

مطياف الكتلة



مطياف الكتلة Mass Spectrometry

مطياف الكتلة (Mass spectrometry) هو تقنية تحليلية للتعرف على مكونات مادة ما، أو لتوضيح شكل وبنية الجزيئات الكيميائية، من خلال تفسيرها إلى أيونات وقياس نسبة كتلتها إلى شحنتها من خلال جهاز مطياف الكتلة.

فكرة عمل الجهاز:

فكرة العمل بسيطة، وتتم العملية على ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى: التأين (Ionization)، وهناك أساليب كثيرة لتنفيذ تلك الخطوة، من أهمها أسلوب يُسمى: تأثير إلكترون التأين electron impact ionization، وفي هذا الأسلوب يتم تعريض العينة إلى سيل من الإلكترونات بطاقة عالية كافية لحدوث تصادمٍ ينتج عنه فقد الجزيء لإلكترون لينحوّل إلى أيون يحمل شحنة موجبة، ويُسمى (Molecular ion) أو: (Parent ion). الأيونات الناتجة من هذه الخطوة تفقد إلكترونًا واحدًا فقط، وبالتالي تحمل شحنة 1^+ لأنه من الصعب جدًا فقد إلكترون آخر من نفس الجزيء.

بعد فقدان الجزيء للإلكترون يُصبح غير مستقر، ويتفتت لأيونات وجذور حرة (free radicals)، ذرة ذات إلكترون حر جاهز للارتباط (أصغر من خلال كسر روابط معينة بين ذراته (الأضعف) ليعطي منتجات أكثر استقرارًا من خلال ما يُسمى بنمط التجزئة (Fragmentation pattern)

المرحلة الثانية: التسريع (Acceleration) فباستخدام قطبٍ سالبٍ يتم تسريع الأيونات الموجبة فقط لتدخل أنبوب التحليل، ويتم استبعاد الجذور الحرة.

المرحلة الثالثة: الانعطاف (Deflection) باستخدام مجال مغناطيسي على جانب أنبوب التحليل، تتعرض الأيونات الموجبة للمجال المغناطيسي وتتأثر به فتتحرف عن المسار. مقدار انحراف الأيونات عن المسار يعتمد على نسبة كتلة الأيون إلى شحنته m/z وبما أن جميع الشحنات متساوية وهي ($z=+1$) يُمكن اعتبار أن مقدار الانحراف يعتمد فقط على كتلة الأيون m وهكذا يتم الفصل بين الأيونات.

باستخدام كاشف في الجهاز (detector) يتم قياس كتلة كل أيون ونسبة توافره (relative abundance) فكلما كان الأيون أكثر استقراراً كلما كان متوافراً أكثر، والعكس صحيح.

طرائق وأنماط التفسير في الأقسام المختلفة من المركبات:

1-الهيدروكربونات المشبعة Alkanes

تعطى الألكانات غير المتفرعة أيون جزيئي واضحاً وينخفض تركيز M^+ بزيادة درجة التشعب أو بزيادة طول السلسلة ، وتظهر أيونات تعبر عن فقد مجموعة مثيل أو إيثيل من الأيون الجزيئي مثل أيونات (M-29) أو (M-15)

2-الهيدروكربونات غير المشبعة Alkenes

تشبه الألكانات إلى حد كبير ويحدث فقد لمجموعة CH_3 أو مجموعة ethylene

3-المركبات الهالوجينية (RX) Halogen compounds

في هذه المركبات يحدث تكسير للأيون الجزيئي (RX^+) بفقد الهالوجين (X) وبذلك يتكون أيون كتلته مساوية (M-X)

4-الكحولات والفينولات Alcohols & Phenols

تتميز بأن M^+ يكون تركيزه منخفض جداً ويظهر فيها أيون تركيزه مرتفع عند (M-18) نتيجة لفقد جزيء من الماء ، كما أن

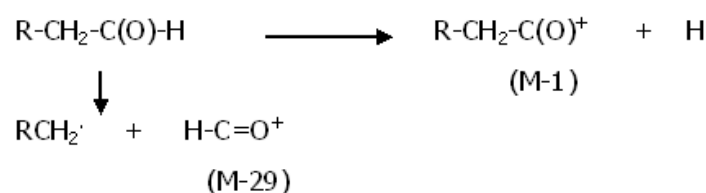
الكحولات المتفرعة غالباً ما تعطى (M-15) نتيجة لفقد مجموعة $-CH_3$

5-الايثرات Ethers

يحدث تكسير في احدى الرابطين على جانبي ذرة الأكسجين وعلى ذلك يلاحظ دائماً أيون يمثل إحدى مجموعتي الألكيل أو كليهما في الايثرات.

6-الألدهيدات Aldehydes

تتميز بظهور أيون كتلته (M-1) نتيجة لفقد ذرة هيدروجين وكذلك أيون M-29



7- الكيتونات Ketones

يحدث تكسير رئيسي على جانبي الكربونيل.

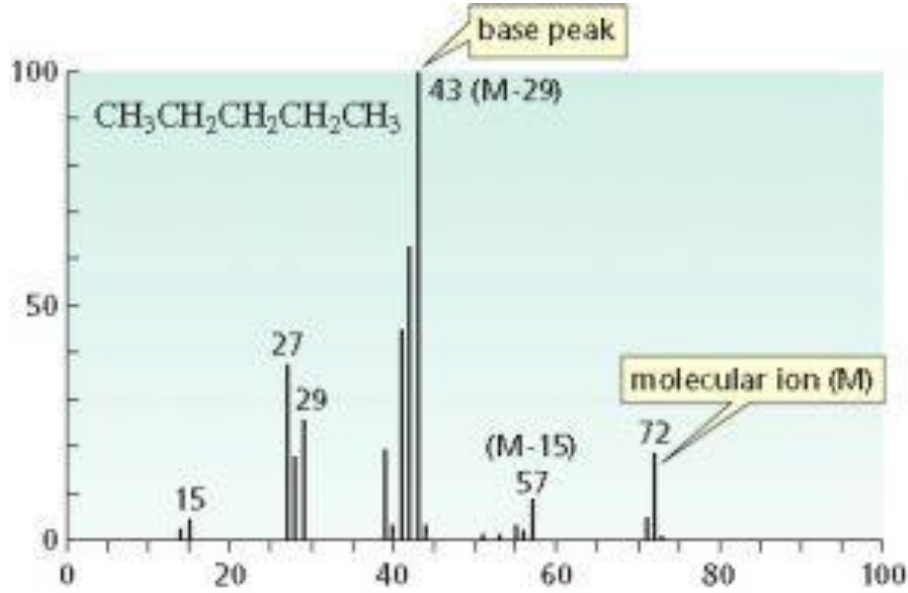
8- المركبات العطرية Aromatic compounds

يلاحظ في هذه المركبات أن الأيون الجزيئي يكون تركيزه مرتفعاً وبذلك يمكن تمييزه بسهولة ويرجع ذلك إلى درجة الثبات الكبيرة للأيون الجزيئي الناتج عن الحلقات العطرية. وتتوقف طريقة التكسير في المركبات العطرية على طبيعة وعدد المجموعات الاستبدالية على الحلقة.

أمثلة توضيحية لبعض المركبات

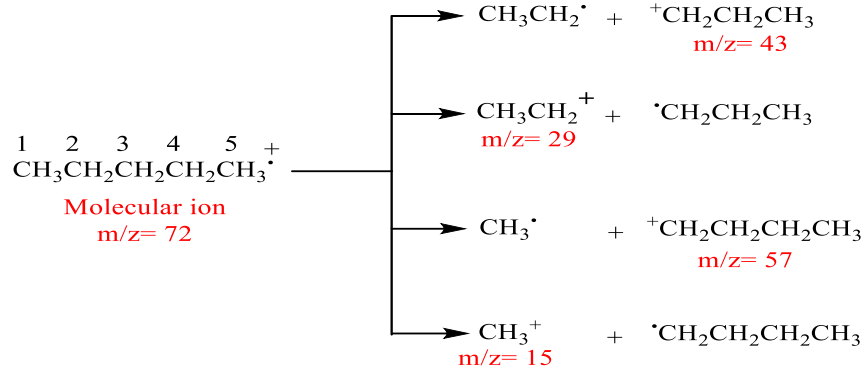
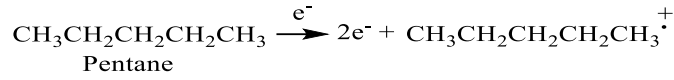
الالكانات Alkanes

تخرج لنا البيانات من الجهاز على شكل رسم يُسمى بـ (mass spectrum)، ويكون على المحور الأفقي نسبة الكتلة إلى الشحنة m/z ، وعلى المحور الرأسي نسبة التوافر. ويمكن اعتبار أن المحور الأفقي يُعبر عن كتلة الأيون فقط. وأول مثال على spectrum خاص بمركب البنتان pentane يكون كالتالي:



مثال spectrum لمركب pentane

كل إشارة على الرسم السابق تُعبر عن أيون مختلف. ولفهم سبب ظهور الإشارات عند الأرقام التالية 15, 29, 43, 57, 72 يجب معرفة احتمالات أو نمط تكسير جزيء البنتان (fragmentation pattern)، وهو كالتالي:



تفسير المعادلات السابقة:

بعد فقدان البنتان إلكترونيًا في مرحلة التأين وقبل التفكك يُسمى (molecular ion)، وتظهر إشارته على الرسم عند أكبر رقم (72)، وهو الكتلة الجزيئية للبنتان.

ولأنه غير مستقر يتم تفكته لأيونات وجذور أصغر منه، وهناك احتمالان لكيفية حدوث ذلك التكسير: إما كسر الرابطة بين كربون 2 و 3 لينتج أيون البروبان مع جذر الإيثان كما هو واضح في المعادلة الأولى. أو لينتج جذر البروبان مع أيون الإيثان كما هو واضح في المعادلة الثانية.

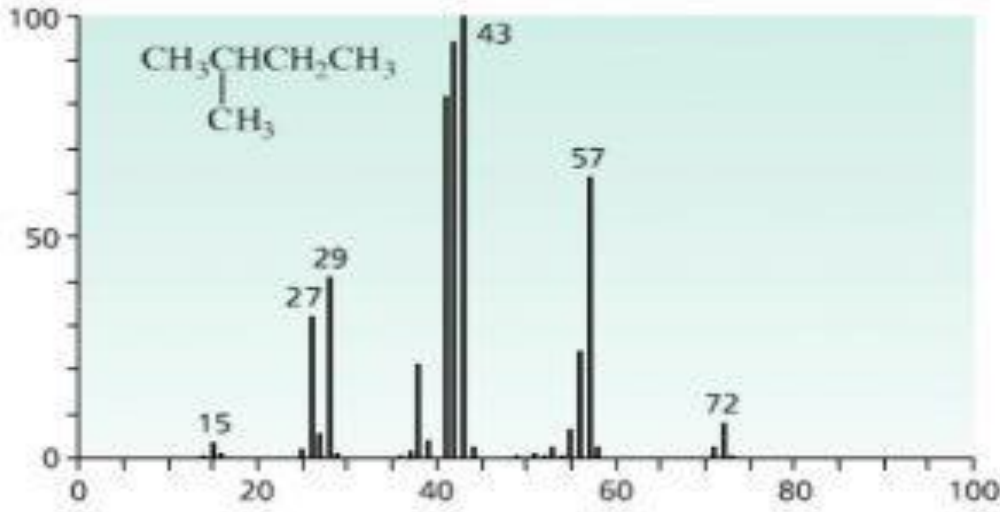
أو كسر الرابطة بين كربون 2 و 3 لينتج أيون البيوتان مع جذر الميثان كما هو في المعادلة الثالثة. أو لينتج جذر البيوتان مع أيون الميثان كما هو في المعادلة الرابعة.

وبما أنّ الكاشف يشعر فقط بالأيونات الموجبة، فإنّه يرصد أيون البروبان صاحب كتلة 43 وتظهر إشارته عند نفس الرقم. وهكذا تظهر أيونات الميثان والإيثان والبيوتان عند 15 و 27 و 57 على الترتيب.

ذلك بالنسبة لأرقام الإشارات، أمّا بالنسبة لسبب وجود إشارات أقوى من غيرها، فذلك يعتمد على مدى استقرار الأيون. فكلما كان الأيون المتكوّن أكثر استقرارًا كلما كانت إشارته أقوى. الأيون الأكثر استقرارًا يظهر عند إشارة تُسمى بـ (base peak)، وهي الإشارة الأقوى، ويتم اعتبار نسبة وجودها 100% ويتم قياس باقي قوى الإشارات نسبتًا إليها. في المثال السابق كان الـ base peak ظاهرًا عند 43 (الرقم الخاص بأيون البروبان)، لأنّه الأكثر استقرارًا بين باقي الأيونات.

أمّا بالنسبة لأيون الميثان فهو غير مستقر تمامًا، وبالتالي تظهر إشارة ضعيفة عند رقم 15، وأيون البيوتان يظهر بإشارة ضعيفة أيضًا رغم أنه أيون مستقر. ولكن سبب ضعف الإشارة هو أن في المعادلة الخاصة بإنتاج أيون البيوتان، يتم إنتاج جذر الميثان معه، وهو جذر غير مستقر، وبالتالي يُضعف ذلك من احتمال الكسر بتلك الطريقة.

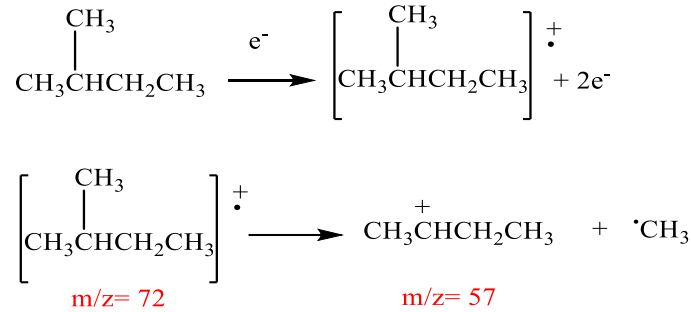
مثال آخر وهو الأيزوبنتان isopentane ويكوّن شكل طيف الكتلة mass spectrum الخاص به كالتالي:



مثال Mass spectrum لمركب isopentane

يمكن ملاحظة أن الإشارات في البنتان والأيزوبنتان تظهر عند نفس الأرقام، وذلك بسبب أن الأيونات الناتجة من التكسير لديها نفس الكتل. الاختلاف الملحوظ بين المثالين هو قوة إشارة الأيون عند رقم 57 في حالة الأيزوبنتان.

السبب في شدة الإشارة عند 57 هو أن التكسير الذي يُنتج أيون البيوتان يحدث كالتالي:

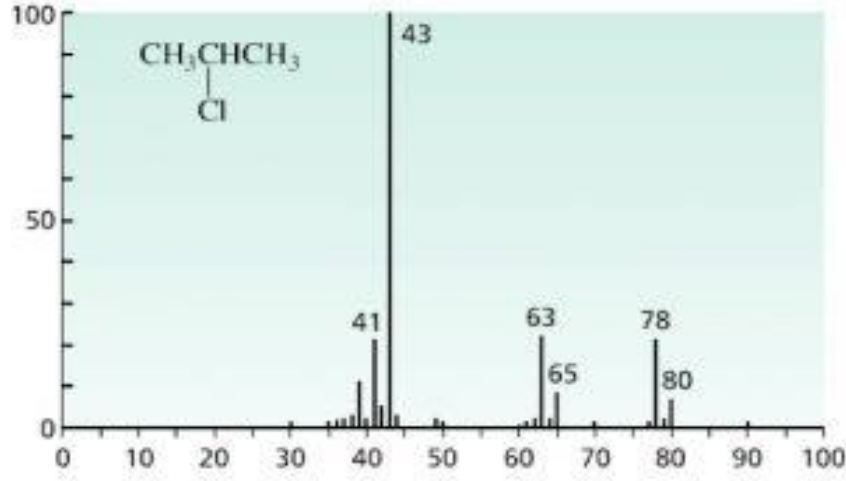


الفرق بين ذلك الأيون هو كاربوكاتيون ثانوي carbocation2، أيون موجب الشحنة وهو أكثر استقرارًا من الكاربوكاتيون الأول carbocation1 الناتج في حاله البيوتان. لذلك الإشارة عند 57 في الأيزوبيوتان أقوى منها في البنتان.

لكل مجموعة وظيفية طريقة تكسير مختلفة، وذلك يُساعد على معرفه بنية الجزيء. سنتكلم عن مجموعتين فقط وباقي المجموعات يُمكن فهمها من المصدر.

هاليدات الألكيل: (alkyl halides) وهي مركبات عضوية مرتبطة بذرة هالوجين.

أكبر ما يُميّز ذلك النوع من المركبات العضوية هو ظهور إشارة تُسمّى M+2 في حالة وجود البروم أو الكلور في المُركّب. تلك الإشارة تظهر نتيجة لتوافر نظائر البروم والكلور في الطبيعة بشكل كبير. حوالي نصف ذرات البروم في الطبيعة له عدد كتلي 79 (⁷⁹Br)، والنصف الآخر 81 (⁸¹Br)، لذلك تظهر إشارتان لكلّ أيون يحتوي على البروم، الفرق بينهم 2 ولهم نفس الشدة. في حالة الكلور يكون حوالي 75% من الذرات في الطبيعة لها عدد كتلي 35 (³⁵Cl)، والـ 25% المتبقية 37 (³⁷Cl)، ولذلك تظهر إشارتان لكلّ أيون يحتوي على الكلور، ويكون الفرق بينهم 2، وشدة إحداهما تساوي ثلاثة أضعاف شدة الأخرى.

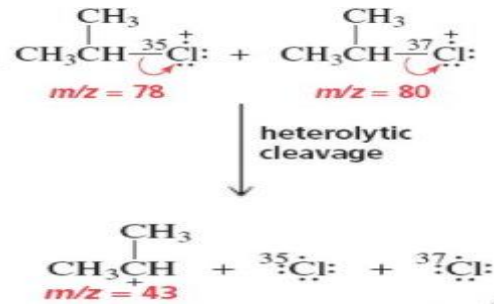


مثال Mass spectrum لمركب 2-Chloropropane

الرقمان 78 و 80 هما كتل أيون الجزيء قبل الكسر والفرق بينهم 2، وأحدهم ثلاثة أضعاف الآخر كما ذكرنا بسبب وجود الكلور.

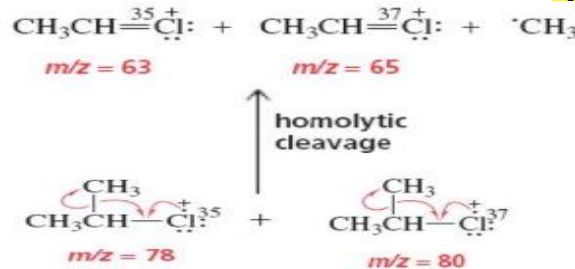
لفهم باقي الأرقام؛ نأتي لنمط التكسير وهو يكون إما تكسيراً متجانساً (homolytic cleavage) أو تكسيراً غير متجانس (heterolytic cleavage).

غير المتجانس يكون كالتالي:



وهو يُسمى غير متجانس لأن إلكترونات الرابطة بين الكلور والكربون تذهب بالكامل للكلور وتترك شحنة موجبة على الكربون يتم قياسها. في المثال السابق، نجد بترك أيوناً له كتلة 43، وهو أيون مستقر جداً لأنه كاربوكاتيون ثانوي، وبالتالي تظهر إشارة قوية عند رقم 43.

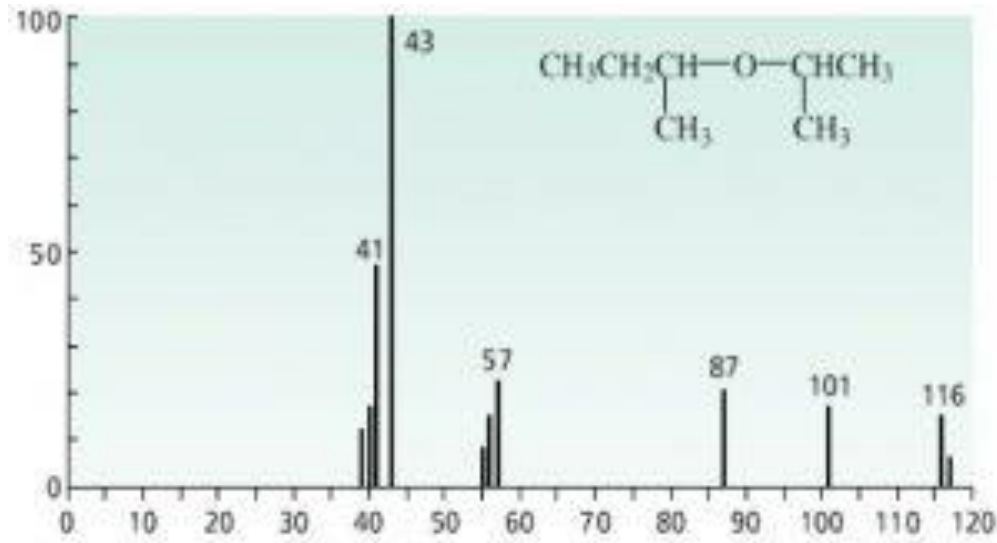
أما التكسير المتجانس يكون كالتالي:



وهنا يخرج جذر الميثان ويترك هاليد ألكيل وراءه مشحوناً، وذلك يُفسر الرقمين 65 و 63.

الإيثرات (ethers)

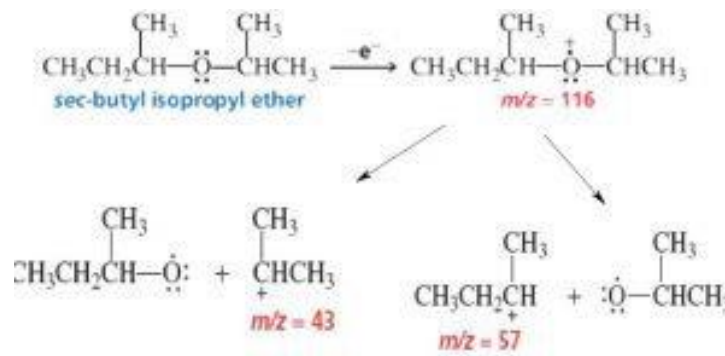
مثال الطيف لمُرَكَّب sec-butyl isopropyl ether يكون كالتالي:



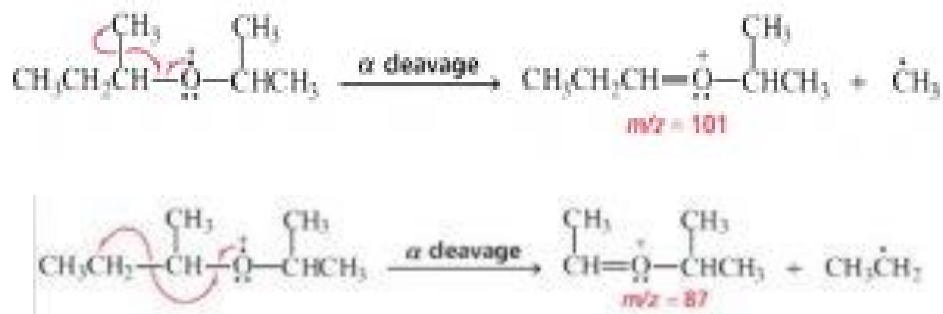
مثال Mass spectrum لمركب sec-butyl isopropyl ether

إن 116 m/z هي كتلة الجزيء قبل الكسر.

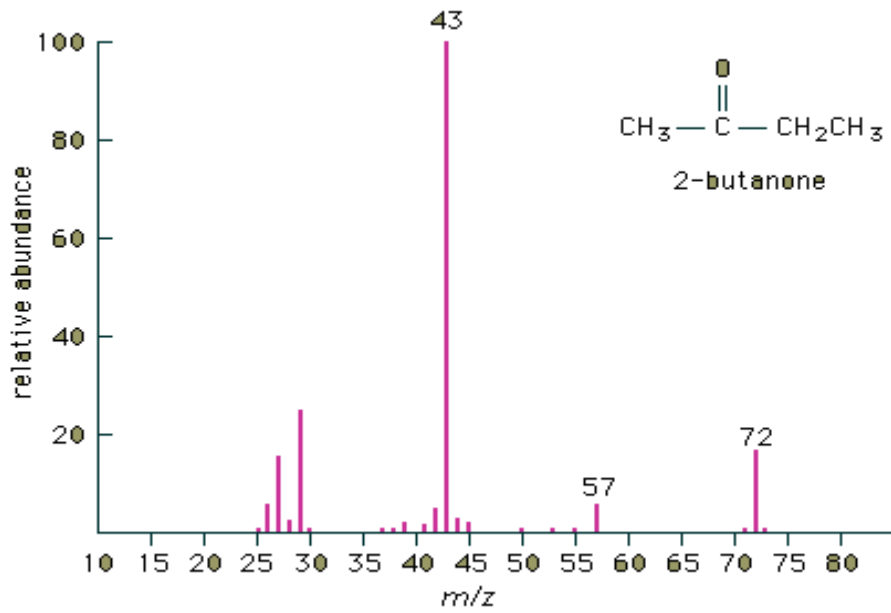
ونمط الكسر يكون غير متجانس على جانبي ذرة الأكسجين ليأخذ الأكسجين الإلكترونات ويترك نصف المركب الآخر مشحوناً بشحنة موجبة، وذلك النمط يُنتج الرقم 57 و 43 كالتالي:



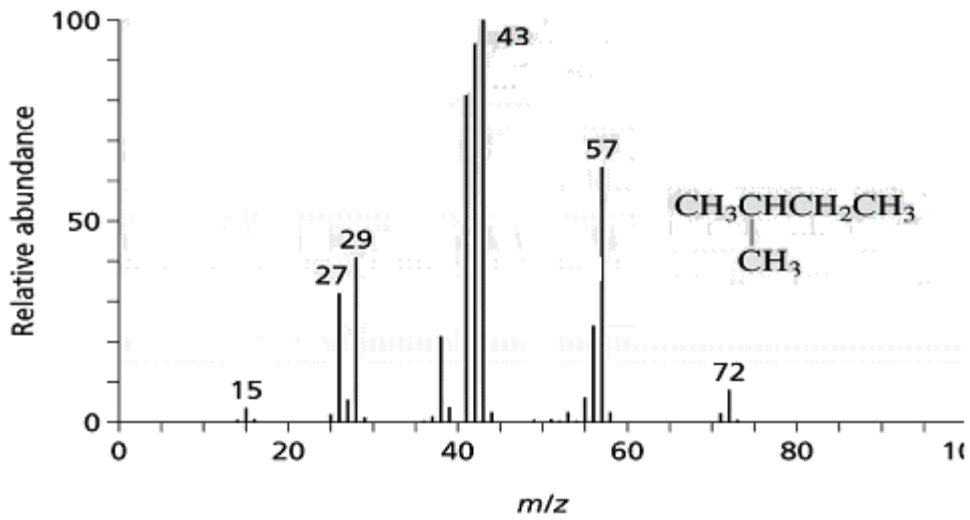
وقد يكون الكسر متجانساً بين ذرات الكربون، وذلك النمط يُنتج الرقم 101 و 87 كالتالي:



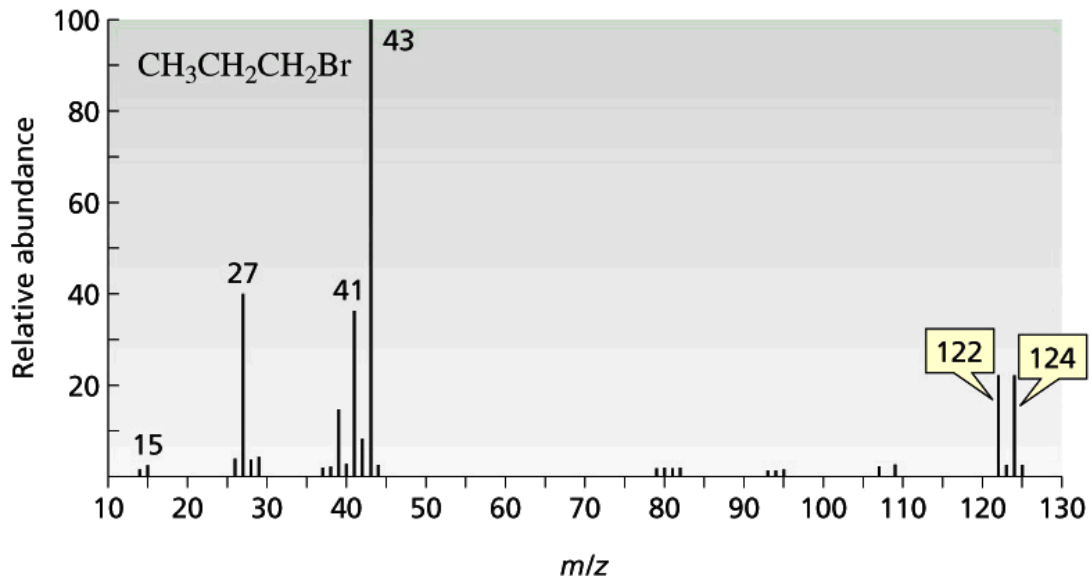
أمثلة أخرى لطيف الكتلة لبعض المركبات Mass Spectrum



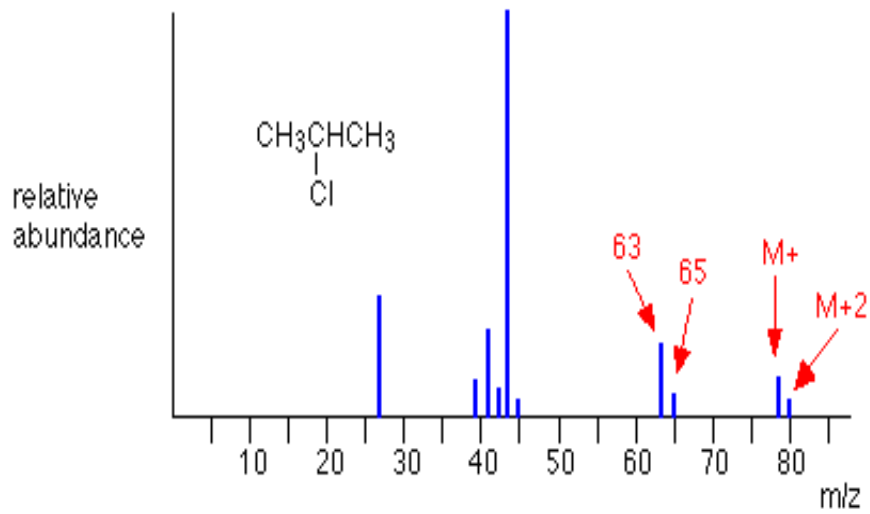
طيف الكتلة لمركب 2-butanone



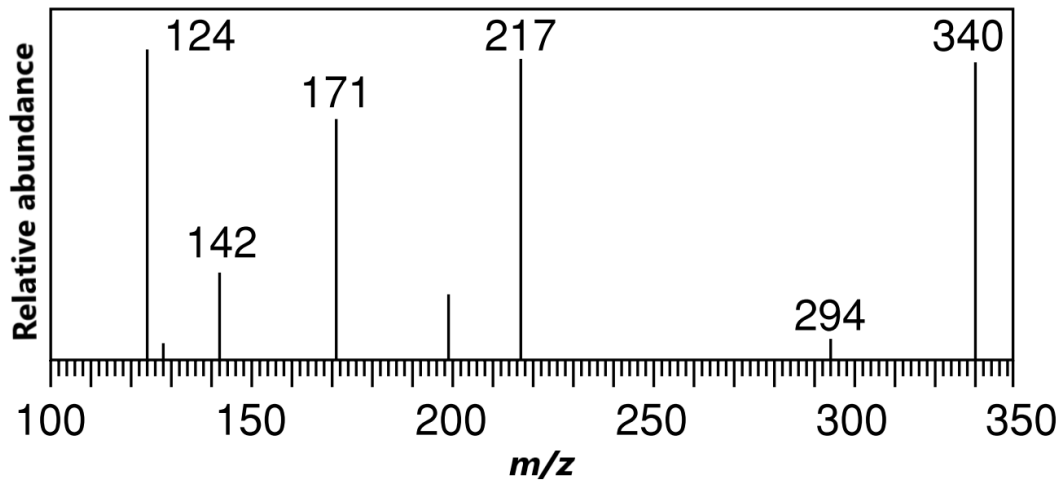
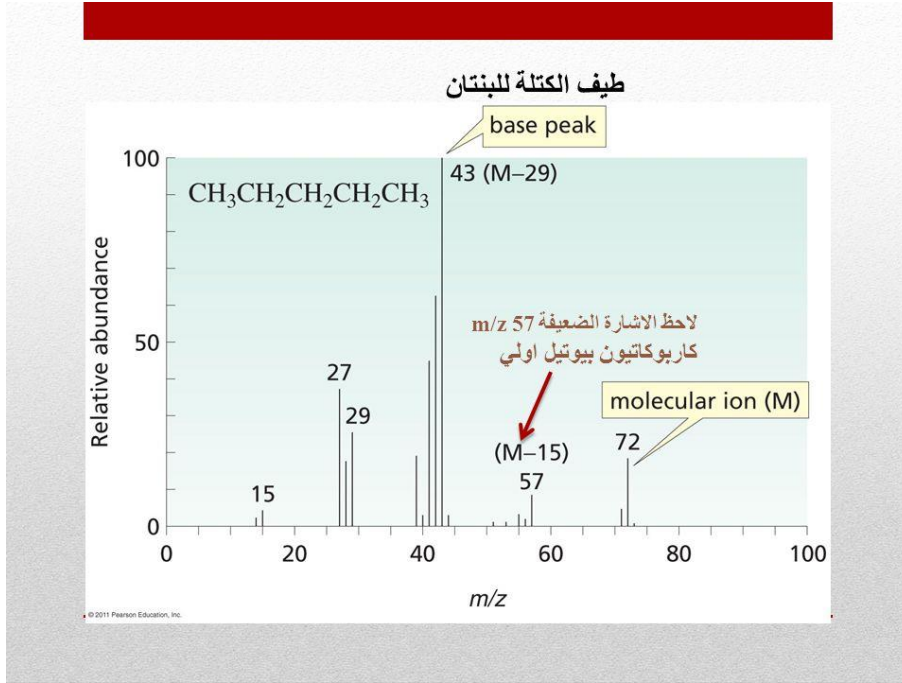
طيف الكتلة لمركب 2-methyl butane



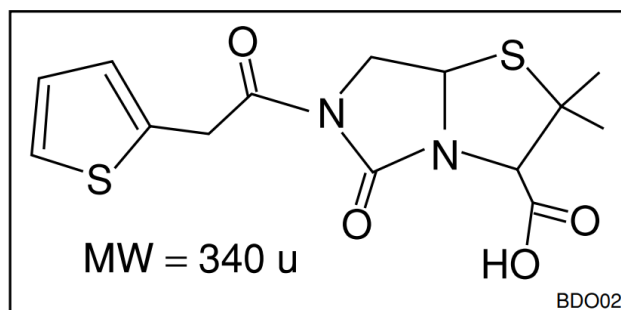
طيف الكتلة لمركب Bromopropane

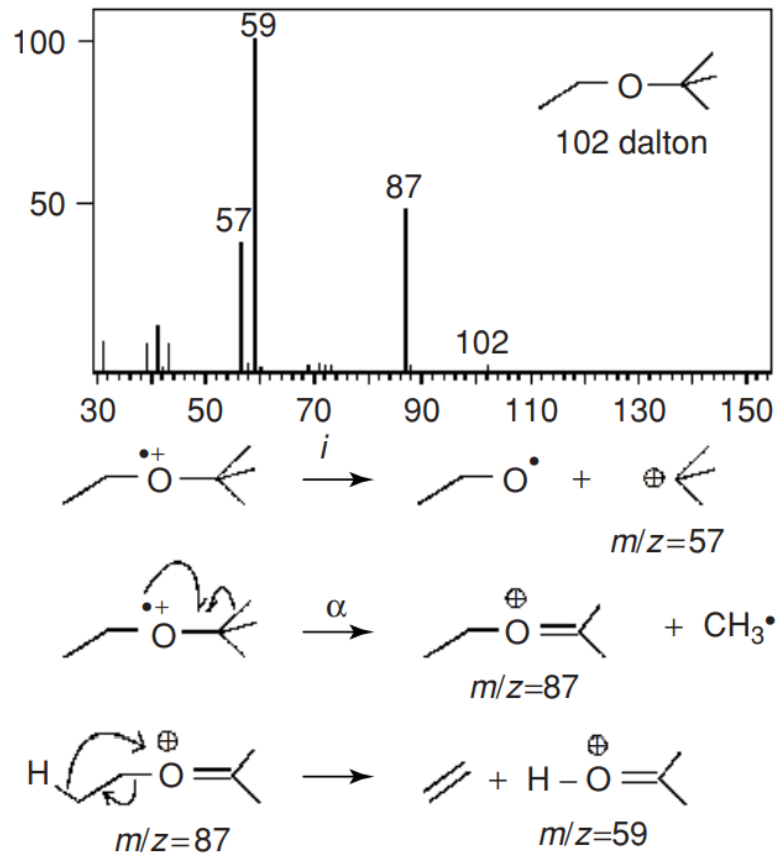


طيف الكتلة لمركب 2- Chloropropane

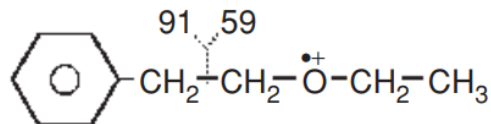
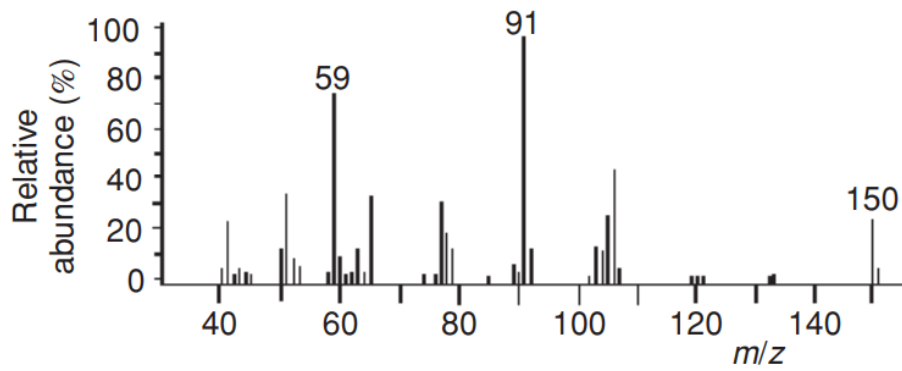


الطيف اعلاه هو للمركب





Fragmentation of t-butyl ethyl ether



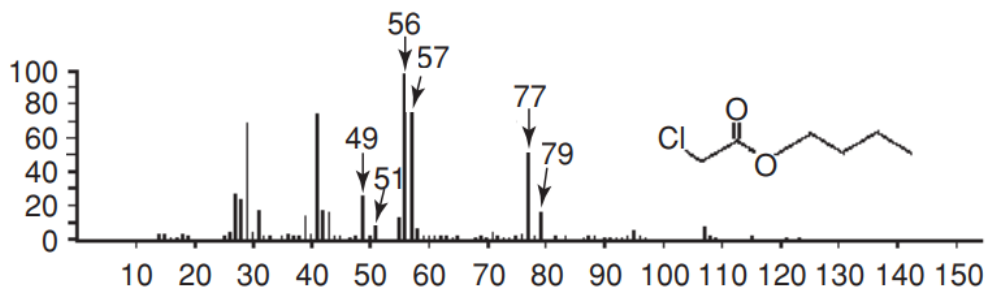
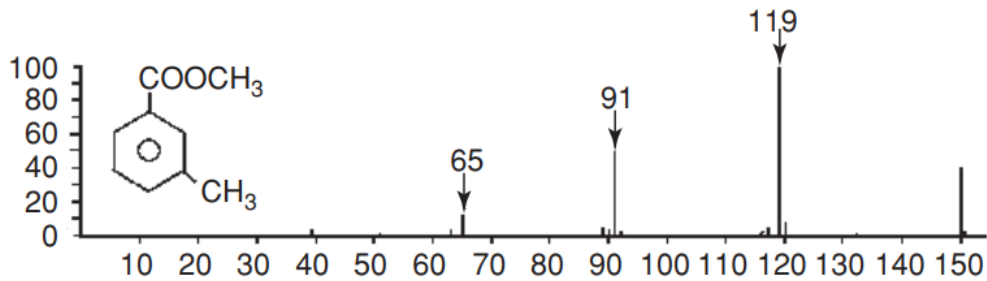
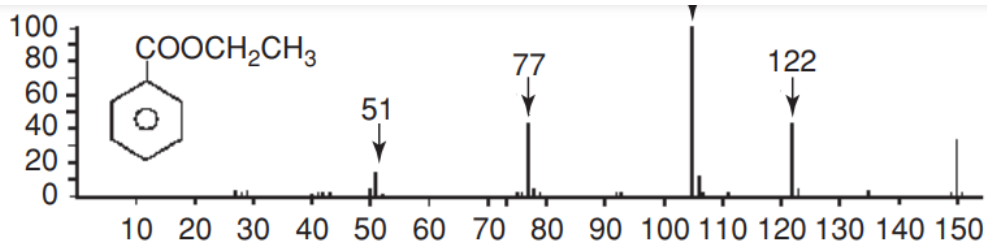
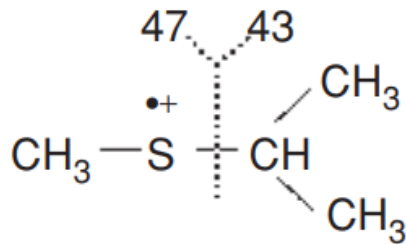
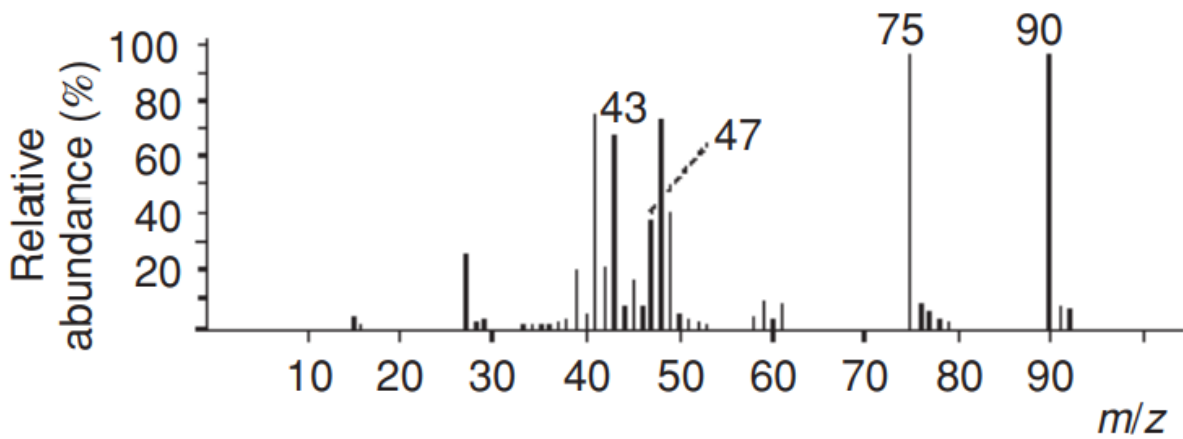


Figure 7.17
Spectra of three compounds having the same mass (150 Da) illustrating a few interpretative rules.

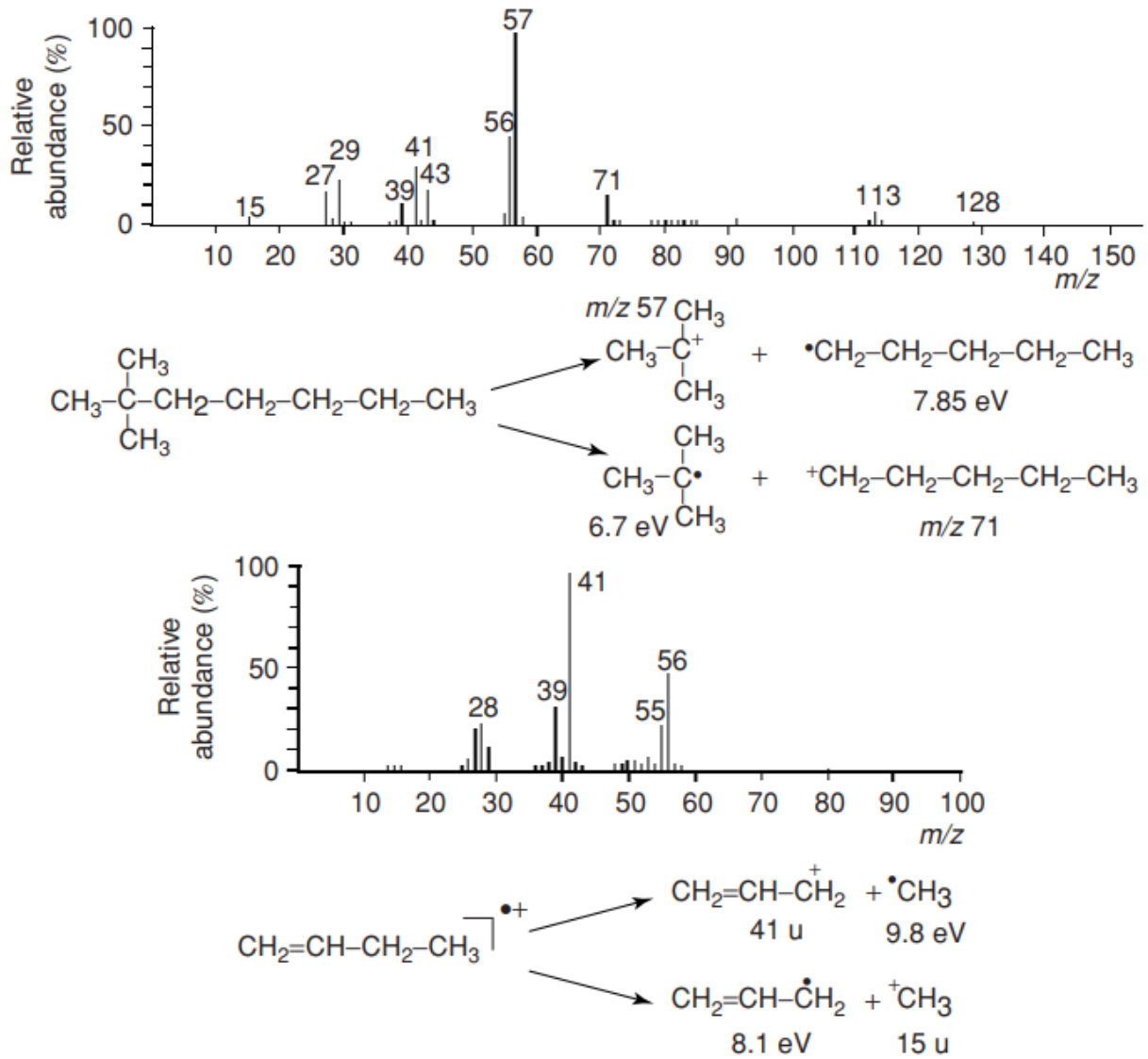


Figure 7.6

The ionization energy of the *t*-butyl radical is lower than that of the pentyl radical. Thus, the *t*-butyl ion is preferentially observed in the top spectrum. The same holds true for the comparison between the allyl and methyl radicals.

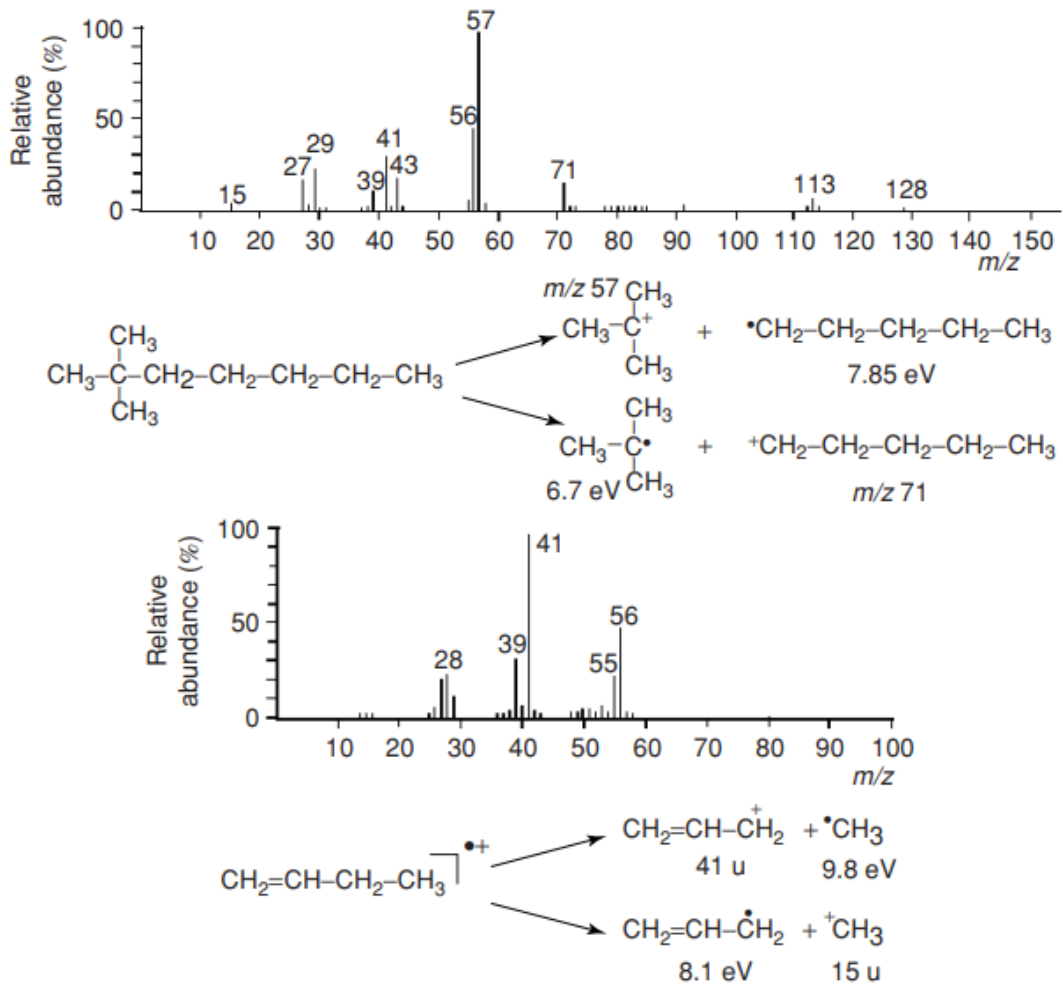


Figure 7.6

The ionization energy of the *t*-butyl radical is lower than that of the pentyl radical. Thus, the *t*-butyl ion is preferentially observed in the top spectrum. The same holds true for the comparison between the allyl and methyl radicals.

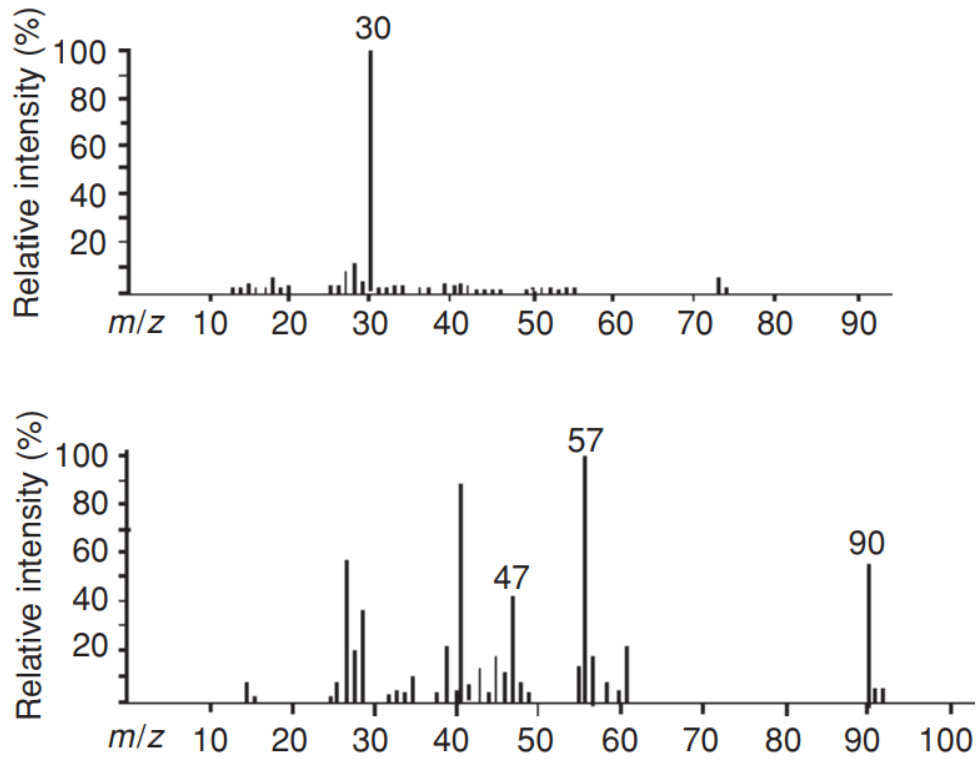


Figure 7.10
Spectra of (top) butylamine and (bottom) butanethiol.