

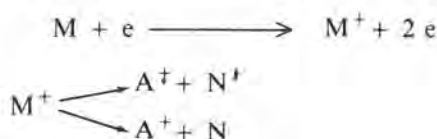
## บทที่ 12

# แมสสเปกโตรเมตรี (Mass Spectrometry)

แมสสเปกโตรเมตรีเป็นเทคนิคทางเคมีวิเคราะห์อีกชนิดหนึ่งที่สามารถนำมาใช้ศึกษาหาข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างและมวลโมเลกุลของสาร โดยอาศัยการทำให้โมเลกุลของสารแตกตัวเป็นไอออนด้วยการให้โมเลกุลรับพลังงานที่มากพอจนทำให้โมเลกุลนั้นเกิดการแตกตัวเป็นไอออน ซึ่งโดยทั่วไปพลังงานที่ใช้จะอยู่ในช่วง 5–70 eV (1 eV = 23.06 Kcal/mole) จากนั้นทำการแยกและตรวจสอบไอออนที่เกิดขึ้นนั้นอีกครั้งหนึ่ง ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ สารตัวอย่างที่ใช้จะต้องเสียบไป แต่นับว่าโชคดีที่เทคนิคทางแมสสเปกโตรเมตรีนี้ใช้สารตัวอย่างน้อยมาก ส่วนข้อมูลที่ได้รับเกี่ยวกับโครงสร้างมีมากมาย จึงทำให้เทคนิคนี้เป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง

### 12.1 หลักการและทฤษฎีทางแมสสเปกโตรเมตรี

เมื่อทำให้โมเลกุลของสารเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอน โมเลกุลนั้นจะกลายเป็นไอออนและมีประจุบวก (molecular ion,  $M^+$ ) โมเลกุลที่มีประจุบวกนี้ ถ้ามีพลังงานมากพออาจเกิดการแตกตัวออกเป็นส่วนย่อย ๆ ซึ่งส่วนย่อย ๆ เหล่านี้อาจเป็นอนุภาคที่เป็นกลาง (neutral) หรืออาจเป็นไอออนย่อย (fragment ion) นั่นคือเป็นแคตไอออนแรดิคัล ( $A^\cdot$ ) หรือเป็นแคตไอออน ( $A^+$ ) หรือเป็นอนุภาคที่เป็นกลาง (N) เช่น



ในทำนองเดียวกัน ถ้าไอออนย่อย ( $A^\cdot$  หรือ  $A^+$ ) ยังมีพลังงานมากพอก็จะแตกตัวต่อไป เกิดเป็นไอออนย่อยอันใหม่ต่อไปเรื่อย ๆ จนในที่สุดเหลือพลังงานน้อยลงจนไม่พอจะแตกตัวต่อไปได้อีก เช่น

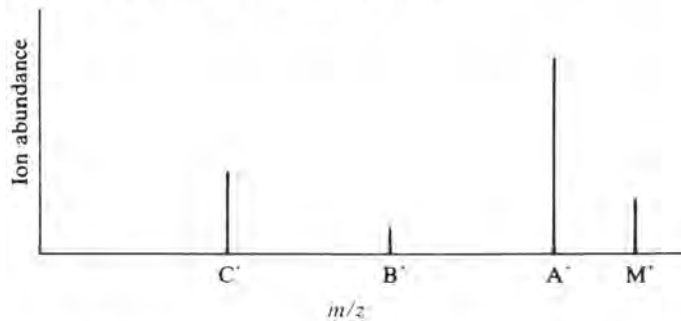


เป็นต้น เมื่อพิจารณาจากแมสสเปกตรัม จะบ่งบอกถึงลักษณะการแตกตัวของโมเลกุลไอออน หรือรวมรูปแบบของการแตกตัวของแต่ละไอออนทั้งหมดเข้าด้วยกันแล้ว ก็จะได้รูปแบบการแตกตัว (fragmentation pattern) ของโมเลกุล ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารประกอบแต่ละชนิด รูปแบบการแตกตัวนี้นอกจากจะขึ้นอยู่กับสารแต่ละชนิดแล้วยังขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ โครงสร้างของโมเลกุล เวลาระหว่างการเกิดและการตรวจพบไอออน

ด้วย ดังนั้น จะเห็นได้ว่าแมสสเปกตรัมที่ได้ไม่ใช่เพียงเป็นรูปแบบของการแตกตัวรวมดาของสาร แต่เป็นรูปแบบของการแตกตัวของสารที่อยู่ในสภาวะมีพลังงานและช่วงเวลาที่กำหนด

แมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้แยกและวัดมวลของไอออนด้วยการใช้อัตราส่วนของมวลต่อประจุ ( $m/Z$ ) โดยทั่วไปแล้วไอออนมักมีประจุ  $+1$  ( $Z = 1$ ) ดังนั้นค่า  $m/Z$  จึงมีค่าเท่ากับมวลของไอออนโดยตรง

ในช่วงเวลาใด ๆ โมเลกุลที่เป็นไอออนจะเกิดขึ้นด้วยระดับพลังงานภายในที่แตกต่างกัน โมเลกุลที่เป็นไอออนแต่ละตัวก็จะเกิดการแตกตัวด้วยอัตราเร็วที่ขึ้นกับพลังงานภายใน การชนกันระหว่างไอออนกับไอออนหรือไอออนกับโมเลกุล เกิดขึ้นน้อยมากในสภาวะที่เป็นสุญญากาศสูงในเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ดังนั้นการถ่ายเทพลังงานเพื่อให้สภาวะเข้าสู่สมดุลจึงไม่เกิดขึ้น โมเลกุลที่เป็นไอออนบางชนิดมีพลังงานไม่พอจะไม่เกิดการแตกตัว แต่บางชนิดอาจมีพลังงานมากจึงสามารถแตกตัวออกตามวิถีทางของมัน ดังนั้น ในระยะเวลาสั้น ๆ หลังจากเกิดการไอออไนเซชันแล้ว จะเห็นไอออนต่าง ๆ คือ  $M^+$ ,  $A^+$ ,  $B^+$ ,  $C^+$  เป็นต้น เกิดขึ้น ไอออนแต่ละตัวมีอยู่ในปริมาณที่ขึ้นกับอัตราเร็วของการเกิดและการสลายตัวของแต่ละไอออน ถ้าทราบชนิดและปริมาณของไอออนเหล่านั้น จะสามารถหาความสัมพันธ์ของมันได้ โดยให้แกน X แสดงค่า  $\frac{m}{Z}$  และให้แกน Y แสดงปริมาณสัมพัทธ์ (relative abundance) ก็จะได้แมสสเปกตรัม ดังแสดงในรูปที่ 12.1 ซึ่งอาจบันทึกไว้บนจอของหลอดภาพ กระดาษบันทึก แผ่นฟิล์ม หรือในคอมพิวเตอร์



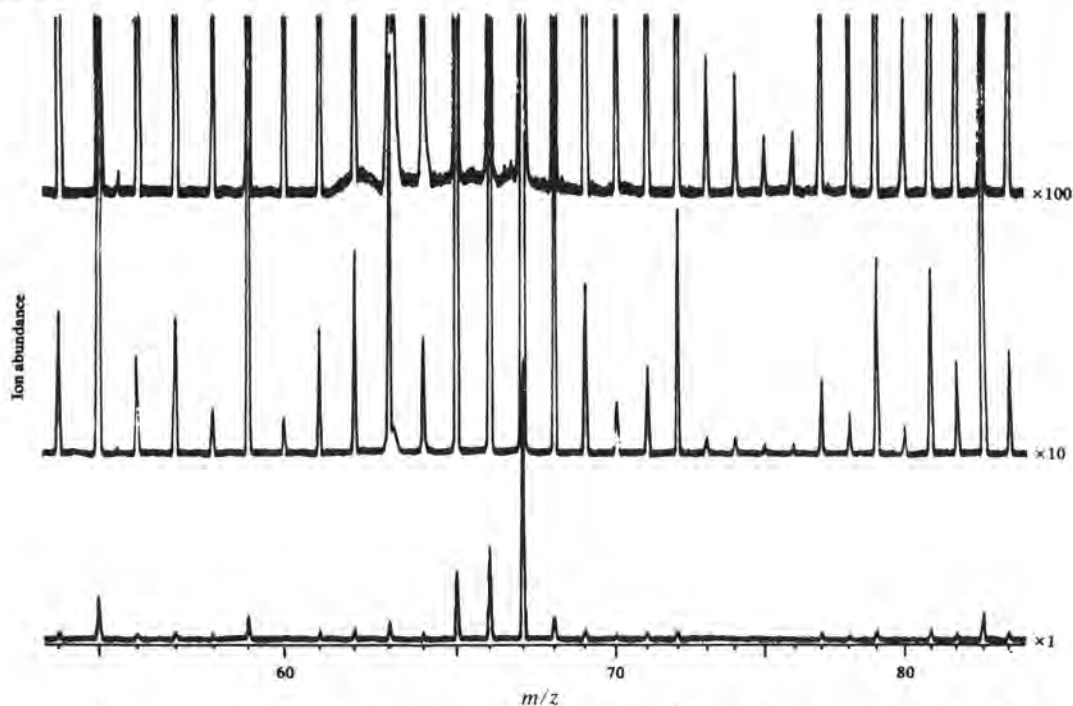
รูปที่ 12.1 แสดงลักษณะของแมสสเปกตรัมของสารตัวอย่างจากแหล่งกำเนิดไอออน

ตารางที่ 12.1 แสดงแมสสเปกตรัมในแบบ normalized ion abundance<sup>a</sup> ของ 1, 3-dimethyl benzene

| m/z | Abundance | m/z | Abundance | m/z | Abundance |
|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----------|
| 38  | 1.2       | 65  | 5.5       | 102 | 1.1       |
| 39  | 7.1       | 74  | 1.1       | 103 | 6.1       |
| 50  | 2.8       | 77  | 11.3      | 104 | 2.6       |
| 51  | 9.1       | 78  | 5.1       | 105 | 28.7      |
| 52  | 5.0       | 79  | 6.5       | 106 | 61.7      |
| 53  | 2.2       | 89  | 1.9       | 107 | 5.4       |
| 62  | 1.6       | 91  | 100.0     |     |           |
| 63  | 4.2       | 92  | 7.8       |     |           |

<sup>a</sup>Ion abundances less than one per cent of the base peak have been omitted.

ในทางปฏิบัติมักจะบันทึกแมสสเปกตรัมในแบบนอร์มัลไลซ์ (normalized form) ดังแสดงในตารางที่ 12.1 เปอร์เซนต์ของปริมาณสัมพัทธ์ (percentage relative abundance, % RA) หรือในรูปของเปอร์เซนต์กระแสรวมของไอออน (percentage of total ion current, % TIC) ในการบันทึกแบบ normalized เรียกพีกที่สูงที่สุดว่าเบสพีก (base peak) และให้มีความสูงเป็น 100 หน่วย ความสูงของพีกอื่น ๆ จะสัมพันธ์กับเบสพีกโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 100 หน่วย และที่น่าสังเกตก็คือ เบสพีกไม่จำเป็นต้องเป็นพีกของโมเลกุล ความสูงของพีกใช้แทนปริมาณของไอออนในแต่ละค่า  $\frac{m}{Z}$  ดังแสดงในตารางที่ 12.1 และรูปที่ 12.2 แสดงแผนภาพแมสสเปกตรัมเป็นเส้น



รูปที่ 12.2 แสดงลักษณะของแมสสเปกตรัมแบบเส้นโดยเพิ่มสภาพไวจาก 1 เท่า ถึง 100 เท่า

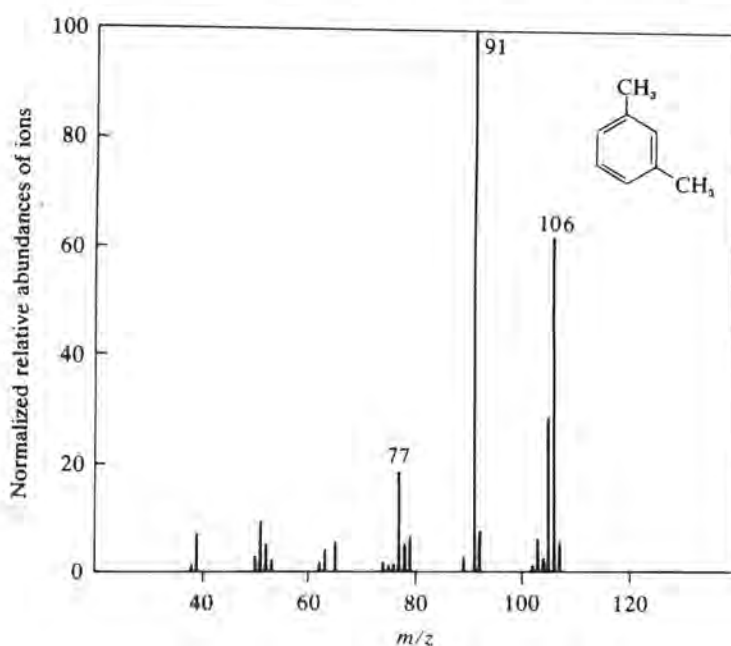
โดยทั่วไป พีกที่มีความสูงน้อยกว่าหนึ่งเปอร์เซนต์ของเบสพีกมักจะไม่บันทึกไว้ และถือว่าไม่มีความสำคัญ อย่างไรก็ตาม บางครั้งในการพิสูจน์สูตรโครงสร้างของสารพีกเหล่านี้อาจมีความสำคัญก็ได้ ทั้งนี้เนื่องจากไอออนเหล่านั้นเกิดขึ้นแล้วอาจแตกตัวต่อไปอย่างรวดเร็ว จึงทำให้ปริมาณของมันลดลงเร็ว ดังนั้นในการพิจารณาวิถีทางของการแตกตัวจึงต้องเอาพีกเหล่านี้มาพิจารณาด้วย หากโมเลกุลมีมวลโมเลกุลสูง ๆ พีกที่มีค่า  $\frac{m}{Z}$  ต่ำกว่า 50 อาจมีเป็นจำนวนมากและมีความเข้มสูง แต่พีกเหล่านี้อาจไม่มีประโยชน์เลยในการแปลความหมายของสเปกตรัม

ในการบันทึกแมสสเปกตรัมเป็นเปอร์เซนต์กระแสรวมของไอออน โดยนำปริมาณของไอออนทั้งหมดที่มีพีกตามขนาดที่กำหนดจากไอออนของโมเลกุลจนถึงแมสต่ำ ๆ (ประมาณ  $\frac{m}{Z} = 40$ ) มารวมกันเป็นกระแสรวมของไอออน (TIC) จากนั้นคำนวณกระแสที่เกิดของแต่ละไอออนสัมพันธ์กับค่านี้ โดยคิดเป็นเปอร์เซนต์ (% TIC) ดังแสดงในตารางที่ 12.2

ตารางที่ 12.2 แสดงปริมาณของไอออนในแมสสเปกตรัมของ 1,3 dimethyl benzene โดยคิดเป็นแบบ % TIC (ปริมาณไอออนที่ต่ำกว่า 1% ไม่นำมาคิด)

| m/z | Abundance | m/z | Abundance | m/z | Abundance |
|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----------|
| 39  | 2.5       | 65  | 1.9       | 92  | 2.7       |
| 50  | 1.0       | 77  | 3.9       | 103 | 2.1       |
| 51  | 3.2       | 78  | 1.8       | 105 | 10.0      |
| 52  | 1.7       | 79  | 2.2       | 106 | 21.4      |
| 63  | 1.5       | 91  | 34.8      | 107 | 1.9       |

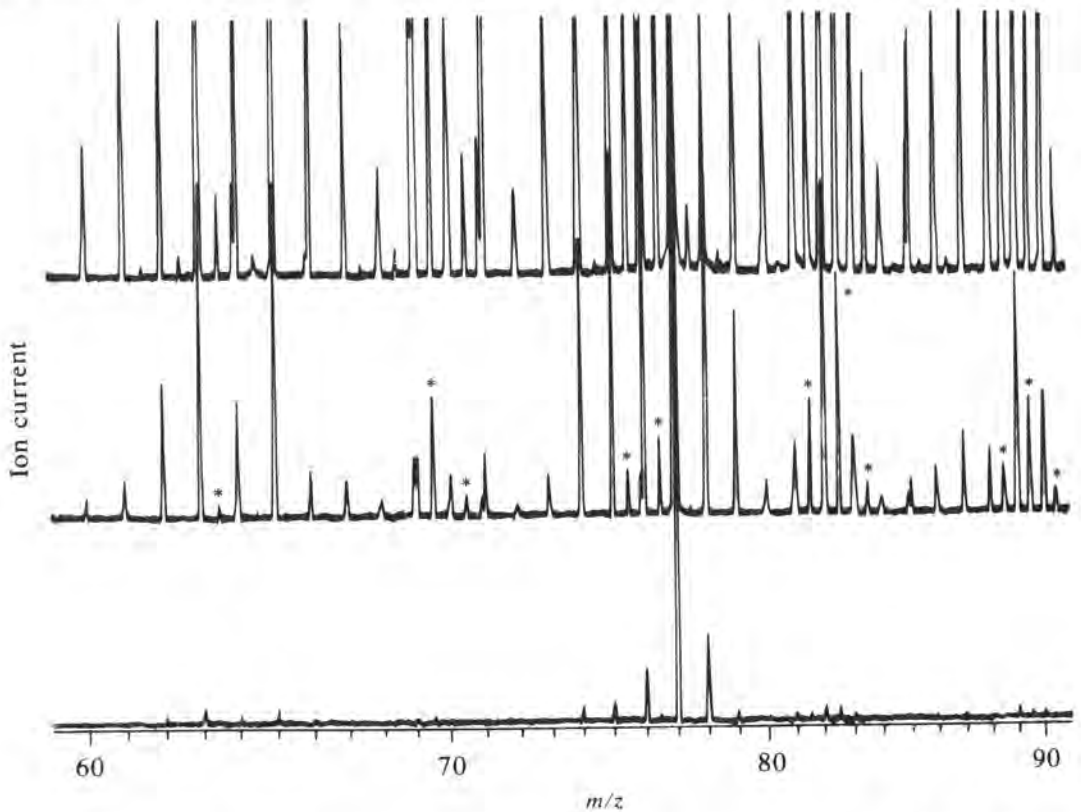
วิธีการบันทึกแมสสเปกตรัมแบบนี้ใช้น้อยกว่าวิธี normalization ดังแสดงในรูปที่ 12.3



รูปที่ 12.3 แสดงแมสสเปกตรัมของ 1,3-dimethyl benzene m/z 91–100 หน่วยเป็นแบบ normalized relative abundances ของไอออน

แต่วิธีบันทึกเป็น % TIC ก็มีข้อดีในแง่ของการเน้นความสัมพันธ์ของแต่ละไอออนในสเปกตรัม ความสัมพันธ์เป็นสิ่งสำคัญที่ต้องทราบ เพื่อใช้ในการติดตามไอออนบางตัว หรือกลุ่มของไอออนจำนวนน้อย ๆ ในแมสสเปกตรัมโดยไม่มีการบันทึกแมสสเปกตรัมทั้งหมด นอกจากนี้ วิธีคิดเป็น % TIC ยังนิยมในการเปรียบเทียบสเปกตรัมของไอโซเมอร์เมื่อการเปลี่ยนแปลงของไอออนบางตัวที่สัมพันธ์กับ TIC มีมากพอที่จะบอกความแตกต่างระหว่างไอโซเมอร์ได้ อย่างไรก็ตาม ถ้ามีการกำจัด “background” จากไอออนของสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้องการ เช่น แก๊สที่ใช้ทำปฏิกิริยาในกระบวนการไอออนในเซชันทางเคมี (chemical ionization) หรือผลิตภัณฑ์

จากการสลายตัวของเฟสคงที่ (stationary phases) จากคอลัมน์ของที่เป็นระบบแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสัมพันธ์กับ TIC จะไม่เกิดขึ้น ถ้าหากมีการใช้กระบวนการกำจัด background ของไอออน ดังนั้น จึงมักจะใช้ % RIC (percentage reconstructed ion current) แทน % TIC เนื่องจาก % RIC นี้เป็นการรวมเอากระแสทั้งหมดของไอออนที่ยังเหลืออยู่หลังจากกำจัด background ของไอออนออกไปแล้ว เป็นที่น่าสังเกตว่า วิธีการทำ normalization บางครั้งก็มีความผิดพลาดมากกว่าการใช้ % TIC โดยเฉพาะอย่างยิ่งการจับข้อมูลด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ด้วยแล้วมักจะนิยมใช้ % TIC หรือ % RIC มากกว่า ดังแสดงในรูปที่ 12.4 และตารางที่ 12.2 ในปัจจุบันระบบจัดเก็บข้อมูลของเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ส่วนใหญ่มีวิธีการบันทึกแมสสเปกตรัมให้เลือกหลายแบบด้วยกัน



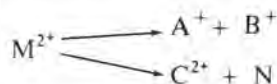
รูปที่ 12.4 แสดงลักษณะของแมสสเปกตรัมที่วัดเป็น ion current (% TIC หรือ % RIC) เครื่องหมายดอกจัน (\*) เป็นไอออนที่มีประจุ 2+

ในการศึกษาทางแมสสเปกโตรเมตรีและการใช้เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์นั้น จะต้องระลึกลักษณะของเครื่องมือที่มีความซับซ้อน มีสภาพไวสูง เมื่อใช้สารเพียง 2–3 นาโนกรัม ก็สามารถให้สเปกตรัมได้แล้ว แต่สารตัวอย่างที่นำไปวิเคราะห์นั้นจะสูญหายไปเลย ลักษณะของแมสสเปกตรัมที่ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร การเกิดไอออนในเซชัน การตรวจวัดไอออน การกระจายของพลังงานในโมเลกุลที่เป็นไอออน และวิธีการทำให้สารเกิดไอออนในเซชัน ตลอดจนการออกแบบของเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์อีกด้วย

ดังนั้น ด้วยเหตุผลเหล่านี้จึงเห็นได้ว่าการวิเคราะห์ด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ไม่สามารถรับประกันได้ว่าแมสสเปกตรัมที่ได้จะมีลักษณะเหมือนกันทุกประการในแต่ละเครื่อง โดยทั่วไป ปริมาณของไอออนที่วัดได้แม้จะแตกต่างกัน 2–3% ก็เป็นสิ่งที่ยอมรับกันได้เมื่อนำสเปกตรัมมาเปรียบเทียบกัน แต่ตามปกติแล้วผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้มักจะสอดคล้องกัน ดังนั้น ในการวิเคราะห์แมสสเปกตรัมมักนิยมใช้การเปรียบเทียบกับแมสสเปกตรัมของสารมาตรฐานที่เก็บไว้ในเครื่องคอมพิวเตอร์

## 12.2 ไอออนที่มีประจุมากกว่าหนึ่ง

โมเลกุลที่เกิดเป็นไอออนในเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์นั้นมักมีประจุ  $1+$  แต่ในบางครั้งอาจมีประจุเป็น  $2+$   $3+$  หรือมากกว่าก็ได้ โดยที่สัดส่วนของแมสต่อประจусอดคล้องกัน แต่โดยทั่วไปแล้วการที่จะให้เกิดประจุมากกว่าหนึ่งนั้นค่อนข้างยากและมีน้อย บางครั้งไอออนที่มีประจุเป็นสองอาจแตกออกเป็นไอออนที่มีประจุเป็น  $1+$  สองไอออน หรืออาจเป็นไอออนที่มีประจุสองกับโมเลกุลที่เป็นกลางอีกชนิดหนึ่ง เช่น

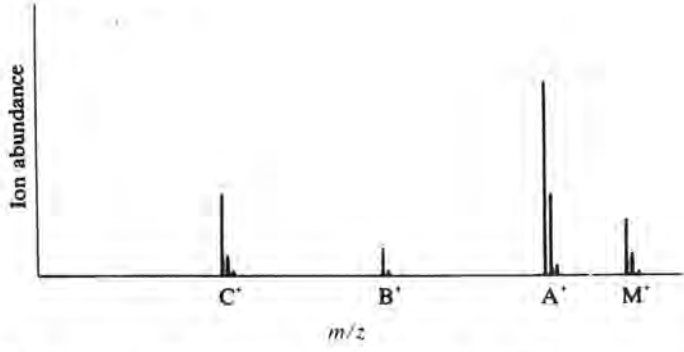


ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าไอออนของโมเลกุลที่มีประจุมากกว่าหนึ่งนั้นเกิดได้ยากและมีน้อย จึงไม่ค่อยมีความสำคัญและนำมาใช้ในการวิเคราะห์

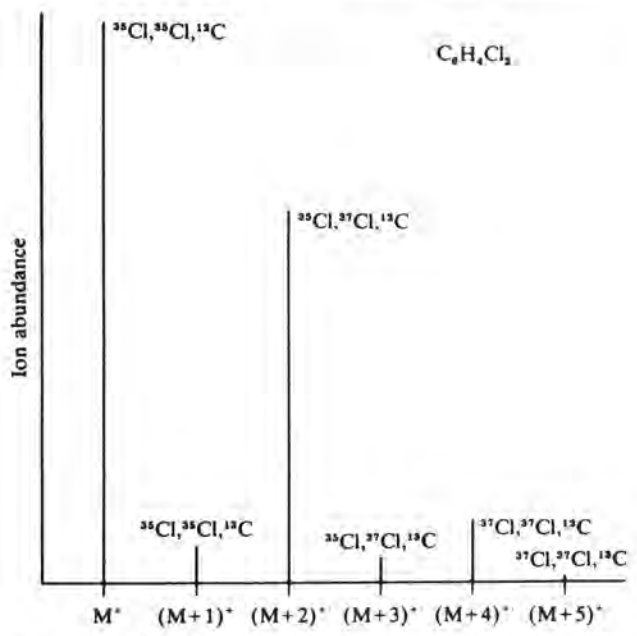
## 12.3 ไอโซโทป (Isotope)

ธาตุหลายชนิดที่เกิดขึ้นในธรรมชาติมีไอโซโทปอยู่ด้วย และเนื่องจากแมสสเปกโตรมิเตอร์ใช้วัดสัดส่วนของมวล-ต่อ-ประจุ ดังนั้นไอโซโทปเหล่านี้จะปรากฏอยู่ในแมสสเปกตรัมด้วย ไอโซโทปของคาร์บอนที่มีมากที่สุดคือ  $^{12}\text{C}$  แต่คาร์บอนในธรรมชาติยังมี  $^{13}\text{C}$  และ  $^{14}\text{C}$  อยู่ด้วย แม้ว่า  $^{14}\text{C}$  จะให้รังสีบีตา ( $\beta$ ) ซึ่งมีประโยชน์อย่างมากในงานที่เกี่ยวข้องกับการใช้เป็น tracers ปริมาณ  $^{14}\text{C}$  ในธรรมชาติมีน้อยมากจนเกือบไม่มีความสำคัญในแมสสเปกโตรเมตรี สำหรับกรณีของ  $^{13}\text{C}$  นั้น มีอยู่ในธรรมชาติประมาณ 1.1% ของคาร์บอนทั้งหมด ดังนั้น แมสสเปกตรัมของมีเทนจึงแสดงโมเลกุลไอออนที่  $\frac{m}{Z} = 16$  ( $^{12}\text{CH}_4$ ) พร้อมกับไอโซโทปไอออนที่  $\frac{m}{Z} = 17$  ( $^{13}\text{CH}_4$ ) ไอออนทั้งสองมีปริมาณสัมพันธ์เป็น 99 : 1 เมื่อปริมาณคาร์บอนในสารประกอบเพิ่มขึ้น โอกาสที่โมเลกุลจะมี  $^{13}\text{C}$  แทน  $^{12}\text{C}$  ก็มากขึ้น ดังนั้น สารประกอบที่มีคาร์บอน 10 อะตอม จะให้โมเลกุลไอออน  $M^+$  และไอโซโทปไอออนที่มีแมสเพิ่มขึ้นอีกหนึ่ง คือ  $(M+1)^+$  ซึ่งมีประมาณ  $10 \times 1.08 = 10.8$  เปอร์เซ็นต์ของ  $M^+$  และโอกาสที่จะมี  $^{13}\text{C}$  สองอะตอมในโมเลกุลเดียวกันก็จะเพิ่มขึ้นพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของจำนวนคาร์บอน ดังนั้น พีก  $(M+2)^+$  จะเริ่มมองเห็นชัดเจนขึ้น และโอกาสที่จะรับเอา  $^{13}\text{C}$  มากกว่าสองอะตอมเข้าไปในโมเลกุลเดียวกันจึงมีน้อย ยกเว้นในโมเลกุลที่มีคาร์บอนจำนวนมาก ๆ ดังนั้น  $(M+3)^+$  ไอออนจากการรับเอา  $^{13}\text{C}$  เข้าไปจึงไม่มีความสำคัญเลย สำหรับสารประกอบที่มีคาร์บอน 10 อะตอม ความสูงสัมพันธ์โดยประมาณของพีก  $M^+$ ,  $(M+1)^+$ ,  $(M+2)^+$  และ  $(M+3)^+$  คือ 100:10:0.45:0.0

ซึ่งจะเห็นได้ว่าพีกของไอออนที่แมสมากกว่า  $(M+2)^+$  ไม่มีความสำคัญ (ความสูงสัมพัทธ์ของ  $M^+$ ,  $(M+1)^+$  และ  $(M+2)^+$  ขององค์ประกอบต่าง ๆ (มีอยู่ในหนังสือ Spectroscopic, Silverstein และคณะ) สารประกอบคาร์บอนทุกชนิดให้โมเลกุลไอออนและไอออนย่อยที่เกิดขึ้นพร้อมกับไอโซโทปไอออนที่มีแมสสูงขึ้น 1 และ 2 หน่วย ทำให้สเปกตรัมที่ได้ซับซ้อน รูปที่ 12.4 และรูปที่ 12.5 ซึ่งแสดงถึงการปรับปรุงเพื่อให้เห็นแมสสเปกตรัมที่มีพีกของ  $^{13}\text{C}$  ไอโซโทป



รูปที่ 12.5 แสดงลักษณะของสเปกตรัมง่าย ดังแสดงในรูปที่ 12.1 โดยเพิ่ม  $^{13}\text{C}$ -isotopic masses เข้าไปกับไอออนทั้งสิ้น



รูปที่ 12.6 แสดงให้เห็นถึงพีกของไอออนของโมเลกุลไดคลอโรเบนซีนที่คาร์บอนและคลอรีนไอโซโทปเข้าไปเสริม

อย่างไรก็ตาม จากปริมาณสัมพัทธ์ของ  $M^+$  และ  $(M+1)^+$  เราสามารถคำนวณปริมาณของคาร์บอนในโมเลกุลได้ แต่วิธีการเช่นนี้มักให้ผลดีกับสารที่มีคาร์บอนไม่เกินสิบหรือสิบสองอะตอม

ตารางที่ 12.3 แสดงให้เห็นไอโซโทปของธาตุต่าง ๆ ที่พบในแมสสเปกโตรเมตรี ซึ่งจะสังเกตเห็นว่า คลอรีน และโบรมีน มีไอโซโทปที่มีแมสต่างกันสองหน่วย

ตารางที่ 12.3 แสดงปริมาณไอโซโทปของธาตุบางชนิดในธรรมชาติที่พบในแมสสเปกโตรเมตรี<sup>d</sup>

| Element    | Isotope (percentage of natural abundance) <sup>b</sup> |                         |                        |
|------------|--|-------------------------|------------------------|
| Hydrogen   | <sup>1</sup> H (99.99)                                 |                         |                        |
| Boron      | <sup>10</sup> B (19.8)                                 | <sup>11</sup> B (80.2)  |                        |
| Carbon     | <sup>12</sup> C (98.9)                                 | <sup>13</sup> C (1.1)   |                        |
| Nitrogen   | <sup>14</sup> N (99.6)                                 | <sup>15</sup> N (0.4)   |                        |
| Oxygen     | <sup>16</sup> O (99.8)                                 | <sup>18</sup> O (0.2)   |                        |
| Fluorine   | <sup>19</sup> F (100.0)                                |                         |                        |
| Silicon    | <sup>28</sup> Si (92.2)                                | <sup>29</sup> Si (4.7)  | <sup>30</sup> Si (3.1) |
| Phosphorus | <sup>31</sup> P (100.0)                                |                         |                        |
| Sulphur    | <sup>32</sup> S (95.0)                                 | <sup>33</sup> S (0.7)   | <sup>34</sup> S (4.2)  |
| Chlorine   | <sup>35</sup> Cl (75.5)                                | <sup>37</sup> Cl (24.5) |                        |
| Bromine    | <sup>79</sup> Br (50.5)                                | <sup>81</sup> Br (49.5) |                        |
| Iodine     | <sup>127</sup> I (100.0)                               |                         |                        |

<sup>d</sup>Metals frequently possess many abundant isotopes and, because of the diversity of organometallic compounds, a listing of metal isotopes has not been included here.

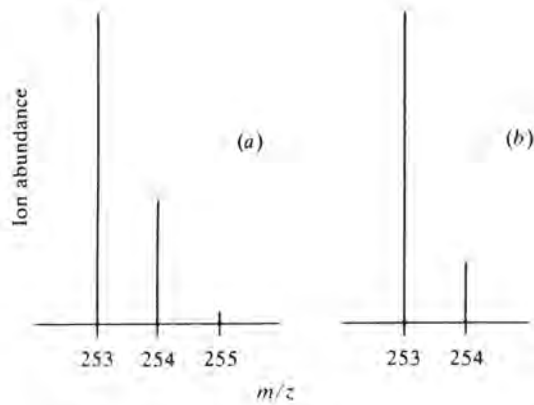
Many reference texts contain listings of isotope abundances; see also Beynon (1960) and Kiser (1965).

<sup>b</sup>Percentages are given correct to the first decimal place. Trace isotopes are not included as they have little consequence in mass spectrometry at their natural abundance levels.

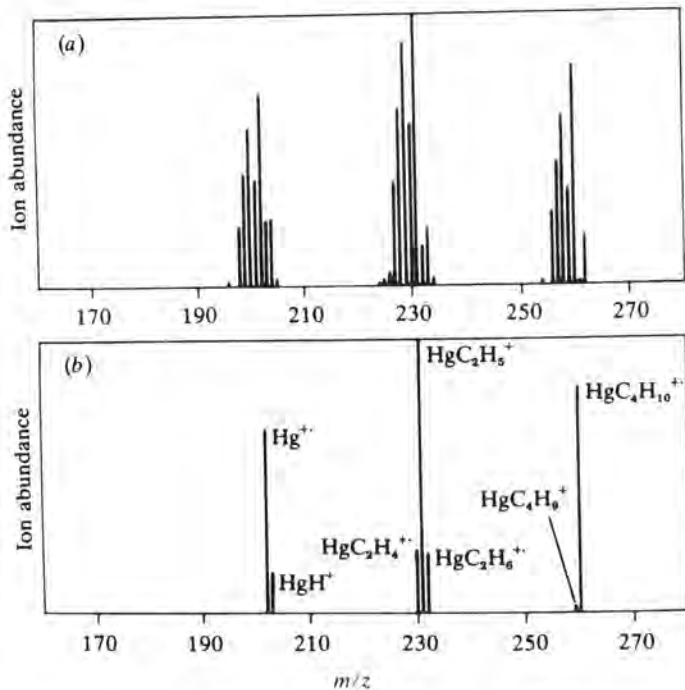
ดังนั้น สารประกอบที่มีคลอรีนและโบรมีนจึงสามารถบอกได้ง่ายในแมสสเปกโตรเมตรี ที่ปรากฏในโมเลกุล ไอออน จำนวนอะตอมของคลอรีนและโบรมีนก็สามารถบอกได้ ดังรูปที่ 12.6 ซึ่งแสดงบริเวณของไอออน ไคคลอโรเบนซีน จะเห็นพีกที่แยกจากกันด้วยแมสสองหน่วย อันเนื่องมาจาก <sup>35</sup>Cl และ <sup>37</sup>Cl ไอโซโทปของ คลอรีน และมีพีกเล็ก ๆ เนื่องจาก <sup>13</sup>C ไอโซโทปด้วย

ในบางครั้งแมสสเปกตรัมอาจแสดงนอร์มัลไลน์ (normal lines) โดยปราศจากพีกของไอโซโทป ตัวอย่างเช่น ในรูปที่ 12.7 สำหรับพีก  $\frac{m}{Z} = 253$  และ 254 ซึ่งความสูงสัมพันธ์แสดงไว้ในรูปที่ 12.7a พีกที่เกิดจาก <sup>13</sup>C ของ  $\frac{m}{Z} = 253$  ทำให้เกิดพีก  $\frac{m}{Z} = 254$  และพีกที่เกิดจาก <sup>13</sup>C ของ  $\frac{m}{Z} = 254$  ทำให้เกิดพีก ชั้นที่  $\frac{m}{Z} = 255$  ถ้ามีคาร์บอน 18 อะตอมในโมเลกุลของไอออนที่มี  $\frac{m}{Z} = 253$  ดังนั้น ประมาณ  $18 \times 1.1 = 19.8$  เปอร์เซ็นต์ของความสูงของพีกที่  $\frac{m}{Z} = 254$  เนื่องจาก <sup>13</sup>C ไอโซโทป โดยการลบพีกที่เกิดจาก <sup>13</sup>C ออกจาก พีกที่  $\frac{m}{Z} = 254$  จะได้ปริมาณไอออนสัมพันธ์ดังแสดงในรูปที่ 12.7b ในทำนองเดียวกัน <sup>13</sup>C ไอโซโทปพีกของ  $\frac{m}{Z} = 254$  ที่เกิดขึ้นที่  $\frac{m}{Z} = 255$  ก็หายไปด้วย วิธีการกำจัดพีกของไอโซโทปมีประโยชน์มากสำหรับสารประกอบ โลหะอินทรีย์ เนื่องจากโลหะมักมีไอโซโทปหลายตัว จึงทำให้สเปกตรัมซับซ้อน เช่น โปรทมีไอโซโทป 7 ตัว พีกกระจายอยู่ในช่วงมวลต่างกัน 9 หน่วย ดังนั้น การกำจัดพีกของไอโซโทปที่มีอยู่ในไอออนจึงทำให้สเปกตรัม ง่ายต่อการแปลความหมายขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 12.8 a และ b





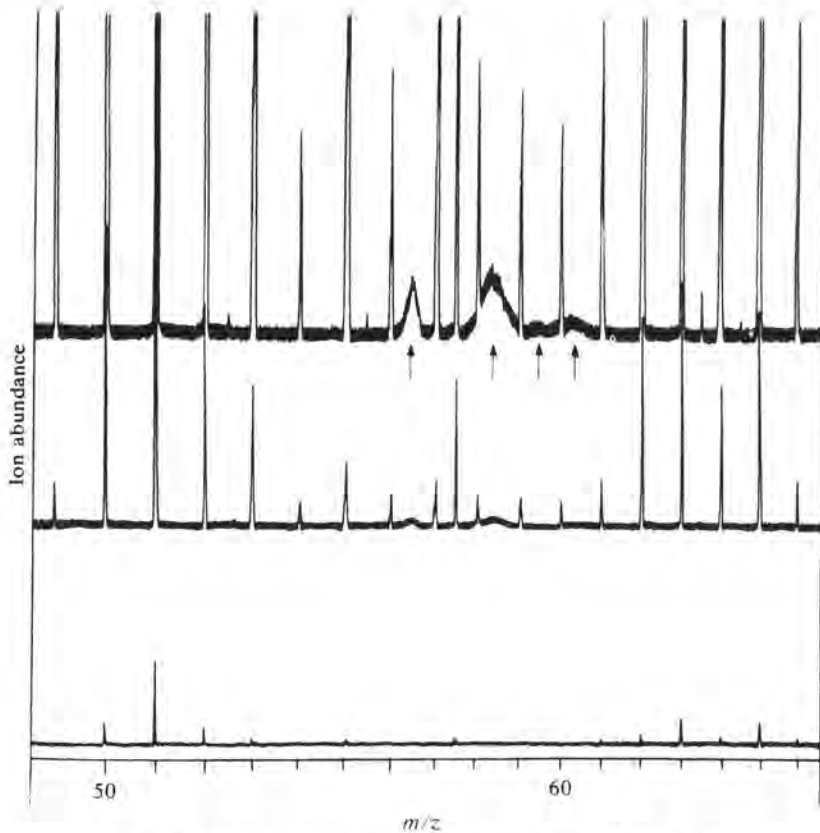
รูปที่ 12.7 แสดงส่วนของแมสสเปกตรัมของสารประกอบที่มี C 18 อะตอม ที่  $m/z$  253–255 (a) เมื่อมี  $^{12}\text{C}$  และ  $^{13}\text{C}$  (b) เมื่อเอาส่วน  $^{13}\text{C}$  ที่เสริมออกไปเหลือเฉพาะ  $^{12}\text{C}$  ไอโซโทปเท่านั้น



รูปที่ 12.8 แสดงแมสสเปกตรัมบางส่วนของไอเอธิลเมอร์คิวรี (a) รวมไอโซโทปฟิสิกทุกชนิด (b) เป็นสเปกตรัมของ  $^{202}\text{Hg}$  และ  $^{12}\text{C}$  ไอโซโทป

## 12.4 เมตาสเตเบิลไอออน (Metastable Ions)

โดยทั่วไป ฟิสิกในแมสสเปกตรัมจะมีลักษณะชัดเจนและแคบ (sharp) แต่บางครั้งก็พบว่ามีฟิสิกเล็ก ๆ ที่กว้างกว่าอันเนื่องมาจากไอออนที่เรียกว่าเมตาสเตเบิลไอออน จุดสูงสุดของฟิสิกเมตาสเตเบิลไอออนเหล่านี้มักเกิดขึ้นที่ค่า  $\frac{m}{Z}$  ไม่เป็นจำนวนเต็ม และไอออนเหล่านี้แตกต่างจากไอออนทั่วไปอย่างชัดเจน



รูปที่ 12.9 แสดงพีคของเมตาสเตเบิลไอออนที่ถูกครี

ดังแสดงในรูปที่ 12.9 ซึ่งมีลักษณะของพีคเป็นแบบ Gaussian แต่ในบางครั้งอาจแบนราบตอนบน หรือลักษณะคล้ายจานแผ่กว้างออกไปหลายหน่วยแมส

ไอออนเหล่านี้มีประโยชน์สำหรับการศึกษาวិธีการแตกตัว นั่นคือ ถ้าไอออนมีมวล  $m_1$  สลายตัวให้ไอออนมวล  $m_2$  จะพบเมตาสเตเบิลไอออนที่มีมวล  $m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$  ดังนั้น การสังเกตพบเมตาสเตเบิลไอออนที่ตำแหน่งนี้ ( $m^*$ ) จะเป็นการยืนยันถึงวิธีการแตกตัวของไอออน  $m_1$  ไปเป็นไอออน  $m_2$  ดังนั้น ในแมสสเปกตรัมของโทลูอีนมีไอออนที่พีค  $\frac{m}{Z} = 91$  ( $C_7H_7^+$ ) และที่  $\frac{m}{Z} = 65$  ( $C_5H_5^+$ ) และเมตาสเตเบิลไอออนที่  $\frac{m}{Z} = 46.4 (= \frac{65^2}{91})$  แสดงว่าพีคที่  $\frac{m}{Z} = 65$  อย่างน้อยบางส่วนมาจากการแตกตัวของไอออนที่มี  $\frac{m}{Z} = 91$  ด้วยการสูญเสีย  $C_2H_2$  โมเลกุล (มวล 26 หน่วย)

## 12.5 ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของไอออน

แมสสเปกโตรเมตริกนอกจากจะบอกถึงมวลโมเลกุลแล้ว ยังสามารถบอกถึงธาตุที่เป็นองค์ประกอบของโมเลกุลได้อีกด้วย เทคนิคอันนี้เรียกว่า high resolution แมสสเปกโตรเมตรี ซึ่งสามารถบอกค่า  $\frac{m}{Z}$  ได้ถูกต้องถึงทศนิยม 4-5 ตำแหน่ง ดังนั้น เทคนิคทางแมสสเปกโตรเมตรีจึงใช้หาสูตรโมเลกุลของสารที่มีปริมาณน้อย ๆ ได้

โดยทั่วไป ในการหามวลอะตอมของธาตุต่าง ๆ นั้นหาได้จากการเปรียบเทียบกับ  $^{12}\text{C}$  อะตอม โดยกำหนดให้  $^{12}\text{C}$  มีมวลเป็น 12.0000 หน่วย ดังนั้น อะตอมอื่นจึงมีมวลเป็นเศษส่วน นั่นคือ  $^1\text{H}$  มีมวล 1.0078,  $^{16}\text{O}$  มีมวล 15.9949 ดังแสดงในตารางที่ 12.4

ตารางที่ 12.4 แสดงมวลของธาตุต่าง ๆ ที่พบเห็นในแมสสเปกโตรเมตรี<sup>a</sup>

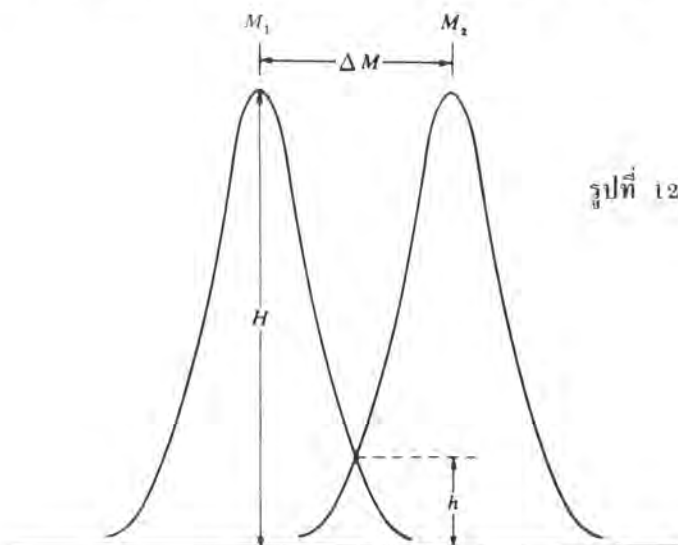
|                  |          |                  |           |
|------------------|----------|------------------|-----------|
| $^1\text{H}$     | 1.00783  | $^{29}\text{Si}$ | 28.97649  |
| $^2\text{H}$     | 2.01410  | $^{30}\text{Si}$ | 29.97376  |
| $^{10}\text{B}$  | 10.01294 | $^{31}\text{P}$  | 30.97376  |
| $^{11}\text{B}$  | 11.00931 | $^{32}\text{S}$  | 31.97207  |
| $^{12}\text{C}$  | 12.00000 | $^{34}\text{S}$  | 33.96786  |
| $^{13}\text{C}$  | 13.00335 | $^{35}\text{Cl}$ | 34.96885  |
| $^{14}\text{N}$  | 14.00307 | $^{37}\text{Cl}$ | 36.96590  |
| $^{15}\text{N}$  | 15.00011 | $^{79}\text{Br}$ | 78.91839  |
| $^{16}\text{O}$  | 15.99491 | $^{81}\text{Br}$ | 80.91642  |
| $^{19}\text{F}$  | 18.99840 | $^{127}\text{I}$ | 126.90466 |
| $^{28}\text{Si}$ | 27.97693 |                  |           |

<sup>a</sup>Given correct to five decimal places. Notice how on this atomic scale, with  $^{12}\text{C}$  taken as standard, the masses fall either just above or just below integral values.

ด้วยเหตุนี้ มวลของไอออนโดยทั่วไปจะไม่เป็นเลขจำนวนเต็ม เช่น โมเลกุลไอออนของแอสีโตนซึ่ง  $\frac{m}{Z} = 58$  จริง ๆ แล้วมีมวล = 58.0418

## 12.6 ความสามารถในการแยกพีคของแมสสเปกตรัม (Resolution = R)

ความสามารถในการแยกพีคของแมสสเปกโตรมิเตอร์นั้น วัดได้จากความสามารถของการแยกไอออนสองชนิดที่มีมวลแตกต่างกันตามที่กำหนด สำหรับพีค  $M_1$  และ  $M_2$  ดังแสดงในรูปที่ 12.10



รูปที่ 12.10 แสดงการแยกแมสสเปกตรัมของพีค  $M_1$  และ  $M_2$  ซึ่งสูง  $H$  พีคทับกัน  $h$  ถ้า  $(h/H) \times 100 \leq 10$  แสดงว่าพีคแยกออกจากกัน

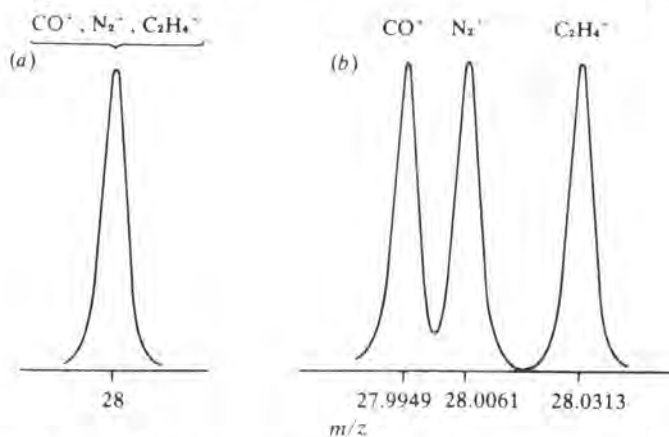
ความสามารถในการแยกอาจกำหนดอยู่ในรูปของความแตกต่างของแมส ( $\Delta M$ ) ระหว่างพีกทั้งสอง โดยที่พีกทั้งสองดังกล่าวจะแยกออกจากกันได้พอดีต่อเมื่อ  $(\frac{h}{H}) \times 100 \leq 10$  เมื่อ H คือความสูงของพีก และ h คือความสูงของ valley ระหว่างพีกทั้งสองที่ซ้อนกัน

ดังนั้น ความสามารถในการแยก ( $R$ ) =  $\frac{M_1}{\Delta M} = (\frac{h}{H})$  ถ้า  $\frac{h}{H}$  อยู่ในระหว่าง 0.001–0.1 หรือ 0.1–10% ของความสูงพีก แสดงว่าแยกได้พอดี

ตัวอย่าง เมื่อจะแยกไอออนซึ่งมีมวล 100.000 และ 100.005 ออกจากกันโดยมี valley ระหว่างพีกเป็น 10 เปอร์เซ็นต์ นั่นคือ

$$\text{กำลังการแยกของเครื่องมือควรจะต้องมีค่า } \frac{100.000}{0.005} = 20,000$$

เครื่องมือที่มีกำลังแยกธรรมดาสามารถแยกของที่แตกต่างกันได้หนึ่งหน่วย นั่นคือ แยก  $\frac{m}{Z} = 100$  ออกจาก  $\frac{m}{Z} = 101$  ซึ่งต้องการกำลังแยกเพียง 100 เท่านั้น อย่างไรก็ตาม เครื่องมือ high resolution แมสสเปกโตรมิเตอร์สามารถแยกพีกที่มีมวล 100.000 ออกจากพีกที่มีมวล 100.005 ได้ เช่น ไอออนที่มีค่า  $\frac{m}{Z} = 28$  อาจมีองค์ประกอบเป็น  $N_2^+$  หรือ  $CO^+$  หรือ  $C_2H_4^+$  ถ้าหากมีไอออนทั้งสามอยู่ด้วยกัน เครื่องมือที่มีกำลังแยกต่ำ จะแสดงให้เห็นพีกที่แยกออกมาได้เพียงพีกเดียว ที่  $\frac{m}{Z} = 28$  แต่เครื่องมือที่มีขนาดกำลังแยกปานกลางหรือสูง จะแสดงการแยกไอออนทั้งสามได้พีกที่  $\frac{m}{Z} = 28.0061, 27.9949$  และ  $28.0313$  ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 12.11



รูปที่ 12.11 แสดงแมสสเปกตรัมของผสม  $CO$ ,  $N_2$  และ  $C_2H_4$  ซึ่ง  $\frac{m}{Z} = 28$

(a) แยกได้พีกเดียวที่  $\frac{m}{Z} = 28$  เมื่อใช้เครื่องกำลังแยกต่ำ

(b) แยกได้สามพีกเมื่อใช้เครื่องมือกำลังแยกสูงปานกลาง (3000)

ดังนั้น ในแมสสเปกโตรมิเตอร์ที่มีกำลังขยายสูง จะสามารถแยกสารที่มีมวลแตกต่างกันน้อยมากได้ และยังใช้ในการตรวจหาค่ามวลของไอออนที่ถูกต้องแน่นอนได้อีกด้วย

## 12.7 รูปแบบการแตกตัวของไอออน

เมื่อโมเลกุลถูกกระทบด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงในห้องที่ทำให้เกิดไอออนของเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ โมเลกุลจะสูญเสียอิเล็กตรอนกลายเป็นแคตไอออนที่มีพลังงานสูง พลังงานส่วนเกินนี้ทำให้โมเลกุล

ไม่เสถียรและเกิดการแตกตัวออกเป็นส่วน ๆ ถ้าโมเลกุลที่เป็นไอออนมีชีวิตอยู่มากกว่า  $10^{-5}$  วินาที จะเห็นพิกที่เนื่องมาจากไอออนของโมเลกุลนั้น แต่ถ้าไอออนมีชีวิตอยู่สั้นกว่า  $10^{-5}$  วินาที จะเกิดการแตกตัวเป็นส่วน ๆ ก่อนที่มันจะถูกเร่งออกไปจากห้องที่ทำให้เกิดไอออน ในกรณีเช่นนี้จะสังเกตเห็นพิกที่มีค่าแมส-ต่อ-ประจุที่สอดคล้องกับส่วนต่าง ๆ เหล่านั้น อย่างไรก็ตาม ในการทำให้โมเลกุลเกิดเป็นไอออนนั้น ไอออนที่เกิดขึ้นไม่จำเป็นต้องมีพลังงานเท่ากัน บางไอออนของโมเลกุลอาจมีพลังงานสูงก็จะแตกตัวออกเป็นส่วนต่าง ๆ บางไอออนที่มีพลังงานต่ำก็ยังคงอยู่เป็นไอออนของโมเลกุล ดังนั้น ในแมสสเปกโตรัมจึงสังเกตเห็นทั้งโมเลกุลที่เป็นไอออนและส่วนต่าง ๆ ที่เกิดจากการแตกตัวของโมเลกุลที่เป็นไอออนเหล่านั้น

สำหรับสารประกอบอินทรีย์แต่ละประเภทโดยทั่วไปนั้น จะมีลักษณะการแตกตัวที่ค่อนข้างเฉพาะ จึงทำให้สามารถคาดคะเนรูปแบบการแตกตัวของสารประกอบเหล่านั้นได้

เมื่อเกิดไอออนย่อยขึ้นในเครื่องแมสสเปกโตริเมตรนั้น มักเกิดขึ้นมาด้วยกรรมวิธีแบบโมเลกุลเดี่ยว (unimolecular) ทั้งนี้เนื่องจากความดันในห้องที่ทำให้เกิดไอออนต่ำเกินไปที่จะทำให้เกิดการชนกันแบบสองโมเลกุล (bimolecular collision) ดังนั้น กรรมวิธีแบบโมเลกุลเดี่ยวจึงเป็นการทำให้เกิดไอออนย่อยที่สำคัญที่สุด

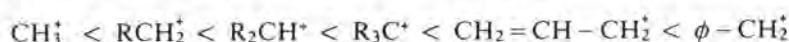
ไอออนย่อยที่เกิดขึ้นเป็นแคตไอออน จึงมีพฤติกรรมทางเคมีที่สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับคาร์โบแคตไอออนในสารละลาย เช่น หมู่อัลคิล (alkyl) จะช่วยทำให้ไอออนย่อยเสถียรเช่นเดียวกับคาร์โบแคตไอออน และกระบวนการแตกตัวเพื่อให้ได้ไอออนที่เสถียรมากกว่าจะเกิดได้ง่ายกว่ากระบวนการแตกตัวที่ทำให้ได้ไอออนที่มีความเสถียรต่ำกว่า

ในบางครั้ง การแตกตัวทำให้เกิดแฟรกเมนต์ที่เป็นกลาง โดยจะไม่ปรากฏในแมสสเปกโตรัม แต่การปรากฏของส่วนที่เป็นกลางอาจสังเกตได้จากความแตกต่างของมวลของไอออนย่อยและไอออนของโมเลกุลดั้งเดิม

รูปแบบการแตกตัวที่พบเห็นพอจะแบ่งออกได้ดังนี้

### 12.7.1 การแตกพันธะเดี่ยวหนึ่งอัน

ในกรรมวิธีนี้ ไอออนของโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่จะให้ส่วนที่เป็นกลางที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ และแฟรกเมนต์ไอออนที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ส่วนที่เป็นกลางซึ่งสูญเสียไปคืออนุมูลอิสระ ส่วนไอออนนั้นคือคาร์บอนเนียมไอออน การแตกตัวที่ทำให้เกิดคาร์บอนเนียมไอออนที่เสถียรจะเป็นสิ่งที่เกิดได้ง่าย ดังนั้น ความง่ายของการแตกตัวเกิดเป็นไอออนเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้



ตัวอย่างของการแตกตัวแบบนี้ได้แก่





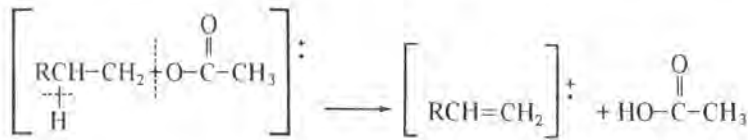
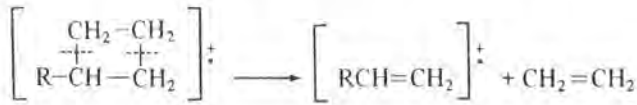
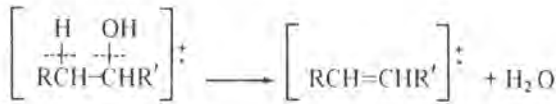
ตัวอย่างเช่น การแตกพันธะเดี่ยวหนึ่งอันที่ร่วมกับหมู่ฟังก์ชันนัล ดังแสดงในตารางที่ 12.5

ตารางที่ 12.5 แสดงการแตกพันธะเดี่ยวหนึ่งอันที่ร่วมกับหมู่ฟังก์ชันนัล

| Functional Group                   | Fragmentation  |
|------------------------------------|--|
| Amine                              | $\text{R}_2(\text{CH}_2)_n \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{R}_3 \xrightarrow{-\text{R}_3^{\cdot}} \text{R}_2(\text{CH}_2)_n \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \xrightarrow{-\text{olefin}} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ |
| Ketal                              | $\left[ \text{R}_1-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{O})_2-\text{R}_2 \right] \xrightarrow{-\text{R}_2^{\cdot}} \text{R}_1-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{O})_2^{\cdot}$  |
| Iodide                             | $\text{R}-\text{I} \left[ \right]^{\cdot\cdot} \xrightarrow{-\text{I}^{\cdot}} \text{R}^{\cdot}$   |
| Ether (X = O)<br>Thioether (X = S) | $\left. \begin{array}{l} \text{R}_2(\text{CH}_2)_n \overset{\cdot\cdot}{\text{X}}\text{C}-\text{CH}-\text{R}_1 \xrightarrow{-\text{R}_1^{\cdot}} \text{R}_2(\text{CH}_2)_n \overset{\cdot\cdot}{\text{X}}\text{C}=\text{CH}-\text{R}_1 \xrightarrow{-\text{olefin}} \text{HX}=\text{CHR}_1 \end{array} \right\}$   |
| Ketone                             | $\left[ \text{R}_1-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{O})-\text{R}_2 \right] \xrightarrow{-\text{R}_2^{\cdot}} \text{R}_1-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\equiv\overset{\cdot\cdot}{\text{O}} \xrightarrow{-\text{CO}^{\cdot}} \text{R}_1^{\cdot}$  |
| Alcohol (X = O)<br>Thiol (X = S)   | $\left. \begin{array}{l} \text{R}_1-\text{CH}_2-\overset{\cdot\cdot}{\text{X}}\text{H} \xrightarrow{-\text{R}_2^{\cdot}} \text{R}_1\text{CH}=\overset{\cdot\cdot}{\text{X}}\text{H} \end{array} \right\}$  |
| Bromide                            | $\text{RBr} \left[ \right]^{\cdot\cdot} \xrightarrow{-\text{Br}^{\cdot}} \text{R}^{\cdot}$   |
| Ester                              | $\text{R}_1\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{O})\text{OR}_2 \longrightarrow \overset{\cdot\cdot}{\text{O}}\equiv\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{OR}_2$ $\text{R}_1\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\equiv\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}^{\cdot}$  |

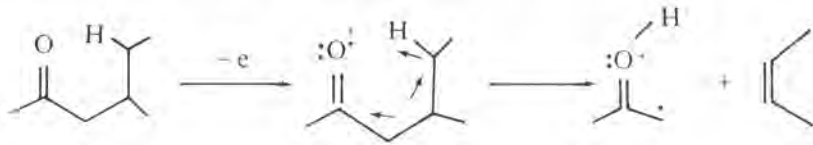
### 12.7.2 การแตกพันธะเดี่ยวสองอัน

ในการแตกตัวแบบนี้ ไอออนของโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่จะให้แฟรกเมนต์ไอออนที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่ และส่วนเป็นกลางจะมีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ซึ่งมักเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> เป็นต้น ตัวอย่างการแตกตัวแบบนี้ ได้แก่



### 12.7.3 Rearrangement

การแตกตัวแบบนี้ที่สำคัญที่สุดคือ McLafferty rearrangement ซึ่งมักเกิดในสารประกอบที่มีหมู่คาร์บอนิล หรือหมู่คาร์บอกซิล และโมเลกุลที่มีไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง  $\gamma$  ตัวอย่างเช่น



## 12.8 กฎของอิเล็กตรอนคู่ (The Even-Electron Rule)

กฎของอิเล็กตรอนคู่กล่าวว่า “ไอออนที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่จะแตกตัวด้วยการสูญเสียอนุมูลหรือโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ และไอออนที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ มักจะแตกตัวด้วยการสูญเสียโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่”

ไอออนที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่ คือ ไอออนซึ่งมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (unpaired electron) และรวมทั้งไอออนของโมเลกุล ( $M^{\cdot}$ ) และส่วนที่เกิดจากการแตกตัวของไอออนของโมเลกุล ( $A^{\cdot}$ ) โดยการสูญเสียโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ ไอออนที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่มักไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว คือไม่มีลักษณะของอนุมูลอยู่เลย กฎของอิเล็กตรอนคู่พอจะสรุปได้ดังนี้



ข้อยกเว้นของกฎนี้ไม่ค่อยพบเห็นบ่อยนัก ตัวอย่างที่เห็นได้คือ การแตกตัวของไดโอไอโดต์บางชนิด ซึ่งมีการสูญเสียอนุมูลไอโอไดด์ออกจากไอออนของโมเลกุล

กฎของอิเล็กตรอนคู่มีรากฐานมาจากความจริงที่ว่า ไอออนที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่มีความเสถียรมากกว่าอนุมูลไอออน เนื่องจากการแตกตัวให้โมเลกุลที่เป็นกลาง เช่น  $H_2O$ ,  $CH_2=CH_2$ ,  $HCN$ ,  $CH_3COOH$  เป็นต้น ซึ่งเป็นสิ่งที่เป็นไปได้ ดังนั้น ไอออนที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่จึงเกิดการแตกตัวให้โมเลกุลที่เป็นกลางดังกล่าว ในขณะที่เดียวกันตัวของไอออนที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ก็ยิ่งรักษาความเสถียรที่มีอยู่ พลังงานในการกระตุ้น (activation energy) จะมีค่าต่ำ เนื่องจากการเกิดพันธะบางส่วนในขณะที่เกิดทรานซิชันตรงกันข้าม ไอออนที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่มีทางเลือกอยู่ระหว่างการจัดอนุมูลซึ่งมีความเสถียรน้อย (จะไม่เกิดพันธะในขณะที่เกิดทรานซิชัน) และเกิดเป็นไอออนที่มีความเสถียรสูงกว่า (ไอออนที่มีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่) หรือเกิดการจัดโมเลกุลที่เป็นกลางซึ่งมีอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ และคงไว้ซึ่งอนุมูลไอออนที่ไม่เสถียร ส่วนการจะเกิดการแตกตัวแบบไหนขึ้นอยู่กับชนิดของโมเลกุลและพลังงานไอออนในเซชันที่ใช้

## 12.9 ปัจจัยที่มีผลต่อการแตกตัว

### 12.9.1 หมู่ฟังก์ชันนัล

หมู่ฟังก์ชันนัลบางหมู่มีอิทธิพลต่อการแตกตัวมาก แต่บางหมู่ก็มีอิทธิพลน้อย ซึ่งจะเห็นได้จากการแตกตัวของหมู่ฟังก์ชันนัลต่าง ๆ ซึ่งจะกล่าวต่อไป

### 12.9.2 การสลายตัวเนื่องจากความร้อน

การสลายตัวของโมเลกุลเนื่องจากความร้อนอาจเกิดได้ที่แหล่งกำเนิดไอออน และมักทำให้แมสสเปกโตรัมซับซ้อนยิ่งขึ้นด้วย ตัวอย่างเช่น แอลกอฮอล์อาจสูญเสียน้ำก่อนการเกิดไอออนในเซชัน ดังนั้นในแมสสเปกโตรัมจะเห็นพีก M-18 ไม่ว่าการสูญเสียน้ำจะเกิดขึ้นก่อนหรือหลังการเกิดไอออนในเซชันก็ตาม บางครั้งการสูญเสียน้ำเกิดขึ้นได้ง่ายจนทำให้ไม่พบไอออนของโมเลกุลในสเปกโตรัม ในกรณีที่สูงสัยะว่าจะมีการสลายตัวเนื่องจากความร้อนที่ใช้เกิดขึ้น สารประกอบนั้นควรจะไอออนในเซชันในแหล่งที่ทำให้เกิดไอออนที่เย็น เพื่อให้การไอออนในเซชันของโมเลกุลเกิดขึ้นได้ อีกวิธีหนึ่งก็คือการทำให้เกิดอนุพันธ์ที่ระเหยได้ง่าย เช่น อนุพันธ์ไทรเมทิลซิลิลของแอลกอฮอล์

### 12.9.3 พลังงานที่ใช้

สำหรับแมสสเปกโตรัมโดยทั่วไป พลังงานที่ใช้คือ 70 eV ถึงแม้จะลดพลังงานลงมาเหลือประมาณ 20 eV แมสสเปกโตรัมก็แทบไม่มีอะไรเปลี่ยนแปลง ยกเว้นผลผลิตไอออน (นั่นคือประสิทธิภาพการทำให้เกิดไอออน) จะได้น้อยลง เป็นผลให้ความเข้มของแมสสเปกโตรัมลดลง จากพลังงานประมาณ 20 eV ลดลงไปจนถึงศักย์ที่ทำให้เกิดไอออนในเซชัน (ionization potential) ของโมเลกุล สเปกโตรัมจะง่ายขึ้นเนื่องจากโมเลกุลจะแตกตัวด้วยการใช้กระบวนการที่ง่ายที่สุดเท่านั้น ดังนั้น แมสสเปกโตรัมที่ได้จากการใช้พลังงานต่ำจึงเป็นสิ่งที่ให้ประโยชน์ในการศึกษาเกี่ยวกับพลังงานของพันธะ จากการสังเกตพบว่าปริมาณสัมพัทธ์ของไอออนจะเกิดขึ้นใหม่เหมือนเดิมก็ต่อเมื่อพลังงานที่ใช้ในการทำให้เกิดไอออนในเซชันคงที่เท่านั้น



### 12.9.4 อัตราเร็วสัมพัทธ์ของกระบวนการแตกตัวแบบต่าง ๆ

อัตราเร็วสัมพัทธ์ของกระบวนการแตกตัวเป็นสิ่งบ่งชี้ที่สำคัญถึงปริมาณสัมพัทธ์ของไอออนต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น เช่น ในกรณีนี้  $A^+$  แตกตัวเป็น  $B^+$  และ  $C^+$  หรือ  $B^+$  และ  $C$  ปริมาณของ  $A^+$ ,  $B^+$  และ  $C^+$  ที่สมดุลจะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของอัตราเร็วสัมพัทธ์ (relative rate constant) ของปฏิกิริยาทั้งสอง ซึ่งค่าคงที่ของอัตราเร็วสัมพัทธ์อาจขึ้นอยู่กับพลังงานกระตุ้นที่  $A^+$  มีอยู่ และจะขึ้นอยู่กับความร้อนที่ใช้ในการทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เหล่านั้น การคำนวณสมดุลเคมีและปัจจัยอื่นที่เกี่ยวข้องเหล่านี้เป็นพื้นฐานของทฤษฎี quasiequilibrium (QET) ของแมสสเปกโทรเมตรี

## 12.10 การแตกตัวเป็นส่วน ๆ ของสารประกอบชนิดต่าง ๆ

### 12.10.1 อัลเคน (alkanes)

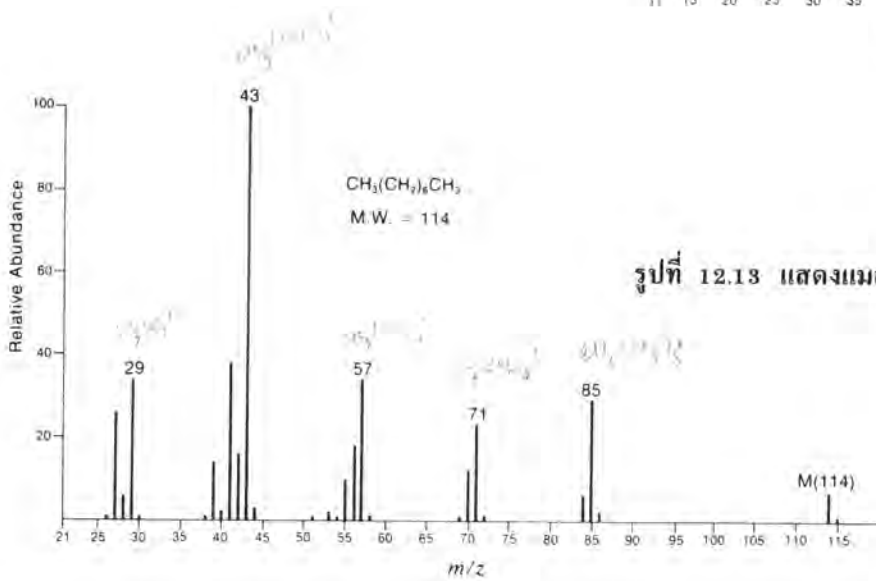
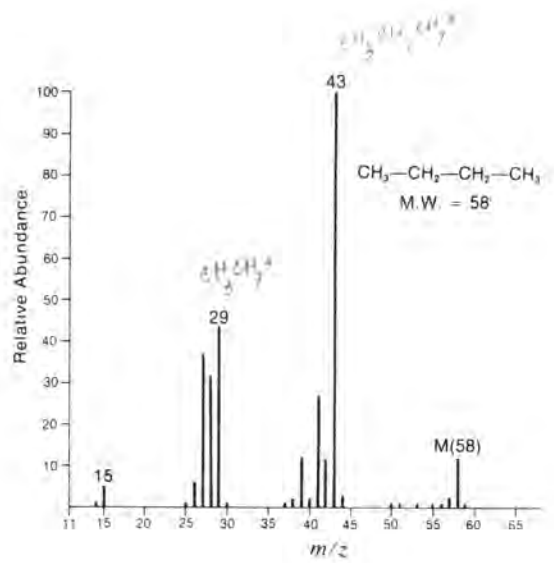
สำหรับไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวพวกอัลเคนนั้น การแตกตัวสามารถคาดได้จากความเสถียรของแคตไอออนที่เกิดขึ้น

สำหรับอัลเคนที่เป็นโซ่ตรง (normal alkane) พิกของไอออนของโมเลกุลสามารถสังเกตเห็นได้ ดังเช่นในแมสสเปกตรัมของนิวเทน ดังรูปที่ 12.12 และออกเทน ดังรูปที่ 12.13 เมื่อโครงสร้างคาร์บอนมีกิ่งก้านเพิ่มขึ้น ความเข้มของไอออนของโมเลกุลจะลดลง สิ่งนี้จะเห็นได้ชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบแมสสเปกตรัมของนิวเทนกับไอโซนิวเทน ดังรูปที่ 12.14 และ 2,2,4-ไตรเมทิลเพนเทน ดังรูปที่ 12.15 ในแมสสเปกตรัมของ 2,2,4-ไตรเมทิลเพนเทนนั้น ไอออนของโมเลกุลมีความเข้มน้อยมากจนสังเกตไม่เห็น ซึ่งผลของโซ่กิ่งที่มีต่อความเข้มของไอออนของโมเลกุลจะเป็นที่เข้าใจได้ดีขึ้นเมื่อพิจารณาถึงวิธีการแตกตัวไฮโดรคาร์บอนเหล่านั้น

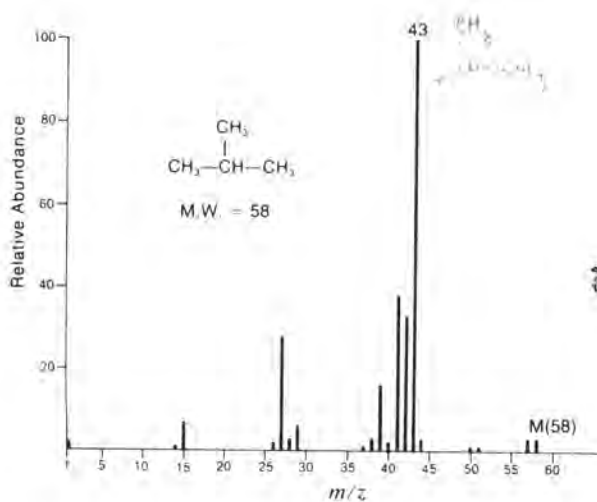
ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโซ่ตรงมักมีการแตกพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน เป็นผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นอนุกรมเดียวกัน ตัวอย่างเช่น ในกรณีของนิวเทน การแตกของพันธะระหว่างคาร์บอน-1 และคาร์บอน-2 เป็นผลให้มีการสูญเสียอนุมูลเมทิลและเกิดโพรพิล คาร์บอนเนียม ไอออน ( $\frac{m}{z} = 43$ ) การแตกพันธะระหว่างคาร์บอน-2 และคาร์บอน-3 เป็นผลให้เกิดการสูญเสียอนุมูลเอทิล และเกิดเอทิล คาร์บอนเนียม ไอออน ( $\frac{m}{z} = 29$ ) ในทำนองเดียวกัน ในกรณีของออกเทน จะสังเกตเห็นพิกที่มาจากเฮกซิล ไอออน ( $\frac{m}{z} = 85$ ), เพนทิล ไอออน ( $\frac{m}{z} = 71$ ), บิวทิล ไอออน ( $\frac{m}{z} = 57$ ), โพรพิล ไอออน ( $\frac{m}{z} = 43$ ) และเอทิล ไอออน ( $\frac{m}{z} = 29$ ) ดังจะเห็นได้จากสเปกตรัมของอัลเคน การแตกตัวของอัลเคนจะทำให้เกิดอนุกรมของกลุ่มพิกที่มีแมสลดลง 14 หน่วย อันเนื่องมาจากการสูญเสียหมู่  $-CH_2-$  พิกอื่น ๆ ในกลุ่มของพิกนั้นเป็นผลมาจากการสูญเสียไฮโดรเจนหนึ่งหรือสองอะตอมเพิ่มเติม เป็นที่น่าสังเกตว่าในแมสสเปกตรัมของออกเทนพิกที่เกิดจากคาร์บอนสามอะตอมมีความเข้มสูงที่สุด นอกจากนี้ ในอัลเคนที่เป็นโซ่ยาว ๆ และไม่มีกิ่ง พิกที่สอดคล้องกับการแตกตัวของคาร์บอนอะตอมเดียวมักจะไม่เห็น เพราะอัลเคนโซ่ยาวที่ไม่มีกิ่งมักแตกตัวให้คาร์โบแคตไอออนปฐมภูมิที่ไม่เสถียร เนื่องมาจากไอออนของโมเลกุล

การแตกของพันธะคาร์บอน-คาร์บอน ของอัลเคนที่เป็นโซ่กิ่ง ทำให้เกิดทุติยภูมิหรือตติยภูมิคาร์โบแคตไอออน ไอออนเหล่านี้มีความเสถียรมากกว่าคาร์โบแคตไอออนปฐมภูมิ ดังนั้น การแตกตัวจึงเป็นไป

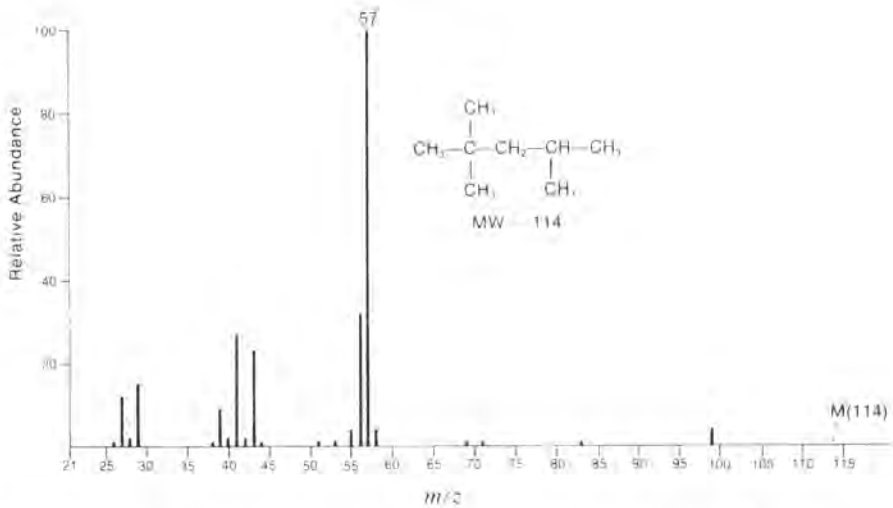
รูปที่ 12.12 แสดงแมสสเปกตรัมของบิวเทน



รูปที่ 12.13 แสดงแมสสเปกตรัมของออกเทน

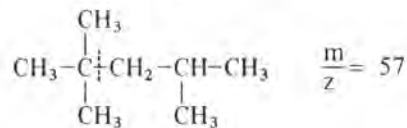


รูปที่ 12.14 แสดงแมสสเปกตรัมของไอโซบิวเทน



รูปที่ 12.15 แสดงแมสสเปกตรัมของ 2,2,4-ไตรเมทิลเพนเทน (ไอโซออกเทน)

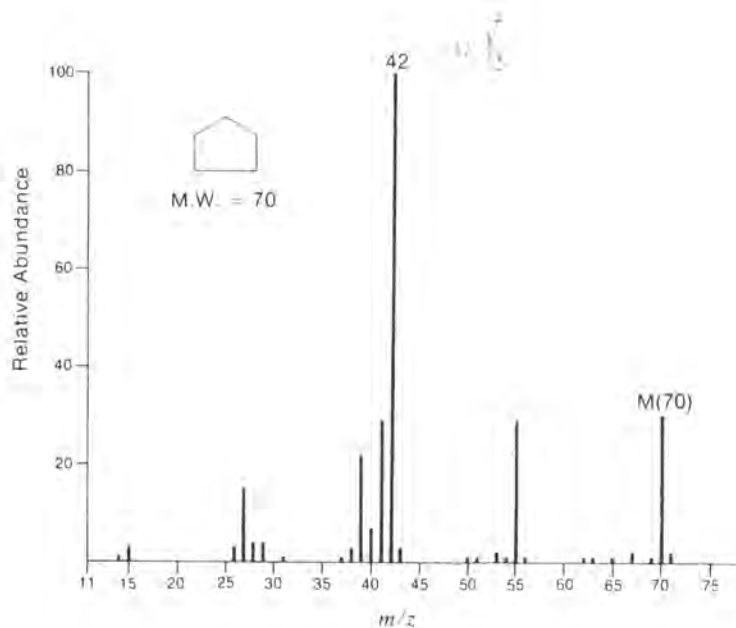
ได้ง่าย ไอออนของโมเลกุลจึงมีความเข้มต่ำ หรือบางครั้งอาจมองไม่เห็น ในไอโซบิวเทน การแตกตัวของพันธะคาร์บอน-คาร์บอน ทำให้เกิดไอโซโพรพิลคาร์บอเนียมไอออน ซึ่งเสถียรมากกว่าออร์มัลโพรพิลไอออน ดังนั้นไอโซบิวเทนจึงแตกตัวได้ง่ายกว่าบิวเทนเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความเสถียร ใน 2,2,4-ไตรเมทิลเพนเทน การแตกตัวทำให้เกิดคาร์บอเนียมไอออนตติยภูมิซึ่งมีความเสถียรที่สุด ดังนั้นการแตกตัวแบบนี้จึงเกิดขึ้นได้ดีและได้พีกที่มีความเข้มสูงที่สุด ( $\frac{m}{z} = 57$ )



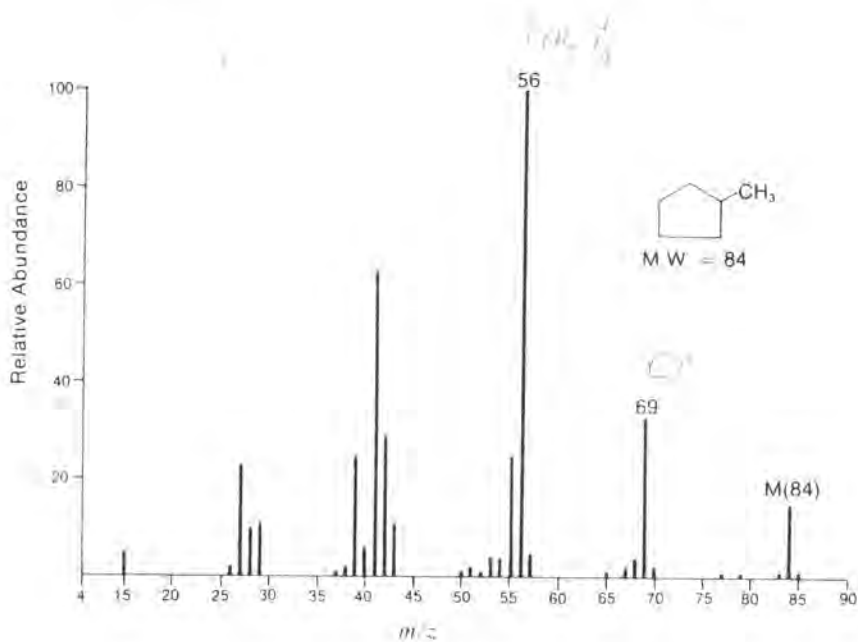
สำหรับไซคลิคอัลเคนนั้น ไอออนของโมเลกุลมีความเข้มค่อนข้างสูง การแตกของวงแหวนนั้น ต้องแตกพันธะคาร์บอน-คาร์บอนสองอันพร้อมกัน ซึ่งยากกว่าการแตกพันธะคาร์บอน-คาร์บอนอันเดียว ดังนั้น ไซคลิคอัลเคนโมเลกุลเมื่อถูกชนด้วยอิเล็กตรอนจึงมีส่วนที่ไม่แตกตัวเหลือให้เห็นพีกของไอออนของโมเลกุล ดังรูปที่ 12.16 และรูปที่ 12.17

การแตกตัวของไซโคลอัลเคนอาจแสดงกลุ่มของพีกเป็นอนุกรมเช่นเดียวกับในอัลเคน อย่างไรก็ตาม วิธีการแตกตัวที่สำคัญของไซโคลอัลเคนมักเกี่ยวข้องกับการสูญเสียโมเลกุลของอีธีน อาจจะเป็นการสูญเสียจากไอออนของโมเลกุลโดยตรง หรืออาจเป็นอนุมูลแคตไอออนที่เกิดจากการแตกตัวก็ได้ ดังนั้นพีกที่  $\frac{m}{z} = 42$  ในไซโคลเพนเทน และพีกที่  $\frac{m}{z} = 56$  ในเมทิลไซโคลเพนเทนเป็นผลมาจากการสูญเสียอีธีนจากไอออนของโมเลกุล

เมื่อไซโคลอัลเคนมีโซ่กิ่ง มักมีการแตกของโซ่กิ่ง เนื่องจากทำให้เกิดทุติยภูมิ (หรือตติยภูมิในบางกรณี) คาร์บอเนียมไอออน ดังนั้น พีกที่  $\frac{m}{z} = 69$  ในแมสสเปกตรัมของเมทิลไซโคลเพนเทนจึงเป็นการสูญเสียโซ่กิ่งหมู่  $-\text{CH}_3$

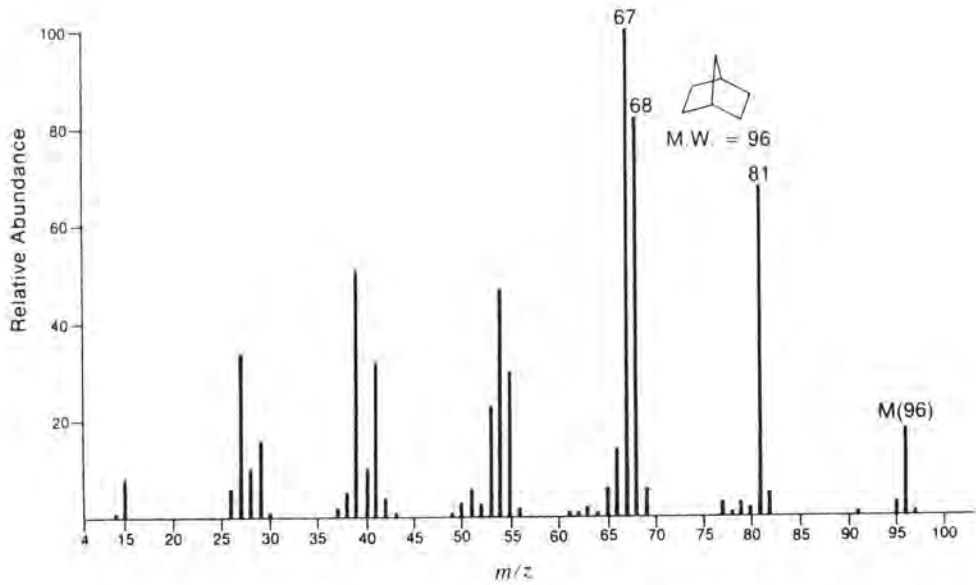


รูปที่ 12.16 แสดงแมสสเปกตรัมของไซโคลเพนเทน



รูปที่ 12.17 แสดงแมสสเปกตรัมของเมทิลไซโคลเพนเทน

จากข้อมูลเหล่านี้ พอจะสรุปได้ว่าพีกที่  $\frac{m}{z} = 81$  และพีกที่  $\frac{m}{z} = 68$  ในแมสสเปกตรัมของไบไซโคล [2.2.1] เฮพเทนเกิดจากการสูญเสียคาร์บอนบริดจ์ และโมเลกุลของอีธีนตามลำดับ ดังรูปที่ 12.18

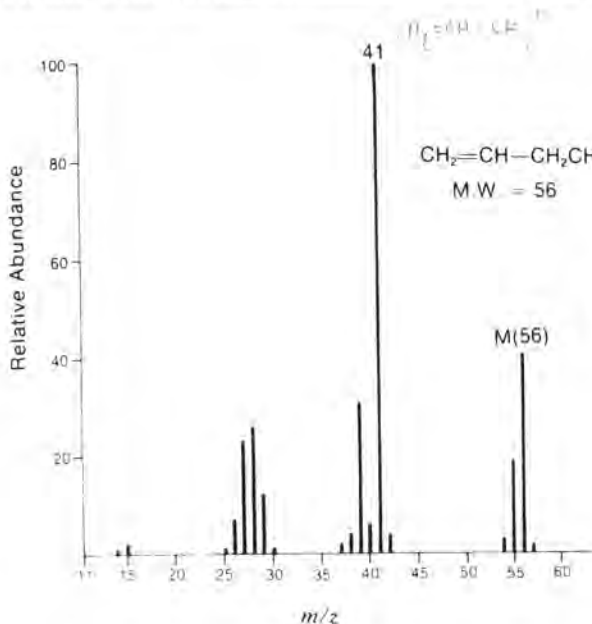


รูปที่ 12.18 แสดงแมสสเปกตรัมของไบไซโคล (2,2,1) เฮพเทน

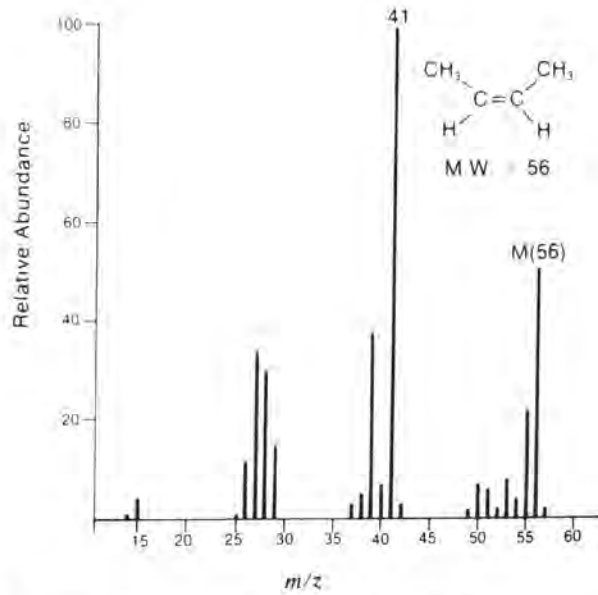
### 12.10.2 อัลคีน (alkenes)

แมสสเปกตรัมของอัลคีนแสดงไอออนของโมเลกุลอย่างเห็นได้ชัด อีเล็กตรอนที่สูญเสียออกไปคืออีเล็กตรอนในพันธะคู่ ทำให้โครงสร้างคาร์บอนไม่เปลี่ยนแปลง

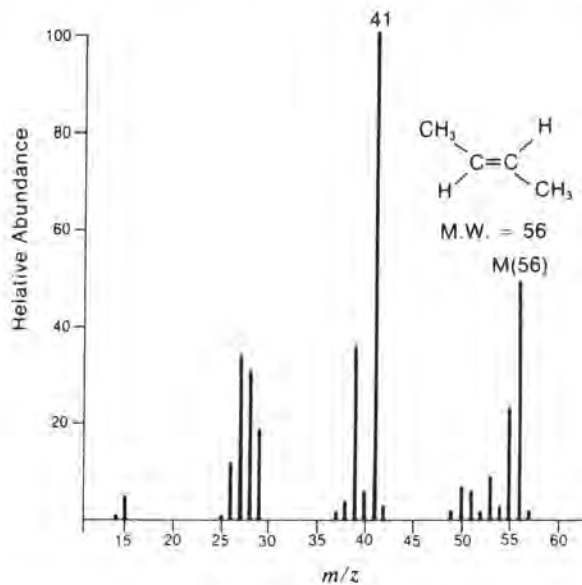
เมื่ออัลคีนเกิดการแตกตัวจะทำให้เกิดแฟรกเมนต์ไอออน ที่มีสูตร  $C_nH_{2n}^+$  และ  $C_nH_{2n-1}^+$  เป็นการยากที่จะกำหนดตำแหน่งของพันธะคู่ เนื่องจากพันธะคู่นี้สามารถเคลื่อนย้ายได้ตลอดโมเลกุล ดังนั้น *cis* และ *trans* ไอโซเมอร์จึงให้แมสสเปกตรัมที่เหมือนกัน ดังรูปที่ 12.20 ถึง 12.21



รูปที่ 12.19 แสดงแมสสเปกตรัมของ 1-บิวทีน

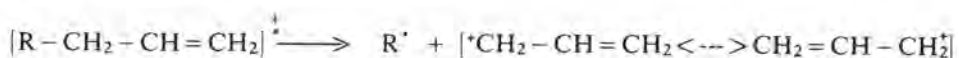


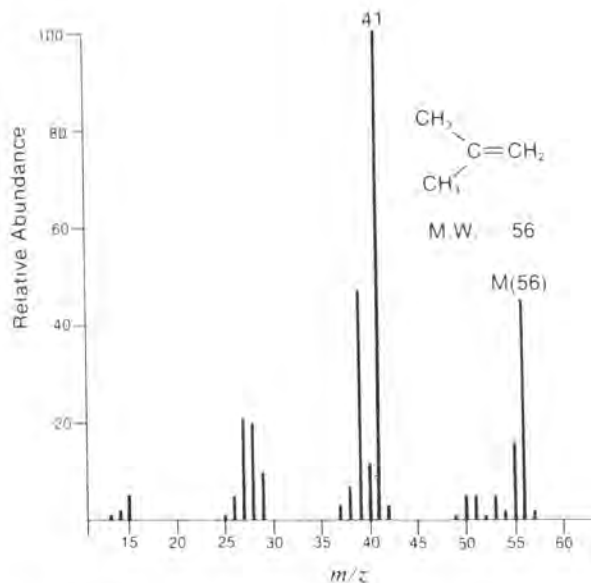
รูปที่ 12.20 แสดงแมสสเปกตรัมของซิส-2-บิวทีน (cis-2-butene)



รูปที่ 12.21 แสดงแมสสเปกตรัมของทราน-2-บิวทีน (trans-2-butene)

แฟรกเมนต์ไอออนที่สำคัญในแมสสเปกตรัมของอัลคีนคือ พิก  $\frac{m}{z} = 41$  ซึ่งเป็นพิกที่เนื่องมาจากแอลลิล คาร์โบเนียมไอออนเกิดการแตกตัวดังนี้





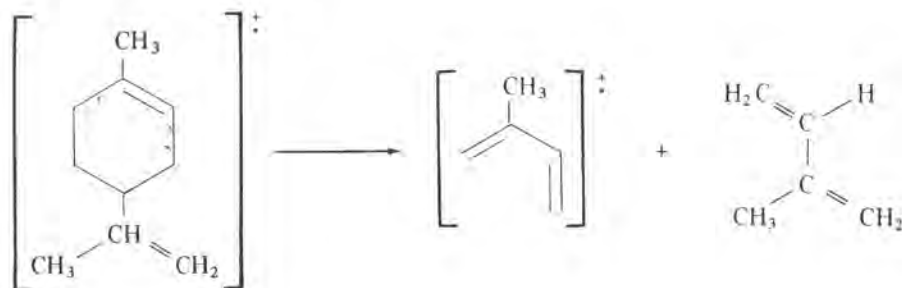
รูปที่ 12.22 แสดงแมสสเปกตรัมของ 2-เมธิลโพรพีน

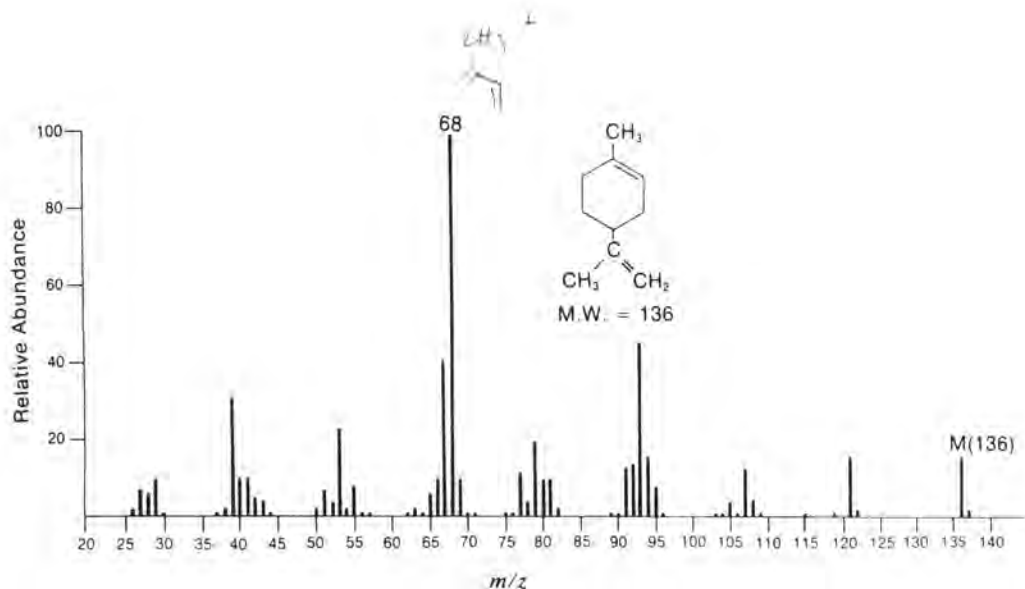
แมสสเปกตรัมของไซโคลอัลคีนแสดงไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มข้นข้างสูง สำหรับในไซโคลอัลคีนนั้น การเคลื่อนที่ของพันธะคู่ในแมสสเปกตรัมทำให้ได้แมสสเปกตรัมที่เหมือนกัน ดังนั้นจึงไม่สามารถใช้แมสสเปกตรัมกำหนดตำแหน่งของพันธะคู่ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในไซโคลเพนทีนและไซโคลเฮกซีน

ไซโคลเฮกซีนมีการแตกตัวที่พิเศษอยู่อย่างหนึ่ง คือ การแตกตัวที่เนื่องมาจากปฏิกิริยาผันกลับ Diels-Alder



ดังนั้น ในแมสสเปกตรัมของลิโมนีน ดังรูปที่ 12.23 พีกที่  $\frac{m}{z} = 68$  เป็นของไดเอนซึ่งได้มาจากการแตกตัวตามที่ได้อธิบายไว้ข้างบน

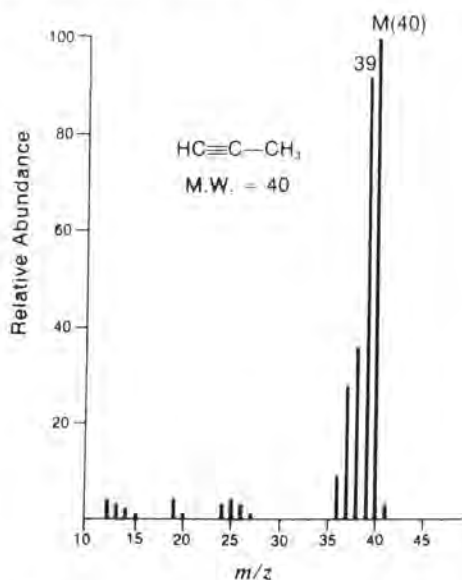
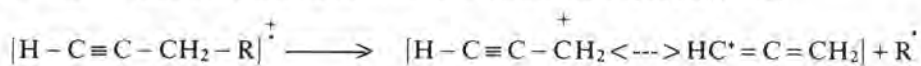




รูปที่ 12.23 แสดงแมสสเปกตรัมของลิโมนีน

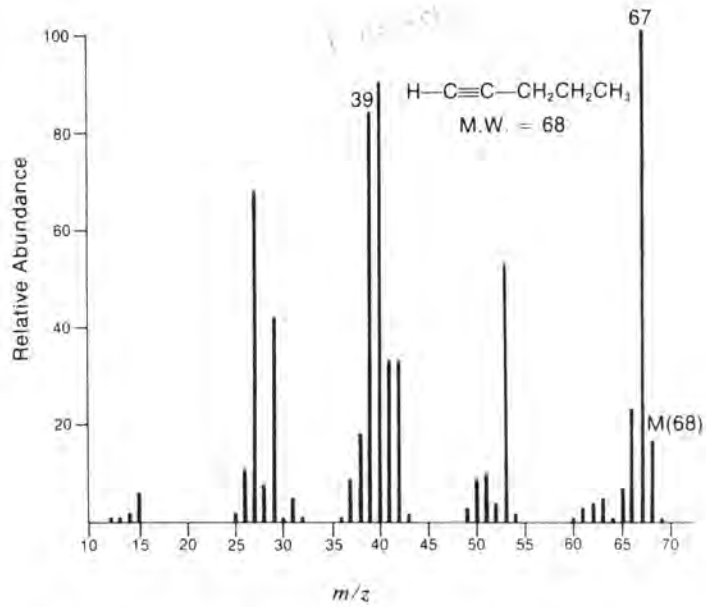
### 12.10.3 อัลคายน (alkynes)

แมสสเปกตรัมของอัลคายนคล้ายคลึงอย่างยิ่งกับแมสสเปกตรัมของอัลคีน ไอออนของโมเลกุลมักมีความเข้มสูง การแตกตัวก็เช่นเดียวกับอัลคีน ดังจะเห็นได้จากแมสสเปกตรัมของโพรพายน ดังรูปที่ 12.24 และ 1-เพนทายน ดังรูปที่ 12.25 ซึ่งมีการแตกตัวให้โพรพอนิลไอออน ( $\frac{m}{z} = 39$ ) เป็นพีคที่สำคัญ อย่างไรก็ตาม การเกิดโพรพอนิลไอออนจากอัลคายนก็ยังไม่มีความสำคัญมากเหมือนการเกิดอัลลิลไอออนในอัลคีน ทั้งนี้เนื่องจากอัลลิลไอออนมีความเสถียรมากกว่าโพรพอนิลไอออน (propargyl ion)



รูปที่ 12.24 แสดงแมสสเปกตรัมของโพรพายน

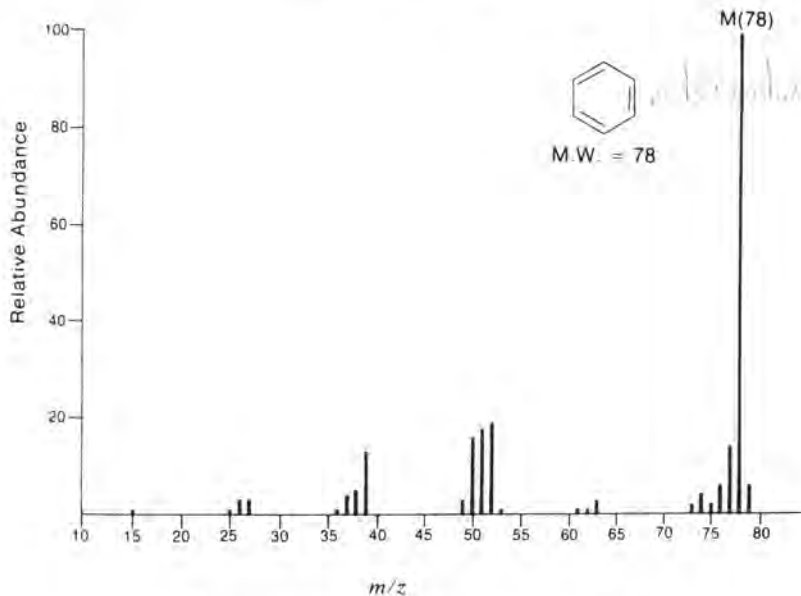




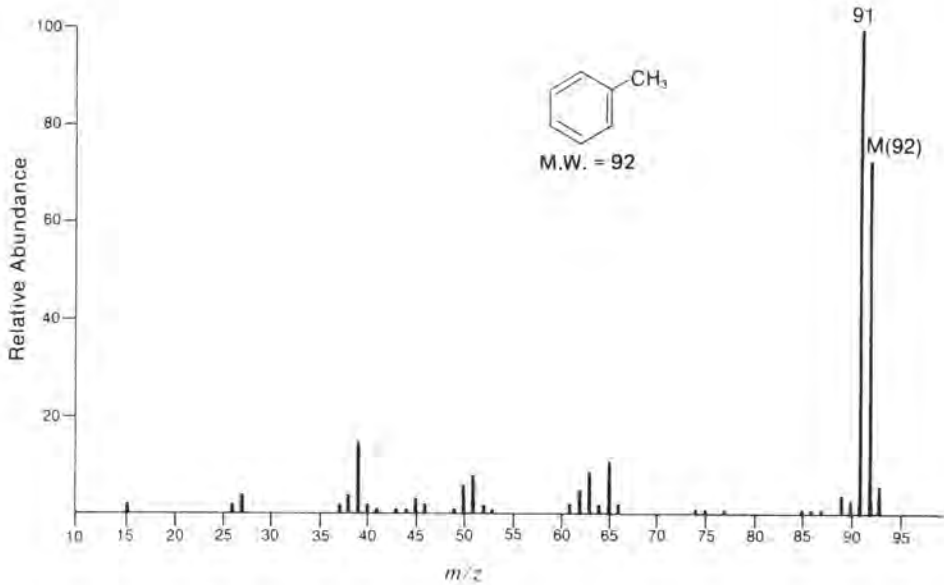
รูปที่ 12.25 แสดงแมสสเปกตรัมของ 1-เพนทายน์

#### 12.10.4 อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน (Aromatic Hydrocarbons)

แมสสเปกตรัมของอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน ส่วนใหญ่จะมีพีคของไอออนของโมเลกุลที่ชัดเจน ดังจะเห็นได้ในแมสสเปกตรัมของเบนซีน ดังรูปที่ 12.26 อย่างไรก็ตาม การแตกของวงแหวนเบนซีนต้องใช้พลังงานมาก ดังนั้นจึงมักไม่เกิดการแตกตัวอย่างชัดเจน



รูปที่ 12.26 แสดงแมสสเปกตรัมของเบนซีน

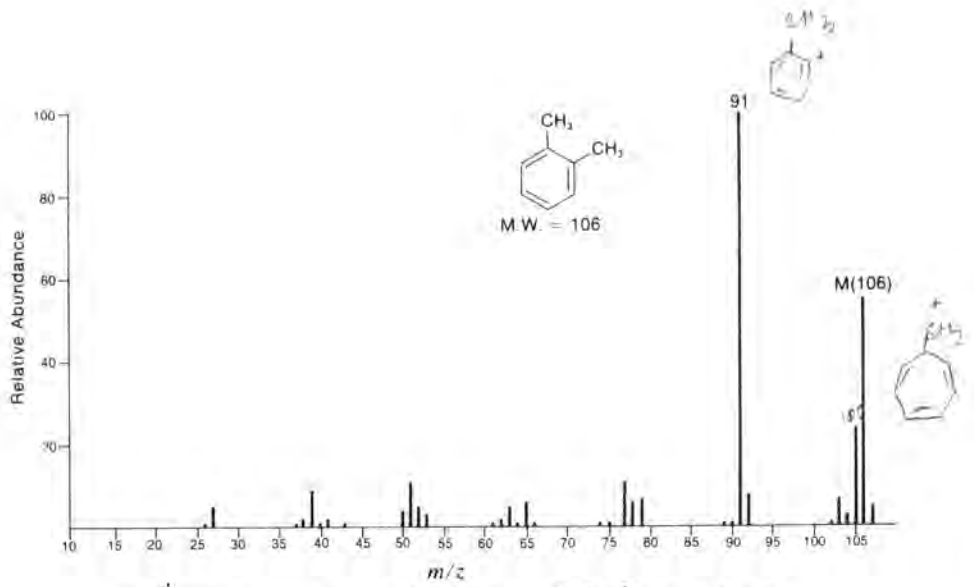


รูปที่ 12.27 แสดงแมสสเปกตรัมของทอลูอีน (toluene)

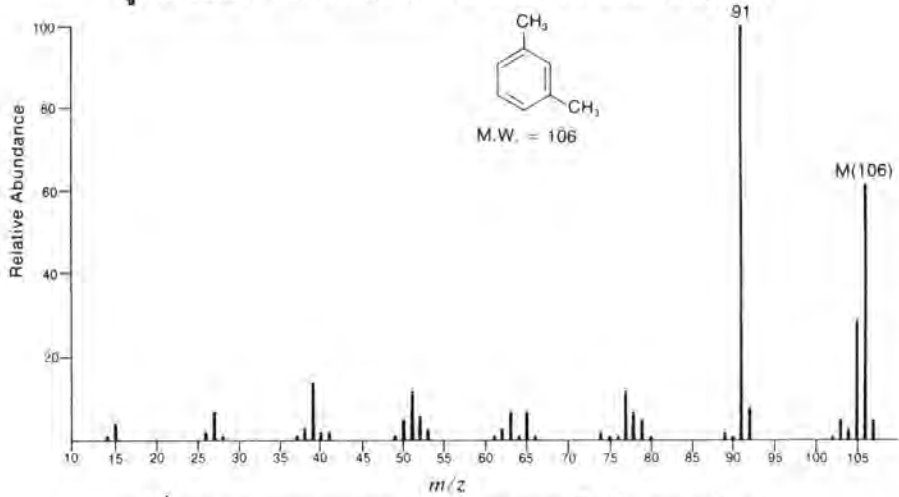
เมื่อมีหมู่อัลคิลมาต่อกับวงแหวนเบนซีน การแตกตัวจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเบนซิลิก ทำให้ได้ไอออน  $C_7H_7^+$  ( $\frac{m}{z} = 91$ ) ในแมสสเปกตรัมของทอลูอีน ดังรูปที่ 12.27 การสูญเสียไฮโดรเจนออกไปจากไอออนของโมเลกุล ทำให้เกิดพีคที่  $\frac{m}{z} = 91$  ซึ่งมีความเข้มสูง พีคนี้คือโทริลียมไอออน ซึ่งเกิดจากการจัดตัวใหม่ของเบนซิล คาร์บอเนียม ไอออน แมสสเปกตรัมของไซลีน ดังรูปที่ 12.28, 12.29 และ 12.30 แสดงพีคที่  $\frac{m}{z} = 105$  ซึ่งเป็นพีคของเมทิลโทริลียมไอออน แต่พีคที่สำคัญคือไซลีนสูญเสียหมู่  $-CH_3$  หนึ่งหมู่ เกิดเป็นไอออน  $C_7H_7^+$  ( $\frac{m}{z} = 91$ )



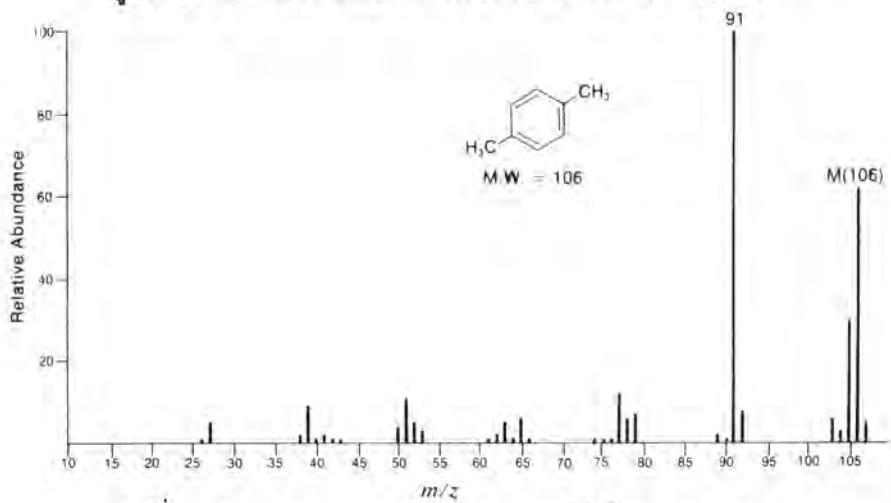
เป็นที่น่าสังเกตว่า แมสสเปกตรัมของไอโซเมอร์ต่าง ๆ ของไซลีนเหมือนกันทุกประการ นั่นคือ แมสสเปกโตรเมตรีไม่สามารถใช้หาตำแหน่งของอัลคิลซบสที่ที่วงแหวนเบนซีน (alkyl substituted benzene) ได้



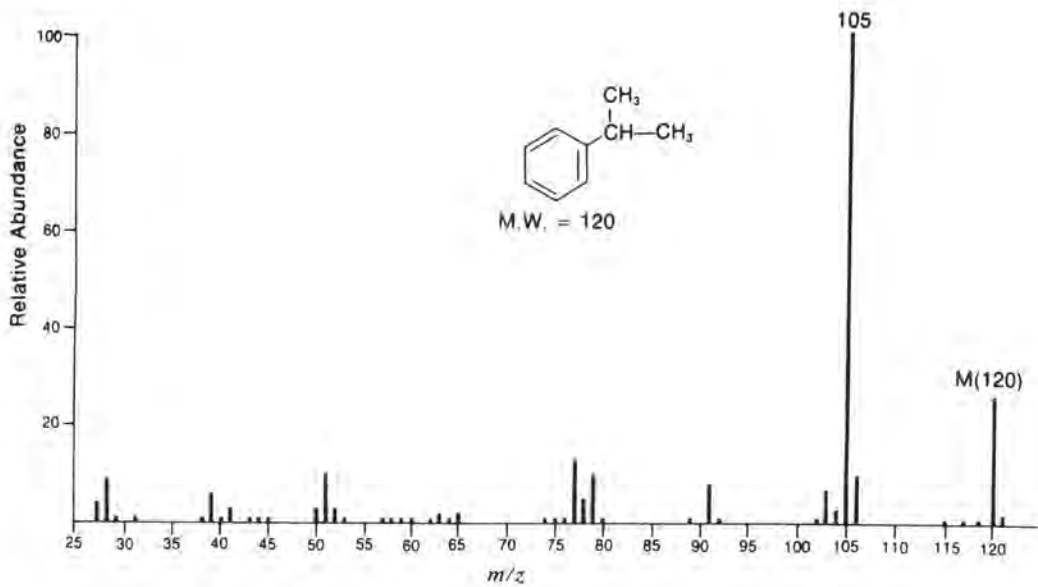
รูปที่ 12.28 แสดงแมสสเปกตรัมของออร์โทไซลีน (o-xylene)



รูปที่ 12.29 แสดงแมสสเปกตรัมของเมตาไซลีน (m-xylene)

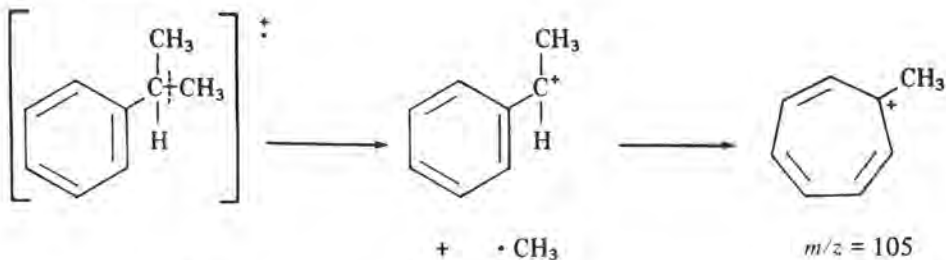


รูปที่ 12.30 แสดงแมสสเปกตรัมของพาราไซลีน (p-xylene)



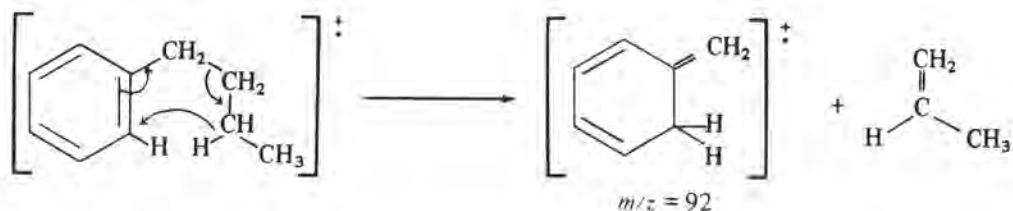
รูปที่ 12.31 แสดงแมสสเปกตรัมของไอโซโพรพิลเบนซีน (cumene)

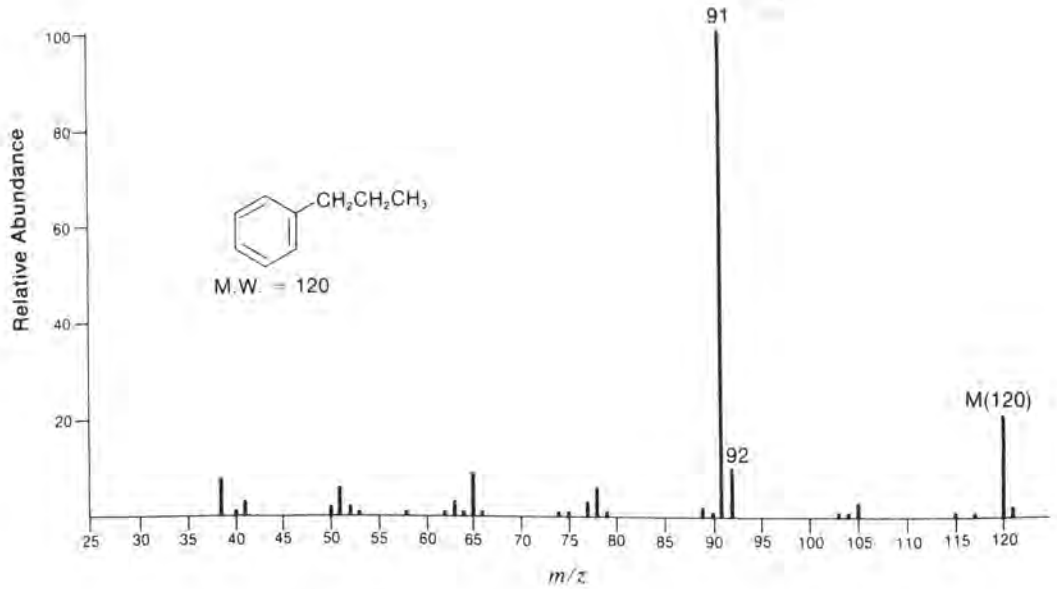
การเกิดซบสทิวเทต ไทรฟิเลียม ไอออน มักเกิดกับอัลคิล ซบสทิวเทต เบนซีน ในแมสสเปกตรัมของไอโซโพรพิลเบนซีน ดังรูปที่ 12.31 พิกที่  $\frac{m}{z} = 105$  คือ พิกเมธิลไทรฟิเลียมไอออน อันเกิดมาจากการสูญเสียหมู่  $-CH_3$



ทำนองเดียวกัน การแตกที่ตำแหน่งเบนซิลิกของโพรพิลเบนซีน (รูปที่ 12.32) ทำให้เกิดพิกที่  $\frac{m}{z} = 91$  อันเนื่องมาจากไทรฟิเลียมไอออน

เมื่อหมู่อัลคิลติดอยู่กับวงแหวนเบนซีน คือ หมู่โพรพิล หรือหมู่ที่ใหญ่กว่า จะเกิดการจัดตัวใหม่ที่เรียกว่า McLafferty rearrangement ดังตัวอย่างเช่น ในบิวทิลเบนซีน (butyl benzene) ซึ่งทำให้เกิดพิกที่  $\frac{m}{z} = 92$





รูปที่ 12.32 แสดงแมสสเปกตรัมของนอร์มัลโพรพิลเบนซีน (n-propylbenzene)

### 12.10.5 แอลกอฮอล์และฟีนอล (alcohols and phenols)

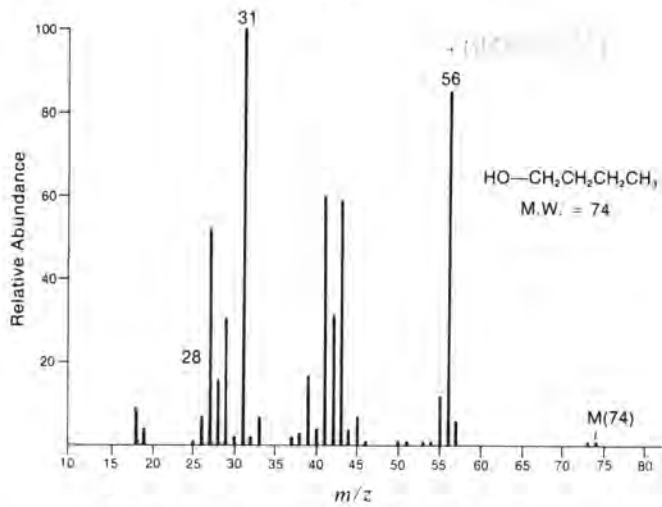
ความเข้มของพีคไอออนของโมเลกุลในแมสสเปกตรัมที่เกิดจากแอลกอฮอล์มักจะต่ำ ดังเช่นในแมสสเปกตรัมของ 1-บิวทานอล ดังรูปที่ 12.33 แสดงพีคของไอออนของโมเลกุลที่อ่อนมาก ( $\frac{m}{z} = 74$ ) ในขณะที่แมสสเปกตรัมของ 2-บิวทานอล ดังรูปที่ 12.34 มีพีคของไอออนของโมเลกุลต่ำเกินกว่าที่จะแสดงไว้ในสเปกตรัม พีคของไอออนของโมเลกุลตติยภูมิแอลกอฮอล์มักไม่ปรากฏ ดังเช่นในแมสสเปกตรัมของ 2-เมทิล-2-โพรพานอล ดังรูปที่ 12.35

การแตกตัวที่สำคัญของแอลกอฮอล์คือ การสูญเสียหมู่ไฮดรอกซิล ดังสมการต่อไปนี้

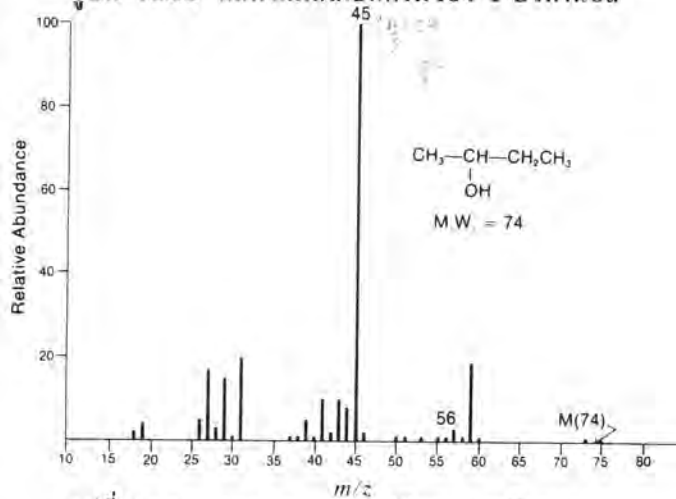


หมู่ไฮดรอกซิลที่ใหญ่ที่สุดคือ หมู่ที่หลุดออกไปก่อนในแมสสเปกตรัมของ 1-บิวทานอล ดังรูปที่ 12.33 พีคที่  $\frac{m}{z} = 31$  ซึ่งมีความเข้มสูง โดยการสูญเสียหมู่โพรพิลเกิดเป็น  $H_2C=OH^+$  ไอออน ใน 2-บิวทานอล (รูปที่ 12.34) มีการสูญเสียหมู่เอทิล เกิดเป็นชิ้นส่วน  $\frac{m}{z} = 45$  และ 2-เมทิล-2-โพรพานอล ดังรูปที่ 12.35) มีการสูญเสียหมู่เมทิลเกิดเป็น  $(CH_3)_2C=OH^+$  ที่  $\frac{m}{z} = 59$

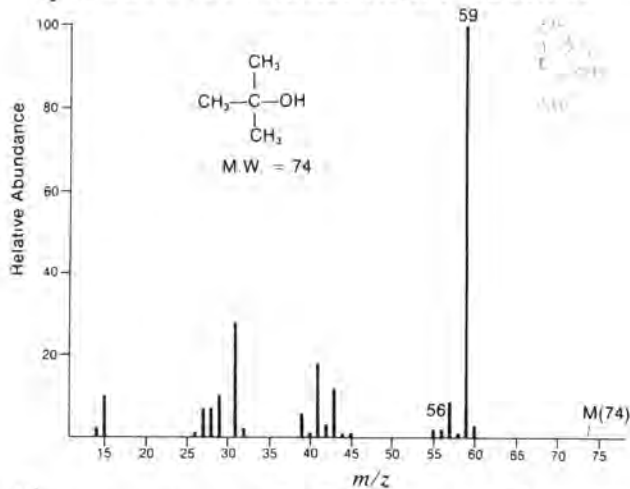
การแตกตัวที่พบเห็นเสมอ ๆ อย่างที่สองคือการสูญเสียน้ำ การสูญเสียน้ำจะเป็นการแตกตัวที่มีนัยสำคัญมากขึ้นเมื่อโมเลกุลมีความยาวเพิ่มขึ้น ในขณะที่พีคของแฟรงกเมนไทด์ไอออนที่เกิดจากการสูญเสียน้ำ ( $\frac{m}{z} = 56$ ) มีความเข้มอย่างมากใน 1-บิวทานอล แต่พีคนี้ในไอโซเมอร์ของบิวทานอลอื่นมีความเข้มต่ำมาก



รูปที่ 12.33 แสดงแมสสเปกตรัมของ 1-บิวทานอล

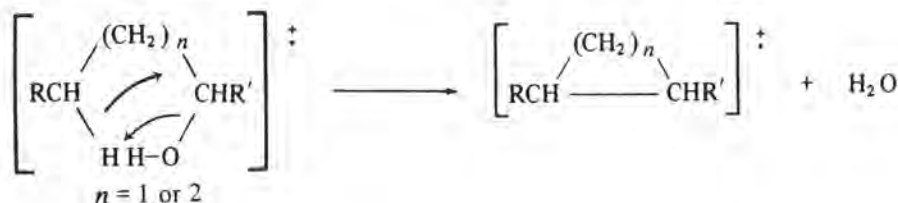


รูปที่ 12.34 แสดงแมสสเปกตรัมของ 2-บิวทานอล

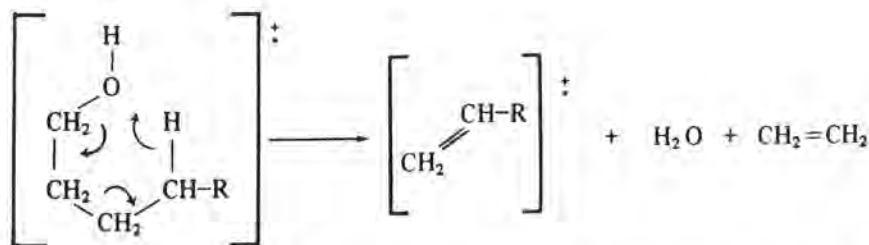


รูปที่ 12.35 แสดงแมสสเปกตรัมของ 2-เมซิล-2-โพรพานอล

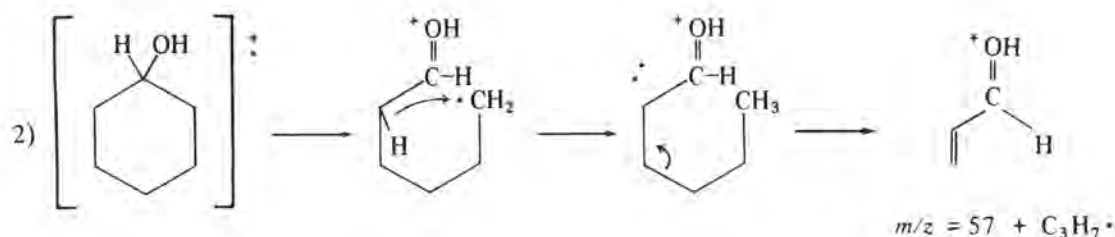
การสูญเสียน้ำอาจเกิดได้โดยกลไกสองชนิด คือ ฝั่งหน้าในระบบ inlet ร้อน อาจกระตุ้นให้เกิดการสูญเสียของโมเลกุลของแอลกอฮอล์ก่อนที่โมเลกุลจะสัมผัสกับอิเล็กตรอน ในกรณีนี้ การสูญเสียน้ำคือ เกิด 1,2-elimination แต่ถ้าการสูญเสียน้ำเกิดจากไอออนของโมเลกุลอาจเป็นแบบ 1,4-elimination โดยผ่านกลไกแบบไซคลิกดังนี้

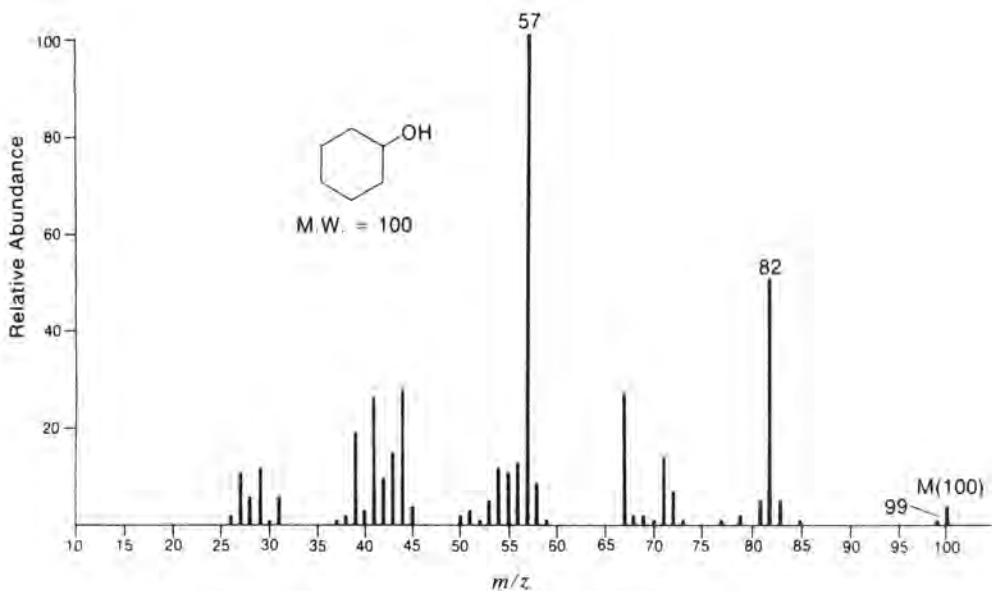


แอลกอฮอล์ที่มีคาร์บอนสี่อะตอมหรือมากกว่าอาจเกิดการสูญเสียน้ำไปพร้อมกับการสูญเสียโมเลกุลของอีธีน

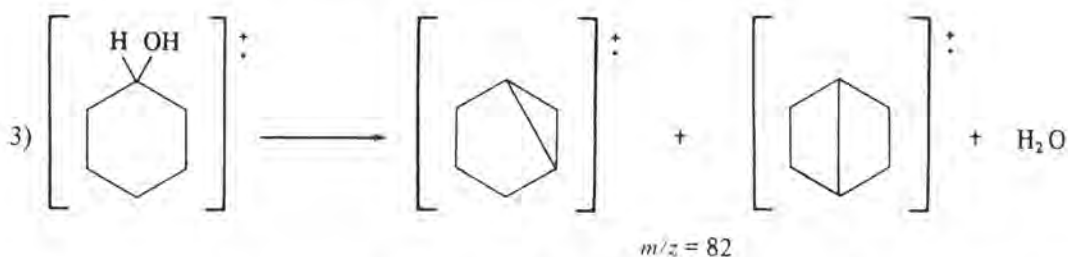


ในกรณีของ 1-บิวทานอล การแตกตัวแบบนี้ทำให้เกิดพิกที่  $\frac{m}{z} = 28$  ซึ่งค่อนข้างมีความเข้มต่ำ อย่างไรก็ตาม ในกรณีของ 1-เพนทานอล พิกที่สอดคล้องกันนี้จะพิกที่มีความเข้มสูงสุดในสเปกตรัม สำหรับไซคลิกแอลกอฮอล์ อาจแตกตัวได้หลายแบบ ซึ่งพิกที่สอดคล้องกับไอออนที่เกิดจากการแตกตัวในแต่ละแบบจะเห็นได้ในแมสสเปกตรัมของไซโคลเฮกซานอล (รูปที่ 12.36)

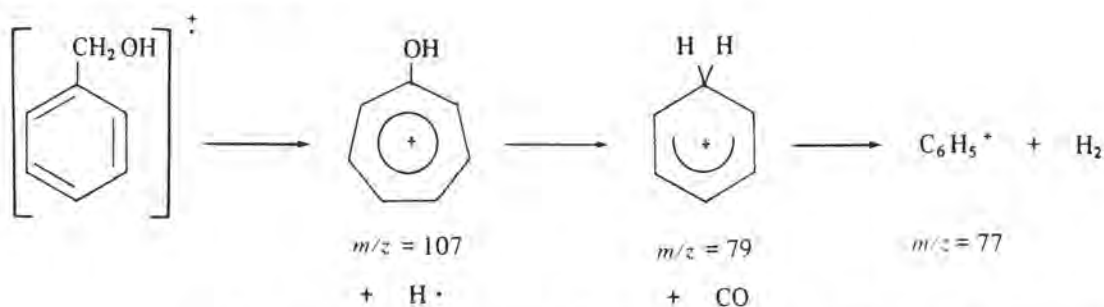




รูปที่ 12.36 แสดงแมสสเปกตรัมของไซโคลเฮกซานอล



เบนซิล แอลกอฮอล์ แสดงพีกของไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มข้นสูง การแตกตัวหลักแสดงไว้ในปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

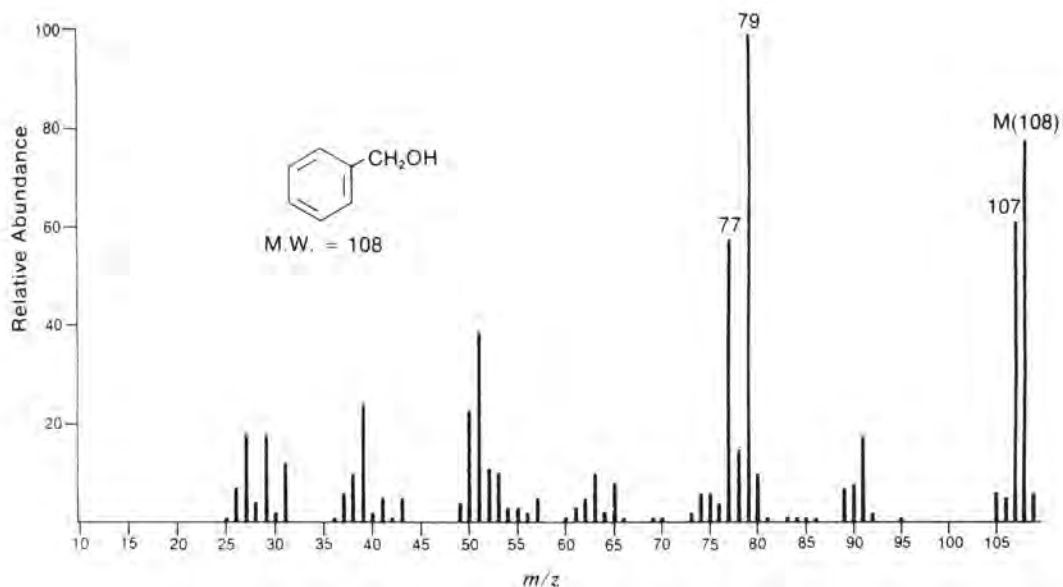


พีกที่เกิดจากแฟรกเมนต์ไอออนเหล่านี้สามารถสังเกตเห็นได้ในแมสสเปกตรัมของเบนซิลแอลกอฮอล์ ดังรูปที่ 12.37

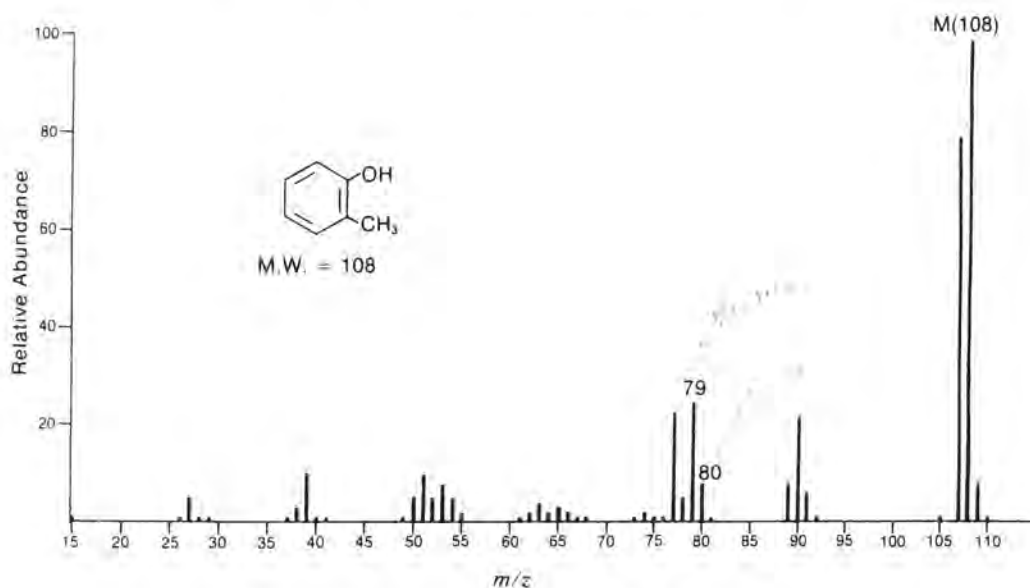
พีนอลมักสูญเสียคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เกิดเป็นแฟรกเมนต์ไอออนที่มีแมสลดลง 28 หน่วย พีกนี้มักเรียกว่า พีก M-28 อันเนื่องมาจากความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\frac{m}{z}$  ของมัน และ  $\frac{m}{z}$  ของไอออน



ของโมเลกุล ฟีนอลยังสูญเสียอนุลฟอร์มิล ( $\text{HCO}$ ) เกิดเป็นพีก M-29 ที่มีความเข้มสูง (แฟรกเมนต์ไอออนเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง M-29) อย่างไรก็ตาม ในครีซอลนั้น พีกนี้มีความเข้มค่อนข้างต่ำ แต่กระนั้นพีก M-28 ( $\frac{m}{z} = 80$ ) และพีก M-29 ( $\frac{m}{z} = 79$ ) อาจเห็นได้ในแมสสเปกตรัมของ 2-เมธิลฟีนอล ดังรูปที่ 12.38



รูปที่ 12.37 แสดงแมสสเปกตรัมของเบนซิลแอลกอฮอล์



รูปที่ 12.38 แสดงสเปกตรัมของ 2-เมธิลฟีนอล (o-cresol)

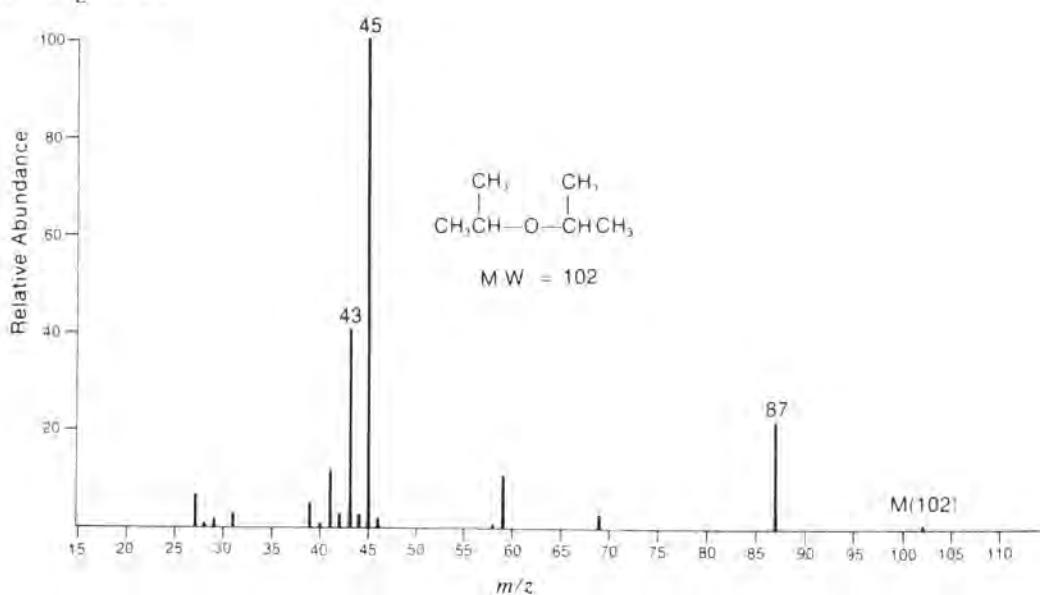
### 12.10.6 อีเธอร์ (Ethers)

อะลิแฟติกอีเธอร์จะมีพีคของไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มสูงกว่าแอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลเท่ากัน การแตกตัวของอีเธอร์คล้ายคลึงกับของแอลกอฮอล์ คือ มักแตกพันธะคาร์บอน-คาร์บอน เกิดเป็นแฟรกเมนต์ไอออนที่มีประจุบวกอยู่บนออกซิเจน คือ



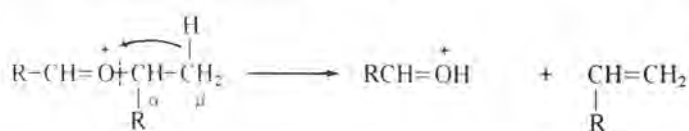
ในแมสสเปกตรัมของไดไอโซโพรพิลอีเธอร์ ดังรูปที่ 12.39 การแตกตัวเช่นนี้จะให้พีคที่  $\frac{m}{z} = 87$  อันเนื่องมาจากการสูญเสียหมู่เมทิล

การแตกตัวอีกแบบหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับการแตกตัวของพันธะคาร์บอน-ออกซิเจนของอีเธอร์ เกิดเป็นคาร์บอนเนียมไอออน การแตกแบบนี้ในแมสสเปกตรัมของไดไอโซโพรพิลอีเธอร์คือชิ้นส่วนของ  $C_3H_7^+$  ที่  $\frac{m}{z} = 43$



รูปที่ 12.39 แสดงแมสสเปกตรัมของไดไอโซโพรพิลอีเธอร์

การแตกตัวแบบที่สาม เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ (rearrangement) ที่เกิดขึ้นกับแฟรกเมนต์ไอออน นอกเหนือไปจากการเกิดไอออนของโมเลกุล การจัดตัวใหม่อาจเกิดได้ดังนี้คือ



การจัดตัวแบบนี้มักเกิดขึ้นเมื่อ 2-คาร์บอนของอีเธอร์มีไฮโดรเจน จากการจัดตัวใหม่แบบนี้ในกรณีของไดไอโซโพรพิลอีเธอร์ จะได้  $C_2H_5O^+$  ( $\frac{m}{z} = 45$ )

ผลจากการแตกตัวแบบนี้ทำให้พิกของแฟรกเมนต์ไอออนตกอยู่ในอนุกรม 31, 45, 59, 73 เป็นต้น ชิ้นส่วนเหล่านี้เป็นชนิด  $RO^+$  หรือ  $ROCH_2^+$

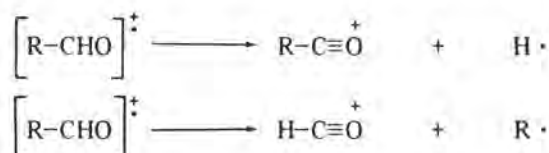
แอซิทัลและคีทัลเกิดการแตกตัวเช่นเดียวกับอีเธอร์ อย่างไรก็ตาม การแตกตัวของแอซิทัลและคีทัลเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าอีเธอร์ จึงทำให้พิกไอออนของโมเลกุลมีความเข้มต่ำ หรือบางครั้งอาจมองไม่เห็น

อะโรมาติกอีเธอร์อาจเกิดการแตกตัวโดยมีการสูญเสียหมู่อัลคิล ได้พิก  $C_6H_5O^+$  แฟรกเมนต์ไอออนเหล่านี้อาจสูญเสียคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดเป็นไอออน  $C_5H_5^+$  นอกจากนี้ อะโรมาติกอีเธอร์อาจสูญเสียหมู่อัลคอกซีทั้งหมดเกิดเป็นไอออน  $C_6H_6^+$  และ  $C_6H_5^+$

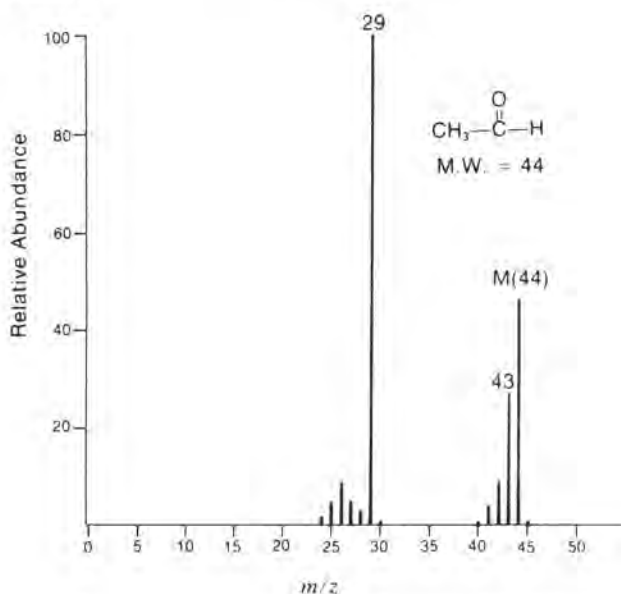
### 12.10.7 อัลดีไฮด์ (aldehydes)

ไอออนของโมเลกุลอะลิแฟติกอัลดีไฮด์มักมีความเข้มมากพอที่จะสังเกตเห็นได้ ลักษณะเฉพาะที่เกิดจากการแตกตัวของอัลดีไฮด์มักมาจากกระบวนการแตกตัวสามอย่าง คือ

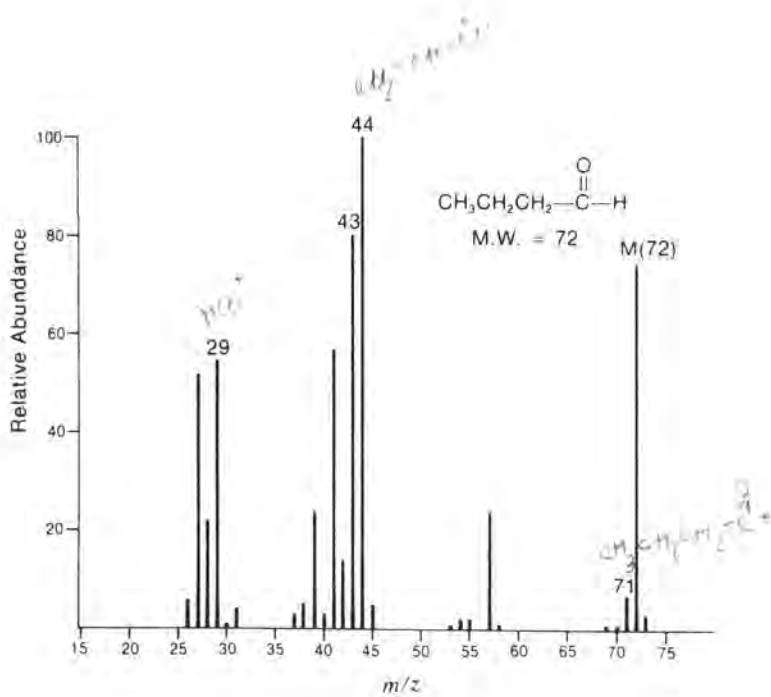
การแตกตัวของพันธะแอลฟา ( $\alpha$ -cleavage) ที่ต่ออยู่กับหมู่คาร์บอนิล



พิกอันเนื่องมาจากการสูญเสียไฮโดรเจนหนึ่งอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะของอัลดีไฮด์ พิกนี้อาจเห็นที่  $\frac{m}{z} = 43$  ในแมสสเปกตรัมของแอซิทัลดีไฮด์ ดังรูปที่ 12.40 และ  $\frac{m}{z} = 71$  ในแมสสเปกตรัมของบิวทิลดีไฮด์ ดังรูปที่ 12.41 พิกอันเนื่องมาจากการเกิด  $HCO^+$  สามารถสังเกตเห็นได้ที่  $\frac{m}{z} = 29$  ในสเปกตรัมทั้งสองนั้น ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของอัลดีไฮด์



รูปที่ 12.40 แสดงแมสสเปกตรัมของแอซิทัลดีไฮด์



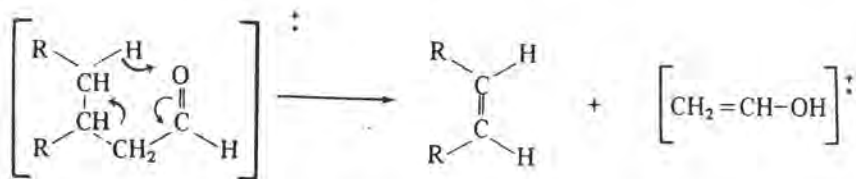
รูปที่ 12.41 แสดงแมสสเปกตรัมของบิวทิลลดีไฮด์

การแตกตัวที่สำคัญประการที่สองของอัลดีไฮด์ คือ การแตกตัวที่พันธะบีตา ( $\beta$ -cleavage)



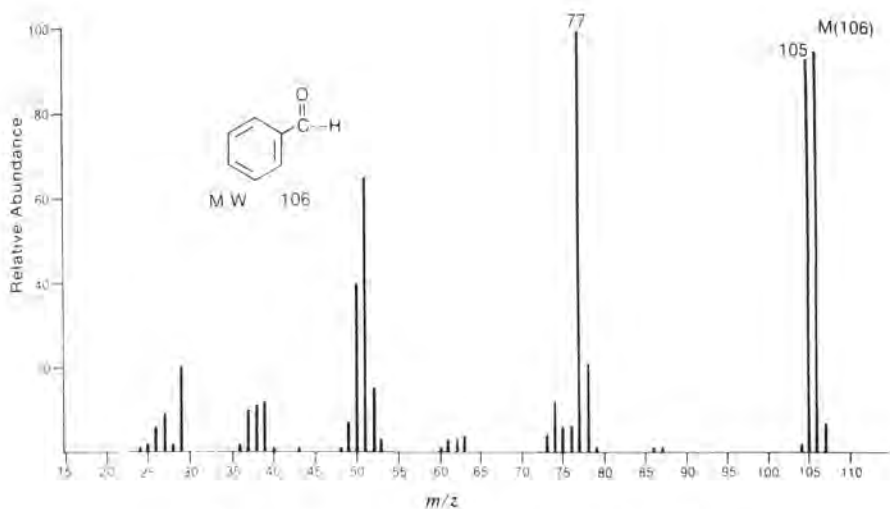
ชิ้นส่วน  $\text{R}^+$  ของแมสสเปกตรัมของบิวทิลลดีไฮด์ เกิดขึ้นที่  $\frac{m}{z} = 29$  แต่อัลดีไฮด์ขนาดใหญ่กว่านี้จะมีชิ้นส่วน  $\text{R}^+$  ขนาดใหญ่กว่านี้ คือ พีก  $\text{M}^+-43$  นั่นเอง

การแตกตัวที่สำคัญประการที่สามของอัลดีไฮด์ คือ การจัดตัวใหม่แบบ McLafferty rearrangement



แฟรกเมนต์ไอออนที่เกิดจากการจัดตัวแบบนี้มี  $\frac{m}{z} = 44$  การปรากฏของพีกที่  $\frac{m}{z} = 44$  นี้ ถือกันว่าเป็นลักษณะเฉพาะของอัลดีไฮด์ พีกนี้อาจสังเกตเห็นได้ในแมสสเปกตรัมของบิวทิลลดีไฮด์ซึ่งเป็นพีกที่มีความเข้มสูงที่สุด

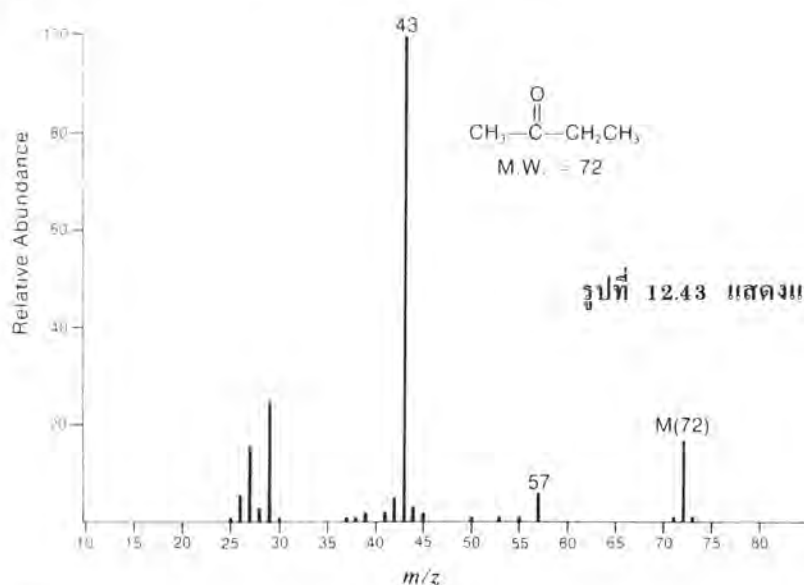
อะโรมาติกอัลดีไฮด์แสดงไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มสูง การสูญเสียไฮโดรเจนโดยการแตกพันธะแอลฟาเป็นกระบวนการแตกตัวที่สำคัญ ผลที่เกิดขึ้นคือ พีก  $\text{M}-1$  อาจมีความเข้มสูงกว่าพีกของไอออนของโมเลกุล ในแมสสเปกตรัมของเบนซาลดีไฮด์ (รูปที่ 12.42) พีก  $\text{M}-1$  เกิดขึ้นที่  $\frac{m}{z} = 105$  นอกจากนี้ยังเห็นพีกที่  $\frac{m}{z} = 77$  ซึ่งเกิดจากการสูญเสียหมู่  $-\text{CHO}$  เพื่อให้ได้  $\text{C}_6\text{H}_5^+$



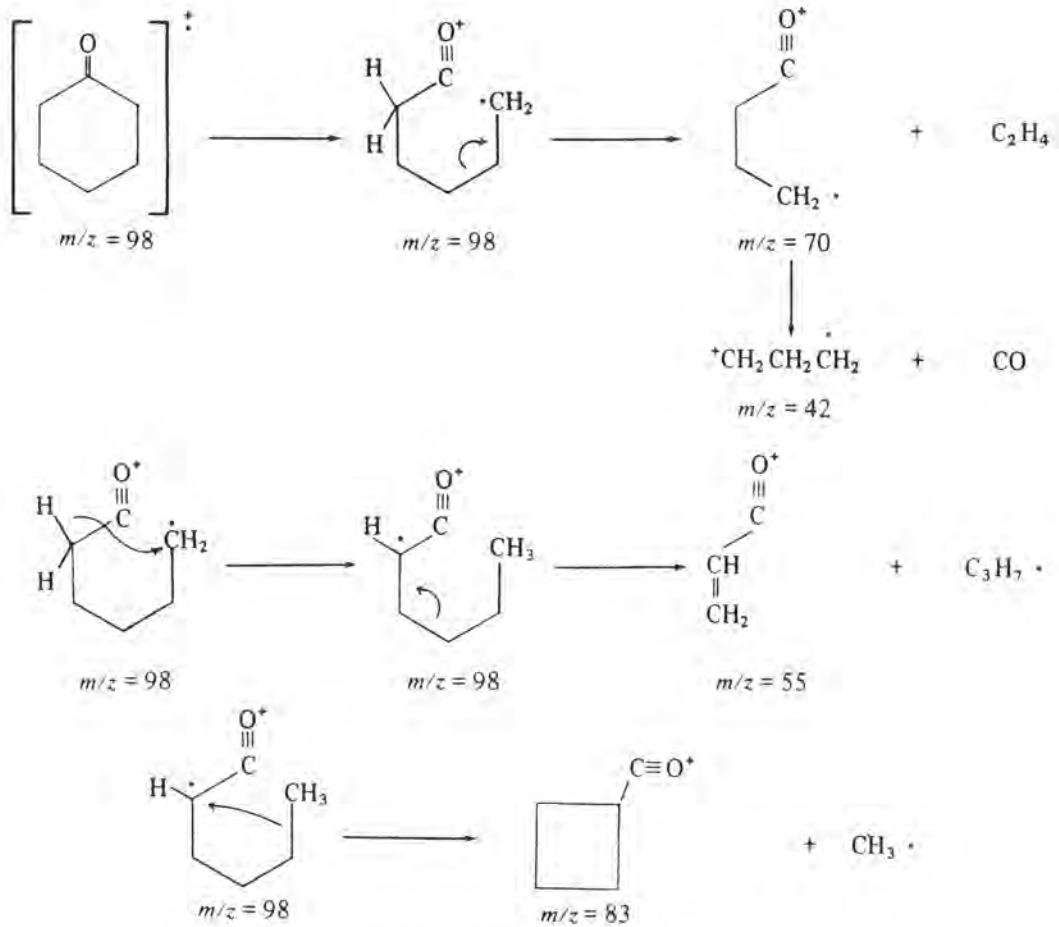
รูปที่ 12.42 แสดงแมสสเปกตรัมของเบนซาลดีไฮด์

### 12.10.8 คีโตน (Ketones)

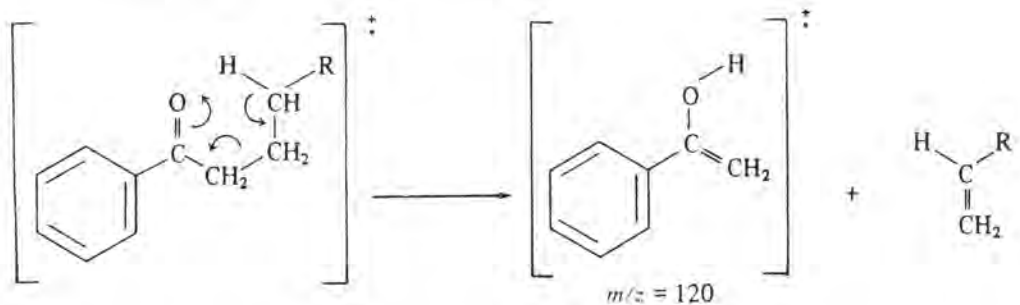
พีกของไอออนของโมเลกุลคีโตนมักมีความเข้มสูง ลักษณะการแตกตัวของเอไซคลิกคีโตนมักคล้ายกับของอัลดีไฮด์ การสูญเสียหมู่อัลคิลโดยการแตกพันธะแอลฟาเป็นกระบวนการที่สำคัญของการแตกตัว หมู่อัลคิลที่มีขนาดใหญ่กว่ามักเป็นหมู่ที่ต้องแตกออกไปก่อนในแมสสเปกตรัมของ 2-บิวทาโนน ดังรูปที่ 12.43 ที่พีก  $\frac{m}{z} = 43$  เกิดจากการสูญเสียหมู่เอทิล พีกนี้มีความเข้มสูงกว่าพีก  $\frac{m}{z} = 57$  ซึ่งเกิดจากการสูญเสียหมู่เมทิล ทำนองเดียวกันในแมสสเปกตรัมของ 2-ออกทานอน ดังรูปที่ 12.44 การสูญเสียหมู่เอทิลทำให้เกิดพีกที่  $\frac{m}{z} = 43$  ซึ่งมีความสำคัญมากกว่าการสูญเสียหมู่เมทิลซึ่งให้พีกที่มีความเข้มต่ำที่  $\frac{m}{z} = 113$



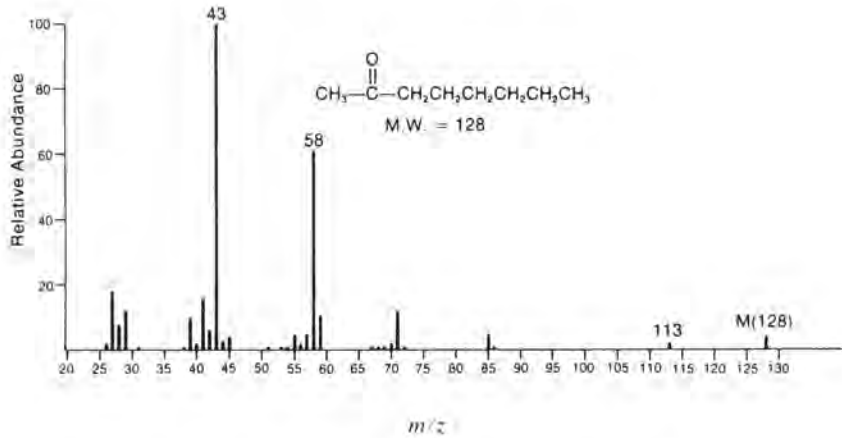
รูปที่ 12.43 แสดงแมสสเปกตรัมของ 2-บิวทาโนน



อะโรมาติกคีโตนเกิดการแตกของพันธะแอลฟา ทำให้หมู่อัลคิลหลุดออกไปและเกิดเป็นไอออน  $C_6H_5CO^+$  ( $\frac{m}{z} = 105$ ) ไอออนนี้สูญเสียคาร์บอนมอนอกไซด์กลายเป็นไอออน  $C_6H_5^+$  ( $\frac{m}{z} = 77$ ) พิกเหล่านี้เห็นได้ชัดเจนในแมสสเปกตรัมของอะซีโทฟีโนน ดังรูปที่ 12.46 ถ้าหมู่อัลคิลมีขนาดใหญ่พอสมควร การจัดตัวใหม่แบบ McLafferty ก็เป็นสิ่งที่เป็นไปได้ดังข้างล่างนี้

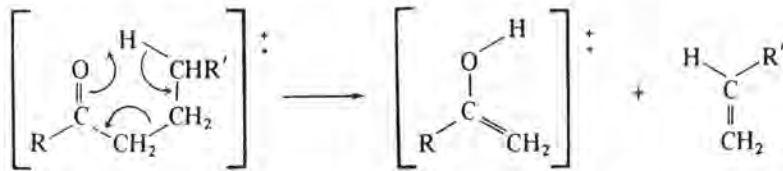


ชิ้นส่วน  $\frac{m}{z} = 120$  อาจเกิดการแตกของพันธะแอลฟาได้อีก ทำให้เกิดไอออน  $C_6H_5CO^+$  ที่  $\frac{m}{z} = 105$

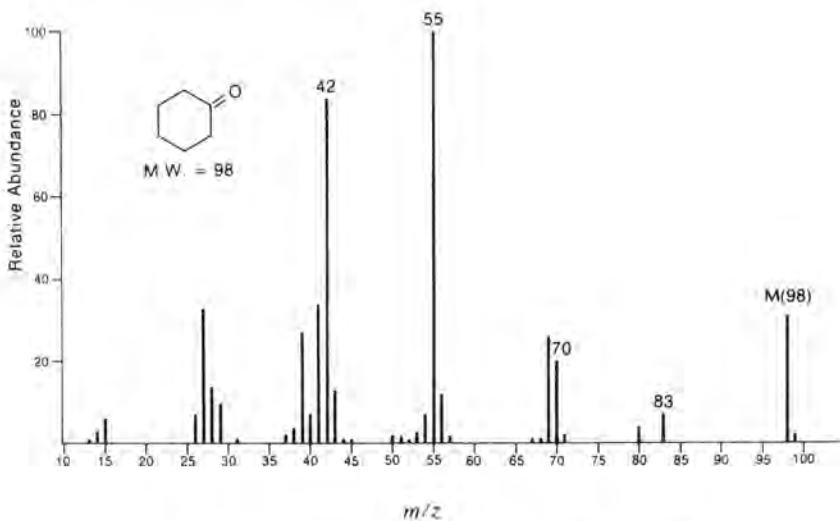


รูปที่ 12.44 แสดงแมสสเปกตรัมของ 2-ออกทานอน

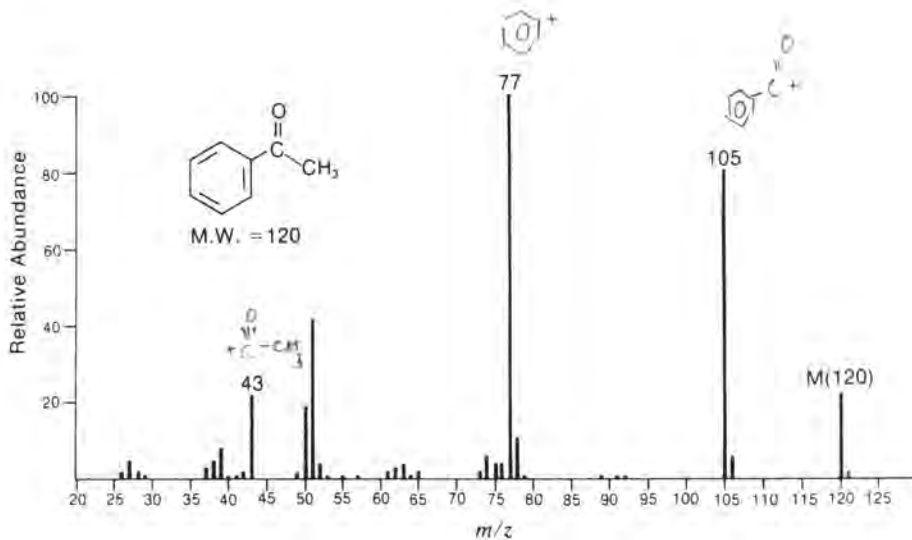
เมื่อหมู่อัลคิลหนึ่งของคีโตนมีคาร์บอนสามอะตอมหรือมากกว่า การจัดตัวใหม่แบบ McLafferty ก็เป็นสิ่งที่เป็นไปได้ดังนี้



ไซคลิกคีโตนอาจเกิดการแตกตัวและการจัดตัวใหม่ได้หลายอย่าง กรรมวิธีเหล่านี้จะแสดงให้เห็นในตัวอย่างแมสสเปกตรัมของไซโคลเฮกซานอน ดังรูปที่ 12.45



รูปที่ 12.45 แสดงแมสสเปกตรัมของไซโคลเฮกซานอน

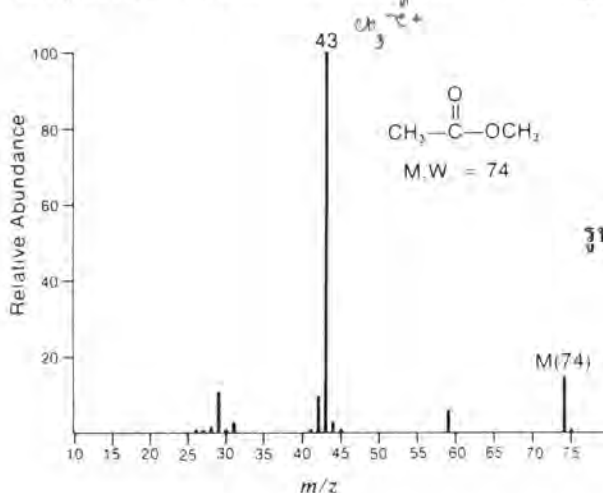


รูปที่ 12.46 แสดงแมสสเปกตรัมของอะซีโทฟีโนน

### 12.10.9 เอสเทอร์ (Esters)

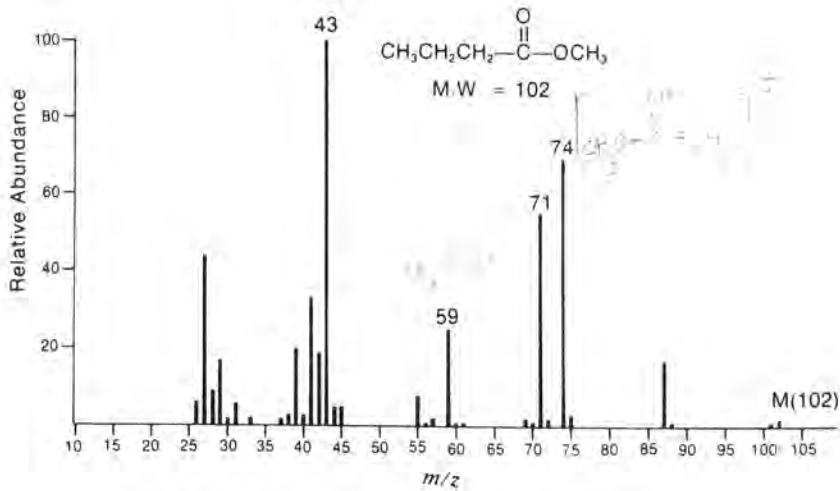
ในแมสสเปกตรัมของเมธิลเอสเทอร์อาจสังเกตเห็นพีกของไอออนของโมเลกุลมีความเข้มต่ำ และการแตกตัวเป็นการแตกของพันธะแอลฟา และพันธะบีตา

การแตกพันธะแอลฟาที่สำคัญที่สุด คือ การสูญเสียหมู่แอลคอกซีจากเอสเทอร์ เกิดเป็นแอนติเลียมไอออน  $RCO^+$  พีกของแอนติเลียมไอออนอาจสังเกตเห็นพีกที่  $\frac{m}{z} = 43$  ในแมสสเปกตรัมของเมธิลอะซีเตต ดังรูปที่ 12.47 และที่พีก  $\frac{m}{z} = 71$  ในแมสสเปกตรัมของเมธิลบิวทิเรต ดังรูปที่ 12.48 พีกของแอนติเลียมไอออนเป็นพีกที่มีประโยชน์ในการวินิจฉัยเมื่อศึกษาสารประเภทเอสเทอร์ พีกอีกอันหนึ่งที่สำคัญก็คือการสูญเสียหมู่แอลคิลจากส่วนแอลซิลของโมเลกุลของเอสเทอร์เกิดเป็นไอออน  $CH_3O-C=O^+$  ซึ่งมี  $\frac{m}{z} = 59$  ดังจะเห็นได้ในแมสสเปกตรัมของเมธิลบิวทิเรต แม้ว่าพีก  $\frac{m}{z} = 59$  นี้จะมีความเข้มต่ำกว่าพีกของแอนติเลียมไอออน พีกนี้ก็มีประโยชน์ในการตรวจวินิจฉัยเมธิลเอสเทอร์ นอกจากนี้แล้ว ในเอสเทอร์อาจมีพีกของ  $|OCH_3|^+$  หรือ  $R^+$  ด้วยก็ได้ แต่ก็ไม่มีความสำคัญมากนัก



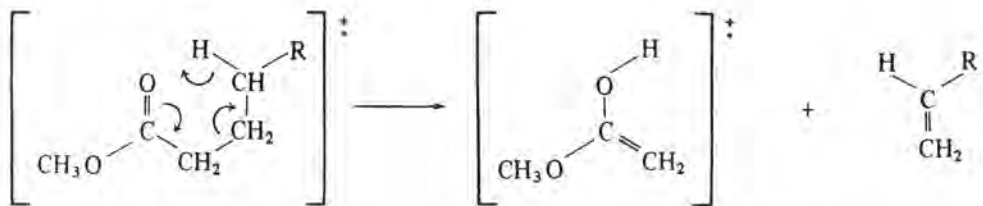
รูปที่ 12.47 แสดงแมสสเปกตรัมของเมธิลอะซีเตต





รูปที่ 12.48 แสดงแมสสเปกตรัมของเมทิลบิวทิเรต

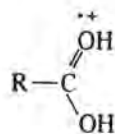
ปฏิกิริยาการแตกพันธะบีตาที่สำคัญที่สุดของเมทิลเอสเทอร์ คือ ปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่แบบ McLafferty ดังนี้คือ



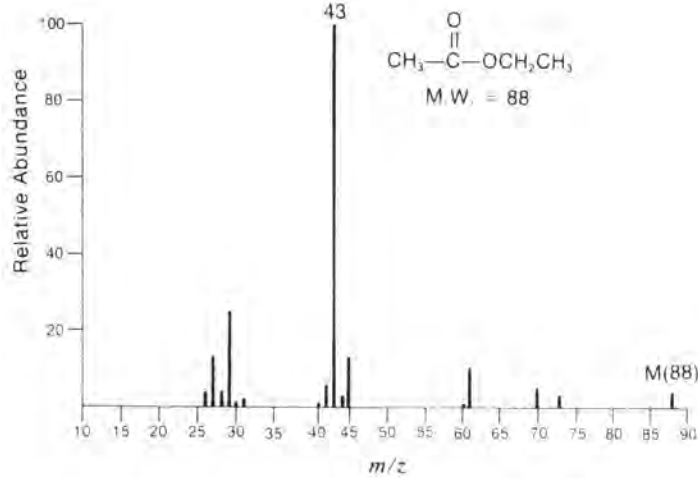
แฟรงเมนต์ไอออนที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในแมสสเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ ดังจะเห็นได้ในแมสสเปกตรัมของเมทิลบิวทิเรต

เอสเทอร์ของแอลกอฮอล์อื่นที่ไม่ใช่เมธานอลจะมีไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มต่ำกว่าของเมทิลเอสเทอร์มาก ดังจะเห็นได้ในรูปที่ 12.49 เปรียบเทียบกับรูปที่ 12.50 เอสเทอร์ของแอลกอฮอล์อื่นที่มีขนาดใหญ่กว่าบิวทานอลอาจมีไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มน้อยเกินไปที่จะสังเกตเห็นได้

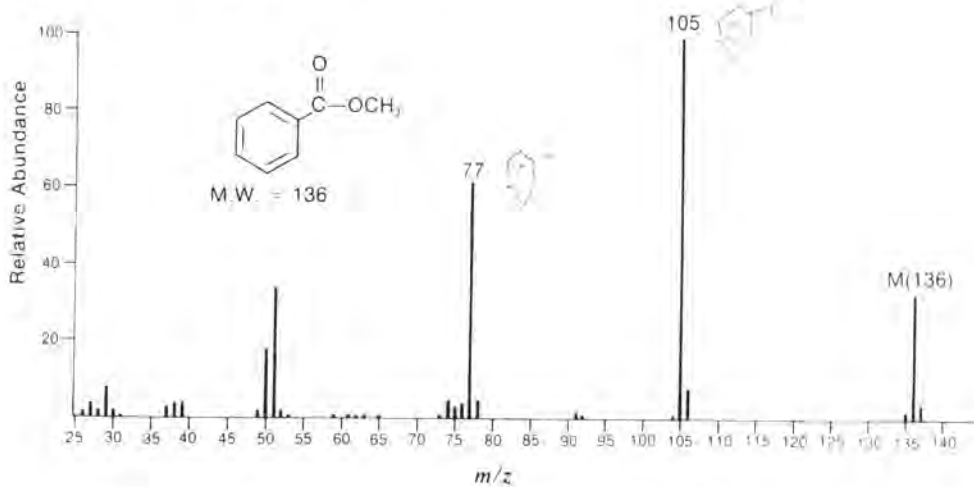
เอสเทอร์อื่นก็อาจเกิดการแตกของพันธะแอลฟา และเกิดการจัดตัวใหม่แบบ McLafferty ได้เช่นเดียวกับเมทิลเอสเทอร์ แต่ในกรณีนี้อาจมีการเคลื่อนย้ายของไฮโดรเจนจากส่วนอัลคิลไปยังคาร์บอนิลออกซิเจนของส่วนแอซิลของเอสเทอร์ เป็นผลให้เกิดการแตกตัวกลายเป็นไอออน



ซึ่งเกิดขึ้นเป็นอนุกรมที่มี  $\frac{m}{z} = 61, 75, 89$  เป็นต้น ไอออนเหล่านี้ อาจเกิดขึ้นมาโดยไม่มีไฮโดรเจนเพิ่มพิเศษ อยู่ในลักษณะของไอออน  $\text{RCOOH}^+$  ก็ได้

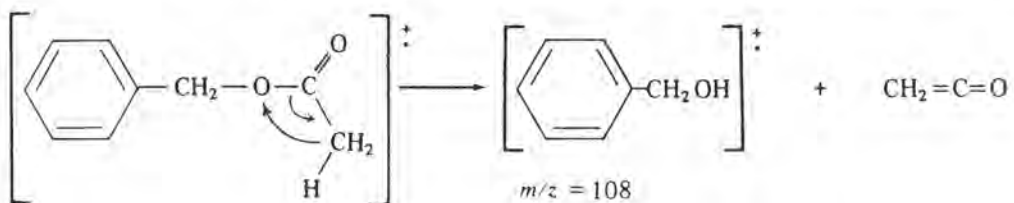


รูปที่ 12.49 แสดงแมสสเปกตรัมของเอซิลอะซิเตต



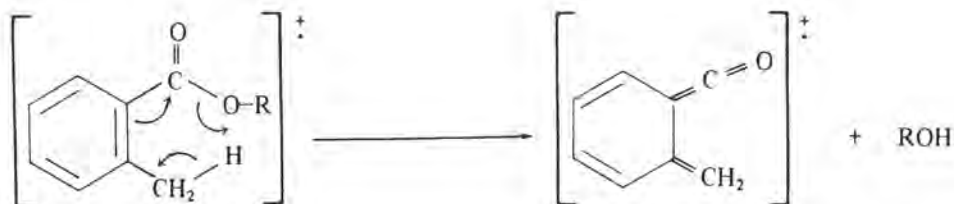
รูปที่ 12.50 แสดงแมสสเปกตรัมของเมทิลเบนโซเอต

เบนซิลเอสเทอร์อาจเกิดการจัดตัวใหม่โดยการขจัดโมเลกุลที่เป็นกลางของดีทีนออกไป



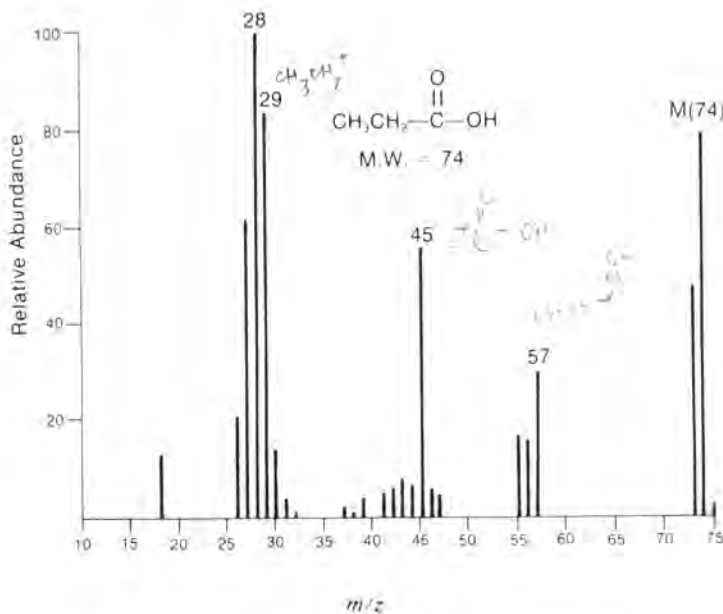
อัลคิลเบนโซเอตเอสเทอร์มักสูญเสียหมู่อัลคอกซีเกิดเป็นไอออน  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$  ( $\frac{m}{z} = 105$ ) ไอออนนี้อาจสูญเสียคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดเป็นไอออน  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  ( $\frac{m}{z} = 77$ ) พิกเหล่านี้สังเกตเห็นได้ในแมสสเปกตรัมของเมทิลเบนโซเอต ดังรูปที่ 12.50

เบนโซเอทเอสเทอร์ที่มีหมู่แทนที่มีผลต่อการแตกตัวในแมสสเปกตรัมน้อยมาก ยกเว้นมีหมู่อัลคิลแทนที่อยู่ในตำแหน่งออร์โธของหมู่เอสเทอร์ ในกรณีนี้หมู่อัลคิลจะเกิดปฏิกิริยากับหมู่เอสเทอร์ พร้อมกับการขจัดเอาโมเลกุลที่เป็นกลางของแอลกอฮอล์ออกไป ดังสมการ

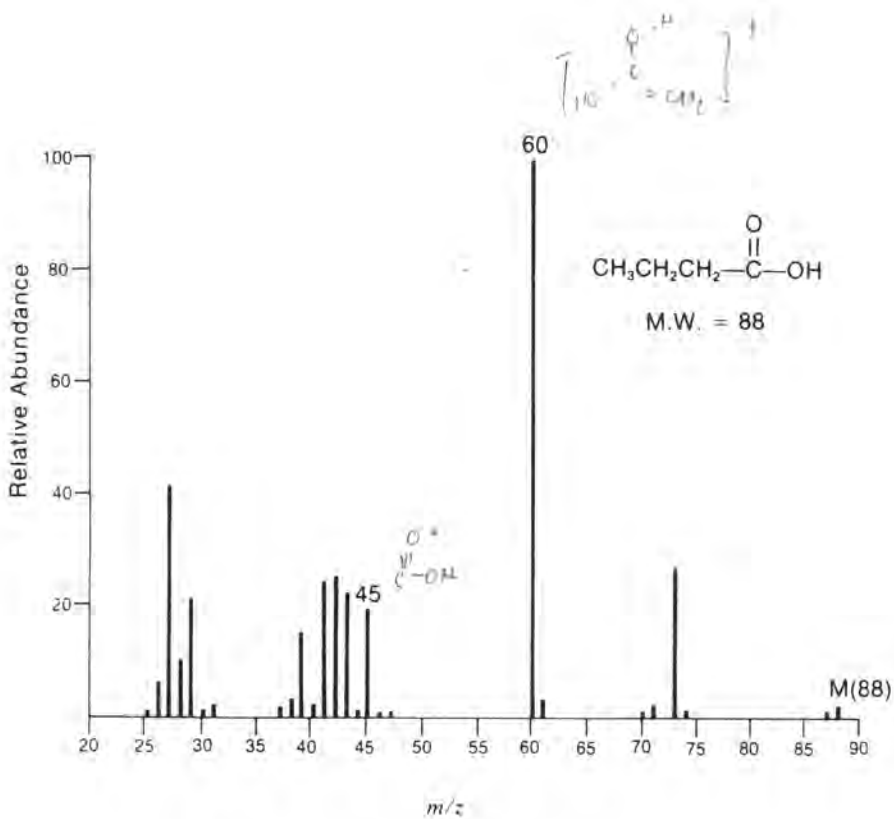


### 12.10.10 กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acids)

ไอออนของโมเลกุลกรดคาร์บอกซิลิกมีความเข้มข้นต่ำ การแตกตัวคล้ายกับของเอสเทอร์ สำหรับกรดคาร์บอกซิลิกที่มีโมเลกุลสั้น ๆ อาจสังเกตเห็นการแตกพันธะแอลฟาและมีการสูญเสียหมู่ OH และ -COOH ดังเช่นในแมสสเปกตรัมของกรดไพรูวิก ดังรูปที่ 12.51 การสูญเสียหมู่ OH ทำให้เกิดพีคที่  $\frac{m}{z} = 57$  การสูญเสียหมู่ COOH ทำให้เกิดพีคที่  $\frac{m}{z} = 29$  พีคที่  $\frac{m}{z} = 28$  ซึ่งมีความเข้มข้นสูงเกิดจากการแตกตัวต่อไปของส่วนอัลคิลของโมเลกุลกรด การสูญเสียหมู่อัลคิลในลักษณะของอนุมูลเสรี (free radical) ทำให้เกิดไอออน -COOH<sup>+</sup> ( $\frac{m}{z} = 45$ ) พีคนี้อาจสังเกตเห็นได้ในแมสสเปกตรัมและเป็นลักษณะเฉพาะของกรดคาร์บอกซิลิก

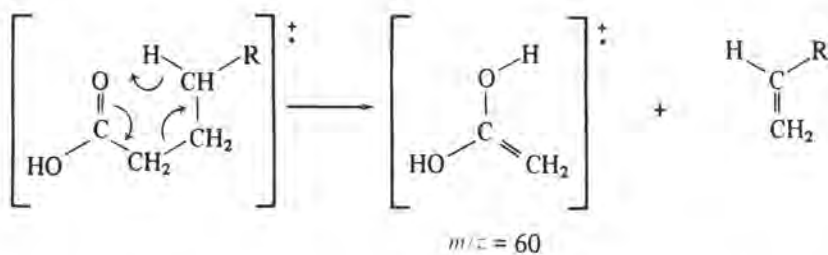


รูปที่ 12.51 แสดงแมสสเปกตรัมของกรดไพรูวิก



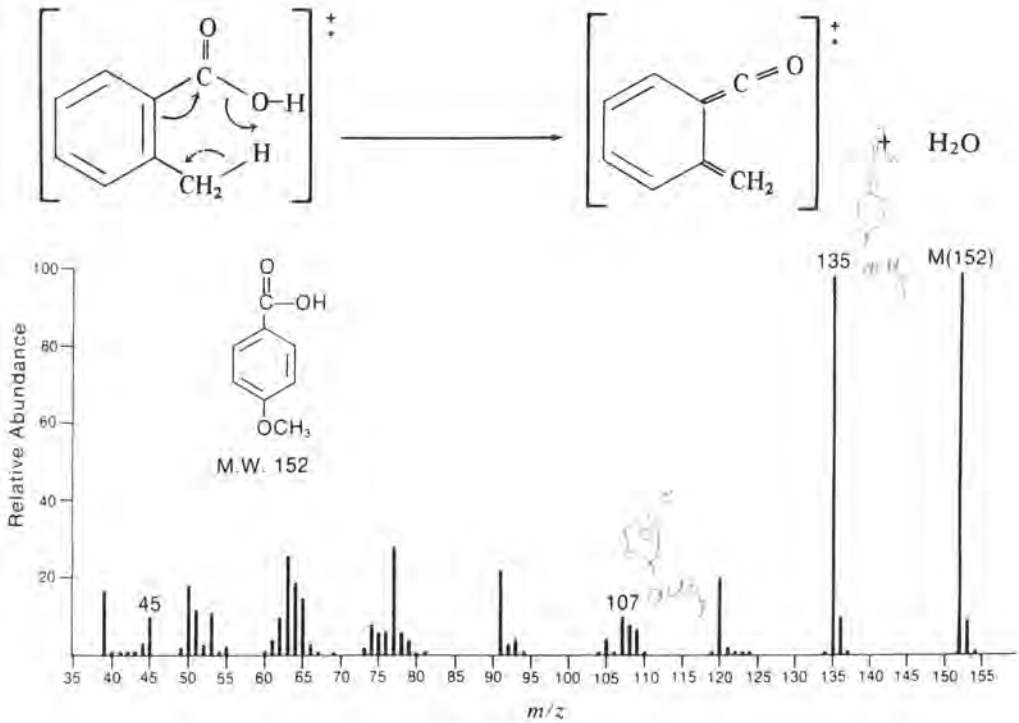
รูปที่ 12.52 แสดงแมสสเปกตรัมของกรดบิวทิริก

กรดที่มีไฮโดรเจนที่ตำแหน่งแกมมา จะมีการจัดตัวใหม่แบบ McLafferty ในกรณีของกรดคาร์บอกซิลิก การจัดตัวแบบนี้ทำให้เกิดพีกที่  $\frac{m}{z} = 60$  ซึ่งมีความเข้มสูง ดังในแมสสเปกตรัมของกรดบิวทิริก ดังรูปที่ 12.52



อะโรมาติกคาร์บอกซิลิกแอซิดทำให้เกิดไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มสูง การแตกตัวที่สำคัญคือการสูญเสียหมู่ OH เกิดเป็นไอออน  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$  ( $\frac{m}{z} = 105$ ) ติดตามด้วยการสูญเสีย CO เกิดเป็นไอออน  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  ดังเช่นในแมสสเปกตรัมของพารา-แอนนิซิก แอซิด ดังรูปที่ 12.53 การสูญเสียหมู่ OH ทำให้เกิดพีกที่  $\frac{m}{z} = 135$  และเมื่อเสียหมู่ CO ต่อไปอีกเกิดเป็นพีกที่  $\frac{m}{z} = 107$

กรดเบนโซอิกที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งออร์โธ มีการสูญเสียโมเลกุลของน้ำด้วยการจัดตัวใหม่เช่นเดียวกับในเบนโซเอทเอสเทอร์ที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งออร์โธ ดังเช่น

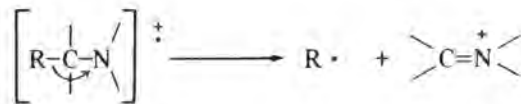


รูปที่ 12.53 แสดงแมสสเปกตรัมของกรดพารา-แอนิสิก (p-anisic acid)

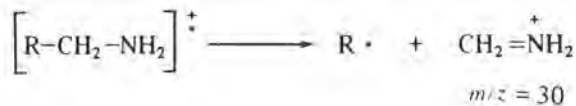
### 12.10.11 อะมีน (Amines)

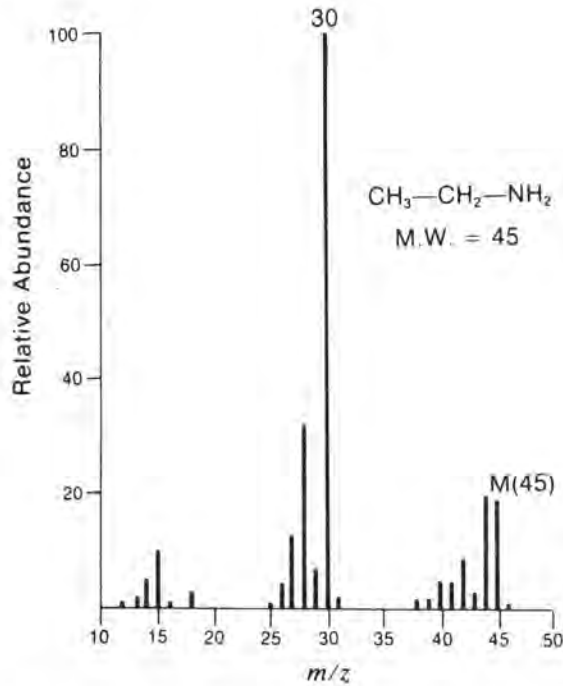
ในแมสสเปกตรัมของอะมีนนั้น แมสของไอออนของโมเลกุลนั้นมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เพราะโมเลกุลที่มีจำนวนไนโตรเจนเป็นเลขคี่จะต้องมีมวลโมเลกุลเป็นเลขคี่เสมอ ดังนั้น จากแมสของไอออนของโมเลกุลอาจบอกได้ทันทีว่าสารนี้มีไนโตรเจนอยู่หรือไม่ แต่ในบางกรณี ไอออนของโมเลกุลเห็นไม่ชัด หรือไม่มี ดังเช่นในกรณีของอะลิฟาติกอะมีน อาจไม่สามารถบอกได้

พิกที่สำคัญที่สุดในแมสสเปกตรัมของอะลิฟาติกอะมีน คือพิกที่เกิดจากการแตกพันธะบีตา เช่น



โดยทั่วไป หมู่ R ที่ใหญ่ที่สุดจะแตกออกไปก่อน สำหรับอะมีนปฐมภูมิที่ไม่มีกิ่งแยกคาร์บอนที่ต่ออยู่กับไนโตรเจน จะมีการแตกที่พันธะบีตาเกิดเป็นพิกที่  $\frac{m}{z} = 30$  ซึ่งมักมีความเข้มสูง ดังรูปที่ 12.54 เช่น

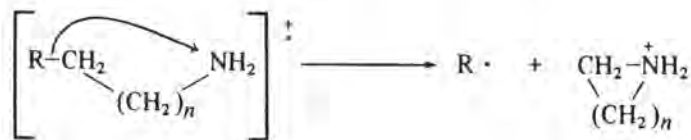




รูปที่ 12.54 แสดงแมสสเปกตรัมของเอธิลอะมีน

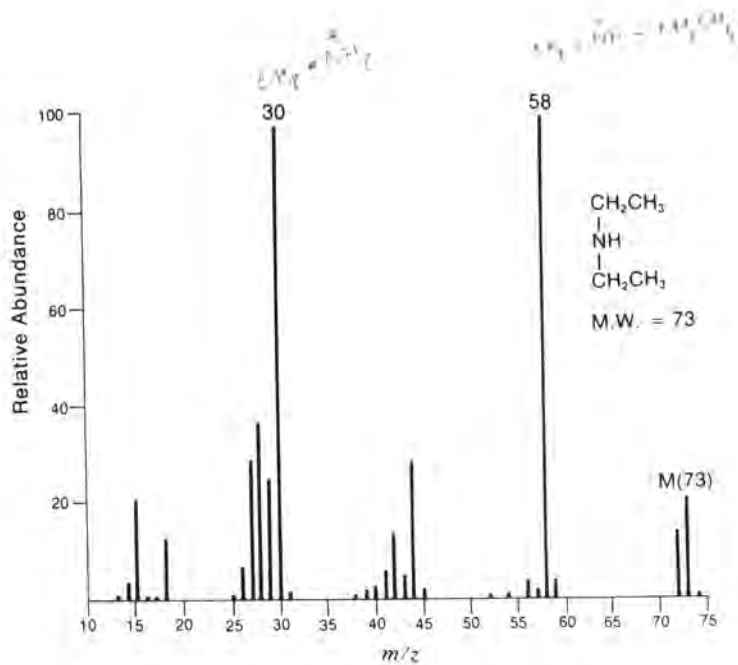
การปรากฏอยู่ของพีค  $\frac{m}{z} = 30$  นี้ มักเป็นเครื่องชี้ว่าสารนี้คืออะลิแฟติกอะมีนปฐมภูมิ แม้ว่าจะไม่เสมอไปก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากว่าพีคนี้อาจเกิดได้เช่นกันจากการแตกตัวของแฟรกเมนต์ไอออนในทุติยภูมิและตติยภูมิอะมีน

สำหรับอะมีนปฐมภูมิที่เป็นโซ่ยาว อาจมีการแตกตัวของส่วนอัลคิล เกิดเป็นกลุ่มของพีคที่มวลห่างกัน 14 หน่วย อันเนื่องมาจากการสูญเสียหมู่  $-\text{CH}_2-$  นอกจากนี้อาจเกิดการจับตัวใหม่ ดังต่อไปนี้

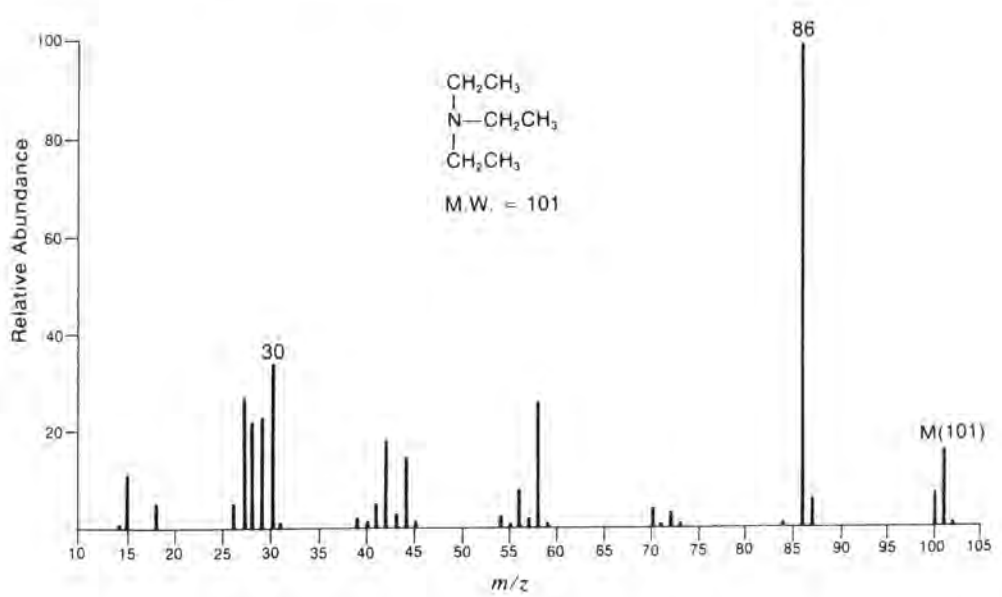


โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อ  $n = 4$  ทำให้เกิดวงแหวนที่มีหกอะตอมซึ่งเสถียร มี  $\frac{m}{z} = 86$

อะมีนทุติยภูมิและตติยภูมิเกิดการแตกตัวแบบเดียวกับที่อธิบายไว้ข้างบน การแตกตัวที่สำคัญที่สุดคือการแตกของพันธะที่บีตาในแมสสเปกตรัมของไดเอธิลอะมีน ดังรูปที่ 12.55 พีคที่  $\frac{m}{z} = 58$  ซึ่งมีความเข้มสูง เกิดจากการสูญเสียหมู่เมทิล ในแมสสเปกตรัมของไตรเอธิลอะมีน ดังรูปที่ 12.56 การสูญเสียหมู่เมทิลทำให้เกิดพีคที่  $\frac{m}{z} = 86$  ซึ่งมีความเข้มสูงในแต่ละกรณี การแตกต่อไปของไอออนเหล่านี้ทำให้เกิดพีคที่  $\frac{m}{z} = 30$

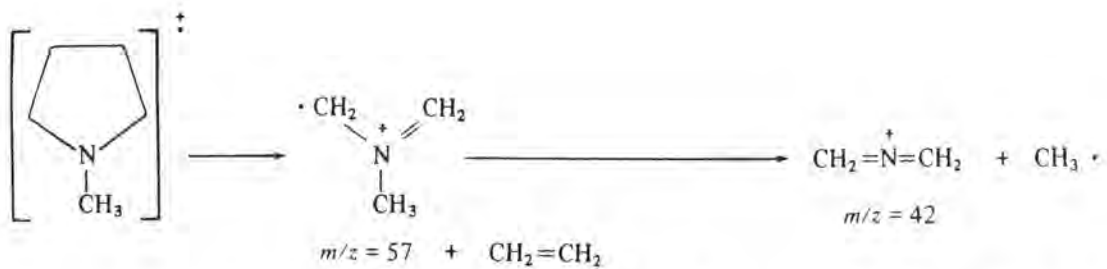
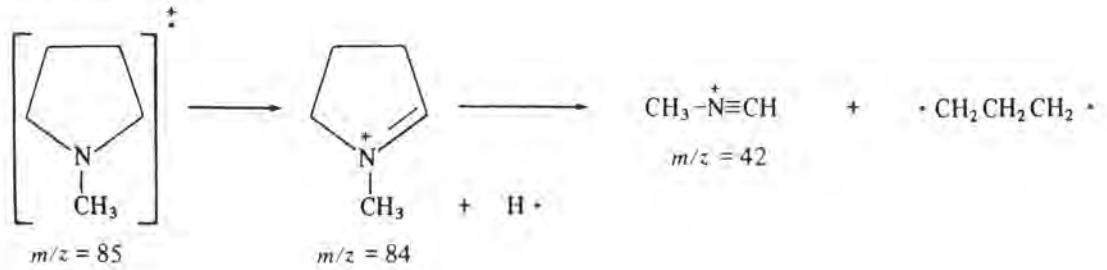


รูปที่ 12.55 แสดงแมสสเปกตรัมของไดเอทิลอะมีน

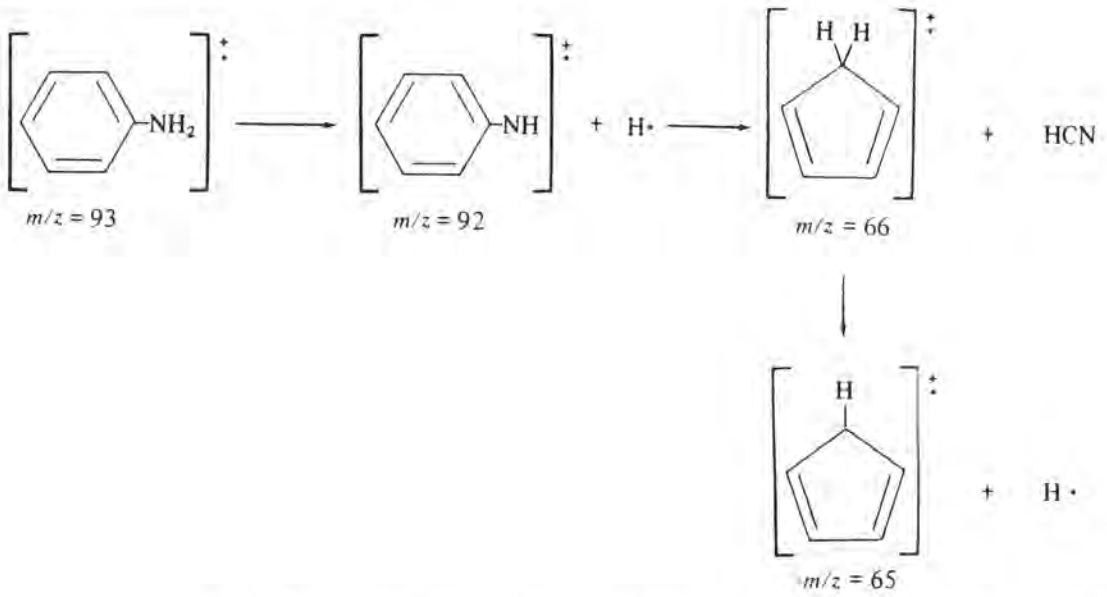


รูปที่ 12.56 แสดงแมสสเปกตรัมของไตรเอทิลอะมีน

ไซคลิกอะลิแฟติกอะมีนมักจะให้พีคของไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มสูง การแตกตัวมีหลักดังแสดงต่อไปนี้



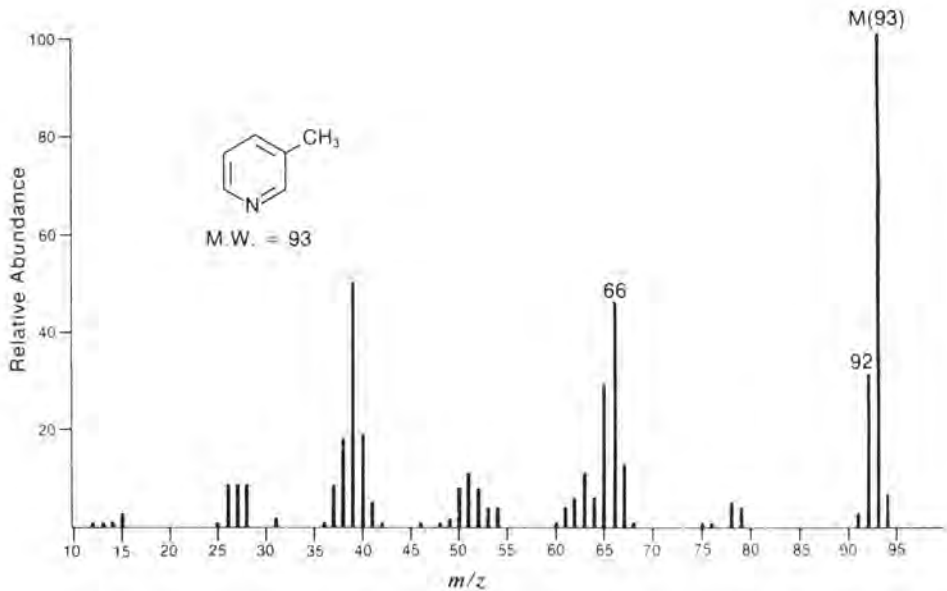
อะโรมาติกอะมีนมีไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มสูง และอาจมีพีค M-1 ที่มีความเข้มปานกลาง อันเนื่องมาจากการสูญเสียไฮโดรเจนอะตอม การแตกตัวของอะโรมาติกอะมีนอาจแสดงให้เห็นดังในกรณีของแอนิลีน เช่น



พริดีนที่มีหมู่แทนที่มักมีไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มสูงมาก และมักเห็นพีค M-1 อันเนื่องมาจากการสูญเสียไฮโดรเจนอะตอม

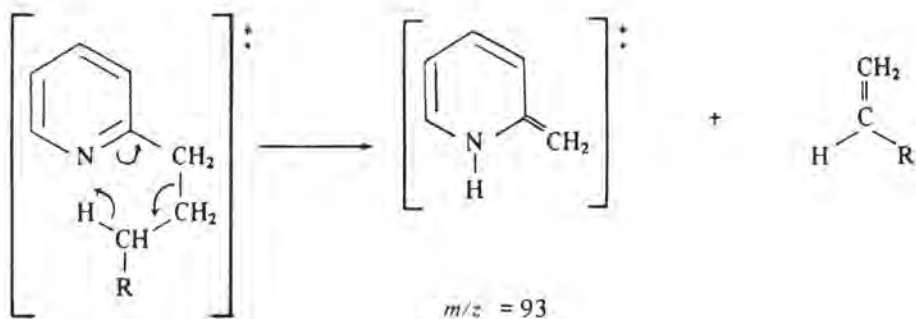


กระบวนการแตกตัวที่สำคัญที่สุดของวงแหวนไพริดีน คือ การสูญเสียโมเลกุลของ HCN ทำให้เกิดพีก M-27 ในแมสสเปกตรัมของ 3-เมธิลไพริดีน ดังรูปที่ 12.57 จะสังเกตเห็นพีกที่  $\frac{m}{z} = 92$  อันเนื่องมาจากการสูญเสียไฮโดรเจนอะตอม และพีกที่  $\frac{m}{z} = 66$  อันเนื่องมาจากการสูญเสีย HCN



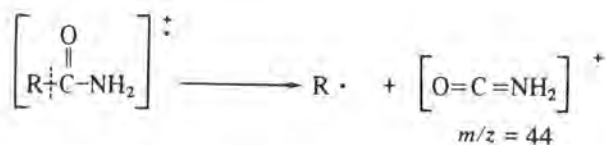
รูปที่ 12.57 แสดงแมสสเปกตรัมของ 3-เมธิลไพริดีน

เมื่อวงแหวนไพริดีนมีหมู่อัลคิลไซ์ตรงที่มีคาร์บอนสามอะตอมหรือมากกว่าที่ตำแหน่ง 2 จะเกิดการจัดตัวใหม่แบบ McLafferty

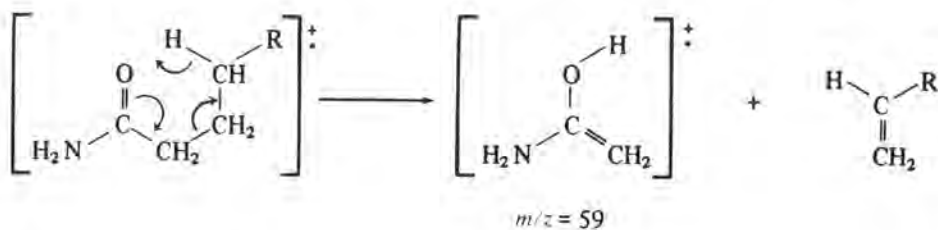


#### 12.10.12 อะมิด (Amides)

แมสสเปกตรัมของอะมิดมักแสดงไอออนของโมเลกุล การแตกตัวของอะมิดคล้ายกับของ เอสเทอร์และแอซิด พีกที่  $\frac{m}{z} = 44$  มักแสดงว่าเป็นอะมิดปฐมภูมิ พีกนี้เกิดจากการแตกของพันธะแอลฟา ดังนี้

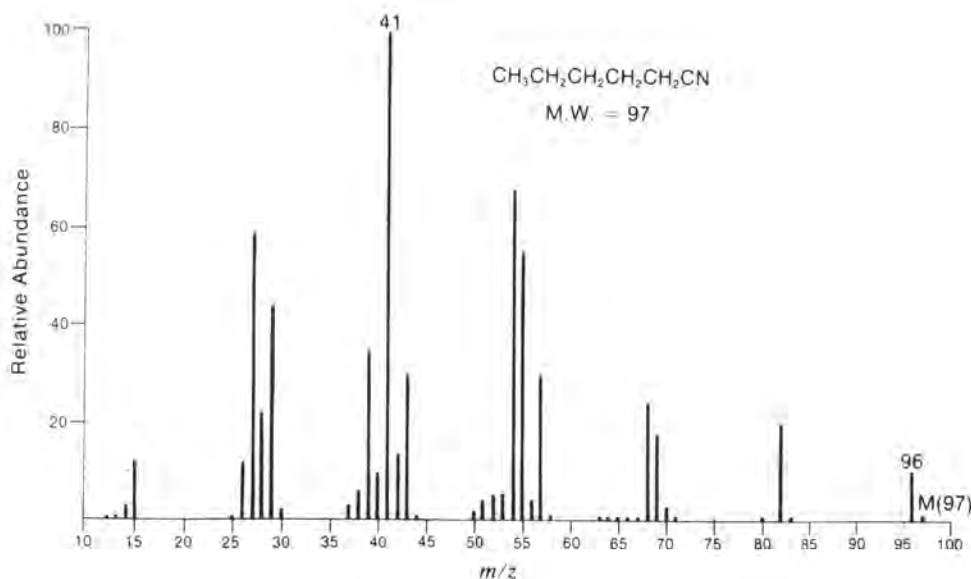


ถ้าโซ่คาร์บอนในส่วนแอซิดของอะมีดมีไฮโดรเจนที่ตำแหน่งแกมมา จะเกิดการจัดตัวใหม่แบบ McLafferty สำหรับอะมีดปฐมภูมิการจัดใหม่แบบ McLafferty ทำให้ได้ไอออนที่  $\frac{m}{z} = 59$



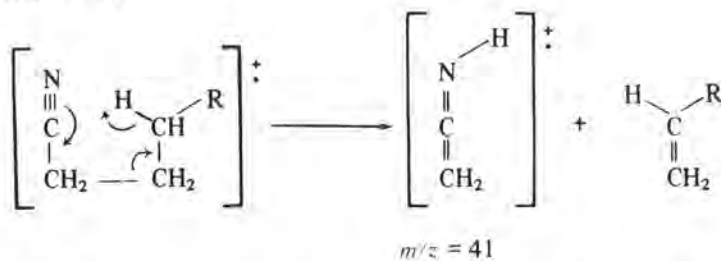
### 12.10.13 ไนทริล (Nitrile)

อะลิแฟติกไนทริลมักมีไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มต่ำ การแตกตัวที่สำคัญคือการสูญเสียไฮโดรเจนอะตอมเกิดเป็นไอออน  $\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{N}^+$  แม้ว่าพีคนี้จะไม่มีความเข้มต่ำ แต่มันก็มีประโยชน์ในการวินิจฉัยว่าเป็นสารประกอบประเภทไนทริล เช่น แมสสเปกตรัมของเฮกซาโนไนทริล ดังรูปที่ 12.58 อาจสังเกตเห็นพีคนี้ได้ที่  $\frac{m}{z} = 96$



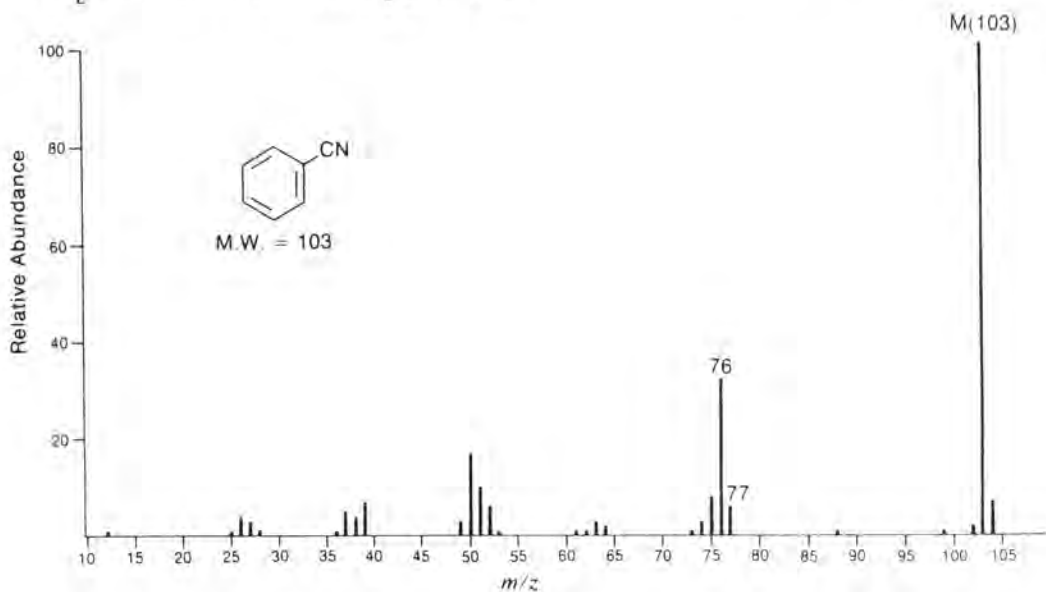
รูปที่ 12.58 แสดงแมสสเปกตรัมของเฮกซาโนไนทริล

เมื่อหมู่แอลคิลของไนทริลหรือไพโรล หรือหมู่ไฮโดรคาร์บอนที่โตกว่านี้ อาจเกิดการจัดตัวใหม่แบบ McLafferty ได้เช่น



พิกที่เห็นได้ในแมสสเปกตรัมของเฮกซาโนไนทริล และเป็นพิกที่มีประโยชน์ในการศึกษาสารประกอบพวกไนทริล อย่างไรก็ตาม เมื่อส่วนอัลคิลของไนทริลมีขนาดยาวขึ้นจะเกิดพิกของไอออน  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  ( $\frac{m}{z} = 41$ ) ด้วยเช่นกัน ทำให้ไม่สามารถบอกได้ว่าพิกที่  $\frac{m}{z} = 41$  มาจากการจัดตัวใหม่แบบ McLafferty

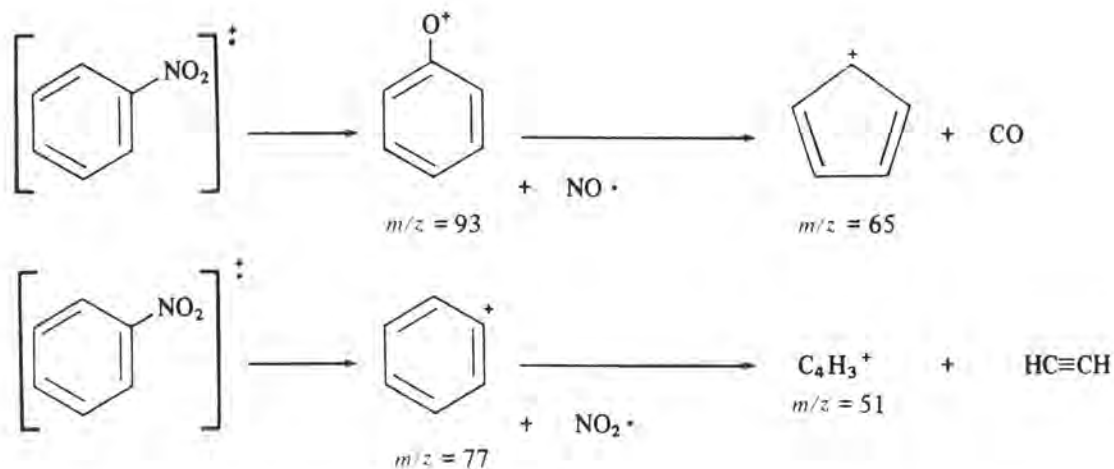
พิกที่มีความเข้มสูงสุดของอะโรมาติกไนทริลคือ พิกของไอออนของโมเลกุล ที่มีการสูญเสียหมู่  $-\text{CN}$  ดังเช่นในกรณีของเบนโซไนทริลดังรูปที่ 12.59 จะเห็นพิกของไอออน  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  ที่  $\frac{m}{z} = 77$  นอกจากนี้จะมีพิกที่  $\frac{m}{z} = 76$  อันเนื่องมาจากการสูญเสีย  $\text{HCN}$



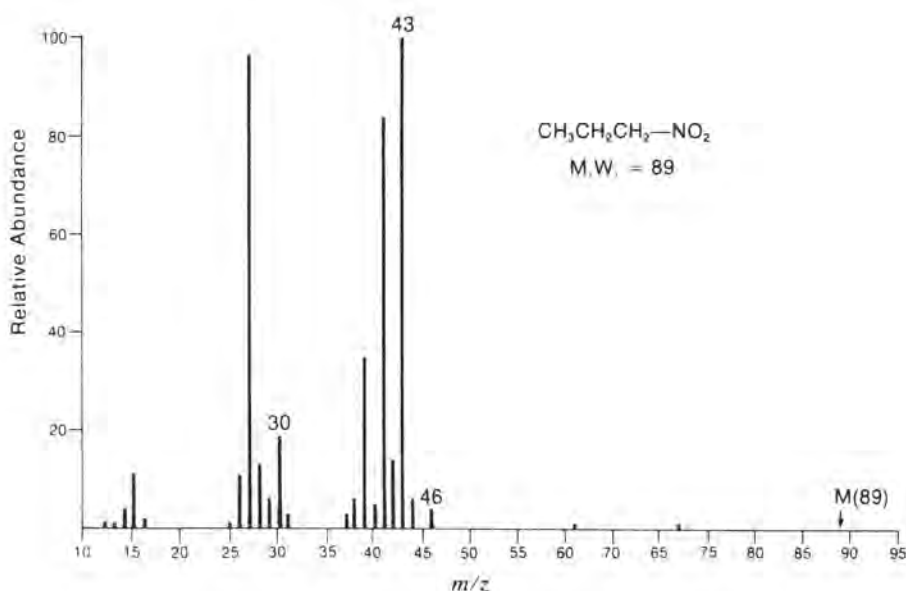
รูปที่ 12.59 แสดงแมสสเปกตรัมของเบนโซไนทริล

#### 12.10.14 สารประกอบไนโตร (Nitro compounds)

สำหรับสารประกอบไนโตรมักไม่เห็นไอออนของโมเลกุลของสารประกอบอะลิฟาติกไนโตร แมสสเปกตรัมเป็นผลมาจากการแตกตัวของส่วนไฮโดรคาร์บอนของโมเลกุล อย่างไรก็ตาม แมสสเปกตรัมของสารประกอบไนโตรอาจมีพิกที่  $\frac{m}{z} = 30$  อันเนื่องมาจากไอออน  $\text{NO}^+$  และพิกที่  $\frac{m}{z} = 46$  ซึ่งมีความเข้มน้อยกว่า อันเนื่องมาจากไอออน  $\text{NO}_2^+$  ดังปรากฏในสมการข้างล่างนี้

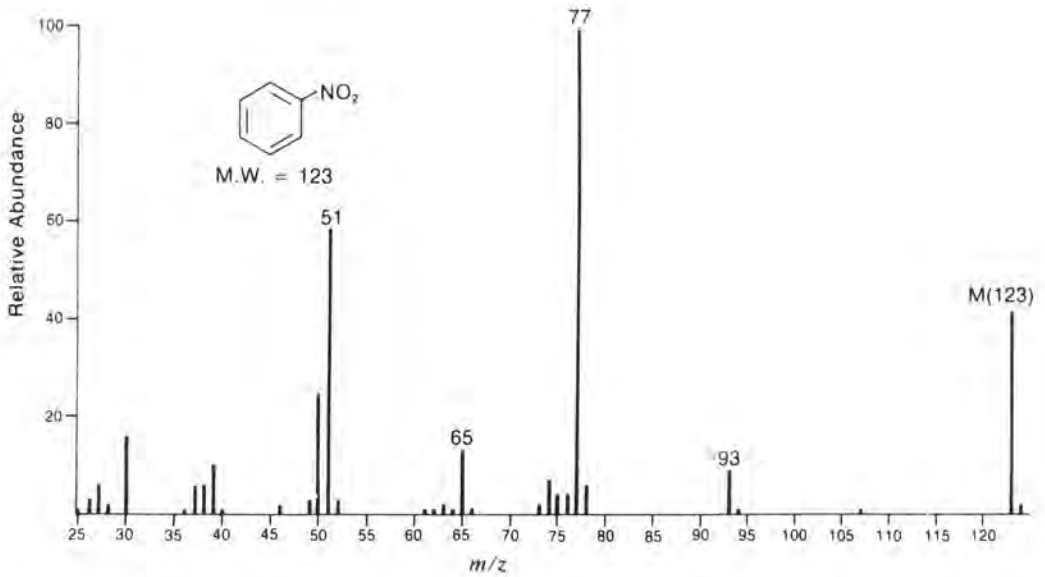


แมสสเปกตรัมของ 1-ไนโตรโพรเพน ดังรูปที่ 12.60 พีกที่  $\frac{m}{z} = 43$  ซึ่งมีความเข้มสูง เนื่องจากไอออน  $\text{C}_3\text{H}_7^+$



รูปที่ 12.60 แสดงแมสสเปกตรัมของ 1-ไนโตรโพรเพน

สารประกอบอะโรมาติกไนโตร แสดงพีกของไอออนของโมเลกุลซึ่งมีความเข้มสูง พีกอื่นเนื่องจากไอออน  $\text{NO}^+$  ( $\frac{m}{z} = 30$ ) และ  $\text{NO}_2^+$  ( $\frac{m}{z} = 46$ ) ก็ปรากฏอยู่เช่นกัน อย่างไรก็ตาม ลักษณะการแตกตัวส่วนใหญ่จะเป็นการสูญเสียส่วนของหมู่ไนโตรไปบางส่วนหรือทั้งหมด ดังจะเห็นได้ในตัวอย่างแมสสเปกตรัมของไนโตรเบนซีน ดังรูปที่ 12.61



รูปที่ 12.61 แสดงแมสสเปกตรัมของไนโตรเบนซีน

#### 12.10.15 ไธออล และไธโออีเธอร์ (Thiols และ Thioethers)

ไธออลแสดงพีกของไอออนของโมเลกุลที่มีความเข้มสูงกว่าของแอลกอฮอล์ที่สอดคล้องกัน ในขณะที่แอลกอฮอล์มีการสูญเสียน้ำ ไธออลก็มีแนวโน้มในการสูญเสีย H<sub>2</sub>S ทำให้เกิดไอออน M-34

ไธโออีเธอร์แสดงลักษณะการแตกตัวในแมสสเปกตรัมเช่นเดียวกับของอีเธอร์ แต่พีกของไอออนของโมเลกุลมักมีความเข้มสูงกว่า

#### 12.10.16 สารประกอบแฮโลเจน (Halogen compounds)

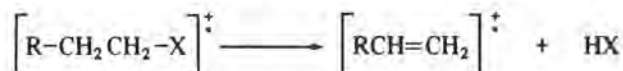
สำหรับสารประกอบอะลิฟาติกแฮโลเจน พีกของไอออนของโมเลกุลจะมีความเข้มเรียงตามลำดับดังนี้คือ



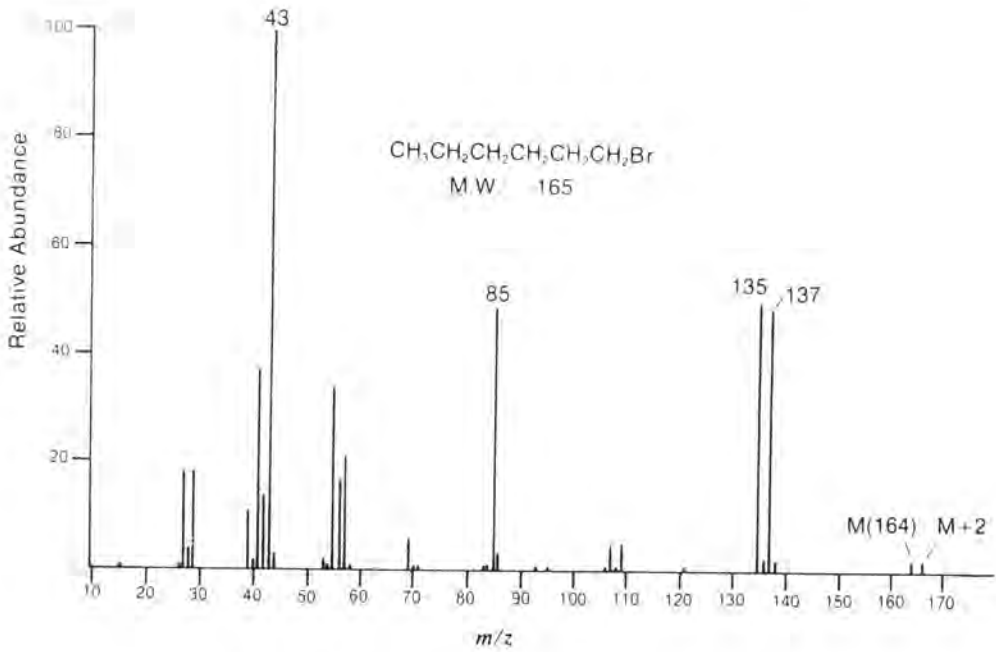
และเมื่อหมู่อัลคิลมีกิ่งแยกที่ตำแหน่งแอลฟามากขึ้น ความเข้มของพีกไอออนของโมเลกุลจะยิ่งลดลง

การแตกตัวที่สำคัญที่สุดในอัลคิลเฮไลด์คือการสูญเสียแฮโลเจนอะตอม ไอออนที่เหลือก็คือคาร์บอเนียมไอออน การแตกตัวแบบนี้จะยังมีความสำคัญถ้าหากแฮโลเจนนั้นเป็นหมู่จากไปที่ดี ดังนั้น การแตกตัวแบบนี้จะเห็นได้ชัดเจนในแมสสเปกตรัมของอัลคิล ไอโอไดด์ และอัลคิล โบรไมด์ ในแมสสเปกตรัมของ 1-โบรโมเฮกเซน ดังรูปที่ 12.62 พีกที่  $\frac{m}{z} = 85$  คือ เฮกซิลไอออน ซึ่งเกิดการแตกตัวต่อไปเป็นไอออน C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> ที่  $\frac{m}{z} = 43$  แต่ใน 2-คลอโรเฮพเทน (รูปที่ 12.63) พีกของเฮพทิลไอออนที่  $\frac{m}{z} = 99$  มีความเข้มค่อนข้างต่ำ

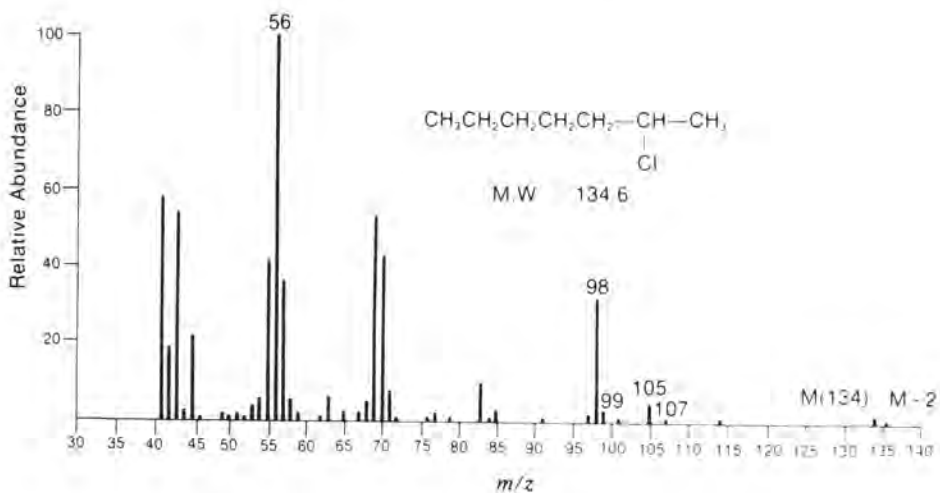
อัลคิลเฮไลด์อาจแตกตัวโดยการสูญเสีย HX



การแตกตัวนี้สำคัญมากในอัลคิลฟลูออไรด์และอัลคิลคลอไรด์ สำหรับอัลคิลโบรไมด์และอัลคิลไอโอดีด์ไม่มีความสำคัญมากนัก ตัวอย่างเช่นในแมสสเปกตรัมของ 1-โบรโมเฮกเซน พีกที่สอดคล้องกับการสูญเสีย HBr ที่  $\frac{m}{z} = 84$  มีความเข้มต่ำ แต่ใน 2-คลอโรเฮกเซน พีกที่  $\frac{m}{z} = 98$  ที่เกิดจากการสูญเสีย HCl มีความเข้มสูง



รูปที่ 12.82 แสดงแมสสเปกตรัมของ 1-โบรโมเฮกเซน



รูปที่ 12.83 แสดงแมสสเปกตรัมของ 2-คลอโรเฮกเซน

## 12.11 เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์และองค์ประกอบ (Instrumentation of Mass Spectrometer)

เพื่อให้ได้แมสสเปกตรัม จำเป็นจะต้องดำเนินการตามขั้นตอนต่าง ๆ คือ จะต้องทำตัวอย่างให้เป็นไอ จากนั้นทำให้เกิดเป็นไอออน แล้วทำให้สารนั้นมีการแตกตัวเป็นไอออนหรือชิ้นส่วนย่อย ๆ (fragments) ไอออนต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจะถูกแยกตามขนาดของมวล-ต่อ-ประจุ (ค่า  $\frac{m}{Z}$ ) แล้วตรวจหาและบันทึกผล เครื่องมือต่าง ๆ ที่จำเป็นในการทำให้เกิดสิ่งเหล่านี้ประกอบด้วยส่วนใหญ่ ๆ สี่ส่วนด้วยกัน คือ

1. ระบบการใส่ตัวอย่างเพื่อทำให้กลายเป็นไอ (inlet systems for vaporization)
2. แหล่งทำให้เกิดเป็นไอออน (ionization chamber)
3. วิธีการแยกไอออน (ions separation)
4. ระบบการตรวจไอออน (ions detection)

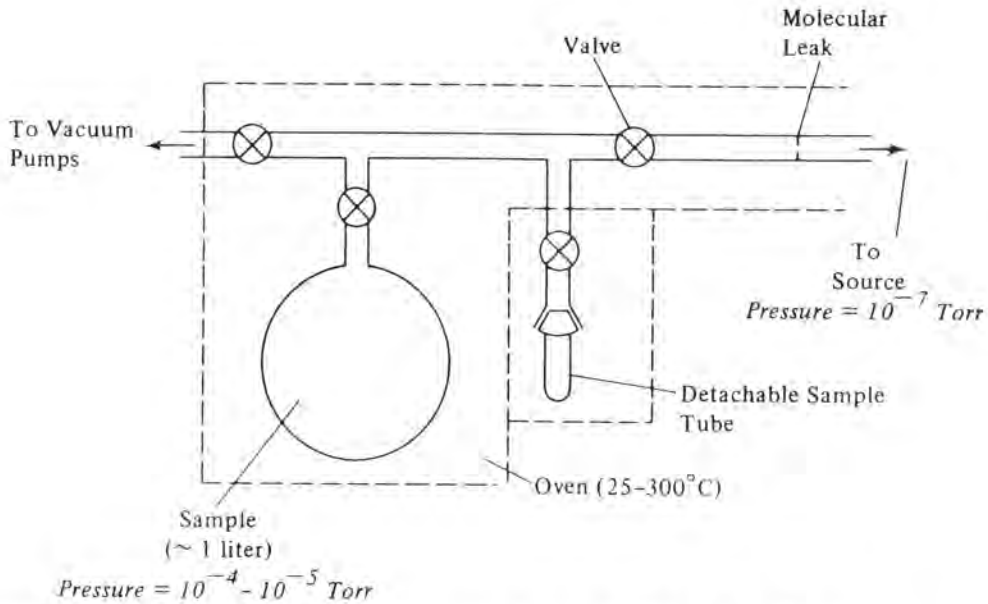
### 12.11.1 ระบบการใส่ตัวอย่าง

ระบบการใส่ตัวอย่างที่ใช้ในเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์มีหลายวิธี เช่น การใส่ตัวอย่างแบบเย็น การใส่ตัวอย่างแบบร้อน การใส่ตัวอย่างโดยตรง และการใส่ตัวอย่างที่ต่อเข้ากับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เป็นต้น ทั้งนี้ระบบการใส่ตัวอย่างจะต้องเลือกให้เหมาะสมกับชนิดของสารตัวอย่าง และแหล่งที่มาของตัวอย่าง

ระบบการใส่ตัวอย่างโดยทั่วไปต้องสามารถทำให้โมเลกุลของสารที่มีความดันไอต่ำ เช่น สารที่มีมวลโมเลกุลสูง ๆ โมเลกุลของสารบางชนิดมีความดันไอต่ำที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้น ระบบการใส่ตัวอย่างจึงต้องทำที่ความดันต่ำ ( $10^{-4}$  ถึง  $10^{-7}$  ทอร์) และอุณหภูมิที่อาจสูงถึง  $300^{\circ}\text{C}$

เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์โดยทั่วไปมีระบบใส่ตัวอย่างสองระบบ คือ (ก) ระบบการใส่ตัวอย่างที่เป็นแก๊ส ของเหลว หรือของแข็งที่มีความดันไอสูงปานกลาง และ (ข) ระบบการใส่ตัวอย่างเข้าโดยตรงสำหรับของแข็งที่มีมวลโมเลกุลสูง ไม่ระเหย และเป็นสารประกอบที่ไม่เสถียรต่อความร้อน ดังรูปที่ 12.64

จากรูปนี้ ใช้ตัวอย่างของแข็งหรือของเหลวจำนวนเล็กน้อย (ประมาณ 10–100 ไมโครกรัม) บรรจุในหลอดบรรจุตัวอย่างที่ถอดออกได้ (detachable sample tube) แล้วใส่เข้าไปยังแหล่งรับตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกทำให้เป็นไอที่สภาวะความดันต่ำ ( $10^{-5}$  ถึง  $10^{-6}$  ทอร์) และอุณหภูมิสูงจากเตาอบ ความจริงที่สภาวะเหมาะสม สารตัวอย่างควรมีความดันไอในช่วง  $10^{-2}$  ถึง  $10^{-3}$  ทอร์ เพื่อให้ได้ไอของโมเลกุลอย่างสม่ำเสมอที่จะผ่านเข้าไปยังแหล่งที่ทำให้เกิดเป็นไอออน โดยผ่านรูเล็ก ๆ ของไดอะแฟรมแก้วหรือโลหะ เรียกว่า โมเลกุลลาร์ ลีค (molecular leak) ซึ่งหมายความว่าอัตราเร็วของการแพร่ผ่านออกไปจะเป็นปฏิกิริยากลับกับรากที่สองของมวลโมเลกุล ซึ่งในกรณีเช่นนี้จะเกิดขึ้นเมื่อช่องที่โมเลกุลผ่านเล็กมาก ๆ (เล็กกว่า mean free path ของอนุภาคแก๊สประมาณ 10 เท่า) เนื่องจากสารที่มีมวลโมเลกุลต่ำจะผ่านโมเลกุลลาร์ ลีคได้เร็วกว่า ดังนั้นที่บริเวณรับตัวอย่างจะมีปริมาณของสารที่มีมวลโมเลกุลสูงเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม สิ่งนี้ไม่ใช่ปัญหาสำคัญ เนื่องจากอัตราเร็วของการรั่วไหลออกไปมีค่ามาก



รูปที่ 12.64 แสดงแผนภาพระบบการใส่สารตัวอย่างทุกชนิดเข้าในเครื่องพร้อมกัน (batch-inlet system) ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส ของเหลว หรือของแข็งที่ระเหยได้

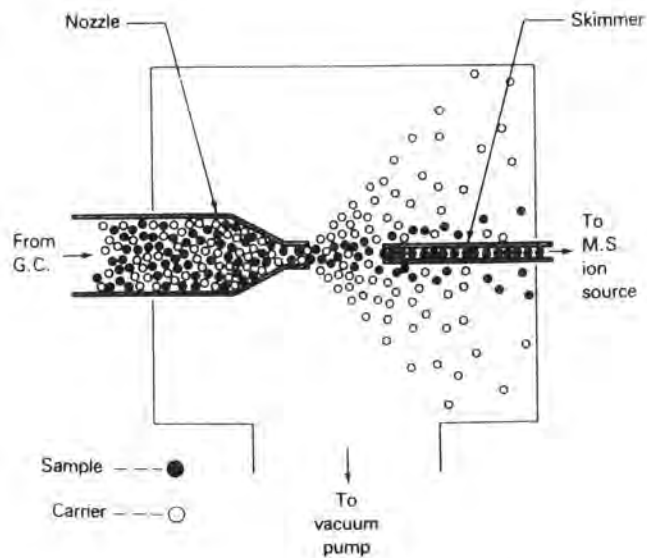
สำหรับตัวอย่างของแข็งที่มีความดันไอไม่สูงพอที่จะกลายเป็นไอที่สภาวะตามปกติได้ หรือเป็นสารที่ไม่เสถียรต่อความร้อน จะใช้วิธีใส่สารตัวอย่างเข้าไปในบริเวณที่ทำให้เกิดเป็นไอออนโดยตรงตามปกติจะบรรจุตัวอย่างไว้ในถ้วยเล็ก ๆ และใส่เข้าไปในบริเวณทำให้เกิดเป็นไอออนผ่านลิ้นสุญญากาศ (Vacuum lock) ถ้วยบรรจุสารตัวอย่างอาจทำให้เย็น (ด้วยไนโตรเจนเหลว) หรือทำให้ร้อนด้วยแสงอินฟราเรด หรือให้สัมผัสกับผิวของแท่งโลหะร้อน ๆ (hot metal block) ด้วยวิธีการเช่นนี้จึงไม่จำเป็นต้องบรรจุแก๊สตัวอย่างในที่บรรจุจนเต็ม ดังนั้นสารตัวอย่างจำนวนเล็กน้อย (น้อยกว่า 1 นาโนกรัม) หรือสารตัวอย่างที่มีความดันไอดำกก็สามารถทำได้ ซึ่งวิธีการใส่สารตัวอย่างโดยตรงนี้ช่วยเพิ่มขีดความสามารถของแมสสเปกโตรเมตรีได้อย่างมาก และไม่มีเทคนิคการวิเคราะห์ไหนที่สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างจำนวนเล็กน้อยและยุ่งยากให้ได้ข้อมูลอย่างมากมายเทียบเท่าได้ สารตัวอย่างที่ไม่กลายเป็นไอแต่สามารถวิเคราะห์ได้แมสสเปกตรัมมีหลายชนิด เช่น สารพวกสเตอรอยด์, คาร์โบไฮเดรต และพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ

ในบางครั้งอาจทำให้สารตัวอย่างที่ไม่กลายเป็นไอเปลี่ยนเป็นอนุพันธ์ที่กลายเป็นไอได้ง่ายเสียก่อนที่จะทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ อาทิเช่น อนุพันธ์ไตรเมทิลซิลิลของแอลกอฮอล์ หรือโมเลกุลที่มีส่วนของน้ำตาล อนุพันธ์เอสเทอร์ของกรดและสารประกอบเชิงซ้อนที่กลายเป็นไอได้ของไอออนของโลหะ ซึ่งอนุพันธ์ที่กลายเป็นไอได้เหล่านี้สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยกรรมวิธีอย่างง่าย ๆ ที่ทราบกันดีแล้ว

อีกวิธีการหนึ่งในการใส่สารตัวอย่างเข้าไปวิเคราะห์ก็คือ การใส่ผ่านเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) หรือโดยการใส่ผ่านเครื่อง HPLC (High Performance Liquid Chromatograph)



ในเครื่อง GC ซึ่งมีคอลัมน์อยู่จะทำหน้าที่แยกสารผสมออกเป็นสารประกอบแต่ละชนิด แล้วจึงผ่านเข้าไปยังเครื่องแยกโมเลกุล (molecular separator) เพื่อแยกเอาแก๊สที่ใช้เป็นตัวพา (carrier gas) คือแก๊ส He หรือ H<sub>2</sub> ออกไปจากแก๊สผสม โดยอาศัยหลักการแพร่ผ่าน membrane (teflon membrane หรือ porous glass) ซึ่งจะทำให้สารตัวอย่างมีความเข้มข้นขึ้น ดังรูปที่ 12.65 เครื่องแยกโมเลกุลนี้มักจะอยู่ในตู้บที่มีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิของคอลัมน์เล็กน้อย ถ้าคอลัมน์เป็นแบบ capillary อัตราการไหลของแก๊สจะต่ำมาก (คือใช้ 1–2 mL/min) จึงจำเป็นต้องใช้ interface ต่อระหว่าง GC กับ MS หลังจากนั้นจึงจะให้สารตัวอย่างผ่านเข้าเครื่องไอออนไนเซชันต่อไป



รูปที่ 12.65 แสดงเครื่องแยกโมเลกุล (molecular separator หรือ jet separator) ที่ใช้ต่อเข้ากับเครื่อง GC-MS

ในปัจจุบันนี้เครื่อง GC-MS เป็นเครื่องมือที่ได้รับความนิยมและมีความสำคัญอย่างมากในการวิเคราะห์สารตัวอย่างทั่วไป ทั้งทางด้านชีวภาพและกายภาพ

### 12.11.2 แหล่งผลิตไอออน (Ionization Chamber หรือ Source)

แหล่งผลิตไอออนเป็นแหล่งที่ทำให้โมเลกุลของสารตัวอย่างเกิดเป็นไอออนและเกิดการแตกตัว ซึ่งแหล่งนี้ถือได้ว่าเป็นหัวใจสำคัญของเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ เวลาที่ใช้ในการแตกตัวน้อยมาก (ประมาณ  $10^{-6}$  วินาที) ดังนั้นแมสสเปกโตรมิ์จึงหาได้อย่างรวดเร็ว เครื่องบางชนิดสามารถผลิตสเปกตรัมได้ถึง 1,000 สเปกตรัมต่อวินาที วิธีการที่ทำให้สารเกิดไอออนไนเซชันได้มีดังนี้

#### (1) ใช้อิเล็กตรอน อิมแพคต์ (Electron-Impact, EI)

วิธีการทำให้โมเลกุลเกิดเป็นไอออนที่นิยมกันมากที่สุดคือ วิธีอิเล็กตรอนอิมแพคต์ ซึ่งเป็นวิธีทำให้โมเลกุลของสารตัวอย่างเกิดเป็นไอออนบวกด้วยการชนกับอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง เช่น



เมื่อ M คือโมเลกุลของสารตัวอย่าง

$M^+$  คือโมเลกุลไอออน หรือไอออนของโมเลกุล หรือ parent ion

ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงทำให้เกิด  $M^+$  ในระดับพลังงานต่าง ๆ กัน  $M^+$  บางตัวที่เกิดขึ้นมีพลังงานสูงมาก ดังนั้นจึงเกิดการแตกตัวเป็นไอออนย่อย เช่น



ซึ่ง  $M_1^+, M_2^+, \dots$  เป็นไอออนที่มีมวลลดลง ไอออนของโมเลกุลตัวอื่นอาจมีพลังงานไม่มากพอ ก็จะไม่แตกตัว จึงผ่านไปยังส่วนแยกไอออน และในที่สุดตรวจพบได้ด้วยเครื่องตรวจหา (detector)

ลักษณะของแหล่งที่ทำให้เกิดการชนกับอิเล็กตรอนประกอบด้วยส่วนที่เป็นปืนอิเล็กตรอน (electron gun) โดยผลิตลำอิเล็กตรอนจากธาตุ Rhenium หรือ Tungsten ซึ่งทำเป็น filament บาง ๆ และร้อนแดง อิเล็กตรอนจะถูกเร่งและโฟกัสด้วยการทำให้ filament นั้นมีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ 70 V เมื่อเทียบกับตัว chamber ลำอิเล็กตรอนที่เกิดจะมีพลังงานจลน์กระจายตัวเป็นแบบ gaussian โดยมีพลังงานสูงสุดประมาณ 70 eV (1 eV = 23.00 kcal/mole) แต่เนื่องจากโมเลกุลโดยทั่วไปมีพันธะโคเวเลนต์จะต้องใช้พลังงานศักย์ที่ทำให้เกิดเป็นไอออน (ionization potential) ประมาณ 10 eV (ดูตารางที่ 12.6) ดังนั้นอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 70 eV จึงมากเกินไปที่จะทำให้อิเล็กตรอนในโมเลกุลของสารหลุดออกไปจากออร์บิทัล (orbital) ที่มีพลังงานสูงสุดของโมเลกุล เกิดเป็นโมเลกุลไอออนที่มีพลังงานภายในต่าง ๆ กัน โมเลกุลไอออนที่มีพลังงานสูงสามารถแตกตัวเกิดเป็นไอออนย่อยต่าง ๆ ได้ เนื่องจากรูปแบบการแตกตัวไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อพลังงานสูงกว่า 25–30 eV ดังนั้น 70 eV จึงเป็นเพียงค่าที่เลือกใช้ตามใจชอบเท่านั้น แม้พลังงานขนาด 50 eV หรือ

ตารางที่ 12.6 แสดง ionization potential ของโมเลกุลสารอินทรีย์บางชนิด

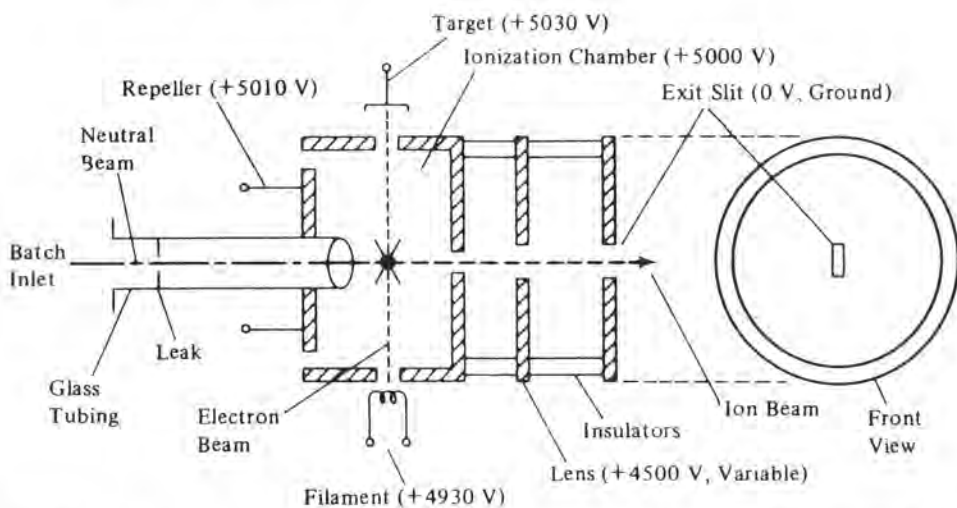
| สารประกอบ   | Ionization Potential (eV) |
|-------------|---------------------------|
| Methane     | 12.98                     |
| n-Hexane    | 10.17                     |
| Benzene     | 9.25                      |
| Naphthalene | 8.12                      |
| Ethanol     | 10.48                     |
| Ethylamine  | 8.86                      |
| Acetone     | 9.69                      |
| Acetic acid | 10.35                     |

จาก Nat. Stand. Ref. Data. Ser. Nat. Bur. Stand., 26 (1969)

*Handwritten notes:* Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) ...

80 eV ก็ใช้ได้เช่นเดียวกัน ซึ่งสามารถทำได้ง่ายเพียงเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ filament เท่านั้น เทคนิคที่มีประโยชน์อันหนึ่งคือการหาแมสสเปกตรัมที่พลังงานต่ำประมาณ 15 eV แล้วจะทำให้ได้แมสสเปกตรัมที่ไม่ซับซ้อน เนื่องจากการแตกตัวเป็นส่วนย่อย ๆ จะเป็นไปในลักษณะที่ง่ายที่สุด นั่นคือพยายามหาทางใช้พลังงานให้น้อยที่สุดเท่าที่จะทำได้เท่านั้น

ลำอิเล็กตรอนจะไปชนที่เป้า (target) ซึ่งจะมีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก (100 V) เมื่อเทียบกับศักย์ไฟฟ้าของ filament ทั้ง filament และเป้าต้องอยู่กับวงจรไฟฟ้าที่เหมาะสมเพื่อให้แน่ใจได้ว่ามีลำอิเล็กตรอนเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ผ่านบริเวณที่ต้องการให้เกิดไอออน ความสม่ำเสมอของลำอิเล็กตรอนเป็นสิ่งสำคัญที่จะทำให้เกิดการกลายเป็นไอออนที่คงที่ต่อหน่วยเวลา (ภายใต้สภาวะปกติจะได้โมเลกุลที่เป็นกลางเพียง 1 โมเลกุล ใน 100 โมเลกุล ที่ใส่เข้าไปถูกทำให้เกิดเป็นไอออน โมเลกุลที่เหลือจะถูกดูดออกไปจากแหล่งผลิตไอออนด้วยปั๊ม) สิ่งที่สำคัญอีกสิ่งหนึ่งในแหล่งที่ทำให้เกิดเป็นไอออนคือ ปืนไอออน (ion gun) ซึ่งจะต้องเร่งโมเลกุลาร์ไอออน และไอออนย่อยออกจากแหล่งทำให้เกิดเป็นไอออน เข้าไปยังส่วนวิเคราะห์มวล (mass) ซึ่งจะแยกไอออนออกตามขนาดของ  $\frac{m}{z}$  ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเร่งอยู่ในช่วง 1,000 ถึง 10,000 โวลต์ ขึ้นอยู่กับเครื่องสเปกโตรมิเตอร์แต่ละเครื่อง เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้ศักย์ไฟฟ้า 5,000 โวลต์ สำหรับเร่งไอออนจะประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ มีลักษณะดังรูปที่ 12.66



รูปที่ 12.66 แสดงองค์ประกอบและลักษณะของเครื่องผลิตไอออนชนิด electron-impact ที่ติดตั้งอยู่ในหลอดเป้าใช้ศักย์ไฟฟ้า +100 V เมื่อเทียบกับ filament ซึ่งใช้ศักย์ไฟฟ้า -70 V เมื่อเทียบกับ ionization chamber

ตัวผลัก (repeller) จะมีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า chamber เล็กน้อย เพื่อผลักไอออนที่มีประจุบวกเข้าไปยังปืนไอออน แผ่นเลนซ์เป็นจานครึ่งวงกลมสองอันจะใช้ศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงได้เพื่อโฟกัสลำไอออน (ion beam) ดังนั้น ไอออนบวกที่เกิดขึ้นในสนามไฟฟ้าที่เป็นบวกจะถูกเร่งออกไปยังช่องทางออกตามทิศทางซึ่งความแรงของสนามไฟฟ้าลดลงตามลำดับ เวลาที่ไอออนอยู่ใน chamber ที่ทำให้เกิดไอออน

ประมาณ  $10^{-6}$  วินาที ( $1 \mu\text{sec}$ ) ที่ความดัน  $10^{-6}-10^{-7}$  ทอร์ ดังนั้น แต่ละไอออนจึงเป็นอิสระไม่ขึ้นต่อกัน และยังคงเป็นโมเลกุลาร์ไอออน หรือ ไอออนย่อย ซึ่งขึ้นอยู่กับพลังงานภายในที่ได้รับจากลิวอิเล็กตรอน

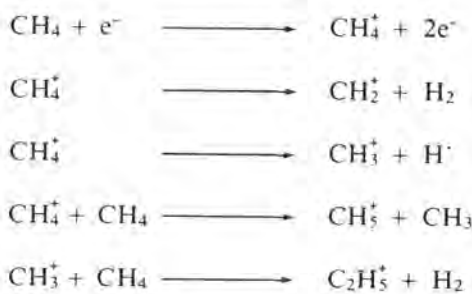
ถ้าจะลำดับเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นจะเป็นดังนี้ คือ กระแสโมเลกุล (molecular stream) ที่เป็นกลางจะถูกดึงออกมาจากระบบใส่ตัวอย่าง เข้าสู่บริเวณทำให้เกิดเป็นไอออน แล้วทำให้เกิดเป็นไอออนด้วยการชนกับลิวอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง ได้เป็นไอออนบวกแล้วจะถูกผลักออกเข้าไปสู่ปืนไอออนและโมเลกุลที่เป็นกลางที่เหลืออยู่ก็จะถูกดูดออกไปตลอดเวลา ดังนั้น เมื่อแหล่งผลิตไอออนทำงานอย่างสม่ำเสมอและมีการป้อนโมเลกุลที่เป็นกลางเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ ก็จะได้ไอออนบวกออกมาอย่างสม่ำเสมอเช่นเดียวกันด้วย

แหล่งของ electron-impact เป็นหัวใจสำคัญของเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งมีประสิทธิภาพ ทนทานและมีความสามารถในการทำให้เกิดไอออนบวกได้อย่างดีและสม่ำเสมอ อย่างไรก็ตาม แหล่งของ electron-impact จำเป็นต้องได้รับการดูแลอย่างสม่ำเสมอ เช่น การทำความสะอาด การเปลี่ยน filament ใหม่ เป็นต้น หากได้รับการดูแลบำรุงรักษาอย่างดี จะทำให้อายุการใช้งานได้นานถึง 6 เดือน หรือมากกว่า

(2) **วิธีการทำให้เกิดไอออนด้วยวิธีทางเคมี (Chemical Ionization, CIMS)**

เนื่องจากความสามารถในการวัดมวลโมเลกุลได้อย่างถูกต้องแน่นอนหรือไม่นั้นขึ้นอยู่กับความเสถียรของโมเลกุลาร์ ไอออน ในหลายกรณี การทำให้เกิดโมเลกุลาร์ ไอออน ด้วยการชนกับลิวอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูง จะได้โมเลกุลาร์ไอออนที่ไม่เสถียร ทั้งนี้เนื่องจากพลังงาน 70 eV มากเกินพอที่จะทำให้โมเลกุลาร์ไอออนเกิดการแตกตัวต่อไป ทำให้ได้แมสสเปกตรัมที่ซับซ้อนยากต่อการวิเคราะห์ ดังนั้นจึงมีวิธีการอื่นที่เลือกใช้ในการทำให้เกิดโมเลกุลาร์ไอออนที่เสถียร และรูปแบบการแตกตัวไม่สลับซับซ้อนด้วย

วิธีการหนึ่งที่ใช้ทำให้เกิดไอออนด้วยวิธีการทางเคมีนั้นทำได้โดยการผสมตัวอย่าง (ความดัน  $10^{-4}$  ทอร์) เข้ากับแก๊สที่จะทำปฏิกิริยาด้วย (ความดัน 1 ทอร์) แล้วผ่านของผสมนี้เข้าไปในห้องที่ทำให้เกิดไอออน ด้วยการให้ชนกับลิวอิเล็กตรอนเช่นเดียวกัน แก๊สที่จะทำปฏิกิริยาด้วยที่นิยมใช้กัน คือ มีเทน ไอโซบิวเทน และแอมโมเนีย ในกรณีของมีเทน เมื่อถูกชนด้วยอิเล็กตรอน มีเทนจะเกิดเป็นไอออนบวก และเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญต่าง ๆ ดังต่อไปนี้



จากนั้นไอออน  $\text{CH}_3^+$  และ  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  จะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตัวอย่างทำให้เกิดเป็นไอออน แล้วไอออนเหล่านี้จะผ่านเข้าส่วนวิเคราะห์มวลตามปกติ ดังสมการ



ดังนั้น โมเลกุลาร์ไอออนใน EI แมสสเปกตรัมจึงมักเป็น  $(M + 1)^+$  แทนที่จะเป็น  $M^+$

อย่างไรก็ตาม ไอออน  $CH_3^+$  และ  $C_2H_5^+$  จะไม่ทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ในลักษณะเดียวกัน เช่น ในกรณีของนอร์มัล-อัลเคน โมเลกุลาร์ไอออนมักเป็น  $(M - 1)^+$  หรือ  $[C_nH_{2n+1}]^+$  ดังสมการ



ในกรณีที่แก๊สที่จะทำปฏิกิริยามีความดันสูง อาจมีการจับอิเล็กตรอนเกิดขึ้น (electron capture) ซึ่งหากเกิดกระบวนการนี้มากพอจะทำให้เกิดไอออนลบ เรียกว่า Negative Chemical Ionization (NCI) เทคนิคนี้ใช้กันมากเหมือนกันสำหรับแมสสเปกโตรเมตรีในปัจจุบันนี้ ซึ่งใน NCI จะมีการบวนการที่สำคัญสองกระบวนการคือ ตอนแรกเกิด electron capture เป็น



แล้วเกิดเป็นไอออนเนื่องจากไอออนของแก๊สที่ใส่เข้าไปทำปฏิกิริยาเป็น



B นั้นเป็นโมเลกุลที่เป็นกลางอย่างอื่นเพื่อทำหน้าที่กำจัดพลังงานส่วนเกิน และ  $R^-$  คือแก๊สที่ใส่เข้าไปทำปฏิกิริยากลายเป็นไอออน เช่น  $OH^-$  ซึ่งได้จาก EI ของแก๊สผสมระหว่างมีเทนกับไนโตรสออกไซด์

**ข้อดี**ของการทำให้เกิดไอออนด้วยวิธีทางเคมีนี้คือ

(ก) ทำให้ได้โมเลกุลาร์ ไอออน ที่เสถียรไม่ว่าจะเป็น  $M^+$ ,  $(M + 1)^+$  หรือ  $(M - 1)^+$  ก็ตาม

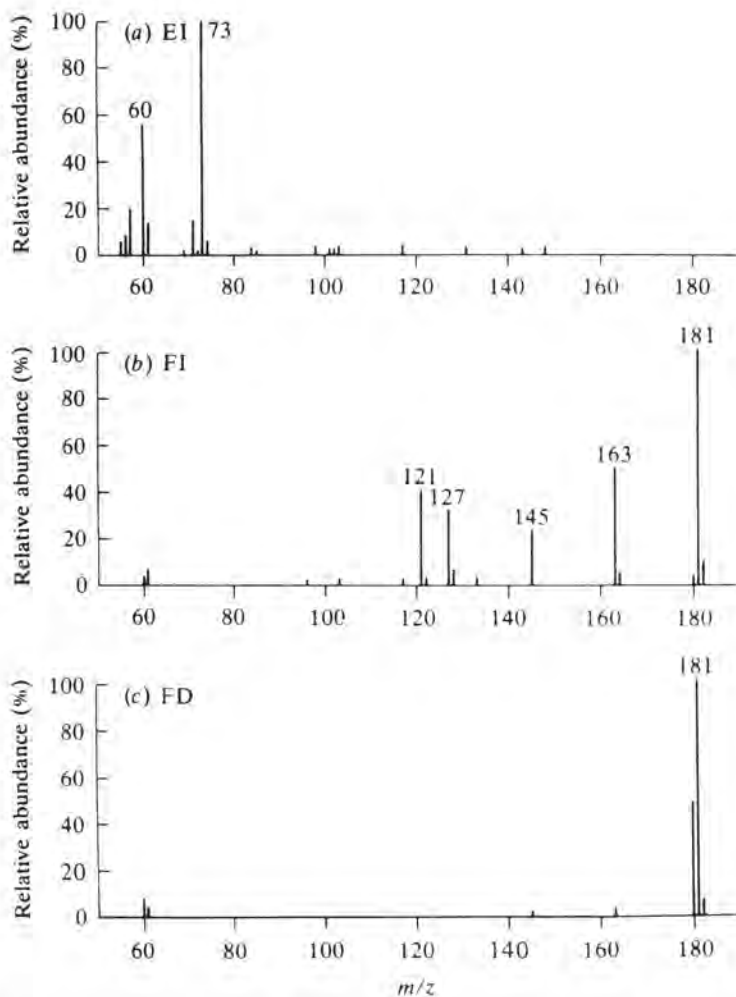
(ข) ทำให้รูปแบบการแตกตัวง่ายขึ้น แมสสเปกตรัมที่ได้ไม่ซับซ้อนมาก

(ค) สามารถใช้ร่วมกับแก๊สโครมาโทกราฟีได้ง่ายเป็น GC-MS เนื่องจากแก๊สมีเทนยังใช้เป็น carrier gas ได้อีกด้วย

### (3) **วิธี Field Ionization และ Field Desorption**

เทคนิคของ Field Ionization (FI) นั้น สารตัวอย่างที่อยู่ในสถานะแก๊สเมื่อผ่านเข้าไปใกล้แอนออดที่เป็นโลหะที่มีลักษณะคมบางและมีสนามไฟฟ้าอยู่ในช่วง  $10^{10}$  โวลต์ต่อเมตร อิเล็กตรอนจะถูกดึงดูดจากโมเลกุลของสารเข้าไปยังออร์บิทัลที่ว่างของโลหะ เป็นผลให้โมเลกุลกลายเป็นไอออน แล้วถูกผลักออกไปยังแคโทดที่มีช่องเปิด แคโทดที่มีช่องเปิดนี้จะทำหน้าที่โฟกัส ไอออนก่อนที่จะผ่านเข้าไปยังส่วนวิเคราะห์ ไอออนของเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์

**ข้อดี**ของ Field Ionization ก็คือ ได้โมเลกุลาร์ไอออนเป็นจำนวนมาก และแมสสเปกตรัมไม่ซับซ้อน แต่ก็มีข้อเสียก็คือมีสภาพไวและ resolution ต่ำ



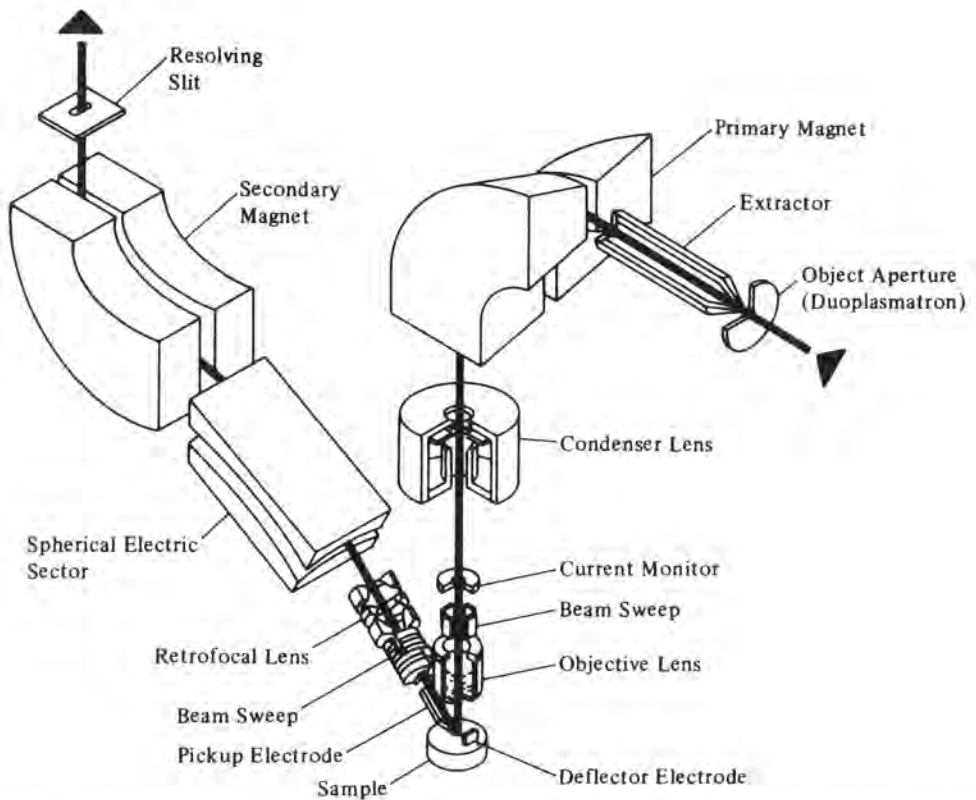
รูปที่ 12.67 แสดงแมสสเปกตรัมของ D-glucose (M.W. = 180) ที่เกิดจาก

- (a) Electron Impact
- (b) Field Ionization
- (c) Field Desorption

สำหรับเทคนิคของ Field Desorption (FD) สารตัวอย่างจะวางอยู่บนแอโนด และ สนามไฟฟ้าที่มีค่าสูงไม่เพียงแต่ทำให้เกิดเป็นไอออนเท่านั้น ยังทำหน้าที่สลัก (desorption) ไอออนออกไปจาก แอโนด เทคนิคนี้เหมาะสำหรับวิเคราะห์สารซึ่งไม่ระเหยและไม่เสถียร เช่น คาร์โบไฮเดรต เป็นต้น

(4) **ใช้วิธีการชนด้วยอนุภาค (Particle Bombardment Methods)** ได้แก่ PD, SIMS และ FAB ซึ่งจัดว่าเป็น desorption methods ที่สำคัญ

(ก) Plasma Desorption (PD) เทคนิคนี้ใช้ผลที่เกิดจากการสลายตัว (fission) ของ  $^{252}\text{Cf}$  และทำให้เกิดไอออน 2 ชนิด ซึ่งมีมวลประมาณครึ่งหนึ่ง ประมาณ 3% ของไอออนคู่ต่าง ๆ เหล่านี้จะสลายตัว



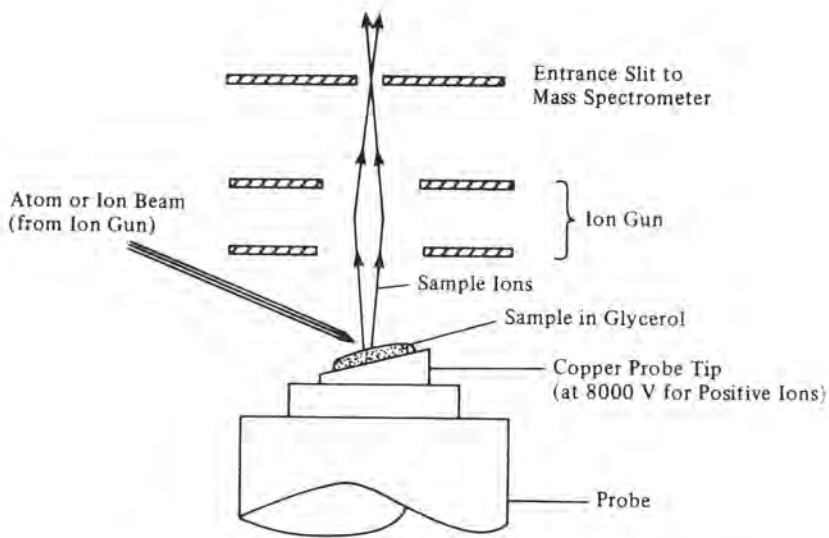
รูปที่ 12.68 แสดงแผนภาพของเครื่อง SIMS ที่ออกแบบเป็นพิเศษ เรียก Ion Microprobe Analysis

เกิดเป็น  $^{142}\text{Ba}^{18+}$  และ  $^{106}\text{Te}^{22+}$  ไอออนที่มีพลังงานสูงเหล่านี้จะชนโมเลกุลที่เป็นเป้า และทำให้เกิดพลังงานประมาณ  $10^{12}$  วัตต์ และทำให้เกิดพลาสมาอยู่กับที่มีอุณหภูมิประมาณ 10,000 องศาเซลวิน และที่อุณหภูมินี้เองที่โมเลกุลที่เป็นเป้าจะเกิดเป็นไอออน

(ข) Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) เทคนิคอันนี้เกี่ยวข้องกับการทำให้เกิดลำไอออน เช่น  $\text{Ar}^+$  (อาจเป็น  $\text{Xe}^+$  หรือ  $\text{Ne}^+$  ก็ได้) แล้วให้ลำไอออนวิ่งชนโมเลกุลของสารที่ใช้เป็นเป้า ซึ่งเป็นการส่งพลังงานให้กับโมเลกุล ทำให้โมเลกุลกลายเป็นไอออน รูปที่ 12.68 แสดงแผนภาพของ SIMS หรือ Ion Microprobe Analysis

เมื่อลำไอออนเกิดขึ้นจากแหล่งกำเนิดเรียก Duoplasmatron เป็นไอออนปฐมภูมิ ซึ่งจะถูกโฟกัสผ่านเลนส์ต่าง ๆ แล้วจะไปชนสารตัวอย่าง ทำให้เกิดไอออนขึ้นเป็นไอออนทุติยภูมิ ไอออนเหล่านี้จะถูกส่งเข้าเครื่องวิเคราะห์มวลต่อไป ในรูปจะเป็น double-focusing spectrometer

(ค) Fast Atom Bombardment (FAB) เทคนิคอันนี้คล้ายกับของ SIMS เพียงแต่ทำให้ลำไอออนของ  $\text{Ar}^+$  ที่เกิดขึ้นวิ่งชนแก๊สอาร์กอน จะเกิดการถ่ายเทพลังงานระหว่าง  $\text{Ar}^+$  กับ  $\text{Ar}$  อะตอมไอออน  $\text{Ar}^+$  จะถูกกำจัดออกไป และส่วนที่เหลือจะเป็นลำของ "อะตอมความเร็วสูง" (fast atom) แล้วให้วิ่งชนโมเลกุลของสารที่เป็นเป้าทำให้เกิดโมเลกุลไอออนที่ต้องการ



รูปที่ 12.89 แสดง Particle Bombardment Source

(5) ใช้สปาร์กทำให้เกิดไอออน (Spark Source)

**electron-impact** ไม่สามารถใช้กับสารอนินทรีย์ที่ไม่กลายเป็นไอได้ เช่น โลหะผสม (alloys) หรือเถ้า (ash) เป็นต้น สิ่งเหล่านี้สามารถนำมาศึกษาทางแมสสเปกโตรเมตรีได้โดยใช้เทคนิคการทำให้เป็นไอออนด้วยสปาร์ก (spark) ซึ่งจะทำให้เกิดไอออนที่มีพลังงานจลน์แพร่กระจายในช่วงกว้าง เรียกเทคนิคนี้ว่า Spark-Source Mass Spectrometry (SSMS)

ไอออนเกิดขึ้นได้โดยการใช้ศักย์ไฟฟ้า ประมาณ 30 กิโลโวลต์ แกะขั้วไฟฟ้าคู่หนึ่ง ด้านหลังของปืนไอออน ขั้วไฟฟ้าอันหนึ่งอาจเป็นตัวอย่างหรือใส่ตัวอย่างไว้ก็ได้ ศักย์ไฟฟ้าสูงของสปาร์กทำให้เกิดความร้อนบนแอโนด ซึ่งมากพอที่จะทำให้อะตอมเกิดเป็นไอหรือเกิดเป็นไอออน แล้วไอออนก็จะผ่านเข้าเครื่องวิเคราะห์มวลเช่นเดียวกับใน EI

SSMS เหมาะที่จะใช้สำหรับการวิเคราะห์ธาตุปริมาณน้อย ๆ เป็นงานประจำ แม้จะเป็นตัวอย่างที่ซับซ้อน ทั้งนี้เนื่องจาก SSMS มีข้อดีหลายประการ ประการที่หนึ่ง SSMS มีความไวสูงมาก ต่อแทบทุกธาตุ สารที่มีปริมาณธาตุ 1 ส่วนในพันล้านส่วน (1 ppb) ก็สามารถตรวจหาได้ ประการที่สอง เครื่อง SSMS สามารถตรวจหาธาตุหลาย ๆ ธาตุได้ในขณะเดียวกัน ประการที่สาม ข้อมูลที่ได้ง่ายมาก จะเห็นเพียงพิก  $\frac{m}{z}$  ของธาตุเท่านั้น อย่างไรก็ตามในกรณีที่ธาตุนั้นเกิดเป็นไอออนที่มีประจุได้หลายค่า แมสสเปกตรัมก็อาจมีพิกได้หลายชนิด ประการที่สี่ การตอบสนองของเครื่องมือจะเป็นเส้นตรงในช่วงความเข้มข้นที่กว้างมาก ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องใช้สารมาตรฐานช่วงความเข้มข้นกว้าง ทำ calibration

12.11.3 การแยกไอออน (Ions Analysis)

การแยกไอออนกระทำได้โดยอาศัยความแตกต่างของมวล-ต่อ-ประจุ จากการใช้สนามแม่เหล็กหรือสนามไฟฟ้า อย่างใดอย่างหนึ่งหรือทั้งสองอย่างร่วมกันก็ได้ ดังนั้น ความสามารถและประสิทธิภาพ



ของเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ที่แตกต่างกันจึงอยู่ที่ลักษณะของการทำให้เกิดสนามแม่เหล็กหรือสนามไฟฟ้า ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ใช้ในการแยกไอออนเหล่านั้น

(1) เครื่องวิเคราะห์มวล (Mass Analyzer)

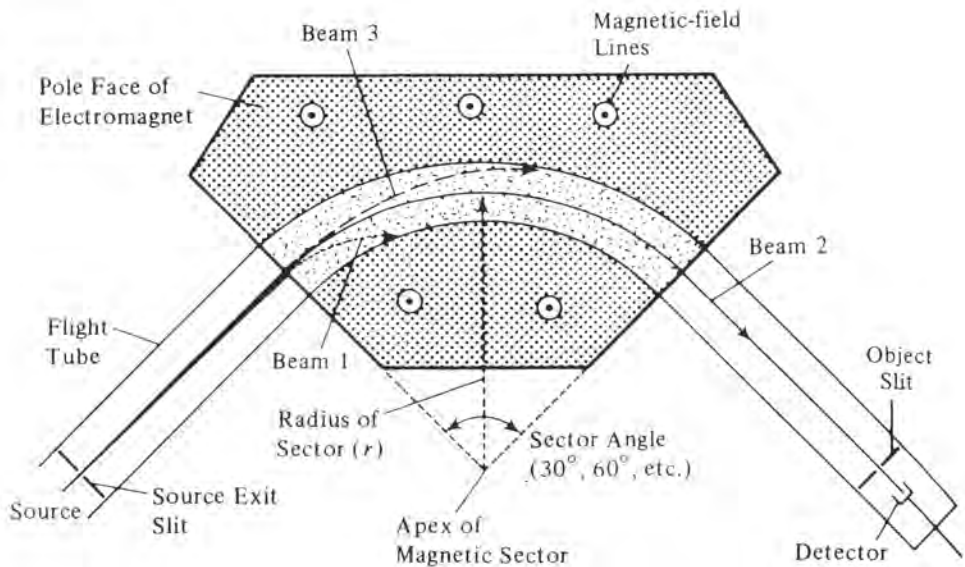
ส่วนวิเคราะห์มวลในเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์นั้นจะติดตั้งอยู่ระหว่างแหล่งผลิตไอออนกับเครื่องดีเทคเตอร์ เครื่องวิเคราะห์มวลที่สำคัญ ๆ มีอยู่หลายแบบซึ่งได้แก่

- ก. magnetic analyzer
- ข. electrostatic analyzer
- ค. time-of-flight analyzer
- ง. quadrupole analyzer
- จ. ion cyclotron resonance analyzer

(2) แมสสเปกโตรมิเตอร์ชนิดที่มีส่วนแม่เหล็ก (Magnetic-Sector Mass Spectrometer)

ก. เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์แบบโฟกัสครั้งเดียว (Single Focusing MS)

เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ชนิดนี้ ลำไอออนที่ออกมาจากแหล่งของไอออน (ion source) จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ 4,000–8,000 โวลท์ ทำให้ไอออนพุ่งออกไปจากแหล่งของไอออน ผ่านสลิต (slit) เพื่อให้ลำไอออนเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงในท่อสุญญากาศผ่านส่วนโค้งที่ขนาบด้วยขั้วแม่เหล็ก ดังแสดงในรูปที่ 12.70 บริเวณนี้เรียกว่าเป็นส่วนแม่เหล็ก (magnetic-sector) ซึ่งจะทำให้เกิดการกระจายและการแยกของไอออนตามค่า มวล-ต่อ-ประจุ ( $\frac{m}{Z}$ )



รูปที่ 12.70 แสดงการวิเคราะห์มวลด้วยส่วนที่เป็นสนามแม่เหล็ก ขั้วของแม่เหล็กจะอยู่ด้านบนและล่างของแผ่นกระดาษ

ไอออนที่มีมวลต่ำแสดงด้วย beam 1 จะโค้งมากที่สุด ส่วนไอออนที่มีมวลหนักกว่า จะโค้งน้อยที่สุด ดัง beam 3

เมื่อไอออนออกมาจากแหล่งของไอออน ที่พลังงานจลน์เป็น

$$V_z = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{-----(12.3)}$$

เมื่อ  $m$  = มวลของไอออน

$v$  = ความเร็วของไอออน

$V$  = ศักย์ที่ใช้เร่งไอออน

$Z$  = จำนวนประจุ

และเมื่อไอออนผ่านสนามแม่เหล็ก ไอออนจะมีแรงเหวี่ยงเนื่องจากสนามแม่เหล็ก ( $B$ )

โดยที่แรงเหวี่ยง  $Bz v = m v^2 / r \quad \text{-----(12.4)}$

$$v = \frac{Bz r}{m}$$

$r$  = รัศมีของท่อโค้ง

เมื่อแทนค่าในสมการ  $V_z = \frac{m}{2} \left( \frac{Bz r}{m} \right)^2 \quad \text{-----(12.5)}$

$$\therefore \frac{m}{Z} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad \text{-----(12.6)}$$

สมการนี้อาจเขียนเสียใหม่เป็น

$$\frac{m}{Z} = \frac{B^2 r^2}{20740V} \quad \text{-----(12.7)}$$

เมื่อ  $m$  = มวล หน่วยเป็น amu

$Z$  = จำนวนประจุ เช่น +1, +2, ... เป็นต้น

$B$  = ความเข้มของสนามแม่เหล็ก เป็น เกาส์ (gauss)

$r$  = รัศมีความโค้งเป็น ซม.

$V$  = ศักย์ที่ใช้เร่งไอออน เป็น โวลท์

ตัวอย่าง จงคำนวณหารัศมีของทางโค้งที่ไอออนซึ่งมีประจุ +1 มวล 100 จะวิ่งในสนามแม่เหล็ก 12 กิโลเกาส์ ถ้าเร่งไอออนด้วยศักย์ 6,000 V ใช้ SI unit

จากสูตร  $r = \left( \frac{2Vm}{B^2 Z} \right)^{1/2}$

$$m = \frac{100}{1000 \times 6.02 \times 10^{23}} \text{ กก./ โมเลกุล}$$

$$= 1.66 \times 10^{-25} \text{ กก./ โมเลกุล}$$

$$Z = 1.6 \times 10^{-19} \text{ จูลอมป์}$$

$$B = 12 \text{ กิโลเกาส์} = 1.2 \text{ เทสลา (tesla)}$$

$$\therefore r = \left[ \frac{2 \times 6,000 \times 1.66 \times 10^{-25}}{1.6 \times 10^{-19} \times (1.2)^2} \right]^{1/2}$$

$$= 0.093 \text{ เมตร}$$

เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์แบบโฟกัสครึ่งเดียวอาจมี resolution สูงประมาณ 5,000 ถ้าให้ R เป็น resolution ดังนั้น

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

$\Delta m$  = มวลที่แตกต่างกันระหว่าง 2 พิก ที่แยกออกจากกัน

$m$  = มวลเฉลี่ยของพิกทั้งสอง

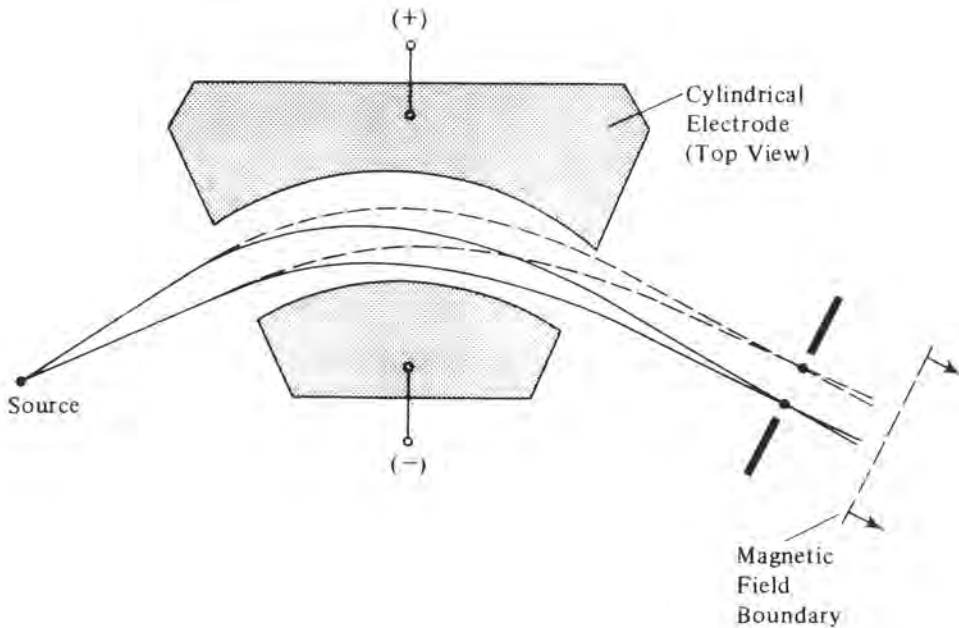
resolution 5,000 หมายความว่า  $\frac{m}{Z} = 5,000$  สามารถแยกออกได้จาก  $\frac{m}{Z} = 5,001$  การวิเคราะห์ทางอินทรีย์เคมี resolution 5,000 ก็นับว่าใช้ได้แล้ว

$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}}$  เมื่อค่าสนามแม่เหล็ก (B) คงที่ และศักย์ (V) ที่ใช้ในการเร่งคงที่ ค่า  $\frac{m}{Z}$  แต่ละค่าจะสอดคล้องกับความโค้งที่มีรัศมี r ดังนั้น หลังจากการผ่านเข้าไปในสนามแม่เหล็กไอออนประจุเดียวที่มีค่ามวล  $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$  จะโฟกัสลงบนจุด  $f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$  สอดคล้องกับรัศมี  $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$  ถ้านำเอาเครื่องตรวจหา (detector) เช่น เครื่องอิเล็กทรอนิกส์คูณหลายอิเล็กตรอน (electron multiplier) มาวางที่จุด  $f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$  ก็จะสามารถตรวจไอออน  $\frac{m_1}{Z}, \frac{m_2}{Z}, \frac{m_3}{Z}, \dots, \frac{m_n}{Z}$  ได้ตามลำดับ แต่แทนที่จะต้องมีเครื่องตรวจหาหลายอัน ก็ใช้วิธีเปลี่ยนแปลงสนามแม่เหล็ก (B) อย่างต่อเนื่อง และให้ค่า r คงที่ ดังนั้น ค่า  $\frac{m}{Z}$  แต่ละค่าก็จะถูกนำมาโฟกัสให้ลงมาตรงจุดเดียวกับ  $f_1$  สิ่งนี้เรียกว่า การหาสเปกตรัมจากการเปลี่ยนแปลงสนามแม่เหล็ก นอกจากนี้ อาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงศักย์ที่ใช้ในการเร่ง (V) โดยให้สนามแม่เหล็ก (B) คงที่ ดังนั้น สามารถทำให้ค่า  $\frac{m}{Z}$  ต่างโฟกัสตกลงมาบนจุดเดียวกันได้ วิธีการนี้เรียกว่าการหาแมสสเปกตรัมโดยการเปลี่ยนแปลงศักย์หรือการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้า ซึ่งมีความนิยมน้อยกว่าการเปลี่ยนแปลงสนามแม่เหล็ก เนื่องจากสภาพไว (sensitivity) ของเครื่องจะลดลงเมื่อใช้ศักย์ในการเร่งลดลง

### ข. เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์แบบโฟกัสสองครั้ง (Double Focussing, MS)

เครื่องมือแบบโฟกัสครึ่งเดียวมีค่า resolution ไม่ดีนัก เนื่องจากไอออนที่ถูกผลักออกมาจากแหล่งของไอออนจะมีมุมต่าง ๆ กัน และมีพลังงานจลน์แตกต่างกันเล็กน้อย (2-3 eV) อันเนื่องมาจากความแตกต่างของบริเวณที่เกิดไอออนใน chamber เพื่อแก้ไขปัญหานี้จึงมีการใช้เครื่อง electrostatic

analyzer หรือ sector ติดตั้งไว้ก่อนที่จะเข้า magnetic sector อุปกรณ์นี้ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าทรงกระบอก 2 อัน อันนอกต่อเข้ากับขั้วบวก อันในต่อเข้ากับขั้วลบ โดยใช้ศักย์เท่ากัน ดังแสดงในรูปที่ 12.71 electrostatic analyzer นี้จะทำหน้าที่แยกไอออนที่มีพลังงานจลน์ (K.E.) เท่ากันให้โฟกัสเข้าใน magnetic sector ต่อไป



รูปที่ 12.71 แสดงแผนภาพการโฟกัสของ divergent beam ซึ่งมีพลังงานต่างกันเล็กน้อยด้วย electrostatic analyzer

ถ้าให้ศักย์ที่ใช้เร่งไอออนเป็น  $V$  และ  $E$  เป็นสนามไฟฟ้าของ electrostatic sector ดังนั้น

$$r = \frac{2V}{E} \quad (12.8)$$

เมื่อ  $r$  เป็นรัศมีความโค้งของทางเดินไอออน

การเคลื่อนที่ของไอออนจะถูกควบคุมด้วยสมการของการเคลื่อนที่สองสมการด้วยกัน คือ พลังงานจลน์

$$ZV = \frac{1}{2}mv^2$$

และแรงเหวี่ยง

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

เมื่อ  $v$  เป็นความเร็วของไอออนที่มีมวล  $m$  และมีประจุ  $z$

ดังนั้น  $ZrE = 2ZV$

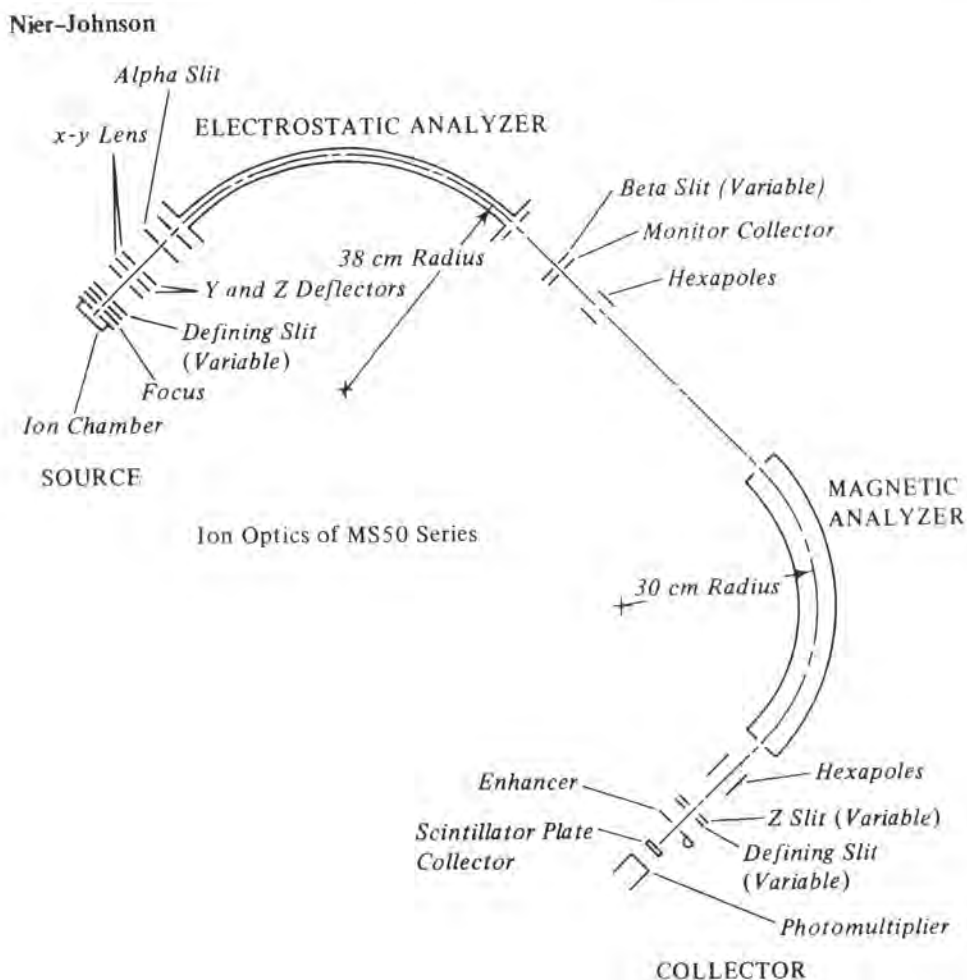
$$r = \frac{2V}{E}$$

จากสมการนี้จะเห็นได้ว่าไอออนที่ถูกเร่งด้วยศักย์  $V$  และผ่านสนามไฟฟ้าที่สม่ำเสมอ  $E$  จะมีรัศมีความโค้ง  $r$  เหมือนกัน โดยไม่คำนึงถึงสัดส่วน มวล-ต่อ-ประจุเลย ดังนั้น ถ้าให้  $E$  คงที่ electrostatic sector จะโฟกัสไอออนตามพลังงานในการเคลื่อนที่ของมัน

ลำไอออนที่โฟกัสตามพลังงานแล้วจะวิ่งเข้าไปในสนามแม่เหล็กเพื่อแยกมวลต่ออีกครั้งหนึ่ง ดังได้กล่าวมาแล้ว

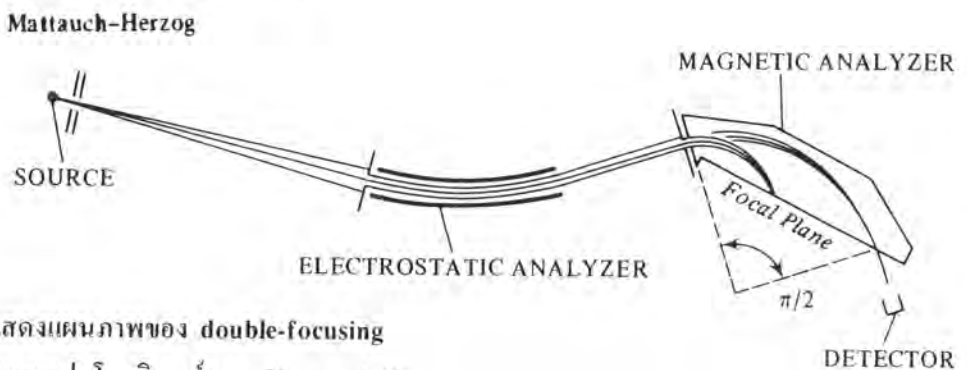
ในปัจจุบันเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ที่สร้างกันโดยทั่วไปมีการออกแบบชนิด double-focusing หรือ high resolution แมสสเปกโตรมิเตอร์เป็น 2 แบบ คือ

- แบบ Nier-Johnson เป็นแบบที่ใช้กับ electrical detector เท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 12.72



รูปที่ 12.72 แสดงแผนภาพของ double-focusing แมสสเปกโตรมิเตอร์แบบ Nier-Johnson ซึ่งได้พัฒนาแล้วมี resolution 150,000

— แบบ Mattauch-Herzog ซึ่งเป็นการออกแบบที่สามารถใช้ทั้ง photographic-film detector และ electrical detector มีลักษณะดังรูปที่ 12.73



รูปที่ 12.73 แสดงแผนภาพของ double-focusing  
แมสสเปกโตรมิเตอร์แบบ Mattauch-Herzog

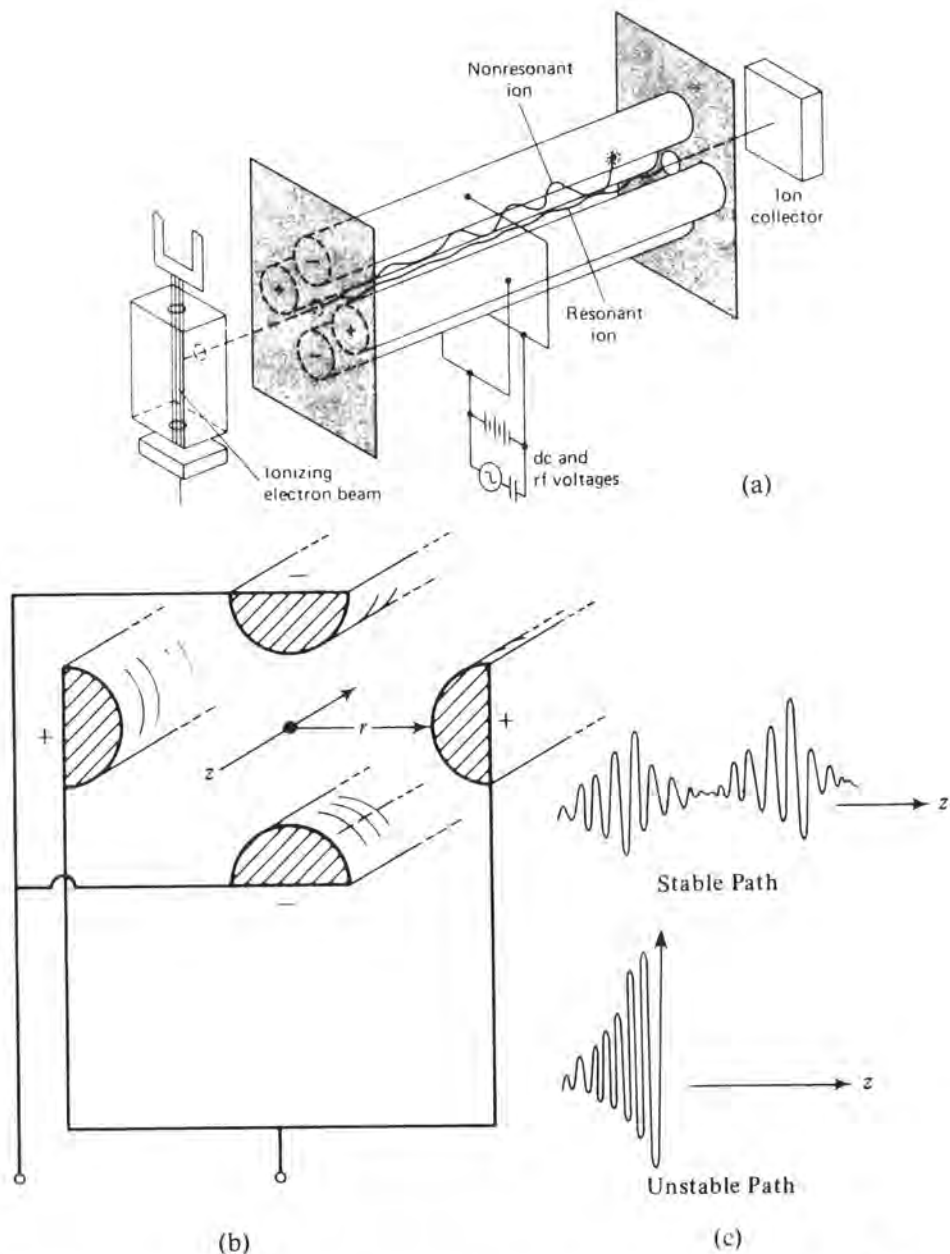
เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์บางแบบ สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าวางกลับกัน ซึ่งมีข้อดีอยู่ที่ การวางเครื่องในลักษณะนี้สามารถตรวจสอบ metastable ไอออนได้

### (3) ควอดรูโพล แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Quadrupole Mass Spectrometer)

แมสสเปกโตรมิเตอร์ชนิดนี้เป็นเครื่องที่ใช้หลักการวิเคราะห์แมสด้วยสนามแม่เหล็ก คือเป็น path-stability mass spectrometer (หรือเรียกว่า mass filter) ดังแสดงในรูปที่ 12.74 a, b และ c ลำไอออนจากแหล่งกำเนิดใส่เข้าไปตามแกน  $z$  (ดูรูป b) ซึ่งอยู่ในสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ได้จัดไว้ ซึ่งประกอบด้วยแท่งโลหะกลมสั้น ๆ 4 แท่ง ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 มม. ยาวประมาณ 20 ซม. แท่งโลหะวางห่างกัน 4 ซม. (ดูรูป a และ b) แท่งโลหะนี้คู่ที่อยู่ตรงข้ามต่อเข้ากับขั้วบวกของ DC voltage และ RF (radio-frequency) voltage AC อีก 2 ขั้วต่อเข้ากับขั้วลบของ DC voltage และ RF voltage AC เช่นเดียวกัน (ดูรูป a) เมื่อมีสนามแม่เหล็กไฟฟ้าเกิดขึ้นจะทำให้ไอออนเกิดการสั่น (oscillate) ตามแนวแกน  $Z$  ไอออนที่มีมวลต่อประจุหนึ่งจะเกิดการสั่นเป็นแบบ stable path และผ่านออกไปสู่ ion collector หรือดีเทคเตอร์ได้ ส่วนไอออนอื่นที่มีมวลต่อประจุต่างไปจะมีการสั่นแบบ unstable path ทำให้เกิดการชนกับแท่งโลหะ ประจุจะถูกทำลายไป เรียกว่า filtered out (ดูรูป a และ c) การทำ mass scanning สามารถทำได้โดยการเปลี่ยน RF และให้ศักย์คงที่ หรือเปลี่ยนศักย์ให้ RF คงที่ก็ได้

เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ที่เป็นแบบ double-beam จะมีแหล่งของไอออนสองแหล่ง และเครื่องตรวจหาสองเครื่องอยู่ใกล้กัน แหล่งไอออนอันหนึ่งจะทำหน้าที่ให้ตัวอย่างกลายเป็นไอออน อีกแหล่งหนึ่งจะทำหน้าที่ให้สารมาตรฐานกลายเป็นไอออน ลำไอออนทั้งสองจะถูกบังคับให้ผ่านเครื่องแยกไอออน ชุดเดียวกัน ดังนั้น ไอออนทั้งหมดจะได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าเหมือนกัน แต่จะถูกตรวจหาและวัดด้วยเครื่องตรวจหาแยกกัน เครื่องมือชนิดนี้มีข้อดีที่ทำให้สามารถวัดมวลได้อย่างถูกต้องแม่นยำ ทั้งนี้เนื่องจากสารมาตรฐานและสารตัวอย่างถูกทำให้เป็นไอออนพร้อมกันโดยปราศจากการผสมกัน

ขีดความสามารถของเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์แบบควอดรูโพลนี้คล้ายกับของเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์แบบโพกัสครั้งเดียว มี resolution 1,400 – 1,600 และหามวลได้ประมาณ 2,000 amu



รูปที่ 12.74 แสดงแผนภาพ (a) ทวอดรูโพล แมสสเปกโตรมิเตอร์ (b) แสดงไอออนเคลื่อนที่ตามแกน  $Z$  และ  $r = 2$  ซม. (c) แสดงลักษณะของ stable และ unstable path

แต่ไม่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับ metastable ion ได้ อย่างไรก็ตาม เครื่องมือแบบควอดรูโพลมีข้อดีหลายประการ นั่นคือใช้งานได้สะดวกกว่า ราคาถูกกว่า และขนาดเล็กกว่า เครื่องมือแบบที่ใช้แม่เหล็กมักใช้เครื่องมือแบบนี้ร่วมกับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (เป็น GC-MS) การทำงานได้อย่างรวดเร็วของเครื่องมือแบบควอดรูโพล ทำให้สามารถตรวจหาแมสทั้งหมดได้ภายในเวลาเพียง  $10^{-3}$  วินาที ซึ่งไม่สามารถทำได้ใน

เครื่องมือที่ใช้แม่เหล็ก การตรวจหาอย่างรวดเร็วเป็นสิ่งจำเป็นมากสำหรับ GC เนื่องจากสารประกอบ อาจถูกชะล้างออกมาจากคอลัมน์เป็นแบนด์แคบ ๆ เท่านั้น นอกจากนี้ เครื่องมือแบบควอดรูโพลยังควบคุม ได้ง่ายด้วยคอมพิวเตอร์ ทำให้การทำงานถูกต้องแม่นยำกว่าเครื่องมือที่ใช้แม่เหล็ก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการ เปลี่ยนแปลงศักย์ของแท่งโลหะทำได้อย่างรวดเร็ว ทำให้สามารถโฟกัสไอออนบางตัวเพื่อความไวในการ หาปริมาณวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคทางแมสสเปกโทรเมตรี

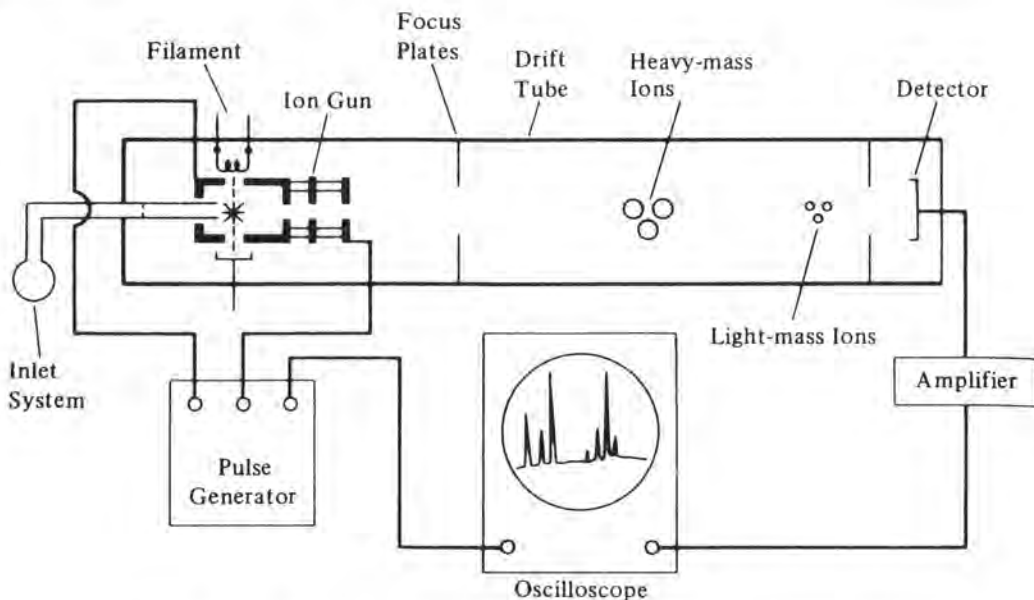
(4) **ไทม์-ออฟ-ไฟท์ แมสสเปกโทรมิเตอร์ (Time-of-Flight Mass Spectrometer)**

เป็นเครื่องแมสสเปกโทรมิเตอร์ที่วัดเวลาที่ไอออนใช้ในการเดินทางจากแหล่งไอออน ไปยังเครื่องดีเทคเตอร์ เครื่องมือชนิดนี้ไม่มีแม่เหล็ก และการแยกไอออนแยกตามความแตกต่างของมวลโดยใช้ ความแตกต่างของเวลาที่ไปถึงดีเทคเตอร์ ถ้าใช้ศักย์  $V$  ในการเร่งไอออน

$$\text{ดังนั้น} \quad ZV = \frac{1}{2}mv^2$$

$$v = (2ZV/m)^{1/2}$$

ดังนั้น ความเร็ว ( $v$ ) ของไอออนจึงขึ้นอยู่กับค่ามวล ( $m$ ) ถ้ากลุ่มของไอออน ( $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ ) ถูกเร่ง แล้วปล่อยให้ผ่านบริเวณที่ปราศจากอิทธิพลใด ๆ ทั้งสิ้น (field-free region) ไอออนแต่ละตัวจะไปถึงดีเทคเตอร์ ในเวลาต่าง ๆ กัน ขึ้นอยู่กับความเร็วของมัน ( $v_1, v_2, v_3, \dots, v_n$ ) เวลาที่ใช้ต่างกันนี้มีค่าน้อยมาก (เช่น มวล 800 จะใช้เวลาเพียง 10 sec) จึงจำเป็นต้องแสดงแมสสเปกตรัมบนหลอดแคโทด แม้โดยทั่วไปค่า resolution ของ เครื่องมือจะต่ำ แต่ก็มิมีประโยชน์เนื่องจากสามารถ scan ได้เร็วมาก ไม่มีขีดจำกัดของช่วงมวลที่ตรวจได้ มักใช้ ในการศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว



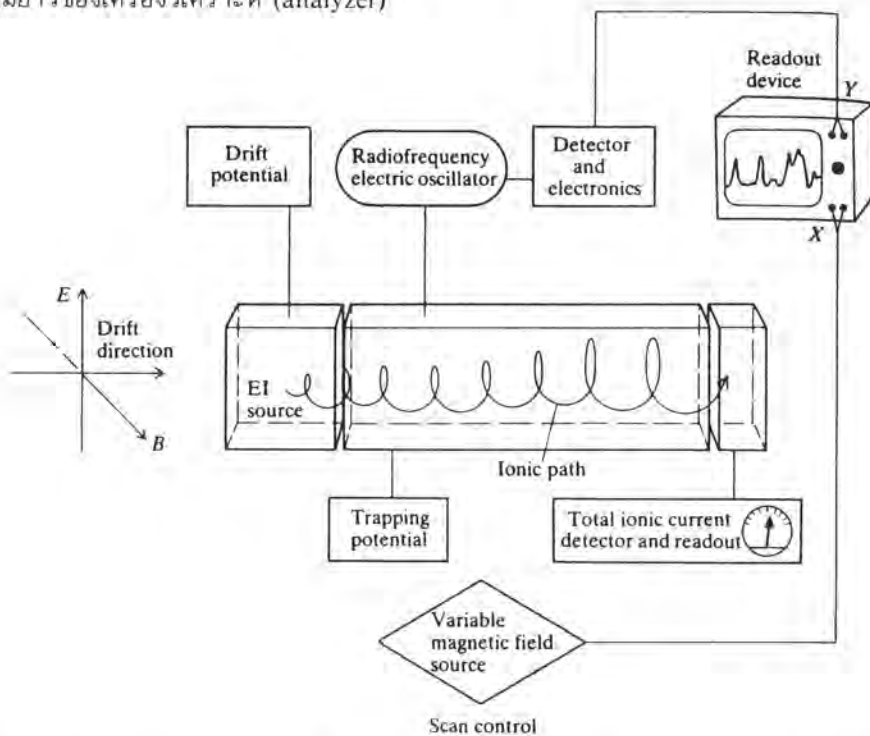
รูปที่ 12.75 แสดงแผนภาพเครื่อง Time-of-Flight Mass Spectrometer



แมสสเปกโตรมิเตอร์ชนิดนี้นิยมใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีมวลสูง ๆ และมี resolution มากกว่า 10,000 สำหรับเครื่องที่ออกแบบเป็นพิเศษ แต่โดยทั่ว ๆ ไป เครื่องชนิดนี้จะมี resolution ประมาณ 500

(5) ไอออนไซโคลตรอน เรโซแนนซ์ แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer)

EI source ที่ไม่มี exit slit สามารถนำมาใช้กับเครื่องวิเคราะห์ไอออนไซโคลตรอน-เรโซแนนซ์ (ICR) ได้ ไอออนจะถูกแยกด้วยการผ่านสนามแม่เหล็กที่มีฟลักซ์ B ตั้งฉากกับทิศทางของไอออนที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดและสนามของ oscillating electric field ยังตั้งฉากกับทิศทางของไอออนที่ออกมาและสนามแม่เหล็ก ดังแสดงในรูปที่ 12.76 ให้ drift velocity ( $v_d$ ) ของไอออนในเครื่องวิเคราะห์เป็นความเร็วของไอออนที่วิ่งอยู่ตามความยาวของเครื่องวิเคราะห์ (analyzer)



รูปที่ 12.76 แสดงแผนภาพของเครื่องไอออนไซโคลตรอน เรโซแนนซ์ แมสสเปกโตรมิเตอร์

$$\therefore v_d = \frac{E}{B} \quad \text{-----(12.8)}$$

$E$  = static electric field (the drift potential) ที่ใช้กับไอออนใน ionic source แรง  $F$  ที่จะทำให้ไอออนที่มีมวล  $m$  ในสนามแม่เหล็กเคลื่อนที่ไปในทิศทางที่ตั้งฉากกับทิศทางของ drift หาได้จากสูตรข้างล่าง

$$F = ZBv \quad \text{-----(12.9)}$$

แรงนี้ทำให้อิออนเคลื่อนที่เป็นวงกลมตั้งฉากกับทิศทาง drift ความเร็ว  $v$  อิออนทั้งที่มีประจุบวกและลบจะเคลื่อนที่เป็นวงกลม โดยที่ทิศทางของอิออนลบจะเคลื่อนที่ตรงข้ามกับอิออนบวก เครื่องวิเคราะห์มวลคือเครื่อง ion cyclotron resonance analyzer นั้นเอง เพราะว่าอิออนวิ่งเป็นวงกลมผ่านเครื่องนี้ จากการให้แรงเหวี่ยงเท่ากับแรงผลักรวมของอิออนที่เคลื่อนที่

$$\frac{mv^2}{r} = ZBv \quad \text{-----}(12.10)$$

$$\frac{v}{r} = \frac{ZB}{m}$$

ความถี่ของอิออนที่วิ่งครบรอบ เป็น

$$\omega_c = \frac{v}{r} \text{ (radian per sec.)}$$

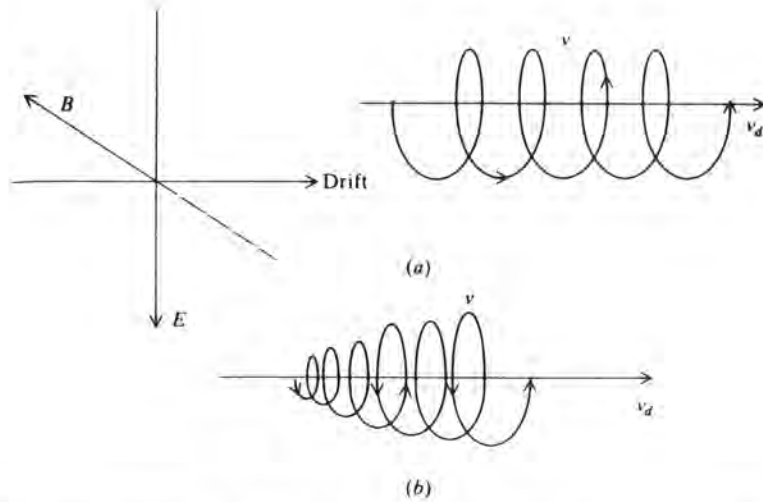
$$\therefore \omega_c = \frac{BZ}{m} \quad \text{-----}(12.11)$$

จากการใช้ trapping potential กับผนังจะช่วยป้องกันไม่ให้อิออนวิ่งชนผนังของเครื่องวิเคราะห์

จากสมการ (12.11) จะเห็นว่าความถี่ของการสั่น (oscillation) ของอิออนในสนามแม่เหล็กที่กำหนดให้จะเป็นปฏิภาคกลับกับค่า  $\frac{m}{Z}$  ของอิออน ความถี่ของการสั่นไม่ขึ้นกับความเร็วของอิออนที่เคลื่อนที่เป็นวงกลม อย่างไรก็ตาม รัศมีของวงกลมที่อิออนเคลื่อนที่ไปนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเร็วเพิ่มขึ้น อิออนสามารถดูดกลืนพลังงานจากการสั่นของสนามไฟฟ้าได้ เมื่อความถี่ของการสั่นของสนามแม่เหล็กเท่ากับความถี่ของการสั่นของอิออนที่มันเคลื่อนที่เป็นวงกลม การดูดกลืนพลังงานจะเกิดขึ้นได้เมื่อความถี่ทั้งสองนี้เหมือนกัน (identical) คือเกิดเรโซแนนซ์ หรือ resonant absorption

เมื่อเกิดเรโซแนนซ์ขึ้น พลังงานจลน์ ความเร็วของอิออนที่วิ่งเป็นวงกลมและรัศมีของการเคลื่อนที่ของอิออนจะเพิ่มขึ้น รัศมีที่เพิ่มขึ้นของการเคลื่อนที่ของอิออน แสดงในรูปที่ 12.77

เมื่อเกิดเรโซแนนซ์ขึ้น พลังงานจะถูกถ่ายเทไปยังอิออน oscillator จะใช้พลังงานเพิ่มขึ้น ตามปกติสนามแม่เหล็กใน ICR analyzer จะถูก scanned และความถี่ของสนามไฟฟ้าจะให้คงที่ที่ความถี่วิทยุ (radio frequency) ตัวดีเทคเตอร์จะตรวจปริมาณของความถี่วิทยุที่ถูกดูดกลืนด้วยอิออน ดีเทคเตอร์ที่ใช้ก็เหมือนกับดีเทคเตอร์ในเครื่อง NMR ดังได้กล่าวมาแล้ว กระแสไฟฟ้าทั้งหมดที่เกิดจากอิออนก็สามารถตรวจได้ (ดูรูปที่ 12.76) จากสมการ (12.11) จะเห็นว่า ความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ resonant frequency จะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับค่า  $\frac{m}{Z}$  ของอิออนนั้น ๆ โดยทั่วไป ICR analyzer มีข้อดีที่สามารถใช้ศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีในแก๊สเฟส และหาโครงสร้างของโมเลกุลจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยานั้น บางครั้งวิธีการ Fourier Transform ได้นำมาใช้ร่วมด้วยเป็น FT-MS หรือ FT-ICR ทำให้ resolution ดีขึ้น โดยทั่วไปแล้ว ICR mass spectrometer ใช้หามวลได้ประมาณ 400 amu หรือน้อยกว่า



รูปที่ 12.77 แสดงทางเดินของไอออนที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กที่มีความแรง  $B$  ใน ICR analyzer  
 (a) เมื่อไม่มีสนามไฟฟ้า  
 (b) เมื่อใช้สนามไฟฟ้า  $E$  ตาม resonant frequency

#### 12.11.4 ดีเทคเตอร์ (Detectors)

ดีเทคเตอร์ที่ใช้กันทั่วไปในเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์มีหลายอย่าง คือ

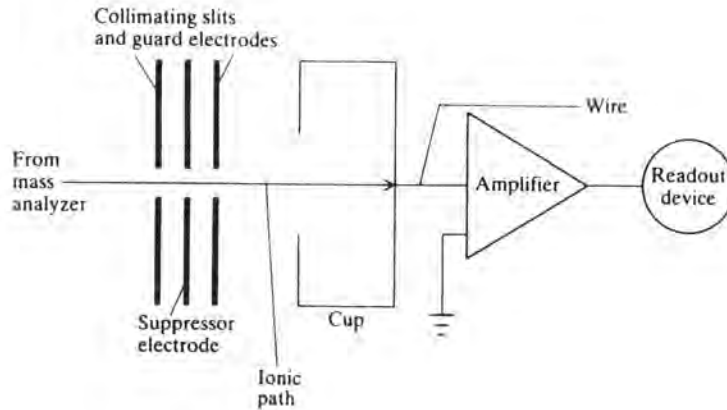
- ฟาราเดย์คัพ (Faraday Cup)
- อิเล็กตรอน มัลติพลายเออร์ (Electron Multiplier)
- ซินทิลเลชัน เคาน์เตอร์ (Scintillation Counter)
- แผ่นฟิล์มถ่ายภาพ (Photographic Plate)

##### 1. ฟาราเดย์คัพ ดีเทคเตอร์ (Faraday Cup Detector)

ดีเทคเตอร์ชนิดนี้จัดว่าเป็นดีเทคเตอร์ที่ง่ายที่สุด เพียงประกอบด้วยถ้วยโลหะมีศักย์พอที่จะทำให้ไอออนถูกจับไว้ได้ ไอออนที่จะวิเคราะห์หีมวลจะผ่าน collimating slit บางเครื่องอาจให้ผ่าน suppressor grids หรืออิเล็กโตรดก่อนที่จะไปถึงถ้วยโลหะ เพื่อรักษาระดับของศักย์ไว้เพื่อให้ไอออนที่เกิดขึ้นใหม่จากการที่ไอออนเดิมชนกับถ้วยโลหะกลับเข้าไปได้อีก กระแสที่เกิดขึ้นจากการที่ไอออนชนถ้วยโลหะนั้นจะถูกเปลี่ยนให้เป็นศักย์ แล้วเข้าเครื่องขยายสัญญาณ แล้วจึงเข้าเครื่องอ่านผลต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 12.78 ดีเทคเตอร์ชนิดนี้มีข้อดีที่เป็นอุปกรณ์ง่าย ๆ และใช้ทำอย่างอื่นได้ด้วย เช่น ถ้าต่อเข้ากับเครื่องขยายที่เหมาะสมสามารถใช้ตรวจกระแสได้ถึง  $10^{-15}$  A หรือมากกว่า เป็นต้น *low sensitivity*

##### 2. อิเล็กตรอน มัลติพลายเออร์ ดีเทคเตอร์ (Electron Multiplier Detector) เป็น

ดีเทคเตอร์ที่ได้รับความนิยมและใช้กันเป็นส่วนมาก อิเล็กตรอนมัลติพลายเออร์ที่ใช้กันอยู่มีหลายแบบ รุ่นแรก ๆ ของอิเล็กตรอนมัลติพลายเออร์ที่ใช้กันมีลักษณะคล้ายกับหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ ซึ่งใช้กับเครื่อง

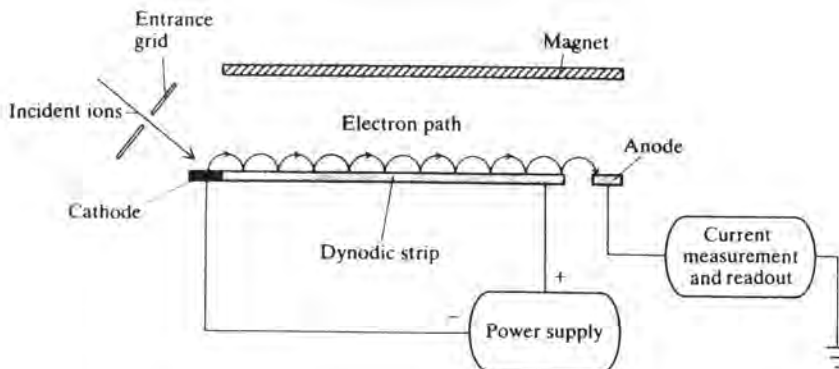


รูปที่ 12.78 แสดงแผนภาพของฟาราเดย์คัพ ดีเทคเตอร์

สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (ดูรูปที่ 3.42) ไอออนที่ออกมาจาก mass analyzer จะชนกับแคโทด ทำให้เกิดอิเล็กตรอนขึ้นมากมายอิเล็กตรอน แล้วถูกดึงดูดไปยังไดโนด (dynode) อิเล็กตรอนแต่ละตัวเมื่อชนไดโนดแต่ละอันจะให้อิเล็กตรอนออกมาหลายอิเล็กตรอน เป็นเช่นนี้เรื่อยไปจะทำให้ได้กระแสเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ โดยทั่วไป อิเล็กตรอนมัลติพลายเออร์จะประกอบด้วยไดโนด 10–20 ตัว บางครั้งมีสนามแม่เหล็กด้วย เพื่อช่วยให้อิเล็กตรอนจากไดโนดหนึ่งไปยังอีกไดโนดหนึ่ง และช่วยป้องกันอิเล็กตรอนจากผลของสนามแม่เหล็กภายนอกด้วย

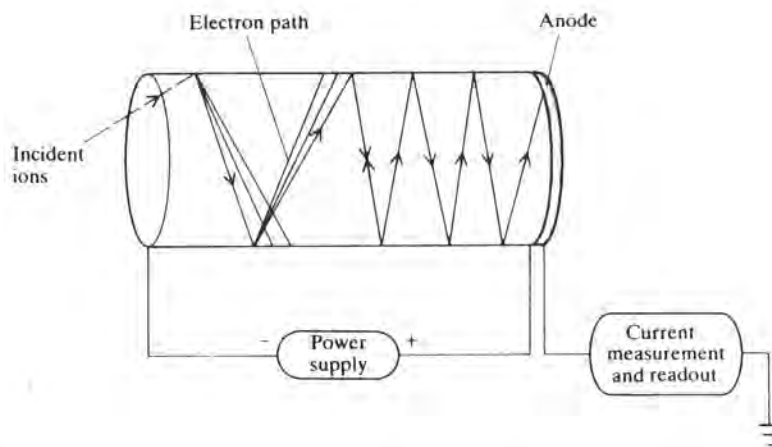
อิเล็กตรอนมัลติพลายเออร์แบบอื่นอาจใช้เป็นแผ่นไดโนด (dynodic strip) แทนที่จะแยกกันเป็นตัว ๆ ไป ดังรูปที่ 12.79 แผ่นไดโนดนี้ควบคุมด้วย power supply โดยทั่วไปสามารถทำให้ศักย์คงที่ได้ระหว่าง 1–2 kV กระแสที่ได้จะถูกวัดเก็บไว้แล้วส่งไปยังเครื่องบันทึก

สำหรับเครื่องสมัยใหม่ ดีเทคเตอร์ที่ใช้จะเป็น channel electron multiplier arrays ซึ่งก็มีลักษณะคล้าย ๆ กับ dynodic strip electron multiplier ไดโนดนี้ประกอบด้วยหลอดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง



รูปที่ 12.79 แสดงแผนภาพของ dynodic strip ดีเทคเตอร์

เล็ก ๆ ภายในหลอดจะฉาบด้วยสารที่สามารถให้อิเล็กตรอนได้ และทำหน้าที่เป็นส่วนขยาย เมื่อไอออนเข้าไปในหลอดนี้จากปลายหนึ่งไปยังอีกปลายหนึ่งจะมีการชนกับผนังภายในหลอด จะทำให้อิเล็กตรอนเกิดขึ้นและถูกเร่งไปตลอดความยาวของหลอด อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นทั้งหมดจะถูกจับที่ขั้วแอโนดทำให้เกิดกระแสขึ้น แล้วต่อเข้ากับเครื่องวัดอีกครั้งหนึ่ง ดังรูปที่ 12.80 ความยาวของแต่ละ channel ประมาณ 1 มม. และมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในอยู่ระหว่าง  $10-30 \mu\text{m}$  ในกรณีที่จะบอกค่า  $\frac{m}{Z}$  ต่าง ๆ กันได้นั้น ดีเทคเตอร์จะประกอบด้วย array ของ channel electron multiplier แทนการ scan mass analyzer โดยที่ไอออนแต่ละ  $\frac{m}{Z}$  จะชนที่ channel ต่าง ๆ กัน



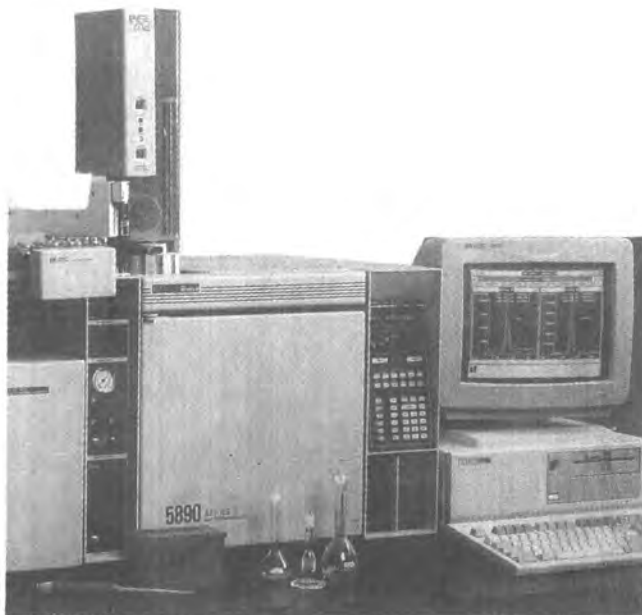
รูปที่ 12.80 แสดงแผนภาพของ single channel ใน channel electron multiplier หนึ่ง

3. **ซินทิลเลชัน เคาน์เตอร์ (Scintillation Counter)** ดีเทคเตอร์ชนิดนี้ประกอบด้วย ฟอสฟอรัส (phosphor) ต่อเข้ากับ photomultiplier เมื่อไอออนชนเข้ากับฟอสฟอรัสทำให้เกิดรังสีขึ้น ดังได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 11

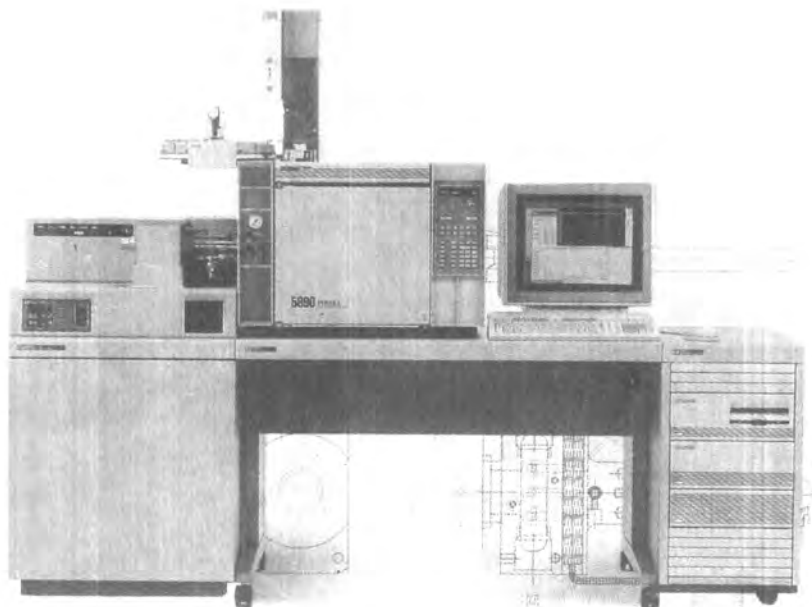
4. **แผ่นฟิล์มถ่ายภาพ (Photographic Plates)** สามารถตรวจวัดไอออนที่มี  $\frac{m}{Z}$  ได้ในช่วงกว้าง ในขณะที่เดียวกันการวัดโดยวิธีนี้ให้ resolution และ sensitivity ที่ดี ถ้าใช้เวลาในการวัดนานพอสมควร อย่างไรก็ตาม เทคนิคนี้ใช้ได้ดีในเชิงคุณภาพวิเคราะห์เท่านั้น สำหรับปริมาณวิเคราะห์จำเป็นต้องควบคุมกระบวนการต่าง ๆ อย่างดี จึงจะได้ผลดี

ต่อไปนี้เป็นลักษณะของเครื่องมือแมสสเปกโตรมิเตอร์ และ GC-MS ที่ผลิตขายทั่วไปจากบริษัทต่าง ๆ ที่เป็นที่ยอมรับกันทั่วโลก เพื่อใช้ในงานวิเคราะห์วิจัยต่าง ๆ ทั้งเป็นแบบง่าย ๆ เครื่องเล็กราคาถูก และเครื่องใหญ่ที่ซับซ้อนราคาแพง ดังต่อไปนี้

## เครื่อง GC/MS ผลิตโดยบริษัท Hewlett Packard

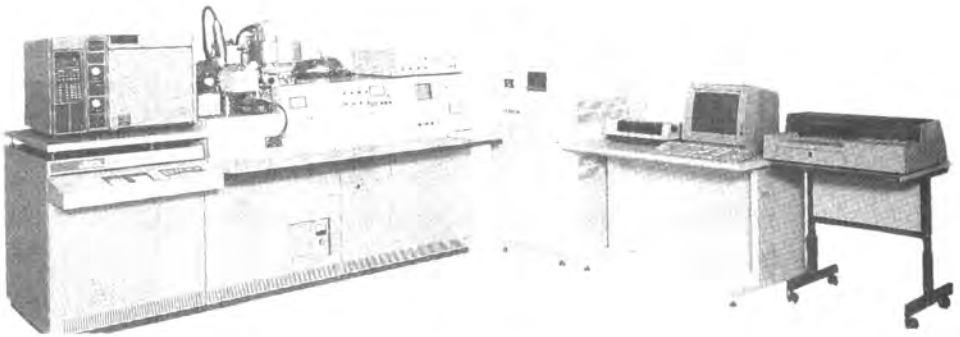


เครื่อง GC/MS สำหรับงานวิเคราะห์ทางคุณภาพและปริมาณ เป็นเครื่องเล็ก เหมาะที่จะใช้ในห้องทดลองทั่วไป  
ราคาไม่แพง การประมวลผลและความคุมระบบด้วย Chem. Station (DOS series)



เครื่อง GC/MS ที่ต่อเข้ากันกับ Chem station และ mass spectrometer เป็นแบบ quadrupole ซึ่งให้สภาพไว  
ที่สูง สามารถหามวลได้ถึงขนาด picogram

# เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ผลิตโดยบริษัทเจอล (JEOL) ประเทศญี่ปุ่น



เครื่อง GC/MS Spectrometers model JMS-AX 500 series ทุกรุ่นใช้ high speed magnetic field scanning techniques เพื่อให้เป็นเครื่องที่เหมาะสมแก่นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยที่จะใช้ เพราะเป็นเครื่องที่ให้สภาพไวและความเที่ยงสูง โดยมี high performance data system ช่วยในการทำงาน



710

เครื่อง FRIT-FAB LC/MS เหมาะที่สุดสำหรับวิเคราะห์สารที่เป็นพวก non-volatile และ Thermolabile โดยใช้ FAB Ionization และระบบนี้สามารถต่อกับ GC ก็ได้

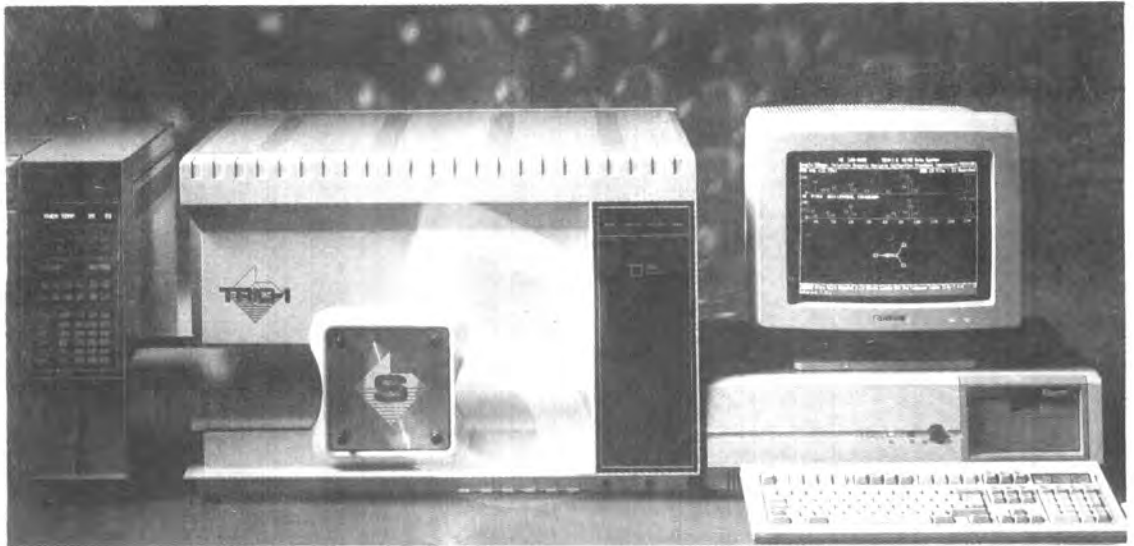
**เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ-แมสสเปกโตรมิเตอร์ ผลิตโดยบริษัท Shimadzu Corporation**



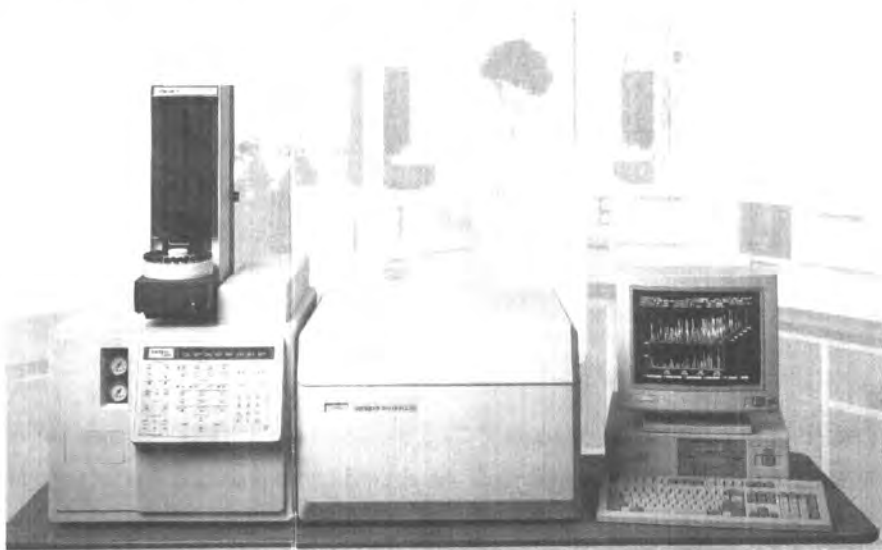
เครื่อง GC MS Spectrometer, model QP 1000 EX เป็นแบบ quadrupole สามารถวิเคราะห์ mass ได้ถึง 1,000 และควบคุมการทำงานและการประมวลผลด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ (80386 processor) ซึ่งสามารถทำ library search program ได้ด้วย



## เครื่อง GC/MS ผลิตโดยบริษัท VG Instruments



เครื่อง GC/MS, model VG TRIO-1S เป็น ultrasensitive, automated GC/MS โดยที่เป็น Benchtop quadrupole และมี library search ใช้ปริมาณสารตัวอย่างเพียง 10 pg สามารถหามวล  $m/z$  ได้ในระหว่าง 2–1,000 โดยมี resolution ดีกว่า 2,500 ใช้คอมพิวเตอร์ 80386 processor กับ 80387 Math coprocessor 4 M Byte Ram 140 M Byte hard disc drive ส่วนประกอบอื่น ๆ สามารถเลือกสั่งได้



เครื่อง GC/MS System, model Varian Saturn II ผลิตโดยบริษัท Varian เมื่อติดตั้งกับ 8100 Autosampler และ 3400 GC เครื่องนี้ใช้ Ion Trap Technology โดย ionization และ mass analysis อยู่ในที่เดียวกัน ประกอบด้วย Advanced library search ประมาณ 54,000 สเปกตร้า ความคุมการทำงานและประมวลผลด้วย Fast, powerful PC

## บรรณานุกรม

1. D.A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis" 3<sup>rd</sup> Edition. Saunders College Publishing, Japan, 1985.
2. G.D. Christian and J.E. O'Reilly, "Instrumental Analysis" 2<sup>nd</sup> Edition. Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1986.
3. R.D. Braun, "Introduction to Instrumental Analysis" McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1987.
4. H.H. Willard, L.L. Merritt and J. Dean, "Instrumental Methods of Analysis" 4<sup>th</sup> Edition D. Van Nostrand Co., Inc., N.Y.
5. D.L. Pavia, G.M. Lampman and G.S. Kriz, Jr. "Introduction to Spectroscopy" Saunders Golden Sunburst Series. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1979.
6. M.E. Rose and R.A.W. Johnstone "Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists" Cambridge University Press., Cambridge, London, 1982.
7. J.T. Watson "Introduction to Mass Spectrometry" Raven Press, N.Y., 1985.
8. D.H. Williams and Ian Fleming "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry" 3<sup>rd</sup> edition. McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, 1980.
9. R.M. Silverstein, G.C. Bassler and T.C. Morrill. "Spectrometric Identification of Organic Compounds" 4<sup>th</sup> edition. John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1963.