



Kemianluokka
Gadolin

Massaspektrometria



LUMA-KESKUS
SUOMI



HELSINGIN YLIOPISTO

Massaspektrometri (MS)

- Massaspektrometri on laite, jonka avulla tutkitaan yhdisteiden (tai atomien) massa-varausta -suhdetta.
- Massaspektrometrin avulla saadun tiedon avulla voidaan määrittää yhdisteen molekyylipaino.
- Lisäksi massaspektrometrin avulla saadaan tietoa yhdisteen rakenteesta sekä alkuaine- ja isotooppikoostumuksesta.
- Menetelmää käytettäessä tarvitaan usein myös muilla menetelmillä kerättyä tietoa. Esimerkiksi NMR-spektrometrillä saatu tieto vedyn ja hiilen määristä voidaan yhdistää massaspektrometrillä kerättyyn tietoon muiden atomien määrästä.



Vanhat spektrometrit ovat usein hyvin suurikokoisia uudempiin verrattuna, mutta toimivat edelleen tutkimuskäytössä moitteetta. Organisen kemian laboratorion vanha massaspektrometri vie tilaa noin neljä kuutiometriä.

Massaspektrometrin toiminta



- Massaspektrometrin toiminta perustuu varattujen hiukkasten käyttäytymiseen sähkö- ja magneettikentässä
- Kaikki näytteet ionisoidaan, sillä massaspektrometri ei pysty havaitsemaan neutraaleja molekyyliä
- Massaspektrometri lajittelee ionit massa-varaus-suhteen perusteella
- Mittaus sisältää neljä vaihetta
 1. Ionisointi
 2. Kiihdytys
 3. Taipuminen
 4. Havaitseminen



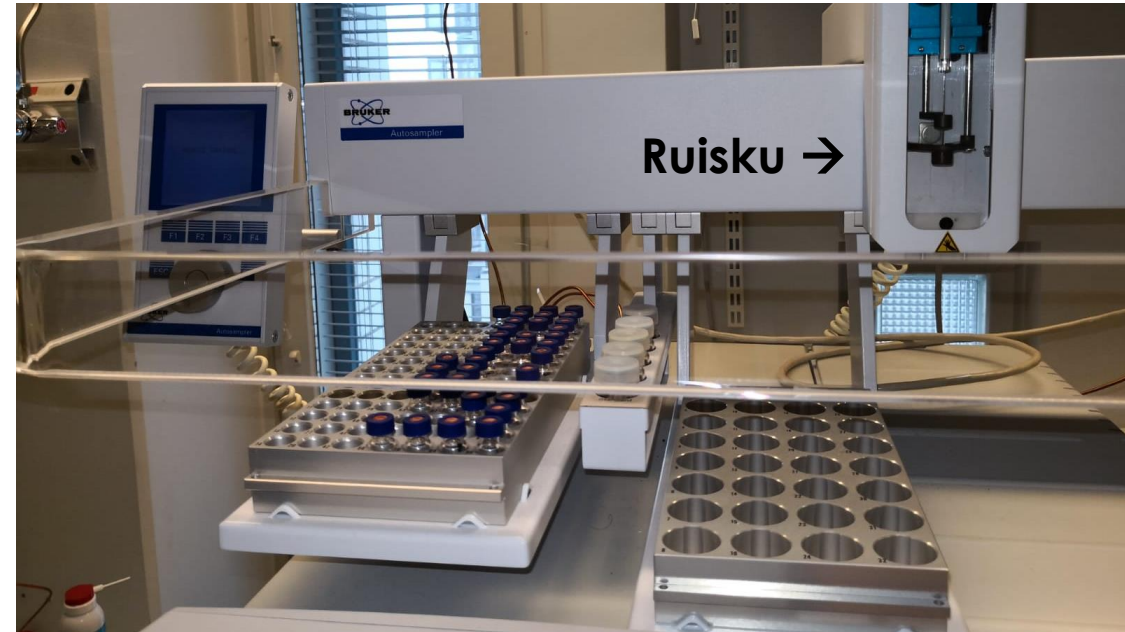
Uudempi malli massaspektrometrilla mahtuu pöydälle.

Massaspektrometrin toiminta

Massaspektrometri koostuu ionilähteestä, massa-analysaattorista ja ionidetektorista.



1. Ruisku imee näytteen massaspektrometriin.
2. Jos näyte on neste, se höyrystetään alipaineessa kaasuksi automaattisesti.
3. Kaasumainen näyte ionisoidaan tuomalla siihen energiaa. Tämä voidaan tehdä pommittamalla näytettä esimerkiksi säteilyllä, lämmöllä, elektroneilla tai ionisoivilla kaasuilla. Massaspektrometri ei pysty havaitsemaan neutraaleja molekyyliä, joten näyte täytyy aina ionisoida.
4. Ionisoitu näyte johdetaan sähkö- ja magneettikenttään. Sähkökentässä ionin massavaraussuhde määrittää, minkä liikemäärän ioni saa.
5. Ionien massavaraussuhde määrittää osumakohdan detektorissa. Detektori vie tiedon tietokoneelle, joka piirtää kuvaajan eli massaspekttrin.



Automaattiruisku imee tarvittavan näytteen laitteen sisään.

Massaspektrometrin toimintaperiaate

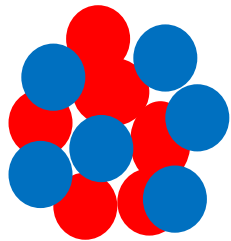


Kysymys: Massaspektrometri lajittelee ionit niiden massan perusteella. Saman alkuaineen ionit voivat kuitenkin olla eripainoisia. Mistä ilmiöstä on kyse ja mistä tämä ero massassa johtuu?

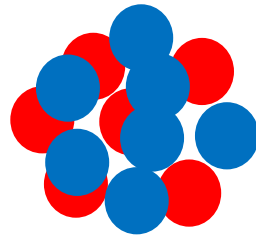
Isotoopit



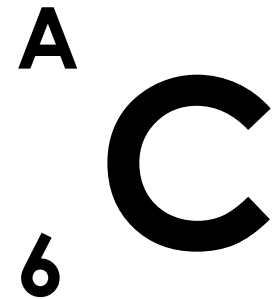
- Tavallisesti alkuaineiden kanssa käytetään suhteellisia atomipainoja, jotka on laskettu alkuaineen pysyvien isotooppien atomimassojen ja esiintymisosuuksien perusteella.
- Esimerkkinä hiilen isotoopit



^{12}C



^{13}C

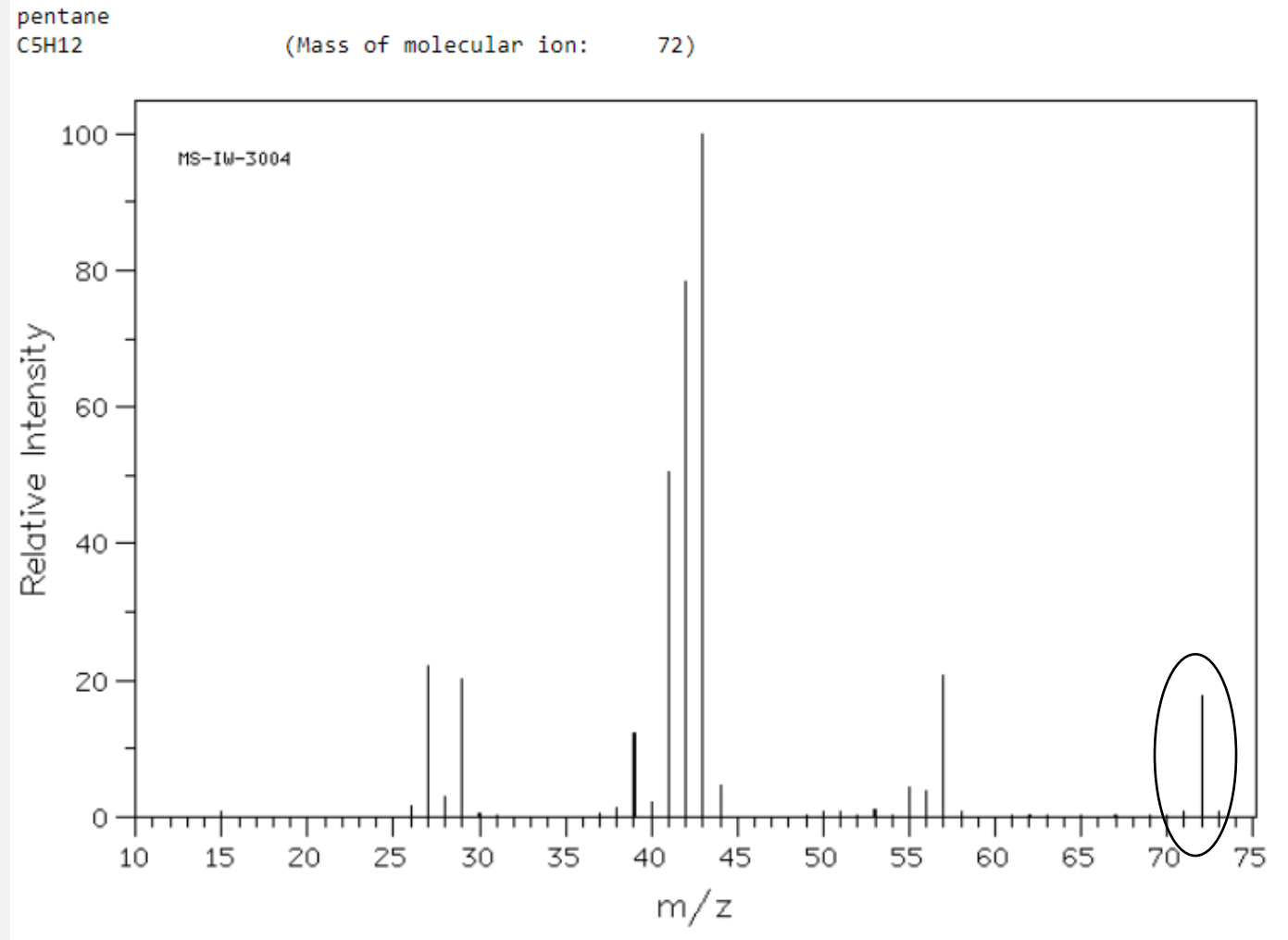


- ^{12}C esiintymisprosentti on 98,89 % ja ^{13}C 1,11 %, jolloin suhteelliseksi atomipainoksi saadaan 12.01

Massaspektrin tulkintaa

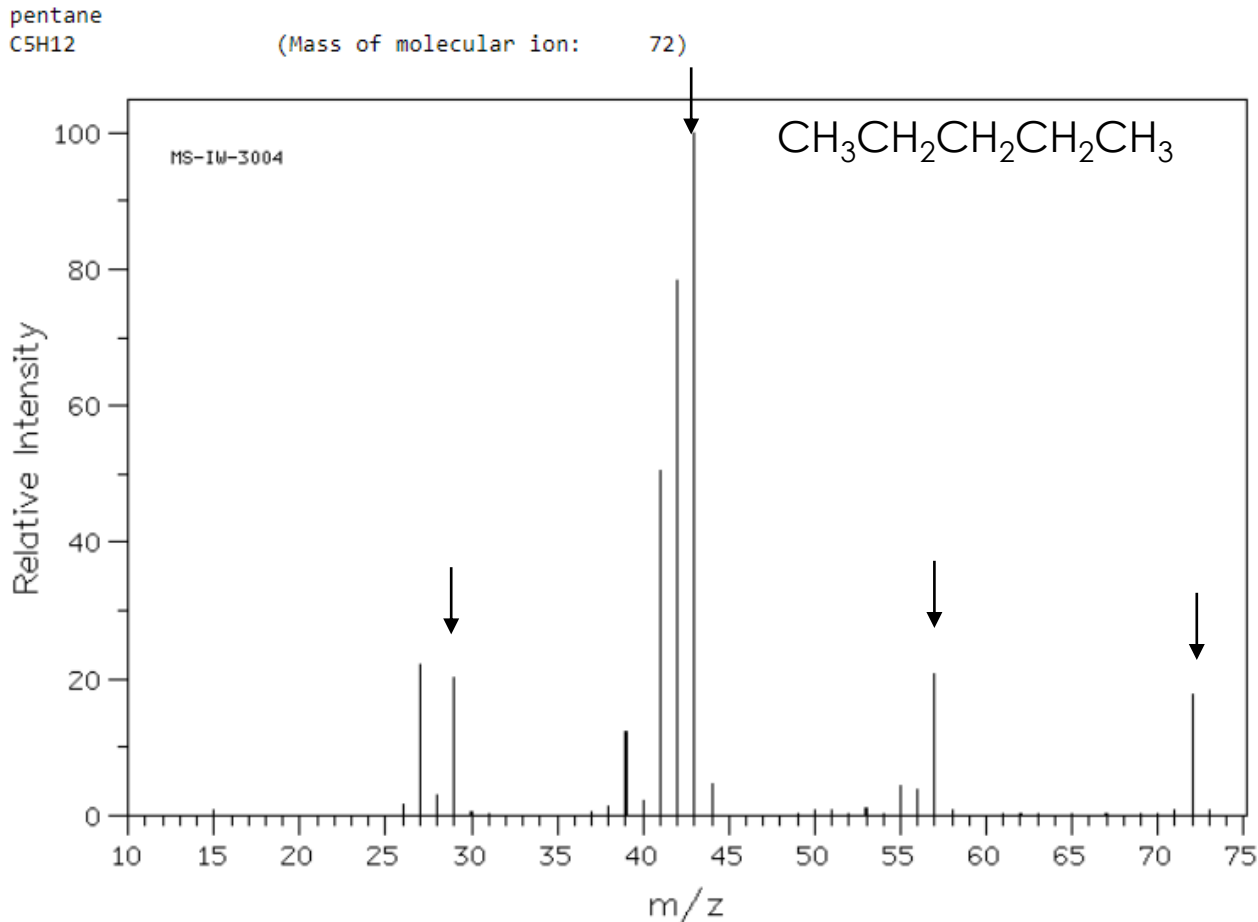


- Spektrin x-akselilla on m/z -arvo, joka kuvaa molekyylipainoa ja y-akseli kuvaa suhteellista osuutta
- Massaspektrometrissä tutkittava näyte ionisoidaan, jolloin se fragmentoituu erilaisiksi molekyyli-ioneiksi. Nämä ionit piirtyvät massaspektriin omina piikkeinään
- Usein oikeanpuoleisin piikki vastaa koko yhdisteen molekyyli-ionin massaa (kaikkien yhdisteen atomien atomimassojen summa)
- Muut piikkirykelmät kuvaavat molekyylin hajoamisessa syntyviä molekyyli-ioneja



Massaspektrin tulkinta

Tutkitaan esimerkkinä pentaanin massaspektriä ja pohditaan, mistä spektrin piikit ovat syntyneet.



Oikeanpuolimmaisoin m/z-arvolla 72 esiintyvä piikki kuvaa koko tutkittavan yhdisteen massaa.

Huomaa, että laskuissa käytetään aina alkuaineen pysyvien isotooppien atomimassoja! (ei suhteellisia atomipainoja)

$$\begin{aligned} &5 \times M(\text{C}) + 12 \times M(\text{H}) \\ &= 5 \times 12 \text{ g/mol} + 12 \times 1 \text{ g/mol} \\ &= 72 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Pentaanin spektrin muut merkityt piikit voisivat syntyä seuraavien fragmentoitumisien kautta:

m/z = 57 syntyy, kun pentaanista irtoaa yksi metyyliiryhmä. Tällöin piikki kuvaa syntynyttä molekyyli-iona [CH₃CH₂CH₂CH₂]⁺

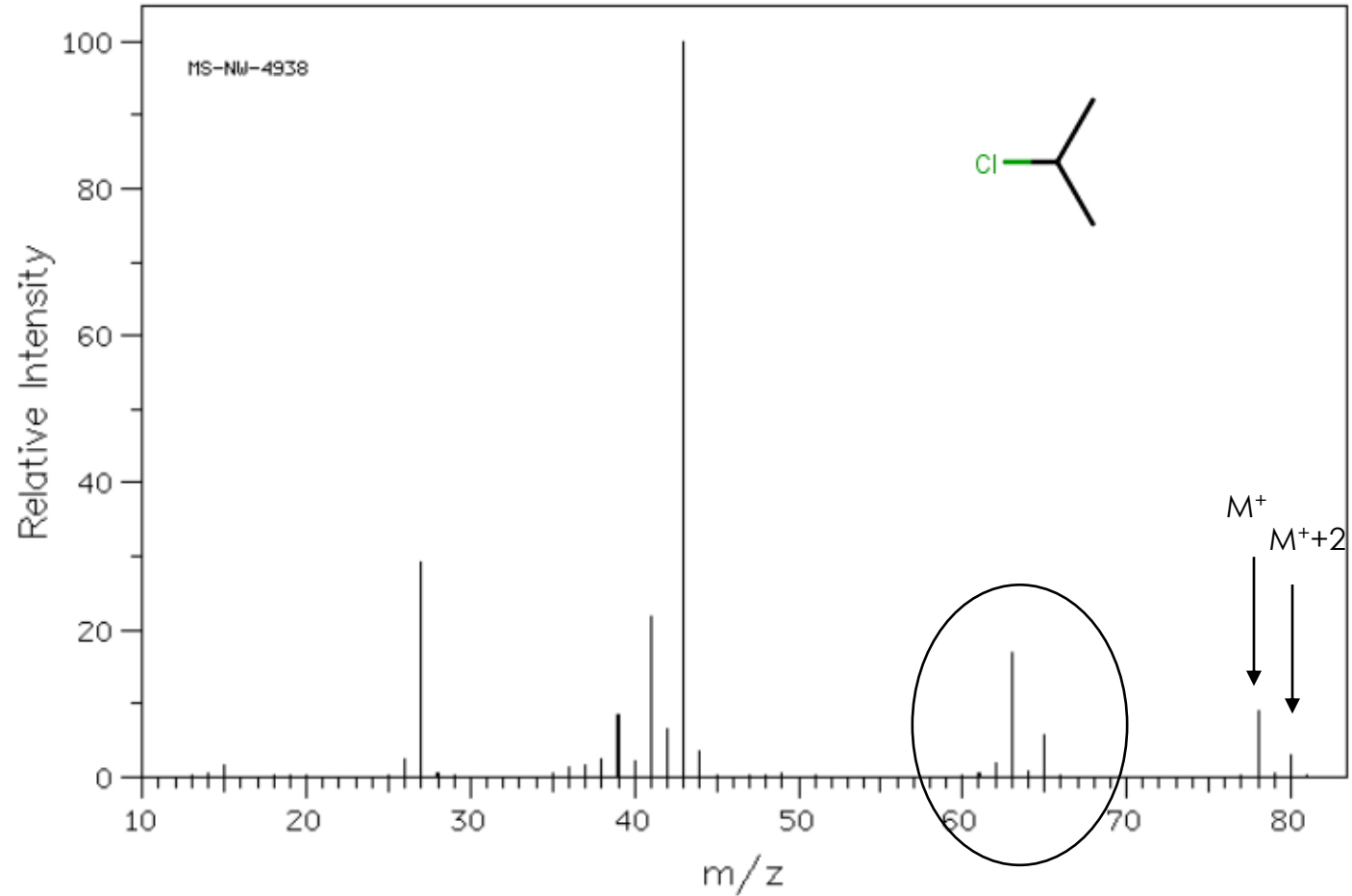
m/z = 43 syntyy vastaavasti ja jäljelle jää kolmen hiilen ketju [CH₃CH₂CH₂]⁺

m/z = 29 syntyy molekyyli-ionista [CH₃CH₂]⁺



Massaspektrin tulkinta

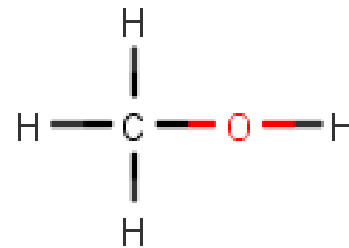
- Erityisesti halogeeniatomeja sisältävissä yhdisteissä massaspektrin tulkinnan apuna voidaan käyttää ns. M^+ ja $M^+ + 2$ ionien muodostamia piikkejä. Tulosten analysointi perustuu näiden kahden ionin suhdelukujen tarkasteluun.
- Tutkitaan oheista 2-kloropropaanin massaspektriä.
- Kloori voi esiintyä kahtena isotooppina ^{35}Cl tai ^{37}Cl
- Tästä syystä spektriin piiryy kaksi eri piikkiä M^+ ja $M^+ + 2$
→ Piikit arvoilla $m/z = 78$ and $m/z = 80$
- Huomaa, että kyseisten piikkien korkeuksien suhde on 3:1. Tämä tarkoittaa, että yhdiste sisältää klooria kolme kertaa enemmän isotooppina ^{35}Cl kuin isotooppina ^{37}Cl .
- Eli mikäli löydät massaspektristä kaksi piikkiä, jotka ovat 2 m/z päässä toisistaan ja niiden korkeuksien suhde on 3:1, voit päätellä tutkittavan molekyylin sisältävän yhden klooriatomin.
- Saman trendin voit huomata myös arvojen $m/z = 63$ ja $m/z = 65$ välillä.



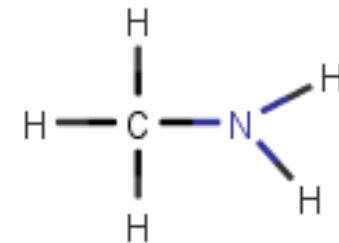
Massaspektrin tulkinta

- Muita alkuaineita, joita voi erottaa M^+ ja M^{+2} piikkien suhteesta ovat bromi, rikki ja happi
- Heikkoja M^{+2} signaaleja esiintyy kaikilla hiilyhdisteillä.
- Typpi: Jos yhdisteessä on pariton määrä N-atomeja, niin M^+ on pariton.

Alkuaine	Suhdeluku $M^+ : M^{+2}$
Br	1:1
Cl	3:1
S	96:4
O	99,8:0,2

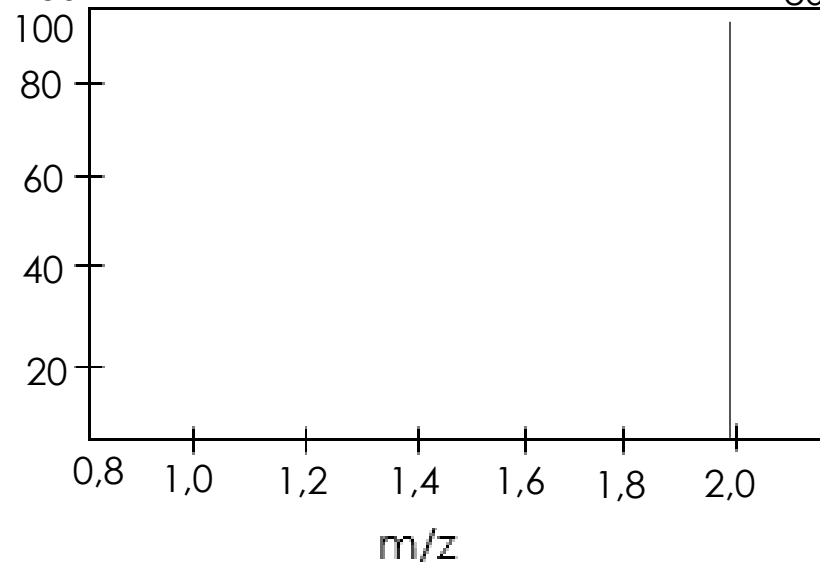
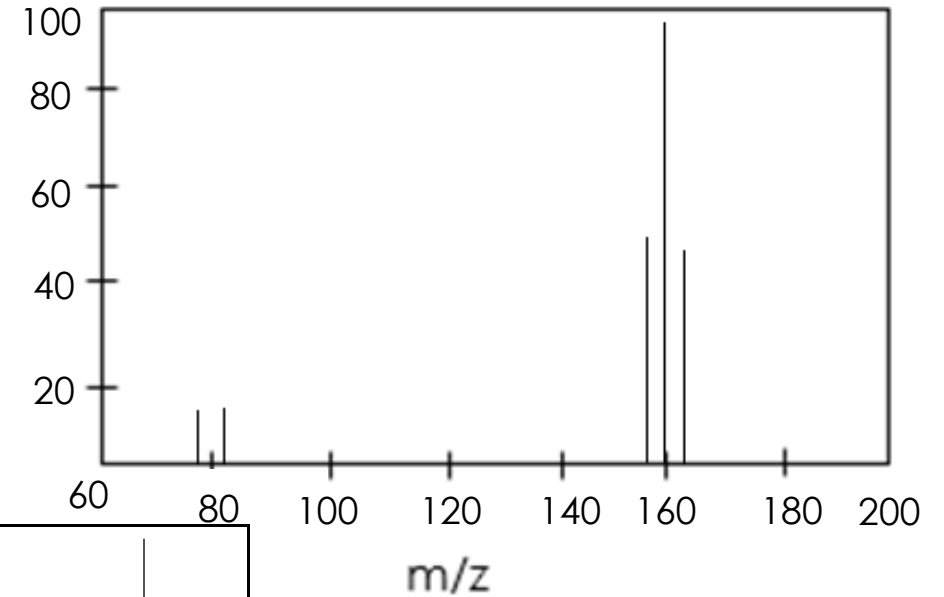
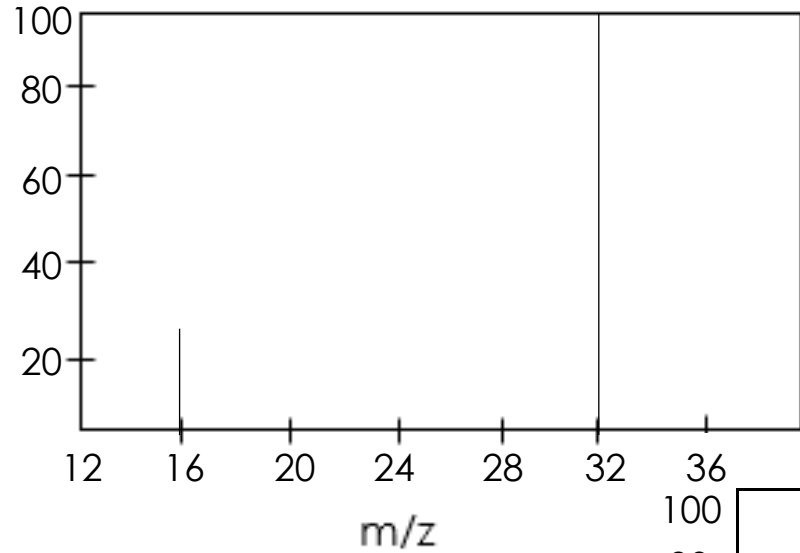


Molekyyli-ionin massa: 18

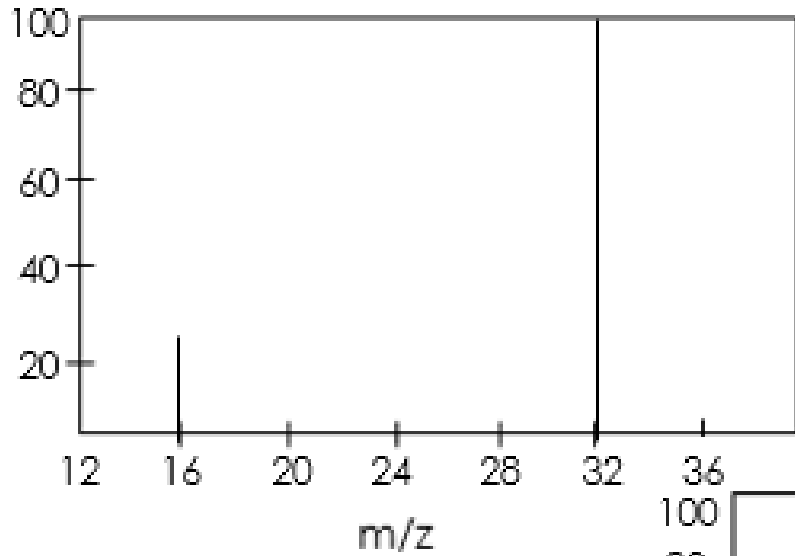


Molekyyli-ionin massa: 31

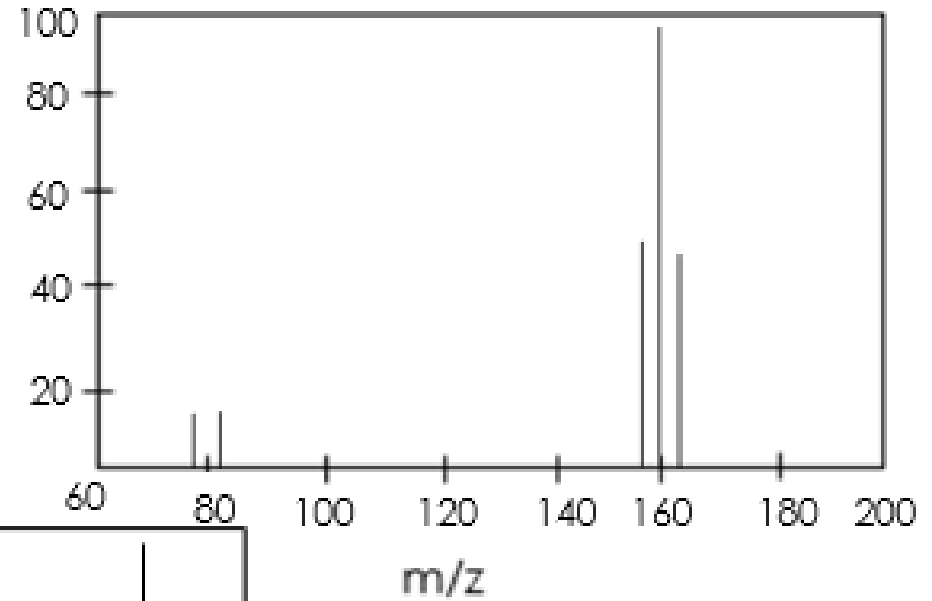
Tehtävä: Tunnista seuraavista spektreistä, mikä kaasuna esiintyvä alkuaine on kyseessä.



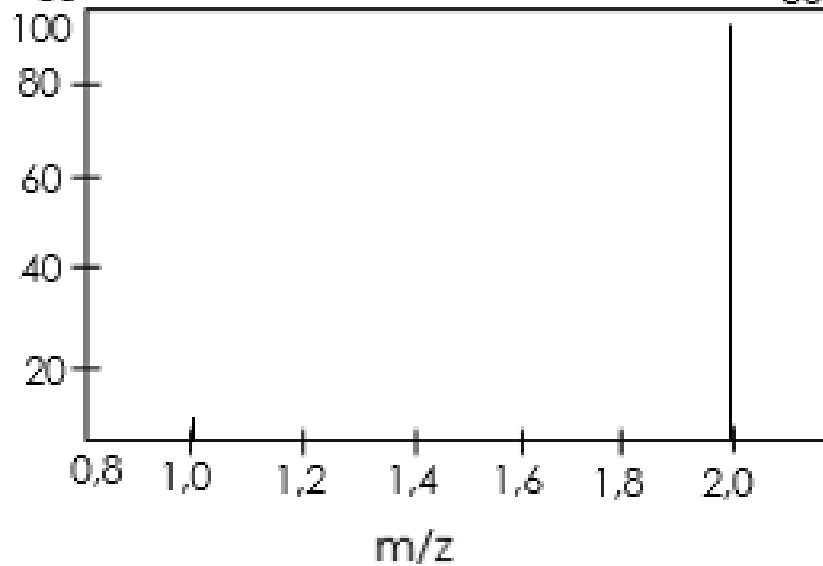
Ratkaisut edellisiin tehtäviin



Happikaasu, O_2

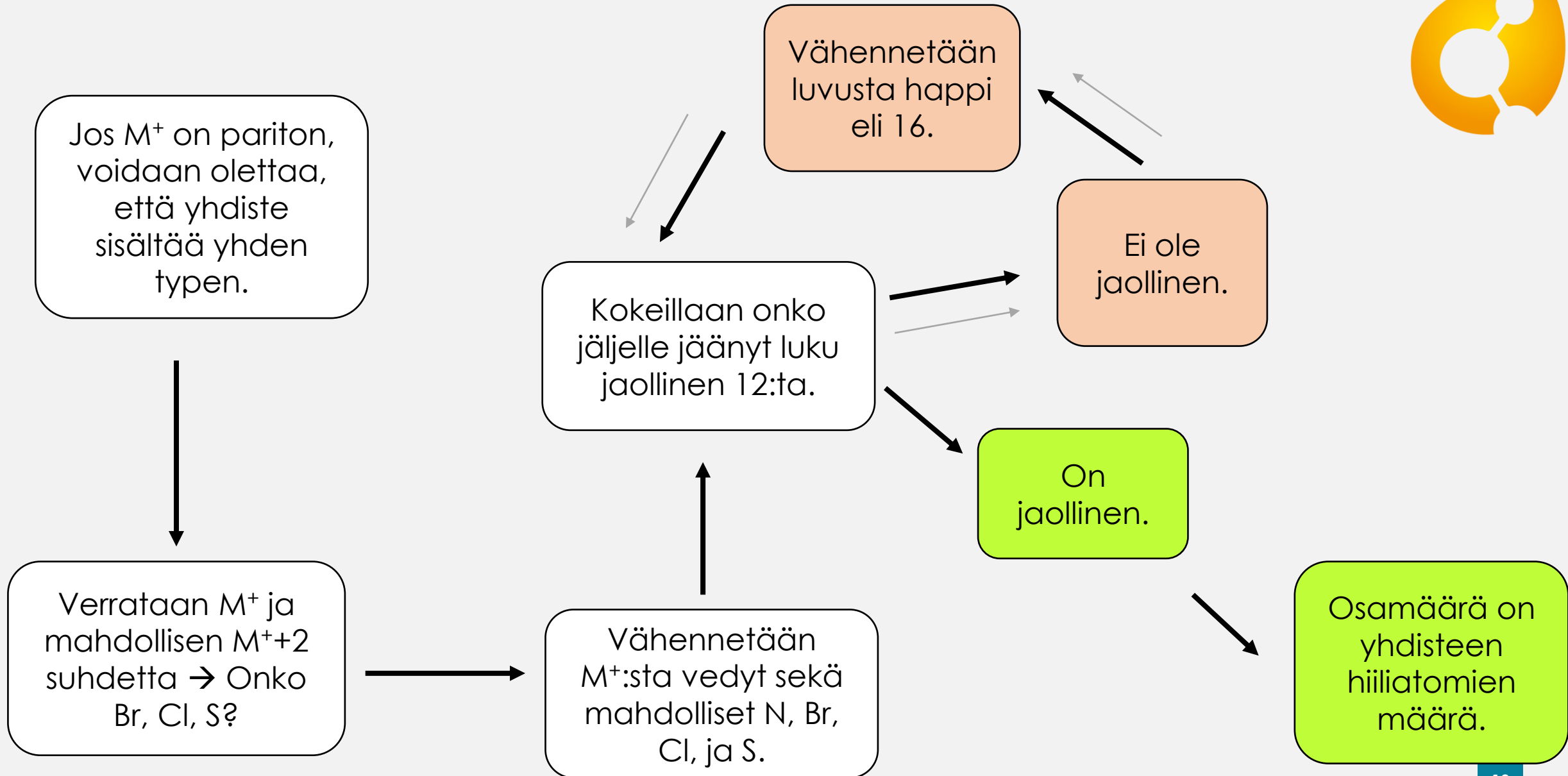


Bromikaasu, Br_2



Vetykaasu, H_2

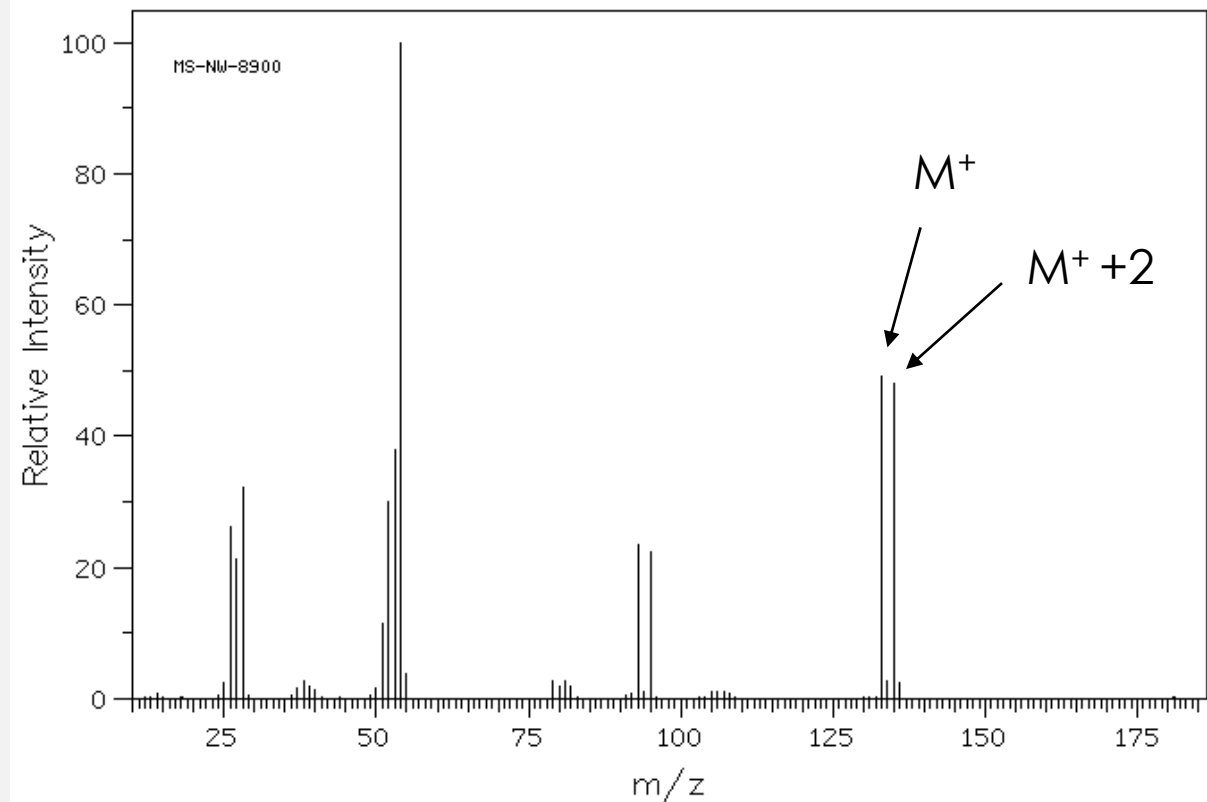
Mahdollisen bruttokaavan selvittäminen



Esimerkki, bruttokaavan selvittäminen



- Tiedetään, että $M^+ = 133$ ja $^1\text{H NMR}$:stä saadaan H_4 . Muodostetaan yksi vaihtoehto yhdisteen bruttokaavasta.
- M^+ on pariton, joten voidaan olettaa yhdisteen sisältävän yhden typen
- Massaspektristä nähdään, että $\frac{M^+}{M^+ + 2} \approx 1:1$ eli voidaan päätellä yhdisteen sisältävän bromia
- Vähennetään molekyyli-ionin massasta vetyjen, typen ja bromin paino $\rightarrow 133 - 4 - 14 - 79 = 36$
- Kokeillaan onko 36 jaollinen 12:ta
 - $\frac{36}{12} = 3 \rightarrow$ On jaollinen eli hiilien määrä on 3
- Bruttokaavaksi saadaan $\text{C}_3\text{H}_4\text{NBr}$





Kemianluokka
Gadolin



LUMA-KESKUS
SUOMI



HELSINGIN YLIOPISTO

Tekijät:

Vilja Kämppi
Saara Salminen
Veera Sinikallio