

2.7. Isotoopit

Alkuaineiden atomin ydin koostuu protoneista ja neutroneista, ja niiden yhteislukumäärää kutsutaan massaluvuksi, M . Tietyllä alkuaineella on aina sama määrä protoneita, mutta neutronien lukumäärä voi vaihdella, Saman alkuaineen erimassaisia atomeja nimitetään isotoopeiksi. Hiilen isotoopin 12 eli ^{12}C ydin koostuu 6 protonista ja 6 neutronista ja IUPAC:n sopimuksen mukaan sen massaksi on sovittu tasan 12 u. Tällä hiilen isotoopilla on olemassa myös todellinen massa, joka on $2,00908 \times 10^{-26}$ kg. Hiilellä on myös isotooppi 13 ^{13}C , jolla on ytimessä 7 neutronia, ja siten sen massa on 13,00335 u. Taulukossa 2.3 on lueteltu yleisimpien alkuaineiden eri isotoopit, ja niiden massat ja mooliosuudet. Massa-analysaattorilla pystytään erottamaan eri isotoopit toisistaan ja siksi massaspekttrissä näkyy sekä molekyyli-ionin että pilkeionien massapiikkien kohdalla isotooppipiikkipattereita, jotka muodostuvat alkuaineiden eri isotoopeista (kts. kappale 9.6.2). Hiilen isotooppien lisäksi kloorin ja bromin isotoopit ^{35}Cl (m/z 34,9689), ^{37}Cl (m/z 36,9659), ^{79}Br (m/z 78,9183) ja ^{81}Br (m/z 80,9163) sekä jodin ainoa isotooppi ^{127}I (m/z 126,9045) ovatkin varsin hyödyllisiä työkaluja molekyylien tunnistamisessa. Kuvassa 2.4 on esitetty bromikaasun, vinyylidikloridin ja dikloorimetaanin EI-massaspektrit, joissa on nähtävissä bromin ja kloorin isotooppien aiheuttamat piikkipatterit.

2.8. Monoisotooppinen, suhteellinen ja yksikkömoolimassa

Yhdisteen monoisotooppinen massa (monoisotopic mass) tarkoittaa massaa, joka saadaan laskemalla yhteen kunkin alkuaineen runsaimman isotoopin teoreettinen massa. Tämä termi on yleinen massaspektrometriassa toisin kuin esim. liuoskemiassa, jossa alkuaineiden massat lasketaan niiden suhteellisten moolimassojen mukaan. Yhdisteen suhteellisella moolimassalla (average mass) tarkoitetaan massaa, joka saadaan laskemalla yhteen alkuaineiden kaikkien isotooppien painotetut keskiarvot (massa x mooliosuus). Yhdisteen yksikkömoolimassa (nominal mass) tarkoittaa massaa, joka saadaan laskemalla yhteen kunkin alkuaineen runsaimman isotoopin massa pyöristettynä lähimpään kokonaislukuun.

Taulukko 2.3. Tavallisimpien alkuaineiden luonnossa esiintyvien isotooppien osuudet. Muokattu luvalla lähteestä: de Laeter, J.R.; Böhlke, J.K.; De Bièvre, P.; Hidaka, H.; Peiser, H.S.; Rosman, K.J.R. and Taylor, P.D.P., Pure Appl. Chem. 2003, 75(6), 683-800.

Isotooppi	Massa	Isotooppi- osuus [%]	Isotooppi	Massa	Isotooppi- osuus [%]
^1H	1,00783	99,9885	^{29}Si	28,97649	4,685
^2H	2,01410	0,0115	^{30}Si	29,97377	3,092
^{12}C	12*	98,93	^{32}S	31,97207	94,99
^{13}C	13,00335	1,07	^{33}S	32,97146	0,75
^{14}N	14,00307	99,636	^{34}S	33,96787	4,25
^{15}N	15,00011	0,364	^{36}S	35,96708	0,01
^{16}O	15,99491	99,757	^{35}Cl	34,96885	75,76
^{17}O	16,99913	0,038	^{37}Cl	36,96590	24,24
^{18}O	17,99916	0,205	^{79}Br	78,91834	50,69
^{19}F	18,99840	100,00	^{81}Br	80,91629	49,31
^{28}Si	27,97693	92,223	^{127}I	126,90447	100,00

* Määritelmän mukaan tarkka

3. MASSA-ANALYSAATTORIT

3.1. Sektorilaitteet

3.1.1. Johdanto

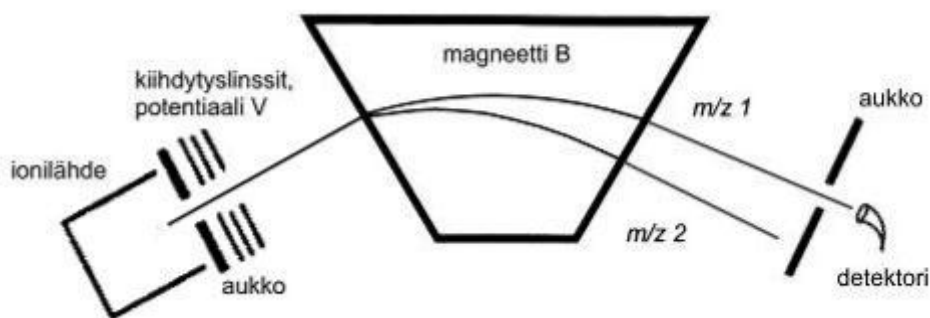
Ensimmäiset massaspektrometrit olivat sektorilaitteita, joissa ionien erottaminen niiden m/z -suhteiden mukaan tapahtuu magneettikentän avulla. Analysaattori koostuu kiilan (sektorin) muotoisesta magneettikentästä (B), joka poikkeuttaa ionilähteestä tulevan heterogeenisen ionisäteen tavallisesti 60° tai 90° kulmassa jakaen sen samalla erillisiksi tietyn m/z -arvon omaaviksi ionisäteiksi (kuva 3.1). Laitteita, joissa analysaattorina on pelkästään magneettikenttä, kutsutaan yhdesti fokuoiviksi laitteiksi. Nykyisin sektorilaitteissa on magneettikentän lisäksi lähes aina ainakin yksi sähköinen analysaattori (E) (kuva 3.2). Tällaisia laitteita kutsutaan kaksoisfokuoiviksi laitteiksi. Viime aikoina sektorilaitteet ovat menettäneet paljon suosiotaan erityisesti siksi, että ne ovat suurikokoisia ja melko kalliita. Korkeasta kiihdytysjännitteestä johtuen laitteet tarvitsevat suhteellisen korkean vakuumin, mikä vaikeuttaa niiden käyttöä normaalipaineisten ionisaatiotekniikoiden yhteydessä. Lisäksi laitteita on vaikea virittää todella korkeaan suorituskykyyn. Toisaalta sektorilaitteilla on paljon hyviä ominaisuuksia, joiden johdosta niiden käyttö tulee varmasti jatkumaan myös tulevaisuudessa: laitteilla on suhteellisen suuri massa-alue, korkea resoluutio (jopa 150 000), hyvä tarkan massan määrittämis- ja erottamis-kyky, erinomainen herkkyys, laaja dynaaminen alue ja niiden rutiinikäyttö on suhteellisen helppoa.

3.1.2. Yhdesti fokuoivat laitteet

Yhdesti fokuoivan sektorilaitteen kaavio on esitetty kuvassa 3.1. Laite on symmetrinen siten, että ionilähde ja detektori ovat yhtä kaukana magneetista. Ionilähteen jälkeen ionit kiihdytetään lentoradalle jännitteellä V (suuruusluokaltaan 3–10 kV), jolloin sen kineettinen energia voidaan määrittellä yhtälön

$$z e V = \frac{1}{2} m v^2 \quad (3.1)$$

avulla, missä V = kiihdytysjännite, v = ionin nopeus, e = elektronin varaus, z = näiden varausten lukumäärä ja m = ionin massa. Ionin joutuessa magneettikenttään, jonka suunta on kohtisuorassa ionin nopeuteen nähden, ioniin kohdistuu magneettikentän aiheuttama voima, ns.



Kuva 3.1. Yhdesti fokuoivan sektorilaitteen kaavio. Muokattu luvalla lähteestä: Downard, K.: *Mass Spectrometry: A Foundation Course*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2004.

Lorenzin voima $zevB$ (missä B on magneettikentän voimakkuus). Tällöin ioni ajautuu ympyränmuotoiselle radalle, jonka säde on r ja jossa ioniin kohdistuva keskihakuvoima on sama kuin magneettikentän aiheuttama voima

$$zevB = mv^2/r \quad (3.2)$$

Tästä seuraa, että $mv = zeB$ eli kaikki ionit, joilla on sama varaus (ze) ja sama momentti (mv), liikkuvat samaa rataa säteellä r , joka riippuu vain magneettikentän B voimakkuudesta. Ottamalla huomioon ionien kineettinen energia, saadaan lauseke

$$m/z e = B^2 r^2 / 2V \quad (3.3)$$

Yhtälöstä nähdään, että muuttamalla magneettikentän voimakkuutta B tai kiihdytysjännitettä V voidaan tietyllä säteen arvolla r havaita eri m/z -arvoilla olevia ioneja. Käytännössä spektrit mitataan muuttamalla B :n arvoa, jolloin erimassaiset ionit saavuttavat detektorin eri aikoina. Magneettikentän pyyhkäisy nopeus on rajallinen, mutta sitä voidaan parantaa käyttämällä laminoituja magneetteja. Niillä on mahdollista saavuttaa nopeus $0,1$ s/dekadi (dekadi on massalukualue, joka kymmenkertaistaa lähtöarvon, esim. m/z 50–500), joka soveltuu jo moniin kromatografisiin tarkoituksiin. Sektorilaitteen massalukualuetta voidaan käytännössä kasvattaa nostamalla B tai r -arvoja tai pienentämällä V arvoa. Kaikissa vaihtoehdoissa on kuitenkin omat haittapuolensa: magneettikentän kasvattamista rajoittaa sen maksimiarvo 2.4 T, säteen suurentaminen kasvattaa laitteen kokoa ja kiihdytysjännitteen laskeminen huonontaa herkyyttä.

3.1.3. Kaksoisfokusoivat laitteet

Koska magneettikenttä toimii paremminkin momentti- kuin massa-analysointilaitteena, ionit, joilla on sama massa, mutta eri kineettinen energia, fokuoivat eri kohtaan kulkiessaan magneettikentän läpi. Siksi ionien ionilähteessä sama kineettisen energian jakauma rajoittaa yhdesti fokuoivan laitteen resoluutiota. Tämä epäkohta voidaan poistaa lisäämällä laitteeseen sähköinen analysointilaitteisto, jolloin puhutaan kaksoisfokusoivista laitteista, koska ionit fokuoivat kahdesti: suunnan suhteen magneettikentän avulla ja kineettisen energian suhteen sähkökentän avulla.

Kun ioni liikkuu sähköisen sektorin lävitse ympyränmuotoista rataa, siihen kohdistuva keskipakoisvoima on yhtä suuri kuin sähkökentän (E) aiheuttama voima

$$zeE = mv^2/r \quad (3.4)$$

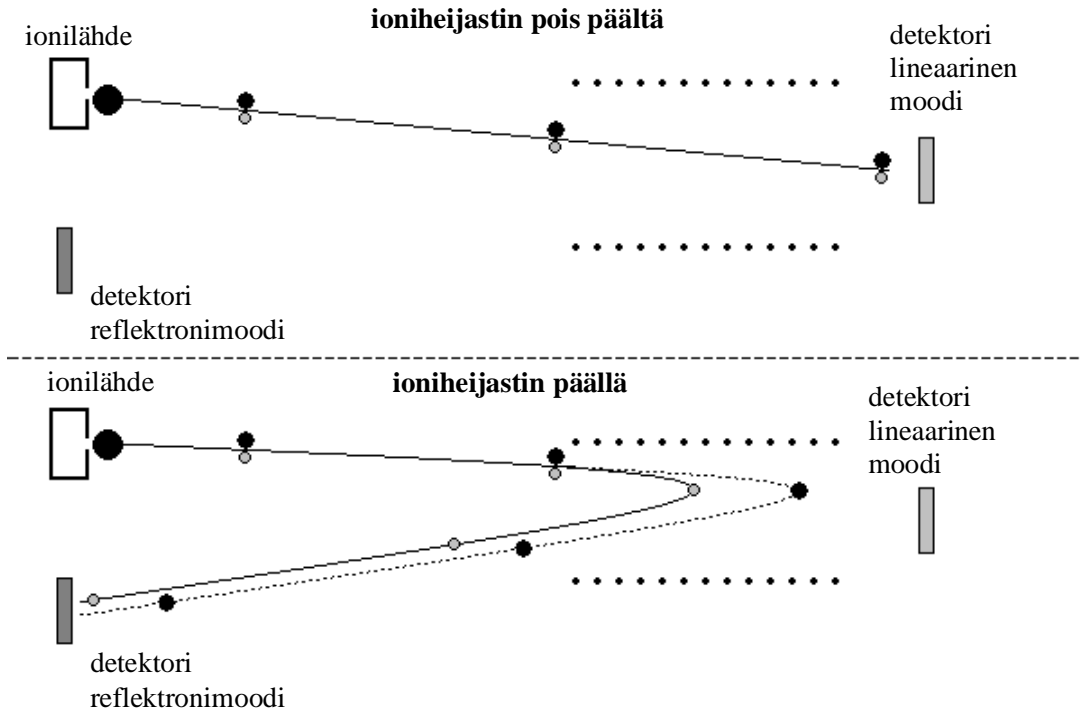
ja ottamalla huomioon ionien kineettinen energia, saadaan edelleen

$$r = 2V/E \quad (3.5)$$

eli r on riippumaton ionin massasta, mutta riippuvainen sen kineettisestä energiasta.

Laitteita, joissa sähkökenttä (E) on ennen magneettikenttää (B), kutsutaan normaalin geometrian laitteiksi (EB). Tällaisia laitteita on esitetty kuvassa 3.2.

Kun magneettikenttä on ennen sähkökenttää, puhutaan käänteisen geometrian laitteista (BE). Nämä ovat toiminnaltaan jonkin verran monipuolisempia kuin normaalin geometrian laitteet silloin, kun laitteita käytetään tandemmassaspektrometriassa (MS/MS).



Kuva 3.16. Tandemmassaspektrometriamittaus TOF-laitteella, jossa voidaan käyttää sekä lineaarista että ioniheijastusmoodia. (●) tietyn massan omaavat ionit, jotka lähtevät ionilähteestä; osa näistä ioneista hajoaa lentomatkan aikana, jolloin syntyy (○) tuoteioneja.

neetin kenttää hitaasti muuttamalla saatiin eri massaiset ionit resonanssiin vaihtovirtakentän kanssa, jolloin ne voitiin mitata. Vuonna 1974 Marshall tutkimusryhmineen esitteli ensimmäistä kertaa FT-ICR-laitteen ja osoitti FT-menetelmän käyttökelpoisuuden ICR-tekniikan yhteydessä. Ensimmäinen kaupallinen laite tuli markkinoille kuitenkin vasta vuonna 1981 (Nicolet FTMS-1000). FT-ICR-laitteita on yleisesti kutsuttu myös FT-MS (Fourier transform mass spectrometry)-laitteiksi, mutta on huomattava, että myös orbitloukku (orbitrap, kts. kapale 3.6)-laitteet kuuluvat tähän kategoriaan.

FT-ICR-massa-analysaattori on yksinkertainen, kolmesta elektrodiparista muodostettu ioniloukku, joka on asetettu voimakkaaseen, staattiseen, homogeeniseen magneettikenttään. Tällaista ioniloukkuja kutsutaan Penning-ioniloukuksi (Penning trap) tai yleisemmin ICR-kammiksi (ICR cell). Ionit pysyvät kammiossa staattisen, homogeenisen magneettikentän ja tasavirtakentän avulla. Kammion sisälle tuodut ionit viritetään sopivan vaihtovirtakentän avulla ja detektoidaan niiden indusoiman heikon vaihtovirran avulla. Näin ollen ICR-kammio toimii samalla sekä massa-analysaattorina että detektorina, eikä erillistä detektoria tarvita. FT-ICR-tekniikan etuja ovat erittäin korkea resoluutio ja massatarkkuus, joita ei saavuteta millään muulla tekniikalla.

3.5.2. Ionisyklotroniliike

Kun varattu hiukkanen, esim. ioni (massa m ja varaus q) liikkuu staattisessa homogeenisessa elektromagneettisessa kentässä (magneettikenttä B ja sähkökenttä E), siihen kohdistuu voima, jota kutsutaan Lorenzin voimaksi ja se voidaan esittää yhtälön

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.18)$$

LYHENTEET

Lyhenne	Termi englanniksi	Termi suomeksi
μ-TAS	micro-total analysis systems	miniatyrisoitu kokonaisvaltainen analyysijärjestelmä
2D	two dimensional	Kaksiulotteinen
ADC	analog-to-digital converter	analogi-digitaalimuunnin
AE	appearance energy	ilmestymisenergia
AMDIS	automated mass spectral deconvolution and identification system	NIST-tietokannassa kehitetty spektrien eristämiseen ja tunnistamiseen tarkoitettu apuohjelma
amu	atom mass unit	atomimassayksikkö
APCI	atmospheric pressure chemical ionisation	kemiallinen ionisaatio ilmanpaineessa
API	atmospheric pressure ionisation	ionisaatio ilmanpaineessa
APPI	atmospheric pressure photoionisation	fotoionisaatio ilmanpaineessa
AR	alternating regression	vuorotteleva regressio
B	magnetic field	magneettikenttä
BIRD	blackbody infrared radiative dissociation	mustan kappaleen säteilyn aiheuttama hajoaminen
BP	base peak	peruspiikki
CDEM	continuous dynode electron multiplier	jännitegradientielektronimonistin
CE	capillary electrophoresis	kapillaarielektroforeesi
CE	charge exchange	varauksenvaihto
CEC	capillary electrochromatography	kapillaarielektrokromatografia
CEM	channel electron multiplier	elektronimonistinputki
CEMA	channel electron multiplier array	elektronimonistinputkirivi
CF-FAB	continuous flow-fast atom bombardment	jatkuvavirtauksinen nopeilla atomeilla pommitus
CHEF	correlated harmonic excitation field	FT-ICR-tekniikassa käytettävä viritys/eristyspulssi
CI	chemical ionisation	kemiallinen ionisaatio
CID	collision-induced dissociation	törmäyksen aiheuttama hajoaminen
CIT	cylindrical ion trap	sylinterinmuotoinen ioniloukku
CODA	component detection algorithm	komponentin havaitsemisalgoritmi
Da	dalton	dalton
DAPPI	desorption atmospheric pressure photoionisation	desorptiofotoionisaatio
DART	direct analysis in real time	DART-ionisaatio
DEP	direct exposure probe	suorasyöttösauva
DESI	desorption electrospray ionisation	desorptiosähkösumutus
DIOS	desorption ionisation on silicon	desorptioionisaatio piisirulta
DIP	direct insertion probe	desorptiokärki
DMOX	4,4-dimethyloxazole	4,4-dimetyylioksatsoli
E	electric field	sähkökenttä
E	elementary charge	alkeisvaraus
ε	dielectricity coefficient	dielektrisyysvakio
ε₀	vacuum permittivity	vakuumin permittivisyys

—G—

gradienttiajo 171

—H—

haarukointi 126
 haihtuva orgaaninen yhdiste 244
 hajoamisreaktio 118
 Hammondin periaate 129
 hapettumisreaktio 74
 herkkyys 22, 92, 189
 heterolyttinen sidoksen katkeaminen.. 130
 hiljainen vyöhyke 69
 historia 12
 homolyttinen sidoksen katkeaminen .. 130
 hydridinsiirtoreaktio 61
 hydrofiilinen 76
 hydrofobinen 76
 hyvyysluku 107
 häiriönsietokyky 110
 höyrystinsiru 251

—I—

ICR-kammio 43
 ilmanpaineessa toimiva ionilähde 69, 93
 ilmestymisenergia 134
 iminiumioni 132
in situ 239
 induktiivinen pilkkoutuminen 132
 induktiivisesti kytketty plasma-
 massaspektrometria 224, 232
 indusoidun virran mittaus 96, 102
 infrapunasäteilyn aiheuttama hajoaminen
 48
 ioni/ionireaktio 87
 ioni/molekyylireaktio.. 55, 60, 87, 117, 122
 ionihaihtumisteoria 71
 ioniheijastin 40
 ioni-istutus 233
 ioniliikkuvuuspektrometria 68
 ionilinssi 227
 ioniloukku 34, 122, 164, 239, 254
 sylinterinmuotoinen 254
 ioniloukkusarja 254
 ionilähde 92
 ionin kineettinen energia 45
 ioninvaihtokromatografia 175
 ionipaketti 47
 ioniparinmuodostusreaktio 66
 ionisaatio ilmanpaineessa 68

ionisaatioenergia 57
 ionisaatiokammio 55
 ionisaatiokäyrä 56
 ionisarja 148
 ionisoitumistehokkuus 56
 ionisyklotroniresonanssi 42
 i-reaktio 132
 isobaarinen päällekkäisyys 228
 isokraattinen ajo 171
 isotooppi 146
 isotooppiikki 192
 isotooppisuhdemassaspektrometri 97
 isotopia 20

—J—

jakamaton jakso 160
 jakoinjektointi 159
 jakosuhde 159
 jakuventtiili 159
 jatkuva pyyhkäisy 104
 jatkuva spektrien keräys 104
 jatkuvadynodinen elektronimonistin 99
 jännitegradientielektronimonistin 99
 jäämävarausmalli 71

—K—

kaasu-kiinteäainekromatografia 155
 kaasukromatografia 155
 kaasu-nestekromatografia 155
 kaasuvirtausavusteinen sähkösumutus ... 71
 kaksidimensionaalinen kromatografia . 175,
 198
 kaksiulotteinen datamatriisi 104
 kaksoissidosekvivalentti 147
 kalibrintokuvaaja 188
 kannettava massaspektrometri 249
 kantajakaasu 155, 156
 kapillaarielektroforeesi 181
 kapillaarikolonne 92, 163
 karkotin 55
 kartioelektrodi 69, 227
 kationi 60, 130
 kehäelektrodi 34
 kemiallinen ionisaatio 60, 240
 kemiallinen ionisaatio ilmanpaineessa .. 68,
 219, 240
 kemometria 107
 keräin 55, 97
 keräyslevy 70
 keskimääräinen vapaa matka 93, 249