مطياف الكتلة
Mass Spectrometer

تستخدم اجهزة قياس الكتلة:

- من اجل تعيين كتل النوى تعيينا دقيقا
- من اجل تحليل التركيب الكيميائي و النظائري للمادة
- تحديد بنية الجزيئات الدوائية والمواد الخام
- بالتعاون مع GC و يعتبر LCمن أهم الطرق المستخدمة لتحديد تركيب الدواء ومستقلباته في الأنسجة وسوائل الجسم

مبدأ العمل:

- يتم قذف العينة bombarding بواسطة حزمة من الإلكترونات electron beam سريعة الحركة فتمتص العينة هذه الطاقة

- تحليل العينات باستخدام جهاز Mass spectrometer يعتمد على عمليتين أساسيتين تحدث للمركب بعد قذفه بحزمة من الألكترونات هما:

1. التأين ionization
2. التكسير fragmentation

عملية التأين: وفيه يحدث فقد اليكترون واحد من الجزىء ، ويتكون ما يسمى بالأيون الجزيئى molecular ion وكتلة هذا الأيون تساوى كتلة الجزىء وذلك لأن كتلة الاليكترون الذى فقده ضئيلة جداً لاتؤثر على وزنه الجزيئي.

عملية التكسير: وفيها يتم تكسير الروابط الضعيفة فى الأيون الجزيئى الى شظايا ، أو أيونات أصغر فى الوزن الجزيئى fragment ions

- عند تعرض الجزىء لهذه الطاقة الهائلة الناتجة عن حزمة الأليكترونات ، يتكون عدد من الأيونات الموجبة تختلف عن بعضها فى الكتلة mass (m) والشحنة charge (e).

- ولذلك يتم فصل هذه الأيونات على أساس إختلافها فى نسبة الكتلة إلى الشحنة m / e

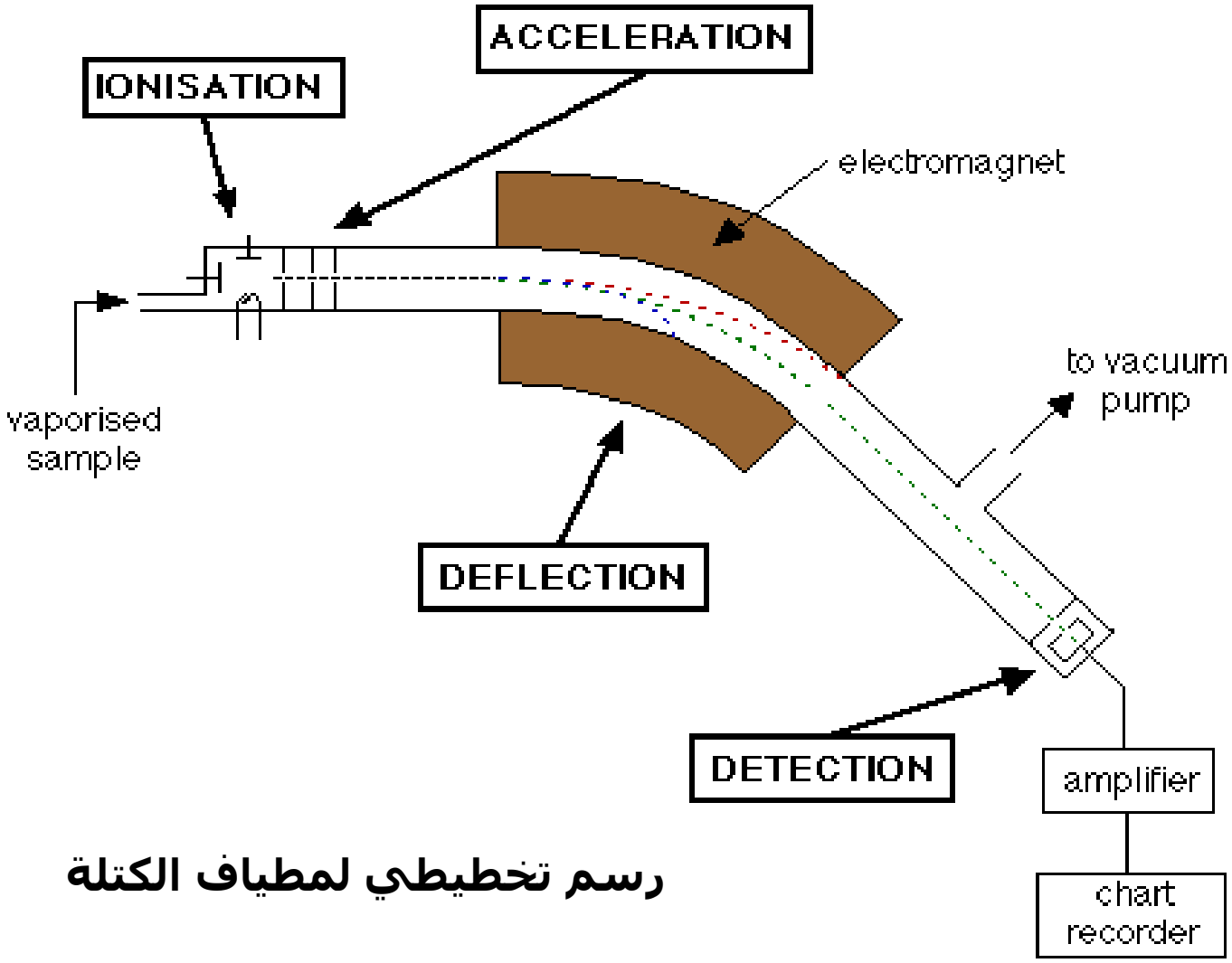
- بما أن شحنة الأيونات غالبا +1 إذا عمليا يتم الفصل على أساس الكتلة الجزيئية

- بإستخدام مجال مغناطيسى ، أو بإستخدام مجال مغناطيسى مزدوج مع مجال كهربى.

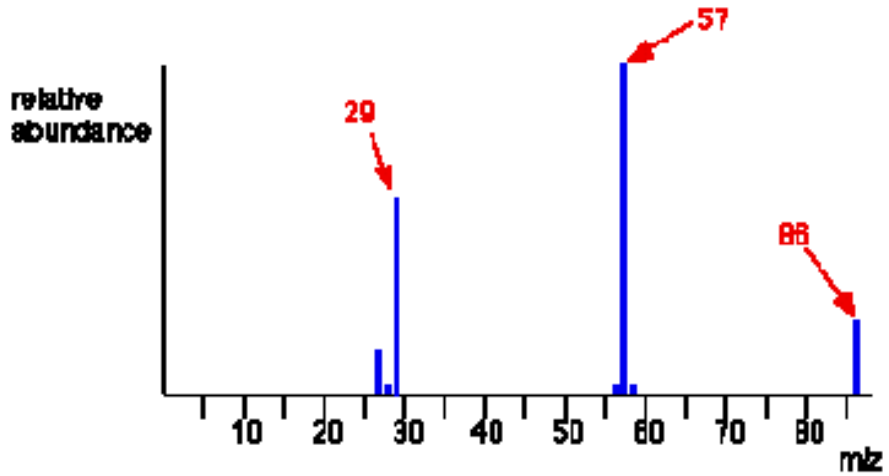
- وبذلك يتم تسجيل نتائج التحليل فى صورة طيف كتلي mass spectrum يوضح كتلة هذه الأيونات وتوافرها.

مكونات جهاز مطياف الكتلة:

1. وحدة وضع العينةSample handling system
2. حجرة تأين Ionization chamber
3. وحدة فصل أو فرز الأيونات Ion analyzer or separator
4. وحدة جمع الأيونات وتكبيرها Ion collector & amplifier
5. وحدة تسجيل Recorder



رسم تخطيطي لمطياف الكتلة



- العينات: **غازية أو سائلة أو صلبة** يمكن تحويلها إلى **الصورة البخارية** بإستخدام درجات حرارة معتدلة

- كمية المادة المطلوبة للتقدير في حدود **الميكروجرامات**.

ففي المرحلة الأولى من التأين يخسر الجزيء الكترون واحد من الكترونات التكافؤ ويترك كاتيون جذري.

$$e^- + CH_4 \rightarrow 2e^- + [CH_4]^+_\bullet$$

- في حالة الميثان CH_4 هنالك ثمانية الكترونات تكافؤية تربط أربع ذرات هيدروجين مع ذرة كربون.

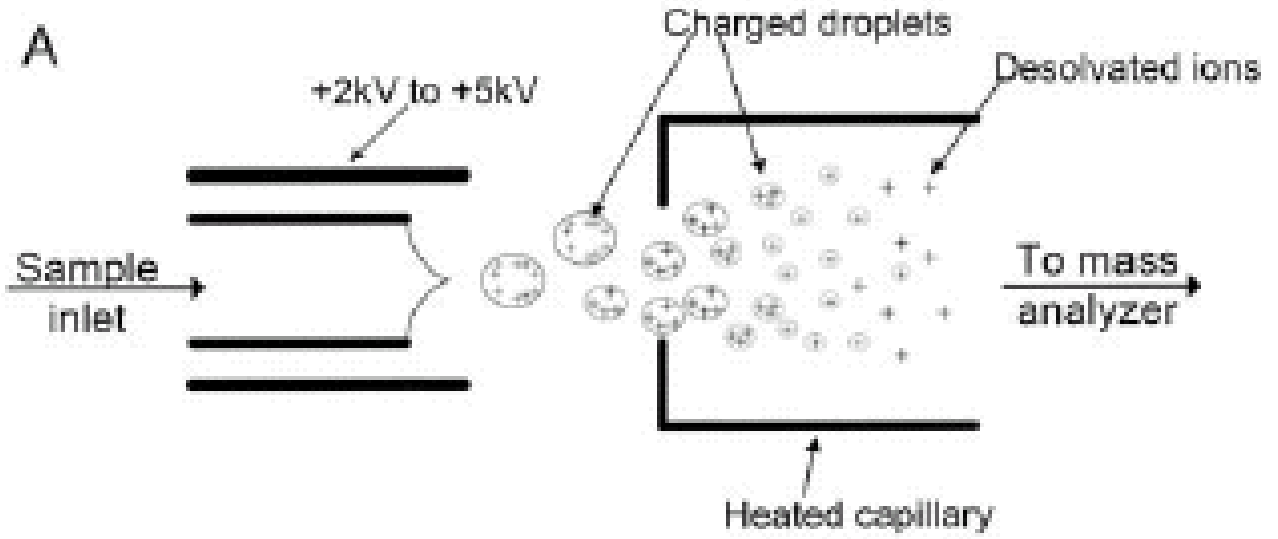
$[CH_4]^+_\bullet$ يشير إلى أن البنية الداخلية التي تحوي سبعة الكترونات تكافؤية تربط أربع ذرات هيدروجين مع ذرة كربون.
إشارة + تظهر عندما يملك هذا النوع شحنة موجبة.
إشارة • يعني بأن هذا النوع يملك عدد فردي من الالكترونات

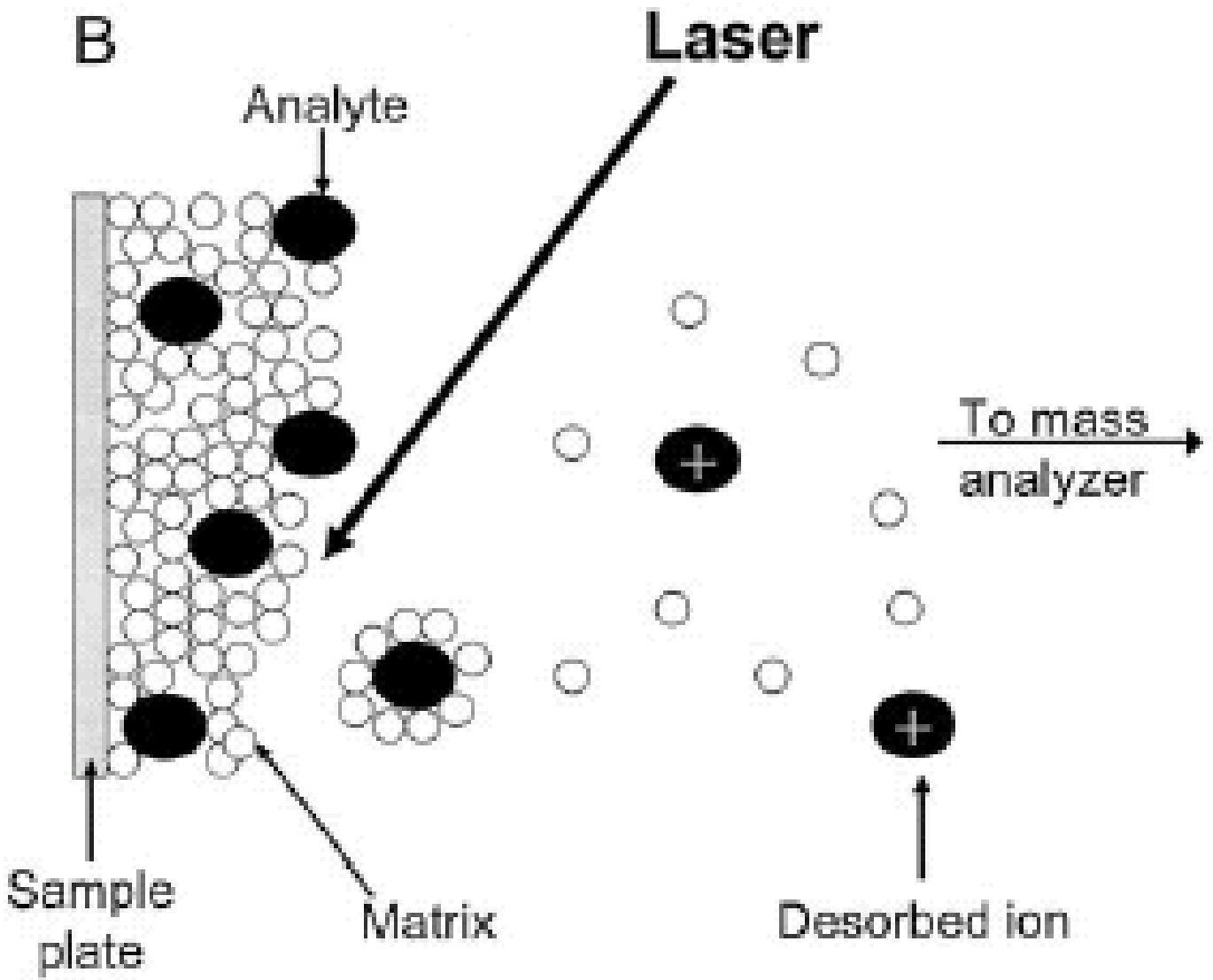
عندما يوجد **مزيج من المركبات** تقذف بالالكترونات،فإنه سينتج وبشكل واضح مزيج من الكاتيونات الجذرية المختلفة في الكتلة. حيث(m/z)نسبة الكتلة إلى الشحنة(m كتلة الكاتيون الجذري الجزيئي وz رقم الشحنة).

$$CH_4, C_2H_6 \rightarrow [CH_4]^+_\bullet, [C_2H_6]^+_\bullet$$
$$m/z: \qquad 16 \qquad 30$$

حتى عندما تقذف **المواد النقية** بالالكترونات،فإنه ينتج مزيج من الكاتيونات.وبعض هذه الكاتيونات الجذرية التي تشكلت أولاً ستنكسر أو تتجزأ(إلى شظايا)إلى أيونات أصغر.

ابسط توضيح يمكن ان يبين هو كالتالي حيث تدخل الجزيئات الكبيرة ثم تتكسر الى شظايا.




B
Laser
Analyte
To mass
analyzer
Sample
plate
Matrix
Desorbed ion

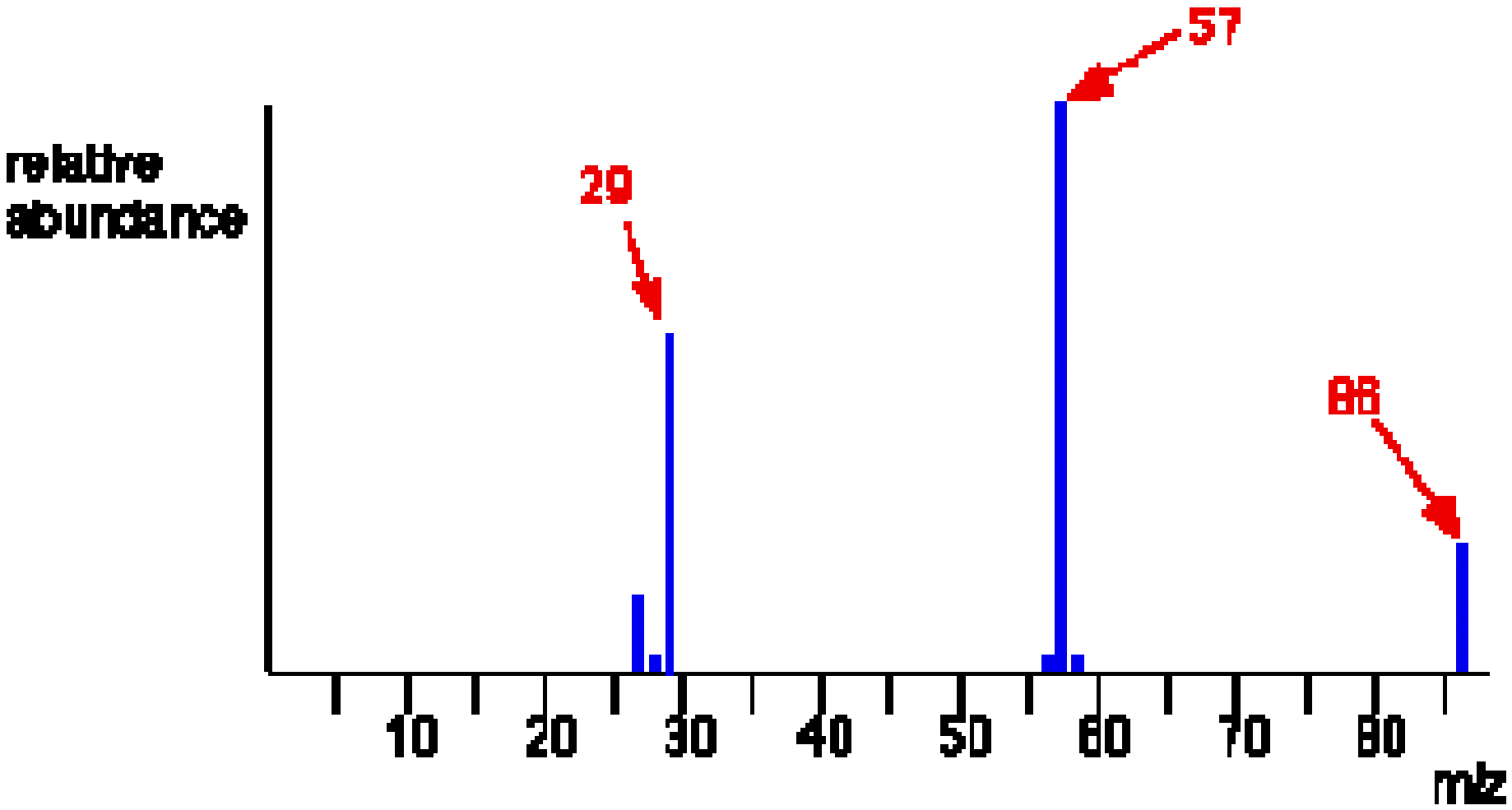
مثال: يمكن للميتان أن يعطي كاتيونات بالكتل التالية:16 ,15 ,14 ,13 و12

$$CH_4 \rightarrow [CH_4]^+_\bullet, CH_3^+, [CH_2]^+_\bullet, CH^+, [C]^+_\bullet$$
$$m/z: \quad 16 \quad 15 \quad 14 \quad 13 \quad 12$$

- الكاتيونات التي تملك عدد زوجي من ذرات الهيدروجين هي كاتيونات جذرية
- الكاتيونات التي تملك عدد فردي من ذرات الهيدروجين هي كاربوكاتيونات عادية

يعتبر قياس الطيف الكتلي وسيلة ممتازة للجزيئات الشاردية التي غالبا ما تكون في الحالة الغازيةو تفصل الأيونات الناتجة بشكل رئيسي بنسبة كتلتها إلى شحنتها،وتسجل نسبة كميات الأيونات االناتجة المختلفة على الإحداثيات المشابهة للإحداثيات الديكارتية

بنتان-3-ون



الطرق المختلفة لعملية التأين:-

1-التأين بالتصادم الأليكترونى Electron Impact Ionization (EII)

2-التأين الكيميائى Chemical ionization (CI)

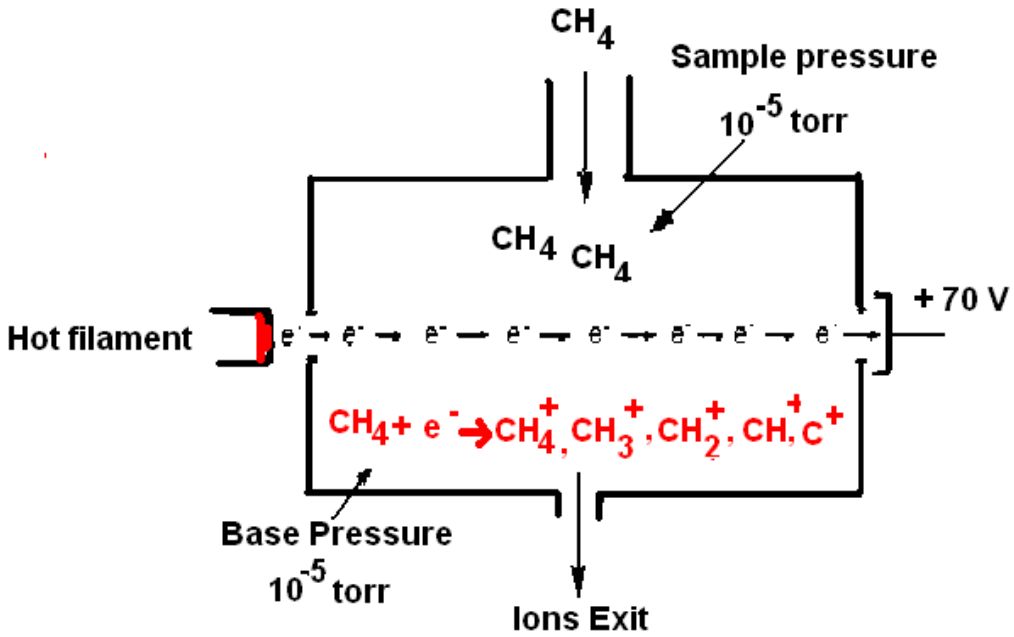
3-التأين بواسطة مجال كهربى Field ionization (FI)

4 -إستخدام الأشعة فوق البنفسجية UV

5-أشعة الليزر laser microprobe

1-التأين بالتصادم الأليكترونى Electron Impact Ionization (EII)

وهذا المصدر يعتبر الأكثر شيوعاً فى أجهزة مطياف الكتلة ، وفى هذه الطريقة يدخل تيار المادة في صورتها الغازية إلى وحدة التأين والتى تكون مفرغة من الهواء ودرجة حرارتها 200°م فتتعرض جزيئات المادة إلى حزمة من الأليكترونات ذات طاقة تبلغ 70 electron volt وتنتج هذه الأليكترونات من فتيل مسخن كهربيا hot filament ، وتتحرك هذه الأليكترونات عمودياً على إتجاه سريان الجزيئات بواسطة فرق الجهد.



التأين بالتصادم الأليكترونى

جهد التأين ionization potential لمعظم المركبات العضوية حوالى 10 e.v. وهذه الطاقة تكفى فقط لإنتاج أيون جزيء واحد Single charged molecular ion أى تعطى peakواحد فقط يقابل الوزن الجزيئى للمركب M^+ دون حدوث أى تكسير فى الجزىء الأصلى.

- بزيادة قيمة فرق الجهد بين 50-70 e.v. فإنه يتكون العديد من الشظايا أو نواتج تحطم وتكسير ثابتة عند تكرار هذه العملية وبذلك ينتج عندنا طيف للمركب يمكن تكراره عند استخدام نفس الظروف reproducible spectra

- الجزيئات عندما تتعرض لهذه الطاقة المرتفعة فإنها تفقد أليكترونات ـ غالباً تفقد أليكترون واحد one electron ـ ويتكون أيون جزيئى موجب الشحنة positive charged molecular ion

ميكانيكية تكسير الأيونات الجزيئية:

من المعروف أن إحتمال تكسير رابطة كيميائية فى الأيون الجزيئى يتوقف على قوة الرابطة وطاقة التنشيط ودرجة ثبات الوحدات المتكونة من عملية التكسير سواء كانت وحدات مشحونة أو غير مشحونة.

وإذا رمزنا للأيون الجزيئى الذى يتكون من مجموعتين كيميائيتين هما A وB يرتبطان برابطة كيميائية بالرمز $(AB)^{+\cdot}$ ، فإن الاحتمالات المختلفة لتكسير هذا الأيون هى:

1- تكسير بسيط يتكون عنه أيون موجب positive ion وشق حر free radical

$$(AB)^{+\cdot} \longrightarrow A^{+} + B^{\cdot}$$

$$\text{or} \longrightarrow B^{+} + A^{\cdot}$$

2-تكسير يؤدى إلى تكوين جزيء متعادل وشق حر كاتيونى radical ion

$$(AB)^{+\cdot} \longrightarrow A^{+\cdot} + B$$

ويلاحظ أن الشق الحر أو الجزىء المتعادل لا يتم تسجيلهما فى طيف الكتلة ، لأنهما جزيئات متعادلة.

ومن الملاحظ أنه بالإضافة إلى تكوين الأيونات الجزيئية الموجبة نتيجة لفقد الأليكترونات من هذه الجزيئات ، فإنه يتكون بعض الأيونات السالبة نتيجة لإتحاد الجزيئات المتعادلة مع الإليكترونات.

هذه الأيونات السالبة يتم إمتصاصها على اللوحة المعدنية الأولى (الموجبة)

وحدة فصل أو فرز الأيونات Ion analyzer or separator

وفيها يتم فصل مخلوط الأيونات الناتجة من عملية التأين على أساس الاختلاف في نسبة m/e حتى يمكن رصد وتسجيل هذه الأيونات كل على حدة ويجب أن تكون عملية فصل الأيونات على درجة عالية من الدقة والتمييز وخاصة فى حالة الكتل المتقاربة جداً.

ويعتبر جهاز مطياف الكتلة له قدرة فصل وتمييز عالية high resolution instrument اذ يستطيع الفصل بين الكتل التالية:

$C_{16}H_{22}O_2$, MW (246.1620) & $C_{17}H_{26}O$, MW (246.1984)

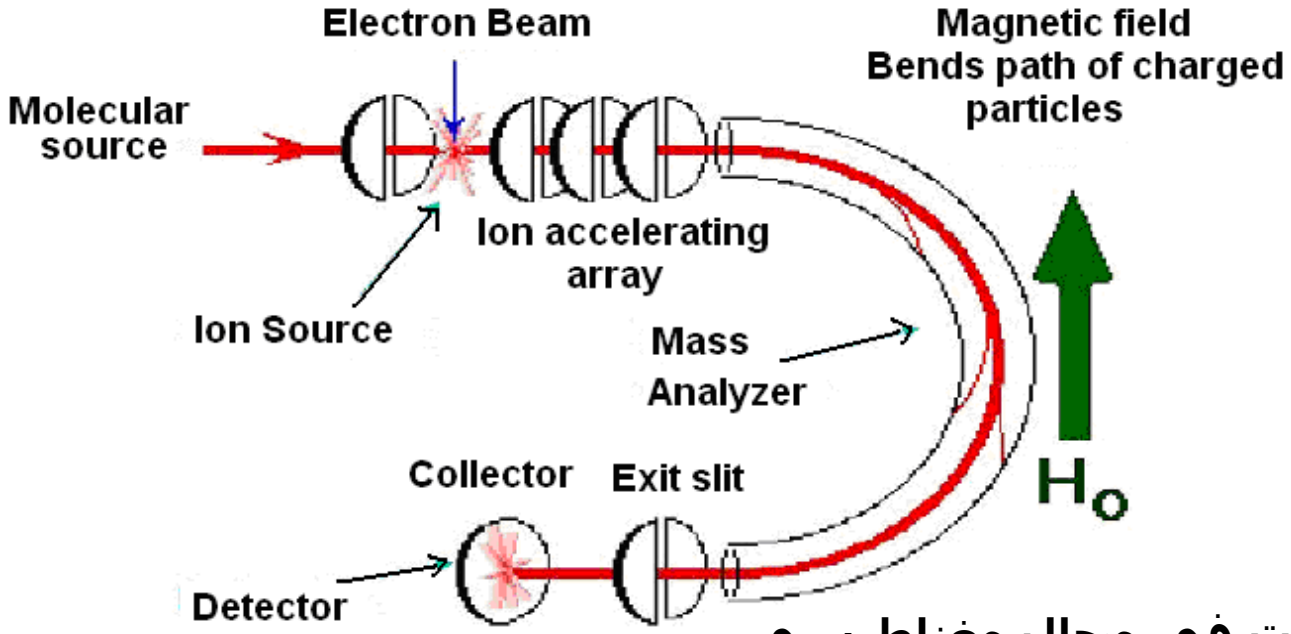
CH mass (13.0078) & ^{13}C mass (13.0034).

طرق فصل الأيونات:

وتوجد عدة أنظمة مختلفة فى فصل الأيونات، وهى:

1. انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي Single focusing magnetic analyzer (low resolution)

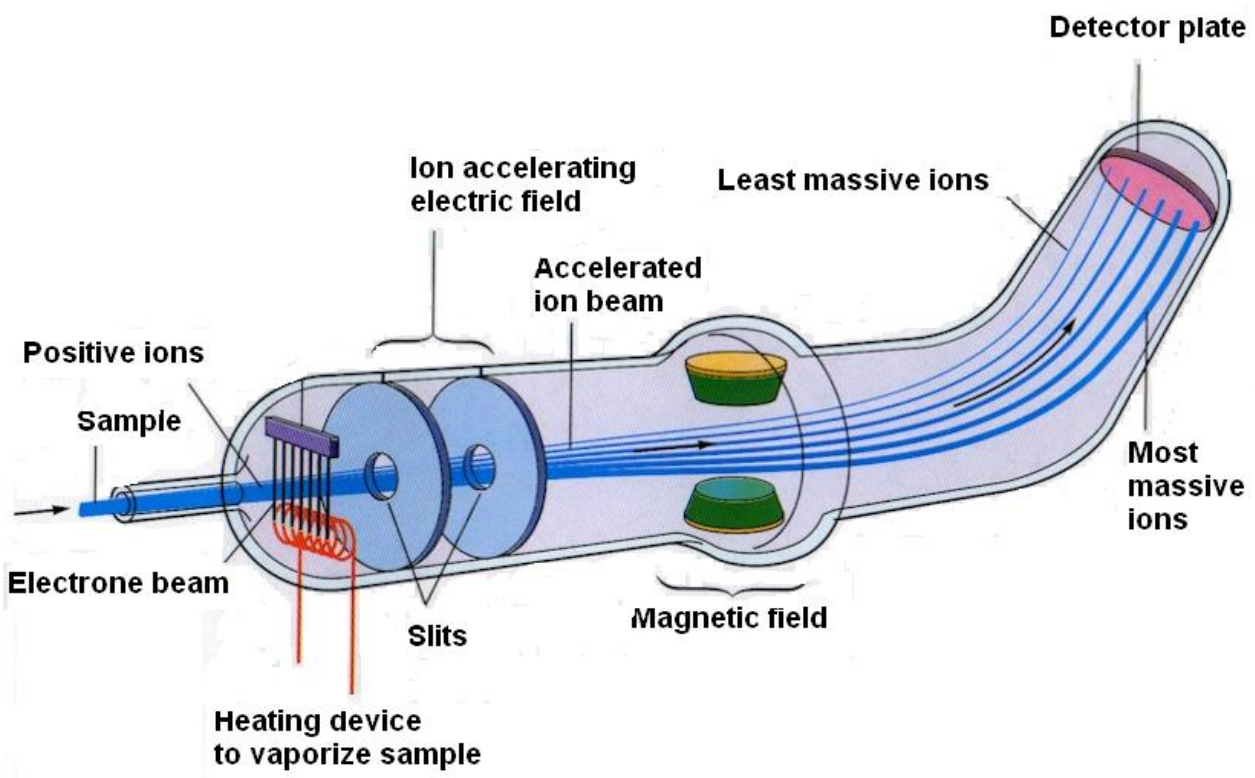
- يتم فصل الأيونات هنا بإستخدام مجال مغناطيسى قوى ليعمل على إنحراف الأيونات الموجبة بدرجات متفاوتة أثناء مرورها فى أنبوبة التحليل analyzer
- ويتوقف مقدار الإنحراف deflection على نسبة m/e حيث تنحرف الأيونات الكبيرة الوزن بدرجة أقل من الأيونات الخفيفة
- تأخذ مساراً دائرياً يختلف فى القطر r
- نصف القطر الأصغر للأيون الأقل كتلة



انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي

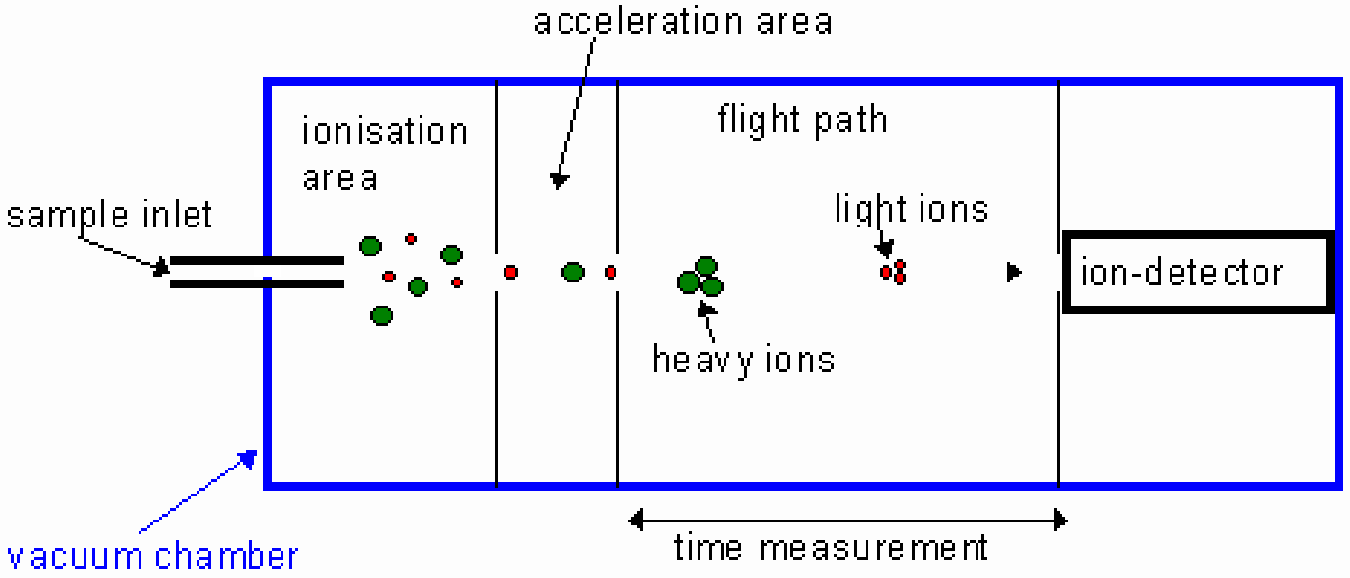
2. فصل الأيونات بالتركيز البؤري المزدوج Double focusing analyzer

ويتم فصل الأيونات هنا باستخدام مجال كهربى ومجال مغناطيسى



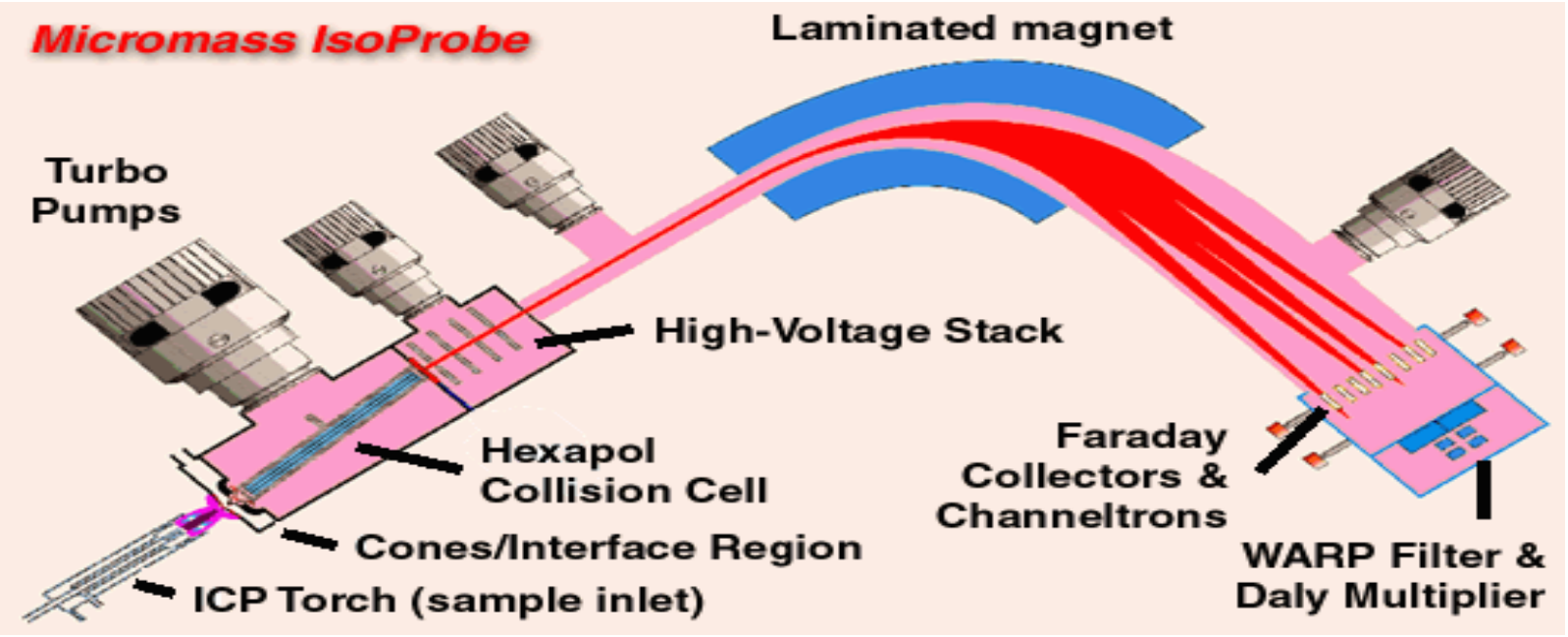
3. فصل الأيونات على أساس اختلاف سرعتها Time of flight system (TOF)

- يعتمد الفصل بهذه الطريقة على أن الأيونات التي تختلف في كتلتها ولها نفس طاقة الحركة سوف تختلف في سرعتها وعلى ذلك سوف تختلف الأيونات التي تختلف في كتلتها في الوقت الذي تستغرقه من وحدة التأين الى وحدة القياس.
- وهنا يتم قذف الجزيئات بنبضات قصيرة short pulses من الأليكترونات لفترة تصل الى ميكروثانية والأيونات الناتجة تسير بسرعة تعجيلية بواسطة مجال كهربي موجود بين فتحتين تعجيل
- الأقل كتلة تصل أولا لوحدة القياس



وحدة جمع الأيونات وقياسها Ion collector & Detector

تخرج الأيونات بالتتابع حسب نسبة m/e من وحدة الفصل ion analyzer من فتحة صغيرة إلى وحدة الكشف والقياس حيث يمكن تسجيلها



أنواع الأيونات الناتجة عن عملية التأين:

الأيون الجزيئى molecular ion (parent ion)

وهو الأيون الذى ينتج من فقد إليكترون واحد من الجزىء (M^+) أو يكتب M وهذا الأيون له كتلة مماثلة للوزن الجزيئي للمركب وعلى ذلك فان تمييز هذا الأيون يعتبر هام في تحديد الوزن الجزيئي للمركب وكذلك الرمز الجزيئي.

الأيونات الناتجة عن تكسير الأيون الجزيئي (الشظايا) Fragments

اذا كانت فترة حياة الأيون الجزيئي أقل من 10^{-5} ثانية يحدث له تكسير وتتكون أيونات أصغر fragment ions ويتوقف تركيب الأيونات الصغيرة على موضع انفصال الروابط في الجزيء وعلى درجة ثبات هذه الأيونات.

الأيون القاعدي أو الأساسي Base peak :

هو الأيون الذى يعطى أعلى تركيز بين الأيونات فى طيف الكتلة ، ولذلك تنسب إليه تركيزات أو إرتفاعات باقى الأيونات كنسبة مئوية من هذا الأيون (abundancy) وقد يكون الأيون الأساسى هو الأيون الجزيئى أو أحد الأيونات الناتجة عن تكسيره.

الأيونات الناتجة عن وجود النظائر Isotopic peaks

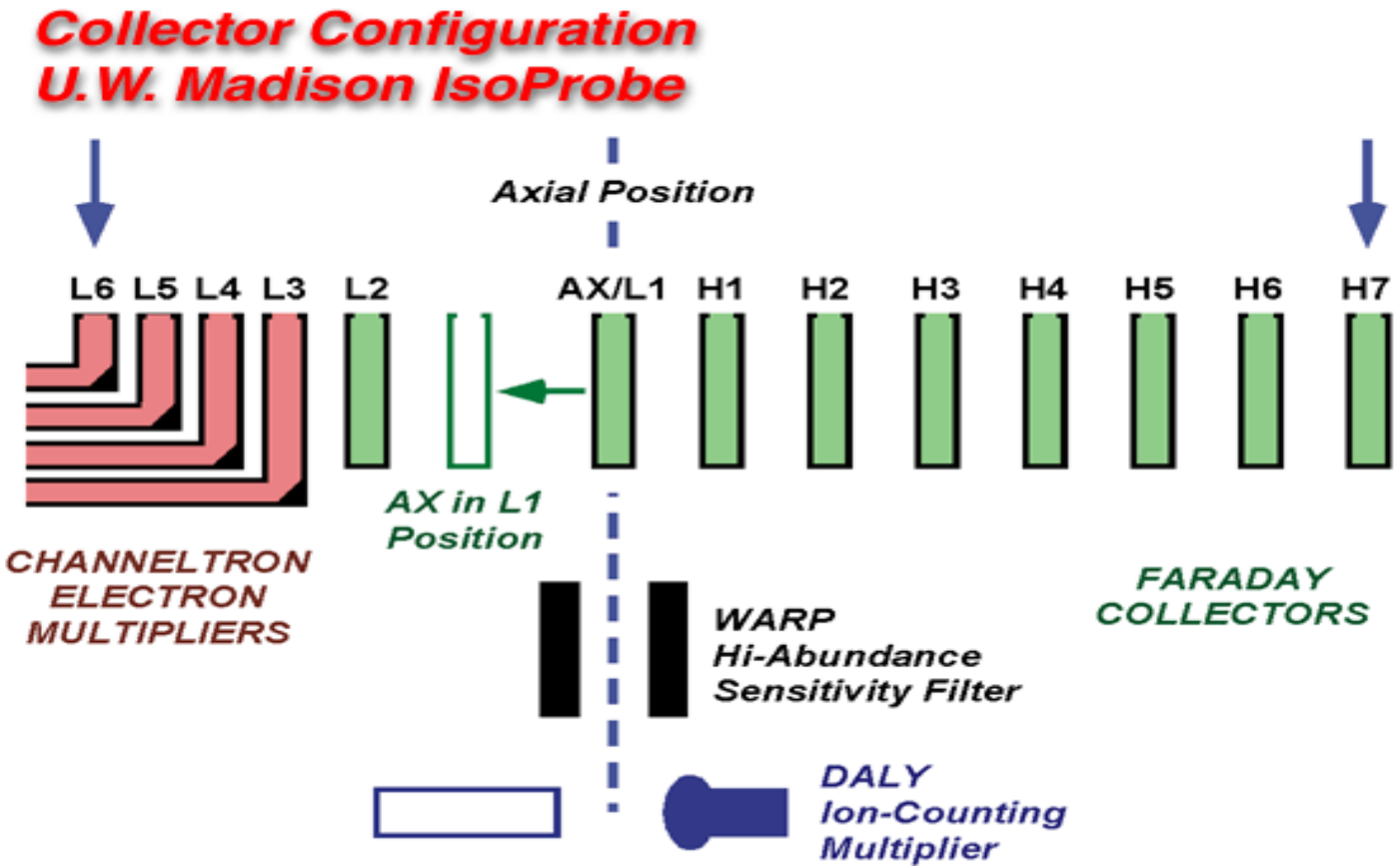
فى المركبات العضوية توجد وفرة طبيعية natural abundance من النظائر الطبيعية isotopes مثل ^{13}C , ^{2}H , ^{37}Cl وغيرها وهذه النظائر توجد بنسب معروفة فى الطبيعة، ولذلك تظهر عدة أيونات كتلتها أكبر من كتلة الأيون الجزيئى.

فإذا كان موجود نظيران لعنصر فى نفس الجزىء مثل ^{14}C , ^{13}C فإنه يظهر [M+1] ، [M+2] بجوار الأيون الجزيئى [M] ويشذ عن ذلك عنصرى الكلور والبروم فنجد أن قمة الـ peak الناتجة عن النظير [M+2] الخاص بكل منها عالية وإشارتها قوية وذلك يرجع إلى زيادة نسبة توفر هذه النظائر فى الجزىء high abundancy وتسمى isotopic peaks

^{35}Cl , 75.8 % [M^+]	^{79}Br , 50.5 % [M^+]
^{37}Cl 24.2 % [M+2]	^{81}Br , 49.5 % [M+2]

طرق القياس والكشف Detection methods

1. إستقبال الأيونات على سطح معزول (قفص فاراداى **Faraday cage**)
2. استخدام خلايا ضوئية للتكبير الأليكترونى electron multiplier phototube
3. إستخدام لوحة فوتوغرافية photographic plate



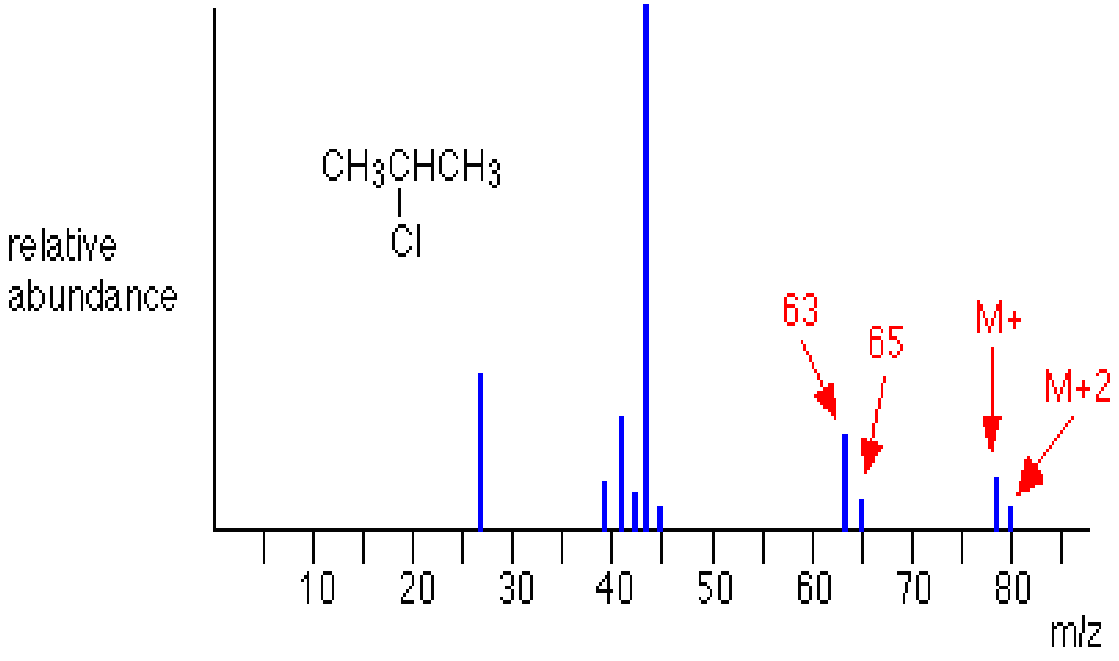
ملحقات الجهاز

نظام التفريغ Vacuum system

يحتاج جهاز مطياف الكتلة إلى نظام تفريغ جيد لإتمام عملية التأين تحت ضغط منخفض حتى لا يحدث تعادل للأيونات الناتجة بواسطة التصادم.

طيف الكتلة للمركبات Mass Spectrum

يتم عرض طيف الكتلة فى صورة رسم بيانى يوضح العلاقة بين الكتلة على الشحنة m/e أو أحيانا تكتب m/z للأيونات على الأحداثى الأفقى والوفرة النسبية لهذه الأيونات relative abundance على الأحداثى الرأسى.



طيف الكتلة لمركب 2- Chloropropane