

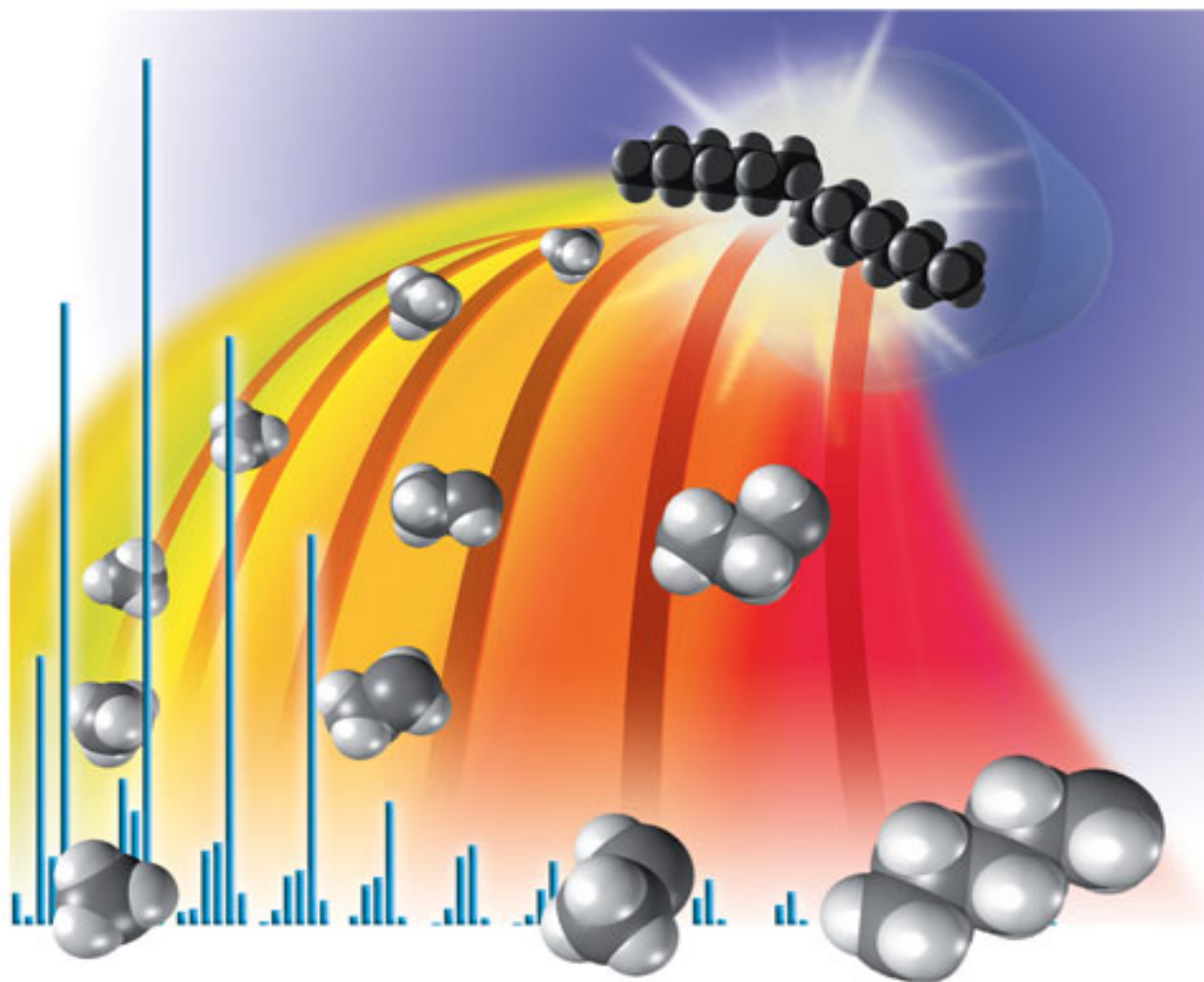
Herbert Budzikiewicz, Mathias Schäfer

 WILEY-VCH

# Massenspektrometrie

Eine Einführung

Sechste, vollständig überarbeitete  
und aktualisierte Auflage



# Inhaltsverzeichnis

[Vorwort zur 6. Auflage](#)

[Aus dem Vorwort zur 1. Auflage](#)

[Einleitung](#)

## [Teil I Grundlagen](#)

### [1 Terminologie](#)

### [2 Apparative Grundlagen](#)

[2.1 Das Einlasssystem](#)

[2.2 Ionenquellen](#)

[2.3 Analysator](#)

[2.4 Registrierung](#)

[2.5 Rechnersysteme](#)

### [3 Ionenarten](#)

[3.1 Das Molekülion](#)

[3.2 Fragmentionen](#)

[3.3 Mehrfach geladene Ionen](#)

[3.4 Quasi-Molekülionen](#)

[3.5 Metastabile Ionen](#)

[3.6 Tandem-Massenspektrometrie](#)

[3.7 Fragmentierungsmuster](#)

## [Teil II Die Auswertung von Massenspektren](#)

## **4 Die Bestimmung von Molekülmasse und Elementarzusammensetzung**

4.1 Molekülmasse

4.2 Die Elementarzusammensetzung einer Verbindung

## **5 Isotopenanalyse**

5.1 Die Berechnung von Isotopenmustern

5.2 Hohe und extrem hohe Massen

5.3 Nachweis und quantitative Bestimmung schwerer Isotope

## **6 Qualitative und quantitative Analyse von Gemischen**

6.1 Vorbemerkungen

6.2 Qualitative Analytik

6.3 Quantitative Analytik

## **7 Bindungsenergien und thermodynamische Daten aus IE- und AE-Messungen**

## **8 Die Interpretation der Fragmentierungsmuster organischer Verbindungen**

8.1 Symbolik

8.2 Allgemeine Vorbemerkungen

8.3 Das Konzept der „lokalisierten Ladung“

8.4 Typische Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen

8.5 Hinweise zur Interpretation von Spektren

## **9 Besprechung einzelner organischer Verbindungsklassen**

9.1 Kohlenwasserstoffe

9.2 Hydroxyverbindungen

9.3 Ether

9.4 Thiole und Thioether

9.5 Amine

9.6 Halogenverbindungen

9.7 Nitroverbindungen

9.8 Aldehyde und Ketone

9.9 Carbonsäuren und Ester

9.10 Koordinationsverbindungen

## **10 Beispiele aus dem Naturstoffbereich**

10.1 Aminosäuren und Peptide

10.2 Zucker

10.3 Steroide

10.4 Dopinganalyse

## **11 Stereochemische Probleme**

## **12 Anhang**

12.1 Weiterführende Literatur

12.2 Englische Fachausdrücke

[12.3 Abkürzungen](#)

[12.4 Ausgewählte Isotopenmassen und -häufigkeiten](#)

[12.5 Umrechnungsfaktoren](#)

[12.6 Lösungen der Aufgaben](#)

[12.7 EI-Massenspektren wichtiger Lösungsmittel und von Hahnfett](#)

[12.8 Literatur](#)

[12.9 Sachregister](#)

***Beachten Sie bitte auch weitere interessante  
Titel zu diesem Thema***

Otto, M.

**Analytische Chemie**

2011

ISBN: 978-3-527-32881-9

Schwedt, G., Vogt, C.

**Analytische Trennmethoden**

2010

ISBN: 978-3-527-32494-1

Schwedt, G.

**Analytische Chemie**

**Grundlagen, Methoden und Praxis**

2008

ISBN: 978-3-527-31206-1

Schwedt, G.

**Taschenatlas der Analytik**

2007

ISBN: 978-3-527-31729-5

*Herbert Budzikiewicz und Mathias Schäfer*

## **Massenspektrometrie**

Eine Einführung

6., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage



WILEY-  
VCH

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

## **Autoren**

***Prof. Dr. Herbert Budzikiewicz***

Department für Chemie

Institut für Organische Chemie

Greinstrasse 4

50939 Köln

***PD Dr. Mathias Schäfer***

Department für Chemie

Institut für Organische Chemie

Greinstrasse 4

50939 Köln



6. vollständig überarbeitete Auflage 2012

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2012 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

**Print ISBN:** 978-3-527-32911-3

**Satz** Reemers Publishing Services GmbH, Krefeld

**Umschlaggestaltung** Grafik-Design Schulz, Fußgönheim

# Vorwort zur 6. Auflage

Als 1971 die erste Auflage dieses Bändchens entstand, konnte man sich in Hinblick auf Ionisierungsverfahren auf die Elektronenionisation (EI) und auf der apparativen Seite auf Sektorfeldgeräte beschränken. In den Jahren danach kamen die chemische Ionisation, Plasmadesorption, Fast-Atom Bombardment und insbesondere die verschiedenen Spray- sowie Laserdesorptionsverfahren hinzu, die Zugang zu den höchsten Massenbereichen (mit Molmassen  $>10^6$  Da) gestatten. Heute gewinnen Techniken an Bedeutung, die eine Probennahme unter Umweltbedingungen erlauben, also ohne Vortrennung und bei Atmosphärendruck. Chemische Ionisation, Fast-Atom Bombardment und insbesondere Plasmadesorption haben inzwischen wieder an Bedeutung verloren; sie werden nur noch kurz beschrieben, um das Verständnis der älteren Literatur zu erleichtern. Sektorfeldgeräte werden nur noch eingeschränkt eingesetzt; stattdessen beherrschen heute Quadrupolge-räte, Ionenfallen („ion traps“, „orbitraps“) und Flugzeitgeräte sowie Kombinationen verschiedener Analysatoren den Markt.

Diese Neuauflage soll nach Absprache mit dem Verlag den ursprünglichen Zweck der Reihe „Studienbücher der Instrumentellen Analytik“ fortführen, dem Chemiestudenten den Einstieg in die Massenspektrometrie zu erleichtern (vergl. unten „Aus dem Vorwort zur 1. Auflage“). So ist auch die 6. Auflage keine vollständige Neubearbeitung, sie möchte aber den Entwicklungen der letzten Jahre Rechnung tragen.

Breiten Raum nimmt nach wie vor die Diskussion des Zerfalls einfacher organischer Moleküle bei der Elektronenionisation-Massenspektrometrie ein. Hier ist die

Korrelation zwischen Struktur und Massenspektrum am besten dokumentiert und experimentell und theoretisch abgesichert. Auf diese Weise kann man sich mit den Gedankengängen, die der Interpretation von Massenspektren zugrunde liegen, und der Problematik der Methode am leichtesten vertraut machen und das so erworbene Wissen auf andere Techniken und Verfahren übertragen. Zwar kann man (abgesehen von kleinen Molekülen) die Struktur einer Verbindung, über die nichts weiter bekannt ist, nur in seltenen Fällen allein aus dem Fragmentierungsmuster ableiten, aber man kann mit guter Aussicht auf Erfolg Strukturvorschläge bestätigen oder ablehnen sowie in Kombination mit anderen Methoden und Informationen Strukturaufklärung betreiben.

Massenspektrometer sind heute ausnahmslos mit Computern zur Steuerung und Auswertung der Messdaten ausgestattet und werden damit zunehmend zur „black box“, d. h., Akquisition und Verarbeitung der Messdaten ist weitgehend der Kontrolle des Analytikers entzogen. Umso wichtiger ist es, dass er in der Lage ist zu beurteilen, ob ein Ergebnis auch vernünftig ist, und zu wissen, wo Fehler liegen können. Auf diese Problematik wird an mehreren Stellen des Buches hingewiesen. Insbesondere muss mit aller Deutlichkeit vor einem blinden Vertrauen in Strukturvorschläge gewarnt werden, die ein Computer durch Vergleich der erhaltenen Daten mit einer kommerziellen Spektrensammlung macht. Gerade hier wird das Beherrschen von Fragmentierungsregeln gute Dienste bei der Überprüfung leisten.

Ein Problem ist nach wie vor der Fachjargon und die Unsitte, Abkürzungen bzw. Akronyme ohne nähere Erläuterung zu verwenden<sup>1)</sup>. (siehe Kapitel 12). 1974 und in überarbeiteter Form 1978 und 1991 sind die *Recommendations for Symbolism and Nomenclature for Mass Spectroscopy* und 2006 ein Entwurf für *Standard*

*Definitions of Terms Relating to Mass Spectrometry* erschienen [1]. Da sich Nomenklaturempfehlungen erfahrungsgemäß nur langsam (oder in der fachfernen Literatur auch gar nicht) durchsetzen, werden in der vorliegenden Einführung neben den in den *Recommendations* empfohlenen Ausdrücken auch solche erwähnt (zumindest in Kapitel 12), die häufiger in der Literatur anzutreffen sind.

Danken möchten wir Herrn P. Christiansen (Bremen, [Abb. 6.1](#)), Prof. Dr. J. Grotemeyer (Kiel, [Abb. 10.5](#)), Prof. Dr. Th. Kruck† und Dr. J. P. Loux (Köln, [Abb. 2.20](#), [2.21](#)), Prof. Dr. W. Schänzer (Köln, [Abb. 10.12-10.16](#)) für Abbildungs- und Spektrenmaterial sowie Prof. Dr. G. Spiteller (Bayreuth) für [Abb. 8.3](#) sowie die Erlaubnis, die [Abb. 2.1](#), [2.17](#), [3.7](#) und [8.2](#) aus seinem Buch *Massenspektroskopische Strukturanalyse organischer Verbindungen* zu übernehmen. Die Spektren in Kapitel 9 und Abschnitt 10.1 stammen aus der Bibliothek des *National Institute of Standards* (NIST).

Herrn M. Neihls (Köln) danken wir für technische Unterstützung.

Köln, im Januar 2012

H. Budzikiewicz, M. Schäfer

## **Aus dem Vorwort zur 1. Auflage**

Dieser Band ist - der Zielsetzung der Reihe „Studienbücher der Instrumentellen Analytik“ entsprechend - für den Chemiestudenten bestimmt, der am Anfang seiner Ausbildung steht und mit der Massenspektrometrie zum ersten Mal in Berührung kommt. Voraussetzungen für das Verständnis des Gebotenen sollen daher nur Grundkenntnisse der Chemie-Diplom-ausbildung sein. Darauf basierend wird versucht, die Grundlagen der Massenspektrometrie logisch aufzubauen. Für ein Verständnis späterer Kapitel ist es daher notwendig, daß das Buch systematisch durchgearbeitet wird. Auf diese Weise

soll eine Grundlage für das Verständnis weiterführender Werke auf dem Gebiet der Massenspektrometrie geschaffen werden.

1) Zwei Beispiele aus Ankündigungen auf einer Fachtagung: „CZE-MS and LC-MS interfaces for APCI“ und „Sequencing peptides with CID/PDS MALDI-TOF“. Wem nach Durcharbeiten dieses Buches noch nicht klar ist, worum es dabei geht, dem sei ein Blick in Kapitel 12 (am Ende von Abschnitt 12.6) empfohlen.

# Einleitung

Massenspektrometrie ist ein wichtiger Bestandteil der instrumentellen Analytik. Es waren insbesondere ihre Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Chemie, deren systematische Erforschung die Massenspektrometrie seit etwa 1960 zu einem bedeutenden Hilfsmittel bei der Strukturermittlung selbst komplizierter Naturstoffe werden ließen. Insbesondere durch die Spray- und Laserdesorptionstechniken ist sie aus der Protein- und Nukleinsäureanalytik nicht mehr wegzudenken.

Obwohl die „organische“ Massenspektrometrie zum Unterrichtsprogramm der Master-Studiengänge gehört, besteht häufig Unklarheit darüber, was sie eigentlich zu leisten vermag: Der Fähigkeit, Strukturen von komplizierten Alkaloiden oder Peptidsequenzen nur mithilfe eines Massenspektrums zu ermitteln – bei einem Substanzverbrauch von weit weniger als einem Milligramm –, steht z. B. das Unvermögen gegenüber, aus dem Massenspektrum die Struktur von trivial erscheinenden Kohlenwasserstoffen abzuleiten. Der Grund hierfür ist, dass der Zweig der Massenspektrometrie, der sich mit „Fragmentierungsmustern“ – der Grundlage für Strukturermittlungen – befasst, sich grundsätzlich von anderen spektroskopischen Methoden unterscheidet: Es werden nicht die für Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus eines Moleküls notwendigen Energien gemessen, sondern es wird eine partielle Produktanalyse eines Reaktionsprozesses durchgeführt, der dadurch eingeleitet wird, dass man Ionen in der Gasphase zum Zerfall bringt. Die dabei ablaufenden Reaktionen hängen nicht nur von den vorhandenen funktionellen Gruppen, sondern weitgehend auch von der Gesamtstruktur des Moleküls ab.

Diese einleitenden Worte sollen verdeutlichen, warum Aufbau und Stoffauswahl dieses Buches in vielen Punkten von Einführungen in die UV-, IR- und NMR-Spektroskopie abweichen. So ist der Abschnitt über apparative und sonstige Grundlagen verhältnismäßig umfangreich, da deren Kenntnis für eine sinnvolle Interpretation massenspektrometrischer Daten unumgänglich ist, weil das Aussehen eines Massenspektrums von dem verwendeten Ionisationsverfahren und den Aufnahmebedingungen abhängt.

Ein wichtiger Abschnitt behandelt weiterhin die Erzeugung positiver Ionen durch Elektronenionisation (EI), für die bezüglich der Interpretation der Messergebnisse die meisten Erfahrungen vorliegen. Andere Verfahren, die heute routinemäßig angewendet werden, wie die Spray- und Laserdesorptionsmethoden, bei denen aber Theorie und Praxis noch Fragen offen lassen, werden so behandelt, dass ihre Prinzipien, ihre Möglichkeiten und Grenzen verständlich werden. Verfahren, die nur an wenigen Stellen praktische Anwendung finden, inzwischen an Bedeutung verloren haben oder einen besonderen messtechnischen Aufwand erfordern, werden nur kurz beschrieben. Spezialgebiete der Massenspektrometrie, deren Behandlung den Rahmen einer Einführung übersteigen würde, wie z. B. die Untersuchung molekularer Stoßprozesse, kurzlebiger Radikale oder die Kinetik von Zerfallsreaktionen werden nicht behandelt. Hier muss auf die Spezialliteratur zurück gegriffen werden, von der in Kapitel 12.1 eine Auswahl aufgeführt wird.

Die verschiedenen Anwendungsbereiche, die in diesem Buch behandelt werden, sind so eingehend beschrieben, dass einfache Probleme mithilfe der vermittelten Informationen bearbeitet werden können und eine Grundlage geschaffen ist, die das Studium der weiterführenden Literatur ermöglicht. Den einzelnen Abschnitten sind Aufgaben zur Seite gestellt, deren Lösung

im Anhang ausführlich erläutert wird. Der Schwierigkeitsgrad der Aufgaben ist unterschiedlich: Es wurden mit Absicht einige komplexere Probleme eingestreut, die vielleicht nicht auf Anhieb zu bewältigen sind. In solchen Fällen sollte wenigstens der Gedankengang der im Anhang diskutierten Lösung nachvollzogen werden.

Bei der Besprechung organischer Verbindungsklassen werden überwiegend monofunktionelle Verbindungen behandelt. Die ausgewählten Beispiele sollen zeigen, wie funktionelle Gruppen in unterschiedlichen Umgebungen im Molekül das Fragmentierungsverhalten beeinflussen, und so ein Gefühl dafür vermitteln, welche Überlegungen bei der Interpretation eines Massenspektrums (zum Unterschied z. B. zu einem NMR-Spektrum) angestellt werden müssen. Aus der Fülle der Anwendungsmöglichkeiten der Massenspektrometrie in der Naturstoffchemie werden drei Beispiele herausgegriffen, für deren Verständnis die im vorangehenden Abschnitt vermittelten Kenntnisse ausreichen. Bei den Aminosäuren klingt das Problem polyfunktioneller Verbindungen an, bei den Zuckern wird auf die Methode der Isotopenmarkierung hingewiesen, bei einem Steroid ein komplizierteres Strukturproblem angeschnitten. In einem separaten Abschnitt über Doping wird das Problem der Spurenanalytik in organischen Proben angesprochen.

Wo immer möglich wird im Text auf einschlägige Übersichtsarbeiten hingewiesen, die zum vertiefenden Studium herangezogen werden können. Zusätzlich findet sich in Kapitel 12 eine Auswahl weiterführender Literatur, eine Glossar von Fachausdrücken (da die massenspektrometrische Literatur überwiegend auf Englisch vorliegt, auch der englischen *termini technici*) und Abkürzungen, eine Tabelle der Isotopenmassen und -häufigkeiten der wichtigsten Elemente, sowie Umrechnungsfaktoren für Druck- und Energiegrößen.



**Teil I**

**Grundlagen**

# 1

## Terminologie

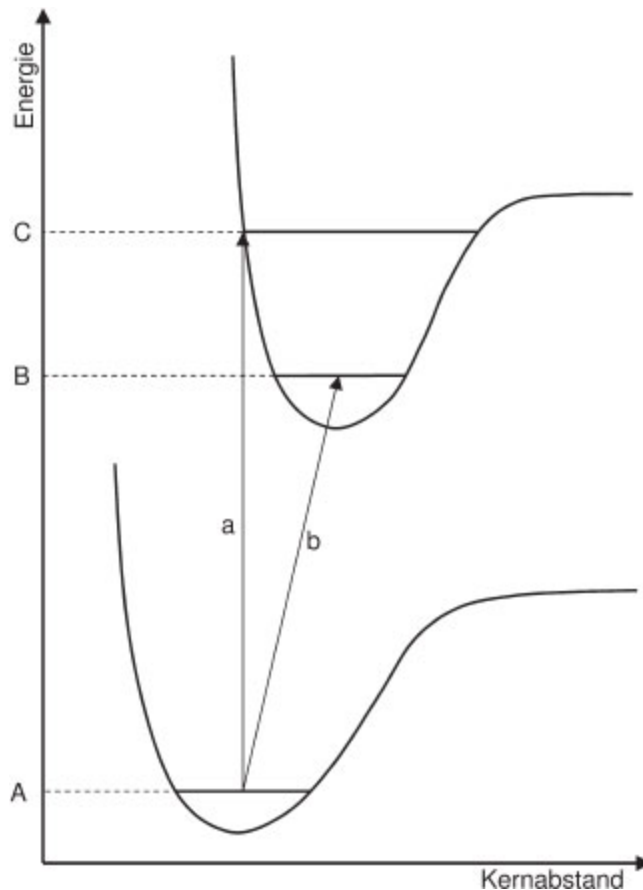
Ein *Massenspektrometer*<sup>1)</sup> ist ein Instrument, das aus einer Substanzprobe einen Strahl gasförmiger Ionen erzeugt, diese nach Masse und Ladung trennt, und schließlich ein *Massenspektrum* (MS) liefert, aus dem abgelesen werden kann, in welchen relativen Mengen Ionen bestimmter Massen gebildet worden sind. Massenspektren erlauben bei Einzelsubstanzen Rückschlüsse auf ihre Struktur und bei Gemischen überdies die Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung. Die pro Zeiteinheit gebildeten Mengen an verschiedenen Ionen werden als *Ionenströme*, die Summe aller Ionenströme als *Total- oder Gesamtionenstrom* (TI, englisch *total ion current*, TIC) bezeichnet (Abschnitt 2.4.2.1).

*Ionen* sind positiv oder negativ geladene Atome, Atomgruppen oder Moleküle. Der Vorgang der Ionenbildung ( $A - e^- \rightarrow A^+$  oder  $A + e^- \rightarrow A^-$ ) wird als *Ionisierung* bezeichnet. Mit einem Massenspektrometer können sowohl positive (Kationen) als auch negative (Anionen) Ionen untersucht werden. Negative Ionen haben bei der Elektronenionisation (Abschnitt - 2.2.1.1) praktisch keine Bedeutung, bei der chemischen Ionisation (Abschnitt 2.2.2) werden sie z. B. zum Nachweis halogenierter Verbindungen herangezogen, wichtig sind sie bei Oberflächen- (Abschnitt 2.2.3), Spray- (Abschnitt 2.2.4) und Laserdesorptionsverfahren (Abschnitt 2.2.1.2).

Um durch Abspaltung eines Elektrons positive Ionen zu bilden, wird eine Energie benötigt, deren Betrag man als

Ionisierungsenergie (IE, früher auch als Ionisierungspotenzial, IP) bezeichnet. Die für die Entfernung eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Orbital im elektronischen Grundzustand eines neutralen Teilchens (eines Atoms, Radikals oder Moleküls) notwendige Mindestenergie ist die *erste Ionisierungsenergie*. Für die Bildung angeregter Ionen oder die Entfernung von weiteren Elektronen gibt es eine Reihe höherer Ionisierungsenergien. Handelt es sich um einen 0,0-Übergang (d.h. wenn sich sowohl das Neutralteilchen als auch das Ion im Schwingungsgrundzustand befinden), so spricht man von einer *adiabatischen Ionisierungsenergie*; handelt es sich um einen *Franck-Condon-Übergang* (d.h. wenn sich der Abstand zwischen den schwingenden Massen während des Übergangs nicht ändert, weil die Ionisierungszeit von  $\approx 10^{-15}$  s sehr viel kleiner ist als die Schwingungsperiode von  $\approx 10^{-12}$  s), so spricht man von einer *vertikalen Ionisierungsenergie* (siehe [Abb. 1.1](#)). Bei organischen Verbindungen entstehen meist Ionen in angeregten Schwingungszuständen.

**[Abb. 1.1](#)** Elektronenübergänge bei der Ionisierung: (a) vertikal (AC,  $IE_{\text{vert}}$ ), (b) adiabatisch (AB,  $IE_{\text{ad}}$ ).

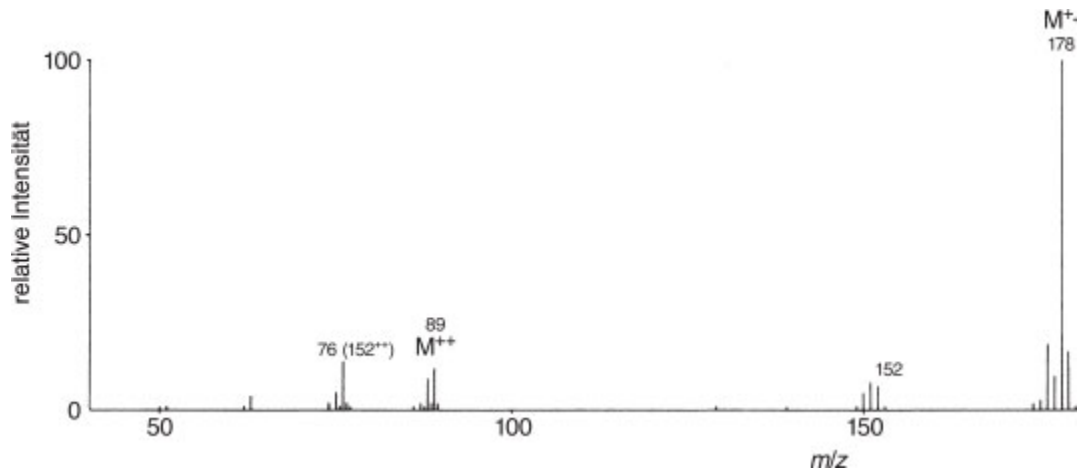


Die für die Ionisierung notwendige Energie (IE) wird meist in Elektronenvolt (eV) angegeben. 1 eV ist die Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz von 1 V aufnimmt ( $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ). Oft gibt man auch auf 1 mol bezogene Werte in „eV“ an, d. h. man multipliziert mit der Avogadrokonstante ( $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) und erhält so das Äquivalent  $96.14 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die IE der meisten Elemente liegen zwischen 5 und 20 eV, die der meisten organischen Verbindungen zwischen 8 und 13 eV.

Wenn aus einem Molekül ein Elektron entfernt wird, erhält man ein *Molekülion*  $M^+$  (auch als  $M^+\bullet$  bezeichnet, vgl. Abschnitt 3.1). Wenn dem Molekül mehr Energie zugeführt wird als zur Ionisierung notwendig ist, kann ein Zerfall eintreten ( $AB^+ \rightarrow A^+ + B$ ) und es entstehen *Bruchstück-* oder *Fragmentationen* (siehe Abschnitt 3.2). Die

Mindestenergie, die zur Bildung eines bestimmten Ions aus einem Molekül notwendig ist, bezeichnet man als seine *Auftrittsenergie* (AE), früher auch als *Auftrittspotential* (AP).

**Abb. 1.2** Elektronenionisations-Massenspektrum von Anthracen.



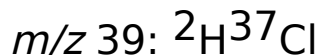
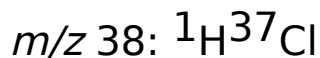
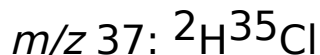
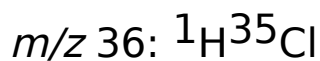
Wie in Abschnitt 2.3 erläutert wird, kann in einem Massenspektrometer für ein gegebenes Ion nur das Verhältnis seiner Masse zu seiner Ladung ( $m/e$ ) bestimmt werden. In der Praxis wird dabei  $m$  in atomaren Masseneinheiten<sup>2)</sup> und  $z$  als Vielfaches der Elementarladung  $e$  angegeben. Bei Verwendung dieser Einheiten soll der IUPAC-Empfehlung [1] folgend das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis durch das Symbol  $m/z$  ausgedrückt werden (z. B.  $I^+$ :  $m = 126.9045$  u,  $z = 1e$ , also  $m/z$  126.9045), wobei zwischen  $m/z$  und dem Zahlenwert *kein* Gleichheitszeichen gesetzt wird; in der älteren Literatur findet man auch die Bezeichnung  *$m/e$  anstelle von  $m/z$* . Durch Runden auf ganze Zahlen erhält man die sog. *nominelle Masse* eines Ions (z. B.  $I^+$ :  $m/z$  127)<sup>3)</sup>.

In der überwiegenden Zahl der Fälle (die Ausnahme sind Sprayverfahren, siehe Abschnitt 2.2.4) werden einfach geladene Ionen beobachtet, bei denen  $m/z$  und die Summe der Massenzahlen numerisch gleich sind. Dies stimmt nicht für mehrfach geladene Teilchen: Doppelt geladene Ionen

treten bei der halben Masse auf usw. (z. B.  $^{12}\text{C}_{14}^{1}\text{H}_{10}^{2+}$ :  $m/z\ 178/2 = 89$ , vgl. [Abb. 1.2](#)).

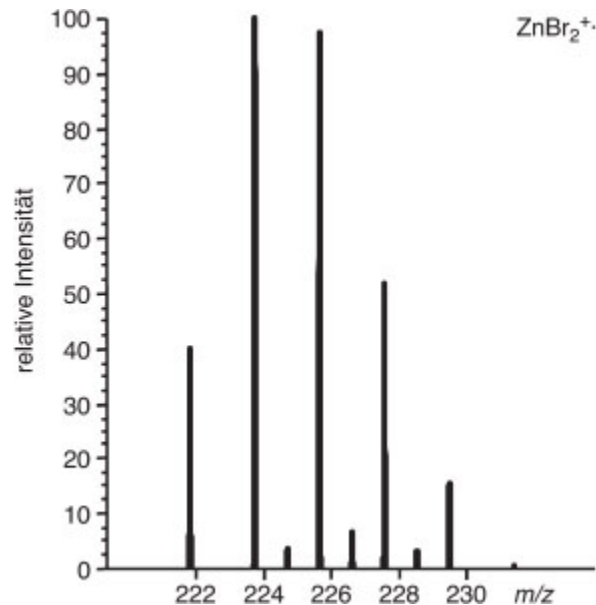
Die natürlich vorkommenden Elemente sind in der Mehrzahl Gemische von *Isotopen* [2] (siehe die Tabelle in Abschnitt 12.4), die - da sie unterschiedliche Massen besitzen - bei der massenspektrometrischen Analyse getrennt werden. So zeigt z.B. Chlor, das zu 75.8% aus dem Isotop  $^{35}\text{Cl}$  und zu 24.2% aus dem Isotop  $^{37}\text{Cl}$  besteht, in seinem Massenspektrum zwei Signale ( $m/z\ 35$  und  $m/z\ 37$ ), deren relative Intensitäten den natürlichen Mengenverhältnissen der beiden Isotope (75.8 : 24.2) entsprechen. Daraus folgt, dass für Massenberechnungen nie die *Atommassen (Atomgewichte)*, die den *mittleren* Massenwert des natürlichen Isotopengemisches angeben (für Cl z. B. 35.45), sondern nur die *Isotopenmassen* verwendet werden dürfen (siehe aber Abschnitt 5.2). Ein besonders krasser Fall ist Br, dessen Atommasse 79.91 ist und das zu 50.7% aus  $^{79}\text{Br}$  und zu 49.3% aus  $^{81}\text{Br}$  besteht, was als Mittelwert etwa 80 ergibt.

Weil die Mehrzahl der Elemente als natürliche Isotopengemische vorkommen, liefern praktisch alle Moleküle mehrere Molekülionen. So ergibt HCl das folgende Bild:



Wie komplex das Muster der Molekülionen werden kann, zeigt das Beispiel von  $\text{ZnBr}_2$  ([Abb. 1.3](#)). Entsprechendes gilt natürlich auch für alle Fragmentationen. Die Berechnung von Isotopenmustern wird in Abschnitt 5.1 näher erläutert.

**Abb. 1.3** Molekülionenbereich im Elektronenionisations-Massenspektrum von  $\text{ZnBr}_2$ .



Im praktischen Sprachgebrauch bezeichnet man bei Verbindungen, die neben den monoisotopischen Elementen wie F, I oder P nur C, H, O, N und S enthalten, als Molekülion ( $M^+$ ) die Kombination der häufigsten Isotope ( $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ), also z.B. für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   $m/z$  46. Die sich aus Kombinationen von  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$  usw. ergebenden Molekülionen werden als *Satelliten-* oder *Isotopensignale* oder *-peaks* bezeichnet (z. B. ist  $m/z$  17 der  $^{13}\text{C}$ -Satellit von  $^{12}\text{C}^1\text{H}_4$ ). Analoges gilt auch für Fragmentionen. Wenn zusätzlich andere Elemente vorhanden sind, kann man sich bei diesen entweder auf das leichteste (z. B.  $^{35}\text{Cl}$ ) oder auf das häufigste Isotop beziehen, man sollte jedoch in solchen Fällen angeben, welches Isotop man der Berechnung zugrunde gelegt hat [z. B. in der Form  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ :  $M^+$  322 für  $^{206}\text{Pb}$ ]. Bezüglich der Probleme, die sich bei hohen Massen ergeben, siehe Abschnitt 5.2.

Als *isobar* bezeichnet man Teilchen mit gleicher nomineller Masse (gleicher Summe von Massenzahlen), z. B.  $^{40}\text{Ar}$  39.9624/ $^{40}\text{Ca}$  39.9626 oder  $\text{C}_2\text{H}_4$  28.0313/ $\text{CO}$  27.9949.

1) Die Bezeichnung „Massenspektroskop“ wird praktisch nicht mehr verwendet; für „Massenspektrograph“ siehe Abschnitt 2.4.1.

2) In den *IUPAC Recommendations* wird „u“ für die atomare Masseneinheit („unified atomic mass unit“) basierend auf der  $^{12}\text{C}$ -Skala verwendet (1/12 der Masse von  $^{12}\text{C} = 1.660\,540 \cdot 10^{-27}$  kg); dies entspricht dem insbesondere in der biochemischen Literatur verwendeten Dalton (Da). Das ältere „amu“ beruhte auf der  $^{16}\text{O}$ -Skala und sollte nicht mehr verwendet werden.

3) Gelegentlich findet man die Einheit „Thomson“ (Th) für  $m/z$ -Werte ( $\text{H}^+$ :  $m/z = 1$  entspr. 1 Th;  $\text{H}^-$ :  $-1$  Th); der Ausdruck wird in den *IUPAC Recommendations 2006* abgelehnt.



# 2

## Apparative Grundlagen

Wie bereits erwähnt, wird in einem Massenspektrometer eine Substanzprobe in einen Strahl gasförmiger Ionen übergeführt. Diese werden entsprechend ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) aufgetrennt, sodass festgestellt werden kann, welche Ionen in welchen relativen Mengen entstanden sind. Dementsprechend besteht jedes Massenspektrometer im Wesentlichen aus vier Teilen,

- 1) einem „Einlasssystem“ zur Probeneinführung,
- 2) einer „Ionenquelle“, in der die Ionisierung erfolgt,
- 3) einem „Analysator“ zur Trennung der Ionen nach ihren  $m/z$ -Werten und
- 4) einer „Einheit zur Registrierung und zur Ausgabe der Messdaten“.

## 2.1 Das Einlasssystem

### 2.1.1 Möglichkeiten der Probeneinführung

Man unterscheidet heute im Wesentlichen drei Möglichkeiten, Substanzen in ein Massenspektrometer einzubringen:

- 1) Die Probe wird vor der Ionisierung verdampft (unpolare bis mäßig polare Substanzen mit Molmassen bis etwa 1000 g/mol);

2) Ionen werden aus einer kondensierten Phase in die Gasphase übergeführt (mäßig bis sehr polare Substanzen mit Molmassen bis etwa 2500 g/mol bei Felddesorption und *fast-atom bombardment*, bis über 1 000 000 bei *matrix-assisted laser desorption/ionisation*; siehe Abschnitt 2.2.3.4);

3) Eine Lösung der Probe wird zu einem feinen Nebel zerstäubt und aus den Nebeltröpfchen treten Ionen in die Gasphase über (so genannte Sprayverfahren; mäßig bis sehr polare Substanzen mit Molmassen bis etwa 100 000 g/mol; siehe Abschnitt 2.2.4).

Soll die Probe vor der Ionisierung verdampft werden (entsprechend Punkt 1), kommen in der Hauptsache drei Verfahren zur Anwendung.

### **2.1.1.1 Indirekte Probeneinführung**

Hierbei wird die Probe in einem heizbaren Vorratsgefäß verdampft, wobei der Dampfdruck auf etwa 0.1 Pa gehalten wird. Durch eine feine Öffnung - ein so genanntes Molekularleck - strömt die Substanz in die Ionenquelle, in der ein Druck von etwa  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  Pa herrscht.

- *Vorteile*: Gut reproduzierbare Spektren, keine Entmischung von Gemischen.
- *Nachteile*: Bei schwerer flüchtigen Substanzen besteht die Möglichkeit thermischer und katalytischer (Wandreaktionen) Zersetzung der Probe (siehe Abschnitt 2.1.4). Beim Aufheizen wird den Molekülen Schwingungsenergie zugeführt, wodurch das Fragmentierungsmuster beeinflusst werden kann (siehe Abschnitt 3.7).
- *Anwendung*: Heute nur noch bei der Analyse von Gasen und leicht flüchtigen Substanzen. Für schwer flüchtige anorganische Substanzen werden hoch aufheizbare Knudsenzellen verwendet. Ein Sonderfall ist die

Verbindung eines Massenspektrometers mit einem Reaktionsgefäß, einer Abgasleitung o. ä. über eine Kapillare oder Membran zur kontinuierlichen Überwachung der Konzentration bestimmter Produkte in der Technik.

- *Achtung:* Spektren in älteren Arbeiten, die sich auch noch in Spektrensammlungen finden, wurden häufig mithilfe von indirekten Einlasssystemen erhalten. Bei Vergleich mit neueren Daten muss auf das unter *Nachteile* Gesagte geachtet werden.

### **2.1.1.2 Direkte Probeneinführung**

Hierbei wird die Probe durch eine Vakuumschleuse direkt in die Ionenquelle gebracht und dort solange aufgeheizt, bis ihr Dampfdruck etwa  $10^{-4}$  Pa erreicht. Wegen der niedrigeren Verdampfungstemperaturen und der kürzeren Wege im Vergleich zur indirekten Einführung kommt es zu bedeutend geringeren Zersetzungerscheinungen.

- *Vorteile:* Geringere thermische Belastung der Probe bzw. geringere Gefahr der katalytischen Zersetzung.
- *Nachteile:* Ungleichmäßige Verdampfung möglich, daher weniger gut reproduzierbare Spektren. Bei Gemischen dampfen leicht flüchtige Komponenten eher ab als schwer flüchtige (vgl. Abschnitt 2.1.3). Bei Verdampfung zu großer Probenmengen ist mit einer Verschmutzung der Quelle zu rechnen, was zu einem Untergrundspektrum führt, das den bei weiteren Messungen erhaltenen Spektren überlagert wird und sehr stören kann.
- *Anwendung:* Schwerer flüchtige und thermolabile Verbindungen.

### **2.1.1.3 Die Kopplung mit einem Gaschromatographen**

Die Kapillarsäule eines Gaschromatographen kann direkt in die Ionenquelle eingeführt werden [3]. Bei Verwendung schneller Analytoren (z. B. von Quadrupolgeräten, Abschnitt 2.3.2.4) können von jeder gaschromatographischen Fraktion mehrere Spektren (zur Kontrolle der Einheitlichkeit der Fraktion) aufgenommen werden (GC/MS).

- *Vorteile:* Sehr geringer Substanzverbrauch, da die einzelnen Fraktionen nicht isoliert werden müssen; hierdurch sind analytische Gaschromatographen verwendbar. Schnelle Analyse auch komplexer Gemische.
- *Nachteile:* Nur für entsprechend flüchtige Verbindungen anwendbar (ggf. muss man besser flüchtige Derivate herstellen, wie z. B. N-trifluoracetylierte Aminosäureisopropylester,  $\text{CF}_3\text{CONHCHRCOO-}i\text{-C}_3\text{H}_7$ , so genannte TAP-Derivate [4]). Wenn die einzelnen Fraktionen nur massenspektrometrisch charakterisiert werden, ist besonders auf das in Abschnitt 2.1.4 Gesagte zu achten (keine Kontrolle bezüglich thermischer Zersetzung!).
- *Anwendung:* Analyse von entsprechend flüchtigen Gemischen (siehe auch Abschnitt 6.2.1.1).
- *Hinweis:* Eine entsprechende Kopplung mit einem Flüssigchromatographen wird in Abschnitt 6.2.1.2 besprochen.
- *Achtung:* Das Aussehen eines Massenspektrums kann von der Art des verwendeten Einlasssystems abhängen (siehe Abschnitt 3.7 sowie [Abb. 3.7](#)). Vorsicht also bei Spektrenvergleichen!

## 2.1.2 Die Probenmenge im Routinebetrieb

- Für indirekte Probeneinführung  $\approx 0.1$  mg, für langwierige Messungen evtl. auch mehr
- für direkte Probeneinführung  $\approx 1-100$   $\mu\text{g}$ , für länger dauernde Untersuchungen ist u. U. mehrmalige Probeneinführung notwendig
- für GC/MS-Kopplung  $\approx 0.01-10$   $\mu\text{g}$ .

Eine Spurenanalyse ist bis hinunter in den pg- und fg-Bereich möglich, bedarf aber spezieller Techniken und besonderer Erfahrung. Bei der Untersuchung kleinster Mengen ist besonders darauf zu achten, dass Verunreinigungen in gleicher Größenordnung aus Lösungsmitteln, Filterpapier und sogar durch Berührung der Laborgeräte mit den Händen eingeschleppt werden können.

## 2.1.3 Verunreinigungen

Eine wichtige Voraussetzung für die massenspektrometrische Strukturermittlung ist das Arbeiten mit sauberen Präparaten [5]. Wenn eine Probe mehrere Verbindungen enthält, werden diese nebeneinander ionisiert, was zur Überlagerung der einzelnen Massenspektren führt und die Interpretation erschwert bzw. unmöglich macht. Leichter flüchtige Verunreinigungen können, wenn sie bevorzugt verdampfen, das Spektrum der gesuchten Substanz überdecken, oder es kann – besonders bei direkter Einführung – zu einer fraktionierten Verdampfung<sup>1)</sup> kommen, sodass man nur das Spektrum der Verunreinigung erhält. Folglich ist sauberes Arbeiten bei Gemischanalysen in noch stärkerem Maße notwendig, um die an sich komplizierten Spektren nicht noch komplexer zu machen.

Typische Verunreinigungen sind:

- 1) Lösungsmittelreste. Die Spektren der wichtigsten Lösungsmittel sind in [Abb. 12.1](#) zusammengestellt. Petrolether enthält immer höhere Kohlenwasserstoffe,

die oft nur sehr schwer zu entfernen sind (kenntlich an Ionen im Abstand von 14 u), daher ist als Lösungsmittel z. B. Cyclohexan vorzuziehen.

2) Hahnfett, s. [Abb. 12.2a](#) (Kohlenwasserstoff) und [12.2b](#) (Silikon).

3) Weichmacher, besonders höhere Phthalsäureester, die aus Plastikflaschen, -schläuchen usw. über Lösungsmittel eingeschleppt werden. Ein intensives Ion bei  $m/z$  149 (siehe Abschnitt 9.9.2) stammt fast immer von höheren Phthalsäureestern.

4) Substanzen, die aus den bei Papier-, Dünnschicht- (z. B. Fluoreszenzindikatoren) und Säulenchromatographie verwendeten Materialien eluiert werden. Gegebenenfalls muss man eine Probeelution mit den bei der Substanztrennung verwendeten Lösungsmitteln vornehmen und den Eindampfrückstand untersuchen.

5) Reste von Reagenzien und Ausgangsmaterial.

Verunreinigungen können auch aus dem Massenspektrometer selbst bzw. von der GC-Kopplung stammen. Dafür kommen insbesondere infrage:

1) im Einlasssystem und der Ionenquelle adsorbierte Substanzen von vorausgehenden Messungen,

2) Hg oder Pumpenöl bei Verwendung von Diffusionspumpen und

3) GC-Säulenbluten (durch Leermessung ermitteln).

Verunreinigungen (und Gemische ganz allgemein) lassen sich häufig anhand der folgenden Kriterien erkennen:

1) Das Massenspektrum verändert sich (besonders bei direkter Einführung), wenn von einer Probe mehrere Aufnahmen hintereinander gemacht werden (siehe [Abb. 2.1](#)), da leichter flüchtige Substanzen anfangs bevorzugt verdampfen und später langsam abnehmen oder (besonders bei Lösungsmitteln) ganz verschwinden. Demgegenüber ändern sich die Intensitäten eines