

Ionizzazione Tandem: potenzialità per un'identificazione attendibile in miscele complesse

Introduzione

La ionizzazione per impatto elettronico (electron ionisation, EI) è l'approccio di ionizzazione più comunemente utilizzato in GC/MS. Questa tecnica sfrutta un fascio di elettroni ad alta energia per ionizzare e frammentare le molecole soggette ad analisi. Tipicamente, gli elettroni sono accelerati con un potenziale di 70 eV in modo da massimizzare l'efficacia di trasferimento energetico e garantire un alto grado di frammentazione per massimizzare sensibilità e ripetibilità. Gli spettri MS così ottenuti sono altamente informativi, essi vengono considerati lo standard di riferimento e sono alla base delle principali librerie commerciali. Una ionizzazione condotta in condizioni di minor energia (soft ionisation), può essere talvolta utile come strumento accessorio. In mancanza di un eccesso energetico, il grado di frammentazione diminuisce modificando lo spettro in favore dei frammenti più grandi quali lo ione molecolare. Ciò può fornire informazioni complementari preziose per determinare natura chimica e struttura in modo più attendibile e univoco.

In EI ciò può essere realizzato riducendo l'energia di ionizzazione, storicamente questo approccio non ha però trovato grande diffusione a causa della intrinseca perdita di sensibilità riscontrata operando sotto i 70 eV. Si è quindi privilegiato l'uso di altre tecniche soft quali per esempio la ionizzazione chimica (CI), la cui implementazione rimane però dispendiosa e poco accessibile dal momento che richiede un cambio di sorgente e l'impiego di gas ausiliari.

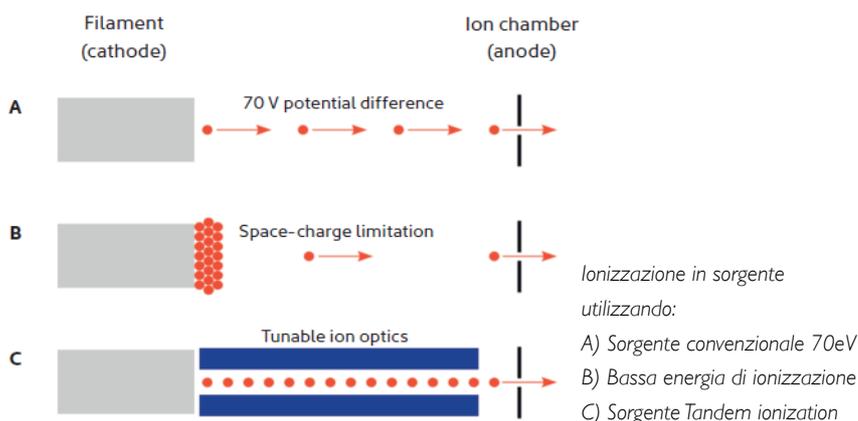
In questa nota applicativa illustriamo le potenzialità della Tandem Ionisation (TI), una tecnologia esclusiva degli spettrometri di massa a tempo di volo BenchTOF2 (SepSolve Analytical).

Essa consente di acquisire spettri di massa EI con diverse energie di ionizzazione in un'unica analisi, affiancando agli spettri di riferimento a 70 eV dati ottimizzati a bassa energia (10-20 eV) in modo immediato ed efficace.



Cos'è la ionizzazione in modalità Tandem?

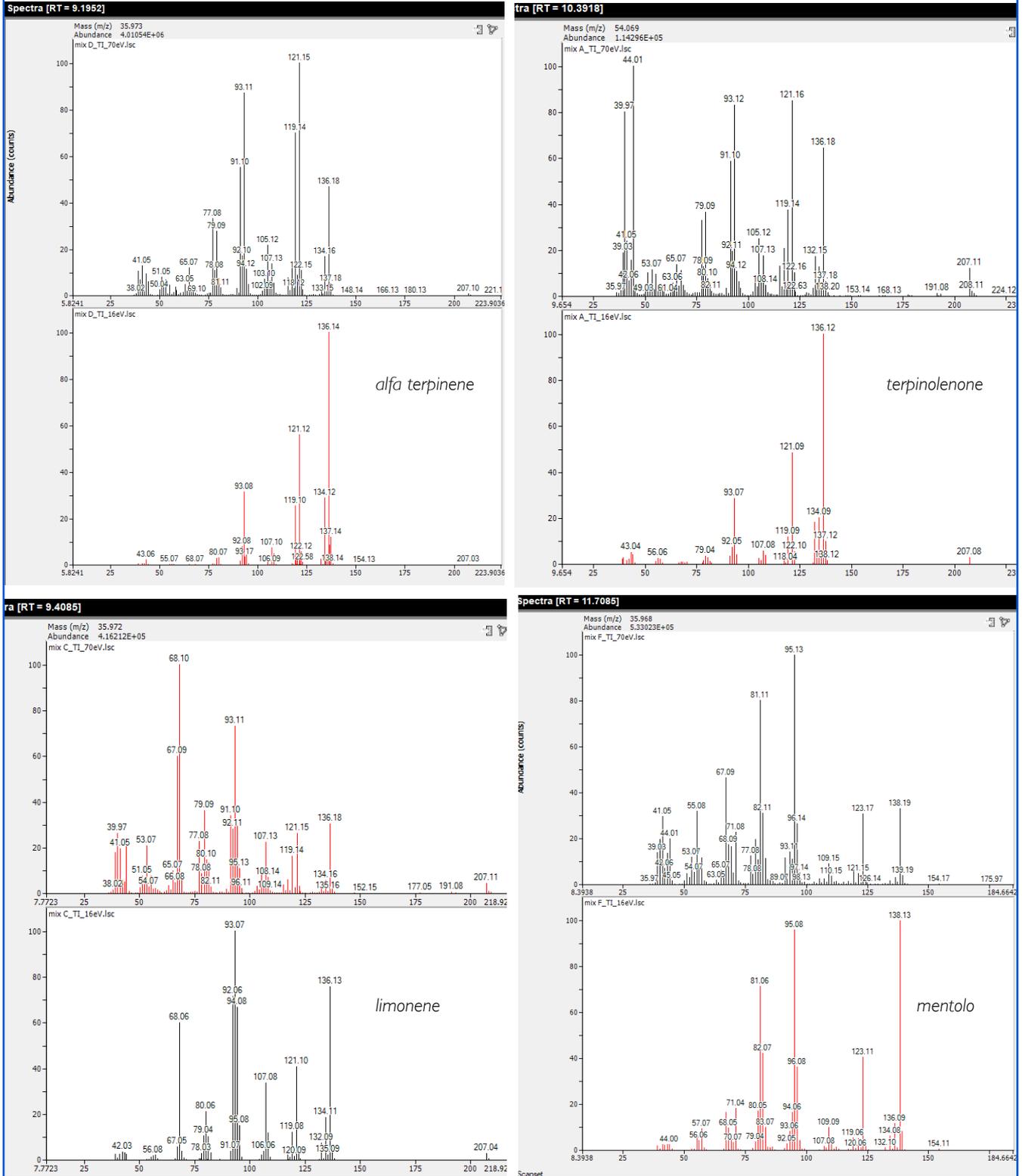
La Tandem Ionisation prevede una rapida alternanza tra due energie di ionizzazione, tipicamente una classica a 70 eV e una a bassa energia, durante una singola corsa. Ciò consente di acquisire contemporaneamente due tracce cromatografiche, con set di spettri differenti, senza bisogno di molteplici analisi dedicate. Per ovviare alla riduzione di segnale tipica della EI a bassa energia, la sorgente per TI del BenchTOF utilizza un'elevata differenza di potenziale per accelerare gli ioni dal filamento. In un dato momento l'energia può essere ottimizzata simultaneamente per una coppia di parametri tra 10 e 70 eV, sfruttando il principio di operazione basato su un fascio elettronico pulsato piuttosto che continuo.



Perché utilizzarla ionizzazione in modalità Tandem?

A bassa energia il rumore di fondo viene ridotto mentre la selettività aumenta. La TI è efficace nel ridurre l'incidenza degli ioni principali in favore dello ione molecolare o altri frammenti potenzialmente discriminanti. A differenza di altre tecniche soft la complessità spettrale è tale da mantenere un elevato valore informativo e diagnostico, che può essere sfruttato per la costruzione di librerie dedicate.

Esempi di spettri per allergeni (nero 70 eV, low energy a 16 eV in rosso)



Gli spettri a bassa energia possono presentare un valore aggiunto per discriminare tra molecole simili, quali per esempio isomeri strutturali. In questi casi una frammentazione esaustiva può generare spettri molto simili e risultare quindi poco efficace, mentre a bassa energia si possono evidenziare maggiormente delle differenze. In questo modo si può aggiungere un ulteriore dimensionalità al dato spettrometrico, aumentando la capacità di identificazione con buona attendibilità.

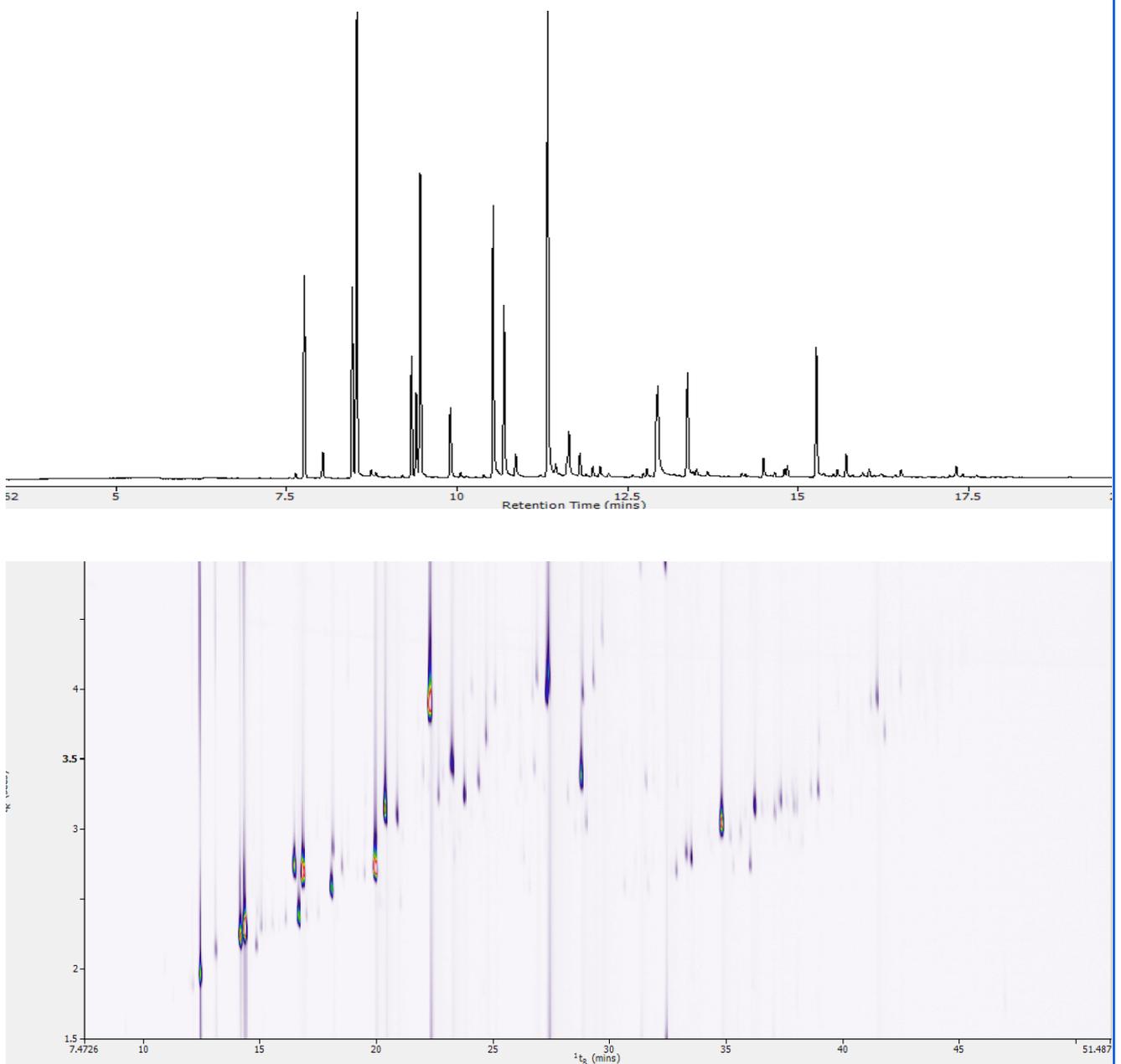
Il valore aggiunto della piattaforma GC×GC-TOF

Per matrici molto complesse, la tecnica GC-MS non riesce a raggiungere una separazione esaustiva rendendo la caratterizzazione ardua. In questi casi l'elaborazione dati diventa laboriosa e dispendiosa e, anche a fronte di avanzati processi di deconvoluzione, una determinazione puntuale di composti minoritari può rimanere difficile da ottenere.

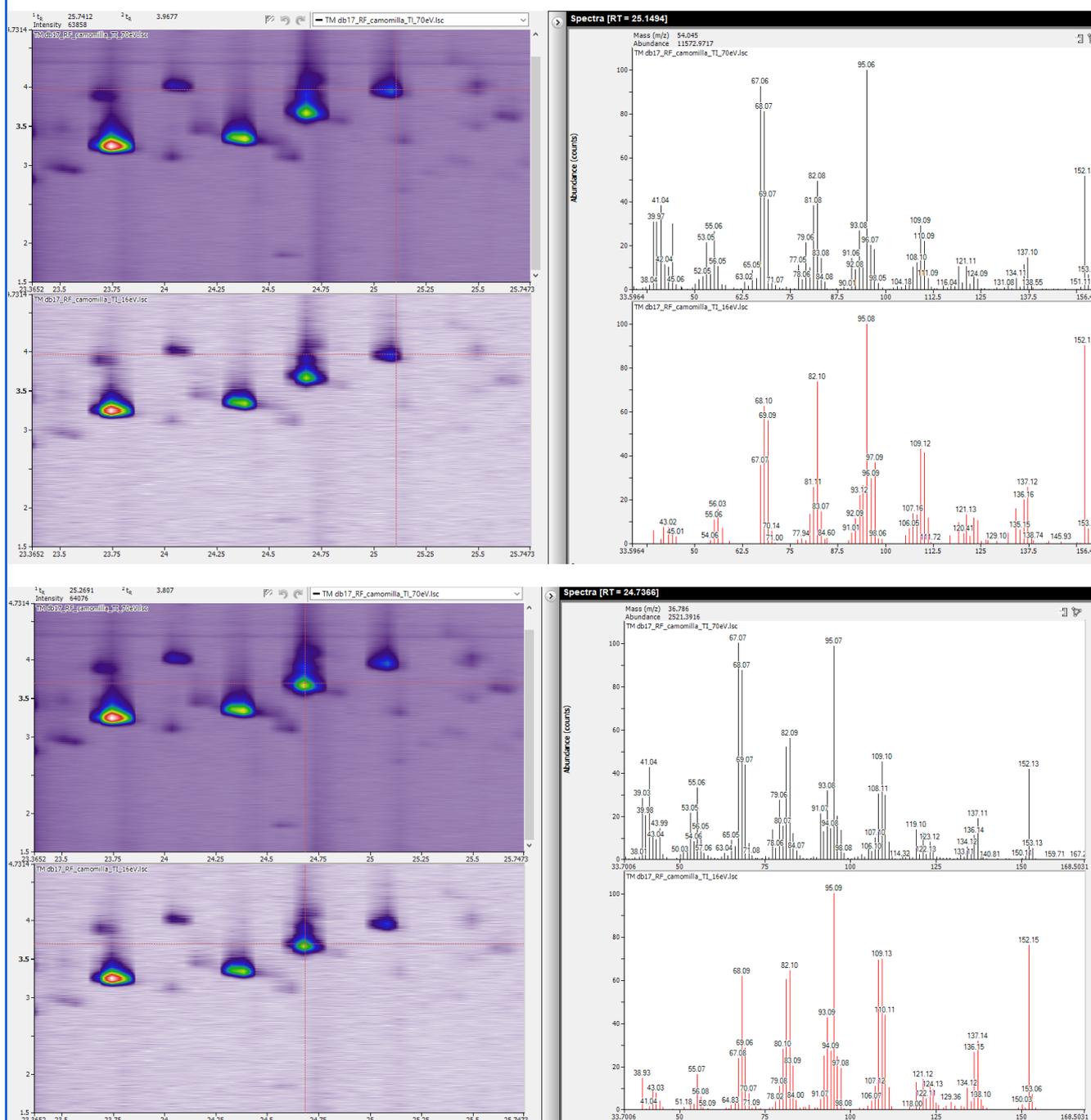
La gas cromatografia bidimensionale comprensiva (GC×GC) è strategica per avanzare l'analisi di tali miscele complesse. Il simultaneo utilizzo di due colonne analitiche, che combina due differenti selettività, permette di ridurre notevolmente le co-eluzioni. La GC×GC, con la sua capacità di offrire un numero più elevato di spettri puliti, si presenta quindi come un'interfaccia separativa ideale per sfruttare in maniera ottima gli spettrometri TOF e la loro eccellente qualità spettrale.

La corrispondenza con librerie commerciali può venire supportata dagli indici di ritenzione e dalla posizione nello spazio 2D, in cui classi chimiche e serie di omologhi sono distribuiti secondo una struttura ordinata. L'aggiunta di una dimensione extra tramite l'acquisizione in modalità "soft EI" può diventare preziosa, aumentando la risposta per frammenti potenzialmente importanti e accentuare peculiarità ai fini di un'accurata speciazione. La piattaforma GC×GC-BenchTOF2 con ionizzazione Tandem, grazie alla grande versatilità, si colloca come una soluzione high-end di assoluto valore per analisi qualitative complesse.

Olio essenziale di camomilla – cromatogramma 1D vs 2D



Esempi di spettri a 70 e 16 eV in analisi 2D



Conclusioni

La Tandem Ionisation dello spettrometro BenchTOF2 genera spettri di massa complementari ad alta e bassa energia di ionizzazione in una singola analisi.

La selettività aggiuntiva della modalità Tandem può essere sfruttata per confermare o confutare i risultati della ricerca con libreria, riducendo l'incidenza di falsi positivi e aumentando l'attendibilità del processo identificativo.

Questa tecnica di rivelazione può essere implementata sia in GC che GC×GC per aumentare la capacità di identificazione, riducendo incertezza e aumentando l'affidabilità.