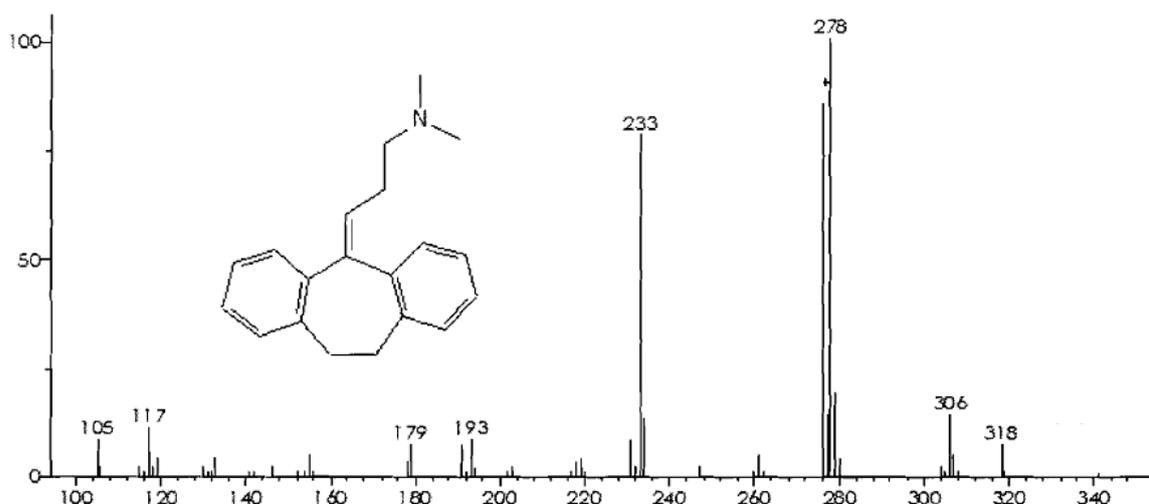


Espectrometría de Masas.

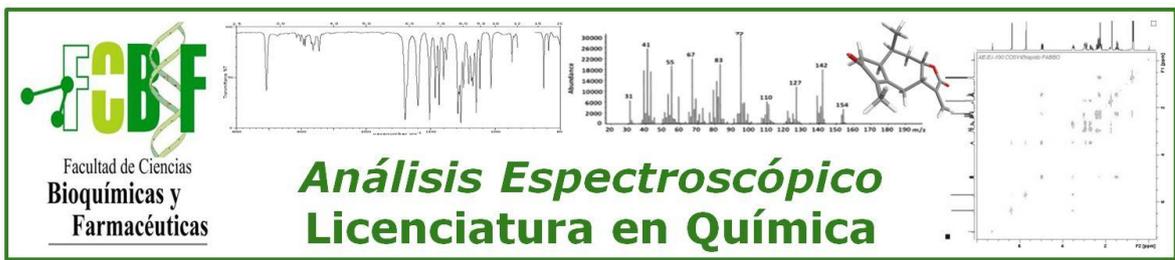
Instrumentación y métodos de ionización.

Preguntas y ejercicios.

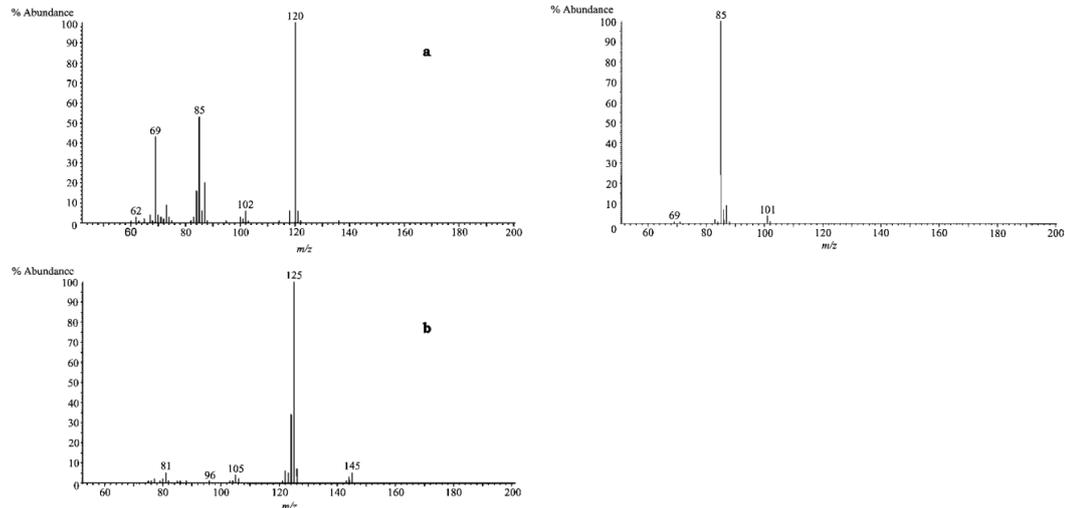
- 1- Construya un diagrama de bloques donde especifique los principales componentes de un espectrómetro de masas y su función.
- 2- En la ionización electrónica, explique qué diferencia tendrá el espectro de un determinado compuesto si se usa una energía de ionización de 70eV con una de 40 eV.
- 3- Dibuje una curva de eficiencia de ionización y explique porque se prefiere utilizar electrones con energía de 70 eV.
- 4- Indique las ventajas que puede reportar el registro de un espectro de masas obtenido con baja energía de los electrones ionizantes.
- 5- Enumere las limitaciones principales del método de ionización electrónica.
- 6- En la ionización electrónica se producen tanto iones positivos como negativos. Señale porque es más difícil producir iones negativos.
- 7- Indique las ventajas y desventajas de la técnica de ionización química relacionándolas con las limitaciones de la técnica de ionización electrónica.
- 8- El siguiente espectro de masas de la amitriptilina, obtenido por ionización química usando metano como gas. Asigne los picos observados en el espectro, indicando el mecanismo por el cual los mismos han sido formados.



- 9- ¿En que se diferencian los espectros de impacto electrónico de ionización por campo y de ionización química?
- 10- En la ionización por electroespray ¿cómo produce la ionización de la muestra?.
- 11- Indique ventajas y desventajas de la técnica de ionización ESI.



12- Los siguientes espectros corresponden al alcohol pinacólico realizados usando ionización química con CH_4 , NH_3 y ND_3 . Determine cual corresponde a casa uno y caracterice todos los picos.



13- En la ionización por MALDI ¿cómo se produce la ionización de la muestra?

14- ¿Cómo se debe preparar la muestra para analizarla usando ESI-MS?

15- Asuma que usted tiene que escoger un EM para una misión no tripulada a Marte. Decida el tipo de fuente de ionización y analizador a utilizar si:

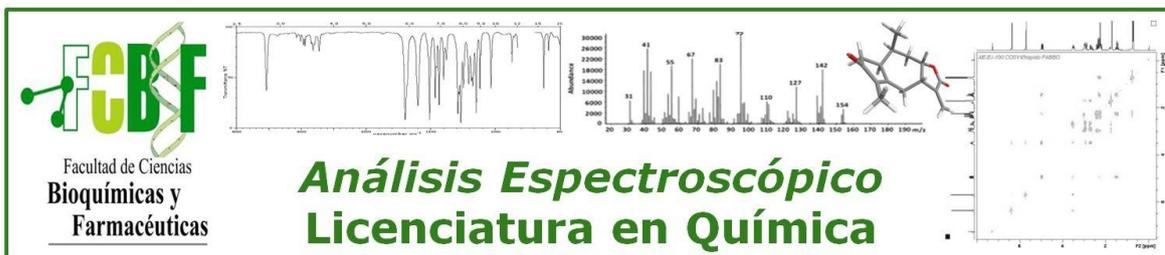
- Se deben analizar muestras de compuestos orgánicos simples (m/z hasta 150), pero se requiere su identificación.
- El instrumento debe ser pequeño, ligero y resistente para resistir el viaje.
- Debe ser confiable.
- Debe poder ser controlado por una computadora.

16- Explique los principios de funcionamiento de un analizador de masas por tiempo de vuelo (TOF).

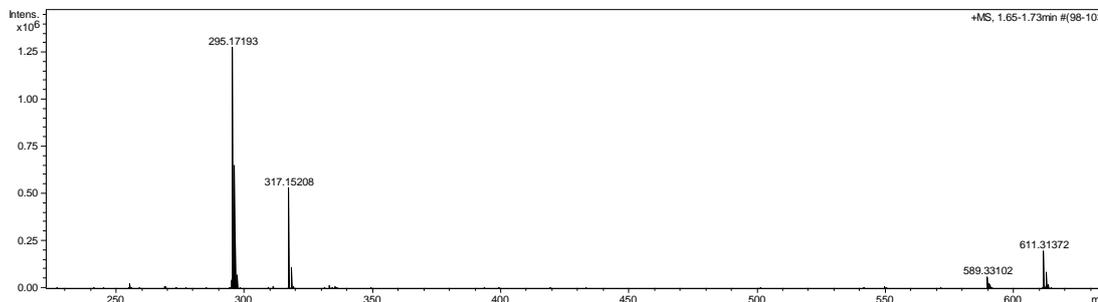
17- El espectro de masa de baja resolución del alcaloide Vobtusina muestra un ion molecular de 718 uma. Este ion es consistente con las formulas moleculares $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_6$ and $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_7$. Cuando se analiza la muestra en un equipo de alta resolución provee un ion de masas 718,3743 umas. ¿Cuál es la fórmula correcta Vobtusina?

18- El tetrametil derivado de oregonina, un diarilheptanoil xilosido, tiene una posible peso molecular, de acuerdo a su espectro de masas de baja resolución, de 660. Las posibles formulas moleculares incluyen $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_{15}$, $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{14}$, $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_{13}$, $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{O}_{12}$, $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_{14}$ y $\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{O}_{13}$. El espectro de alta resolución da como resultado 660,278 umas. ¿Cuál es la fórmula que se ajusta a oregonina?

19- Asuma que está trabajando con un espectrómetro de masas de poder de resolución 5000. Calcule con cuanta precisión puede determinar las masas en la región de 500.



20- El siguiente espectro corresponde a un compuesto puro de fórmula $C_{20}H_{22}O_2$ analizado mediante ESI-MS. Caracterice todos los picos que aparecen en el mismo.



21- Indique cual es el factor principal que limita el poder de resolución en un espectrometro de masas.

22- En un analizador de masas, indique la relación entre el potencial de aceleración V y la energía cinética de los iones.

23- Calcular la resolución necesaria para resolver los siguientes picos:

- CH_2N^+ (28,0187 uma) y N_2^+ (28,0061 uma);
- $C_2H_4^+$ (28,0313 uma) y CO^+ (27,9949 uma);
- $C_3H_7N_3^+$ (85,0641 uma) y $C_5H_9O^+$ (85,0653 uma).

24- En los métodos acoplados, ¿Qué método de ionización será adecuado para usar con un cromatógrafo gaseoso?

25- ¿Cuál es la sensibilidad a la que se puede llegar usando un equipo de GC-MS?

26- ¿Qué volumen de muestra se inyecta normalmente en una corrida de GC-MS?

27- ¿Cual es la concentración que se usa comúnmente para inyección de GC-MS?

28- ¿Que métodos de ionización se pueden realizar o se deben realizar a presión atmosférica?

29- ¿Qué método de ionización permite el acoplamiento a un cromatógrafo líquido (HPLC) ?

30- En la ionización por MALDI, ¿qué es la matriz?

31- La preparación de la muestra es una etapa crítica en la espectrometría de masa con MALDI como método de ionización. ¿Cuáles son los diferentes métodos de preparación utilizados para en esta técnica?.

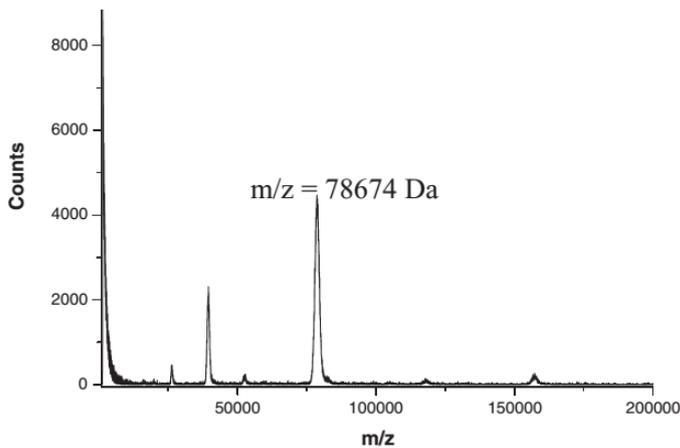
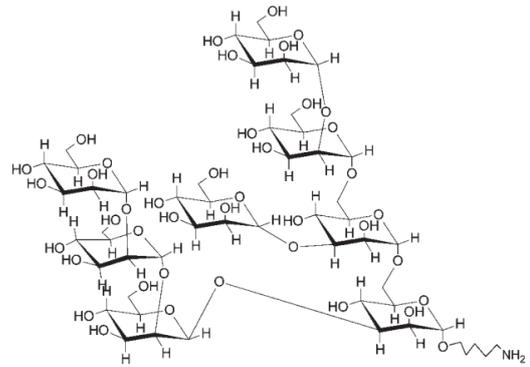
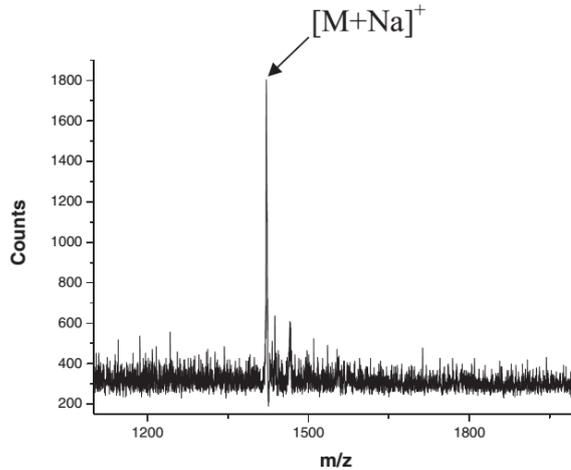
32- ¿En la ionización por electrospray que tipos de iones se forman? ¿Qué aditivos se pueden agregar en una muestra que va a ser analizada por ESI-MS?. Justifique.

33- ¿Que tipo de aductos se esperan encontrar en un espectro de masa cuando se utiliza ionización por electrospray?.

34- Dado los siguientes compuestos analizados por ESI, indicar de que forma se ionizarán

- Acido carboxílico
- Sal de amonio
- Alcohol
- Hidrocarburo
- peptido
- fosfolípido

35- Los siguientes espectros de masas fueron adquiridos usando el mismo método de ionización. Sugiera que método de ionización se puede haber usado.

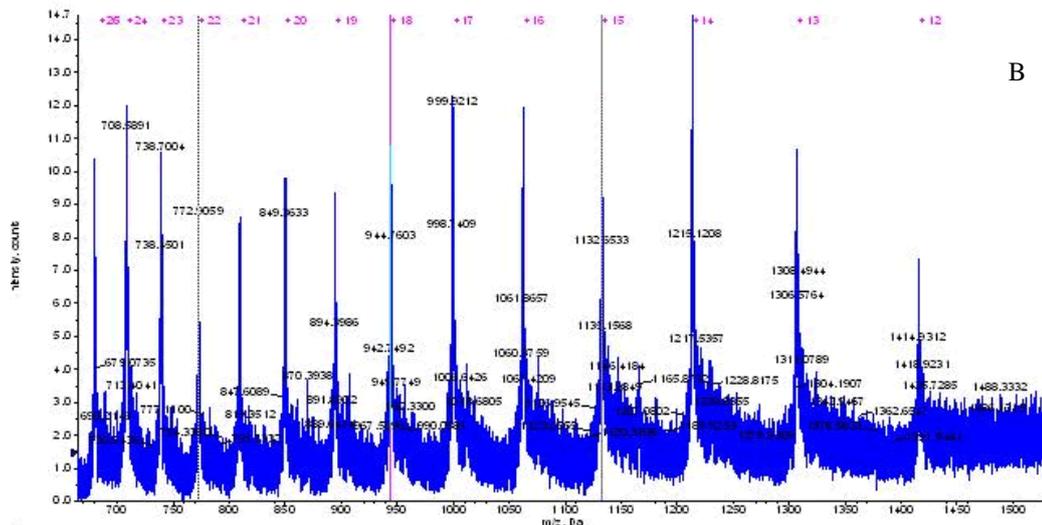
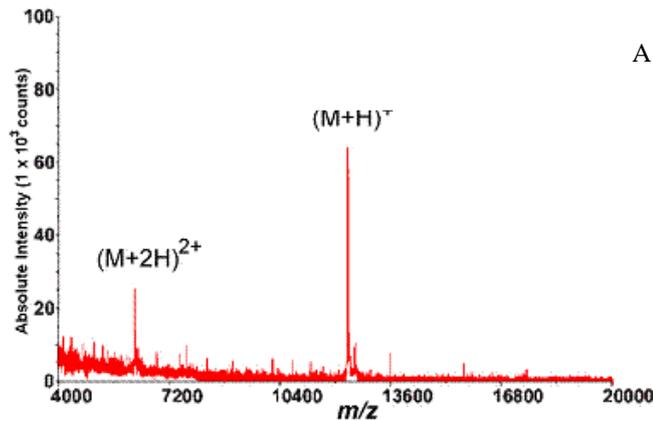


Muestra= Albumina bobina manosilada

- 36- Conteste la pregunta anterior, pero en el caso en que se use MALDI.
- 37- Indique las principales diferencias entre la ionización por electrospray y MALDI.
- 38- En la espectrometría de masas en tándem.
- ¿Qué función tiene el primer cuadrupolo?
 - ¿Qué función cumple el segundo analizador de cuadrupolo?
 - ¿En qué consiste la espectrometría de masas en tándem de iones progenitores?
- 39- Dadas los siguientes tipos de compuestos, indique cual será el método de ionización que permitirá adquirir su espectro de masa:
- Péptido de masa > a 1000 uma.
 - Compuesto apolar termoestable.
 - Sal de amonio cuaternaria
- 40- ¿Quien cumple la función de dador de protones en la ionización por electrospray?
- 41- Con respecto a la pregunta anterior, en MALDI, ¿la fuente de protones es la misma? En caso afirmativo, explique como se produce la transferencia o en caso contrario explique quien es el dador y como es el proceso.

42- De los dos espectros de masa mostrados a continuación indique:

- ¿Cuál fue el método de ionización utilizado en cada caso? Justifique su respuesta
- Calcule el peso molecular de las macromoléculas estudiadas en cada caso.



43- Dadas los siguientes tipos de compuestos, indique cual será el método de ionización que permitirá adquirir su espectro de masa:

- Aminoácido
- Compuesto polar termolábil
- Compuesto orgánico

44- En la actualidad existen bases de datos para comparar los espectro de masa y de este modo poder identificar un determinado analito. Indique cual es el método de ionización se han obtenido estos espectros y las condiciones en que se realiza la ionización.

45- Con respecto a la pregunta anterior, ¿qué ventajas tiene el método de ionización usado por sobre los otros que permite hacer la búsqueda y la comparación?

46- Dadas los siguientes tipos de compuestos, indique aproximadamente cuantos picos esperara en su espectro de masa si se ioniza por IE, ESI y MALDI:

- Proteína de masa > a 30000 uma
- Disacárido (sin derivatizar, no posee grupos amino)
- Terpeno