

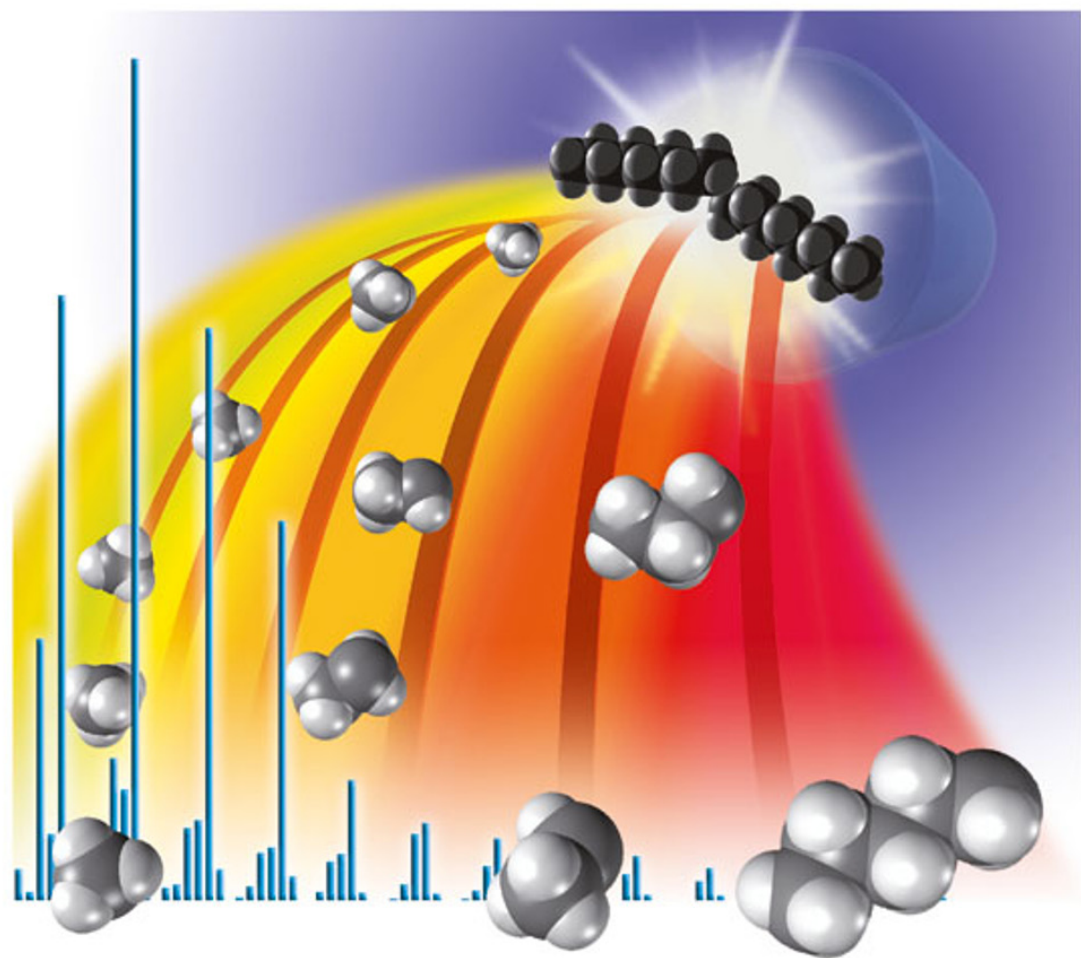
Herbert Budzikiewicz, Mathias Schäfer

 WILEY-VCH

Massenspektrometrie

Eine Einführung

Sechste, vollständig überarbeitete
und aktualisierte Auflage



*Herbert Budzikiewicz
und Mathias Schäfer*

Massenspektrometrie

***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 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
Druck und Bindung Strauss GmbH, Mörlenbach
Umschlaggestaltung Grafik-Design Schulz, Fußgönheim

Printed in the Federal Republic of Germany
Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort zur 6. Auflage	XI
Aus dem Vorwort zur 1. Auflage	<i>XIII</i>

Einleitung	XV
-------------------	-----------

Teil I	Grundlagen	1
---------------	-------------------	----------

1	Terminologie	3
----------	---------------------	----------

2	Apparative Grundlagen	9
2.1	Das Einlasssystem	9
2.1.1	Möglichkeiten der Probeneinführung	9
2.1.1.1	Indirekte Probeneinführung	10
2.1.1.2	Direkte Probeneinführung	10
2.1.1.3	Die Kopplung mit einem Gaschromatographen	11
2.1.2	Die Probenmenge im Routinebetrieb	11
2.1.3	Verunreinigungen	11
2.1.4	Die Veränderung von Proben vor der Ionisierung	14
2.1.5	Herstellung flüchtigerer Derivate	15
2.2	Ionenquellen	16
2.2.1	Ionisierungsverfahren, die zu M^+ führen	16
2.2.1.1	Elektronenionisation	16
2.2.1.2	Photo- und Laserionisation	17
2.2.1.3	Feldionisation	17
2.2.2	Chemische Ionisation	18
2.2.3	Oberflächenionisation (Desorptionsverfahren)	21
2.2.3.1	Felddesorption	21
2.2.3.2	Fast-Atom Bombardment	23
2.2.3.3	Cf-Plasmadesorption	24
2.2.3.4	Matrixunterstützte Laserdesorption/-ionisation	24
2.2.3.5	Desorption Electrospray Ionisation (DESI) und Direct Analysis in Real Time (DART)	24

2.2.4	Sprayverfahren	26
2.2.4.1	Elektrospray- und Ionensprayverfahren	27
2.2.5	Chemische Ionisation und Photoionisation bei Atmosphärendruck	30
2.2.6	Massenspektrometrie mit einem induktiv gekoppelten Plasma	30
2.2.7	Spezielle Ionisierungsverfahren für Metalle und anorganische Verbindungen	30
2.2.7.1	Sekundärionen-Massenspektrometrie und verwandte Techniken	30
2.2.7.2	Thermoionisation	31
2.2.7.3	Vakuumentladungen (Funkenionenquellen)	31
2.3	Analysator	31
2.3.1	Beschleunigung	31
2.3.2	Trennung der Ionen	32
2.3.2.1	Magnetfeldgeräte	32
2.3.2.2	Flugzeit- (Time of Flight, TOF) -Massenspektrometer	32
2.3.2.3	Ionenbeweglichkeitsspektrometer	33
2.3.2.4	Quadrupol-Massenspektrometer (Massenfilter)	33
2.3.2.5	Quadrupol-Ionenfallen (Quistor, <i>q-Ion Trap</i>)	35
2.3.2.6	Ionenzyklotronresonanz-Spektrometer	35
2.3.2.7	Orbitraps	37
2.3.2.8	Beschleuniger-Massenspektrometer	37
2.3.2.9	Tandemgeräte	38
2.3.3	Auflösungsvermögen und Fokussierung	40
2.4	Registrierung	43
2.4.1	Technische Durchführung	43
2.4.2	Ausgabe der Messdaten	45
2.4.2.1	Gesamtionenstrom	45
2.4.2.2	Selected-Ion Monitoring	45
2.4.2.3	Vollständige Massenspektren	47
2.4.2.4	Die Bestimmung der nominellen Ionenmassen	49
2.4.2.5	Die Bestimmung der exakten Ionenmasse	49
2.5	Rechnersysteme	51
3	Ionenarten	53
3.1	Das Molekülion	53
3.2	Fragmentionen	54
3.3	Mehrfach geladene Ionen	55
3.4	Quasi-Molekülionen	56
3.5	Metastabile Ionen	56
3.6	Tandem-Massenspektrometrie	58
3.6.1	Grundlagen	58
3.6.2	Technische Durchführung	62
3.6.2.1	Sektorfeldgeräte	62

- 3.6.2.2 Triplequad-Geräte 63
- 3.6.2.3 Stoßaktivierung und Fragmentierung in der Elektrospray-Ionenquelle: *In-source* oder Skimmer-CID 65
- 3.7 Fragmentierungsmuster 65
- 3.7.1 Abhängigkeit des Fragmentierungsmusters von der Molekülstruktur 65
- 3.7.2 Abhängigkeit des Fragmentierungsmusters von Betriebsparametern 67

Teil II Die Auswertung von Massenspektren 73

4 Die Bestimmung von Molekülmasse und Elementarzusammensetzung 75

- 4.1 Molekülmasse 75
- 4.2 Die Elementarzusammensetzung einer Verbindung 76

5 Isotopenanalyse 79

- 5.1 Die Berechnung von Isotopenmustern 79
- 5.2 Hohe und extrem hohe Massen 81
- 5.3 Nachweis und quantitative Bestimmung schwerer Isotope 84

6 Qualitative und quantitative Analyse von Gemischen 87

- 6.1 Vorbemerkungen 87
- 6.2 Qualitative Analytik 87
 - 6.2.1 Mit chromatographischer Trennung 87
 - 6.2.1.1 GC-Kopplung 87
 - 6.2.1.2 LC- und CE-Kopplung 88
 - 6.2.2 Qualitative Analyse ohne vorhergehende chromatographische Trennung 89
- 6.3 Quantitative Analytik 91

7 Bindungsenergien und thermodynamische Daten aus IE- und AE-Messungen 95

8 Die Interpretation der Fragmentierungsmuster organischer Verbindungen 99

- 8.1 Symbolik 99
- 8.2 Allgemeine Vorbemerkungen 101
- 8.3 Das Konzept der „lokalisierten Ladung“ 105
- 8.4 Typische Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen 107
- 8.5 Hinweise zur Interpretation von Spektren 110

9 Besprechung einzelner organischer Verbindungsklassen 115

- 9.1 Kohlenwasserstoffe 115
 - 9.1.1 Alkane 115

9.1.2	Alkene	117
9.1.3	Alkine	118
9.1.4	Alicyclen	118
9.1.5	Aromatische Kohlenwasserstoffe	118
9.2	Hydroxyverbindungen	123
9.2.1	Aliphatische Alkohole	123
9.2.2	Cycloalkanole	125
9.2.3	Phenole und Benzylalkohole	126
9.3	Ether	130
9.3.1	Aliphatische Ether	130
9.3.2	Cyclische Ether	131
9.3.3	Aromatische Ether	132
9.4	Thiole und Thioether	134
9.5	Amine	136
9.5.1	Aliphatische Amine	136
9.5.2	Cycloalkylamine	138
9.5.3	Aromatische Amine	138
9.6	Halogenverbindungen	140
9.6.1	Aliphatische Halogenverbindungen	140
9.6.2	Aromatische Halogenverbindungen	142
9.7	Nitroverbindungen	143
9.8	Aldehyde und Ketone	144
9.8.1	Aldehyde	144
9.8.2	Aliphatische Ketone	145
9.8.3	Cycloalkanone	147
9.8.4	Aromatische Ketone	147
9.9	Carbonsäuren und Ester	150
9.9.1	Aliphatische Säuren und ihre Ester	150
9.9.2	Aromatische Säuren und ihre Ester und Amide	152
9.10	Koordinationsverbindungen	155
10	Beispiele aus dem Naturstoffbereich	157
10.1	Aminosäuren und Peptide	157
10.2	Zucker	165
10.3	Steroide	169
10.4	Dopinganalyse	171
11	Stereochemische Probleme	177
12	Anhang	181
12.1	Weiterführende Literatur	181
12.1.1	Allgemeine und apparative Grundlagen	181
12.1.2	Kopplungstechniken	181
12.1.3	Anorganische und Komplexchemie	182
12.1.4	Organische Chemie	182

12.1.5	Biochemie, Naturstoffe u.ä.	182
12.1.6	Enzyklopädie und periodisch erscheinende Literatur	183
12.1.7	Spektrensammlungen	183
12.2	Englische Fachausdrücke	184
12.3	Abkürzungen	188
12.4	Ausgewählte Isotopenmassen und -häufigkeiten	190
12.5	Umrechnungsfaktoren	195
12.6	Lösungen der Aufgaben	195
12.7	EI-Massenspektren wichtiger Lösungsmittel und von Hahn Fett	211
12.8	Literatur	213
12.9	Sachregister	219

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 Quadrupolgeräte, 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 Struktur-

vorschläge 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 verwenden¹⁾ (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. Grottemeyer (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. Neihs (Köln) danken wir für technische Unterstützung.

Köln, im Januar 2012

H. Budzikiewicz, M. Schäfer

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.

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-Diplomausbildung 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.

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*¹⁾ 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-Über-*

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

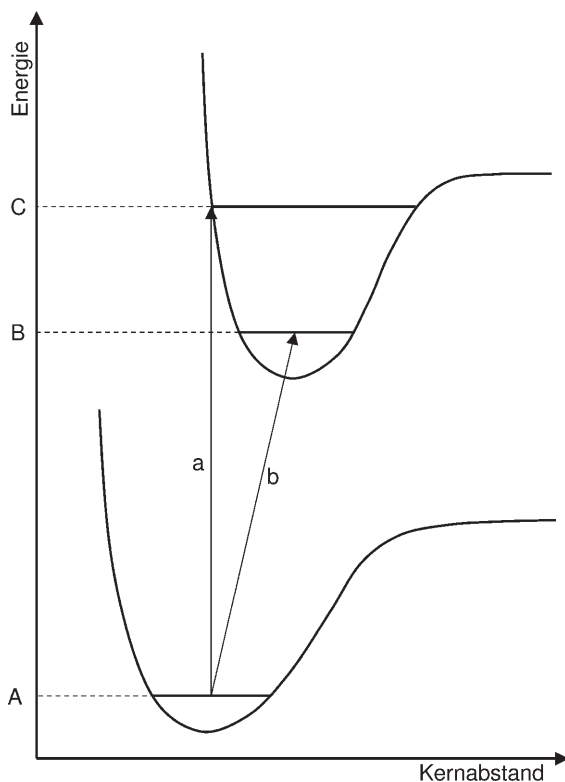


Abb. 1.1 Elektronenübergänge bei der Ionisierung: (a) vertikal (AC , IE_{vert}), (b) adiabatisch (AB , IE_{ad}).

gang (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.

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,

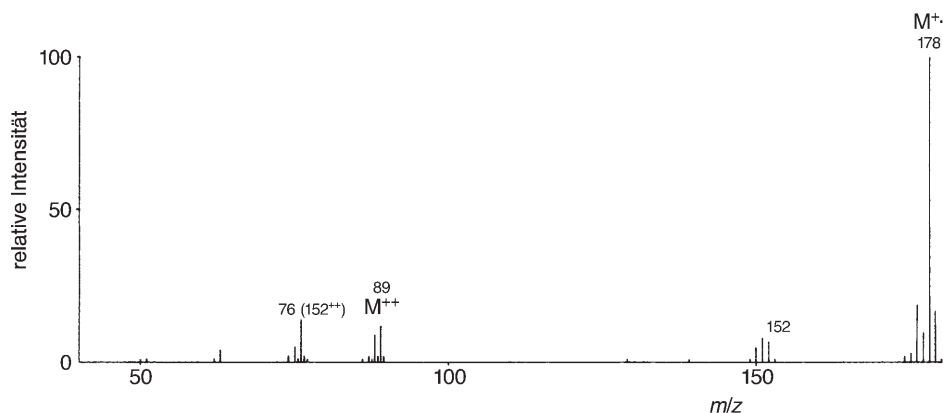


Abb. 1.2 Elektronenionisations-Massenspektrum von Anthracen.

kann ein Zerfall eintreten ($AB^+ \rightarrow A^+ + B$) und es entstehen *Bruchstück-* oder *Fragmentionen* (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).

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 Masseneinheiten²⁾ 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)³⁾.

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. $^{12}C_{14}^{1}H_{10}^{2+}$: m/z $178/2 = 89$, vgl. Abb. 1.2).

- 2) In den *IUPAC Recommendations* wird „u“ für die atomare Masseneinheit („unified atomic mass unit“) basierend auf der ^{12}C -Skala verwendet ($1/12$ der Masse von $^{12}C = 1.660\,540 \cdot 10^{-27}$ kg); dies entspricht dem insbesondere in der biochemischen Literatur verwendeten Dalton (Da). Das ältere „amu“ beruhte auf der ^{16}O -Skala und sollte nicht mehr verwendet werden.
- 3) Gelegentlich findet man die Einheit „Thomson“ (Th) für m/z -Werte (H^+ : $m/z = 1$ entspr. 1 Th; H^- : -1 Th); der Ausdruck wird in den *IUPAC Recommendations 2006* abgelehnt.

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}Cl und zu 24.2% aus dem Isotop ^{37}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}Br und zu 49.3% aus ^{81}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:

m/z 36: $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$
 m/z 37: $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$
 m/z 38: $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$
 m/z 39: $^2\text{H}^{37}\text{Cl}$

Wie komplex das Muster der Molekülionen werden kann, zeigt das Beispiel von ZnBr_2 (Abb. 1.3). Entsprechendes gilt natürlich auch für alle Fragment-

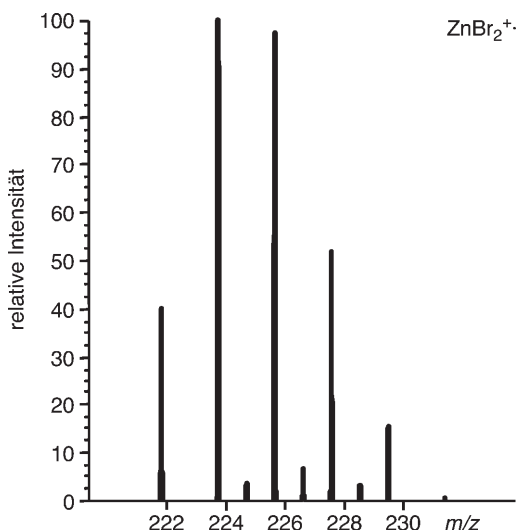


Abb. 1.3 Molekülionenbereich im Elektronenionisations-Massenspektrum von ZnBr_2 .