

# **Che cos'è la SPETTROMETRIA DI MASSA**



**Traduzione da  
"What is Mass Spectrometry"  
autorizzato da ASMS  
(American Society for  
Mass Spectrometry)**

Che Cos'è la  
**SPETTROMETRIA DI  
MASSA**



**AMERICAN SOCIETY  
FOR MASS  
SPECTROMETRY**



**SOCIETÀ CHIMICA  
ITALIANA**  
DIVISIONE DI SPETTROMETRIA DI  
MASSA

Traduzione da “*What is MASS SPECTROMETRY*”, ASMS (*American Society for Mass Spectrometry*) a cura del **Dr. Andrea Raffaelli**, Istituto di Chimica dei Composti Organometallici del CNR, Sezione di Pisa, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Via Risorgimento, 35, 56126 PISA, Tel. 050-2219300, Fax 050-2219260, E-mail: [raffa@dccl.unipi.it](mailto:raffa@dccl.unipi.it).

Seconda edizione italiana tradotta dalla terza edizione americana.





## **Perché la spettrometria di massa potrebbe essere di interesse per voi?**

La spettrometria di massa è una tecnica analitica potente usata per identificare prodotti incogniti, per determinazioni quantitative di composti noti e per chiarire le proprietà strutturali e chimiche delle molecole.

Tutto questo può essere effettuato con quantità di campione estremamente limitate (in alcuni casi meno di un picogrammo, ossia di 10-12 grammi) a concentrazioni molto basse in miscele complesse (fino a una parte per mille miliardi). La spettrometria di massa fornisce informazioni attendibili per una grande varietà di persone che operano in campi diversi: medici, magistrati, ingegneri addetti al controllo di processo, chimici, astronomi e biologi, tanto per citare alcune categorie.

## **Sapevate che la spettrometria di massa viene usata per ...**

- ⇒ Rivelare e identificare l'uso di steroidi da parte di atleti.
- ⇒ Controllare in tempo reale la respirazione di pazienti da parte degli anestesisti durante interventi chirurgici.
- ⇒ Determinare la composizione di specie molecolari rilevate nello spazio.
- ⇒ Determinare se il miele è stato adulterato con l'uso di sciroppi zuccherini.
- ⇒ Localizzare depositi di petrolio misurando precursori nelle rocce.
- ⇒ Controllare in continuo le fermentazioni per l'industria biotecnologica.
- ⇒ Determinare la presenza di diossine in pesce contaminato.
- ⇒ Determinare il danno genetico dovuto a cause ambientali.
- ⇒ Stabilire la composizione elementare di materiali semiconduttori.

## **La spettrometria di massa può anche ...**

- ⇒ Identificare la struttura di biomolecole, come carboidrati, acidi nucleici e steroidi.
- ⇒ Stabilire la sequenza di biopolimeri come proteine e oligosaccaridi.
- ⇒ Determinare “come” i farmaci vengono utilizzati dall'organismo.
- ⇒ Effettuare analisi in medicina legale, come la conferma e la misura quantitativa di droghe e del loro abuso.
- ⇒ Effettuare analisi di sostanze inquinanti per l'ambiente.



- ⇒ Stabilire l'età e l'origine di campioni geochimici e archeologici.
- ⇒ Identificare e determinare quantitativamente i componenti di miscele organiche complesse.
- ⇒ Effettuare analisi inorganiche multielementari con elevatissima sensibilità.

## Qual'è l'origine della spettrometria di massa?

La spettrometria di massa trae le sue origini, nella prima parte di questo secolo, dalle esperienze di J.J.Thompson, il quale mise in evidenza la formazione di elettroni e “radiazioni positive” in un tubo posto sotto vuoto, nel quale veniva applicata una differenza di potenziale elettrico. Thompson, un fisico, osservò che tale nuova tecnica poteva essere utile al chimico per analizzare sostanze, come descritto nel suo libro *“Rays of Positive Electricity and Their Application to Chemical Analysis”*.<sup>1</sup> Nonostante questa lungimirante osservazione, l'applicazione primaria della spettrometria di massa rimase confinata nel campo della fisica per circa trent'anni. Essa è stata usata in particolare per individuare uno svariato numero di isotopi, per determinare la loro abbondanza relativa e per misurare la loro massa esatta, ossia la massa atomica con una precisione di 1 parte per milione o anche superiore. Queste fondamentali e importanti misure hanno permesso di creare le basi per sviluppi successivi in diversi campi che vanno dalla geocronologia alla ricerca biochimica.

In questo opuscolo vengono discussi i principi fondamentali della spettrometria di massa e alcune significative applicazioni. In queste prime pagine viene fornita una breve descrizione del principio di funzionamento di uno spettrometro di massa, i suoi principali componenti, un esame degli spettri di massa e del tipo di informazioni che essi contengono. Nelle sezioni successive vengono discussi i diversi metodi di ionizzazione, la presentazione dei dati in relazione alle tecniche cromatografiche e vengono dati alcuni cenni su recenti sviluppi.

Anche se i principi della spettrometria di massa hanno una vasta area di applicazione, gli esempi descritti in questo opuscolo riguardano principalmente molecole organiche, che continuano a rappresentare la classe di sostanze più analizzata con la spettrometria di massa. Inoltre viene brevemente discusso il ruolo di questa tecnica nell'analisi di sostanze inorganiche, un campo attualmente in rapida crescita.

---

<sup>1</sup> “Radiazioni di elettricità positiva e loro applicazione nell'analisi chimica”.

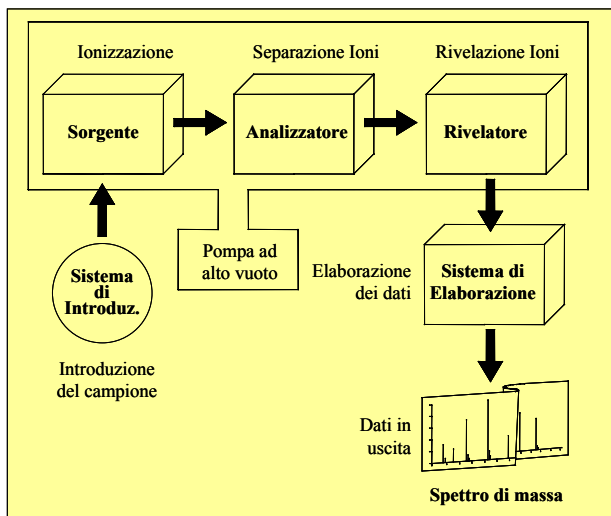
## Cos'è uno spettrometro di massa?

Uno spettrometro di massa è uno strumento utilizzato per misurare la massa di una molecola dopo che essa è stata ionizzata, ossia alla quale è stata impartita una carica elettrica. Dato che le molecole sono entità estremamente piccole, non è conveniente misurare ed esprimere la loro massa in chilogrammi, o grammi, o libbre, o qualsiasi altra unità di misura in uso per il mondo macroscopico. In effetti la massa di un atomo di idrogeno è approssimativamente  $1,66 \times 10^{-24}$  grammi (la massa di una mole, o un numero di Avogadro, di atomi di idrogeno è approssimativamente 1 grammo). Occorre quindi una unità di misura più conveniente per la massa molecolare. Tale unità di misura è il dalton (abbreviato Da), ed è definito come segue: 1 Da è 1/12 della massa di un atomo di carbonio, o meglio del suo isotopo carbonio-12 ( $^{12}\text{C}$ ). Questa definizione consegue dalla convenzione universalmente accettata che l'isotopo  $^{12}\text{C}$  ha una massa di 12 unità di massa esatte.

Come risulterà più chiaro nel seguito, uno spettrometro di massa in realtà non misura direttamente la massa molecolare, ma il rapporto massa/carica degli ioni che si formano dalla molecola in esame. La carica elettrica è una proprietà quantizzata, che può esistere solo come multipli interi della carica elementare, che è quella di un elettrone (negativa) o di un protone (positiva). Analogamente a quanto sopra discusso per la massa, non è conveniente esprimere la carica di uno ione in unità comunemente utilizzate per il mondo macroscopico. L'unità più appropriata è proprio la carica elementare, quella posseduta appunto da un elettrone (o da un protone). Per questo motivo la carica di uno ione è espressa come il numero  $z$  di cariche elementari, e il rapporto massa/carica è quindi espresso in termini di Da per unità elementare di carica. La maggior parte degli ioni che si possono riscontrare in spettrometria di massa possiede solo una carica ( $z=1$ ) così che il loro valore di  $m/z$  coincide numericamente con la massa molecolare (o meglio, ionica) in Da. Gli spettrometristi di massa parlano spesso impropriamente di “massa di uno ione” intendendo in realtà il suo rapporto massa/carica, ma occorre fare molta attenzione in quanto questo modo di esprimersi è valido solo per gli ioni monocarica.

Lo spettrometro di massa varia come dimensioni da una piccola scatola, grande approssimativamente come un forno a microonde domestico, fino a grandi strumenti di ricerca che occupano un intero laboratorio. Le differenti parti di uno spettrometro di massa sono rappresentate nello schema a blocchi riportato in figura 1.

Figura 1.  
Schema a blocchi di  
uno spettrometro di  
massa



La formazione di ioni di campione in fase gassosa è un pre-requisito essenziale per i processi di separazione e di rivelazione tipici in uno spettrometro di massa. Fino a non molto tempo fa gli spettrometri di massa richiedevano il campione in fase gassosa, ma grazie agli sviluppi più recenti, descritti più avanti, l'applicabilità della spettrometria di massa è stata estesa fino a includere anche campioni in fase liquida o inglobati in una matrice solida. Il campione, che può essere solido, liquido o gassoso, viene introdotto in una camera da vuoto mediante un opportuno sistema di introduzione. In dipendenza del tipo di sistema di introduzione e della tecnica di ionizzazione utilizzata, il campione può già esistere in forma ionica in soluzione, oppure esso può essere ionizzato di concerto con la sua volatilizzazione o mediante altri metodi nella sorgente ionica. Gli ioni prodotti, che si trovano in fase gassosa, vengono separati nell'analizzatore sulla base del loro rapporto massa/carica ( $m/z$ ), e vengono raccolti da un rivelatore. Nel rivelatore essi generano un segnale elettrico proporzionale al numero di ioni presenti. Il sistema di elaborazione dati registra questi segnali elettrici in funzione del rapporto  $m/z$  e li converte in uno spettro di massa. I processi che hanno luogo all'interno di uno spettrometro di massa sono:

- 1) produzione di ioni e frammentazione,
- 2) separazione degli ioni in base al rapporto  $m/z$ ,
- 3) rivelazione.

## Quali sono le caratteristiche di uno spettro di massa?

Uno spettro di massa consiste in un diagramma di abbondanza ionica in funzione del rapporto massa/carica. Gli spettri di massa vengono rappresentati spesso in forma di semplici istogrammi come quello riportato in figura 2. Gli ioni e la loro intensità relativa permettono di stabilire peso molecolare e struttura del composto in esame. Ad esempio lo spettro di massa della semplice molecola anidride carbonica,  $\text{CO}_2$ , è riportato in figura 2. Dato che il processo di ionizzazione provoca normalmente la frammentazione della molecola originale, sullo spettro compaiono anche ioni aventi rapporto massa/carica diverso da quello corrispondente al peso molecolare del campione.

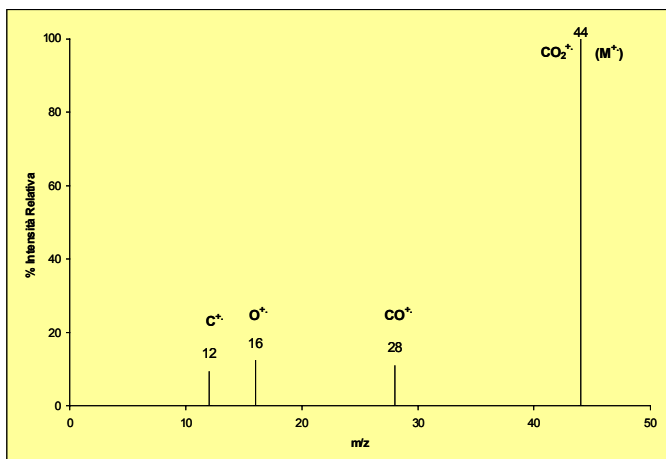


Figura 2. Spettro di massa dell'anidride carbonica,  $\text{CO}_2$ . Si noti lo ione molecolare a  $m/z$  44.

In questo esempio tutti gli ioni hanno carica positiva (è possibile anche generare e rivelare ioni negativi nello stesso modo). Nello spettro riportato in figura 2 la molecola  $\text{CO}_2$  ionizzata (o ione molecolare) si trova a  $m/z$  44<sup>2</sup>. La rottura di un legame carbonio-ossigeno, che porta alla formazione di monossido di carbonio ionizzato o di ossigeno atomico, produce i frammenti a  $m/z$  28 e 16; la perdita di due atomi di ossigeno neutri produce un ulteriore frammento a  $m/z$  12 per il carbonio. Lo ione molecolare viene indicato come  $\text{CO}_2^{+}$  (o in generale come  $M^{+}$ ); i frammenti sono indicati come  $\text{C}^{+}$ ,  $\text{O}^{+}$  e  $\text{CO}^{+}$ , rispettivamente.

<sup>2</sup> Lo ione è a singola carica e la "massa nominale" è 44 Da: carbonio = 12 e ossigeno = 16 (nel calcolare la massa nominale, le masse atomiche vengono arrotondate all'intero più vicino).

## **Come viene introdotto il campione nello spettrometro di massa?**

Con composti solidi aventi una purezza ragionevole il campione viene semplicemente posto sulla sommità di una sonda che viene introdotta nella camera da vuoto attraverso un ingresso a tenuta. Il campione viene quindi evaporato o sublimato in fase gassosa, in genere mediante riscaldamento. Gas e liquidi possono essere introdotti mediante speciali sistemi di introduzione con un flusso controllato. Il campione in fase gassosa viene quindi ionizzato (spesso con conseguente frammentazione) e gli ioni così formati vengono analizzati. Con alcune tecniche la volatilizzazione e la ionizzazione avvengono contemporaneamente.

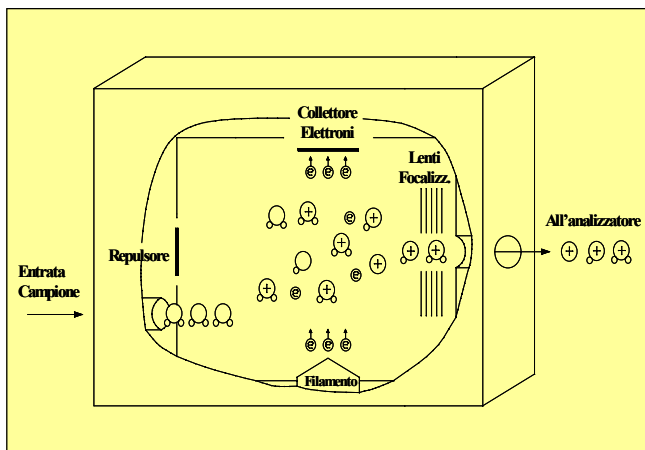
Per ottenere lo spettro di massa di un singolo composto presente in una miscela, i vari componenti devono essere separati prima dell'analisi mediante spettrometria di massa. La separazione è necessaria per una identificazione non ambigua in quanto due composti presenti contemporaneamente nella sorgente danno luogo a segnali sovrapposti, difficili da distinguere in quanto persino un composto dalla struttura molto semplice può generare numerosi frammenti. La gas cromatografia (GC) viene impiegata per separare miscele in fase gassosa o vapore. Essa fu accoppiata per la prima volta a uno spettrometro di massa all'inizio degli anni '60. Questa combinazione permette l'introduzione nello spettrometro di campioni che si trovano già in fase vapore in tempi successivi, così che i componenti di una miscela possono essere separati e analizzati sequenzialmente. Più recentemente, sono stati collegati alla spettrometria di massa sistemi di cromatografia liquida, di cromatografia a fluido supercritico e di elettroforesi capillare, sempre allo scopo di separare i componenti di una miscela complessa prima dell'analisi MS.

## **Come sono prodotti lo ione molecolare e gli ioni frammento nella sorgente ionica?**

Nelle sorgenti ioniche a ionizzazione per mezzo di elettroni ("ionizzazione elettronica": EI, nella letteratura meno recente indicata anche come ionizzazione per "impatto elettronico"), le più comunemente utilizzate, gli ioni vengono generati mediante il bombardamento di molecole gassose con un fascio di elettroni ad alta energia, come illustrato in figura 3. Altre tecniche di ionizzazione verranno discusse più avanti. Applicando questa tecnica viene prodotta una miscela di ioni positivi, ioni negativi e specie



neutre bombardando le molecole gassose con elettroni aventi una energia di 70 eV, ossia una energia molto superiore a quella dei legami che tengono insieme la molecola. Quindi quando elettroni ad alta energia interagiscono con una molecola, non solo si ha la sua ionizzazione, ma alcuni legami si rompono e si formano così anche i frammenti, dando luogo agli ioni diversi dal semplice ione molecolare che appaiono sullo spettro di massa.



*Figura 3.* La sorgente ionica. Gli ioni vengono generati bombardando le molecole gassose con un fascio di elettroni ad alta energia.

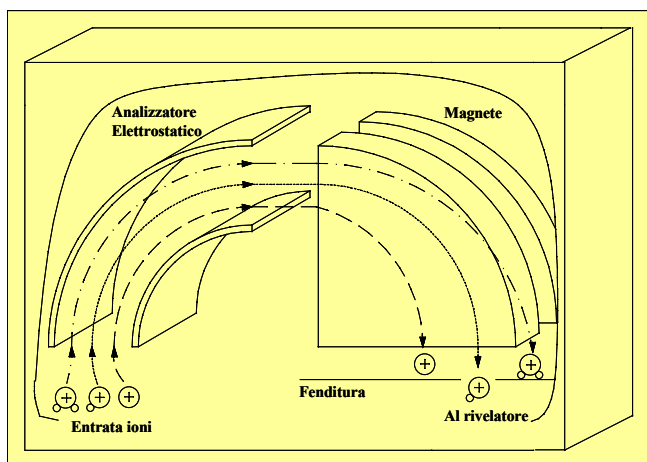
Benché nella sorgente ionica vengano prodotti contemporaneamente sia ioni positivi che ioni negativi, viene scelta solo una polarità, e lo spettro ottenuto consisterà o di soli ioni positivi o di soli ioni negativi. Le molecole non ionizzate e i frammenti neutri vengono allontanati dal sistema di pompaggio dell'apparecchio.

Gli spettri di massa di ioni positivi sono quelli più comunemente misurati con la tecnica EI, dato che l'abbondanza di ioni negativi generati da questa tecnica è decisamente minore rispetto a quella degli ioni positivi. Gli ioni positivi sono guidati nell'analizzatore mantenendo la sorgente ionica a un potenziale positivo rispetto a quello dell'analizzatore, e focalizzando il fascio ionico mediante opportuni potenziali applicati a un sistema di lenti situate tra la sorgente e l'analizzatore. Il ruolo dell'elettrodo repulsore, al quale viene applicato un potenziale positivo, è quello di provocare l'espulsione degli ioni dalla sorgente ionica. Gli ioni negativi e gli elettroni vengono attratti sull'elettrodo collettore degli elettroni, carico positivamente.

## Come funziona l'analizzatore?

L'analizzatore utilizza metodi di dispersione o di filtro per separare gli ioni sulla base del rapporto massa/carica o di una proprietà ad esso correlata. Gli analizzatori più comunemente usati sono i settori magnetici ed elettrici, i quadrupoli, le trappole ioniche (*ion traps*), gli spettrometri basati sulla risonanza ionica ciclotronica in trasformata di Fourier (FT-ICR) e gli analizzatori a tempo di volo (*Time of Flight*, TOF).

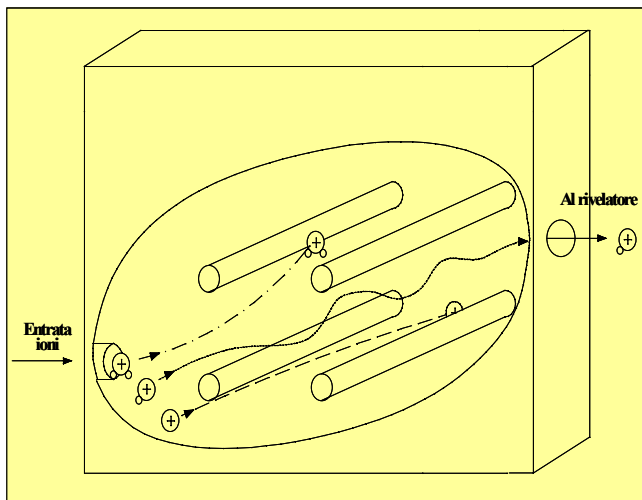
Figura 4.  
Analizzatore a settori elettrostatico e magnetico in una configurazione a doppia focalizzazione. La fenditura costituisce il punto di focalizzazione sia direzionale (magnetico) che di energia (elettrostatico).



I settori magnetici deviano le traiettorie degli ioni in percorsi circolari il cui raggio dipende dal rapporto momento/carica dello ione. Ioni con  $m/z$  più elevato seguono traiettorie di raggio più ampio rispetto a quelli con  $m/z$  più basso, così che ioni con differenti valori di  $m/z$  vengono dispersi nello spazio. Cambiando le traiettorie degli ioni mediante variazioni del campo magnetico, ioni di diverso rapporto  $m/z$  possono essere focalizzati sul rivelatore.

Gli spettrometri di massa a doppia focalizzazione utilizzano una combinazione di campi magnetici ed elettrici per separare gli ioni. Una configurazione comune per uno strumento a settori è la geometria Nier-Johnson raffigurata nella figura 4, in cui un "settore" elettrostatico precede un "settore" magnetico. La fenditura agisce da filtro per selezionare uno specifico rapporto  $m/z$ . Lo scopo del settore elettrostatico è quello di focalizzare gli ioni aventi lo stesso valore di  $m/z$ , ma con una distribuzione non omogenea di energia cinetica. La "doppia focalizzazione", ossia questa combinazione di focalizzazione "angolare" (o "direzionale") e "di energia", consente una risoluzione abbastanza elevata per separare ioni aventi la stessa

massa nominale, ma differente composizione chimica, come ad esempio  $C_2H_4$ ,  $N_2$  e  $CO$  a  $m/z$  28. La cosiddetta “massa esatta”, più propriamente “massa accurata” delle molecole  $C_2H_4$ ,  $N_2$  e  $CO$  è, rispettivamente<sup>3</sup>, 28,0313, 28,0061 e 27,9949.



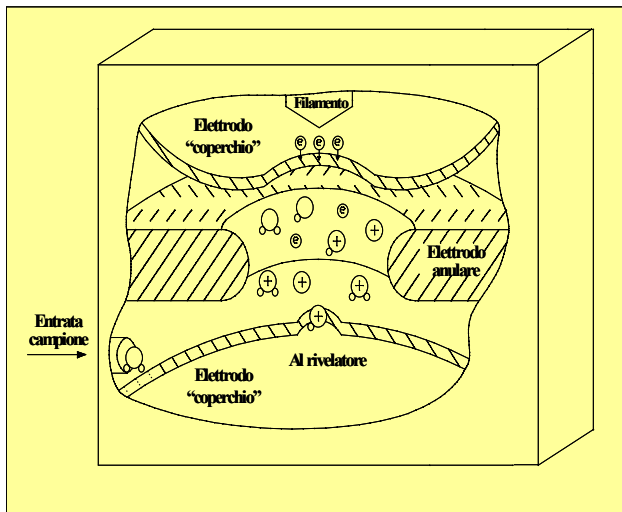
*Figura 5.* Analizzatore a quadrupolo. Gli ioni con il rapporto  $m/z$  selezionato passano attraverso l'analizzatore per essere rivelati, mentre gli ioni con un diverso valore di  $m/z$  sono raccolti sulle barre o sfuggono passando tra di esse.

Un altro tipo di analizzatore, chiamato filtro di massa a quadrupolo, (figura 5) consiste di quattro poli o barre disposte parallelamente. In questo dispositivo l'analisi di massa dipende dal moto degli ioni risultante dall'applicazione di una combinazione di campi elettrici continui (DC) e alternati a radiofrequenza (RF). La scansione viene effettuata con la variazione sistematica della forza di questi campi, e il conseguente cambiamento del valore di  $m/z$  che viene trasmesso attraverso l'analizzatore. Gli spettrometri di massa a quadrupolo offrono una risoluzione inferiore, ma sono più facilmente collegabili a diversi sistemi di introduzione del campione e hanno costo inferiore.

Lo spettrometro di massa a trappola ionica (*ion trap*) opera su un principio simile a quello del quadrupolo. Tuttavia essa non agisce da filtro. Anziché permettere agli ioni di attraversare il campo quadrupolare, la trappola ionica può trattenere tutti gli ioni al suo interno per successivi esperimenti. Essa usa campi generati da RF (e a seconda dei casi anche da DC) applicati agli elettrodi disposti in una geometria a “sandwich”, con un elettrodo anulare nel centro e due “coperchi” sopra e sotto di esso.

<sup>3</sup> La massa esatta degli isotopi più abbondanti di C, H, N e O è, rispettivamente, 12,000000, 1,007825, 14,003074 e 15,994915.

Figura 6.  
Spettrometro a trappola ionica quadrupolare. La ionizzazione e la separazione degli ioni avvengono nello spazio compreso tra l'elettrodo anulare e gli elettrodi "coperchio". In alternativa, gli ioni possono essere generati all'esterno e quindi introdotti nella trappola attraverso una apertura praticata in un elettrodo "coperchio"

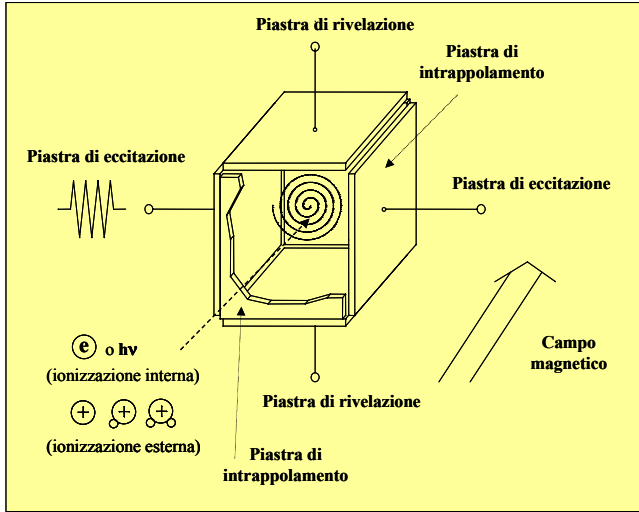


Il dispositivo (figura 6) intrappola nello spazio tra gli elettrodi gli ioni aventi un dato intervallo di rapporti massa/carica, determinato dai potenziali applicati. Lo spettro di massa viene prodotto variando il potenziale RF in modo da espellere sequenzialmente dalla trappola verso un rivelatore gli ioni secondo un ordine di rapporto  $m/z$  crescente attraverso una apertura praticata in un elettrodo "coperchio".

Altri due tipi di analizzatori, sempre più diffusi nei laboratori di ricerca, sono lo spettrometro di massa a risonanza ionica ciclotronica in trasformata di Fourier (*Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance*, FT-ICR) e lo spettrometro di massa a tempo di volo (*Time Of Flight*, TOF). Le caratteristiche particolari di questi due analizzatori li rendono specialmente utili per lo sviluppo della spettrometria di massa in nuovi campi di applicazione.

In uno spettrometro FT-ICR (figura 7) gli ioni vengono intrappolati elettrostaticamente in una cella cubica posta all'interno di un campo magnetico costante. L'applicazione di un impulso a radiofrequenza tra due piastre della cella che fungono da trasmettitore (piastre di eccitazione) induce un moto orbitale coerente. Gli ioni in moto orbitale generano un debole segnale "immagine" che viene raccolto dalle piastre della cella che agiscono come ricevitore (piastre di rivelazione). La frequenza del segnale generato da un particolare ione è uguale alla sua frequenza orbitale che a sua volta è inversamente correlata al suo rapporto  $m/z$ . L'intensità del segnale per una data frequenza è proporzionale al numero di ioni aventi il corrispondente valore di  $m/z$ . Il segnale totale viene amplificato e quindi scomposto nelle varie componenti di frequenza generando così lo spettro di massa. Se la

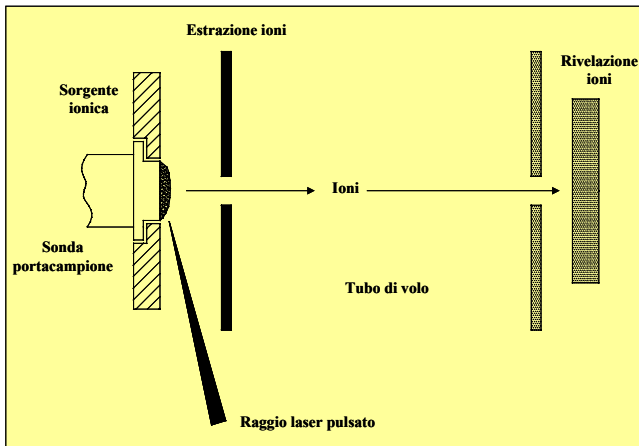
pressione all'interno della cella è molto bassa, ossia se viene mantenuto un



**Figura 7.** Spettrometro FT-ICR. Gli ioni vengono intrappolati all'interno di una cella cubica sotto l'influenza di bassi potenziali e di un campo magnetico costante; la frequenza del segnale misurato alla piastra di rivelazione è inversamente proporzionale alla massa dello ione.

vuoto molto spinto, il moto orbitale degli ioni può essere mantenuto per tempi relativamente lunghi e la frequenza misurata ripetutamente numerose volte per ottenere una accuratezza molto elevata. Gli strumenti FT-ICR sono in grado quindi di produrre spettri di massa con una altissima risoluzione.

Gli analizzatori a tempo di volo (figura 8) separano gli ioni in virtù del tempo da essi impiegato per percorrere una certa distanza nota.



**Figura 8.** Nello spettrometro di massa a tempo di volo, gli ioni formati dal campione mediante un raggio pulsato arrivano al rivelatore in ordine di rapporto  $m/z$ .

Un “pacchetto” di ioni viene emesso da una sorgente in un tempo molto breve; gli ioni vengono accelerati a una energia cinetica costante e focalizzati verso un “tubo di volo” (*fly tube*). Dato che l'energia cinetica è data da

$mv^2/2$ , dove  $m$  è la massa dello ione e  $v$  la sua velocità, minore sarà la massa dello ione, maggiore sarà la sua velocità. Il tempo impiegato per percorrere il tubo di volo viene misurato in microsecondi, e questo tempo viene trasformato nel valore di massa dello ione sulla base della relazione appena descritta. Dato che per ogni “pacchetto” vengono rivelati tutti gli ioni che lo compongono, gli spettrometri di massa TOF offrono elevata sensibilità come anche elevata velocità di analisi. Essi sono in grado anche di fornire dati per biomolecole dalla massa molto elevata.

## **Come funziona il rivelatore?**

La rivelazione degli ioni negli strumenti FT-ICR in cui gli ioni orbitanti generano un segnale che si ripete nelle piastre del ricevitore costituisce una eccezione. In tutti gli altri spettrometri di massa gli ioni vengono rivelati, dopo la loro separazione, trasformando l'energia prodotta dalla collisione degli ioni sulla superficie del rivelatore, in modo da provocare l'emissione da parte di essa di altri ioni, elettroni o fotoni che vengono poi misurati mediante opportuni rivelatori di luce o di carica.

## **Qual è il ruolo del calcolatore nella spettrometria di massa?**

A causa della grande quantità di informazioni che vengono generate e dell'elevato numero di parametri che devono essere variati in tempi estremamente brevi, un calcolatore è praticamente indispensabile per il controllo dello spettrometro di massa e per l'acquisizione, la memorizzazione e la presentazione degli spettri di massa.

I sistemi di elaborazione dati basati su calcolatori (*data systems*) generalmente includono anche i programmi necessari per l'analisi quantitativa, l'interpretazione degli spettri e l'identificazione di composti mediante ricerca in banche dati di spettri (“librerie” o, meglio, “biblioteche”).

## **Come si possono usare i dati di spettrometria di massa per l'analisi strutturale?**

Abbiamo già visto lo spettro di massa di una semplice molecola, l'anidride carbonica. Un esempio un poco più complesso è lo spettro di massa dell'acetone, riportato nella figura 9. Questo spettro contiene molti frammenti oltre allo ione molecolare a  $m/z$  58. Gli ioni più abbondanti sono stati segnati con il rispettivo valore di  $m/z$ .



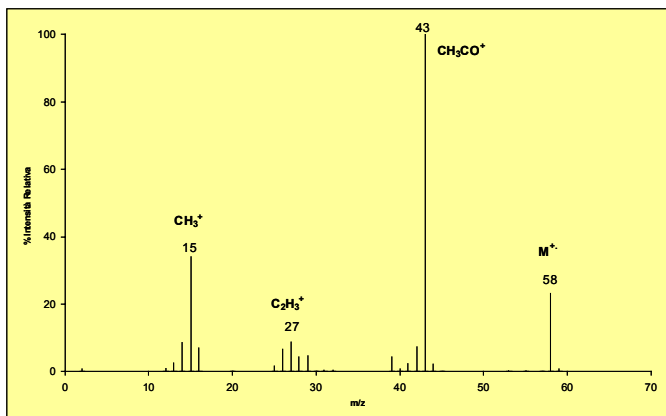


Figura 9. Spettro di massa dell'acetone,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , contenente diversi ioni frammento, oltre allo ione molecolare a  $m/z$  58.

Gli ioni frammento sono usati dagli spettrometri di massa per stabilire la struttura molecolare. La simbologia “+•” (come anche “-•” per gli ioni negativi) indica un ione radicale, ossia a elettroni dispari, in contrapposizione con la simbologia “+” (o “-”), che indica invece un ione a elettroni pari. Questa simbologia può essere utile per capire i percorsi di frammentazione. Ad esempio, la perdita di 15 unità di massa dallo ione molecolare dell'acetone per dare un ione a  $m/z$  43 indica la presenza di un gruppo metilico ( $\text{CH}_3$ ) nella molecola originale. Una successiva perdita di 28 unità per dare un ione a  $m/z$  15 corrisponde a una perdita di  $\text{CO}$ . Assegnando simili perdite e disegnando una ragionevole struttura per gli ioni risultanti è possibile ricostruire la struttura del composto originale. In altre molecole, alcune perdite comunemente osservate sono 18 Da per l'acqua,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 17 Da per l'ammoniaca,  $\text{NH}_3$ ; e 77 Da per un gruppo fenile,  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

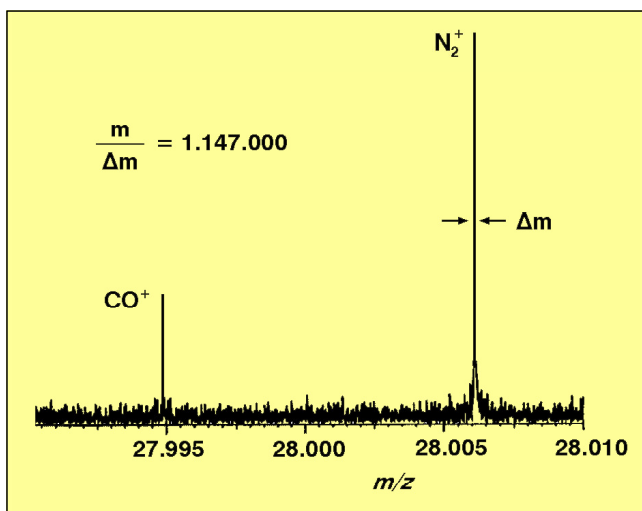


Figura 10 Spettro di massa in alta risoluzione di una miscela di ossido di carbonio e azoto.

Un'altra utile informazione per determinare la composizione molecolare si ottiene dalla misurazione di masse accurate. Ogni isotopo di ogni elemento (ad eccezione del carbonio al quale è stato assegnato il valore esatto 12,00000) ha una massa caratteristica, non intera. Misure di massa accurata consentono la determinazione della composizione chimica.

Come illustrato nella figura 10, è possibile distinguere tra carbonio monossido (CO,  $m/z$  27,995) e l'azoto ( $N_2$ ,  $m/z$  28,006) mediante misure di massa accurata. Lo spettro riportato nella figura 10 è stato registrato su uno strumento FT-ICR ad altissima risoluzione. Notare che, a differenza dei semplici istogrammi utilizzati per gli spettri delle figure 2 e 9, lo spettro riportato in figura 10 mostra un diagramma dei dati effettivamente acquisiti, in cui i picchi sono delle gaussiane.

## Quali altre tecniche di ionizzazione si possono usare?

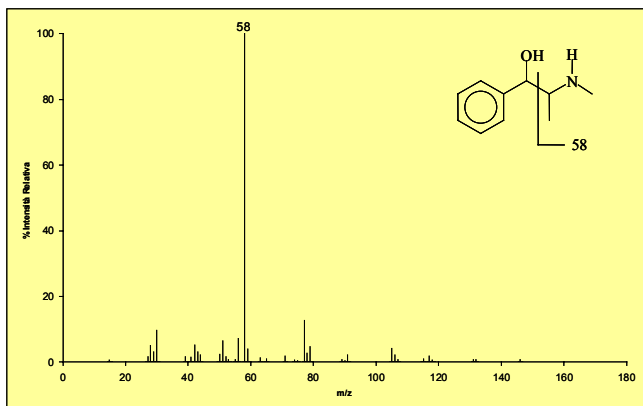
Per le molecole che possono essere facilmente vaporizzate e che non si decompongono durante la vaporizzazione la ionizzazione elettronica descritta precedentemente è la più usata per generare ioni per l'analisi in massa. Come già accennato in precedenza, comunque, la ionizzazione con elettroni accelerati da un potenziale di 70 volt è un metodo ad alta energia, ossia è una ionizzazione forte (“*hard*”); essa può portare a una estesa frammentazione che lascia poco o niente dello ione molecolare. In assenza dello ione molecolare, il peso molecolare e la struttura non sono facilmente determinabili. Questo fatto ha portato alla messa a punto di tecniche di ionizzazione a più bassa energia (ionizzazione morbida, “*soft*”).

## Ionizzazione chimica

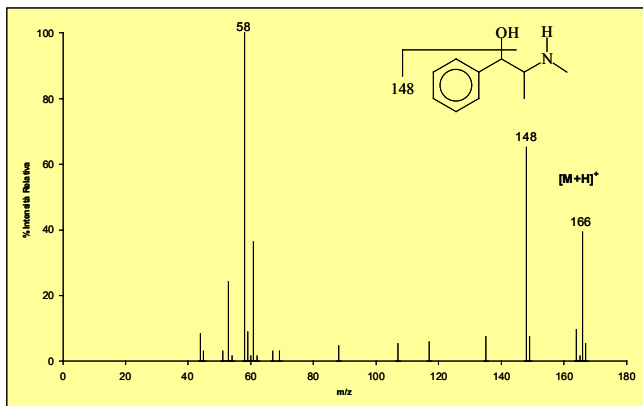
In contrapposizione alla ionizzazione elettronica, la ionizzazione chimica (CI) produce ioni attraverso un processo, relativamente blando, di trasferimento di un protone. Le molecole di campione vengono esposte a un forte eccesso di un gas reagente ionizzato. Il trasferimento di un protone a una molecola M del campione da parte di un gas ionizzato, quale ad esempio il metano nella forma  $CH_5^+$ , produce uno ione positivo  $[M+H]^+$ . Ad esempio lo spettro della efedrina in figura 11 praticamente non mostra alcuna traccia dello ione molecolare a  $m/z$  165 in condizioni di ionizzazione EI (fig. 11a), mentre in condizioni di ionizzazione chimica (fig. 11b) si ottiene un picco abbastanza intenso dovuto alla molecola protonata a  $m/z$  166. Il frammento osservabile a  $m/z$  148 corrisponde alla perdita di acqua (18 unità di massa).



In entrambi i casi è osservabile lo ione più intenso a  $m/z$  58. Questo ione è caratteristico di strutture in cui l'azoto amminico è sostituito con due o più atomi di carbonio. Occorre comunque notare che i percorsi di frammentazione di una molecola protonata  $[M+H]^+$  non necessariamente sono gli stessi di uno ione molecolare  $M^+$  ottenuto per ionizzazione elettronica.



*Figura 11a.* Spettro di massa per ionizzazione elettronica dell'efedrina a 70 eV. Non si osserva alcun picco dovuto allo ione molecolare ( $m/z$  165).



*Figura 11 b.* Spettro di massa per ionizzazione chimica con metano dell'efedrina. Si osserva un intenso picco a  $m/z$  166 attribuibile alla molecola protonata.

In condizioni di ionizzazione chimica si possono ottenere facilmente anche ioni negativi. Il trasferimento di un protone da parte di  $M$  verso altri tipi di ioni reagenti provoca la formazione di ioni negativi del tipo  $[M-H]^-$ . La cattura di un elettrone da parte di  $M$ , un processo facilitato dalla diminuzione dell'energia degli elettroni generati nella sorgente a causa di fenomeni collisionali dovuti alla pressione più elevata, può fornire anche un intenso ione  $M^-$ . Tali ioni, spesso i soli generati, dato che la frammentazione risulta ridotta rispetto alla ionizzazione EI, possono essere utilizzati per determinare con elevata sensibilità particolari specie.



## Tecniche di desorbimento

<b>Tabella 1. Tecniche di ionizzazione per desorbimento</b>	
<b>Tecnica di ionizzazione</b>	<b>Mezzo ionizzante</b>
Bombardamento con atomi veloci ( <i>Fast Atom Bombardment</i> , FAB)	Impatto di atomi a velocità elevata su un campione disciolto in una matrice liquida
Spettrometria di massa di ioni secondari ( <i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i> , SIMS)	Impatto di ioni a velocità elevata su un film sottile di campione depositato su un substrato metallico (o disciolto in una matrice liquida, <i>Liquid SIMS</i> )
Desorbimento in plasma ( <i>Plasma Desorption</i> , PD)	Impatto di frammenti da fissione nucleare, ad esempio dal $^{252}\text{Cf}$ , su un campione solido depositato su una lamina metallica
Ionizzazione laser assistita da matrice ( <i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization</i> , MALDI)	Impatto di fotoni ad alta energia su un campione inglobato in una matrice organica solida
Desorbimento di campo ( <i>Field Desorption</i> , FD)	Imposizione di un forte campo elettrico su un campione depositato su una speciale sonda metallica
Ionizzazione per elettro-nebulizzazione ( <i>Electrospray Ionization</i> , ESI)	Formazione di particelle liquide cariche dalle quali gli ioni vengono emessi per desorbimento e/o desolvatazione

Le tecniche elencate nella tabella 1 hanno portato una rivoluzione nell'applicazione della spettrometria di massa all'analisi di superfici e a molecole grandi, non volatili o termicamente poco stabili. Ionizzazione per desorbimento è un termine impiegato dagli spettrometri di massa per descrivere il processo per cui una molecola viene sia evaporata da una superficie, sia ionizzata, anche se il meccanismo effettivo non è stato ancora del tutto chiarito. Per le prime quattro tecniche elencate nella tabella, il campione viene desorbito e ionizzato mediante un processo che sfrutta il bombardamento della superficie del campione con atomi ad alta energia, frammenti da fissione nucleare, ioni o fotoni. L'impatto deposita energia sul campione, direttamente o tramite la matrice, e porta al trasferimento delle molecole campione in fase gassosa e alla loro ionizzazione.

Nel desorbimento di campo il campione viene depositato in forma di sottile pellicola su uno speciale filamento che viene posto in un campo elettrico di potenziale molto elevato. In questa situazione gli ioni, formati in seguito all'estrazione di un elettrone dalla molecola indotta dal forte campo elettrico, vengono facilmente e rapidamente estratti nello spettrometro di massa. Nella ionizzazione per elettro-nebulizzazione gli ioni si formano da soluzioni che vengono finemente nebulizzate attraverso un ago tenuto ad alto potenziale elettrico. Gli ioni dell'analita nelle goccioline cariche vengono volatilizzati in seguito alla rimozione del solvente per evaporazione. Questo

avviene a pressione atmosferica entro un campo elettrico generato tra l'ago e una lente di estrazione degli ioni.

Questi metodi di ionizzazione possono produrre diversi tipi di ioni, a seconda dei parametri utilizzati e del tipo di campione. La formazione di ioni molecolari positivi  $M^+$  e pseudo-molecolari  $[M+H]^+$  è accompagnata dalla formazione di addotti con metalli alcalini, come  $[M+Na]^+$  e, particolarmente nel caso della ionizzazione per elettro-nebulizzazione, da quella di ioni multiprotonati (e quindi multicarica) come  $[M+nH]^{n+}$ . L'estensione della dissociazione delle specie molecolari (frammentazione) dipende a sua volta dal metodo di ionizzazione utilizzato, dalle condizioni sperimentali e dal tipo di sostanza in esame.

## Fino a quale peso molecolare può arrivare la spettrometria di massa?

I metodi di ionizzazione per desorbimento consentono oggi una estesa applicazione della spettrometria di massa per l'analisi di molecole di grandi dimensioni, non volatili e labili. L'analisi di molecole molto grandi o di agglomerati di ioni infatti è oggi possibile. La spettrometria di massa è in grado di analizzare normalmente composti con massa molto superiore a 10.000 Da. Lo spettro della sieralbumina bovina (BSA) riportato in figura 12 mostra un agglomerato di ioni molecolari a  $m/z$  199.290, che corrisponde al trimero protonato della BSA. Sono anche osservabili il dimero protonato, la molecola protonata e la molecola doppiamente protonata.

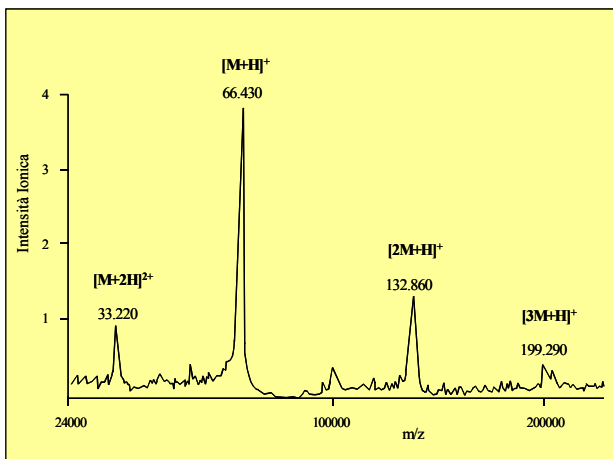
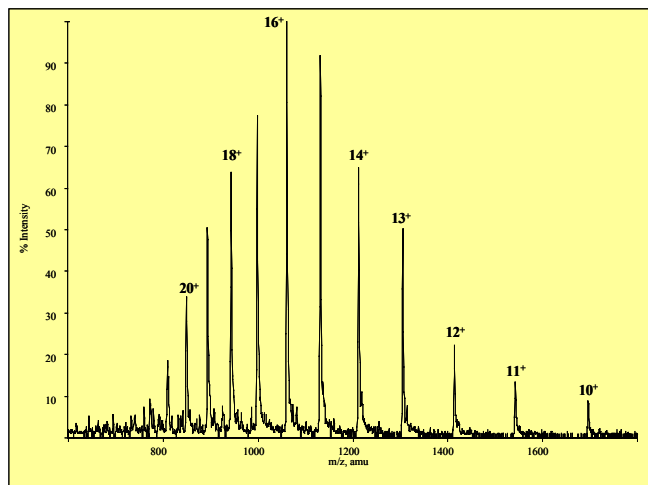


Figura 12. Spettro di massa della sieralbumina bovina ottenuto su un analizzatore a tempo di volo usando un *laser* per il desorbimento e la ionizzazione della molecola.

Mentre venivano sviluppati i metodi di ionizzazione per desorbimento, sorgeva una crescente esigenza di spettrometri di massa capaci di analizzare ioni con rapporti  $m/z$  sempre maggiori. Dato che la ionizzazione per elettro-nebulizzazione (*electrospray*) è in grado di porre numerose cariche ( $z$ ), di solito sotto forma di protoni, su grandi molecole adatte, quali ad esempio le proteine, essa costituisce in questo senso un'eccezione. L'elettro-nebulizzazione consente a uno spettrometro di massa con limite superiore di peso molecolare anche non elevato, come 2.000-4.000 dalton, di analizzare composti con peso molecolare assai più elevato. Lo spettro di massa riportato in figura 13 è quello di una proteina, la mioglobina equina, di peso molecolare 16950 Da. Questo spettro è stato ottenuto su uno spettrometro di massa a quadrupolo con un limite di massa analizzabile solo fino a 2400 Da, grazie al fatto che la ionizzazione *electrospray* è stata capace di aggiungere da 10 a 22 protoni (cariche elementari,  $z=10-22$ ) alla molecola della proteina. I vari picchi presenti nello spettro risultano da differenti stati di carica della stessa molecola, a causa di un diverso numero di protoni presente sulla molecola stessa, e quindi osservabili a diversi valori  $m/z$ . L'*electrospray* è in grado di ionizzare biomolecole aventi massa fino a oltre 1.000.000 Da. Operando una opportuna deconvoluzione dei diversi valori di  $m/z$  ottenuti, è possibile determinare il peso molecolare della proteina con notevole accuratezza, spesso fino a una parte per diecimila. Dato che l'*electrospray* risulta anche particolarmente compatibile con tecniche di separazione in fase liquida, questa tecnica è diventata un metodo di larghissimo impiego nell'analisi farmaceutica e biologica.

Figura 13.  
La ionizzazione per elettro-nebulizzazione (*Electrospray*) di biomolecole di grandi dimensioni (nell'esempio lo spettro della mioglobina equina) porta alla formazione di una serie di ioni multicarica a valori di  $m/z$  relativamente bassi.



## **Come viene utilizzata la spettrometria di massa con la gas-cromatografia, la cromatografia liquida e altre tecniche di separazione?**

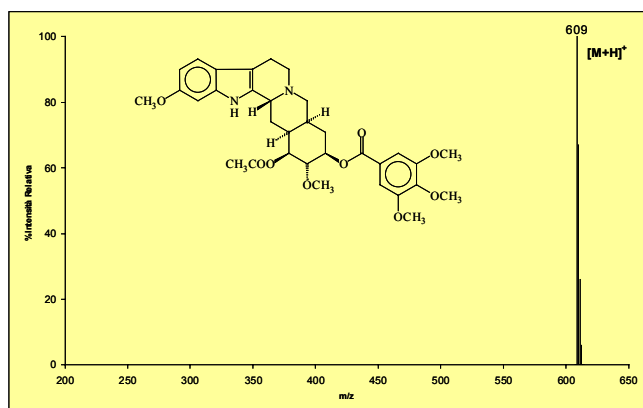
Lo spettrometro di massa costituisce un rivelatore particolarmente potente e versatile per tecniche di separazione quali la gas-cromatografia (GC), la cromatografia liquida (LC), l'elettroforesi capillare (CE) e la cromatografia a fluido supercritico (SFC), grazie alla sensibilità molto elevata e la capacità di identificare i composti chimici. L'ostacolo principale da superare per accoppiare lo spettrometro di massa a un sistema di separazione come un gas-cromatografo o un cromatografo liquido è il mantenimento del vuoto nello spettrometro di massa mentre viene introdotto il flusso uscente dal cromatografo. Una serie di interfacce che riducono il flusso di gas entro lo spettrometro di massa (ad esempio separatori di flusso che rimuovono il gas di trasporto in maniera differenziale) hanno reso possibile e proficua la combinazione della gas-cromatografia con la spettrometria di massa (GC-MS) già da molti anni. L'impiego di colonne GC capillari ha consentito anche l'accoppiamento diretto con lo spettrometro di massa, con la colonna che arriva direttamente nella sorgente ionica.

Il solvente che eluisce da un cromatografo liquido, una volta vaporizzato, costituisce un volume 100-1.000 volte superiore a quello del gas di trasporto di un gas-cromatografo. Le interfacce sviluppate e commercializzate nel corso degli ultimi dieci-quindici anni risolvevano il problema di questo carico eccessivo di gas mediante combinazioni di riscaldamento e di pompaggio, talvolta con l'assistenza di un gas che favorisse l'evaporazione del solvente. Le interfacce maggiormente impiegate oggi sono la ionizzazione chimica a pressione atmosferica (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*, APCI) e la ionizzazione per elettronebulizzazione (*Electrospray Ionization*, ESI), mentre in misura minore vengono ancora impiegate la termonebulizzazione (*Thermospray*, TS) e la formazione di aerosol con separazione inerziale (*Particle Beam*, PB).

Nella ionizzazione chimica a pressione atmosferica la soluzione eluente dal cromatografo LC viene fatta fluire attraverso un nebulizzatore riscaldato verso la sorgente APCI. Nella ionizzazione per elettronebulizzazione si impiega a volte un gas di nebulizzazione e/o riscaldamento per aumentare la velocità di evaporazione del solvente e permettere così l'impiego di flussi più elevati, con l'eluato che viene nebulizzato attraverso un capillare tenuto a potenziale elevato. Caratteristica peculiare sia della APCI sia dell'ESI è che il

campione raggiunge la regione ad alto vuoto, contenente l'analizzatore, già in forma ionica in fase gassosa. Nella termonebulizzazione (TS) la soluzione contenente il campione viene riscaldata nebulizzandola in una zona di medio vuoto. Nell'interfaccia a formazione di aerosol (*Particle Beam*, PB) le molecole di solvente, più leggere, evaporano per riscaldamento e un separatore inerziale consente alle molecole più pesanti il passaggio all'interno dello spettrometro di massa. Con flussi di solvente molto bassi (come quelli impiegati nella micro-LC) è possibile anche l'introduzione diretta del liquido in sorgente con conseguente ionizzazione chimica oppure l'impiego della elettro-nebulizzazione, con un flusso di pochi microlitri al minuto o anche di qualche centinaio di microlitri se si adotta un sistema di nebulizzazione ausiliario quale quello pneumatico o mediante ultrasuoni.

**Figura 14.**  
Spettro di massa  
APCI della  
reserpina  
registrato  
durante un  
esperimento  
LC/MS.

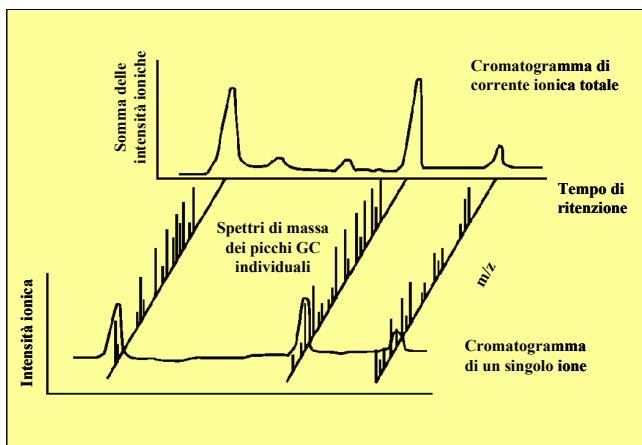


La figura 14 riporta lo spettro di massa APCI della reserpina. Si nota il segnale della molecola protonata a  $m/z$  609, e nessuna frammentazione. Lo spettro riportato in figura è stato registrato durante una analisi per LC-MS con flusso di 400  $\mu\text{l}/\text{min}$  usando un gradiente con acetonitrile/acqua/acido trifluoroacetico 0,1% come fase mobile.

Nelle tecniche GC-MS, LC-MS o altre combinazioni tra tecniche di separazione e la spettrometria di massa i dati consistono in una serie di spettri di massa che vengono acquisiti in sequenza uno dopo l'altro. Per generare queste informazioni, lo spettrometro scandisce l'intervallo di massa selezionato (ad esempio 30-500 unità di massa) in maniera ripetitiva durante il corso della cromatografia. Se viene acquisito uno spettro per secondo, e la cromatografia dura 30 minuti, verranno registrati 1800 spettri. Queste informazioni possono essere rappresentate in diversi modi, come mostrato in figura 15. Innanzitutto, l'abbondanza dei vari ioni in ogni spettro può essere sommata e questa somma riportata successivamente in diagramma per dare un cromatogramma di corrente ionica totale (*Total Ion Current*, TIC), il cui



aspetto è del tutto analogo a quello ottenuto da un qualsiasi rivelatore cromatografico convenzionale. In secondo luogo, come mostrato nel diagramma in diagonale in figura 15, ognuno degli spettri può essere visualizzato. Ogni picco cromatografico presente sul TIC rappresenta un composto eluito, che può essere identificato dall'interpretazione del relativo spettro di massa. Infine, come mostrato nella parte inferiore della figura 15, è possibile riportare in diagramma l'abbondanza di un singolo rapporto massa/carica nel corso della cromatografia per ottenere un profilo di corrente di uno ione selezionato o un cromatogramma di massa. Questo sistema può essere utilizzato per evidenziare un composto di interesse in una miscela complessa, senza bisogno di esaminare ogni singolo spettro di massa.



*Figura 15.* Modi alternativi di visualizzare i dati in un sistema cromatografia-spettrometria di massa.

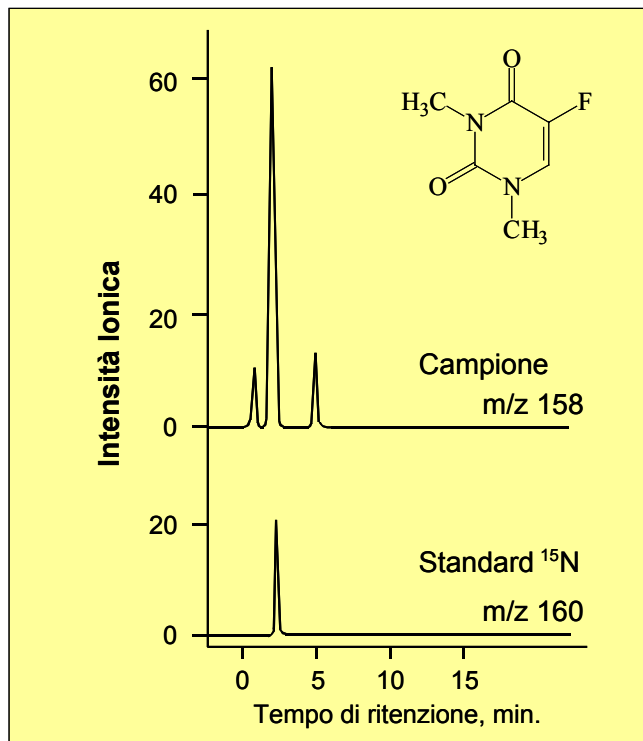
Quindi per una singola analisi cromatografica, si possono ottenere il cromatogramma di corrente ionica totale, TIC, un profilo di corrente degli ioni di interesse, e lo spettro di massa completo dei picchi di nostro interesse.

## Come si può utilizzare la spettrometria di massa per l'analisi quantitativa?

Non sempre i ricercatori sono interessati ad ottenere spettri di massa completi, specialmente in quei casi in cui si esaminano composti noti. A volte ad esempio può essere più importante confermare la presenza e valutare quantitativamente alcune sostanze specifiche. Questo viene fatto comunemente negli studi sulle sostanze inquinanti per l'ambiente o in studi di farmacocinetica, dove lo scopo dell'analisi consiste nella valutazione quantitativa di sostanze presenti in concentrazioni molto basse in miscele più o meno complesse. Si possono selezionare gli ioni rappresentativi delle

molecole di interesse, quindi lo spettrometro di massa verrà predisposto manualmente o mediante calcolatore per rivelare solo i suddetti ioni e la loro abbondanza relativa, in modo che non ci sia spreco di tempo nella scansione per misurare ioni a valori di  $m/z$  che non interessano. In molti casi la tecnica di ionizzazione viene scelta in maniera tale da favorire la formazione di un solo tipo di ioni, in modo da rendere massima la sensibilità mantenendo tutta la corrente ionica su un singolo rapporto  $m/z$ .

Figura 16.  
Analisi  
quantitativa  
mediante  
spettrometria di  
massa del di-  
metilderivato del  
5-fluorouracile  
nel plasma.



In figura 16, vengono registrati solo i segnali relativi a  $m/z$  158 e a  $m/z$  160. Questa procedura è nota come “rivelazione di ioni selezionati” (*Selected Ion Monitoring*, SIM) o “frammentografia di massa” ed è una situazione completamente diversa da quella illustrata nella figura 15, dove i profili dei singoli ioni vengono estratti da un insieme di spettri di massa completi.

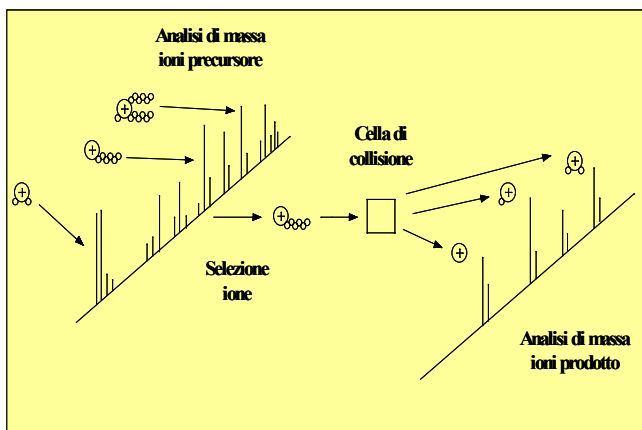
Nella figura 16 è riportata l'analisi quantitativa mediante spettrometria di massa del derivato dimetilico del 5-fluorouracile nel plasma. In questa analisi il segnale della sostanza di interesse viene confrontato con quello di uno standard di riferimento interno che viene aggiunto al campione. La traccia superiore mostra il profilo SIM dello ione molecolare a  $m/z$  158. Il picco centrale è dovuto al composto di interesse. I due picchi meno intensi sono attribuibili ad impurezze non note che hanno anch'esse ioni a  $m/z$  158. La



traccia inferiore è il profilo SIM della stessa molecola che contiene però con due atomi di  $^{15}\text{N}$  al posto dei normali  $^{14}\text{N}$ . Dato che sono stati sostituiti entrambi gli atomi di azoto, lo ione molecolare dello standard viene osservato a  $m/z$  160, 2 Da in più. Anche se il campione e lo standard hanno lo stesso tempo di ritenzione, essi sono rivelati separatamente secondo la loro massa. Lo standard interno può essere una sostanza chimicamente analoga al campione in esame, o meglio ancora può essere la stessa molecola, ma ottenuta per sintesi sostituendo un isotopo di uno degli elementi presenti, come nell'esempio qui illustrato.

## Cos'è la spettrometria di massa-spettrometria di massa (MS-MS)?

L'accoppiamento di due stadi di analisi di massa (MS-MS) è molto utile per identificare composti in miscele complesse e per determinare la struttura di sostanze incognite. Nell'analisi MS-MS di ioni prodotto, la modalità MS-MS di uso più frequente, è possibile ottenere lo spettro di ioni prodotto derivanti da uno qualsiasi degli ioni presenti nello spettro di massa convenzionale. Uno ione avente un determinato rapporto  $m/z$  può essere selezionato tra quelli formati nella sorgente ionica o contenuti in una trappola ionica nel primo stadio di analisi di massa. Questo ione "genitore" o "precursore" viene quindi frammentato. Gli "ioni figli" o "ioni prodotto" risultanti da questa frammentazione vengono quindi analizzati in un secondo stadio di analisi di massa (figura 17).



*Figura 17.* Nella spettrometria di massa/spettrometria di massa (MS/MS) il primo analizzatore seleziona ioni di un particolare valore  $m/z$  per la successiva frammentazione; il secondo analizzatore produce lo spettro di massa dei frammenti ottenuti.

Se il campione è un composto puro e viene utilizzata una tecnica di ionizzazione che produca anche frammentazione, la possibilità di ottenere uno spettro di massa da ogni singolo ione presente nello spettro di massa

normale può fornire notevoli informazioni aggiuntive per l'identificazione strutturale. Se invece il campione è costituito da una miscela e si utilizza un metodo di ionizzazione *soft*, che produca ad esempio ioni  $[M+H]^+$  in maniera predominante, il secondo stadio di analisi di massa può essere usato per ottenere uno spettro di massa utile per l'identificazione di ogni singolo componente presente nella miscela. La spettrometria MS-MS può essere anche utilizzata per ridurre possibili interferenze in esperimenti SIM nel caso in cui il segnale osservato al valore  $m/z$  di interesse sia dovuto a più di un composto.

Per strumenti a settori, a quadrupolo e a tempo di volo ogni stadio di analisi di massa richiede un analizzatore separato. Per spettrometri di massa a trappola ionica o a ICR, gli esperimenti MS-MS possono essere condotti successivamente nel tempo in un singolo analizzatore di massa.

## Che cos'è la spettrometria di massa di rapporti isotopici?

Nonostante si ritenga comunemente che la abbondanza isotopica naturale sia stabile e costante, essa mostra invece delle variazioni che, se misurate accuratamente, sono caratteristiche e significative. Le misure di rapporti isotopici possono essere utilizzate in svariati campi di applicazione, come ad esempio nello studio del metabolismo di farmaci utilizzando elementi isotopicamente arricchiti come traccianti; studi climatici basandosi su misure dei rapporti isotopici, dipendenti dalla temperatura, dell'ossigeno e del carbonio in foraminiferi<sup>4</sup>, stabilire l'età di campioni di rocce utilizzando isotopi radioattivi di elementi come il piombo, il neodimio o lo stronzio; stabilire la provenienza effettiva (ad esempio se si tratta di sostanze di origine naturale o sintetica di derivazione dal petrolio) di prodotti organici sulla base dei rapporti isotopici del carbonio; e così via.

Nella spettrometria di massa di rapporti isotopici (*Isotope Ratio Mass Spectrometry*, IRMS) i rapporti isotopici dell'elemento di interesse vengono misurati con accuratezza molto elevata. Tipicamente vengono impiegati analizzatori magnetici a singola focalizzazione con rivelatori fissi multipli (uno per ogni isotopo da misurare). I composti più complessi vengono convertiti in composti più semplici (come ad esempio  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $N_2$ ) immediatamente prima della misura.

---

<sup>4</sup> Protozoi, rizopodi generalmente marini.



## Cos'è la spettrometria di massa elementare?

Nella spettrometria di massa elementare, tecnica usata principalmente per sostanze inorganiche, viene determinata la composizione elementare di un campione piuttosto che la sua struttura. La spettrometria di massa elementare fornisce informazioni qualitative su quali elementi sono presenti in un campione complesso e informazioni quantitative sulla loro concentrazione. La sorgente ionica usata nella spettrometria di massa elementare è normalmente una scarica a pressione atmosferica, come il plasma induttivamente accoppiato (*Inductively Coupled Plasma*, ICP), o un dispositivo di media potenza come la sorgente a scarica a bagliore incandescente (*Glow Discharge*, GD). In ogni caso, la sorgente ionica ha il compito di decomporre il campione nei suoi atomi costituenti e di ionizzare tali atomi. Il risultante fascio di ioni monoatomici viene quindi separato in uno spettrometro di massa e il segnale ottenuto viene usato per determinare la composizione del campione. Quando si impiega la ICP come sorgente ionica, sono possibili limiti di rivelabilità in soluzione fino alle parti per trilione (1 parte su  $10^{12}$ ), mentre con la sorgente a scarica a bagliore incandescente si possono impiegare direttamente campioni solidi e la loro concentrazione elementare può essere determinata in un intervallo dell'ordine di  $10^6$ . Informazioni isotopiche sono facilmente ottenibili per questa via e i campioni possono essere analizzati a una velocità di gran lunga superiore a quella consentita con altri metodi.

## Dove è possibile ottenere ulteriori informazioni?

In qualsiasi biblioteca scientifica è possibile trovare libri e riviste sulla spettrometria di massa. La vostra organizzazione può avere un servizio di spettrometria di massa. Le Università hanno in genere Centri o Laboratori di spettrometria di massa o almeno laboratori di analisi strumentale che includono l'uso della spettrometria di massa.

La Divisione di Spettrometria di Massa della Società Chimica Italiana è una organizzazione che si propone, tra le altre cose, quella di aumentare la conoscenza della spettrometria di massa e delle tecniche collegate. Essa è quindi a disposizione per ogni ulteriore informazione sulla materia. Gli indirizzi dei componenti il Consiglio Direttivo sono riportati qui di seguito.



Per qualsiasi richiesta è possibile rivolgersi direttamente a una delle persone elencate di seguito.

## **SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA**

### **Divisione di Spettrometria di Massa**

*Consiglio Direttivo in carica per il triennio 1996-98:*

#### **Presidente:**

Lorenza OPERTI, Dipartimento di Chimica Generale e Organica Applicata, Corso Massimo D'Azeglio, 48, 10125 TORINO, Tel. 011-6707510, Fax 011-6707591, E-mail: [lorenza.operti@unito.it](mailto:lorenza.operti@unito.it).

#### **Vice Presidente:**

Francesco DE ANGELIS, Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali, Via Assergi, 4, Coppito, 67010 L'AQUILA, Tel. 0862-433769, Fax 0862-433753, E-mail: [deangeli@univaq.it](mailto:deangeli@univaq.it).

#### **Segretario:**

Roberta SERAGLIA, Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari del CNR, Corso Stati Uniti, 4, Camin, 35020 PADOVA, Tel. 049-8295679, Fax 049-8295621, E-mail: [roberta.seraglia@adr.pd.cnr.it](mailto:roberta.seraglia@adr.pd.cnr.it).

#### **Membri:**

Achille CAPIELLO, Istituto di Scienze Chimiche "Prof. Fabrizio Bruner", Piazza Rinascimento, 6, 61029 URBINO, Tel. 0722-4164, Fax 0722-2754, E-mail: [achille@uniurb.it](mailto:achille@uniurb.it).

Leopoldo CERAULO, Dipartimento di Chimica e Tecnologie Farmaceutiche, Via Archirafi, 32, 90123 PALERMO. Tel. 091-6236100, Fax 091-6236150, E-mail: [lceraulo@unipa.it](mailto:lceraulo@unipa.it).

Salvatore FOTI, Dipartimento di Scienze Chimiche, Viale A. Doria, 6, 95125 CATANIA, Tel. 095-7385027, Fax 095-580138, E-mail: [sfoti@dipchi.unict.it](mailto:sfoti@dipchi.unict.it).

Gianluca GIORGI, Centro Interdipartimentale di Analisi e Determinazioni Strutturali, Via A. Moro, 53100 SIENA, Tel. 0577-234135, Fax 0577-234137, E-mail: [ciads@unisi.it](mailto:ciads@unisi.it).

Giorgio MELLERIO, Centro Grandi Strumenti dell'Università, Via Bassi, 21, 27100 PAVIA. Tel. 0382-507530, Fax 0382-422251, E-mail: [giorgio@elicon.unipv.it](mailto:giorgio@elicon.unipv.it).

Anna NAPOLI, Dipartimento di Chimica, Via P. Bucci, 87036 ARCAVACATA DI RENDE (Cosenza), Tel. 0984-492078, Fax 0984-492044, E-mail: [amc.napoli@unical.it](mailto:amc.napoli@unical.it).

