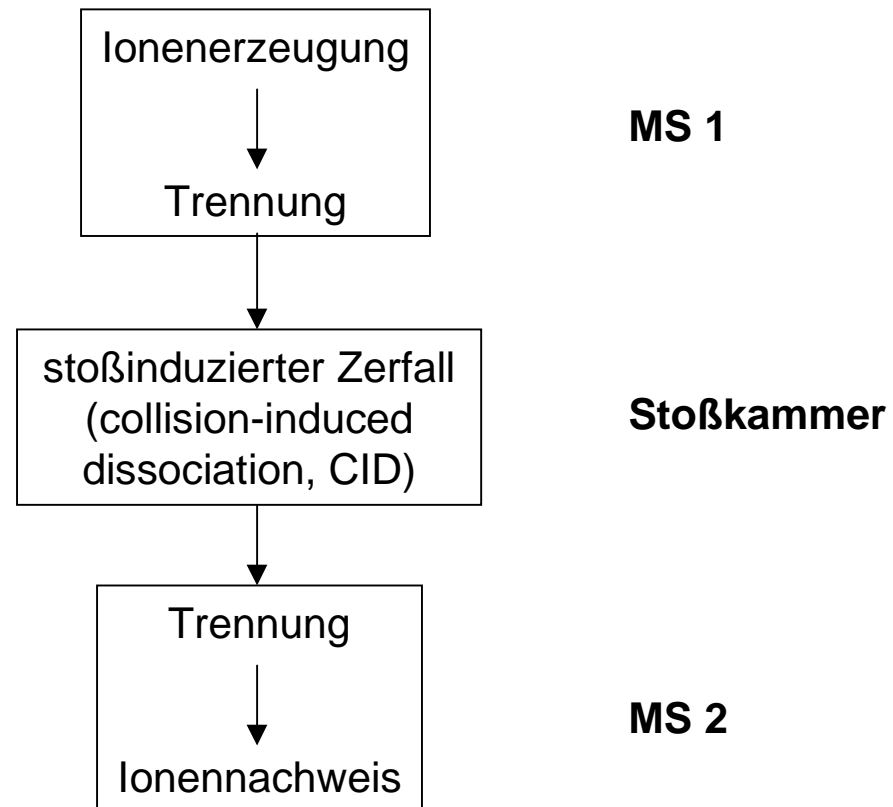
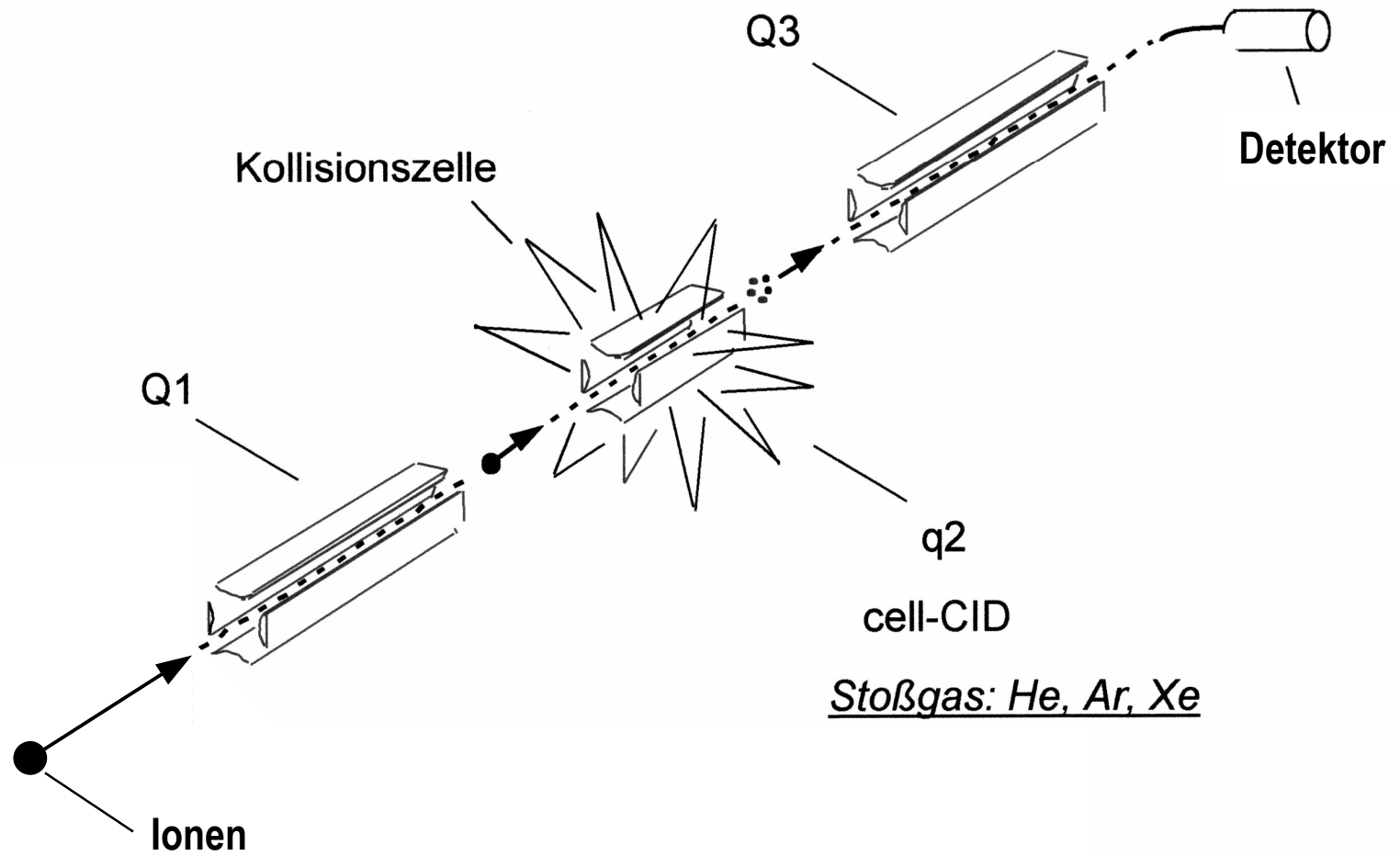


Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS)

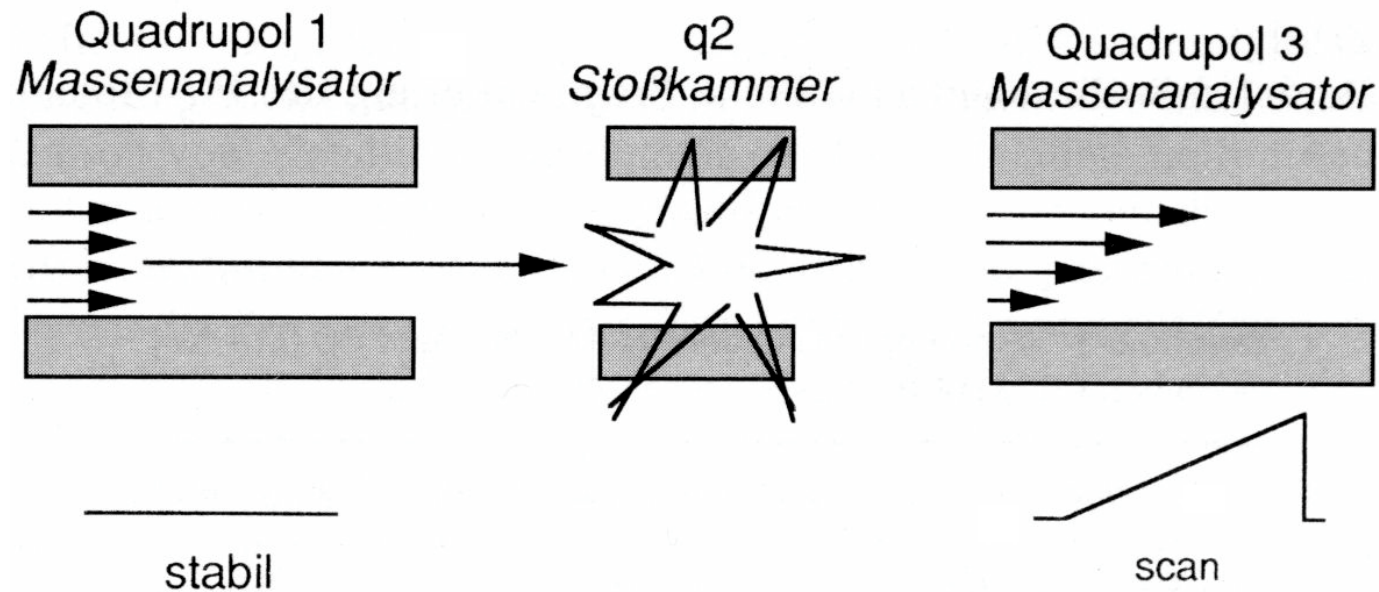


Aufbau eines Tripel-Quadrupols:



Tandem-MS in einem Tripel-Quadrupol („tandem in space“)

1. Produktionen-Analyse (product ion scan, daughter ion scan)

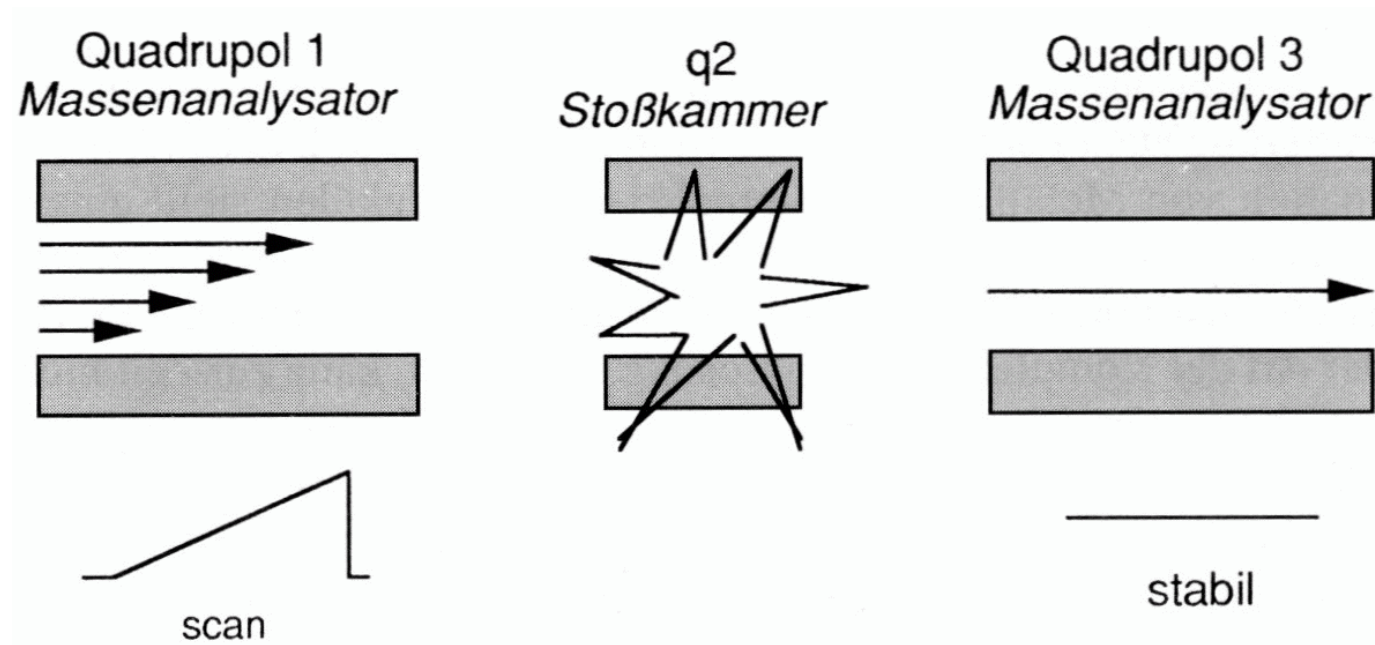


- Selektion einer Ionenspezies in MS 1
- Stoßfragmentierung in der Stoßkammer („MS 2“)
- Massenanalyse der entstandenen Fragmente in MS 3

⇒ alle Produktionen eines bestimmten Ausgangsions werden registriert

Tandem-MS in einem Tripel-Quadrupol („tandem in space“)

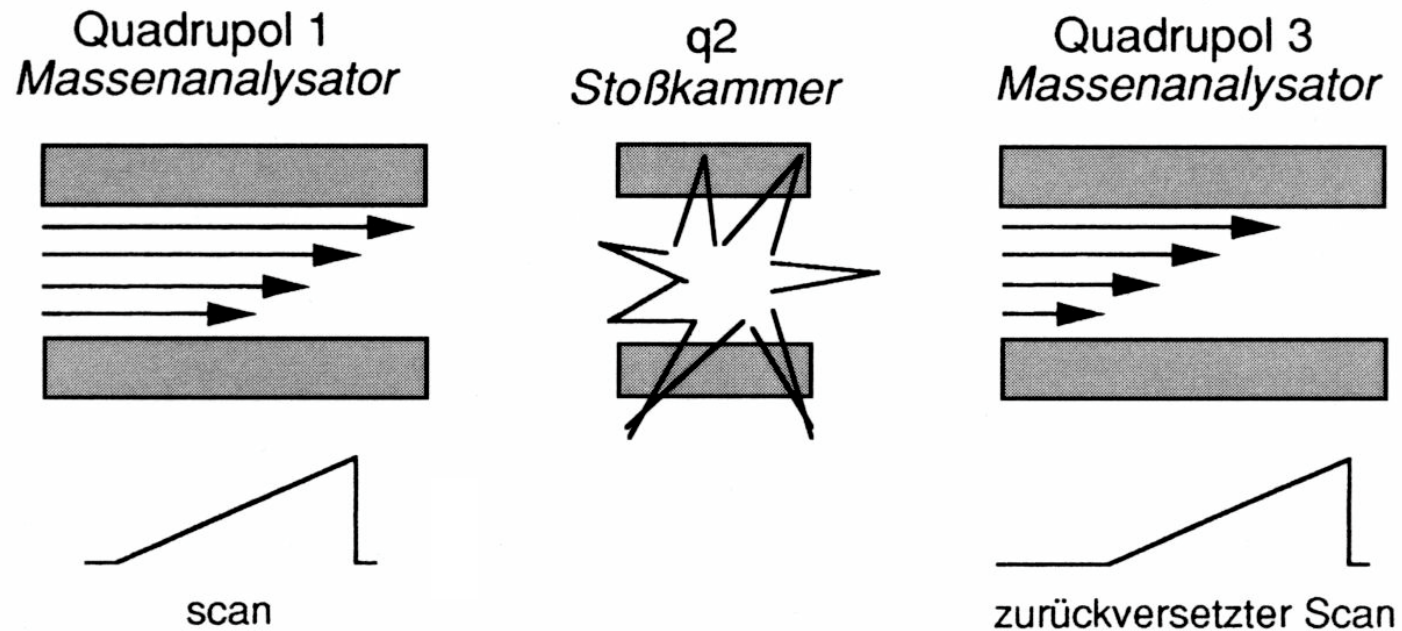
2. Vorläuferionen-Analyse (precursor ion scan, parent ion scan)



- normaler Massenscan in MS 1
 - Stoßfragmentierung aller Ionen in der Stoßkammer („MS 2“)
 - MS 3 lässt nur die gesuchte Fragmentionen-Spezies durch
- ⇒ alle Vorläuferionen eines bestimmten Ions werden registriert



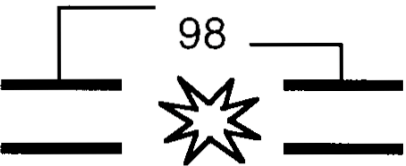
Tandem-MS in einem Tripel-Quadrupol („tandem in space“)

3. Neutralverlust-Analyse (neutral loss scan)

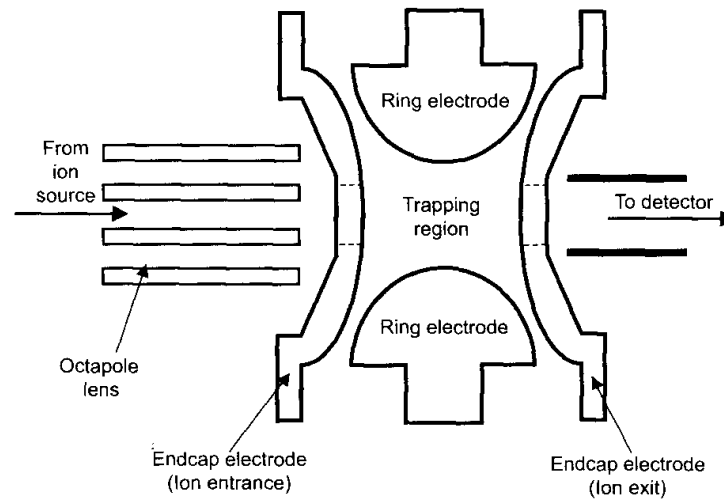


- normaler Massenscan in MS 1
 - Stoßfragmentierung aller Ionen in der Stoßkammer („MS 2“)
 - MS 3 scannt in einem definierten Massenabstand parallel zu MS 1
- ⇒ alle Ionen werden registriert, die ein bestimmtes Neutralteil verlieren

Bezeichnung/Symbole für MS/MS-Experimente:

	pictogram	MS ² -scan mode
+ ESI		product scan of m/z 760
+ ESI		precursor scan of m/z 184
+ ESI		neutral loss scan of 98

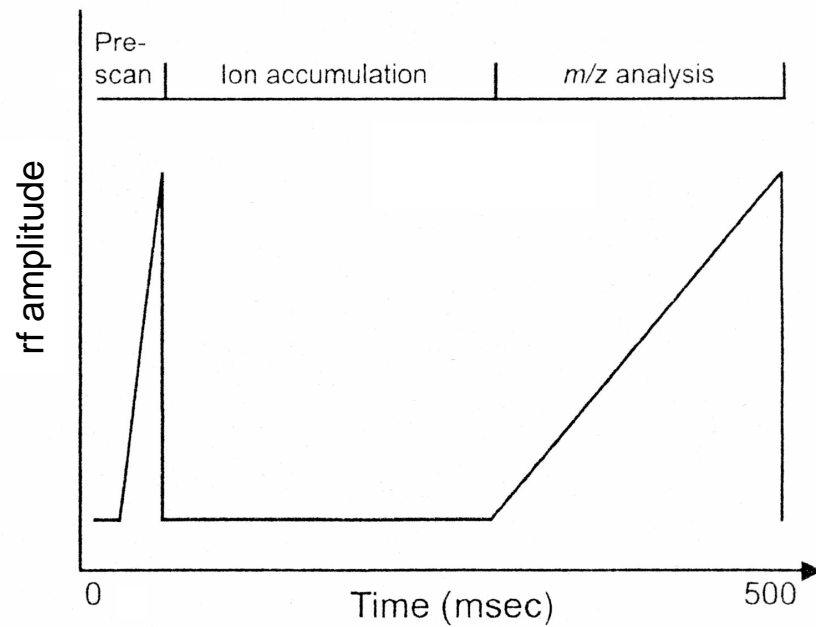
Tandem-MS in einer Ionenfalle („tandem in time“):



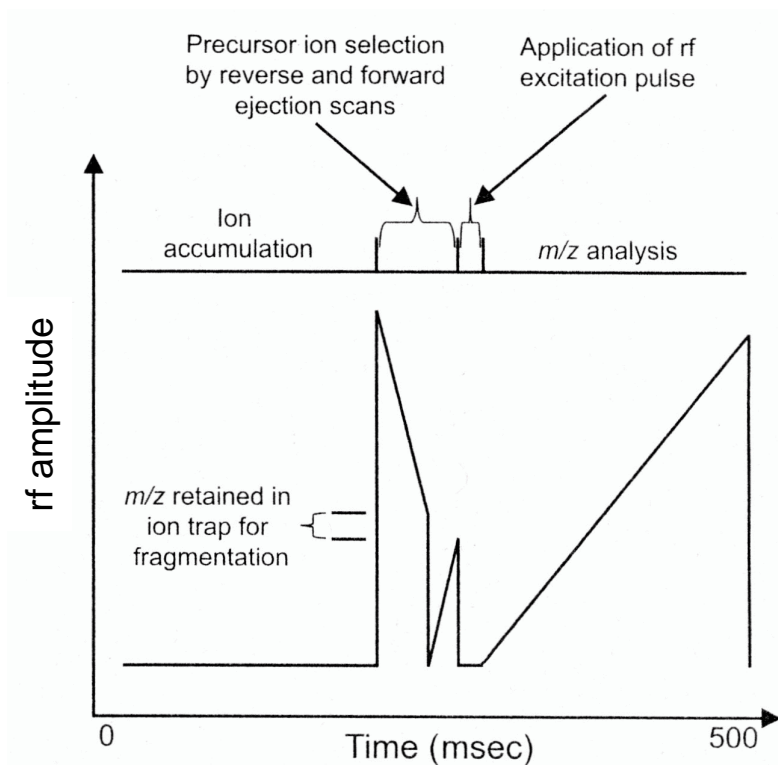
- Isolierung einer Ionenspezies durch Entfernung aller anderen Ionen aus der Falle
 - Stoßfragmentierung dieser Ionenspezies
 - Massenanalyse der entstandenen Fragmente
- ⇒ Produktions-Analyse; **n-fache Wiederholung möglich!** (⇒ **MSⁿ**; meist $n \leq 4$)

Tandem-MS in einer Ionenfalle: Ablauf

Normaler Massenscan:



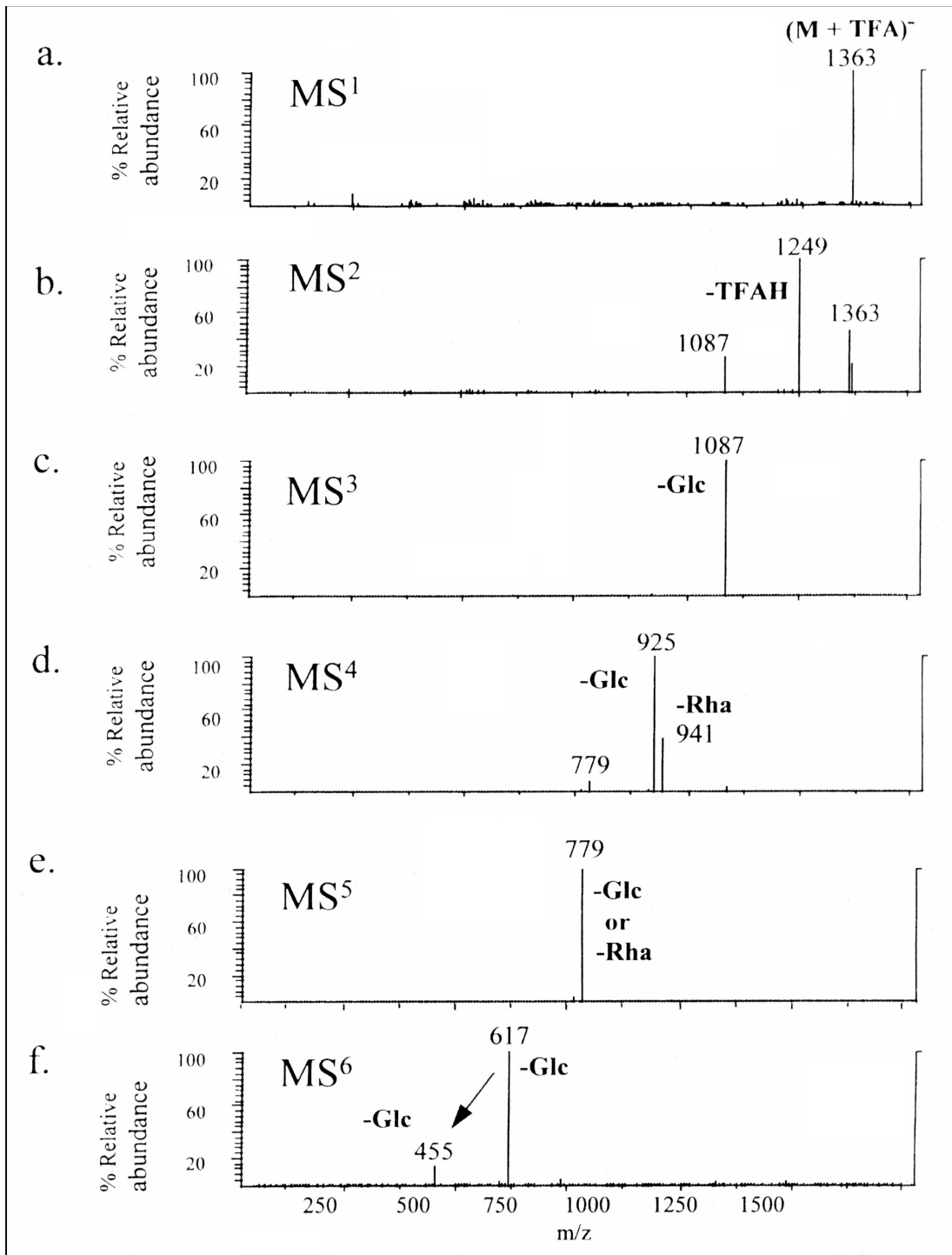
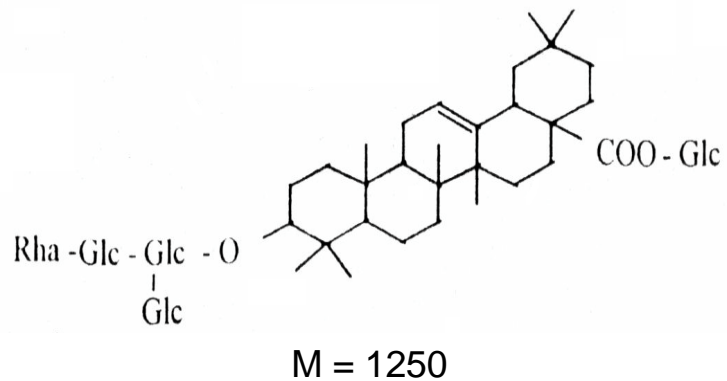
rf-Amplitude bei MS/MS:



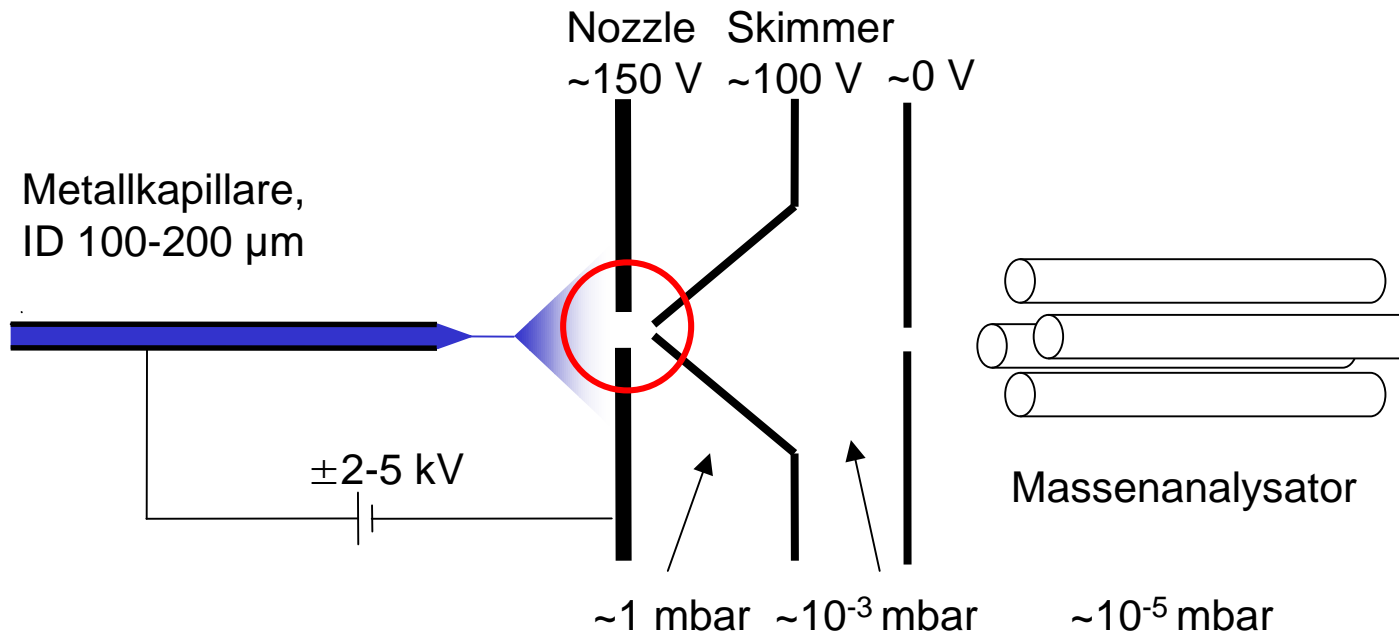
Tandem-MS in einer linearen Falle:



MSⁿ eines glykosylierten Steroids:

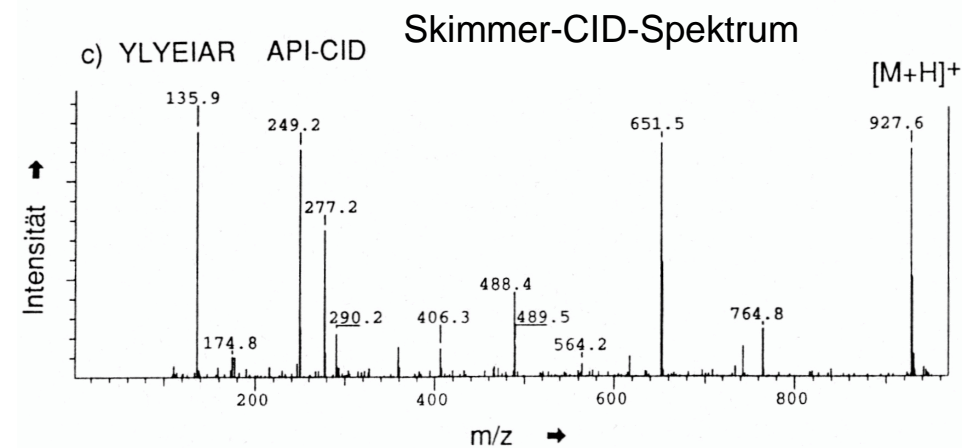
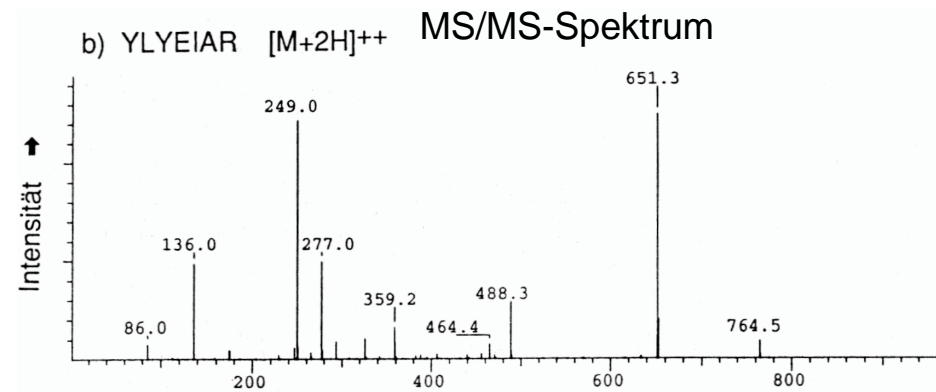
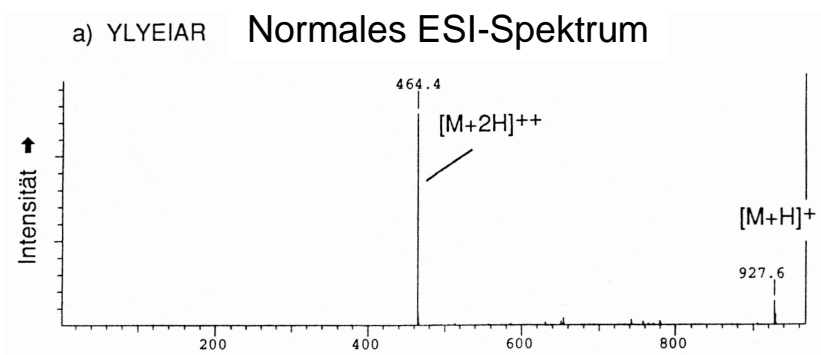


Sonderfall bei ESI-MS: „Skimmer-CID“


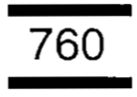





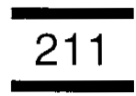



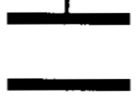


- Nicht-massenspezifische Stoßfragmentierung zwischen Nozzle und Skimmer (1. Stufe des differentiellen Pumpsystems)
- Stoßgase: Stickstoff, Lösungsmittelmoleküle
- nur bei sauberen Substanzen sinnvoll

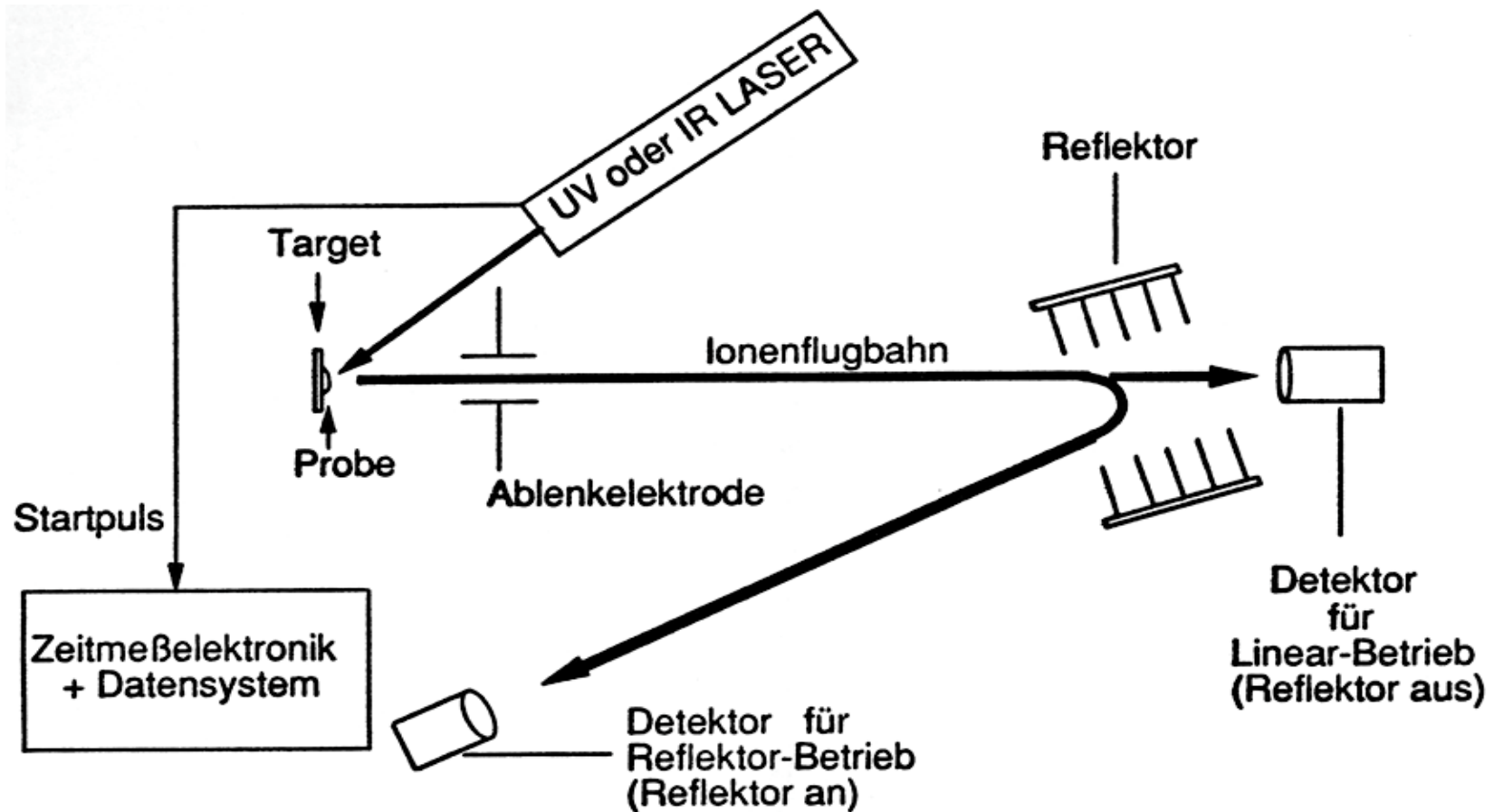
Vergleich MS/MS und Skimmer-CID:



Bezeichnung/Symbole f. MS/MS-Experimente mit skimmer-CID:

		pseudo-MS ³ scan mode	
+ ESI	   	sCID/product scan of m/z 760	
+ ESI	   	sCID/precursor scan of m/z 211 'reaction intermediate scan'	
+ ESI	   	sCID/neutral loss scan of 98	

Sonderfall bei MALDI-TOF: Post-source decay (PSD)

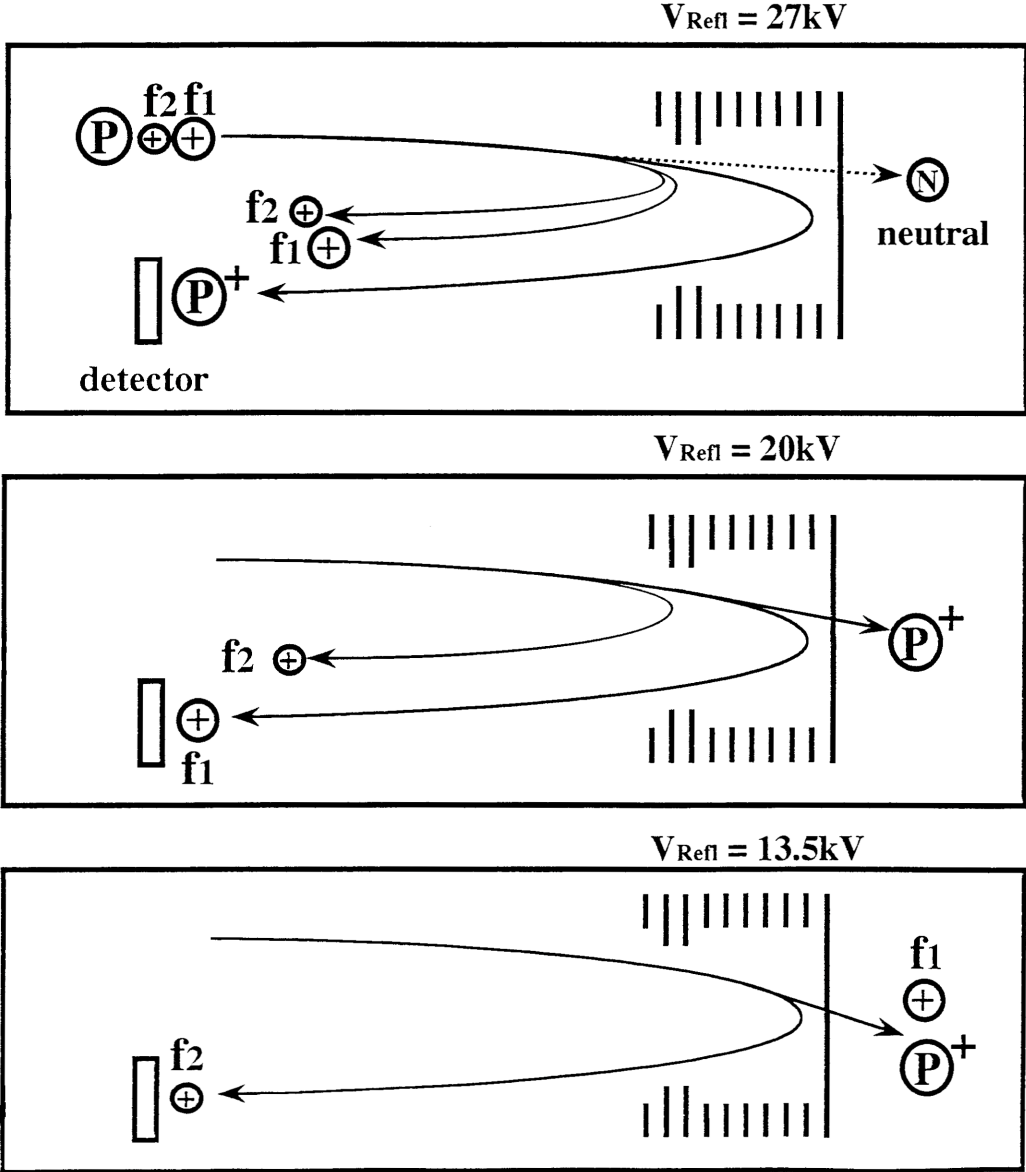


Prinzip v. Post-source decay:

Example :
 accelerating voltage $V_{acc} = 26 \text{ kV}$
 parent ion $P = 2000 \text{ m/z}$
 fragment ions $f_1 = 1500, f_2 = 1000$

Energy of fragment ions :

$$E \sim m$$



Zusammenfassung Tandem-MS

MS/MS-Experiment

1. Produktionen-Analyse
2. Vorläuferionen-Analyse
3. Neutralverlust-Analyse

Information

Alle Produktionen eines bestimmten Ausgangsions werden registriert

Alle Vorläuferionen eines bestimmten Ausgangsions werden registriert

Alle Ionen werden registriert, die ein bestimmtes Neutralteil verlieren

Gerätetyp

Single-Quadrupol-MS

Tripel-Quadrupol-MS

Ionenfalle

TOF-MS

FT-ICR-MS

Sektorfeldgerät (doppelfokussierend)

MS/MS-Experiment

1 (Skimmer-CID)

1, 2, 3

1, aber MSⁿ

1 (PSD)

1, aber MSⁿ

1, 2, 3