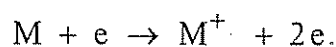


metoxi-anilin tömegspektrumai láthatók. Az ordinátán a relatív intenzitások, míg az abszcisszán a fajlagos tömegek szerepelnek. A relatív intenzitás a legintenzívebb ion ionáramához viszonyított, %-ban kifejezett érték. A legintenzívebb iont bázisionnak, a csúcsot **báziscsúcs**nak nevezzük. Pl. a 9.7. ábrán ez az $m/z = 57$. A molekulából keletkező egyszeres töltésű molekulaiont a legnagyobb tömegszámú ionok között kell keresnünk, s itt a legnagyobb valószínűséggel a legintenzívebb. (Az ábrákon M^+ a molekulaion.) A spektrumokban a bázisionon és a molekulaionon kívül számos ion található még. Ezek természetesen az adott szerves molekulára jellemző tömegűek és intenzitásúak. Ha az ionok keletkezésének útját ismerjük, a spektrumban talált ionokból az adott szerkezetű molekula felépíthető.

Tekintsük át a legfontosabb reakciókat.

1. A döntő lépés az elektron és a molekula hatásos ütközése révén keletkező molekulaion létrejötte:



Ha az ütköző elektron energiája elég nagy (legalább 8-10 eV, de az ionforrásokban 50-80 eV-os energiájú elektronokat használnak a kis ütközési valószínűség ellensúlyozására), akkor a molekulapályáról egy elektront kilök, és ha eredetileg páros elektronú molekula volt, páratlan elektronú (ezt jelzi a pont) pozitív töltésű molekulaion keletkezik. A 9.1. táblázatban néhány vegyület első ionizációs potenciálját tüntettük fel.

9.1. táblázat: Néhány vegyület első ionizációs potenciálja

vegyület	eV	vegyület	eV	Vegyület	eV
nitrogén	15,58	kloroform	11,42	kén-dioxid	12,34
oxigén	12,08	1,2-diklór-etán	11,12	kén-hidrogén	10,46
víz	12,59	vinil-klorid	10,00	karbonil-szulfid	11,18
szén-monoxid	14,01	diklór-etilén	9,83	szén-diszulfid	10,08
szén-dioxid	13,79	triklór-etilén	9,45	Tiokarbinol	9,44
nitrogén-oxid	9,25	fenol	8,50	dimetil-szulfid	8,69
nitrogén-dioxid	9,78	piridin	9,32	dimetil-diszulfán	8,46
klór	11,48	benzol	9,25	Formaldehid	10,87
jód	9,28	toluol	8,82	Acetaldehid	10,21
metán	12,98	xilol	8,45	Akrolein	10,10
etilén	10,52	sztírol	8,47	Aceton	6,69
acetilén	11,41	anilin	7,70	Metanol	10,85
butén-1	9,58	ammónia	10,15	Etanol	10,48
n-hexán	10,17	metil-amin	9,97	Hangyasav	11,05
metil-klorid	11,28	acetonitril	12,22	Ecetsav	10,37
széntetraklorid	11,47	akril-nitril	10,91		

Ez a gerjesztett állapotú karbénium, vagy ónium kation az eredeti molekula szerkezetéből kiindulónan különböző stabilitású lehet, s már az ionforrásban stabilizálódni igyekezően, egy része elbomlik. (A sok, nagy elektronegativitású elemet tartalmazó molekulákból pl. CCl_4 nem is keletkezik pozitív töltésű molekulaion.)

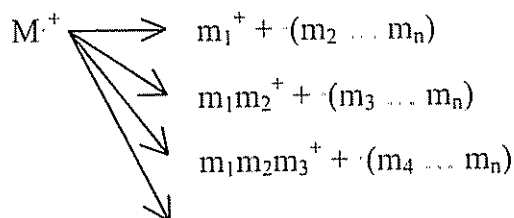
2. A molekulaion bomlása, fragmentációja nagyon gyors, monomolekuláris, szimultán lejátszódó reakciók sorozatában következik be. Ennek két fő lehetséges útja van:

a) a molekulaion hasadása és

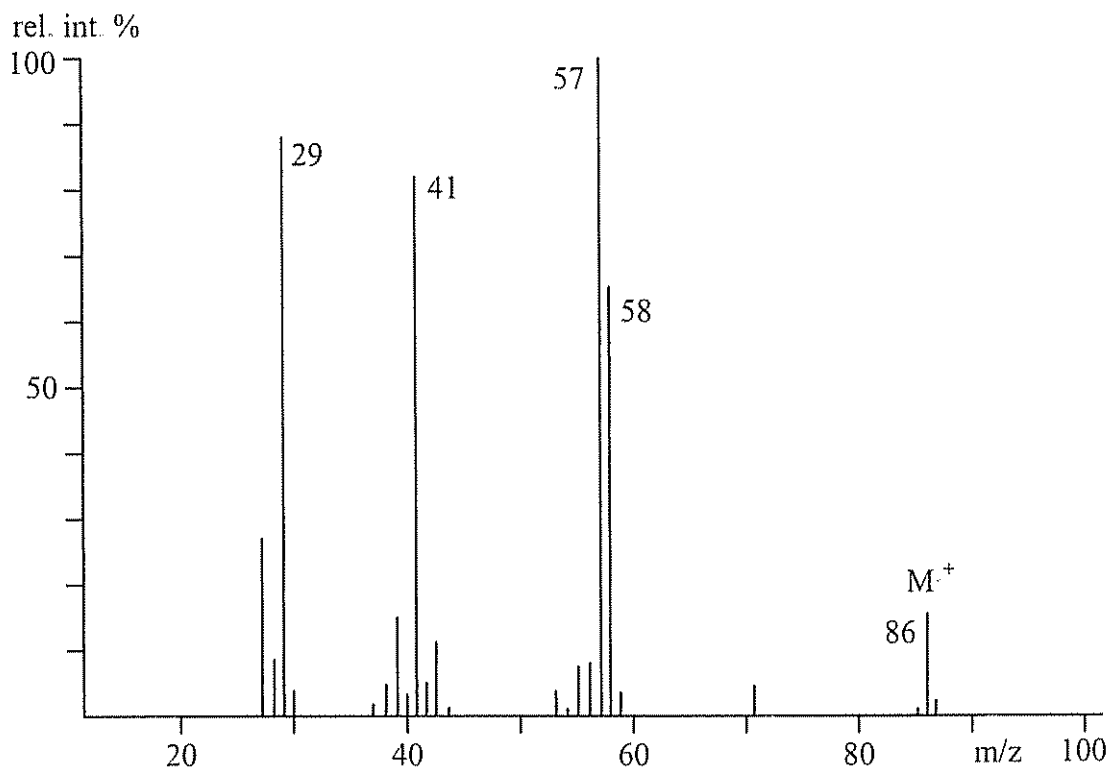
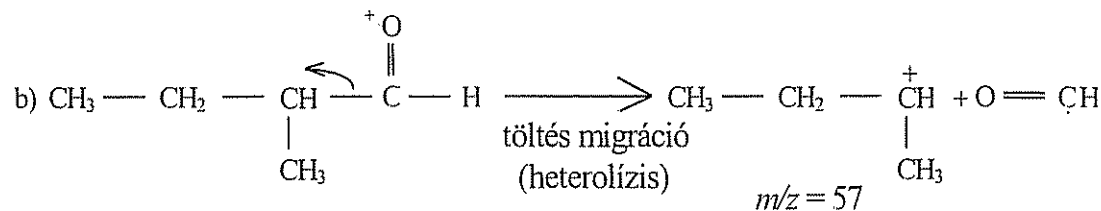
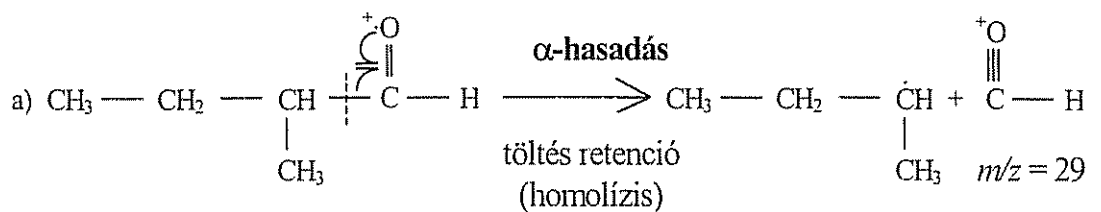
b) átrendeződése.

Ha M felírható elemi tömegek (m_i) összegeként, $M = \sum_{i=1}^n m_i$ akkor a **hasadási**

reakciók:



E szimultán reakciók mindegyike lejátszódik, de nem azonos valószínűséggel. A legnagyobb mérvű energiacsökkenés irányába lejátszódó reakció termeli a legintenzívebb fragmens iont. Ezt a fragmens iont a páros elektronrendszer és a lehető legkisebb tömeg jellemzi. (A tömegszáma páratlan, ha M^+ páros volt és páros, ha M^+ páratlan volt.) Ilyen hasadással keletkező fragmens ion a 9.6. ábrán az $m/z=57$. A hasadási folyamatban a páratlan elektron valamelyik σ -kötés elektronjával π -kötést hoz létre és a σ -kötés felszakad, egy stabilabb ion és egy gyök keletkezik (a), vagy heterolízis révén szakad fel a σ -kötés (b):

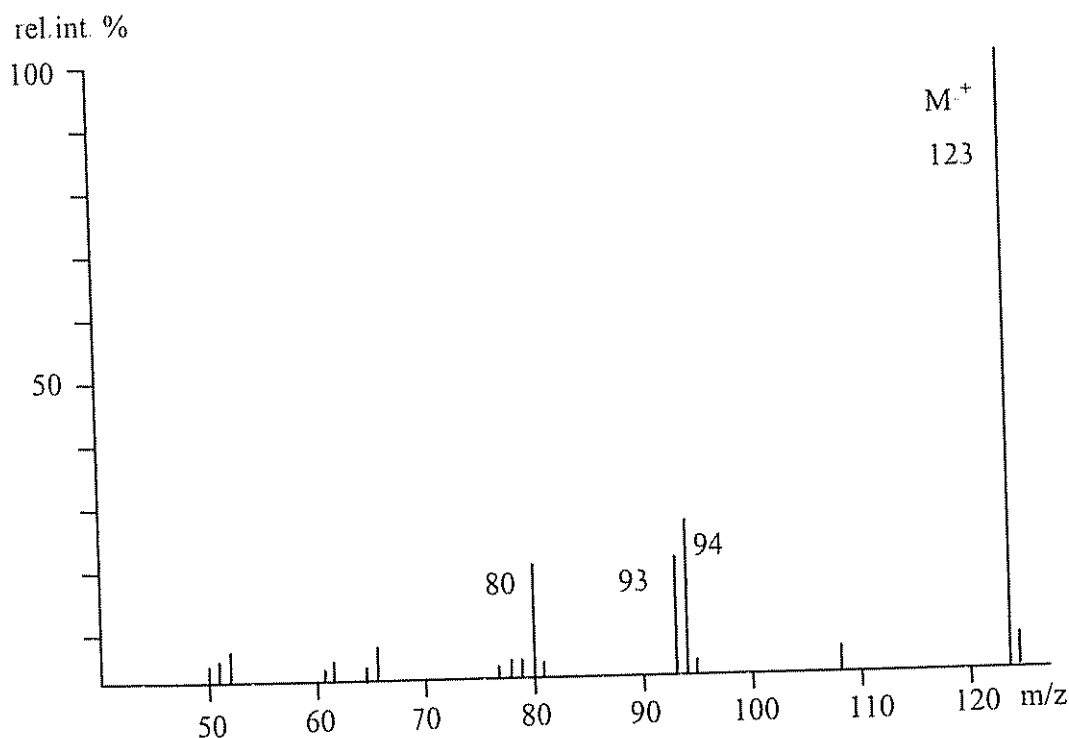


9.6. ábra: A 2-metil-butanal tömegspektruma

A 9.6. ábrán az 57-es a báziscsúcs, de a 29-es intenzitása is jelentős. A 29-es oxónium ion. Az ilyen ónium ionok többnyire igen stabilis töltéshordozók. Általános képletük: $\text{R} - \text{C} \equiv \text{X}^+$, vagy protonált alakjuk: $\text{R} - \text{C} = \text{XH}^+$, ahol X: P, S, N, O, Hlg (halogén) atomot jelent. Azok a legstabilabb ónium ionok, amelyekben R a lehető legkisebb tömegű (pl. H) és X a legkisebb elektronegativitási. Az stabilitási sorrend nem

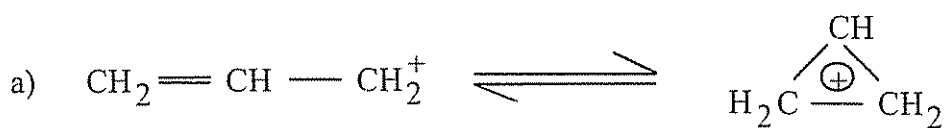
heteroatomos ionoknál: **alkánok < alkán magasabb rendű szénatommal < olefin < cikloalkán < aromás.**

A nyílt láncú vegyületek molekulaionjainak a hasadásakor keletkező fragmensek közül a 3 szénatomos telített $C_3H_7^+$ ($m/z = 43$) és a telítetlen $C_3H_5^+$ ($m/z = 41$) ionok a legstabilabbak, míg a szénatomszám növekedtével az ionstabilitás csökken. Ezért minden nyílt láncú vegyület spektruma felismerhető arról, hogy a tömegszám növekedésével csökkennek az ionintenzitások. Ezzel szemben az aromás gyűrűk stabilizálják a fragmens ionokat és a spektrum jellege is más lesz. Általában a növekvő tömegszámmal nem monoton csökkenő az ionintenzitás, hanem találhatunk aromás gyűrűt is tartalmazó, nagyobb tömegű és intenzitású ionokat is (9.8. ábra). Az α -hasadás mellett jellemző másik fontos hasadási folyamat az olafinek és a szubsztituált aromásokra jellemző **allil-** vagy **β -hasadás**:



9.7. ábra: A 3-metoxi-anilin tömegspektruma

Az olefinion valószínűleg ciklizálódással, míg a benzilion átrendeződéssel stabilizálódik, pl.:

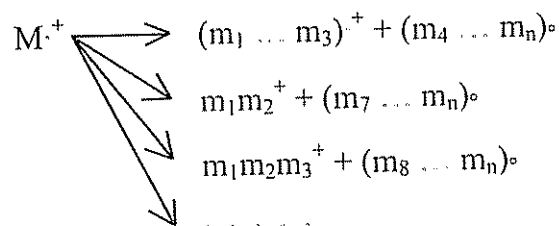


tropílium ion

Az aromások esetében kisebb valószínűséggel következik be a gyűrű és a szubsztituens σ -kötésének hasadása, így a 77, 78-as tömegszámú ionok mellett a 91-es tropílium ion jelenléte is jellemző. A tömegspektrum legintenzívebb ionjai leginkább vagy α -, vagy β -hasadással keletkeznek. Néhány vegyülettípus jellemző hasadási termékei:

n-alkánok:	C_3H_7^+ ($m/z = 43$) és $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ ionok,
elágazó láncú alkánok:	C_3H_7^+ ($m/z = 43$), vagy C_4H_9^+ ($m/z = 57$) és $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ ionjaik,
olefinek:	C_3H_5^+ ($m/z = 41$) és $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ ionok,
primer alkoholok:	$\text{CH}_2 = \text{OH}^+$ ($m/z = 31$) és $\text{R} - \text{CH} = \text{OH}^+$ homológok
szekunder alkoholok:	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{OH}^+$ ($m/z = 45$) és $\text{R} - \text{CH} = \text{OH}^+$, homológok,
aldehidek:	$\text{HC} \equiv \text{O}^+$ ($m/z = 29$) és $\text{R} - \text{C} \equiv \text{O}^+$ homológok,
ketonok:	$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{O}^+$ ($m/z = 43$) és $\text{R} - \text{C} \equiv \text{O}^+$ homológok,
észterek:	$\text{R}' - \text{C} \equiv \text{O}^+$ és homológok,
primer aminok:	$\text{CH}_2 = \text{NH}_2^+$ ($m/z = 30$) és $\text{R} - \text{CH} = \text{NH}_2^+$ homológok,
szekunder aminok:	$\text{CH}_3\text{NH}^+ = \text{CH}_2$ ($m/z = 44$) és $\text{R} - \text{NH}^+ = \text{CH}_2$ homológok,
alkil-halogenidek:	CHlg_3^+ ,
alkil-aromások:	C_7H_7^+ ($m/z = 91$),
nitro-aromások:	$\text{M} - \text{NO}^+$ ($m/z = 91$),
aromás alkoholok, aldehidek, ketonok, savak, észterek, aminok ionjait az aromás gyűrű stabilizálja.	

A molekulaion stabilizálódásának másik, legtöbbször nem a legintenzívebb, de jellemző ionokat szolgáltató útja az **átrendeződés**, amely ugyancsak disszociációval jár:



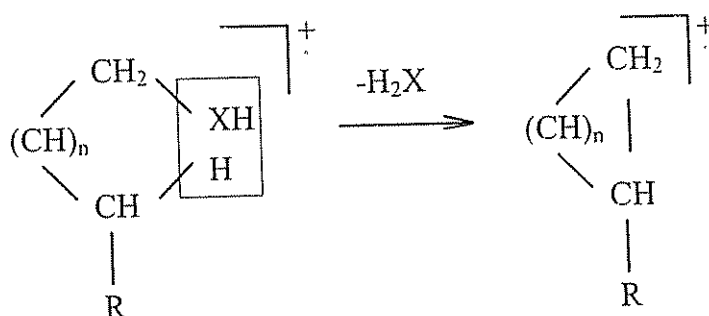
Az átrendeződés hajtóereje delokalizált elektronrendszerű ion, ciklikus ion létrejötte, illetve stabil, semleges, kovalens molekulák, mint H₂O, CO, CO₂, NH₃, NO₂, Hlg, CH₃OH, H₂S, CH₂=CH₂ és olefinok, stb. keletkezése. Az átrendeződés során egy, vagy több H, vagy CH₃, alkil-csoport, stb. átmenete következik be akkor, ha erre térbelileg is lehetőség nyílik. Az átrendeződés bekövetkezhet nemcsak a molekulaion, hanem nagyobb fragmens ion stabilizálódásakor is. A keletkezett ion nem teljesen stabilis, általában egy további gyors hasadás vezet a végső állapothoz. Ennek ellenére jellemző lehet egy-egy vegyülettípus felismerésében. Ha pl. egy H gyök cserél helyet az ionban, vagy semleges molekula eliminálódik, a hasadással keletkezett ionokhoz képest az eltérő paritású, tömegszámú „átrendezett” ion a tömegspektrumban felismerhető. A páratlan tömegszámú hasadási termékek között a páros (ha a móltömeg páros), a páros tömegűek között a páratlan tömegszámával (ha a móltömeg páratlan volt) tűnik fel. Így pl. a 9.7. ábrán a 29, 43, 57, ionok mellett az intenzív 58-as átrendeződés eredménye.

A legfontosabb átrendeződések:

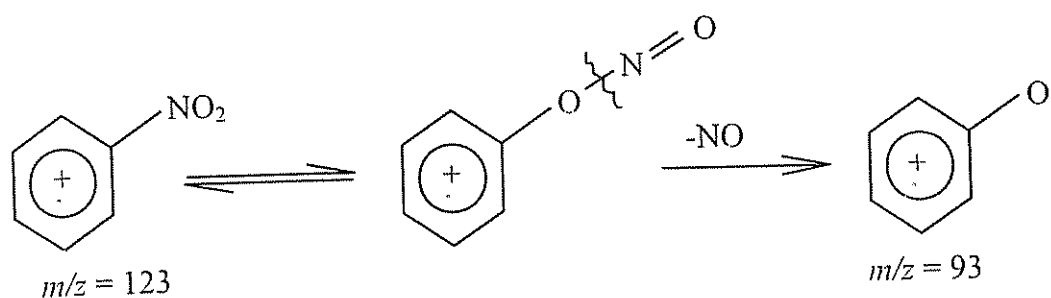
- a random-,
- a McLafferty-,
- a négyes-átrendeződés,
- a nitro csoport átrendeződése és
- a kettős átrendeződés.

(A benzil-tropilium átrendeződést már említettük.)

A random, vagy véletlenszerű átrendeződés lényegében ciklizálódást és semleges molekula eliminációját jelenti:

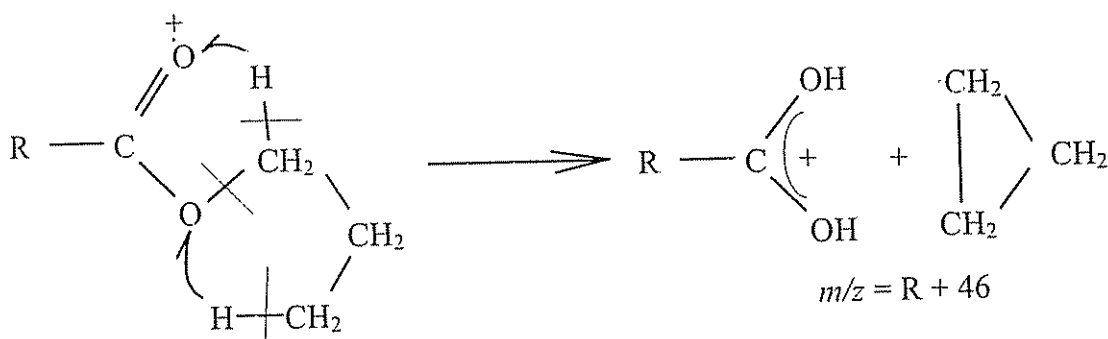


Az X heteroatomot jelöl, amely O, N, S, P lehet, illetve halogének esetében X a funkciós csoport és halogén-hidrogén eliminálódik. Természetesen ha erre mód van, akkor 6 tagú gyűrű keletkezik legnagyobb valószínűséggel. Ha n értéke 1-nél nagyobb, a folyamat véletlenszerűen eredményez 3, illetve több atomos gyűrűt. Ez az eliminációs folyamat teszi lehetővé a cisz/transz izomerek és az orto-aromás rendszerek megkülönböztetését is akkor, ha erre a szubsztituens lánchossza lehetőséget ad, pl.:



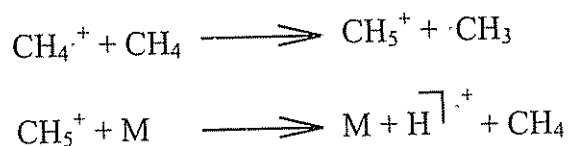
A 93-as ion is tovább bomlik CO elimináció közepette (9.7. ábra).

A kétszeres átrendeződés többnyire észterekben fordul elő.



A kétszeres átrendeződés révén keletkező protonált savion páros elektronú, így viszonylag stabil és a spektrumban felismerhető akkor, ha az észter csoport etil, vagy propil. Metilészterek esetében nem jön létre az átrendeződés, butilnál hosszabb lánc esetén karbénium kation keletkezik töltésátmenettel és semleges savgyök hasad le.

3. Lényeges szerepe lehet az iontermelésben a kémiai ionizációnak is akkor, ha nagy az alkotó koncentrációja az ionforrásban. Ilyenkor ion-molekula reakciók játszódhatnak le. Többnyire ezt igyekszünk elkerülni. Van azonban egy kíméletes ionizációt biztosító gázionforrás, az ún. kémiai ionizációs ionforrás, amelyben ezt a folyamatot szándékosan használjuk fel. Metánt, vagy propán-bután gázt vezetve viszonylag emelt nyomáson az elektronütközéses ionforrásba, a keletkezett karbénium ionokat használjuk fel az M molekula ionizálására:



Általában a keletkezett kvázi-molekulaion stabilitása nagyobb, mint az elektronütközés eredményeként kapott molekulaion, így sokszor a kémiai ionizáció (CI) segít a molekula felismerésében. (A CI ionforrás kombinált ionforrás, mert az EI-CI együttese!)

4. Sok egyéb ionizációs folyamat, mint pl. az elektronbefogás, a termikus ionizáció, stb. eredményez még a spektrumban fellelhető ionokat; ezek szerencsére legtöbbször nem meghatározóak.

Megfigyelhetünk azonban olyan kis és nagy intenzitású ionokat, amelyek abból adódnak, hogy a szerves molekulákat alkotó atomok nem monoizotóposak. Így a keletkező ionok is tartalmazzák az eltérő tömegű izotóp atomokat. Így a 12-es tömegű szén-izotóp mellett 13-as tömegű izotópot, a 35-ös klór mellett 37-es tömegszámú klór izotópot tartalmazó ion is megjelenik a tömegspektrumban. Lényeges hangsúlyozni, hogy a természetes izotóparány a tömegspektrometriás elválasztás során a megjelenő izotóp ionok intenzitásarányában tükröződik.

A leggyakoribb atomok izotópjainak természetes gyakorisága:

Izotóp	Természetes előfordulási gyakorisága	Izotóp	Természetes előfordulási gyakorisága
^{12}C	98,802 %	^{79}Br	50,686 %
^{13}C	1,108 %	^{81}Br	49,314 %
^1H	99,9855 %	^{32}S	95,018 %
^2H	0,0145 %	^{33}S	0,750 %
^{16}O	99,7587 %	^{34}S	4,215 %
^{18}O	0,2039 %	^{28}Si	92,21 %
^{14}N	99,6337 %	^{29}Si	4,70 %
^{15}N	0,3663 %	^{30}Si	3,09 %
^{35}Cl	75,7705 %		
^{37}Cl	24,2295 %		

A hidrogénizotópok gyakorisága olyan kicsi, hogy a megfelelő ionjaik intenzitása elhanyagolható. A többi azonban többé-kevésbé segít felismerni az adott elem jelenlétét a tömegspektrumban. A legkönnyebben a Cl és Br atomok jelenléte ismerhető fel az izotópionok alapján. Ha pl. egy molekulaion, vagy fragmension 1 Cl atomot tartalmaz, akkor két iont detektálhatunk: $\text{R}-^{35}\text{Cl}^+$ és $\text{R}-^{37}\text{Cl}^+$ két tömegegység eltéréssel. Intenzitásuk aránya pedig a relatív gyakoriságuk arányának megfelelően 3:1, mint azt a 9.8 ábrán is megfigyelhetjük. Az n atom jelenléte $n+1$ iont eredményez, melyek intenzitásarányát egy n -ed fokú polinom fejezi ki: $(a+b+\dots)^n$, ahol a és b a gyakoriságokat, míg n az izotóppal rendelkező atomok számát fejezi ki. Pl. 2 Cl atom esetén ($a=3$, $b=1$) az $a^2+2ab+b^2$ polinom tagjainak aránya: 9:6:1. Három Cl atom esetében: 27:27:9:1. Ha több atom izotópjával kapott ionkombinációkat is figyelembe akarjuk venni, akkor az egyes elemek izotóparányát leíró polinomok szorzata adja az izotópionok arányát kifejező összefüggést: $(a+b+\dots)^n (x+y+\dots)^m \dots$. Például egy RCIBr molekula esetében

$$(a+b)^2(x+y) = a^2x + 2abx + b^2x + a^2y + 2aby + b^2y =$$

$$= a^2x + (2abx + a^2y) + (b^2x + 2aby) + b^2y = 9 + 15 + 7 + 1,$$

vagyis a négy csúcs intenzitásaránya: 9:15:7:1.

A ^{13}C izotópokkal kombinálódott M+1 ion is sok segítséget jelenthet a szénatom szám meghatározásában. Ha csak az n -ed fokú polinom első két tagját vesszük figyelembe, akkor az M+1 és M ionok intenzitásának a viszonya a szénatomok számával arányos, azaz:

$$n_c \approx \frac{I_{M+1}}{1,1 \cdot I_M} \cdot 100 \quad (9.6.)$$

Főként nitrogén tartalmú vegyületeknél azonban az M+1-es ion sokszor nemcsak a ^{13}C -as izotópot tartalmazó iontól származik, hanem protonált származék. Ezért ezzel az összefüggéssel óvatosan kell bánni. Az azonban további támpontot jelenthet, hogy az intenzív fragmensek, amelyek izotópokat tartalmazó társaikkal jelennek meg a spektrumban, egymástól többnyire 12, 13, 14, 15, 16, 32, stb. tömegkülönbségre vannak egymástól. Egy-egy ilyen csoport egy-egy olyan molekularészletet reprezentál, amelyben C, CH, CH_2 , N, NH, O, S, stb. atomcsoportok jelennek meg. Emiatt az ilyen tömegkülönbségek segítenek az elemösszetétel felismerésében. A 9.7. ábrán a kezdő csoportot 2-nek véve összesen 6 ilyen csoport ismerhető fel. Miután a 29-es intenzív csúcs csak HCO^+ lehet, az egy oxigén mellett 5 szénatom lehet és az elemösszetétel így $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. Ez az

$$\text{izotóparányokból is adódik, mivel: } n_c \approx \frac{0,9 \cdot 100}{1,1 \cdot 15,3} = 5,3.$$

9.1.3.2. A spektrumok értelmezése, a spektrumfejtés menete

A tömegspektrumok értelmezését néhány gyakorlati szabály is megkönnyíti. (Ezek ismerete azonban nem mentesít attól, hogy egy-egy vegyülettípus jellemző fragmentációs folyamatait legtöbbször ismernünk kell.)

Tekintsük át röviden ezeket a szabályokat:

a) A **nitrogén szabály** azt fejezi ki, hogy a szerves molekulák tömegszáma csak akkor páratlan, ha páratlan számú nitrogént tartalmaznak. Ez azt jelenti, hogy míg a 9.6. ábrán lévő tömegspektrumnak megfelelő molekula ($M^+ = 86$) nem tartalmaz nitrogén atomot, vagy páros számú nitrogént, addig a 9.7. ábrán az $M^+ = 123$ egyértelműen azt jelenti, hogy a molekula páratlan számú nitrogént tartalmaz.

b) Nyílt láncú vegyületek molekulaionjainak relatív csúcsmagassága egyenes láncú molekulák esetében a legnagyobb és csökken, ha az elágazások száma növekszik.

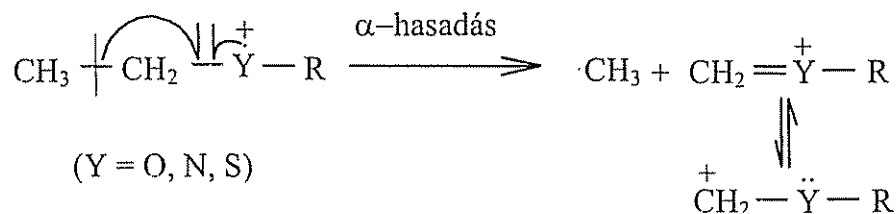
c) Homológ sorokon belül a lánchossz növekedésével a molekulaion relatív intenzitása csökken.

d) A σ -kötés hasadásának a valószínűsége növekszik a magasabb rendű szénatom mellett. (Stabilabb a terciér, kevésbé a szekunder, még kevésbé a primer karbénium ion.) Elágazó láncok esetében mindig a legnagyobb eliminálódik gyökként, mivel a magányos elektron delokalizációjának nagyobb az esélye.

e) Kettős kötések, ciklikus struktúrák, delokalizált elektronrendszerű részek (aromások) stabilizálják a molekulacsúcsot.

f) A telített gyűrűk igyekeznek elveszíteni oldalláncaikat, az α helyzetű σ -kötés hasadásával, míg aromás gyűrűről a β helyzetű σ -kötés hasadásával szakad le a szubsztituens.

g) A C-C σ -kötések a heteroatom mellett hasadnak úgy, hogy az iontöltés a heteroatomos részen marad, s ónium ion keletkezik, amelynek a mezóméria biztosít stabilitást (rezonancia elmélet!), pl.:



h) Ha ismerjük a molekula elemösszetételét, mert megmértük a pontos tömegét, vagy a tömegspektrumból kikövetkeztethettük, akkor az ún. telítetlenség (US: unsaturation) kiszámítása hasznos segítség a szerkezet felismeréséhez. Ez a telítetlenség a molekulán belüli π -kötések és a gyűrűk számának az összegét jelenti és az elemösszetételből egyszerűen számítható:

$$US = n_C - \frac{n_H}{2} + 1, \quad (9.7.)$$

ahol n_C a szénatomok, n_H a hidrogénatomok számát jelenti. A heteroatomokat a vegyértékszabályok szerint megfelelő CH-val kell helyettesíteni, s az így kapott elemösszetételből számoljunk US-t.

Így:

a halogének helyett	CH ₃ ,
az O és az S ^{II} helyett	CH ₂ ,
a N helyett	CH,
az S ^{IV} helyett	C
az S ^{VI} helyett	C-2H,

stb. írandó.

A példánkban a 2-metil-butanal telítetlensége ($C_5H_{10}O$ helyett C_6H_{12} -vel számolva) 1, a karbonil csoport π -kötése miatt. A 3-metoxi-anilin (C_7H_9NO helyett C_9H_{12} -vel számolva) telítetlensége 4, a gyűrű és a 3 π -kötés (3 detokalizált π pár) összegeként. Ugyanakkor a n-hexán telítetlensége (C_6H_{14}) 0, mivel sem gyűrűt, sem π -kötést nem tartalmaz. A telítetlenség jelzi azt is, ha rossz elemösszetélt állapítottunk meg, ugyanis csak a molekulaion telítetlensége 0, vagy egész szám. A gyököké a páratlan hidrogénatomok miatt 0,5-re végződik.

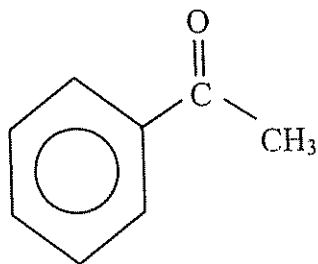
Ezek után próbáljuk megfejteni a 9.9. ábrán lévő tömegspektrumot.

A molekula a spektrum jellege alapján aromás. A molekulacsúcs a legnagyobb tömegszámú ionok közül (119, 120, 121) a legintenzívebb 120-as. Az $M+1$ és M intenzitásarányai alapján:

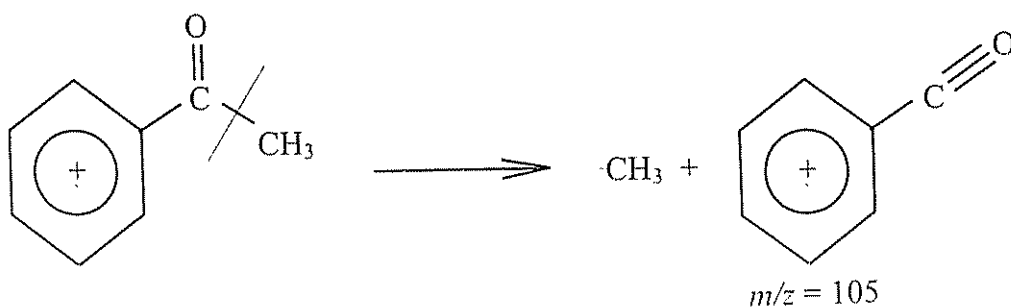
$$n_c \approx \frac{I_{M+1}}{1,1 \cdot I_M} \cdot 100 = \frac{2,9 \cdot 100}{1,1 \cdot 33,0} = 7,99 \approx 8, \text{ azaz } C_8. \text{ A spektrum tagolódása alapján } 9$$

olyan egysége van a molekulának, amely CH_2 , O, N, stb. tömegkülönbségnek felel meg. Miután a feltételezett 120-as móltömeg páros, páratlan nitrogén nem lehet a molekulában. Az izotóparányok alapján Cl, és Br, valamint S és Si jelenléte is kizárható. Ha ennek alapján a feltételezhető elemösszetétel C_8H_8O , akkor a telítetlenség (C_9H_{10} átírás után) 5. Ez aromás gyűrűt feltételezve (amely 4 telítetlenséget jelent), még π -kötésre utal. A $120-105=15$ tömegkülönbség olyan CH_3 veszteségre utal, amely α -hasadás eredménye, tehát az aromás gyűrű és a CH_3 között kell lennie egy CO csoportnak.

Ezért a szerkezet:

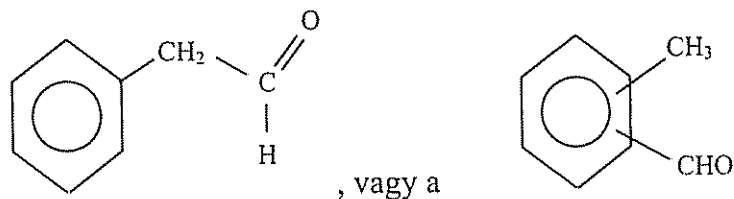


Valóban, hiszen az ionizációt követően:

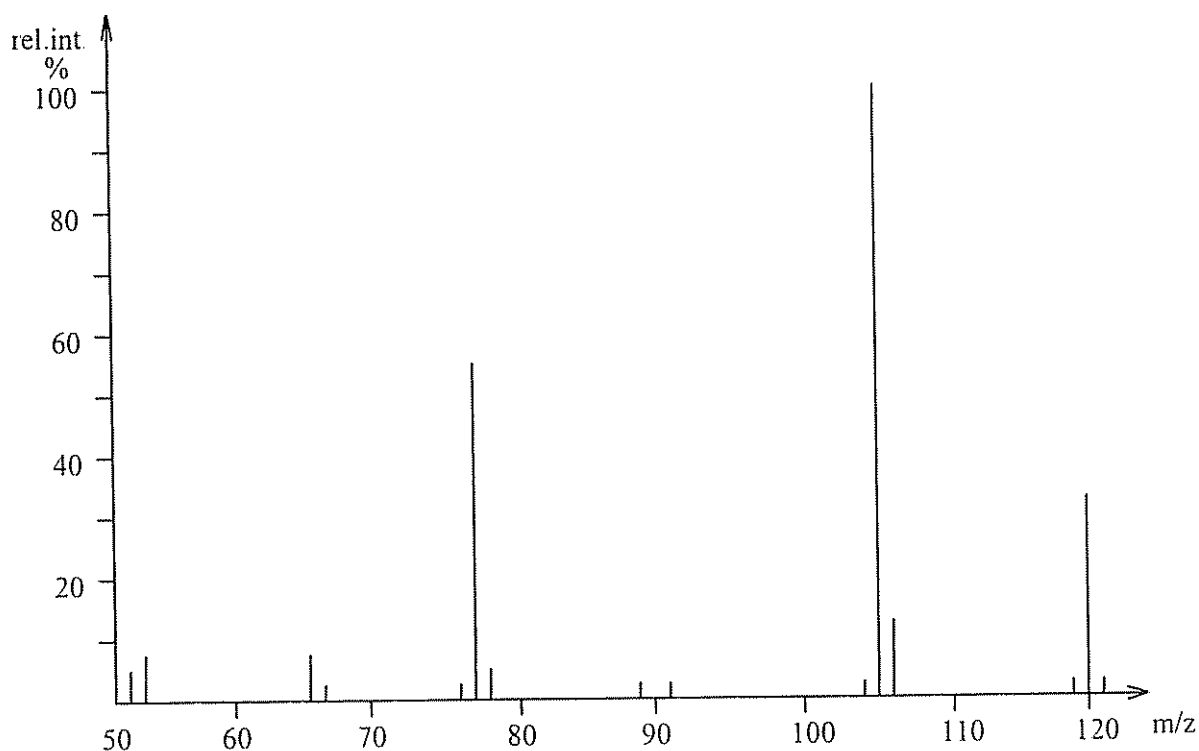


olyan teljesen delokalizált 105-ös tömegszámú ion keletkezik, amely méltán báziscsúcsot ad. A további stabilizálódás CO veszteséggel jár ($m/z=77$). Megtalálhatók a 65, 50, 51, 52 és 39-es csúcsok is, amelyek további jellemzői az aromás gyűrű hasadásának.

A



struktúrák kizárhatók, ugyanis az első esetben a báziscsúcs 91-es lenne, a második esetben 119 a β -hasadás következtében.



9.8. ábra: Egy „ismeretlen” vegyület tömegspektruma

9.1.4. A GC-MS-DS rendszer analitikai lehetőségei

A GC-MS rendszer a DS-sel (DS: datasystem, adatfeldolgozó számítógép rendszer) képez olyan analitikai egységet, amely a GC és az MS adatszolgáltatásához képest többlet mérés-technikai- és információforrást is jelent. A számítógép valóban kettős funkciót tölt be:

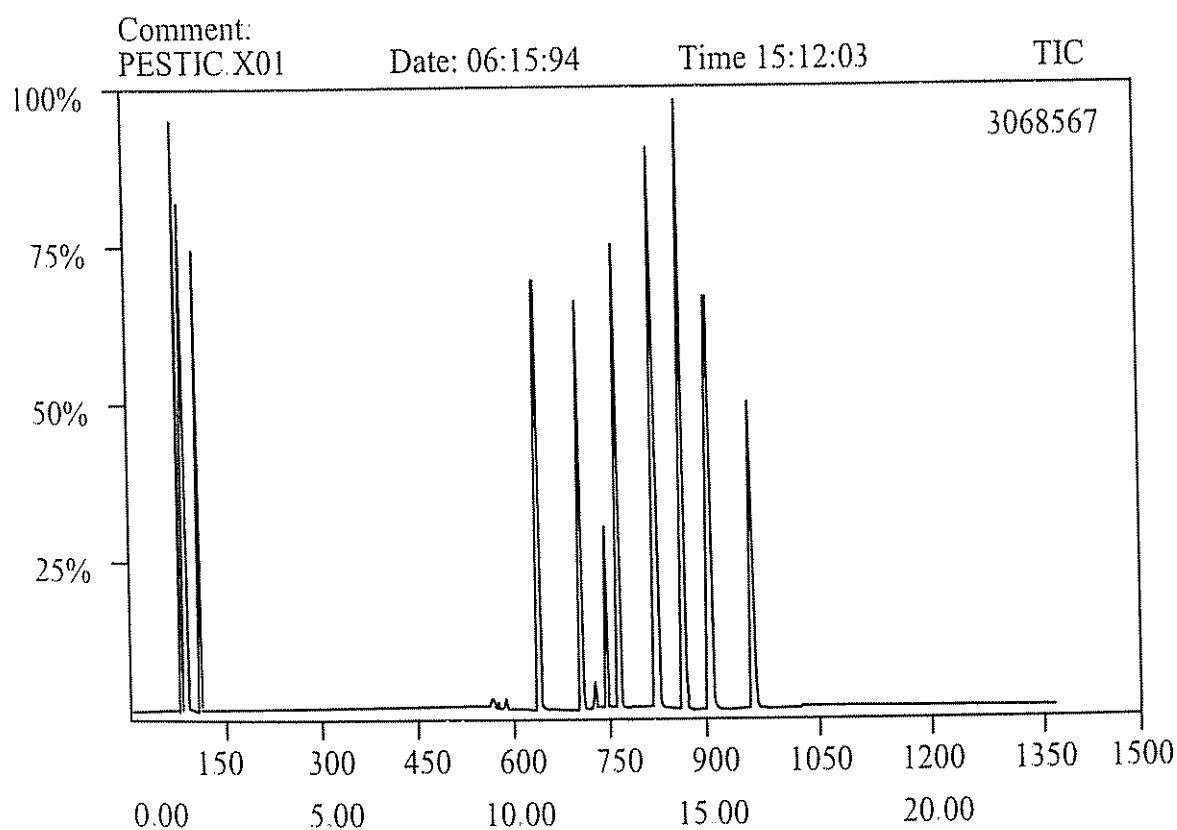
- a GC-MS rendszer működtetése, illetve
- az adattárolás, feldolgozás, értékelés

a két legfőbb „funkció csomag”.

A GC-MS rendszer működtetése is többértű számítástechnikai feladatot jelent. A GC és az MS működési paramétereinek a folyamatos ellenőrzése, vezérlése mellett a működés optimalizálása is számítógépes feladat. Analitikai szempontból azonban kiemelendő:

1. a pásztázó (scan) üzemmód és
2. a szelektív ionkövetés (SIM: selective ion monitoring) megoldása.

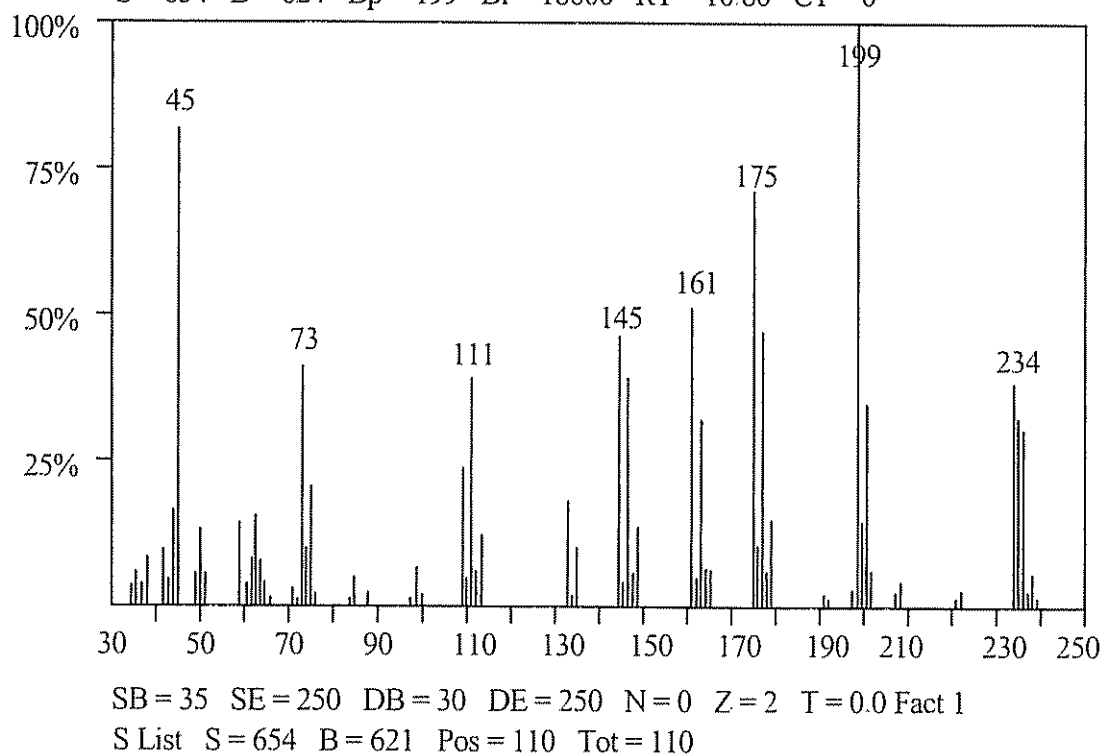
A pásztázó üzemmódban néhány tized másodpercenként a tömegspektrométer tömegspektrumokat készít automatikusan. Természetesen beállítható, hogy 0,1; 0,5; vagy 1 s-onként készüljenek a tömegspektrumok. Az ezek során mért ionáram intenzitások integrálja szolgáltatja a gázkromatogramot (TIC: total ion chromatogram). Az egyes maximumokhoz tartozó retenciós időt is méri a számítógép, s minden csúcshoz hozzárendelhető a mért tömegspektrum. A csúcsterületet pedig ugyanúgy kezelhetjük a mennyiségi elemzés szempontjából, mint bármilyen más gázkromatogramot. Erre szolgáljon példaként a 9.9. ábra, amely egy peszticid elegy kromatogramját mutatja.



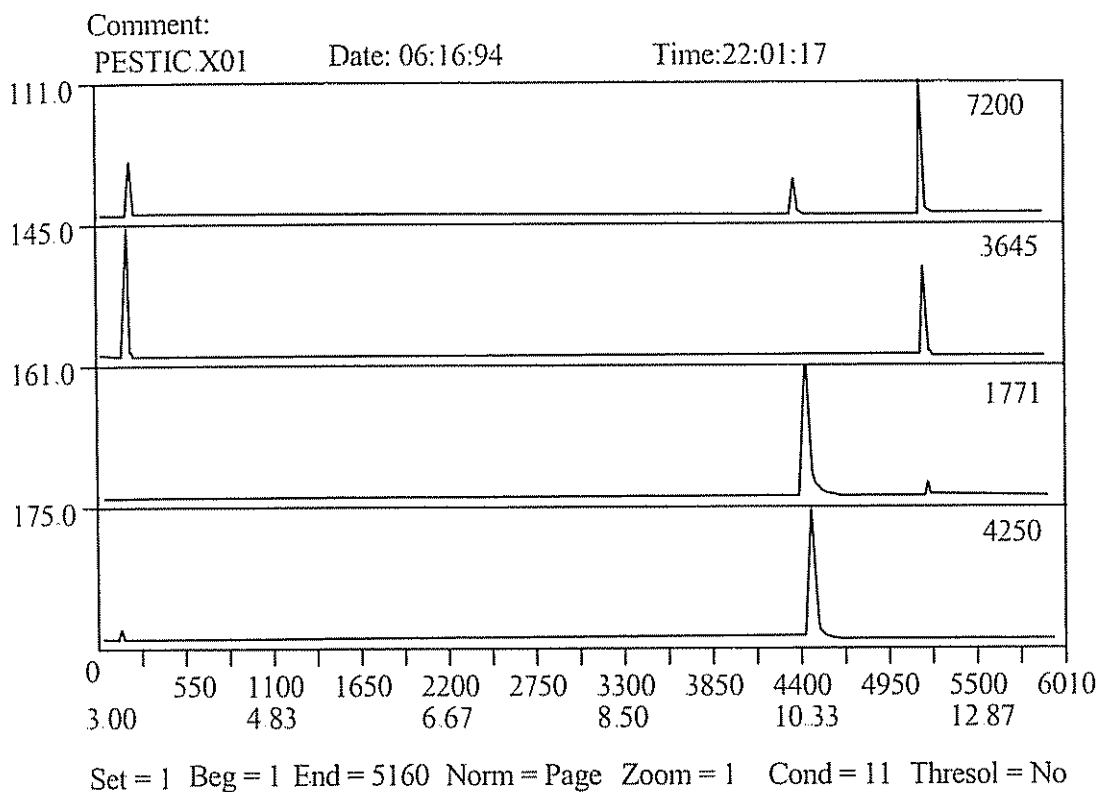
9.9. ábra: Peszticidok GC-MS vizsgálatokor készült kromatogram (TIC)

A 9.10. ábra a peszticidek közül a 2,4-D (2,4-diklór-fenoxi-ecetsav-metilészter) tömegspektrumát adja meg, amely alapján a 9.9. ábrán a 2,4-D-nek megfelelő kromatogram csúcs (RT=10.80 min, a retenciós idő) egyértelműen felismerhető. A mennyiségi meghatározást bármely mennyiségi elemzési módszerrel elvégezhetjük, felhasználva a csúcsterület adatokat. A pásztázó üzemmód dinamikus üzemmód, így a pillanatnyi ionáramokat mérjük. Ez azonban jóval nagyobb hibával jár, mintha egy-egy ion intenzitását folyamatosan mérnénk. A SIM üzemmódban épp ez történik, ugyanis egy-egy molekulának nem a teljes spektrumát készítjük el a másodperc tört része alatt, hanem csak egyetlen, jellegzetes ionjának az intenzitását mérjük. Így kb. egy nagyságrenddel vihetjük lejjebb a kimutatási határt. A számítógép lehetővé teszi, hogy egymást követően a biztonság kedvéért egy-egy molekula több jellemző ionjának is megmérjük folyamatosan az intenzitását. A abszolút ionintenzitás - tömeg kalibráció alapján így mennyiségi elemzést végezhetünk. A 9.11. ábrán a 2,4-D néhány jellemző ionjának a SIM felvételeit láthatjuk.

File: PESTIC.X01 Date: 06:15:94 Time 15:12:03
 S = 654 B = 624 Bp = 199 Bi = 18600 RT = 10.80 CT = 0



9.10. ábra: A 2,4-D tömegspektruma

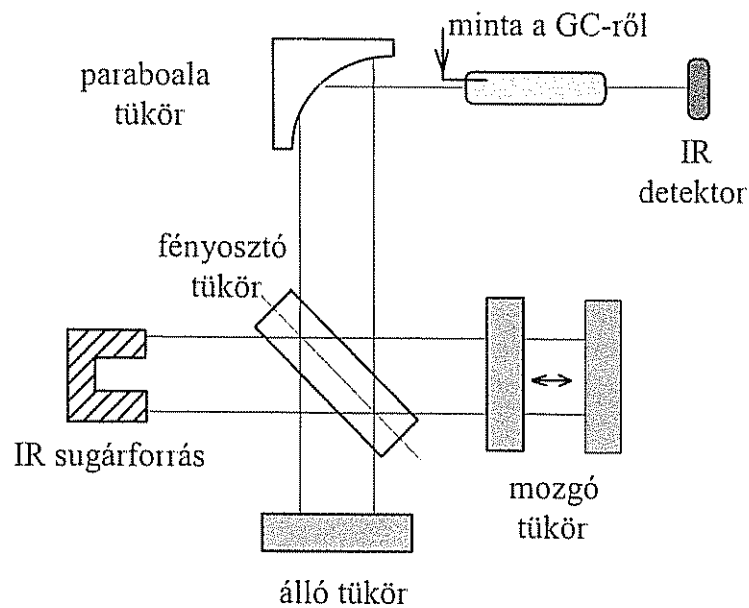


9.11. ábra: A 2,4-D SIM spektruma

9.2. A gázkromatográfia és a Fourier-transzformációs infravörös spektrofotometria (GC-FTIR) kapcsolása

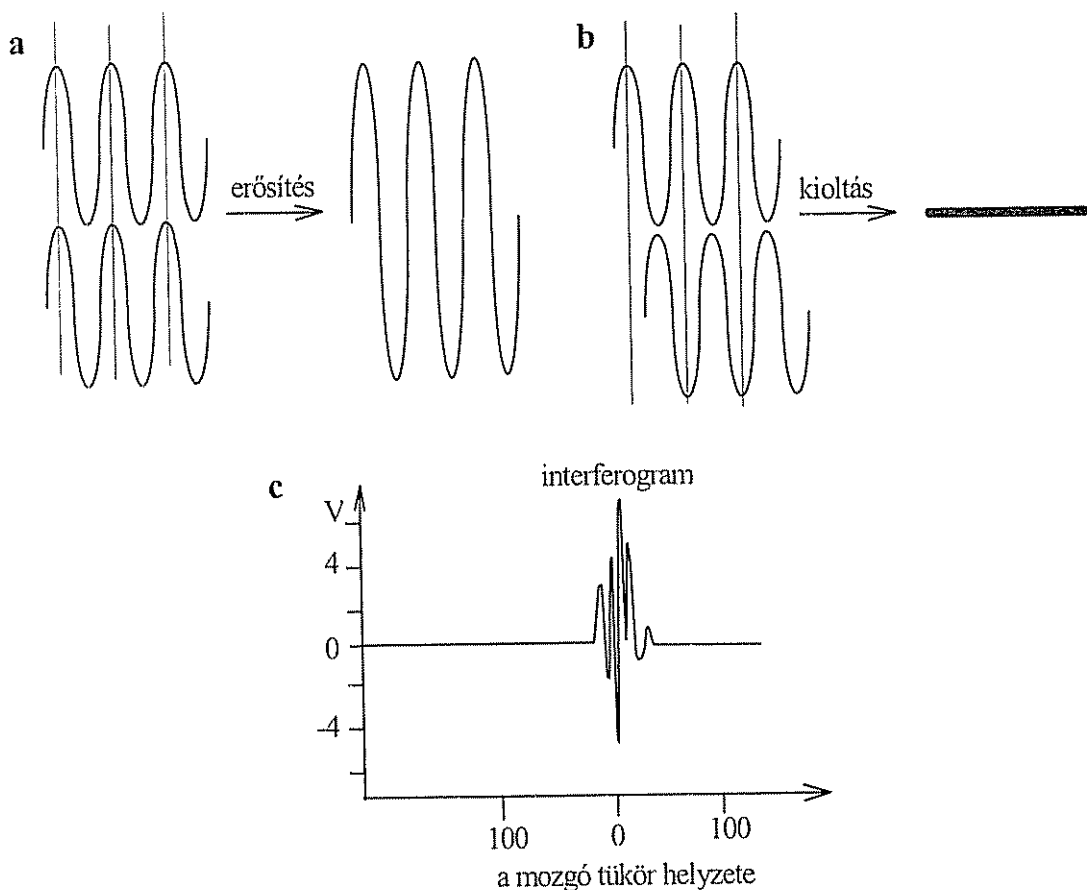
Az infravörös spektrofotometria, a tömegspektrometriához hasonlóan, kitűnő lehetőséget ad szerves molekulák minőségi azonosítására. Az infravörös spektrum ún. ujjlenyomat tartománya ($400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) a szerves molekulákra egyedi, emellett a molekula funkciócsoportjaira nézve is információt kapunk ($1000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ hullámhossztartomány).

Az infravörös spektrofotometriás szerkezetvizsgálat és minőségi azonosítás több mint 40 éves múltra tekint vissza. A kémiai szerkezet és az IR-spektrum közötti kapcsolat értelmezése és az összegyűlt hatalmas kísérleti anyag valóban attraktív lehetőséget jelent a minőségi analízisben. A kereskedelmi forgalomban kapható készülékek, akár prizmás, akár rácós monokromátorúak, azonban viszonylag lassú pásztázó mérést tesznek lehetővé. E monokromátorokat interferométerrel helyettesítve működik a Fourier-transzformációs IR-spektrofotométer, amely a teljes infratartományban ($400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) gyors pásztázó spektrumfelvételt tesz lehetővé, s így a GC-vel való kapcsolatot is biztosítja, olyannyira, hogy már ilyen FTIR (Fourier-transzformációs infravörös spektrofotometriás) detektort is kifejlesztettek. A 9.12. ábra egy ilyen detektor optikai vázlatát szemlélteti.



9.12. ábra: FTIR detektor optikai vázlata

A rendszer lényege az, hogy egy infravörös sugárforrásból származó sugárzást egy mozgó és egy álló tükör segítségével interferenciára készítetnek. Az interferencia eredménye az egyező fázis, vagy a fáziseltolódás eredményeként lehet összegző, vagy kioltó (9.13 ábra). Ez az interferáló sugárnyaláb halad át a GC-ről érkező gázelegyet tartalmazó átfolyó küvettán, s az elválasztott alkotóra jellemző elnyeléstől (abszorbanciától) függően ún. interferogramot kapunk. Ennek a matematikai transzformációjával (Fourier-transzformáció) jutunk az IR spektrumhoz. Ezt az abszorpciós infravörös spektrumot nagyon gyors egymásutánban sokszor képes ez a rendszer elkészíteni, mivel nem a hullámhossz pásztázásával, hanem egyszerre, a teljes hullámhossz tartományban készül az interferogram. Így egy gázkromatográfiás csúcs lefutásakor nagyszámú mérés eredménye a kapott spektrum. Az egyes felvételek során mért abszorbanciákhoz tartozó intenzitások integrálásával kapjuk meg a gázkromatogramot, amit itt (megkülönböztetésül a TIC-től) TRC-nek (total response chromatogram: teljes jel, vagy teljes válasz kromatogram) szokás nevezni.



9.13. ábra: Az interferencia két szélsőséges esete: erősítés (a), vagy kioltás (b) és az interferogram (c)

Az interferometriás IR mérésnek három fő erényét szokás kiemelni a diszperziós mérésekkel szemben:

1. Az optikai áteresztőképességi előny. Miután egyszerre a teljes hullámhossz tartománynak megfelelő sugárzás kerül a mintára, nagyobb a sugárzó energia, érzékenyebb a detektálás és sokkal jobb a jel/zaj viszony.

2. A multiplex előny, amely ugyancsak abból származik, hogy a teljes infratartománynak megfelelő sugárzást használjuk fel egyidejűleg. Ez lehetővé teszi, hogy $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ tartományban a diszperzív mérésekkel szemben mintegy 450-szer nagyobb spektrumfelvételi sebességgel lehessen dolgozni.

3. A fotometriás mérés pontossága.

Diszperziós készülékeknél a frekvenciamérés pontossága és az egyes mérések ismételhetsége is elmarad az interferometriás méréstől. E készülékek referenciaként nagyfrekvenciás lézert használnak a frekvenciamérés hitelesítésére. Jóllehet az FTIR mérések megbízhatóság és érzékenység tekintetében a diszperziós mérésekhez képest

óriási analitikai előnyökkel kecsegtetnek, azonban ma még ez az érzékenység nem éri el a GC-MS mérések érzékenységét (kimutatási határát).

Ajánlott irodalom:

Watson J.,T.: Introduction to Mass Spectrometry:
Biomedical, Environmental, and Forensic Applications. Second
edition. New York, Raven Press.
1984.

McLafferty F.W.: Interpretation of Mass Spectra, New York,
W A.Benjamin, 1966.

McFadden W., H.: Techniques in Combined Gas Chromatography/Mass
Spectrometry: Applications in Organic Analysis. New York, Wiley
Interscience, 1973.

Duncan W., Soine W.: HP Application Note No.IRD86-2.
Publication No. 23-5954-0656., 1986.