

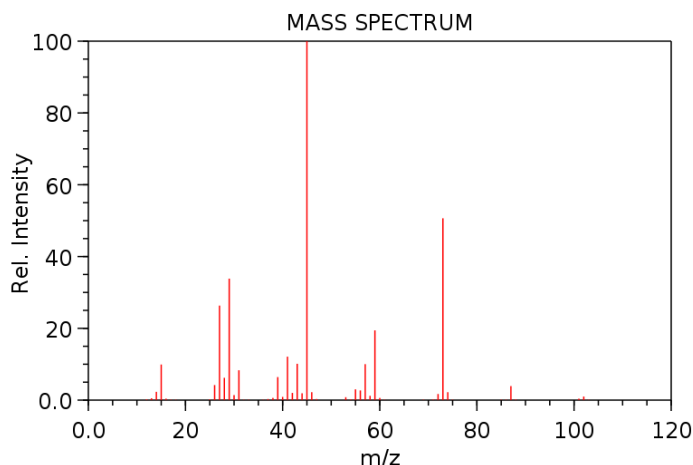
## OPGAVE 1

In een massaspectrum van een stof werden brokstukken gevonden met  $m/z = 15$ , 29 en 45.

1. Leg uit dat zowel ethoxyethaan als propaanzuur deze brokstukken kunnen geven.
2. Welke extra informatie is nodig om te bepalen van welke stof het massaspectrum is?
3. Welke pieken in een massaspectrum zeggen het meest over een stof: de pieken van brokstukken met een grote of juist met een kleine massa?

## OPGAVE 2

Hieronder staat het massaspectrum van 2-ethoxybutaan.

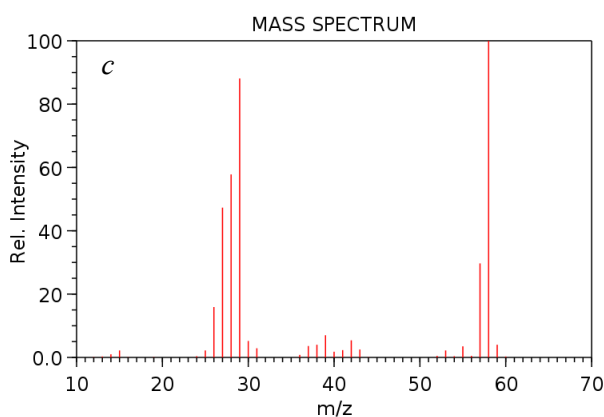
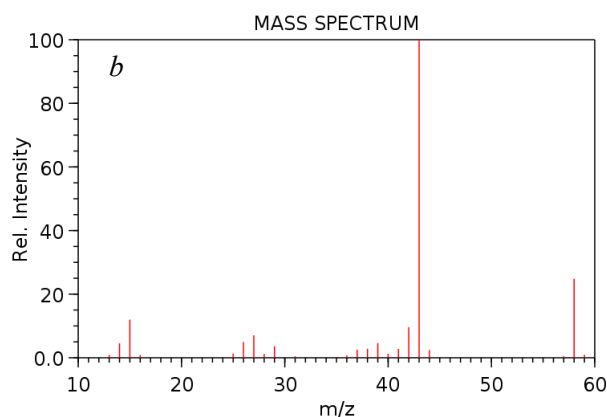
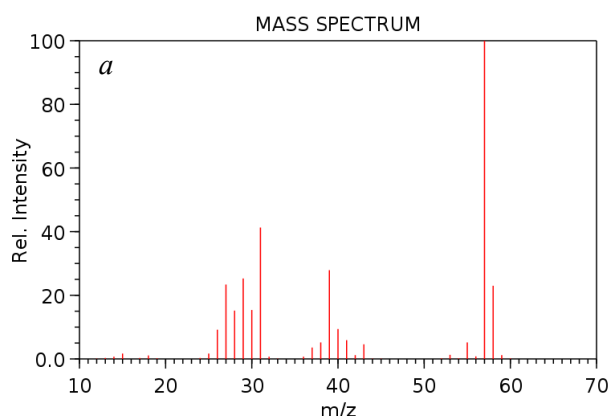


Er zijn onder meer pieken zichtbaar bij  $m/z = 15$ , 29, 45, 57, 73 en 87.

4. Geef een verklaring voor elk van deze pieken.

## OPGAVE 3

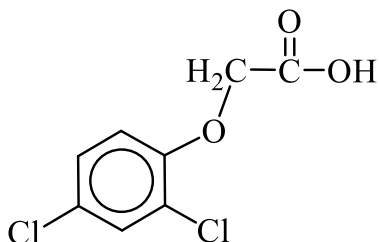
De stoffen prop-2-een-1-ol, propanon en propanal hebben dezelfde molaire massa. Hun massaspectrum is echter verschillend. Hieronder staan de drie massaspectra.



5. Leg uit welk massaspectrum bij welke stof hoort.

#### OPGAVE 4

Eén van de toepassingen van massaspectrometrie is het zoeken naar verboden stoffen bij doping of bij een milieuschandaal. Een veel gebruikt verdelgingsmiddel is 2,4-dichloorfenoxycarboxyethaanzuur. Deze stof is beter bekend onder de handelsnaam 2,4-D met de structuurformule:

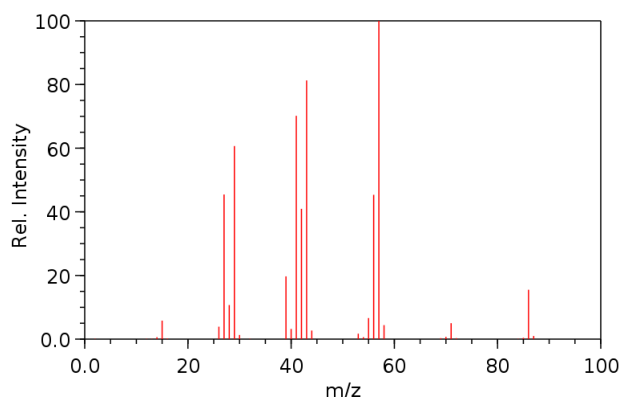
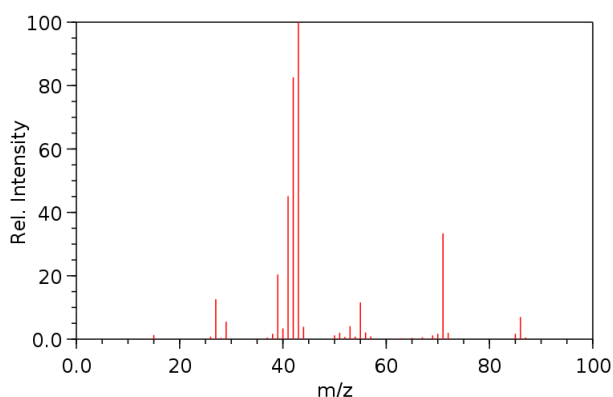


Dit verdelgingsmiddel kan via regen- of grondwater in een sloot terecht komen. Dat is met behulp van massaspectrometrie op te sporen. Het massaspectrum geeft dan pieken bij  $m/z = 162$ ,  $175$  en  $220$ .

6. Geef een verklaring voor de aanwezigheid van deze pieken in het massaspectrum.

#### OPGAVE 5

Hieronder staan de massaspectra van twee isomeren van een alkaan. Het ene alkaan is niet vertakt, het andere bevat op plaats 2 en 3 van de hoofdketen een methylgroep.



7. Leg uit wat de molecuulformule is van beide alkanen.

In beide spectra zijn pieken te zien bij  $m/z = 29$ ,  $43$ ,  $57$  en  $71$ .

8. Geef een verklaring voor het optreden van deze pieken.

Er is een opvallend verschil tussen beide massaspectra. Zo is de piek met  $m/z = 57$  in spectrum B veel intenser dan in spectrum A.

9. Geef een verklaring voor dit verschil en leg uit welk spectrum hoort bij het onvertakte alkaan.

#### OPGAVE 6

Er bestaan drie isomeren met de molecuulformule  $C_4H_8O$ , waarin een  $C=O$  groep aanwezig is.

10. Geef de structuurformules en de namen van deze isomeren.

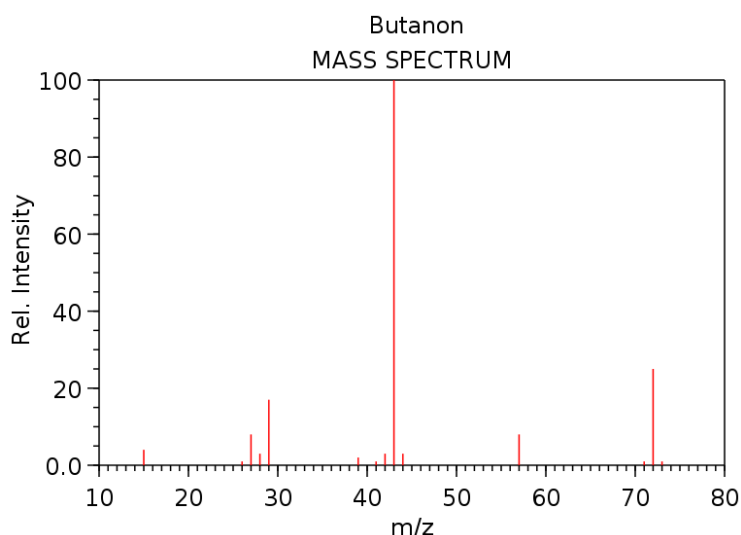
Leonie heeft een voorraadpot met één van deze isomeren. Met behulp van een massaspectrometer kan ze er achter komen welke isomeer ze in handen heeft.

11. Geef de ionisatie van  $C_4H_8O$  in molecuulformules weer.

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

12. Teken van één van de isomeren die je bij onderdeel 10 hebt gegeven de mogelijk brokstukken die je dan krijgt. Geef ook de massa van dat brokstuk.

Hieronder staat het massaspectrum van de stof van Leonie:



De piek bij  $m/z = 73$  duidt erop, dat in de moleculen van de stof isotopen  $^{13}C$  aanwezig zijn.

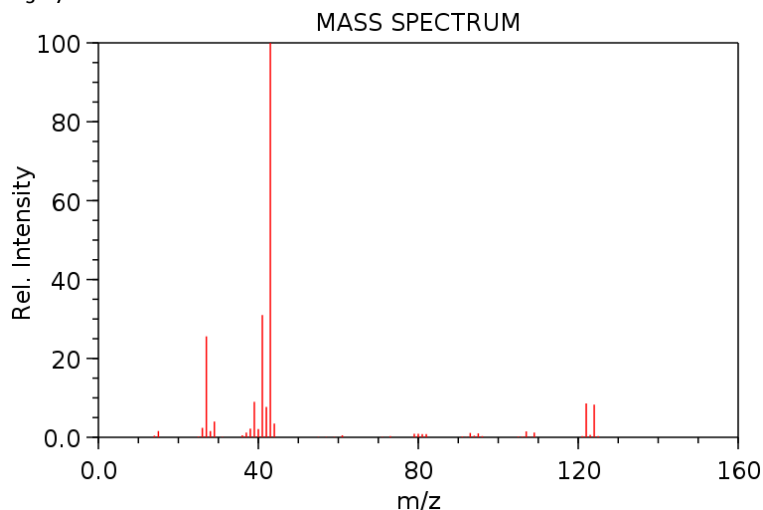
13. Leg dit uit.

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

14. Op grond waarvan kan Leonie deze conclusie trekken?

### OPGAVE 7

In de onderstaande figuur staat het massaspectrum van een stof met de molecuulformule  $C_3H_7Br$ .



15. Geef de structuurformules van de twee isomeren met de formule  $C_3H_7Br$ .
16. Geef de ionisatievergelijking van  $C_3H_7Br$ .

In het spectrum tref je op verschillende plaatsen een piekenpaar met  $m/z = M$  en  $m/z = M + 2$  aan. Deze pieken hebben bijna dezelfde intensiteit. Voorbeelden daarvan zijn de piekenparen bij  $m/z = 122, 124$ ;  $79, 81$ ;  $80, 82$ .

17. Leg door gebruik te maken van tabel 25 van BINAS de aanwezigheid van zo'n piekenpaar uit en verklaar waarom deze pieken (vrijwel) dezelfde intensiteit hebben.
18. Welk deeltje heeft met het piekenpaar  $80, 82$  te maken?
19. Leg uitgaande van de structuurformules uit welk deeltje verantwoordelijk is voor de basispiek met  $m/z = 43$  u.

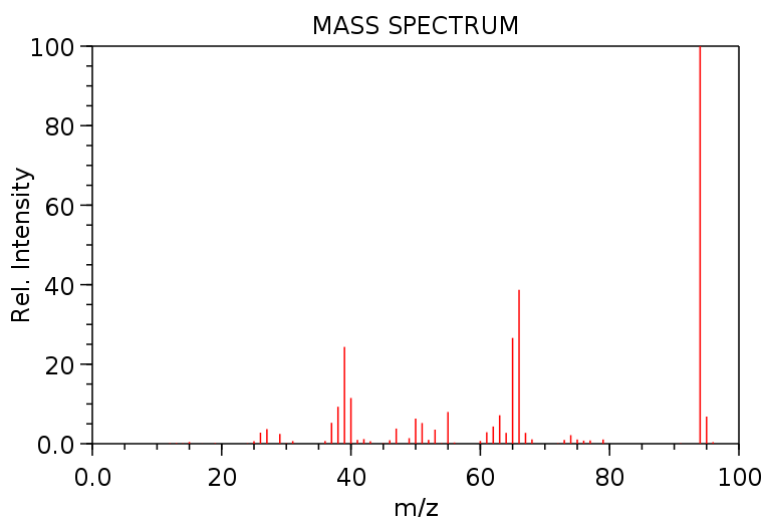
In het spectrum van deze isomeer is een (klein) piekje te zien bij  $m/z = 29$ . Dit piekje ontbreekt in het spectrum van het andere isomeer.

20. Leg uit van welk isomeer het massaspectrum in de opgave getoond is.

### OPGAVE 8

Hieronder staat een massaspectrum.

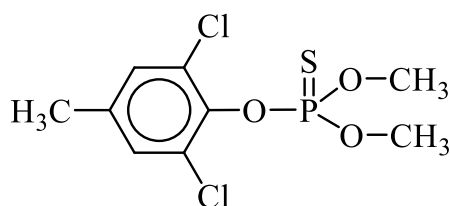
21. Bepaal of dit het spectrum is van een aromatische verbinding (a), een carbonzuur (b), fenol (c), benzeencarbonzuur (d).



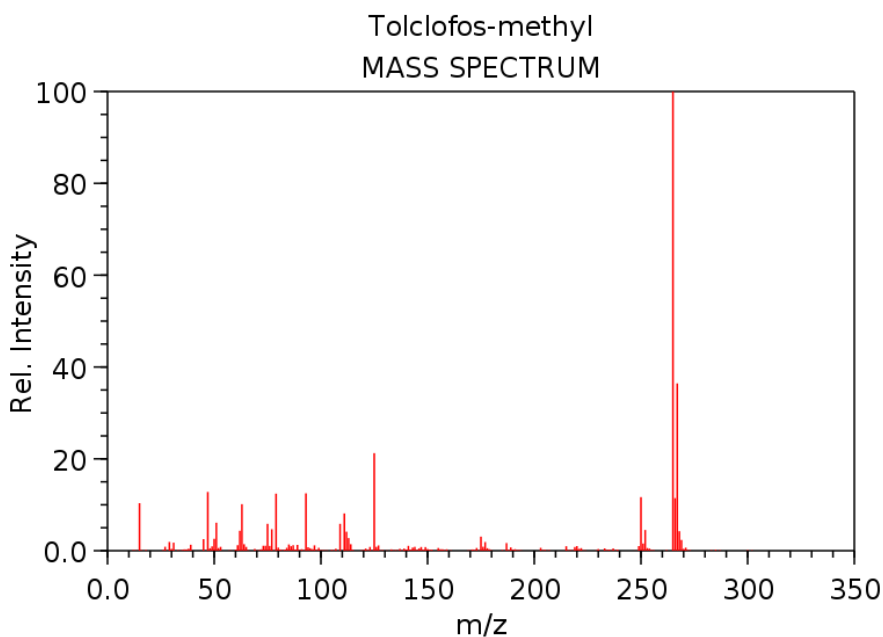
### OPGAVE 9

Tolclofos-methyl is een fungicide dat bij koken van groenten zoals andijvie smaakafwijkingen veroorzaakt. De wettelijke norm voor sla is 1 mg per kg, voor radijs 0,1 mg per kg.

De structuurformule van tolclofos-methyl is:



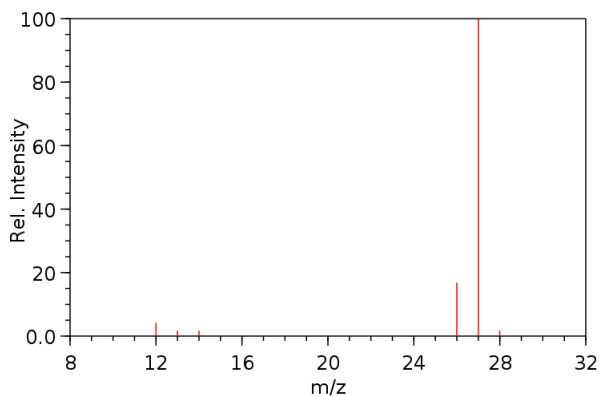
Het massaspectrum staat hieronder.



22. Laat met een berekening zien dat de molecuulpiek geheel ontbreekt.
23. Geef aan de hand van het spectrum aan dat het fragment met  $m/z = 265$  slechts één chlooratoom bevat.
24. Leg uit welk molecuul is afgesplitst bij de vorming van het ion dat een signaal geeft bij  $m/z = 250$ .
25. Geef de formule van het deeltje dat een signaal kan geven bij  $m/z = 175$ .

#### OPGAVE 10

Van waterstofcyanide (HCN) bestaat een isomeer met de naam waterstofisocyanide (HNC). Hieronder staat het massaspectrum van HCN. Hierin zijn zes pieken zichtbaar.

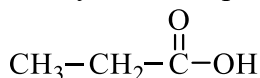
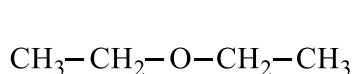


26. Verklaar de positie van alle zes pieken ( $m/z = 12, 13, 14, 26, 27, 28$ ). Geef waar nodig ook verschillende mogelijkheden aan voor één piek.
27. Leg uit of het massaspectrum van HNC anders zal zijn dan dat van HCN.

## ANTWOORDEN

### OPGAVE 1

1. Hieronder staan de structuurformules van ethoxyethaan en propaanzuur.



Een brokstuk met  $m/z = 15$  ontstaat als  $\text{CH}_3^+$  wordt afgesplitst. Dit kan bij beide moleculen.

Een brokstuk met  $m/z = 29$  ontstaat als  $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$  wordt afgesplitst. Dit kan bij beide moleculen.

Een brokstuk met  $m/z = 45$  kan  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}^+$  zijn of  $\text{HOOC}^+$ . Een brokstuk met  $m/z = 45$  kan dus bij beide moleculen gevormd zijn.

2. Er zijn meer pieken te zien in de spectra. Daar moet de informatie vandaan komen. In het spectrum van propaanzuur zal bijvoorbeeld een piek bij  $m/z = 57$  te zien zijn van het brokstuk dat ontstaat na afsplitsen van de OH-groep. Deze piek zal niet aanwezig zijn in het spectrum van ethoxyethaan.
3. Pieken met een kleine massa geven de meeste informatie over de *brokstukken*, want hierbij heb je het minste aantal mogelijkheden. Bijvoorbeeld:  $m/z = 15$  betekent vrijwel altijd  $\text{CH}_3^+$ , maar voor  $m/z = 43$  heb je een keuze uit  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  en  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3^+$ .

Pieken met een grote massa geven meer informatie over de *stof*, want hoe groter de massa, des te meer van de stof er in verwerkt zit.

Hier wordt het laatste bedoeld.

### OPGAVE 2

4. Structuurformule:  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  met molecuulmassa  $M = 102$  u.

$$m/z = 15 \rightarrow \text{CH}_3^+$$

$$m/z = 29 \rightarrow \text{CH}_2-\text{CH}_3^+$$

$$m/z = 45 \rightarrow \text{CH}_2-\text{CH}_3-\text{O}^+$$

$$m/z = 57 \rightarrow \text{molecuulion zonder } \text{CH}_2-\text{CH}_3-\text{O} \text{ (dus } \text{CH}_3-\text{CH}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3\text{)}$$

$$m/z = 73 \rightarrow \text{molecuulion zonder } \text{CH}_2-\text{CH}_3\text{-groep (2 mogelijkheden)}$$

$$m/z = 87 \rightarrow \text{molecuulion zonder } \text{CH}_3\text{-groep (3 mogelijkheden)}$$

### OPGAVE 3

5. Kenmerkende pieken voor b: 43 (=  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ) en 15 (=  $\text{CH}_3^+$ ), dus propanon.

Kenmerkende piek voor c: 29 (=  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  en  $\text{CHO}^+$ ), dus propanal.

Blijft voor a over: prop-2-een-1-ol. Dit wordt bevestigd door de piek van 57: het brokstuk dat overblijft als de H van de OH-groep er af is gegaan.

### OPGAVE 4

6. Bedenk aan de hand van de structuurformule zelf de brokstukken en controleer of de massa hiervan overeenkomt met de gegeven  $m/z$ -waarden uit de opgave.

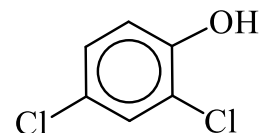
LET OP: in deze opgave wordt uitgegaan van de meest voorkomende isotoop van chloor, namelijk  $^{35}\text{Cl}$ . Dit is van belang voor het bepalen van de  $M$ -piek.

Afgeronde molecuulmassa = 220 u ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2$ , dus  $8 \times 12 + 6 \times 1 + 3 \times 16 + 2 \times 35$ ).

$m/z = 220$ :  $M$ -piek

$m/z = 175$ : Brokstuk dat overblijft als de COOH-groep ( $m/z = 45$ ) er af gaat.

$m/z = 162$ : Deze is lastiger te identificeren. Het verschil met  $m/z = 175$  is 13. Kennelijk wordt er vanaf het brokstuk met  $m/z = 175$  een  $\text{CH}_2$ -groep ( $m/z = 14$ ) afgesplitst en verhuist er nog een H naar het overgebleven brokstuk. Dus een gechloreerde benzeenring met een OH-groep:



### OPGAVE 5

7. De *M*-piek is te zien bij  $m/z = 86$ . Beide alkanen hebben de molecuulformule  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

8.  $m/z = 29$  hoort bij  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2^+$ .

$m/z = 43$  hoort bij  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^+$ .

$m/z = 57$  hoort bij  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^+$  of bij  $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2^+$

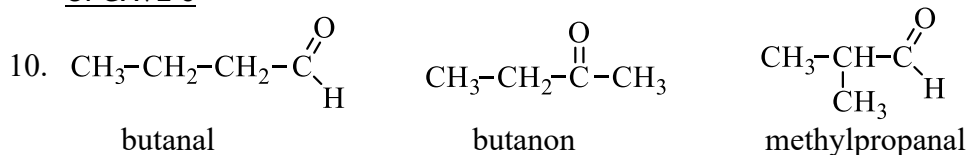
$m/z = 71$  hoort bij  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^+$  of bij  $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^+$

of bij  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2^+$

9. Uit de informatie aan het begin van de opgave is al bekend om welke isomeren het gaat. Namelijk hexaan en 2,3-dimethylbutaan.

Een hogere intensiteit betekent dat het betreffende brokstuk vaker voorkomt. Dus dat hetzelfde brokstuk op verschillende manieren uit het molecuul kan ontstaan. Bij hexaan kan het lineaire brokstuk met  $m/z = 57$  op meer manieren ontstaan dan het vertakte brokstuk uit 2,3-dimethylbutaan.

### OPGAVE 6



11.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$

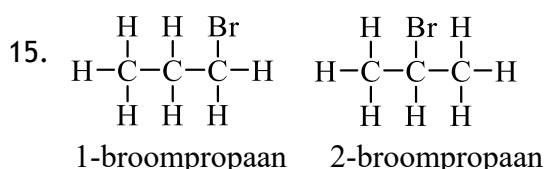
12. Brokstukken met daarin de  $\text{C}=\text{O}$ -groep zal bij butanal en methylpropanal vooral  $\text{H}-\text{C}=\text{O}^+$  zijn, dus  $m/z = 29$  u.

Voor butanon zijn dat de brokstukken  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}=\text{O}^+$  met  $m/z = 57$  u en  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}^+$  met  $m/z = 43$  u.

13. De isotoop  $^{13}\text{C}$  komt voor ongeveer 1% voor in de natuur (tabel 25). Er zullen dus nog meer van dit soort isotooppieken voorkomen in het massaspectrum, maar de intensiteit neemt af naarmate het brokstuk minder C-atomen bevat.

14. Pieken bij  $m/z = 43$  u en 57 u zijn kenmerkend voor butanon. Zie bij onderdeel 12.

### OPGAVE 7



16.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}^+ + 2 \text{e}^-$

17. Het gaat om de twee isotopen van Br, die in ongeveer gelijke hoeveelheden voorkomen.

18.  $\text{H}^{79}\text{Br}$  en  $\text{H}^{81}\text{Br}$

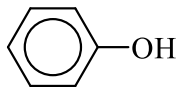
19. Als van een isomeer (ongeacht welke) een Br wordt afgestoten, blijft het brokstuk  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  over en hiervoor geldt  $m/z = 43$  u.

20. Het piekje bij  $m/z = 29$  wijst op  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ . Dit komt alleen voor bij 1-broompropaan.

### OPGAVE 8

21. Volgens tabel 39D van BINAS zijn aromaten (verbindingen met een benzeenring) herkenbaar aan onder andere pieken bij  $m/z = 39$ , 51 en 65. Dit klopt met het gegeven massaspectrum. Een carbonzuur moet een piek geven bij  $m/z = 45$  ( $\text{COOH}^+$ ). Dat is hier niet het geval.

Het gaat hier dus om het spectrum van fenol:



### OPGAVE 9

22. Molecuulformule =  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PS}$ .  
Gemiddelde molecuulmassa = 301 en in dat gebied zijn geen pieken te zien.  
LET OP: Houd rekening met de isotopen van chloor. De  $m/z$ -waarde van de  $M$ -piek wordt berekend met de isotoop  $^{35}\text{Cl}$ :  $m/z = 300$ . Dan is er nog de  $M+2$  en de  $M+4$  piek. De intensiteit van de pieken (als ze aanwezig zouden zijn) verhouden zich als 9 : 6 : 1. Dit volgt uit de verhouding tussen beide chloorisotopen  $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$ .
23.  $300 - 265 = 35$  en dat is de massa van  $^{35}\text{Cl}$ .
24.  $265 - 250 = 15$  en dit hoort bij  $\text{CH}_3^+$ .  
Het is dus een fragment waarbij, uitgaande van het gehele molecuul, één Cl-atoom en één  $\text{CH}_3$ -groep ontbreekt. Er is dan netto  $\text{CH}_3\text{Cl}$  afgesplitst.
25. Verbreek de binding tussen (de linker) O en P.  
Het linker gedeelte (benzeenring inclusief methylgroep, beide Cl-atomen en O-atoom) heeft een massa van 175 u.

### OPGAVE 10

26.  $m/z = 12 \rightarrow \text{C}^+$   
 $m/z = 13 \rightarrow \text{HC}^+$  of  $^{13}\text{C}^+$   
 $m/z = 14 \rightarrow \text{N}^+$  of  $\text{H}^{13}\text{C}^+$   
 $m/z = 26 \rightarrow \text{CN}^+$   
 $m/z = 27 \rightarrow \text{HCN}^+$  of  $\text{HNC}^+$  of  $^{13}\text{CN}^+$   
 $m/z = 28 \rightarrow \text{H}^{13}\text{CN}^+$  of  $\text{HN}^{13}\text{C}^+$
27. Als er geen sprake is van verplaatsing van atomen, is bij HNC ook het brokstuk  $\text{HN}^+$  mogelijk met  $m/z = 15$ . Over de hoogte van de pieken kan niets gezegd worden.