

# مطياف الكتلة

# Mass Spectroscopy

د. عادل علوش

دكتوراه في الكيمياء الفيزيائية

اختصاص: وساطة في الكيمياء العضوية - جامعة بواتييه - فرنسا

## مقدمة:

يختلف التحليل بواسطة مطياف الكتلة عن المطيافيات الأخرى في أن جزيئات المادة المطلوب تحليلها بواسطة جهاز مطياف الكتلة تتعرض إلى قدر عال من الطاقة ، ويكون أكبر بكثير من الطاقة اللازمة لعملية الإنتقالات التي تحدث في حالة التحليل بالأشعة تحت الحمراء أو المرئية أو فوق البنفسجية.

يتم قذف العينة bombarding بواسطة حزمة من الإلكترونات  
electron beam سريعة الحركة فتمتص العينة هذه الطاقة ،  
ويؤدي هذا الامتصاص الطاقى إلى انفصال إلكترون أو أكثر من  
الجزء أي تحدث عملية تأين ionization للجزء . وتتكون  
أيونات موجبة positive ions للجزء الأصلي بالإضافة إلى  
تكسير بعض الروابط الضعيفة في الجزء مما يؤدي إلى تكوين  
أيونات صغيرة أخرى تسمى شظايا fragments

وعند تعرض الجزيء لهذه الطاقة الهائلة الناتجة عن حزمة  
الإلكترونات ، يتكون عدد من الأيونات الموجبة تختلف عن بعضها  
في الكتلة ( $m$ ) والشحنة ( $e$ ). ولذلك يتم فصل  
هذه الأيونات على أساس اختلافها في نسبة الكتلة إلى الشحنة  
 $m / e$  باستخدام مجال مغناطيسي ، أو باستخدام مجال مغناطيسي  
مزدوج مع مجال كهربائي. وبذلك يتم تسجيل نتائج التحليل في  
صورة طيف كتلي  $mass\ spectrum$  يوضح كتلة هذه الأيونات  
وتركيبتها.

وبذلك نجد أن تحليل العينات باستخدام جهاز  
Mass spectrometer يعتمد على عمليتين أساسيتين تحدث  
للمركب بعد قذفه بحزمة من الإلكترونات هما:

1- التأين ionization

2- التكسير (التشظي) fragmentation

## ملاحظة هامة :

يستخدم بشكل أساسي لتعيين الوزن الجزيئي للمركب المجهول ويمكن في بعض الأحيان تحديد هوية المركب بالمقارنة مع أطياف مركبات أخرى .

إن جهاز طيف الكتلة يكشف فقط عن الأيونات الموجبة وهو غير حساس لا للجذور الحرة ولا للأجزاء المعتدلة من نواتج التشظي .

**عملية التأين:** وفيه يحدث فقد إلكترون واحد من الجزيء ،  
ويتكون ما يسمى بالأيون الجزيئي molecular ion وكتلته  
تساوى كتلة الجزيء وذلك لأن كتلة الإلكترون الذي فقده ضئيلة  
جداً جداً (كتلته مهملة) لا تؤثر على وزنه الجزيئي.

**عملية التكسير:** وفيها يتم تكسير الروابط الضعيفة في الأيون  
الجزيئي الى شظايا ، أو أيونات أصغر في الوزن الجزيئي  
fragment ions

ويتم تحليل العينات الغازية أو السائلة أو الصلبة التي يمكن  
تحويلها إلى الصورة البخارية باستخدام درجات حرارة معتدلة ،  
كما أن كمية المادة المطلوبة للتقدير في حدود الميكرو جرامات.

وبدراسة طيف الكتلة MS لأي مركب يمكن تمييز الأيون الجزيئي ومن ثم الوزن الجزيئي.

أما التركيب الجزيئي يمكن معرفته من موضع التكسير في الأيون الجزيئي حيث أن الروابط الضعيفة تتكسر بسهولة مقارنةً مع الروابط القوية.

## مكونات جهاز مطياف الكتلة:

توجد تصميمات عديدة لأجهزة مطياف الكتلة ولكنها تشترك جميعها في خمسة مكونات رئيسية وهي:

وحدة وضع العينة Sample handling system

حجرة تأين Ionization chamber

وحدة فصل أو فرز الأيونات Ion analyzer or separator

وحدة جمع الأيونات وتكبيرها Ion collector & amplifier

وحدة تسجيل Recorder

كما يحتوي الجهاز على وحدة تفريغ عالية High Vacuum

Pump لتفريغ الهواء من وحدة وضع العينة وحتى وحدة

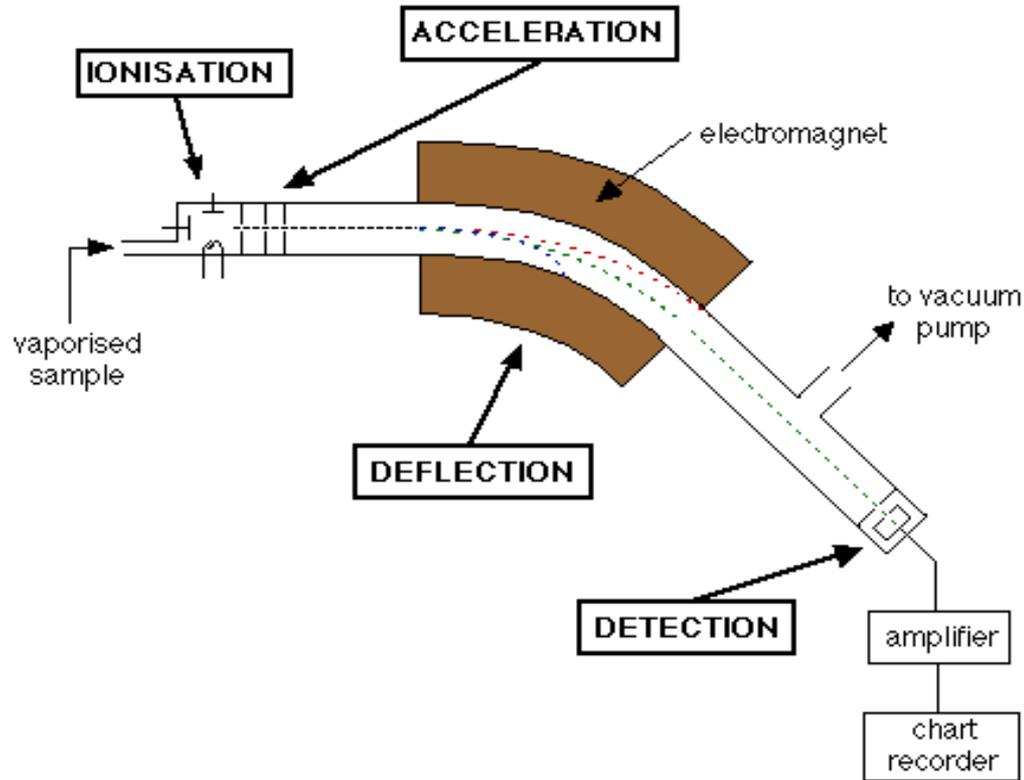
التسجيل.

وعلى الرغم من بساطة فكرة الجهاز ، إلا أنه يعتبر من أعقد الأجهزة الإلكترونية والميكانيكية المستخدمة في مجال الكيمياء من حيث تركيب وتشغيل هذا الجهاز ، كما أن جهاز مطياف الكتلة مرتفع الثمن جداً نظراً لمتطلبات التشغيل.

كما مبين في الشكل

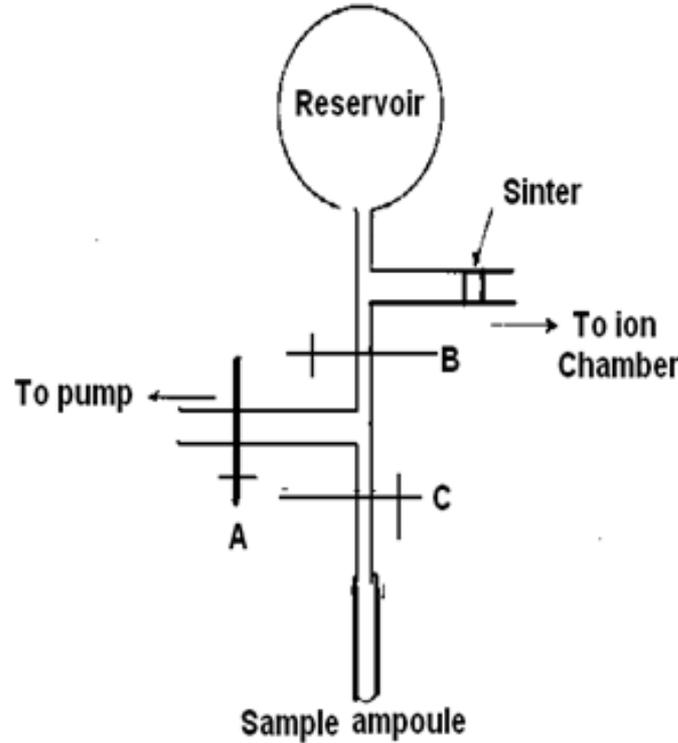
# رسم تخطيطي لمطياف الكتلة

## Mass spectrometer



ويوجد بين وحدة وضع العينة ووعاء التآين مقياس ضغط دقيق micro manometer لتقدير كمية العينة الداخلة إلى حجرة التآين.

- Gas & Liquid inlet وتحتوى وحدة إدخال العينات على فتحتين إحداهما لإدخال المواد الغازية والسائلة
- Solid vaporization inlet والأخرى لإدخال المادة الصلبة



**المواد الغازية:** تحقن العينات الغازية في حدود  $0.1 \text{ cm}^3$  بواسطة  
سرنجة دقيقة وقد يصل الحجم الى  $10^{-8} \text{ cm}^3$  حيث يتم تمدد  
العينات خلال وعاء أو خزان العينة.

**العينات السائلة:** إما أن يتم إدخال العينات السائلة بواسطة ماصة  
صغيرة خلال غشاء زجاجي يسمى Sintered glass disk ،  
أو تحقن خلال حاجز من المطاط والسليكون. وإذا كانت هذه المواد  
السائلة درجة غليانها أقل من  $150^\circ\text{C}$  فإنها سوف تتحول إلى بخار  
على درجة حرارة الغرفة نتيجة الضغط المنخفض في وعاء العينة

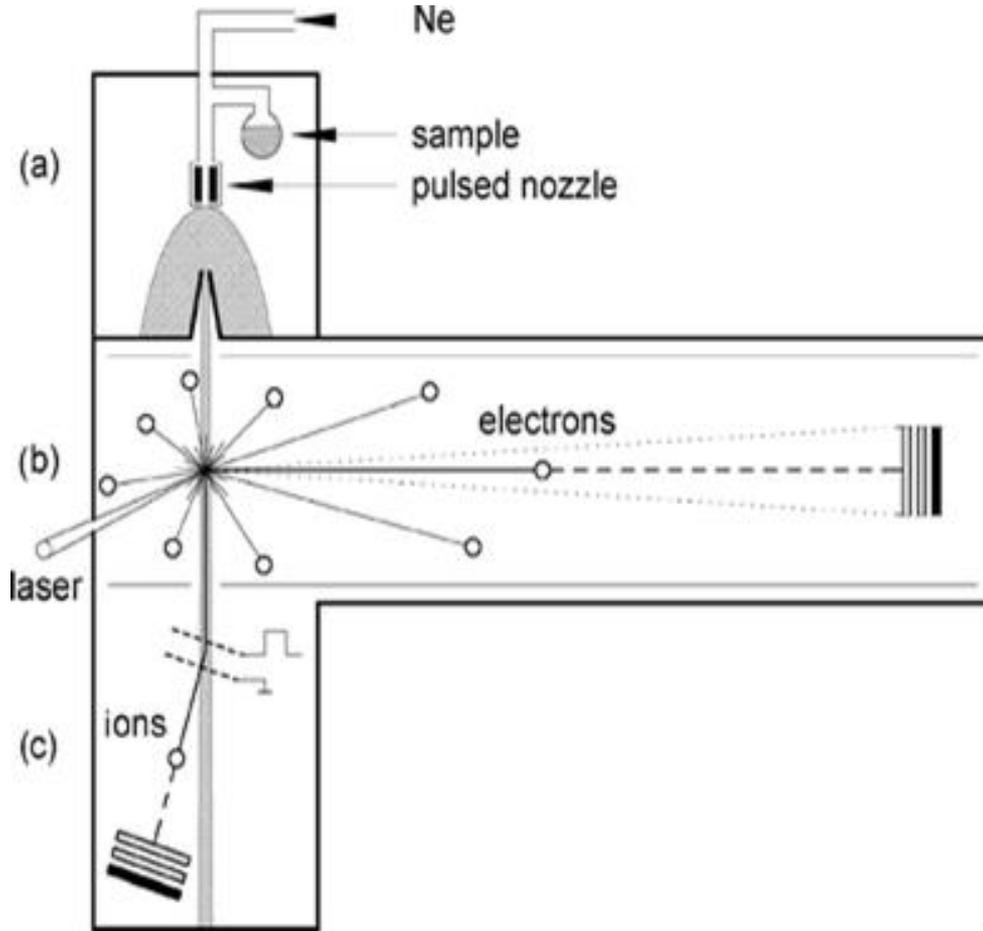
وفي حالة السوائل الأقل تطايرا : فإنه يمكن تسخين وحدة وضع العينة حتى حوالي  $200^{\circ}\text{C}$  ، وتتوقف درجة التسخين المستخدمة على تركيب ودرجة ثبات المادة المراد تحليلها . والمعروف أن المواد المحتوية على نيتروجين أو أكسجين يحدث لها انحلال حراري thermal decomposition على درجات حرارة أعلى من  $200^{\circ}\text{C}$ .

**العينات الصلبة:** العينات التي تنصهر عند درجة انصهار أقل من درجة حرارة وعاء العينة يمكن إدخالها مباشرة وتسخن العينة بعد ذلك للوصول الى ضغط بخاري مناسب ويكون حجم العينة في حالة المواد الصلبة والسائلة عدة ملليغرامات وقد يصل إلى ميكروغرامات.

والمطلوب للتحليل تدفق مناسب وثابت من العينة إلى الشعاع المؤين خلال عملية التحليل  
Steady flow of sample into the ion beam كما هو موضح في الشكل التالي.

والمطلوب للتحليل تدفق مناسب وثابت من العينة إلى الشعاع  
Steady flow of sample into the ion beam

كما في الشكل .



تدفق العينة إلى الشعاع  
المؤين خلال عملية  
التحليل

ويمكن دمج جهازي التحليل الكروماتوغرافي الغازي وجهاز تحليل الطيف الكتلي معا ويسمى جهاز GC-MS ، حيث يسمح للعينة بالدخول عن طريق فتحة تسرب ضئيلة جداً من عمود جهاز التحليل الكروماتوغرافي الغازي إلى مطياف الكتلة ، وذلك بعد فصلها وتحويلها إلى بخار ، ويمكن التخلص من الغاز الخامل الحامل للعينة أثناء خروجها من عمود جهاز التحليل الكروماتوغرافي الغازي ، وذلك بواسطة تمريره من خلال أنبوبة زجاجية رقيقة الجدار (إذا كان الغاز الحامل هيليوم) أو من خلال أنبوبة بلاديوم Palladium (إذا كان الغاز الحامل هيدروجين).

ويعتبر دور جهاز التحليل الكروماتوغرافي الغازي في هذه الحالة مجرد وسيلة لفصل مخاليط المركبات.

# الطرق المختلفة لعملية التأين

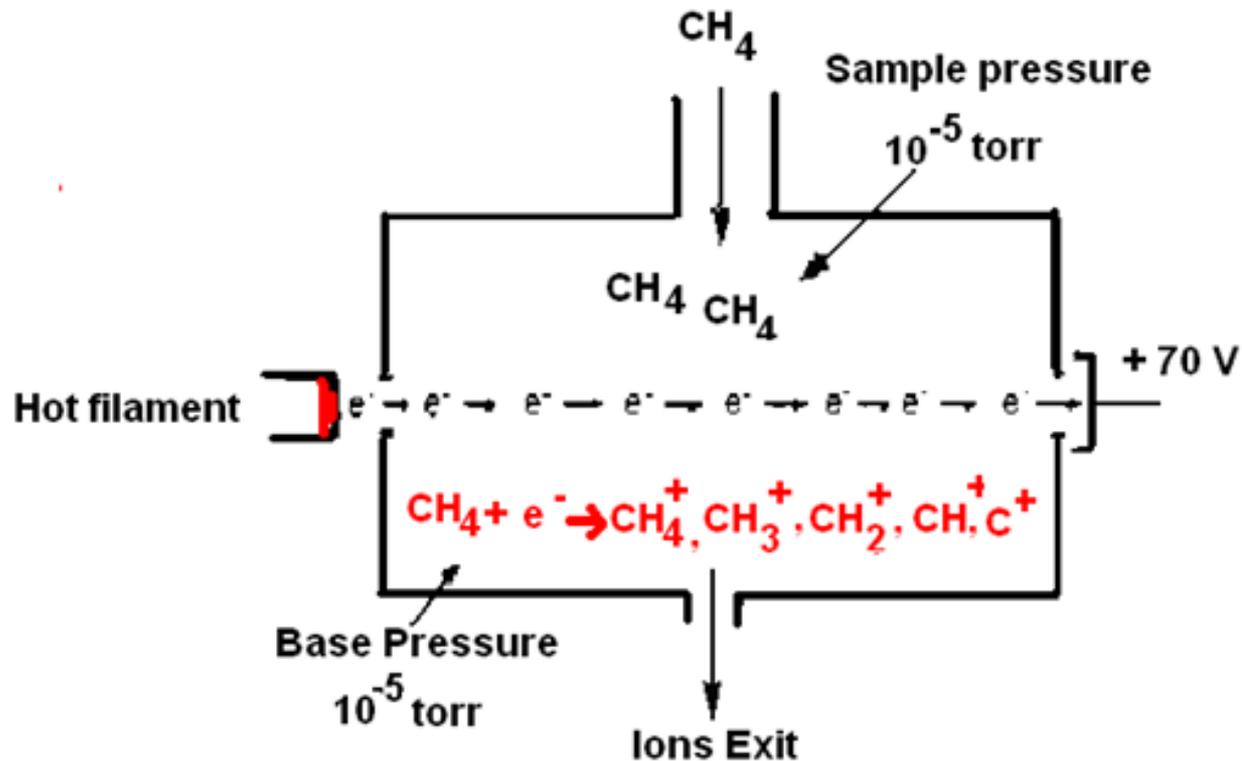
## 1-التأين بالتصادم الإلكتروني:

### Electron Impact Ionization (EII)

وهذا المصدر يعتبر الأكثر شيوعاً في أجهزة مطياف الكتلة ، وفي هذه الطريقة يدخل تيار المادة في صورتها الغازية إلى وحدة التأين والتي تكون مفرغة من الهواء ودرجة حرارتها  $200^{\circ}\text{C}$  فتتعرض جزيئات المادة إلى حزمة من الإلكترونات ذات طاقة تبلغ 70 electron volt وتنتج هذه الإلكترونات من فتيل مسخن كهربياً hot filament ، وتتحرك هذه الإلكترونات عمودياً على اتجاه سريان الجزيئات بواسطة فرق الجهد.

ويمكن التحكم في عدد الإلكترونات عن طريق تغيير درجة حرارة الفتيل وكذلك عن طريق تغيير فرق الجهد كما في الشكل.

# التأين بالتصادم الإلكتروني



وعموماً عندما تتعرض جزيئات المادة لهذه الإلكترونات المرتفعة الطاقة ، فإنها تتأين وتتكون أيونات موجبة الشحنة ، وتتحرك الأيونات الموجبة للأمام نتيجة للتنافر مع الشحنات الموجبة الموجودة على لوحة مشحونة إلكتروستاتيكياً خلف الأيونات وتسمى هذه اللوحة باسم الطارد repeller ، وبتحرك الأيونات فإنها تتعرض لفرق جهد عالي مما يزيد من سرعتها أو تعجيلها ، ثم يتم تركيز هذه الأيونات في صورة حزمة صغيرة تدخل إلى وحدة فصل الأيونات.

وجهد التأين ionization potential لمعظم المركبات العضوية حوالى 10 e.v. وهذه الطاقة تكفى فقط لإنتاج أيون جزيئي واحد

Single charged molecular ion أي تعطي peak واحد فقط يقابل الوزن الجزيئي للمركب  $M^+$  دون حدوث أي تكسير في الجزيء الأصلي.

ولكن 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

وبذلك نجد أن الجزيئات عندما تتعرض لهذه الطاقة المرتفعة فإنها تفقد إلكترونات - غالباً تفقد إلكترون واحد one electron - ويتكون أيون جزيئي موجب الشحنة positive charged molecular ion

## عيوب طريقة التأين بالتصادم الإلكتروني:

- 1- أن تكوين الأيونات بواسطة التصادم الإلكتروني غير مناسب للجزيئات عديمة الثبات *unstable molecule* حيث يؤدي ذلك إلى تكسير الأيونات الجزيئية إلى أيونات أصغر.
- 2- قد يحدث اختفاء للأيون الجزيئي *molecular ion* كلية في بعض المركبات.
- 3- هذه الطريقة تتطلب أن تكون العينة في الحالة البخارية.
- 4- وجود كمية قليلة من الغازات - نتيجة لعدم التفريغ الكامل - يؤدي إلى تأينها وظهورها في طيف الكتلة.

## 2-التأين الكيميائي (CI) Chemical ionization

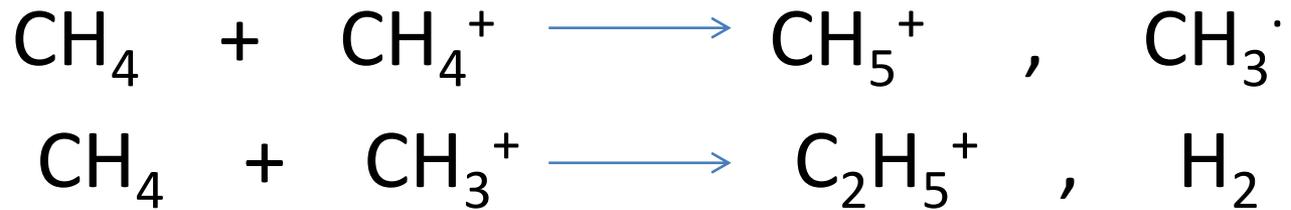
وتعتمد هذه الطريقة على استخدام غاز الميثان بتركيز عال ، مما يحدث تأين لغاز الميثان نفسه عند دخوله مع العينة إلى غرفة التأين ، نتيجة تعرضه لحزمة الإلكترونات ثم تقوم أيونات الميثان بعد ذلك بالتفاعل مع جزيئات المادة.

الدور الذي يلعبه غاز الميثان هنا هو تقليل طاقة الجزيئات. حيث أن التفاعل بين الجزيئات وأيونات الميثان ينتج عنه أيونات طاقتها أقل من طاقة التأين المباشر للجزيئات بواسطة حزمة الإلكترونات وبذلك فإن طاقة الأيونات الجزيئية تكون منخفضة وأقل تعرضاً لعملية التكسير ، ولذلك تعتبر هذه الطريقة مناسبة في حالة الجزيئات غير الثابتة والتي يحدث للأيون الجزيئي الناتج منها تكسير كبير باستخدام طرق التأين الأخرى .

وتتم عملية التأين الكيميائي على الخطوات التالية:



وهذه الأيونات تتفاعل مع بقية جزيئات الميثان التي لم تتأين كالآتي:



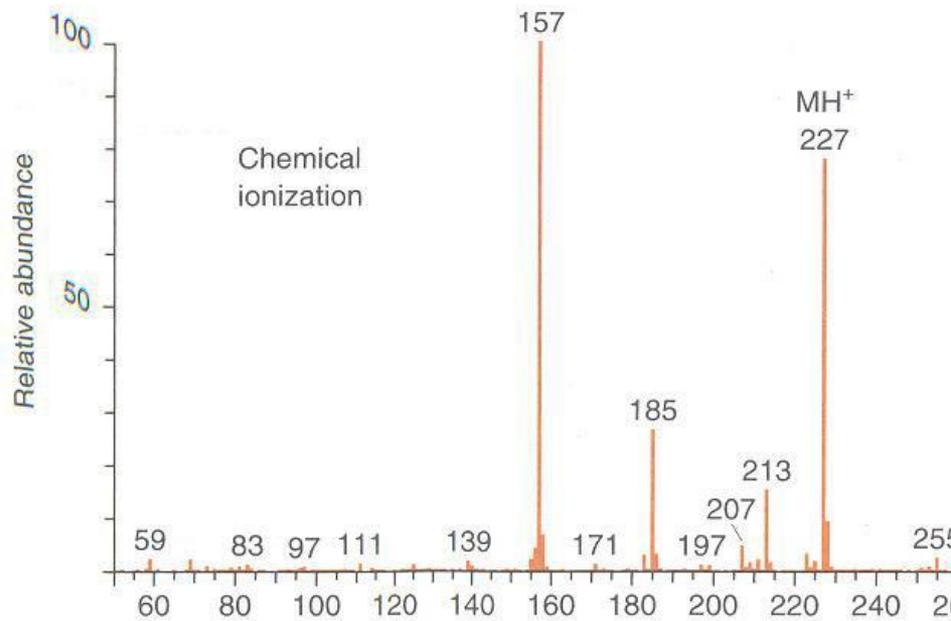
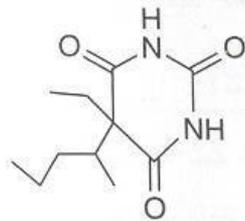
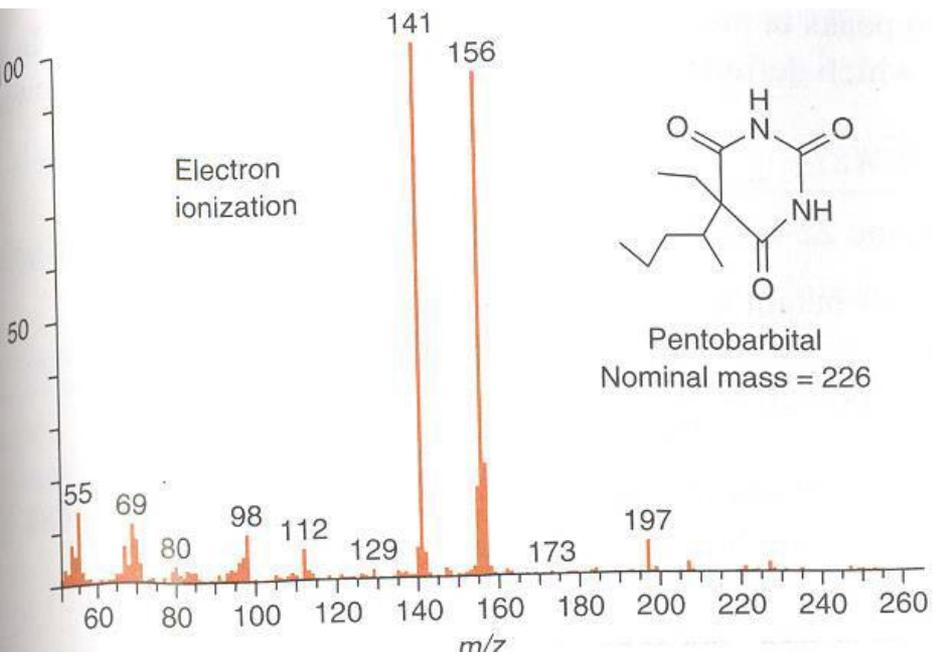
وتتفاعل هذه الأيونات بدورها مع جزيئات العينة RH كالآتي:



ويتكون بذلك  $\text{RH}_2^+$  والتي قد تفقد الهيدروجين  $\text{H}_2$  كالآتي:



ولكن في معظم الأحيان يظهر الأيون  $\text{RH}_2^+$  والذي تكون كتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئي بواحد وبذلك يمكن معرفة كتلة الأيون الجزيئي  $\text{RH}^+$



## 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 في حالة الكتل المتقاربة جداً. ويعتبر جهاز مطياف الكتلة له قدرة فصل وتمييز عالية high resolution instrument اذ يستطيع الفصل بين الكتل التالية:



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

المطلب الأول : القدرة العالية على التمييز high resolution هام  
وضروري في وحدة فصل الأيونات ion analyzer

ويمكن التعبير عن كفاءة فصل الأيونات للجهاز وهي قدرته في تمييز الكتل المتقاربة بالمعادلة التالية:

$$R = M_1 / (M_2 - M_1)$$

حيث أن :

R تعبر عن كفاءة الفصل للجهاز resolution  
 $M_1, M_2$  كتلة الأيونات المتجاورة

أما المطلوب الثاني: في الـ ion analyzer هو الانتقال السريع  
للايونات أو زيادة التيار الأيوني اللازم للتسجيل

High transmission of ions

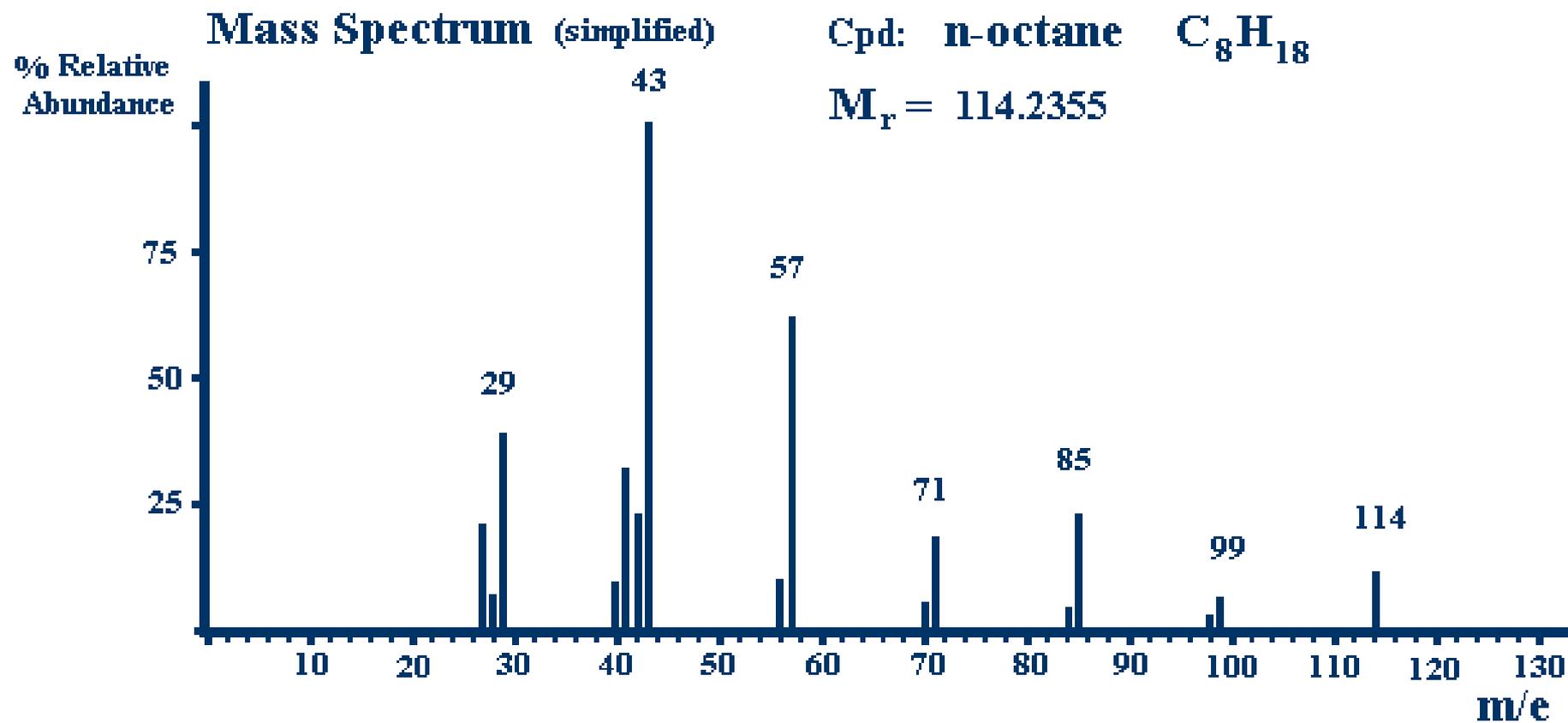
وهنا يبدو التعارض بين القدرة على الفرز resolution وشدة التيار الأيوني لأنه بتصغير فتحة دخول وخروج الأيونات يزداد الفرز ولكن يقل التيار الأيوني اللازم للتسجيل والعكس صحيح ومن هنا نجد أن الأجهزة المختلفة تتباين في طريقة التكيف بين هذين المطلبين.

أنواع الأيونات الناتجة عن عملية التأين:

## 1- الأيون الجزيئي: (molecular ion (parent ion)

وهو الأيون الذي ينتج من فقد إلكترون واحد من الجزيء ( $M^+$ ) أو يكتب  $M$  وهذا الأيون له كتلة مماثلة للوزن الجزيئي للمركب وعلى ذلك فإن تمييز هذا الأيون يعتبر هام في تحديد الوزن الجزيئي للمركب وكذلك الرمز الجزيئي.

ويعتمد تركيز هذا الأيون على درجة ثباته والتي تتوقف بدورها على تركيبه. فيحتاج الأيون الجزيئي الى فترة زمنية حوالي  $10^{-5}$  ثانية لكي يصل الى وحدة القياس دون تكسير.



وثبات الأيون الجزيئي يزداد في حالة الجزيئات المحتوية على روابط  $\pi$  والتي يسهل فيها فقد الإلكترون بالمقارنة برابطة  $\sigma$ ، كما أن كسر رابطة  $\pi$  لا يؤدي إلى انقسام الجزيء بل يظل الجزيئي كما هو بنفس وزنه ويعطى الأيون الجزيئي

molecular ion أو يسمى الـ parent peak

ويختلف تركيز أو ارتفاع الأيون الجزيئي  $[M^+]$  من مركب لآخر حيث يتوقف تركيزه على درجة ثباته ، ففي حالة ما يكون على درجة مناسبة من الثبات يكون تركيزه مرتفعاً وقد يمثل أعلى تركيز بين الأيونات جميعها في طيف الكتلة mass spectrum بينما ينخفض تركيزه في المركبات غير الثابتة.

وفي بعض المركبات قد لا يظهر على الإطلاق نتيجة لتكسيه إلى  
أيونات أصغر مثال ذلك مركب رابع كلوريد الكربون  $CCl_4$  حيث  
لا يظهر له parent peak

وبصفة عامة الارتفاع النسبي للأيون الجزيئي يقل في بعض  
المركبات على حسب الترتيب التالي:

المركبات العطرية < الألكانات ذات الروابط المترافقة < الحلقات  
الأليفاتية < الكبريتيدات < الهيدروكربونات غير المتفرعة <  
الكيتونات < الأمينات < الاسترات < الأثيرات < الأحماض  
الكربوكسيلية < الهيدروكربونات المتفرعة والكحولات.

# الأيونات الناتجة عن تكسير الأيون الجزيئي (الشظايا) Fragments

إذا 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 الأساسي Base peak :

هو الأيون الذي يعطى أعلى تركيز بين الأيونات في طيف الكتلة ، ولذلك تنسب إليه تركيزات أو ارتفاعات باقي الأيونات كنسبة مئوية من هذا الأيون (abundance) وقد يكون الأيون الأساسي هو الأيون الجزيئي أو أحد الأيونات الناتجة عن تكسيره.

# الأيونات الناتجة عن وجود النظائر

## Isotopic peaks

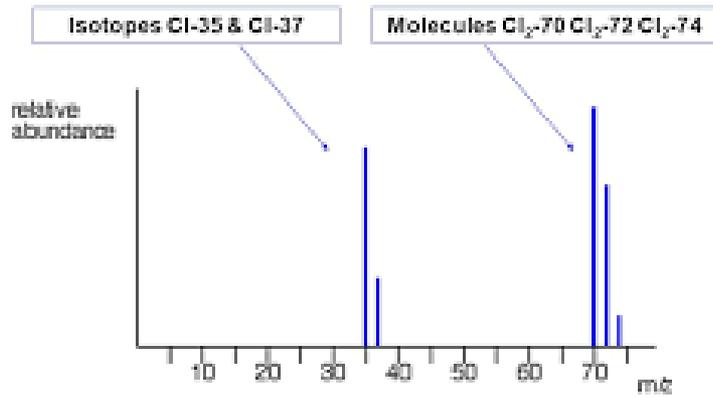
في المركبات العضوية توجد وفرة طبيعية natural abundance من النظائر الطبيعية isotopes مثل  $^2\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ، وغيرها، وهذه النظائر توجد بنسب معروفة في الطبيعة، ولذلك تظهر عدة أيونات كتلتها أكبر من كتلة الأيون الجزيئي.

فإذا كان موجود نظيران لعنصر في نفس الجزيء مثل  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  فإنه يظهر [M+1]، [M+2] بجوار الأيون الجزيئي [M] ويشذ عن ذلك عنصري الكلور والبروم فنجد أن قمة ال- peak الناتجة عن النظير [M+2] الخاص بكل منها عالية وإشارتها قوية وذلك يرجع إلى زيادة نسبة توفر هذه

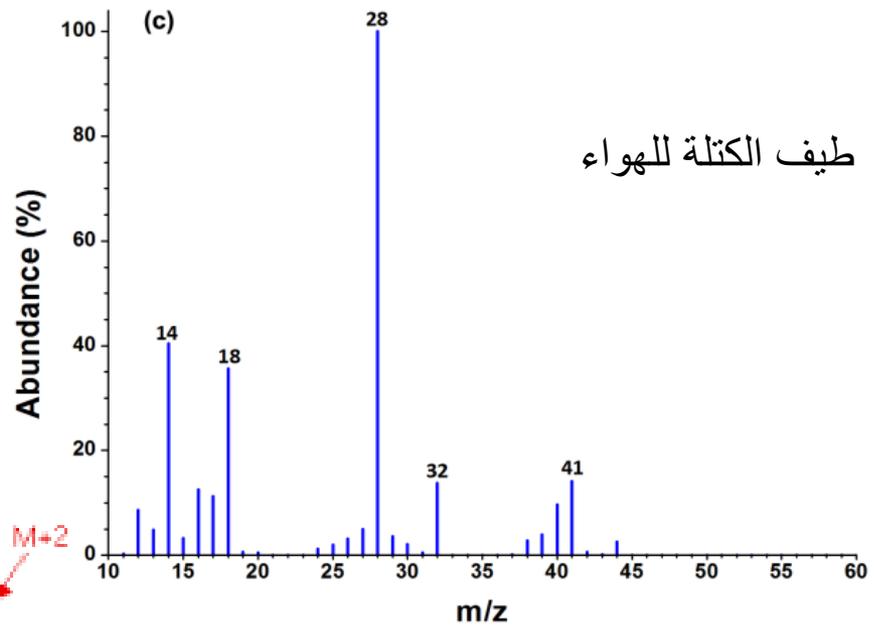
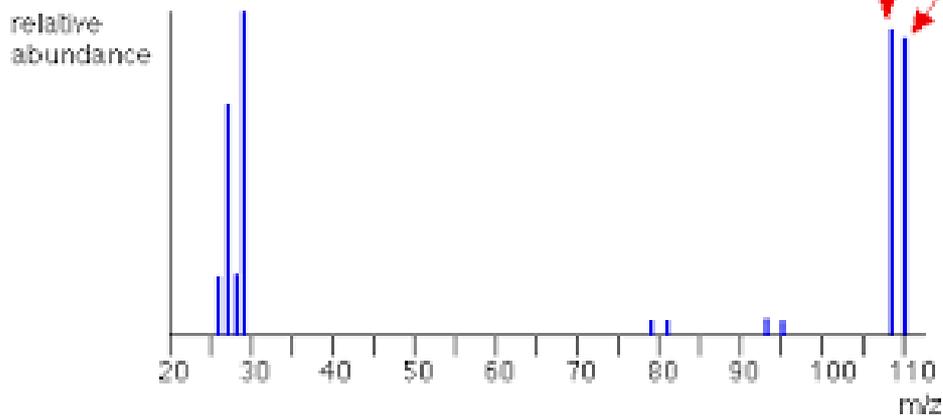
النظائر في الجزيء high abundance وتسمى isotopic peaks



### Mass spectrum of chlorine, Cl<sub>2</sub>



simplified mass spectrum of bromoethane - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br



## الأيون الناتج عن التصادمات

### Peaks from collision products

يلاحظ في بعض أطياف الكتلة ظهور أيون كتلته أكبر من  $[M^+]$  وكذلك تركيزه مرتفعاً وقد يزيد حتى عن ارتفاع  $[M^+]$  ولا يرجع هذا الأيون إلى وجود النظائر ولكنه يكون نتيجة لعملية التصادم بين الجزيئات أو الأيونات مع انتقال أحد المجموعات الكيميائية للأيون الجزيئي.

## الأيونات متعددة الشحنات

### Multiple charged ions

هناك احتمال لتكوين أيونات تحمل شحنتين أو أكثر  $M^{++}$  ولكن غالباً ما يكون هذا الاحتمال ضئيلاً وعند ظهور هذه الأيونات في طيف الكتلة يكون تركيزها صغير جداً.

## ميكانيكية تكوين الأيونات:

تحتاج عملية التأين وتكوين  $M^+$  إلى حزمة من الإلكترونات ذات طاقة في حدود 8-15 إلكترون فولت وذلك لمعظم المركبات العضوية. وهذه الكمية من الطاقة تمثل الحد الأدنى من الطاقة اللازم لعملية التأين.

والأيون الجزيئي هو عبارة عن شق حر كاتيوني radical cation  $M^+$  ويحتوى على رابطة تحتوى على إلكترون واحد non-bonding من ذرة غير كربونية مثل Cl, S, N, O وعادة تستخدم طاقة في حدود 50-70 e.v. وذلك لضمان تكوين الأيون الجزيئي بكمية كافية يمكن الكشف عنها في وحدة القياس ولكن ذلك يؤدي أيضاً إلى تكسير بعض الروابط في الأيون الجزيئي وتكوين أيونات أصغر في الكتلة ، كما قد يحدث أيضاً تحوير وإعادة ترتيب في الأيون الجزيئي نتيجة هذه الطاقة العالية، كما أن تصادم الأيونات الجزيئية قد يؤدي إلى تكوين أيون كتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئي.

وكما ذكرنا فإن الوفرة النسبية للأيونات الناتجة عن التكسير تعتمد على قوة الروابط الكيماوية في الجزيء وكذلك شكل الجزيء هل هو سلسلي أم متفرع أم حلقى أو غيره.

والتكسير يفضل عند ذرات الكربون الأكثر تفرعا على أساس أن أيون الكربونيوم الناتج عنها يكون أكثر ثباتا

Tertiary C<sup>+</sup> > secondary C<sup>+</sup> > primary C<sup>+</sup>

ويزداد التحطم بزيادة احتمال تولد جزيئات ثابتة مثال:

CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN

**طرق وأنماط**

**التكسير في الأقسام المختلفة من المركبات**

في البداية لا بد من التطرق إلى قانون الـ 13 الذي من خلاله يمكن معرفة الصيغة الكيميائية العامة (الصيغة المجملة) بعد استنتاج الكتلة الجزيئية من خلال طيف الكتلة . وتطبيق قانون الـ 13.

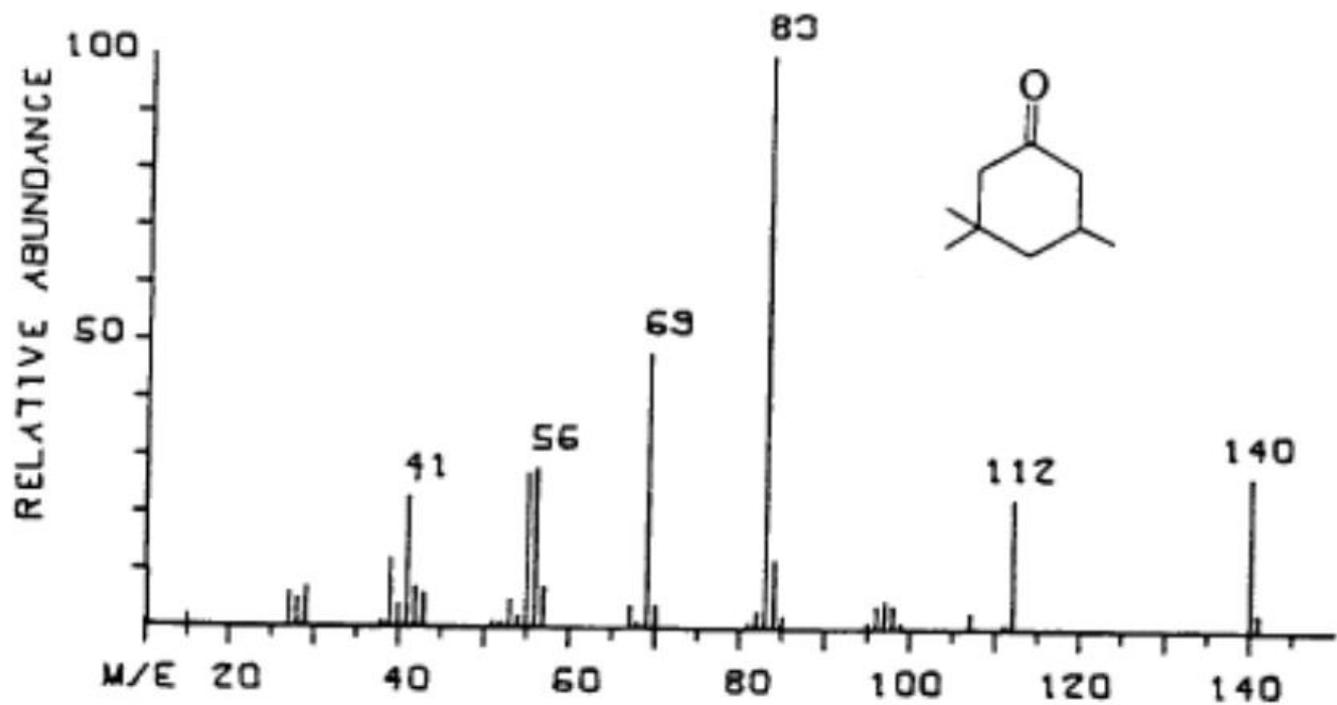


FIGURE 6-14 Mass spectrum of 3,3,5-trimethylcyclohexanone.

مثال :

نحصل على الكتلة الجزيئية من طيف الكتلة الذي يعطي 140.  
ثم نتبع الخطوات التالية لتحديد الصيغة المجملة ( العامة ) حسب  
قانون الـ 13:

1- نقسم الوزن الجزيئي على 13 فيعطي  $140/13=10.769$   
نحصل على أن المركب يحوي 10 عشر ذرات كربون .

2- نضرب الرقم العشري الموجود بعد الفاصلة بـ 13  
 $0.769 \times 13 = 9.997$  هذه يعني أن المركب يحتوي على

( 10 + 10 ) من ذرات الهيدروجين 20 H يصبح المركب  $C_{10}H_{20}$

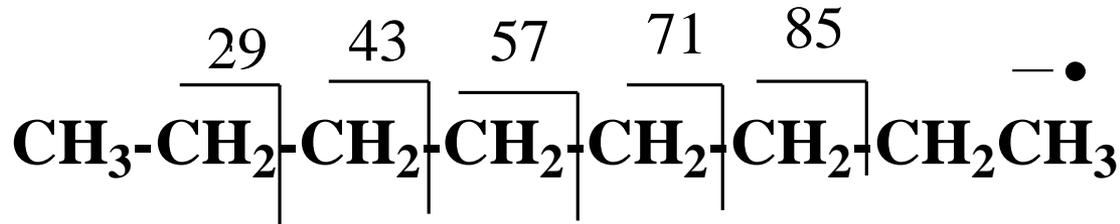
3- من أجل كل ذرة أكسجين نطرح إما ( 1C + 4 H ) أو 16 H  
يصبح المركب :  $C_9H_{16}O$

4- من أجل كل ذرة أزوت نطرح إما ( 1C + 2H ) أو 14 H يصبح  
المركب :  $C_9H_{18}N$

# الألكانات : Alkanes

## 1- الألكانات النظامية غير المتفرعة :

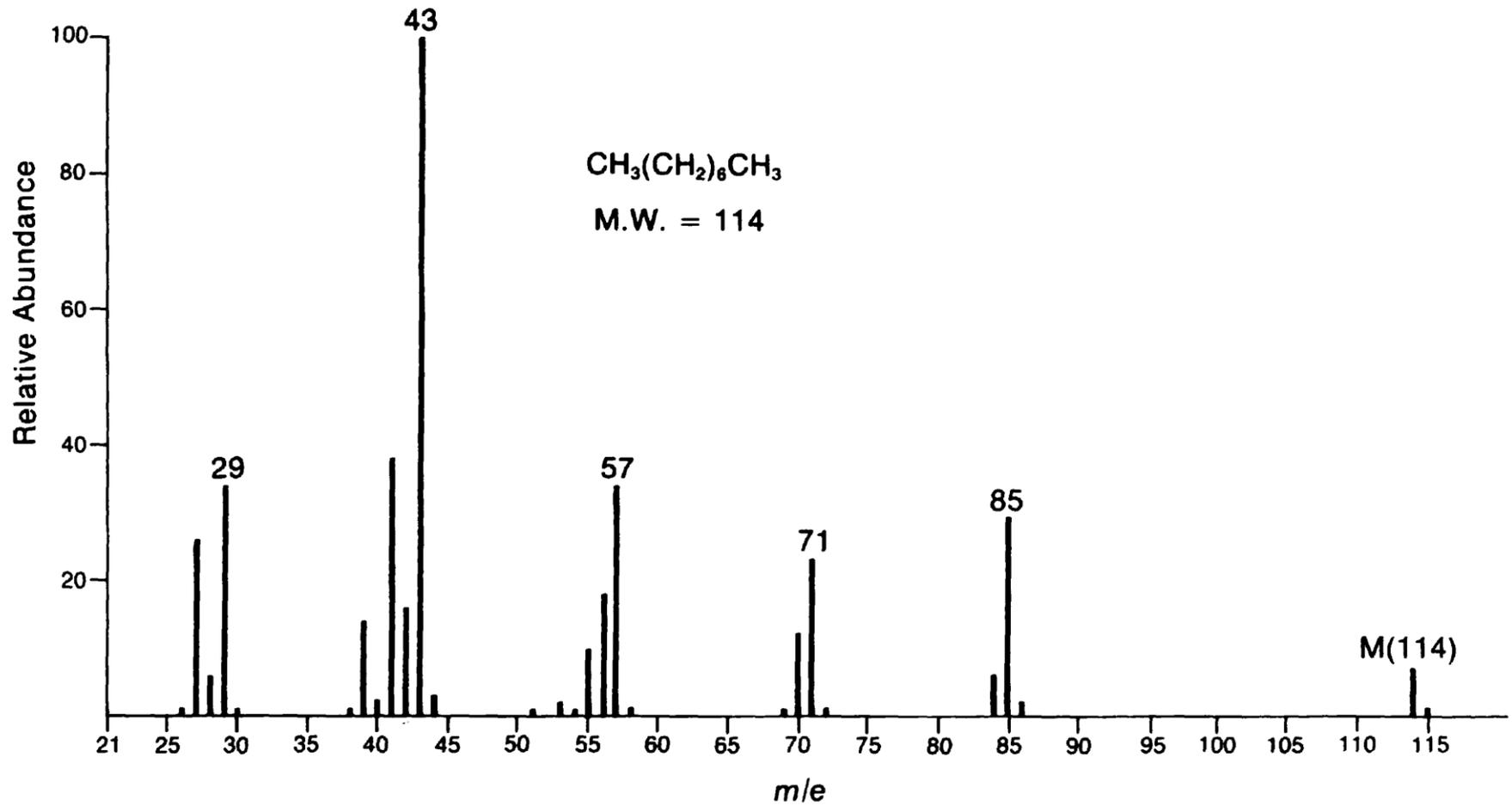
- يعطي كربوكاتيون جزيئي  $\text{M}^+$  يمكن تمييزه (صغير)
- عندما تكون السلسلة طويلة تعطي كربوكاتيونات بكتل تتناقص بقيمة 14 الواحدة تلو الأخرى والتي تعادل قيمة  $(\text{CH}_2)$  .
- نادراً ما تفقد جذر ميتيلي واحد في البداية
- تعطي دائماً كربو كاتيون أولي
- يدعى تشظي من نوع  $(\alpha)$



$$m/z=114$$

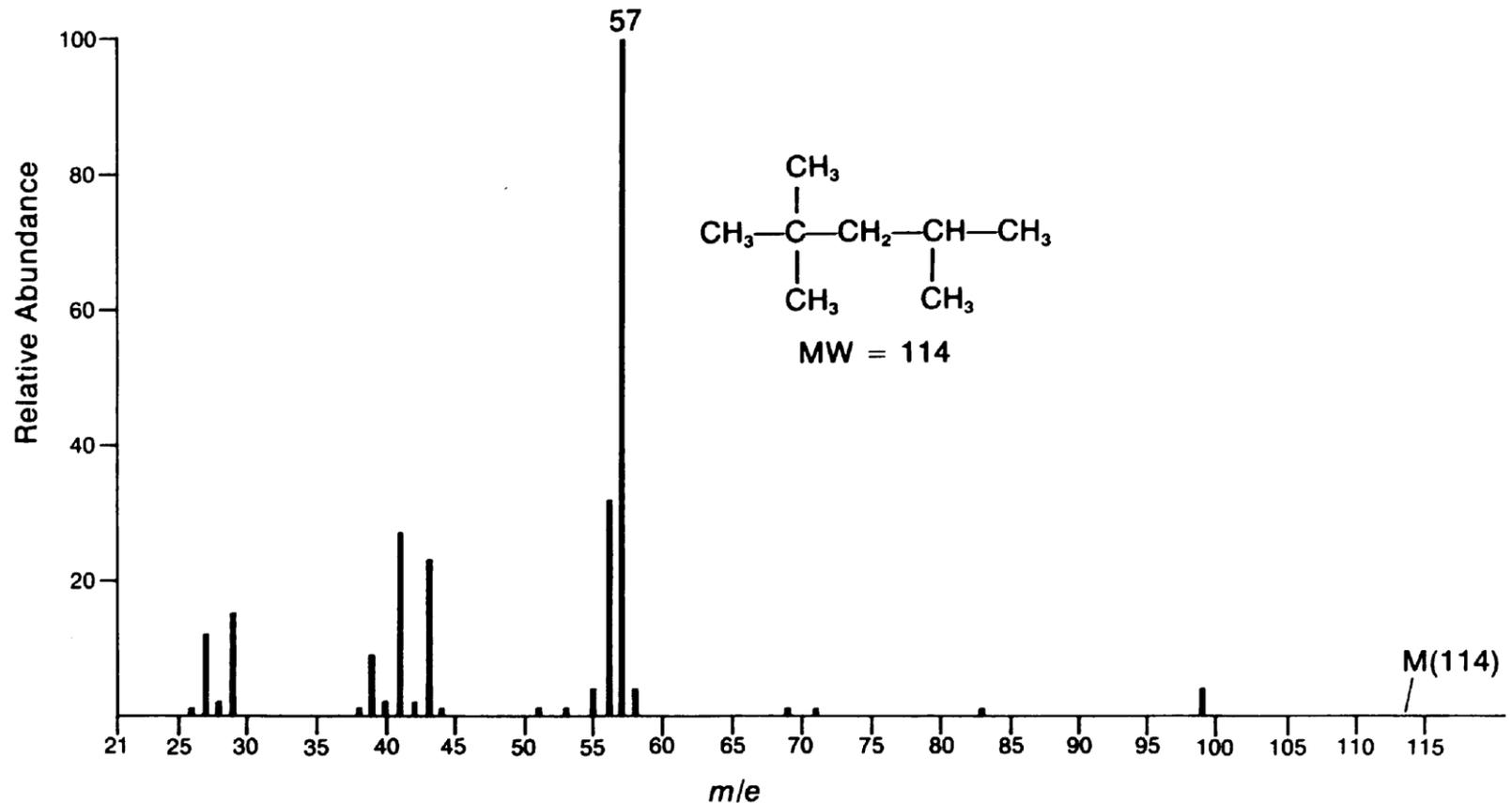
linear alkane pattern

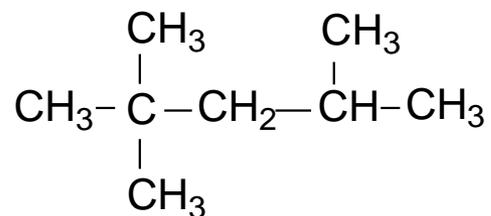
# طيف الكتلة لمركب الأوكتان



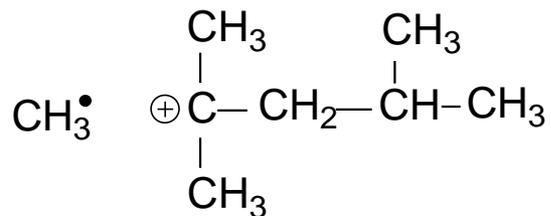
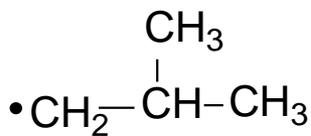
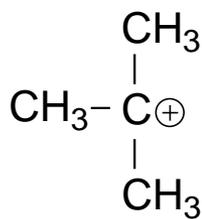
## 2- الألكانات المتفرعة :

- يعطي كربوكاتيون جزيئي ( $M^{\cdot+}$ ) صغير جداً أو حتى يمكن أن يكون غير موجود
- يتميز بالتشطي عند الفرع ليعطي كربوكاتيون أكثر ثباتاً (ثالثي أو ثانوي).





**m/z=114**

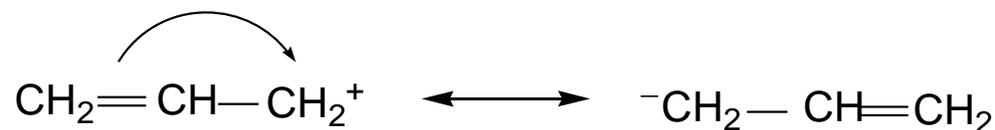


branched alkane - formation of most stable carbocation

# الالكينات Alkenes

1- يعطي كربوكاتيون جزيئي قوي واضح  $M^+$

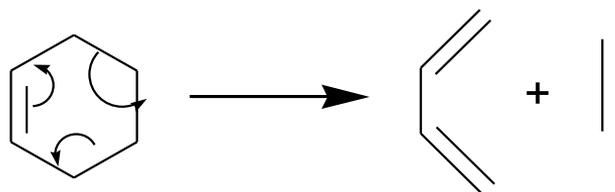
2- يتشظى (ينقسم) بسهولة لتشكيل كربوكاتيون أيلي ثابت طينياً



## الالكينات الحلقية Cycloalkenes

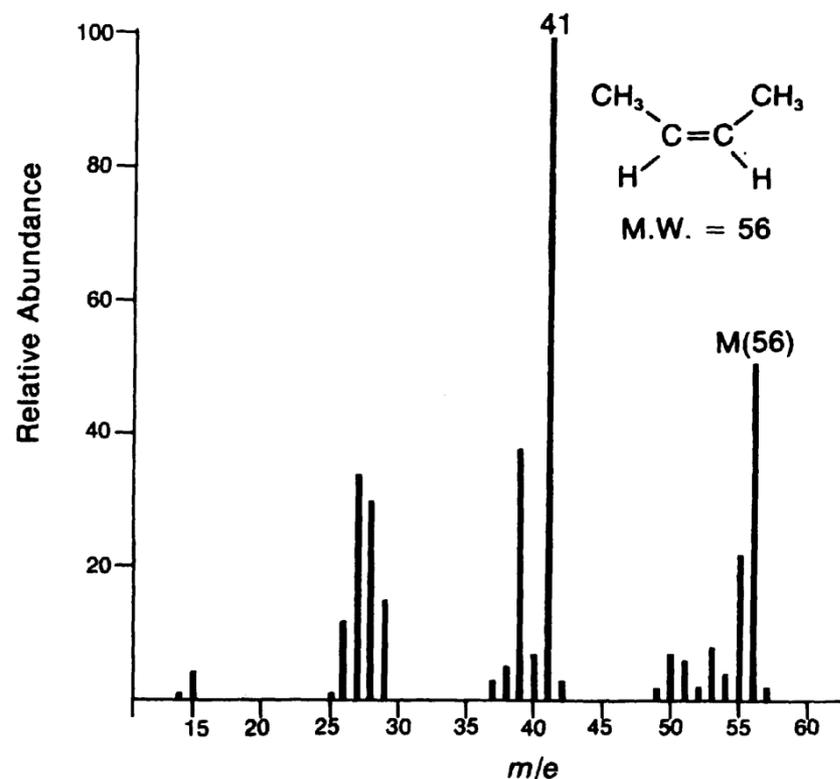
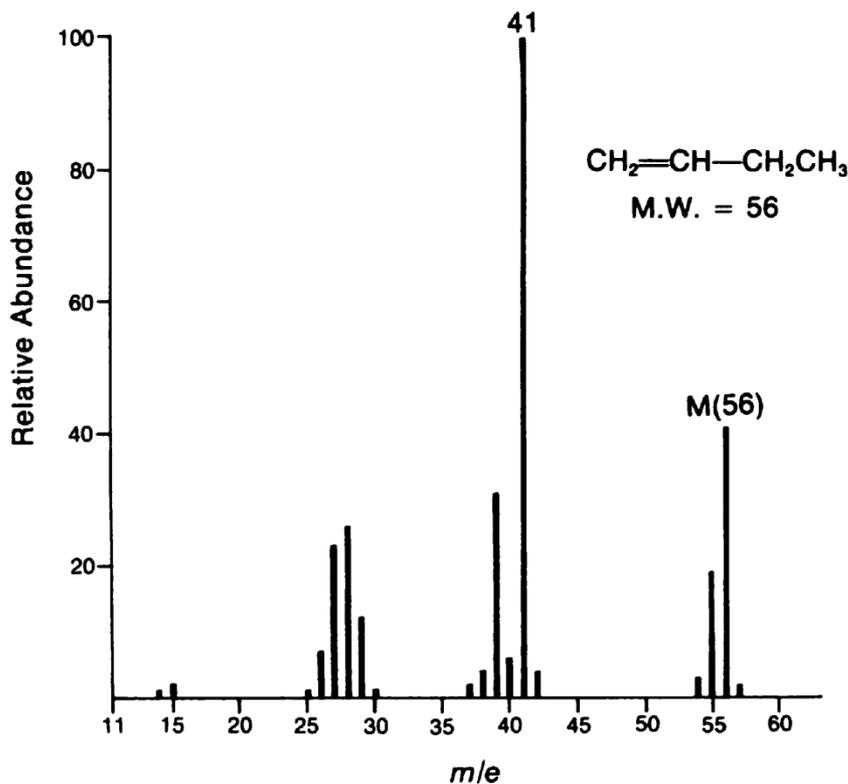
1- يعطي كربوكاتيون واضح

2- يعطي تفاعل عكس التحلق لتفاعل دييلز ألدِر Diels-Alder



# 1-butene & 2-butene

mass spectra are identical - not a good method for  
alkene isomers



# الالكينات Alkynes

1- الألكينات تعطي بشكل عام كربوكاتيون جزيئي قوي واضح ويعطي قمة قوية جداً عند  $M^{+}-1$

2- الألكينات تتشظى (تنقسم) بسهولة لتشكل كربوكاتيون ثابت طينياً



resonance-stabilized  
propargyl cation

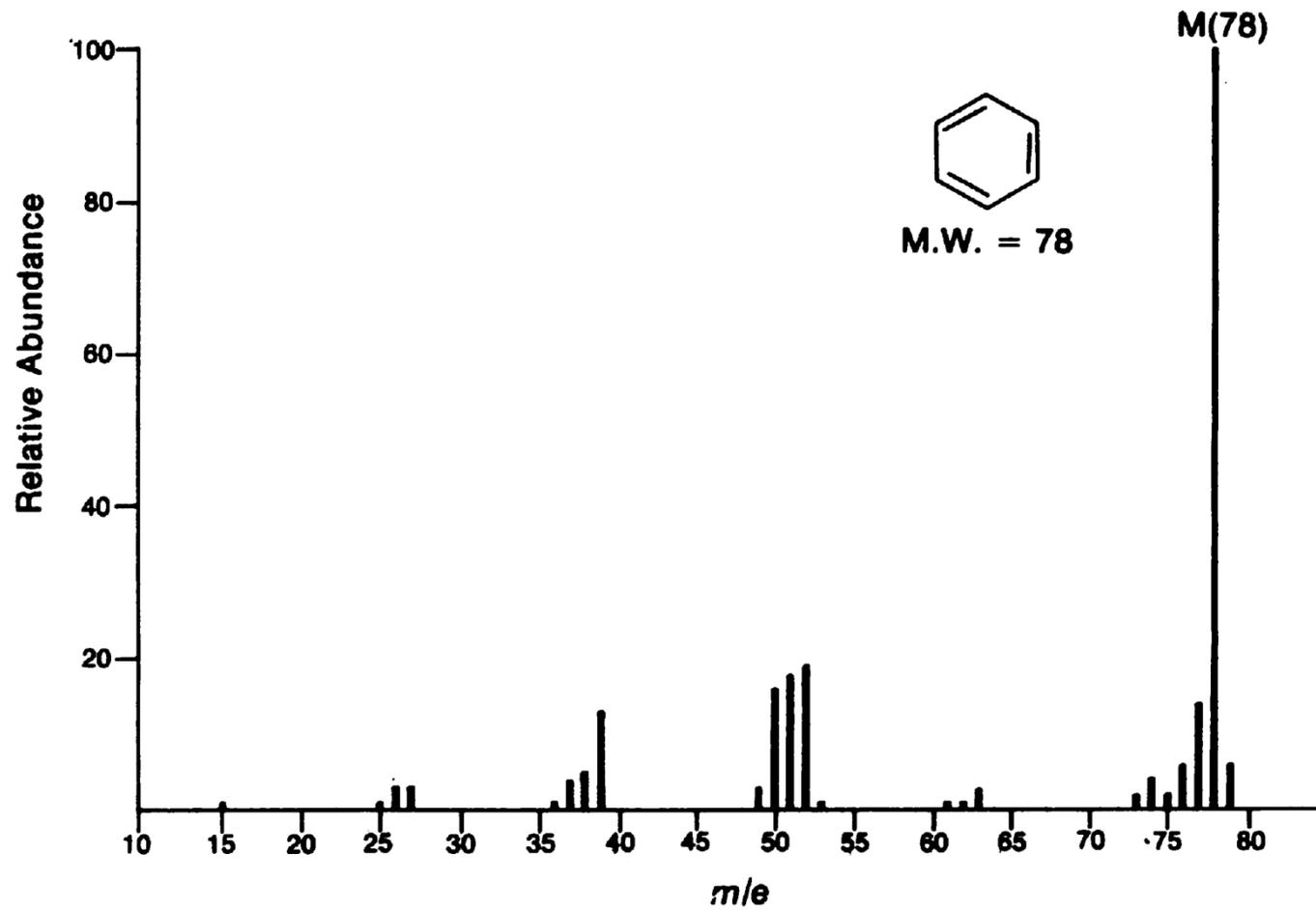
# المركبات الهيدروكربونية العطرية

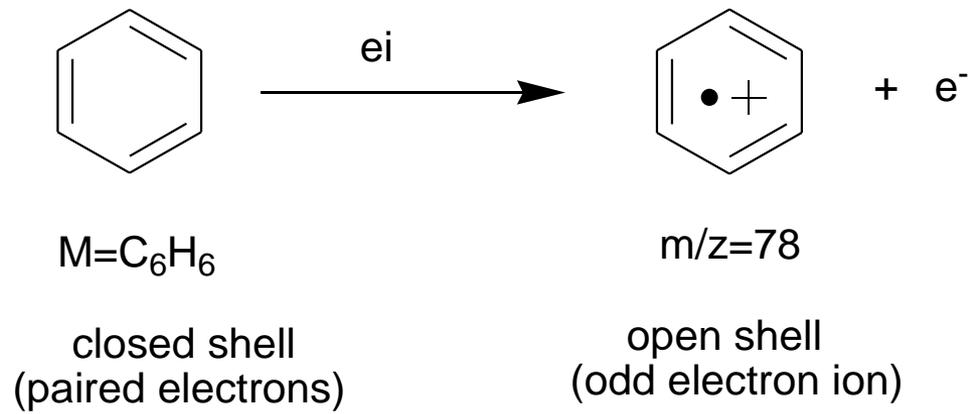
## Aromatic Hydrocarbons

1- تعطي غالباً هيدروكربون جزيئي قوي

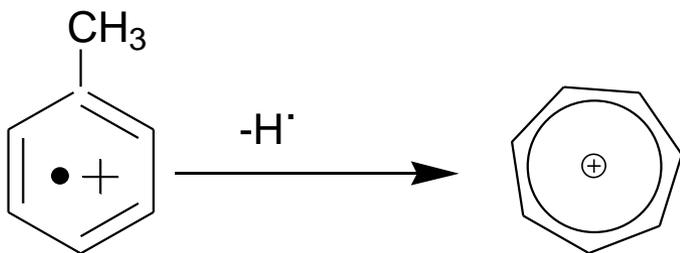
2- ألكيل البنزن يتشظى عند جذر البنزيل ويعطي غالباً التروبيليوم ( هيبتا حلقي كربوكاتيون)

3- إعادة ترتيب ماك لافرتي ( McLafferty Rearrangement ) يحتاج إلى هيدروجين في الموقع  $\gamma$





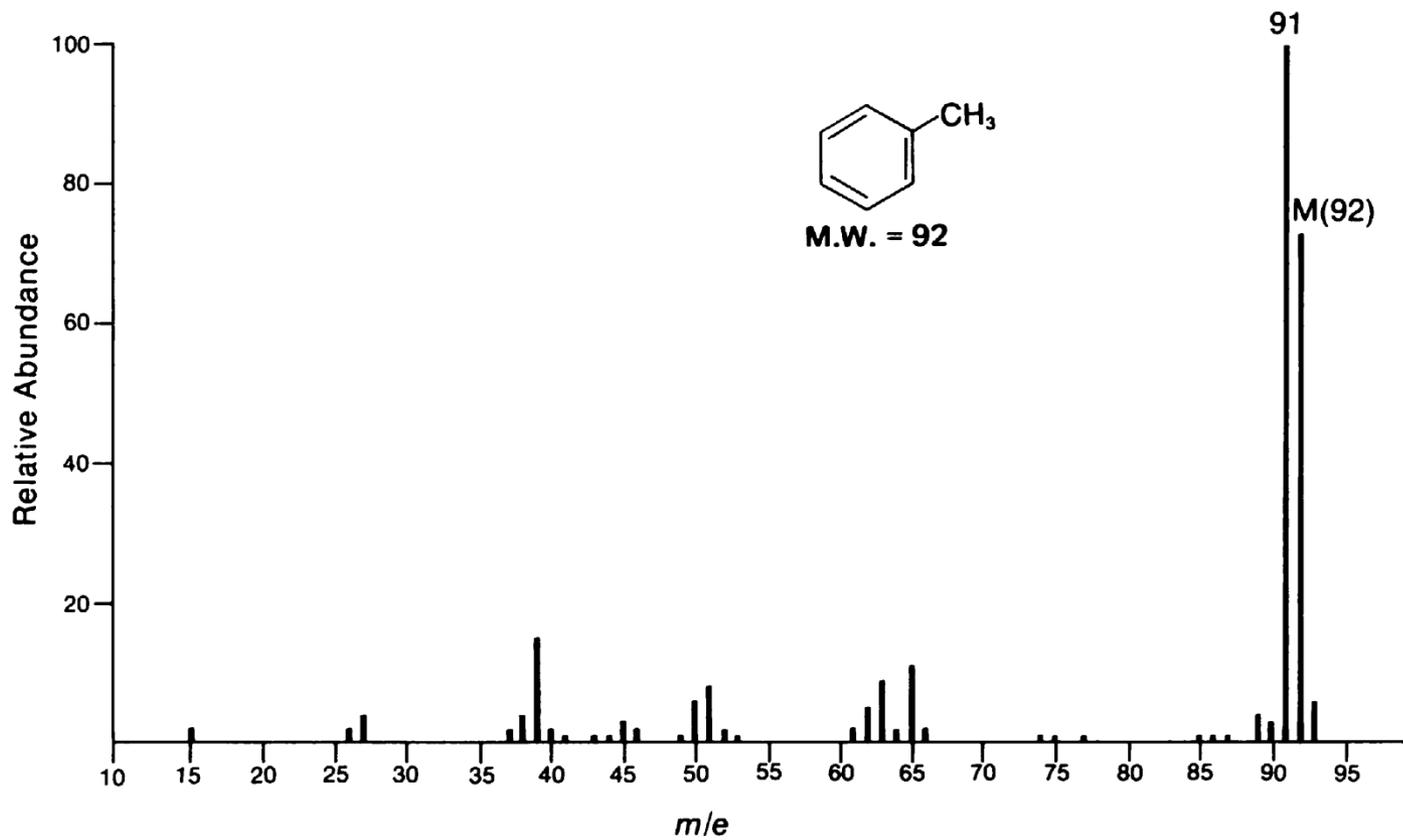
# Toluene



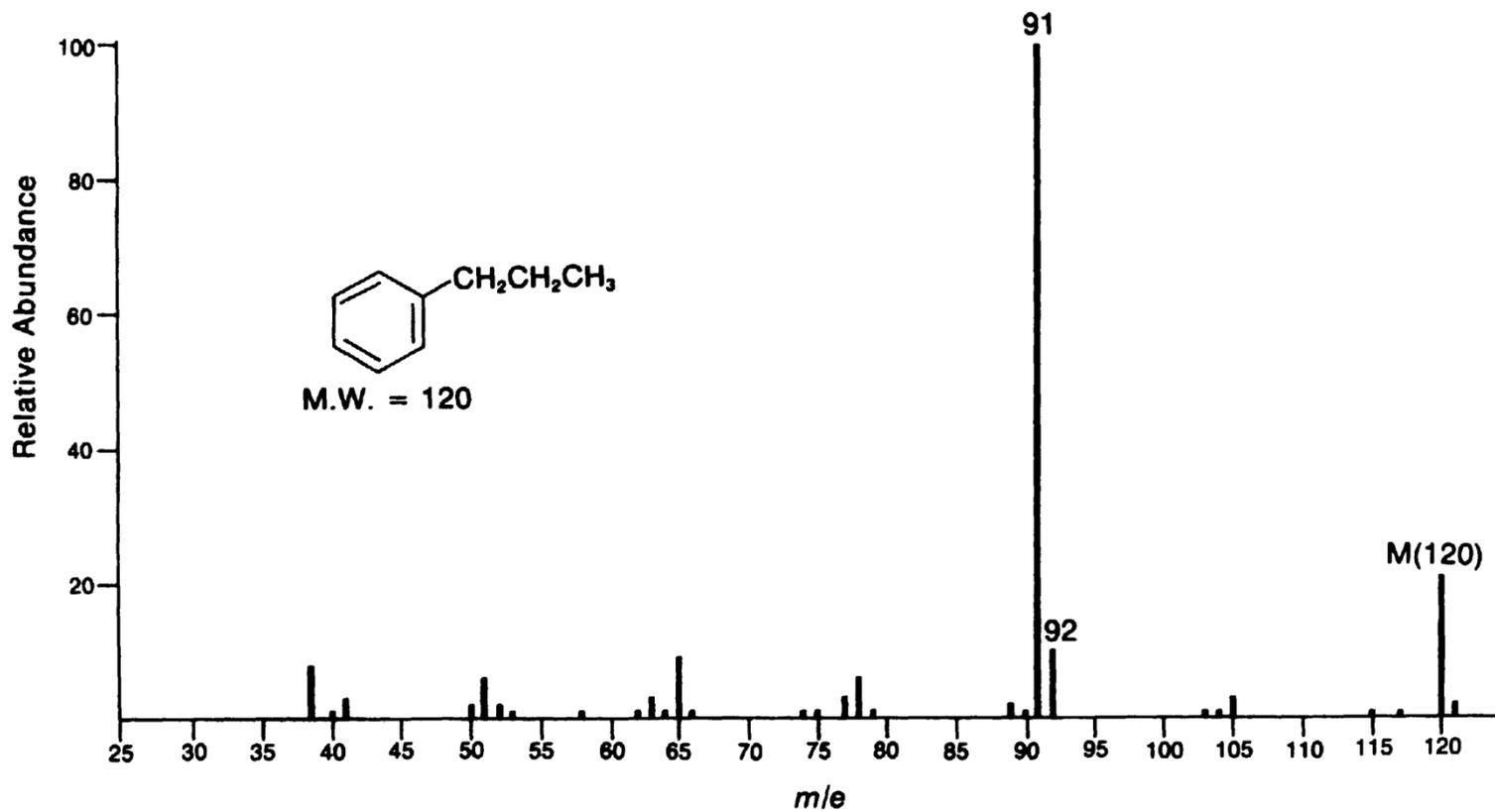
$m/z = 92$

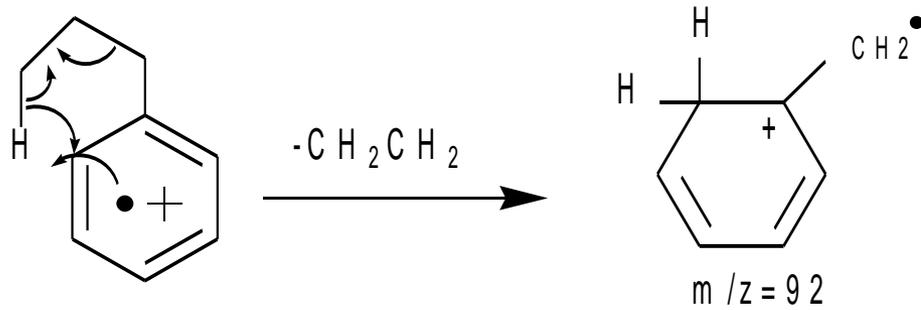
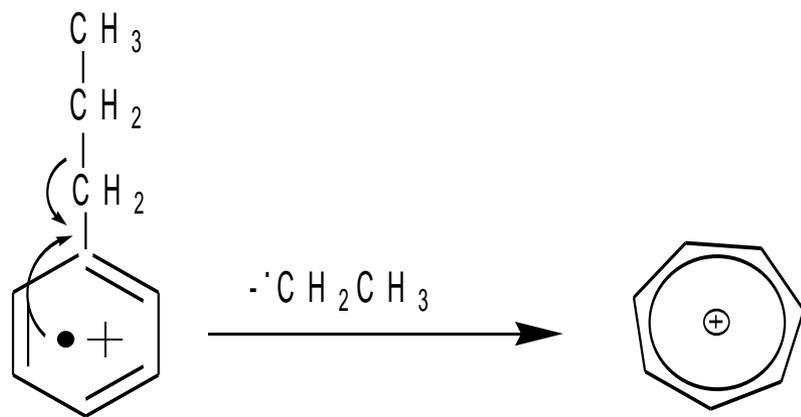
$m/z = 91$

Tropylium Ion

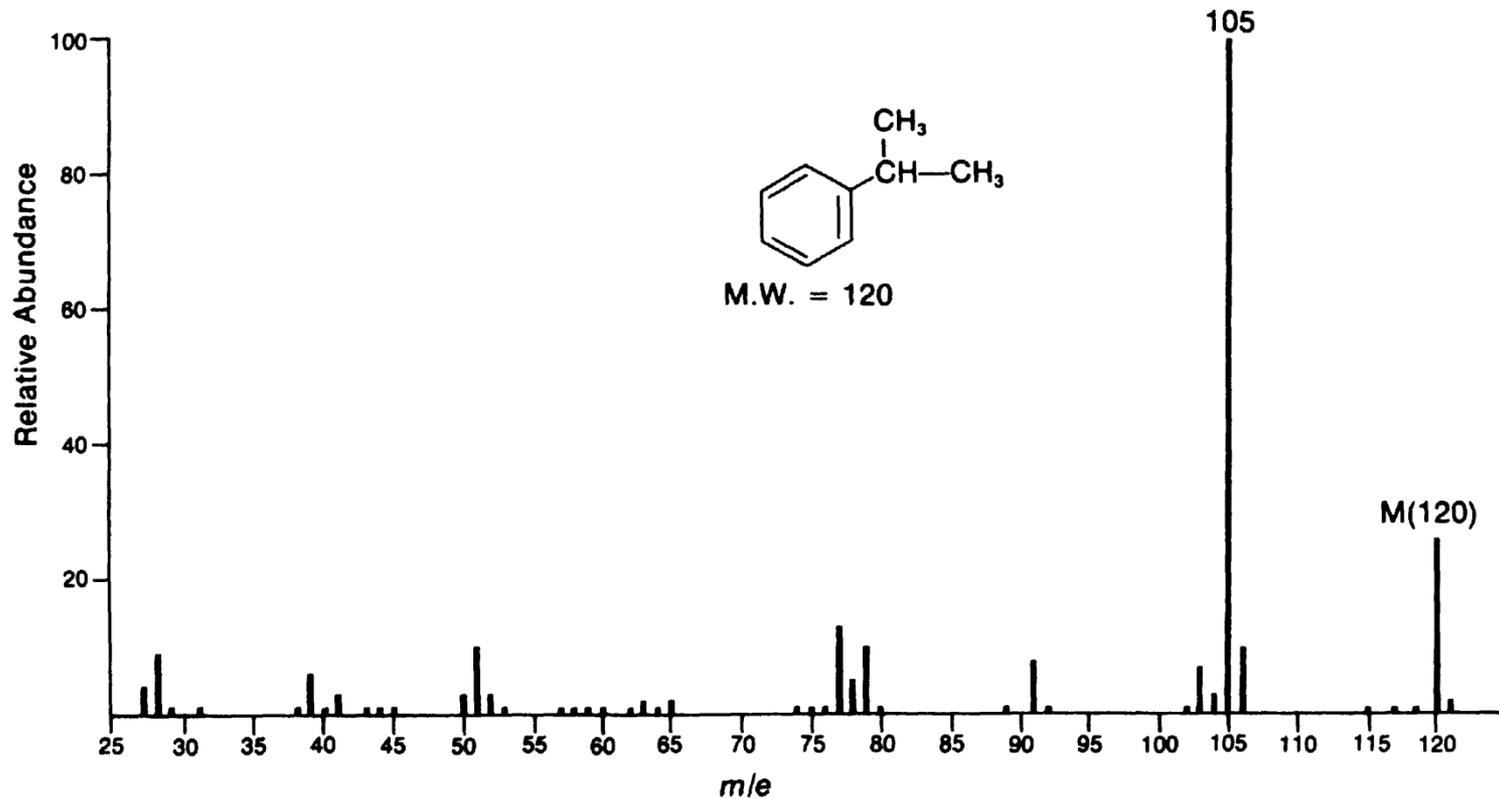
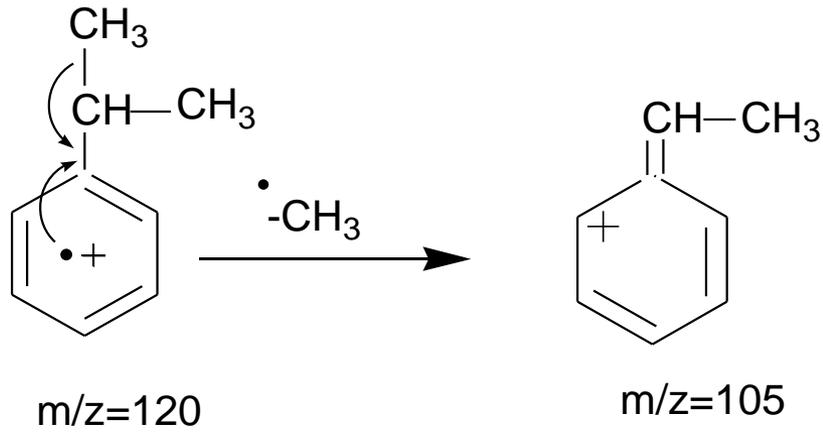


ن-بروبيل البنزن  
n-Propylbenzene

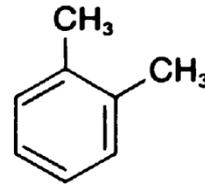




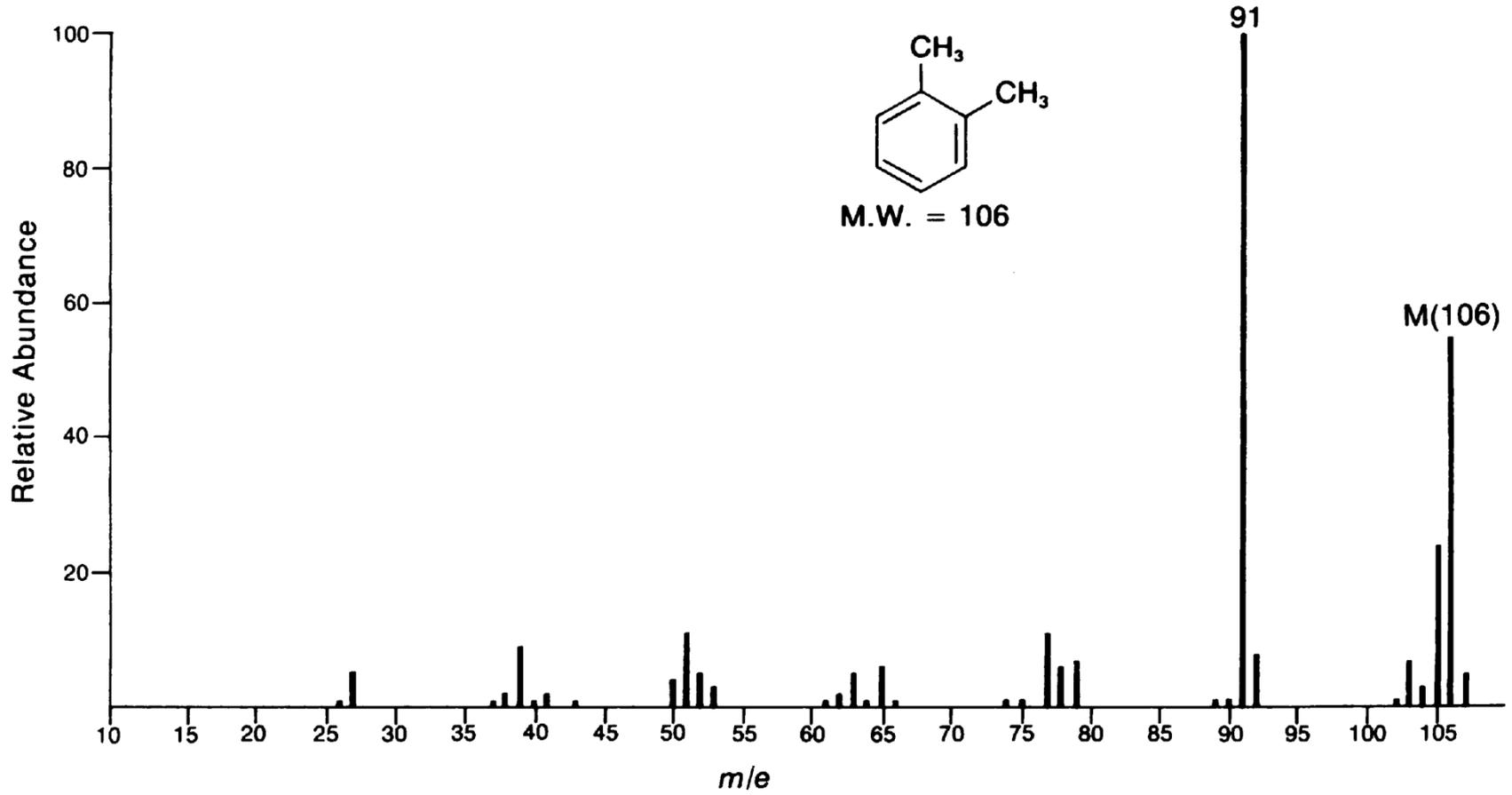
إيزوبريل البنزن  
Isopropylbenzene



أورتو كزيلين  
O-Xylene

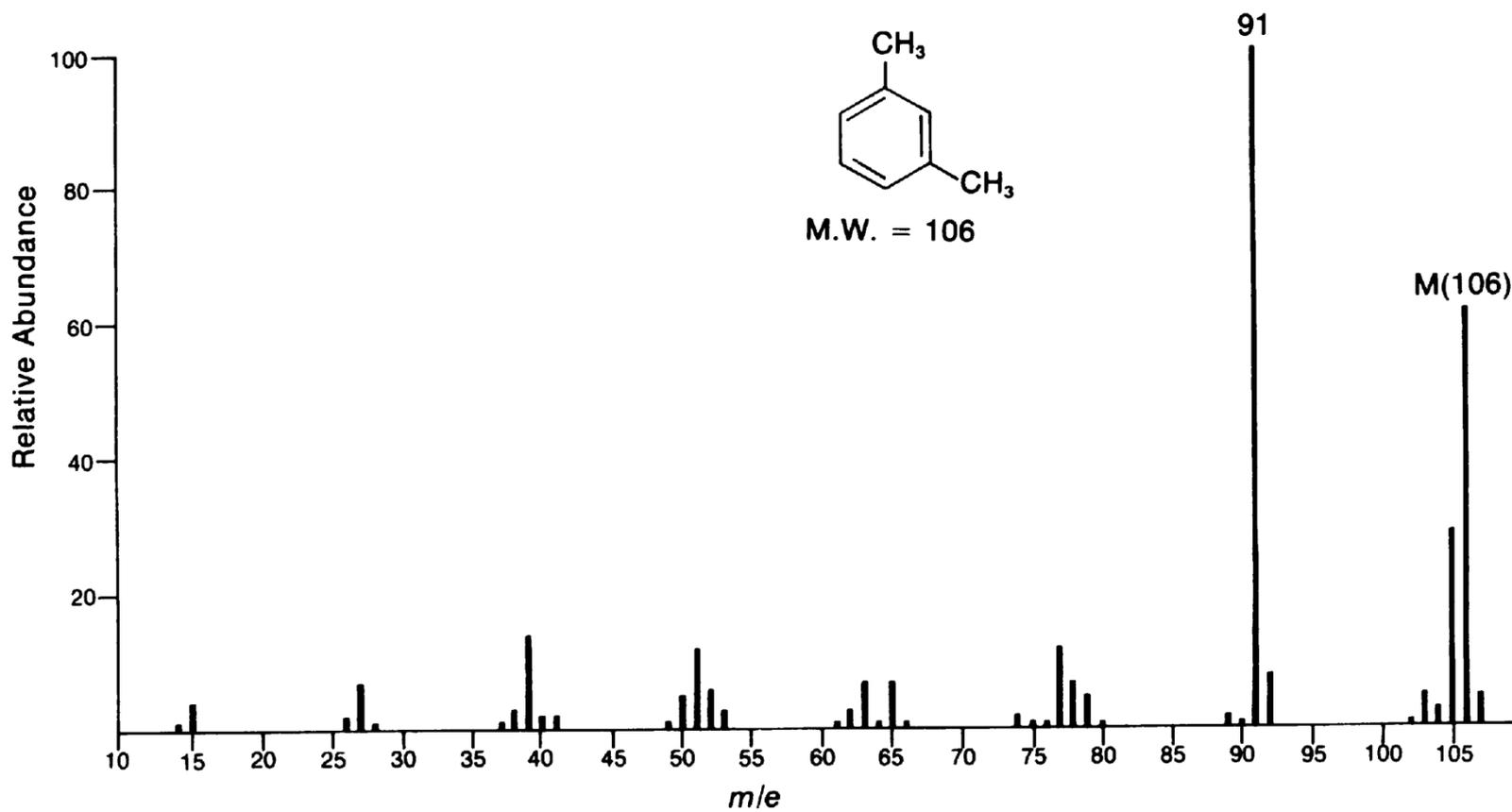


M.W. = 106



میٹا کزیلین

M-Xylene



# تكسير الهالوجينات

## Halide Fragmentation

1-Loss of halogen atom

2-Elimination of HX

3-alpha-cleavage

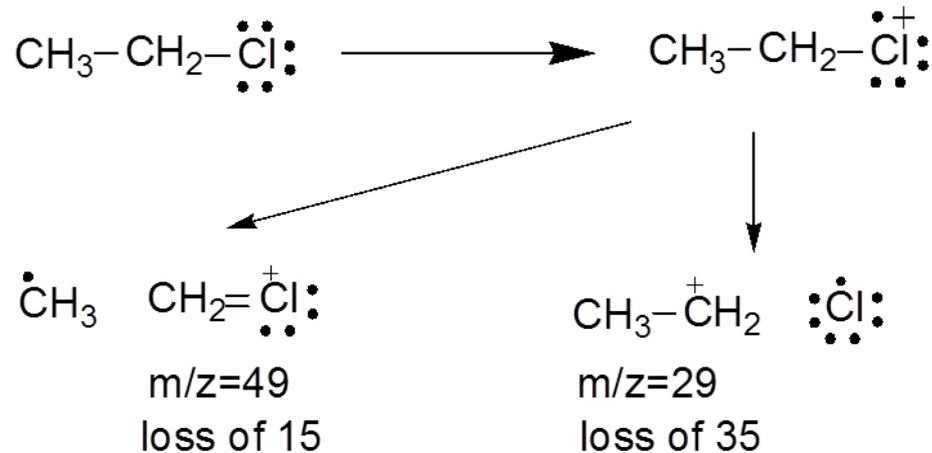
4-1,4-rearrangement

1- فقدان ذرة هالوجين

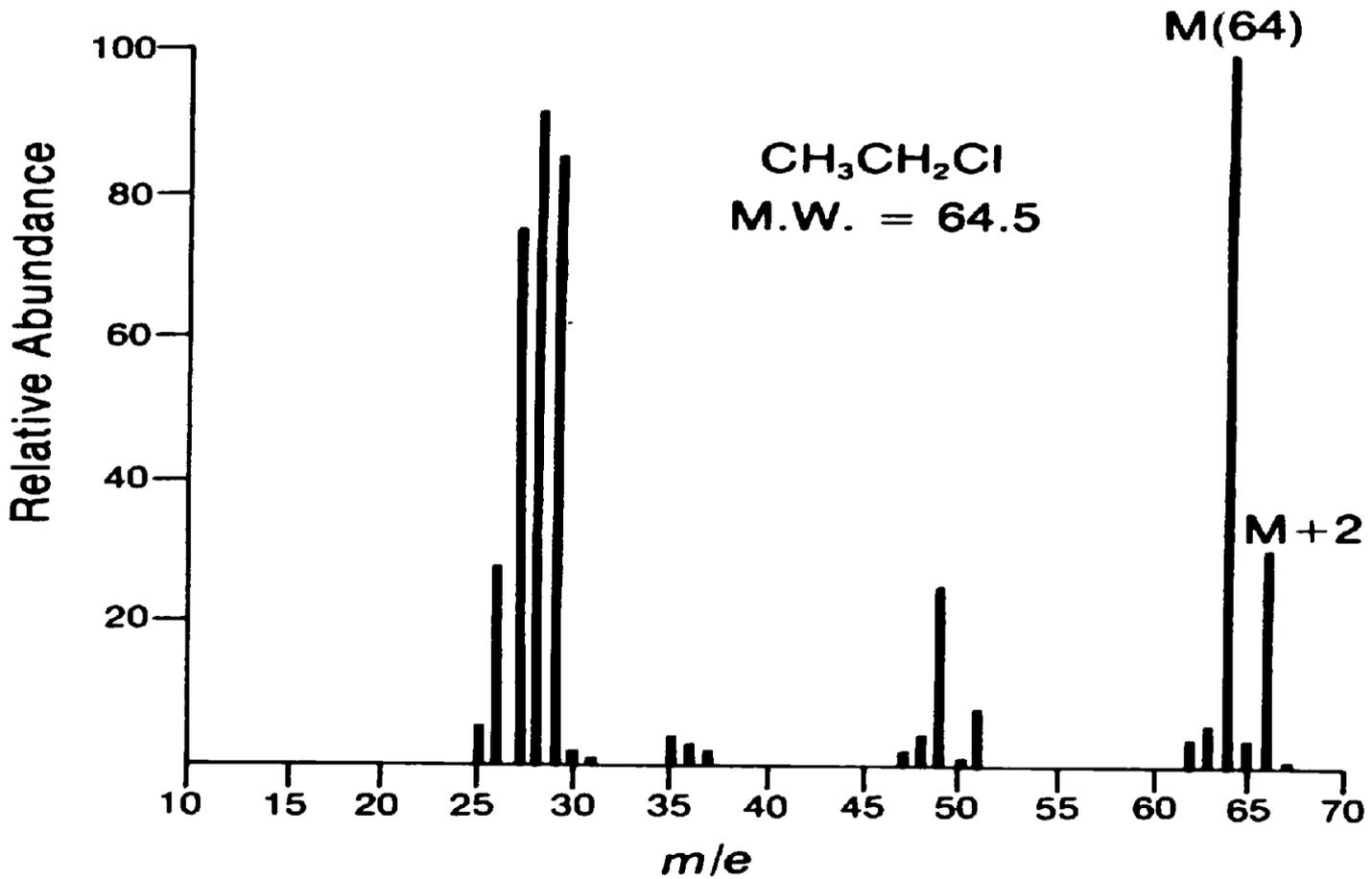
2- حذف HX .

3- تكسير من نمط ألفا

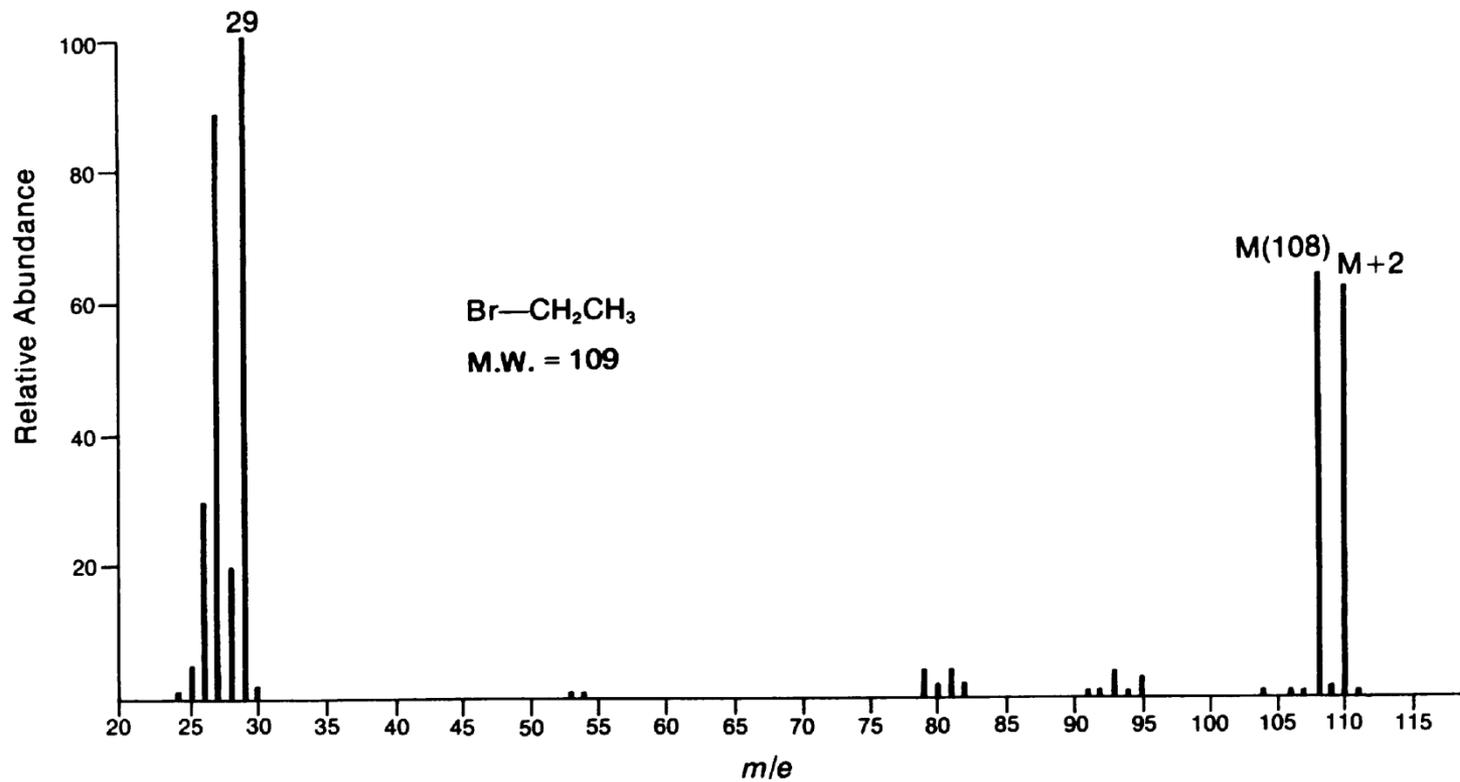
4- 1,4 إعادة ترتيب



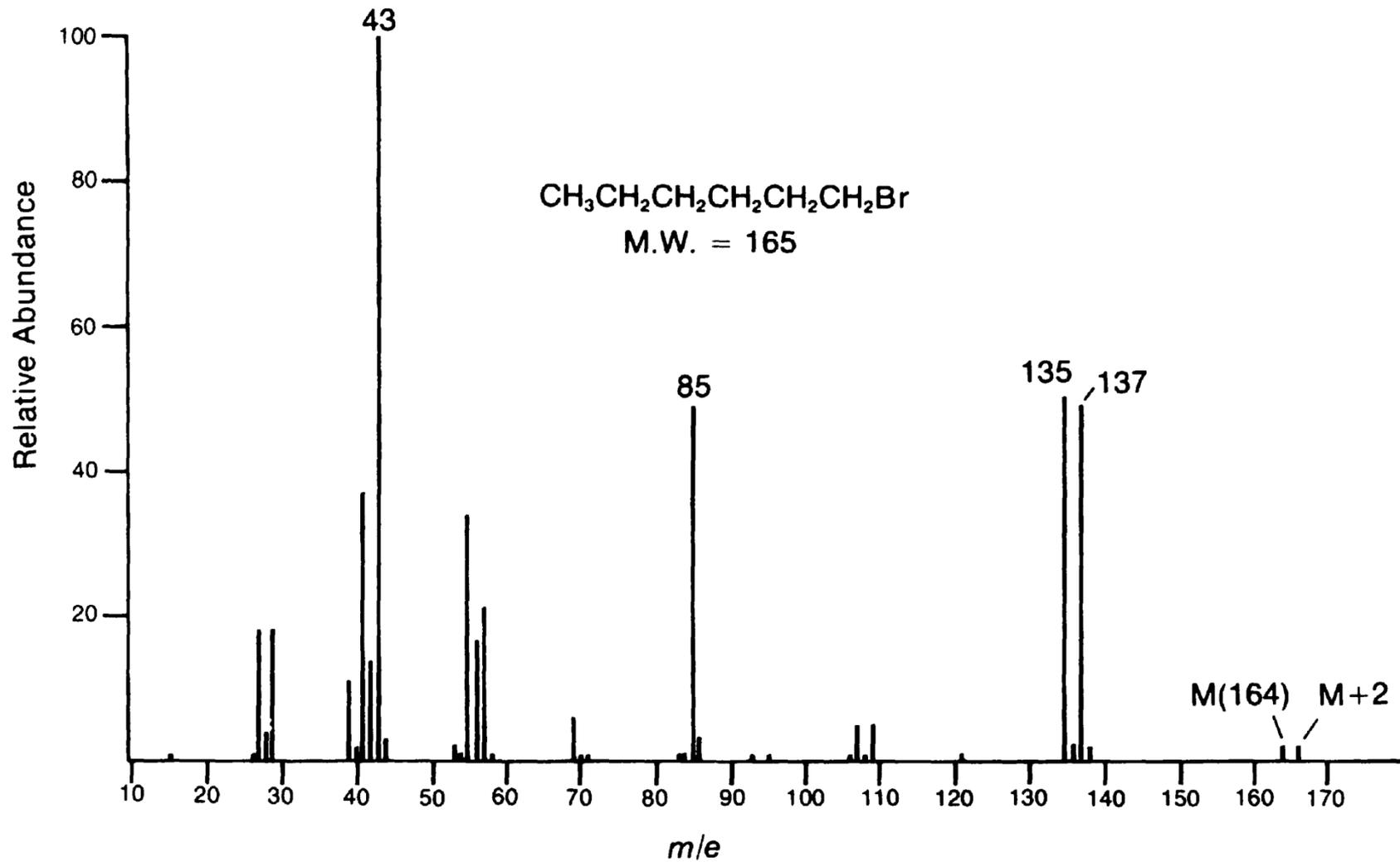
كلورو الايتان  
Chloroethane

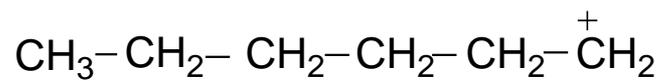
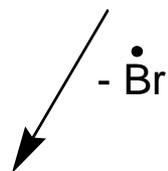
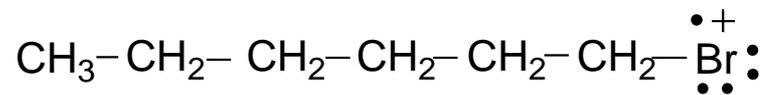


برومو الايتان  
bromoethane

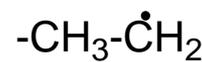
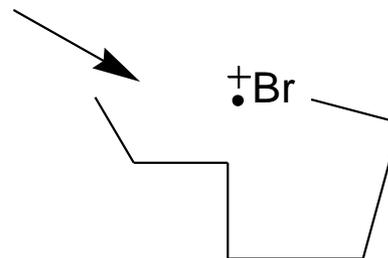


برومو الهكسان  
bromohexane

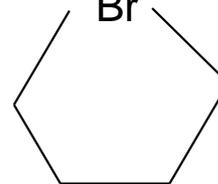




m/z=85



m/z=135



الاعوال

Alcohol

- قوة الكاربوكاتيون الجزيئي  $M^+$

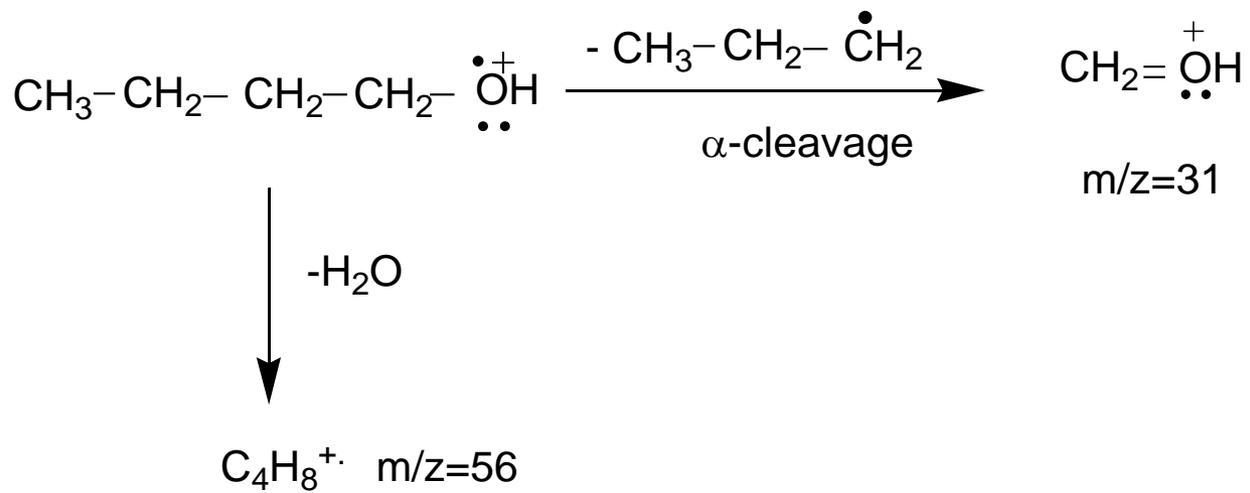
في الغول الاولي الكاربوكاتيون الجزيئي  $M^+$  ضعيف

في الغول الثانوي الكاربوكاتيون الجزيئي  $M^+$  ضعيف جداً

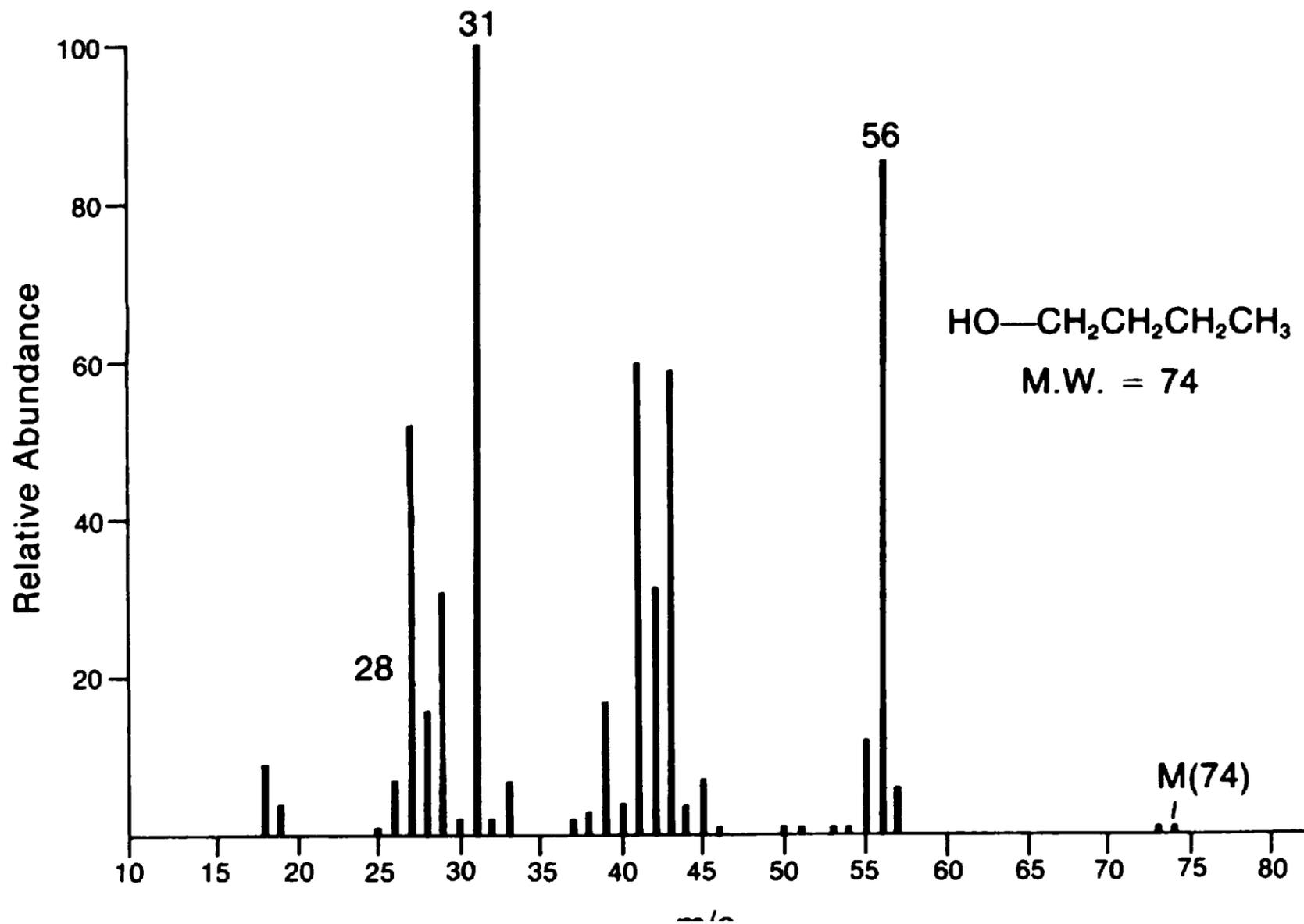
في الغول الثالثي الكاربوكاتيون الجزيئي  $M^+$  غالباً غير موجود

تكسير بنزع الماء 1,4-dehydration of  $M^+$

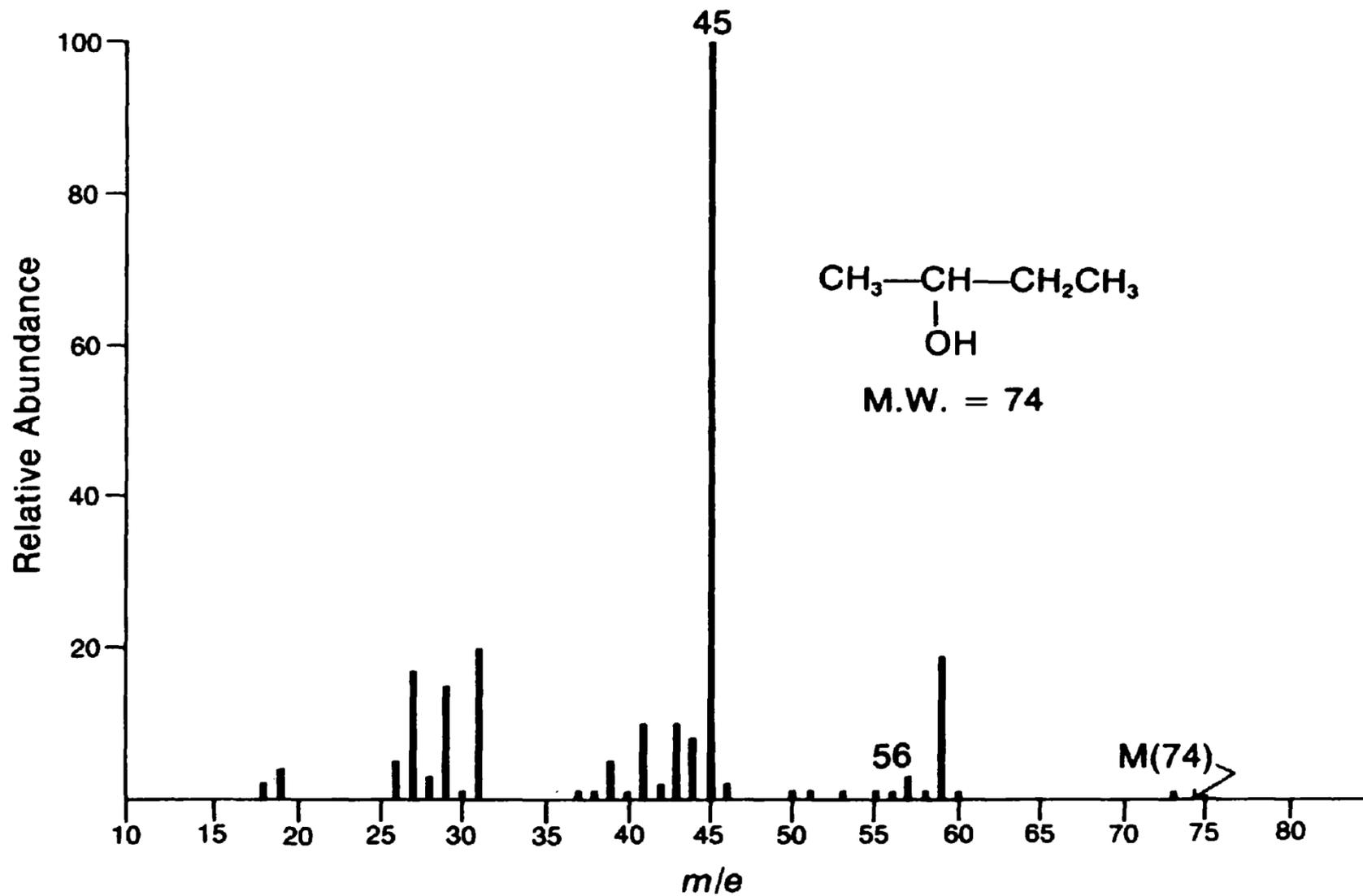
نزع أكبر زمرة ألكيل كجذر ألكيلي .



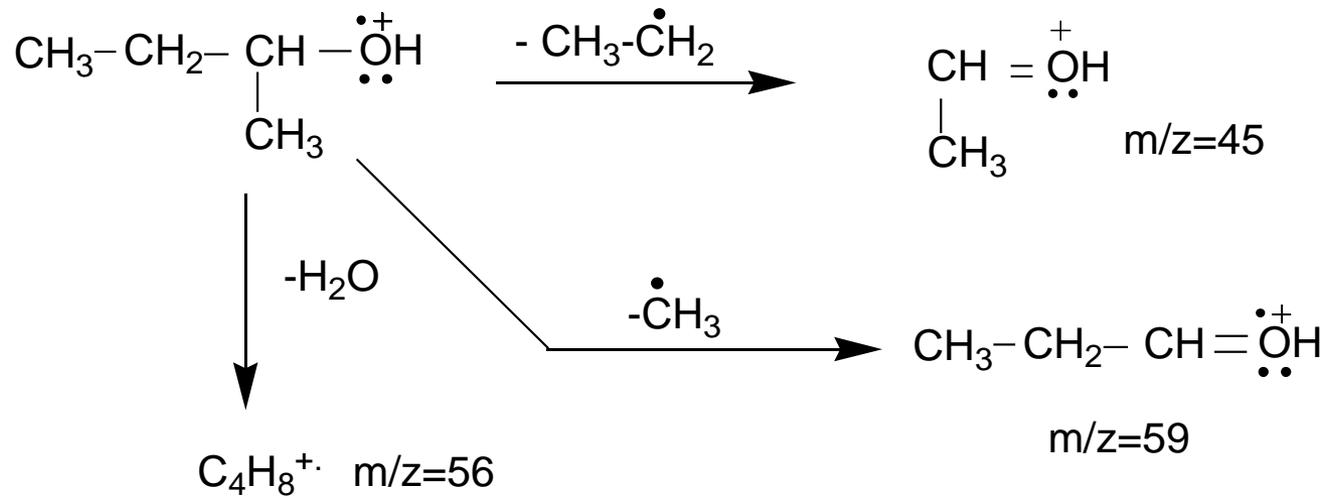
# 1-Butanol



# 2-Butanol

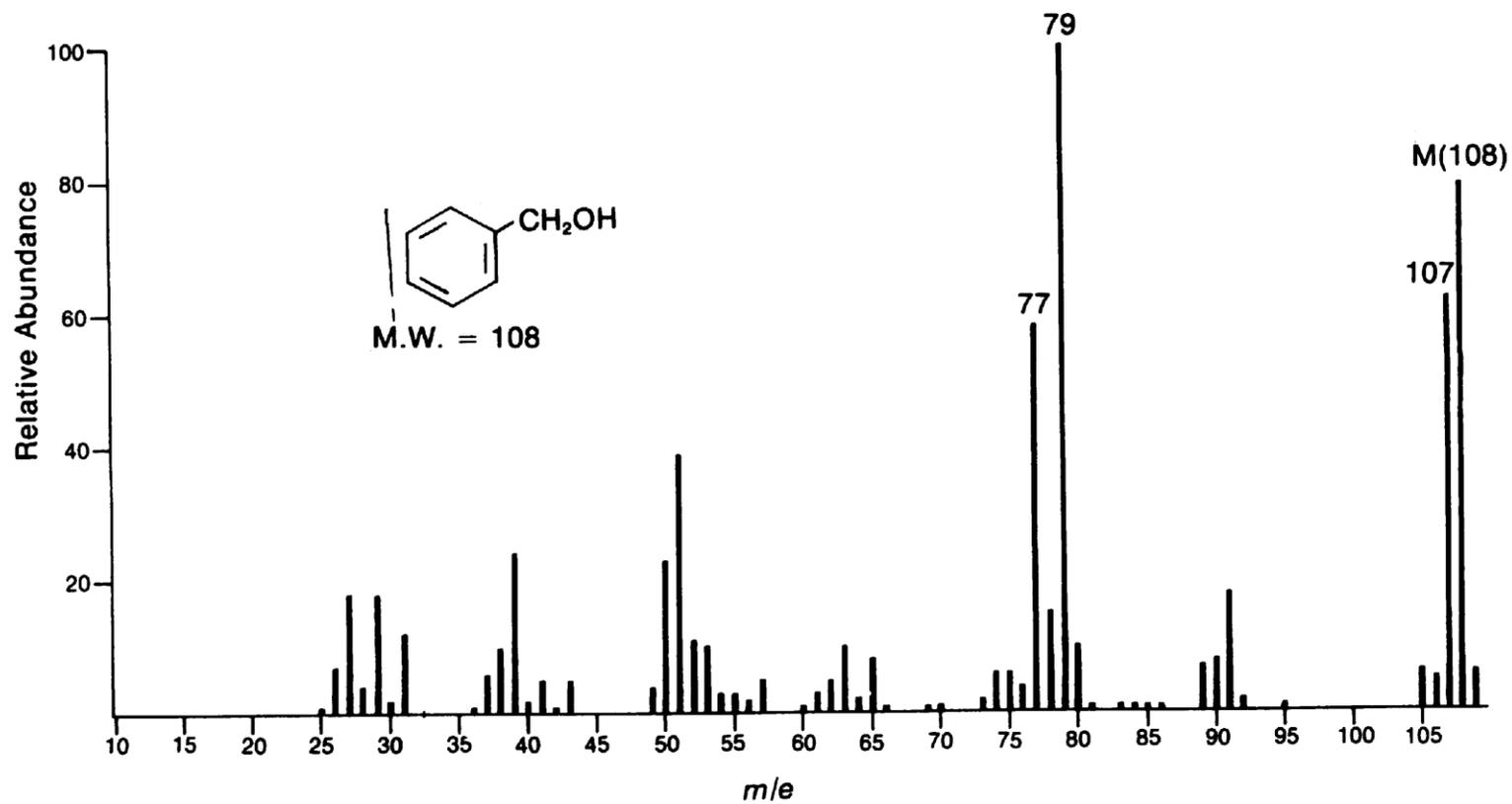


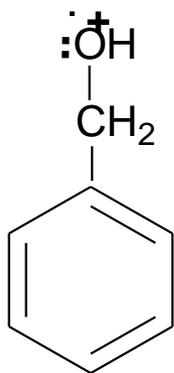
# 2-Butanol



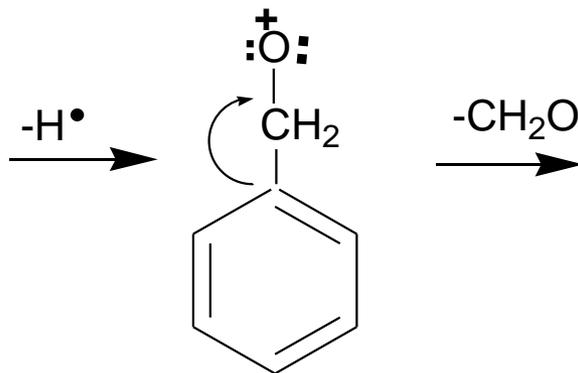
# غول البنزيل

## Benzyl alcohol

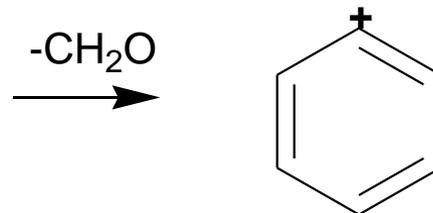




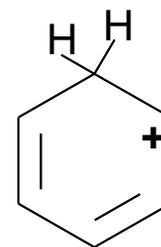
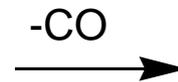
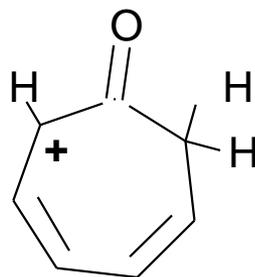
$m/z = 108$



$m/z = 107$



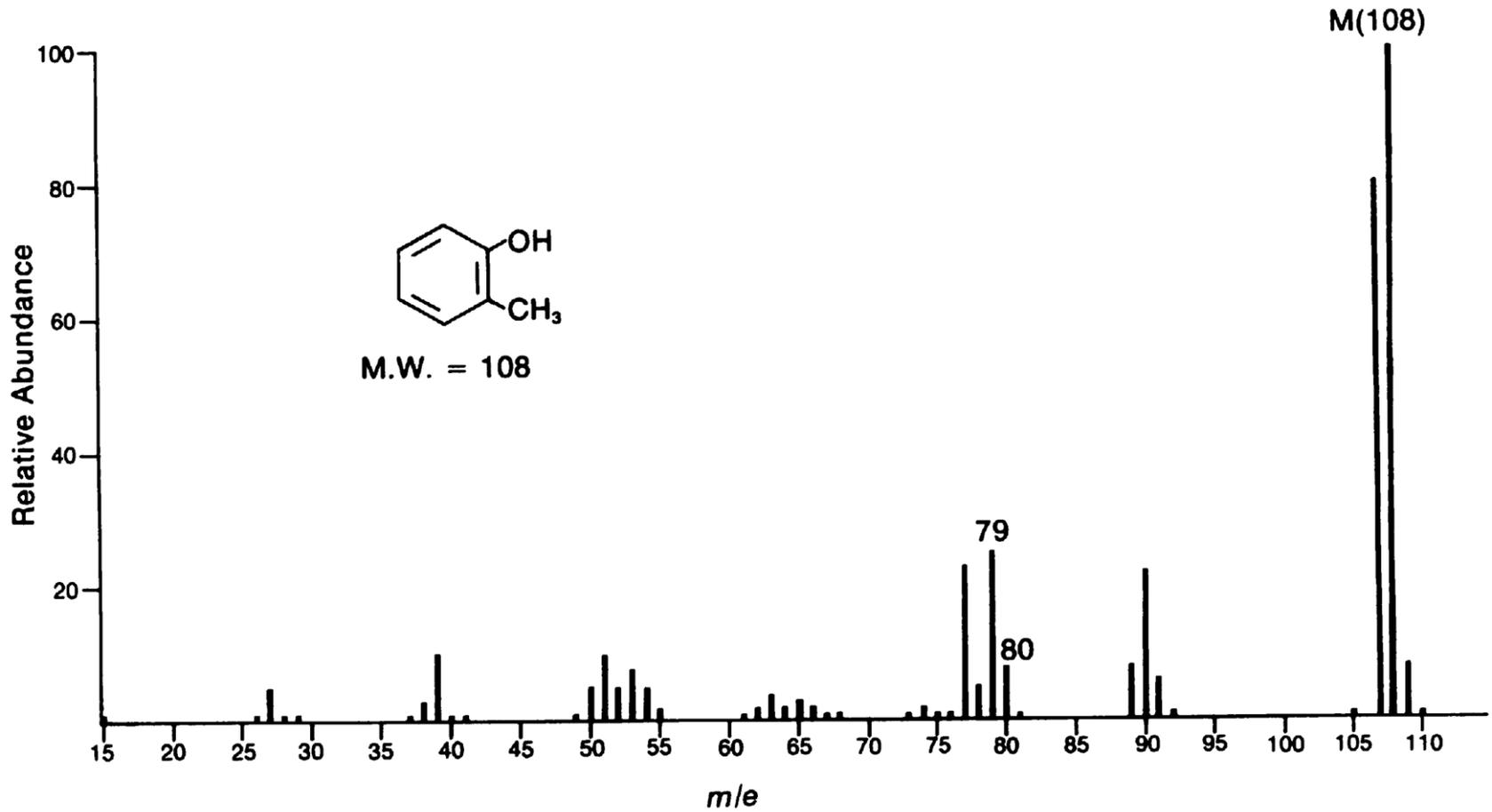
$m/z = 77$



$m/z = 79$

أورتو كريسول

O-Cresol



# مركبات الكربونيل

## Carbonyl Compounds

Dominant fragmentation

pathways

$\alpha$ -cleavage

$\beta$ -cleavage

McLafferty rearrangement

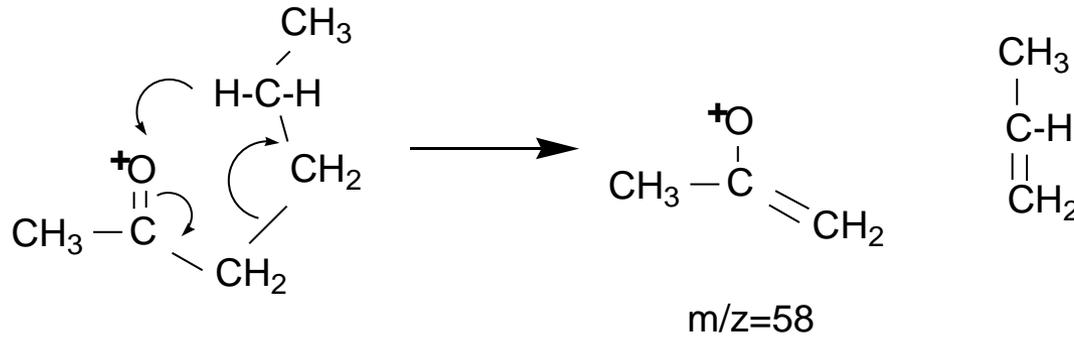
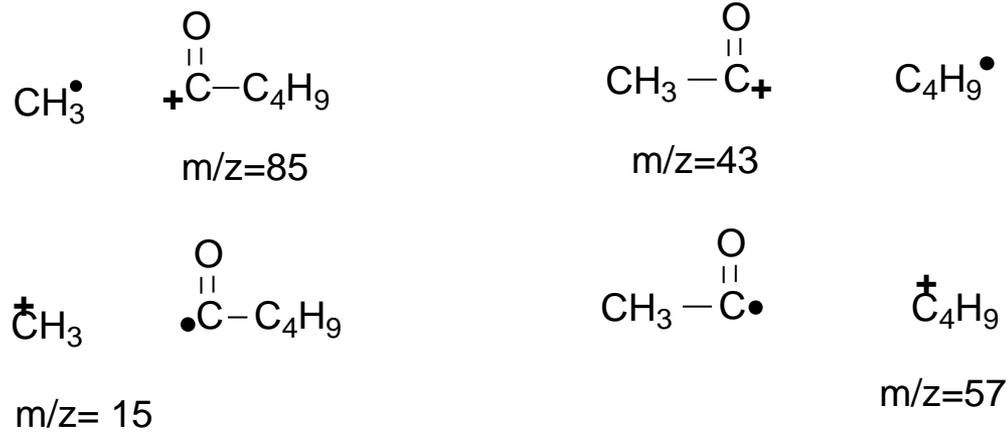
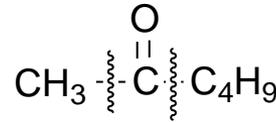
أهم أنواع التشظي أو التكسير في

مركبات الكربونيل (المسيطرة)

تشظي من نوع  $\alpha$

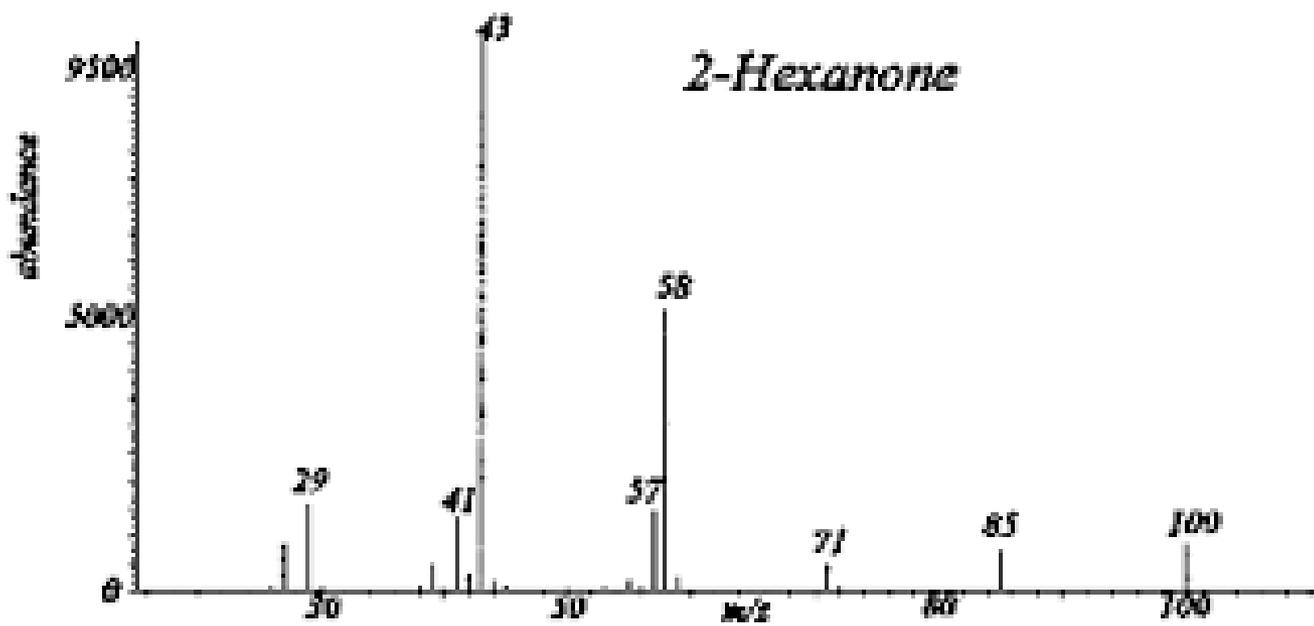
تشظي من نوع  $\beta$

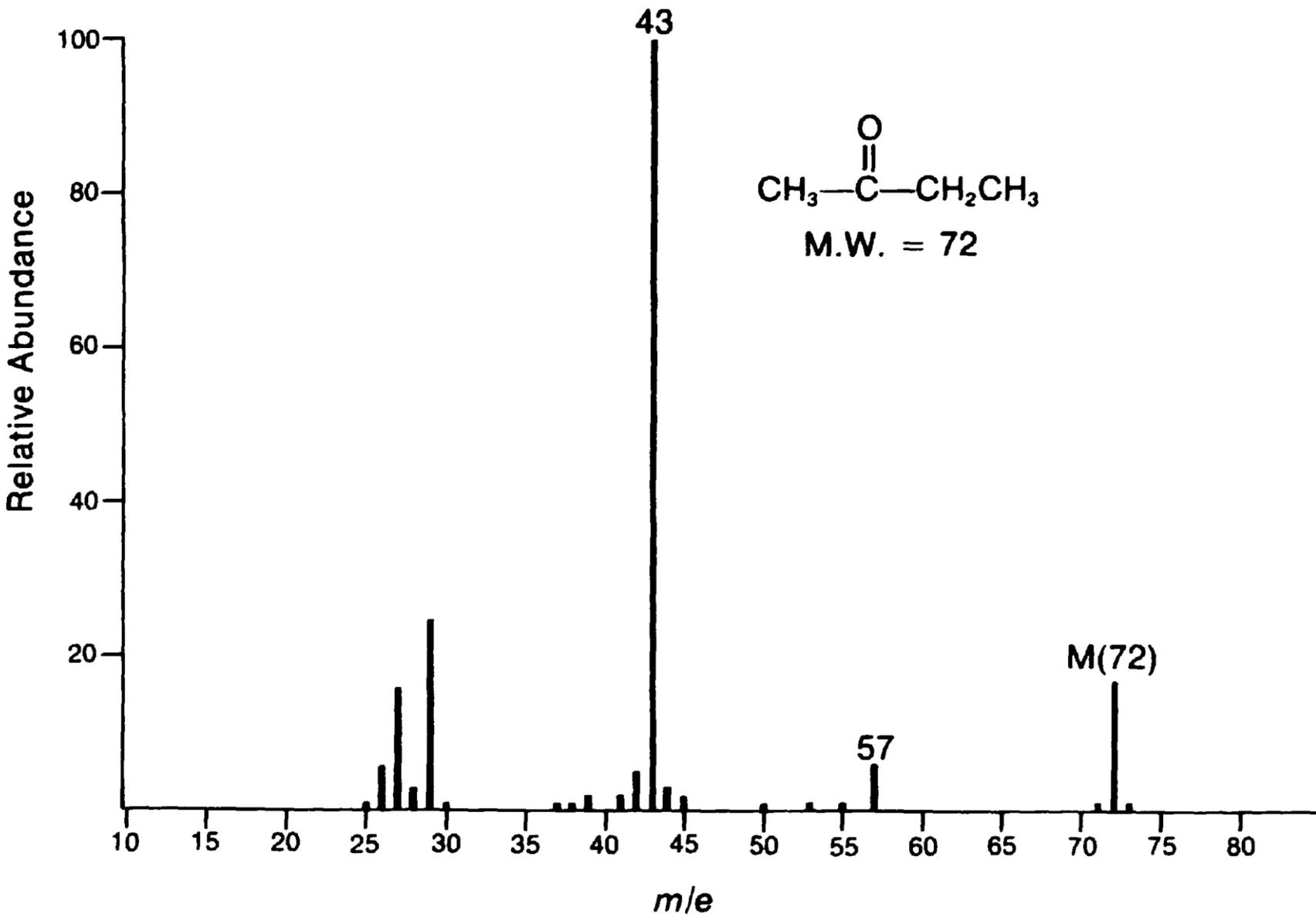
إعادة ترتيب ماك لافارتي

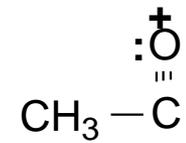
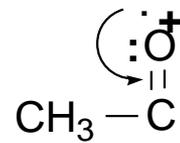
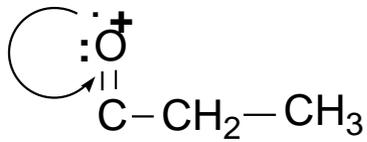
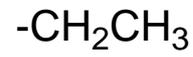
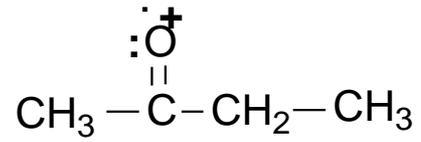


Maclaffarty Rearrangment

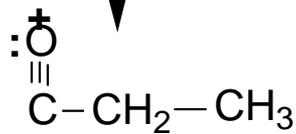
100-28= 72      CO      ويمكن أن تظهر قمة عند 72 نتيجة فقدان CO





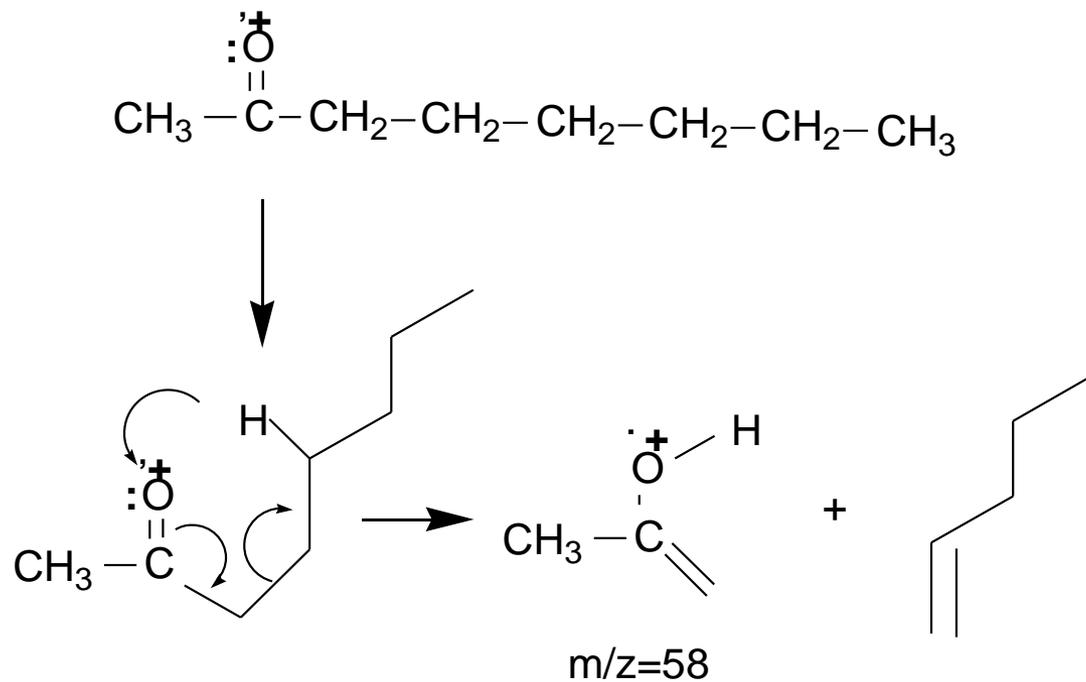


m/z=43



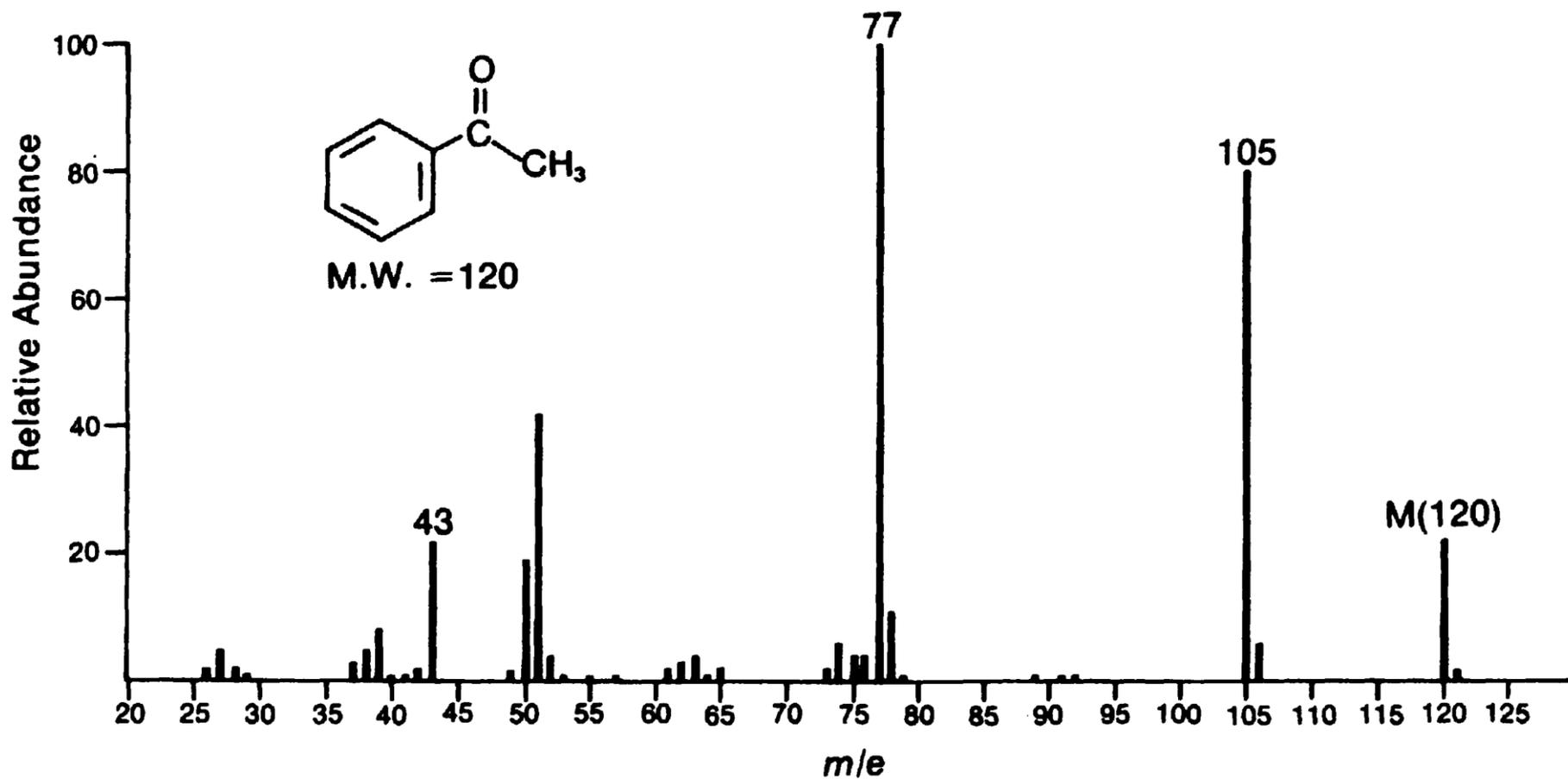
m/z=57

# MacLaffarty Cleavage



أسيتوفنون

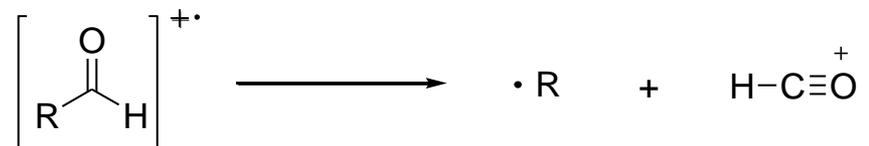
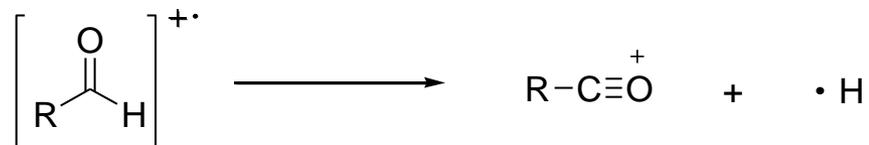
Acetophenone



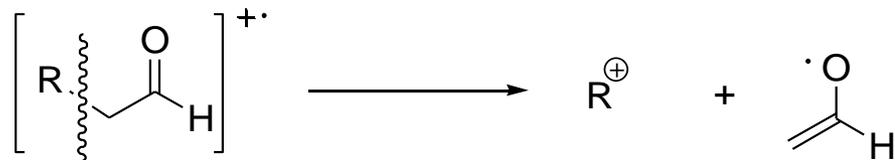
## Fragmentation Patterns of Groups

### Aldehydes - Fragment Ions

- a) Weak  $M^+$  for aliphatic, strong  $M^+$  for aromatic aldehydes
- b)  $\alpha$ -cleavage is characteristic and often diagnostic for aldehydes  
– can occur on either side of the carbonyl

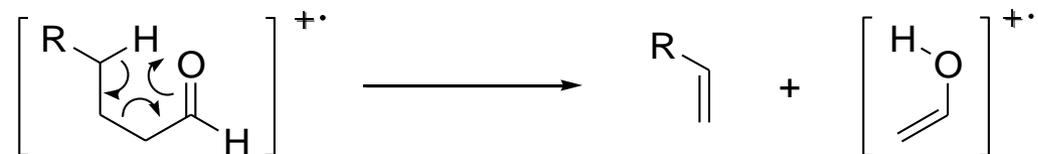


- b)  $\beta$ -cleavage is an additional mode of fragmentation

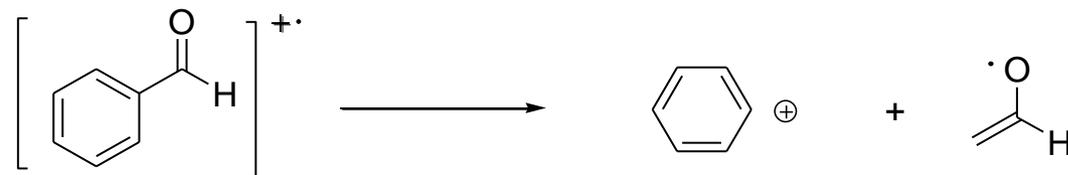


## Aldehydes - Fragment Ions

d) McLafferty rearrangement observed if  $\gamma$ -Hs present



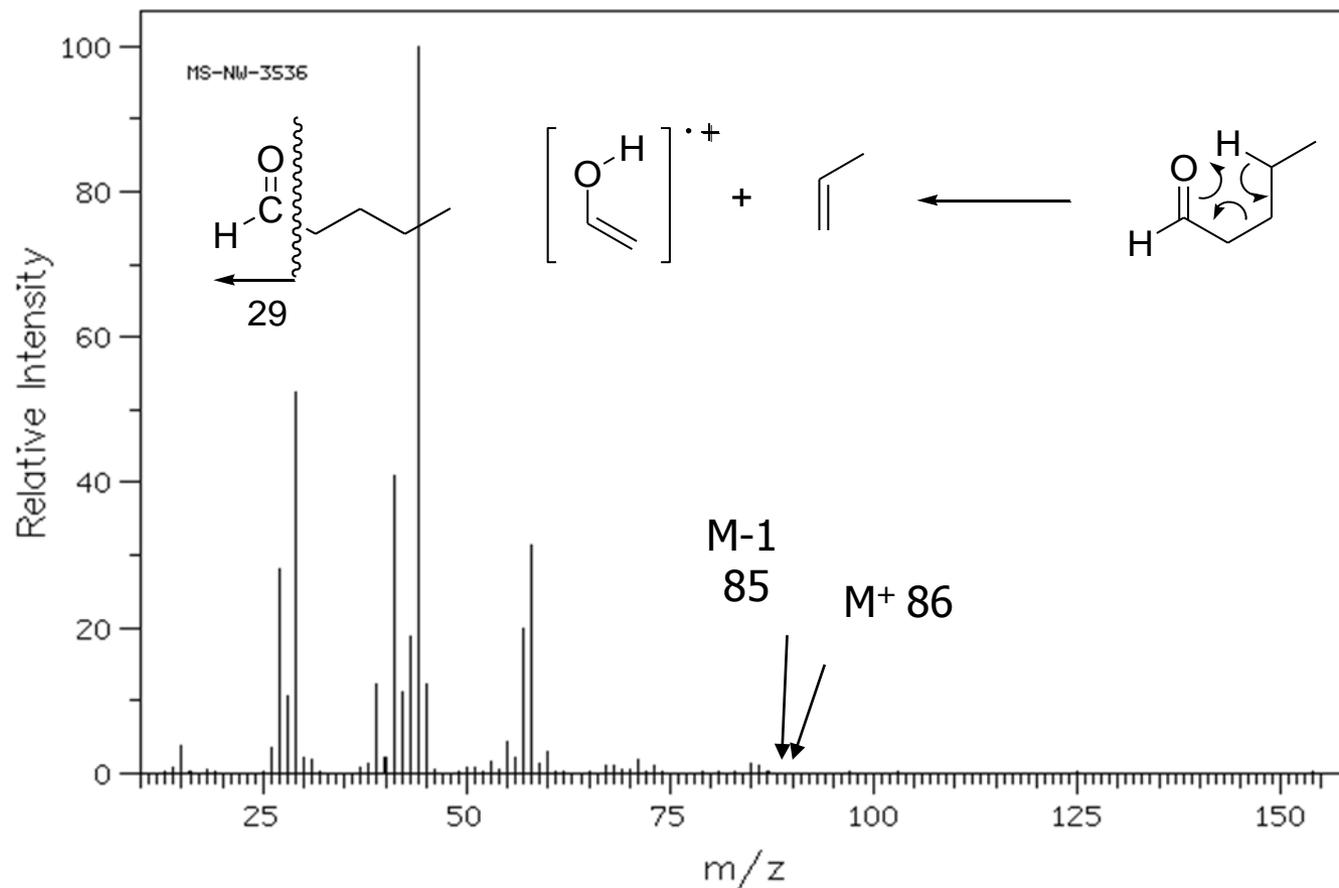
e) Aromatic aldehydes –  $\alpha$ -cleavages are more favorable, both to lose H $\cdot$  (M - 1) and HCO $\cdot$  (M - 29)



# The Mass Spectrum and Structural Analysis.IV

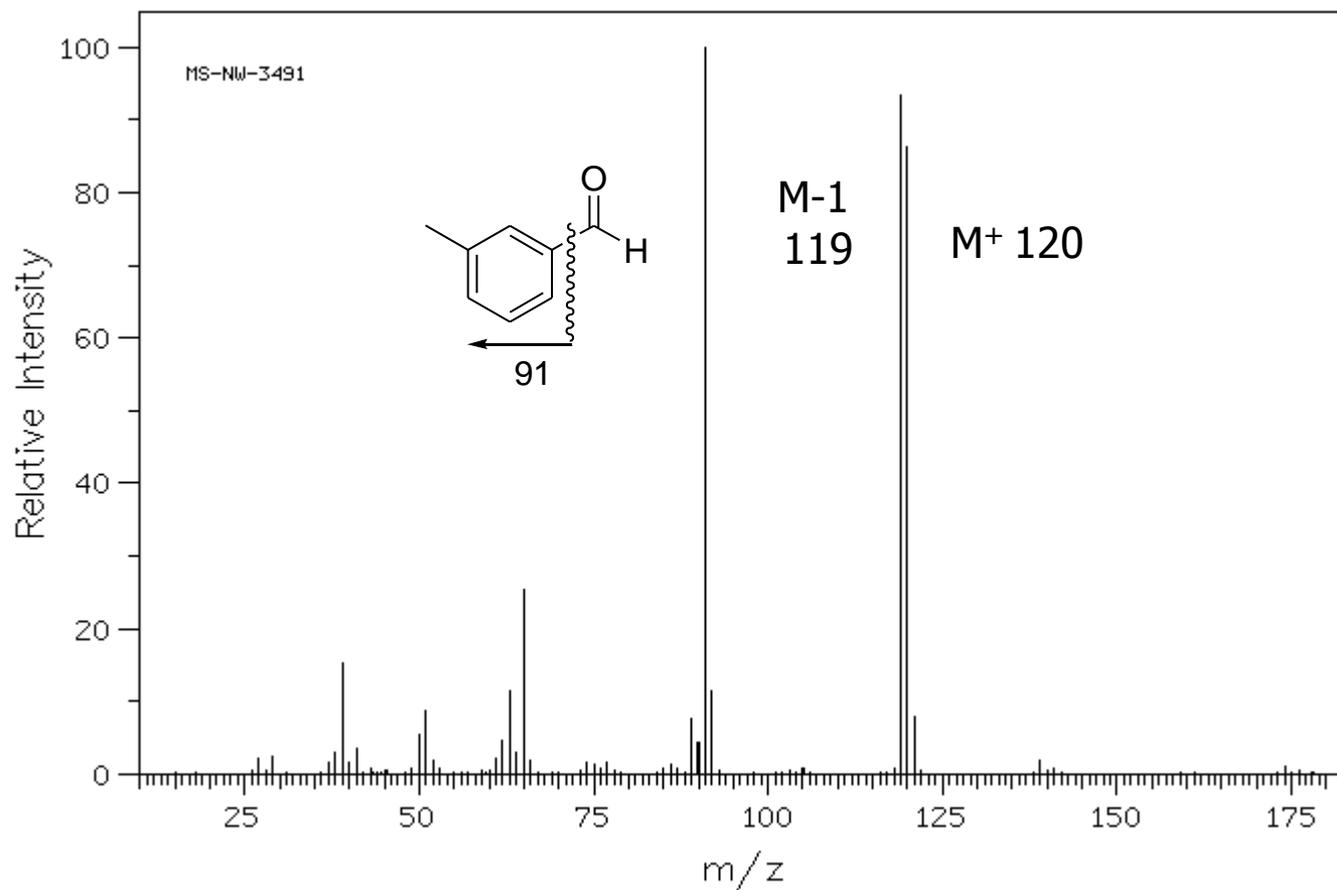
## Fragmentation Patterns of Groups.E

**Example MS: aldehydes (aliphatic) – pentanal** .^



# Fragmentation Patterns of Groups

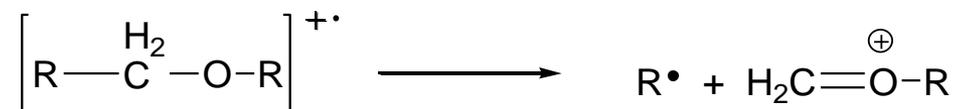
## Example MS: aldehydes (aromatic) – *m*-tolualdehyde



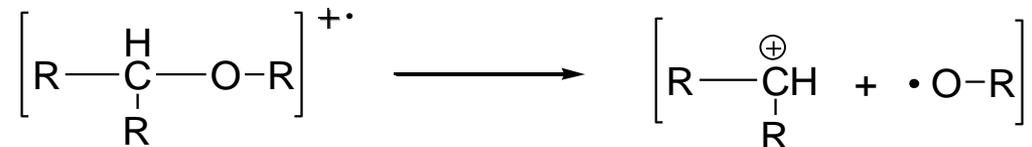
## Ethers— Fragment Ions

a) Slightly more intense  $M^+$  than for the corresponding alcohols or alkanes

b) The largest alkyl group is usually lost to  $\alpha$ -cleavage; the mode of cleavage typically is similar to alcohols:

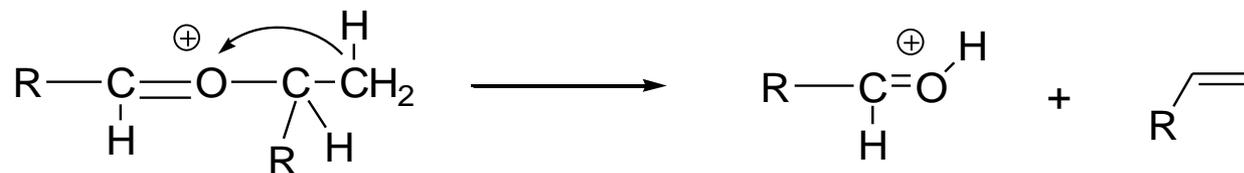


b) Cleavage of the C-O bond to give carbocations is observed where favorable

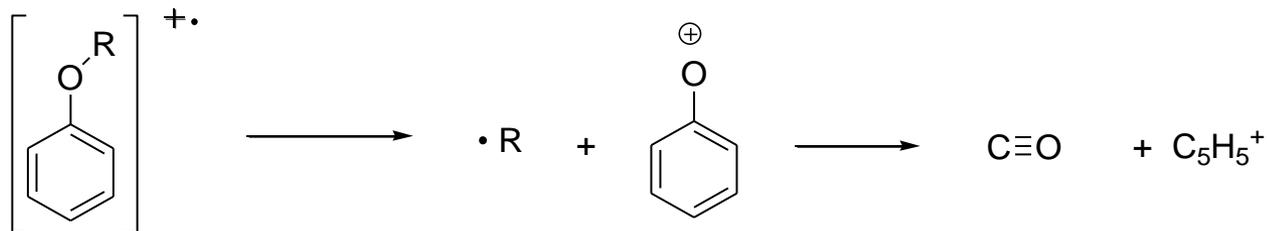


## Ethers— Fragment Ions

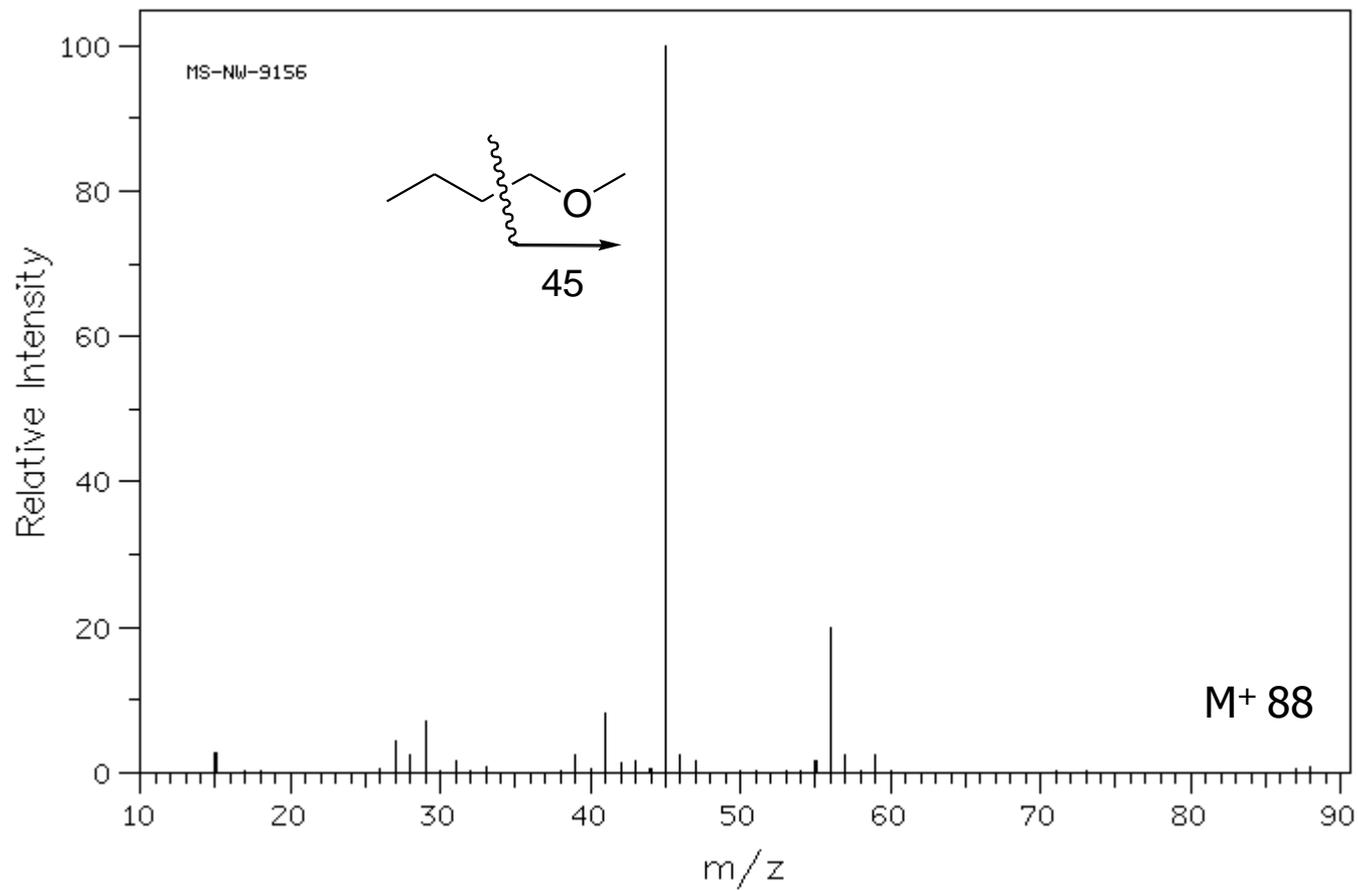
- d) Rearrangement can occur of the following type, if  $\alpha$ -carbon is branched:



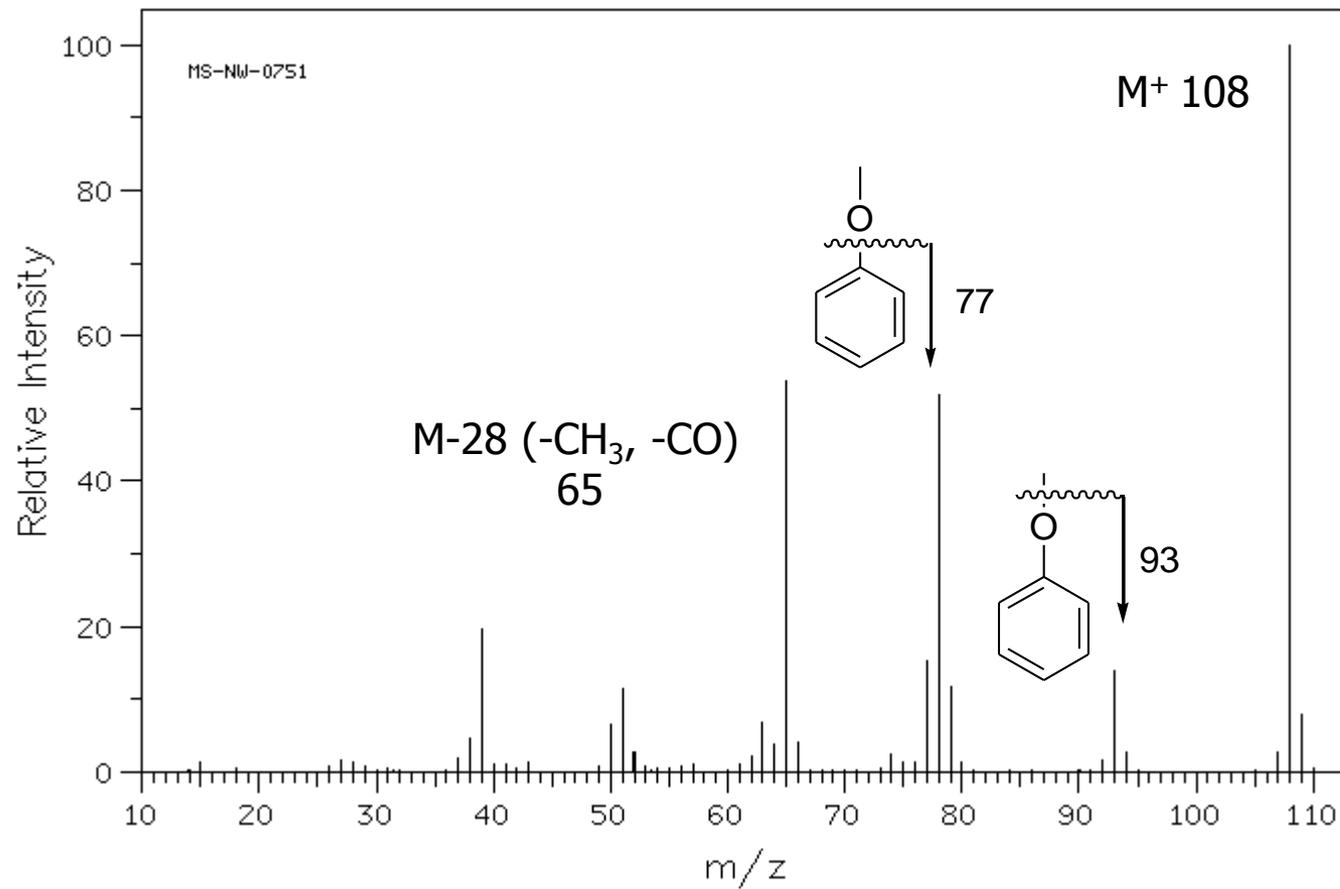
- c) Aromatic ethers, similar to phenols can generate the  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$  ion by loss of the alkyl group rather than H; this can expel  $\text{C}\equiv\text{O}$  as in the phenolic degradation



## Example MS: ethers – butyl methyl ether

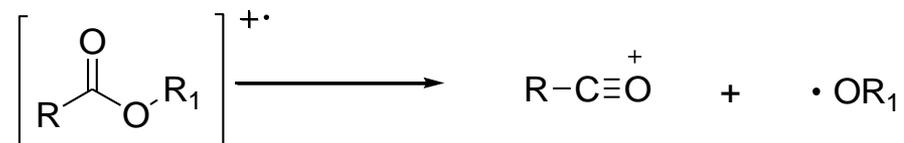


## Example MS: ethers – anisole

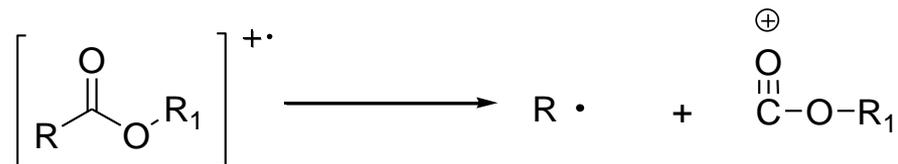


## Esters - Fragment Ions

- a)  $M^+$  weak in most cases, aromatic esters give a stronger peak
- b) Most important  $\alpha$ -cleavage reactions involve loss of the alkoxy-radical to leave the acylium ion

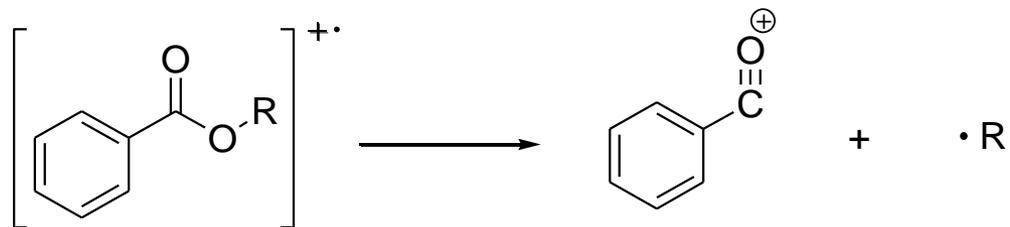


- c) The other  $\alpha$ -cleavage (most common with methyl esters,  $m/z$  59) involves the loss of the alkyl group



## Esters - Fragment Ions

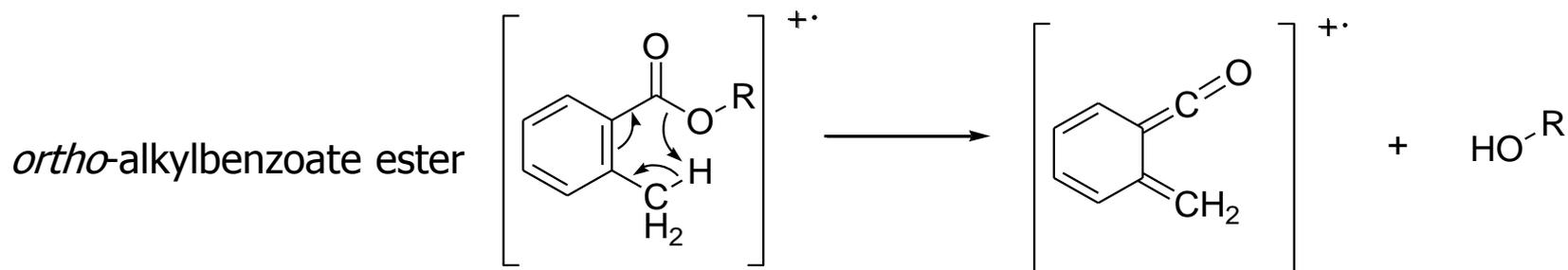
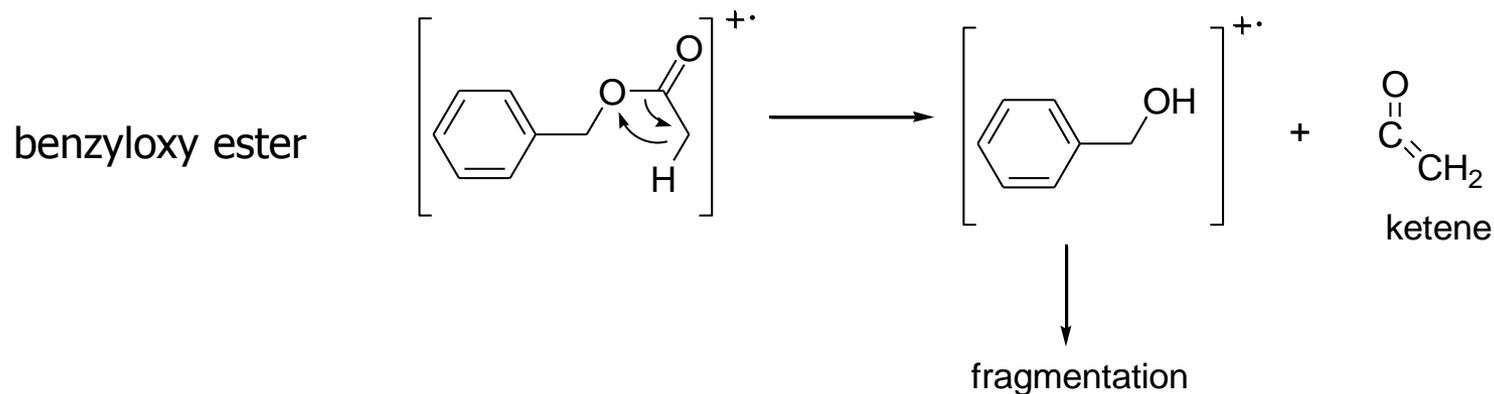
- f) The most common fragmentation route is to lose the alkyl group by  $\alpha$ -cleavage, to form the  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$  ion ( $m/z$  105)



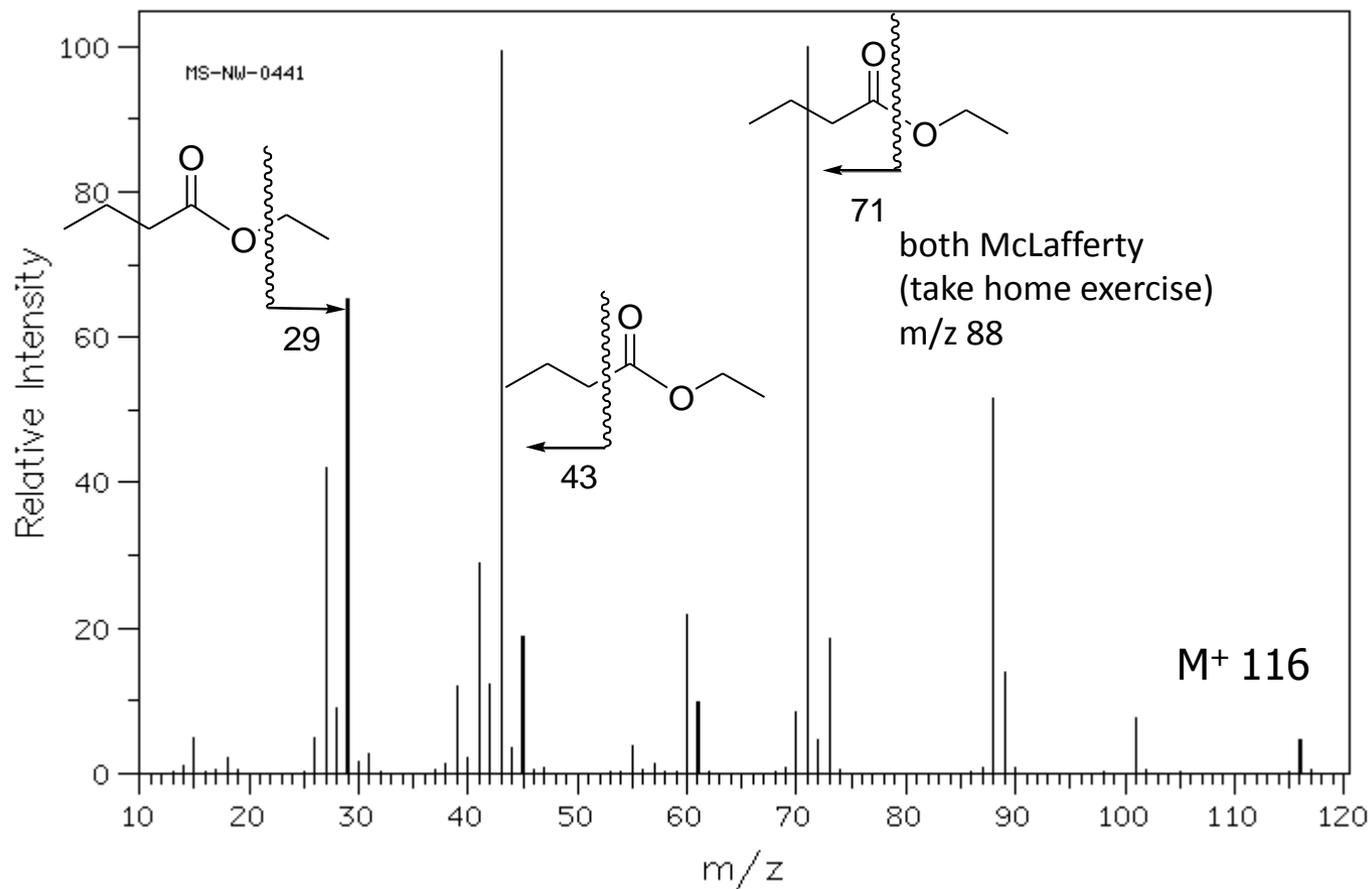
Can lose CO to give  $m/z$  77

## Esters - Fragment Ions

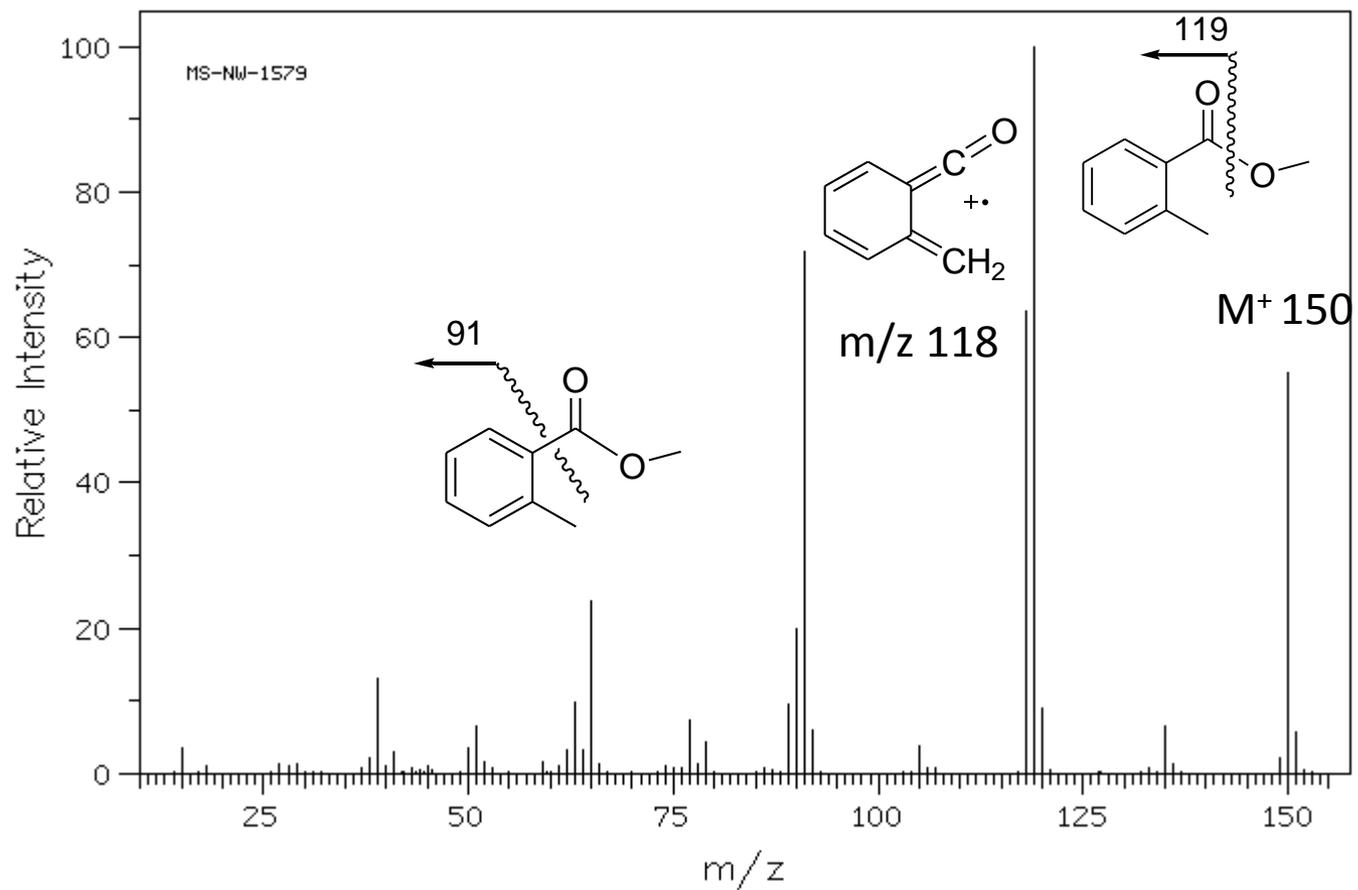
- g) One interesting fragmentation is shared by both benzyloxy esters and aromatic esters that have an *ortho*-alkyl group



# Example MS: esters (aliphatic) – ethyl butyrate

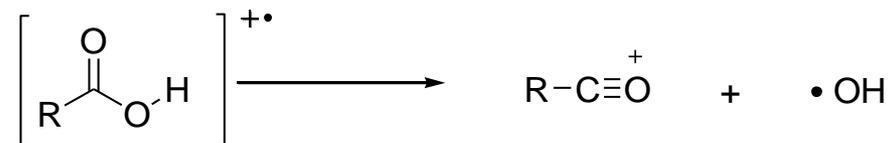


## Example MS: esters (benzoic) – methyl *ortho*-toluate

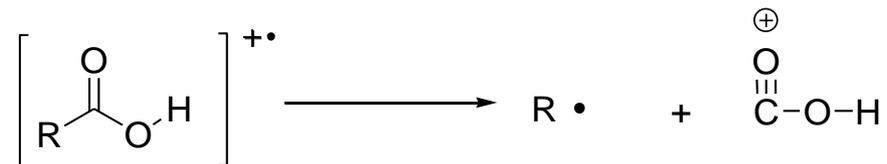


## Carboxylic Acids - Fragment Ions

- a) As with esters,  $M^+$  weak in most cases, aromatic acids give a stronger peak
- b) Most important  $\alpha$ -cleavage reactions involve loss of the alkoxy-radical to leave the acylium ion

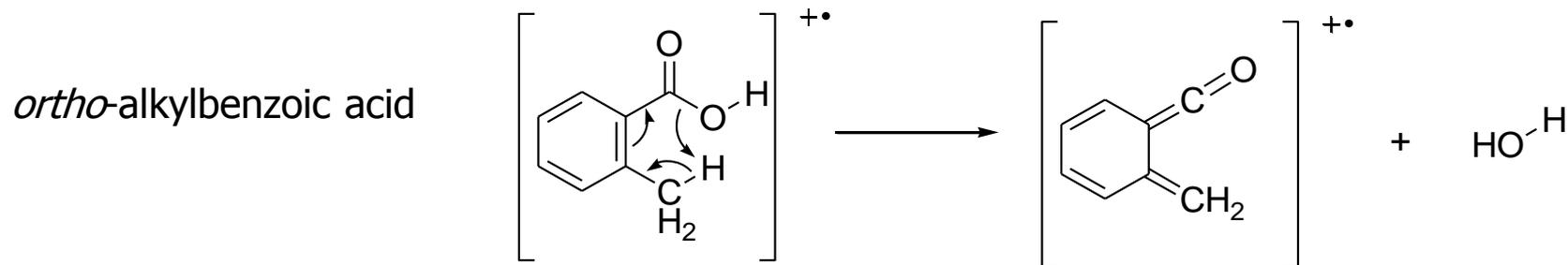


- c) The other  $\alpha$ -cleavage (less common) involves the loss of the alkyl radical. Although less common, the  $m/z$  45 peak is somewhat diagnostic for acids.

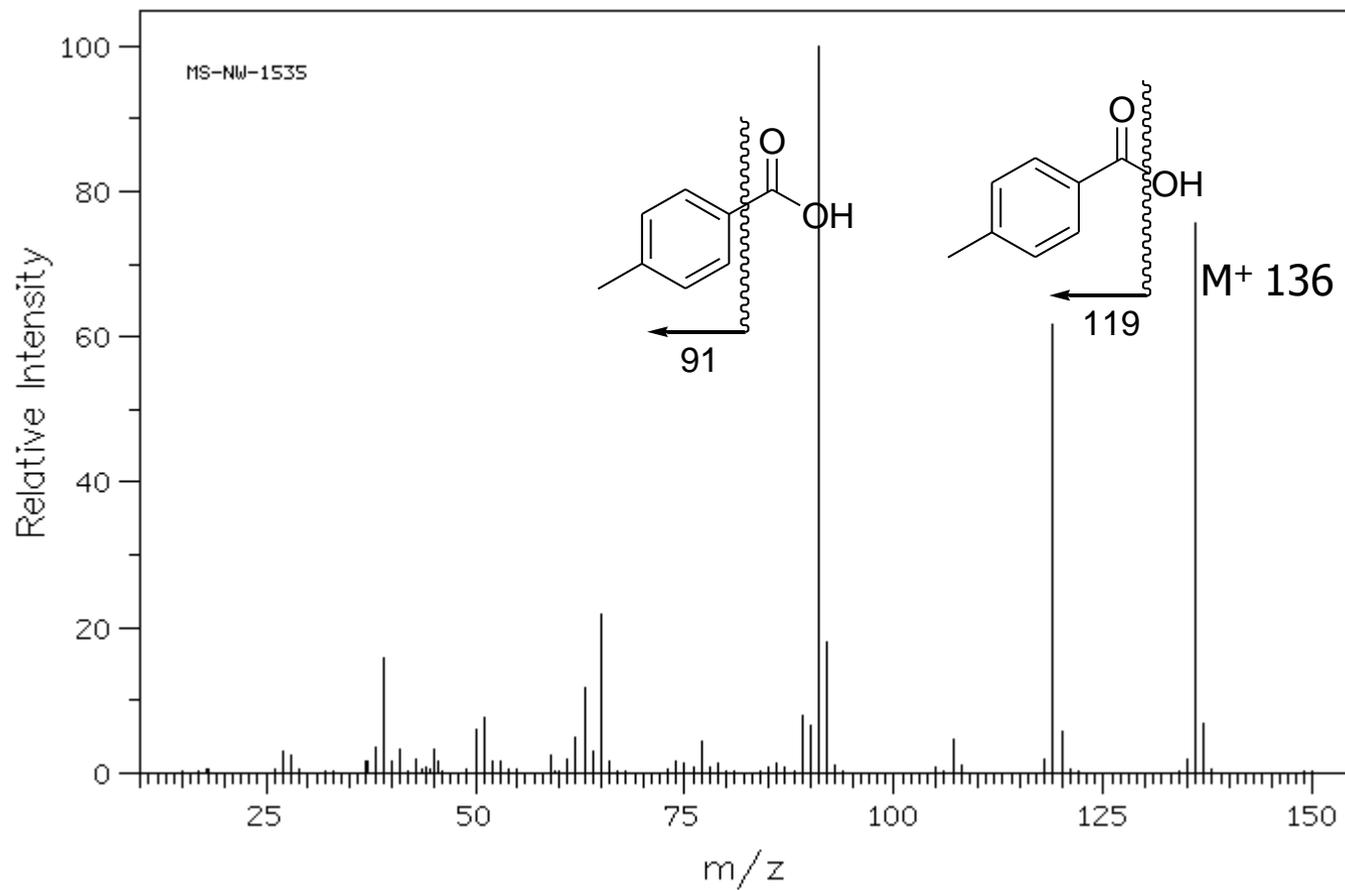


## Carboxylic Acids - Fragment Ions

- f) As with esters, those benzoic acids with an *ortho*-alkyl group will lose water to give a ketene radical cation

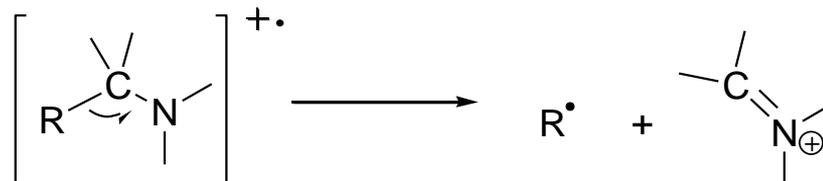


## Example MS: carboxylic acids (aromatic) – *p*-toluic acid



## Amines - Fragment Ions

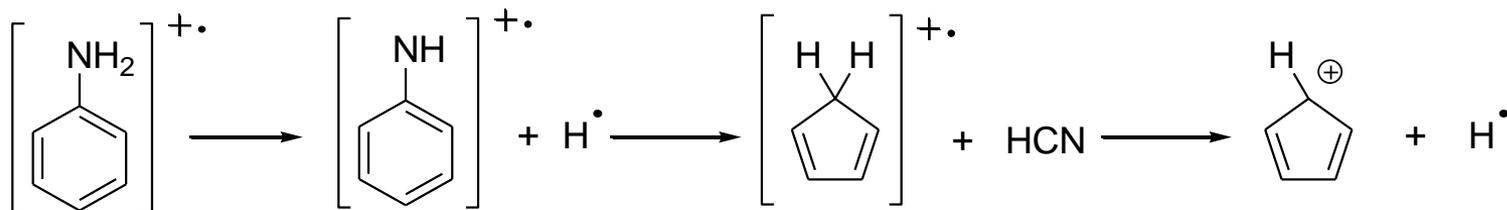
- a) Follow nitrogen rule – odd  $M^+$ , odd # of nitrogens; nonetheless,  $M^+$  weak in aliphatic amines
- b)  $\alpha$ -cleavage reactions are the most important fragmentations for amines; for  $1^\circ$   $n$ -aliphatic amines  $m/z$  30 is diagnostic



- c) McLafferty not often observed with amines, even with sufficiently long alkyl chains
- d) Loss of ammonia ( $M - 17$ ) is not typically observed

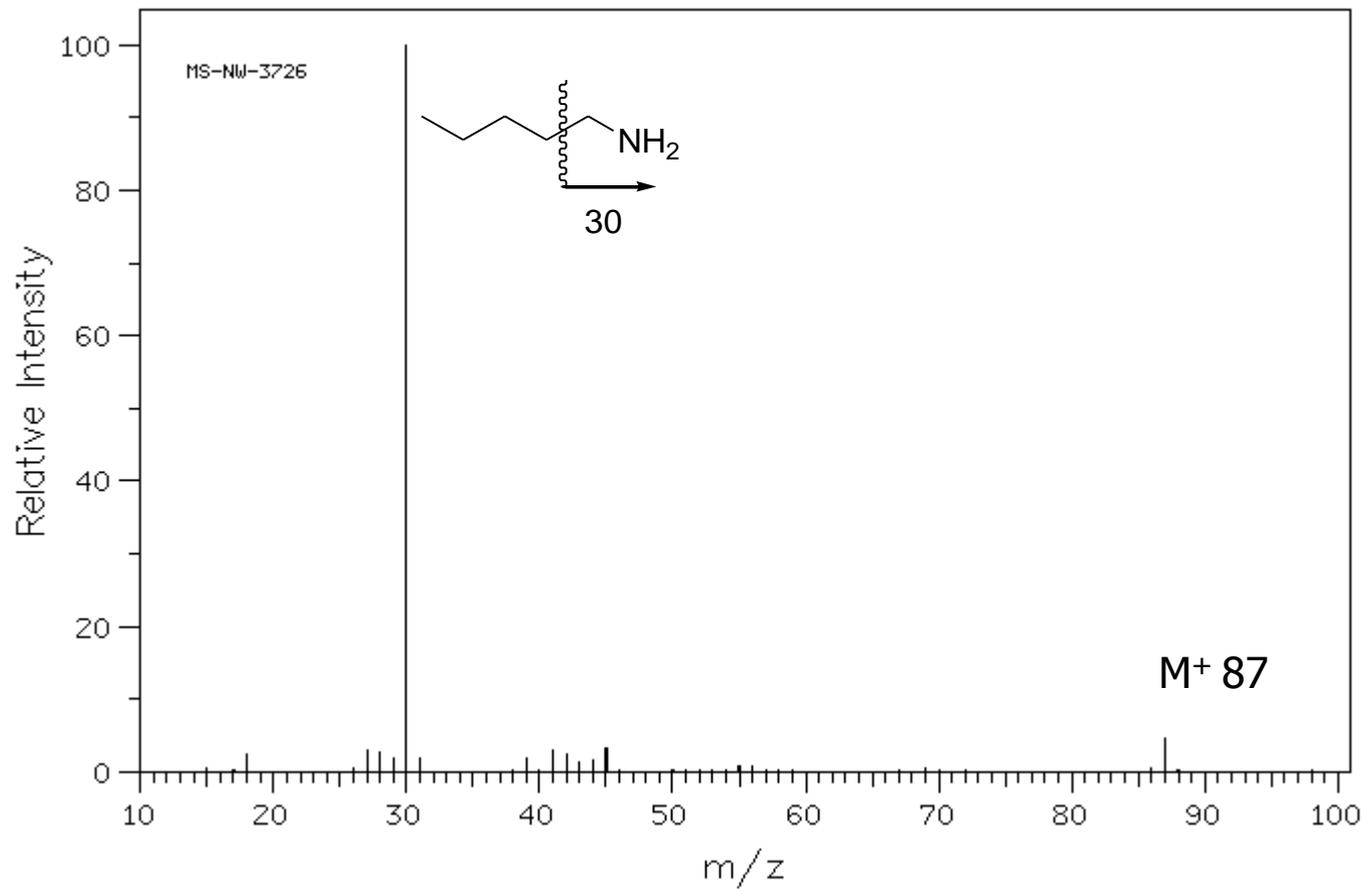
## Amines - Fragment Ions

- e) Mass spectra of cyclic amines is complex and varies with ring size
- f) Aromatic amines have intense  $M^+$
- g) Loss of a hydrogen atom, followed by the expulsion of HCN is typical for anilines

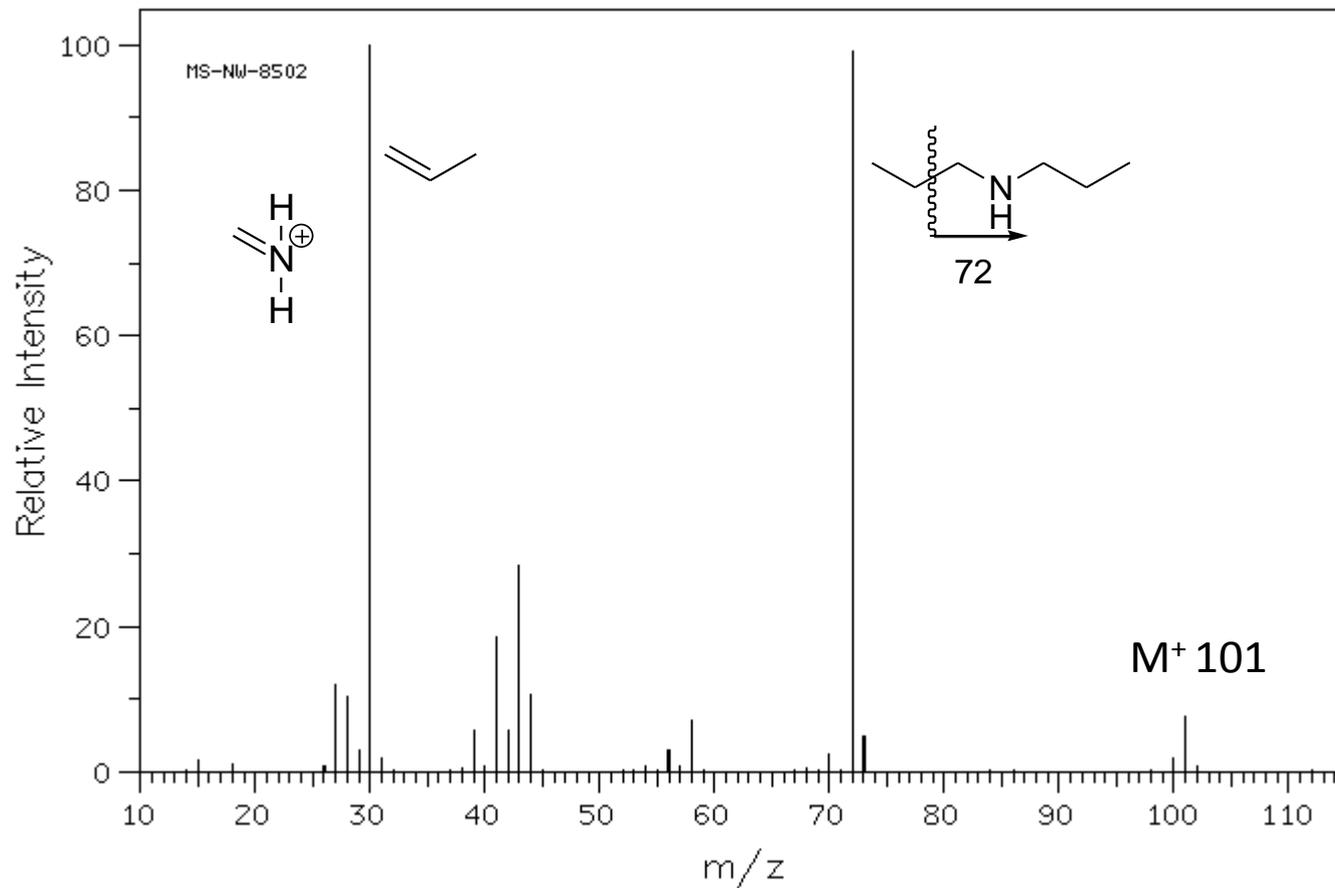


- h) Pyridines have similar stability (strong  $M^+$ , simple MS) to aromatics, expulsion of HCN is similar to anilines

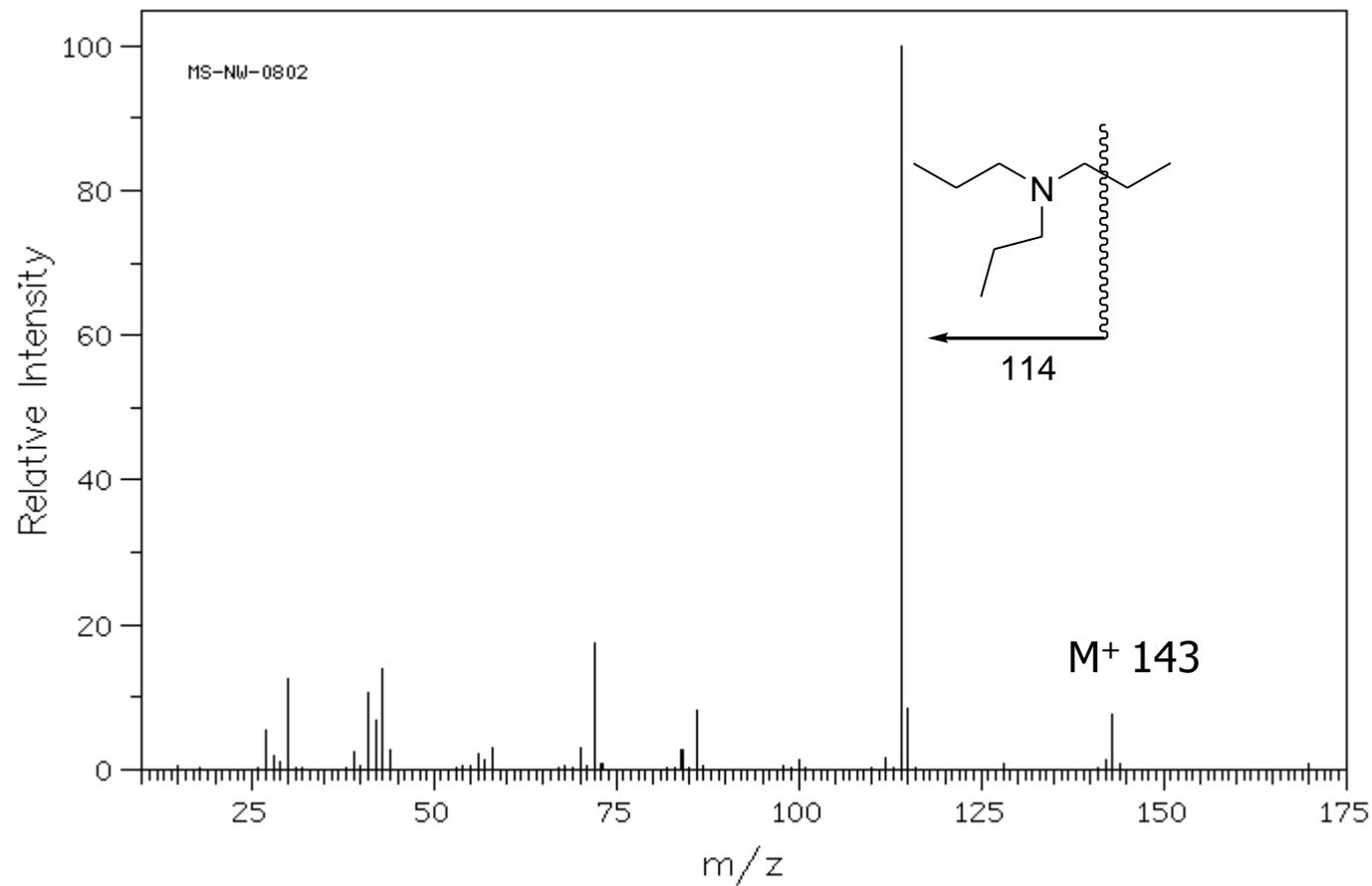
# Example MS: amines, 1° – pentylamine



# Example MS: amines, 2° – dipropylamine



## 12. Example MS: amines, 3° – tripropylamine



## طرق فصل الأيونات:

وتوجد عدة أنظمة مختلفة في فصل الأيونات، وهي:

انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي :

### Single focusing magnetic analyzer (low resolution)

يتم فصل الأيونات هنا باستخدام مجال مغناطيسي قوى ليعمل على انحراف الأيونات الموجبة بدرجات متفاوتة أثناء مرورها في أنبوبة التحليل analyzer كما سيتضح في اللاحق (شكل ٧-٩).

ويتوقف مقدار الانحراف deflection على نسبة  $m/e$  حيث تنحرف الأيونات الكبيرة الوزن بدرجة أقل من الأيونات الخفيفة على حسب المعادلة التالية:

$$m/e = H^2 r^2 / 2 V \quad \rightarrow \quad r = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{2mV}{z}}$$

حيث:

H شدة المجال المغناطيسي

r نصف قطر المسار الدائري الذي تسير فيه الأيونات

V جهد التعجيل

وعند ثبات جهد التعجيل  $V$  وشدة المجال المغناطيسي  $H$  فإن الأيونات المختلفة في قيمة  $(m/e)$  تأخذ مساراً دائرياً يختلف في القطر  $r$ .

وعلى ذلك فإن الأيونات التي يكون مسارها الدائري مطابقاً مع أنبوبة التحليل تصل إلى وحدة القياس ، أما الأيونات الأخرى فيكون مسارها مخالفاً لمسار أنبوبة التحليل وتصطدم بجدار أنبوبة التحليل فتتعادل حيث يتم سحبها من وحدة تحليل الأيونات وعلى ذلك فإن المجال المغناطيسي يقوم بعزل الأيونات إلى حزم تختلف كل منها في قيمة  $m/e$ .

وللحصول على طيف الكتلة يغير الجهد  $V$  بمعدل ثابت وعلى ذلك فإن الأيونات تصل إلى وحدة التسجيل بالتتابع ، تبدأ بالأيونات ذات الكتل الصغيرة وتنتهي بالكتل الكبيرة.

ويلاحظ أن استخدام المجال المغناطيسي في فصل الأيونات يتيح فصل الأيونات التي تختلف عن بعضها بمقدار الوحدة Unit resolution أي أنه يمكن فصل الأيونات التي كتلتها 200 من الأيونات التي كتلتها 199 والأيونات التي كتلتها 201.

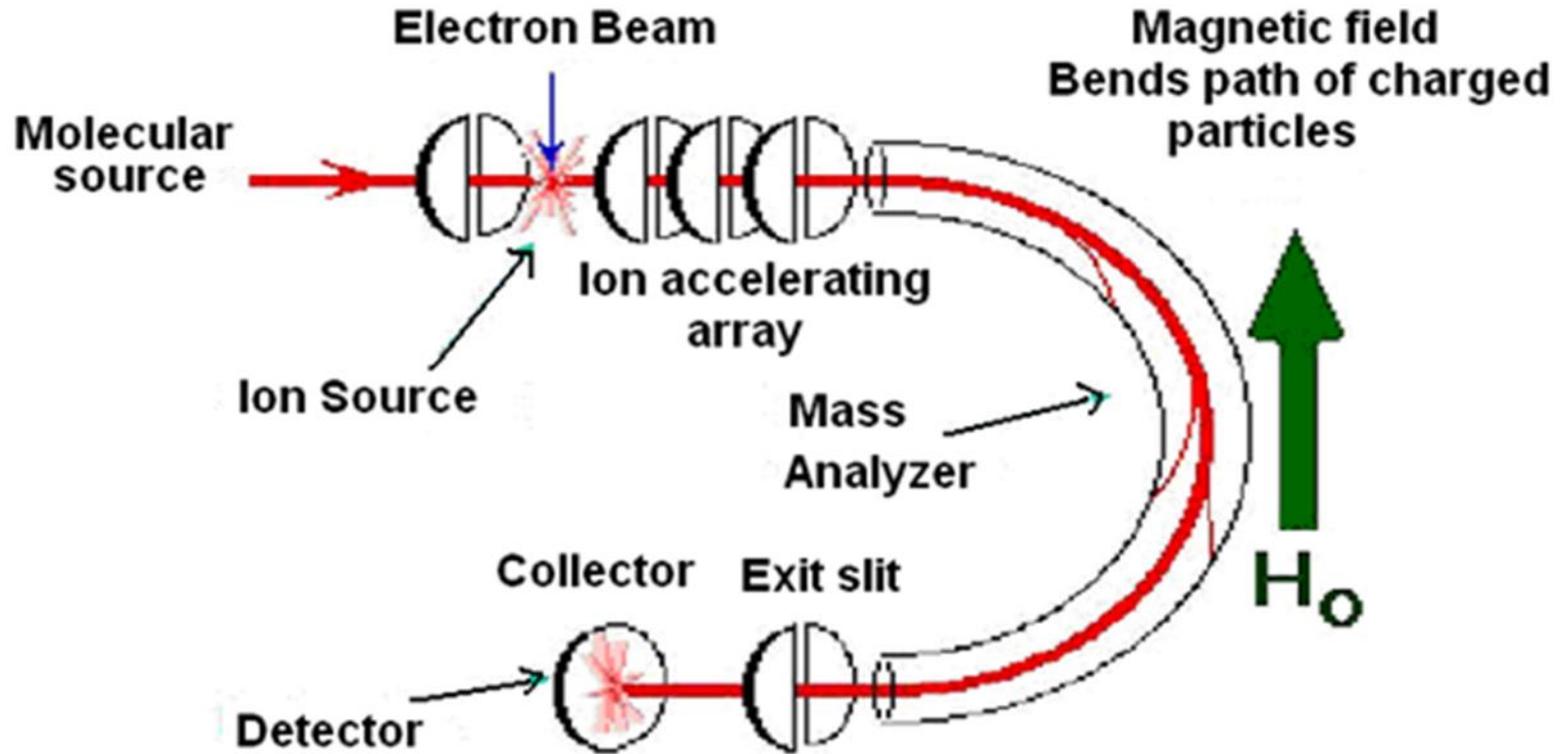
وتعتبر الأجهزة التي تستخدم المجال المغناطيسي بمفرده في فصل الأيونات أجهزة ذات قدرة فصل أو تمييز منخفضة

low resolution

ويمكن استخدام هذا النوع من الأجهزة في فصل المركبات التي كتلتها في المدى من 200-600 وحدة من وحدات الوزن الجزيئي.

# انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي

## Single focusing mass spectrometer



## 2- فصل الأيونات بالتركيز البؤري المزدوج :

### Double focusing analyzer

ويتم فصل الأيونات هنا باستخدام مجال كهربائي ومجال مغناطيسي ويسمى ذلك double focusing، ويعتمد المجال الكهربائي على أن الأيونات بعد خروجها من عملية التصادم مع حزمة الإلكترونات فإنها تخرج بطاقات حركية kinetic energies مختلفة من غرفة التأين وبالتالي فإن سرعة هذه الأيونات غير متكافئة أي سرعات مختلفة لاختلاف طاقتها الابتدائية، وعلى ذلك يقوم المجال الكهربائي بفصل تلك الأيونات بناء على طاقتها حيث يتم فصل الأيونات التي تختلف في طاقتها إلى حزم قبل فصلها بواسطة المجال المغناطيسي، بينما يقوم المجال المغناطيسي بعد ذلك بفصل الأيونات ذات الطاقة المتساوية بناء على نسبة الكتلة إلى الشحنة  $m/e$  أي أننا هنا نستخدم المجال الكهربائي كوسيلة لتقليل تلك الفوارق الطاقية قبل وصولها إلى المجال المغناطيسي ولذلك فإن الفصل هنا يتم على أساس تركيز السرعة، والاتجاه، بينما الأجهزة التي تستخدم مجال مغناطيسي فقط يتم فيها فصل الأيونات بواسطة الاتجاه فقط.

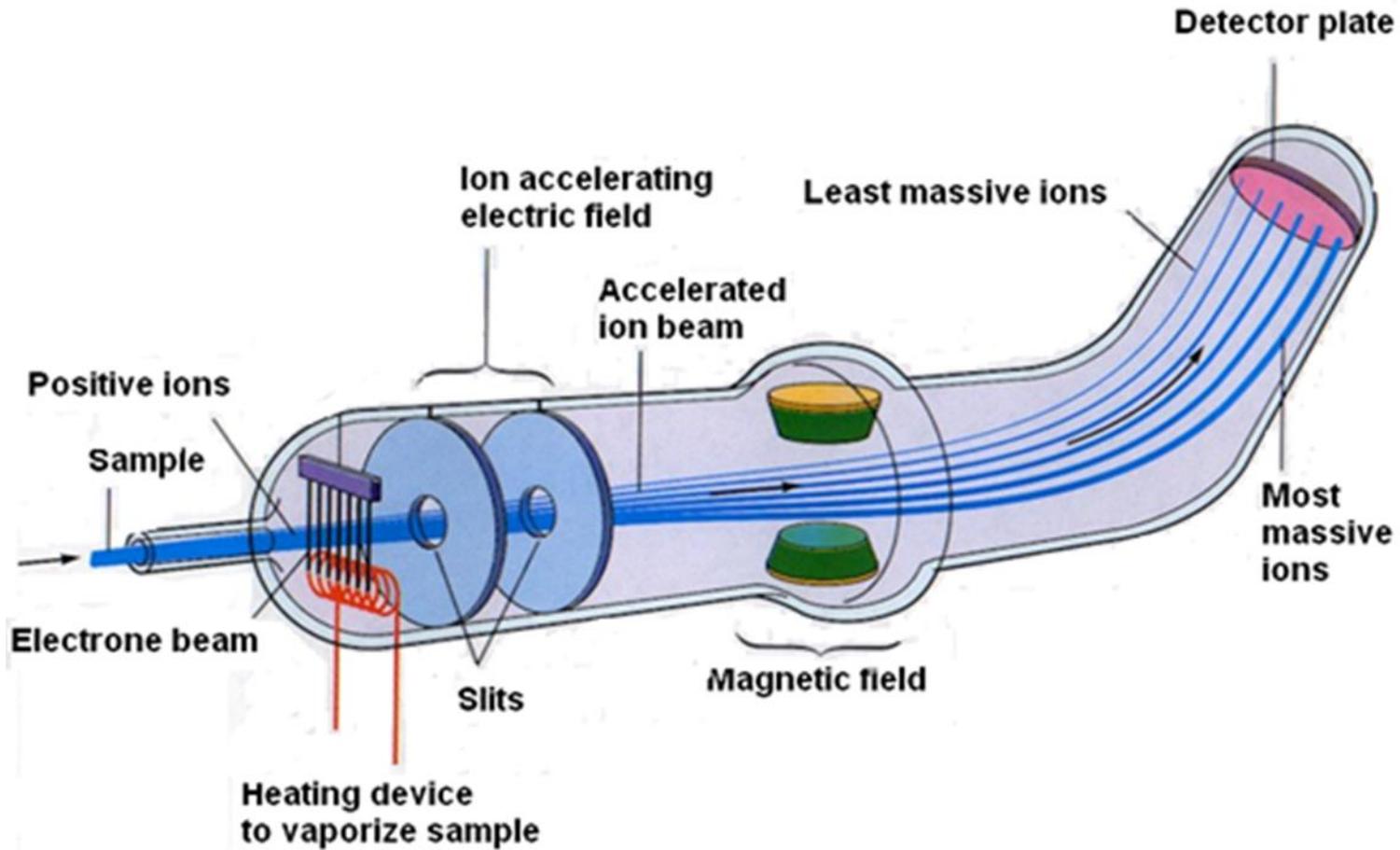
وهنا في أجهزة Double focusing لها القدرة على تجميع وتمييز الأيونات المتساوية في السرعة أو الطاقة الحركية، ولقد أعطى ذلك الفرصة لاستخدام تيار أيوني ضعيف نسبياً مع قدرة أكبر على الفرز.

والأيونات الخارجة من مصدر الأيونات أي من غرفة التأين تمر أولاً على مجال كهربائي من الفتحة الأولى حيث يتم عمل تركيز focusing للأيونات التي لها طاقة حركية متساوية عند الفتحة الثانية والتي تعمل في هذه الحالة كنقطة بداية لفصل الأيونات المتساوية في الطاقة بمرورها على مجال مغناطيسي بناء على نسبة الكتلة إلى الشحنة  $m/e$  وبذلك يحدث التركيز المزدوج

double focusing

# فصل الأيونات بالتركيز البؤري المزدوج

## Double focusing MS



### 3- فصل الأيونات بالتركيز البؤري الدائري :

#### Cycloidal focusing analyzer

وهنا أيضاً يستخدم مجال كهربائي مع مجال مغناطيسي لفصل الأيونات ، ويكون المجال الكهربائي عمودي على المجال المغناطيسي ، وبذلك تتعرض الأيونات إلى كل من المجال الكهربائي والمغناطيسي في نفس الوقت مما يجعل الأيونات تأخذ مساراً دائرياً.

والأيونات التي لها نفس قيمة  $m/e$  ولكنها خارجة من وحدة التأيين بطاقات حركية مختلفة سوف تأخذ مسارات دائرية مختلفة ، ولكنها ستصل جميعها إلى وحدة القياس وبتغيير شدة المجال الكهربائي أو المغناطيسي فإن الأيونات تصل إلى وحدة القياس تباعاً بناءً على نسبة  $m/e$

## 4- فصل الأيونات على أساس اختلاف سرعتها :

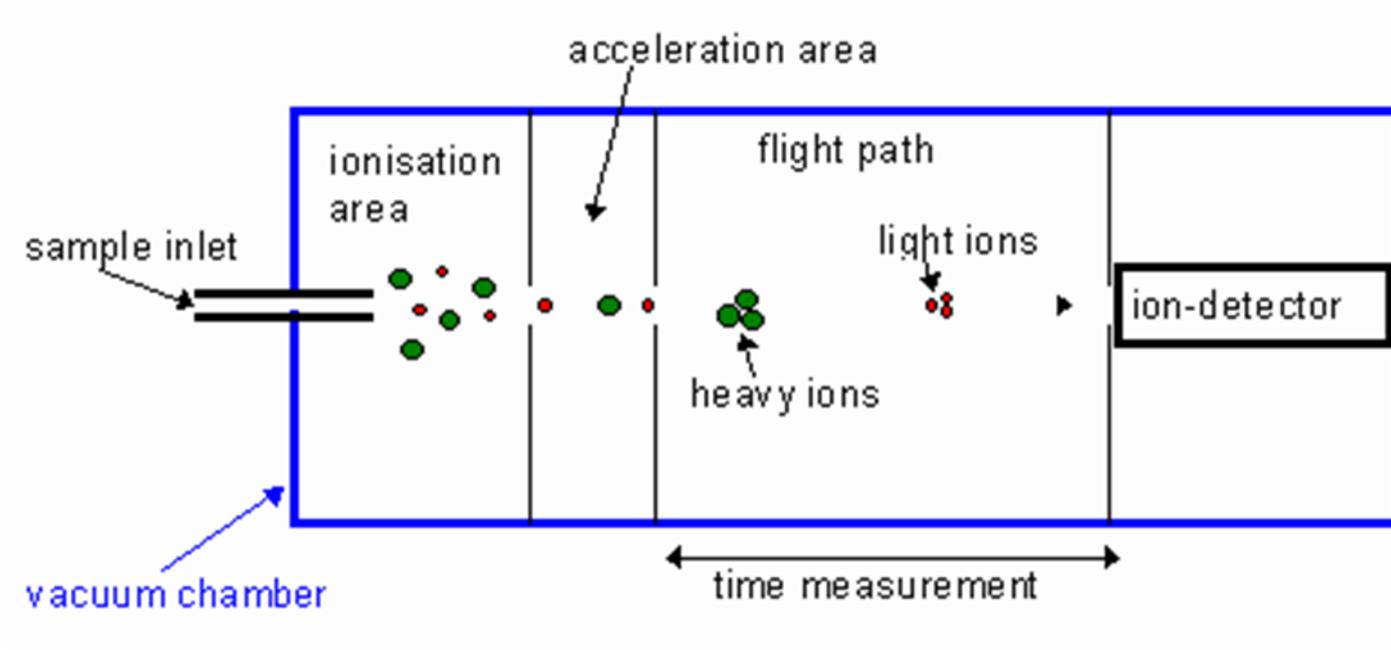
### Time of flight system (TOF)

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 الإلكترونات لفترة تصل الى ميكرو ثانية والأيونات الناتجة تسير بسرعة تعجيلية بواسطة مجال كهربى موجود بين فتحتين تعجيل .

# فصل الأيونات على أساس اختلاف سرعتها

## Time of flight system (TOF)



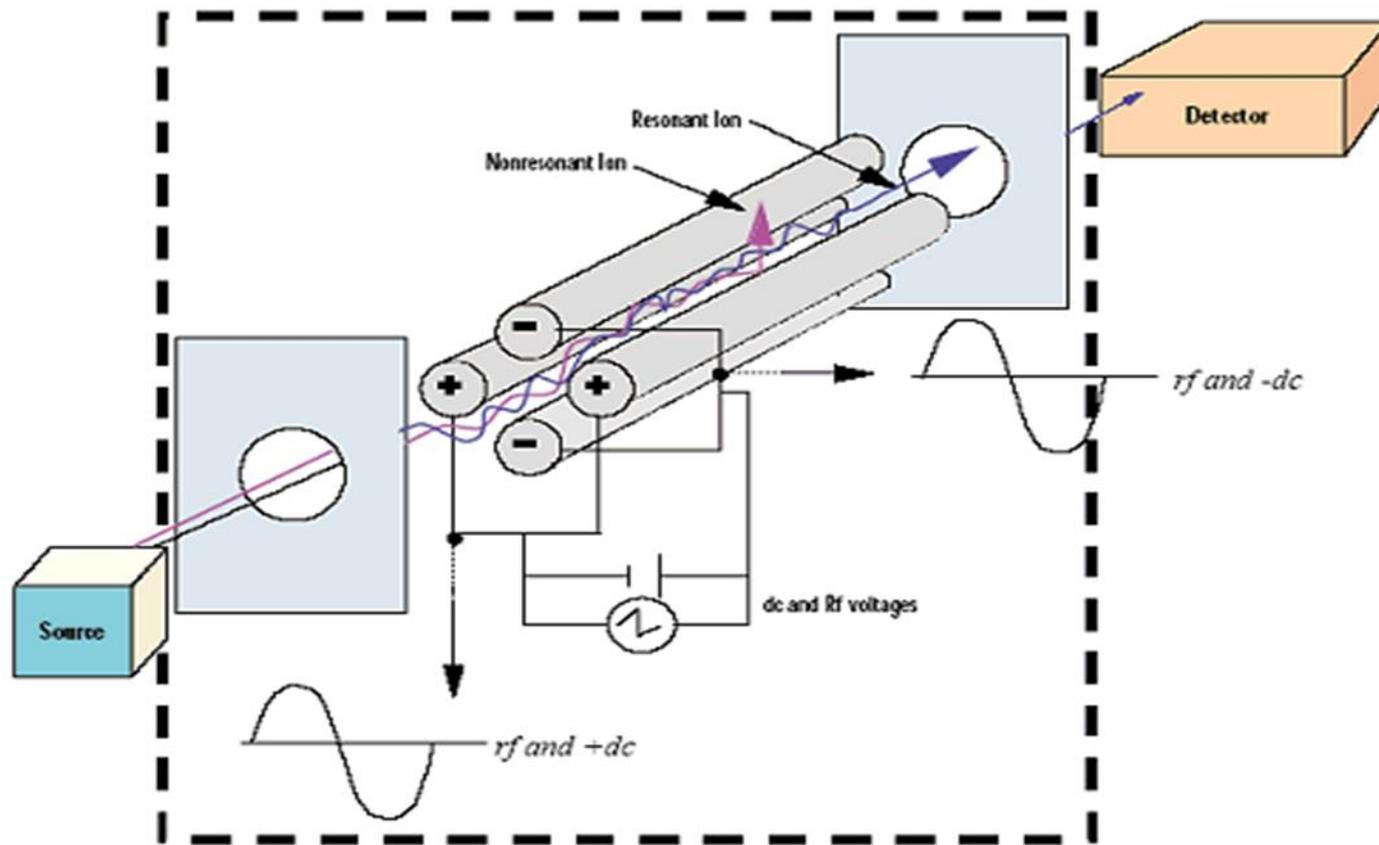
5- فصل الأيونات باستخدام المجال الناتج عن أربعة أقطاب

كهربائية : Quadrupole Analyzer system

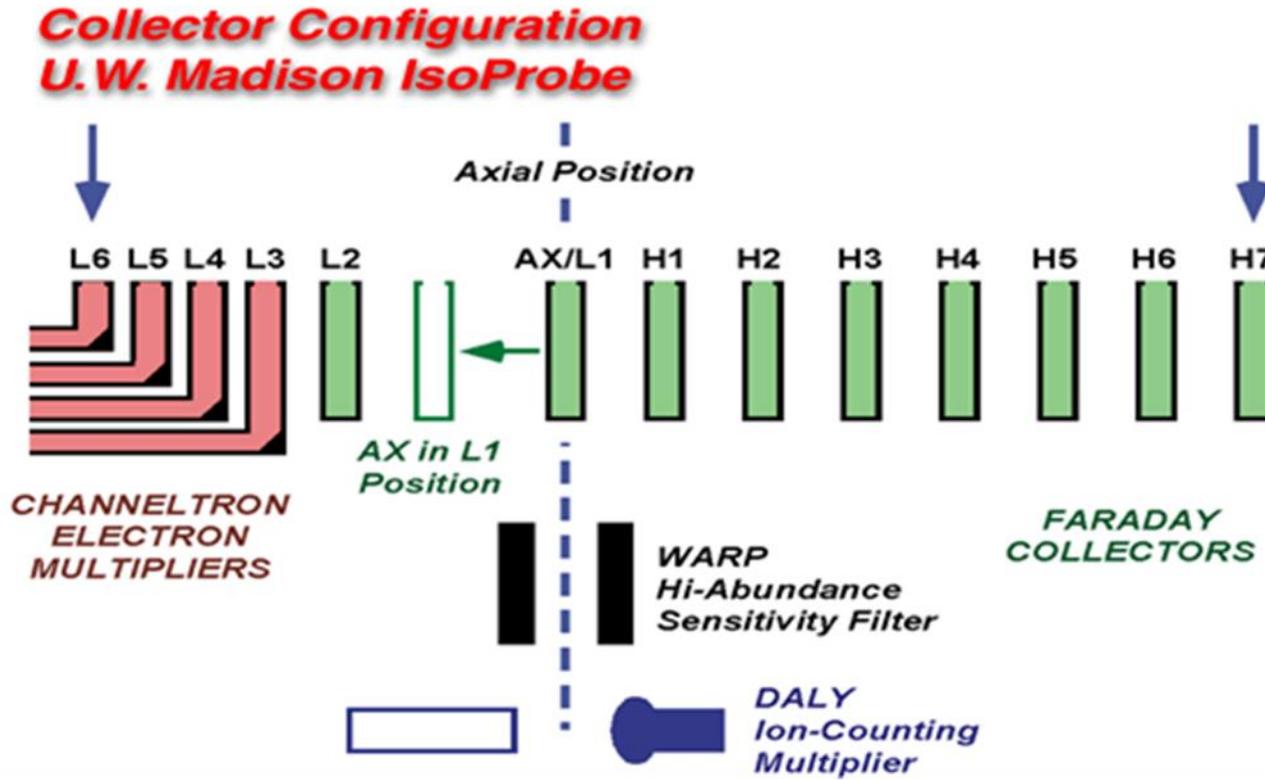
يتكون المجال الكهربائي الرباعي من أربعة أقطاب موضوعة بطريقة متماثلة حول مماس دائرة ، ثم يوصل كل زوج من هذه الأقطاب عن طريق تلامس أسطحها ، ويوصل كل زوج بجهد متساوي في الشدة ومضاد في الاتجاه ، وبذلك يكون الجهد في هذه المنطقة متذبذب ، وعندما تسير الأيونات في خط موازي للأقطاب يحدث لها تذبذب oscillation بين الأقطاب بدرجة تتوقف على نسبة الكتلة الى الشحنة. بعض الأيونات تمر بدون الاصطدام بأحد الأقطاب والبعض الآخر يكون له حركة تذبذبية غير مستقرة وتصطدم بأحد الأقطاب .

فصل الأيونات باستخدام المجال الناتج عن أربعة أقطاب كهربائية

## Quadrupole mass spectrometer



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.



وحدة جمع الأيونات وقياسها Ion collector & Detector

