

ESPECTROMETRIA DE MASAS

INTRODUCCION

La espectrometría de masas, es una técnica de análisis cualitativo, de amplia utilización para la determinación de estructuras orgánicas, por si sola o en combinación con otras técnicas de espectrofotometría.

Ante todo, ha de hacerse notar que la espectrometría de masas, tiene muy poco en comun con las técnicas clásicas de espectrofotometría, ya que, en sentido estricto, no es propiamente un metodo espectroscópico (desde el punto de vista clásico, un espectro es una información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la emisión o absorción de una radiación con la energía de dicha radiación); en la espectrometría de masas, no se utiliza ningun tipo de radiación, por lo que básicamente, no puede ser considerada como una técnica espectroscópica. Otra diferencia esencial que presenta la espectrometría de masas con las espectroscopías clásicas, es que en estos últimos métodos, los procesos que se originan son puramente físicos, no destructivos, de forma que la muestra utilizada para la obtención del espectro no se modifica químicamente y se puede volver a recuperar; por contra, en la espectrometría de masas, durante la obtención del espectro tienen lugar procesos químicos, con lo que la muestra utilizada se destruye y no puede recuperarse; este hecho no es un inconveniente grave, ya que la cantidad de muestra necesaria para la obtención de un espectro de masas, es pequeñísima (del orden del μg).

FUNDAMENTOS DE LA TECNICA

La espectrometría de masas está basada en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su masa y su carga, y finalmente se detectan por medio de un dispositivo adecuado.

Un espectro de masas será, en consecuencia, una información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos.

Como ya se ha mencionado, los procesos que tienen lugar en un espectrómetro de masas, son de naturaleza química; en consecuencia, la presencia y abundancia en el espectro de determinados tipos de iones, identificables a partir de su masa, será función de la estructura química de cada compuesto; la información ofrecida por un espectro de masas es, de alguna forma, comparable a la obtenida mediante una gran cantidad de reacciones de las utilizadas para la determinación de estructuras por vía química, por lo que la espectrometría de masas puede ofrecer una enorme cantidad de información sobre un compuesto determinado.

INSTRUMENTACION

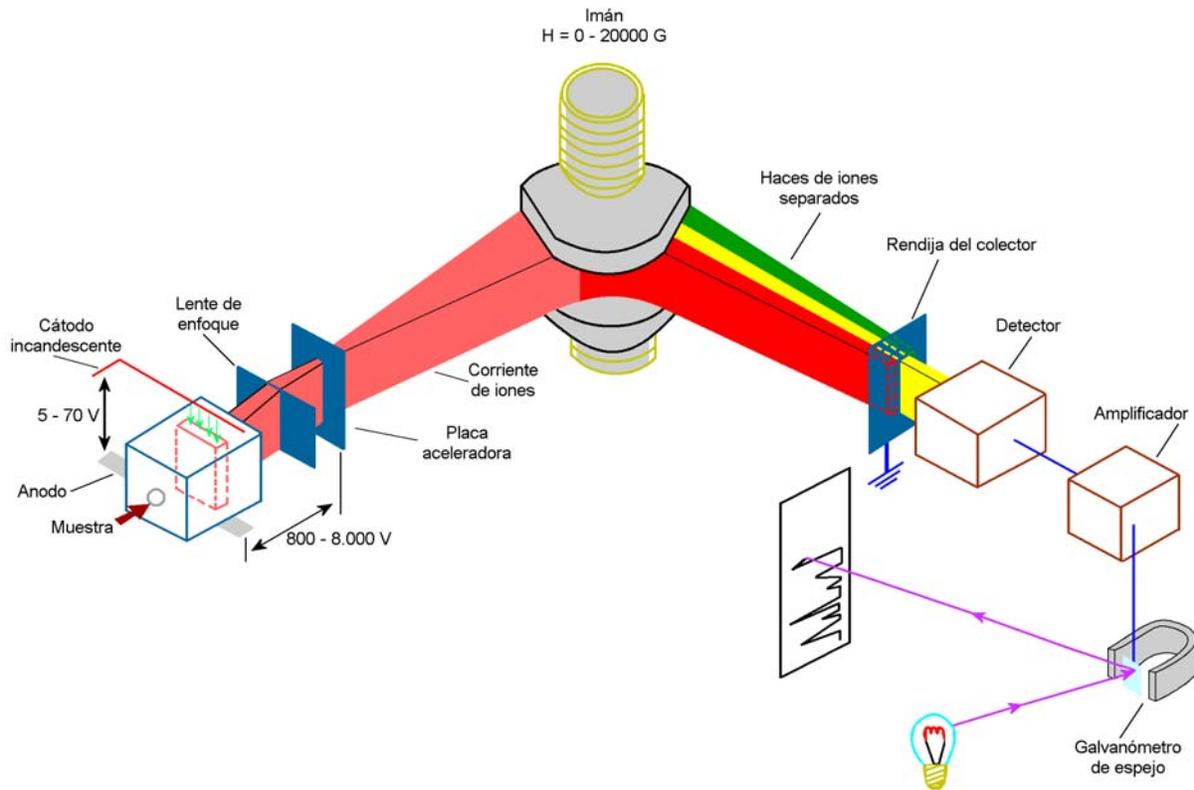
Esencialmente, el espectrómetro de masas debe ser capaz de desempeñar cuatro funciones:

- 1) El espectrómetro de masas debe ser capaz de vaporizar sustancias de volatilidades muy diferentes.
- 2) Una vez volatilizada la muestra, el espectrómetro debe ser capaz de originar iones a partir de las moléculas neutras en fase gaseosa.
- 3) Una vez generados los iones, el espectrómetro debe ser capaz de separarlos en función de su relación masa/carga.
- 4) Una vez separados los iones, el espectrómetro debe ser capaz de detectar los iones formados y registrar la información adecuadamente.

Ya que el espectrómetro debe cumplir estas cuatro funciones, deberá constar de cuatro partes más o menos independientes:

- 1.- Sistema de introducción de muestras.
- 2.- Fuente de iones.
- 3.- Analizador, para la separación de iones.
- 4.- Sistema detector y registrador.

El esquema de un espectrómetro de masas clásico, de separación magnética, es el siguiente:



Sistema de introducción de muestras.

El principal factor limitante en la espectrometría de masas, es la posibilidad de vaporización de la muestra. Como norma general, se puede decir que la condición necesaria para que se pueda obtener el espectro de un compuesto, es que su presión de vapor sea igual o superior a 10^{-6} mm de mercurio, a una temperatura tal que la muestra no pirolíce; para poder realizar el espectro, no es necesario vaporizar toda la muestra, sino únicamente la cantidad necesaria para alcanzar la presión indicada anteriormente.

De acuerdo con la naturaleza de la muestra a estudiar, se utilizan principalmente tres métodos para la introducción de muestras:

- 1.- Introducción indirecta.
- 2.- Introducción directa.

3.- Introducción a partir de un cromatógrafo.

1.- Introducción indirecta: En este sistema, la vaporización de la muestra se realiza en un recipiente externo al espectrómetro; un balón de vidrio o de metal esmaltado interiormente que se mantiene a temperatura elevada.

Las superficies metálicas en el interior del balón, deben ser evitadas cuidadosamente para prevenir posibles efectos de catálisis que pudieran alterar la naturaleza de la muestra. Este método de introducción es aplicable para el análisis de gases, líquidos de punto de ebullición inferior a 200 °C, o sólidos sublimables. El balón utilizado para la introducción indirecta debe tener una capacidad de un litro aproximadamente.

Una vez vaporizado el producto en el balón, a una presión de 10^{-2} mm de Hg, mediante un dispositivo adecuado, escape molecular, se permite salir el vapor a escala molecular ("molecular leak") hacia la fuente de iones, que se mantiene a un elevado vacío (10^{-6} a 10^{-7} mm de Hg.); el vapor fluye hacia la fuente de iones con gran rapidez debido a la diferencia de presión; el escape molecular permite tener un flujo constante de moléculas hacia la fuente de iones.

2.- Introducción directa. En este procedimiento, se introduce la muestra directamente en la fuente de iones por medio de una varilla metálica, que lleva en la punta un capilar conteniendo la muestra.

La muestra se calienta en el capilar, bien directamente a través de la varilla, o bien indirectamente por medio de una resistencia eléctrica externa. La varilla se introduce en la fuente de iones por medio de un sistema de válvulas para evitar alterar el vacío que se mantiene en el interior del aparato. El esquema de un sistema de introducción de muestras, es el siguiente:

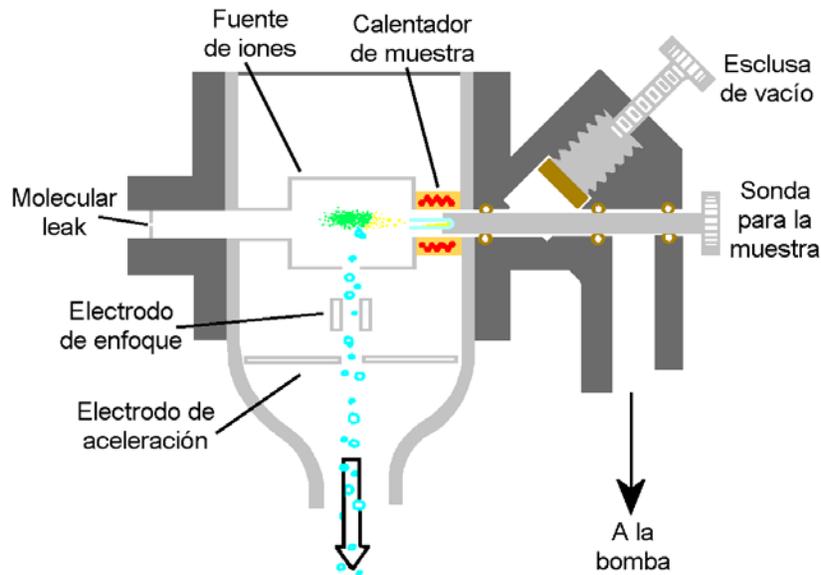


Figura 2. Sistema de introducción de muestras

El sistema de introducción directa, presenta como principal problema el hecho de que las muestras cristalinas no vaporicen de manera continua, lo que origina que la presión en el interior del equipo no permanezca constante, por lo que el sistema no será adecuado para la realización de análisis cuantitativos. Otro inconveniente que presenta este sistema, es que si la muestra va acompañada de impurezas volátiles, éstas vaporizarán antes que la muestra, de forma que existe el riesgo de obtener el espectro de la impureza; en relación con este hecho se encuentra la necesidad de secar completamente la muestra de cualquier disolvente, ya que en caso contrario, el disolvente se vaporizaría bruscamente, originando un aumento súbito de la presión en el interior del aparato; los espectrómetros de masas, normalmente van provistos de un sistema de seguridad para proteger el equipo de aumentos de presión, pero aun contando con esto, la vaporización brusca del disolvente provocaría la desconexión automática del espectrómetro teniendo que volverse a inicializar todo el sistema.

3.- Introducción a partir de un cromatógrafo de gases. Este sistema de introducción de muestra se ha popularizado para el análisis por espectrometría de masas de mezclas de compuestos, ya que la introducción se realiza directamente en fase gaseosa y el cromatógrafo realiza la separación de los diversos componentes de la mezcla.

Dada la importancia que presenta este método de introducción de muestras, se tratará

posteriormente con mayor detalle.

Fuente de iones

Principalmente, existen dos métodos para producir la ionización de la muestra en estado gaseoso; la ionización por impacto o bombardeo electrónico, que es con mucho el más utilizado, y la ionización química.

1.- Ionización por impacto electrónico. En este método, las moléculas de muestra son ionizadas por medio de un haz de electrones de elevada energía. El esquema de esta fuente de iones se encuentra en la figura 3.

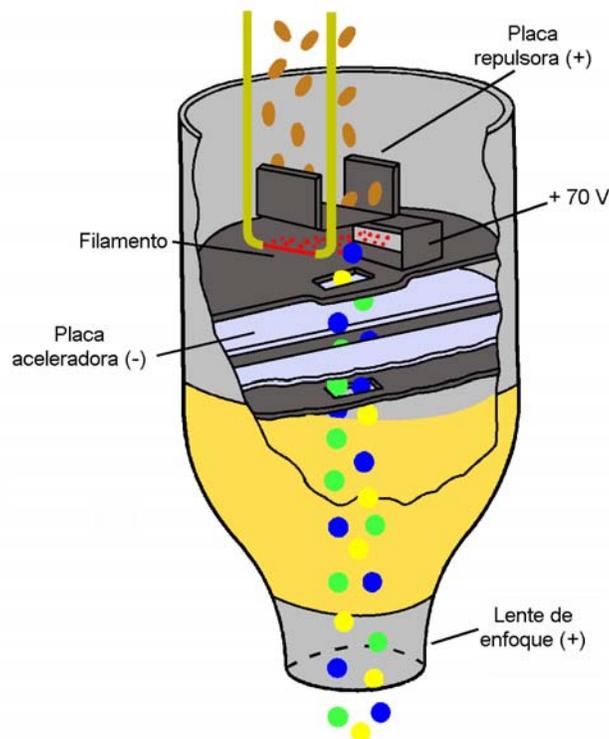


Figura 3. Fuente de iones de impacto electrónico

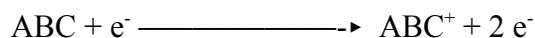
Los electrones utilizados para la ionización, proceden de un filamento incandescente que emite por efecto termoeléctrico y son acelerados por medio de una diferencia de potencial variable

(entre 5 y 70 V) entre el filamento y la fuente de iones, con lo que los electrones adquieren energías entre 5 y 70 eV.

Para enfocar los electrones dentro de una trayectoria determinada, se utiliza un campo magnético dispuesto paralelamente a la dirección en la que se mueven los electrones, de forma que estos describen una trayectoria helicoidal hasta llegar a un ánodo donde son recogidos.

El haz de moléculas procedente del sistema de introducción de muestras, atraviesa el haz de electrones de alta energía, y al entrar en colisión con ellos, pueden darse varios procesos primarios.

1.- Eliminación de un electrón:



2.- Eliminación de dos electrones:



3.- Captación de un electrón:



4.- Disociación de la molécula:



De entre estos cuatro tipos de procesos primarios, el más probable es con mucho el primero, siendo la posibilidad de que se de cualquiera de los otros tres, entre 1.000 y 10.000 veces menor, de forma que por medio del bombardeo electrónico, se obtendrá fundamentalmente un ion radical denominado ion molecular: ABC^{+} .

Una vez ionizada, y en su caso fragmentada, la molécula, se utiliza una placa con carga positiva para repeler los iones y expulsarlos fuera del haz de electrones. Para sacar a las moléculas ionizadas de la fuente de iones, se utiliza un potencial eléctrico muy elevado, entre 1 y 10 kV, que se establece entre el final de la fuente de iones y una placa situada detrás de ella.

El proceso primario de producción de iones, lógicamente dependerá de la energía de los electrones; la energía mínima que deben llevar éstos, se corresponderá con el potencial de ionización de la molécula, normalmente entre 7 y 10 eV. Si se representa gráficamente la cantidad de iones generados en función de la energía de los electrones (figura 4), se encuentra que la abundancia iónica alcanza un máximo, manteniéndose después prácticamente constante, de forma que pequeñas oscilaciones en la energía no afectan apreciablemente a la producción de iones:

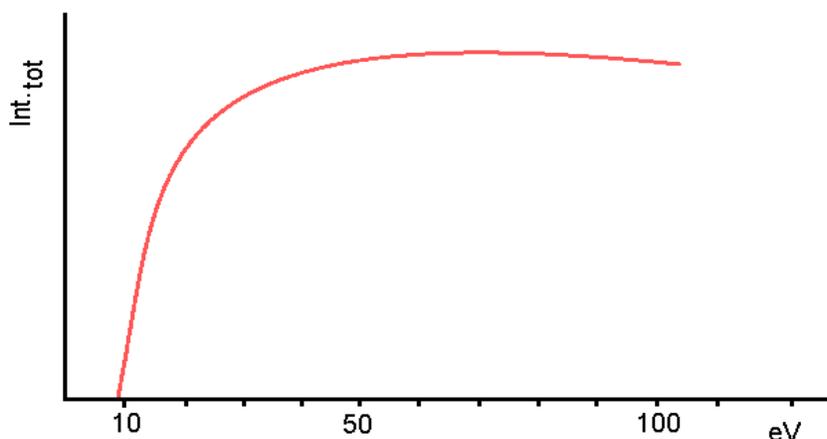
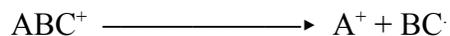


Figura 4. Abundancia de iones generados en función de la energía de los electrones

La energía comunicada a los electrones, corresponde a la zona en que se encuentra una mayor abundancia de ion molecular, normalmente de 70 eV (equivalente a 1.600 kcal). Esta energía de los electrones, es muy superior al potencial de ionización de la molécula, de forma que el ion molecular originado puede estar activado, con un contenido de energía interna muy superior al que le correspondería en su estado fundamental. Es de hacer notar que no todos los impactos van a suministrar exactamente la misma energía a las moléculas, de forma que se obtendrá una serie de moléculas ionizadas con un amplio abanico de energías, y este hecho presentará bastante importancia como se verá más adelante.

Las moléculas ionizadas procedentes del proceso primario que tengan un mayor contenido de energía, se podrán descomponer originando diversos procesos secundarios:



Incluso a partir de iones procedentes de los procesos secundarios que tengan un elevado contenido de energía, se podrán originar procesos terciarios.

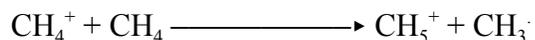
Es de hacer notar, que al trabajar a un vacío tan elevado, se evita la posibilidad de que se originen reacciones bimoleculares, de forma que el ion de mayor masa posible, será el ion molecular, que al ser detectado, originará en el espectro el llamado "pico molecular"; este pico molecular, suministrará información muy exacta sobre el peso molecular de la muestra.

El sistema de ionización por impacto electrónico, presenta un problema, y es que dependiendo de la naturaleza de la molécula a estudiar, algunos iones serán más estables que otros, existiendo algunos casos en los que el ion molecular no se descompone casi, mientras que en otros la importancia de los procesos secundarios será tan grande que apenas quedará ion molecular. Dado que en algunos casos, el pico molecular presenta gran importancia, habrá que buscar métodos alternativos que permitan obviar este inconveniente. El pico molecular presenta especial importancia cuando se trabaja en combinación con la cromatografía de gases, ya que en este caso el pico molecular por sí solo permite en muchas ocasiones lograr la identificación del compuesto sin necesidad de más información.

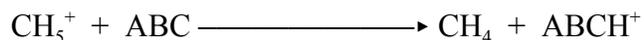
2.- Método de Ionización Química. En este método, se utiliza como agente ionizante un ion que va a transferir su carga a la molécula de muestra por medio de una reacción bimolecular. La

fuentes de iones es en esencia igual que la del caso anterior.

Para producir una ionización química, se introduce metano en la fuente de iones, a una presión de 1 mm de Hg. En estas condiciones, los electrones ionizan fundamentalmente a las moléculas de metano originándose a continuación la reacción bimolecular:



La especie CH_5^+ , ion metonio, será la que reaccione ahora con las moléculas de la muestra, ionizándolas:



Al ion así originado, con una unidad de masa más que el ion molecular, se le denomina ion cuasimolecular. El ion cuasimolecular, se origina casi sin exceso de energía interna, por lo que no presentará tendencia a descomponerse, y al obtener el espectro de masas, la señal más intensa corresponderá al pico cuasimolecular.

Los dos métodos de ionización que se han comentado, son con mucho los más utilizados; debe mencionarse, no obstante, la existencia de otros métodos de ionización que se utilizan en ocasiones especiales, tal como puede ser el de muestras de baja volatilidad. Así, pueden mencionarse métodos como la ionización en superficie, en los que la muestra se vaporiza e ioniza sobre una superficie a elevada temperatura, el método F.A.B. (Fast Atom Bombardment) en el que la muestra es ionizada por bombardeo con iones de elementos ligeros y el método L.A.M.M.A. en el que vaporización e ionización se producen por medio de una fuente de radiación laser, el método M.A.L.D.I., etc.

Analizadores de masas

A la salida de la fuente de iones, se tiene una mezcla de diversos iones que deben ser

separados para detectarlos de forma individual; para la separación de estos iones, existen también varios procedimientos posibles. Los analizadores más utilizados, son el de campo magnético, el analizador cuadrupolar, muy utilizado en equipos combinados con un cromatografo de gases, y el analizador de trampa de iones.

1.- Analizador Magnético. Una vez que los diversos iones abandonan la cámara de ionización, llevan una cierta velocidad que les ha sido suministrada por el campo eléctrico al que han sido sometidos. La energía cinética de llevan los iones (E_c), será:

$$E_c = eV + E_0 = \frac{1}{2}mv^2$$

Y en consecuencia su velocidad (v) será:

$$v = \sqrt{2V \frac{e}{m}}$$

Esta velocidad es bastante elevada, del orden de 10^5 ms^{-1} . Una vez acelerados los iones, se dispone un campo magnético perpendicular al movimiento de éstos; al aplicar este campo magnético (B), se obligará a los iones a describir una trayectoria circular de radio:

$$r = \frac{mv}{eB}$$

O bien, substituyendo la velocidad en la expresión anterior:

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{2V \frac{m}{e}}$$

Esta ecuación muestra que cada especie iónica, caracterizada por una determinada relación masa/carga, seguirá, para un valor dado del campo magnético, su propia trayectoria de radio r .

El analizador de masas de sector magnético, cuyo esquema puede verse en la figura 5, está provisto de una rendija de salida con el fin de aislar los iones cuyas trayectorias tengan el radio de deflexión necesario que los dirigirá hacia el detector.

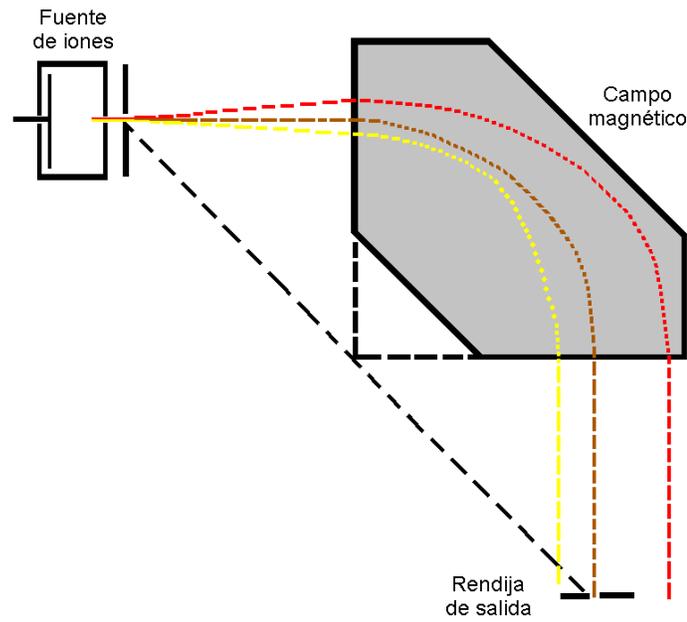


Figura 5. Analizador de masas de sector magnético

Dado que para un potencial (V) y un campo magnético (B) fijados, sólo una partícula describirá la curva adecuada para ser detectada, se deberá variar bien el potencial, bien la intensidad del campo magnético para poder detectar sucesivamente todas las masas. Normalmente, en los aparatos comerciales, se efectúa un barrido de campo magnético para obtener de esta forma un barrido de masas. Las constantes de construcción de un espectrómetro comercial típico, suelen ser parecidas a las siguientes:

$$r = 20 \text{ cm}$$

$$\text{Potencial de aceleración} = 4.800 \text{ V}$$

$$\text{Valor de } H = 0 - 15.500 \text{ Gauss}$$

Siendo la máxima relación carga/masa que podrá medir un aparato con estas características, calculada en base a la ecuación de trayectoria, de 965.

Los espectrómetros de masas de sector magnético, se suelen hacer trabajar a su máximo potencial de aceleración para mejorar su sensibilidad y su poder de resolución, pero si se precisa medir relaciones masa/carga mayores de la que puede suministrar el aparato en estas condiciones, se puede recurrir a disminuir el valor del potencial de aceleración.

El poder de resolución (R) de un espectrómetro, esto es, su capacidad de separar partículas de relación m/e muy próximas, se define como:

$$R = m/\Delta m$$

Siendo Δm la mínima diferencia de masa que debe tener un ion para ser separado de otro ion de masa m y ser detectados en el espectro de forma claramente diferenciada. Se considera que los dos picos estarán suficientemente separados cuando el valle existente entre ambos sea del 10% de la altura de los picos (figura 6). Los analizadores magnéticos comerciales, presentan poderes de resolución de 1.000 a 2.000 y permiten medir la masa nominal de un ion, es decir, su masa redondeada al número entero más próximo, lo que es suficiente para el trabajo de rutina.

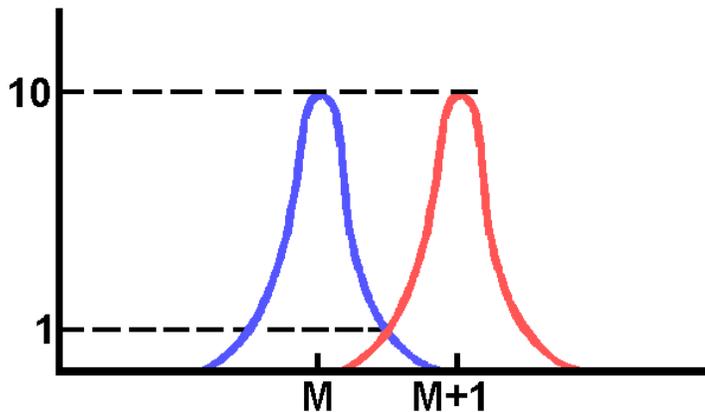


Figura 6. Señales resueltas a nivel de un 10 %

El analizador de sector magnético, presenta un grave inconveniente, y es que cuando se precisa realizar barridos muy rápidos o frecuentes, como es el caso cuando se combina el espectrómetro con un cromatógrafo, la variación del campo magnético no sigue exactamente a las variaciones de corriente del electroimán, debido a la histéresis magnética del núcleo de éste; por este motivo, para los casos en que es preciso utilizar una gran velocidad de barrido, muchos espectrómetros utilizan analizadores de masas que no están basados en la utilización de campos magnéticos.

2.- Analizador cuadrupolar. Este tipo de analizador no utiliza campos magnéticos para la dispersión, por lo que se encuentra libre de los problemas derivados de la histéresis magnética y, en consecuencia, es perfectamente utilizable para realizar barridos con gran rapidez.

El analizador cuadrupolar está formado por cuatro barras metálicas de sección circular o hiperbólica, exactamente rectas y paralelas y dispuestas con gran precisión sobre una circunferencia, de tal forma que el haz de iones procedente de la fuente incida sobre el centro del dispositivo (figura 7).

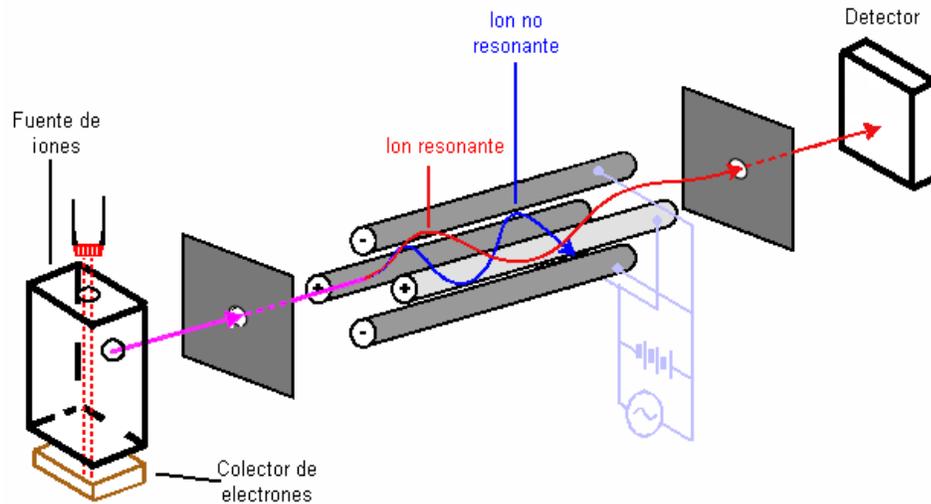


Figura 7. Esquema de un analizador de masas cuadrupolar

Sobre estas barras, por pares alternos, se aplica un potencial constante V , y un potencial alterno de radiofrecuencia superpuesto. Ninguno de estos dos campos eléctricos tienen efecto sobre el movimiento longitudinal de los iones, pero la combinación de los dos campos origina un movimiento lateral complejo.

En el caso de que las varillas tengan una sección transversal hiperbólica, el potencial del campo eléctrico, (ϕ) en cualquier punto, vendrá definido como una función de tiempo por la ecuación:

$$\phi = \frac{(V + V_0 \cos \omega t) (x^2 - y^2)}{r^2}$$

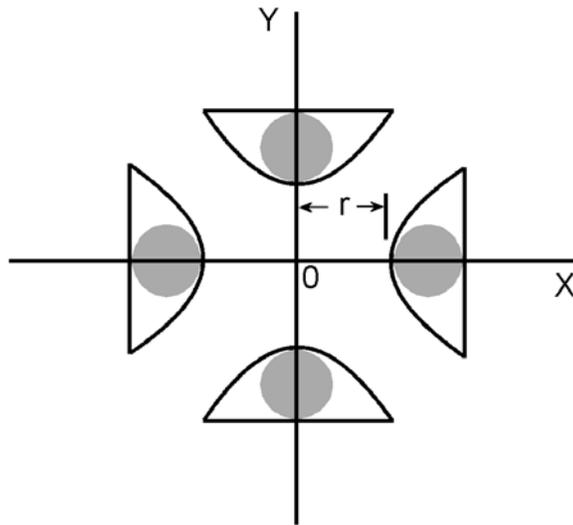


Figura 8. Geometría de un analizador cuadrupolar

Donde V es el potencial continuo aplicado, y V_0 la amplitud del voltaje alterno de frecuencia ω aplicado. Las fuerzas que actúan lateralmente sobre un ion de carga e en cada dirección, pueden obtenerse diferenciando con respecto a x e y :

$$F_x = -e \frac{\delta\phi}{\delta x} = -e \frac{(V + V_0 \cos \omega t) 2x}{r^2}$$

$$F_y = -e \frac{\delta\phi}{\delta y} = +e \frac{(V + V_0 \cos \omega t) 2y}{r^2}$$

Teniendo ahora en cuenta que la aceleración en cada sentido está relacionada con la relación de fuerza a masa, las respectivas ecuaciones de movimiento, quedarán como:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2e}{r^2 m} (V + V_0 \cos \omega t) x = 0$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{2e}{r^2 m} (V + V_0 \cos \omega t) y = 0$$

Estas ecuaciones muestran que los movimientos de los iones dependen de la relación carga/masa, existiendo solamente un pequeño rango de frecuencia en el que la trayectoria de un determinado ion es estable; fuera de éste, la trayectoria de los restantes iones los lleva a chocar contra cualquier varilla, lo que origina que el cuadrupolo se comporte como un auténtico filtro de masas. El barrido de masas, se realiza manteniendo fija la frecuencia del potencial alterno y variando simultáneamente los valores de los potenciales V y V_0 , manteniendo la relación entre ellos constante.

Como los analizadores cuadrupolares trabajan sólo con campos eléctricos, los barridos pueden ser extraordinariamente rápidos (0,01 s); por otra parte, el analizador cuadrupolar no precisa rendijas para el enfoque del haz con lo que la sensibilidad del equipo aumenta bastante.

Otra de las ventajas que presenta el analizador cuadrupolar, es que la escala de masas es lineal con respecto a los potenciales utilizados, de forma que en los espectros obtenidos por este procedimiento pueden realizarse interpolaciones de masa con facilidad.

La principal desventaja que presenta este tipo de analizador, consiste en su poder de resolución, relativamente pequeño, del orden de 500 a 1.000, y su limitado rango de utilización, ya que sólo permite la separación de iones con relaciones m/e menores de 1.000.

3.- Analizador de trampa de iones.

El analizador de trampa de iones ha sido utilizado, hasta el momento, únicamente como detector cromatográfico más que en sistemas reales de acoplamiento cromatografía de gases/espectrometría de masas para análisis estructural. Este tipo de analizador es una modificación del analizador cuadrupolar, y está basado en la utilización de una zona de confinamiento electromagnética generada por medio de dos señales de radiofrecuencia.

El analizador de trampa de iones (figura 9) está formado por tres electrodos de superficie

hiperbólica; de ellos, el electrodo central es anular, mientras que los electrodos superior e inferior forman el cierre de los extremos del anillo. Los tres electrodos forman una cavidad en la que se producen la ionización, la fragmentación y el análisis de masas.

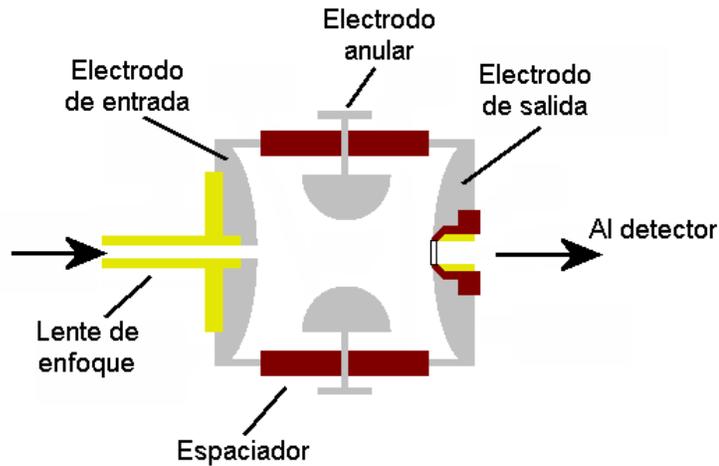


Figura 9. Esquema de un analizador de trampa de iones

Durante el proceso de análisis de masas, se aplica entre los electrodos superior e inferior un potencial de radiofrecuencia de 525 kHz (voltaje de modulación axial); al mismo tiempo, sobre el electrodo central se aplica otro voltaje de radiofrecuencia de 1,1 MHz y de amplitud variable entre 0 y 7.500 V. Estos dos voltajes de radiofrecuencia dan lugar a un campo electromagnético cuadrupolar tridimensional en el que quedan confinados los iones con una trayectoria oscilante estable (figura 10), dependiendo el movimiento exacto de cada ion de los voltajes aplicados y de su relación m/e .

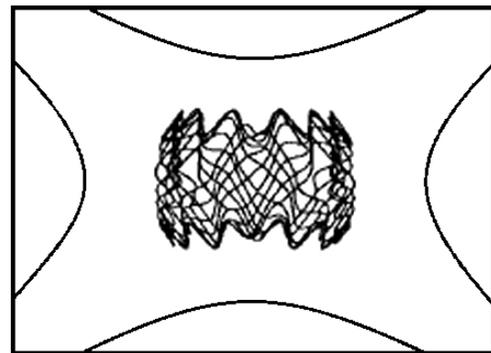


Figura 10. Ion con trayectoria estable

Para detectar los iones, se altera la señal de radiofrecuencia del electrodo anular, lo que da lugar a la desestabilización de la trayectoria de un ion de concreto que es eyectado de la trampa. Un cambio gradual en la amplitud del campo de radiofrecuencia, dará lugar a que los iones sean eyectados de la trampa en orden creciente de su relación m/e , lo que dará

lugar a un espectro de masas.

El analizador de trampa de iones presenta la ventaja de ofrecer una sensibilidad bastante más elevada que las conseguidas utilizando otros analizadores; al mismo tiempo, su velocidad de barrido es también muy alta, por lo que sus prestaciones como detector cromatográfico son francamente buenas. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que al existir una concentración de iones bastante elevada en el interior de la "trampa", es relativamente frecuente la existencia de reacciones bimoleculares entre los iones, lo que puede dar lugar a espectros con esquemas de fragmentación diferentes a los que se obtienen por medio de los otros tipos de analizadores.

4.- Analizador de tiempo de vuelo.

El analizador de masas de tiempo de vuelo está basado en un concepto muy sencillo, por lo que los primeros analizadores fueron desarrollados ya en 1948; no obstante, el escaso conocimiento de todos los factores que influían en la resolución junto con algunos defectos en los diseños iniciales, hicieron que estos analizadores fuesen relegados por los analizadores de tipo cuadrupolo.

En un analizador de tiempo de vuelo, los iones generados en la fuente son acelerados por medio de un pulso de potencial eléctrico, lo que proporciona a todos los iones del paquete una misma energía que corresponderá a:

$$E = eV$$

Que se traducirá en una velocidad de los iones correspondiente a:

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

Es decir, la velocidad adquirida por cada ion será inversamente proporcional a su relación m/e. Para una longitud dada de analizador, L, el tiempo que tardará un ion en atravesarlo, vendrá

dado por la expresión:

$$t = \frac{L}{\sqrt{2V}} \sqrt{\frac{m}{e}}$$

O bien:

$$t = k \sqrt{\frac{m}{e}}$$

Donde k es una constante que recoge los parámetros de diseño del analizador.

El principal problema de los analizadores de tiempo de vuelo, es que el tiempo que tardan los iones en alcanzar el detector en un analizador típico, se encuentra en el entorno de unos pocos microsegundos, lo que exige unos sistemas de detección extremadamente rápidos.

En un analizador de tiempo de vuelo típico (figura 11) la muestra es vaporizada y sometida durante un periodo de aproximadamente $1 \mu\text{s}$ a un pulso de electrones que dan lugar a la ionización; seguidamente, se aplica un potencial de aceleración durante un tiempo menor (100 ns) que el utilizado para la generación de iones, de forma que todos los iones de la muestra son acelerados de forma casi simultánea; acto seguido, los iones alcanzan una zona libre de campo, a lo largo de la cual se mueven a velocidad constante hasta alcanzar el detector.

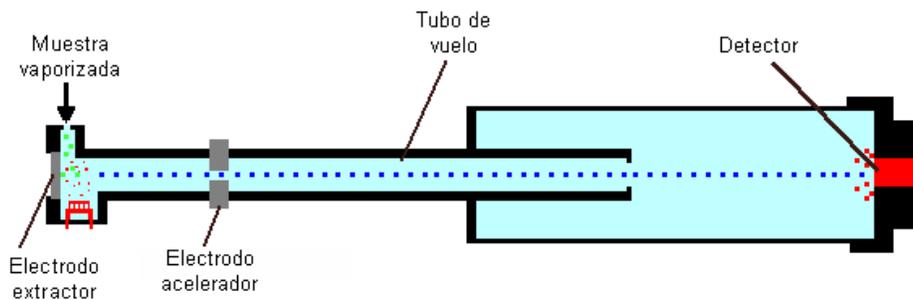


Figura 11. Analizador de tiempo de vuelo

Por supuesto, los iones no son generados en la fuente en un punto geométrico, sino en un volumen de espacio, lo que da lugar a una cierta dispersión en las velocidades que alcanzan tras la aceleración que perjudica, consecuentemente, la resolución del analizador. El efecto de dispersión de velocidades tiende a compensarse en un punto, denominado punto focal primario, y si el detector se sitúa en este punto, la anchura del paquete de iones será la menor posible y el analizador alcanzará su máxima resolución; desafortunadamente, en la mayoría de los equipos, la distancia a la que se encuentra el punto focal primario es demasiado corta (del orden de 10 cm) para proporcionar un tiempo de vuelo suficiente, siendo ésta la principal limitación de la capacidad de resolución de este tipo de analizadores. Si se desea aumentar la resolución, es necesario utilizar dispositivos de enfoque secundario tales como reflectrones, etc.

Los espectrometros de tiempo de vuelo ofrecen dos importantes ventajas sobre los restantes tipos de analizadores: en primer lugar, su tiempo de análisis es extraordinariamente corto y, por otra parte y de mayor importancia todavía, no existen limitaciones en la masa de los iones que pueden ser separados, por lo que los espectrometros de tiempo de vuelo son de amplia utilización para el análisis de sustancias de muy elevado peso molecular. No obstante, esta última característica no da lugar a que sean utilizados en combinación con un cromatógrafo de gases, ya que las sustancias de elevado peso molecular no son lo suficientemente volátiles, sino fundamentalmente en combinación con cromatógrafos de líquidos.

Detectores

Las corrientes de iones que salen del analizador, son de una intensidad pequeñísima (10^{-8} a 10^{-14} A); estas bajas intensidades de la corriente iónica originan problemas a la hora de realizar la detección, que debe ser muy rápida y muy precisa. Existen principalmente tres tipos de detectores:

- 1.- Caja de Faraday.
- 2.- Multiplicador de electrones.

3.- Placa fotografica.

La caja o copa de Faraday, consiste en una caja dentro de la cual se tiene una placa, ligeramente inclinada para evitar la reflexión de iones; al chocar con la placa, los iones toman de ésta electrones para neutralizar su carga, y midiendo la corriente electrónica necesaria para neutralizar a todos los iones, se puede tener una idea bastante exacta del número de iones que han alcanzado la placa. Este tipo de detector es muy utilizado para determinaciones cuantitativas, en particular para determinaciones de abundancia isotópica; presenta la dificultad de que como las corrientes originadas son muy débiles, son necesarios aparatos de medida muy sofisticados para poder determinarlas con exactitud.

El multiplicador de electrones es esencialmente igual a los tubos fotomultiplicadores utilizados para la detección de radiación. Este tipo de detector, utiliza la energía cinética de los iones que inciden sobre una placa que tiene su superficie recubierta por óxidos de tierras raras; al chocar los iones contra la placa, ésta emite una corriente de electrones que son acelerados hacia una segunda placa, de la que vuelven a arrancar electrones que son acelerados hacia una tercera placa y así sucesivamente. En principio, pueden utilizarse tantas placas como se quiera, aunque generalmente se utilizan entre 10 y 16. Por medio de este detector, se consiguen amplificaciones de la corriente iónica con factores de multiplicación de 10^6 o mayores. Este tipo de detector, presenta el inconveniente de que las corrientes inicial y final no presentan una proporcionalidad suficientemente buena como para poder ser utilizados en determinaciones cuantitativas muy exactas. Una variante de este tipo de detectores es la placa de microcanales, formada por un material emisor de electrones aplicado sobre las paredes de microtubos a lo largo de los cuales se establece una diferencia de potencial que acelera los electrones..

La detección fotográfica, se utiliza en muy pocos equipos y únicamente cuando es necesaria una altísima sensibilidad o una extraordinaria resolución; las placas sobre las que ha incidido el haz de electrones, se procesan por medio de técnicas normales de fotografía y su lectura se realiza por medio de un densitómetro.

Sistemas de vacío

Para que los procesos que tienen lugar en el interior del espectrómetro puedan llevarse a cabo con éxito, debe existir en el interior del espectrómetro un ambiente de alto vacío (del orden de 10^{-5} torr), de forma que el recorrido libre medio de los iones formados, sin colisiones en su camino, sea acorde con la longitud de la trayectoria que deben recorrer hasta el detector.

Dejando al margen las bombas rotatorias, necesarias para hacer el vacío previo que requieren las bombas de alto vacío, los principales tipos de bombas que se utilizan para conseguir el nivel de alto vacío requerido en espectrometría de masas son las difusoras y las turbomoleculares.

El principio de funcionamiento de las bombas difusoras de aceite se muestra en la figura 12. El aceite depositado en la parte inferior de la bomba se calienta por medio de un sistema eléctrico; al producirse la ebullición, el vapor de aceite asciende por una serie de tubos concéntricos hasta que encuentra una salida lateral, por la que escapa en forma de chorro supersónico hacia las paredes laterales, refrigeradas por medio de una corriente de aire o un circuito de agua, donde condensa para volver a caer al depósito inferior.

En su camino hacia la pared el vapor de aceite atrapa moléculas de cualquier gas presente en el ambiente a evacuar, reduciendo poco a poco la presión. En ciclos sucesivos, el aceite se va fraccionando, quedando la parte más volátil en la zona exterior y la más pesada en el interior; los componentes ligeros que quedan en la zona exterior son eliminados por la bomba rotatoria de apoyo, mientras que la fracción más pesada (el aceite) se va concentrando en la zona interior.

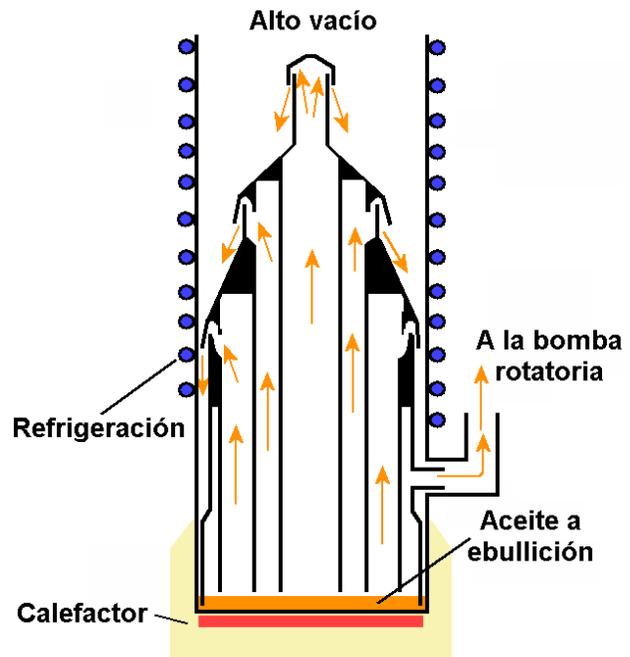


Figura 12. Esquema de una bomba difusora

Las bombas difusoras ofrecen las

ventajas de tener una gran duración, un mantenimiento muy sencillo y no ser propensas a averías; por contra, los sistemas que utilizan este tipo de bombas alcanzan con bastante lentitud su régimen de funcionamiento y presentan el riesgo de que el espectrómetro pueda contaminarse por trazas de vapor de aceite, con el consiguiente aumento del ruido de fondo y aparición de picos extraños en los espectros de masas.

En cuanto a las bombas turbomoleculares (figura 13), básicamente consisten en una turbina con una serie de álabes que se mueven a velocidad supersónica (rotor) en las proximidades de una serie de álabes fijos (estator), con el rotor de la bomba girando a una velocidad de 60.000 - 90.000 revoluciones por minuto.

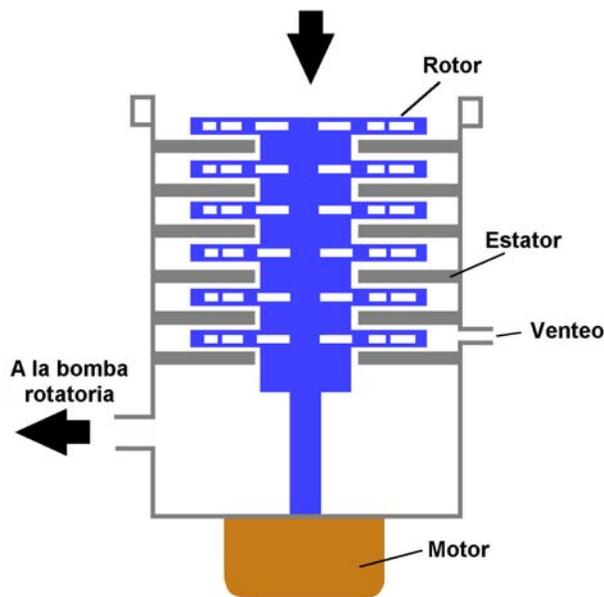


Figura 13. Bomba turbomolecular

Cuando las moléculas gaseosas chocan con los álabes del rotor, reciben un componente adicional de velocidad en la dirección de bombeo, a fin de crear un flujo macroscópico neto. Las moléculas impulsadas por el rotor, deben alcanzar los álabes del estator antes de chocar con otra molécula, lo que las desviaría de su trayectoria; para que se cumpla esta condición, la velocidad de los álabes del rotor debe ser del mismo orden que la velocidad de agitación térmica de las moléculas; además, la presión inicial debe ser lo suficientemente baja como para que el recorrido libre medio de las moléculas sea superior a la distancia entre rotor y estator. En estas condiciones, se alcanza la condición de flujo molecular y el bombeo empieza a ser eficiente.

Las bombas turbomoleculares ofrecen como ventajas principales el alcanzar rápidamente su régimen de funcionamiento junto con un riesgo nulo de contaminación de la cámara de vacío del espectrómetro. En contrapartida, los costes de mantenimiento y reparaciones suelen ser elevados.

El caudal que debe proporcionar el sistema de bombeo para asegurar el nivel de vacío necesario en el interior del espectrómetro es, lógicamente, dependiente del tamaño de la zona de vacío. Debe hacerse notar, no obstante, que en el caso de los acoplamientos cromatógrafo de gases / espectrómetro de masas, el sistema de vacío debe proporcionar un caudal de evacuación suficiente como para compensar la entrada continua de gas portador procedente de la columna.

En la Tabla 1 se recogen los requerimientos mínimos de caudal de evacuación que debe tener el sistema de bombeo en función del tipo de columna que se utilice en el cromatógrafo.

Tabla 1. Caudales de evacuación necesarios para diferentes tipos de columnas

Caudal (litros/segundo)	Flujo máximo de gas (ml/min)	Diámetro de columna (mm)
60	1 - 2	0,25
200	2 - 4	0,32
200 (bombeo diferencial)	10 - 15	0,53

CROMATOGRAFIA DE GASES/ESPECTROMETRIA DE MASAS

La identificación de los componentes que forman parte de una muestra compleja, particularmente si se encuentran a muy bajas concentraciones, es una tarea de enorme complejidad. Las técnicas de cromatografía, que ofrecen unas enormes posibilidades de separación, tienen la limitación, como ya se comentó en su momento, de que no identifican los compuestos que han sido separados, ya que el único parámetro de carácter cualitativo que proporcionan, los tiempos o volúmenes retención, dependen de tal cantidad de variables que no son utilizables como parámetros analíticos cualitativos estandarizados.

Por su parte, las técnicas analíticas de carácter fundamentalmente cualitativo tampoco son adecuadas para el análisis de mezclas ya que, salvo en el caso de que uno de los componentes de la mezcla sea muy mayoritario, normalmente se obtienen juntas las señales correspondientes a todos los componentes de la mezcla, de forma que los datos obtenidos son excesivamente complejos como para permitir una interpretación de carácter cualitativo.

Como solución al problema de identificar los diversos componentes de una mezcla, ha adquirido gran importancia el acoplamiento entre un equipo cromatográfico y una técnica de carácter cualitativo capaz de identificar los compuestos que eluyen de la columna cromatográfica. Los requerimientos que deben cumplir los equipos analizadores para que puedan ser acoplados a una técnica cromatográfica, son fundamentalmente dos:

- Deben ser capaces de trabajar con las pequeñas cantidades de compuestos que eluyen de una columna cromatográfica (normalmente en el rango de 1 µg a 1 ng).
- El tiempo precisado por los equipos para obtener una información que permita realizar una identificación debe ser muy corto para poder obtener datos en tiempo real sobre todos los compuestos que van eluyendo de la columna (una velocidad típica de adquisición de datos es de un análisis/s).

Además de estos dos requerimientos, se puede añadir un tercero de naturaleza operativa; si

se tiene en cuenta el enorme volumen de datos que puede generar una técnica combinada, es evidente que la única forma viable de recoger, y en muchas ocasiones de interpretar, estos datos es mediante un sistema informático capaz de recoger y tratar datos a gran velocidad.

Entre las técnicas capaces de cumplir todos los requisitos mencionados, el acoplamiento entre un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas es, probablemente, la técnica combinada de más amplia utilización ya que reúne la enorme capacidad de separación que ofrece el cromatógrafo con la sensibilidad y capacidad de aportar información estructural del espectrómetro.

El principal problema que se plantea a la hora de acoplar estas dos técnicas es que una de ellas, la cromatografía, trabaja a una presión ligeramente superior a la atmosférica, mientras que la otra trabaja bajo alto vacío

Debe tenerse en cuenta además que el gas procedente del cromatógrafo de gases es en su mayor parte gas portador, de forma que si se utiliza el mismo gas que sale de la columna para realizar el espectro, los picos del espectro correspondientes al componente de la muestra serían casi invisibles en relación con el pico del gas.

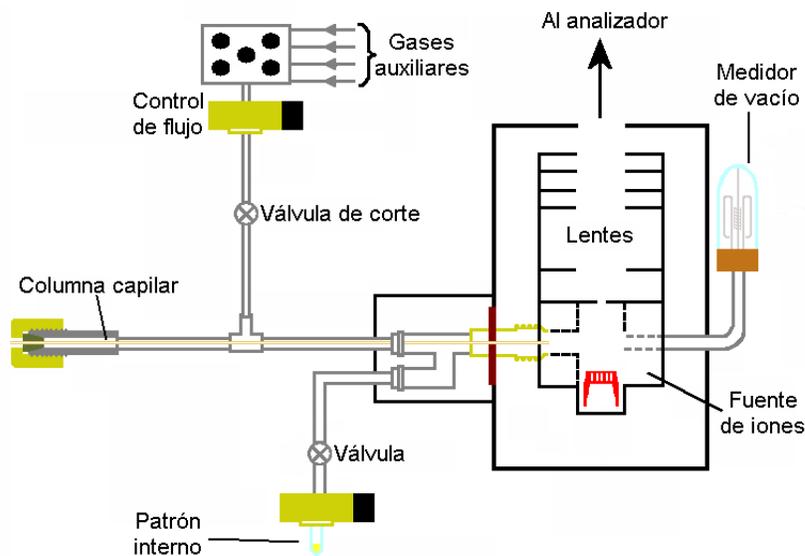


Figura 14. Acoplamiento directo GC/MS

Estos inconvenientes se solucionan normalmente utilizando como gas portador helio o hidrógeno a un caudal muy pequeño, lo que implica la utilización de columnas capilares de pequeño diámetro (0,23 - 0,25 mm de diámetro), y utilizando bombas de vacío de elevado caudal para mantener el nivel de vacío necesario en el espectrómetro. Este tipo de acoplamientos (interfases de introducción directa) son, con mucho, los más utilizados en la actualidad (figura 14).

En el caso de que no sea posible utilizar este tipo de sistema cromatográfico (fundamentalmente debido a la pequeña concentración de algún componente de la muestra) y sea preciso utilizar una columna que necesite un mayor caudal de gas portador, es preciso introducir entre los dos equipos un dispositivo de conexión intermedia (interfase), capaz de acoplar las dos presiones y de eliminar la mayor parte del gas portador, evitando, al mismo tiempo, una mezcla de los componentes separados por el cromatógrafo así como pérdidas de muestra por descomposición o condensación.

Entre las conexiones intermedias generalmente utilizadas, pueden distinguirse principalmente cuatro tipos:

1. Interfase de división de flujo. Este tipo de interfase (más conocida como interfase "open split") se utiliza con columnas capilares de diámetro elevado (hasta 0,75 mm); la interfase (figura 15) consiste en un divisor de flujo para reducir el caudal de gas que penetra al espectrómetro hasta un nivel suficiente como para que las bombas del espectrómetro puedan mantener el nivel de vacío.

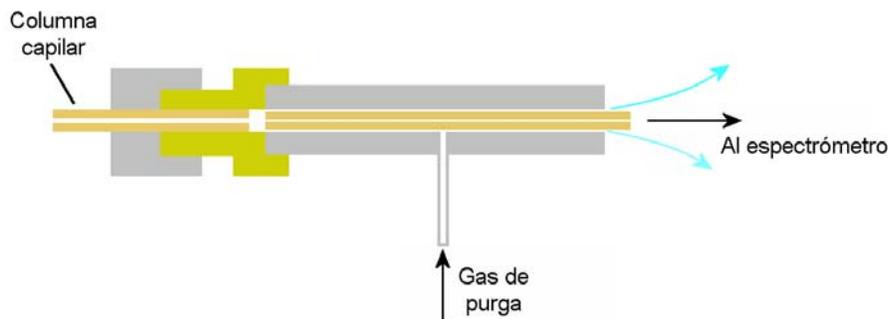


Figura 15. Interfase tipo "open split"

En este tipo de interfases, dado que no existe una gran reducción de presión, es preciso que el sistema de vacío del espectrómetro de masas ofrezca un caudal de evacuación superior al de los sistemas utilizados en otros tipos de acoplamientos.

2.- Separador de Biemman-Watson. Este separador consiste en dos cilindros concéntricos de vidrio; uno de ellos es una envoltura de vidrio normal y el otro un recipiente interior de vidrio fritado (figura 16).

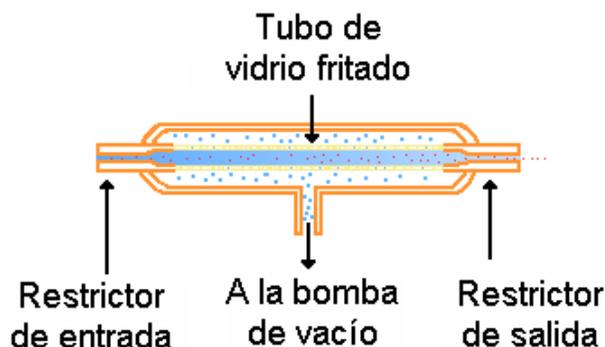


Figura 16. Interfase tipo Biemman-Watson

En este tipo de interfase, debido a la diferencia de masas, el helio difunde a través de la pared porosa interior mucho más rápidamente que los componentes de la muestra, de forma que al mismo tiempo que se disminuye la presión, la corriente de gas se enriquece bastante en muestra.

3. Separador de Ryhage. Este tipo de interfase, también conocida como separador "jet", consta de una o varias etapas, formada cada una de ellas por una cámara conectada a vacío y dos tubos cilíndricos situados uno frente a otro; el esquema de una de las etapas se muestra en la figura 17.

En este tipo de interfase las moléculas, al pasar por los tubos muy finos del separador, adquieren velocidades supersónicas; las moléculas ligeras de helio difunden por las cámaras siendo retiradas por el sistema de vacío, mientras que las moléculas de la muestra, más pesadas, consiguen llegar al segundo tubo.

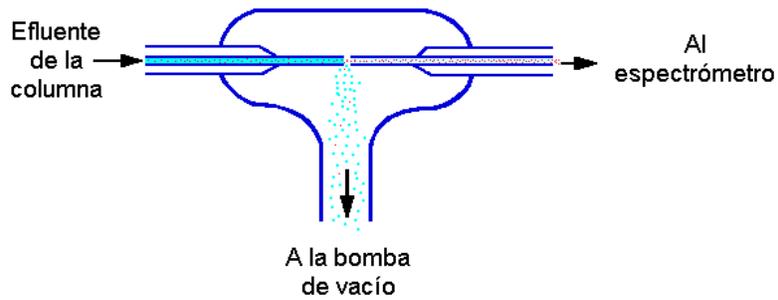


Figura 17. Separador de Ryhage

3. Separador de membrana. Este tipo de interfase (figura 18), consiste en una membrana de silicona de 0,05 mm de espesor. Esta membrana presenta la propiedad de poder actuar como una pared frente a los gases inorgánicos; por el contrario, las moléculas orgánicas sufren en la membrana un proceso de solvatación/difusión mediante el cual pueden atravesarla.

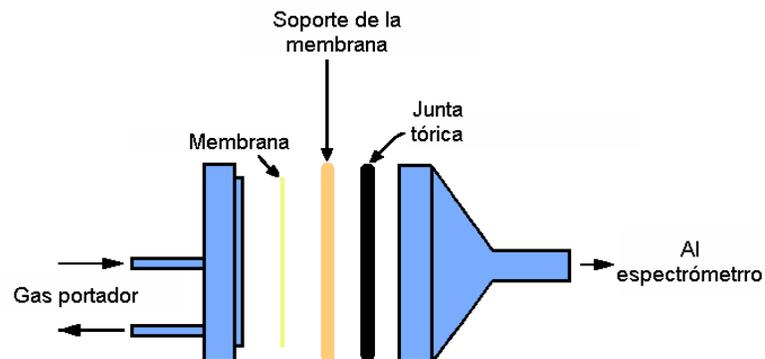


Figura 18. Separador de membrana

INTERPRETACION DE RESULTADOS

La espectrometría de masas es una técnica muy poderosa tanto si se utiliza para la identificación de compuestos desconocidos como para cuantificar compuestos conocidos.

Cuando se trabaja con sistemas acoplados de cromatografía de gases / espectrometría de masas, la identificación se basa, generalmente, en utilizar el espectro de masas como una “huella química”, comparando los espectros de masas obtenidos con los espectros de compuestos patrón. Los ordenadores que controlan a los espectrómetros de masas actuales, están dotados de sistemas muy eficaces de búsqueda en bibliotecas informatizadas.

Habitualmente, se encuentran dos tipos de bibliotecas: unas de tipo general, muy extensas (más de 150.000 espectros) y otras más pequeñas pero específicas (cientos a miles de espectros) de utilización en un campo de trabajo concreto. Aunque las bibliotecas de espectros de masas, son asequibles comercialmente, casi siempre es posible para el usuario generar una biblioteca o hacer adiciones sobre una existente.

El procedimiento de identificación basado en la comparación del espectro obtenido con los contenidos en una biblioteca, no está exento de problemas; la identificación mediante búsqueda se basa en suponer que las condiciones experimentales se pueden controlar lo suficiente como para producir espectros reproducibles y en que el patrón de fragmentación de un compuesto será único sean cuales fueren las condiciones que se utilicen (la mayoría de las bibliotecas existentes están basadas en espectros obtenidos mediante ionización por impacto electrónico y utilizando analizadores de tipo cuadrupolo); aun así, utilizando diferentes instrumentos y condiciones de trabajo, es posible en un número muy elevado de casos identificar analitos a partir de los espectros de una biblioteca.

Desafortunadamente, las intensidades de los picos de los espectros de masas dependen en buena medida de variables tales como la energía del haz de electrones, la localización de la muestra con respecto al haz, la presión de vapor de la muestra, la temperatura de la fuente de iones, etc., lo que da lugar a variaciones significativas en la abundancia relativa de los iones para espectros

obtenidos en diferentes laboratorios y con diferentes condiciones, por lo que en muchos casos es deseable confirmar la identidad de un compuesto por comparación de su espectro con el espectro de un patrón obtenido con el mismo instrumento y bajo idénticas condiciones.

Desde el punto de vista cuantitativo, la espectrometría de masas se utiliza ampliamente para la determinación cuantitativa de uno o más componentes en sistemas orgánicos complejos. En el caso de mezclas simples, a veces es posible encontrar para cada componente un pico espectral a un valor de m/e único; en estos casos, las concentraciones de analito se obtienen directamente de las intensidades de los picos espectrales de masas, preparando curvas de calibrado de intensidad de pico frente a la concentración o la masa de cada analito.

De cualquier forma, resulta mucho más frecuente la utilización con fines cuantitativos de un sistema cromatógrafo de gases / espectrómetro de masas. El procedimiento de trabajo más habitual para este tipo de aplicaciones consiste en utilizar el espectrómetro simplemente como un detector selectivo muy sofisticado para el análisis cromatográfico cuantitativo (fragmentometría de masas).

Básicamente, esta técnica, más conocida por el acrónimo inglés SIM (Selected Ion Monitoring), consiste en ajustar el analizador de iones del espectrómetro para que pueda atravesarlo un solo ión, sin efectuar barridos de masa; la señal correspondiente a estos iones es registrada en función del tiempo, con lo que se obtiene un cromatograma correspondiente a un único fragmento de masa.

La fragmentometría de masas es muy aplicada para el análisis cromatográfico de mezclas en las que se sospecha la presencia de determinados compuestos, o grupos de compuestos de características comunes, que puedan originar un pico de fragmentación común muy intenso. Como en el caso de otros detectores cromatográficos, las áreas bajo los picos son directamente proporcionales a la concentración de cada componente y, por tanto, pueden utilizarse como parámetro analítico de cuantificación por medio de una calibración adecuada.

Esta técnica es muy utilizada también para conseguir "aislar" picos cromatográficos que no han sido bien separados por la columna, ya que en muchas ocasiones es posible conseguir que el

detector sea ciego para los compuestos interferentes.

Debe resaltarse finalmente, que la detección por medio de esta técnica ofrece una relación señal ruido extremadamente elevada, lo que permite alcanzar sensibilidades muy altas (del orden de 0,1 pg), lo que la hace muy adecuada para el análisis de trazas en mezclas complejas.

INTERPRETACION DEL ESPECTRO

Los espectros de masas proporcionan mucha información sobre la estructura de los compuestos analizados. Además de las posibilidades de identificación ya mencionadas por comparación de los espectros obtenidos, con los contenidos en una base de datos, el espectro de masas es susceptible de ser interpretado, siendo en muchas ocasiones esta última la única vía posible para lograr una identificación estructural de algunas moléculas.

Como ya se ha mencionado, la información que ofrece el espectro de masas proviene de las reacciones químicas que experimentan las moléculas de la muestra en estado excitado; en consecuencia, la interpretación de un espectro de masas requerirá de un conocimiento de las reacciones que pueden originarse en el espectrómetro, así como de los iones que estas reacciones pueden generar.

Tipos de iones característicos

1.- El ion molecular

La formación del ion molecular, es con mucho el proceso primario de más importancia; los iones moleculares presentarán la misma masa que la molécula neutra, y se reflejarán en el espectro como pico molecular (M^+); debido a la generación de este ion molecular, la medida de masas moleculares mediante espectrometría de masas, es la más exacta que se conoce.

La determinación del peso molecular de una sustancia a partir de su espectro de masas, es independiente de la existencia de impurezas de menor peso molecular, incluso si la impureza tiene mayor peso molecular, y es posible reconocerla como tal impureza, la determinación del peso molecular no se verá afectada por ella.

Como ya se ha dicho, el pico molecular suministra información acerca del peso molecular de la sustancia problema, y además sirve como punto de partida para la interpretación del espectro

de masas; en consecuencia, debe tenerse siempre la mayor seguridad posible a la hora de identificar el pico molecular.

Aunque desgraciadamente la seguridad de que un pico corresponda al ion molecular nunca es completa, el pico molecular deberá cumplir necesariamente la siguiente serie de requisitos:

a) El pico molecular es el pico de masa más alta que pueda originarse a partir del compuesto, sin tener en cuenta los picos isotópicos.

b) El ion molecular, es el ion que presenta un potencial de aparición más bajo, es decir, el pico que aparece a una mínima energía de los electrones de bombardeo; esta propiedad del ion molecular puede servir para identificar con bastante seguridad el pico molecular si se realizan varios espectros con diferentes energías de los electrones de bombardeo.

c) El pico molecular presenta siempre masa par si la molécula no contiene nitrógeno, o si presenta un número par de átomos de nitrógeno; por el contrario, el pico molecular presentará masa impar si la molécula presenta un número impar de átomos de nitrógeno.

d) El ion molecular debe contener todos los elementos que se puedan identificar en los fragmentos. Este criterio, en la práctica, presenta mayor validez en espectros de alta resolución, ya que en los espectros normales solo es posible identificar elementos muy característicos.

e) La intensidad del pico molecular es proporcional a la cantidad de muestra introducida en la fuente de iones.

f) Las diferencias de masa entre el pico molecular y las señales de los picos correspondientes a iones fragmento, deben ser "químicamente lógicas"; (esta regla se refiere a las señales que aparezcan relativamente próximas al pico molecular).

Diferencias de masa "químicamente lógicas", pueden ser:

M - 1: Pérdida de un hidrógeno.

M - 2: Pérdida de H₂.

M - 15: Eliminación de un grupo metilo.

M - 16: Eliminación de un oxígeno, un grupo amino o metano.

M - 17: Eliminación de un hidroxilo.

M - 18 Eliminación de agua.

M - 19: Eliminación de un átomo de fluor.

M - 20: Eliminación de fluoruro de hidrógeno.

M - 26: Eliminación de acetileno.

M - 27: Eliminación de cianuro de hidrógeno.

M - 28: Eliminación de CO.

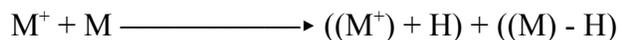
M - 29: Eliminación de un grupo etilo.

M - 31: Eliminación de un grupo metoxilo.

A partir de diferencias de treinta unidades de masa, se podría decir que todas las diferencias de masa ya son "químicamente lógicas".

La eliminación de moléculas pequeñas a partir de un ion molecular, es un proceso muy favorecido siempre, debido a la pequeña entalpía de formación de este tipo de moléculas.

El ion molecular, en algunas ocasiones, puede presentar tendencia a originar compuestos bimoleculares; esta tendencia la presentarán compuestos con muchos heteroátomos o compuestos fácilmente protonizables:



De esta forma, en algunos compuestos aparecerá un pico a la masa $M^+ + 1$, en lugar del pico molecular; en estos casos, al aumentar la cantidad de muestra introducida en la fuente de iones, la intensidad del pico $M^+ + 1$ aumentará proporcionalmente, dado que es una reacción de orden 2, al cuadrado de la cantidad de muestra introducida, mientras que los restantes picos del espectro aumentarán sólo de forma lineal con la cantidad de muestra.

2.- Iones isotópicos

En la naturaleza, casi todos los elementos, están formados por mezclas de diferentes isótopos; este hecho, reviste una gran importancia, ya que todos los compuestos serán mezclas de diversas composiciones isotópicas, existiendo las diversas composiciones isotópicas en una abundancia relacionada con la de los diversos isótopos de cada elemento.

Las abundancias relativas de isótopos de los elementos más frecuentes encontrados en los compuestos orgánicos, se recogen en la Tabla 2.

Debido a la existencia de diversas especies isotópicas, el espectrómetro de masas, no detectará un solo pico molecular, sino varios, que corresponderán a las diversas composiciones isotópicas del ion molecular. En el espectro, se denominará pico molecular al pico de masa "M", denominándose los picos $M^+ + 1$, $M^+ + 2$, etc. picos isotópicos.

TABLA 2
MASA Y ABUNDANCIA DE LOS ISÓTOPOS NATURALES DE LOS ELEMENTOS
MÁS IMPORTANTES EN QUÍMICA ORGÁNICA

Isótopo	Masa	Abundancia relativa (%)
¹ H	1,0078	100
² H	2,0141	0,015
¹² C	12,0000	100
¹³ C	13,0034	1,120
¹⁴ N	14,0031	100
¹⁵ N	15,0001	0,366
¹⁶ O	15,9949	100
¹⁷ O	16,9991	0,037
¹⁸ O	17,9992	0,240
¹⁹ F	18,9984	100
²⁸ Si	27,9769	100
²⁹ Si	28,9765	5,110
³⁰ Si	29,9738	3,385
³¹ P	30,9738	100
³² S	31,9721	100
³³ S	32,9715	0,789
³⁴ S	33,9679	4,433
³⁶ S	35,9677	0,018
³⁵ Cl	34,9689	100
³⁷ Cl	36,9659	32,40
⁷⁹ Br	78,9183	100
⁸¹ Br	80,9163	97,94
¹²⁷ I	126,9044	100

A partir de los picos isotópicos, se puede determinar la composición elemental de un compuesto en una primera aproximación; la intensidad relativa del primer pico isotópico, normalmente debida a una especie con un átomo de ^{13}C , dividida por 1,12 (abundancia relativa del ^{13}C en la naturaleza), dará el número máximo de átomos de carbono del compuesto.

En el caso de que en la molécula orgánica sólo existan carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, el segundo pico isotópico tendrá una intensidad relativa entre 0,5 y 2,5 con respecto al pico molecular; en el caso de que exista azufre en la molécula, la intensidad relativa del segundo pico isotópico, será del orden de cinco, y si existiesen más átomos de azufre, la intensidad relativa del segundo pico isotópico aumentaría en 4,4 por cada átomo de azufre presente.

En el caso de existir cloro en la molécula, el pico isotópico $M^+ + 2$, sería más intenso que el pico isotópico $M^+ + 1$, siendo la intensidad del segundo pico isotópico de aproximadamente un tercio de la del pico molecular. En caso de que exista más de un átomo de cloro, la abundancia relativa de cada especie, vendrá dada por la expresión:

$$(a + b)^2$$

Siendo a y b las abundancias relativas de los dos isótopos del cloro. Debido a los efectos isotópicos del cloro, las moléculas que presenten átomos de este elemento tendrán unas distribuciones características de los picos isotópicos de acuerdo con los átomos de cloro presentes en la molécula (figura 19).

El bromo, todavía presenta un caso más extremo que el del cloro, ya que debido a la abundancia relativa de los isótopos del bromo, el pico molecular irá acompañado de un segundo pico isotópico de prácticamente la misma intensidad, por lo que los compuestos monobromados son bastante difíciles de distinguir en los espectros de masas. En el caso de que existan dos átomos de bromo, en la distribución de picos, existirá un segundo pico isotópico de doble intensidad que el pico molecular, y un cuarto pico isotópico de la misma intensidad que el pico molecular (figura 19).

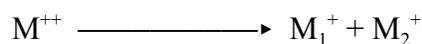
Naturalmente, los compuestos que presenten simultáneamente átomos de cloro y bromo,

3.- Iones de carga múltiple

En la fuente de iones, puede darse como proceso primario la formación de iones de doble carga, dependiendo su abundancia del tipo de molécula introducida.

Los iones de doble carga carecen de importancia desde el punto de vista de la determinación de estructuras, pero es preciso conocerlos, ya que su señal puede aparecer en el espectro.

Los iones de doble carga, pueden fragmentarse de forma paralela, aunque independiente, a como lo hacen los iones de carga sencilla:



Los compuestos que presentan más tendencia a originar iones de doble carga son los compuestos que presentan electrones π , o los compuestos que presentan heteroátomos con pares electrónicos no enlazantes. El orden lógico de tendencia a originar iones de doble carga de diversos compuestos, es:

hidrocarburos alifáticos < aminas alifáticas < olefinas < derivados de silicio < poliolefinas
< hidrocarburos aromáticos < heterociclos aromáticos.

Los iones de doble carga de masa m , originarán en el espectro picos correspondientes a la masa $m/2$; en consecuencia, los iones de masa impar, originarán picos finos a mitades de masa, estando acompañados estos picos por los correspondientes picos isotópicos de masa entera. Por el contrario, si el ion de doble carga es de masa par, dará una señal de masa entera, que estará acompañada por su correspondiente pico isotópico que aparecerá a media masa.

En cualquier caso, todos los iones de carga múltiple originarán en el espectro alguna señal a mitad de masa.

Las señales correspondientes a iones de carga múltiple, presentan un límite de aparición, que será la mitad del peso molecular del compuesto; debido a esto, los iones de doble carga, pueden ayudar a la identificación del pico molecular del espectro, ya que si aparece una señal debida a un ion de doble carga más allá de la mitad del espectro, puede asegurarse que el último pico de éste no corresponde al ion molecular.

Relación entre estructura y fragmentación de los iones

Tras el proceso primario, los iones moleculares se podrán descomponer de múltiples formas. Cada reacción de fragmentación dependerá de su constante de velocidad, y en consecuencia de su energía de activación. Aunque se han realizado algunos intentos teóricos para calcular la energía interna de los diversos iones, estos intentos han fracasado, de forma que actualmente la interpretación de las fragmentaciones del ion molecular sigue un camino totalmente empírico.

En estas reacciones de descomposición, no se suelen dar las reacciones normales de la química orgánica en fase condensada, ya que las condiciones de trabajo son muy diferentes; las descomposiciones de los iones en el espectrómetro de masas, presentan sin embargo ciertas similitudes con las reacciones de descomposición fotoquímica, o con las reacciones de pirólisis.

Como las reacciones de descomposición de iones tienen control cinético, los criterios de estabilidad termodinámica de las especies formadas no tienen validez en este caso para determinar las especies que se formarán preferentemente; de todas formas, puede hacerse la aproximación de considerar que, como en las reacciones muy endotérmicas, los estados intermedios y los productos se encuentran muy cercanos en coordenadas de reacción y en energía, de forma que, con un error mínimo, podrán tomarse las energías de los productos como energías de activación y se podrá tomar en consecuencia como criterio para el control cinético de las reacciones, la estabilidad

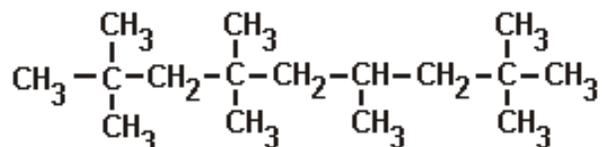
termodinámica de las especies formadas.

La estabilidad termodinámica de una especie, vendrá dada por su entalpía de formación.

Las reacciones de descomposición, son siempre competitivas, produciéndose en cada momento la reacción más favorable; como ejemplo, puede tomarse el caso del ion metilo.

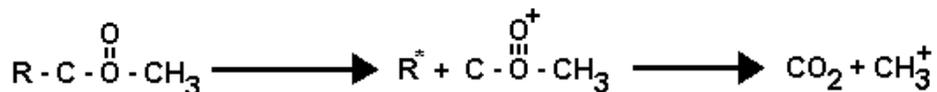


La formación de un ion metilo, estará siempre limitada debido a su elevada entalpía de formación; en consecuencia, su energía de activación será también muy alta, y el proceso de formación de un ion metilo estará cinéticamente desfavorecido; por ejemplo, en el espectro del hidrocarburo:



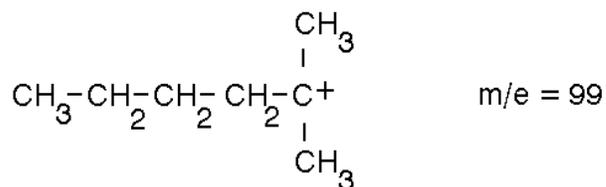
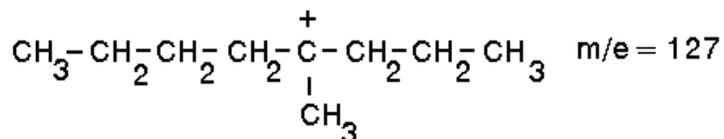
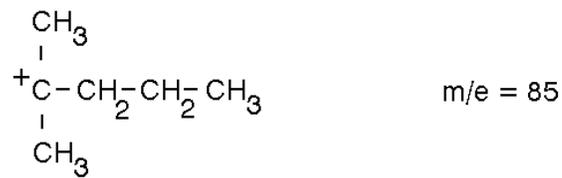
No aparecerán iones de relación $m/e = 15$, correspondientes a iones metilo.

Por otra parte, a pesar de su alta entalpía de formación podrán originarse iones metilo en el caso de que la reacción que los origina sea competitiva; por ejemplo, en el caso de un éster metílico, podrá darse el proceso:



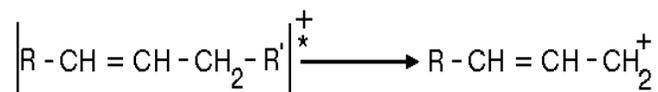
Y en consecuencia, en este caso se podrá detectar la señal debida al ion metilo, de relación $m/e = 15$. En este caso, la reacción de formación del ion metilo es competitiva debido a que al

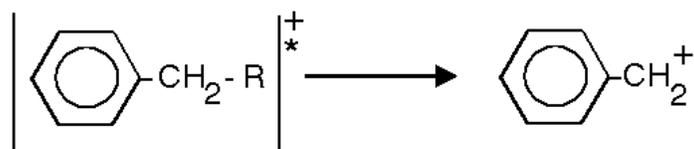
que originen un ion carbonio terciario, originándose los fragmentos:



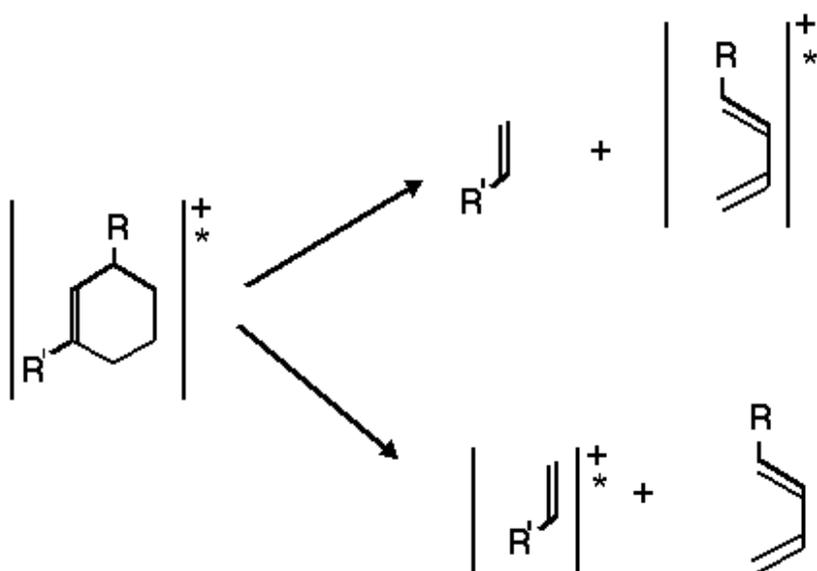
Esta regla se completará con otra, según la cual, cuando se rompen varios enlaces en igualdad de condiciones, preferentemente se producirá la rotura del enlace que libere el grupo alquilo mayor; en el ejemplo anterior, el pico más intenso sería el originado por el ion de $m/e = 85$, seguido por el ion de $m/e = 99$, y finalmente, el pico menos intenso sería el correspondiente al ion de relación $m/e = 127$.

b.- (Regla referida a olefinas y sistemas con enlaces π). Los dobles enlaces o sistemas de dobles enlaces, favorecen la rotura de los enlaces en posición alílica o bencílica:

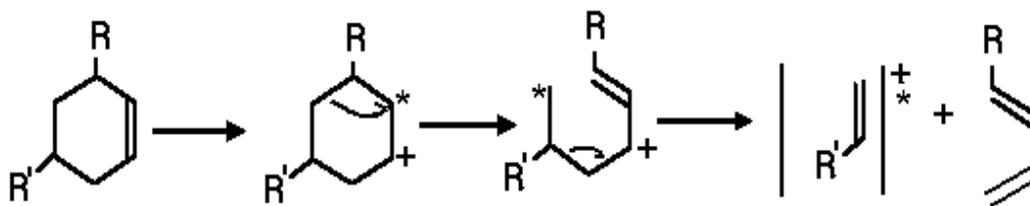




Un caso especial de influencia de los dobles enlaces sobre la fragmentación de la molécula, lo constituye la retroreacción Diels-Alder:



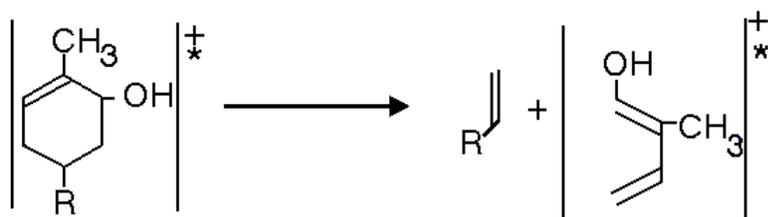
Como mecanismo para esta retroreacción, puede suponerse que la fragmentación está inducida por el centro radical:



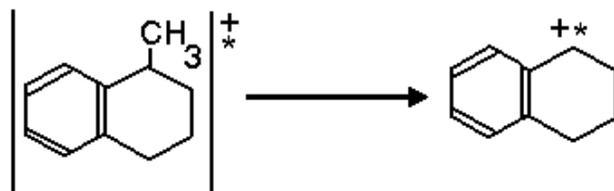
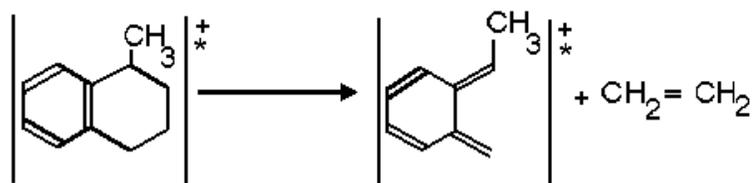
También es posible suponer que la rotura, en lugar de ser homolítica por influencia del centro radical, fuese heterolítica por inducción de la carga; en este caso, se llegaría al mismo resultado;

igualmente se llegaría al mismo resultado, suponiendo que una de las roturas está inducida por la carga y la otra por el centro radical. En cualquier caso, siempre se llegará a una mezcla de iones de la olefina y del dieno, aunque lógicamente los dos tipos de iones no se encontrarán en la misma proporción.

La presencia de grupos funcionales sobre el anillo de ciclohexeno, no supone ningún impedimento para la retroreacción Diels-Alder:



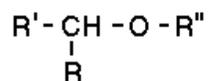
Por supuesto, es preciso tener en cuenta, que también en el caso de esta reacción, existirá una competencia cinética con otras posibles reacciones de descomposición, originándose en cada caso aquella que sea más favorable:



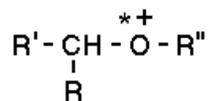
En este caso, es posible la retroreacción Diels-Alder, pero ésta se dará en pequeña extensión, ya que es más favorable la rotura del grupo metilo, situado en posición bencílica respecto al anillo aromático.

c.- Los heteroátomos favorecen la rotura de los enlaces del átomo de carbono al que están unidos

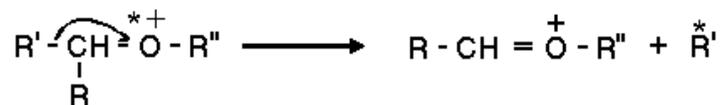
Si los heteroátomos están unidos al carbono por medio de un enlace sencillo, (éteres, alcoholes, aminas, tioles, tioéteres, etc.) serán posibles dos tipos de fragmentación; a título de ejemplo, puede considerarse la fragmentación de un éter:



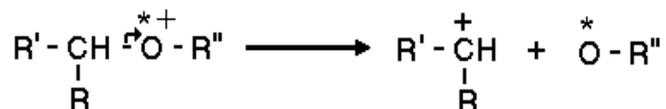
Se seguirá de nuevo el modelo mecanístico, haciendo la suposición de que el electrón arrancado procede de un orbital no enlazante del oxígeno:



Si ahora se considera que la fragmentación posterior está inducida por el centro radical, se tendrá una rotura homolítica.



Si por el contrario se supone que la fragmentación ha sido inducida por la carga, se tendrá una fragmentación heterolítica:



La rotura homolítica será tanto más probable cuanto mayor carácter donador de electrones tenga el heteroátomo; por el contrario, cuanto más electronegativo sea éste, tanto mayor será la

probabilidad de rotura heterolítica.

Los heteroátomos unidos por medio de enlace sencillo, originan en el espectro secuencias de fragmentos características para cada tipo de heteroátomo:

HETEROATOMO	m/e
O	31, 45, 54, 73,..... $C_nH_{2n+1}O$
N	30, 44, 58, 72,..... $C_nH_{2n+2}N$
S	47, 61, 75, 89,..... $C_nH_{2n+1}S$
Cl	49/50, 63/65,..... $C_nH_{2n}Cl$

La aparición de una secuencia determinada en un espectro, es interesante desde el punto de vista de su interpretación, ya que, en muchos casos, permite ver inmediatamente la presencia de un determinado heteroátomo y el tipo de enlace que lo une al resto de la molécula.

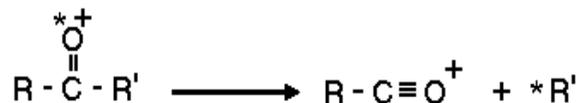
Otra secuencia característica, es la secuencia alifática, que corresponde a los iones de estructura C_nH_{2n+1} :

15, 29, 43, 57,.....

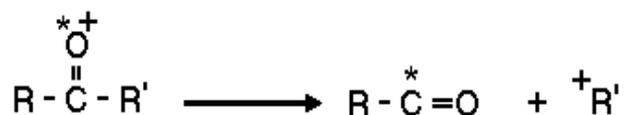
Es interesante el hecho de que las diversas secuencias características no suelen solaparse, por lo que raramente podrán surgir dudas acerca de los picos que pertenecen a una determinada serie.

Cuando los heteroátomos se encuentran unidos por medio de un doble enlace (cetonas, ésteres, etc.) la rotura del doble enlace del heteroátomo, resulta difícil. Considerese como ejemplo

la fragmentación de una cetona, tratándola por medio del modelo mecanístico; si se supone de nuevo, que el electrón ha sido arrancado de uno de los pares no enlazantes del oxígeno, se podrá originar una rotura homolítica inducida por el centro radical:



O bien una rotura heterolítica inducida por la carga positiva:



Naturalmente, también se podrán dar las fragmentaciones correspondientes por el otro lado grupo cetónico, originándose en este caso, los iones $\text{R}'-\text{CO}^+$ y R'^+

Por su parte, los dos iones acilo se podrán fragmentar de nuevo para dar una pérdida de CO, originándose también los iones R^+ y R^{++} por esta vía; estos cuatro picos deberán ser los que aparezcan como característicos en el espectro.

d.- Los dobles enlaces y los heteroátomos, favorecen las transposiciones de hidrógeno a través de estados de transición cíclicos, generalmente de seis miembros, en algunos casos de cuatro miembros y excepcionalmente de otro número de miembros.

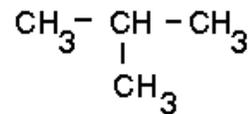
Las transposiciones que se originan en el espectrómetro de masas, son tan específicas, que generalmente son de gran utilidad a la hora de determinar una estructura.

Principalmente pueden distinguirse dos tipos de transposiciones:

1.- Transposiciones específicas, en las que se conocen tanto el punto del que migra el hidrógeno como el punto al que se ha transpuesto.

2.- Transposiciones no específicas; en ellas se desconoce los puntos de donde y a donde migra el hidrógeno.

Como ejemplo de migración en un hidrocarburo, en el espectro del compuesto:



Se observa un pico de relación $m/e = 29$, correspondiente a un grupo etilo; este grupo, evidentemente se debe haber originado por medio de una transposición.

Las transposiciones, aunque sean no específicas, pueden ser de utilidad si originan iones de masas características de los compuestos de que se trate; así, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos originan por medio de transposiciones no específicas, una secuencia característica de masas:

39, 50-53, 61-65, 77.....

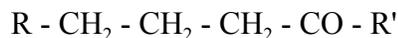
Es de hacer notar que ésta no es una serie homóloga como la alifática, debido a que las transposiciones no son específicas.

Como ejemplo de la serie aromática, en el espectro del benceno se observan dos picos característicos correspondientes a iones de relaciones m/e 63 y 78, originados por medio de transposiciones no específicas. La secuencia aromática de masas, aunque no corresponde a una serie homóloga tampoco se solapa con ninguna otra serie, por lo que es de gran utilidad para reconocer la presencia de fragmentos con estructura aromática.

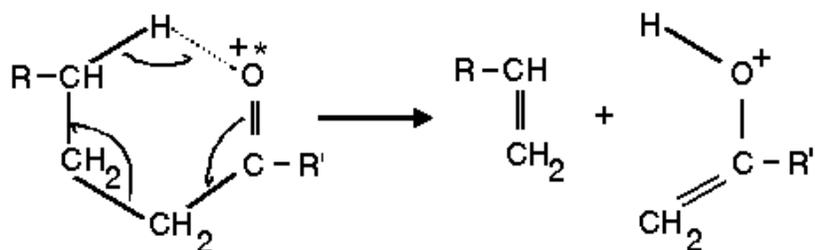
Entre las transposiciones específicas, son de destacar las siguientes:

Transposición de McLafferty

Esta transposición la originan compuestos que presentan el grupo funcional $=C=X$, y que además presentan hidrógenos en posición γ respecto a este grupo; una transposición de este tipo podrá darse en la cetona:



Supongase de nuevo que la transposición es originada por la carga soportada por el átomo de oxígeno; en estas condiciones, se originará la siguiente transposición:



Como es lógico, la masa del ion obtenido, dependerá de la naturaleza del radical R' :

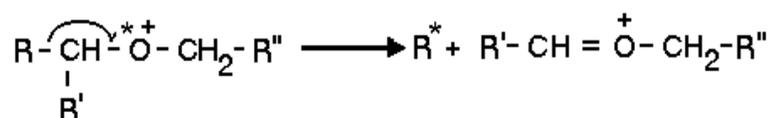
R'	m/e
$-CH_3$	58
$-CH_2-CH_3$	72
$-CH_2-CH_2-CH_3$	86

En el caso de las cetonas, esta transposición puede indicar la posición concreta de un grupo cetónico, cuya existencia se hubiese deducido de otras fragmentaciones.

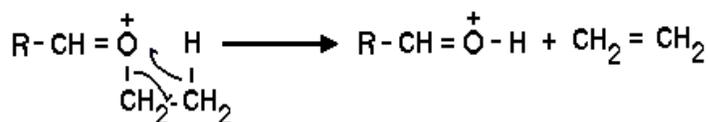
Si no existe nitrógeno en la molécula, la transposición de McLafferty, origina siempre iones de masa par, al contrario que otras fragmentaciones; esta característica es muy útil a la hora de distinguir los iones que se han originado por medio de una transposición.

Transposiciones originadas por éteres y aminas

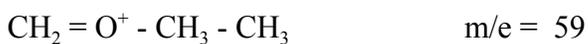
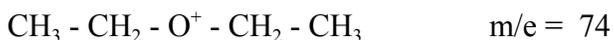
Como se vio anteriormente, estos compuestos pueden originar fragmentaciones homolíticas según el siguiente esquema:



Los iones así originados, podrán volver a descomponerse por medio de una transposición de hidrógeno específica, a través principalmente de un estado de transición de cuatro miembros, siempre y cuando el radical R'' sea diferente de hidrógeno:



El ion así obtenido, sigue perteneciendo a la secuencia del heteroátomo correspondiente, y si el ion que origina la transposición es de masa impar, el ion originado por ella seguirá siendo de masa impar. Como ejemplo de iones originados por esta transposición, se tienen los picos del espectro del éter dietílico originados por los iones:



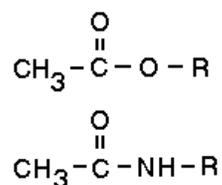


Siendo en este caso el pico de relación $m/e = 31$ más intenso que el de relación $m/e = 59$, debido a que en este caso concreto la trasposición resulta muy favorable.

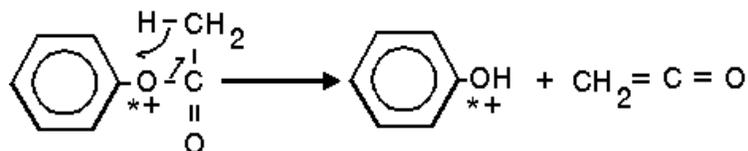
Las trasposiciones de hidrógeno en éteres y aminas se originan siempre a partir de fragmentos del ion molecular.

Trasposición de hidrógeno con eliminación de cetenas

Esta trasposición la originan los acetatos y las acetamidas de restos aromáticos o muy insaturados:



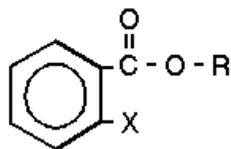
Como ejemplo de un compuesto que puede originar una trasposición de este tipo, puede considerarse el acetato de fenilo:



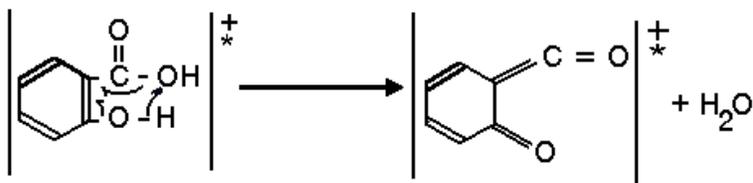
Esta trasposición origina una pérdida característica de cuarenta y dos unidades de masa.

Transposiciones por efecto orto

Estas transposiciones se dan en ácidos o ésteres benzoicos que presenten en posición orto un grupo X que tenga átomos de hidrógeno:



Y como ejemplo de este tipo de transposiciones, puede considerarse el caso del ácido salicílico, en el que se dará la siguiente transposición:



En este caso, se dará una eliminación de agua; si la transposición se hubiese realizado en un salicilato, se hubiese obtenido un alcohol; esta misma reacción la podrán dar también el ácido orto toluico o el ácido antranílico.

Como resumen, puede decirse que, salvo los compuestos nitrogenados en los que generalmente se da la situación contaria, todos los picos de los compuestos que presentan heteroátomos, tanto de fragmentación, como de transposiciones a partir de iones fragmento, son de masa impar; solo los iones originados por transposiciones a partir del ion molecular presentan masas pares.

Espectrometría de masas de diversos tipos de compuestos

1.- Alcanos.

La primera característica que presentan los espectros de masas de los alcanos es que en las condiciones normales de obtención del espectro (250 - 300 °C y 70 eV) su pico molecular es muy débil.

Los *n*-alcanos presentan un espectro muy típico, caracterizado porque los picos más importantes del espectro pertenecen a la secuencia alquílica con la siguiente distribución de intensidades.

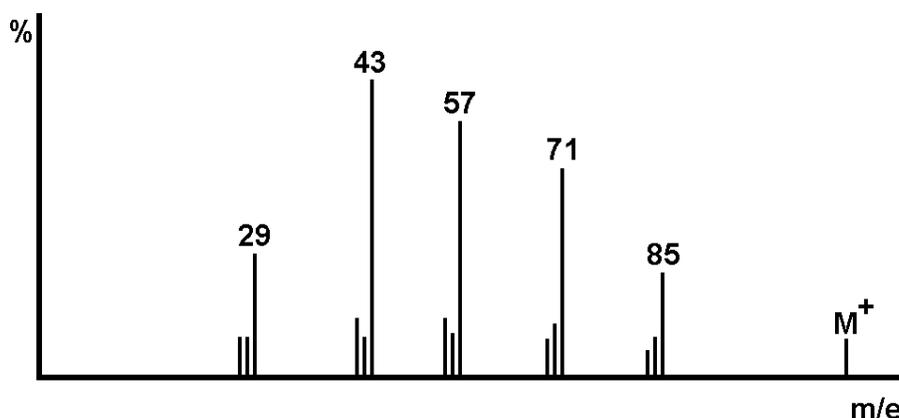


Figura 20. Patrón de fragmentación de un alcano lineal

Esta distribución característica, presenta un mínimo, normalmente cero, a 15 unidades de masa por debajo del pico molecular.

Las otras dos series de picos de menor intensidad, normalmente corresponden a los iones de las series C_nH_{2n} y C_nH_{2n-1} .

Esta distribución de las intensidades de los picos, es debida a las condiciones de trabajo. La rotura de un enlace carbono-carbono en un alcano, precisa muy poca energía, del orden de 1 eV

como máximo; por otra parte, la molécula de un alcano presenta muchos grados de libertad vibracional pudiendo acumular gran cantidad de energía; de esta forma, incluso antes de la ionización, la molécula ya tendrá bastante energía acumulada; al producirse la ionización, todavía se le comunicará más energía, y debido a este gran exceso de energía, el ión molecular se descompondrá con bastante rapidez. Los fragmentos originados todavía tendrán gran cantidad de energía acumulada, por lo que éstos se volverán a descomponer originando iones alquilo más pequeños y olefinas neutras; debido a estos procesos, al final los iones más abundantes serán los de C_3 Y C_4 .

El espectro de un n -alcano obtenido en condiciones diferentes será considerablemente distinto; así, por ejemplo, el espectro de masas de un n -alcano realizado a $50^\circ C$ y 15 eV, presentará la siguiente distribución característica:

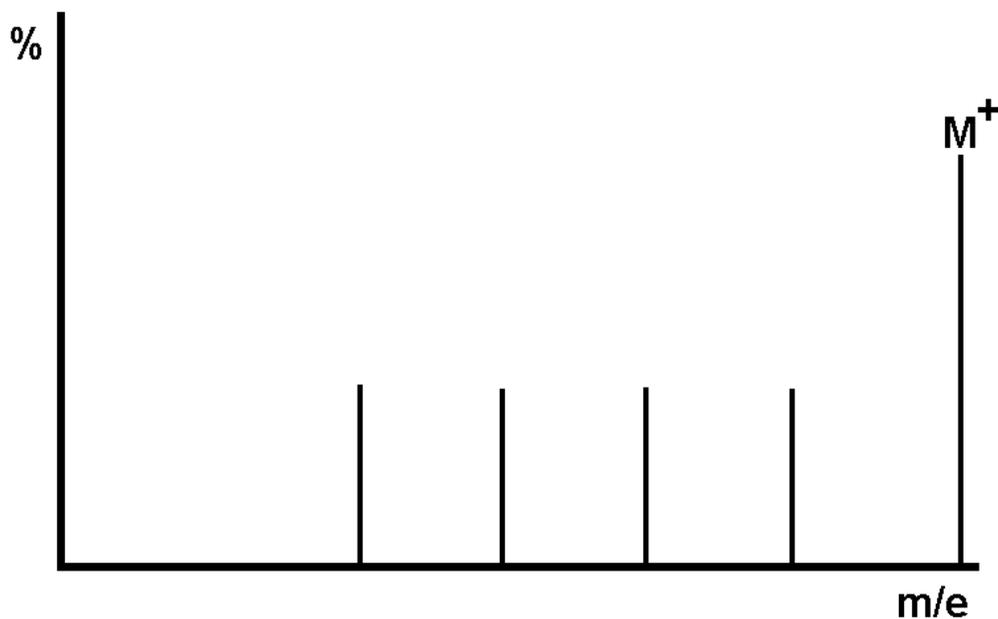


Figura 21. Patrón de fragmentación de un alcano a baja energía de ionización

Esta distribución ahora, será debida a que todos los enlaces tendrán aproximadamente la misma tendencia a romperse y por otra parte a la ausencia de fragmentaciones secundarias.

En el caso de los alcanos ramificados, la distribución de intensidades de los picos, se alterará

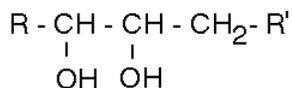
debido a que ahora el alcano se rompe preferentemente junto a los centros de mayor ramificación, y debido a este fenómeno la intensidad de algunos picos aumentará bastante. Otro fenómeno característico en estos compuestos, es que a medida que aumenta la ramificación decrece la intensidad del pico molecular.

2.- Alquenos

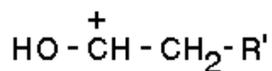
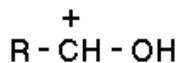
El pico molecular de los alquenos, es también bastante débil. Los espectros de los alquenos, son parecidos en su distribución a los de los alcanos, pero en este caso los picos que aparecen corresponden a la serie C_nH_{2n-1} :

$$m/e = 27, 41, 55, 69, 83, \dots$$

Aunque en principio parece que los espectros de los alquenos deberían ofrecer posibilidades de identificar la posición del doble enlace, debido a que éstos favorecen la rotura en posición alílica, este medio de identificación de la posición del doble enlace no es nada seguro, ya que los alquenos presentan alta tendencia a dar transposiciones de hidrógeno que originan migraciones del doble enlace, incluso antes de producirse la fragmentación del ion molecular. Para la localización de la posición del doble enlace en la cadena por espectrometría de masas, puede recurrirse al espectro de un derivado que tenga una fragmentación característica, como puede ser un glicol:



Que origina dos fragmentos muy característicos:



O un epóxido, que también da lugar a fragmentos característicos.

3.- Hidrocarburos aromáticos

Este tipo de hidrocarburos, suele dar lugar a picos moleculares extraordinariamente intensos y además origina pocos picos en la parte baja del espectro.

De no existir cadenas laterales que puedan romperse, el pico molecular será el pico base del espectro. Aparte de las fragmentaciones de los enlaces bencílicos, las descomposiciones más frecuentes que podrán darse, serán deshidrogenaciones y eliminaciones de acetileno que son características de los compuestos muy insaturados.

También es muy característico de este tipo de compuestos el presentar en el espectro la secuencia aromática:

$m/e = 39, 50-52, 61-65, 76-79, \dots$

Los hidrocarburos alquilaromáticos, pueden originar una fragmentación muy favorable por medio de la rotura de los enlaces en posición bencílica; en este caso, el ion bencilo resultante, de relación $m/e = 91$, dará el pico base del espectro; este ion bencilo, se isomeriza posteriormente a ion tropilio, pero este hecho no presenta excesiva importancia. En el caso de que existiesen dos restos alquilo unidos en posición bencílica, se eliminaría preferentemente el mayor.

En el caso particular del tolueno, se producirán eliminaciones de hidrógeno que se verán afectadas por la naturaleza de los posibles sustituyentes que existan en el anillo.

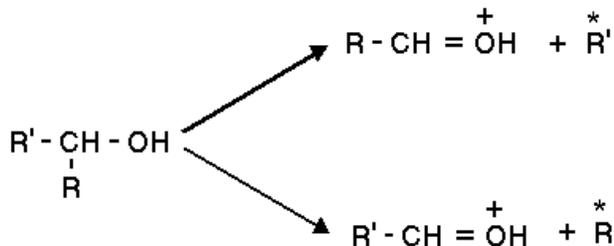
4.- Alcoholes alifáticos

El pico molecular que presentan estos alcoholes, es más bien débil. Los picos más

característicos de estos espectros, son los correspondientes a las fragmentaciones inducidas por el átomo de oxígeno, que originan fragmentos de masas pertenecientes a la serie del oxígeno. Otra posible reacción de los alcoholes alifáticos es la pérdida de OH neutro, siendo esta eliminación tanto más probable cuantos más sustituyentes lleve unido el carbono alcohólico.

Los alcoholes primarios, originan un espectro en el que los principales picos son los pertenecientes a la secuencia del oxígeno, y con un pico base, probablemente a una relación $m/e = 31$.

Los alcoholes secundarios, originarán en el espectro dos picos bastante intensos pertenecientes a la secuencia del oxígeno originados por medio de fragmentaciones:

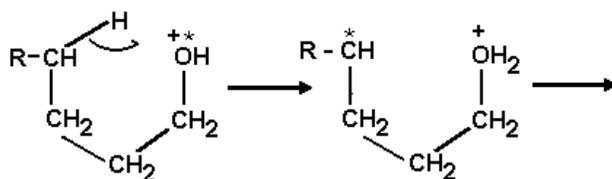


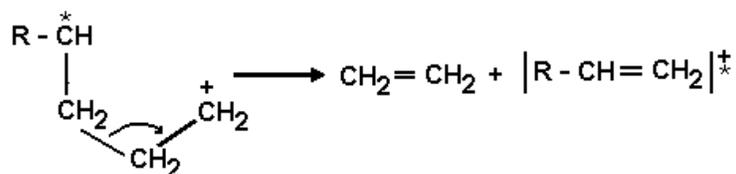
Siendo más abundante el ion originado por pérdida del radical alquilo mayor.

Los alcoholes terciarios originan una situación similar a la de los alcoholes secundarios.

La rotura heterolítica del enlace carbono-oxígeno no es favorable salvo en el caso de los alcoholes terciarios, en los que el ion carbonio terciario resultante es bastante estable.

Otra posible reacción de los alcoholes, será una eliminación de agua por medio de una trasposición de hidrógeno, fundamentalmente 1,4:

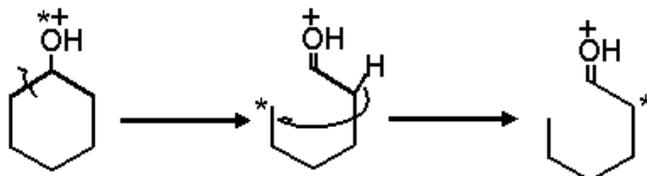




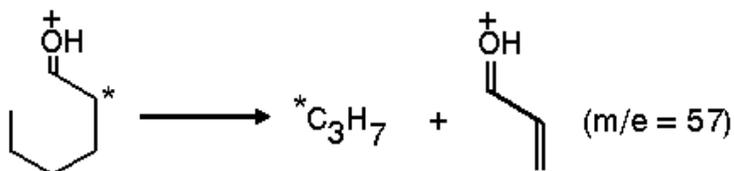
De no existir hidrógenos en posición 4, no podrá darse este tipo de eliminación de agua; de todas formas, siempre existirá una pequeña proporción de eliminación, pero en uno u otro caso, los picos correspondientes serán de intensidades muy diferentes.

5.- Alcoholes alicíclicos

En este tipo de alcoholes, para que se origine una rotura en β del ion molecular, evidentemente, es necesario que se produzca una rotura del anillo:



Este ion, a su vez, podrá descomponerse por medio de una reacción parecida a la retro Diels-Alder:



En el caso que no existan sustituyentes en el anillo, esta masa es muy característica de los alcoholes alicíclicos; en caso de que existan, las masas naturalmente serán mayores.

Los alcoholes alicíclicos, también originan algo de eliminación de agua 1,2 ó 1,3, pero los picos originados por estas eliminaciones son poco intensos.

Es de hacer notar que en todos los alcoholes se puede producir una eliminación térmica de agua en la propia fuente de iones, de forma que en el espectro pueden aparecer los picos correspondientes al alqueno resultante.

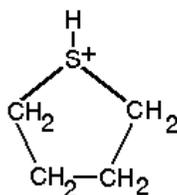
5.- Tioles

Los espectros de los tioles presentan muchas semejanzas con los de los alcoholes. La presencia de azufre se pone de manifiesto en los espectros de masas debido al isótopo ^{34}S , que origina picos isotópicos $M^+ + 2$ de intensidad 4,4 con respecto al pico molecular; también se pone de manifiesto por los picos de $m/e = 33$ (SH^+) y de $m/e = 34$ (SH_2^+).

Las fragmentaciones que originan los tioles son enteramente análogas a las que originan los alcoholes, dando lugar a los picos pertenecientes a la secuencia del azufre:

$m/e = 47, 61, 75, 89, \dots$

En los tioles alifáticos de cadena suficientemente larga, se percibe un pico de relación $m/e = 89$ de una intensidad anormalmente alta. La alta estabilidad de este ion, parece ser debida a la adopción por su parte de una estructura cíclica:



6.- Fenoles

Los fenoles, además de las fragmentaciones características de la secuencia aromática, sólo

presentan como particularidad el originar dos picos muy débiles, aunque característicos; uno de ellos a la masa $M^+ - 28$, correspondiente a una eliminación de CO, y otro a la masa $M^+ - 29$, correspondiente a una eliminación de H y de CO.

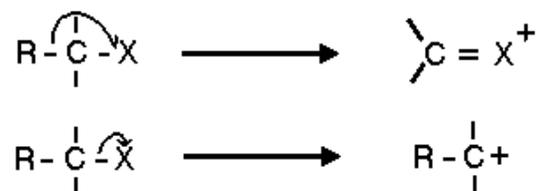
Análogamente, los tiofenoles y las aminas aromáticas darán en el primer caso picos característicos por eliminación de CS y de H y CS, y en el segundo caso, por eliminaciones de cianhídrico y de H y cianhídrico.

La eliminación de CO, es característica de los iones acilo procedentes de cetonas, o de compuestos aromáticos que tengan oxígeno unido al ciclo.

7.- Derivados halogenados

Los derivados halogenados alquílicos, se ponen de manifiesto, en el caso del cloro y el bromo, por medio de picos isotópicos característicos; el flúor se pone de manifiesto por la aparición de picos a las masas $M^+ - 19$ y $M^+ - 20$, correspondientes a la eliminación de fluor y fluorhídrico a partir del ion molecular. Finalmente, el yodo se pone de manifiesto por la presencia de un pico de relación $m/e = 127$ que corresponde al ion I^+ .

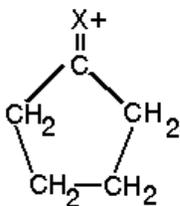
A la hora de inducir fragmentaciones, los halógenos se comportan como los restantes heteroátomos:



En el caso del cloro, una fragmentación característica, será la eliminación de HCl.

La única excepción en las fragmentaciones que presentan los halógenos con respecto a los restantes heteroátomos, es que en el caso de existir cloro, se aprecia un doblete muy intenso a unas

relaciones $m/e = 91 - 93$, y en el caso de existir bromo se percibe un doblete similar a unas relaciones $m/e = 135 - 137$; estos dobletes se deben a unos iones con estructura cíclica:



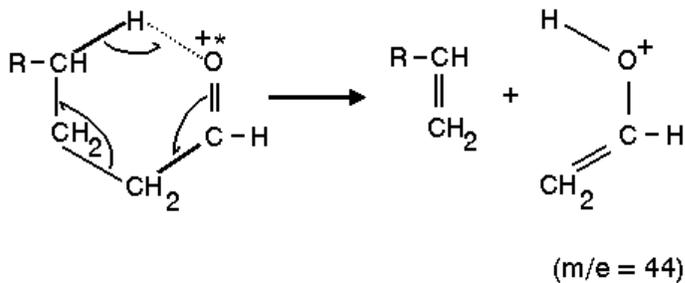
Que originan picos anormalmente intensos.

En el caso de que existan varios átomos de cloro o bromo en la molécula, suele ser posible identificar cuantitativamente los heteroátomos por las disposiciones características de los picos isotópicos.

8.- Compuestos carbonílicos

Este tipo de compuestos, da lugar a gran cantidad de picos característicos.

Los aldehidos alifáticos, dan en los espectros distribuciones de picos similares a las que originan los alcanos. La reacción más característica que tienen estos compuestos, es, en el caso de que existan hidrógenos en posición γ , la trasposición de McLafferty:



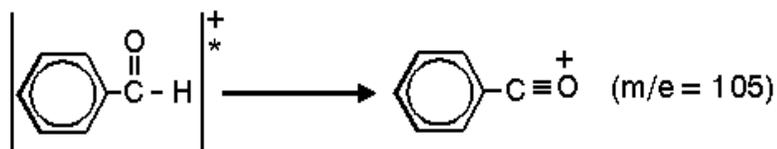
Además de esta trasposición, también existe la posibilidad de que se origine una

fragmentación:



Esta última reacción, sólo se dará con cierta intensidad en aldehidos de cadena corta.

La fragmentación más característica de los aldehidos aromáticos, es la pérdida del hidrógeno para originar un ion benzoilo por medio de una rotura formalmente análoga a la bencílica:

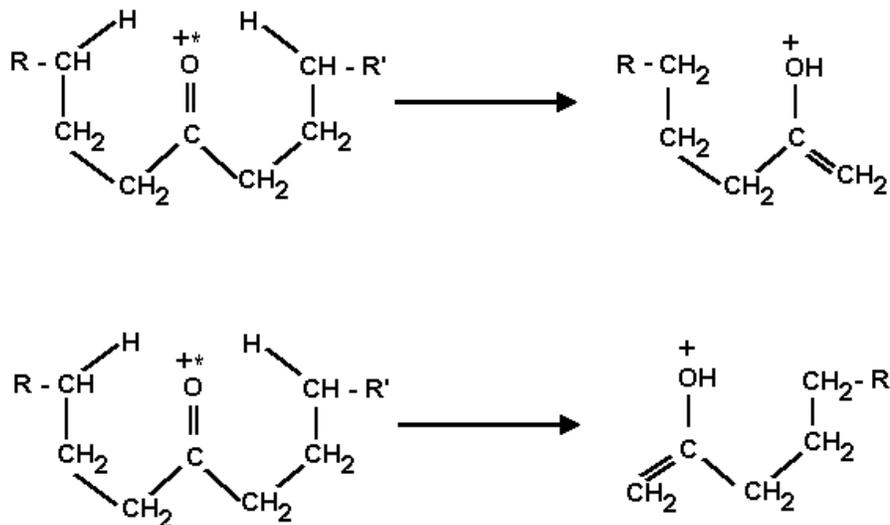


El ion benzoilo formado, podrá perder CO posteriormente originando un ion fenilo ($m/e = 77$), y este, a su vez, podrá perder acetileno con una pérdida de 26 unidades de masa.

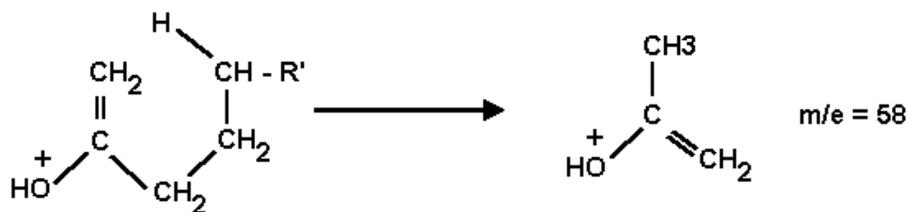
Entre las cetonas alifáticas, las principales roturas que pueden originarse, son:



En cuanto a las transposiciones, las cetonas alifáticas son capaces de originar la transposición de McLafferty si tienen hidrógenos en posición γ , por otra parte, si la cetona es lo suficientemente larga y posee hidrógenos en γ por ambos lados, podrá originar las dos transposiciones posibles:



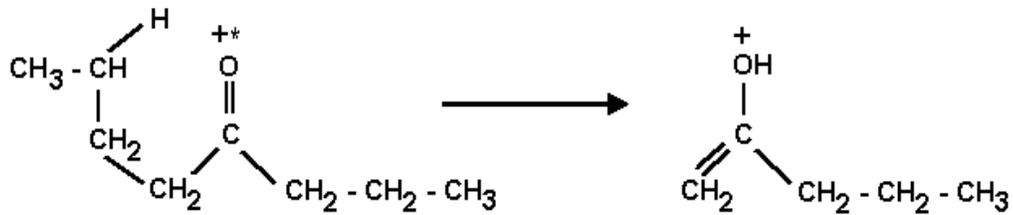
Por otra parte, estos iones formados, podrán dar lugar a una segunda transposición de McLafferty, originándose un ion de relación $m/e = 58$.



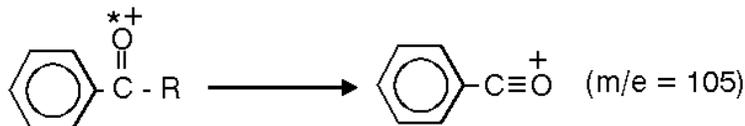
Para que una cetona experimente la transposición de McLafferty, deberán darse dos circunstancias:

- 1.- Para que se produzca la transposición, la distancia entre el hidrógeno que se transpone y el oxígeno aceptor debe ser al menos de 1.8 Å.
- 2.- Los hidrógenos soportados por carbonos secundarios se transponen diez veces más

rápida que los hidrógenos soportados por carbonos primarios, por lo que serán estos hidrógenos los que den preferentemente la transposición:

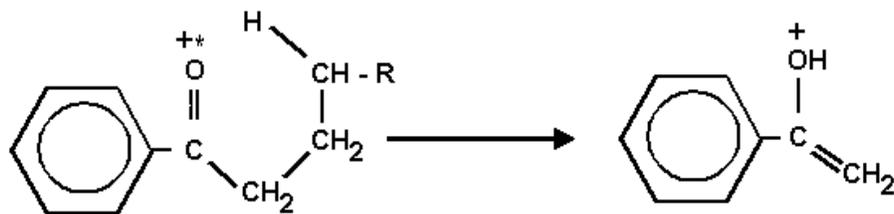


Las cetonas aromáticas, dan lugar a roturas en posición bencílica:

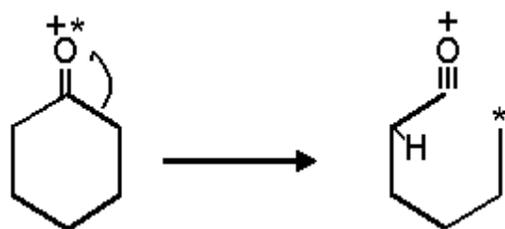


Siendo este ion benzoilo generalmente el pico base del espectro.

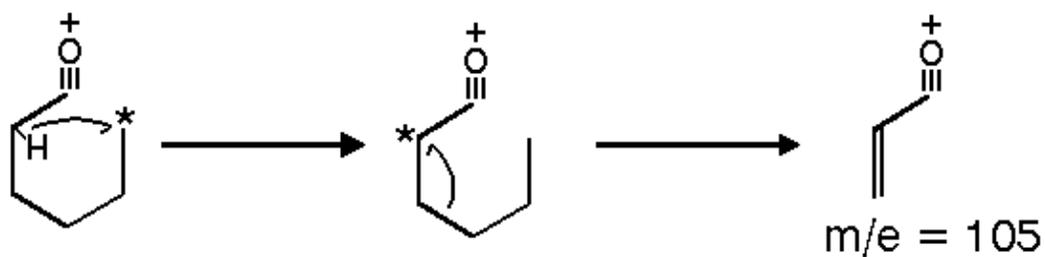
En el caso de que las cetonas aromáticas sean lo suficientemente largas, también pueden originar la transposición de McLafferty:



Las cetonas alicíclicas dan lugar, principalmente, a roturas del ciclo:

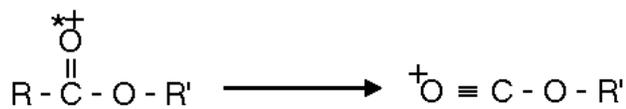
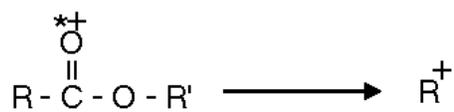


Seguidas por roturas influenciadas por el centro radical, previa transposición de hidrógeno:



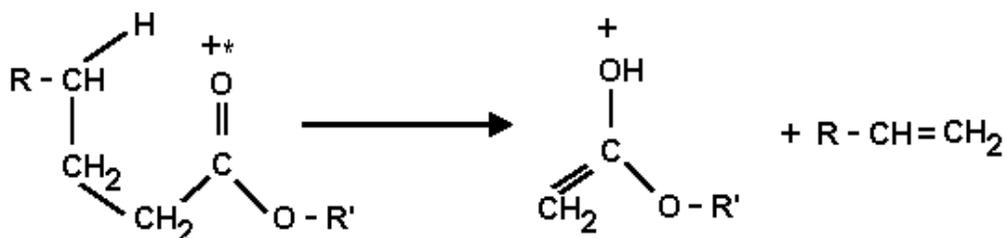
9.- Esteres

Las fragmentaciones más normales de los ésteres, son las roturas de los enlaces en α respecto al grupo carbonilo:



Este último ion, que por lo general será el que origine el pico más intenso, podrá originar seguidamente una pérdida de CO dando el ion R^+ .

Los ésteres que presentan hidrógenos en posición γ , podrán originar transposiciones de McLafferty por el lado del ácido:

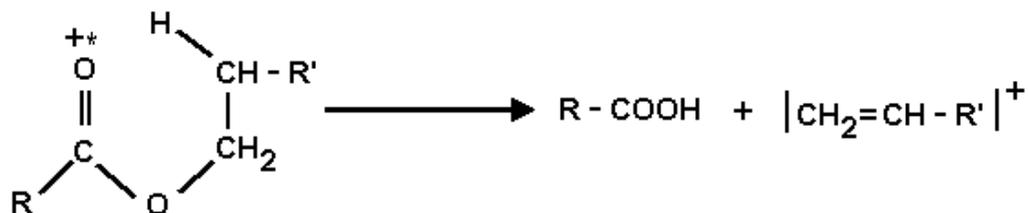


Si $R' = \text{CH}_3$: $m/e = 74$

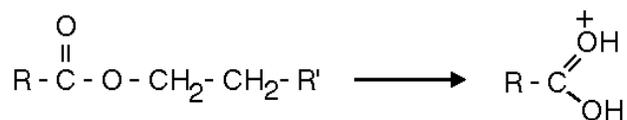
Si $R' = \text{CH}_2\text{-CH}_3$: $m/e = 88$

Así, el pico de relación $m/e = 74$, es el pico base de los ésteres metílicos de los ácidos grasos.

La transposición de McLafferty también se podrá originar por el lado del alcohol, desprendiéndose en este caso el ácido neutro:

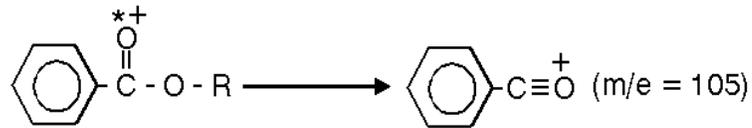


Otro proceso posible, aunque de menor importancia, será una doble transposición de hidrógeno por la parte del resto alcohólico; esta transposición no es muy específica, pero generalmente cada oxígeno acepta un hidrógeno:

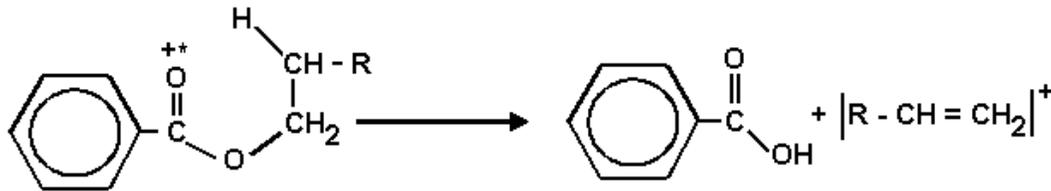


Y en este caso, se obtendrá un fragmento de masa impar correspondiente al ácido protonado.

Los ésteres aromáticos, originarán roturas bencílicas:



Y también podrán originar una transposición de McLafferty por el lado del alcohol.

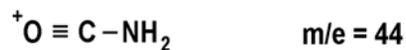


10.- Amidas

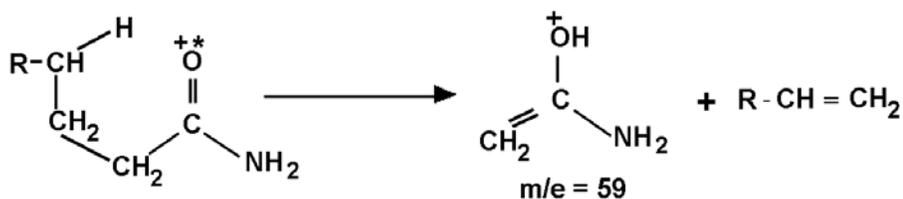
Las amidas, suelen originar roturas del grupo amino liberando el ion acilo:



Que a su vez podrá perder CO originando el ion R^+ . La rotura se podrá originar también por el lado del ácido originando el ion:

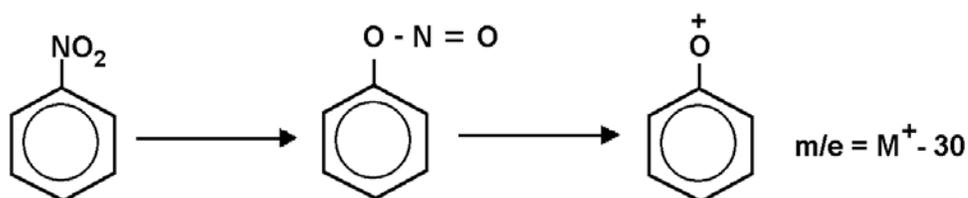


Las amidas que tengan el resto del ácido suficientemente largo, podrán originar ahora la transposición de McLafferty, pero en este caso, debido a la presencia del nitrógeno, es de tener en cuenta que los fragmentos originados serán de masa impar:



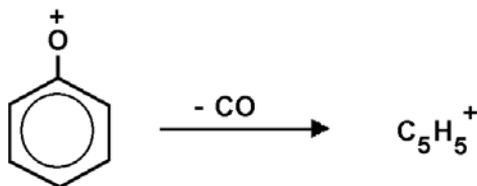
11.- Nitrocompuestos aromáticos

Los nitrocompuestos, originan una serie de fragmentaciones características. Una reacción muy característica de este tipo de compuestos, es una eliminación de NO, previa transposición a nitritos:



Siendo este pico, que aparece a una relación $m/e = M^+ - 30$, muy característico de este tipo de compuestos aunque muy débil.

El ion así formado, volverá a descomponerse dando una eliminación de CO:



Además de estos procesos, podrá originarse la eliminación directa del grupo nitro, dando lugar a un pico con una relación $m/e = M^+ - 46$, y también podrán aparecer los picos correspondientes a NO^+ ($m/e = 30$) y NO_2^+ ($m/e = 46$).