

Задача 25. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия основана на образовании пучка ионов-фрагментов, образующихся при бомбардировке исследуемых молекул электронами высокой энергии. Образующиеся фрагменты разделяют с помощью электрического или магнитного полей. Разделяются частицы с разным отношением массы к заряду (m/z) или, поскольку большинство частиц имеет заряд $z = 1$, с разными массами.

Способность масс-спектрометра различать массы обычно выражается *разрешением*, которое определяется как $R = m / \Delta m$, где Δm – разность масс между двумя соседними разрешенными пиками, а m – номинальная масса, соответствующая первому пику. Например, чтобы различить два иона $C_2H_4^+$ и CH_2N^+ , которые имеют одинаковую *номинальную массу* ($m = 28$), но разные *точные массы* (28.0313 и 28.0187, соответственно), прибор должен иметь разрешение не меньше, чем $R = 28 / (28.0313 - 28.0187) \approx 2200$. Более дешевые спектрометры с низким разрешением ($R \approx 300-1000$) могут различать простые ионы с относительно низкими молекулярными массами.

Изотопные пики в масс-спектрометрии

Даже в спектрометрах с низким разрешением один и тот же ионный фрагмент может давать несколько близких пиков с разной номинальной массой, которые соответствуют ионам с одинаковым химическим, но разным изотопным составом. Например, ион CH_3^+ может давать пики с массами от 15 ($^{12}C^1H_3^+$) до 19 ($^{13}C^2H_3^+$).

Относительная интенсивность пиков, соответствующих разным изотопам, зависит от природного изотопного состава каждого элемента. Изотопный состав углерода: 98.90% ^{12}C и 1.10% ^{13}C , водорода: 99.985% 1H и 0.015% 2H . Следовательно, самый интенсивный пик ($M = 15$) относится к самому распространенному $^{12}C^1H_3^+$, следующий по интенсивности ($M + 1 = 16$) соответствует двум частицам: $^{13}C^1H_3^+$ и $^{12}C^1H_2^2H^+$, тогда как пик $M + 4$, соответствующий $^{13}C^2H_3^+$, имеет практически нулевую интенсивность, т.к. состоит только из мало распространенных изотопов.

Ниже приведен расчет интенсивности пиков иона CH_2Cl^+ на основании изотопного состава C, H и Cl (75.77% ^{35}Cl и 24.23% ^{37}Cl).

Фрагмент $M = 49$	$^{12}C^1H_2^{35}Cl:$	$0.989 \times (0.99985)^2 \times 0.7577 =$	0.7491
Фрагменты $M + 1 = 50$	$^{13}C^1H_2^{35}Cl:$	$0.011 \times (0.99985)^2 \times 0.7577 =$	0.00833
	$^{12}C^2H^1H^{35}Cl:$	$0.989 \times 0.00015 \times 0.99985 \times 0.7577 =$	0.00011
	$^{12}C^1H^2H^{35}Cl:$	$0.989 \times 0.99985 \times 0.00015 \times 0.7577 =$	0.00011
		<u>Всего</u>	0.00855
Фрагменты $M + 2 = 51$	$^{13}C^2H^1H^{35}Cl:$	$0.011 \times 0.00015 \times 0.99985 \times 0.7577 =$	1.25×10^{-6}
	$^{13}C^1H^2H^{35}Cl:$	$0.011 \times 0.99985 \times 0.00015 \times 0.7577 =$	1.25×10^{-6}
	$^{12}C^1H_2^{37}Cl:$	$0.989 \times (0.99985)^2 \times 0.2423 =$	0.240
		<u>Всего</u>	0.240

Фрагменты $M + 3 = 52$	$^{13}\text{C}^2\text{H}_2^{35}\text{Cl}$:	$0.011 \times (0.00015)^2 \times 0.7577 =$	1.9×10^{-10}
	$^{13}\text{C}^1\text{H}_2^{37}\text{Cl}$:	$0.011 \times (0.99985)^2 \times 0.2423 =$	0.00266
	$^{12}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{37}\text{Cl}$:	$0.989 \times 0.99985 \times 0.00015 \times 0.2423 =$	3.59×10^{-5}
	$^{12}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$:	$0.989 \times 0.00015 \times 0.99985 \times 0.2423 =$	3.59×10^{-5}
		<u>Всего</u>	0.0027
Фрагменты $M + 4 = 53$	$^{13}\text{C}^2\text{H}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$:	$0.011 \times 0.00015 \times 0.99985 \times 0.2423 =$	4.0×10^{-7}
	$^{13}\text{C}^1\text{H}^2\text{H}^{37}\text{Cl}$:	$0.011 \times 0.99985 \times 0.00015 \times 0.2423 =$	4.0×10^{-7}
	$^{12}\text{C}^2\text{H}_2^{37}\text{Cl}$:	$0.989 \times (0.00015)^2 \times 0.2423 =$	5.4×10^{-9}
		<u>Всего</u>	8.1×10^{-7}
Фрагмент $M + 5 = 54$	$^{13}\text{C}^2\text{H}_2^{37}\text{Cl}$:	$0.011 \times (0.00015)^2 \times 0.2423 =$	6×10^{-11}

Интенсивность каждого пика от M до $M + 5$ пропорциональна относительному количеству каждого фрагмента, а расчет этого количества основан на суммировании вероятностей всех комбинаций изотопов с одинаковой номинальной массой. Самый интенсивный пик называют *базовым*, а *относительные интенсивности* остальных пиков выражают в процентах от интенсивности базового пика.

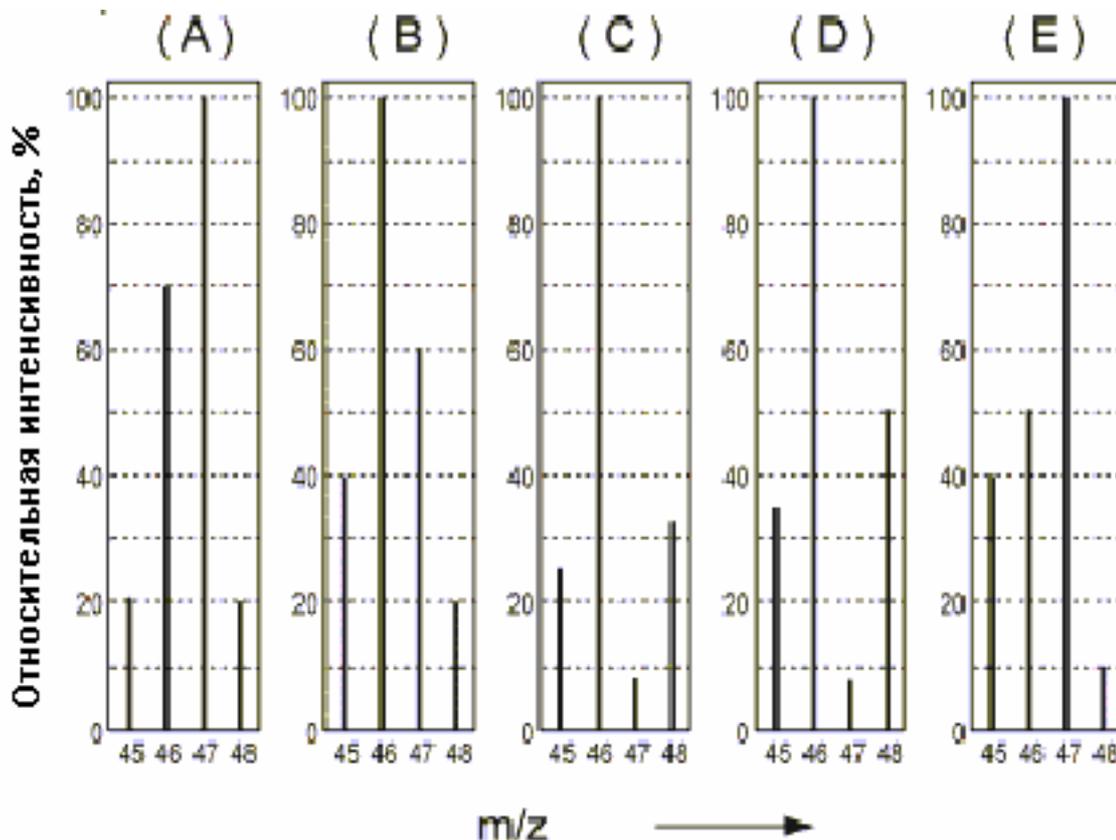
Очевидно, что в разобранный пример (ион CH_2Cl^+), фрагмент с $M = 49$ дает базовый пик (относительная интенсивность 100%). Относительные интенсивности всех фрагментов:

$M = 49$:	100%
$M + 1 = 50$:	$(0.00855/0.7491) \times 100\% = 1.14\%$
$M + 2 = 51$:	$(0.240/0.7491) \times 100\% = 31.98\%$
$M + 3 = 52$:	$(0.0027/0.7491) \times 100\% = 0.36\%$
$M + 4 = 53$:	$(8.1 \times 10^{-7}/0.7491) \times 100\% = 1 \times 10^{-4}\%$
$M + 5 = 54$:	$(6 \times 10^{-11}/0.7491) \times 100\% = 8 \times 10^{-9}\%$

(апплет, демонстрирующий изотопные эффекты в масс-спектрометрии, можно найти на сайте http://www.chem.uoa.gr/applets/appletMS/appl_MS2.html)

25-1. Природный кремний состоит из трех стабильных изотопов: ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , а природный хлор – из двух стабильных изотопов: ^{35}Cl , ^{37}Cl . Сколько изотопных линий можно наблюдать у иона SiCl_2^+ ?

25-2. Изотопный состав бора: ^{10}B 19.9%, ^{11}B 80.1%, а хлора: ^{35}Cl 75.77%, ^{37}Cl 24.23%. Какой из приведенных масс-спектров (A – E) соответствует иону BCl^+ ?



25-3. Все нижеперечисленные ионы: (а) N_2^+ , (б) CO^+ , (в) CH_2N^+ , (г) $C_2H_4^+$ имеют одну и ту же номинальную массу $M = 28$ и не могут быть разрешены обычным спектрометром низкого разрешения. Тем не менее, измеряя относительную интенсивность пика $M + 1$, эти ионы можно различить. Укажите ионный фрагмент, у которого относительная интенсивность пика $M + 1$ равна 1.15%. Используйте изотопный состав элементов:

H: 1H : 99.985% 2H : 0.015%
 C: ^{12}C : 98.9% ^{13}C : 1.1%
 N: ^{14}N : 99.634% ^{15}N : 0.366%
 O: ^{16}O : 99.762% ^{17}O : 0.038% ^{18}O : 0.20%