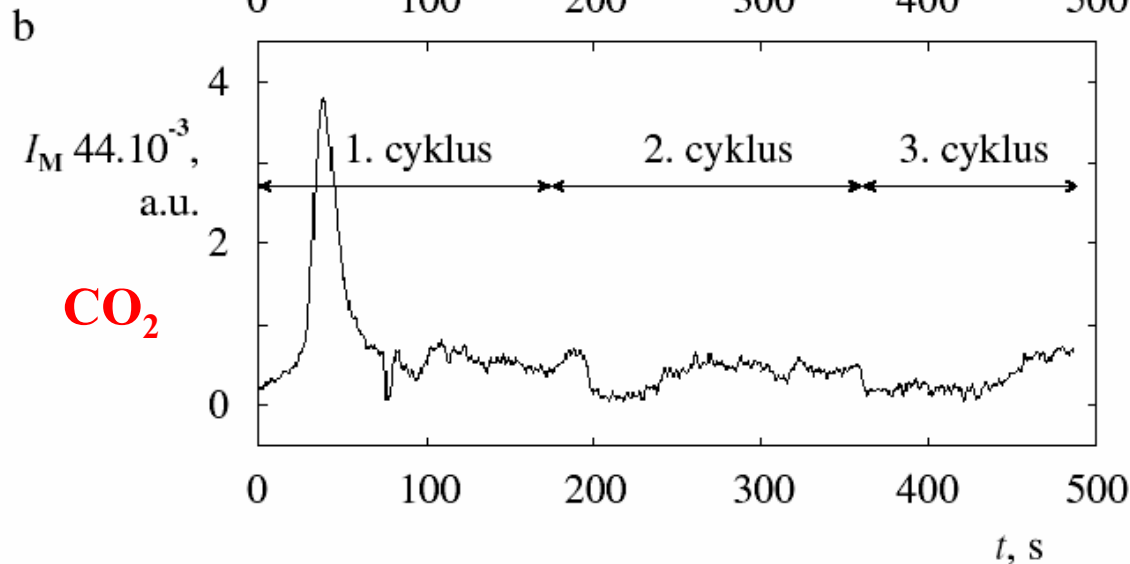
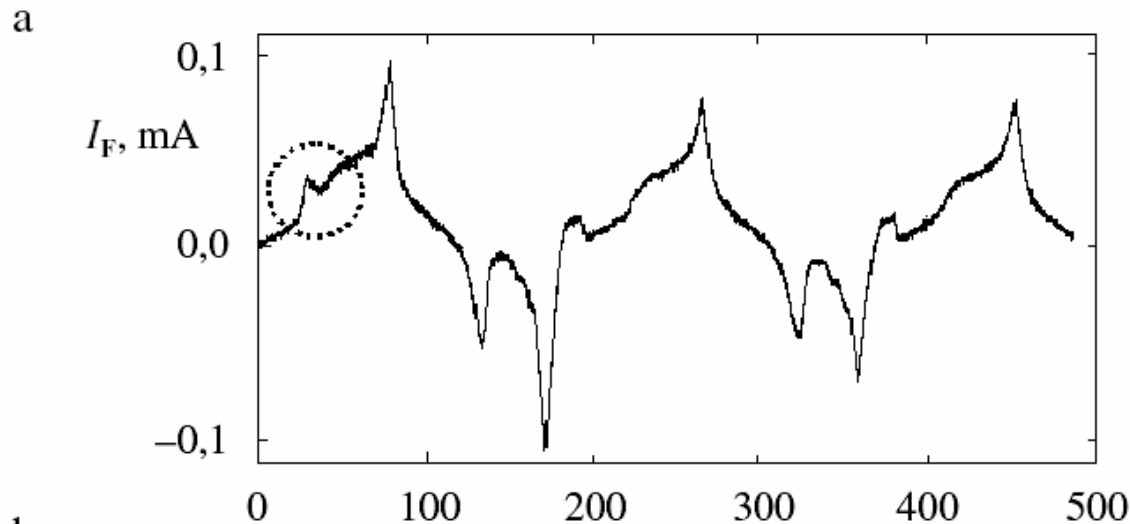


- 1 – ocelová frita, 2 – teflonová membrána, 3 – distanční teflonový kroužek,
4 – vstup elektrolytu, 5 – vstup elektrolytu a připojení protielektrody,
6 – výstup elektrolytu a připojení referenční elektrody, 7 – připojení protielektrody

Elektrochemické aplikace

- pokrač.

- *Křivky časové závislosti faradaického (a) a iontového (b)*

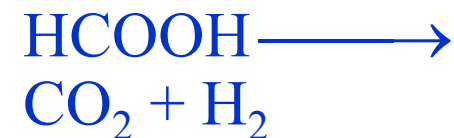


proudu pro $m/z = 44$ při elektrochemické oxidaci kyseliny mravenčí (0,01 M); adsorpční cela, 5 min, $v = 22,3 \text{ mV s}^{-1}$

adsorpce



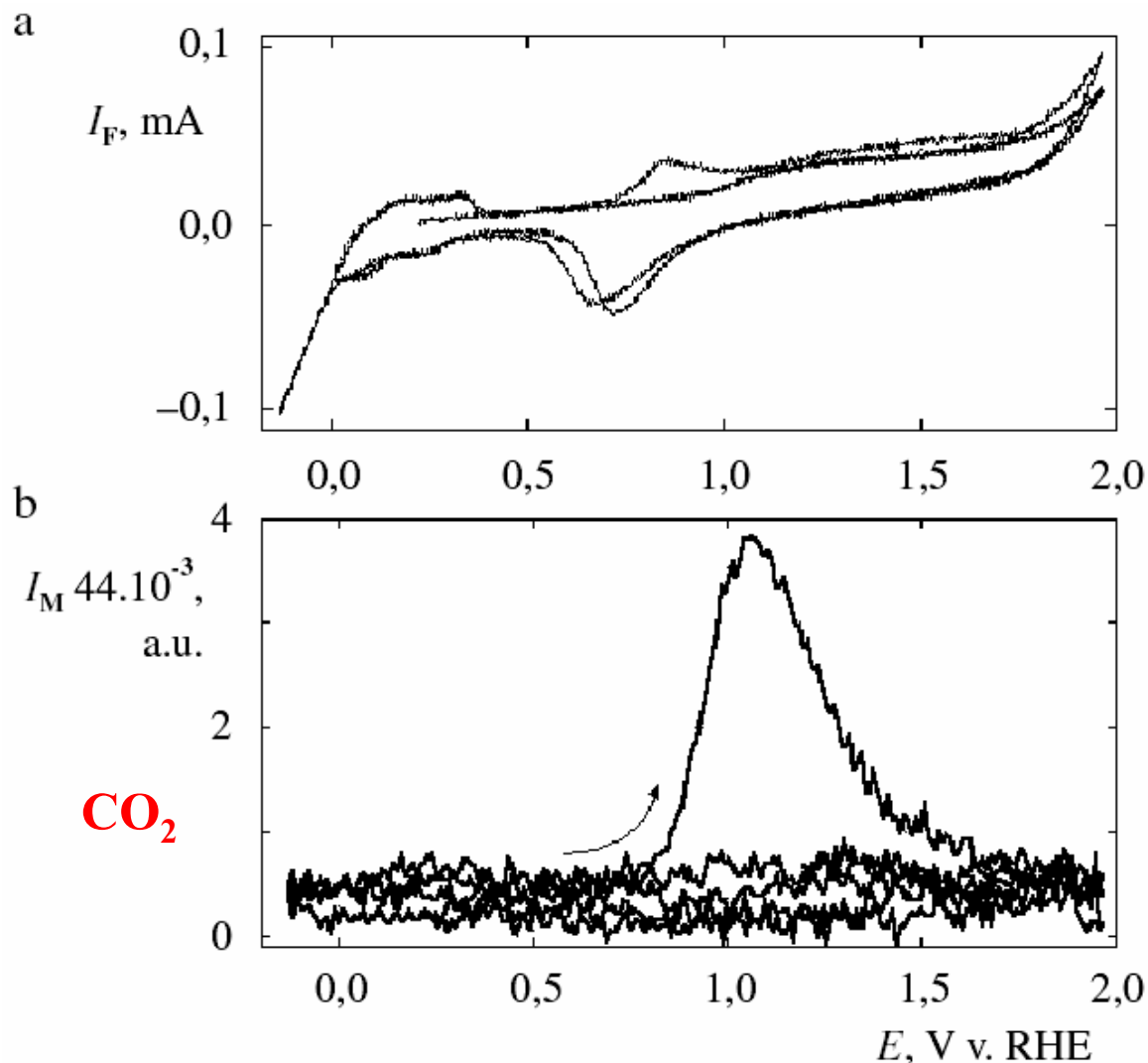
Oxidace



Elektrochemické aplikace

- pokrač.

- *Křivky CV (a) a MSCV (b) ($m/z = 44$) křivky elektrochemické*



*oxidace kyseliny mravenčí (0,01 M);
adsorpční cela, 5 min,
 $v = 22,3 \text{ mV s}^{-1}$;
plná CV křivka
odpovídající čistému
základnímu elektrolytu*

Závěr

- Techniky MIMS, DEMS a MSCV jsou velice elegantní a citlivé metody pro analýzu látek v roztoku a monitorování průběhu dějů (reakce, elektrochemické děje apod.)
- Úspěšnost závisí na typu membrány
- Metoda je citlivá i při použití jiných typů membrán (např. nafiony – iontová výměna => *rychlá detekce stopových množství alkalických prvků* – Na⁺ apod.)

Knihovny spekter a identifikace látek

- **Identifikace látky:** *dříve* - dedukce, aplikace fragmentačních pravidel, intuice
dnes - knihovny spekter (databanky - výsledek práce výzkumných a vývojových týmů)
- **Faktor** - čas
- **Kvadrupólový hmotnostní spektrometr a knihovna NIST**
- *Kvadrupólový hmotnostní spektrometr*
- velmi rozšířený typ hmotnostního spektrometru
- TRIO 1000 - software MassLab
- knihovna NIST (National Institute for Standards and Technology)

- **Knihovna NIST**
- ***Soubory:*** - tabelovaná spektra (redukovaná, komprimovaná)
- strukturní vzorce
- ***Porovnání dle:*** - shody polohy signálů v hmotnostním spektru
- shody relativních hodnot intenzit vůči nejvyššímu základnímu píku ve spektru
- ***Výsledek:*** - textový seznam látek spolu s parametry shody (indexy podobnosti)
- strukturní vzorce (pokud jsou zahrnuty)
Pozn.: asociovány s knihovnou čísly CAS (Chemical Abstracts Sequence)
- diferenční spektra

- Vyhledávání referenčního spektra v knihovně NIST
- **Proces vyhledávání:**
- *předběžné* - tvorba a porovnání redukováného spektra
 - vážení podle hmot (násobení intenzit píků odmocninami jejich hmot, tzv. “moment”)
=> přidání váhy slabším píkům na vyšších hmotách
 - nejméně významné píky jsou odstraněny

Pozn.: lze ovlivnit manuálně
- *hlavní* - detailní porovnání nejvíce shodných vybraných spekter a kontrola přes zvolené filtry
 - zjištění hodnot shody FOR a REV ke spektrům
 - zobrazení nejvíce shodných spekter, seřazených podle hodnot shody (MassLab - 20 položek)

Pozn.: lze ovlivnit manuálně

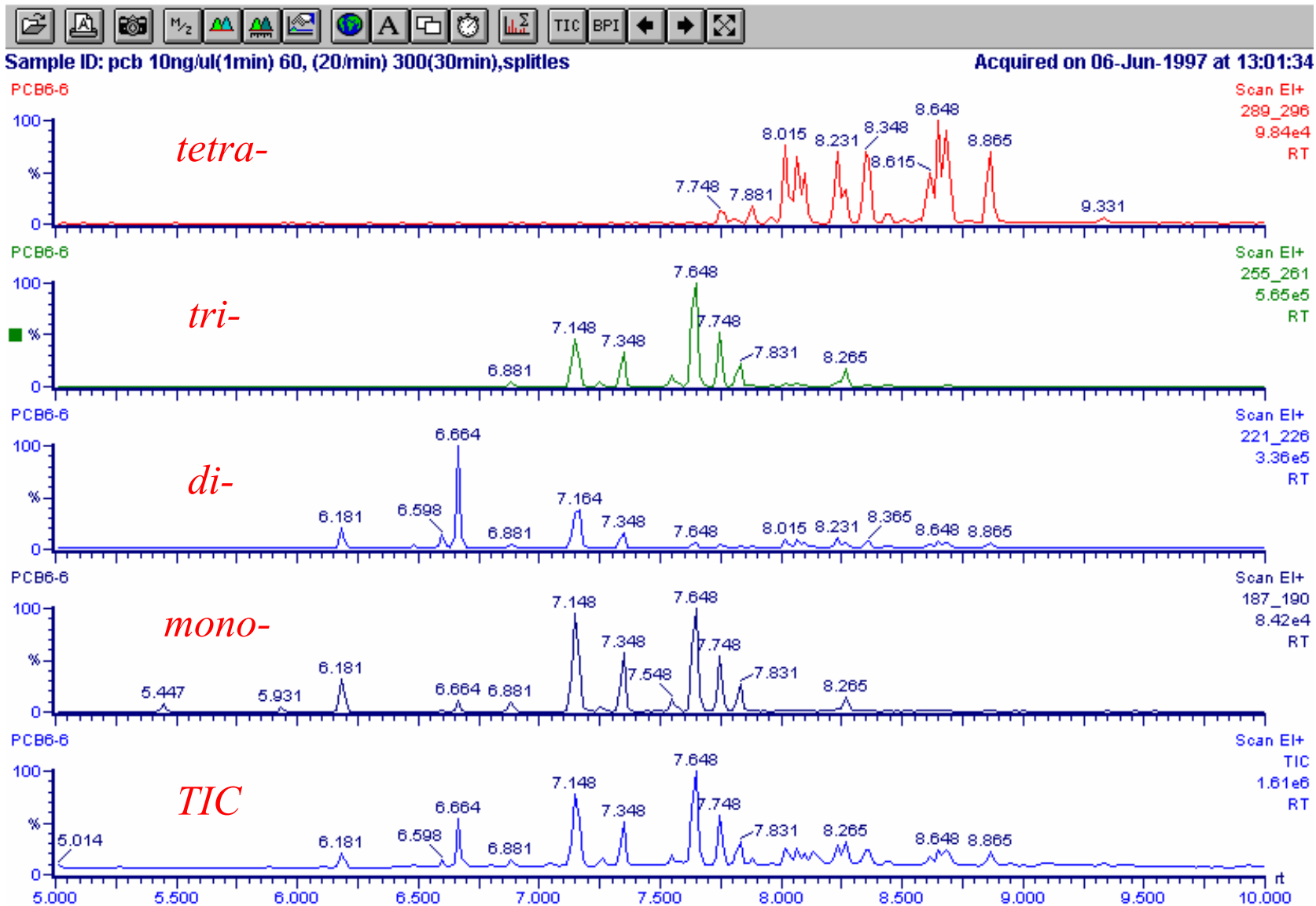
- **Hodnoty shody (fitu)**
- **FOR** (Fit vpřed) - čistota naměřeného spektra (perfektní shoda = 1000)
Jakýkoliv pík navíc v některém z těchto dvou spekter zredukuje hodnotu
- **REV** (Fit vzad) - dokonalost obsažení naměřeného spektra ve spektru knihovním (perfektní obsažení = 1000)
Jakýkoliv pík navíc v knihovním spektru zredukuje hodnotu
- **Špatná hodnota FOR, ale vysoká hodnota REV => naměřené spektrum je směsné (směs knihovních spekter)**

- **Pomocné funkce při nejednoznačném určení spektra**
- **Proces odečtení knihovního spektra (Hitu)** - u směsných spekter
- **Proces očištění spektra** - automatický odečet pozadí
- **Výběr zvolené hodnoty m/z** - tvorba hmotnost. chromatogramu

- **Uživatelské knihovny**
- pro nové látky nebo látky bez spektrálních údajů
- pro jiný typ ionizace, než je EI (CI, desorpce laserem ap.)
- cenná databáze

- ***Příklad:*** analýza směsi DELOR 103
(SE 54, 0.1 μm , 0.25 mm x 15 m)

■ *Celkový chromatogram a hmotnostní chromatogramy z analýzy směsi DELOR 103:*

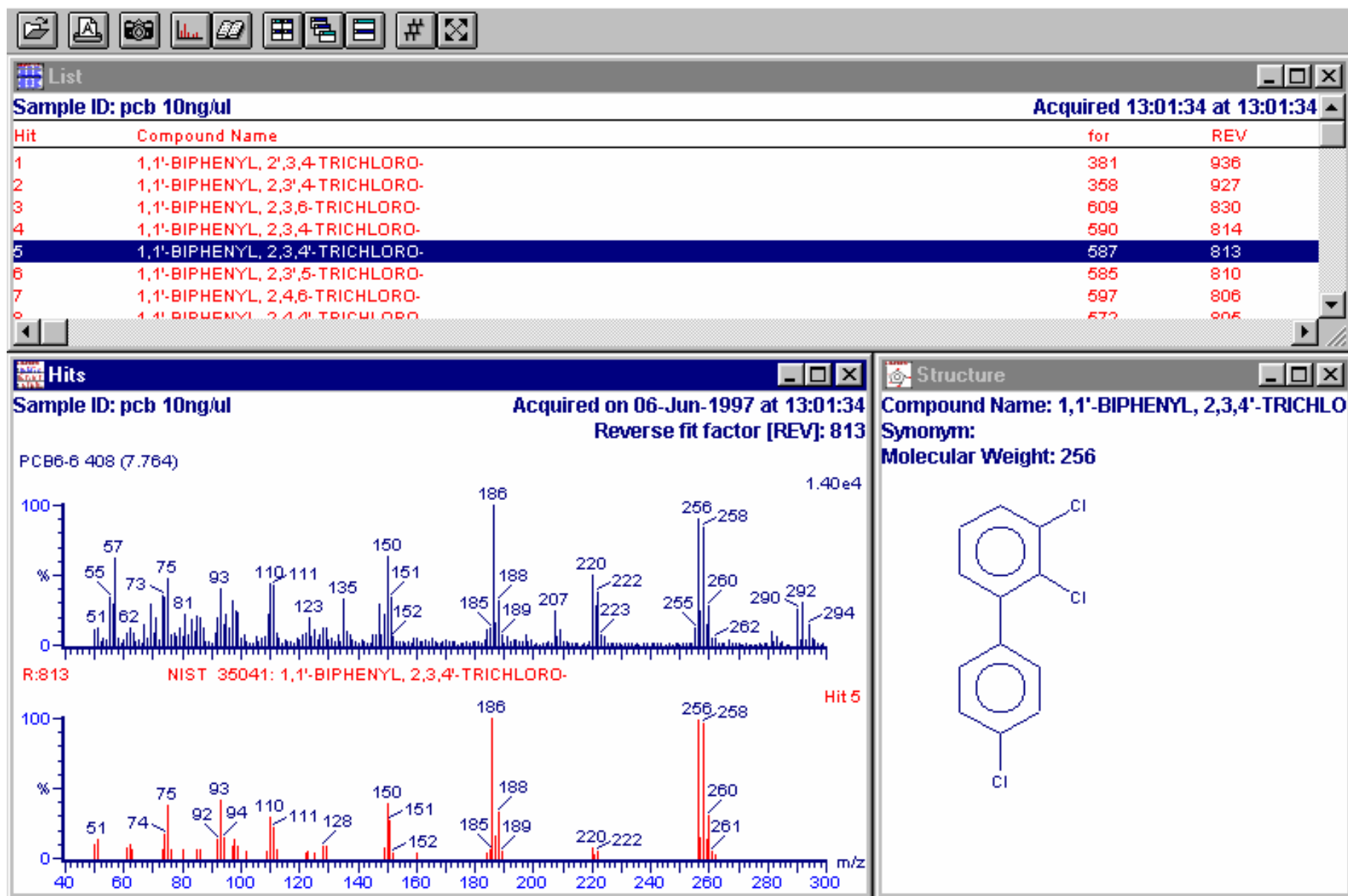


- *Procentové zastoupení různě chlorovaných derivátů ve směsi Delor 103:*

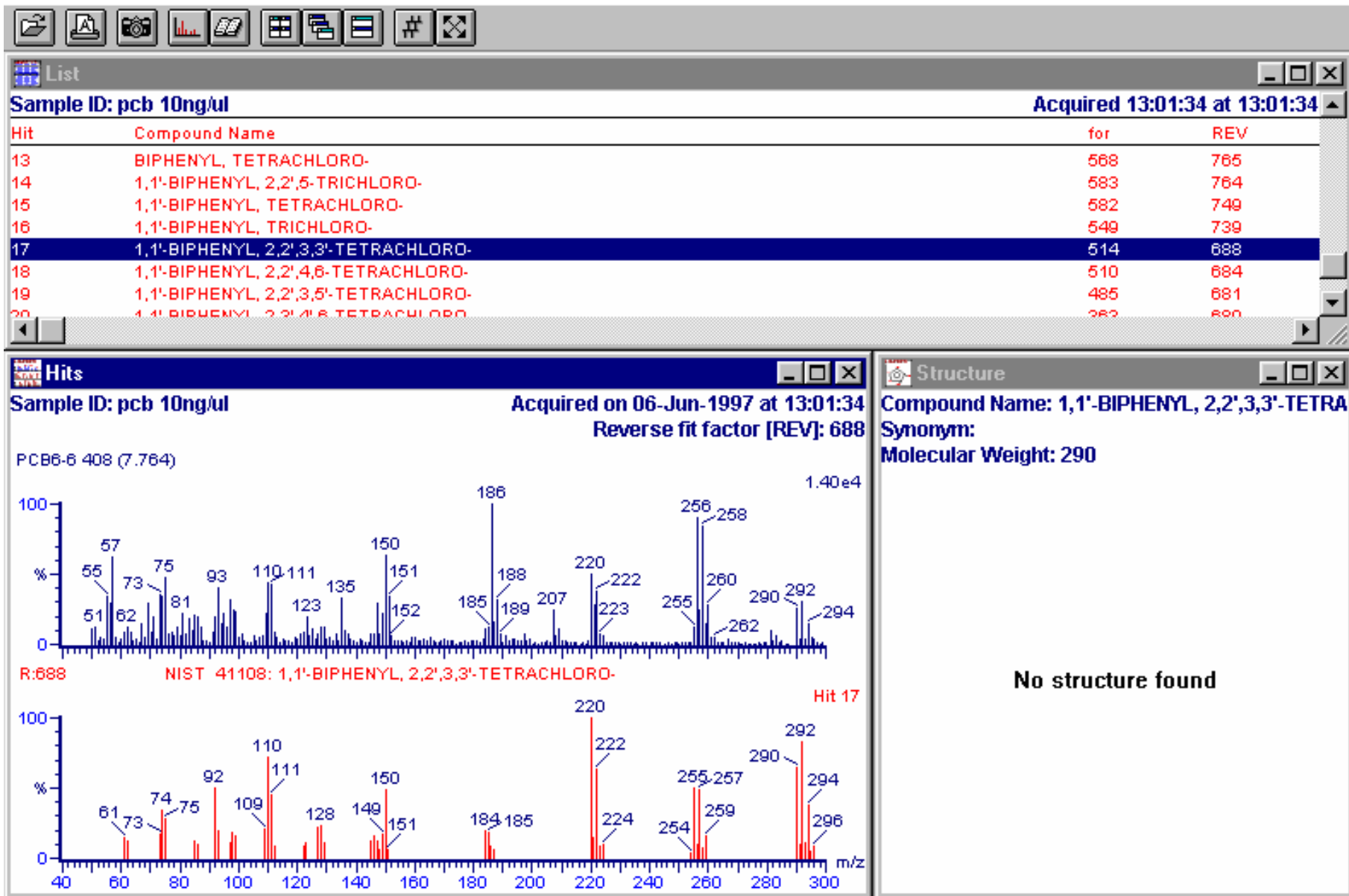
bifenylové deriváty	hm. %
monochlor	0.28
dichlor	10.70
trichlor	51.50
tetrachlor	30.38
pentachlor	5.92
hexachlor	1.22

- **Výsledek:** $M_r = 266,7 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{6,73}\text{Cl}_{3,27}$

■ *Výsledek srovnání spektra č. 408 se spektry z knihovny NIST:*



- *Výsledek srovnání spektra č. 408 se spektry z knihovny NIST (pokračování):*



- Knihovny spekter

- **Vývojový trend:**

tištěné verze → stará paměťová média → výkonné počítače → síť

- nároky na paměť
 - nároky na rychlost
- ↑ *růst*

- **Příčina:**
 - vývoj metod v hmotnostní spektrometrii
 - rozvoj oblastí chemického výzkumu, průmyslu atd.

- **Tvorba knihovny:**

- redukce spektra při maximálním zachování informací
(úspora času a obsah paměti)

! Spektrum knihovny a naměřené musí být srovnáno stejným způsobem !

- Typy:
 - výběr určitého počtu nejintenzivnějších píků
(hodnocení významnosti iontů podle “momentu”)
 - tvorba binárně kódovaného spektra (ano - ne)
- Techniky: Biemann, PBM, SISCOM, LIANAL

- **Historický přehled**
- *Watson* - zkrácený přehled o existujících knihovných spekter do 80 let
- ***Charakteristika:*** početné, často se překrývající kompilace referenčních hmotnostních spekter

ARCH, AROM, ASTM, ATLA, BIOL, COMA, DRUG, FORE, MSDC, MSSS, NIDA, RACE, REGI, TRC

- **Současnost**
- Velké sbírky soukromé a obecně přístupné
- *Wiley Registry of Mass Spectral data*
- *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Data Base* (dříve NBS/EPA/NIH)
- NIST (National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg MD, USA)
- za podpory EPA a NIH (Environmental Protection Agency and National Institutes of Health)
- **1998** - 129 tisíc vyhodnocených spekter z EI od asi 107 tisíc sloučenin

- *zdroje:*
- spektra z biomedicíny (NIH)
- spektra derivátů (Ústav pro petrochemické syntézy, Moskva)
- databáze Mass Lib (Chemická pojetí)
- TNO těkavé látky (Chemická pojetí)
- spektra léků a pro soudní účely (Georgia, Virginia, Kanada)

- **Obecný problém velkých databází:**
- kvalita spekter (mnohá bez korektury a znalosti podmínek)
- spektra často přístrojově závislá (CI)
- *řešení:* *nezávislé kontroly na několika pracovištích*

- **Další trend:**
- vytváření komplexních databází, využívajících nezávisle nebo v kombinaci jejich výhod, např. GC/FTIR/MS. Jde převážně o spojení spektrálních informací MS-IR a MS-NMR(H^1 , C^{13}) => **využití dalších spektrálních informací k úplné identifikaci látky**
- **Existence simulačních programů**
 - (Mass Frontier - firma High Chem, v současnosti firma Thermo Electron – jako součást software Excalibur)
- **Výhled do budoucna**
- počítačová síť (NIST, Wiley ap.) - výhodné např. v biochemii a biologii
- větší praktické aplikace systémů, využívajících kombinovaná spektrální data (MS/IR případně také NMR)

Závěr

- knihoven spekter je celá řada
- dnes dominantně využívané knihovny - NIST, Wiley
- identifikace látky prostřednictvím počítačové sítě
- spojení různých spektrálních informací pro úplnou identifikaci látky (MS, IR, NMR)
- využití různých metod úpravy spekter
- využití programů pro simulaci spekter

Identifikace látky v knihovně je jednoznačná u známé látky

Rozhodující role připadá nadále člověku