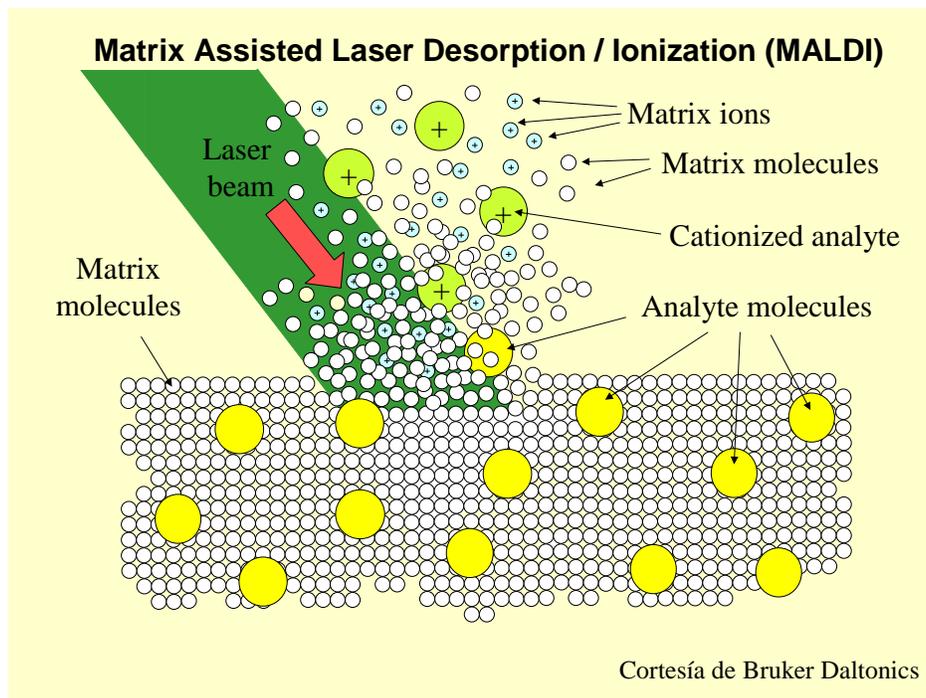


## ESPECTROMETRÍA DE MASAS MALDI-TOF

Cuando, a comienzos de los años 70, el láser comenzó a utilizarse en espectrometría de masas para analizar la desorción de iones se encontraron con espectros poco intensos que contenían fragmentos de las moléculas analizadas, hasta que se descubrió que si estas se mezclaban con una matriz de naturaleza orgánica, la luz del láser era absorbida de forma más eficiente y los espectros tenían una mayor intensidad con apenas fragmentación. Este método denominado MALDI-MS (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Mass Spectrometry) permite detectar moléculas en un amplio rango de masas moleculares. Este tipo de ionización (junto a la ionización ESI) se conoce como "soft-ionization" ya que permite ionizar biomoléculas, como péptidos y proteínas, sin ruptura durante el proceso. Existen en el mercado distintos analizadores acoplados a esta fuente de ionización pero es el TOF ("time of flight") el analizador más común.

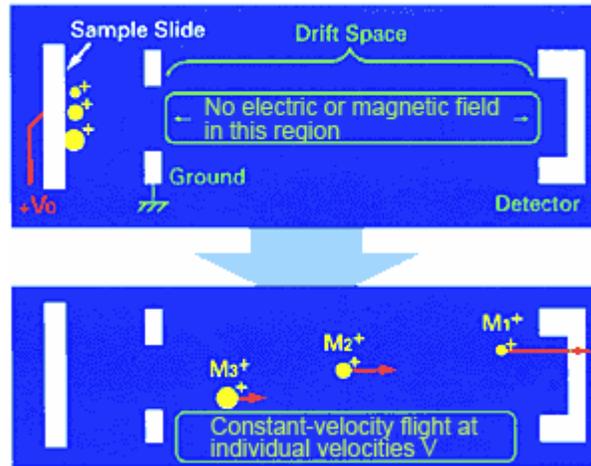
### IONIZACIÓN POR MALDI

La muestra se mezcla con la matriz en exceso sobre una superficie de metal de tal forma que ambas cocrystalizan cuando se evapora el solvente. Esta preparación es sometida a pulsos cortos de láser en alto vacío lo que provoca que la absorción de energía por parte de la matriz sea convertida en energía de excitación y en transferencia de  $H^+$  a la muestra (ionización) dando lugar, normalmente, a especies monocargadas. El área irradiada, de unas pocas micras, se calienta dando lugar a la desorción de los iones de fase sólida a fase gaseosa.

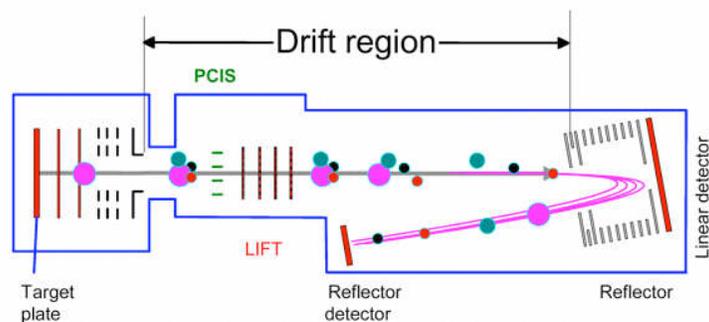


## ANALIZADOR DE TIEMPO DE VUELO (TOF)

El TOF es el analizador que más comúnmente se acopla a la fuente MALDI, la determinación de la masa en una región de alto vacío se realiza mediante una medida muy precisa del período de tiempo desde la aceleración de los iones en la fuente (*source*) hasta que impactan con el detector.



El hecho de que la ionización por MALDI permita detectar moléculas termolábiles, como son las proteínas, de forma intacta, la incluye dentro de los métodos de ionización suave (“soft-ionization”). No obstante, durante el proceso de aceleración ó durante el “vuelo” a través del tubo, se da un proceso de descomposición metastable denominado PSD (“Post Source Decay”). El análisis de los iones que se producen mediante este fenómeno proporciona una información estructural de la molécula original muy útil, para lo cual es necesario separar estos fragmentos. En un analizador de tipo lineal esto no es posible ya que los iones formados por PSD tienen la misma velocidad que el ion original y viajan juntos hasta el detector; para separarlos se emplean analizadores de tipo reflector que trabajan con voltajes variables para finalmente obtener un único espectro de fragmentación-PSD compuesto de tantos espectros como voltajes empleados, que se pegan con ayuda informática.



## **Bibliografía:**

- Spengler, B., Kirsch, D. and Kaufmann, R., "Metastable decay of peptides and proteins in matrix-assisted laser-desorption mass spectrometry". *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1991, 5, 198.
- Vorm, O., Roepstorff, P. and Mann, M., "Improved resolution very high sensitivity in MALDI TOF of matrix surfaces made by fast evaporation". *Anal. Chem.* 1994, 66, 3281
- Beavis, R.C. and Chait, B.T., "Matrix-assisted laser desorption ionization mass-spectrometry of proteins". *Methods in Enzymol.* 1996, 270, 519.
- Yates, J. R., "Mass spectrometry - from genomics to proteomics". *Trends in Genetics.* 2000, 16, 5-8.
- Ng, E.W., Wong, M.Y. and Poon, T.C., "Advances in MALDI mass spectrometry in clinical diagnostic applications". *Top Curr Chem.* 2014; 336:139-75
- Emilio Gelpí., "Métodos y mecanismos de ionización", *Manual de Proteómica*, 2014; 127-172.
- Isidre Masana González., "Espectrómetros de masa basados en tiempo de vuelo", *Manual de Proteómica*, 2014; 203-288.