

SPIS TREŚCI

1. Jak rozwijała się spektrometria mas?	15
2. Podstawowe pojęcia, czyli co i jak mierzymy w spektrometrii mas	29
2.1. Czym jest spektrometria mas?	29
2.2. Widmo masowe	31
2.3. Co właściwie mierzymy w spektrometrze mas, czyli parę słów o masie atomowej i cząsteczkowej	36
2.4. Izotopologi, izotopomery i profile izotopowe	39
2.5. Zdolność rozdzielcza spektrometru mas i jej wpływ na wygląd widma masowego	42
2.6. Jak jest zbudowany spektrometr mas?	46
3. Od próbki w fiolce do jonów w próżni, czyli o technikach jonizacji i źródłach jonów	49
3.1. Wprowadzenie	49
3.2. Jonizacja elektronowa (EI)	52
3.3. Jonizacja chemiczna (CI)	59
3.3.1. Jonizacja chemiczna w trybie jonów dodatnich	61
3.3.2. Jonizacja chemiczna w trybie jonów ujemnych	66
3.4. Jonizacja elektrosprej (ESI)	71
3.4.1. Wprowadzenie	71
3.4.2. Zasada działania jonizacji elektrosprej i budowa źródeł jonów ESI	73
3.4.3. Budowa źródeł jonów elektrosprej	75
3.5. Jonizacja chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym (APCI)	81
3.6. Fotojonizacja pod ciśnieniem atmosferycznym (APPI)	84
3.7. Metody desorpcyjne	85
3.7.1. Desorpcja laserowa z udziałem matrycy (MALDI)	86
3.7.2. Desorpcyjny elektrosprej (DESI)	91
3.7.3. Bezpośrednia analiza w czasie rzeczywistym (DART)	93
3.7.4. Sonda do analizy próbek pod ciśnieniem atmosferycznym (ASAP)	95
3.8. Inne metody jonizacji związków organicznych	97
3.8.1. Bombardowanie szybkimi atomami (FAB) i spektrometria jonów wtórnych z użyciem ciekłej matrycy (LSIMS)	97

3.8.2.	Jonizacja polem i desorpcja polem	100
3.9.	Metody jonizacji – podsumowanie	104
4.	Jak rozróżnić jony o różnych masach, czyli o analizatorach masy	105
4.1.	Analizator magnetyczny	106
4.2.	Analizatory masy złożone z analizatora magnetycznego i elektrycznego	107
4.3.	Analizator kwadropolowy	110
4.4.	Analizator czasu przelotu	112
4.5.	Kwadropolowa pułapka jonowa	118
4.6.	Jonowy rezonans cyklotronowy z transformacją Fouriera (FT-ICR)	120
4.7.	Analizator masy typu Orbitrap	123
4.8.	Analizatory tandemowe i hybrydowe	125
4.9.	Analizatory masy – podsumowanie	131
5.	Detekcja jonów i przetwarzanie danych w spektrometrii mas	135
5.1.	Detektory stosowane w spektrometrach mas	135
5.2.	Przetwarzanie i rejestracja sygnału z detektora spektrometru mas	139
6.	Techniki sprzężone w spektrometrii mas	143
6.1.	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas	144
6.2.	Chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas	157
7.	Pomiary widm masowych i podstawy ich interpretacji	173
7.1.	Wyznaczanie masy cząsteczkowej	173
7.1.1.	Pomiar masy cząsteczkowej z wykorzystaniem jonizacji EI i CI	174
7.1.2.	Pomiar masy cząsteczkowej z wykorzystaniem jonizacji elektrosprej i metod pokrewnych	179
7.2.	Dokładny pomiar masy jonu i wyznaczanie wzoru sumarycznego	193
7.3.	Wyznaczanie wzoru strukturalnego związku organicznego z wykorzystaniem spektrometrii mas	205
7.3.1.	Identyfikacja związków organicznych z wykorzystaniem komputerowych bibliotek widm masowych	207
7.3.2.	Pomiary widm masowych z wykorzystaniem fragmentacji pod wpływem zderzeń	212
7.3.3.	Techniki pomocnicze	224
7.4.	Ocena czystości próbki. Typowe zanieczyszczenia w spektrometrii mas	226
8.	Mechanizmy fragmentacji jonów w spektrometrii mas	235
8.1.	Podstawy fizykochemiczne procesów fragmentacji	236
8.2.	Jakościowe teorie fragmentacji jonów w spektrometrii mas – wprowadzenie	242
8.3.	Najważniejsze mechanizmy fragmentacji jonów w spektrometrii mas	245
8.3.1.	Rozerwanie wiązania σ inicjowane przez oderwanie jednego z jego elektronów	246
8.3.2.	Rozpad α inicjowany miejscem rodnikowym (rozpad homolityczny)	247
8.3.3.	Rozpad inicjowany ładunkiem (rozpad heterolityczny)	250
8.3.4.	Reakcje przegrupowania wodoru w jonach nieparzystoelektronowych	253
8.3.5.	Reakcje przegrupowania wodoru w jonach parzystoelektronowych	259

8.3.6.	Reakcje fragmentacji związków o budowie pierścieniowej	260
8.4.	Przykłady analizy widm EI wybranych związków	261
8.4.1.	Węglowodory nasycone – 3-metyloheksan	262
8.4.2.	Alkohole alifatyczne – 3-metyloheptan-3-ol	264
8.4.3.	Aminy alifatyczne – <i>N</i> -metylo- <i>N</i> -propylobutyloamina	266
8.4.4.	Ketony alifatyczne – 5-metylooktan-4-on i 6-metylohept-5-en-2-on	267
8.4.5.	Estry – ester metylowy kwasu heksanowego, octan benzylu i ftalan diizooktylu	271
8.4.6.	Kwasy <i>orto</i> - i <i>para</i> -hydroksybenzoesowe – praktyczne wykorzystanie „efektu <i>orto</i> ”	275
8.5.	Fragmentacja jonów pseudomolekularnych otrzymywanych w łagodnych metodach jonizacji	276
8.6.	Analiza fragmentacji wybranych związków organicznych	281
8.6.1.	Klopidogrel	281
8.6.2.	Olanzapina	286
8.6.3.	Półprodukt do otrzymywania repaglinidu	288
8.6.4.	Digoksyna i jej zanieczyszczenie	290
9.	Zastosowania spektrometrii mas w biochemii	293
9.1.	Peptydy i białka	294
9.2.	Nukleozydy, nukleotydy i kwasy nukleinowe	306
9.3.	Sacharydy	314
9.4.	Lipidy	324
9.4.1.	Kwasy tłuszczowe	325
9.4.2.	Glicerydy	326
9.4.3.	Fosfolipidy	328
9.4.4.	Sfingolipidy	331
9.4.5.	Sacharolipidy	340
9.4.6.	Steroidy i związki pokrewne	340
9.4.7.	Izoprenoidy i poliiizoprenoidy	342
9.5.	Spektrometria mas w metabolomice	347
10.	Wykorzystanie spektrometrii mas do badania mechanizmów reakcji i oddziaływań niekowalencyjnych	351
10.1.	Badania mechanizmów reakcji w roztworach za pomocą spektrometrii mas	351
10.2.	Badania reakcji jonów z cząsteczkami obojętnymi w fazie gazowej	354
10.3.	Badania oddziaływań niekowalencyjnych w spektrometrii mas	360
11.	Spektrometria ruchliwości jonów sprzężona ze spektrometrią mas (IM-MS)	367
12.	Badania powierzchni za pomocą spektrometrii mas	375
12.1.	Desorpcja/ionizacja laserowa wspomagana matrycą (MALDI) jako metoda obrazowania powierzchni	376
12.2.	Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)	379
13.	Oznaczanie pierwiastków z wykorzystaniem spektrometrii mas: metoda ICP-MS	387

Aneks 1. Dokładne masy atomowe i składy izotopowe pierwiastków występujących na Ziemi i otrzymanych sztucznie	395
Aneks 2. Widma masowe najczęściej stosowanych wzorców do kalibracji spektrometrów mas . . .	407
Wykaz skrótów, akronimów i symboli stosowanych w książce	411
Literatura	415
Skorowidz	421