



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA im. St. STASZICA**

Wydział Odlewnictwa

Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych

Pracownia Ochrony Środowiska

# **Zastosowanie spektrometrii masowej w odlewnictwie**

Opracowała: dr inż. Sylwia Żymankowska-Kumon

## **Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się studentów z budową i działaniem spektrometru masowego oraz samą techniką analityczną, której podstawowym zadaniem jest dokładny pomiar masy pojedynczej cząsteczki. Przeprowadzone badania mają dość duże znaczenie dla odlewnictwa, zwłaszcza ze względu na występowanie w spoiwach odlewniczych niebezpiecznych dla zdrowia ludzkiego związków, których precyzyjne określenie jest dość problematyczne.

## **Przebieg ćwiczenia**

1. Zapoznanie się z budową i działaniem spektrometru masowego.
2. Przygotowanie próbek do badań.
3. Nastrzyk próbek do badań.
4. Wykonanie analizy.
5. Odczytanie i interpretacja uzyskanego chromatogramu, głównie w oparciu o bibliotekę danych.
6. Przygotowanie sprawozdania z ćwiczenia.

## **Zagadnienia do ćwiczenia i na kolokwium**

1. Do czego służy spektrometria masowa (wraz z definicją).
2. Budowa i zasada działania spektrometru masowego.
3. Techniki jonizacji.
4. Analizatory mas.
5. Detektory.
6. Określanie masy cząsteczek.
7. Klasyczna technika identyfikacji związków chemicznych.
8. Rodzaje jonów powstających podczas jonizacji.
9. Połączenie spektrometrii mas z chromatografią.

## Wzór sprawozdania

<b>Zespół:</b>	<b>Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie</b> <b>Wydział Odlewnictwa</b> <b>Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych</b> <b>Pracownia Ochrony Środowiska</b>	
<b>Laboratorium z Teorii Procesów Odlewniczych</b>		
Rok akademicki:	Rok studiów/kierunek: np. <i>I MGR Metalurgia</i>	Grupa:
<b>Ćwiczenie: Zastosowanie spektrometrii masowej w odlewnictwie</b>		
Data ćwiczenia:	Data oddania sprawozdania:	Ocena:

### 1. Wstęp teoretyczny

### 2. Wyniki badań

Nazwa	Wzór sumaryczny	Masa cząsteczkowa [amu]	Czas retencji $R_T$ [min]
<i>Fenol</i>	$C_6H_6O$	94	
<i>Formaldehyd</i>			
<i>Alkohol furfurylowy</i>			
....			

*Uwaga: tabelka + interpretacja widma*

### 3. Wnioski

# Co to jest i do czego służy spektrometria masowa?

Spektrometria masowa jest metodą badania substancji przy pomocy widma mas atomów i cząsteczek wchodzących w jej skład. Istota metody polega na tym, że zjonizowane atomy lub cząsteczki substancji są rozdzielane ze względu na wartość stosunku  $m/z$  ( $m$  – masa,  $z$  – ładunek jonu) i rejestrowane oddzielnie za pomocą spektrometru masowego. Z otrzymanego widma mas wyznacza się wartości mas oraz względną zawartość składników badanej substancji. Początkowo zadaniem spektrometrii masowej było badanie składu izotopowego pierwiastków oraz precyzyjne wyznaczanie mas atomów. Od pierwszych doświadczeń Thomsona w początkach XX wieku spektrometria masowa uległa znacznym przemianom. Obecnie znalazła ona szerokie zastosowanie jako ogólna metoda analityczna, stosowana w fizyce doświadczalnej, chemii, biologii molekularnej, technice czy też w ochronie środowiska lub odlewnictwie. Poza proteomiką i identyfikacją materiału biologicznego, możliwości stosowania spektrometrii masowej są bardzo szerokie, począwszy od identyfikacji dioksyn, poprzez analizę metali śladowych, analizę i identyfikację syntetyzowanych związków, analizę produktów ropopochodnych, badania farmakologiczne czy kontrolę antydopingową i identyfikację narkotyków. Spektrometria masowa stosowana jest także w diagnostyce medycznej do monitorowania tzw. programu metadonowego oraz do diagnostyki mutacji białek, np. hemoglobiny.

Podsumowując – spektrometria mas służy między innymi do:

- identyfikacji związków chemicznych i ich mieszanin;
- ustalania struktury związków chemicznych;
- ustalania ich składu pierwiastkowego;
- ustalania składu izotopowego analizowanych substancji, co m.in. umożliwia określenie ich źródła pochodzenia;
- precyzyjnego ustalania składu złożonych mieszanin związków o dużych masach molowych w proteomice<sup>1</sup>, metabolomice, badaniach materiałowych i chemii polimerów.

## Budowa i zasada działania spektrometru masowego

Wszystkie spektrometry masowe, bez względu na konstrukcję, pozwalają na wyznaczenie stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ). Jest to bardzo istotne założenie, ponieważ znajomość metody jonizacji (patrz poniżej), umożliwia nam przeliczenie tego parametru ( $m/z$ ) na właściwą masę badanego związku. Każdy spektrometr masowy, niezależnie od przeznaczenia, składa się z trzech podstawowych segmentów (rys. 1):

---

<sup>1</sup> Proteomika – gałąź nauki zajmująca się badaniem białek – ich struktury, sprawowanych przez nie funkcji i zależności między nimi.

- Źródło jonów (jonizator) – urządzenie (do którego kierowana substancja jest w postaci gazowej), w którym następuje jonizacja cząsteczek przy użyciu różnorodnych technik (najczęściej badany związek ulega jonizacji i przyspieszeniu za pomocą pola elektrycznego, gdyż tylko cząstki naładowane można przyspieszyć w polu elektrycznym), z których część prowadzi do pęknięcia wiązań chemicznych, na skutek czego dochodzi do ich podziału na mniejsze fragmenty. Inne techniki powodują tylko naładowanie cząsteczek bez ich fragmentacji.
- Analizator – w którym wcześniej powstałe jony ulegają rozdziałowi (separacji) na podstawie stosunku ich masy do ładunku ( $m/z$ ).
- Detektor – urządzenie "zliczające" jony o takich samych wartościach  $m/z$ , napływające z analizatora, co daje możliwość prowadzenia analiz ilościowych a nie tylko jakościowych. Detektor zamienia sygnał z postaci prądu jonowego na sygnał elektryczny, który jest rejestrowany przez komputer.



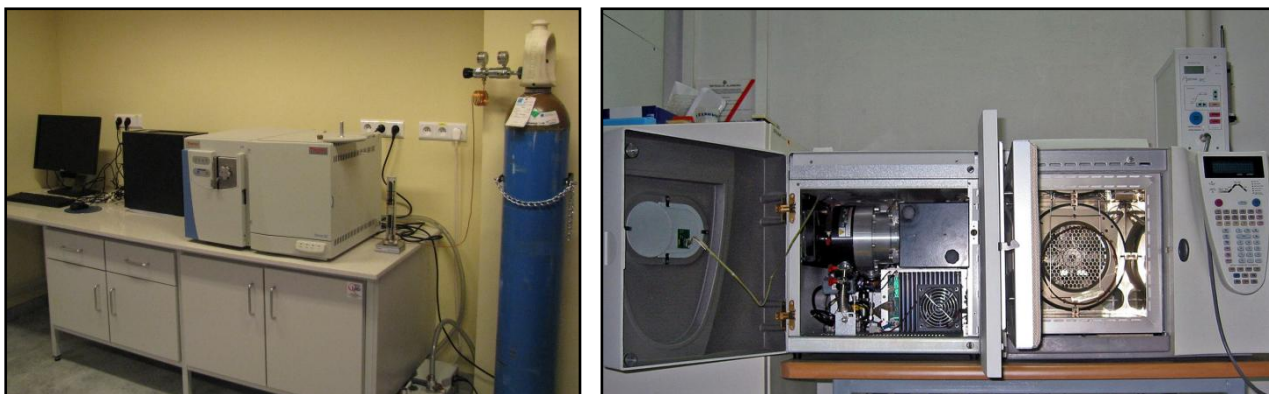
**Rysunek 1.** Segmenty spektrometru masowego

Działanie tradycyjnego spektrometru mas opiera się na odchyłaniu strumienia jonów badanej substancji w polu magnetycznym bądź elektrycznym, dlatego analizowane cząsteczki muszą mieć ładunek elektryczny. Wewnątrz spektrometru mas panuje próżnia, dzięki czemu ruch jonów nie jest zakłócany przez zderzenia z cząsteczkami gazów i określony jest przez oddziaływanie cząstki z polem elektrycznym i magnetycznym.

Pierwszym przedziałem spektrometru mas jest źródło jonów. Urządzenie to przeprowadza substancje analizowane w spektrometrze w jony unoszące się w próżni. Zjonizowane cząsteczki

przechodzą do dalszych przedziałów spektrometru mas, gdzie formowana jest wiązka jonów. Wiązka ta jest kierowana do analizatora masy.

Analizator masy rozdziela jony ze względu na stosunek ich masy do ładunku. Jony kierowane są do detektora, który zamienia w sposób ilościowy sygnał w postaci prądu jonowego na sygnał elektryczny, który jest rejestrowany przez komputer w postaci widma stosunku masy do ładunku elektrycznego (nazywanego często widmem masowym). W widmie takim na osi poziomej odłożone są stosunki mas do ładunków w thomsonach ( $1 \text{ Th} = 1 \text{ dalton} / \text{liczba ładunków elementarnych jonu}$ ), na osi pionowej intensywności (liczba jonów zarejestrowanych przez spektrometr).



**Rysunek 2.** Spektrometr masowy (widok rzeczywisty)

## Określanie masy cząsteczek

Ze stosunku masy do ładunku jonu można zwykle wywnioskować, jaka była masa cząsteczkowa analizowanego związku chemicznego lub jego fragmentu. Metody jonizacji w niektórych spektrometrach mas są tak dobrane, aby ładunek ( $z$ ) był dla większości jonów równy 1, a zatem przy interpretacji widma można przyjąć, że  $m/z$  odpowiada po prostu masie cząsteczkowej jonu. Masa cząsteczkowa jednokrotnie zjonizowanego jonu jest w przybliżeniu równa masie cząsteczkowej niezjonizowanej cząsteczki tylko wtedy, gdy jonizacja jest dokonywana przez dołączenie elektronu (ze względu na bardzo małą masę elektronu). Jeśli do cząsteczki dołączany jest proton, to masa jonu jest większa od masy substancji niezjonizowanej o masę protonu ( $1,00727646688 \text{ Da}$ ).

Jeżeli cząstką dołączaną lub odrywana jest elektron, jego masę można pominąć. Ustalenie dokładnej masy analizowanego związku nie jest oczywiste nawet z użyciem technik jonizacji nieprowadzących do fragmentacji.

Masę badanego związku chemicznego określa się, na podstawie miejsca występowania w widmie sygnału powstałego z jego niepofragmentowanego jonu, przez uwzględnienie masy cząstek jonizujących, według wzoru:

$$m_{zw} = (m/z) \cdot z - m_{cz}$$

gdzie:

- $m_{zw}$  – masa wyjściowej cząsteczki, która uległa jonizacji bez fragmentacji;
- $(m/z)$  – wartość odczytana widma dla niepofragmentowanego jonu, odpowiadająca stosunkowi masy analizowanej cząsteczki w daltonach do liczby ładunków elementarnych ( $z$ ) które niósł z sobą jon, który wygenerował analizowany sygnał;
- $m_{cz}$  – suma mas (w daltonach) cząstek lub jonów, które nadały ładunek poprzez przyłączenie się do wyjściowej cząsteczki (masa protonu – 1,00727646688 Da; masa elektronu około 0,00054862 Da). Jeśli jonizacja następuje na skutek oderwania cząstki to jej masy nie odejmuje się a dodaje.

## Techniki jonizacji

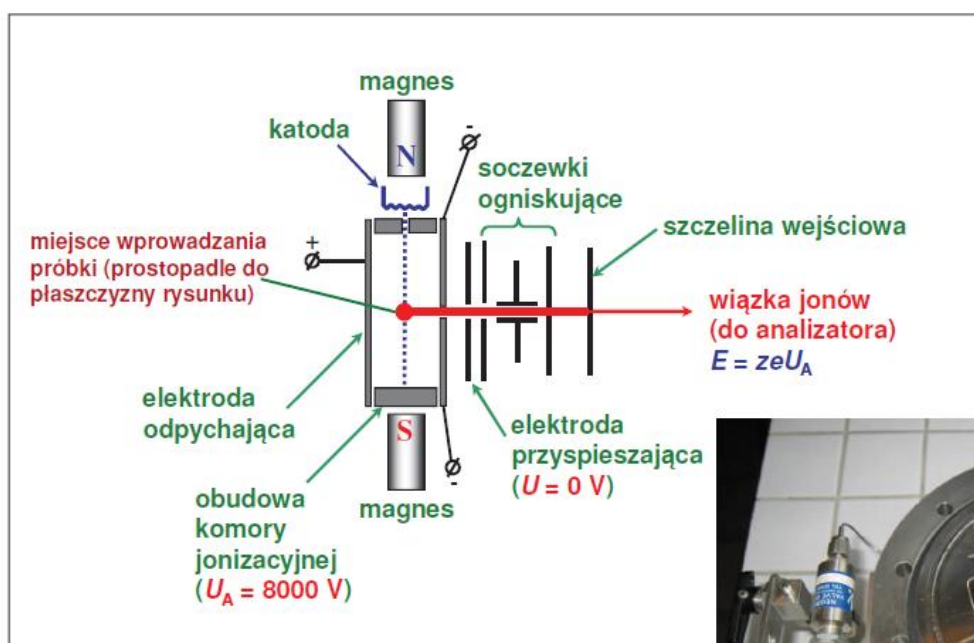
Istnieje wiele metod jonizacji cząsteczek w spektrometrach mas. Ogólny podział przedstawiono poniżej:

- Jonizacja w wysokiej próżni:
  - Jonizacja elektronowa (Electron Ionization; EI)
  - Jonizacja polem (Field Ionization; FI)
- Jonizacja w warunkach średniej próżni:
  - Jonizacja chemiczna (Chemical Ionization; CI)
- Jonizacja pod ciśnieniem atmosferycznym:
  - Jonizacja chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym (Atmospheric Pressure Chemical Ionization; APCI)
  - Fotojonizacja pod ciśnieniem atmosferycznym (Atmospheric Pressure Photoionization; APPI)
- Transfer jonów z roztworu do fazy gazowej:
  - Elektrosprej, elektrorozpylanie (Electrospray Ionization; ESI)
- Metody desorpcyjne:
  - Desorpcja polem (Field Desorption; FD)
  - Desorpcja laserowa wspomagana matrycą (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization; MALDI)
  - Bombardowanie szybkimi atomami (Fast Atom Bombardment; FAB)
  - Spektrometria jonów wtórnych z użyciem ciekłej matrycy (Liquid Matrix Secondary Ion Mass Spectrometry; LSIMS)

- Spektrometria jonów wtórnych (Secondary Ion Mass Spectrometry; SIMS)
- Elektrosprej desorpcyjny (Desorption Electrospray; DESI)
- Bezpośrednia analiza w czasie rzeczywistym (Direct Analysis in Real Time; DART)

Do metod najczęściej używanych należą:

- **Jonizacja elektronami (Electron Ionisation, EI)<sup>2</sup>** – jonizacja przy pomocy wiązki elektronów. Jonizacja odbywa się w próżni. Metoda ta powoduje zwykle fragmentację badanych cząsteczek (rys. 3). EI charakteryzuje się stosunkowo małą wydajnością – poniżej 1% cząsteczek ulega jonizacji. Oprócz jonu cząsteczkowego  $M^+$ , obserwuje się jony fragmentacyjne, charakterystyczne dla struktury cząsteczki. Głównym ograniczeniem tej techniki jest konieczność odparowania próbki. Nie nadaje się ona do analizy związków polarnych, nietrwałych termicznie i o dużych masach cząsteczkowych.



**Czas przebywania próbki w źródle jonów: ok.  $10^{-6} \text{ s}$**

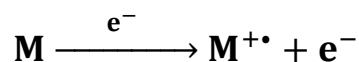
**Rysunek 3.** Jonizacja elektronami – schemat ideowy

*Dodatkowe informacje:*

W wyniku oddziaływania elektronów o energii około 70 eV z cząsteczką, następuje oderwanie elektronu i utworzenie kationorodnika. Powstający kationorodnik ma stosunkowo wysoką energię i może ulegać rozpadowi, którego stopień zależy od budowy cząsteczki.

<sup>2</sup> Technika jonizacji używana na ćwiczeniach laboratoryjnych.





Jonizacja elektronowa odbywa się w warunkach wysokiej próżni, w związku z czym można ją zastosować tylko do substancji o wystarczająco wysokiej lotności (próbkę należy najpierw odparować).

Cechy charakterystyczne jonizacji elektronowe:

- Metoda: oderwanie elektronu od obojętnej cząsteczki.
  - Źródło energii: wiązka elektronów (12 – 70 eV).
  - Energia jonów: wysoka, o szerokim rozrzucie.
  - Jon molekularny:  $M^{+\bullet}$ ; często nieobecny lub słaby.
  - Jony fragmentacyjne: liczne, intensywne.
  - Zastosowania: lotne związki organiczne.
- Elektrozpylanie (Electrospray, ESI) – polegające na rozpylaniu pod ciśnieniem atmosferycznym cieczy zawierającej badaną substancję z igły, do której przyłożono wysokie napięcie (zwykle 1-5 kV). Jest to jedna z łagodnych metod jonizacji – zwykle nie powoduje fragmentacji badanych cząsteczek. Metoda ta jest bardzo często stosowana w badaniach nad wielkocząsteczkowymi biopolimerami takimi jak białka i oligonukleotydy.
- Termorozpylanie (Thermospray, TE) – jonizacja przez podgrzanie (przy pomocy prądu elektrycznego) roztworu zawierającego sól i analizowaną substancję wewnątrz stalowej kapilary. Gorąca substancja jest rozpylana w komorze próżniowej z prędkością naddźwiękową.
- Jonizacja chemiczna (Chemical Ionisation, CI) – jony wytwarzane są na skutek zderzeń cząsteczek badanego związku chemicznego z jonami pierwotnymi obecnymi w źródle jonów. Jest to metoda niepowodująca fragmentacji cząsteczek (łagodna jonizacja). Jonizacja odbywa się zwykle przy ciśnieniu rzędu 60 Pa. Używane są gazy takie jak metan, amoniak lub tlen.
- Bombardowanie szybkimi atomami (Fast-Atom Bombardment, FAB), polegającą na bombardowaniu cząsteczki obojętymi atomami o wysokiej energii (zwykle 17 lub 70 eV). Cząsteczki mogą znajdować się w fazie gazowej lub być rozpuszczone w ciekłej, mało lotnej substancji (matrycy) np. glicerolu.
- Bombardowanie jonami (spektrometria mas jonów wtórnych – Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) Metoda ta początkowo była stosowana do substancji przewodzących prąd lub substancji naniesionych na metalowe płytki. Obecnie metodę SIMS stosuje się z powodzeniem do substancji nieprzewodzących prądu. Istnieje odmiana techniki SIMS, w której badana substancja jest rozpuszczona w ciekłej matrycy (najczęściej glicerolu).

Technika ta jest nazywana czasami LSIMS (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry) lub FIB (Fast Ion Bombardment).

- Desorpcja laserowa (Laser Desorption, LD) – w której jonizacja następuje przez naświetlanie próbki silnym laserem, a zatem bombardującymi cząstkami są wysokoenergetyczne fotony.
- Desorpcja laserowa z udziałem matrycy (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation, MALDI) – w której stosuje się jonizację laserową, ale z tak dobraną energią wiązki, aby nie doprowadzać do fragmentacji cząsteczek (łagodna metoda jonizacji), lecz tylko do ich wybijania ze specjalnie przygotowanej matrycy. Matryca absorbuje energię lasera, która jest później przekazywana do analizowanych cząsteczek. Metoda ta jest bardzo często stosowana w badaniach nad biopolimerami i polimerami syntetycznymi.
- Plazma wzbudzona indukcyjnie (Inductively Coupled Plasma, ICP) – jonizowana substancja jest wprowadzana do plazmy płomienia palnika znajdującego się w kwarcowej rurze. Rura otoczona jest cewką, przez którą przepływa prąd zmienny o wysokiej częstotliwości. Plazma ogrzewa się do temperatury rzędu 10000 K w wyniku wzbudzenia polem magnetycznym wytworzonym przez prąd płynący w cewce. Metoda nadaje się doskonale do analizy pierwiastków metalicznych.

Wiele metod jonizacji cząsteczek, takich jak FAB, **EI** i LD, prowadzi do fragmentacji cząsteczek chemicznych w trakcie jonizacji, co powoduje, że różne spektrometry mogą generować różne widma dla tego samego związku chemicznego. Fragmentacja cząsteczek może pomagać w analizie, gdy badany jest jeden związek chemiczny. Pomiar masy takiego związku często nie wystarcza do jego identyfikacji, na którą pozwala analiza charakterystycznego wzoru fragmentacji takiego związku. W przypadku mieszanin wielu związków chemicznych wtórne reakcje między jonami pochodzącymi z różnych związków uniemożliwiają praktycznie analizę danych. Typowym przykładem zastosowania spektrometrii mas do analizy mieszanin są badania proteomiczne, gdzie prawie zawsze występują złożone mieszaniny peptydów. Badania te są możliwe dzięki stosowaniu łagodnych metod jonizacji takich jak ESI i MALDI. Podczas stosowania łagodnych metod jonizacji tracona jest informacja o wzorze fragmentacji cząsteczek. Problem ten rozwiązuje zastosowanie tandemowych spektrometrów mas.

## Analizatory mas

W spektrometrach mas stosowane są różne typy analizatorów masy:

- Analizator czasu przelotu (Time Of Flight, TOF) – jony wprowadzane do analizatora są przyspieszane przy pomocy impulsu elektrycznego i zaczynają dryfować przez komorę

analizatora. Na końcu analizatora znajduje się detektor jonów połączony z urządzeniem rejestrującym czas od impulsu przyspieszającego do momentu uderzenia określonego jonu w detektor. Pomiar  $m/z$  jest oparty na fakcie, że czas przelotu zależy od prędkości jonu, a prędkość uzyskana przez jon w polu elektrycznym zależy od jego masy. Obecnie stosuje się często analizatory czasu przelotu ze zwierciadłem elektrostatycznym, które zwiększa rozdzielczość aparatu, ale zmniejsza zakres dopuszczalnych mas cząsteczkowych. Analizatory TOF charakteryzują się stosunkowo dużymi rozdzielczościami rzędu kilkudziesięciu tysięcy (do 100 000) oraz dosyć dużą czułością. Są często stosowane razem ze źródłami jonów MALDI.

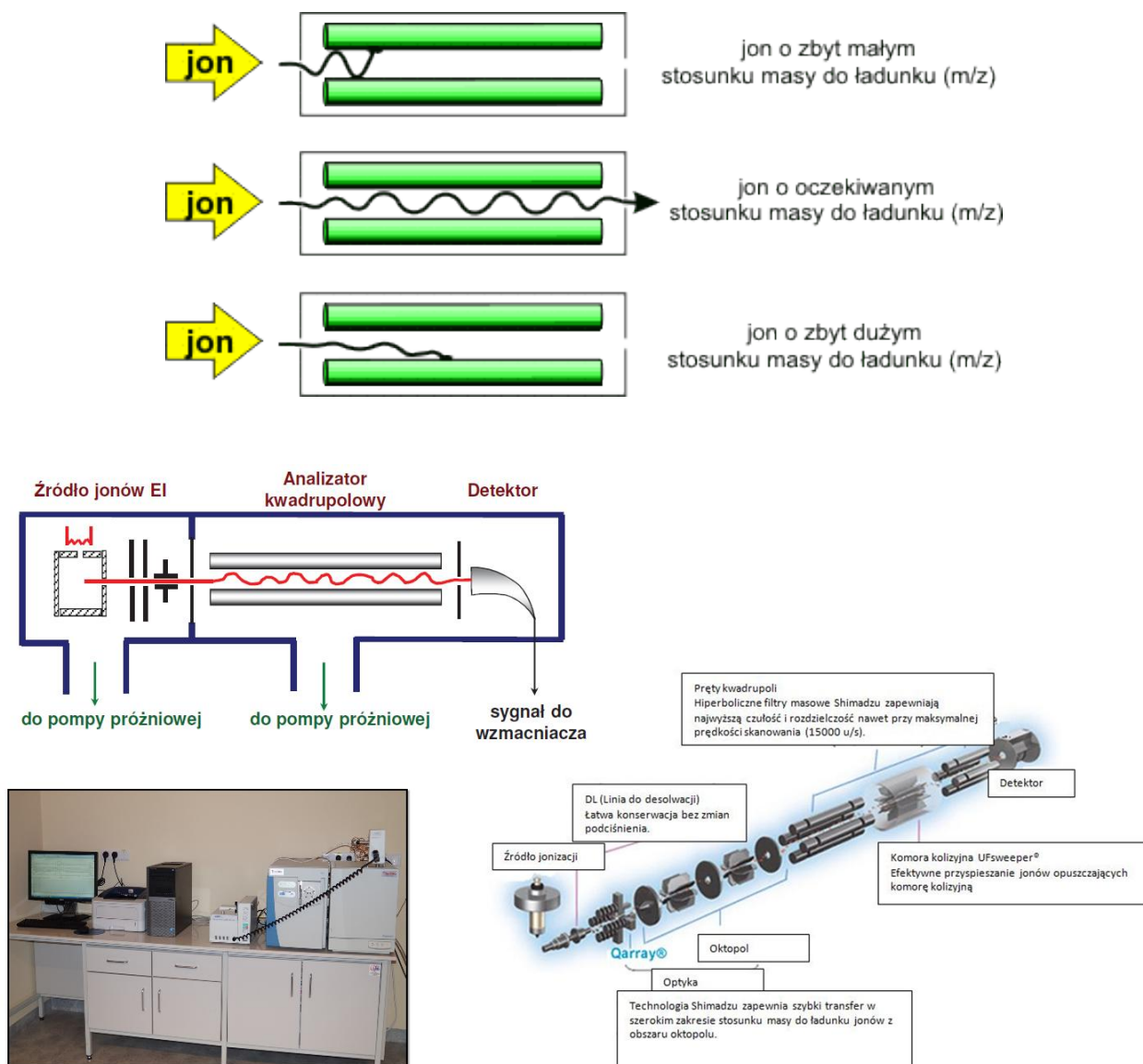
- Analizator magnetyczny (Magnetic analyzer, B) – analizator ten wykorzystuje zjawisko zmiany toru lotu jonów w polu magnetycznym. Tor lotu jonów jest zakrzywiany, promień toru zależy od stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ) i prędkości jonu, a także od parametrów pola magnetycznego. Sektor magnetyczny charakteryzuje się stosunkowo małą rozdzielczością – mniej niż 5000. Związane jest to głównie z dużymi różnicami prędkości cząsteczek wpadających do urządzenia. Problem ten rozwiązuje przez zastosowanie sektora elektrycznego przed sektorem magnetycznym, w którym cząsteczki są rozpędzane tak, aby wszystkie uzyskały zbliżoną prędkość, dzięki czemu względne różnice ich prędkości maleją. Stosuje się też separatory prędkości.
- **Kwadrupol (Quadrupole, Q)**<sup>3</sup> – analizator ten jest zbudowany z czterech symetrycznie ułożonych równoległych prętów (najlepiej o przekroju hiperbolicznym). Działa jako filtr masy – w jednym momencie przepuszcza tylko jony o określonym stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ). Dzieje się to dzięki przykładaniu do prętów prądu zmiennego o określonej częstotliwości i napięciu oraz napięcia stałego. Przeciwnie pręty są ze sobą połączone elektrycznie, do dwóch sąsiednich prętów kwadrupola przyłożone jest napięcie, które jest sumą napięcia stałego i zmiennego. W tak utworzonym polu elektromagnetycznym tylko jony o odpowiednim stosunku ładunku do masy poruszają się w centralnej jego części (podobnie jak odbywa się ruch w cyklotronie), pozostałe ulegają rozproszeniu i nie przechodzą przez analizator. Poprzez zmianę napięcia stałego lub zmiennego a także częstotliwości napięcia przyłączonego do prętów można ustawić analizator tak, aby przepuszczał tylko jony o określonym zakresie stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ) i z określoną dokładnością. Jony przechodzące przez kwadrupol mogą być poddawane dalszej analizie (rys. 4).

---

<sup>3</sup> Analizator stosowany na ćwiczeniach laboratoryjnych.

### Dodatkowe informacje:

Kwadrupol można również ustawić tak aby przepuszczał jony o szerokim zakresie  $m/z$ . W takim trybie kwadrupol tylko transportuje jony do kolejnych przedziałów spektrometru (np. spektrometru tandemowego). Pomiar masy jest przeprowadzany przez skanowanie - systematyczne zmienianie  $m/z$  jonów przepuszczanych przez kwadrupol. Za kwadrupolem musi znajdować się detektor jonów, którym najczęściej jest powielacz elektronowy. Detektor wykrywa jony przepuszczone przez kwadrupol. Wewnątrz analizatora panuje próżnia.



Rysunek 4. Działanie kwadrupola – schemat ideowy

**Spektrometry kwadrupolowe** mogą być wyposażone w różne źródła jonów, najczęściej jest to: FAB, EI lub ESI. Analizatory kwadrupolowe charakteryzują się stosunkowo małą rozdzielczością (rzędu 2000) i czułością. Mimo to doskonale nadają się do wielu zastosowań. Spektrometry takie nie wymagają do pracy zbyt wysokiej próżni, a co za tym idzie dużych i kosztownych systemów pomp.

Niewielkie rozmiary i umiarkowana cena przyczyniły się do ich popularności. Urządzenia takie są często stosowane w laboratoriach chemicznych, biochemicznych i analizy zanieczyszczeń środowiska. Spektrometry tego typu są powszechnie łączone z chromatografami gazowymi i cieczowymi. Obecnie produkowane są także przenośne urządzenia tego typu (mieszczące się w bagażniku samochodu). Urządzenia takie są często sprzężone z chromatografami gazowymi i mogą być stosowane do wykrywania broni chemicznej, zanieczyszczeń środowiska, narkotyków itp

- Analizator elektrostatyczny (Electric analyzer, E) – urządzenie to wykorzystuje zjawisko zmiany toru lotu jonów w polu elektrostatycznym, jest zbudowane z dwóch równoległych, zakrzywionych płyt, do których przyłożono potencjał elektryczny. Jony o jednakowym stosunku ładunku do energii kinetycznej mają jednakowe tory lotu w sektorze elektrycznym. Za sektorem elektrycznym znajduje się szczelina, przez którą przelatują tylko jony o określonej energii. Sektor elektryczny jest stosowany przed sektorami magnetycznymi w spektrometrach mas o podwójnym ogniskowaniu.
- Pułapka jonowa (Ion Trap, IT) – jest analizatorem pozwalającym na przetrzymywanie jonów. Analizator ten działa na zasadzie podobnej do kwadrupola. Manipulując parametrami prądu przyłączonego do elektrod, można uwięzić w pułapce jony o określonym stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ) lub można uwięzić jony o szerokim zakresie  $m/z$ . Pomiaru masy dokonuje się przez uwięzienie w pułapce jonów o szerokim zakresie  $m/z$  i wyrzucanie z pułapki kolejnych grup jonów o określonym  $m/z$ . Wnętrze pułapki jonowej wypełnione jest gazem obojętnym – helem pod ciśnieniem rzędu  $10^{-1}$  Pa. Jeżeli jony w pułapce zostaną wzbudzone (przyspieszone), zderzenia z atomami helu spowodują fragmentację jonów. Pułapki jonowe charakteryzują się zwykle dość niewielką rozdzielczością (kilka tysięcy) oraz bardzo dużą czułością.
- Liniowa pułapka jonowa (Linear Ion Trap, Linear Trap Quadrupole, LTQ) – jest zbudowana tak jak kwadrupol, z czterech równoległych prętów. Na obu końcach analizatora przykładany jest potencjał elektryczny, który uniemożliwia ucieczkę jonów z analizatora. Pomiar masy odbywa się przez wyrzucanie jonów o określonym  $m/z$  z analizatora i detekcję. W liniowych pułapkach jonowych stosuje się często dwa detektory, co zwiększa czułość. Liniowe pułapki jonowe charakteryzują się bardzo dużą czułością (większą niż zwykle pułapki jonowe) i stosunkowo niską rozdzielczością (kilka tysięcy). W liniowej pułapce jonowej jony można przechowywać, poddawać fragmentacji i mierzyć masy fragmentów.
- Analizator cyklotronowego rezonansu jonów (Ion Cyclotron Resonance, ICR) – analizator jest cyklotronem, jony poruszają się po torach kołowych w silnym polu magnetycznym i zmiennym polu elektrycznym. W cyklotronie przyspieszane są tylko te jony, które zataczają

okręgi z częstotliwością taką samą, jaką ma zmienne pole elektryczne, pozostałe naprzemiennie przyspieszane i hamowane. Przyspieszane jony poruszają się po okręgach o coraz większym promieniu, aż dotrą do elektrod detekcyjnych. Widmo  $m/z$  jest tworzone przez działanie na jony polem elektrycznym o zmieniającej się częstotliwości i rejestrację zmian natężenia prądu w płytach detekcyjnych albo przez zmianę absorpcji fali elektromagnetycznej wytwarzającej zmienne pole elektryczne. W analizatorze panuje bardzo wysoka próżnia – ciśnienie nie większe niż  $10^{-4}$  Pa, zwykle  $10^{-6}$  Pa lub mniejsze. Rozdzielczości analizatorów cyklotronowych mogą być bardzo duże, zwykle kilkaset tysięcy, mogą dochodzić nawet do miliona (przy  $m/z$  500 Th); i szybko zmniejszają się wraz ze wzrostem  $m/z$  analizowanej cząsteczki.

- Analizator cyklotronowego rezonansu jonów z fourierowską transformacją wyników (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance, FT-ICR) – analizator ten działa podobnie jak analizator cyklotronowego rezonansu jonowego, ale zastosowano w nim inną, niż w ICR metodę przyspieszania cząstek i zbierania danych. W analizatorze oprócz płyt przyspieszających, znajdują się też płyty detekcyjne. W analizatorze FT-ICR wzbudzenie przeprowadza się, tak że nie dochodzi do selekcji jonów o wybranym stosunku  $m/z$  lecz przyspieszane są jony w wybranym zakresie stosunku masy do ładunku. Ruch jonów w cyklotronie zależy od ich stosunku masy do ładunku. Poruszające się w cyklotronie ładunki wzbudzają w płytach detektora sygnał elektryczny, który jest rejestrowany. Sygnał pochodzi od wszystkich jonów poruszających się w cyklotronie, jest zależnością natężenia pola elektrycznego od czasu. Zależność ta jest przekształcana matematycznie przy pomocy transformacji Fouriera w zależność amplitudy od częstotliwości, która odpowiada spektrum masy do ładunku jonów. Analizatory FT-ICR są znacznie szybsze niż analizatory ICR, inne ich parametry (rozdzielczość, czułość itp.) są podobne. W przeciwieństwie do innych metod nie niszczą rejestrowanych jonów, dzięki czemu jony mogą być poddane dalszej obróbce i detekcji w innych warunkach. Analizatory FT-ICR wyparły obecnie z rynku analizatory ICR.
- Orbitrap – zbudowany jest z dwóch elektrod zewnętrznych i jednej elektrody wewnętrznej, pomiędzy którymi poruszają się jony. Tak więc analizator ten jest rodzajem pułapki jonowej. Elektrody zewnętrzne mają kształt zwiężających się na jednym z końców beczek. Elektrody te są ustawione szerszymi końcami do siebie. Wrzecionowata elektroda wewnętrzna umieszczona jest w środku urządzenia, jej oś symetrii pokrywa się z osiami symetrii elektrod zewnętrznych. Jony wprowadzone do analizatora poruszają się dookoła oraz wzdłuż jego osi. Pomiar częstotliwości oscylacji jonów wzdłuż osi analizatora pozwala na obliczenie stosunku masy do ładunku jonu. Orbitrap charakteryzuje się dużą rozdzielczością, która wzrasta wraz

z rozwojem konstrukcji analizatora (obecnie do 240 000 przy pomiarze jonu o stosunku masy do ładunku około 400 Th).

## Detektory

Podstawowymi urządzeniami stosowanymi do przeprowadzenia badań z wykorzystaniem analizy chromatograficznej są chromatografy gazowe, które składają się z następujących elementów. Zadaniem detektora w spektrometrze mas jest rejestracja jonów przechodzących przez analizator. Najprostszym i najstarszym detektorem jonów jest płyta fotograficzna. Obecnie płyty fotograficzne zostały zastąpione detektorami przekazującymi informację w postaci sygnałów elektrycznych. Sygnały te są we współczesnych spektrometrach mas przetwarzane do postaci cyfrowej i dalej przechowywane i analizowane z wykorzystaniem komputerów. Można wyróżnić kilka najczęściej stosowanych typów detektorów:

- Puszka Faradaya – metalowa cylindryczna komora z otworem, przez który wlatują jony. Jony wpadające do detektora trafiają na dno puszki i oddają jej swój ładunek. Powstający w ten sposób prąd jest mierzony. Detektory te charakteryzują się małą czułością.
- **Powielacz elektronowy<sup>4</sup>** – detektor zbudowany jest z serii płytek, przyłączonych do coraz wyższego napięcia. Jony po uderzeniu w pierwszą płytkę (dynodę konwersyjną) powodują emisję elektronów. Elektrony te uderzają w kolejną płytkę (dynody) powodując wybitcie elektronów. Z każdej kolejnej płytki detektora wybijana jest coraz więcej elektronów – sygnał jest wzmacniany. Elektrony trafiają ostatecznie na anodę, powodując przepływ prądu, który jest mierzony. Jednemu rejestrowanemu jonowi odpowiada impuls prądu. W nowszych konstrukcjach powielaczy elektronowych serię dynod zastępuje się zakrzywioną zwiężającą się rurą (powielacz elektronowy o dynodzie ciągłej). Elektrony uderzają wielokrotnie w ściany rury, powodując emisję kolejnych elektronów. Dzięki kaskadowemu wzmocnieniu sygnału powielacze elektronowe są detektorami bardzo czułymi (rys. 5).

### *Dodatkowe informacje:*

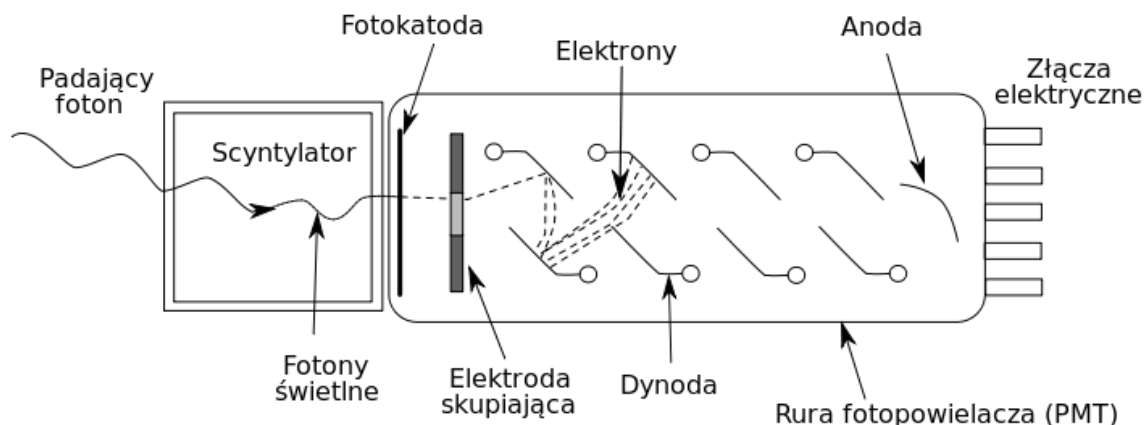
Samodzielne urządzenie lub element innego, będący lampą próżniową wzmacniającą słabe impulsy elektronowych poprzez wykorzystanie emisji wtórnej.

Powielacz składa się z serii elektrod zwanych dynodami podłączonych do coraz wyższego napięcia, wykonywane są ze stopów metali z dodatkiem berylu, a ich powierzchnia poddawana jest procesowi aktywacji. Dynody są odpowiednio ukształtowane tak by elektrony wyemitowane z poprzedniej trafiały na kolejną. Różnica potencjałów między nimi wynosi od 200 do 500 V. Elektron padając na

---

<sup>4</sup> Detektor w aparaturze używanej na ćwiczeniach laboratoryjnych.

dynodę wywołuje emisję wtórną kilku do kilkunastu elektronów. Powielacz zawiera kilka do kilkunastu dynod, ostatnia elektroda nie jest dynodą a anodą, przechwytuje wytworzone elektrony umożliwiając zliczenie ich.



**Rysunek 5.** Detektor promieniowania jonizującego (promieniowanie pada na scyntylator wywołując błysk światła, które pada na fotokatodę wywołując emisję elektronów; elektrony są powielane w powielaczu elektronowym)

- Detektor mikrokanalikowy – detektor zbudowany z płytki z niewielkimi (4-25  $\mu\text{m}$ ) zakrzywionymi otworami. Powierzchnia otworów pokryta jest półprzewodnikiem mającym zdolność emisji elektronów. Na stronie wejściowej płytki utrzymywany jest potencjał ujemny (napięcie rzędu 1 kV) w stosunku do strony wyjściowej. Jony wpadają do kanalików i zderzają się ze ścianami otworów, powodując kaskadową emisję elektronów, podobnie jak w powielaczu elektronowym. Za każdym z kanalików znajduje się metalowa anoda zbierająca elektrony. Prąd powstały w ten sposób jest mierzony.
- Detektor fotopowielaczowy – składający się z dynody konwersyjnej, ekranu fluorescencyjnego i fotopowielacza. Jony wpadające do detektora uderzają w dynodę konwersyjną, powodując emisję elektronów. Elektrony są kierowane na ekran fluorescencyjny przy pomocy pola elektrycznego. Po uderzeniu elektronu w ekran emitowane są fotony, które trafiają do fotopowielacza. Fotopowielacz wzmacnia sygnał, który potem jest rejestrowany. Konstruuje się układy z dwoma dynodami konwersyjnymi, jedna dla jonów dodatnich druga dla jonów ujemnych.
- Detekcja w analizatorze cyklotronowego rezonansu jonów (ICR) oraz Analizator cyklotronowego rezonansu jonów z fourierowską transformacją wyników – analizatory te są jednocześnie detektorami jonów, nie wymagają one instalacji dodatkowych detektorów.



Efektom działania współczesnych spektrometrów mas, niezależnie od zastosowanego analizatora czy detektora, są dane w postaci cyfrowej. Wytworzenie gotowych do analizy widm stosunku masy do ładunku, na podstawie zarejestrowanych sygnałów elektrycznych wymaga zastosowania różnorodnych algorytmów przetwarzania danych. Sposób przetwarzania danych jest zależny od zastosowanego analizatora masy i detektora. Przykładowo dane zarejestrowane przez analizator czasu przelotu (TOF) zawierają informacje o ilości jonów, które trafiły do detektora w określonym czasie. Dane te mogą zostać przeliczone na widmo stosunku masy do ładunku przy wykorzystaniu stworzonej wcześniej krzywej kalibracyjnej urządzenia. Znacznie kosztowniejsze obliczeniowo jest przetwarzanie danych rejestrowanych przez analizatory wykorzystujące fourierowską transformację wyników takie jak FT-ICR czy Orbitrap. Analizatory te rejestrują chwilowe natężenie pola elektrycznego fali elektromagnetycznej, przebieg ten jest przetwarzany na widmo częstotliwości przy pomocy transformaty Fouriera. Powstałe w ten sposób widmo częstotliwości przeliczane jest na widmo stosunku masy do ładunku. Ze względu na dużą ilość rejestrowanych danych i kosztowne obliczeniowo przetwarzanie informacji, budowa spektrometrów mas z furierowską transformacją wyników stała się możliwa dzięki rozwojowi informatyki. Większość obecnie produkowanych spektrometrów mas wyposażona jest we wbudowane komputery służące do sterowania pracą analizatorów oraz wstępnego przetwarzania danych wytwarzanych przez spektrometr mas. Komputery wewnętrzne spektrometru mas są połączone z komputerem na zewnątrz spektrometru przy pomocy sieci Ethernet, połączenia USB lub specyficznej magistrali komunikacyjnej opracowanej przez producenta spektrometru. Komputer zainstalowany na zewnątrz spektrometru pozwala użytkownikowi na sterowanie spektrometrem, zapisuje wstępnie przetworzone dane nadające się do analizy takie jak widma stosunku masy do ładunku, chromatogramy (jeśli spektrometr pracuje w połączeniu z chromatografem) oraz informacje diagnostyczne dotyczące pracy samego spektrometru (temperatury podzespołów spektrometru, napięcia elektryczne i częstotliwości prądu poszczególnych elementów źródła jonów, optyki jonowej, analizatorów i detektorów, itp.).

## **Klasyczna technika identyfikacji związków chemicznych**

Klasyczna technika spektroskopii masowej polega na umieszczaniu w komorze jonizacyjnej czystych związków chemicznych, które następnie ulegają fragmentacji z użyciem techniki FAB lub EI. Widma czystych związków chemicznych otrzymywane techniką FAB lub EI przy określonej energii bombardujących cząstek prowadzą zawsze do takiego samego obrazu fragmentacji cząsteczki. Jednocześnie niezwykle rzadko zdarza się, aby dwa różne związki chemiczne fragmentowały się w identyczny sposób. Widma masowe mogą być zatem z powodzeniem

stosowane do identyfikacji związków chemicznych, aczkolwiek nie ze 100%-ową pewnością. Dzięki temu, że określone grupy związków chemicznych ulegają fragmentacji w określony sposób, widma masowe umożliwiają też określenie prawdopodobnej struktury związków. Analizowanie widm masowych pod tym kątem jest jednak dość kłopotliwe i nie zawsze prowadzi do jednoznacznych konkluzji. Spektroskopia widm masowych jest stosowana jako komplementarna do spektroskopii NMR i spektroskopii IR metoda analizy przy ustalaniu struktur związków organicznych.

## **Połączenie spektrometrii masowej z chromatografią**

W analizach mających na celu identyfikację substancji zwykle ma się do czynienia z mieszaninami związków chemicznych. Identyfikacja wielu związków chemicznych znajdujących się w jednej próbce jest zwykle niemożliwa, jeśli stosuje się tylko spektrometr mas. Problem ten można rozwiązać, łącząc spektrometrię mas z różnymi technikami rozdzielania substancji, zwykle z chromatografią. Metodami najczęściej stosowanymi w połączeniu ze spektrometrią mas są chromatografia gazowa (GC) i wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC).

W układzie takim wszystkie substancje wychodzące z chromatografu kierowane są do źródła jonów w spektrometrze mas. Podczas analizy mieszanin, z chromatografu wydostają się kolejne, rozdzielone substancje. Spektrometr nie analizuje całej mieszaniny w jednym momencie, tylko kolejno poszczególne związki chemiczne. Oprócz informacji o masach i wzorze fragmentacji substancji podawanych przez spektrometr mas otrzymujemy informację o czasie retencji związków na kolumnie chromatografu.

Podczas analiz można mieć do czynienia z tak złożonymi mieszaninami, że w jednym momencie z chromatografu wychodzić będzie wiele związków chemicznych. W takich sytuacjach można użyć tandemowego spektrometru mas połączonego z chromatografem. W przypadku mniej złożonych mieszanin można zamiast chromatografii zastosować rozdział związków w pierwszym analizatorze tandemowego spektrometru mas.

Spektrometria mas bywa często łączona z elektroforezą kapilarną, która nie jest klasyfikowana jako metoda chromatograficzna. Elektroforeza kapilarna podobnie jak chromatografia cieczowa służy do rozdzielania substancji w fazie ciekłej. Systemy, w których połączono spektrometr z elektroforezą kapilarną, służą zwykle do analizy białek i kwasów nukleinowych.

Najczęściej stosowane konfiguracje systemów chromatograficznych ze spektrometrami mas:

- Chromatografia gazowa i spektrometr mas (GC-MS) – chromatograf rozdziela analizowaną próbkę na pojedyncze związki chemiczne, które są kolejno kierowane do spektrometru mas celem ich jednoznacznej identyfikacji. Technika ta określana skrótem GCMS jest powszechnie stosowana w przemyśle chemicznym i spożywczym, do analizy

zanieczyszczeń środowiska, w badaniach biochemicznych, toksykologii, w badaniu próbek moczu i krwi sportowców w ramach testów antydopingowych.

- Chromatografia cieczowa i spektrometr mas (LC-MS) – wysokociśnieniowe chromatografy cieczowe (HPLC) są łączone ze spektrometrami mas. Najczęściej stosowanym w tym przypadku źródłem jonów jest elektrozpylacz (ESI). W układach tych stosuje się często spektrometry tandemowe ze względu na dużą złożoność analizowanych próbek. Systemy takie są zwykle stosowane w badaniach proteomicznych do identyfikacji białek ze złożonych mieszanin, wykrywania zanieczyszczeń środowiska oraz w przemyśle spożywczym.

## Zastosowanie spektrometrii masowej w odlewnictwie

Proces produkcji odlewów to szereg czynności, na które składa się między innymi: przygotowanie form i rdzeni, topienie w piecach ciekłego metalu, zalewanie form, chłodzenie i wybijanie odlewów z form. Wiąże się to z występowaniem szeregu niepożądanych zjawisk, które mogą wynikać z błędu załogi bądź też wypadków losowych.

Do takich zjawisk można zaliczyć wydzielanie się gazów z form odlewniczych. Dochodzi do niego głównie podczas procesu zalewania formy ciekłym metalem czy jej stygnięcia. Intensywność wydzielania gazów jest uzależniona w szczególności od rodzaju stosowanego spoiwa, głównie zastosowanej w procesie technologicznym żywicy. Oprócz tego znaczący wpływ mają inne parametry procesu, do których zalicza się: temperaturę zalewania formy ciekłym metalem czy czas stygnięcia formy. Celem każdego procesu technologicznego jest uzyskać jak najlepszy odlew. Należy jednak uwzględnić także aspekty związane z ochroną środowiska i negatywnym wpływem na organizm ludzki.

Do aspektów środowiskowych w procesie zalewania ciekłym metalem i stygnięcia form można zaliczyć:

- emisję pyłów oraz powstawanie odpadów,
- emisję zanieczyszczeń organicznych pochodzących z pirolizy i termicznego rozkładu spoiwa, powłok ochronnych, czernienia formy (fenol, formaldehyd, aminy, cyjanowodór, WWA, BTEX, LZO),
- emisję odorów i hałas.

Emisja niebezpiecznych związków gazowych w procesach odlewniczych ma dwa zasadnicze źródła emisji gazów. Pierwsze z nich stanowi parowanie lotnych składników mas, drugie rozkład spoiw w wysokiej temperaturze, co stanowi proces dominujący. Wysoka temperatura inicjuje reakcje chemiczne i powstawanie nowych związków, których nie zawiera spoiwo wyjściowe.

Do analizy związków powstających w procesach odlewniczych bardzo przydatna jest technika chromatografii gazowej sprzężona ze spektroskopią masową (GC/MS). Jej zaletą jest między innymi możliwość użycia bardzo małej ilości próbki analizowanej substancji (około 1  $\mu$ l lub 1 mg).

## Rodzaje jonów powstających podczas jonizacji

### Pojęcia podstawowe:

- **jonizacja** – oderwanie od cząsteczki lub atomu jednego lub kilku elektronów i utworzeniu jonu dodatniego;
- **fragmentacja** – rozpad jonu (powstałego w wyniku jonizacji) na różne fragmenty (części) naładowane dodatnio lub obojętne.

Rodzaje jonów powstających podczas jonizacji:

- jony dodatnie (kationy) – powstałe w wyniku oderwania od cząsteczek macierzystych jednego lub więcej elektronów (badanie kationów – podstawa spektrometrii mas:  $X \rightarrow X^+ + e$ );
- jony ujemne – powstaje ich ok. 0,1 – 1 % kationów ( $X + e \rightarrow X^-$ );
- podział jonów pod względem składu:
  - jony cząsteczkowe (in. molekularne) – powstają przez utratę lub zyskanie elektronu przez cząsteczkę ( $X + e \rightarrow X^+ + 2e$ ), jony cząsteczkowe, które dotrą w niezmienionej postaci do detektora utworzą tzw. pasmo macierzyste (zastosowanie: określenie masy molowej związku);
  - jony fragmentacyjne (utworzone wskutek utraty jednego lub kilku fragmentów z jonu macierzystego, tabela 1);

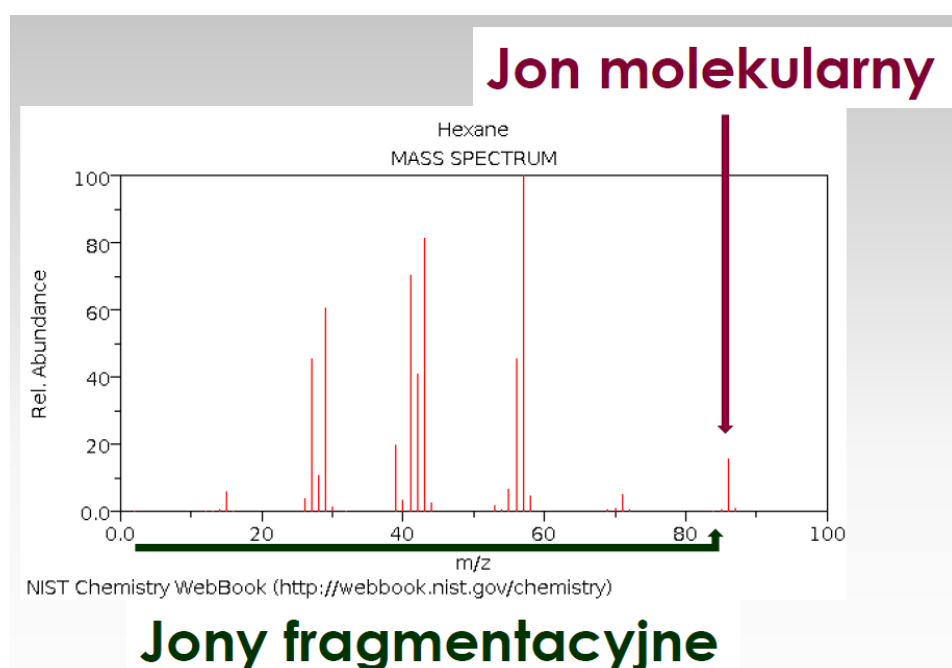


Tabela 1. Typowe jony fragmentacyjne

m/z [amu]	budowa	m/z [amu]	budowa
15	CH <sub>3</sub>	31	CH <sub>3</sub> O
17	OH	33	SH, CH <sub>2</sub> F
18	H <sub>2</sub> O	34	H <sub>2</sub> S
19	H <sub>3</sub> O, F	35(37)	Cl
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CN	36(38)	HCl
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO, H <sub>2</sub> CN	41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , CHO	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N
30	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>3</sub> CO

- podział jonów ze względu na trwałość:
  - jony stabilne (jony, które po wytworzeniu w komorze jonizacyjnej przebywają drogę między komorą a detektorem bez rozpadu, gdzie średni czas przebiegu to  $10^{-5}$  s, czas przelotu jonu przez układ analizatora jest wprost proporcjonalny do masy jonu i odwrotnie proporcjonalny do ładunku i napięcia przyspieszającego);
  - jony metastabilne (jony, który opuszczają komorę jonizacyjną, lecz rozkładają się przed dotarciem do detektora).

## Interpretacja widma masowego

### Rodzaje jonów na widmie masowym (podstawy)

Związki organiczne poddane działaniu strumienia elektronów o odpowiedniej energii ulegają rozpadom, z których najprostszy polega na utracie przez cząsteczkę jednego elektronu i utworzeniu jonu molekularnego (cząsteczkowego, masowego, macierzystego), oznaczanego  $M^+$  i pojawiającego się na widmie masowym przy największych wartościach m/z (nie licząc pików jonów izotopowych).

**W spektrometrach z jonizacją EI wartość m/z odpowiadająca jonowi molekularnemu, ze względu na bardzo małą masę elektronu, jest równa masie cząsteczkowej badanego związku.**

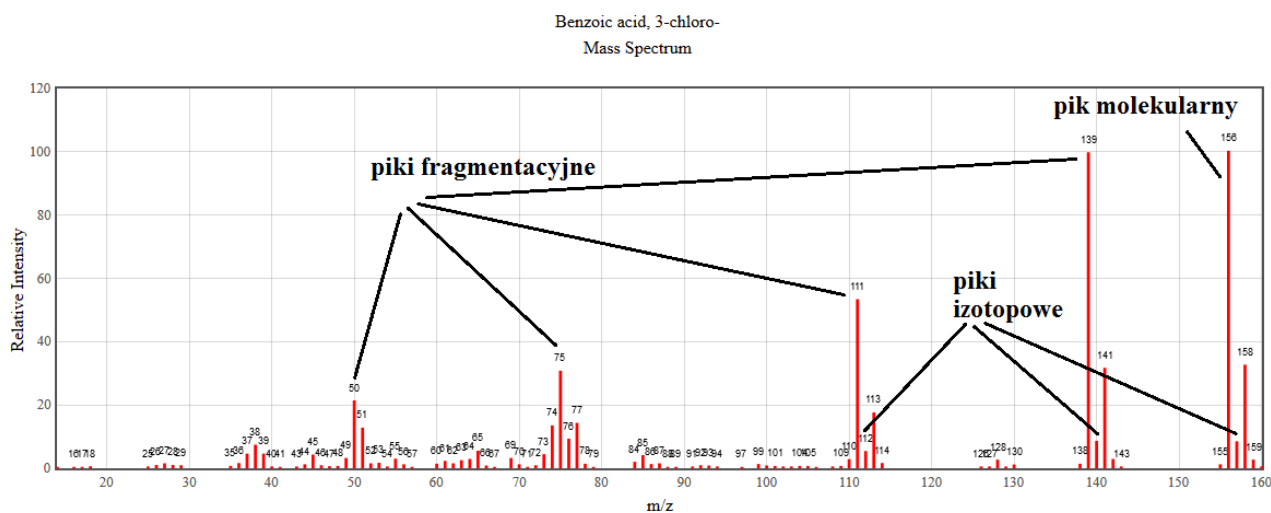
Masa jonu  $M^+$  odpowiada zawsze masie cząsteczki złożonej z najlżejszych izotopów.

Jon molekularny może ulegać dalszym rozpadom dając obojętne cząsteczki, rodniki oraz dodatnio naładowane jony fragmentacyjne. Jony fragmentacyjne powstają zarówno przez rozpad wiązań, jak i poprzez różnego rodzaju przegrupowania, związane z tworzeniem nowych wiązań lub przeniesieniem atomu wodoru w obrębie cząsteczki. Ten sam związek może ulegać fragmentacjom

na różnych niezależnych od siebie drogach. Intensywność pików jonu fragmentacyjnego zależy od szybkości tworzenia tego jonu i szybkości jego dalszego rozpadu w reakcjach następczych (fragmentacja wieloetapowa). W związkach organicznych rozpadowi ulegają przede wszystkim wiązania słabe o niskiej energii, natomiast wiązania wielokrotne (C=C, C=O, C≡N) rzadko ulegają bezpośredniemu rozpadowi. Intensywność pików pochodzących od jonów fragmentacyjnych opiera się między innymi na:

- trwałości karbokationów związanej ze wzrostem ich rzędowości ( $\text{CH}_3^+ < \text{RCH}_2^+ < \text{R}_2\text{CH}^+ < \text{R}_3\text{C}^+$ );
- trwałości kationów aromatycznych (kationu cyklopropenylowego i tropyliowego);
- możliwości wydzielenia w procesie fragmentacji stabilnych cząsteczek obojętnych, takich jak  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCl}$ .

W spektrometrze masowym detektor rozróżnia jony różniące się masą o jedną jednostkę masy atomowej (lub w dokładniejszych spektrometrach o jej ułamkową część). Dlatego każdy jon molekularny lub fragmentacyjny może pojawić się jako układ kilku pików pochodzących od jonów o tym samym składzie pierwiastkowym, ale zbudowanych z różnych izotopów. Wzajemna wysokość tych pików jest zależna od procentowej zawartości określonego izotopu w przyrodzie. Ponieważ najlżejsze izotopy pierwiastków występują najczęściej, najwyższy pik odpowiada jonowi zbudowanemu z najlżejszych izotopów. Obok niego w kierunku wyższych wartości  $m/z$  pojawiają się piki izotopowe.



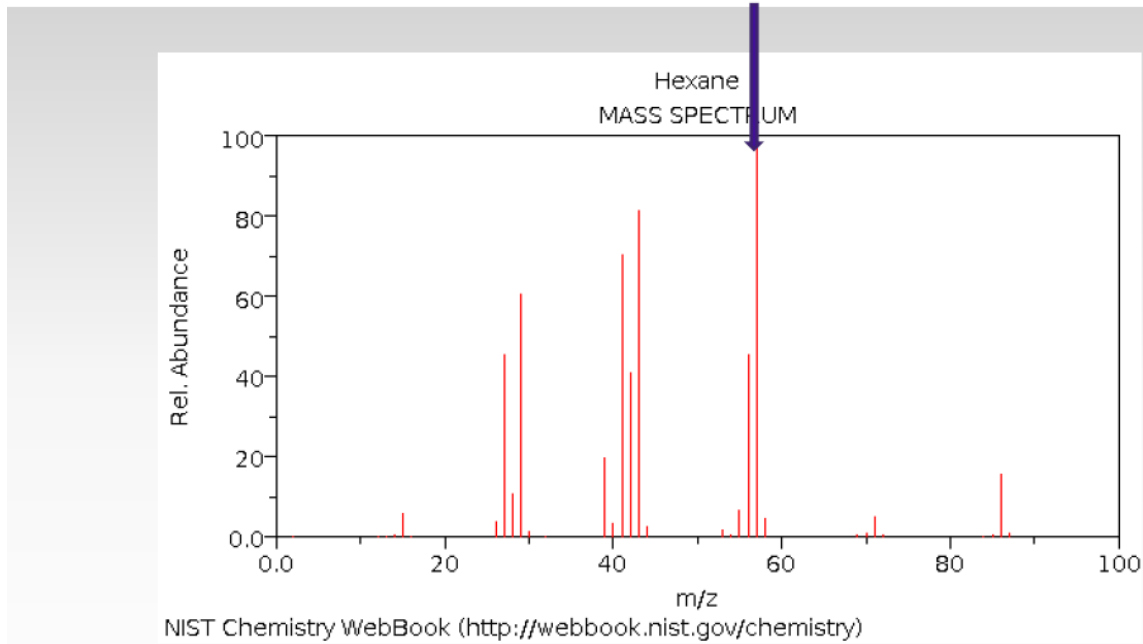
**Rysunek 6.** Widmo masowe kwasu p-chlorobenzoesowego z zaznaczonymi rodzajami pików

### Umówmy teraz wszystko na konkretnym przykładzie:

Pierwszym etapem spektrometrii mas jest wytworzenie jonów substancji organicznej powodowane np. bombardowaniem (jonizacją) elektronami. Tak utworzony **jon molekularny** ulega następnie fragmentacji do rodnika i kationu parzystoelektronowego bądź jonu

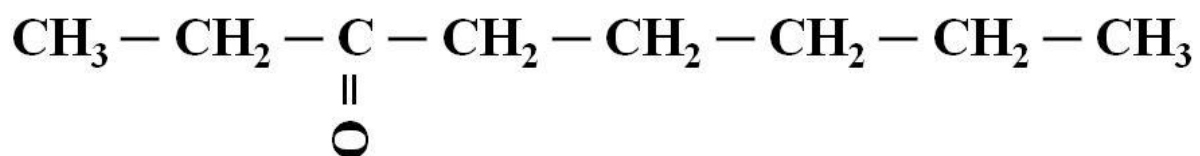
nieparzystoelektronowego (kationorodnika) i cząsteczki obojętnej. Każdy z pierwotnych **jonów fragmentacyjnych**, utworzonych bezpośrednio z jonu molekularnego, może z kolei ulegać dalszej fragmentacji. Najbardziej intensywnemu pikowi w widmie jest przypisywana abundancja 100 % i nazywana **pikiem podstawowym**. Intensywność pozostałych pików przedstawia się jako, wyrażony w procentach, stosunek do intensywności piku podstawowego. Jony dostarczają informacji o naturze i strukturze cząsteczki, z której powstały w wyniku rozpadu. W widmie czystej substancji jon molekularny będzie ostatni i odpowiadał on będzie masie cząsteczkowej substancji.

## Jon/pik podstawowy/ główny



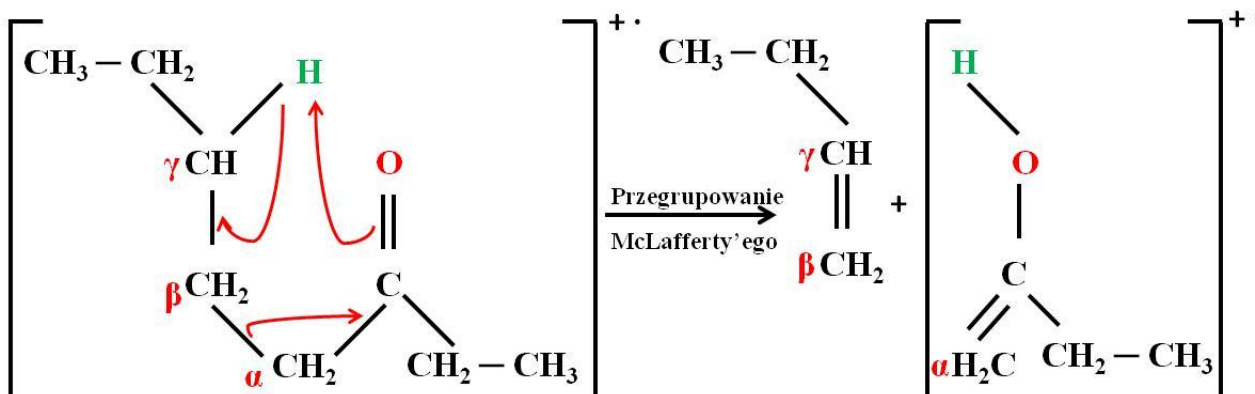
### SPEKTROMETRIA MAS NA PRZYKŁADZIE OKTAN-3-ONU.

Masa cząsteczkowa  $C_8H_{16}O = 128 \text{ g/mol}$ .



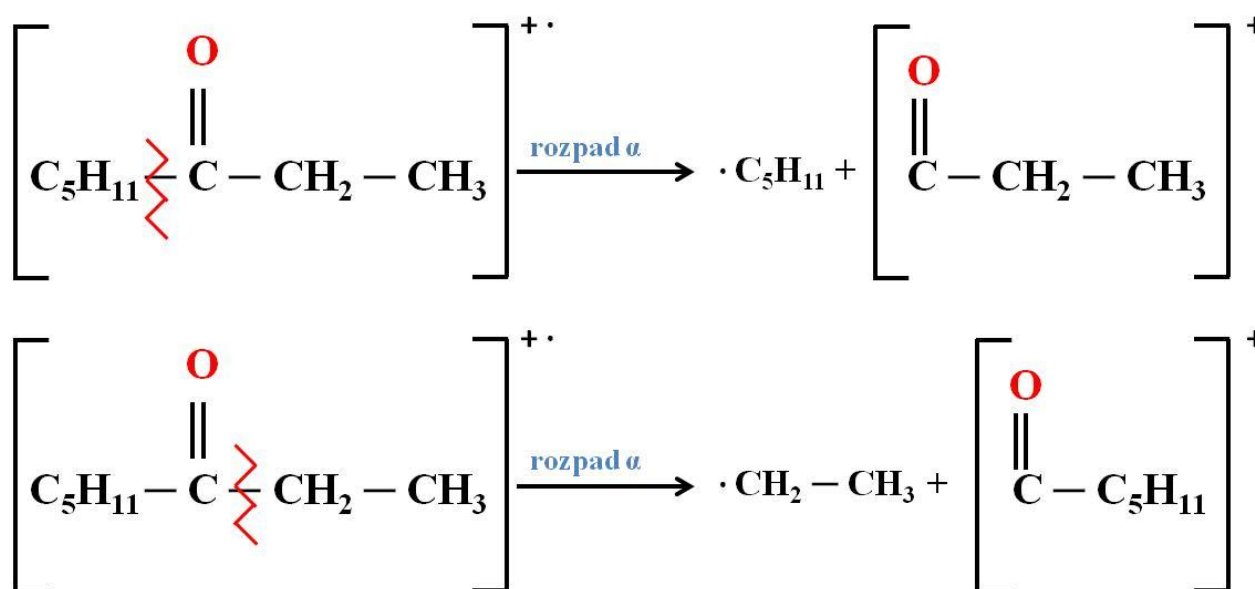
Poszczególne grupy związków ulegają charakterystycznym dla siebie przegrupowaniom oraz rozszczepieniom w źródle jonizacji podczas badania spektrometrycznego.

Przegrupowanie McLaferty'ego: alifatyczne aldehydy i ketony, które mają atomy wodoru przy atomach węgla  $\gamma$  (gamma), ulegają charakterystycznemu rozszczepieniu cząsteczki. Atom wodoru zostaje przeniesiony z atomu węgla  $\gamma$  do karbonylowego atomu tlenu, pęka wiązanie między atomem węgla  $\alpha$  i atomem węgla  $\beta$  i tworzy się obojętny fragment alkenowy. Ładunek pozostaje we fragmencie zawierającym atom tlenu. *Na przykładzie oktan-3-onu:*

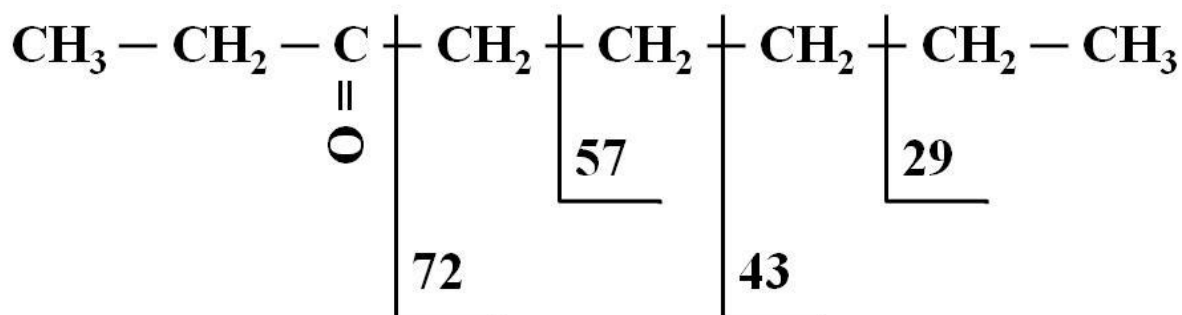


Rozpad  $\alpha$ : Oprócz fragmentacji powstałej w wyniku przegrupowania McLafferty'ego, w ketonach i aldehydach następuje również rozszczenie wiązania między grupą karbonylową i atomem węgla  $\alpha$ . Rozpad  $\alpha$  prowadzi do utworzenia obojętnego rodnika i kationu zawierającego atom tlenu.

Na przykładzie oktan-3-onu:

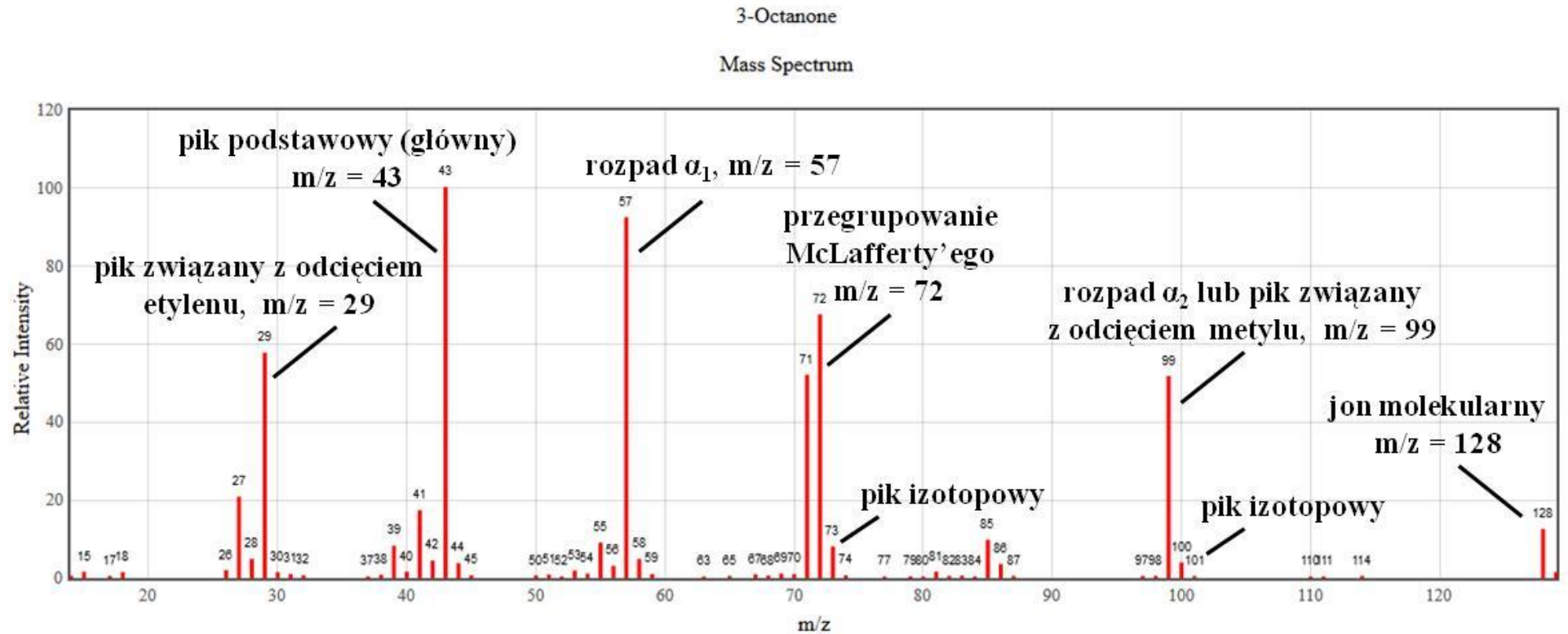


Interpretacja pęknięcia wiązań C-C:





Ostateczna interpretacja:



# Literatura

- [1] Andrzej Cygański A.: Metody spektroskopowe w chemii analitycznej. ISBN 978-83-63623-18-0.
- [2] Augustyniak W.: Spektrometria mas. Prezentacja 2015.
- [3] Boatto G.i in.: Determination of phenol and o-cresol by GC/MS in a fatal poisoning case. *Forensic Science International* 139 (2004) 191-194.
- [4] Czerwicka M.: Najnowsze trendy w inżynierii materiałowej - metody badań materiałów - spektrometria masowa. Zakład Analizy Środowiska, Wydział Chemii UG, Wykłady 2012.
- [5] Drożdż B.: Spektroskopia Masowa. Uniwersytet Jagielloński, Collegium Medicum, Katedra Chemii Organicznej, Kraków 2011.
- [6] Fletcher JS., Vickerman JC.: Secondary ion mass spectrometry: characterizing complex samples in two and three dimensions. „*Anal Chem*”. 85 (2013) 610-639.
- [7] Honour J.: Gas chromatography-mass spectrometry. „*Methods Mol Biol*”. 324 (2006) 53-74.
- [8] [http://www.icho.edu.pl/materialy\\_do\\_wykladow/witold\\_danikiewicz](http://www.icho.edu.pl/materialy_do_wykladow/witold_danikiewicz), 2015-03-29.
- [9] <http://www.thermoscientific.com>, 2015-09-19.
- [10] [https://pl.wikipedia.org/wiki/Spektrometria\\_mas](https://pl.wikipedia.org/wiki/Spektrometria_mas), 2016-01-18.
- [11] Jonscher KR., Yates JR.: The quadrupole ion trap mass spectrometer--a small solution to a big challenge. „*Anal Biochem*”. 244 (1997) 1-15.
- [12] Kotarba A., Legutko. P: Spektrometria mas w badaniu materiałów. Uniwersytet Jagielloński, Prezentacja 2006.
- [13] Mass Spectrometry. A textbook. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2011.
- [14] Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN 2007.
- [15] Nicole J.: Fourier Transform Ion Cyclotron – Mass Spectrometry 2008.
- [16] Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne: Farmakopea Polska X. Warszawa: Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych 2014.
- [17] Sharon M.. Biochemistry. Structural MS pulls its weight. „*Science*”. 340 (2013) 1059-1060.
- [18] Siuzdak G.: Mass spectrometry for biotechnolog. San Diego, Calif.: Academic Press 1996.
- [19] Szymański Ł., Żymankowska-Kumon S.: Zastosowanie analizy chromatograficznej w odlewnictwie. *Archives of Foundry Engineering* 13/sp. iss. 3 (2013) 167-170.
- [20] Tanaka K.: The origin of macromolecule ionization by laser irradiation (Nobel lecture). „*Angew Chem Int Ed Engl*”. 42 (2003) 3860-3870.
- [21] Witkiewicz Z., Hepter J.: Chromatografia gazowa. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.

**Polecane biblioteki do analizy widm masowych:**

<http://www.massbank.jp> --- MassBank

<http://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm> -- Scientific Instrument Services

<http://chemdata.nist.gov/> -- Mass Spectrometry Data Center