
VII. MASSPEKTROMETRI

Källor:

- R. A. W. Johnstone, M. E. Rose, Mass spectrometry for chemists and biochemists, Cambridge University Press, 1996.
- P.W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, Oxford Univ. Press, 1983.
- E.F.H. Brittain, W.O. George och C.H.J. Wells, Introduction to Molecular Spectroscopy, Academic Press, 1970.
- R.T. Morrison och R.N. Boyd, Organic Chemistry, Allyn and Bacon, 1973.

VII.1. Grundprincip

Masspektrometri innebär att man **joniserar** en molekyl i en process



där en **molekyljon** $M^+ \cdot$ bildas. Sedan **fragmenteras** molekyljonen spontant enligt



i två eller flera delar. Molekyljonen och varje laddat **fragment** lämnar en signal i masspektret. Signalens position i spektret anger fragmentets massa och dess höjd anger hur sannolikt det är att ett dylikt fragment bildas.

Vissa molekyler kan endast fragmenteras på ett sätt, vilket leder till ett enkelt masspektrum med bara några få signaler. Andra molekyler kan ha ett stort antal olika fragmenteringsvägar, vilka alla förekommer med olika sannolikheter i ett makroskopiskt prov. Då är masspektret mycket komplicerat och har en rik struktur. Varje förening har ett karakteristiskt sätt att fragmenteras, vilket innebär, att varje förening kan identifieras på basen av dess masspektrum.

Även negativt laddade molekyljoner kan förekomma men de kan inte observeras i vanliga masspektrometrar.

Den mest sannolika fragmenteringen i molekyljonen av *n*-hexan C_6H_{14} bryter molekylen mellan kolatomerna 3 och 4. I en sådan process bildas en positivt laddad molekyljon $C_3H_7^+$ och en neutral radikal $C_3H_7 \cdot$. Denna fragmentering visas i Fig. VII.1. Många andra fragment förekommer också.

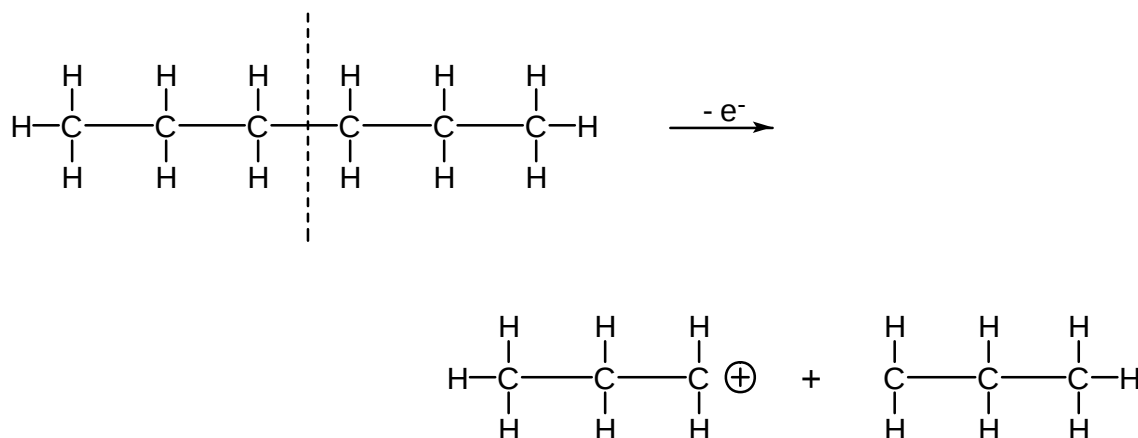


Fig. VII.1. Fragmentering av *n*-hexan.

Ett **masspektrum** visar de bildade fragmentens massor (rättare: **masstalet**, förhållandet av massan m till laddningen z , m/z) genom signalens läge i spektret och sannolikheten att sådana fragment bildas i fragmenteringsprocessen som signalens höjd. Det mest sannolika fragmentet tilldelas (helt godtyckligt) höjden 100 och de övriga signalernas höjder anges i förhållande till detta värde.

Molekylens 2-metylpentan olika fragmenteringar visas i Fig. VII.2. Siffrorna i figuren anger massorna av fragmenten som uppstår om molekylen spjälks på det angivna stället. Det resulterande masspektret visas schematiskt i samma figur.

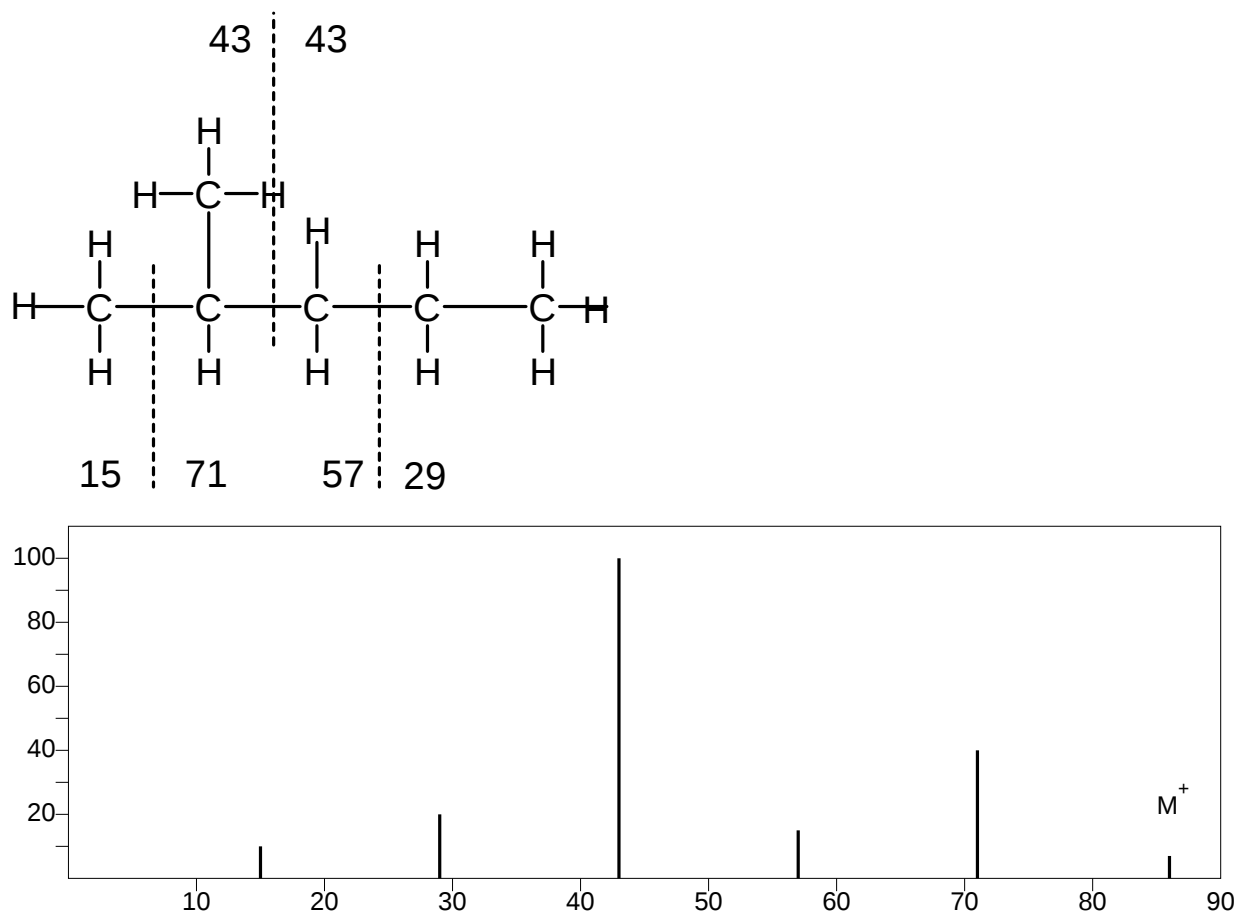


Fig. VII.2. Fragmentering och masspektret (schematiskt) av 2-metylpentan.

Varje molekyl fragmenteras på ett karakteristiskt sätt. Molekylen kan identifieras genom att jämföra dess masspektrum med **modellspektra** i en databas. Molekylens **struktur** kan också **rekonstrueras** genom att analysera vilka fragment som observeras och med vilka sannolikheter.

Masspektrometri används främst för **kvalitativ analys**, dvs. för att identifiera molekyler. Man kan också studera **joniseringspotentialer**, molekyljoner speciellt i **högt exciterade tillstånd**, kemiska **reaktioner** mm.

VII.2. Masspektrometers funktion

En typisk **masspektrometer** visas i Fig. VII.3. Apparaten består av provinmatningsenheten, joniseringskammaren, analysatorn, detektorn och databehandlingssystemet. Om man bortser från joniseringen av provet baserar masspektrometern sig helt på **klassisk elektromagnetism**. Inga övergångar mellan olika energitillstånd observeras.

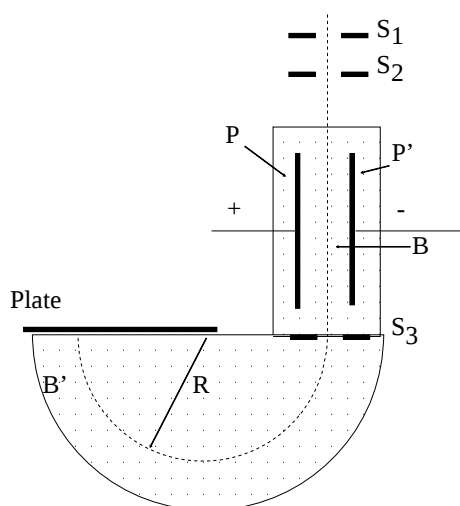


Fig. VII.3. Bainbridges masspektrometer schematiskt.

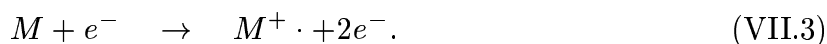
Provtillförsel

Högst uppe, utanför figuren, finner man en **provinmatningsenhet**, där man placerar provet. Provet måste fås på ett eller annat sätt i gasfas för analys. Därför ingår i denna enhet en ugn där provet förångas om det inte är färdigt i gasfas. Innuti masspektrometern har man ett högt vakuum, typiskt 10^{-6} Torr. Under sådana förhållanden är de flesta ämnena naturligt i gasform eller kan förångas lätt. Provet blandas med inert gas, oftast helium eller argon.

Provet kan också injiceras i masspektrometern från en gaskromatograf eller en vätskekromatograf. Det underlättar analysen av blandningar att ha separerat komponenterna i förväg.

Joniseringskammare

I en masspektrometer kan endast positivt laddade joner observeras. Därför måste provet **joniseras** på ett lämpligt sätt i joniseringskammaren mellan elektroderna S1 och S2. Den vanligaste metoden är att bombardera molekylerna med elektroner,



Den infallande elektronstrålens energi kan justeras. Ett ganska typiskt värde är 70 eV. Energin måste överstiga molekylernas **joniseringsenergi** för att joner skall bildas och ett utslag observeras. Således kan föreningarnas joniseringsenergier bestämmas med en masspektrometer.

Man kan också jonisera provet med mera varsamma metoder, t. ex. laserstrålning, induktivt kopplad plasma (*Inductively Coupled Plasma*, ICP), bombardering med joner (såsom i *Secondary Ion Mass Spectrometry*, SIMS metoden) osv. Då är de resulterande molekyljonerna inte så högt exciterade och uppvisar mindre våldsamma fragmenteringsvägar.

De bildade jonerna acceleras till en hög fart med ett elektriskt fält på flera tusen volt mellan elektroderna S1 och S2 och styrs i en hastighetsväljare.

Hastighetsväljaren

finns mellan elektroderna P och P' i Fig. VII.3. Den består av ett permanent magnetfält $\vec{B}$ och ett justerbart elektriskt fält $\vec{E}$, vilka ligger vinkelrätt mot varandra. Detta illustreras i Fig. VII.3. De två små öppningarna S_1 och S_2 i Fig. VII.3. gör att den infallande partikelstrålen är parallel med hastighetsväljarens axel. Magnetfältet orsakar en kraft som böjer banan av en positivt laddad partikel enligt

$$\vec{F} = z\vec{v} \times \vec{B}, \quad (\text{VII.4})$$

där z är partiklarnas laddning och $\vec{v}$ dess hastighet. Kraften ligger parallellt med det elektriska fältet och dess storlek är

$$|\vec{F}| = zvB. \quad (\text{VII.5})$$

Det elektriska fältet å andra sidan orsakar en kraft

$$\vec{F} = z\vec{E}. \quad (\text{VII.6})$$

Det elektriska fältet justeras så att de två krafterna motverkar varandra. Om krafterna är lika stora tar de ut varandra och partikelns bana är rak. Då gäller

$$zE = zvB \quad \Rightarrow \quad v = \frac{E}{B}. \quad (\text{VII.7})$$

I annat fall böjs banan och partiklarna träffar aldrig öppningen S_3 utan stannar vid vägarna av hastighetsväljaren.

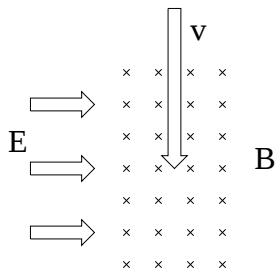


Fig. VII.3. Det magnetiska och elektriska fältet i hastighetsväljaren.

Observera, att partikelns bana är rak om hastigheten är rätt helt oavsett partikelns massa.

Analysatorn

är den centrala komponenten i instrumentet. I en **magnetsektoranalysator** råder ett homogent magnetfält B' . Jonernas bana böjs till en cirkel med radie R , som beror på jonens massa och laddning. Genom att mäta var någonstans jonen träffar detektorn får man reda på radien R och därigenom mycket noggrann information om jonernas massor (egentligen förhållandet m/z).

I analysatorn infaller endast partiklar med den valda hastigheten v . Partiklarna kommer att påverkas av ett permanent magnetfält $\vec{B}'$ som orsakar en konstant kraft $\vec{F}$ på partiklarna och tvingar dem på en cirkulär bana. Banan bestäms dels av kraften som magnetfältet orsakar,

$$\vec{F} = z\vec{v}\vec{B} \quad (\text{VII.8})$$

som böjer banan och dels av centrifugalkraften

$$\vec{F} = m\frac{v^2}{R} \quad (\text{VII.9})$$

som motverkar böjningen. Dessa två krafter är i balans,

$$zvB = m\frac{v^2}{R}, \quad (\text{VII.10})$$

där R är den cirkulära banans radie. Då ser man att R , dvs. punkten där partikeln träffar detektorn och registreras, beror på förhållandet massa till laddning,

$$R = \left(\frac{m}{z}\right) \left(\frac{B}{v}\right). \quad (\text{VII.11})$$

Storheterna B och v bestäms av apparatens inställningar.

En **kvadrupolanalysator** består av fyra exakt parallella elektrostavar såsom visas i Fig. VII.3. Mellan stavarna finns parvis en statisk elektrisk spänning U och en radiofrekvens V . Jonerna accelereras med en liten elektrisk potential (ca 5 V) in i kvadrupolanalysatorn där de följer en mycket komplicerad bana till detektorn.

Detektorn

kan i den enklaste formen vara en **fotografisk platta** där varje jon lämnar ett spår på det stället, där jonen träffar plattan. Detta ställe bestäms av jonens masstal. Detta antyds i Fig. VII.3. I ett modernare utförande kan en elektrisk raddetektor ersätta den fotografiska plattan.

Den vanligaste detektortypen idag är en **fotomultiplikator**. Man pratar om detektorer med en enda kanal. Då ändras magnetfältet i analysatorn så, att joner med ett visst

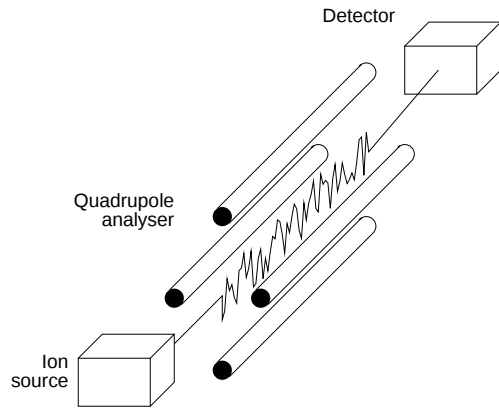


Fig. VII.3. Kvadrupolanalysator.

masstal åt gången träffar detektorn och räknas. Magnetfältet justeras kontinuerligt tills man har svepat över hela masspektret. Med dessa detektorer kan man avläsa masstalet med tre eller fyra decimalers noggrannhet. Mycket tunga partiklar med masstal m/z ända upp till tiotusen kan analyseras.

En ny typ av praktiskt utförande är en sk. **time-of-flight** detektor. Den används ofta i samband med kvadrupolanalystorer. Den är i vissa hänseenden bättre än den konventionella lösningen men ofta tekniskt besvärligare att använda. Principen av en time-of-flight detektor visas i Fig. VII.4. Partikelstrålen styrs till ett rör med ett starkt elektriskt fält innuti. Fältet bromsar partiklarna, svänger slutligen deras bana och accelererar dem tillbaka. Ju tyngre massa (högre hastighet i fallet elektroner) desto längre in partiklarna tränger innan de har bromsats ner av fältet och kastats tillbaka. Man mäter den totala flygtiden i detektorn och då kan man räkna ut massan (hastigheten).

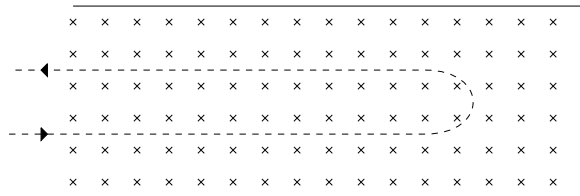


Fig. VII.4. Time-of-flight massaspektrometer.

VII.3. Molekyljonen

Jonisering av provet är en mycket våldsam process, där man tillför en stor energi till molekylen. Excessenergin kan vara upp till ca 70 eV. Given en molekyl M , kan resultatet vara en **molekyljon** $M^{+\cdot}$ eller också M^{++} på en mycket högt exciterad potentialenergikurva. Ett stort antal möjliga potentialenergikurvor finns tillgängliga och varje kurva leder till en specifik fragmenteringsprocess. Vilka fragment som upptäcks i masspektret beror på molekylen's sannolikhet för att landa på de olika kurvorna. Figuren Fig. VII.5. är schematisk och visar bara en repulsiv potentialenergikurva, som leder till en spontan dissociering. Dessutom visas en attraktiv, icke-dissociativ, potentialenergikurva, som ger upphov till signalen för $M^{+\cdot}$ i masspektret. Detta tillstånd betecknas i figuren med $M_n^{+\cdot}$.

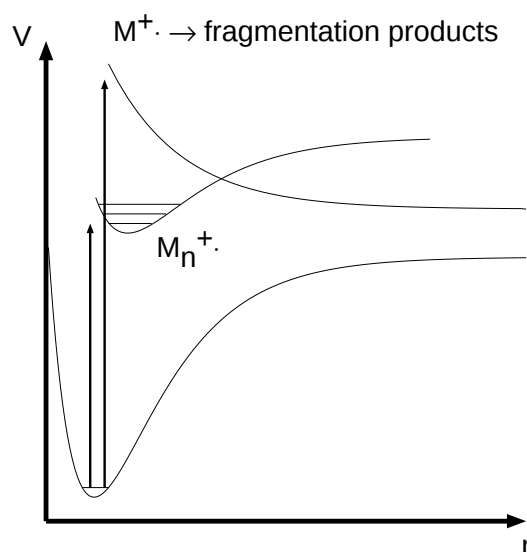


Fig. VII.5. Potentialenergikurvor för den högt exciterade molekyljonen $M^{+\cdot}$.

Molekyljonen är enormt högt exciterad och uppvisar därför ofta en mycket besynnerlig kemi som inte är möjlig i vanliga förhållanden. Den höga excitationen gör, att det är mycket svårt att beskriva molekyljoner med teoretiska metoder. Å andra sidan är tillståndet i mycket hög grad kvantkemiskt med molekylorbitaler, som inte alls är lokaliserade. Detta gör, att den vanliga kemiska intuitionen är vilseledande. Eftersom orbitalerna är fullkomligt **delokaliserade** kan inte ens molekylnas strukturer defineras exakt.

För att alls kunna diskutera molekyljonernas strukturer och fragmenteringsprocesser brukar man använda regler från vanlig organisk syntetisk kemi, även om man är medveten om att de i bästa fall är vägledande.

VII.4. Fragment

Molekyljonens och de olika fragmentens massor kan avläsas med fyra decimalers noggrannhet från masspektret. Masspektrometri är faktiskt en av de noggrannaste metoderna att mäta en molekyls molekylmassa, om molekyljonens signal observeras i spektret. Enbart den exakta massan av M^+ räcker ibland för att identifiera molekyljonen.

De flesta atomerna har mera än en **isotop**. Fragment med olika isotoper ger utslag vid olika masstalen i masspektret. Fragmentet CH_3^+ har molekylmassan 15. Om kolatomen dock råkar var isotop ^{13}C är molekylmassan 16. Man kan inte använda de vanliga atommassorna i masspektrometri emedan de är viktade medelvärden av alla isotopers massor. Man bör använda de rena isotopernas massor i stället. Atommassor för några vanliga isotoper ges i Tabell VII.1. Isotopens ^{12}C massa tas som exakt 12.

Isotop	Atommassa	%	Isotop	Atommassa	%
1H	1.00783	99.985	^{29}Si	28.97649	4.70
2H	2.01410	0.015	^{30}Si	29.97376	3.09
^{10}B	10.01294	19.78	^{31}P	30.97376	100
^{11}B	11.00931	80.22	^{32}S	31.97207	95.0
^{12}C	12.00000	98.89	^{34}S	33.96786	4.22
^{13}C	13.00335	1.11	^{35}Cl	34.96885	75.53
^{14}N	14.00307	99.63	^{37}Cl	36.96590	24.47
^{15}N	15.00011	0.37	^{79}Br	78.91839	50.54
^{16}O	15.99491	99.759	^{81}Br	80.91642	49.46
^{19}F	18.99840	100	^{127}I	126.90448	100
^{28}Si	27.97693	91.21			

Tabell VII.1. Magnetiska egenskaper för vissa isotoper.

Fragmenten CO , N_2 och C_2H_4 har alla tre masstalet 28 och ger utslag på samma ställe i spektret. De moderna masspektrometrarna har dock oftast en så hög upplösning, att man faktiskt kan se tre signaler i spektret emedan de exakta molekylmassorna är 27.99491, 28.00614 respektive 28.03132. Vid låg upplösning kan molekyljonen ibland identifieras på basen av **isotopförhållandet**. T. ex. isotopens ^{13}C sannolikhet är 1.1 %. Om en molekyljon har n st. kolatomer så ger den utöver signalen med bara ^{12}C isotoper vid masstalet M en signal vid $M + 1$ där en av kolatomerna är kol-13. Den signalens intensitet är $1.1 \times n$ % av huvudsignalens intensitet. T. ex. molekyljonerna $C_8H_{12}N_3^+$ och $C_9H_{10}O_2^+$ ligger båda vid $m/q = 150$ men man kan bestämma vilkendera det är frågan om genom att inspektera intensiteten av signalen vid $M + 2$.

VII.5. Fragmenteringsmekanismer

För att kunna antyda hur fragmenteringen sker måste man fundera ut, vilken orbital elektronen avlägsnas från. Om det finns i molekylens heteroatomer med fria elektronpar, t. ex. syre eller kväve, så avlägsnas en elektron lätt från dessa. Molekyler med π -bindningar ger lätt bort en av sina π -elektroner. För mättade molekyler är det svårt att ge några allmänna regler. En σ -bindning mellan kolatomer brukar vara lättare att jonisera än en $C-H$ binding. Exempel på dessa reaktioner ges i Fig. VII.6.

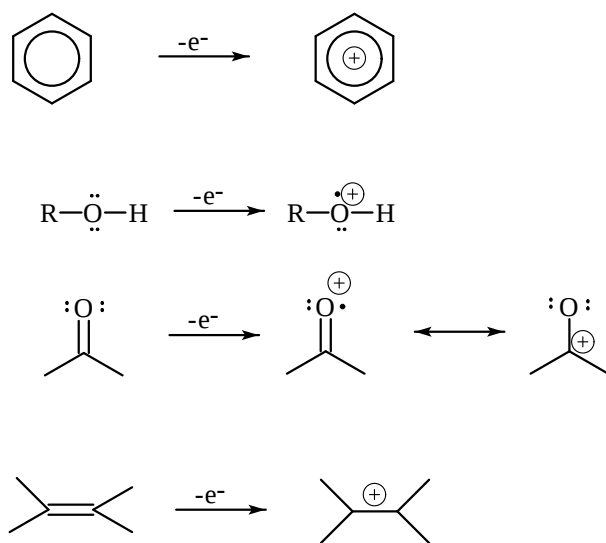


Fig. VII.6. Joniseringsprocesser

Det vanliga förfarandet i organisk kemi är att visa med pilar hur elektronerna i molekylens förskjuts i en kemisk reaktion. För att kunna göra detta måste man ha en bra uppfattning om molekylens elektronstruktur. Formel I i Fig. VII.7 visar den mest sanningsenliga beskrivningen av en molekyljons elektronstruktur. Denna bild hjälper inte mycket när man försöker fundera ut de sannolika fragmenteringsprocesserna. Formel II är en klart felaktig beskrivning av molekyljonen men tillåter kemisten att tillämpa sina kunskaper om vanliga organiska reaktioner för att efteråt rationalisera varför man fick just de fragmenten man observerade. Man har utvecklat en rad empiriska tumregler för fragmenteringsmekanismerna.

De flesta molekyljoner i provet slås sönder till fragment men en del av molekyljoner-na fragmenteras inte utan observeras i masspektret som den tyngsta signalen (**molekyljon-pik**). Ca. 20 % av molekyler-na visar inte någon molekyljonpik därför att fragmenteringen sker för snabbt ($< 10^{-5}$ s). Molekyler som arylaminer, nitriler, fluorider och klorider ger typiskt en stark molekyljonpik. Likaledes ger aromatiska kolväten och heteroaromatiska molekyler, ev. med korta sidokedjor ($< C_2$), starka signaler för molekyljonen och ofta

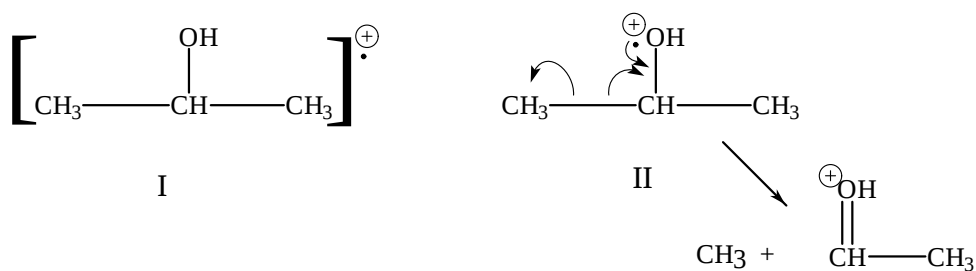


Fig. VII.7. Fragmenteringsmekanismer.

även en signal för M^{++} vid halva masstalet. Halogenen klyvs lätt bort från arylbromiderna och -jodiderna vilket gör att signalen för molekyljonen är svag. Arylketonerna och benzylföreningarna ger en svag molekyljonpik. Om molekylskelettet är mycket förgrenat eller om det handlar om en alkohol är M^+ piken mycket svag.

I vissa fall kan **metastabila joner** orsaka spuriösa signaler i masspektret. Där är det fråga om fragment (ibland molekyljoner) som fragmenteras vidare under flygtiden till detektorn efter att de har lämnat joniseringskammaren. Signalens läge beror på tidpunkten för fragmenteringen som är slumpmässig. Därför är signalen ofta bred. Normalt är linjerna i masspektret mycket smala. Den ligger också vid fel masstal eftersom massan har ändrats under analysen.

VII.6. Spektralanalys

Den vanligaste metoden för att identifiera föreningar med masspektrometri är att använda bibliotek av modellspektra. Mycket effektiva metoder har utvecklats för att hantera de enormt stora datamängderna i de kommersiella biblioteken. Artificiell intelligens och kemometri används ofta i dessa datorprogram. För enkla molekyler är det också möjligt att rekonstruera molekylen struktur utgående från de fragment, som observeras i masspektret.

Varje molekyl har ett karakteristiskt masspektrum. Även spektra av nära besläktade molekyler kan vara mycket olika. Detta illustreras i Fig. VII.8.

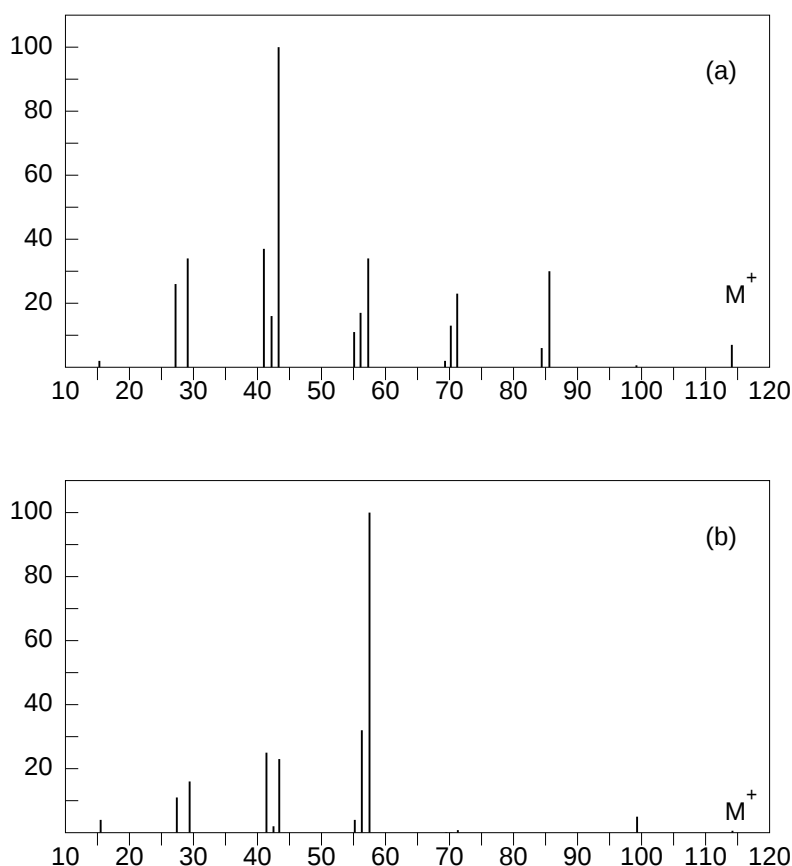


Fig. VII.8. Masspektra av två isomeriska alkaner: (a) *n*-oktan; (b) 2,2,4-trimetylpentan.

Jonisering av provet är en mycket våldsam process, som sker typiskt genom att tillföra i molekylen en excessenergi på ca 70 eV. Given en molekyl M , kan resultatet vara en **molekyljon** M^+ eller också M^{++} . Signalen för M^{++} förekommer först vid halva masstalet jämfört med M^+ . De flesta molekyler i provet slås sönder till fragment, som

kan dels vara neutrala (och därför osynliga i experimentet) och dels positivt laddade. Om en signal är stark i spektret orsakas den av ett enkelt laddat fragment, som har en hög sannolikhet i fragmenteringsprocessen. I sådana fall kan man vänta sig en svag signal från samma fragment med den dubbla laddningen. Den signalen ligger vid halva masstalet.

I många fall kan mycket iögonfallande spektrallinjer vid vissa masstal observeras i spektret. Dessa tyder på karakteristiska fragment, som bildas då molekylen slås sönder. Tabeller över karakteristiska masstal med molekyler, som ger upphov till dessa fragment, har publicerats. De motsvarar korrelationstabeller i vibrationspektrometri eller nmr.

Om molekylstrukturen skall rekonstrueras på basen av masspektret, är den första uppgiften att leta efter signaler, som kan orsakas av molekyljonen. Man bör dock komma ihåg, att den signalen kan vara mycket svag eller helt saknas i spektret. Förutom signalen vid M^+ kan man ofta urskilja svaga isotoplinjer för $[M + 1]^+$ (t. ex. i fallet kol-13) eller $[M + 2]^+$ (t. ex. för klor eller brom). Molekyljoner $[M - 1]^+$, $[M - 2]^+$ osv. förekommer också då molekyljonen har förlorat en eller flera väteatomer. Detta illustreras för bifenyli i Fig. VII.9.

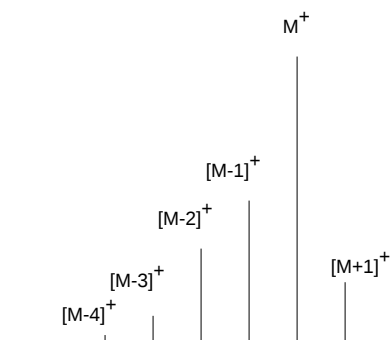


Fig. VII.9. Molekyljonen kan ge upphov till ett komplicerat pikmönster såsom i bifenyli.

Molekyljonens exakta massa ger oftast molekylens bruttoformel. Man kan använda tabeller, som har publicerats. Några möjliga bruttoformler, som motsvarar masstalet 100, ges som exempel nedan. De flesta styrdatorerna vid högupplösande masspektrometrar är försedda med ett program, som räknar bruttoformeln.

Bruttoformel	Noggrann massa
C_7H_{16}	100.1251
$C_6H_{14}N$	100.1126
$C_5H_{10}NO$	100.0762
$C_3H_8N_2O$	100.0637
$C_3H_6N_3O$	100.0511
C_2F_4	99.9936
$C_2H_4OSi_2$	99.9700

Antalet dubbelbindningar kan uppskattas från bruttoformeln genom att räkna de ofyllda valenserna. Detta kan göras så, att varje halogen ersätts i formeln med en CH_3 -grupp, varje syre- och svavelatom med en CH_2 -grupp och varje kväveatom med en CH -grupp. Då ger t. ex. bruttoformeln C_6H_6ONCl den modifierade bruttoformeln C_9H_{12} . Den motsvarande alkanen, nonan, har bruttoformeln C_9H_{20} . Således har man åtta oanvända valenser i molekylen. De används för att bilda fyra dubbelbindningar.

Om de tyngsta fragmenten uppvisar de högsta pikarna i spektret, tyder det på aromatiska strukturer. I alifatiska system är de minsta fragmenten vanligast. Ett exempel på naftalen och pentanal visas i Fig. VII.10.

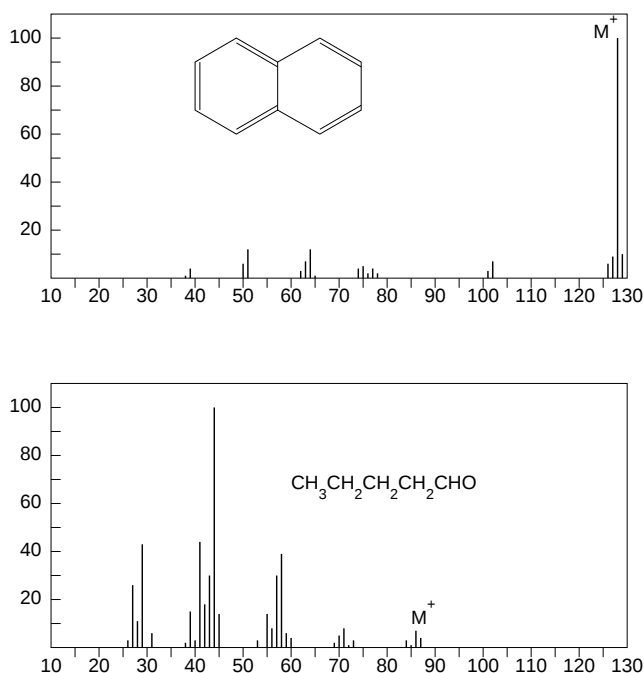


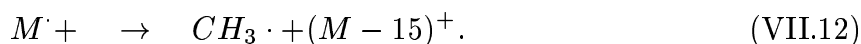
Fig. VII.10. Masspektra av naftalen och pentanal.

Pikarna med udda masstal (för system utan kväve) tyder på fragment med ett jämnt

antal elektroner. Dessa bildas oftast då en enda bindning klyvs. Pikarna med jämna masstal tyder på fragment med ett udda antal elektroner. Dessa uppstår då flera bindningar klyvs. Samtidigt sker ofra omlagringar, vilket innebär, att man bör vara mycket försiktig med tolkningen av dessa pikar.

VII.7. Typiska fragmenteringsreaktioner

En fragmenteringsprocess skrivs ofta i form av en reaktionsformel, t. ex.



Det resulterande fragmentet kan specificeras genom att visa hur stor massa eller vilkengrupp har klyvts (antingen $(M - 15)$ eller $(M - CH_3)$).

Den höga energin gör att molekyljonens elektronstruktur är kraftigt delokaliserad och därmed svår att analysera vilket leder till okonventionella fragmenteringsvägar. Man kan härleda vissa tumregler genom att utgå ifrån lokaliserade modeller. Skriver man t. ex. $R - O^+ - H$ i stället för $[R - O - H]^+$ har man en möjlighet att gissa hur molekylen fragmenteras. I molekyler där joniseringen kan rimligtvis lokaliseras till flera ställen kan man undersöka de möjliga molekyljonerna skilt. Ett exempel visas i Fig. VII.11.

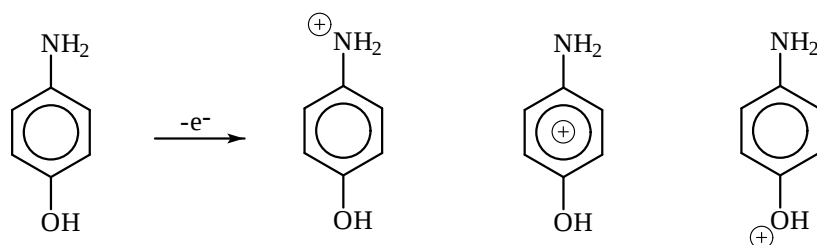


Fig. VII.11. Alternativa lokaliserade joniseringsmodeller.

Vissa fragmenteringsreaktioner är typiska. Kol-kol-bindningar i alkaner kan brytas om man kan koncentrera tillräckligt mycket energi i dem. Ett exempel visas i Fig. VII.12.

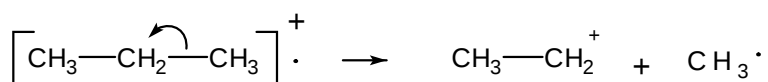


Fig. VII.12. Brytning av en σ bindning.

En σ -bindning i närheten av en funktionell grupp kan brytas lätt så att det bildas en dubbelbindning såsom visas i Fig. VII.13.

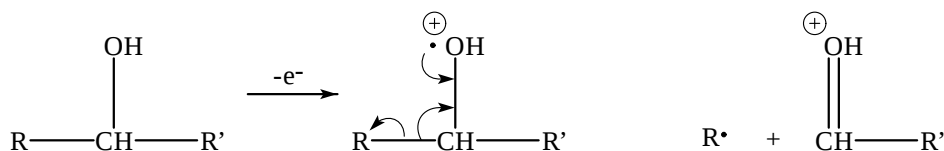


Fig. VII.13. Klyvning av en σ -bindning i närheten av en funktionell grupp.

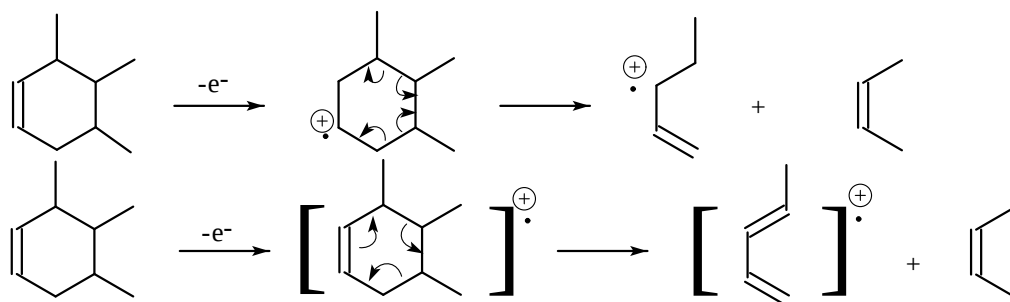


Fig. VII.14. Elimineringsreaktioner.

Elimineringsreaktioner av olika typer förekommer ofta i masspektrometrin. Två exempel av sådana visas i Fig. VII.14.

Omlagringsreaktioner av olika typer är vanliga i fragmenteringsprocesserna. Där flyttas en funktionell grupp till en helt annan del av molekylen. Ett exempel på detta visas i Fig. VII.15.

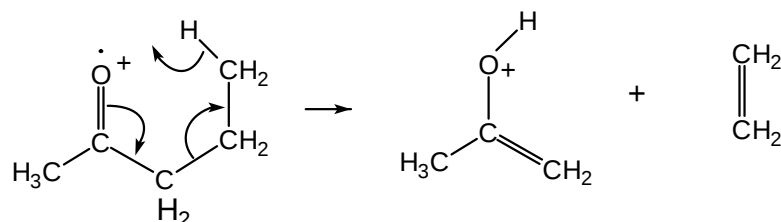


Fig. VII.15. En omlagringsreaktion.

En användbar tumregel för fragmenteringsreaktionerna säger att ett species med ett jämnt antal elektroner (dvs. en jon i de flesta fallen) fragmenteras inte till två species med udda elektroner, m.a.o.



Denna regel är en förenkling av giltiga termodynamiska funderingar som säger att udda elektroner är energetiskt ofördelaktiga.

VII.8. Jonisering

Den vanligaste metoden att jonisera molekyler är att bombardera med elektroner. Om elektronernas energi är tillräckligt hög, kan man sparka ut en elektron ur molekylen i processen



En signal observeras först när elektronstrålens energi överstiger molekylen joniseringse-
nergi. När energin ökar, ökar strömmen av joner vid detektorn, och man kan konstruera
en kurva, som visar joniseringseffektiviteten, se Fig. VII.16.

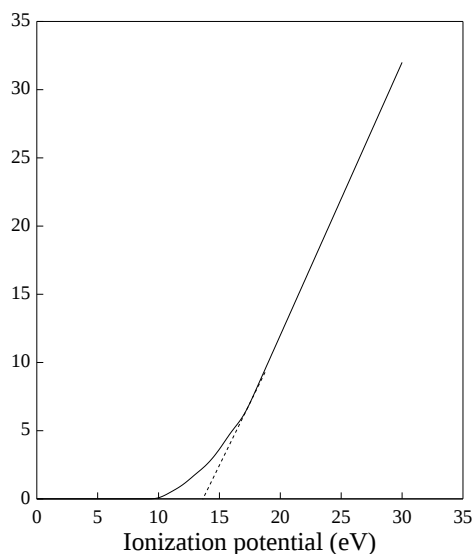


Fig. VII.16. En molekyls joniseringseffektivitet.

Joniseringseffektiviteten kan utnyttjas för att uppskatta molekylen dissocieringse-
nergi. Vid låga energier hos elektronstrålen (6-7 eV) är den sannolikaste processen, att
molekylen AB fångar en elektron,



Den bildade anionen kan dissociera enligt



eller



Vid något högre energier (7-10 eV) får man både en negativ och en positiv jon,



och vid ännu högre energier (9-20 eV) joniseras molekylen,



Om man nu följer jonens A^+ joniseringseffektivitet, kan man härleda förekomstpotentialen $A(A^+)$ för jonen A^+ . Den måste vara summan av dissocieringsenergin och joniseringseenergin,

$$A(A^+) = D(A - B) + I(A). \quad (\text{VII.20})$$

Storheten $I(A)$ hittar man i litteraturen och då kan man räkna dissocieringsenergin.

VII.9. Reaktionsmekanismer

Icke-konventionella reaktioner kan initieras med svag elektronbombardering, se Fig. VII.17. Även många av de kortlivade intermediära tillstånden kan observeras i masspektrometri.

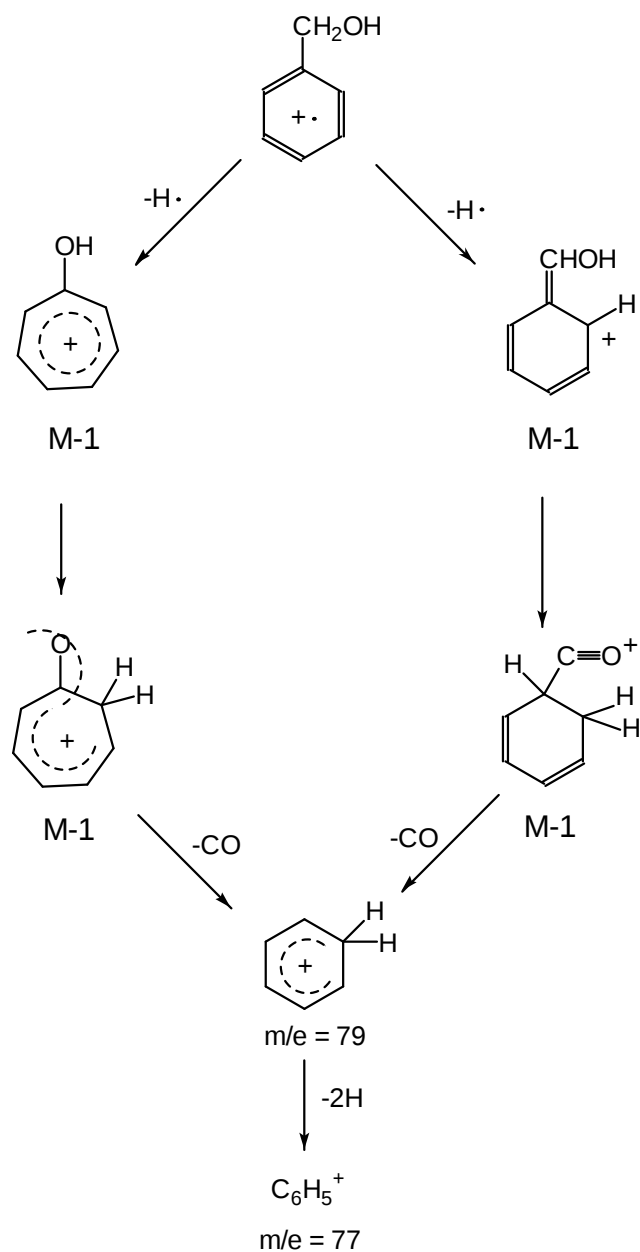


Fig. VII.17. Exempel på icke-konventionella kemiska reaktioner i masspektrometri.