

## KÜTLE SPEKTROMETRİSİ

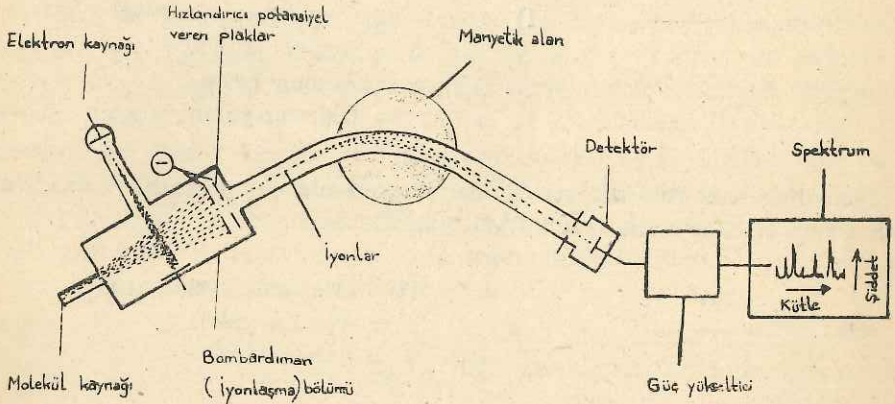
Dr. Feyyaz ONUR

A.Ü. Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Kürsüsü

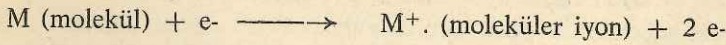
Kütle spektrometrisi, organik moleküllerin hem molekül kütlelerinin hem de yapılarının aydınlatılmasında kullanılan bir yöntemdir.

İlk kez 1900 senelerinde kullanılmaya başlanan bu yöntemin ilkesi : molekülleri elektron bombardımanına tabi tuarak onları parçalamak ve sonuçta meydana gelen parçacıkların tanınmalarından hareketle ana molekülün yapısının ve molekül kütlesinin tayin edilmesidir.

Yöntem, kütle spektrometresi denilen cihazla uygulanır. Cihazın çok karmaşık olan yapısı ve yöntemin işleyişi şu şekilde özetlenebilir :

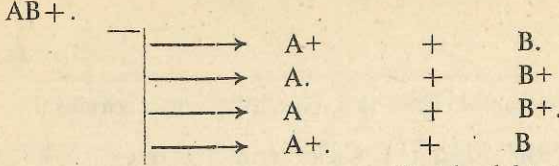


Gaz fazına geçirilmiş olan moleküller öncelikle iç basıncı  $10^{-4}$  —  $10^{-6}$  Torr (mm Hg) olan bombardıman (iyonlaşma) bölümüne sokulur. Giren moleküller 70 eV luk bir enerji ile elektron bombardımanına tabi tutulur. Bombardıman sonucunda öncelikle molekülden bir elektron ayrılarak «moleküler iyon» meydana gelir :



Daha sonra moleküler iyon ( $10^{-5}$  sn lik ömrü vardır), atomları arasındaki bağlardan zayıflığı oranında parçalanır ve iyonlar meydana gelir.

Örneğin, AB gibi iki atomlu bir molekül :



(.) tek elektronları göstermektedir

ile şematize edilecek biçimlerde parçalanır. Kütle spektrometresinde değerlendirilen iyonlar yalnızca pozitif yüklü olanlardır. Oluşan pozitif yüklü iyonlara hızlandırıcı bir potansiyel uygulanarak hareket yönüne dik bir elektriksel bir alandan geçmeleri sağlanır. Sonucunda iyonlar dairesel bir yol izlerler. İyonlara etkiyen kuvvete merkezkaç kuvveti karşı koyar :

$$eV = \frac{mv^2}{r} \quad (1)$$

$e =$  İyonun yükü  
 $V =$  Uygulanan potansiyel  
 $m =$  İyonun kütlesi  
 $v =$  İyonun hızı  
 $r =$  Dairesel yolun yarıçapı

İyonlar dairesel yolu izlerken bir de manyetik alandan geçirilirler. Yine manyetik alanın etkisine merkezkaç kuvveti karşı koyar :

$$Hev = \frac{mv^2}{r}$$

$H =$  Manyetik alanın şiddeti  
 $e =$  İyonun yükü  
 $v =$  İyonun hızı

eşitlikte (1) ifadesi yerine konulacak olursa :

$$r = \frac{1}{H} \cdot 2V \frac{m}{e} \quad \text{elde edilir.}$$

Görüldüğü gibi; cihazda H ve V yi ayarlamak elimizde olduğuna göre, iyonlar m/e oranlarına göre değişik yarıçaplı yollar kateder (e) genellikle 1 olduğu için esas rol oynayan (m) dir). Genellikle manyetik alan şiddeti değiştirilerek, dairesel yolu geçebilen değişik iyonların detektöre varması sağlanır. Detektöre ulaşan her iyon orada bir elektrik akımı doğmasına neden olur. Sonra bir kaydedici yardımı ile bu elektrik sinyalleri kağıt üzerine işaretlenerek «kütle spektrumu» denilen pik dizisi elde edilir.

### İzotop pikleri :

Bilindiği gibi atomların izotopları vardır :

	İzotopu		Bir atom gram içerisinde bulunan izotop atom yüzdesi
Hidrojen	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	% 0,016
Karbon	C <sup>12</sup>	C <sup>13</sup>	% 1,08
Azot	N <sup>14</sup>	N <sup>15</sup>	% 0,38
Kükürt	S <sup>32</sup>	S <sup>33</sup>	% 0,78
		S <sup>34</sup>	% 4,40
Oksijen	O <sup>16</sup>	O <sup>17</sup>	% 0,04
		O <sup>18</sup>	% 0,20 gibi.

Bu tip atomları içeren moleküller parçalandıklarında moleküler iyon pikleri yanında, yüzdeleri oranında  $M + 1$  ve  $M + 2$  (örneğin S<sup>33</sup> için  $32 + 1 = 33$  piki gibi) piklerini de verirler. Ve bu özellik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında büyük kolaylık sağlar.

### Kütle spektrumunun değerlendirilmesi :

En basit bir molekülün spektrumunda bile çok sayıda pik vardır. Bunlar moleküler iyon piki ile iyonların pikleridir. En büyük pik «baz pik» adını alır, diğerleri bu pike oranla yüzde olarak ifade edilir. Moleküler iyon (molekülün kütlelerini gösterir) tanınması; ya kendisini ya da parçalanması ile elde edilen karakteristik iyonların piklerinin (örneğin, molekülden su kaybı ile oluşan M-18 piki) yardımı ile yapılır. Elde edilen, molekülün tüm kütleleridir. Yapının açıklığa kavuşturulmasında ise «Benon» cetvellerine başvurulur. Bu cetveller her kütledeki değişik yapı kombinasyonlarını gösterir. Örneğin molekül kütlesi 83 olan bir molekül için verilen yapılar tabloda gösterilmiştir :

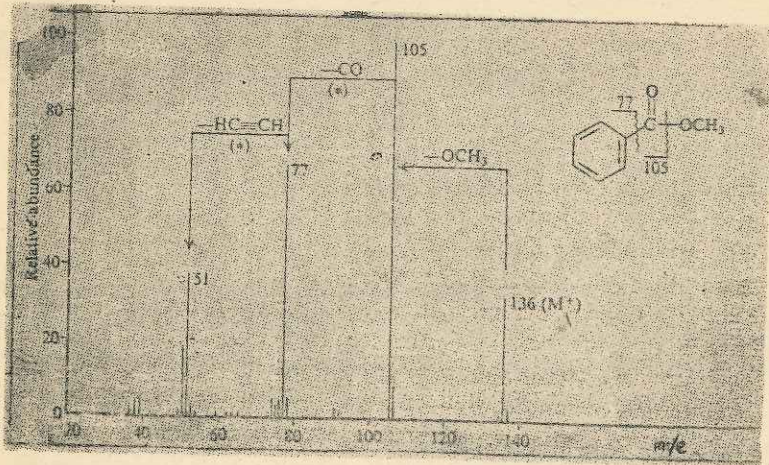
#### Tablo :

M = 83	%	%
	M + 1	M + 2
C <sub>2</sub> HN <sub>3</sub> O	3.36	0.24
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.74	0.06
C <sub>3</sub> HNO <sub>2</sub>	3.72	0.45
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	4.09	0.27
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	4.47	0.08
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4.45	0.48
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO	4.82	0.29
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	5.20	0.11
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O	5.55	0.33
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	5.93	0.15
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	6.66	0.19

Tablodan, izotop piklerinin yüksekliği, azot kuralı ve kütle spektrumundaki karakteristik iyon pikleri gibi diğer bazı özellikler yardımı ile molekülün hangi yapıya sahip olduğu bulunur.

Yapı aydınlatılması yukarıda özetlendiği kadar basit değildir. Bu nedenle günümüzde, kütle spektrumlarının değerlendirilmesinde bilgisayarlar kullanılmaktadır. Dolayısıyla, tahmin edileceği gibi hem cihaz hem de analiz epeyce yüksek maliyete sahiptir.

Kütle spektrometrisi günümüzde ayrıca, miktar tayinlerinde de, özellikle petrol sanayi'inde, uçucu hidrokarbonların miktar tayininde kullanılmaktadır.



Metil benzoat'ın  
kütle spektrumu

### KAYNAKLAR

- 1 — «Spectroscopic Methods»  
WILLIAMS H.D. and IAN FLEMING M.A.  
Mc Graw-Hill, 2nd ed. London.
- 2 — «Principles of Instrumental Analysis»  
A. SKOOG A. D. and WEST M.D.  
Holt Rinehart Winston Inc., New York
- 3 — «Spectrometric Identification of Organic Compounds»  
SILVERSTEIN M.R. and BASSLER C.G.  
John Wiley and Sons, Inc., 2nd ed. New York.