

TÖMEGSPEKTROSZKÓPIA

Az **ionizáció** során a molekula gerjesztett állapotba kerül, és többlet energiája töredezési folyamatokat eredményez. Kötések felhasadásával és átrendeződésével a molekula részekre esik.

Töredékionok (**fragmensek**) keletkeznek.

A vizsgálandó anyagból **ionokat** állítunk elő és a keletkezett ionokat tömeg/töltés (m/z) arány szerint elválasztjuk.

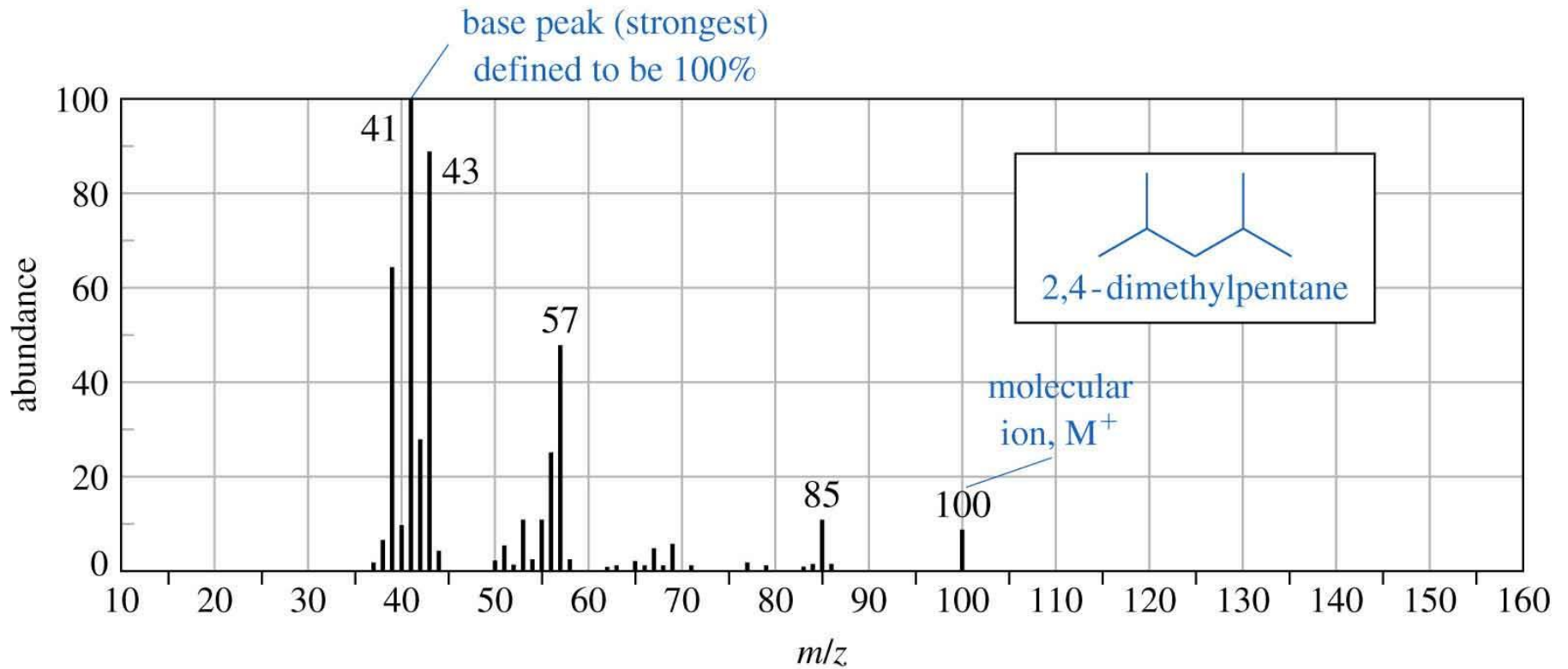
Tömegspektrum: töltésegységre eső tömeg (m/z) szerint **különböző intenzitású** (áramerősségű) jelek

a fragmens előfordulási
gyakoriságának arányában

keletkezett ionok által létrehozott ionáram ($\sim 10^{-18}$ A)

A tömegspektrum adott kísérleti körülmények esetén minden vegyületre jellemző.

Tömegspektrum

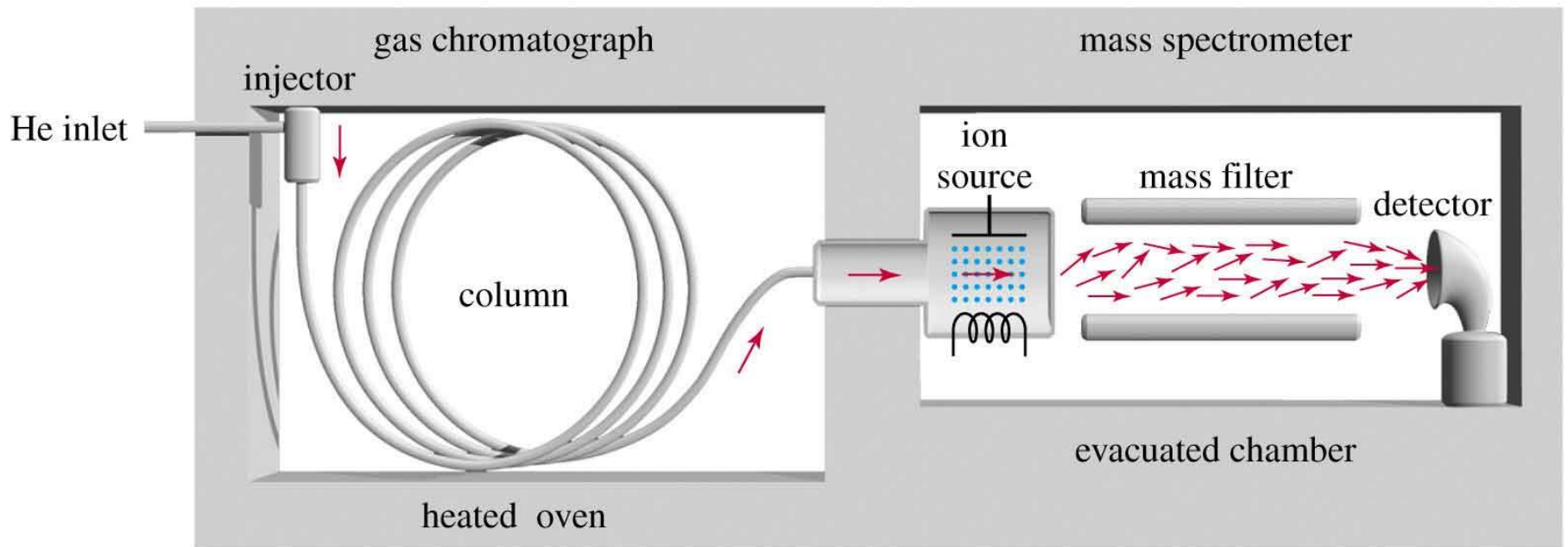


Tömegspektrometria jellemzői

- nagy érzékenység;
 - széles tömegtartomány;
 - reprodukálhatóság;
 - alacsony mintaigény;
 - bármilyen halmazállapotú minta vizsgálható;
 - jól kombinálható elválasztástechnikai módszerekkel;
-
- Érzékenység: kvalitatív kimutathatósági határ:
 10^{-12} - 10^{-16} g
kvantitatív kimutathatósági határ:
 10^{-10} - 10^{-14} g
 - Tömegtartomány: 1 - 10^6 relatív tömegegység
 - Mintaigény: $\sim\mu\text{g}$ - pg
 - Jó kombinálhatóság: GC, LC, CE, ICP

GC-MS

A többkomponensű minta komponenseit gázkromatográfiával választjuk szét, majd tömegspektrometriával azonosítjuk.



Tömegspektrometria múltja

Kezdetben a tömegspektroszkópiát atomok tömegmérésére használták.

1910-ben J. J. Thomson észlelte, hogy az elemek különböző izotópokból tevődnek össze. Kimutatta, hogy a neonnak létezik 20-as és 22-es tömegszámú izotópja is.

1919-ben F. W. Aston 50 elem izotóp összetételét mérte meg és tömegüket nagy pontossággal meghatározta.

1935-ben Taylor felvette az első szerves vegyület tömegspektrumát.

1960-tól terjedt el a tömegspektroszkópia szerves kémiai alkalmazása (a technikai feltételek létrejöttét követően). (McLafferty, Djerassi, Budzikiewicz)

A módszer legnagyobb jelentősége a pontos molekulatömeg és az összegképlet meghatározása. A molekula szerkezetének meghatározása a töredezési kép elemzésével lehetséges.

Tömegspektroszkópia alkalmazási területei:

Fizikai kémiai felhasználása: ionizáláshoz szükséges energia nagyságából következtetni lehet a kötés erősségére.

Termodinamikai sajátságok, pl.:

- ionizációs energia,
- megjelenési energia,
- kötés disszociációs energiája,
- képződéshő,
- elektronaffinitás stb. is meghatározhatók.

A szilárdtest-fizika területén: felületvizsgálatra alkalmazzák.

A felületről elpárolgó anyag, a tömegspektrométerbe juttatva, azonosítható. Így megvalósítható a szennyezések kimutatása, gáz adszorpció ill. deszorpció vizsgálata, adszorpciós rétegek helyszerinti eloszlásának felderítése.

További felhasználása lehetséges, pl. vákuumtechnika, a környezetvédelemi analitika területén is.

Alapfogalmak

Ion: pozitív vagy negatív töltéssel rendelkező atom vagy atomcsoport. Tömegspektroszkópiával mindegyik vizsgálható, de az MS 99%-ban a pozitív ionokat vizsgálja. Negatív ionok vizsgálatára csak speciális alkalmazásokban kerül sor.

Molekulaion: Azt az egységnyi töltésű iont, amely a vizsgált molekulából egy elektron leadásával vagy felvételével keletkezett (tömege egyenlő a minta nem ionizált molekulájának tömegével), molekulaionnak nevezzük. Rendszerint a legnagyobb m/z értéknél jelentkezik a spektrumban. Ha a molekula könnyen hasadó kötést tartalmaz, a molekulaion csúcs kis intenzitású vagy gyakorlatilag észlelhetetlen is lehet.

Molekulaion intenzitása növekszik

- a telítetlenséggel
- a gyűrűk számával
- könnyen ionizálható, nemkötő elektronokkal rendelkező heteroatomok jelenlétével

csökken a láncelágazással.

Báziscsúcs: A tömegspektrum legintenzívebb jelét báziscsúcsnak hívjuk, intenzitását pedig 100%-nak definiáljuk.

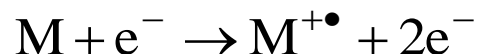
Töredékion: további információt lehet nyerni a fragmentációs képből, azaz a molekulaion bomlásával képződött töredékionok spektrumából. Ezek közül a páratlan elektronszámú ionok általában jelentősebbek, mint a hasonló tömegű vagy gyakoriságú páros elektronszámú ionok, mivel ezek rendszerint átrendeződési reakcióban képződnek, ami egy bizonyos vegyületcsaládra jellemző lehet.

Metastabilis ionok: azokból az ionokból keletkeznek, amelyek már felgyorsulva kiléptek az ionforrásból, de még a tömeganalizátorba jutás előtt elbomlanak, s ezért az így keletkezett töredékionok a spektrumban nem azon a helyen jelennek meg, amely valódi tömegüknek megfelelne. A metastabilis csúcs látszólagos helye (m^*) a prekursor ion (m_1) és a képződött ion (m_2) tömegével függ össze:

$$m^* = m_2^2 / m_1$$

A metastabilis ionok bomlásából származó csúcsok rendszerint szélesek, néhány tömegegységet átfednek és kis intenzitásúak.

Ionizációs energia: elektronsugárral bombázva a molekulát a molekula HOMO pályájáról (vegyérték vagy magános elektronpárból) elektron szakad le és a molekulából gyökkation marad vissza. Az ionizációs energia az a legkisebb energia, ami a molekulából egy elektron kilépéséhez szükséges.



Megjelenési energia: az a minimális energia, amely egy töredékion keletkezéséhez kell, vagyis ahhoz szükséges, hogy az adott fragmens megjelenjen. Az egyes molekulák másképp hasadnak és azonos molekulák esetén sem mindig ugyanaz a kötés hasad. Különböző molekulák esetén is előfordulhatnak hasonló fragmensek.

Elemi töltés: 1 elektron töltése.

Elektromos töltés (Q) = elemi töltés (e) × töltésszám (z).

Egyszeres ionizálás esetén $z = 1$. Elektronbombázás során többszörös ionizálás is előfordulhat, ekkor nem csak egy elektron lökődik ki (pl. kétszeres ionizálás esetén $z = 2$). CO_2 egyszeres ionizálás esetén $\text{CO}_2^{+\bullet}$ $m/z = 44$; kétszeres ionizáláskor CO_2^{2+} $m/z = 22$.

Izotóp: azonos atom (azonos protonszám, azonos rendszám) eltérő neutronszámmal.

^{12}C : $6p^+ + 6n^0$; ^{13}C : $6p^+ + 7n^0$. A ^{12}C izotóp tömege a tömegegység alapja.

1 tömegegység a ^{12}C izotóp tömegének 1/12-ed része.

Az elemek lehetnek **izotópegységesek** (^{19}F , ^{31}P , ^{127}I),

állhatnak **összemérhető mennyiségű izotópok keverékéből** pl. a

Cl ($^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$), a Br ($^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 1 : 1$),

de előfordulhat, hogy az **egyik izotóp sokkal gyakoribb**, mint a másik, pl.

S ($^{32}\text{S} : ^{34}\text{S} = 22 : 1$),

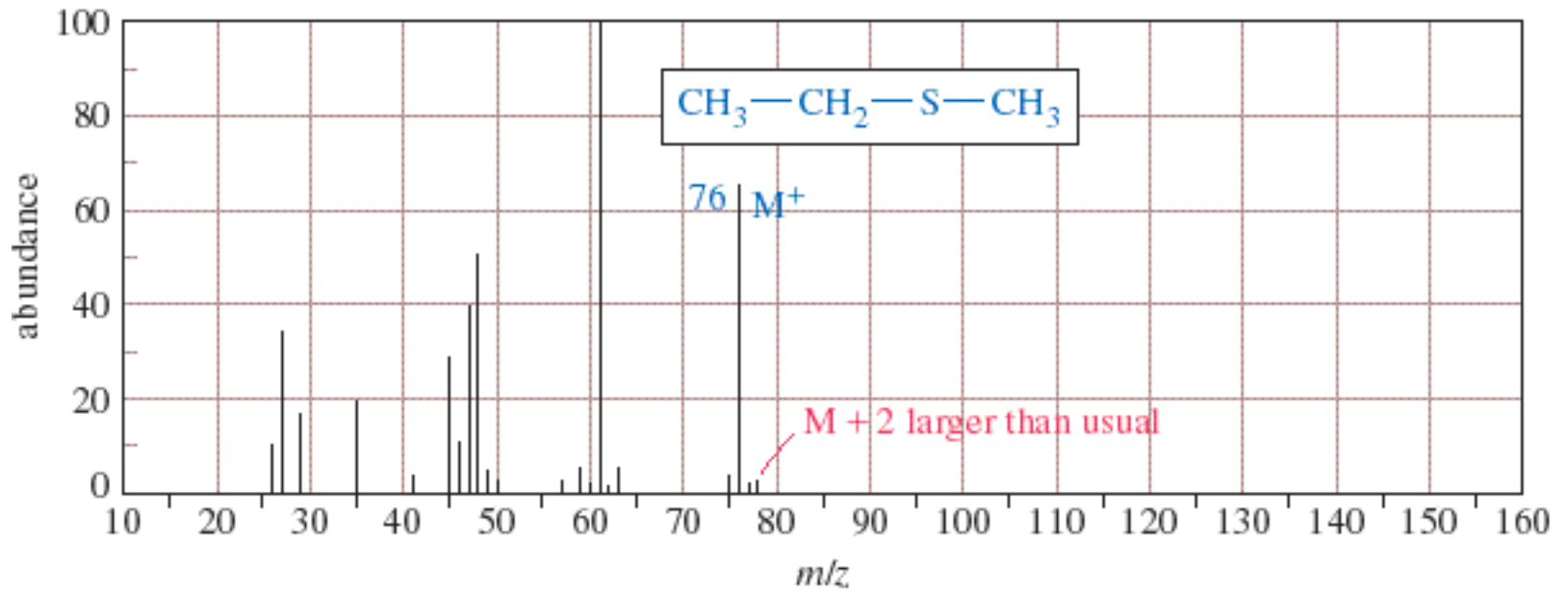
C ($^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 99 : 1$),

N ($^{14}\text{N} : ^{15}\text{N} = 278 : 1$),

H ($^1\text{H} : ^2\text{H} = 6250 : 1$),

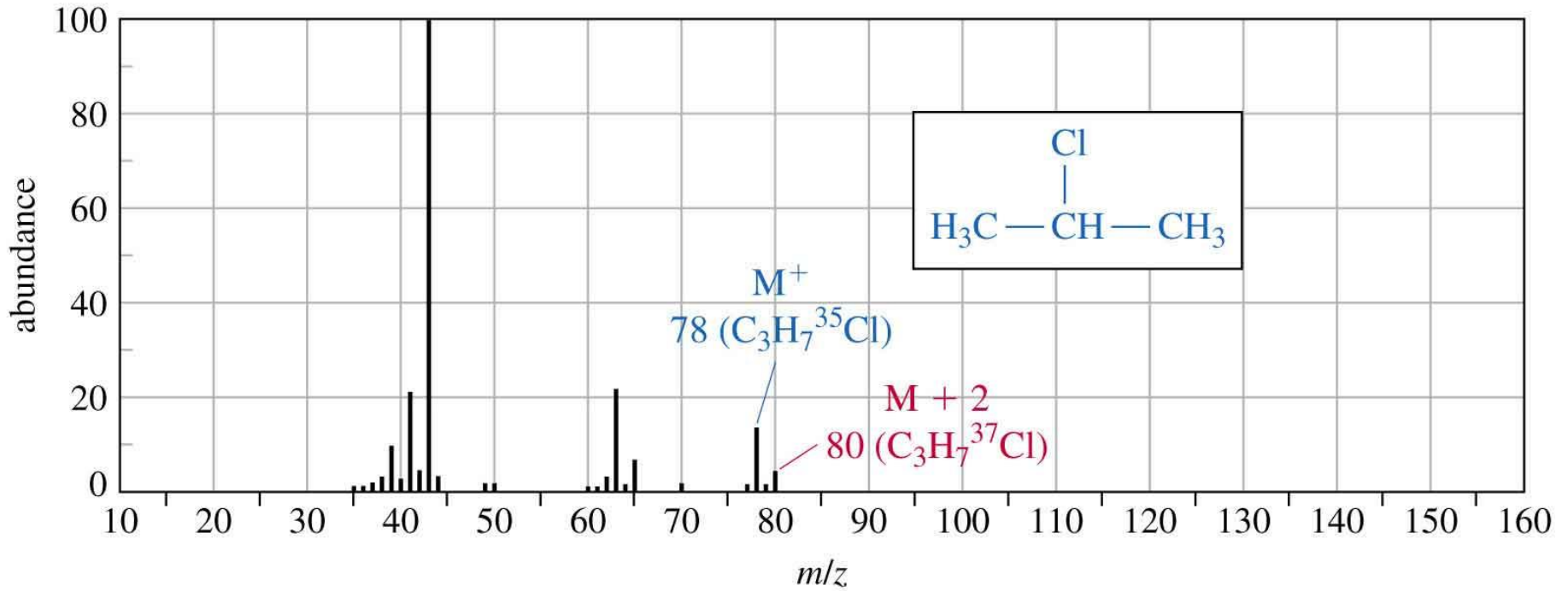
O ($^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 2500 : 1 : 5$).

Tömegspektrum kénatommal



=>

Tömegspektrum klóratommal



Felbontás: két közeli tömegegység megkülönböztethető, ha a jelek két csúcsmaximuma közötti völgy mélység 90%-os (maximális intenzitás 9/10-e), míg az átfedés a két jel között 10%-os (maximális intenzitás 1/10-e). A felbontás az egyes molekulatömegeknél mást jelent. Pl. tízezres felbontás esetén a 10000-es molekulatömegű ion a 10001 tömegűtől, míg kis molekulatömeg esetén az 100,00 molekulatömeg a 100,01-es tömegtől különböztethető meg.

Érzékenység: tized mg-tól mg mennyiségek mérhetők, sőt 10^{-21} mólnyi mennyiséget is detektáltak már. A nagy érzékenység következtében a szennyezések (háttér) is kimutathatóak a spektrumban.

Mérési tartomány: makromolekulák 20-30 ezer Daltonig is mérhetők. 20-2000 Da tartományban a kis-, illetve a 2×, 3×, ill. többszörösen ionizált molekulák vizsgálhatók.

Mintabevitel

Tömegspektroszkópiával csak a gőz vagy gázhalmazállapotú ionok választhatók szét.

Megoldandó feladat a légköri nyomáson levő minta bejuttatása a nagyvákuumba (10^{-2} - 10^{-4} Pa).

- **Indirekt bevitel**
- **Direkt bevitel**
- **Deszorpciós módszerek**

Indirekt bevitel

Könnyen elpárologtatható, termikusan stabilis folyadék vagy gáz minták esetén alkalmazható, mintaigény kb. 0.1-1 mg. A mintát általában egy szeptumon keresztül a tárolóba juttatjuk, ahol előzőleg megfelelő mértékű vákuumot állítottunk elő, s itt elpárologtatjuk ($\sim 150^\circ\text{C}$). Innen egy szűk nyíláson keresztül jut a minta az ionizációs térbe (kb. 10^{-1} Pa). Így állíthatók elő a legjobban reprodukálható MS spektrumok. Bevitelhez GC is használható.

Mintabevitel

Direkt bevitel

Kis illékonyágú, ill. termikusan nem elég stabilis szilárd vagy viszkózus anyagok esetén alkalmazzák. A mintát egy fémtégelyben – zsilipen keresztül – juttatják az ionforrásba, ahol melegítéssel elpárologtatják. Mintaigény: 0.001-0.1 mg. A mérés reprodukálhatósága ezúttal kisebb, fennáll a veszélye a termikus bomlásnak. Keverékek összetételének pontos meghatározására nem alkalmas, mivel az elpárolgás sebessége az egyes komponenseknél eltérő lehet. Általában 10^{-4} - 10^{-5} Pa nyomást használnak.

Deszorpciós módszerek

Nehezen elpárologtatható, vagy különösen hőérzékeny minták esetében az anyagot egy megfelelő hordozóra felvíve juttatják az ionizációs kamrába, ahol nagy erősségű elektromos tér hatásának teszik ki, vagy nagy energiájú fotonokkal, ionokkal, esetleg semleges részecskékkel bombázzák. Ennek hatására deszorpció lép fel és a minta gázfázisba kerül.

Kapcsolás kromatográfiás módszerekkel (GC, LC, CE)

Ionizációs módszerek

A bevitt gázhalmazállapotú minta az ionforrásba kerül, ahol a semleges molekulákból ionok (gyök kationok) keletkeznek. Az ehhez szükséges energia jelentősen függ a molekulák szerkezetétől, így különböző mintáknál különböző ionizálási eljárást kell alkalmazni. Az **ionforrások** nem csak **ionokat hoznak létre**, hanem ezeket **fel is gyorsítják**, s az **analizátorba irányítják**. A nyomás 10^{-3} - 10^{-4} Pa, melynek hatására a gőztérben minden molekula külön-külön, kölcsönhatás nélkül helyezkedik el. Az ionok elválasztása a semleges részekről úgy lehetséges, hogy egy negatív töltésű gyorsítóelektród a pozitív töltésű ionok elmozdulását eredményezi (pozitív ionok kiszippantása) az analizátor irányába.

Ionizációs módszerek

Az ionizáció célja: töltött (+ v -) elemi részecskék előállítása a célvegyület molekuláiból

Megvalósítási lehetőségek:

- 1. Gázfázisú ionizálás (EI, CI)**
- 2. Térdeszorpció és térionizáció (FD, FI)**
- 3. Részecskebombázás (FAB, SIMS)**
- 4. Atmoszférikus ionizáció (ESI, TSI, APCI)**
- 5. Lézer-deszorpciós ionizáció (MALDI)**

1.1 Elektronütközéses ionizálás

Leggyakrabban alkalmazott ionizációs módszer. Az ionizáló kamrába kerülő semleges molekulákat elektronsugárral bombázzák. Az **elektronokat egy izzó katód emittálja** és a katód és a kamra közötti **gyorsító térben tesznek szert megfelelő kinetikus energiára**. Változtatva a bombázó elektronok energiáját, különböző energiamennyiséget közölhetünk a vizsgálandó molekulákkal. Az **ütközés során a molekula gerjesztődhet és ionizálódhat**.

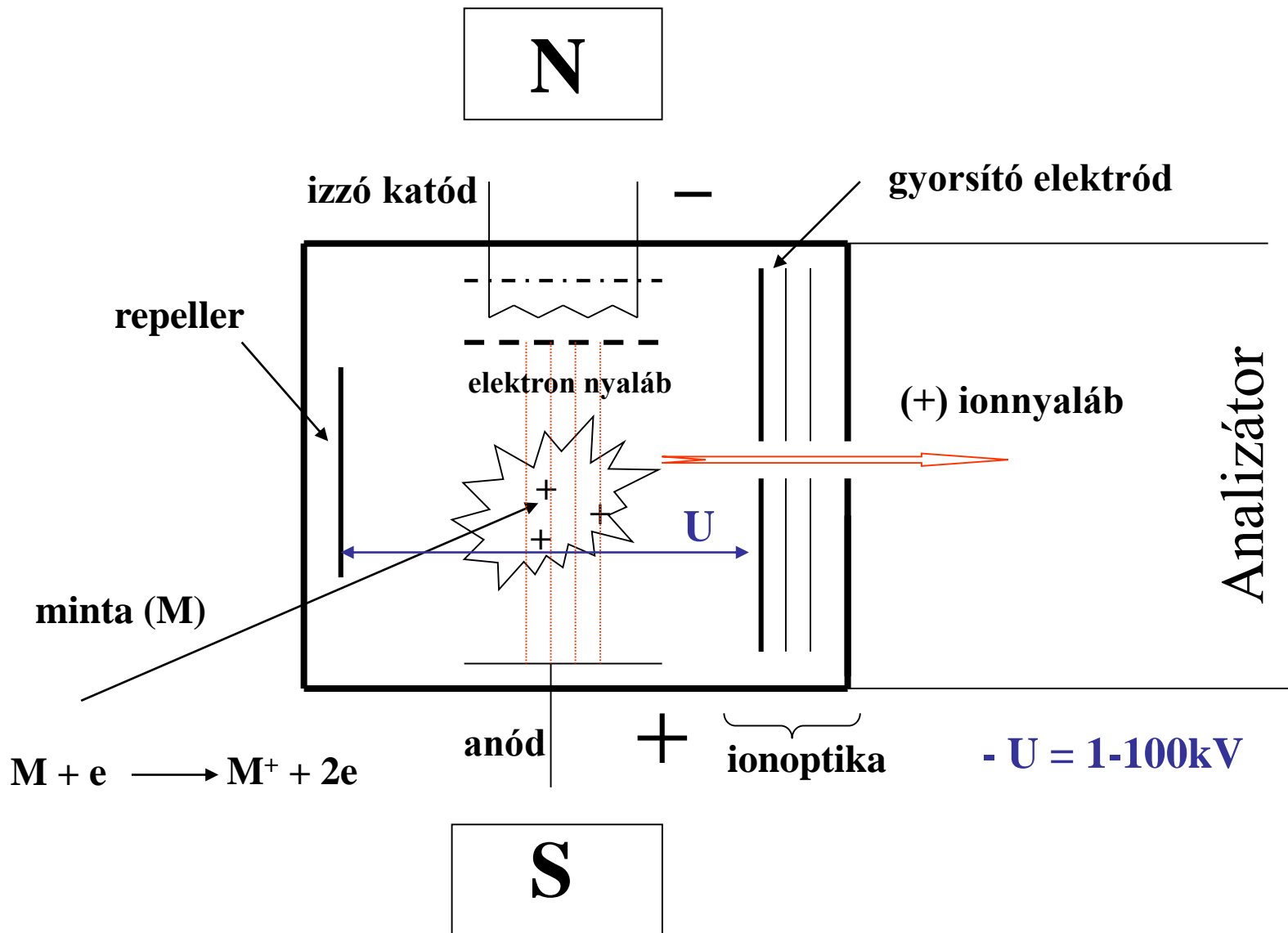
Egyszeres ionizálás: $M + e^- \rightarrow M^{+\bullet} + 2e^-$

Kétszeres ionizálás: $M + e^- \rightarrow M^{2+} + 3e^-$

Rendszerint pozitív ionok keletkeznek, negatív ionok – elektronbefogással – csak igen kis százalékban jönnek létre. Ha a bombázó elektronok energiája elég nagy az **ionizáció után a molekulák fragmensekre eshetnek szét**.

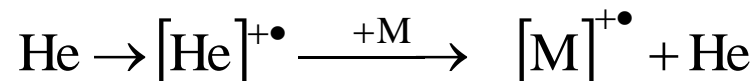
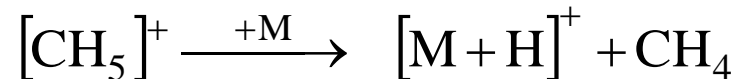
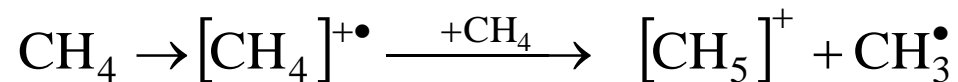
A keletkezett ionokat 1–8 kV gyorsító feszültség segítségével felgyorsítják és megfelelő elektródok és rések segítségével fókuszálják. A létrejövő homogén energiájú ionsugár 10^{-4} - 10^{-5} Pa nyomású analizátor térbe kerül.

Az EI (electron impact: ütközéses ionforrás) elve

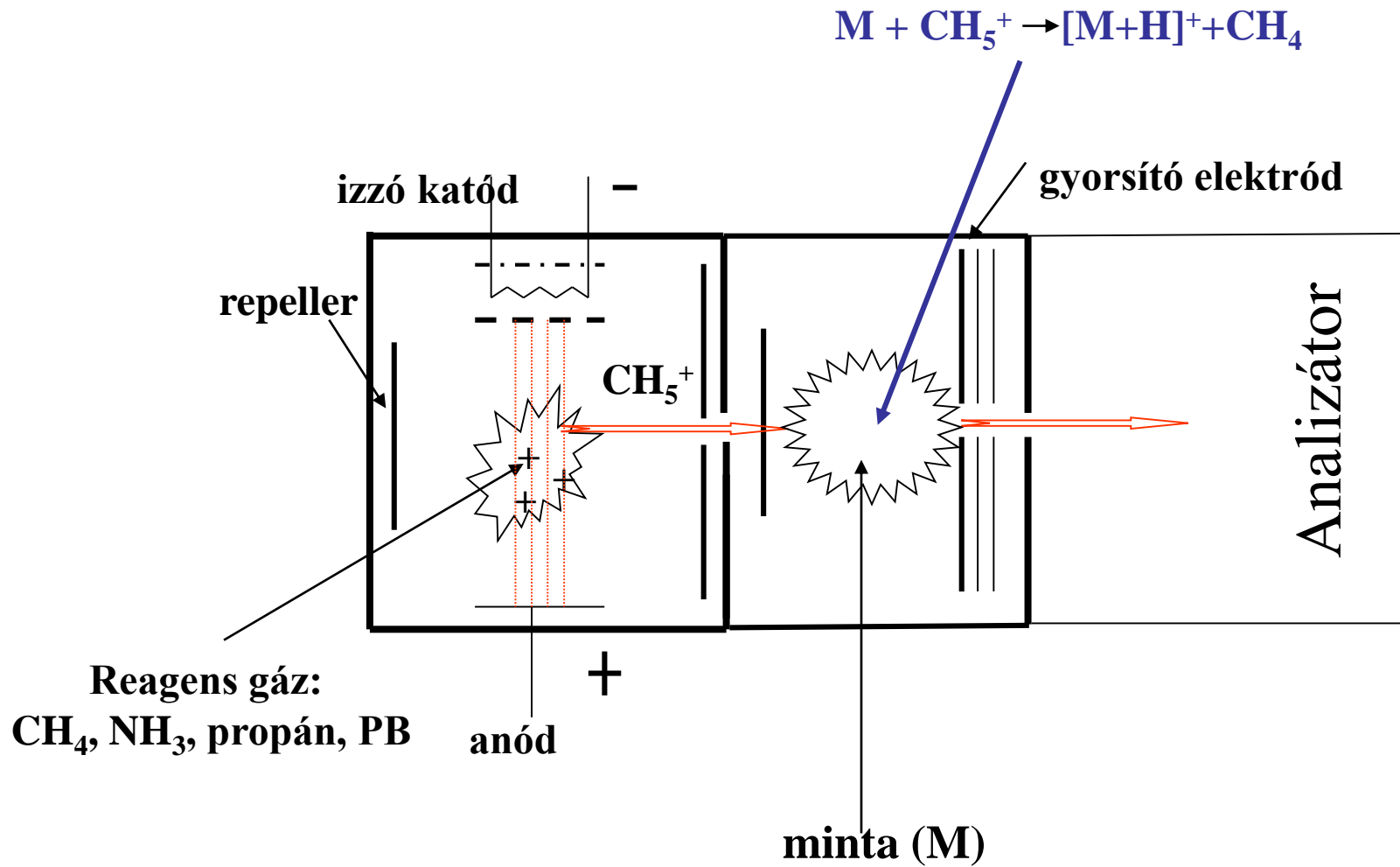


1. 2. Kémiai ionizáció

Hőérzékeny vagy nehezen elpárolgatható nagy molekulatömegű minták esetén kíméletesebb ionizálás lehetséges kémiai úton. Az elektronnyaláb a reaktáns gáz (pl. metán, izobután, H₂, H₂O, NH₃, nemesgázok) molekuláit ionizálja és az így képződött ionok ütköznek a vizsgálandó anyaggal. Nagy reaktáns gáz koncentrációnál a primer folyamatban képződött reaktáns gázionok a reaktáns gáz még semleges molekuláival ütközve gerjesztési energiájuk nagy részét elvesztik és a vizsgálandó molekuláknak csak kis energiát adnak át. A szekunder folyamatban képződött molekulaion fragmentálódása nem jelentős, így a molekulaion is detektálható és a spektrumból a molekulatömeg meghatározható.



CI ionforrás



2.1. Térionizáció

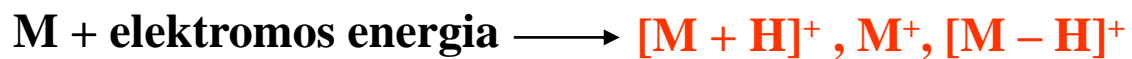
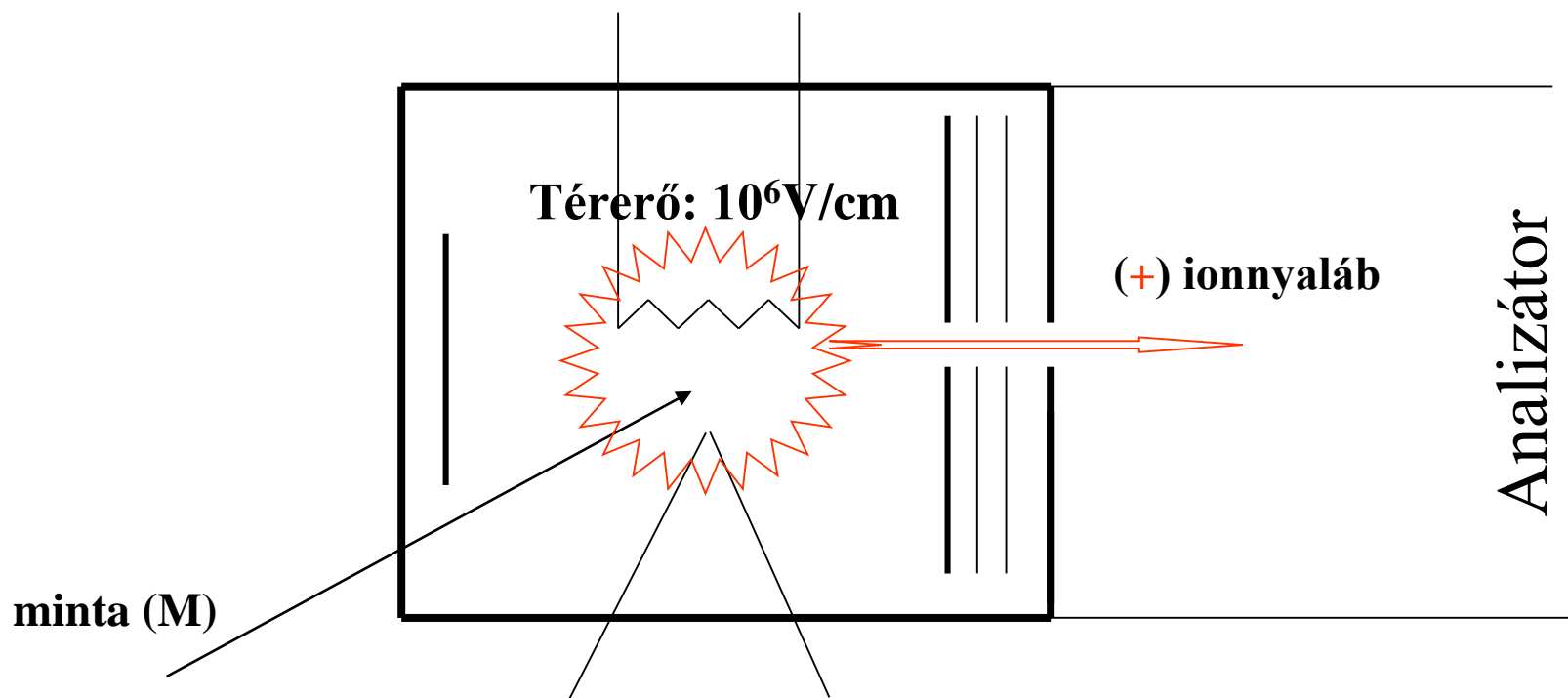
A minta ionizációja létrehozható nagy térerejű elektromos térrel is. Az ionforrás két megfelelően kialakított (éles, hegyes felületű) elektródból áll, amelyek között nagy térerősséget ($10^9 - 10^{10}$ V/m) létesítenek.

A speciálisan kiképzett anódon térkisülések keletkeznek, az erőter hatására a molekulából elektron lép ki és pozitív ion keletkezik. A spektrumban intenzív molekulaion (M^+) jelenik meg. Az elektront az anód fogja fel.

2.2. Térdeszorpció

Az ionizációt nagy elektromos térerősséggel váltják ki. A vizsgálandó mintát az egyik elektródnak kapcsolt aktivált dróra viszik fel, amelyen az anyag a nagy feszültségkülönbség hatására ionizálódik és a képződött pozitív ionok deszorbeálódnak. A térdeszorpciós ionforrás nagy erősségű elektromos tér és a csúcshatás együttes kihasználásával kíméletes ionizálási lehetőséget biztosít hőérzékeny szerves vegyületek vizsgálatánál. Poláris vegyületek vizsgálatára is alkalmas.

TI, TD ionforrás



A repülő elefánt

(biológiai makromolekulák ionjai gőzfázisban)



The Nobel Prize in Chemistry 2002

"for their development of soft desorption ionisation methods for mass spectrometric analyses of biological macromolecules"



John B. Fenn

Dole, 1968



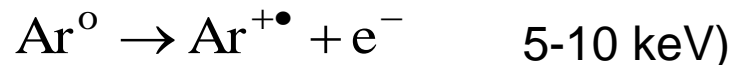
Koichi Tanaka

Hillenkamp, 1985

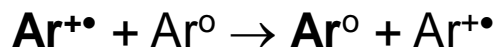
3. Gyors atom bombázás Fast Atom Bombardment (FAB)

Szilárd vagy folyadék halmazállapotú – bomlékony, nem elpárologtatható – poláris molekulák vizsgálatára alkalmas. Az ionizálás a minta és a gyors atomok közötti ütközés során következik be. Így nagy molekulatömegek is meghatározhatók.

Gyors atomokat úgy állítanak elő, hogy a megfelelő atomokat (Xe, Ne, He, Ar) először elektromos térben ionizálják és felgyorsítják a kívánt energiára

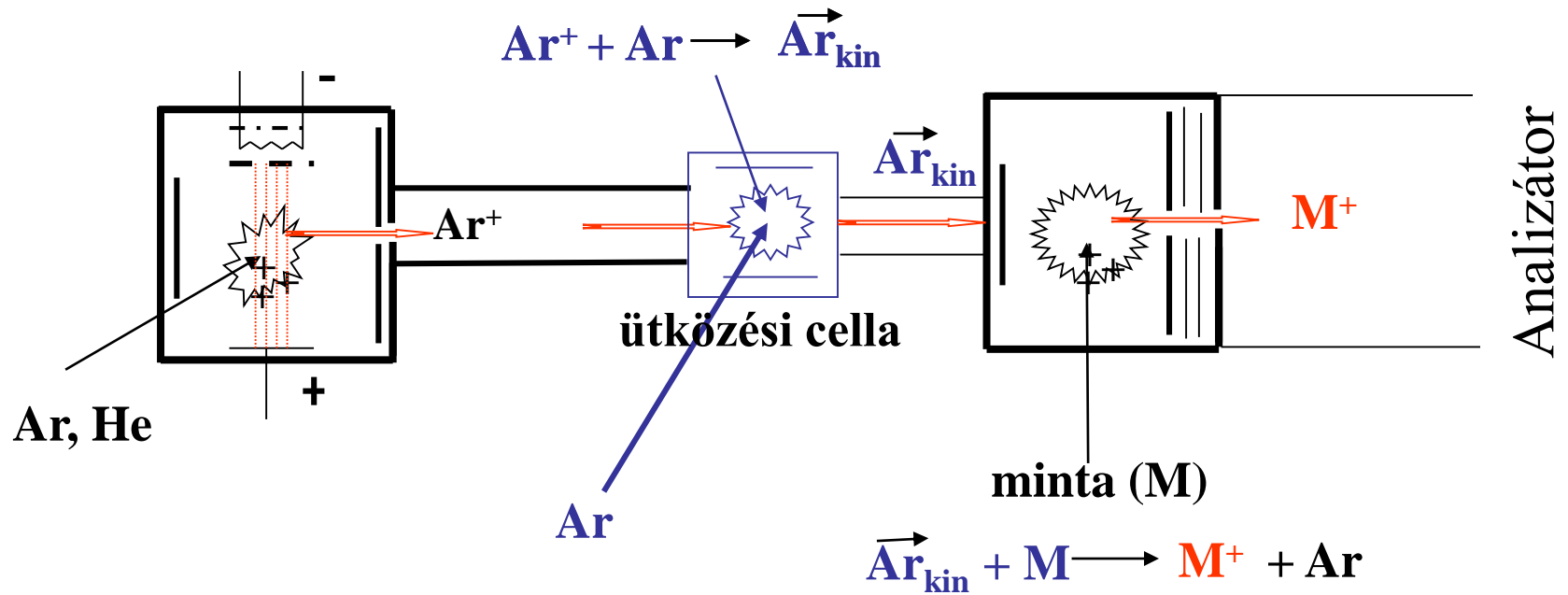


Az argon gyökkation a nem ionizálódott semleges argon atommal ütközik. Töltéscsere következtében az ionok gyors atomokká alakulnak.



A töltés nélküli, nagy energiájú argon atommal bombázzuk a mintát, amelyet előzőleg glicerinnel vagy *m*-nitro-benzil-alkohol mátrixban egy megfelelő felületre vittek fel. A mintából keletkező pozitív és negatív ionok is vizsgálhatók a gyorsítótérre kapcsolt feszültség polaritásának függvényében.

FAB



4.1 Elektroporlasztásos-ionizáció, Electrospray (ESI)

A minta oldatát kapillárison keresztül egy kamrába juttatjuk, ahol apró, ködszerű cseppecskék képződnek belőle, s szembe fúvatunk vele egy szárítógázt (N_2 , Ar). A kapilláris és a kamra fala közt néhány, 2-4 kilovoltnyi feszültséget hozunk létre. Az ekkor keletkező **cseppecskék elektromos töltésre tesznek szert**, s az oldószer elpárolgása során egyre kisebbek lesznek, míg átalakulnak gázhalmazállapotú ionokká, majd az analizátor előterébe kerülnek, ahol elektrosztatikus lencsékkel fókuszálják őket és bejuttatják a tömegspektrométer analizátorába.

Electrospray

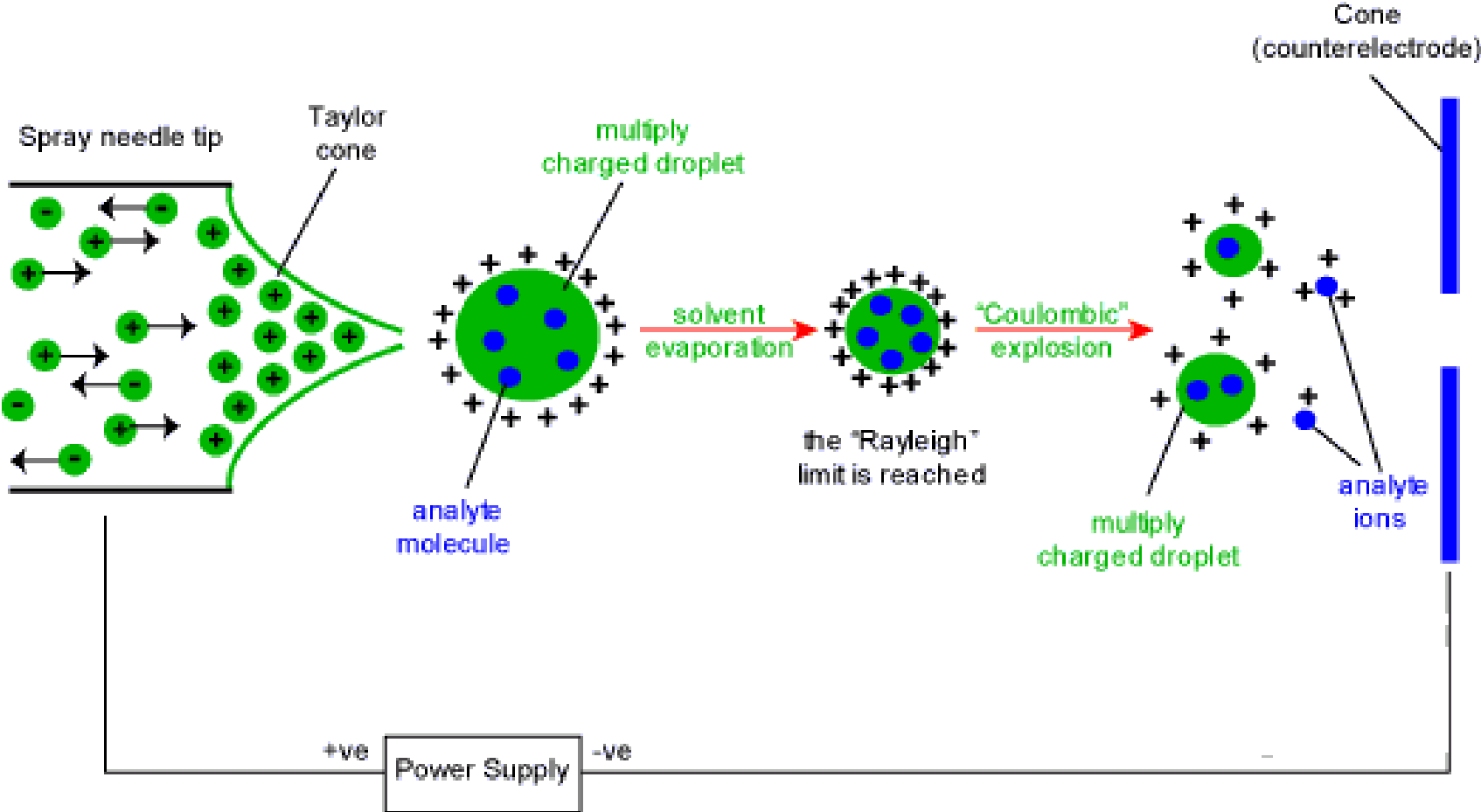
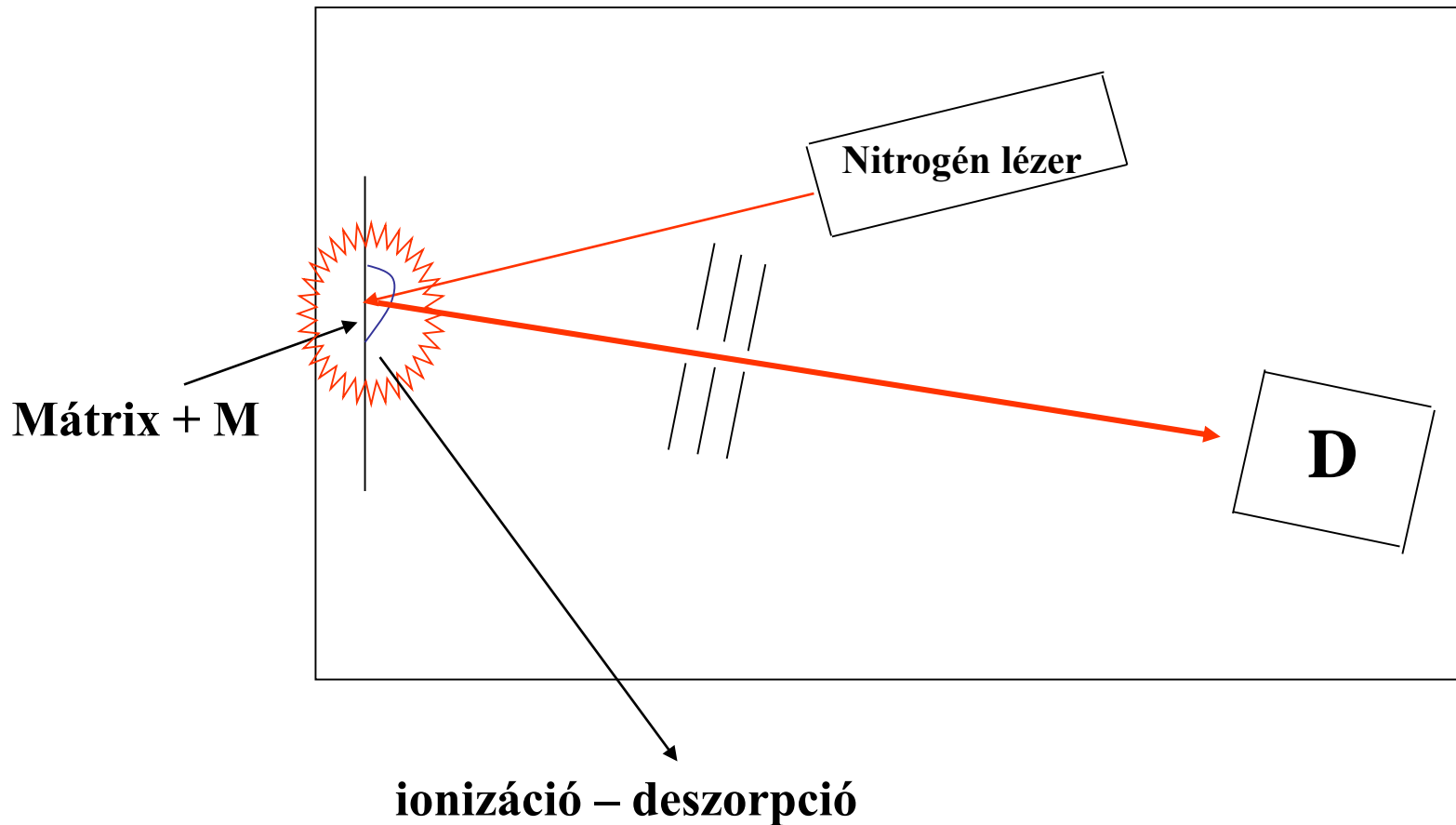


Figure 2 A schematic of the mechanism of ion formation

5. Lézer-deszorpciós ionizáció (MALDI)

Egy adott felületről a **lézeres besugárzás** hatására a **pozitív és negatív ionok** deszorbeálódnak és $[M+H]^+$, $[M-H]^-$ molekulaionok, továbbá klaszter-ionok: $[2M]^+$, $[3M]^{2+}$, $[2M]^{3+}$ keletkeznek. Az energia felvétel történhet a kromofóron keresztül gerjesztéssel, alifás vegyületeknél fém felület (pl. Ag), vagy hordozó, mátrix használatával, ekkor ez veszi fel és adja át az energiát. Szokásos mátrixok: nikotinsav, aminobenzoésav. Igen enyhe ionizációs technika, 300.000 Dalton tömegű molekula is mérhető vele, érzékenysége kiemelkedő: $\sim 10\text{--}15$ mol (femtomolnyi mennyiség).

MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)



Analizátorok

ionok szétválasztása tömeg/töltés szerint

1. Egyszeres fókuszálású mágneses analizátor (szektortér)
2. Egyszeres fókuszálású elektrosztatikus analizátor (szektortér)
3. Kétszeres fókuszálású elektrosztatikus + mágneses analizátor
4. Kvadrupol analizátor
5. Repülési idő analizátor
6. Ioncsapda analizátor
7. Ion ciklotron rezonancia
8. (MS/MS) analizátor

1. Egyszeres fókuszálású mágneses analizátor

A legelterjedtebb és legegyszerűbb tömeganalizátorok a mágneses berendezések. Működésük azon alapszik, hogy az ionok mágneses térbe kerülve körpályára kényszerülnek, a körpálya sugara az ion energiájával arányos.

longyorsítás: $zU = \frac{mv^2}{2}$

m: ion tömege

v: ion sebessége

z: ion töltése

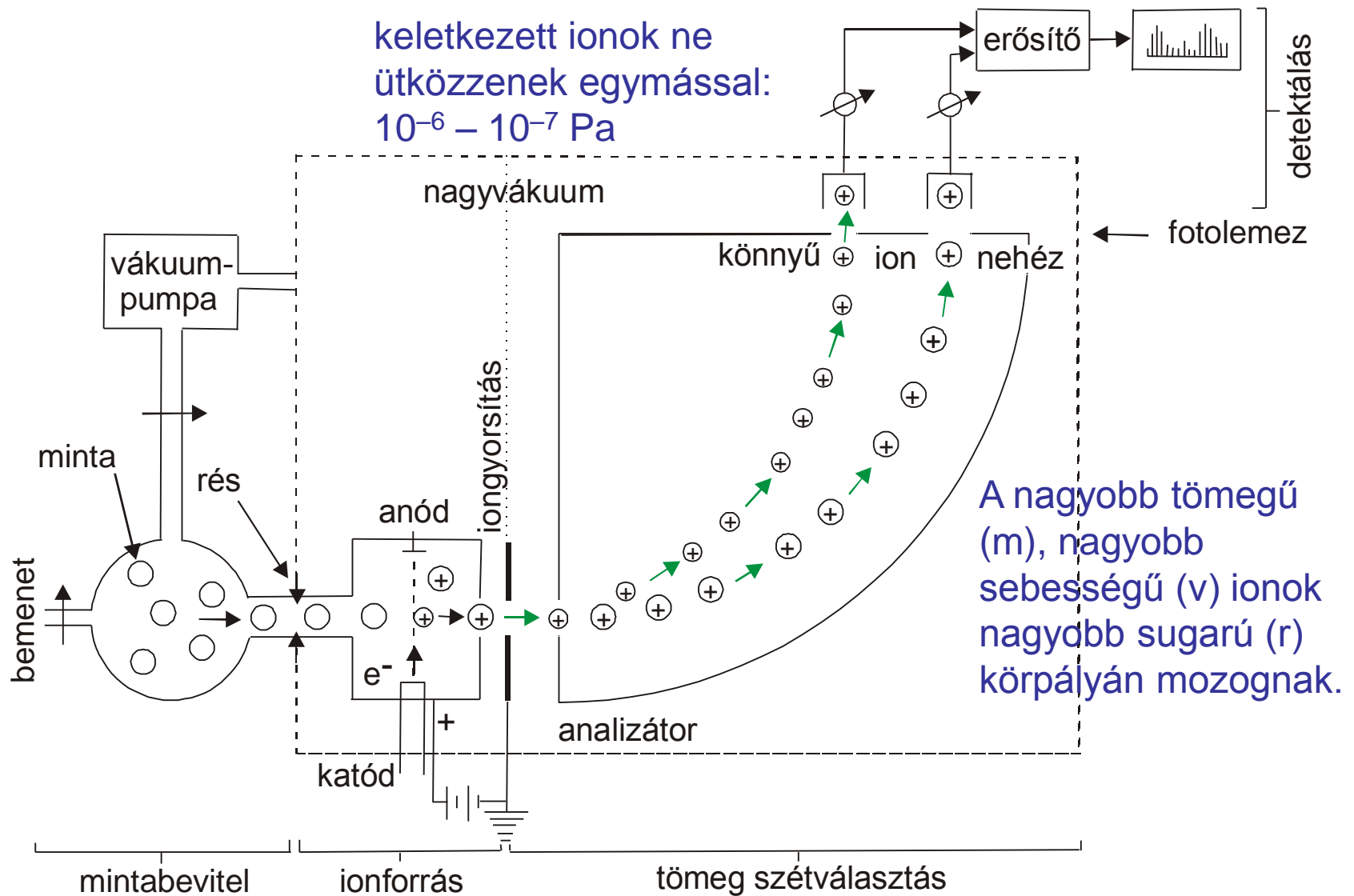
U: gyorsítófeszültség

Ionok elhajlása mágneses térben: $r = \frac{m \cdot v}{z \cdot B} = \sqrt{\frac{m \cdot 2U}{z \cdot B^2}}$ B: mágneses
térerősség



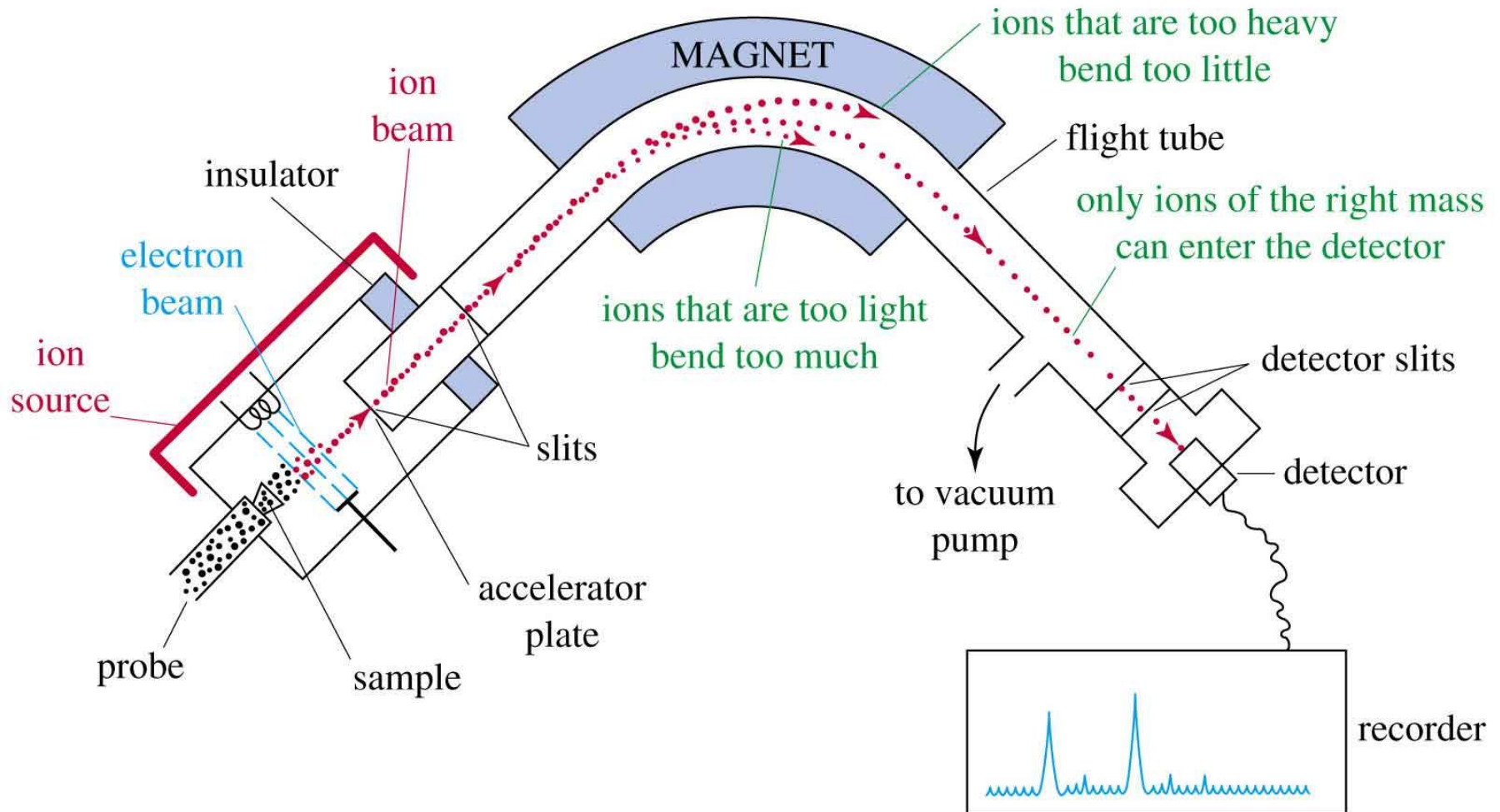
$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 \cdot B^2}{2U}$$

Egyszeres fókuszálású mágneses analízátor



Felbontás < 10000

Tömegspektrométer



1. mintabevezető rendszer (vizsgálandó minta elpárologtatása és bejuttatása az ionizációs kamrába), 2. ionforrás (ionok előállítása semleges molekulákból), 3. iongyorsító és analízátor (ionok szétválasztása tömeg/töltés szerint), 4. detektor, adatfeldolgozó rendszer.

3. Kétszeres fókuszálású elektrosztatikus + mágneses analizátor

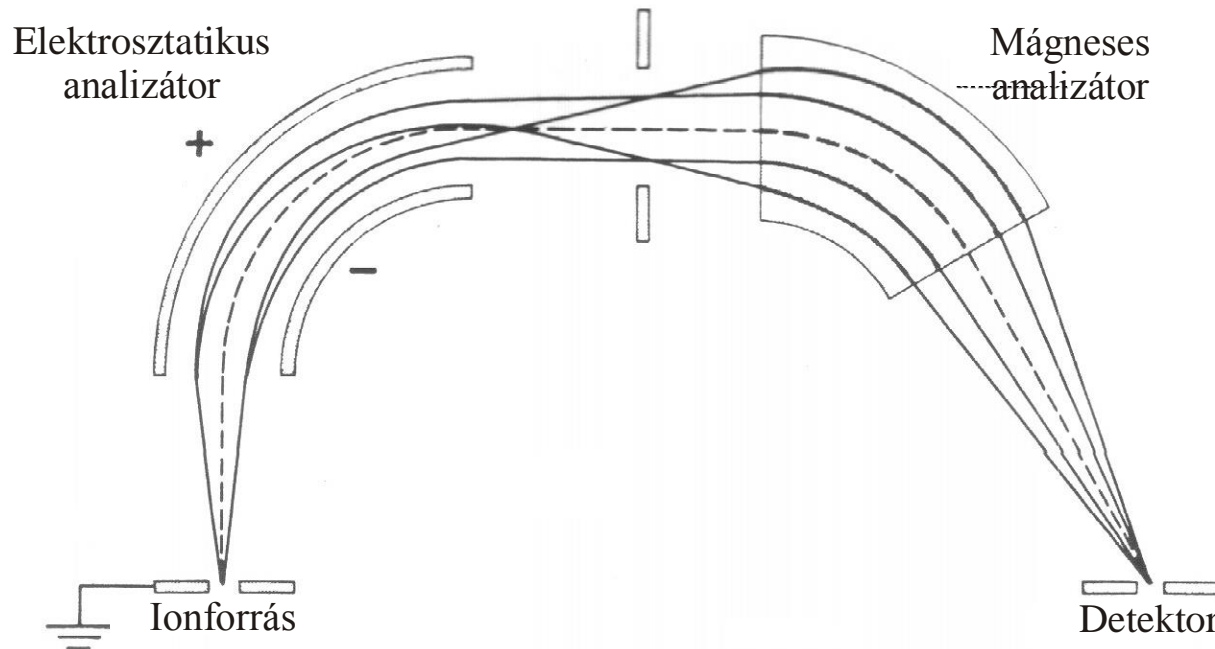
Mivel az ionforrás különböző helyein történik az ionizálás, az azonos ionok is eltérő kinetikus energiával rendelkezhetnek.



Felbontás javítása: különböző kinetikus energiával rendelkező, de azonos ionokat egy újabb – elektrosztatikus – analizátorban energia szerint is fókuszáljuk.

energia szerinti fókuszálás

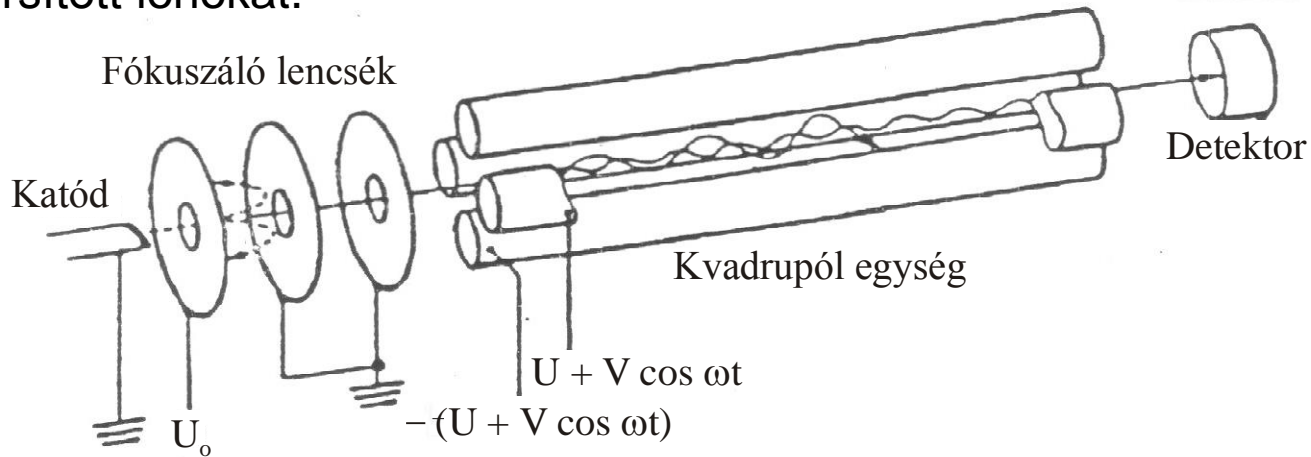
tömeg szerinti fókuszálás



Felbontás: 10 000 – 100 000

4. Kvadrupol analízátor

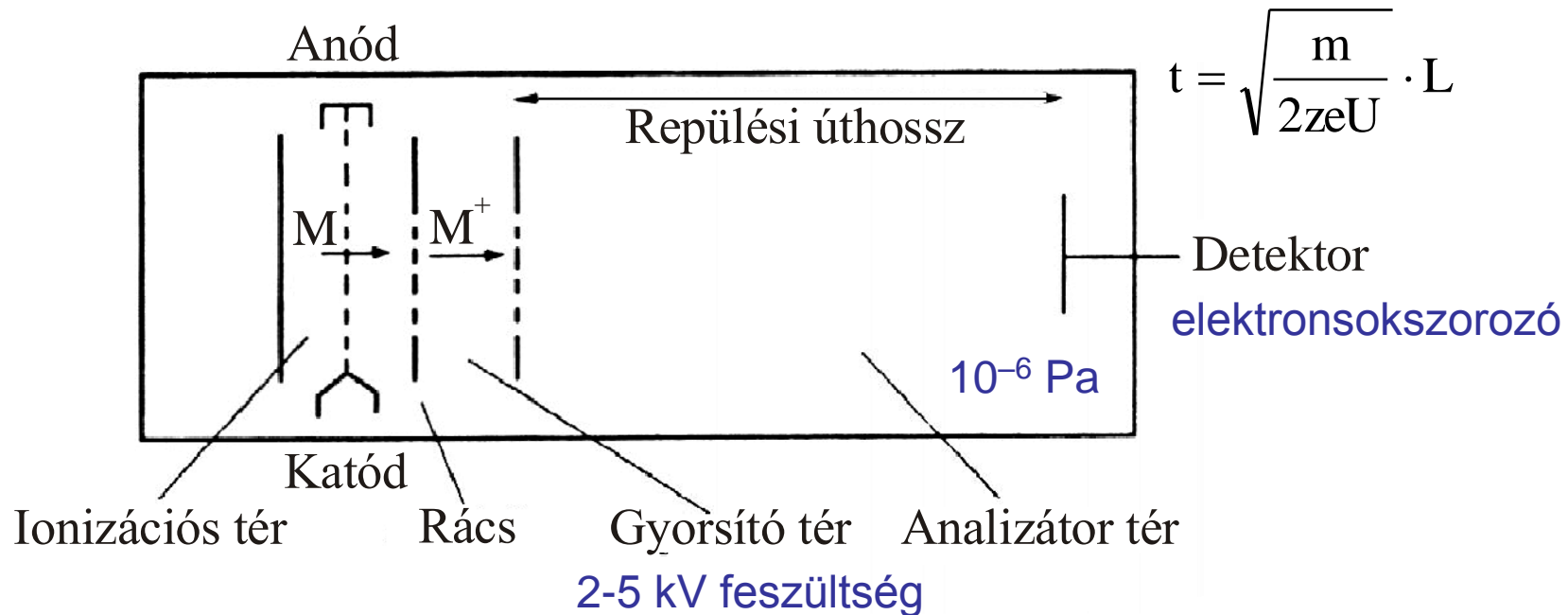
Az analízátor 4 párhuzamos, hengeres alakú rúdból épül fel. A 30-80 cm hosszúságú rudak közti térbe vezetik be a 10-30 V feszültséggel felgyorsított ionokat.



Két-két szomszédos rúdra azonos nagyságú, de ellentétes potenciálú V egyenfeszültséget adnak, amire váltófeszültséget szuperponálnak. A kialakuló elektromos tér erővonalai a berendezés tengelyére merőleges síkban fekszenek, így a belépő ionokra belépési irányukra merőleges erő hat, **oszcilláció alakul ki**. Valamelyik ion csak akkor tudja megtenni az analízátoron belül a detektorig az utat, ha amplitúdója nem nő meg annyira, hogy nekiütközzék valamelyik elektródnak. Az **amplitúdó alakulását az analízátor geometriai és elektromos paramétereit, valamint az ionok tömege szabja meg**. Így elérhető, hogy **csak egy bizonyos m_1 tömegű ion fog stabil oszcillációt végezni, s az m_2 tömegűek a kvadrupól rudaknak ütköznek**.

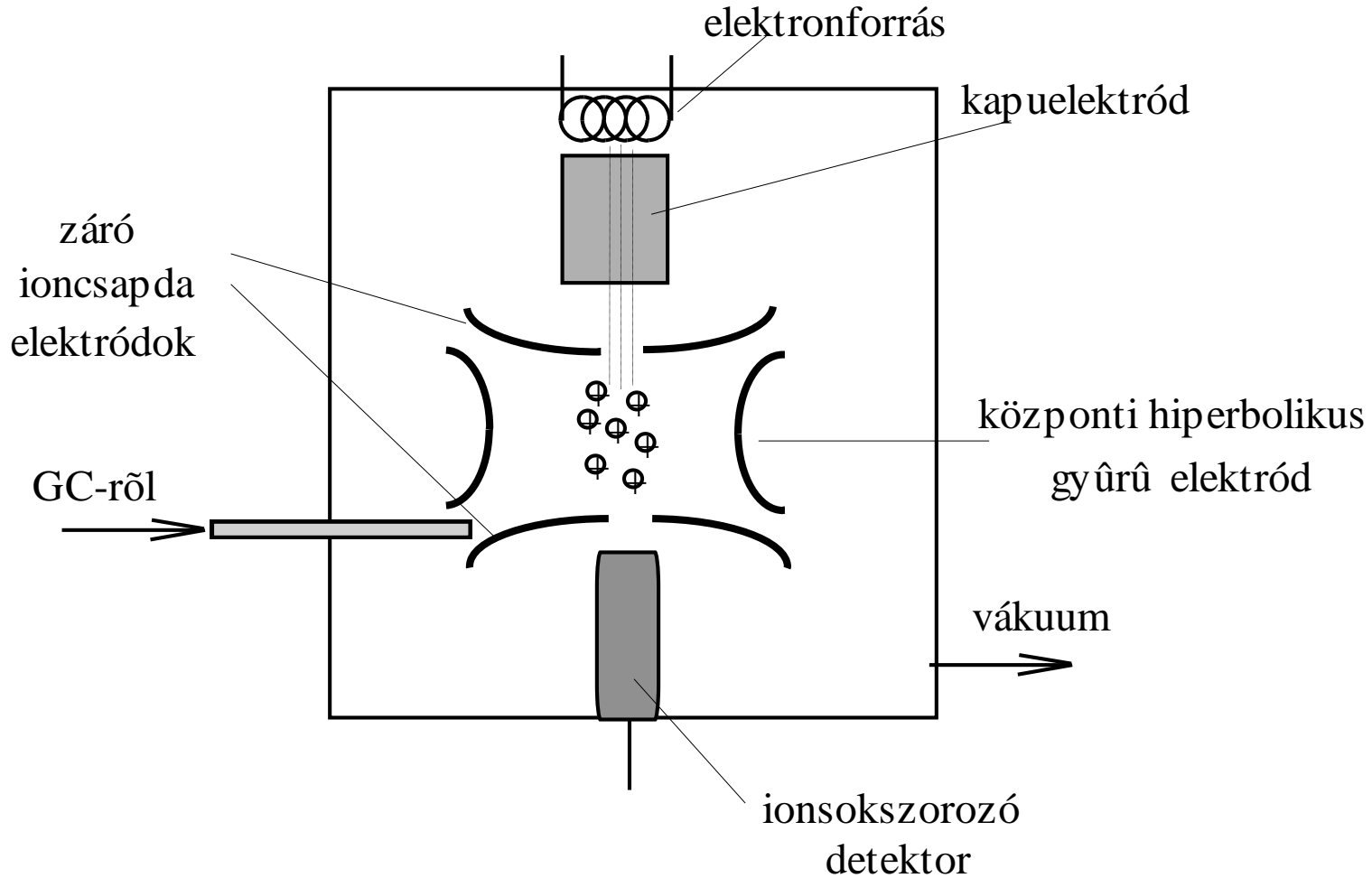
5. Repülési idő analízátor

A készülék ionforrásában az izzó katódból származó termikus elektronokkal ütközve a bejutó mintából ionok keletkeznek.



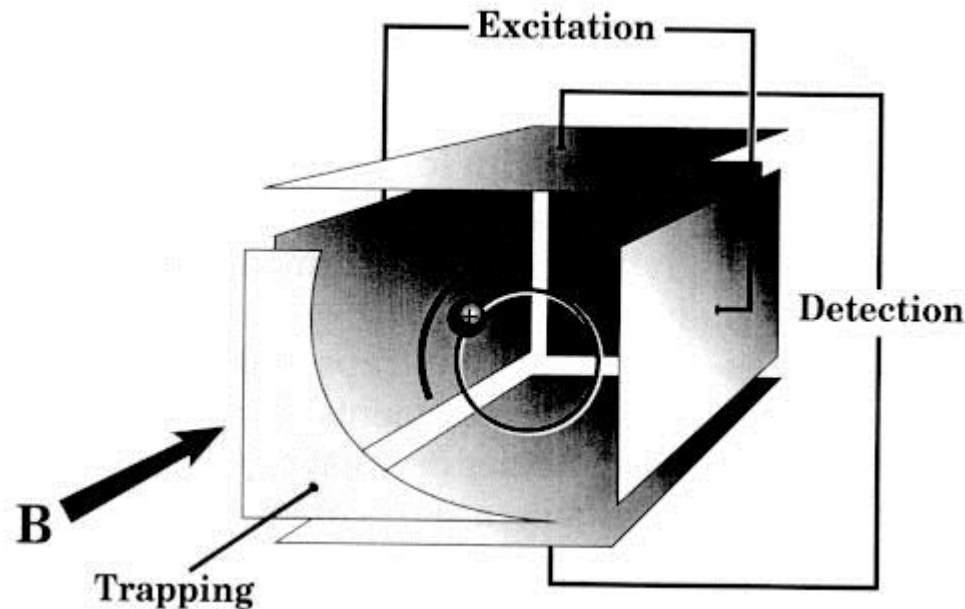
Ha az ionok indítása egyszerre, azonos U gyorsítófeszültséggel történik, akkor az azonos kinetikus energiájú, azonos z töltésű, de különböző m tömegű részecskék más-más sebességgel repülnek és különböző t idő alatt teszik meg az L távolságot. A különböző tömegű ionokat az idő függvényében detektálhatjuk.

6. Ioncsapda analizátor



7. Ion ciklotron rezonancia

A mágneses analízator körpályájának helikális pályává való alakításával nagyobb úthossz és így az ionok jobb szétválása biztosítható. A berendezésben ultra nagy vákuum (10^{-8} Pa) szükséges, hogy az ionok a hosszú úton se ütközzenek egymással. Felbontás: 10^6 !

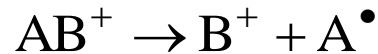
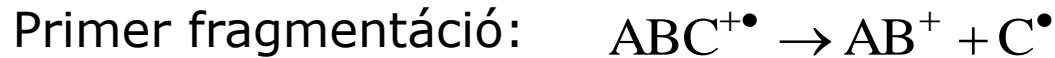
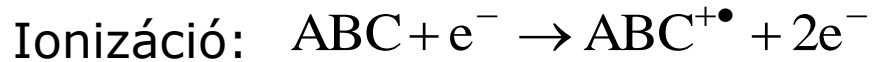


Detektálás

A tömeganalízatorból kilépő ionok detektálása rendszerint az ionok által kiléptetett szekunder elektronok áramának mérése útján történik, [fotoelektronsokszorozó](#) alkalmazásával.

Tömegspektrum és az általa nyújtott információk

Sokatomos molekuláknál az ionizáció után disszociációs folyamatok is lejátszódhatnak és így különböző típusú ionok jönnek létre.



A detektált tömegspektrum ennek a lebontási folyamatnak a képét szolgáltatja. A tömegspektrumban észlelt ionok tömege, típusa, relatív mennyisége és lebomlási útja jellemző az adott vegyületre, annak molekulaszervezetével korrelációban van. A fragmentáció eredményeként nemcsak gyökök és ionok, hanem stabilis, semleges molekulák is létrejöhetnek.

A molekulák elemi összetételének meghatározása

1.) Az adott molekulatömegre felírható molekula képletek (összegképletek) száma több is lehet. A **tömeget 6 tizedes pontossággal meghatározva** megállapítható, hogy melyik a valódi összetétel. A molekulatömeg pontos ismerete feleslegessé teszi az elemi analízist.1

$m/z = 120$		M	M (%)	M+1 (%)	M+2 (%)
	$C_2H_4N_2O_4$	120,017107	100	3,15	0,84
	$C_2H_6N_3O_3$	120,040916	100	3,52	0,65
	$C_3H_{12}N_4O$	120,101111	100	5,00	0,31
	$C_4H_{12}N_2O_2$	120,089878	100	5,36	0,52
	$C_6H_6N_3$	120,056172	100	7,72	0,26
	C_9H_{12}	120,093900	100	9,92	0,44

2.) A tömegspektrumban megjelennek olyan – kisebb intenzitású – csúcsok is, melyek az **eltérő izotóp összetétel** következményei. Pl. ^{13}C izotóp ^{12}C helyett (**M+1, M+2...**). Ezek aránya az izotópok természetes előfordulásának megfelelően alakul. $^{12}CH_4$ $m/z = 16$ (100%); $^{13}CH_4$ $m/z = 17$ (1.13%);

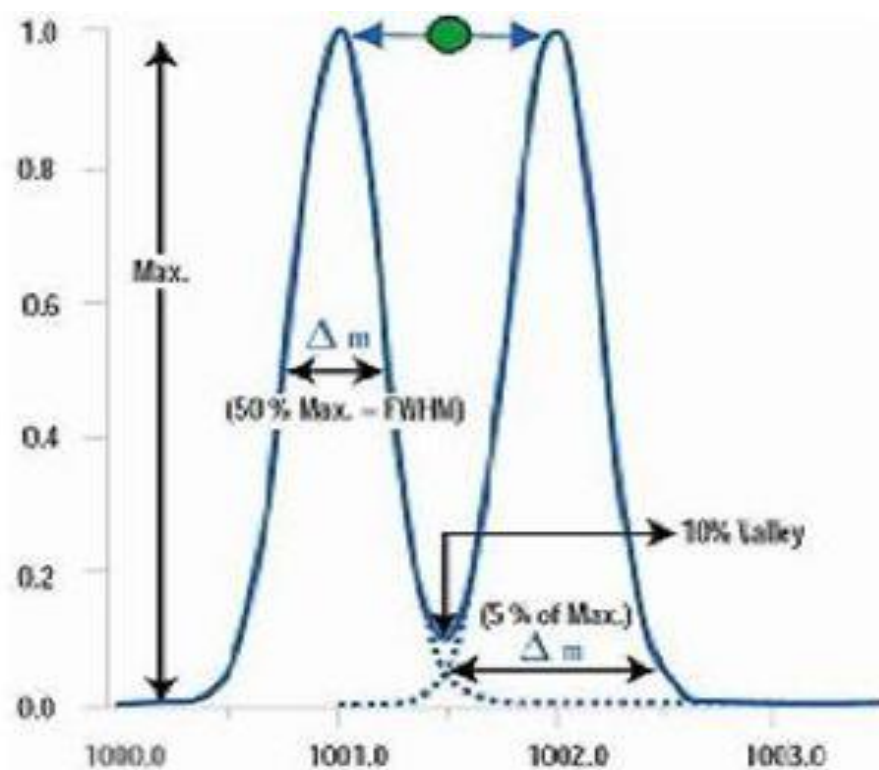
Izotóp	Atomtömeg	Természetes gyakoriság		
			százalék	relatív százalék
¹ H	1,007825		99,985	100
² H	2,014102		0,015	0,016
¹² C	12,000000		98,89	100
¹³ C	13,003354		1,11	1,12
¹⁴ N	14,003074		99,63	100
¹⁵ N	15,000108		0,37	0,37
¹⁶ O	15,994915		99,79	100
¹⁷ O	16,999133		0,037	0,04
¹⁸ O	17,999160		0,204	0,204
¹⁹ F	18,998405		100	100
³¹ P	30,993763		100	100
³² S	31,972094		95,02	100
³³ S	32,971461		0,78	0,79
³⁴ S	33,967865		4,22	4,44
³⁶ S	35,967079		0,11	0,11

Izotóp arányok

Gyakori izotóp	Ritkább izotóp	Arány	Arány	Megjegyzés
^{12}C	^{13}C	100	1.1	M+1
^{16}O	^{18}O	100	0.2	M+2
^{35}Cl	^{37}Cl	100	32.5.	M+2, <i>ca</i> 3:1
^{79}Br	^{81}Br	100	98	M+2 <i>ca</i> 1:1

Spektrométer követelmények

Felbontás: a berendezés képessége, hogy megkülönböztessen két eltérő m/z értékű csúcsot



Definíció: $R = M/\Delta M$

(50% vagy 10% „völgy”)

Pontosság : A tömegskála és a valós m/z helyének viszonya (kalibráció!)

Pontos tömegmeghatározás

Izobár csúcsok : azonos nominális tömeg

Különböző eredetű izobár csúcsok megkülönböztetéséhez szükséges a spektrométer megfelelő felbontása

Thomson (1910) (^{20}Ne : ^{22}Ne R: $20/2 = 10$)

Az $m/z = 28$ izobár csúcsok megkülönböztetéséhez szükséges felbontás:

$$\begin{array}{l} \text{CO} = 27.9949 \\ \text{N}_2 = 28.0061 \\ \text{C}_2\text{H}_4 = 28.0313 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{N}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \Delta M = 0.0112 \quad M/\Delta M = 2500 \\ \Delta M = 0.0252 \quad M/\Delta M = 1110 \end{array}$$

A molekulák elemi összetételének meghatározása

1.) Az adott molekulatömegre felírható molekula képletek (összegképletek) száma több is lehet. A **tömeget 6 tizedes pontossággal meghatározva** megállapítható, hogy melyik a valódi összetétel. A molekulatömeg pontos ismerete feleslegessé teszi az elemi analízist.1

$m/z = 120$		M	M (%)	M+1 (%)	M+2 (%)
	$C_2H_4N_2O_4$	120,017107	100	3,15	0,84
	$C_2H_6N_3O_3$	120,040916	100	3,52	0,65
	$C_3H_{12}N_4O$	120,101111	100	5,00	0,31
	$C_4H_{12}N_2O_2$	120,089878	100	5,36	0,52
	$C_6H_6N_3$	120,056172	100	7,72	0,26
	C_9H_{12}	120,093900	100	9,92	0,44

2.) A tömegspektrumban megjelennek olyan – kisebb intenzitású – csúcsok is, melyek az **eltérő izotóp összetétel** következményei. Pl. ^{13}C izotóp ^{12}C helyett (**M+1, M+2...**). Ezek aránya az izotópok természetes előfordulásának megfelelően alakul. $^{12}CH_4$ $m/z = 16$ (100%); $^{13}CH_4$ $m/z = 17$ (1.13%);

Kettős kötés ekvivalensek: kettőskötések + gyűrűk

$$\text{DBE} = \frac{(2a + 2) - b + d}{2}$$

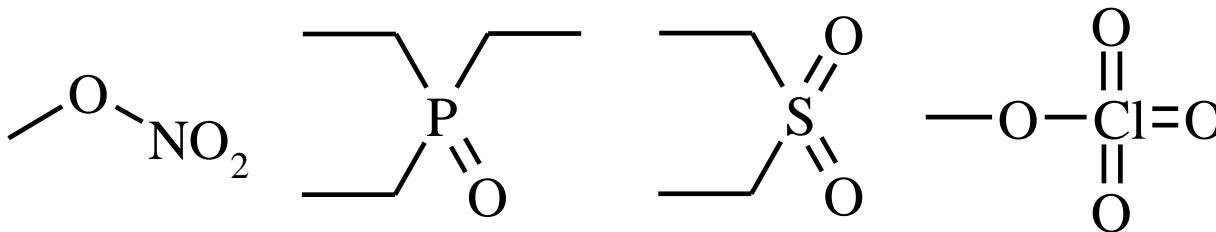
a: 4 vegyértékű atomok (C, Si) száma

b: 1 vegyértékű atomok (H, halogén) száma

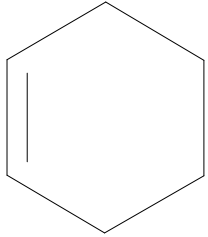
c: 2 vegyértékű atomok (O, S) száma

d: 3 vegyértékű atomok (N, P) száma

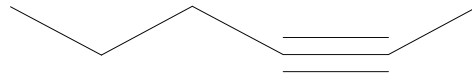
Kivételek:



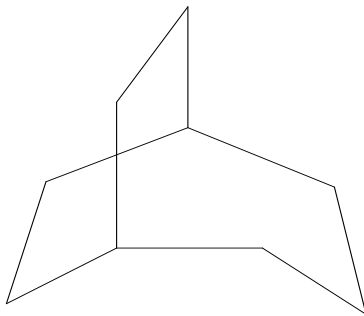
Kettős kötés ekvivalensek: kettőskötések + gyűrűk



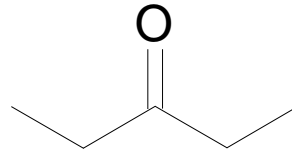
DBE=2



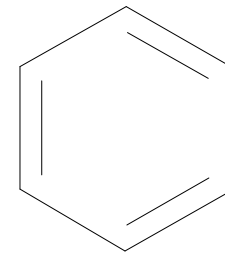
DBE=2 = + = = ≡



DBE=2



DBE=1



DBE=4

Alapvető általános szabályszerűségek

Nitrogén szabály

Amennyiben a molekulaion páros tömegszámú, a molekula páros számú (0 is páros számnak minősül) nitrogénatomot tartalmaz.

Jellegzetes fragmentációk

láncelágazások: szakadási helyek

stabilis semleges molekula vesztés ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, CO , CO_2 , HCl , N_2 , NO_2 stb)

stabilis kationok vesztése (allil-kation, formil-kation, acetyl-kation, tropilium-ion, stb)

M+1+, M+2+ ion intenzitás

A ^{13}C izotóp előfordulási valószínűsége 1.1%, így

C_1 molekulában (pl. CH_4) az M+1 ion intenzitása 1.1%-a

C_2 molekulában (pl. etán, etilén) az M+1 ion intenzitása $2 \cdot 1,1$ 2.2%-a

C_3 molekulában (pl. propilén) az M+1 ion intenzitása $3 \cdot 1,1$ 3.3%-a

C_4 molekulában (pl. ciklobután) az M+1 ion intenzitása $4 \cdot 1,1$ 4.4%-a

az M^+ molekulaion intenzitásának...s. i. t

A ^{18}O izotóp előfordulási valószínűsége 0.2% így

O_1 molekulában (pl. CO) az M+2 ion intenzitása 0.2%-a

O_2 molekulában (pl. CO_2) az M+2 ion intenzitása $2 \cdot 0.2$ 0.4%-a

O_3 molekulában (pl. tejsav) az M+2 ion intenzitása $3 \cdot 0.2$ 0.6%-a

O_4 molekulában (pl. oxálsav) az M+2 ion intenzitása $4 \cdot 0.2$ 0.8%-a

az M^+ molekulaion intenzitásának....s. i. t

M+1⁺, M+2⁺ ion intenzitás

Hiba fenti gondolatmenetben : ²H (0,015%), ¹⁷O(0,037%), ¹⁵N (0,37%), (¹³C)²

M+1, M+2 intenzitásának számítása (M⁺ intenzitására vonatkoztatva!)

Jobb megközelítések:

$$I_{(M+1)} (\%) = 1.1 * N_C + 0.016 * N_H + 0.37 * N_N$$

ahol **N_C** a szénatomok, **N_H** a hidrogénatomok, **N_N** a nitrogénatomok száma
CHN tartalmú vegyületekre

$$I_{(M+2)} (\%) = [(1.1 * N_C)^2 / 2] + [(0.016 * N_H)^2 / 2] + 0.2 * N$$

ahol **N_O** az oxigénatomok száma
CHO tartalmú vegyületekre

M+2⁺, M+4⁺ ion intenzitás halogénszármazékokban

¹⁹F, ¹²⁸I izotópegységes

³⁵Cl : ³⁷Cl 3:1 (³⁷Cl 32.4%)

⁷⁹Br : ⁸¹Br 1:1 (⁸¹Br 97,5%)

Ha csak egy Cl vagy Br atom van a molekulában:

$I_{M+} : I_{M+2+} \quad 3:1 \text{ ill. } 1:1$

Ugyanez igaz a halogéntartalmú fragmens-ionokra is

Ha több, de ugyanolyan a halogénatom van a molekulában (csak Cl, vagy csak Br)

$$I_{M+} : I_{M+2+} : I_{M+4+} : I_{M+6+} \dots$$
$$(a + b)^n$$

ahol **a** a könnyű, **b** a nehéz izotóp aránya

n a halogénatomok száma

M+2⁺, M+4⁺ ion intenzitás halogénszármazékokban

pl.: 2 brómatom esetén

$$I_{M^+} : I_{M+2^+} : I_{M+4^+}$$

$$(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2 = 1^2 : 2*1*1 : 1^2 = 1 : 2 : 1$$

pl.: 2 klóratom esetén

$$I_{M^+} : I_{M+2^+} : I_{M+4^+}$$

$$(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2 = 3^2 : 2*3*1 : 1^2 = 9 : 6 : 1$$

Mindkét típusú halogénatom egyidejű jelenléte esetén:

$$I_{M^+} : I_{M+2^+} : I_{M+4^+} : I_{M+6^+} \dots$$

$$(a + b)^n * (c + d)^m$$

M+2⁺, M+4⁺ ion intenzitás halogénszármazékokban

pl.: 1 Cl és 1 Br atom esetén : (ez lehet akár a BrCl molekula is)!

$$I_{M+} : I_{M+2+} : I_{M+4+}$$

$$(a + b)^1 * (c + d)^1 = ac + ad + bc + bd$$

$$ac: {}^{35}\text{Cl}, {}^{79}\text{Br}, \quad ad: {}^{35}\text{Cl}{}^{81}\text{Br}, \quad bc : {}^{37}\text{Cl}{}^{79}\text{Br}, \quad bd: {}^{37}\text{Cl}{}^{81}\text{Br}$$

ad és bc azonos tömegű! (kis felbontás)

$$I_{M+} : I_{M+2+} : I_{M+4+}$$

$$ac + ad + bc + bd = 3 * 1 : (3 * 1 + 1 * 1) : 1 * 1 = 3 : 4 : 1$$

Klór- és brómtartalmú vegyületeknél várható izotóparányok

	—	Cl	Cl ₂	Cl ₃
—				
Br				
Br ₂				
Br ₃				