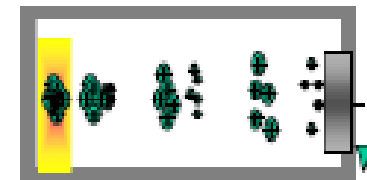
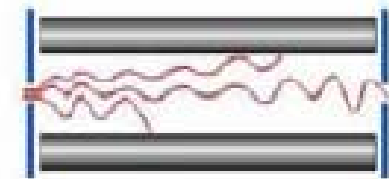
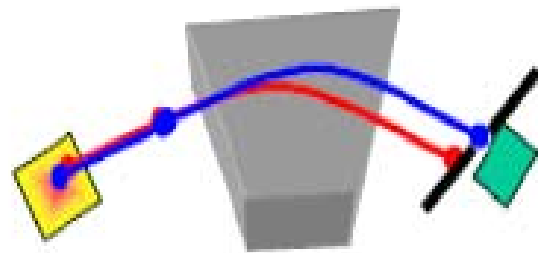
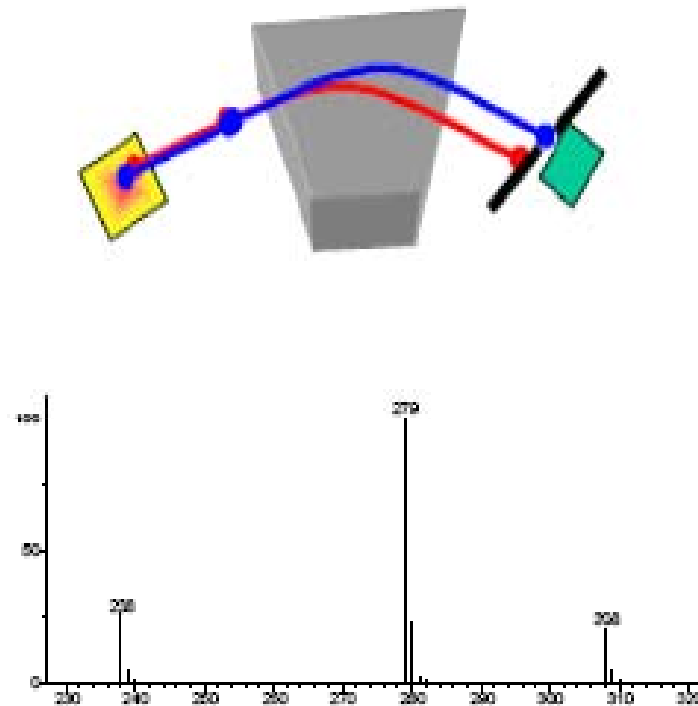
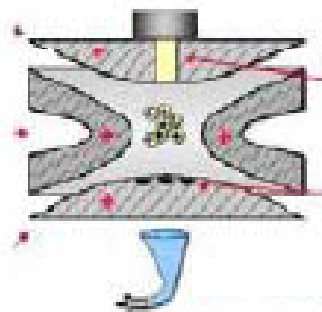


ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ

MASS SPECTROMETRY



Η αναλυτική τεχνική ταυτοποίησης και προσδιορισμού της αρχικής ουσίας από τις πληροφορίες που παρέχει το φάσμα μαζών ονομάζεται **φασματομετρία μαζών (mass spectrometry, MS)** .

- χρησιμοποιείται ευρύτατα για την επαλήθευση ή διερεύνηση της δομής των διαφόρων οργανικών ενώσεων και για την εξακρίβωση της δομής των φυσικών ενώσεων

- Τυπικά εξετάζεται μαζί με τις φασματοσκοπικές τεχνικές αλλά διαφέρει ουσιωδώς απ' αυτές καθ' ότι δεν χρησιμοποιεί κάποια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

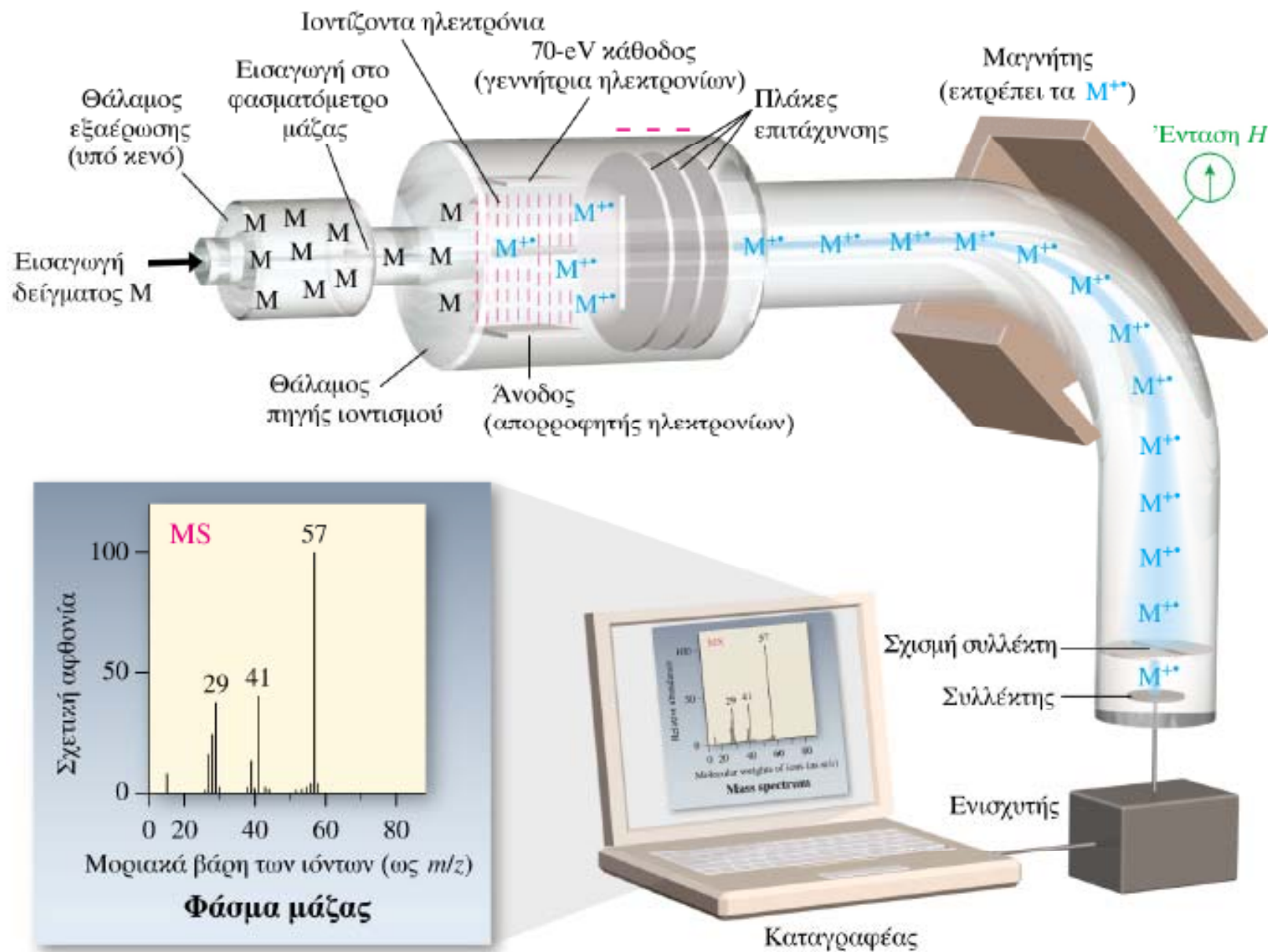
Βασικές λειτουργίες:

παραγωγή ιόντων

διαχωρισμός ιόντων με βάση το λόγο μάζα προς φορτίο,

ανίχνευση και καταγραφή των ιόντων και επεξεργασία από ηλεκτρονικό υπολογιστή

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ



Πηγή ιονισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (electron impact, EI source)

Το ρεύμα της ενώσεως M , που εισάγεται στην πηγή, βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης κινητικής ενέργειας στην περιοχή 10-70 eV (συνήθως 70 eV). Κατά την πορεία τους τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με μερικά από τα μόρια της ένωσης M οπότε παράγονται θετικά μοριακά ιόντα (κατιονικές ρίζες) σύμφωνα με την αντίδραση $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$

Όλα τα παραγόμενα ιόντα αρχικά έχουν τυχαίες κατευθύνσεις, το ισχυρό όμως ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί σύγκλιση των ιόντων σε μια λεπτή ταινιωτή δέσμη με ελάχιστη απόκλιση, κατάλληλη να υποστεί ανάλυση στον αναλυτή μαζών.

Πηγή χημικού ιονισμού (chemical ionization, CI source)

Η πηγή περιέχει ένα «αντιδραστήριο αέριο», συνήθως μεθάνιο με μεγάλη σχετικά πίεση (~ 1 Torr). Η παραγωγή ιόντων γίνεται σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο το «αντιδραστήριο αέριο» που βρίσκεται σε χιλιοπλάσια περίπου περίσσεια ως προς τη μετρούμενη ένωση M , αντιδρά με τα ηλεκτρόνια και παράγει ιόντα. Στο δεύτερο στάδιο, πολλά από τα παραγόμενα ιόντα που είναι ισχυροί δότες πρωτονίων, αντιδρούν με μόρια BH , που περιέχουν πυρηνόφιλα κέντρα (συνήθως αζωτούχες και οξυγονούχες ομάδες), με αντίστοιχη εμφάνιση κορυφών $M+1$. Αντίθετα, η απουσία πυρηνόφιλων κέντρων μπορεί να οδηγήσει σε απόσπαση πρωτονίων, με αντίστοιχη εμφάνιση κορυφών $M-1$. Επιπλέον, είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις αλκυλίωσης.

Αναλυτές

Μαγνητικής εκτροπής.

Αποτελείται από μαγνητικό πεδίο το οποίο εκτρέπει τα φορτισμένα σωματίδια από την τροχιά τους οδηγώντας τα σε κυκλική τροχιά. Ιόντα μικρής μάζας εκτρέπονται πολύ ενώ τα μεγάλης λίγο.

Αναλυτής χρόνου πτήσεως.

Ιόντα διαφορετικής μάζας επιταχύνονται με τη βοήθεια δυναμικού. Κατόπιν αφήνονται ελεύθερα να διασχίσουν ένα σωλήνα υψηλού κενού. Ιόντα μεγάλης μάζας καθυστερούν ενώ μικρής ανιχνεύονται γρήγορα.

Τετραπολικός αναλυτής (Quadrupole).

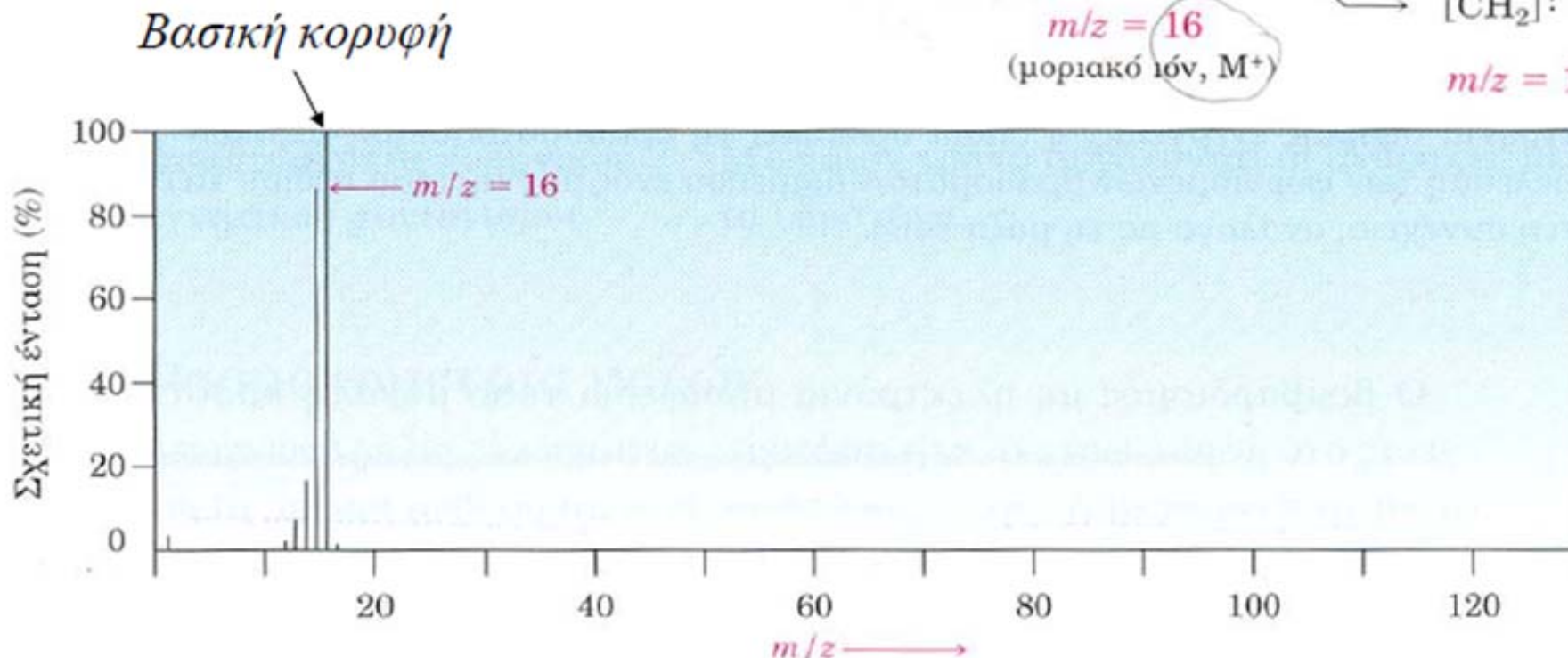
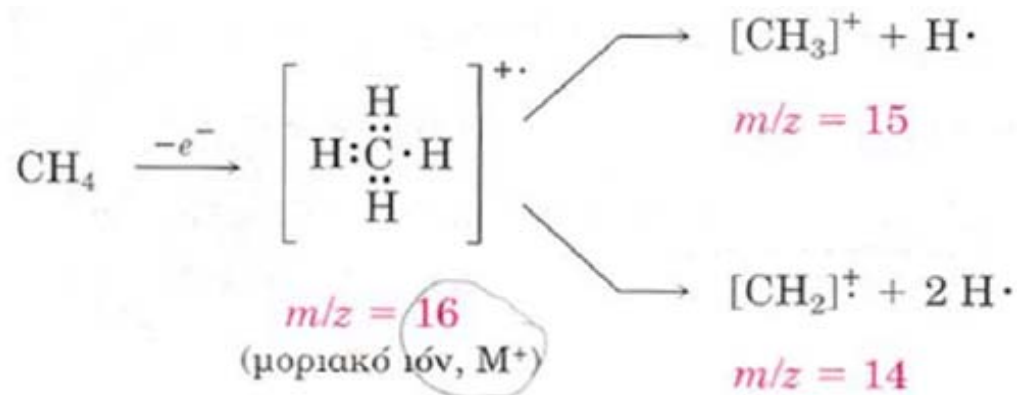
Τα ιόντα περνάνε από ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο το οποίο δημιουργείται από 4 ράβδους που διαγώνια τροφοδοτούνται με υψίσυχνη εναλλασσόμενη αλλά και συνεχή τάση. Τα ιόντα περνάνε διαμέσου των ράβδων αλλά για συγκεκριμένη τάση μόνο ιόντα με ορισμένο m/z εξέρχονται από το σύστημα.

Φασματοόμετρα μαζών: φασματοόμετρα χαμηλής και υψηλής διαχωριστικής ικανότητας.

Φασματοόμετρα *χαμηλής διαχωριστικής ικανότητας* ($R = 10^2-10^3$): τα διάφορα ιόντα διακρίνονται με βάση την ονομαστική μάζα (nominal mass), που αντιστοιχεί στην πλησιέστερη ακέραιη τιμή προς το μοριακό τους βάρος. Με ένα τέτοιο φασματοόμετρο, δε διακρίνεται το CO από το N₂, γιατί και τα δυο έχουν τον ίδιο αριθμό ακέραιων μονάδων μάζας.

Φασματοόμετρα *υψηλής διαχωριστικής* ($R = 10^4-10^5$): μπορούν να διαχωριστούν ιόντα με ίδια ονομαστική μάζα αλλά με διαφορετικές τιμές ακριβούς μάζας (exact mass), που διαφέρουν στο τρίτο ή το τέταρτο δεκαδικό ψηφίο. Για παράδειγμα, με φασματοόμετρα μαζών υψηλής διαχωριστικής ικανότητας μπορούν να διακριθούν οι κορυφές που αντιστοιχούν στα ιόντα CO⁺, N₂⁺, CH₂N⁺ και C₂H₄⁺, με ονομαστική μάζα 28 και ακριβείς μάζες 27,995, 28,006, 28,019 και 28,031.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ



Φάσμα μαζών: γράφημα με μάζα m/z στο άξονα των χ και ένταση στον άξονα των ψ .

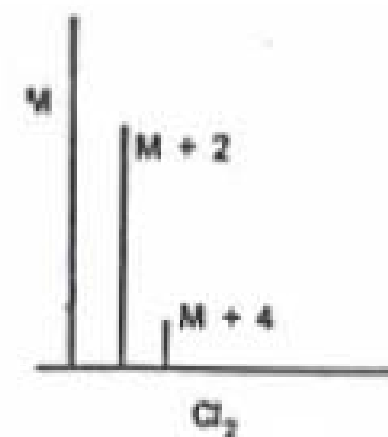
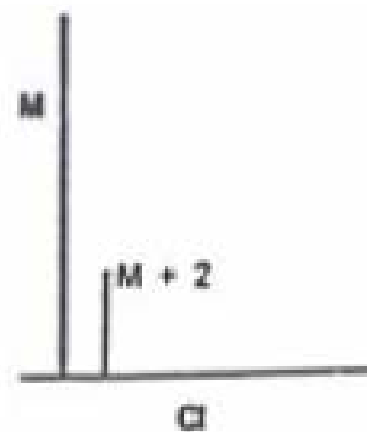
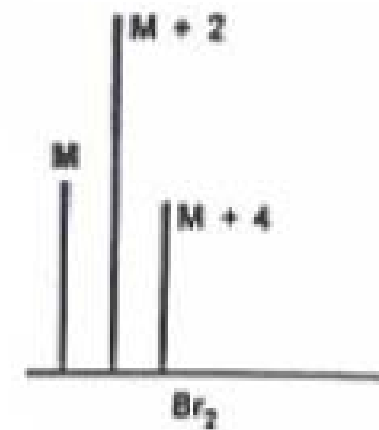
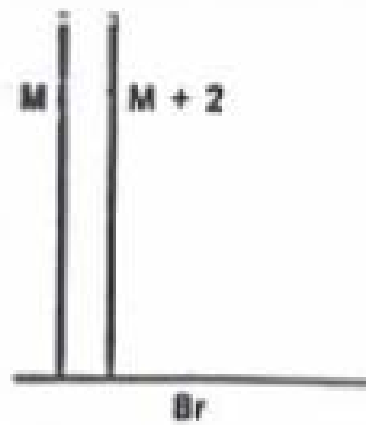
Βασική κορυφή: ψηλότερη κορυφή στο φάσμα στην οποία αποδίδεται αυθαίρετα ένταση 100%.

Μητρική κορυφή ή μοριακό ιόν: μη θραυσματοποιημένη κατιοντική ρίζα ένωσης, η μάζα της οποίας εκφράζει το $M.B$ της ένωσης.

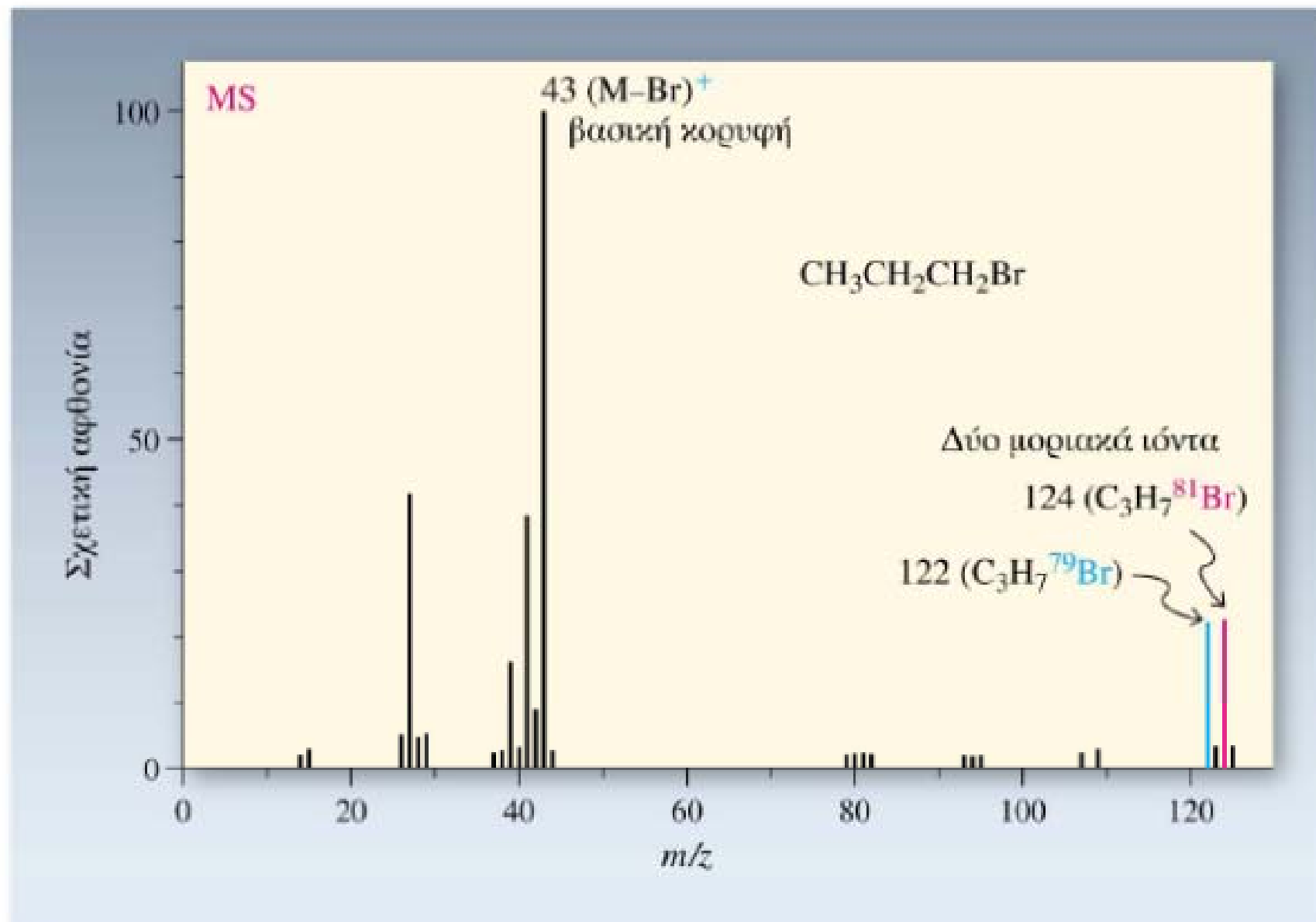
Ισοτοπικές κορυφές

Ακριβείς μάζες διαφόρων κοινών ισοτόπων

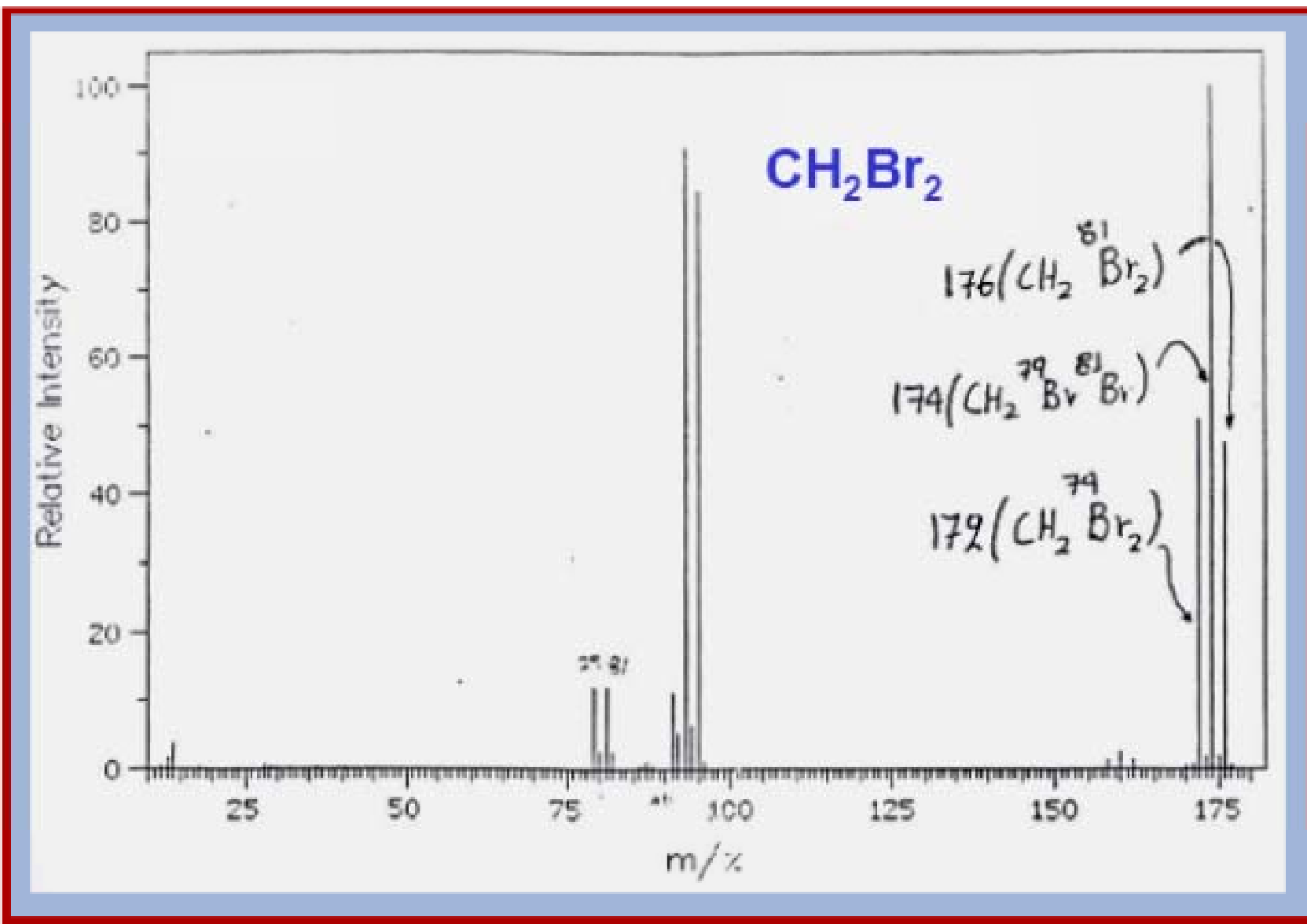
Ισότοπο	Μάζα
^1H	1,00783
^{12}C	12,00000
^{14}N	14,0031
^{16}O	15,9949
^{32}S	31,9721
^{35}Cl	34,9689
^{37}Cl	36,9659
^{79}Br	78,9183
^{81}Br	80,9163



Φάσμα MS του βρωμοπροπανίου

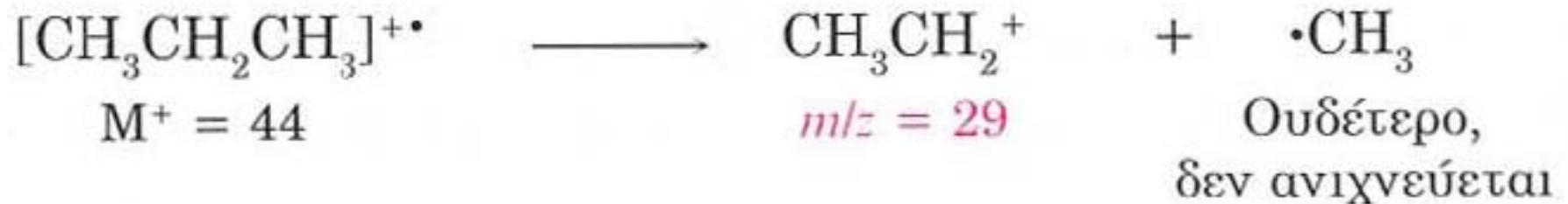


Φάσμα MS του διβρωμομεθανίου

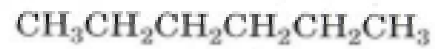


Θραυσματοποίηση

- Θραυσματοποίηση: κατιοντική ρίζα υψηλής ενέργειας αποσυντίθεται με αυθόρμητη σχάση δεσμού. Ένα θραύσμα διατηρεί το θετικό φορτίο ενώ το άλλο αποτελεί ουδέτερη ρίζα
- Κατά τη θραυσματοποίηση σχηματίζεται το σταθερότερο καρβοκατιόν, π.χ. προπάνιο, θετικό φορτίο παραμένει στην αίθυλο-ομάδα γιατί CH_3CH_2^+ σταθερότερο από CH_3^+



Φάσμα μαζών εξανίου



Εξάνιο



Μοριακό ιόν, M^+
($m/z = 86$)



m/z : 71

57

43

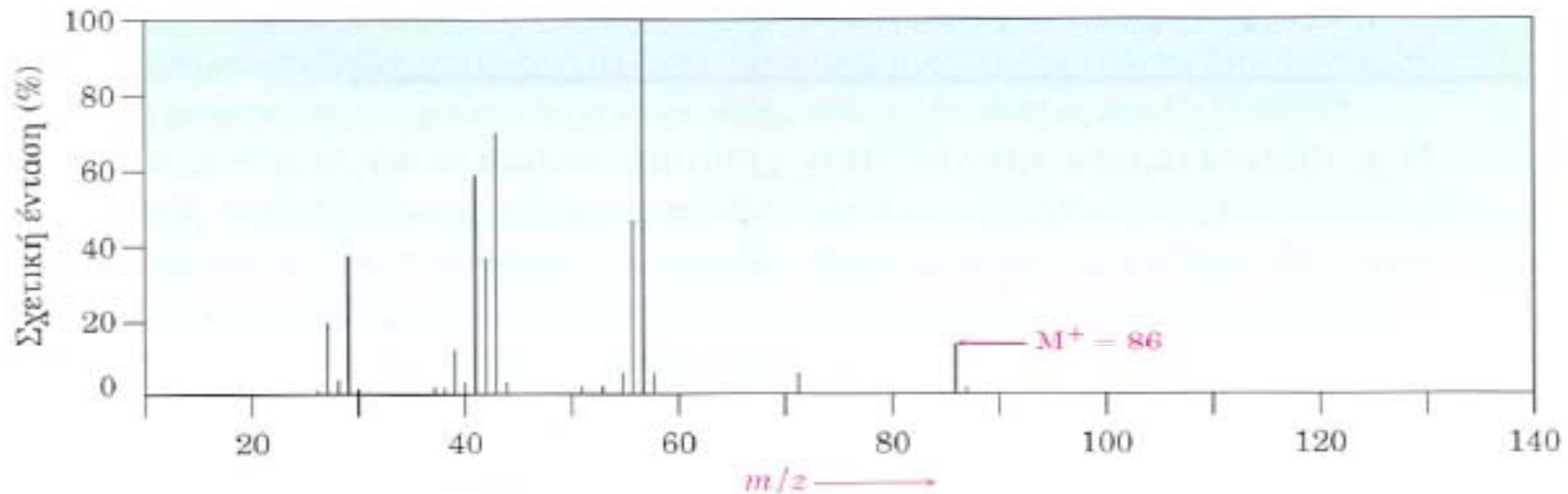
29

Σχετική
ένταση (%) 10

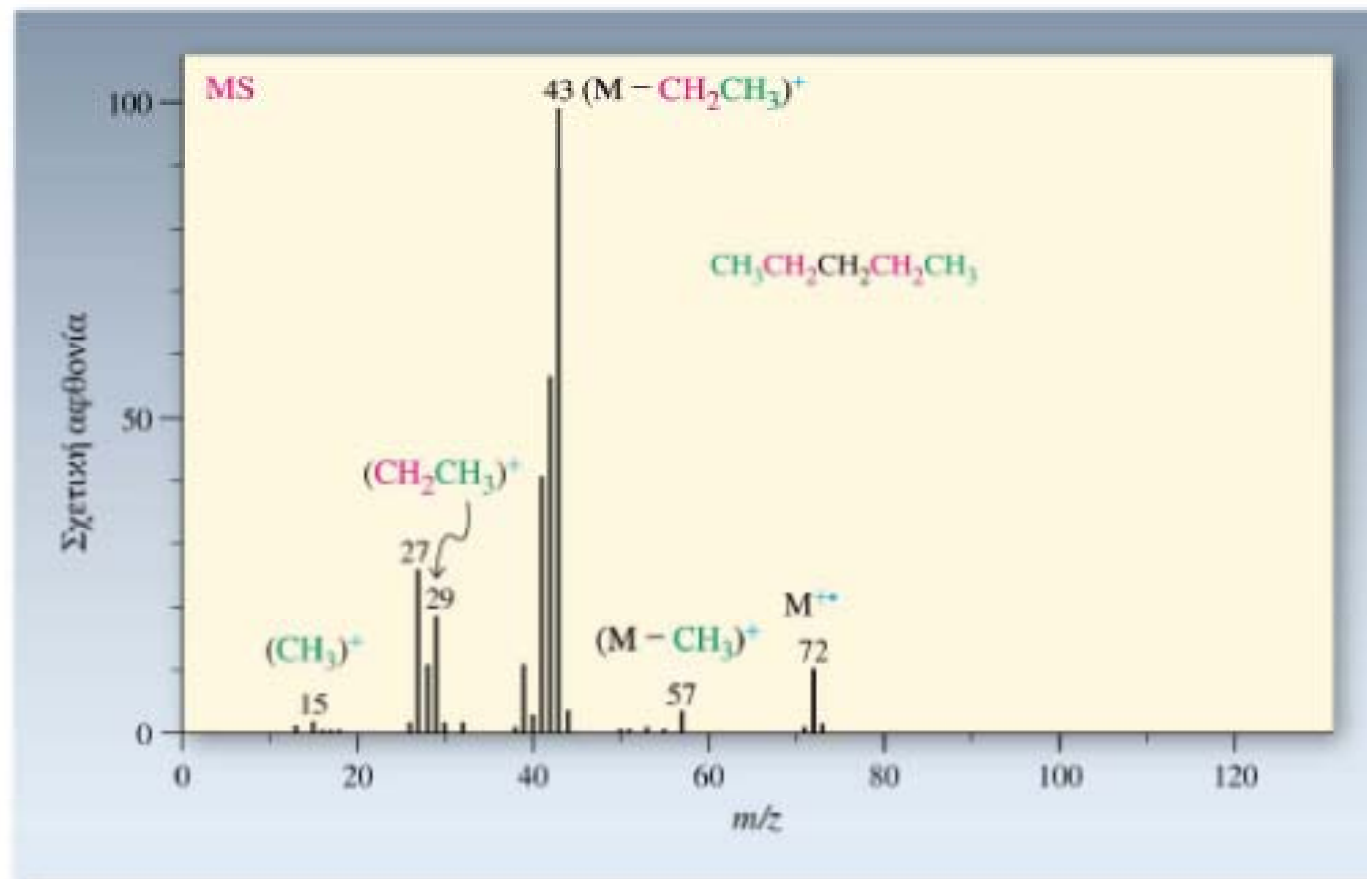
100 (βασική κορυφή)

75

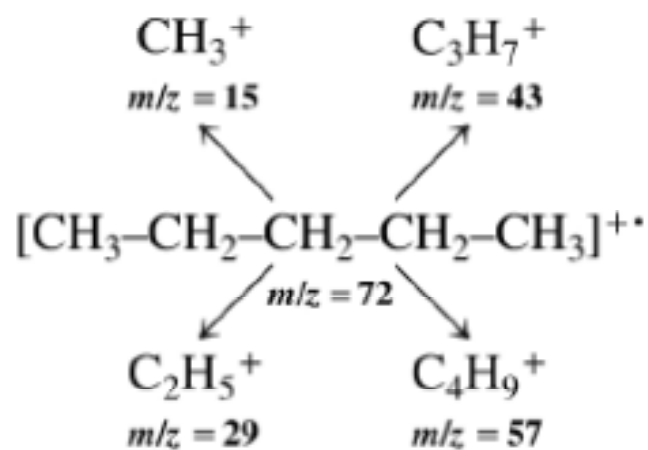
40



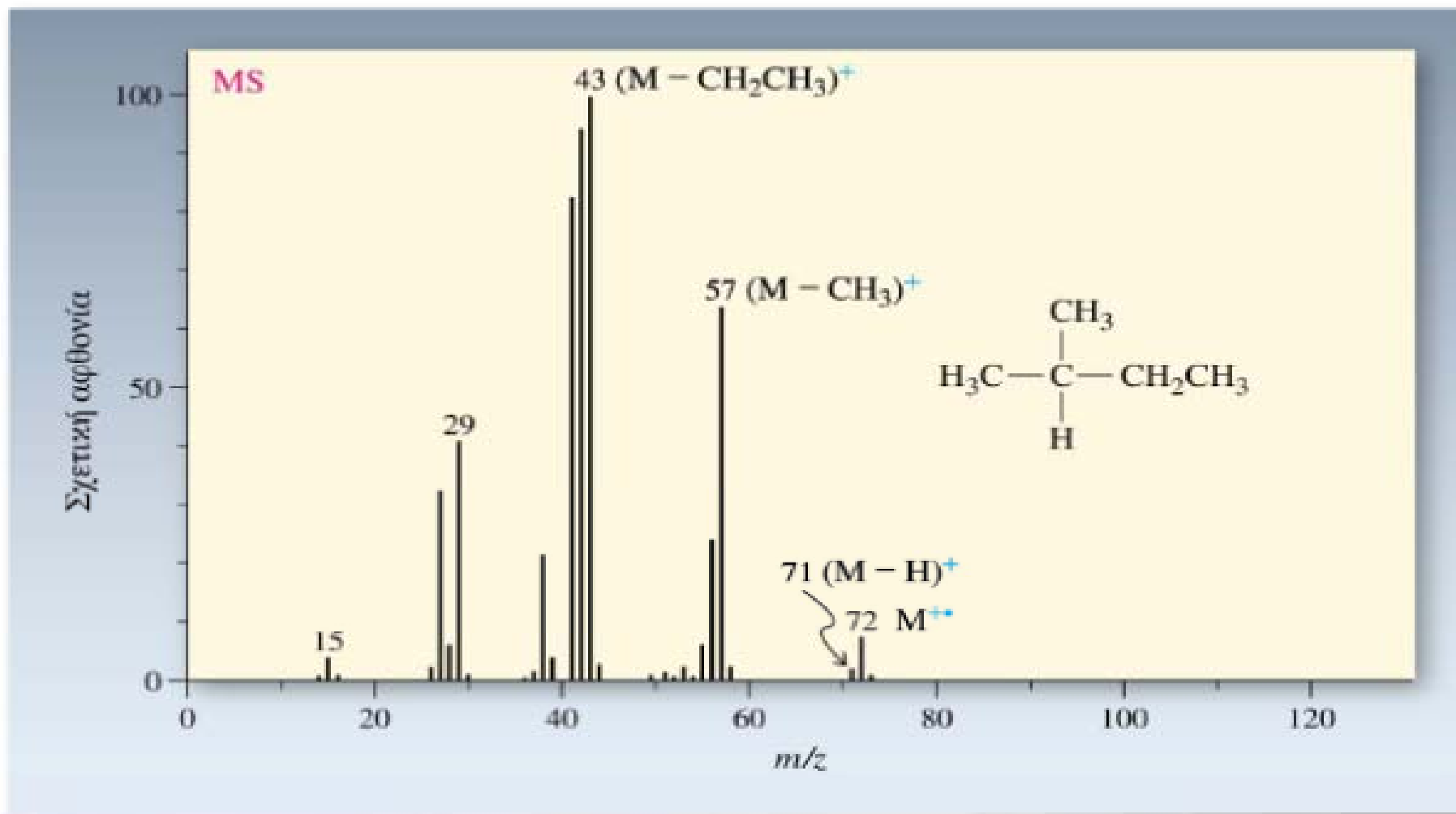
Φάσμα μάζας του πεντανίου



Ιοντικά θραύσματα
του πεντανίου

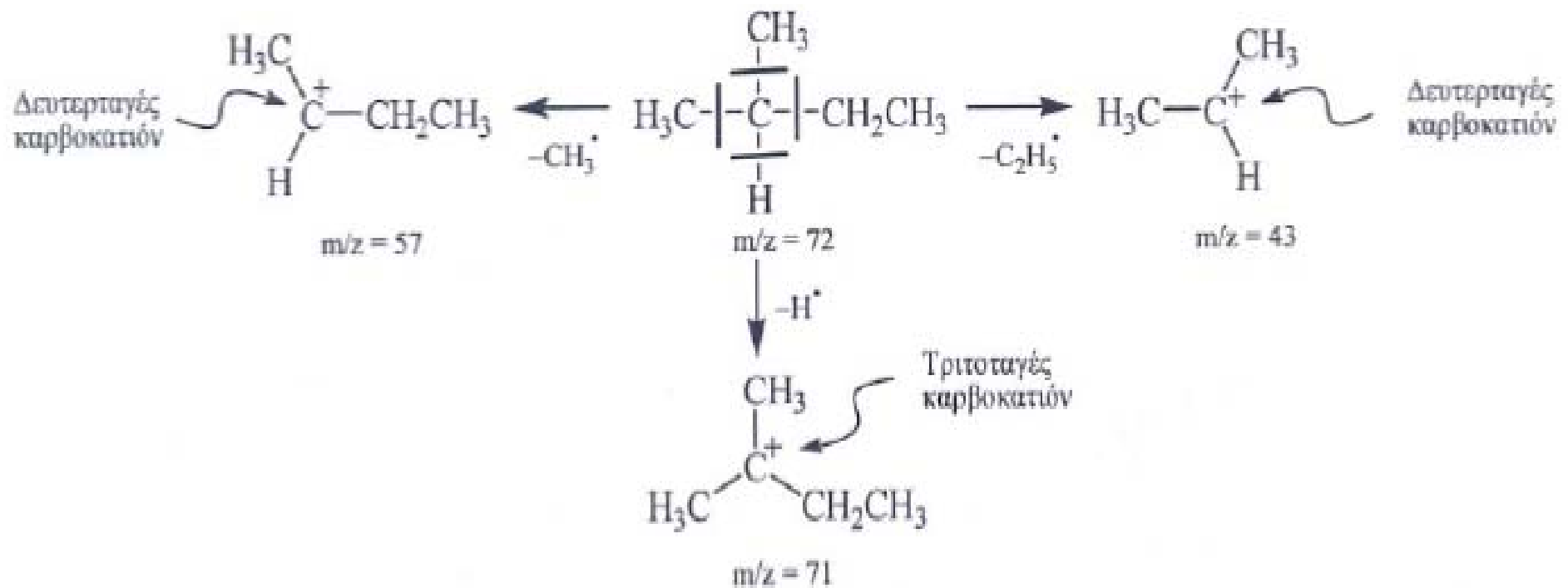


Φάσμα μάζας του 2-μεθυλοβουτανίου



Προτιμώμενη θραυσματοποίηση γύρω από τον C2
ώστε να σχηματισθούν δευτεροταγή καρβοκατιόντα

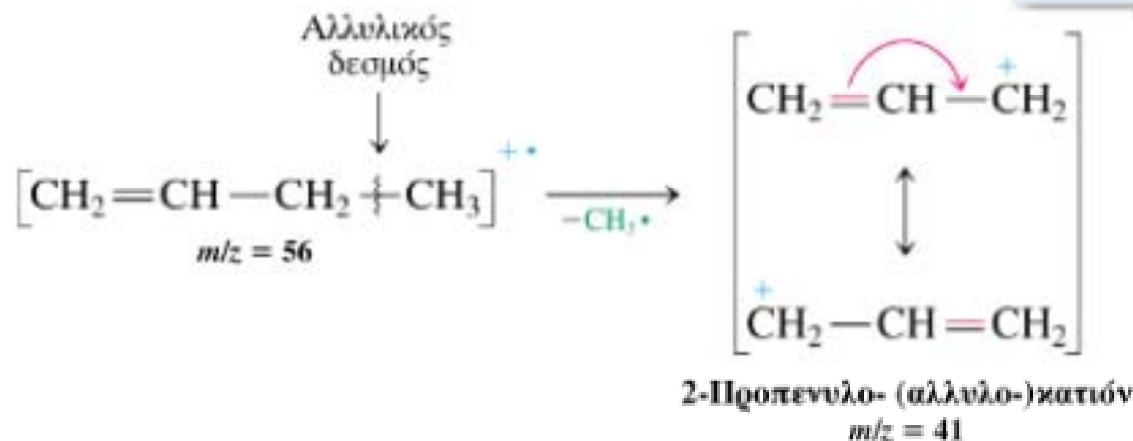
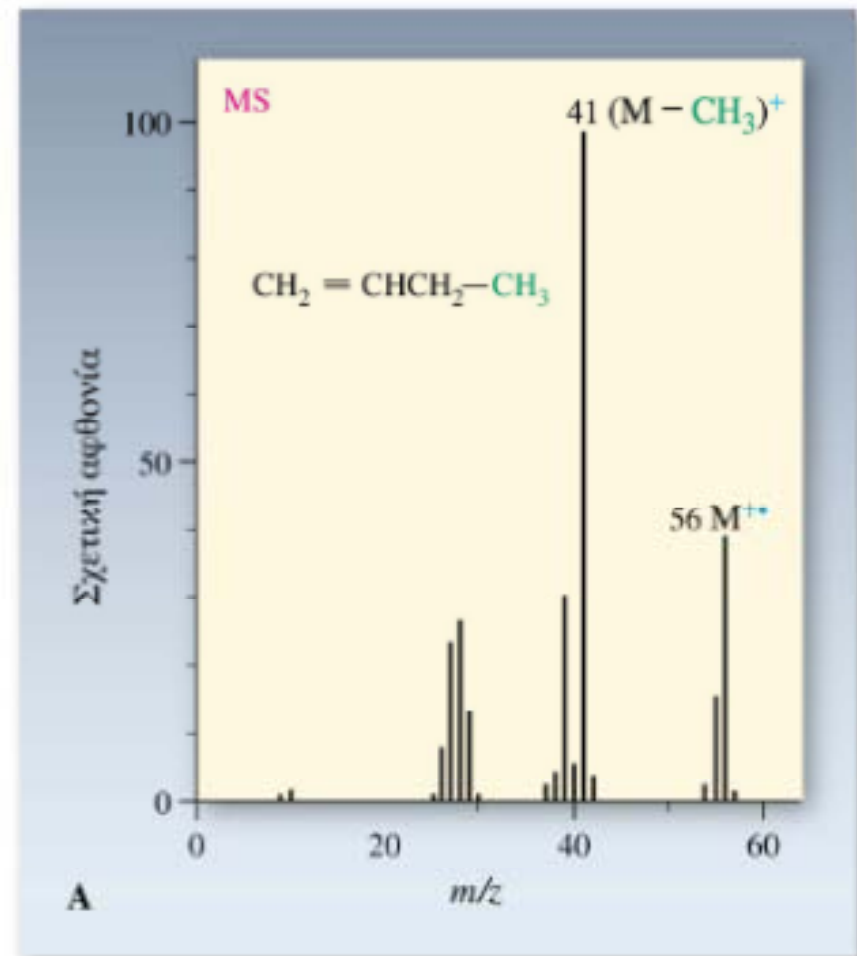
Προτιμώμενη θραυσματοποίηση του 2-μεθυλοβουτανίου



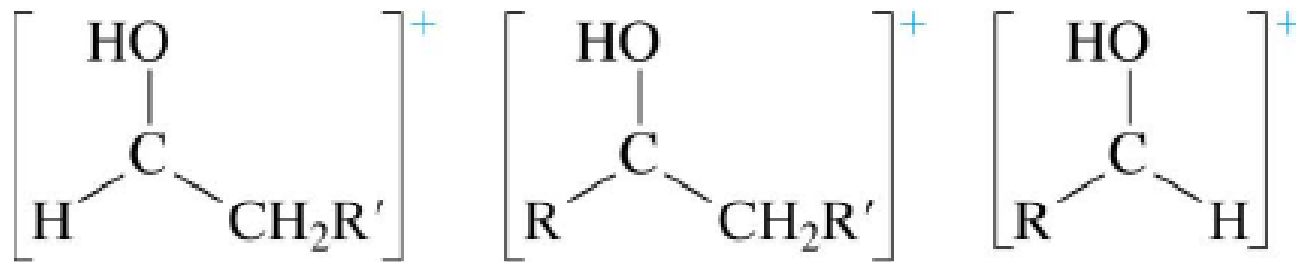
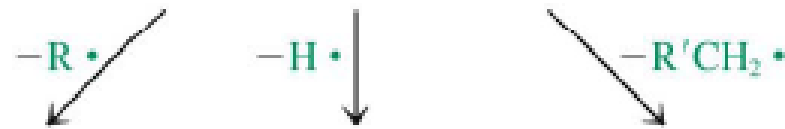
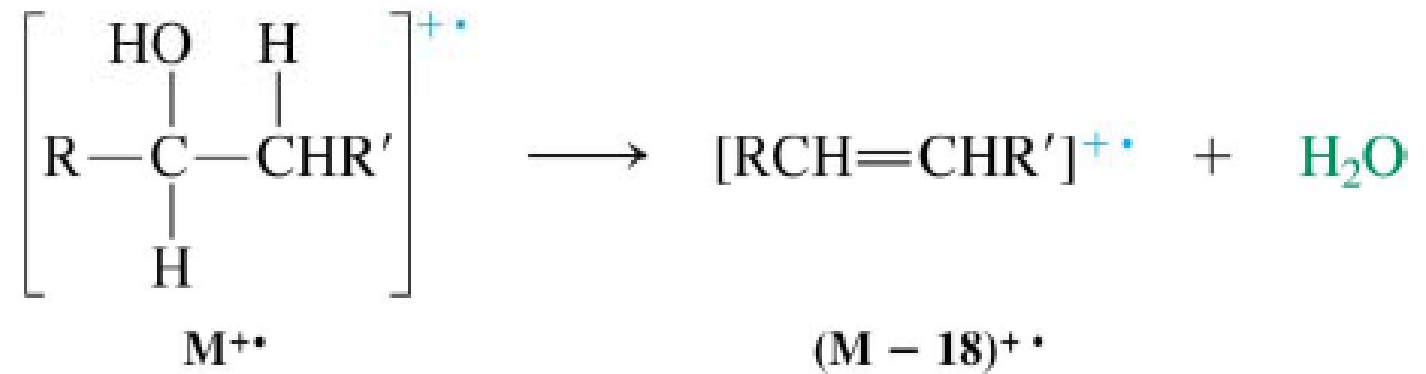
Φάσμα μάζας του 1-βουτενίου

Τα αλκένια διασπώμενα δίνουν κατιόντα σταθεροποιούμενα με συντονισμό

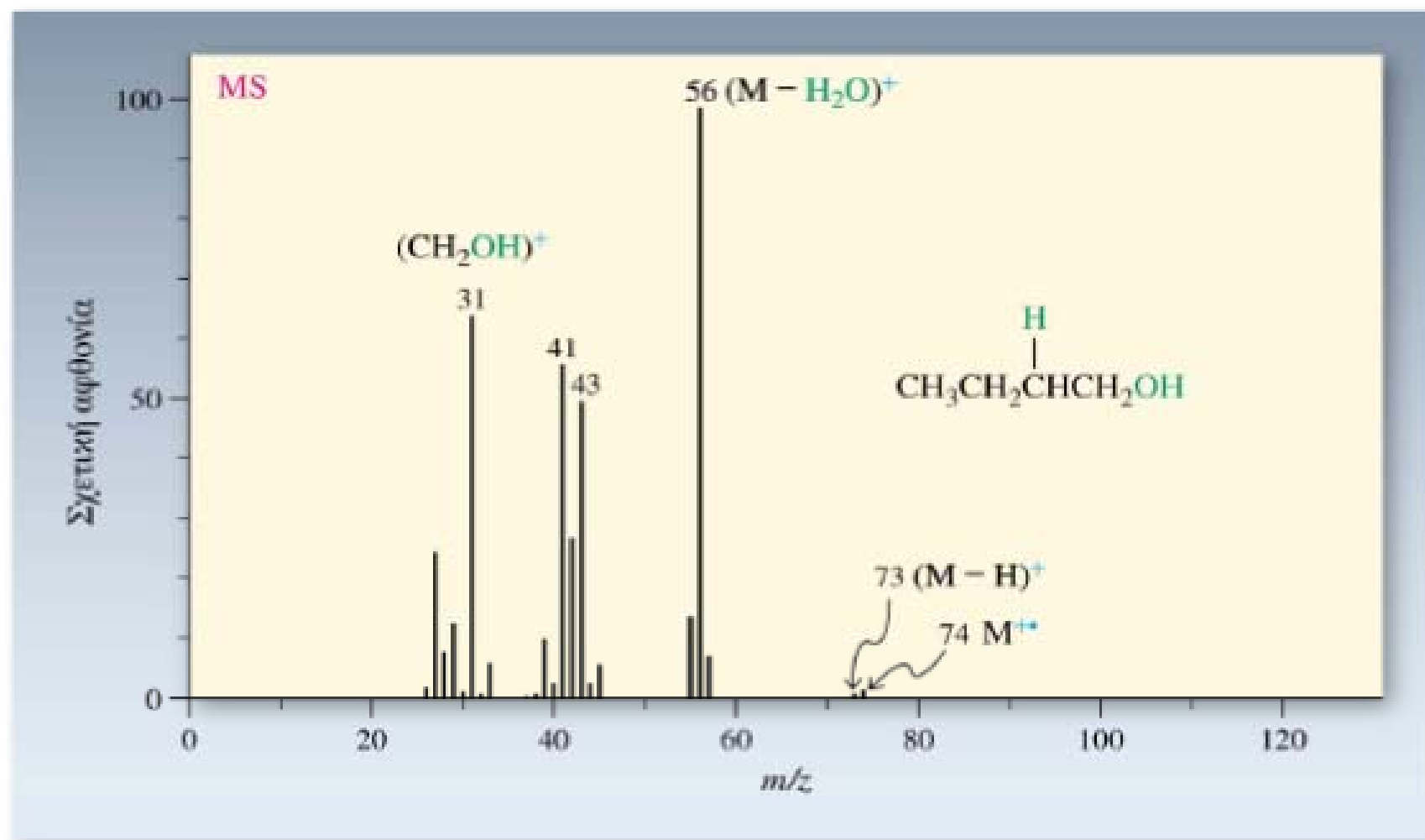
Η κορυφή σε $m/z = 41$ αντιστοιχεί στη σχάση που δίνει το σταθεροποιούμενο με συντονισμό 2-προπενυλο-κατιόν (αλλυλο-κατιόν)



Τύπος θραυσματοποίησης αλκοόλης με αφυδάτωση και α σχάση



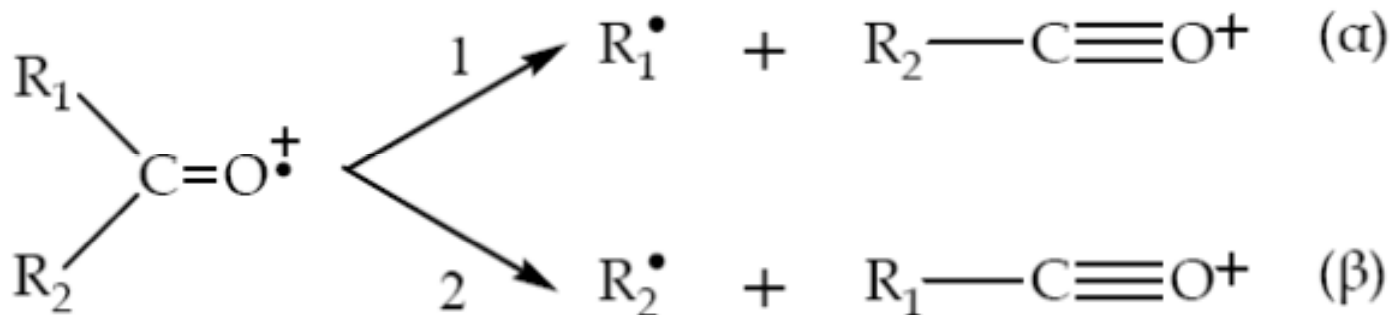
Φάσμα μάζας της 1-βουτανόλης



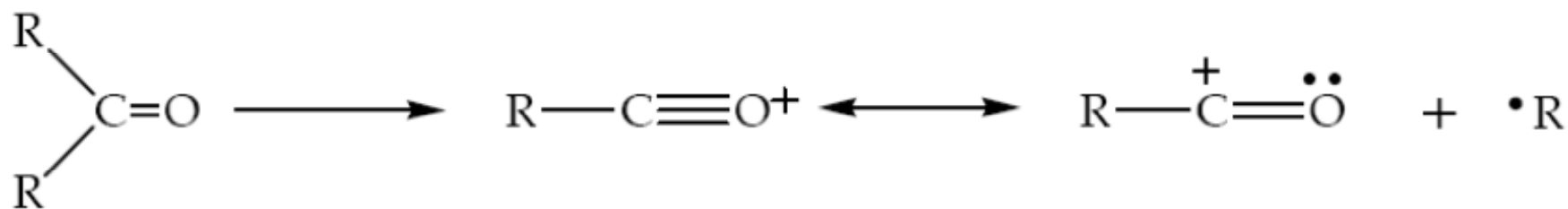
Το μοριακό ιόν σε m/z 74 εμφανίζει μικρής έντασης κορυφή λόγω της ευκολίας απόσπασης νερού, από την οποία λαμβάνεται το ιόν σε m/z 56. Άλλα θραύσματα είναι του προπυλίου σε m/z 43, του προπενυλίου (αλλυλίου) σε m/z 41 και του υδροξυμεθυλίου σε m/z 31.

ΑΛΔΕΥΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ

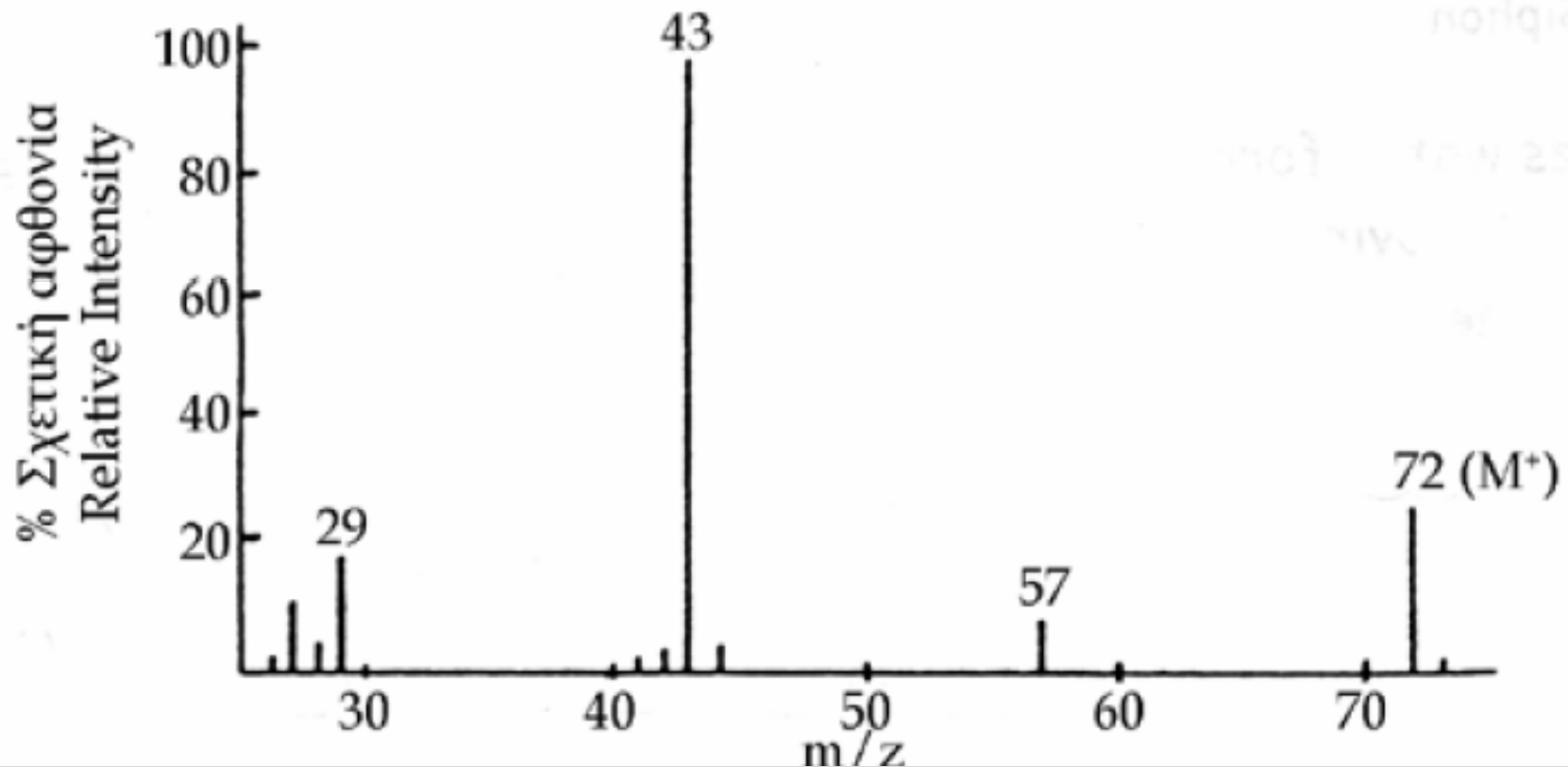
Στο μοριακό ιόν το φορτίο είναι εντοπισμένο σε μια περιοχή του μορίου.



Μια απλή σχάση του μορίου των αλδευδών και κετονών δίπλα στο καρβονύλιο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δύο κατιόντων (α, β) που σταθεροποιούνται με μεσομέρεια ή συντονισμό.



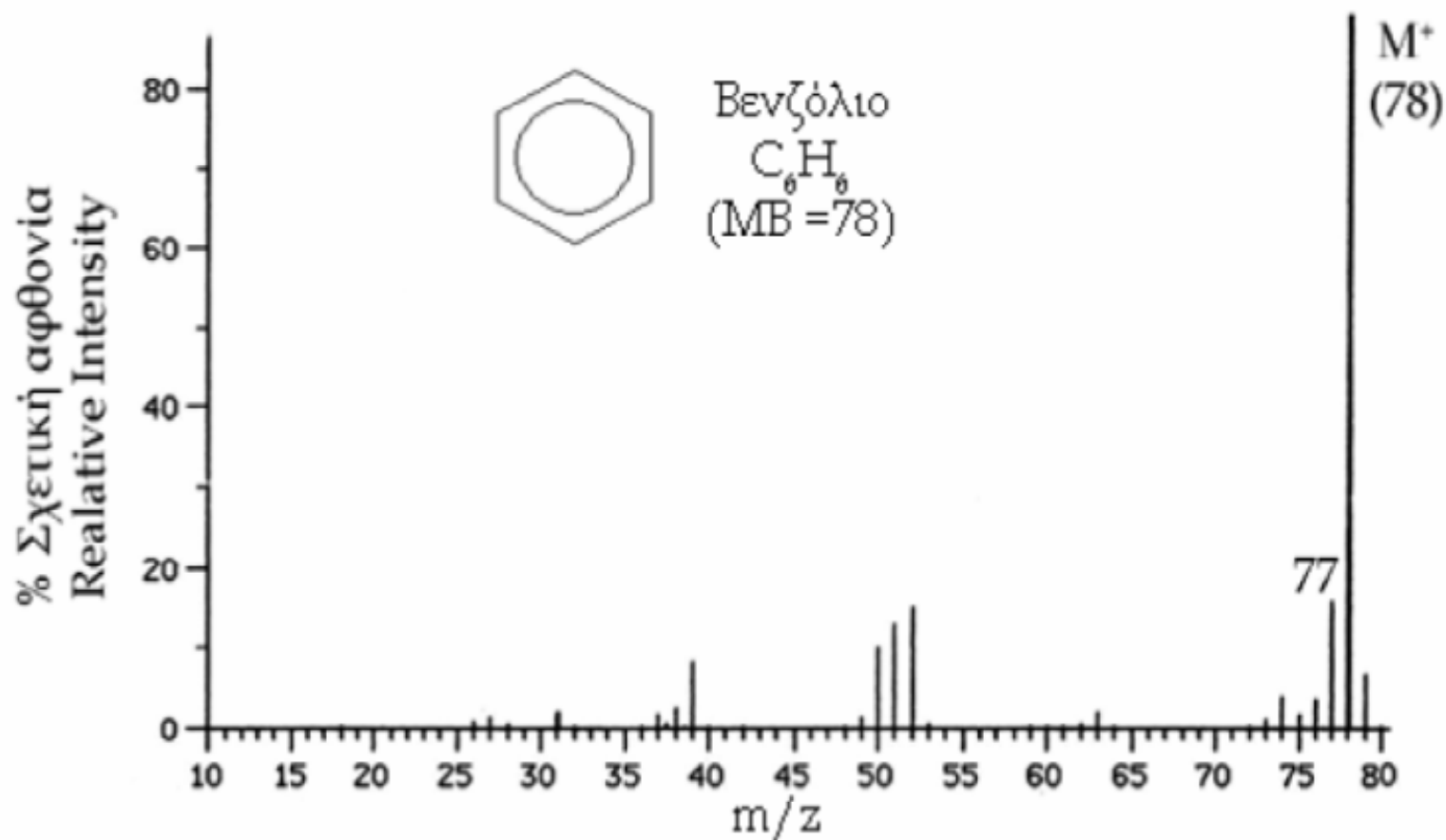
απλή διεργασία θραυσματοποίησης



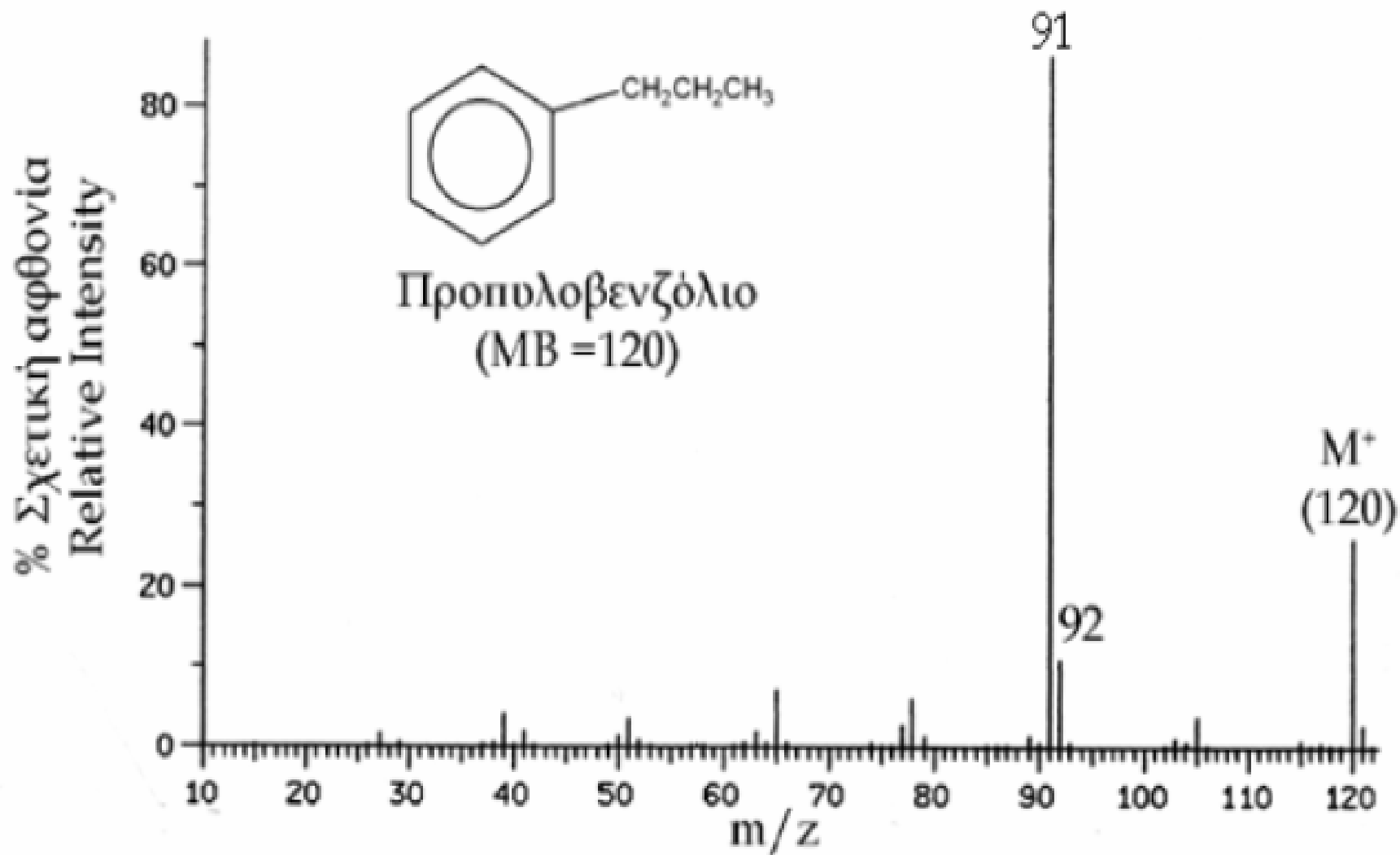
Φάσμα της βουτανόνης.

Η βασική γραμμή 43 αντιπροσωπεύει το ιόν CH_3CO^+ μετά την απώλεια της αιθυλο-ρίζας ($\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$). Η απώλεια μεθυλικής ρίζας (που δεν ευνοείται) δίνει το ιόν $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$ (m/z 57), αλλά με πολύ μικρή αφθονία. Πρέπει να σημειωθεί ότι η φασματική γραμμή του μοριακού ιόντος (M^+) έχει μεγάλη αφθονία.

ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

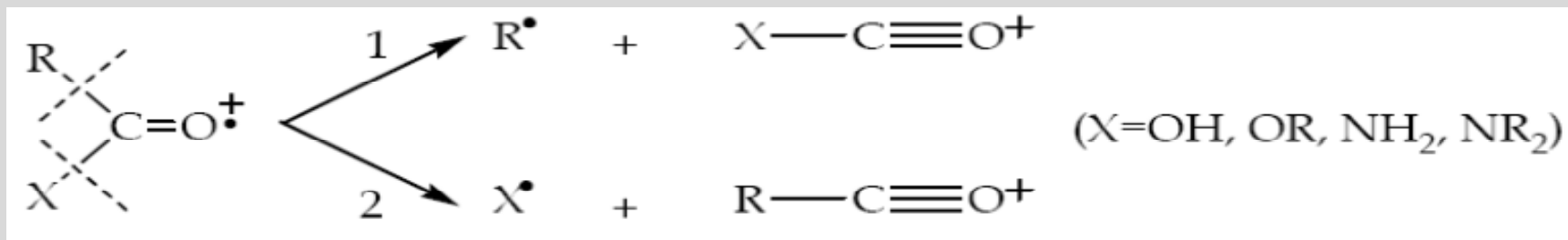


Τα φάσματα μαζών των αρωματικών ενώσεων παρουσιάζουν σταθερό μοριακό ιόν, λόγω του συστήματος των αρωματικών π-ηλεκτρονίων, που συνήθως δίνει μια ισχυρή φασματική γραμμή. Η θραυσματοποίηση του αρωματικού δακτυλίου, στο βενζόλιο, απαιτεί αρκετή ενέργεια και για αυτό δεν εμφανίζεται με μεγάλη αφθονία όπως δείχνει και το φάσμα του βενζολίου.

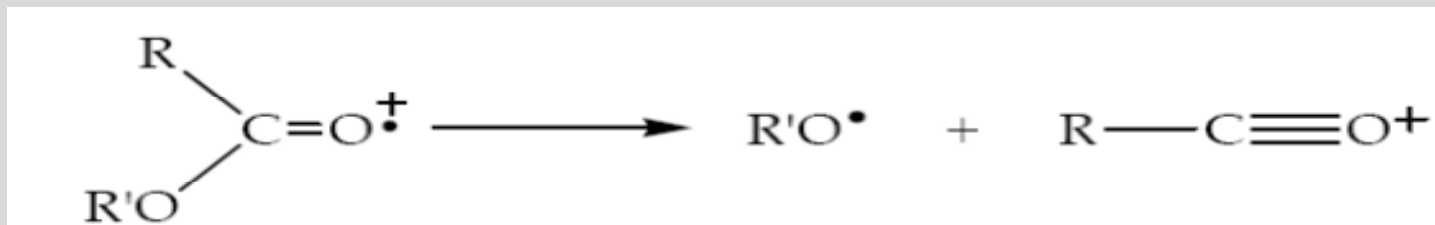


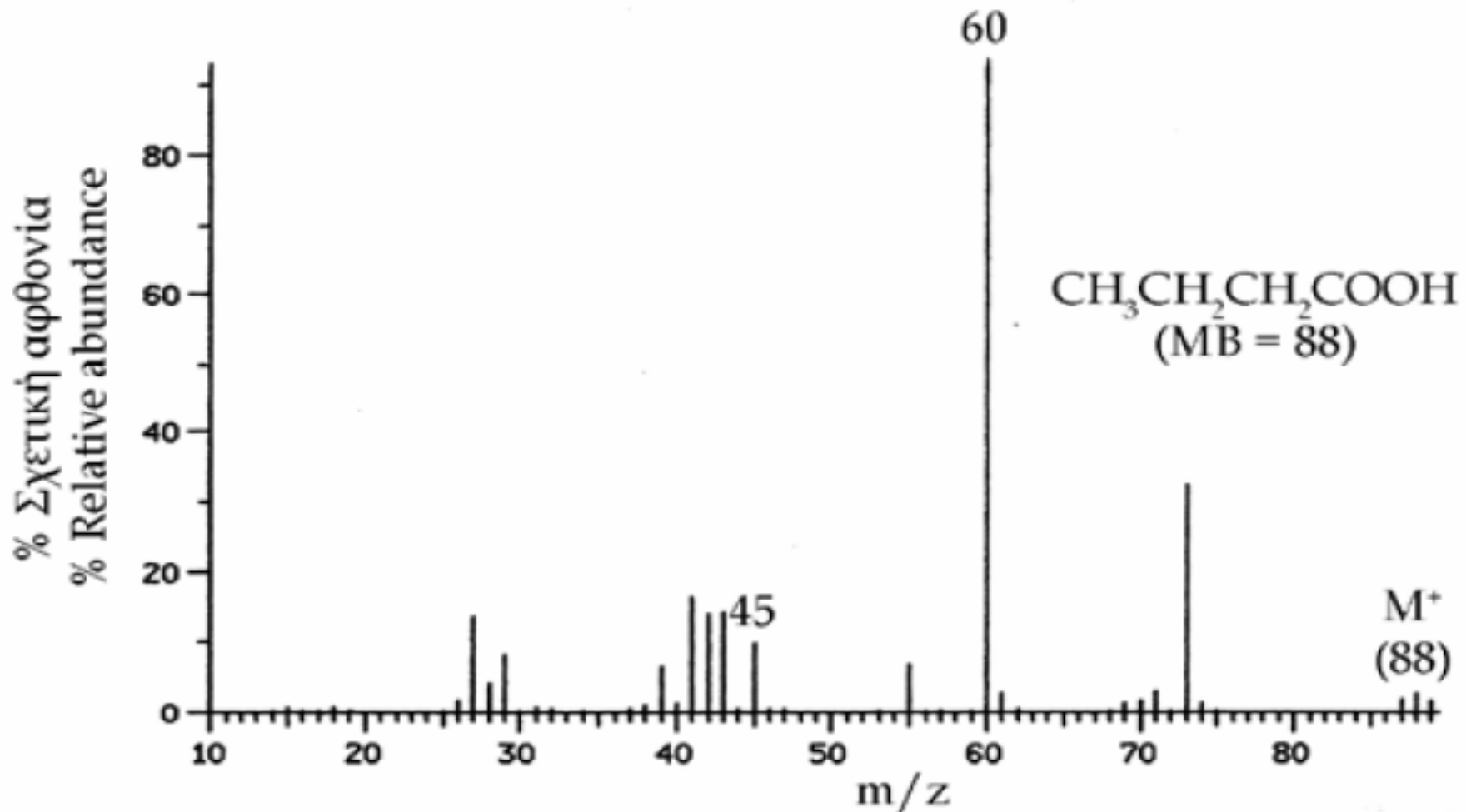
Καρβοξυλικά οξέα, εστέρες και αμίδια

Για τα καρβοξυλικά (ή καρβονικά οξέα) παρουσιάζεται απλή σχέση του διπλού δεσμού, δίπλα στην καρβονυλική ομάδα του μοριακού ιόντος σε δύο κατεύθυνσεις.



Η κατεύθυνση 1 ευνοείται, στην περίπτωση των οξέων και αμιδίων, με το σχηματισμό $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ (m/z 45) και $\text{N}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ (m/z 44), ενώ η κατεύθυνση 2 ευνοείται για τους εστέρες και τα τριτοταγή αμίδια.





Οξέα με γ -υδρογόνα (3 άνθρακες μετά το καρβονύλιο) παρουσιάζουν την κατάταξη Mc Lafferty και παράγουν μια έντονη φασματική γραμμή για την τιμή m/z 60.

Αέρια χρωματογραφία - Φασματομετρία μάζας

- Η φασματοσκοπία μάζας (MS) μπορεί να συνδυαστεί με την αέρια χρωματογραφία (GC) με στόχο την ανάλυση μίγματος ενώσεων.
- Η GC διαχωρίζει τα συστατικά του μίγματος
- Κάθε συστατικό ταυτοποιείται με την MS

