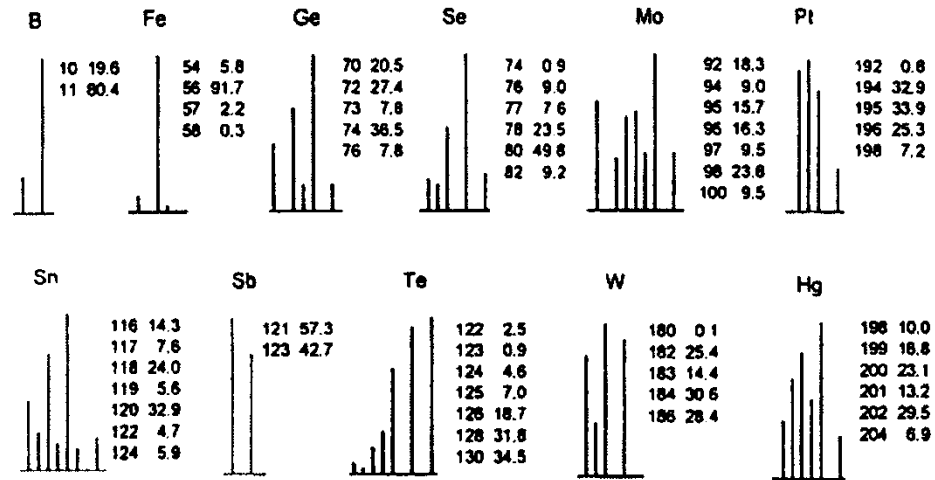


HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

Izotopy v prírodě

nukleonové číslo → 2
 protonové číslo → 1 **H**



The Nuclei of the Three Isotopes of Hydrogen

Protium



1 proton

Deuterium



1 proton
1 neutron

Tritium



1 proton
2 neutrons

Obr. 12.11 Relatívne zastúpenie niektorých stabilných izotopov v prírode

Presné hmotnosti niektorých atómov

Atóm	Relatívna hmotnosť	Atóm	Relatívna hmotnosť
¹ H	1,007825	²⁹ Si	28,976491
² H	2,014102	³⁰ Si	29,973761
¹² C	12,000000	³¹ P	30,973763
¹³ C	13,003354	³² S	31,972074
¹⁴ N	14,003074	³³ S	32,971460
¹⁵ N	15,000108	³⁴ S	33,967864
¹⁶ O	15,994915	³⁵ Cl	34,968854
¹⁷ O	16,999133	³⁷ Cl	36,965896
¹⁸ O	17,999160	⁷⁹ Br	78,91835
¹⁹ F	18,998405	⁸¹ Br	80,91635
²⁸ Si	27,976927	¹²⁷ I	126,90435

Historický vývoj hmotnostní spektrometrie

1898 (Wien) - objev zakřivení dráhy letu urychlených iontů v elektrickém a magnetickém poli

1913 (Thomson) - rozdělení izotopů neonu ^{20}Ne a ^{22}Ne pomocí tzv. parabolového spektrografu, považován za zakladatele MS

1924 (Thomson, Aston) - charakterizováno izotopické zastoupení 50ti prvků

40. léta 20. stol. - rozšíření MS v oblasti petrolejářského průmyslu, analýza způsobem "otisku palce" bez interpretace spekter

1957 (Holmes, Morrell) - první pokus o spojení GC/MS

1973 (Baldwin, McLafferty) - první pokus o spojení HPLC/MS

1976 (McFadden & kol.) - Moving Belt převodník pro spojení HPLC/MS

1966 (Munson, Field) – popis chemické ionizace (1. měkká ionizační technika)

1982 (Barber) - vynález ionizace urychlenými atomy (FAB)

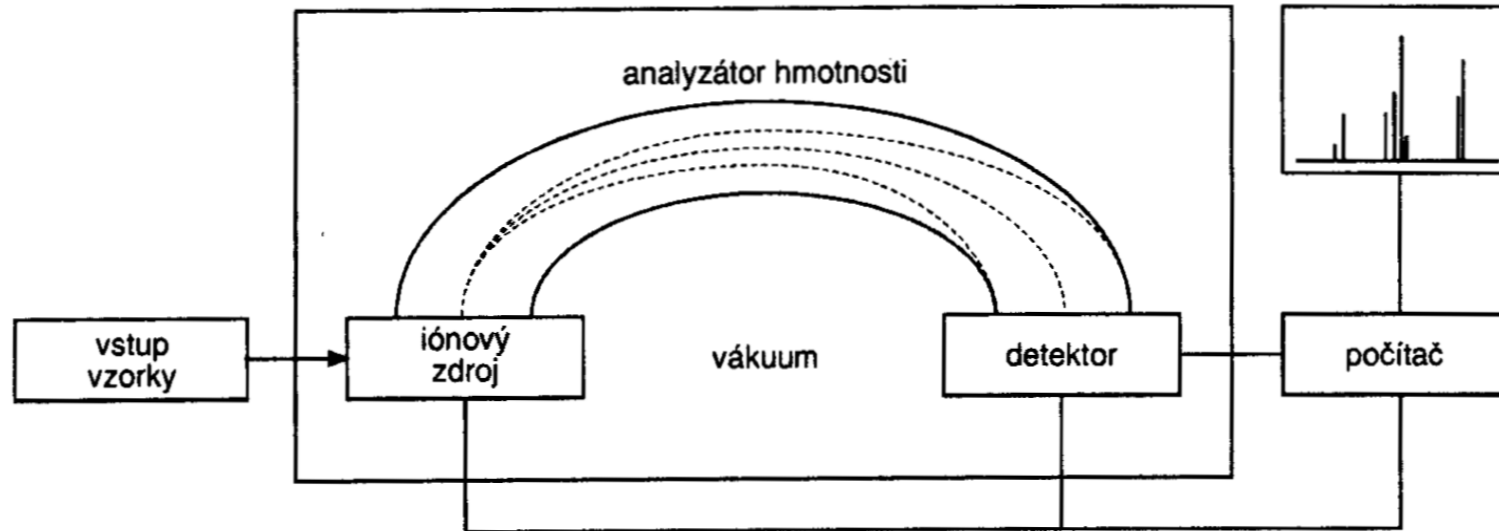
1984 (Willoughby, Browner) - Particle Beam HPLC/MS spojení

1984 (Fenn) – vynález ionizace elektrosprejem (ESI)

1989 (Hillenkamp, Karas) - vynález MALDI

2002 (Fenn, Tanaka) – Nobelova cena za chemii – vynález měkkých ionizačních technik (elektrosprej a MALDI) pro analýzu biomakromolekul

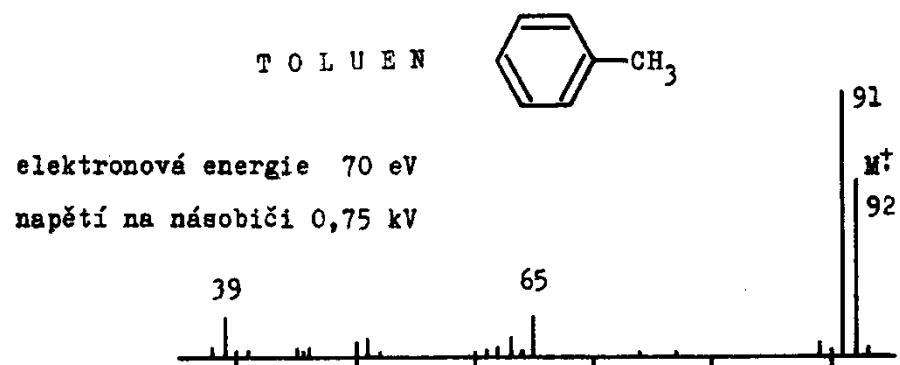
Hmotnostní spektrometr



Obr.12.1 Schéma hmotnostného spektrometra

Hmotnostní spektrum

Hmotnostní spektrum = sloupcový diagram, intenzita vs m/z



m/z	39	65	91	92 (M ⁺)	93	m [*] : 46,6; 90
relativní intenzita	18	15	100	74	6,3	

(m^{*} značí piky metastabilních iontů)

Obr. 138: Normalizované hmotnostní spektrum toluenu

Diagnostika

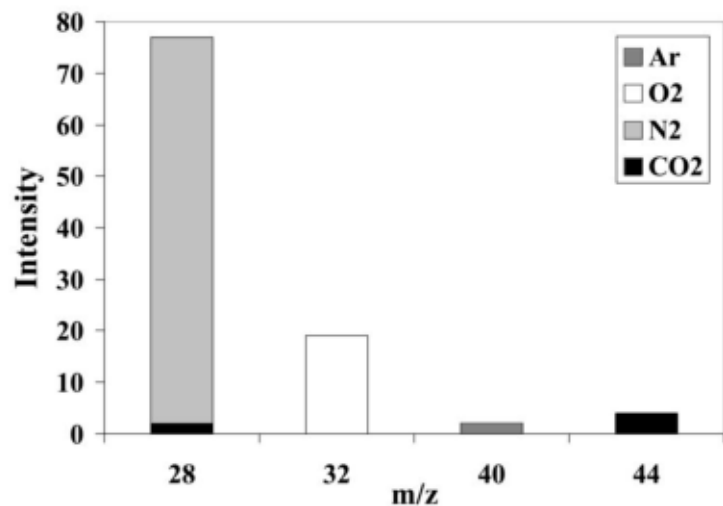


Fig. 19.5 Mass spectrum of air, showing only relevant mass-to-charge (m/z) ratios.

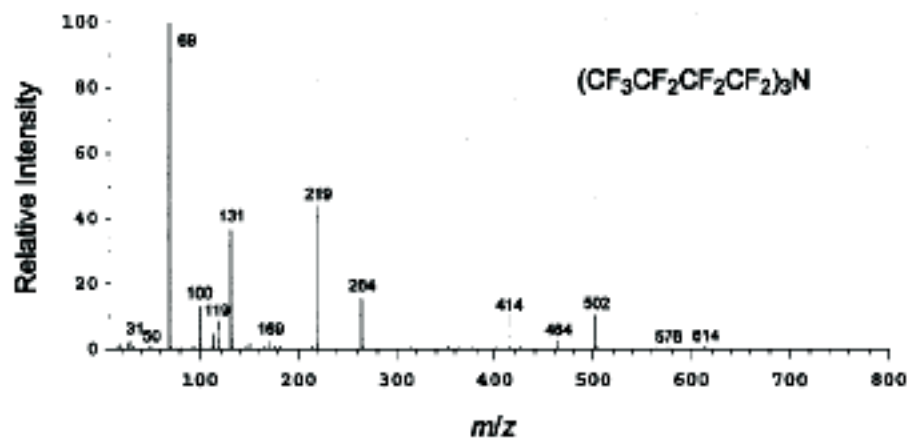
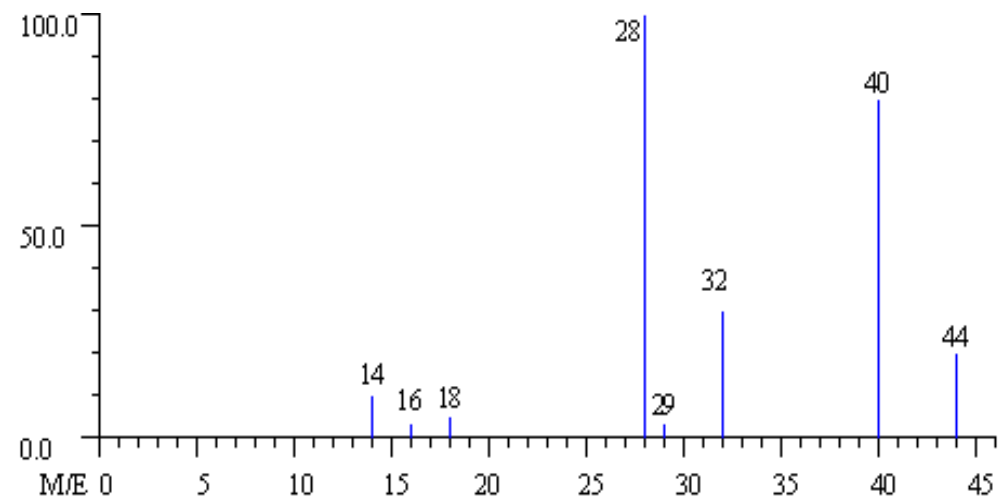
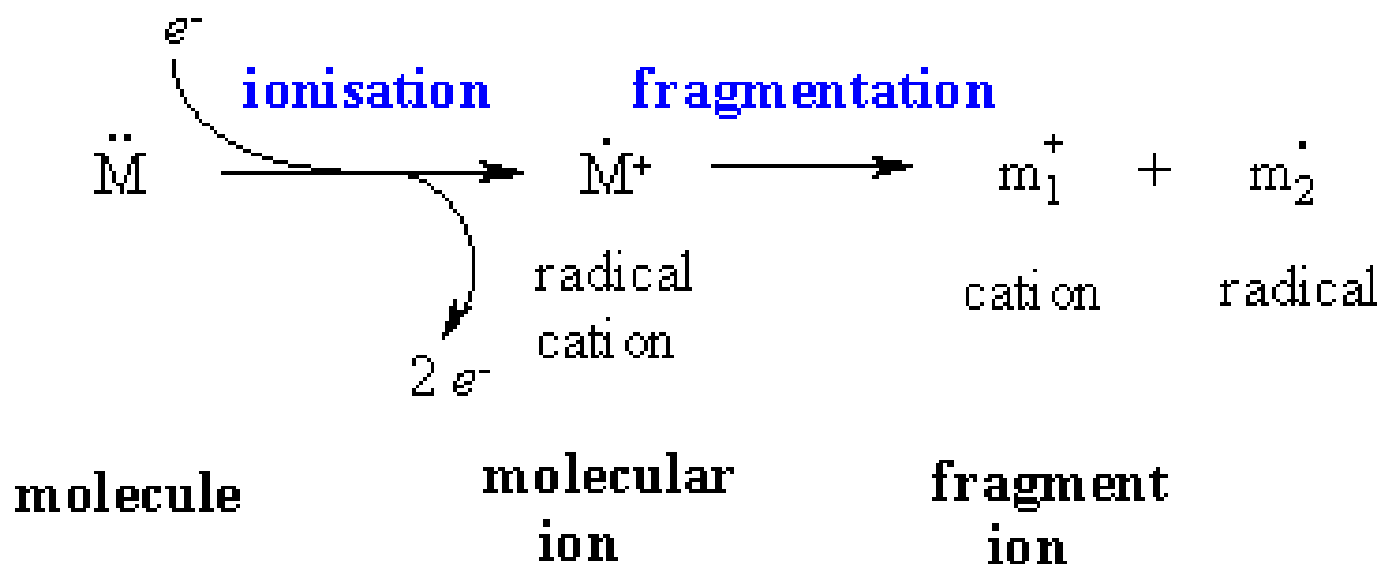


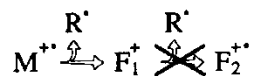
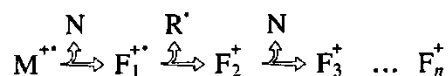
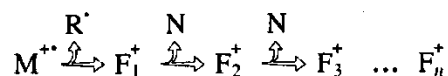
Figure 1.29. Mass spectrum of perfluorotributylamine (PFTBA; Problem 1.2).

Ionizace nárazem elektronů

Electron Impact (EI)



Iontový zdroj (EI)



Obr. 12.13 Všeobecná schéma fragmentácie
($M^{+\bullet}$ – molekulový ión, F_1^+ až F_n^+ – fragmentové
ióny, R^\bullet – radikál, N – neutrálna molekula)

Table 1.2. Types of ionization reactions

$e^- + (A-B-C) \rightarrow$	a. Excited molecule (not detected)
	b. Negative ion formation (not detected by positive EIMS): $(A-B-C)^{-\bullet}$ $(A-B)^- + C^\bullet$ and others
	c. Electron Ionization: $(A-B-C)^{+\bullet} + 2e^-$
	d. Dissociative ionization: $A^- + (B-C)^+ + 2e^-$ $(A-B)^+ + C^\bullet + 2e^-$ $(A-B)^\bullet + C^+ + 2e^-$ and others
	e. Dissociative ionization with rearrangement: $(A-C)^{+\bullet} + B + 2e^-$ $(A-C) + B^{+\bullet} + 2e^-$
	f. Multiple ionization: $(A-B-C)^{2+} + 3e^-$ $(A-B)^+ + C^+ + 3e^-$ and others

Ions detected by positive ion EIMS are shown in boldface.

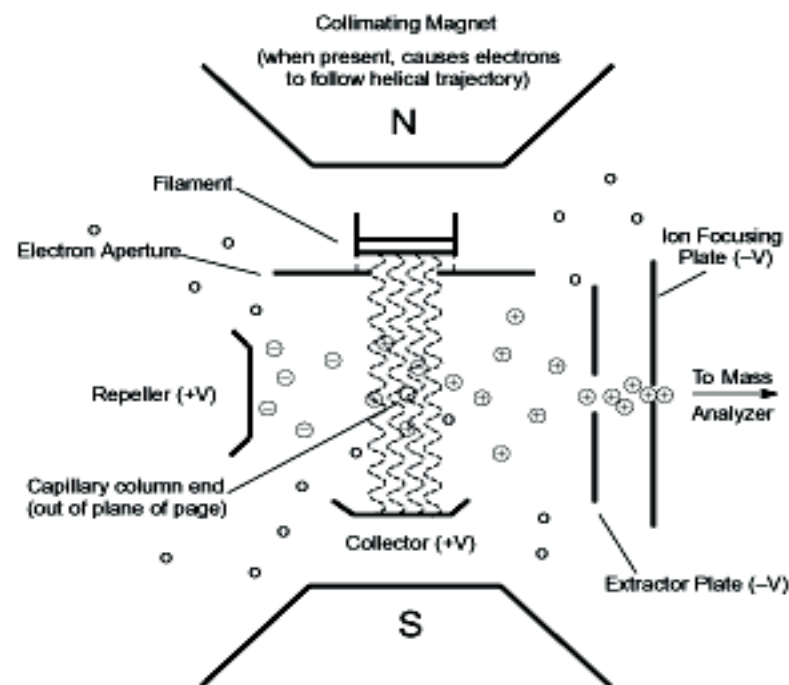
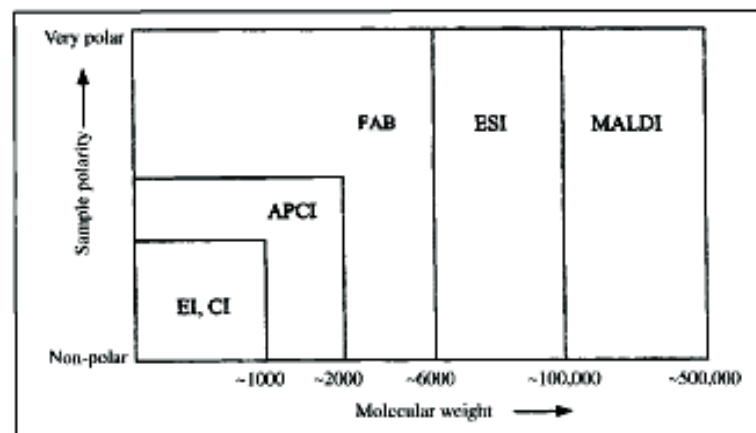


Figure 1.2. Schematic diagram of a typical electron ionization (EI) source. Samples can enter the source through a capillary GC column, a heated probe, or evacuated bulb through openings that are perpendicular to the plane of the page.

Ionizace

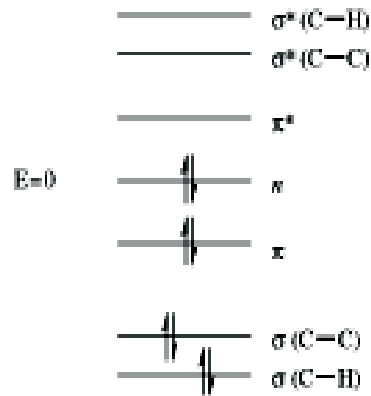
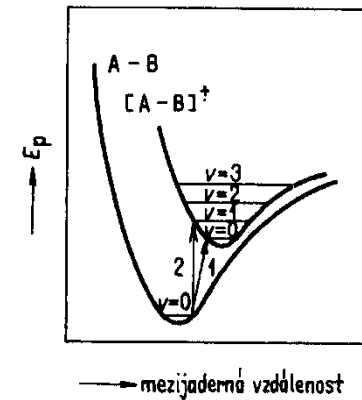
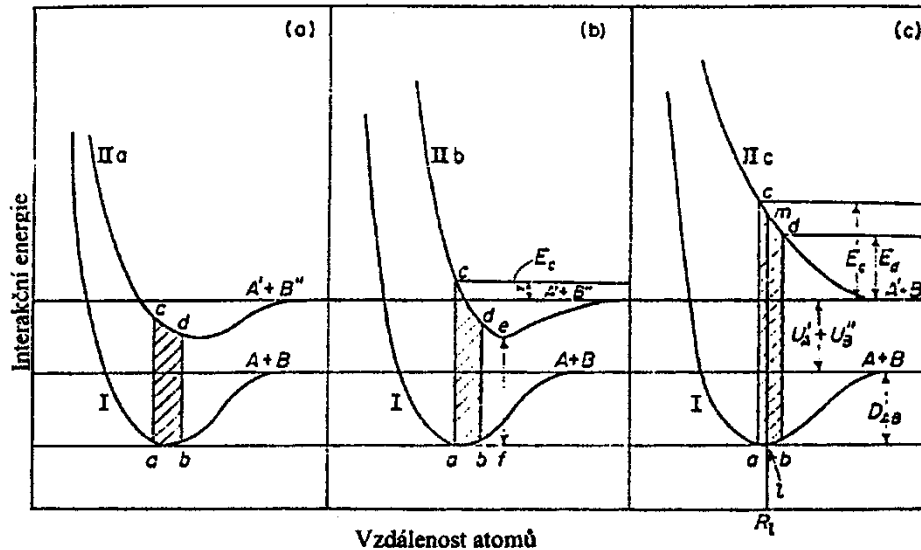


Figure 3.3. Relative energies of molecular orbitals in organic compounds.



Obr. 9.330 Morseho křivka pro $A-B$ a $[A-B]^+$:
1. ionizace adiabatická,
2. ionizace vertikální



Franckův-Condonův proces

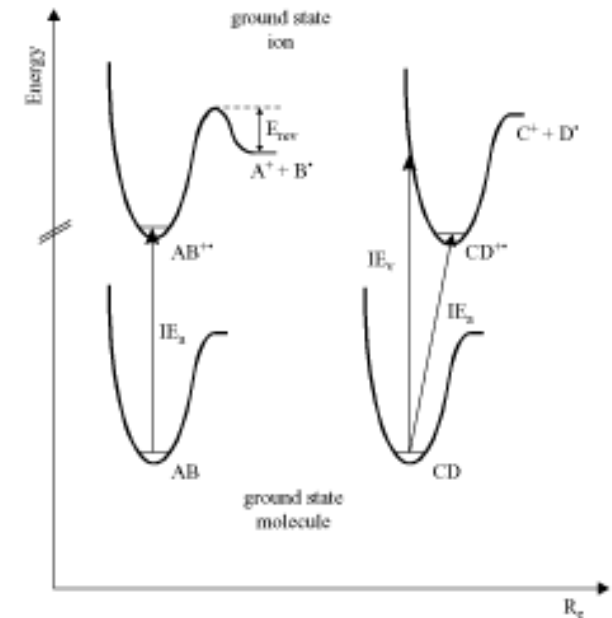


FIGURE 1.1 Potential energy diagram for ionization showing vertical (IE_v) and adiabatic (IE_a) ionization energies. Also shown are dissociations involving a reverse energy barrier (E_{rev}) and none for the lowest energy dissociation of the ions.

TABULKA 2.2.

Potenciály ionisace atomů a anorganických sloučenin

Atom	IP (eV)	Atom	IP (eV)	Sloučenina	IP (eV)	Sloučenina	IP (eV)
H	13,595	As	9,81	NH ₃	10,34	ND ₃	11,47
He	24,581	Se	9,75	HCN	13,86	H ₂ O	12,60
Li	5,39	Br	11,84	H ₂	15,44	CO	14,1
C	11,256	I	10,454	F ₂ O	13,7	COCl ₂	11,77
N	14,53	O	13,614	ClO ₂	11,1	ClO ₃	11,7
F	17,418	Na	5,138	NO	9,25	N ₂ O	12,9
Mg	7,644	Al	5,984	NO ₂	9,91	BH ₃	10,09
Si	8,149	P	10,484	B ₂ H ₆	12,1	BF ₃	15,5
S	10,357	Cl	13,01	SiH ₄	12,2	SiCl ₄	11,6
K	4,339	Ca	6,111	SiO ₂	11,7	H ₂ S	10,45
Fe	7,87	Zn	9,391	CS ₂	10,15	SO ₂	13,4
Cu	7,724	Ge	7,88	PCl ₃	12,3	TiCl ₄	11,7

TABULKA 2.3.

Potenciály ionisace organických sloučenin

Sloučenina	IP (eV)	Sloučenina	IP (eV)	Sloučenina	IP (eV)
methan	13,07	acetylen	11,40	ethylen	10,60
ethan	11,65	allen	10,16	cyklopropan	9,95
cyklopropan	10,23	propan	11,21	vinylacetylen	9,9
butan	10,80	isobutan	10,79	cyklopentadien	8,7
cyklobutan	10,58	benzen	9,31	toluen	9,20
cyklohexan	10,3	naftalen	8,26	fluorbenzen	9,67
chloroform	11,42	CCl ₄	11,1	CH ₂ Cl ₂	11,4
methylochlořid	11,42	ethylchlorid	11,18	propylchlorid	10,86
ethylbromid	10,49	brombenzen	9,41	acetonitril	12,46
ethylenimin	9,94	methylamin	9,41	dimethylamin	8,93
pyridin	9,76	formaldehyd	10,87	methanol	10,95
ethylenoxid	10,65	keten	9,4	ethanol	10,65
aceton	9,89	propanol	10,20	furan	9,00
diethylether	9,72	fenol	9,01	anisol	8,56
HCO ₂ H	11,51	glyoxal	9,48	CH ₃ CO ₂ H	10,66
CH ₃ CO ₂ CH ₃	10,27	nitromethan	11,34	thiofen	9,1

Table 3.1. Ionization energies of selected compounds and radicals (in eV)

Hydrocarbons	O/S Compounds		N/Halogen Compounds		Radicals		
HC≡CH	11.4	CO	14.0	N ₂	15.6	F [•]	17.4
CH ₂ =CH ₂	10.5	CO ₂	13.6	HCN	13.6	Cl [•]	13.0
<i>n</i> -Alkanes	~10.4	H ₂ O	12.5	NH ₃	10.2	Br [•]	11.8
R ₂ CHCHR' ₂	~10.2 ^a	H ₂ C=O	10.9	RCONH ₂	~9.8	I [•]	10.5
Cyclohexane	9.9	RCO ₂ R'	~10.2	RCH=NH	~9.6	SH [•]	10.4
Benzynes	9.7	<i>n</i> -ROH	~10.1	Pyridine	9.3	CH ₃ [•]	9.8
<i>n</i> -Alkenes	~9.6	RCHO	~9.8	RCH=NR'	~9.1	CH ₂ =CH [•]	8.8
Benzene	9.2	CH ₃ COCH ₃	9.7	RCONR' ₂	~8.8	ROCO [•]	8.6
RCH=CHR'	~9.1	ArCO ₂ H	9.7	<i>n</i> -RNH ₂	~8.7	CH ₃ O [•]	8.6
1,3-Butadiene	9.1	CH ₂ C=O	9.6	Pyrrrole	8.2	Ar [•]	8.1 ^b
ArCH ₃	8.9	R ₂ O	~9.5	R ₂ NH	~8.0	CH ₂ =CHCH ₂ [•]	8.1
Cyclohexene	8.8	ArCOR	~9.4	ArNH ₂	7.7	HCO [•]	8.1
Ar-CH=CH ₂	8.4	<i>n</i> -RSH	~9.1			<i>n</i> -Bu [•]	8.0
Naphthalene	8.1	Thiophene	8.9			HOCH ₂ [•]	7.6
		Furan	8.9	<i>n</i> -RF	~12.5	HSCH ₂ [•]	7.5
		ArOH	8.5	<i>n</i> -RCl	~10.7	<i>s</i> -Bu [•]	7.3
		R ₂ S	~8.4	<i>n</i> -RBr	~10.1	ArCH ₂ [•]	7.1
		ArOR	~8.2	<i>n</i> -RI	~9.2	CH ₃ CO [•]	7.0
		CH ₃ SSCH ₃	7.4	ArCl	9.1	ROCH ₂ [•]	~6.9
				ArBr	9.0	<i>t</i> -Bu [•]	6.7
						Cyclic C ₃ H ₃ [•]	6.6
						Cyclic C ₇ H ₇ [•]	6.2
						H ₂ NCH ₂ [•]	6.1
						R ₂ NCH ₂ [•]	~5.7
						H ₂ NCR ₂ [•]	~5.4

^aR and R' stand for alkyl groups. Approximate values based on averages for two or more similar compounds.

^bAr = C₆H₅-.

Source: Reprinted in part by permission from F. W. McLafferty and F. Tureček, *Interpretation of Mass Spectra*, 4th Edition, pp. 343-345. Copyright University Science Books, Sausalito, CA, 1993.

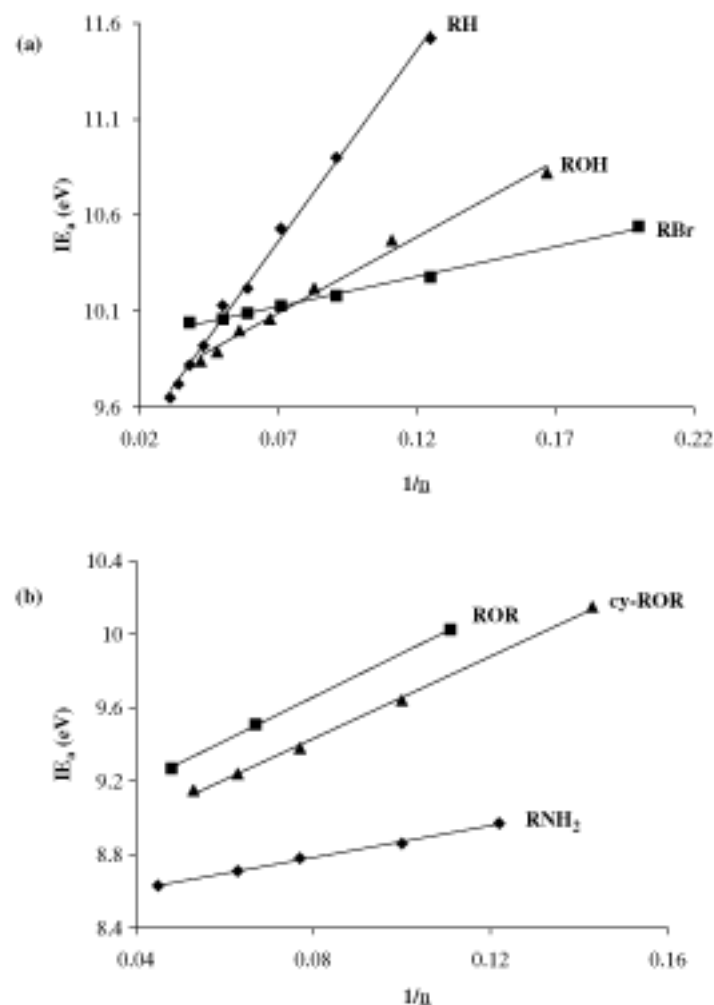


FIGURE 1.3 Plots of adiabatic ionization energy (IE_a) vs the reciprocal of the number of atoms in the species ($1/n$) for some homologous series: (a) alkanes (RH), primary alkanols (ROH) and bromides (RBr); (b) di-*n*-alkyl ethers (ROR), cyclic ethers (cy-ROR) and alkylamines (RNH₂).

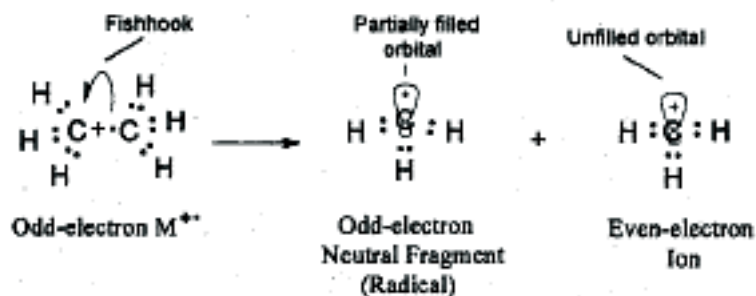
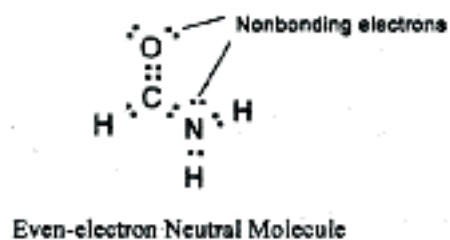
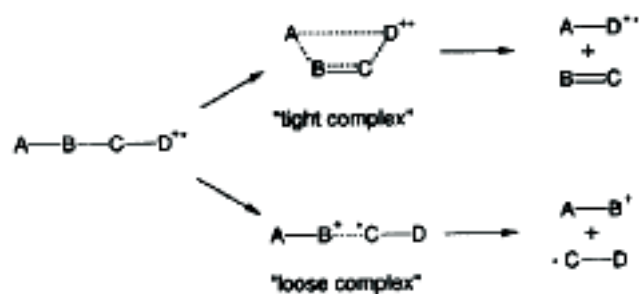


Figure 3.2. Electronic structures of some simple molecules, radicals, and ions.

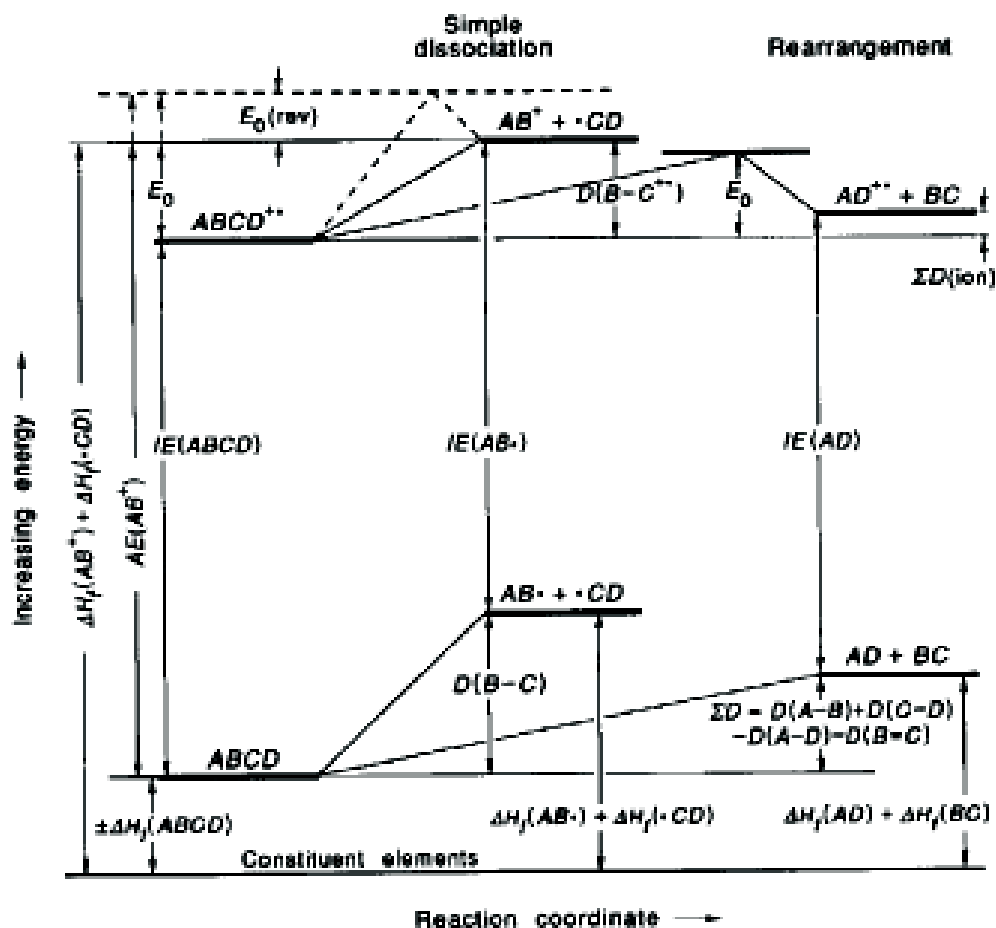


Figure 7.3. Thermochemical energy relationships for unimolecular ion decompositions in the mass spectrometer.

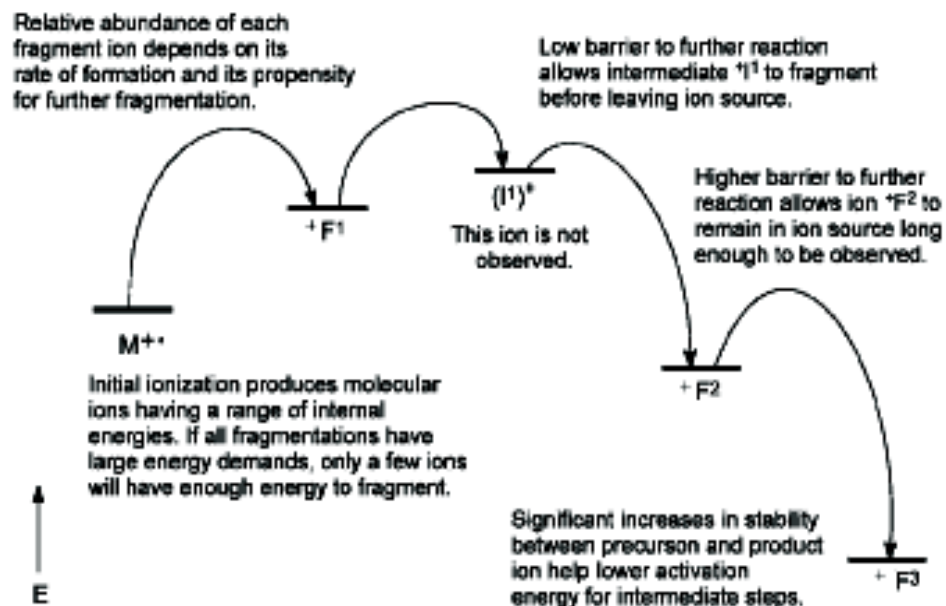


Figure 3.8. Diagram illustrating various energy considerations during the fragmentations of a hypothetical M^{++} and its resulting fragment ions.

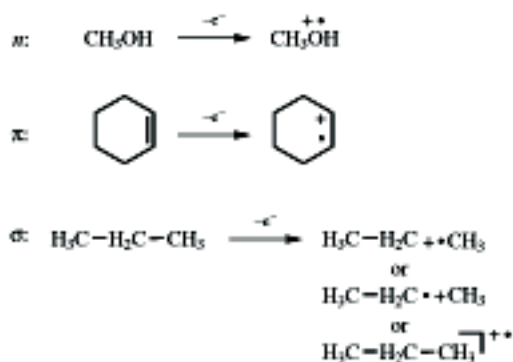
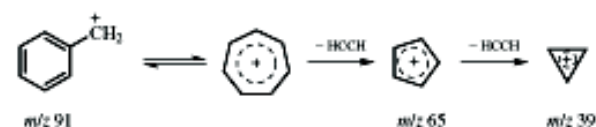


Figure 3.4. Examples showing notation for localization of initial ionization site. When a σ -bond is ionized, the charge can remain with either side of the bond, so that the M^{++} is often best represented as $(\text{R}-\text{H})^{1++}$.

(a) Benzyl:



(b) Benzynes-type ions:



(c) Benzoyl:

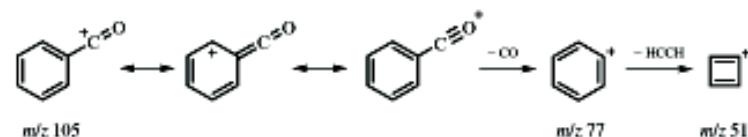


Figure 4.5. Structures and fragmentations of prominent low-mass aromatic ions.

Stabilita aromatických iontů

Hückelovo pravidlo

(E. Hückel, 1896)

Pravidlo, které konstatuje, že planární monocyklický systém mající $(4n + 2)$ elektronů π_p delokalizovaných na všech uhlíkových atomech kruhu, kde n je jakékoliv celé číslo (0, 1, 2, 3...), má neobvyklou termodynamickou stabilitu; znamená to, že je aromatický

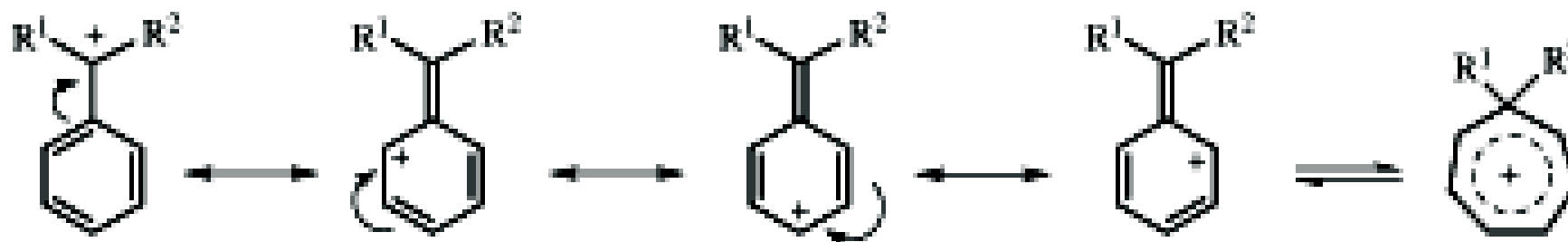
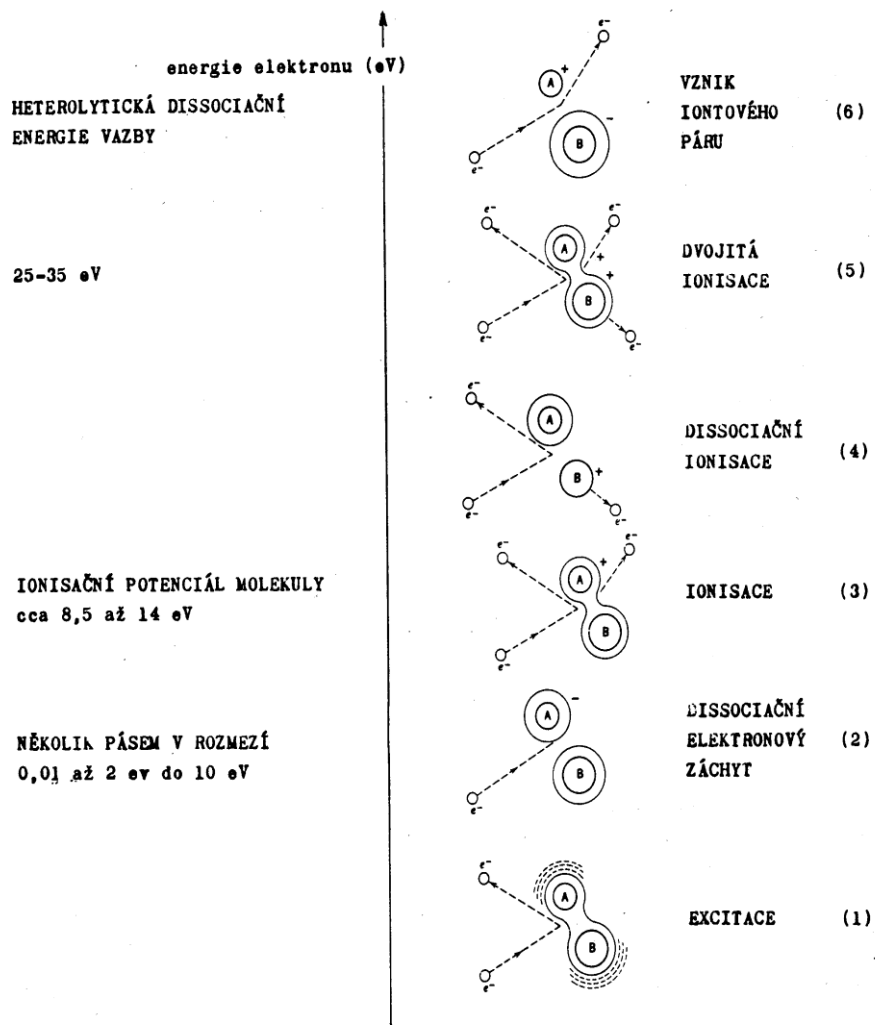


Figure 3.5. Stabilization of the benzyl ion by the aromatic ring.

Energie ionizace



Obrázek 2.1.
Neelastické kolize elektronu s biatomickou molekulou

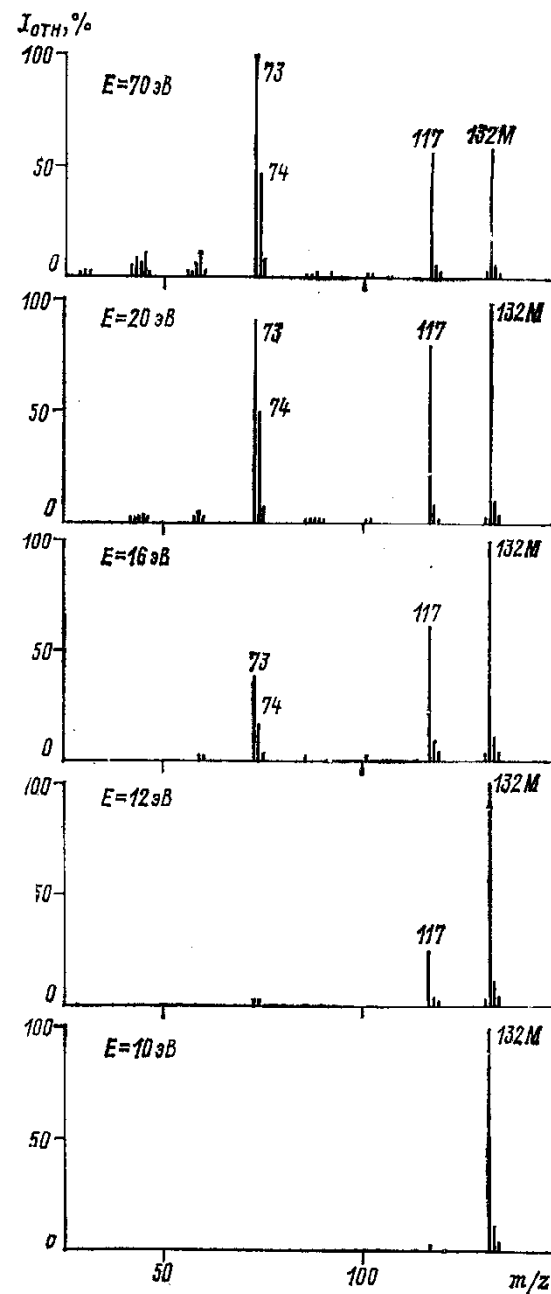
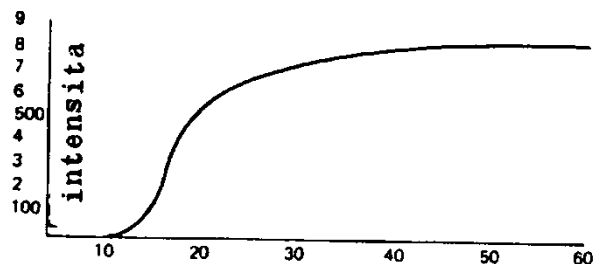


Рис. 2.6. Зависимость вида масс-спектра 1,1-диметил-2-триметилсилилгидразина от энергии ионизации.

Energie ionizace

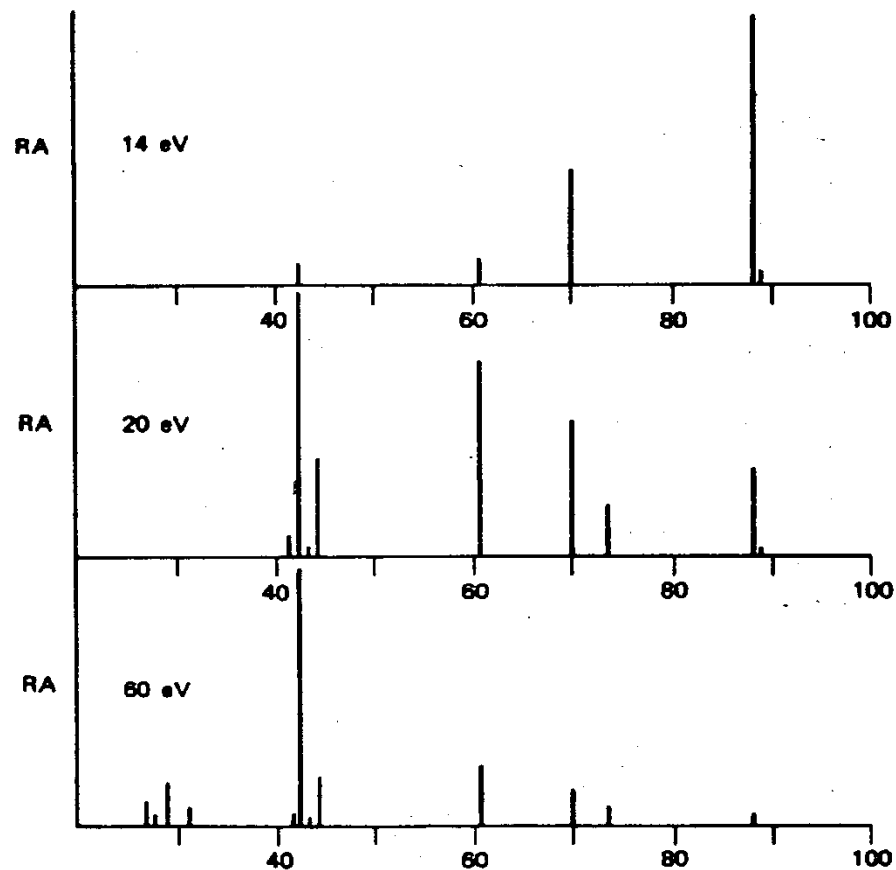
Dissociační energie vazeb v eV.

Molekula	Energie	Molekula	Energie
CH ₃ - H	4,38	CH ₃ - CH ₃	3,60
CH ₃ - OH	3,94	C ₂ H ₅ - SH	3,00
CH ₃ - CN	4,64	C ₆ H ₅ CH ₂ - H	3,48
CH ₃ - NH ₂	3,47	C ₆ H ₅ - C ₂ H ₅	3,70



Obrázek 2.2.

Účinnost ionisace octanu ethylnatého v závislosti na energii elektronového proudu.



Hmotnostní spektrum ethylacetátu jako funkce energie elektronů použitých k ionisaci. Shora 14 eV, 20 eV a 60 eV. RA značí relativní intenzity iontů, jejichž hmotnosti jsou vyneseny na ose x.

Energie ionizace

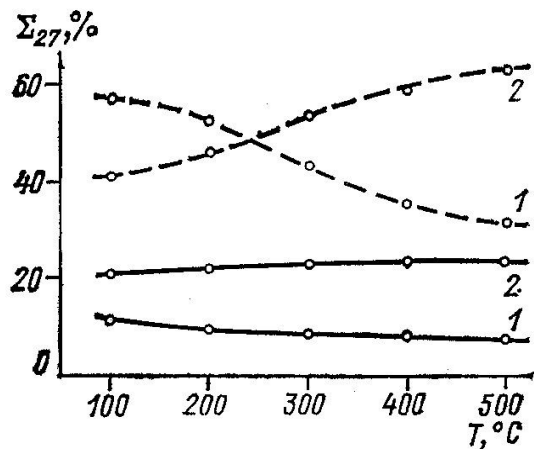


Рис. 2.7. Зависимость интенсивностей пиков ионов $M^{+\bullet}$ (1) и $[M-\text{CH}_3]^+$ (2) в спектре 1-метил-1-изопропилгидразина от температуры источника ионов при 70 (—) и 12 эВ (---) (хромато-масс-спектрометр LKB-2091, ускоряющий потенциал 3,5 кВ).

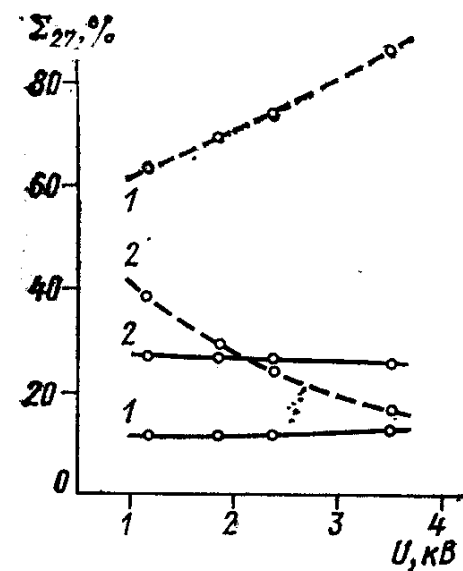


Рис. 2.8. Зависимость интенсивностей пиков ионов $M^{+\bullet}$ (1) и $[M-\text{CH}_3]^+$ (2) в спектре 1,1-диэтилгидразина от ускоряющего потенциала при 70 (—) и 12 эВ (---) (хромато-масс-спектрометр LKB-2091, температура сепаратора 150 $^\circ\text{C}$, источника ионов — 180 $^\circ\text{C}$).

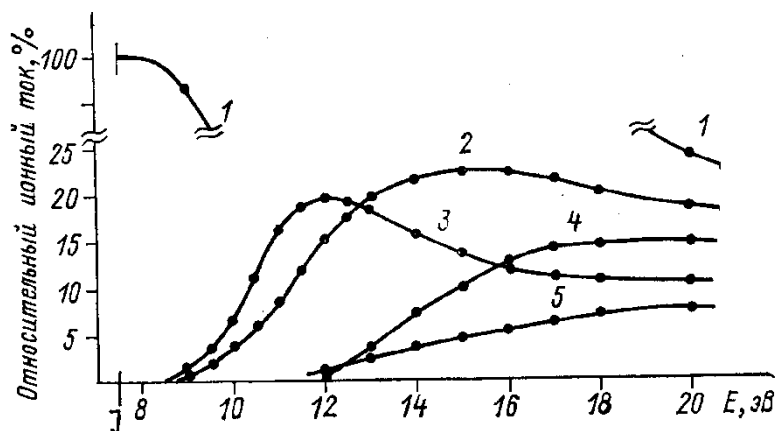


Рис. 2.2. Типичная зависимость вкладов молекулярного, первичных и вторичных осколочных ионов в суммарный ионный ток от энергии ионизации (на примере 1,2-диэтилгидразина):

1 — $M^{+\bullet}$; 2 — $[M-\text{C}_2\text{H}_5]^+$; 3 — $[M-\text{CH}_3]^+$; 4 — $[M-\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_4]^+$; 5 — $[M-\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{NH}]^+$.

Hauptfragmentierungsreaktionen (EI-MS)

Typ	Beschreibung	Ausgangs-Ion	Wiederholung des Reaktions-typs	Beispiel
α -Spaltung	Spaltung der α -Bindung zu einem Heteroatom (N, O, S, seltener Halogen) in offenkettigen Systemen (unter Radikalverlust) oder in Ringen. In letzteren entstehen zunächst isomere $M^{+\bullet}$, die durch H-Verschiebungen (bevorzugt via 6-gliedrige Ringe) und Radikalabbruchreaktionen zur Bildung von Fragmenten führen	Molekülion	nein	
McLafferty-Umlagerung	<i>Voraussetzung:</i> Ein zu einer Doppelbindung γ -ständiges H-Atom (Das an der Doppelbindung haftende ist das α -Atom) <i>Reaktionsverlauf:</i> Das H-Atom wird über einen 6-gliedrigen Ring an das andere Atom der Doppelbindung verschoben. Die Atomarten im 6-gliedrigen Übergangszustand sind beliebig	Molekül- und Fragmention	ja	
retro-Diels-Alder-Reaktion	<i>Voraussetzung:</i> 6-gliedriger alicyclischer oder heterocyclischer Ring mit mindestens einer Doppelbindung <i>Reaktionsverlauf:</i> Es tritt eine Entcyclisierungsreaktion zu En- und Dien-Komponenten ein. Beide Teile können Ladungsträger sein	Molekül- und Fragmention	ja	

Typ	Beschreibung	Ausgangs-Ion	Wiederholung des gleichen Reaktionstyps	Beispiel
CO-Verlust	<i>Voraussetzung:</i> Cyclische Carbonylverbindungen (Ketone, Chinone), Ketoformen von cyclischen Enolen, Phenolen; Metallcarbonyle; carbonylhaltigen Fragmentionen (aus α -Spaltung)	Molekül- und Fragmention	ja	
Benzylo- oder Allylsplattung	<i>Reaktionsverlauf:</i> Spaltung einer Benzylo- oder Allylsplattung (bzw. auch Dreifachbindung)	wie α -Spaltung	nein	
Onium-Reaktion	<i>Reaktionsverlauf:</i> Ein Alkylsubstituent (außer Methyl), der an einem die Ladung tragenden Heteroatom wie N (Immonium), O (Oxonium) etc. haftet, wird unter Transfer eines H-Atoms des Alkylsubstituenten an das Heteroatom abgespalten	Fragmention	ja	

Chemická ionizace (CI)

Protonové afinity (v eV) běžně používaných reakčních plynů.

Reagent	Protonová afinita	Reagent	Protonová afinita
NH ₃	8,9	N ₂ O	5,9
H ₂ O	7,4	C ₂ H ₆	5,7
O ₂	4,4	H ₂	4,4
N ₂	4,9	CH ₃ OH	7,9
CH ₄	5,5	iso-C ₄ H ₁₀	8,4

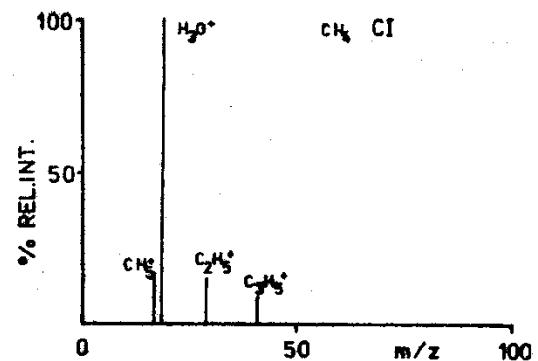
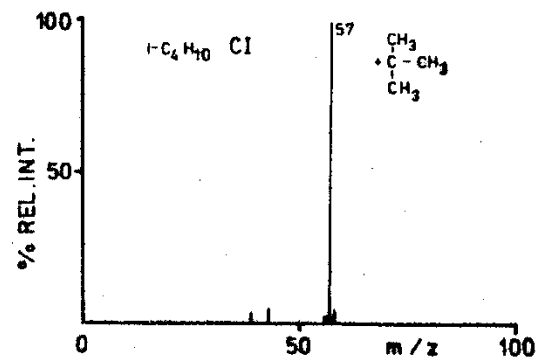
TABLE 8.1
SUMMARY OF CHEMICAL IONIZATION (CI) REAGENT GASES

Reagent Gas	Proton Affinity (kcal/mole)	Reagent Ion(s)	Analyte Ion(s)	Comments
H ₂	101	H ₃ ⁺	(M + H) ⁺	Produces significant fragmentation
CH ₄	132	CH ₃ ⁺ , C ₂ H ₅ ⁺	(M + H) ⁺ , (M + C ₂ H ₅) ⁺	Less fragmentation than H ₂ , can form adducts
NH ₃	204	NH ₄ ⁺	(M + H) ⁺ , (M + NH ₄) ⁺	Selective ionization, little fragmentation, some adduct formation
(CH ₃) ₃ CH	196	(CH ₃) ₃ C ⁺	(M + H) ⁺ , [M + C(CH ₃) ₃] ⁺	Mild, selective protonation, little fragmentation
CH ₃ OH	182	CH ₃ OH ₂ ⁺	(M + H) ⁺	Degree of fragmentation observed between that of methane and isobutane
CH ₃ CN	188	CH ₃ CNH ⁺	(M + H) ⁺	Degree of fragmentation observed between that of methane and isobutane

REAKČNÍ PLYN	PROTONOVÁ AFINITA (KJ/MOL)	HLAVNÍ REAKČNÍ IONTY	PSEUDOMOLEKULÁRNÍ IONTY
methan	533	[CH ₃] ⁺ , [C ₂ H ₅] ⁺ , [C ₃ H ₅] ⁺	[M+1] ⁺ , [M+29] ⁺ , [M+41] ⁺
isobutan	826	[C ₄ H ₉] ⁺	[M+57] ⁺ , [2M+H] ⁺
amoniak	860	[NH ₄] ⁺ , [NH ₃ +NH ₄] ⁺ , [2NH ₃ +NH ₄] ⁺	[M+NH ₄] ⁺

Protonové afinity některých reakčních plynů

Reakční plyn	Protonová afinita /kJ/mol/
H ₂	424
CH ₄	533
H ₂ O	726
CH ₃ OH	776
isobutan	826
amoniak	860
dimethylamin	925



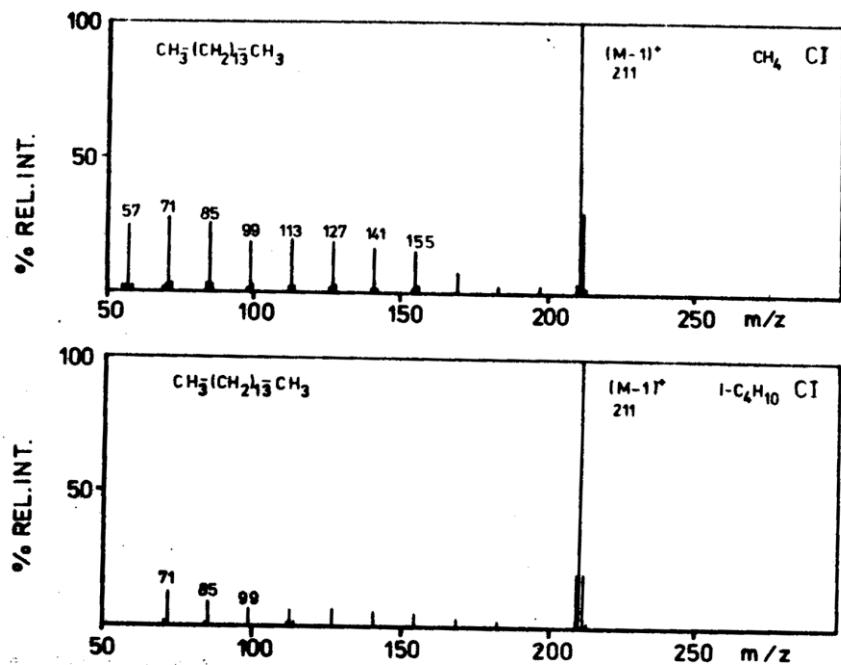
Isobutanová a methanová iontová plazma CI iontového zdroje za přítomnosti stop vody

Iontově molekulové reakce spojené s přenosem kladného náboje

Výměna náboje	$X^+ + M \rightarrow M^+ + X$
Protonace	$/B+H/^+ + M \rightarrow /M+H/^+ + B$
Autoprotonace	$M^+ + M \rightarrow /M+H/^+ + /M-H/^\bullet$
Přenos hydridového iontu	$X^+ + M \rightarrow /M-H/^+ + /X+H/^\bullet$
Kondenzace	$A^+ + B \rightleftharpoons /A+B/^+ \rightarrow C^+ + D$
Asociace	$A^+ + B \rightleftharpoons /A+B/^+$

Iontově molekulové reakce spojené s přenosem záporného náboje

Výměna náboje	$A + X^- \rightleftharpoons A^- + X^\bullet$
Protonace	$AH + X^- \rightleftharpoons A^- + HX$
Substituce	$AY + X^- \rightleftharpoons AX + Y^-$
Adice halogenidu	$M + X^- \rightleftharpoons /M + X/^-$
Asociace	$AX^- + A \rightleftharpoons A_2X^-$



Obr. 10.8. CH_4 CI a $\text{I-C}_6\text{H}_{10}$ CI hmotnostní spektra n-pentadekanu

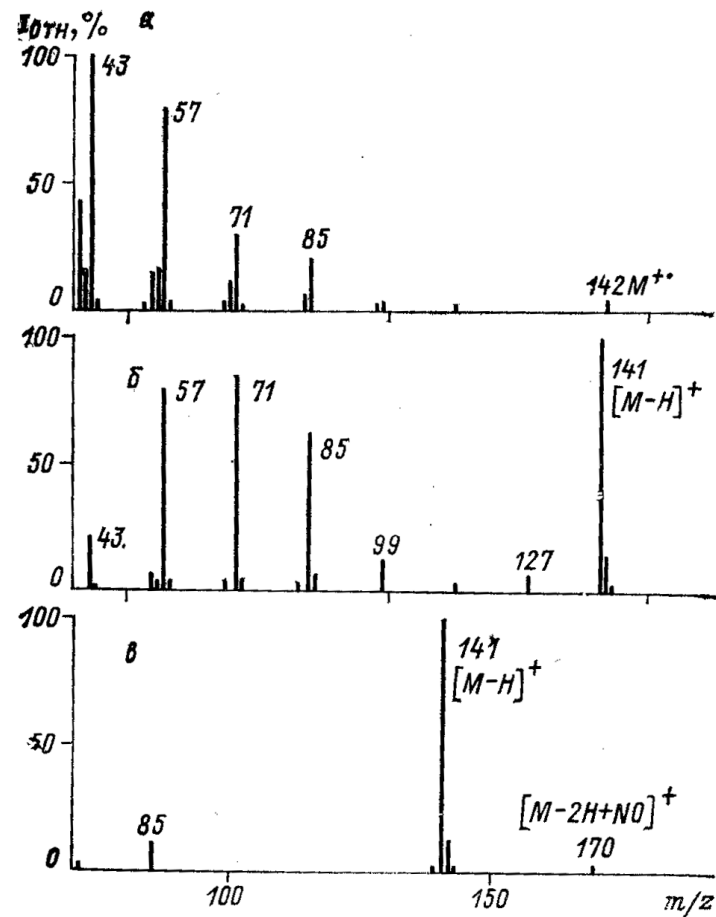
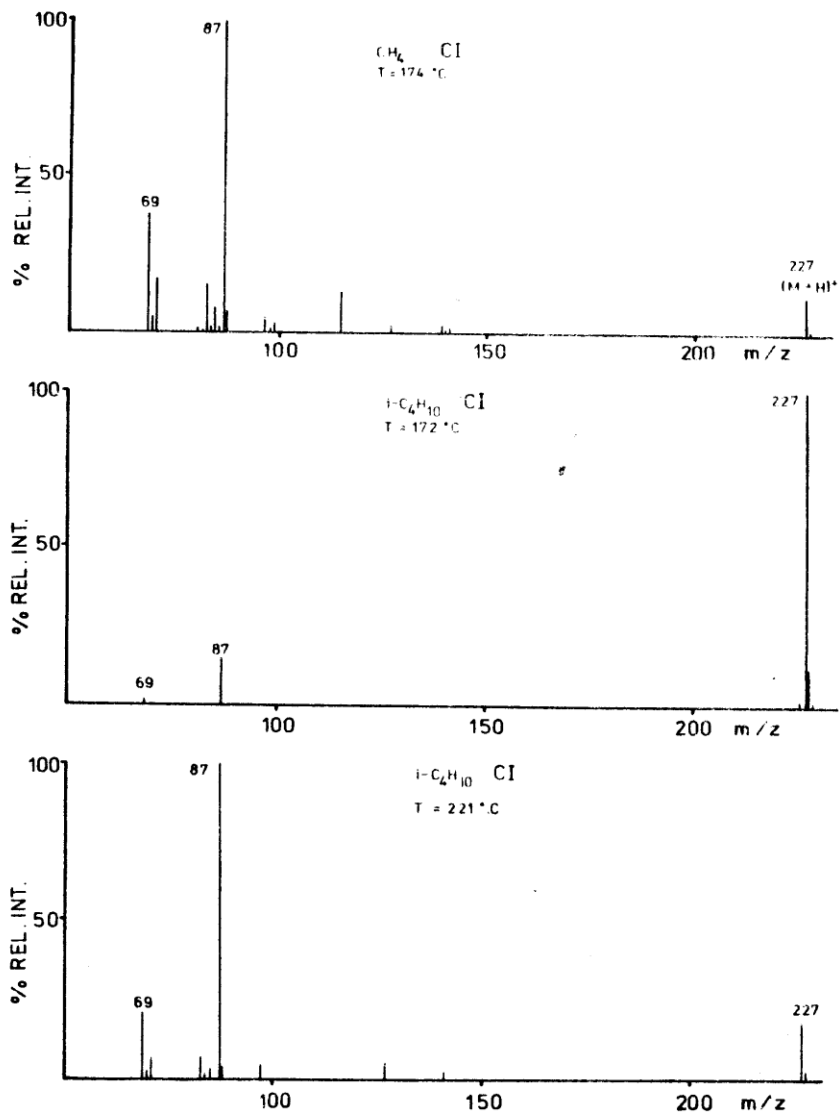
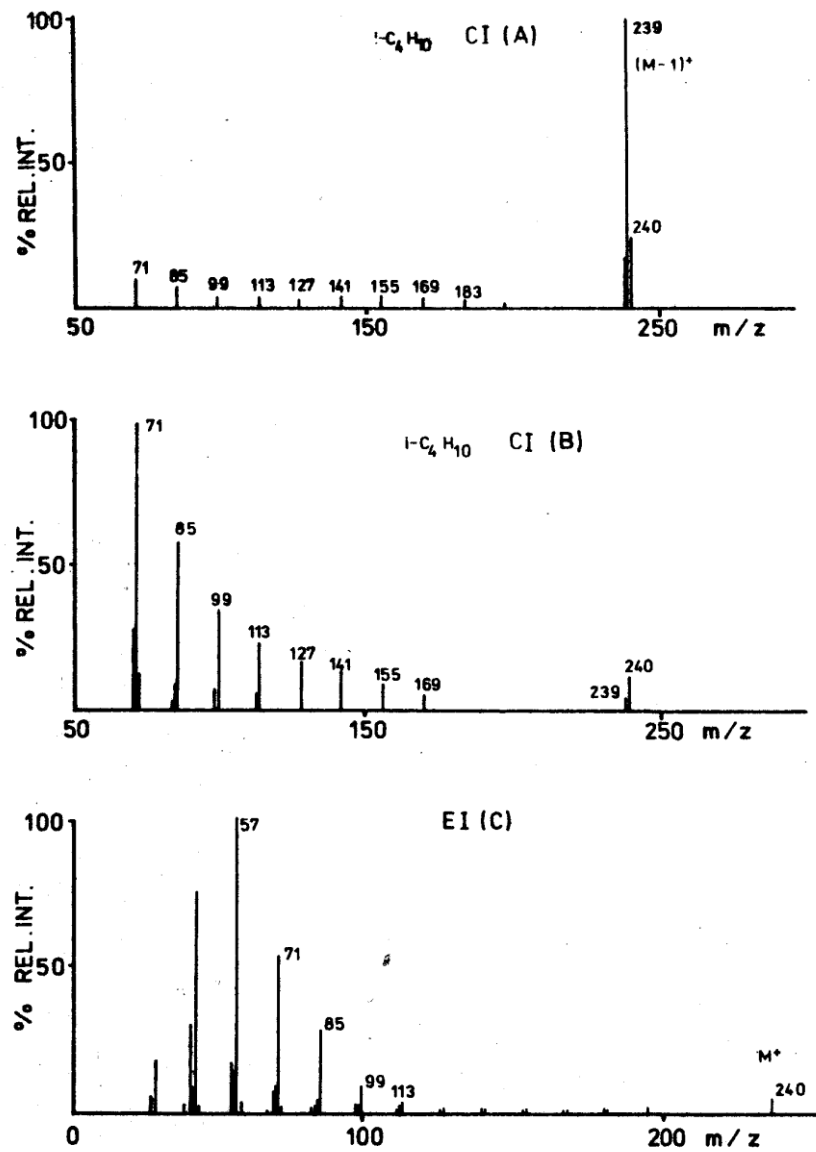


Рис. 2.3. Масс-спектры n-декана в условиях ионизации электронным ударом (70 эВ) (а) и при химической ионизации с использованием CH_4 (б) и NO^+ (в) в качестве газов-реактантов.



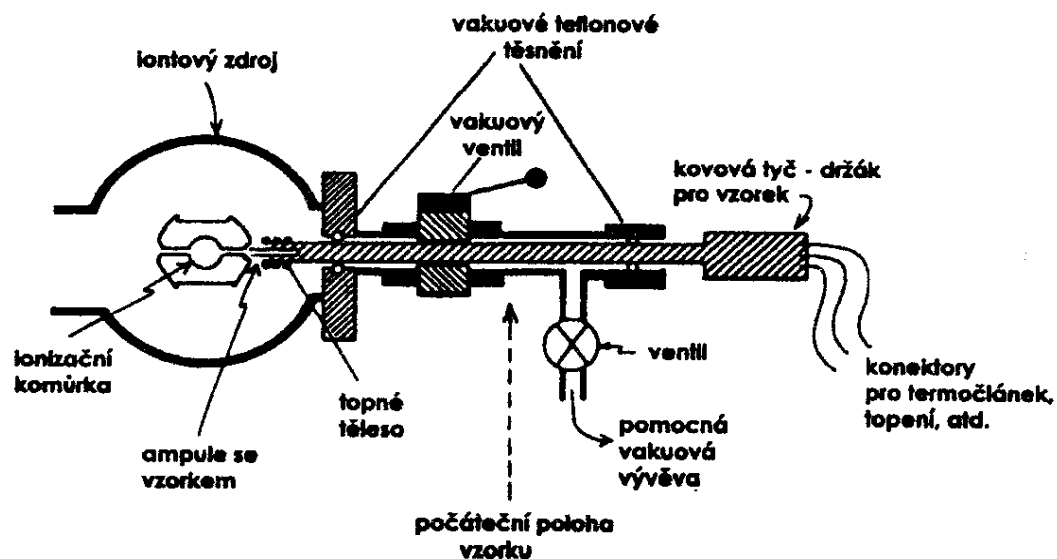
Obr. 10.1 CH_3I a $i\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{I}$ hmotnostní spektra n-decylmethakrylátu



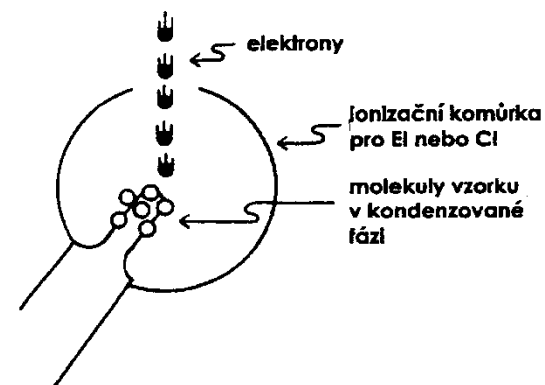
Obr. 10.2 Isobutanové CI hmotnostní spektrum n-heptadekanu při obvyklém /A/ a sníženém /B/ tlaku reakčního plynu ve srovnání s ionizací nárazem elektronů /C/

Vnášení vzorku do MS

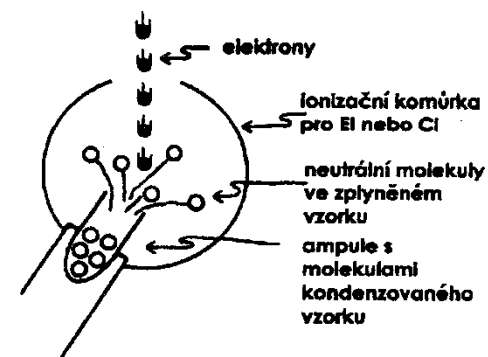
Direct inlet (přímý vstup)



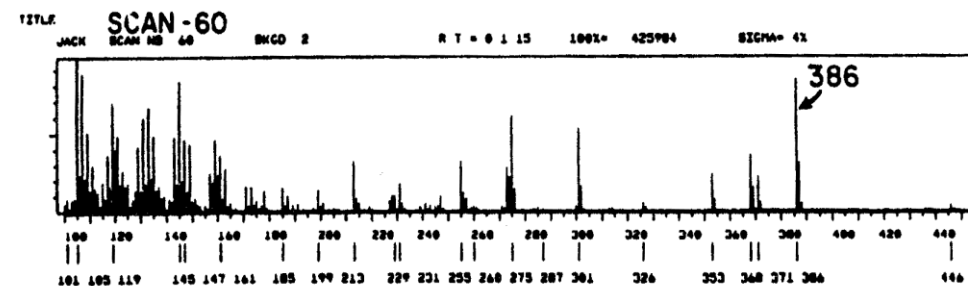
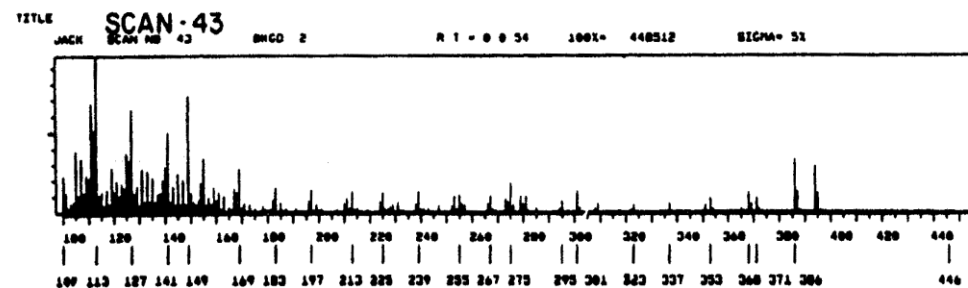
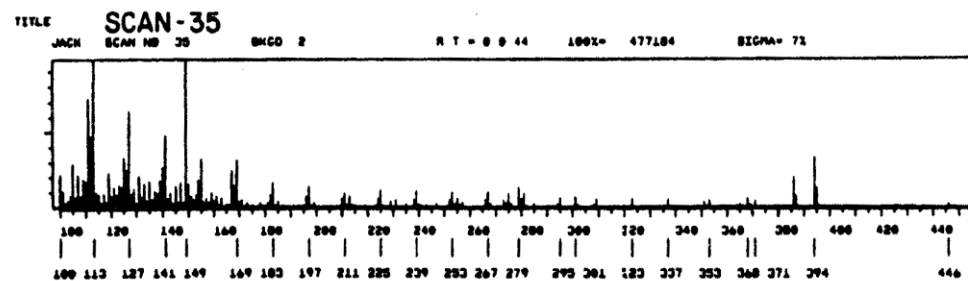
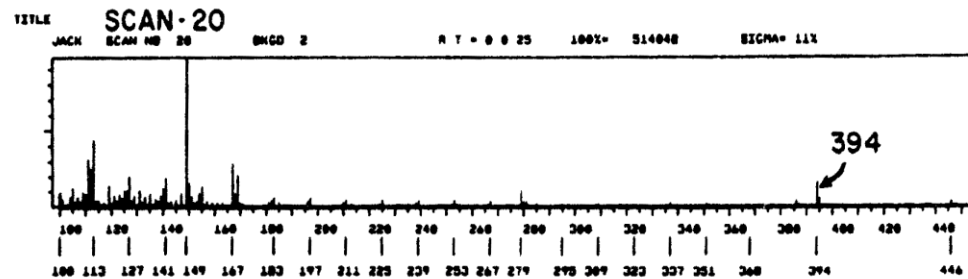
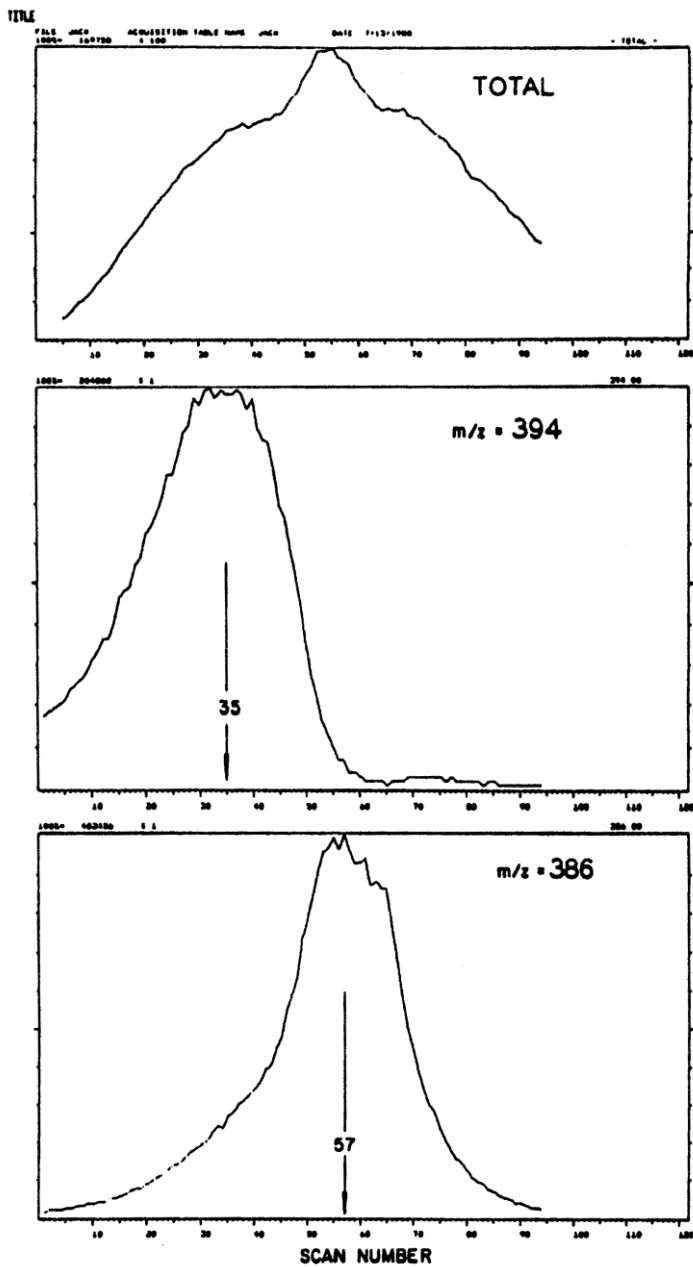
Schematický diagram DIP pro pevné a kapalné látky s nízkým tlakem par.



Schematické znázornění ionizace u techniky DCI.



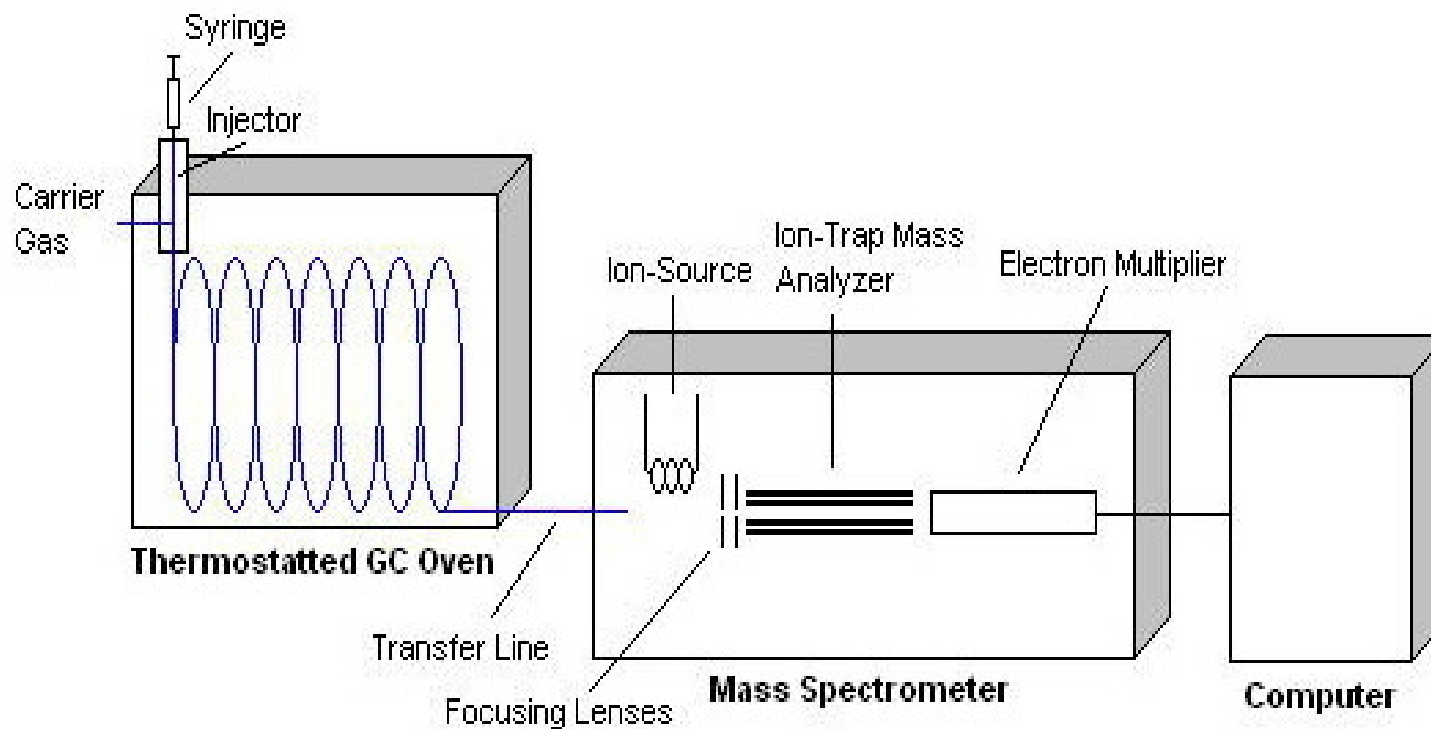
Schematické znázornění ionizace u techniky Solids Probe.



Rekonstruovaný TIC profil (horní část) a hmotnostní chromatogramy na hodnotě $m/z = 394$ a 386 , reprezentující hmotnostně spektrometrická data, získaná v procesu analýzy vzorku zavedeného přes DIP.

Hmotnostní spektra naměřená během procesu analýzy vzorku zavedeného přes DIP. Čísla scanů odpovídají označeným místům na obrázku 5a.

Plynová chromatografie (GC-MS)

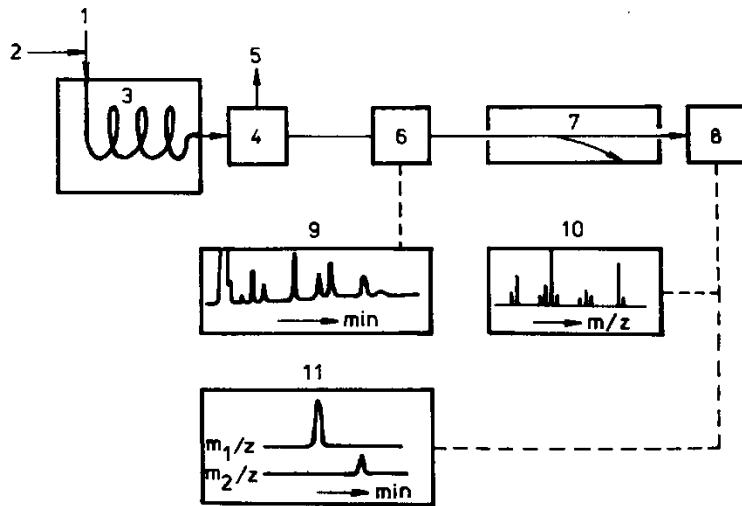


Chromatogram v GC-MS

Chromatogram je tvořen celkovým iontovým proudem (TIC)

Scan

SIM



Obr. 6.41. Funkčná schéma spojenia plynového chromatografu s hmotnostným spektrometrom
1 — dávkovanie vzorky, 2 — vstup nosného plynu, 3 — kolóna plynového chromatografu, 4 — spojovací medzičlánok (separátor nosného plynu), 5 — nosný plyn, 6 — iónový zdroj, 7 — analyzátor, 8 — detektor, 9 — chromatogram, 10 — hmotnostné spektrum, 11 — monitorovanie vybraných selektívnych iónov (SIM)

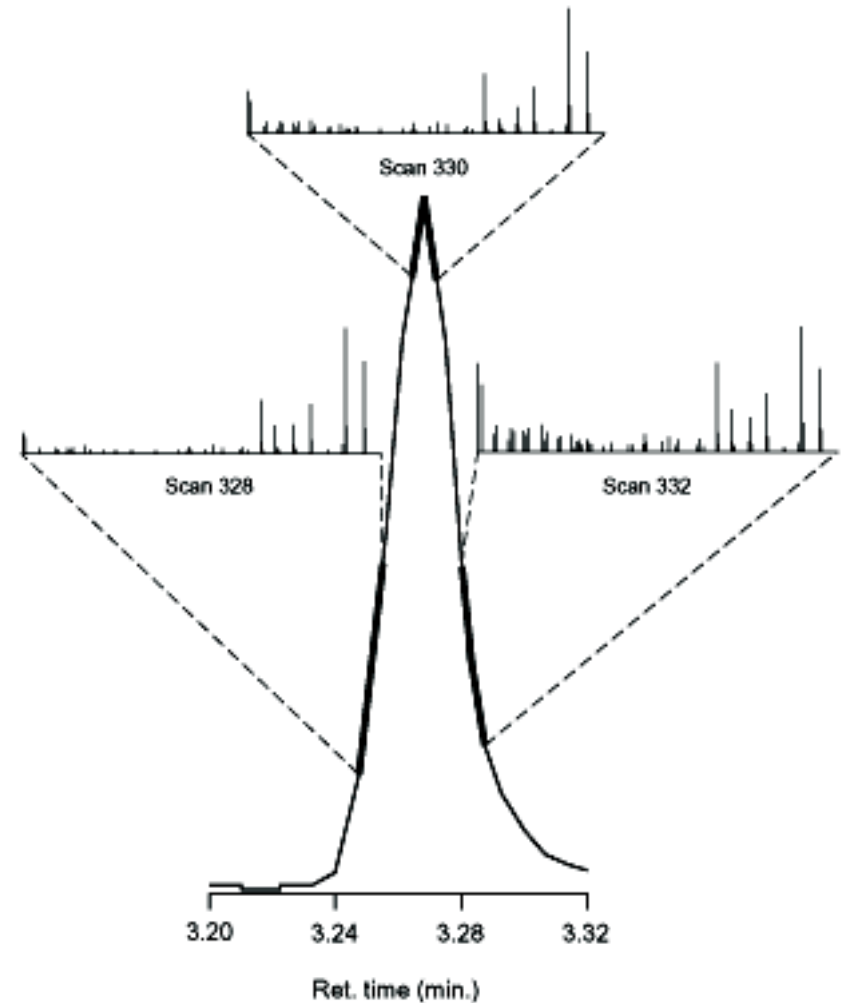
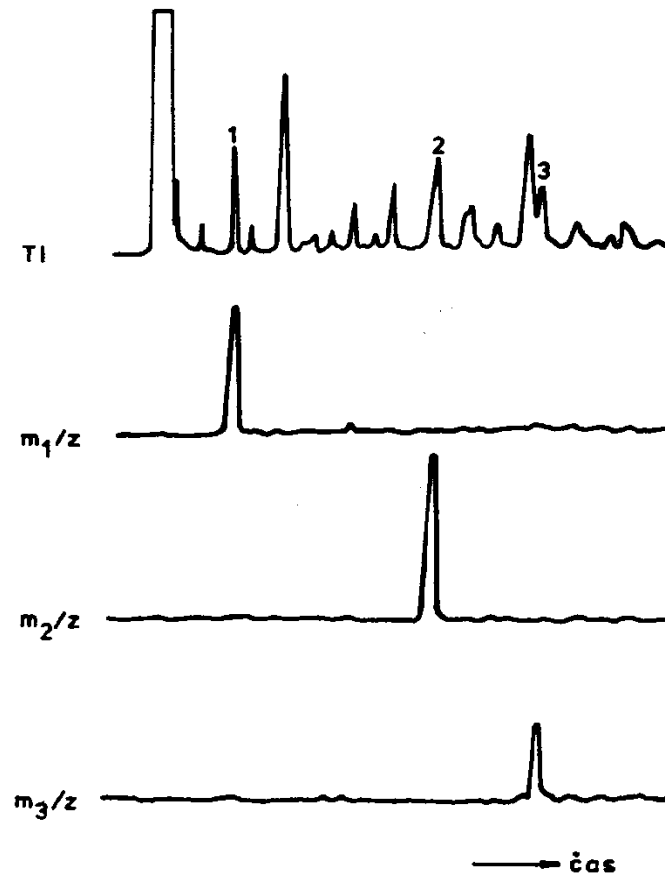


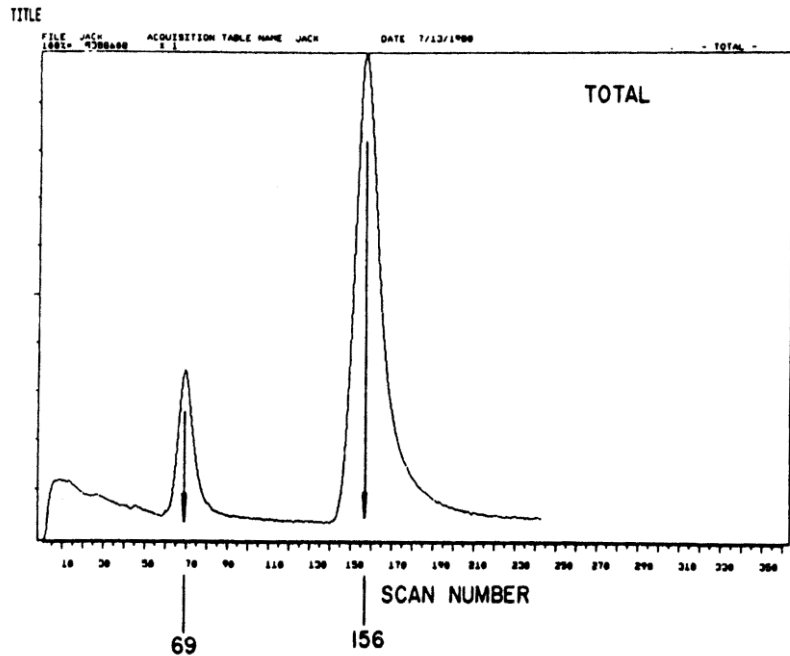
Figure 1.14. Variations in mass spectral peak intensities due to concentration differences over a narrow GC peak (spectral skewing).

Chromatogram v GC-MS

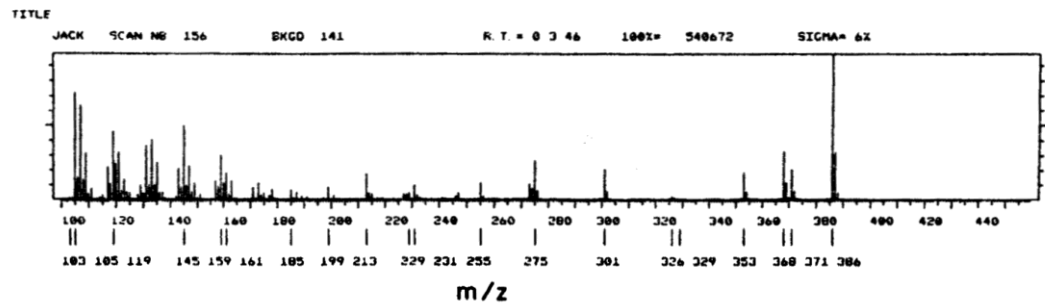
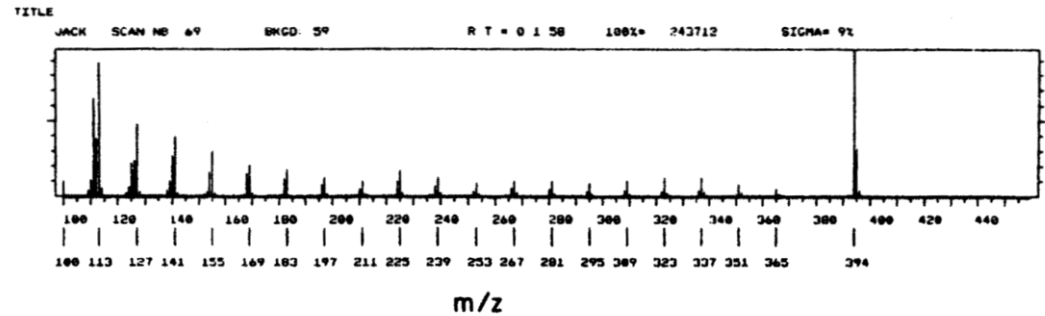


Obr. 6.42. Monitorovanie vybraných selektívnych iónov (SIM) TI — chromatogram (záznam celkového iónového prúdu), m_1 , m_2 , m_3 — hmotnosti vybraných selektívnych iónov na monitorovanie

Chromatogram v GC-MS



Rekonstruovaný TIC chromatogram reprezentující hmotnostní spektra získaná během výstupu vzorku z plynového chromatografu.



Hmotnostní spektra naměřená během analýzy (viz. odpovídající čísla scanů v obrázku 5a) v retenčních časech odpovídajících maximálním odezvám na chromatogramu. Horní spektrum odpovídá scanu č. 69, spodní scanu č. 156.

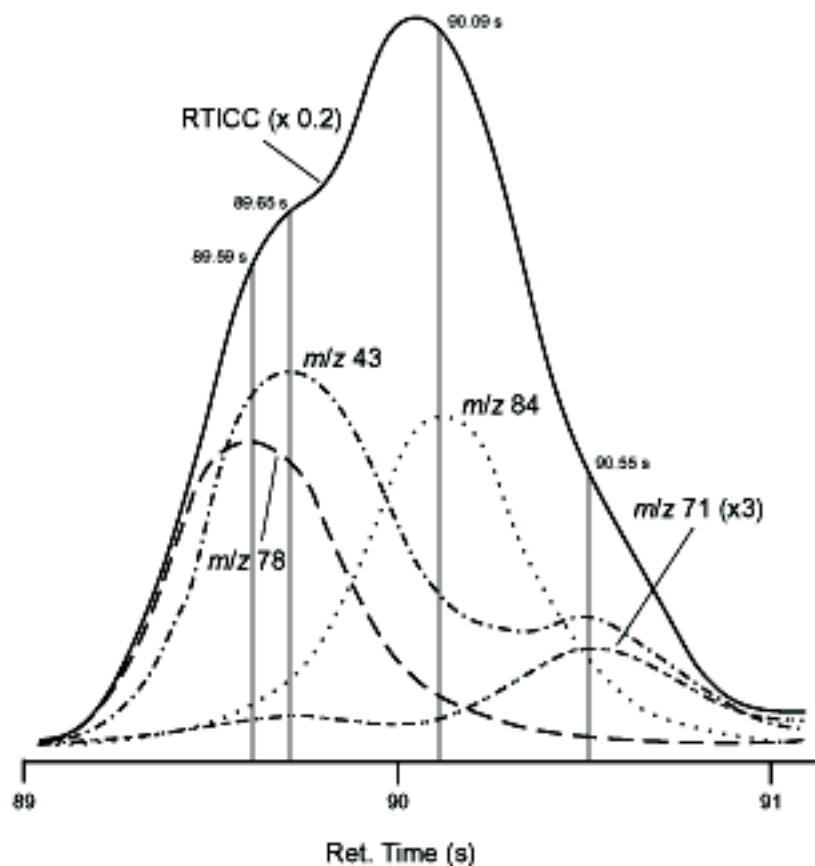


Figure 1.16. Complex chromatographic peak obtained from a 4-min fast GC analysis of naphtha. Individual ion chromatograms (mass chromatograms) indicate where four major components elute. Data were generated using Automated Unique Peak Find and Deconvolution software from a LECO Pegasus[®] II TOF mass spectrometer. (Data courtesy of LECO Corporation, St. Joseph, MI; adapted with permission)

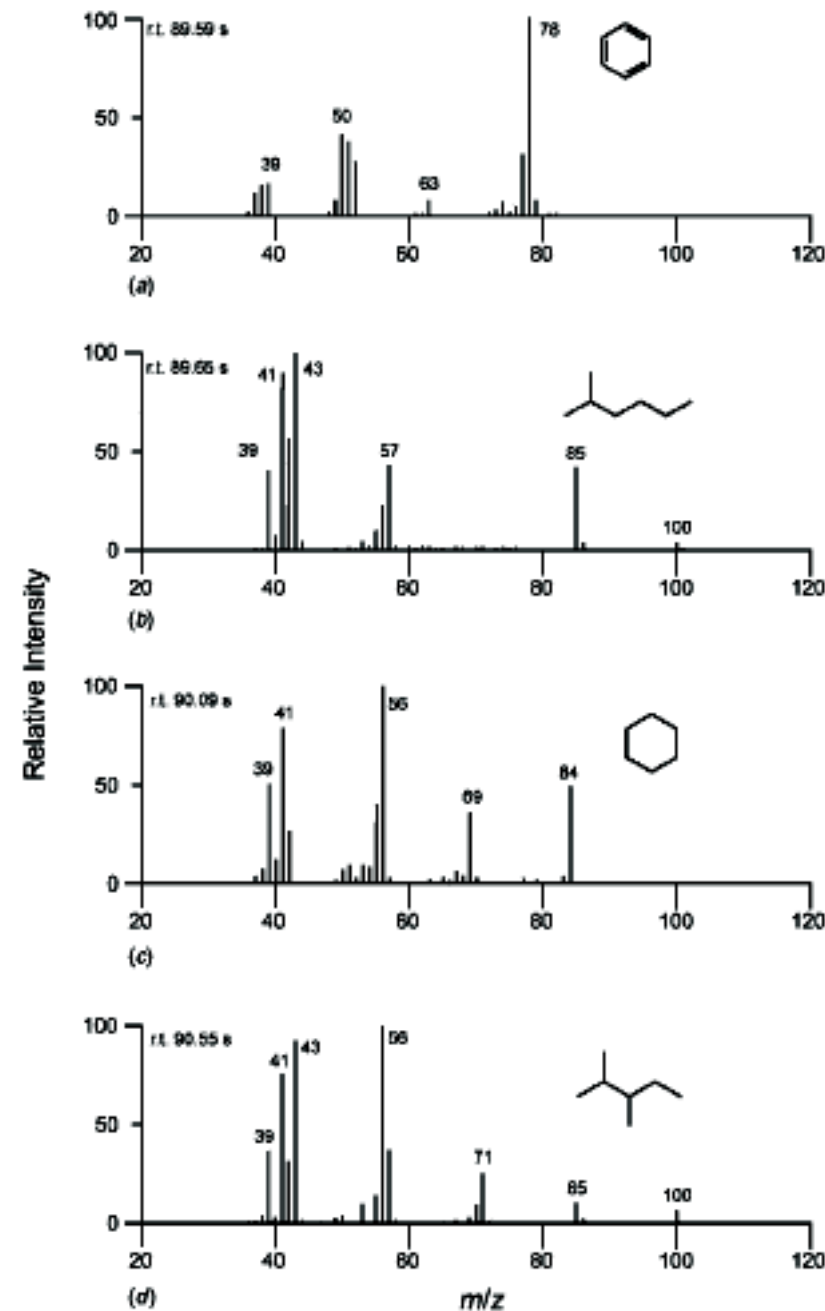


Figure 1.17. Mass spectra of four compounds eluting under the chromatographic peak shown in Figure 1.16. (a) Benzene, (b) 2-methylhexane, (c) cyclohexane, and (d) 2,3-dimethylpentane. (Data courtesy of LECO Corporation, St. Joseph, MI)

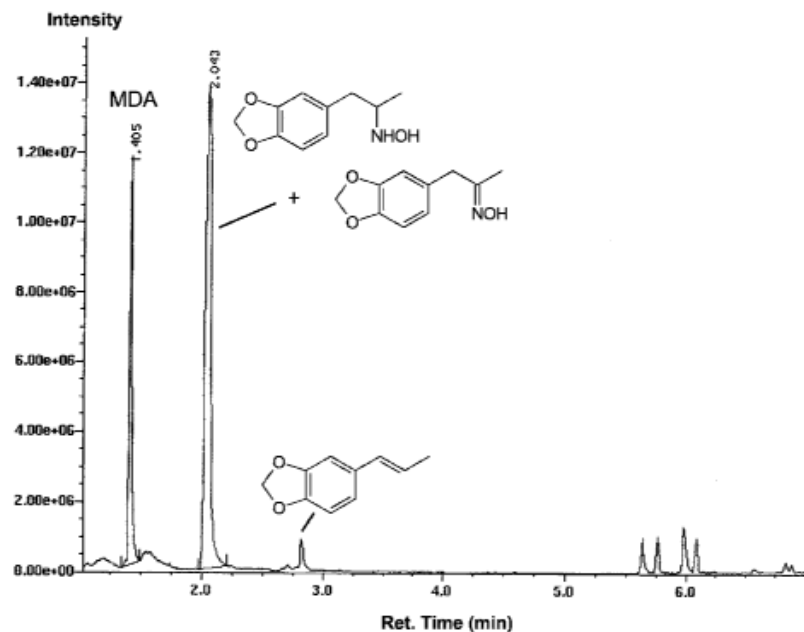


Figure 1.26. Reconstructed total ion current chromatogram (RTICC) generated from mass spectral data collected during analysis of an illicit drug sample.

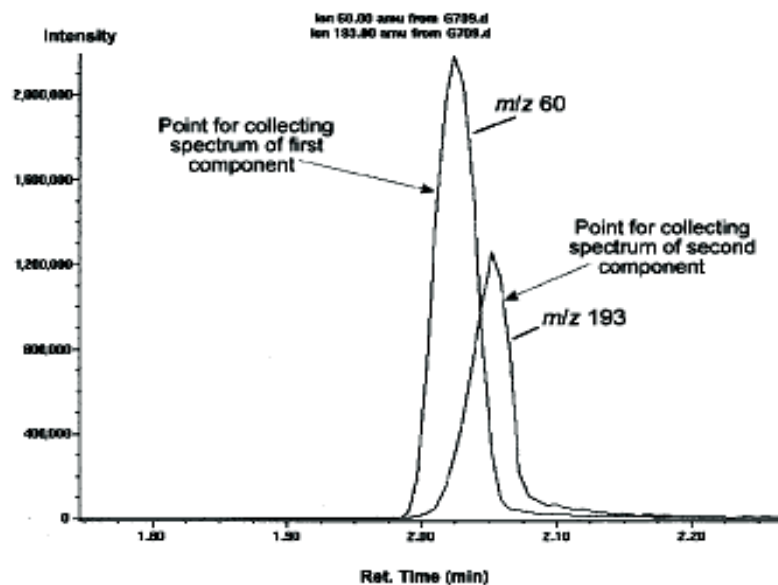


Figure 1.28. Mass chromatograms for m/z 60 and 193 generated from the data collected during the run shown in Figure 1.26. These chromatograms were used to generate acceptable spectra for each of the coeluting components (shown in Figures 1.27b and c).

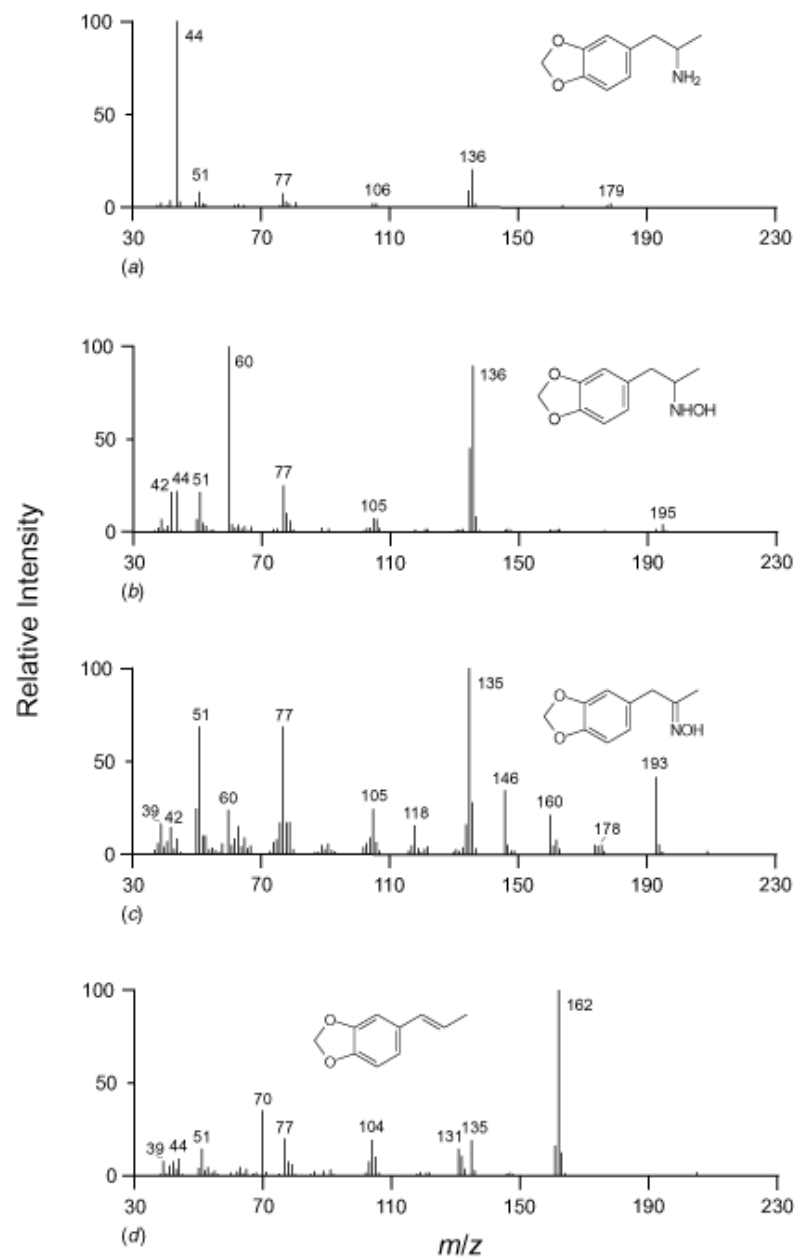


Figure 1.27. Mass spectra of four components found in the illicit drug sample whose RTICC is shown in Figure 1.26. (a) 3,4-Methylenedioxyamphetamine (MDA; r.t. 2.02 min), (b) *N*-hydroxy-MDA (r.t. 2.02 min), (c) 1-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-propanone oxime (r.t. 2.05 min), and (d) 1-(3,4-methylenedioxyphenyl)propene (r.t. 2.81 min).

Derivatizace

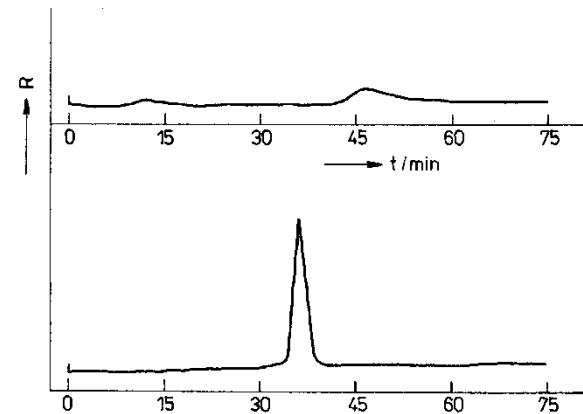
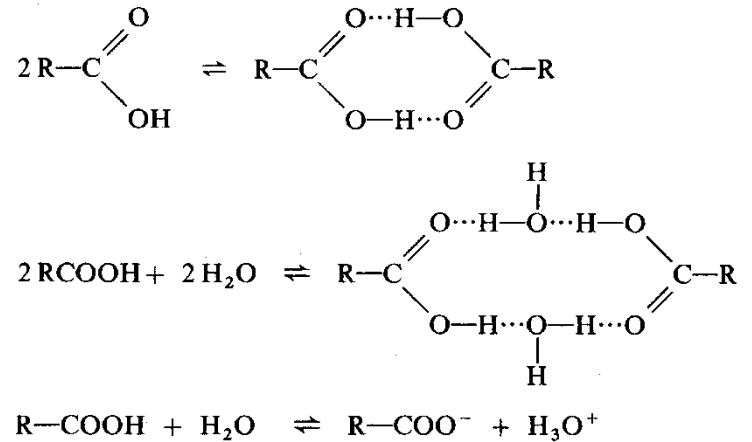
Zvýšení těkavosti (GC)

Snadnější identifikace
(dekarboxylacekyselin)

určení polohy dvojné vazby

Silylaceace

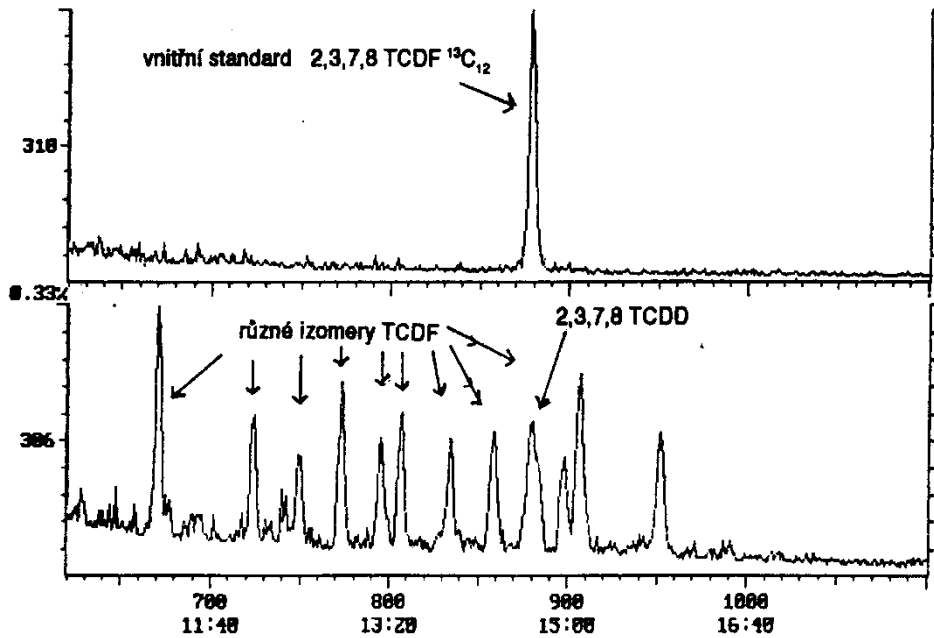
Alkylace



Obr. 5.1 Porovnání chromatogramu volného cholesterolu a jeho trimethylsilylderivátu na neupraveném nosiči se stacionární fází F-60

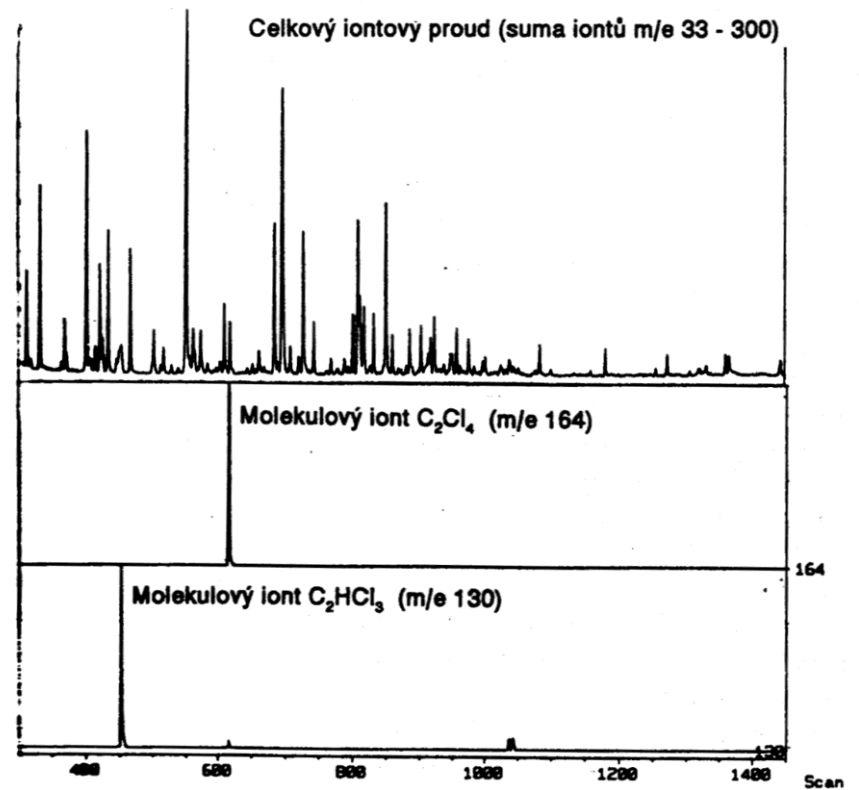
Analýza v SIM

Obr. 7: Chromatogram stanovení 2,3,7,8 tetrachloro-dibenzofuránu ve směsi s ostatními TCDF.



Obr. 6:

A) TIC chromatogram těkavých organických látek zakoncentrovaných z pražského vzduchu a signály molekulových iontů tetrachlorethylénu a trichlorethylénu ze stejného vzorku.



Kontaminace vzorků

“ghost” píky

“krvácení” kolony (bleeding)

Ftaláty (plasty)

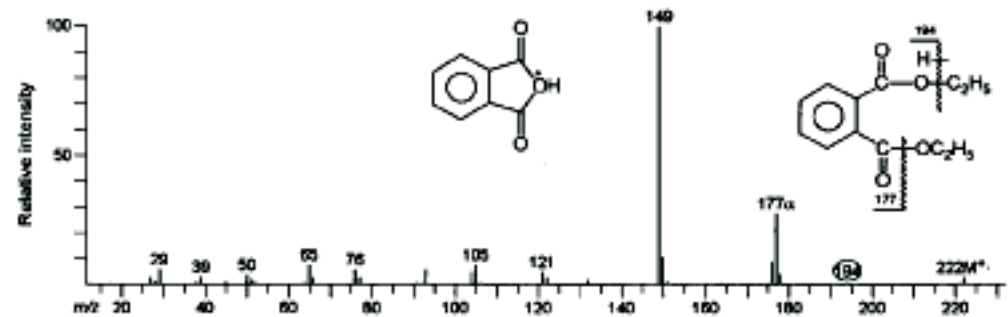


Figure 5.4. Mass spectrum of diethyl phthalate.

Analyzátor

Rozlišení

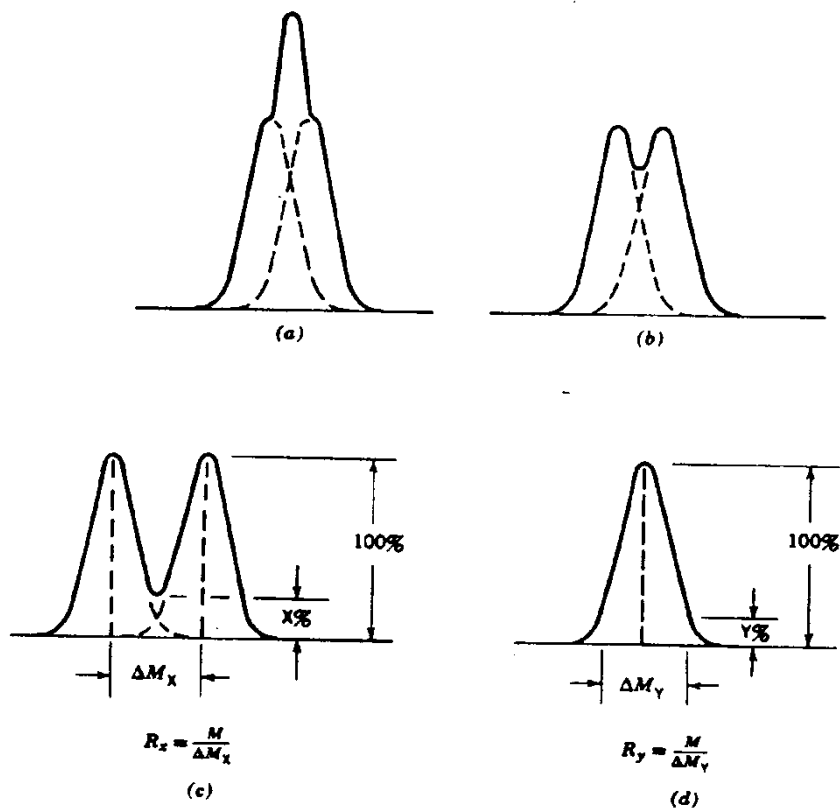
Přesné hmotnosti některých nuklidů.

Prvek	Isotop	Hmotnost
Vodík	1	1,0078252
Vodík	2	2,0140100
Uhlík	12	12,0000000
Uhlík	13	13,003354
Dusík	14	14,003074
Dusík	15	15,000110
Kyslík	16	15,99491415
Fluor	19	18,998405
Křemík	28	27,976927
Fosfor	31	30,973763
Síra	32	31,972074
Chlor	35	34,968855
Brom	79	78,918348
Jod	127	126,904352

pro ion	hmotnost	pro ion	hmotnost
H_2O^+	18,0106	$C_2H_6^+$	30,0469
OD^+	18,0090	CH_2O^+	30,0105
NH_4^+	18,0344	CH_4N^+	30,0344
$C_{10}H_{10}^+$	130,0783	$C_{43}H_{50}N_4O_6$	718,3730
$C_8H_6N_2^+$	130,0531	$C_{42}H_{46}N_4O_7$	718,3366

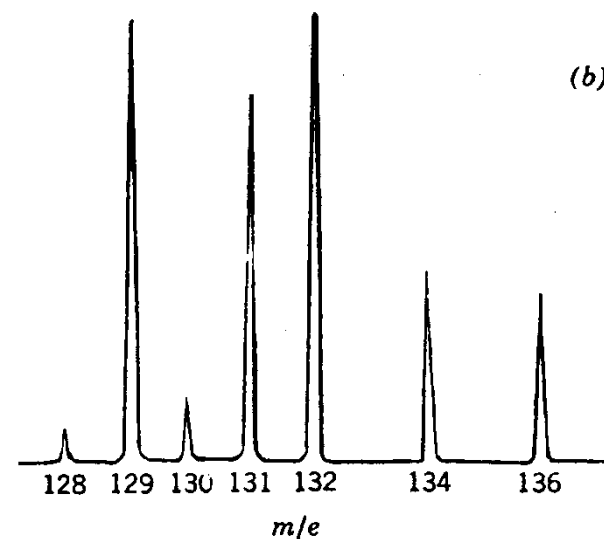
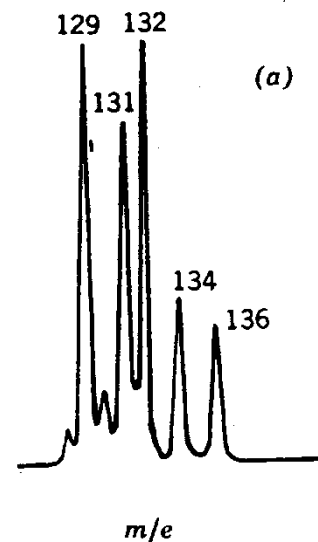
Tabulka 1: Relativní hmotnosti různých atomů a molekul měřené při nízkém a vysokém rozlišení hmotnostního spektrometru.

Vzorec	nízké rozlišení	vysoké rozlišení
1H	1	1,0078
^{12}C	12	12,0000
^{16}O	16	15,9949
$C_{20}H_{12}$	252	252,0936
$C_{19}H_{24}$	252	252,1872
$C_{18}H_{36}$	252	252,2808
$C_{17}H_{32}O$	252	252,2445
$C_{16}H_{28}O_2$	252	252,2082



Obrázek 3.1.1.

Rozlišovací schopnost hmotnostního spektrometru. (a) nerozlišený "součtový" pík; (b) dva právě rozlišitelné píky; (c) definice rozlišení překryvem; (d) definice rozlišení šířkou píku.



Hmotnostní spektrum isotopů xenonu při různém rozlišení. (a) $R = 130$; (b) $R = 500$

Kvadrupólový analyzátor

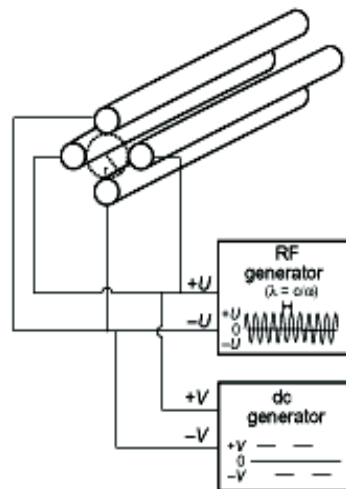
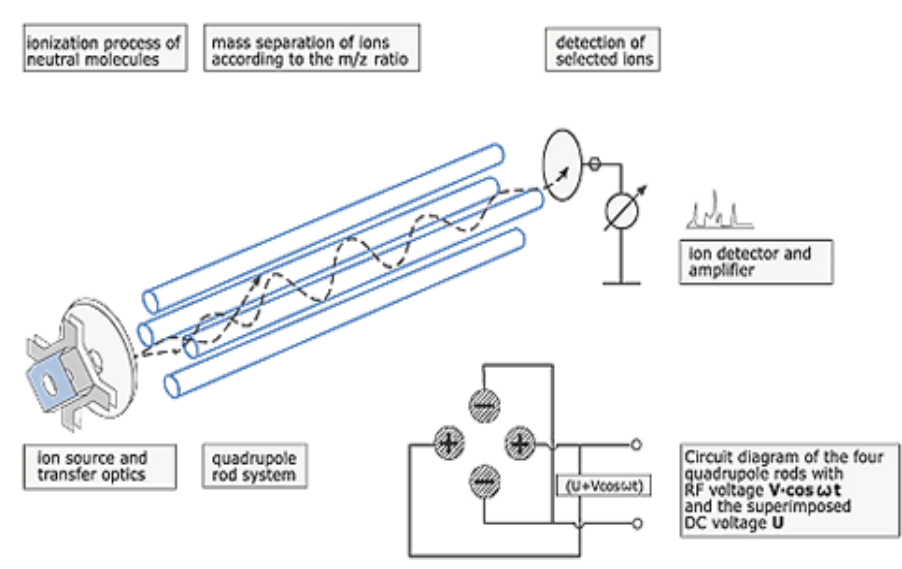
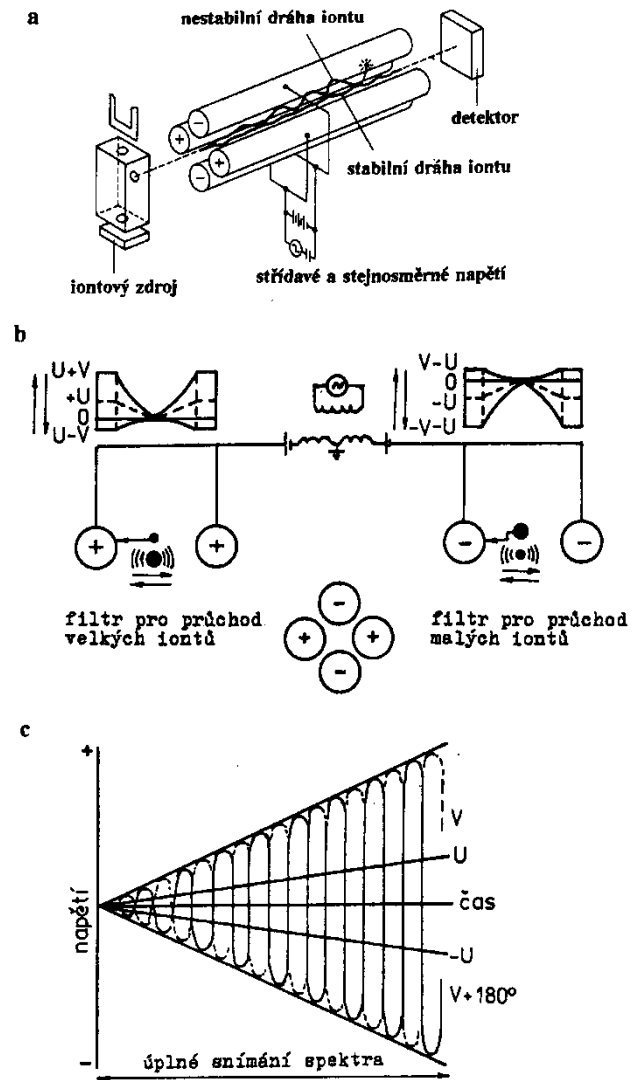


Figure 1.8. Transmission quadrupole analyzer. The RF generator produces a sinusoidal wave having a variable amplitude U and frequency ω that is held constant. The dc generator produces a voltage V that alternates in sign.



Obr. 125: a) Schema spektrometru s kvadrupólovým hmotnostním filtrem; b) funkce spárovaných tyčí během jednoho cyklu střídavého napětí; c) průběh stejnosměrného (U) a střídavého (V) napětí při snímání spektra

Tandemová MS (Q-Q-Q)

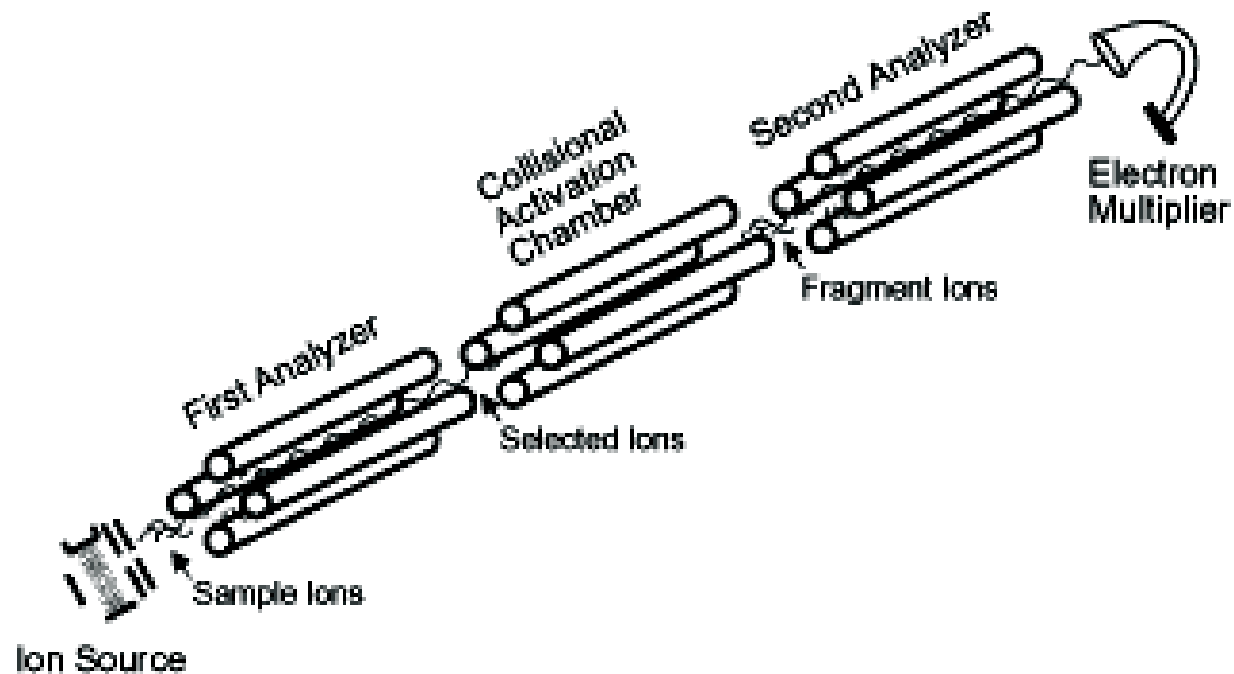
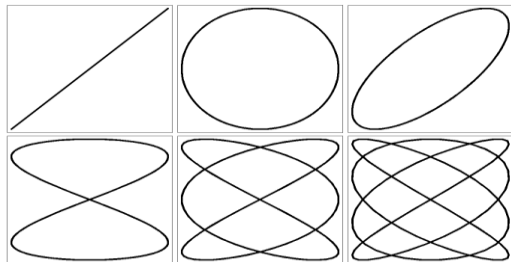


Figure 1.13. Triple-quadrupole (abbreviated QQQ) MS/MS in the mode for collecting product ion spectra. Voltages to the first analyzer are fixed to allow transmission of only a single m/z value. Collisions of these ions with an inert gas in the middle quadrupole cause fragmentation, the products of which are analyzed by scanning the second analyzer.

Ion trap (iontová past)



www

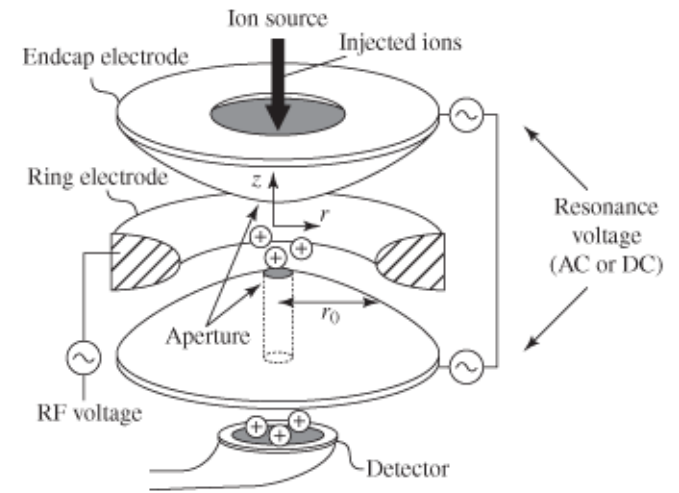


FIGURE 8.13 Quadrupole ion trap mass analyzer. (From Gross, J. H., *Mass Spectrometry: A Textbook*, Springer, Berlin, 2004. Reprinted with permission.)

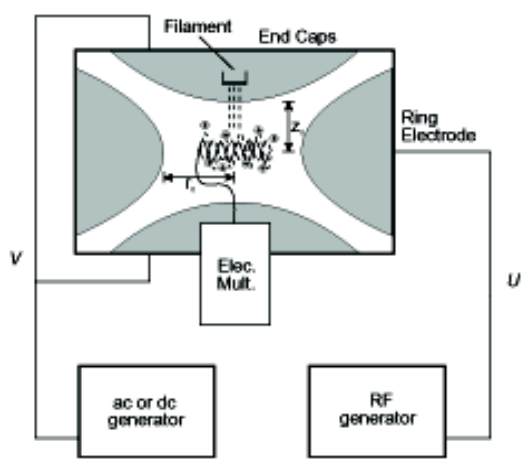


Figure 1.12. Quadrupole ion trap (QIT) mass spectrometer.

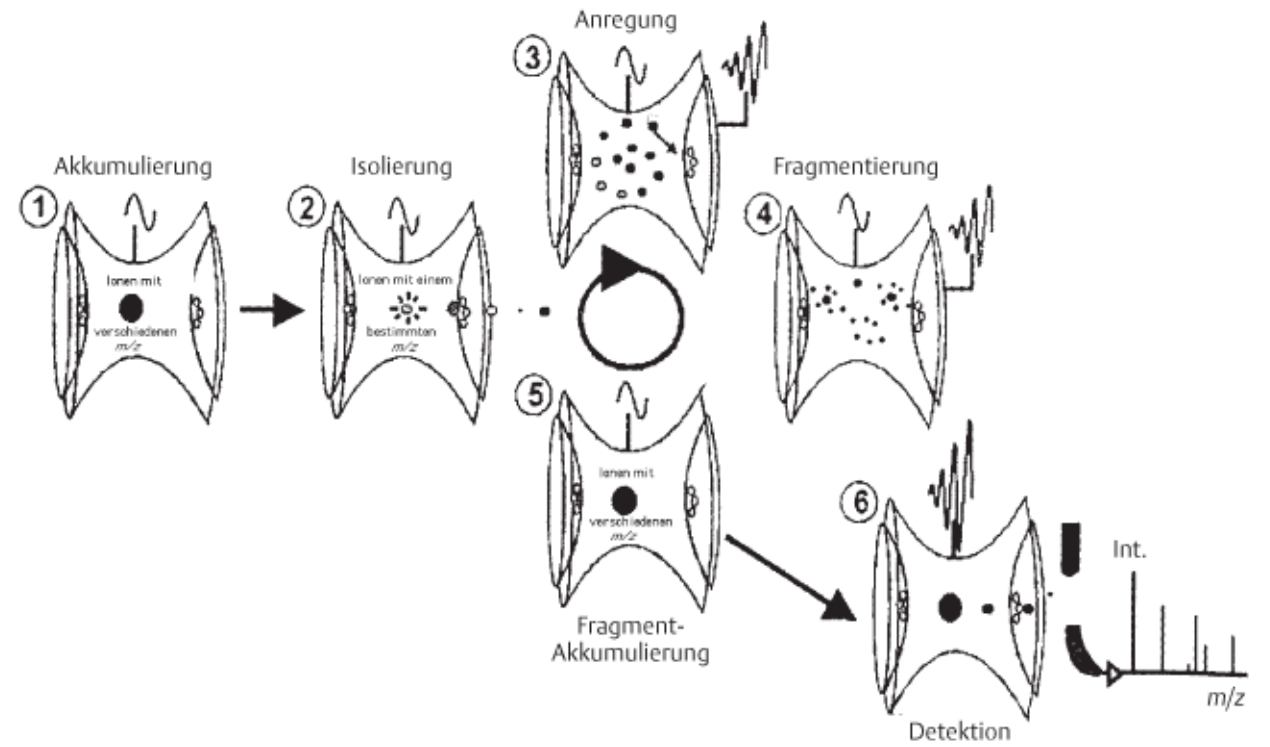


Abb. 4.62 Schematische Darstellung der Erzeugung eines ESI-MSⁿ-Spektrums (n ≠ 1) mit einer Quadrupol-Ionenfalle (mit freundlicher Genehmigung von Bruker-HP-Esquire-LC-Operation Manual)³⁸

Sektorový hmotnostní spektrometr

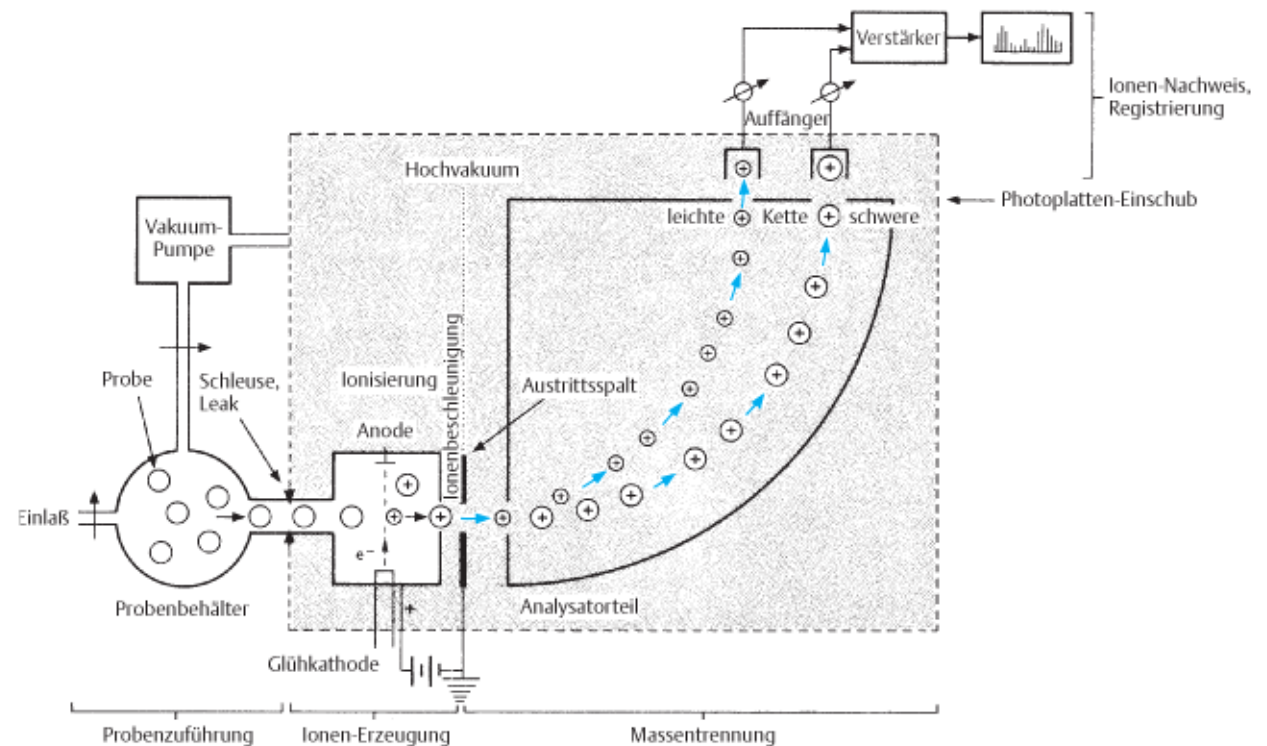


Abb. 4.1 Schematische Darstellung eines Massenspektrometers

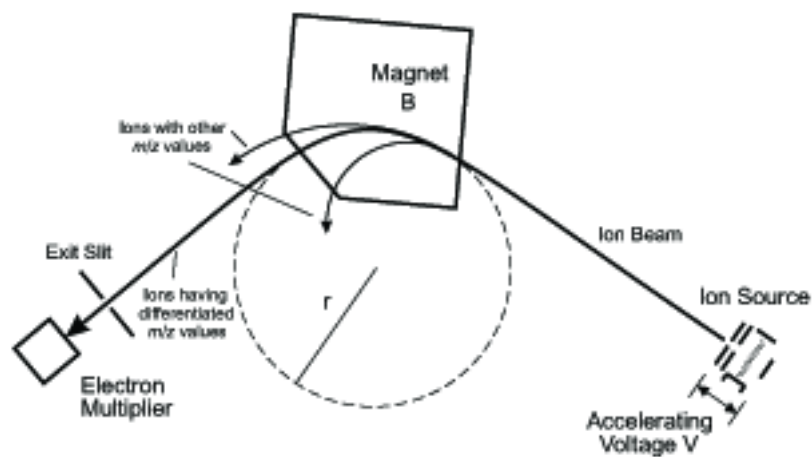


Figure 1.7. Magnetic sector mass spectrometer.

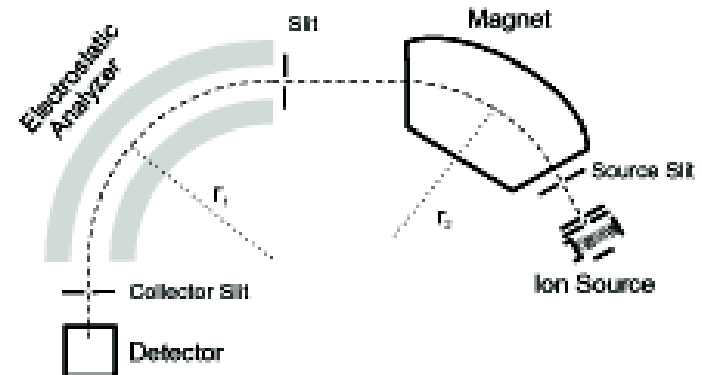


Figure 1.8. Double-focusing, high resolution mass spectrometer of the reverse Nier-Johnson geometry. The electrostatic analyzer focuses the kinetic energy of the ion beam as it emerges from the magnetic sector analyzer. This allows separation of m/z values that differ by less than 0.001. The m/z separation capability of the instrument is determined by the size of the slit openings.

Průletový analyzátor (TOF)

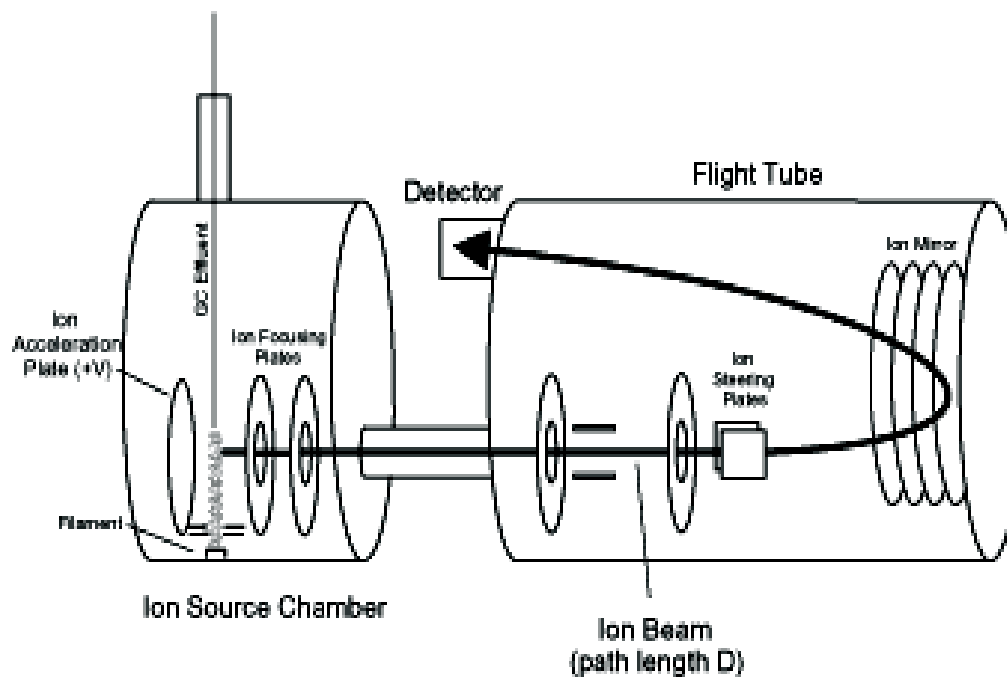


Figure 1.6. Reflection time-of-flight (TOF) mass spectrometer. (Adapted with permission. Copyright LECO Corporation, St. Joseph, MI)

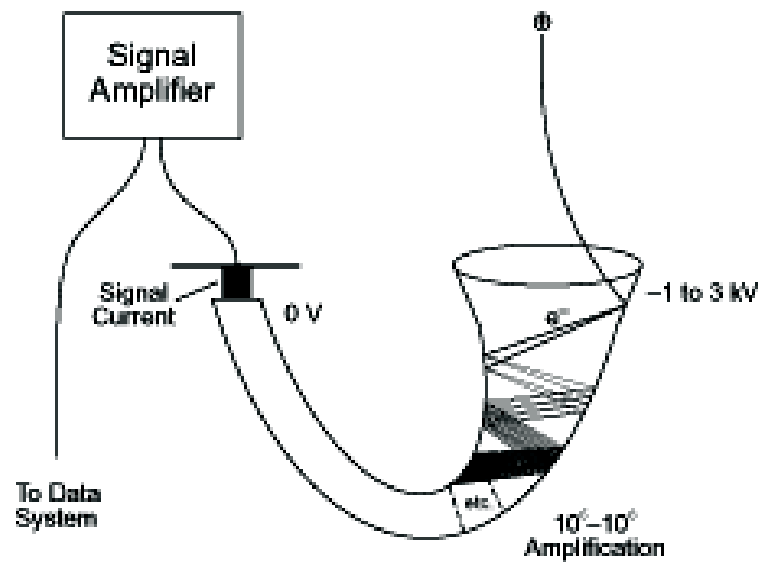
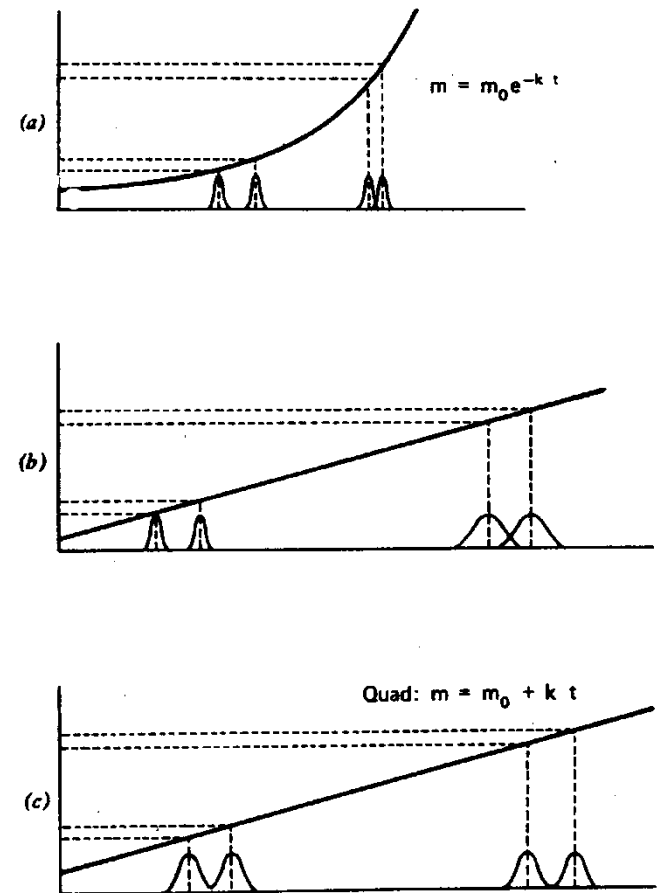


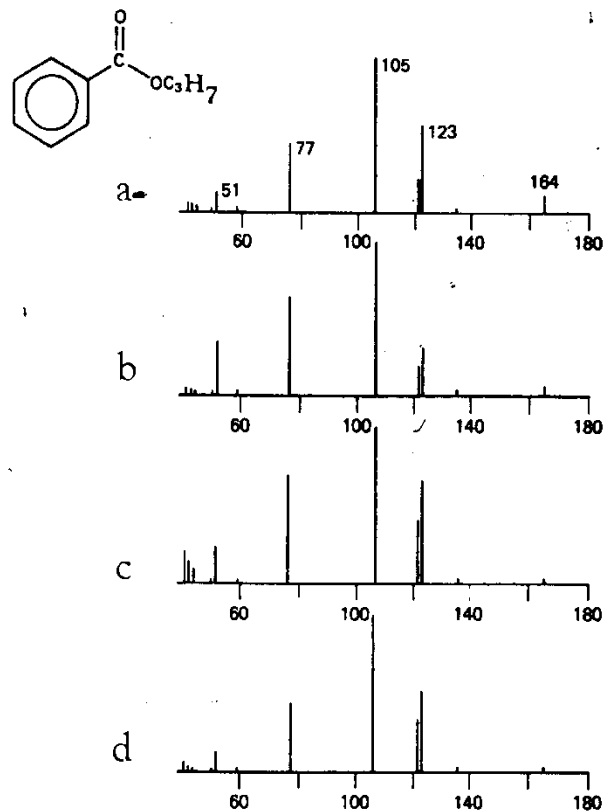
Figure 1.18. Continuous dynode electron multiplier detector.



Obrázek 8.2.

Relativní šířky píků při různých způsobech snímání spektra.

- a) - exponenciální rozvoj spektra-magnetický analyzátor;
- b) - elektronicky linearisované spektrum-magnetický anal.;
- c) - lineární rozvoj spektra-kvadrupólový analyzátor.



Obrázek 4.4.6.4.

Hmotnostní spektra (normalizovaná) benzoátu propylatého měřená při ionisaci elektronovým paprskem různými hmotnostními spektrometry.

- a - letový (TOF) analyzátor;
- b - kvadrupólový analyzátor;
- c - 90 ° magnetický analyzátor;
- d - analyzátor s dvojitým zaostřením v Nier-Johnsonově uspořádání.

Tab 2. Přehled obvyklých detekčních limitů při GC-MS analýze na různých typech hmotnostních spektrometrů (jako nastříknuté množství).

Typ přístroje	Rozlišení	Režim	Det. limit
kvadrupolový	600	scan	50 pg
kvadrupolový	600	SIM	0.5 pg
ion. past.	600	scan	2 pg
magnetický	10 000	SIM	0,05 pg

Tabulka VII. Srovnání vlastností analyzátorů používaných při hmotnostní spektrometrii

analyzátor	sektorový	kvadrupólový	iontová past	průletový	cyklotronová rezonance
rozišovací schopnost	> 100 000	$\Delta m/z \leq 1$ do $m/z = 4000$	<10 000	1000 - 15 000	$10^5 - 10^6$
horní mez m/z	2000 - 15 000	1000 - 4000	2000 - 10 000	> 500 000	~ 60 000
citlivost	střední	střední	vysoká	vysoká	vysoká
celkové využití iontů	nízké (5 - 10%)	nízké	vysoké	vysoké (90 - 100%)	vysoké
rychlost skenování	nižší	střední	vysoká	velmi vysoká	vysoká
přesnost m/z	vysoká	nižší	nižší	střední	vysoká
přesnost kvantit. analýzy	vysoká	vysoká	střední	nižší	nižší
pulzní mód	ne	ne	ne	ano	ano
možnost MS/MS v jednom analyzátoru	ne	ne	ano	ne	ano
kompatibilita s GC a HPLC	lze použít	velmi dobrá	velmi dobrá	off line	lze použít
vakuum	$10^{-5} - 10^{-6}$ Pa	$10^{-2} - 10^{-3}$ Pa	0,1 - 10 Pa	$\sim 10^{-3}$ Pa	$10^{-7} - 10^{-11}$ Pa
přibližná cena přístroje (v USD)	$\geq 250\ 000$	$\geq 120\ 000$	$\geq 120\ 000$	$\geq 80\ 000$	$\geq 500\ 000$

Hmotnostní defekt

$$E = \Delta mc^2$$

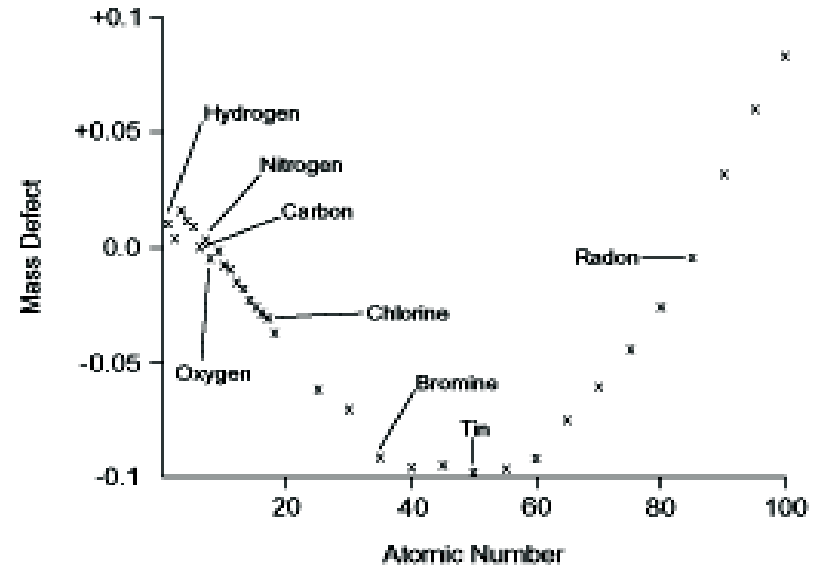


Figure 2.3. Mass defects for the elements.

Element	Nuclide	Nominal Mass	Exact Mass	Mass Defect
Hydrogen	H	1	1.0078	0.0078
Carbon	¹² C	12	12.0000	0.0000
Nitrogen	¹⁴ N	14	14.0031	0.0031
Oxygen	¹⁶ O	16	15.9949	-0.0051
Fluorine	¹⁹ F	19	18.9984	-0.0016
Sulfur	³² S	32	31.9721	-0.0279
Chlorine	³⁵ Cl	35	34.9689	-0.0311

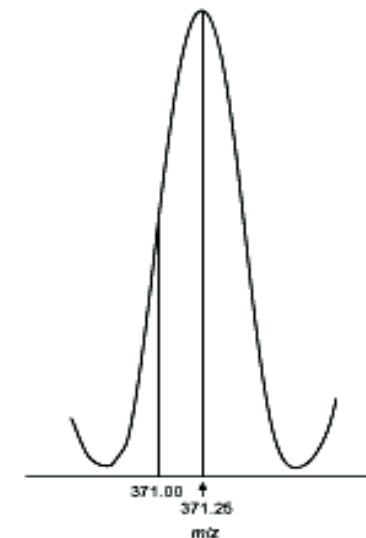


Figure 2.4. Mass spectral peak for $(C_{22}H_{32}O_2Si)^+$ at $\Delta M \sim 1$, showing the effect of the mass $(C_{22}H_{32}O_2Si)$ defect on maximum intensity.

Interpretace hmotnostních spekter

TABULKA 3.1.

Přirodní zastoupení izotopů některých běžných prvků.

Prvek	Isotop	Zastoupení (%)	Prvek	Isotop	Zastoupení (%)
Vodík	1	99,985	Bor	10	19,6
Vodík	2	0,015	Bor	11	80,4
Uhlík	12	98,89	Dusík	14	99,63
Uhlík	13	1,11	Dusík	15	0,37
Kyslík	16	99,759	Fluor	19	100,000
Kyslík	17	0,037	Sodík	23	100,000
Kyslík	18	0,204	Křemík	28	92,21
Fosfor	31	100,000	Křemík	29	4,70
Chlor	35	75,53	Křemík	30	3,09
Chlor	37	24,47	Síra	32	95,0
Brom	79	50,54	Síra	33	0,76
Brom	81	49,46	Síra	34	4,22
Jod	127	100,000	Síra	36	0,014

Table 2.1. Natural isotopic abundances of common elements.*

Element	A		A + 1		A + 2		Element type
	Mass	%	Mass	%	Mass	%	
H	1	100	2	0.015			"A"
C	12	100	13	1.1 ^b			"A + 1"
N	14	100	15	0.37			"A + 1"
O	16	100	17	0.04	18	0.20	"A + 2"
F	19	100					"A"
Si	28	100	29	5.1	30	3.4	"A + 2"
P	31	100					"A"
S	32	100	33	0.79	34	4.4	"A + 2"
Cl	35	100			37	32.0	"A + 2"
Br	79	100			81	97.3	"A + 2"
I	127	100					"A"

*Weastra and Audi (1986).

^b1.1 ± 0.02, depending on source.

Table 2.2. Isotopic contributions for carbon and hydrogen. If the abundance of the peak A is 100 (after correction for isotopic contributions to it), then its isotopic contributions will be:

	(A + 1)	(A + 2)		(A + 1)	(A + 2)	(A + 3)
C ₁	1.1	0.00	C ₁₆	18	1.5	0.1
C ₂	2.2	0.01	C ₁₇	19	1.7	0.1
C ₃	3.3	0.04	C ₁₈	20	1.9	0.1
C ₄	4.4	0.07	C ₁₉	21	2.1	0.1
C ₅	5.5	0.12	C ₂₀	22	2.3	0.2
C ₆	6.6	0.18	C ₂₁	24	2.8	0.2
C ₇	7.7	0.25	C ₂₂	26	3.3	0.3
C ₈	8.8	0.34	C ₂₃	29	3.9	0.3
C ₉	9.9	0.44	C ₂₄	31	4.5	0.4
C ₁₀	11.0	0.54	C ₂₅	33	5.2	0.5
C ₁₁	12.1	0.67	C ₂₆	36	7.2	0.9
C ₁₂	13.2	0.80	C ₂₇	44	9.4	1.3
C ₁₃	14.3	0.94	C ₂₈	55	15	2.6
C ₁₄	15.4	1.1	C ₂₉	66	21	4.6
C ₁₅	16.5	1.3	C ₁₀₀	110	60	22

For each additional element present, add per atom:

(A + 1): N, 0.37; O, 0.04; Si, 5.1; S, 0.79.

(A + 2): O, 0.20; Si, 3.4; S, 4.4; Cl, 32.0; Br, 97.3.

Typical values for (A + 4): C₂₅, 0.02; C₄₉, 0.13; C₁₀₀, 5.7.

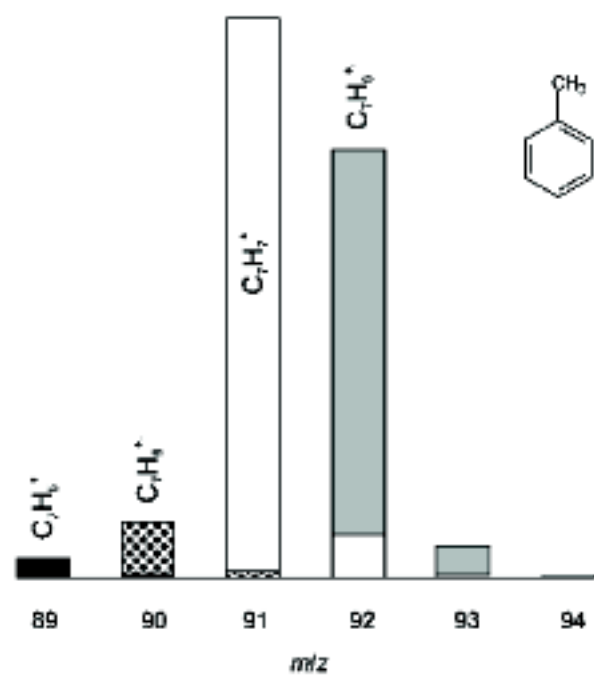


Figure 2.10. Overlapping peak clusters with contributions from ^{13}C only; the M^{++} region from the mass spectrum of toluene.

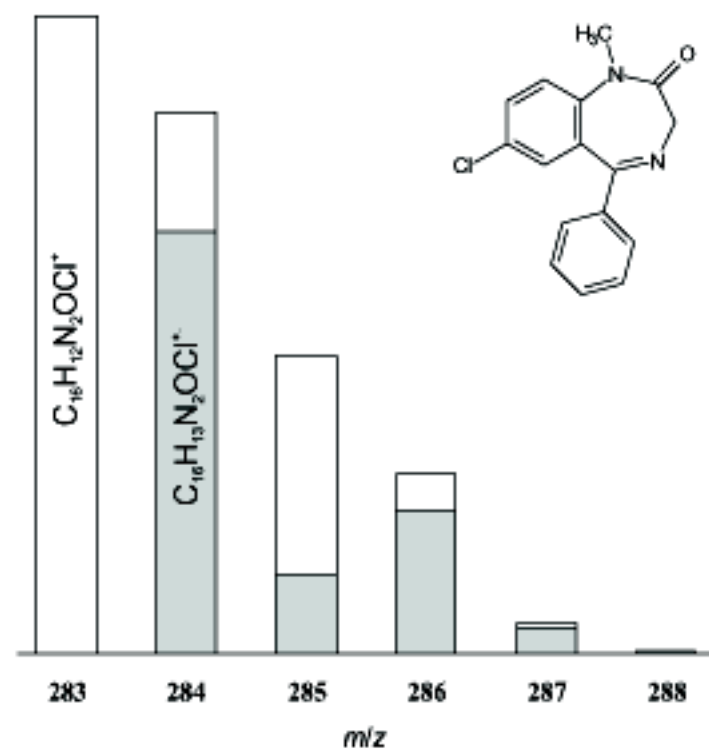
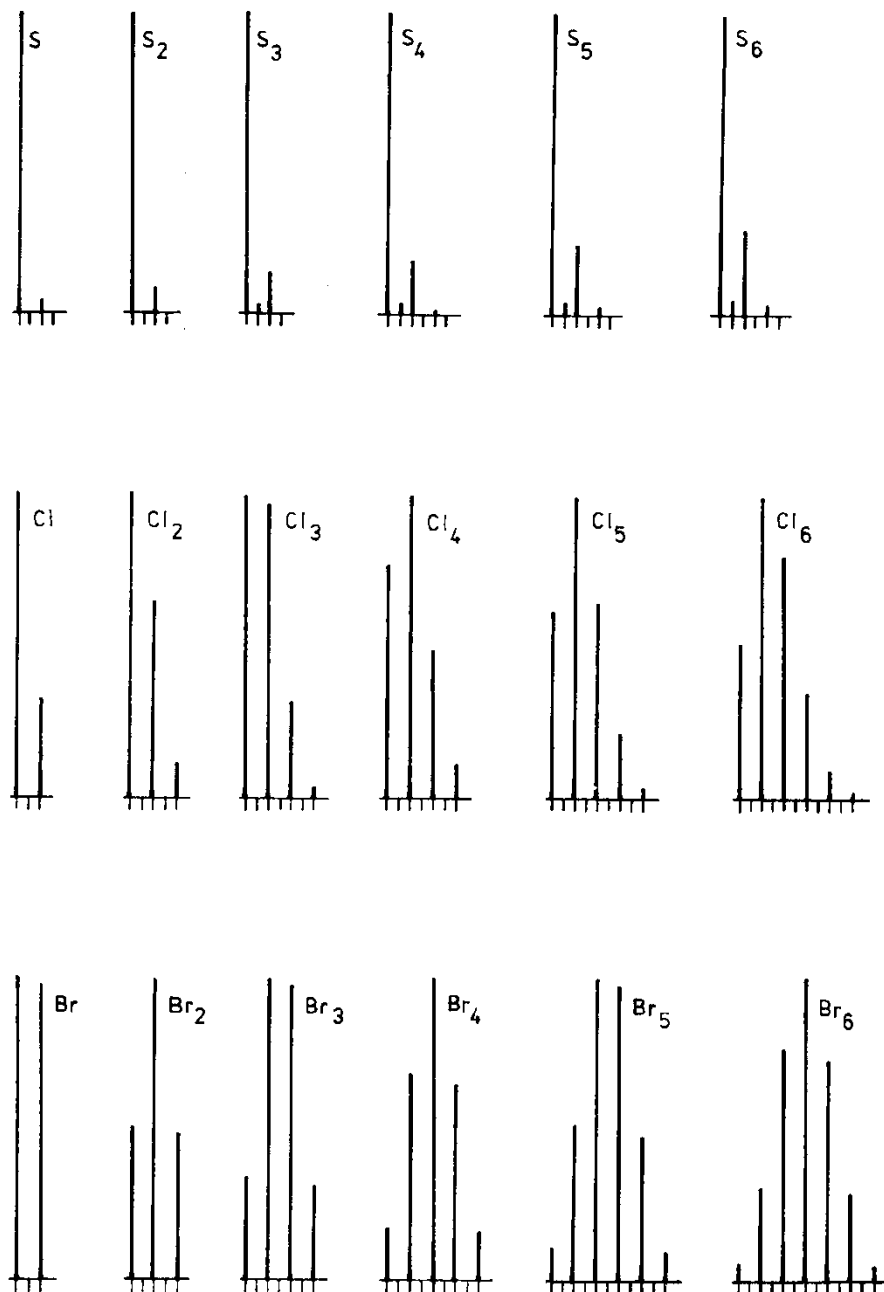


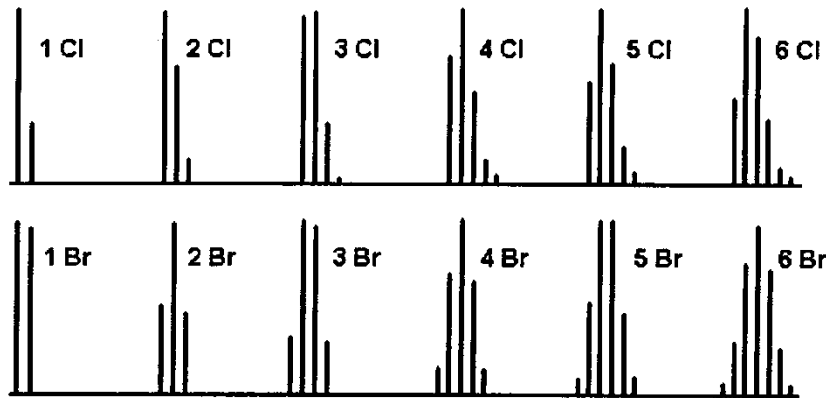
Figure 2.14. Overlapping peak clusters with contributions from several isotopes; the M^{++} region from the mass spectrum of diazepam.

Izotopový pattern



Pomerné zastúpenie izotopov síry, chlóru a brómu

Izotopový pattern



Obr.12.12 Vypočítaný izotopový vzor pre molekuly s rôznym počtom atómov chlóru a brómu

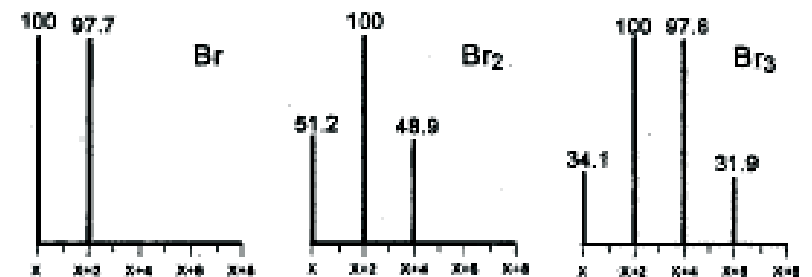
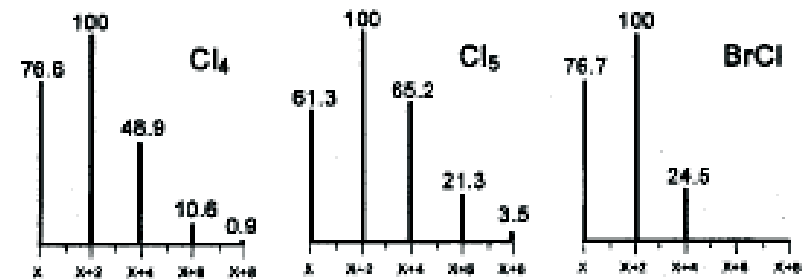
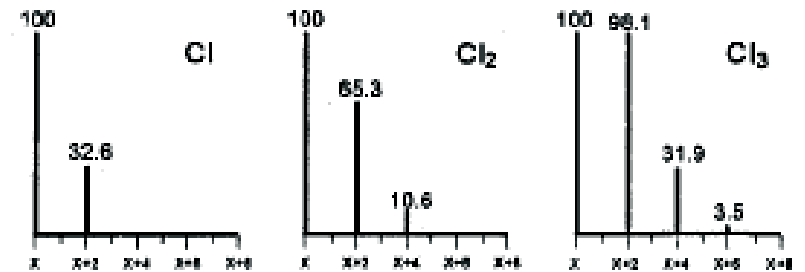
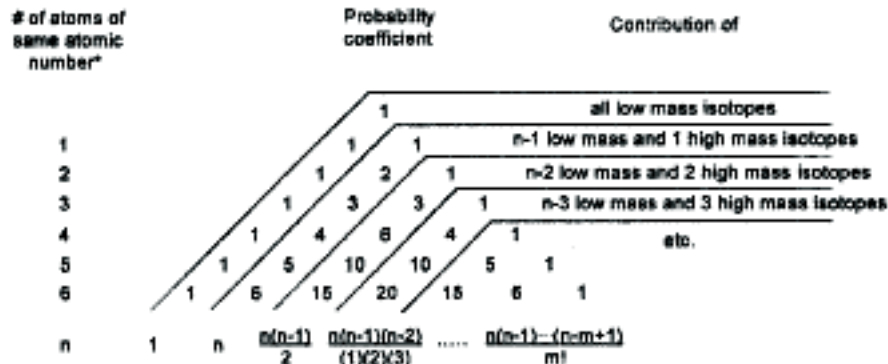


Figure 2.6. Peak intensities for some isotope clusters containing Br and Cl.



*Assuming the element has only two isotopes contributing to isotope peak ratios.

Figure 2.9. Binomial expansion (Pascal's triangle).

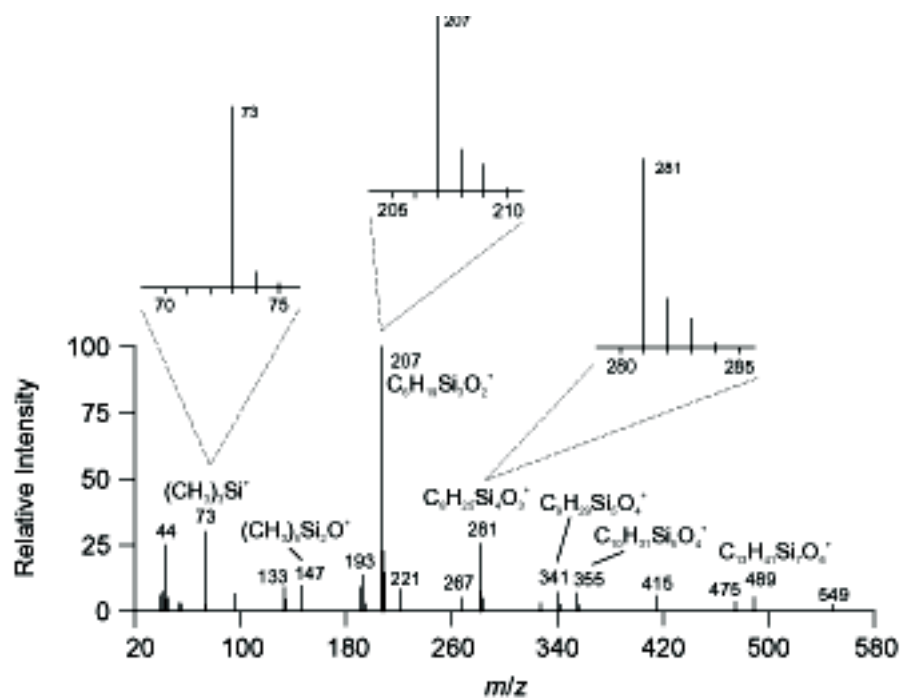


Figure 2.11. Mass spectrum of background from a GC/MS run with the GC oven at 260°C. The peak clusters beginning at m/z 73, 207, and 281 have been expanded to emphasize the contributions of higher mass isotopes of Si.

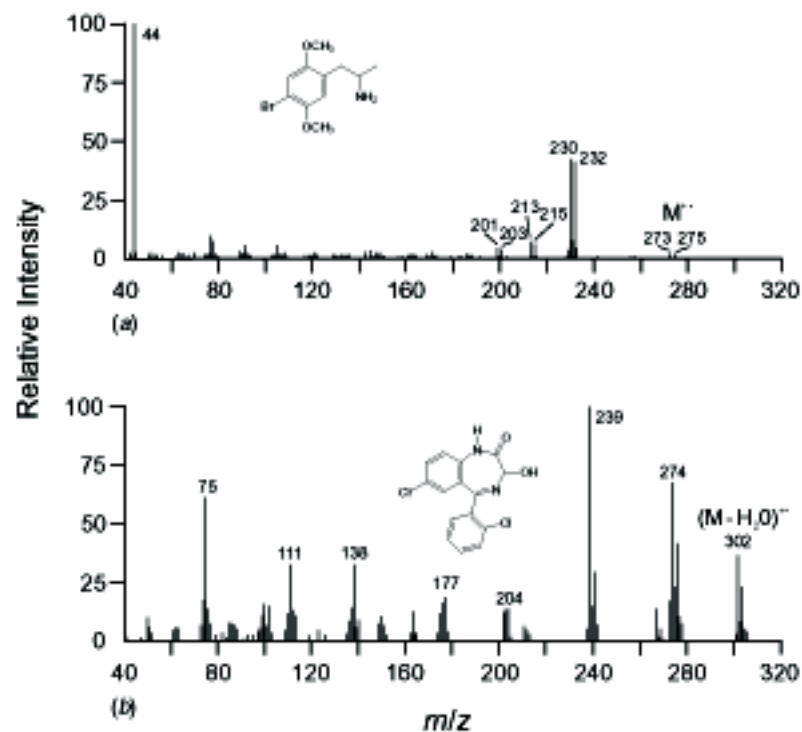
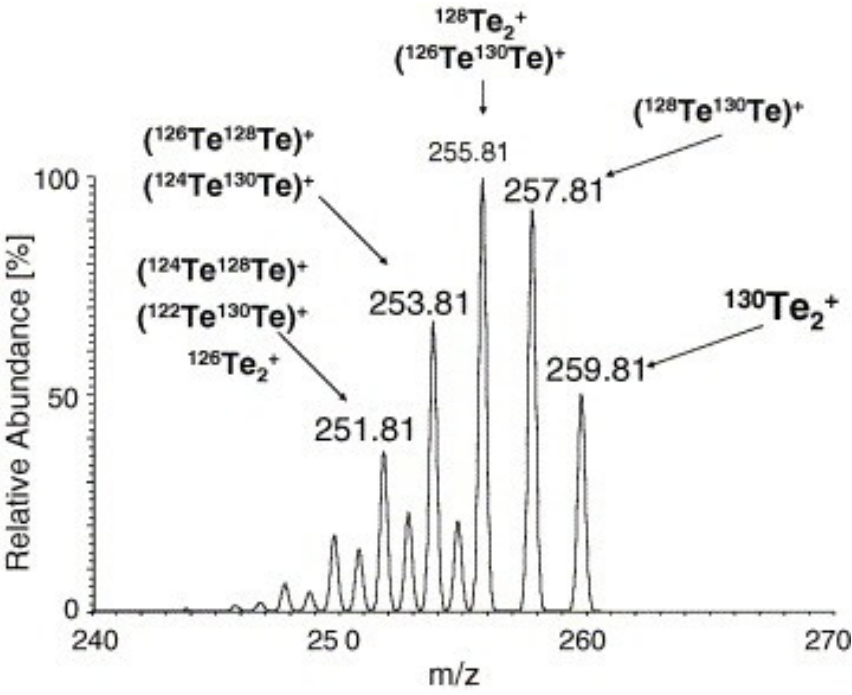
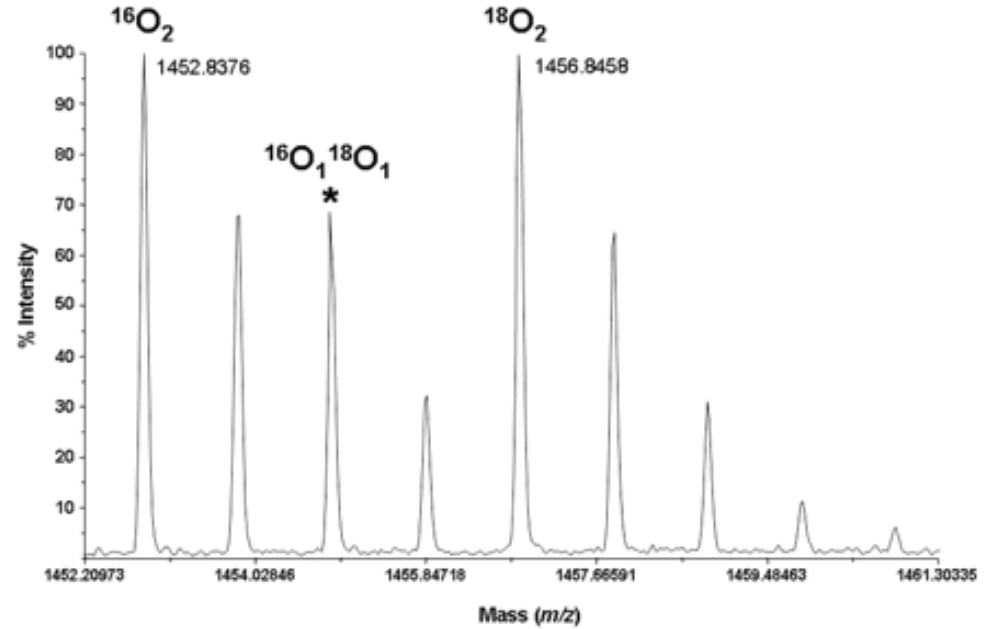
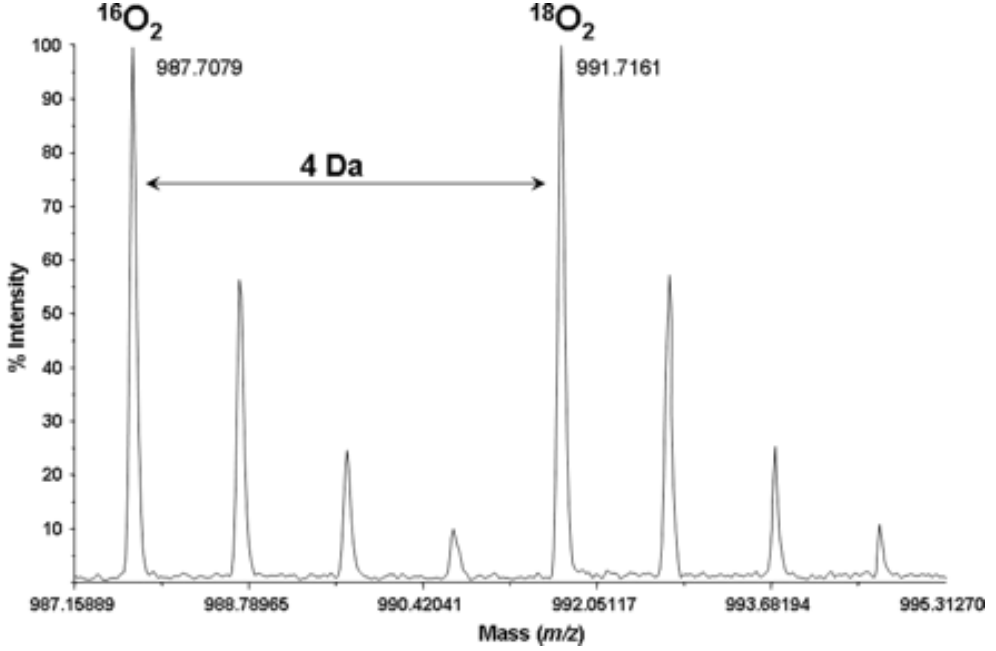


Figure 2.7. Mass spectra of (a) 4-bromo-2,5-dimethoxyamphetamine and (b) lorazepam showing the presence of Cl and Br in the clusters at high m/z values.

Značené proteiny

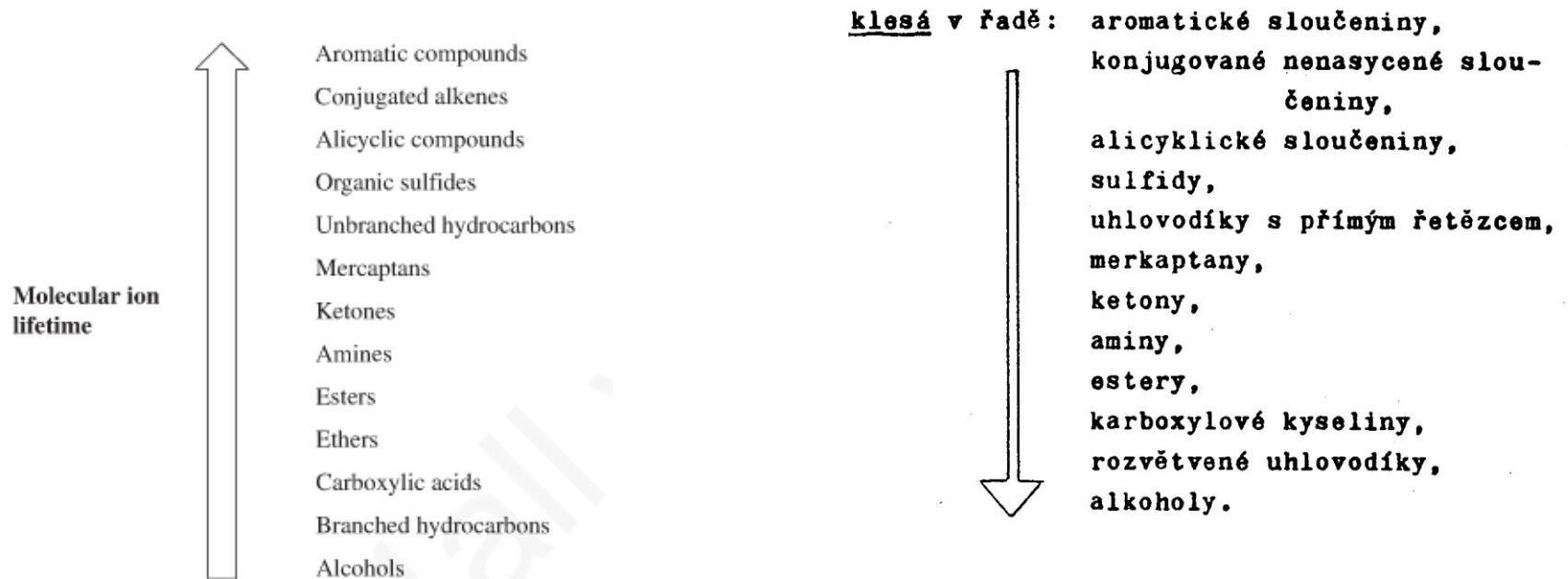


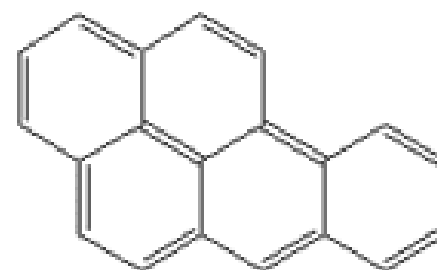
Te2



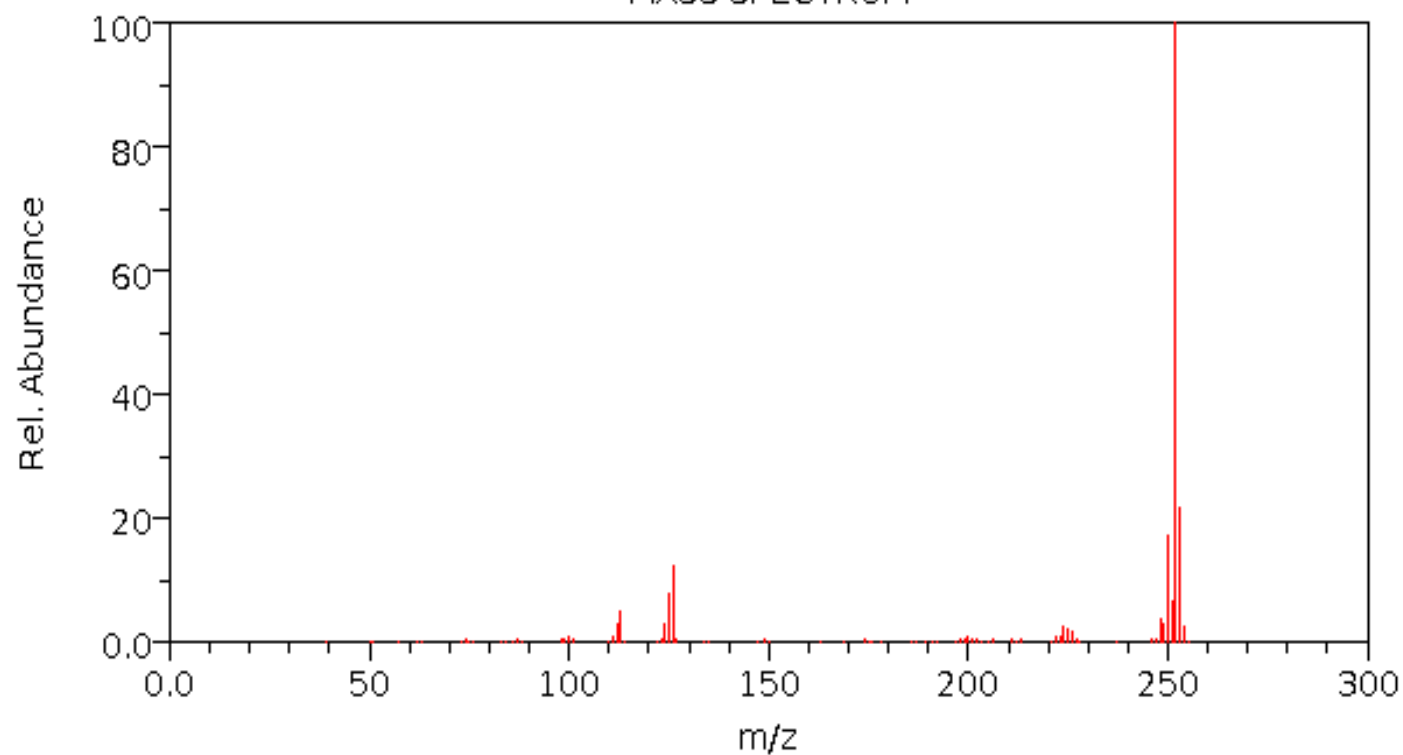
Stabilita molekulového píku

Molekulový ion je stabilizován rezonancí (viz. PAHs)





Benzo[a]pyrene
MASS SPECTRUM



Dusíkové pravidlo:

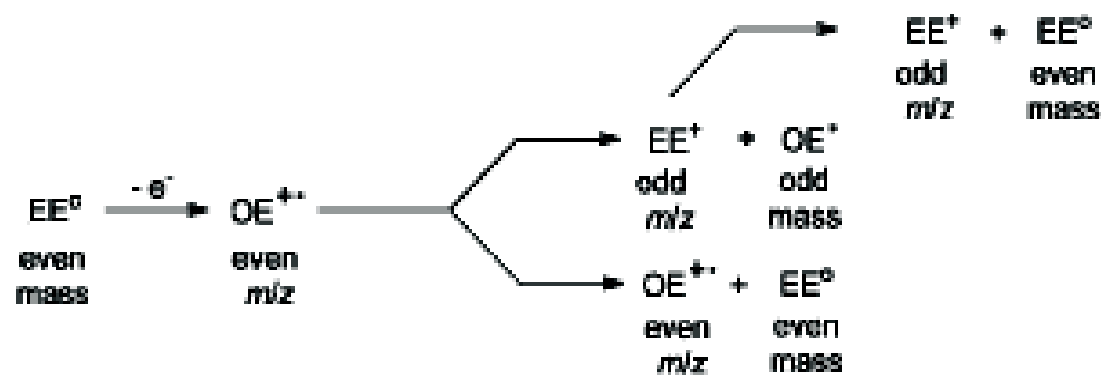
lichý počet dusíků v molekule = lichá molekulová hmotnost

Platí pro molekuly běžných prvků
(C, H, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br, I).

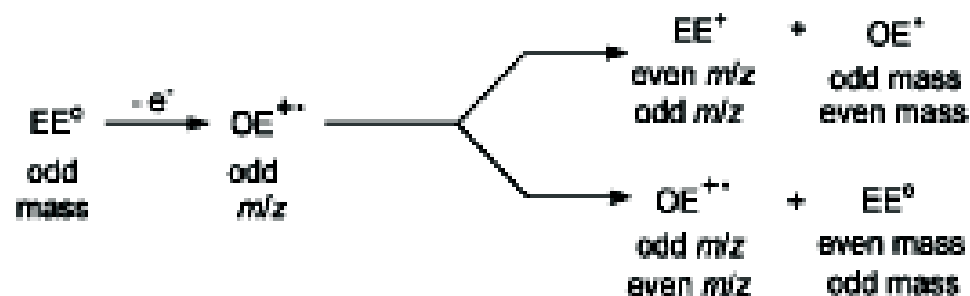
Dusík je jediný z těchto prvků který
má sudé atomové číslo a lichou
vaznost.

H ₂ O,	<i>m/z</i> 18;
CH ₄ ,	<i>m/z</i> 16;
C ₂ H ₂ ,	<i>m/z</i> 26;
CH ₃ OH,	<i>m/z</i> 32;
CClF ₃ ,	<i>m/z</i> 104;
C ₆ H ₅ OH,	<i>m/z</i> 94;
C ₁₇ H ₃₅ COOH,	<i>m/z</i> 284;
cholesterol, C ₂₇ H ₄₆ O,	<i>m/z</i> 386;
H ₂ NNH ₂ ,	<i>m/z</i> 32; and
aminopyridine, C ₅ H ₆ N ₂ ,	<i>m/z</i> 94.

NH ₃ ,	<i>m/z</i> 17;
C ₂ H ₅ NH ₂ ,	<i>m/z</i> 45; and
quinoline, C ₉ H ₇ N,	<i>m/z</i> 129.



(a)



(b)

Figure 3.6. Application of the nitrogen rule to the ionization and fragmentation of even- and odd-mass molecules. (a) Fragmentation of an even-mass M^{++} containing no N atoms leads to EE^+ fragments having odd m/z values and OE^{++} fragments having even m/z values. (b) The m/z values for odd- and even-electron fragments that result from an odd-mass M^{++} are less predictable. (From Sparkman and Watson, 2002.)

Cykly a násobné vazby

Index nenasyčenosti (nedostatek vodíku), i

Číslo, jehož hodnota označuje počet kruhů a (nebo) dvojných vazeb (trojná vazba se počítá jako dvě dvojně vazby) přítomných v molekule známého molekulového vzorce. Vypočítá se podle vztahu

$$i = \frac{(2n_C + 2) - n_H}{2}$$

kde n_C a n_H je počet atomů uhlíku, resp. vodíku v molekule.

Box 2.1. Rings plus Double Bonds ($r + db$)

For the general formula $C_xH_yN_zO_w$

(more general case $C_xI_yJ_zW_w$, where $I = H, F, Cl, Br, I$; $J = O, S$; $W = N, P$; and $W = C, Si$, etc.)

Total rings plus double bonds = $x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1$

For an even-electron ion (see Section 3.2), the true value will be followed by " $\frac{1}{2}$ "

Examples:

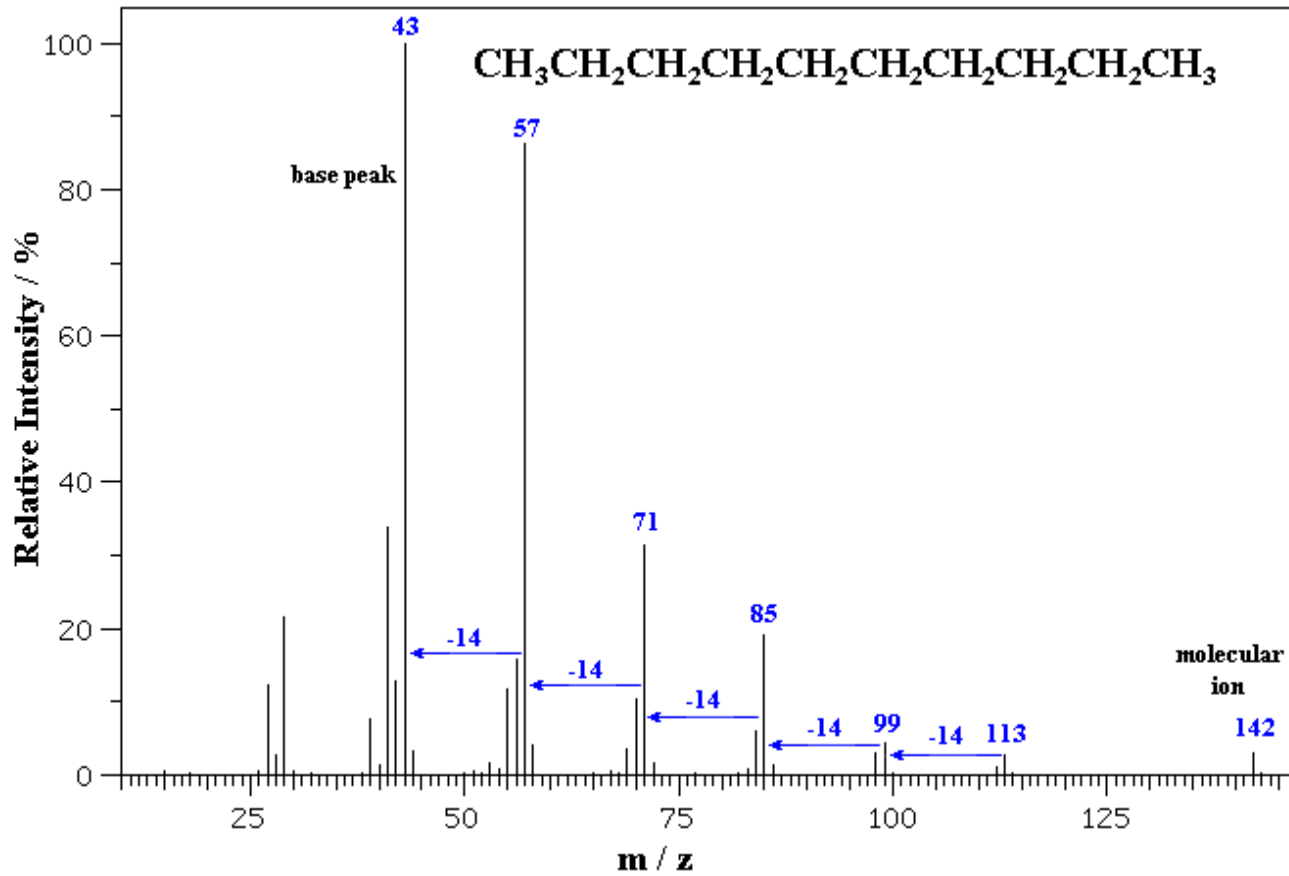
C_5H_5N : rings plus double bonds = $5 - 2.5 + 0.5 + 1 = 4$

For example, pyridine⁺ (odd-electron)

C_7H_6O : rings plus double bonds = $7 - 2.5 + 1 = 5.5$

For example, $C_6H_5CO^+$, benzoyl (even-electron)

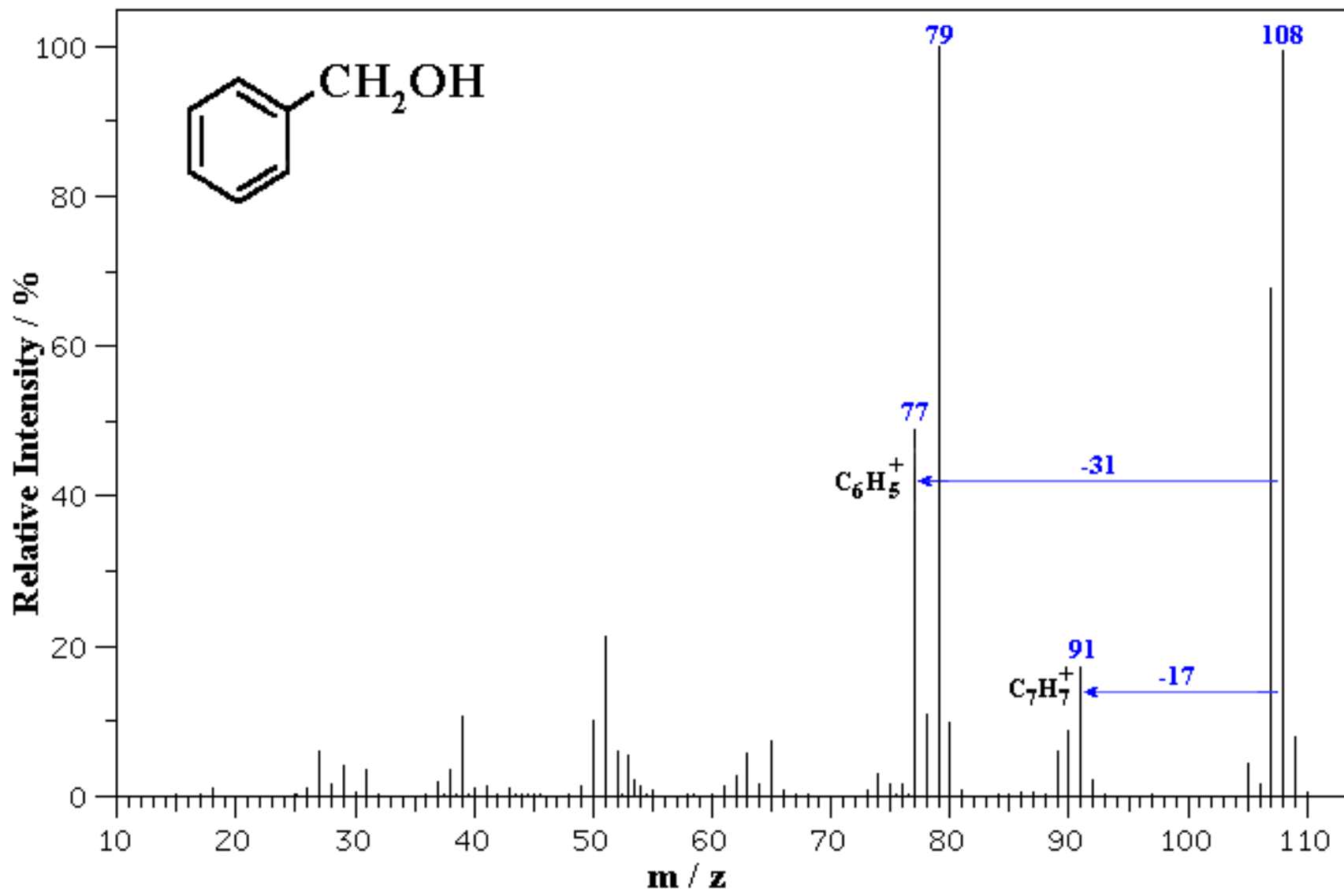
Fragmentové ionty

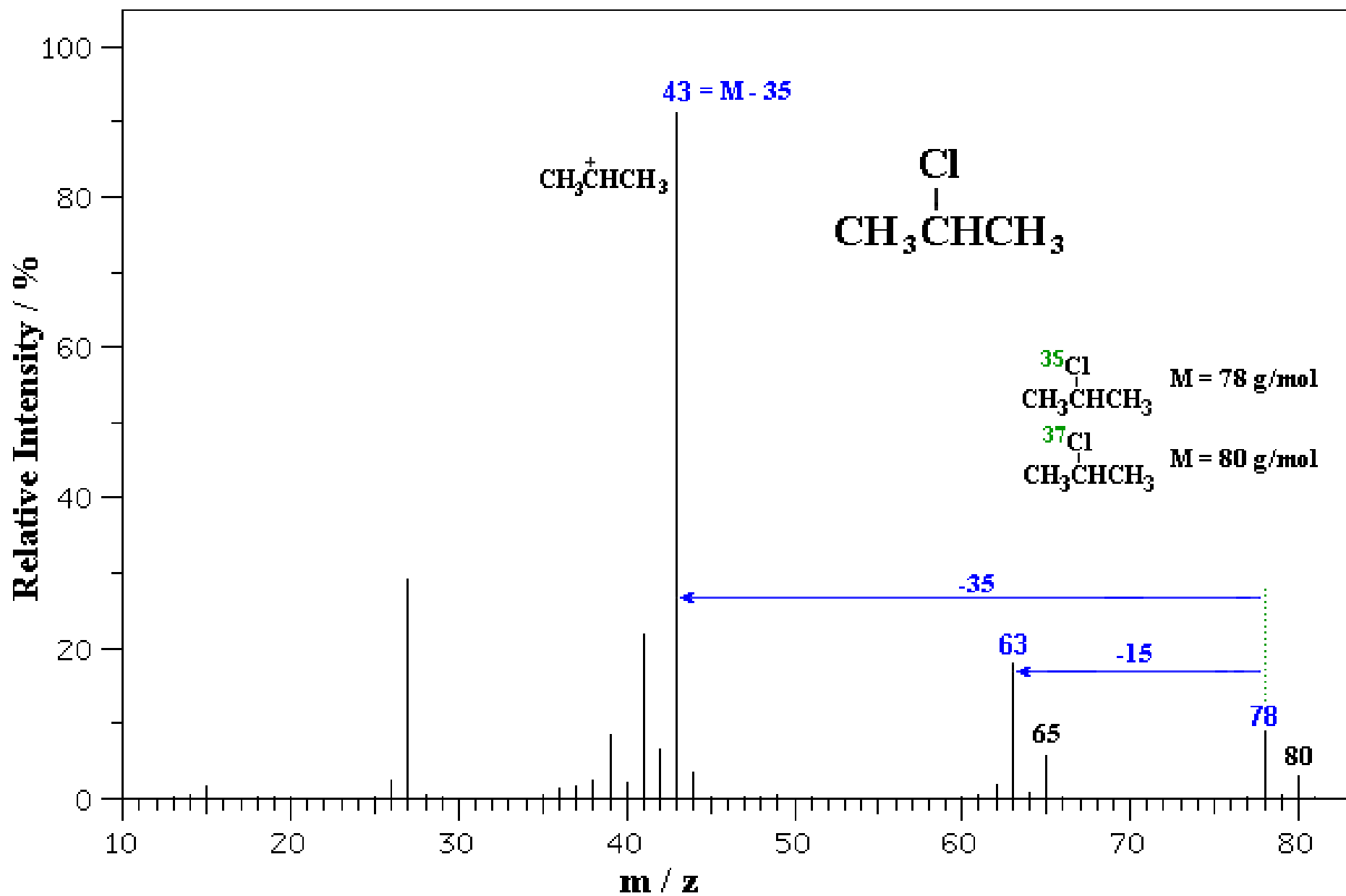


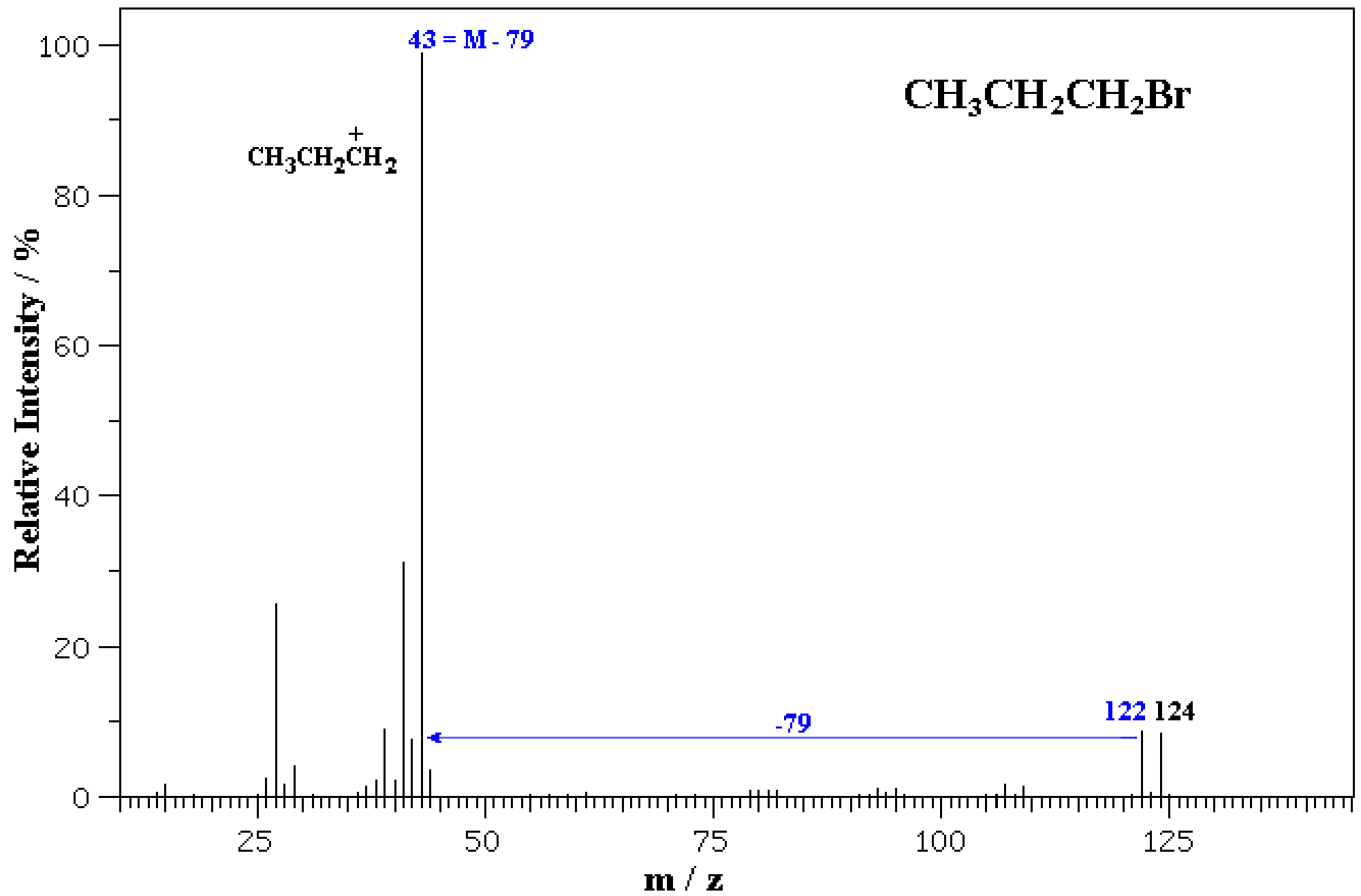
Prehľad najdôležitejších fragmentových iónov

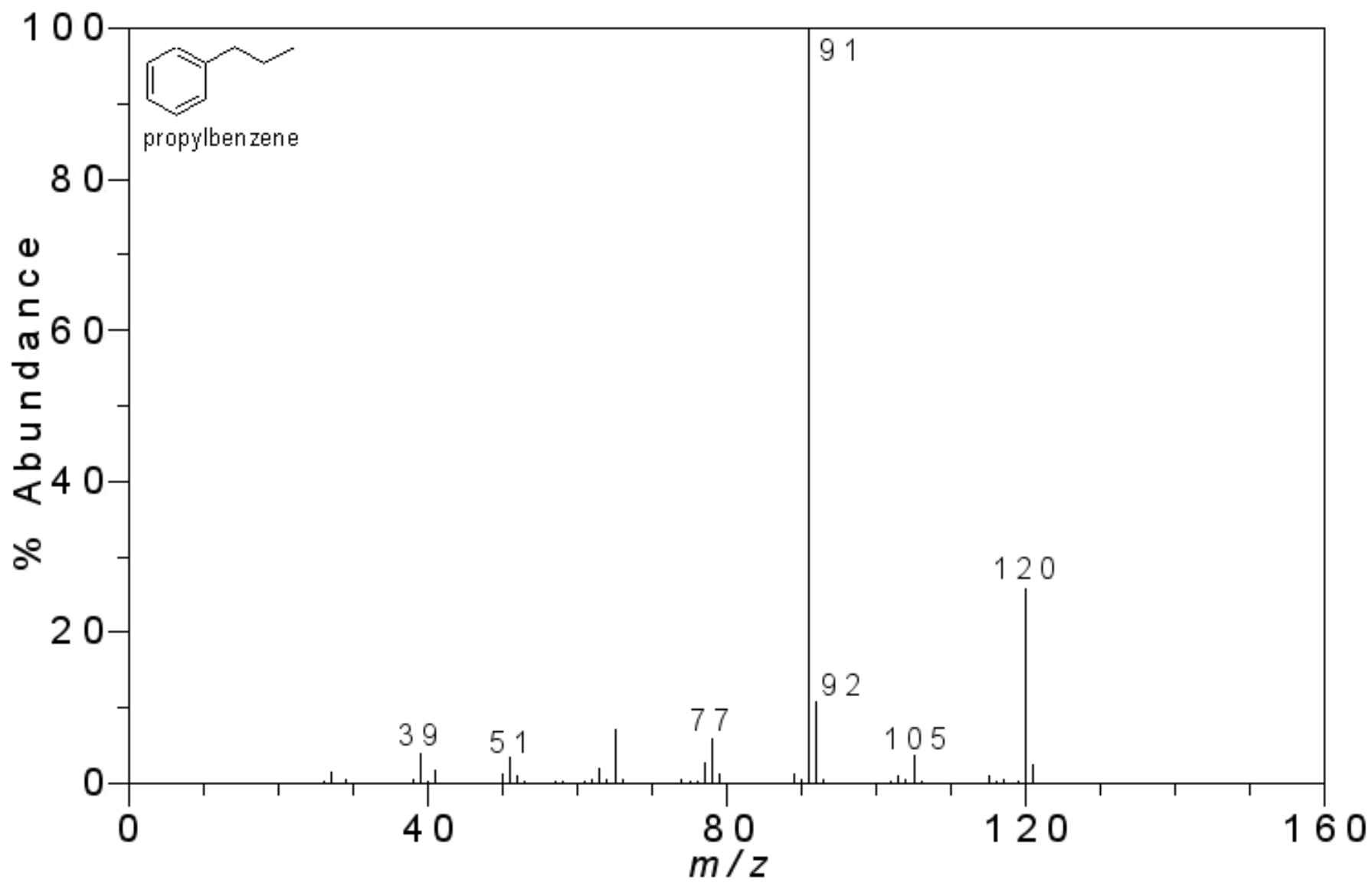
<i>m/z</i>	Ión	Štruktúrny typ	<i>m/z</i>	Ión	Štruktúrny typ
30	NO ⁺	R—NO ₂ , R—ONO ₂ R—ONO	58	[CH ₂ =C(OH)—CH ₃] ⁺	R—CO—R
30	H ₂ C=NH ₂ ⁺	R—NH ₂	58	[CH ₃ CH=CH—OH] ⁺	R—COH
31	H ₂ C=OH ⁺	R—OH, R—O—R	58	[C ₃ H ₈ N] ⁺	R—NH ₂
33	HS ⁺	R—SH, R—S—R	59	[C ₃ H ₇ O] ⁺	R—OH, R—O—R
34	H ₂ S ⁺	R—SH, R—S—R	59	[CH ₂ =C(OH)—NH ₂] ⁺	R—CONH ₂
35	H ₃ S ⁺	R—SH, R—S—R	59	⁺ O≡C—OCH ₃	R—COOCH ₃
35	³⁵ Cl ⁺	R—Cl, Ar—Cl	60	[CH ₂ =C(OH) ₂] ⁺	R—COOH
36	H ³⁵ Cl ⁺	R—Cl, Ar—Cl	60	CH ₂ = ⁺ O—NO	R—CH ₂ —ONO
37	³⁷ Cl ⁺	R—Cl, Ar—Cl	61	CH ₃ —C(OH)= ⁺ OH	CH ₃ —COOR
38	H ³⁷ Cl ⁺	R—Cl, Ar—Cl	61	[C ₂ H ₅ S] ⁺	R—SH, R—S—R
39	C ₃ H ₃ ⁺	<i>a</i>	62	[C ₂ H ₆ S] ⁺	R—S—C ₂ H ₅
43	CH ₃ CO ⁺	R—COCH ₃	63	[C ₃ H ₃] ⁺	<i>c</i>
44	CO ₂ ⁺	<i>b</i>	65	[C ₃ H ₃] ⁺	<i>d</i>
44	CH ₃ CH=NH ₂ ⁺	R—NH ₂	72	[C ₄ H ₁₀ N] ⁺	R—NH ₂
44	[CH ₂ NO] ⁺	R—CONH ₂	72	H ₂ C= ⁺ SCN	R—CH ₂ —SCN
45	CH ₃ CH=OH ⁺	R—CH(OH)CH ₃	72	H ₂ C= ⁺ NCS	R—CH ₂ —NCS
45	CH ₃ ⁺ O=CH ₂	R—CH ₂ —OCH ₃	72	[C ₄ H ₈ O] ⁺	R—CHO, R—CO—R R—OH
45	CHS ⁺	R—S—H, R—S—R	73	C ₃ H ₇ —CH= ⁺ OH	
46	CH ₂ S ⁺	R—SH, R—S—R	73	C ₃ H ₇ — ⁺ O=CH ₂	R—O—R
46	NO ₂ ⁺	R—ONO ₂ , R—NO ₂	73	CH ₂ =CH—C(OH)= ⁺ OH	R—(CH ₂) ₅ —COOH
47	CH ₃ S ⁺	R—S—CH ₃	74	[CH ₂ =C(OH)—OCH ₃] ⁺	R—COOCH ₃
47	H ₂ C= ⁺ SH	R—SH, R—S—R	74	[CH ₃ —CH=C(OH) ₂] ⁺	R—CH(CH ₃)—COOH
48	CH ₃ — ⁺ SH	R—S—CH ₃	75	[C ₃ H ₇ S] ⁺	R—SH, R—S—R
49	CH ₃ — ⁺ SH ₂	R—S—CH ₃	76	[C ₆ H ₄] ⁺	C ₆ H ₅ X
51	[C ₄ H ₃] ⁺	<i>a</i>	77	[C ₆ H ₅] ⁺	C ₆ H ₅ —X
86	C ₅ H ₁₂ N ⁺	R—NH ₂	91	[C ₇ H ₇] ⁺	C ₆ H ₅ R, C ₆ H ₅ —CH ₂ X
	CH ₂ =CH—				
87	—C(OCH ₃)= ⁺ OH	R—COOCH ₃	105	C ₆ H ₅ — ⁺ CO	C ₆ H ₅ —CO—X
87	C ₅ H ₁₁ O ⁺	R—OH, R—O—R			

a — aromatické a heterocyklické zlúčeniny, *b* — pozadie, prípadne produkt rozkladu, *c* — aromatické zlúčeniny, *d* — zlúčeniny s benzylovou skupinou, R — alkyl, X — substituent, Ar — aromatický zvyšok







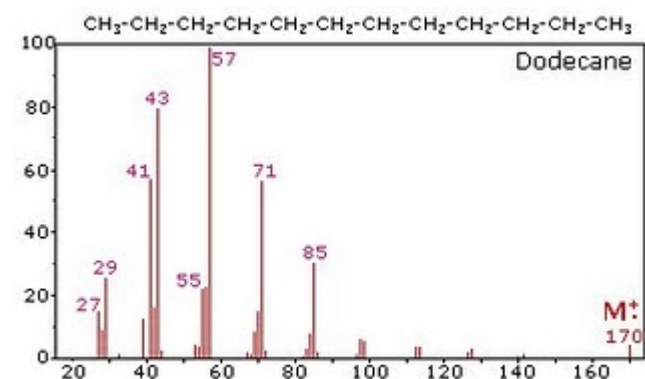


Ztráty neutrálních molekul

Table 4.1. Common neutral losses

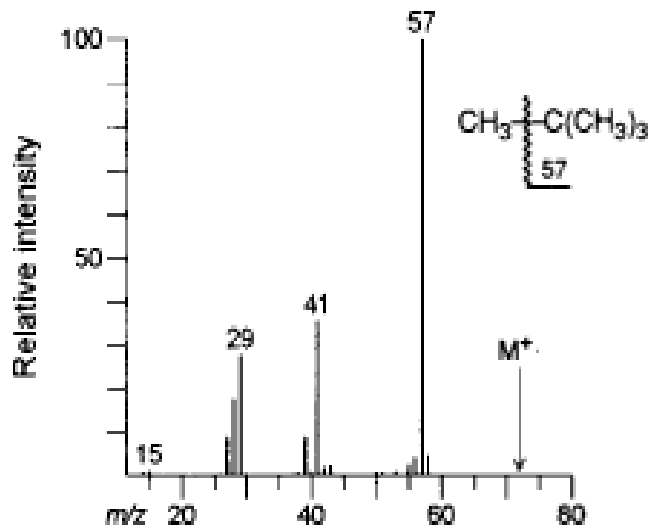
M - 1	H [•]	M - 32	CH ₃ OH; S [•]
M - 15	[•] CH ₃	M - 33	HS [•]
M - 16	O (rare; N → O compds.); [•] NH ₂ (amides)	M - 35	Cl [•]
M - 17	[•] OH; NH ₃ (rare)	M - 36	HCl [•]
M - 18	H ₂ O	M - 42	H ₂ C=C=O; H ₂ C=CH-CH ₃
M - 19	F [•]	M - 43	CH ₃ C [•] O; [•] C ₃ H ₇
M - 20	HF	M - 44	CO ₂
M - 26	HCCH, [•] CN	M - 45	CH ₃ CH ₂ O [•] ; [•] CO ₂ H
M - 27	HCN; H ₂ C=C [•] H	M - 46	NO ₂ (nitro compds.)
M - 28	CO; H ₂ C=CH ₂	M - 57	CH ₃ CH ₂ C [•] O; [•] C ₄ H ₉
M - 29	CH ₃ C [•] H ₂ ; HCO [•]	M - 77	[•] C ₆ H ₅ (phenyl)
M - 30	NO (nitro compds.); H ₂ CO	M - 79	Br [•]
M - 31	CH ₃ O [•]	M - 91	C ₆ H ₅ C [•] H ₂ (benzyl)
		M - 127	I [•]

*Check for loss of or change in isotope peak intensity pattern.



Relativní důležitost píků

Nedostatek významných sudých iontů, především pro nízká m/z , indikuje sudou molekulovou hmotnost.



$M = 72.15 \text{ g/mol}$

Figure 3.1. Mass spectrum of neopentane.

Zastoupení izotopických iontů

Přístroje s nízkým rozlišením

$$\frac{I_{M+1}}{I_M} = n_1 \cdot \frac{c}{100 - c} + n_2 \cdot \frac{h}{100 - h} + n_3 \cdot \frac{n}{100 - n} + n_4 \cdot \frac{o_1}{100 - o_1 - o_2}$$



c	% 13C
h	% 2H
n	% 15N
o1 a o2	% 17O a
18O	

$$I = 1,107a + 0,015b + 0,037c + 0,366d$$

Přístroje s vysokým rozlišením

- 1) $M = 280,07944 - C_{10}H_{16}O_9$, $I_{M+1} = 11,77\% I_M$;
- 2) $M = 280,08077 - C_{11}H_{12}N_4O_5$, $I_{M+1} = 14,15\% I_M$;
- 3) $M = 280,08480 - C_{16}H_{12}N_2O_3$, $I_{M+1} = 18,94\% I_M$.

Děkuji za pozornost !!