

Μονάδα Φασματομετρίας Μάζας

Γενικά

Ενώ ο συνδυασμός αέριας χρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας (GC-MS) παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1958, η εφαρμογή έγινε διαθέσιμη εμπορικά το 1967 και χρησιμοποιήθηκε για δεκαετίες. Όμως πολλές πολικές ενώσεις είναι αδύνατον να αναλυθούν με τη μέθοδο αυτή. Η ανάγκη να συνδυαστεί η διακριτική ικανότητα της υψηλής χρωματογραφίας (LC) με την ανιχνευτική ιδιαιτερότητα του φασματογράφου μαζών (MS) για μεγάλα μόρια βιολογικής σημασίας, οδήγησε στην ανάπτυξη του ιονισμού με ηλεκτροδιάχυση (ESI). Αυτή η ισχυρή μέθοδος εφευρέθηκε από τον Dole *et al.* το 1970 για χρήση στη φασματομετρία μαζών. Τα πρωτοποριακά πειράματά του έδειξαν τη χρήση της ηλεκτροδιάχυσης για τον ιονισμό χημικών ουσιών. Είκοσι χρόνια αργότερα ο John Fenn έδειξε για πρώτη φορά τη χρήση του ESI για τον ιονισμό και την ανίχνευση ενώσεων βιολογικού ενδιαφέροντος, μεγάλου μοριακού βάρους. Για την εργασία αυτή ο John Fenn επιβραβεύτηκε με ένα μέρος του 2002 βραβείου Nobel στη χημεία.

Η τεχνική ESI, ο ατμοσφαιρικής πίεσης χημικός ιονισμός (APCI) και η νανοηλεκτροδιάχυση (NSI) είναι συμπληρωματικές τεχνικές ιονισμού σε ατμοσφαιρική πίεση (API). Τα συστατικά του δείγματος διαχωρίζονται πρώτα με HPLC και έπειτα εισάγονται στο MS, όπου μονά και πολλαπλά φορτισμένα ιόντα δημιουργούνται και ανιχνεύονται. Ο ιονισμός API είναι ήπια μέθοδος η οποία παράγει κυρίως τα μοριακά ιόντα $[M + H]^+$, $[M - H]^-$, αλλά ιόντα με συνδυασμό άλλων ατόμων όπως $[M + Na]^+$ αλλά και ιόντα που αντιπροσωπεύουν την απώλεια μικρών μορίων όπως του ύδατος $[M + H - H_2O]^+$. Η θραυσματοποίηση ιόντων είναι σπάνια. Τα πολλαπλά φορτία καθιστούν την ανίχνευση μορίων μεγάλου μοριακού βάρους όπως 150,000 u ενώ η σχέση μάζας-προς-φορτίο ενός τυπικού οργάνου LC-MS είναι περίπου 3000 m/z (e.g.: 100,000 u / 10 z = 1,000 m/z). Σήμερα τα περισσότερα όργανα έχουν τετραπολικό αναλυτή με δυνατότητα συζευγμένης φασματομετρίας μαζών (MS/MS) και χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση πληροφοριών όπως το μοριακό βάρος, τη δομή και αλληλουχία και την ταυτότητα και ποσότητα συγκεκριμένων χημικών συστατικών. Η HPLC-ESI γίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση με ταχύτητα ροής διαλυμένης ύλης και διαλύτη μεταξύ 1 μ L/min και 1 mL/min. Η μέθοδος APCI τρέχει με παρόμοιες ροές και χρησιμοποιείται για λιγότερο πολικές ενώσεις. Τέλος, η μέθοδος NSI είναι χαμηλότερης ροής (30-

1000 nL/min) από την ESI και είναι πιο κατάλληλη για την ανίχνευση πεπτιδίων και πρωτεϊνών. Η δυνατότητα «άμεσης έγχυσης δείγματος» και στη συνέχεια θραυσματοποίηση των ιόντων που ανιχνεύτηκαν από το σύστημα του MS/MS, θυμίζει την κλασική μέθοδο MS, της πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (EI). Δημοφιλείς αναλυτές ιόντων για τους φασματογράφους API, είναι ο τετραπολικός μαγνητικός, η παγίδα ιόντων, η Fourier transform κυκλοτρονικού συντονισμού ιόντων και η χρόνου-πτήσης, που χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τις ιδιαιτερότητες της ανάλυσης.

Υποδομή-Εξοπλισμός

Η μονάδα περιλαμβάνει σύστημα Agilent 1100 Series LC/MSD Trap System (Σχήμα 1) που περιέχει τα παρακάτω εξαρτήματα:

- (1) φασματογράφο μάζας τύπου παγίδας ιόντων, MS^n n = 11 (MSD trap, model SL),
- (2) πηγές ατμοσφαιρικής πίεσης: (α) ιονισμού με ηλεκτροδιάχυση, (β) χημικού ιονισμού με ηλεκτροδιάχυση,
- (3) μονάδα συστήματος Agilent 1100 HPLC (α) υπομονάδα διαλυτών, (β) απαερωτή κενού, (γ) ηλεκτρονική υπομονάδα ελέγχου, (δ) αντλία HPLC, (ε) αυτόματο δειγματολήπτη 100 φιαλιδίων, (στ) θερμοστάτη σπηλών, (ζ) ανιχνευτή diode-array ορατού-υπεριώδους,
- (4) οθόνη LCD,
- (5) ηλεκτρονικό υπολογιστή με λογισμικό Chemstation για έλεγχο λειτουργίας, λήψης, επεξεργασίας και παρουσίασης αποτελεσμάτων του οργάνου,



Σχ. 1. Γενική άποψη του φασματοφωτομέτρου μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας (Hybrid MS/MS) της εταιρίας Micromass

- (6) σύστημα δύο αντλιών,
- (7) γεννήτρια αζώτου,
- (8) σταθεροποιητή τάσης (UPS).

Προσωπικό της Μονάδας

Το προσωπικό της Μονάδας αποτελείται από Επιστημονική Επιτροπή, που είναι υπεύθυνη για την εύρυθμη λειτουργία της Μονάδας, την οργανολογική της αναβάθμιση, καθώς και για την βελτίωση της παροχής υπηρεσιών. Η Επιτροπή αποτελείται από τους:

1. Γεώργιο Βαρβούνη, Αναπλ. Καθηγητή Τμήματος Χημείας, Πρόεδρος της Επιτροπής και Επιστημονικό Υπεύθυνο της Μονάδας
2. Τριαντάφυλλο Αλμπάνη, Καθηγητή Τμήματος Χημείας
3. Ιωάννη Ελεμέ, Αναπλ. Καθηγητή Τμήματος Χημείας
4. Απόστολο Αυγερόπουλο, Αναπλ. Καθηγητή Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
5. Αναστασία Μπαδέκα, Λέκτορα Τμήματος Χημείας

Υπεύθυνοι χειριστές του οργάνου της Μονάδας είναι η Δρ. Σ. Ζευγίτη και η Δρ. Β. Κοντογιάννη, Ειδικοί Επιστήμονες εργαζόμενοι βάσει του ΠΔ 407/80.

Ταχυδρομική διεύθυνση: Μονάδα Φασματομετρίας Μαζών, Αίθουσα Χ3-117β, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 451 10 Ιωάννινα.

Τηλ.: +30-26510-(08427, ή 08382)

Fax.: +30-26510-08708

Αντιπροσωπευτικές Δημοσιεύσεις

1. Louppis, A. P.; Badeka, A. V.; Katikou, P.; Paleologos, E. K.; Michael G. Kontominas, M G. Determination of okadaic acid, dinophysistoxin-1 and related esters in Greek mussels using HPLC with fluorometric detection, LC-MS/MS and mouse bioassay. *Toxicol.* **2010**, *55* 724-733.
2. Stamatis, Ag.; Doutsis, P.; Vartzouma, Ch.; Christoforidis, K. C.; Deligiannakis, Y.; Louloudi, M. Epoxidation of olefins with H₂O₂ catalyzed by new symmetrical acetylacetone-based Schiff bases/Mn(II) homogeneous systems: A catalytic and EPR study. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *297*, 44–53
3. Zois Syrgiannis, Z.; Fotios Koutsianopoulos, F.; Kenneth W. Muir, K. W.; Yiannis Elemes, Reaction of a triazolinedione with simple alkenes. Isolation and characterization of hydration products. *Y. Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 277–280.
4. Kallimanis, A.; Kavakiotis, K.; Perisynakis, A.; Spröer, C.; Pukall, R.; Drainas, C.; Koukkou, A. I. *Arthrobacter phenanthrenivorans* sp. nov., to accommodate the phenanthrene-degrading bacterium *Arthrobacter* sp. strain Sphe3. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* **2009**, *59*, 275–279.
5. Koriatopoulou, K.; Karousis, N.; Varvounis, G. A novel synthesis of the pyrrolo[2,1-*c*]-[1,4]benzodiazocine ring system via a Dieckmann condensation. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10009-10013.
6. Goulas, V.; Papoti, V. T.; Exarchou, V.; Tsimidou, M. Z.; Gerothanassis, I. P. Contribution of Flavonoids to the Overall Radical Scavenging Activity of Olive (*Olea europaea* L.) Leaf Polar Extracts. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 3303–3308.