

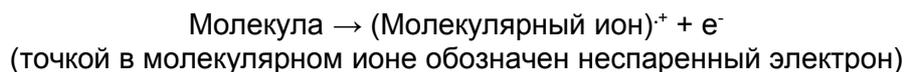
Масс-спектрометрия = Mass Spectrometry (MS)

В основе метода масс-спектрометрии (MS) лежит качественный и количественный анализ того, на какие осколки разрушается молекула, если ее бомбардировать электронами.

Схема метода масс-спектрометрии.

Исследуемое вещество нагреванием переводят в газообразное состояние и бомбардируют электронами, имеющими высокую энергию.

Исследуемая молекула, получив порцию энергии, теряет при этом собственный электрон и превращается в положительно заряженный молекулярный ион:



Молекулярный ион — агрегат малоустойчивый, поэтому он распадается на части, образуя новые ионы, радикалы и нейтральные молекулы.

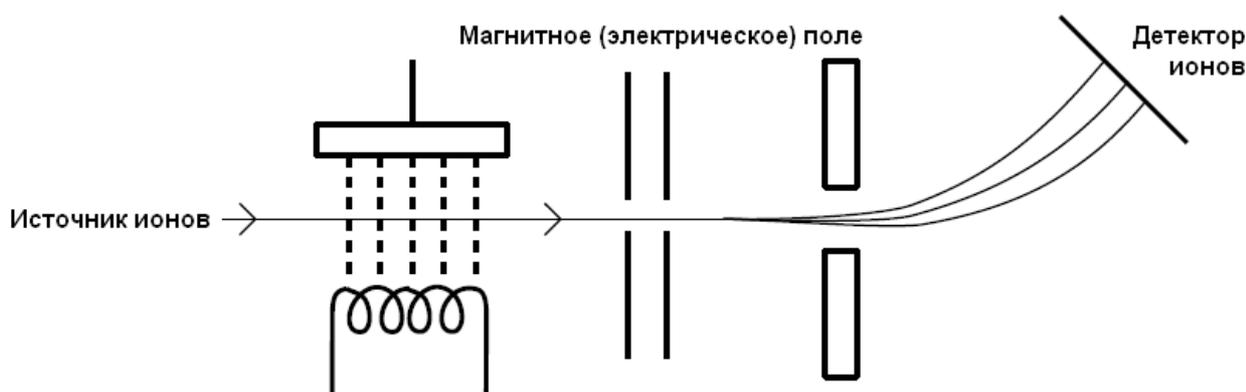
Продукты первичного распада тоже могут быть способны к саморазрушению.

В результате эксперимента образуется некий набор заряженных и нейтральных осколков, характерный именно для данного вещества.

Поток осколков направляют в анализатор, где на него воздействуют магнитным или/и электрическим полем.

Заряженная частица в поле отклоняется в большей или меньшей степени. Степень отклонения зависит от величины m/z , где m — масса частицы, а z — ее заряд.

Поток частиц, разделенный на отдельные пучки по величине m/z , попадает в детектор, где каждый пучок регистрируется на определенном участке детектора.

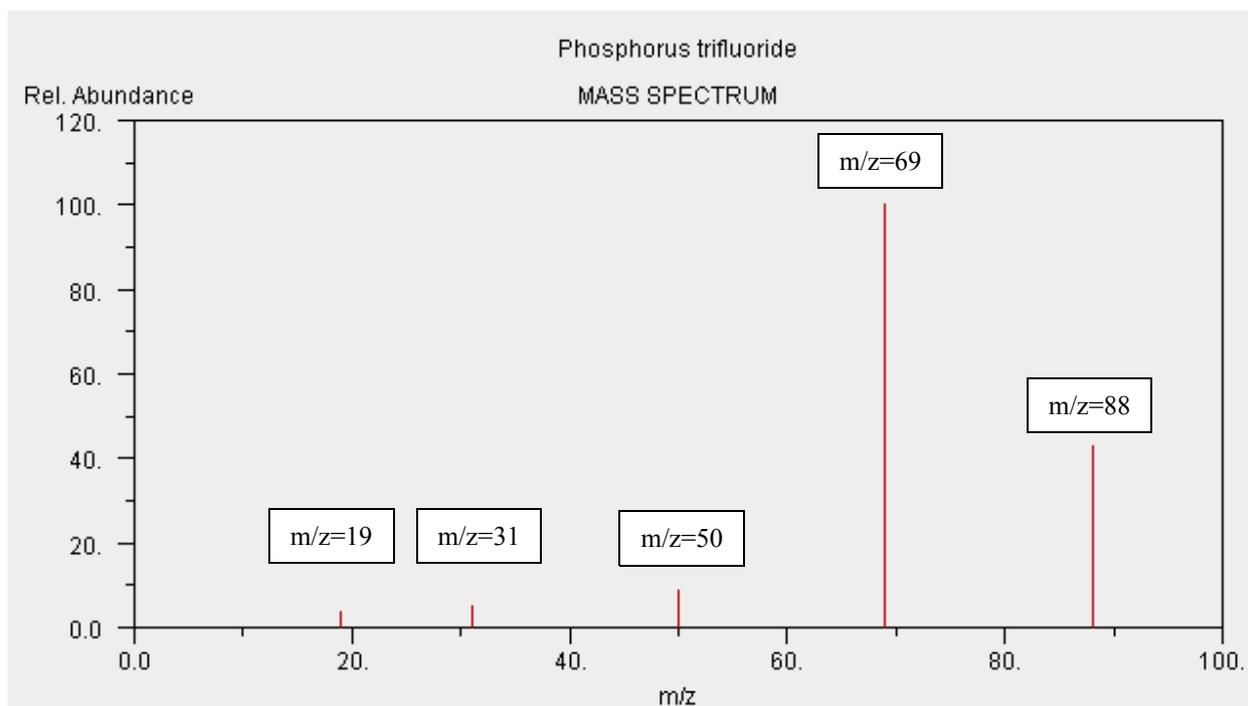


Прибор масс-спектрометр позволяет выделить из всего набора только те осколки, которые несут положительный заряд.

Большая часть осколков несет единичный заряд, но среди фрагментов молекулы могут быть и многозарядные ионы, особенно в тех случаях, когда исходные молекулы большие (например, молекулы белков) или когда многозарядный ион обладает повышенной устойчивостью.

Результат эксперимента выводится в форме спектра, в котором интенсивность сигнала представлена как функция величины m/z .

Пример 1: масс-спектр трифторида фосфора PF₃:



Интерпретация спектра.

Природный фосфор состоит в основном из одного изотопа: P-31.

Природный фтор состоит в основном из одного изотопа: F-19.

Для рассуждений используем следующие значения относительных молекулярных масс:

$$M_r(\text{P}) = 31.$$

$$M_r(\text{F}) = 19.$$

$$M_r(\text{PF}_3) = 88.$$

Если все частицы, зарегистрированные детектором, однозарядны ($z=1$), то пики спектра можно соотнести следующим образом:

Сигнал при $m/z=88$ обусловлен молекулярными ионами PF_3^+ .

Сигнал при $m/z=69$ обусловлен ионами PF_2^+ .

Сигнал при $m/z=50$ обусловлен ионами PF^+ .

Сигнал при $m/z=31$ обусловлен ионами P^+ .

Сигнал при $m/z=19$ обусловлен ионами F^+ .

Как видим, в данном примере сигнал при самом большом значении m/z принадлежит молекулярному иону.

Такая ситуация встречается часто, но не всегда

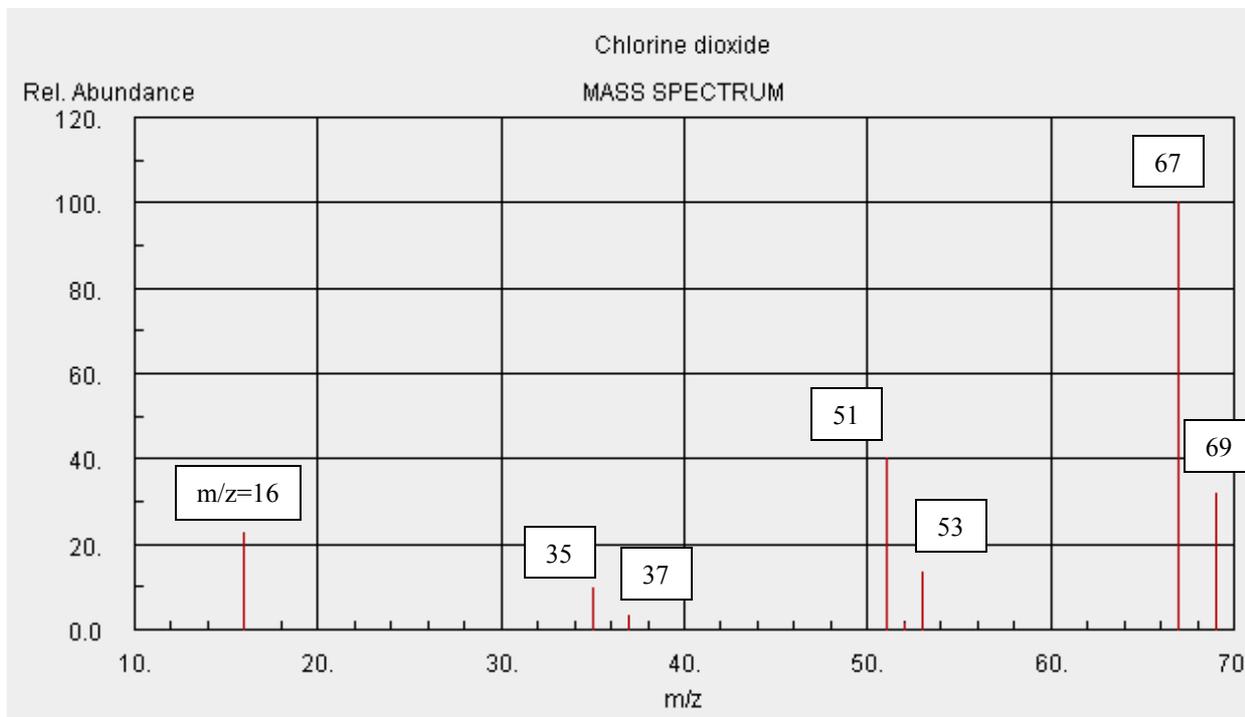
(если молекулярный ион нестабилен и легко распадается, то сигнал с самым большим значением m/z будет принадлежать одному из осколков;

если вещество содержит примесь, то сигнал с самым большим значением m/z может принадлежать постороннему соединению).

Тем не менее в огромном числе случаев максимальная в спектре величина m/z численно равна молярной массе исследуемого вещества. Этот факт полезен в качественном анализе.

Пример 2: масс-спектр диоксида хлора ClO₂.

Обратите внимание на наличие парных пиков, отстоящих на 2 единицы друг от друга.



Задание.

Соотнесите сигналы спектра — определите, какой частице соответствует каждый из пиков.

Учтите, что природный хлор состоит в основном из двух изотопов: Cl-35 и Cl-37.