

جمهورية العراق

جامعة القادسية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

كلية العلوم / قسم الكيمياء



عنوان البحث

# جهاز مطياف الكتلة

## Mass Spectrometer

بحث تقدم به الطلبة (سارة خالد كامل الاسدي - هشام أحمد جواد)

وهو جزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علم الكيمياء

بإشراف الدكتورة

زينب طارق

٢٠١٧م

١٤٣٨هـ

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

فَمَنْ يَعْمَلْ مِثْقَالَ ذَرَّةٍ خَيْرًا يَرَهُ  
وَمَنْ يَعْمَلْ مِثْقَالَ ذَرَّةٍ شَرًّا يَرَهُ

( صدق الله العلي العظيم )

سورة الزلزلة / الاية ٧ و ٨

## الاهداء

الى التي زرعتني بالحياة بذرة.....

وسقتني من دمها قطرة من بعد قطرة.....

الى التي لا تروق أغصانها إلا بماء حنانها وبركات

دعائها.....

الى ذلك النور البهي المشع بالأمل والسعادة.....

الى أمي الغالية.....

الى من قوم أخلاقي بعد أن خلقتني ربي.....

إلى من أرشدني الى العلم فأنا لى دربي.....

الى من ترعرعت الروح بأفضاله ولا نطمح إلا

برضاه.....

الى أبي العزيز.....

الى سندي وعدتي الى عوني يوم شدتي الى قرّة

عيني.....

الى أخوتي.....

الى كل قلب خفق حبالي ووفاء.....

الى أساتذتي الأفاضل وكل من ساهم في تعليمي.....

أهدي ثمرة جهودي وأرجوا قبولها... ..

## شكر وتقدير

اللهم لك الحمد حمداً كثيراً لا يعد ولا يحصى ، اللهم لك الشكر  
على ما أسبغت به علي من نعمك الغزيرة ، أحمدك اللهي  
وأشرك عدد ما تتنفس الكائنات على ما يسرت لي من اعداد هذا  
البحث

كما اتوجه بجزيل الشكر والامتنان الى اساتذتي ( **الدكتورة زينب  
طارق** ) التي لم تتوانى لحظة في تقديم يد العون والمساعد والارشاد  
لإخراج هذا البحث على اتم وجه منذ ان كان عنواناً الى الانتهاء  
منه .

كما اتوجه بالشكر الجزيل الى جميع اساتذتي على ما بذلوه من  
جهد طوال السنوات الدراسية و وقوفهم بجانبني لحظة بلحظة  
طيلة ايام دراستي في هذه السنوات .

## الفهرست

رقم الصفحة	الموضوع
١ - ٢	المقدمة
٢ - ٧	مكونات جهاز مطياف الكتلة
٧	غرفة التأين
٨ - ٩	الطرق المختلفة لعملية التأين
٩ - ١١	ميكانيكية تكسير الايونات الجزيئية
١١	عيوب طريقة التأين بالتصادم الالكتروني
١١ - ١٣	التاين الكيميائي
١٣ - ١٤	وحدة فصل او فرز الايونات
١٤ - ١٩	طرق فصل الايونات
٢٠	وحدة جمع الايونات وقياسها
٢٣ - ٢١	انواع الايونات الناتجة عن عملية التاين
٢٤ - ٢٦	ميكانيكية تكوين الايونات

٢٥	طرق وانماط التفسير في الاقسام المختلفة من المركبات
٢٦	تقدير الوزن الجزيئي
٢٧	طرق القياس والكشف
٢٨	نظام التفرغ
٢٨-٣٠	طيف الكتلة لبعض المركبات

# مطياف الكتلة

## Mass Spectrometer

### مقدمة:

يختلف التحليل بواسطة مطياف الكتلة عن المطيافيات الأخرى في أن جزيئات المادة المطلوب تحليلها بواسطة جهاز مطياف الكتلة تتعرض إلى قدر عالٍ 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 الإمتصاص الطاقى إلى انفصال أليكترون أو أكثر من الجزيء أى تحدث عملية تأين ionization للجزيء . وتتكون أيونات موجبة positive ions للجزيء الأسمى بالإضافة إلى تكسير بعض الروابط الضعيفة فى الجزيء مما يؤدي إلى تكوين أيونات صغيرة أخرى تسمى شظايا fragments

وعند تعرض الجزيء لهذه الطاقة الهائلة الناتجة عن حزمة الأليكترونات ، يتكون عدد من الأيونات الموجبة تختلف عن بعضها فى الكتلة (m) والشحنة (e) charge . ولذلك يتم فصل هذه الأيونات على أساس إختلافها فى نسبة الكتلة إلى الشحنة  $m/e$  باستخدام مجال مغناطيسى ، أو باستخدام مجال مغناطيسى مزدوج مع مجال كهربائى. وبذلك يتم تسجيل نتائج التحليل فى صورة طيف كتلى mass spectrum يوضح كتلة هذه الأيونات وتركيزها.

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

١. التأين ionization

٢. التكسير fragmentation

**عملية التأين:** وفيه يحدث فقد أليكترون واحد من الجزيء ، ويتكون ما يسمى بالأيون الجزيئى molecular ion وكتلة هذا الأيون تساوى كتلة الجزيء وذلك لأن كتلة الأليكترون الذى فقده ضئيلة جداً جداً لا تؤثر على وزنه الجزيئى.

**عملية التكسير:** وفيها يتم تكسير الروابط الضعيفة فى الأيون الجزيئى الى شظايا ، أو أيونات أصغر فى الوزن الجزيئى 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 الميكروغرامات.

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 عن الروابط القوية.

### مكونات جهاز مطياف الكتلة:

توجد تصميمات عديدة لأجهزة مطياف الكتلة شكل(١) ولكنها تشترك جميعها في خمسة مكونات رئيسية وهي:-

١. وحدة وضع العينة Sample handling system

٢. حجرة تأين Ionization chamber

٣. وحدة فصل أو فرز الأيونات Ion analyzer or separator

٤. وحدة جمع الأيونات وتكبيرها Ion collector & amplifier

٥. وحدة تسجيل Recorder

كما يحتوي الجهاز على وحدة تفريغ عالية High Vacuum Pump لتفريغ الهواء من وحدة وضع العينة وحتى وحدة التسجيل.

ويوضح شكل (٢) مخطط لجهاز مطياف الكتلة لتوضيح تنابع مكونات الجهاز.





شكل (١): مطياف الكتلة

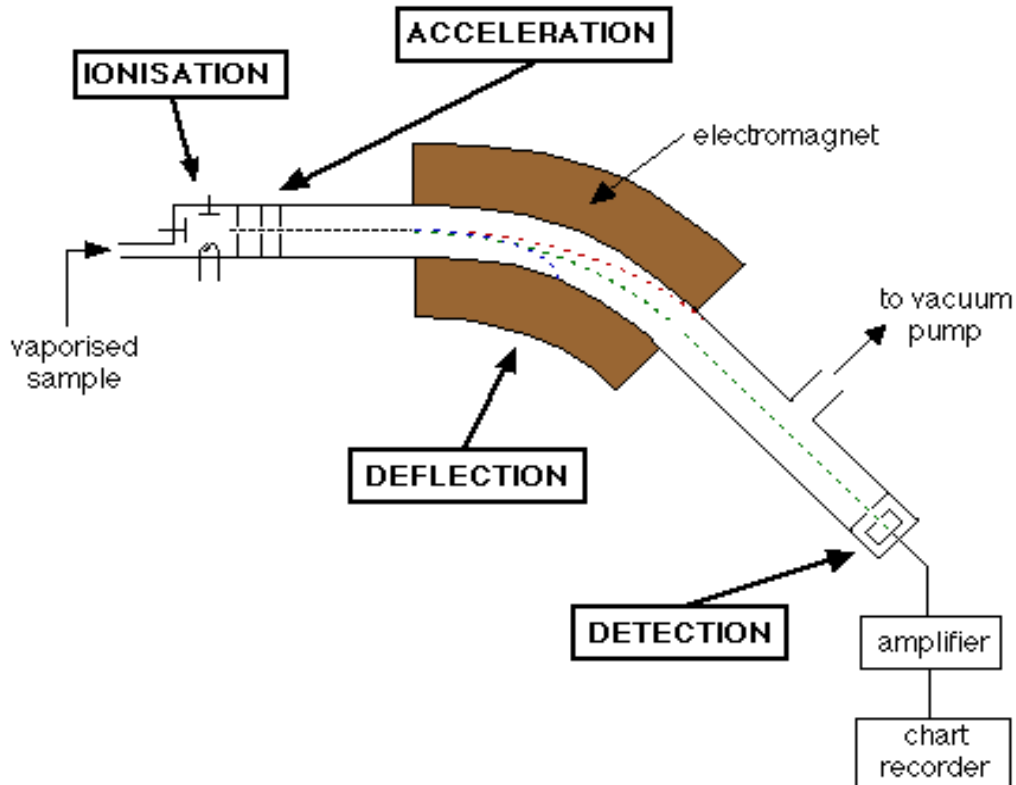
Mass spectrometer

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

### وحدة وضع العينة Sample handling system

يوجد بالجهاز أكثر من نظام لوضع العينة حتى يمكن تحليل العينات سواء كانت غازية أو سائلة أو صلبة.

وفى جميع الحالات تحول المادة إلى الصورة الغازية والتي تنطلق بدورها إلى خزان خاص reservoir سعته خمسة لترات بحيث يكون الضغط فى هذا الخزان أعلى مرتين من الضغط فى حجرة التأين وذلك لضمان إنتقال العينة من وحدة العينة إلى غرفة التأين المفرغة (شكل ٢) .

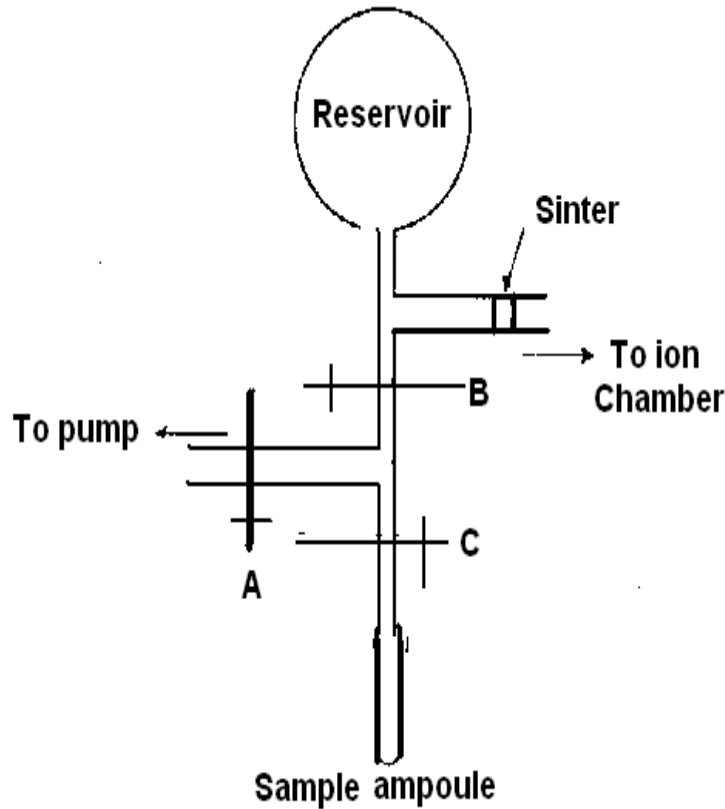


شكل (٢): رسم تخطيطي لمطياف الكتلة

Mass spectrometer

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

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



شكل (٢): وحدة ادخال العينة Inlet system

**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.

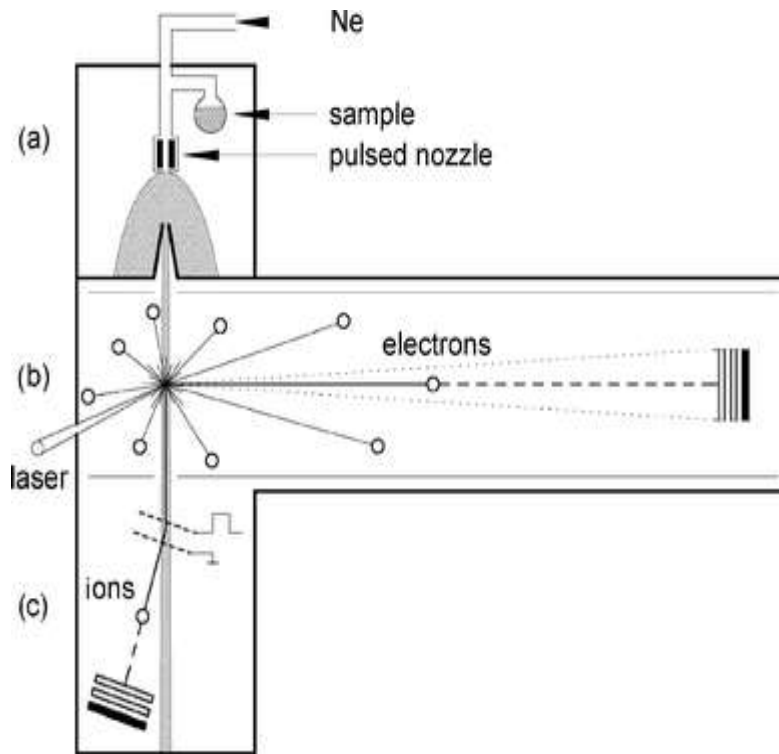
**العينات السائلة:** إما أن يتم إدخال العينات السائلة بواسطة ماصة صغيرة خلال غشاء زجاجي يسمى Sintered glass disk ، أو تحقن خلال حاجز من المطاط والسليكون. وإذا كانت هذه المواد السائلة درجة

غليانها أقل من ١٥٠م فإنها سوف تتحول إلى بخار على درجة حرارة الغرفة نتيجة الضغط المنخفض فى وعاء العينة .

**وفى حالة السوائل الأقل تطايرا :** فإنه يمكن تسخين وحدة وضع العينة حتى حوالى ٢٠٠م ، وتتوقف درجة التسخين المستخدمة على تركيب ودرجة ثبات المادة المراد تحليلها . والمعروف أن المواد المحتوية على نتروجين أو أكسجين يحدث لها إنحلال حرارى thermal decomposition على درجات حرارة أعلى من ٢٠٠م.

**العينات الصلبة:** العينات التى تنصهر عند درجة إنصهار أقل من درجة حرارة وعاء العينة يمكن إدخالها مباشرة وتسخن العينة بعد ذلك للوصول الى ضغط بخارى مناسب ويكون حجم العينة فى حالة المواد الصلبة أوالسائلة 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 بشكل (٤).



شكل (٤): تدفق العينة إلى الشعاع المؤين خلال عملية التحليل

## Steady flow of sample into the ion beam

وبصفة عامة نجد أن حجم العينة ودرجة تطايرها ، تتشابه مع تلك المتوفرة فى جهاز التحليل الكروماتوجرافى بالغاز.

ويمكن دمج جهازي التحليل الكروماتوجرافى الغازى وجهاز تحليل الطيف الكتلى معا ويسمى جهاز GC-MS ، حيث يسمح للعينة بالدخول عن طريق فتحة تسرب ضئيلة جداً من عمود جهاز التحليل الكروماتوجرافى الغازى إلى مطياف الكتلة ، وذلك بعد فصلها وتحويلها إلى بخار ، ويمكن التخلص من الغاز الخامل الحامل للعينة أثناء خروجها من عمود جهاز التحليل الكروماتوجرافى الغازى ، 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 الكروماتوجرافى الغازى فى هذه الحالة مجرد وسيلة لفصل مخاليط المركبات.

### غرفة التأين Ionization Chamber

يسمح للعينة المراد تحليلها بالمرور من وحدة وضع العينة إلى غرفة التأين بعد تحويلها إلى صورة بخارية وفى هذه الحالة أيضاً يكون هناك تدرج فى الضغط لأن العينة تبدأ من الضغط الجوى العادى 760 torr (mmHg) إلى ضغط منخفض داخل وحدة وضع العينة يصل إلى  $10^{-2}$  torr ثم يقل هذا الضغط داخل غرفة التأين ليصل إلى  $10^{-5}$  torr . وهكذا يحدث تقليل تدريجى للضغط من نقطة وضع العينة حتى وحدة التسجيل للعينة وذلك لتفريغ الهواء داخل الجهاز ، لضمان إنتقال العينة من نقطة إلى أخرى بسهولة. ويتم داخل غرفة التأين عملية تأين الجزيئات التى يتم فصلها بعد ذلك.

ويجب مراعاة اختيار مصدر وطريقة التأين المناسبة لكل عينة حيث توجد عدة طرق لتأين الجزيئات تتوقف أساساً على نوع العينة ، والغرض من التحليل.

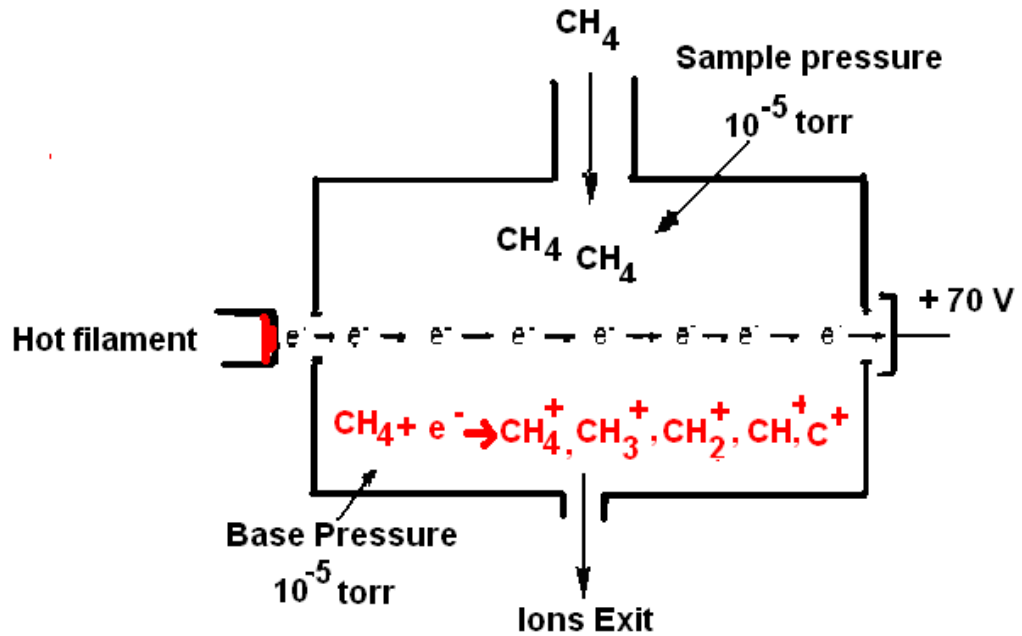
ومصدر التأين له وظيفة مزدوجة هى:- تأين الجزيئات دون التفارقة بين كتل الأيونات المختلفة ، ثم اسراع أو تعجيل accelerating هذه الأيونات إلى وحدة تحليل الأيونات.

### الطرق المختلفة لعملية التأين:-

## ١-التأين بالتصادم الأليكترونى (EII) Electron Impact Ionization

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

ويمكن التحكم فى عدد الأليكترونات عن طريق تغيير درجة حرارة الفتيل وكذلك عن طريق تغيير فرق الجهد (شكل ٥).



شكل (٥) التأين بالتصادم الأليكترونى

وعندما تتعرض جزيئات المادة لهذه الأليكترونات 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 ، وتتحرك الأيونات فإنها تتعرض لفرق جهد عالى مما يزيد من سرعتها أو تعجيلها ، ثم يتم تركيز هذه الأيونات فى 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 جزيئى واحد Single charged molecular ion أى تعطى peak واحد فقط يقابل الوزن الجزيئى للمركب  $M^+$  دون حدوث أى تكسير فى الجزيء الأسمى.

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 أليكترونات - غالباً تفقد أليكترون واحد one electron - ويتكون أيون جزيئى موجب الشحنة positive charged molecular ion

### ميكانيكية تكسير الأيونات الجزيئية:

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

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

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



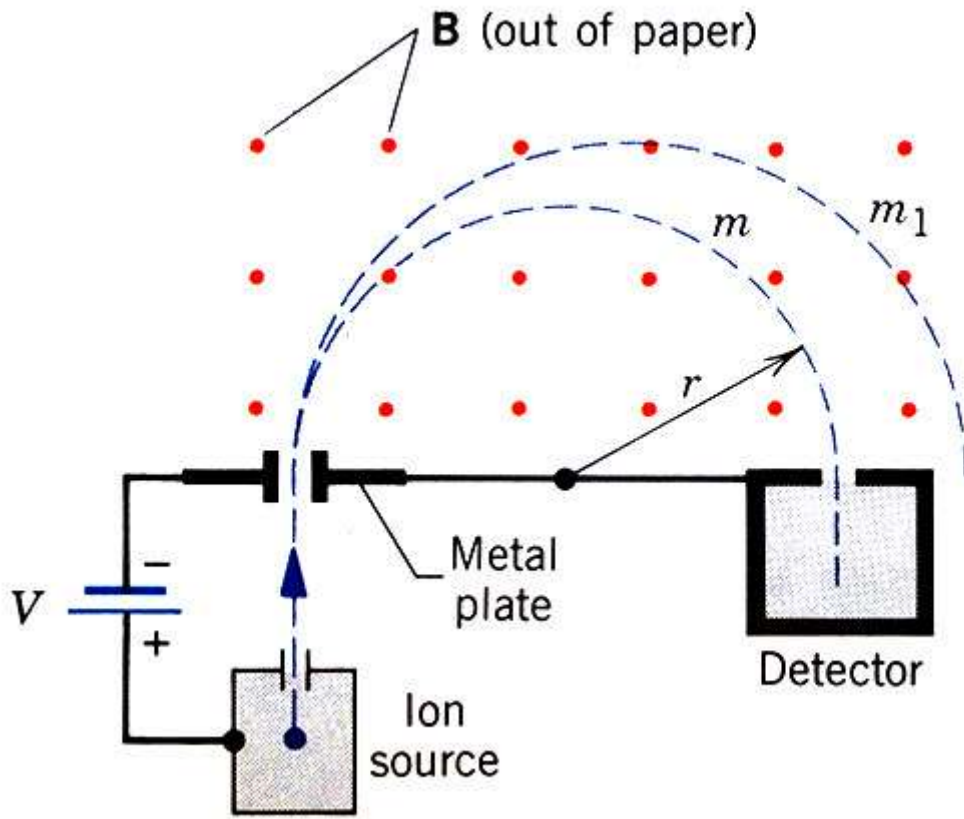
٢-تكسير يؤدي إلى تكوين جزيء متعادل وشق حر كاتيونى radical ion



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

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

هذه الأيونات السالبة يتم إمتصاصها على اللوحة المعدنية الأولى (الموجبة) كما هو موضح فى الشكل (٦)  
Repeller plate (e)



شكل (٦): امتصاص الأيونات السالبة على اللوحة المعدنية

Negative ion absorption on metal plate

عيوب طريقة التأين بالتصادم الالكتروني:

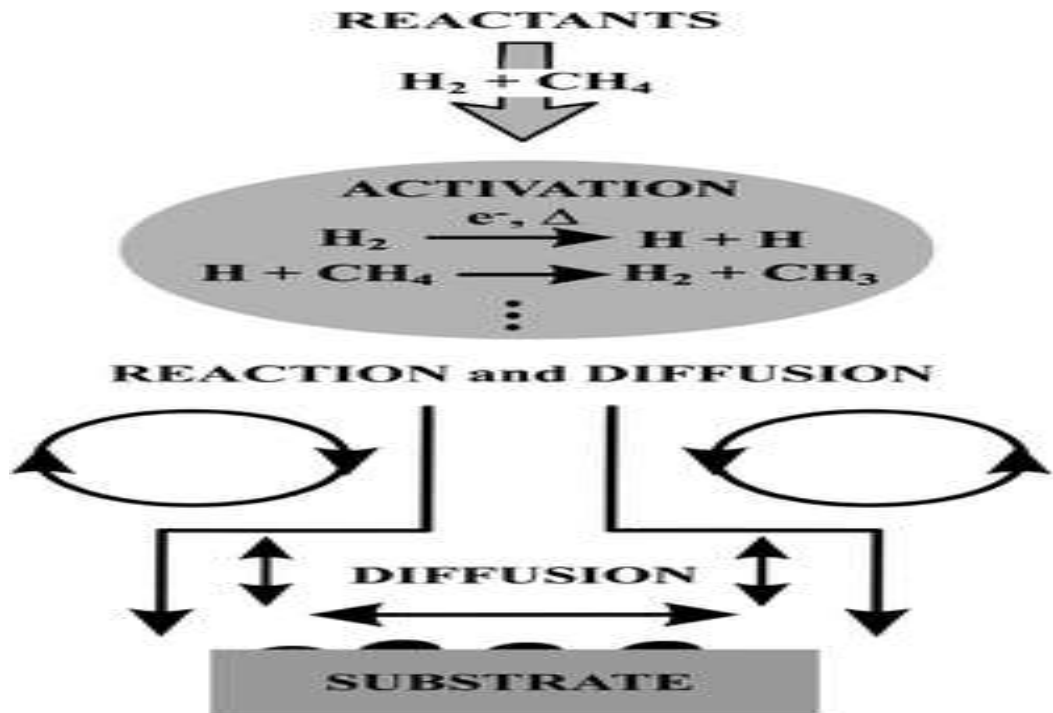


١. أن تكوين الأيونات بواسطة التصادم الأليكترونى غير مناسب للجزيئات عديمة الثبات unstable molecule حيث يؤدي ذلك إلى تكسير الأيونات الجزيئية إلى أيونات أصغر.
٢. قد يحدث إختفاء للأيون الجزيئى molecular ion كلية فى بعض المركبات.
٣. هذه الطريقة تتطلب أن تكون العينة فى الحالة البخارية.
٤. وجود كمية قليلة من الغازات - نتيجة لعدم التفريغ الكامل - يؤدي إلى تأينها وظهورها فى طيف الكتلة.

## ٢-التأين الكيميائى (CI) Chemical ionization

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

الدور الذى 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 الأليكترونات وبذلك فإن طاقة الأيونات الجزيئية تكون منخفضة وأقل تعرضاً لعملية التكسير ، ولذلك تعتبر هذه الطريقة مناسبة فى حالة الجزيئات غير الثابتة والتي يحدث للأيون الجزيئى الناتج منها تكسير كبير بإستخدام طرق التأين الأخرى (شكل ٧).

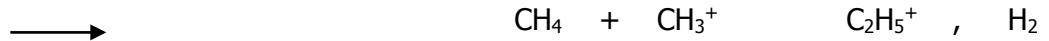
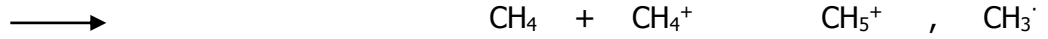


شكل (٧) طريقة التأين الكيميائى Chemical ionization

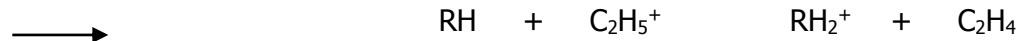
وتتم عملية التأين الكيميائى على الخطوات التالية:



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



وتتفاعل هذه الأيونات بدورها مع جزيئات العينة RH كالآتى:-



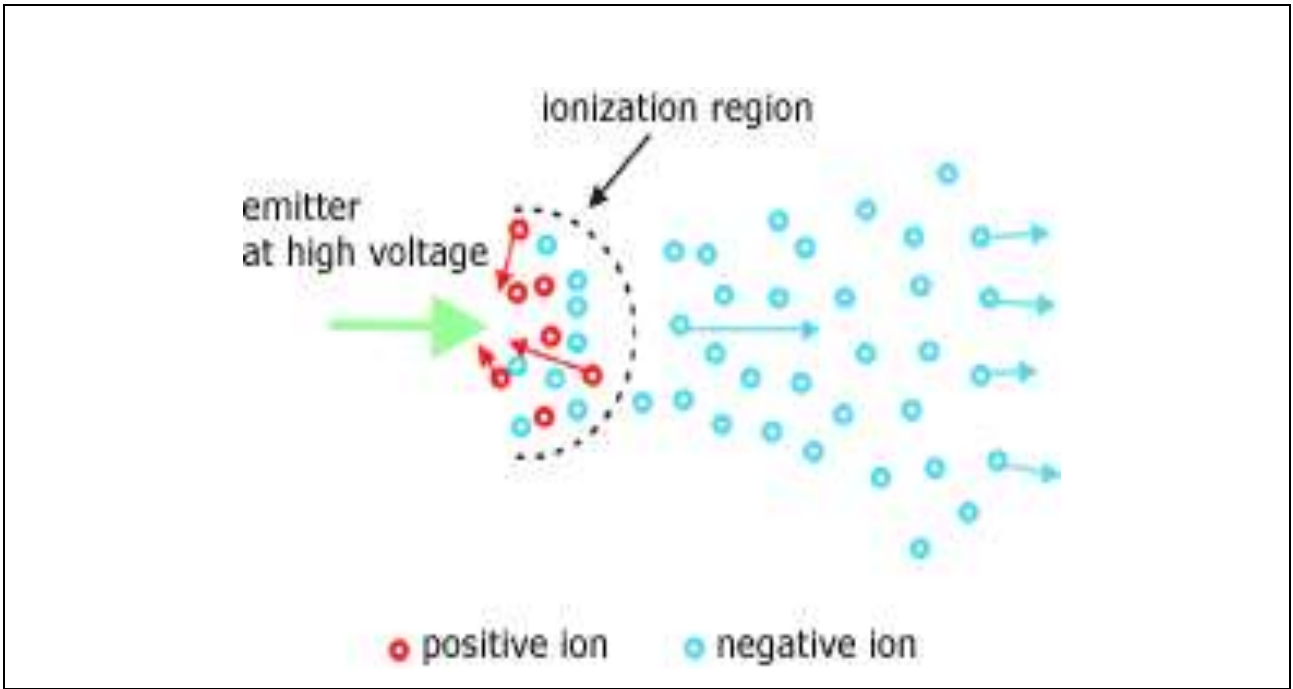
ويتكون بذلك  $\text{RH}_2^+$  والتي قد تفقد الهيدروجين  $\text{H}_2$  كالآتى:



ولكن فى معظم الأحيان يظهر الأيون  $\text{RH}_2^+$  والذى تكون كتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئى بواحد وبذلك يمكن معرفة كتلة الأيون الجزيئى  $\text{RH}^+$

## ٢-التأين بواسطة مجال كهربائي (FI) Field ionization

وتعتمد هذه الطريقة- كما هو موضح في شكل (V) - على وجود سطح معدنى فى مجال كهربائي عالى ( $10^8 \text{ volt/cm}^2$ ) وعند إقتراب الجزيئات - المندفعة إلى حجرة التأين - من هذا السطح المعدنى تنسحب الألكترونات من تلك الجزيئات إلى القطب الموجب مؤدية إلى تكوين أيونات جزيئية موجبة. وتتميز هذه الطريقة بحدوث عدد قليل جداً من التكسير ، وقد لا يحدث تكسير على الإطلاق. وبهذه الطريقة يمكن تقدير الوزن الجزيئى ، والرمز الجزيئى للمركبات.



شكل (٨) التأين بواسطة مجال كهربائي Field ionization

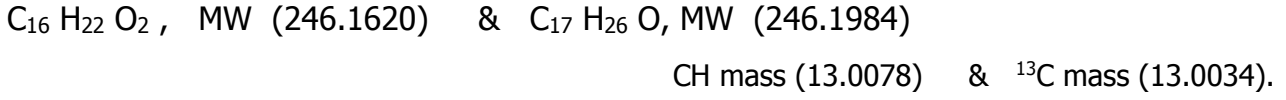
وتوجد طرق أخرى لعملية التأين ، مثل :- استخدام الأشعة فوق البنفسجية UV ، وأشعة الليزر laser microprobe وغيرها.

و بعد عملية التأين فإن الناتج من وعاء التأين عبارة عن أيونات موجبة فى صورة مخلوط مع الأيون الجزيئى بالإضافة إلى بعض الأيونات الناتجة من تكسير الأيون الجزيئى ، والأيونات الناتجة عن وجود بعض النظائر فى تركيب الجزيئات. وكل هذه الأيونات تختلف عن بعضها فى نسبة الكتلة إلى الشحنة  $m/e$  ، ولذلك يتم فصلها فى وحدة فصل الأيونات بناء على هذه الخاصية.

#### وحدة فصل أو فرز الأيونات Ion analyzer or separator

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

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



وبذلك تعتبر القدرة العالية على التمييز high resolution مطلب أول 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

### طرق فصل الأيونات:

وتوجد عدة أنظمة مختلفة في فصل الأيونات، وهي:

#### ١. انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي

##### Single focusing magnetic analyzer (low resolution)

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

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

$$m/e = H^2 r^2 / 2 V$$

حيث:

H شدة المجال المغناطيسي  
r قطر المسار الدائري الذي تسير فيه الأيونات  
V جهد التعجيل

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

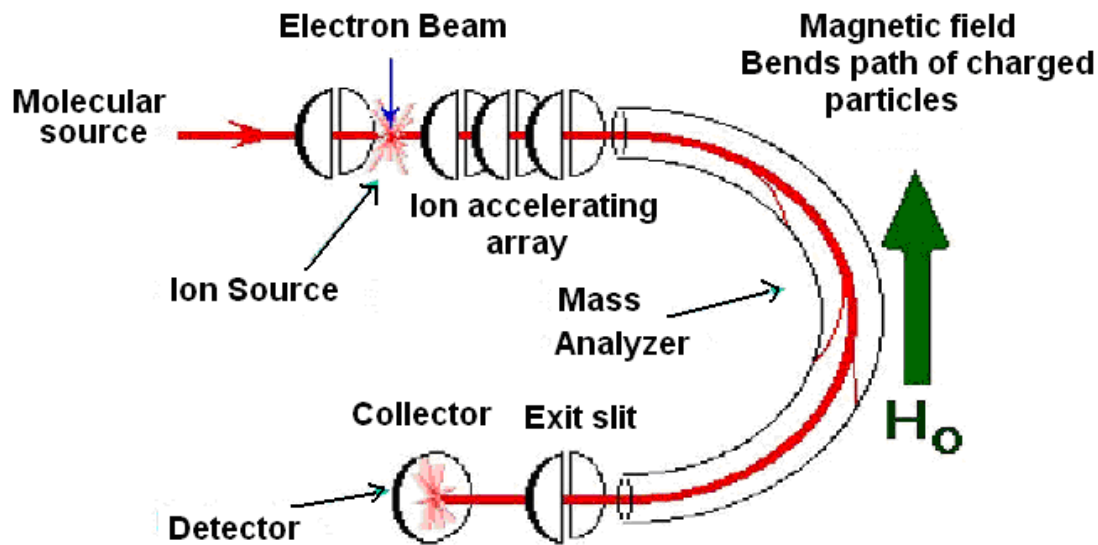
وعلى ذلك فإن الأيونات التى يكون مسارها الدائرى مطابقاً مع أنبوبة التحليل تصل إلى وحدة القياس ، أما الأيونات الأخرى فيكون مسارها مخالفاً لمسار أنبوبة التحليل وتصطدم بجدار أنبوبة التحليل فتتبادل حيث يتم سحبها من وحدة تحليل الأيونات وعلى ذلك فإن المجال المغناطيسى يقوم بعزل الأيونات إلى حزم تختلف كل منها فى 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 وتنتهى بالكتل الكبيرة.

وبلاحظ أن إستخدام المجال المغناطيسى فى فصل الأيونات يتيح فصل الأيونات التى تختلف عن بعضها بمقدار الوحدة Unit resolution أى أنه يمكن فصل الأيونات التى كتلتها ٢٠٠ من الأيونات التى كتلتها ١٩٩ والأيونات التى كتلتها ٢٠١ .

وتعتبر الأجهزة التى تستخدم المجال المغناطيسى بمفرده فى فصل الأيونات أجهزة ذات قدرة فصل أو تمييز منخفضة low resolution

ويمكن إستخدام هذا النوع من الأجهزة فى فصل المركبات التى كتلتها فى المدى من ٢٠٠ - ٦٠٠ وحدة من وحدات الوزن الجزيئى.



شكل (٩):

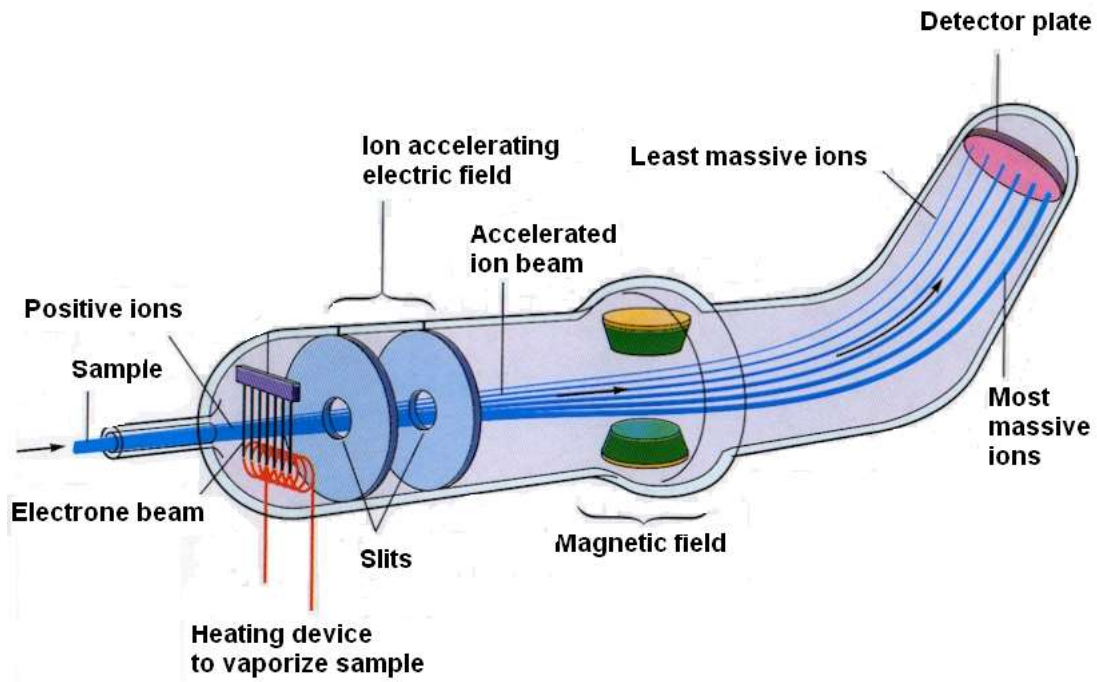
انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي

### ٢. 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 الألكترونات فإنها تخرج بطاقات حركية kinetic energies مختلفة من غرفة التأين وبالتالي فإن سرعة هذه الأيونات غير متكافئة أى سرعات مختلفة لإختلاف طاقتها الابتدائية ، وعلى ذلك يقوم المجال الكهربائي بفصل تلك الأيونات بناء على طاقتها حيث يتم فصل الأيونات التى تختلف فى طاقتها إلى حزم قبل فصلها بواسطة المجال المغناطيسى ، بينما يقوم المجال المغناطيسى بعد ذلك بفصل الأيونات ذات الطاقة المتساوية بناء على نسبة الكتلة إلى الشحنة  $m/e$  أى أننا هنا نستخدم المجال الكهربى كوسيلة لتقليل تلك الفوارق الطاقية قبل وصولها إلى المجال المغناطيسى ولذلك فإن الفصل هنا يتم على أساس تركيز السرعة ، والإتجاه ، بينما الأجهزة التى تستخدم مجال مغناطيسى فقط يتم فيها فصل الأيونات بواسطة الإتجاه فقط.

وهنا فى أجهزة Double focusing لها القدرة على تجميع وتمييز الأيونات المتساوية فى السرعة أو الطاقة الحركية (شكل ١٠) ، ولقد أعطى ذلك الفرصة لإستخدام تيار أيونى ضعيف نسبياً مع قدرة أكبر على الفرز.

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



شكل (١٠): فصل الأيونات بالتركيز البؤري المزدوج

## Double focusing MS

### ٣. فصل الأيونات بالتركيز البؤري الدائري Cycloidal focusing analyzer

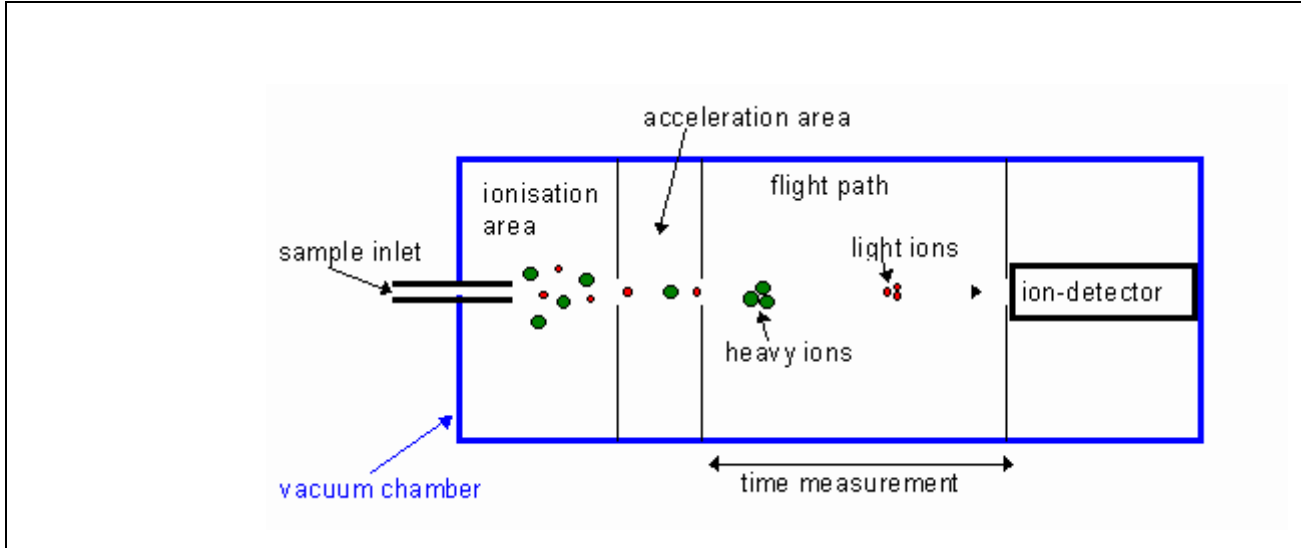
وهنا أيضاً يستخدم مجال كهربائي مع مجال مغناطيسي لفصل الأيونات ، ويكون المجال الكهربائي عمودي على المجال المغناطيسي ، وبذلك تتعرض الأيونات إلى كل من المجال الكهربائي والمغناطيسي في نفس الوقت مما يجعل الأيونات تأخذ مساراً دائرياً .

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

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

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 إلى وحدة القياس.

وهنا يتم قذف الجزيئات بنبضات قصيرة short pulses من الألكترونات لفترة تصل الى ميكروثانية والأيونات الناتجة تسير بسرعة تعجيلية بواسطة مجال كهربائي موجود بين فتحتين تعجيل (شكل ١١).



شكل (١١): فصل الأيونات على أساس اختلاف سرعتها

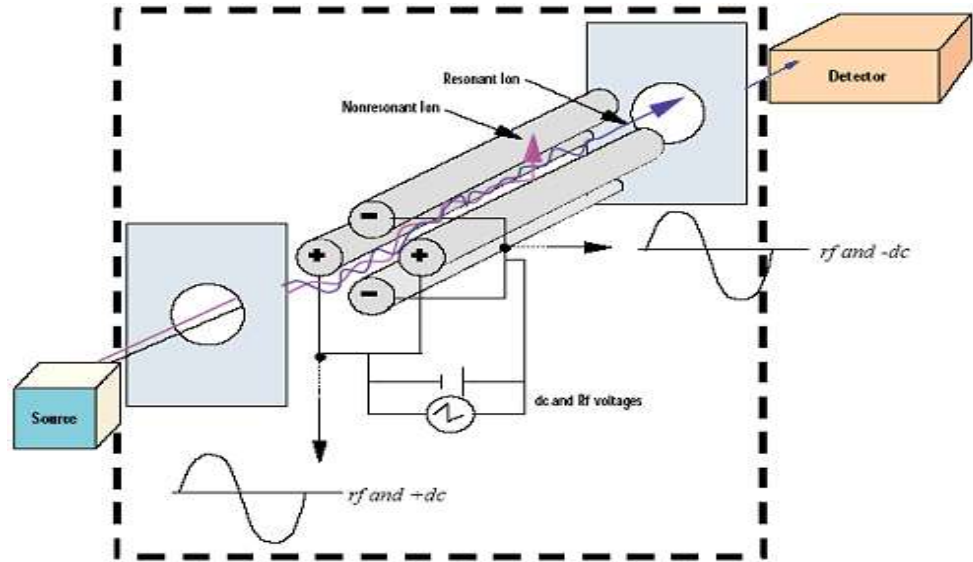
### Time of flight system (TOF)

#### ٥. 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 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 (شكل ١٢).



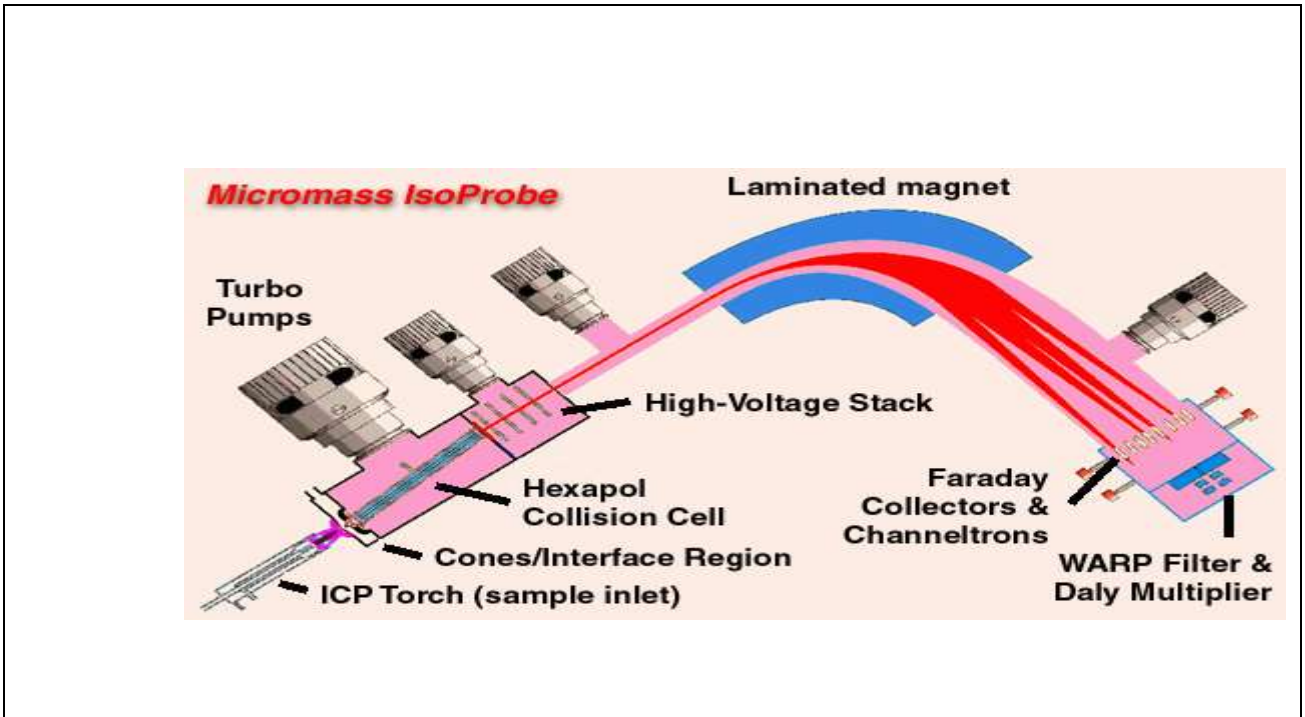


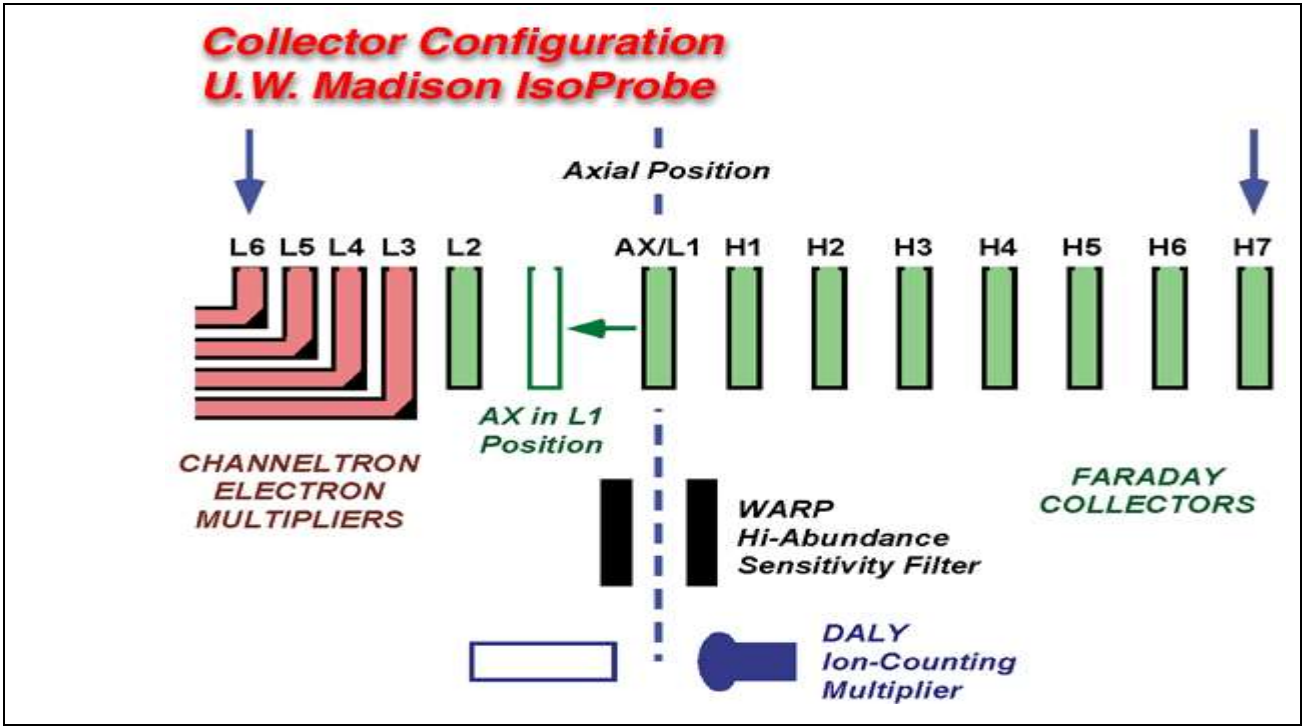
شكل (١٢): فصل الأيونات باستخدام المجال الناتج عن أربعة أقطاب كهربية  
**Quadrupole mass spectrometer**

---

## 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 (شكل ١٣) .





شكل (13): وحدة جمع الأيونات وقياسها

#### Ion collector & Detector

وعملية التأين تشمل تكوين الأيون الجزيئي والأيونات الناتجة من تكسيهه ، والأيونات الناتجة عن تحويره ثم تكسيهه ، كما أن تصادم الأيونات الجزيئية قد يؤدي الى تكوين أيون كتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئي.

#### أنواع الأيونات الناتجة عن عملية التأين:

##### الأيون الجزيئي (parent ion) molecular 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 فان 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 تكسيهه.

وثبات الأيون الجزيئي يزداد فى حالة الجزيئات المحتوية على روابط  $\pi$  والتي يسهل فيها فقد الأليكترون بالمقارنة برابطة  $\sigma$  ، كما أن كسر رابطة  $\pi$  لا يؤدي إلى إنقسام الجزيء بل يظل الجزيئي كما هو بنفس وزنه ويعطى الأيون الجزيئي molecular ion أو يسمى الـ parent peak

ويختلف تركيز أو إرتفاع 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 فى طيف الكتلة mass spectrum بينما ينخفض تركيزه فى المركبات غير الثابتة.

وفى 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 فى بعض المركبات على حسب الترتيب التالي:

المركبات العطرية < الألكينات المتبادلة الروابط conjugated olefins < الحلقات الأليفاتية alicyclics < الكبريتيدات < الهيدروكربونات غير المتفرعة < الكيتونات < الأمينات < الاسترات < الايثرات < 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 فى الجزيء وعلى درجة ثبات هذه الأيونات.

### الأيون القاعدي أو الأساسي Base peak :

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

### الأيونات الناتجة عن وجود النظائر Isotopic peaks

فى المركبات العضوية توجد وفرة طبيعية natural abundance من النظائر الطبيعية isotopes مثل  $^{14}C$  ,  $^{37}Cl$  ,  $^2H$  ,  $^{13}C$  وغيرها وهذه النظائر توجد بنسب معروفة فى الطبيعة، ولذلك تظهر عدة أيونات كتلتها أكبر من كتلة الأيون الجزيئي.

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

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

### الأيون شبه المستقر ( $m^*$ ) Meta stable ion :

فى بعض المركبات قد يظهر أيون يسمى ظاهرى أو مؤقت الاستقرار أو ما نسميه شبه المستقر meta stable ion وهو يختلف فى سلوكه عن الأيونات الأخرى. وهذا الأيون ينتج عن تكسير الأيون الجزيئى فى المنطقة بين حجرة التأين ووحدة الفصل وليس فى حجرة التأين كباقى الأيونات وبذلك يتكون أيون أصغر ويكون أيضا جزىء متعادل



وتكون الطاقة الحركية لهذا الأيون أقل من طاقة الأيونات التى تتكون فى حجرة التأين وعلى ذلك فإنها تسلك سلوكا مخالفا لهذه الأيونات وتظهر فى وحدة التسجيل فى صورة خط ضعيف مفلطح broad peaks وغالباً ما تكون كتلته ليست رقماً صحيحاً ، وظهور مثل هذا الأيون الشبه مستقر يفيد فى دراسة ميكانيكية التكسير للأيون الجزيئى.

ويمكن حساب كتلة الأيون الشبه مستقر من المعادلة:

$$m^* = (m^+)^2 / M^+$$

حيث  $m^*$  كتلة الأيون شبه المستقر المتوقعة

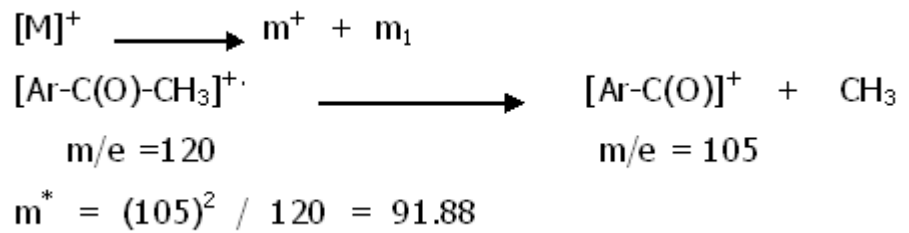
$m^+$  كتلة الأيون الناتج من تكسير الأيون الجزيئى

## M<sup>+</sup> كتلة الأيون الجزيئي

وعند دراسة طيف الكتلة لمركب acetophenone تم اكتشاف وجود أيون شبه مستقر meta stable ion عند القيمة  $m/e = 91.88$

ويمكن تفسير ذلك على النحو التالي:

عندما يفقد هذا المركب أليكترون يتحول إلى أيون جزيئي والذي يحدث له إنقسام بعد ذلك ويعطى meta stable ion



### الأيون الناتج عن التصادمات Peaks for collision products

يلاحظ فى بعض أطراف الكتلة ظهور أيون كتلته أكبر من  $[M]^+$  وكذلك تركيزه مرتفعاً وقد يزيد حتى عن إرتفاع  $[M]^+$  ولا يرجع هذا الأيون إلى وجود النظائر ولكنه يكون نتيجة لعملية التصادم بين الجزيئات أو الأيونات مع إنتقال 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 الإحتمال ضئيلاً وعند ظهور هذه الأيونات فى طيف الكتلة يكون تركيزها صغير جداً.

### ميكانيكية تكوين الأيونات:

تحتاج عملية التأين وتكوين  $M^+$  إلى حزمة من الأليكترونات ذات طاقة فى حدود 15-8 أليكترون 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 إليكترون واحد non-bonding من ذرة غير كربونية مثل Cl, S, N, O وعادة تستخدم طاقة فى حدود 50-70 e.v. وذلك لضمان تكوين الأيون الجزيئي بكمية كافية يمكن الكشف عنها فى وحدة القياس ولكن ذلك يؤدي

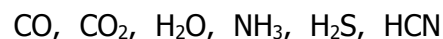
أيضاً إلى تكسير بعض الروابط فى الأيون الجزيئى وتكوين أيونات أصغر فى الكتلة ، كما قد يحدث أيضاً تحوير وإعادة ترتيب فى الأيون الجزيئى نتيجة هذه الطاقة العالية، كما أن تصادم الأيونات الجزيئية قد يؤدي إلى تكوين أيون كتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئى.

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

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

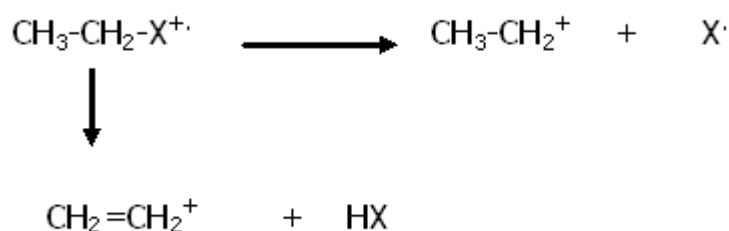


ويزداد التحطم بزيادة احتمال تولد جزيئات ثابتة مثال:



### الأيونات الناتجة عن إعادة التنظيم Rearrangement ions

أحيانا يلاحظ تكون أيونات لاتعتبر جزءا من الجزيء الأساسى ولكنها تنتج عن عملية إعادة التنظيم داخل الأيونات.



### طرق وأنماط التكسير فى الأقسام المختلفة من المركبات :

#### ١-الهيدروكربونات المشبعة Alkanes

تعطى الألكانات غير المتفرعة أيون جزيئى واضحا وينخفض تركيز  $\text{M}^+$  بزيادة درجة التشعب أو بزيادة طول السلسلة ، وتظهر أيونات تعبر عن فقد مجموعة ميثيل أو إيثيل من الأيون الجزيئى مثل أيونات (M-29) أو (M-15)

## ٢-الهيدروكربونات غير المشبعة Alkenes

تشبه الألكانات إلى حد كبير ويحدث فقد لمجموعة  $\text{CH}_3$  أو مجموعة ethylene

## ٢-المركبات الهالوجينية (RX) Halogen compounds

فى هذه المركبات يحدث تكسير للأيون الجزيئى ( $\text{RX}^+$ ) بفقد الهالوجين (X) وبذلك يتكون أيون كتلته مساوية ( $\text{M-X}$ )

## ٤-الكحولات والفينولات Alcohols & Phenols

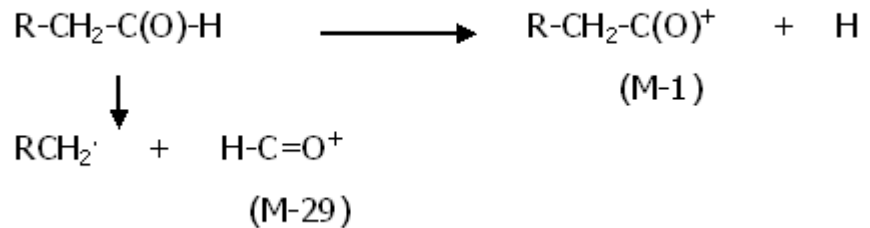
تتميز بأن  $\text{M}^+$  يكون تركيزه منخفض جداً ويظهر فيها أيون تركيزه مرتفع عند (M-18) نتيجة لفقد جزيء من الماء ، كما أن الكحولات المتفرعة غالباً ما تعطى (M-15) نتيجة لفقد مجموعة  $\text{-CH}_3$

## ٥-الايثرات Ethers

يحدث تكسير فى احدى الرابطين على جانبى ذرة الأوكسجين وعلى ذلك يلاحظ دائماً أيون يمثل إحدى مجموعتى الألكيل أو كليهما فى الايثرات.

## ٦-الألدهيدات Aldehydes

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



## ٧-الكيتونات Ketones



يحدث تكسير رئيسى على جانبى الكربونيل.

## 8- المركبات العطرية Aromatic compounds

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

تقدير الوزن الجزيئى:

يعتبر مطياف الكتلة أدق طريقة لتقدير الوزن الجزيئى للمركبات العضوية بطريقة مباشرة ويمكن تقدير الوزن الجزيئى للمركبات التي قد يصل وزنها الى 10000 وحدة وذلك باستخدام الأجهزة ذات قدرة الفصل العالية.

ويلاحظ أنه فى بعض المركبات يصعب التعرف على الوزن الجزيئى وذلك بسبب:

- قد لا يظهر فى طيف الكتلة لعدم ثباته بدرجة كبيرة أو يظهر بتركيز منخفض جدا لدرجة يصعب تحديده وهنا يمكن زيادة تركيزه برفع حساسية الجهاز وخفض طاقة الأليكترونات المستخدمة فى التأين الى حوالي 15 electron volt ، كما أن زيادة تركيز المادة يؤدي فى كثير من الأحيان الى زيادة تركيز الأيون الجزيئى.
- قد يكون الأيون الجزيئى موجودا ولكن ضمن مجموعة من الأيونات التي يكون تركيزها مساويا أو أكبر من الأيون الجزيئى. فقد يؤدي تصادم الأيونات الجزيئية التي تحتوي على ذرة غير كربونية (O,N, S) الى تكوين أيونات كتلتها (M+1) نتيجة لانتقال ذرة هيدروجين . وفى بعض الأحيان يكون تركيز هذا الأيون أكبر بكثير من الأيون الجزيئى.



وفى حالة عدم ظهور الأيون الجزيئى يستدل عليه من الأيونات الصغيرة فمثلا الكحولات تعطي أيون جزيئى تركيزه منخفض جدا ولكن فى نفس الوقت يظهر أيون كتلته (M-18) نتيجة لفقد جزيئى ماء.

طرق القياس والكشف Detection methods

## ١. إستقبال الأيونات على سطح معزول (قفص فاراداي Faraday cage):

بمجرد أن يصطدم الأيون الموجب بجامع الأيونات فإنه يلتقط أحد الأليكترونات ويتكون نتيجة ذلك تيار أليكترونى صغير فى إتجاه الجامع collector ، وهذا التيار يكون فى حدود  $10^{-5}$  :  $10^{-11}$  أمبير ويمكن تكبيره بواسطة تأثير المجال فى الترانزستور Field-effect transistor

## ٢. استخدام خلايا ضوئية للتكبير الأليكترونى electron multiplier phototube

تستخدم الخلايا الضوئية للتكبير الأليكترونى إذا كان التيار أقل من  $10^{-15}$  أمبير وهذه الطريقة تسمح بعملية تسجيل سريع للأيونات وذلك لأنه يمكن خفض ثابت الوقت إلى درجة مناسبة.

ونائج التحليل تعرض فى صورة تسجيل كتابى بواسطة راسم الذبذبات Oscillograph بإستخدام عدد من ٢ جلفانومتر الى ٥ جلفانوميتر تختلف فى درجة حساسيتها.

## ٣. إستخدام لوحة فوتوغرافية photographic plate

استخدام لوحة فوتوغرافية تعطى درجة فصل مناسبة أكبر من وحدات القياس الأليكترونية وهى من أكثر أجهزة القياس حساسية فيمكن بها الكشف عن كميات صغيرة من المواد ، وكذلك الأيونات غير الثابتة التى تكون فترة حياتها صغيرة جداً والتى قد يكون من غير الممكن الكشف عنها بوسائل الكشف الأليكترونية.

## نظام التفريغ Vacuum system

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

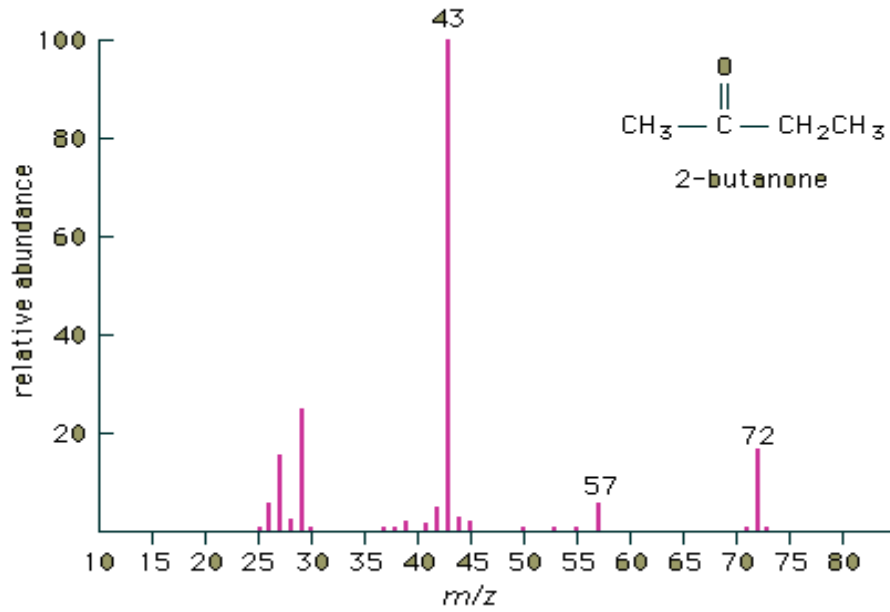
وتتم عملية التفريغ بالتدرج داخل الجهاز ، فبينما نجد أن دخول العينات inlet system يكون على ضغط حوالى  $10^{-2}$  torr يكون مصدر الأيونات ion source عند ضغط حوالى  $10^{-5}$  torr بينما يكون الضغط عند وحدة فصل الأيونات analyzer tube حوالى  $10^{-7}$  torr أو أقل من ذلك ، وعادة تستخدم مضخات الانتشار الزيتى.

ويمكن إستخدام المضخات الأيونية ion pump أو المضخات بالتبريد cryogenic pump system اذا كان المطلوب تفريغ أكثر.

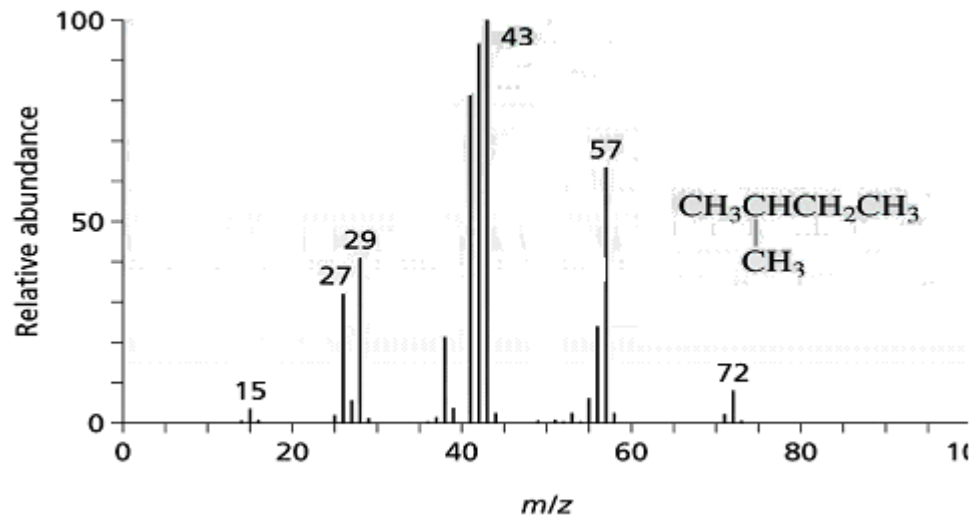
## طيف الكتلة لبعض المركبات Mass Spectrum

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

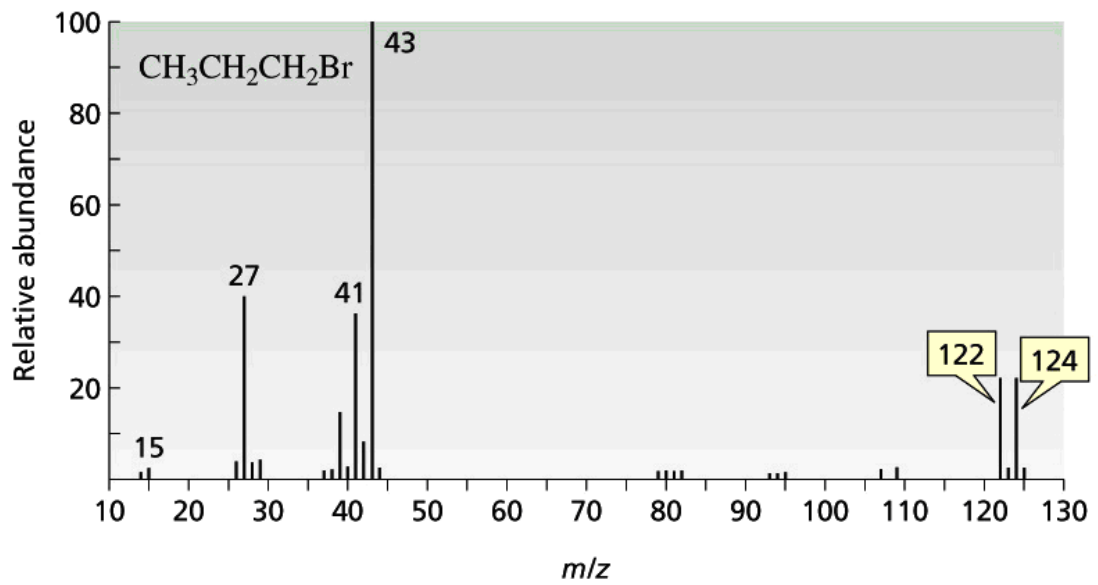
وفيما يلي طيف الكتلة لمجموعة من المركبات المختلفة (شكل ١٤ : شكل ١٧).



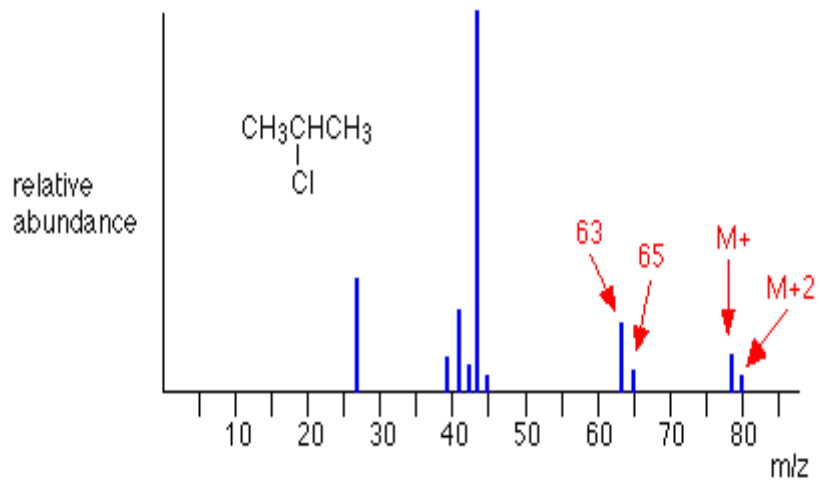
شكل (١٤): طيف الكتلة لمركب 2-butanone



شكل (١٥): طيف الكتلة لمركب 2-methyl butane



شكل (١٦): طيف الكتلة لمركب bromopropane



شكل (17): طيف الكتلة لمركب 2- Chloropropane