

**CZEŚĆ IV**  
**POZOSTAŁE METODY**  
**INSTRUMENTALNE**

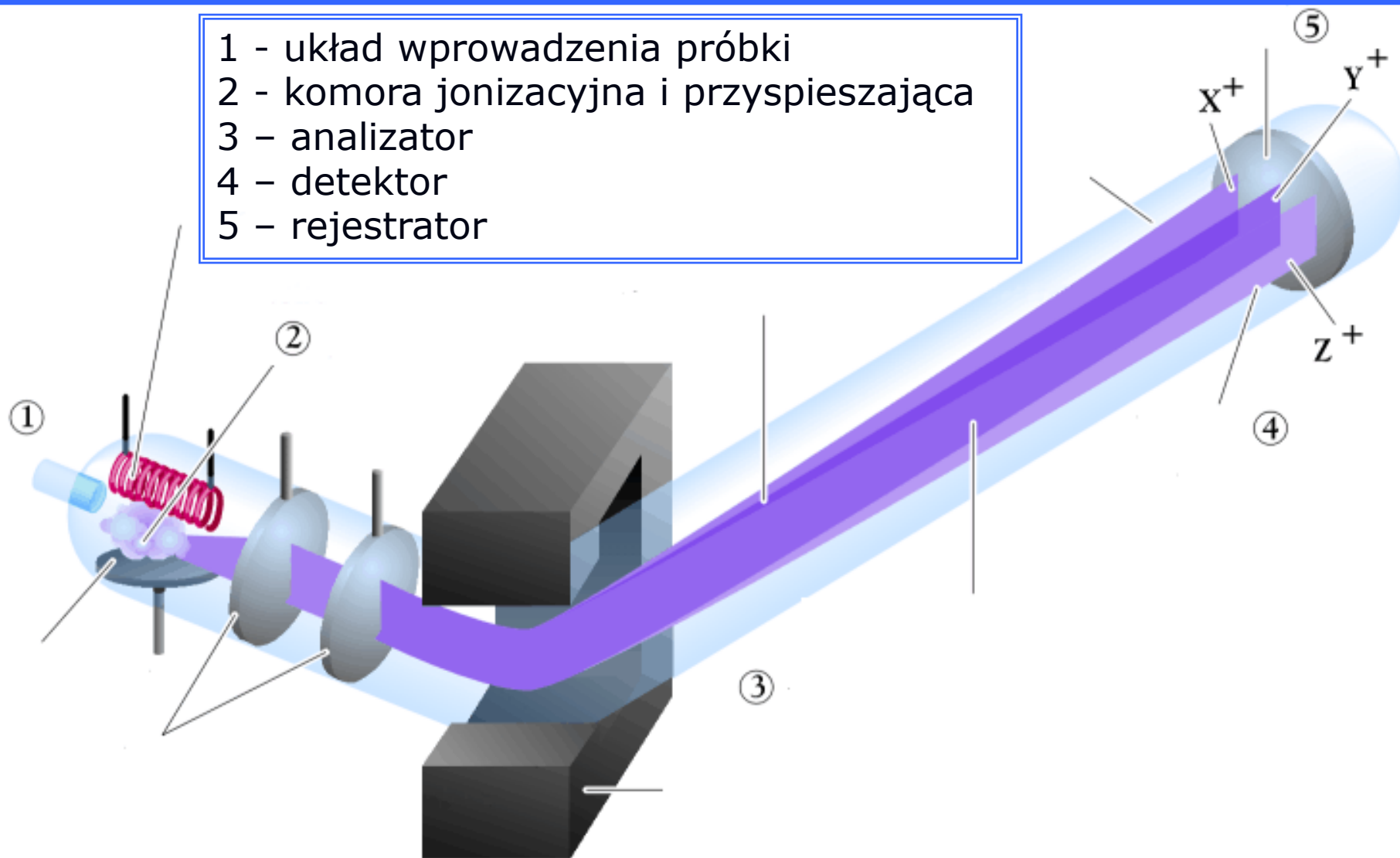
**1. Spektroskopia masowa**

# INNE METODY INSTRUMENTALNE

## Spektrometria masowa

Analiza substancji metodą spektrometrii masowej polega na otrzymaniu z obojętnych cząsteczek dodatnio naładowanych jonów i rozdzielaniu ich według wartości stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ). Analizowaną próbkę wprowadza się do komory jonizacyjnej, gdzie pod wpływem bombardowania wiązką elektronów powstają dodatnio naładowane cząstki. Spektrometr masowy rozdziela jony w zależności od wartości stosunku  $m/z$  i określa stężenie tych jonów. Otrzymane w ten sposób widmo masowe jest źródłem cennych informacji o strukturze i składzie analizowanej substancji.

- 1 - układ wprowadzenia próbki
- 2 - komora jonizacyjna i przyspieszająca
- 3 - analizator
- 4 - detektor
- 5 - rejestrator



## Układ wprowadzenia próbki

Istnieje kilka sposobów wprowadzenia próbki w zależności od jej lotności:

**wlot zimny**- próbka, z komory wlotowej, gdzie panuje ciśnienie 1.3 Pa, przenika przez porowatą płytkę, do komory jonizacyjnej, gdzie panuje ciśnienie  $1.3 \cdot 10^{-3}$  Pa. W ten sposób wprowadza się gazy lub substancje, które są lotne w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 1.3 Pa.

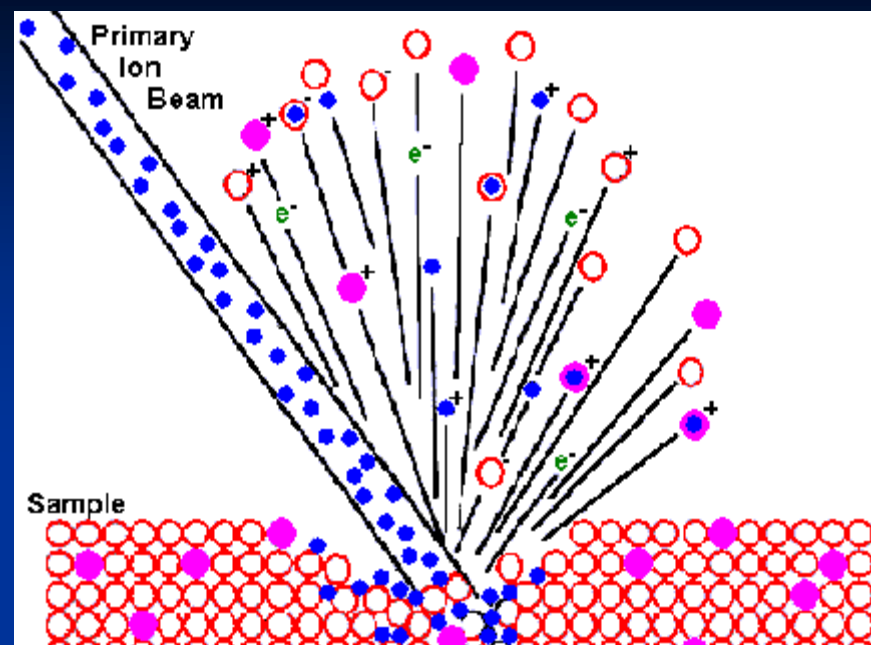
**wlot gorący** - analogiczny do zimnego, z tą różnicą, że próbkę ogrzewa się w komorze wlotowej do temp.  $300^{\circ}\text{C}$ , w celu przeprowadzenia jej w stan pary. Zwykle rolę wlotu gorącego może spełniać wlot zimny, dodatkowo zaopatrzony w płaszcz grzejny,

**bezpośrednie** wprowadzenie próbki do komory jonizacyjnej za pomocą sondy. W ten sposób wprowadza się substancje, mające dostateczną lotność, w zakresie temperatur  $100-600^{\circ}\text{C}$ ,

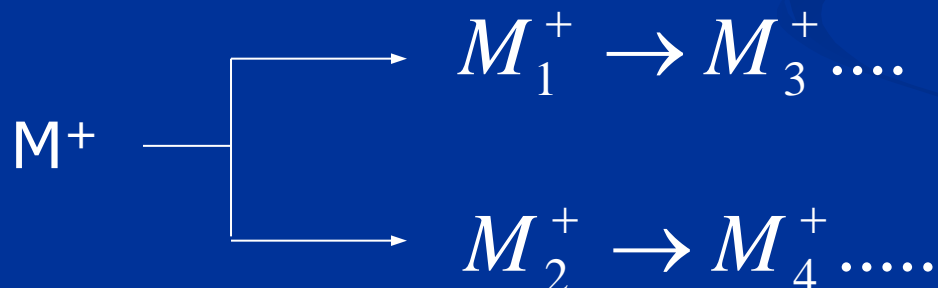
## GC/MS wlot przez chromatograf gazowy

## Komora jonizacyjna

następuje w niej zarówno jonizacja jak i fragmentacja analizowanych cząsteczek.



Powstały jon molekularny  $M^{+}$  może z kolei ulec fragmentacji:



## Najczęstsze stosowane sposoby jonizacji:

- **jonizacja strumieniem elektronów** - W metodzie tej cząsteczki analizowanej substancji, w postaci gazowej, są bombardowane strumieniem elektronów emitowanych przez rozżarzoną katodę.
- **jonizacja polem elektrycznym** - Między anodą i katodą, o odpowiedniej konstrukcji, wytwarza się pole elektryczne o dużym gradiencie 10<sup>6</sup>-10<sup>8</sup> V/cm. To pole elektryczne jest zdolne do usunięcia elektronu z gazowej cząsteczki organicznej. Jonizacja polem należy do łagodnych sposobów jonizacji i w widmie masowym otrzymuje się intensywne piki jonów molekularnych i nieliczne piki jonów fragmentarycznych
- **desorpcja polem elektrycznym** - W metodzie tej próbka umieszczona na powierzchni elektrody zwanej emiterym ulega, w wyniku działania pola elektrycznego, desorpcji i jonizacji. Jest to łagodne źródło jonów dające głównie jony molekularne,

- **jonizacja chemiczna** - Jonizacja chemiczna następuje w wyniku reakcji „jon-cząsteczka z zastosowaniem tzw. gazu pomocniczego. Często stosowanym gazem pomocniczym jest metan. Do komory jonizacyjnej zostaje wprowadzona analizowana substancja wraz z dużą ilością metanu (np. w stosunku 1:10<sup>4</sup>). Istnieje o wiele większe prawdopodobieństwo bombardowania elektronami metanu aniżeli substancji analizowanej. Metan ulega jonizacji:



Jony  $CH_5^+$  i  $C_2H_5^+$  mogą następnie, w wyniku kolejnych zderzeń, jonizować cząsteczki substancji badanej  $XH$ , zgodnie z równaniem reakcji:



Stąd w widmie masowym obserwuje się jony o liczbach masowych  $M^{+1}$  i  $M^{-1}$

- **Fotojonizacja** - Metoda ta polega na jonizacji próbki poprzez naświetlenie jej promieniowaniem nadfioletowym o długości fali w zakresie 80-150 nm. W widmie uzyskuje się intensywne piki jonów molekularnych,
- **Jonizacja w iskrze** - Substancja badana może sama stanowić elektrodę bądź też może być naniesiona na elektrodę pomocniczą (grafitową). Pod wpływem iskry wysokonapięciowej następuje odparowanie próbki z wytworzeniem wolnych atomów i jonów, które poddane są dalszej analizie w spektrometrze masowym.



## 3. Analizator

Zadaniem analizatora w spektrometrze masowym jest rozdzielenie wiązki jonów według wartości stosunku  $m/z$ .

Najczęściej stosowane typy analizatorów:

✓ **analizator magnetyczny** (spektrometr z sektorem magnetycznym)

W komorze przyspieszającej jony uzyskują energię  $E$ :

$$E = z \cdot U$$

$z$  - ładunek jonu  
 $U$  - napięcie przyspieszające

Energia ta jest w przybliżeniu równa energii kinetycznej jonów:

$$zU = \frac{mv^2}{2}$$

$m$  - masa jonu,  
 $v$  - prędkość jonu.

Stąd prędkość poruszania się jonów jest równa:

$$v = \sqrt{2U \frac{z}{m}}$$

## Podstawa analizy

jony poruszają się z prędkością zależną od stosunku ich ładunku do masy ( $z/m$ ).

Analizatory z ogniskowaniem magnetycznym mają kształt rur wygiętych pod kątem 60 lub 180° i są umieszczone w stałym polu magnetycznym. Ponieważ jony biegną w polu magnetycznym prostopadle do linii sił pola, ich tory tworzą serię krzywych kołowych.

Magnetyczna siła dośrodkowa, działająca na jon poruszający się w polu magnetycznym:

$$F = H \cdot z \cdot V$$

H - natężenie pola magnetycznego. Siła ta jest skompensowana przez siłę odśrodkową

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

r - oznacza promień krzywizny toru.  
Z równań tych można obliczyć promień krzywizny toru r

$$r = \frac{mv}{Hz} = \frac{m}{Hz} \sqrt{2U \frac{z}{m}} = \frac{1}{H} \sqrt{2U \frac{m}{z}}$$

Równanie to można przekształcić do postaci

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 H^2}{2U}$$

## **równanie spektrometru masowego**

Z równań powyższych wynika, że przy danych wartościach  $U$  i  $H$  promień krzywizny toru danego jonu  $r$  oraz prędkość jonu  $v$  zależą od stosunku  $m/z$ . Zmieniając napięcie przyspieszające  $U$  przy stałej wartości  $H$  (lub odwrotnie) można stopniowo doprowadzić do kolektora jony o zróżnicowanych masach, występujące w danej wiązce jonowej.

# METODY ROZDZIELCZE – SPEKTROMETRIA MASOWA

## ✓ analizator z podwójnym ogniskowaniem

(elektrostatycznym i magnetycznym)

Jony przechodzą najpierw przez sektor elektrostatyczny, który nadaje im odpowiednią prędkość, a następnie przez sektor magnetyczny, w którym następuje odpowiednia zmiana kierunku toru jonów.

W analizatory z podwójnym ogniskowaniem zaopatrzone są spektrometry o dużej zdolności rozdzielczej wynoszącej 50 000 a nawet 150 000. Przyrządy te stosowane są do bardzo dokładnego wyznaczania mas atomowych izotopów różnych pierwiastków i do wykrywania śladowych zanieczyszczeń.

## ✓ analizator czasu przelotu (spektrometr masowy dynamiczny)

Rozdział jonów zachodzi tutaj na skutek różnic w czasie potrzebnym do przelotu jonów od źródła, gdzie zostały wytworzone, do detektora, poprzez długą, wolną od pola rurę próżniową. Czas przelotu jonów dany jest równaniem:

$$t = \sqrt{\frac{l^2}{2U} \cdot \frac{m}{z}}$$

$l$  - długość analizatora (odległość od źródła jonów do detektora),

$U$  - napięcie przyspieszające.

Analizator czasu przelotu jest stosowany w badaniach kinetycznych, gdyż pozwala on uzyskać do 1000 widm masowych na sekundę.

## 4. Detektor

Detektorami w spektrometrach masowych są obecnie wyłącznie powielacze jonowe o dynodach pokrytych berylem, których zasada działania jest zbliżona do typowych fotopowielaczy. Z detektora sygnały przekazywane są na wzmacniacze, a następnie do rejestratora.

Bardzo rzadko rolę detektora pełni w spektrometrach masowych płyta fotograficzna.

## 5. Rejestrator

Wzmocnione sygnały elektryczne z detektora przesyłane są do urządzenia rejestrującego. W przyrządach o małej, zdolności rozdzielczej najczęściej używa się aparatów rejestrujących za pomocą pisaka. W tym przypadku „przemiatanie” widma musi odbywać się powoli, ponieważ czas reakcji pisaka na sygnał detektora jest stosunkowo długi. Przy większych szybkościach „przemiatania” stosuje się galwanometr lusterkowy z rejestracją na papierze światłoczułym.

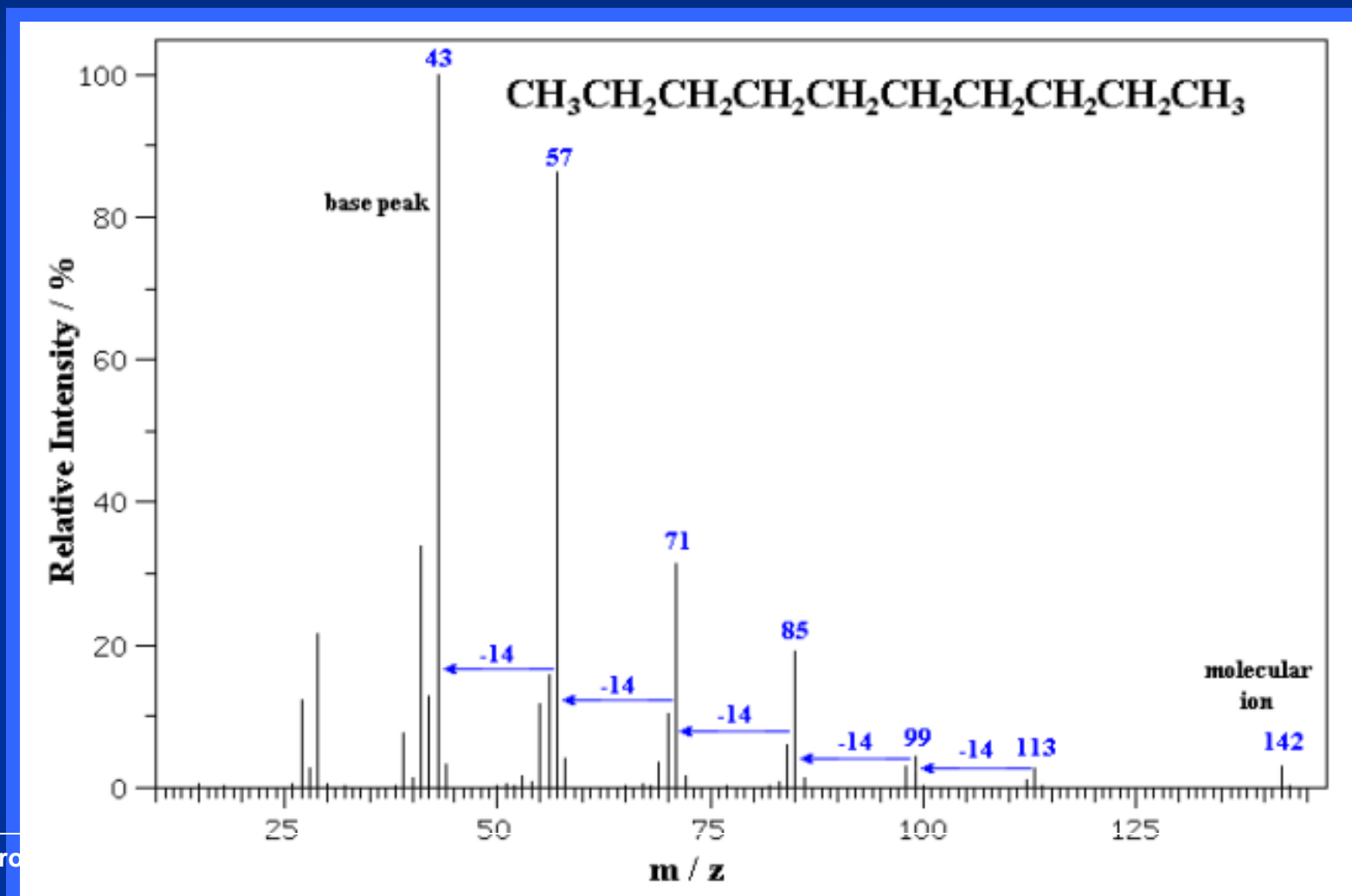
W aparatach o dużej zdolności rozdzielczej sygnał z detektora wprowadzany jest do komputera, który opracowuje dostarczane dane i drukuje potrzebne informacje w postaci widma lub zestawienia tabelarycznego.

## WIDMA MASOWE

- Większość badań współczesnej spektrometrii masowej dotyczy chemii związków organicznych
- Badania strukturalne tych związków możliwe są dzięki temu, że każdy związek organiczny ulega fragmentacji masowej w charakterystyczny dla jego struktury sposób i stąd widmo masowe każdego związku jest inne.
- Widmo masowe: funkcja stężenia poszczególnych jonów (oś rzędnych) od wartości  $m/z$  (osi odciętych). Widmo masowe przedstawia się najczęściej w formie znormalizowanej względem pasma głównego - najbardziej intensywnego. Intensywność pozostałych stałych pasm wyraża się w procentach intensywności pasma głównego. Pasma główne może, choć nie musi, odpowiadać jonowi molekularnemu.
- Innym sposobem normalizacji jest przedstawienie sumy intensywności pasma wszystkich jonów jako 100% oraz obliczenie, jaki procent w tej sumie przypada na poszczególne jony. Ten sposób przedstawienia widma masowego zwany jest normalizacją względem całkowitego prądu jonowego.

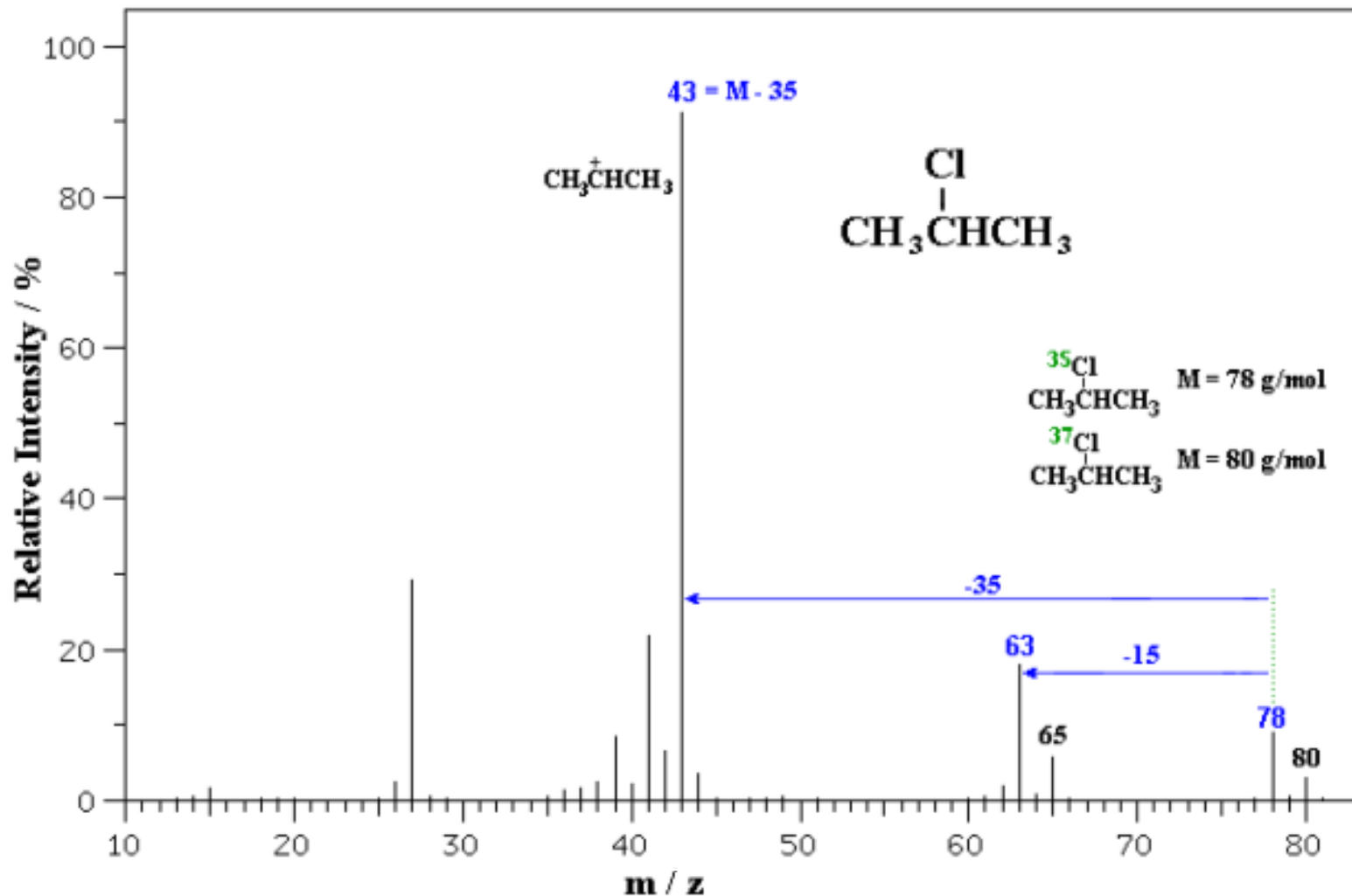
## Widmo masowe n-dekanu

Jon macierzysty:  $m/z = 142$ . Widoczna jest seria fragmentów różniących się o 14 j.m.a. – odpowiada to masie różnicy homologicznej  $-CH_2-$



## Oznaczanie izotopów

Spektrometria masowa umożliwia oznaczanie izotopów nawet w przypadku różnic o jedna jednostkę masy atomowej





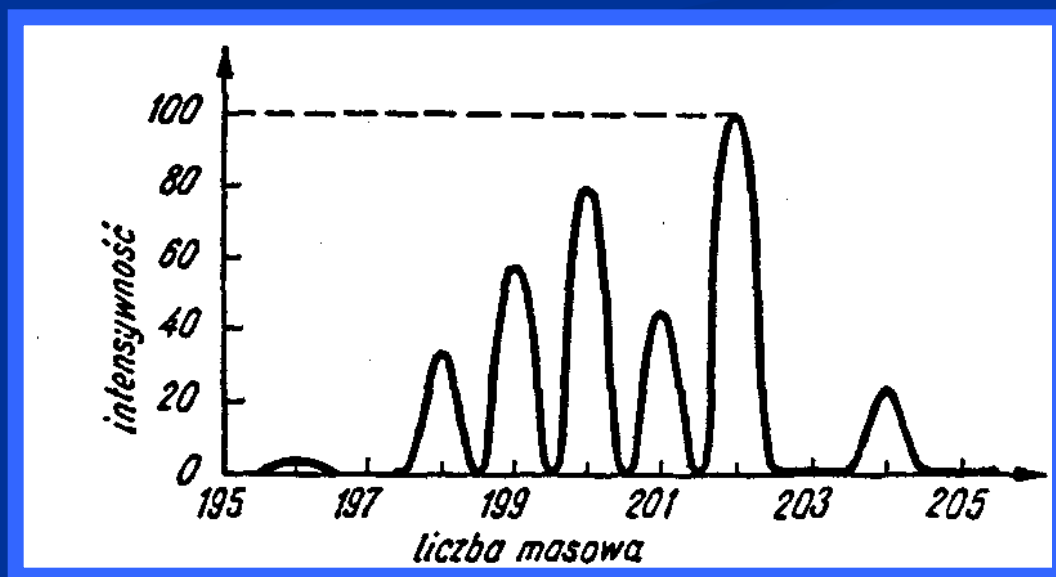
## ZASTOSOWANIE SPEKTROMETRII MASOWEJ

Za pomocą spektrometrii masowej można wykonywać następujące badania:

### ✓ **Pomiary mas atomowych.**

Pomiary mas atomowych stanowiły jedno z pierwszych zastosowań spektrometrii masowej. Dzięki ulepszeniom aparaturowym uzyskuje się obecnie coraz dokładniejsze wyniki, które w dużym stopniu wpływają na rozwój współczesnej fizyki jądowej.

**Widmo masowe  
par rtęci, ilustrujące  
rozdziół izotopów Hg**



## ✓ **Rozdział i wzbogacanie izotopów**

W spektrometrach masowych, skonstruowanych na skalę preparatywną, prowadzi się jonizację, rozdzielanie i zbieranie różnych izotopów pierwiastków. Metodę SM zastosowano również do wzbogacania izotopów uranu oraz innych izotopów.

## ✓ **Badanie procesów jonizacji**

Spektrometria masowa stwarza możliwość wyznaczania potencjałów jonizacyjnych cząsteczek. Poznanie wartości potencjałów jonizacyjnych cząsteczek ma ogromne znaczenie dla zrozumienia ich struktury elektronowej. Cenne informacje, pozwalające na ogólną analizę rozpadu cząsteczki na fragmenty, daje znajomość korelacji między energią jonizacji a kolejności pojawienia się w widmie danego fragmentu.

## ✓ **Badanie struktury związków organicznych**

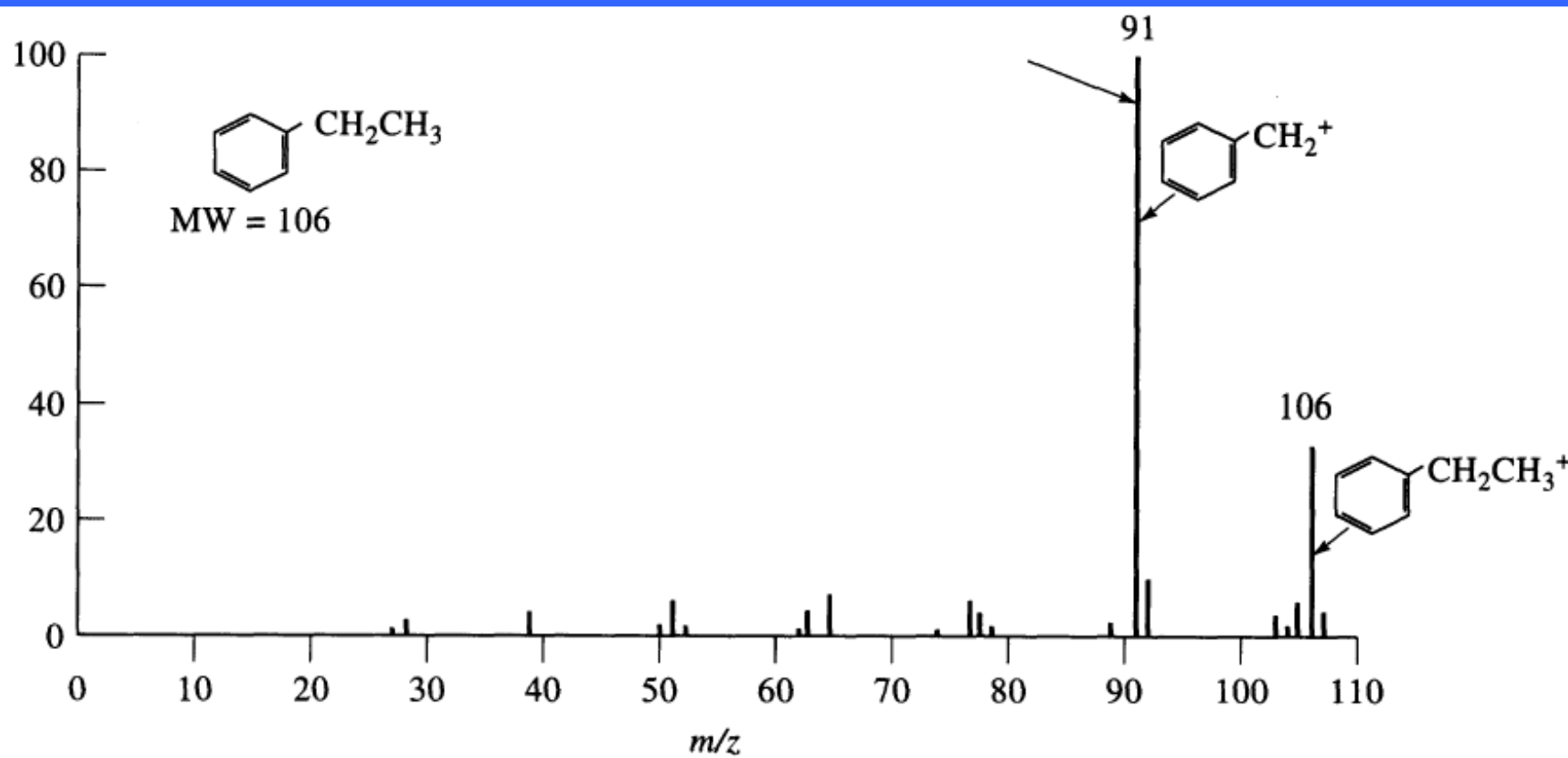
Spektrometria masowa jest jedną z najbardziej efektywnych metod badawczych w chemii związków organicznych, gdyż:

- widmo masowe jest charakterystyczne dla danego związku i dlatego dwa różne związki organiczne nie dają nigdy identycznych widm,
- blisko spokrewnione cząsteczki dają widma bardzo zbliżone ze względu na podobny rozpad a fragmenty.

- wyznaczenie wzoru sumarycznego oznaczanej substancji możliwe jest na podstawie identyfikacji pasma macierzystego
- identyfikacji nieznanymi substancji odbywa się na podstawie atlasów widm masowych, podobnych do atlasów widm spektralnych

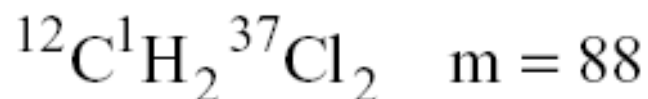
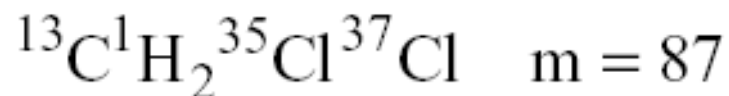
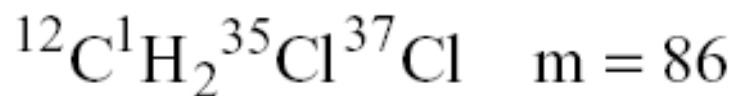
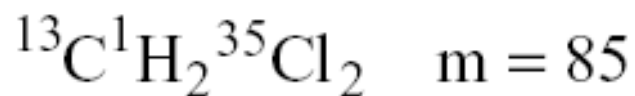
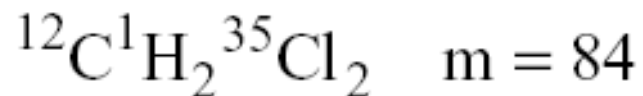
Metoda spektrometrii masowej pozwala na uzyskanie maksimum informacji w przypadku, gdy analizowana substancja jest w stanie czystym. Widma związków zanieczyszczonych są trudne do interpretacji, a uzyskane wyniki niepewne. Spektrometrii masowej musi zatem towarzyszyć metoda wstępnego rozdzielania. Najlepsze wyniki uzyskuje się łącząc spektrometr masowy z chromatografem gazowym. Zestaw ten stanowi logiczną całość, gdyż oba aparaty mają wiele wspólnych parametrów pracy. W obydwu przypadkach próbka musi być w stanie pary, a ponadto czas potrzebny do rozdzielania chromatograficznego i analizy metodą spektrometrii masowej jest zbliżony. Aparaty te doskonale się uzupełniają. Chromatograf gazowy dostarcza do spektrometru masowego czyste substancje, a spektrometr masowy przeprowadza identyfikację rozdzielonych pików.

## Rodzaje pików:



**Czy możliwe są sygnały o wyższej masie cząsteczkowej niż jon molekularny?**

Źródło w odmianach izotopowych lub kolizjach między zdefragmentowanymi jonami

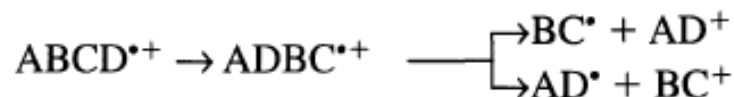
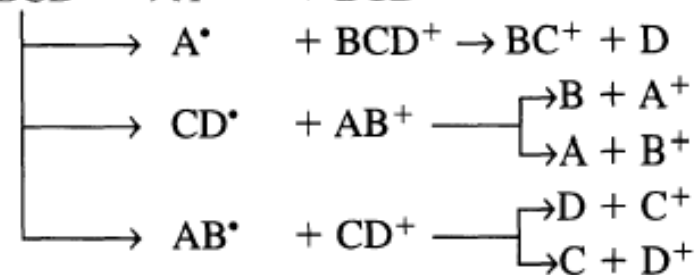
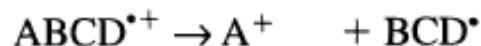
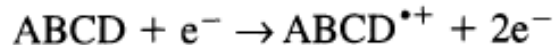


$^{13}\text{C}$     1.1 %  $^{12}\text{C}$

$^{37}\text{Cl}$     32.5 %  $^{35}\text{Cl}$

Tworzenie jonu macierzystego  
Fragmentaryzacja

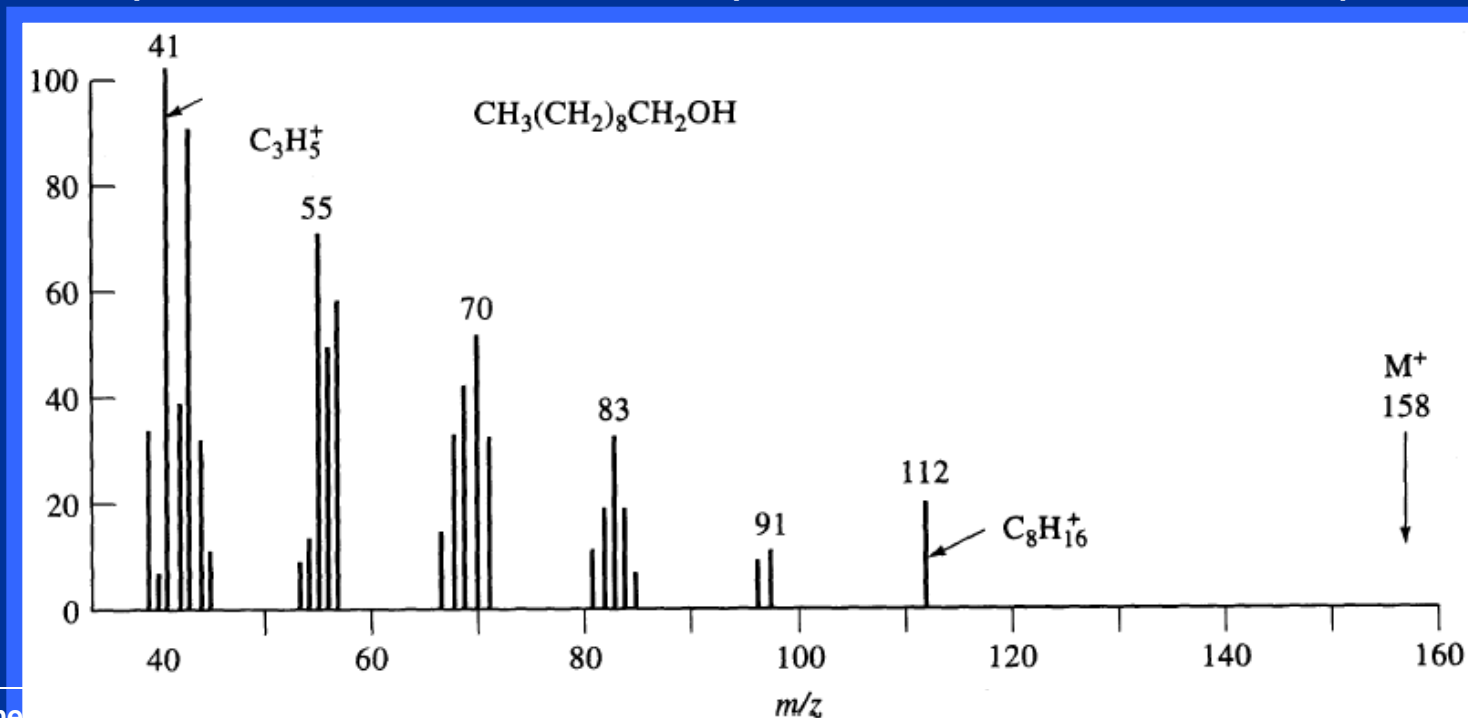
Możliwe kolizje pomiędzy  
zdefragmentowanymi jonami



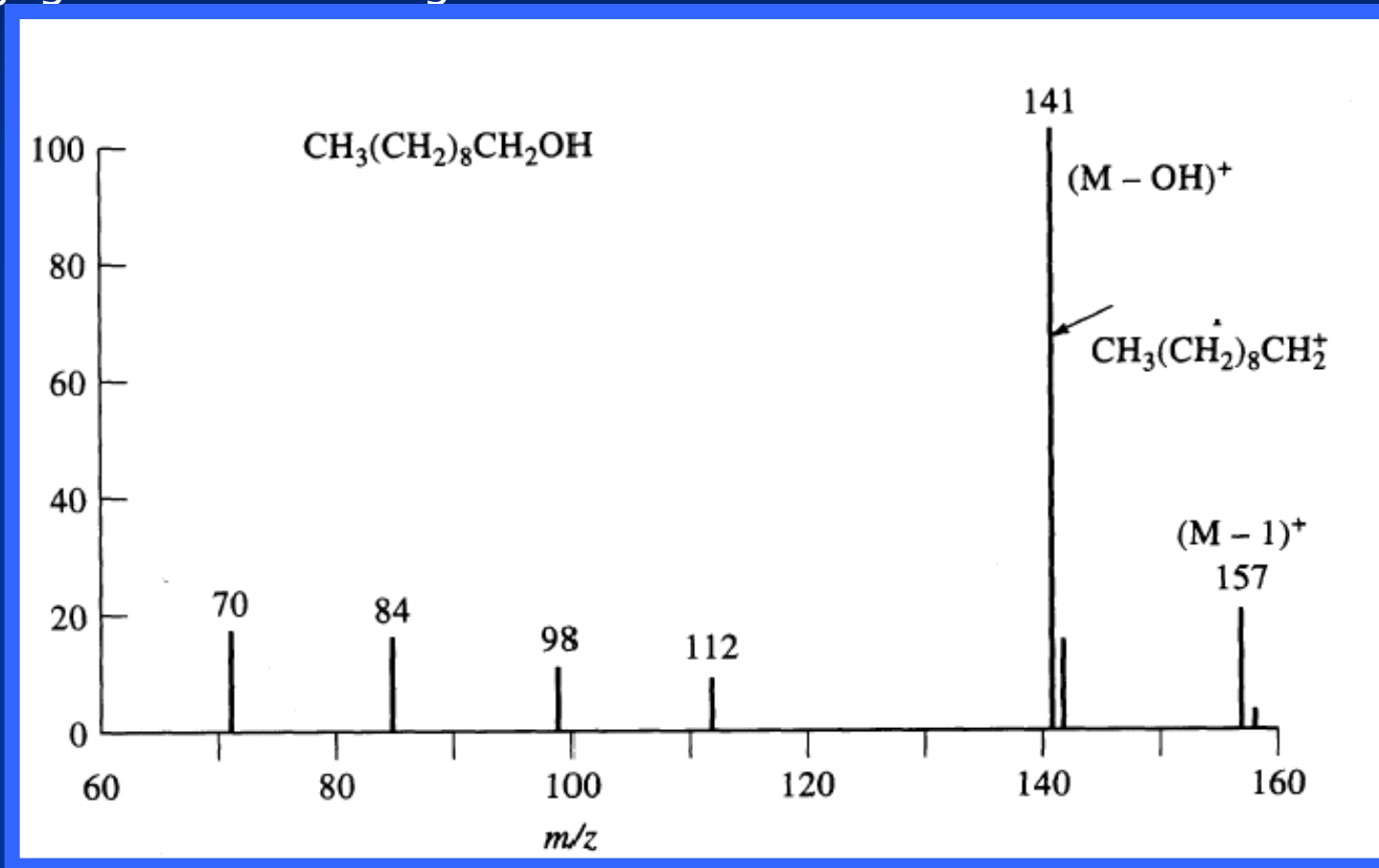
## Wpływ jonizacji na widmo

**Twarda jonizacja** – wielki wpływ na strukturę, znaczna defragmentacja, na ogół niewielkie stężenie jonu macierzystego (zawsze mniejsze od stężenia jonu bazowego)

- Jonizacja wiązką elektronów
- Minimalna energia:  $\sim 70\text{eV}$
- Procent jonizacji: 10-4 %
- Widmo: złożone, ułatwiające identyfikację, lecz konieczność odparowywania, molekula musi być stabilna w warunkach parowania



**Miękka jonizacja** – umiarkowany wpływ na strukturę, nieznaczna defragmentacja, na ogół wysokie stężenie jonu macierzystego lub jego bliskich analogów.



$$1\text{eV} = \text{\AA}dunek\ \text{elektrony} \times \text{napi\u0119cie}\ 1\text{V} = 1.6 \cdot 10^{-19}\ \text{C} \cdot 1\text{V} = 1.6 \cdot 10^{-19}\ \text{J} = 96.5\ \text{kcal/mol}$$



## Zastosowanie spektroskopii masowej do oznaczeń czystych substancji

**1.**

Pik jonu macierzystego pozwala na bezpośrednie wyznaczenie masy cząsteczkowej;  
(brak tej możliwości w przypadku stosowania metod twardej jonizacji )  
– otrzymane informacje mają charakter stechiometryczny, a nie strukturalny

**2.**

Piki pochodzące od jonów fragmentarycznych dają informacje strukturalne np.

(M-15)<sup>+</sup> grupa metylowa

(M-18)<sup>+</sup> grupa hydroksylowa lub woda

(M-45)<sup>+</sup> grupa karboksylowa

obecność pików izotopowych pozwala na identyfikację niektórych atomów: Cl, Br, S, Si

**3.**

Ostateczna weryfikacja następuje metodą porównawczą z atlasami widm

## Podsumowanie

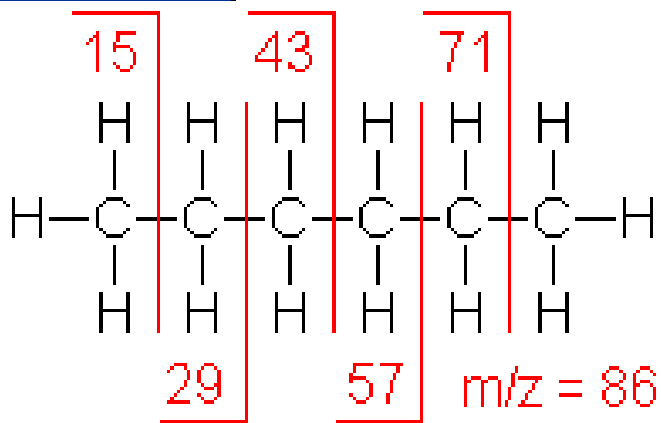
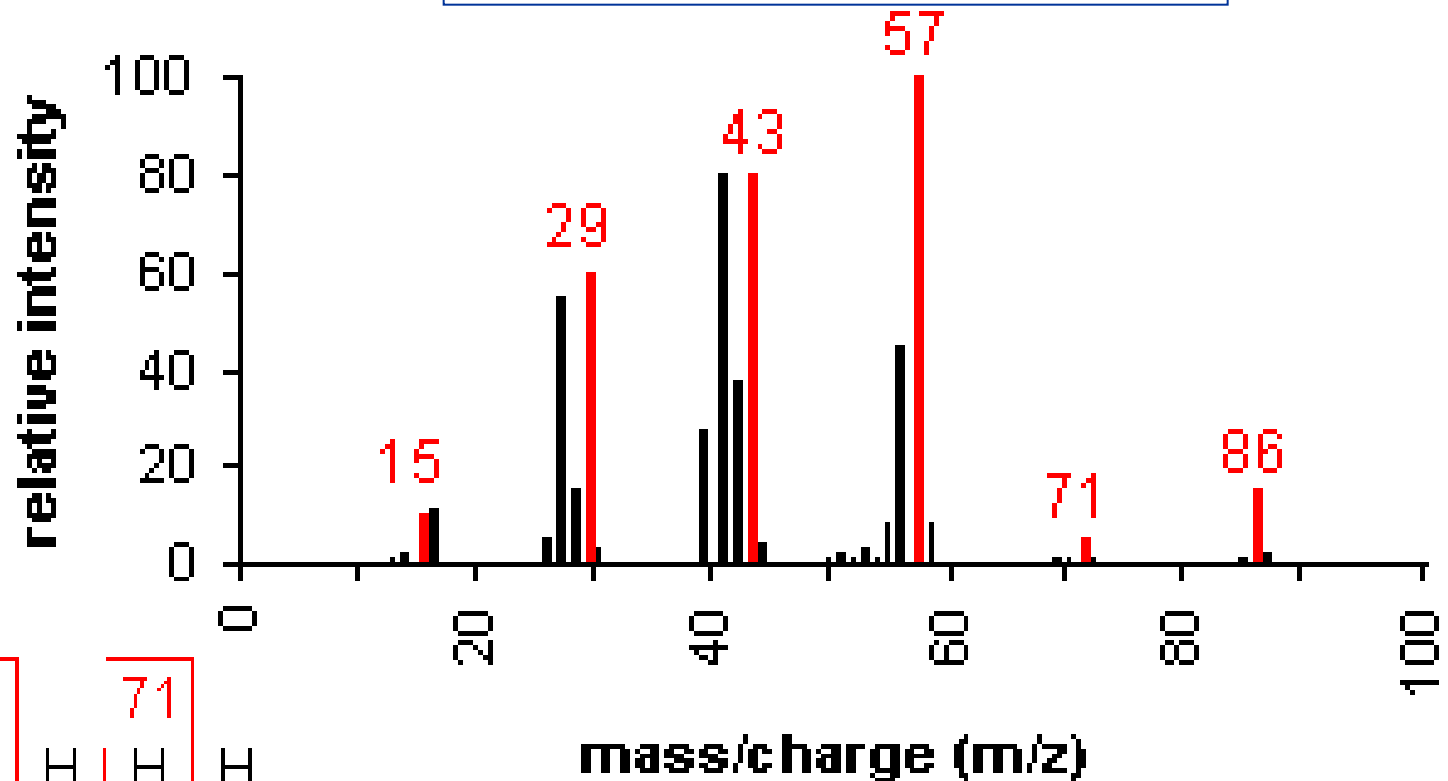
### Zalety:

- Spektroskopia masowa jest jedną z najbardziej uniwersalnych metod analitycznych
- Czułość w granicach  $10^{-6}$  –  $10^{-13}$  g
- Szeroki zakres metod jonizacji możliwość dopasowania metody do właściwości oznaczanych związków chemicznych
- Możliwość fragmentacji zarówno dla małych jak i wielkocząsteczkowych związków (analiza biopolimerów)
- ilościowa i jakościowa analiza substancji czystych oraz mieszanin
- dostępność informacji izotopowych

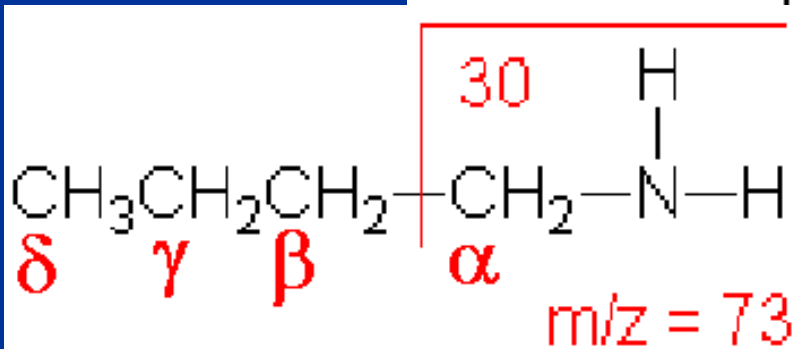
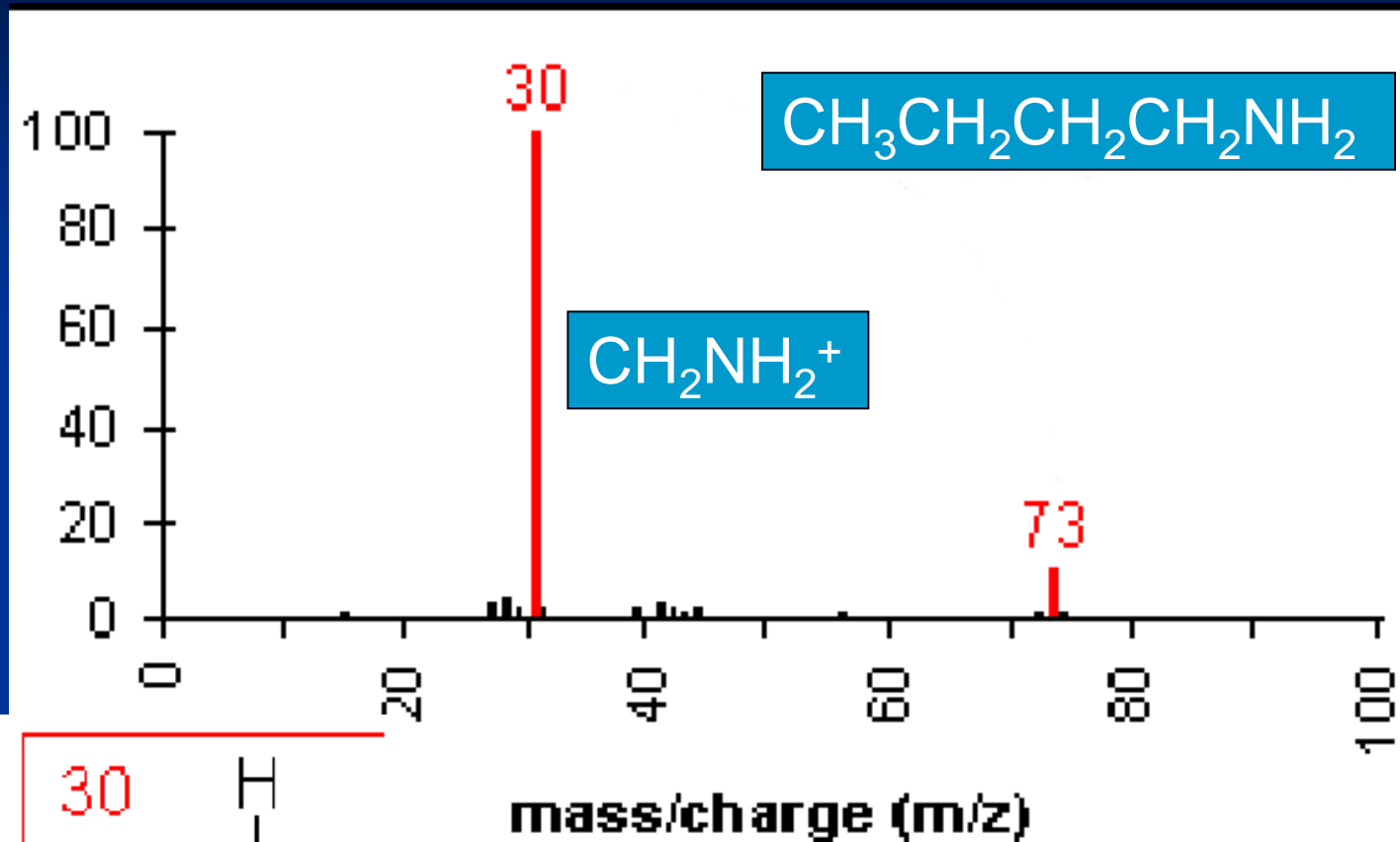
### Wady:

- ograniczone zdolności opisu struktury związków chemicznych
- bardzo skomplikowana i kosztowna aparatura
- informacje strukturalne uzyskiwane są metodami pośrednimi
- proste widma w przypadku dekompozycji za pomocą miękkiej jonizacji

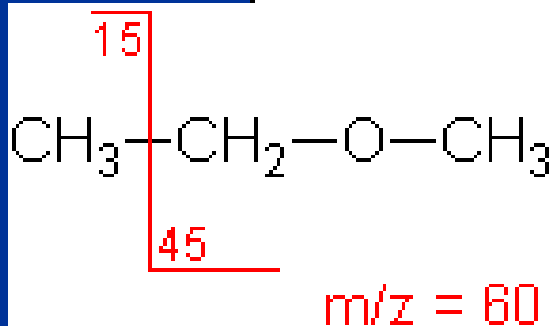
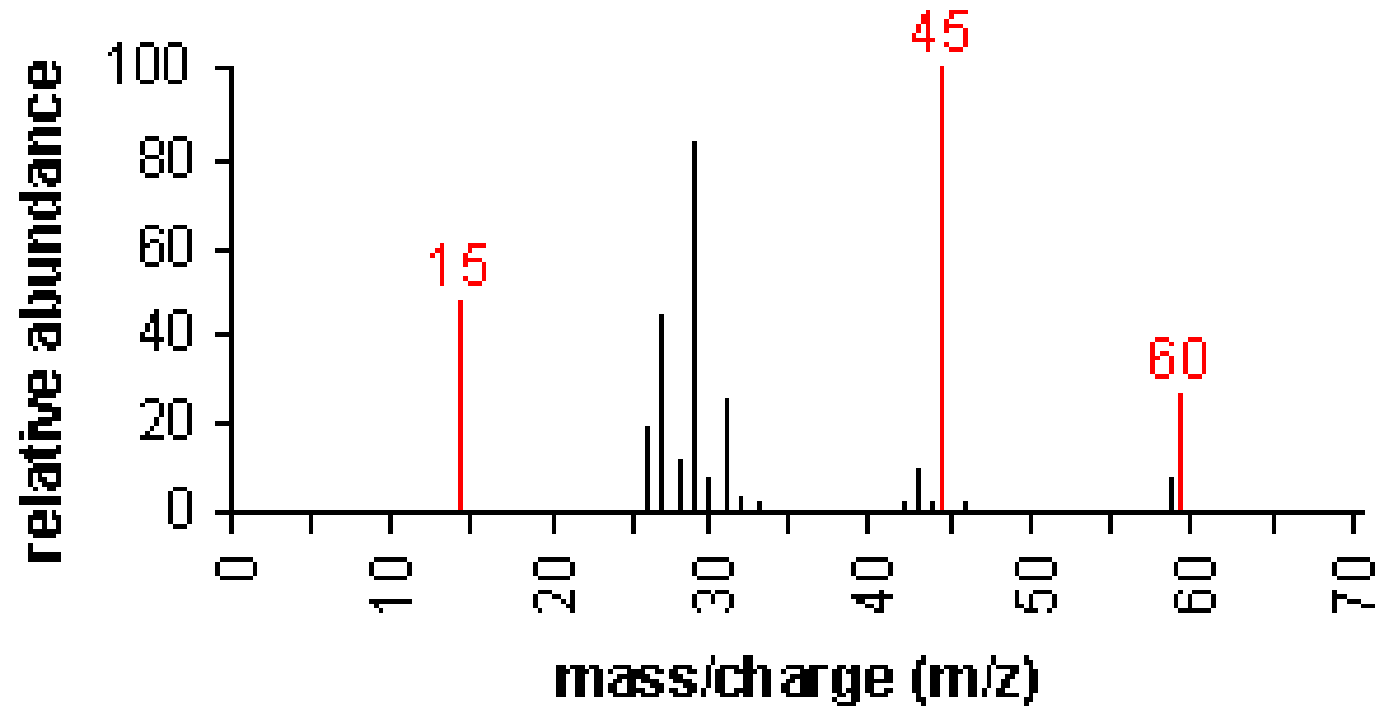
## Widmo masowe n-heksanu



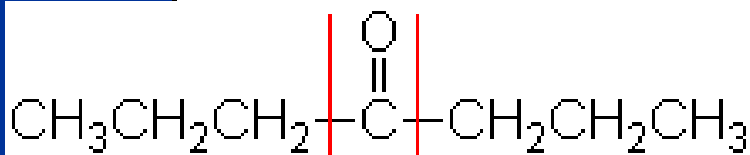
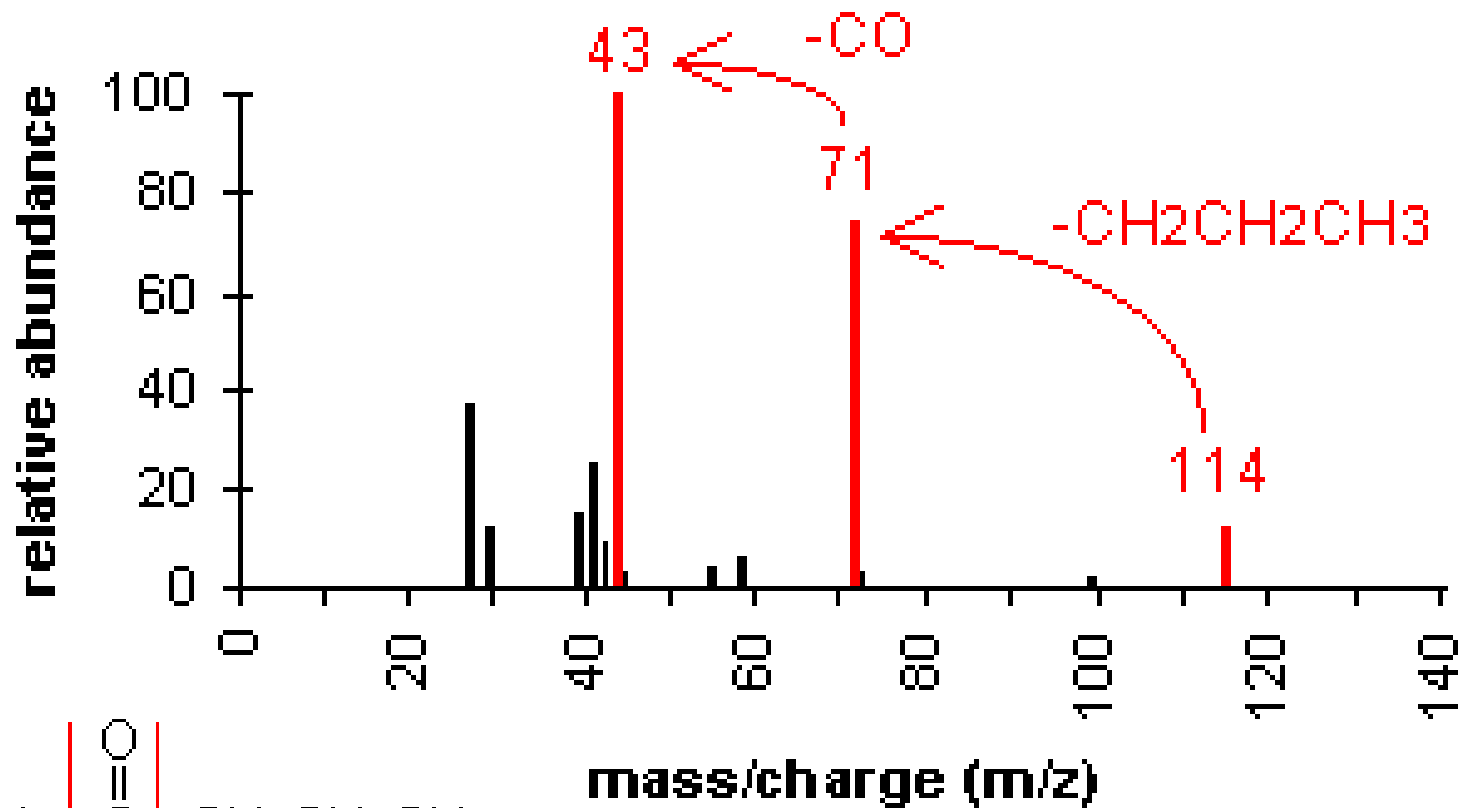
## Widmo masowe n-butyloaminy



## Widmo masowe eteru etolo-metylowego



## Widmo masowe n-heptanonu

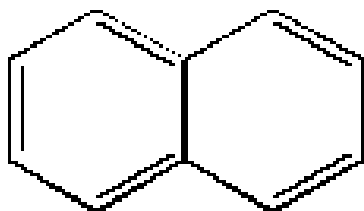
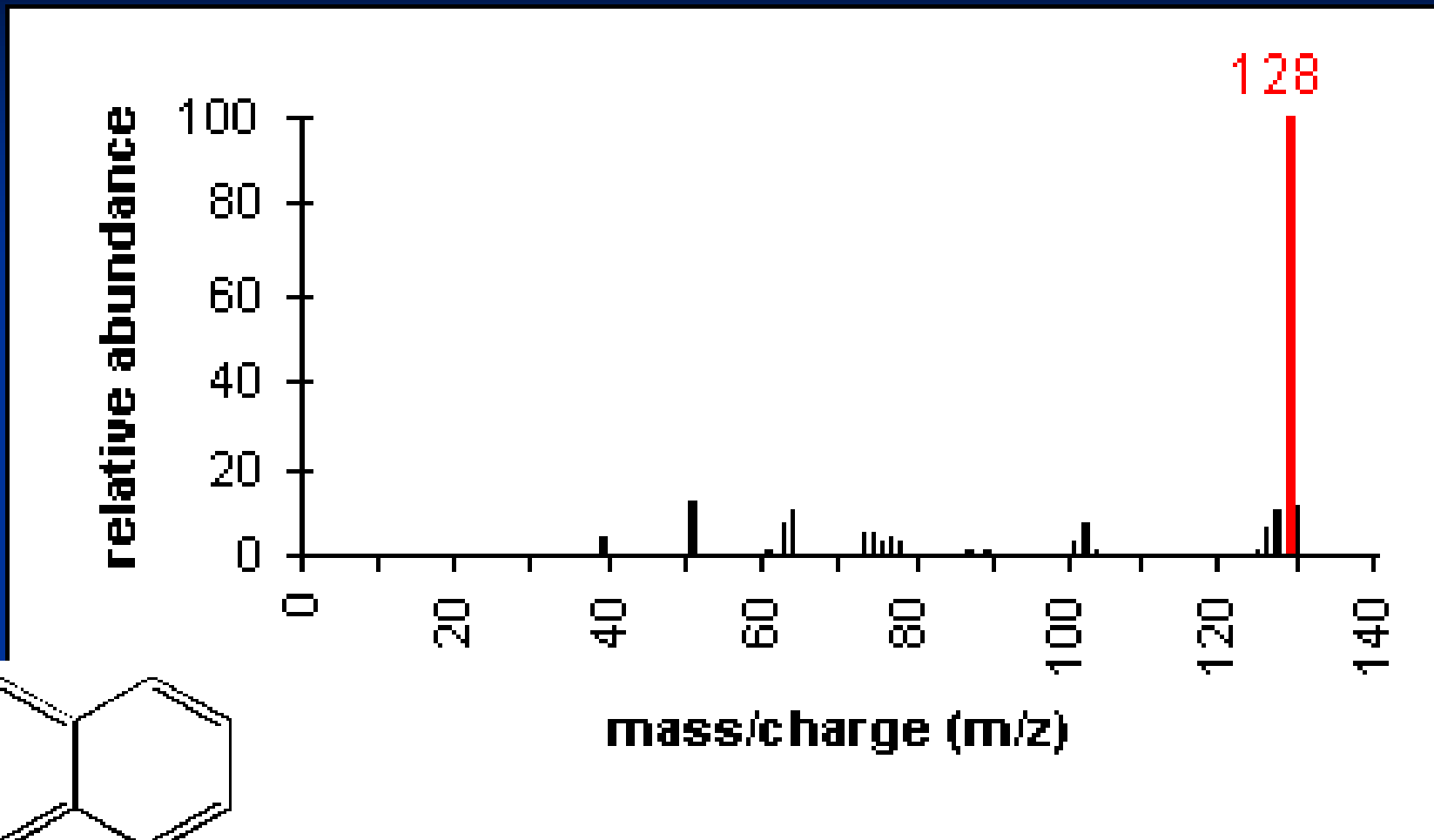


43

71

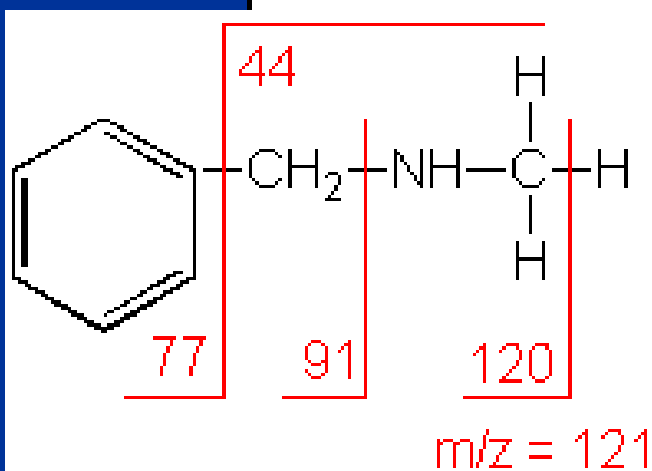
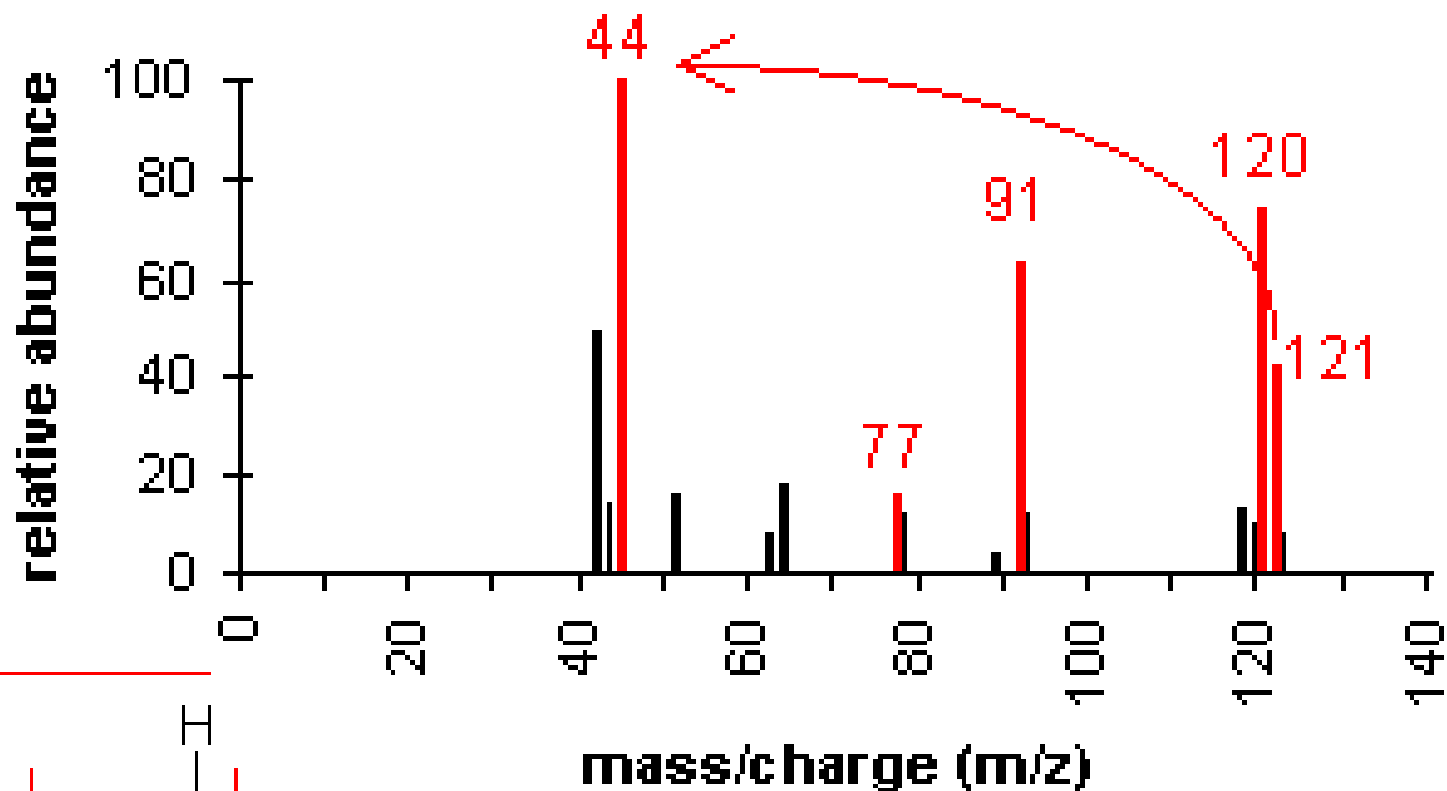
m/z = 114

## Widmo masowe naftalenu



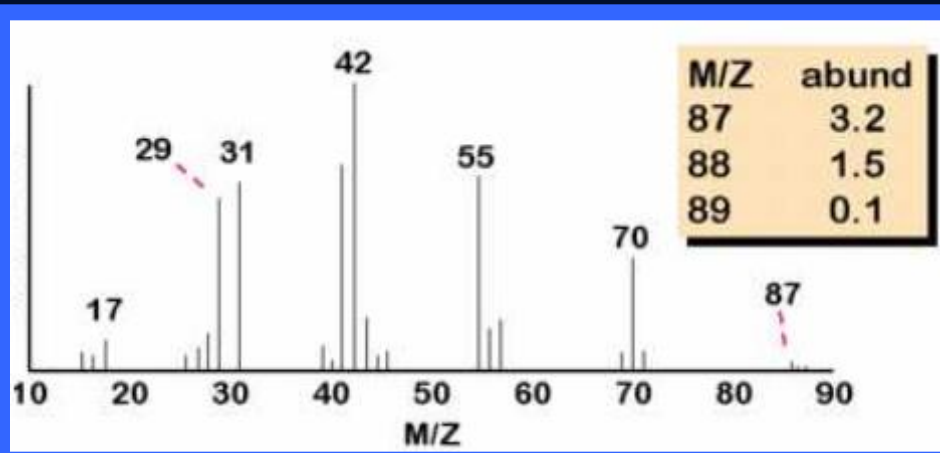
$m/z = 128$

## Widmo masowe metylobenzyloaminy





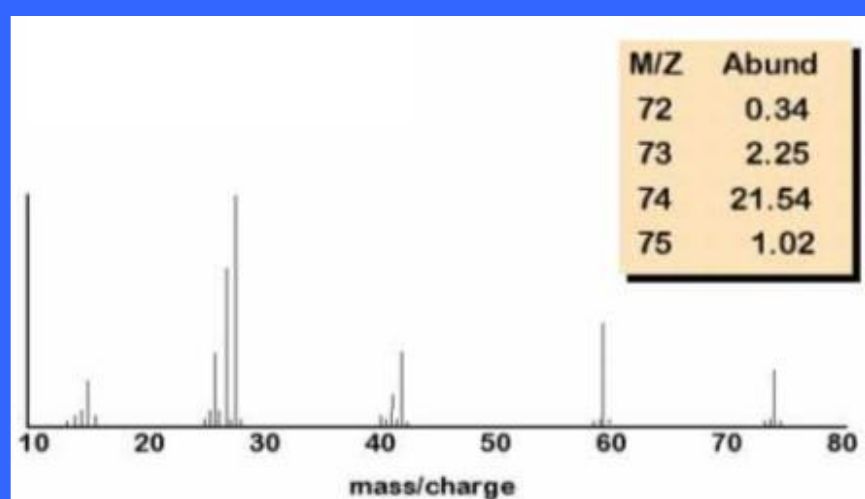
# Przykładowe problemy



14	CH <sub>2</sub>
15	•CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
16	O, •NH <sub>2</sub>
17	HO• OH
18	H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub>
19	F•
20	HF
26	CHCH, •CHN CN, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
27	CH <sub>2</sub> =CH•, HCN C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>
28	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> , CO
29	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> •, •CHO
30	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> •, CH <sub>2</sub> O, NO, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
31	•OCH <sub>3</sub> , •CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
32	CH <sub>3</sub> OH, S O <sub>2</sub>
33	HS•, •CH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
34	H <sub>2</sub> S

35	Cl•
36	HCl, 2 H <sub>2</sub> O
37	H <sub>2</sub> Cl
38	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> N, F <sub>2</sub>
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , HC <sub>2</sub> N
40	CH <sub>3</sub> CCH
41	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> •
42	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> =C=O
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>3</sub> C•=O
44	CH <sub>2</sub> =CHOH, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CONH <sub>2</sub>
45	CH <sub>3</sub> CHOH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O•, CO <sub>2</sub> H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
46	(H <sub>2</sub> O and CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ), CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH NO <sub>2</sub>
47	CH <sub>3</sub> S•
48	CH <sub>3</sub> SH
49	•CH <sub>2</sub> Cl
51	CHF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>

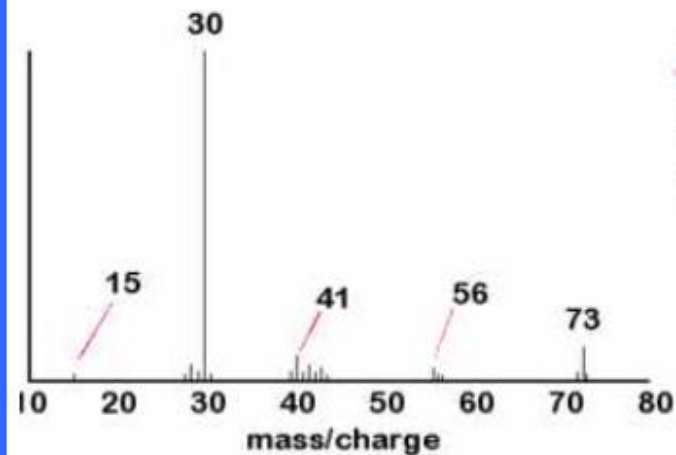
52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>
53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>
54	CH <sub>2</sub> =CH-CH-CH <sub>2</sub>
55	CH <sub>2</sub> =CHCHCH <sub>3</sub>
56	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> •, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO
58	CH <sub>3</sub> C(=O)CH <sub>2</sub> + H, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHNH <sub>2</sub>
59	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH, CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
60	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH CH <sub>2</sub> COOH
61	CH <sub>3</sub> COO
63	•CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl
65	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
66	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
67	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>
68	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> , CF <sub>3</sub>
70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
71	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> • C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C=O
73	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)•
74	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
75	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
76	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
77	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
79	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + 2H, Br



14	CH <sub>2</sub>
15	•CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
16	O, •NH <sub>2</sub>
17	HO• OH
18	H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub>
19	F•
20	HF
26	CHCH, •CHN CN, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
27	CH <sub>2</sub> =CH•, HCN C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>
28	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> , CO
29	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> •, •CHO
30	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> •, CH <sub>2</sub> O, NO, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
31	•OCH <sub>3</sub> , •CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
32	CH <sub>3</sub> OH, S O <sub>2</sub>
33	HS•, •CH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
34	H <sub>2</sub> S

35	Cl•
36	HCl, 2 H <sub>2</sub> O
37	H <sub>2</sub> Cl
38	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> N, F <sub>2</sub>
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , HC <sub>2</sub> N
40	CH <sub>3</sub> CCH
41	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> •
42	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> =C=O
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>3</sub> C•=O
44	CH <sub>2</sub> =CHOH, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CONH <sub>2</sub>
45	CH <sub>3</sub> CHOH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O•, CO <sub>2</sub> H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
46	(H <sub>2</sub> O and CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ), CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH NO <sub>2</sub>
47	CH <sub>3</sub> S•
48	CH <sub>3</sub> SH
49	•CH <sub>2</sub> Cl
51	CHF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>

52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>
53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>
54	CH <sub>2</sub> =CH-CH-CH <sub>2</sub>
55	CH <sub>2</sub> =CHCHCH <sub>3</sub>
56	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> •, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO
58	CH <sub>3</sub> C(=O)CH <sub>2</sub> + H, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHNH <sub>2</sub>
59	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH, CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
60	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH CH <sub>2</sub> COOH
61	CH <sub>3</sub> COO
63	•CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl
65	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
66	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
67	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>
68	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> , CF <sub>3</sub>
70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
71	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> • C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C=O
73	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)•
74	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
75	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
76	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
77	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
79	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + 2H, Br



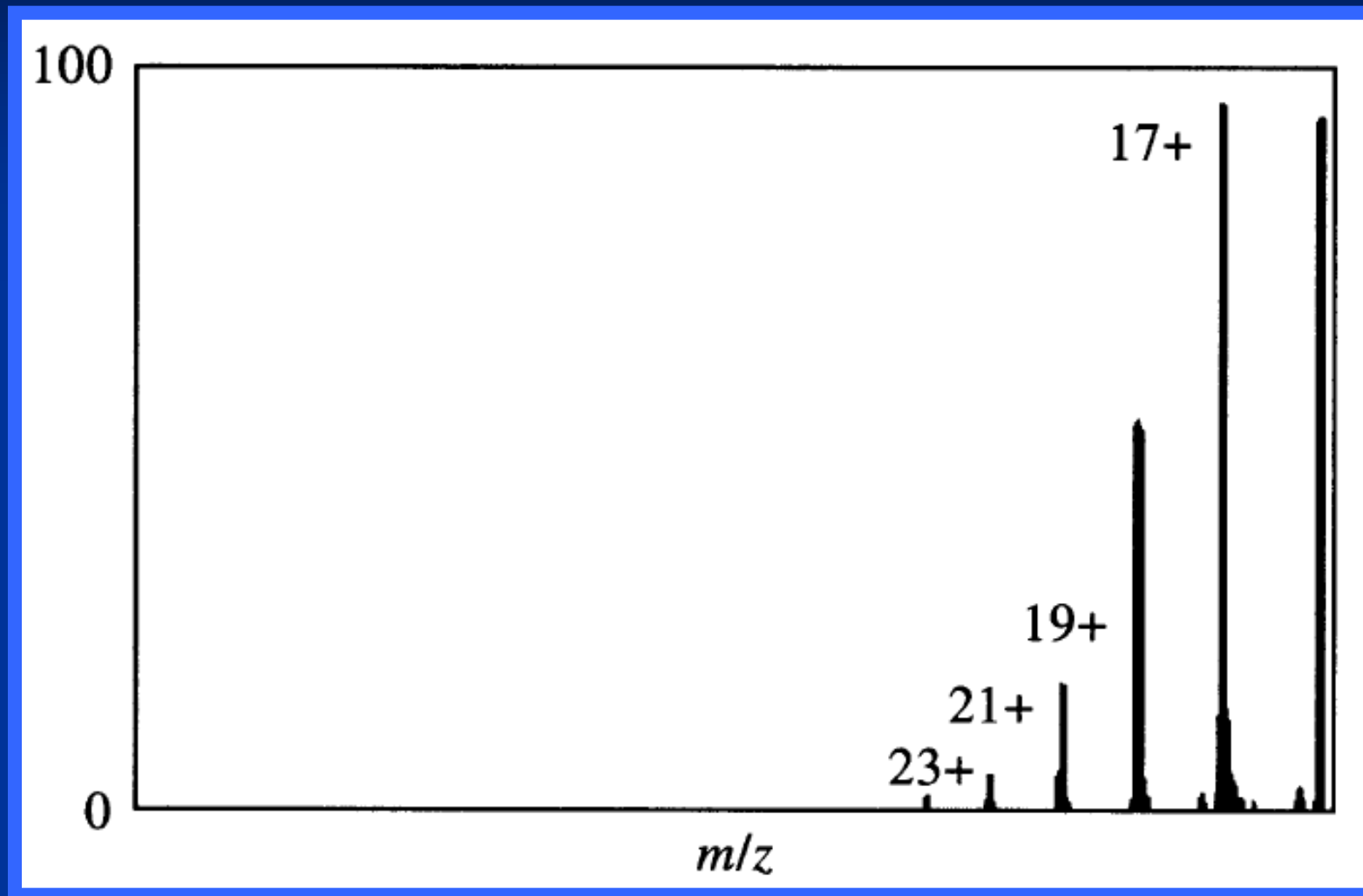
M/Z	abund
72	1.0
73	10.0
74	0.8

14	CH <sub>2</sub>
15	•CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
16	O, •NH <sub>2</sub>
17	HO• OH
18	H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub>
19	F•
20	HF
26	CHCH, •CHN CN, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
27	CH <sub>2</sub> =CH•, HCN C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>
28	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> , CO
29	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> •, •CHO
30	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> •, CH <sub>2</sub> O, NO, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
31	•OCH <sub>3</sub> , •CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
32	CH <sub>3</sub> OH, S O <sub>2</sub>
33	HS•, •CH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
34	H <sub>2</sub> S

35	Cl•
36	HCl, 2 H <sub>2</sub> O
37	H <sub>2</sub> Cl
38	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> N, F <sub>2</sub>
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , HC <sub>2</sub> N
40	CH <sub>3</sub> CCH
41	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> •
42	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> =C=O
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , CH <sub>3</sub> C•=O
44	CH <sub>2</sub> =CHOH, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CONH <sub>2</sub>
45	CH <sub>3</sub> CHOH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O•, CO <sub>2</sub> H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
46	(H <sub>2</sub> O and CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ), CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH NO <sub>2</sub>
47	CH <sub>3</sub> S•
48	CH <sub>3</sub> SH
49	•CH <sub>2</sub> Cl
51	CHF <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>

52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>
53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>
54	CH <sub>2</sub> =CH-CH-CH <sub>2</sub>
55	CH <sub>2</sub> =CHCHCH <sub>3</sub>
56	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> •, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO
58	CH <sub>3</sub> C(=O)CH <sub>2</sub> + H, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHNH <sub>2</sub>
59	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH, CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
60	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH CH <sub>2</sub> COOH
61	CH <sub>3</sub> COO
63	•CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl
65	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
66	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
67	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>
68	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> , CF <sub>3</sub>
70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
71	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> • C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C=O
73	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)•
74	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
75	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
76	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
77	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
79	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + 2H, Br

## MET - Hormon wzrostu (M=22 255)



## Albumina (M=66 300)

