

OBSAH

1	ÚVOD.....	1
1.1	Zkratky a akronymy.....	4
2	SYSTÉMY ZAVÁDĚNÍ VZORKŮ DO IONTOVÝCH ZDROJŮ.....	9
2.1	Přímý vstup (DI).....	9
2.2	Studené a vyhřívané zásobníky (AGHIS).....	11
2.3	Plynová chromatografie (GC/MS).....	11
2.4	Kapalinová chromatografie (LC/MS).....	14
3	IONTOVÉ ZDROJE.....	17
3.1	Elektronová ionizace (EI).....	17
3.1.1	Negativní ionty.....	19
3.2	Chemická ionizace (CI).....	21
3.2.1	Přímá (desorpční) chemická ionizace (DCI).....	24
3.3	Ionizace rychlými atomy a ionty (FAB, FIB, SIMS).....	25
3.3.1	Ionizace rychlými atomy při kontinuálním příslunu vzorku (CF-FAB).....	35
3.4	Ionizace polem (FI).....	39
3.5	Desorpce polem (FD).....	39
3.5	Termosprej (TSP) a plasmasprej (PSP).....	42
3.6	Ionizace při atmosférickém tlaku (API).....	47
3.6.1	Elektrosprej (ESI), iontový sprej (ISP).....	48
3.6.1.1	Nanoelektrosprej (Nano-ESP).....	59
3.6.2	Chemická ionizace při atmosférickém tlaku (APCI).....	63
3.6.3	Duální systém ESI/APCI.....	65
3.7	Desorpce laserem.....	67
3.7.1	Ionizace laserem za účasti matrice (MALDI).....	69
3.7.1.1	Ionizace laserem při atmosférickém tlaku a za účasti matrice a proudu a přidavného plynu (PA-AP MALDI).....	74

3.7.2	Ionizace laserem za účasti povrchu pevných částic (SALDI).....	77
3.8	Některé další iontové zdroje.....	79
3.8.1	Ionizace plasmou ^{252}Cf	79
3.8.2	Fotoionizace.....	80
4	ANALYZÁTOR Y IONTŮ.....	83
4.1	Rozlišovací schopnost.....	83
4.2	Magnetický analyzátor (B).....	85
4.3	Elektrostatický analyzátor (E).....	86
4.4	Sektorové spektrometry s dvojitou fokusací (B,E).....	87
4.5	Kvadrupolový hmotový filtr (Q).....	90
4.6	Iontová past (ITMS, QUISTOR, ITD, QIT).....	91
4.7	Průletový analyzátor (TOF).....	95
4.8	Cyklotronová rezonance iontů (ICR, FT-ICR).....	97
4.9	Tandemové přístroje (MS/MS).....	99
5	DETEKCE A REGISTRACE IONTŮ.....	106
6	FRAGMENTACE IONTŮ PO ELEKTRONOVÉ IONIZACI.....	108
6.1	Kvantitativní teorie	110
6.1.1	Quasi-rovnovážná teorie.....	110
6.1.2	Teorie RRKM.....	111
6.1.3	Použití termochemických dat.....	112
6.2	Kvalitativní teorie.....	112
6.2.1	Teorie lokalizace náboje.....	113
6.2.2	Teorie stability produktu fragmentace.....	114
6.2.3	Hodnocení kvalitativních teorií.....	116
6.3	Obecná pravidla pro psaní fragmentačních mechanismů a některá pravidla pro fragmentaci.....	117
6.3.1	Obecná pravidla.....	117
6.3.2	Pravidlo sudého počtu elektronů.....	121
6.3.3	Stevensonovo-Audierovo pravidlo.....	122
6.3.4	Fieldovo pravidlo.....	123
6.4	Důležité typy fragmentací.....	124
6.4.1	Prosté štěpení <i>sigma</i> -vazby.....	124
6.4.2	<i>Alfa</i> -štěpení.....	126

6.4.2.1	Benzylové štěpení.....	128
6.4.2.2	Štěpení u uhlíku vázaného na alifatický dusík.....	130
6.4.2.3	Štěpení alifatických etherů.....	133
6.4.2.4	Štěpení alifatických alkoholů.....	134
6.4.2.5	Štěpení vlivem karbonylového kyslíku...	136
6.4.2.6	Sekundární eliminace z iontů, které vznikly <i>alfa</i> -štěpením.....	140
6.4.2.7	Eliminace u některých aromatických esterů a amidů.....	141
6.5	Důležité přesmykové reakce.....	143
6.5.1	Přesmyk <i>gama</i> -vodíku.....	143
6.5.1.1	McLaffertyho přesmyk.....	144
6.5.1.2	Přesmyk u alkylbenzenů.....	149
6.5.1.3	Přesmyk u aromatických sloučenin s heteroatomy.....	150
6.5.2	Cyklohexanonový typ přesmyku.....	152
6.5.3	Retro Diels-Alderův přesmyk.....	155
6.5.4	Přesmyk dvou vodíků.....	157
6.6	Souhrnná tabulka typů fragmentací iontů.....	158
7	PŘIROZENÉ IZOTOPY.....	163
8	STANOVENÍ ELEMENTÁRNÍHO SLOŽENÍ IONTŮ.....	168
9	METASTABILNÍ, AKTIVOVANÉ A REIONIZOVANÉ IONTY.....	173
9.1	Metastabilní ionty.....	173
9.2	Aktivace iontů.....	175
9.2.1	Kolizní aktivace (CA) - kolize iontů s terčovými plyny.....	175
9.2.2	Rezonanční excitace.....	178
9.2.3	Disociace iniciovaná zachycením elektronu (ECD).....	180
9.2.4	Kolize iontů s povrchem (kovů) (SID).....	182
9.2.5	Interakce iontů s fotony.....	184
9.2.6	Interakce iontů s elektrony.....	184
9.3	Neutralizace a reionizace (NRMS).....	184

9.4	Způsoby snímání spekter (typy skenů).....	188
9.4.1	Skeny pro geometrie BEQQ a EBQQ.....	190
9.4.1.1	Jednoduché skeny pro sledování reakcí v jedné oblasti bez pole.....	191
9.4.1.2	Spojené skeny pro sledování reakcí v jedné oblasti bez pole (Linked scans).....	195
9.4.1.3	Kombinované skeny pro sledování reakcí probíhajících současně ve dvou oblastech bez pole u geometrie BEQQ.....	198
9.4.2	Skeny pro geometrii QQQ.....	203
9.4.3	Skeny pro iontovou past (MS^n).....	204
9.4.4	Měření dceřiných iontů u průletových analyzátorů.....	207
9.4.4.1	Tandemové uspořádání TOF/TOF.....	208
9.4.4.2	Fragmentace v iontovém zdroji a po jeho opuštění (MALDI-ISC, PSD).....	208
10	INTERPRETACE SPEKTER.....	213
10.1	Spektra po elektronové ionizaci.....	213
10.1.1	Kvalitativní analýza.....	213
10.1.1.1	Atlasy spekter a počítačová interpretace.....	242
10.1.2	Řešení stereochemických problémů.....	249
10.2	Spektra po "měkkých" způsobech ionizace FAB (SIMS), FD, ESI, APCI, MALDI.....	252
10.2.1	FAB (SIMS) spektra peptidů.....	255
10.2.1	Charakterizace peptidů a proteinů elektrosprejem a technikou MALDI/TOF.....	261
11	INTERNETOVÉ INFORMAČNÍ ZDROJE PRO HMOTOVOU SPEKTROMETRII.....	265
11.1	Adresy výrobců hmotových spektrometrů.....	265
11.2	Adresy diskusních skupin.....	267
11.3	Adresy zdrojů dalšího vzdělání.....	267

11.4	Adresy zahraničních hmotově-spektrometrických organizací.....	268
12	LITERATURA.....	270
12.1	Přehledné monografie a sborníky, učebnice.....	271
12.2	Aplikace podle typu a zdroje sloučenin (monografie a sborníky).....	273
12.3	Aplikace v bio-vědách (monografie a sborníky).....	276
12.4	Instrumentace a metody (způsoby ionizace, separace iontů, přístroje).....	278
12.4.1	Monografie a sborníky.....	278
12.4.2	Přehledné články.....	280
12.5	Fragmentační mechanismy a interpretace spekter.....	283
12.5.1	Monografie a sborníky.....	283
12.5.2	Přehledné články.....	284
12.6	Technika GC/MS.....	286
12.6.1	Monografie a sborníky.....	286
12.6.2	Přehledné články.....	287
12.7	Technika LC/MS	288
12.7.1	Monografie a sborníky.....	288
12.7.2	Přehledné články.....	289
12.8	Tabulky, atlasy, databáze a soubory spekter.....	291
12.9	Periodika.....	295
13	ZÁVĚR.....	297