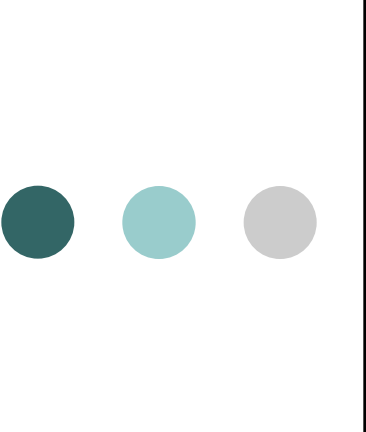
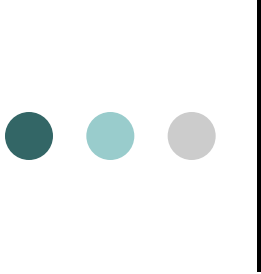




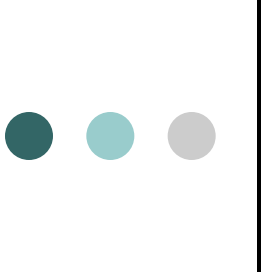
PP KHỐI PHỔ (PHỔ KHỐI LƯỢNG)



CHƯƠNG 14

PHỔ KHỐI LƯỢNG

- 14.1 Các giai đoạn hình thành khối phổ
- 14.2 Ion hóa bằng va chạm điện tử
- 14.3 Kỹ thuật thực nghiệm
- 14.4 Ứng dụng



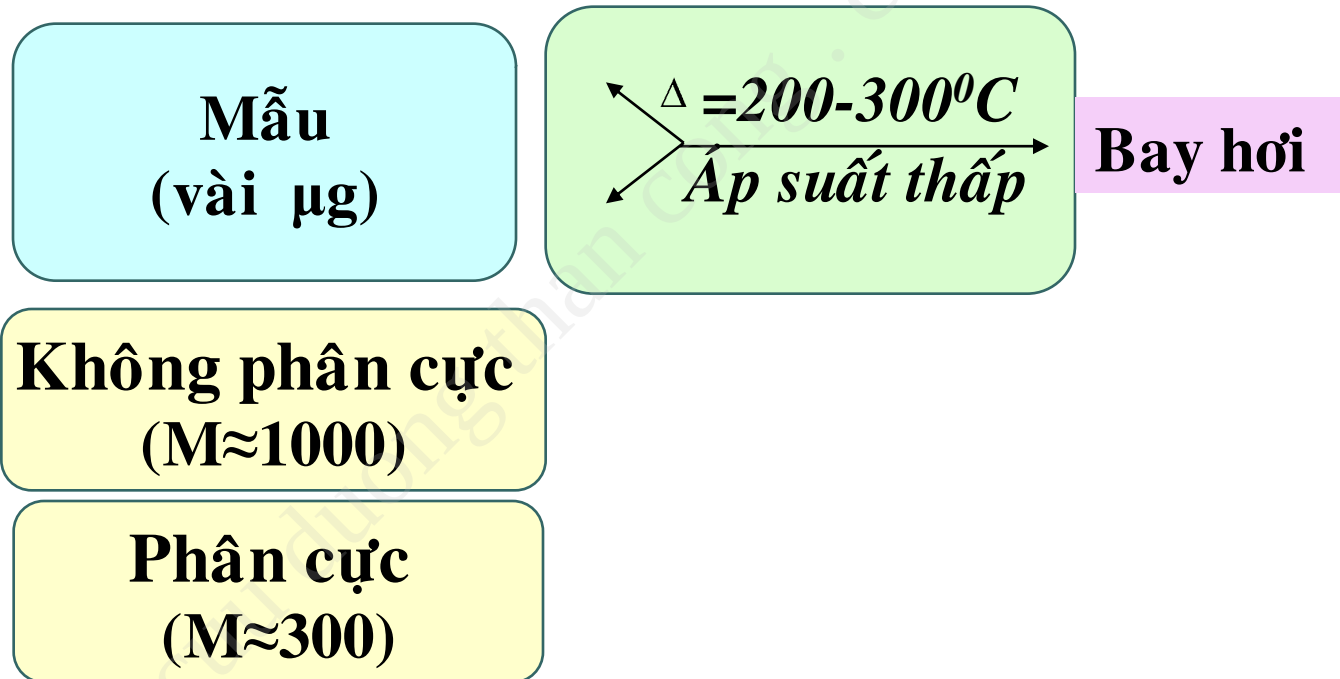
CHƯƠNG 14

PHỔ KHỐI LƯỢNG

14.1 Các giai đoạn hình thành khối phổ

- Nạp mẫu và làm bay hơi mẫu
- Ion hóa mẫu
- Phân tách các ion
- Thu nhận tín hiệu và biểu diễn thành khối phổ

NẠP MẪU & LÀM BAY HƠI MẪU



ION HÓA MẪU

**ION
HÓA
MẪU**

**Va chạm điện tử
(Electron Ionization EI)**

Trường điện

Hóa học

Chiếu xạ bằng proton

ION HÓA MẪU

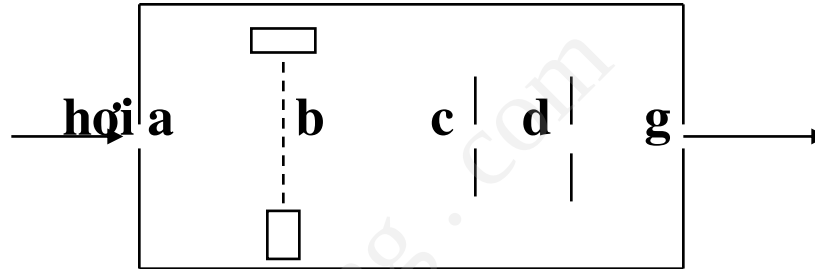
ION HÓA BẰNG TRƯỜNG ĐIỆN

Bộ phát trường là “mũi nhọn “ dưới dạng các dây dẫn rất mảnh ($2,5\text{ }\mu\text{m}$) hay các lưỡi nhọn tương tự lưỡi dao cạo

Áp đặt điện áp, các mũi nhọn cho trường điện có gradient $10^7 - 10^{10}\text{ V/cm}$ làm cho các e- bị bật khỏi phân tử do hiệu ứng đường hầm

ION HÓA MẪU

ION HÓA BẰNG VA CHẠM ĐIỆN TỬ



Đốt nóng cathode volfram hoặc reni tạo thành chùm electron (b)

Chùm electron (b) bay về anode với vận tốc rất lớn và đập mạnh vào phân tử mẫu (TT hơi) làm cho phân tử bị ion hóa

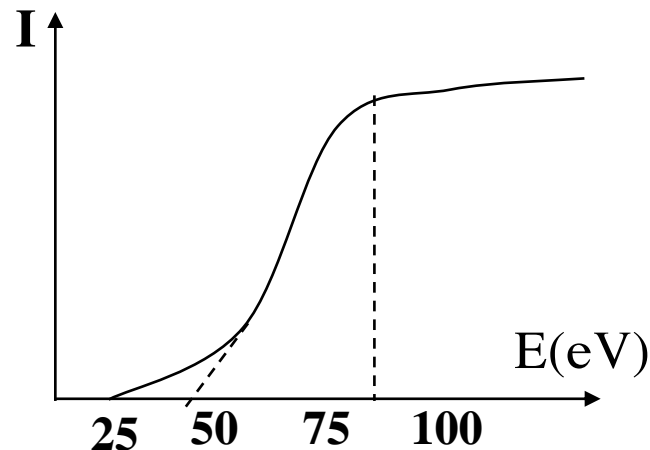
Các ion dương → các bản gia tốc c , d với vận tốc rất lớn do hiệu điện thế khoảng 8kV, qua khe g để tới khối phân tách ion

ION HÓA MẪU

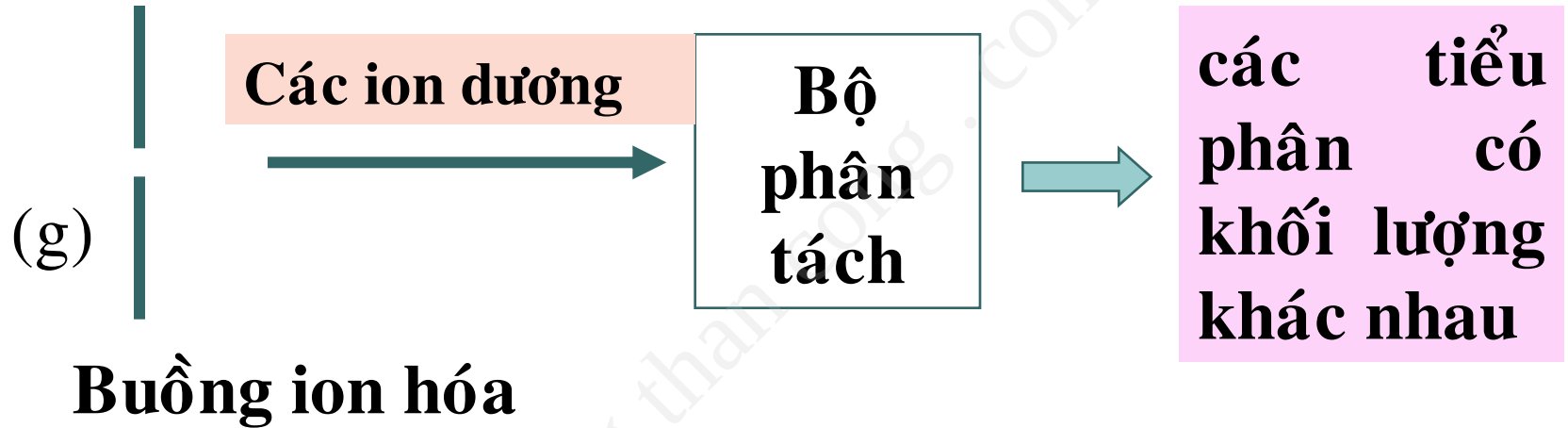
ION HÓA BẰNG VA CHẠM ĐIỆN TỬ

Khối phổ đồ thu được lặp lại tốt ở miền có NL điện tử 50 – 80 eV

Ở miền NL thấp (10–25 eV) máy cho số vạch ít, cường độ bé, nhưng có NL gần với thế năng ion hóa của nhiều hợp chất hữu cơ (7–15 eV) nên được sử dụng trong QT đồng nhất các ion phân tử hữu cơ



PHÂN TÁCH ION



Để đảm bảo chuyển động tự do của các ion, ở buồng ion hóa cũng như ở khối phân tách phải hút chân không tới khoảng 10^{-6} – 10^{-7} mmHg

PHÂN TÁCH ION

CÁC KIỂU PHÂN TÁCH ION

Phân tách bằng từ

Phân tách tứ cực (quadrupole)

**Dựa vào thời gian bay khác nhau
(Time – of – flight mass spectrometer)**

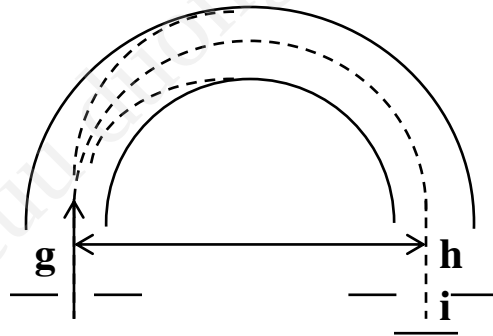
**Phân tách dựa vào sự cộng hưởng từ
(Ion – cyclotron resonance ICR)**

**Phân tách hai lần
(Phổ khối lượng phân giải cao)**

PHÂN TÁCH ION

PHÂN TÁCH BẰNG TỪ

Dưới ảnh hưởng của từ trường H các ion chuyển động theo quỹ đạo tròn bán kính r phụ thuộc vào hiệu điện thế V giữa 2 bản gia tốc c và d , khối lượng m của ion, điện tích z của ion và cường độ của từ trường H

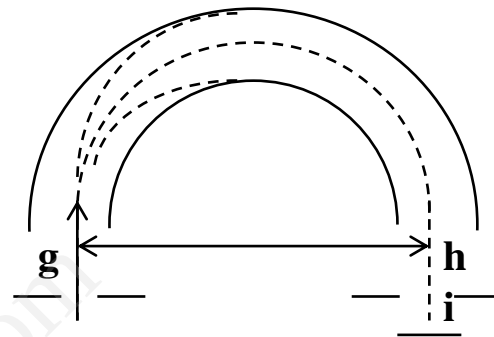


$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 r^2}{2V} \quad (1)$$

PHÂN TÁCH ION

PHÂN TÁCH BẰNG TỪ

$$\frac{m}{z} = \frac{H^2 r^2}{2V} \quad (1)$$



Với H và V xác định, chỉ các hạt có tỷ số m/z thỏa mãn PT (1) mới đi qua khe h tới bản thu nhận i

Thay đổi H sẽ làm thay đổi r và các ion có m/z khác nhau lần lượt đi qua khe h

Chỉ phân biệt được các ion sai khác nhau một đơn vị C

Có thể dùng m/e thay cho m/z (z thường bằng 1 $\rightarrow m$: khối lượng phân tử)

$M(\text{CO}, \text{H}_2\text{CN}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{N}_2) = 28$ nhưng thực ra lần lượt = 27,9949; 28,0187; 28,0313; 28,0061

PHÂN TÁCH ION

PHÂN TÁCH TỬ CỰC

Dựa vào sự phân bố các điện cực gồm hai cặp ống song song, từng cặp hai thanh chéo nối với nhau về phương diện điện.

Dùng trong hệ thống ghép như GC–MS hoặc LC– MS

Rẻ tiền, kích thước gọn, lấy phổ rất nhanh nhưng độ phân giải thấp, chỉ PT được các ion có M thấp (vài trăm đv C)

PHÂN TÁCH ION

**PHÂN
TÁCH
DỰA
VÀO
THỜI
GIAN
BAY
KHÁC
NHAU**

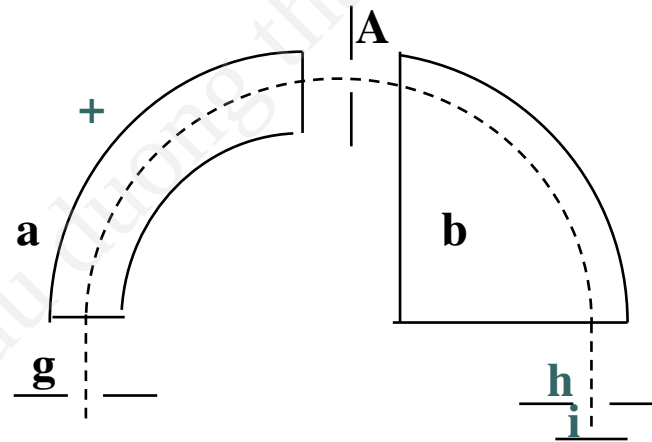
Các ion được gia tốc bởi điện thế V sẽ có động năng zV . Các ion có kích thước khác nhau sẽ bay với thời gian khác nhau từ buồng ion hóa đến điểm tiếp nhận → phân tách được các ion có m/z khác nhau

PHÂN TÁCH ION

**PHÂN
TÁCH
HAI
LẦN
(Phổ
Khối
Lượng
Phân
Giải
Cao)**

Phân tách tĩnh điện trước, từ trường sau

Đo được PTL chính xác đến một phần triệu đơn vị C với lượng mẫu vô cùng bé (vài ng/vài pg)



**a – phân tách bằng
tĩnh điện**

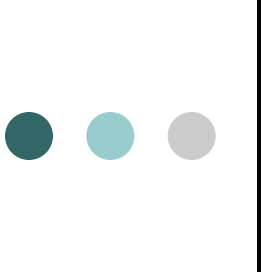
**b – phân tách bằng
từ trường**

g – khe vào

h – khe ra

i – bản thu nhận

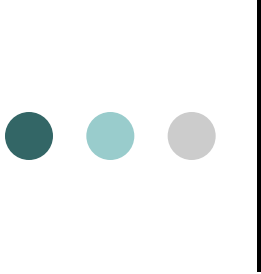
**A – khe ở vùng trường
tự do**



THU NHẬN TÍN HIỆU VÀ GHI PHỔ

Tùy yêu cầu, sử dụng các thiết bị khác nhau để thu nhận và khuếch đại tín hiệu

Ở PP phổ khối lượng phân giải cao, máy tính sẽ cung cấp bản đồ nguyên tố (thành phần của các ion theo chiều tăng giá trị m/z và được sắp xếp theo từng loại)



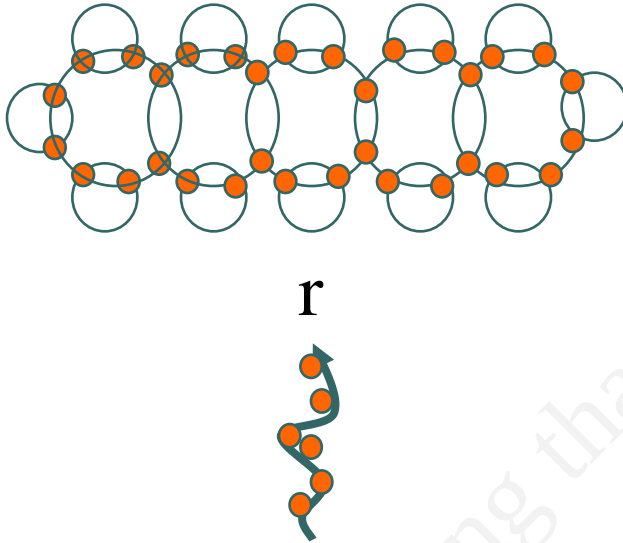
CHƯƠNG 14

PHỔ KHỐI LƯỢNG

14.2 Ion hóa bằng va chạm điện tử

- QT xảy ra trong buồng ion hóa
- Tín hiệu của ion phân tử
- Con đường cắt mảnh thành mảnh ion
- Các yếu tố cho phối đến sự phân mảnh ion
- Ion phân tử đồng vị

QT XẢY RA TRONG BUỒNG ION HÓA



Khi $r < 0,5 \text{ \AA}$, các e^- do cathode bắn ra sẽ truyền NL cho phân tử

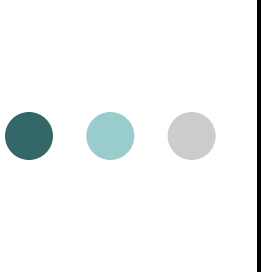
Sau khi nhận NL phân tử có thể bị mất một hoặc vài điện tử để tạo thành ion phân tử.

Quá trình kích thích điện tử xảy ra rất nhanh (10^{-17} s) nên phân tử tạo thành có cùng cấu hình với phân tử ban đầu

QT XẢY RA TRONG BUỒNG ION HÓA

Các ion phân tử ở TT kích thích (nhưng không bị phân rã): NL kích thích → NL dao động, lan truyền trong toàn mạch của phân tử và tại một liên kết nào đó của mạch bị yếu đi (do sự phân cực hoặc do hiệu ứng liên hợp ...) sẽ có khả năng bị bẻ gãy ($10^{-12} - 10^{-13}$ s)

Xác suất bẻ gãy một liên kết (xác suất tạo thành mảnh ion tương ứng) phụ thuộc vào độ bền của liên kết, độ lớn của NL kích thích, độ ổn định của các ion tạo thành do tương tác cảm ứng hoặc dạng của đồng phân



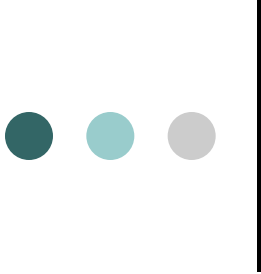
QT XẢY RA TRONG BUỒNG ION HÓA

[Nếu điện tử bị chuyển lên E kích thích nhưng chưa đủ điều kiện để bẻ gãy liên kết thì thời gian sống của ion phân tử sẽ gia tăng và có thể có sự sắp xếp lại cấu hình ion trong các ion phân tử (10^{-10} – 10^{-11} s)]

TÍNH HIỆU CỦA ION PHÂN TỬ

Phân tử mất một điện tử $\rightarrow$ ion phân tử. Điện tử mất đi tại một liên kết bất kỳ nhưng sẽ có sự phân bố lại mật độ điện tích trong toàn mạch rất nhanh chóng (10^{-16} s) V

Điện tích sẽ định vị tại nơi có điện tử π tự do hoặc điện tử p hay điện tử d , thường tại vị trí các dị tố (S, O, N) chứa trong các nhóm ($C=O$, $C\equiv N$, $C=S\dots$), ở các nối đôi hoặc hệ thống nối đôi như trong các nhân thơm



TÍN HIỆU CỦA ION PHÂN TỬ

Peak đặc trưng cho ion phân tử sẽ xuất hiện trên khối phổ đồ nếu ion phân tử không bị phân ly trong thời gian bay từ buồng ion hóa đến bộ thu nhận (10^{-6} s)

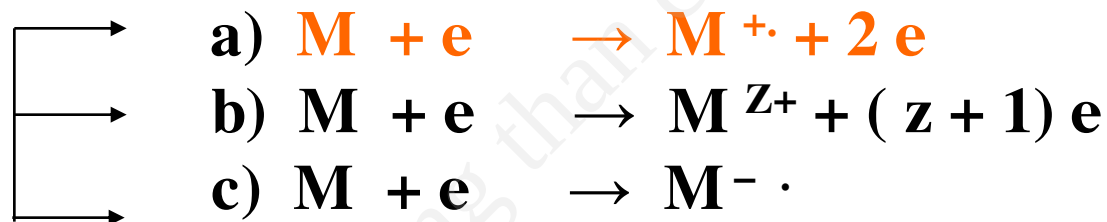
Cường độ peak biểu diễn cho mỗi ion phân tử phụ thuộc vào độ bền của ion phân tử. Nếu NL hoạt hóa khá lớn tức ion phân tử khá bền, cường độ của các peak sẽ khá mạnh

TÍN HIỆU CỦA ION PHÂN TỬ

Cường độ của peak		
Mạnh	Trung bình	Yếu hoặc vắng
ArH ArF ArCl ArCN ArNH ₂	Olefine liên hợp Ar – Br , Ar – I ArCO – R ArCH ₂ – R ArCH ₂ – Cl	Hợp chất béo mạch dài Alkan phân nhánh Alcol béo bậc ba Dẫn xuất Brom béo và dẫn xuất Iod béo bậc ba

TÍNH HIỆU CỦA ION PHÂN TỬ

Quá trình ion hóa phân tử M với tác nhân ion hóa là điện tử có thể xảy ra theo ba cơ chế :



Để xảy ra nhất là quá trình tạo cation gốc $\mathbf{M}^{+\cdot}$
(viết đơn giản là $\mathbf{M}^{+}$)

TÍN HIỆU CỦA ION PHÂN TỬ

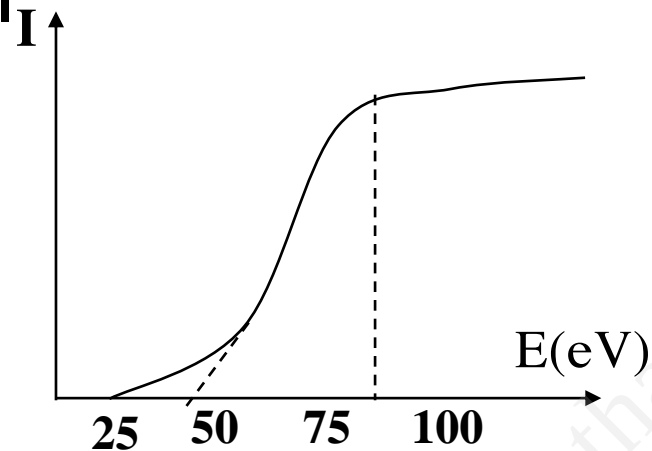
Tăng NL của chùm electron $\rightarrow$ xác suất tạo ion phân tử M^+ tăng lên (cường độ peak ứng với M^+ tăng lên)

Tiếp tục tăng NL của chùm electron, phần NL dư sẽ bẻ gãy liên kết trong phân tử tạo thành các mảnh (mang điện tích dương hoặc trung hòa về điện)

Thế năng cần thiết để chùm e^- bắt đầu tạo được các mảnh ion gọi là thế phân mảnh

Khi tăng NL khá lớn sẽ có thể bẻ gãy một lúc nhiều liên kết cho nhiều mảnh ion

TÍN HIỆU CỦA ION PHÂN TỬ

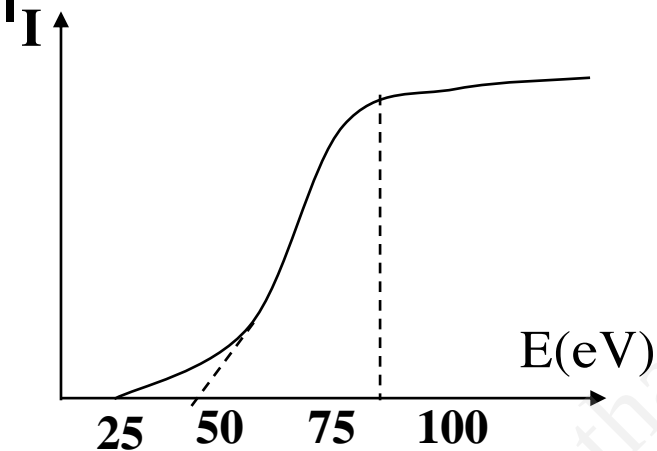


E= 8–12 eV: các chất hữu cơ không có mảnh ion

E= 15 –20 eV: chỉ bẻ gãy 1 số liên kết yếu → khối phổ chỉ có một số ít vạch

Sử dụng PP phân tích khối phổ điện thế thấp (10 – 15 eV) sẽ cho **cường độ tương đối của ion phân tử đạt giá trị rất lớn** → đây là một biện pháp rất hữu hiệu giúp nhận biết tín hiệu của ion phân tử khi phân tích định lượng các hydrocarbon phức tạp

TÍNH HIỆU CỦA ION PHÂN TỬ



$E = 30 - 50$ eV và cao hơn
(nhưng < 100 eV): có thể bẻ gãy bất kỳ một liên kết nào
→ số vạch trên khối phổ xuất hiện đáng kể

Trong quá trình ion hóa, NL của các điện tử ion hóa ngày càng giảm xuống sẽ làm giảm xác suất của các quá trình phân ly tiếp theo

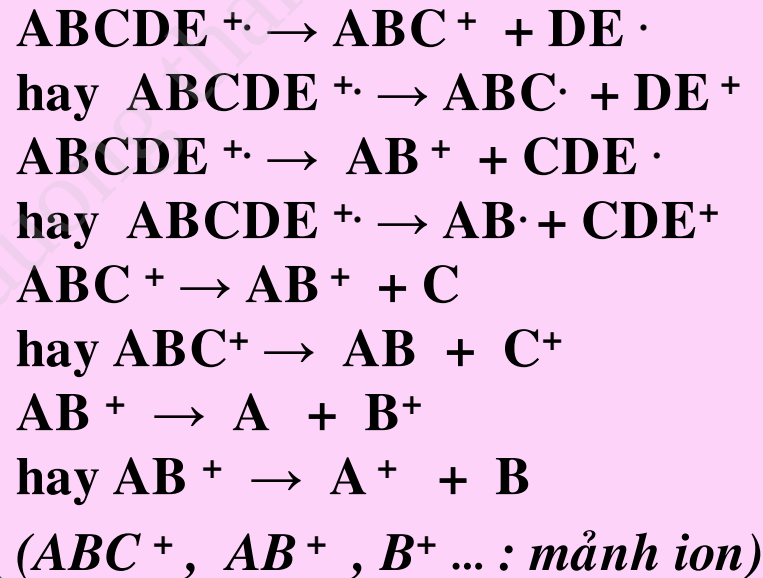
CON ĐƯỜNG CẮT ĐOẠN THÀNH MẢNH ION

Khi p/tử ABCDE va chạm với các ELECTRON

Sự ion hóa



Sự bẻ
gãy các
ion dương



CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

**YẾU
TỐ
CHI
PHỐI**

Năng lượng ion hóa

Quy tắc chắn electron

Anthalpy hình thành

CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

**ẢNH
HƯỞNG
CỦA
NĂNG
LƯỢNG
ION
HÓA**

E_0 –NL hoạt hóa các QT phân hủy ion
phân tử M^+ ; E_1 –NL của ion phân tử

$E_1 < E_0$: ion phân tử không bị phân hủy
(được ghi nhận)

$E_1 > E_0$: ion phân tử bị phân thành các
ion mảnh

Cần chọn E_1 thích hợp để vừa ghi nhận được tín hiệu của ion phân tử vừa ghi nhận được khối lượng của các mảnh ion

CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

ẢNH HƯỞNG CỦA NĂNG LƯỢNG ION HÓA

Nếu $E_1 > E_0$ không đáng kể: ion phân tử đi đến bộ thu nhận mà không kịp phân hủy hoặc ra khỏi buồng ion hóa và bị phân hủy ở giữa đường

Các ion mảnh được hình thành do sự phân hủy xảy ra trên đường đi sẽ không đến được bộ thu nhận (trừ các ion được hình thành ở trường tự do)

CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

ẢNH HƯỞNG CỦA NĂNG LƯỢNG ION HÓA

Giả sử ion m_1 phân hủy thành ion m_2 ở vùng trường tự do trước khi đi vào bộ phân tách bằng từ trường, động năng zV của m_1 được phân chia cho ion m_2 và tiểu phân trung hòa $(m_1 - m_2)$ sẽ tỷ lệ với khối lượng của chúng

Ion m_2 sẽ xuất hiện trên phổ khối lượng ở vị trí m^* / z :

$$m^* = m_2 \frac{m_2}{m_1} = \frac{m_2^2}{m_1}$$

CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

ẢNH HƯỞNG CỦA NĂNG LƯỢNG ION HÓA

Các ion hình thành ở vùng trường tự do được gọi là các ion *metastable* (các peak thường có khối lượng không tròn, peak bị tù và có cường độ nhỏ)

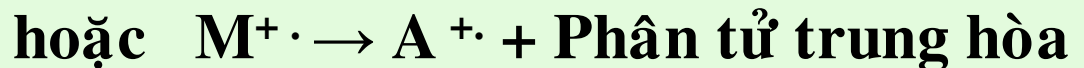
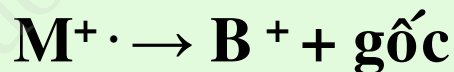
Khi một ion phân tử có thể bị phân hủy theo nhiều hướng khác nhau thì QT nào có NL thấp nhất sẽ xuất hiện ưu tiên trên phổ khối lượng nhiều hơn (ion phân tử đứt nối tại vị trí sẽ tạo thành các ion dương bền nhất)

CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

QUY TẮC CHẤN ELECTRON

Các ion chấn electron bền vững hơn nhiều so với các ion gốc nên sự phân hủy tuân theo quy tắc “ chấn electron “:

Các ion lẻ electron (ion gốc) phân hủy bằng cách mất đi một gốc tự do hoặc một phân tử trung hòa:

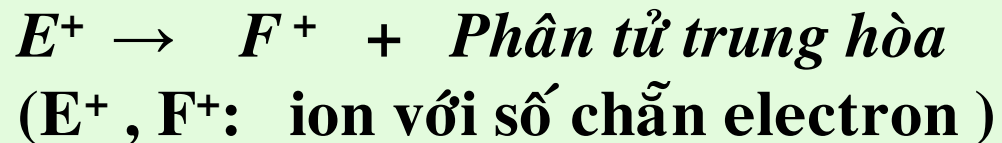


CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

QUY TẮC CHẮN ELECTRON

Các ion chắn electron bền vững hơn nhiều so với các ion gốc nên sự phân hủy tuân theo quy tắc “ chắn electron “:

Các ion chắn electron luôn luôn phân hủy bằng cách mất đi một phân tử trung hòa để tạo thành các ion chắn electron:



CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

QUY TẮC CHẨN ELECTRON

Các ion chắn electron bền vững hơn nhiều so với các ion gốc nên sự phân hủy tuân theo quy tắc “ chắn electron “:

Các phân tử trung hòa (H_2O , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, HCN , CH_3COOH ...) được tách dễ dàng ra khỏi các ion chắn electron để tạo thành các ion chắn electron

Phản ứng tạo phân tử trung hòa dễ xảy ra là vì có NL hoạt hóa thấp do sự hình thành một phần liên kết ở trạng thái chuyển tiếp

CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

ẢNH HƯỞNG CỦA ANTHAPY HÌNH THÀNH

Liên kết có NL nhỏ nhất kém bền nhất và bị đứt trước:

H^+ và CH_3^+ rất khó tạo thành vì ΔH_f rất lớn (1500 – 1000 kJ/mol), ngược với sự tạo gốc tự do $H\cdot$ và $CH_3\cdot$ (200 – 150 kJ/mol)

Cation Vinyl, cation phenyl khó tạo thành hơn gốc vinyl và gốc phenyl

Việc hình thành các cation cũng như các gốc bậc ba dễ hơn bậc hai, bậc hai dễ hơn bậc một

CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

ẢNH HƯỞNG CỦA ANTHAPY HÌNH THÀNH

Liên kết có NL nhỏ nhất kém bền nhất và bị đứt trước:

Mất 3 – 5 hydro rất khó xảy ra và mất từ 4 – 13 đơn vị khối lượng hầu như không thể xảy ra (mất nhiều hydro đòi hỏi năng lượng rất lớn)

Nếu thấy xuất hiện peak thấp hơn 4 – 13 đv khối lượng so với peak của ion phân tử thì có hai khả năng: hoặc peak đang xét không phải là peak ion phân tử, hoặc phổ đó là phổ của một hỗn hợp

CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

**ẢNH
HƯỞNG
CỦA
ANTHAPY
HÌNH
THÀNH**

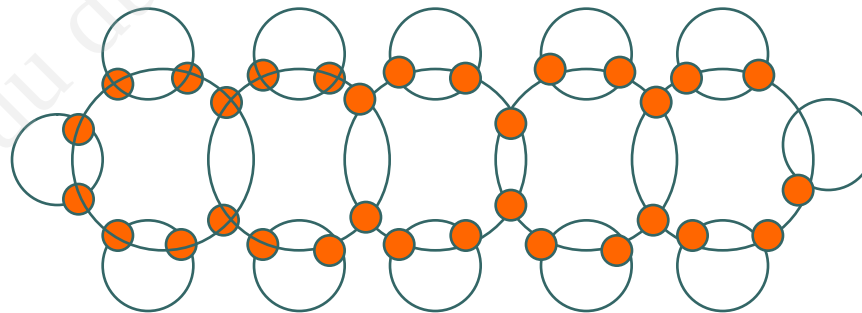
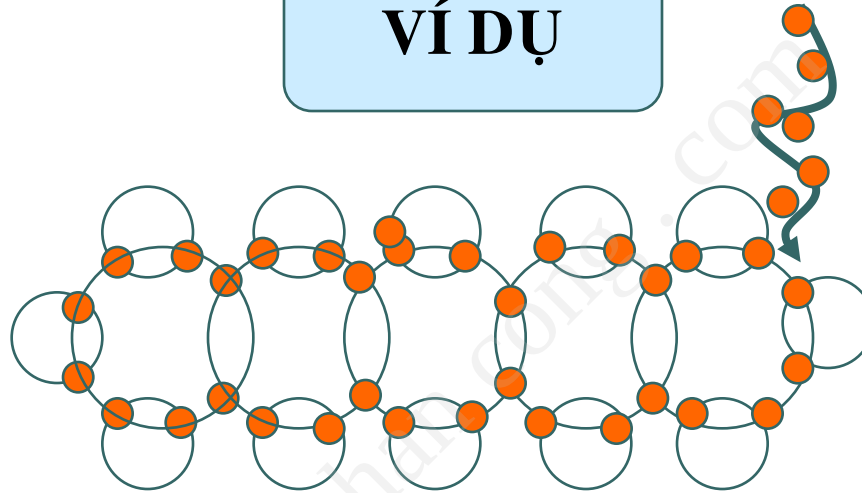
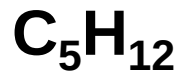
**Liên kết có NL nhỏ nhất kém bền nhất
và bị đứt trước:**

**Việc tách nhóm CH_2 từ ion mảnh tương
đối dễ dàng, nhưng từ ion phân tử là
không thể xảy ra ($:\text{CH}_2$ là một tiểu phân
có năng lượng rất cao)**

**Mất đi 14 đv khối lượng từ ion phân tử
thì nên nghĩ đến sự có mặt đồng thời
của một đồng đẳng kém hợp chất
nguyên cứu một nhóm CH_2**

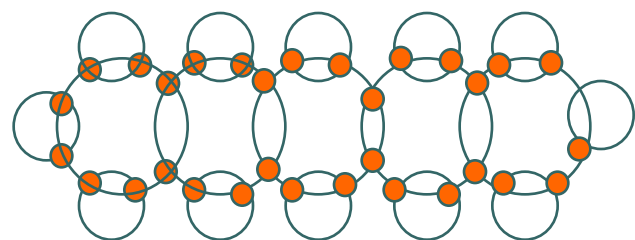
CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

VÍ DỤ

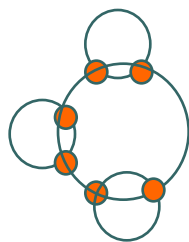


Ion gốc $\text{C}_5\text{H}_{12}^+$

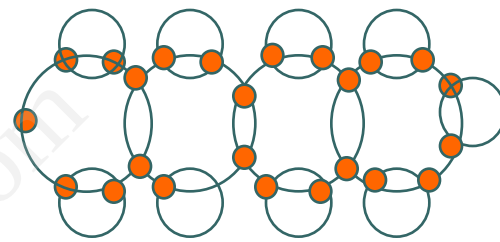
Ion gốc



(1)



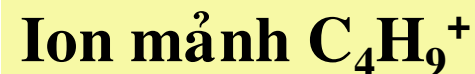
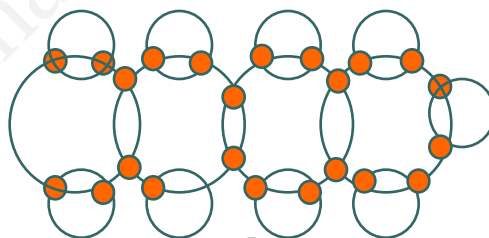
và



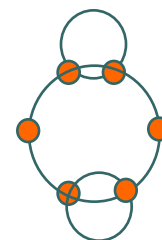
(1')



và



và

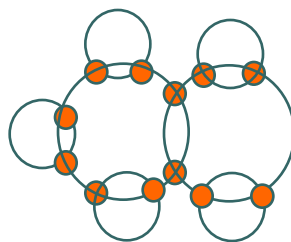


Tách CH_2 từ phân tử
khó khăn nhưng từ ion
mảnh tương đối dễ

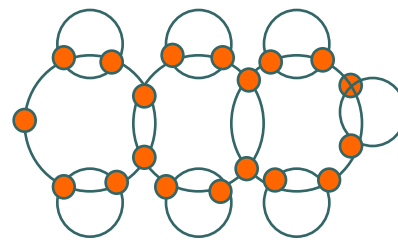
Ion gốc



(2)



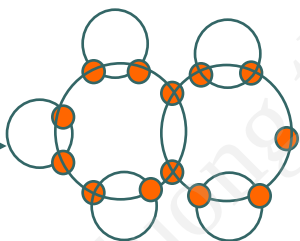
và



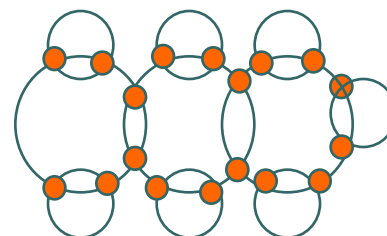
Ion mảnh $C_2H_5^+$

Gốc C_3H_7

(2')

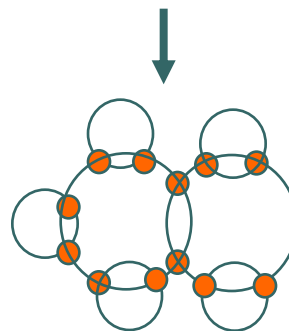


và

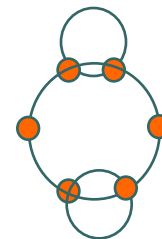


Gốc C_2H_5

Ion mảnh
 $C_3H_7^+$



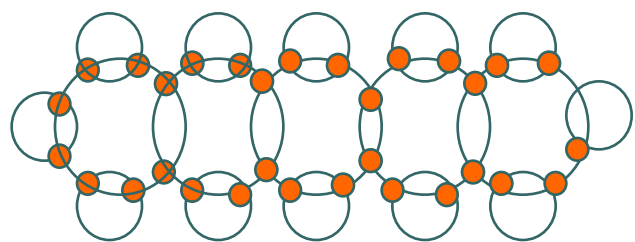
và



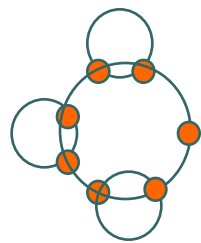
Ion mảnh $C_2H_5^+$

Tiểu phân
trung hòa CH_2

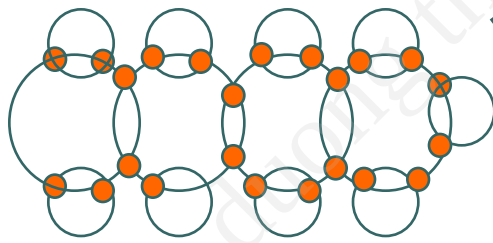
Ion gốc



(1')



và

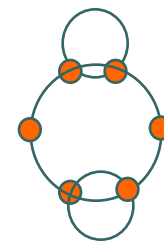


Ion mảnh C_4H_9^+

Ion mảnh C_3H_7^+

Tiểu phân
trung hòa CH_2

và



và

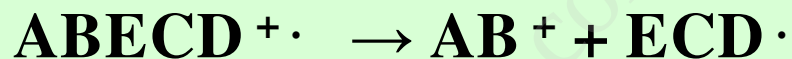
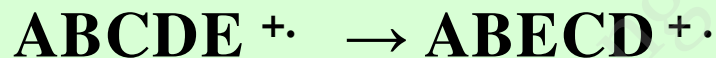


Phân tử trung
hoà C_3H_7

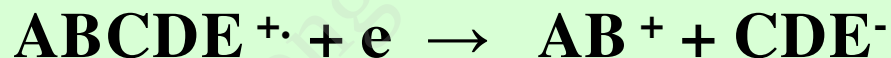
Mảnh
 CH_2^+

CÁC YẾU TỐ CHI PHỐI SỰ PHÂN MẢNH ION

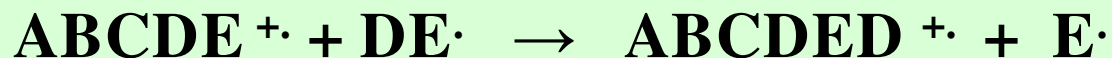
Ion phân tử được hình thành có thể bị chuyển vị rồi mới phân mảnh:



Sự phân mảnh cũng có thể xảy ra theo kiểu cặp ion:



Các ion phân tử sinh ra có thể tương tác với các mảnh trung hòa điện làm xuất hiện trên phổ khối lượng các peak có khối lượng lớn hơn M^+ :



ION PHÂN TỬ ĐỒNG VỊ

Đa số các nguyên tố trong thiên nhiên gồm hỗn hợp nhiều đồng vị

Tỷ lệ hàm lượng của các đồng vị trong thiên nhiên cũng chính bằng tỷ lệ hàm lượng của các hợp chất hoá học chứa đồng vị tương ứng

Sự hiện diện đồng thời của các đồng vị của phân tử sẽ làm xuất hiện trên phổ khối lượng các tín hiệu M^+ , $(M - 1)^+$, $(M + 1)^+$, $(M + 2)^+$...có cường độ của các tín hiệu tỷ lệ với thành phần của các đồng vị của nguyên tố đó trong thiên nhiên

ION PHÂN TỬ ĐỒNG VỊ

Số thứ tự nguyên tử	Ký hiệu nguyên tố	Khối lượng đồng vị	Khối lượng chính xác của đồng vị	Thành phần trong tự nhiên, %
1	H	1	1,0078	99,985
		2	2,0141	0,015
6	C	12	12,0000	98,893
		13	13,0034	1,107
7	N	14	14,00031	99,634
		15	15,0001	0,336
8	O	16	15,9949	99,759
		17	16,9991	0,037
		18	17,9992	0,204
17	Cl	35	34,9698	75,529
		37	36,9659	24,471
35	Br	79	78,9183	50,537
		81	80,9163	49,463
	S	32	31,9721	95,0
		33	32,9715	0,76
		34	33,9679	4,2

ION PHÂN TỬ ĐỒNG VỊ

Hàm lượng ^{35}Cl cao gấp ba lần so với ^{37}Cl nên ion phân tử có chứa Cl sẽ cho hai peak cách nhau 2 đơn vị m/z với cường độ tỷ lệ 3 : 1

Phân tử hay ion mảnh chứa Br sẽ cho hai peak có cường độ xấp xỉ nhau và cách nhau hai đơn vị m/z

Đồng vị của ^{32}S chiếm 95,0 %, đồng vị của ^{34}S chiếm khoảng 4 %, do đó các hợp chất chứa S sẽ có hai peak phân tử với khối lượng M^+ và $(M + 2)^+$ (peak của $M+2$ bằng 4% so với peak của M)

ION PHÂN TỬ ĐỒNG VỊ

Hợp chất có chứa N: tín hiệu của ion $(M + 1)^+$ có cường độ bằng 0,37% so với cường độ của ion $(M)^+$ (khối lượng ion phân tử là số lẻ thì phân tử có chứa một số lẻ N và ngược lại)

Carbon trong tự nhiên gồm 98,9% ^{12}C và 1,1% ^{13}C ; tỷ lệ $^{12}\text{CH}_4$ và $^{13}\text{CH}_4$ trong metan hoàn toàn tương tự. Khi phân tử đang xét có số C tăng lên thì xác suất tìm thấy ^{13}C cũng tăng lên (cường độ của peak chứa phân tử $(M + 1)^+$ cũng tăng lên)
Nếu ion chứa n nguyên tử C thì cường độ của peak đồng vị ^{13}C sẽ bằng $n \times 1,1\%$ so với peak đồng vị ^{12}C . Muốn tìm số C có trong phân tử, lấy % cường độ của peak $(M + 1)^+$ chia cho 1,1

ION PHÂN TỬ ĐỒNG VỊ

PP ĐỒNG VỊ ĐÁNH DẤU

Một giá trị m/z có thể ứng với vài tiểu phân mà các máy có độ phân giải thấp không thể phân biệt được

Ví dụ tiểu phân có $m/z = 28$ có thể ứng với H_2CN , CO hoặc C_2H_4 , hay tiểu phân có $m/z = 27$ có thể ứng với C_2H_3 , HCN

Người ta thường sử dụng đồng vị đánh dấu để làm rõ cơ chế phân mảnh (được sử dụng nhiều nhất là deuterium D)

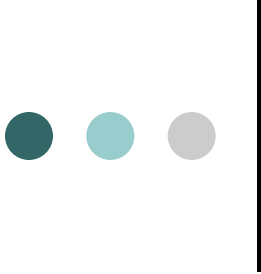
ION PHÂN TỬ ĐỒNG VỊ

PP ĐỒNG VỊ ĐÁNH DẤU

VD: acetylacetone $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ($M^+ = 100$) được deuteri hóa thành $\text{CH}_3\text{COCD}_2\text{COCH}_3$ ($M^+ = 102$)

Khối phổ của acetylacetone có peak $m/z = 72$ ($M - 28$), có thể xuất hiện do sự mất CO từ ion phân tử, hoặc do sự mất C_2H_4 từ sản phẩm chuyển vị của ion phân tử

Phổ của $\text{CH}_3\text{COCD}_2\text{COCH}_3$ có peak $m/z = 74$ chứng tỏ hai n/tử D vẫn còn ở lại trong ion ($M - 28$), nghĩa là ion ($M - 28$) hình thành là do sự tách CO từ phân tử ban đầu



CHƯƠNG 14

PHỔ KHỐI LƯỢNG

14.3 Kỹ thuật thực nghiệm

- Khối phổ kế
- Cách biểu diễn phổ khối lượng

KHỐI PHỔ KẾ

CẤU TẠO KHỐI PHỔ KẾ

Bộ nạp mẫu và làm bay hơi mẫu

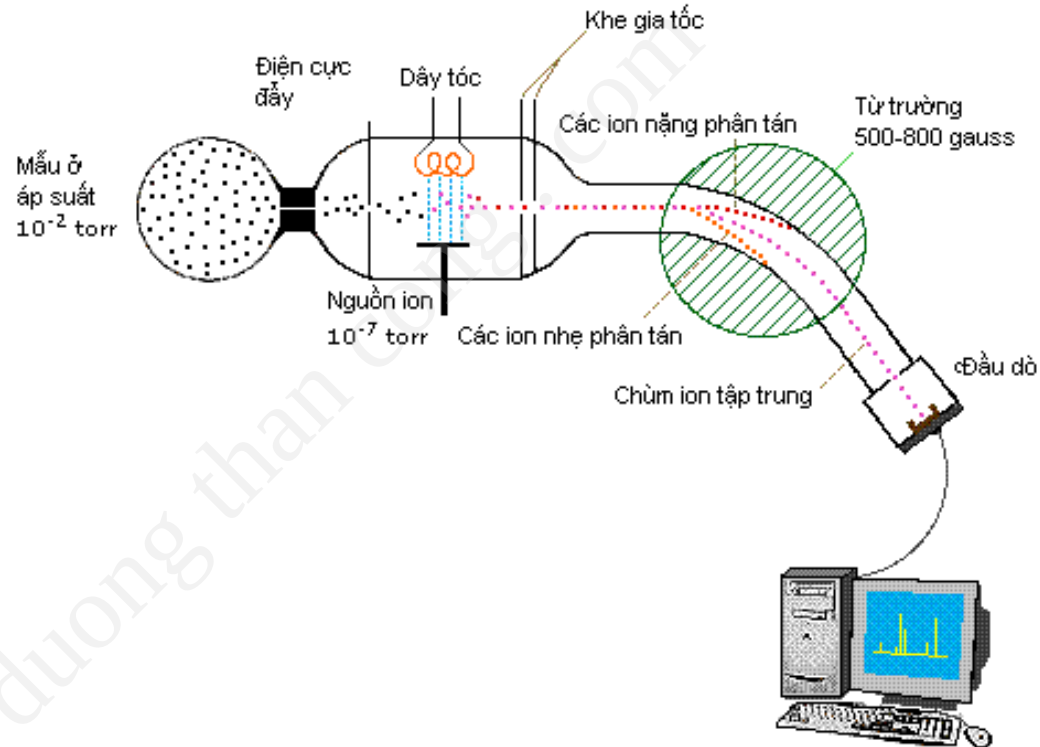
Buồng ion hóa

Bộ phân tách

Khối thu nhận tín hiệu, khuếch đại và ghi thành phổ

KHỐI PHỔ KẾ

CẤU TẠO KHỐI PHỔ KẾ



Khối phổ kế được phân loại căn cứ vào tính năng của bộ phân tách (phân tách từ, phân tách tứ cực, phân tách theo thời gian bay và phân tách cộng hưởng ion – cyclotron)

KHỐI PHỔ KẾ

**NĂNG
SUẤT
PHÂN
GIẢI
CỦA
KHỐI
PHỔ
KẾ**

Khả năng có thể phân biệt hai peak ứng với lượng gần nhau nhất M và $M + \Delta M$:

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

R càng lớn: khả năng phân biệt các tiểu phân có khối lượng gần nhau càng cao

VD: - để phân biệt CO ($M = 27,9949$) với C_2H_4 ($M=28,0313$), $R = 28/0,0364 \approx 770$

- để phân biệt được N_2 ($M = 28,0062$) với CO, $R = 28 / 0,0112 \approx 2500$

CÁCH BIỂU DIỄN PHỔ KHỐI LƯỢNG

CÁCH BIỂU DIỄN

Dùng các vạch thẳng đứng có chiều cao tỷ lệ với cường độ và có vị trí trên trục nằm ngang tương ứng với tỷ số m/z của mỗi ion

Cường độ được sử dụng trên trục thẳng đứng là cường độ tương đối của mỗi ion, được biểu diễn theo hai cách:

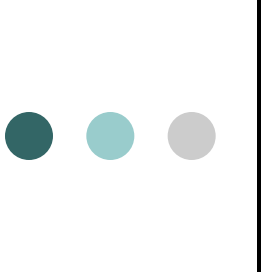
Chọn peak cao nhất làm peak cơ bản (cường độ 100%) và tính % cường độ của các peak khác so với peak cơ bản. Các peak được sắp xếp theo m/z từ thấp đến cao

CÁCH BIỂU DIỄN PHỔ KHỐI LƯỢNG

CÁCH BIỂU DIỄN

Biểu diễn cường độ qua đơn vị ion hóa hoàn toàn S: cường độ phần trăm của mỗi peak được tính trên tổng cường độ của tất cả các peak có giá trị từ $m/z = 1$ đến M (M– khối lượng của ion phân tử), hoặc từ một peak có giá trị nào đó đến M, biểu diễn bằng dấu Σ . VD: Σ_{12} là cường độ được tính theo % tổng cường độ các peak từ $m/z = 12$ đến $m/z = M$

Muốn so sánh cường độ các peak ở các phổ khác nhau thì phải dùng đơn vị ion hóa hoàn toàn S



CHƯƠNG 14

PHỔ KHỐI LƯỢNG

14.4 Ứng dụng

- **Xác định phân tử khối**
- **Quá trình đồng nhất**
- **Xác định công thức cấu tạo**

XÁC ĐỊNH PHÂN TỬ KHỐI

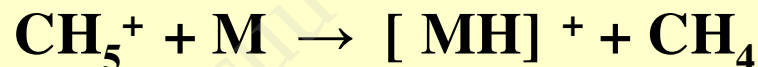
Trong điều kiện bình thường peak phân tử thường có cường độ lớn, bên cạnh có thể có các peak $(M+1)^+$, $(M+2)^+$, $(M-1)^+$, $(M-2)^+$ là peak của các đồng vị

Nếu ion phân tử tạo ra đủ bền, khối lượng phân tử ước xác định trực tiếp từ peak có giá trị m/z cao nhất và có cường độ không phụ thuộc vào áp suất

XÁC ĐỊNH PHÂN TỬ KHỐI

Nếu phân tử không đủ bền ở điều kiện năng lượng ion hóa cao và việc giảm năng lượng ion hóa không hiệu quả, có thể sử dụng PP ION HÓA HÓA HỌC (Chemical Ionization CI) để xác định khối lượng phân tử khi mẫu tương đối dễ bay hơi:

Đưa một khí nhẹ như CH_4 , isobutan hoặc ammonia vào buồng ion hóa cùng với hơi của mẫu. Phân tử chất nghiên cứu sẽ bị proton hóa và tạo ra ion $[\text{MH}]^+$:



Trên khối phổ sẽ thu được peak $[\text{MH}]^+$ lớn hơn peak M một đơn vị.

QUÁ TRÌNH ĐỒNG NHẤT

Sau khi đã XD được peak của ion phân tử và peak của đồng vị, dựa vào tỉ số cường độ giữa các peak đồng vị so với peak của ion phân tử và khối lượng của một số mảnh ion tiếp theo có thể **xác định công thức nguyên** của chất nghiên cứu

VD, một hợp chất có peak $(M+1)^+$ có cường độ bằng 3,3% so với peak M^+ , có thể suy đoán trong phân tử có ba nguyên tử C

Tương tự, nếu khối phổ còn có hai peak ứng với $m/z = 94$ và $m/z = 96$ có cường độ gần bằng nhau, có thể dự đoán hợp chất đang xét là CH_3Br ...

XÁC ĐỊNH CÔNG THỨC CẤU TẠO

NGUYÊN TẮC CHUNG

Khi không có sự chuyển vị thì sự sắp xếp các nguyên tử trong phân tử có thể được thiết lập trên cơ sở các mảnh tạo thành:

Quy kết cho mỗi peak trên phổ ứng với một mảnh phân tử xác định và giải thích sự tạo thành ion mảnh đó

(Các peak mạnh tương ứng với những ion tạo thành với xác suất cao khi phân mảnh)

XÁC ĐỊNH CÔNG THỨC CẤU TẠO

XĐ ION PHÂN TỬ

Kiểm tra peak có khối lượng lớn nhất có phải là peak ion phân tử (dựa vào enthalpy hình thành)

Kiểm tra các peak gần nhất với peak của ion phân tử có tương ứng với sự mất các tiểu phân trung hòa hợp lý không

Xem xét mối tương quan giữa cường độ ion phân tử với cấu tạo

Xem khối lượng ion phân tử là chẵn hay lẻ
- kiểm tra đặc điểm của nhóm peak đồng vị

XÁC ĐỊNH CÔNG THỨC CẤU TẠO

XĐ CÁC ION MẠNH

Dựa vào sự khác biệt m/z của ion phân tử với một số ion mảnh, nhận xét sơ bộ về nhóm chức và các thông tin từng phần của cấu tạo phân tử. Tìm các dãy ion có ích và cả các ion metastable

(Việc ghi nhớ giá trị m/z của các ion đơn giản tạo ra do quá trình phân mảnh sẽ giúp ích rất nhiều cho việc giải phổ)

XÁC ĐỊNH CÔNG THỨC CẤU TẠO

m/z	Mảnh ion	m/z	Mảnh ion
14	CH_2	27	C_2H_3
15	CH_3	28	C_2H_4
16	O	29	C_2H_5 ; $\text{H} - \text{C} \equiv \text{O}$ (aldehyd)
17	OH	30	NO ; $\text{NH}_2 = \text{CH}_2$
18	H_2O ; NH_4	31	$\text{CH}_2 = \text{OH}$ (mũi nền của alcohol – 1)
19	F; H_3O	43	$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{CH}_3 / \end{array} \text{CH}$
26	$\text{C} \equiv \text{N}$; C_2H_2		

XÁC ĐỊNH CÔNG THỨC CẤU TẠO

Dãy ion đồng đẳng của một số hợp chất

Hợp chất	Ion đơn giản nhất	Dãy ion đồng đẳng
Hydrocarbon	C_2H_5^+ $m/z = 29$	29, 43, 57, 71, 85, 99, 113...
Amin	$\text{CH}_2 = \text{NH}_2$ $m/z = 30$	30, 44, 58, 72, 86, 100...
Ether, Alcohol	$\text{CH}_2 = \text{OH}$ $m/z = 31$	31, 45, 59, 73, 87, 101...
Cetone	$\text{CH}_3 \text{C} \equiv \text{O}^+$ $m/z = 43$	43, 57, 71, 85, 99, 113...

Trong một số trường hợp, để nghiên cứu cấu trúc một cách thật hiệu quả, cần phải kết hợp phương pháp khối phổ với các phương pháp khác như UV-VIS, IR hay NMR