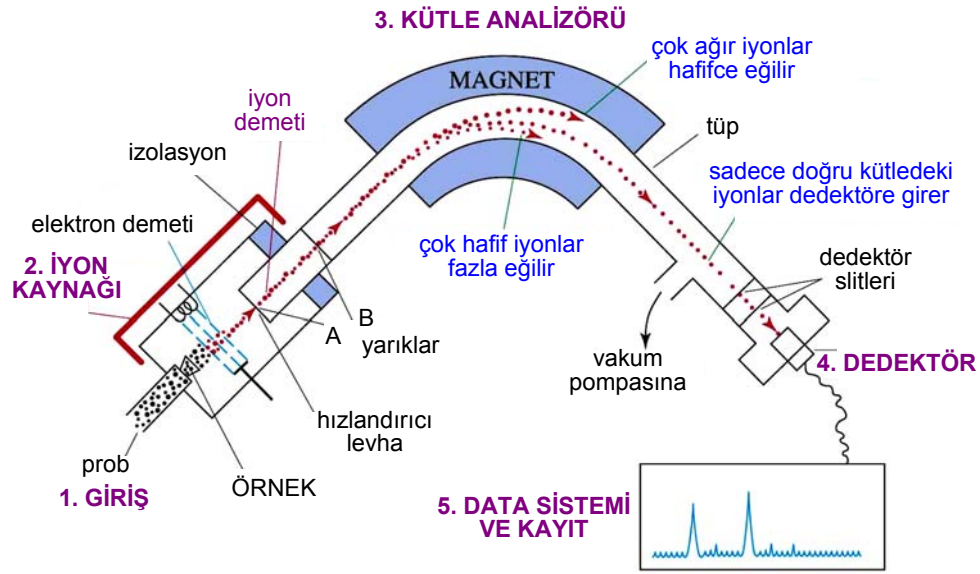


KÜTLE SPEKTRUMUN TANIMLANMASI VE UYGULAMALARI

Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz, [Kütle Spektrometresi](#)



http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/340/348272/Instructor_Resources/Chapter_12/Wade12.ppt

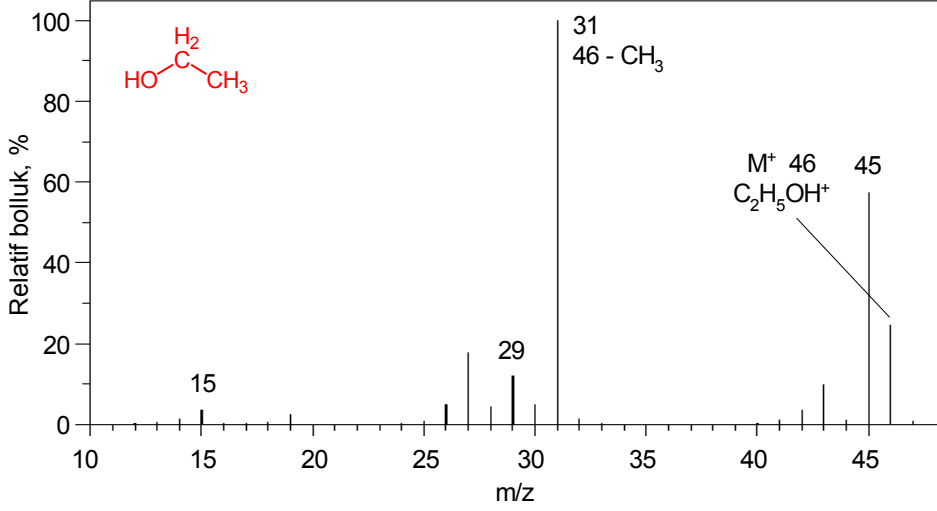
Bir kütle spektrometrenin şematik diyagramı

Kütle spektrometresi bir molekülün yapısında bulunan kütlelerin spektrumunu verir. Spektrumun x eksenini oluşturan iyonların kütlelerini (m/z), y eksenini her iyonun relatif miktarını (çokluğunu) gösterir; iyonlar ve miktarlarını veren patern molekülün yapısını karakterize eder.

ÖRNEK

Etanolün kütle spektrumu aşağıdaki şekilde görülen paterni verir.

Etanol, C₂H₆O (46.07)



14.0	1.4	29.0	12.0	43.0	9.9
15.0	3.4	30.0	5.0	44.0	1.0
19.0	2.3	31.0	100.0	45.0	57.3
26.0	4.9	32.0	1.4	46.0	24.6
27.0	17.7	41.0	1.0		
28.0	4.2	42.0	3.4		

Temel Pik: Bir kütle spektrumundaki en büyük pike "temel pik" denir; uygulamada, çoğunlukla, pik yükseklikleri temel pikin kesirleri olarak rapor edilir. Başka bir rapor şeklinde, pik yükseklikleri yerine, toplam pik yüksekliğinin kesirleri olarak pik şiddetleri kaydedilir; bu değerler daha tanımlayıcıdır.

Moleküler İyon (M⁺, veya M⁺) Piki: Molekül, iyonizasyon işlemi sadece bir elektron kaybetmişse bir moleküler iyon oluşmuştur ve spektrumda bu moleküler iyonun ait pik, M⁺ görülür.

Saf bir bileşimin kütle spektrumu kalitatif analizde değerli bilgiler verir. Ayrıca basit karışımların, özellikle gaz karışımlarının tanımlanmasında da kütle spektrometresi kullanılabilir.

Bazı uygulamalar aşağıda kısaca anlatılmıştır.

Molekül Ağırlığının Saptanması

Kütle spektrometresi, buharlaşabilen pek çok maddenin molekül ağırlığı tayininde uygulanabilen fevkalade bir yöntemdir. Yöntemde moleküler iyon pikinin (veya kimyasal iyonizasyonda M+1 pikinin) tanımlanması gerekir, saptanan moleküler iyonun kütlesi bileşimin molekül ağırlığını verir; yani, bir iyonun kütlesi, maddenin tanımlanması için önemli bir parametredir. Organik bileşiklerin %80-90'ının moleküler iyon piki vardır; bu piklerin bazı özellikleri bilinmelidir.

Moleküler iyon piki bulunmayabilir veya bir safsızlıktan gelen pik ile karıştırılabilecek kadar küçük olabilir, bu duruma özellikle dikkat edilmesi gerekir. Ayrıca, çarpışma işlemleriyle oluşabilecek (M+1) piklerini de ana iyon pikleriyle karıştırmaya özen gösterilmelidir; bunlar daha şiddetlidir.

En yüksek kütle numaralı pikin moleküler iyonla ait olup olmadığının belirlenmesinde kullanılan tek bir yöntem yoktur. Bir dizi gözlemden sonra, deneyimli bir kütle spektroskopist doğru olanı, belirli hata sınırları içinde, saptayabilir.

(M+1) piki, çoğu zaman, bu pikin örnek miktarı artırıldığında gösterdiği davranış (büyüme, v.s., gibi) izlenerek tanımlanabilir.

Bazı hallerde ise en yüksek kütle pikinin moleküler iyon piki olup olmadığının tayini oldukça zordur. Burada, çeşitli bileşiklerin fragman şekillerinin bilinmesine gereksinim vardır. Örneğin, (M-3) deki bir pik, moleküler iyonun M pikini şüpheli duruma sokar. Bu şekil, moleküler iyondan üç hidrojen atomunun çıkmasıyla oluşur, ancak, böyle bir fragmantasyonla fazla karşılaşılmaz.

Başka bir şekil (M-18)'de (veya M+1-18 de) bulunabilecek kuvvetli bir piktir; alkol ve aldehitlerde su kaybedilmesinde olduğu gibi, böyle bir durumda ana iyon M zayıf bir pik olarak çıkabilir.

Ana bileşikte, yüksek izotopik halleri olan bazı elementlerin bulunması halinde kütle spektrometresi ile tayin edilen molekül ağırlığı, kimyasal skaladaki atom ağırlıklarından hesaplanan değere eşit olmaz.

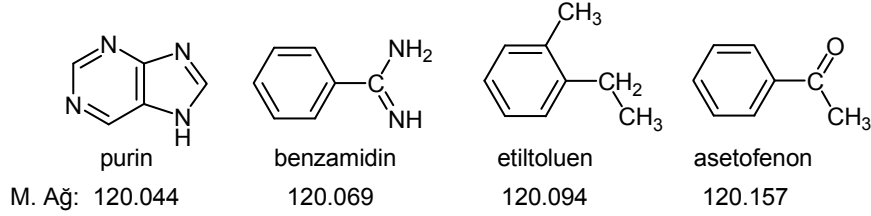
Örneğin, metil bromürün 96 numaralı kütledeki piki, brom-81 izotopunun fazla olması nedeniyle, 94 kütle numaralı piki kadar kuvvetlidir. (Tablo-2 ye bakın).

Molekül Formüllerinin Saptanması

Moleküler iyon pikinin tanımlanmasıyla, bir bileşiğin kütle spektrumundan tam veya kısmi molekül formülleri çıkarılabilir.

Ana iyon pikinin doğru olarak saptanmasıyla bir bileşik için tam bir formül çıkarılabilir. Bu uygulamada bir kütle biriminin binde birkaç kütle farklarını algılayabilecek yetenekte yüksek-rezoluzyonlu bir kütle spektrometresine gereksinim vardır.

Örneğin, aşağıdaki bileşiklerin molekül ağırlıklarını inceleyelim:



Ölçülen ana iyonun kütlesi 120.069 ise örnek ancak $C_7H_8N_2$ olabilir, diğerlerin olma olasılığı yoktur.

C, H, N, ve O 'nin olası bileşikleri ile molekül ağırlıklarını binde bir hassasiyetle veren tablolar bulunur. Bundan başka, "Merck İndeks"de tüm bileşiklerin virgülden sonra altı haneye kadar hassas molekül ağırlıklarını gösteren bir tablo bulunur.

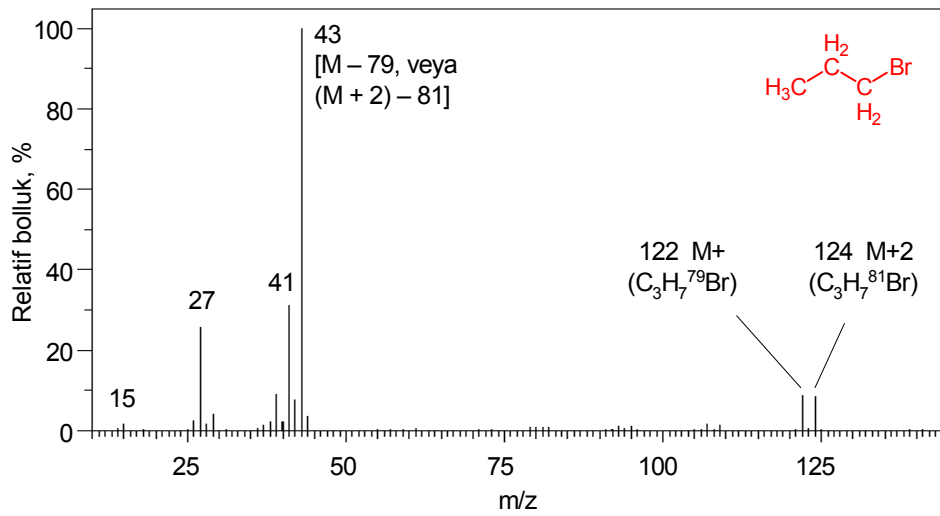
İzotop Pikleri

Tablo-1'de organik bileşiklerde çok bulunan bazı elementlerin en fazla karşılaşılan doğal izotopları verilmiştir. Bir bileşikte bu elementlerin varlığı moleküler iyon piki (M+1) den başka (M+2) pikinin de çıkmasına olanak verir. Klor ve brom içeren bileşiklerde oldukça büyük (M+2) pikleri gözlenir.

ÖRNEKLER

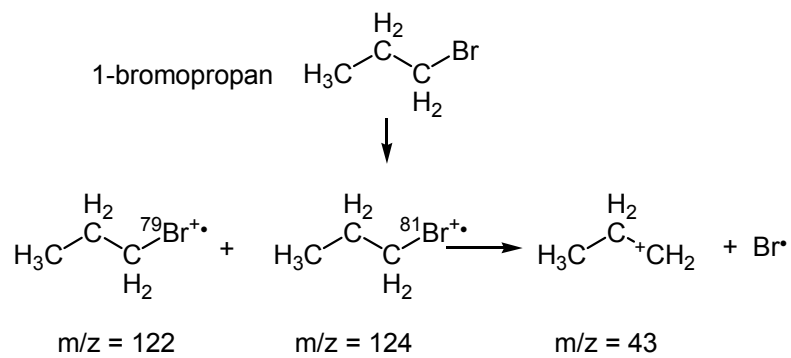
1-Bromopropan, ve 2-kloropropanın kütle spektrumlarının incelenmesi

1-Bromopropan, C_3H_7Br (122.99)

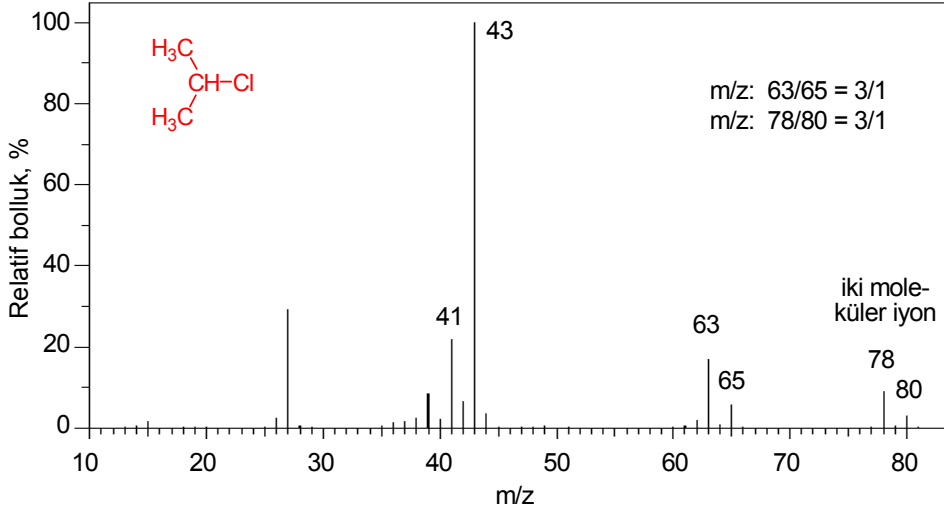


En zayıf bağ: C–Br bağı

Temel pik: $m/z = 43$ [$M - 79, \text{veya } (M + 2) - 81$]



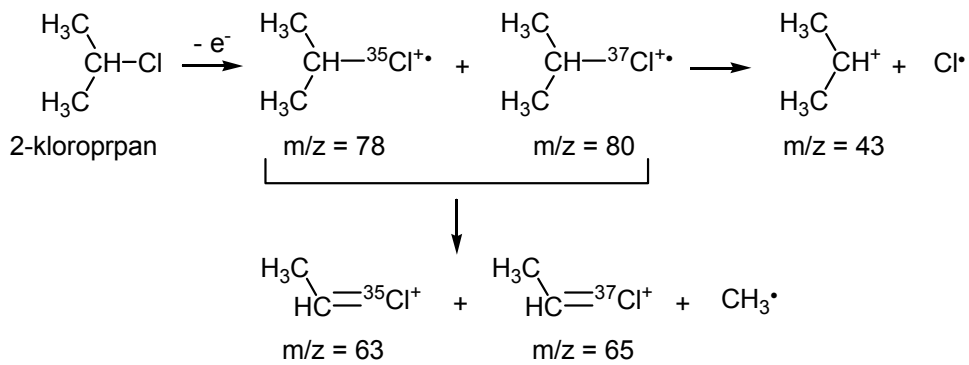
2-Kloropropan, C₃H₇Cl (78.54)



M + 2 pikinin yüksekliği, moleküler iyon pikinin 1/3'ü kadardır; dolayısıyla bileşik bir klor içerir:

Temel pik, m/z = 43'dür; C–Cl bağının heterolitik bölünmesinin sonucudur.

m/z = 63 ve m/z = 65 piklerinin oranı = 3:1; bu değerler bir klor atomunun bulunduğunu gösterir.



İzotopik Oranlardan Molekül Formüllerinin Çıkarılması

Bir cihazın kütle numaralarını sadece tam sayılara göre ayırması durumunda da bir bileşiğin formülü hakkında faydalı bilgiler edinilebilir. Bu durumda olması gereken koşul, moleküler iyon pikinin yeteri kadar şiddetli olması ve bu pik ile (M+1) ve (M+2) izotop piklerinin doğru olarak saptanabilmesidir. Aşağıda bir örnek verilmiştir.

ÖRNEK

Dinitrobenzen ($C_6H_4N_2O_4$, $M = 168$) ve bir olefinin ($C_{12}H_{24}$, $M=168$), (M+1)/M oranlarının hesaplanması.

Her 100 tane ^{12}C atomu için, 1.08 ^{13}C atomu vardır. (Tablo-1). Dinitrobenzende altı karbon atomu bulunduğundan,

^{13}C içermeyen her 100 molekül dinitrobenzene karşılık,

^{13}C içeren $6 \times 1.08 = 6.48$ molekül dinitrobenzen vardır.

Sadece bu etkiden dolayı (M+1) piki M pikinin %6.48 i kadardır. Bu pike moleküldeki diğer elementlerin de katkısı olacaktır; bunlar da dikkate alındığında, aşağıdaki hesaplamalara göre, (M+1) pikinin relatif değeri %7.46 ya yükselir.

Aynı hesaplar olefin molekülü için de yapıldığında (M+1)/M = %13.34 bulunur.

	$C_6H_4N_2O_4$		$C_{12}H_{24}$
^{13}C	$6 \times 1.08 = \%6.48$	^{13}C	$12 \times 1.08 = \%12.96$
2H	$4 \times 0.016 = \%0.064$	2H	$24 \times 0.016 = \%0.38$
^{15}N	$2 \times 0.38 = \%0.76$		
^{17}O	$4 \times 0.04 = \%0.16$		
(M+1)/M	$\%7.46 = \%$	(M+1)/M	$\%13.34$

Bu örnekte görüldüğü gibi, (M+1) piki ile M piki yüksekliklerinin oranından, kütle ağırlıklarının tam sayıları birbirinin aynı olan iki bileşik birbirinden ayırt edilebilir.

Moleküler formüllerin tayininde relatif izotop pik yükseklikleri işlemi çok kolaylaştırır. Beynon tarafından hazırlanan tablolardan bir bölümü Tablo-3'de verilmiştir. Burada C, H, O, ve N'un, kütle numarası 83 ve 84 olan tüm bileşiklerine ait (M+1) ve (M+2) pikleri M pikinin yüzdesi olarak sıralanmıştır. Bir spektrumdan bu değerler doğru olarak elde edilebilirse orijinal formüle benzer bir formül bulunabilir. Örneğin, 84 kütledeki bir moleküler iyonun (M+1) piki %5.6, (M+2) piki de %0.3 olduğunda bileşiğin formülü C_5H_8O 'dur (Tablo-3).

İzotopik oran, bir bileşikteki sülfür, klor ve brom atomlarının teşhis edilmesi ve sayısının bulunmasında çok kullanılır, çünkü bu atomların (M+2) pikine katkıları oldukça fazladır (Tablo-1). Örneğin, M pikinin %65 i kadar olan bir (M+2) piki, bir molekülde iki klor atomu bulunduğunun bir göstergesidir; %4 dolayındaki bir (M+2) piki de bir atom kükürt olduğunu belirtir. (M+4) ve (M+6) pik yüksekliklerinin incelenmesiyle ise klor ve brom atomlarının beraberce bulunduğu hal teşhis edilir.

Çarpışma Ürünlerinin Pikleri:

İyon-molekül çarpışmasıyla moleküler iyon piklerinden daha büyük kütle numaralı pikler oluşur. Normal örnek basınçlarında bu tip tek önemli reaksiyon, çarpışmayla iyonun bir hidrojen atomunun transferidir; böylece (M+1) piki oluşur. Proton transferi işlemi ikinci-dereceden bir reaksiyondur, ve ürün miktarı reaktant konsantrasyonuna çok fazla bağlıdır. Bu tip bir (M+1) pikinin yüksekliği örnek basıncının artırılmasıyla, diğer piklere göre, çok daha hızlı artar; böylece proton transfer reaksiyonunun varlığı saptanabilir.

Moleküler İyonun Kararlılığı

Uygulanan bir çalışma koşulunda, bir moleküler iyon pikinin şiddeti iyonlaşan taneciğin kararlılığına bağlıdır; taneciğin kollektöre ulaşması ve dedektörde algılanabilmesi için yaşam sürecinin en az 10^{-5} saniye olması gerekir. İyonun kararlılığı yapısına çok bağlıdır; bu nedenle de moleküler iyon piklerinin büyüklüğü önemli farklılıklar gösterir.

π elektron sistemlerinin bulunması moleküler iyonun kararlı olmasını sağlar, çünkü bu durumda bir elektronun verilmesi çok kolaylaşır. Siklik yapılar da büyük ana pikler verirler, bunda bir bağın kopması iki taneciğin oluşmasına yol açmaz.

Çoğunlukla moleküler iyonun kararlılığı aşağıdaki sıraya göre azalır:

Aromatikler > konjuge olefinler > alisiklikler > sülfürler > dallanmamış hidrokarbonlar > merkaptanlar > ketonlar > aminler > esterler > eterler > karboksilik asitler > dallanmış hidrokarbonlar > alkoller.

Bu etkiler Tablo-2'de gösterilmiştir: bazı C10 bileşikleri için moleküler iyon pikinin yüksekliği, spektrumdaki toplam pik yükseklikleri ile kıyaslanmıştır.

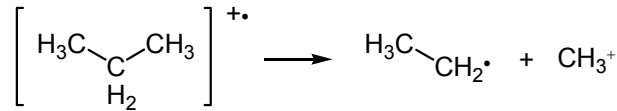
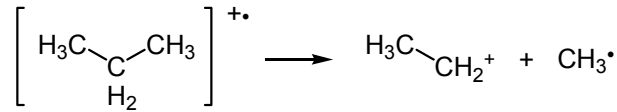
Bir kütle spektrometresi, toplam pik yüksekliklerinin en az %1 i kadar yükseklikte bir ana pik vermelidir; bu sınır bazı cihazlar için %0.1 seviyesine kadar düşebilir. Böylece, bazı alkoller ve dallanmış hidrokarbonlar dışında, moleküler iyonun kütleli ve bundan hareketle de bileşiğin molekül ağırlığı saptanır.

Fragman İyonlar

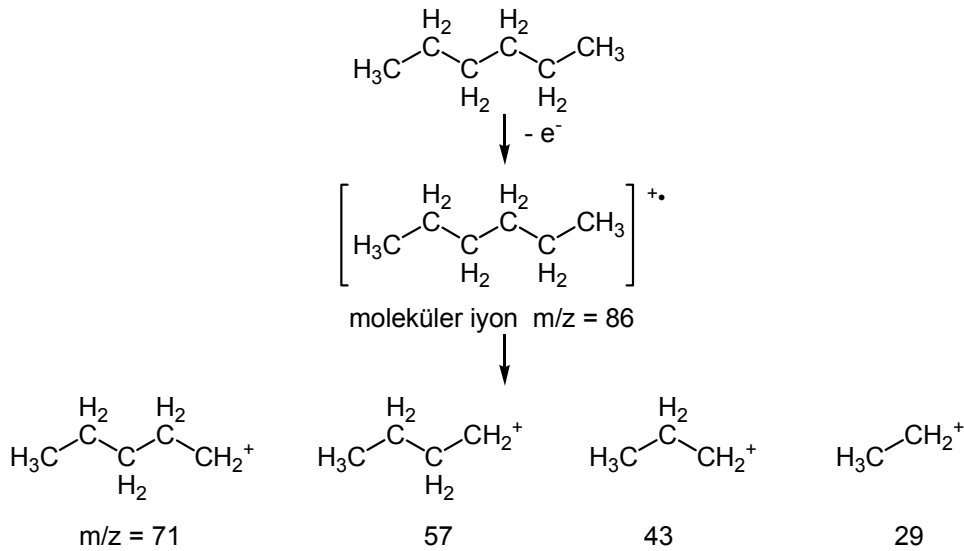
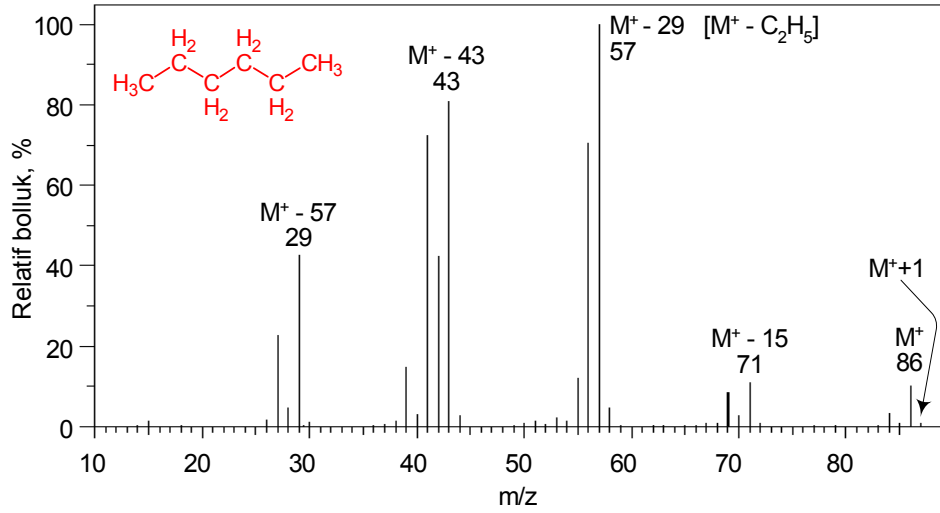
Çoğu zaman molekül, bir valens elektron kaybettiğinde bağlar kırılır, veya meydana gelen moleküler iyon, daha düşük enerjili iyonlara bölünür (fragmanlar). Yüklü iyonların kütleleri fragman iyonlar olarak kaydedilir.

M^+ iyonu, en gevşek bağlı elektronlarından birinin kaybedilmesiyle meydana gelir. Bağlanmamış elektron çiftleri veya π elektronlar bulunuyorsa, elektron impact işlemiyle M^+ 'dan bir elektron kaybedilir.

Sadece C-C ve C-H bağları içeren moleküllerde kayıp elektronun yeri saptanamaz; bu durumda formül köşeli parantez içinde yazılır.



ÖRNEK

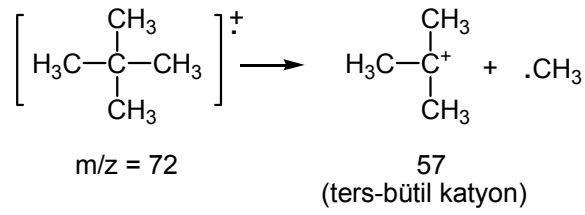
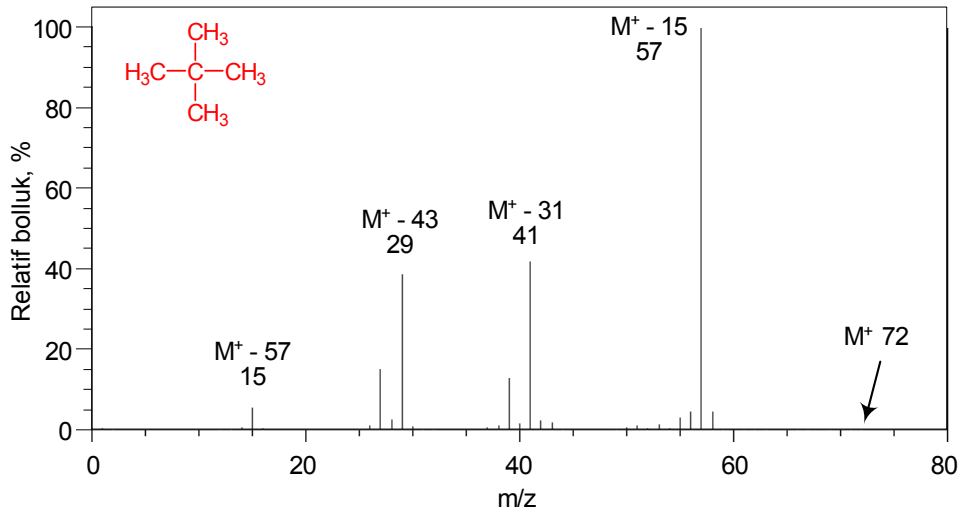
n-Heksan, C₆H₁₄ (86.18)

ÖRNEK

Neopentan (2,2-dimetilpropan) spektrumu

Neopentanin fragmantasyonunda, kırılma bir dallanma noktasında meydana gelir; oluşan, relatif olarak kararlı bir karbokatyondur. Önemli üç karbokatyon vardır, moleküler iyon ($m/z = 72$) saptanamaz.

2,2-Dimetilpropan, C_5H_{12} (72.15)



Nitrojen Kuralı

Molekül ağırlığı tayin edilecek bir bileşiğin olası formülleri "nitrojen kuralı" ile de saptanabilir. Bu kurala göre, molekül ağırlıkları çift sayı olan tüm organik bileşiklerde nitrojen atomu ya yoktur veya çift sayılıdır; molekül ağırlıkları tek sayı olan tüm organik bileşikler ise tek sayılı nitrojen atomu içermelidir. Bir bağın kopmasıyla meydana gelen fragmanlar, sıfır veya çift sayılı nitrojen atomu içeriyorsa tek sayılıdır; tersine, nitrojenler tek sayılı ise fragmanlar çift sayılıdır. Moleküler ve fragman iyonlar, bulunan N atomu sayısına bağlı olarak elektron sayısını belirler.

Bu kural, organik bileşiklerde bulunan elementlerin nitrojen hariç, izotop kütle numaralarının ve değerliklerinin (valans), her ikisinin de çift veya her ikisinin de tek olması gerçeğine dayanır. Nitrojen ise, tek değerlikli ve çift kütleli izotopu olan bir atomdur. Örneğin,

CH₄ için moleküler iyon: m/z= 16

NH₃ için moleküler iyon: m/z= 17

N₂H₄ için moleküler iyon: m/z= 32

Nitrojen kuralı karbon, hidrojen, oksijen, kükürt, halojenler, fosfor, ve bor içeren tüm kovalent yapıllı bileşiklere uygulanabilir.

Çift (1, 2, ..) veya sıfır N içeren iyonlar:

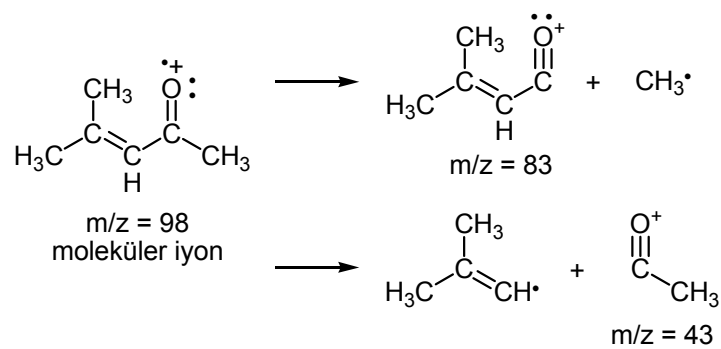
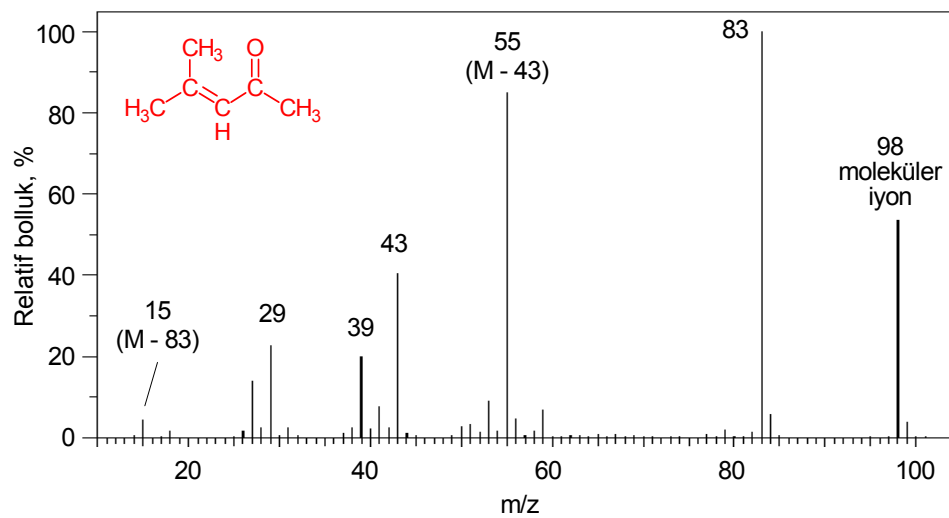
Moleküler iyon	Fragman iyonlar
tek-elektronlu iyonlar	çift-elektronlu iyonlar
çift-sayılı kütle	tek-sayılı kütle

Tek (1, 3, ..) N içeren iyonlar:

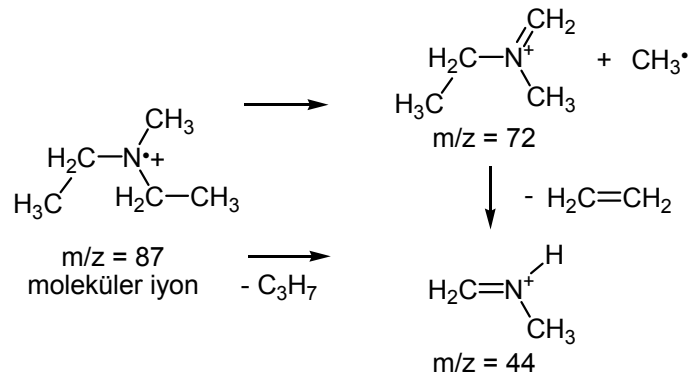
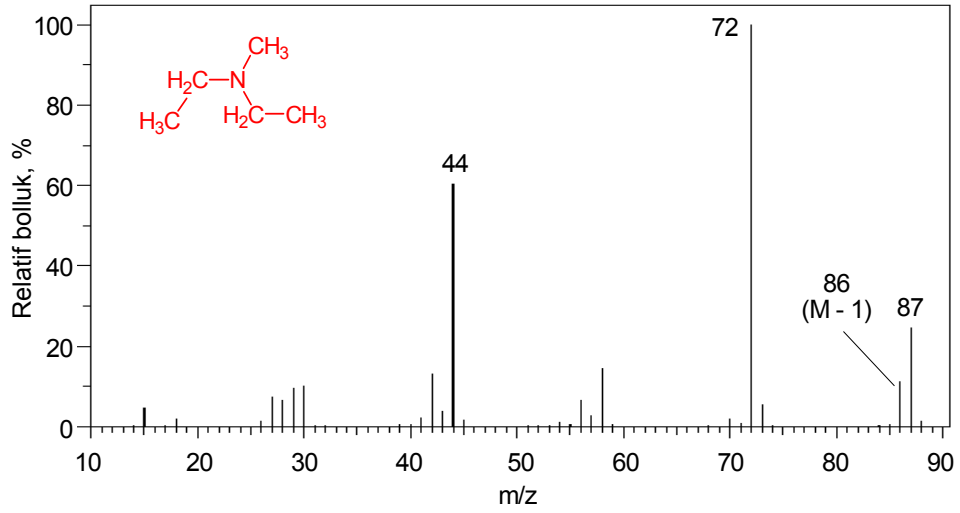
Moleküler İyon	Fragman İyonlar
tek-elektronlu iyonlar	çift-elektronlu iyonlar
tek-sayılı kütle	çift-sayılı kütle

ÖRNEK

4-Metilpent-3-en-2-on (Mesityl oksit), $C_6H_{10}O$ (98.14)



ÖRNEK

N-etil-N-metiletanamin, $C_5H_{13}N$ (87.16)

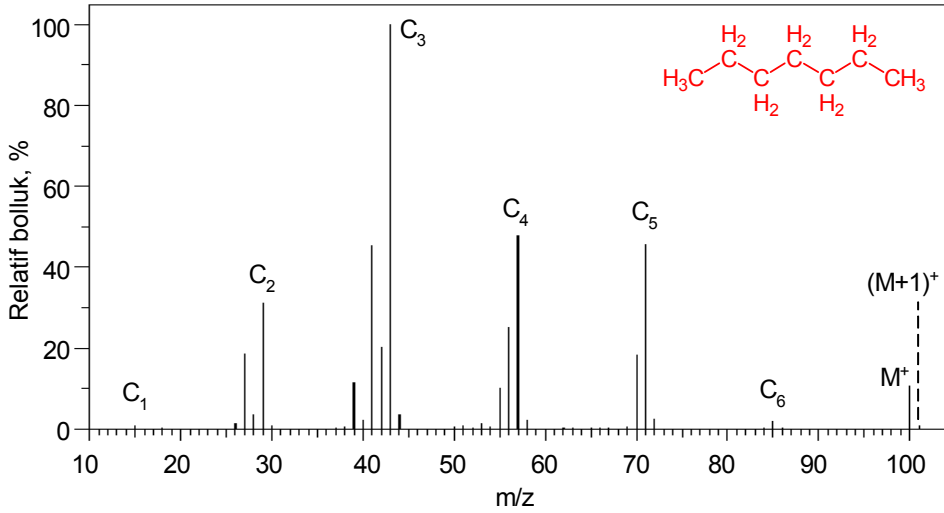
Parçalanma) Şekillerinden Bileşiklerin Tanımlanması

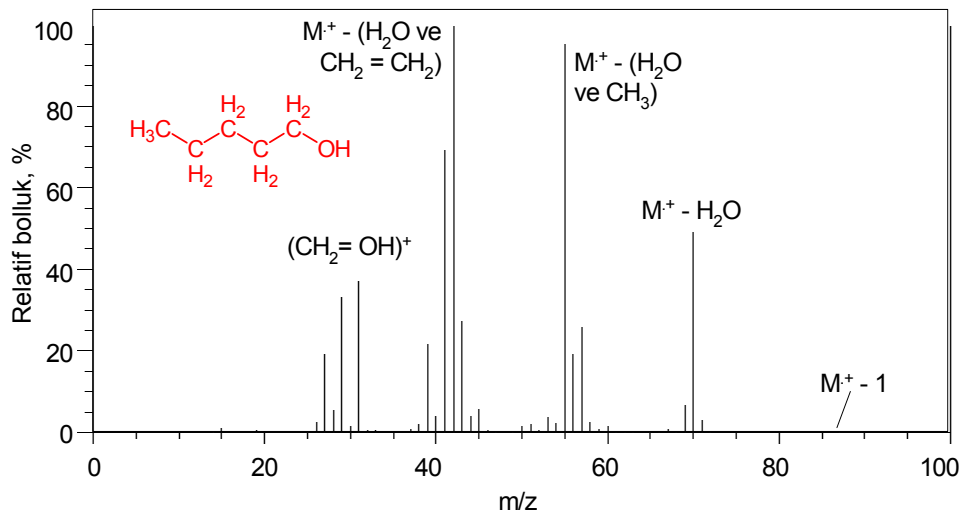
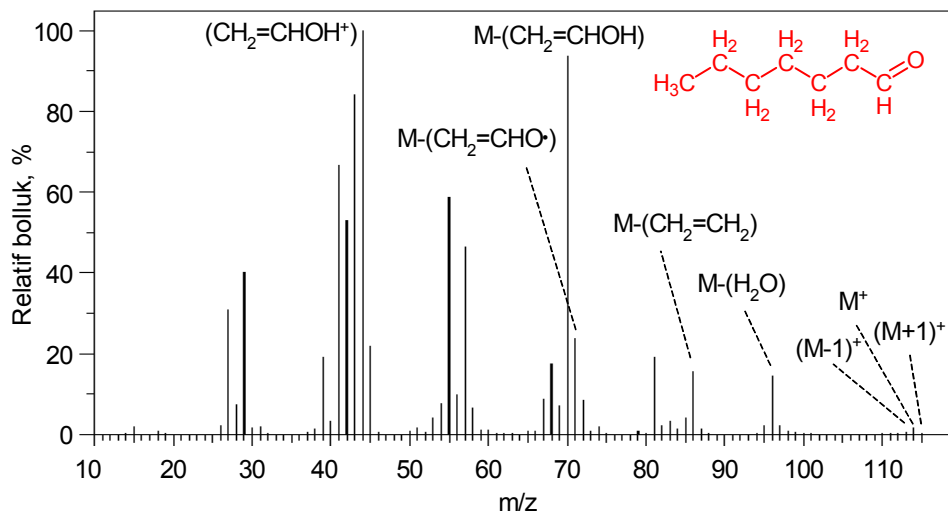
Molekül ağırlığı çift sayılı olan basit moleküllerin parçalanmasıyla kütleleri birbirinden farklı çok sayıda iyon oluşur. Çizilen karmaşık spektrumdan ana molekül veya bileşikteki fonksiyonel gruplar saptanabilir. Saf maddelerin parçalanma ürünleri hatlarının sistematik olarak incelenmesiyle parçalanma mekanizması ve spektrayı tanımlayacak bir seri genel kural çıkarılır. Bir spektrumdaki piklerin tümünün hesaplanması çoğu zaman gerekmez. Bunun yerine parçalanmayı tanımlayan hatlar incelenir.

Örneğin, n-heptan, 1-pentanol ve n-heptanal spektrumları incelendiğinde n-heptan spektrumunun birbirinden 14 kütle birimi kadar uzaklıkta pik salkımları şeklinde olduğu görülür. Böyle bir görünüm, peşpeşe metilen grupları kaybederek parçalanmış düz zincirli parafinleri gösterir. Aynı görünüm, 1-pentanol ve n-heptanalın sol tarafında da vardır. En kararlı hidrokarbon iyonlar üç veya dört karbon atomu içerirler ve bunları tanımlayan pikler de büyük olur.

Alkollerin pikleri ya çok zayıftır veya hiç ana iyon piki bulunmaz, fakat su kaybıyla (M-18)'de kuvvetli bir pik oluşur (1-pentanol). Bir oksijenin yanındaki C – C bağı da kopabilir, primer alkoller böylece oluşan $\text{CH}_2 = \text{OH}^+$ iyonu nedeniyle 31 numaralı kütlede kuvvetli bir pik verirler.

n-Heptan C_7H_{16} (100.2)



1-Pentanol, C₅H₁₂O (88.15)**n-Heptanal, C₇H₁₄O (114.19)**

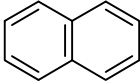
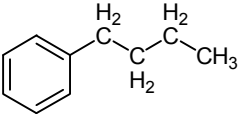
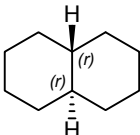
Tablo-1: Bazı Elementlerin İzotoplarının Doğal Miktarları

Element ^(a)	En çok bulunan izotop	En çok bulunan izotopa göre, % diğer izotoplar ^(b)	
Hidrojen	¹ H	² H	0.016
Karbon	¹² C	¹³ C	1.08
Azot	¹⁴ N	¹⁵ N	0.38
Oksijen	¹⁶ O	¹⁷ O	0.04
		¹⁸ O	0.20
Kükürt	³² S	³³ S	0.78
		³⁴ S	4.40
Klor	³⁵ Cl	³⁷ Cl	32.5
Brom	⁷⁹ Br	⁸¹ Br	98.0

(a) Fluor (¹⁹F), fosfor (³¹P) ve iyot (¹²⁷I) 'un doğal izotopları yoktur

(b) Sayısal değerler en çok bulunan izotopun her 100 atomuna karşılık bulunan diğer izotopik atomların ortalama sayısını gösterir; örneğin, her 100 ¹²C atomuna karşılık ortalama 1.08 tane ¹³C atomu vardır

Tablo-2: Yapıya Göre Moleküler İyondaki Değişiklikler

Bileşik	Formül	Relatif çokluk, %
naftalin		44.3
n-bütılbenzen		8.3
trans-dekalin		8.2
diamil sülfür	$(C_5H_{11})_2S$	3.7
n-dekan	$C_{10}H_{22}$	1.41
diamilamin	$(C_5H_{11})_2NH$	1.14
metil nonat	$C_9H_{17}COOCH_3$	1.10
diamil eter	$(C_5H_{11})_2O$	0.33
3,3,5-trimetilheptan	$C_{10}H_{22}$	0.007
n-dekanol	$C_{10}H_{21}OH$	0.002

Tablo-3: Bazı C, H, O ve N Bileşiklerinin İzotopik Miktarları^(a)

M = 83			M = 84		
	M + 1	M + 2		M + 1	M + 2
C ₂ HN ₃ O	3.36	0.24	C ₂ H ₂ N ₃ O	3.38	0.24
C ₂ H ₃ N ₄	3.74	0.06	C ₂ H ₄ N ₄	3.75	0.06
C ₃ HNO ₂	3.72	0.45	C ₃ H ₂ NO ₂	3.73	0.45
C ₃ H ₃ N ₂ O	4.09	0.27	C ₃ H ₄ N ₂ O	4.11	0.27
C ₃ H ₅ N ₃	4.47	0.08	C ₃ H ₆ N ₃	4.48	0.81
C ₄ H ₃ O ₂	4.45	0.48	C ₄ H ₄ O ₂	4.47	0.48
C ₄ H ₅ NO	4.82	0.29	C ₄ H ₆ NO	4.84	0.29
C ₄ H ₇ N ₂	5.20	0.11	C ₄ H ₈ N ₂	5.21	0.11
C ₅ H ₇ O	5.55	0.33	C ₅ H ₈ O	5.57	0.33
C ₅ H ₉ N	5.93	0.15	C ₅ H ₁₀ N	5.95	0.15
C ₆ H ₁₁	6.66	0.19	C ₈ H ₁₂	6.68	0.19

(a) Veriler M pik yüksekliklerinin % 'leri olarak verilmiştir

Kütle Spektrometrenin Kantitatif Uygulamaları

Kütle spektrometresi benzer bileşikler içeren karışımların kantitatif analizinde kullanılan güçlü bir cihazdır. Daha önce de değinildiği gibi, ilk ticari kütle spektrometresi, petrol endüstrisinde uçucu hidrokarbon örneklerindeki bileşiklerin tayininde kullanılmak üzere 1940 yıllarında üretilmiş ve yaklaşık on yıl içinde yöntem çok sayıda diğer uçucu bileşiklerin analizinde de başarıyla kullanılmaya başlanmıştır. Şimdiki zamanda ise kütle spektroskopisi uçuculuğu düşük organik ve inorganik pek çok maddenin analizinde kullanılmaktadır.

Organik Karışımların Kantitatif Analizi

Başarılı bir kütle spektrometrik analiz için temel gereksinimler 4 maddede toplanabilir:

- Her bileşiğin diğer piklerden çok iyi ayrılmış en az bir piki bulunmalıdır;
- bir pike her bir bileşiğin katkısı doğrusal olmalıdır;
- hassasiyet (iyon akımı/kısmı basınç) %1 (relatif olarak) tekrarlanabilirlik sınırına girmelidir;
- kalibrasyon için uygun standartlar bulunabilmelidir.

Kalibrasyon

Kantitatif kütle spektrometresi standartlarla yapılan deneysel kalibrasyona dayanır. Uygun koşullar altında, kütle pik yükseklikleri bileşiklerin kısmi basınçları ile doğru orantılıdır. Kompleks karışımlarda, karışımdaki her bir maddeye ait bir kütle piki alınması çok az rastlanan bir durumdur; spektra verilerinin çözümlenmesi için aşağıdaki bir seri denklemin çözülmesi gerekir.

$$i_{11}p_1 + i_{12}p_2 + \dots + i_{1n} p_n = I_1$$

$$i_{21}p_1 + i_{22} p_2 + \dots + i_{2n} p_n = I_2$$

$$--- \quad --- \quad --- \quad --- \quad ---$$

$$--- \quad --- \quad --- \quad --- \quad ---$$

$$i_{m1} p_1 + i_{m2} p_2 + \dots + i_{mn} p_n = I_m$$

I_m , karışımın spektrumunda m kütlesindeki ölçülen iyon akımı, ve i_{mn} 'de n bileşiğinin m kütlesindeki iyon akımıdır. n bileşiğinin karışımdaki kısmi basıncı p_n dir. Her bileşiğin i_{mn} değeri, kısmi basıncı (p_n) bilinen bir standartla kalibrasyon yapılarak bulunur. Bir karışım için ölçülen iyon akımlarının denklemlerde yerine konulmasıyla örnekteki her bileşiğin kısmi basıncı bulunur.

Duyarlılık ve doğruluk

Kantitatif kütle spektral ölçmelerin duyarlılığı ölçülen değere göre %2-5 aralığında değişebilir. Doğruluk, analiz edilen karışımın karmaşıklığına ve karışımdaki bileşiklerin yapılarına bağlı olarak önemli derecelerde değişir. 5-10 bileşiğin bulunduğu gaz hidrokarbon karışımlarında mutlak hata 0.2-0.8 mol arasındadır.

Bileşik Analizleri

Kütle spektrometresinin kantitatif uygulama alanı, özet bir bilgi verilmesini zorlaştıracak kadar geniştir. Melpolder ve Brocun tarafından hazırlanan tipik uygulamalar listesinde, yöntemin çok yönlü olduğu açıkça görülür. Örneğin, ısıtılmadan analiz edilebilen karışımlar listesinde tabii gaz, C_4-C_5 hidrokarbonlar; C_6-C_8 doymuş hidrokarbonlar; C_1-C_5 alkoller, aldehitler, ve ketonlar; C_1-C_4 klorürler ve iyodürler; fluorokarbonlar; tiyofenler; atmosferik kirler; eksoz gazları; ve diğer pekçok madde bulunur. Yüksek sıcaklıklar kullanıldığında listede $C_{16} -C_{27}$ alkoller, aromatik asitler ve esterler, steroidler, fluorlu polifeniller, alifatik amidler, halojenli aromatik türevler, ve aromatik nitriller için başarılı analitik yöntemler verilmiştir.

Kütle spektrometresi yüksek-molekül-ağırlıklı polimerik maddelerin analizinde ve tanımlanmasında da kullanılır. Burada, örnek önce piroliz edilir (ısıyla bozundurulur) ve uçucu ürünler spektrometreye gönderilir. Veya, ısıtma doğrudan giriş sisteminin probu üzerinde yapılır. Bazı polimerler önemli tek bir tür tanecik verir; örneğin, tabii kauçuktan izopren, polistirenden stiren, polietilenden etilen, ve Kel-F den $CF_2 = C F Cl$ oluşur. Diğer polimerler, piroliz sıcaklığına bağlı olarak iki veya üç ürün verirler. Sıcaklığın etkisini inceleyen çalışmalardan, yaklaşık molekül ağırlığı dağılımı ve çeşitli bağların kararlılıkları ile ilgili bilgiler edinilebilir.

Bileşik Tipinin Tayini

Petrol ürünlerinin kantitatif analizinde karmaşık yapıları nedeniyle, çoğunlukla, örneğin içerdiği her bir bileşik yerine, bileşik "tipleri" nin analizi tercih edilir. Kütle spektrometresi bu tip analizler için uygun bir cihazdır. Örneğin, parafinik hidrokar-

bonlar 43, 57, 71, 85, ve 99 kütlelerde kuvvetli pikler vermezler. Sikloparafınler ve mono-olefinlerin ise 41, 55, 69, 83, ve 97 kütle numaralarında özel kuvvetli pikleri bulunur. 67, 68, 81, 82, 95, ve 96 kütle grubundaki pikler de sikloolefinler, diolefinler, ve asetilenlere özgüdür. Alkilbenzenler ise 77, 78, 79, 91, 92, 105, 106, 119, 120, 133, ve 134'de pikler verirler. Bir grubun pik yüksekliklerinin matematiksel birleşimi, her bir hidrokarbon tipinin konsantrasyonunu değerlendirmede kullanılan analitik bir parametredir. Tip analizleri benzinler, gaz yağları, yağlama yağları, asfaltlar, ve parafınler, olefinler, alkoller, ve ketonlar karışımlarının özellikleri tanımlamada kullanılmaktadır.

İnorganik Eser Kalıntı Analizleri

Kıvılcım kaynağının (1.3.3.) geliştirilmesiyle kütle spektrometrenin inorganik katı maddelere uygulanması da sağlanmıştır. Bu tekniğin metaller, alaşımlar, süper iletkenler ve minerallerdeki eser kalıntı elementlerin analizinde önemli bir yeri vardır.

Kıvılcım kaynaklı kütle spektrometrenin kendine özgü avantajları vardır. Duyarlılığı çok yüksektir, milyarda bir kısım (ppb) a kadar yarı kantitatif analizlerde kullanılabilir. İkinci önemli avantajı, spektrumunun basitliğidir; spektrumda tek bir kuvvetli pik ve birkaç zayıf hat bulunur; zayıf hatlar çok yüklü iyonlarda görülür. Üçüncü avantaj, çeşitli elementlerin hat şiddetlerinin kabaca eşit olmasıdır (2-3 fakörü kadar değişir).

Kıvılcım kaynaklı kütle spektrometrenin en önemli dezavantajı kaynağın düzensizleşebilmesi ve ölçümlerin tekrarlanabilirliğinin bozulmasıdır. İyon akımlarının zamanla büyük dalgalanmalar göstermesi nedeniyle ölçmelerin integratör bir dedektörle yapılması gerekir; bu amaçla, çoğunlukla, fotoğrafik algılama kullanılır.

Kıvılcım kaynağının ikinci dezavantajı kinetik enerjileri farklı tanecikler üretilmesidir. Bu da, pahalı çift-odaklamalı spektrometreler kullanılmasını gerektirir.

Duyarlılık , Doğruluk , ve Hassasiyet

Kıvılcım kaynaklı kütle spektrometresi, ideal koşullarda, milyarda birkaç kısma kadar konsantrasyonlara duyarlıdır. Çok az durumlarda duyarlılık bu değerlerin bir veya ikinci kuvveti kadar büyük olur.

Kıvılcım kaynaklı kütle spektrometrede yapılan kantitatif ölçmeler, fotoğraf levhasının kararına derecesinin bir mikrodensiyometre ile ölçülmesine dayanır; uygun

standartların bulunduğu hallerde belirsizlik, ölçülen değerin %10-30 u arasında değişir. Standart örneklerin hassasiyetine göre hata seviyesi daha yüksek olabilir.

İzotop Miktarı Ölçümü

Kütle spektrometresi başlangıçta izotopik miktarların ölçülmesi amacıyla geliştirilmiştir, ve bu alanda çok önemli veriler toplanmıştır. Çeşitli izotopların miktarları ile ilgili veriler şimdi çeşitli amaçlarla kullanılabilir. Diğer önemli uygulamalar arasında izotopik seyreltme analizleri, izotoplarla izleme çalışmaları, ve kayalar ve minerallerin izotopik oran ölçümleri ile yaşlarının saptanması sayılabilir. Kütle spektrometresi izotop tayinine ^{13}C , ^{17}O , ^{18}O , ^{15}N , ^{34}S , ve radyoaktif olmayan taneciklere uygulanmasında da olanak verir.

Yararlanılan Kaynaklar

Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981

http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx