

Základní pravidla pro interpretaci hmotnostních spekter

1. Na ose y hmotnostního spektra je zaznamenáván vznikající iontový proud nebo je proveden přepočet na procenta intenzity základního (nejintenzivnějšího) iontu spektra. Na ose x bývá škála v jednotkách m/z , kde m je hmotnost iontu a z je počet elementárních nábojů.
(Při použití mnoha ionizačních technik vznikají ionty s jedním elementárním nábojem, a proto se často škála označuje pouze v jednotkách hmotnosti, což není správné v případě vzniku vícenásobně nabitých iontů.)
2. Podoba (charakter, tvar) naměřeného spektra významně závisí na způsobu ionizace. Vždy je tedy nutno uváděno, jakým způsobem a za jakých podmínek byla molekula ionizována. Například v případě elektronové ionizace (EI) je nejvyšším iontem spektra (iontem s největší hmotností) molekulární ionradikál M^+ , v případě chemické ionizace (CI) často ion $[M+H]^+$, při použití elektrospreje (ES nebo ESI) je typický ion $[M+H]^+$ resp. $[M+Na]^+$. Existuje celá řada dalších ionizačních technik a v řadě případů vznikají také negativně nabitě ionty. Nicméně v úvodním kurzu se budeme věnovat především interpretaci pozitivních spekter získaných elektronovou ionizací.
3. Při elektronové ionizaci vzniká molekulární ionradikál M^+ . Všechny ostatní ionty vznikají fragmentací tohoto iontu. Ion s nejvyšší hmotností nalezený v EI spektru však nemusí být vždy iontem molekulárním. Je-li molekula málo stabilní (je-li dodaná excitační energie příliš vysoká), nemusí být molekulární ion ve spektru vůbec přítomen. Molekulární ion může odštěpovat radikál $R\cdot$ (za vzniku pravého iontu F^+) nebo eliminovat malou neutrální molekulu (jako HX apod.) při zachování ionradikálu F^+ . Další fragmentové ionty vznikají následnou fragmentací těchto primárních iontů za vzniku tzv. fragmentových řad.
4. Způsob fragmentace molekuly závisí na lokalizaci náboje (místě, kde chybí elektron). Ten se lokalizuje energeticky nejvýhodnějším způsobem. U souboru více stejných molekul může v jednotlivých molekulách nastat lokalizace náboje na různých místech, a podle toho může vznikat několik konkurenčních fragmentačních řad. Vysvětlením vzniku všech nebo alespoň většiny fragmentových iontů je pak možno vytvořit fragmentační mechanismus, který vede k objasnění struktury studované molekuly. Ve spektru čisté látky (bez příměsí nečistot, pozadí kolony, pozadí přístroje atd.) nemohou existovat žádné ionty, které by nebylo možno vysvětlit nebo u kterých by došlo k nějakému posunu na škále hmotností (byť o jedinou hmotnostní jednotku).
5. Hmotnosti odštěpovaných částic musí být "rozumné", tj. musí odpovídat reálným radikálům (jako $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H_5$, $\cdot F$, $\cdot Cl$, aj. - tj. 15, 29, 19, 35 aj.) nebo molekulám (H_2O , HCl , C_nH_{2n} aj. - tj. 18, 36, 28 aj.). Naprosto nepřijatelné je odštěpování fragmentů o hmotnosti m/z 3 – 13, 21 – 25 a dalších fragmentů o hmotnosti neodpovídající žádnému rozumnému elementárnímu složení. Takové rozdíly v hmotnosti sousedních iontů svědčí o tom, že ionty nepatří do stejné fragmentační řady. Např. rozdíl 3 mezi hmotností sousedních iontů odpovídá paralelnímu odštěpení vody (18) a metylu (15) z iontu o vyšší hmotnosti.

6. Existuje několik základních fragmentací, které jsou typické pro určité skupiny sloučenin, avšak nemusí vždy docházet k jejich uplatnění (přímé štěpení σ vazby, α -štěpení, McLaffertyho přesmyk). Často stačí malá strukturní změna, aby úplně znemožnila daný mechanismus fragmentace nebo aby se stal zcela minoritním a téměř zanikal ve spektru proti intenzivnímu konkurenčnímu mechanismu.
7. V hmotnostním spektru je samostatně zaznamenáván každý dopadající ion. Proto v případě existence přirozených izotopů prvků obsažených v molekule je daný ion přítomen na několika hmotnostech v závislosti na hmotnosti izotopů. Charakteristická je přítomnost ^{13}C (1,1%) vedle ^{12}C (lze použít pro odhad počtu uhlíků v molekule), ^{37}Cl (~33%) vedle ^{35}Cl , ^{81}Br (~50%) vedle ^{79}Br a dalších. Tvaru tzv. molekulárních klastrů lze použít pro určení počtu sledovaných atomů v molekule, protože zastoupení izotopů je v přírodě při námi používané přesnosti měření konstantní. Nepatrné rozdíly v zastoupení izotopů (dané geologickým stářím a některými dalšími aspekty) je tak malé, že – má-li být zjištěno – vyžaduje jiné přístrojové vybavení, než je obvyklé.
8. Dalším důležitým ukazatelem pro hodnocení spektra je použití **dusíkového pravidla**. Toto pravidlo vychází z toho, že atom dusíku má sudou hmotnost, ale je trojvazný, zatímco všechny ostatní atomy běžné v organických molekulách mají buď sudou hmotnost a sudý počet vazeb (C, O, S) nebo lichou hmotnost a lichý počet vazeb (H, F, Cl, Br). To způsobuje, že molekuly s lichým počtem atomů dusíku (1, 3, 5...) mají lichou hmotnost (a vznikají z nich převážně sudé ionty), zatímco molekuly se sudým počtem dusíkových atomů nebo bez dusíku (0, 2, 4...) mají sudou hmotnost (a vznikají z nich převážně liché ionty).
9. Charakteristická je také přítomnost některých iontů z nízké oblasti spektra. Tak vedle typických nasycených uhlovodíkových iontů 15, 29, 43, 57 atd. jsou ionty 27, 41, 55, atd. odpovídající nenasycenému řetězci nebo cyklické struktuře, ionty 31, 45 atd. typické pro přítomnost kyslíku, 30, 44 atd. typické pro aminy i další dusíkaté látky.
10. Pro informaci o charakteru molekuly lze využít **čísla nenasyčenosti**, které bylo uvedeno již při interpretaci NMR spekter. Toto číslo vychází ze znalosti elementárního složení molekulárního iontu, které je možno získat při přesném a správném měření hmotnosti iontu na 4 desetinná místa. Takový údaj neposkytují běžné hmotnostní spektrometry s nízkým rozlišením (jednofokusační přístroje), ale pouze tzv. dvoufokusační spektrometry s vysokým rozlišením. Číslo nenasyčenosti pak udává počet násobných vazeb nebo kruhů a vychází z předpokladu čtyřvaznosti uhlíku, trojvaznosti dusíku, dvojvaznosti kyslíku a síry a jednovaznosti vodíku a halogenů. Vypočítá se podle vzorce

$$U.N. = a - b/2 + c/2 + 1$$

kde je a.....počet atomů uhlíku v molekule

b.....počet atomů vodíku a halogenů

c.....počet atomů dusíku

počet dvojnásobných atomů (O,S...) se ve výpočtu neprojevuje.

Je řada dalších charakteristických iontů, štěpení a přesmyků, ale ty nelze zahrnout do prvního informačního seznámení s hmotnostními spektry.