

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (mass spectrometry)

Η φασματοσκοπία μάζας: αναλυτική τεχνική αναγνώρισης αγνώστων ενώσεων, ποσοτικοποίησης γνωστών και διευκρίνισης της δομής.

Βασίζεται στην αρχή ότι τα κινούμενα ιόντα εκτρέπονται από ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία.

προϋποθέσεις:

- a) Ιόντα σε αέρια φάση
- b) Συνθήκες υψηλού κενού

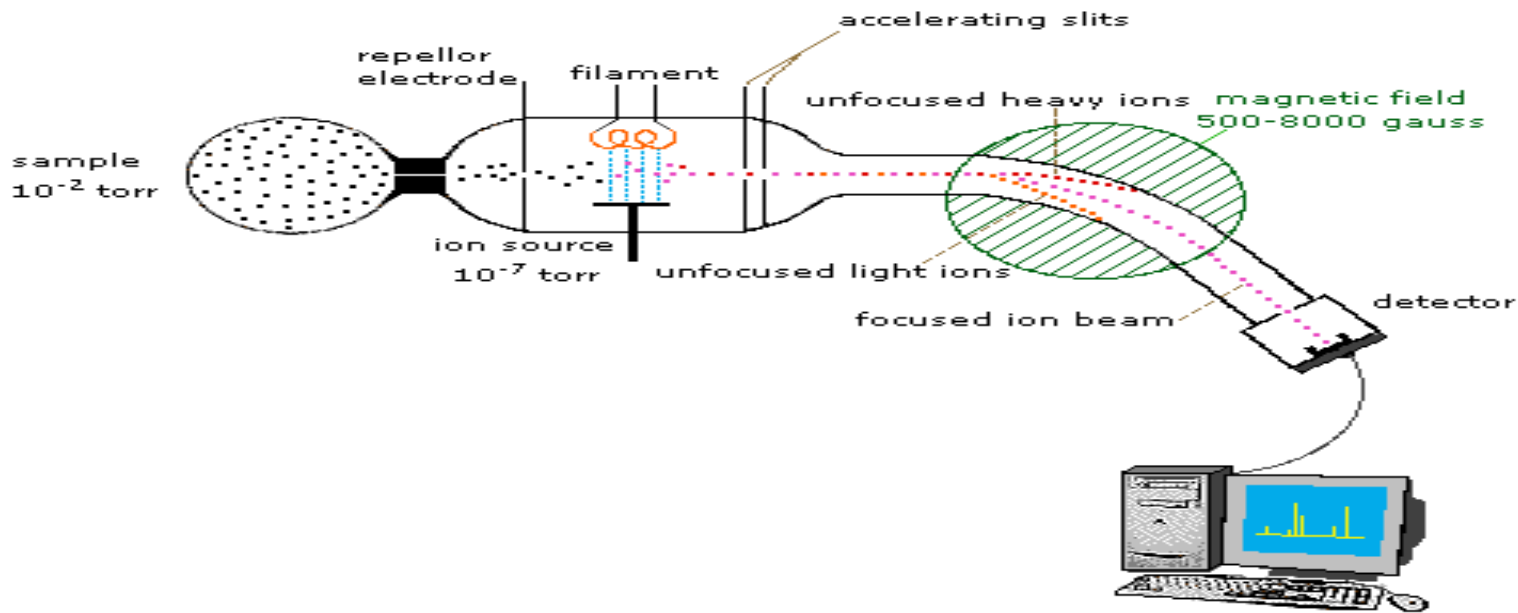
Τυπικά εξετάζεται μαζί με τις φασματοσκοπικές τεχνικές αλλά διαφέρει ουσιωδώς απ' αυτές καθ' ότι δεν χρησιμοποιεί κάποια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Βασικές λειτουργίες

Παραγωγή ιόντων

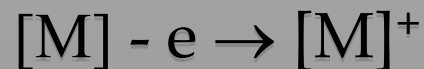
Διαχωρισμός ιόντων με βάση το λόγο μάζα προς φορτίο

Ανίχνευση και καταγραφή των ιόντων και επεξεργασία από ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Βομβαρδισμός με δέσμη ηλεκτρονίων, Electron impact (EI)

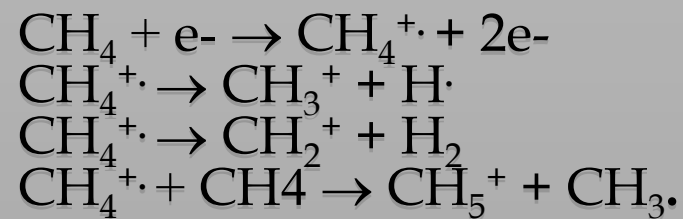
Τα ηλεκτρόνια παράγονται στον θάλαμο ιονισμού από θερμαινόμενο μεταλλικό νήμα και έχουν δυναμικό της τάξεως των 70 eV. Το δυναμικό αυτό είναι αρκετό για να αποσπάσει ένα ηλεκτρόνιο από το υπό μελέτη μόριο και να το μετατρέψει σε θετικά φορτισμένο μοριακό ιόν:



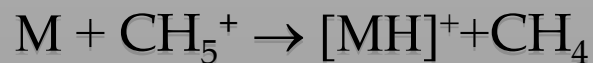
Το μοριακό ιόν $[M]^+$ λόγω του μεγάλου ενεργειακού του φορτίου

Χημικός Ιονισμός, chemical ionization (CI)

Στη μέθοδο αυτή η δέσμη των ηλεκτρονίων δεν βομβαρδίζει απευθείας τα μόρια της ουσίας αλλά τα μόρια κάποιου αερίου (CH_4 , NH_3 , ισοβουτάνιο). Το αέριο εισέρχεται στο θάλαμο ιονισμού και από αυτό παράγονται θετικά ιόντα.



Το ιόν CH_5^+ είναι εκείνο το οποίο εμφανίζεται με τη μεγαλύτερη συχνότητα και το οποίο αντιδρά με την υπό εξέταση ουσία (M) ως εξής:



Το ιόν $[\text{MH}]^+$ ονομάζεται ψευδομοριακό ιόν και αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος αυξημένο κατά μια μονάδα. Συνήθως αυτό είναι το πιο άφθονα παρατηρούμενο ιόν, ανάλογα όμως με τη δομή της ουσίας μπορεί να παρατηρηθούν και τα ιόντα $\text{M}-1$ (πχ για κορεσμένους υδρογονάνθρακες) ή $\text{M}+15$ (για μόρια με πολικές ομάδες).

Αναλυτές

Μαγνητικής εκτροπής.

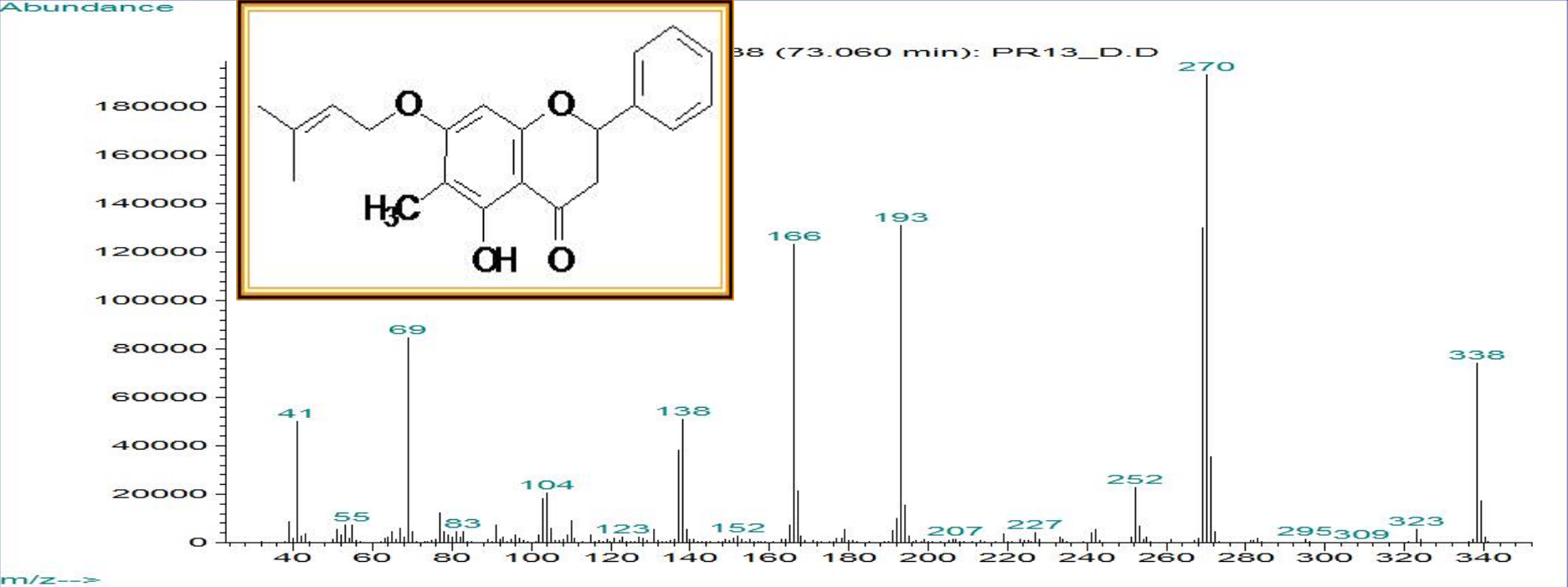
Αποτελείται από μαγνητικό πεδίο το οποίο εκτρέπει τα φορτισμένα σωματίδια από την τροχιά τους οδηγώντας τα σε κυκλική τροχιά. Ιόντα μικρής μάζας εκτρέπονται πολύ ενώ τα μεγάλης λίγο.

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.



Μοριακό ιόν, M^+ , είναι το ιόν που προκύπτει κατά την αποβολή ενός ηλεκτρονίου από το μόριο, η μάζα του οποίου εκφράζει το Μ.Β της ένωσης.

Βασικό ιόν είναι το ιόν που βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό. Οι γραμμές που εμφανίζονται στο φάσμα μαζών αντιστοιχούν στα διάφορα θραύσματα-ιόντα στα οποία διασπάστηκε το μητρικό μόριο (διάφορες τιμές m/z).

Το ύψος κάθε γραμμής δείχνει τη σχετική ένταση (δηλ. κατά κάποιο τρόπο το ποσοστό εμφάνισης του κάθε ιόντος-θραύσματος).

Το θραύσμα-ίόν μεγαλύτερης έντασης το θεωρούμε αυθαίρετα με ένταση 100.

Η κορυφή $M+$ οφείλεται στα μόρια που περιέχουν μόνο το πλέον κοινό ισότοπο του κάθε στοιχείου.

Δίπλα σε κάθε κορυφή του φάσματος M παρατηρούνται οι κορυφές $M+1$ και $M+2$ με μικρότερη ένταση οι οποίες αντιστοιχούν στα ισότοπα βαρύτερα κατά 1 και 2 μονάδες μάζας. Οι εντάσεις αυτών των κορυφών καθορίζονται από την αναλογία του ισότοπου και του κανονικού στοιχείου.

Έτσι για μόρια που περιέχουν μόνο ^2H (0.015%), ^{13}C (1.1%), ^{17}O (0.04%) το $M+1$ είναι πολύ μικρό.

Αντίθετα, τα ισότοπα ^{35}Cl και ^{37}Cl υπάρχουν σε αναλογία 3:1 με αποτέλεσμα η κορυφή M και η ισοτοπική κορυφή $M+2$ εμφανίζεται με αναλογία 3:1.

Τα ισότοπα ^{79}Br και ^{81}Br εμφανίζονται με αναλογία 1:1, οπότε η κορυφή M και η ισοτοπική κορυφή $M+2$ εμφανίζεται με αναλογία 1:1.