

HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

INTERPRETACE SPEKTER

Výsledkem měření v hmotnostní spektrometrii je spektrum, které odpovídá aplikované ionizační technice, typu hmotnostního analyzátoru a způsobu záznamu spekter.

Interpretace je založena na znalosti ionizačního procesu, přirozeném výskytu izotopů prvků a přesnosti měření m/z



Složení atomu - hmotnost

Částice	Symbol	Náboj	m [kg]	amu / Dalton (Da)
Elektron	e	-1	$9,109 \times 10^{-31}$	0.0005486
Proton	p	+1	$1,673 \times 10^{-27}$	1.007276
Neutron	n	0	$1,675 \times 10^{-27}$	1.008665

amu (atomic mass unit) → uamu (unified atomic mass unit)

1 amu = 1/16 m (^{16}O) → 1 u = 1/12 m (^{12}C)

1903 - 1961 → 1961 - dosud

1 u = 1 m_u = (1 amu) = 1 Da = 1/12 m (^{12}C) = $1,660539 \times 10^{-27}$ kg



Izotopy

Průměrné přirozené zastoupení izotopů vybraných prvků

Prvek	Izotop 1 (%)	Izotop 2 (%)	Izotop 3 (%)	Skupina
Vodík	^1H (99,985)	^2H (0,015)	-	A
Uhlík	^{12}C (98,9)	^{13}C (1,1)	-	A+1
Dusík	^{14}N (99,63)	^{15}N (0,37)	-	A+1
Kyslík	^{16}O (99,76)	^{17}O (0,04)	^{18}O (0,20)	A+2
Fluor	^{19}F (100)	-	-	A
Křemík	^{28}Si (92,16)	^{29}Si (4,7)	^{30}Si (3,14)	A+2
Fosfor	^{31}P (100)	-	-	A
Síra	^{32}S (95,05)	^{33}S (0,76)	^{34}S (4,19)	A+2
Chlor	^{35}Cl (75,47)	-	^{37}Cl (24,53)	A+2
Brom	^{79}Br (50,5)	-	^{81}Br (49,5)	A+2
Jod	^{127}I (100)	-	-	A

Izotopy

Normalizované poměry izotopů a celočíselné m/z

Prvek	A (m/z) - %	A+1 (m/z) - %	A+2 (m/z) - %	Skupina
Vodík	1 - 100	2 - 0,015	-	A
Uhlík	12 - 100	13 - 1,1	-	A+1
Dusík	14 - 100	15 - 0,037	-	A+1
Kyslík	16 - 100	17 - 0,04	18 - 0,2	A+2
Fluor	19 - 100	-	-	A
Křemík	28 - 100	29 - 5,1	30 - 3,4	A+2
Fosfor	31 - 100	-	-	A
Síra	32 - 100	33 - 0,79	34 - 4,4	A+2
Chlor	35 - 100	-	37 - 32	A+2
Brom	79 - 100	-	81 - 97,3	A+2
Jod	127 - 100	-	-	A



Hmotnost iontů (m/z)

Uvádění hodnoty m/z (definice pro $z = 1$):

1. Celočíselná - součet celočíselných monoizotopických A_r
2. Monoizotopická - součet monoizotopických A_r
(zvolený počet desetinných míst)
3. Průměrná - součet průměrných A_r zahrnujících přirozené zastoupení izotopů

Příklad (exact mass calculator - internet):

Typ hodnoty m/z	C_6H_6	C_2Cl_6
Celočíselná	78	234
Monoizotopická	78,04695	233,813116
Průměrná	78,11206	236,739097

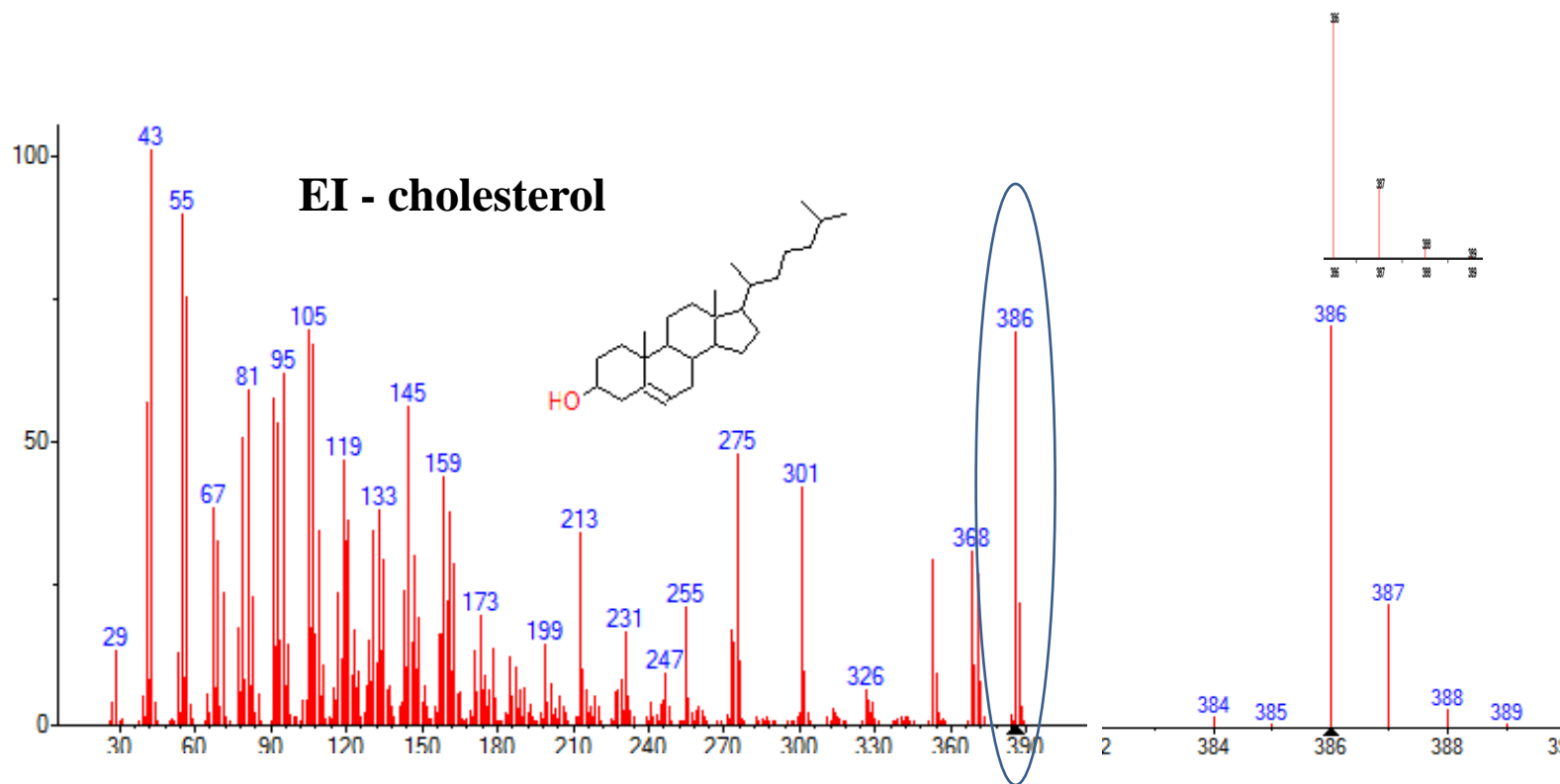
Vyhodnocení informací obsažených v MS spektru

1. Vyhodnocení molekulárního izotopového klastru

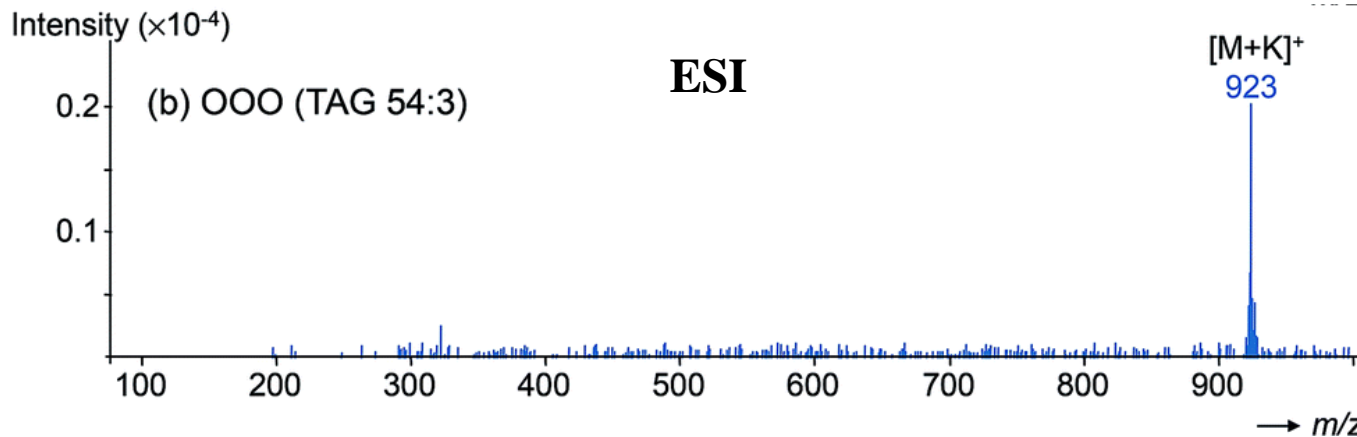
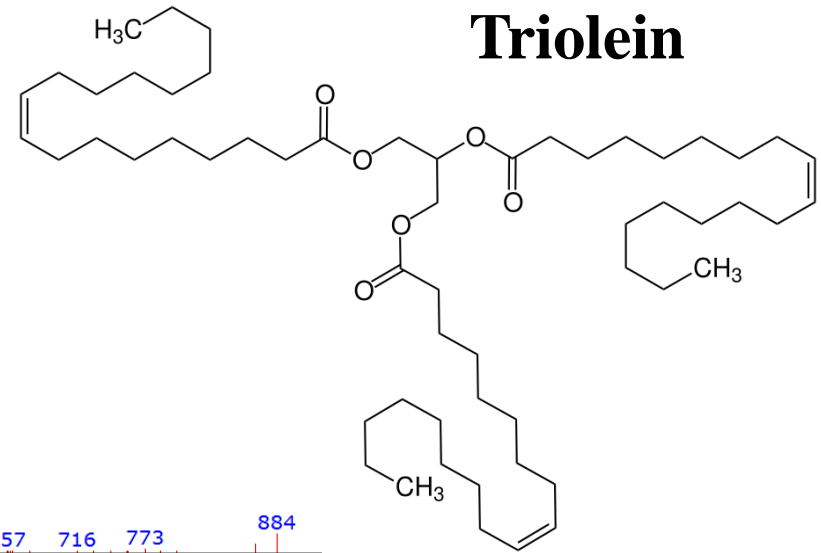
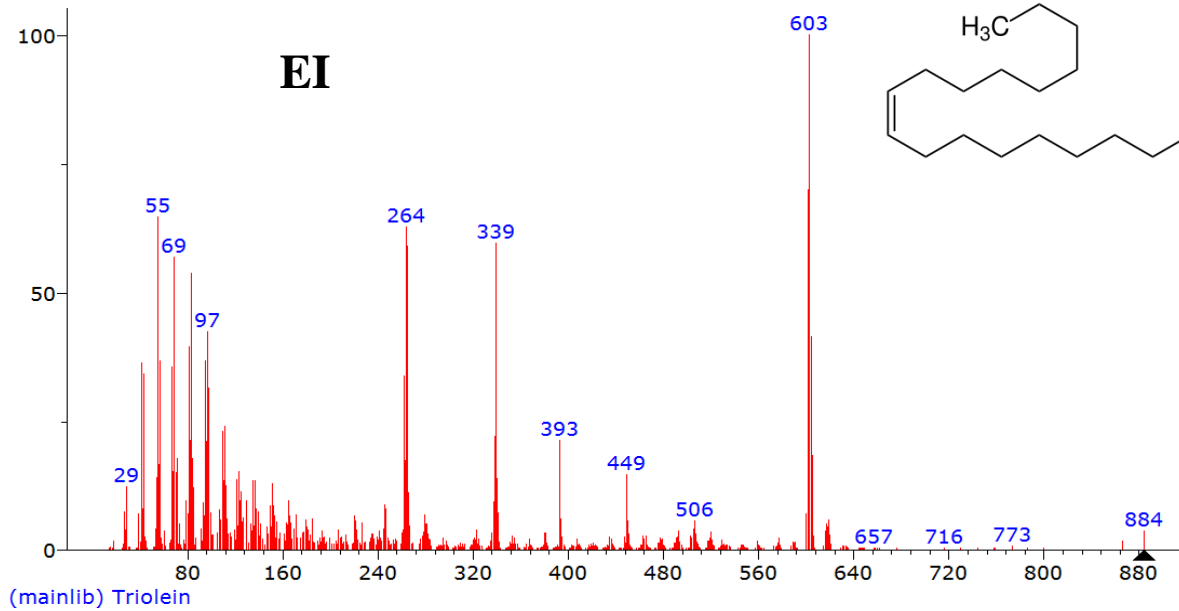
EI - fragmentační ionizace - často chybí nebo je málo intenzivní

ESI/CI - často jediný významný ion (pseudomolekulární - adukt)

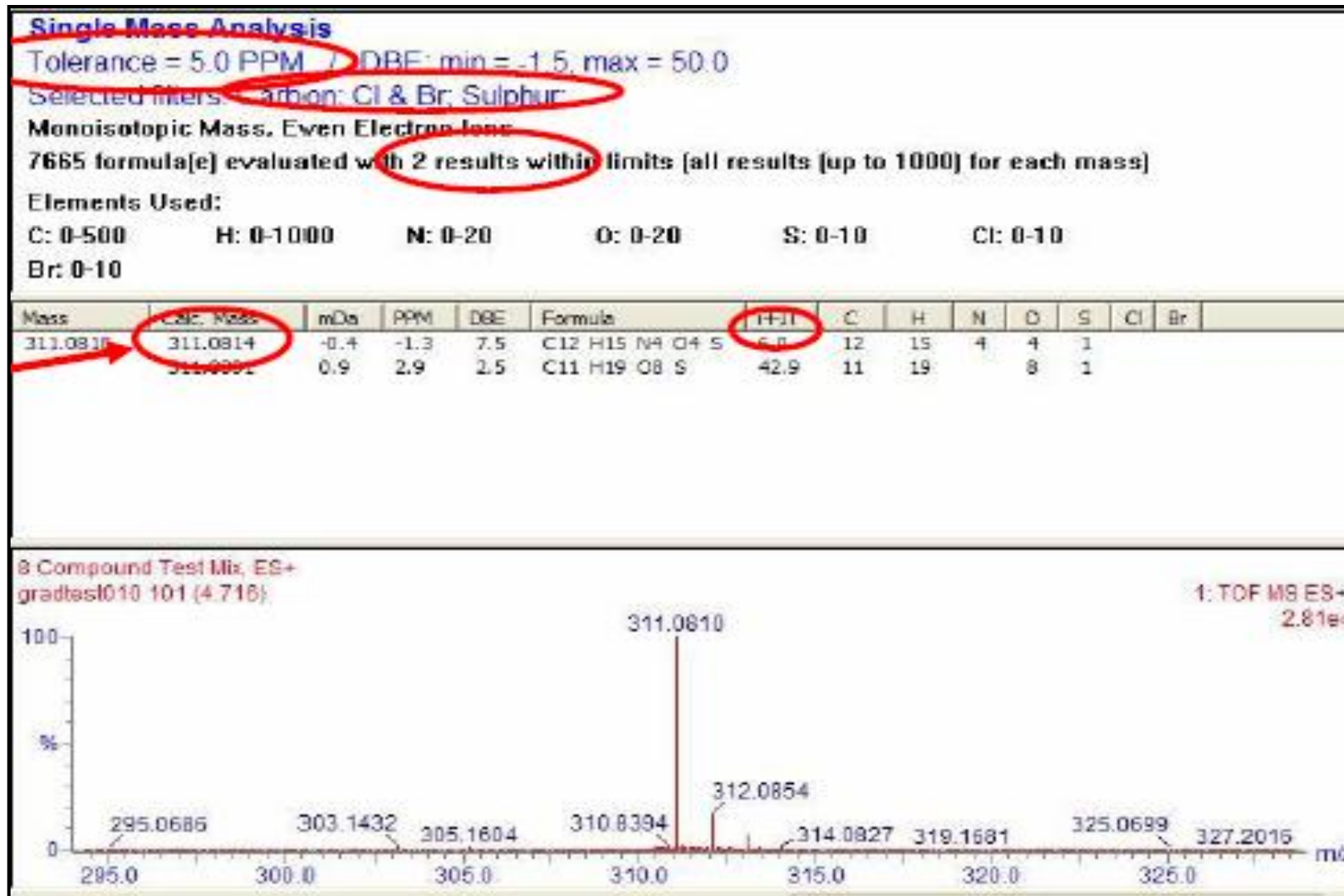
$m/z \rightarrow M_r \rightarrow C_xH_yO_zX_n$ (přesná hmota) \rightarrow potvrzení - izotopový klastr



Vyhodnocení informací obsažených v MS spektru



Vyhodnocení informací obsažených v MS spektru



Vyhodnocení informací obsažených v MS spektru

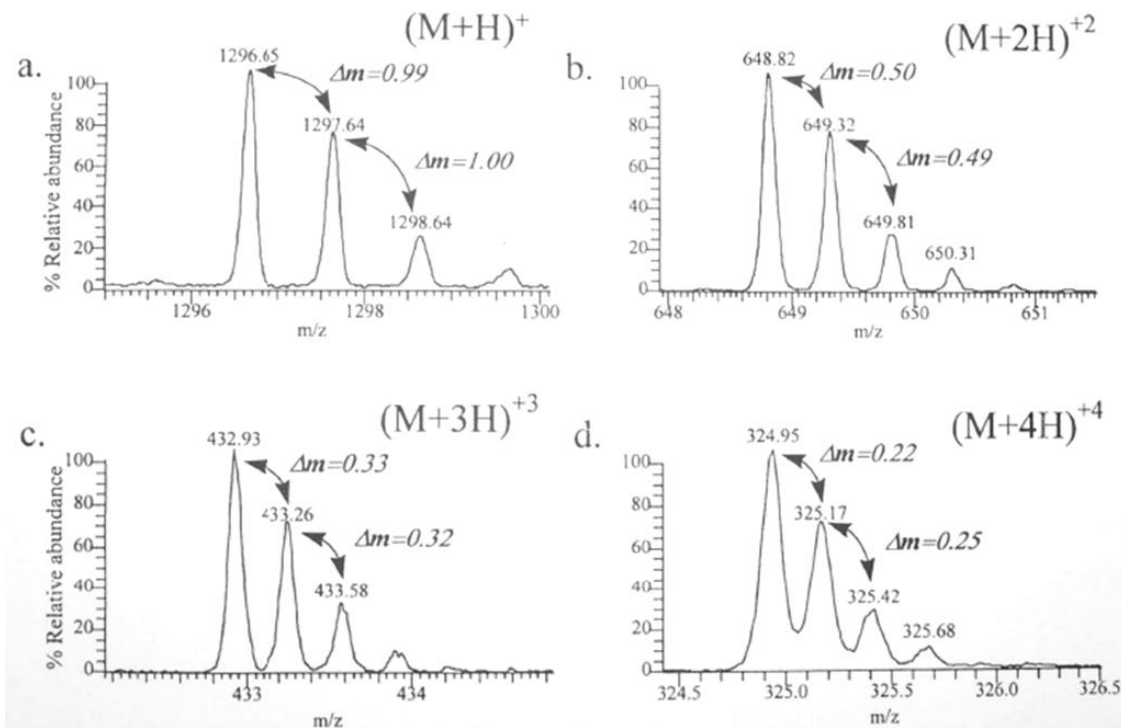
2. Vyhodnocení fragmentace a porovnání s knihovnou spekter

- vhodné pro EI - fragmentační ionizace

Míra shody se zaknihovaným spekterem plus retenční index

3. Určení náboje iontů (diference mezi izotopickými ionty $\approx 1/z$)

Provedeme kalkulaci pro sousední ionty: $z = 1/(M_2 - M_1)$



Vyhodnocení informací obsažených v MS spektru

2. Odhad M_r z klastru vícenásobně nabitých iontů

Ionizace na různě vícenásobně nabitě ionty $\rightarrow [M + zH]^{z+}$

Provedeme kalkulaci (např.):

$$18^+: [m/z] = (M_r + z)/z \rightarrow 991,5 = (M_r + 18)/18 \rightarrow M_r = 17829$$

$$19^+: [m/z] = (M_r + z)/z \rightarrow 939,2 = (M_r + 18)/18 \rightarrow M_r = 17825,8$$

$$20^+: [m/z] = (M_r + z)/z \rightarrow 892,4 = (M_r + 20)/20 \rightarrow M_r = 17828$$

