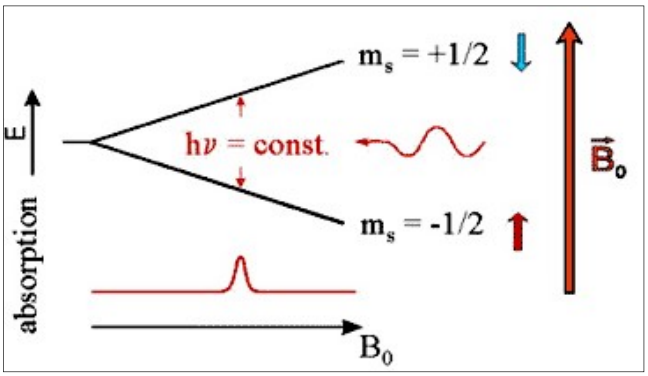
इलेक्ट्रॉन स्पिन अनुनाद (ESR) स्पेक्ट्रोस्कोपी:-

- इलेक्ट्रॉन पैरामैग्नेटिक रेजोनेंस (EPR) या इलेक्ट्रॉन स्पिन रेजोनेंस (ESR) स्पेक्ट्रोस्कोपी उन रासायनिक प्रजातियों का अध्ययन करने की एक तकनीक है जिनमें एक या अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, जैसे कि कार्बनिक और अकार्बनिक मुक्त कण या संक्रमण धातु आयन वाले अकार्बनिक कॉम्प्लेक्स।
- EPR की बेसिक भौतिक अवधारणाएं नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद (NMR) के अनुरूप हैं, लेकिन यह परमाणु नुक्लेइ के स्पिन के बजाय इलेक्ट्रॉन स्पिन है जो उत्साहित हैं।

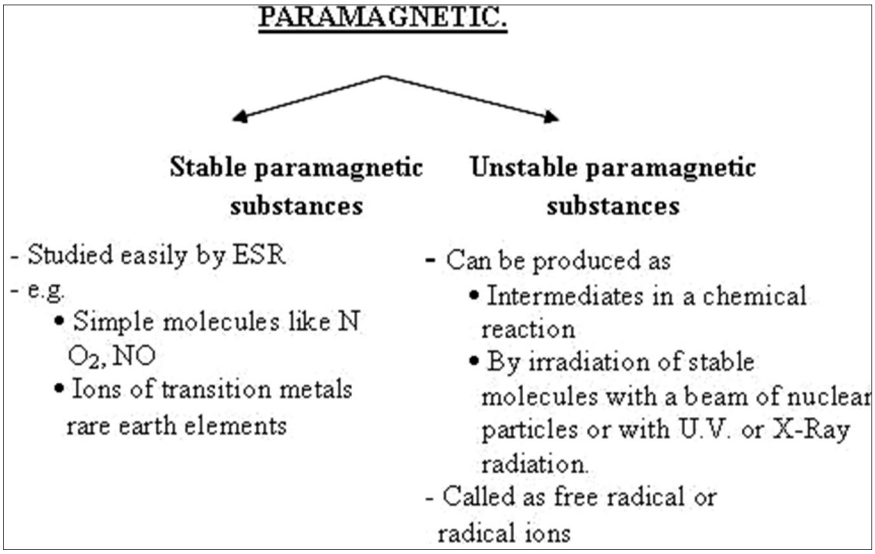
क्योंकि अधिकांश स्थिर अणुओं में उनके सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं, EPR तकनीक NMR की तुलना में कम व्यापक रूप से उपयोग की जाती है। हालाँकि, पैरामैग्नेटिक प्रजातियों की इस सीमा का मतलब यह भी है कि EPR तकनीक बड़ी विशिष्टता में से एक है, क्योंकि सामान्य रासायनिक सॉल्वैंट्स और मैट्रिसेस EPR स्पेक्ट्रा को जन्म नहीं देते हैं।



ESR स्पेक्ट्रा की उत्पत्ति और गुण

- एक इलेक्ट्रॉन में एक स्पिन चुंबकीय क्षण भी होता है जो अंतरिक्ष में दो अभिविन्यास ग्रहण कर सकता है और इस प्रकार उसे नुक्लेइ के लिए वर्णित तरीके से चुंबकीय क्षेत्र के साथ अंतः क्रिया करनी चाहिए।
- अधिकांश रासायनिक यौगिकों में, इलेक्ट्रॉनों को जोड़ा जाता है ताकि शुद्ध चुंबकीय क्षण शून्य हो और विकिरण के अवशोषण के लिए अनुनाद की कोई स्थिति न हो।

हालाँकि, ऐसे पदार्थ उपस्थित हैं जिनमें एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है - उदाहरण के लिए, मुक्त कण, संक्रमण तत्वों के कुछ आयन, त्रिक अवस्था में उत्तेजित फोटोकेमिकल मध्यवर्ती, और O_2 जैसे अणु जिनमें त्रिक ग्राउंड अवस्था होती है। ऐसे पदार्थों को पैरामैग्नेटिक कहा जाता है और कई पदार्थों का पता इलेक्ट्रॉन स्पिन अनुनाद (ESR) स्पेक्ट्रोस्कोपी द्वारा लगाया जा सकता है।
(कुछ संदर्भों में तकनीक को इलेक्ट्रॉन पैरामैग्नेटिक अनुनाद या EPR स्पेक्ट्रोस्कोपी कहा जाता है)।



CHAPTER: MASS SPECTROSCOPY

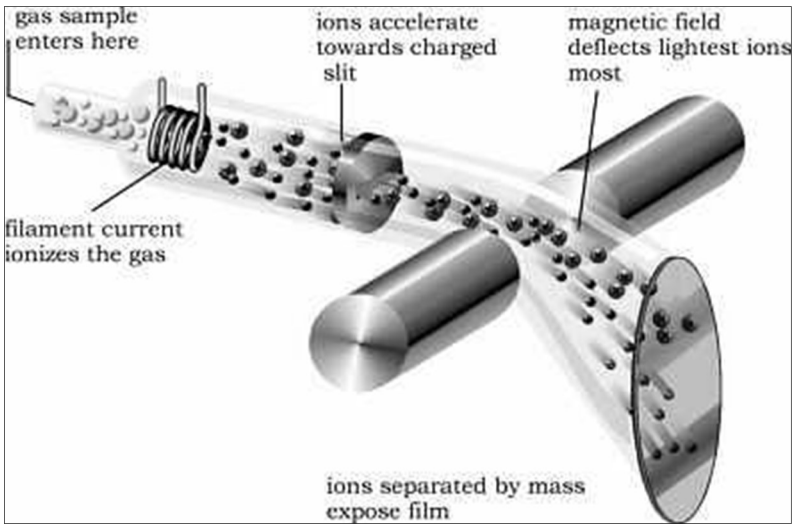
- मास स्पेक्ट्रम अनिवार्य रूप से मास स्पेक्ट्रोमेट्रिक प्रयोग के दौरान उत्पादित और एकत्र किए गए आयनों की थर्मोडायनामिक स्थिरता पर निर्भर है।
- ऐसी स्थिरता अनिवार्य रूप से प्रयोग के दौरान प्रचलित स्थितियों पर निर्भर करती है।
- विभिन्न रासायनिक संरचनाओं की पहचान करने के लिए मास स्पेक्ट्रोमेट्री का उपयोग करने के लिए उस प्रकार का प्रयोग करना आवश्यक है जो आणविक इकाई को विघटित करने और खंडित आयनों का उत्पादन करने का कारण बनता है, जिनमें से प्रत्येक को परिणामी स्पेक्ट्रम में एक शिखर (पीक) द्वारा दर्शाया जाता है।

मास स्पेक्ट्रोमीटर

घटक: सभी मास स्पेक्ट्रोमीटर अनिवार्य रूप से तीन भागों से बने होते हैं:

(i) एक आयनीकरण चैंबर या स्रोत,
(ii) एक मास विश्लेषक और
(iii) एक डिटेक्टर।

- द्रव्यमान स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए आवश्यक आवश्यकताएं हैं गैस फेज में आयनों का उत्पादन करना, उन्हें विद्युत क्षेत्रों का उपयोग करके एक विशिष्ट वेग तक तेज करना, उन्हें एक उपयुक्त द्रव्यमान विश्लेषक में प्रक्षेपित करना, जो विभिन्न द्रव्यमानों की संस्थाओं को अलग करता है, और अंत में प्रत्येक का पता लगाना समय में क्रमिक रूप से किसी विशेष द्रव्यमान की आवेशित इकाई।
- धनात्मक और ऋणात्मक दोनों आयन द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमेट्री की जा सकती है, लेकिन स्पष्ट रूप से एक ही समय में नहीं; किसी भी समय केवल एक प्रकार के आयन को स्रोत क्षेत्र से बाहर त्वरित किया जा सकता है, इस तथ्य के बावजूद कि आयनीकरण प्रक्रिया में दोनों प्रकार के आयन एक साथ उत्पन्न हुए होंगे।
- बढ़ते हुए ऋणात्मक ग्रेडिएंट क्षेत्र या घटते हुए धनात्मक ग्रेडिएंट क्षेत्र में धनायनों में तेजी आएगी।
- यदि इलेक्ट्रॉनों का उपयोग आयनीकरण प्रक्रिया को प्रभावित करने के लिए किया जाता है, हालांकि, धनायन और आयन समान मात्रा में उत्पन्न नहीं होते हैं, क्योंकि धनायन बनाने के लिए एक नेचुरल अणु से एक इलेक्ट्रॉन को निकालना एक आयन बनाने के लिए इलेक्ट्रॉन कैप्चर की तुलना में बहुत अधिक कुशल प्रक्रिया है।



रासायनिक आयनीकरण: रासायनिक आयनीकरण (CI) अनिवार्य रूप से इलेक्ट्रॉन प्रभाव आयनीकरण (EI) स्रोत पर आधारित है लेकिन थोड़ा विखंडन (fragmentation) होता है, जिससे अधिक स्वच्छ स्पेक्ट्रा उत्पन्न होता है। इन गैसों के EI द्वारा आयनों की सामान्य पीढ़ी, $CH_4^{+\cdot}$ या $NH_3^{+\cdot}$ जैसी प्रजातियों को देगी। हालाँकि, स्रोत में अभिकर्मक गैसों के अपेक्षाकृत उच्च दबाव के कारण, आयन-आणविक प्रतिक्रियाओं की संभावना पैदा होती है। उदाहरण के लिए:

$$CH_4^{+\cdot} + CH_4 \rightarrow CH_5^{+} + CH_3, \text{ or,} \qquad NH_3^{+\cdot} + NH_3 \rightarrow NH_4^{+} + NH_2$$

इस प्रकार के आयनीकरण (ionisation) का उपयोग दवाओं और माध्यमिक मेटाबोलाइट्स के अध्ययन में व्यापक रूप से किया जाता है। यदि उपयुक्त अभिकर्मक गैस का चयन किया जाए तो ऋणात्मक रासायनिक आयनीकरण भी संभव है।

फ़ील्ड आयनीकरण (Ionisation) : फ़ील्ड आयनीकरण (FI) के लिए फिर से सैंपल को वाष्प अवस्था में लाने की आवश्यकता होती है। अणुओं को तीव्र विद्युत क्षेत्र या 10^7 से 10^8 V cm^{-1}के क्रम के अधीन किया जाता है।

ऐसी परिस्थितियों में बाहरी बंध इलेक्ट्रॉन बड़ी ताकतों के अधीन होते हैं और ऊर्जावान आयनीकरण क्षमता (ionisation potential) पर काबू पाने के लिए पर्याप्त होते हैं और एक आणविक रेडिकल धनायन उत्पन्न करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन को हटा दिया जाता है।

- **आयन विशोषण विधियाँ:** विभिन्न उपकरणों का उपयोग करके EI स्रोत में ठोस सैंपल पेश (introduce) करना संभव है, जिनमें से सबसे आम प्रत्यक्ष सम्मिलन जांच (DIP) है।
- बेशक परीक्षण (under test) के तहत पदार्थ की एक आवश्यक संपत्ति यह है कि इलेक्ट्रॉन बीम में आयनीकरण (ionisation) से पहले, ठोस को वाष्पित होने के लिए पर्याप्त रूप से अस्थिर होना होगा (कम दबाव पर इस्तेमाल किया जाना चाहिए), या अधिक सख्ती से अस्थिर होना चाहिए।

अधिकांश जैविक सामग्रियों में यह गुण नहीं होता है, या, यदि होता है, तो वे नाजुक (fragile) या थर्मल रूप से टिकाऊ होते हैं।

लेज़र विशोषण आयनीकरण: लेज़र बीम (विद्युत चुम्बकीय विकिरण होने के कारण) को आसानी से समेटा और केंद्रित किया जा सकता है और एक उपयुक्त जांच सतह पर लेपित सैंपल से आयनीकरण (ionisation) और विशोषण (desorption) दोनों का कारण बनने के लिए पर्याप्त ऊर्जा उत्पन्न की जा सकती है। यह लेजर डिसोर्प्शन आयनीकरण को जन्म देता है।

या तो आयनों की एक सतत धारा उत्पन्न हो सकती है लेकिन लेजर द्वारा सतह की क्षति के कारण सैंपल अपेक्षाकृत कम समय तक जीवित रहता है, या लेजर को स्पंदित किया जा सकता है और TOF-MS. द्वारा अवशोषित आयनों का विश्लेषण किया जा सकता है। मैट्रिक्स-असिस्टेड लेजर डिसोर्प्शन आयनाइजेशन (MALDI) में एक मैट्रिक्स शामिल होता है जो ऊर्जा सिंक के रूप में कार्य करता है। जिसके परिणामस्वरूप सैंपल जीवन लम्बा हो जाता है।

- सैंपल को मैट्रिक्स के विलयन के साथ गहराई से मिलाया जाता है और एक उपयुक्त धातु स्लाइड पर रखा जाता है।
- सहक्रिस्टलीकरण तब होता है जब मिश्रण को ओवन में सुखाया जाता है। इस पद्धति में सबसे हालिया प्रगति में से एक सतह-संवर्धित लेजर डिसोर्प्शन आयनीकरण (SELDI) का विकास है जिसमें मैट्रिक्स स्थायी रूप से डिस्पोजेबल ग्लास-लेपित धातु स्लाइड की सतह से जुड़ा होता है।