

Stáray Judit

## Tömegspektrometria

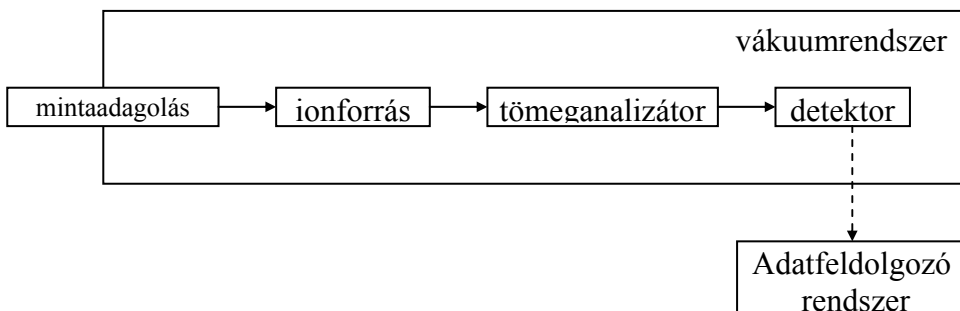
### 1. Bevezetés

A szerkezetkutatás, azaz az ismeretlen vegyületek azonosítása, egy adott molekula szerkezetének meghatározása a kémia egyik igen speciális és érdekes szakterülete. A vizsgálandó anyag tulajdonságaitól függően számos módszer közül választhatunk. Rutinszerűen alkalmazott vizsgálati módszerek közé sorolható az NMR (Nuclear Magnetic Resonance, magyarul: mágneses magrezonancia), az IR (Infrared, infravörös) spektroszkópia, és számos más módszer mellett a tömegspektrometria. A következő pár oldalon a tömegspektrometria elméletét, alapelveit, a műszer felépítését mutatom be, és röviden betekintést adok a módszer alkalmazási területeibe is.

### 2. A tömegspektrométerek működésének elmélete

Egy tömegspektrometriás vizsgálat során semleges részecskékből ionokat állítunk elő, majd ezeket tömeg/töltés szerint elválasztjuk. Az elválasztott ionokat detektálva kapjuk meg a tömegspektrumot.

A tömegspektrométer felépítése a következő általános sémán látható:



Az ábrán látható, hogy a tömegspektrométer jelentős részében légritkított tér, un. vákuum van, mivel az ionizációhoz általában használt elektronok, és a képződött ionok elnyelődnek a teret kitöltő gázban. A vákuumrendszerben szereplő nyomást mbar-ban szokás megadni (1bar=10<sup>5</sup>Pa). A nyomás értékétől függően megkülönböztetünk ún. elővákuum-tartományt, ahol közelítőleg 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> mbar nyomás van. Ilyenek a nagyvákuum-szivattyúk előtti terek, illetve a mintabeeresztő-rendszer külső terei. A nagyvákuum-tartományban a nyomás

10<sup>-5</sup> mbar és 10<sup>-10</sup> mbar között van, melyeket diffúziós vagy turbomolekuláris szivattyúk segítségével érünk el. Ilyen nyomáson megy végbe az ionizáció, a tömeganalízis és a detektálás is. Ezekben az egységekben ütközés csak nagyon ritkán fordul elő.

#### 2.1. Mintabeeresztés és az ionizációs technikák

A mintát először is a tömegspektrométerbe kell juttatni. A mintabeeresztő egység feladata az, hogy a vizsgált mintát (szilárd, folyadék vagy gázfázisú) a berendezés vákuum terébe juttassa, ennek során az intermolekuláris erők felbomlanak és izolált molekulák tanulmányozására nyílik lehetőség. Gyakran szokás ezt atomizációnak is nevezni, az „atom” szót nem kémiai értelemben használva, hanem eredeti jelentésére, a „kis építőelem”-re utalva. Alapvetően két különböző beeresztési technika közül választhatunk, amelyek a következők: 1. közvetlen, ionforrásban történő, ún. direkt elpárologtatás; 2. a mintaadagolás előtt valamilyen szeparációs, elválasztási technikát (gáz-, folyadék-kromatográfia, stb.) alkalmazva juttatjuk a mintát a készülékbe.

A minta előélete ismeretében eldönthetjük, hogy milyen ionizációs módszert (ionforrást), melyik készüléktípust, és ezzel egyidőben milyen adagolási technikát kívánunk az adott probléma megoldására használni. A következőkben a különböző ionizációs technikákat foglalom össze röviden.

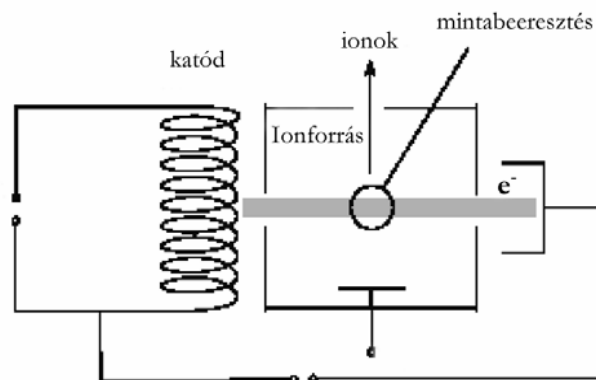
##### 2.1.1. Elektronütközéses ionizáció (Electron Impact Ionization, EI)

A legáltalánosabb ionizációs módszer, igen jól reprodukálható eredményt szolgáltat, és a nagy mértékű fragmentációból a molekula szerkezetének azonosítása könnyen megoldható feladat. A molekula elektronokkal ütközve ionizálódik és gerjesztődik, amit az ion belső energiájától függően különböző mértékű fragmentáció követ. Általában elfogadott a 70 eV energiájú elektronnyaláb használata, de speciális vizsgálatokhoz ennél jóval kisebb, 10–20 eV energiájú elektronokat is használnak (1 eV = 96.5 kJ/mol). Az elektronokat egy fémszál (pl. W-szál) hevítésével, un. izzó katódból nyerjük. Az 1. ábrán látható az ionforrás felépítése, az elektronnyaláb útja, és a képződött ionok haladási iránya. A kölcsönhatás során az elektronnyaláb nem adja át teljes energiáját a molekulának, hanem rugalmatlan szóródási folyamatban ionizálja és gerjeszti azokat. Szerves molekulák esetében ionizációra általában mintegy 10–12 eV, míg gerjesztésre néhány eV fordítódik, mely utóbbi elegendő ahhoz, hogy a

képződött ionok további folyamatokban vegyenek részt (átrendeződés, kötéshasadás). Azokat az ionokat, melyek nem reagálnak el molekulaionoknak, azokat, melyek elreagálnak fragmensionoknak (töredékionoknak) nevezzük.

Az EI ionizációs technika hátránya egyrészt az, hogy a mintát el kell párologtatni, így sók, nagyobb molekulák, és termikusan labilis anyagok nem vizsgálhatók, másrészt a nagy gerjesztési energia miatt gyakran a fragmentáció oly nagy mértékű, hogy molekulaion nem detektálható.

Gyakran direkt elpárologtatással juttatjuk a mintát a készülékbe, de a berendezés kényelmesen társítható gázkromatográffal is, mellyel együtt igen hatékonyan szétválaszthatók és vizsgálhatók illékony, keverék minták komponensei.



1. ábra: Az elektronütközéses ionforrás felépítése

### 2.1.2. Kémiai ionizáció (Chemical Ionization, CI)

Az ionizációhoz használt ionforrás felépítése nagyon hasonló az EI ionforráshoz, azonban mivel az ionizációs térbe nagy nyomású (~1mbar) reagengázt vezetünk (pl. metán, izobután, ammónia). Így a CI folyamatban a vizsgált molekula a reagengázzal ütközve ion-molekula reakciók (pl. protontranszfer) során ionizálódik, mely révén általában protonált molekulaion képződik. Az átadott gerjesztési energia a vizsgálandó molekula és a reagengáz protonaffinitásának különbségéből adódik, ami az EI-hez viszonyítva sokkal kisebb, így általában a

fragmentáció mértéke igen is kicsi. Ez az ionizációs módszer ezért kevés szerkezeti információt szolgáltat és csak speciális esetben alkalmazzák. A molekulát ennél a módszernél is el kell párologtatni, így az elektronütközéses ionizációnál említett korlátok itt is érvényesek.

### 2.1.3. Szekunder (másodlagos) ion tömegspektrometriai technika (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)

A módszer lényege az, hogy a vizsgálandó szilárd fázisú mintát gyors ionokkal bombázzuk. Ezzel nem csak atomizáljuk az anyagot, hanem ionizáljuk is egyben. Ezt a módszert leginkább sószerű vegyületek és különböző felületek vizsgálatánál alkalmazzák.

### 2.1.4. Gyorsatom bombázás (Fast Atom Bombardment, FAB)

Ez a módszer a már említett SIMS technikával van rokonságban. A mintát viszkózus mátrixban (pl. glicerin) oldjuk fel, majd az ionizációs térbe helyezve gyorsatom-sugárral (10–20 kV) bombázzuk. Ennek eredményeképpen a mátrixból mintamolekulák lépnek ki a gázfázisba. A bekövetkező ionizáció eredményeképpen legtöbb esetben protonált molekulaion keletkezik. Ezzel a módszerrel közepesen nagy, 2000–3000-es móltömegű, hőérzékeny, poláris vagy ionos anyagok is jól vizsgálhatók, molekulatömegük pontosan meghatározható. Nem vizsgálhatók apoláris anyagok, és gyakran az alkalmazott mátrix csúcsai is zavarnak a spektrum értelmezésében.

### 2.1.5. Mátrix segített lézer deszorpció/ionizáció (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI)

A vizsgálandó mintát kristályos mátrixban (pl. aszpartánsav) oldják fel, majd nagyenergiájú lézerimpulzussal történik a mintatartón elhelyezkedő molekulák felszabadítása és ionizálása. Az ionizáció eredményeképpen protonált vagy pozitív töltésű molekulaion képződik, mely alkalmas a pontos molekulatömeg meghatározására. Ezzel az igen érzékeny módszerrel nagy molekulatömegű (1000–1000000-es móltömegű), poláris és könnyen polárizálható mintákat is vizsgálhatunk.

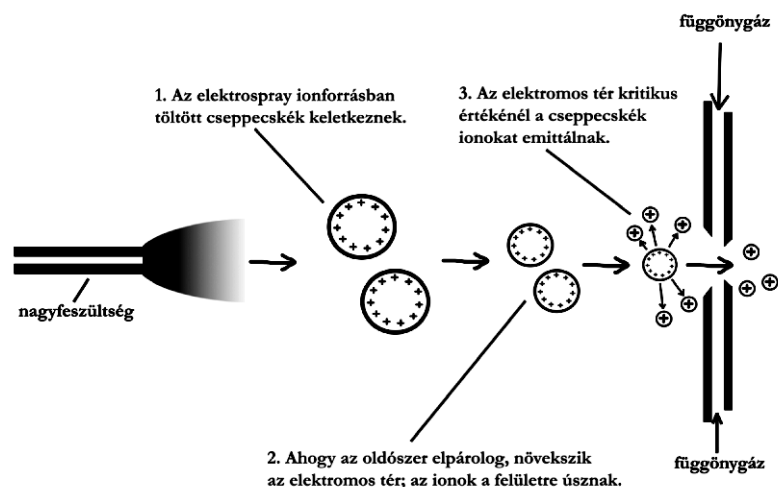
### 2.1.6. Elektrospray Ionizáció (Electrospray Ionization, ESI)

Az elektrospray, vagy porlasztásos technika a folyadékkromatográfiás módszerekkel együtt vált népszerűvé az elmúlt évtizedekben. A vizsgálandó vegyületet olyan poláris oldószerben kell feloldani, melyben legalább kis mértékben oldódik. Az elektrospray kísérletekhez igen kis koncentrációjú oldat is elég, kb.  $10^{-4}$  és  $10^{-6}$  M tartományban. Az

ionizáció során végbemenő folyamatok jobb megértésére tekintünk a 2. ábrát. Az oldat egy nagyfeszültségű kapillárison keresztül jut a légtérbe, ahol töltött cseppeket tartalmazó, monodiszperz permet képződik. A cseppek erős párolgásának eredményeképpen kisméretű, nagy töltésszámú cseppek, majd végül pozitív töltésű ionok képződnek.

Az elektropray ionizáció napjaink legáltalánosabban használt lágy ionizációs technikája, amely segítségével kromatográfia nélkül, keverékekből is megállapítható a vizsgálni kívánt molekula tömege, pontos tömege, valamint a fragmensekből a szerkezetére vonatkozólag is le lehet vonni következtetéseket. Könnyen vizsgálhatók ionos klaszterek, nagy móltömegű biológiai minták, és számos, más módszerrel nehezen mérhető vegyület.

Az atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció, (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*, APCI) technikai kivitelezése hasonló az elektropray ionizációhoz, mind a kettő porlasztással hozza létre a cseppeket, azonban az APCI ionizációban az ionok koronakisülés révén jönnek létre. Ez a technika kisebb, poláris, de nem feltétlenül ionos molekulák vizsgálatára alkalmas.



2. ábra: Az elektropray ionizáció sémája

## 2.2. Analizátorok

Az ionok szétválasztása tömeg/töltés arány szerint történik, amelyhez elektromos vagy mágneses tér szükséges. Az analizátorok működési elve általában az, hogy egy adott beállításnál csak az adott  $m/z$  arányhoz tartozó ionokat engedi át. A beállított  $m/z$  arányt változtatva a teljes tömegtartomány lefedhető és vizsgálható, továbbá végeredményként meghatározható az egyes ionok relatív mennyisége. Öt alaptípust különböztetünk meg az analizátorok között: 1. mágneses (szektor) analizátor; 2. repülésiidő-analizátor (*time of flight*, TOF); 3. kvadrupól tömeganalizátor; 4. kvadrupól ioncsapda analizátor; 5. ion ciklotron rezonancia analizátor. Ezek közül csak az első három működésének elvét tekintjük át vázlatosan.

Az analizátorokat általában a tömegfelbontásuk ( $R$ ) alapján szokás jellemezni, mely fogalom azt takarja, hogy két különböző iont milyen tömegkülönbséggel lehet szétválasztani ( $R=M/\Delta M$ ). Tehát például egy 500-as felbontó képességű analizátor által generált tömegspektrumon az 1000-es és 1002-es csúcs különválik, azonban az 1000-es és az 1001-es csúcs egybeolvad. Kis felbontásúnak számítanak az egységnyi (1000-es) vagy annál kisebb teljesítőképességű analizátorok, nagy felbontásúnak pedig az 5000-10000 felbontást produkáló analizátorok. Ez utóbbiak a pontos tömegmérésekhez szükségesek.

A következőkben az 1.-3. analizátor-típusok néhány jellemző tulajdonságát tekintjük át vázlatosan.

### 1. Mágneses analizátor

A régi típusú, hagyományos készülékeknél gyakran találkozunk mágneses szektor analizátorokkal, amelyeknél először nagyfeszültségű elektromos térrel gyorsítják fel az ionokat. A tömeg szerinti elválasztás azon alapul, hogy az azonos kinetikus energiájú, de különböző tömegű és ezért eltérő sebességű ionok adott mágneses térben különböző sugarú körpályákra kényszerülnek. A mágneses analizátorral igen jó, elvileg akár 10000-es maximális felbontást is el lehet érni, és általában maximum 3000–4000 Da tömegű molekulák vizsgálhatók.

### 2. Repülésiidő-analizátor (Time of Flight, TOF)

A repülésiidő-analizátorokkal igen nagy móltömegű molekulákat is lehet vizsgálni ( $10^6$  Da), az elérhető maximális felbontás általában 10000–20000 között van. Az ionokat impulzusszerűen detektálják, pásztázás nélkül, ami nagyságrendekkel növeli az érzékenységet. Az ionforrást

elhagyó ionok kinetikus energiája megegyezik. Ennek következtében a különböző tömegű ionoknak más és más a sebessége, ezért adott távolságot különböző idő alatt „repülnek” be.

### 3. Kvadrupól analízátor

A kvadrupól tömeganalízátor, a kvadrupól ioncsapda és az ion ciklotron rezonancia analízátor az ionok periodikus mozgását használja fel működése során. A kvadrupól tömeganalízátorban négy párhuzamos rúd közötti téren haladnak át az ionok. A rudakra nagyfrekvenciájú feszültséget kapcsolva befolyásolhatjuk az ionok mozgását, és ezen keresztül a tömeg szerinti elválasztást. A felbontás egységnyi, a vizsgálható tömegtartomány felső határa 3000–4000 között van általában. Előnye, hogy rendkívül kicsiny méretű és gyors a pásztázási sebessége.

Ez utóbbi két analízátor valamelyikével felszerelt berendezést az un. dinamikus tömegspektrométerek családjába soroljuk.

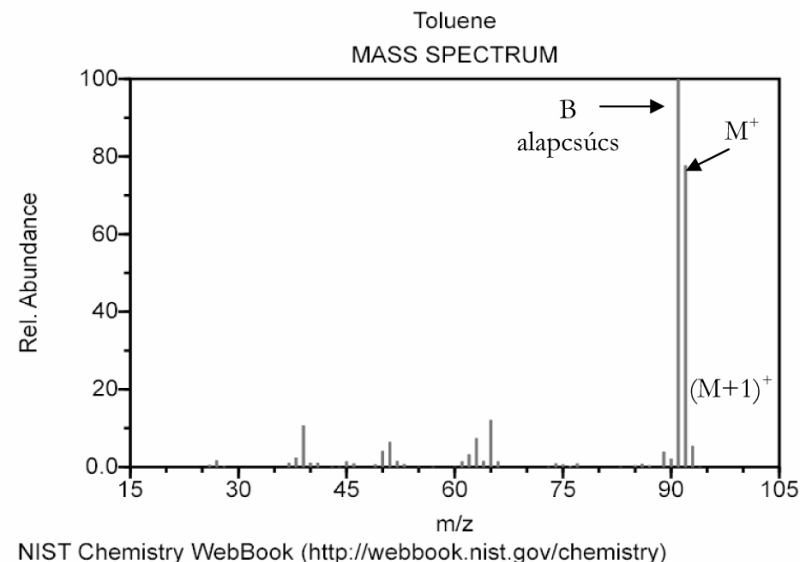
### 2.3. Detektorok

A tömegspektrométerben használatos detektor feladata az analízátoron áthaladt ionokat minél jobb hatásfokkal kimutatni. Az ionok detektálására diszkrét dinódás- vagy csatorna elektronsokszorozókat szokás alkalmazni.

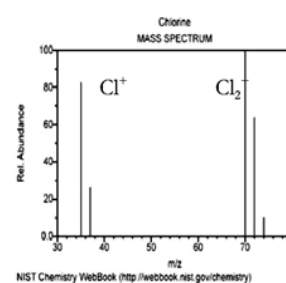
## 3. A tömegspektrum

A tömegspektrum az ionok intenzitását mutatja az  $m/z$  arány függvényében. Az abszcisszán a tömeg/töltés ( $m/z$ ) értékek láthatóak atomi tömegegységben, míg az ordinátóra az adott  $m/z$  arányhoz tartozó ionok relatív intenzitása kerül. A spektrumban előforduló legintenzívebb csúcsot báziscsúcsnak (base peak, B) nevezzük, amely a spektrumban 100%-os intenzitással szerepel és ezt használjuk vonatkoztatási alapként a többi ion intenzitásának megadásánál. Előfordulhat, hogy a báziscsúcs megegyezik a molekulaion csúcsával (M). A természetes izotóp-eloszlásnak megfelelően az egyes ionok különböző izotópokat tartalmaznak, és mivel az izotópok tömege különböző, ezért ezek önálló, jól elkülönülő csúcsként jelennek meg, jellegzetes eloszlással. A leggyakoribb a  $^{13}\text{C}$  izotópok jelenléte, amely magyarázatot nyújt a 3. ábrán lévő spektrum 93-as és 94-es csúcsára. Egy adott ion tömege a leggyakrabban előforduló izotópok tömegével határozható meg. A molekulaion így számított tömege ezért mindig a hagyományosan számolt molekulatömegnél valamivel kisebb egész szám (pl. a Cl atom moláris tömege 35.45 g/mol; izotópeloszlása 75,4%  $^{35}\text{Cl}$  és 24,6%  $^{37}\text{Cl}$ ). A 4. ábrán látható, hogy a Cl atomok jellegzetes, 2:1 arányú

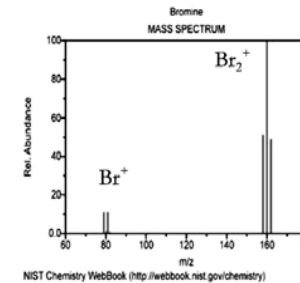
izotópcsúcs-eloszlása a tömegspektrumokban jól felismerhető. Az is jól látható, hogy a  $\text{Cl}_2$  molekulában található 2db Cl atom izotópeloszlása összeadódik. Példaképp az 5. ábrán látható a  $\text{Br}_2$  molekula tömegspektruma, melyen a Br atomok 1:1-es izotópeloszlását és a  $\text{Br}_2$  molekula 1:2:1-es izotópcsúcs eloszlását figyelhetjük meg.



3. ábra: A toluol tömegspektruma



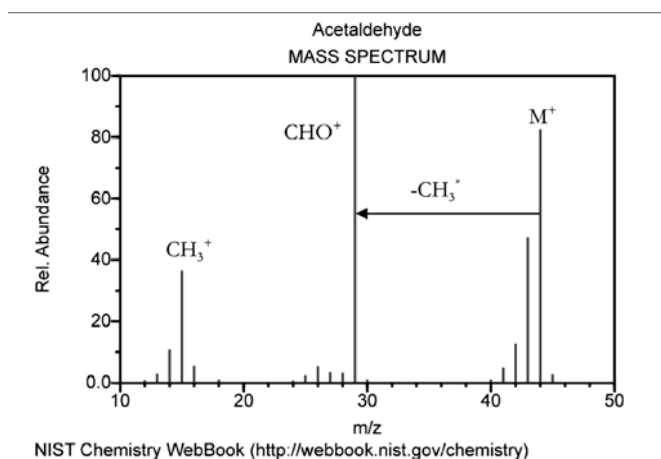
4. ábra: A  $\text{Cl}_2$  molekula tömegspektruma



5. ábra: A  $\text{Br}_2$  molekula tömegspektruma

A tömegspektrometriát számos területen használják napjainkban, mint például móltömegek meghatározására, keverékek kvantitatív analízisére, izotóp-arány mérésre. Természetesen még manapság is leggyakrabban az ismeretlen móltömegű – általában szerves – molekulák kémiai azonosítására és szerkezetének meghatározására használják a tömegspektrometriát.

Mint azt már fentebb említettük, a legáltalánosabb ionizációs módszer az elektron ütközéses (EI) ionizáció, melynél a keletkezett molekulaion jelentős mennyiségű többletenergiával rendelkezik, mely számos kötés felbomlását és fragmensionok megjelenését eredményezi. A molekulaion, valamint a fragmensionok tömegéből és az esetleges spektrumon látható jellegzetes izotópeloszlásokból lehet kikövetkeztetni az ismeretlen molekula szerkezetét. Ezt a folyamatot néhány egyszerű, EI ionizációs technikával felvett tömegspektrumon keresztül követhetjük végig.

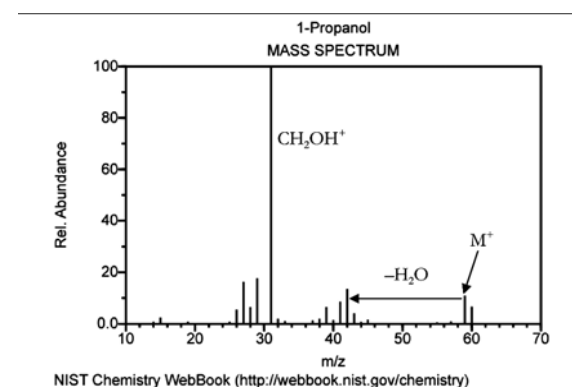


6. ábra: Az acetaldehyd tömegspektruma

Az acetaldehyd tömegspektrumát láthatjuk a 6. ábrán, mely vegyületnek a molekulaionja a 44 m/z aránynál jelenik meg. A molekulaionból egy metilgyök lehasadással keletkezik a 29-es tömegű fragmension. Ez a disszociáció az ún.  $\alpha$  hasadás, mely a töltés melletti kötés hasadását jelenti és gyökionoknál és zárthéjú ionoknál egyaránt megfigyelhető. További

disszociáció eredményezi a 15-ös tömegű, metil fragmension megjelenését.

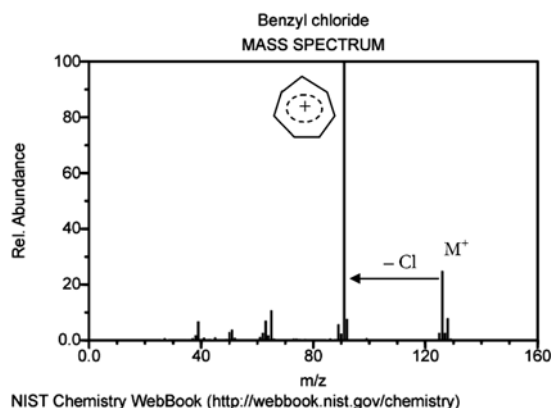
A 7. ábrán látható a propanol tömegspektruma. A 60-as csúcsonál jelenik meg a molekulaion, mellette közvetlenül egy H vesztéssel keletkezett (M-H)<sup>+</sup> oxónium fragmension. A fragmentációnál fontos befolyásoló tényező a keletkező semleges termék stabilitásának mértéke, melyet szépen példáz a propanol ionból kilépő víz molekula esete is, ezáltal keletkezik a 42-es tömegű ion. A molekulaion egy másik lehetséges disszociációja mikor az CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>\*</sup> gyök szakad le az ionról, és így keletkezik a 31-es tömegű CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> ion.



7. ábra: A propanol tömegspektruma

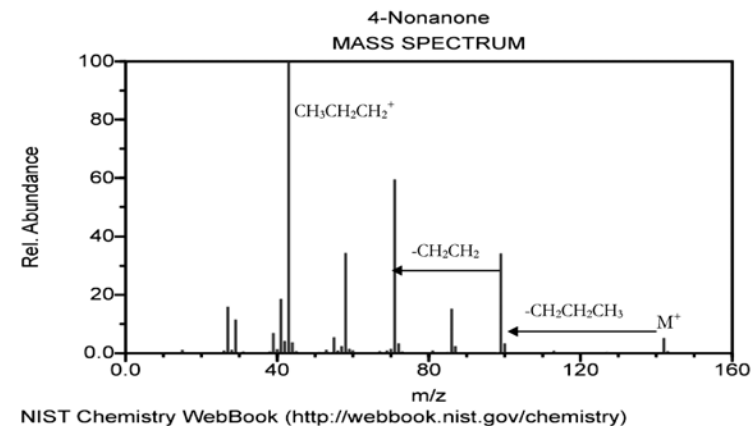
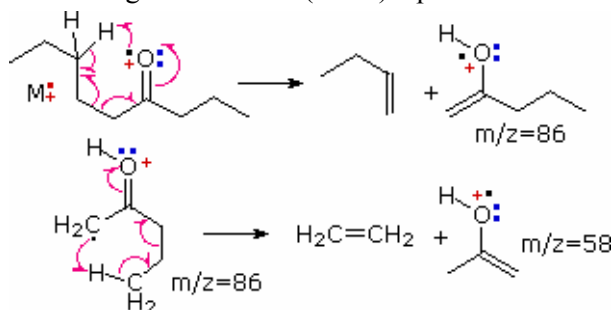
A 8. ábrán látható a benzil-klorid tömegspektruma. A molekulaion csúcseloszlásából látható, hogy a vegyület egy Cl atomot tartalmaz, mivel a 126-os tömegű molekulaion mellett megjelenik a 128-as tömegű ion is, melynek intenzitása körülbelül 1/3-a a M<sup>+</sup> intenzitásának. Három másik jellegzetes csúcs pedig arról árulkodik, hogy a keresett szerkezet aromás gyűrűt tartalmaz. A molekulaionból a Cl atom lehasadásával keletkezik a 91-es tömegű, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> összegképletű tropillium kation, mely 7 C atomból álló gyűrűs szerkezettel rendelkezik. Ez természetesen azt jelenti, hogy a 6 C atomot tartalmazó benzil gyűrű felhasad, hogy a CH<sub>2</sub> be tudjon olvadni a gyűrűbe. A szakirodalomban ezt  $\beta$ -hasadásnak is nevezik, mely gyökinitiaált folyamat, hajtóereje a gyök elektronpár-képző hajlama,

melynek során egy új kötés alakul ki, míg a szomszédos  $\beta$  helyzetben lévő kötés felszakad. Ez nem csak az aromás szénhidrogénekénél (benzil hasadás) hanem a telítetlen szénhidrogénekénél (allil-hasadás) is megfigyelhető.



8. ábra: A benzil klorid tömegspektruma

Végül utolsó példaként vegyük a 4-nonanon tömegspektrumát. A molekulaion csúcsa a 142-es tömegnél jelenik meg. A fenti példák alapján a 99-es, 71-es és 43-as tömegű ionok az alkil lánc  $\alpha$ -hasadásával keletkeznek. Az  $m/z=86$  és 56-nál jelentkező fragmensionok a molelaion átrendeződésével, az un. McLafferty átrendeződéssel vezethetők le. E folyamat során az alkil lánc segítségével egy 6-tagú gyűrűs átmeneti állapot keletkezik, majd a  $\gamma$  hidrogén és a  $\beta$ -kötés hasadásának eredményeként semleges molekulák (etilén) lép ki a szerkezetből.



9. ábra: A 4-nonanon tömegspektruma

#### 4. Összefoglalás

A fenti pár oldalon megismerkedhettünk a tömegspektrometria alapelveivel, a főbb ionizációs módszerekkel, a tömegspektrométer felépítésével. Összefoglaltuk a tömegspektrum értelmezéséhez szükséges alapfogalmakat és néhány egyszerű példa segítségével bemutattuk, hogy miként használható a tömegspektrometria az ismeretlen vegyületek azonosítására, szerkezetük meghatározására.

Mivel az ismertett technikának számos igen szép, érdekes és mindennapjainkban elengedhetetlen alkalmazási területe van a következő számban dr. Szabó Pál fog betekintést nyújtani és ízelítőt adni néhány példán keresztül.

#### 5. Felhasznált irodalom és további olvasnivaló:

- <http://webbook.nist.gov/chemistry/>; NIST Chemistry WebBook; ahol a molekulák tulajdonságai mellett számos vegyület tömegspektruma megtalálható.
- Dinya Z.: Szervesspektrometria, DE Egyetemi Kiadó, 2002
- <http://frigyes.web.elte.hu/ms/mslab4.pdf>
- Burger Kálmán: Az analitikai kémia alapjai: Kémiai és műszeres elemzés, Semmelweis Kiadó, Budapest, 1999
- Dr. Balla József: Tömegspektrometria
- E.F.H Brittain, W.O. George, C.H.J Wells. Introduction to Molecular Spectroscopy,