

Κεφάλαιο 22: Φασματομετρία μάζας

Ενόργανη Χημική Ανάλυση (ΜΠ 212)

Καθ. Έλια Ψυλλάκη

Εργαστήριο Υδατικής Χημείας
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος
Πολυτεχνείο Κρήτης

Γραφείο διδάσκουσας: Κ1.102

Τηλ: 2821037810

email: epsillakis@tuc.gr

Περίγραμμα κεφαλαίου

- 22-1 Τι είναι η φασματομετρία μάζας;
- 22-2 Ω, φάσμα μάζας, μίλησέ μου!*
- 22-3 Τύποι φασματομέτρων μάζας (μόνο το τετράπολο)
- 22-4 Διασύνδεση χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας
- 22-5 Τεχνικές χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας
- ~~22-6 Φασματομετρία μάζας πρωτεϊνών~~
- ~~22-7 Δειγματοληψία σε ανοικτό χώρο για φασματομετρία μάζας~~
- ~~22-8 Φασματομετρία κινητικότητας ιόντος~~

22-1 Τι είναι η φασματομετρία μάζας;

Τι είναι η φασματομετρία μάζας;

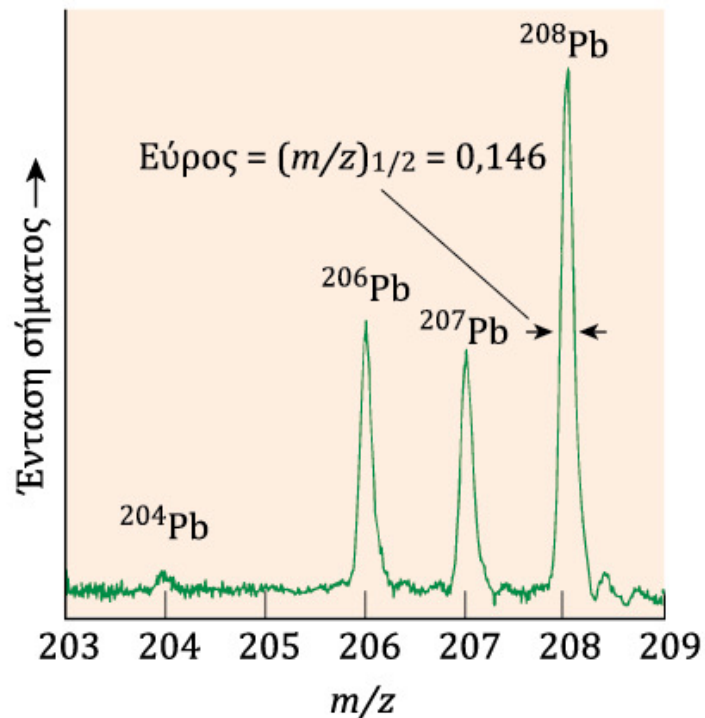
- Η **φασματομετρία μάζας** μετρά τον λόγο **μάζα-προς-φορτίο**, m/z , των ατομικών ή μοριακών ιόντων.
- Ένα **φάσμα μάζας** εμφανίζει τον αριθμό των ιόντων που ανιχνεύονται σε κάθε τιμή m/z .

Τι είναι η φασματομετρία μάζας;

Το φάσμα μάζας στην Εικόνα 22-1 εμφανίζει την απόκριση ενός ανιχνευτή σε σχέση με τον m/z , δείχνοντας τέσσερα φυσικά ισότοπα των ιόντων Pb^+ :

^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb

Το εμβαδό της κάθε κορυφής είναι ανάλογο με την αφθονία κάθε ισότοπου.



ΕΙΚΟΝΑ 22-1 Φάσμα μάζας που δείχνει τα φυσικά ισότοπα του Pb. [Y. Su, Y. Duan, and Z. Jin, "Development and Evaluation of a Glow Discharge Microwave-Induced Plasma Tandem Source for Time-of-Flight Mass Spectrometry," *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5600. Reprinted with permission © 2000, American Chemical Society]. Η μεταβλητότητα στις ισοτοπικές αφθονίες του Pb από φυσικές πηγές δημιουργεί μεγάλη αβεβαιότητα στους μαζικούς αριθμούς ($207,2 \pm 0,1$) στον περιοδικό πίνακα.

Μοριακή μάζα και ονομαστική μάζα

Ατομική μάζα (ονομάζεται επίσης ατομικό βάρος) είναι ο σταθμισμένος μέσος όρος των μαζών των ισοτόπων ενός στοιχείου. Η μονάδα ατομικής μάζας, που ονομάζεται ενοποιημένη μονάδα ατομικής μάζας (u) ή dalton (Da), ορίζεται ως το 1/12 της μάζας ενός ατόμου ^{12}C .

Το βρώμιο αποτελείται από 50,69% ^{79}Br με μάζα 78,91834 Da, και από 49,31% ^{81}Br με μάζα 80,91629 Da. Επομένως, η ατομική του μάζα είναι

$$(0.5069)(78.918\ 34\ \text{Da}) + (0.4931)(80.916\ 29\ \text{Da}) = 79.904\ \text{Da}$$

Δεν υπάρχει άτομο Br με μάζα 79.904 Da.

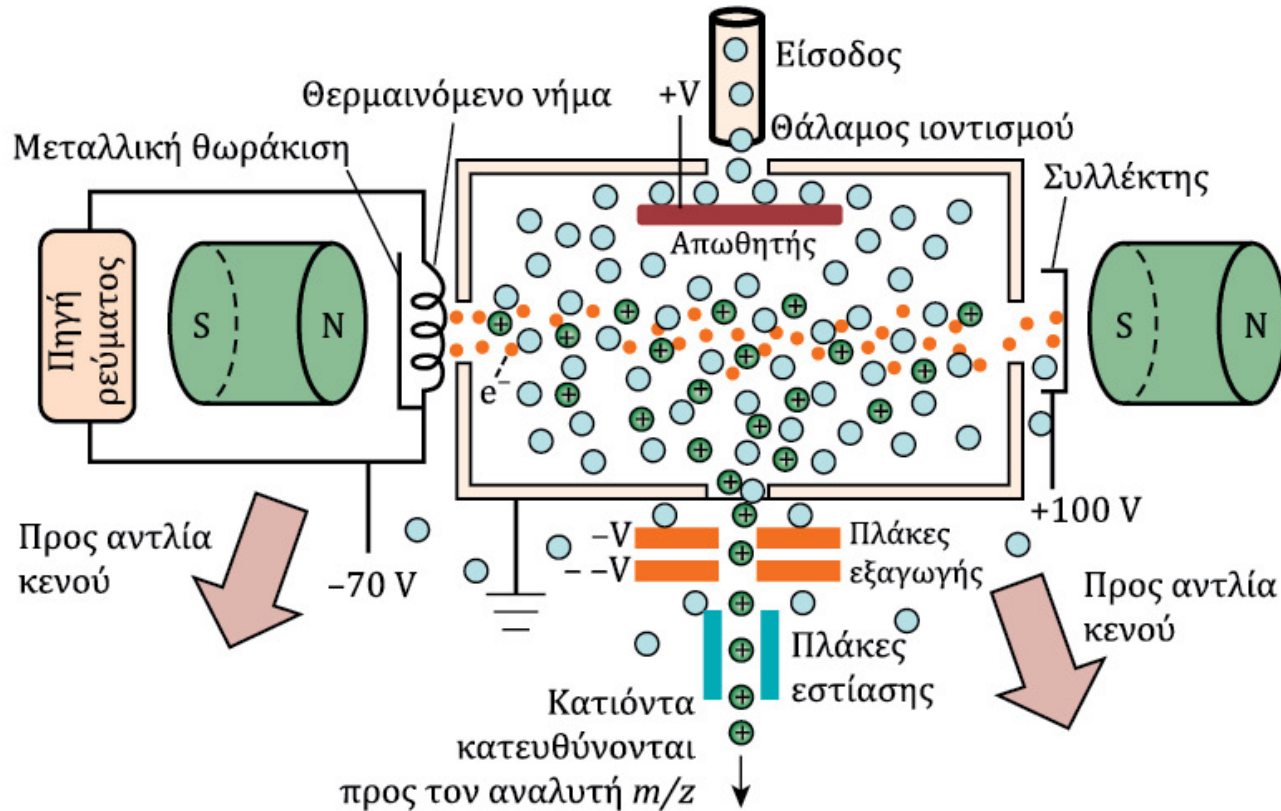
Οι μονάδες u και Da αντιμετωπίζονται ως αδιάστατες, αλλά είναι αριθμητικά ισοδύναμες με g/mol.

Μοριακή μάζα και ονομαστική μάζα

- **Μοριακή μάζα** ενός μορίου ή ιόντος είναι το άθροισμα των ατομικών μαζών που αναφέρονται στον περιοδικό πίνακα. Για το βρωμοαιθάνιο $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ $= (2 \times 12,011 \text{ Da}) + (5 \times 1,008 \text{ Da}) + (1 \times 79,904 \text{ Da}) = 108,966 \text{ Da}$
- **Ονομαστική Μάζα** ενός μορίου ή ιόντος είναι η ακέραια μάζα του χημικού σωματιδίου με τα μεγαλύτερης αφθονίας ισότοπα καθενός από τα συστατικά άτομα. Για τον άνθρακα, το υδρογόνο και το βρώμιο τα μεγαλύτερης αφθονίας ισότοπα είναι ^{12}C , ^1H και ^{79}Br . Επομένως η ονομαστική μάζα του $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ είναι $= (2 \times 12 \text{ Da}) + (5 \times 1 \text{ Da}) + (1 \times 79 \text{ Da}) = 108 \text{ Da}$

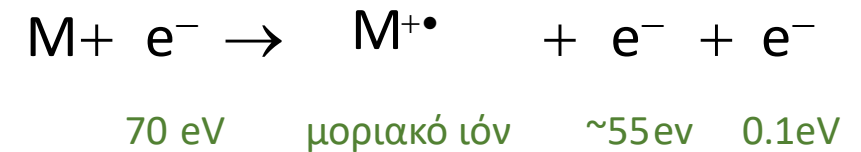
Ηλεκτρονικός ιοντισμός

Όταν τα ηλεκτρόνια με ενέργεια 70 eV διέρχονται από τον αέριο αναλύτη, μερικά (~0,01%) μόρια (M) απορροφούν 12 έως 15 eV ($1 \text{ eV} = 96,5 \text{ kJ/mol}$) και μετατρέπονται σε ιόντα:



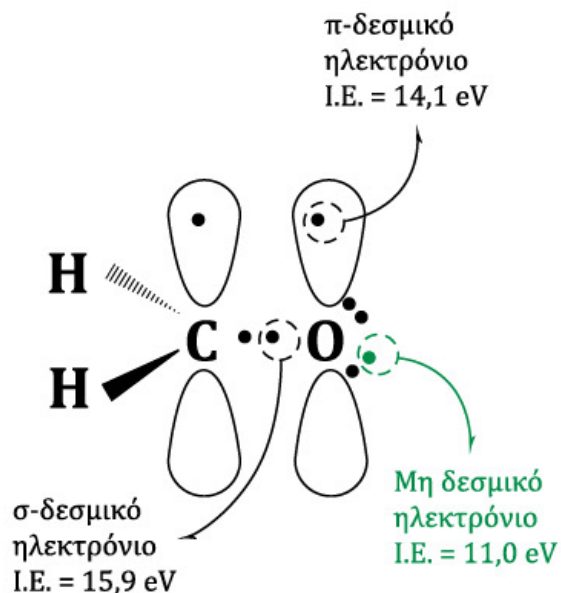
EIKONA 22-5 Πηγή ηλεκτρονιακού ιοντισμού για τη φασματομετρία μάζας.

Ένα κατιόν με την ίδια στοιχειακή σύσταση με το αρχικό μόριο ονομάζεται **μοριακό ιόν**.



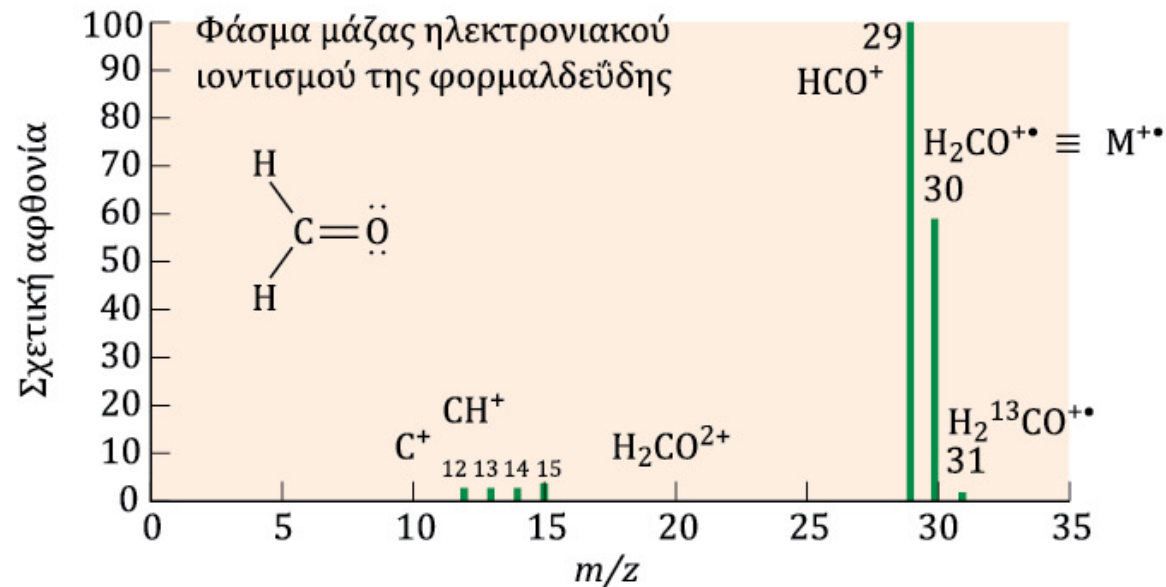
Μερικά M^{+} διατηρούν αρκετή εσωτερική ενέργεια δόνησης (~ 1 eV) για αρκετό χρόνο ώστε να διασπαστούν σε θραύσματα συμπεριλαμβανομένων ιόντων μικρότερων τιμών m/z .

Ενέργειες ιοντισμού



ΕΙΚΟΝΑ 22-6 Ενέργειες ιοντισμού (Ionization Energies, I.E.) των ηλεκτρονίων σθένους στη φορμαλδεΰδη. [Πηγή C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, and H. Basch, "Perfluoro Effects in Photoelectron Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1451]. Εδώ δίνονται άλλες πρώτες ενέργειες ιοντισμού:

Το πιο εύκολα αποσπώμενο ηλεκτρόνιο προέρχεται από ένα μη δεσμικό («μονήρες ζεύγος»)



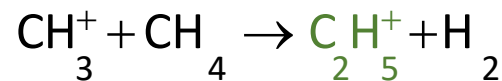
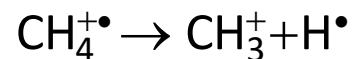
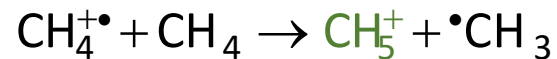
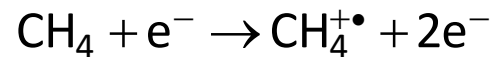
ΕΙΚΟΝΑ 22-7 7 Φάσμα μάζας ηλεκτρονιακού ιοντισμού (70 eV) της φορμαλδεΰδης [NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database⁷].

- Το μοριακό ιόν $\text{M}^{+\bullet}$ ($\text{H}_2\text{CO}^{+\bullet}$, m/z 30) είναι το δεύτερο μεγαλύτερης αφθονίας ιόν.
- Στην κορυφή μεγαλύτερης έντασης σε ένα φάσμα μάζας, που ονομάζεται βασική κορυφή, αποδίδεται σχετική ένταση 100.
- Οι εντάσεις των άλλων κορυφών εκφράζονται ως ποσοστό της έντασης της βασικής κορυφής.

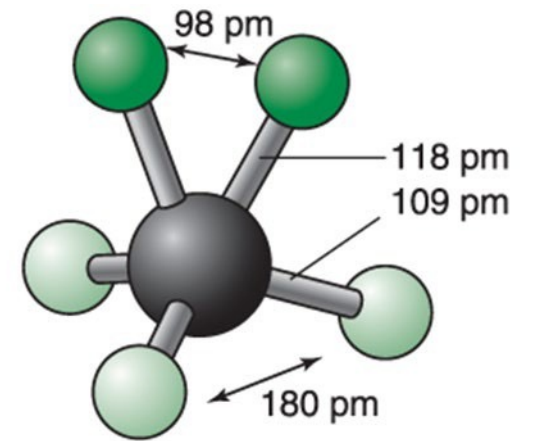
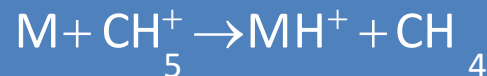
Χημικός ιοντισμός

Ο χημικός ιοντισμός δίνει μικρότερη θραυσματοποίηση από τον ηλεκτρονικό ιοντισμό. Στον χημικό ιοντισμό, ο θάλαμος ηλεκτρονικού ιοντισμού στην Εικόνα 22-5, περιέχει ένα αέριο αντιδραστήριο, όπως μεθάνιο, ισοβουτάνιο ή αμμωνία σε πίεση ~1 mbar.

Ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (100–200 eV) μετατρέπουν το CH₄ σε μια ποικιλία δραστικών προϊόντων:

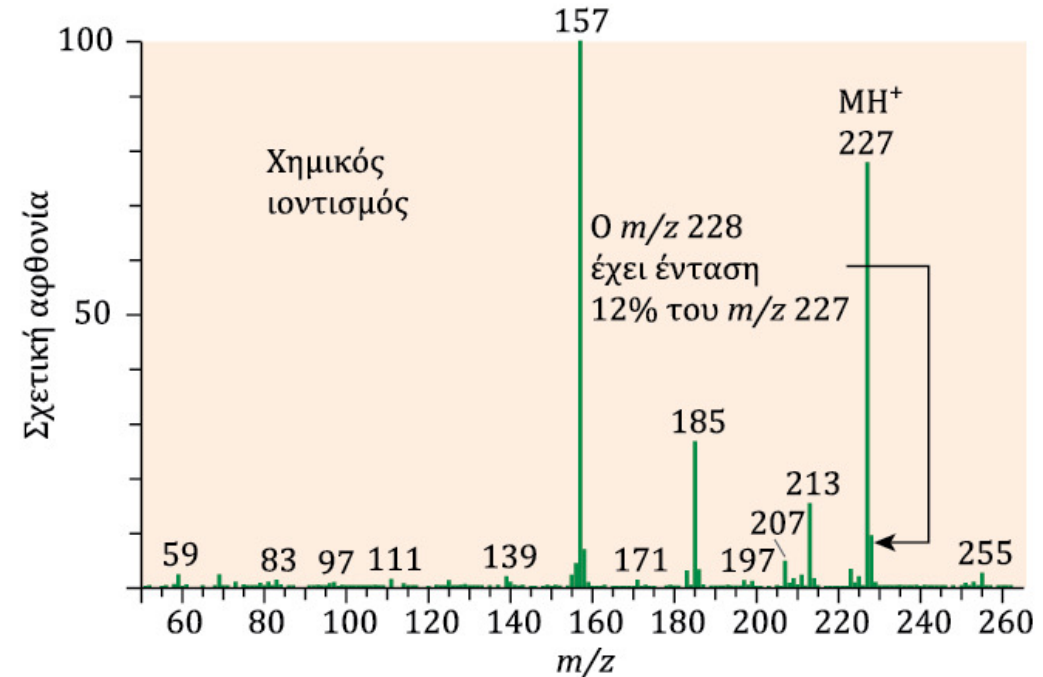
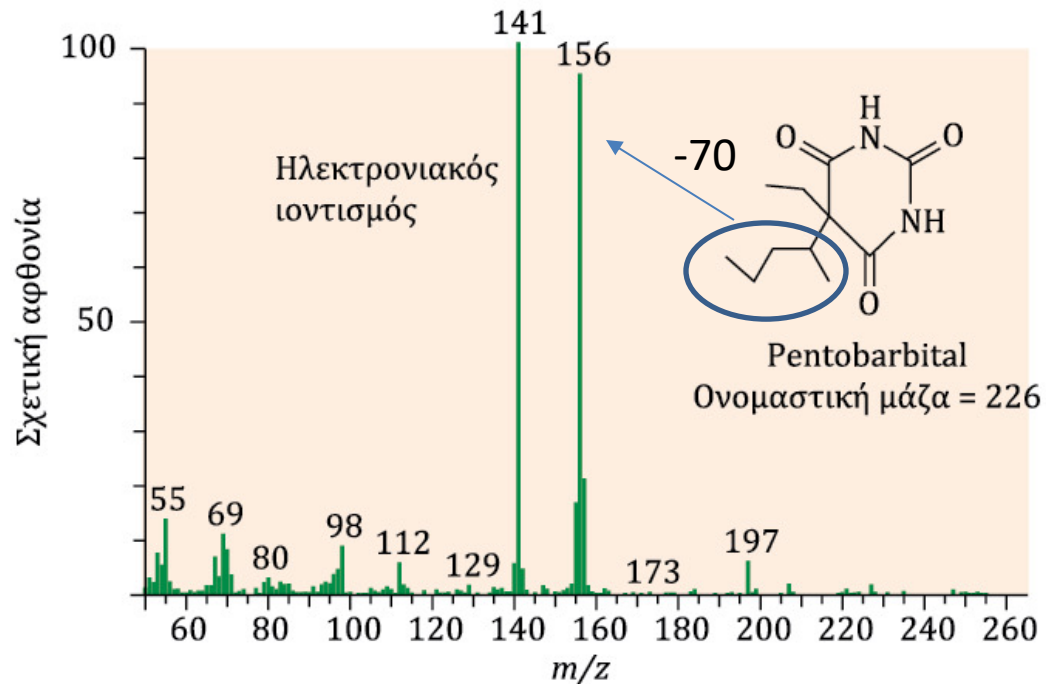


Το CH₅⁺ είναι ένας ισχυρός δότης πρωτονίων που αντιδρά με τον αναλύτη για να δώσει το πρωτονιωμένο μόριο, MH⁺, το οποίο είναι, συνήθως, το ιόν με τη μεγαλύτερη αφθονία στο φάσμα μάζας χημικού ιοντισμού



Harris/Lucy, *Quantitative Chemical Analysis*, 10e, © 2020
W. H. Freeman and Company

Σύγκριση ηλεκτρονιακού και χημικού ιοντισμού



ΕΙΚΟΝΑ 22-8 Φάσμα μάζας του ηρεμιστικού pentobarbital από ηλεκτρονιακό ιοντισμό (αριστερά) και χημικό ιοντισμό (δεξιά). Το μοριακό ιόν (M^+ , m/z 226) δεν είναι εμφανές στον ηλεκτρονιακό ιοντισμό. Το κύριο ιόν στον χημικό ιοντισμό είναι το MH^+ . Η κορυφή σε m/z 255 στο φάσμα χημικού ιοντισμού προέρχεται από το $M(C_2H_5)^+$.

Φασματικές Αντιστοιχίες και Δομή

Μια λογική αντιστοίχιση ενός λαμβανόμενου φάσματος με αυτό της βιβλιοθήκης του υπολογιστή δεν αποτελεί απόδειξη μοριακής δομής — είναι απλώς μια ένδειξη

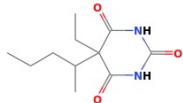
- Πρέπει να είστε σε θέση να εξηγήσετε όλες τις μεγάλες κορυφές στο φάσμα
- Θα πρέπει να αποκτήσετε ένα αντίστοιχο φάσμα από ένα αυθεντικό δείγμα που πραγματοποιείται υπό τις ίδιες συνθήκες με το άγνωστό σας. Το αυθεντικό δείγμα πρέπει να έχει τον ίδιο χρωματογραφικό χρόνο κατακράτησης με το προτεινόμενο άγνωστο.
- Πολλά ισομερή παράγουν σχεδόν πανομοιότυπα φάσματα μάζας.

NIST NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
NIST Chemistry WebBook, SRD 69

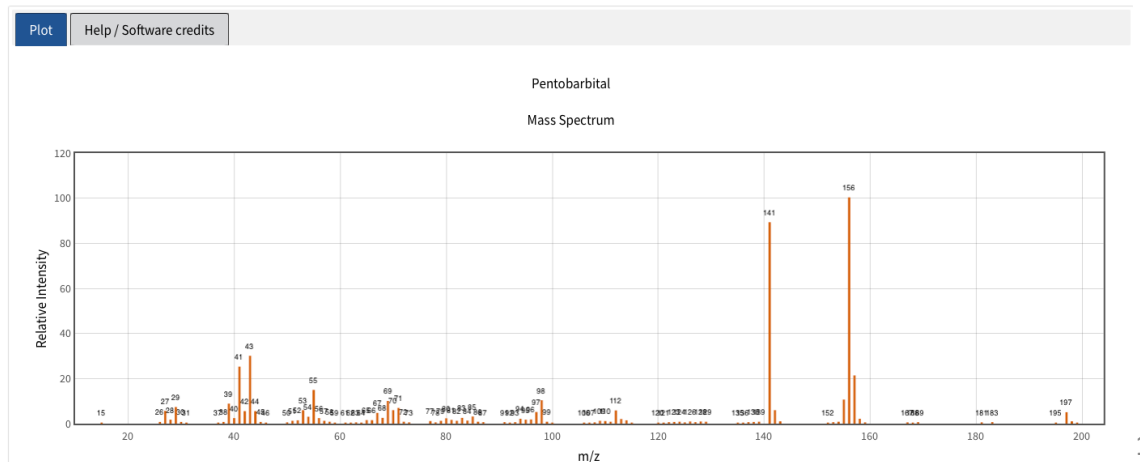
Home Search NIST Data About

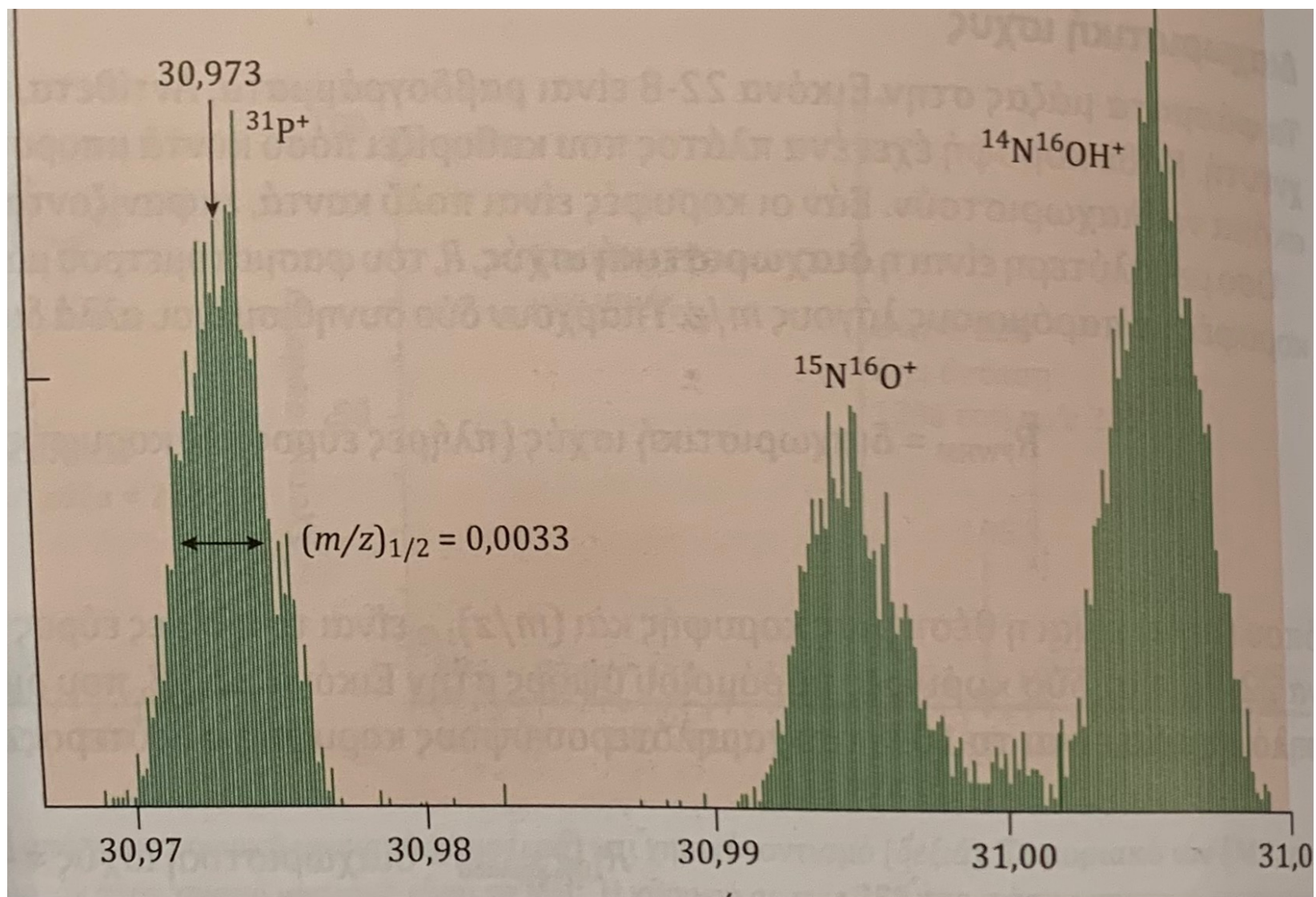
Pentobarbital

- **Formula:** $C_{11}H_{18}N_2O_3$
- **Molecular weight:** 226.2722
- **IUPAC Standard InChI:** InChI=1S/C11H18N2O3/c1-4-6-7(3)11(5-2)8(14)12-10(16)13-9(11)15/h7H,4-6H2,1-3H3,(H2,12,13,14,15,16) InChI v1.06
- **IUPAC Standard InChIKey:** WEXRUCMBJFQVBZ-UHFFFAOYSA-N
- **CAS Registry Number:** 76-74-4
- **Chemical structure:**



Spectrum





Διακριτική ικανότητα και υψηλής διαχωριστικής ισχύος

- Διακριτική ικανότητα είναι η ελάχιστη διαφορά στον m/z δύο ιόντων που μπορούν να διακριθούν το ένα από το άλλο με κάποιο συγκεκριμένο κριτήριο. Η διακριτική ικανότητα είναι $\Delta(m/z)$
- Ένα φάσμα που λαμβάνεται σε υψηλή διαχωριστική ισχύ ονομάζεται φάσμα υψηλής διαχωριστικής ισχύος για να διακρίνεται από τα φάσματα με διακριτική ικανότητα στο ακέραιο της μέτρησης m/z

Φάσμα υψηλής διαχωριστικής ισχύος (πλήρες εύρος της κορυφής στο μισό του ύψους)

$$R_{FWHM} \equiv \frac{(m/z)}{(m/z)_{1/2}}$$

διαχωριστική ισχύς(10% κοιλάδα)

$$R_{10\% \text{ κοιλάδα}} \equiv \frac{(m/z)}{\Delta(m/z)}$$

(m/z) είναι η θέση μιας κορυφής

$(m/z)_{1/2}$ είναι το πλήρες εύρος της κορυφής στο μισό του ύψους της

.

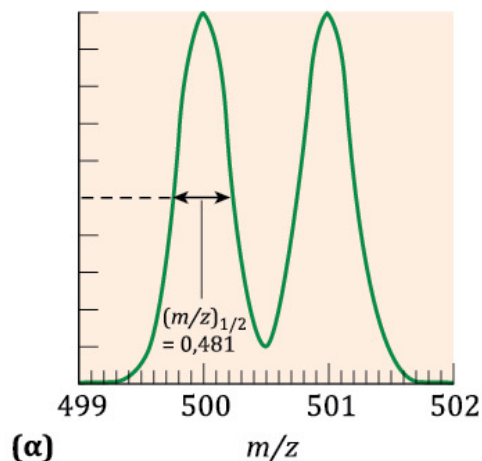
(m/z) είναι η χαμηλότερη τιμή m/z ,

$\Delta(m/z)$ είναι η διαφορά μεταξύ των δύο κορυφών

Διαφορές υψηλής διαχωριστικής ισχύος

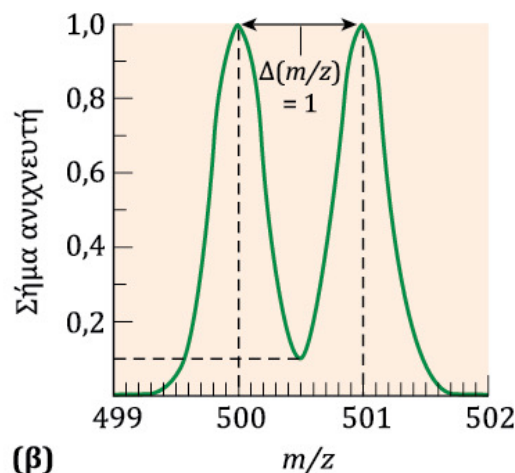
$$R_{FWHM}$$

$$\text{Διαχωριστική ισχύς} = \frac{(m/z)}{(m/z)_{1/2}} = 1040$$



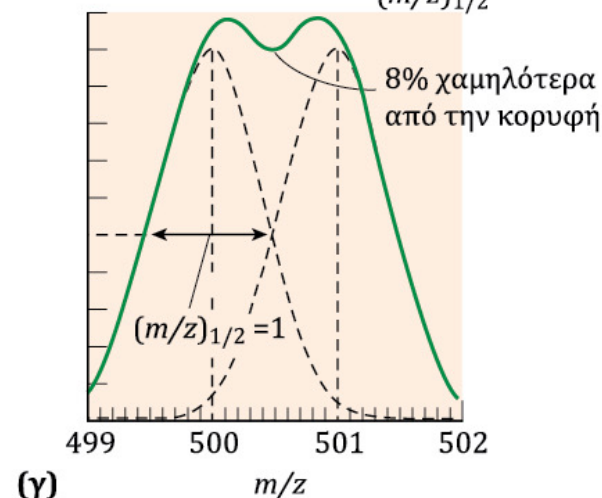
$$R_{10\% \text{ κοιλάδα}}$$

$$\text{Διαχωριστική ισχύς} = \frac{(m/z)}{\Delta(m/z)} = 500$$



$$R_{FWHM}$$

$$\text{Διαχωριστική ισχύς} = \frac{(m/z)}{(m/z)_{1/2}} = 500$$



ΕΙΚΟΝΑ 22-9 Διαχωριστική ισχύς. **(α)** Από την Εξίσωση 22-3, διαχωριστική ισχύς = $(m/z)/(m/z)_{1/2} = 500/0.481 = 1040$. **(β)** Από την Εξίσωση 22-4, διαχωριστική ισχύς για το ίδιο ζεύγος κορυφών είναι $(m/z)/\Delta(m/z) = 500/1 = 500$. **(γ)** Από τον ορισμό 22-3, δύο κορυφές σε m/z 500 and 501 με διαχωριστική ισχύ 500 μόλις που διαχωρίζονται.

$$R_{FWHM} \equiv \frac{(m/z)}{(m/z)_{1/2}} = \frac{500}{0.481} = 1040$$

$$R_{10\% \text{ κοιλάδα}} \equiv \frac{(m/z)}{\Delta(m/z)} = \frac{500}{1} = 500$$

22-2 Ω, φάσμα μάζας, μίλησέ μου!

Κάθε φάσμα μάζας έχει μια ιστορία να διηγηθεί

Το μοριακό ιόν M^+ υποδεικνύει τη μονοϊσοτοπική μάζα ενός άγνωστου.

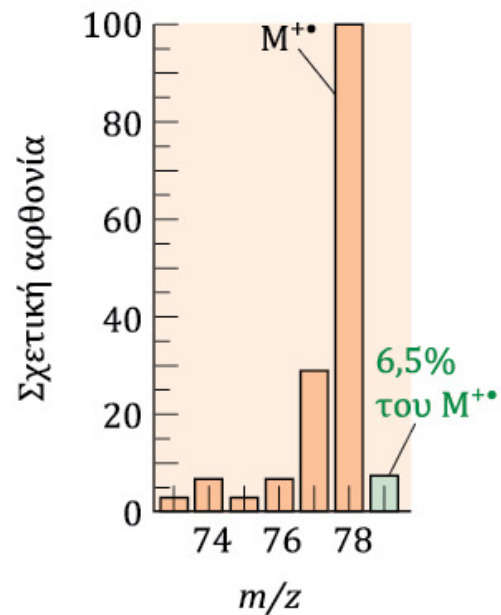
- Δυστυχώς, με τον ηλεκτρονιακό ιοντισμό, ορισμένες ενώσεις δεν εμφανίζουν το μοριακό ιόν, επειδή το M^+ θραύεται πολύ εύκολα. Ωστόσο, τα θραύσματα παρέχουν πληροφορίες για τη δομή του αγνώστου. Ένα φάσμα μάζας που λαμβάνεται με χημικό ιοντισμό είναι πιο πιθανό να βοηθήσει στην ταυτοποίηση της μονοϊσοτοπικής μάζας του αγνώστου, καθώς το φάσμα αυτό, συνήθως, έχει μια μεγάλη κορυφή στο MH^+ .
- Ο **κανόνας του αζώτου** βοηθά ώστε να προτείνουμε τη σύσταση για τα μοριακά ιόντα
 - Εάν μια ένωση έχει περιττό αριθμό ατόμων αζώτου τότε το M^+ έχει περιττή ονομαστική μάζα.
 - Για μια ένωση με άρτιο αριθμό ατόμων αζώτου (0, 2, 4, ...), το M^+ έχει άρτια ονομαστική μάζα.

Μοριακό ιόν

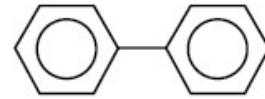
MW= 78.11184 g/mol



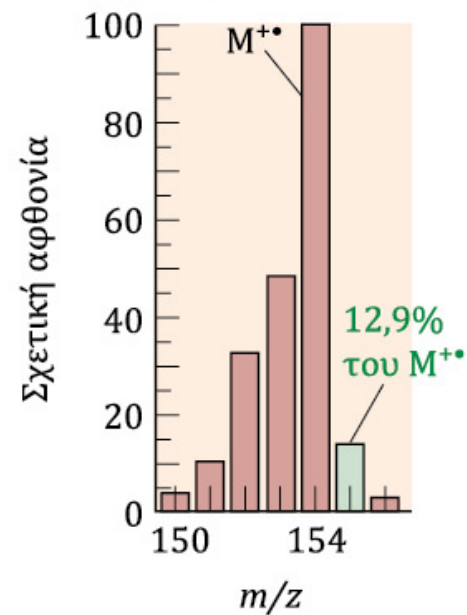
Βενζόλιο



MW= 154.21 g/mol



Διφαινύλιο



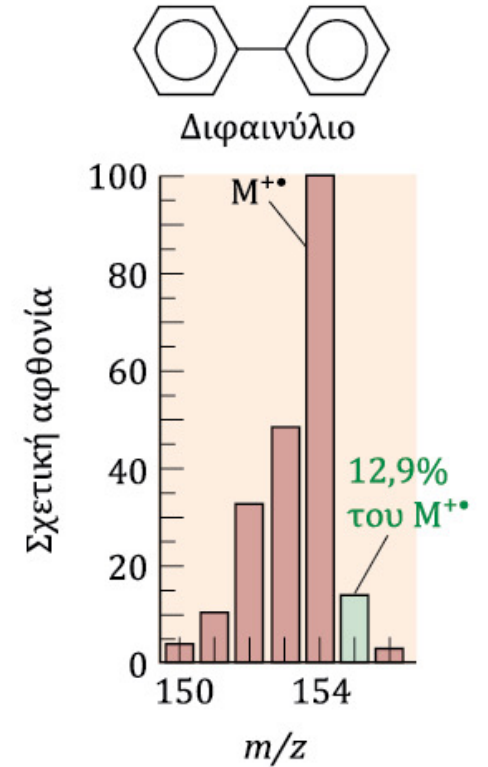
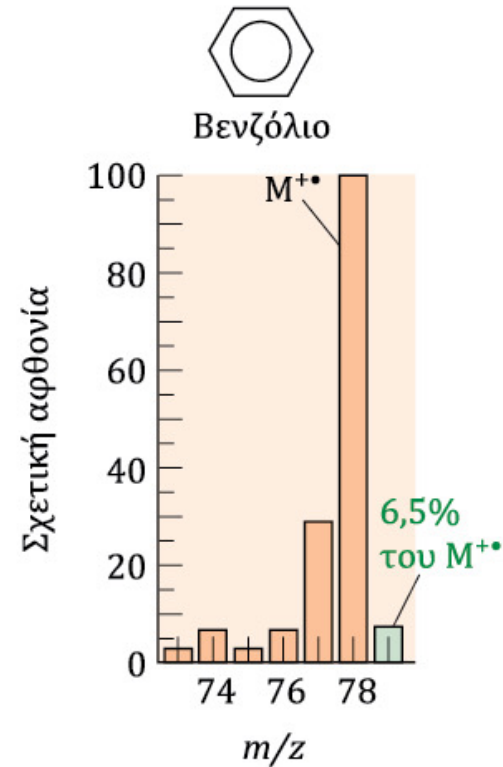
Ο ηλεκτρονιακός ιοντισμός των αρωματικών ουσιών (αυτών που περιέχουν βενζολικούς δακτυλίους) δίνει, συνήθως, κορυφές μεγάλης έντασης για το $M^{+\bullet}$.

ΠΙΝΑΚΑΣ 22-1 Ισότοπα επιλεγμένων στοιχείων

ΠΙΝΑΚΑΣ 22-1 Ισότοπα επιλεγμένων στοιχείων							
Στοιχείο	Μαζικός αριθμός	Μάζα (Da) ^α	Αφθονία (άτομα%) ^β	Στοιχείο	Μαζικός αριθμός	Μάζα (Da) ^α	Αφθονία (άτομα%) ^β
Πρωτόνιο	1	1,007276467	—	K	39	38,96371	93,26
Νετρόνιο	1	1,008664916	—		40	39,96400	0,012
Ηλεκτρόνιο	—	0,000548580	—		41	40,96183	6,73
H	1	1,007825	99,988	Ar	36	35,96755	0,336
	2	2,01410	0,012		38	37,96273	0,063
B	10	10,01294	19,9		40	39,96238	99,600
	11	11,00931	80,1	Fe	54	53,93961	5,845
C	12	12(exact)	98,93		56	55,93494	91,754
	13	13,00335	1,07		57	56,93539	2,119
N	14	14,00307	99,632		58	57,93327	0,282
	15	15,00011	0,368	Br	79	78,91834	50,69
O	16	15,99491	99,757		81	80,91629	49,31
	17	16,99913	0,038	I	127	126,90447	100
	18	17,99916	0,205	Hg	196	195,96583	0,15
F	19	18,99840	100		198	197,96677	9,97
Na	23	22,98977	100		199	198,96828	16,87
Si	28	27,97693	92,230		200	199,96833	23,10
	29	28,97649	4,683		201	200,97030	13,18
	30	29,97377	3,087		202	201,97064	29,86
P	31	30,97376	100		204	203,97349	6,87
S	32	31,97207	94,93	Pb	204	203,97304	1,4
	33	32,97146	0,76		206	205,97447	24,1
	34	33,96787	4,29		207	206,97590	22,1
Cl	35	34,96885	75,78		208	207,97665	52,4
	37	36,96590	24,22				
^α 1 dalton (Da) ≡ 1/ 12 της μάζας του ¹² C = 1,660539 z 10 ⁻²⁷ kg. Αξιολόγηση ισοτοπικών μαζών 2016 evaluation at http://amdc.impcas.ac.cn/web/masseval.html , που παρέχει επιπλέον σημαντικά ψηφία. ^β Η αφθονία είναι αντιπροσωπευτική εκείνης που συναντάται στη φύση. Παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις. Για παράδειγμα, το ¹⁸ O σε φυσικές ουσίες έχει βρεθεί ότι υφίσταται στην περιοχή 0,188 έως 0,222 άτομα %. Αφθονίες σχετικά διαφορετικές από τις τιμές αυτού του πίνακα μπορούν να βρεθούν στην πηγή J. Meija et al., "Isotopic Compositions of the Elements 2013," Pure Appl. Chem. 2016, 88, 293, https://www.degruyter.com/view/j/pac.2016.88.issue-3/pac-2015-0503/pac-2015-0503.xml							

Ισοτοπικές σχηματομορφές

Η επόμενη υψηλότερη κορυφή m/z , $M + 1$, παρέχει πληροφορίες για τη στοιχειακή σύσταση. Ο Πίνακας 22-1 παραθέτει τη φυσική αφθονία διαφόρων ισοτόπων. Για τον άνθρακα, το 98,93% των ατόμων είναι ^{12}C και το 1,07% είναι ^{13}C .



ΠΙΝΑΚΑΣ 22-2 Συντελεστές ισοτοπικής αφθονίας (%) για την ερμηνεία των φασμάτων μάζας

ΠΙΝΑΚΑΣ 22-2 Συντελεστές ισοτοπικής αφθονίας (%) για την ερμηνεία των φασμάτων μάζας						
Στοιχείο	X + 1	X + 2	X + 3	X + 4	X + 5	X + 6
H	0,012n					
C	1,08n	0,005 8n(n - 1)				
N	0,369n					
O	0,038n	0,205n				
F	0					
Si	5,08n	3,35n	0,170n(n - 1)	0,056n(n - 1)		
P	0					
S	0,801n	4,52n	0,036n(n - 1)	0,102n(n - 1)		
Cl	—	32,0n	—	5,11n(n - 1)	—	0,544n(n - 1)(n - 2)
Br	—	97,3n	—	47,3n(n - 1)	—	15,3n(n - 1)(n - 2)
I	0					
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Για μια κορυφή σε $m/z = X$ που περιέχει n άτομα άνθρακα, η ένταση από τον άνθρακα στο X + 1 είναι $n \times 1,08\%$ της έντασης στο X. Η ένταση στο X + 2 είναι $n(n - 1) \times 0,005 8\%$ της έντασης στο X. Η συνεισφορά από ισότοπα άλλων ατόμων στο ιόν είναι προσθετικές.						

Σχετική ένταση ισοτοπικών κορυφών

Ο λόγος των δύο ισοτόπων είναι $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,07/98,93 = 0,0108$.
Όλο σχεδόν το υδρογόνο είναι ^1H (πρωτόνιο), με μόλις 0,012% ^2H (δευτέριο).

Ένταση του $M + 1$ σε σχέση με το μοριακό ιόν για το C_nH_m :

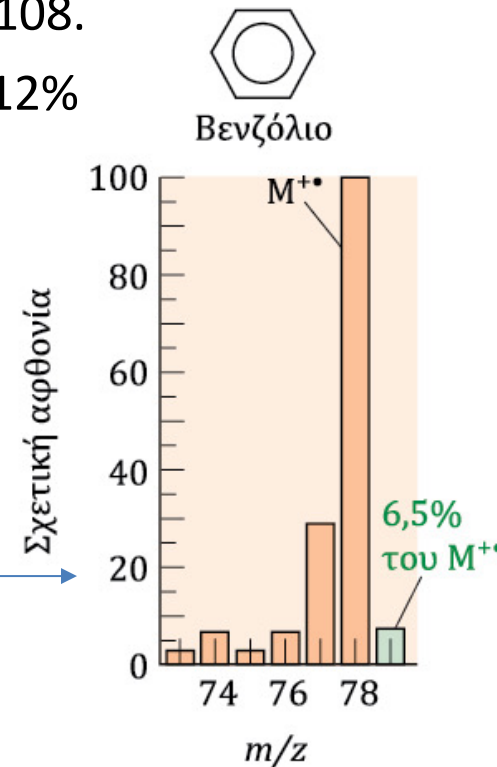
$$\text{Ένταση} = n \times 1.08\% + m \times 0.012\%$$

Από ^{13}C

Από ^2H

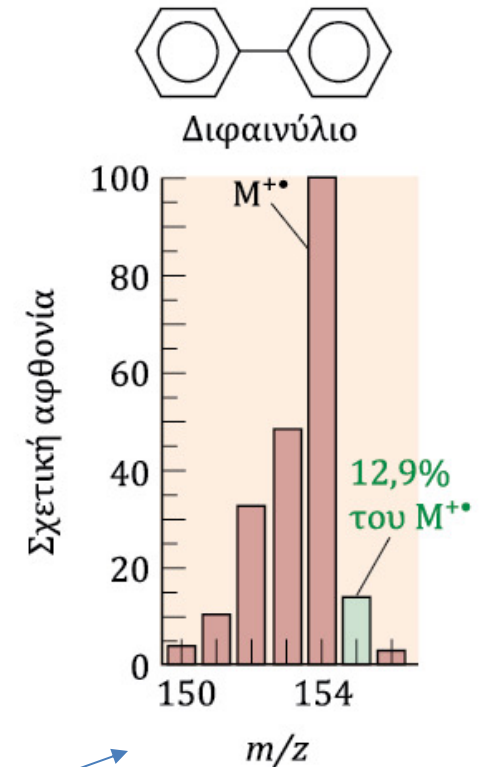
Βενζόλιο (C_6H_6):

$$\text{Ένταση} = 6(1.08\%) + 6(0.012\%) = \boxed{6.55\%}$$



Διφαινύλιο ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$):

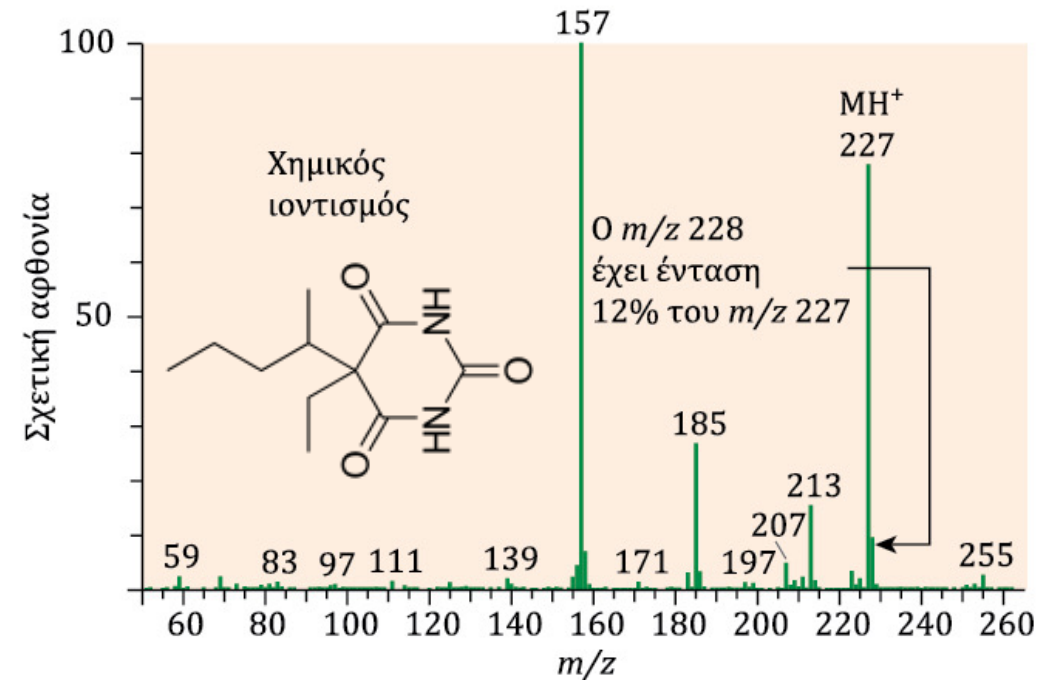
$$\text{Ένταση} = 12(1.08\%) + 10(0.012\%) = \boxed{13.1\%}$$



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Αφουγκραζόμενοι ένα φάσμα μάζας

Στο φάσμα μάζας χημικού ιοντισμού της πεντοβαρβιτάλης στην Εικόνα 22-8, η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση στο άνω άκρο του φάσματος μάζας στον m/z 227 εικάζεται ότι είναι MH^+ .

Εάν αυτό ισχύει, τότε η ονομαστική μάζα του M είναι 226. Ο κανόνας του αζώτου μας λέει ότι ένα μόριο με άρτια μάζα πρέπει να έχει έναν άρτιο αριθμό ατόμων αζώτου. Εάν γνωρίζετε από τη στοιχειακή ανάλυση ότι η ένωση περιέχει μόνο C, H, N και O, πόσα άτομα άνθρακα θα βρίσκονται στο μόριο;



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Αφουγκραζόμενοι ένα φάσμα μάζας

Λύση: Η κορυφή σε m/z 228 έχει το 12,0% του ύψους της κορυφής στον m/z 227. Ο Πίνακας 22-2 μας λέει ότι n άτομα άνθρακα θα συνεισφέρουν ένταση $n \times 1,08\%$ στον m/z 228 από τον ^{13}C . Οι συνεισφορές από τα ^2H και ^{17}O είναι μικρές. Το ^{15}N συνεισφέρει περισσότερο, αλλά υπάρχουν, πιθανώς, λίγα άτομα αζώτου στην ένωση. Η πρώτη μας προσέγγιση είναι

$$\text{Αριθμός ατόμων C} = \frac{\text{Ένταση για M+1}}{\text{Συνεισφορά ανά άτομο C}} = \frac{12.0\%}{1.08\%} = 11.1 \approx 11$$

Η πραγματική σύσταση του MH^+ στον m/z 227 είναι $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2$. Από τους συντελεστές του Πίνακα 22-2, η θεωρητική ένταση στον m/z 228 είναι

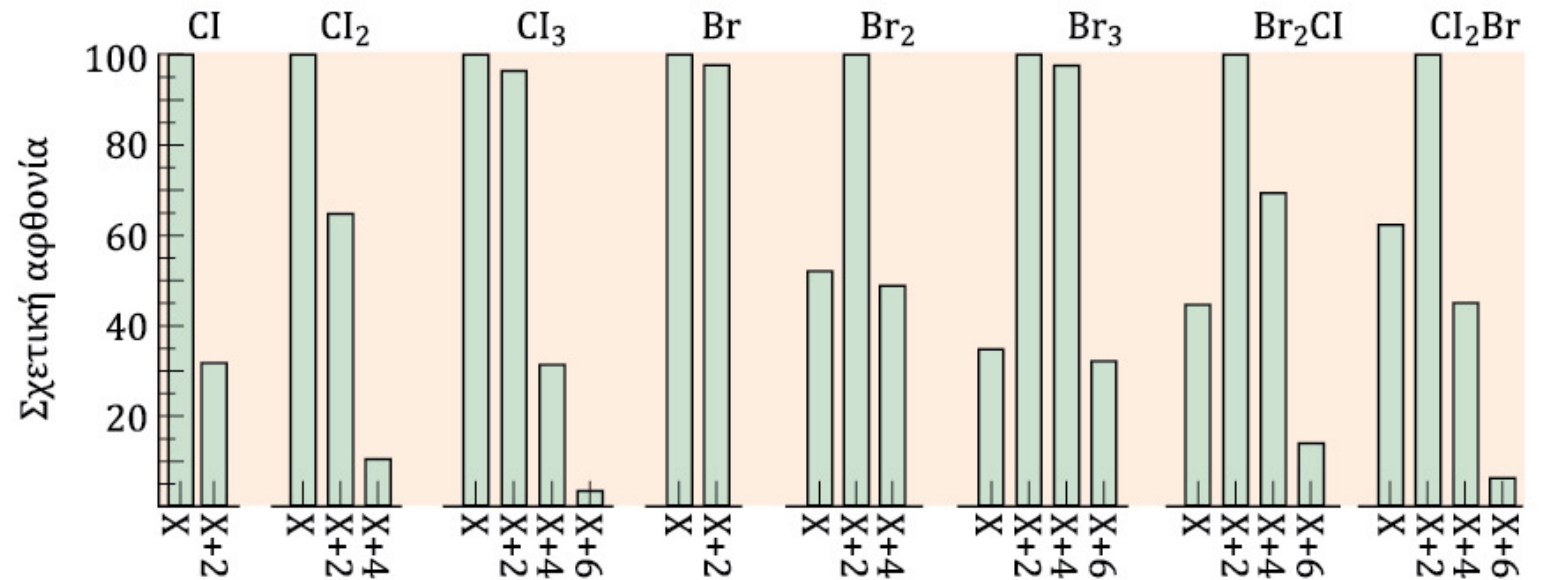
$$\begin{array}{ccccccc} \text{Ένταση} = & 11 \times 1.08\% & + & 19 \times 0.012\% & + & 3 \times 0.038\% & + & 2 \times 0.369\% & = & 13.0\% \\ & ^{13}\text{C} & & ^2\text{H} & & ^{17}\text{O} & & ^{15}\text{N} & & \end{array}$$

Η θεωρητική ένταση βρίσκεται εντός της αβεβαιότητας 10% της μετρούμενης τιμής του 12,0%.

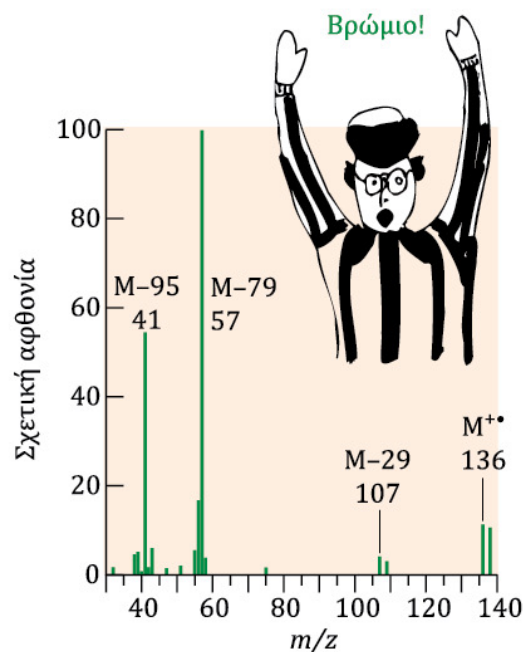
Ισοτοπικές σχηματομορφές για χημικά σωματίδια που περιέχουν Cl και Br.

Τα ιόντα που περιέχουν Cl ή Br έχουν χαρακτηριστικές ισοτοπικές κορυφές που φαίνονται στην Εικόνα 22-12.14.

ΕΙΚΟΝΑ 22-12 Υπολογισμένες ισοτοπικές σχηματομορφές για χημικά σωματίδια που περιέχουν Cl και Br.



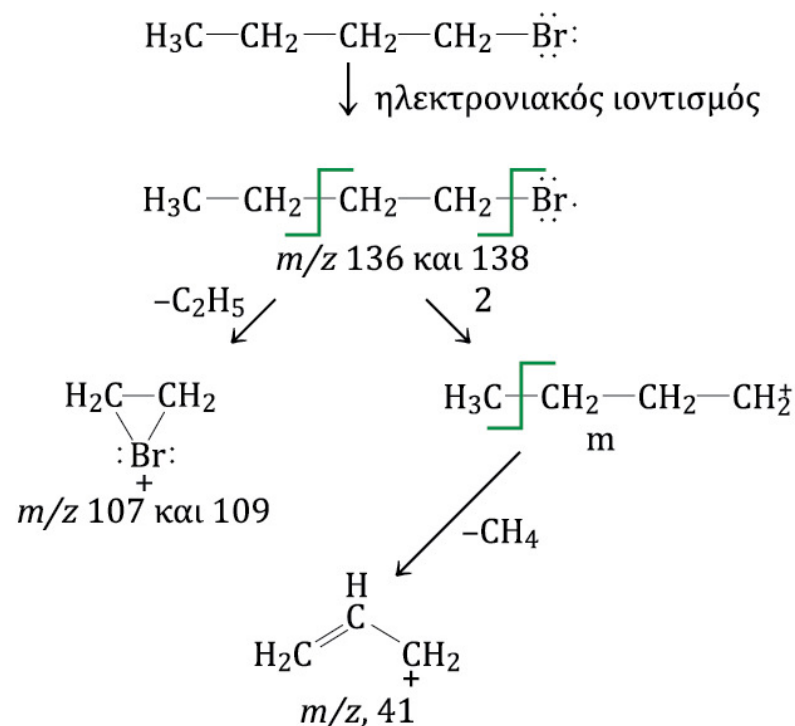
Ισοτοπικά μοτίβα βρωμίου



ΕΙΚΟΝΑ 22-13 Φάσμα μάζας ηλεκτρονικού ιοντισμού (70 eV) του 1-βρωμοβουτανίου. [Πηγή A. Illies, P. B. Shevlin, G. Childers, M. Peschke, and J. Tsai, "Mass Spectrometry for Large Undergraduate Laboratory Sections," *J. Chem. Ed.* **1995**, 72, 717. Referee from Maddy Harris].

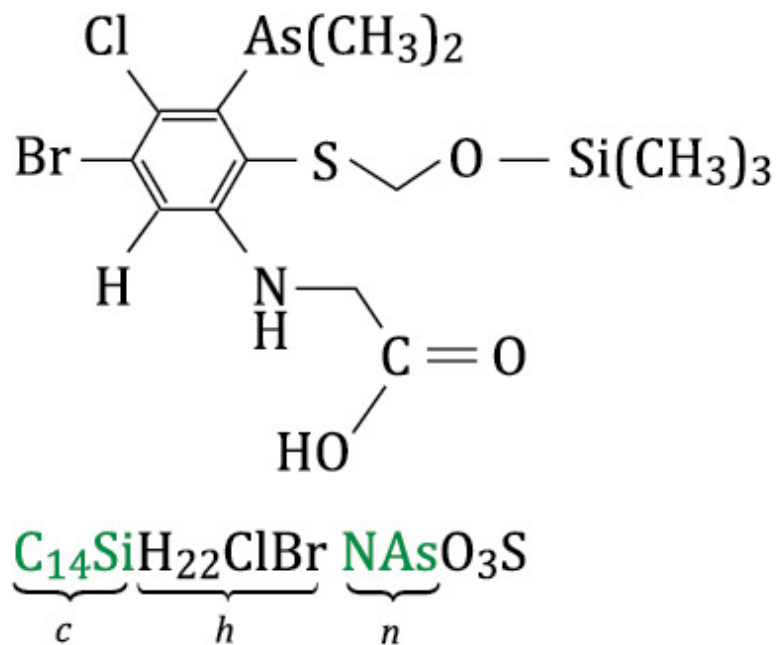
Το φάσμα μάζας του 1-βρωμοβουτανίου στην Εικόνα 22-13 έχει δύο σχεδόν ίσες κορυφές στα m/z 136 και 138, υποδηλώνοντας έντονα ότι το μοριακό ιόν περιέχει ένα άτομο Br.

Το θραύσμα σε m/z 107 έχει σχεδόν ίσο «σύντροφο» σε m/z 109, υποδηλώνοντας ότι αυτό το ιόν του θραύσματος περιέχει Br.



Δακτύλιοι + διπλοί δεσμοί

Εάν γνωρίζουμε τη σύσταση ενός μοριακού ιόντος και θέλουμε να προτείνουμε τη δομή του, μια εύχρηστη εξίσωση δίνει τον αριθμό των **δακτυλίων + διπλών δεσμών** (R + DB):



$$R + DB = c - h/2 + n/2 + 1$$

$$R + DB = (14 + 1) - \frac{22 + 1 + 1}{2} + \frac{1 + 1}{2} + 1 = 5$$

Το μόριο έχει έναν δακτύλιο + τέσσερις διπλούς δεσμούς. Να σημειωθεί ότι το c περιλαμβάνει τα C + Si, το h τα H + Cl + Br, και το n περιλαμβάνει τα N + As.

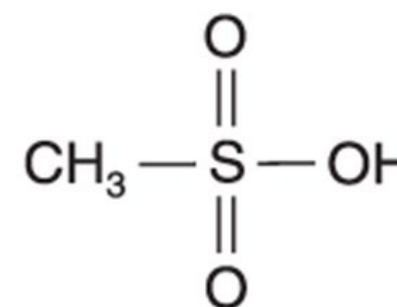
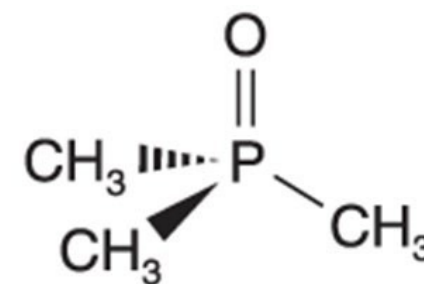
όπου c είναι ο αριθμός των ατόμων της Ομάδας 14 (C, Si κ.λπ., που όλα φτιάχνουν τέσσερις δεσμούς), h είναι ο αριθμός των ατόμων H + αλογόνου (φτιάχνουν έναν δεσμό) και n είναι ο αριθμός των ατόμων της Ομάδας 15 (N, P, As κ.λπ., τα οποία φτιάχνουν τρεις δεσμούς). Τα άτομα της Ομάδας 16 (O, S κ.λπ., που φτιάχνουν δύο δεσμούς) δεν συμμετέχουν στην εξίσωση.

Εξαιρέσεις στον κανόνα δακτυλίων + διπλών δεσμών

Αν ο P σχηματίζει περισσότερους από τρεις δεσμούς ή αν το S σχηματίζει περισσότερους από δύο δεσμούς, η Εξίσωση 22-6 δεν περιλαμβάνει αυτούς τους επιπλέον δεσμούς. Παραδείγματα που δεν ακολουθούν την Εξίσωση 22-6:

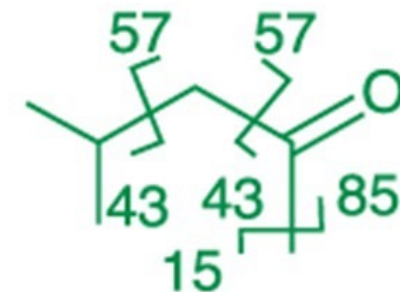
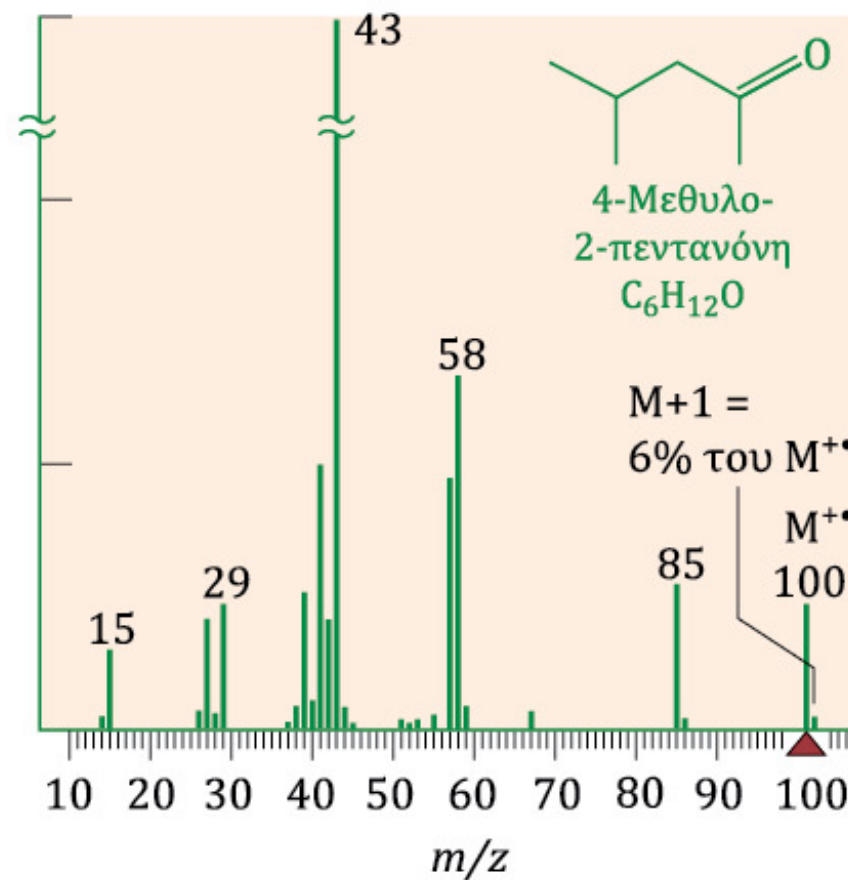
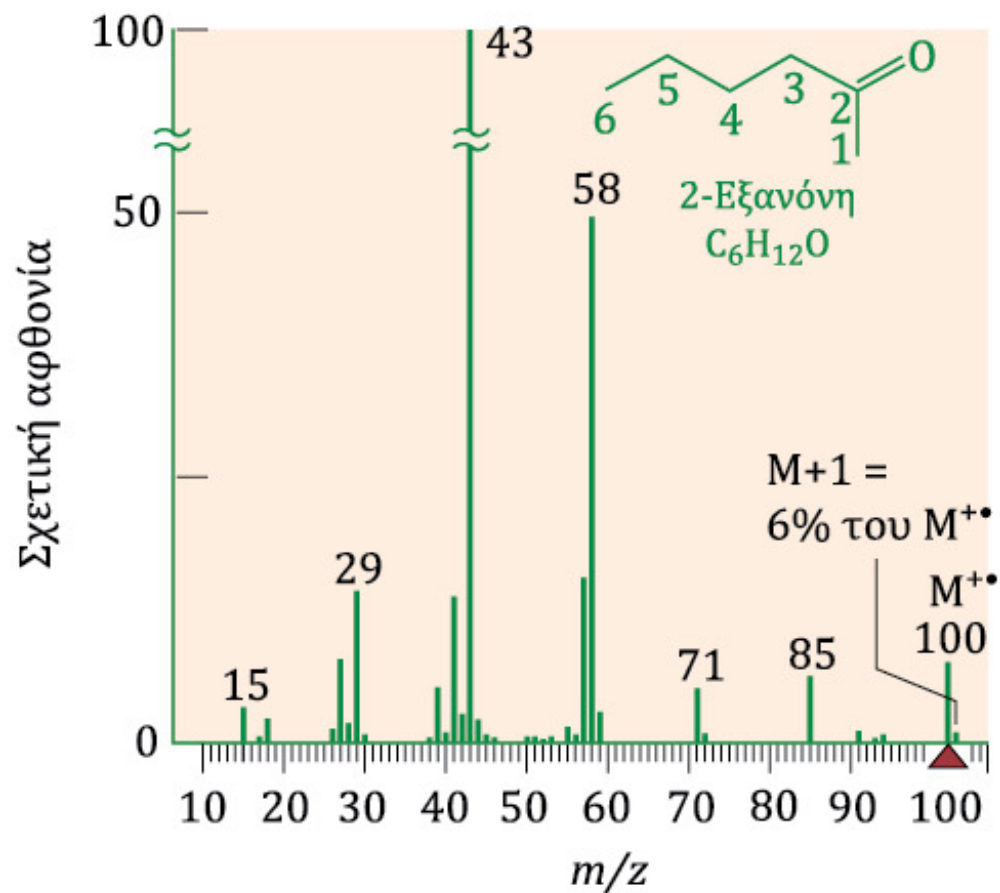
Μαθηματικός τύπος δακτυλίων + διπλών:

$$R + DB = c - h/2 + n/2 + 1$$



(22-6)

Ταυτοποιώντας την κορυφή του μοριακού ιόντος



Οι κοινές απώλειες περιλαμβάνουν 15 (CH_3), 17 (OH ή NH_3), 18 (H_2O), 29 (C_2H_5), 31 (OCH_3) και 43 Da (CH_3CO ή C_3H_7).

Ερμηνεύοντας σχηματομορφές θραυσμάτων

Σχάσεις δεσμών της 4-μεθυλο-2-πεντανόνης, που παράγει ιόντα σε m/z 15, 85, 43, και 57:

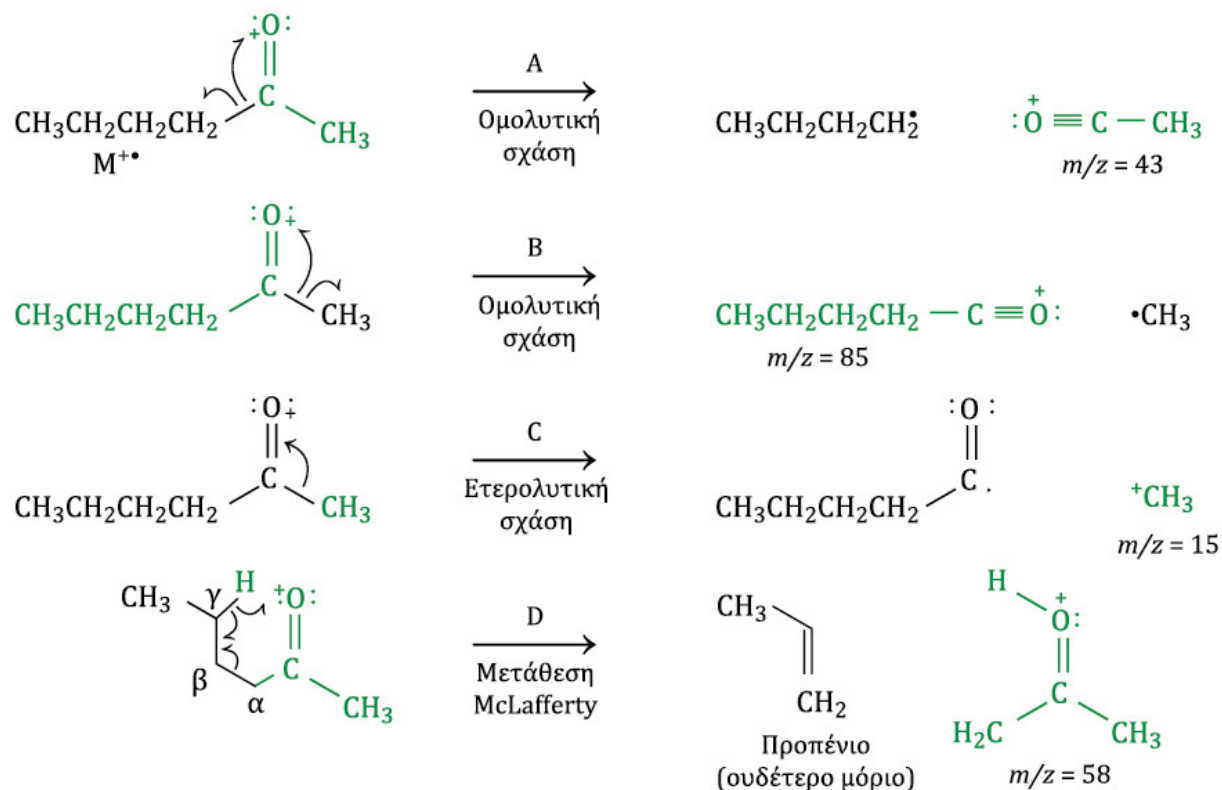
↷ είναι η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου
↷ είναι η μεταφορά δύο ηλεκτρονίων

Τύποι σχάσης δεσμών:

- **Ομολυτική σχάση:** ένα ηλεκτρόνιο παραμένει σε κάθε θραύσμα.
- **Ετερολυτική σχάση:** Και τα δύο ηλεκτρόνια παραμένουν σε κάθε θραύσμα.

Σε γενικές γραμμές, οι μεγαλύτερες κορυφές αντιστοιχούν στα πιο σταθερά θραύσματα.

EIKONA 22-16 Τέσσερις πιθανοί τρόποι θραυσματοποίησης του μοριακού ιόντος της 2-εξανόνης.



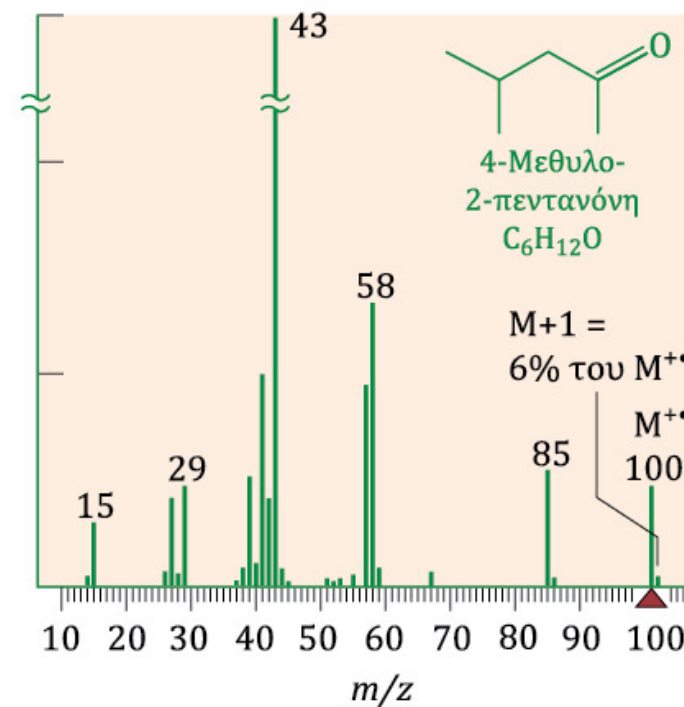
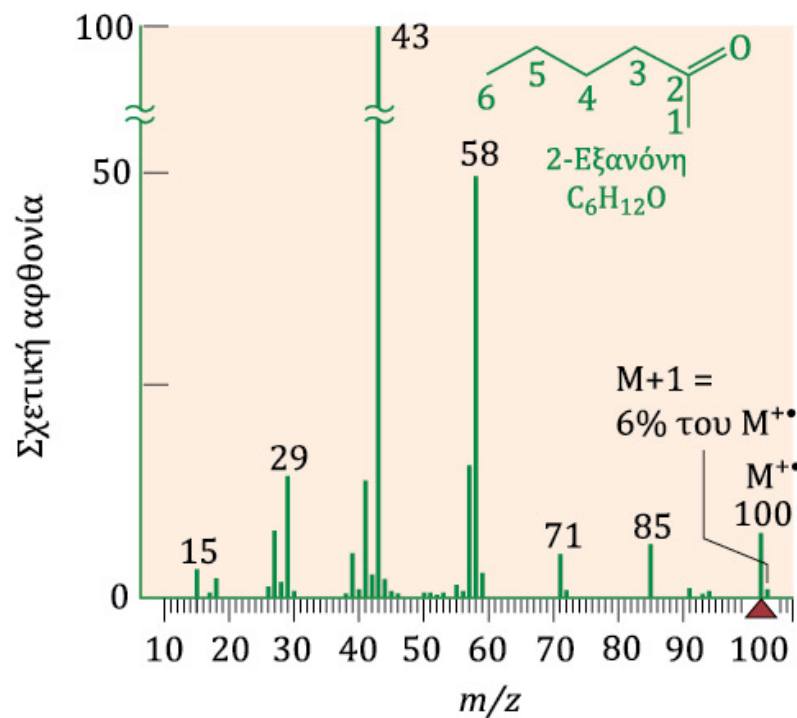
EIKONA 22-16 Τέσσερις πιθανοί τρόποι θραυσματοποίησης του μοριακού ιόντος της 2-εξανόνης.

Ερμηνεύοντας σχηματομορφές θραυσμάτων

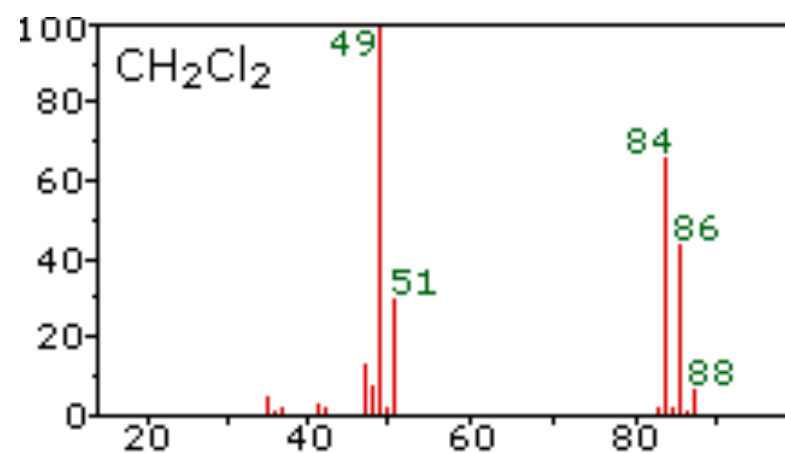
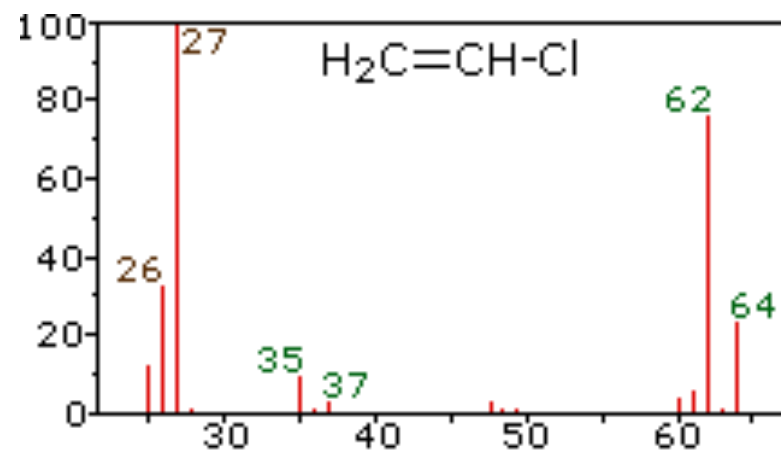
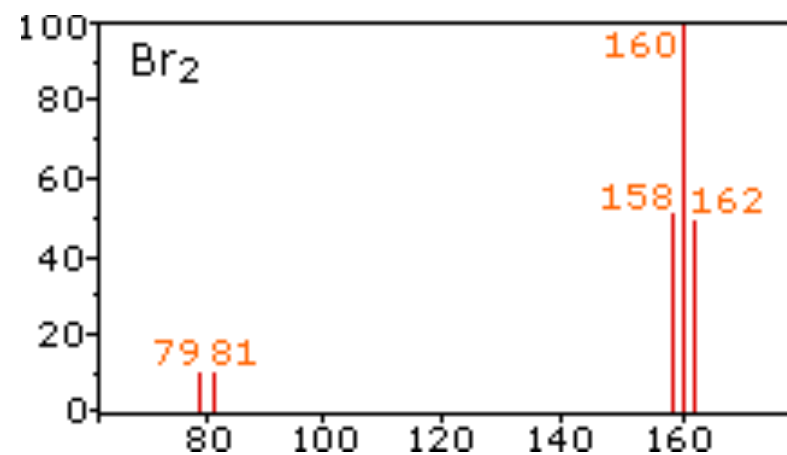
Η κύρια διαφορά είναι μια κορυφή σε m/z 71 για τη 2-εξανόνη που απουσιάζει από το φάσμα μάζας της 4-μεθυλο-2-πεντανόνης.

Η κορυφή σε m/z 71 προκύπτει από την απώλεια της ρίζας αιθυλίου, $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ από $\text{M}^+\cdot$.

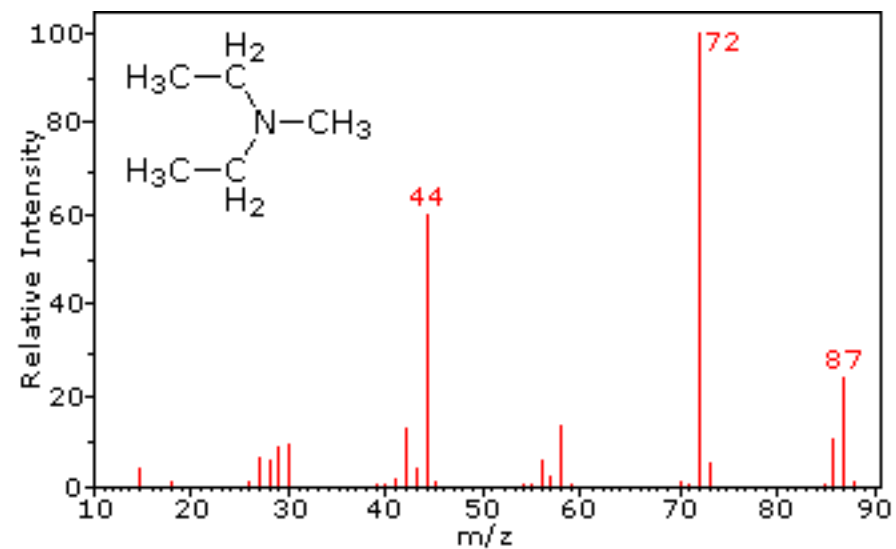
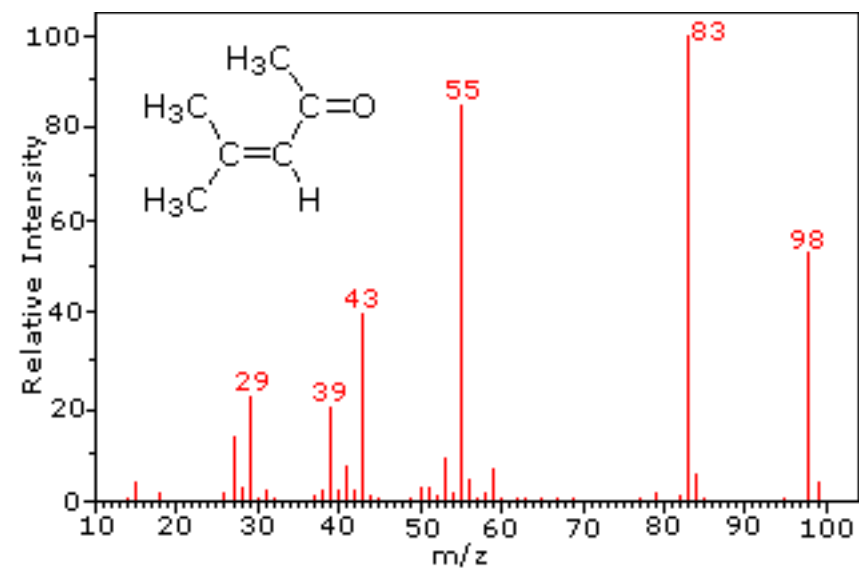
Η ρίζα του αιθυλίου προέρχεται από άτομα άνθρακα 5 και 6 της 2-εξανόνης. Δεν υπάρχει απλός τρόπος για να αποσπαστεί μια ρίζα αιθυλίου από την 4μεθυλο-2-πεντανόνη.

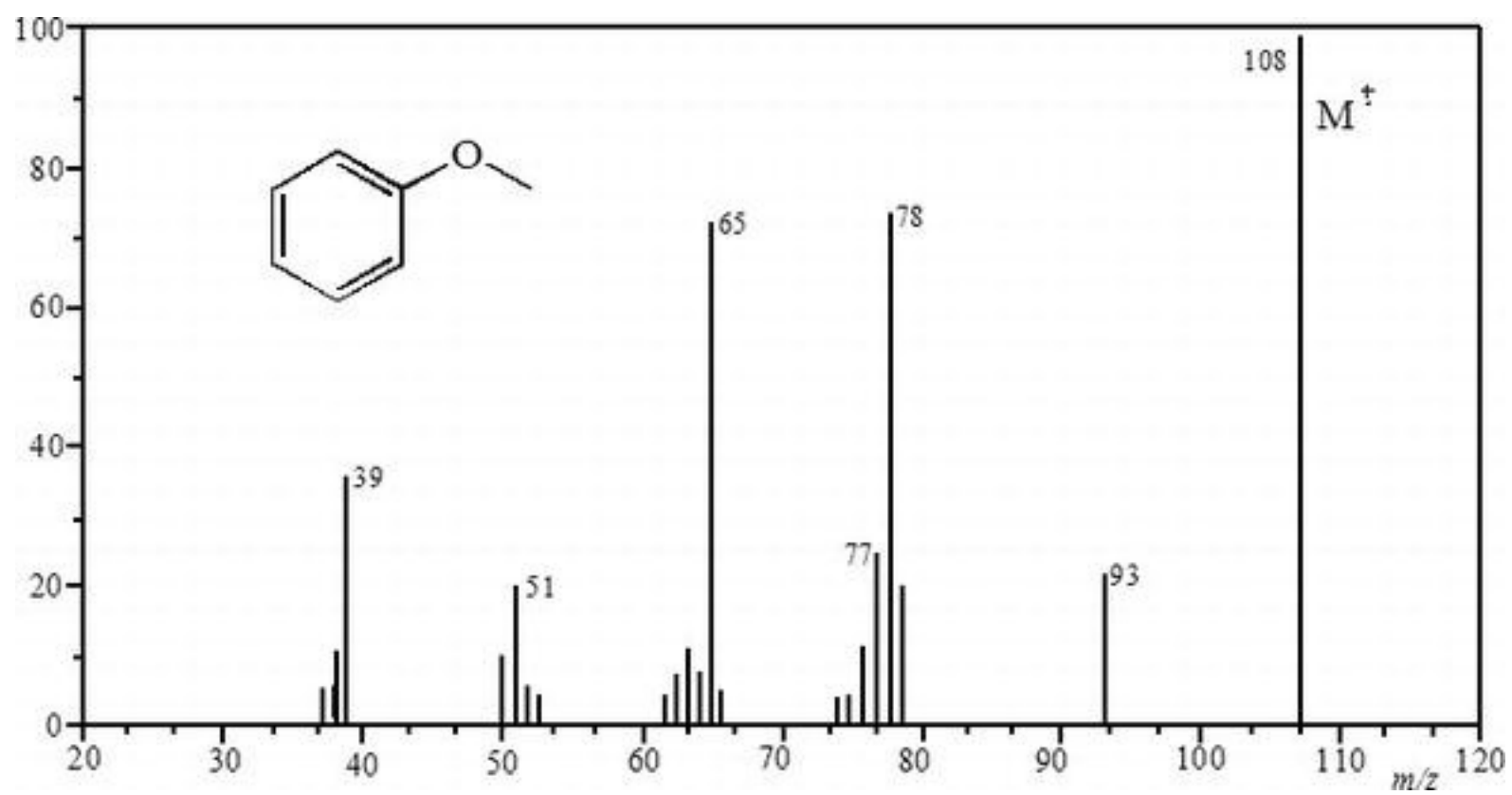


Ασκήσεις

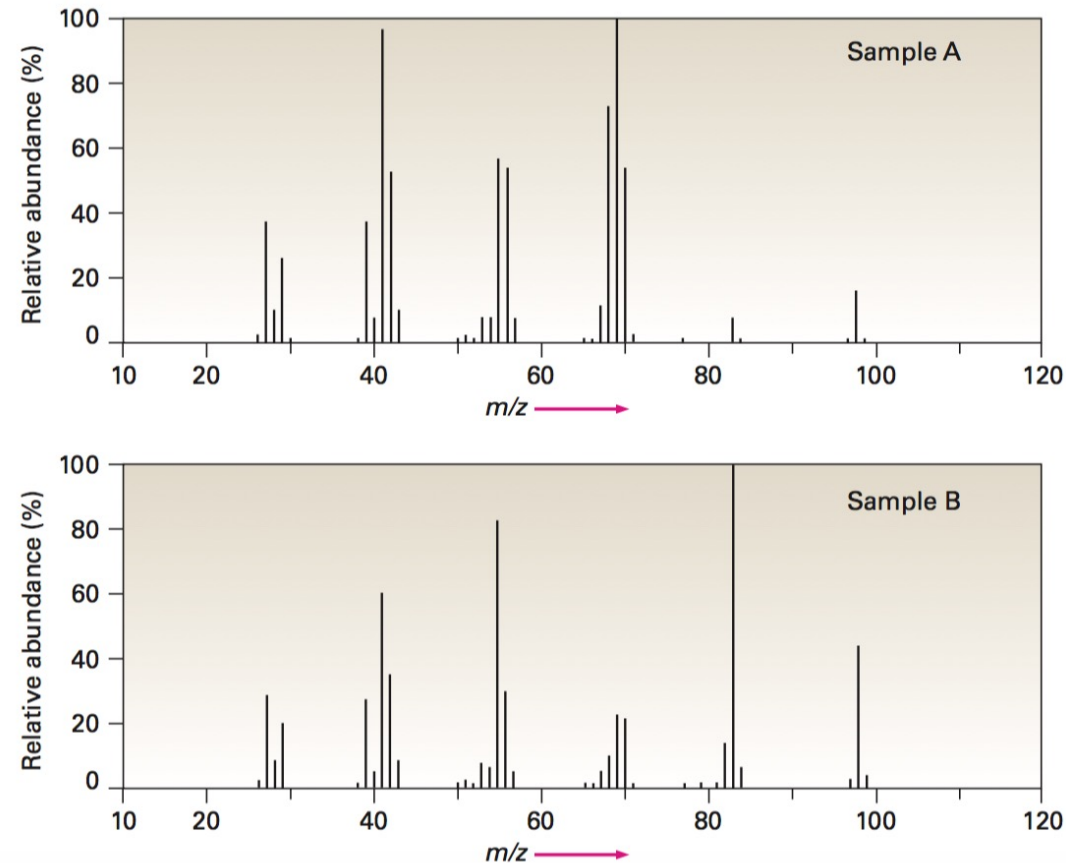


Ασκήσεις



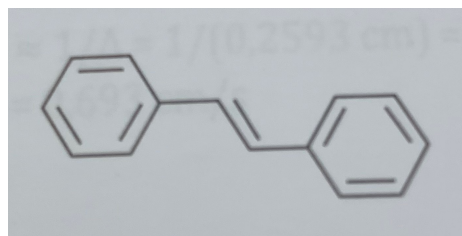


Ας υποθέσουμε ότι έχετε δύο δείγματα: αιθυλοκυκλοπεντάνιο και μεθυλκυκλοεξάνιο. Πώς θα χρησιμοποιούσατε τη φασματομετρία μάζας για να ξεχωρίσετε τις δύο ενώσεις μεταξύ τους;



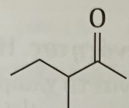
Βρείτε τον αριθμό των δακτυλίων και των διπλών δεσμών σε ένα μόριο με την σύσταση $C_{14}H_{12}$ και σχεδιάστε μια εύλογη δομή.

$R + DB = c - h/2 + n/2 + 1 = 14 - 12/2 + 0/2 + 1 = 9$ Μόριο με 2 δακτυλίους και 7 διπλούς δεσμούς

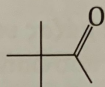


όπου c είναι ο αριθμός των ατόμων της Ομάδας 14 (C, Si κ.λπ., που όλα φτιάχνουν τέσσερις δεσμούς), h είναι ο αριθμός των ατόμων (H + αλογόνου) (φτιάχνουν έναν δεσμό) και n είναι ο αριθμός των ατόμων της Ομάδας 15 (N, P, As κ.λπ., τα οποία φτιάχνουν τρεις δεσμούς). Τα άτομα της Ομάδας 16 (O, S κ.λπ., που φτιάχνουν δύο δεσμούς) δεν συμμετέχουν στην εξίσωση.

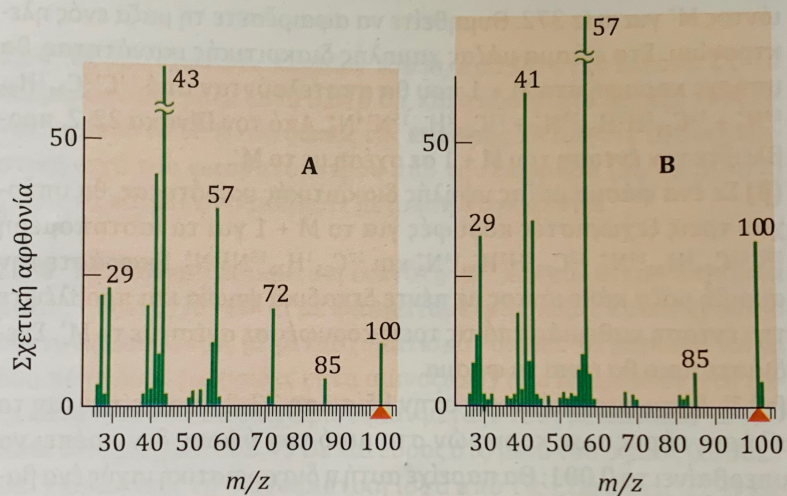
22-E (α) Τα φάσματα Α και Β ανήκουν σε ισομερή του $C_6H_{12}O$. Με το σκεπτικό της Εικόνας 22-16, εξηγήστε ποιο ισομερές ταιριάζει με κάθε φάσμα.



3-μεθυλο-2-πεντανόνη



3,3-διμεθυλο-2-βουτανόνη



Φάσματα μάζας ισομερικών κετονών με σύσταση $C_6H_{12}O$. [Από NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database⁷].

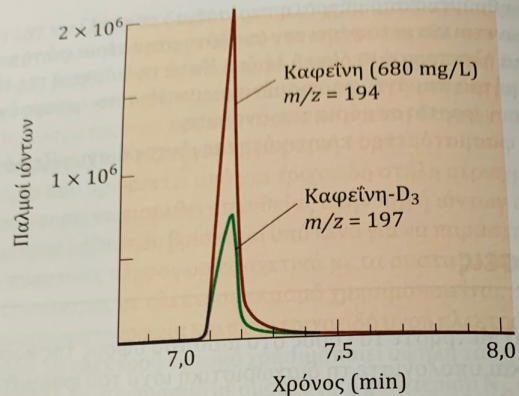
(β) Η ένταση της κορυφής $M + 1$ σε m/z 101 πρέπει να είναι λανθασμένη και στα δύο φάσματα. Λείπει εντελώς από το φάσμα Α και είναι πολύ έντονη (15,6% της έντασης του M^{++}) στο φάσμα Β. Ποια πρέπει να είναι η ένταση του $M + 1$ σε σχέση με το M^{++} για τη σύσταση $C_6H_{12}O$;

$$\text{Intensity} = 6 \times 1.08\% + 12 \times 0.012\% + 1 \times 0.038\% = 6.7\%$$

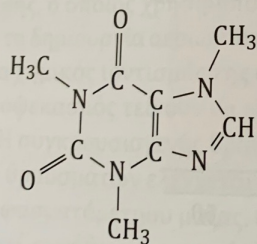
^{13}C

2H

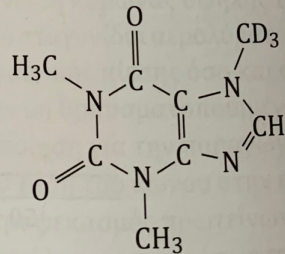
^{17}O



Χρωματογράφημα μάζας παρακολούθησης επιλεγμένου ιόντος που δείχνει την καφεΐνη και την καφεΐνη-D₃ που εκλύονται από την τριχοειδή αεριο-χρωματογραφική στήλη. [Πηγή D. W. Hill, B. T. McSharry, and L. S. Trzupsek, "Quantitative Analysis by Isotopic Dilution Using Mass Spectrometry," *J. Chem. Ed.* **1988**, 65, 907].



Καφεΐνη (M = 194 Da)



Καφεΐνη-D₃ (M = 197 Da)

Υποθέστε ότι ελήφθησαν τα ακόλουθα δεδομένα για πρότυπα μείγματα:

Καφεΐνη (mg/L)	Καφεΐνη -D ₃ (mg/L)	Εμβαδό κορυφής καφεΐνης	Εμβαδό κορυφής καφεΐνης-D ₃
$13,60 \times 10^2$	$3,70 \times 10^2$	11438	2992
$6,80 \times 10^2$	$3,70 \times 10^2$	6068	3237
$3,40 \times 10^2$	$3,70 \times 10^2$	2755	2819

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Ο όγκος έγχυσης ήταν διαφορετικός σε καθέναν από τους τρεις προσδιορισμούς.

(α) Υπολογίστε τον μέσο συντελεστή απόκρισης στην εξίσωση

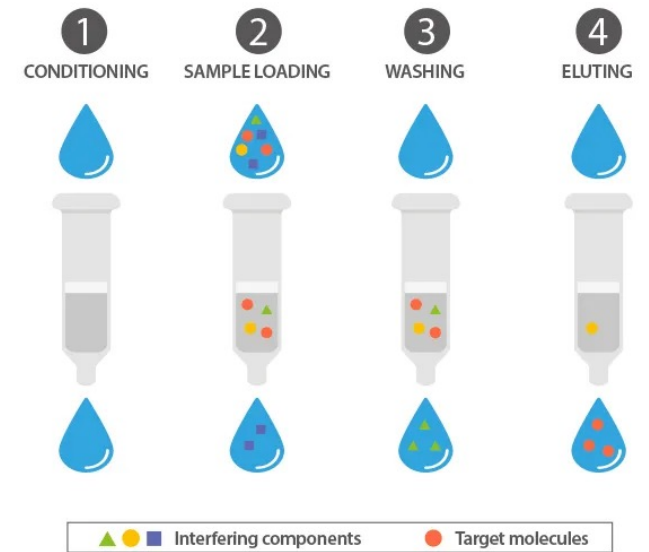
$$\frac{\text{Εμβαδό αναλυτικού σήματος}}{\text{Εμβαδό σήματος προτύπου}} = F \left(\frac{\text{συγκέντρωση αναλύτη}}{\text{συγκέντρωση προτύπου}} \right)$$

$$F=1.04$$

(β) Για την ανάλυση αναψυκτικού τύπου κόλα, 1,000 mL αναψυκτικού υποβλήθηκε σε επεξεργασία με 50,0 μL προτύπου διαλύματος που περιείχε 1,11 g/L καφεΐνης-D3 σε μεθανόλη. Το συνδυασμένο διάλυμα διαβιβάστηκε μέσω μιας μικροστήλης εκχύλισης στερεής φάσης που κατακρατεί την καφεΐνη. Οι πολικές διαλυμένες ουσίες εκπλύθηκαν με νερό. Στη συνέχεια, η καφεΐνη παραλήφθηκε από τη μικροστήλη με οργανικό διαλύτη και ο διαλύτης εξατμίστηκε μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα διαλυτοποιήθηκε σε 50 μL μεθανόλης για αεριοχρωματογραφία. Τα εμβαδά των κορυφών ήταν 1144 για m/z 197 και 1733 για m/z 194. Υπολογίστε τη συγκέντρωση της καφεΐνης (mg/L) στο αναψυκτικό.

$$C_{\text{IS}} = 52,8 \text{ mg/L}$$

$$C_{\text{caf}} = 76,9 \text{ mg/L}$$



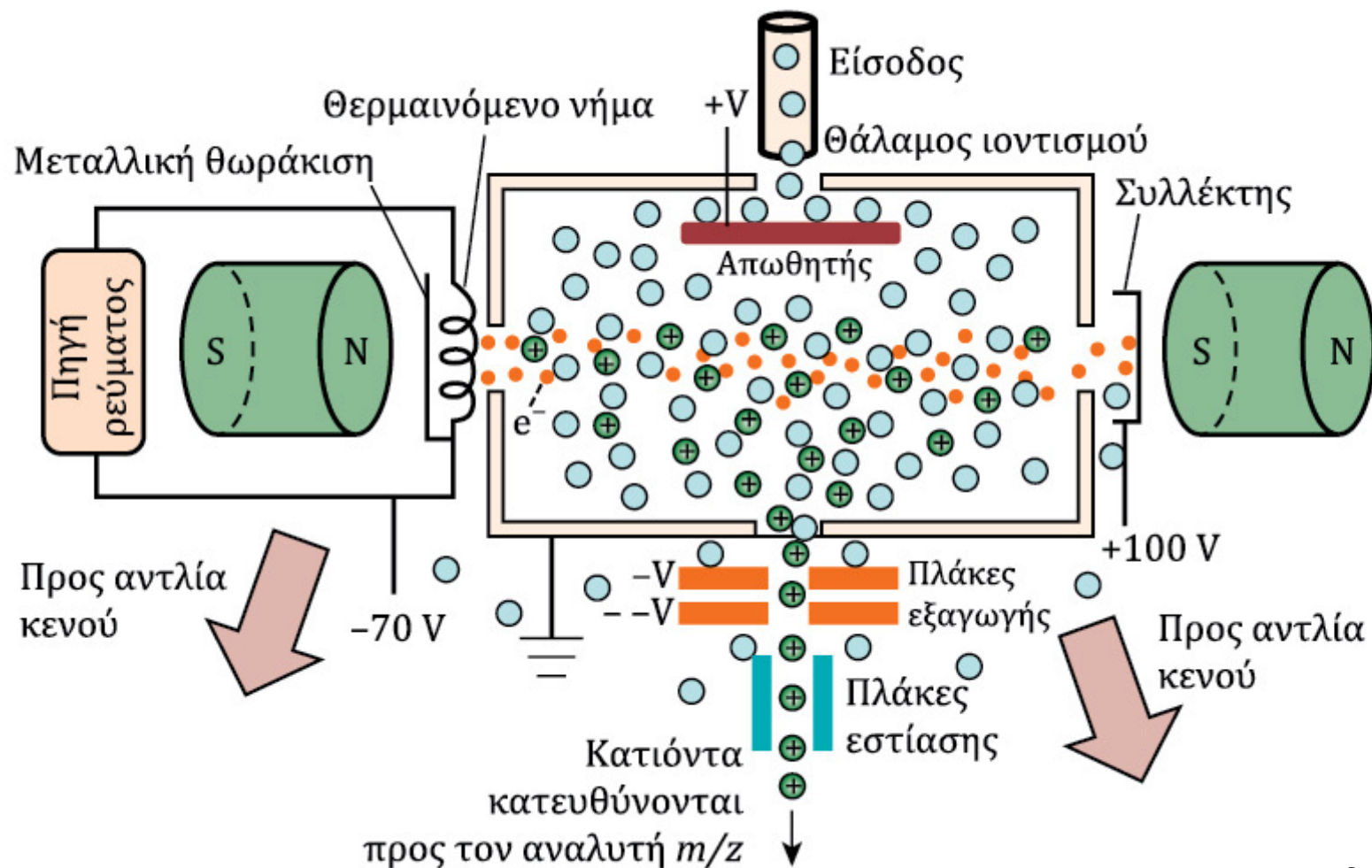
22-3 Τύποι φασματομέτρων μάζας

Τύποι φασματομέτρων μάζας

Εξετάζουμε τώρα μερικούς από τους συνηθισμένους τύπους φασματομέτρων μάζας.

- Τετραπολικό φασματοόμετρο μάζας μετάδοσης
- Φασματοόμετρο μάζας χρόνου πτήσης
- Η γραμμική τετραπολική παγίδα ιόντων
- Φασματοόμετρο μάζας Orbitrap

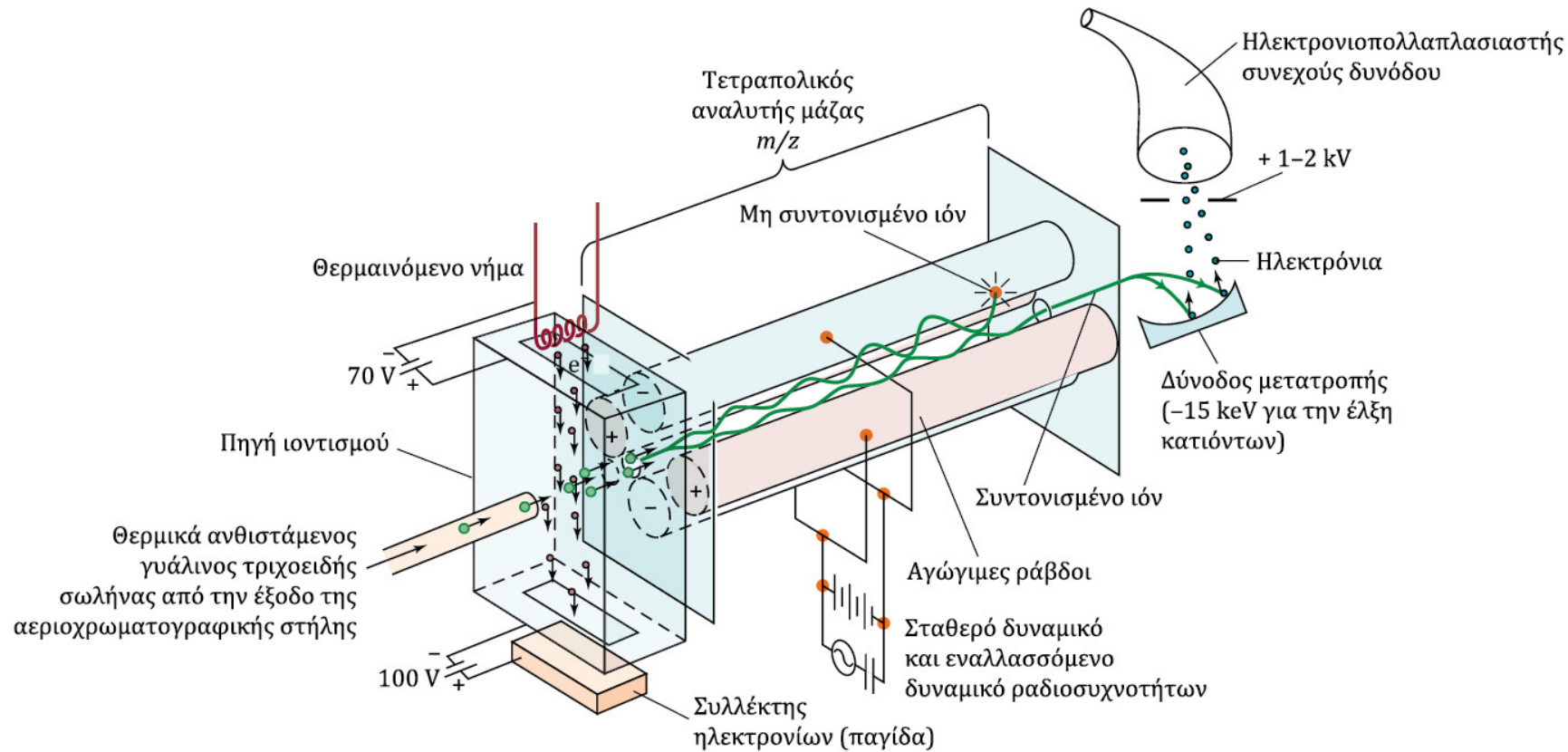
Ηλεκτρονικός ιοντισμός



ΕΙΚΟΝΑ 22-5 Πηγή ηλεκτρονικού ιοντισμού για τη φασματομετρία μάζας.



Τετραπολικό φασματομέτρο μάζας μετάδοσης

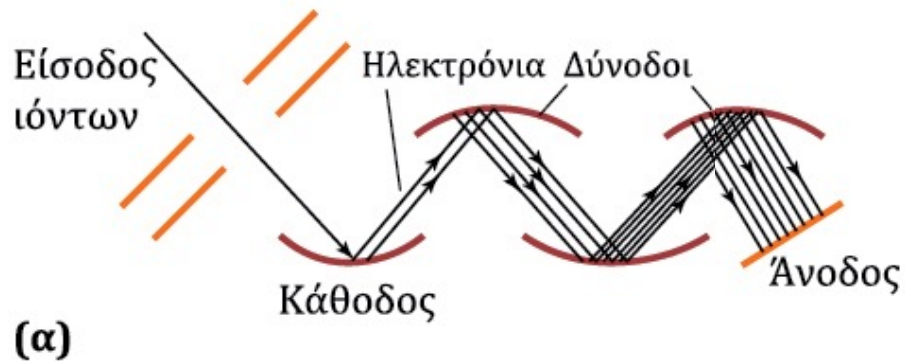


EIKONA 22-17 Φασματομέτρο μάζας τετραπολικής μετάδοσης.

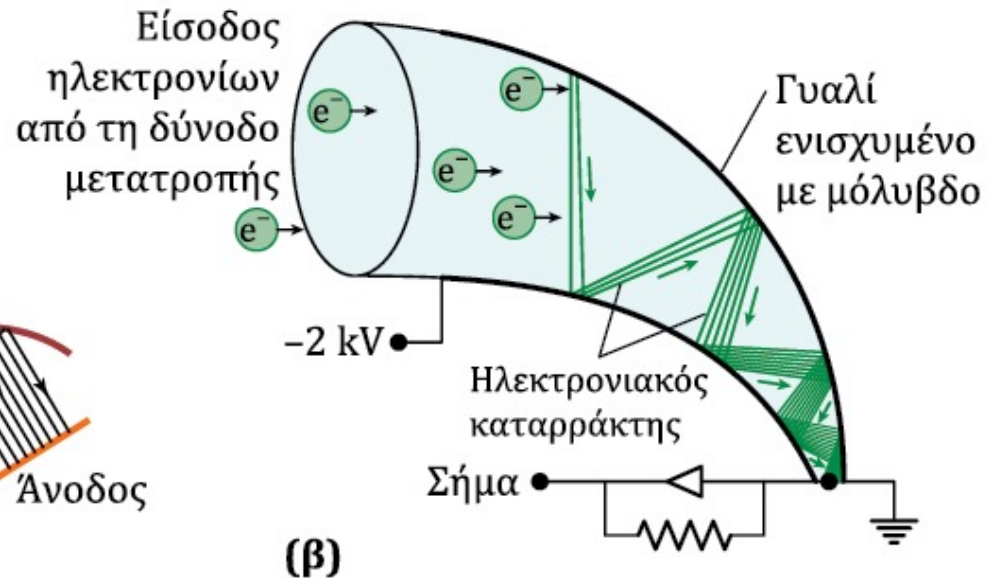
Το ηλεκτρικό πεδίο εκτρέπει τα ιόντα σε σύνθετες τροχιές καθώς αυτά μετακινούνται από τον θάλαμο ιοντισμού προς τον ανιχνευτή, επιτρέποντας μόνο στα ιόντα με έναν συγκεκριμένο λόγο μάζα-προς-φορτίο (m/z)

Ένα ηλεκτρόνιο που προσπίπτει στο τοίχωμα του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή κοντά στην είσοδο ελευθερώνει πολλά ηλεκτρόνια, τα οποία επιταχύνονται προς πιο θετικό δυναμικό βαθύτερα στο κέρατο. Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο παράγει $\sim 10^6$ έως 10^8 ηλεκτρόνια στο στενό άκρο του κέρατου.

Ανιχνευτής- ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής διακριτών δυνόδων



Τα ιόντα που προσκρούουν στη δύνοδο προκαλούν την εκτόξευση των ηλεκτρονίων από τη δύνοδο.

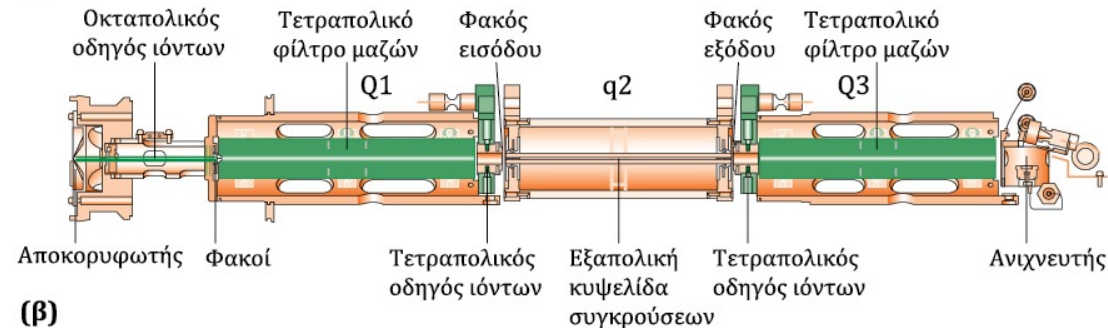
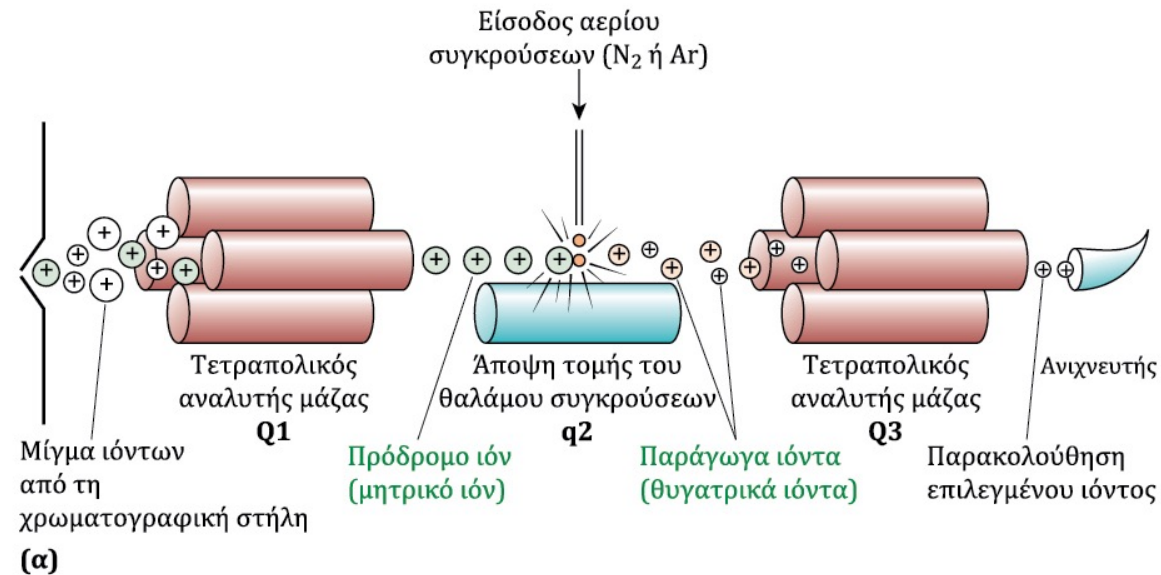


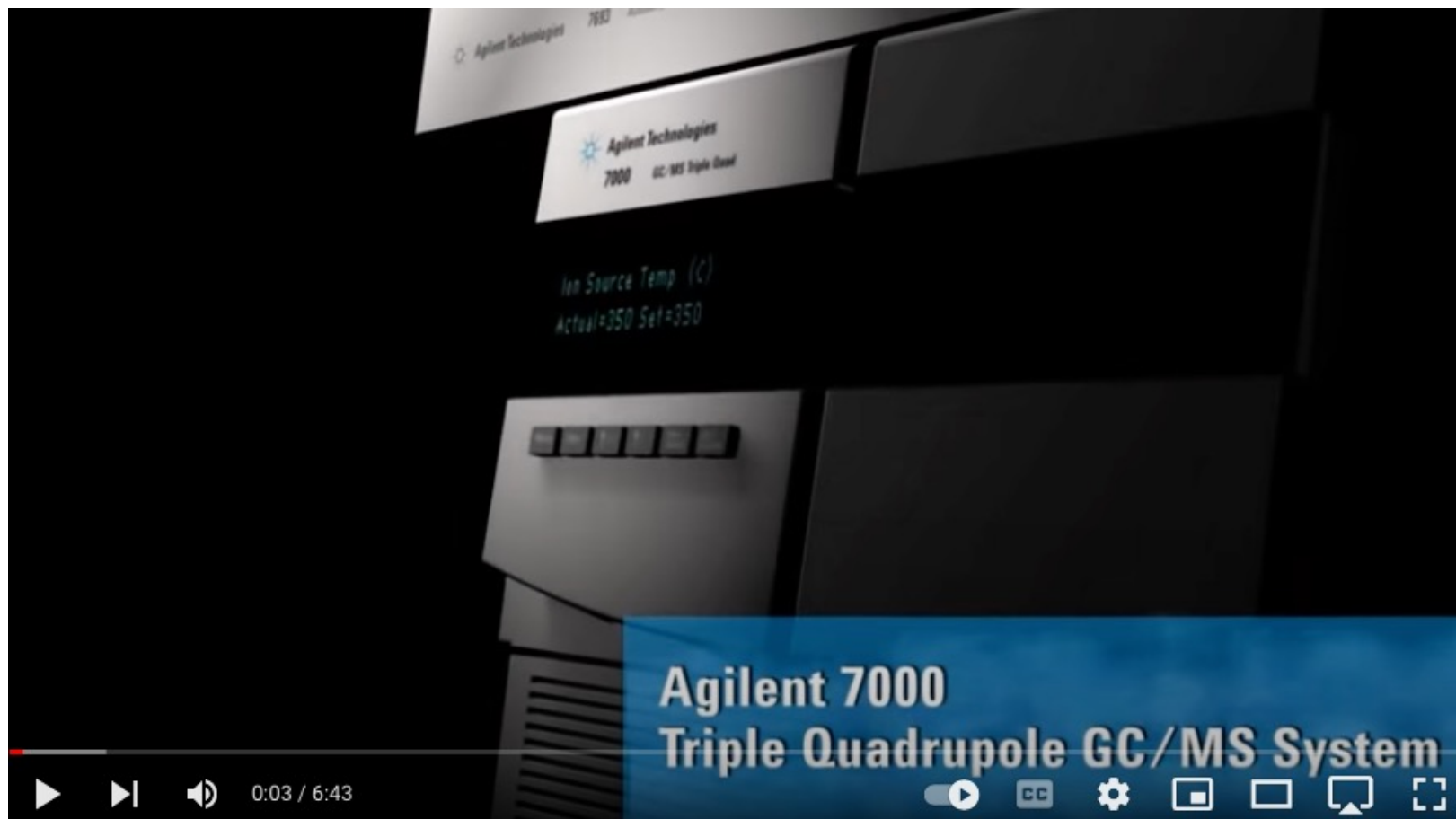
Ανιχνευτής- ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής συνεχούς δυνόδου

Συζευγμένη φασματομετρία μάζας

EIKONA 22-36 (α) Συζευγμένη φασματομετρία μάζας που επίσης καλείται MS/MS ή MS². Οι C. Enke, R. Yost και συνεργάτες εφεύραν αυτή τη διεργασία το 1978.³¹ **(β)** Εσωτερική όψη ενός φασματομέτρου μάζας με τριπλό τετράπολο. [Πηγή Agilent Technologies, Santa Clara, CA].

Η διεργασία στο q2 καλείται **συγκρουσιγενής θραυσματοποίηση**.





22-4 Διασύνδεση χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας

Διασύνδεση χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας

Το πρόβλημα της σύζευξης των δύο τεχνικών είναι να απομακρυνθεί η τεράστια περίσσεια ύλης μεταξύ του χρωματογράφου και του φασματομέτρου.

Η αέρια χρωματογραφία εξελίχθηκε με εξαιρετικό τρόπο με τη χρήση μικρής διαμέτρου τριχοειδών στηλών των οποίων το έκλουσμα δεν ξεπερνά τις δυνατότητες άντλησης του συστήματος κενού του φασματομέτρου μάζας

Η υγρή χρωματογραφία δημιουργεί έναν τεράστιο όγκο αερίου όταν ο διαλύτης εξαερώνεται στη διασύνδεση μεταξύ της στήλης και του φασματομέτρου μάζας. Σχεδόν όλο αυτό το αέριο πρέπει να απομακρυνθεί πριν το διαχωρισμό των ιόντων.

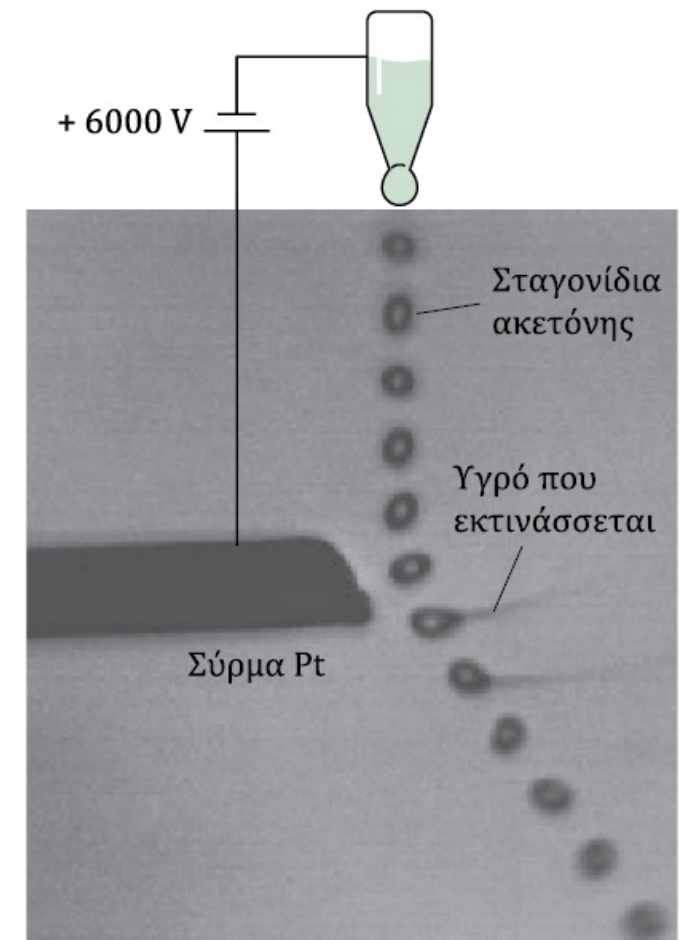
Ιοντισμός με ηλεκτροψεκασμό

Ο ηλεκτροψεκασμός είναι μια μέθοδος για την αποβολή φορτισμένων ιόντων μη πτητικών και θερμικά ασταθών μορίων, όπως πρωτεΐνες στην αέρια φάση για τη φασματομετρία μάζας

Παράδειγμα: Η Εικόνα 22-29 δείχνει τι συμβαίνει όταν σταγονίδια ακετόνης με διάμετρο 16 μm προσπίπτουν δίπλα από ένα σύρμα Pt που διατηρείται στα +6 000 V σε σχέση με το ακροφύσιο από το οποίο προήλθαν τα σταγονίδια:

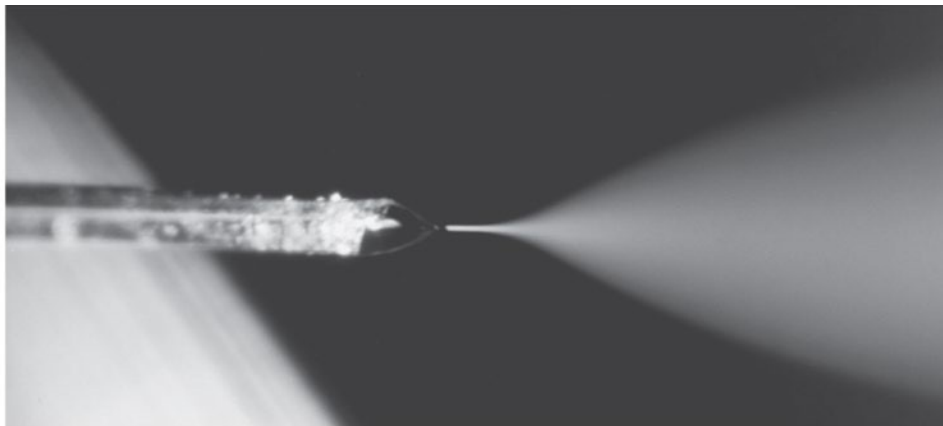
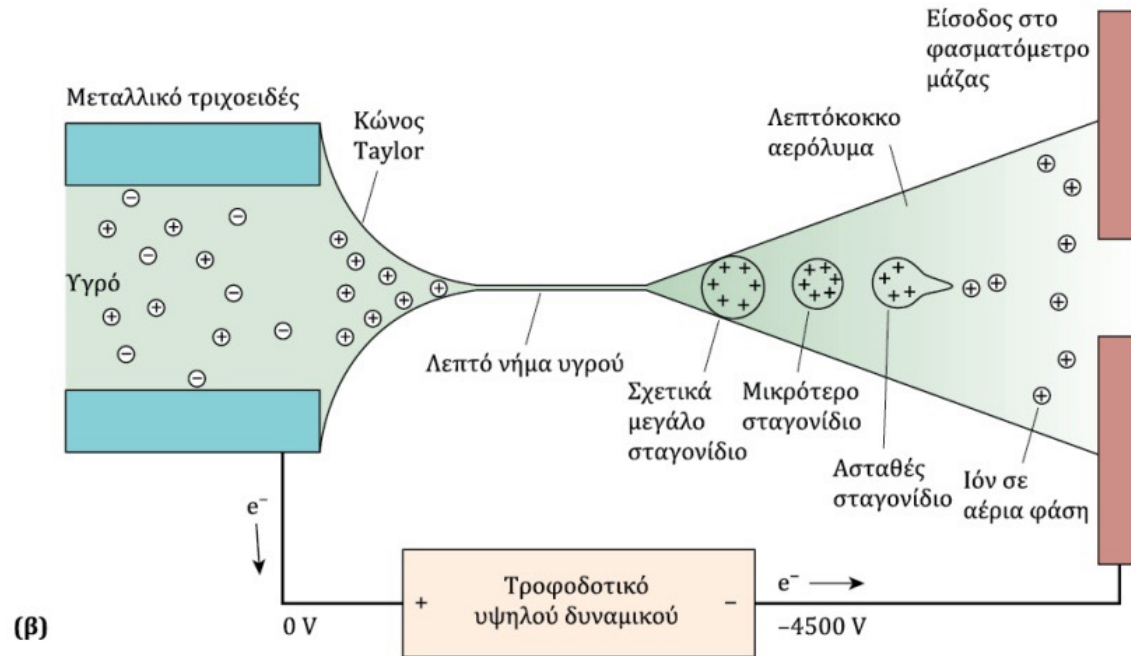
- Η υψηλή τάση δημιουργεί μια ηλεκτρική εκκένωση κορώνας με λάμψη γύρω από το σύρμα
- Όταν τα θετικά φορτισμένα σταγονίδια πλησιάζουν στο σύρμα, βλέπουμε μια ομίχλη υγρού να εκτοξεύεται μακριά από το θετικά φορτισμένο σύρμα.

Εάν το υγρό ήταν ένα υδατικό διάλυμα πρωτεΐνης, τα σταγονίδια που θα εξατμίζονταν θα άφηναν φορτισμένες πρωτεΐνες στην αέρια φάση.



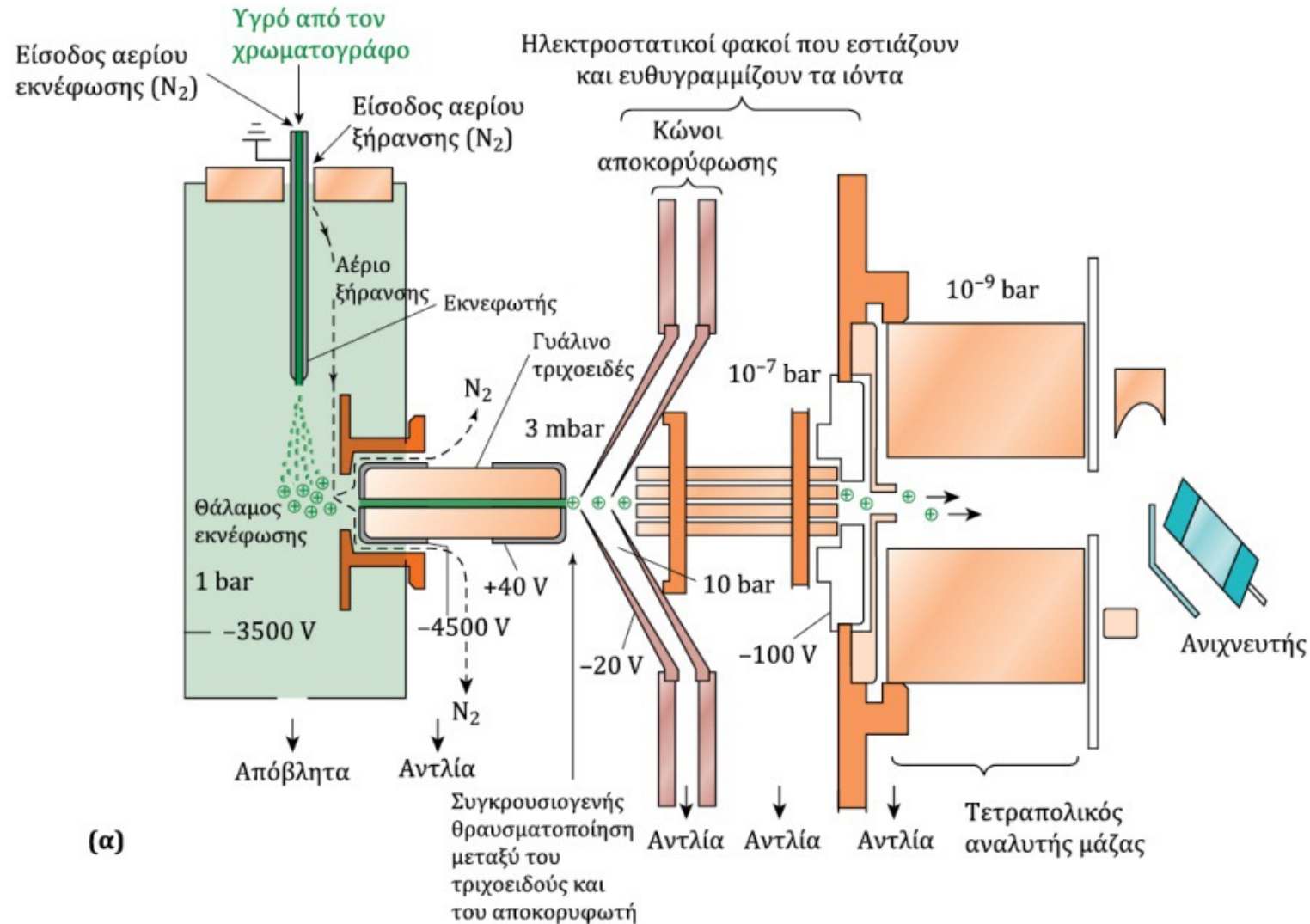
ΕΙΚΟΝΑ 22-29 Εκτροπή και αποσύνθεση υγρών σταγονιδίων που προσπίπτουν πέρα από ένα σύρμα το οποίο διατηρείται στα +6000 V. [Πηγή D. B. Hager and N. J. Dovichi, "Behavior of Microscopic Liquid Droplets Near a Strong Electrostatic Field: Droplet Electrospray," *Anal. Chem.* 1994, 66, 1593. Reprinted with permission © 1994, American Chemical Society. See also D. B. Hager et al, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 3944].

Διασύνδεση ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό



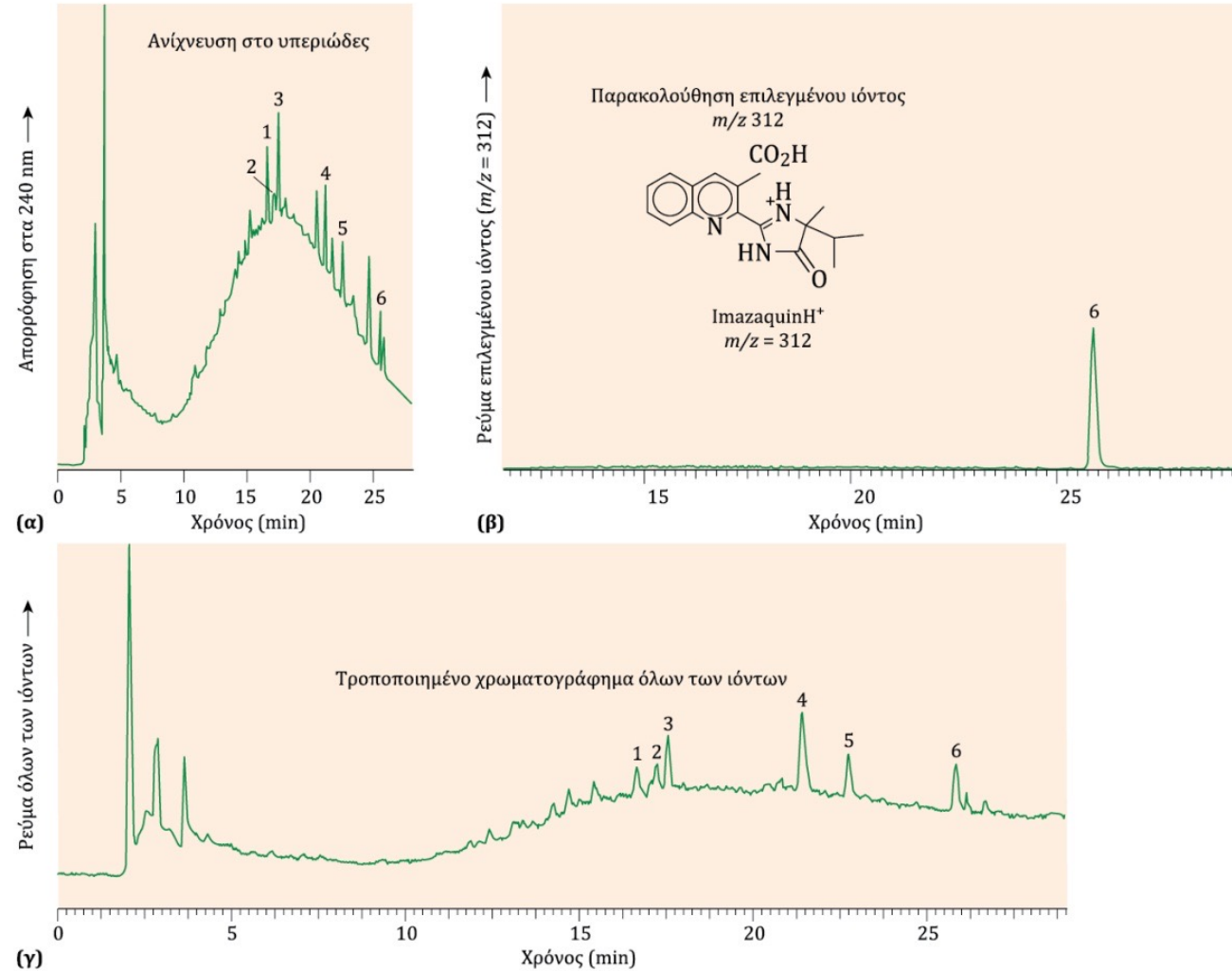
- Η τάση που εφαρμόζεται μεταξύ του χαλύβδινου τριχοειδούς εκνεφωτή και της εισόδου στο φασματόμετρο μάζας δημιουργεί περίσσεια φορτίου στο υγρό μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.
- Ηλεκτρόνια που προέρχονται από την οξείδωση ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και τελικά εξουδετερώνουν τα αέρια θετικά ιόντα στην είσοδο προς το φασματόμετρο μάζας
- Το φορτισμένο υγρό που εξέρχεται από το τριχοειδές σχηματίζει έναν κώνο, στη συνέχεια σχηματίζει ένα λεπτό νήμα και τελικά σπάει σε ένα νέφος λεπτών σταγονιδίων

Διασύνδεση ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό



22-5 Τεχνικές χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας

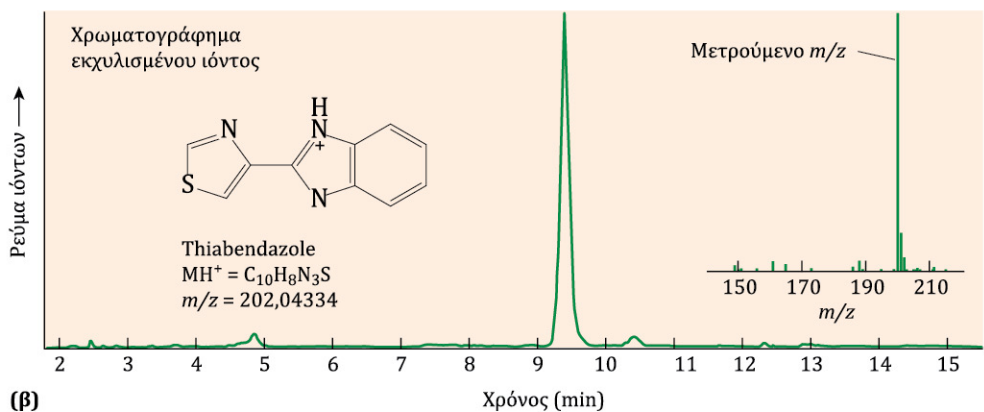
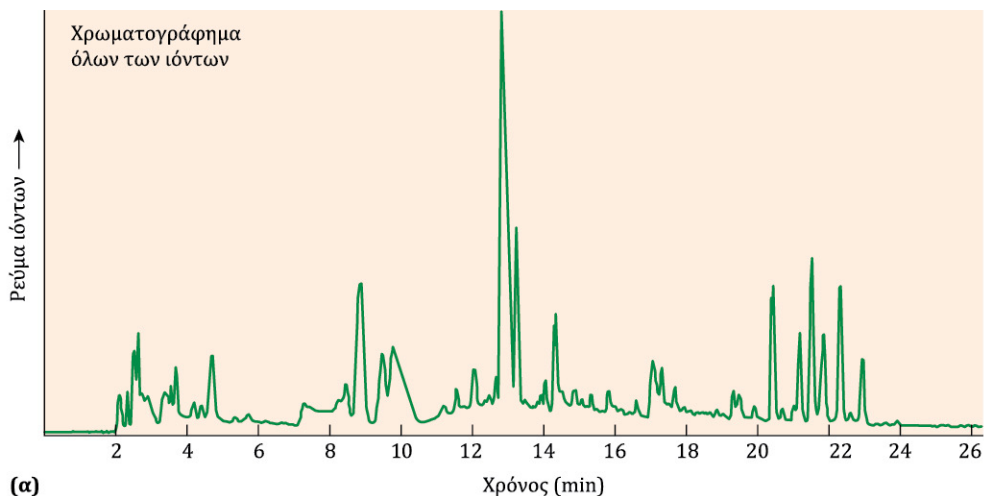
Παρακολούθηση επιλεγμένου ιόντος



EIKONA 22-34 Χρωματογραφήματα παρασιτοκτόνων (σημειώνονται 1–6), που έχουν προστεθεί σε νερό ποταμού σε επίπεδα κοντά στο 1 ppb, εμφανίζουν αυξημένο λόγο σήμα-προς-θόρυβο στη μέθοδο παρακολούθησης επιλεγμένου ιόντος. **(α)** Ανίχνευση στο υπεριώδες, στα 240 nm. **(β)** Τροποποιημένο χρωματογράφημα όλων των ιόντων ηλεκτροψεκασμού. **(γ)** Παρακολούθηση επιλεγμένου ιόντος σε $m/z = 312$ με ηλεκτροψεκασμό. [A. Laganà, G. Fago, and A. Marino, "Simultaneous Determination of Imidazolinone Herbicides from Soil and Natural Waters," *Anal. Chem.* **1998**, 70, 121. Reprinted with permission © 1998, American Chemical Society].

Χρωματογράφημα εκχυλισμένου ιόντος

Ένα χρωματογράφημα εκχυλισμένου ιόντος μοιάζει, κάπως, με ένα χρωματογράφημα επιλεγμένου ιόντος, αλλά το χρωματογράφημα εκχυλισμένου ιόντος δεν αξιοποιεί τη λήψη όλου του διαθέσιμου χρόνου για τη μέτρηση μόνο μιας ή μερικών τιμών m/z .



ΕΙΚΟΝΑ 22-35(α) Χρωματογράφημα όλων των ιόντων φυτοφαρμάκων σε δείγμα αναψυκτικού με βάση τα φρούτα, από το αεροδρόμιο Gatwick του Λονδίνου.