

E0220 Hmotnostní spektrometrie

- Teorie, instrumentace a použití hmotnostní spektrometrie

*Zdeněk Šimek
Jiří Kohoutek
Petr Kukučka*

- ICP/MS Teorie a aplikace

Jan Kuta

RCX 1 D29/252

Úterý 11:00 – 12:30

JARO 2025

IS: Studijní materiály předmětu PŘF: E0220

Zdroje informací

- K. K. Murray, R. K. Boyd, M. N. Eberlin, G. J. Langley, Liang Li, Y. Naito: *Definitions of terms relating to mass spectrometry* (IUPAC Recommendations 2013), Pure Appl. Chem., Vol. 85, No. 7, 1515–1609, 2013.
- J. H. Gross: *Mass spectrometry*, 2004, 2011, 2017 .
- K. Hiraoka: *Fundamentals of Mass spektrometry*, 2016.
- J.K.Lang: *Handbook on Mass spektrometry*, 2010.
- R. Ekman, J. Silberring, A. Westman-Brinkmalm, A. Kraj: *Mass spektrometry*, 2009.
- E. de Hofmann, V Stroobant: *Mass Spectrometry, Principles and Application*, 2007.
- J. Barker: *Mass Spectrometry*. 2nd Ed. Cichester : J. Wiley, 1999.
Analytical Chemistry by Open Learning.
- F. G. Kitson, B. S. Larsen, C. N. McEwen: *Gas Chromatography and Mass Spectrometry, A Practical Guide*. San Diego : Academic Press, 1996.
- F.W. McLafferty - F. Tureček, : *Interpretation of Mass Spectra*. 4th ed., 1993
- D. O. Sparkman: *Mass spectrometry desk reference*. Pittsburgh: Global View Pub. ISBN 978-0-9660813-2-9, 2000
- J. Vřešťál a kol.: *Hmotnostní spektrometrie*, skripta MU Brno 2000.
- Kolektiv autorů: *Počátky a historie československé hmotnostní spektrometrie*, 2012.

Zdroje informací

Mass Spectrometry WWW Server – University of Cambridge

<http://www.ch.cam.ac.uk/analytical/massspec/>

Little Encyclopedia of Mass Spectrometry

<http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~bl5/encyclopedia.html>

International Mass Spectrometry Foundation

<http://www.imss.nl/links.html>

European Mass Spectrometry (IM Publications):

<http://www.impub.co.uk/ems.html>

American Society for Mass Spectrometry

<http://www.asms.org/about/about-mass-spectrometry>

International Journal of Mass Spectrometry (Elsevier):

<http://www.elsevier.com/homepage/saa/ijmsip/>

Journal of the American Society for Mass Spectrometry (Elsevier):

<http://www.elsevier.com/homepage/saa/webjam/>

Journal of Mass Spectrometry (John Wiley & Sons):

<http://www.interscience.wiley.com/jpages/1076-5174/>

Mass Spectrometry Reviews (John Wiley & Sons):

<http://www.interscience.wiley.com/jpages/0277-7037/>

Rapid Communications in Mass Spectrometry (John Wiley & Sons):

<http://www.interscience.wiley.com/jpages/0951-4198/>

Terminologie hmotnostní spektrometrie

- **Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013)**

Pure Appl. Chem., Vol. 85, No. 7, pp. 1515–1609, 2013.

<http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REC-06-04-06>

© **2013 IUPAC**, Publication date (Web): 6 June 2013

Kermit K. Murray¹, Robert K. Boyd², Marcos N. Eberlin³, G. John Langley⁴, Liang Li⁵ and Yasuhide Naito⁶

¹*Department of Chemistry, Louisiana State University, Baton Rouge, LA, **USA**;*

²*Institute for National Measurement Standards, National Research Council, Ottawa, Ontario, **Canada**;*

³*Department of Chemistry, University of Campinas, Campinas, **Brazil**;*

⁴*Chemistry, Faculty of Natural and Environmental Sciences, University of Southampton, **UK**;*

⁵*Department of Chemistry, University of Alberta, Edmonton, Alberta, **Canada**;*

⁶*Graduate School for the Creation of New Photonics Industries, Hamamatsu, **Japan***

- **Česká terminologie hmotnostní spektrometrie**

© **2016 IUPAC**

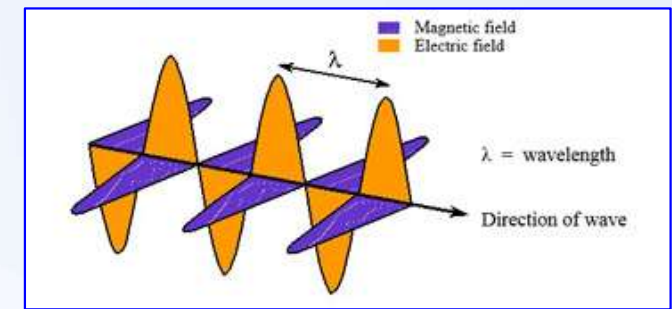
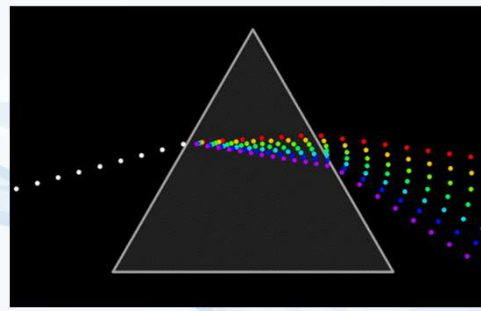
Česká společnost pro hmotnostní spektrometrii

Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

Jan Havliš¹, Michal Holčapek², Jan Preisler¹, Patrik Španěl³, Michael Volný⁴

¹*Ústav chemie , PřF MU, ²FCHT, UPCE, ³Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, ⁴Ústav analytické chemie VŠCHT*

Spektroskopie Spektrometrie



Spektrální metody, Spektrometrické metody, Spektroskopické metody

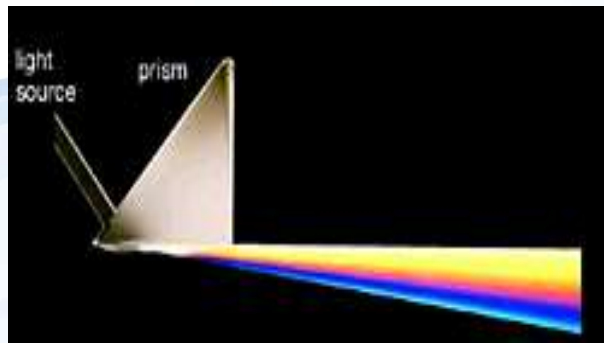
- disciplíny studující a prakticky využívající **jevy při interakci látky** (atom, molekula) s elektromagnetickým zářením (γ , RTG, UV, VIS, IR,...)
- výměna kvantovaného množství energie (absorpce záření)

Spektroskopie: obor zabývající se vznikem a vlastnostmi spekter,
obecný výraz pro spektrální metody

Spektrometrie: dtto + měření spekter, určuje množství

https://www.google.com/search?q=elektromagnetick%C3%A9+z%C3%A1%20spektroskopie&client=firefox-b&tbm=isch&itbs=rimg:CRyL_19Is56tYlji72duIR4FJpz88laByOYUDOISFzVvWdyhdTeadehiaVDJQCtm3XS6GF_1Xj8bEziv-4ZXmIDRum1CoSCbvZ26VHgUmnERZtGIWLnH-NKhIJPzyVoHI5hQMRczdHKXD-gnwqEgk4hIXNW9Z3KBGpdadXNf9mQyoSCV1N5p16GJpUEde5efne-dT1KhIJMIAK2bddLoYRoPIAAy2QAuEqEgkX9ePxsTOK_1xG_1JOu9slg7_1yoSCbhleYgNFSbUEV81nFfMAJP6&tbo=u&sa=X&ved=2ahUKEwit8siNhNbdAhVP2aQKHWGhDXUQ9C96BAgBEBs&biw=1412&bih=825&dpr=1.3#imgdii=F_Xj8bEzigDONM:&imgsrc=uGV5iA0VJtTrLM:

Spektrální metody



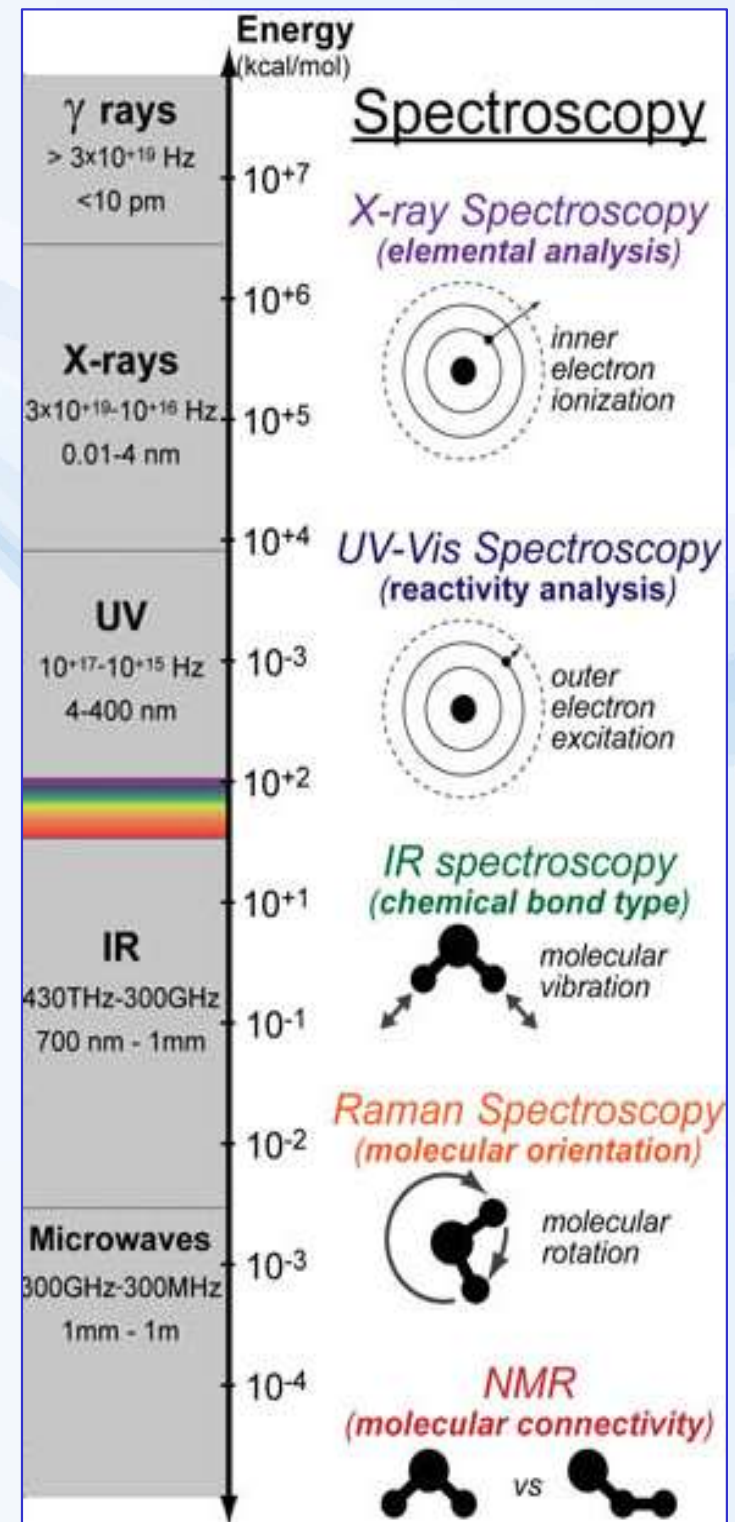
- **fyzikální interakce** elektromagnetického záření (různé vlnové délky) s molekulou nebo atomem
- změny ve stavech atomu nebo molekuly *přechody mezi energetickými hladinami* *vibračními a rotačními, elektronové přechody*
- molekula se vrací do původního stavu

Ramanova spektroskopie, IR spektroskopie, UV/VIS spektroskopie, Rentgenová fluorescenční spektroskopie,
AAS - Atomová absorpční spektroskopie,



HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE???

E 0220 Hmotnostní spektrometrie
JARO 2025

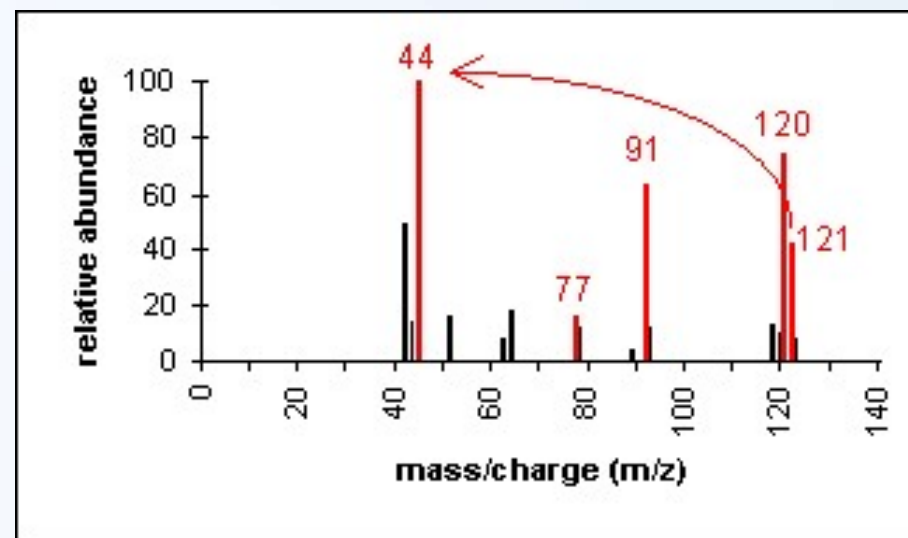


Hmotnostní spektrometrie (MS)

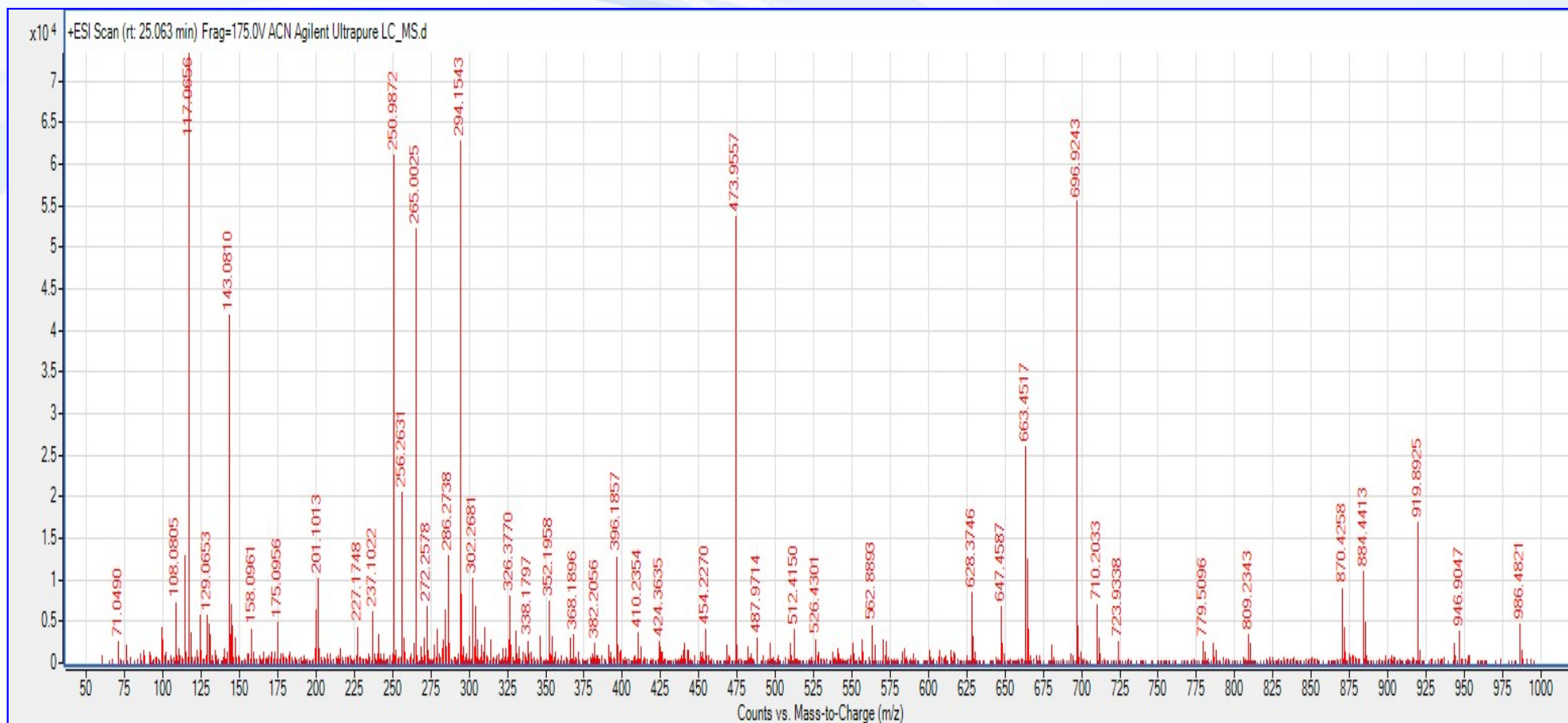
- studium hmoty prostřednictvím **tvorby iontů v plynné fázi**,
ionty jsou charakterizovány jejich hmotností, nábojem, strukturou anebo fyzikálně - chemickými vlastnostmi
- pomocí hmotnostních spektrometrů (IUPAC definice).
nepoužívat ~~hmotnostní spektroskopie~~ (není optická metoda)

Hmotnostní spektrometr

- **vytváří z analytu ionty** v plynné fázi,
- sleduje charakteristické dráhy/doby letu nebo frekvence oscilace závislé na **poměru hmotnost/náboj m/z**
- **rozlišuje m/z hodnoty**
- **zaznamenává četnost iontů** příslušné m/z
nepoužívat ~~hmotnostní spektroskop~~,
~~hmotnostní spektrofotometr~~
- **poskytuje *Hmotnostní spektrum*** →
graf závislosti četnosti iontů na jejich m/z



Hmotnostní spektrum



Hmotnostní spektrometrie mass spectrometry (MS)

MS: zařazena mezi spektrální techniky, ale podle definice **není spektrální technikou**,
*spektrální techniky: měří rozdíly energií mezi dvěma stavy molekuly, sledují
pravděpodobnost přechodu (IR, UV, NMR,)*

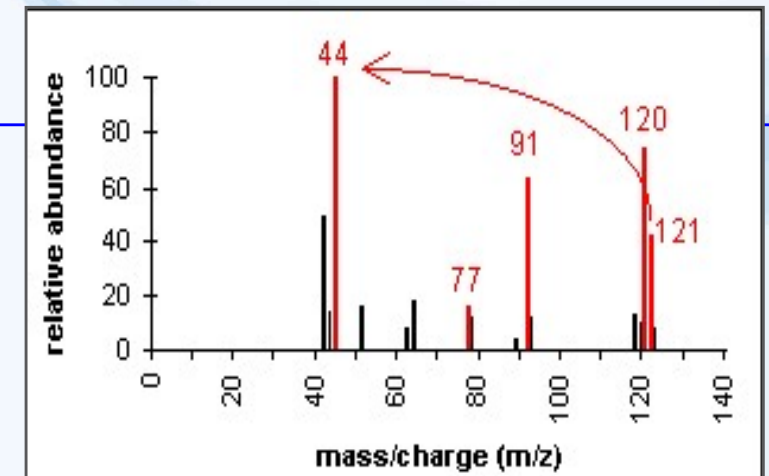
MS: -zařazena pro **formální podobnost získaných záznamů** s jinými spektry
(MS spektrum)
-podobné využití (strukturní analýza)

Hmotnostní spektrum

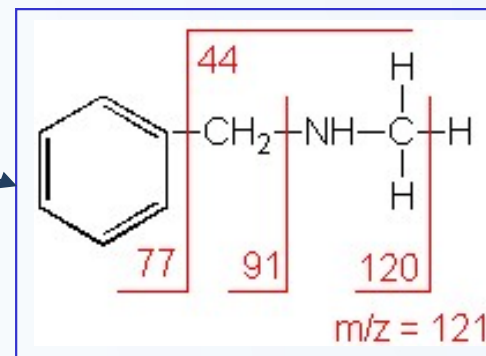
- vzniká interakcí elektronů nebo jiných částic
s molekulou za vzniku iontů

M	121,08915
M ^{•+}	121,0886
(M+H) ⁺	122,09643

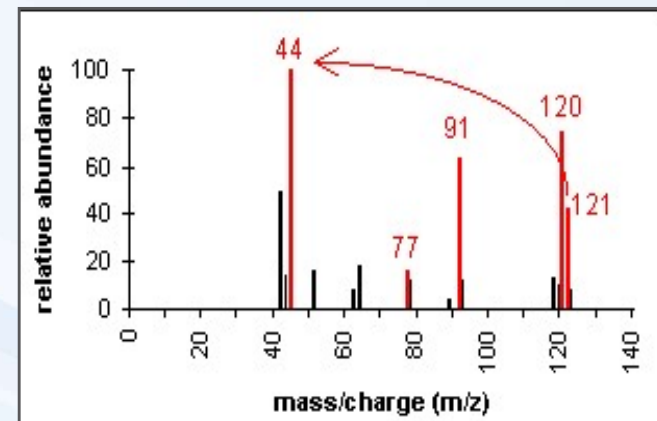
- závisí na prostředí v kterém vzniká
- není základní fyzikální vlastností sloučeniny
- vzniklé ionty se mohou dále rozkládat



N-Benzylmethylamine



Hmotnostní spektrometrie (MS)



Hmotnostní spektrometr

iontově-optické zařízení separuje ionty podle poměru jejich hmoty a náboje (m/z)

- **Iontová optika**, část *korpuskulární optiky**, která se zabývá řízením toku iontů.
- **Iontově optické čočky** jsou analogií elektronově optických čoček.
- **Iontově optické přístroje**: hmotnostní spektrometry, urychlovače částic.

* Zabývá se problematikou **řízení pohybu nabitých částic** (elektronů a iontů) v elektrickém a magnetickém poli ve vakuu

Princip MS

- převedení molekul na ionty
- separace vzniklých iontů podle poměru hmotnosti a náboje (m/z)
MS označována jako separační metoda
- záznam četností jednotlivých iontů
- určení M_r a dalších strukturních informací pomocí metod interpretace spekter

Využití hmotnostní spektrometrie

Analýza složení komplexních směsí látek

- **identifikace** sloučenin a objasňování struktury
určení M_r a strukturních informací pomocí interpretace spekter
- **kvantifikace**

Fyzikálně - chemické vlastnosti molekul

- **kritické potenciály** (ionizační energie molekul a fragmentační potenciály)
- **reaktivita iontů** mono-molekulární rozpady ionizovaných molekul, bi-molekulární reakce iontů s molekulami
- **termochemické veličiny** protonová afinita, bazicita v plynném stavu

Výhody:



- + vysoká citlivost (podle analytu – femto / atto mol)
- + vysoká selektivita a univerzálnost
- + kvalitativní analýza – určení M_r (elementární složení) a dalších strukturních informací
- + kvantitativní analýza - odezva je závislá na koncentraci
- + velmi malá spotřeba vzorku

Nevýhody:

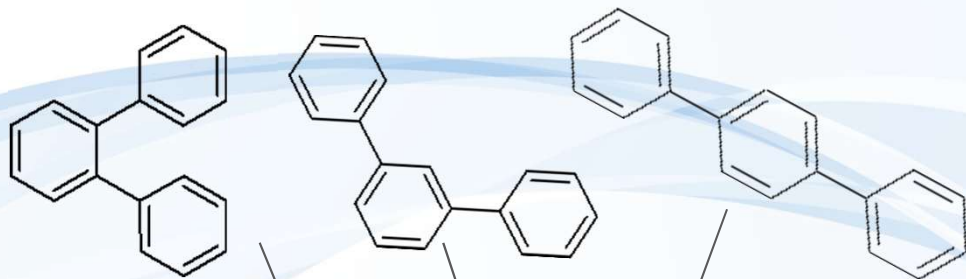


- destruktivní metoda
- nutnost kvalifikovaného operátora
- vysoké pořizovací a provozní náklady

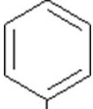
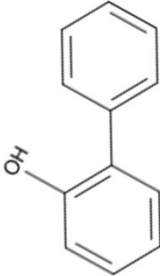
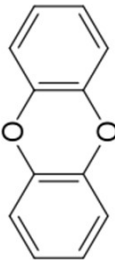
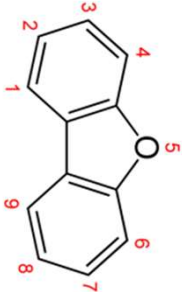
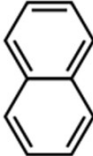
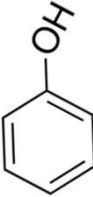
Omezení hmotnostní spektrometrie

- Ne všechny sloučeniny poskytují hmotnostní spektrum.
Cílové sloučeniny se nemusí ionizovat.
- Relativní četnost iontů v hmotnostním spektru směsí nemusí nutně odpovídat poměru sloučenin ve směsi.
- Nemůže být použita přímo k posouzení čistoty materiálů.
Nečistoty se nemusí ionizovat nebo mohou mít jiné ionizační podmínky.
- Hmotnostní spektrometrií nelze snadno rozlišit isomery.
- Spektra se mohou lišit u různých typů zařízení, nebo u různých přístrojů stejného typu. Použití knihoven spekter může být obtížné.
- Použití druhé ionizační techniky je často nutné pro potvrzení identity.

Význam MS a spojení se separačními technikami



Počet kongenerů chlorovaných aromatických sloučenin

Počet Cl	ortho	meta	para	Bifenyl	Bifenyolol	Dibenzo-p-dioxin	Dibenzo furan	Naftalen	Fenol
1	5	6	4	3	19	2	4	2	3
2	28	28	21	12	64	10	16	10	6
3	80	87	55	24	136	14	28	14	6
4	211	211	139	42	198	22	38	22	3
5	355	382	226	46	198	14	28	14	1
6	544	544	351	42	136	10	16	10	
7	596	638	358	24	64	2	4	2	
8	544	544	351	12	19	1	1	1	
9	355	382	226	3					
10	211	211	139	1					
11	80	87	55						
12	28	28	21						
13	5	6	4						
14	1	1	1						
Suma	3043	3155	1951	209	834	75	135	75	19

Vývoj hmotnostní spektrometrie

- **1898** – W. Wien **objev zakřivení dráhy letu urychlených iontů** v elektrickém a magnetickém poli
- **1913** – J.J. Thomson (**separace pozitivních iontů izotopů neonu** ^{20}Ne a ^{22}Ne pomocí tzv. parabolového spektrografu).
- **1919** – W.F. Aston (**zdokonalení přístroje** J.J. Thomsona, dvojí fokusace, fotografická registrace, **název přístroje – hmotnostní spektrometr**, přesná měření hmotnosti iontů).
- **1919 až 1925** – W.A. Aston, G.J. Dempster (**první prototyp hmotnostního spektrometru**, vhodný pro přesná měření zastoupení jednotlivých iontů – popis izotopů více než poloviny známých prvků)
- **1924** (Thompson, Aston) - izotopické zastoupení asi 50ti prvků 40. léta 20. stol. - rozšíření MS v oblasti petrolejářského průmyslu, analýza způsobem “otisku palce” bez interpretace spekter
- **1942** – **první komerčně dostupné hmotnostní spektrometry** a spektrografy, identifikace produktů destilace ropy.
- **1947** – první knihovna hmotnostních spekter.
- **1948** – Iontová cyklotronová rezonance (ICR).
- **1940 - 1950** – vztahy mezi strukturou sloučeniny a jejím hmotnostním spektrem (J.H. Beynon, K. Biemann, F.W. McLafferty).

Vývoj hmotnostní spektrometrie



- **1955** – průletové analyzátoři (TOF).
- **1957** (Holmes, Morrell) - první pokus o spojení GC/MS
- **1958** – kvadrupólové analyzátoři.
- **1950 – 1980** – aplikace, první pokusy o spojení se separačními technikami.
- **1957** – **GC/MS** (1967 – **komerční výroba systémů GC/MS**)
- **1966** (Munson, Field) - zavedení chemické ionizace (první měkká ionizační technika)
- **1973** (Baldwin, McLafferty) - **první pokus o spojení HPLC/MS**
- **1976** (McFadden & kol.) - Moving belt převodník pro spojení HPLC/MS
- **1982** (Barber) - vynález ionizace urychlenými atomy (FAB)
- **1983** (Blakley, Vestal) - vynález ionizace **termospřejem (TSI)**
- **1984** (Willoughby, Browner) - Particle Beam HPLC/MS spojení
- **1984** (Fenn) - **zavedení ionizace elektrosprejem (ESI)**
- **1989** (Hillenkamp, Karas) - vynález **MALDI**
- **1999** (Makarov A.) - **ORBITRAP**
- **2002** (Fenn, Tanaka) – Nobelova cena za chemii – vynález elektrospreje

Vývoj hmotnostní spektrometrie v ČR

Publikace:

Počátky a historie československé hmotnostní spektrometrie
Česká společnost pro hmotnostní spektrometrii, 2012
www.czechms.org

Škola hmotnostní spektrometrie

Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

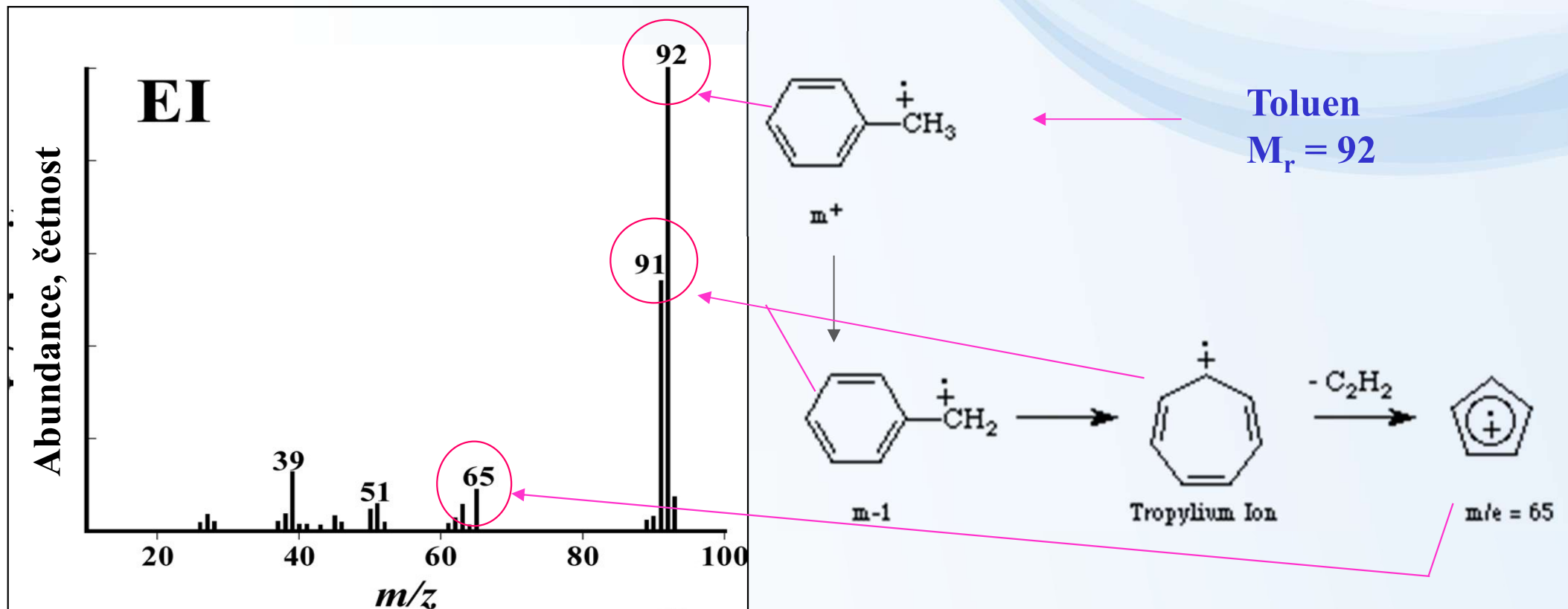
<http://www.spektroskopie.cz/>

V latinském spise „Thaumantias“ se Jan Marek Marci z Kronlandu (1595 - 1667), vydaném v Praze roku 1648, zabýval mj. spektrálními složkami slunečního světla i podstatou a vysvětlením vzniku přírodního jevu duhy.

<https://www.ms-museum.org/history-of-mass-spectrometry>

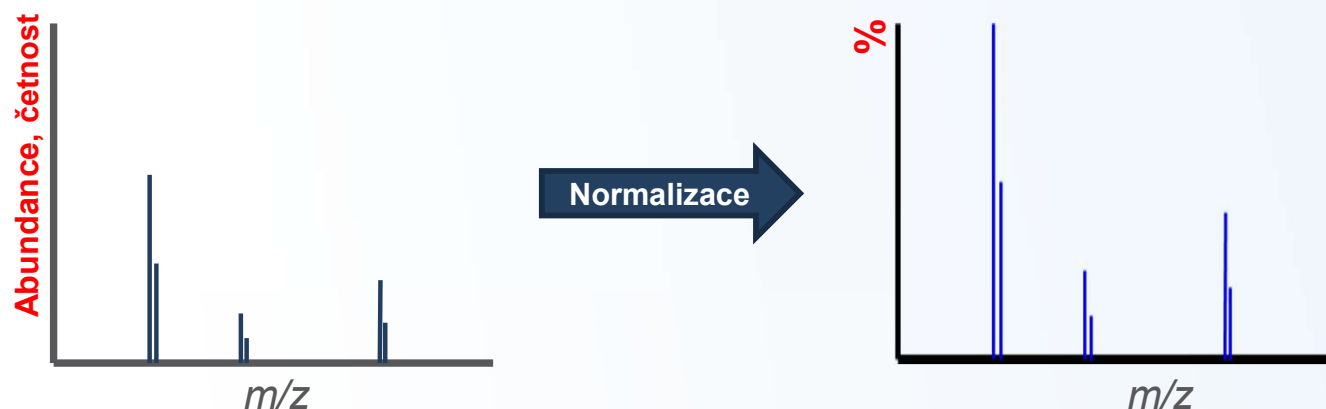
Hmotnostní spektrum

Záznam *absolutního nebo relativního zastoupení jednotlivých iontů* vzorku, uspořádaný *podle* vzrůstajícího *poměru hmotnosti k náboji* (m/z)

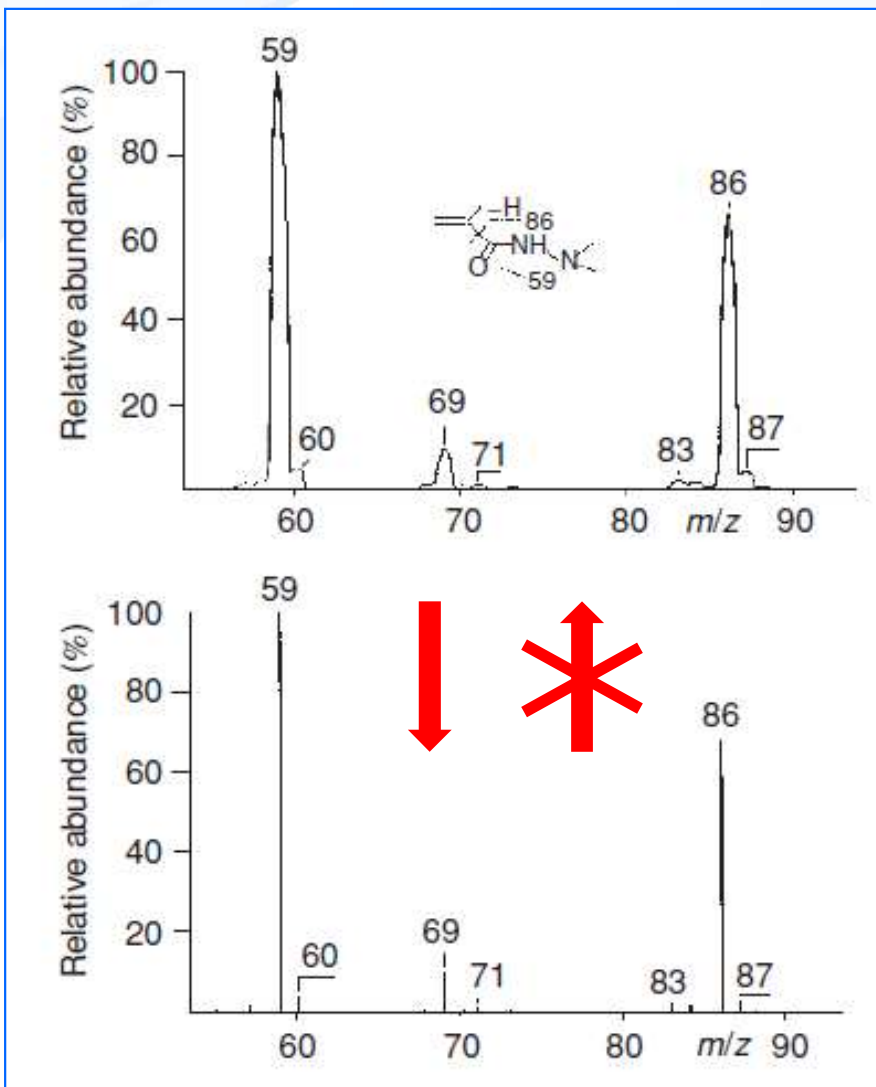


Hmotnostní spektrum

- normalizace spekter:
 - převedení absolutních intenzit na **relativní**
 - intenzita osy y je v rozsahu 0 -100%
 - intenzita základního píku spektra je 100% a intenzity ostatních píků jsou k ní vztaženy
 - vhodné při interpretaci spekter



Hmotnostní spektrum



Profilové spektrum (kontinuální):

- Vrchol je reprezentován shromážděním signálů po několika snímacích cyklech.
- Výhodou je **jednodušší odlišení signálu** jako skutečného vrcholu od šumu přístroje.
- **Správnější identifikace přesné hmoty iontů.**

Centroidové spektrum/těžiště (čárové) :

- Signály jsou zobrazeny jako diskrétní linie m/z s nulovou šířkou.
- Výhodou je výrazně menší velikost souboru dat, protože je méně údajů popisujících signál.