

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 kwadrupolowy	110
4.4. Analizator czasu przelotu	112
4.5. Kwadrupolowa 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 o inicjowane przez oderwanie jednego z jego elektronów 246

8.3.2. Rozpad a 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 - W-metylo-W-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 orto- i para-hydroksybenzoesowe - praktyczne wykorzystanie „efektu orto” 275

8.5. Fragmentacja jonów pseudomolekularnych otrzymywanych w łagodnych metodach jonizacji 276

8.6. Analiza fragmentacji wybranych związków organicznych 281

8.6.1. Klopidoogrel 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