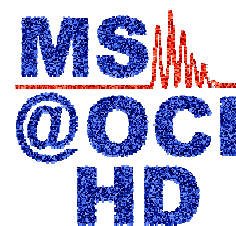


Massenspektrometrie

Skript zum Kurs "Spektroskopische Methoden in der Anorganischen und Organischen Chemie", 4. Aufl., MS-Abt. am OCI, INF 270, Heidelberg, Nov. 1999. Internet: <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~bl5/ms-ocihd.htm>



Methoden

Die Entwicklung der Massenspektrometrie geht auf Arbeiten von J. J. Thomson im Jahre 1910 zurück, in denen er zeigte, daß das Edelgas Neon aus einer Mischung von zwei Isotopen der Massen 20 und 22 besteht.

Grundprinzip der Massenspektrometrie

Grundprinzip der Massenspektrometrie (MS) ist es, aus anorganischen oder organischen Substanzen in geeigneter Weise Ionen zu erzeugen, diese Ionen nach ihrer Masse und Ladung zu trennen und sie mit einem Registriersystem nach Masse und Häufigkeit qualitativ und quantitativ zu erfassen. Die Ionisation der Substanzen kann thermisch, durch elektrische Felder oder durch Beschuß der Probe mit Elektronen, Ionen oder Photonen erfolgen. Die im allgemeinen positiven Ionen können einzelne ionisierte Atome oder Cluster, ionisierte Moleküle, deren Bruchstücke oder Assoziante sein. Die Ionentrennung erfolgt durch statische oder dynamische elektrische und magnetische Felder oder auch durch die Flugzeit.

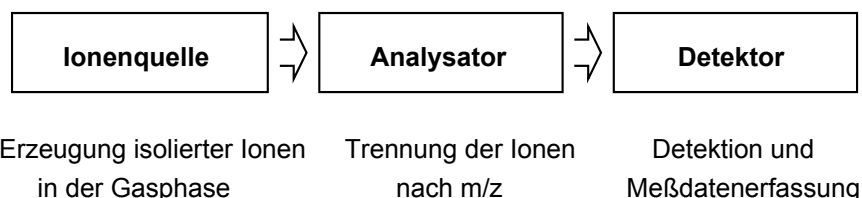


Abb. 1 Blockbild eines Massenspektrometers und Funktion der Baugruppen.

Die Massenspektrometrie ist keine zerstörungsfreie Methode wie IR-, UV/VIS- oder NMR-Spektroskopie. Stattdessen wird der Analyt bei der Messung verbraucht. Wegen ihrer enormen Empfindlichkeit kann der Substanzverbrauch allerdings meist vernachlässigt werden (ca. 1-50 µg für Routinespektren, bis pg-Bereich in der Spurenanalytik).

Terminologie

Als *Massenspektrum* (oft ebenfalls abgekürzt als MS), das eine zweidimensionale Information von Ionenhäufigkeit vs. Ionenmasse zu Ladungs-Verhältnis (m/z) darstellt, werden die bei der Ionisierung einer Substanz erzeugten Ionen entweder gleichzeitig oder zeitlich nacheinander registriert. Die Intensität wird aus der Fläche oder einfach der Höhe der Signale, der sogenannten *Peaks*, ermittelt und üblicherweise auf den intensivsten Peak im Spektrum, den sogenannten *Basispeak* (base peak) normiert (rel. Int. %). Massenspektren werden entweder als *Strichspektrum* dargestellt oder als *Profilspektren*, die die Peakform erkennen lassen. Die Alternative bzw. Ergänzung dazu ist ein *Peaklisting*, das die exakte Information zu Masse und Intensität enthalten kann.

Als *Totalionenstrom* (total ion current, TIC) bezeichnet man die Summe der Ströme, die von den Ionen aller m/z -Werte im Spektrum erzeugt wird. Außer auf den Basispeak, kann man Spektren auch auf % TIC oder auf % TIC₄₀, d. h. % TIC oberhalb m/z 40, normieren.

Normalerweise handelt es sich bei dem Ion höchster Masse im Massenspektrum um das *Molekülion*, das zugehörige Signal wird als *Molpeak* bezeichnet. Die übrigen Ionen sind daraus direkt oder mehrstufig gebildete Fragmentationen, sog. *Primär-* und *Sekundärfragmentationen*.

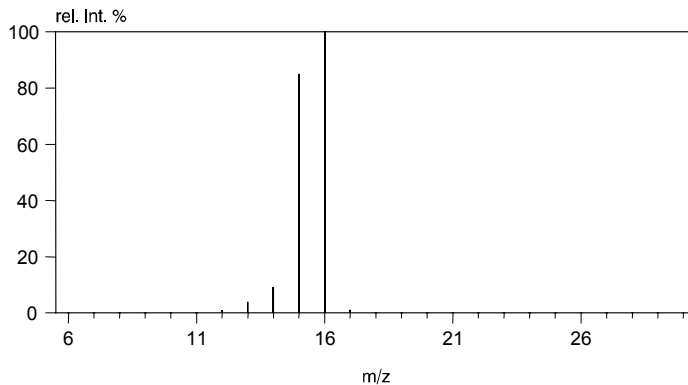
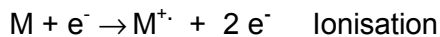


Abb. 2 Massenspektrum einer Verbindung. Um welche Verbindung handelt es sich?

Ionenchemie in der Gasphase

Elektronenstoßionisation

Die Elektronenstoßionisation (electron ionization oder electron impact, EI) ist die universellste Ionisationsmethode der organischen Massenspektrometrie. Unter EI-Bedingungen werden die zu untersuchenden Moleküle isoliert in der Gasphase bei 10^{-5} - 10^{-6} mbar mit Elektronen hoher kinetischer Energie (meist 70 eV) beschossen. Dabei werden aus dem Molekül ein oder seltener zwei Elektronen herausgeschlagen. Aus dem Molekül M wird so das Molekülion M^+ , ein *Radikalkation* (open-shell ion, odd-electron ion) oder ggf. ein doppelt geladenes Ion M^{2+} (closed-shell ion, even-electron ion).



EI ist eine "harte" Ionisationsmethode. Die Ionen werden mit einem großen Überschuss an innerer Energie erzeugt und können daher bereits in der Ionenquelle zu einem closed-shell Ion und einem Radikal oder zu einem neuen Radikalion und einem Neutralteilchen fragmentieren.



Die Primärfragmente haben zum Teil noch genügend innere Energie, um weiter zu zerfallen. Es finden daher gleichzeitig Konkurrenz- und Folgereaktionen in der Ionenquelle statt. Je höher die innere Energie eines Ions ist, um so schneller fragmentiert es. Zunehmende

Quasi-Equilibrium-Theorie

Damit eine Reaktion mit endlicher Geschwindigkeit ablaufen kann ($k > 0$), wird etwas mehr Energie als das AP benötigt, d. h. es muß eine Überschußenergie im Übergangszustand

$$\epsilon^\# = \epsilon - \epsilon_0$$

vorhanden sein. Nach der vereinfachten *Quasi-Equilibrium-Theorie* (QET) gilt für die Geschwindigkeitskonstante der Ausdruck

$$k(\epsilon) = v (\epsilon^\# / \epsilon)^n$$

darin ist v eine Zeitkonstante und n berücksichtigt die Zahl der inneren Freiheitsgrade. Vom Übergangszustand aus gesehen besteht eine Überschußenergie ϵ_{excess} relativ zu den Produkten, die im wesentlichen der *Aktivierungsenergie der Rückreaktion* ϵ_{OR} entspricht. Ein Teil von ϵ_{OR} liegt dann als Schwingungsanregung der Fragmente vor und ermöglicht so deren Folgezerfälle. Der Rest wird als kinetische Energie T auf die Fragmente übertragen (*kinetic energy release*, KER), was sich in deren gegenseitigem Auseinanderfliegen äußert. Einfache Bindungsspaltungen führen zu sehr kleinem KER von 10-50 meV, da die Rekombination von Radikalen mit Ionen fast ohne Aktivierungsenergie verläuft.

Massenspektrometrische Zeitskala

Am Beispiel eines unter EI erzeugten Ions von m/z 100 und einem ZAB-2F Sektorfeld-MS bei $U = 8$ kV veranschaulicht Holmes die massenspektrometrische Zeitskala. Man beachte die logarithmische Zeitachse für die Ionenquelle. In der Größenordnung stimmt diese Zeitskala auch für andere Ionisationsmethoden und/oder Analysatortypen.

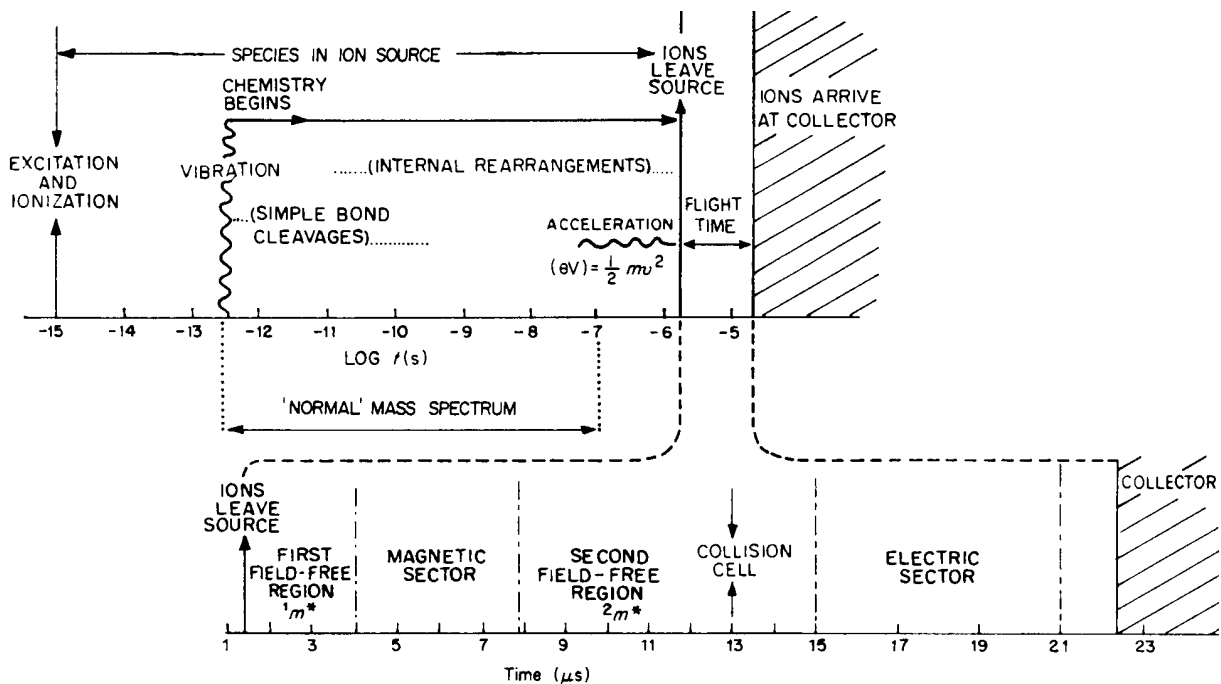


Abb. 4 Massenspektrometrische Zeitskala (Holmes, OMS 20, 169, 1985).

Identifizierung des Molpeaks

Nicht immer handelt es sich beim massenhöchsten Signal im Spektrum um den Molpeak. Manche Moleküle fragmentieren schon bei geringer innerer Energie sehr schnell. Zur Identifizierung des Molpeaks kann daher ein Spektrum bei niedriger Primärelektronenenergie helfen. Diese wird in einem Energiebereich in der Nähe des IP gewählt. Bei organischen Molekülen sind das ca. 7-15 eV. Man erhält Moleküle, die kaum noch fragmentieren können, so daß der Molpeak relativ intensiver auftritt als die Fragmentationpeaks. Insgesamt wird die Intensität der Ionen bei niedriger Elektronenenergie erheblich herabgesetzt, wie sich aus der Kurve der Ionisationsausbeute ablesen läßt. Liefert ein Molekül bei 70 eV Elektronenenergie keinen Molpeak, so kann oft auch bei 15 eV kein Signal gefunden werden. Deshalb weicht man besser auf die sog. *sanften Ionisationsmethoden* aus.

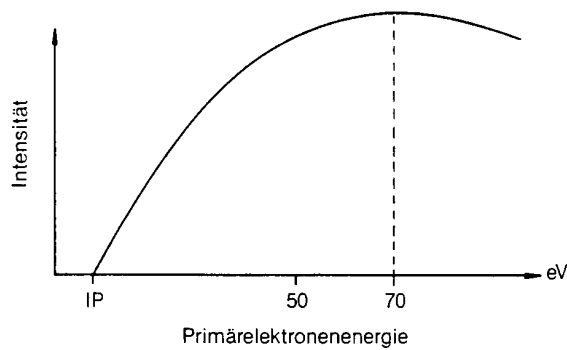


Abb. 5 Verteilung der Ionenausbeute als Funktion der Primärelektronenenergie. Bei 70 eV liegt ein Plateau, hier ist die Ionenausbeute für alle Substanzen vergleichbar und optimal. Daher benutzt man 70 eV bei der Aufnahme von Routine-EI-Spektren.

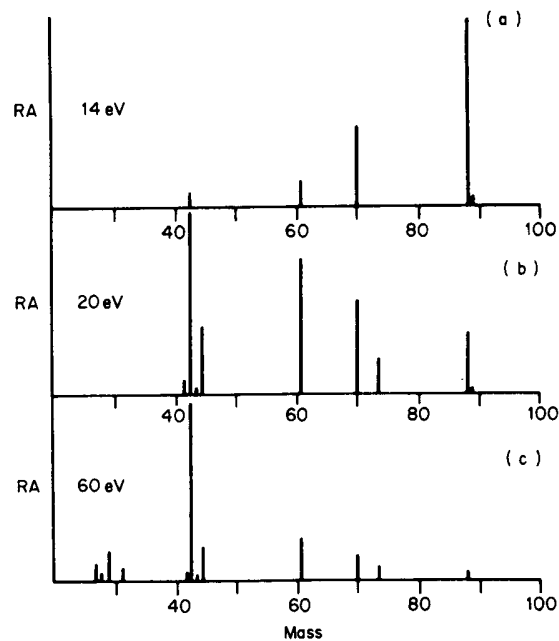


Abb. 6 EI-Spektren von Ethylacetat bei a) 14 eV, b) 20 eV und c) 60 eV. Mit zunehmender Elektronenenergie nimmt die rel. Int. von M^{+} stark ab. Ein Vergleich mit der Kurve der Ionenausbeute zeigt aber, daß die absolute Intensität von M^{+} allenfalls gleich bleibt; diese ist jedoch entscheidend für die Detektion eines Signals.

Funktion eines Massenspektrometers

Ionenquelle

Die Funktion der *Ionenquelle* besteht darin, aus dem Analyten isolierte Ionen in der Gasphase zu erzeugen und diese zum Analysator hin zu beschleunigen. Je nach Analysatortyp und Ionisationsmethode können die Anforderungen an diese Baugruppe stark variieren.

Im Falle der EI-Ionenquelle verdampft die Substanz entweder aus einem beheizbaren Tiegel oder aus einem Referenzeinlaßsystem in das vom Elektronenstrahl durchquerte Ionisationsvolumen. Im Schnittpunkt der beiden Strahlen findet die Ionisation statt. Die Ionisationswahrscheinlichkeit liegt bei nur 10^{-4} - 10^{-5} , trotzdem ist EI eine Technik mit extrem niedriger Nachweisgrenze. Nicht ionisierte oder durch Wandstöße neutralisierte Teilchen werden von einem leistungsstarken Vakuumsystem abgepumpt. Bei $< 10^{-6}$ mbar sind die Ionen isoliert in der Gasphase. Der Repeller verbessert die Extraktion der Ionen aus der Ionenquelle. Die Beschleunigungsspannung U liegt zur Fokussierung des Ionenstrahls in den Analysator verteilt über mehrere Blenden an.

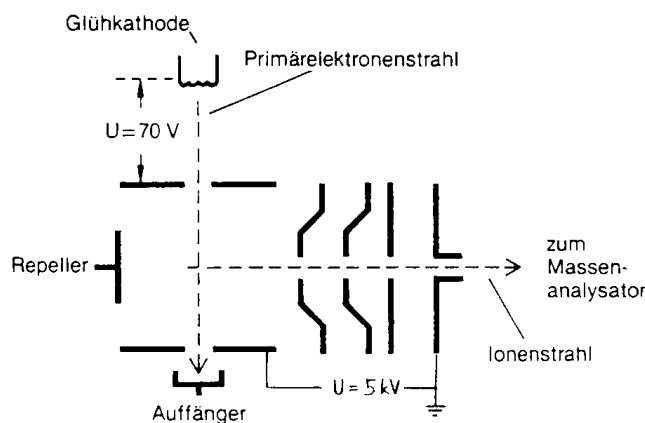


Abb. 7 Schema einer typischen EI-Ionenquelle. Der neutrale Molekularstrahl tritt senkrecht zur Papierebene in die Quelle ein.

Geschwindigkeit der Ionen beim Eintritt in den Analysator

Alle im Ionisationsvolumen der Ionenquelle erzeugten Ionen durchlaufen ein Potentialgefälle, die *Beschleunigungsspannung* U , das variabel gewählt werden kann. Typische Werte sind 1 bis 10 kV. Daher treten die Ionen der Masse m und der Ladung $q = ze$ mit hoher kinetischer Energie in den Analysator ein. Für einfach geladene Ionen gilt $q = e$ und damit

$$e U = \frac{1}{2} m v^2 = E_{\text{kin}}$$

Bei konstanter Spannung U besitzen alle einfach geladenen Ionen unabhängig von ihrer Masse gleiche kinetische Energie. Es ist ohne Einfluß, ob es sich um Molekülionen oder

Fragmentationen handelt, solange sie vor dem Eintritt in das Beschleunigungsfeld gebildet wurden. Die Geschwindigkeit der Ionen beim Eintritt in den Analysator beträgt

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

Offenbar hängt die Geschwindigkeit der Ionen bei gegebener Beschleunigungsspannung von der Masse der Ionen ab. Läßt sich das ausnutzen?

Analysator

Generell werden Massenspektrometer nach ihrem Analysator bezeichnet, d. h. nach den verschiedenen Methoden zur Ionentrennung nach m/z .

Sektorfeldgeräte (B, BE, EB, EBE, EBEB, BEBE,...)

Magnetische (B) und elektrische (E) Sektorfelder senkrecht zur Flugrichtung der Ionen.

Quadrupolgeräte (Q, QqQ)

Überlagerung zeitlich konstanter und hochfrequenter elektrischer Quadrupolfelder in linearen Quadrupolen (Q: Massentrennung, q: nur fokussierende Wirkung).

Quadrupol-Ionenfallen (Trap, IT, Quistor)

Überlagerung zeitlich konstanter und hochfrequenter elektrischer Quadrupolfelder in einer Paul-Falle. Erlaubt Speicherung der Ionen.

Ionencyclotronresonanzgeräte (ICR)

Elektrische Anregung in sehr starkem Magnetfeld (3-7 T) und Bestimmung der Cyclotronresonanzfrequenz. Erlaubt Speicherung der Ionen.

Flugzeitgeräte (TOF)

Bestimmung der Flugzeit (time-of-flight) der Ionen. Benötigt eine gepulste Ionenquelle.

Hybridgeräte (BEqQ, BEtrap, EBE-TOF,...)

Kombination verschiedener Analysatoren für MS/MS; billiger als Multi-Sektorfeld.

Der Analysator im Sektorfeldmassenspektrometer

In einem doppelfokussierenden Sektorfeldmassenspektrometer werden die Ionen durch eine Anordnung aus einem homogenen Magnetfeld (B-Sektor) und einem "zylindrischen" elektrischen Feld (E-Sektor, electrostatic analyzer, ESA) nach m/z getrennt. Man unterscheidet BE- und EB-Geometrie. Der Analysator ist zur Ionenquelle durch den Eintrittsspalt (source slit, entrance slit, object slit) zum Detektor durch den Austrittsspalt (collector slit, image slit) begrenzt.

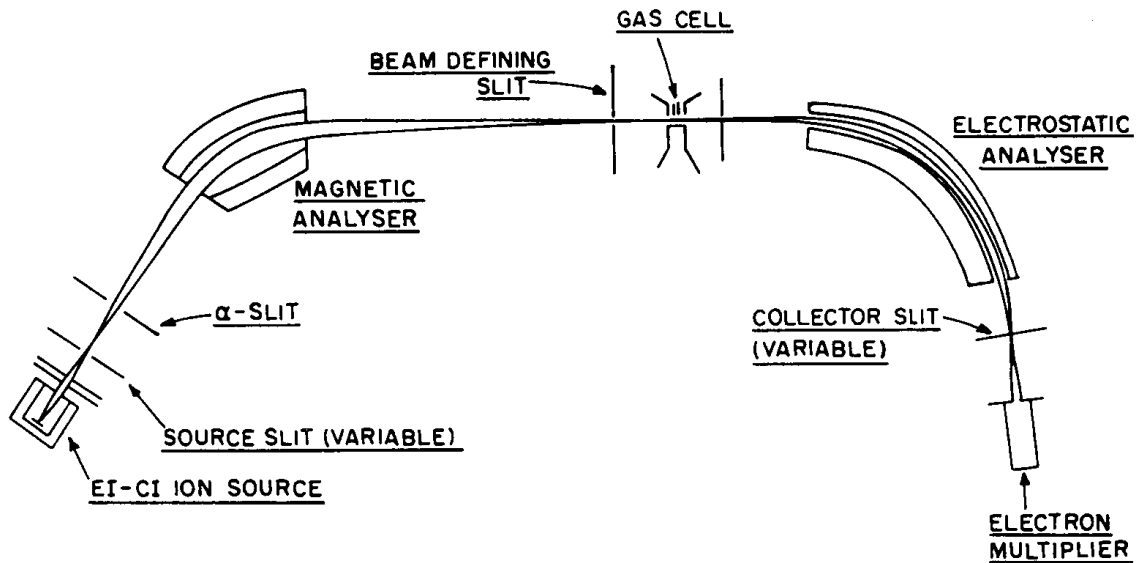


Abb. 8 Das VG ZAB-2F und das neuere Jeol JMS-700 des Organisch-Chemischen Instituts sind typische BE-Sektorfeldgeräte. Die Abbildung zeigt das Schema des ZAB-2F.

Flugbahn im homogenen Magnetfeld

Die Feldlinien des magnetischen Sektorfeldes mit der Feldstärke B stehen senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen. Als Folge der Lorentz-Kraft laufen die Ionen auf einer Kreisbahn, deren Radius r_m durch Gleichheit von Lorentz-Kraft und Zentrifugalkraft bestimmt ist. Für einfach geladene Ionen gilt

$$e B v = \frac{m v^2}{r_m}$$

$$r_m = \frac{m v}{B e}$$

Der Bahnradius im B-Sektor ist also dem Impuls $p = m v$ der Teilchen proportional. Umformen nach m/e liefert

$$\frac{m}{e} = \frac{r_m B}{v}$$

Nach Einsetzen von v erhält man

$$\frac{m}{e} = r B \sqrt{\frac{m}{2 e U}}$$

und daraus

$$\frac{m}{e} = \frac{r_m^2 B^2}{2 U}$$

Diese Gleichung ist auch als "massenspektrometrische Grundgleichung" bekannt. Wegen der Vielzahl von in der MS-Praxis genutzten Analysatortypen gibt es aber eigentlich nicht mehr nur *eine* Grundgleichung.

Flugbahn im elektrischen Feld

Im elektrischen Feld der Feldstärke E fliegen die Ionen auf einer Kreisbahn, deren Radius bestimmt wird durch die Beziehung

$$eE = \frac{mv^2}{r_e}$$
$$r_e = \frac{mv^2}{eE}$$
$$r_e = \frac{2U}{E}$$

Das elektrische Feld wirkt als Energiefilter. Da es die Energieunschärfe der Ionen eliminiert, wird die erreichbare Massenauflösung eines doppelfokussierenden Sektorfeldgerätes gegenüber einem reinen B-Sektorfeldgerät um ein Vielfaches erhöht.

Auflösungsvermögen

Als *Massenauflösung* oder *Auflösungsvermögen* R (resolution) definiert man $R = M/\Delta M$. Dabei kann ΔM von Peaktop zu Peaktop, durch die Peakbreite bei 10 % Höhe (10 % Tal-Definition, seltener bei 5 % Höhe) oder bei 50 % Höhe (Full width at half maximum, FWHM) gemessen werden. Es gilt $1,8 R_{10\%} = R_{FWHM}$. Durch Variation der Spaltweiten läßt sich die Auflösung eines guten Sektorfeldgerätes im Bereich von ca. 500 - 50000 variieren. Steigende Auflösung verringert allerdings beträchtlich die Transmission.

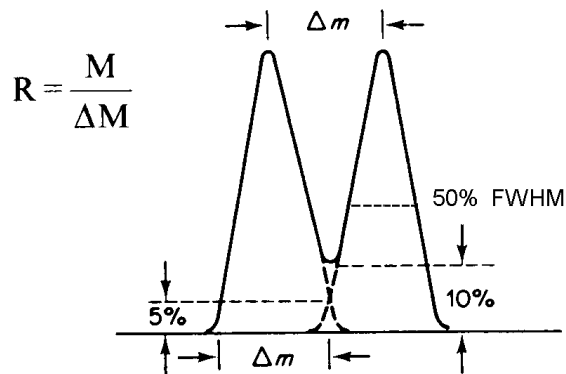


Abb. 9 Die verschiedenen Definitionen der Auflösung in der MS.

Metastabile Ionen und Stoßaktivierungs-MS

Instabile Ionen

Die meisten Molekülionen zerfallen schon 10^{-12} bis 10^{-6} s nach der Ionisation als Folge ihrer hohen inneren Energie. Da die Verweilzeit im Ionisationsvolumen etwa 10^{-6} s beträgt, werden nur noch deren Zerfallsprodukte in das Beschleunigungsfeld eintreten und schließlich

detektiert werden. Ionen mit einer Lebensdauer $< 10^{-6}$ s werden in der MS deshalb als *instabile Ionen* bezeichnet.

Stabile Ionen

Molekülionen mit geringer innerer Energie können keine Zerfallsschwelle überwinden. Wenn sie in einem Potentialminimum existieren, sind sie unter den Bedingungen des Massenspektrometers (bei $< 10^{-6}$ mbar isoliert in der Gasphase) *stabil*.

Metastabile Ionen

Nicht alle die Ionenquelle verlassenden Ionen überleben die Flugzeit bis zum Detektor, manche zerfallen im Transit. Diese Ionen werden als *metastabile Ionen* bezeichnet. Man kann auch definieren: metastabile Ionen haben eine Lebensdauer in der Größenordnung von 10^{-6} - 10^{-5} s.

Scantechnik beim Sektorfeldgerät

Da der Radius des B-Sektors und E_{kin} der Ionen festgelegt sind, variiert man zur Aufnahme von Massenspektren der in der Ionenquelle gebildeten Ionen die magnetische Feldstärke B, sog. B-Scan oder M-Scan. Üblich sind Scanraten von 1-10 s/Decade, z. B. m/z 50-500 in 5 s bei 5 s/Decade. Eine andere Methode ist die proportionale Variation von Beschleunigungsspannung und ESA-Spannung, sog. E-Scan oder HV-Scan. Wegen der damit verbundenen Defokussierung der Ionenquelle kann nur ein kleinerer Massenbereich, ca. 50 % des am Magneten eingestellten m/z -Wertes, abgedeckt werden.

Zerfällt ein metastabiles Ion der Masse m_1 , d. h. *nachdem* es die volle Beschleunigungsspannung durchlaufen hat, in einer feldfreien Region (FFR) vor dem B-Sektor in ein geladenes Bruchstück der Masse m_2 und ein ungeladenes der Masse $n = (m_1 - m_2)$, dann fliegen die Produkte m_2 und n mit der unveränderten Geschwindigkeit $v_1 = v_2$ weiter.

$$v_1 = \sqrt{\frac{2eU}{m_1}}$$

Der Bahnradius r_2 des geladenen Bruchstückes m_2 beim Durchfliegen des B-Sektors ist

$$r_2 = \frac{m_2 v_1}{eB}$$

Nach Einsetzen von v_1 erhält man

$$r_2 = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2 m_2^2 U}{m_1 e}}$$

Das Bruchstück der Masse m_2 wird demnach bei einer "effektiven Massenzahl"

$$m^* = m_2^2 / m_1$$

im Massenspektrum registriert, sofern es sich um ein B- oder EB-Gerät handelt. BE-Geräte zeigen keine metastabilen Ionen im Spektrum, da diese wegen ihrer verringerten kinetischen Energie nicht den E-Sektor passieren können.

Die Untersuchung metastabiler Ionen ist eine wichtige Methode in der Chemie isolierter Ionen in der Gasphase. Deshalb wurde eine Vielzahl von Scantechniken für Sektorfeldmassenspektrometer entwickelt, die es erlauben, die Zerfälle metastabiler Ionen in einer FFR vor dem B-Sektor oder auch vor dem E-Sektor zu registrieren. Daraus lassen sich Informationen über intrinsische Eigenschaften der Ionen und über Zerfallsmechanismen gewinnen. Auch für lineare Quadrupol-, Quadrupol-Ionenfallen-, ICR- und TOF-Massenspektrometer gibt es Techniken zur Untersuchung isolierter Ionen, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann. Generell bezeichnet man diese Techniken als Tandem-MS, MS/MS oder MSⁿ, da inzwischen auch mehrstufige MS-Experimente realisiert werden können.

Beim Einsatz der sanften Ionisationsmethoden werden nahezu ausschließlich stabile Molekülionen erzeugt. Um dennoch Strukturinformation zu erhalten, kann man die Fragmentierung durch *Stoßaktivierung* (*collisionally induced dissociation*, CID; *collisional activation*, CA) erzwingen. Dazu wird der Ionenstrahl durch eine *Stoßkammer* mit einem neutralen Stoßgas (He, Ar, N₂) geschickt. Die Umgebung der Stoßkammer wird durch das differentielle Pumpsystem unter Hochvakuum gehalten. Bei den hochenergetischen Stößen mit den Gasatomen werden die Ionen ähnlich angeregt, wie bei der EI-Ionisation. Die Fragmentationen werden dann mittels Tandem-MS analysiert.

Detektor

Der einfachste Detektor ist ein *Faraday cup*, ein kleiner Metallbecher, der die Ionen sammelt und sich dabei elektrisch auflädt. Die Ladung fließt über einen Widerstand von 10 - 100 MΩ ab, über den der Spannungsabfall gemessen und nach Verstärkung registriert wird. Dieses System wird nur noch in der Isotopen-MS eingesetzt.

Heute werden oft *Sekundärelektronen-Vervielfacher* (SEV, secondary electron multiplier, SEM) benutzt. Der Ionenstrahl trifft auf eine Konversionsdynode aus einem Halbleitermaterial; dadurch werden Elektronen freigesetzt, die auf die nächste Dynode hin beschleunigt werden. Über 14 - 17 Stufen, über die insgesamt 1 - 3 kV anliegen, wird so eine Verstärkungskaskade ausgelöst (Faktor 10⁶ - 10⁸). Der Strom wird verstärkt und in ein Spannungssignal umgewandelt.

Anstelle einzelner Dynoden, kann man eine kontinuierliche Bauart des SEV verwenden, das *Channeltron*. Das Channeltron ist ein kleines gebogenes Hörnchen, über das vom Eintritt bis zum Ende 1 - 3 kV angelegt werden.

Schneidet man ein Bündel tausender zusammengesinterter Glaskapillaren mit entsprechender Beschichtung der Innenwände in dünne Scheiben, entsteht eine Anordnung, bei der jeder

dieser feinen Kanäle wie ein kleines Channeltron wirkt. Dies ist eine sog. *Microchannel plate* (MCP, ca. 2-5 cm Durchmesser). Die große Oberfläche erlaubt eine sehr empfindliche Detektion eintreffender Ionen über einen großen Raumwinkel (vorteilhaft bei TOF-MS).

Anstatt das Signal der gesamten MCP zusammenzufassen, kann man es auch orts aufgelöst registrieren. Solch ein *Array-Detektor* kann simultan einen bestimmten Massenbereich (5 - 10 % des eingestellten m/z eines Sektorfeldgeräts) in 512 - 2048 Kanäle detektieren und so eine im Vergleich zum SEV 100fach höhere Empfindlichkeit erreichen.

Datensystem

Die Leistungsfähigkeit moderner Massenspektrometer wird zu einem nicht unerheblichen Teil durch das zur Meßdatenerfassung und -auswertung verwendete Datensystem bestimmt. Auch die Gerätesteuerung wird bei modernen Systemen ausschließlich über den Rechner abgewickelt. Gute Software kann einen gewaltigen Beitrag zu Probendurchsatz und Qualitätssicherung beisteuern. (Leider führen "fully automated and easy to use-Geräte" nicht selten zu einem gewissen Dilettantismus insbesondere bei Quereinsteigern in der MS.)

Grundlagen der Spektreninterpretation

Isotopie der Elemente

Die meisten Elemente sind keine Reinelemente, d. h. sie kommen nicht monoisotopisch vor. Man kann grob folgende massenspektrometrisch relevante Gruppen einteilen (für die übrigen Elemente sei auf die gängige MS-Literatur verwiesen):

1. Reinelemente wie ^{19}F , ^{31}P , ^{127}I , oder ^{133}Cs .
2. Elemente mit einem Hauptisotop und ein oder zwei Begleit isotopen von sehr geringer Häufigkeit (< 0,3 %). Dazu gehören ^1H , ^{14}N , ^{16}O . Für die meisten Zwecke lassen sie sich wie die Reinelemente berücksichtigen.
3. Elemente mit einem Hauptisotop und ein oder zwei Begleit isotopen von geringer Häufigkeit (< 5 %). Dazu gehören ^{12}C , ^{28}Si und ^{32}S .
4. Elemente, die mit zwei Isotopen vergleichbarer Häufigkeit auftreten, wie ^{10}B , ^{11}B oder die Halogene ^{35}Cl , ^{37}Cl und ^{79}Br , ^{81}Br .
5. Elemente mit mehreren Isotopen und relativ gleichmäßiger Verteilung, wie **Hg**, **Sn**, **Ru** etc.

Information aus den Isotopenpeaks

Die Häufigkeit der Moleküle, die ein Molgewicht haben, das 1, 2, 3 oder mehr Masseneinheiten über dem Molgewicht des monoisotopischen Moleküls liegt, hängt ab von der

Anzahl der vorhandenen Atome und von der relativen Häufigkeit der Isotope in den beteiligten Elementen.

Element	M		M+1		M+2	
	Masse	%	Masse	%	Masse	%
H	1	100	2	0.015	-	-
B	10	24.8	11	100	-	-
C	12	100	13	1.1	-	-
N	14	100	15	0.37	-	-
O	16	100	17	0.04	18	0.20
F	19	100	-	-	-	-
Si	28	100	29	5.1	30	3.4
P	31	100	-	-	-	-
S	32	100	33	0.8	34	4.4
Cl	35	100	-	-	37	32.0
Br	79	100	-	-	81	98.0
I	127	100	-	-	-	-

Tabelle 1 Isotopenverteilung einiger Elemente, normiert auf das häufigste Isotop. Es wurden nur die in der MS relevanten Isotope der Elemente aufgeführt.

Der ¹³C-Peak

Zwar hat jedes C-Atom nur zu 1,1 % die Chance als ¹³C aufzutreten, doch beim Kohlenstoff ist ¹³C relevant, da oft eine große Zahl von C-Atomen in einem Molekül vorkommt. Im Methan beträgt die Intensität des M+1 Peaks bei *m/z* 17 daher etwa 1,1 % der Intensität des Peaks bei *m/z* 16; im Hexan hat M+1, *m/z* 73, ca. 6,6 % der Intensität von *m/z* 72.

	M+1	M+2		M+1	M+2	M+3
C₁	1,1	0	C₂₀	22	2,3	0,2
C₂	2,2	0,01	C₃₀	33	5,2	0,5
C₄	4,4	0,07	C₄₀	44	9,4	1,3
C₆	6,6	0,18	C₅₀	55	15	1,5
C₁₀	11,0	0,54	C₆₀	66	21	4,6
C₁₄	15,4	1,1	C₁₀₀	110	60	22

Tabelle 2 Beiträge zum M+1, M+2 und M+3 Signal in rel.% des monoisotopischen Signals durch ¹³C-Anteil in C_n-Verbindungen.

M+2 Elemente

Bei Elementen, die hauptsächlich *ein* schweres Isotop in größerer Häufigkeit enthalten, wie Schwefel, Silicium, Chlor und Brom, kann die Isotopenverteilung nach folgendem vereinfachten Ausdruck berechnet werden:

$$(a + b)^n$$

- a ist die relative Häufigkeit des leichten Isotops
- b ist die relative Häufigkeit des schweren Isotops
- n ist die Anzahl der Atome des betrachteten Elements im Molekül

Si und S zeigen kleine aber deutliche Isotopenpeaks, die einen Rückschluß auf das Vorhandensein dieser Elemente erlauben. Bei Cl und Br schließlich machen die Isotopenpeaks deren Anwesenheit unverkennbar.

Besonders bei Si und S können Überlagerungen mit dem ^{13}C - oder anderen Mustern leicht zum Verwischen führen. Man beachte außerdem, daß die Halogene M, M+2, M+4, M+6,... liefern, während der Abstand bei Si und S nur 1 u beträgt. In allen Fällen muß x (Abb. 10) mindestens der Masse der Elementkombination entsprechen, z. B. $x = 70$ bei Cl_2 , sonst kann es sich nicht um ein Isotopenmuster handeln.

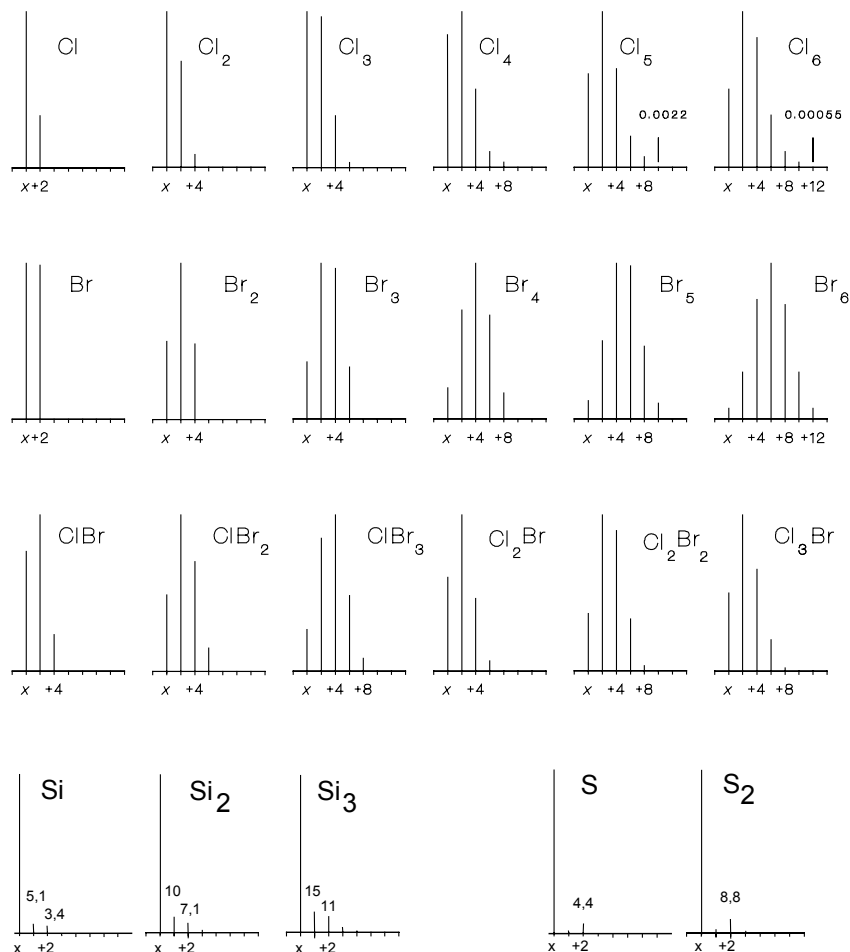


Abb. 10 Die wichtigsten Isotopenmuster der organischen MS. Hier sind die Muster der jeweiligen Elemente so gezeigt, wie sie sich ohne Überlagerung mit dem Isotopenmuster des Kohlenstoffs ergeben.

Isotop	Massen- zahl	exakte Masse	relative Häufigkeit	Massen- überschuß	relative Atommasse
		<i>amu</i>	%	<i>mmu</i>	<i>amu</i>
¹ H	1	1,007825	99,985	7,82	1,0079
² H	2	2,014102	0,015	14,10	
¹⁰ B	10	10,012938	19,9	12,94	10,811
¹¹ B	11	11,009305	80,1	9,30	
¹² C	12	12,000000	98,90	0	12,011
¹³ C	13	13,003355	1,10	3,35	
¹⁴ N	14	14,003074	99,634	3,07	14,0067
¹⁵ N	15	15,000109	0,366	0,11	
¹⁶ O	16	15,994915	99,762	-5,08	15,9994
¹⁷ O	16	16,999131	0,038	-0,86	
¹⁸ O	18	17,999159	0,200	-0,84	
¹⁹ F	19	18,998403	100,0	-1,59	18,9984
²³ Na	23	22,989770	100,0	-10,23	22,9898
²⁸ Si	28	27,976928	92,23	-23,07	28,0855
²⁹ Si	29	28,976496	4,67	-23,50	
³⁰ Si	30	29,973772	3,10	-26,23	
³¹ P	31	30,973763	100,0	-26,23	30,9738
³² S	32	31,972072	95,02	-27,92	32,066
³³ S	33	32,971459	0,75	-28,54	
³⁴ S	34	33,967868	4,21	-32,13	
³⁵ Cl	35	34,968853	75,77	-31,14	35,4527
³⁷ Cl	37	36,965903	24,23	-34,10	
³⁹ K	39	38,963708	93,2581	-36,29	39,0983
⁴⁰ K	40	39,963999	0,0117	-36,00	
⁴¹ K	41	40,961825	6,7302	-38,18	
⁷⁹ Br	79	78,918336	50,69	-81,65	79,904
⁸¹ Br	81	80,916290	49,31	-83,65	
¹²⁷ J	127	126,904477	100,0	-95,64	126,9044

Tabelle 3 Isotopenhäufigkeit, exakte Isotopenmassen und relative chemische Atommassen einiger Elemente.

Hochauflösende Massenspektrometrie und exakte Masse

Die relativen Atommassen sind nach IUPAC auf Kohlenstoff bezogen. Genauer: eine atomare Masseneinheit = 1 amu = $\frac{1}{12}$ der Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C . Neben amu (atomic mass unit) sind auch die Bezeichnungen u und Da (Dalton) in Gebrauch.

(Die Definition vor 1961 war: 1 Masseneinheit ME = $\frac{1}{16}$ der Masse Sauerstoffisotops ^{16}O . Damit ergeben sich geringfügig andere Atommassen. Man muß deshalb auf das Erscheinungsjahr von Massentabellen achten.)

Massendefekt

Die Differenz von exakter Masse zu Nominalmasse wird als *Massendefekt* (mass deficiency) bzw. Massenüberschuß bezeichnet. Alkane und Alkylionen besitzen wegen ihres hohen ^1H -Gehalts den größten Massenüberschuß, dann folgen Amide und Peptide, Polyether und Polyalkohole wie Oligosaccharide. Kohlenstoff als ^{12}C hat definitionsgemäß keinen Massendefekt. Massendefekte werden oft in halogenierten Verbindungen und generell beim Vorliegen von Schweratomen beobachtet. Bereits ab m/z 500 kann man mit Nominalmassen (H : 1 u, C : 12 u, O : 16 u, ...) schon deutlich falsch liegen: Das Molekölion von $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$, m/z 506,5790 ist nominal noch m/z 506, würde aber von einem Datensystem ggf. zu m/z 507 aufgerundet. Deshalb ist auch bei Verwendung der Nominalmasse eine Dezimalstelle angebracht, z. B. m/z 506,6.

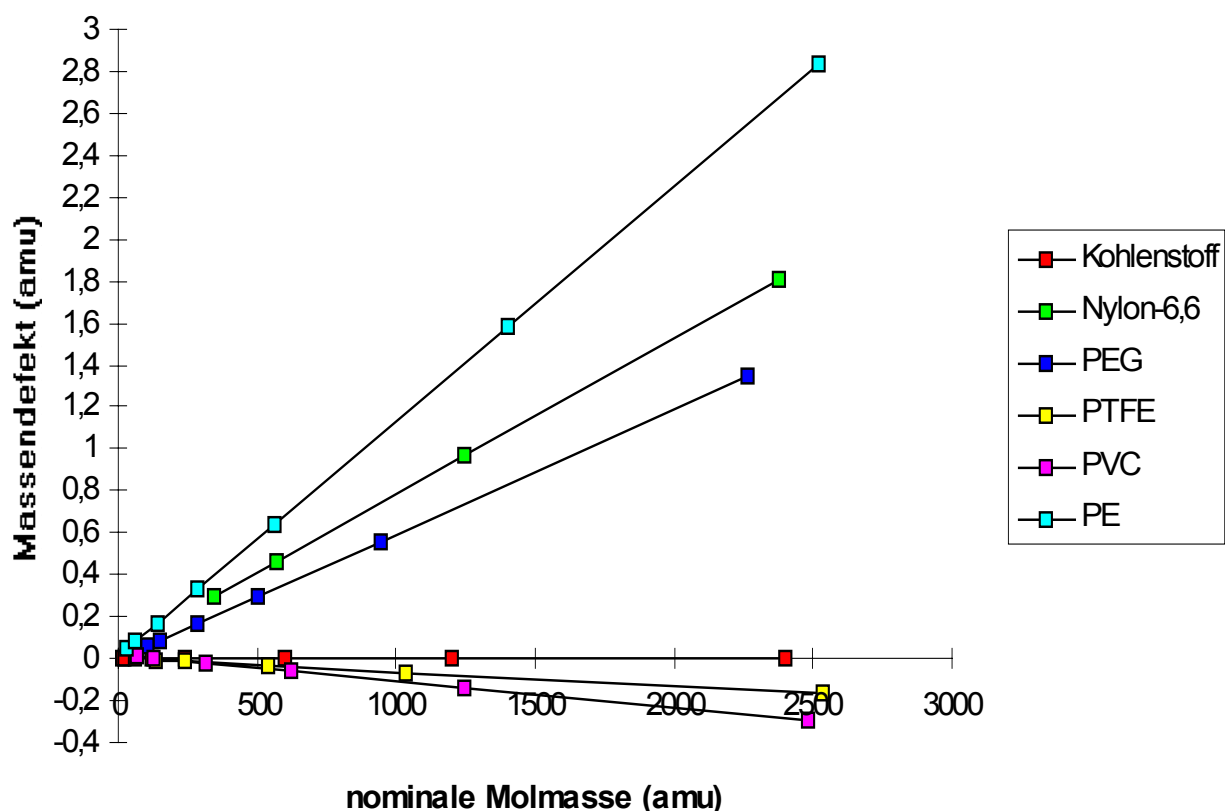


Abb. 11 Zu bestimmten Gruppen von Summenformeln gehören charakteristische Massendefekte.

Bestimmung der Summenformel

Mit doppelfokussierenden Magnetsektorfeldgeräten sind Massenauflösungen über 10.000 zu erreichen (high resolution, HR). So lassen sich Gemische isotopomerer Ionen gleicher Nominalmasse wegen ihrer unterschiedlichen exakten Massen trennen und den isotopischen Zusammensetzungen zuordnen vorausgesetzt, es gelingt eine Zuordnung der Peaks zu einer exakten Masse. Dazu verwendet man eine Kalibriersubstanz mit Signalen bekannter exakter Massen als *interne Standardisierung der Massenskala*. Perfluorkerosin (PFK) und andere perfluorierte Verbindungen werden für die externe Kalibrierung und auch als interner Massenstandard in der EI-HR-MS eingesetzt, da sie Ionen mit deutlichem Massendefekt bilden, die normalerweise leicht von den zu untersuchenden Ionen getrennt werden. Ohne internen Standard wäre z. B. bei Auftreten von nur einem der beiden Signale nicht zwischen $^{40}\text{Ar}^+$, m/z 39,9624, und C_3H_4^+ , m/z 40,0313, zu unterscheiden. Demnach werden durch HR-MS Ionenmassen abgesichert und auch zwischen nominal isobaren Eliminierungen, z. B. von N_2 , CO und/oder C_2H_4 kann man klar differenzieren.

Mit zunehmender Molmasse kommen jedoch viele Summenformeln in einem experimentellen Fehlerbereich von 2-5 mmu (milli u) in Frage. Bei m/z 500 entsprechen 5 mmu einer relativen Abweichung von 10 ppm, bei m/z 2000 aber nur noch 2,5 ppm. Die Auswahl an Summenformeln im Fehlerintervall wird allerdings oft durch ergänzende Informationen eingengt. Solche Limitierungen ergeben sich aus der Herkunft der Probe (z. B. nur C, H, 1,3,...N, und < 4 O) oder aus dem Isotopenmuster des Molekülions (z.B. 1 Br, kein S).

In der Massenspektrometrie kommt der Bestimmung der Summenformel einer unbekanntes Substanz eine zentrale Bedeutung zu. Zwar lassen sich oft schon weitgehende Rückschlüsse aus dem *Isotopenmuster des Molekülions* ziehen, doch eine exakte Massenmessung stellt die verlässlichere Information dar, da ggf. eine Überlagerung des ^{13}C Peaks mit einem $[\text{M}+\text{H}]^+$ Peak unbekannter Intensität das Isotopenmuster verfälschen. Außerdem hängt der ^{13}C -Gehalt von der Herkunft der Probe ab, was die Bestimmung der Anzahl C-Atome aus dem M+1 Peak limitiert.

Herkunft des Kohlenstoffs	% ^{13}C
atmosphärisches CO_2	1,106
C_3 -Pflanzen	1,080
C_4 -Pflanzen	1,095
fossile Stoffe	1,06-1,08

Tabelle 4 ^{13}C -Gehalt von Kohlenstoff in Abhängigkeit von seiner Herkunft. Generell ist der Gehalt der schwereren Isotope in äquatorialen Breiten höher als in polnahen Regionen.

Ringe plus Doppelbindungen

Wegen der jeweils eigenen Anzahl Valenzen der Elemente berechnet sich die Summe der Ringe plus Doppelbindungen, $r + d$ (auch Doppelbindungsäquivalente, DBÄ; unsaturation US) für ein Molekülion der Formel $C_cH_hN_nO_o$ nach der Gleichung

$$r + d = c - 0,5 h + 0,5 n + 1$$

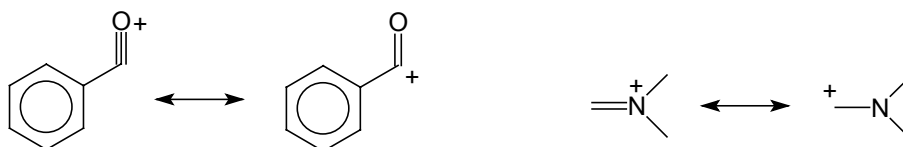
Wendet man die Formel auf Pyridin, C_5H_5N , an, so ergibt sich

$$r + d = 5 - 0,5 * 5 + 0,5 * 1 + 1 = 5 - 2,5 + 0,5 + 1 = 4$$

Bei Fragmentionen kann der berechnete Wert von $r + d$ auch 0,5, 1,5,... betragen. Um den korrekten Wert zu erhalten, rundet man auf die ganze Zahl ab. Für das Benzoylkation, $C_7H_5O^+$, erhält man

$$r + d = 7 - 0,5 * 5 + 1 = 5,5$$

was als $r + d = 5$ zu interpretieren ist. Die Aussage ist dann korrekt, wenn man die Fragmentionen als Carbokationen schreibt.



Treten andere Elemente auf, so werden sie nach der Zahl ihrer Valenzen berücksichtigt: Si zählt zu C, P zu N, S zu O, Hal zu H. Wenn Elemente höhere Valenzen erreichen als in der Formel angenommen, werden falsche Werte für $r + d$ errechnet, z. B. bei Sulfoxiden, Sulfonen, Phosphaten. Für jeweils zwei Valenzen mehr als oben angenommen, müßte man die Formel um +1 ergänzen, z. B. Phosphorsäuretrimethylester, $C_3H_9O_3P$, mit 5- statt 3-bindigem Phosphor

$$r + d = 3 - 4,5 + 0,5 + 2 = 1$$

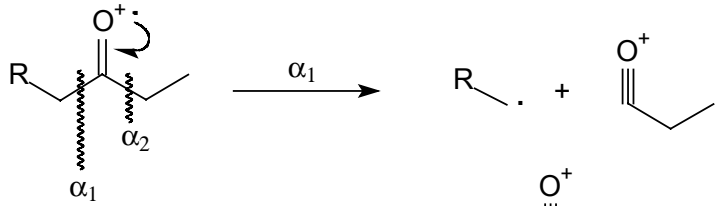
Man erhält durch diese Rechnung eine Limitierung der Anzahl Strukturvorschläge zu einer Summenformel.

Fragmentierungsreaktionen

Ein nicht unwesentlicher Teil der Interpretation von Massenspektren läßt sich durch Anwendung von *Zerfallsschemata* erreichen. Dazu muß man die wichtigsten Fragmentierungsreaktionen verschiedener Ionenspezies kennen. Nicht jeder Peak läßt sich so vernünftig erklären. Viele Reaktionen sind spezifisch für eine kleine Gruppe von Ionen. Im Zweifel ist die Fachliteratur zu Rate zu ziehen. Für die im Kurs abgedeckten Substanzklassen ist der Umfang nachfolgender Zusammenstellung ausreichend.

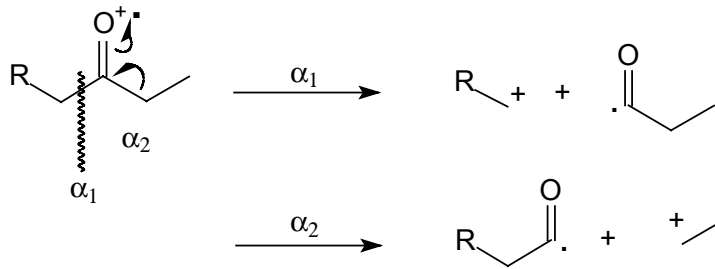
Die wichtigsten Fragmentierungsreaktionen

α -Spaltung aktivierter Bindungen



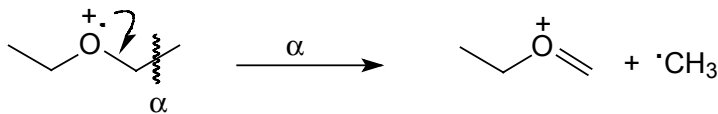
Bildung der thermodynamisch stabileren Produktpaarung aus Ion und Radikal ist bevorzugt.

Es wird eine zum Heteroatom α -ständige Bindung homolytisch gespalten.

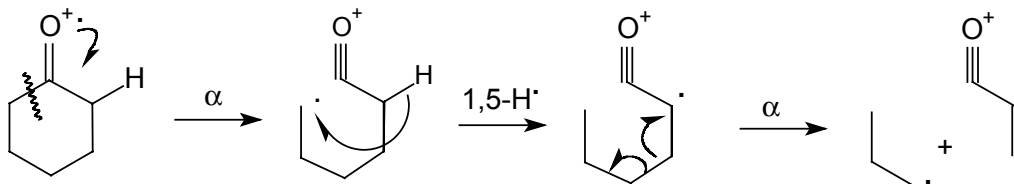


Als Konkurrenzreaktion wird aber auch die andere Produktpaarung gebildet. Deshalb findet man oft zur

Abspaltung des Radikals n^\cdot auch das korrespondierende Ion n^+ .

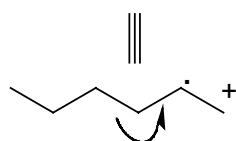
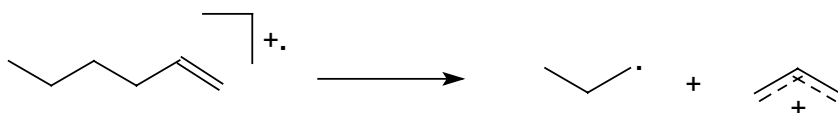


Das Heteroatom kann exoständig oder Teil einer Kette sein.



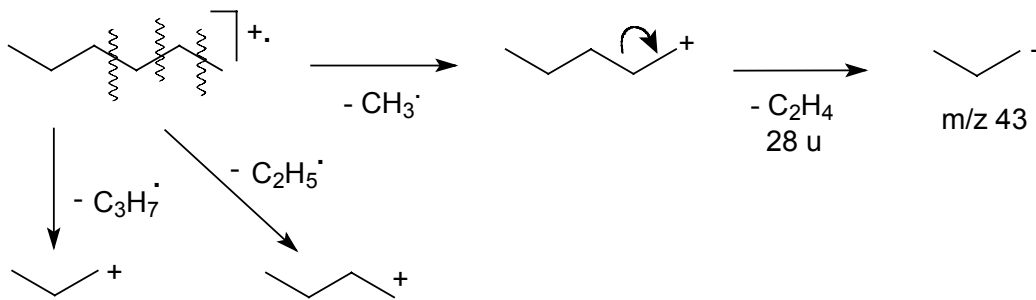
In alicyclischen Systemen tritt doppelte α -Spaltung unter Umlagerung über distonische Intermediate auf.

Allylsplattung



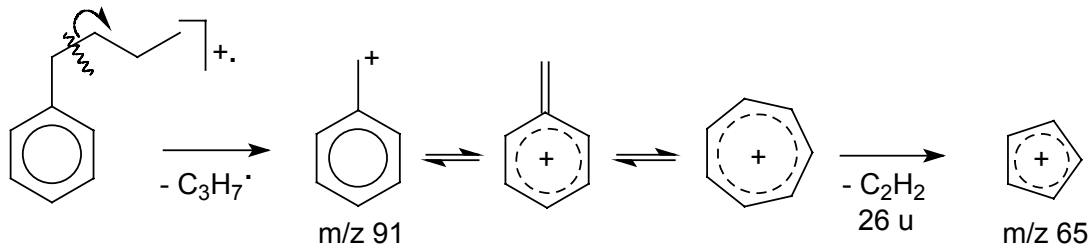
In Alkenen wird bevorzugt die allylische Bindung gespalten, wobei das Allylkation gebildet wird.

Alkylspaltung und Olefinverlust aus Alkylkationen

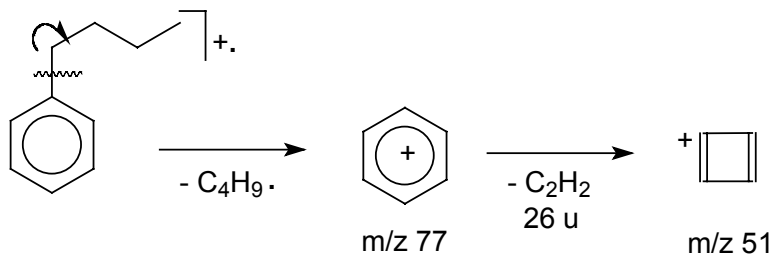
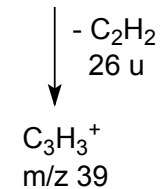


Molekülionen mit Alkylketten spalten unselektiv entlang der Kette Alkylradikale ab. Die gebildeten Alkylkationen gehen Kettenverkürzungen unter Alkenverlust ein. Daneben treten Isomerisierungen aller Ionenspezies auf.

Benzylspaltung

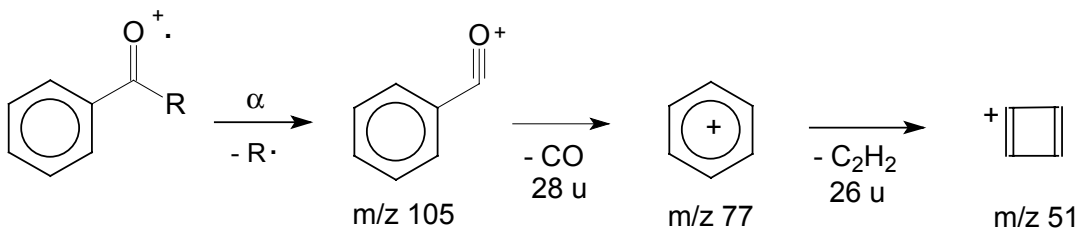


In Alkylaromaten wird bevorzugt die benzyliche Bindung gespalten. Es treten die typischen Ionen m/z 91, 77, 65, 51, 39 oder deren Homologe auf. Das Ausmaß der Isomerisierung ist verschieden. Diese Serie kann aber auch aus nichtaromatischen Ionen gebildet werden, wenn die Summenformel C_7H_7 zustande kommt.

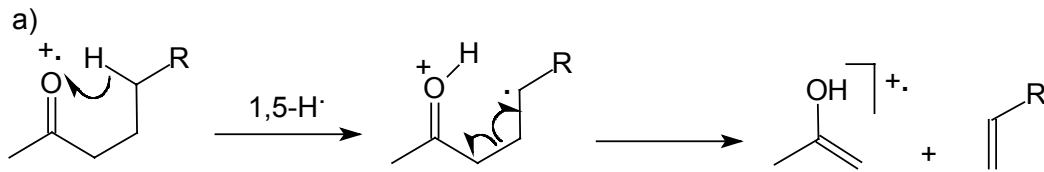


Die Spaltung der phenylischen Bindung führt zu den Ionen bei m/z 77, 51. Sie ist bei Alkylaromaten weniger bevorzugt.

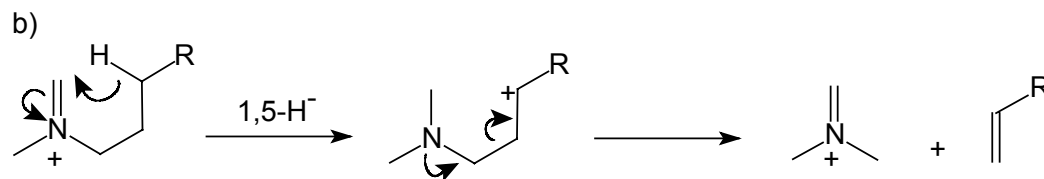
Benzoylverbindungen dagegen bilden durch α -Spaltung zunächst das Benzoylkation, das unter CO-Verlust zu m/z 77, 51 weiterfragmentiert.



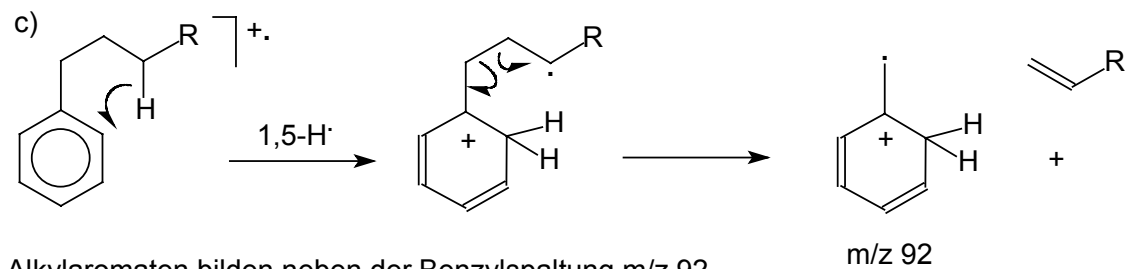
McLafferty-Umlagerung (β -Spaltung mit γ -H-Transfer)



In Molekülonen mit C=X-Doppelbindung tritt McLafferty-Umlagerung auf, wenn ein γ -H-Atom über die Sechsringskonformation auf X übertragen werden kann. Es tritt Alkenverlust auf. Man kann die Umlagerung auch konzertiert formulieren.



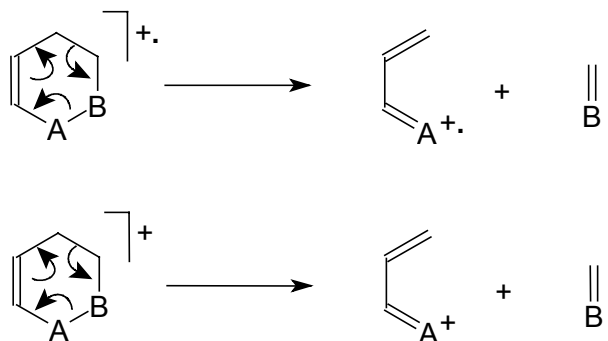
In closed-shell Ionen wird ein analoger Prozeß beobachtet; Onium-Ionen eliminieren ein Alken-Molekül unter Bildung eines neuen Onium-Ions.



Alkylaromaten bilden neben der Benzylspaltung m/z 92 oder Homologe durch "McLafferty-Umlagerung". Das Ion m/z 92 ist ein Isomer des Toluol-Molekülonens.

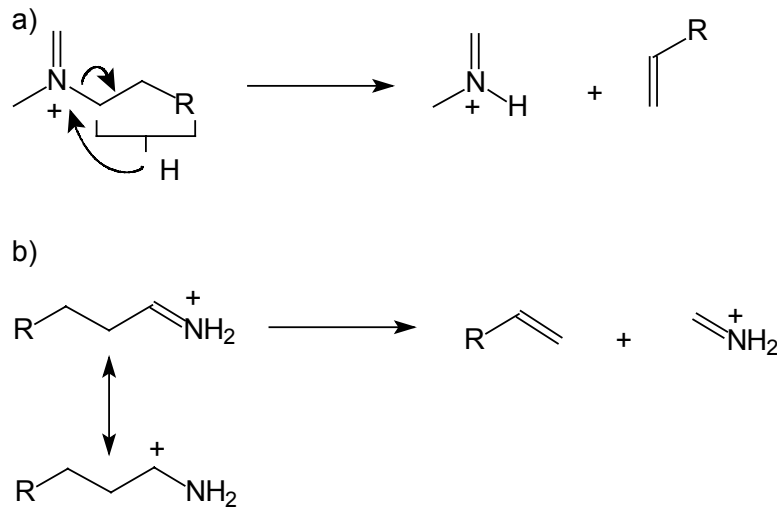
Eine andere Möglichkeit, ein Alken aus dem Molekülon zu eliminieren, ist die

Retro-Diels-Alder-Reaktion, RDA

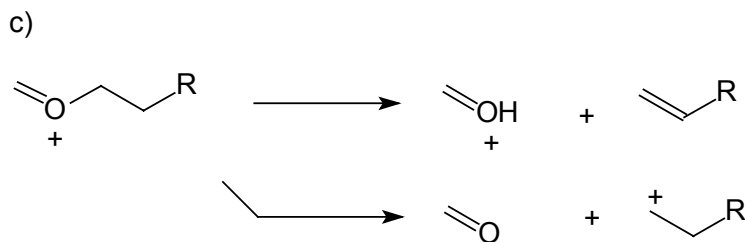


Molekülonen und closed-shell Ionen mit einem Sechsringsystem, das eine Doppelbindung enthält, gehen RDA ein. Die Dien-Komponente trägt bevorzugt die Ladung. Es können Heteroatome enthalten sein

Onium-Reaktion

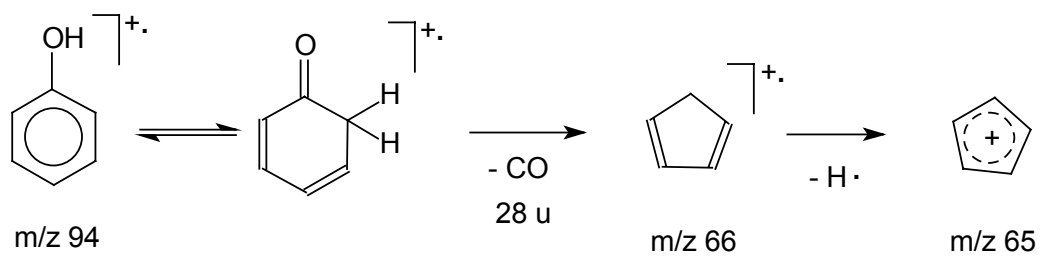


Onium-Ionen zeigen Alkenverluste unter Abspaltung des gesamten Alkylrestes. Das übertragene H kann aus der ganzen Kette stammen. Der Mechanismus ist eigentlich komplizierter; es treten intermediär Ion-Molekül-Komplexe auf. Wegen der Delokalisierung der Ladung sind sowohl die $C=X^+-R$ als auch die $R-C^+-X$ -Bindung mögliche Positionen für die Onium-Rkt.



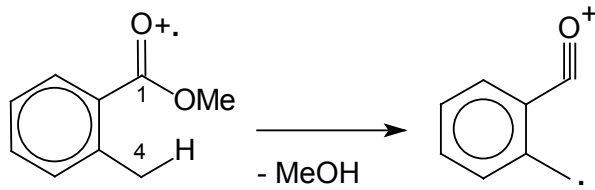
Vor allem Oxonium-Ionen zeigen neben Alkenverlust auch Aldehydverlust, da die Differenz der Protonenaffinitäten von Aldehyd und Carbenium-Ion relativ gering ist. Bei genügender innerer Energie gehen alle Onium-Ionen beide Reaktionen ein.

CO-Verlust aus Phenolen



CO-Verlust tritt außerdem bei anderen ungesättigten cyclischen Ketonen und bei Acylium-Ionen auf. CO-Verlust kann eine thermische Rkt. vor der Ionisation sein.

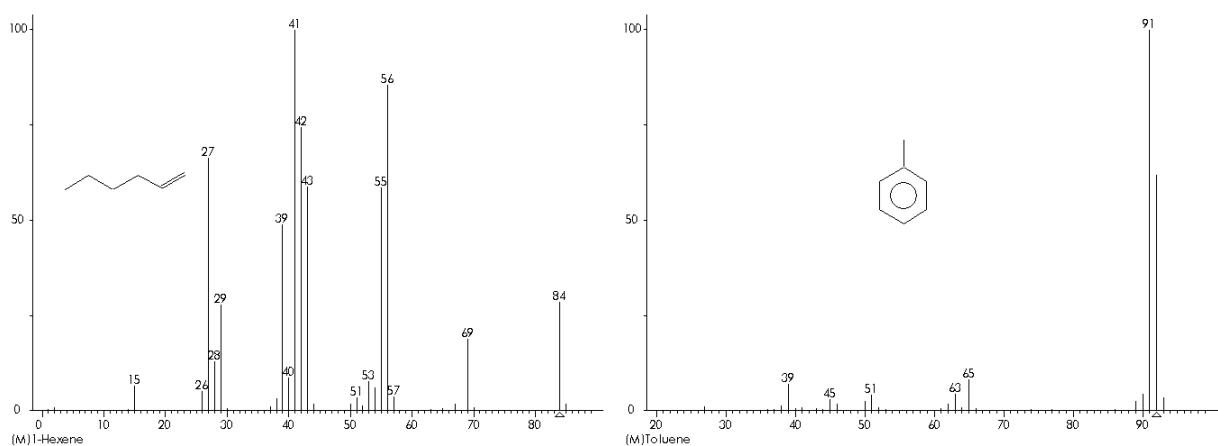
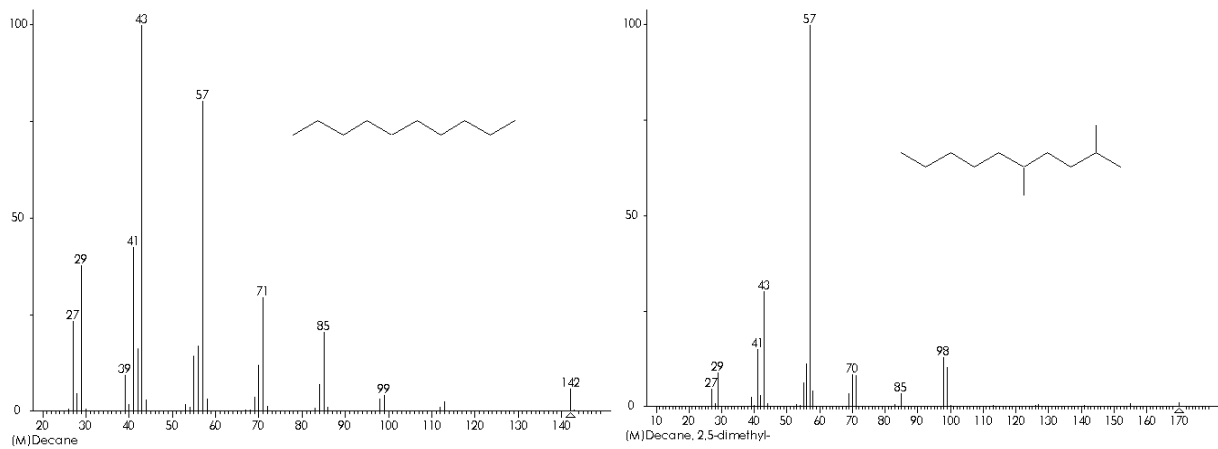
ortho-Effekt oder Retro-1,4-Addition

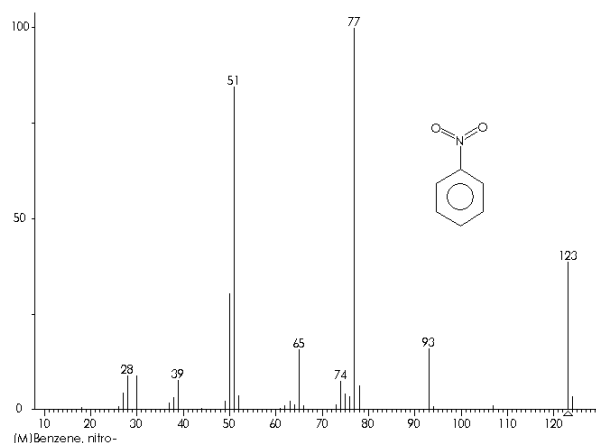
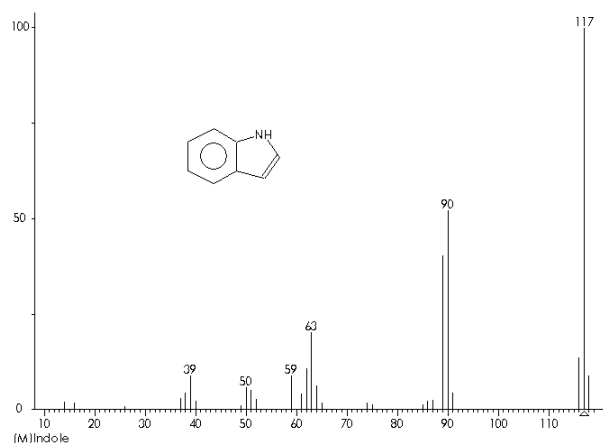
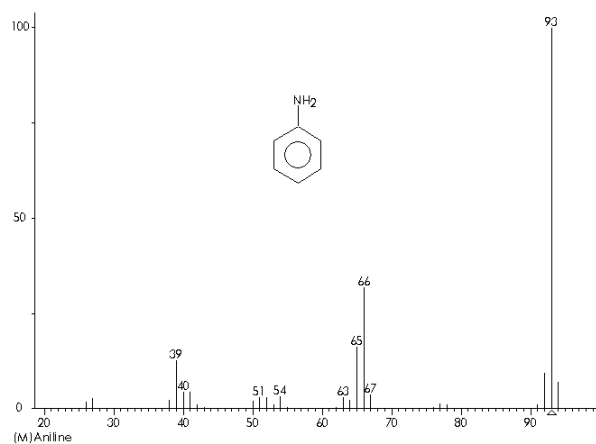
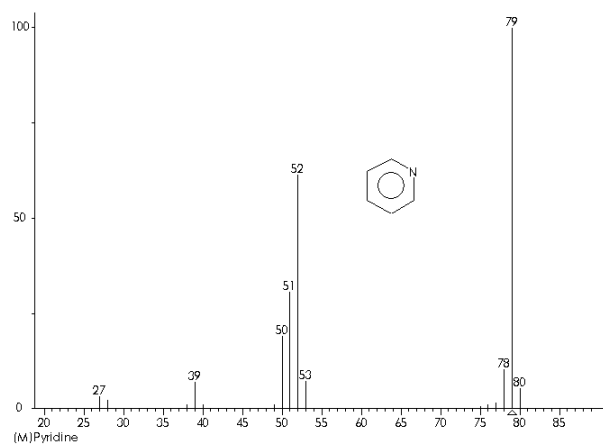
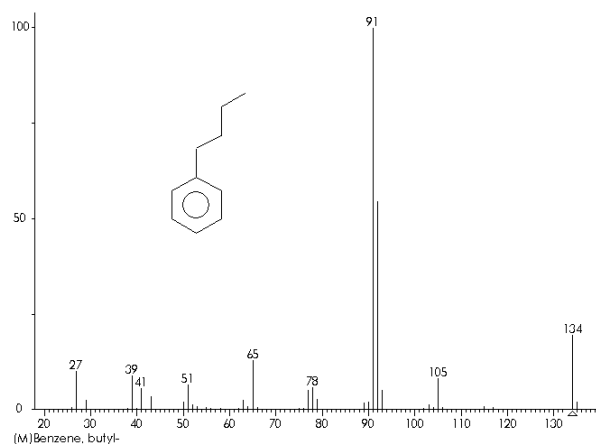
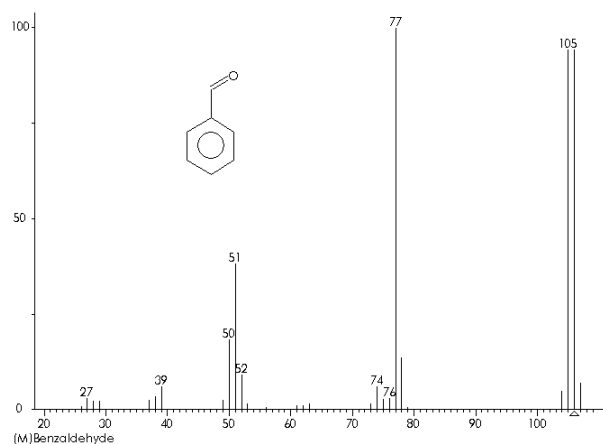


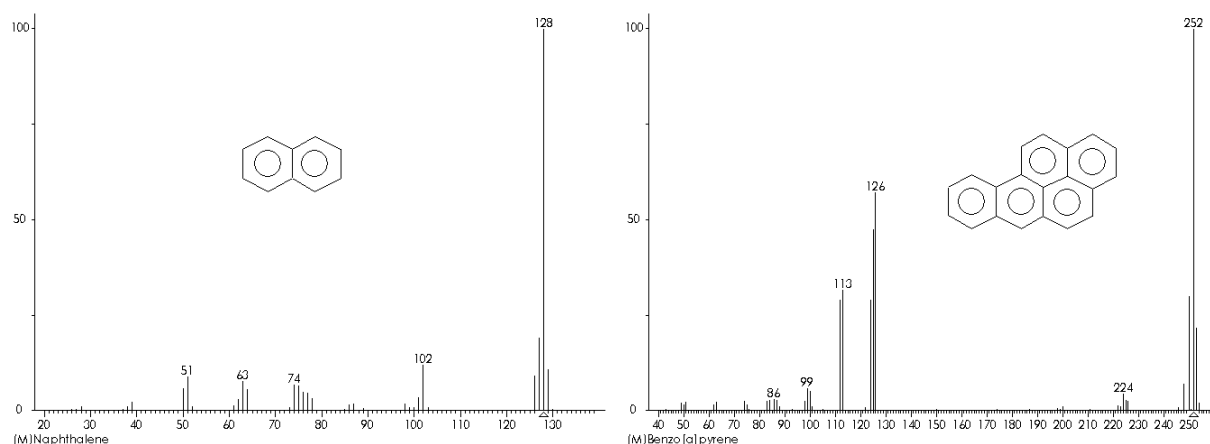
Bei ortho-substituierten Benzol- und bei 1,8-substituierten Naphthalinderivaten können Fragmentierungen auftreten, die nur durch Wechselwirkung beider Substituenten möglich werden. Dazu gehören auch OH-Verluste aus Nitroaromaten.

Referenzspektren

Anhand von Referenzspektren lassen sich gut substanzklassenspezifische Charakteristika erkennen. Deshalb kommt *Spektrenbibliotheken* eine größere Bedeutung als nur die direkte Identifizierung einer unbekanntes Verbindung zu.







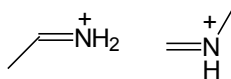
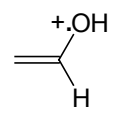
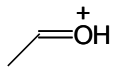




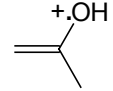
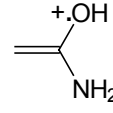
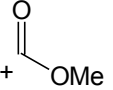
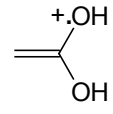
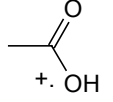
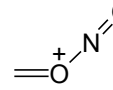
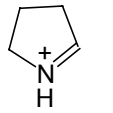
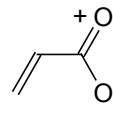
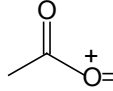
Tabellen charakteristischer Fragmentationen und Massendifferenzen

Zur Beachtung:

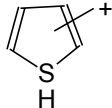
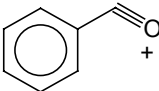
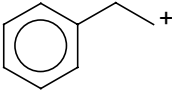
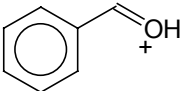
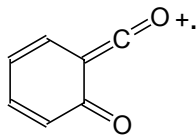
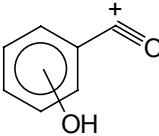
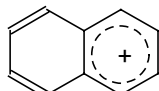
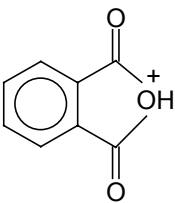
Diese Tabellen sind mit Vorsicht zu genießen! Es gibt sicher noch viele andere isobare Fragmentationen und Massendifferenzen. Außerdem läßt man sich all zu leicht auf einen bestimmten Interpretationsansatz festlegen.

m/z	Substanzklasse	Erläuterungen	Formel
30	Amine	primäre Amine falls intensiver als homologe Iminium-Ionen	=NH_2^+
30	Nitroverbindungen		NO^+
31	Alkohole, Ether, Acetale;	wenn intensivstes der Oxonium-Ionen: prim. Alkohol	=OH^+
32	Sauerstoff	meist Untergrund	$[\text{O}_2]^+$
32	Thiole, Thioether	Isotopenmuster beachten	$[\text{S}]^+$
33	Thiole, Thioether	Isotopenmuster beachten	$[\text{HS}]^+$
34	Thiole, Thioether	Isotopenmuster beachten	$[\text{H}_2\text{S}]^+$
35	Chlorverbindungen	plus Isotop ^{37}Cl	$[\text{Cl}]^+$
36	Chlorverbindungen, HCl	plus Isotop ^{37}Cl	$[\text{HCl}]^+$

m/z	Substanzklasse	Erläuterungen	Formel
39	stark unges. Systeme, Aromaten		$[C_3H_3]^+$
43	Acetylverbindungen	wenn $Int_{43} \gg Int_{41}$	
43	Propylgruppe oder längerer Alkylrest	nur mit m/z 41, 39	$C_3H_7^+$
44	Kohlendioxid	thermisches Zersetzungsprodukt, oder Leck	$[CO_2]^+$
44	Carbonsäureamide, Urethane		
44	Amine	meist auch noch andere Iminium-Ionen	
44	Aldehyde	durch McLafferty-Uml.; tautomerisiert zum Acetaldehyd-Molekülion	
45	2-Alkanole, tert. Alkohole	Oxonium-Ion	
45	Methylether	Oxonium-Ion	
45	Verb. mit Ethoxygruppen		$C_2H_5O^+$
45	Carbonsäuren	oft wenig intensiv	
45	Thiole, Thioether	S-Muster	$[CHS]^+$
46	Thiole, Thioether	S-Muster	$[CH_2S]^+$
46	Nitroverbindungen	mit [M-30], [M-46]	$[NO_2]^+$
47	Chlorverbindungen	Cl-Muster	$[CCl]^+$
47	Thiole, Thioether	Sulfonium-Ion, S-Muster	$=S^+H$
48	Thiole, Thioether	S-Muster	$[H_3C-SH]^+$
48	Chlorverbindungen	Cl-Muster	$[CHCl]^+$
48	Sulfoxide, Sulfone	S-Muster	$[SO]^+$
49	Verb. mit CH_2Cl -Gruppe	Cl-Muster	$[CH_2Cl]^+$

m/z	Substanzklasse	Erläuterungen	Formel
50	stark unges. Verbindungen, subst. Aromaten		$[C_4H_2]^+$
51	stark unges. Verbindungen, Aromaten	deutlich bei Benzoylverb.	$[C_4H_3]^+$
52	stark unges. Verbindungen, Aromaten		$[C_4H_4]^+$
58	Ketone	durch McLafferty-Uml.; tautomerisiert zum Aceton- Molekülion	
59	Carbonsäureamide	durch McLafferty-Uml.	
59	Carbonsäuremethylester	durch α -Spaltung	
60	Carbonsäuren,	durch McLafferty-Uml.	
60	Acetate	wenn McLafferty-Uml. möglich ist	
60	Nitrite, Typ R-CH ₂ -ONO		
61	Thiole, Thioether	Sulfonium-Ion	$C_2H_5S^+$
63	Aromaten		$[C_5H_3]^+$
65	Benzylverbindungen	plus m/z 91	$[C_5H_5]^+$
70	Pyrrolidine		
73	Carbonsäuren	Basispeak bei langkettigen Säuren durch γ -Spaltung	
73	Acetate	vgl. m/z 43 und 60 H ₃ C-COOCH ₂ -R	
73	Trimethylsilylgruppen	vgl. Isotopenpeak	$[(CH_3)_3Si]^+$

m/z	Substanzklasse	Erläuterungen	Formel
74	Carbonsäuremethylester	vgl. m/z 59, [M-31], [M-59]	
75	unges. Verbindungen, Aromaten		$[C_6H_3]^+$
75	Dimethylacetale		
76	Subst. Aromaten		$[C_6H_4]^+$
77	Aromaten	Phenylkation	$[C_6H_5]^+$
79	unges. Kohlenwasserstoffe		$[C_6H_7]^+$
79	Bromverbindungen	nur mit m/z 81 1:1	Br^+
80	C- und N-Alkylpyrrole		
80	Bromverbindungen	nur mit m/z 82 1:1	HBr^+
81	N-Alkylpyrrole	vgl. m/z 80	$[C_5H_7N]^+$
81	Alkylfurane, 2H-Pyrane		
84	unges. oder cycl. Amine	unges. Iminium-Ionen	$C_5H_{10}N^+$
84	C-Alkylpiperidine, N-Methyl-alkylpyrrolidine		
87	längerkettige Methylester	durch γ -Spaltung	
89	Heterocyclen, Benzylverbindungen		$[C_7H_5]^+$
91	Benzylverbindungen		
94	Phenoxyverbindungen		$[C_6H_6O]^+$
95	Acylsubstituierte Furane		

m/z	Substanzklasse	Erläuterungen	Formel
97	Alkylthiophene	S-Muster	
105	Benzoylverbindungen	Benzoylkation, immer mit m/z 77, 51	
105	Alkylbenzole	nur mit m/z 91, 77, 65, 51	
107	Benzylalkohole, Benzylether		
120	Salicylate		
121	Hydroxy-benzoylverbindungen		
127	Naphthylverbindungen	immer zusammen mit arom. Fragmenten	
127	Jodverbindungen	monoisotopisch	I ⁺
128	Jodverbindungen	monoisotopisch	HI ⁺
149	Phthalester (Weichmacher)		

Verunreinigungen

Untergrundsignale von Luft (*m/z* 18, 28, 32, 40, 44).

Weichmacher aus PE-Geräten oder Parafilm (*m/z* 149, 167, 279).

Schliffett oder GC-Säulenbluten (*m/z* 73, 207, 281, 355, 429, 503 mit Si_x-Mustern).

Kohlenwasserstoffe aus NaH-Dispersion, Fingerabdruck (Alkylionen bis etwa C₄₀H₈₁⁺).

PFK (*m/z* 69, 119, 131, 169, 181, 219, 231, 243, 281, 317, 331, ...).

Schwefel bei Rkts. mit S_x-Verbindungen (*m/z* 32, 64, 96, 128, 160, 192, 224, 256, S_x-Muster).

Zusammenstellung charakteristischer Massendifferenzen

ΔM	Formel	Kommentar
1	H	H in fragmentierungs-günstiger Stellung
2	H ₂	aus Aromaten
4	2 H ₂	aus Aromaten
15	CH ₃	Methylgruppe in fragmentierungs-günstiger Stellung
16	O	N-Oxide, Sulfoxide aromat. Nitroverbindungen
16	NH ₂	Amine, aromat. Carbonsäureamide
17	OH	Carbonsäuren, Phenole, Alkohole, ggf. aromat. subst. Nitroverbindungen
17	NH ₃	Amine
18	H ₂ O	Alkohole, Phenole, Aldehyde, manche Ketone
19	F	Fluorverbindungen
20	HF	Fluorverbindungen
26	C ₂ H ₂	Aromaten
27	HCN	aromatische Amine, N-Heterozyklen
28	CO	Chinone, einfache Phenole, O-Heterozyklen, aromatische Ketone, Aldehyde
28	CH ₂ N	aromatische Amine, N-Heterozyklen
28	C ₂ H ₄	sehr häufig, eher untypisch
29	CHO	einfache Phenole
29	C ₂ H ₅	Ethylgruppe in fragmentierungs-günstiger Stellung
30	CH ₂ O	Aryl-methyl-ether, Ester
30	NO	einfache aromat. vgl. M-16; M-46 Nitroverbindungen

ΔM	Formel	Kommentar
32	CH ₄ O	Dicarbonsäure Methylester
32	S	aromatische Disulfide
33	HS	Thiole, aromatische Thioether
33	CH ₃ plus H ₂ O	stufenweise aus dem Molekölion
34	H ₂ S	Thiole
36	HCl	Chlorverbindungen; vgl. Isotopenpeak
40	C ₂ H ₂ N	CH ₂ CN in fragmen- tierungsgünstiger Stellung
40	H ₃ CC≡CH	bei günstiger Stellung
42	C ₂ H ₂ O	Phenol- und Enolacetate, vgl. m/z 43 N-Acetylverbindungen
42	CH ₂ N ₂	einfache Purine und Pteridine mit der Anordnung N-C-N
43	C ₂ H ₃ O	Acetylverbindungen
43	CHNO	einfache Pyrimidine, Purine und Pteridine mit der Anordnung O-C-N
44	CO ₂	einige Anhydride, Carbonate (RO) ₂ CO, einfache Ester, unges. Fettsäuren
44	C ₂ H ₄ O	Aldehyde
45	C ₂ H ₅ O	Verbindungen mit Ethoxygruppe
45	COOH	aus Carbonsäuren
58	CNO ₂	aromat. Nitroverbindungen
59	COOMe	Methylester; vgl. M-31, m/z 74
60	C ₂ H ₄ O ₂	Acetate HC-C-O-COCH ₃ ; vgl. M-42
64	SO ₂	Sulfonamide u.ä.
77	C ₆ H ₅	einige Benzolderivate
79	Br	Brom-subst. Verb.; Isotopenmuster beachten
91	C ₇ H ₇	Benzylverbindungen; vgl. m/z 91
127	I	Iod-subst. Verb.

Regeln für die Spektreninterpretation

Die Ionenchemie in der Gasphase und die Valenz der Elemente führen zu einigen Regeln, die bei der Interpretation von Massenspektren einzuhalten sind:

Regel 1: Die Erkennung des Molekülions im Massenspektrum ist ein wichtiger Schritt zur Interpretation, da aus m/z des Molekülions die Summenformel der untersuchten Substanz abgeleitet werden kann. Zwischen Fragmentationen und Molekülion müssen als Folge der Fragmentierung des Molekülions chemisch sinnvolle Massendifferenzen bestehen.

Regel 2: Einmal gebildete closed-shell Ionen A^+ oder B^+ gehen keine erneute Radikalspaltung mehr ein, sondern zeigen nur noch Neutralabspaltungen (Even electron rule). Aus Neutralabspaltungen gebildete open-shell Ionen C^+ verhalten sich wie Molekülionen M^+ des entsprechend kleineren Moleküls.

Regel 3: Bei konkurrierenden Homolysen bestimmt meist die **Produktstabilität** den bevorzugten Reaktionsweg wegen der Bildung des thermodynamisch stabileren Produktpaars aus Radikal und closed-shell Ion.

Regel 4: Enthält ein Molekül 1, 3, 5, ... Stickstoffatome, so ist seine Molmasse ungeradzahlig. Enthält ein Molekül 0, 2, 4, ... Stickstoffatome, so ist seine Molmasse geradzahlig (Stickstoffregel).

Regel 5: Homolysen (Radikalabspaltungen) führen zur Bildung von Primärfragmenten mit ungeradzahligem Massendifferenz zum Molekülion. Verluste intakter Moleküle (Neutralabspaltungen) führen zu geradzahligem Massendifferenzen zum Molekülion. Zusammen mit Stickstoff im Molekül kann eine Umkehrung der Regel eintreten (durch $H_2NR\cdot$ bzw. NH_3 - Verluste).

Regel 6: Man berechne $r + d$, sobald man die Summenformel einer Verbindung zu kennen glaubt. Diskrepanzen deuten auf Fehler in der Summenformel oder Elemente mit anderer Oxidationsstufe als angenommen.

Regel 7: Eine korrekte Zuordnung der Primärfragmente, der intensivsten Fragmente und der charakteristischen Ionen im Spektrum ist zur Absicherung des Strukturvorschlags und der Summenformel unerlässlich.

Systematische Interpretation von Massenspektren - Ein Wegweiser

- 1) Hintergrundinformationen zum Spektrum beachten: Chemische Herkunft der Substanz, thermische Stabilität, Hinweise aus anderen Spektren oder C,H,N-Analyse.
- 2) Allgemeine Erscheinung des Spektrums: Intensive Molpeakregion (Aromaten, Heterocyclen, Polycyclen) oder umgekehrt (Aliphaten)? Handelt es sich um ein 70 eV EI-Spektrum oder eine andere Ionisationsmethode (CI, NICI, FI, FD, FAB (LSIMS), MALDI, ESI)? Zeigt das Spektrum typische Fehler (Grundlinie, Memory, Luft) oder Verunreinigungen (Lösungsmittel, Weichmacher, Schliffett)?
- 3) Massenzahlen. Alle wesentlichen Peaks beschriften und Differenzen ermitteln. Gibt es exakte Massen aus HR-MS?
- 4) Charakteristische Fragmentationen(serien) und Massendifferenzen?
- 5) Molpeakerkennung. Ergeben sich sinnvolle Massendifferenzen zu den anderen Signalen? Kann es sich um M-H₂O, M-NH₃ o. ä. handeln? Daraus ergeben sich ggf. Hinweise auf N, O in der Summenformel.
- 6) Summenformel ermitteln. Dazu: Stickstoffregel anwenden und Isotopenmuster auswerten:
a) Heteroatome (Cl, Br, S, Si) und deren Anzahl, b) Anzahl der C-Atome abschätzen (evtl. [M+H]⁺?). Wenn vorhanden: Summenformelvorschläge aus HR-MS-Listen mit Erwartung aus Isotopenmuster korrelieren.
- 7) r + d berechnen. Gesättigte oder ungesättigte Verbindung, Ringe?
- 8) Primärfragmente? Massendifferenzen zum Molpeak? Deutliche Bevorzugung bestimmter Spaltungen? Verändert sich r + d durch Abspaltung bestimmter Molekülfragmente?
- 9) Strukturvorschlag; eher ein Zusammenfügen der aus 1) - 8) gewonnenen Informationen.
- 10) Fragmentierungsschema erstellen. Auf Stickstoffregel und Unterschied zwischen Homolysen und Neutralverlusten sowie Even electron-rule (keine Homolysen aus closed-shell Ionen) achten!
- 11) Übereinstimmung aller Informationen oder Widersprüche? Kritische Punkte erneut überdenken. Andere Struktur denkbar? Grenzen der massenspektrometrischen Information?
- 12) Referenzspektrum aus Datenbank suchen oder wenigstens mit Spektren der gleichen Substanzklasse vergleichen.
- 13) Schema nie starr anwenden sondern öfters Rücksprünge machen!

Zugang zur MS durch Literatur und Internet

Viele der aufgeführten Bücher und manche Zeitschriften können bei MS@OCIHD eingesehen werden. Die Bibliothek am DKFZ hat einen guten Bestand an MS Zeitschriften. Eine stets aktuelle Literaturliste, Infos zu Seminaren und Tagungen, Links und viel, viel mehr zum leichteren Einstieg in die MS bietet unsere Homepage.

Einführungen, Lehrbücher

- 1) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**; "das Buch zum Kurs".
- 2) F. W. McLafferty, F. Turecek, *Interpretation of Mass Spectra*, 4rd Ed., University Science Books, Mill Valley, **1993**; sehr gutes Buch für Spektreninterpretation, seit 1996 auch in deutscher Übersetzung im Spektrum Verlag.
- 3) H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie - Eine Einführung*, 4. Aufl., VCH, Weinheim, **1998**; ein Büchlein mit akzeptablem Umfang.
- 4) E. Schröder, *Massenspektrometrie - Begriffe und Definitionen*, Springer, Berlin, **1991**; vgl. dazu D. Kuck, *Angew. Chem.* **1992**, 104, Buchbesprechung.
- 5) D. H. Williams, I. Flemming, *Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**.
- 6) E. De Hoffmann, J. Charette, V. Stroobant, *Mass Spectrometry - Principles and Applications*, Wiley, **1996**; guter Umfang aus vielen Werken zusammengetragen, leider oft unsaubere Erläuterungen in "French-English".
- 7) J. R. Chapman, *Practical Organic Mass Spectrometry*, 2nd. Ed., Wiley, Chichester, **1993**; anwendungsbetont, umfassend, viel weiterführende Literatur.
- 8) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, R. G. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam, **1973**; sehr gute Einführung in Ionenchemie und Gerätegrundlagen.
- 9) K. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, VCH, Weinheim, **1978**; sehr gute Einführung in Ionenchemie und Methoden, viel Literatur.
- 10) H. E. Duckworth, R. C. Barber, V. S. Venkatasubramanian, *Mass Spectrometry*, 2nd. Ed., Cambridge University Press, **1986**; kompaktes MS-Wissen.
- 11) J. Barker, *Mass Spectrometry*, 2nd Ed., Wiley, Chichester, **1999**; umfassendes Kursprogramm zum Selbststudium der MS, leider teuer.

Klassiker der MS-Literatur

- 1) J. J. Thomson, *Rays of Positive Electricity and their Application to Chemical Analysis*, Longmans, Green and Co., London, **1913**; das Urbuch zur MS.
- 2) H. Kienitz in "Massenspektrometrie", H. Kienitz Hrsg., VCH, Weinheim, **1968**.
- 3) J. H. Beynon, *Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1960**.
- 4) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, **1967**.

- 5) F. W. McLafferty, Ed., *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Academic Press, New York, **1963**.

Monographien

- 1) Q. N. Porter, J. Baldas, *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1971**.
- 2) E. W. Schlag, Hrsg., *Time-of-Flight Mass Spectrometry and Its Applications*, Elsevier, Amsterdam, **1994**; technisch-grundlagenbetonte TOF-MS.
- 3) J. S. Spiteller, F. Turecek, Hrsgs., *Applications of Mass Spectrometry to Organic Stereochemistry*, VCH, Weinheim, **1994**.
- 4) L. Prokai, *Field Desorption Mass Spectrometry*, Marcel Dekker, New York, **1990**.
- 5) G. M. Message, *Practical Aspects of Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, Wiley, New York, **1984**.
- 6) F. W. McLafferty, Hrsg., *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley, New York, **1983**.
- 7) K. L. Bush, G. L. Glish, F. W. McLuckey, *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry*, VCH, New York, **1988**.
- 8) A. G. Harrison, *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, **1992**.
- 9) W. D. Lehmann, *Massenspektrometrie in der Biochemie*, Spektrum Verlag, Heidelberg, **1996**; sehr gutes Buch zu sanften Ionisationsmethoden außer FD.

Zeitschriften und Reihen

Organic Mass Spectrometry, *Org. Mass Spectrom.*, OMS, bis Ende 1994.

Biological Mass Spectrometry, *Biol. Mass Spectrom.*, BMS, bis Ende 1994.

Journal of Mass Spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, JMS, seit 1995 durch Zusammenlegung von OMS und BMS.

European Mass Spectrometry, *Eur. Mass Spectrom.*, EMS, seit 1995 erscheinend.

Journal of the American Society for Mass Spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, JASMS.

Rapid Communications in Mass Spectrometry, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*

International Mass Spectrometry, *Int. Mass Spectrom.*, oft wechselnder Name in der Vergangenheit.

Mass Spectrometry Reviews, *Mass Spectrom. Rev.*, umfassende Reviews.

Analytical Chemistry, *Anal. Chem.*, viel MS-Anwendung.

Advances in Mass Spectrometry, *Adv. Mass Spectrom.*, Reihe, alle 3 Jahre ein (Tagungs)Band.

Breitgefächerte Zeitschriften wie *Angew. Chem.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Chem. Rev.*, *Chem. Unserer Zeit*,... bringen gelegentlich Reviews, Übersichten oder Highlights zu Themen der MS.

Referateorgane

Mass Spectrometry Bulletin der Royal Society of Chemistry, **1966-94**, Einsicht in der MS-Abt.

Chemical Abstracts Selects - Mass Spectrometry, **1995-1998**, Einsicht in der MS-Abt.

Spektrenbibliotheken

Das Organisch-Chemische Institut verfügt über die *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database* mit über 120.000 EI-Massenspektren. Diese Datenbank kann am PC durchsucht werden. Einführungen für 2-4 Studenten mit bestandem Spektroskopiekurs werden nach Vereinbarung veranstaltet.

Außerdem liegen *Eight Peak Index of Mass Spectra* und *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data* in gedruckter Form in der MS-Abt. aus.

Fragen kostet nichts - fast nichts

Doch, es gibt dumme Fragen! Aber selten. Damit es in der Zukunft noch weniger werden, bin ich im Labor oder Büro fast immer ansprechbar, egal ob es im Kurs um Probleme mit Übungen oder später um die Auswahl geeigneter MS-Techniken oder die Interpretation von Spektren aus der Forschung geht. Natürlich haben auch die Mitarbeiter am Gerät ein offenes Ohr für die Alltagsproblemchen mit der MS. Als kleine Gegenleistung erwarten wir Interesse und das Engagement auch in der MS immer noch dazuzulernen.



METHODE	1
Grundprinzip der Massenspektrometrie	1
Terminologie	1
IONENCHEMIE IN DER GASPHASE	2
Elektronenstoßionisation	2
Thermodynamische Aspekte.....	3
Quasi-Equilibrium-Theorie	4
Massenspektrometrische Zeitskala	4
Identifizierung des Molpeaks	5
FUNKTION EINES MASSENSPEKTROMETERS	6
Ionenquelle	6
Geschwindigkeit der Ionen beim Eintritt in den Analysator	6
Analysator	7
Der Analysator im Sektorfeldmassenspektrometer	7
Flugbahn im homogenen Magnetfeld	8
Flugbahn im elektrischen Feld	9
Auflösungsvermögen	9
METASTABILE IONEN UND STOßAKTIVIERUNGS-MS	9
Instabile Ionen	9
Stabile Ionen	10
Metastabile Ionen	10
Scantechnik beim Sektorfeldgerät	10
DETEKTOR	11

DATENSYSTEM	12
ISOTOPIE DER ELEMENTE	12
Information aus den Isotopenpeaks	12
Der ¹³ C-Peak	13
M+2 Elemente.....	14
HOCHAUFLÖSENDE MASSENSPEKTROMETRIE UND EXAKTE MASSE	16
Massendefekt	16
Bestimmung der Summenformel.....	17
Ringe plus Doppelbindungen.....	18
FRAGMENTIERUNGSREAKTIONEN	18
Die wichtigsten Fragmentierungsreaktionen	19
REFERENZSPEKTREN	23
TABELLEN CHARAKTERISTISCHER FRAGMENTATIONEN UND MASSENDIFFERENZEN	25
Zur Beachtung:	25
VERUNREINIGUNGEN	29
ZUSAMMENSTELLUNG CHARAKTERISTISCHER MASSENDIFFERENZEN	30
REGELN FÜR DIE SPEKTRENINTERPRETATION	32
SYSTEMATISCHE INTERPRETATION VON MASSENSPEKTREN - EIN WEGWEISER	33
ZUGANG ZUR MS DURCH LITERATUR UND INTERNET	34
Einführungen, Lehrbücher.....	34
Klassiker der MS-Literatur.....	34

Monographien.....	35
Zeitschriften und Reihen.....	35
Referateorgane	36
Spektrenbibliotheken	36
FRAGEN KOSTET NICHTS - FAST NICHTS	36