

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia Instituut

Lauri Kasvand

**FT-ICR MS TÖÖPARAMEETRITE JA OSARÕHKUDE
LEIDMISE MEETODITE TESTIMINE LENDUVATE
ALUSTE GAASIFAASILISE ALUSELISUSE MÕÕTMISEKS**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Ivari Kaljurand

Tartu 2013

1. Sisukord

2. Lühendid.....	4
3. Sissejuhatus	5
4. Kirjanduse ülevaade	7
4.1. Massispektromeetria.....	7
4.2. FT-ICR MStööpõhimõte	7
4.2.1. Elektronionisatsioon	8
4.3. ICR massianalüsaatori eelised ja puudused teiste massianalüsaatorite ees.....	9
4.4. Erinevad keskkonnad ainete happelis-aluseliste omaduste uurimiseks	10
4.5. Gaasifaasiline aluselisus.....	11
4.5.1. Gaasifaasilise aluselisuse skaalad	12
4.6. Gaasifaasiliste aluselisuste mõõtmine FT-ICR massispektromeetril.....	13
4.6.1. Lenduvate ainete suhteliste aluselisuste mõõtmine	14
4.6.2. Mittelenduvate ainete suhteliste aluselisuste mõõtmine	16
5. Eksperimentaalne osa	17
5.1. Kasutatud töövahendid.....	17
5.1.1. Massispektromeeter	17
5.1.2. Teised kasutatud töövahendid.....	18
5.2. Kemikaalid	19
5.2.1. Kasutatud alused	19
5.3. Aluselisuse tasakaalude uurimine gaasifaasis	20
5.3.1. Uuritavate aluste valik	20
5.3.2. Ainete osarõhkude leidmine gravimeetrilisel segamisel.....	20
5.3.3. Ainete osarõhkude leidmine massispektrist.....	23
5.3.4. Mõõtmine neutraalide osarõhke mõõtes	25
5.4. Arvutusmeetodid	26

6.	Tulemused	28
6.1.	Seadme tööparameetrid	28
6.1.1.	Ergastuspulsi pinge amplituudi väärtus AV	28
6.1.2.	Summaarne ionide koguintensiivsus massispektris <i>TotInt</i>	29
6.1.3.	Rõhkude vahemik	30
6.2.	Gravimeetrilise meetodi tulemused ja arutelu.....	31
6.2.1.	Segude valmistamine ja massispektromeetrise sisestamine.....	31
6.2.2.	Saadud mõõtmistulemuste kokkulangevus	32
6.3.	Ainete osarõhkude leidmine massispektrist	34
6.3.1.	Tulemuste kokkulangevus $[B+H]^+$ põhjal leitud moolsuhteid kasutades	34
6.3.2.	Moolsuhte leidmine protoneeritud vormide $[B+H]^+$ põhjal	35
6.3.3.	Moolsuhte leidmine protoneeritud vormide $[B+H]^+$ ja molekulaarioonide $[B]^+$ summa põhjal.....	37
7.	Kokkuvõte	39
8.	Summary	40
9.	Viited	41
10.	Lisad	43
10.1.	Joonised	43
10.2.	Tabelid	45

2. Lühendid

AV – (*Amplitude Voltage*) ionide ergastamiseks kasutatava raadiosagedusliku vahelduvvoolu pusi amplituud voltides.

EI – (*Electron (impact) ionization*) elektronionisatsioon

FT – (*Filament trapping*) ICR mõõteraku EI hõõgniidi poolse otsaplaadi pinge voltides

FT-ICR MS – (*Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*) Fourier' teisendusegaioon tsüklotron resonants massispektromeetria.

GB – Gaasifaasiline aluselisus

I – Piigi intensiivsus massispektris (ühikuta suurus)

IE – Ionisatsiooni energia elektronionisatsioonil eV-s

IR – (*Inner rings*) ionide paki tihendamiseks ICR mõõterakus paiknevate silindriliste plaatide pinge voltides

IT – (*Ionization time*) ioniseerimise pulsi pikkus sekundites või millisekundites elektronionisatsioonil

K – Reaktsiooni tasakaalukonstant

kcal – Kilokalor (1 kcal = 4.18 kJ)

MALDI – (*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation*) abimaatriksiga laserdesorptsioon/ionisatsioon

NIST – National Institute of Standards and Technology

p – Rõhk või osarõhk, käesolevas töös torrises (1 torr = 1,33 mbar)

ppm – miljondikosa

QT – (*Quadrupole trapping*) ICR mõõteraku MALDI allika poolse otsaplaadi pinge voltides

R – Universaalne gaasikonstant (1,986 cal·K⁻¹·mol⁻¹)

S_r – Aine molekulide vahelisi sidemeid ja molekulaarset koostist arvestav rõhulugemi parand

T – Temperatuur (K)

TotInt – (*Total Intensity*) ionide piikide summaarne koguintensiivsus massispektris

VMIA – (*Vertical Multigas Inlet Array*) lenduvate ühendite massispektrometrisse sisestamise ja rõhkude peenreguleerimise liides

ΔΔG_b – Kahe aluse vahelise tasakaalureaktsiooni Gibbs'i vabaenergia muutude vahe, mis väljendab kahe aluse vahelist suhtelist aluselisust, ühikuks käesolevas töös kcal/mol

ε_γ – Suhteline dielektriline läbitavus

σ – Aine isotoopkoostise arvestamiseks kasutatav parand

3. Sissejuhatus

Seoses Tartu Ülikooli Loodus- ja Tehnoloogiateaduskonna Keemia Instituudi uue hoone rajamisega täienes ka analüütilise keemia õppetooli seadmepark FT-ICR massispektromeetria seadmega. Selle seadme abil on võimalik teostada mitmesuguseid gaasifaasilisi ioon-molekul reaktsioone, sealhulgas ka jälgida prootoni ülekannet ühelt molekulilt teisele ning mõõta kvantitatiivselt reaktsiooniga kaasnev vabaenergia muut. Prootoni ülekannet gaasifaasis on uurimisgrupis eksperimentaalselt uuritud juba 1970-ndates aastatest alates. Algul prof R.W. Tafti laboris (Irvine, USA), hiljem ka partnerlaborites mitmel pool mujal väljaspool Eestit: prof. M. Mishima (Fukuoka, Jaapan), prof. J.-F. Gal (Nice, Prantsusmaa), prof. J.L. Abboud (Madrid, Hispaania) laborites. Seoses aparatuurse baasi loomisega Tartus tõstus ka vajadus teha kindlaks selle FT-ICR-MS sobivust gaasifaasilise ioonkeemia eksperimentide läbiviimiseks, selgitada välja selle tehasekonfiguratsiooni vajalikud ümberehitustööd, testida modifitseeritud seadet ning teha kindlaks eksperimentideks sobivad tööparameetrid.

Erinevate ainete ja aineklasside aluseliste ja happeliste uurimine erineva polaarsusega keskkondades on oluline nii fundamentaalteaduslikult kui ka rakenduslikult. Teadustöö tulemusena leitakse ainete termodünaamiliste ja katalüütiliste omaduste ning elektronstruktuuri sõltuvust ainete struktuurist ja keskkonna või solvendi omadustest ning kirjeldatakse uute superhapete ja aluste üldistatud disainiprintsiipe. Superhapete ja –aluste disain ning happelisuse ja aluselise mõõtmine on ajakohane, kuna nad omavad potentsiaalselt olulist tähtsust ja tehnoloogilisi rakendusi modernsete jõuallikate ja energiasalvestite disainis ning stereoselektiivsete ja regenereeritavate katalüsaatoritena orgaanilises sünteesis ja naftatööstuses. [1][2]

Disainitavad materjalid lähevad tõenäoliselt kasutusse pigem mittepolaarsetes lahustites, mitte gaasifaasis, kuid struktuurist sõltuvate omaduste jälgimiseks on kõige parem keskkond gaasifaas. Gaasifaasis puuduvad arvestamist vajavad solvendiefektid ning uuritavate ainete omadused sõltuvad ainult ainete struktuurist. Tänu solvatatsiooni puudumisele on gaasifaas heade diferentseerivate omadustega ning puuduvad piirangud uuritavatele aineklassidele nende lahustuvuse poolt kasutatavas keskkonnas. Nimetatud omadused võimaldavad omavahel võrrelda väga paljusi erinevaid aineklasse ja erineva tugevusega happeid ja aluseid ning saada seeläbi superhapete ja –aluste disainiks vajalikku üldist struktuurist sõltuvuse informatsiooni.

Gaasifaasilise ioonkeemia uurimiseks on viimasel ajal juhtivale kohale tõusnud just tasakaaluline FT-ICR-MS meetod, kuna eksperimendi kulg on lihtsam ning kiirem võrreldes teiste meetoditega. FT-ICR massispektromeetri väga madalate rõhkude juures asuvas mõõterakus saabuva termodünaamilise tasakaalu tõelisuse üle on küll kaheldud, kuid head mõõtmistulemuste kokkulangevused teiste varem kasutusel olnud meetoditega on selle kahtluse tagasi lükanud. [3] Seetõttu on viimased gaasifaasilise aluselise ja happelise skaalad koostatud peamiselt FT-ICR meetodil ning ka Tartu Ülikooli Keemia Instituudi superhapete ja –aluste töögrupp on otsustanud gaasifaasi tasakaalude uurimiste jätkamiseks kõnealust tüüpi masina kasuks.

Käesolev töö on koostatud gaasifaasiliste aluseliste mõõtmise FT-ICR meetodi toimimispiiride kontrollimiseks Tartu Ülikoolis kasutusele võetud FT-ICR massispektromeetril. Töö käigus soovitakse lihtsalt mõõdetavate ja gaasistatavate ainete abil kontrollida seadmel kasutatavaid parameetreid, uurida tasakaalude püstitumist ning testida mõõtmiseks sobilikke rõhuvahemikke. Tööga soovitakse anda eksperimentaalse taustaga soovitusi peamiste parameetrite kasutamishemike kohta, et uutel seadme kasutajatel oleks võimalik oma töös käesolevast lähtuda.

Täiendavalt on soovitud testida klassikaliselt kasutusel oleva manomeetrilise FT-ICR meetodi kõrval ka teisi meetodeid ainete neutraalide suhte leidmiseks. Kuna rõhumõõdikult saadav lugem vajab aines leiduvate molekulide ja sidemete tüübist sõltuvat parandit ning tihtipeale muutuvad ainete osarõhud eksperimendi käigus, prooviti ainete kvantitatiivse suhte leidmiseks kahte täiendavat meetodikat, millede tulemusi võrreldi varasemalt kirjanduses avaldatud tulemustega, et hinnata meetodikate sobivust ning kitsaskohti, mida silmas pidada. Uute neutraalide suhte leidmise meetodite uurimise eesmärk on leida kasutajale mugavam meetod, mis sisaldaks endas vähem parandeid, kui seda on manomeetrilisel meetodil.

4. Kirjanduse ülevaade

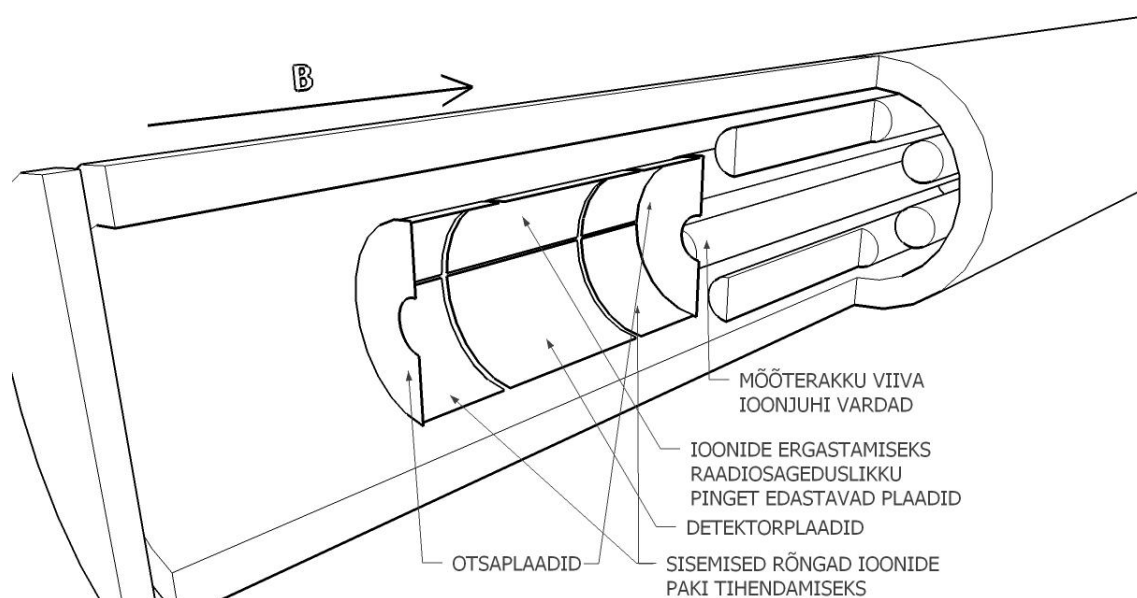
4.1. Massispektromeetria

Massispektromeetria on tõenäoliselt kõige laiemat kasutamist võimaldav analüütilise keemia instrumentaalmeetod, kuna seda saab rakendada kromatograafide detektorina, eraldiseisva kvalitatiivse ja kvantitatiivse analüsaatorina nii molekulide kui ka aatomite jaoks, reaktsioonikeemia uurimiseks jm. Massispektrometria meetodite laiast valikust on tänapäeval mitmes aspektis kõige võimekam Fourier' teisendusegaioon tsüklotron resonants massispektromeetria. [4]

4.2. FT-ICR MStööpõhimõte

ICR massianalüsaator erineb teistest massianalüsaatoritest selle poolest, et ionide eraldamine massi ja laengu suhte (m/z) alusel toimub ülijuhtmagneti magnetväljas paiknevas mõõterakus (ioonlõksus), mis töötab nii ioone koguva elemendi, massianalüsaatori kui ka detektorina. [4] ICR mõõteraku läbilõike skeem on toodud joonisel 1.

Joonis 1. Silindrilise ICR mõõteraku läbilõige. Kujutatud osa asub ülijuhtmagneti südamikus, on vakumeeritud ning termoreguleeritud.



Magnetväljas paiknevasse mõõterakku transporditud ionid hakkavad homogeense magnetvälja toimel magnetvälja jõujoontega risti olevas tasandis tiirlema. Tiirlemise sagedus ω sõltub vastava iooni massi (m) ja laengu (q) suhtest ning magnetvälja tugevusest B .

$$\omega = \frac{q \cdot B}{m} \quad (1)$$

FT-ICR seadmes detekteeritakse kõik rakus olevad ioonid üheaegselt ergastades need raadiosagedusliku vahelduvpinge rakendamise suuremale orbiidile ja ühte faasi. Vastavaiooni tiirlemise sagedus jääb samaks, kuna sõltub vaid massi ja laengu suhtest. Edasi põhjustavad detektorplaatide lähedalt mööduvad ioonid perioodilisi voolumuutusi detektorplaatidega seotud vooluringis, mis võimendatakse ning registreeritakse. [4][5][6]

Registreeritud vooludest moodustub pilt, kus vool muutub vastavalt ionide superpositsioonis olevatele sagedustele (*image current signal*). Saadud signaalile rakendatakse digitaalselt Fourier' teisendust, mis eraldab kõik superpositsioonis olevad sagedused ning arvutisüsteem omistab sagedustele vastavad massi ja laengu suhted massispektri moodustamiseks. [5]

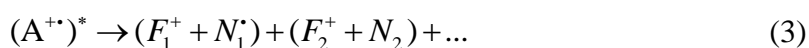
4.2.1. Elektronionisatsioon

Lenduvate ainete gaasifaasiliste reaktsioonide uurimisel on mitmete erinevate ionide tekitamise võimaluste hulgast kasutusel enamasti elektronionsatsioon (EI), kuna see võimaldab ioone tekitada otse mõõterakus, on kiirem ja paremini ajastatav võrreldes teiste ionisatsioonimeetoditega. FT-ICR gaasifaasilise aluselisuse või happelisuse mõõtmise eksperimendil on oluline, et mõõterakus oleksid peamiselt ainete neutraalsed molekulid gaasina ning ionide tekitamine on vajalik vaid reaktsiooni käivitamiseks mõõterakus väikese hulga prootonite tekitamise abil. [7]

Elektronionisatsioon sobib eksperimendi tsüklilise iseloomuga, seda on võimalik kasutada lühikeste kontrollitud pulssidena hape-alus tasakaalu reaktsiooni käivitamiseks, mille kulgemist siis jälgitakse massispektrite registreerimisega teatud ajavahemike tagant. Elektronionisatsioonil suunatakse mõõterakku kõrge energiaga elektronide pakett sobiva energiaga vahemikus 0 kuni -70 eV, mis aine ionsatsioonienergiast kõrgemate väärtuste korral aine neutraalse molekuliga põrkudes ioniseerib selle võrrandi 2 alusel,



kus A tähistab elektronide kiire teel paiknevat molekuli ning põrke tagajärjel tekib positiivse laengu ja kõrge energiaga (ergastatud) molekulaarioon, mis võib piisava energia ja hästi lahkuvate funktsionaalrühmade olemasolul fragmenteeruda.



F tähistab fragmenteerumisel tekkinud fragmentiooni ja N tekkinud neutraali. Summa liikmete arv sõltub fragmenteerumise ulatusest ja elektroni jaotumisest. Fragmenteerumine elektronionisatsioonil on ainele omane ning selle abil on võimalik tuvastada mõõterakus olevaid aineid või kontrollida seadme tööd kasutades fragmentioonide suhtarve. [8]

4.3. ICR massianalüsaatori eelised ja puudused teiste massianalüsaatorite ees

Kuna sobivat massivahemikku ei skaneerita ICR seadmes erinevate parameetrite muutmisega, vaid detekteeritakse kõik ioonid korraga ja massid leiab digitaalne Fourier' teisendus sageduste järgi, võimaldab ICR massianalüsaator detekteerida väga laia massivahemiku ühe eksperimendiga. [4][5]

See võimaldab uurida keerukaid segusid ilma eelneva puhastamiseta. FT-ICR massispektromeetria omab ka mitmeid maailmarekordeid olles näiteks meetod, millega on mõõdetud kõige laiem massivahemik 1 ppm ja 0,5 ppm täpsusega ning analüüsitud kõige keerulisem proov kus oli 583 peptiidi korraga, saavutades samas massilahutuse alla 1 Da. Kuna, iga peptiid võis omada mitut laengut ja iga massi ja laengu suhtega piigil on isotoopstruktuur, siis oli massispektris kokku üle mitmetuhande piigi. [9]

Kuna ionide tiirlemise sagedused rakus on kHz ja MHz suurusjärgus, siis möödubioon detektorist paarisekundise mõõtmise jooksul tuhandeid kordi ning ionide tiirlemise sagedused on mitmekordse registreerimise tõttu väga suure täpsusega ja saavutatakse hea lahutusvõime. Teistes analüsaatorites sõltub täpsus pilude laiuse ja magnet- või elektrivälja tugevuste mõõtmisest, mis ei saa aga oma olemuselt väga täpsed olla. Lisaks on veel eelisteks ka parem signaal-müra suhe ja suurem mõõtmiste kiirus, kuid eelkõige siiski 10-100 korda suurem massilahutusvõime kui teistel massianalüsaatoritel. [9][4]

Kuigi mõned omadustest on olemas ka teistel massianalüsaatoritel, pole ühelgi teisel neid kõiki omadusi ühes instrumendis koos. [10]

Näiteks võib lennuaja massianalüsaatoriga mõõta mis tahes massiga ioone, kuid mõistlikel kiirustel toimuva eksperimendi tingimustes saab seda saavutada vaid kitsas masside vahemikus.

Põhilised tagasilöögid lahutusvõime osas tekivad FT-ICR seadmel, kui miski muudab või takistab ionide tiirlemist magnetväljas. Ebaühtlase magnetvälja korral võivad tekkida alad, kus sama massi ja laenguga ionide tiirlemise sagedus pole sama ja detekteeritavad signaalid

laienevad ja vähendavad lahutusvõimet. Teine kriitiline parameeter on rõhk. Rõhk mõõterakus ei tohiks olla suurem kui 10^{-7} torr, kuna põrked teiste ionide või neutraalidega häirivad uuritava ionide paki trajektoori ja võivad põhjustada neutraliseerumisi. [5]

Kõrgematel rõhkudel tekkivaid ionide kokkupõrkeid on aga võimalik ära kasutada ning mõningatel juhtudel on aga õigustatud kasutada rakus kõrgemaid rõhkusid. Ioonide vaheliste reaktsioonide uurimiseks on vajalik, et mõistliku aja jooksul toimuks piisav arv osakeste vahelisi põrkeid ning tasakaalude moodustumised oleksid registreeritud massispektritel jälgitavad.

4.4. Erinevad keskkonnad ainete happelis-aluseliste omaduste uurimiseks

Ainete happelis-aluseliste omaduste uurimiseks kasutatakse väga mitmesuguseid keskkondasid. Keskkondade mitmekülguse on tinginud eelkõige nende keskkondade kasutamine erinevatel rakendusvaldkondadel ning toimuvate protsesside paremaks mõistmiseks on hakatud ainete käitumist nendes keskkondades põhjalikumalt ja süstemaatiliselt uurima.

Kõige polaarsem keskkond, milles ainete happelis-aluselisi omadusi uuritakse on vesi. Oma kõrge polaarsuse ($\epsilon_r = 78,30$) tõttu lahustuvad vees paljud soolad ning polaarset ained ning uuritavad tasakaalud kulgevad ionide täieliku dissotsiatsioonini. Vees toimuvad mehhanismid on juba põhjalikult uuritud ning hästitoimivate mudelitega kirjeldatud ning eksisteerib laialt kasutatav ja usaldusväärne pH skaala.

Kuna vesikeskkond ei lahusta mittepolaarseid aineid, on keskkonnana reaktsioonivõimeline ning vee tugevate happeliste ja aluseliste omaduste tõttu on ta nivelleeriva toimega tugevamatele hapetele ja alustele on tarvis ka teisi, veest vähempolaarsemaid keskkondi. Sellistest keskkondadest populaarsemad on dimetüülsulfoksiid (DMSO), atsetonitriil (AN), tetrahüdrofuraan (THF), dikloroetaan (DCE), heptaan ja gaasifaas. Loetelust on polaarset keskkonnad DMSO ning AN ja mittepolaarsed heptaan ja gaasifaas. THF on pigem polaarne keskkond, kuid temas lahustub väga suur hulk mittepolaarseid ühendeid.

Heptaan on mittepolaarsete vedelkeskkondade tähtsaim esindaja, olles väga sarnaste omadustega gaasifaasile. Happelis-aluseliste omaduste uurimine heptaanis aitab täita teadmiste lünka, mis jääb polaarsete vee ja atsetonitriili keskkondade ja äärmiselt mittepolaarse gaasifaasi vahele. Happelis-aluseliste omaduste uurimise heptaanis muudab raskeks asjaolu, et on vähe happeid ja aluseid, mis oleksid piisaval hulgal heptaanis lahustuvad ning on ainete kohta fundamentaalteadmiste saamiseks limiteeritud võimalustega.

Heptaan on väga madala dielektrilise konstandiga ($\epsilon_\gamma = 1,92$) keskkond, mille tõttu ei toimu seal ionide tavapärasest dissotsieerumist. Selle asemel moodustuvad happed ja alused ionpaare või suuremaid agregate ning keskkonnas mõõdetud tulemustena saadakse ionpaaride happelisused. [11]

Heptaanist veel madalama dielektrilise ($\epsilon_\gamma = 1$) ja seega mittepolaarsem on gaasifaas. Kuna gaasifaasis puudub solvent, on ühendite happelis-aluselise omadused vaid nende struktuurist sõltuvad, mis võimaldab segamatult uurida struktuuri mõju ning disainida tugevamaid happeid või aluseid. Gaasifaas on keskkondadest ka kõige paremate diferentseerivate omadustega, mis võimaldab omavahel võrrelda erinevaid aineklasse nii polaarsete kui ka mittepolaarsete ühendite hulgast.

4.5. Gaasifaasiline aluselisus

Üheks esimeseks Fourier' teisendust kasutava massispektromeetria rakenduseks oliioonmolekul reaktsioonide uurimine gaasifaasis. Enne FT-ICR MS tasakaalulise meetodi tekkimist kasutati GB leidmiseks kineetilist, termokineetilist ja nn. *bracketing* meetodit. Gaasifaasilise aluselise uuringud annavad fundamentaalteadmisi gaasifaasiliste ionide energeetika ja reaktsioonivõimelisust mõjutavate struktuuriefektide kohta, hõlmates endas prootoni ja elektroni ülekandeid, haliidide ülekandeid, nukleofiilset asendust ja elimineerimisreaktsioone. Seda kõike võimaldab FT-ICR MS kiire ja üheaegne ionide intensiivsuste registreerimise võimalus, tänu millele saab jälgida millisekundite jooksul toimuvatel reaktsioonidel moodustuvaid tasakaale. [5]

Tasakaalulise meetodi korral koostatakse gaasifaasilised aluselise (GB) ja ka happelisuse skaalad suhteliste mõõtmiste teel, kus mõõdetakse ühe aluse- või happepaari kaupa nende suhteline aluselisus teise ühendi suhtes. Mõõtmisi teostatakse selliselt ühe happe- või alusepaari kohta, et puuduks vajadus vesinikiooni aktiivsuse mõõtmiseks, mis mittevesikeskkondades on raskendatud ning gaasifaasis võivad vabad prootonid üldse puududa. Tasakaalukonstandi leidmine ühe aluse mõõtmisel avalduks järgmise võrrandiga,

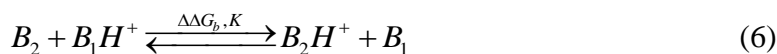


mis on ühtlasi ka gaasifaasilisele aluselisele (GB) vastav võrrand. [12]

GB on defineeritud kui võrrandis (4) toodud reaktsiooni negatiivne Gibbs'i vabaenergia.

$$GB = -\Delta G_b \quad (5)$$

Kahe aluse vahelise prootoni ülemineku reaktsiooni tasakaalu uurimisel otseselt mõõdetav suurus on aga $\Delta\Delta G_b$,



$$\Delta\Delta G_b = \Delta G_b(B_2) - \Delta G_b(B_1) = -RT \ln K \quad (7)$$

$$K = \frac{p(B_1) \cdot p(B_2H^+)}{p(B_2) \cdot p(B_1H^+)} \quad (8)$$

mille tasakaalukonstandi avaldisest selgub, et puudub vajadus prootoni aktiivsuse eksperimentaalseks leidmiseks, kuid on vajalik teada tasakaalus osalevate neutraalide ja ionide osarõhke p . Neutraalsete ainete osarõhud saadakse enamasti vaakummõõdiku näidust ja need korrigeeritakse võttes arvesse molekulide suurust ja elemendilist koostist. Ioonide osarõhkude adekvaatseks hinnanguks on ionide intensiivsused reaktsiooni tasakaaluoleku massispektris korrigeerituna vajadusel molekulaariooni $[B]^+$ isotoobi signaalist tingitud parandiga ja võetakse arvesse ka $[B+H]^+$ isotoopparand, misjärel võib võrrandi (8) kirjutada kujul,

$$K = \frac{p(B_1) \cdot I(B_2H^+)}{p(B_2) \cdot I(B_1H^+)} \quad (9)$$

kus I on vastava iooni suhteline esindatus massispektris ja ühtlasi ka ICR mõõterakus. [12][7]

4.5.1. Gaasifaasilise aluselise skaalad

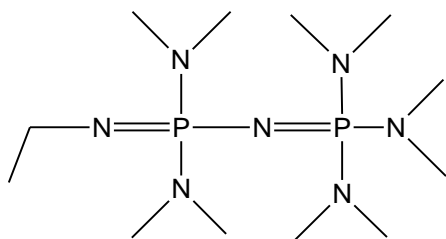
Sellisel kahe aluse vahelisi reaktsioone uurides saab tulemused vaid kahe aluse vaheliste suhteliste aluselisustena. Selleks, et omistada ühenditele gaasifaasilise aluselise absoluutseid väärtusi, peab teadma prootoni liitumise reaktsiooni Gibbs'i vabaenergia muutu vähemalt ühel alusel kogu mõõteseeria ainekomplekti kohta – ankurpunktil. Skaala ankurpunkti valimisel peab lähtuma selle usaldusväärsusest. Suurema usaldusväärsusega on gaasifaasilised aluselised, mille

- väärtus on saadud kasutades mitut erineva lähenemisega eksperimentaalset meetodit,
- eksperimentaalseid tulemusi on kontrollitud suure usaldusväärsusega arvutuslikel meetoditel,
- mõõtmised on teostatud teiste usaldusväärsete ankurpunktide suhtes. [13][7]

Lisaks erinevatele mõõtmist puudutavatele tingimustele on ka ainele soovitatavad omadused. Ankurpunktiks kasutatav aine peaks olema stabiilne eksperimendi tingimustel ning andma piisava elueaga ioone. Näiteks ei tohiks esineda aine laguproduktidena gaasifaasis lisandeid, nagu O₂ või H₂O või hästi lahkuvaid funktsionaalrühmasid. Lisaks võiks ankurpunktiks kasutatav aine olla lihtsasti kättesaadav ning odav, et see oleks kättesaadav paljudele erinevatele uurimisgruppidele. Gaasifaasiliste aluselisuste skaalale on paigutatud erinevate aineklasside homoloogilisi ridu, et selgitada välja põhilised aluselisust suurendavad tegurid ning potentsiaalsed superalused edasisteks uuringuteks ja tulevikus ka rakendamiseks. [14] Erinevad skaalad katavad ainete GB väärtusi vahemikus 140 kuni 264,6 kcal/mol. Kõik selles vahemikus mõõdetud skaalad pole küll omavahel kooskõlastatud, kuid annavad aineklasside aluselisuste kohta adekvaatset informatsiooni.

Seni avaldatud, kui kõige tugevam gaasifaasis mõõdetud neutraalne orgaaniline alus on Et-N=P(N(Me)₂)₂-N=P(N(Me)₂)₃ GB väärtusega 264,6 kcal/mol. (Joonis 2) [7]

Joonis 2. Et-N=P(N(Me)₂)₂-N=P(N(Me)₂)₃ struktuur.



Ulatusliku gaasifaasiliste aluselisuste mõõtmise ja erinevate meetoditega saadud tulemuste ühendamise on läbi viinud Hunter ja Lias [3] NIST andmebaasi tarbeks, kust on võimalik leida enamuse enam 1998. aastat mõõdetud ainete gaasifaasiliste aluselisuste andmeid. Seda andmebaasi kasutatakse ka käesolevas töös tulemuste kontrollimiseks.

4.6. Gaasifaasiliste aluselisuste mõõtmine FT-ICR massispektromeetril

Sõltuvalt mõõdetavate aluste omadustest on vajalikud pisut erinevad lähenemisviisid gaasifaasiliste aluselisuste mõõtmiseks FT-ICR massispektromeetril. Kuna seadme mõõterakk asub kõrgvaakumis ning mõõtmine peab toimuma gaasifaasiliste ainete vahel, peab olema võimalus uuritavad ained eelnevalt gaasifaasi viia ning mõõterakku toimetada. [12][7]

Ainete lenduvuse järgi võib need jagada kaheks, lenduvad (ka sublimeeruvad) ained ning mittelenduvad. Lenduvatel ainetel antud kontekstis on sulamistemperatuur enamasti alla umbes 150 °C ja ning keemistemperatuur alla umbes 200 °C. Seda tüüpi aineid omavad

lenduvate ainete sisestussüsteemi maksimaalsel mõistlikul töötemperatuuril (ca 120 °C, üle selle ei saa enam aine kanalit nii kergesti järgneva töö jaoks puhtaks) enamasti mingit aururõhku ja neid on võimalik sisestada lenduvate ainete sisestussüsteemi abil. Mittelenduvateks peetakse aineid, mis ei oma märkimisväärset lenduvust ja aururõhku temperatuuril alla umbes 100 °C. Täpseid kriteeriume on rakse anda ja sobiv sisestusmeetod aine jaoks selgub sageli proovimise käigus. [8]

4.6.1. Lenduvate ainete suhteliste aluselisuste mõõtmine

Ainete, mis on toatemperatuuril vedelad või mille aururõhk on kõrge, gaasistamine on suhteliselt kergesti teostatav, kuna FT-ICR seadmetel on alati olemas suure võimsusega vaakumi tekitamise süsteem ning ainete gaasifaasi viimise liidesel on võimalus toatemperatuurist kõrgema kuni ca. 130 °C temperatuuri loomiseks kogu aine sisestusliini ulatuses. Kui ained on gaasifaasi viidud jõuavad nad mõne aja möödudes (mõni sekund kuni mõni tund) difusiooni ja mõningase rõhugradiendi mõjul ICR massispektromeetri vaakumsüsteemi ossa kus asub mõõterakk.

Võrrandis (9) olevate neutraalide osarõhkude p mõõtmiseks kasutatakse seadmetel FT-ICR analüsaatori läheduses, kuid siiski magnetist väljas paiknevat rõhumõõdikut. Rõhumõõdikut pole võimalik mõõteraku vahetusse lähedusse paigutada, kuna mõõteraku toimimiseks vajalik intensiivne magnetväli segaks iga praegu kasutusel oleva kõrgvaakumis rõhu mõõtmist võimaldava seadme tööd. Selleks, et teada mõlema aine osarõhku fikseeritakse seadme baasrõhk, sisestatakse esimene aine ning fikseeritakse summaarne rõhk ja siis sisestatakse teine aine ning fikseeritakse summaarne rõhk. [7][12][15]

Kõik $\Delta\Delta G_b$ mõõtmised teostatakse ideaalis konstantsete osarõhkude juures ning mõõtmine koosneb tavaliselt üksteisele järgnevatest etappidest ehk ühest skaneeringust:

1. Mõõteraku puhastamine elektrivälja abil
2. Ioonide tekitamine EI pulsiga
3. Vajadusel teostatakse ionide selekteerimine *ion-eject* funktsiooniga.
4. Varieeritav reaktsiooniaeg
5. Ioonide ergastamine
6. Ioonide detekteerimine

Eksperimendi käigus esineb sageli siiski osarõhkude triivi ja seda püütakse tulemuste leidmisel arvestada interpoleerides enne ja pärast mõõtmisseeriat mõõdetud osarõhkudelt konkreetsele ajahetkele. Ioonide selekteerimiseks ergastatakse teatud massivahemikud nii suurele orbiidile, et ioonid põrkuvad raku seintega ning kaotavad oma laengu, olles seeläbi massispektrist eemaldatud. Selle etapi abil tehakse kindlaks prootonvahetuse reaktsiooni pöörduvust jättes rakku korruga ainult ühe aine protoneeritud vorm. Tegelikult prootonvahetuse olemasolul on võimalik erinevate reaktsiooniaegade kasutamisel võimalik näha teise aine protoneeritud vormi teket.

Ühe eksperimendi jooksul teostatakse mõõtmisi erinevaid reaktsiooniaegu kasutavate skaneeringutena ning eksperimente korratakse korduvmõõtmiste teostamiseks erinevaid neutraalide osarõhke kasutades. $\Delta\Delta G_b$ väärtus ühe osarõhkude suhte kohta arvutatakse keskmisena selliste reaktsiooniaegade $\Delta\Delta G_b$ väärtuste keskmisest, mille korral $[B+H]^+$ ionide intensiivsuste suhe püsib muutumatuna ehk on intensiivsuste suhte ja reaktsiooniaja graafik on saavutanud platoo. [15]

Ainete protoneeritud vormide $[B+H]^+$ intensiivsuste suhte stabiliseerumine näitab süsteemi jõudmist tasakaaluolekusse ning mõõterakus olevad vesinikioonid on jagunenud kahe aluse vahel vastavalt nende gaasifaasilise aluselisuse väärtustele.

Gaasifaasiliste happelisuste mõõtmisel tasakaalulisel FT-ICR meetodil on vähelenduva ning suure polaarsusega ainete korral kasutatud teistsugust neutraalide osarõhkude hindamise meetodit, kuid rõhunäidiku kasutamine on praegu kõige lihtsam ja kiirem rõhu määramiseks, kuid rõhu mittepüsivuse tõttu mõnikord raskendatud. [15]

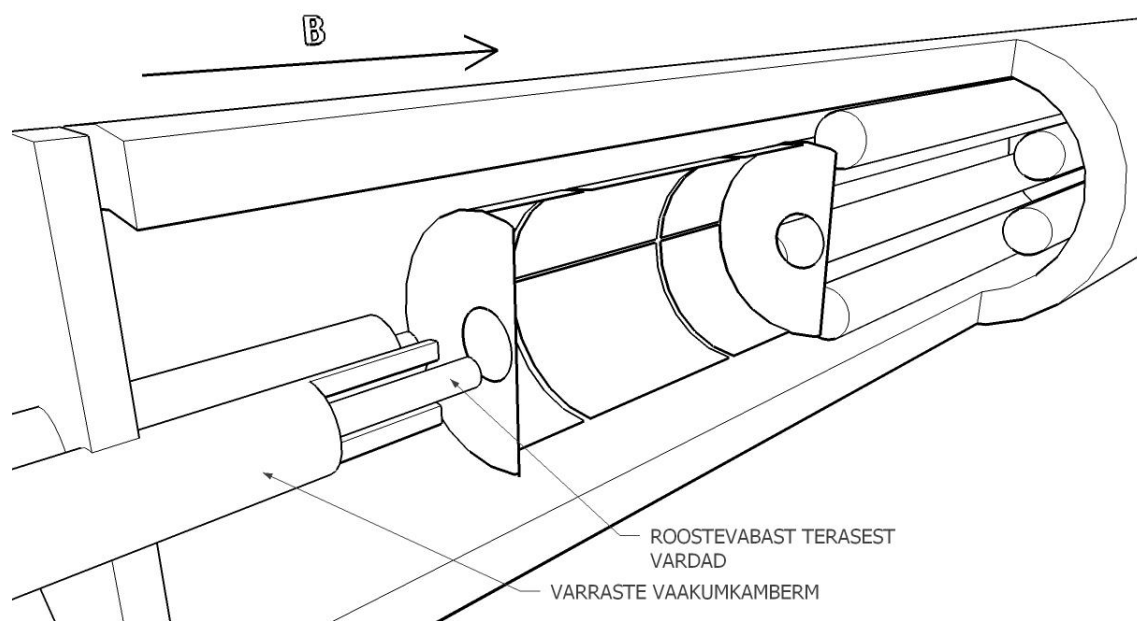
Osarõhkude mittepüsivuse probleemidest ülesaamiseks on Leito [15] kasutanud happelisuste mõõtmise juures ICR meetodil neutraalide rõhkude suhte hindamiseks massispektreid. Eeldati, et võrrandis (8) olevate ionide osarõhkude p hindamiseks saab kasutada ionide intensiivsusi. Esimese lähenemise korral kasutati neutraalide suhte hindamiseks kõikide ionide intensiivsusi massispektris. Teises meetodis leiti neutraalide osarõhud happe anioonide suhte ekstrapoleerimisel null reaktsiooniajale ehk anioonide reaktsioonieelsele seisundile. Ekstrapoleerimiseks vajalike punktide saamiseks kasutati mõõtmisel väga lühikesi reaktsiooniaegu. Neutraalide osarõhkude hindamist ülaltoodud teisel meetodil testitakse ka käesolevas töös aluste neutraalide osarõhkude suhte hindamiseks.

4.6.2. Mittelenduvate ainete suhteliste aluselisuste mõõtmine

Paljud gaasifaasis superhapete ja -aluste piirkonda jäävad ained on väga madala aururõhuga või hoopis toatemperatuuril ja isegi seadme sisestamisliideses kasutataval temperatuuril tahked. Selliste ühendite sisestamine vaakumliinist on mõningatel juhtudel võimalik, kuid mõõteraku sügaval magnetis paiknemise tõttu võtab mõõterakku jõudmine väga kaua aega või on sellise aine puhul konstantse osarõhu saavutamine raskendatud.

Sellistel juhtudel on kasutatud ainete sisestamiseks roostevabast terasest vardaid, mille otsas on kahe millimeetrine ava uuritava ainega kapillaari paigutamiseks. Vardad viiakse ICR mõõteraku vahetusse lähedusse liikudes magneti südamikku teisest küljest, kui seda on massispektromeeter. Selleks, et varda sisestamine ei rikuks mõõterakus tekitatud kõrgvaakumit, kasutatakse varraste sisestamise poolel vaakumlüüsi. (Joonis 3)

Joonis 3. Läbilõige ICR mõõteraku vahetusse lähedusse paigutatud otsesisestuse varrastest.



Selle meetodi abil saavutatakse konstantsed rõhud varraste otste kuumutamise või jahutamisega. Kuumutamine toimub tavaliselt elektriliselt ning jahutamiseks kasutatakse lämmastikgaasi juhtimist läbi varda jahutusliini. Isegi kui varras asub mõõteraku vahetus läheduses, võib kuluda selliste ainete raku sisenemiseks ja spektri stabiliseerumiseks mõnest tunnist kuni mitme päevani. [7]

5. Eksperimentaalne osa

5.1. Kasutatud töövahendid

5.1.1. Massispektromeeter

Gaasifaasilised mõõtmised viidi läbi Tartu Ülikooli keemia instituudi seadmel MALDI-FT-ICR-MS (930), mis võimaldab ionide tekitamist elektronionisatsiooni (EI) abil. Seadmel on olemas ka abimaatriksiga laserdesorptsioon/ionisatsioon (MALDI) võimalus, kuid seda antud juhul ei kasutatud.

EI eksperimentide jaoks vajalik eelvaakum saavutatakse seadmel kahe õlirotaatorpumbaga ning kõrgvaakumi tekitamiseks on kasutusel veel kolm turbomolekulaarpumpa. Massispektromeetril on võimalik saavutada rõhkusid, kuni 10^{-11} torri. Kuna reaktsioonide uurimisel on vajalik piisav arv kokkupõrkeid mõistliku aja jooksul, leiti töögrupi eelkatsete tulemusel, et tehasekonfiguratsiooni tuleb muuta käesolevas töös vajalike rõhkude saavutamiseks. Selleks oli lastud valmistada ja oli paigaldatud analüsaatori piirkonnas paikneva turbomolekulaarpumba ette reguleeritav siiber (*Gate valve*). Antud töö korral on *gate valve* suletud positsioonini 7,6 pööret ning baasrõhud jäävad sellisel seadistusel ja puhta vaakumsüsteemi korral 1 kuni $2 \cdot 10^{-9}$ torri vahele temperatuuri ca. 100 °C juures. *Gate valve*’i sulgemine peaks vähendama ka rõhugradienti analüsaatori ja rõhumõõdiku vahel ning parandama mõõdetava rõhu õigsust. Eksperimentide vahepeal vakumeeritakse seadme vaakum- ja torustike süsteemi täisvõimsusel ja ka kuumutatakse, et tagada uuritud ainete eemaldumine mõõteraku piirkonnast.

ICR mõõtmisteks vajaliku stabiilse ja ühtlase magnetvälja saamiseks on kasutusel Varian’i ülijuhtmagnet magnetväljatugevusega 7,0 T. Magneti mähis on valmistatud madalatel temperatuuridel ülijuhtivast sulamist, mis on paigutatud vedela heeliumiga täidetud krüostaati temperatuurile 4K. Heeliumi krüostaati hoiab omakorda jahedas vedela lämmastikuga täidetud krüostaat. Magnet on tugevalt varjestatud vältimaks häireid seda ümbritsevas elektroonikas.

Uuritavad ained sisestati seadmesse VMIA liidese kaudu, mis võimaldab lenduvate ainete ja segude spektrometrisse sisestamist reguleeritud temperatuuril ning soovitud kogustes, saavutamaks vajalikku rõhku analüsaatoris. Analüsaatorisse sisenevate gaasikoguste kontrollimiseks kasutati VMIA küljes paiknevaid lekkeventiile, mis võimaldavad ainete rõhu

peenreguleerimist. VMIA liidese kõikide mahutite, ventiilide ja gaasi analüsaatorisse juhtivate torude temperatuur on termostateeritud 100 °C peale, et tagada gaaside kiirem liikumine seadmesse. VMIA sektsioonis on igal liinil olemas eraldi rõhumõõdikud, millelt näidu fikseerimise ning sektsiooni kraanide sulgemise korral on võimalik kontrollida ühenduste ja kraanide vaakumpidavust.

Analüsaatoriks on antud seadmel silindrikujuline rakk, mis paikneb mõõtmiste ajal ülijuhtmagneti südamikus, homogeenses magnetväljas, paralleelselt magnetvälja jõujoontega. Raku otstes paiknevad tekitatud ionide rakus hoidmiseks kaks plaati, millede keskel on augud ionide sisenemiseks ja elektronide paketiga ergastamiseks. Ioonid tekitatakse mõõtmiseks elektronionisatsiooni abil. Elektronide paketi tekitamiseks kasutatakse ca. 1 mm laiust volframlinti, mille küttepinge Omega tarkvaras on seatud 2.8 V. Mõõtmiste käigus hoiti mõõterakku temperatuuril 100 °C automaatse temperatuurikontrolleri ja kuumutuslintide abil.

Analüsaatoriruumis olevat rõhku mõõdeti seadmel asuva 274 seeria Bayard-Alpert tüüpi Granville-Phillips kuumkatoodiga ioniseerumisel baseeruva vaakummõõturiga, mis on kõrgvaakumis kasutatavaim rõhumõõdik. Seda tüüpi rõhumõõdikute alumine tööpiikond jääb kuni 10^{-11} torri suurusjärku. Kasutatav rõhumõõdik on kalibreeritud N₂ gaasi järgi ja vajab seetõttu konkreetse aine osarõhu leidmiseks parandit. Kõrgvaakumsüsteemi rõhku salvestati manomeetrilise töö juures automaatse *logger* tarkvara abil intervalliga üks sekund. Saadud lugemeid kasutati osarõhkude leidmiseks ja rõhu triivi korral selle korrigeerimiseks.

Spektromeetri tööd on võimalik juhtida ning spektreid registreerida, salvestada ja vaadata arvutilt juhtprogrammi „Omega 2XP“ abil. Programmi „Omega 2XP“ töövahendite hulgas on ka ainete molaarmasside ning isotoopsisalduste arvutamise programm „Exact Mass Calculator“ (v. 9.0.15), mida kasutati teoreetiliste masside ja isotoopsisalduste arvutamiseks ning piikide tuvastamiseks. Valitud ionide intensiivsused imporditi programmi „Timeplot Data Miner“ abil tabelarvutusprogrammi, milles teostati kõik arvutused.

5.1.2. Teised kasutatud töövahendid

Segude valmistamiseks gravimeetrilisel meetodil kasutati 2 ml viaale, mis olid suletud plastkorkidega, milles olid lahuse poolt polütetrafluoroetuleeniga (PTFE) kaetud silikoonkummist septumid. Kaalumised teostati labori analüütilistel kaaludel jaotise väärtusega 0,00001 g. Korgi ja septumitega viaale kasutati seetõttu, et kaalumiste ja aine massispektromeetrisse sisestamise vahelisel ajal ei toimuks ainete lendumist ja seega analüütiliselt kaalutud koguste muutumist. Kõik segud valmistati ja mõõtmised süstaldega

teostati labori tõmbekapis. Ainete doseerimiseks kaalunõusse ja sealt hiljem massispektromeetri viaali kasutati 50, 100 ja 200 µl Gastight süstlaid.

Ainete massispektromeetrisse sisestamiseks oli VMIA sisestusportidele paigaldatud Swagelok Ultar-torr 3/8 tollised (umbes 9,25 mm) vaakumliitmikud. Neisse ühendati boorklaasist katseklaasikesed koos uuritava seguga.

Inertgaasina kasutati Keemiahoone trassilämmastikku, mis on toodetud vedelast lämmastikust orienteeruva puhtusega 99,99% või parem ja trassi argooni (99,999%).

Segude jahutamiseks sisestamisel ning degaseerimiseks seadmel kasutati Tartu Ülikooli Keemiahoones saada olevat vedelat lämmastikku.

5.2. Kemikaalid

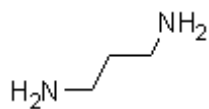
5.2.1. Kasutatud alused

Kasutatud lämmastikalused valiti olemasolevate kemikaalide hulgast, jälgides nende sobivust omavahelisteks mõõtmisteks. Omavaheliseks mõõtmiseks sobivuse kontrollimist on kirjeldatud peatükis 5.3.1. Kuna eesmärk on võrrelda saadud suhtelisi aluselisi varem saadud tulemustega, siis lisaks aluste omavahelisele sobivusele vaadati veel ka, kas kasutatavate aluse kohta on olemas varasemad andmed gaasifaasilise aluseliseuse kohta ja et nende kasutamine oleks lihtne.

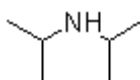
Mõõtmistel ja segude valmistamisel kasutati puhtaid aineid ning ainete puhtust on täiendavalt massispektromeetriselt kontrollitud. Kõikide ainete massispektrid olid lisanditeta.

Propaan-1,3-diamiin (sama, mis viites [13]), diisopropüülamiin (sama, mis viites [13]), N-metüülpürrolidiin (Aldrich, $\geq 98\%$), N,N-dimetüületüülamiin (sama, mis viites [13]), piperidiin (Fluka, $>99\%$), Dietüülamiin (Реахим, puhas).

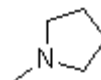
Joonis 4. Kasutatud aluste struktuurid



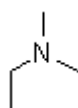
Propaan-1,3-diamiin



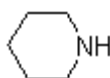
Diisopropüülamiin



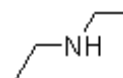
N-metüülpürrolidiin



N,N-dimetüületüülamiin



Piperidiin



Dietüülamiin

5.3. Aluselisuse tasakaalude uurimine gaasifaasis

Kõikide ainete kohta teostati mõõtmised, kas ühe või kahe paarilise suhtes, eelnevalt ainetest gravimeetrilist segu valmistades ning osarõhkude suhte asemel moolsuhet kasutades. Kolme ainega teostati kontrollivaid võrdlusmõõtmisi kasutades võrrandis (9) olevate neutraalide osarõhkude p leidmiseks massispektromeetri rõhunäidikut.

5.3.1. Uuritavate aluste valik

Mõõtmisteks kasutatavate ainepaaride valikul jälgiti eelkõige nende molaarmasse, et mõõdetavate ainete molekulaarioonide $[B+H]^+$ ja elektronionisatsioonil tekkivate fragmentide piigid ei kattuks teise aine massispektris esinevate ja tulemusteks saamiseks kasutatavate piikidega. Kattuvate piikidega ainete kõrvalejätmine elimineerib vajaduse piikide tegelike kõrguste arvutuslikuks hindamiseks ning saadavad tulemused on suurema usaldusväärsusega. Üldiselt vaadati, et omavahel võrreldavate ainete molaarmassid erineksid teineteisest vähemalt kahe ühiku võrra, et väiksema massiga aine isotoopioon ei omaks sama massi, mis on suurema massiga aine molekulaarioonil. Täiendavalt kontrolliti sobivaid aineid NIST internetiandmebaasis saada olevate massispektritega ja registreeriti ka töö käigus üksikute ainete massispektrid, et vältida fragmentioonide asumist mõõdetavate ionide asukohal.

Lisaks ainete keemilisele sobivusele jälgiti ka ainete füüsikalisi omadusi. Selleks, et antud töös kasutatavad ained oleks massispektromeetrisse sisestatavad VMIA liidese kaudu pidid ained olema toatemperatuuril vedelad ning VMIA kaudu gaasifaasi viidavad. Kõrgeima keemistemperatuuriga kasutatud aine oli antud töö käigus propaan-1,3-diamiin, mille keemistemperatuur on 140°C. (Tabel 1)

5.3.2. Ainete osarõhkude leidmine gravimeetrilisel segamisel

Kuna neutraalide osarõhkude leidmine rõhunäidikut kasutades sisaldab endas rõhulugemi parandi kasutamist, osarõhkude konstantsuse tingimus on küllaltki raskesti saavutatav ning vajab sageli esineva triivi arvestamist, otsustati uuritavate ainete neutraalide suhte leidmiseks testida ja sobivusel ka rakendada kvantitatiivse segu valmis kaalumist väljaspool massispektromeetrit.

Ainete masse mõõtes ning nende segu massispektromeetri sisendsüsteemi kindlasse ruumalasse täielikul aurustamisel on võimalik võrrandis (9) oleva neutraalide osarõhkude

suhte $\frac{p(B_1)}{p(B_2)}$ asendada uuritavate ainete moolide suhtega $\frac{n(B_1)}{n(B_2)}$, saades võrrandi uueks kujuks

$$K = \frac{n(B_1) \cdot I(B_2H^+)}{n(B_2) \cdot I(B_1H^+)} \quad (10)$$

Sellisel toimides tuleb hoolikalt jälgida, et massispektromeetri külge ühendatavas katseklaasikeses ei muutuks segu koostis ning segu kogus oleks selline, et seda oleks võimalik täielikult aurustada ning säiliks kaalutud ainete moolsuhe. Kuna massid on juba segu valmistamisel mõõdetud ning neutraalide suhe on võrrandis (10) teada, siis puudub vajadus seadme näidikult saadud lugemi põhjal ainete osarõhkude arvutamiseks.

Sellisel käituses peaks olema välistatud osarõhkude kõikumisest või triivimisest tulenevad vead mõõtmistulemustes, mida oleks vastasel juhul vaja arvesse võtta. Kuna meetodi puhul rõhumõõdikult loetav näit on vaid indikatiivne peaksid mõõtmistulemustest puuduma ka rõhuparandi võimalikust mittesobivusest tulenevad vead.

Töö käigus püüti välja selgitada, kas gravimeetrilisel segamisel on võimalik vältida rõhu mõõtmisel kasutatavaid parandeid, et saada usaldusväärsemaid tulemusi, mida peaks tähele panema gravimeetriliste segude mõõtmisel ning kuidas langevad sel moel saadud tulemused kokku varasemalt mõõdetud tulemustega.

Enne töö alustamist viidi kasutatud FT-ICR massispektromeeter tööasendisse ning käivitati spektromeetri elektroonikaosa, tööprogramm ning termostateerimine. Vajalike temperatuuride püstitamiseks ja stabiilsete baasarõhkude kujunemiseks kulus tavaliselt alla tunni.

Segu valmistamiseks täideti plastikkorgiga 2 ml viaal inertgaasiga ning suleti. Viaali tühikaal kaaluti analüütilistel kaaludel ning aineid süstiti ühekaupa läbi septumi Gastight süstlaid kasutades 50 - 350 μL erinevate moolsuhete saamiseks. Erineva moolsuhetega segude valmistamisel püüti saavutada moolsuhted selliselt, et tasakaaluoleku spektris olevate ainete $[B+H]^+$ ionide intensiivsuste suhe ei oleks liiga erinev, aga samas oleks kaetud võimalikult lai moolsuhete (osarõhkude) vahemik. Madal ionide intensiivsus massispektris on tundlikum müra suhtes ning juhul, kui nõrgemat ainet on väga palju väiksemas hulgas võrreldes teise ainega, siis võib tekkinud tasakaal olla vaid näiline.

Ainete segu massispektromeetrisse sisestamiseks mõõdeti Gastight süstlaga 5-20 μL segu eelnevalt inertgaasiga täidetud, vedelas lämmastikus jahutatud ning Parafilmiga kaetud 3/8 tollisesse katseklaasikesse läbi Parafilmi. Katseklaasikese jahutamist vedela lämmastikuga

jätkati, kuni vaakumühenduse valmimiseni VMIA liidese küljes. Selliselt segu jahutatud ja Parafilmiga suletud katseklaasikesse süstimist kasutati iga segu korral, kuna täheldati, et segu koostis boorklaasist katseklaasikeses on lenduvate ainete korral väga kerge muutuma. Segust lendunud ainete tuvastamiseks jälgiti sisestamisliidese torustikus tekkivat segu aururõhku. Kuna torustiku ligikaudne ruumala ja temperatuur olid teada, siis sai hinnata, kui suure ruumalani peaks Gastight süstlaga mõõdetud kogus paisuma ja millist rõhku selles ruumis avaldama. Parafilm eemaldati katseklaasilt vahetult enne katseklaasikesse seadme külge kinnitamist.

Segu puhastamiseks selles lahustunud gaasidest jahutati uuritav segu katseklaasikeses vedela lämmastiku abil kristallide tekkeni ning vakumeeriti aine kristallide pealset ruumi algul rotaatorpumba ning seejärel turbopumba abil. Pärast vaakumikraani sulgemist kristallid sulatati ning segu degaseerus katseklaasikeses oleva vaakumi toimele. Gaasid eemaldati protsessi kordamisega. Külmutamise-vakumeerimise-sulatamise protsessi korrati iga katseklaasikesse ühendamisel kolm korda.

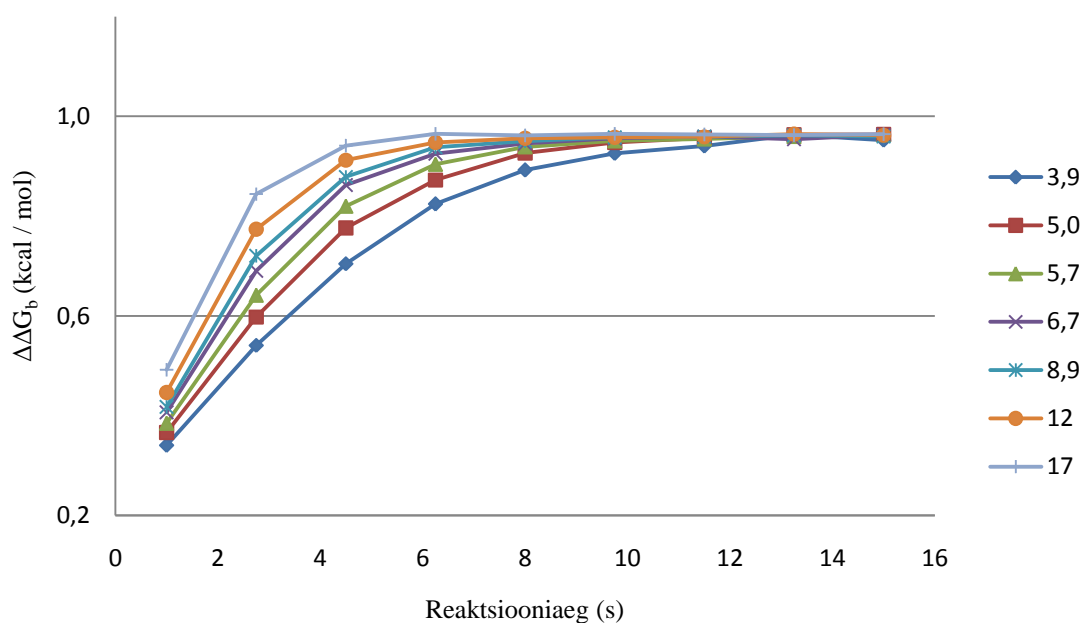
Ühe segu mõõtmiste teostamiseks avati lekkeventiili pisut ning teostati segu mõõtmine. Seejärel avati lekkeventiili vähehaaval enam, et teostada segu tasakaalu mõõtmisi erinevate summaarsete rõhulugemite juures. Eksperimendi käigus kasutati erinevat summaarset rõhku, et erinevad moolsuhted oleksid mõõdetud sarnaselt osarõhkude mõõtmise meetodile nii suurte kui ka madalate summaarsete rõhkude juures. Rõhumõõdiku näidud jäid eksperimentide käigus vahemikku $1 \cdot 10^{-8}$ kuni $2 \cdot 10^{-7}$ torr.

Ühe rõhulugemi juures koosnes segu mõõtmine etappidest (täielik etappide järjekord toodud peatükis 4.6.1.) koosnevast skaneeringust. Peamised etapid on sealjuures ionide tekitamine elektronionisatsioonil, nende neutraalsete ainete aurudega reageerida laskmise aeg (reaktsiooniaeg) ning ionide ergastamine ja detekteerimine. Ioonid tekitati EI pulsi abil, mille energia oli 65 eV ning pikkus jäi vahemikku 50 kuni 200 millisekundit. Ergastusaja pikkuse valik sõltus mõõterakus piisava ionide intensiivsuse saamisest. Optimaalseks summaarseks koguintensiivsuseks (*TotInt*) loeti vahemikku 25 kuni 100 ühikut ühe skaneeringu kohta. Kui parema signaal-müra suhte saamiseks summeeriti mitu sama reaktsioonijaga mõõtmise skaneeringut, siis loeti optimaalseks koguintensiivsuseks summeeritud skaneeringute arvu kordne *TotInt* vahemik. Lühemat ionisatsiooniaega kasutati enamasti kõrgematel rõhkudel, kuna siis oli ionide tihedus ioniseerimiseks kasutatava elektronide paketi teel suurem ning tekkinud laenguga osakeste hulk ka seetõttu suurem. Jälgiti, et reaktsiooniaegade valikusse jääks tasakaaluelset perioodi kajastavaid

reaktsioonieagu ning tasakaaluseisundit kajastavaid reaktsioonieagu nagu näidatud joonisel 5. Maksimaalse reaktsioonieaja leidmiseks ühe ainepaari puhul teostati üksikmõõtmisi tunduvalt pikemate reaktsioonieagadega kui tasakaaluks tarvis oli. Tasakaalukonstandi ning $\Delta\Delta G_b$ väärtused arvutati reaktsioonieagade korral, mil reaktsioonisegu oli oma tasakaaluolekus.

Iga segu kohta teostati mõõtmine, milles eemaldati pärast ionide tekitamist kordamööda ühe uuritava aine ioonid ning jälgiti tasakaalu tekkimist sellisel juhul. Tugevama aine protoneeritud vormi eemaldamisel taastus tasakaal kiiremini kui see toimus nõrgema aluse protoneeritud vormi eemaldamisel. Kõikide ainepaaride korral tekkis teise aine protoneeritud vorm tagasi massispektrisse. Sellest võib järeldada, et tegu oli tõelise protonvahetusreaktsiooniga.

Joonis 5. Tasakaalu moodustumine mõõterakus väljendatud $\Delta\Delta G_b$ väärtuse stabiliseerumisega reaktsioonieaja pikenedes. Erinevad andmeseeriad on mõõdetud erinevatel rõhkudel ning rõhud on legendis toodud torrides 10^8 kordsetena.



5.3.3. Ainete osarõhkude leidmine massispektrist

Kõigi gravimeetriliselt valmistatud segude mõõtmiste juures registreeriti spektreid ka rõhkudel vahemikus $1,5$ kuni $4 \cdot 10^{-8}$ torri ning reaktsioonieagadel kuni üks sekund. Sellistel rõhkudel tasakaalude uurimist ei teostatud, kuna reaktsiooniks kuluv aeg oleks väga pikk. Näiteks rõhul $3 \cdot 10^{-8}$ torri kulus reaktsiooni tasakaaluoleku alguspunkti jõudmiseks 20-35 sekundit sõltuvalt ainepaarist. Seetõttu, et sellistel rõhkudel kulub reaktsiooni

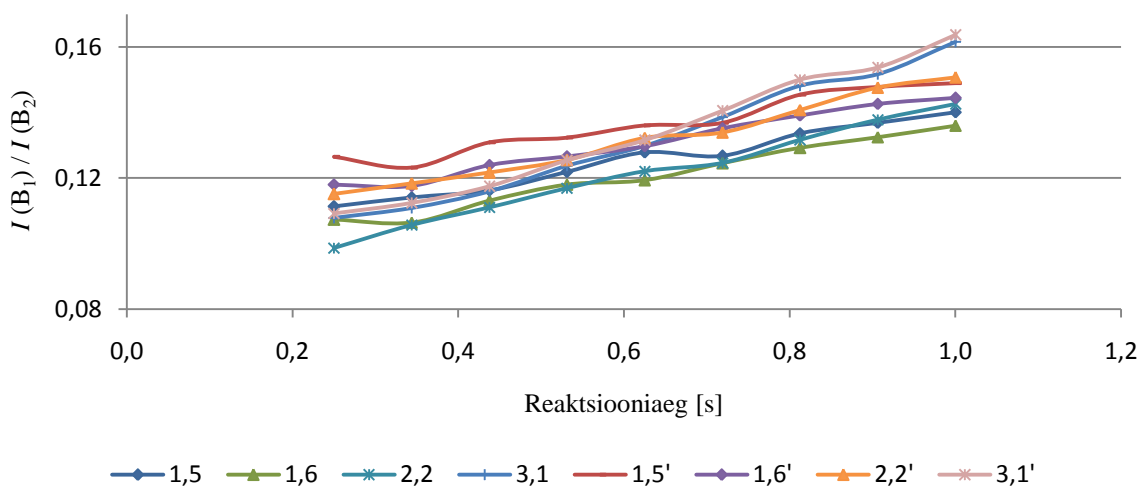
moodustumiseks pikk aeg on teoreetiliselt massispektrist võimalik saada informatsiooni neutraalsete ainete koguste kohta ICR mõõterakus.

Moolsuhte hindamiseks registreeriti spektreid reaktsiooniaegadega, mis olid ionisatsiooniajast pikemad kuid ei ületanud 1,3 sekundit. Ühe rõhulugemi juures koosnes segu mõõtmise samadest etappidest, mida kasutati tasakaaluolekute mõõtmisel, ainult et reaktsiooniajad olid tunduvalt lühemad. Ioniseerimise etapis kasutatud ionisatsiooniajad olid suuremad kui mõõtmiste käigus kõrgemate rõhkude juures, jäädes vahemikku 100 kuni 200 millisekundit.

Moolsuhet leiti registreeritud andmete abil kahel viisil. Esimesel juhul kasutati ainete protoneeritud vormide $[B+H]^+$ intensiivsusi suhte $I(B_1) / I(B_2)$ leidmiseks erinevatel reaktsiooniaegadel ning punktidest moodustunud sirge ekstrapoleeriti nullpunktini. Saadud väärtust kasutati moolsuhtena. Teisel juhul kasutati aine protoneeritud vormide $[B+H]^+$ ja molekulaariooni $[B]^+$ intensiivsuste summat suhte $I(B_1) / I(B_2)$ leidmiseks. Erinevatel reaktsiooniaegadel saadud suhetest moodustunud sirge ekstrapoleeriti nullpunkti ning saadud väärtust kasutati moolsuhtena. Regressioonisirgete moodustamiseks kasutati vähemruutude meetodit üle sobivate ainepunktide ning ioonide intensiivsused olid korrigeeritud nii molekulaariooni kui ka protoneeritud vormi isotoopsuhtest sõltuva parandiga.

Kui andmeseerias esines murdepunkt nagu joonisel 6, siis rõhkudel üle $3 \cdot 10^{-8}$ torr arvestati murdepunkti eelseid (lühemad reaktsiooniajad) andmeid regressioonisirge moodustamisel ning rõhkudel alla $3 \cdot 10^{-8}$ torri murdepunkti järgseid andmeid (pikemad reaktsiooniajad).

Joonis 6. Madalatel rõhkudel ja lühikestel reaktsiooniaegadel registreeritud ainete $[B+H]^+$ ioonide intensiivsuste suhted erinevatel rõhkudel. Rõhud toodud torrides 10^8 kordsetena. Ülakomaga tähistatud rõhkude korral kasutatud protoneeritud vormi $[B+H]^+$ ja molekulaariooni $[B]^+$ intensiivsuste summat suhte arvutamisel.



5.3.4. Mõõtmine neutraalide osarõhke mõõtes

Gravimeetriliselt osarõhkude leidmise meetodi kontrollimiseks teostati kolme aine vahel ka mõõtmised manomeetrilisel meetodil, kasutades massispektromeetril samasuguseid tehnilisi seadeid nagu ainete osarõhkude leidmiseks gravimeetriliste segude valmistamisel. Erinevus seisnes selles, et ühe ainete seguga katseklaasikese seadme külge ühendamise asemel ühendati seadme erinevatele sisestusliinidele kaks eraldi ainetega katseklaasikest.

Mõõdetavaid aluseid pipeteeriti tõmbe all Pasteur'i pipetti kasutades pealt avatud 3/8 tollise läbimõõduga VMIA Swagelok Ultra-Torr liidesega ühendatavasse katseklaasikesse. Alust pipeteeriti boorklaasist katseklaasikesse mitte üle 0,2 ml ning suleti pealt Parafilmiga, et vähendada tööruumi õhu saastumist uuritavate alustega. Kuna aluste neutraalide koguste mõõtmiseks kasutati antud juhul seadme rõhunäidikut, siis polnud aine täpset kogust tarvis teada. Katseklaasike ühendati seadme külge selle alumist otsa vedelas lämmastikus või selle lähedal hoides. Aine puhastamiseks selles lahustunud gaasidest kasutati külmutamise-vakumeerimise-sulatamise protsessi iga aine korral kolmekordselt nagu kirjeldatud eelmises peatükis.

Katseklaasikesed ainetega ühendati analüsaatorisse viiva kambri erinevatel pooltel asuvate lekkeventiilidega sisestusliinidele, et vältida ainete aurude samas torustikus liikumisel tekkida võivat voolukiiruse muutust ja parandada esimese aine osarõhu konstantsust. Kõigepealt reguleeriti esimese aine rõhk ning oodati mõnikümmend minutit selle stabiliseerumiseks. Summaarne rõhk fikseeriti ning seejärel avati teise aine lekkeventiil, oodati stabiliseerumine, teostati mõõtmised ning uue osarõhkude suhte saamiseks pärast mõõtmisi sellel osarõhkude suhtel avati veel enam teise aine ventiili ning oodati rõhu stabiliseerumine. Esimese aine osarõhu lugemid jäid vahemikku 2 kuni $8 \cdot 10^{-8}$ torri ning summaarsed rõhu lugemid jäid mõõtmiste käigus vahemikku $4 \cdot 10^{-8}$ kuni $5 \cdot 10^{-7}$ torri. Ainete osarõhud arvutati näidikult loetud või digitaalselt registreeritud summaarsest rõhust korrigeerides neid aine ioniseeritavusest sõltuva parandi ja baasrõhu väärtusega.

Osarõhkude suhet varieeriti selliselt, et tasakaaluolekus oleksid saavutatud protoneeritud vormide $[B+H]^+$ piikide suhete lai vahemik, kuid nõrgema aine protoneeritud vormi intensiivsus poleks alla 15% teise iooni protoneeritud vormi piigi kõrgusest massispektris. Kui nõrgemat alust on väga vähe võib tasakaaluolek olla vaid näiline. Lisaks sellele on madal analüütiline signaal massispektris müra suhtes tundlikum.

Mõõtmised viidi läbi erinevate osarõhkude juures teostatud skaneeringutena, mis koosnesid samadest osadest nagu gravimeetrilise osarõhkude leidmise meetodi ühe summaarse rõhu juures tehtud mõõtmise korral. Ioonid tekitati elektronionisatsioonil 65 eV energiaga 50 kuni 200 millisekundi pikkuse ioniseerimisajaga. Ioniseerimisaja pikkuse valik sõltus mõõterakus piisava ionide summaarse koguintensiivsuse saamisest. Optimaalseks summaarseks koguintensiivsuseks (*TotInt*) loeti vahemikku 25 kuni 100 ühikut ühe skaneeringu kohta. Kui parema signaal-müra suhte saamiseks summeeriti mitu sama reaktsioonijaga skaneeringut, siis loeti optimaalseks koguintensiivsuseks summeeritud skaneeringute arvu kordne ühe skaneeringu optimaalne vahemik. Väiksemat ergastusaega kasutati enamasti kõrgematel rõhkudel, kuna siis oli ionide tihedus ioniseerimiseks kasutatud elektronide paketi teel suurem ning tekkinud laenguga osakeste hulk ka seetõttu suurem. Jälgiti, et reaktsiooniaegade valikusse jääks tasakaaluelset perioodi kajastavaid reaktsiooniaegu ning tasakaaluseisundit kajastavaid reaktsiooniaegu. Maksimaalse reaktsiooniaja leidmiseks ühe ainepaari puhul teostati üksikmõõtmisi tunduvalt pikemate reaktsiooniaegadega kui tasakaaluks tarvis oli. Tasakaalukonstandi ning $\Delta\Delta G_b$ väärtused arvutati reaktsiooniaegade korral, mil reaktsioonisegu oli oma tasakaaluolekus. $\Delta\Delta G_b$ arvutamisel kasutati ainete osarõhkude saamiseks rõhulugemi parandit vastavalt aine elemendilisele koostisele ja keemiliste sidemete tüübile. (parandist lähemalt kirjutatud peatükis 5.4.) Mõõtmistulemuste saamisel püüti arvesse võtta ka esimese aine triivi mõõtmise käigus. Lisaks esimese aine süstemaatilisele triivile täheldati mõõtmiste käigus ka rõhu perioodilist kõikumist peamiselt esimese aine korral. See oli tingitud ilmselt aine omapärast või sisestusliini termostateerituse ebaühtlusest ning osarõhu perioodilise kõikumise amplituud jäi suurusjärku $1,5 \cdot 10^{-8}$.

5.4. Arvutusmeetodid

Kõikidel mõõtmistel arvestati tasakaalulise reaktsiooni kulgemist võrrandi (6) kohaselt. Seega saadud positiivsed $\Delta\Delta G_b$ väärtused kahe aine mõõtmise vahel näitavad, et esimene aine on tugevam ning saadud negatiivsed väärtused näitavad vastavalt, et esimene aine on nõrgem. Mõõtmiste käigus seati esimeseks aineks kirjanduse järgi tugevam alus, kuna selliselt käitudes on kõikide mõõtmiste puhul kasutatav reaktsiooni tasakaalukonstandi võrrand üheselt arusaadavam. Kõikide parandite kasutamisel sai reaktsiooni tasakaalukonstandi võrrand (9) kujud,

$$K = \frac{n(B_1) \cdot I(B_2H^+) \cdot \sigma(B_2H^+)}{n(B_2) \cdot I(B_1H^+) \cdot \sigma(B_1H^+)} \quad (11)$$

$$K = \frac{p(B_1) \cdot S_r(B_2) \cdot I(B_2H^+) \cdot \sigma(B_2H^+)}{S_r(B_1) \cdot p(B_2) \cdot I(B_1H^+) \cdot \sigma(B_1H^+)} \quad (12)$$

$$I[B_nH]^+ = I[B_nH]^+ - I[B_n]^+ \cdot \%[B_n \text{isotoopsuhe}] \quad (13)$$

kus võrrand (11) kujutab endast gravimeetrilise meetodi võrrandit ning võrrand (12) osarõhkude kasutamise meetodit. Võrrandites kasutatud σ on aine elemendilisest koostisest sõltuv, mille abil võetakse arvesse massispektris oleva protoneeritud vormi isotoopseid vorme. S_r on osarõhkude mõõtmise meetodil osarõhu parand ja see arvestab aine ioniseeritavusest ja suurusest tulenevat erinevust rõhumõõdiku jaoks ja parandab erinevuse tõttu ülehinnatud rõhulugemid. Rõhuhparandi leidmiseks on Summers'i [16] poolt mõõdetud hulga lihtsate molekulide rõhku teistel meetoditel ning registreeritud igal korral ka Bayard-Alpert tüüpi rõhumõõdiku näit. Kasutatud molekulid jaotusid lineaarselt nende ioniseeritavuse väärtuste ja tekkinud rõhulugemi järgi ning leitud lineaarse seose ja uuritava aine ioniseeritavuse põhjal määratakse aine tegelik osarõhk. Rõhuhparandi täpsus sõltub selle funktsiooni leidmiseks kasutatud ainete hulgast ja liigist.

Võrrandites toodud n , p ja I on vastavalt ainete moolide arv, osarõhku lugem rõhumõõdikult või digitaalselt registreeritud rõhulugemist ning aine protoneeritud vormi $[B+H]^+$ suhteline intensiivsus massispektris, mis on vajadusel korrigeeritud massispektris esineva molekulaariooni $[B]^+$ isotoopsuhte. $I[BH]^+$ on massispektrist saadud vastava aluse protoneeritud vormi intensiivsus ning $\%[B_{\text{isotoopsuhe}}]$ on vastava aluse molekulaariooni teoreetiline B+1 isotoobi sisldus.

Lisaks rõhulugemi parandile osarõhkude mõõtmise meetodil võeti arvesse ka esimese aine osarõhu ja baasrõhu triivi mõõtmise käigus. Selleks interpoleeriti rõhu väärtus enne ja pärast mõõtmiseeriat mõõdetud osarõhkudelt konkreetsele ajahetkele. Konkreetse ajahetke leidmiseks fikseeriti kellaajaliselt eksperimendi algus ja lõpp ning kõikide mõõtmiste teostamise ajad.

Kahe aluse vahelised suhtelised aluselised leiti kõigi eri pikkustega reaktsiooniaegade korral ning mõõtmiseeriale omistati $\Delta\Delta G_b$ väärtus tasakaaluoleku väärtuste keskmistamisega. Universaalse gaasikonstandi väärtusena kasutati $1,986 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ning mõõterakk oli termostateeritud 373 K juures.

$$\Delta\Delta G_b = -RT \ln K \quad (14)$$

6. Tulemused

Töö käigus mõõdeti omavahel kuut erinevat ainet $\Delta\Delta G_b$ väärtuste vahemikus 219,7 kuni 224,7 kcal/mol. Kõikide ainete puhul teostati gravimeetriselised mõõtmised vähemalt ühe paarilise suhtes ning iga gravimeetriselt mõõdetud moolsuhte korral teostati mõõtmised ka madalatel rõhkudel ja lühikestel reaktsiooniaegadel massispektrist moolsuhte hindamiseks. Klassikalisel manomeetrisel meetodil mõõdeti omavahel kolme ainet kolmel erineval ainete kombinatsioonil, et saada ülevaade manomeetriselise meetodi olemusest ning testida töö käigus saadud tulemuste kokkulangevust lisaks kirjandusele ka manomeetriselise meetodiga. Metoodikate usaldusväärsuse hindamiseks kasutati viites [3] toodud ainete GB väärtusi, millest leiti vastavate ainepaaride $\Delta\Delta G_b$ väärtused. Seadme tööparameetrite kontrollimiseks teostati enne metoodikate testimise alustamist eeluuring, kus kontrolliti parameetrite AV, FT, QT, IR, IE ja p töövahemikke ning eeluuringu käigus leitud sobivate vahemike hinnangut järgiti ja vajadusel korrigeeriti edasise töö käigus.

6.1. Seadme tööparameetrid

Seadme tööparameetrite kontrollimiseks teostati mõõtmisi piperidiini ja dietüülamiini 2:3 seguga üksikuid parameetreid muutes. Kasutamiseks sobilike parameetrite vahemiku hindamiseks jälgiti ainete masside ja isotoopsuhete täpsust massispektris. Nende parameetrite täpsusega on võimalik hinnata, kas massispektris tekkinud piikide suhtelised sisaldused on kooskõlas tegelikkusega. Kontrollitavate parameetrite hulka, mis võiksid mõjutada spektromeetrit saadavate tulemuste täpsust, kuulusid AV väärtus, ionide summaarne koguintensiivsus massispektris ($TotInt$) ning summaarne rõhk mõõterakus. Mõõtmiste käigus hoiti konstantsena otsaplaatide (FT) ja (QT) pinged (0,4 V), sisemiste rõngaste (IR) pinged (1,5 V) ning ionisatsiooniennergia (IE) (-65 eV).

6.1.1. Ergastuspulsi pinge amplituudi väärtus AV

AV väljendab ergastusplaatidele rakendatavat teatud sageduste vahemikus varieeritavat raadiosageduslikku vahelduvvoolu pinge amplituudi, mida rakendatakse mõõterakus vahetult enne ionide detekteerimist, et ionide pakki võimalikult detektorplaatide lähedalt liikuma panna. Kui ionide pakk on ergastatud liiga madalale orbiidile ei suuda seade voolusid registreerida ning liiga kõrgele orbiidile ergastumise korral võivad ionid mõõteraku seintega põrkuda ning neutraliseeruda.

Rõhkude vahemikus $2 \cdot 10^{-8}$ kuni $1,2 \cdot 10^{-7}$ torri ning AV väärtuste vahemikus 50 kuni 320 V, kasutatud rõhkude juures, jäid vaadeldud ainete ja nende isotoopide masside maksimaalsed erinevused teoreetilisest väärtusest tuhandike suurusjärku ning masside erinevust ei olnud võimalik parameetrite toimimiskiiride otsimisel kasutada.

Seevastu aga nihkus paigast ainete isotoopide suhteline sisaldus massispektrites AV väärtuste äärmustes ning seda just kõrgemate summaarsete rõhkude juures. Joonistel 11 ja 12 (lisas) on näha kuidas rõhul suurusjärgus 10^{-7} torri kitseneb AV väärtuste vahemik, mille juures on ainete isotoopsuhe teoreetilise väärtuse juures.

Piperidiini puhul esines asjaolu, et tema ^{13}C isotoopsatelliit-piigi isotoobi suhteline sisaldus keskmise järgi ei saavutanud kunagi stabiilset teoreetilisega kokkulangevat väärtust. Seda, et isotoopsuhted jäid 10-15% allapoole teoreetilist väärtust, täheldati töö käigus ka N-metüülpürrolidiini juures, mille elementkoostis on sama, mis piperidiinil ning molaarmass oli samuti 85 g/mol, samas kui nende ainet mõõtmiseks kasutatud erinevate paariliste isotoopsuhted olid teoreetilise väärtuse juures.

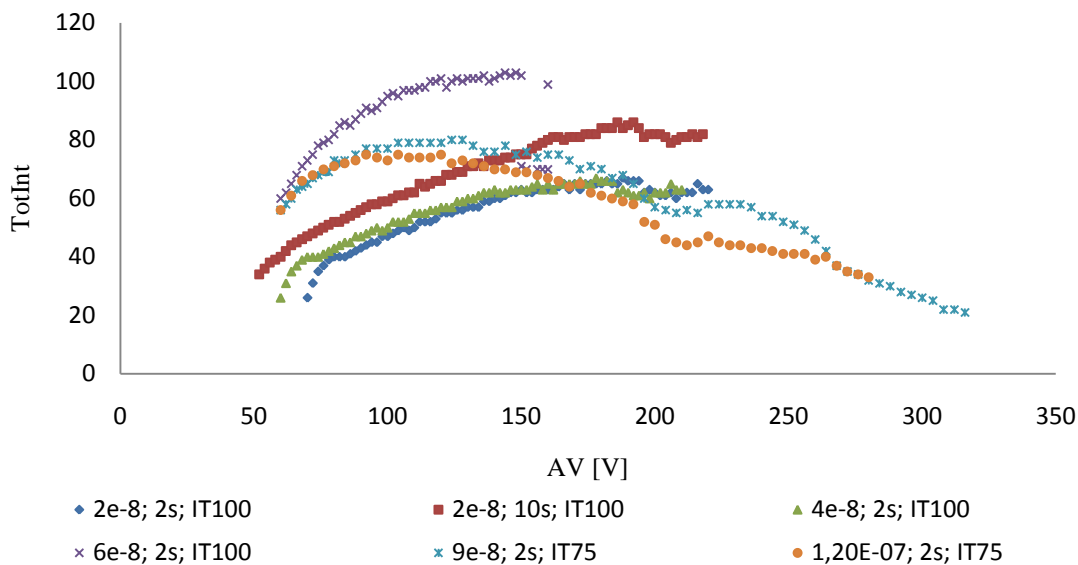
Isotoopsuhete kõrvalekaldumine teoreetilisest (massiga 85 g/mol puhul stabiilsest väärtusest) algas rõhkudel $4 \cdot 10^{-8}$ torri ning seda 70st väiksemate ja 250st suuremate AV väärtuste korral. Kui AV väärtuste töövahemik 10^{-8} torr suurusjärgus rõhumõõdikult jääb ühe ionisatsiooniaja piires vahemikku 70 kuni 230 V, siis kasutades rõhkusid 10^{-7} suurusjärgus seadme rõhumõõdikult, kahaneb kasutatav AV väärtuste vahemik sama ionisatsiooniaja kasutamisel 3 või enam korda jäädes rõhul $1,2 \cdot 10^{-7}$ vahemikku 110 kuni 200 V.

Madalamatel rõhkudel polnud aga võimalik kasutada madalamaid AV väärtusi kui 70 V või kõrgemaid kui 230 V, kuna massispektrist kadusid kõikide ionide piigid ning massispektri summaarne koguintensiivsus langes väga madalale tasemele. Sellisel juhul aitaks võibolla ionisatsiooniaja või -energia suurendamine, kuid seda töö käigus ei proovitud, sest loodeti leida ka madalama ionisatsioonienergia või -aja kasutamise võimalusi elektronionisatsiooni hõõgniidi eluea pikendamiseks.

6.1.2. Summaarne ionide koguintensiivsus massispektris *TotInt*

Isotoopsuhete nihkumise äärmuslikel AV väärtustel võis põhjustada ka massispektris registreeritud summaarse koguintensiivsuse langus allapoole kriitilist väärtust, mille korral pole piigid enam mürast eristatavad. Seda seetõttu, et AV väärtus näib koos ionisatsiooniaja ja -energiaga otseselt mõjutavat *TotInt* väärtust nagu näha jooniselt 7, kus on toodud *TotInt* väärtused erinevate rõhkude juures.

Joonis 7. Summaarse koguintensiivsuse sõltuvus AV väärtusest ja ionisatsiooniajast erinevatel rõhkudel ja reaktsiooniaegadel. TotInt väärtused on toodud summeerimata massispektri skaneeringu kohta.



Arvestades isotoopsuhte väärtuse „ära vajumise” piire eelnevas peatükis võib leida kriitilise väärtuse summaarsele koguintensiivsusele, mille korral on tulemused veel adekvaatsed ning isotoopsuhetega kontrollitavad. Madalatel rõhkudel olid isotoopsuhted heas kokkulangevuses teoreetilise väärtusega kõigi mõõdetud AV väärtuste ulatuses, seega võib joonise 7 põhjal väita, et rõhkude 2 kuni $4 \cdot 10^{-8}$ torri juures rõhunäidikult konkreetsete ainete rõhuparandit arvestamata on minimaalseks summaarseks soovituslikuks koguintensiivsuseks 25 kuni 30 ühikut. Rõhkude $6 \cdot 10^{-8}$ kuni $1,2 \cdot 10^{-7}$ torri ning kõrgematel rõhkudel rõhunäidikult peaksid olema saavutatud suuremad (vähemalt 50 ühikut ühe skaneeringu kohta massispektris) minimaalsed summaarsed koguintensiivsused. Töö käigus ei selgunud tõendusmaterjali summaarse koguintensiivsuse ülemise piiri kohta, kuid edasiste mõõtmiste käigus on jälgitud, et *TotInt* väärtused jääks siin kontrollitud vahemikku, mille korral olid saavutatud teoreetilise kokkulangevad isotoopsuhte väärtused ning mis on 25 kuni 100 ühikut ühe skaneeringu kohta. Töögrupis on hilisemalt leitud, et ka kõrgemate *TotInt* väärtuste juures ühe skaneeringu kohta (150) on head isotoopsuhted saavutatavad.

6.1.3. Rõhkude vahemik

Sisuliselt on kasutatav väga lai rõhkude mõõtmise vahemik adekvaatsete tulemuste saamiseks, kuid suurematel summaarsetel rõhkudel muutub optimaalsete parameetrite leidmine keerukamaks, kuna AV väärtuste vahemik, mille korral isotoopsuhe on teoreetilise kokkulangev, muutub kitsamaks. Kui aga isotoopsuhte täpsus sõltuks ainult summaarsest

koguintensiivsusest, siis suuremate summaarsete rõhkude korral on ICR mõõterakk ka rohkemate ionidega täidetud ning vajalike suuremate summaarsete koguintensiivsuste saavutamine peaks olema ka lihtsam kui see on madalatel rõhkudel.

Rõhu arvestamisel tuleb kindlasti tähele panna, et siin on kasutatud rõhunäidiku lugemit ja tegelik rakus ja vaakumsüsteemis olev rõhk sõltub ainete sidemetüüpidest ja aatomilisest koostisest sõltuvast parandist. Kasutatav rõhumõõdik hindab suuremate molekulide poolt tekitatud rõhku kõrgemaks kui väiksemate molekulide oma. Sama suure rõhulugemi on suuremate molekulidega seega võimalik saada palju väiksema ainekogusega ning seetõttu võivad ka kasutatavad rõhuvahemikud olla rõhulugemi järgi hoopis teised.

6.2. Gravimeetrilise meetodi tulemused ja arutelu

6.2.1. Segude valmistamine ja massispektromeetrisse sisestamine

Gravimeetrilisel meetodil VMIA liidese kaudu sisestatakse ained võiksid olla sarnaste keemistemperatuuridega. Madalamate keemistemperatuuridega ainete puhul on võimalik kasutada vedela lämmastikuga jahutamist nende seguga katseklaasikesi seadme külge ühendamise hetkel, kuid keemistemperatuuridega üle 130 °C ainete puhul ei ole võimalik kasutada suuremaid temperatuure nende ainete sisestamiseks VMIA liideses kasutatavate temperatuuride maksimumi tõttu. Kuigi hästi lenduvate ainete korral on oht nende segust lendumiseks suurem on segu muutumatu koostisega sisestamine saavutatavam just madala keemistemperatuuriga ainete puhul, sest lendumise vältimiseks on võimalik segu jahutada.

Gravimeetrilise meetodiga saadi kirjanduses avaldatuga võrreldes kõige paremini kokkulangevad tulemused N-metüülpürrolidiini ja N,N-dimetüületüülamiini, piperidiini ja dietüülamiini ning diisopropüülamiini ja N-metüülpürrolidiini segude mõõtmisel, kus ainete keemistemperatuurid on vastavalt 80 ja 37°C, 106 ja 55°C ning 84 ja 80°C. Kõikidel juhtudel oli ainete keemistemperatuuride erinevus 50°C või väiksem.

Tabel 1. Kasutatud ainete keemistemperatuurid

Aine	Keemistemperatuur °C
Propaan-1,3-diamiin	140
Diisopropüülamiin	84
N-metüülpürrolidiin	80
N,N-dimetüületüülamiin	37
Piperidiin	106
Dietüülamiin	55

Sisestamiseks kasutatava segu ruumala võtmisel jälgiti, et segu koguse viimisel gaasifaasi mahuks kogu gaasidest tekkiv ruumala VMIA reservuaari. Katseklaasikesse süstitud segu ruumalad jäid vahemikku 4 kuni 12 μL , mille teoreetilised gaasifaasi paisunud ruumalad olid 140 kuni 180 ml. Mõnel juhul ületasid saadud teoreetilised ruumalad seda väärtust, kuid siis kas sisestati segu uuesti või teostati ainepaari jaoks mõõtmine täiendaval moolsuhtel. N,N-dimetüületüülamiini ja piperidiini segu mõõtmisel saadi sama moolsuhtega segu erinevatel sisestamiskatsetel teoreetilised gaasifaasi ruumalad 232 ml ning 174 ml. Esimesel juhul ei tekitanud segu reservuaaris piisavat rõhku ning selle võis põhjustada N,N-dimetüülamiini katseklaasikesest lendumine, kuna tema keemistemperatuur on kõigest 37 °C. Gaasifaasilise aluselisuse mõõtmised teostati mõlema seguga ning mõõtmiste $\Delta\Delta G_b$ väärtused erinesid 0,1 kcal/mol, mille alusel oli kahel juhul tõesti segu koostis erinev, kuid seda erinevust ei saa omistada mittetäielikule aurustumisele, sest sama ainepaari teiste sugudega, mille gaasifaasi paisumise ruumalad jäid 150-160 ml juurde saadi kokkulangevad tulemused kõigi erinevate mõõtmiste vahel, saades keskmiseks $\Delta\Delta G_b$ väärtuseks ainepaari puhul 1,8 kcal/mol. Saadud tulemus erineb aga siiski kirjanduses toodud väärtusest 2,1 kcal/mol 0,3 kcal/mol võrra.

Leitud teoreetilised segu ruumalad ei pruugi aga piisavalt usaldusväärselt väljendada ruumala, milleni segu tegelikult paisuks. Ainete sisestamisel kasutatud Gastight 50 μL süstla jaotise väärtus on 2 μL ning reservuaari rõhunäidiku vähim jaotis on 1 torr ning mõõdetud ruumalad või rõhud võisid seega olla kõik väärtused vastavalt $\pm 1 \mu\text{L}$ või $\pm 0,5$ torri lugemi ümber. Selliste äärmuste arvestamisel võisid teoreetiliselt arvatud ruumalad kõikuda 30 kuni 70 milliliitrit sõltuvalt kasutatud segu kogusest ja koostisest. Nende mõõtmiste täpsusest ei sõltu otseselt ainepaari mõõtmistulemuse täpsus, kuid ainult nende abil on võimalik hinnata, kas kogu kasutatud segu ruumala paisus täielikult gaasifaasi ning seega on need mõõtmised tulemuste õigsuse hindamise juures olulised.

6.2.2. Saadud mõõtmistulemuste kokkulangevus

Ainepaaride puhul, millede segude sisestamine polnud raskendatud liiga kõrge ainete keemistemperatuuri või liiga suure ainete keemistemperatuuride vahe tõttu, saadud tulemused kokkulangevad kirjanduses toodud andmetega. Keerulisemate segude korral saadi mõõtmiste käigus ainepaaride gaasifaasiliste aluselisuste vahed väiksemad kui seda on kirjanduses toodud andmetel, tabeli 2 NISTi ja gravimeetriliste mõõtmiste tulemusi võrreldes. Muudel

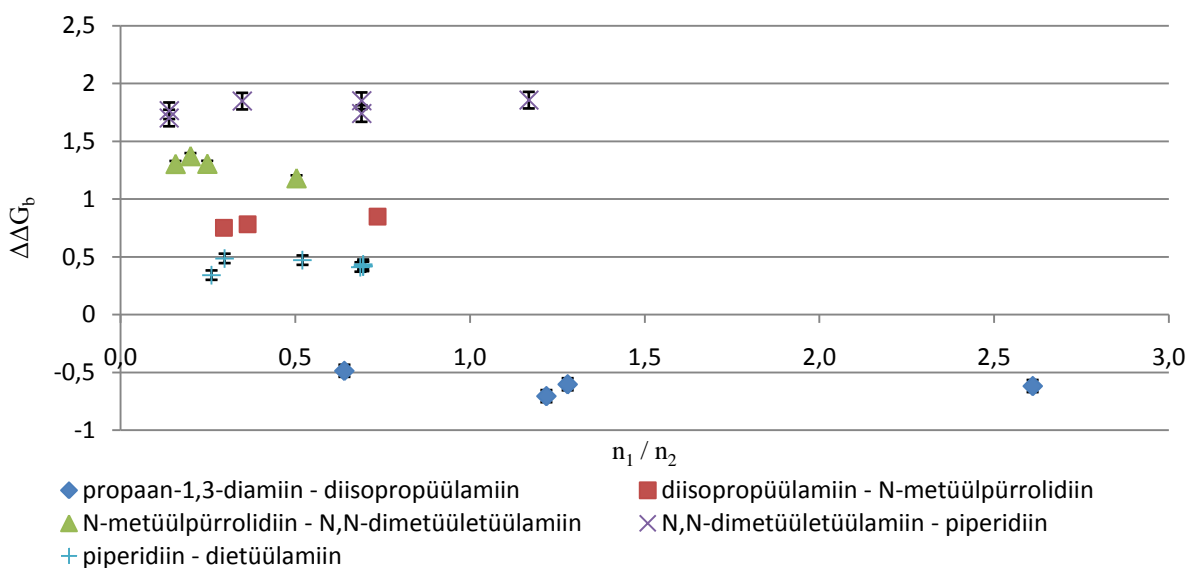
juhtudel on tõenäoliselt esinenud probleeme ainete sisestamisel või seab meetodika nende mõõtmisele piirid.

Tabel 2. Mõõtmistel saadud $\Delta\Delta G_b$ väärtuste võrdlus kirjanduses toodud tulemustega. Nooded näitavad vastava kahe aluse vahelise gaasifaasilise aluse mõõtmise $\Delta\Delta G_b$ väärtust ning kõik $\Delta\Delta G_b$ väärtused on toodud ühikutes kcal/mol. Toodud $\Delta\Delta G_b$ väärtused on toodud kokkuvõtlikult tabeli 4. (lisa) põhjal ainepaaride kohta.

Alus	GB NIST	Gravimeetrilise tulemused				Manomeetrilise tulemused
		NIST andmete $\Delta\Delta G_b$	Mõõdetud $\Delta\Delta G_b$	[B+H]+ põhjal $\Delta\Delta G_b$	[B+H]+ ja [B]+ põhjal $\Delta\Delta G_b$	Mõõdetud $\Delta\Delta G_b$
Propaan-1,3-diamiin	224,7					
Diisopropüülamiin	224,3	1,3	-0,6	0,5	0,8	0,5
N-metüülpürrolidiin	223,4	0,9	0,8	1,0	1,3	1,0
N,N-dimetüületüülamiin	222,1	1,3	1,3	1,3	1,3	
Piperidiin	220	2,1	1,8	2,1	2,1	
Dietüülamiin	219,7	0,3	0,4	0,4	0,4	

Erinevatel moolsuhetel korraldatud eksperimentidest ja seega erinevatest sisestamiskordadest saadud ainepaaride $\Delta\Delta G_b$ väärtused on aga korduvad ning erinevad süstemaatiliselt kirjanduse väärtustest ainult nende segude korral, mille puhul olid ainetel väga erinevad keemistemperatuurid. Jooniselt 8 on näha saadud mõõtmistulemuste korduvust ning saavutatud keskvärtus ja selle kokkulangevus ainepaari kirjanduse $\Delta\Delta G_b$ väärtusega on nähtav tabelist 2.

Joonis 8. Gravimeetrilise meetodi mõõtmistulemuste kokkulangevus erinevate moolsuhete korral. Tabelis 4.(lisa) on toodud iga moolsuhte kohta täpsemalt teostatud üksikute mõõtmisseeriade andmed.



Klassikalisel manomeetrilisel ICR meetodil esines samuti propaan-1,3-diamiini mõõtmisel probleeme, siis oli probleemne tema osarõhu püsivus. Nii gravimeetrilisel kui ka manomeetrilisel esinesid kõige suuremad lahknevused kirjanduse tulemustega kokkulangevuse osas just propaan-1,3-diamiini mõõtmistel erinevate paarilistega.

Kuna propaan-1,3-diamiin annab piisava, kuid mittepüsiva aururõhu, tuleb võib-olla otsida tema mõõtmisel tekkinud probleemide põhjendusi mujalt. Ühe selgitusena võib tema kahe avatud aluselisuse tsentri tõttu esineda tugevat adsorbtsiooni torustike süsteemi siseseintega nagu täheldati viites [15] polaarsete hapete gaasifaasilise happelisuse mõõtmisel ICR meetodil. Selliste ühenditega kokkupuutumine, mille aururõhk sõltub tugevalt muudest protsessidest ajendabki uurimisgruppe teiste osarõhkude hindamise meetodite otsingutele.

6.3. Ainete osarõhkude leidmine massispektrist

6.3.1. Tulemuste kokkulangevus $[B+H]^+$ põhjal leitud moolsuhteid kasutades

Madalatel rõhkudel ja lühikestel reaktsiooniaegadel registreeritud protoneeritud vormide suhetest saadava sirge ekstrapoleerimine nullreaktsiooniajale andis kasutatud ainete puhul häid tulemusi. Eelnevalt leitud hästi mõõdetavate ainete N-metüülpürrolidiini ja N,N-dimetüületüülamiini, piperidiini ja dietüülamiini ning diisopropüülamiini ja N-metüülpürrolidiini puhul ilmnes, et massispektrist moolsuhte leidmise meetodi tulemused langevad hästi kokku gravimeetriliste tulemustega ja kirjanduse andmetega. Sirge ekstrapoleerimisel saadud moolsuhe ühtis nendel puhkudel ka gravimeetriliselt leitud moolsuhtega. Käesoleva meetodi kasutamine andis lisaks hästi mõõdetavate ainete tulemustele ka täpsemaid tulemusi mõningate raskemate segude puhul. N,N-dimetüületüülamiini ja piperidiini segu, mille gravimeetriliselt töö käigus saavutatud $\Delta\Delta G_b$ väärtus on 1,8 kcal/mol, kirjanduse väärtus on 2,1 kcal/mol [3] ning protoneeritud vormide suhte kasutamisel saadi samuti 2,1 kcal/mol. Potoneeritud vormide abil leitud moolsuhteid kasutades saadi ka diisopropüülamiini ja N-metüülpürrolidiini segu puhul kirjandusega kokkulangevam väärtus kui seda oli gravimeetrilise moolsuhte puhul. Tabeli 2 tulbas „ $[B+H]^+$ põhjal $\Delta\Delta G_b$ ” on toodud saadud $\Delta\Delta G_b$ väärtused protoneeritud vormide põhjal leitud moolsuhteid kasutades.

Propaan-1,3-diamiini ja N-metüülpürrolidiini segu mõõtmistulemustele protoneeritud vormide abil leitav moolsuhe kirjandusega kokkusobivat tulemust ei toonud, kuid see-eest

langes tulemus kokku käesoleva töö käigus manomeetriselt leitud tulemusega vastava ainepaari kohta.

Kasutatud meetodil moolsuhete leidmiseks vajalikud andmed on toodud lisa tabelis 5 ning $\Delta\Delta G_b$ mõõtmistele omistatud üksikväärtused lisa tabelis 4.

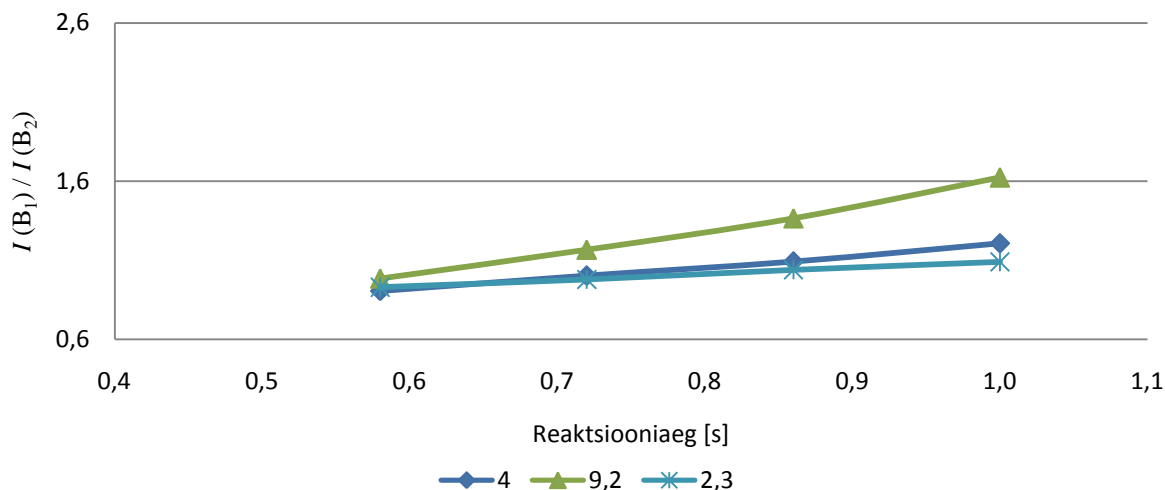
6.3.2. Moolsuhte leidmine protoneeritud vormide $[B+H]^+$ põhjal

Moolsuhte leidmiseks kasutatud rõhkude vahemikus 1,5 kuni $4 \cdot 10^{-8}$ torri saadi ainete protoneeritud vormide intensiivsuste suhetest erinevatel reaktsiooniaegadel ilusad sirged ning sirgete tõusud jäid kõikides andmeseeriates alla 0,1. Kõrgematel rõhkudel täheldati nõgusa kujuga andmeseeriaid, kus on toimumas intensiivsem reaktsioon ja tasakaalu moodustumine palju lühemate reaktsiooniaegade juures. Rõhu kasvades kasvab samade reaktsiooniaegade juures saadud sirge tõus, kuni piirini, mil sirge muutub kõveraks. Joonisel 9 on näha kuidas rõhkudel $2,3 \cdot 10^{-8}$ ja $4 \cdot 10^{-8}$ torri on saadud protoneeritud vormide suhted sirge peal väikese erinevusega tõusus, kuid rõhul $9 \cdot 10^{-8}$ torri on sirge muutunud nõgusaks ning vaja oleks kasutada lühemaid reaktsiooniaegu. Lühikestele reaktsiooniaegadele seab piirangu ionisatsiooniaja pikkus, mis on oluline piisava summaarse koguintensiivsuse saavutamiseks ning seetõttu on eelistatud madalamatelt rõhkudelt saadavad andmed ning ka moolsuhete arvutamiseks kasutati andmeid rõhkudelt alla $4 \cdot 10^{-8}$ torri.

Kasutatavate rõhkude alampiiri määrab summaarne koguintensiivsus. Rõhu alanedes see langeb, ainete piikide intensiivsused langevad ning müra hakkab neid oluliselt mõjutama. Seetõttu jäävad ainete piikide intensiivsused väga madalale tasemele ning mürast tingituna hakkavad ainete intensiivsuste suhted kõikuma seeria siseselt keskväärtuse ümber ulatuslikult mõlemas suunas. Müra mõju vähendamiseks ei madala Totint korral ei saa kasutada ka suurema arvu skaneeringute keskmistamist kuna see müra omab positiivset keskväärtust, mistõttu see ei taandu välja suurema arvu skaneeringute keskmistamisel. Samuti on see müra intensiivsus sõltuv iooni massist. Näiteks puhta masina spektrite suure arvu skaneeringut summeerimisel tekivad massispektritesse piigid, mille massi ja laengu suhe ei vasta ühelegi ainele. Kasutada oleks võimalik ka pikemaid ionisatsiooniaegu või kõrgemaid ionisatsioonienergiad, kuid see seab suurema koormuse EI hõõgniidile. Äärmiselt madalal rõhul saadud punktide põhjal saadud regressioonisirge kattus küll pisut kõrgemal rõhul saadud sirgega, kuid neid võib pidada ebausaldusväärseteks ning nende põhjal leitava moolsuhte määramatus on kordades suurem kui seda on piisava summaarse koguintensiivsuse korral saadavatel regressioonisirgetel. Rõhu alumine piir sõltus ka konkreetsest

eksperimentidist ning $2 \cdot 10^{-8}$ torri juures saadi nii korrektseid kui ka äärmiselt kõikuvaid ja madala summaarse koguintensiivsusega andmeseeriaid.

Joonis 9. Moolsuhte leidmiseks kasutatud ainete protoneeritud vormide $[B+H]^+$ intensiivsuste suhted erinevatel rõhkudel. Rõhud toodud torrides 10^8 kordsetena.

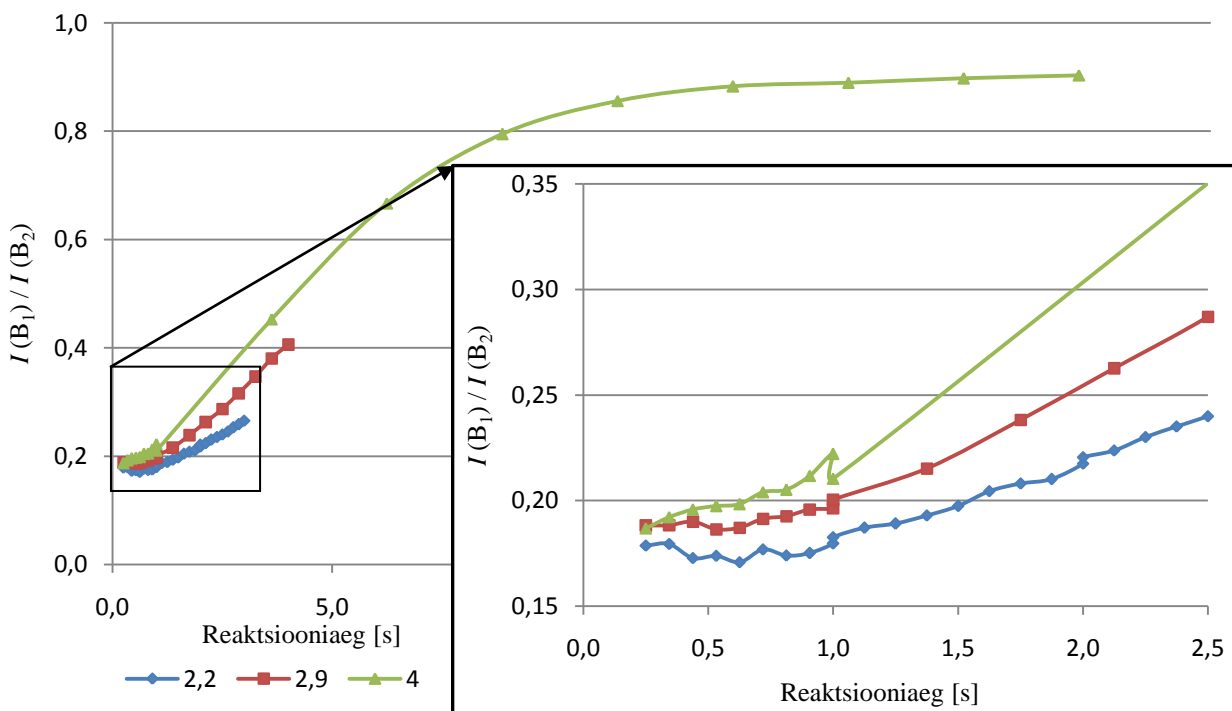


Diisopropüülamiini ja N-metüülpürrolidiini ca. 1:1 segu mõõtmisel rõhkudel $1,4$ kuni $3 \cdot 10^{-8}$ torri ei tekkinud reaktsiooniaegadel $0,2$ kuni 1 sekundit ei sirget ega reaktsiooni alguse nõrgusat kõverat, vaid andmeseeria oli kumera iseloomuga nagu seda on tasakaalu saavutumine kõrgematel rõhkudel ja pikematel reaktsiooniaegadel. Võimalik põhjendus sellisele varajasele tasakaalu moodustumisele selgus, kui sama ainepaari 1:3 segu mõõtmistulemustest rõhkudel $1,1$ kuni $3 \cdot 10^{-8}$ torri saadi sirged. Segude gravimeetriselt leitud moolsuhteid vaadates on näha, et esimesel juhul on tugevama aine kogus suur võrreldes nõrgema aine kogusega. Järelikult seab ainete gaasifaasilise aluselise vahe piirid selle meetodikaga mõõdetavate segude koostisele. Saadud tulemuste põhjal ei ole võimalik kindlalt väita, kas selline fenomen esineb ka teiste segude korral ning, mis moolsuhte või suhtelise aluselise piiridest alates, kuna töö käigus täheldati seda vaid diisopropüülamiini ja N-metüülpürrolidiini segu mõõtmisel.

Ainete protoneeritud vormide $[B+H]^+$ erinevatel reaktsiooniaegadel leitud suhetest sirge moodustamine peaks toimuma võimalikult madalatel rõhkudel, kuid rõhkudele seab piiri vajalik piisav summaarne koguintensiivsus. Reaktsiooniajad võivad olla madalamatel rõhkudel ka pikemad, kuna siis on prootonvahetuse reaktsioonieelne seisund pikem, kuid rõhkudel üle $4 \cdot 10^{-8}$ torri peab kindlasti kasutama reaktsiooniaegu alla 300 millisekundi, mis aga võivad jääda liiga ionisatsiooniaja lähedale. Joonisel 10 on toodud N-metüülpürrolidiini ja N,N-dimetüületüülamiini segu protoneeritud vormide suhte mõõtmise tulemused. Alla ühe

sekundiliste reaktsiooniaegadega andmepunktide korral leitud regressioonisirged andsid gravimeetrilise moolsuhtega kokkulangeva tulemuse. Selle ainepaari puhul oli ka gravimeetrilise mõõtmise $\Delta\Delta G_b$ väärtus kokkulangev kirjanduse väärtusega. Kuna summaarsed rõhud, mille juures mõõtmisi teostati on toodud rõhumõõdiku lugemitena, siis peaks enne rõhkude vahemike kasutamist neid parandiga töötlema. Käesoleva moolsuhte hindamise edasiarendamisel peaks täiendavalt uurima, kas diisopropüülamiini ja N-metüülpürrolidiini segu mõõtmisel nähtud kumerat andmeseeriat esineb ka teiste ainepaaride korral ja mis tingimustel. Täiendavalt oleks tarvis kontrollida moolsuhte protoneeritud vormide meetodi abil saadud tulemuste kokkulangevust ka manomeetrisel meetodil saadutega.

Joonis 10. Protoneeritud vormide suhte muutumine sõltuvalt reaktsiooniajast ja rõhust N-metüülpürrolidiini ja N,N-dimetüületüülamiini segu näitel. Rõhud on toodud torrides 10^8 kordsetena.



6.3.3. Moolsuhte leidmine protoneeritud vormide $[B+H]^+$ ja molekulaarioonide $[B]^+$ summa põhjal

Töö käigus prooviti massispektrist moolsuhte leidmisel summeerida ka aine koguse ekvivalendina vastava aine molekulaariooni ning protoneeritud vormi piikide intensiivsusi ning vastavad tulemused on toodud täielikult tabelis 5. ja tabeli 2. tulbas „ $[B+H]^+$ ja $[B]^+$ põhjal $\Delta\Delta G_b$ ”. Selliselt saadud tulemused on samuti kirjanduse andmetega enamike

ainepaaride puhul kokkulangevad, kuid tabelist 5 võib näha, et selliselt molekulaariooni kaasamine suhte arvutamisel tekitab madalatel reaktsiooniaegadel väga eriskujulisi trende, kuna molekulaariooni domineerimine suhte leidmisel lühikestel reaktsiooniaegadel asendub protoneeritud vormide intensiivsuste kasvuga. Molekulaariooni kaasamisel moolsuhte arvutamisel, ei oleks õige kasutada sirge ekstrapoleerimist nullreaktsiooniajale ning peaks hoopis arvestama kõikidest ühest ainest pärinevate ionide piikide intensiivsuste summat mingil ajahetkel ja selliste summade abil leidma moolsuhte. Kuna töö käigus ei jälgitud kõikide massispektris leiduvate piikide päritolu, ei ole võimalik saadud andmete põhjal moodustada ionide intensiivsuste summasid ning anda hinnanguid moolsuhte sellise leidmise kohta.

7. Kokkuvõte

Töö käigus leiti Tartu Ülikooli Keemia Instituudi FT-ICR massispektromeetrial prootonvahetus eksperimentide läbiviimiseks sobilikud ergastus- ja detekteerimisparameetrite vahemikud, samuti ka ionide summaarse koguintensiivsuse ning summaarsete rõhkude optimaalsed vahemikud kasutades vahemike sobilikkuse hindamiseks ainete protoneeritud vormide ^{13}C isotoopsatelliidi piikide suhtelise intensiivsuse täpsust. Kasutatavate rõhuvahemike alumise piiri määrab ionide summaarne koguintensiivsus, mille juures on võimalik saavutada piisav signaal-müra suhe. Maksimaalsele kasutatavale rõhule piirangut ionide summaarse koguintensiivsuse poolt töö käigus ei tuvastatud, kuid kasutatav ergastuspinge amplituudi (AV) väärtuste vahemik, mille korral on ainete registreeritud isotoopsuhted teoreetilisega kokkulangevad, kahaneb rõhu kasvades, muutes suurematel rõhkudel tööks sobiliku väärtuse leidmise keerulisemaks. Rõhul $9 \cdot 10^{-8}$ torri on kasutatav AV väärtuste vahemik 70 kuni 300 V, kuid rõhu suurenemisel üle $1,2 \cdot 10^{-7}$ torri, kahaneb optimaalsete väärtuste vahemik ligi kolm korda (110 kuni 200 V). Summaarsed koguintensiivsused ühe skaneeringu kohta pidid teoreetilise väärtusega kokkulangevate isotoopsuhete püsimiseks jääma madalatel, alla $4 \cdot 10^{-8}$ torri, rõhkudel üle 25 ühiku ning rõhkudel üle $4 \cdot 10^{-8}$ torri vähemalt üle 50 ühiku.

Töös testiti ainete osarõhkude suhte leidmist gravimeetriselt leitud moolsuhte alusel. Leiti, et sellel meetodil saadud ainepaaride $\Delta\Delta G_b$ väärtused olid enamasti kokkulangevad kirjanduse väärtustega, kuid erinevused tekkisid segude korral, milles olid ainete keemistemperatuurid väga erinevad. Nende tulemuste põhjal järeldati, et gravimeetrisel meetodil ühes segus koos mõõdetavate ainete keemistemperatuuride erinevus ei tohiks olla suurem kui 50°C . Moolsuhte hindamiseks kasutati ka meetodit, milles leitakse madalatel rõhkudel mõõdetud ainete protoneeritud vormide intensiivsuste suhe lühikestel reakstiooniaegadel. Selle kasutamisel saadi kokkulangevad tulemused gravimeetrisel meetodiga nende ainepaaride korral, kus tulemused kattusid kirjanduse väärtustega ning lisaks saadi kokkulangevad tulemused kirjandusega ka nende ainepaaride korral, kus gravimeetrisel meetod andis kirjanduse andmetest erineva tulemuse. Ainete osarõhkude suhte leidmine ionide intensiivsuste põhjal vajab täiendavat uurimist erinevate omadustega ainete ning ka manomeetrisel meetodi korral, kuid saadud tulemuste põhjal on alust eeldada meetodi potentsiaalset kasutatavust.

Testing of FT-ICR MS parameters and partial pressure measurement approaches for gas-phase basicity measurements of volatile bases

Lauri Kasvand

8. Summary

In this study working parameters for FT-ICR gas-phase proton exchange measurements of volatile bases were tested. The focus was to test the optimal values for amplitude voltage of excitation, total intensity of ions in the mass spectra and pressure ranges in which the gas-phase measurements can be carried out by using the theoretical ratio of the ^{13}C isotope of used bases. It was found that the lower limit of the pressure range is set by the lower limit of total intensity of ions in the mass spectra in which the sufficient signal-to-noise ratio can be achieved. The upper pressure limit is determined whether it is possible to find suitable amplitude voltage of excitation for correct isotope value, since the usable range of AV narrows from 70 to 300 V on pressures below $9 \cdot 10^{-8}$ torr to the range 110 to 200 V when pressure reaches $1,2 \cdot 10^{-7}$ torr with used bases. Total intensities per one scan of mass spectra had to be over 25 units for pressures below $4 \cdot 10^{-8}$ torr and over 50 units for pressures over $4 \cdot 10^{-8}$. Below these total intensity values on given pressures the ^{13}C isotope ratio started to drift away from the theoretical value. Upper limit for total intensity remained undetermined.

Alternative method was tested for finding partial pressure ratios of neutrals by weighing the two bases into a mixture and using mole ratio instead of partial pressure ratio. Requirements for the two bases that can be measured in a mixture were found. Good agreement between measured relative gas-phase basicities and literature was achieved for bases, whose boiling point temperatures difference was smaller than 50°C . For bases whose difference in boiling point temperatures was greater than the specified value, it was reasoned that their physical properties are too different for them to reach ICR cell at the molar ratio in which they were introduced into mass spectrometer inlet line. Additional method for determining the partial pressure ratios from the ion intensity ratios from the mass spectra was also tested. The relations ratio of protonated forms of two bases on very low pressures and short reaction times were used to form a linear function, from which the zero reaction time point for ratio of two bases was found. The method gave results that are in good agreement with the gravimetric method results and literature data for the base pairs that were also easily measured with gravimetric method. In addition the $\Delta\Delta G_b$ values were closer to the literature data in the case of bases where the $\Delta\Delta G_b$ values from the gravimetric method were not consistent.

9. Viited

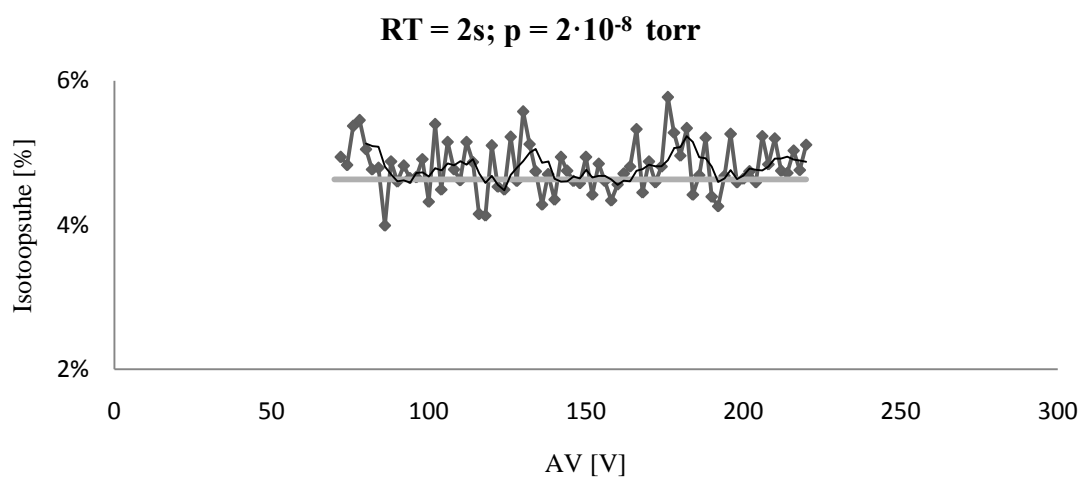
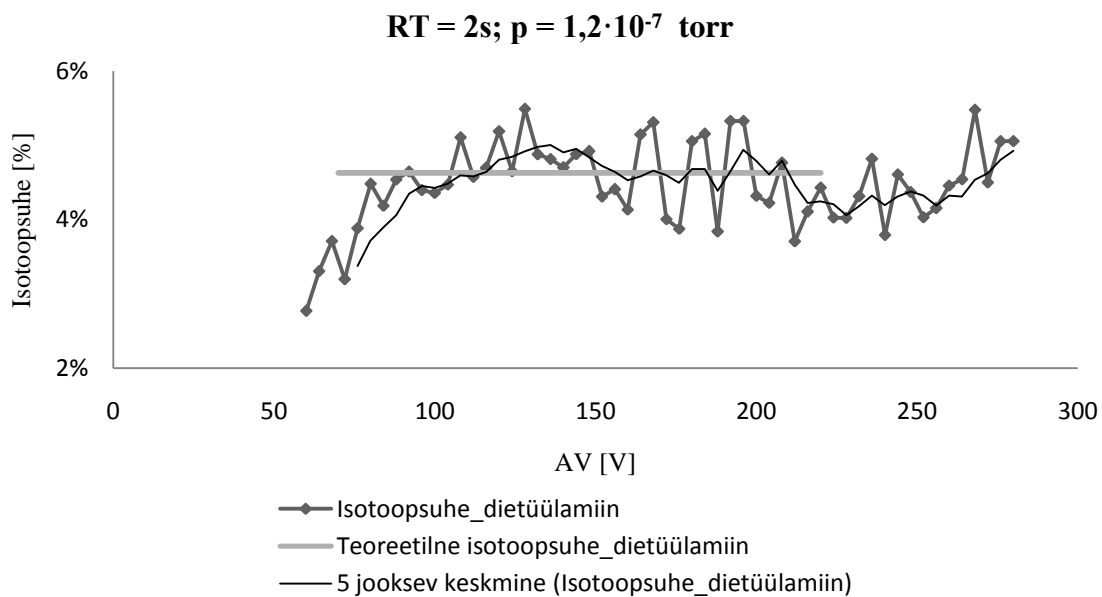
1. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Molnár, A.; Sommer, J., *Superacid Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2009**
2. Ishikawa, T., *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, Wiley, Chippingham, **2009**.
3. Hunter, E. P. L.; Lias, S. G., Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, 27, 413-656
4. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A., *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Brooks/Cole Thomson Learning, United States, **1998**, 498-534
5. McIver, R. T.; McIver, J. R., *Fourier Transform Mass Spectrometry: Principles and Applications*; IonSpec Corporation, **2006**
6. Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L.; Jackson, G. S., Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Primer, *Mass Spectrom. Rev.*, **1998**, 17, 1-35 ja 277-7037
7. Kaljurand, I.; Koppel, I. A.; Kütt, A.; Rõõm, E.-I.; Rodima, T.; Koppel, I.; Mishima, M.; Leito, I., Experimental Gas-Phase Basicity Scale of Superbasic Phosphazenes, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 1245–1250
8. Boyd, R. K.; Basic, C.; Bethem, R. A., *Trace quantitative analysis by Mass spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd., England, **2008**, 176-235
9. Marshall, A. G., Milestones in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry technique development, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2000**, 200, 331-356 ja 1387-3806
10. Asamoto, B., *FT-ICR/MS*, New York, NY (United States), VCH Publishers Inc., **1991**
11. Leito, I.; Kaljurand, I.; Rodima, T.; Kütt, A.; Pihl, A.; Rõõm, E.-I.; Sooväli, L.; Mäemets, V.; Pihl, V.; Koppel, I. A., Self-consistent acidity and basicity scales in nonaqueous solvents, *Proc. Est. Acad. Sci., Chem.*, **2005**, 54, 94

12. Kaljurand, I.; Rodima, T.; Pihl, A.; Mäemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A.; Mishima, M., Acid-Base Equilibria in Nonpolar Media. 4. Extension of the Self-Consistent Basicity scale in THF Medium. Gas-Phase Basicities of Phosphazenes, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9988–9993
13. Rõõm, E.-I.; Kütt, A.; Kaljurand, I.; Koppel, I.; Leito, I.; Koppel, Ilmar A.; Mishima, M.; Goto, K. and Miyahara, Y., Brønsted Basicities of Diamines in the Gas Phase, Acetonitrile, and Tetrahydrofuran, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 7631–7643
14. Koppel, I. A.; Kütt, A.; Leito, I.; Koppel, I.; Rodima, T.; Kaljurand, I; Saame, J; Kolomeitsev, A. A., Superbasicity of Neutral Molecules - Quo Vadis Plenary lecture; ettekanne konverentsil „The 13th European Symposium on Organic Reactivity” Tartu, Estonia, **2011**, *Book of Abstracts ESOR*, 19
15. Leito, I.; Raamat, E.; Kütt, A.; Saame, J.; Kipper, K.; Koppel, I. A.; Koppel, I.; Zhang, M.; Mishima, M.; Yagupolskii, L. M.; Garlyauskayte, R. Y.; Filatov, A., A Revision of the Gas-Phase Acidity Scale below 300 kcal mol⁻¹, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 8421–8424
16. R. L. Summers, *NASA Technical Note TN D-5285*, NASA, Washington, D. C., **1969**

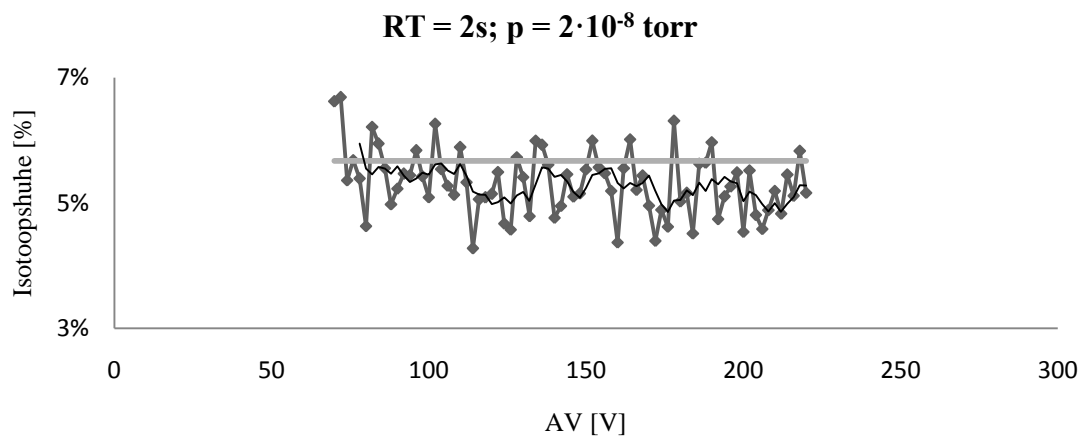
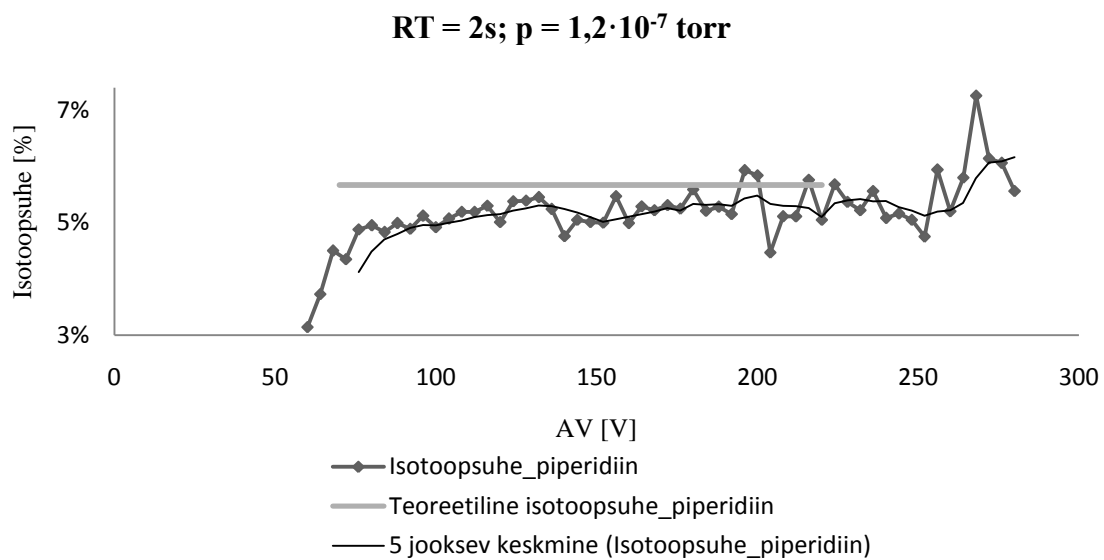
10. Lisad

10.1. Joonised

Joonis 11. Dietüülamiini isotoopsuhe erinevate AV väärtuste korral rõhkude $1,2 \cdot 10^{-7}$ ja $2 \cdot 10^{-8}$ torr juures.



Joonis 12. Piperidiini isotoopsuhe erinevate AV väärtuste korral rõhkude $1,2 \cdot 10^{-7}$ ja $2 \cdot 10^{-8}$ torr juures.



10.2. Tabelid

Tabel 3. Käesolevas töös kasutatud aluste avaldatud gaasifaasilised aluselised, nende tulemusteni jõudnud uurimisrühmad ning aluste referentsained. [3] Viimases tulbas on tumedalt on välja toodud ainele omistatud ΔG_b väärtus.

[brutovalem] Uurinud töögrupp	CAS nr	Aine Referentsained	T [°C]	Ref. ΔG_b [kcal/mol]	$\Delta \Delta G_b$ [kcal/mol]	Aine ΔG_b [kcal/mol]
[C3H10N2]	109-76-2	Propaan-1,3-diamiin				224,7
80MAU/HAM	142-84-7	(n-C3H7)NH	600	222,1	-0,7	224,8
80MAU/HAM	75-50-3	(CH3)3N	600	219,5	1,0	224,4
79AUE/BOW	75-50-3	(CH3)3N	298	219,5	5,1	224,6
73YAM/KEB	75-50-3	(CH3)N	600	219,5	1,0	224,4
73AUE/WEB	107-10-8	n-C3H7NH2	298	211,3	14,0	225,3
[C8H15N]	108-18-9	Diisopropüülamiin				224,4
87TAF	75-50-3	(CH3)3N	350	219,5	4,8	224,4
83TAF2	7664-41-7	NH3	350	195,8	28,9	224,6
83LOC/MCI	7664-41-7	NH3	350	195,8	28,9	224,6
79AUE/BOW	74-89-5	CH3NH2	298	206,7	17,5	224,2
75ARN	7664-41-7	NH3	350	195,8	25,5	221,2
72AUE/WEB	74-89-5	CH3NH2	298	206,7	18,9	225,6
[C5H11N]	120-94-5	N-Metüülpürrolidiin				223,5
87TAF	75-50-3	(CH3)3N	350	219,5	3,8	223,3
78TAA/WOL	110-86-1	pyridine	350	214,7	8,3	223,0
76AUE/WEB	75-50-3	(CH3)3N	298	219,5	4,1	223,6
75TAF	7664-41-7	NH3	350	195,8	28,1	223,7
75ARN	7664-41-7	NH3	350	195,8	25,7	221,3
73TAF/TAA	110-86-1	pyridine	350	214,7	9,1	223,7
[C4H11N]	598-56-1	N,N-dimetüületüülamiin				222,1
87TAF	75-50-3	(CH3)3N	350	219,5	2,5	222,0
83TAF2	7664-41-7	NH3	350	195,8	26,8	222,4
76AUE/WEB	75-50-3	(CH3)3N	298	219,5	2,7	222,2
75TAF	7664-4 1-7	NH3	350	195,8	26,2	221,8
75ARN	7664-41-7	NH3	350	195,8	23,9	219,5
[C5H11N]	110-89-4	Piperidine				220,2
87TAF	75-50-3	(CH3)3N	350	219,5	0,3	219,9
83TAF	7664-41-7	NH3	350	195,8	24,4	220,1

[brutovalem] Uurinud töögrupp	CAS nr	Aine Referentsained	T [°C]	Ref. ΔG_b [kcal/mol]	$\Delta \Delta G_b$ [kcal/mol]	Aine ΔG_b [kcal/mol]
78LAU/SAL	7664-41-7	NH ₃	600	195,8	23,1	218,6
76AUE/WEB	74-89-5	CH ₃ NH ₂	298	206,7	13,4	220,1
75TAF	7664-41-7	NH ₃	350	195,8	24,4	220,1
75AUE/WEB2	74-89-5	CH ₃ NH ₂	298	206,7	13,9	220,5
75ARN	7664-41-7	NH ₃	350	195,8	22,3	218,0
73YAM/KEB	7664-41-7	NH ₃	600	195,8	24,5	220,0
73AUE/WEB	107-10-8	n-C ₃ H ₇ NH ₂	298	211,3	9,7	221,0
71BOW/AUE	75-50-3	(CH ₃) ₃ N	298	219,5	1,2	220,6
[C₄H₁₁N]	109-89-7	Dietüülamiin				219,8
87TAF	75-50-3	(CH ₃) ₃ N	350	219,5	0,2	219,8
83TAF	7664-41-7	NH ₃	350	195,8	24,1	219,8
79MAU	107-10-8	n-C ₃ H ₇ NH ₂	550	211,3	7,6	218,7
76AUE/WEB	74-89-5	CH ₃ NH ₂	298	206,7	13,1	219,7
75TAF	7664-41-7	NH ₃	350	195,8	23,6	219,3
75AUE/WEB2	74-89-5	CH ₃ NH ₂	298	206,7	13,6	220,3
75ARN	7664-41-7	NH ₃	350	195,8	21,6	217,3
72AUE/WEB	74-89-5	CH ₃ NH ₂	298	206,7	14,0	220,7
72ARN/JON	7664-41-7	NH ₃	350	195,8	24,1	219,8

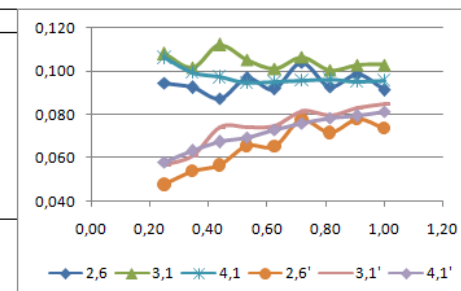
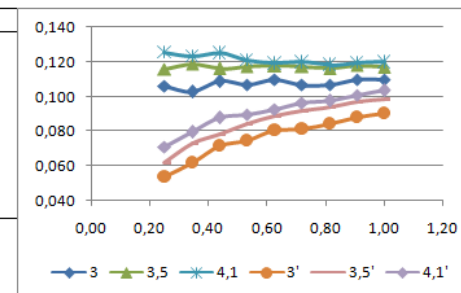
Tabel 4. $\Delta\Delta G_b$ mõõtmiste tulemused segude kaupa; ^agravimeetriliselt leitud moolsuhte abil saadud tulemused; ^b[B+H]⁺ ionide suhte ekstrapoleerimisel nullreaktsioonijale saadud moolsuhte abil leitud tulemused; ^c[B+H]⁺ ja [B]⁺ ionide summa suhte ekstrapoleerimisel nullreaktsioonijale saadud moolsuhte abil leitud tulemused; ^dTasakaaluoleku $\Delta\Delta G_b$ standardhälve; ^ePiikide suhepeaks jääma vahemikku 0,4-4, et madalam piik ei jääks müra tasemele ning nõrgem aine poleks liiga väikeses koguses; ^fNäitab mitmel erineval reaktsioonijal jäi mõõtmise käigus TotInt väärtus 5 summeeritud spektri korral alla 150; ^gNäitab mitmel korral TotInt väärtus 5 summeeritud spektri korral üle 500;

		Summaarne		$\Delta\Delta G_b$	$\Delta\Delta G_b$	$\Delta\Delta G_b$	DDG	IT	piikide		Min	Mitmel	Max	Mitmel	Kommentaariid	
		rõhk	$p \cdot 10^2$	[kcal/mol] ^a	[kcal/mol] ^b	[kcal/mol] ^c	standard	[ms]	suhe 2/1 ^e	isotoop 1	isotoop 2	TotInt	korral ^f	TotInt		korral ^g
25.04.2012 Faili nimi: 1,3-diaminopropane_1-Me-pyrrolidine_250412.doc Calculation and data sheet		1		4,1	-0,493	0,775	1,164	0,008	100	3,10	4,0%	5,2%	255	0	343	0
				4,6	-0,482	0,787	1,176	0,007	100	3,04	3,4%	5,1%	290	0	372	0
				5,1	-0,474	0,795	1,184	0,004	100	3,02	3,7%	5,0%	351	0	415	0
				5,1	-0,466	0,802	1,191	0,001	100	2,99	4,0%	5,0%	301	0	451	0
				5,0	no eq	no eq	no eq	0,012	100	2,91	4,2%	5,6%	135	1	376	0
				6,1	-0,483	0,786	1,175	0,012	100	3,02	3,6%	4,9%	410	0	492	0
				6,2	-0,484	0,785	1,174	0,003	100	3,06	3,8%	5,0%	379	0	478	0
				5,8	no eq	no eq	no eq	0,012	100	2,88	2,5%	5,3%	1	2	302	0
				7,4	-0,492	0,776	1,165	0,005	75	3,18	4,0%	5,1%	300	0	362	0
				9,0	-0,525	0,743	1,132	0,022	75	3,13	3,9%	5,0%	340	0	462	0
				13,0	no eq	no eq	no eq	0,061	50	3,73	4,6%	4,9%	216	0	336	0
				17,0	no eq	no eq	no eq	0,100	75	3,43	2,8%	4,8%	199	0	322	0
Aine 1 1,3-diaminopropane		M+1	I(M+1)	GB [kcal/mol]	T boil. °C											
Aine 2 1-Me-Pyrrolidine		75,0917	3,76%	224,7	140											
		86,0964	5,76%	223,4	80											
				Max. reaktsiooniaeg												
				15 s												
				Paisus teor. ruumalani												
				179 ml												
				IE [eV]												
				-65												
				AV [V (b-p)]												
				100												
				IR [V]												
				0,4												
				FT;QT [V]												
				1,5												
25.04.2012 Faili nimi: 1,3-diaminopropane_1-Me-pyrrolidine_250412.doc Calculation and data sheet		3		4,0	-0,625	0,592	0,986	0,007	150	1,86	3,8%	5,3%	306	0	394	0
				5,0	-0,599	0,619	1,013	0,006	150	1,79	3,7%	5,2%	308	0	440	0
				5,9	-0,587	0,631	1,025	0,006	100	1,75	3,8%	5,2%	204	0	349	0
				7,3	-0,602	0,616	1,010	0,006	100	1,80	3,6%	5,0%	379	0	487	0
				9,2	-0,607	0,611	1,005	0,007	75	1,82	3,8%	5,0%	293	0	361	0
				14,0	no eq	no eq	no eq	0,012	75	1,95	3,8%	5,3%	258	0	318	0
				17,0	no eq	no eq	no eq	0,027	75	1,99	4,3%	5,3%	223	0	376	0
				17,0	no eq	no eq	no eq	0,046	75	2,01	3,2%	5,2%	214	0	357	0
Aine 1 1,3-diaminopropane		M+1	I(M+1)	GB [kcal/mol]	T boil. °C											
Aine 2 1-Me-Pyrrolidine		75,0917	3,76%	224,7	140											
		86,0964	5,76%	223,4	80											
				Max. reaktsiooniaeg												
				15 s												
				Paisus teor. ruumalani												
				155 ml												
				IE [eV]												
				-65												
				AV [V (b-p)]												
				100												
				IR [V]												
				0,4												
				FT;QT [V]												
				1,5												
26.04.2012 Faili nimi: 1,3-diaminopropane_1-Me-pyrrolidine_260412.doc Calculation and data sheet		1		7,8	-0,703	0,080	0,440	0,006	200	1,01	3,7%	5,3%	297	0	363	0
				9,0	-0,682	0,101	0,462	0,001	100	0,98	3,7%	5,2%	234	0	345	0
				12,0	no eq	no eq	no eq	0,032	100	1,00	3,3%	4,7%	326	0	439	0
				17,0	no eq	no eq	no eq	0,056	100	0,99	3,0%	4,4%	253	0	472	0
				6,0	no eq	no eq	no eq	0,010	125	0,83	3,7%	5,3%	322	0	507	1
				5,0	-0,578	0,205	0,565	0,005	140	0,85	3,7%	5,3%	349	0	411	0
				3,9	-0,569	0,214	0,574	0,016	200	0,85	3,9%	5,6%	107	2	438	0
				4,0	no eq	no eq	no eq	0,001	150	0,87	3,5%	5,6%	0	3	439	0
				4,6	-0,593	0,190	0,550	0,006	150	0,87	3,7%	5,3%	361	0	451	0
				5,5	-0,614	0,169	0,530	0,002	125	0,90	3,8%	5,2%	336	0	391	0
				7,3	-0,596	0,187	0,548	0,007	110	0,88	3,6%	5,2%	342	0	465	0
				8,9	no eq	no eq	no eq	0,045	100	0,85	3,5%	5,1%	379	0	527	1
Aine 1 1,3-diaminopropane		M+1	I(M+1)	GB [kcal/mol]	T boil. °C											
Aine 2 1-Me-Pyrrolidine		75,0917	3,76%	224,7	140											
		86,0964	5,76%	223,4	80											
				Max. reaktsiooniaeg												
				15 s												
				Paisus teor. ruumalani												
				193 ml												
				IE [eV]												
				-65												
				AV [V (b-p)]												
				100												
				IR [V]												
				0,4												
				FT;QT [V]												
				1,5												

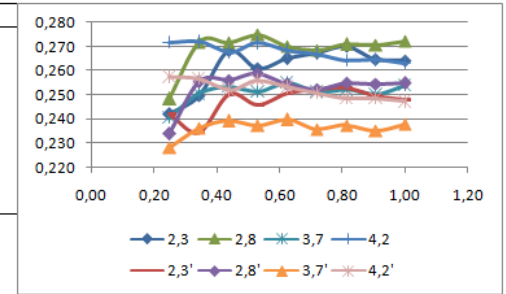
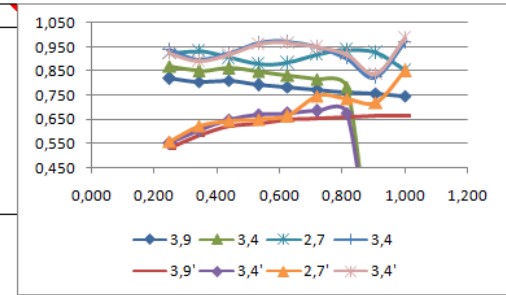
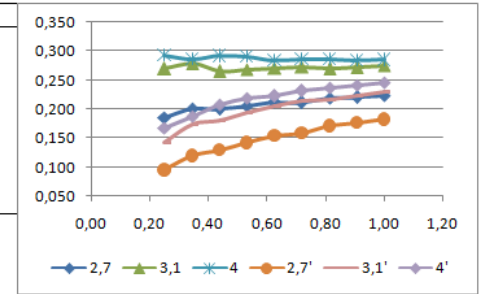
		Summaarne				DDG															
		rõhk	p*10 ⁶	ΔΔG ₀	ΔΔG _b	ΔΔG _b	standard	IT	piikide	isotoop 1	isotoop 2	Min	Mitmel	Max	Mitmel						
		[torr]		[kcal/mol] ^a	[kcal/mol] ^b	[kcal/mol] ^c	hälve ^d	[ms]	suhe 2/1 ^e			Totlnt	korral ^f	Totlnt	korral ^g	Kommentaariid					
29.03.2012	Faili nimi piperidine_diethylamine_290312.doc Calculation and data sheet 2 ja 3			0,9	0,377	0,374	0,343	0,009	50	0,85	5,4%	4,5%	27	9	106	0					
				1,0	0,374	0,371	0,339	0,004	50	0,86	5,2%	4,9%	32	9	112	0					
				1,1	0,377	0,374	0,342	0,002	50	0,86	5,4%	4,7%	41	9	121	0					
				1,3	0,388	0,385	0,353	0,004	50	0,84	5,1%	5,0%	53	9	138	0					
		Aine 1	Piperidine	M+1	I(M+1)	GB [kcal/mol]	T boil. °C														
				86,0964	5,76%	220	106														
		Aine 2	Diethylamine	74,0964	4,63%	219,7	55														
				2,0	0,399	0,396	0,365	0,002	50	0,83	5,2%	4,7%	91	1	192	0					
				2,3	0,404	0,401	0,370	0,004	50	0,83	5,2%	4,7%	100	1	180	0					
				2,7	0,405	0,402	0,370	0,003	50	0,83	5,2%	4,6%	121	1	201	0					
				3,0	0,410	0,407	0,375	0,001	50	0,82	5,2%	4,8%	140	1	236	0					
				4,1	0,419	0,416	0,385	0,004	50	0,80	5,0%	4,6%	177	0	255	0					
				5,0	0,425	0,422	0,391	0,002	50	0,80	5,1%	4,6%	198	0	266	0					
				6,5	0,440	0,437	0,406	0,003	50	0,79	5,0%	4,6%	202	0	270	0					
				6,9	0,440	0,437	0,405	0,001	50	0,79	5,1%	4,6%	237	0	300	0					
		9,0	0,455	0,452	0,421	0,002	50	0,77	5,1%	4,5%	262	0	301	0							
		12,0	0,478	0,475	0,444	0,001	50	0,75	5,2%	4,6%	266	0	289	0							
		16,0	0,501	0,498	0,467	0,003	50	0,72	5,0%	4,5%	279	0	303	0							
		15,0	0,486	0,483	0,452	0,001	50	0,74	5,0%	4,4%	268	0	295	0							
		12,0	0,470	0,468	0,436	0,003	50	0,75	5,0%	4,5%	268	0	310	0							
		8,6	0,442	0,439	0,408	0,002	75	0,78	4,9%	4,3%	369	0	464	0							
		7,0	0,435	0,432	0,401	0,002	75	0,79	5,0%	4,5%	337	0	399	0							
		6,1	0,426	0,423	0,392	0,002	100	0,80	4,9%	4,4%	323	0	399	0							
		4,8	0,415	0,412	0,381	0,001	100	0,81	5,0%	4,4%	364	0	479	0							
		4,0	0,411	0,408	0,377	0,002	100	0,82	5,0%	4,5%	319	0	435	0							
		3,5	0,408	0,405	0,374	0,001	100	0,82	5,0%	4,6%	275	0	423	0							
		3,0	0,400	0,397	0,366	0,001	100	0,83	5,1%	4,5%	250	0	411	0							
		2,5	0,397	0,395	0,363	0,000	100	0,83	5,0%	4,6%	202	0	348	0							
		2,0	0,389	0,386	0,355	0,001	150	0,84	5,0%	4,5%	239	0	454	0							
		1,5	0,383	0,380	0,349	0,002	150	0,85	5,1%	4,6%	177	0	420	0							
5.04.2012	Faili nimi piperidine_diethylamine_050412.doc Calculation and data sheet 1			4,3	0,425	0,433	0,406	0,002	100	1,07	5,1%	4,6%	358	0	453	0	AV 105				
				5,1	0,434	0,443	0,415	0,001	100	1,06	5,0%	4,6%	434	0	512	4					
				6,1	0,449	0,457	0,430	0,004	100	1,03	5,1%	4,5%	433	0	518	4					
				6,3	0,500	0,509	0,481	0,003	100	0,97	5,1%	4,7%	432	0	538	4	AV 160				
		Aine 1	Piperidine	M+1	I(M+1)	GB [kcal/mol]	T boil. °C														
				86,0964	5,76%	220	106														
		Aine 2	Diethylamine	74,0964	4,63%	219,7	55														
				7,5	0,452	0,460	0,432	0,001	75	1,03	5,2%	4,6%	347	0	401	0	AV 100				
				7,5	0,463	0,472	0,444	0,002	75	1,02	5,1%	4,5%	354	0	401	0					
				9,3	0,487	0,495	0,467	0,004	75	0,99	5,2%	4,6%	359	0	422	0	AV 115				
				9,3	0,525	0,533	0,506	0,002	75	0,94	5,2%	4,7%	340	0	395	0	AV 150				
				13,0	0,508	0,517	0,489	0,003	75	0,96	5,1%	4,5%	356	0	398	0					
				17,0	0,542	0,550	0,523	0,005	75	0,92	5,1%	4,6%	315	0	349	0					
				4,5	0,432	0,440	0,412	0,002	75	1,06	5,1%	4,6%	319	0	389	0					
				4,5	0,427	0,435	0,408	0,002	75	1,07	4,8%	4,1%	436	0	622	8	Isotoop 2 väga erinev				
				13 s																	
				Paisus teor. ruumalani																	
				148 ml																	
				IE [eV]	-65																
				AV [V (b-p)]	110																
				IR [V]	0,4																
				FT;QT [V]	1,5																
				Max. reaktsiooniaeg																	
				35 s																	
				Mass segus [g]	Aine 1	Aine 2															
				0,08574	0,10602																
				Mooli segus [mmol]	1,008	1,451															
				Moolsuhe 1/2	0,695																
				Moolsuhe [M+H] ⁺ põhjal	0,698																
				[M+H] ⁺ ja [M] ⁺ põhjal	0,744																
				DDG NIST [kcal/mol]	0,3																

Tabel 5. Segude moolsuhte hindamiseks madalatel rõhkudel ja lühikestel reaktsiooniaegadel teostatud mõõtmiste andmed. Ülakomaga rõhu väärtused tähistavad protoneeritud vormide $[B+H]^+$ ja molekulaariooni $[B]^+$ ionide summaarse intensiivsuse kasutamisel saadud reaktsiooniajast sõltuvaid sirgeid. Graafikute x-teljel on toodud reaktsiooniajad ning y-teljel on vastavate ionide intensiivsuste suhe. Keskmistes tabelites on ainult paksus kirjas toodud väärtuseid kasutatud moolsuhte leidmiseks vajaliku regressioonisirge konstrueerimisel.

Massispektrist arvestatud MH+ ionide intensiivsuste suhet madalatel reaktsiooniaegadel. Korrigeeritud molekulaariooni M+ isotoopsuhte ja MH+ isotoopsuhte paranditega vastavalt isotoopide kõrvale jätmiseks ja sisse arvestamiseks.				Massispektrist arvestatud MH+ ja M+ ionide intensiivsuste summade suhet madalatel reaktsiooniaegadel. Korrigeeritud ionide isotoopsuhte parandiga nii M+ kui ka MH+ isotoopide arvesse võtmiseks.					
		RT [s]	I1/I2	I1/I2	I1/I2	RT [s]	I1/I2	I1/I2	I1/I2
		1,3-diaminopropane_1.Me-pyrrolidine_250412_MH+.doc			1,3-diaminopropane_1.Me-pyrrolidine_250412_MH++M+.doc				
Sheet 1	Rõhk p*10 ⁵ [torr]		3	3,5	4,1		3'	3,5'	4,1'
Gravimeetriliselt saadud moolsuhe	0,641	0,250	0,106	0,116	0,126	0,250	0,054	0,062	0,071
MH+ sisaldusest saadud moolsuhe	0,116	0,344	0,103	0,119	0,123	0,344	0,062	0,073	0,080
MH+ sisaldusest saadud moolsuhe M+ sisaldust arvestades	0,066	0,438	0,109	0,116	0,125	0,438	0,072	0,078	0,088
IE [eV]	-65	0,531	0,107	0,117	0,121	0,531	0,075	0,084	0,090
AV [V (b-p)]	100	0,625	0,110	0,117	0,119	0,625	0,080	0,089	0,092
IR [V]	0,4	0,719	0,107	0,117	0,120	0,719	0,081	0,092	0,096
FT/QT [V]	1,5	0,813	0,107	0,116	0,118	0,813	0,084	0,094	0,097
Reg. sirge vabaliige		0,906	0,110	0,118	0,120	0,906	0,088	0,097	0,101
Vabaliikme hälve		1,000	0,110	0,117	0,120	1,000	0,090	0,099	0,103
Reg. sirge hälve			0,104	0,117	0,127		0,058	0,065	0,075
Reg. sirge tõus			0,002	0,001	0,002		0,002	0,002	0,001
Tõusu hälve			0,002	0,001	0,002		0,001	0,002	0,001
R2 väärtus			0,006	0,000	-0,009		0,033	0,035	0,028
IT [ms]			0,003	0,001	0,002		0,002	0,003	0,001
			0,402	0,008	0,669		0,979	0,962	0,992
			200	200	200		200	200	200
Sheet 2	Rõhk p*10 ⁵ [torr]		2,6	3,1	4,1		2,6'	3,1'	4,1'
Gravimeetriliselt saadud moolsuhe	0,641	0,250	0,095	0,108	0,106	0,250	0,048	0,057	0,058
MH+ sisaldusest saadud moolsuhe	0,099	0,344	0,093	0,102	0,100	0,344	0,054	0,061	0,063
MH+ sisaldusest saadud moolsuhe M+ sisaldust arvestades	0,056	0,438	0,088	0,112	0,097	0,438	0,057	0,074	0,067
IE [eV]	-65	0,531	0,097	0,105	0,095	0,531	0,066	0,074	0,069
AV [V (b-p)]	100	0,625	0,092	0,101	0,095	0,625	0,065	0,075	0,073
IR [V]	0,4	0,719	0,104	0,106	0,096	0,719	0,078	0,082	0,076
FT/QT [V]	1,5	0,813	0,093	0,101	0,096	0,813	0,072	0,080	0,079
Reg. sirge vabaliige		0,906	0,099	0,103	0,095	0,906	0,078	0,083	0,079
Vabaliikme hälve		1,000	0,091	0,103	0,096	1,000	0,074	0,085	0,082
Reg. sirge hälve			0,092	0,109	0,097		0,047	0,064	0,056
Reg. sirge tõus			0,005	0,003	0,001		0,007	0,003	0,001
Tõusu hälve			0,005	0,004	0,001		0,005	0,002	0,001
R2 väärtus			0,004	-0,007	-0,001		0,031	0,021	0,026
IT [ms]			0,007	0,005	0,002		0,010	0,003	0,002
			0,045	0,224	0,084		0,672	0,879	0,976
			200	200	200		200	200	200



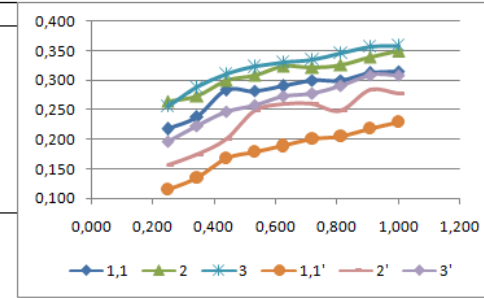
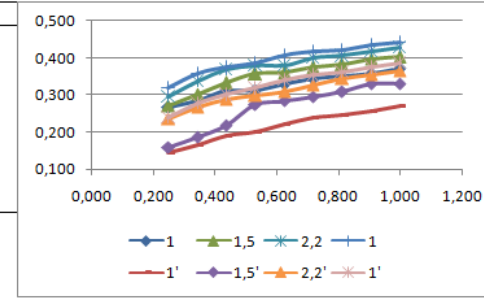
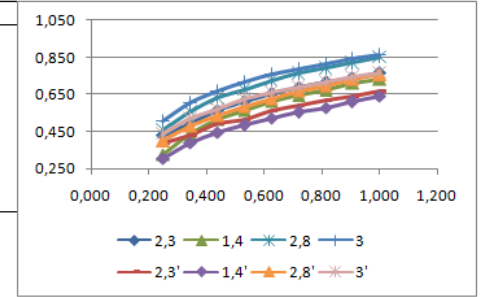
		1,3-diaminopropane_1.Me-pyrrolidine_250412_MH+.doc				1,3-diaminopropane_1.Me-pyrrolidine_250412_MH++M+.doc			
Sheet 3	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	2,7	3,1	4	2,7'	3,1'	4'		
Gravimeetriliselt saadud	1,280	0,250	0,185	0,269	0,292	0,250	0,095	0,142	0,167
moolsuhe		0,344	0,201	0,278	0,286	0,344	0,119	0,173	0,188
MH+ sisaldusest saadud	0,244	0,438	0,200	0,265	0,292	0,438	0,129	0,179	0,208
moolsuhe		0,531	0,205	0,268	0,290	0,531	0,142	0,193	0,218
MH+ sisaldusest saadud	0,140	0,625	0,212	0,270	0,284	0,625	0,154	0,205	0,222
moolsuhe		0,719	0,211	0,272	0,286	0,719	0,159	0,213	0,231
MH+ sisaldusest saadud		0,813	0,220	0,269	0,286	0,813	0,171	0,217	0,237
moolsuhe M+ sisaldust		0,906	0,220	0,272	0,284	0,906	0,176	0,223	0,241
arvestades		1,000	0,223	0,275	0,285	1,000	0,182	0,231	0,246
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,280	0,260	0,293	0,092	0,147	0,181	
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,003	0,003	0,002	0,005	0,005	0,003	
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,004	0,002	0,002	0,003	0,004	0,002	
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,045	0,014	-0,009	0,093	0,086	0,066	
		Tõusu hälve	0,005	0,004	0,003	0,007	0,007	0,004	
		R2 väärtus	0,918	0,754	0,518	0,976	0,965	0,980	
		IT [ms]	200	200	200	200	200	200	
		1,3-diaminopropane_1.Me-pyrrolidine_260412_MH+.doc				1,3-diaminopropane_1.Me-pyrrolidine_250412_MH++M+.doc			
Sheet 1	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	3,9	3,4	2,7	3,4	3,9'	3,4'	2,7'	3,4'
Gravimeetriliselt saadud	2,611	0,250	0,818	0,872	0,925	0,940	0,250	0,533	0,559
moolsuhe		0,344	0,804	0,850	0,933	0,898	0,344	0,583	0,623
MH+ sisaldusest saadud	0,894	0,438	0,810	0,862	0,905	0,925	0,438	0,622	0,649
moolsuhe		0,531	0,793	0,848	0,879	0,967	0,531	0,635	0,672
MH+ sisaldusest saadud	0,538	0,625	0,785	0,832	0,883	0,972	0,625	0,651	0,675
moolsuhe		0,719	0,770	0,818	0,920	0,949	0,719	0,654	0,686
MH+ sisaldusest saadud		0,813	0,763	0,784	0,936	0,901	0,813	0,661	0,677
moolsuhe M+ sisaldust		0,906	0,757	0,000	0,926	0,824	0,906	0,666	0,000
arvestades		1,000	0,748	0,000	0,852	0,969	1,000	0,668	0,852
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,843	0,910	0,930	0,947	0,594	0,529	0,490
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,004	0,014	0,027	0,046	0,008	0,029	0,057
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,004	0,012	0,029	0,050	0,005	0,026	0,038
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	-0,095	-0,136	-0,037	-0,031	0,080	0,217	0,315
		Tõusu hälve	0,006	0,025	0,040	0,069	0,011	0,052	0,077
		R2 väärtus	0,972	0,858	0,108	0,028	0,914	0,775	0,770
		IT [ms]	200	200	200	200	200	200	200
		1,3-diaminopropane_1.Me-pyrrolidine_260412_MH+.doc				1,3-diaminopropane_1.Me-pyrrolidine_250412_MH++M+.doc			
Sheet 2	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	2,3	2,8	3,7	4,2	2,3'	2,8'	3,7'	4,2'
Gravimeetriliselt saadud	1,219	0,250	0,242	0,248	0,241	0,272	0,250	0,242	0,234
moolsuhe		0,344	0,250	0,272	0,250	0,272	0,344	0,235	0,236
MH+ sisaldusest saadud	0,266	0,438	0,268	0,272	0,253	0,268	0,438	0,250	0,255
moolsuhe		0,531	0,261	0,275	0,251	0,271	0,531	0,246	0,259
MH+ sisaldusest saadud	0,251	0,625	0,265	0,270	0,255	0,268	0,625	0,251	0,254
moolsuhe		0,719	0,268	0,268	0,251	0,267	0,719	0,252	0,252
MH+ sisaldusest saadud		0,813	0,270	0,271	0,252	0,264	0,813	0,253	0,255
moolsuhe M+ sisaldust		0,906	0,265	0,271	0,250	0,264	0,906	0,250	0,254
arvestades		1,000	0,264	0,272	0,254	0,263	1,000	0,248	0,255
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,266	0,273	0,251	0,275	0,249	0,257	0,238
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,005	0,002	0,002	0,001	0,004	0,002	0,002
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,003	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,002
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,000	-0,002	0,001	-0,012	0,002	-0,003	-0,001
		Tõusu hälve	0,006	0,003	0,003	0,002	0,005	0,003	0,003
		R2 väärtus	0,000	0,049	0,020	0,839	0,016	0,178	0,043



		diisopropylamine_1.Me-pyrrolidine_020512_MH+.doc					diisopropylamine_1.Me-pyrrolidine_020512_MH++M+.doc				
Sheet 1	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	2,3	1,4	2,8	3	2,3'	1,4'	2,8'	3'		
Gravimeetriliselt saadud moolsuhe	0,735	0,250	0,429	0,323	0,457	0,509	0,250	0,386	0,305	0,399	0,439
MH+ sisaldusest saadud moolsuhe	0,496	0,344	0,493	0,435	0,556	0,605	0,344	0,430	0,389	0,479	0,517
MH+ sisaldusest saadud moolsuhe M+ sisaldust arvestades	0,384	0,438	0,564	0,516	0,629	0,665	0,438	0,489	0,446	0,536	0,572
		0,531	0,608	0,562	0,677	0,718	0,531	0,516	0,483	0,583	0,622
		0,625	0,650	0,613	0,722	0,755	0,625	0,562	0,523	0,627	0,661
		0,719	0,689	0,644	0,762	0,783	0,719	0,591	0,553	0,666	0,689
		0,813	0,713	0,672	0,790	0,814	0,813	0,615	0,577	0,695	0,716
		0,906	0,735	0,711	0,819	0,842	0,906	0,641	0,609	0,729	0,747
		1,000	0,763	0,732	0,848	0,861	1,000	0,668	0,640	0,756	0,768
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,474	0,411	0,521	0,576	0,361	0,314	0,396	0,463	
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,014	0,012	0,011	0,010	0,014	0,009	0,013	0,010	
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,005	0,004	0,004	0,004	0,007	0,004	0,006	0,005	
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,291	0,324	0,329	0,289	0,311	0,326	0,366	0,310	
		Tõusu hälve	0,018	0,014	0,013	0,012	0,018	0,011	0,016	0,012	
		R2 väärtus	0,989	0,994	0,995	0,995	0,987	0,996	0,992	0,994	
		IT [ms]	200	200	200	100	200	200	200	100	

		diisopropylamine_1.Me-pyrrolidine_020512_MH+.doc					diisopropylamine_1.Me-pyrrolidine_020512_MH++M+.doc				
Sheet 2	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	1	1,5	2,2	1	1'	1,5'	2,2'	1'		
Gravimeetriliselt saadud moolsuhe	0,364	0,250	0,267	0,270	0,295	0,318	0,250	0,144	0,158	0,235	0,239
MH+ sisaldusest saadud moolsuhe	0,292	0,344	0,285	0,302	0,338	0,358	0,344	0,165	0,187	0,266	0,278
MH+ sisaldusest saadud moolsuhe M+ sisaldust arvestades	0,192	0,438	0,310	0,331	0,368	0,374	0,438	0,191	0,219	0,288	0,300
		0,531	0,312	0,356	0,379	0,387	0,531	0,200	0,275	0,300	0,318
		0,625	0,329	0,360	0,380	0,408	0,625	0,220	0,284	0,308	0,340
		0,719	0,345	0,373	0,400	0,416	0,719	0,238	0,294	0,326	0,353
		0,813	0,351	0,381	0,406	0,421	0,813	0,246	0,310	0,345	0,361
		0,906	0,358	0,396	0,419	0,433	0,906	0,256	0,330	0,355	0,374
		1,000	0,372	0,402	0,429	0,440	1,000	0,269	0,331	0,365	0,385
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,242	0,286	0,319	0,321	0,112	0,202	0,224	0,231	
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,006	0,007	0,006	0,007	0,006	0,010	0,005	0,007	
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,006	0,005	0,004	0,006	0,007	0,005	0,003	0,006	
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,133	0,118	0,109	0,125	0,164	0,133	0,143	0,160	
		Tõusu hälve	0,009	0,010	0,008	0,009	0,009	0,012	0,007	0,010	
		R2 väärtus	0,972	0,968	0,977	0,968	0,978	0,966	0,989	0,975	
		IT [ms]	100	100	100	100	100	100	100	100	

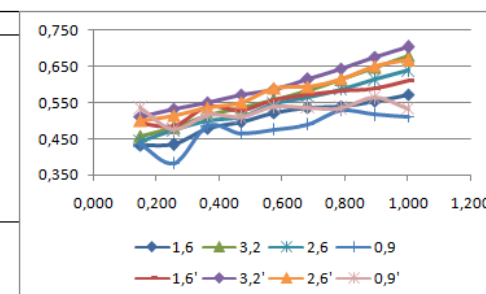
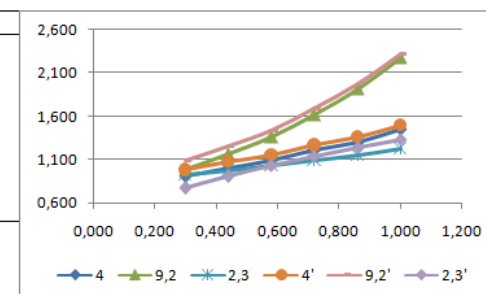
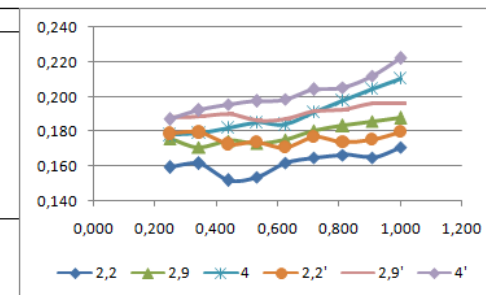
		diisopropylamine_1.Me-pyrrolidine_020512_MH+.doc				diisopropylamine_1.Me-pyrrolidine_020512_MH++M+.doc			
Sheet 3	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	1,1	2	3	1,1'	2'	3'		
Gravimeetriliselt saadud moolsuhe	0,296	0,250	0,217	0,264	0,256	0,250	0,114	0,155	0,197
MH+ sisaldusest saadud moolsuhe	0,265	0,344	0,237	0,273	0,287	0,344	0,135	0,175	0,223
MH+ sisaldusest saadud moolsuhe M+ sisaldust arvestades	0,164	0,438	0,283	0,299	0,311	0,438	0,168	0,201	0,246
		0,531	0,282	0,309	0,323	0,531	0,179	0,249	0,257
		0,625	0,290	0,325	0,331	0,625	0,189	0,260	0,273
		0,719	0,300	0,321	0,335	0,719	0,201	0,261	0,278
		0,813	0,299	0,326	0,346	0,813	0,206	0,249	0,291
		0,906	0,312	0,339	0,357	0,906	0,218	0,284	0,309
		1,000	0,315	0,349	0,359	1,000	0,230	0,277	0,308
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,253	0,266	0,275	0,122	0,175	0,196	
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,005	0,007	0,004	0,003	0,025	0,006	
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,003	0,005	0,003	0,002	0,017	0,004	
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,062	0,081	0,087	0,107	0,110	0,117	
		Tõusu hälve	0,007	0,010	0,006	0,004	0,034	0,009	
		R2 väärtus	0,940	0,931	0,979	0,995	0,676	0,974	
		IT [ms]	200	200	200	200	200	200	



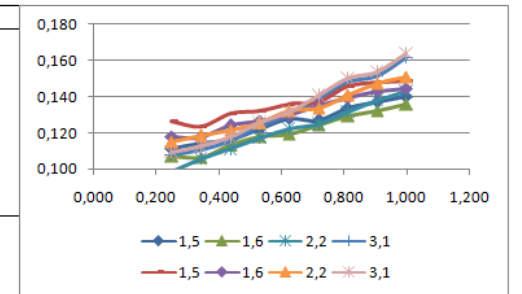
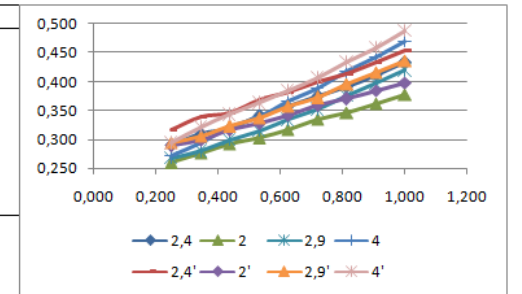
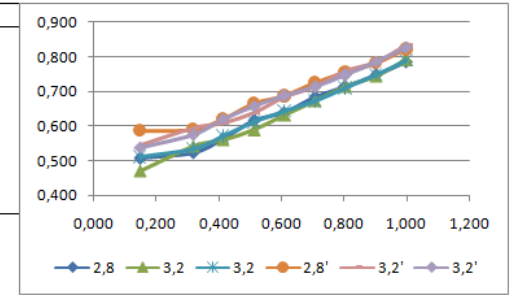
Sheet 2		Rõhk p*10 ⁵ [torr]	1-Me-Pyrrolidine_NN-Me2-ethylamine_040512_MH+.doc				1-Me-Pyrrolidine_NN-Me2-ethylamine_040512_MH++M+.doc			
			2,2	2,9	4	2,2'	2,9'	4'		
Gravimeetriliselt saadud	0,157		0,250	0,159	0,176	0,178	0,250	0,179	0,188	0,187
moolsuhe			0,344	0,162	0,171	0,179	0,344	0,180	0,188	0,192
MH+ sisaldusest saadud	0,160		0,438	0,152	0,175	0,182	0,438	0,173	0,190	0,196
moolsuhe			0,531	0,154	0,173	0,185	0,531	0,174	0,186	0,197
MH+ sisaldusest saadud	0,176		0,625	0,162	0,176	0,184	0,625	0,171	0,187	0,198
moolsuhe M+ sisaldust			0,719	0,165	0,180	0,191	0,719	0,177	0,191	0,204
arvestades			0,813	0,167	0,183	0,198	0,813	0,174	0,193	0,205
			0,906	0,165	0,186	0,204	0,906	0,175	0,196	0,212
			1,000	0,171	0,188	0,210	1,000	0,180	0,196	0,222
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige		0,151	0,166	0,163		0,168	0,183	0,177
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve		0,004	0,003	0,003		0,003	0,002	0,003
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve		0,004	0,003	0,003		0,002	0,002	0,003
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus		0,017	0,021	0,043		0,010	0,012	0,040
		Tõusu hälve		0,006	0,004	0,005		0,004	0,003	0,004
		R2 väärtus		0,536	0,811	0,921		0,502	0,675	0,927
		IT [ms]		200	200	200		200	200	200

Sheet 1		Rõhk p*10 ⁵ [torr]	NN-Me2-ethylamine_Piperidine_220312_MH+.doc			NN-Me2-ethylamine_Piperidine_220312_MH++M+.doc				
			4	9,2	2,3	4'	9,2'	2,3'		
Gravimeetriliselt saadud	1,169		0,300	0,905	0,985	0,929	0,300	0,982	1,096	0,770
moolsuhe			0,440	1,002	1,166	0,979	0,440	1,076	1,262	0,908
MH+ sisaldusest saadud	0,728		0,580	1,091	1,366	1,039	0,580	1,157	1,443	1,034
moolsuhe			0,720	1,207	1,623	1,090	0,720	1,268	1,685	1,136
MH+ sisaldusest saadud	0,649		0,860	1,308	1,918	1,152	0,860	1,365	1,968	1,243
moolsuhe M+ sisaldust			1,000	1,450	2,282	1,231	1,000	1,502	2,315	1,337
arvestades										
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige		0,662	0,363	0,794		0,751	0,507	0,548
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve		0,020	0,084	0,011		0,020	0,085	0,020
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve		0,017	0,071	0,010		0,017	0,072	0,017
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus		0,767	1,836	0,425		0,730	1,725	0,804
		Tõusu hälve		0,029	0,122	0,017		0,029	0,123	0,029
		R2 väärtus		0,994	0,983	0,994		0,994	0,980	0,995
		IT [ms]		200	200	200		200	200	200

Sheet 2		Rõhk p*10 ⁵ [torr]	NN-Me2-ethylamine_Piperidine_220312_MH+.doc					NN-Me2-ethylamine_Piperidine_220312_MH++M+.doc				
			1,6	3,2	2,6	0,9	1,6'	3,2'	2,6'	0,9'		
Gravimeetriliselt saadud	0,690		0,150	0,432	0,458	0,443	0,434	0,150	0,492	0,511	0,501	0,534
moolsuhe			0,256	0,434	0,481	0,473	0,383	0,256	0,485	0,533	0,514	0,476
MH+ sisaldusest saadud	0,410		0,363	0,479	0,515	0,499	0,486	0,363	0,538	0,551	0,536	0,515
moolsuhe			0,469	0,497	0,537	0,509	0,465	0,469	0,530	0,572	0,550	0,509
MH+ sisaldusest saadud	0,475		0,575	0,522	0,557	0,546	0,475	0,575	0,558	0,587	0,589	0,539
moolsuhe M+ sisaldust			0,681	0,537	0,583	0,564	0,490	0,681	0,571	0,613	0,595	0,535
arvestades			0,788	0,541	0,613	0,587	0,529	0,788	0,583	0,644	0,616	0,534
			0,894	0,554	0,647	0,614	0,517	0,894	0,588	0,677	0,651	0,563
			1,000	0,573	0,679	0,639	0,510	1,000	0,612	0,704	0,668	0,533
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige		0,409	0,417	0,412	0,403		0,468	0,470	0,464	0,498
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve		0,009	0,004	0,004	0,021		0,009	0,006	0,006	0,016
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve		0,011	0,006	0,005	0,028		0,011	0,008	0,007	0,021
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus		0,171	0,254	0,225	0,128		0,144	0,224	0,201	0,050
		Tõusu hälve		0,014	0,007	0,006	0,034		0,014	0,010	0,009	0,025
		R2 väärtus		0,956	0,995	0,996	0,675		0,940	0,987	0,987	0,365
		IT [ms]		100	100	100	100					

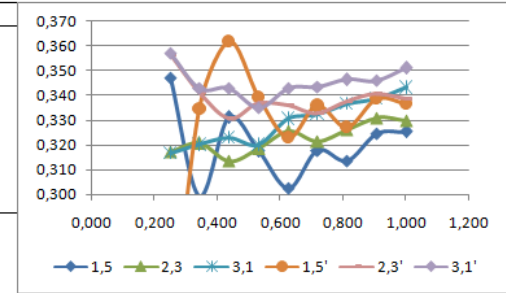
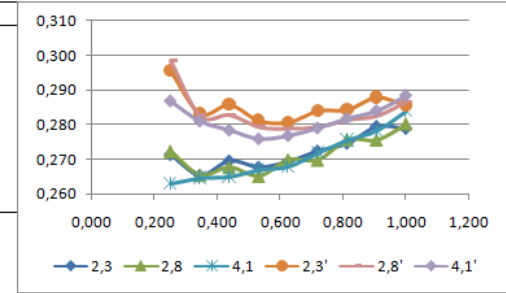
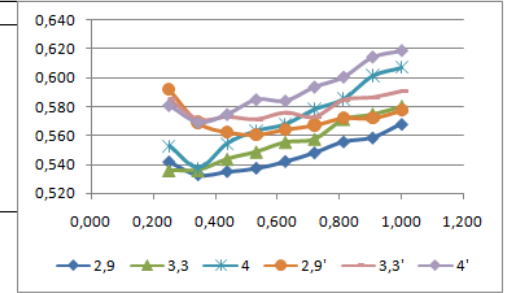


Sheet 3		Rõhk p*10 ⁵ [torr]	NN-Me2-ethylamine_Piperidine_220312_MH+.doc				NN-Me2-ethylamine_Piperidine_220312_MH++M+.doc					
			2,8	3,2	3,2	2,8'	3,2'	3,2'				
Gravimeetriliselt saadud	0,690		0,150	0,507	0,471	0,510	0,150	0,587	0,544	0,538		
moolsuhe			0,318	0,523	0,543	0,534	0,318	0,590	0,596	0,575		
MH+ sisaldusest saadud	0,420		0,415	0,563	0,561	0,570	0,415	0,622	0,609	0,620		
moolsuhe			0,513	0,615	0,589	0,611	0,513	0,666	0,640	0,659		
MH+ sisaldusest saadud	0,482		0,610	0,640	0,633	0,644	0,610	0,687	0,683	0,686		
moolsuhe			0,708	0,682	0,674	0,672	0,708	0,726	0,715	0,712		
M+ sisaldust			0,805	0,713	0,714	0,708	0,805	0,755	0,759	0,747		
arvestades			0,903	0,747	0,745	0,747	0,903	0,783	0,784	0,787		
			1,000	0,785	0,791	0,789	1,000	0,821	0,832	0,828		
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,410	0,412	0,439		0,487	0,480	0,478			
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,007	0,007	0,009		0,005	0,009	0,006			
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,006	0,008	0,011		0,005	0,011	0,008			
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,377	0,371	0,339		0,333	0,340	0,341			
		Tõusu hälve	0,010	0,011	0,014		0,008	0,014	0,010			
		R2 väärtus	0,996	0,994	0,988		0,997	0,989	0,994			
		IT [ms]	100	100	100		100	100	100			
Sheet 1		Rõhk p*10 ⁵ [torr]	NN-Me2-ethylamine_Piperidine_090512_MH+.doc					NN-Me2-ethylamine_Piperidine_090512_MH++M+.doc				
			2,4	2	2,9	4	2,4'	2'	2,9'	4'		
Gravimeetriliselt saadud	0,348		0,250	0,289	0,260	0,268	0,271	0,250	0,317	0,289	0,295	0,294
moolsuhe			0,344	0,311	0,277	0,280	0,295	0,344	0,339	0,299	0,306	0,322
MH+ sisaldusest saadud	0,225		0,438	0,320	0,293	0,299	0,322	0,438	0,346	0,316	0,323	0,343
moolsuhe			0,531	0,340	0,303	0,314	0,339	0,531	0,369	0,328	0,338	0,363
MH+ sisaldusest saadud	0,255		0,625	0,358	0,317	0,334	0,365	0,625	0,381	0,342	0,357	0,385
moolsuhe			0,719	0,374	0,335	0,352	0,388	0,719	0,399	0,359	0,372	0,407
M+ sisaldust			0,813	0,391	0,347	0,376	0,417	0,813	0,414	0,370	0,396	0,434
arvestades			0,906	0,411	0,362	0,397	0,443	0,906	0,433	0,384	0,415	0,459
			1,000	0,433	0,378	0,419	0,470	1,000	0,452	0,399	0,436	0,488
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,242	0,223	0,210	0,204		0,274	0,251	0,241	0,231	
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,003	0,002	0,004	0,003		0,003	0,001	0,004	0,003	
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,003	0,002	0,004	0,003		0,003	0,001	0,004	0,004	
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,187	0,154	0,204	0,263		0,176	0,148	0,191	0,251	
		Tõusu hälve	0,004	0,002	0,006	0,005		0,005	0,002	0,006	0,005	
		R2 väärtus	0,996	0,998	0,994	0,998		0,995	0,999	0,993	0,997	
		IT [ms]	200	200	200	100		200	200	200	100	
Sheet 2		Rõhk p*10 ⁵ [torr]	NN-Me2-ethylamine_Piperidine_090512_MH+.doc				NN-Me2-ethylamine_Piperidine_090512_MH++M+.doc					
			1,5	1,6	2,2	3,1	1,5	1,6	2,2	3,1		
Gravimeetriliselt saadud	0,139		0,250	0,111	0,107	0,099	0,108	0,250	0,127	0,118	0,115	0,109
moolsuhe			0,344	0,114	0,106	0,106	0,111	0,344	0,123	0,118	0,118	0,112
MH+ sisaldusest saadud	0,094		0,438	0,116	0,113	0,111	0,116	0,438	0,131	0,124	0,122	0,117
moolsuhe			0,531	0,122	0,118	0,117	0,124	0,531	0,132	0,127	0,125	0,125
MH+ sisaldusest saadud	0,105		0,625	0,128	0,119	0,122	0,130	0,625	0,136	0,130	0,132	0,132
moolsuhe			0,719	0,127	0,125	0,125	0,139	0,719	0,137	0,135	0,134	0,141
M+ sisaldust			0,813	0,134	0,129	0,132	0,148	0,813	0,145	0,139	0,141	0,150
arvestades			0,906	0,137	0,132	0,138	0,152	0,906	0,148	0,143	0,148	0,154
			1,000	0,140	0,136	0,143	0,162	1,000	0,149	0,144	0,151	0,164
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,101	0,095	0,086	0,097		0,115	0,106	0,101	0,098	
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,001	0,001	0,001	0,002		0,002	0,001	0,001	0,002	
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,002	0,001	0,001	0,001		0,002	0,001	0,002	0,001	
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,040	0,041	0,057	0,043		0,035	0,039	0,049	0,044	
		Tõusu hälve	0,002	0,002	0,001	0,006		0,003	0,002	0,002	0,006	
		R2 väärtus	0,981	0,983	0,995	0,982		0,941	0,984	0,986	0,982	
		IT [ms]	200	200	200	100		200	200	200	100	



		NN-Me2-ethylamine_Piperidine_110512_MH+.doc				NN-Me2-ethylamine_Piperidine_110512_MH++M+.doc					
Sheet 1	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	1,3	2	2,6	3,4	1,3'	2'	2,6'	3,4'		
Gravimeetriliselt saadud	0,139	0,250	0,111	0,095	0,092	0,102	0,250	0,122	0,106	0,106	
moolsuhe		0,344	0,106	0,104	0,095	0,094	0,344	0,127	0,117	0,110	
MH+ sisaldusest saadud	0,087	0,438	0,123	0,106	0,107	0,101	0,438	0,141	0,116	0,115	
moolsuhe		0,531	0,120	0,108	0,107	0,105	0,531	0,131	0,117	0,120	
MH+ sisaldusest saadud	0,102	0,625	0,122	0,108	0,112	0,113	0,625	0,134	0,118	0,123	
moolsuhe		0,719	0,127	0,115	0,114	0,117	0,719	0,138	0,125	0,123	
MH+ sisaldusest saadud		0,813	0,133	0,120	0,121	0,124	0,813	0,141	0,129	0,127	
moolsuhe		0,906	0,132	0,122	0,127	0,130	0,906	0,142	0,132	0,134	
M+ sisaldust		1,000	0,138	0,125	0,129	0,135	1,000	0,147	0,135	0,137	
arvestades											
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,100	0,088	0,080	0,080	0,119	0,100	0,097	0,090	
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,004	0,002	0,002	0,004	0,004	0,003	0,002	0,002	
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,004	0,002	0,002	0,004	0,004	0,003	0,002	0,003	
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,037	0,037	0,050	0,053	0,027	0,034	0,039	0,051	
		Tõusu hälve	0,005	0,003	0,003	0,006	0,006	0,004	0,002	0,004	
		R2 väärtus	0,875	0,957	0,976	0,927	0,749	0,920	0,977	0,967	
	IT [ms]										
		piperidine_diethylamine_290312_MH+.doc				piperidine_diethylamine_290312_MH++M+.doc					
Sheet 1	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	2,1	2,8	4		2,1'	2,8'	4'			
Gravimeetriliselt saadud	0,695	0,200	0,649	0,713	0,733	0,200	0,753	0,803	0,824		
moolsuhe		0,300	0,671	0,711	0,735	0,300	0,736	0,779	0,787		
MH+ sisaldusest saadud	0,682	0,400	0,662	0,708	0,734	0,400	0,734	0,756	0,763		
moolsuhe		0,500	0,673	0,712	0,738	0,500	0,702	0,756	0,775		
MH+ sisaldusest saadud	0,722	0,600	0,673	0,724	0,751	0,600	0,711	0,759	0,784		
moolsuhe		0,700	0,691	0,728	0,766	0,700	0,721	0,759	0,791		
MH+ sisaldusest saadud		0,800	0,705	0,731	0,771	0,800	0,738	0,760	0,790		
moolsuhe		0,900	0,686	0,745	0,780	0,900	0,722	0,769	0,802		
M+ sisaldust		1,000	0,696	0,751	0,793	1,000	0,721	0,771	0,813		
arvestades											
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,645	0,693	0,707	0,688	0,743	0,736	0,736		
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,008	0,005	0,005	0,019	0,004	0,005	0,005		
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,009	0,006	0,006	0,010	0,003	0,004	0,004		
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,056	0,053	0,080	0,042	0,027	0,074	0,074		
		Tõusu hälve	0,012	0,008	0,008	0,025	0,005	0,007	0,007		
		R2 väärtus	0,766	0,863	0,930	0,416	0,849	0,959	0,959		
	IT [ms]	200	175	100		200	175	100			
		piperidine_diethylamine_290312_MH+.doc				piperidine_diethylamine_290312_MH++M+.doc					
Sheet 2	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	3	3	3	3,9	3'	3'	3'	3,9'		
Gravimeetriliselt saadud	0,695	0,250	0,704	0,722	0,719	0,736	0,250	0,791	0,795	0,812	
moolsuhe		0,344	0,708	0,721	0,717	0,712	0,344	0,757	0,781	0,782	
MH+ sisaldusest saadud	0,698	0,438	0,723	0,717	0,718	0,727	0,438	0,771	0,764	0,765	
moolsuhe		0,531	0,712	0,716	0,722	0,719	0,531	0,750	0,759	0,767	
MH+ sisaldusest saadud	0,744	0,625	0,718	0,725	0,720	0,726	0,625	0,752	0,759	0,753	
moolsuhe		0,719	0,729	0,730	0,727	0,729	0,719	0,756	0,757	0,759	
MH+ sisaldusest saadud		0,813	0,739	0,738	0,734	0,737	0,813	0,765	0,767	0,760	
moolsuhe		0,906	0,745	0,740	0,742	0,743	0,906	0,767	0,762	0,765	
M+ sisaldust		1,000	0,755	0,748	0,742	0,748	1,000	0,777	0,770	0,762	
arvestades											
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,685	0,704	0,704	0,697	0,717	0,745	0,757	0,756	
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,006	0,005	0,004	0,005	0,005	0,007	0,011	0,007	
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,006	0,006	0,004	0,005	0,002	0,004	0,005	0,003	
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,065	0,039	0,036	0,049	0,057	0,022	0,005	0,009	
		Tõusu hälve	0,008	0,008	0,006	0,007	0,006	0,010	0,014	0,009	
		R2 väärtus	0,895	0,772	0,848	0,879	0,960	0,578	0,032	0,229	
	IT [ms]	100	150	200	150		100	150	200	150	

		piperidine_diethylamine_050412_MH+.doc				piperidine_diethylamine_050412_MH++M+.doc			
Sheet 1	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	2,9	3,3	4	2,9'	3,3'	4'		
Gravimeetriliselt saadud	0,521	0,250	0,542	0,536	0,553	0,250	0,592	0,585	0,581
moolsuhe		0,344	0,533	0,536	0,538	0,344	0,569	0,571	0,569
MH+ sisaldusest saadud	0,515	0,438	0,535	0,544	0,555	0,438	0,563	0,573	0,575
moolsuhe		0,531	0,537	0,549	0,563	0,531	0,561	0,571	0,585
MH+ sisaldusest saadud	0,547	0,625	0,542	0,556	0,568	0,625	0,565	0,576	0,584
moolsuhe M+ sisaldust		0,719	0,548	0,558	0,578	0,719	0,567	0,573	0,594
arvestades		0,813	0,556	0,571	0,585	0,813	0,572	0,585	0,601
		0,906	0,559	0,575	0,601	0,906	0,572	0,587	0,614
		1,000	0,568	0,580	0,607	1,000	0,578	0,591	0,619
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,511	0,516	0,518	0,543	0,558	0,539	
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,003	0,003	0,006	0,002	0,004	0,005	
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,003	0,003	0,007	0,001	0,004	0,004	
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,054	0,064	0,086	0,034	0,031	0,079	
		Tõusu hälve	0,004	0,004	0,010	0,003	0,006	0,007	
		R2 väärtus	0,966	0,976	0,919	0,969	0,817	0,961	
		IT [ms]	200	175	100	200	175	100	
		piperidine_diethylamine_050412_MH+.doc				piperidine_diethylamine_050412_MH++M+.doc			
Sheet 2	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	2,3	2,8	4,1	2,3'	2,8'	4,1'		
Gravimeetriliselt saadud	0,261	0,250	0,271	0,272	0,263	0,250	0,296	0,299	0,287
moolsuhe		0,344	0,265	0,265	0,265	0,344	0,283	0,283	0,281
MH+ sisaldusest saadud	0,258	0,438	0,270	0,268	0,265	0,438	0,286	0,283	0,279
moolsuhe		0,531	0,268	0,265	0,267	0,531	0,281	0,279	0,276
MH+ sisaldusest saadud	0,267	0,625	0,269	0,270	0,268	0,625	0,281	0,279	0,277
moolsuhe M+ sisaldust		0,719	0,272	0,270	0,272	0,719	0,284	0,279	0,279
arvestades		0,813	0,275	0,276	0,276	0,813	0,284	0,281	0,282
		0,906	0,279	0,276	0,278	0,906	0,288	0,283	0,284
		1,000	0,279	0,280	0,284	1,000	0,285	0,287	0,288
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,258	0,256	0,260	0,274	0,266	0,261	
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,002	0,002	0,001	0,003	0,003	0,002	
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,002	0,002	0,000	0,002	0,001	0,001	
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,021	0,022	0,013	0,013	0,020	0,026	
		Tõusu hälve	0,003	0,003	0,001	0,004	0,004	0,003	
		R2 väärtus	0,906	0,877	0,973	0,739	0,906	0,963	
		IT [ms]	100	200	200	100	200	200	
		piperidine_diethylamine_150512_MH+.doc				piperidine_diethylamine_150512_MH++M+.doc			
Sheet 1	Rõhk p*10 ⁵ [torr]	1,5	2,3	3,1	1,5'	2,3'	3,1'		
Gravimeetriliselt saadud	0,298	0,250	0,347	0,317	0,317	0,250	0,239	0,356	0,357
moolsuhe		0,344	0,300	0,321	0,320	0,344	0,335	0,341	0,343
MH+ sisaldusest saadud	0,296	0,438	0,331	0,314	0,323	0,438	0,362	0,331	0,343
moolsuhe		0,531	0,318	0,319	0,320	0,531	0,339	0,337	0,335
MH+ sisaldusest saadud	0,326	0,625	0,303	0,326	0,331	0,625	0,323	0,336	0,343
moolsuhe M+ sisaldust		0,719	0,318	0,322	0,332	0,719	0,336	0,333	0,344
arvestades		0,813	0,314	0,326	0,337	0,813	0,327	0,338	0,346
		0,906	0,325	0,331	0,339	0,906	0,339	0,341	0,346
		1,000	0,325	0,330	0,343	1,000	0,337	0,339	0,351
IE [eV]	-65	Reg. sirge vabaliige	0,271	0,310	0,307	0,328	0,327	0,323	
AV [V (b-p)]	100	Vabaliikme hälve	0,014	0,003	0,002	0,015	0,004	0,004	
IR [V]	0,4	Reg sirge hälve	0,005	0,003	0,002	0,007	0,002	0,002	
FT/QT [V]	1,5	Reg. sirge tõus	0,056	0,020	0,036	0,008	0,013	0,028	
		Tõusu hälve	0,017	0,005	0,003	0,019	0,005	0,006	
		R2 väärtus	0,784	0,728	0,947	0,040	0,567	0,856	
		IT [ms]	200	200	150	200	200	150	



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Lauri Kasvand
(*autori nimi*)

(sünnikuupäev: 18.07.1990)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

FT-ICR MS TÖÖPARAMEETRITE JA OSARÕHKUDE LEIDMISE MEETODITE
TESTIMINE LENDUVATE ALUSTE GAASIFAASILISE ALUSELISUSE
MÕÕTMISEKS

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on Ivari Kaljurand,
(*juhendaja nimi*)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **28.05.2013**