

ANALITIKAI KÉMIA I. ANALITIKAI KÉMIA KÖRNYEZETMÉRNÖKÖKNEK

TÖMEGSPEKTROMETRIA



1. ALAPFOGALMAK

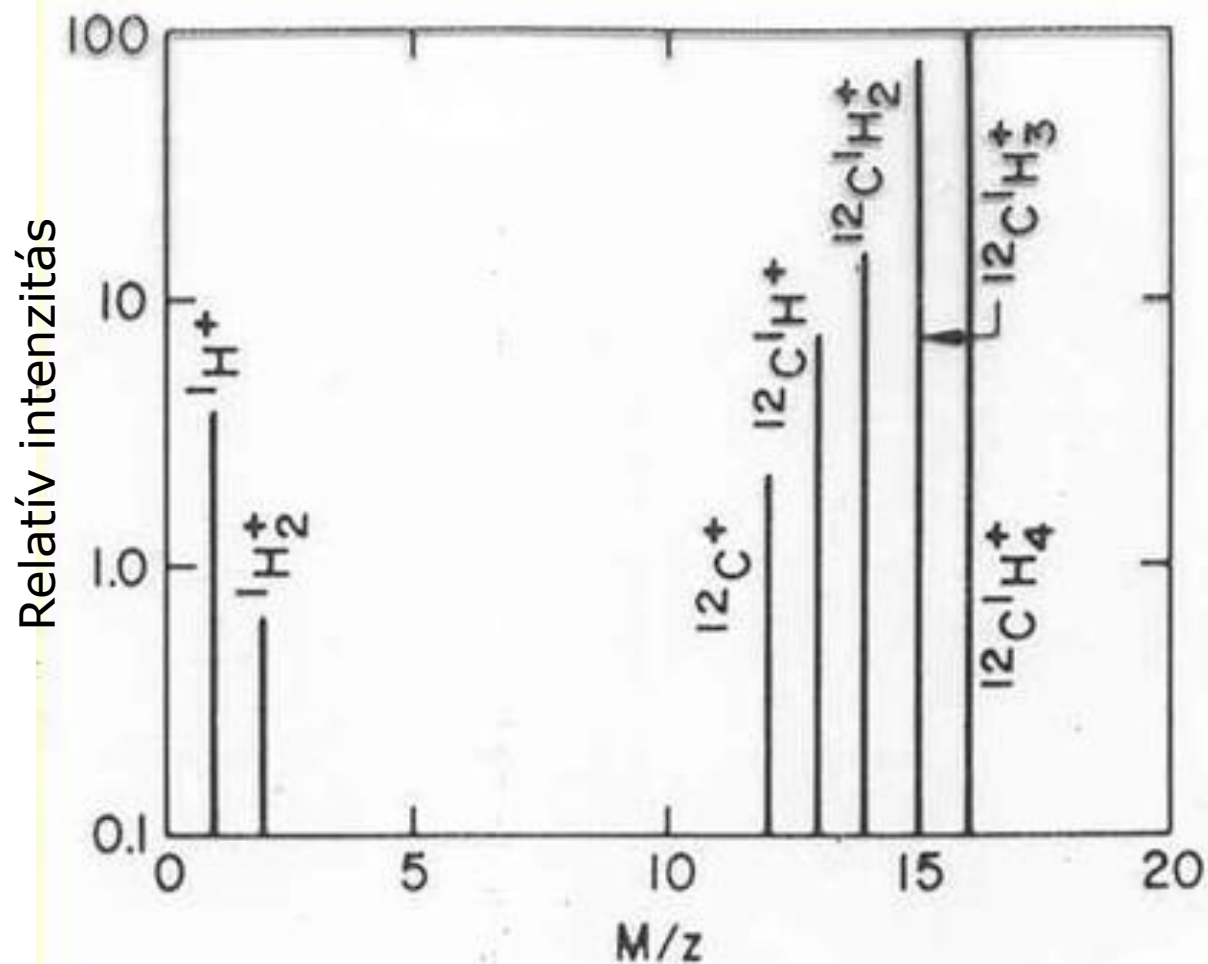
A tömegspektrometria (**MS= Mass Spectrometry**) olyan minőségi és mennyiségi analitikai módszer, melynek segítségével a molekulaszervezet felderítése, molekulatömeg, izotóparány meghatározása, ill. mennyiségi elemzés (koncentrációmeghatározás) végezhető.

Az analízis során a mintát (atomok, molekulák, polimer molekulák) gáz, vagy gőz halmazállapotba hozva nagy vákuumban ionizáljuk (1) és a keletkezett ionokat fajlagos tömegük (m/z = tömeg/töltés, vagy töltésegységre eső tömeg) szerint szétválasztjuk (2), majd az ionok intenzitásával arányos jelet detektáljuk (3)..

A minőségi információt a tömegspektrum (Intenzitás az m/z függvényében), a mennyiségi információt egy-egy m/z értéknél mért intenzitások hordozzák (hasonlóság az atomspektrometriával).

A tömegspektrométereket az analitikai teljesítményjellemzők (szelektivitás, kimutatási-, meghatározási határ) javítása céljából, detektorként alkalmazva, gyakran építik össze más analitikai készülékekkel és így ún. **kapcsolt mérés technikákhoz** (ICP-MS, GC-MS, HPLC-MS, MS_MS) jutunk.

1.1. A tömegspektrum



1.1. ábra. A metán karakterisztikus tömegspektruma

1.1.1. A tömegspektrumok jellemzői

x tengely: tömeg/töltés (**m/z**) arány, ahol

m az ionizált részecske tömege, **z** a töltése.

m mértékegysége: **dalton** (atomi tömegegység, amu)
(amu=atomic mass unit),

1 dalton: a ^{12}C izotóp tömegének 1/12-ed része.

y tengely: ionáram **intenzitás (relatív intenzitás)**

Karakterisztikus tömegspektrum: az intenzitásokat maximális intenzitásra normáljuk: a skála 0-100 egység (0-100 %)

Jellemző vonalak (csúcsok) a spektrumban:

Báziscsúcs: a legnagyobb intenzitású csúcs (100 egység, vagy 100 %)

Molekulacsúcs: annak az egységnyi (egyszeres) töltésű ionnak a jele, amely a vizsgált molekulából egy elektron leadásával keletkezik.

A báziscsúcs és a molekulacsúcs nem mindig azonos!

Fragmens ionok csúcsai: a molekulaion szétesésekor keletkező (**fragmentáció**), kisebb tömegű ionokhoz tartozó csúcsok a spektrumban.

1.1.2. A tömegspektrumok információtartalma

Az enantiomerek kivételével nincs két olyan molekula, amelyeknek karakterisztikus tömegspektruma azonos lenne, így a tömegspektrumok ujjlenyomatszerűen jellemzik a molekulát és ezekből a molekula szerkezete felderíthető.

Ennek oka:

- az eltérő elemösszetételből adódó különböző molekulatömeg , illetve
- az eltérő szerkezetből adódó különböző fragmentációs mechanizmusok.

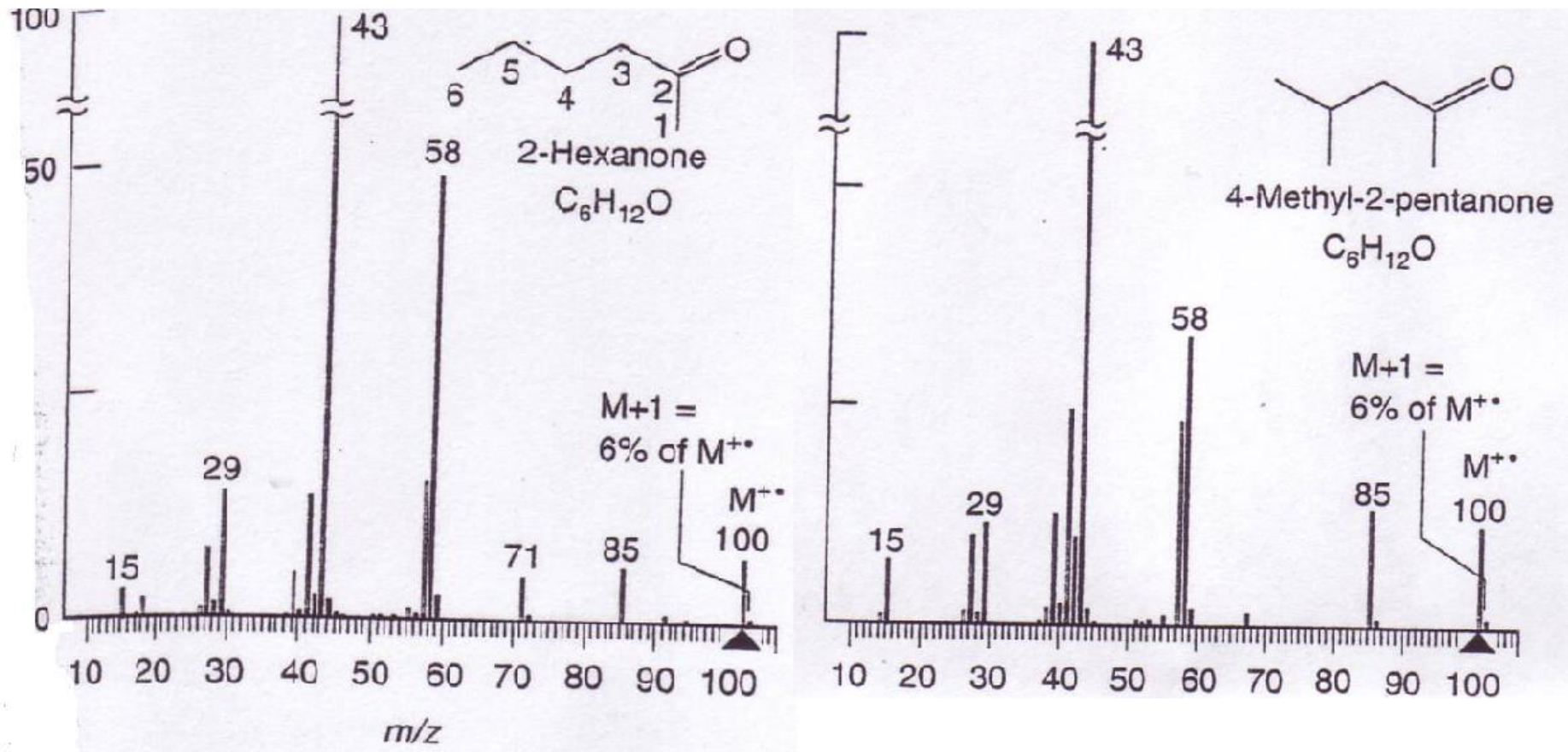
Példa: A 2-hexanon és a 4-metil-pentanon megkülönböztetése

m/z= 100	$C_6H_{12}O^+$	molekulaion (molekulacsúcs)
m/z= 85	$C_5H_9O^+$	egy metil lehasadásával
m/z= 71	$C_4H_7O^+$	az előzőből egy etil lehasadásával

(ez csak a 2-hexanon esetében jelentkezik, ennek alapján a két izomer megkülönböztethető egymástól)

m/z= 58	$C_3H_6O^+$ fragmension
m/z= 43	$C_2H_3O^+$ fragmension (báziscsúcs)
m/z= 29	$C_2H_5^+$ fragmension
m/z= 15	CH_3^+ fragmension

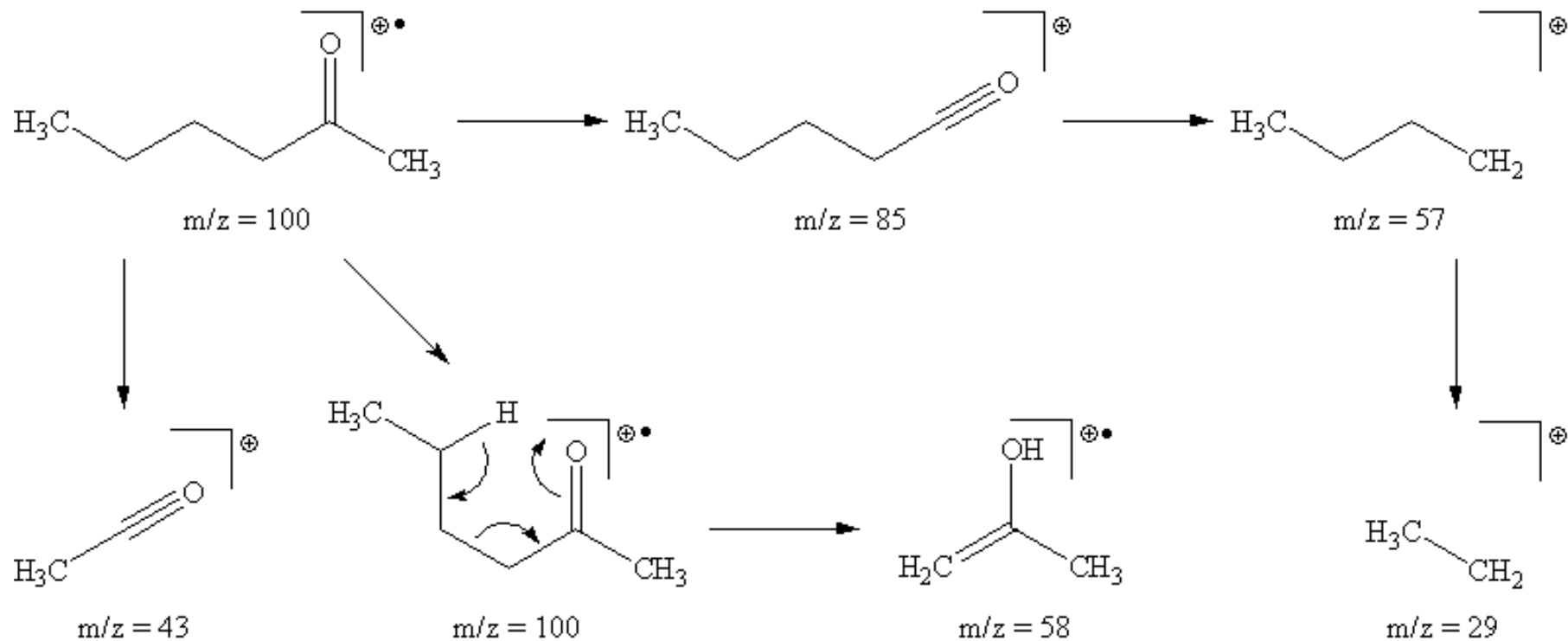
1.1.2. A tömegspektrumok információtartalma (2)



1.2. ábra. A 2-hexanon és 4-metil-2-pentanon tömegspektruma

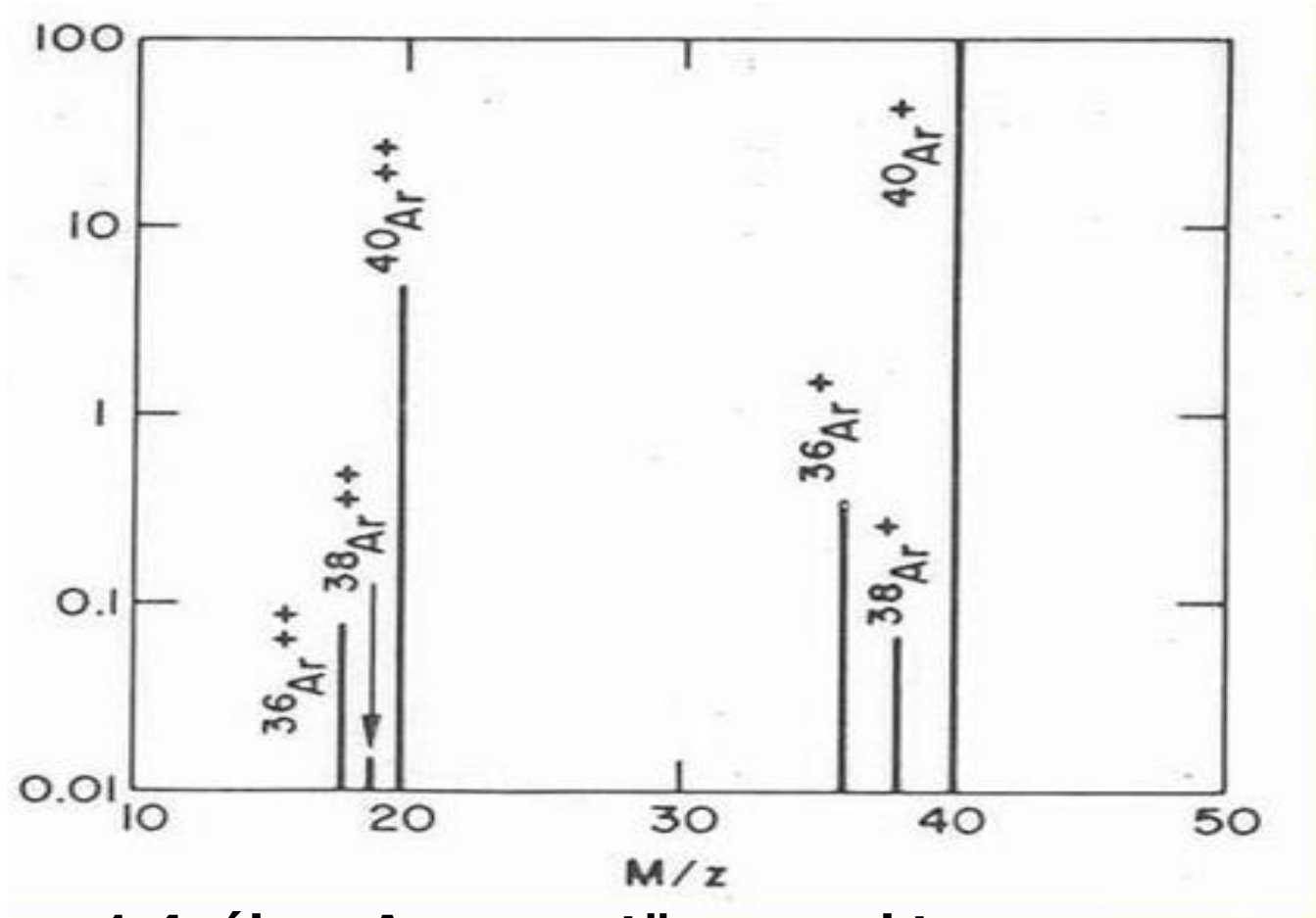
1.1.3. A tömegspektrumok információtartalma (3)

A fragmentáció mechanizmusa



1.3. ábra. A 2-hexanon jellemző fragmentációs reakciói

1.1.3. A tömegspektrumok információtartalma (4) Az izotóparányok meghatározása



1.4. ábra. Az argon tömegspektruma

Izotóparány: $^{40}\text{Ar}:^{36}\text{Ar}:^{38}\text{Ar} \rightarrow 99,6\%:0,34\%:0,06\%$

1.2. A tömegspektrometriás módszer fontosabb teljesítményjellemzői

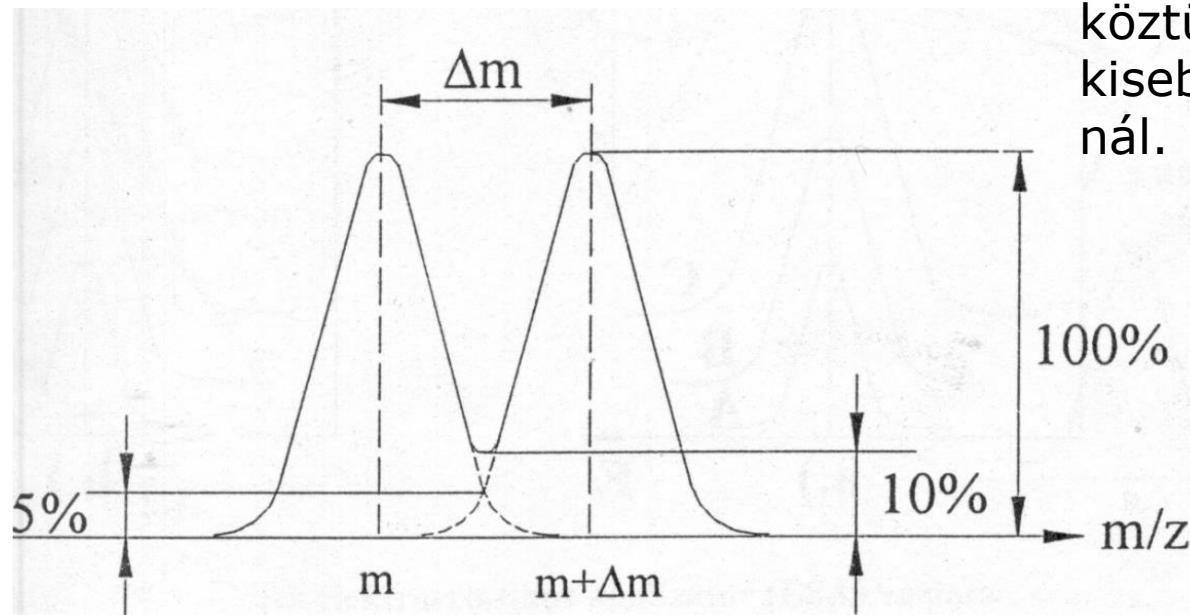
1.2.1. Felbontóképesség: két szomszédos csúcs megkülönböztethetősége

$$R = \frac{m}{m_2 - m_1}$$

ahol m_2 és m_1 : a két szomszédos, felbontandó csúcshoz tartozó tömegszám,

m : m_1 és m_2 átlaga.

Két egyenlő magasságú csúcs még megkülönböztethető, ha a köztük lévő völgy magassága kisebb a csúcsmagasság 10%-nál.



1.2. A tömegspektrometriás módszer fontosabb teljesítményjellemzői (2)

Példa: N₂ és CO molekulák megkülönböztetése

Molekulatömegek:

$$^{12}\text{C}^{16}\text{O} \rightarrow m_1 = 27,9949 \qquad ^{14}\text{N}_2 \rightarrow m_2 = 28,0062$$

$$R = \frac{m}{m_2 - m_1} = \frac{28}{28,0062 - 27,9949} \sim 2500$$

A készülékek csoportosítása és alkalmazása R alapján:

Kis felbontású MS: $R < 10\,000 \rightarrow$ mennyiségi analízis: kis
LOD: 10^{-15} g (femtogramm), nagy
érzékenység

Nagy felbontású MS: $R > 10\,000 \rightarrow$ szerkezetvizsgálat,
pontos tömegmérés

A felbontóképességet az analizátor határozza meg!

1.2. A tömegspektrometriás módszer fontosabb teljesítményjellemzői (3)

1.2.2. Kimutatási határ (LOD):

Kis felbontású készülékeknél: 10^{-15} g (femtogramm). A legjobb (legkisebb) kimutatási határral rendelkező módszer!

1.2.3. Tömegtartomány:

Az atomi tömegegységekben (dalton) megadott tömegtartomány, amelyben a molekulaion és a fragmensionok tömegét a készülék adott felbontóképességgel meg tudja különböztetni (pl. 10–1500 dalton).

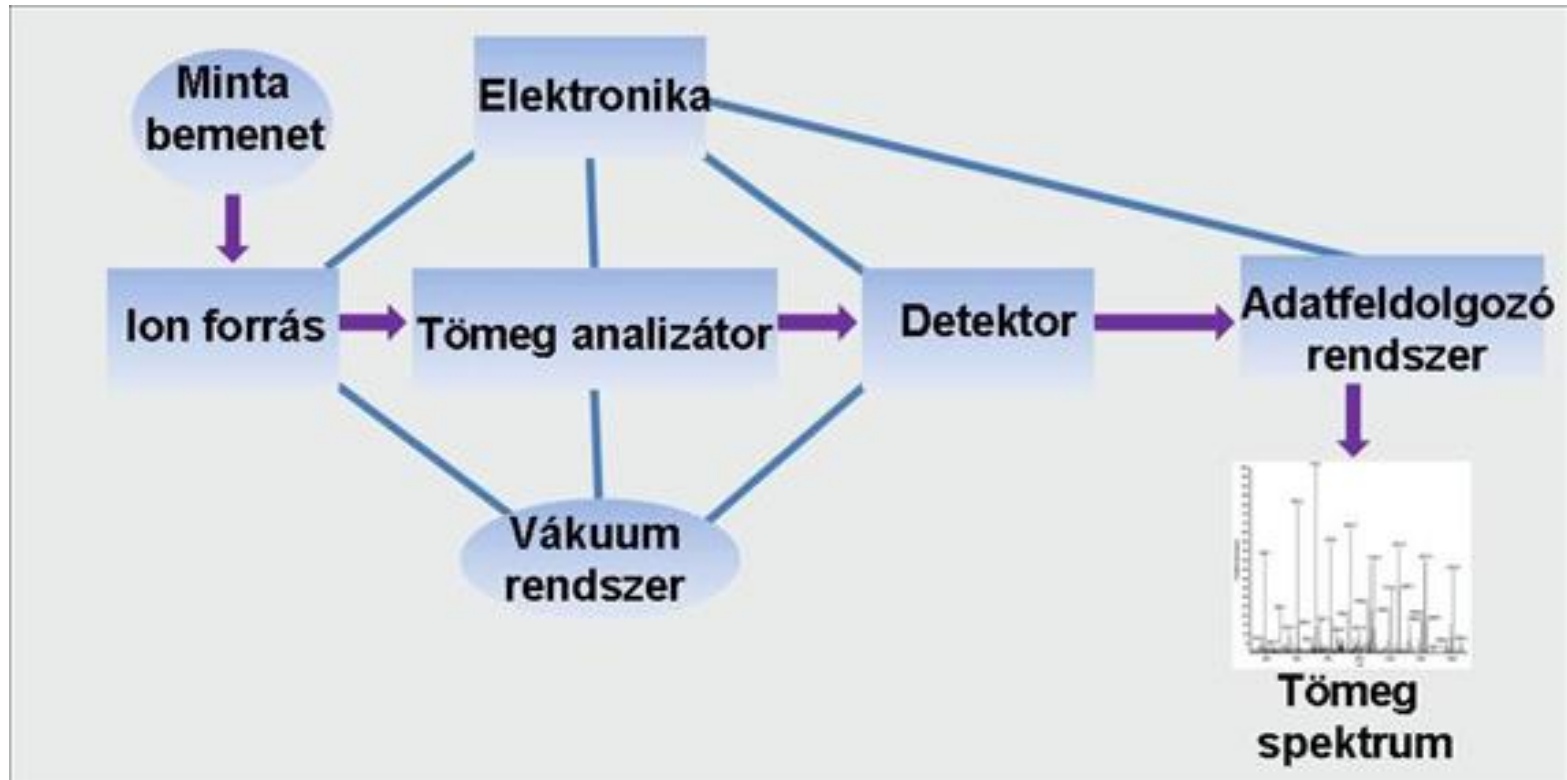
1.2.4. Ionátviteli hatásfok:

Azt fejezi ki, hogy az ionforrásban keletkező ionok hányad része jut el a detektorba. Kis felbontású készülékeknél 70–80 % is lehet, míg nagy felbontású készülékeknél 40–50 %.

1.2.5. Pásztázási sebesség:

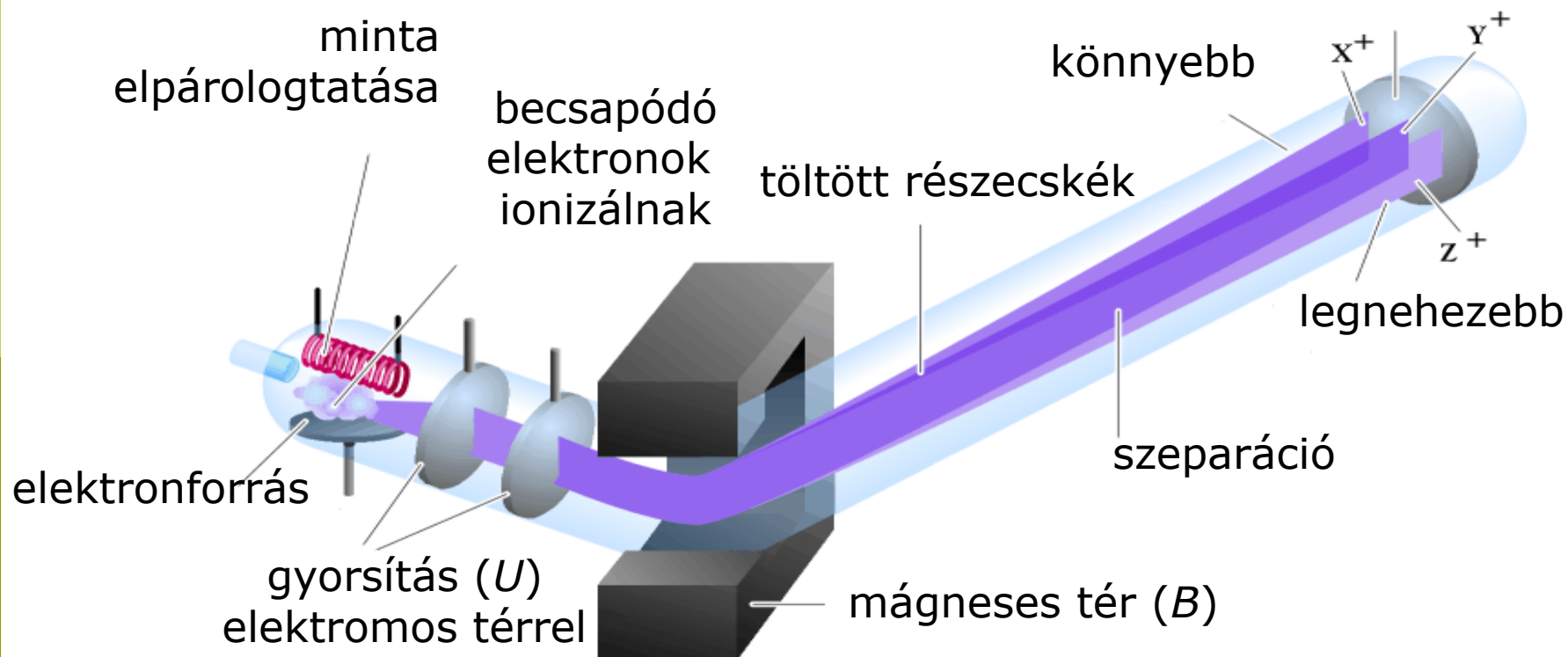
A spektrumfelvételi idő általában 0,1–1 s. Ez a paraméter különösen fontos csatolt módszerek esetén (HPLC-MS, GC-MS, stb.), amikor a tömegspektrométerbe érkező minta összetétele időben változik és egy-egy vegyület spektrumát a másik megérkezése előtt fel kell venni.

2. A tömegspektrométerek felépítése (1)



2.1. ábra. A tömegspektrométer főbb egységei

2. A tömegspektrométerek felépítése (2)



2. A tömegspektrométerek felépítése (3)

2.1. Mintabeviteli egység:

Közvetlen mintabevitel:

Gázok: felhasználva a légköri és mintabeviteli egységben lévő nyomáskülönbséget egy szelepen keresztül egyszerűen bevihetők (beszívhatók).

Folyadékok:

Szeptumon keresztül, mikrofecskendő alkalmazásával lehet beinjektálni 0,1–1 μl térfogatú folyadékot, amely a mintabeviteli egységben lévő vákuum (1–10 Pa) és a 200–400 °C hőmérséklet hatására elpárolog. Mivel a párolgása során hatalmas (~ 1000 -szeres) térfogatnövekedéssel kell számolni, a keletkező gáznak csak egy részét lehet az ionforrásba bejuttatni. A gáz a mintabeviteli egységből egy 10–50 μm átmérőjű nyíláson jut be a 10^{-4} – 10^{-1} Pa nyomású ionforrásba.

A nem illékony, vagy hőre érzékeny mintákat (polimerek) közvetlenül az ionizációs kamrába juttatják be, majd a vákuum létrehozása után a mintából speciális, általában deszorpciós módszerekkel (pl. MALDI) állítanak elő ionokat.

2. A tömegspektrométerek felépítése (4)

Közvetett mintabevitel:

Csatolt módszereknél a minta gáz, vagy folyadék formájában egy másik analitikai készülékből (gáz-, vagy folyadékromatográf, ICP plazma) érkezik.

2.2. Ionforrás és iongyorsító (ionoptika):

Az ionforrásban, a **gerjesztő energia hatására** játszódnak le döntően azok a folyamatok, amelyek eredményeként kialakul a tömegspektrum.

Az ionforrás feladata:

- a beérkező semleges molekulákból ionok előállítása,
- a keletkezett ionok nyalábbá rendezése, az ionnyaláb fókuszálása és gyorsítása a tömeganalizátor felé.

Ionforrások:

A. szerves anyagokhoz:

- **Elektron-ütközéses**) (Electron Impact- **EI**)
- **Kémiai ionizáció**s (Chemical Ionization – **CI**)
- **Elektroporlasztásos ionizáció**s (Electrospray Ionization – **ESI**)

2. A tömegspektrométerek felépítése (5)

- **Gyorsatom-bombázásos**, (Fast Atom Bombardment – **FAB**)
- **Mátrixszal segített lézer deszorpció**s (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization – **MALDI**)

B. Szervetlen anyagokhoz:

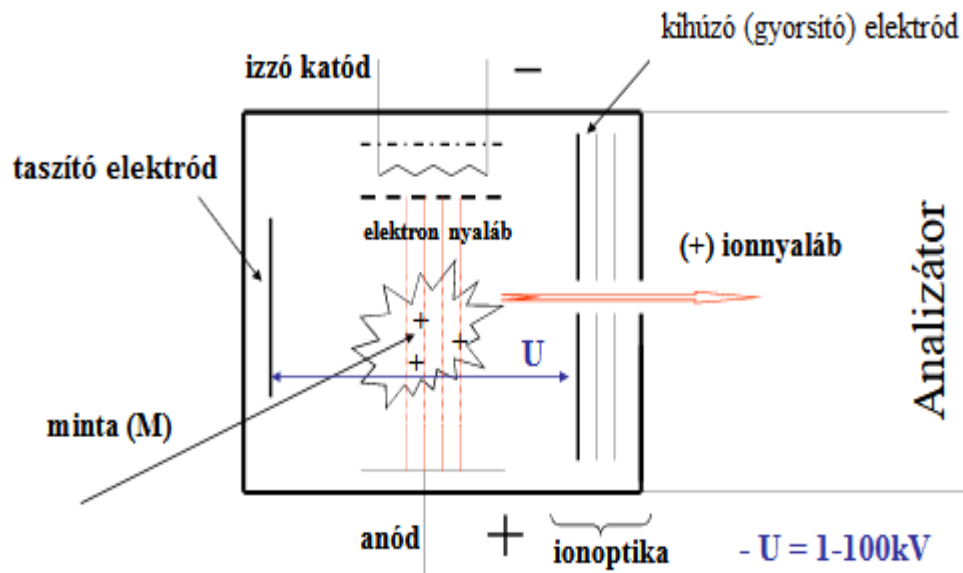
- Szikra ionforrás, (Spark Source – **SS**)
- Lézer ionforrás, (Laser Ionization – **LI**)
- **Induktív csatolású plazma**, (Inductively Coupled Plasma - **ICP**)

A.1. Elektronütközéses inforrás (EI):

A legrégebbi, de ma is az egyik leggyakrabban alkalmazott ionizációs technika. A kamrában 150 °C-on (kondenzáció elkerülése), 10^{-4} – 10^{-3} Pa nyomáson a molekulákat nagy sebességre felgyorsított (így nagy kinetikus energiájú) termikus elektronokkal ütköztetjük. Az elektronok energiájától függően a minta molekuláiból molekulaionok, ill. a molekula töredeződése (**fragmentáció**) következtében fragmens ionok keletkeznek.

2. A tömegspektrométerek felépítése (6)

Elektronütközéses ionforrás felépítése:



Katód: fűtött W (Re)

Anód: W

Gyorsító feszültség: ált. 70 V

Elektron energia: 70 eV

Taszító elektród: +50 V,

Kihúzó elektród: -100 V

Az ionforrásban lejátszódó folyamatok:

M^+ molekula ion gyök keletkezése $\rightarrow e^- + M \rightarrow M^+ + 2e^-$

Fragmentáció $\rightarrow M^+ \rightarrow F^+ + R^{\cdot}$

$M^+ \rightarrow F''^+ + \text{neutrális részecske}$

Kemény ionforrás: nagy energia \rightarrow erős fragmentáció) \rightarrow sok fragmens ion \rightarrow vonaldús spektrum \rightarrow szerkezetfelderítésnél előnyös

2. A tömegspektrométerek felépítése (7)

A.2. Kémiai ionizációs ionforrás (Chemical Ionization – **CI**):

Kémiai ionizáció során az ionforrás a vizsgálandó mintához képest nagy feleslegben (10^3 – 10^4) **reagens gázt (CH₄, NH₃)** tartalmaz, ezért a felgyorsított elektronnyaláb elsősorban a reagens gázt ionizálja. A minta molekuláit a reagens gáz ionjai ionizálják. Mivel a reagens gáz ionjai az energiájukat csak fokozatosan, többszöri ütközés után veszítik el, a **fragmentáció kisebb**, így a **kémiai ionizáció kíméletesebb (lágyabb)** az elektronütközéses ionizációnál.

Az ionforrásban lejátszódó folyamatok :

A primer folyamatban a reagens gáz ionizálódik, a metán esetében:



A keletkezett ionok a reagens gáz további molekuláival reagálnak:

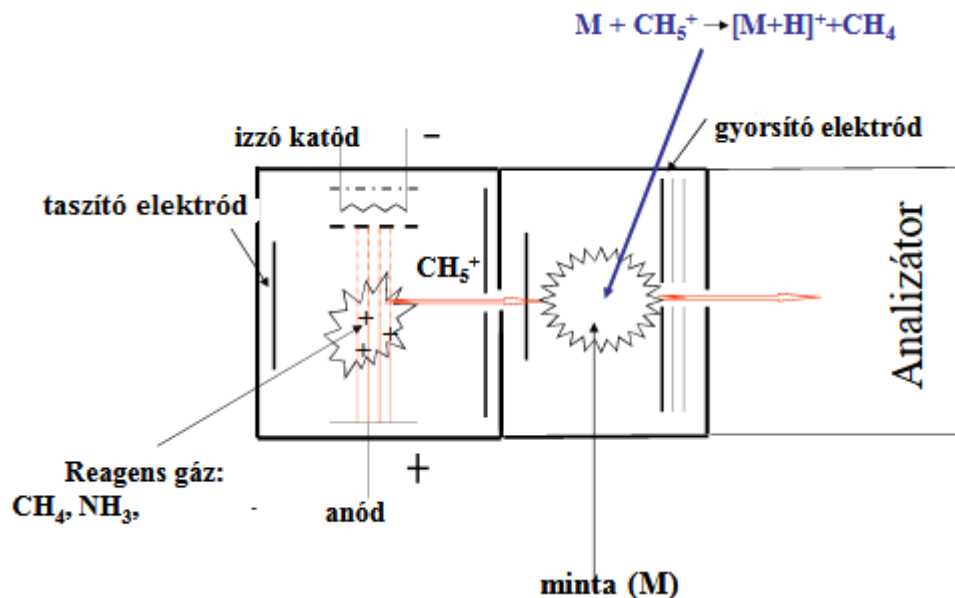


A reagens gáz ionjai végül a minta molekuláival (MH) reagálnak és a minta molekulái protonálódnak (**MH₂⁺**), ionizálódnak (**MH⁺**):



2. A tömegspektrométerek felépítése (8)

A kémiai ionizációs ionforrás felépítése:



Elektronütközéses kamra:
A reagensgáz ionizációja
Kémiai ionizációs kamra:
a mintamolekulák ionizációja

Jellemzők:

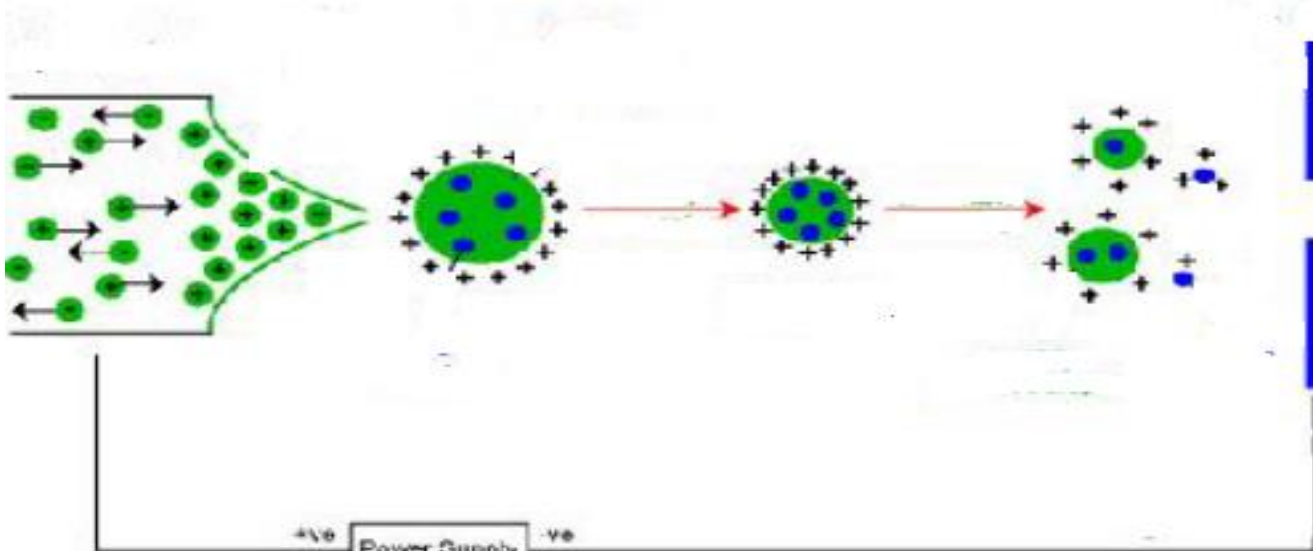
Lágy ionforrás → kisebb mértékű fragmentáció, mint az EI-nél, ezért

- a tömegspektrumban kevés vonal → szerkezetfelderítésre nem jó
- intenzív molekulacsúcs (vagy pszeudo molekulacsúcs, pl. $[M+H]^+$) → nagy érzékenység → mennyiségi analízisre, molekulatömeg meghatározására alkalmas

2. A tömegspektrométerek felépítése (9)

A.3. Elektroporlasztásos ionforrás (Electrospray Ionization – **ESI**):

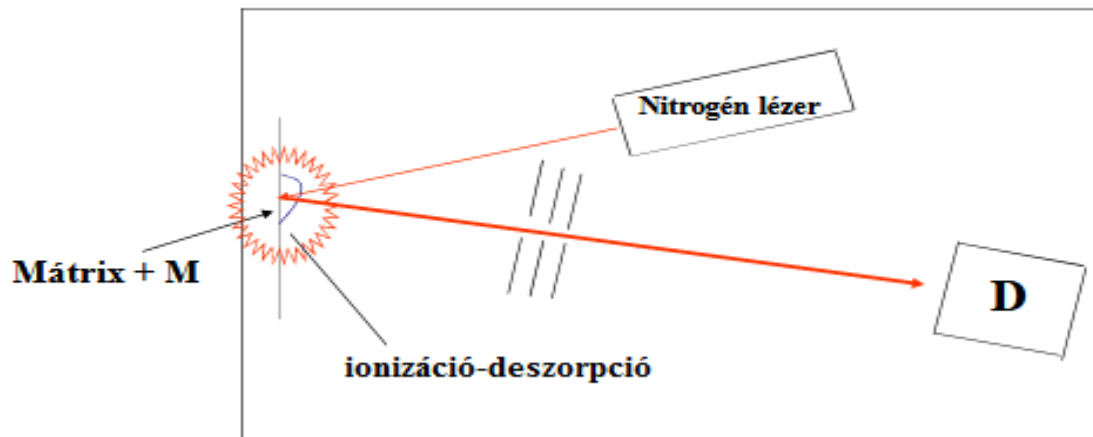
- A mintaoldatot egy nagyfeszültségű kapillárison keresztül juttatjuk a légtérbe: az elektrosztatikus tér hatására a kapilláris végén lévő folyadék felszínén töltéstöbblet képződik,
- a kapillárisból kilépő folyadék kúpszerűen kicsúcsosodik, s a csúcsáról töltéssel rendelkező folyadékcseppek szakadnak le,
- az oldószer a vákuumban gyorsan elpárolog → egyre kisebb cseppek, egyre nagyobb töltéssűrűség → gázfázisú ionok keletkeznek (nagy molekulák esetén sokszorosán töltött molekulaionok).



2. A tömegspektrométerek felépítése (10)

A.4. Mátrixszal segített lézer deszorpció ionforrás (**MALDI**) :

- A mintát egy mátrixban (nikotinsav, glicerin) oszlatják el, (minta-mátrix arány 1:2000 – 5000);
- Impulzusszerű megvilágítás lézerrel → a fotonokat a mátrix nyeli el;
- A minta molekulái külön-külön kerülnek a gázfázisba,
- Ionizáció: a mátrixmolekulák energia-, valamint protonátadással ionizálják a mintamolekulákat.
- **Nagyon lágy ionizáció** → Biopolimerek, szintetikus polimerek vizsgálatához alkalmas ($M \leq 300\,000$);



2. A tömegspektrométerek felépítése (11)

2.3. Tömeganalizátorok

Az analizátorok szerepe az, hogy az ionforrásból érkező, lehetőleg azonos kinetikus energiájú ionokat fajlagos tömegük (töltésegységre eső tömeg, m/z) szerint elválasszák, és a detektorba juttassák.

Míg a mintabevitel és az ionizáció történhet vákuumban vagy atmoszf. nyomáson is, addig az analizátorban **nagy vákuum van** (10^{-6} – 10^{-4} Pa), mert csak így biztosítható, hogy az ionok átlagos szabad úthossza nagyobb legyen a detektorig megfelelő távolságnál.

Analizátorok csoportosítása:

A. Egyszerű analizátorok:

- repülési idő analizátor (TOF= Time of Flight)
- mágneses analizátor
- kvadrupól analizátor

B. Összetett analizátorok:

- kettős fókuszálású analizátor
- tandem tömegspektrométer (MS-MS, MS-MS-MS)

2. A tömegspektrométerek felépítése (12)

A.1. Repülési idő analízátor (TOF= Time of Flight)

- Az ionforrásból kilépő ionokat felgyorsítják, majd egy elektromos és mágneses tétől mentes, vákuum alatt lévő (10^{-4} Pa), ún. repülési csőbe juttatják.
- Mivel az ionok kinetikus energiája nagyjából megegyezik, az eltérő tömegű ionok különböző sebességgel haladnak: a kisebb tömegű ionok sebessége nagyobb → hamarabb érik el a cső végén lévő detektort.

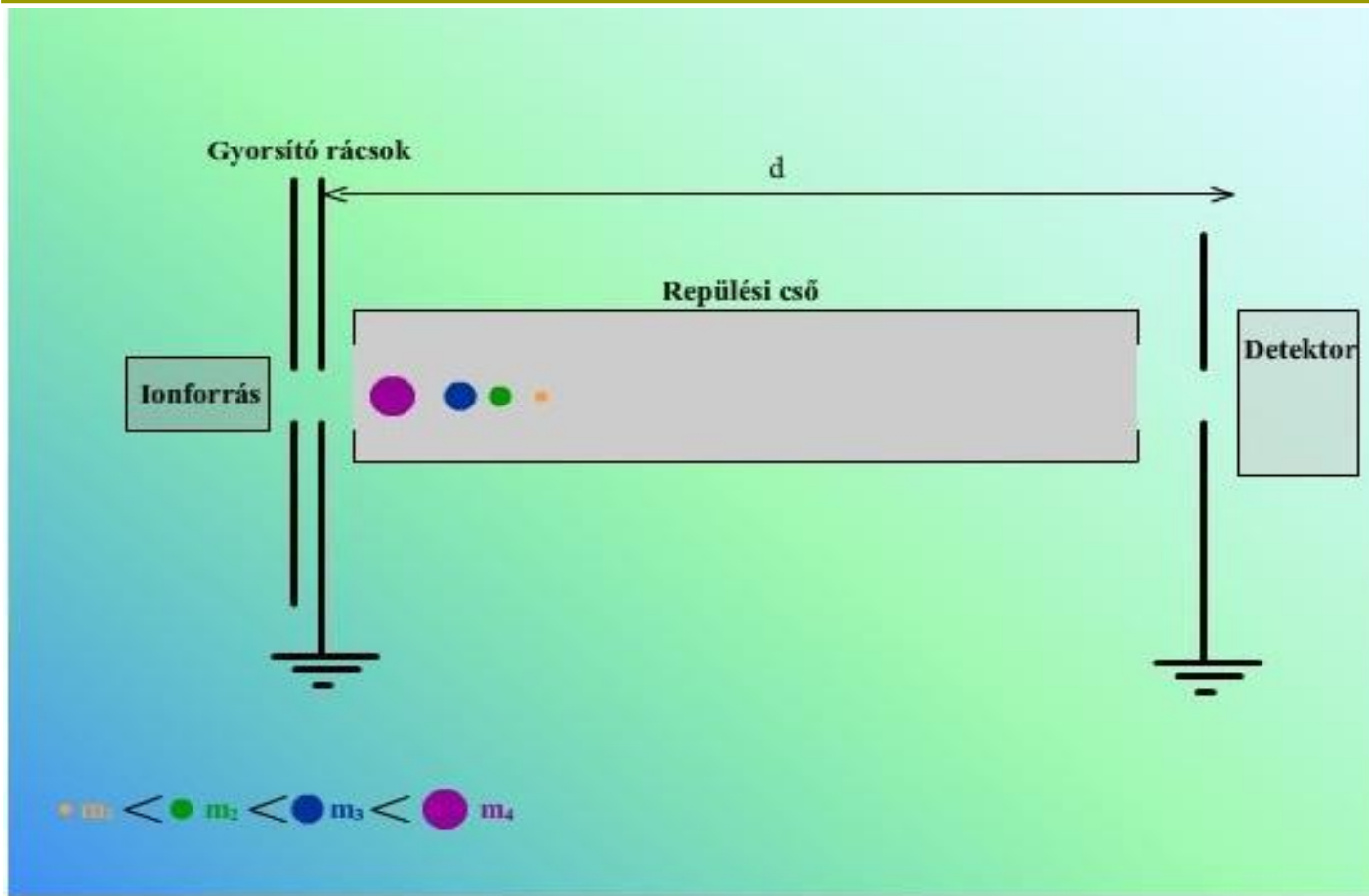
Az z_i töltésű, m_i tömegű ionok kinetikus energiája a V gyorsítófeszültség hatására:

$$z_i \cdot e \cdot V = \frac{m_i \cdot v_i^2}{2}$$

A repülési idő (t_i) a d hosszúságú repülési csőben:

$$t_i = \frac{d}{v_i} = d \cdot \sqrt{\frac{m_i}{2 \cdot z_i \cdot e \cdot V}}$$

2. A tömegspektrométerek felépítése (13)



2.2. ábra. A repülési idő analizátor felépítése

2. A tömegspektrométerek felépítése (14)

A.2. Mágneses analizátor

- A tömegspektrométer ionforrásából kilépő \mathbf{V} feszültséggel felgyorsított m_i tömegű, z_i töltésű és v_i sebességű ionok $\mathbf{E}_{ki} = z_i \cdot e \cdot \mathbf{V} = m \cdot v_i^2 / 2$ nagyságú kinetikus energiával lépnek be a haladási irányukra merőleges mágneses térbe.
- A mágneses térben mozgó $z_i \cdot e$ nagyságú töltésre ható erő (**Lorentz erő**) és a centrifugális erő egyensúlya következtében körpályára kényszerülnek:

$$z_i \cdot e \cdot v_i \cdot B = \frac{m \cdot v_i^2}{R_i}$$

ahol \mathbf{B} a mágneses indukció nagysága,
 \mathbf{R} a körpálya sugara.

- **A körpálya sugara:**

$$R_i = \frac{m_i \cdot v_i}{z_i \cdot e \cdot B} = \frac{m_i}{z_i \cdot e \cdot B} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot z_i \cdot e \cdot V}{m_i}} = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2 v_i \cdot m_i}{z_i \cdot e}}$$

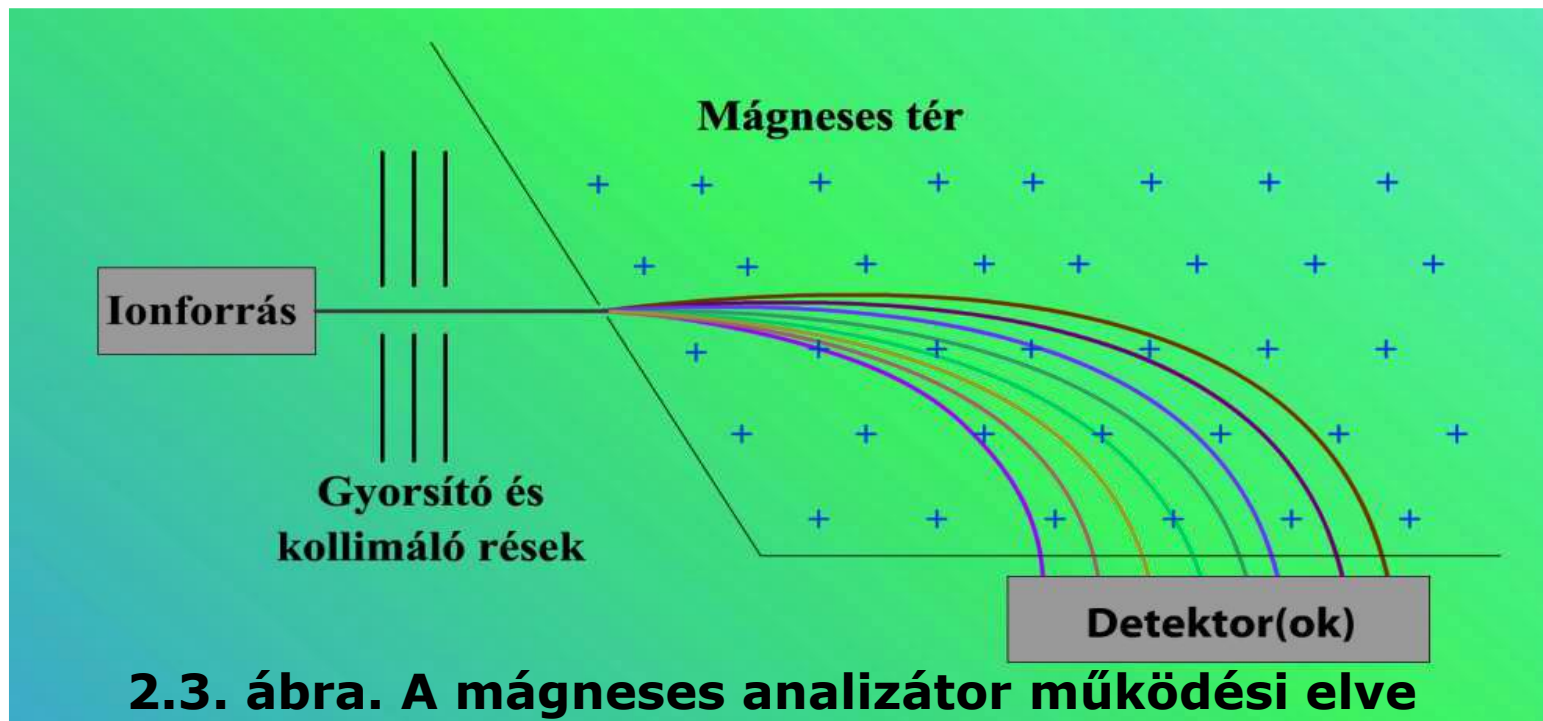
Fentiek alapján látható, hogy a mágneses tér az ionokat az m_i/z_i értékük alapján más-más sugarú körpályára kényszerítve szét tudja választani.

2. A tömegspektrométerek felépítése (15)

A mágneses analizátor működési módjai:

Szimultán üzemmód: több detektor, vagy fotolemez alkalmazása esetén egyidejűleg a teljes spektrum felvehető.

Pásztázó üzemmód: B vagy V értékének változtatásával a különböző m/z értékű ionokat időben egymás után ugyanarra az R sugarú körpályára kényszerítik, így egy adott beállításnál csak egyféle ion jut át.

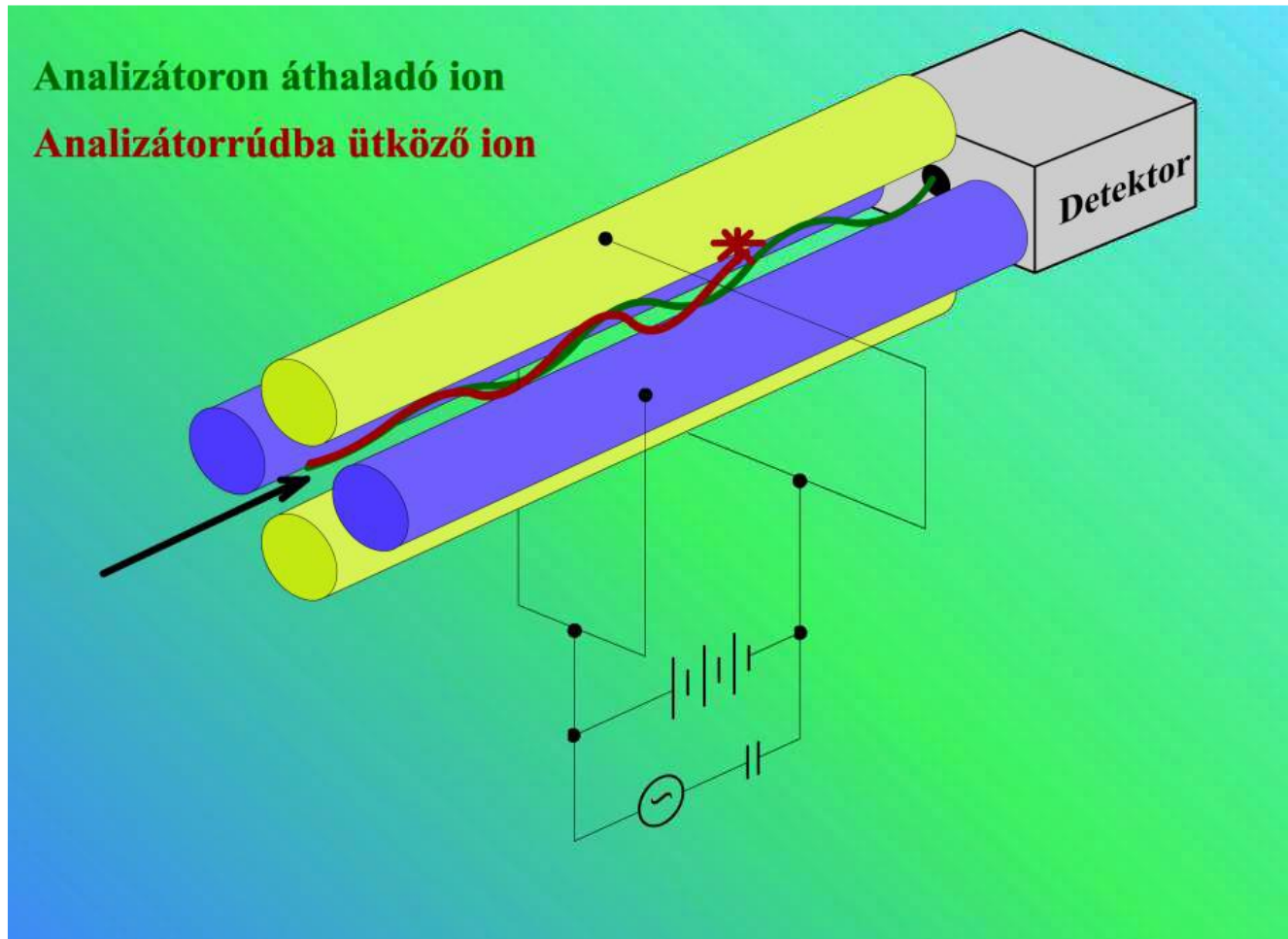


2. A tömegspektrométerek felépítése (16)

A.3. Kvadrupól analízátor:

- Az ionforrásból kilépő pozitív ionokat kis feszültséggel gyorsítják, majd beléptetik a négy párhuzamos fémrúd által alkotott elektromos térbe.
- Az átlósan szemben lévő rúdpárokra ugyanolyan nagyságú de ellentétes irányú egyen+ váltófeszültséget ($U_{\pm} + U_{\sim}$, ill. $-U_{\pm} - U_{\sim}$) kapcsolnak.
- A pozitív töltésű ionokat a pozitív potenciálú rudak taszítják, míg a negatív töltésű rudak magukhoz vonzzák, így az ionok haladási irányukra merőlegesen kitérnek. Mivel a rudak potenciálja folyamatosan változik, az ionok egyre növekvő amplitúdójú oszcilláló mozgással (spirális pályán egy kúppalást mentén) haladnak előre a rudak között.
- Ha az oszcilláció amplitúdója eléri a rudak közti távolság felét, akkor az ion beleütközik valamelyik rúdba és töltését elveszíti, a vákuum kiszívja a térből. Ha az amplitúdó ennél kisebb az ion eljut a detektorba.
- Az U_{\pm} és U_{\sim} feszültségek értékének beállításával kiválasztható, hogy melyik m/z értékű ion haladhat át az analízátoron (pásztázó üzemmód).

2. A tömegspektrométerek felépítése (17)



2.4. ábra. A kvadrupól analízátor felépítése és működési elve

2. A tömegspektrométerek felépítése (18)

B.1. Kettős fókuszlású analizátor:

A mágneses analizátor (mágneses tér) mellett egy elektrosztatikus analizátort (elektromos tér) is alkalmazunk, a kettő sorba kötésével nagy felbontás ($R > 10000$) érhető el.

A kettős fókuszlás oka (szükségessége):

Az ionforrásból kilépő azonos m/z értékű ionok sebességének iránya, ill. kinetikus energiájának nagysága kis mértékű szóródást mutat: az ionok nem egy irányban (egy egyenes mentén), hanem bizonyos szögtartományban, valamint kicsit eltérő kinetikus energiával lépnek ki az ionforrásból.

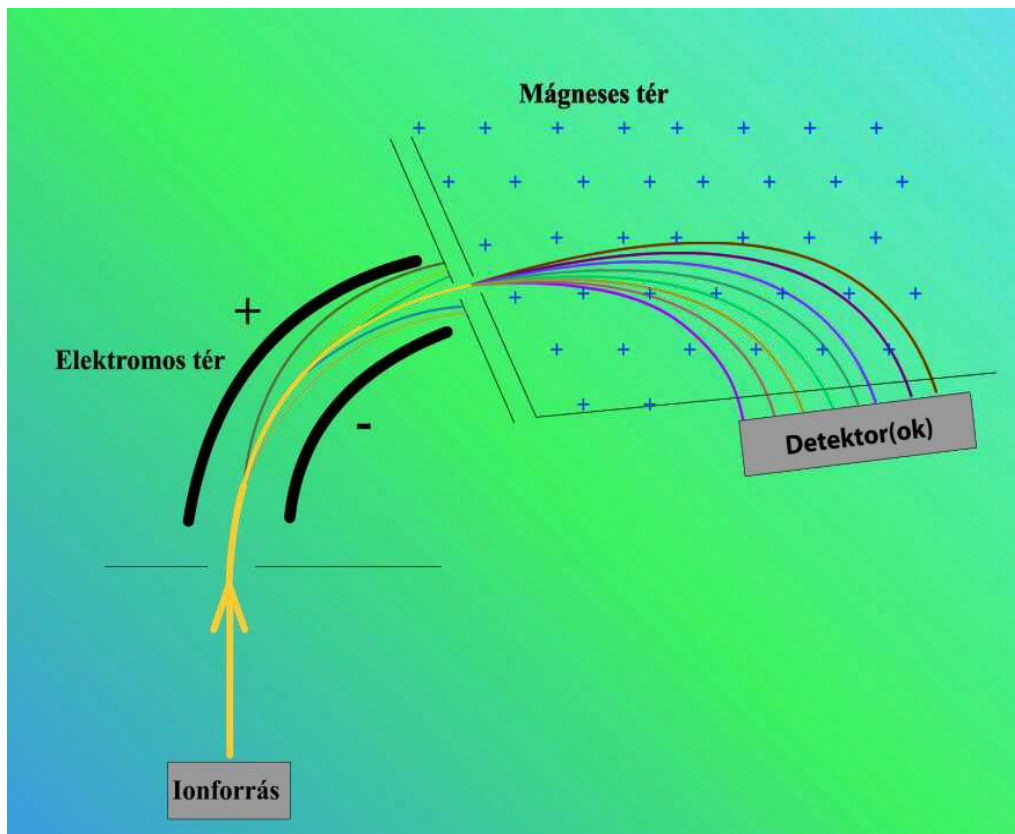
A mágneses tér a sebességvektor szögszóródását képes kompenzálni, de az ionok energiáját nem változtatja meg.

Erre a célra alkalmazzák az elektromos erőteret, amely a kinetikus energia alapján képes szétválasztani az ionokat.

2. A tömegspektrométerek felépítése (19)

Az elektrosztatikus fókuszálás alapja:

Az elektromos tér az \mathbf{E} térerősség irányára merőlegesen belépő ionokat körpályára kényszeríti. Az ionokra ható elektromos térerő ($z_i \cdot e \cdot E$) és a centrifugális erő egyensúlyából kiszámítható a körpálya sugara (R_i):



$$z_i \cdot e \cdot E = \frac{m \cdot v_i^2}{R_i}$$

és

$$z_i \cdot e \cdot V = \frac{m_i \cdot v_i^2}{2}$$

a kettőből:

$$R_i = \frac{2 \cdot V}{E}$$

Tehát R_i az ion $z_i \cdot e \cdot V$ kinetikus energiájától és nem a tömegtől függ, így adott sugáron csak az azonos energiájú ionok haladnak és jutnak be a mágneses analizátorba!

2. A tömegspektrométerek felépítése (20)

2.4. Detektorok

A tömeganalizátorból kilépő ionok a detektorba csapódnak, ahol az ionok számával arányos elektromos áram keletkezik.

Ha a tömeganalizátoron egy időben csak egyféle m/z értékű ion halad át (pl. kvadrupól), akkor elegendő egy detektor (**pontdetektor**).

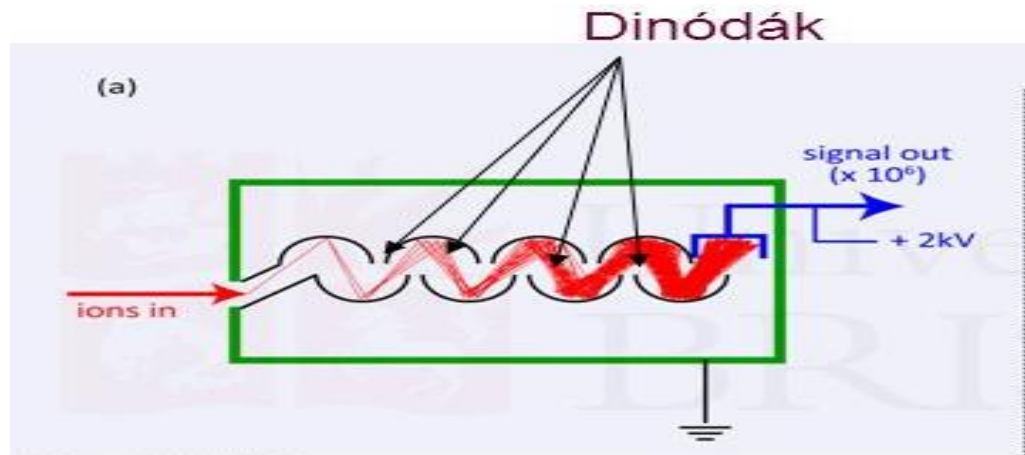
Ha a tömeganalizátoron (pl. mágneses, kettős fókusználású) egy időben többféle m/z értékű ion képes át haladni (szimultán üzemmód), akkor több egy sorban elhelyezett pontdetektorra (**sordetektor**) van szükség, hogy a térben szétválasztott ionok intenzitását külön-külön mérhessük.

2.4.A. Elektron sokszorozó (ábra a köv. oldalon):

Működési elve hasonló az optikai spektroszkópiában megismert fotoelektron-sokszorozóéhoz:

- Az analizátorból érkező ion az elektronsokszorozó katódjába ütközik, melyből ennek hatására elektronok lépnek ki.
- A kilépő elektronok a következő dinóda felé haladva a két dinóda közti potenciálkülönbség hatására felgyorsulnak, becsapódáskor még több elektront löknek ki, így a dinódasoron végighaladva 10^6 – 10^8 -szoros erősítés érhető el.

2. A tömegspektrométerek felépítése (21)



Dinódás
elektronsokszorozó

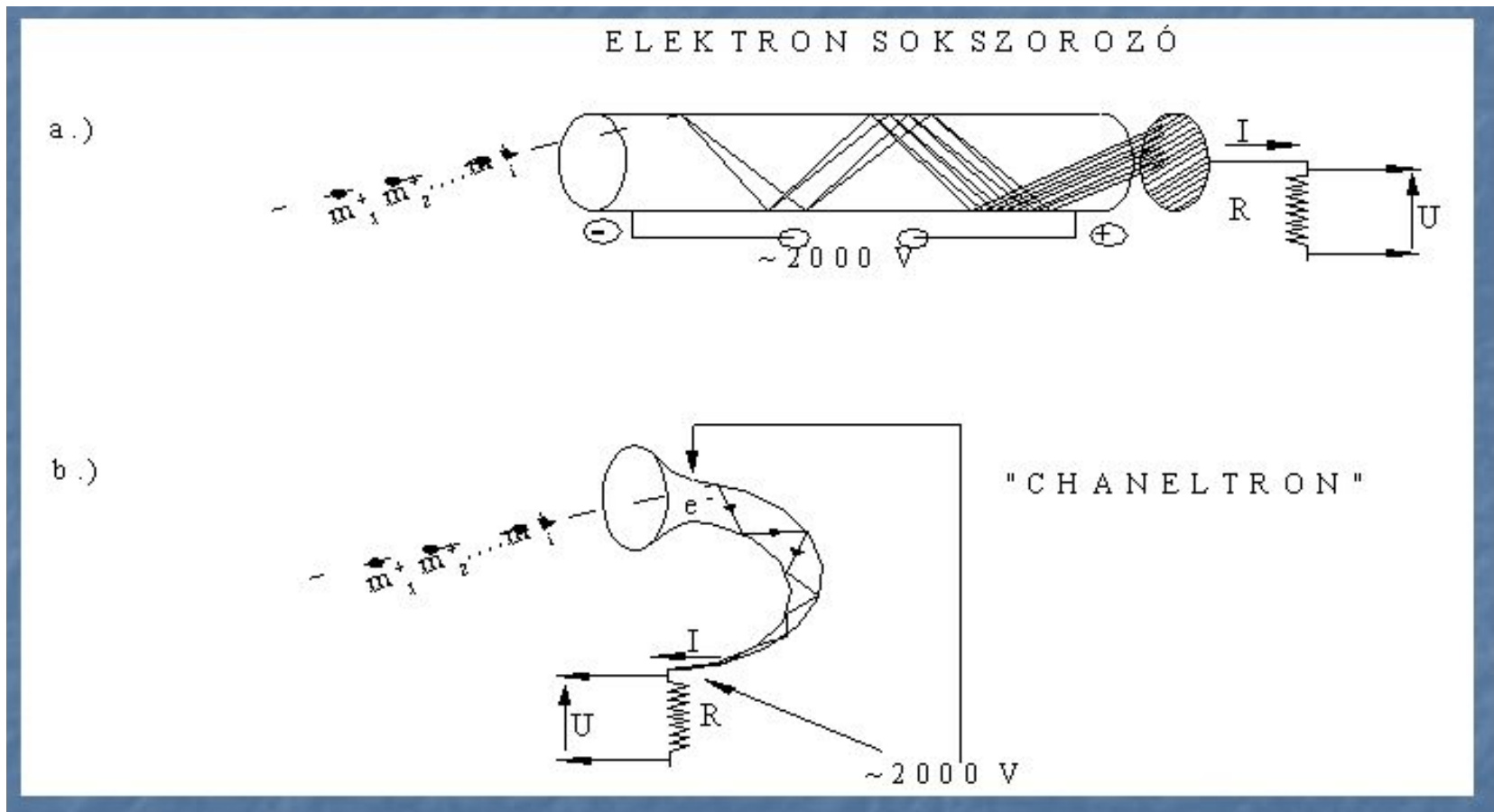
2.4.B. Folytonos felületű elektron sokszorozó:

A folytonos felületű elektronsokszorozókban nem különálló dinódák vannak, hanem egy kisméretű cső belső felülete van elektronemittáló réteggel bevonva, ebbe ütközik bele az analizátorból érkező ion. Az elektronáram a kis cső két vége közti potenciálkülönbség (2 kV) hatására végighalad a csövön.

2.4.C. Chaneltron:

Olyan folytonos felületű elektronsokszorozó, melynek alakja változik (ált. tölcsér formájú hajlított cső). A változó alak hatására csökken az elektronok visszaszóródása, és ezáltal a detektor elektronikus zaja.

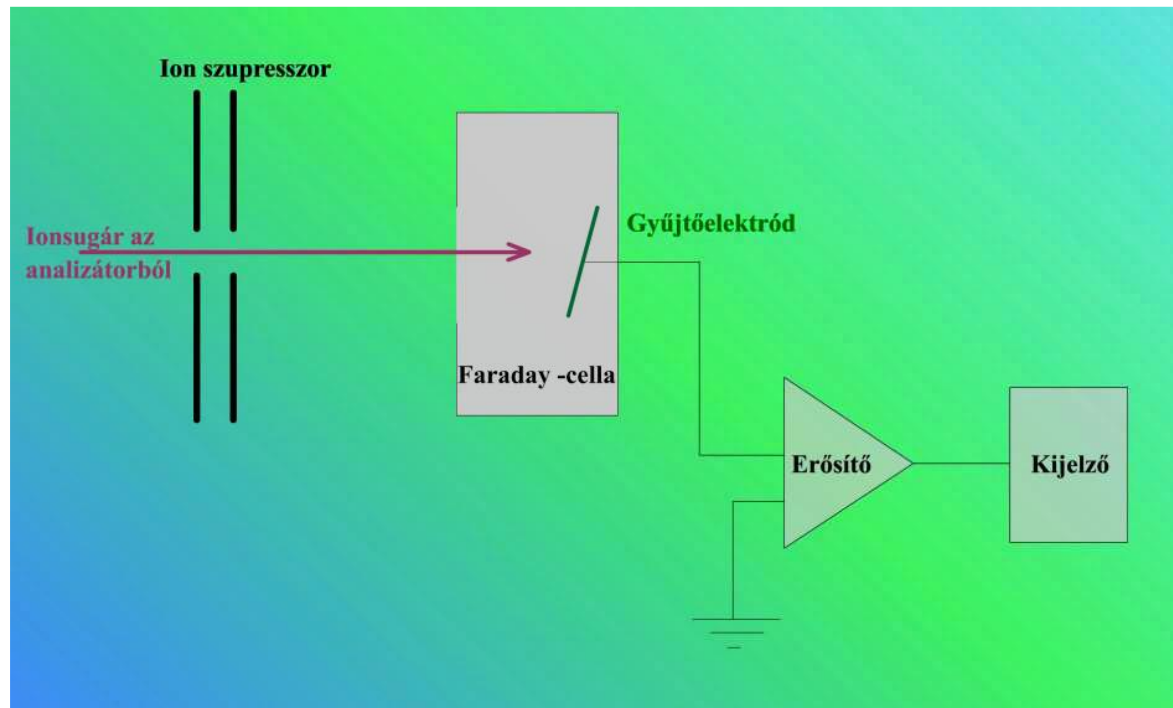
2. A tömegspektrométerek felépítése (22)



2.5 ábra. Folytonos felületű elektronsokszorozó és chaneltron

2. A tömegspektrométerek felépítése (23)

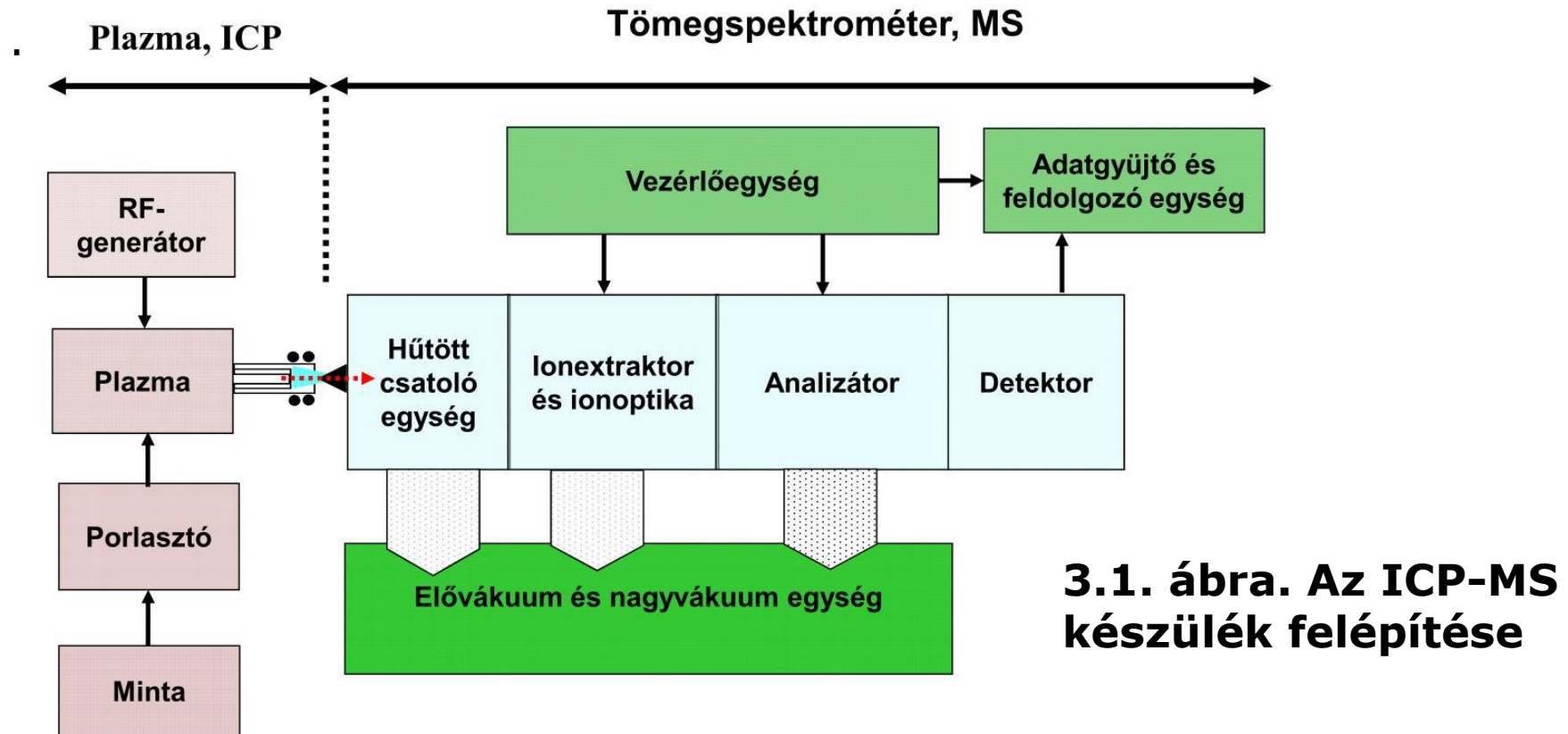
2.4.D. Faraday cella



A fémcella gyűjtőelektródjának ütköző pozitív ionok töltésének semlegesítésére a földelésen keresztül elektronok áramlanak a cella felé, melyek az ellenálláson áthaladva feszültségesést okoznak. A feszültségesés erősítés után mérhető.

3. ICP-MS kapcsolt mérés technika

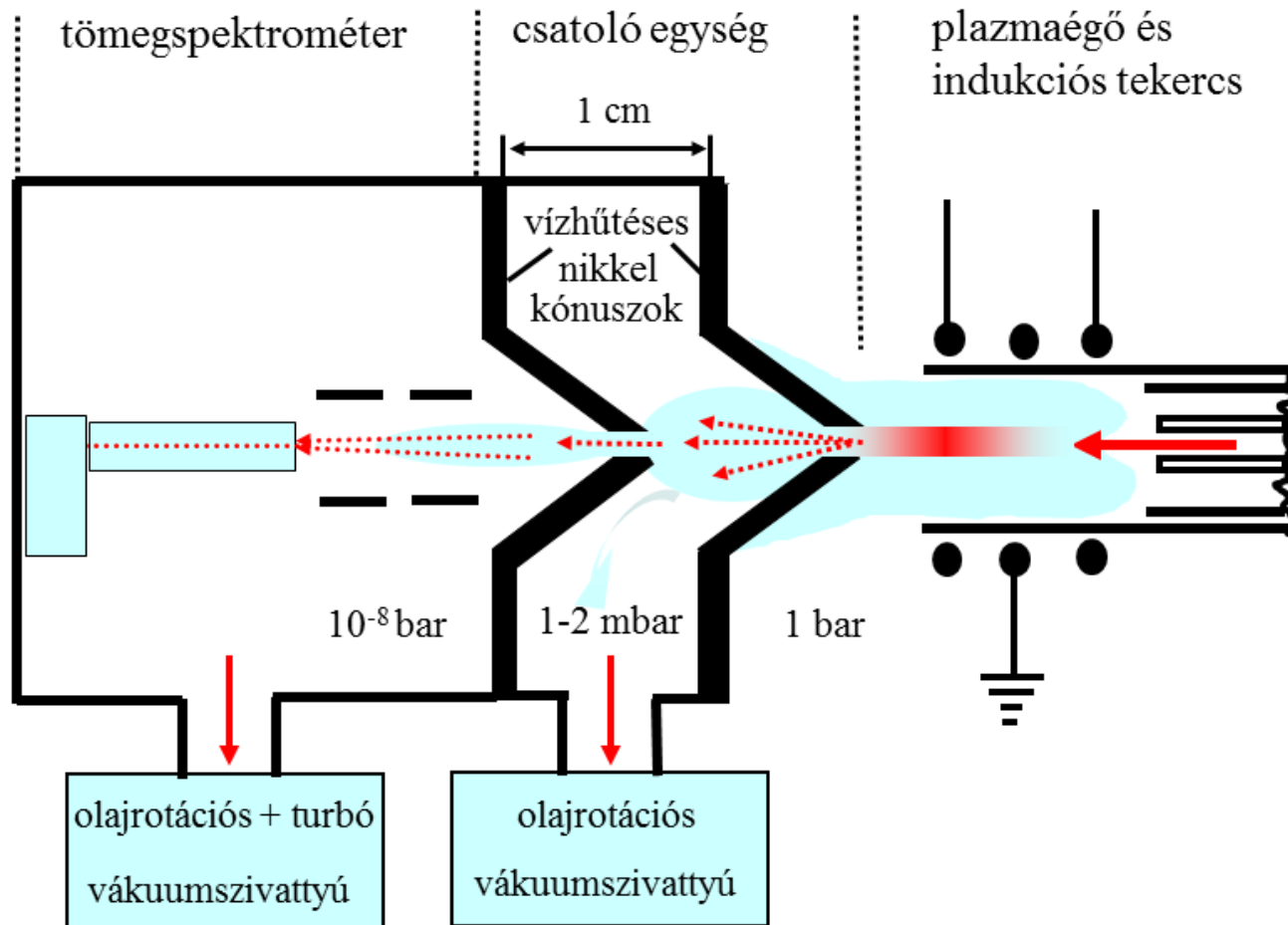
Az ICP plazma a tömegspektrométer ionforrásaként alkalmazható, ui. a plazmában a legtöbb elem ionizációfoka nagyobb, mint 90% és a keletkező ionok kinetikus energiája is kedvező a tömegspektrometriás méréshez.



3.1. ábra. Az ICP-MS készülék felépítése

3. ICP-MS kapcsolt mérés technika (5)

3.1. Az ICP-MS csatolás:



3. ICP-MS kapcsolt mérés technika (6)

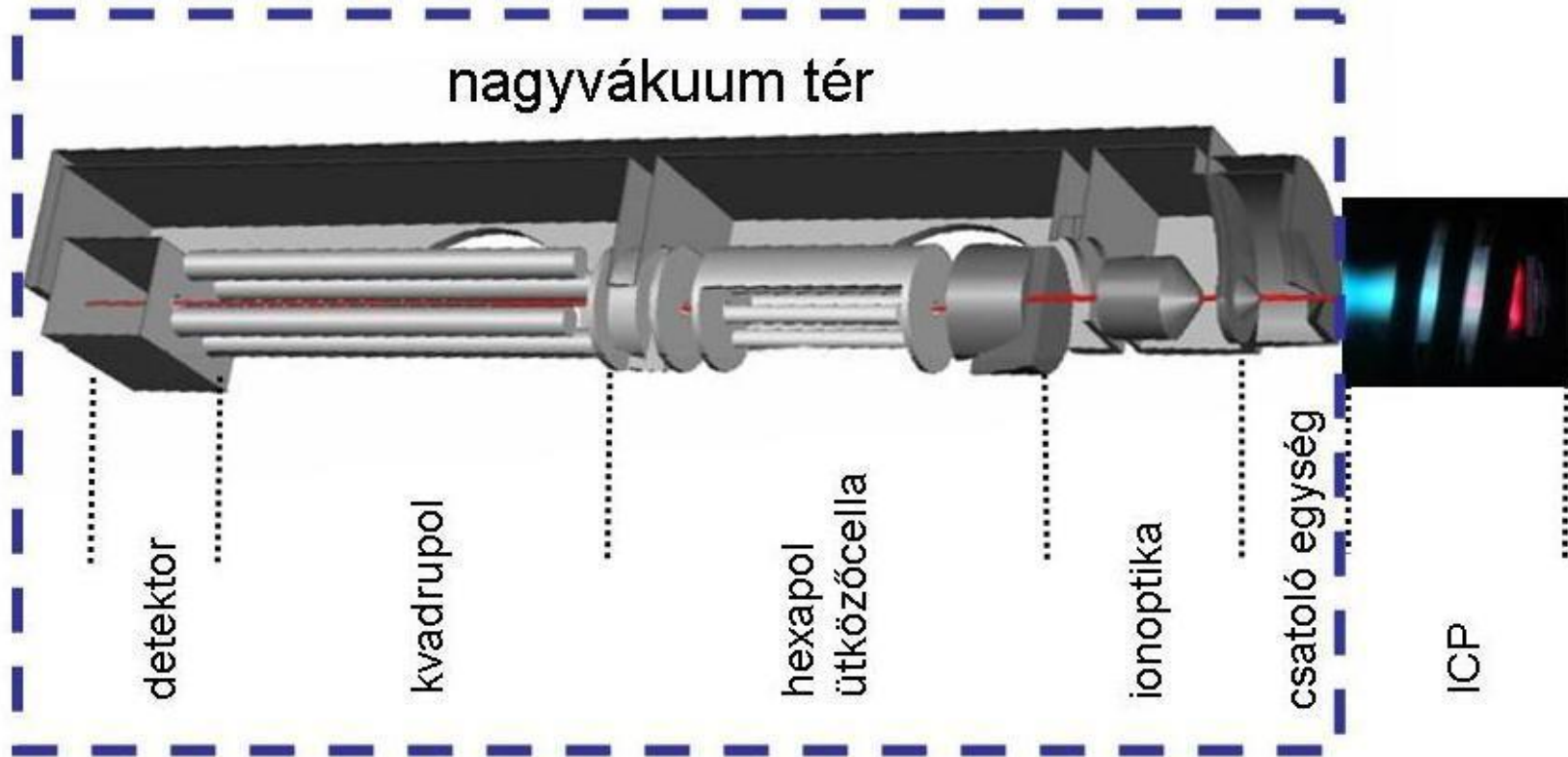
3.1. Az ICP-MS csatolás:



3.2. ábra. Az ICP-MS berendezés csatoló egysége (fotó)

3. ICP-MS kapcsolt mérés technika (7)

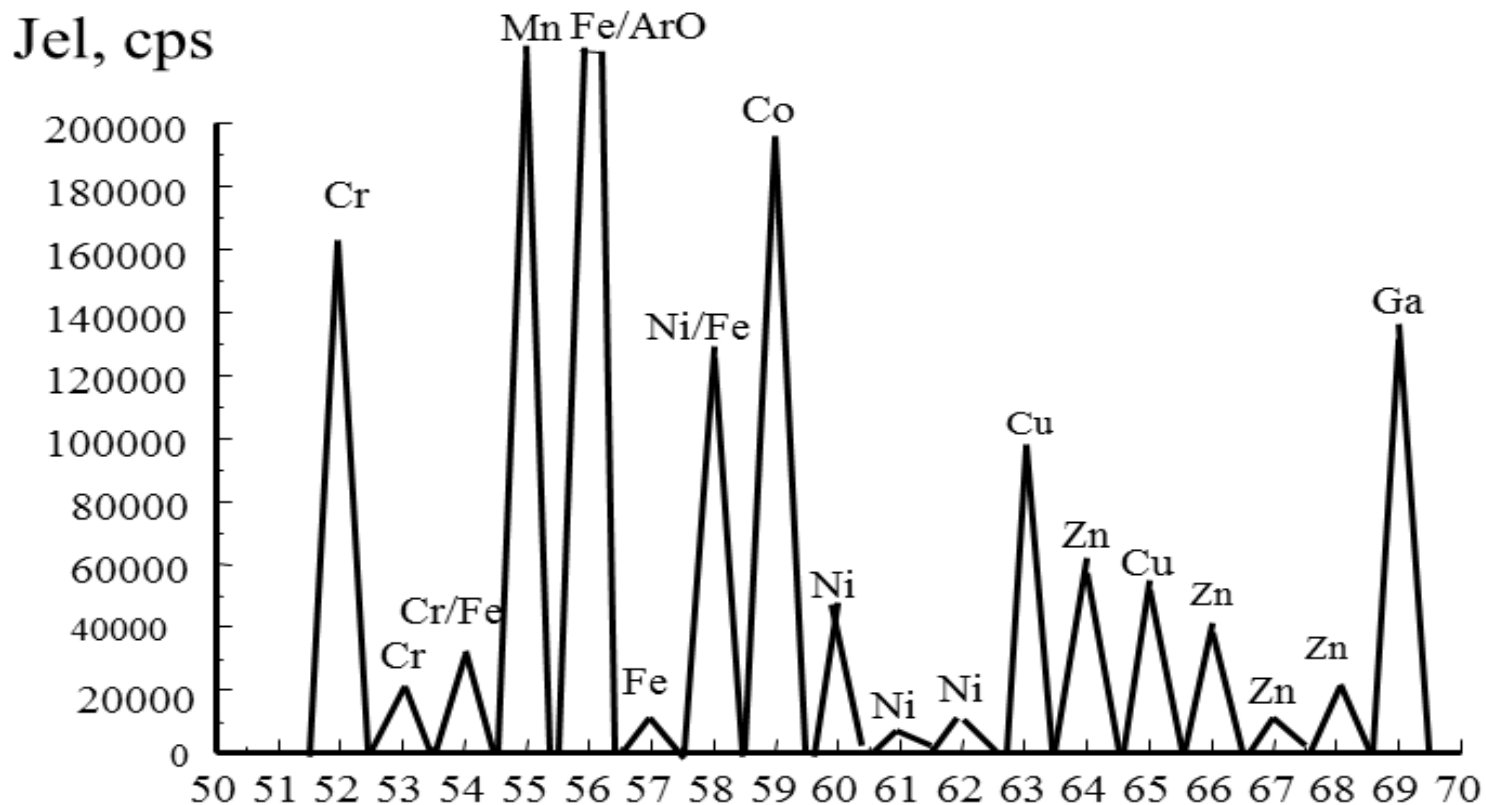
3.1. Az ICP-MS csatolás:



3.3. ábra. Kvadrupol ICP-MS berendezés

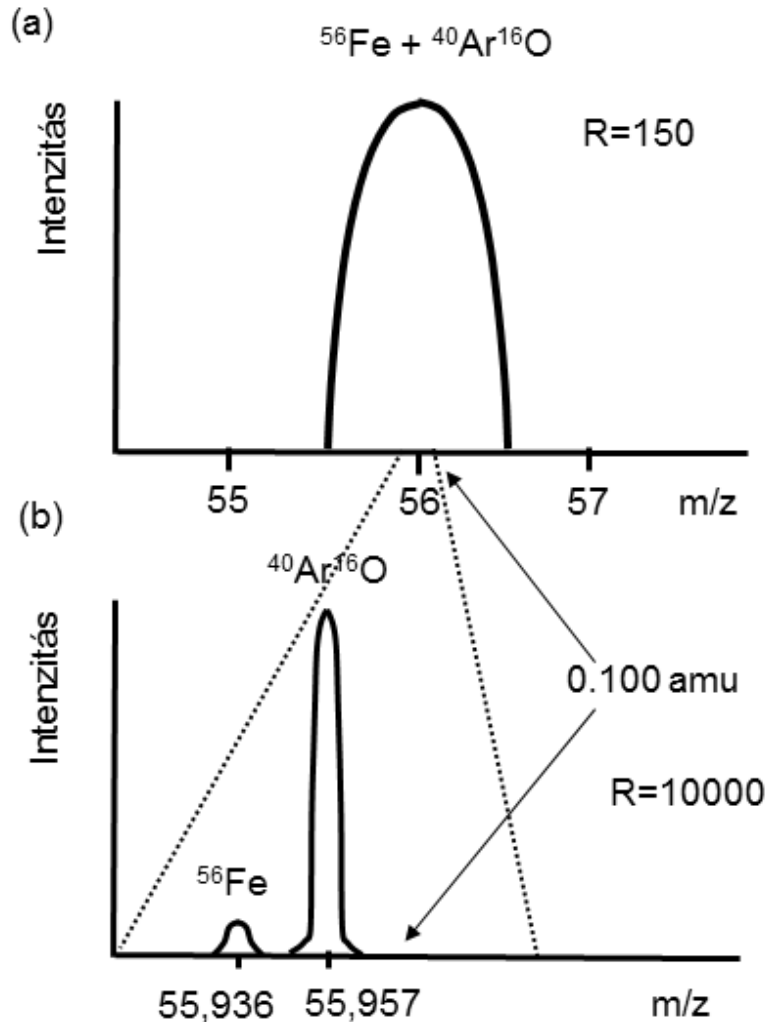
3. ICP-MS kapcsolt mérés technika (3)

3.2. Az ICP-MS spektrum:



3.4. ábra. Kis felbontású ICP-MS spektrum m/z

3. ICP-MS kapcsolt mérés technika (4)



3.5. ábra. Kis és nagy felbontású ICP-MS spektrum:

a. R=150 (kvadrupól analízátor)

b. R=10000 (kettős fókuszálású analízátor)

3. ICP-MS kapcsolt mérés technika (2)

3.3. Az ICP-MS mérés technika előnyei:

- 70–75 féle elem minőségi és mennyiségi meghatározására alkalmas;
- gyors pásztázó, vagy szimultán multielemes elemzést tesz lehetővé,
- Az elemzési idő: 2-3 min/minta;
- a dinamikus koncentrációtartomány nagy, 8–10 nagyságrend;
- mellékalkotók és nyomelemek egyidejű meghatározását teszi lehetővé;
- a módszer kimutatási határai nagyon kedvezőek (ng/l);
- a tömegspektrumok lényegesen egyszerűbbek, mint az optikai emissziós spektrumok;
- az egyszerűbb spektrumok miatt kevesebb a spektrális zavarás;
- a háttér általában elhanyagolható, nem szükséges háttérkorrekció;
- alkalmas izotópösszetétel meghatározására.

3. ICP-MS kapcsolt mérés technika (3)

3.4. Az ICP-MS mérés technika hátrányai:

- az oldat összes só tartalma maximum 0,1% lehet (nagyobb sókoncentráció a csatoló egység furatának dugulását okozhatja);
- az elem **izobárok** (eltérő rendszámú elemek azonos tömegszámú izotópjai, pl. $^{58}_{26}\text{Fe}$, $^{58}_{26}\text{Ni}$) spektrális zavarást okoznak, ami nagy felbontású készülékkel is csak részlegesen kerülhető el;
- a plazmából, illetve a mátrixból származó molekulaionok spektrális zavarásokat okoznak;
- az üzemeltetési és karbantartási költségek nagyok;
- a módszer kidolgozás és üzemeltetés speciális képzettséget és gyakorlatot igényel;

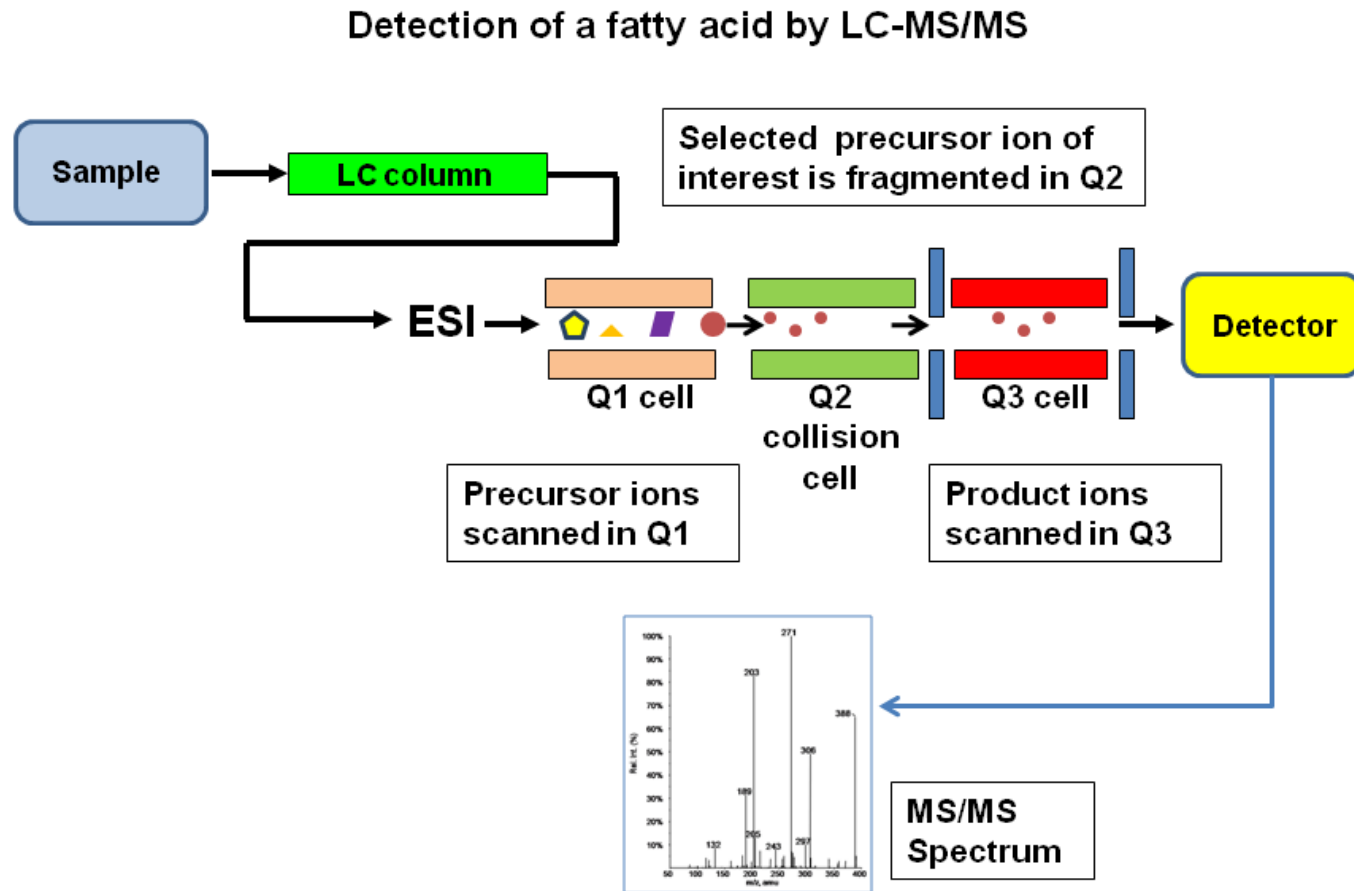
4. Tandem MS (MS-MS) kapcsolt mérés technika (1)

A leggyakrabban folyadékkromatográfiás (HPLC) elválasztással összekapcsolva alkalmazzák, mivel így szerkezeti információ is nyerhető a molekuláról.

Önmagukban ui. a HPLC-MS ionizációs módszerek ún. lágy ionizációt biztosítanak (pl. ESI), elsősorban molekulainok keletkeznek (fragmensek képződése minimális), ezért ha szerkezeti információra is szükségünk van a készüléken belül kell létrehozni a molekulaionokból a fragmensionokat kis nyomású gázzal való ütköztetéssel:

- Első analizátor (Q1): kiválasztja az adott molekulaiont (ezt nevezik **anyaion**nak is, parent ion, precursor ion).
- Ütközési cella (Q2): gázbevezetés hatására bekövetkezik a kiválasztott anyaion fragmentációja. Ez maga is lehet egy ugyanolyan analizátor (pl. kvadrupól, mint a másik kettő (Q1, Q3) csak itt nem szétválasztás, hanem ütköztetés történik.
- Második analizátor (Q3): a keletkezett új fragmens ionokat (**leányionok**, product, vagy daughter ionok) tömeg/töltés szerint szétválogatja.
- Detektor: a leányionokat (vagy közülük csak egyet-egyet) egymás után, vagy egy időben detektáljuk.

4. Tandem MS (MS-MS) kapcsolt mérés technika (2)



4.1. ábra. HPLC-MS-MS mérés technika