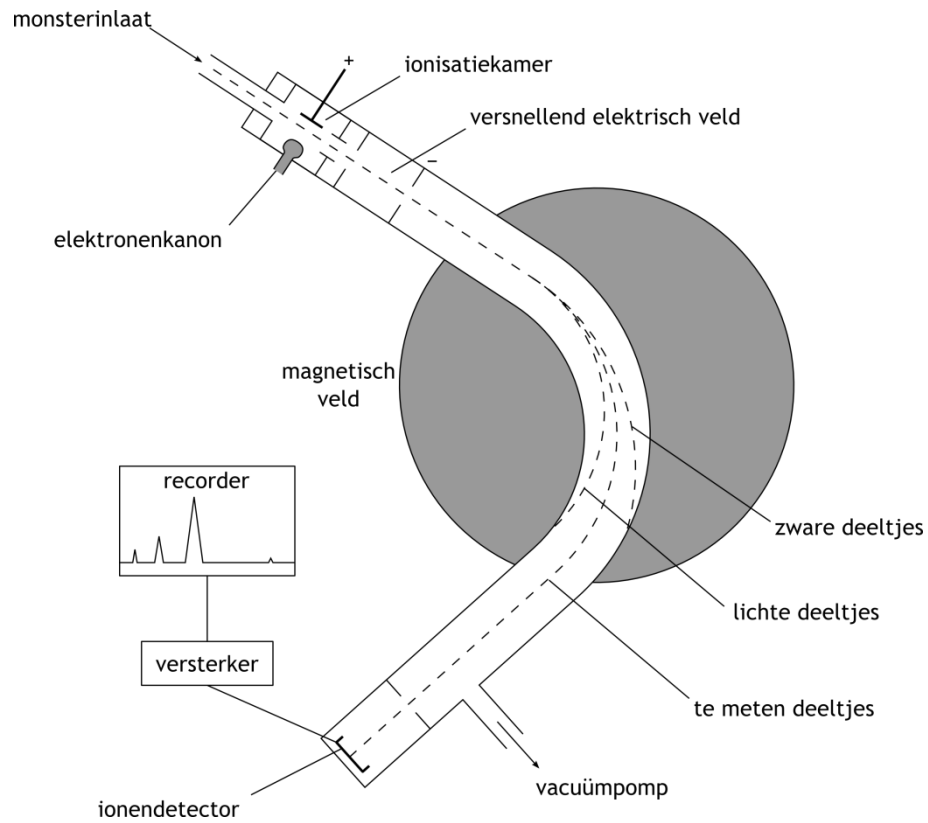


MASSASPECTROMETRIE



EEN ANALYSEMETHODE

Hoofdstuk 1

Inleiding

De massaspectrometer is een belangrijk instrument voor chemici. Je kunt er de structuur van ingewikkelde verbindingen mee bepalen en dan denken we vooral aan koolstofverbindingen. Massaspectrometrie wordt onder andere gebruikt bij analyse van bloed in het ziekenhuis. Bij de Keuringsdienst van Waren worden er voedingsmiddelen mee gecontroleerd op de mogelijke aanwezigheid van verontreinigingen of verboden stoffen.

Ook in de chemische industrie wordt massaspectrometrie gebruikt voor de identificatie van allerlei verbindingen. Een voorbeeld daarvan is het vaststellen welke onzuiverheden aanwezig zijn in de voeding naar de reactor bij een chemisch proces. Zo is het bij het maken van polyetheen uit etheen nuttig om te weten of ethaan als verontreiniging aanwezig is in de grondstof.

Voor experimenten met een massaspectrometer is maar heel weinig stof nodig. Dit maakt massaspectrometrie uitermate geschikt voor onderzoek waarbij maar heel weinig stof beschikbaar is. Denk aan onderzoek aan sporen op de plaats van een misdrijf om zo de daders te kunnen vinden. Of het verzamelen van bewijs tegen de vervuilers bij milieuschandalen: insecticide in slootwater, olievlekken op zee, stank bij luchtverontreiniging.

Nog een bekende toepassing is de identificatie van isotopen. Chemici ontdekten m.b.v. de massaspectrometrie dat chloor twee isotopen heeft, namelijk:

- ^{35}Cl , per atoom 17 protonen en 18 neutronen en
- ^{37}Cl , per atoom 17 protonen en 20 neutronen.

Kortom, het is de moeite waard iets over massaspectrometrie te weten. Dit boekje geeft daar informatie over. Als je het hebt doorgewerkt moet je het volgende kunnen:

- beschrijven hoe een massaspectrometer werkt.
- uitleggen hoe je met behulp van een eenvoudig massaspectrum de structuur van een stof kunt ophelderen.
- aangeven voor welke toepassingen een massaspectrometer gebruikt kan worden.

Opdracht 1

Tijdens het bestuderen van dit boekje moet je het volgende doen.

1. Een trefwoordenlijst maken.

Iedere keer als je een woord tegenkomt dat je belangrijk vindt, schrijf je dat apart op met de betekenis erbij. Al bezig zijnde heb je zo na afloop een prachtig overzicht. Wees wel kieskeurig, pak niet te veel. Het gaat alleen om de hoofdzaken. Houd het ook kort, geen uitgebreide verhalen. Telegramstijl is prima.

2. Een lijst maken over het nut van massaspectrometrie.

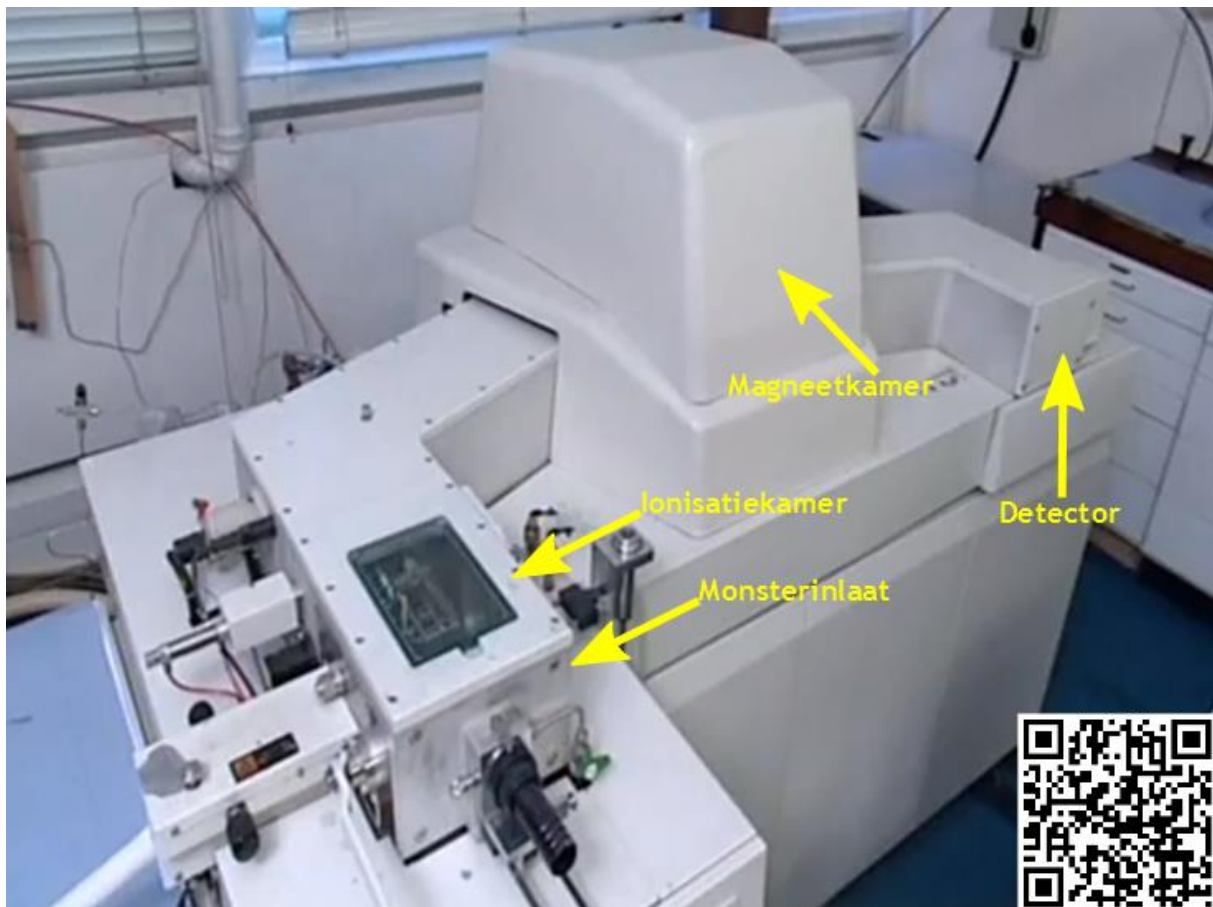
Iedere keer als je een toepassing van massaspectrometrie tegenkomt, die je de moeite waard vindt, dan noteer je dit. Op die manier krijg je puntsgewijs een overzicht van de betekenis van massaspectrometrie. De lijst zou bijvoorbeeld kunnen beginnen met “*ziekenhuis: bloedanalyse*”, enz. Een toelichting bij iedere toepassing kan nuttig zijn, maar hou het vooral weer kort.

Hoofdstuk 2

Wat is een massaspectrometer?

De massaspectrometer is een apparaat waarmee je de massa van deeltjes kunt bepalen. De moleculen van de te onderzoeken verbinding worden in de gasfase gebracht en geïoniseerd. Hierbij vallen een aantal van de gevormde ionen in brokstukken, ionen en neutrale fragmenten, uiteen. Vervolgens worden de deeltjes versneld door een elektrisch veld. Daarna bewegen alle deeltjes door een magnetisch veld. Bewegende geladen deeltjes buigen af in een magnetisch veld. Door de afbuiging te meten kun je de massa van de ionen vaststellen.

De hoeveelheid van elk van de ionen wordt gemeten en geregistreerd. In het *spectrum* dat zo verkregen wordt, het *massaspectrum*, is op de horizontale as de massa (of beter: massa/ladingsverhouding) uitgezet. Op de verticale as staan de relatieve aantallen gedetecteerde ionen. Hiermee kun je identificeren om welke deeltjes en dus om welke stof het gaat.



Figuur 1 Een uitgebreide massaspectrometer

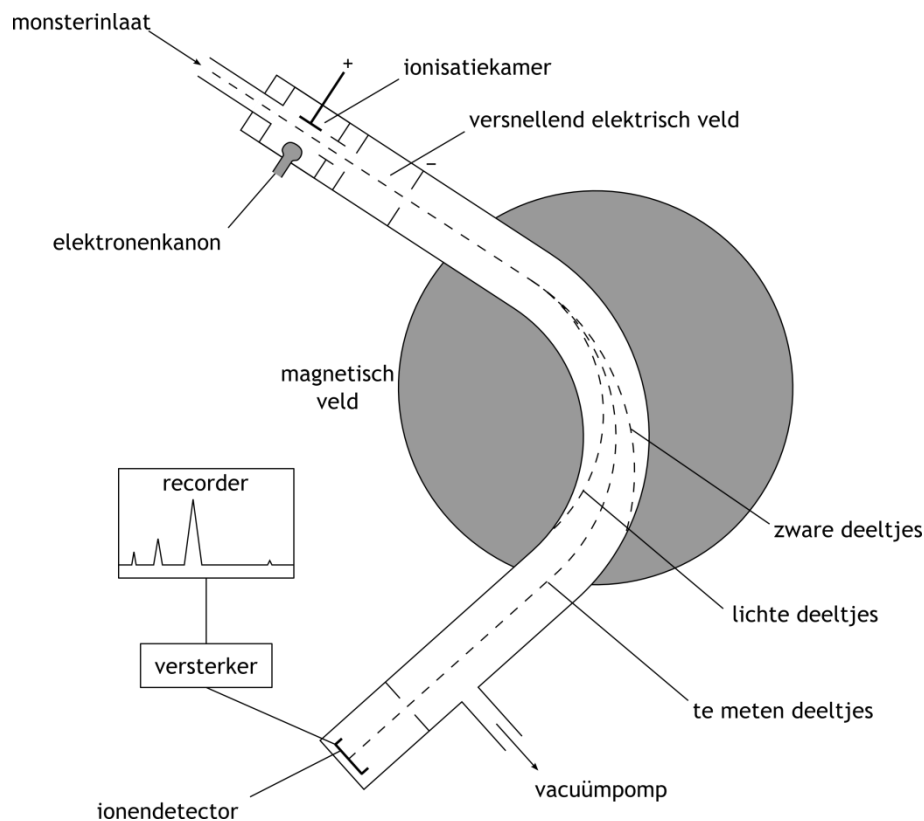
Er zijn in Nederland bijna 400 massaspectrometers in gebruik. Een eenvoudige uitvoering kost ongeveer €100.000,- en de duurste ongeveer een €1 miljoen.

Hoofdstuk 3

Hoe werkt een massaspectrometer?

Er zijn verschillende modellen massaspectrometers, maar ze werken allemaal ongeveer op dezelfde wijze. De oudere modellen zijn wat simpeler om uit te leggen en hebben de volgende onderdelen (zie fig. 2):

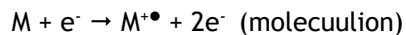
1. De monsterinlaat, de plaats waar de te onderzoeken stof wordt ingebracht.
2. De ionisatiekamer, waar positieve ionen ontstaan door de stof te beschieten met elektronen.
3. De ruimte waar de ionen worden versneld met behulp van een elektrisch veld.
4. De ruimte met een constant magnetisch veld, waarin de ionen worden afgebogen.
5. De detector.



Figuur 2 Schematische weergave van een massaspectrometer

Het te onderzoeken monster wordt in de monsterinlaat gebracht. Hier wordt de ingebrachte stof (indien nodig) in de gasfase gebracht. Om botsingen tussen moleculen, ionen en neutrale fragmenten te vermijden, wordt in hoog vacuüm (ca. 10^{-4} Pa) gewerkt. De moleculen worden dan in de ionisatiekamer geïoniseerd. De meest gebruikte methode hiervoor is de “elektron impact” methode, waarbij een elektron uit de valentieschil van een molecuul wordt verwijderd door met molecuul te “beschieten” met elektronen van voldoende energie. Zo’n elektron passeert een molecuul op zeer

korte afstand. Dit elektron veroorzaakt een grote elektrostatistische verstoring in het molecuul, waardoor een extra hoeveelheid energie opgenomen wordt. Is die hoeveelheid energie groter dan de ionisatie-energie, dan zal het molecuul al gauw een valentie-elektron verliezen. Onder de gegeven omstandigheden (hoog vacuüm) kan het molecuul zijn extra energie niet via botsingen kwijtraken. Het ionisatie proces verloopt dus als volgt:

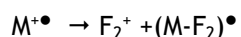
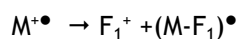


Met $M^{+\bullet}$ wordt een ion bedoeld dat een ongepaard elektron bevat. Dit elektron is aangegeven met een $\bullet$.

Het invangen van het passerende elektron door het neutrale molecuul met zijn gevuld elektronensysteem is een veel onwaarschijnlijker proces. Negatieve molecuulionen en fragmentionen kunnen we dus buiten beschouwing laten.

Voor het ionisatieproces moeten de beschietingselektronen een kinetische energie hebben die minimaal gelijk is aan de ionisatiepotentiaal van het molecuul M. Deze varieert afhankelijk van de aard van het molecuul van 8 tot 15 eV. Als de elektronen in de bundel een hogere kinetische energie hebben (gangbaar is zo'n 70 eV; het rendement van de energie-overdracht van het beschietingselektron naar het molecuul is erg laag!), dan zal een klein gedeelte van de extra energie van de beschietingselektronen achterblijven in het ion $M^{+\bullet}$. Het gevolg hiervan is dat het ion $M^{+\bullet}$ dan uiteenvalt in fragmenten: positief geladen en neutrale brokstukken (N.B. het ion kan de extra energie niet op een andere manier kwijt!).

Men spreekt van fragmenteringsreacties:



Het ion $M^{+\bullet}$ wordt het moleculair ion, molecuulion of parention genoemd. De fragmentionen worden dochterionen (daughter ions) genoemd. De wijze waarop een (onbekend) molecuul fragmenteert (d.w.z. welke dochterionen er ontstaan, en in welke relatieve hoeveelheden) kan een schat aan informatie over de structuur en bouw van het molecuul leveren.

De ionisatievolgorde van elektronen is als volgt:

- a. niet bindende elektronen
- b. meervoudige bindingen
- c. enkele bindingen.

Opdracht 2

Onderzoek hoe de massaspectrometer van figuur 1 werkt. Gebruik de volgende link:

http://www.youtube.com/watch?v=J-wao000_qM

Opdracht 3

Welke fragmenten zullen waarschijnlijk ontstaan bij de bombardering met elektronen van:

a. broommethaan: CH_3Br .

Neem aan dat er alleen ionen met lading $1+$ ontstaan bij de ionisatie.

b. Dezelfde vraag voor propaan: C_3H_8 .

Nadat in de ionisatiekamer de molecuulionen en de meeste dochterionen zijn gevormd (in de ionisatiekamer vinden bijna alle fragmentaties plaats!), worden de ionen versneld in een sterk elektrisch veld, het zogenaamde versnelveld. Dit elektrisch veld zit tussen platen, waar over een groot potentiaalverschil is aangelegd. Gewoonlijk wordt gewerkt met een spanning van $V = 8\,000\text{ V}$. In deze platen zijn gaten aangebracht waar de fragmenten door heen schieten. Door de versnelling krijgen de fragmenten een hoge snelheid (zie fig. 2).

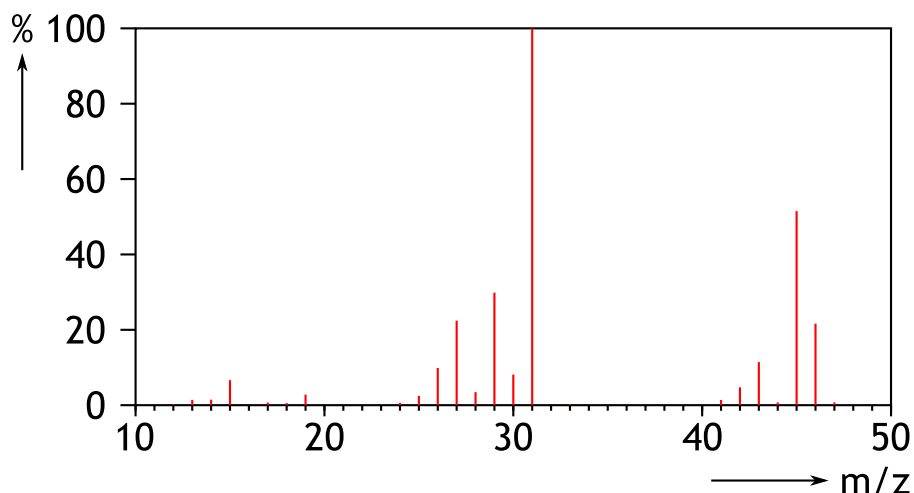
Na het passeren van de elektrische platen komen de positief geladen ionen in een magnetisch veld terecht dat zich loodrecht op de bewegingsrichting van de ionen bevindt. Dit magneetveld wordt opgewekt tussen de poolschoenen van een elektromagneet. Door dit magnetisch veld worden de positieve ionen afgebogen. De afbuiging hangt af van de lading en de massa van het positieve ion. De lading van ieder deeltje is meestal hetzelfde: $1+$. Dus de massa van ieder fragment bepaalt onder welke hoek het wordt afgebogen. Hoe kleiner de massa, hoe sterker de afbuiging. Je kunt ook zeggen: zware deeltjes hebben de neiging recht door te gaan en dus uit de bocht te vliegen. (zie fig. 2)

Vervolgens komen de ionen bij de detector. Wanneer een ion de detector raakt ontstaat er een elektrisch signaal. Dit elektrisch signaal wordt versterkt waardoor er een meetbare stroom ontstaat. De lichte ionen worden verder afgebogen dan de zwaardere en daar zal dus rekening mee gehouden moeten worden. Door de sterkte van het magnetische veld te variëren kunnen alle "gewichtsklassen" van de fragmenten gemeten worden. Voor ieder fragment vind je een stroompje, die samenhangt met de massa (en lading) van het deeltje. Zo ontstaat een compleet massaspectrum van de te onderzoeken stof.

Hoofdstuk 4

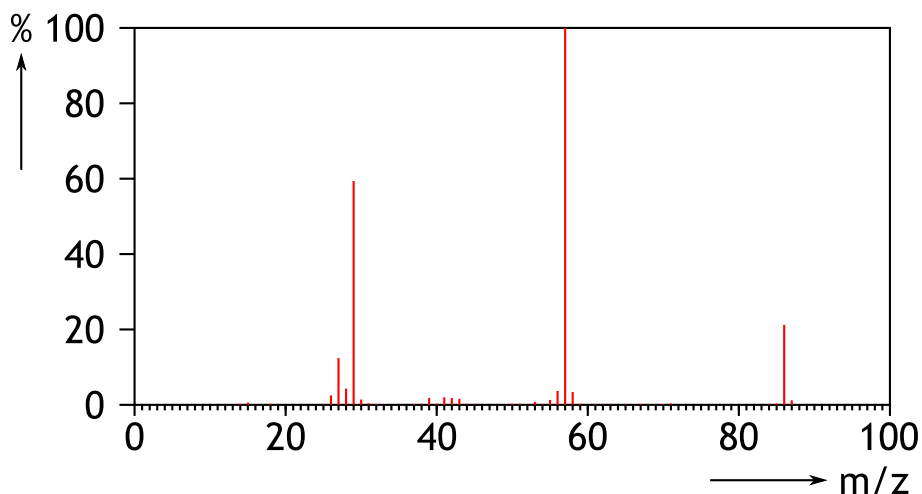
Hoe ziet een massaspectrum er uit?

De verschillende fragmenten die op de detector terecht komen veroorzaken daar een elektrisch stroompje, dus een signaal. Om al die signalen goed met elkaar te kunnen vergelijken wordt het sterkste signaal op 100% gesteld. Dit hoort bij het fragment dat het meeste voorkomt. Ieder percentage wordt uitgezet tegen de massa van de bijbehorende fragmenten. Voor ethanol wordt op deze wijze het volgende massaspectrum gevonden.



Figuur 3 Massaspectrum van ethanol

Het is gebruikelijk om te spreken over de intensiteit als je het hebt over de hoogte van een piek. Uiteraard zijn die intensiteiten geen absolute grootheden. Het zijn gewoon lijntjes die iets zeggen over de gemeten stroompjes. Het aantal deeltjes beïnvloedt de hoogte van het signaal. Men spreekt vaak van relatieve intensiteit omdat de pieken uitgedrukt worden t.o.v. een afgesproken piek: de hoogste in het spectrum.



Figuur 3 Massaspectrum van 3-pentanon

Hoofdstuk 5

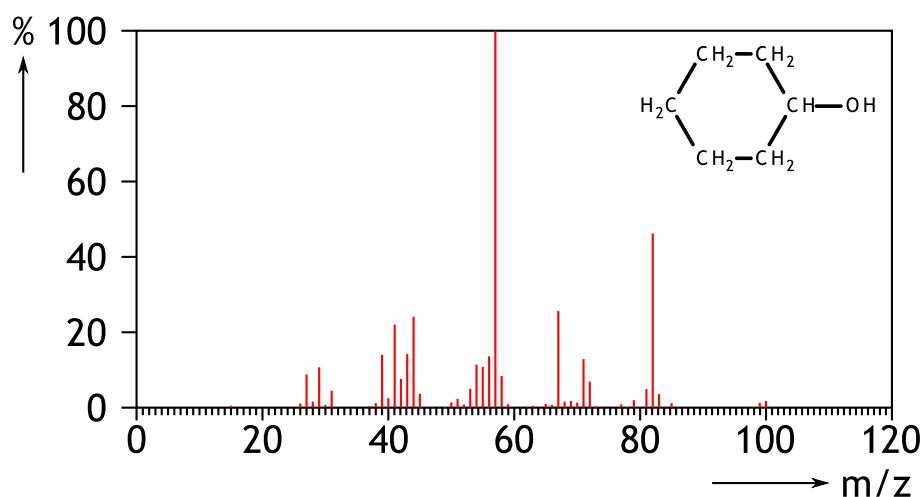
Interpreteren van een massaspectrum

We hebben gezien dat er verband is tussen de structuur van een stof en het massaspectrum. Dit biedt de mogelijkheid om van een onbekende stof de structuur te bepalen. De pieken in het massaspectrum zeggen immers iets over de groepen die in de moleculen van de onbekende stof voorkomen. De afstanden tussen de pieken zeggen iets over de brokstukken die kunnen worden afgesplitst. Vaak kun je daar uit de structuur van de onbekende stof afleiden.

Misschien vraag je je af waarom chemici de structuur van een stof zo belangrijk vinden. Dit heeft uiteraard te maken met het “beheersen” van reacties. Als je weet hoe een stof in elkaar zit dan weet je ook beter hoe die stof zou kunnen reageren. Dit is van belang voor het maken van allerlei producten, die we nodig hebben. Een voorbeeld is de stof insuline. Mensen met suikerziekte hebben hier een tekort aan. Insuline moet dan als medicijn worden aangevuld. Hiervoor wordt de insuline van varkens gebruikt., maar dat werkt minder goed omdat de structuur net even anders is dan van het menselijke insuline. Het heeft jaren geduurd voordat men precies de structuur van insuline had ontrafeld. Pas daarna was het mogelijk een proces te ontwerpen en uit te voeren om de goede insuline kunstmatig in een chemische fabriek te produceren.

Vooreenvoudige stoffen zoals water worden maar weinig pieken gevonden in het massaspectrum. Het maximum is in dit geval vier afkomstig van H_2O^+ , OH^+ , O^+ en H^+ .

Bij stoffen met een hoge molecuulmassa worden tientallen pieken gevonden. Een voorbeeld is te zien in figuur 4. Dit is het massaspectrum van cyclohexanol, een stof met molecuulformule $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$.



Figuur 4 Massaspectrum van cyclohexanol

Het is nu ook duidelijk dat er bij ingewikkelde stoffen flink gepuzzeld moet worden om een massaspectrum te ontrafelen. Je vindt vaak meer pieken dan je op grond van de structuur zou verwachten, doordat met name H-atomen kunnen 'verdwijnen' door verhuizing tussen brokstukken of verschuiving binnen een brokstuk. In veel gevallen wordt daarom de hulp ingeroepen van de computer om een massaspectrum te interpreteren. Verder worden vaak andere analysemethoden gecombineerd met massaspectrometrie: infrarood spectrometrie geeft informatie over karakteristieke groepen, U.V./lichtspectrometrie over de aanwezigheid van onverzadigde bindingen en NMR-spectrometrie over de structuur van groepen die waterstofatomen bevatten.

In figuur 5 staan de massa's van veel voorkomende fragmenten.

Massa van een fragment (u)	Mogelijk fragment
15	CH_3^+
28	$\text{C}=\text{O}^+$ of CH_2CH_2^+
29	CH_3CH_2^+
31	CH_2OH^+
43	CH_3CO^+ $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_3$ of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$
45	COOH^+
77	C_6H_5^+

Figuur 5 Massa's van enkele fragmenten

Je ziet dat er in sommige gevallen bij één piek meer dan een fragment past. Dat maakt het trekken van conclusies lastiger. Vaak is dus aanvullende informatie nodig of moet er extra onderzoek gebeuren om met zekerheid iets te kunnen concluderen.

Een ander probleem dat bij massaspectrometrie kan voorkomen is het verschijnsel dat bij de ionisatie ook fragmenten met een lading 2+ en bij voldoende energie zelfs met 3+ kunnen ontstaan. Die brokstukken worden in het magnetisch veld extra afgebogen en kunnen het normale patroon verstoren. Er zijn wel mogelijkheden om hier voor te corrigeren, maar het voert te ver om uit te leggen hoe dat in zijn werk gaat. Wij beperken ons tot brokstukken met een lading 1+.

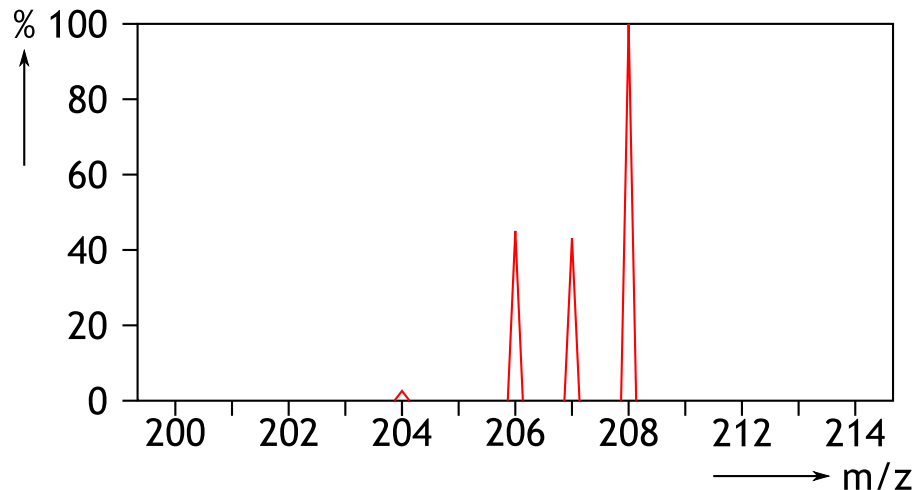
Opdracht 4

Leg uit dat het minder juist is om van de molecuulmassa's van de fragmenten te spreken.

Hoofdstuk 6

Isotopen

In de inleiding werd al verteld dat met een massaspectrometer isotopen van allerlei stoffen zijn te detecteren. Zo kun je van een element nagaan welke isotopen voorkomen. En bovendien kun je met het massaspectrum van een element nauwkeurig de gemiddelde atoommassa uitrekenen. We zullen dit nagaan via een opgave over lood.



Figuur 6 Massaspectrum van lood

Opdracht 5

In figuur 6 zie je het massaspectrum van het element lood.

- Meet de hoogte van elke piek (in mm).
- Bepaal de totale piekhoogte (= som van alle pieken).
- Bereken van iedere isotoop het percentage waarin deze voorkomt.

Tip: het totaal van alle intensiteiten (zie b) kun je dan het beste gelijk stellen aan 100%

- Bereken hieruit de gemiddelde atoommassa van lood.

Opdracht 6

Van zink komen in de natuur de volgende isotopen voor:

^{64}Zn

^{66}Zn

^{67}Zn

^{68}Zn

^{70}Zn

Teken een bijbehorend massaspectrum.

Opdracht 7

Butaan is een koolwaterstof met formule C_4H_{10} . De molecuulmassa M is 58 u. Het massaspectrum van butaan bestaat uit 10 pieken. In figuur 7 is de intensiteit weergegeven voor elk fragment. De piek bij 43 is de piek waarbij de meeste fragmenten gemeten worden en deze wordt volgens afspraak op 100% gesteld.

Een “gek” verschijnsel is dat er naast een piek behorend bij een massa van M ook een piek met massa $M+1$ voorkomt. De piek $M+1$ wordt veroorzaakt doordat er naast de isotopen ^{12}C en 1H ook ^{13}C en 2H bestaat. Van deze twee afwijkende isotopen komt het ^{13}C -atoom het meeste voor in de natuur, het gaat om 1,1% van alle C-atomen. Van alle H-atomen is slechts 0,01% de isotoop 2H .

De $M+1$ piek is goed te gebruiken om het aantal C-atomen in een fragment te bepalen. Uit de verhouding van de relatieve intensiteiten van de M en $M+1$ piek kan het aantal C-atomen bepaald worden. De verhouding van de intensiteiten moet als het goed is gelijk zijn aan de natuurlijke verhouding waarin ^{12}C en ^{13}C voorkomen, zie tabel 25 in Binas.

Bij één C-atoom is de verhouding $M : M+1$ ongeveer gelijk aan 100 : 1,1. Maar bij zes C-atomen wordt die verhouding afgerond 100 : 6,6.

Massa (u)	Relatieve intensiteit	Massa (u)	Relatieve intensiteit
15	6	41	28
27	40	42	10
28	32	43	100
29	44	58	12
39	12	59	0,5

Figuur 7 Massaspectrum van butaan

- Teken met behulp van figuur 7 het massaspectrum van butaan.
- Geef bij elke piek aan welk fragment erbij kan horen.
- Laat zien dat de verhouding $M : M+1$ bij het massaspectrum van butaan inderdaad strookt met vier C-atomen.
- Geef een algemene wiskundige formule, die bij koolwaterstoffen het verband aangeeft tussen M , $M+1$ en het aantal koolstofatomen n .

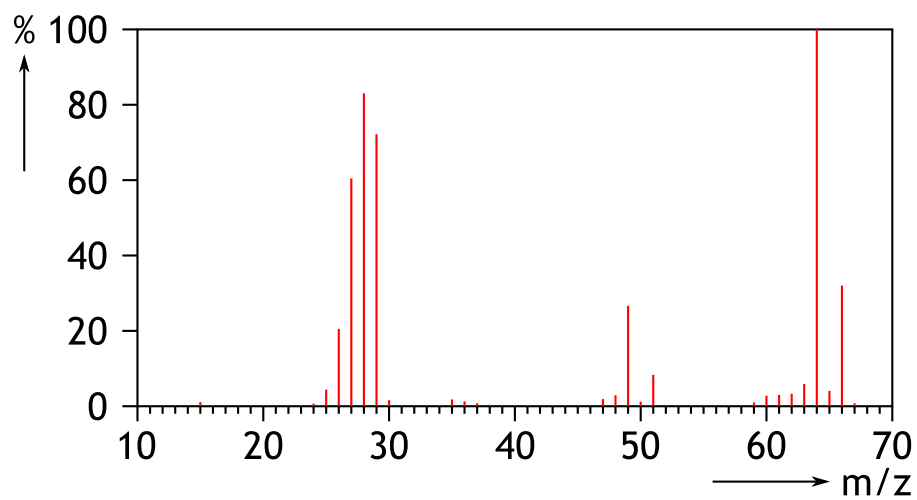
Opdracht 8

In het massaspectrum van een halogeenaalkaan blijken de pieken M en $M+2$ voor te komen waarbij de intensiteiten zich verhouden als 3 : 1.

Ga met behulp van Binas tabel 25 na wat het halogeen is.

Opdracht 9

Het volgende massaspectrum, figuur 8, is van chloorethaan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.



Figuur 8 Massaspectrum van chloorethaan

- Geef de ionisatievergelijking
- Verklaar de pieken bij 64u en 66u.

Hoofdstuk 7

Welk fragment?

Tot nu toe zijn we bij het interpreteren van een massaspectrum steeds uitgegaan van de massa van de ontstane fragmenten met daarbij de vraag: wat zou dit fragment kunnen zijn. Figuur 5 geeft onder andere een mogelijk antwoord op deze vraag. Een andere methode die vaak heel goed werkt is de volgende.

Ga uit van de M piek en ga na hoe de andere pieken ontstaan kunnen zijn. De vraag is dan: welke fragmenten kunnen ontstaan zijn door verbreken van bindingen?

Enkele voorbeelden:

Piek	Wijst op afsplitsing van
M - 1	H
M - 15	CH ₃
M - 17	OH
M - 29	C ₂ H ₅ of CHO
M - 31	CH ₂ OH
M - 35	Cl
M - 45	COOH

Figuur 8 Voorbeelden van afgesplitste fragmenten

Opdracht 10

Welke pieken in een massaspectrum zeggen het meeste over een stof: de pieken van fragmenten met een hoge of juist met een lage massa?

Opdracht 11

De stoffen propanon (aceton), propanal, en 2-propeen-1-ol (allylalcohol) hebben dezelfde molecuulmassa, maar een verschillend massaspectrum.

Van ieder zie je op de volgende pagina een afbeelding (figuren 9A, B en C).

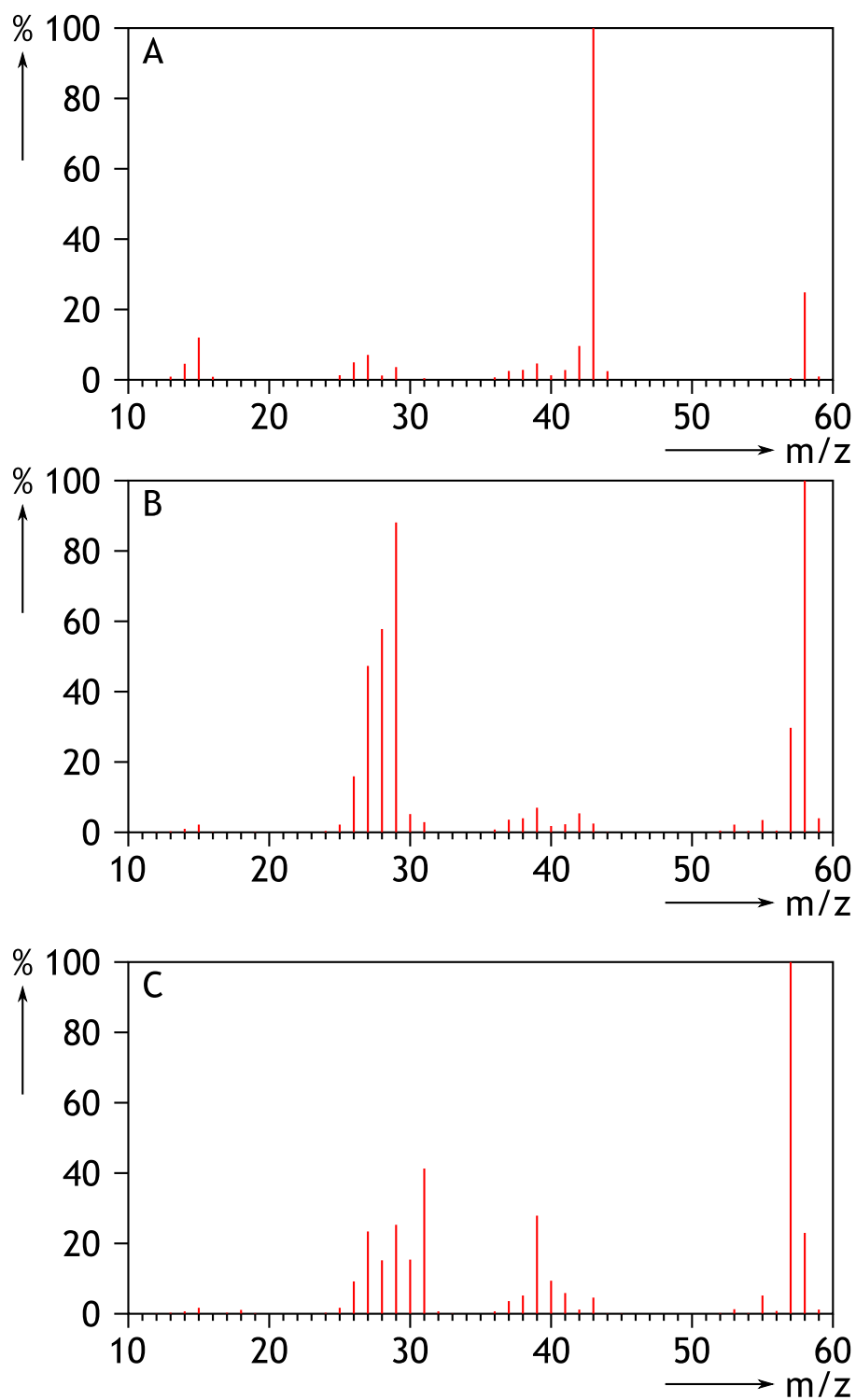
Ga na welk massaspectrum bij welke stof hoort. Laat zien hoe je aan het antwoord komt.

Opdracht 12

Bij de massaspectra van primaire, secundaire en tertiaire alcoholen vallen een aantal zaken op. Primaire alcoholen vertonen een duidelijke piek bij 31u. Secundaire alcoholen geven over het algemeen duidelijke pieken bij 45u, 59u 73u en zo verder. Tertiaire alcoholen geven duidelijke pieken bij 59u, 73u, 87u enz.

- Geef het eenvoudigste voorbeeld van een primair, secundair en tertiair alcohol.
- Geef een verklaring voor de drie bovengenoemde waarnemingen en geef daarbij mogelijke structuren van de genoemde fragmenten.

Massaspectra bij opgave 11:



Figuur 9 Drie spectra, allen C_3H_6O

Hoofdstuk 8

Toepassingen

Je hebt nu gezien dat iedere stof zijn eigen specifieke massaspectrum heeft. Dat komt goed van pas bij het herkennen van stoffen. En omdat er voor het bepalen van een massaspectrum maar heel weinig stof nodig is, kun je met behulp van de massaspectrometer al hele kleine hoeveelheden stof opsporen. Dat is bijvoorbeeld belangrijk in het forensisch onderzoek, sporenonderzoek, na een misdaad.

Hele kleine hoeveelheden drugs kunnen aangetoond worden. Of een vezel, achtergelaten op de plaats van het misdrijf kan m.b.v. massaspectrometrie vergeleken worden met een vezel van de kleding van de verdachte.

De Viking, het ruimtevoertuig naar Mars, had een massaspectrometer gecombineerd met een gaschromatograaf aan boord. Dit analyseerde de atmosfeer en de bodem van Mars. De atmosfeer van Mars bestaat voor 95% uit CGL 2,5% N₁, 1,5% Ar en 1% andere gassen. De bodem blijkt veel chloor en zwavel te bevatten.

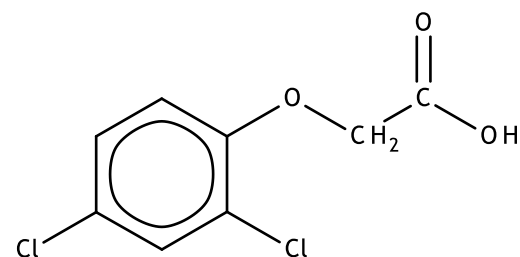
Het is mogelijk te bepalen uit welke olievindplaats olie afkomstig is. Dat kan handig zijn als uitgezocht moet worden welke olietanker illegaal olie geloosd heeft op zee.

Ook speelt massaspectrometrie een rol bij milieuonderzoek. Na een plotselinge grote vissterfte kun je bijvoorbeeld tamelijk makkelijk vaststellen welk gif in het water terecht is gekomen en daarop je maatregelen nemen.

Opdracht 13

Een veel gebruikt verdelgingsmiddel tegen onkruid is het herbicide 2,4-dichloorfenoxyethaanzuur, beter bekend onder de handelsnaam 2,4-D.

Het gebeurt regelmatig dat 2,4-D na een regenbui onbedoeld in de sloot terecht komt. Deze verontreiniging is eenvoudig met behulp van massaspectrometrie op te sporen. Er zijn dan pieken bij 162, 175 en 220 u, met nevenpieken bij 164, 177 en 222 u.



Figuur 10 2,4-dichloorfenoxyethaanzuur

Verklaar het voorkomen van deze pieken.

Tip: Houd rekening met de mogelijkheid van “verhuizing” van een H-atoom;

Gebruik het Cl-isotoop met massa 35 voor de berekening van M;

Gebruik structuurformules.

Hoofdstuk 9

Tenslotte

Nu je aan het eind gekomen bent van dit boekje is het de moeite waard alles nog eens op een rijtje te zetten. Doe dit aan de hand van de volgende opdrachten.

Opdracht 14

Kijk om te beginnen nog eens naar de beide lijsten die je gemaakt hebt met *trefwoorden* en met het *nut* van massaspectrometrie. Ben je er tevreden over: misschien te kort, te lang, te uitgebreid? Wat zou je een volgende keer anders doen? De volgende woorden zouden op je trefwoordenlijst kunnen staan, maar maak je geen zorgen om kleine verschillen.

Afbuiging in magnetisch veld	M+1 piek
Detector	Magnetisch veld
Elektrisch veld	Massa's van fragmenten
Elektronenbombardement	Massaspectrometer
Elektronenkanon	Massaspectrum
Fragmentatie	Milieuonderzoek
Fragmenten	Monsterinlaat
Ionisatie	(Relatieve) intensiteit
Ionisatiekamer	Vacuüm
Isotopen	Verbreken van bindingen
M plek	Verhuizing van een deeltje

Hoofdstuk 10

Oefenmateriaal

Opgave 15

- a. Schrijf alle mogelijke structuurisomeren op van C_4H_8O . Laat ringverbindingen buiten beschouwing.

Uit onderzoek blijkt dat er een $C=O$ groep in het molecuul aanwezig is.

- b. Welke structuurisomeren blijven over?

Uit experimenten met een massaspectrometer zijn de gegevens gerold die vermeld staan in onderstaande tabel.

- c. Teken het bijbehorende massaspectrum.

Massa (u)	Intensiteit	Massa (u)	Intensiteit
27	59	43	79
28	15	44	100
29	54	57	29
39	23	72	73
41	60	73	3,3
42	12	74	0,2

De pieken bij $M = 73$ en $M = 74$ duiden op de aanwezigheid van de isotoop ^{13}C .

- d. Geef bij elke piek aan welk mogelijke fragmenten erbij zouden kunnen horen.
e. Schrijf nu een mogelijke structuur op van het molecuul C_4H_8O .

Opgave 16

Een verbinding waarvan de gegevens zijn weergegeven in de bijgevoegde tabel, is opgebouwd uit drie elementen. Een van deze elementen is fluor.

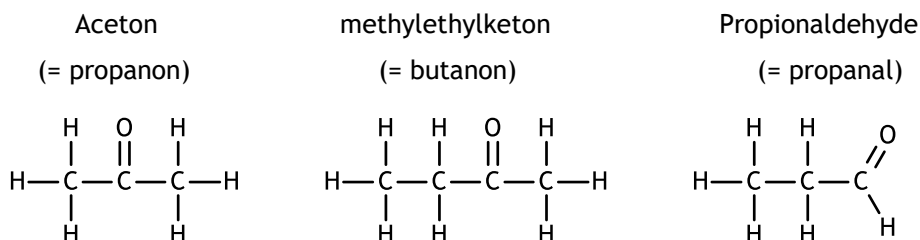
- a. Stel voor deze verbinding een structuur voor.
b. Geef voor iedere piek aan welk fragment erbij zou kunnen behoren.

Massa (u)	Intensiteit	Massa (u)	Intensiteit
14	17,2	32	9,4
15	100,0	33	89,5
19	2,0	34	95,4
31	10,4	35	1,1

Opgave 17

Zowel het massaspectrum van butanon als van propanal vertoont een sterke piek bij een massa van 57 u.

In het massaspectrum van propanon ontbreekt deze, maar hier is een sterke plek te zien bij een massa van 43 u.



- Welke ionen (fragmenten) zijn verantwoordelijk voor de genoemde pieken?
- Welke (atoom)binding wordt blijkbaar, gezien de hoge intensiteiten van de genoemde pieken, gemakkelijk verbroken?

Opgave 18

Er bestaan drie isomeren met de molecuulformule $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, waarin een $\text{C}=\text{O}$ groep aanwezig is. .

- Geef de structuurformules van deze isomeren.

Leonie heeft een voorraadpot met een van deze isomeren. Met behulp van een massaspectrometer kan ze er achter komen welke isomeer ze in handen heeft.

- Geef de ionisatie van $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ in molecuulformules weer.

Van stoffen met een $\text{C}=\text{O}$ groep is bekend, dat bij de fragmentatie van het molecuulion als eerste een binding naast de $\text{C}=\text{O}$ groep wordt verbroken. De $\text{C}=\text{O}$ groep bevat dan de positieve lading.

- Teken van een van de isomeren, die je bij a hebt gegeven de mogelijke brokstukken, die je dan krijgt.
- Geef ook de massa van ieder brokstuk, dat je bij c hebt opgegeven.

Het massaspectrum van de stof van Leonie heeft de volgende pieken.

Massa (u)	Intensiteit	Massa (u)	Intensiteit
15	25	43	100
27	15	57	8
28	17	72	14,5
29	27	73	0,66

De piek bij een massa van 73 u duidt erop, dat in de moleculen van de stof isotopen ^{13}C aanwezig zijn.

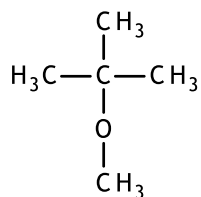
e. Leg dit uit.

Op grond van het massaspectrum trekt Leonie de conclusie dat de stof die zij in handen heeft butanon moet zijn.

f. Op grond waarvan kan Leonie die conclusie trekken?

Opgave 19

In autobenzine zijn zo'n 200 verschillende stoffen aanwezig, waaronder toluene en een stof die met MTBE wordt aangeduid. De structuurformule van MTBE is:

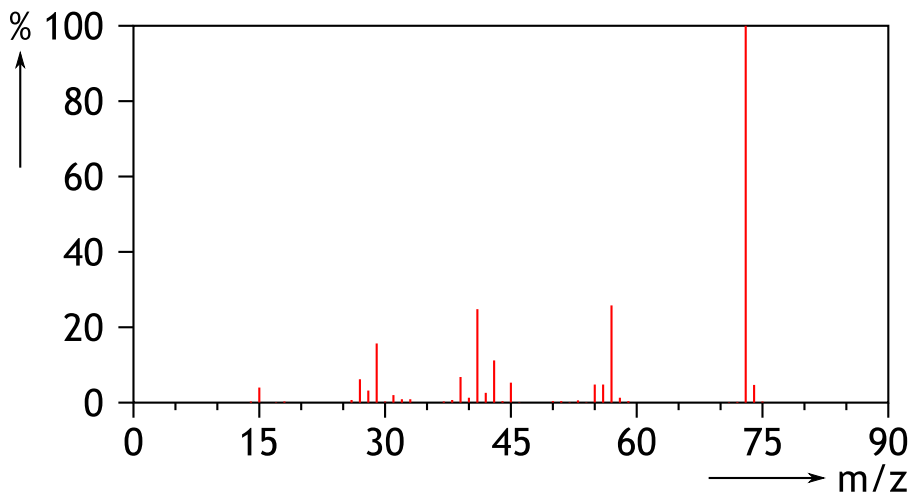


MTBE wordt aan benzine toegevoegd omdat deze stof zorgt voor een betere verbranding van de benzine in automotoren. In de motor verbrandt MTBE zelf ook.

a. Geef de reactievergelijking, in molecuulformules, voor de volledige verbranding van MTBE.

Het massaspectrum van MTBE is afgebeeld in onderstaande figuur.

b. Geef de structuurformule van een ionsoort die de piek bij $m/z = 73$ kan veroorzaken.



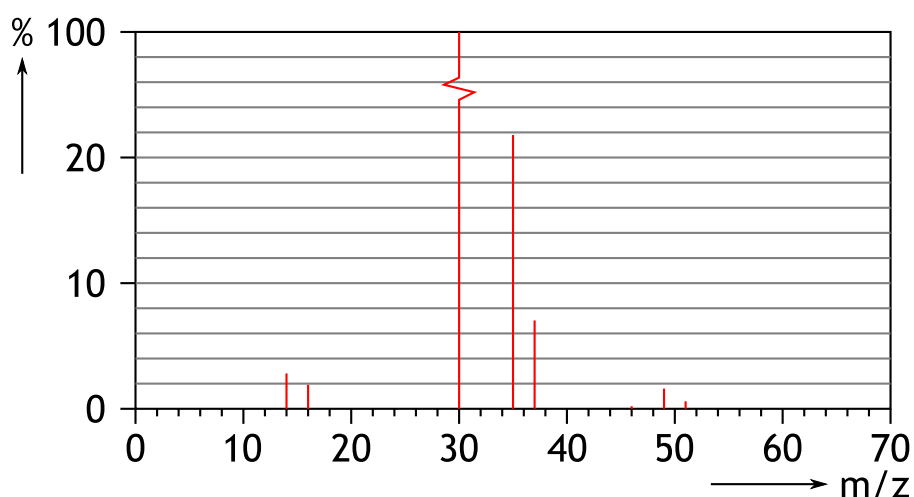
Opgave 20

De formule van nitrosylchloride wordt meestal geschreven als NOCl. Dat hoeft echter niet te betekenen dat dit daadwerkelijk de volgorde van de atomen in het molecuul weergeeft. Er van uitgaande dat een nitrosylmolecuul niet cyclisch is, zijn er in principe drie mogelijkheden voor de volgorde van de atomen in het molecuul: NOCl, ONCl of NClO.

Met behulp van massaspectroscopie is na te gaan welke van deze drie mogelijkheden de juiste is.

In onderstaande figuur is het massaspectrum van nitrosylchloride weergegeven. Bij het opnemen van dit spectrum was de massaspectrometer zo afgesteld dat de uiterst kleine piekjes die veroorzaakt worden door ionen waarin de isotopen N-15, O-17 en O-18 voorkomen, niet worden weergegeven. Voor de ionen die zijn ontstaan uit moleculen nitrosylchloride hoeft dus uitsluitend rekening te worden gehouden met de isotopen N-14, O-16, Cl-35 en Cl-37.

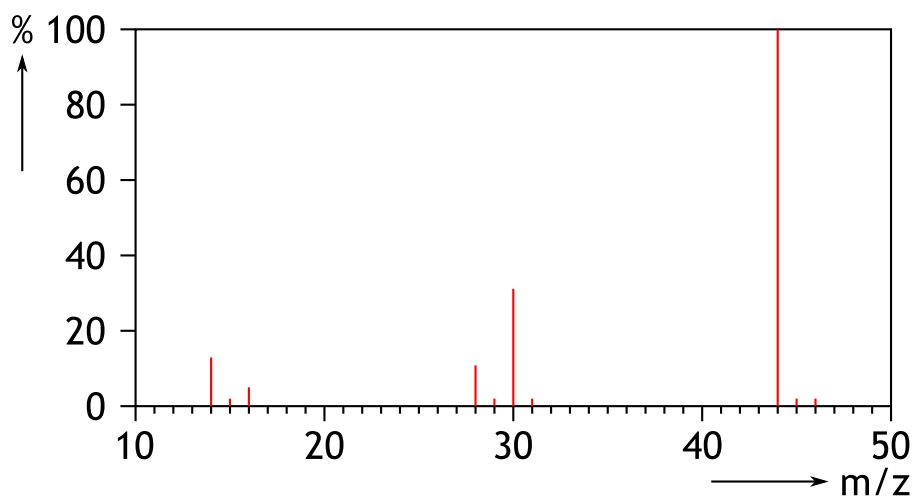
De hoogste piek in het massaspectrum van nitrosylchloride is in onderstaande figuur gedeeltelijk weergegeven.



- Geef de formule van de ionsoort die de piek bij $m/z = 30$ in het massaspectrum veroorzaakt.
- Leid met behulp van het massaspectrum af welke van de drie genoemde mogelijkheden voor de volgorde van de atomen in een nitrosylchloridemolecuul de juiste is.

Opgave 21

Eén van de stoffen die bijdragen tot het broeikaseffect is distikstofmonoxide (N_2O). Het massaspectrum van distikstofmonoxide is hieronder weergegeven.



De piek bij $m/z = 30$ en de veel kleinere piek bij $m/z = 31$ worden beide veroorzaakt door ionen NO^+ . Er bestaan verschillende soorten ionen NO^+ . Dit komt doordat er zowel van zuurstof als van stikstof in de natuur meer dan één isotoop voorkomt. Met behulp van Binas-tabel 25 kan worden nagegaan welke ionsoorten NO^+ het piekje bij $m/z = 31$ veroorzaken.

- a. Geef van alle ionsoorten NO^+ die het piekje bij $m/z = 31$ veroorzaken, aan welke combinatie van zuurstof- en stikstofisotopen erin aanwezig is.

Een molecuul distikstofmonoxide is lineair. Voor de volgorde van de drie atomen in een molecuul distikstofmonoxide kunnen twee mogelijkheden worden bedacht: NNO en NON . Met behulp van bovenstaand massaspectrum kan uitsluitend worden verkregen welke van beide mogelijkheden de juiste is.

- b. Leg aan de hand van bovenstaand massaspectrum uit of de volgorde van de atomen in een distikstofmonoxide molecuul NNO dan wel NON is.

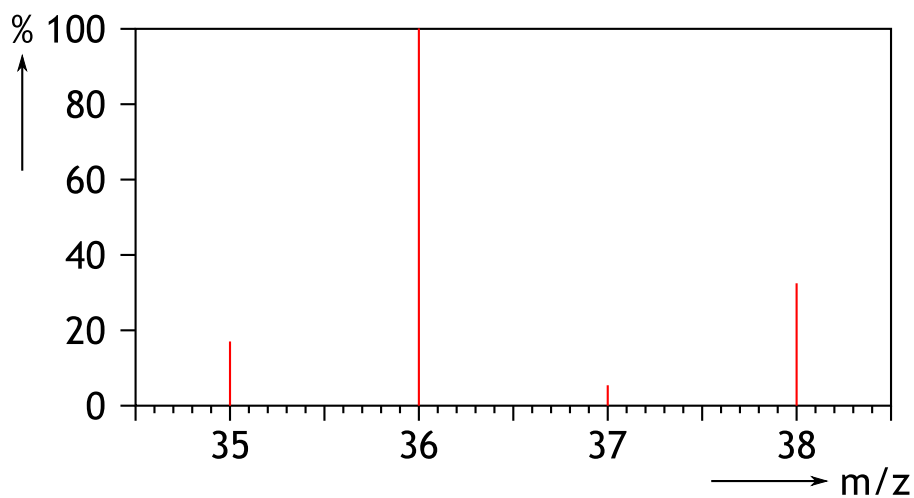
Opgave 22

Leid een structuur af voor de verbinding met het volgende massaspectrum. Geef de mogelijke fragmenten aan bij elke piek.

Massa (u)	Intensiteit	Massa (u)	Intensiteit
12	2,6	15	85,6
13	8,6	16	100
14	17,1	17	1,15

Opgave 23

Je ziet een afbeelding van het massaspectrum van HCl. De piek bij een massa van 36 u correspondeert met het ion $(\text{H}-^{35}\text{Cl})^+$.



- Welk deeltje is verantwoordelijk voor de piek bij een massa van 38 u?
- Welke deeltjes zijn verantwoordelijk voor de twee andere pieken bij 35 u en 37 u?
- Leg uit welk verband bestaat tussen de relatieve intensiteiten van de pieken bij een massa van 35 u en 38 u?

Hoofdstuk 11

Antwoorden

Opdracht 1

Zie opgave 14 op pagina 17.

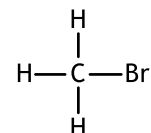
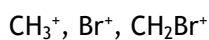
Opdracht 3

- a. Door de structuur van broommethaan te bekijken, kun je voorspellen welke fragmenten er zullen ontstaan.

Alleen ionisatie geeft;



Eén binding verbroken geeft:

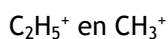
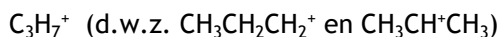


Bij voldoende energie van de bombarderende elektronen zullen er meer bindingen breken met als resultaat: CHBr^+ , CH_2^+ , etc als resultaat.

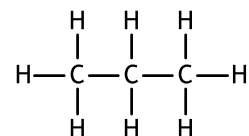
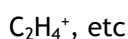
Natuurlijk zal er ook H^+ ontstaan, maar dit is zo vanzelfsprekend dat het meestal geen aandacht krijgt.

- b. Bij alleen ionisatie van propaan: C_3H_8^+

Eén binding verbroken:



Bij voldoende energie:



Opgave 4

Een molecuul is een neutraal deeltje, de fragmenten zijn geladen.

Opgave 5

- a. ^{204}Pb : 1 mm ^{207}Pb : 22 mm

^{206}Pb : 23 mm ^{208}Pb : 50 mm

- b. Totaal: 96 mm

- c. ^{204}Pb : $\frac{1}{96} \times 100\% = 1,0\%$ ^{207}Pb : $\frac{22}{96} \times 100\% = 22,9\%$

^{206}Pb : $\frac{23}{96} \times 100\% = 24,0\%$ ^{208}Pb : $\frac{50}{96} \times 100\% = 52,1\%$

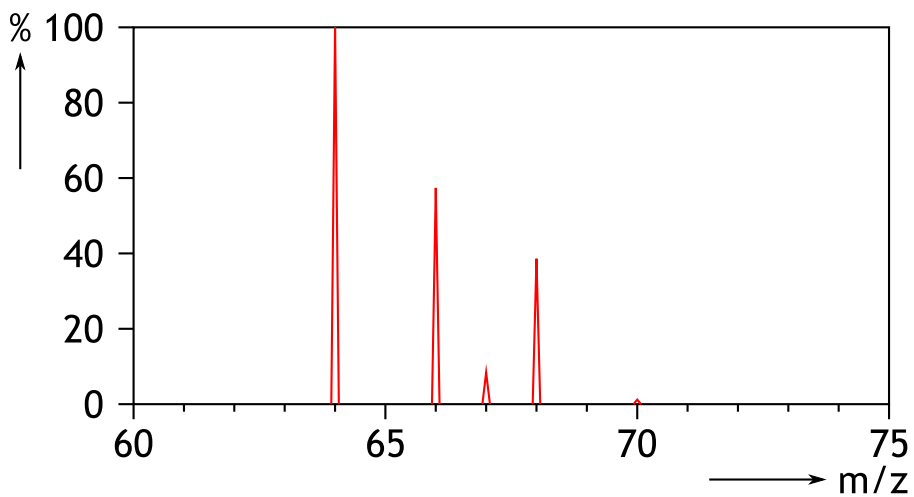
Dit komt aardig overeen met Binas 25

- d. Gemiddeldeatoommassa: $0,01 \cdot 204 + 0,240 \cdot 206 + 0,229 \cdot 207 + 0,521 \cdot 208 = 207,3$

Dit komt aardig overeen met Binas 40A

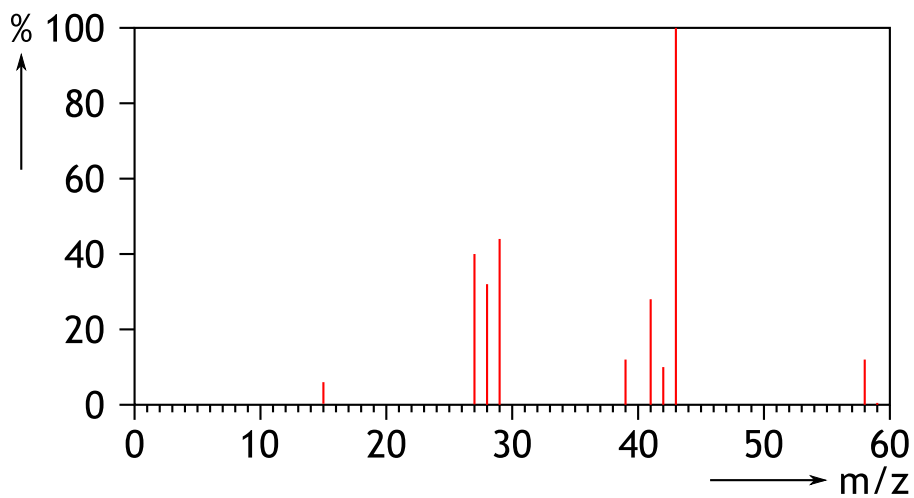
Opgave 6

De maximale hoogte stel je op 100%. In onderstaand voorbeeld is dat 5 cm. De piek overeenkomstig met de meest voorkomende zinkisotoop moet deze maximale lengte krijgen. De anderen in verhouding. Onderstaande figuur is een voorbeeld van een goed antwoord.



Opgave 7

a. Het getekende massaspectrum:



b. Bijbehorende fragmenten:

Massa (u)	Relatieve intensiteit	Fragmenten
15	6	CH ₃ ⁺
27	40	C ₂ H ₃ ⁺
28	32	C ₂ H ₄ ⁺
29	44	C ₂ H ₅ ⁺
39	12	C ₃ H ₃ ⁺
41	28	C ₃ H ₅ ⁺
42	10	C ₃ H ₆ ⁺
43	100	C ₃ H ₇ ⁺
58	12	C ₄ H ₁₀ ⁺
59	0,5	C ₄ H ₁₀ ⁺ (met ¹³ C)

c. $\frac{0,5 \cdot 100}{12} = 4,2$, dus dit komt overeen met 4 koolstofatomen.

d. $\frac{M}{M+1} = \frac{100}{n \cdot 1,1}$

Opgave 8

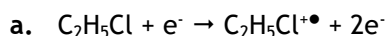
Het gaat om een halogeenalkaan, dus een verbinding met algemene formule C_nH_{2n+1}X, waarbij X = F, Cl, Br of I.

Er zijn pieken bij M en M+2, dus van het halogeenatoom komen twee isotopen voor die in massa 2u verschillen. Volgens tabel 25 van Binas kan dit alleen Cl of Br zijn. De verhouding waarin die isotopen volgens tabel 25 voorkomen is:

- ³⁵Cl : ³⁷Cl = 75,78 : 24,22
- ⁷⁹Br : ⁸¹Br = 50,7 : 49,3.

Het is duidelijk dat het om een chlooralkaan gaat (verhouding 3:1).

Opgave 9



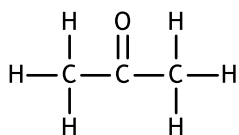
b. Ze verschillen 2u en in de verhouding 3 : 1. Dit komt door de chloorisotopen.

Opgave 10

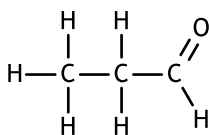
De pieken met de hoogste massa zeggen het meest over de structuur. Want bij fragmenten met hoge massa is nog een groot gedeelte van de structuur van het oorspronkelijke molecuul intact.

Opgave 11

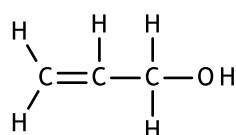
Het gaat om de volgende stoffen met $M = 58$ u:



Propanon



Propanal



prop-2-een-1-ol

Massaspectrum A vertoont een zeer duidelijke piek bij 43 u, dat wil zeggen $M - 15$. Dit wijst op afsplitsing van CH_3 . Alle andere pieken zijn erg klein, dus CH_3 -afsplitsing komt het meeste voor en (vrijwel) niets anders. Dit wijst op propanon.

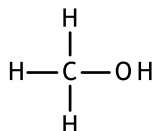
Massaspectrum B vertoont een duidelijk gebied met pieken bij $M - 29$. Dit wijst op de afsplitsing van een C_2H_5 - en/of de CHO -groep, die immers beiden een massa 29 u hebben.

Conclusie: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CHO}$, dus propanal.

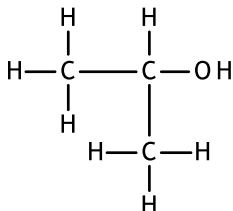
Massaspectrum C vertoont een duidelijke piek bij $M - 17$. Dit wijst op de afsplitsing van OH . Conclusie: $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$, prop-2-een-1-ol.

Opgave 12

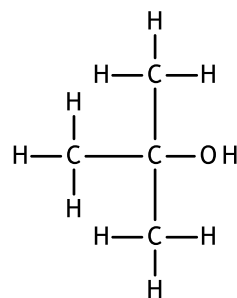
a. Primair:



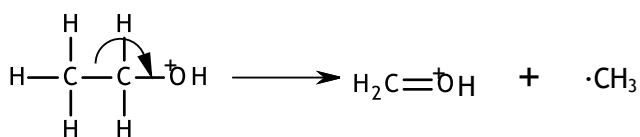
Secundair:



Tertiair:



b. Primair:



Secundair:

Opgave 13

2,4-D heeft als vereenvoudigde structuur: $\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

De molecuulformule is $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2$.

De molecuulmassa is gelijk aan: $M = 8 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 3 \cdot 16 + 2 \cdot 35 = 220$ u (uitgaande van ^{35}Cl).

De piek bij 175 u hoort bij $M - 45$ en dit komt prima overeen met afsplitsing van COOH . Dit klopt dus. Vervolgens komt er een piek bij 162 u ($M - 58$), dit is 13 u minder dan 175 u. Je verwacht een piek bij 161 u (14 u minder dan 175 u) want dit zou mooi overeenkomen met afsplitsing van CH_2 . Kennelijk is dit niet het geval. De verklaring is dat er een H-atoom verhuist van deze CH_2 -groep naar het O-atoom er naast. De piek bij 162 u komt overeen met: $\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{OH}^+$.

De pieken bij 164 u, 177 u en 222 u laten zich eenvoudig verklaren als pieken t.g.v. het gelijktijdig voorkomen van de isotopen ^{35}Cl en ^{37}Cl in het molecuul.

Opm. Doordat er twee Cl-atomen aanwezig zijn komen er ook nog piekjes voor bij 166 u, 179 u en 224 u, maar die zijn veel en veel kleiner.

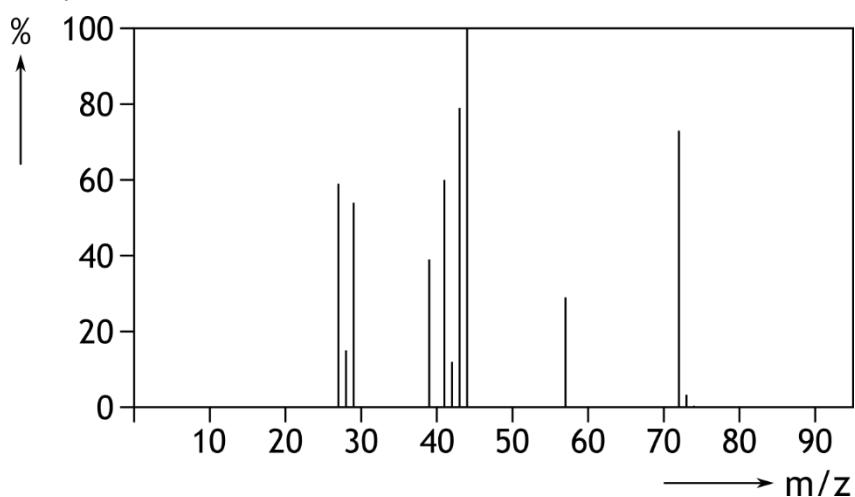
Opgave 15

a. Het zijn er een boel. Bijvoorbeeld:

Butanal, methylbutanal, butanon, but-3-een-1-ol, but-3-een-2-ol, but-1-een-2-ol, but-2-een-1-ol, but-2-een-2-ol, but-1-een-1-ol, 2-methylprop-2-een-1-ol, 2-methyl-prop-1-een-1-ol, 3-methoxypropeen, 2-methoxypropeen, ethoxyetheen, 1-methoxypropeen

b. Butanal, methylbutanal, butanon

c. MS-spectrum:



d. Mogelijke fragmenten:

Massa (u)	Fragment	Massa (u)	Fragment
27	$C_2H_3^+$	43	$C_3H_7^+$ of CH_3CO^+
28	$C_2H_4^+$	44	CH_2CHOH^+
29	$C_2H_5^+$	57	$C_3H_5O^+$
39	$C_3H_3^+$	72	$C_4H_8O^+$
41	$C_3H_5^+$	73	isotoop
42	$C_3H_6^+$	74	isotoop

e. Het gaat hier om het spectrum van butanal, hoewel de pieken ook goed passen bij methylpropanal.

Opgave 16

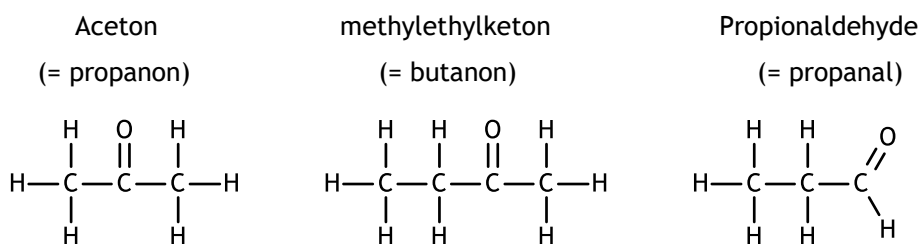
- a. De piek bij $m/z = 15$ duidt op een CH_3 -groep. Het gaat hier om fluormethaan met een massa van 34 u.
- b. Mogelijke fragmenten:

Massa (u)	Intensiteit	Massa (u)	Intensiteit
14	CH_2^+	32	CHF^+
15	CH_3^+	33	CH_2F^+
19	F^+	34	CH_3F^+
31	CF^+	35	$^{13}\text{CH}_3\text{F}$

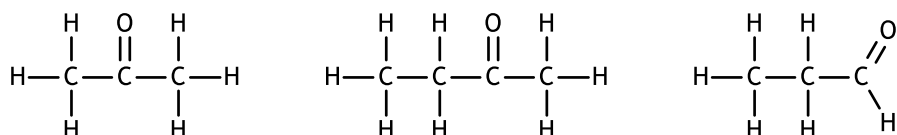
Opgave 17

Zowel het massaspectrum van butanon als van propanal vertoont een sterke piek bij een massa van 57 u.

In het massaspectrum van propanon ontbreekt deze, maar hier is een sterke plek te zien bij een massa van 43 u.



- a. Mogelijke fragmenten bij deze stoffen:



57 u

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$

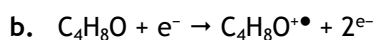
43 u

CH_3CO^+ (dit kan op twee manieren ontstaan dus vandaar een hoge intensiteit).

- b. De C-C binding naast de oxo-groep ($\text{C}=\text{O}$)

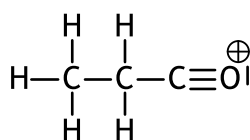
Opgave 18

a. Butanal, methylpropanal en butanon

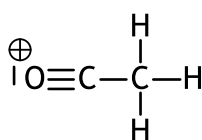


Van stoffen met een C=O groep is bekend, dat bij de fragmentatie van het molecuulion als eerste een binding naast de C=O groep wordt verbroken. De C=O groep bevat dan de positieve lading.

c. Uit butanon:

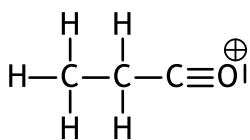


57 u

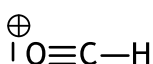


43 u

Uit methylpropanal:

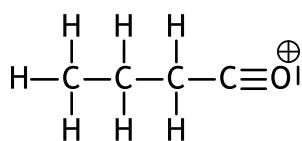


57 u

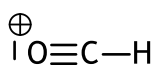


29 u

Uit butanal:



57 u



29 u

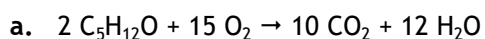
d. Zie antwoord bij opg c.

e. Als je uitgaat van ^{12}C -atomen, kom je uit op: $4 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 72$ u

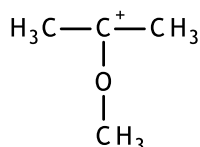
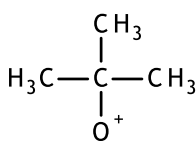
Eén u meer (73 u) duidt op een ^{13}C -atoom, waardoor de massa met één u toeneemt.

f. Volgens de tekst breekt de binding naast C=O het meest. Alleen bij butanon kan dat een piek opleveren bij 43 u, wat in het spectrum een piek heeft gegeven van 100% (zie tabel)

Opgave 19



b. Voorbeelden van juiste antwoorden zijn (vergeet de pluslading niet!):



Opgave 20

- a. NO^+
- b. Een juiste uitleg leidt tot de conclusie dat de volgorde ONCl is:
- er is geen piek bij $m/z = 53$ (van OCl^+ , met Cl-37)
- of
- uit de piek bij $m/z = 30$ blijkt dat het N atoom gebonden moet zijn aan het O atoom
 - uit de piek bij $m/z = 49$ blijkt dat het N atoom gebonden moet zijn aan het Cl atoom
- of
- uit de piek bij $m/z = 49$ blijkt dat het N atoom gebonden moet zijn aan het Cl atoom
 - de intensiteiten van de pieken bij $m/z = 49$ en $m/z = 51$ verhouden zich als 3 : 1 (dus kan de piek bij $m/z = 51$ niet veroorzaakt zijn door OCl^+ met Cl-35)

Opgave 21

- a. De atoomkernen moeten tezamen 31 kerndeeltjes bevatten en beide in de natuur voorkomen:
 ^{16}O met ^{15}N
 ^{17}O met ^{14}N
- b. In het massaspectrum komt een piek bij $m/z = 28$ voor. Dat kunnen alleen twee gebonden N-atomen zijn. Deze atomen zitten dus naast elkaar in het NO_2 -molecuul. De volgorde van de atomen is dus NNO.

Opgave 22

- a. $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$
- b. $^{35}\text{Cl}^+$ en $^{37}\text{Cl}^+$
- c. $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$: $M = 36$
 $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$: $M = 38$

De verhouding van de relatieve intensiteiten moeten overeenkomen met de verhoudingen van percentages waarin de ^{35}Cl en ^{37}Cl -isotopen (in de natuur) voorkomen.

Controle: relatieve intensiteiten: $53 \text{ mm} : 18 \text{ mm} \approx 2,9 : 1$
Binas-tabel 25: $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl}$ is $75,78 : 24,22 \approx 3,1 : 1$ } Dit klopt