

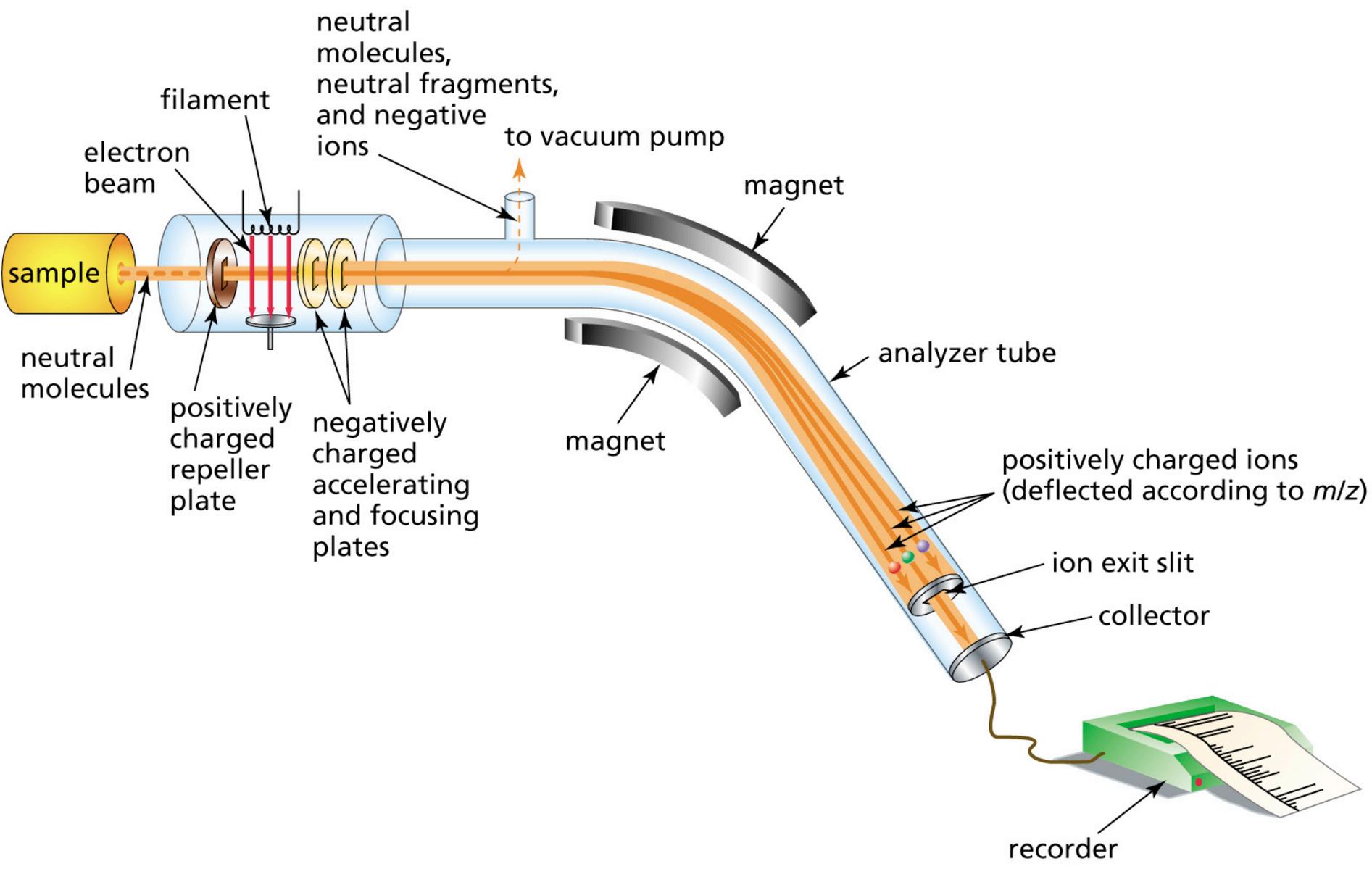
ESPECTROMETRIA DE MASAS

Utilizando la espectrometría de masas (EM) podemos conocer la masa de una molécula. Además podemos obtener información sobre esa misma molécula utilizando una muestra mínima.

Aunque las denominaciones espectroscopía y espectrometría parecen iguales no lo son. En la espectroscopía medimos la energía que absorbe o emite nuestro compuesto. En ME en cambio utilizamos electrones (en otros casos otras partículas para transportan energía) para incidir sobre la muestra. La energía que le comunicamos es superior a la necesaria para romper los enlaces. La molécula se fragmenta y podemos determinar la masa de cada fragmento. Esas fracturas no se producen al azar, siempre se fragmentan por los enlaces más débiles y eso nos permite tener información estructural.

Espectrómetro de masas

En un espectrómetro de masas los iones se generan en una cámara de alto vacío, a continuación se separan en función de la masa y se determina la abundancia relativa. Finalmente se imprime un gráfico donde en función de la relación masa/carga y la cantidad de iones se indica su porcentaje. Hay diferentes maneras de romper las moléculas y clasificar los iones y según estas hay modelos diferentes de aparatos en el mercado. Nosotros analizaremos los modelos más comunes que se basan en el *impacto electrónico* para generar iones y en la *curvatura de trayectoria mediante campos magnéticos* para separar las masas.



sample

neutral molecules

filament

electron beam

positively charged repeller plate

neutral molecules, neutral fragments, and negative ions

negatively charged accelerating and focusing plates

to vacuum pump

magnet

magnet

analyzer tube

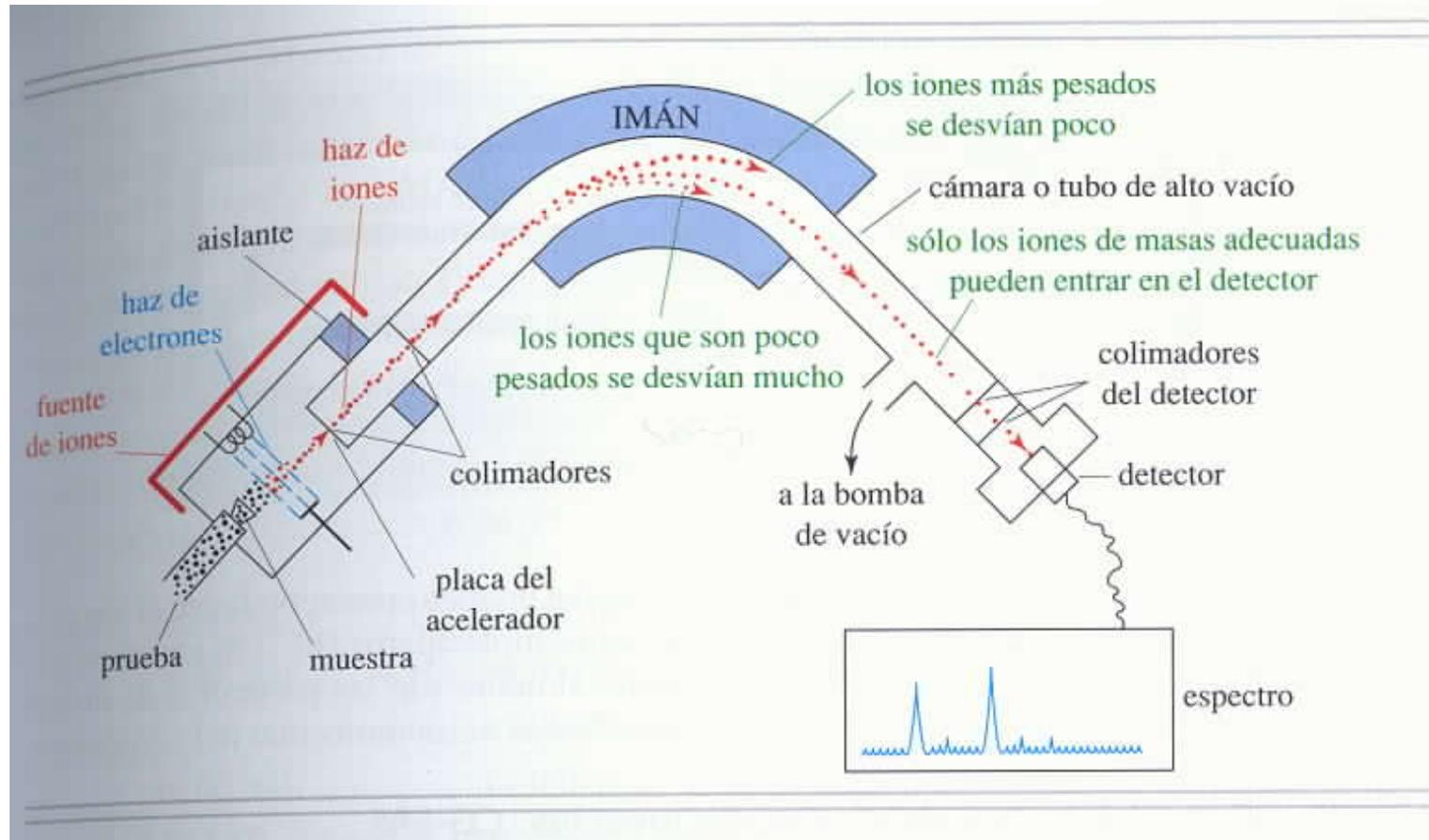
positively charged ions (deflected according to m/z)

ion exit slit

collector

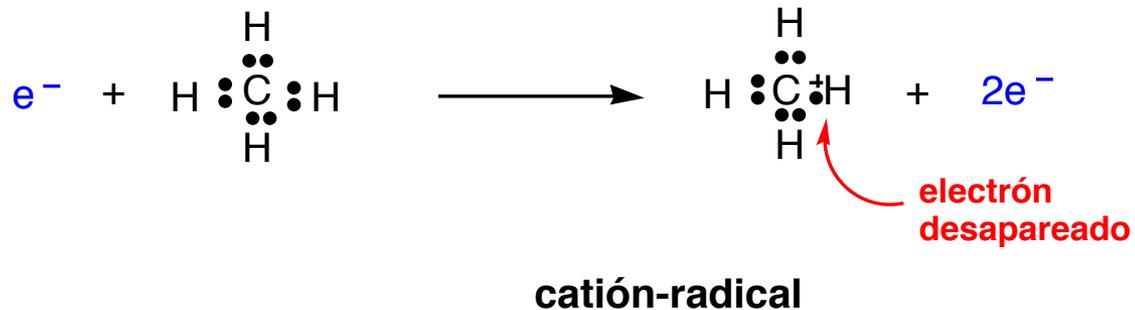
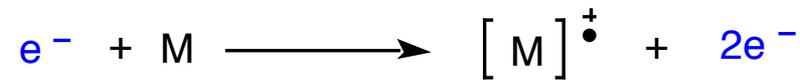
recorder

Esquema de un Espectrómetro de Masas



Ionización mediante impacto electrónico

Nuestra muestra impacta con electrones de alta energía en la cámara de ionización. Cuando uno de esos electrones impacta con una molécula, esta puede ionizarse liberando un electrón.



Separación de iones con distintas masas

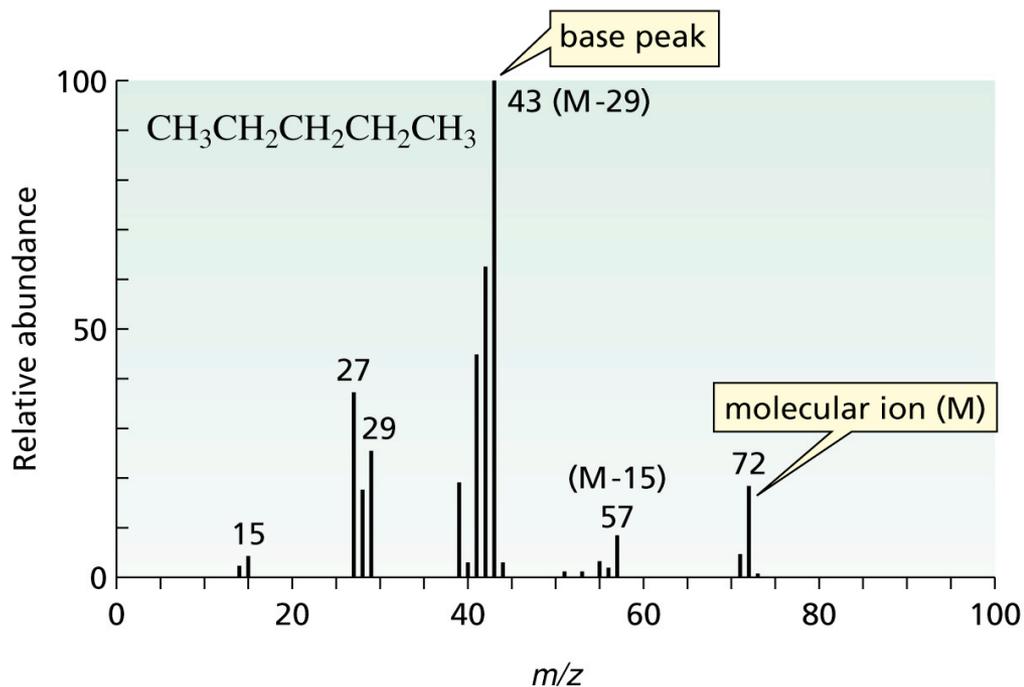
Una vez fragmentada la molécula tenemos que separar los iones generados y después detectarlos. La mayoría de los Espectrómetros de masas lo realizan mediante un campo magnético.

Una vez obtenidos los iones hay que acelerarlos, para que circulen por el sistema. Primero hay que seleccionar si deseamos acelerar los iones positivos o los negativos, normalmente se seleccionan los positivos, pues son más fáciles de manipular. Posteriormente los aceleramos mediante unas placas agujereadas. El flujo de iones se pasa por una cámara y ahí se encuentra un imán curvado entre cuyos polos pasan los iones. En el interior sufre dos interacciones, una relacionada con la energía cinética y por tanto con la masa y otra la influencia del campo magnético.

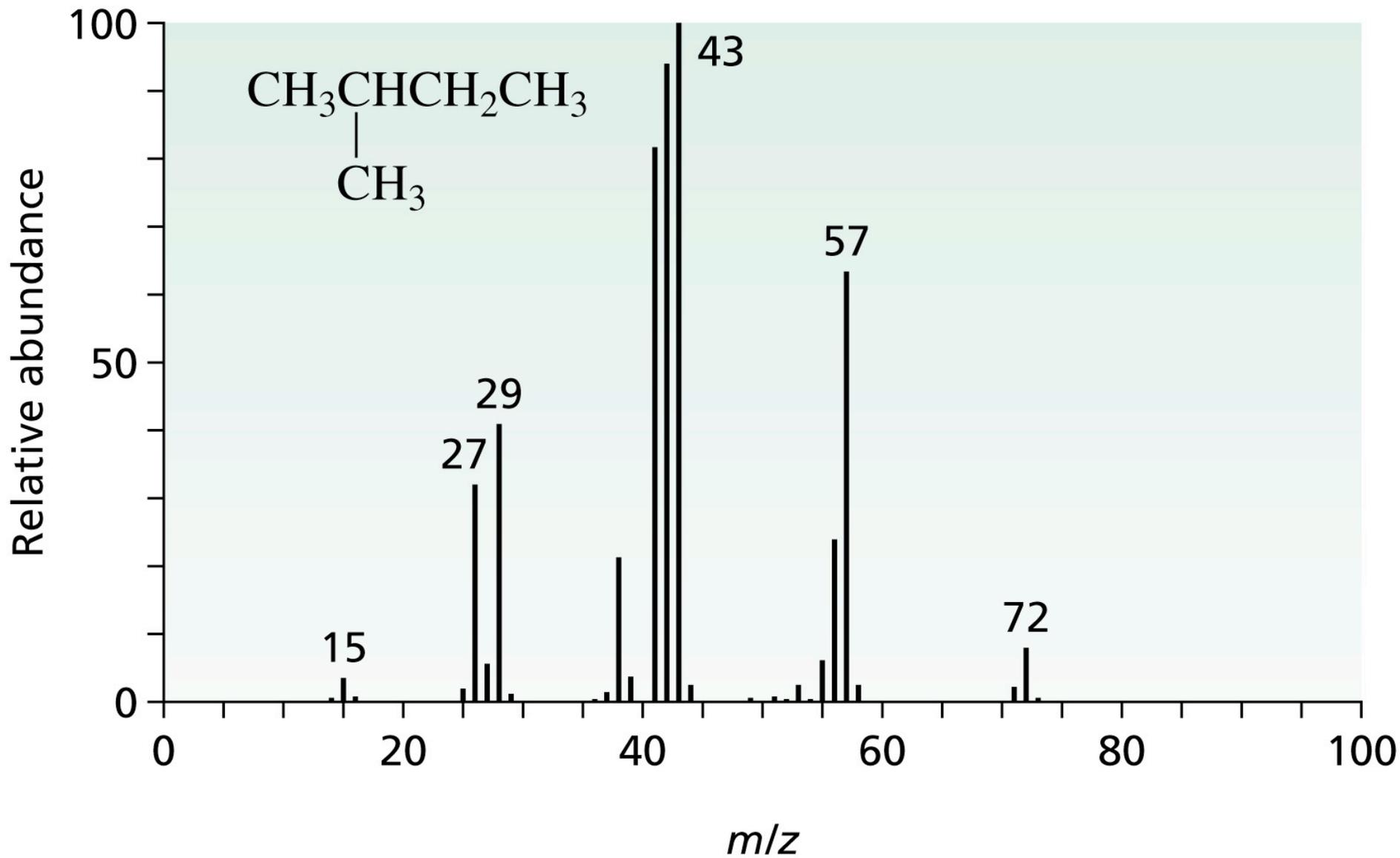
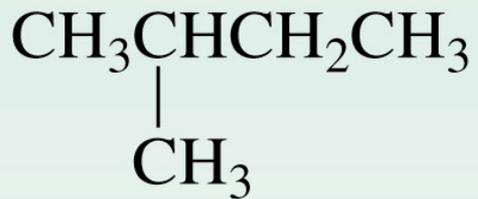
La trayectoria es curva y por una parte le impulsa la relación carga/masa (m/z) y por la otra el campo magnético. Como el campo es constante y la carga iónica suele ser de +1 la curvatura de la trayectoria está directamente relacionada con la masa.

Espectro de Masas

Los *Espectros de Masas* pueden registrarse en forma de gráfico o de tabla. Las Masas pueden ser exactas o aproximadas, en función de la precisión del equipo. El numero que aparece próximo a cada pico indica la masa del pico y a la izquierda podemos ver la abundancia relativa, al más abundante se le denomina **pico base** y corresponde al ión más estable.



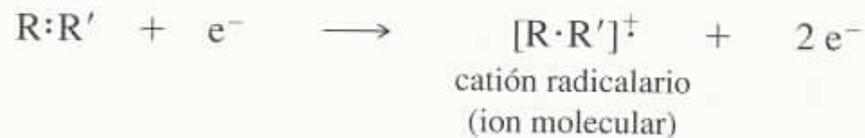
m/z	Relative abundance
73	0.52
72	18.56
71	4.32
57	11.20
43	100.00
42	55.27
41	37.93
39	12.44
29	26.65
28	17.75
27	31.22
15	4.22
14	2.56



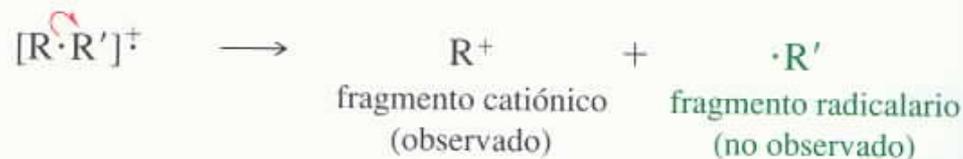
Modelos de fragmentación molecular

Además de la masa molecular el espectro nos da información sobre el compuesto. Las energías empleadas rondan los 70 eV (1610 kcal/mol o 6740 kJ/mol). Tras el impacto con los e^- de alta energía aparece un ión radical, tras lo cual se rompe un enlace y aparecen dos especies una catiónica y otra radicalaria. Se puede determinar la masa del catión, pero no la del radical ya que carece de carga formal. Podemos hacernos una idea de su naturaleza mediante la diferencia de masa entre molécula y catión.

Ionización



Fragmentación



Utilización de la masa de isótopos pesados

La mayoría de elementos están compuestos de varios isótopos. Esos isótopos se pueden detectar mediante EM y en función de su porcentaje pueden aparecer pequeños picos en el espectro. Esos picos aparecen por encima de la masa molecular M^+ . Esos picos aparecen por encima de la masa molecular, si tienen una unidad más se denominan **M+1** si tienen dos unidades **M+2**, etc.

Elemento	M+	M+1	M+2
hidrógeno	^1H 100%		
carbono	^{12}C 98.9%	^{13}C 1.1%	
nitrógeno	^{14}N 99.6%	^{15}N 0.4%	
oxígeno	^{16}O 99.8%		^{18}O 0.2%
azufre	^{32}S 95.0%	^{33}S 0.8%	
cloro	^{35}Cl 75.5%		^{37}Cl 24.5%
bromo	^{79}Br 50.5%		^{81}Br 49.5%
yodo	^{127}I 100%		

Elementos que podemos determinar mediante Espectrometría de Masas

Br	M+2 y casi del tamaño de M ⁺
Cl	M+2 y de 1/3 de M ⁺
I	I ⁺ 127; aparece un fragmento de M ⁺ - 127
N	M ⁺ impar
S	M+2 mayor que M ⁺ en un 4%

