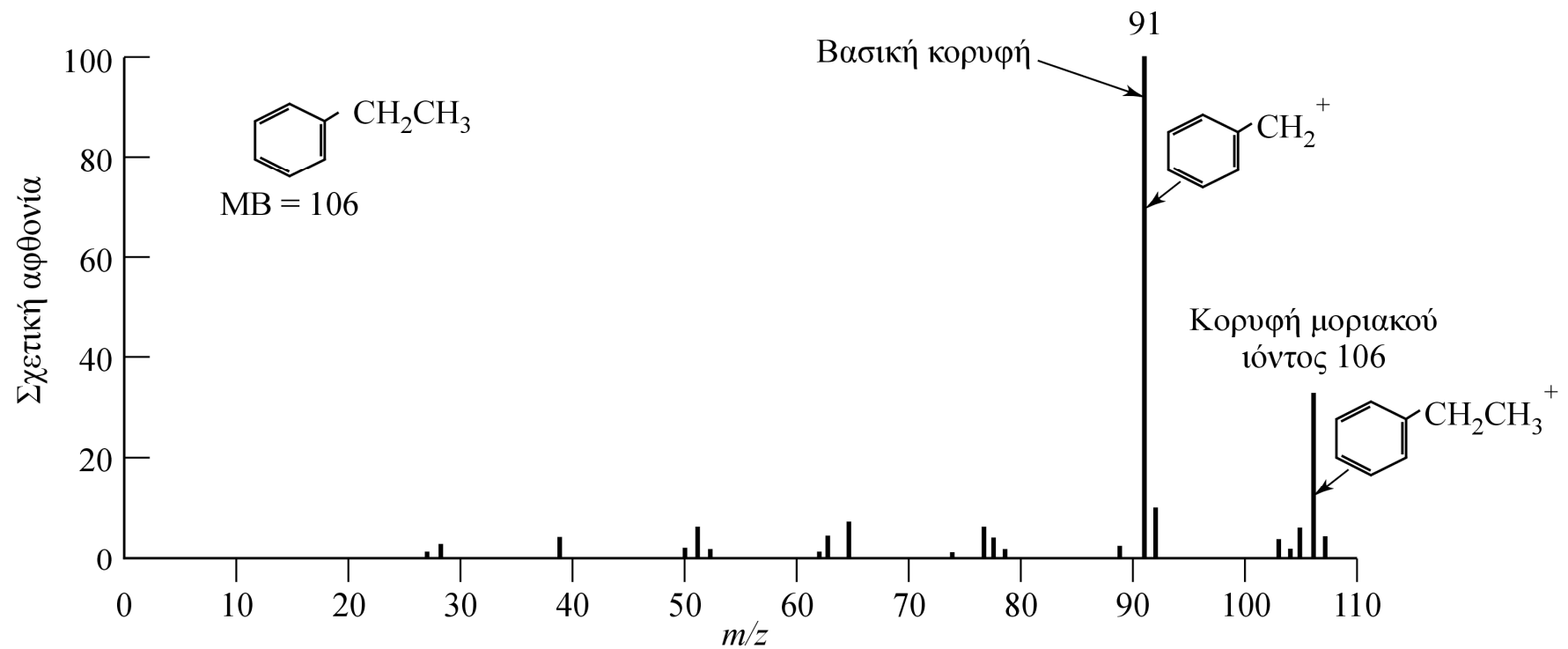


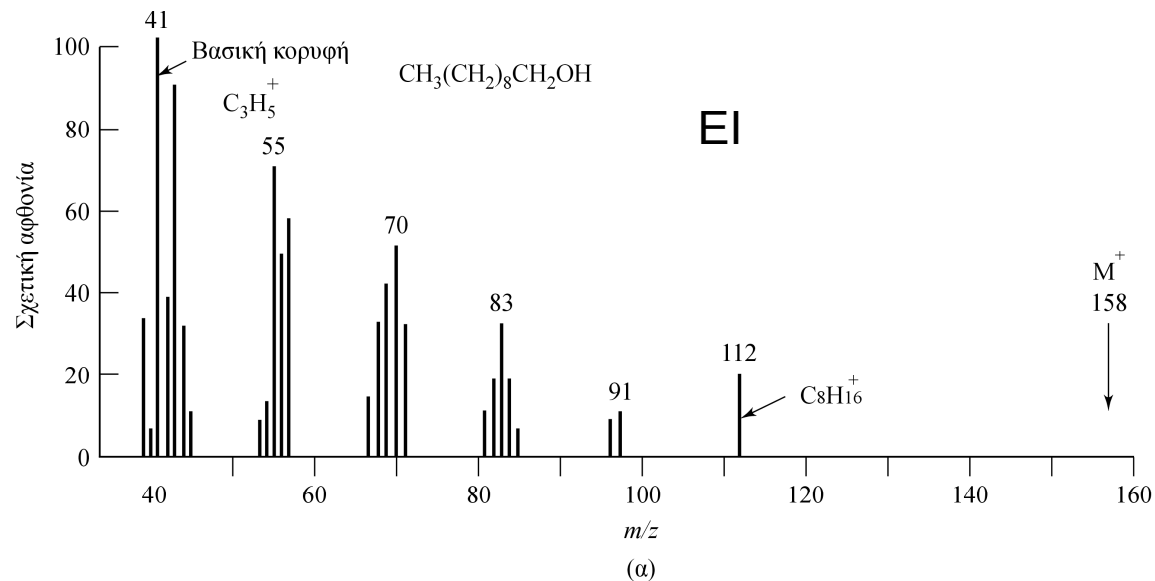
Φασματοσκοπία μοριακών μαζών



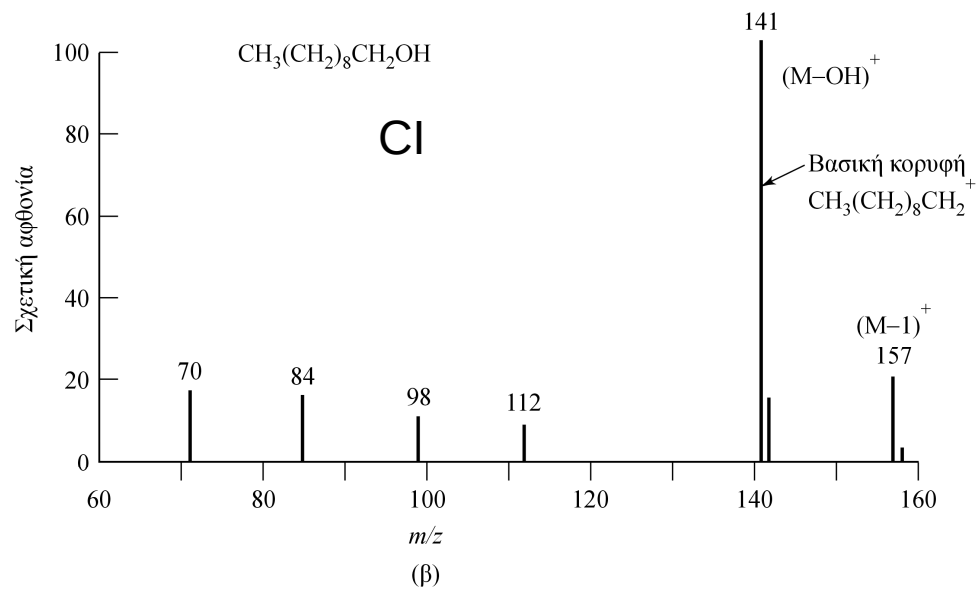
Φασματοσκοπία μαζών: πηγές ιόντων

- Αέριας Φάσης
 - Πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (EI)
 - Χημικού ιοντισμού (CI)
 - Ιοντισμού πεδίου (FI)
- Εκρόφησης
 - Εκρόφησης πεδίου (FD)
 - Ιοντισμός με ηλεκτροψεκασμό (ESI)
 - Ιοντισμός εκρόφησης με τη βοήθεια υλικού μήτρας (MALDI)
 - Εκρόφησης πλάσματος (PD)
 - Βομβαρδισμού με άτομα μεγάλης ταχύτητας (FAB)
 - Φασματομετρία μαζών δευτερογενούς ιόντος (SIMS)
 - Ιοντισμός με θερμοψεκασμό (TS)

Φασματοσκοπία μοριακών μαζών

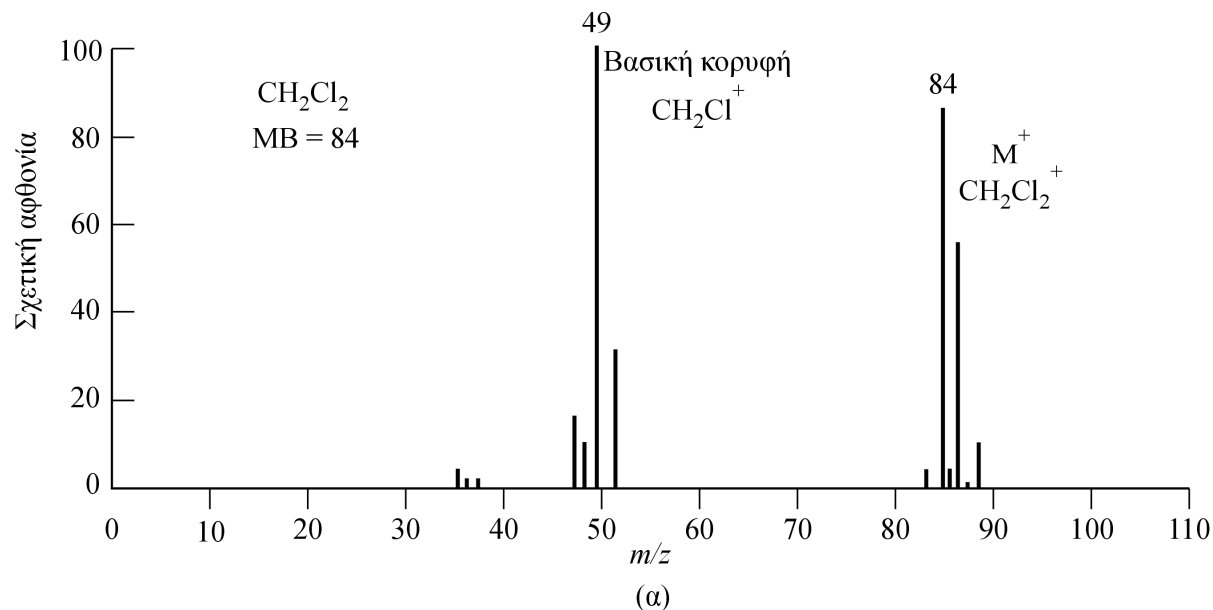


Σκληρή πηγή
EI



Μαλακή πηγή
ESI, MALDI, CI

EI-MS, πρόσκρουση ηλεκτρονίων



Πλεονεκτήματα

Θραυσματοποίηση

- Ευαισθησία
- Επαναληψιμότητα

Μειονεκτήματα

<10³ Da

- πιθανή απώλεια μοριακού ιόντος
- θερμική διάσπαση

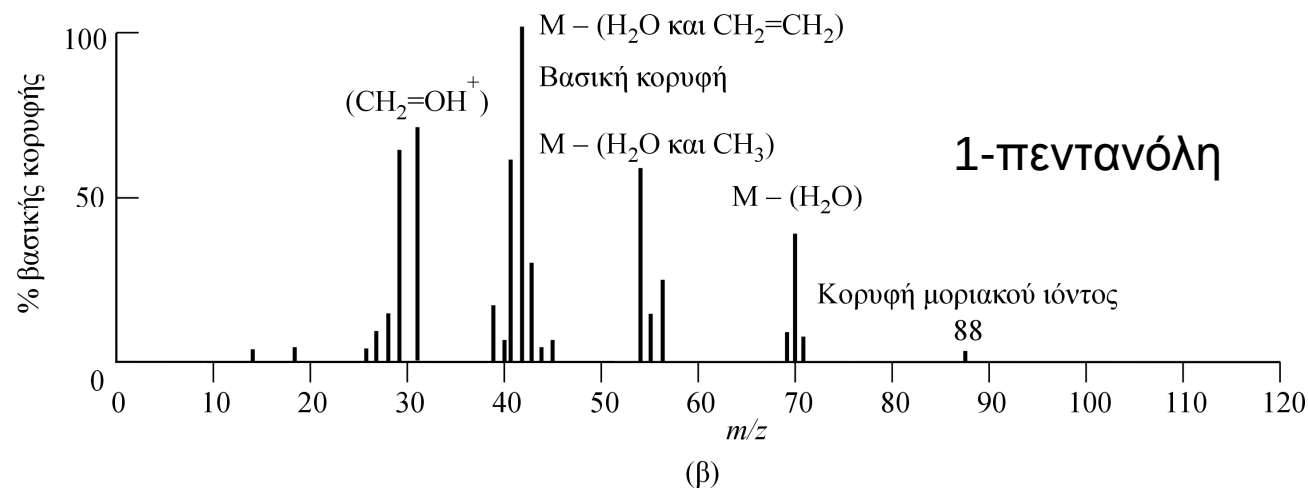
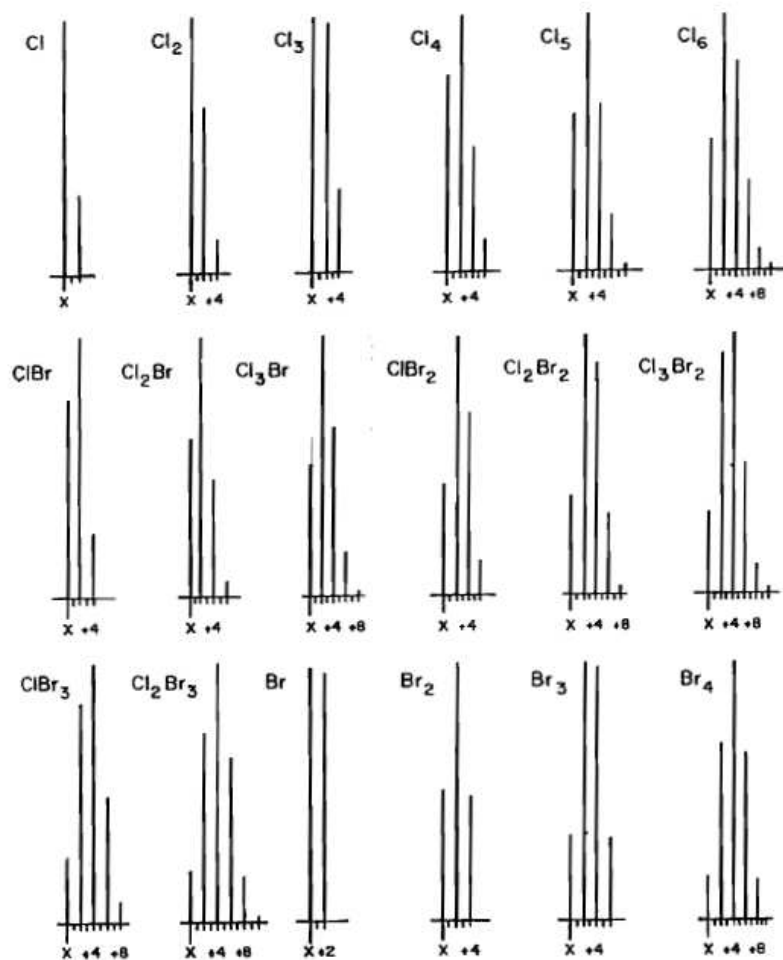


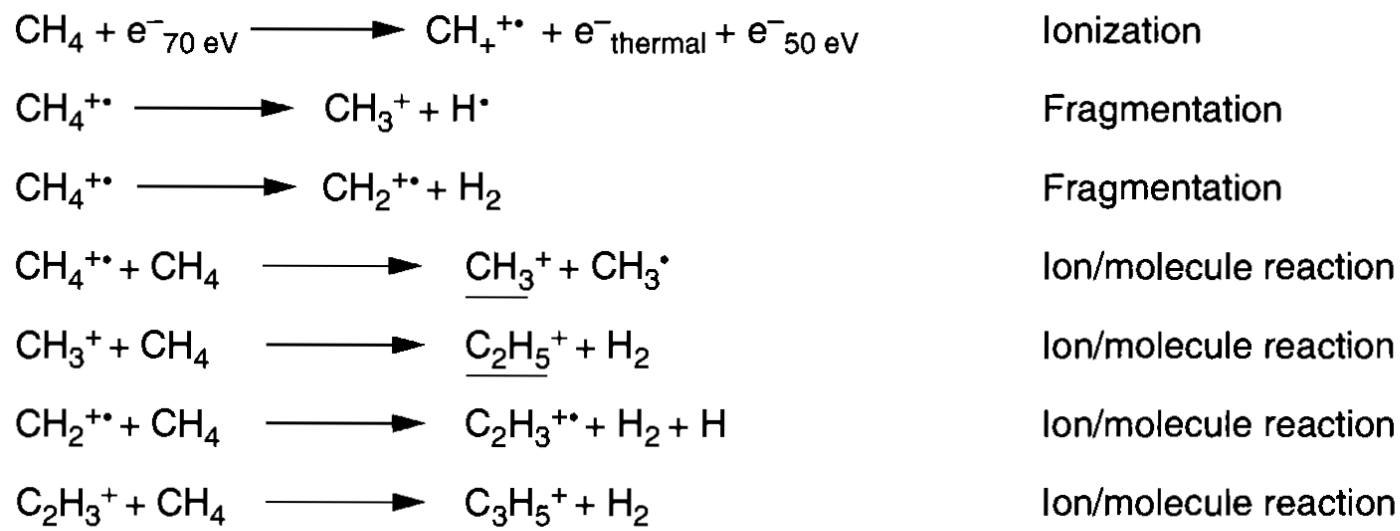
Figure 29.4 Isotope peak intensity patterns for ions containing the indicated number of chlorine or bromine atoms. (Figure reproduced from *Introduction to Mass Spectrometry*, 2nd edition by J. T. Watson, 1985, with permission from Raven Press.)



Χημικός ιονισμός, CI

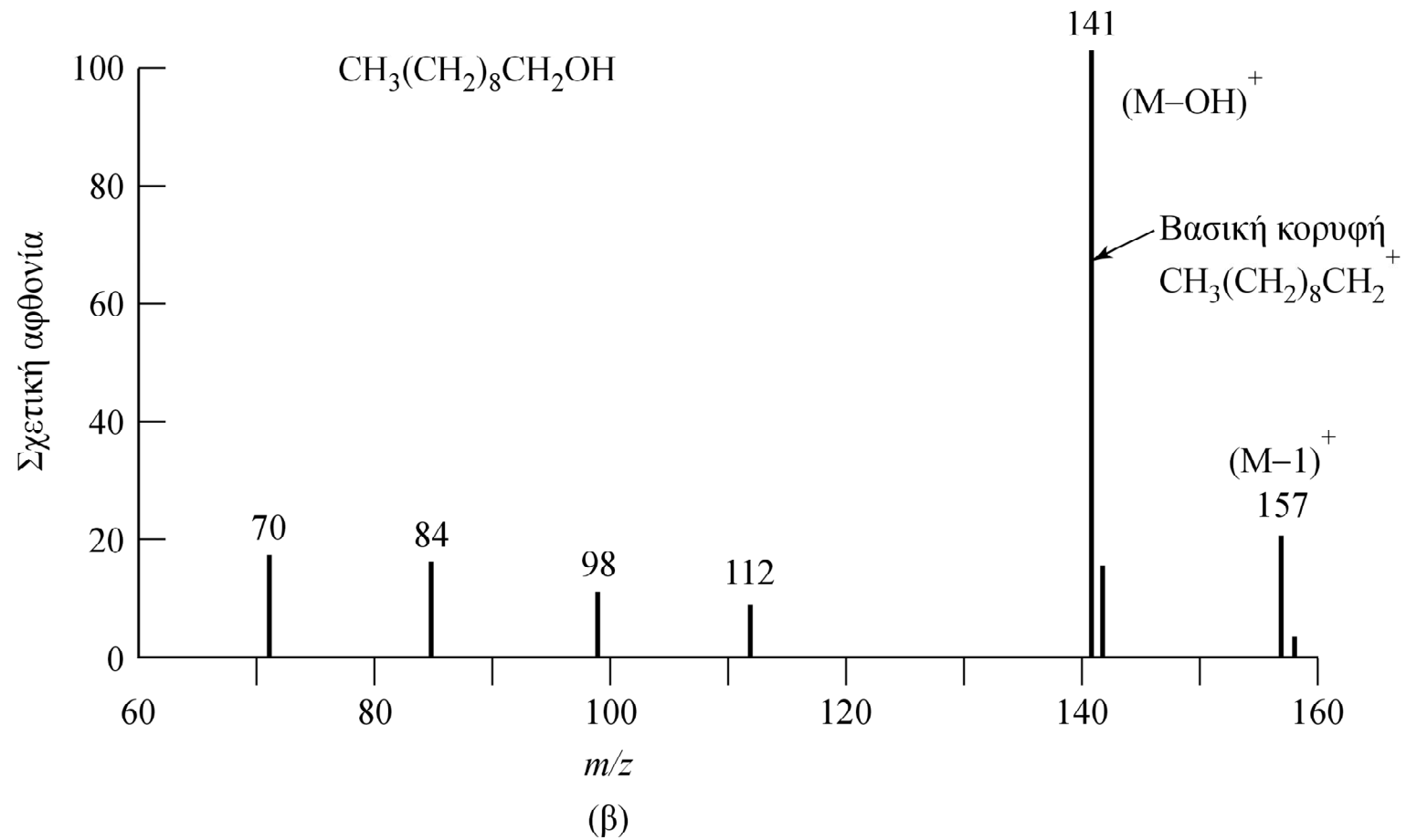
Ο αναλύτης συγκρούεται με ιόντα που δημιουργούνται από βομβαρδισμό δραστικού αερίου με ηλεκτρόνια, και προσλαμβάνει H⁺, ή χάνει H⁻

Scheme 29.2

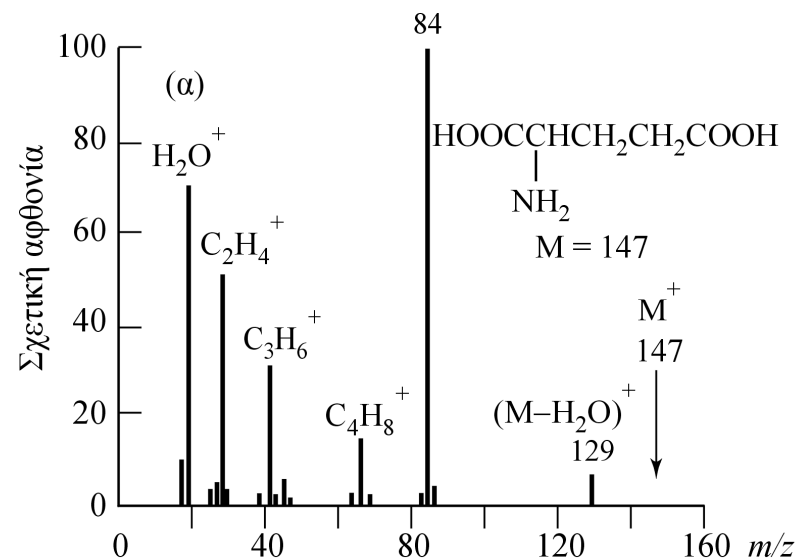


Note: The underlined species are not reactive with molecular CH₄, and thus they tend to accumulate in the ionization chamber.

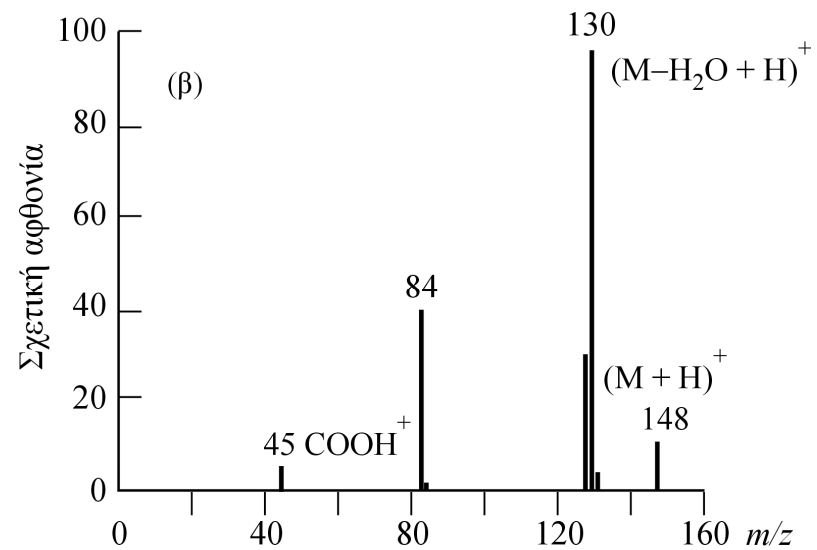
Χημικός ιονισμός, Cl



Ιονισμός πεδίου, FI



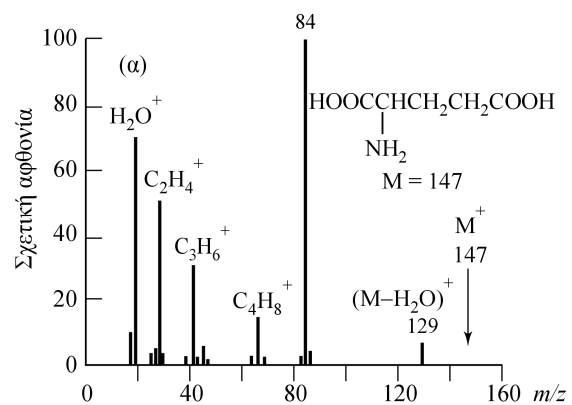
EI



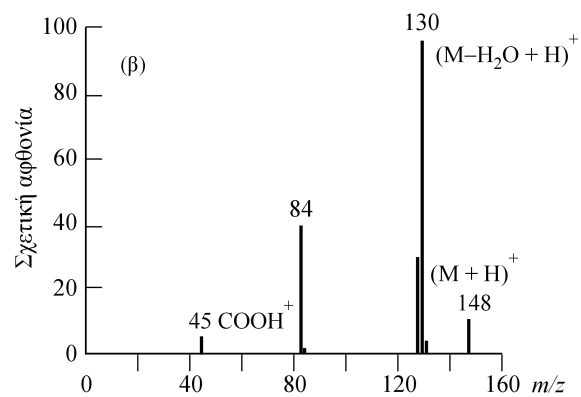
FI



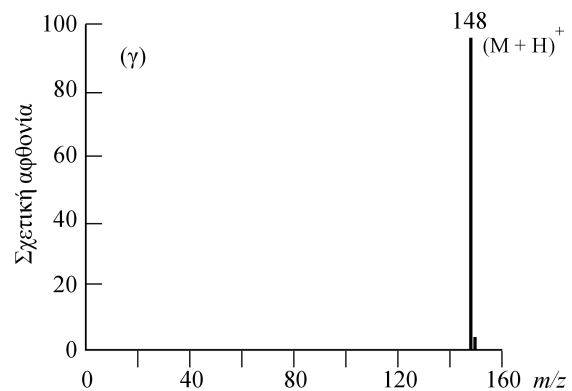
Πηγή εκρόφησης πεδίου, FD



EI



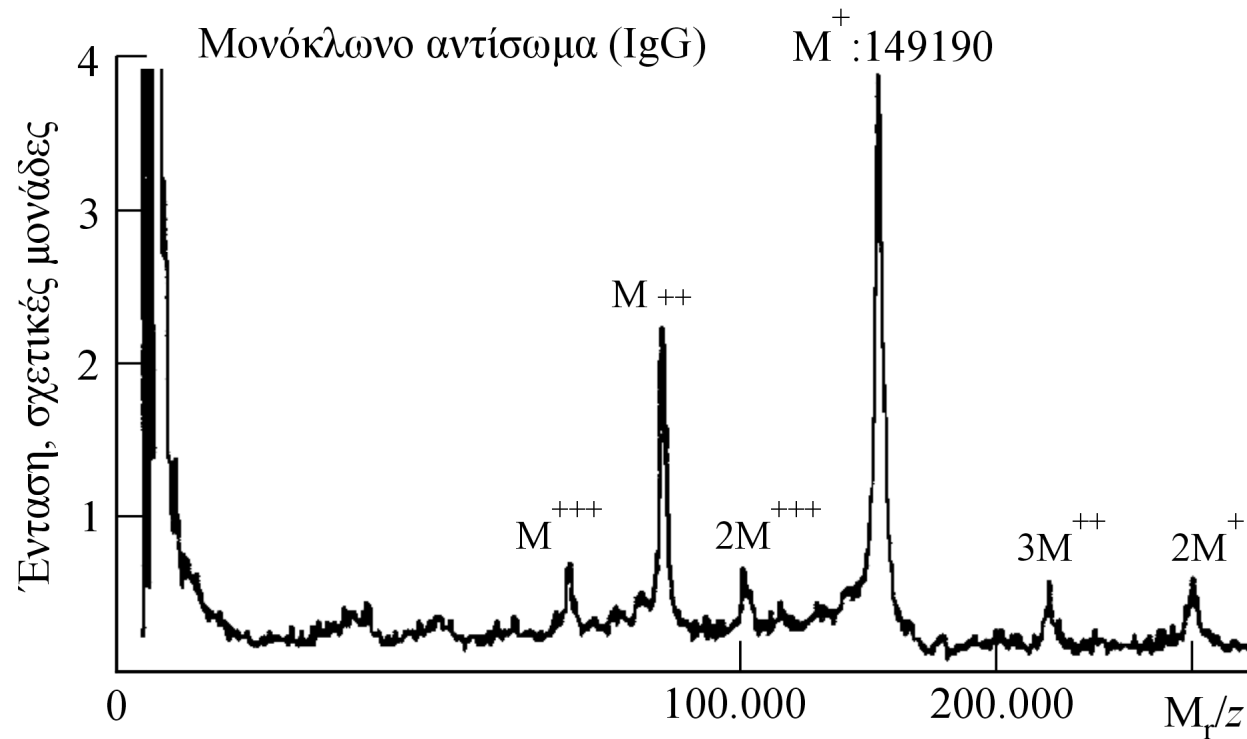
FI



FD



Ιοντισμός εκρόφησης με τη βοήθεια υλικού μήτρας (MALDI)



266 nm, νικοτινικό οξύ

MALDI

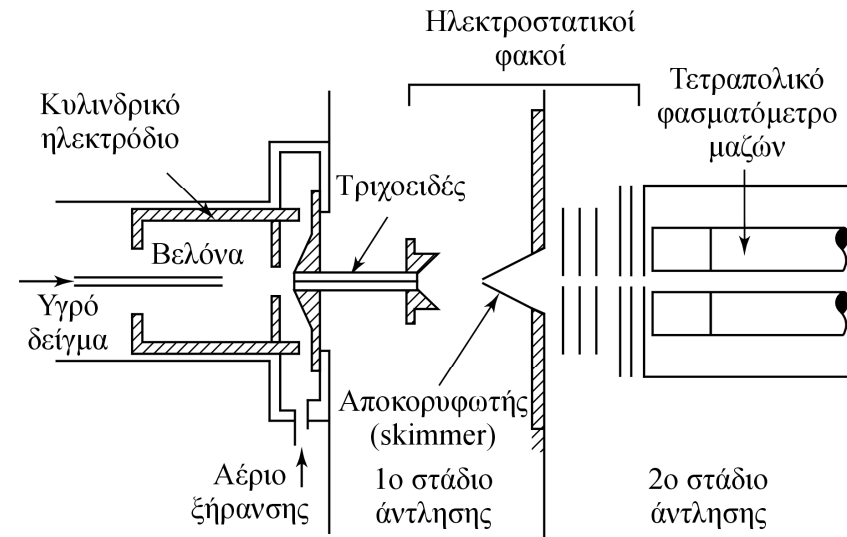
ΠΙΝΑΚΑΣ 20-4 Συχνότερα χρησιμοποιούμενες μήτρες για MALDI και τα αντίστοιχα μήκη κύματος απορρόφησης *

Υλικό μήτρας	Μήκος κύματος (nm)
Νικοτινικό οξύ	266, 220–290
Παράγωγα βενζοϊκού οξέος:	
2,5-Διωδροξυβενζοϊκό οξύ	266, 337, 355
Βανιλλικό οξύ	266
2-αμινο-βενζοϊκό οξύ	266, 337, 355
Πυραζινοκαρβοξυλικό οξύ	266
3-Αμινοπυραζινο-2-καρβοξυλικό οξύ	337
Παράγωγα κινναμωμικού οξέος:	
Φερουλικό οξύ	266, 377, 355
Σιναπινικό οξύ	266, 337, 355
Καφεϊκό οξύ	266, 337, 355
3-Νιτροβενζυλική αλκοόλη	266

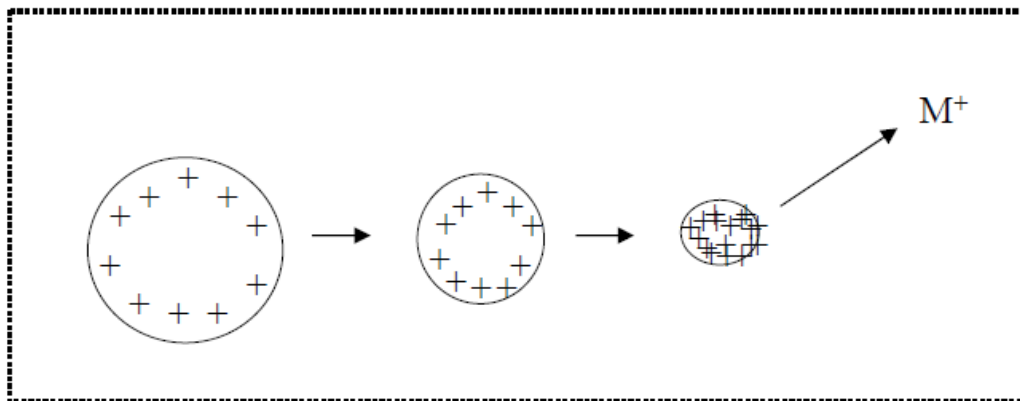
* Από το: M. Karas and U. Bahr, *Trends Anal. Chem.*, **1990**, 9, 322.

Ηλεκτροψεκασμός, ESI-MS

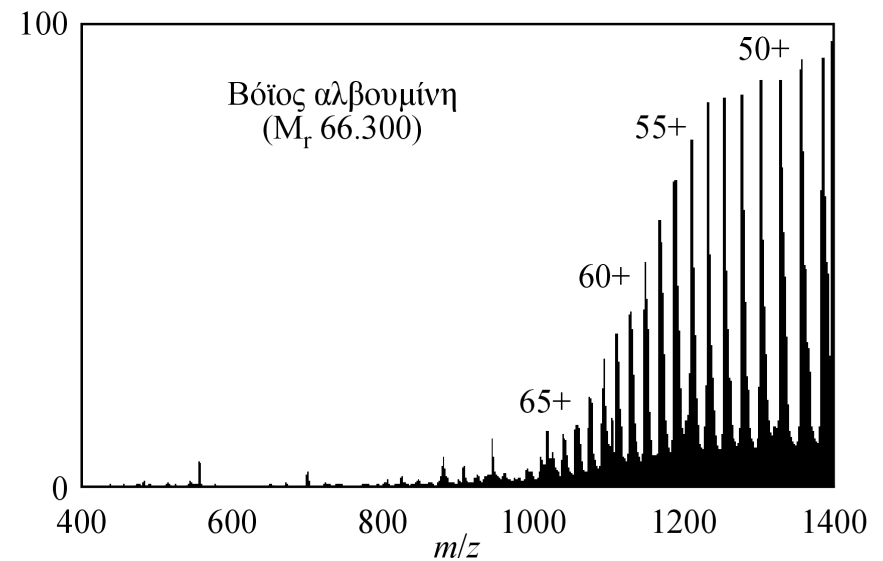
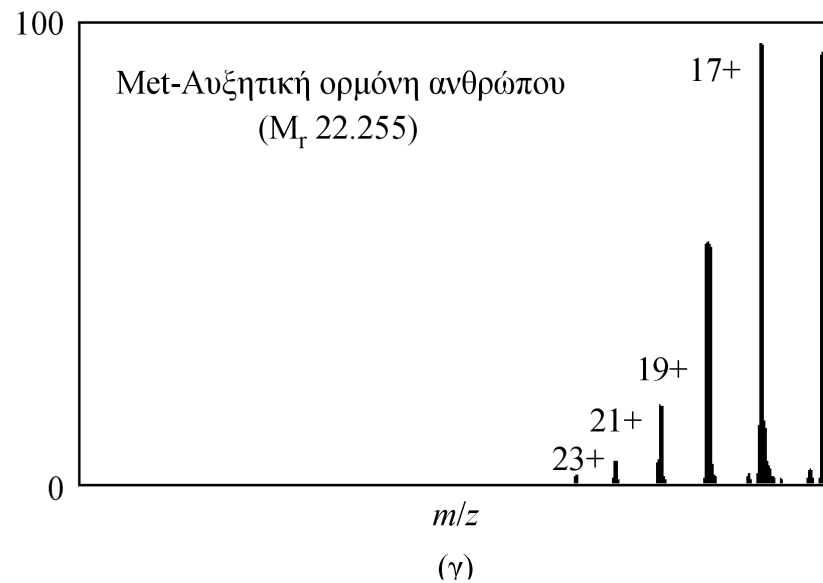
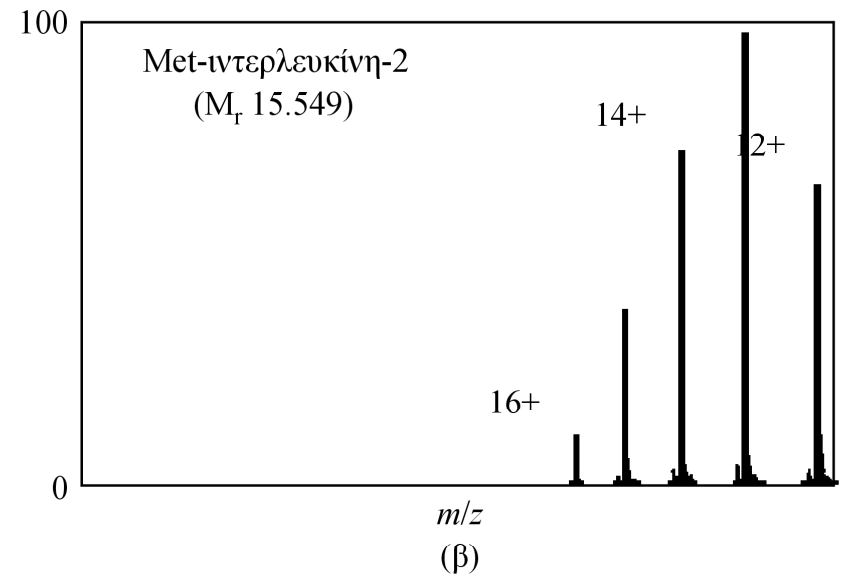
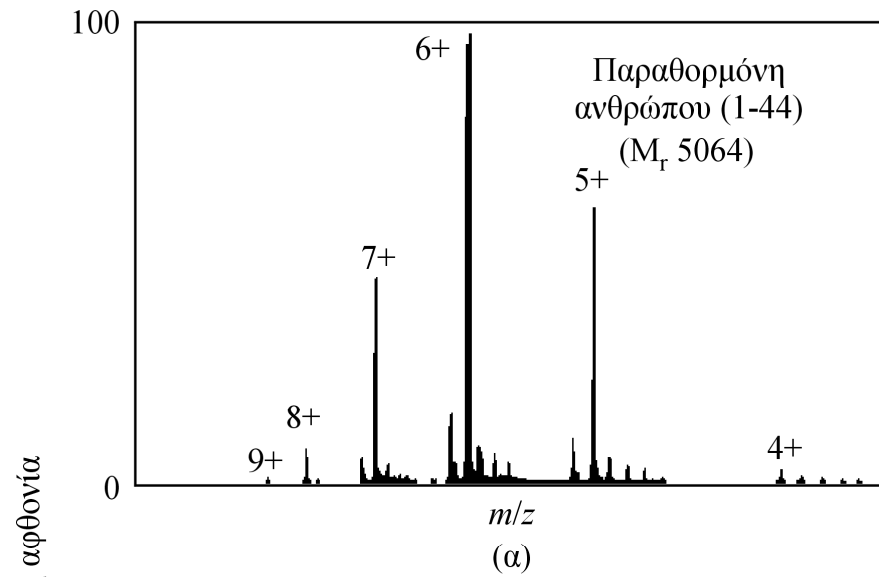
Ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία



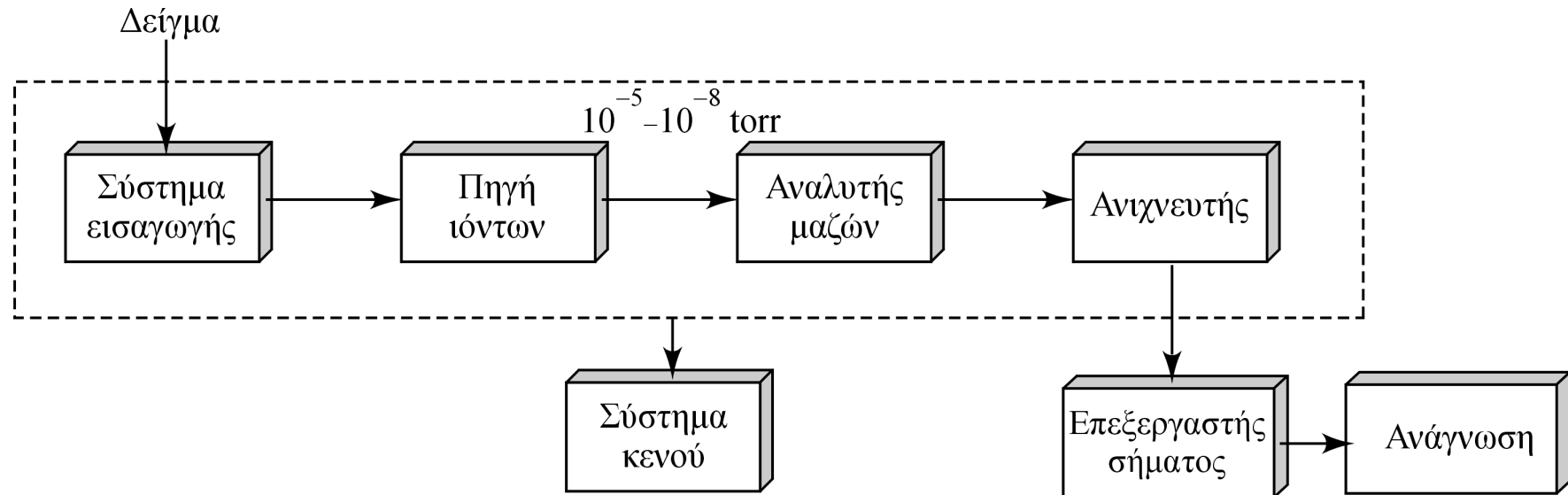
Σχηματισμός ιόντων



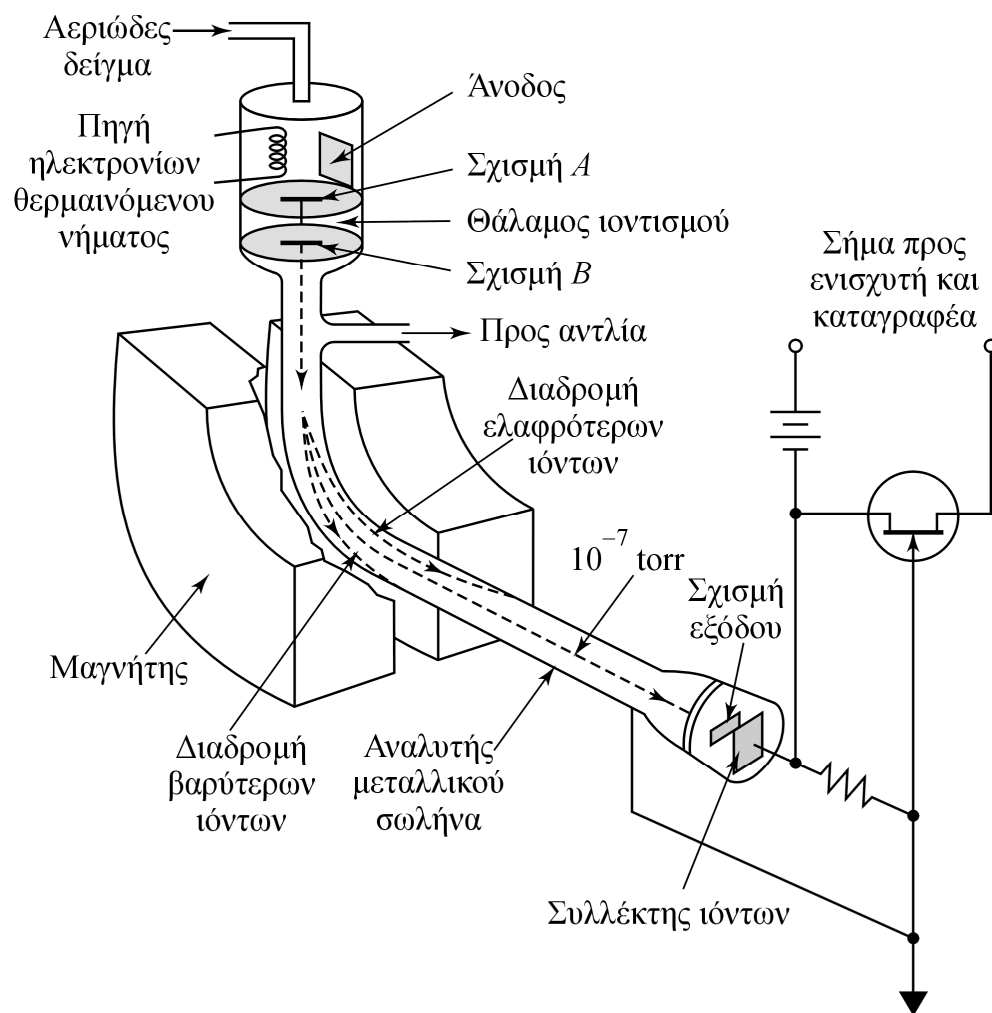
ESI-MS



Φασματοσκοπία μοριακών μαζών



Αναλυτές μαγνητικού τομέα



$$KE = zeV = \frac{1}{2} mu^2$$

$$F_M = Bzeu$$

$$F_C = \frac{mu^2}{r}$$



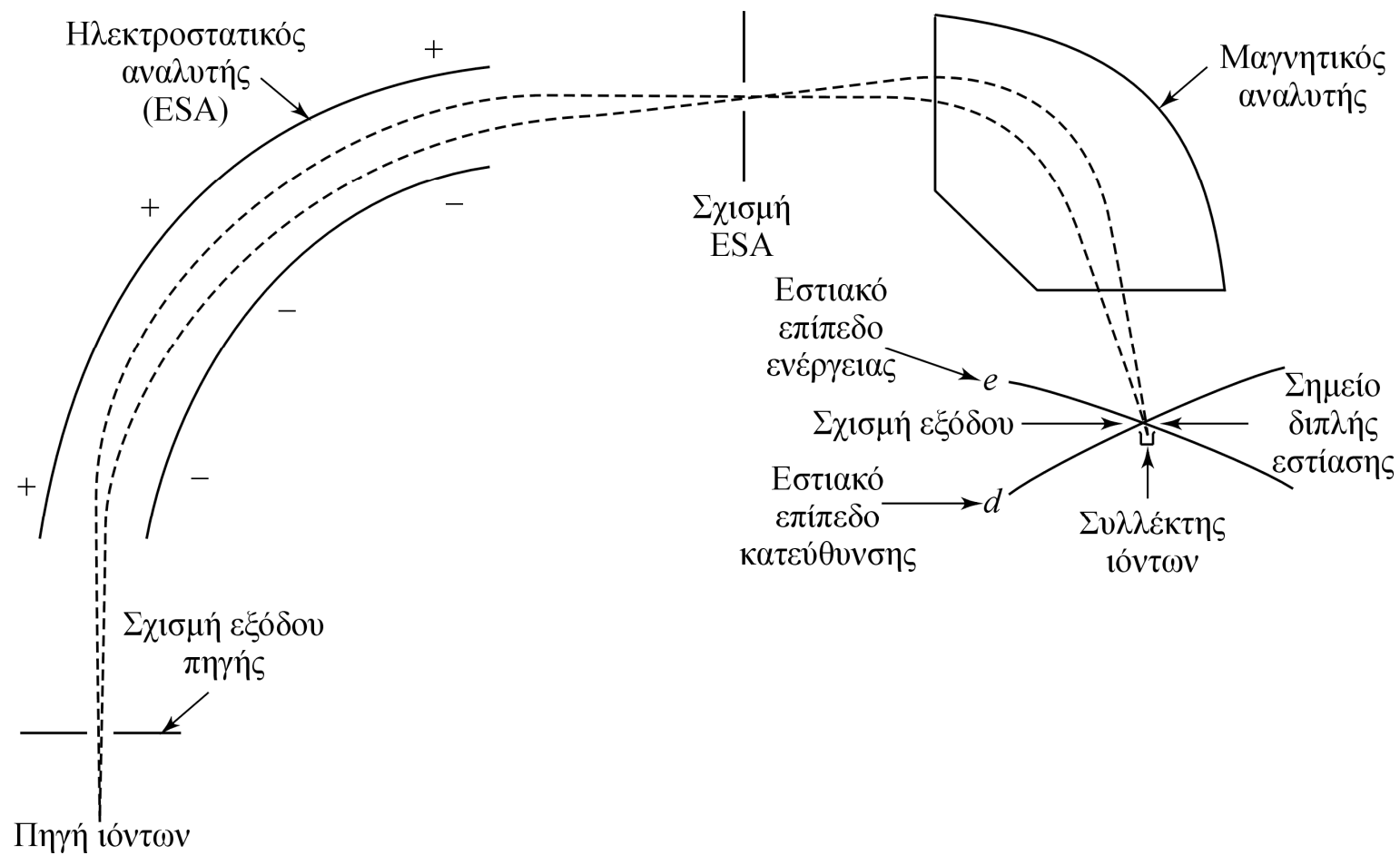
$$Bzeu = \frac{mu^2}{r}$$

$$u = \frac{Bze r}{m}$$

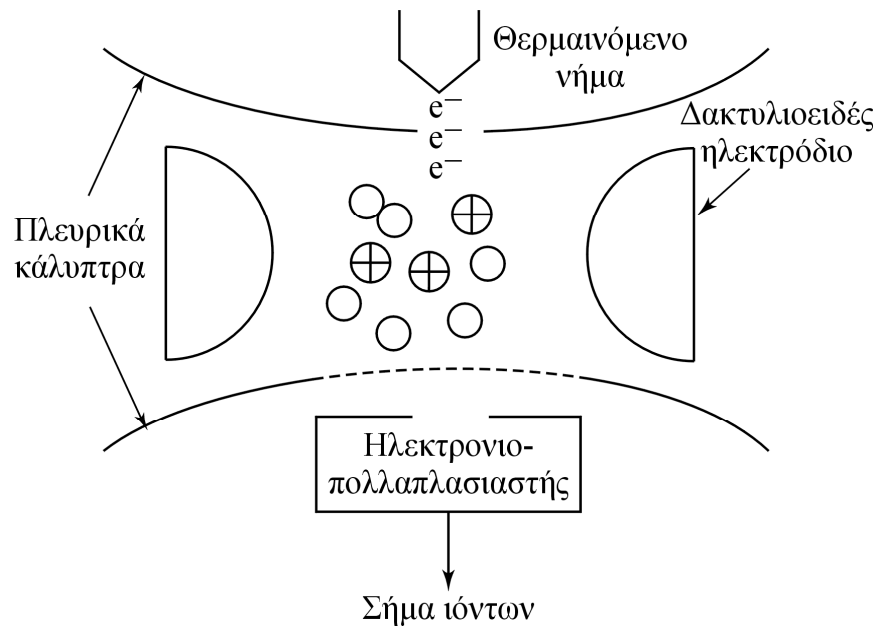


$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2 e}{2V}$$

Φασματομέτρα διπλής εστίασης



Αναλυτής «παγίδας» ιόντων



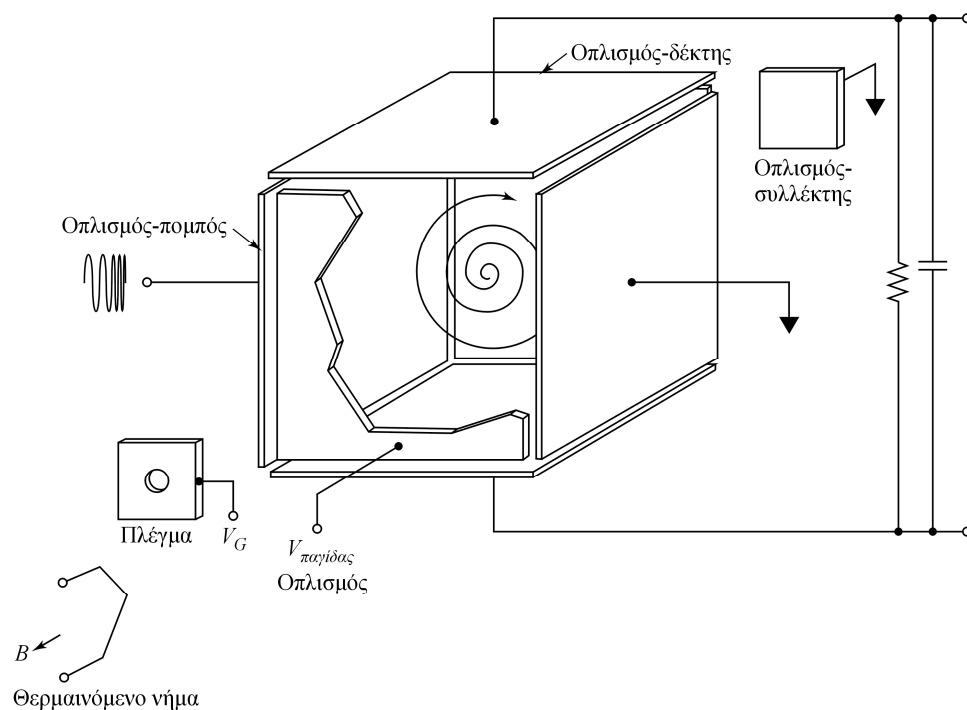
$$u = Bze/m$$



$$\omega_c = u/r = Bze/m$$

Ιοντικός κυκλοτρονικός συντονισμός ICR

Κυψελίδα αναλυτή παγίδευσης Ιόντων



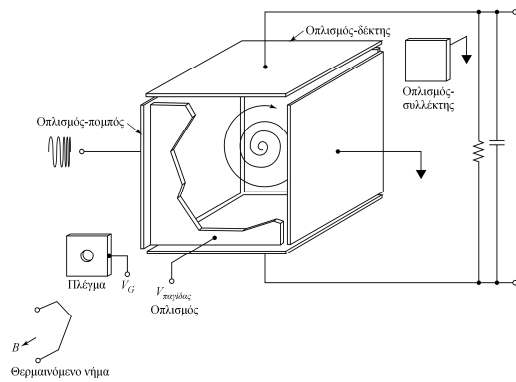
$$u = Bze r / m$$



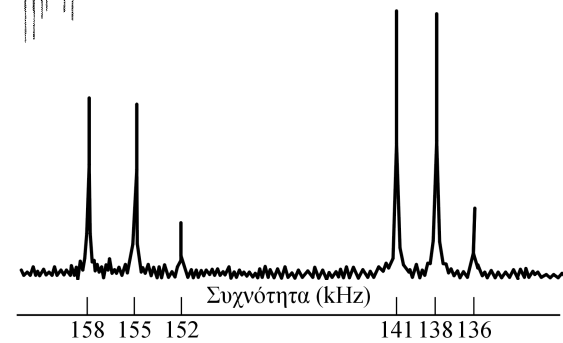
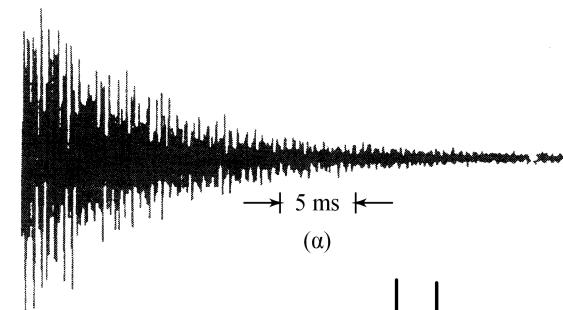
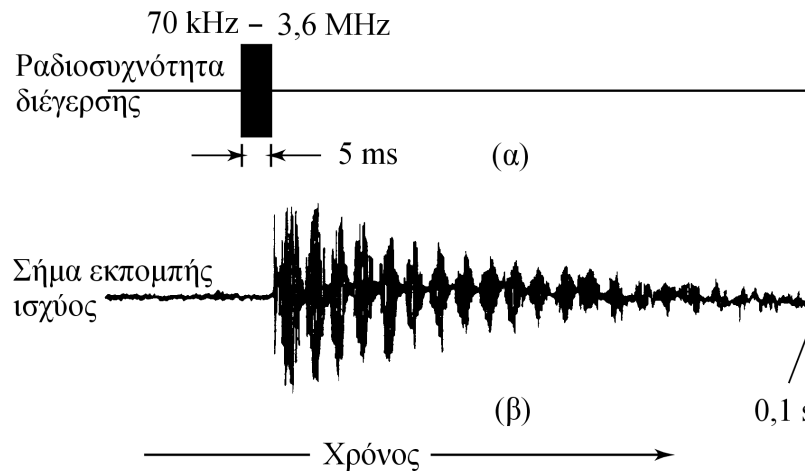
$$\omega_c = u / r = Bze / m$$

Ιοντικός κυκλοτρονικός συντονισμός ICR

MS με μετασχηματισμό κατά Fourier



$$\omega C = u/r = Bze/m$$



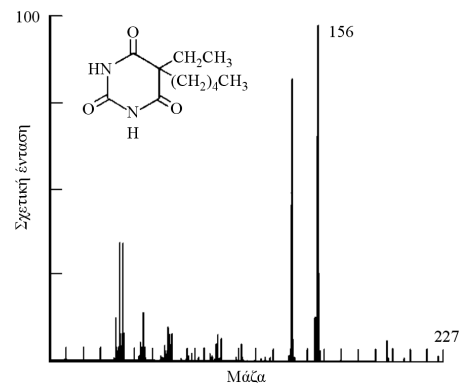
(β)

Βάσεις δεδομένων MS, Φασματοσκοπία MS-MS

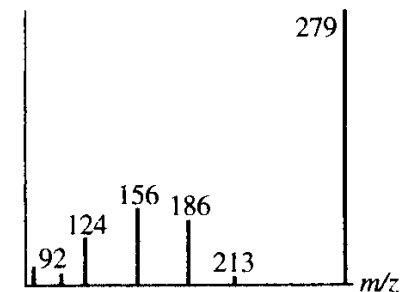
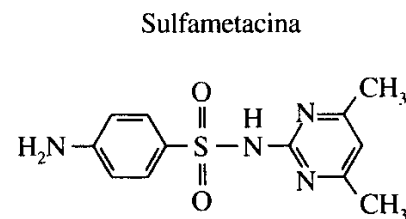
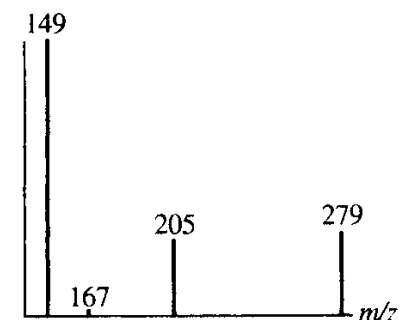
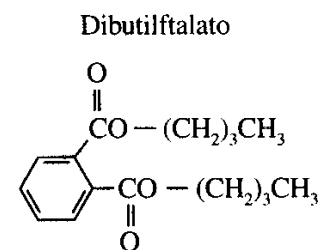
BARBITURATE

BACKGR	0	BASE	0	SUBTRT	0
IGNORE	0	0	0		
1 F.S.	100	SEQUEN		191	
BASE	10012	*2** 0			

36	3	61	2	83	30	108	4	133	3	166	1
37	3	62	1	84	13	109	14	134	2	167	2
38	12	63	3	85	36	110	9	135	2	168	3
39	139	64	1	86	8	111	10	136	2	169	5
40	38	65	13	87	9	112	73	137	6	179	1
41	364	66	13	88	1	113	21	138	7	181	4
42	83	67	58	91	5	114	18	139	6	183	7
43	378	68	33	92	3	115	2	140	20	185	2
44	64	69	120	93	4	116	1	141	826	191	1
45	6	70	67	94	21	117	1	142	71	193	1
50	5	71	89	95	17	119	2	143	11	195	2
51	11	72	5	96	20	120	1	144	1	197	65
52	14	73	9	97	55	121	2	151	1	198	10
53	64	74	8	98	127	122	4	152	1	199	2
54	31	75	3	99	9	123	5	153	6	204	1
55	162	77	10	100	3	124	7	155	133	207	6
56	30	78	5	101	3	125	4	156	1000	208	2
57	17	79	12	103	1	126	12	157	273	209	1
58	5	80	22	105	2	128	14	158	29	227	6
59	1	81	16	106	3	129	12	159	3	228	1
60	5	82	13	107	2	130	2	165	1		



A25 Ταυτοποίηση δείγματος
32 Αριθμός σύρωσης



Λόγοι υψών κορυφών $(M+1)^+/M^+$

TABLA 20-3. Abundancia natural de los isótopos de los elementos más frecuentes

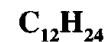
Elemento ^a	Isótopo más abundante	Abundancia de otros isótopos relativa a 100 partes del más abundante ^b	
Hidrógeno	¹ H	² H	0,015
Carbono	¹² C	¹³ C	1,08
Nitrógeno	¹⁴ N	¹⁵ N	0,37
Oxígeno	¹⁶ O	¹⁷ O	0,04
		¹⁸ O	0,20
Azufre	³² S	³³ S	0,80
		³⁴ S	4,40
Cloro	³⁵ Cl	³⁷ Cl	32,5
Bromo	⁷⁹ Br	⁸¹ Br	98,0
Sílice	²⁸ Si	²⁹ Si	5,1
		³⁰ Si	3,4

^a Flúor (¹⁹F), fósforo (³¹P), sodio (²³Na) e yodo (¹²⁷I) no tienen más isótopos presentes en la naturaleza.

^b Los valores numéricos indican el número promedio de átomos isotópicos presentes por cada 100 átomos del isótopo más abundante; así, por cada 100 átomos de ¹²C habrá un promedio de 1,08 átomos de ¹³C.



¹³ C	$6 \times 1,08 = 6,48 \%$
² H	$4 \times 0,015 = 0,060 \%$
¹⁵ N	$2 \times 0,37 = 0,74 \%$
¹⁷ O	$4 \times 0,04 = 0,16 \%$
	$(M + 1)^+/M^+ = 7,44 \%$



¹³ C	$12 \times 1,08 = 12,96 \%$
² H	$24 \times 0,015 = 0,36 \%$
	$(M + 1)^+/M^+ = 13,32 \%$

Προσδιορισμός δομής με βάση την ακριβή μάζα

TABLA 20-6. Porcentajes de abundancia isotópica y pesos moleculares de diversas combinaciones de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno^a

Abundancia, % M altura de pico				
	Fórmula	M + 1	M + 2	Peso molecular
M = 83	C ₂ HN ₃ O	3,36	0,24	83,0120
	C ₂ H ₃ N ₄	3,74	0,06	83,0359
	C ₃ HNO ₂	3,72	0,45	83,0007
	C ₃ H ₃ N ₂ O	4,09	0,27	83,0246
	C ₃ H ₅ N ₃	4,47	0,08	83,0484
	C ₄ H ₃ O ₂	4,45	0,48	83,0133
	C ₄ H ₅ NO	4,82	0,29	83,0371
	C ₄ H ₇ N ₂	5,20	0,11	83,0610
	C ₅ H ₇ O	5,55	0,33	83,0497
	C ₅ H ₉ N	5,93	0,15	83,0736
	C ₆ H ₁₁	6,66	0,19	83,0861
M = 84	CN ₄ O	2,65	0,23	84,0073
	C ₂ N ₂ O ₂	3,00	0,43	83,9960
	C ₂ H ₂ N ₃ O	3,38	0,24	84,0198
	C ₂ H ₄ N ₄	3,75	0,06	84,0437
	C ₃ O ₃	3,36	0,64	83,9847
	C ₃ H ₂ NO ₂	3,73	0,45	84,0085
	C ₃ H ₄ N ₂ O	4,11	0,27	84,0324
	C ₃ H ₆ N ₃	4,48	0,08	84,0563
	C ₄ H ₄ O ₂	4,46	0,48	84,0211
	C ₄ H ₆ NO	4,84	0,29	84,0449
	C ₄ H ₈ N ₂	5,21	0,11	84,0688
	C ₅ H ₈ O	5,57	0,33	84,0575
	C ₅ H ₁₀ N	5,94	0,15	84,0814
	C ₆ H ₁₂	6,68	0,19	84,0939
	C ₇	7,56	0,25	84,0000

^a Tomado de R. M. Silverstein, G. C. Bassler y T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4.^a ed., pág. 49. New York: Wiley, 1981.

Τεστ

Αναλύστε το φάσμα μάζας χημικού ιοντισμού της δεκανόλης-1

