

Phổ Khối Lượng

Mass Spectrometry

ThS. Đặng Hoàng Phú

dhphu@hcmus.edu.vn

Phổ Khối Lượng

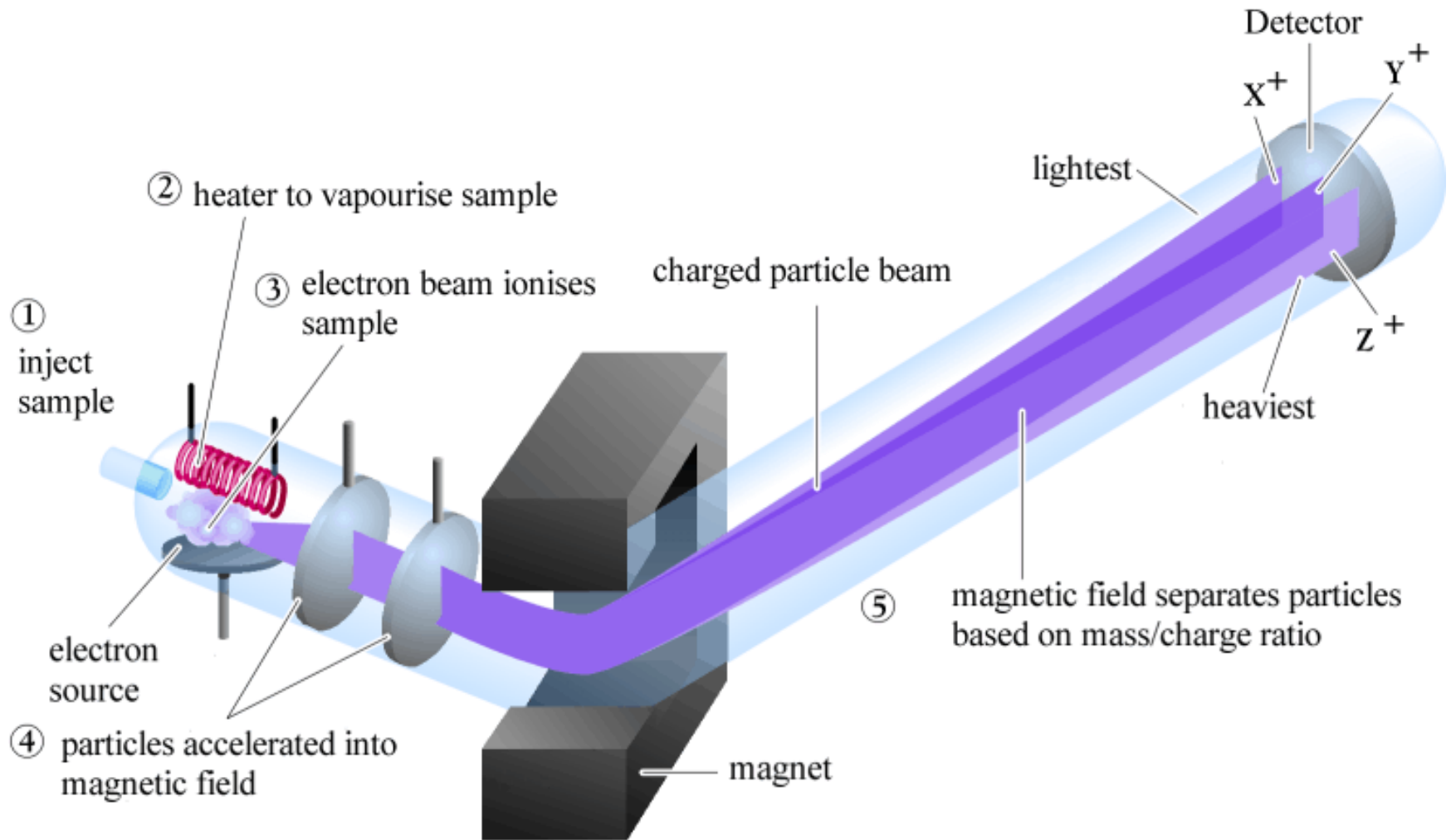
Mass Spectrometry

- Với các phương pháp phổ IR, UV, NMR, phân tử được giữ nguyên để nghiên cứu, còn trong phương pháp khối phổ người ta lại “bắn phá” phân tử để nghiên cứu chúng.
- MS là phương pháp xác định phân tử lượng của một chất. Phương pháp phân tích nguyên tố chỉ cho biết tỷ lệ giữa các nguyên tử trong phân tử và có sai số lớn, trong khi MS cho biết chính xác trọng lượng phân tử dựa vào sự phân mảnh.

I. Nguyên Tắc Chung

- Chuyển chất nghiên cứu thành thể khí ở áp suất thấp và nhiệt độ thích hợp.
- Tạo ra các ion từ phân tử khí này.
- Phân tách các ion này và ghi lại tín hiệu theo tỷ số $\frac{m}{z}$

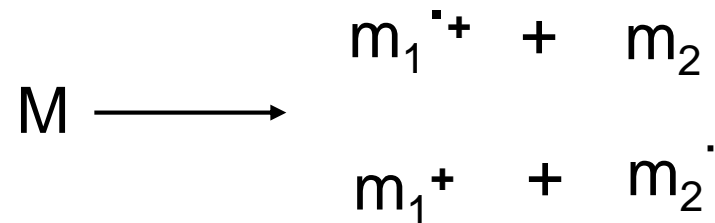
I.1. Nguyên Lý Hoạt Động



Với khối phổ đơn giản sử dụng nam châm từ, các phân tử hữu cơ ở thể hơi ($p < 10^{-7}$ mm Hg) chịu tác dụng của sự bắn phá của chùm e^- có năng lượng cao ~ 70 eV, phân tử hóa chất bị ion hóa mất đi 1 e^- để cho ra ion phân tử $M^{+\bullet}$ (Molecular Ion).



Ion phân tử tiếp tục bị cắt đoạn để cho ra một cặp phân đoạn:



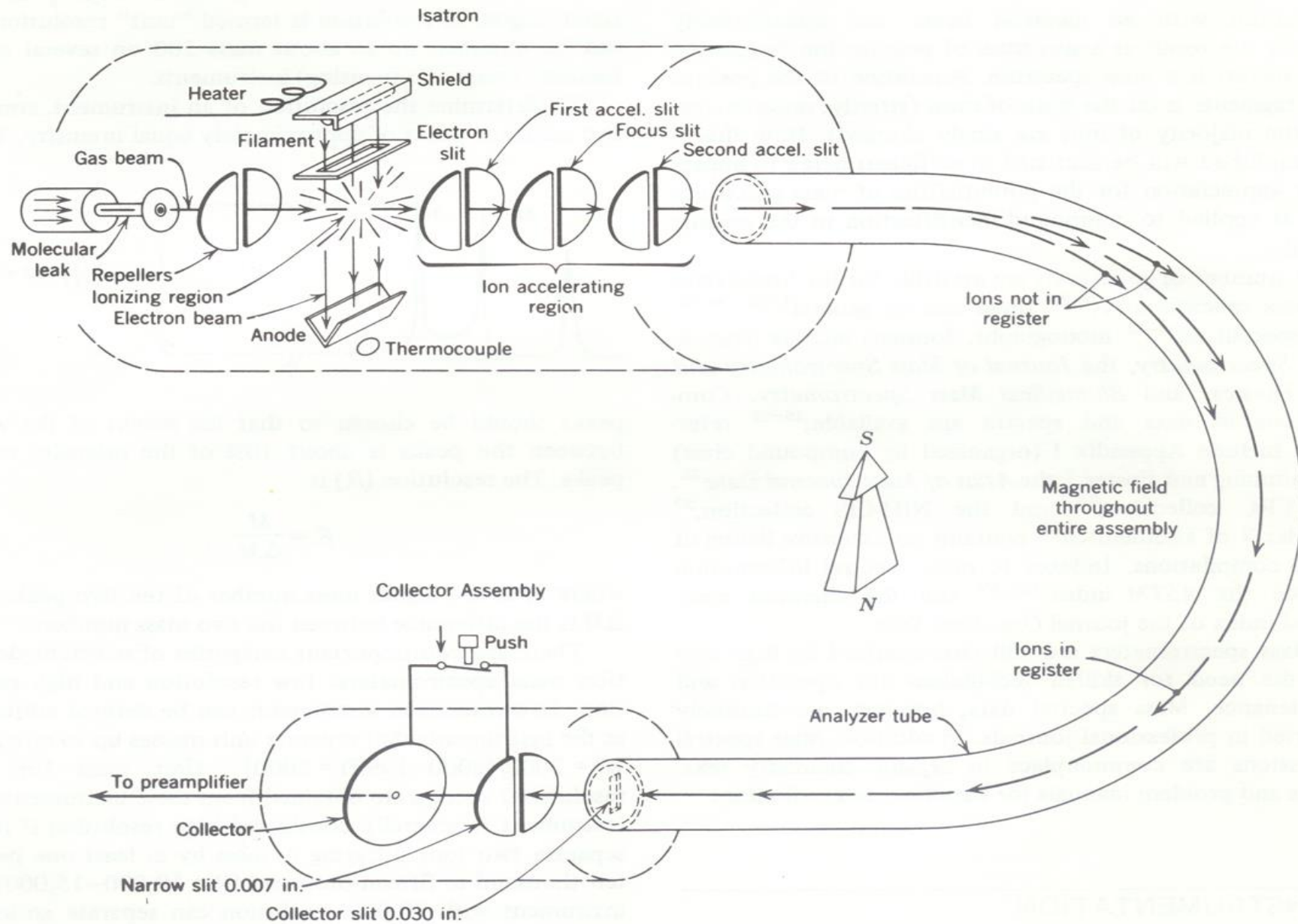
Quá trình cứ thế tiếp tục để cho ra những đoạn ion dương nhỏ hơn

➤ Các ion dương này được tăng tốc bằng một điện trường và sau đó được đưa vào một từ trường. Tại đây, các ion được tách ra theo thứ tự $\frac{m}{z}$

m : khối lượng của đoạn ion

z : điện tích của ion (thông thường $z = 1$)

➤ Các ion nêu trên lần lượt được đưa vào bộ dò tạo ra dòng điện được khuếch đại hóa và được ghi nhận trên máy ghi dưới dạng một giản đồ gọi là khối phổ. Trong đó, trục hoành biểu diễn các trị số $\frac{m}{z}$, trục tung ghi cường độ của mỗi loại ion $\frac{m}{z}$



I.2. Phương Trình Cơ Bản Để Tách Ion

Sau khi ion dương ra khỏi điện trường, nó sẽ có vận tốc v xác định bởi hệ thức:

$$\frac{1}{2} m v^2 = Z U \implies v^2 = \frac{2 Z U}{m} \quad (1)$$

Z : Điện tích của ion m

U : Hiệu điện thế tạo ra từ trường

Từ trường U tạo trên ion dương một **lực hướng tâm** là: $Z H v$ (H : cường độ của từ trường). Ion dương chuyển động trên quỹ đạo tròn có bán kính r với **lực ly tâm** là: $\frac{m v^2}{r}$

❖ Điều kiện cân bằng: Lực ly tâm = Lực hướng tâm

$$\Rightarrow \frac{mv^2}{r} = Z H v \quad \Rightarrow \quad v = \frac{Z H r}{m} \quad (2)$$

So sánh (1) và (2) $\Rightarrow \frac{Z^2 H^2 r^2}{m^2} = \frac{2 Z U}{m}$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{m}{Z} = \frac{H^2 r^2}{2 U}}$$

Hệ thức trên được thiết lập với điều kiện: **tất cả các ion cùng loại m/z đều có cùng động năng** (cùng v). Nhưng thực tế chúng không có vận tốc giống nhau mặc dù có cùng m/z

⇒ Khối phổ sẽ có những mũi khác nhau nhưng tương ứng với cùng một trị số m/z

⇒ Độ phân giải của máy giảm

❖ Để hiệu chỉnh vấn đề các ion có cùng m/z nhưng đến từ trường không có cùng động năng thì phải sử dụng thêm một điện trường thứ hai đặt giữa điện trường thứ nhất và từ trường. Máy khối phổ được cấu tạo như thế được gọi là máy khối phổ nhị tiêu (double focusing mass spectrometer)

Trước khi vào từ trường, các ion phải chịu tác dụng thêm của một điện trường cong E. Như thế tại từ trường, các ion có cùng động năng và có các trị số m/z khác nhau sẽ được tách ra theo trị số m/z .

- ⇒ Mỗi trị số m/z chỉ ghi một mũi duy nhất
- ⇒ Khối phổ thu được sẽ chính xác hơn
- ⇒ Khối phổ nhị tiêu có độ phân giải khá cao

I.3. Độ Phân Giải

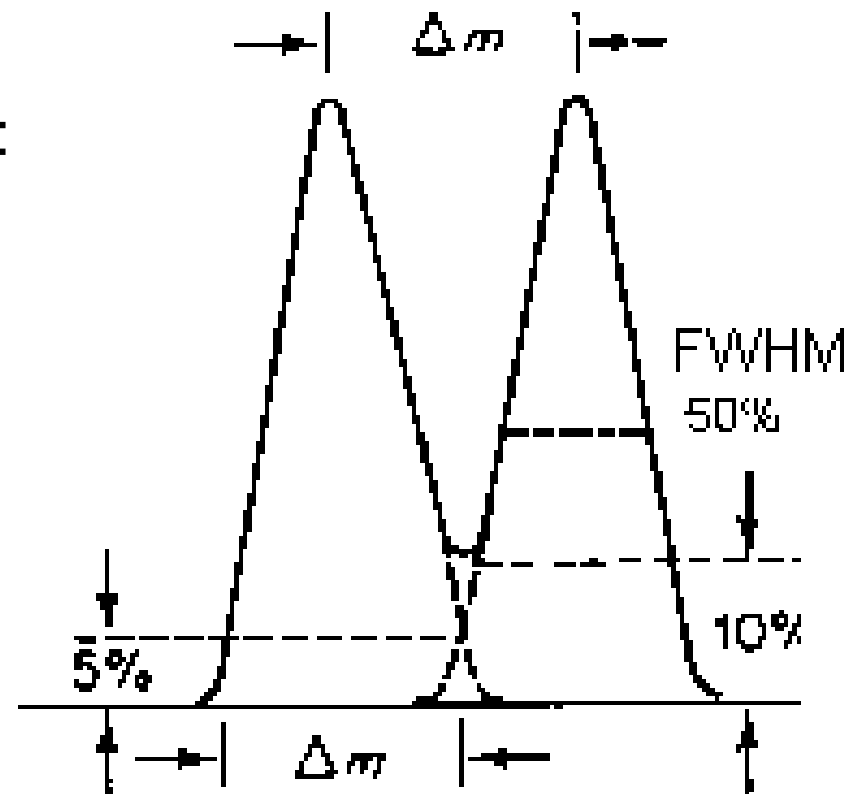
➤ Giả sử có 2 mũi cách nhau một khối lượng là Δm , và cường độ tương đối xem như bằng nhau và chúng **chập lên nhau** một phần tương ứng với bề cao của phần chập là $h/10$ (h : chiều cao của mũi)

➤ Độ phân giải R xác định bởi:

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

Giả sử $m = 1000$ và Δm là 1 đơn vị khối lượng

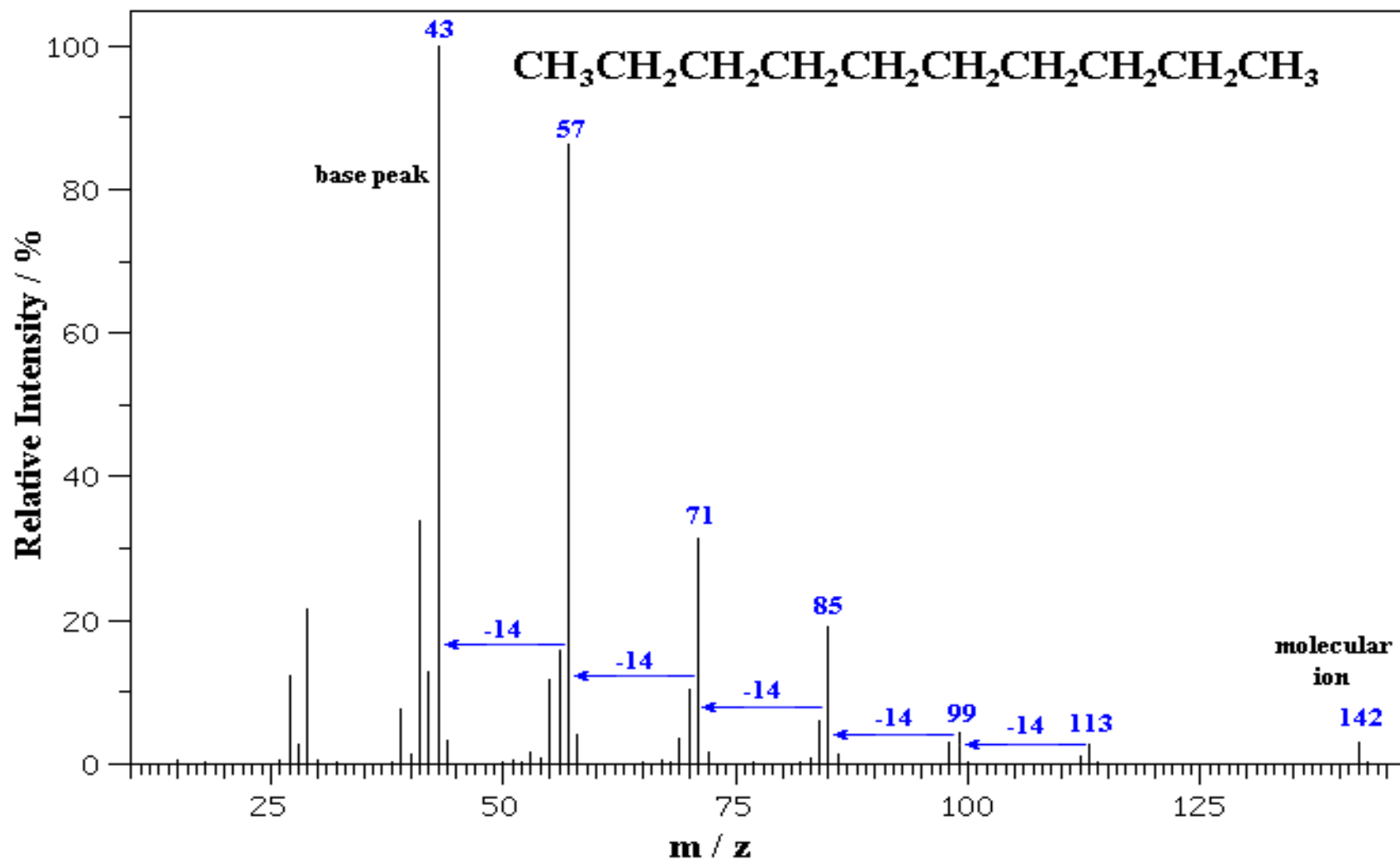
$$R = \frac{1000}{1} = 1000$$

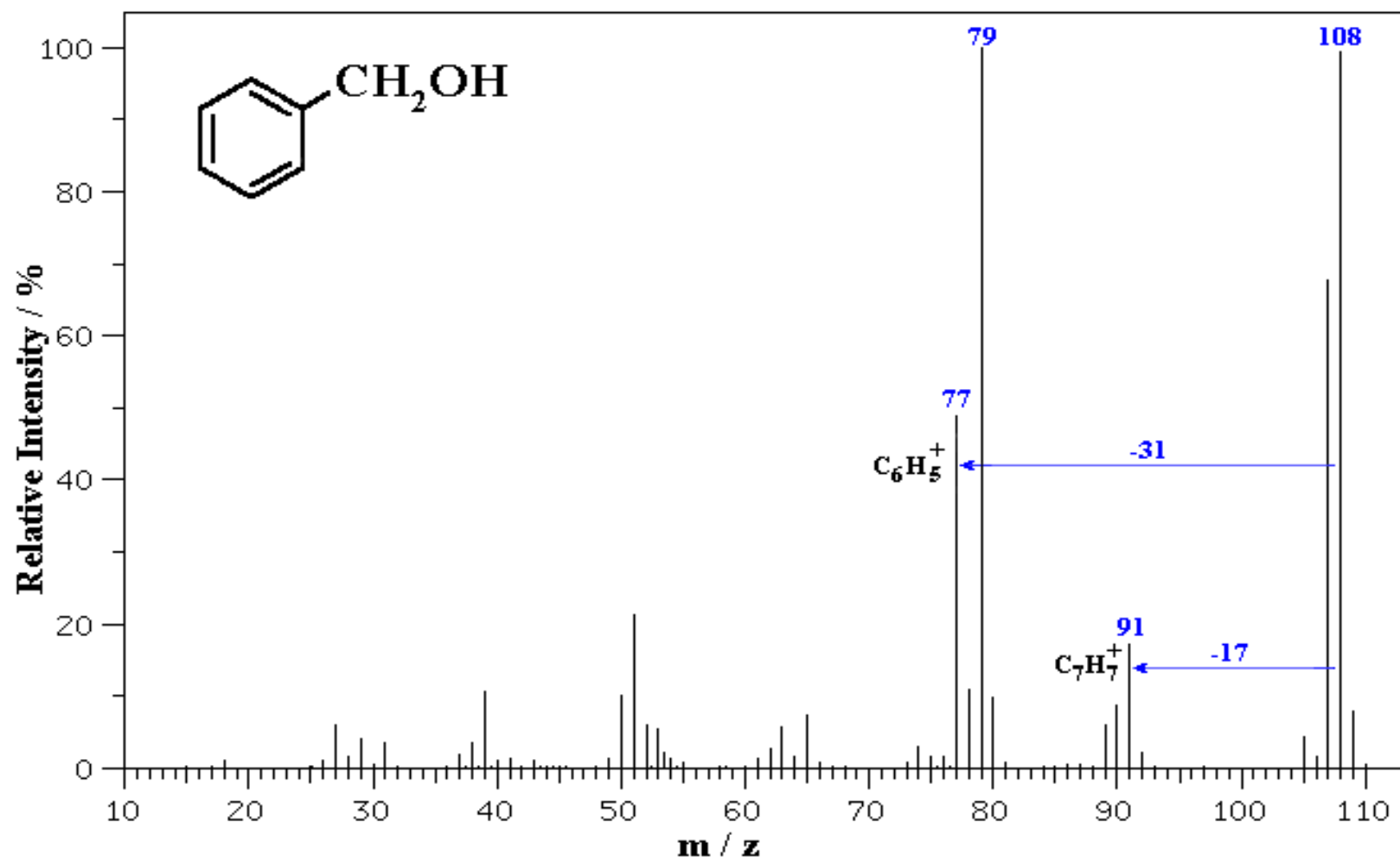


Ta nói độ phân giải của máy là 1000 xác định ở thung lũng 10%

- $R = 100 - 1000$: Máy khối phổ có độ phân giải **thấp**
- $R = 1000 - 10000$: Máy khối phổ có độ phân giải **trung bình**
- $R \sim$ vài chục ngàn: Máy khối phổ có độ phân giải **cao**

I.4. Cách Biểu Diễn Phổ Khối Lượng





II. Các Loại Ion

II.1. Ion phân tử (Molecular ion)

➤ Phân tử hóa chất có phân tử khối M dưới tác dụng bắn phá của chùm tia điện tử, phân tử M mất đi 1 e⁻ để tạo ion phân tử M^{•+}



➤ Với máy khối phổ có độ phân giải cao, ion phân tử được tính khá chính xác đến số lẻ thứ 3, 4. Từ đó có thể suy ra công thức phân tử của hợp chất có phân tử khối M.



- Dưới tác dụng bắn phá của chùm $e^- \sim 70 \text{ eV}$, không phải phân tử nào cũng cho ion phân tử bền, khoảng $> 20\%$ phân tử hợp chất hữu cơ bị phân hủy khá nhanh trong máy, do đó hoặc không thấy mũi ion phân tử hoặc thấy với cường độ thấp.
- Trong hóa học hữu cơ, người ta vẫn chấp nhận có 1 sự ion hóa chọn lọc nào đó trong phân tử để giải thích những đoạn ion tạo thành từ sự đứt nối của ion M^{*+} , và dựa trên các đoạn ion này có thể tái thiết lập cấu trúc ban đầu của phân tử.

- Ion phân tử tồn tại nhiều nhất trong trường hợp: các amin thơm, nitrin thơm, các iodur, florur thơm với điều kiện dây nhánh của nhân thơm có số carbon không lớn hơn 2.
- Những hợp chất có nhiều dây nhánh thường cho mũi ion phân tử có cường độ rất yếu, do sự đứt các nhánh ở buồng ion hóa.
- Các hợp chất như ceton thơm cũng khó giữ ion phân tử vì dễ dàng mất đi một phần để tạo ion bền: $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{O}^+$

➤ Các hợp chất alcol nhất là alcol dây dài cũng rất dễ mất phân tử H_2O để cho ra ion $\text{M}-18$.

➡ Phải hết sức thận trọng trong việc xác định ion phân tử

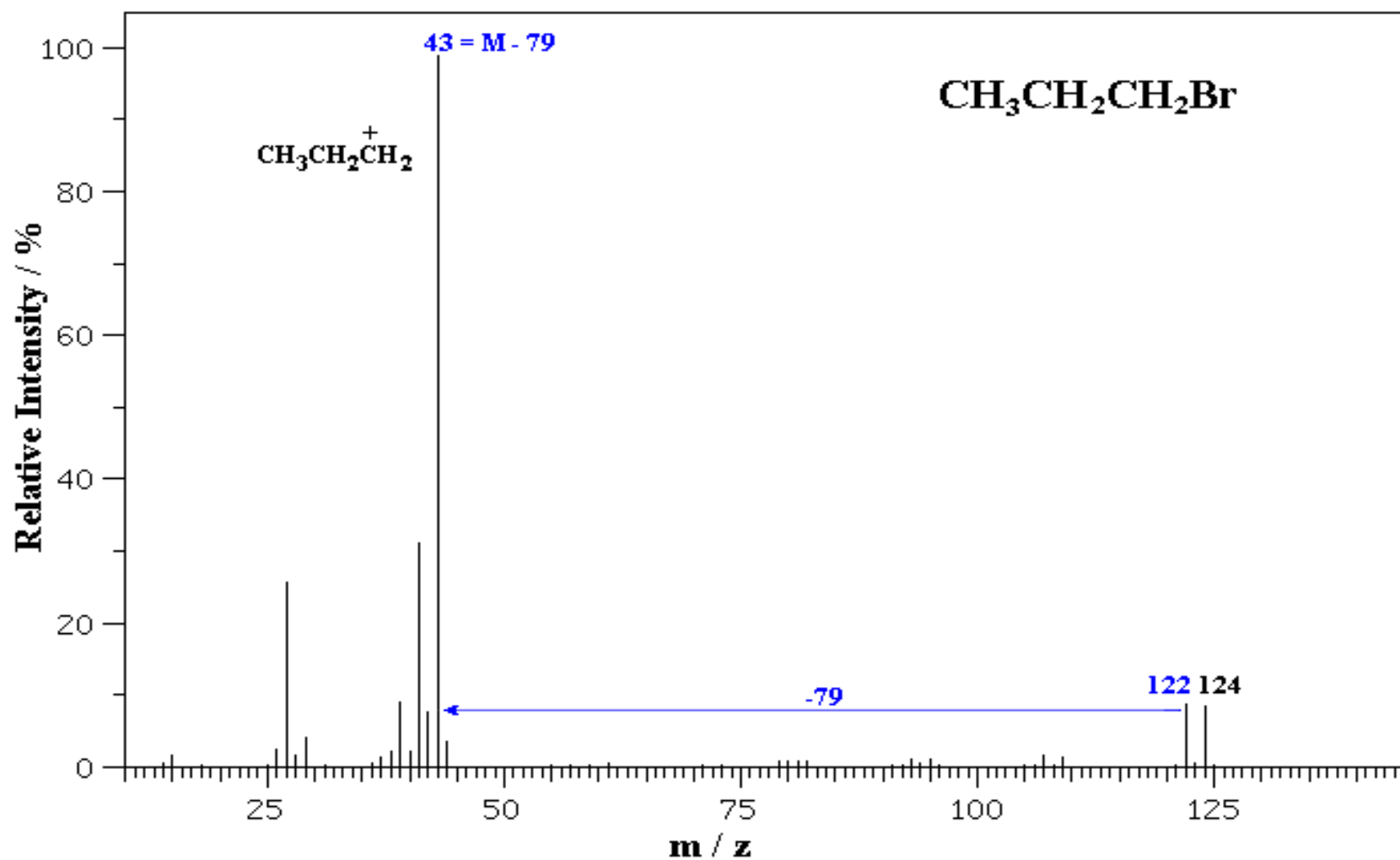
Lưu ý:

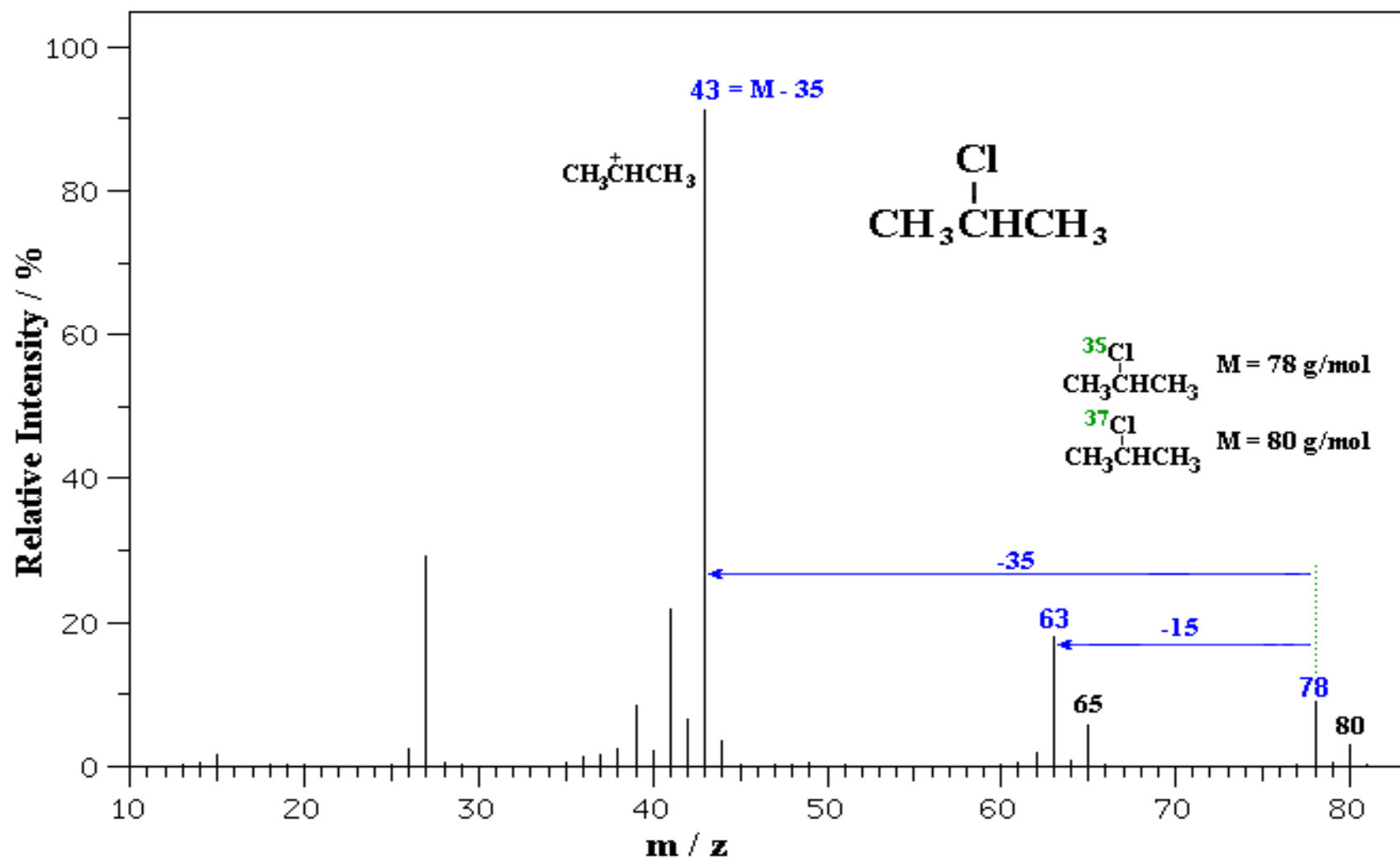
Ngoài ion phân tử còn có những ion lớn hơn: $\text{M}+1$, $\text{M}+2$, do sự hiện diện các đồng vị khác nhau trong phân tử.

Nguyên tố	Các đồng vị thường gặp (%)	Các đồng vị khác (%)	
Carbon	^{12}C (98,9)	^{13}C (1,1)	
Hidrogen	^1H (99,985)	^2H (0,0015)	
Nitrogen	^{14}N (99,64)	^{15}N (0,36)	
Oxigen	^{16}O (99,8)	^{17}O (0,04)	^{18}O (0,2)
Fluor	^{19}F (100)		
Silic	^{28}Si (92,2)	^{29}Si (4,7)	^{30}Si (3,1)
Phosphor	^{31}P (100)		
Sulfur	^{32}S (95,0)	^{33}S (0,76)	^{34}S (4,2)
Clor	^{35}Cl (75,8)		^{37}Cl (24,2)
Brom	^{79}Br (50,5)		^{81}Br (49,5)
Iod	^{127}I (100)		

➤ Do các đồng vị này có tỷ lệ nhỏ nên các peak $M+1$, $M+2$,... có cường độ khá nhỏ so với peak M .

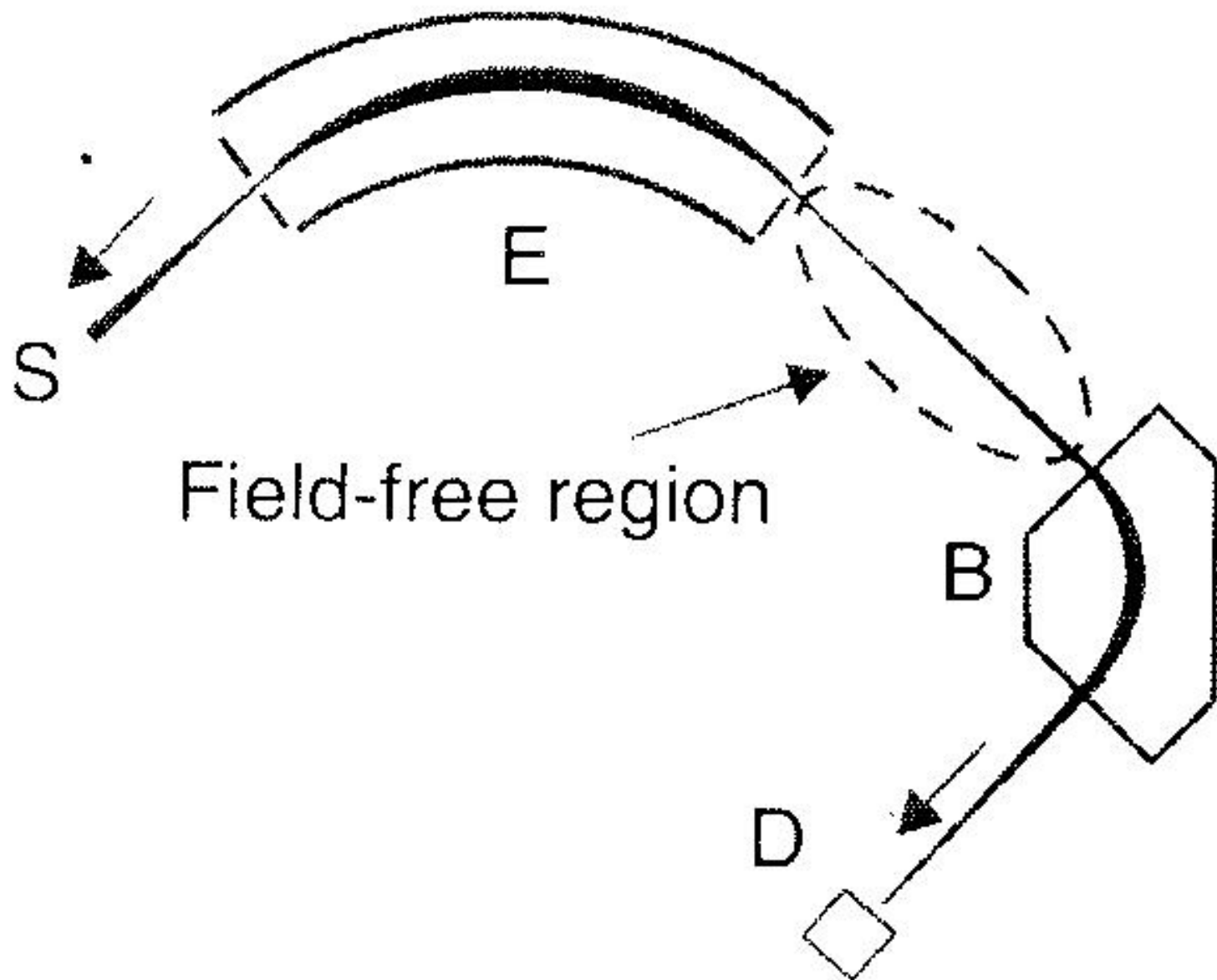
➤ **Ngoại lệ:** Brom có 2 đồng vị chiếm tỷ lệ gần bằng nhau trong tự nhiên vì thế trong trường hợp có Brom thì sẽ xuất hiện trên phổ đồ 2 peak M và $M+2$ có cường độ gần bằng nhau.

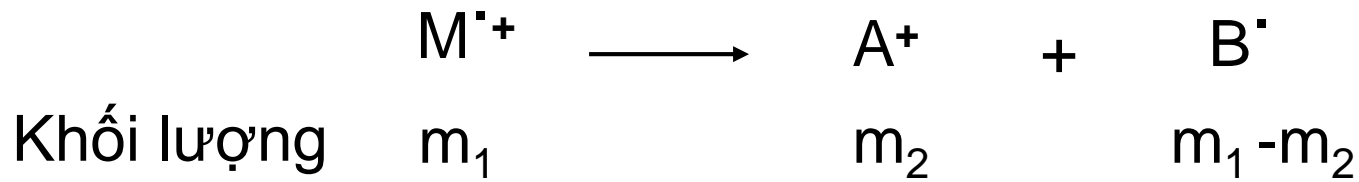




II.2. Ion giả bền (Metastable ion)

- Các ion phân tử có nội năng lớn (hằng số vận tốc phân hủy $k > 10^{-6}/\text{s}$) sẽ phân thành những đoạn ion nhỏ hơn ngay trong buồng ion hóa.
- Các ion phân tử có nội năng nhỏ ($k < 10^{-5}/\text{s}$) sẽ tồn tại dưới dạng ion phân tử M^{+}
- Những ion phân tử có giá trị nội năng ở khoảng giữa 2 giá trị này trong quá trình di chuyển sẽ tạo thành ion giả bền ở vùng không gian từ cửa ra của buồng ion hóa đến vùng có từ trường.





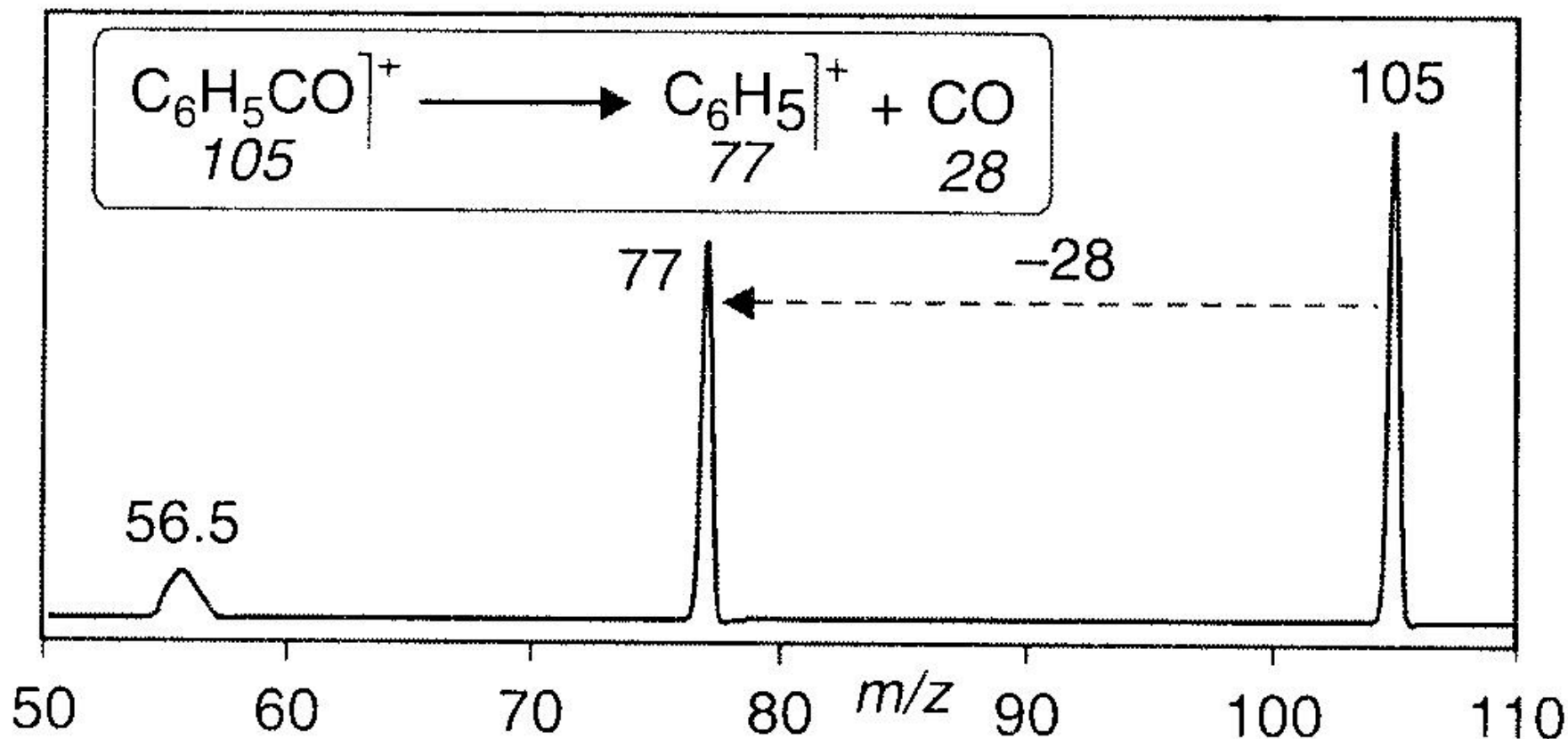
➤ Ion M^{+} có năng lượng chuyển hóa eV sau khi ra khỏi điện trường nếu nó phân mảnh thì năng lượng này sẽ được san sẻ cho các mảnh A^{+} và B^{+}

➤ Do đó năng lượng chuyển hóa của A^{+} là: $m_2 eV / m_1$.

Giá trị này **thấp** hơn so với năng lượng mà ion A^{+} được tạo thành bình thường trong buồng ion hóa.

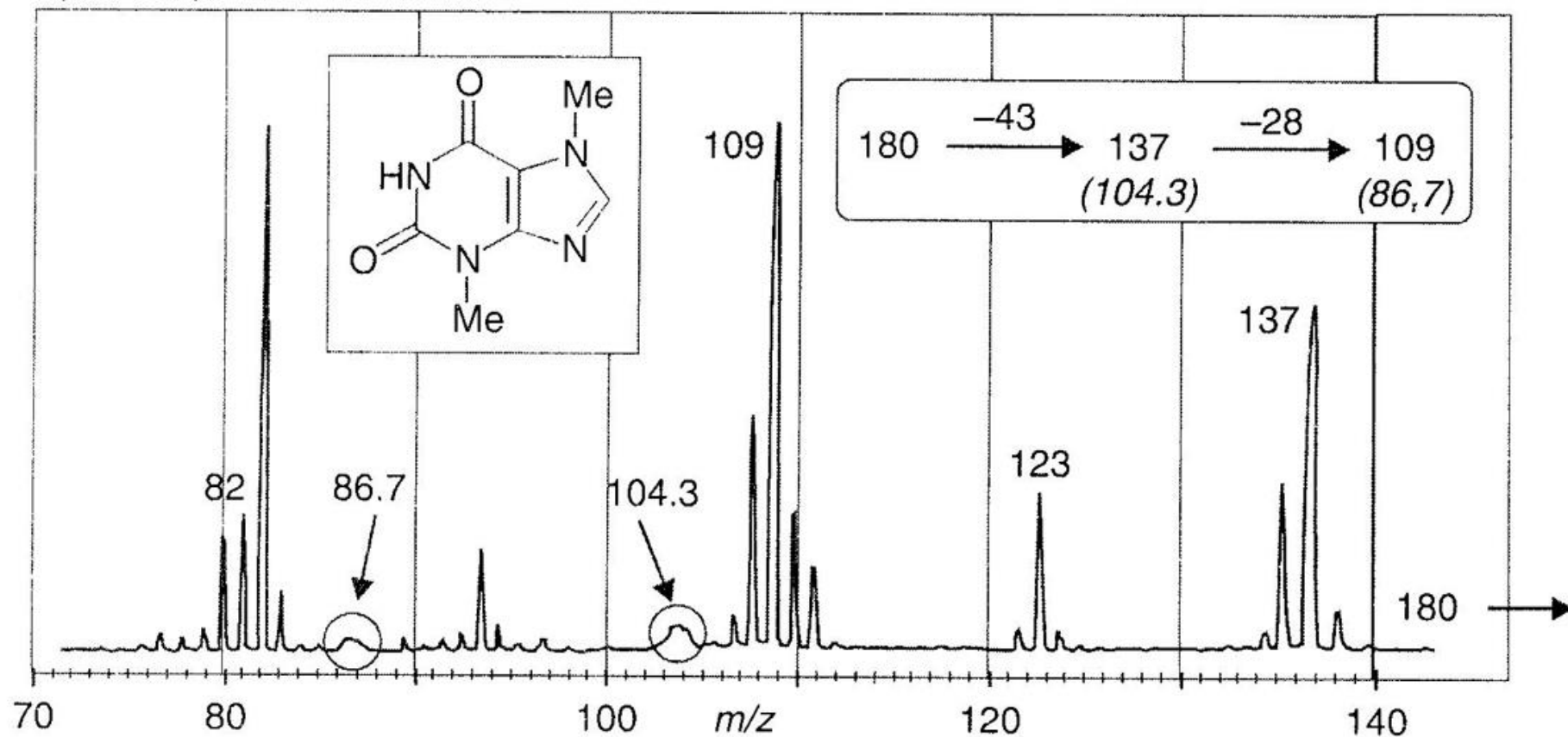
➤ Lúc này ion A^{+} được máy khối phổ ghi nhận không phải tại giá trị m_2 mà tại giá trị $m^{*} < m_2$, với $m^{*} = m_2^2 / m_1$

- ❖ Ion giả bền thường cho mũi rộng, và cường độ rất thấp.
- ❖ Do ion giả bền có thể có phân tử khối là một số lẻ nên việc xác nhận tương đối dễ dàng.
- ❖ Ion giả bền cung cấp thông tin quan trọng về một quá trình phân mảnh đặc trưng nào đó của phân tử.



Metastable ion peak. Theoretical aspect of the three peaks constituting the metastable transition given as an example. For the fragmentation $m/z = 105 \rightarrow m/z = 77$ a metastable ion peak at $m/z = 56.7$ is observed (calcd. 56.5).

partial spectrum

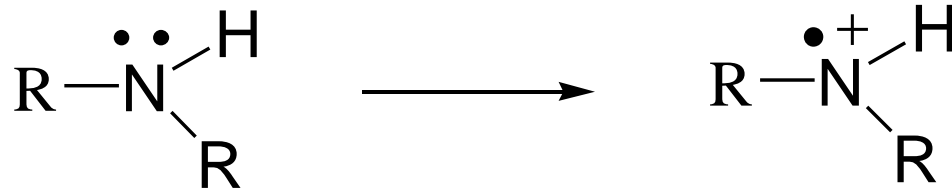
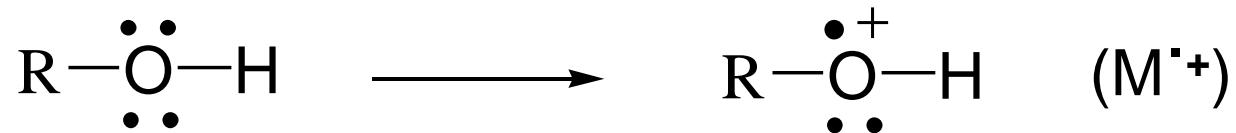


Metastable ions peaks observed with theobromine. The molecular ion of theobromine (180 Da) gives rise to an ion of mass 137 Da through loss of a $\text{CONH}]^{\bullet}$ radical (43 Da). This fragmentation is accompanied by a diffuse peak at 104.3 Da. Furthermore, loss of CO (28) from the daughter ion $m/z = 137$ yields a second metastable ion peak which appears at mass 86.7 (reproduced courtesy of Kratos).

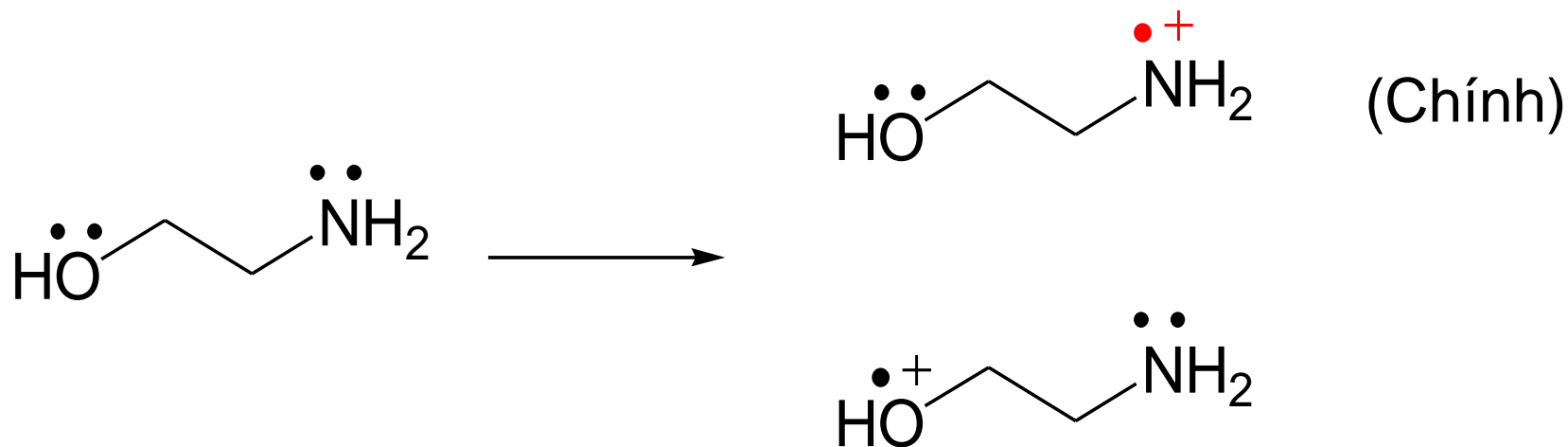
II.3. Các quy tắc phân mảnh: (Phổ biến nhất trong kỹ thuật EI)

II.3.1. Quy tắc 1:

➤ Nếu phân tử có điện tử không nối thì điện tử này sẽ bị mất trước.



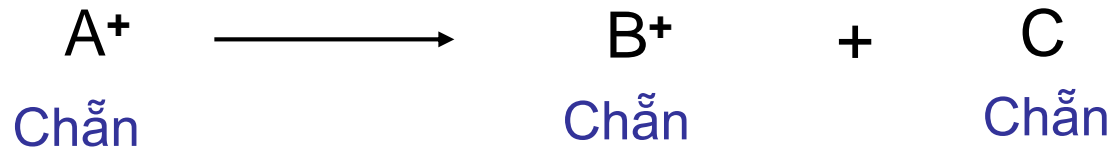
➤ Trường hợp có nhiều điện tử không nổi thì ion an định nhất sẽ sinh ra nhiều nhất.



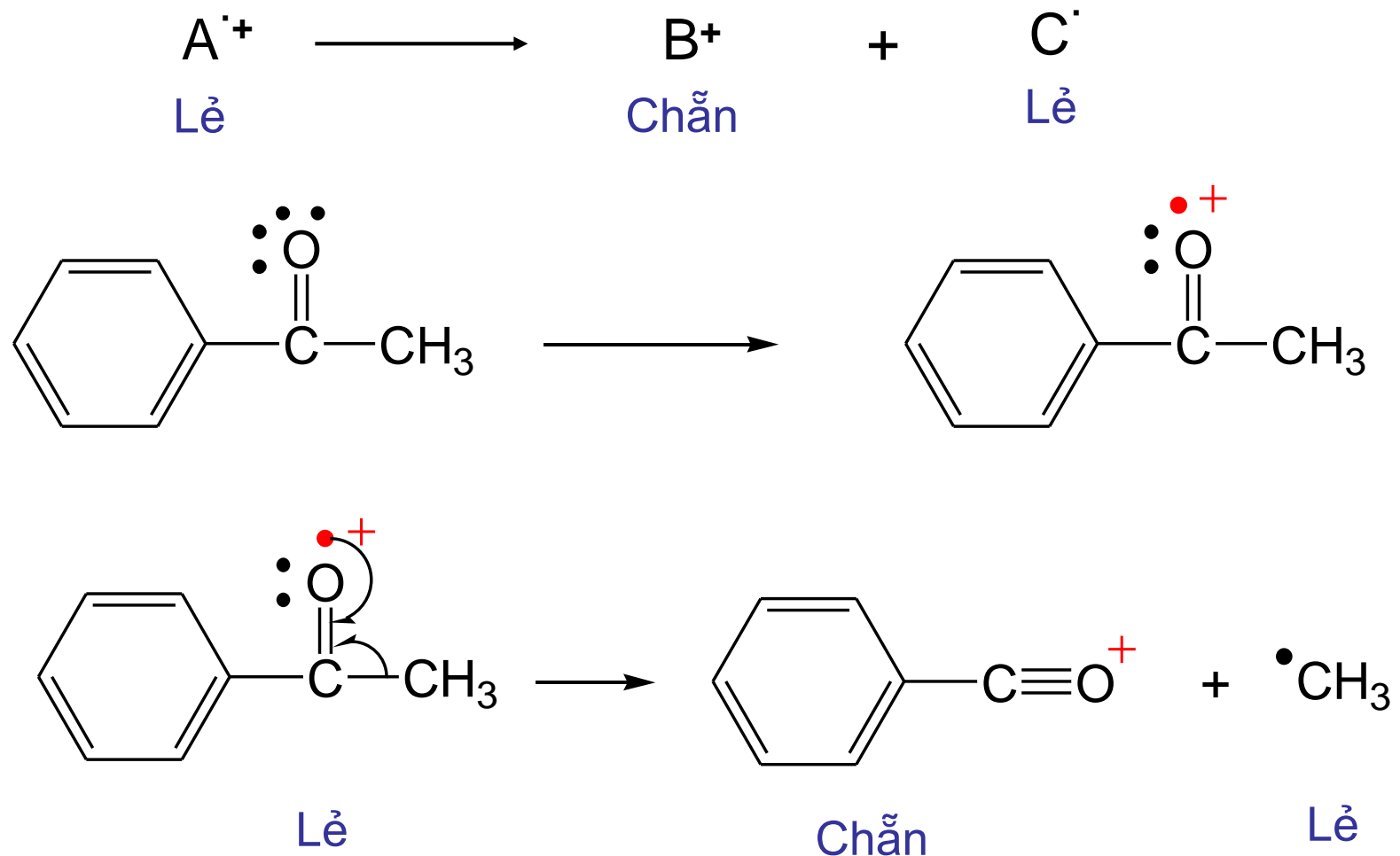
➤ Trong phân tử có nối đôi, nối ba thì điện tử π bị mất trước điện tử σ

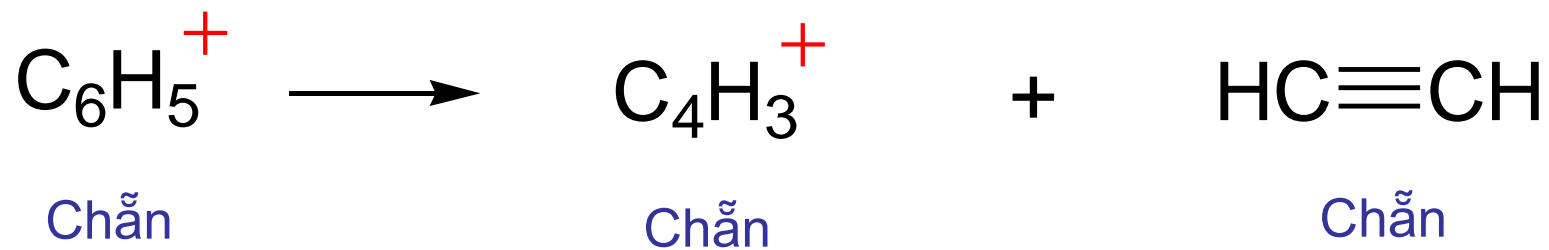
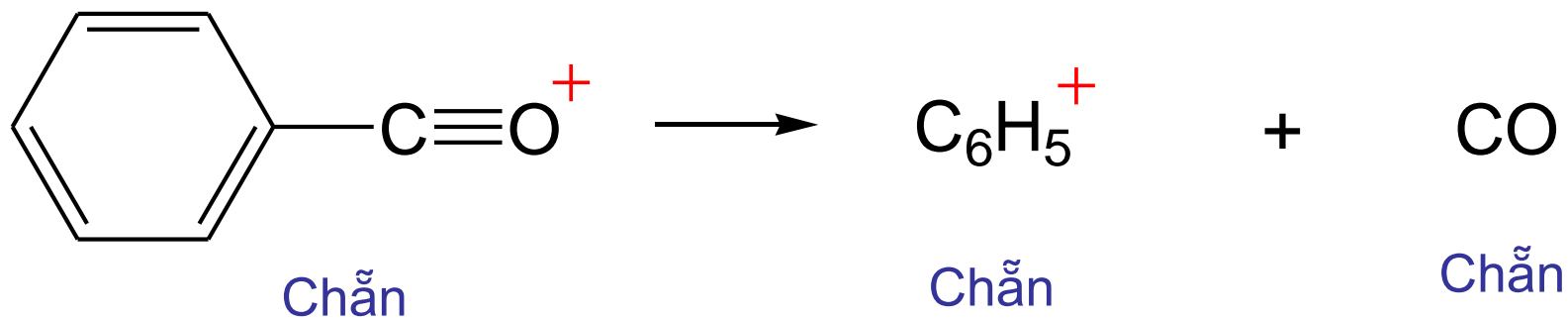
II.3.2. Quy tắc 2: (Quy tắc về số chẵn điện tử: Even ElectronRule)

➤ Sự phân hủy ion phân tử hoặc ion mảnh luôn tạo ra một ion dương và một tiểu phân trung hòa. Tức là không thể cho 1 gốc tự do và 1 ion dương gốc tự do.



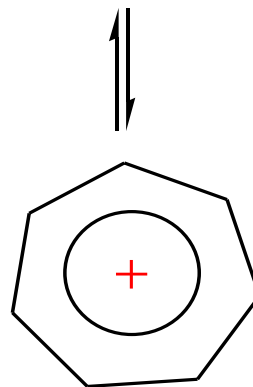
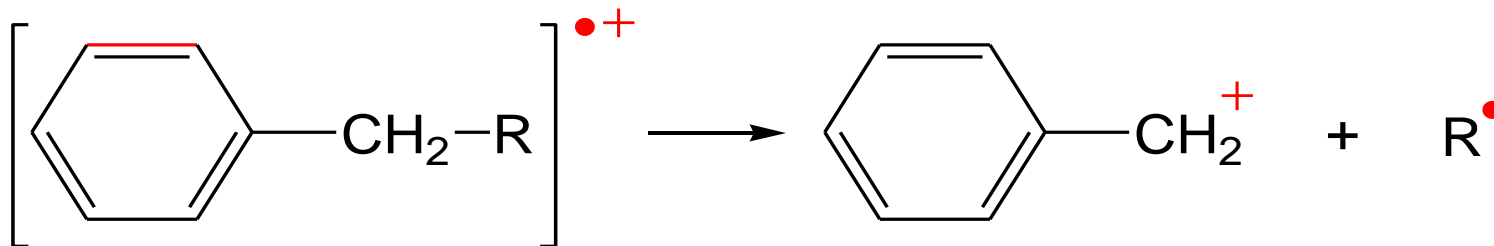
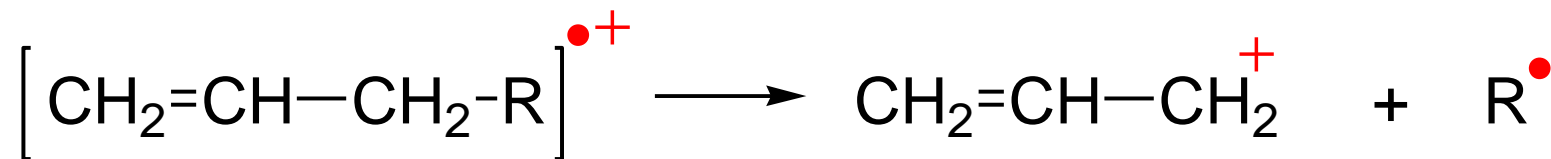
➤ Trong một số trường hợp ion gốc tự do cũng có thể cho ra một ion và một gốc tự do





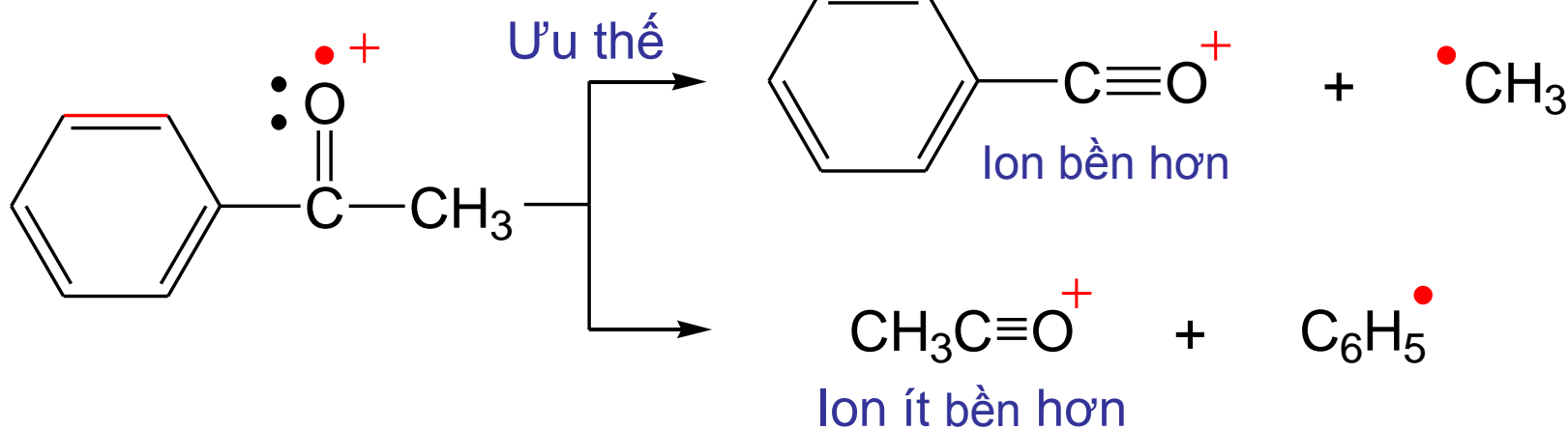
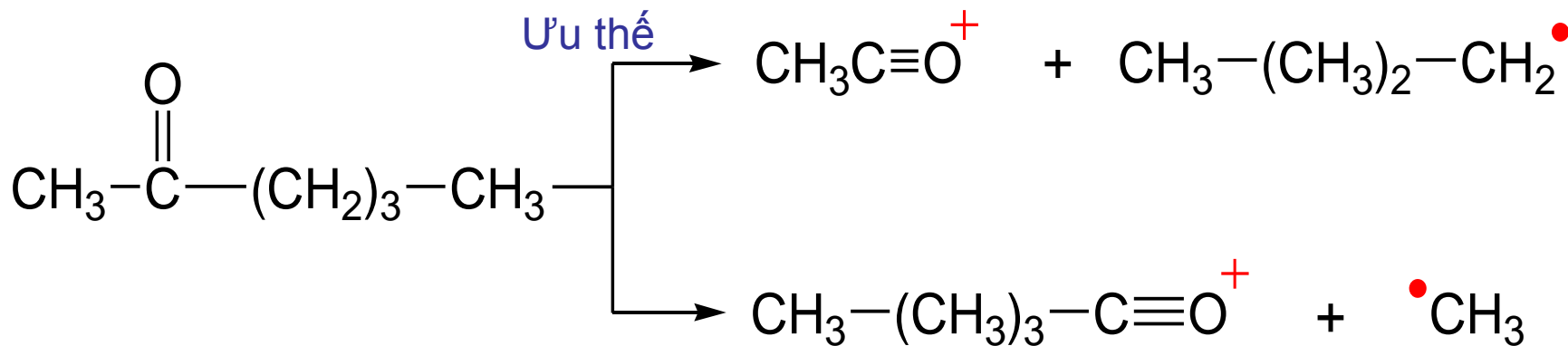
II.3.3. Quy tắc 3:

➤ Sự đứt nối có khuynh hướng tạo ra ion dương bền.



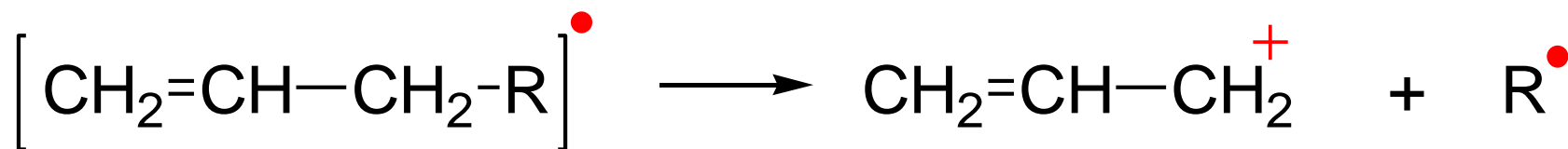
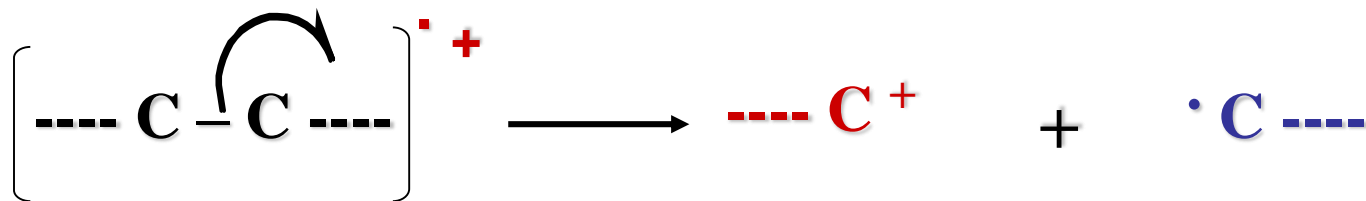
Tropylium

➤ Sự đứt nối có khuynh hướng tạo gốc tự do dây dài

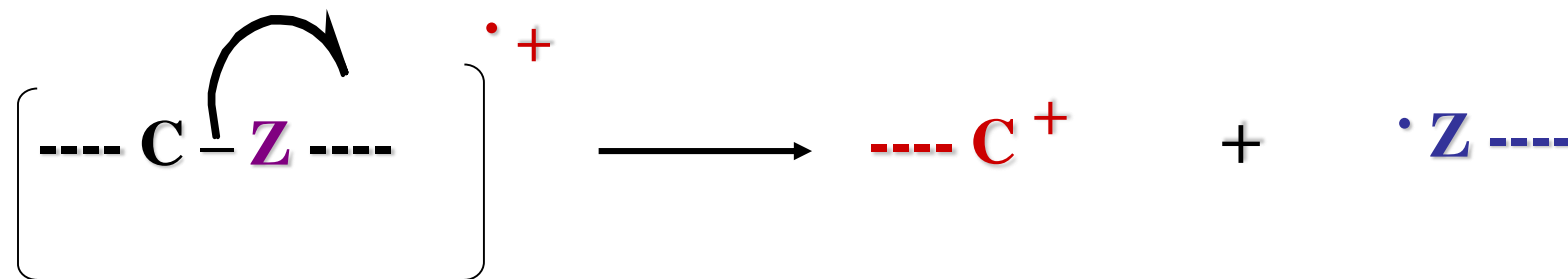


II.4. Một số cách đứt nối:

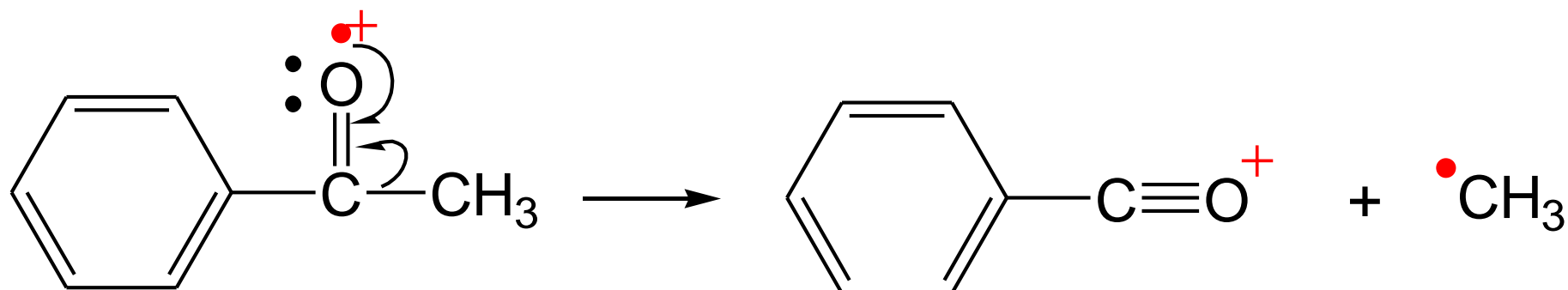
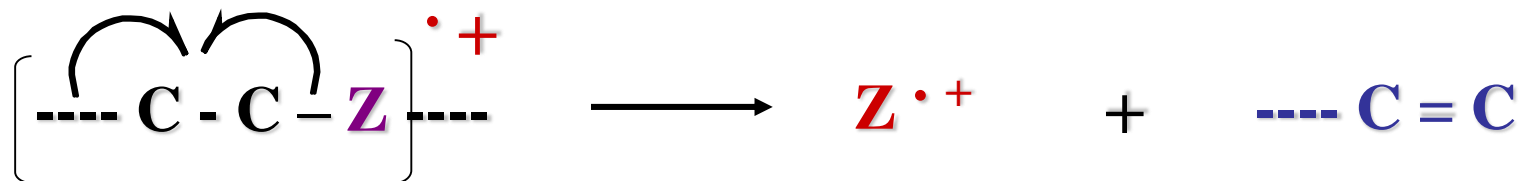
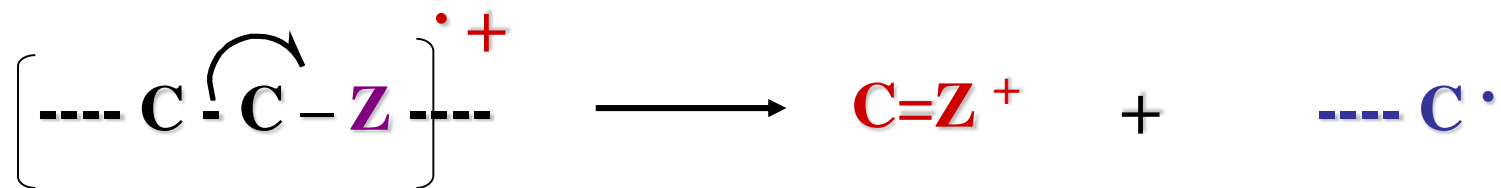
➤ Đứt một nối σ



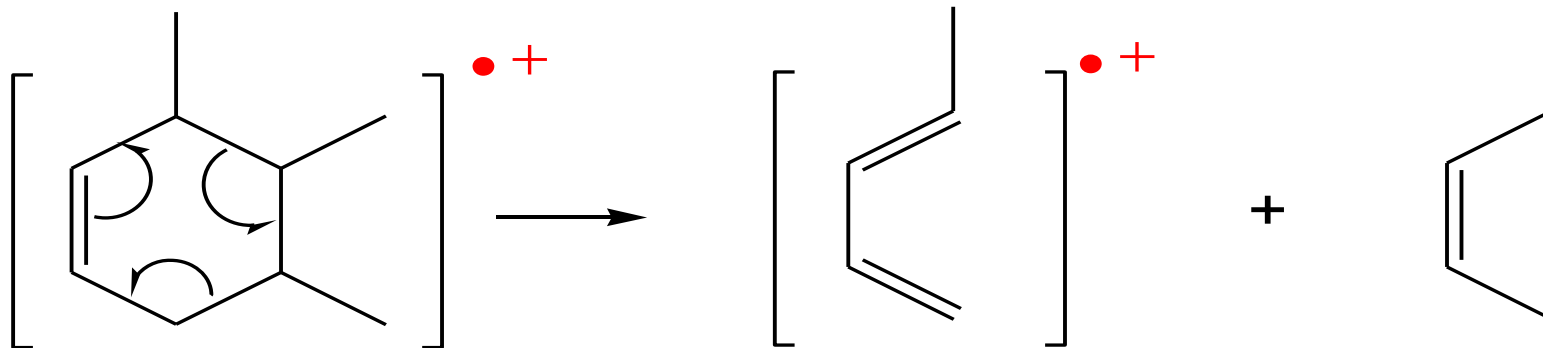
Tại dị nguyên tử



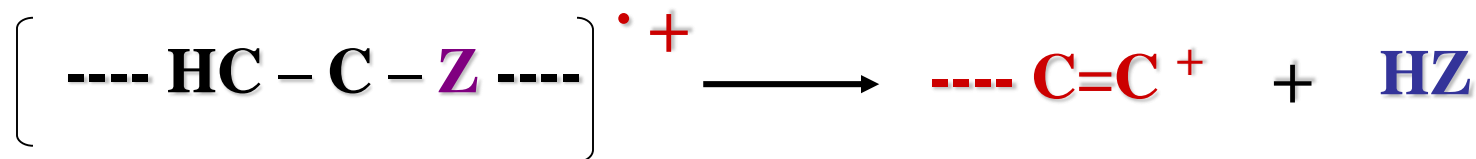
Tại Carbon α mang nhóm chức $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, ceton, aldehyd,...



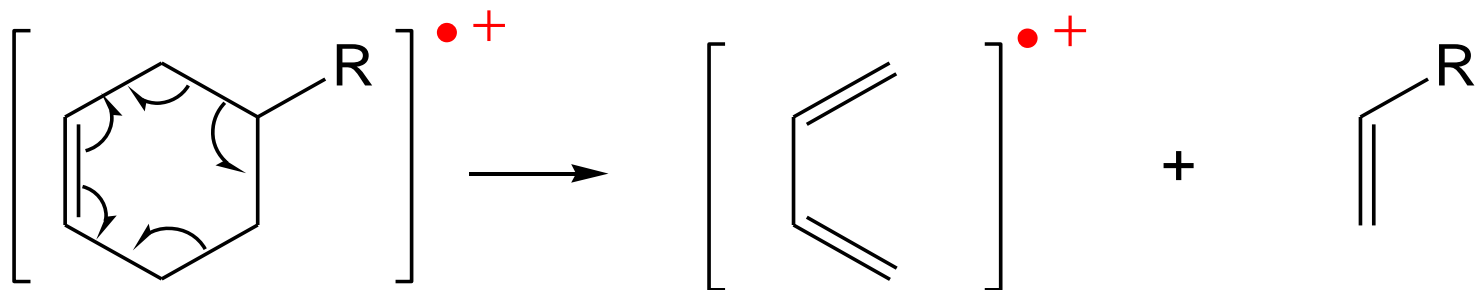
➤ Đứt nhiều nối không kèm theo chuyển vị



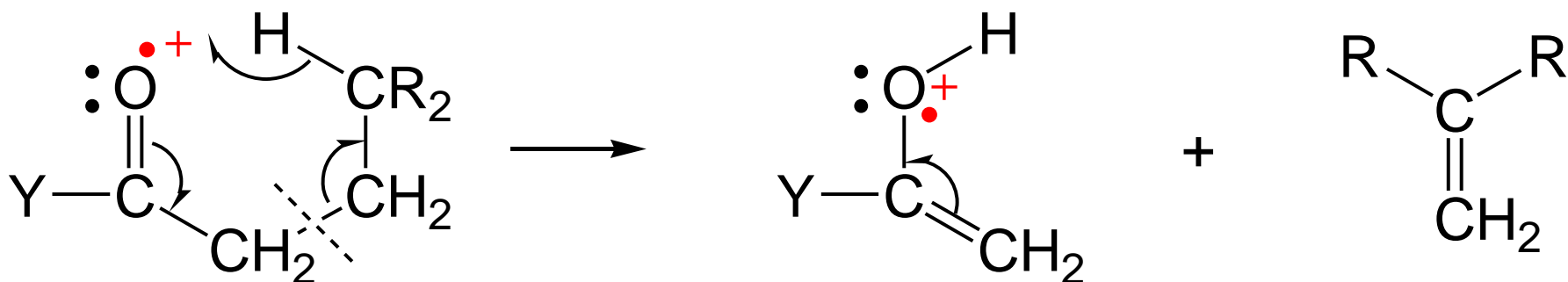
➤ Đứt nhiều nối kèm theo chuyển vị



➤ Hồi Diels-Alder (Retro Diels – Alder)



➤ Chuyển vị Mc Lafferty (Mc Lafferty rearrangement)



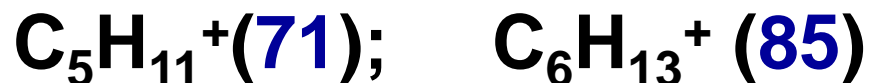
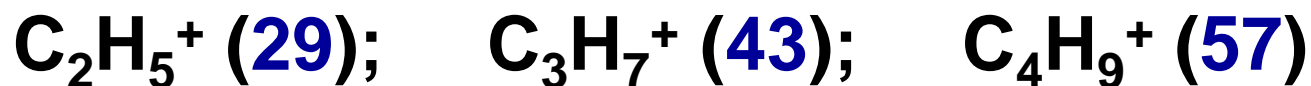
Y = H, R, OH, OR, NR₂

❖ Trong chuyển vị Mc Lafferty, phải có 1 **hidrogen** ở vị trí **γ** đối với 1 carbonyl hoặc nối kép.

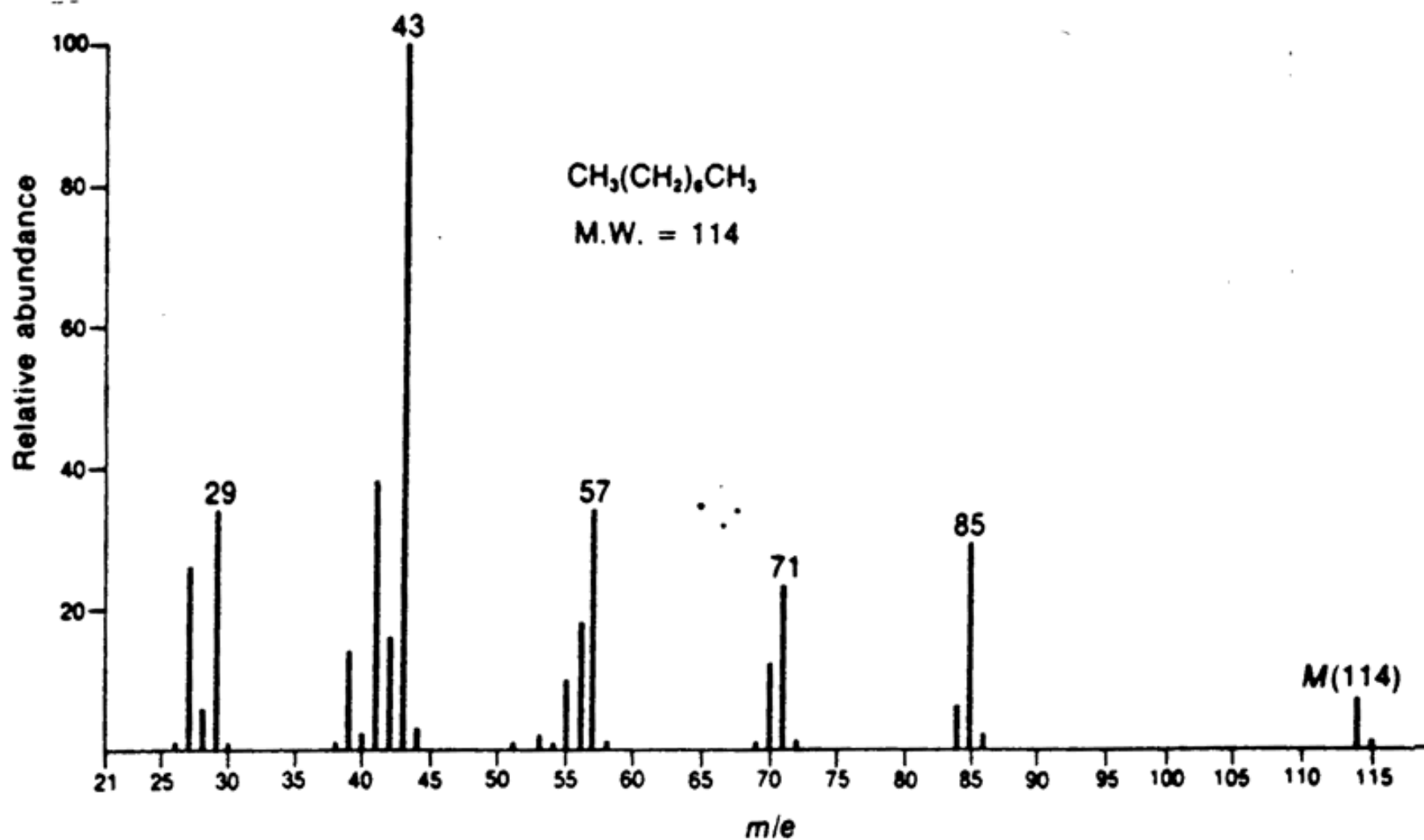
III. Khối phổ EI của một số hợp chất:

III.1. Alkan

- Ghi nhận được những mũi ion dây ngắn
- Cường độ của ion phân tử giảm dần và mất hẳn với dây càng dài
- Các ion có cường độ mạnh thường gặp:



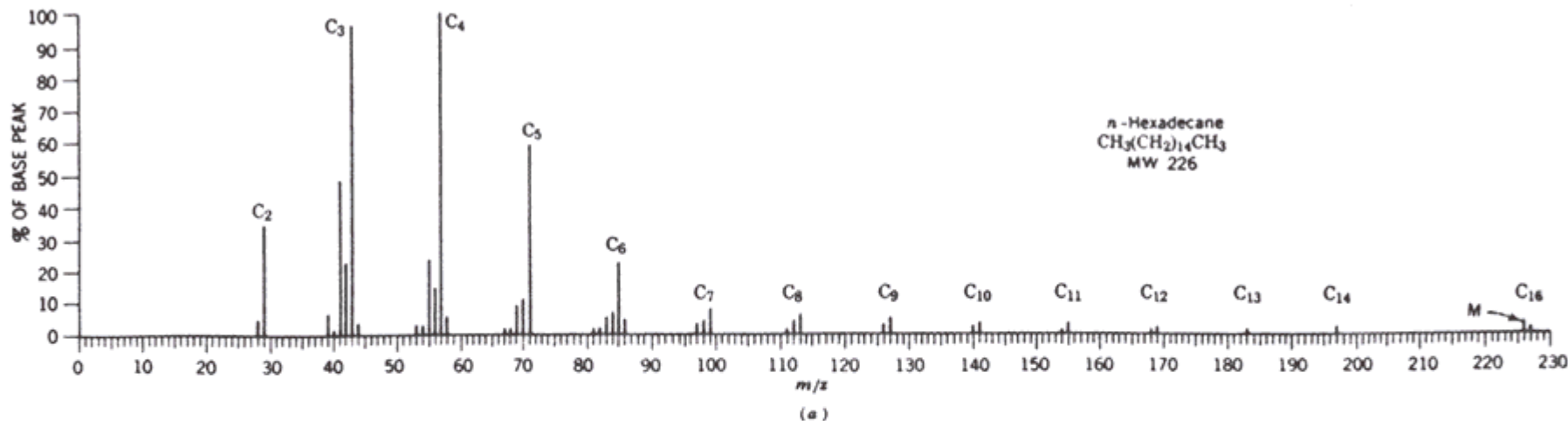
⇒ Các hydrocarbon dây thẳng bão hòa rất dễ nhận biết từ các ion dây ngắn cùng loại $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ cách nhau 14 đơn vị khối lượng.



► **FIGURE 7.6** Mass spectrum of octane.

ALKANES

[M^{•+}] Decrease with Increasing M.W.



**Cleavage is Favored at Branching
=> Loss of Largest substituent**

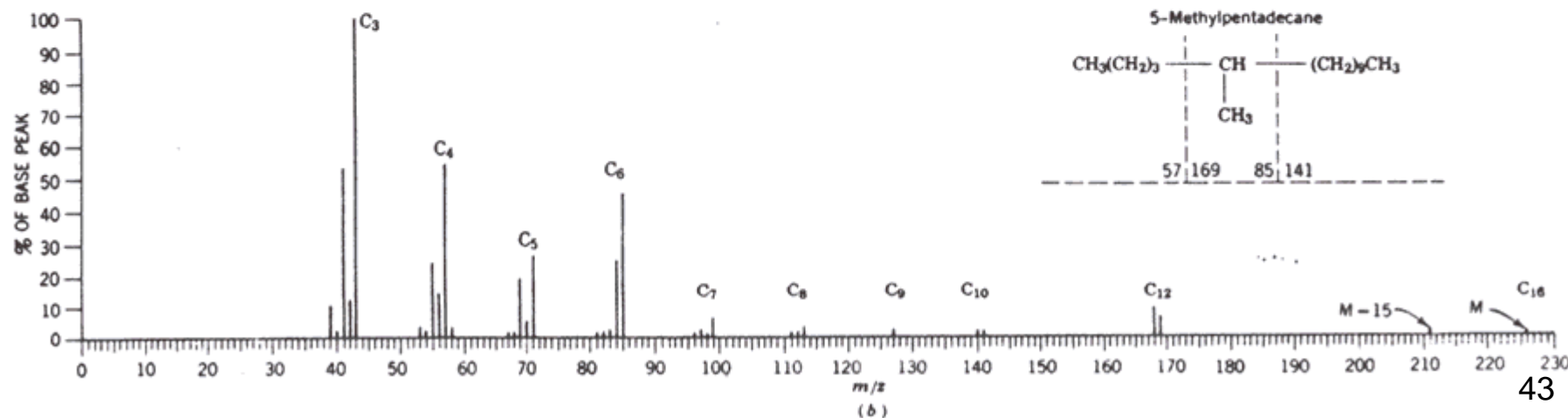
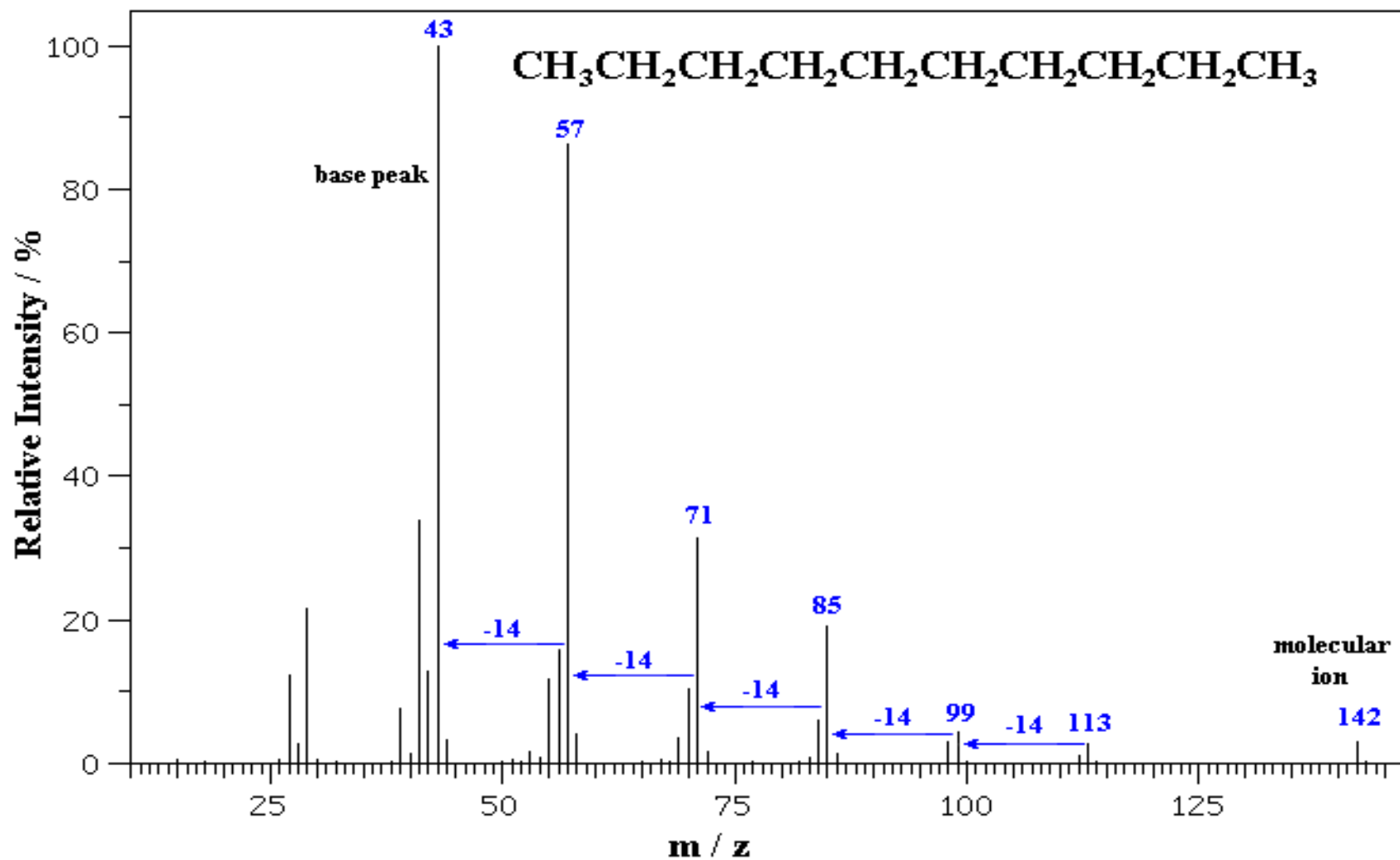
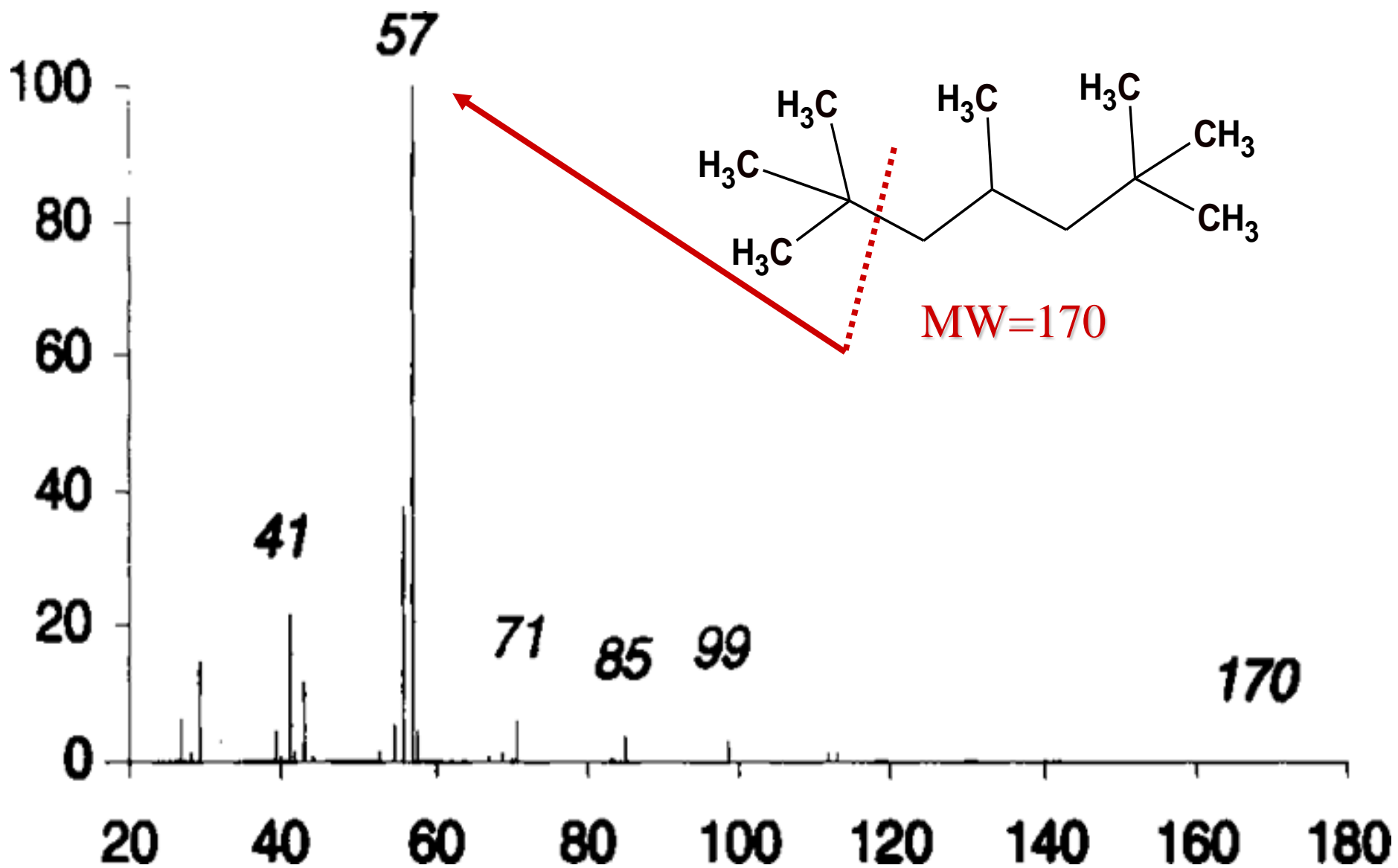


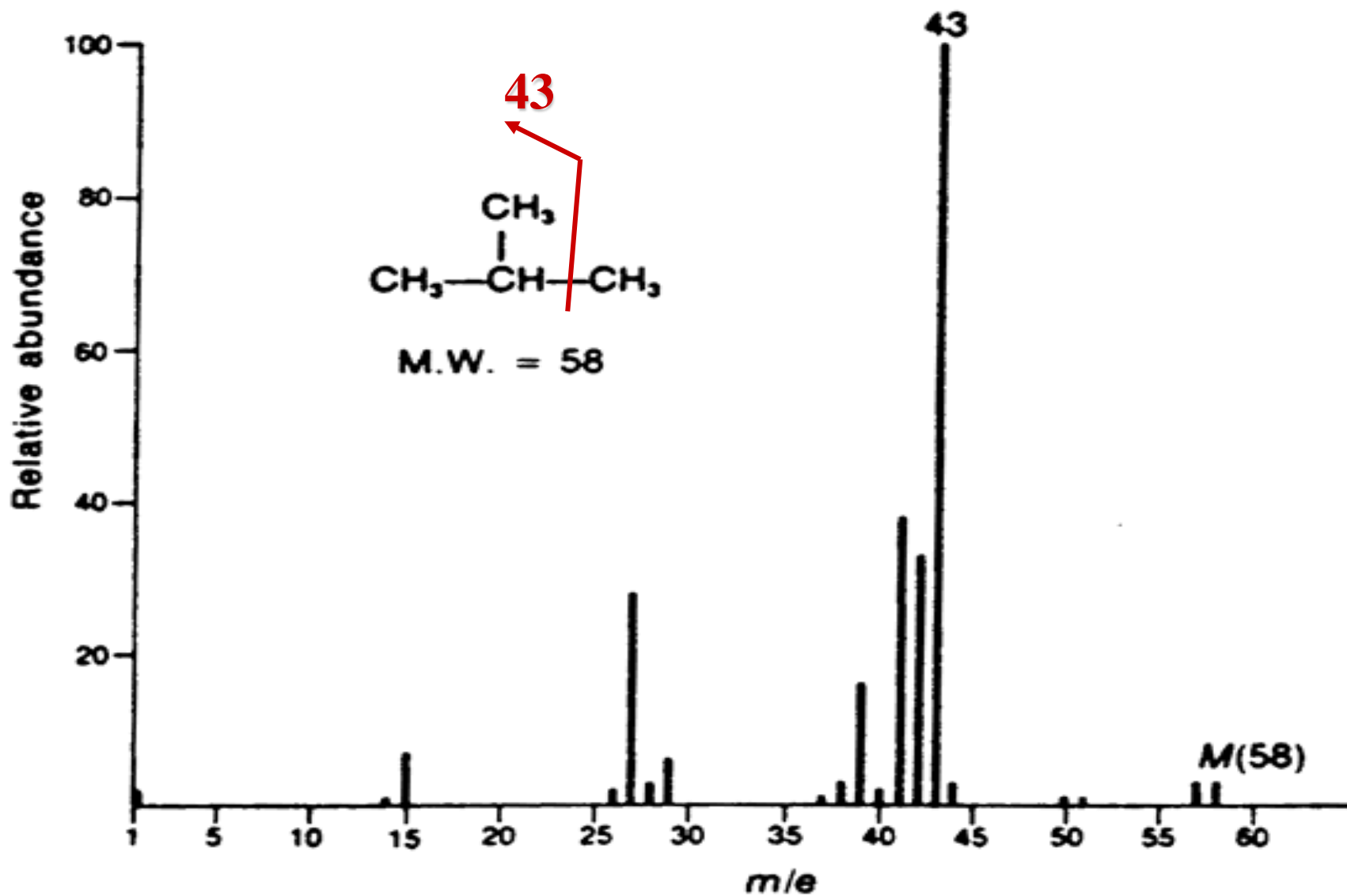
FIGURE 2.6 (a, b). Isomeric C₁₆ hydrocarbons.



Với những hydrocarbon dây nhánh

- Khuynh hướng đứt nối ở dây nhánh cho gốc tự do tương ứng với dây nhánh dài nhất.
- Càng nhiều dây nhánh thì ion phân tử có cường độ càng yếu.
- Sự hình thành carbocation tam cấp dễ dàng hơn so với nhị cấp và nhất cấp.





► **FIGURE 7.7** Mass spectrum of isobutane.

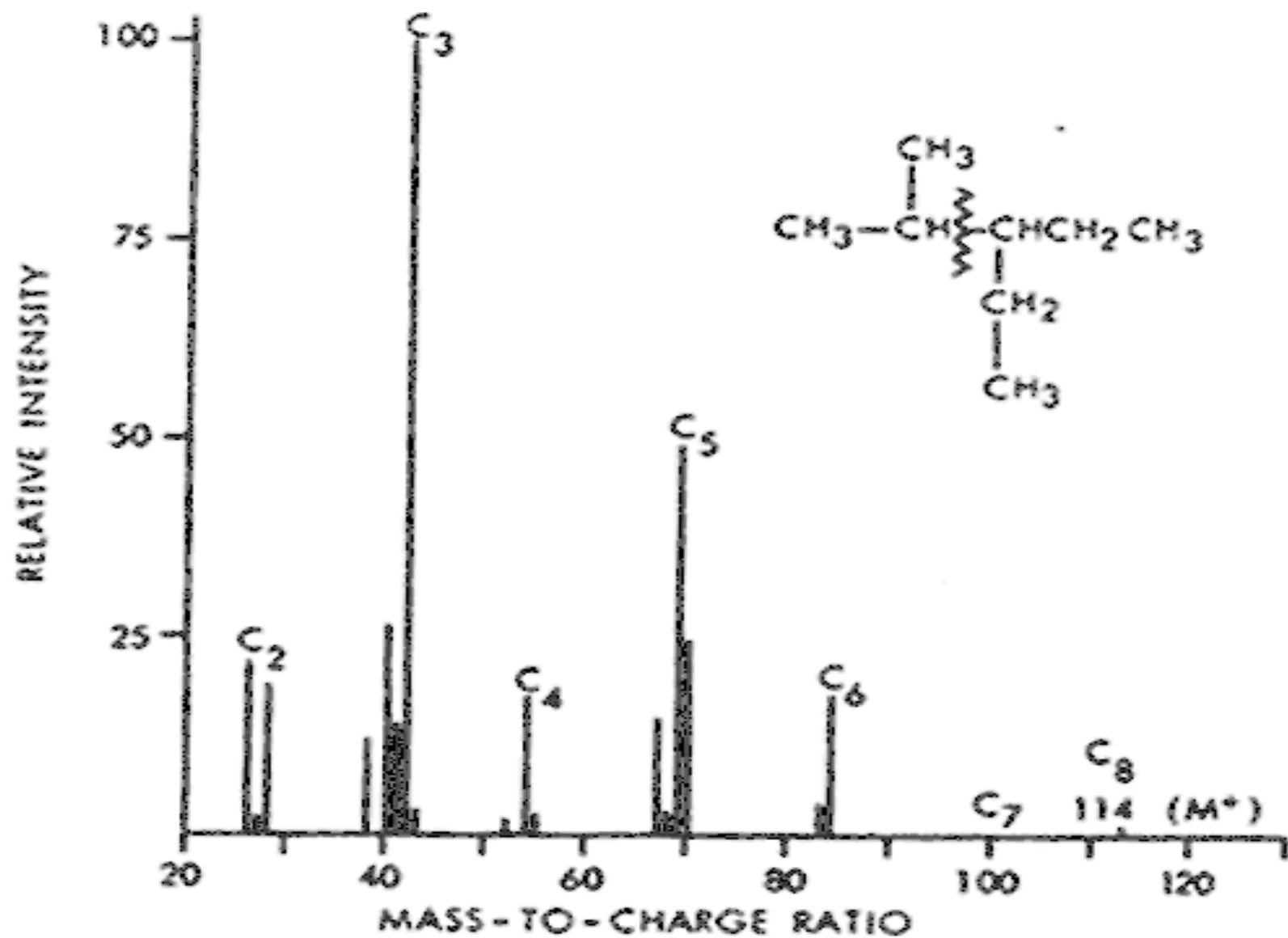
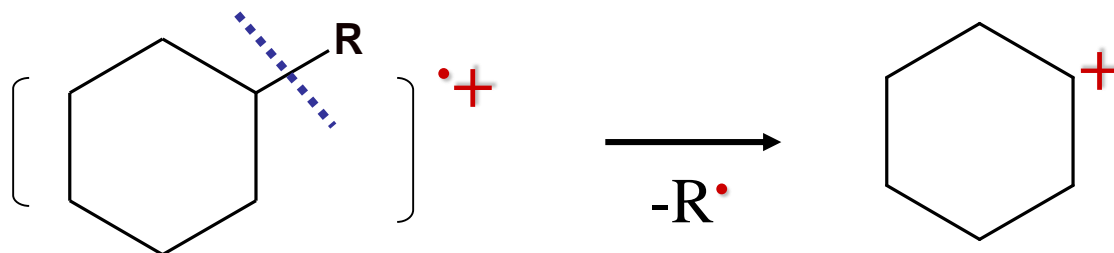


Fig. 8.9

Cycloalkan

- Các cycloalkan không quá nhiều dây nhánh và dây nhánh ngắn, có thể thấy được ion phân tử.
- Nếu có dây nhánh, quá trình phân mảnh bắt đầu ở vị trí mang nhánh cho ion có điện tích dương trên vòng, kể đến là sự mất nhóm C_2H_4



Cyclo Alkane

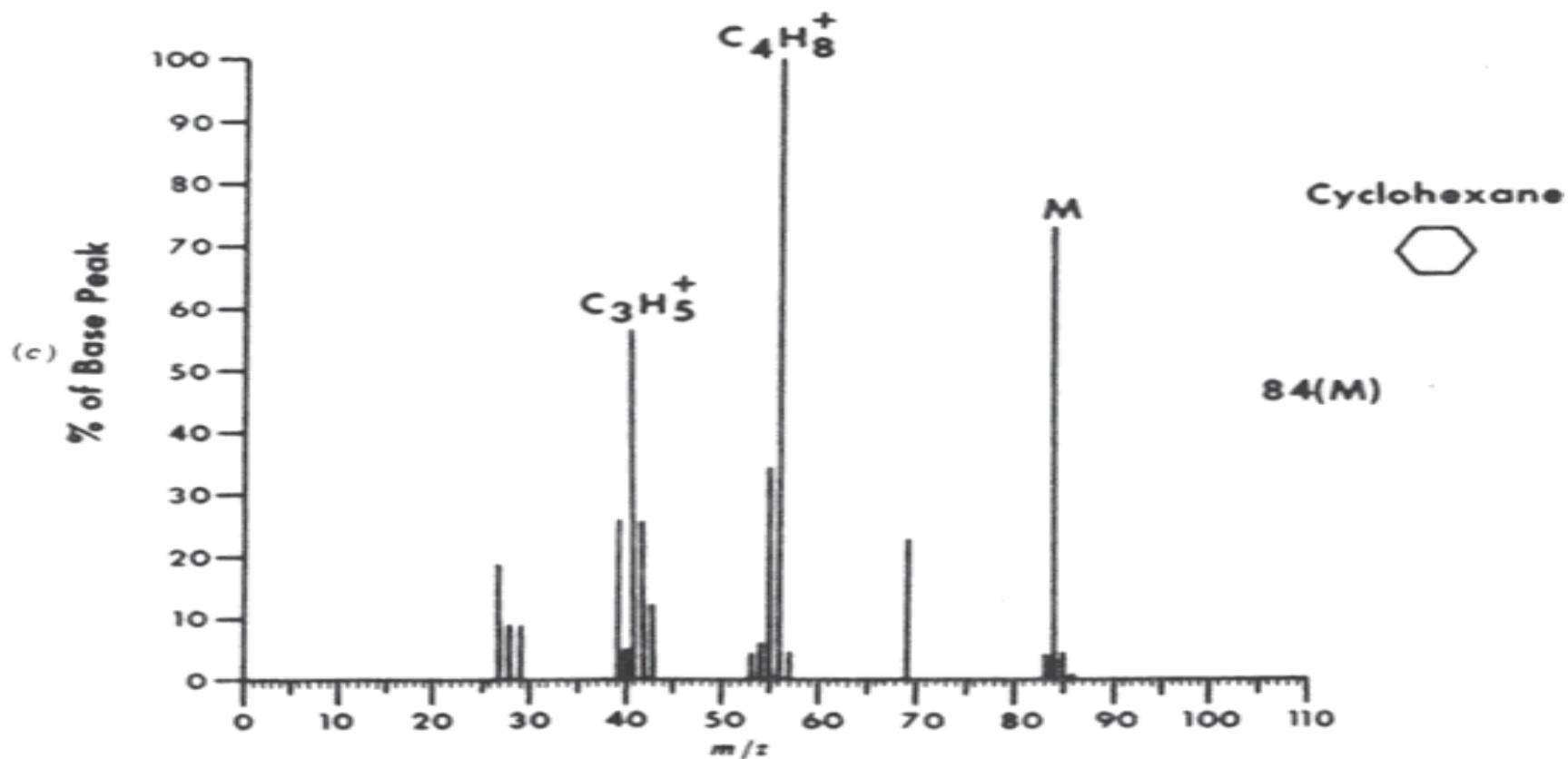
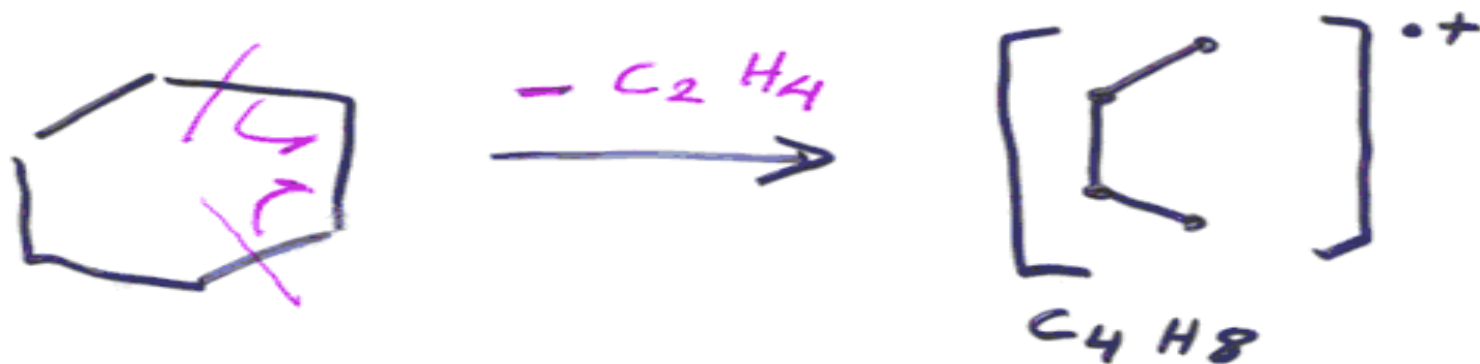
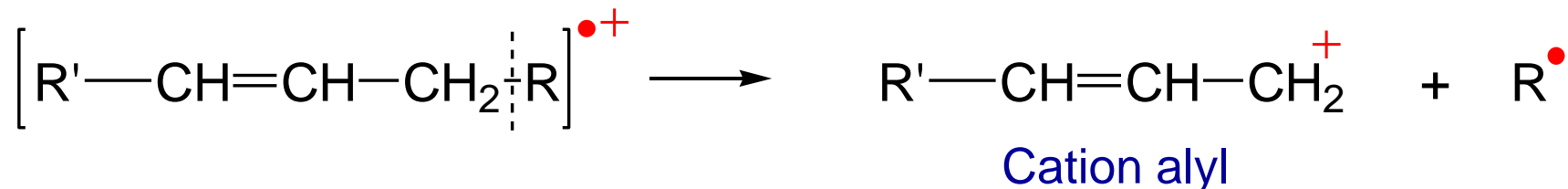


FIGURE 2.6 (c). Cyclohexane.



III.2.Alken

- Sự đứt nối thường xảy ra ở vị trí α đối với nối đôi để tạo ra cation alyl



- Trong trường hợp có hydrogen γ đối với nối đôi, thì chuyển vị Mc Lafferty cũng có thể xảy ra.

- Các ion có cường độ mạnh thường gặp



Alkenes

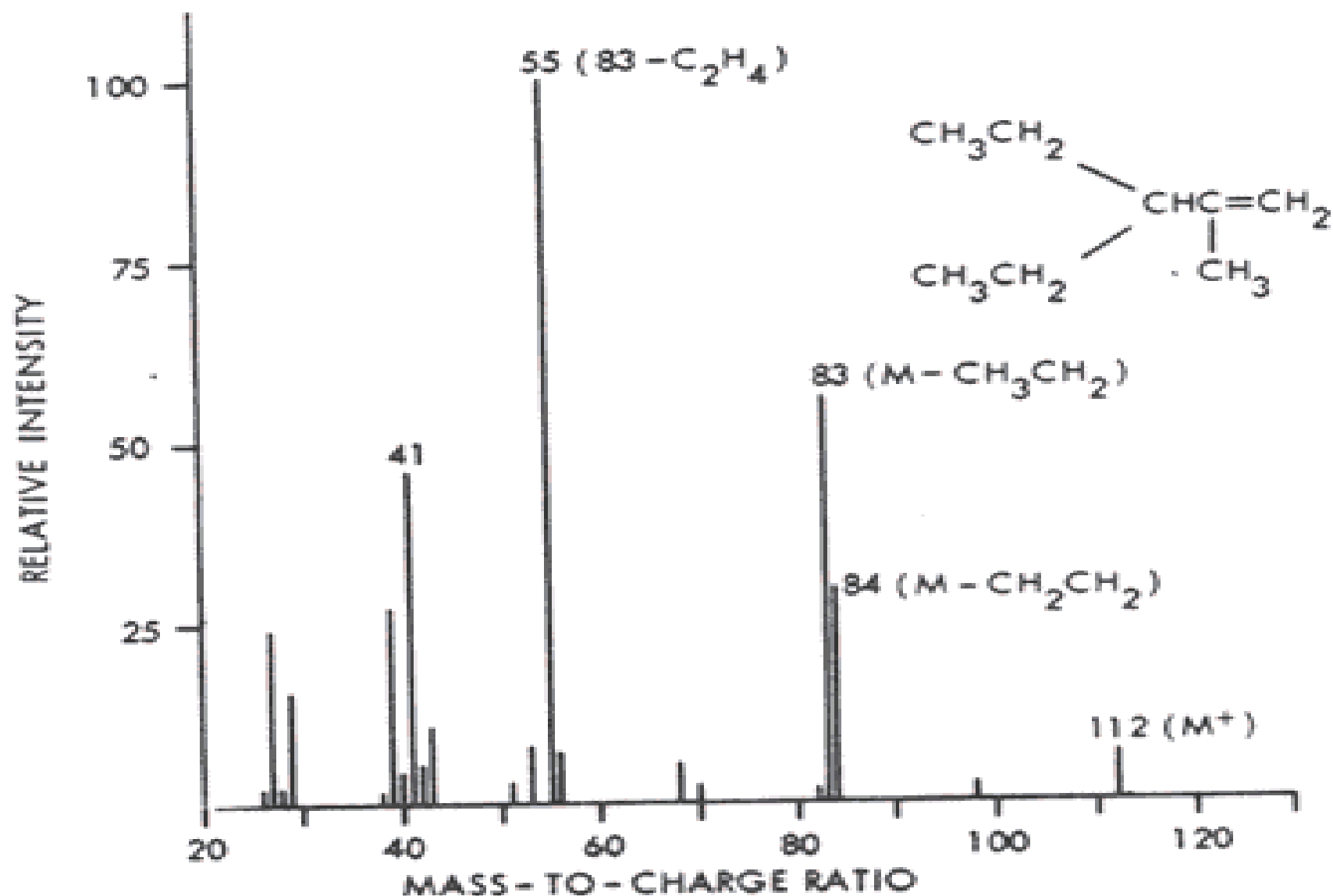
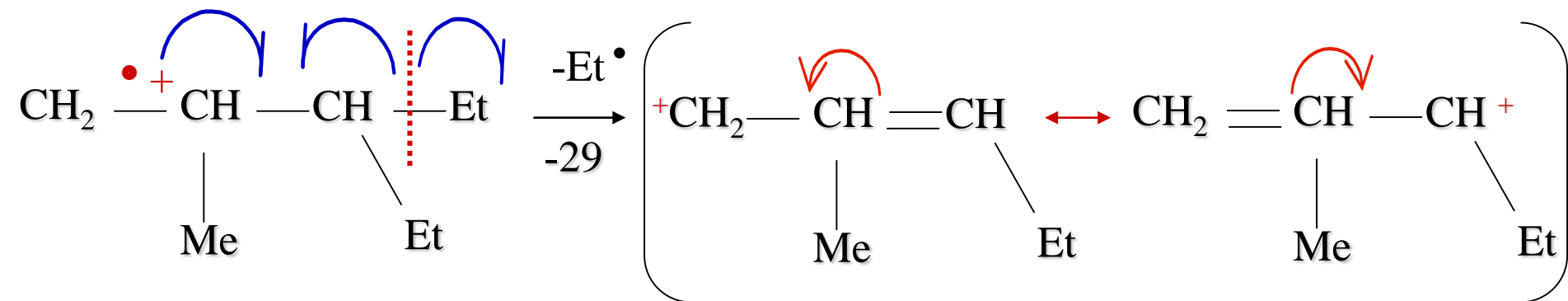


Fig. 8.10



$M^{\bullet+} = 112$

$m/z = 83$

Alkenes

Facile Migration of Double Bond
=> Difficult to localize Double Bond

Allylic Cleavage

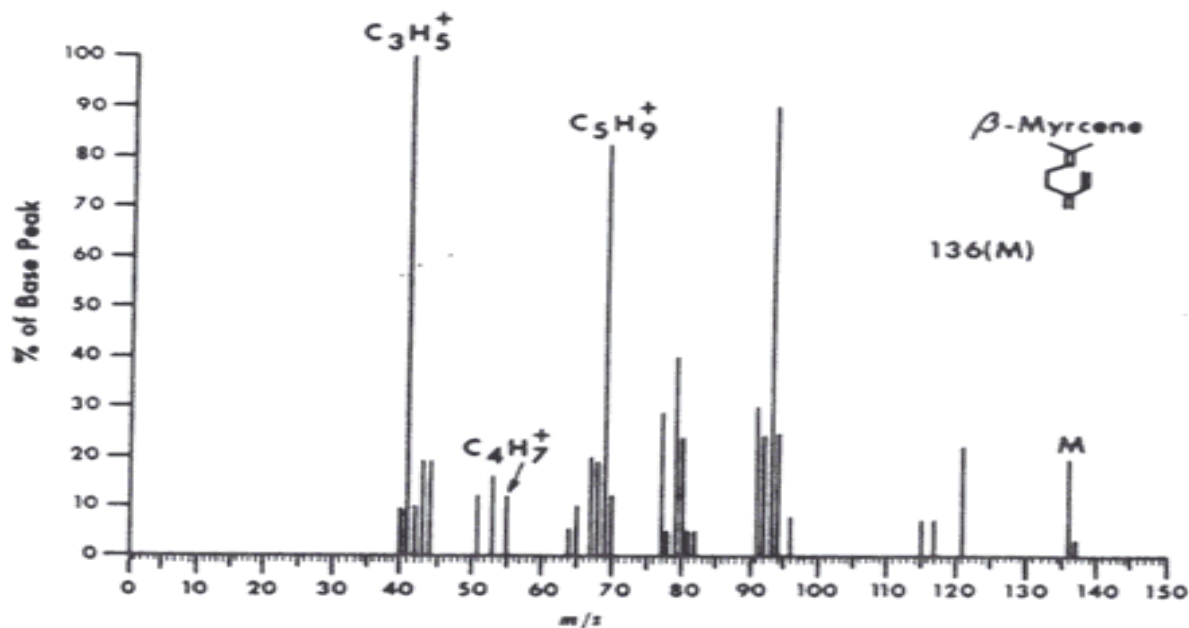
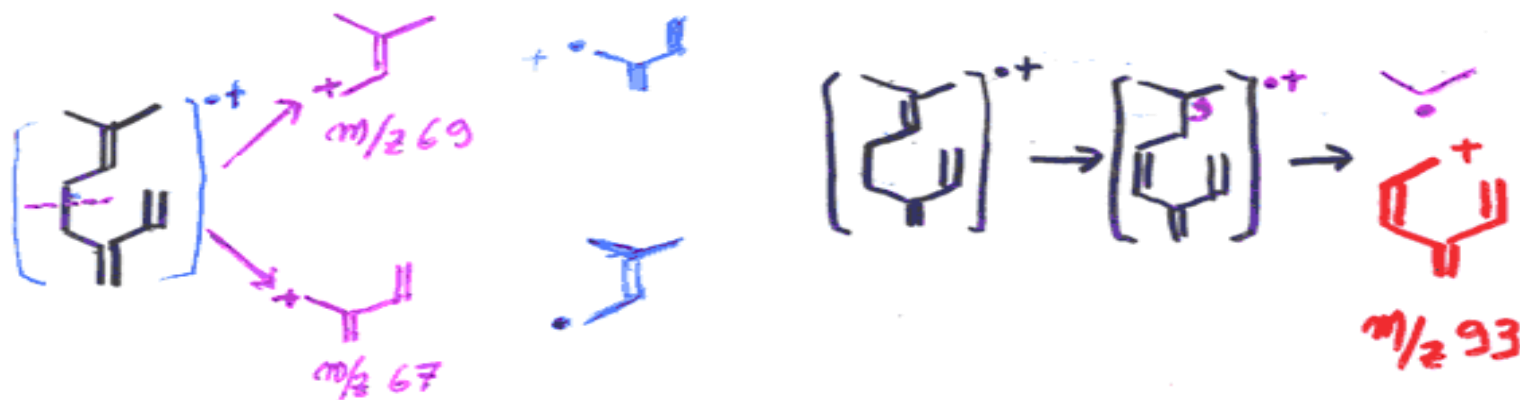
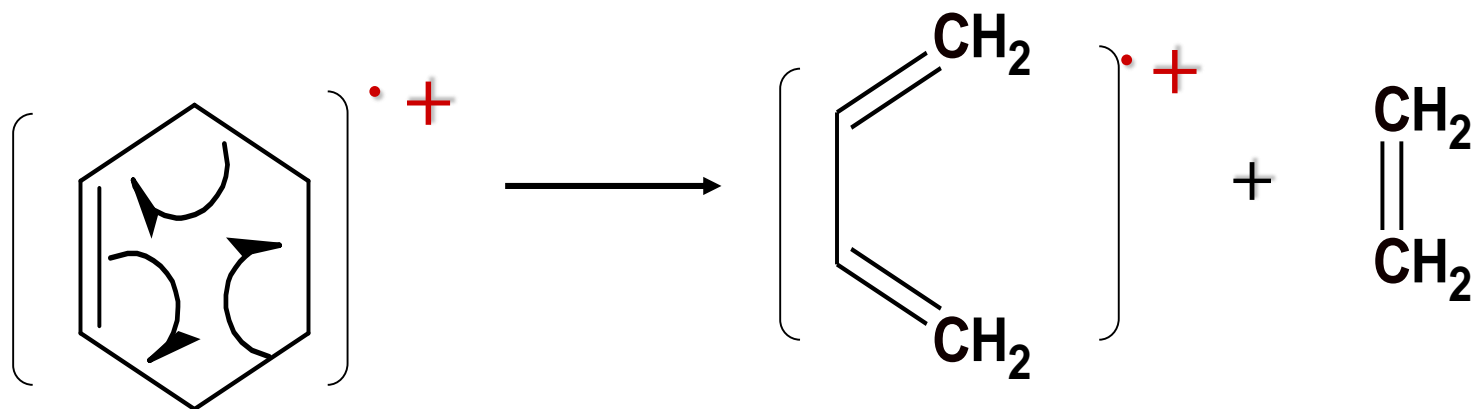


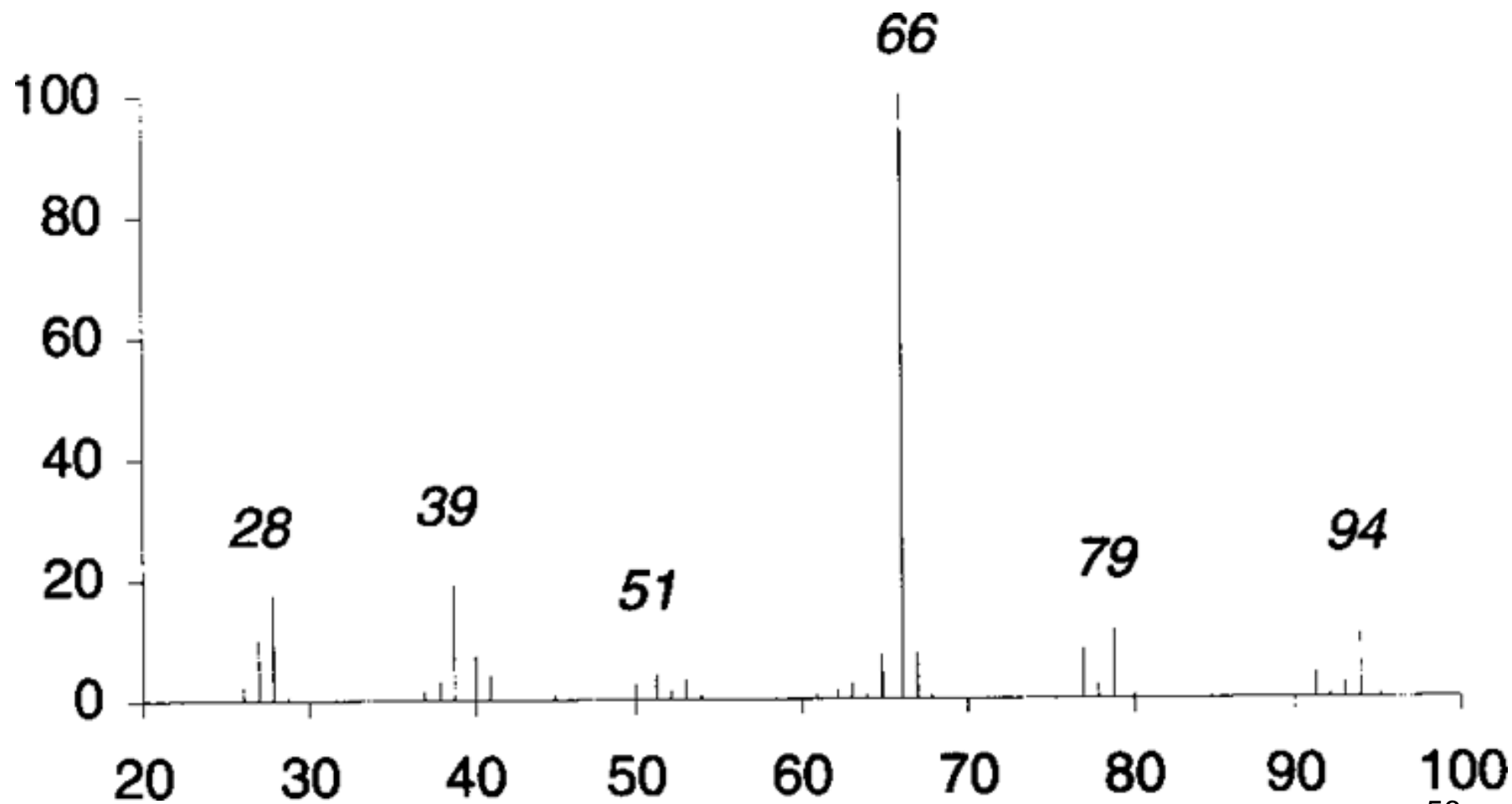
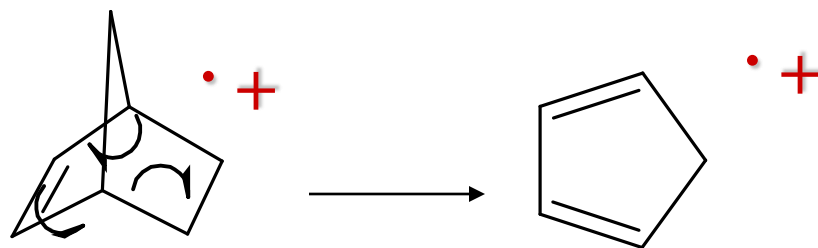
FIGURE 2.7. β -Myrcene.



Cycloalken

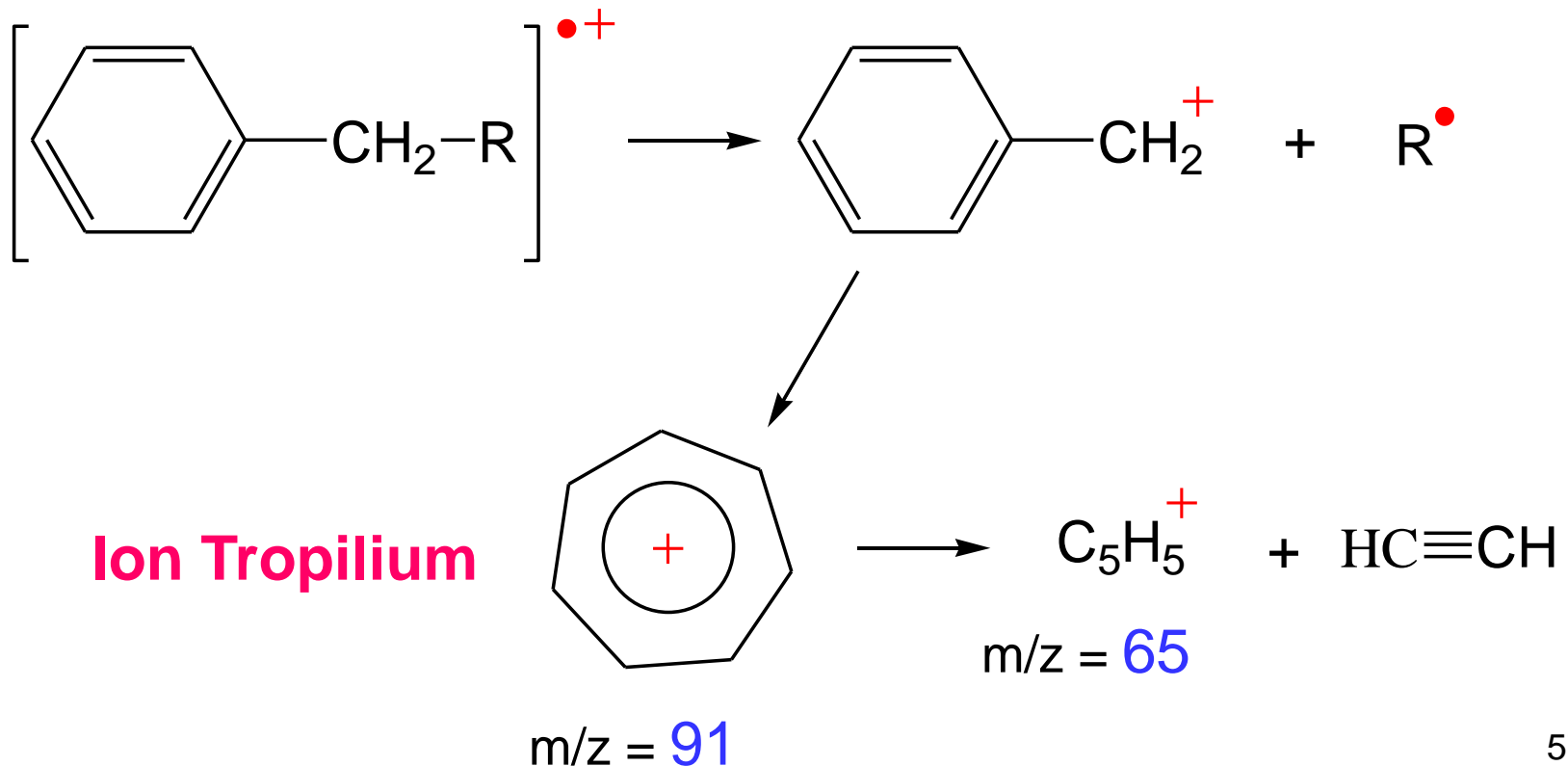
- Hôi Diels-Alder (Retro Diels – Alder)





III.3. Hydrocarbon thơm

- Trường hợp này ion phân tử thường có cường độ khá lớn
- Với alkylbenzen thường xảy ra sự đứt nối α ở dây nhánh để tạo ra ion Tropilium bền



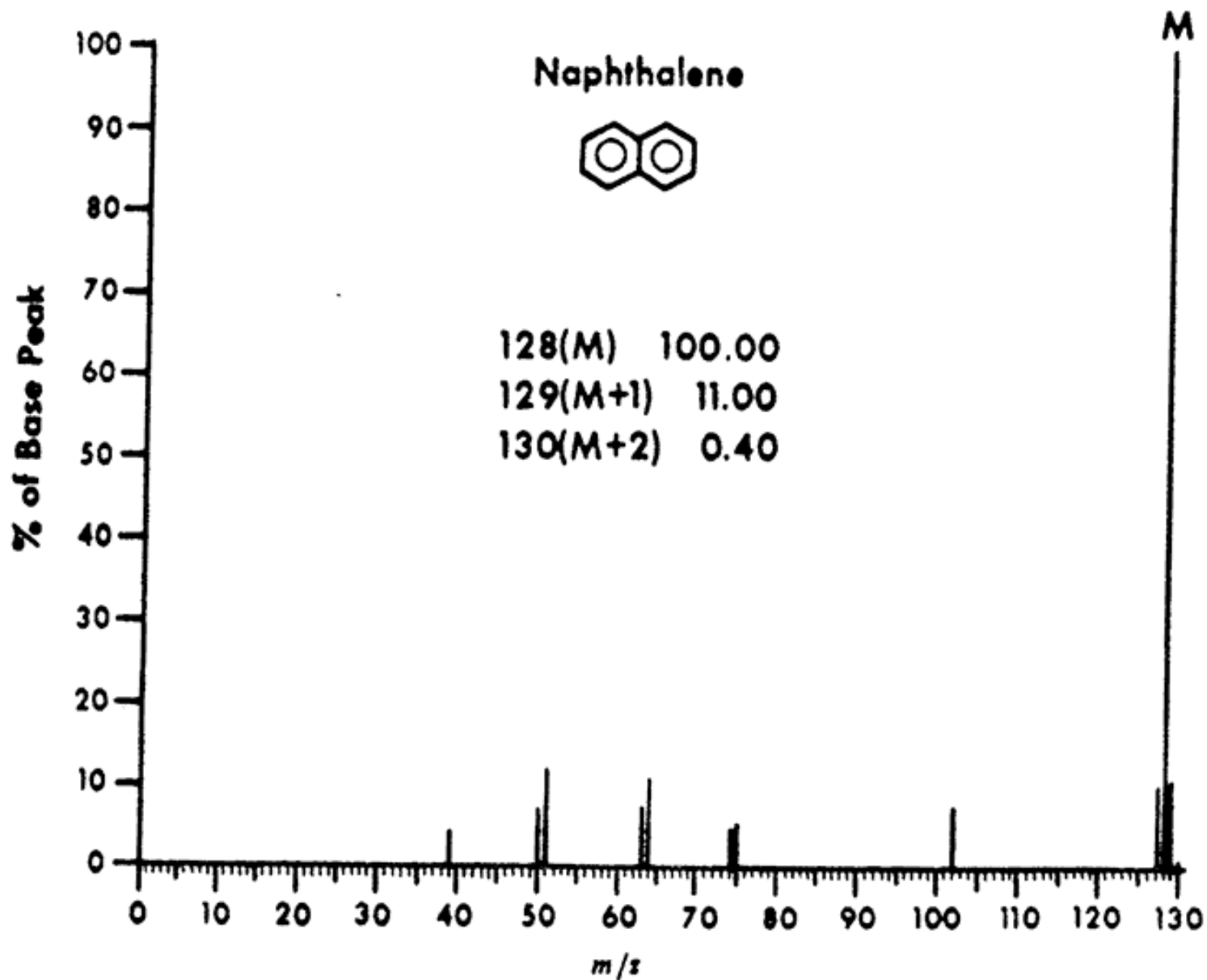
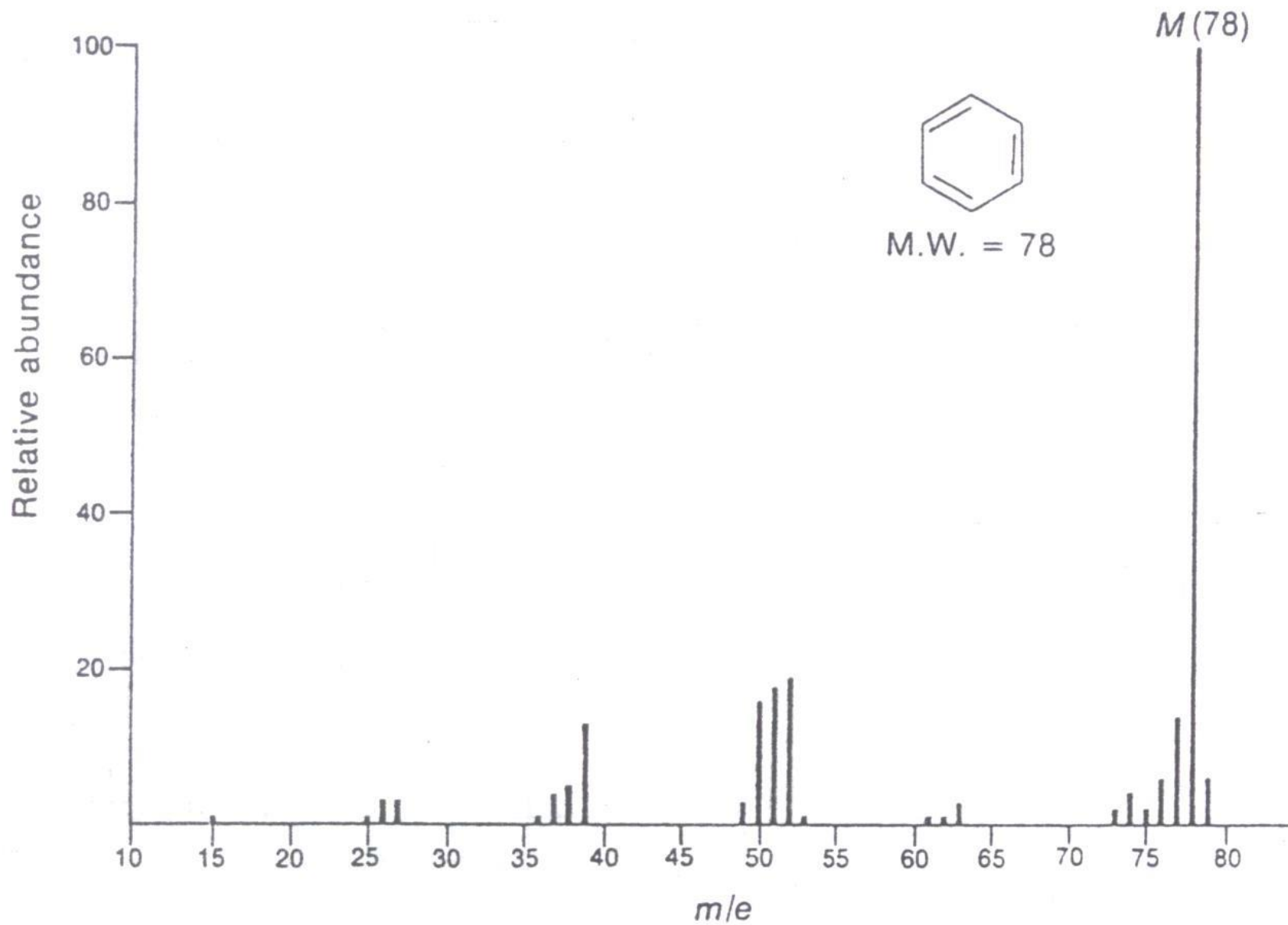
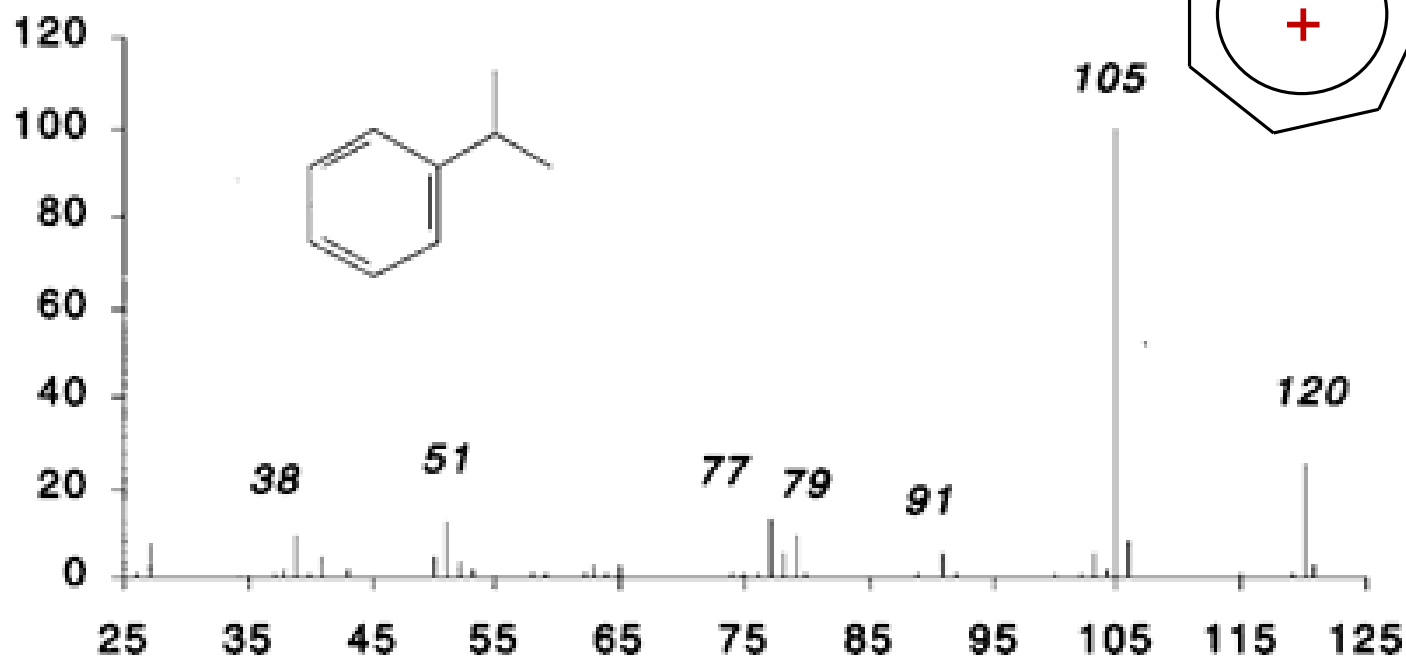
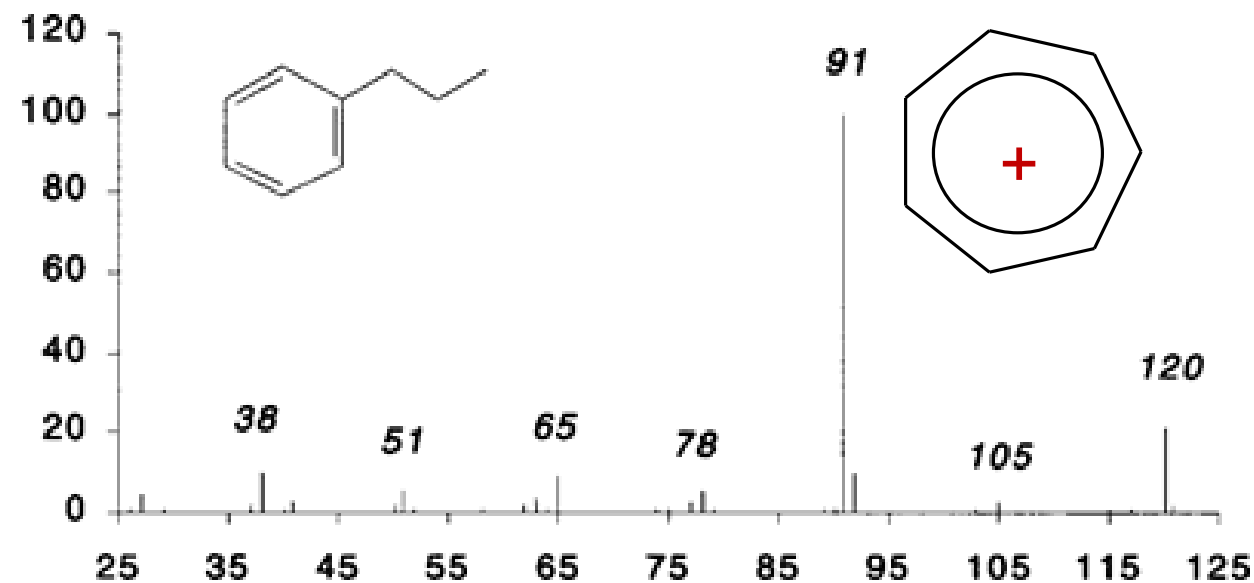
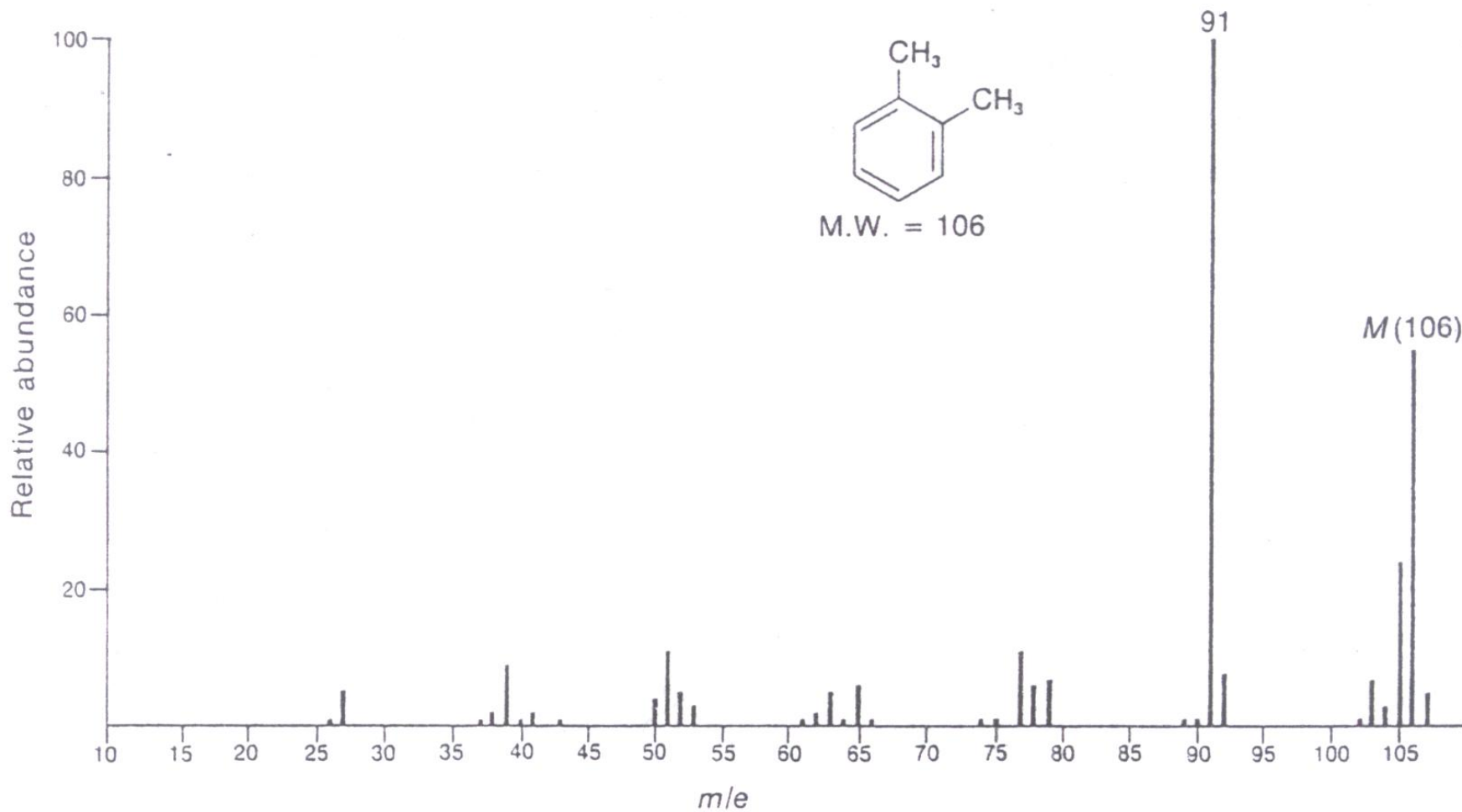


FIGURE 2.8. Naphthalene.

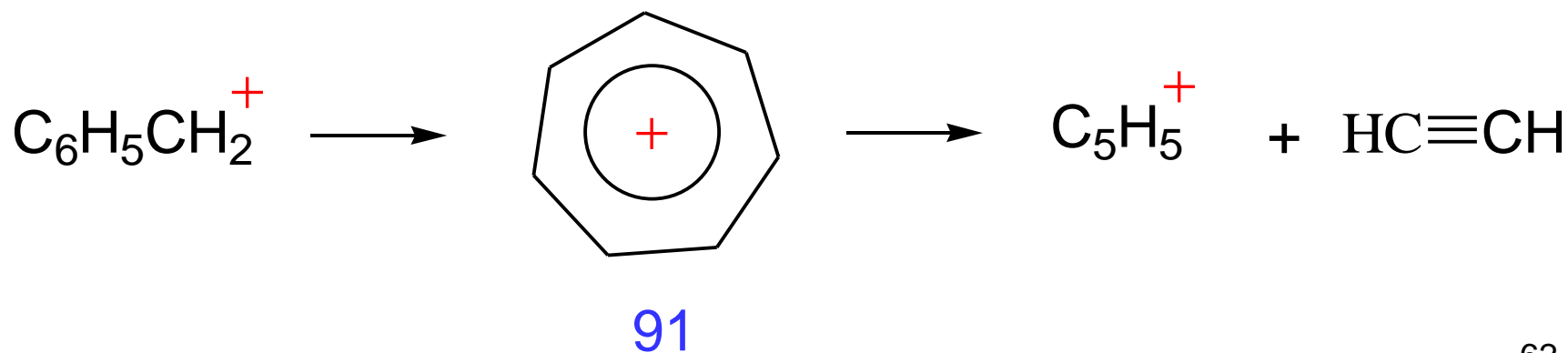
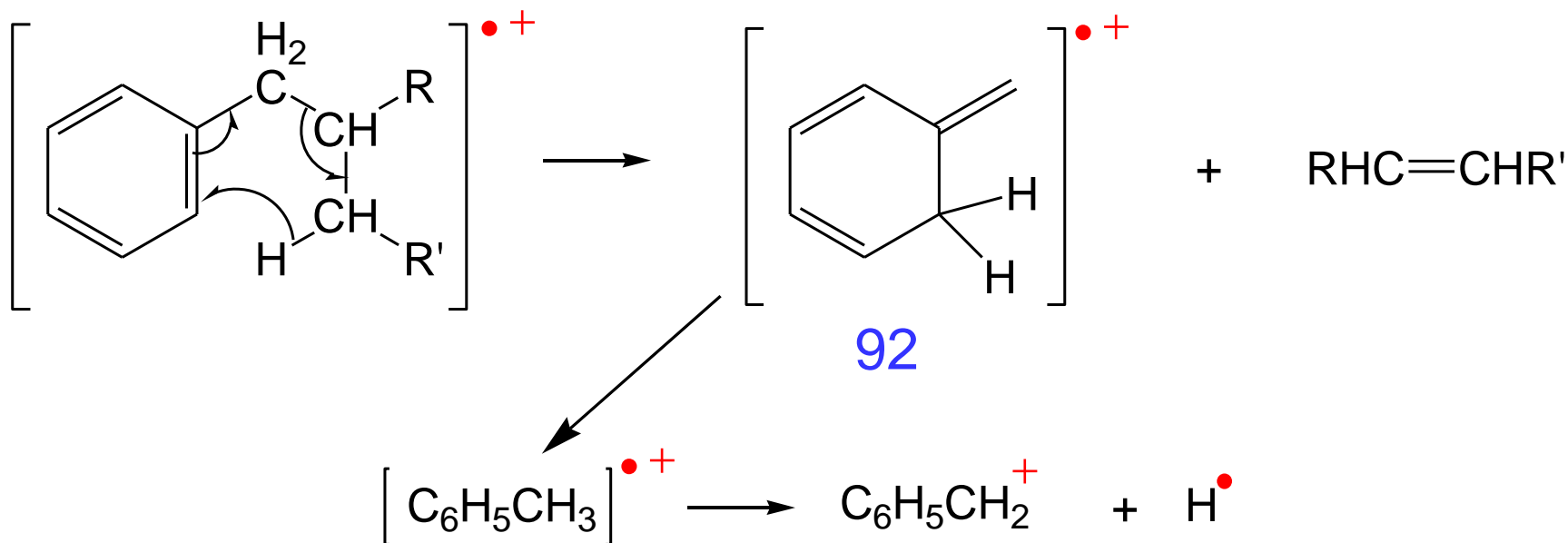


Tropylium ion





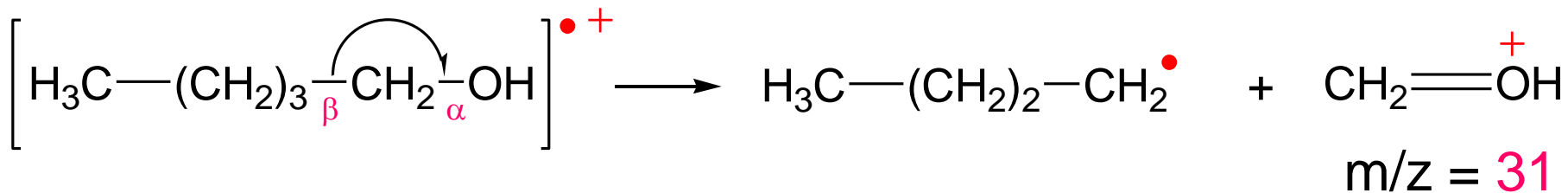
➤ Chuyển vị Mc Lafferty cũng có thể xảy ra nếu có **hydrogen γ**



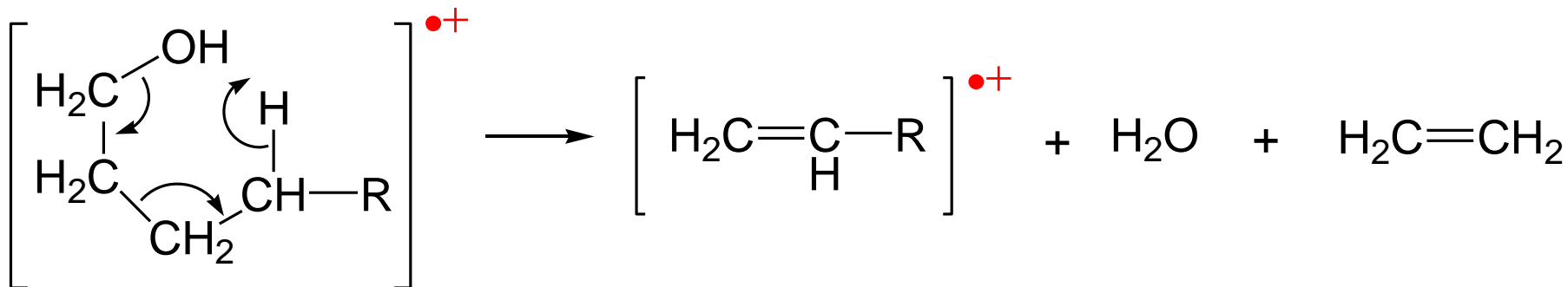
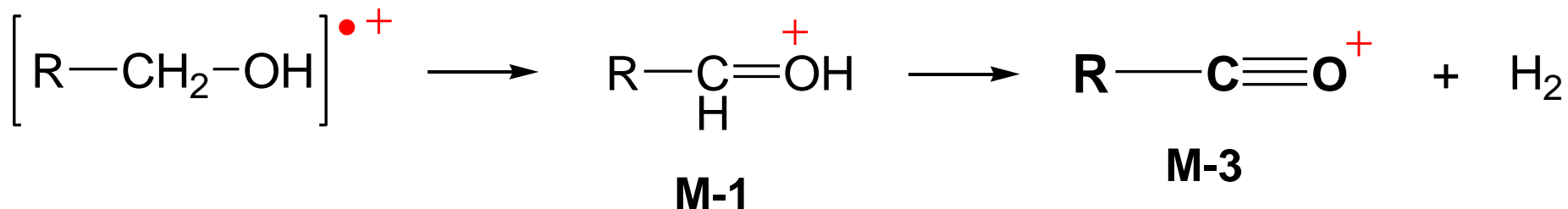
III.4 Alcol và Phenol

III.4.1 Alcol

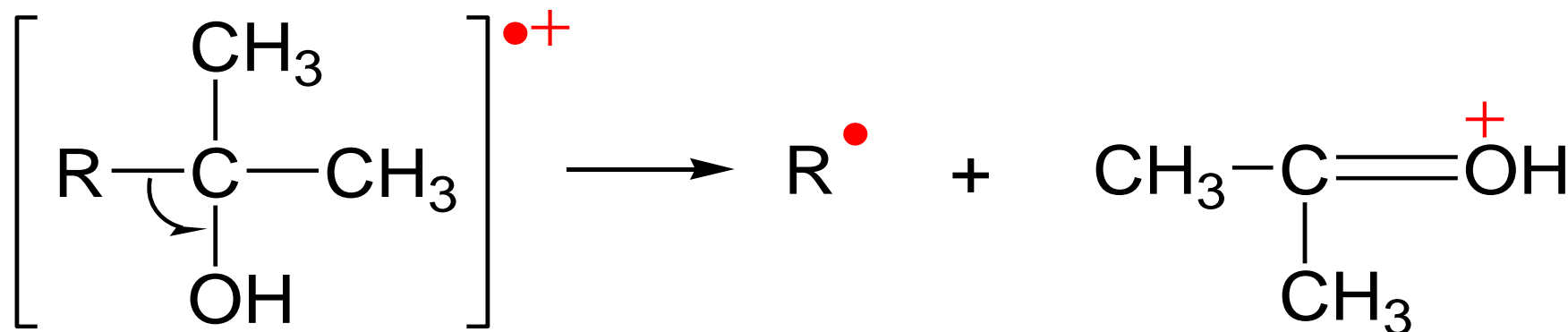
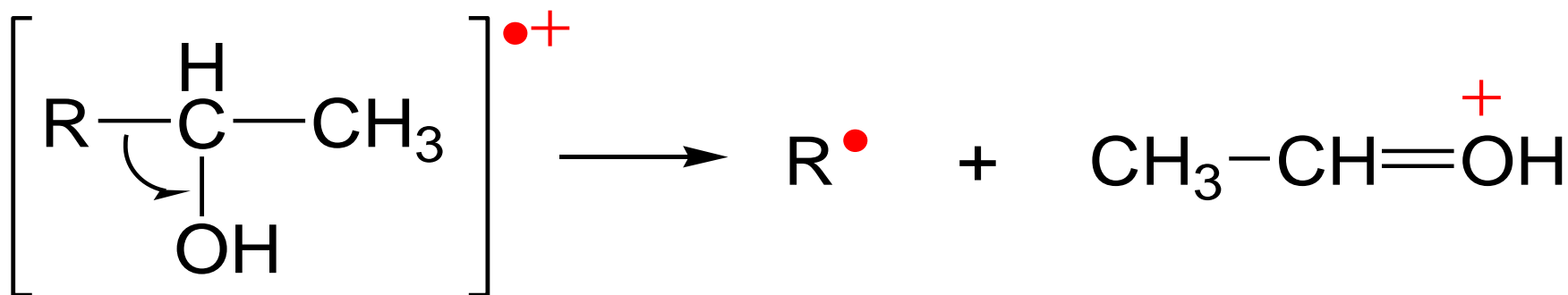
- Mũi ion phân tử của alcol **dây ngắn nhất** và **nhị cấp** cho cường độ nhỏ và **dây càng dài** thì gần như không thấy mũi ion phân tử mà chỉ thấy mũi ion **M-18** do sự khử H_2O .
- Các **alcol tam cấp** thường không ghi nhận được mũi ion phân tử.
- Các alcol **nhất cấp** dây ngắn thường xảy ra đứt nối ở **β** để cho ra ion **$m/z = 31$**

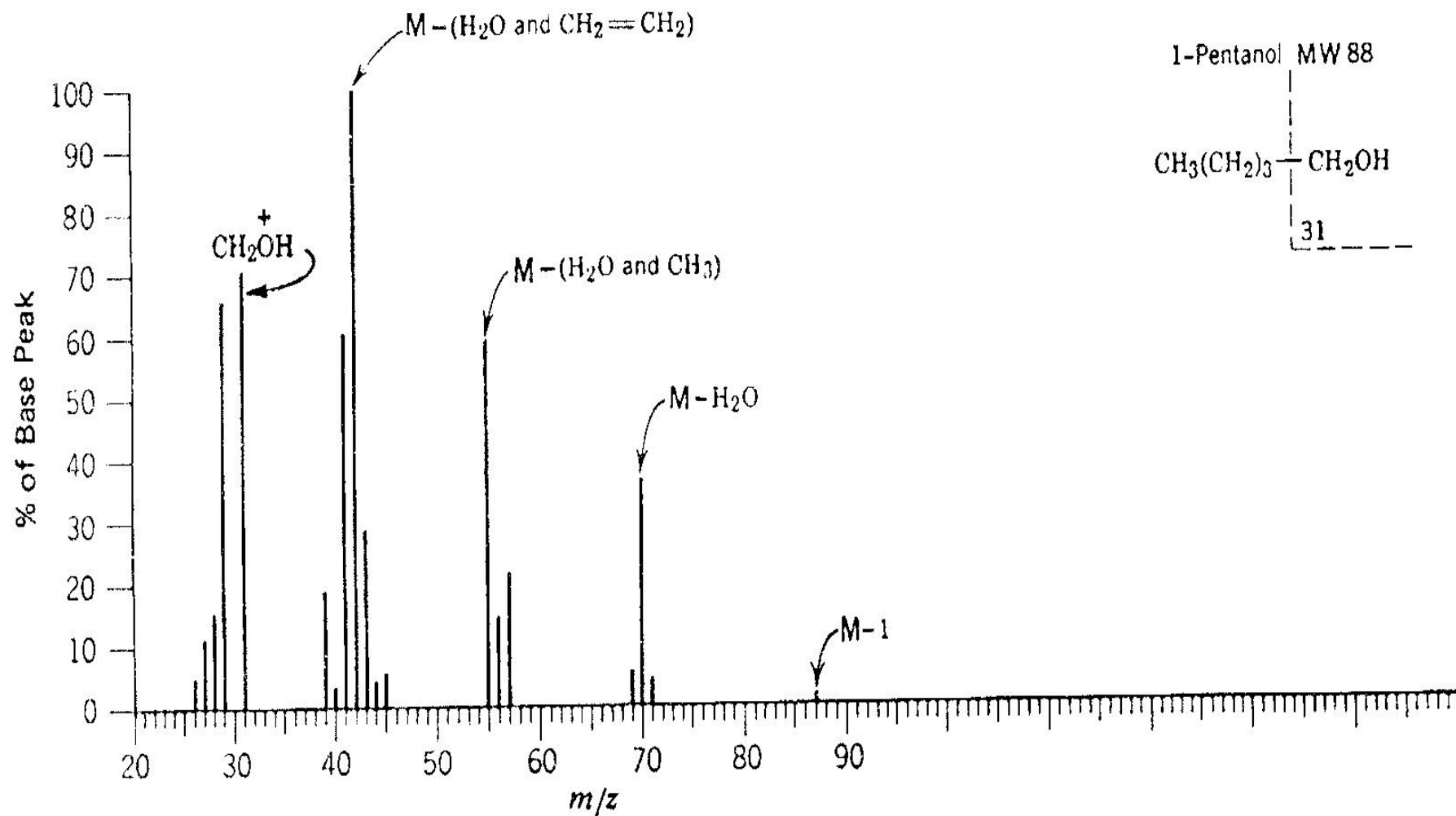


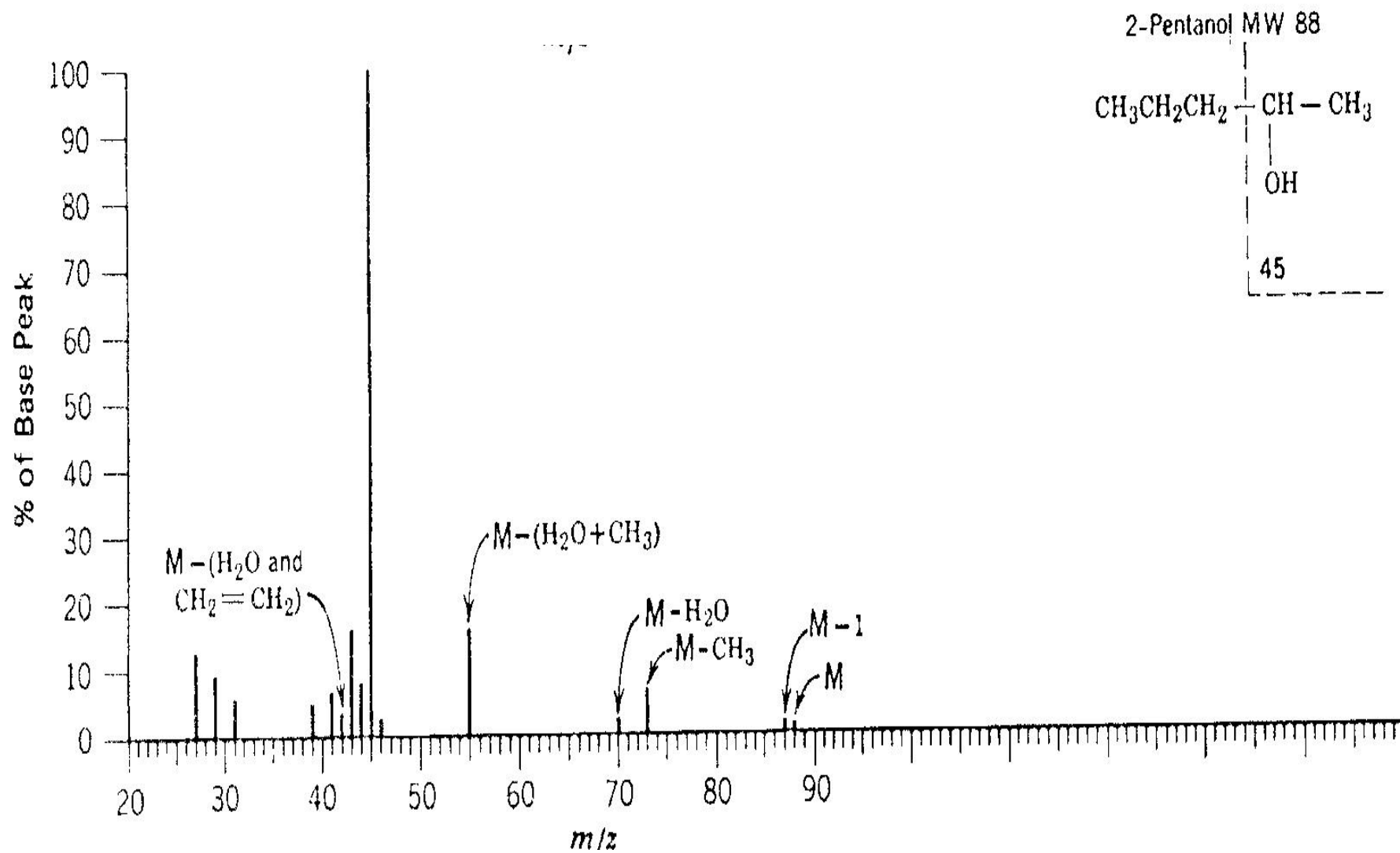
➤ Với alcol **nhất cấp** dây dài có thể xuất hiện ion M-1, M-3, M-18 hoặc M-H₂O-C₂H₄



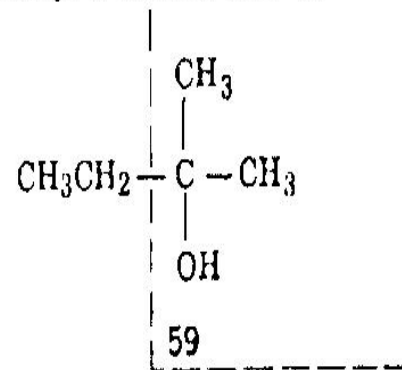
➤ Alcol **nhị** và **tam cấp** sẽ có khuynh hướng đứt nối để phóng thích gốc alkyl nào dài nhất.



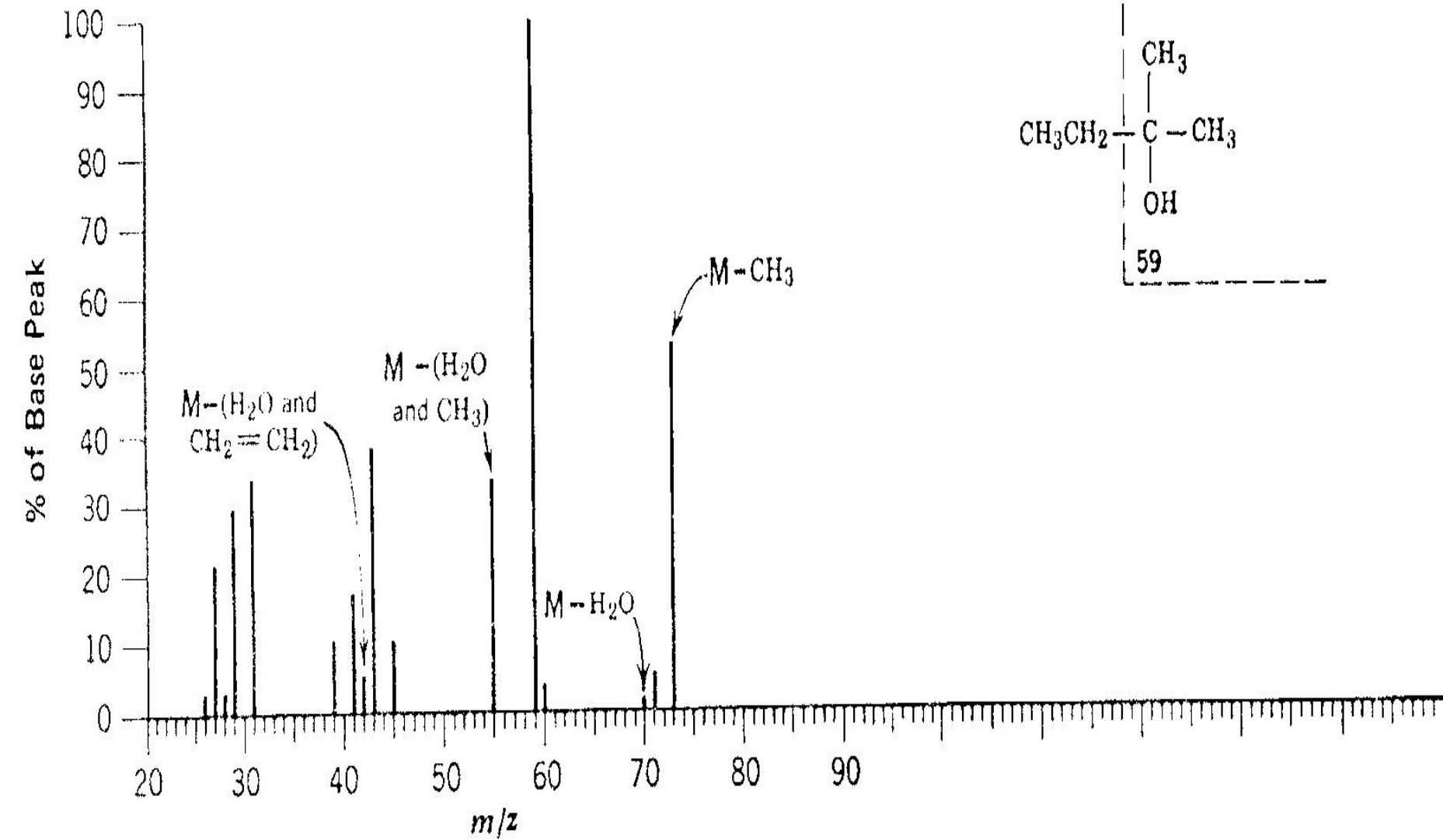




2-Methyl-2-butanol MW 88



59



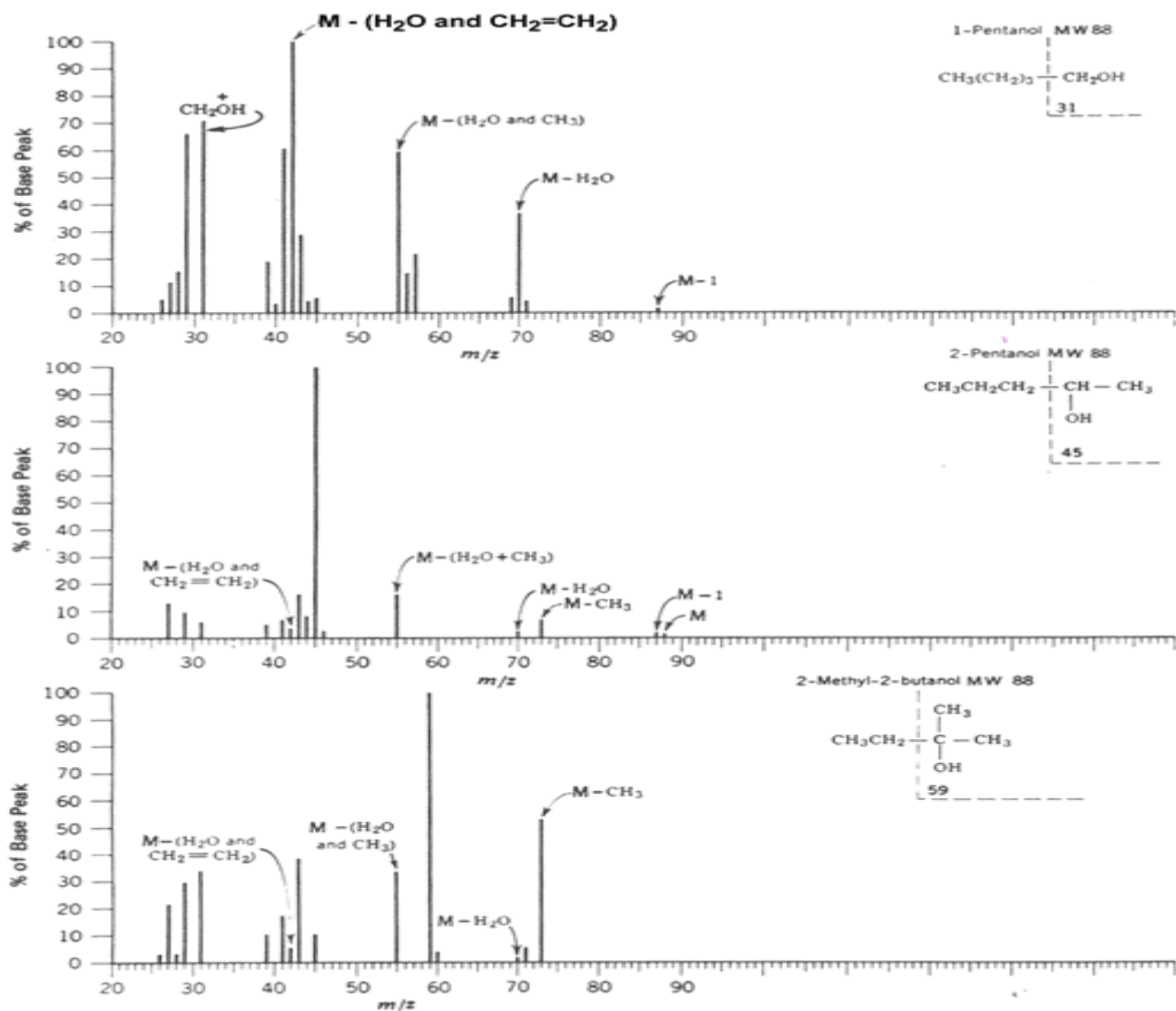
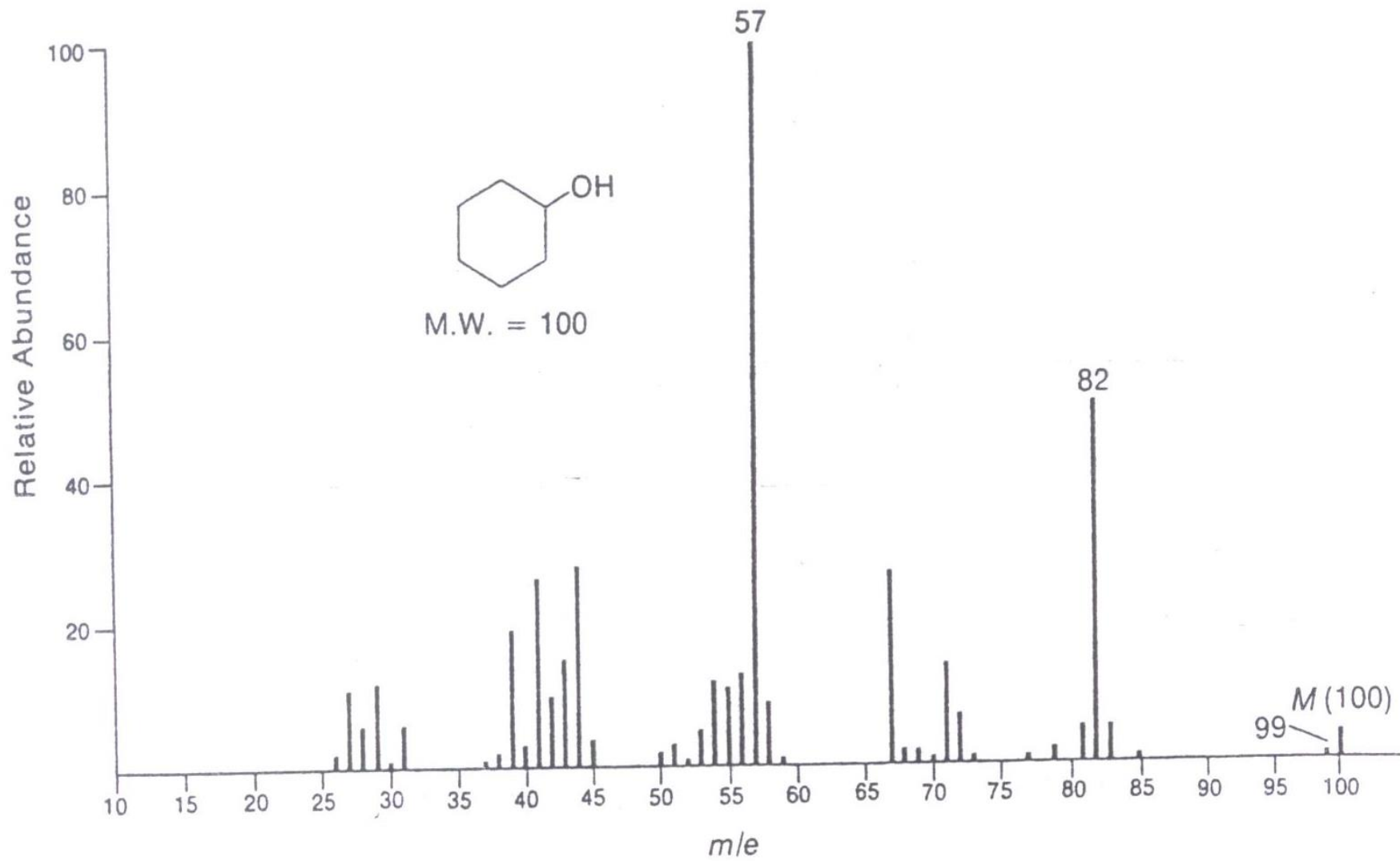
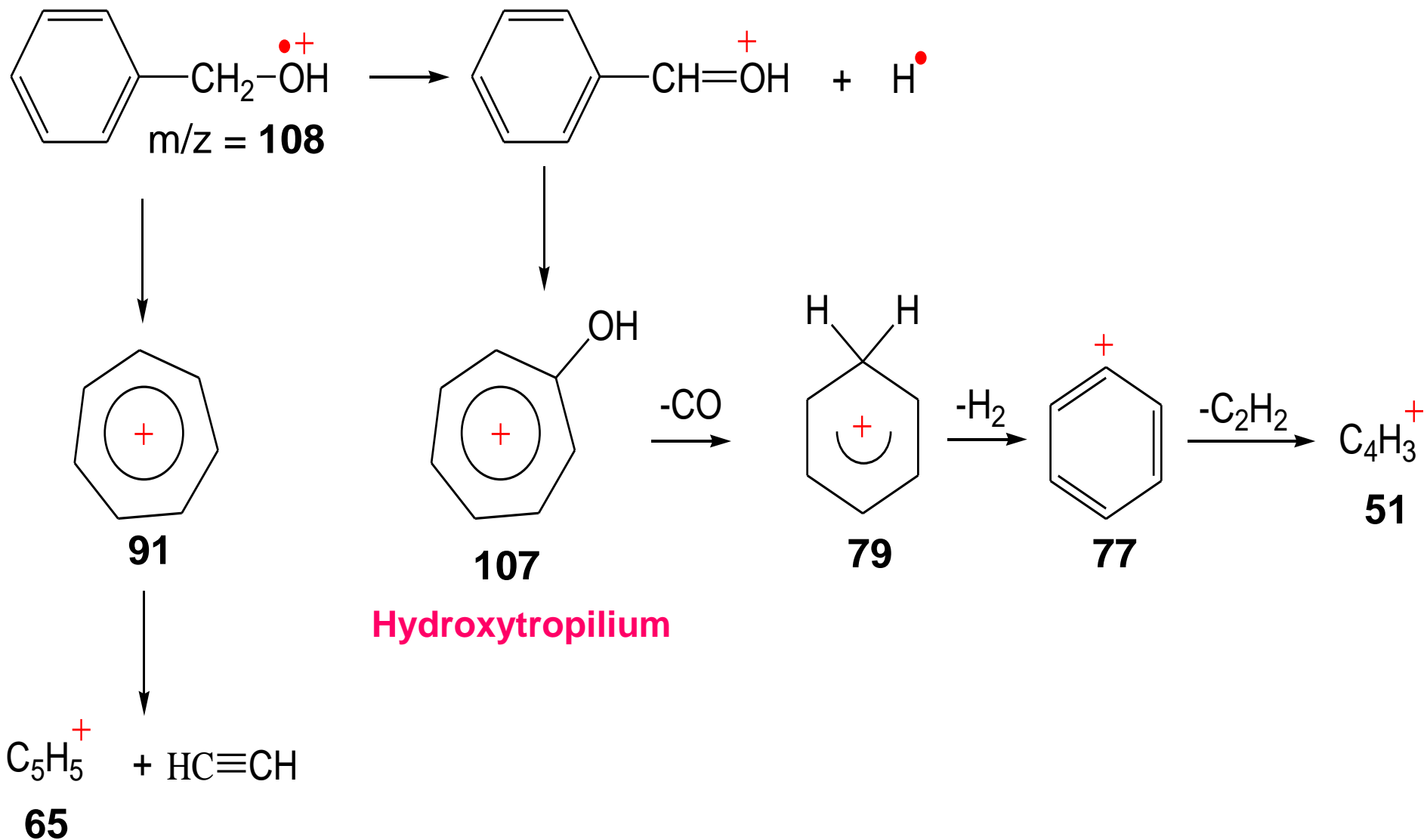
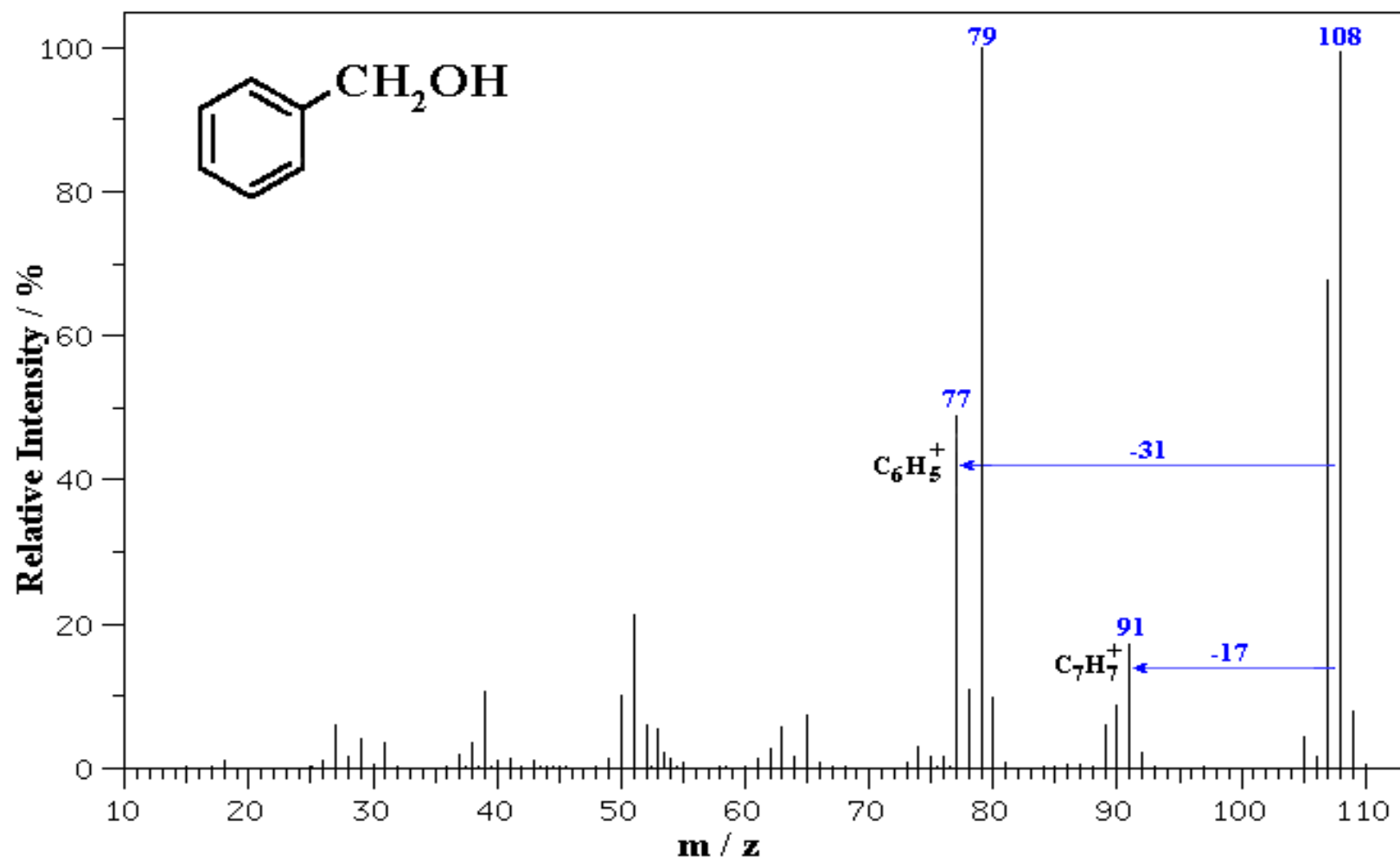


FIGURE 2.9. Isomeric pentanols.



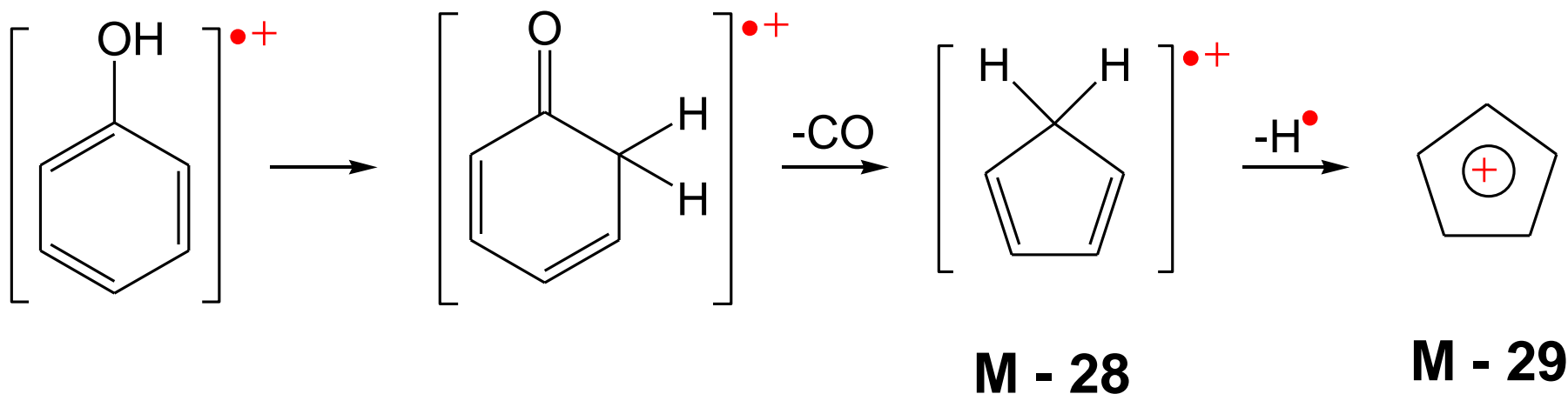
➤ Alcol Aryl



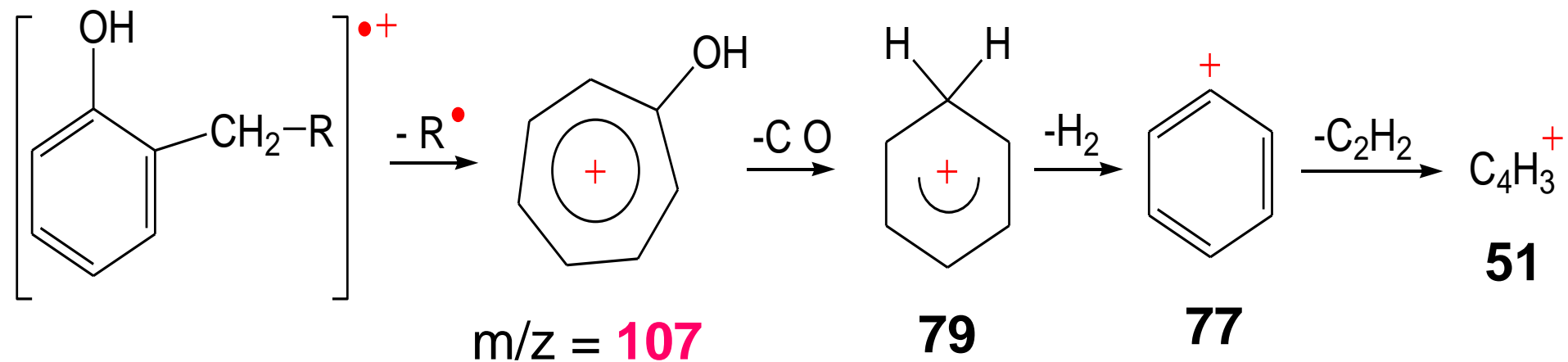


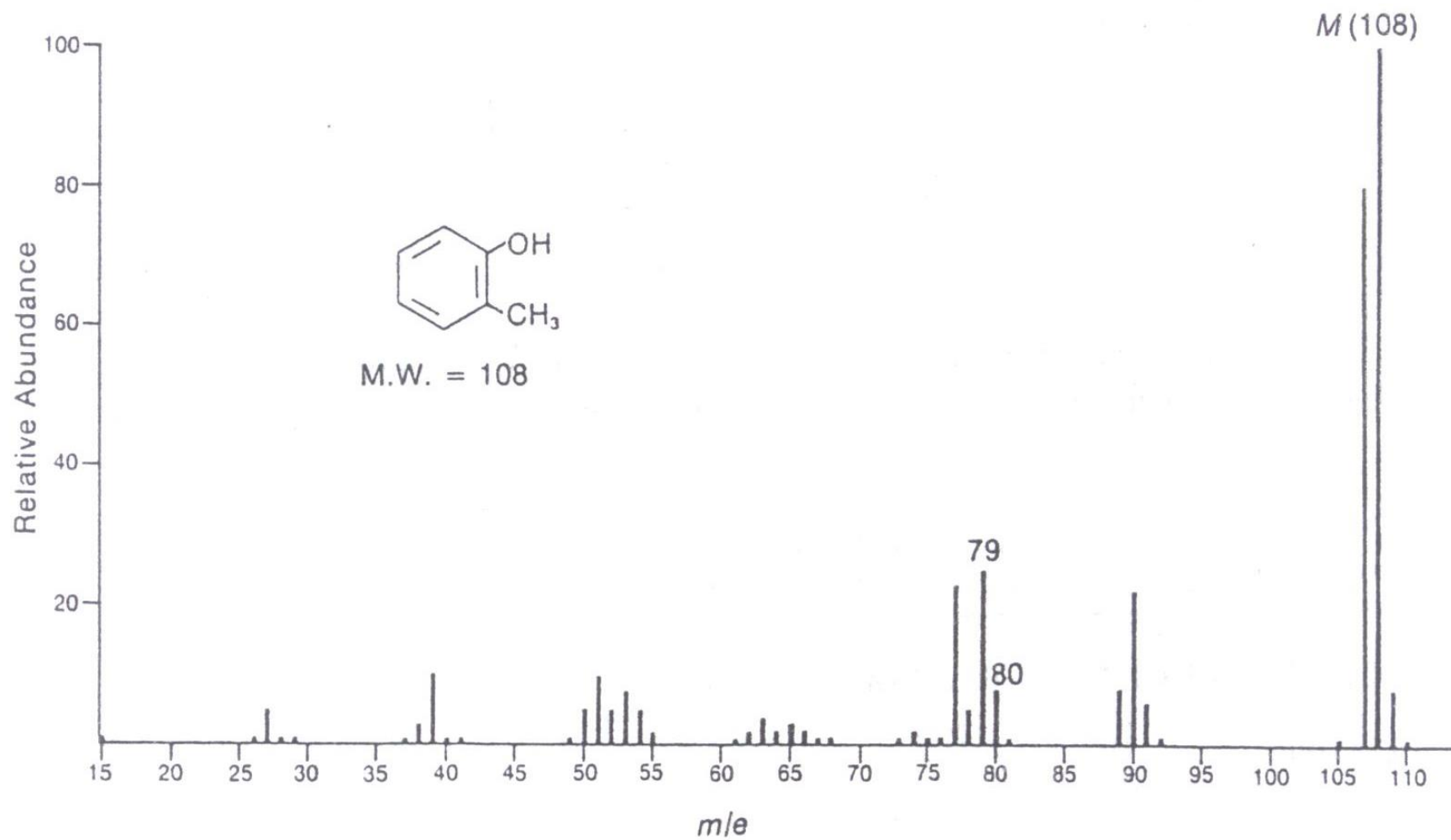
III.4.2 Phenol

- Các phenol thường cho mũi ion phân tử khá rõ.
- Thường xảy ra sự đứt nối kèm theo phóng thích CO (M-28) và mất gốc formyl (HCO^\bullet) cho mũi M-29 rất đặc trưng.



➤ Phenol mang dây nhánh có thể đứt nối để tạo ra ion **hydroxytropolium**

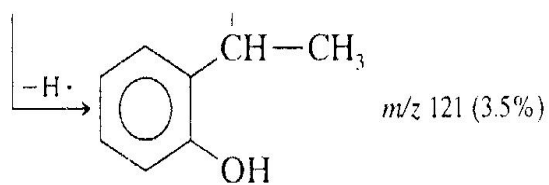
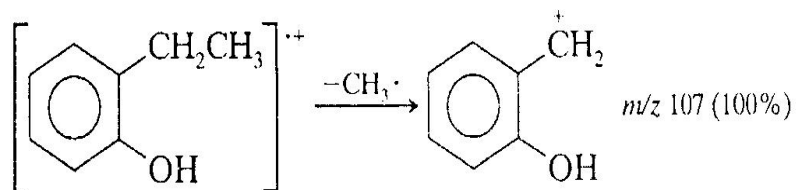




% of Base Peak

o-Ethylphenol

122(M)



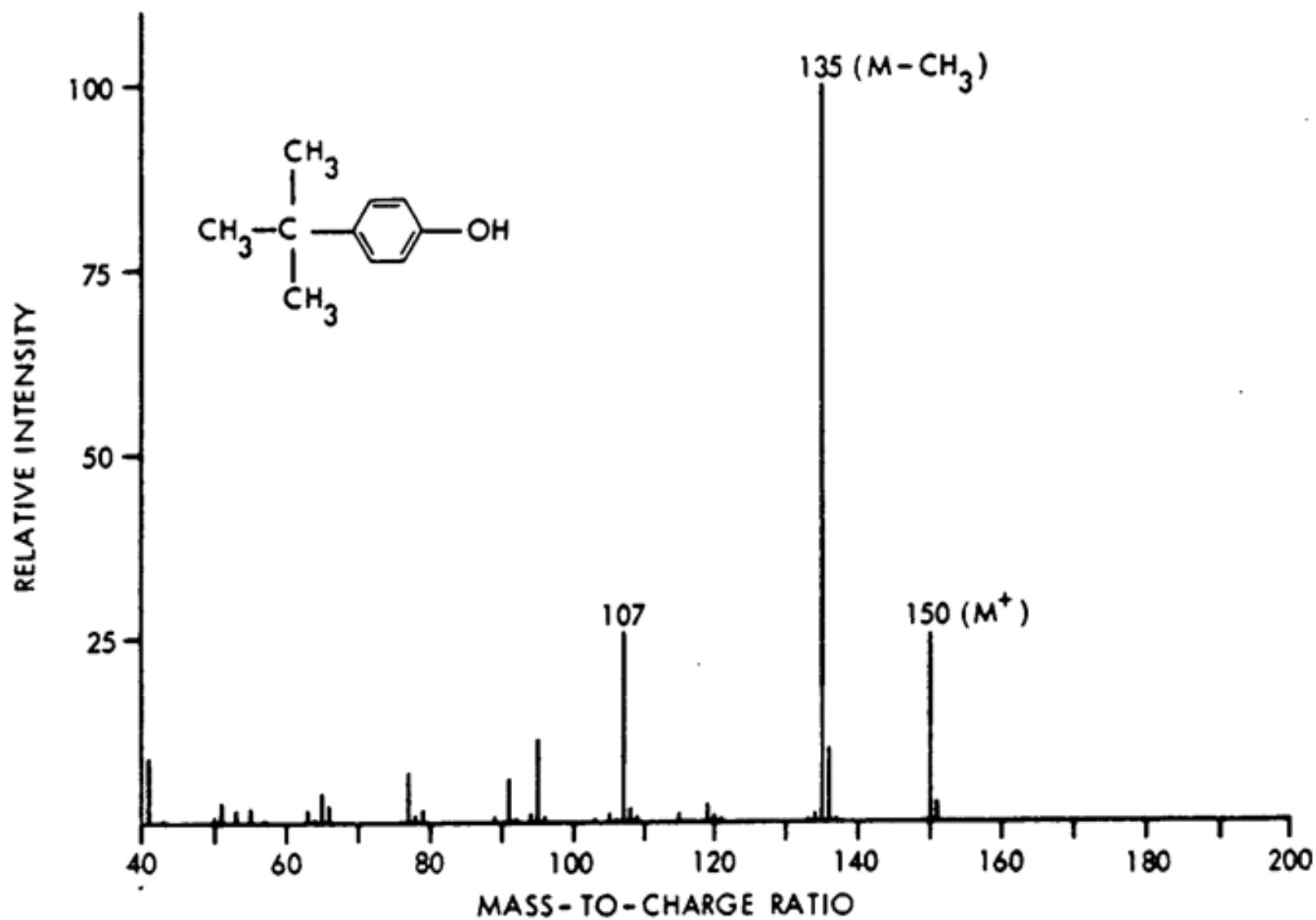
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$

$[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$

C_6H_5^+

M

m/z



III.5 Eter

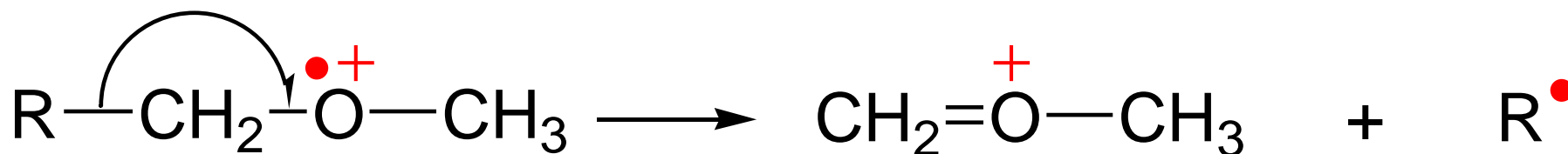
III.5.1 Eter chi phương và Cetal

- Các eter cho mũi ion phân tử với cường độ yếu

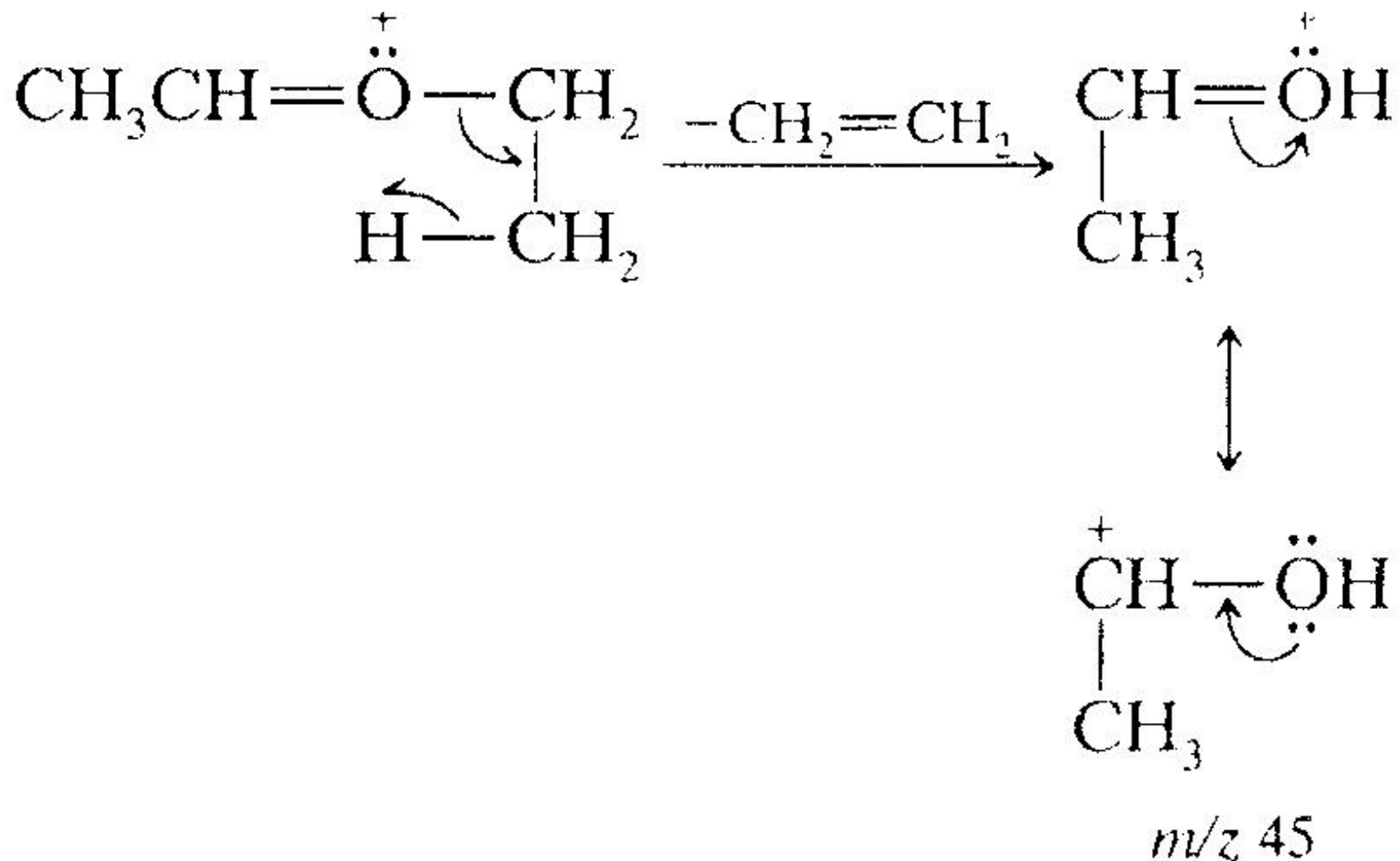
Các mũi đặc trưng: $m/z = 31, 45, 59, 73, 87, \dots$

M-31, M-45, M-59

- Sự đứt nối chủ yếu tại β của Oxygen ưu tiên phía cho ra gốc tự do dài nhất



➤ Trong một số trường hợp còn có sự đứt nối kèm theo chuyển vị ở vị trí β dẫn đến phóng thích một alken



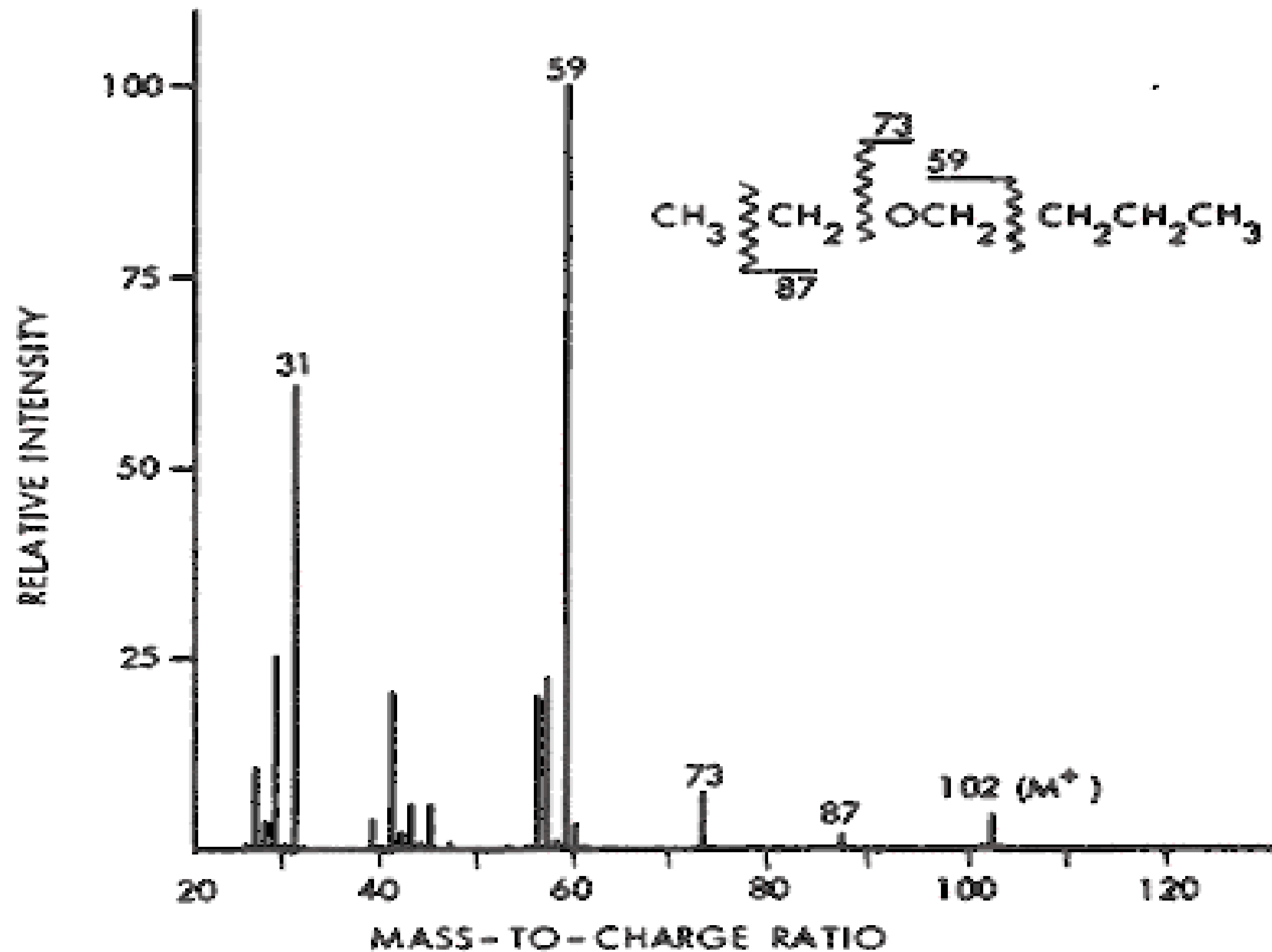
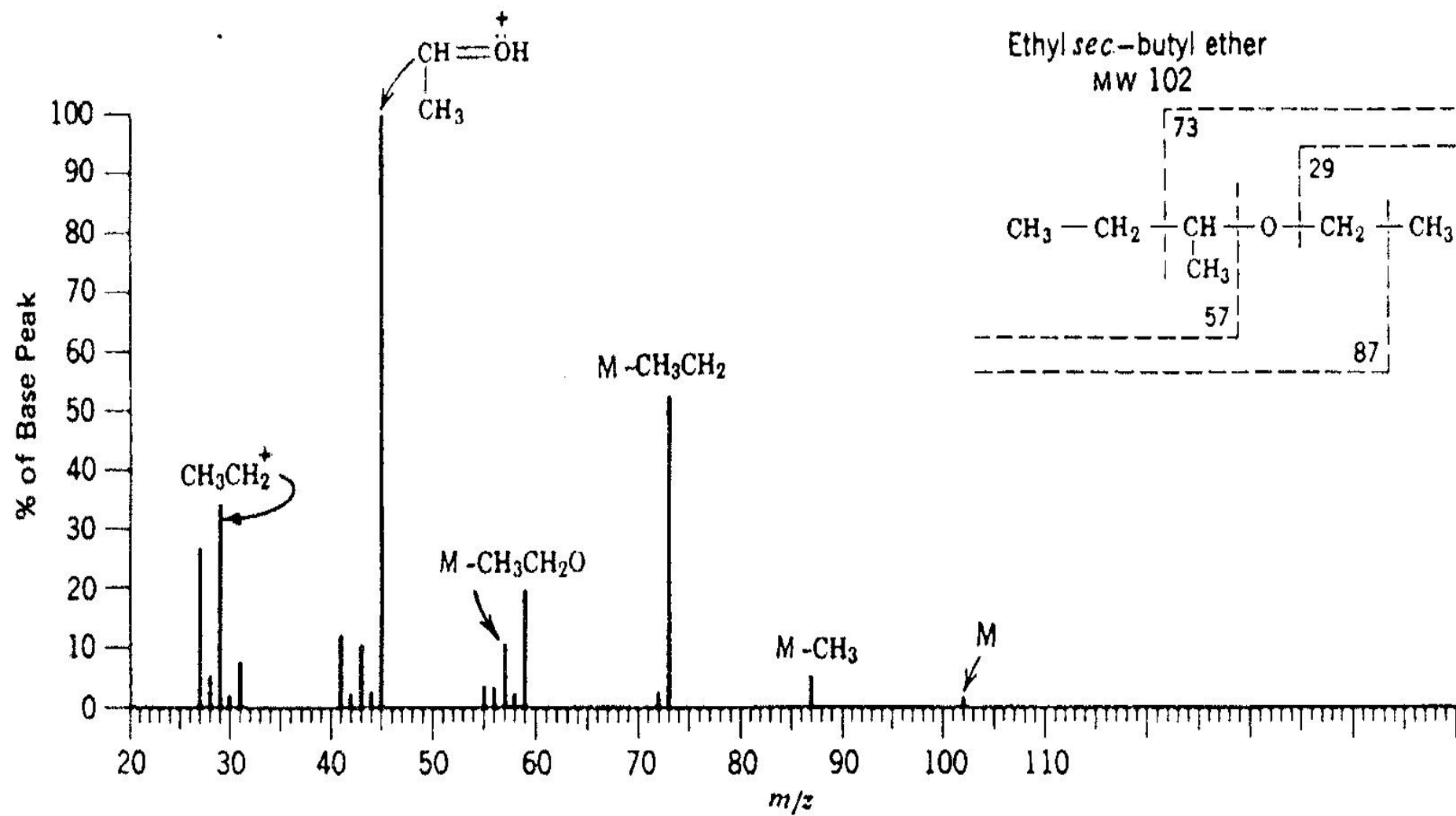
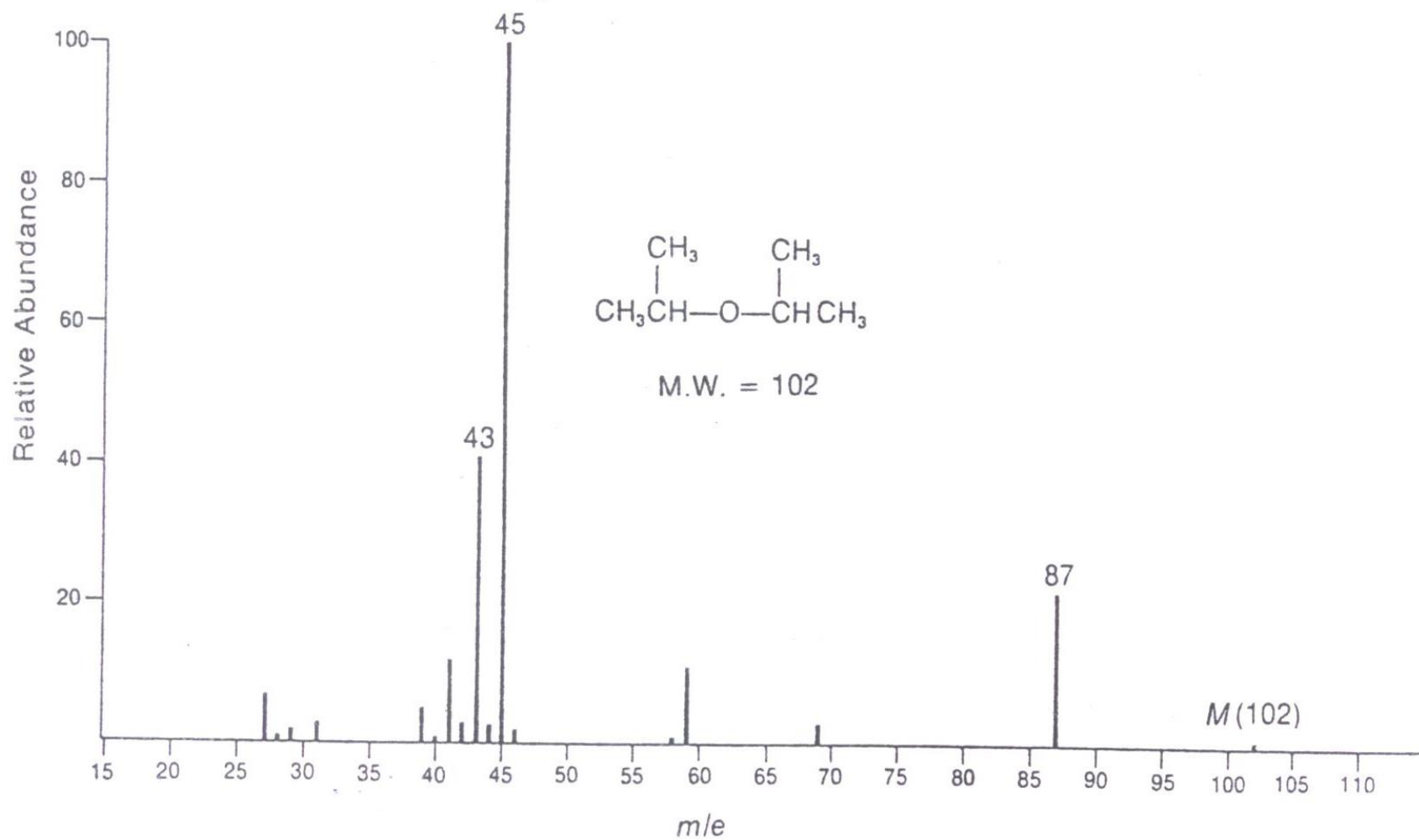
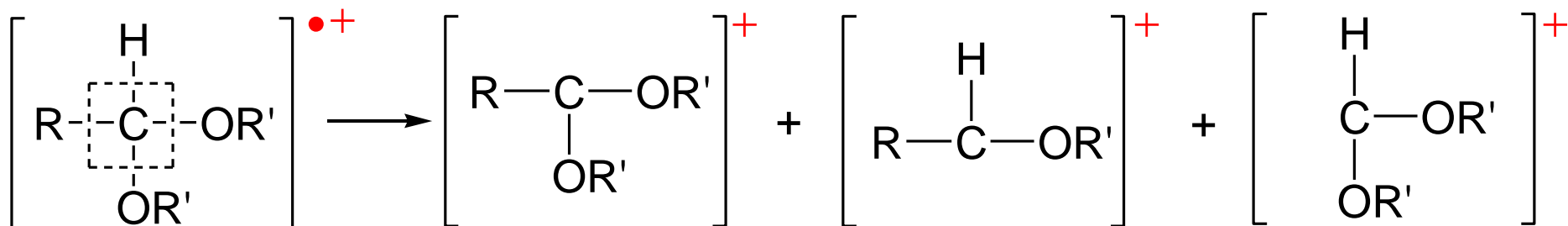


Fig. 8.18

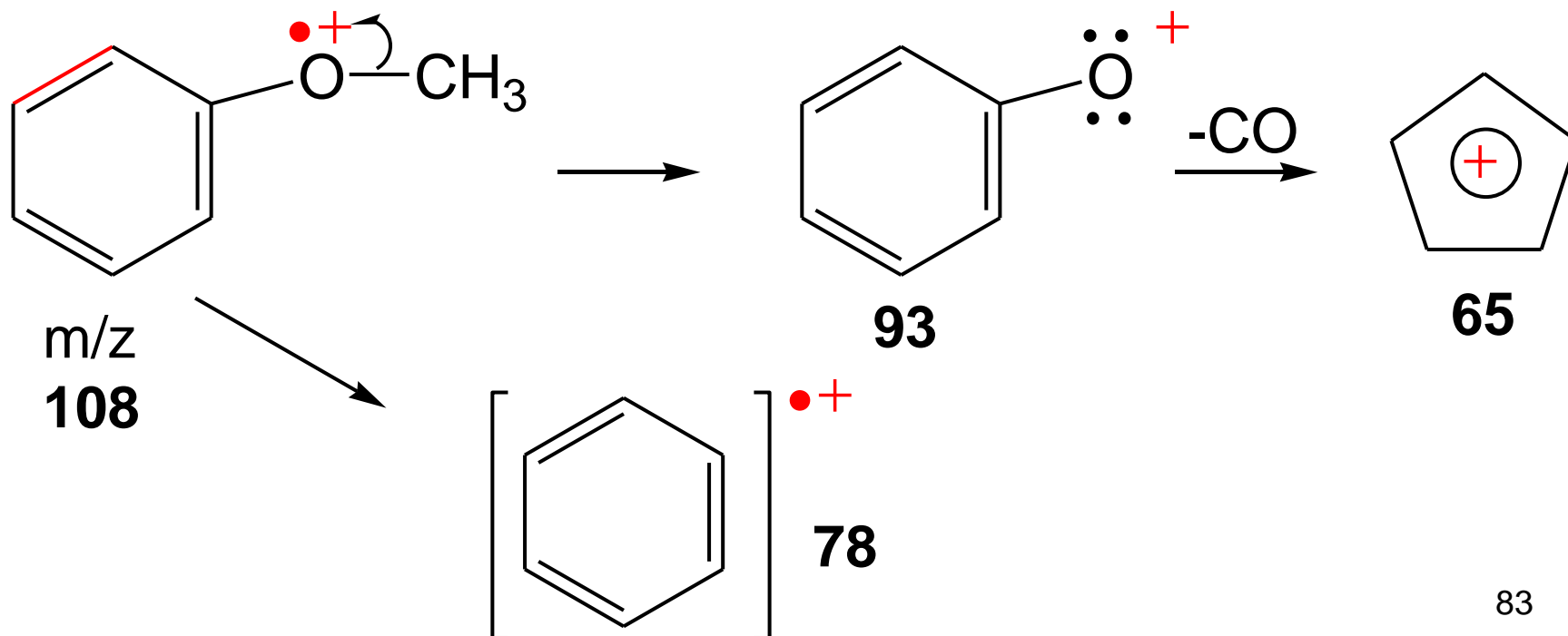




➤ Cetal và acetal cũng phân mảnh tương tự eter



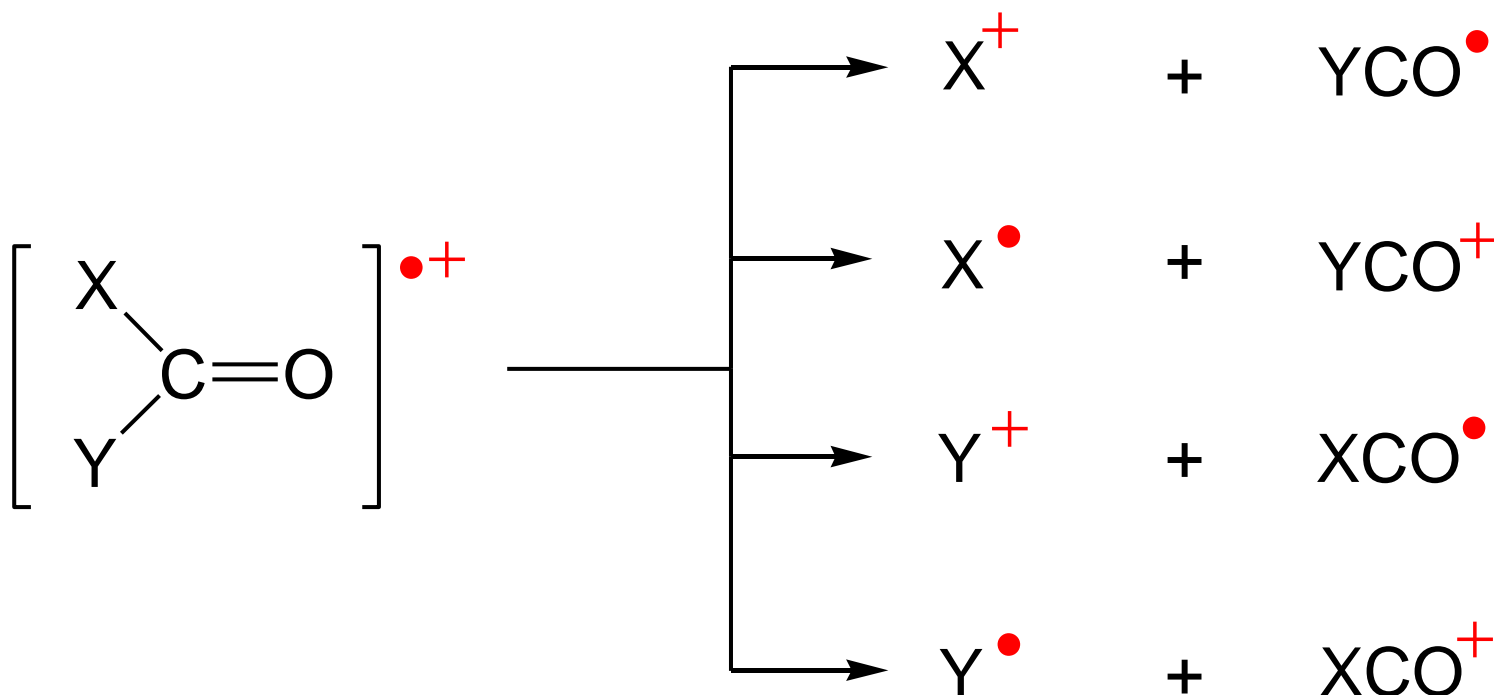
III.5.2 Eter thơm



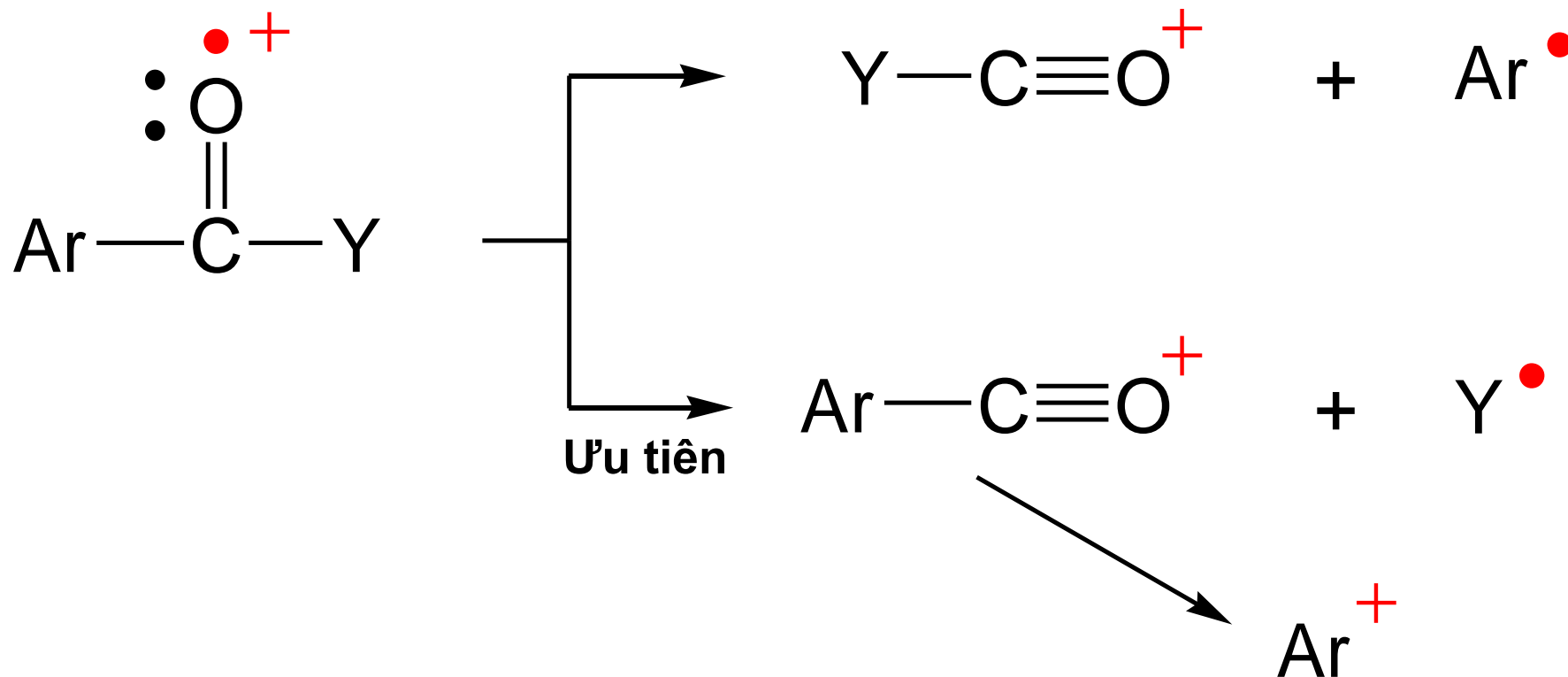
III.6 Các hợp chất carbonyl

Nguyên tắc chung:

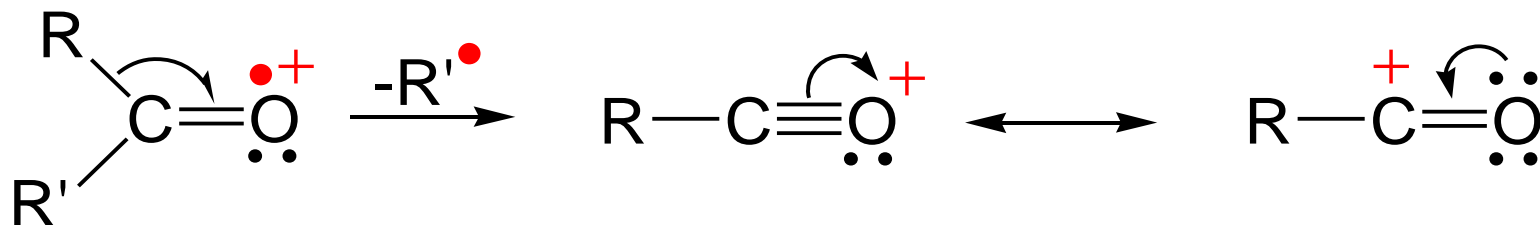
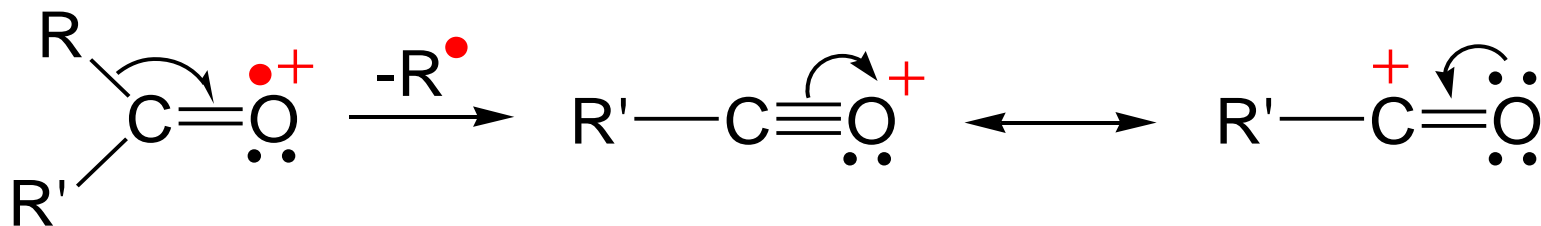
➤ Sự đứt nối α



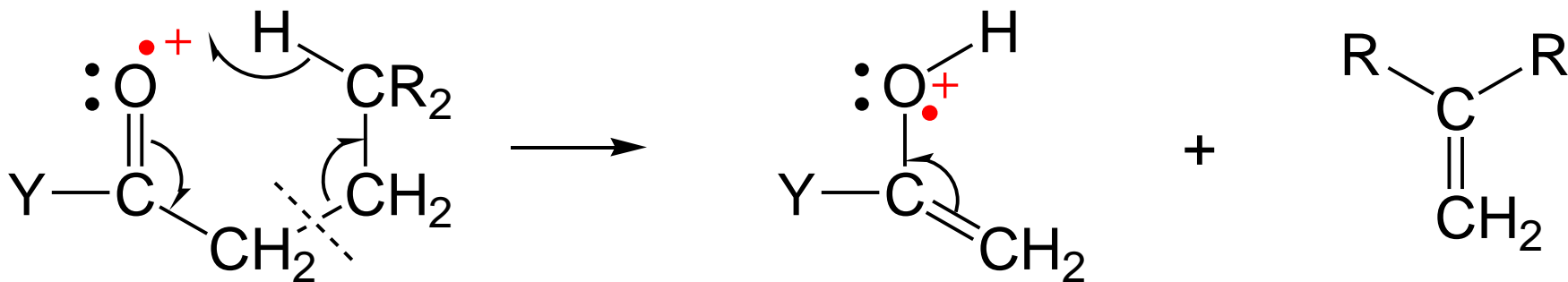
➤ Nếu có $\text{Ar}-\text{CO}-\text{Y}$ thì đứt nối chủ yếu để cho ra $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{O}^+$



➤ Sự đứt nối C-C kế cận carbonyl cũng có thể xảy ra



➤ Chuyển vị Mc Lafferty nếu carbonyl có H_γ



III.6.1 Aldehyd

- Aldehyd chỉ phương cho mũi phân tử yếu

Các mũi cơ bản:

$$m/z = 29, 44, 58, 72, \dots$$

M-18 ($-\text{H}_2\text{O}$), M-28 ($-\text{C}_2\text{H}_4$),

M-43 ($-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}^\cdot$), M-44 ($-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$)

- Aldehyd thơm cho ion phân tử có cường độ lớn

Các mũi cơ bản:

$$m/z = 77, 51$$

M-1 ($-\text{H}$), M-29 ($-\text{CHO}$)

III.6.2 Ceton

- Ceton chỉ phương cho mũi phân tử khá rõ

Các mũi cơ bản:

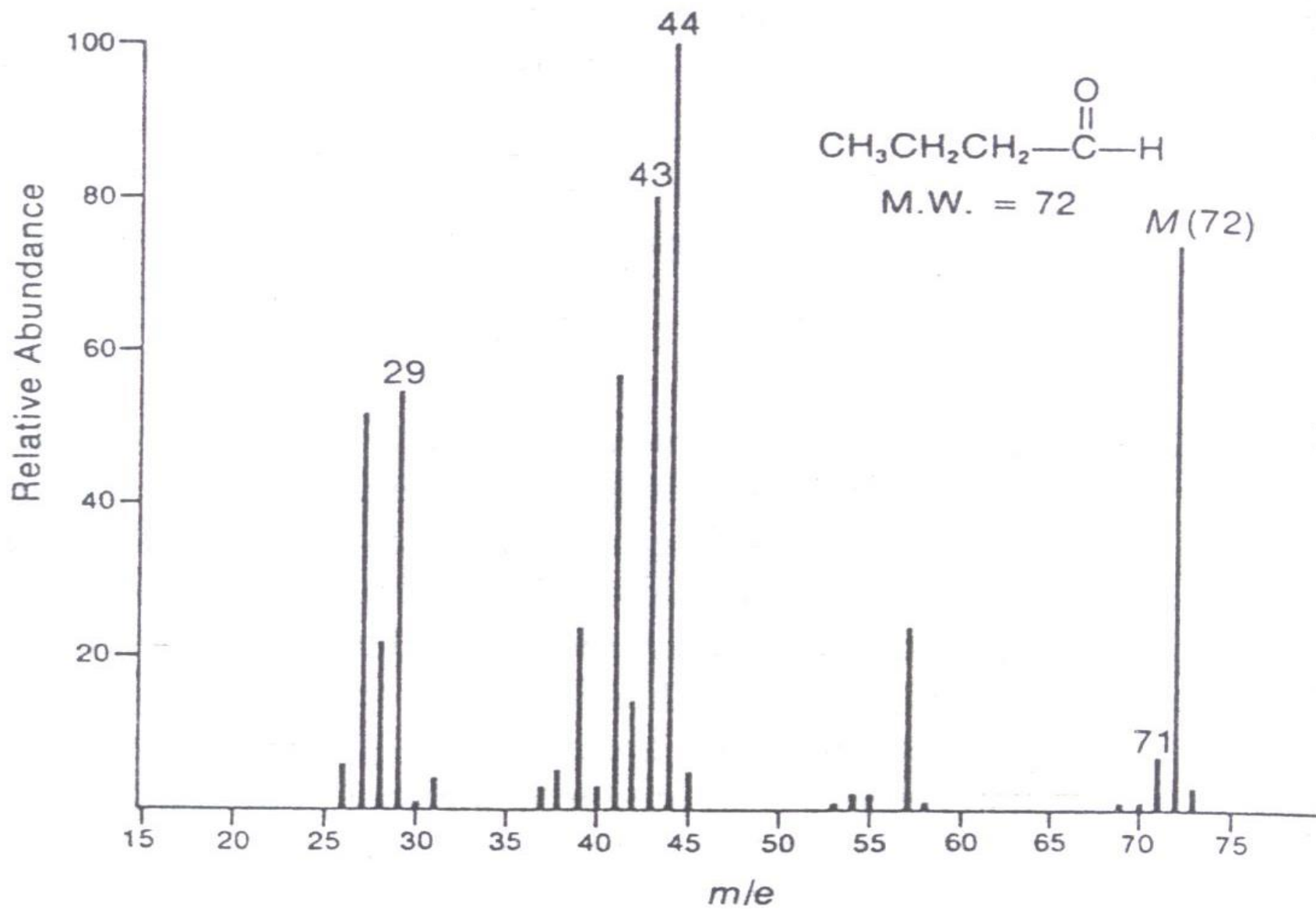
$m/z = 43, 58, 72, 83, 86, \dots$

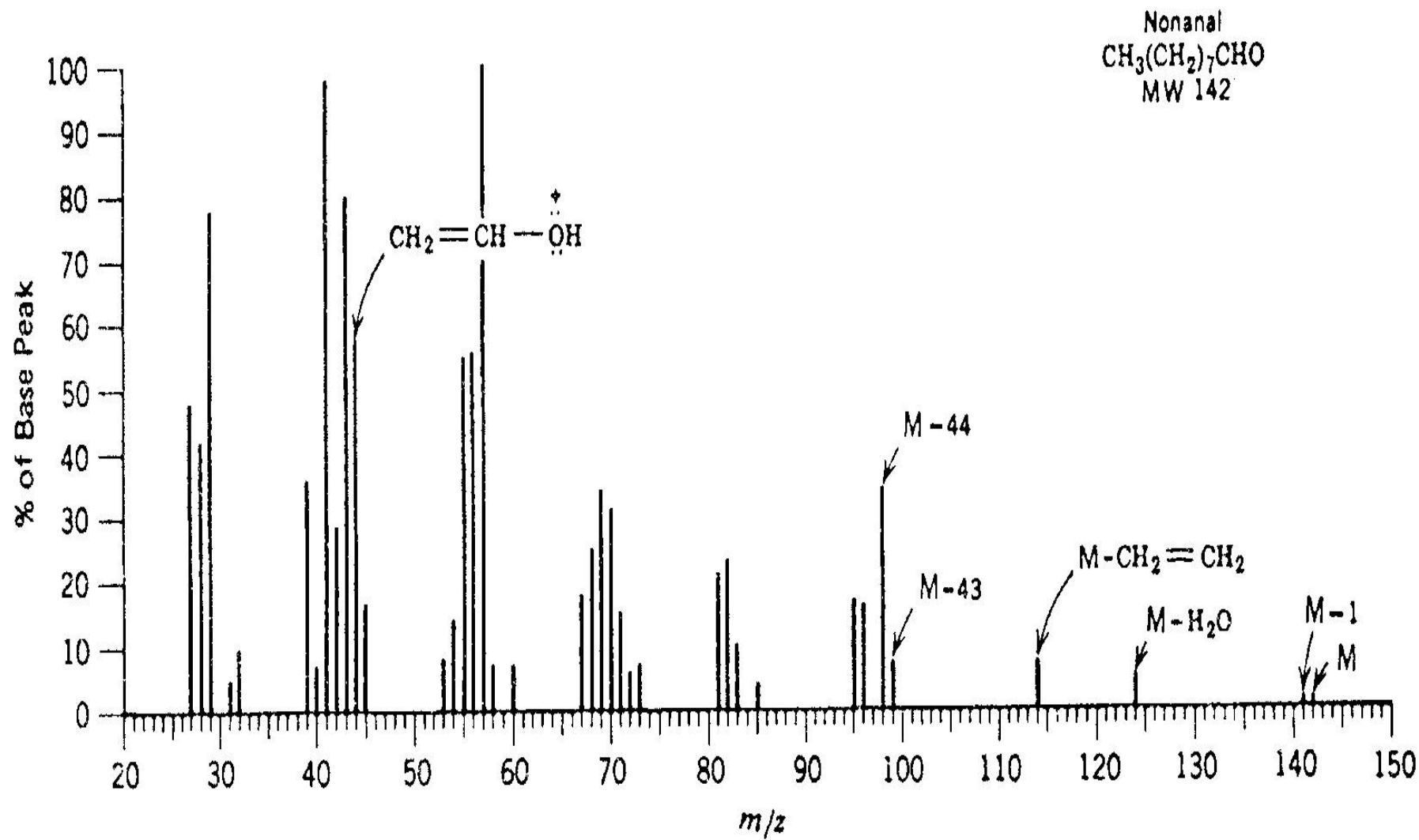
M-15, M-29, M-43

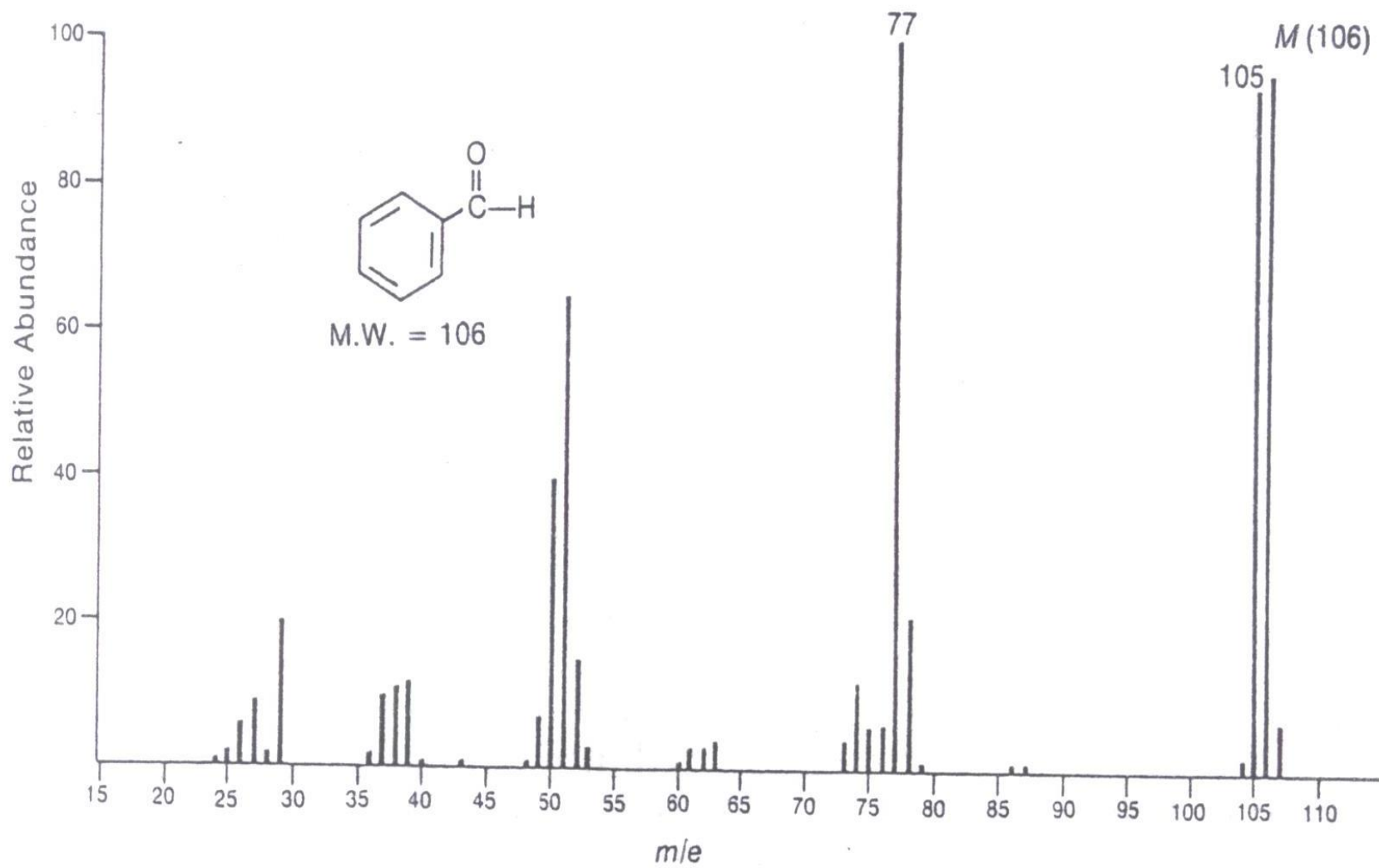
- Ceton thơm cho ion phân tử có cường độ lớn

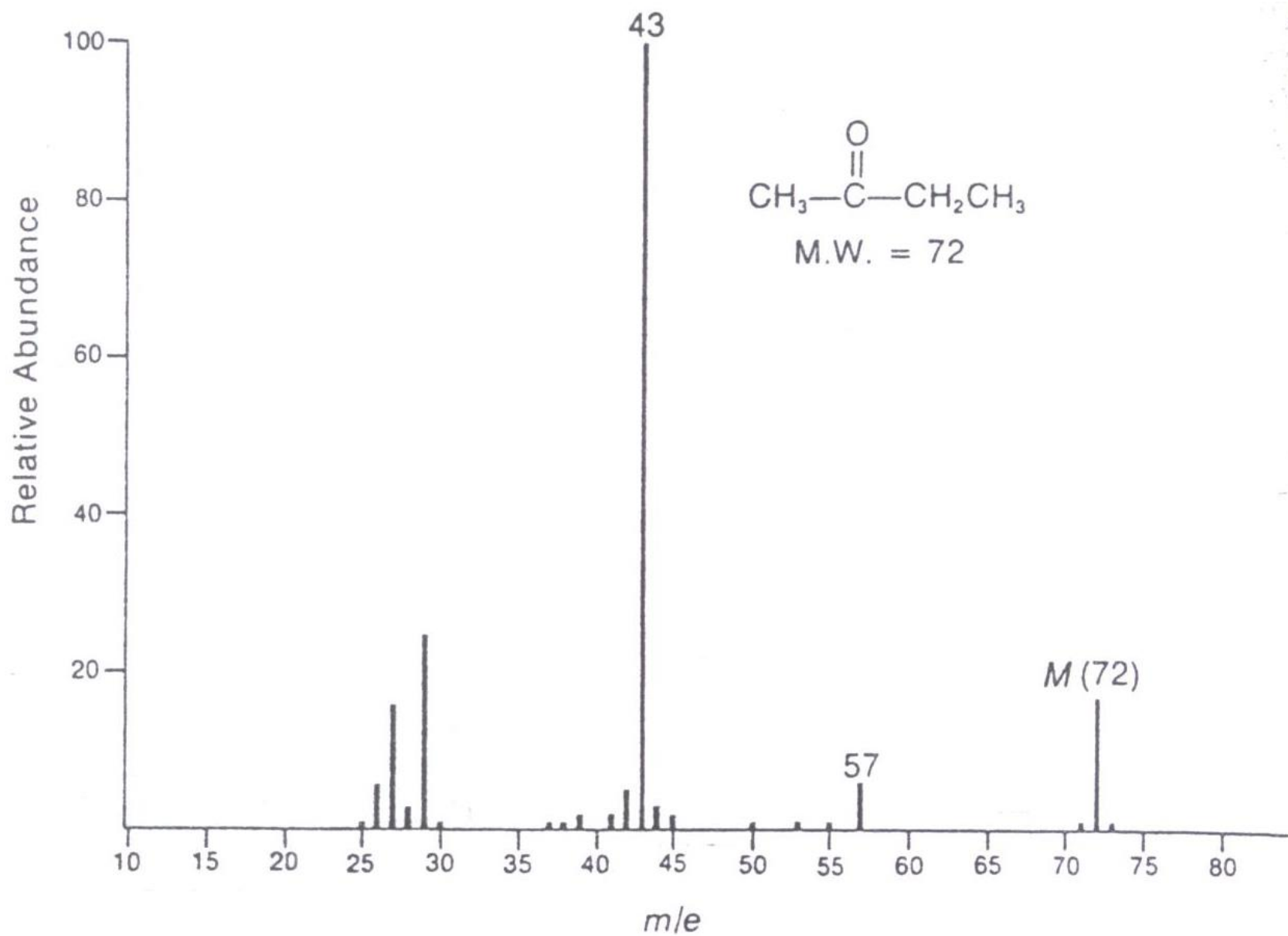
Các mũi cơ bản:

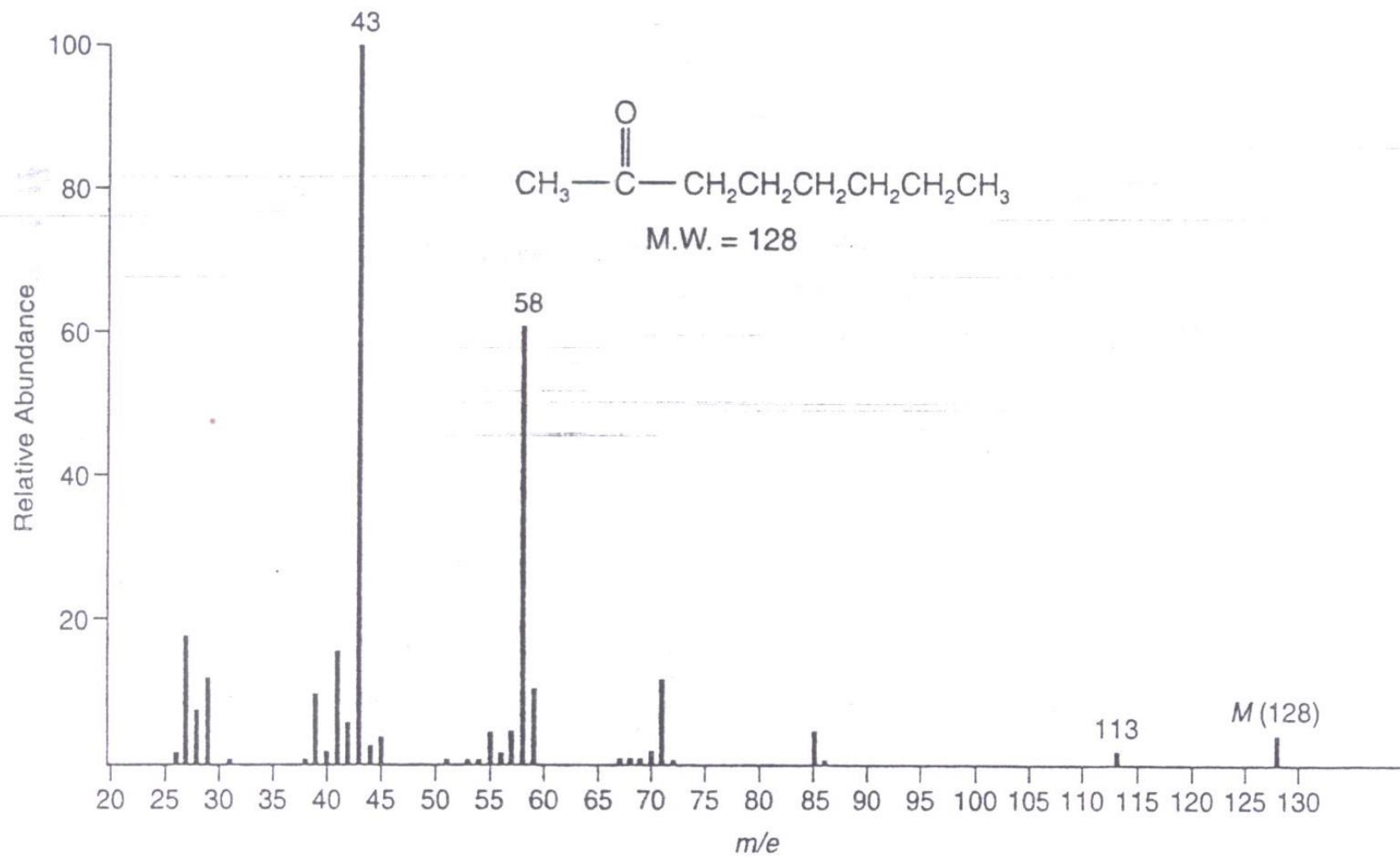
$m/z = 105, 77, \dots$

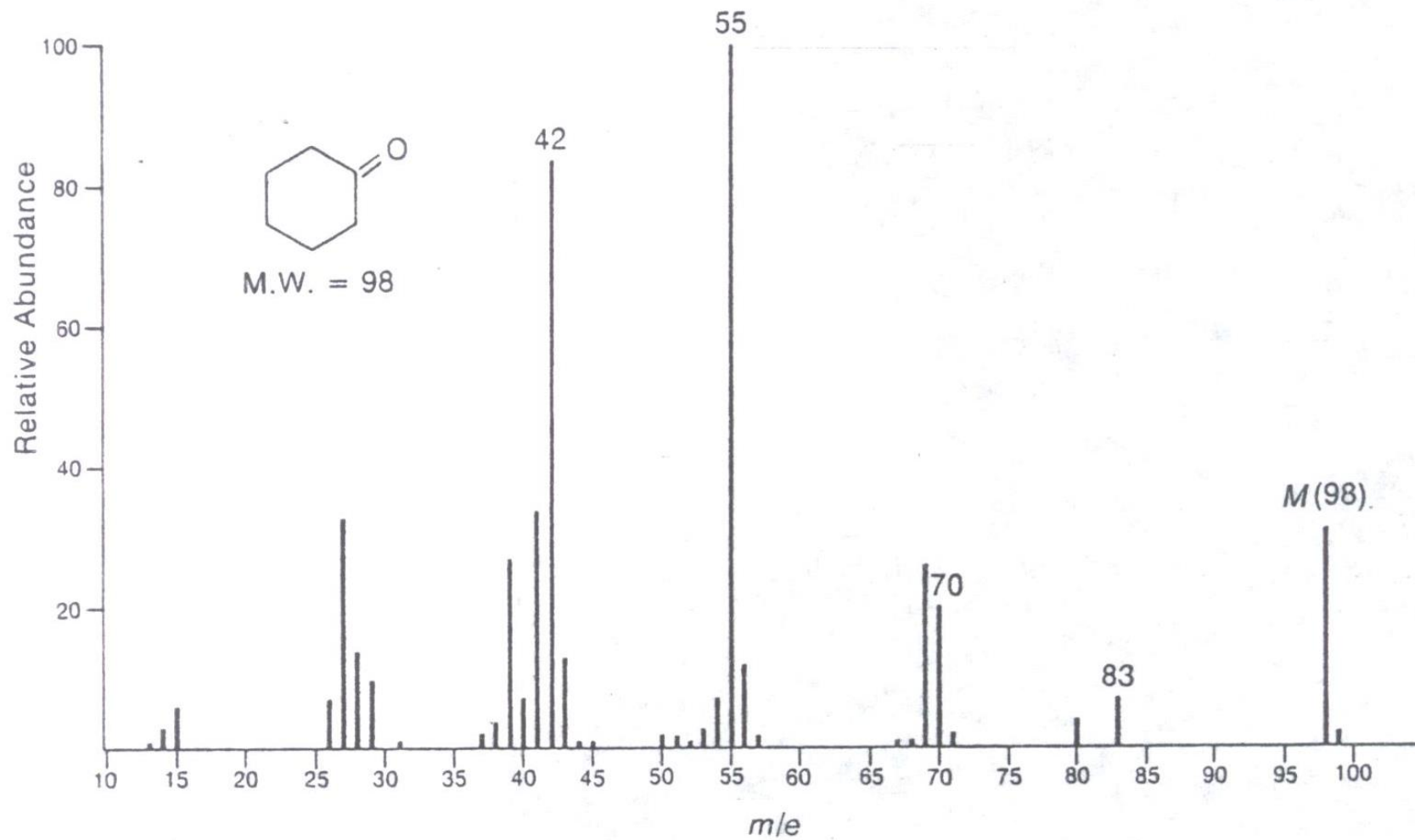


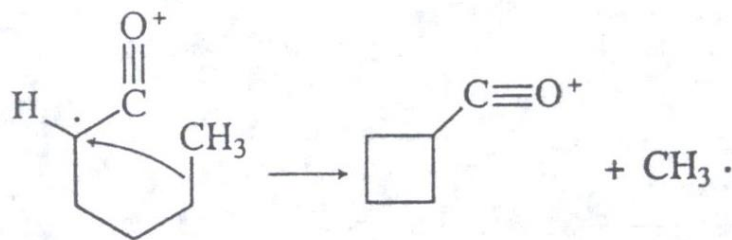
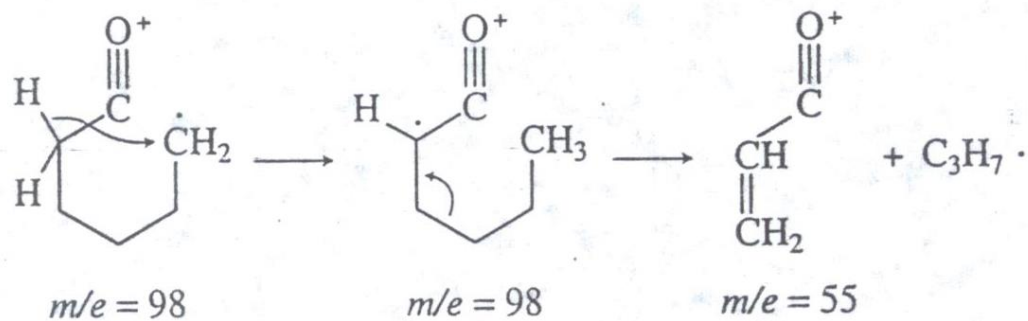
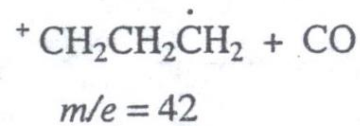
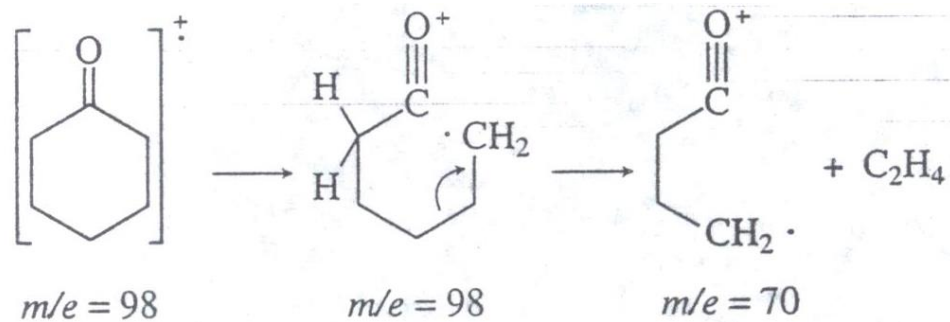


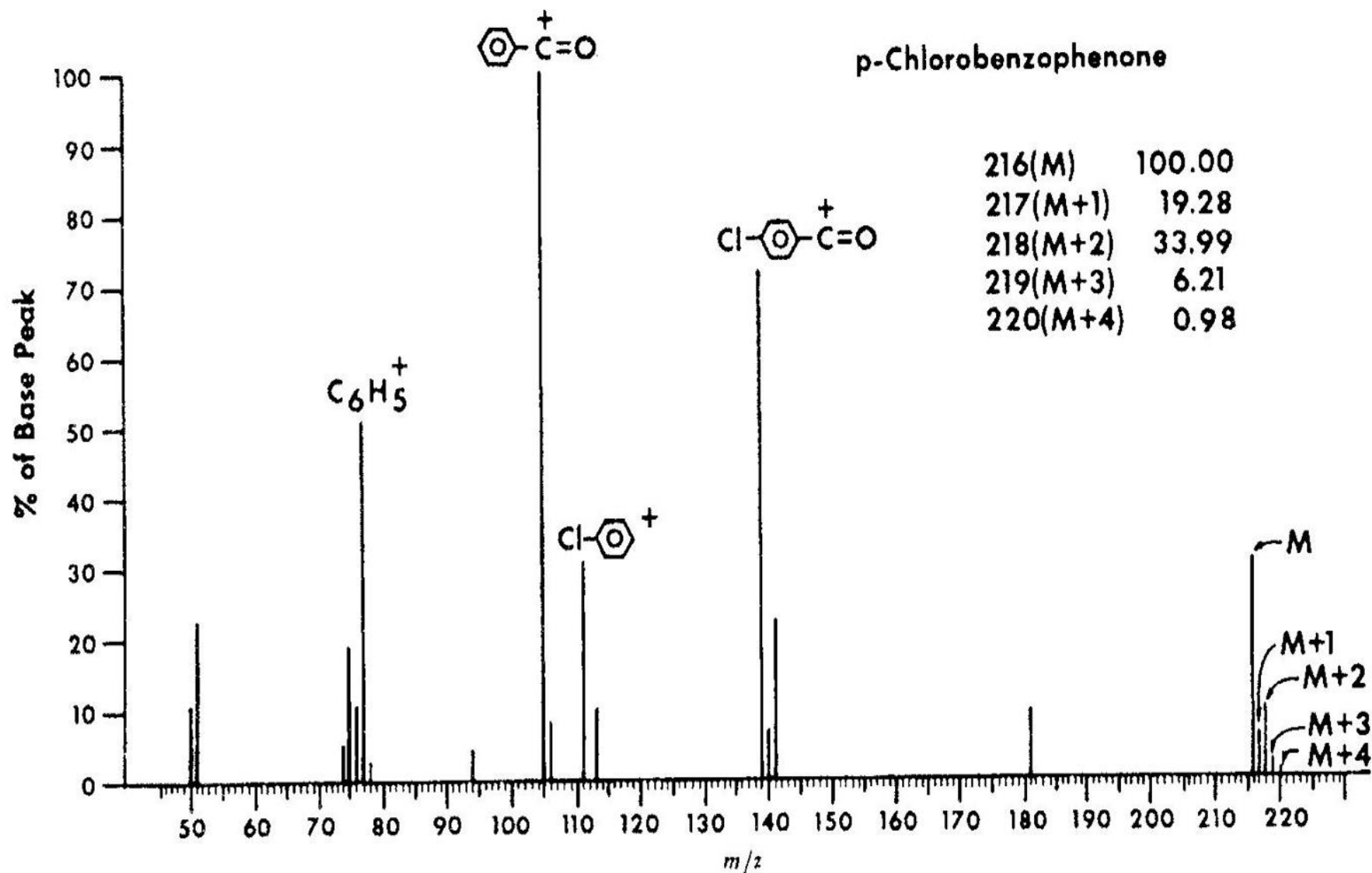












III.7 Acid carboxylic và dẫn xuất

III.7.1 Acid

- Các **acid chi phương** thường cho mũi phân tử yếu. Sự đứt nối α , β và chuyển vị Mc Lafferty cũng xảy ra khi có H_γ

Các mũi cơ bản: R^+ , $COOH^+$, RCO^+

$m/z = 45, 60, \dots$

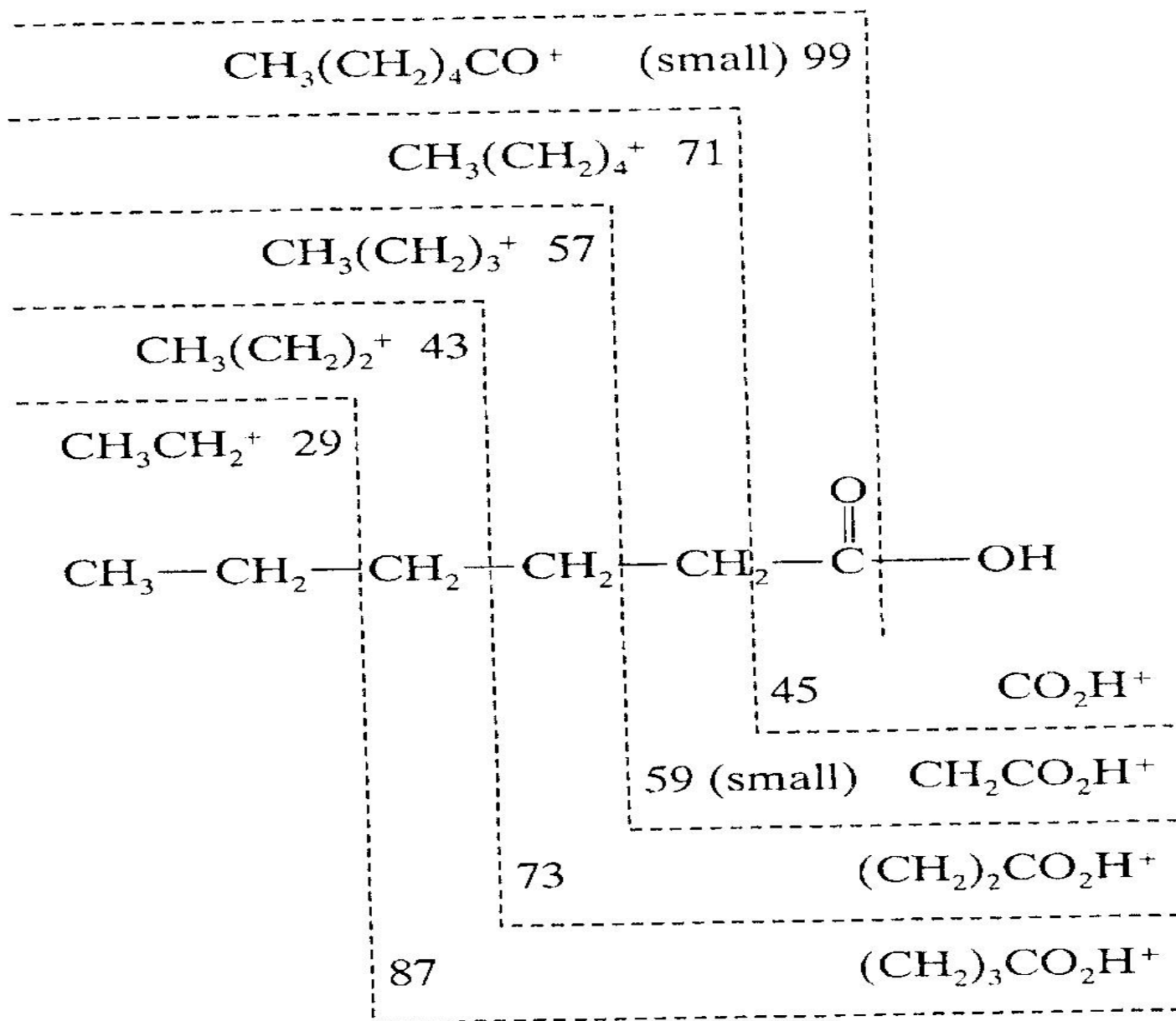
$M-17$ (- OH), $M-45$ (- CO_2H)

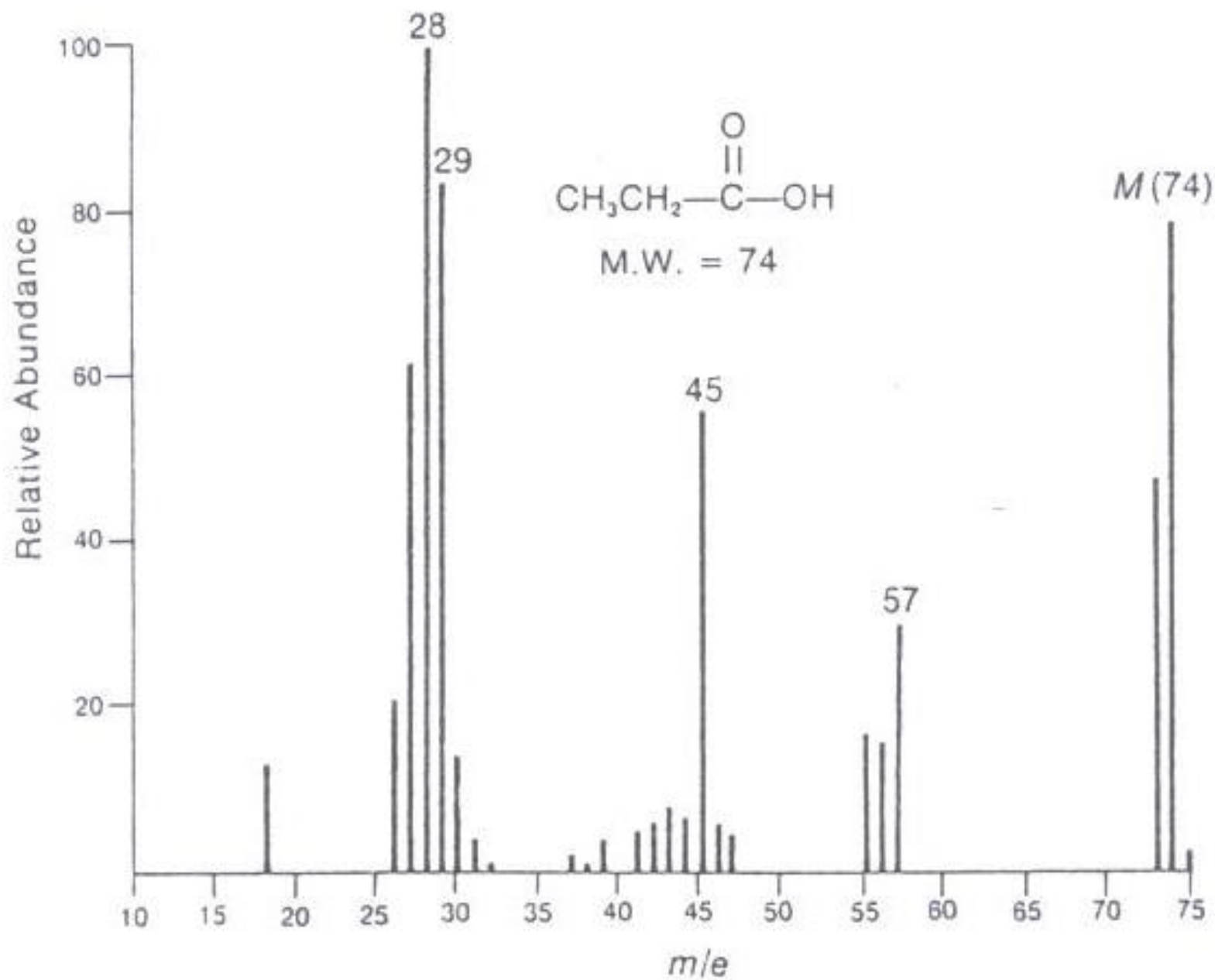
- **Acid thơm** cho ion phân tử có cường độ lớn

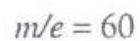
Các mũi cơ bản: Ar^+ , $ArCO^+$

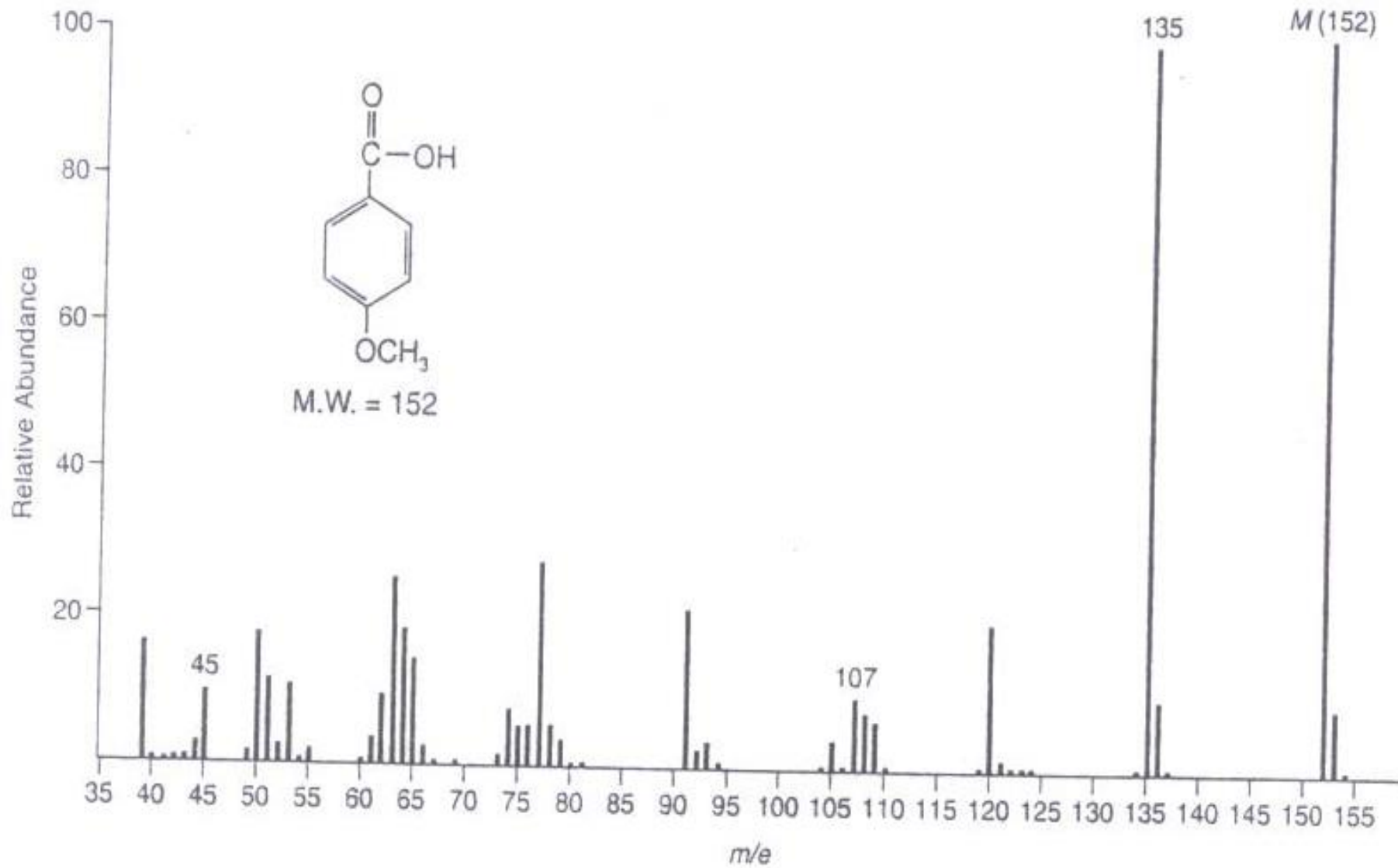
$M-17$ (- OH), $M-45$ (- CO_2H), $M-18$ (- H_2O)

➤ Acid chỉ phương dây dài









III.7.2 Ester

- Các **metyl ester** có độ bay hơi lớn, nên thường được sử dụng để khảo sát trong khối phổ hoặc sắc ký ghép khối phổ hơn là các acid tự do.
- Mũi ion phân tử của ester ghi nhận được nhưng thường yếu
- Sự chuyển vị McLafferty thường cho ion có cường độ mạnh. Ngoài sự đứt nối α , β và chuyển vị, còn có sự đứt nối của phần dây hydrocarbon để tạo các ion C_nH_{2n+1} và C_nH_{2n-1}

➤ Các mũi cơ bản: R^+ , RCO^+ , CH_3O^+ , CH_3OCO^+

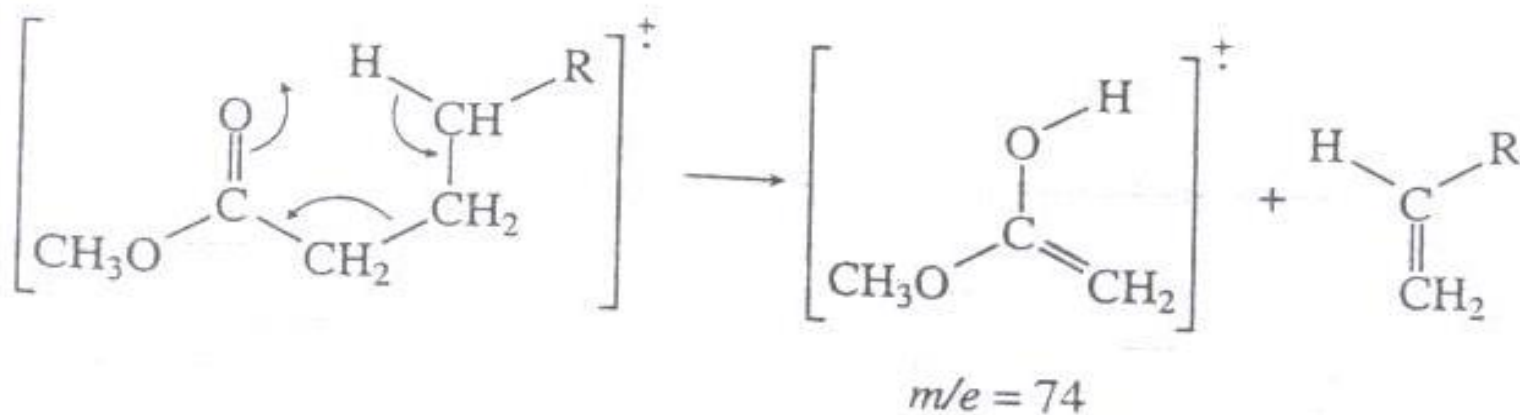
$m/z = 31, 59, 74, \dots M-31 (-CH_3O), M-59 (-CH_3OCO)$

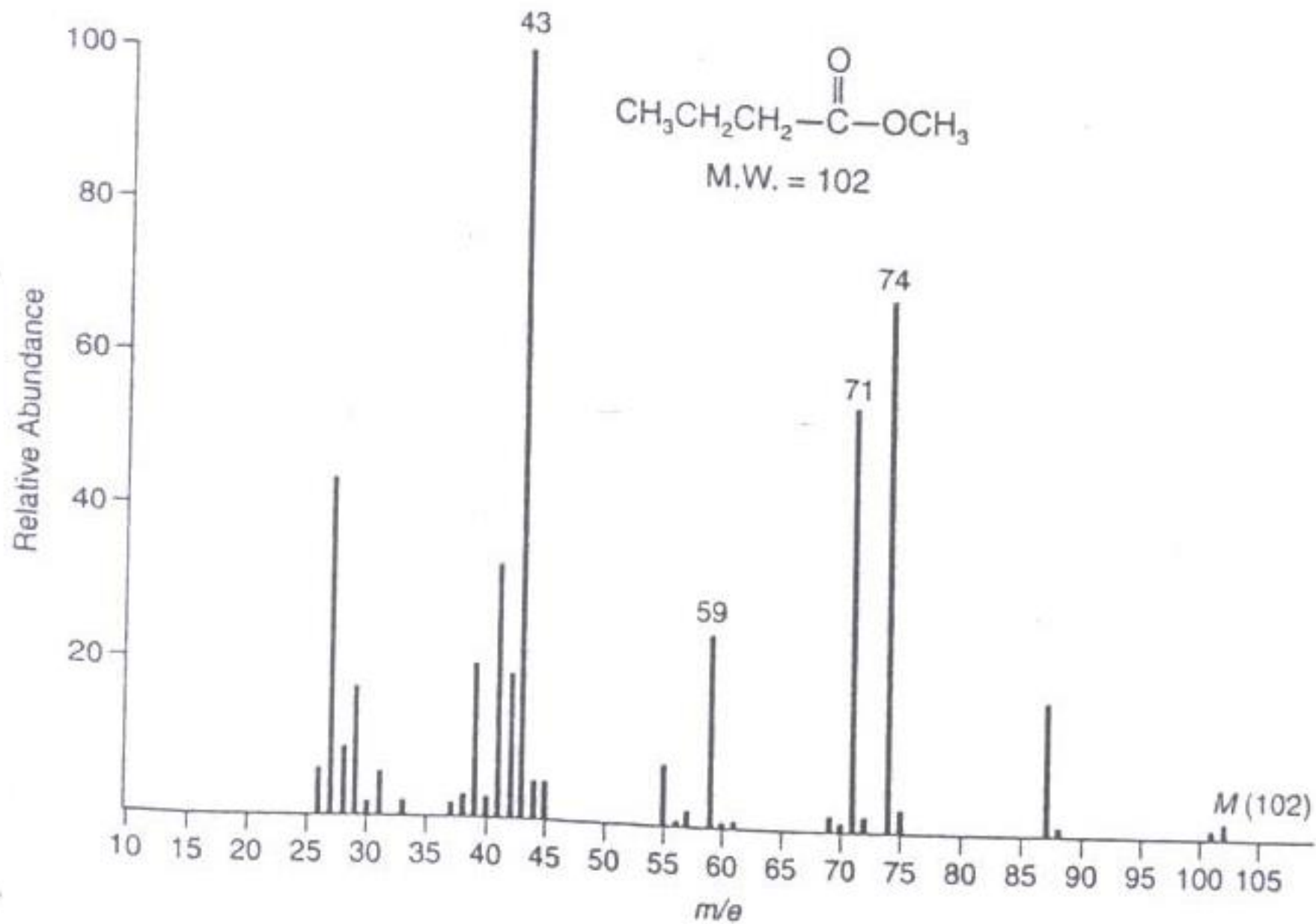
73, 87, 101

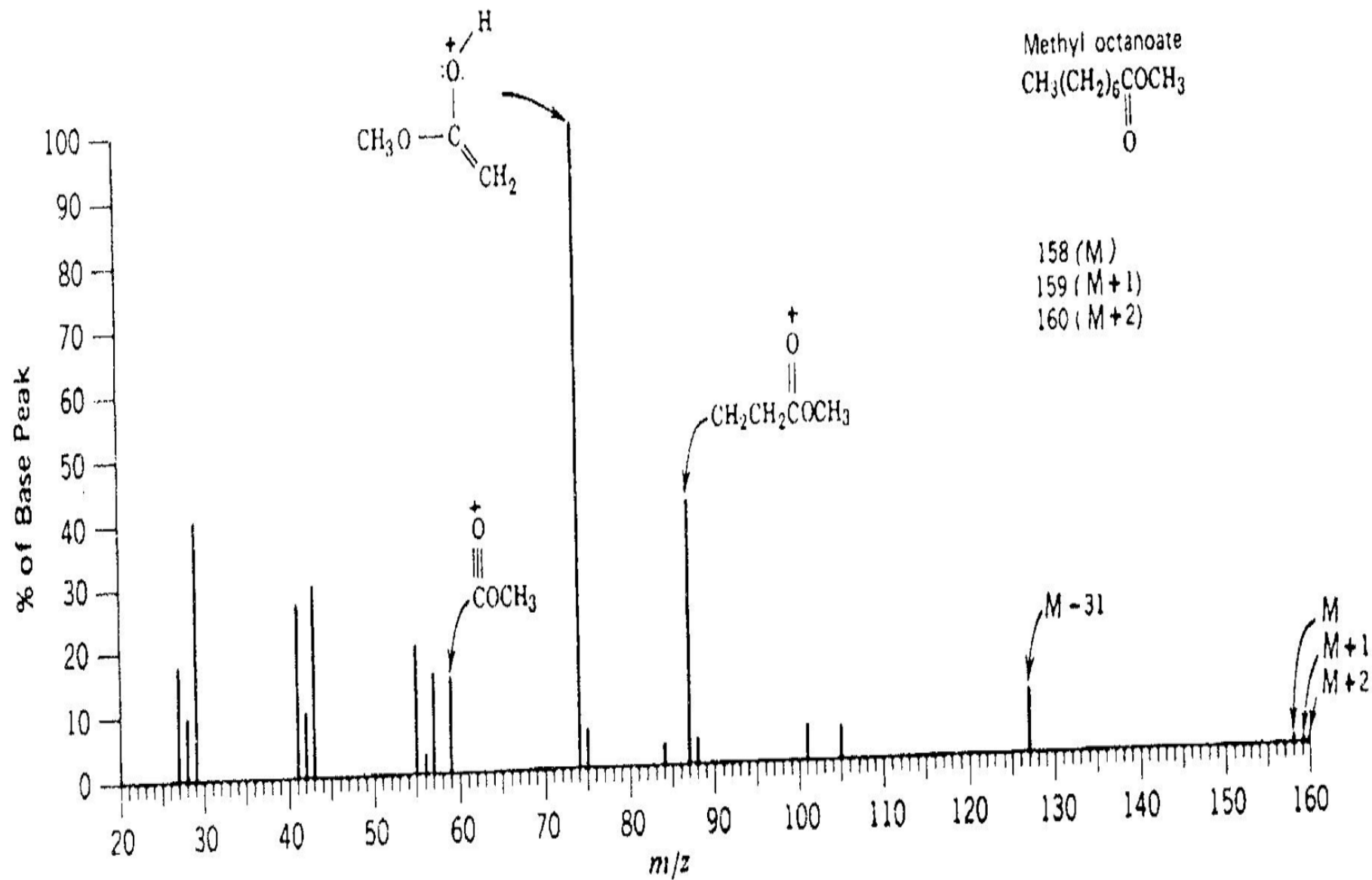
88, 102, 116

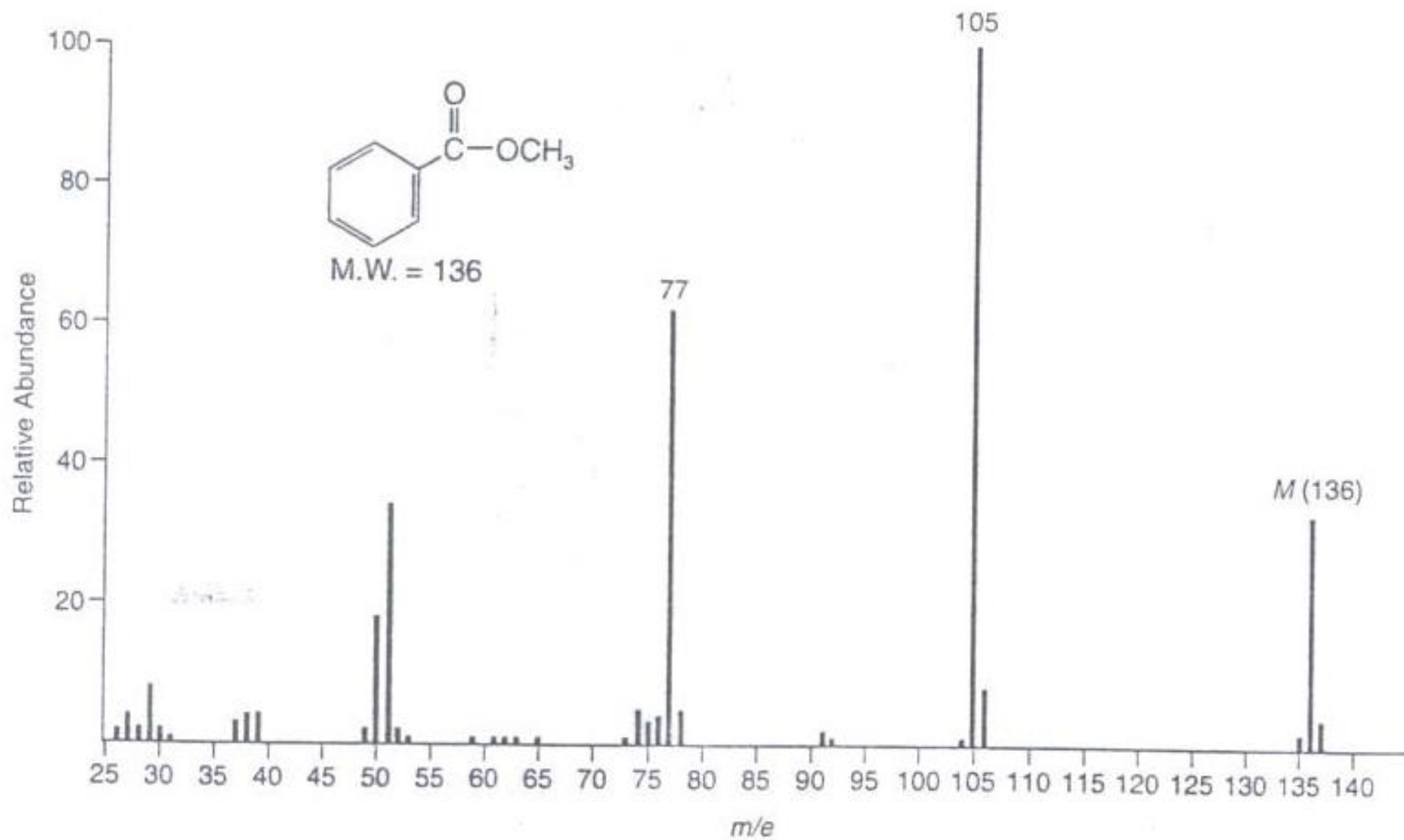
61, 75, 89; 77, 105, 108

$M-45, M-59, M-73; M-32, M-46, M-60$

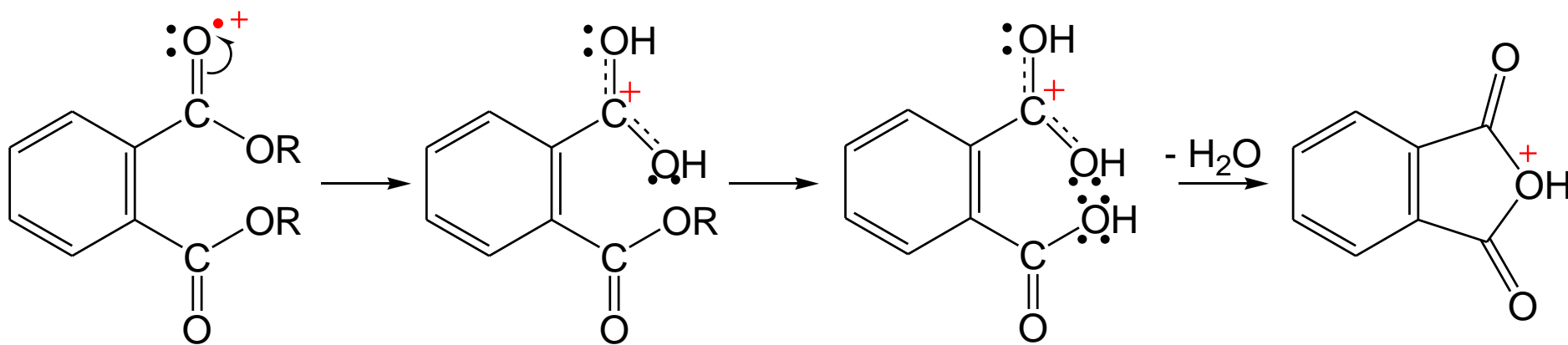








➤ Các ester phtalat có mũi rất đặc trưng ở $m/z = 149$



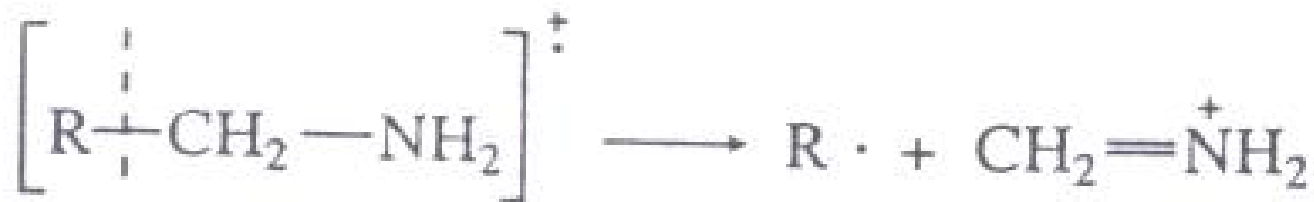
Ester Phtalat

$m/z = 149$

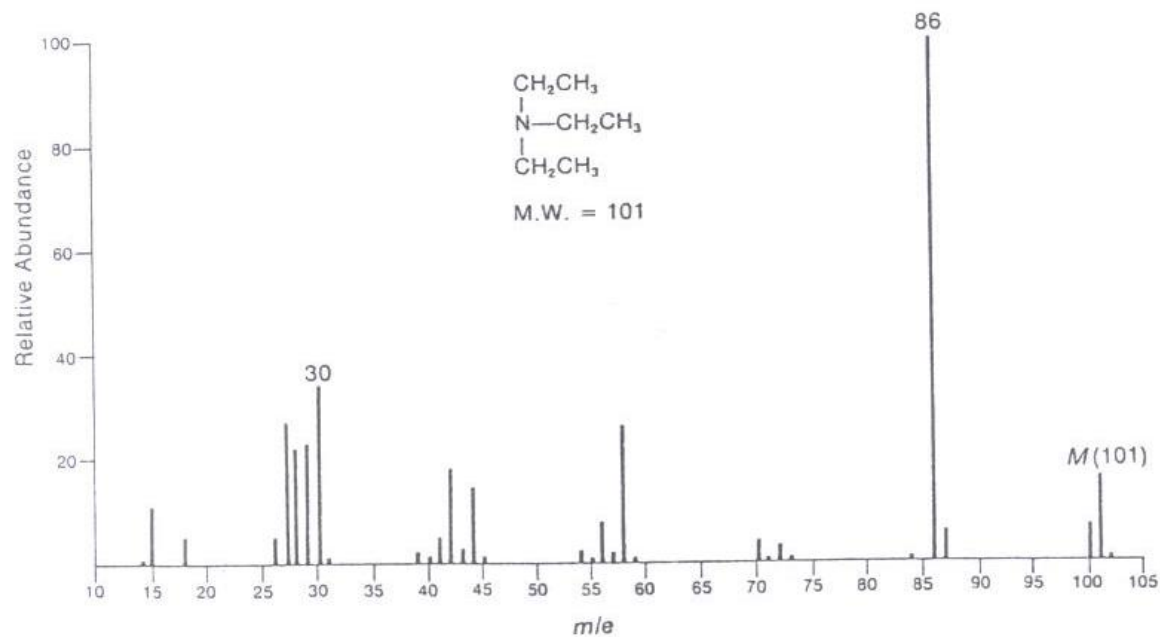
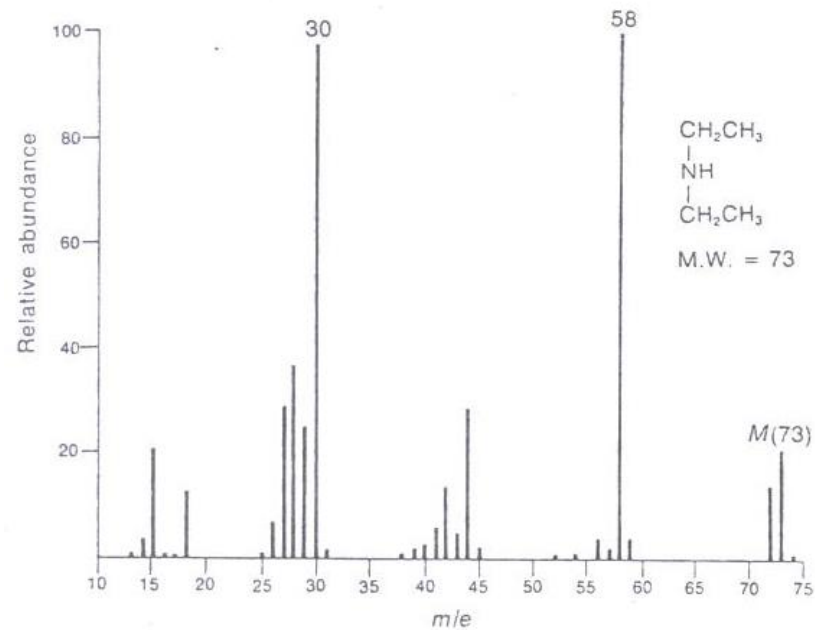
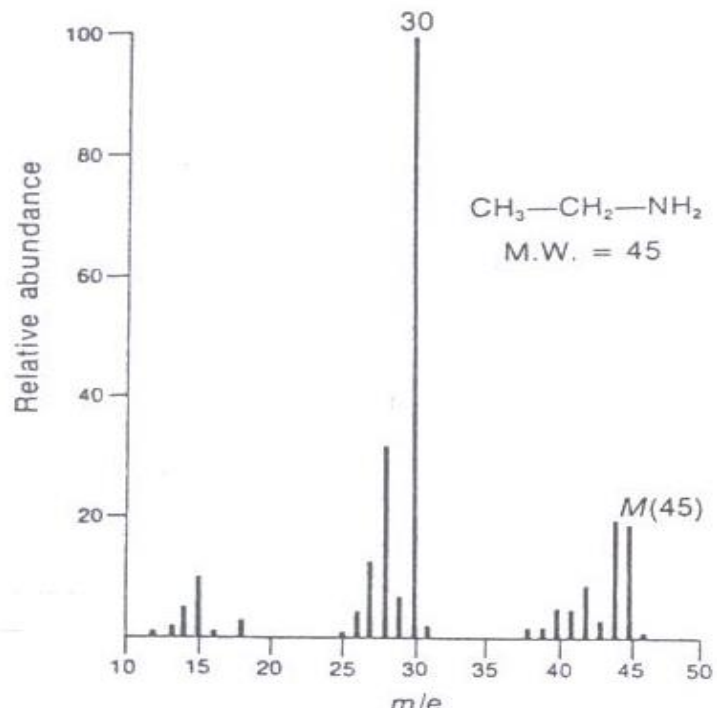
III.8. Amin – Nitril – Nitro

III.8.1 Amin

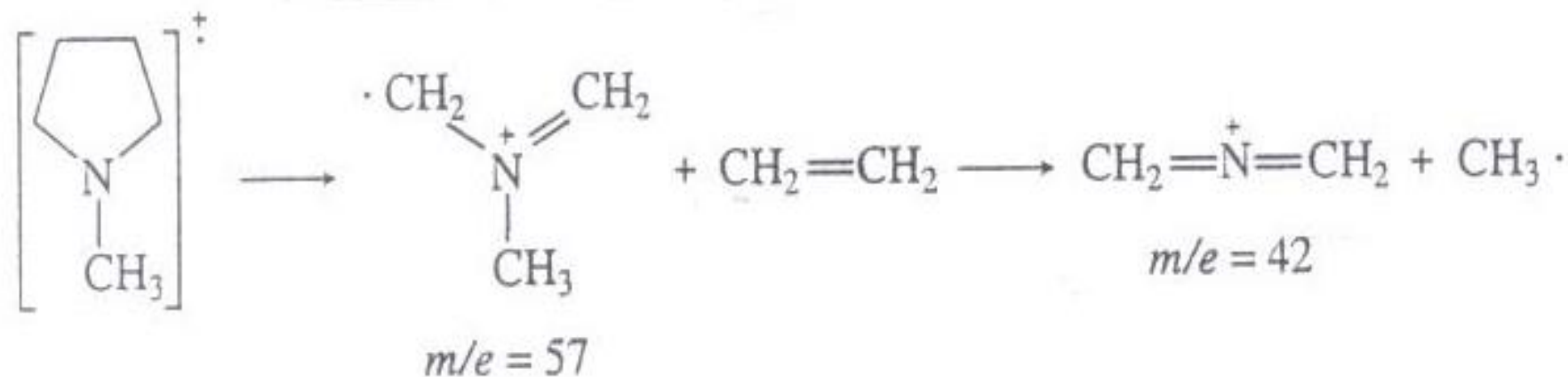
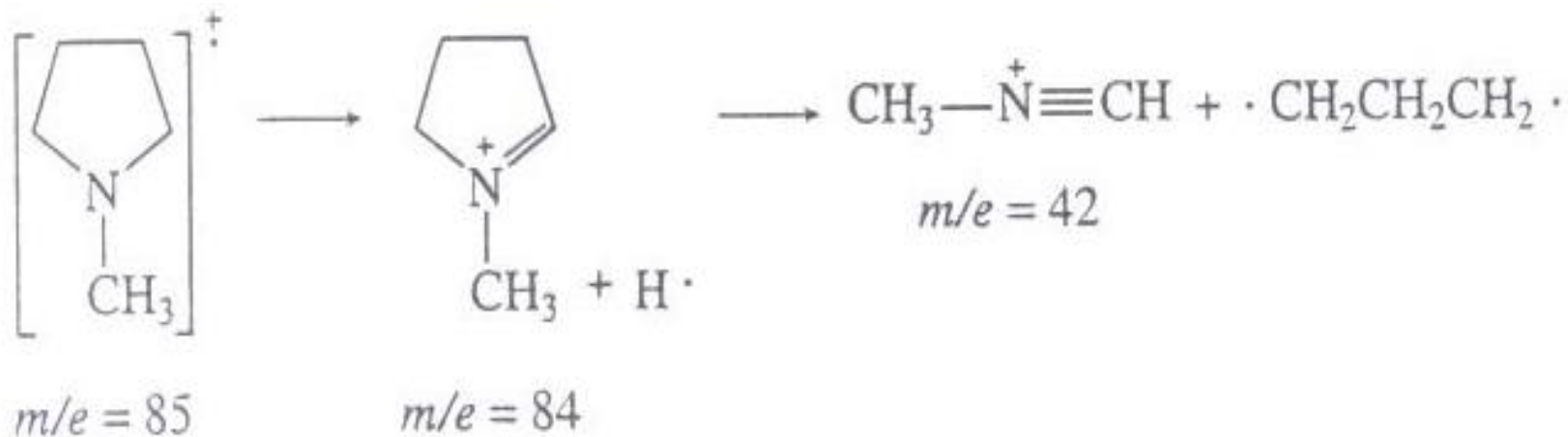
- Ion phân tử có cường độ nhỏ hoặc không thấy
- Khuynh hướng đứt nối β cho gốc tự do dây dài
- Mũi đặc trưng $m/z = 30$



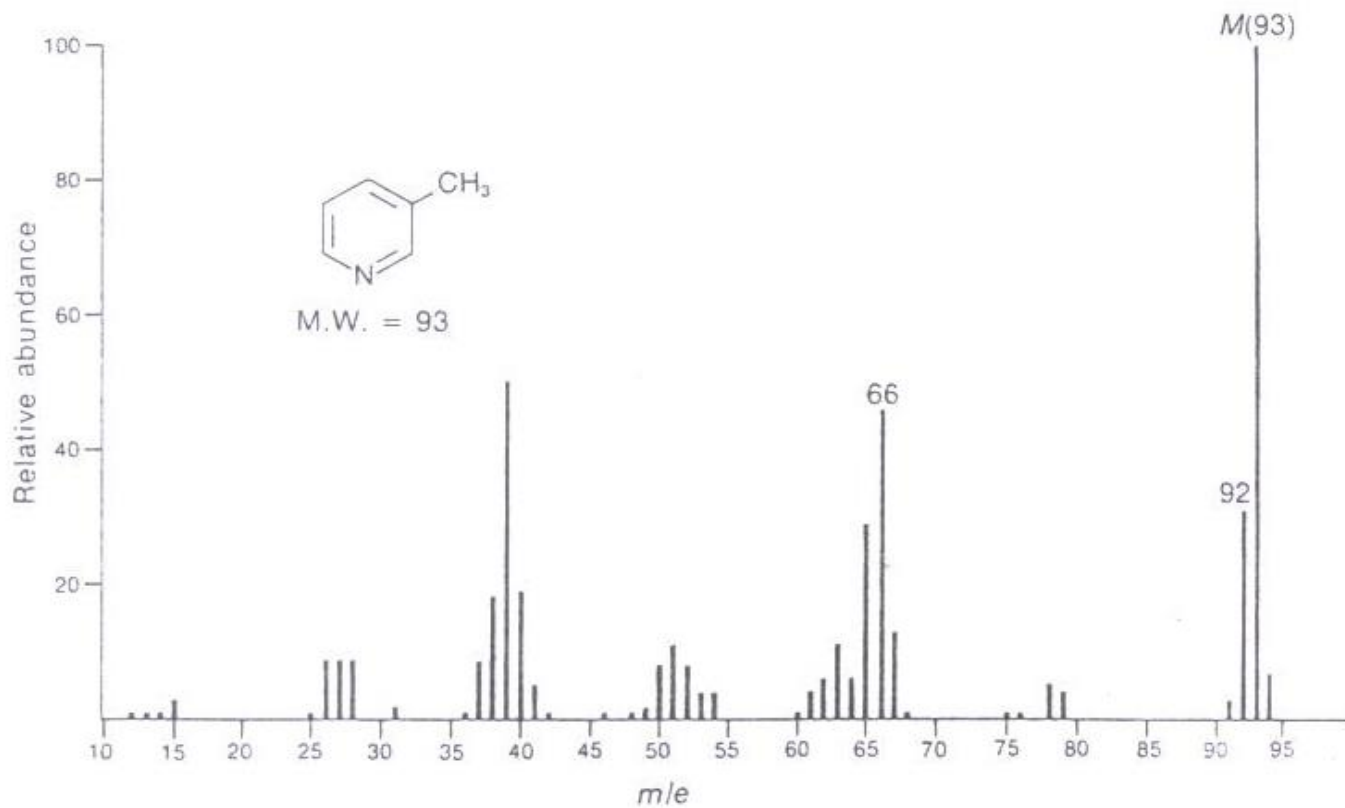
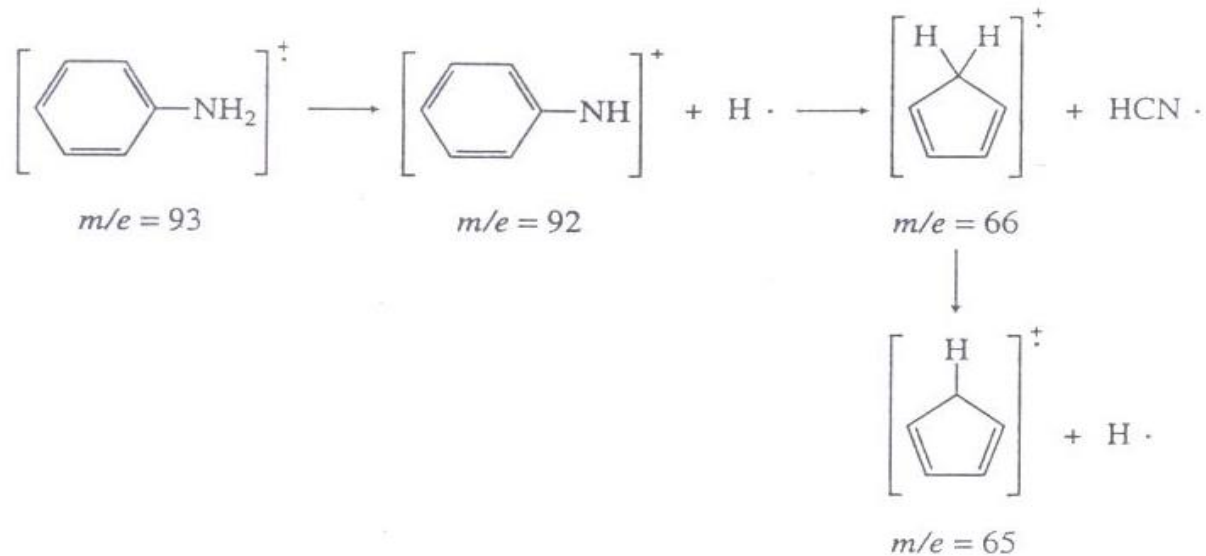
$m/e = 30$



Amin vòng

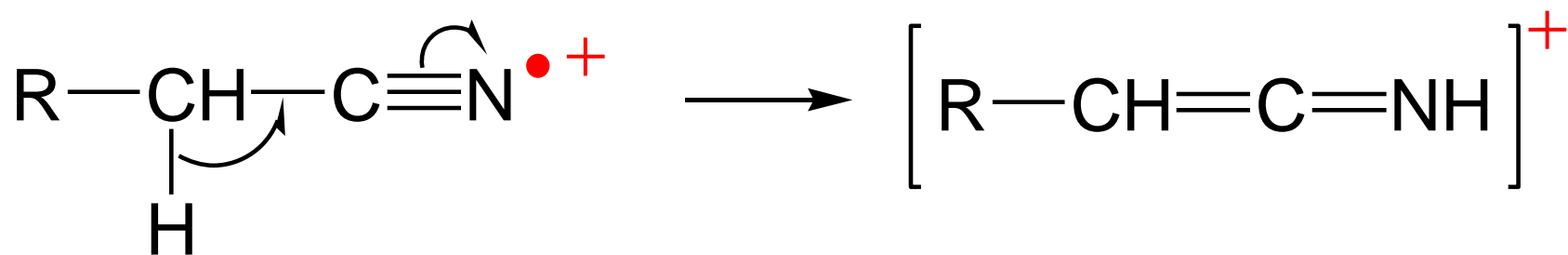


Amin thơm

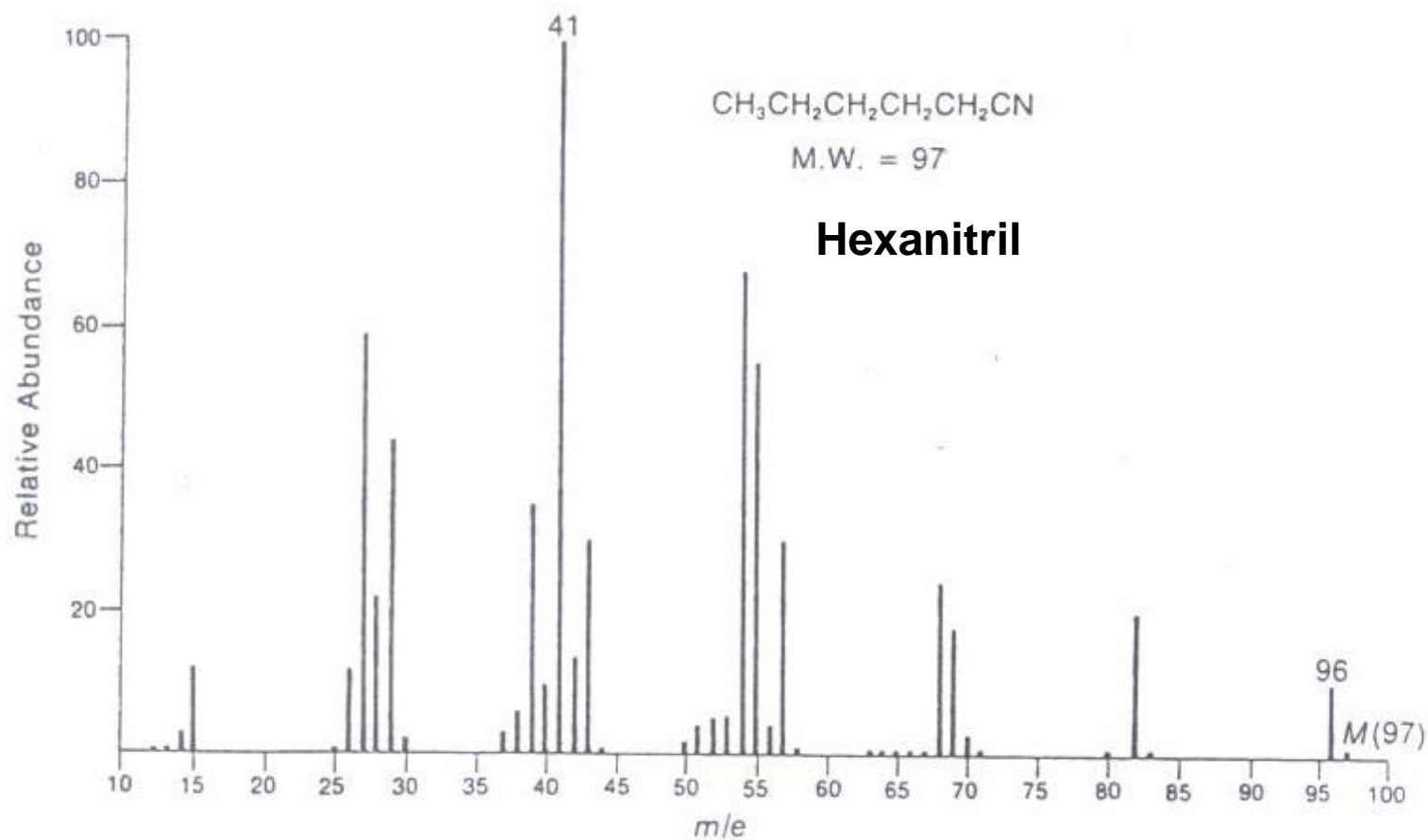
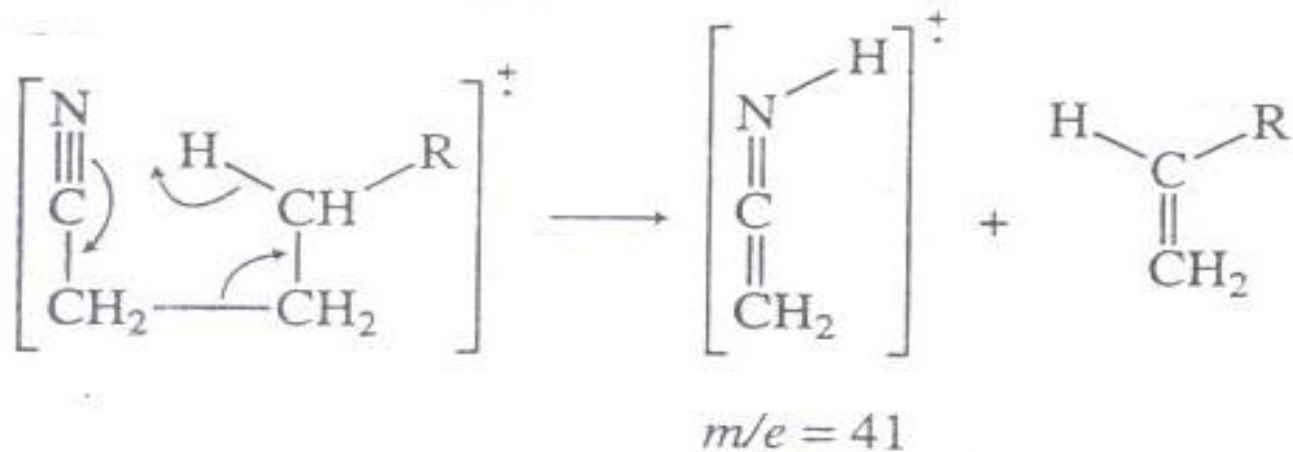


III.8.2 Nitril

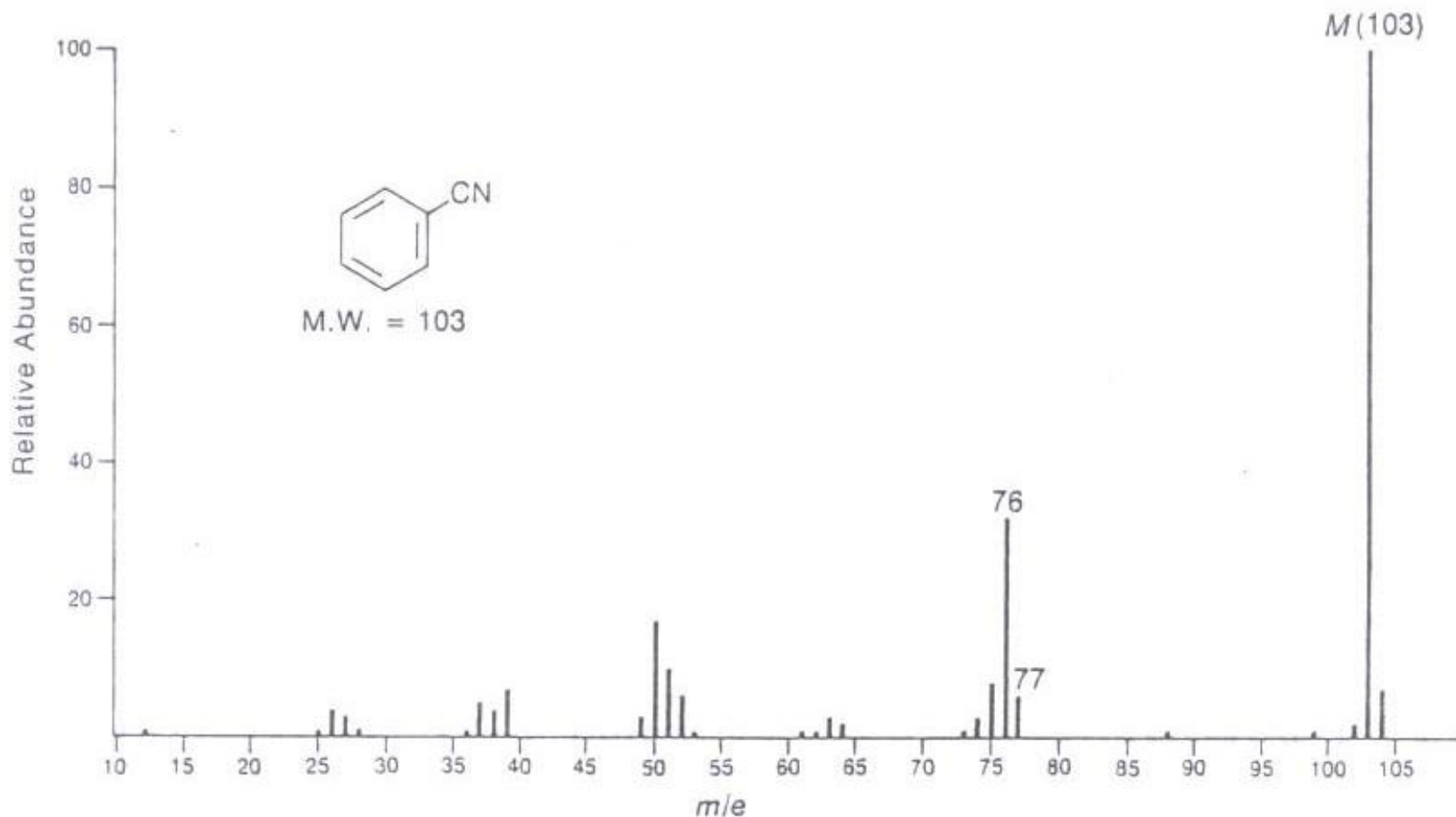
➤ Ion phân tử thường rất yếu hoặc không thấy, thường xuất hiện ion M-1 (- H)



- Các nitril chi phương cho ion M-27 khá rõ do sự mất HCN
- Chuyển vị Mc Lafferty nếu có sẽ cho ra ion rất đặc trưng ở $m/z = 41$ hoặc 55, 59, ...



➤ **Nitril thơm** thường cho mũi **M-HCN** khá rõ. Nếu có các alcol thể sẽ xảy ra sự đứt nối để cho ion tropilium và các chuyển hóa chất tương ứng.



III.8.3 Nitro

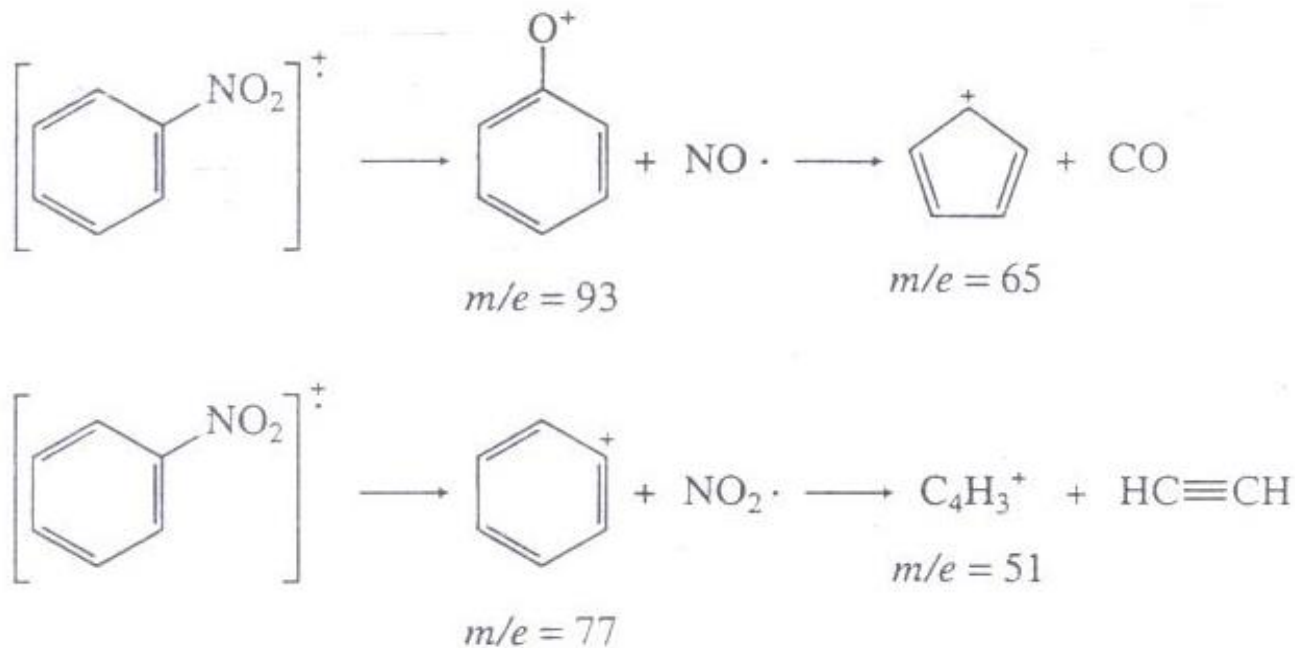
➤ Nitro chi phương hiếm khi xuất hiện mũi phân tử

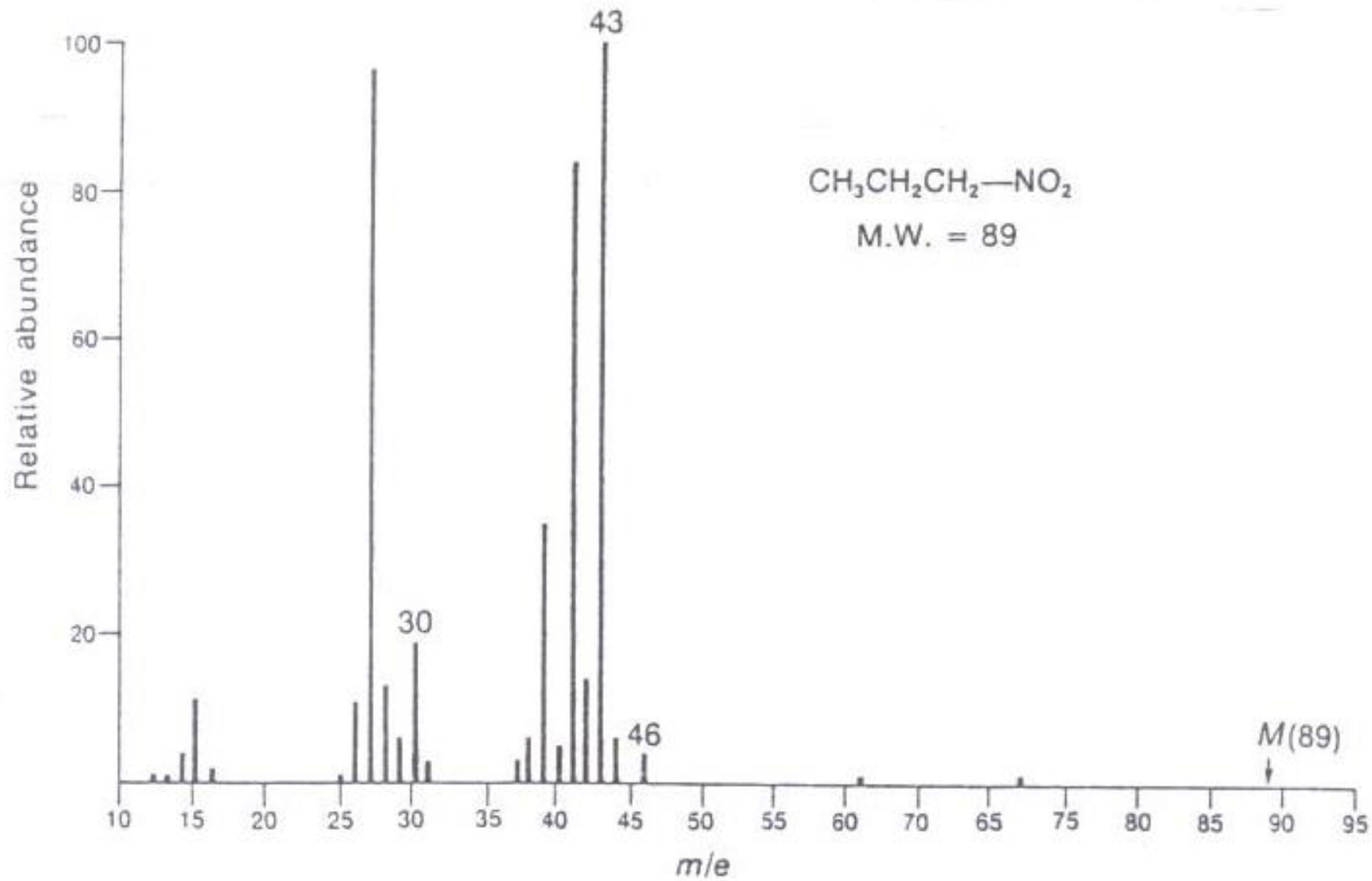
Các ion thường gặp: $m/z = 30$ (NO^+), 46 (NO_2^+) và các ion do sự đứt nối trên dây R

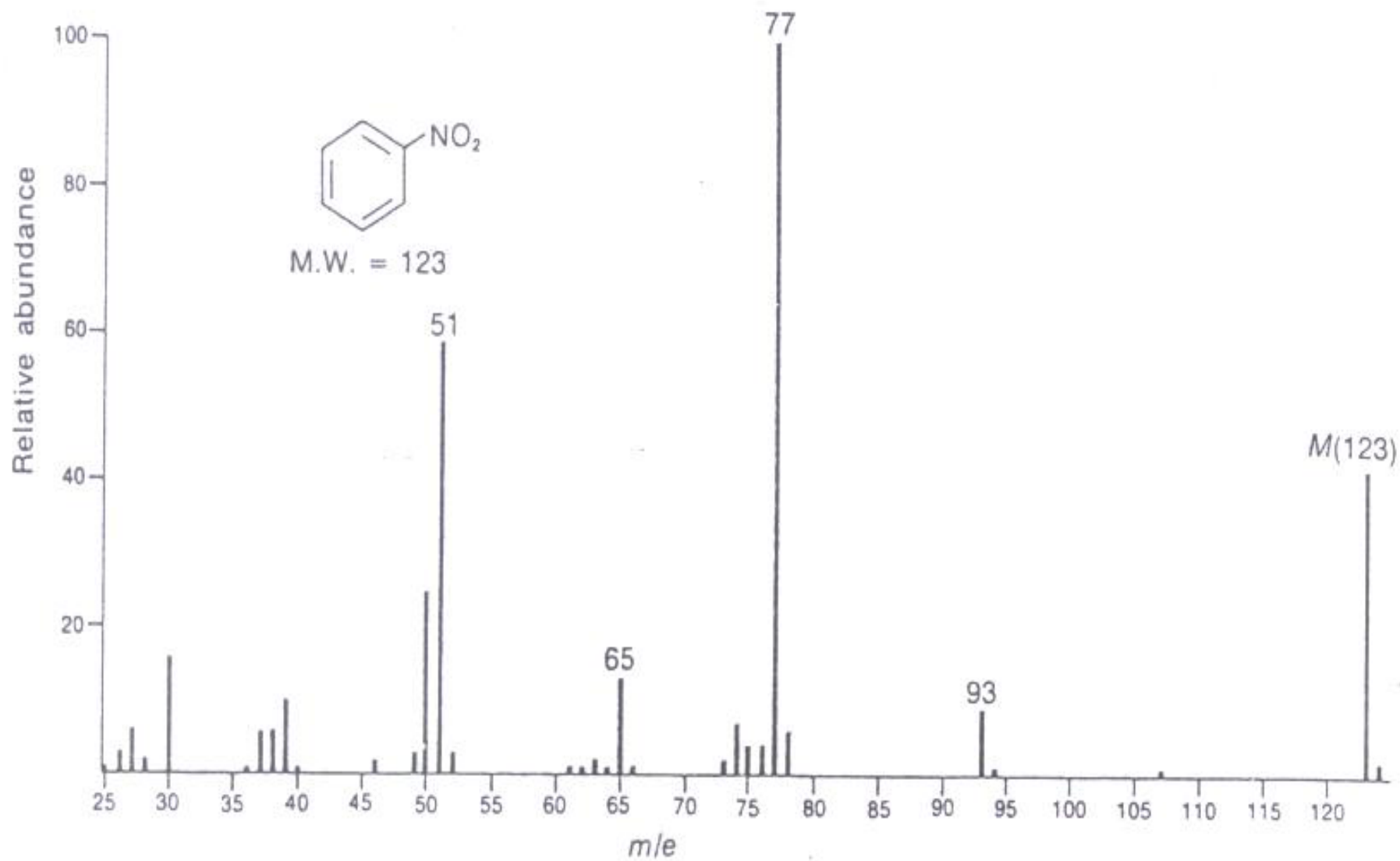
➤ Các nitro thơm cho mũi phân tử khá rõ

Các ion thường thấy: $m/z = 30$ (NO^+), 46 (NO_2^+), $\text{M}-\text{NO}$,

$\text{M}-\text{NO}_2$

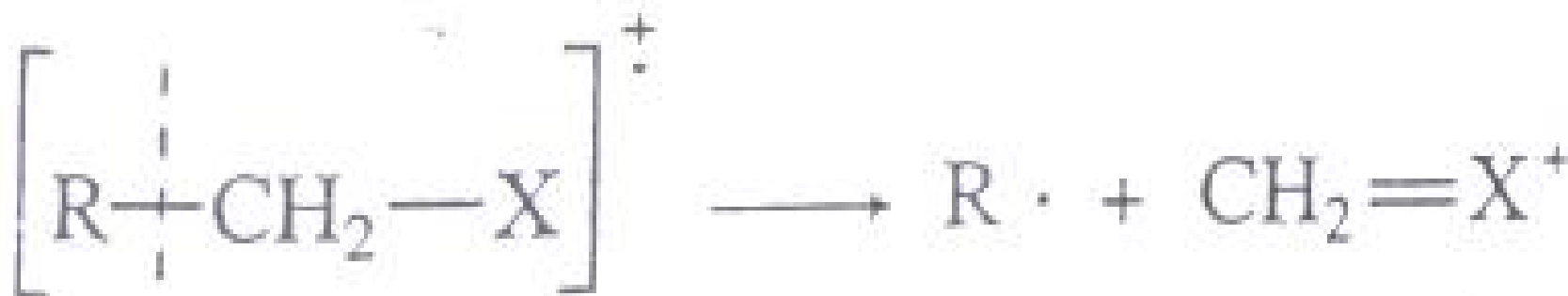
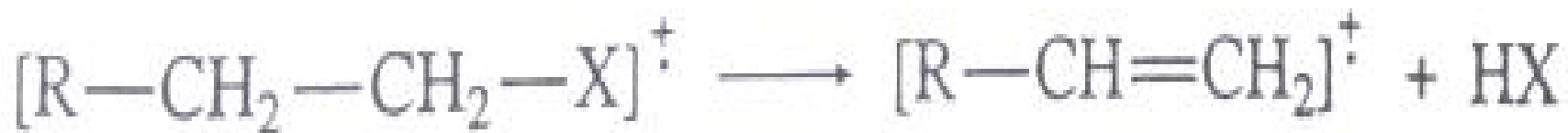


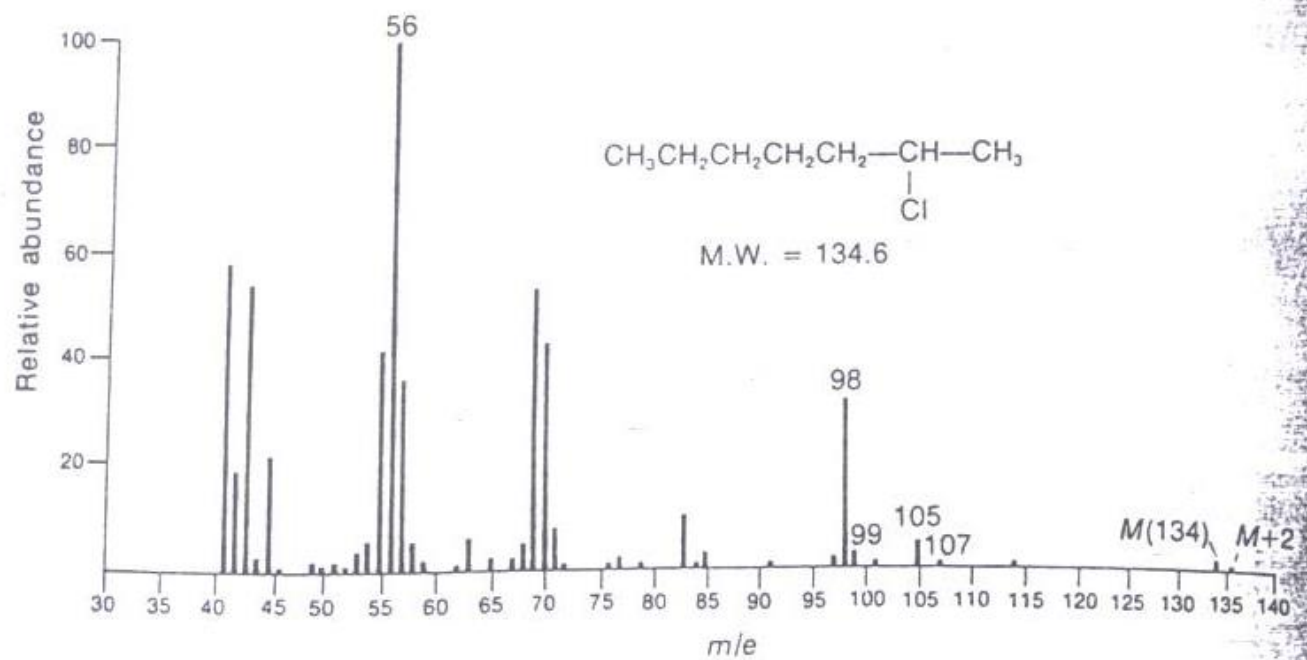
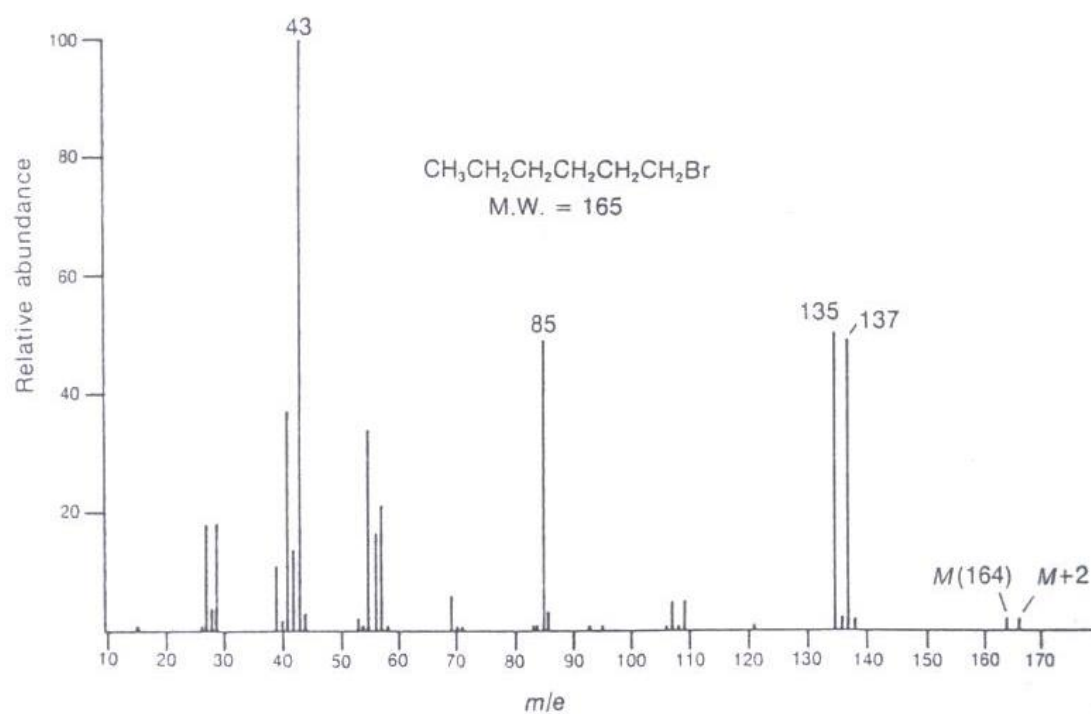




III.9 Halogenur

- Alkyl **clorur** cho 2 mũĩ M và M+2 theo tỉ lệ **3:1**
- Alkyl **bromur** cho 2 mũĩ M và M+2 theo tỷ lệ **1:1**
- Sự phân mảnh để mất HX hoặc đứt nối β có thể xảy ra





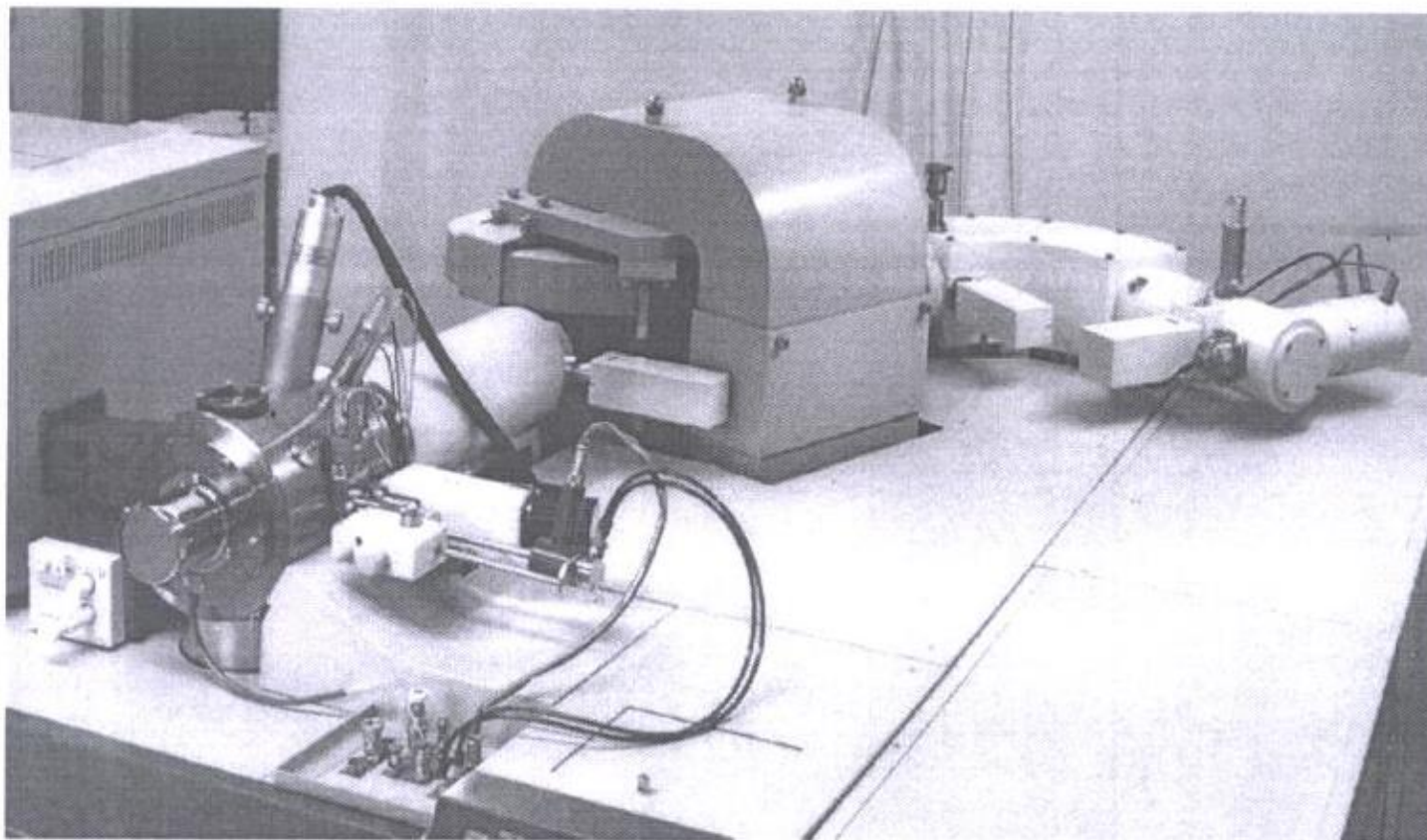
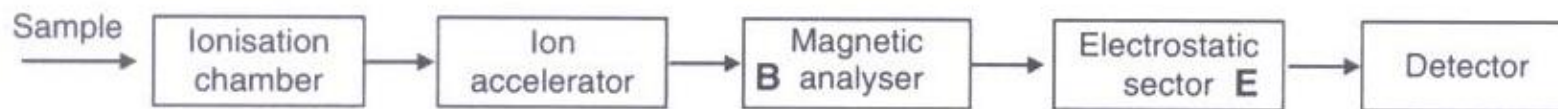
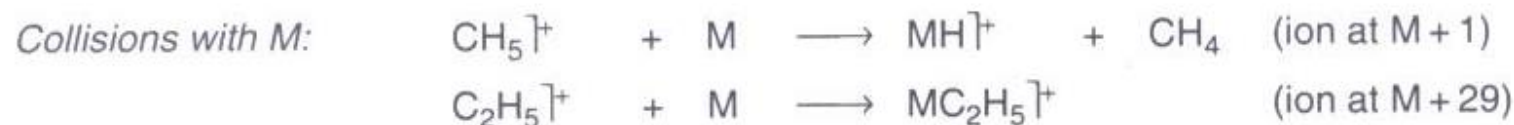
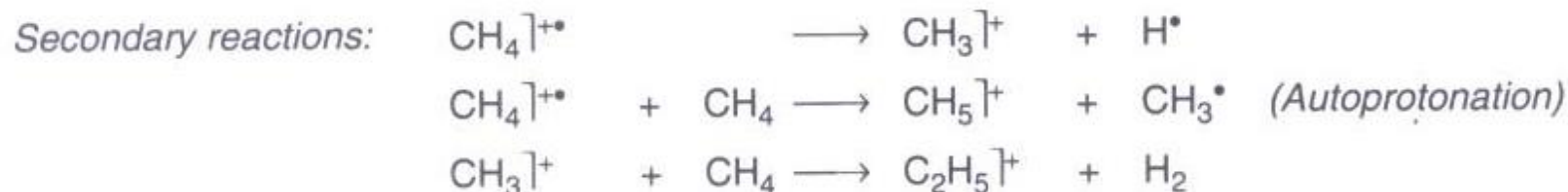


Figure 16.3 A double focusing magnetic sector instrument showing its 'BE' geometry. Model JMS 700. On this photograph, the characteristic shapes of the electromagnet (magnetic sector) and of the electrostatic sector can be seen. The detector lies at the right the ion source is on the left (reproduced courtesy of Jeol, Japan).

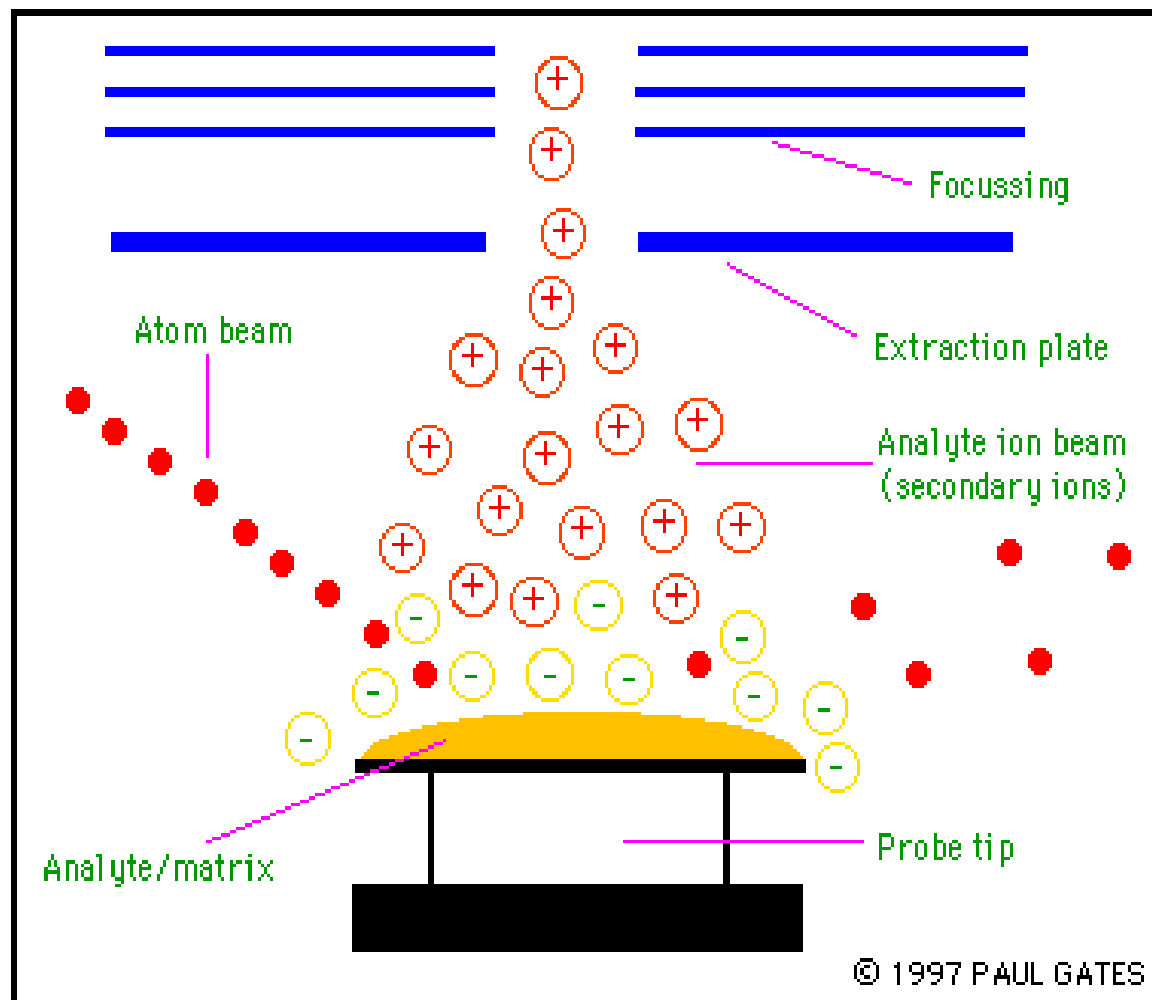
Một số phương pháp ion hóa thường sử dụng trong khối phổ

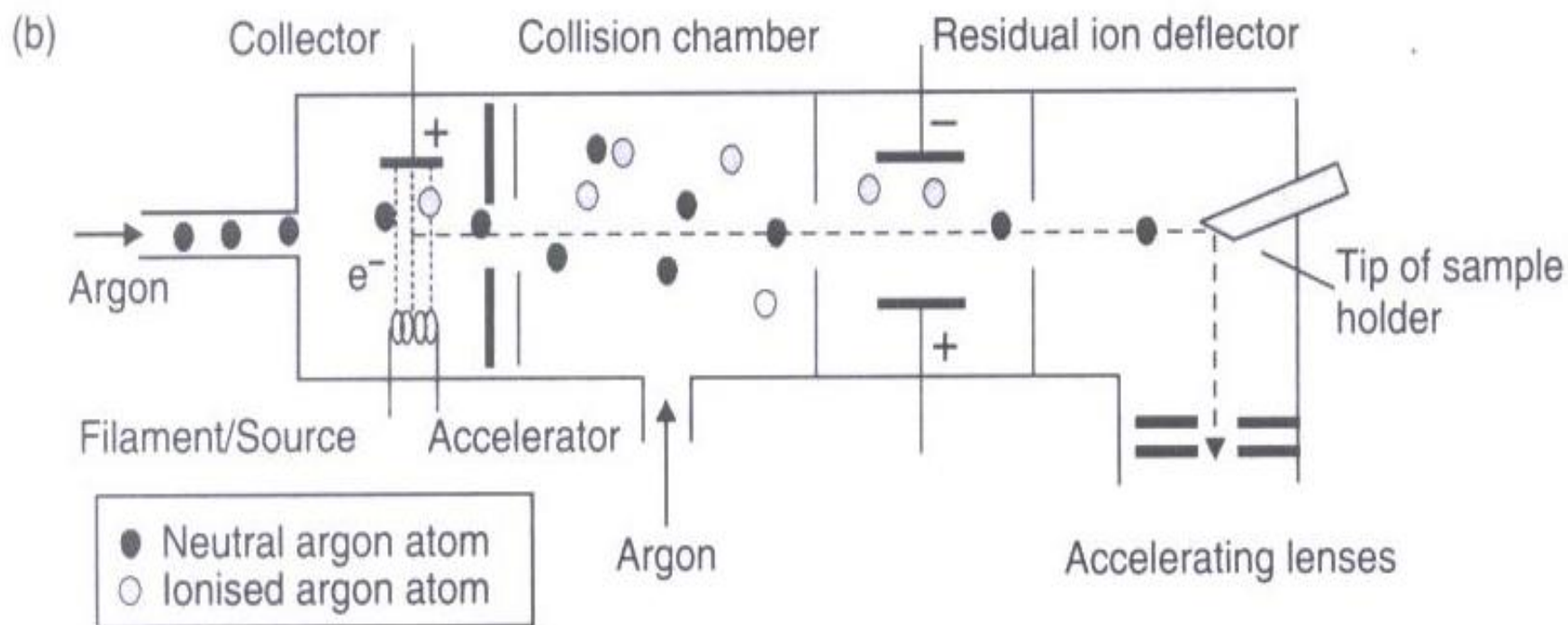
1. EI (Electron Impact)

2. CI (Chemical Ionization)



3. FAB (Fast Atom Bombardment)





4. MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) (Ion hóa bằng kỹ thuật giải hấp hợp chất ra khỏi chất mang bằng tia laser)

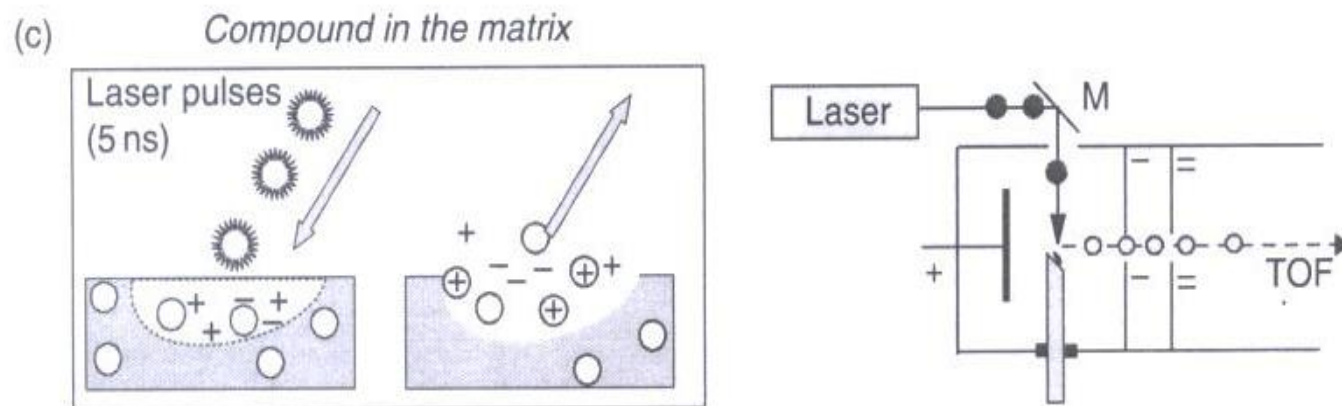


Figure 16.20 *FAB and MALDI techniques.* (a) The principle of fast-atom beam formation with xenon; (b) The formation of fast atoms of argon in a collision chamber and subsequent bombardment of the sample by this atom beam, usually of 5–10 kV kinetic energy; (c) MALDI or ionization by effect of illumination with a beam of laser generated light onto a matrix containing a small proportion of analyte. The impact of the photon is comparable with that of a heavy atom. Through a mechanism, as yet not fully elucidated, desorption and photoionization of the molecules is produced. These modes of ionization by laser firing are particularly useful for the study of high molecular weight compounds, especially in biochemistry, though not for routine measurements.

5. ESI (Electrospray Ionization)

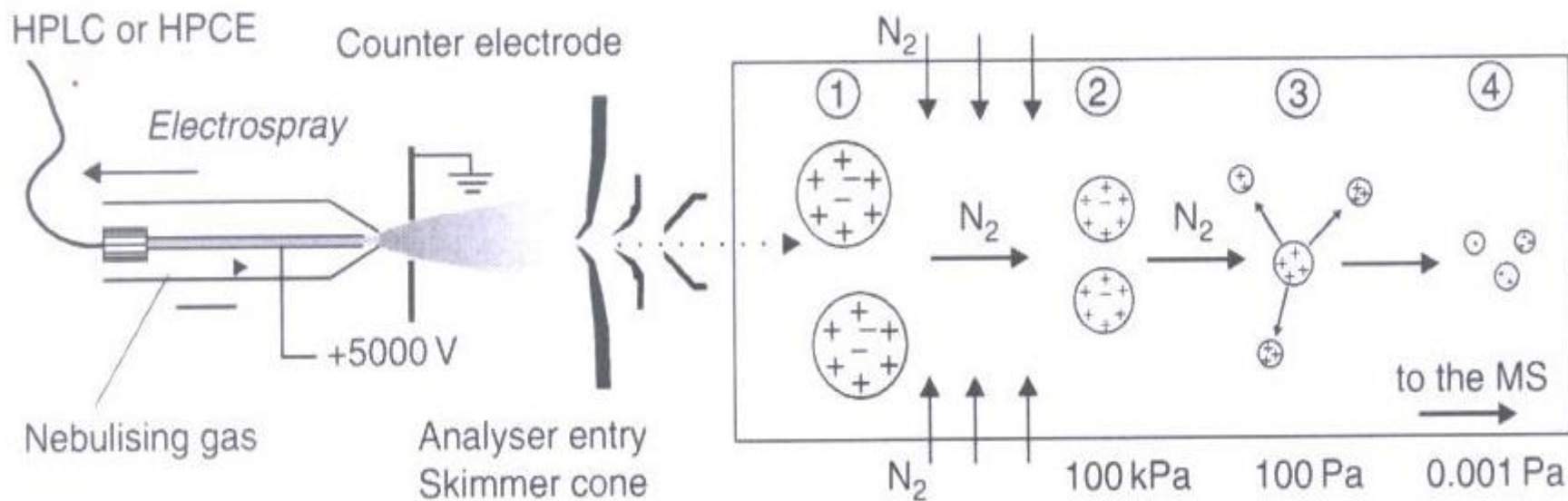


Figure 16.22 A schematic of the mechanism of ion formation in atmospheric pressure ionization by electrospray. The analyte solution flow passes through the electrospray needle that has a potential in the range from 2.5 to 4 kV with respect to the counter electrode. The charged droplets have a surface charge of the same polarity to the charge on the needle. The droplets (1) shrink until they reach the point that the surface tension can no longer sustain the charge ('Coulombic explosion') (2) and the droplet is ripped apart, expelling analyte molecules carrying several charges (3). The presence of nitrogen improves the concentration process (4).

6. APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization)

Atmospheric pressure
chemical ionisation (APCI)

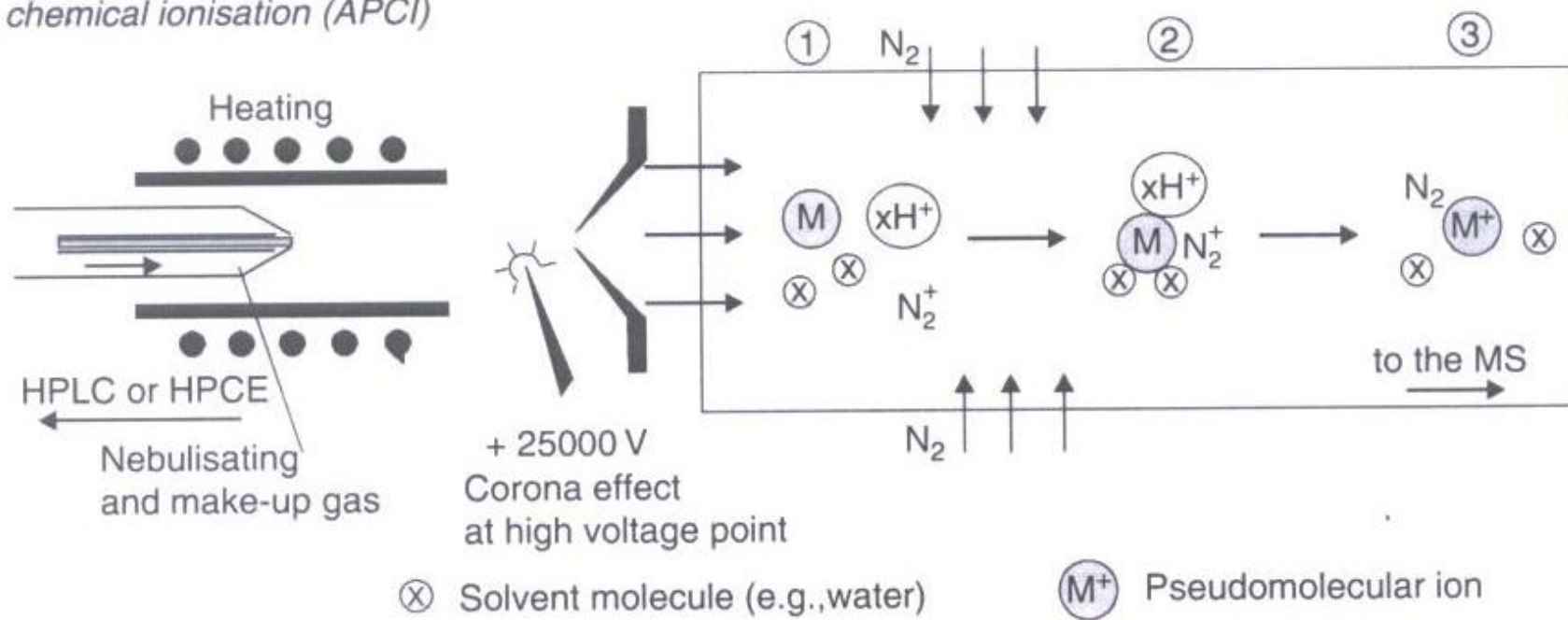


Figure 16.23 *Atmospheric pressure chemical ionization.* (1) The sample solution is sprayed and mixed with the ions issuing from a reagent gas such as nitrogen, ionized by a polarized needle. Application of a high potential (typically ± 3 to ± 5 kV) produces reagent ion plasma through a corona discharge, mainly from the solvent vapour. These reagent ions associate in their turn with molecules of the analyte, leading to clusters. These are destroyed by a current of nitrogen, which mediates charge transfer to the analyte.