

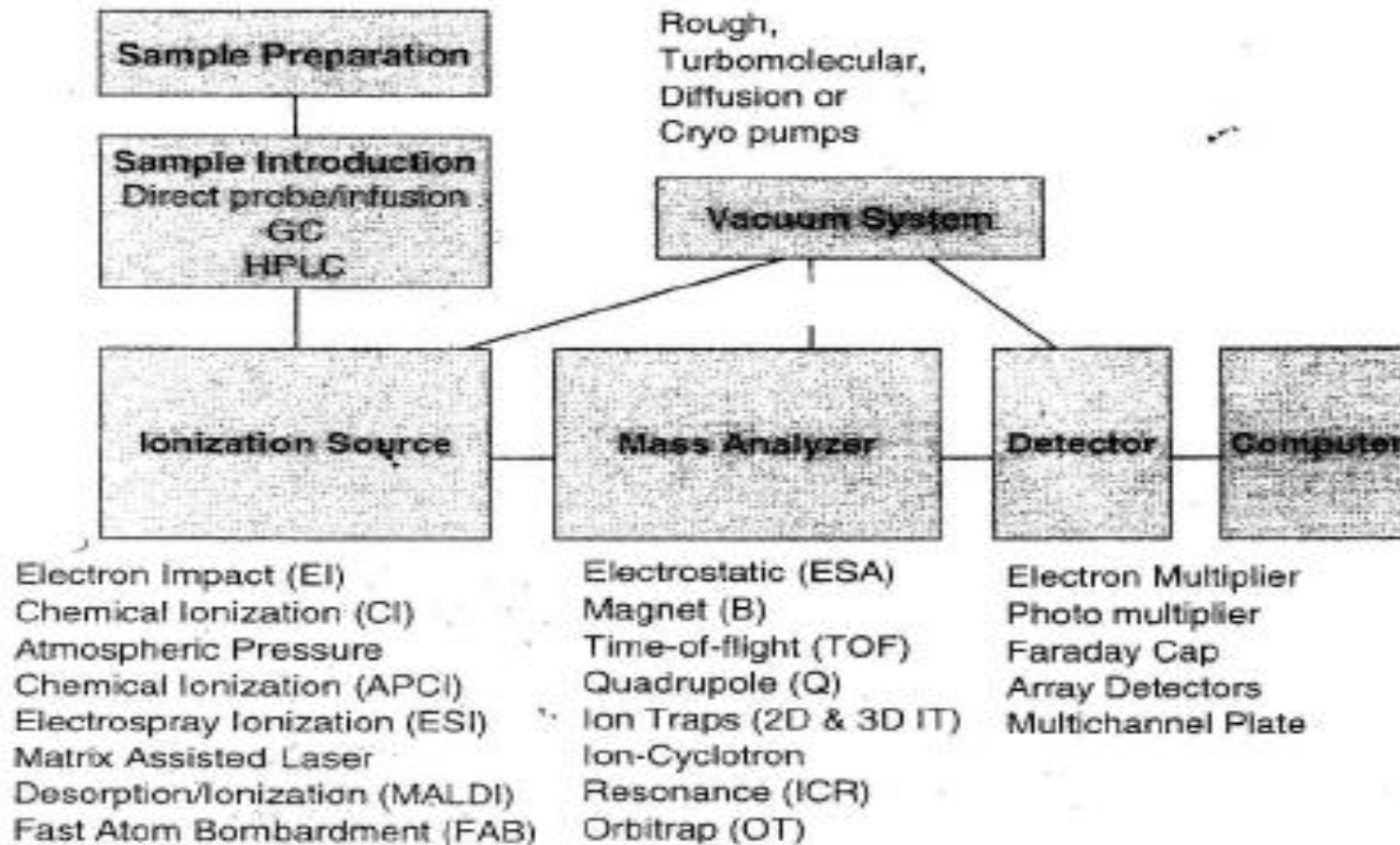
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΜΑΖΑΣ

- **Spectroscopic Identification of Organic Compounds, R. M. Silverstein & G. C. Bassler, John Wiley & Sons, 1967, New York.**
- **Introduction to Organic Spectroscopy, J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, R. G. Cooks, Macmillan Publishing Company, New York.**
- **Interpretation of Mass Spectra, F. W. McLafferty, F. Turecek, University Science Books, Mill Valley, California.**
- **Medical Application of Mass Spectrometry, K. Vekey, A. Telekes, A. Vertes, 2008, Elsevier B. V., Amsterdam.**
- **Introduction to Spectroscopy, Pavia, Lampman, Kriz, 2001, Thomson Learning Inc.**
- **Handbook of GC/MS, Fundamentals and Applications, H.-J. Hubschmann.**
- **Σημειώσεις Φασματοσκοπίας NMR και Μαζών, Κ. Α. Τσολερίδης, 1966, Θεσσαλονίκη.**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ, Pavia, Lampman, Kriz, Vydyan, BROKEN HILL PUBLISHERS Ltd, Μετάφραση, 2020, Λευκωσία

ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΜΑΖΑΣ

Nobel Χημείας 2002, J. Fenn (ESI), K. Tanaka (MALDI)



g. 2. Basic components of a mass spectrometer.

Medical Applications of Mass Spectrometry K. Vekey, A. Tóth, A. Vertes (Editors). 2008, Elsevier. B.V.

Δημιουργία θετικά φορτισμένων ιόντων:

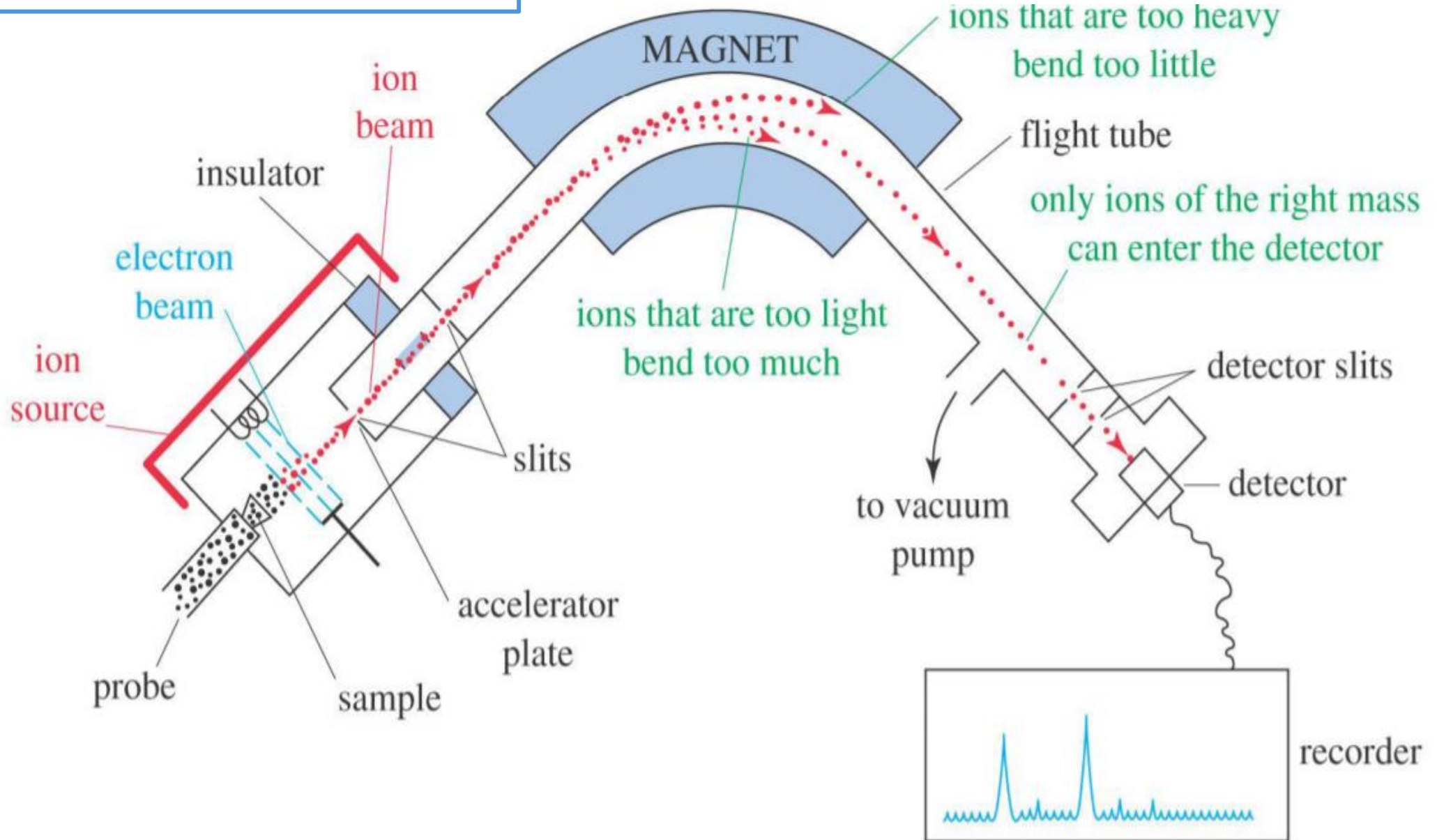
- Απόσπαση ενός ηλεκτρονίου [EI, Field Desorption (FD) ιονισμοί].
- Προσθήκη ενός H^+ ή κάποιου κατιόντος π.χ. Na^+ , K^+ , Ag^+ κλπ. [Με ήπιο ιονισμό: CI, APCI, FAB, MALDI, ESI, Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry (LSIMS), Laser Desorption (LD), Surface-Enhanced Laser Desorption Ionization (SELDI), Desorption Electrospray Ionization (DESI), Direct Analysis in Real Time (DART)].

. Συντελεστές μετατροπών στη φασματομετρία μαζών

| | |
|----------|---|
| Φορτίο | 1 ηλεκτρικό φορτίο = 1.60×10^{-19} coulomb |
| Ρεύμα | 1 ion s^{-1} = 1.60×10^{-19} A |
| Ενέργεια | 1 eV = 23.06 kcal/mol; 1 kcal mol ⁻¹ = 4.18 kJ mol ⁻¹ |
| Μάζα | 1 dalton (d) = 1.66×10^{-24} gr |
| Πίεση | 1 torr = 133 paskal = 1 mm Hg = 1.33 mbar 1 torr = 3.2×10^{16} μόρια cm ⁻³ |
| Ταχύτητα | σωματίδιο ενός dalton (1 d) επιταχυνόμενο σε 1 eV = 1.1×10^6 cm s ⁻¹ |

ΙΟΝΙΣΜΟΣ ELECTRON IMPACT (EI)

ΕΝΕΡΓΕΙΑ 70 eV



Δημιουργία Μοριακών Ιόντων:



$$\text{Κινητική Ενέργεια} = 1/2mv^2 = eV$$

M: μάζα ιόντος, v: ταχύτητα ιόντος, e: φορτίο ιόντος, V: Διαφορά Δυναμικού στις πλάκες του επιταχύνοντος πεδίου.

Σε μαγνητικό πεδίο το φορτισμένο σωματίδιο διαγράφει κυκλική τροχιά με ακτίνα r:

$$r = mv/eH$$

H: ένταση μαγνητικού πεδίου.

Σχέση που διέπει τα ιόντα στα φασματοόμετρα μάζας:

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

Ανάλυση R φασματομέτρου μάζας:

$$R = M/\Delta M$$

M: μάζα του ιόντος, ΔM: διαφορά μάζας μεταξύ ιόντος μάζας και της μάζας του επομένου ιόντος που μπορεί να διαχωρισθεί από το όργανο.

ΧΗΜΙΚΟΣ ΙΟΝΙΣΜΟΣ

CHEMICAL IMPACT (CI)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΦΕΡΟΝ

ΑΕΡΙΟ, H₂, CH₄, NH₃ κλπ.



Μεταφορά Πρωτονίου

Ηλεκτρονιόφιλη Προσθήκη

Απόσπαση Ανιόντος

Ανταλλαγή Φορτίου

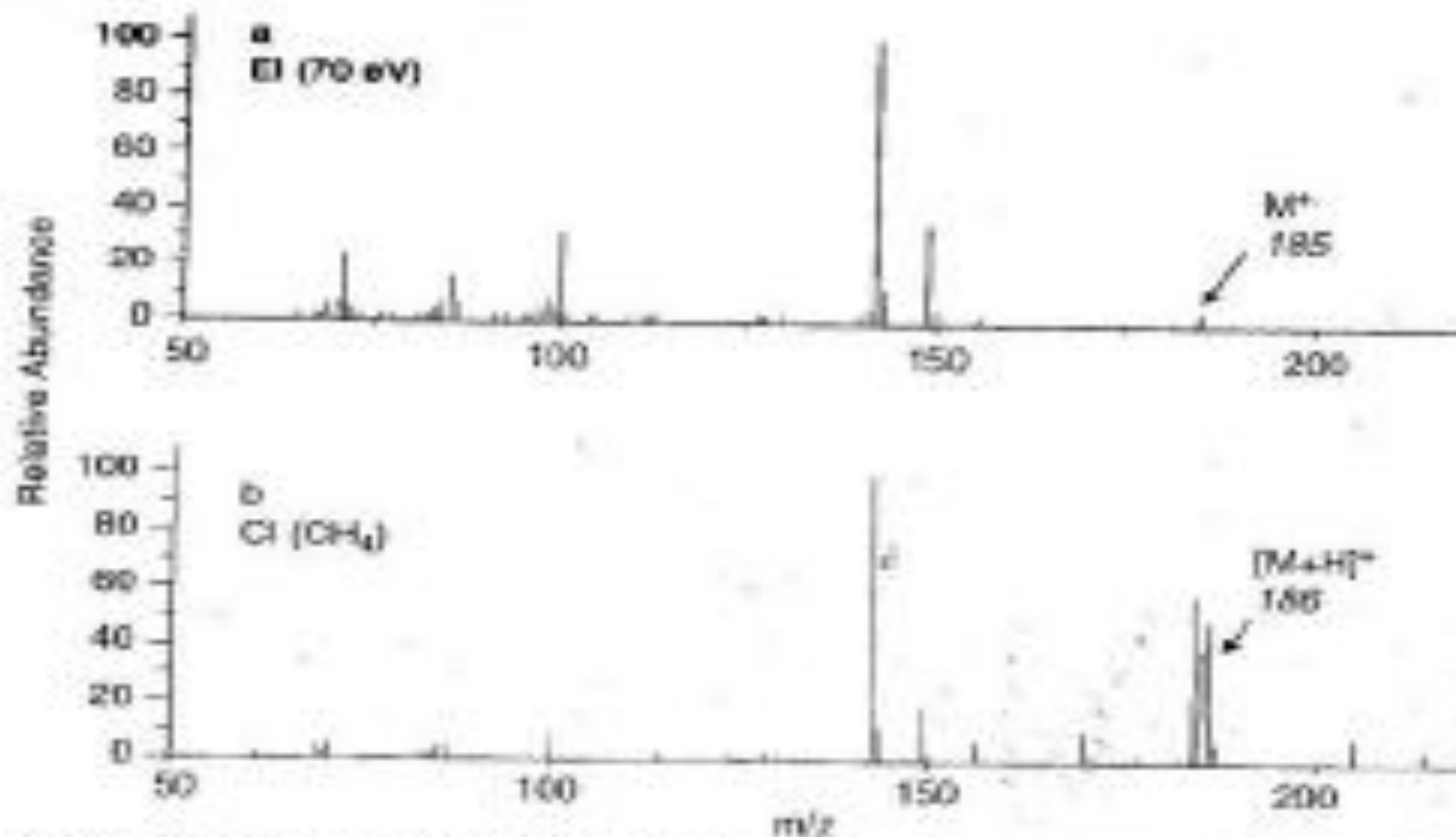
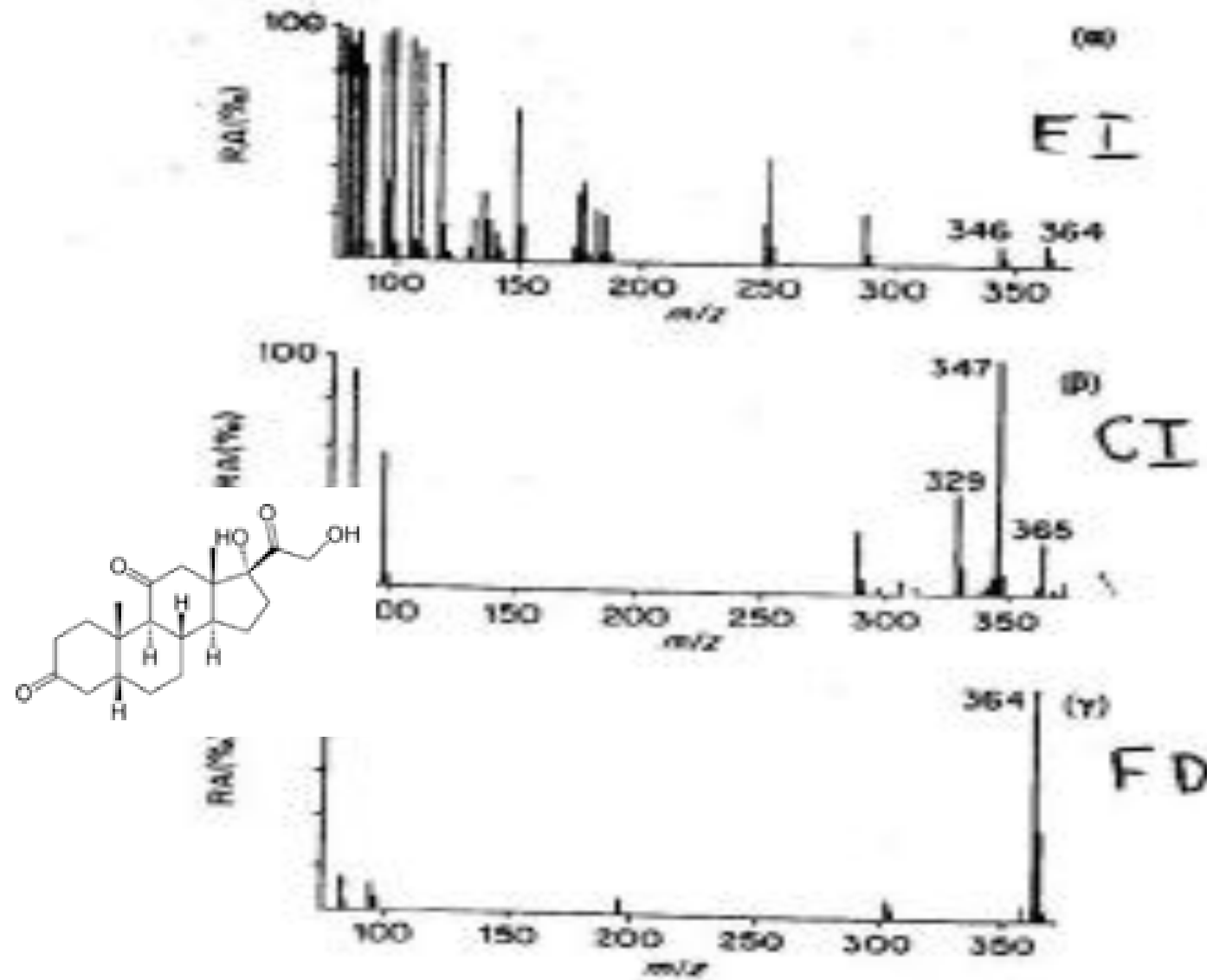


Fig. 7. (a) 70 eV EI spectrum and (b) CI spectrum (with methane reagent gas) of tributyl amine.



FIELD DESORPTION (FD)
 ΙΟΝΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΚΡΟΦΗΣΗ
 ΙΟΝΤΩΝ

Σχήμα 15.12 Φάσματα μαζών της διδδροκορτιζόνης με τις τεχνικές ιονισμού (α) EI, (β) CI και (γ) FD.

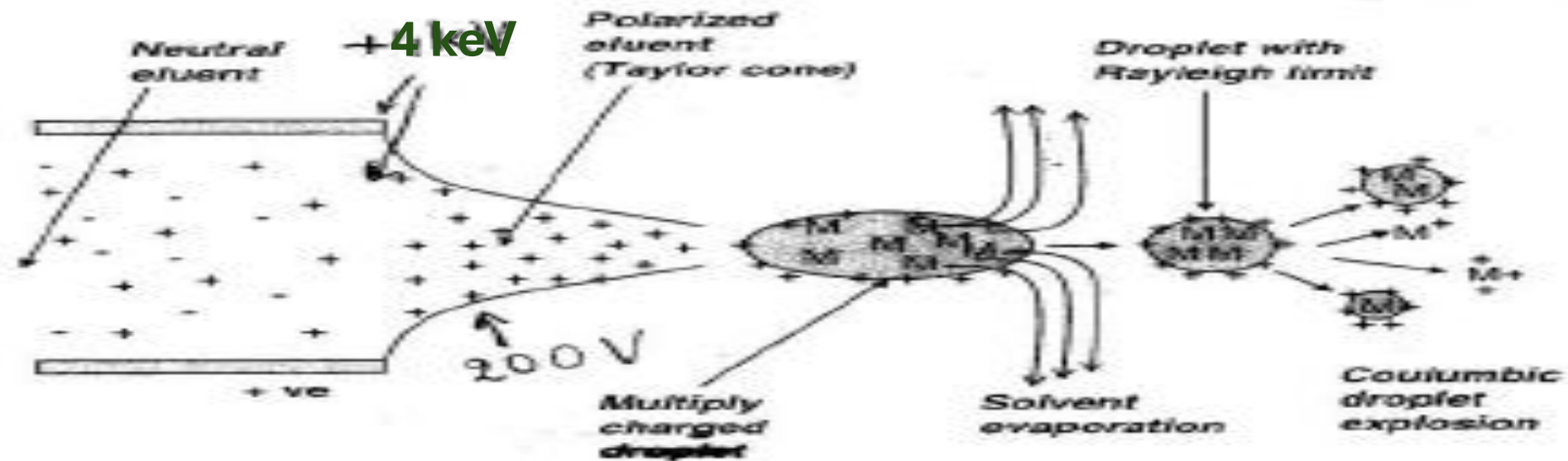
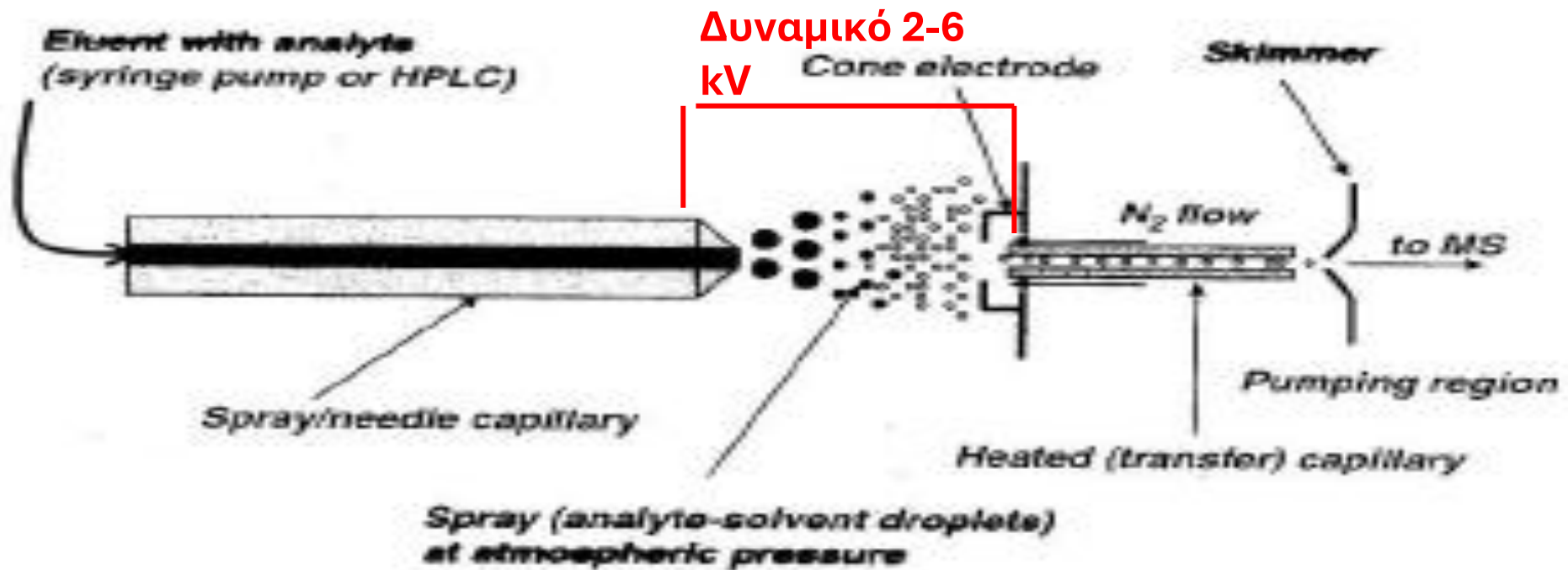
Ιονισμός με Ηλεκτροψεκασμό (Electrospray Ionization, ESI) (Prof. J.B. Fenn, Nobel Χημείας 2002).

Είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη σήμερα μέθοδος λήψης MS. Εφαρμόζεται ακόμη και για μακρομόρια.

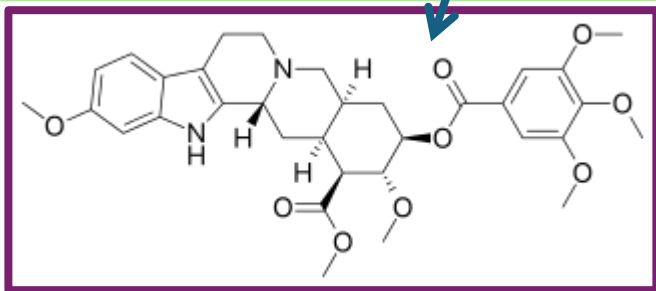
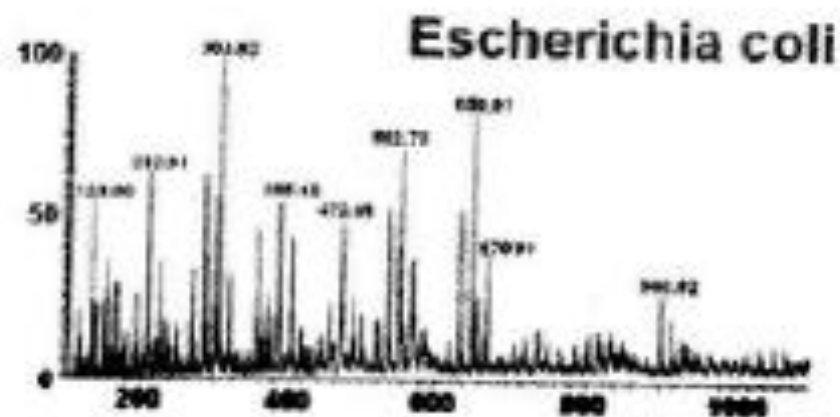
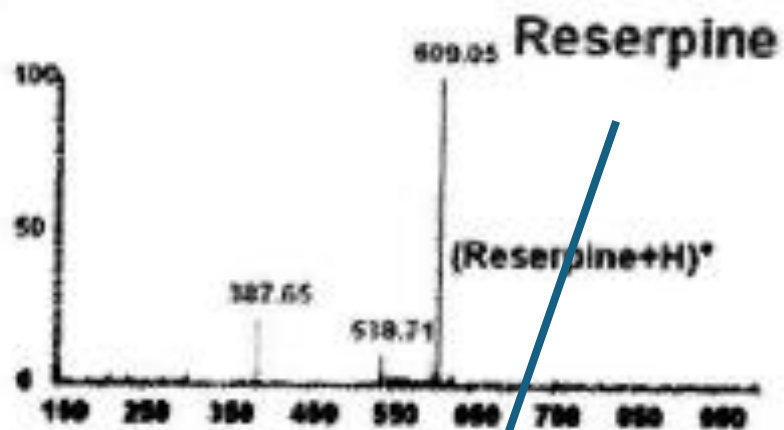
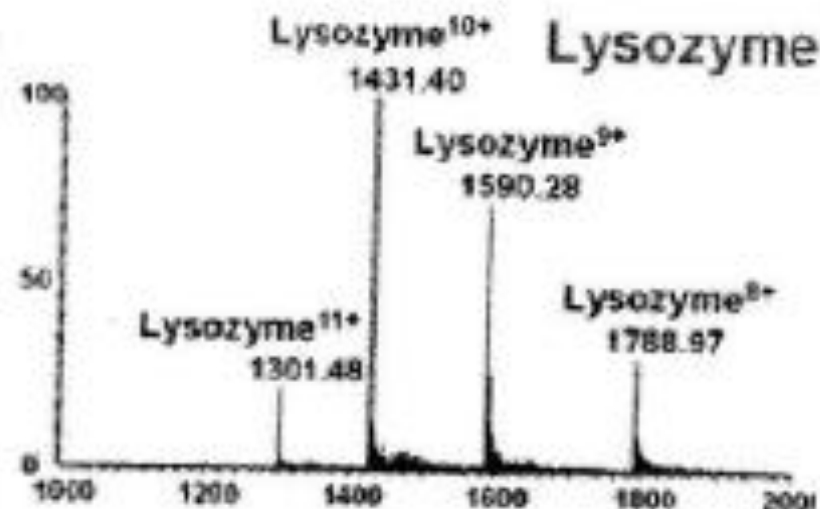
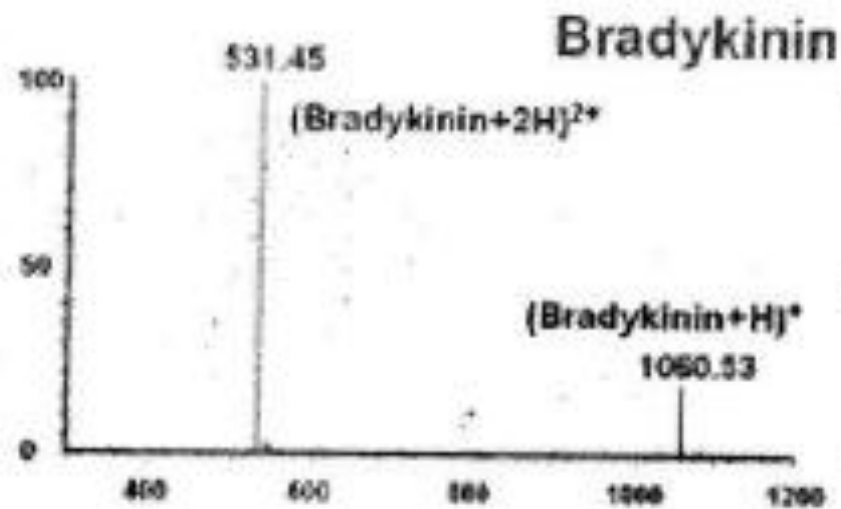
Διάλυμα της ουσίας εισάγεται στο όργανο με ένεση (1-5 $\mu\text{l}/\text{min}$) ή μέσω της ροής από χρωματογράφο HPLC ($\sim 50 \mu\text{l}/\text{min}$, microspray ionization). Ο διαλύτης συνήθως είναι H_2O , MeOH, MeCN ή μίγματα τους. Ροή 1-5 nL/min χαρακτηρίζεται σαν nanospray ionization.

Ο ηλεκτροψεκασμός γίνεται με την εφαρμογή μεγάλης διαφοράς ηλεκτροστατικού δυναμικού μεταξύ του σωλήνα της βελόνας και του ηλεκτροδίου – κώνου (χωρίς το ηλεκτροστατικό πεδίο τα σταγονίδια θα έπεφταν στο πάτωμα). Οι σταγόνες αυτές είναι πολωμένες και απομακρύνονται από τη βελόνα φθάνοντας απέναντι στη συνέχεια ανάλογα με το δυναμικό που εφαρμόζεται. Τα σταγονίδια τώρα διέρχονται από ένα θερμαινόμενο σωλήνα με ροή N_2 (εξατμίζεται ο διαλύτης), συσσωματώνονται φθάνοντας ένα μέγιστο μέγεθος και διασπώνται δίνοντας αέρια φορτισμένα ιόντα.

ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΙΟΝΤΩΝ $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$, $[\text{M}+\text{K}]^+$, $[\text{M}+\text{nH}]^{n+}$, $[\text{M}-\text{H}]^-$



A simplified mechanism of ion formation in the electrospray ionization process.



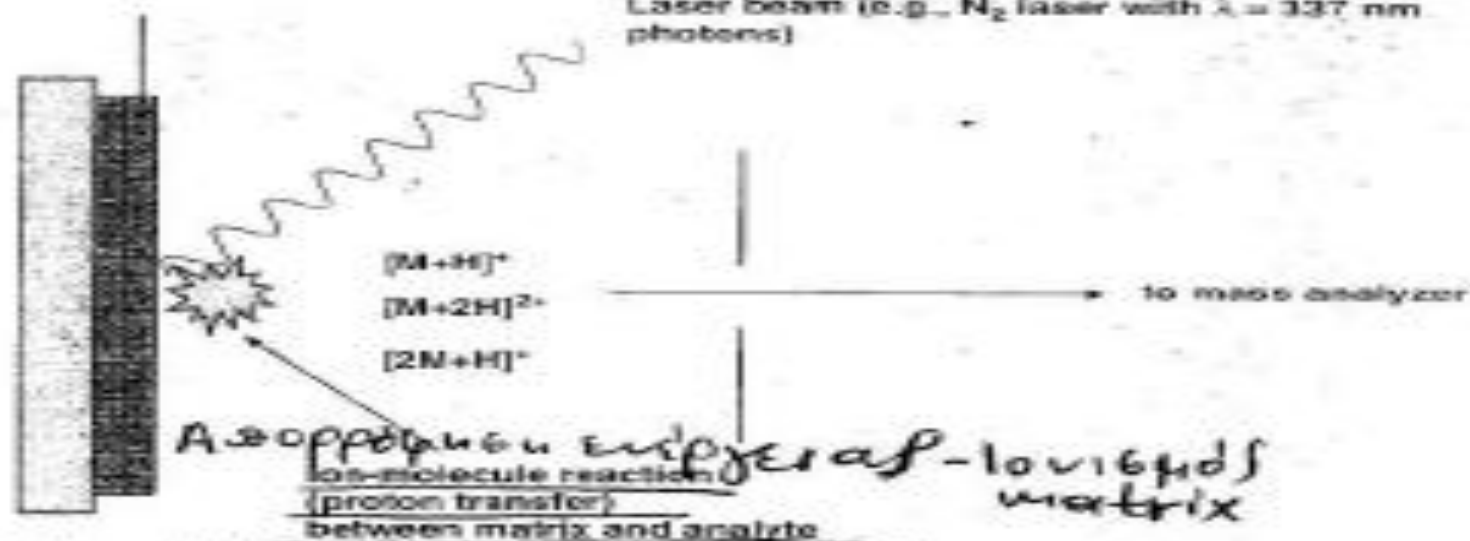
Εκρόφηση/Ιονισμός με Laser με τη Βοήθεια Μήτρας (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI). K. Tanaka (Nobel Χημείας 2002). Χρήσιμη μέθοδος για την ανάλυση βιομορίων και μεγάλων οργανικών μορίων που είναι ευαίσθητα και διασπώνται με άλλες μεθόδους.

Παρόμοια με την ESI στην ηπιότητα του ιονισμού και στην παραγωγή των ιόντων (με λιγότερα ιόντα με πολλαπλά φορτία). Έχει ομοιότητα με την FAB και την LSIMS σαν μέθοδος εκρόφησης/ιονισμού αλλά και σημαντικές διαφορές.

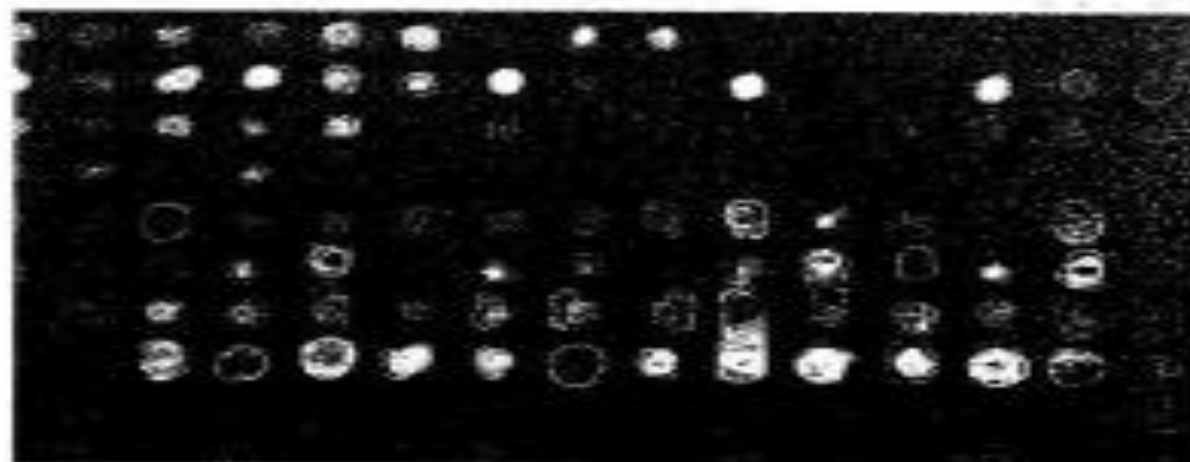
Το δείγμα κρυσταλλώνεται μαζί με τη μήτρα. Χρησιμοποιείται δέσμη από laser N_2 (φωτονίων) συνήθως περιοχής UV (337 nm).

Mixture of solid matrix and analyte

Laser beam (e.g., N₂ laser with $\lambda = 337$ nm photons)



Matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI)



Section of a 384-well MALDI plate. Different colors indicate different matrices used for different types of compounds such as proteins (sinapinic acid, bright white spots), peptides (α -cyano-cinnamic acid white spots), synthetic polymers (dithranol, yellow spots), etc.

Για μήτρες χρησιμοποιούνται παράγωγα των βενζοϊκού, νικοτινικού, κινναμωμικού οξέων. Ένα σύνηθες διάλυμα μήτρας είναι 20 mg/ml σιναιπινικού οξέος σε MeCN/H₂O/TFA (50/50/0.1) (υδρόφοβος – υδρόφιλος διαλύτης). Το διάλυμα του δείγματος στο διάλυμα της μήτρας τοποθετείται στις ειδικές υποδοχές της πλάκας του M.

Τα ιόντα δημιουργούνται υπό κενό 10 mTorr.

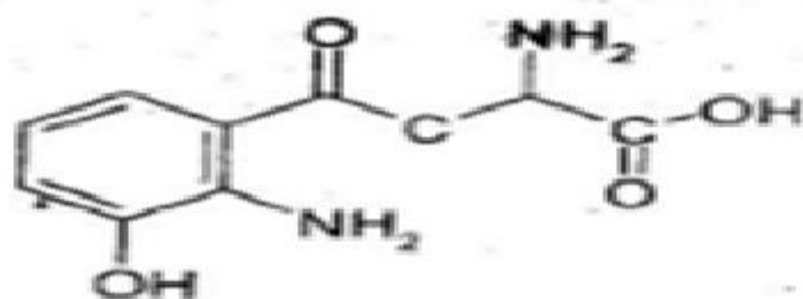
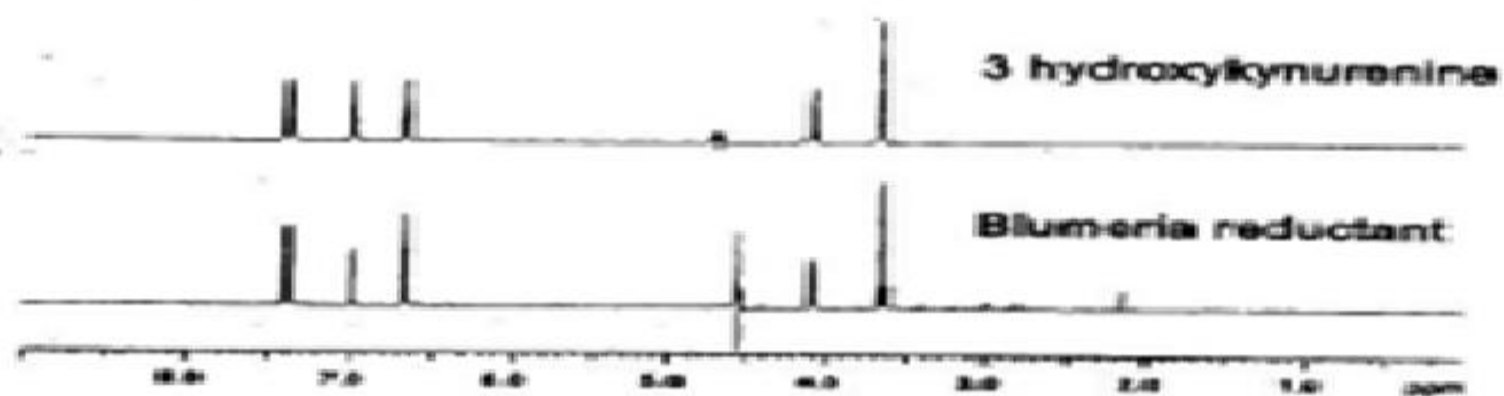


Figure 3 The structure of 3OHKyn



| Compound | Other Names | Solvent | Wavelength (nm) | Applications |
|---|--|--|------------------|--|
| 2,5-dihydroxy benzoic acid ^[10] | DHB, Gentisic acid | acetonitrile, water, methanol, acetone, chloroform | 337, 355, 266 | peptides, nucleotides, oligonucleotides, oligosaccharides |
| 3,5-dimethoxy-4-hydroxycinnamic acid ^{[8][11]} | sinapic acid; sinapinic acid; SA | acetonitrile, water, acetone, chloroform | 337, 355, 266 | peptides, proteins, lipids |
| 4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid ^{[8][11]} | ferulic acid | acetonitrile, water, propanol | 337, 355, 266 | proteins |
| α-Cyano-4-hydroxycinnamic acid ^[12] | CHCA | acetonitrile, water, ethanol, acetone | 337, 355 | peptides, lipids, nucleotides |
| Picolinic acid ^[13] | PA | Ethanol | 266 | oligonucleotides |
| 3-hydroxy picolinic acid ^[14] | HPA | Ethanol | 337, 355 | oligonucleotides |

https://en.wikipedia.org/wiki/Matrix-assisted_laser_desorption/ionization

παρατηρούμενα ιόντα: $[M + H]^+$, $[M + Na]^+$, $[M - H]^-$, $[M + nH]^{n+}$

Εκρόφηση/Ιονισμός με Laser με τη Βοήθεια Μήτρας υπό Ατμοσφαιρική Πίεση (Atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization, AP-MALDI).
Εδώ για τον ιονισμό χρησιμοποιείται ατμοσφαιρική πίεση. Παρουσιάζει μειωμένη ευαισθησία σε σχέση με τη μέθοδο MALDI.

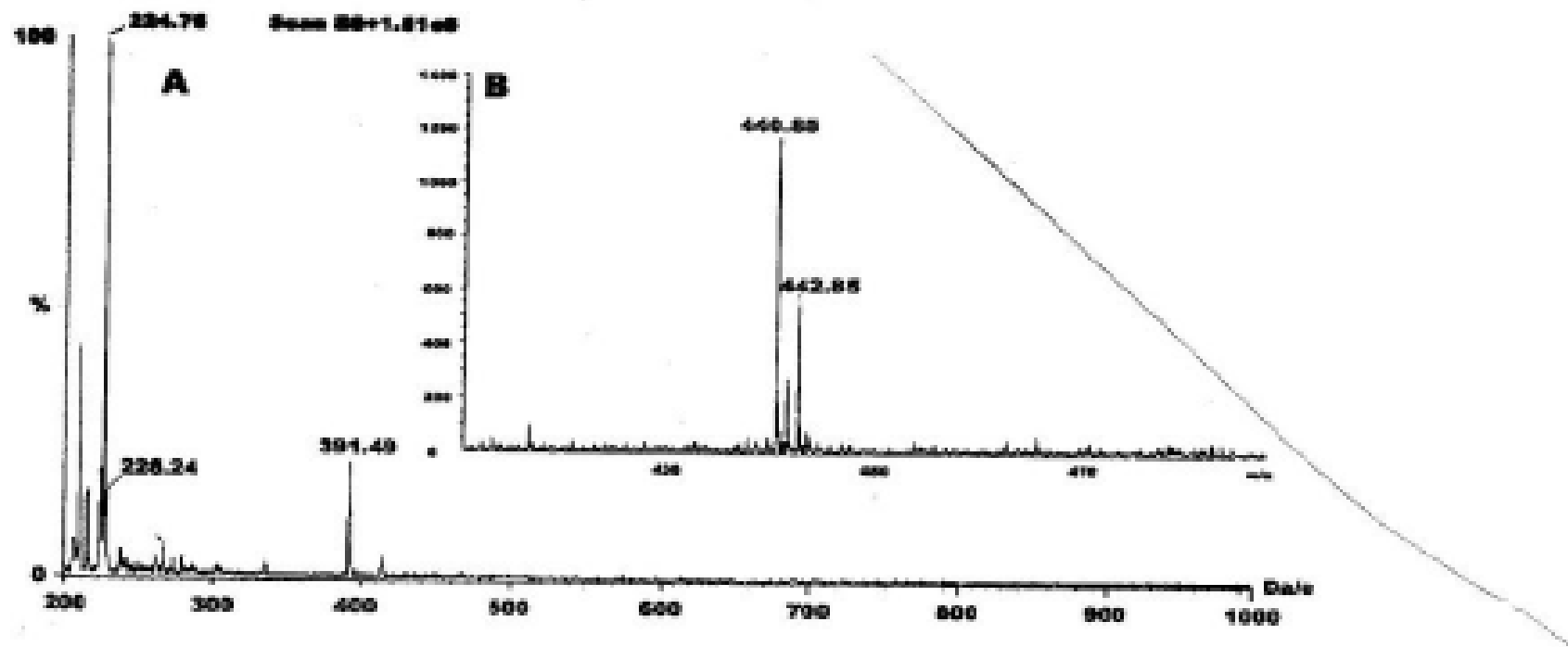


Figure 2 ESI-MS and MALDI-TOF analysis of the reactive fractions from LH20 column

(A) The ESI-MS trace of the most reactive fraction from the LH20 column. Several peaks are seen, with a major peak at m/z 234.78 and a minor one at m/z 226.24. (B) MALDI-TOF analysis of the same fraction gave a major peak at m/z 440.85 and a minor peak at m/z 442.85.

ΑΝΑΛΥΤΕΣ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΜΑΖΩΝ

ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΤΗΣΗΣ

ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ

ΤΡΙΠΛΟΣ ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ

ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ

ΑΝΑΛΥΤΗΣ ΚΥΚΛΟΤΡΟΝΙΑΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΙΟΝΤΩΝ

Μαγνητικός Αναλυτής (Magnetic Analyzer, B).

Ιστορικά υπήρξαν οι πρώτοι αναλυτές μάζας.

Το φορτισμένο ιόν φορτίου z υφίσταται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου τάσης V δυναμική ενέργεια $E_{δυν}$, που μετατρέπεται σε $E_{κιν}$ στο σημείο εξόδου από το επιταχύνον πεδίο. Το ιόν αυτό μπαίνοντας στο μαγνητικό πεδίο ακολουθεί κυκλική τροχιά (ακτίνας r) με κεντρομόλο δύναμη $F_κ$ να ισούται με την φυγόκεντρο δύναμη $F_φ$. Τελικά η ακτίνα r εξαρτάται από τη σχέση m/z . Κρατώντας σταθερή την ένταση του πεδίου B και την ακτίνα r και μεταβάλλοντας την ένταση του επιταχύνοντος πεδίου V φθάνουν τα ιόντα στον ανιχνευτή και από εκεί στον καταγραφέα. Κενό 10^{-7} mm Hg

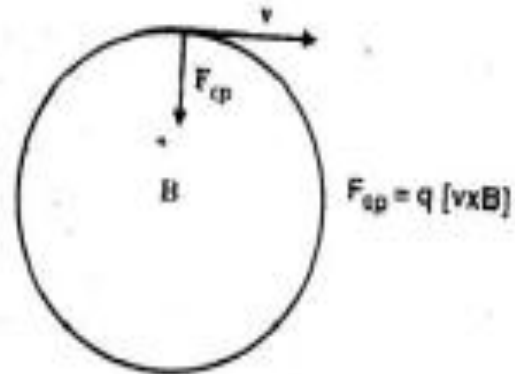
$$E_{δυν} = zV$$
$$zV = 1/2 m v^2$$

$$F = \frac{m v^2}{r}$$

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V}$$

$$F_L = B z v$$

$$B z v = m v^2 / r$$



Αναλυτές Φασμάτων Μάζας

Αναλυτής Χρόνου Πτήσεως (Time Of Flight, TOF-MS).

Η σχέση m/z καθορίζεται από το χρόνο, που κάνει το ιόν να φθάσει στον ανιχνευτή (σε απόσταση L). Τα ιόντα επιταχύνονται από Ηλεκτρικό Πεδίο ορισμένου δυναμικού V . Έτσι όλα τα ιόντα με το ίδιο φορτίο έχουν την ίδια Κινητική Ενέργεια. Η ταχύτητα v των ιόντων εξαρτάται από το m/z . Ο χρόνος t μετρείται και εξαρτάται από τη σχέση m/z (πιο ελαφρά ιόντα φθάνουν πιο γρήγορα. Πιο βαριά ιόντα φθάνουν πιο αργά στον ανιχνευτή). Η μέγιστη διαχωριστική ικανότητα των οργάνων αυτών είναι 500-600. Συνδυάζονται πολλές φορές με τα MALDI (MALDI-TOF-MS).

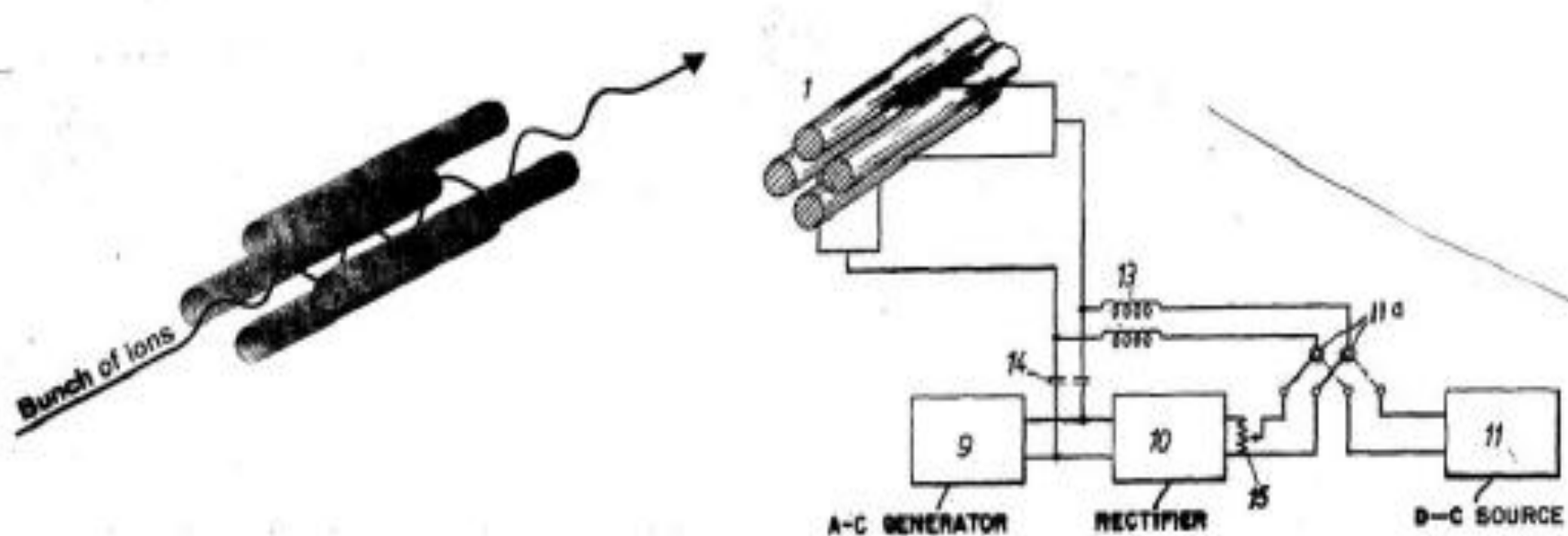
$$v = \sqrt{\frac{2zV}{m}}$$

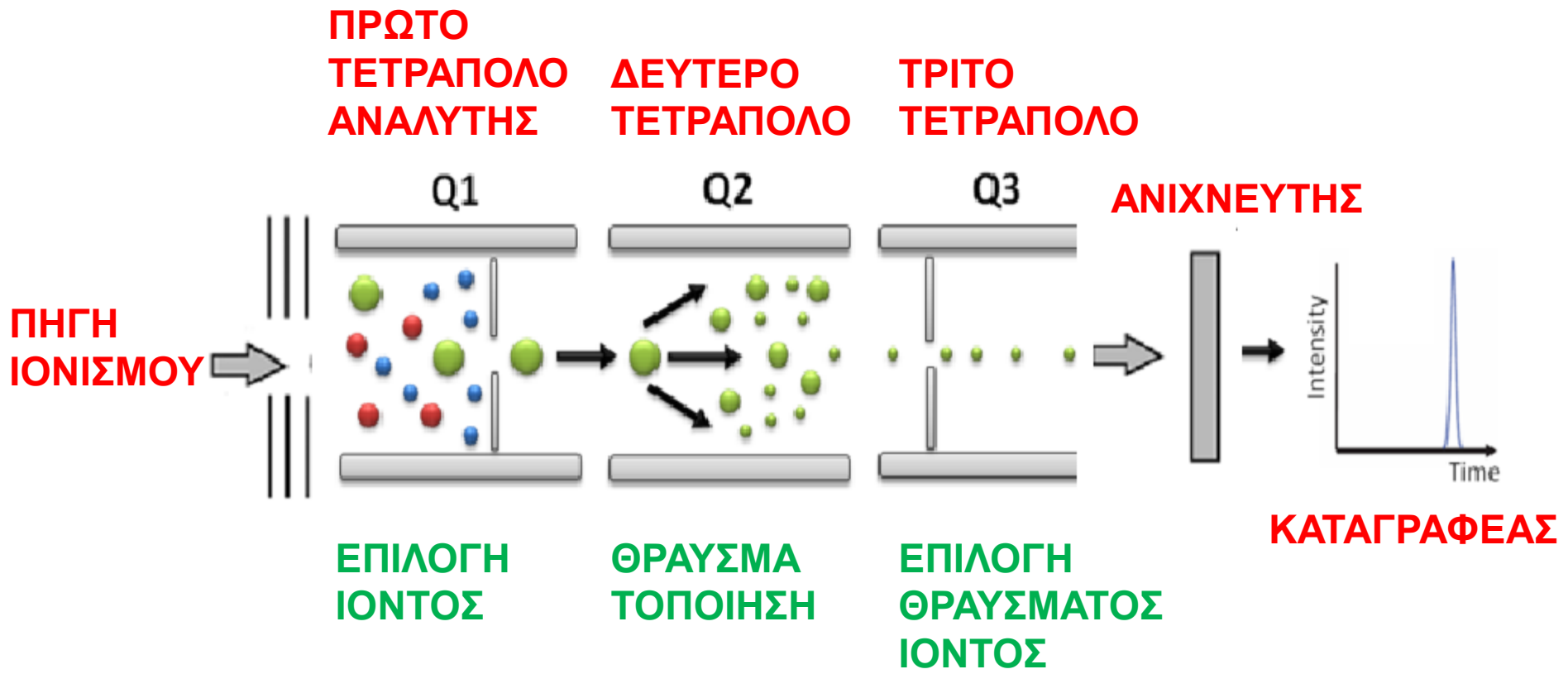
$$t^2 = \frac{mL^2}{2zV}$$

Τετραπολικός Αναλυτής Μάζας (Quadrupole Mass Analyzer).

Αποτελείται από τέσσερις παράλληλους μεταλλικούς κυλινδρικούς σωλήνες. Ανά δύο τα απέναντι ζευγάρια συνδέονται ηλεκτρικά και εφαρμόζεται δυναμικό ραδιοσυχνότητας μεταξύ των μελών των ζευγαριών. Τα ιόντα κινούνται ανάμεσα στους σωλήνες και ανάλογα με τη σχέση m/z και τα εφαρμοζόμενα δυναμικά φθάνουν κατ'επιλογή στον ανιχνευτή.

Είναι πολύ εύχρηστα όργανα. Χρησιμοποιούνται στα LC-MS και στα GC-MS.





ΔΙΕΥΚΡΙΝΙΣΗ ΔΟΜΗΣ

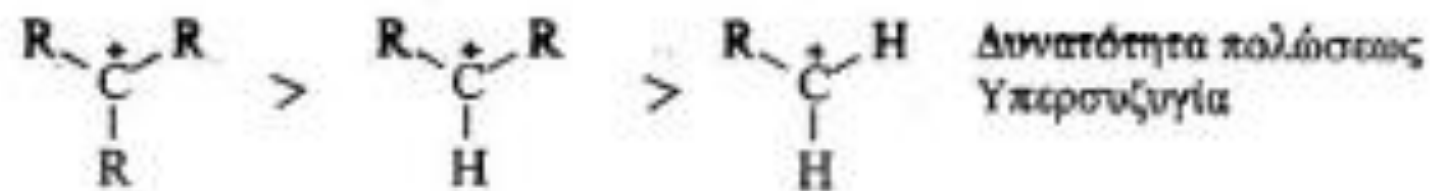
Γενικές αρχές θραυσματοποίησης:

Ανάλογα με τη μέθοδο ιονισμού που χρησιμοποιείται δημιουργούνται περισσότερα ή λιγότερα θραύσματα.

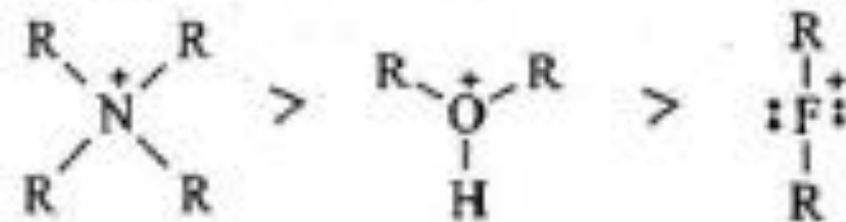
Η θραυσματοποίηση καθορίζεται γενικά από τη σταθερότητα των σχηματιζομένων ιόντων.

Ισχύουν οι αρχές που ισχύουν και στα διαλύματα.

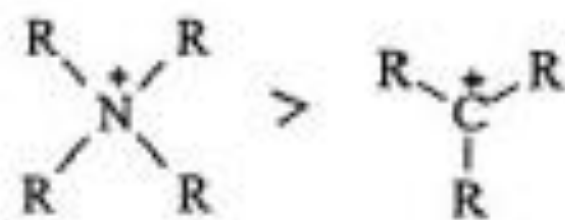
- Διατήρηση της οκτάδας των ηλεκτρονίων.
- Εντοπισμός του φορτίου στην πιο ευνοικά διαθέσιμη θέση.
- Διασπορά φορτίου λόγω συντονισμού (delocalization).
- Απουσία μονήρων e.



Δυνατότητα πολώσεως
Υπερσυζυγία



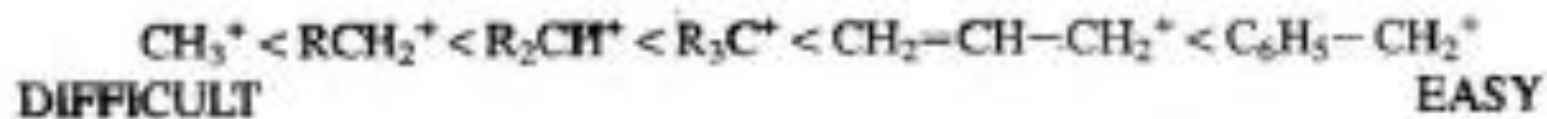
Ηλεκτραρνητικότητα

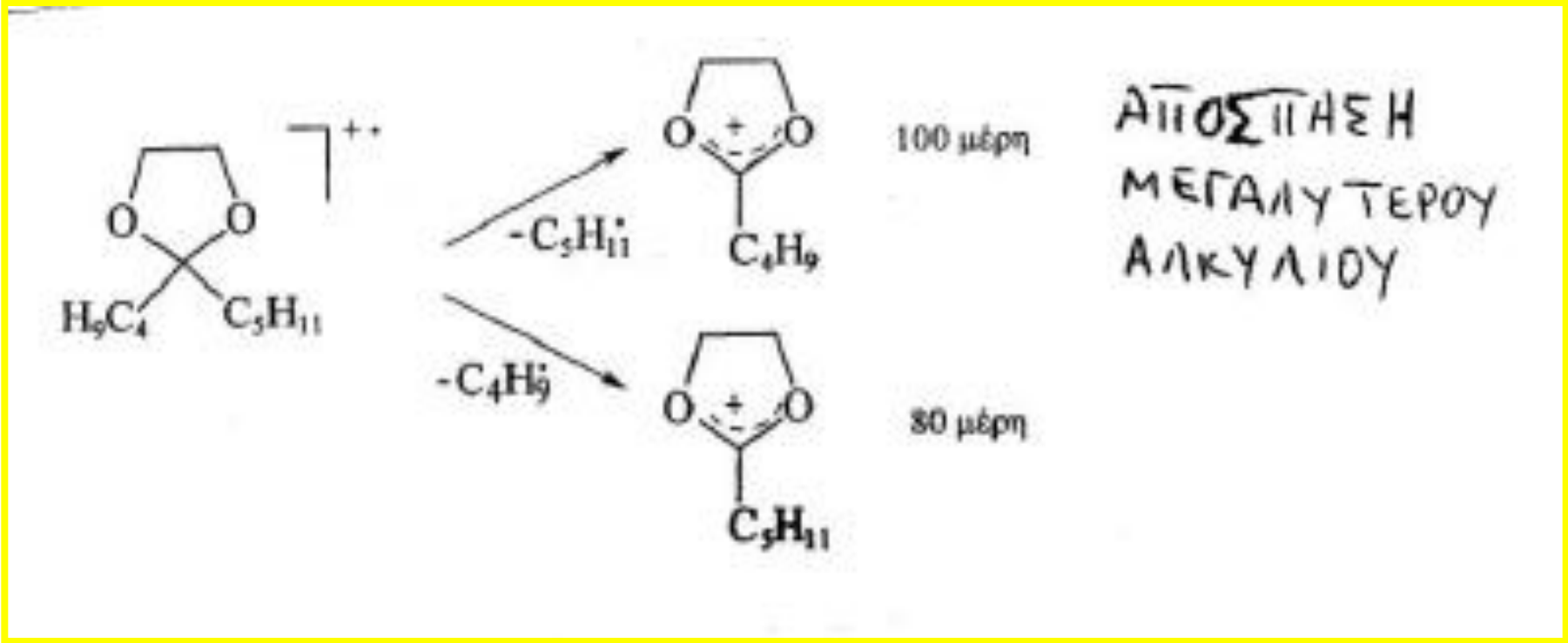


Κανόνας οκτάδων



Διασπορά λόγω συντονισμού



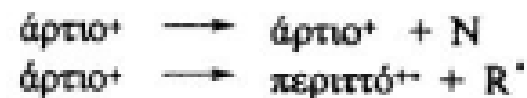


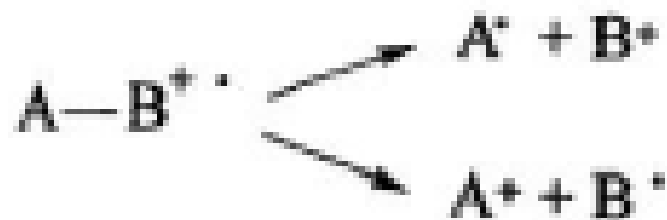
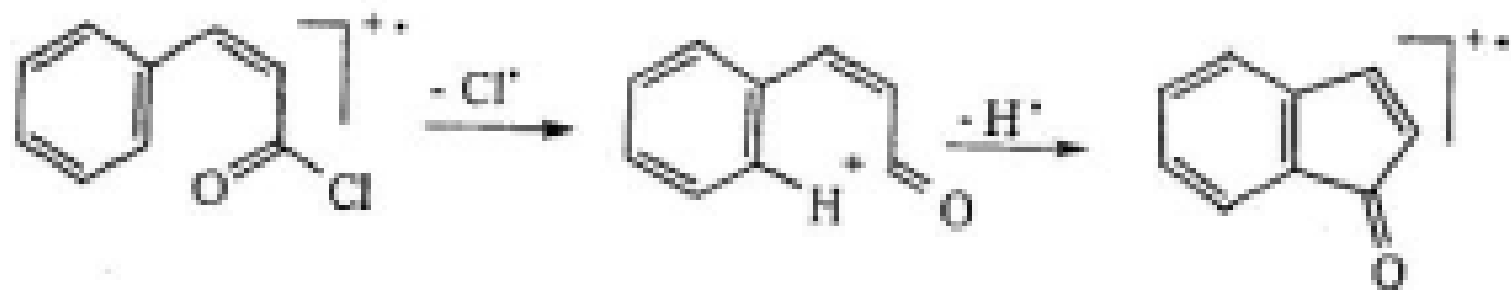
Ιόντα με περιττό και άρτιο αριθμό e.

Μοριακά ή άλλα ιόντα με περιττό αριθμό e αποβάλλουν είτε μια ρίζα ή ένα ουδέτερο μόριο με άρτιο αριθμό e.



Ιόντα με άρτιο αριθμό e συνήθως αποβάλλουν ουδέτερο μόριο και άλλο ιόν με άρτιο αριθμό e. Εξαιρέση παρατηρείται, όταν σχηματίζεται πολύ σταθερό ιόν με περιττό αριθμό e.

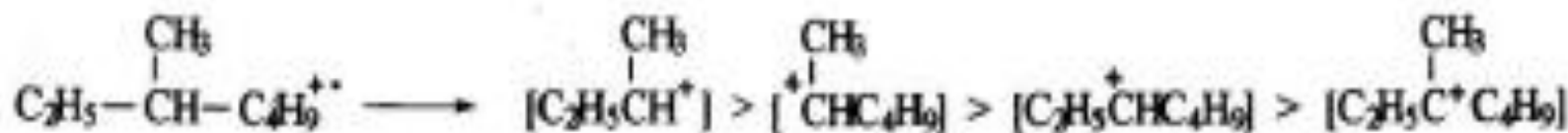
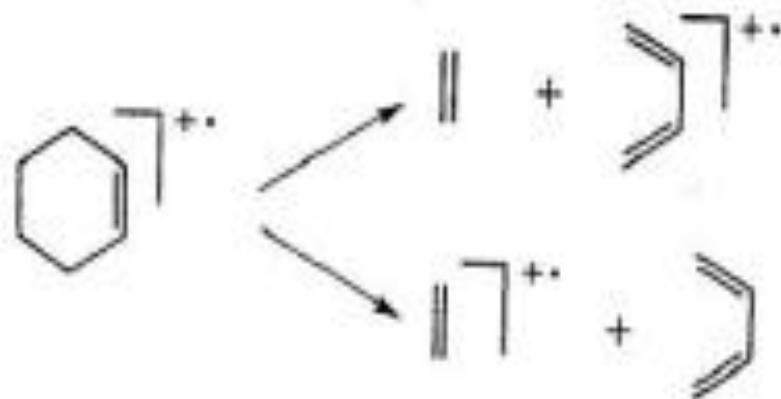




Κανόνας του Stevenson.

Σε μια απλή διάσπαση ενός δεσμού το φορτίο θα πάει κατά προτίμηση στο θραύσμα με τη χαμηλότερη ενέργεια ιονισμού. Ο κανόνας ισχύει και στις αντιδράσεις απόσπασης.

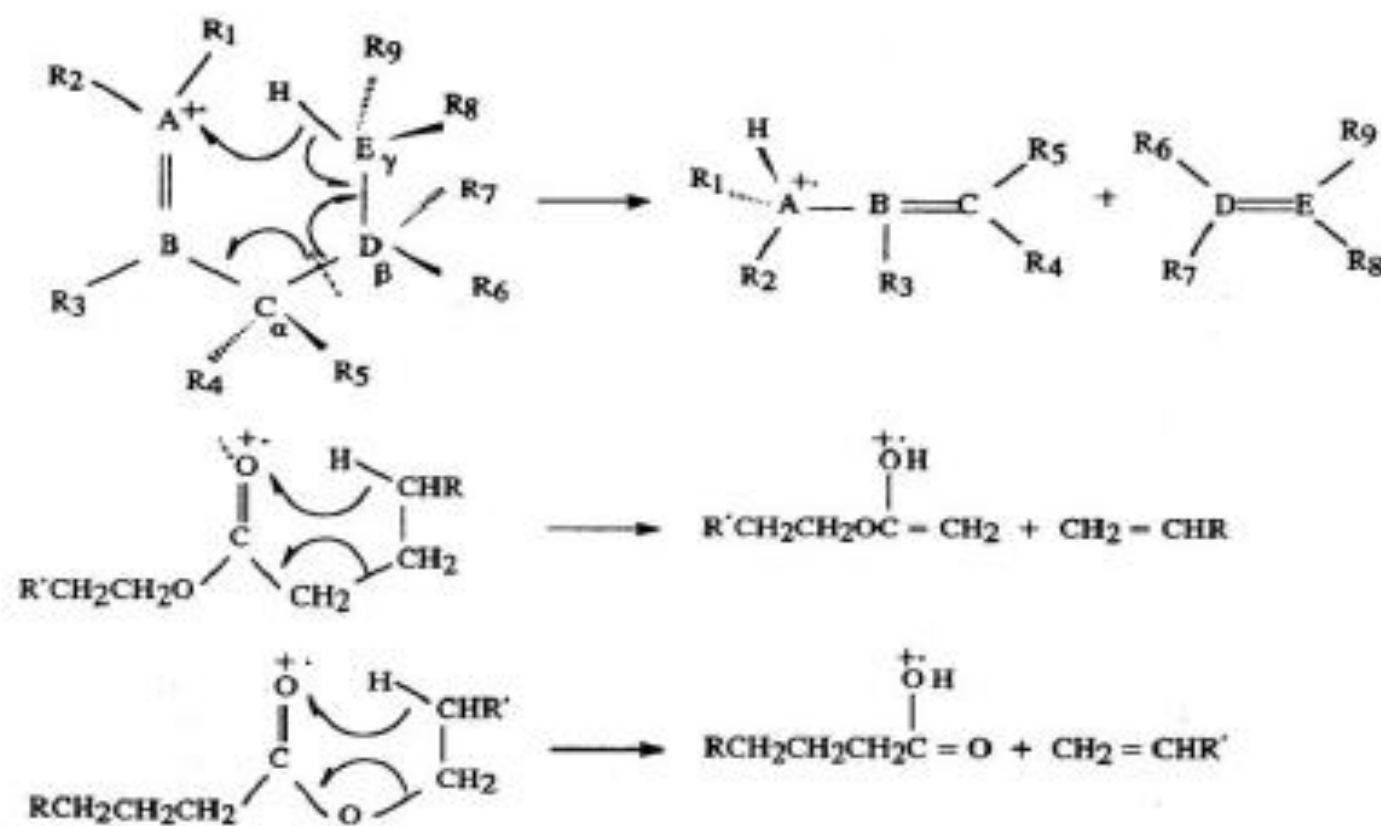
Το e θα πάνε στο θραύσμα με τη μεγαλύτερη ενέργεια ιονισμού.

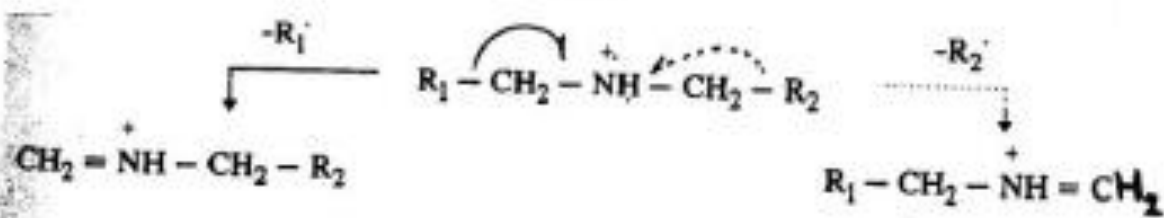
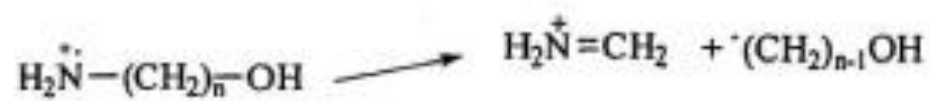
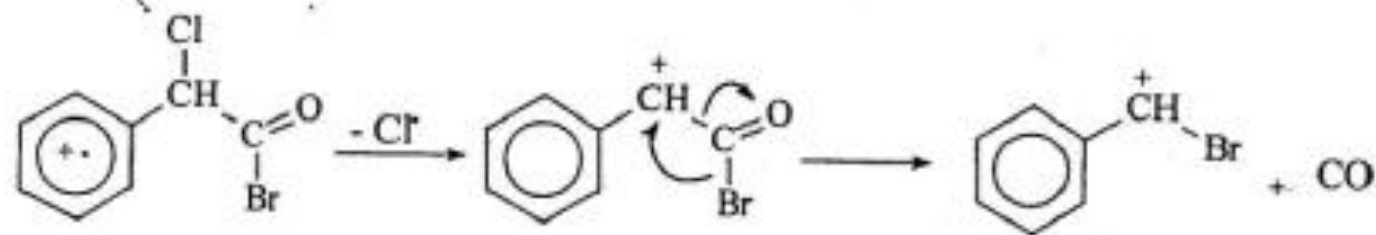
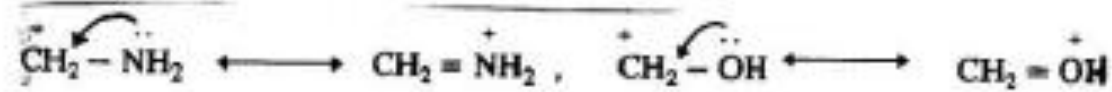


**ΑΠΟΣΠΑΣΗ
ΣΤΑΘΕΡΟΤΕΡΗΣ
ΡΙΖΑΣ**

Μετάθεση McLafferty.

Συμβαίνει σε ακόρεστες ενώσεις που φέρουν το δεσμό C=O, S=O, P=O, C=C, C=N, N=N, N=O, C≡C και έχουν τη δυνατότητα σχηματισμού εξαμελούς κυκλικού ενδιάμεσου σταδίου που περιλαμβάνει τον ακόρεστο δεσμό. Από τη γ-θέση μεταφέρεται μια ρίζα H. Όταν το γ-άτομο είναι ακόρεστο, δεν γίνεται μετάθεση McLafferty, γιατί το H δεν μπορεί να αποσπασθεί.





Πίνακας 2-5. Μερικά χαρακτηριστικά ιόντα

| Μάζα | Ιόν | Πιθανή χαρακτηριστική ομάδα |
|------|---|-----------------------------|
| 15 | CH_3^+ | μεθύλιο, αλκάνιο |
| 29 | C_2H_5^+ , HCO^+ | αλκάνιο, αλδεϋδη |
| 30 | $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ | αμίνη |
| 31 | $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ | αιθέρας ή αλκοόλη |
| 39 | C_3H_3^+ | αρύλιο |
| 43 | C_3H_7^+ , CH_3CO^+ | αλκάνιο, κετόνη |
| 45 | CO_2H^+ , CHS^+ | καρβοξυλικό οξύ, θειοφαίνιο |
| 47 | CH_3S^+ | θειαιθέρας |
| 50 | C_4H_2^+ | αρύλιο |
| 51 | C_4H_3^+ | αρύλιο |
| 77 | C_6H_5^+ | φαινόλιο |
| 83 | $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ | κυκλοεξύλιο |
| 91 | C_7H_7^+ | βενζύλιο |
| 105 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4^+$ | υποκατεστημένο βενζόλιο |
| | $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$ | δι-υποκατεστημένο βενζόλιο |
| | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ | βενζοϋλιο |

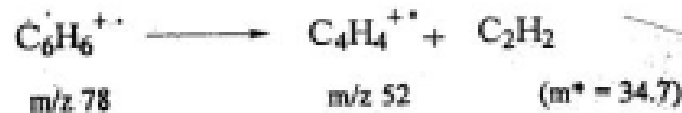
Μετασταθείς Κορυφές.

Ιόντα με χαμηλή εσωτερική ενέργεια διασπώνται συνήθως με αργό ρυθμό. Αν αυτά έχουν μέση διάρκεια ζωής $> 2 \times 10^{-5}$ sec, εμφανίζονται στον ανιχνευτή. Αν τα ιόντα (m_1) έχουν μέση διάρκεια ζωής $10^{-6} - 2 \times 10^{-5}$ sec, διασπώνται πριν την ανάλυση της μάζας τους στον αναλυτή δίνοντας θυγατρικά ιόντα m_2 που καταγράφονται δίνοντας μετασταθείς κορυφές με φαινόμενη μάζα m^* . Αυτά έχουν την ταχύτητα v_1 του μητρικού ιόντος και τη μάζα του θυγατρικού.

Οι μετασταθείς εμφανίζονται σαν ευρείες κορυφές και μπορούν να επιβεβαιώσουν ένα πιθανό τρόπο διάσπασης μητρικού ιόντος m_1 στο θυγατρικό m_2 . Η διάσπαση μπορεί να γίνει είτε σε μοριακά ιόντα ή σε θραύσματα.



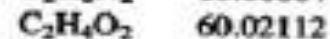
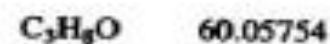
$$m^* = \frac{(m_2)^2}{m_1}$$



Εύρεση ακριβούς μάζας.

Η πιο σημαντική εφαρμογή των Υψηλής Ανάλυσης Φασματομέτρων Μάζας (High-Resolution Mass Spectrometer, HRMS) είναι η εύρεση της ακριβούς μάζας των ενώσεων, οπότε υπάρχει στη πράξη υποκατάσταση των Στοιχειακών Αναλύσεων.

| ΑΚΡΙΒΕΙΣ ΜΑΖΕΣ ΚΑΠΟΙΩΝ ΚΟΙΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ | | | |
|---|---------------|------------------|----------|
| Στοιχείο | Ατομικό Βάρος | Ισότοπο | Μάζα |
| Υδρογόνο | 1,00797 | ^1H | 1,00783 |
| | | ^2H | 2,01410 |
| Άνθρακας | 12,01115 | ^{12}C | 12,0000 |
| | | ^{13}C | 13,00336 |
| Άζωτο | 14,0067 | ^{14}N | 14,0031 |
| | | ^{15}N | 15,0001 |
| Οξυγόνο | 15,9994 | ^{16}O | 15,9949 |
| | | ^{17}O | 16,9991 |
| | | ^{18}O | 17,9992 |
| Φθόριο | 18,9984 | ^{19}F | 18,9984 |
| Πυρίτιο | 28,086 | ^{28}Si | 27,9769 |
| | | ^{29}Si | 28,9765 |
| | | ^{30}Si | 29,9738 |
| Φωσφόρος | 30,974 | ^{31}P | 30,9738 |
| Θείο | 32,064 | ^{32}S | 31,9721 |
| | | ^{33}S | 32,9715 |
| | | ^{34}S | 33,9679 |
| Χλώριο | 35,453 | ^{35}Cl | 34,9689 |
| | | ^{37}Cl | 36,9659 |
| Βρόμιο | 79,909 | ^{79}Br | 78,9183 |
| | | ^{81}Br | 80,9163 |
| Ιώδιο | 126,904 | ^{127}I | 126,9045 |



Μεθυλαιθαλαιδεργω
Αιθυλενοδιαφιλιω
οξιδιο οξυ
Ουριω

Ισοτοπικές Κορυφές.

Το Μοριακό ιόν M^+ κάθε ένωσης αποτελείται από τα ισότοπα των ατόμων που βρίσκονται στη μεγαλύτερη % αναλογία. Εκτός όμως από αυτά για κάθε άτομο υπάρχουν πιθανόν και ισότοπα μικρότερης % αναλογίας. Από τα ισότοπα αυτά για κάθε M^+ δημιουργούνται οι ισοτοπικές κορυφές $M + 1$ και $M + 2$. Οι ισοτοπικές κορυφές αυτές δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις ως προς το M^+ θεωρούμενο σαν 100%.

| ΦΥΣΙΚΕΣ ΑΦΘΟΝΙΕΣ ΚΟΙΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ΤΟΥΣ | | | | | |
|---|------------------|-----|------------------|-------|-----------------------|
| Στοιχείο | | | Σχετική Αφθονία | | |
| Υδρογόνο | ^1H | 100 | ^2H | 0,016 | |
| Άνθρακας | ^{12}C | 100 | ^{13}C | 1,08 | |
| Άζωτο | ^{14}N | 100 | ^{15}N | 0,38 | |
| Οξυγόνο | ^{16}O | 100 | ^{17}O | 0,04 | ^{18}O 0,20 |
| Φθόριο | ^{19}F | 100 | | | |
| Πυρίτιο | ^{28}Si | 100 | ^{29}Si | 5,10 | ^{30}Si 3,35 |
| Φωσφόρος | ^{31}P | 100 | | | |
| Θείο | ^{32}S | 100 | ^{33}S | 0,78 | ^{34}S 4,40 |
| Χλώριο | ^{35}Cl | 100 | ^{37}Cl | 32,5 | |
| Βρώμιο | ^{79}Br | 100 | ^{81}Br | 98,0 | |
| Ιώδιο | ^{127}I | 100 | | | |

¹ The formula for calculating the intensity of the $M + 1$ peak is as follows.

$$\begin{aligned} \% (M + 1) = 100 \frac{(M + 1)}{M} = & 1.1 \times \text{number of C atoms} \\ & + 0.016 \times \text{number of H atoms} \\ & + 0.38 \times \text{number of N atoms} + \dots \end{aligned}$$

The formula for calculating the approximate intensity of the $M + 2$ peak is as follows.

$$\begin{aligned} \% (M + 2) = 100 \frac{(M + 2)}{M} = & \frac{(1.1 \times \text{number of C atoms})^2}{200} \\ & + \frac{(0.016 \times \text{number of H atoms})^2}{200} \\ & + 0.20 \times \text{number of O atoms} \end{aligned}$$

ISOTOPE RATIOS FOR PROPENE AND DIAZOMETHANE

| Compound | Molecular Mass | Relative Intensities | | |
|-----------|----------------|----------------------|---------|---------|
| | | M | $M + 1$ | $M + 2$ |
| C_3H_6 | 42 | 100 | 3.34 | 0.05 |
| CH_2N_2 | 42 | 100 | 1.87 | 0.01 |

ISOTOPE RATIOS FOR CO, N₂, AND C₂H₄

| Compound | Molecular Mass | Relative Intensities | | |
|-------------------------------|----------------|----------------------|---------|---------|
| | | M | $M + 1$ | $M + 2$ |
| CO | 28 | 100 | 1.12 | 0.2 |
| N ₂ | 28 | 100 | 0.76 | |
| C ₂ H ₄ | 28 | 100 | 2.23 | 0.01 |

ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΕΝΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΛΟΓΩ ΤΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΥΣ ΒΡΩΜΙΟΥ ΚΑΙ ΧΛΩΡΙΟΥ

| Αλογόνο | <i>M</i> | Σχετικές Εντάσεις | | |
|--------------------|----------|-------------------|--------------|--------------|
| | | <i>M</i> + 2 | <i>M</i> + 4 | <i>M</i> + 6 |
| Br | 100 | 97,7 | | |
| Br ₂ | 100 | 195,0 | 95,4 | |
| Br ₃ | 100 | 293,0 | 286,0 | 93,4 |
| Cl | 100 | 32,6 | | |
| Cl ₂ | 100 | 65,3 | 10,6 | |
| Cl ₃ | 100 | 97,8 | 31,9 | 3,47 |
| BrCl | 100 | 130,0 | 31,9 | |
| Br ₂ Cl | 100 | 228,0 | 159,0 | 31,2 |
| Cl ₂ Br | 100 | 163,0 | 74,4 | 10,4 |

Για μόρια με περισσότερα άτομα *n* Cl (ισότοπα α και β) ή Br (ισότοπα α και β) οι σχέσεις των επί μέρους κορυφών ευρίσκονται με επίλυση του διωνύμου του Νεύτωνα:

$$(α + β)^n$$

Για *n* άτομα Cl (ισότοπα α και β) και *m* άτομα Br (ισότοπα γ και δ) σε μια ένωση οι σχετικές εντάσεις των ισοτοπικών κορυφών δίνονται από την εξίσωση:

$$(α + β)^n \cdot (γ + δ)^m.$$

