

# I Grundlagen



## 1

## Terminologie

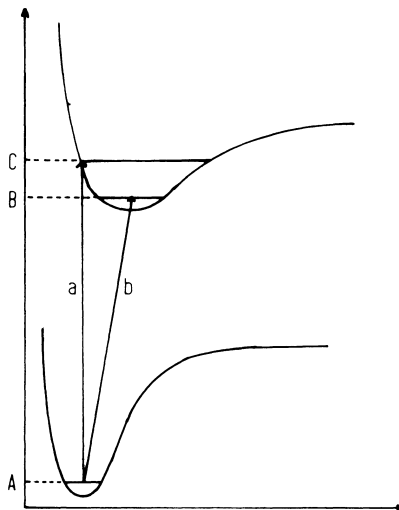
Ein *Massenspektrometer* ist ein Instrument, das aus einer Substanzprobe einen Strahl gasförmiger Ionen erzeugt, diese nach Masse und Ladung trennt und schließlich ein *Massenspektrum* (MS) liefert, aus dem abgelesen werden kann, Ionen welcher Masse in welchen relativen Mengen gebildet worden sind. Massenspektren erlauben bei Einzelsubstanzen Rückschlüsse auf deren Struktur, bei Gemischen überdies die Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung. Die in der Zeiteinheit gebildeten Mengen an verschiedenen Ionen werden als *Ionenströme*, die Summe der Ionenströme als *Gesamt- oder Totalionenstrom* (TI) bezeichnet.

*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. Es können mit einem Massenspektrometer sowohl positive (Kationen) als auch negative Ionen (Anionen) untersucht werden. Negative Ionen haben bei Elektronenstoßionisation (Abschn. 2.2.1) praktisch keine Bedeutung, bei der Chemischen Ionisation (Abschn. 2.2.2) werden sie zum Nachweis z. B. halogener Verbindungen herangezogen, wichtig sind sie bei Oberflächen- (Abschn. 2.2.3), Spray- (Abschn. 2.2.4) und Laserdesorptionsverfahren (Abschn. 2.2.1).

Um positive Ionen durch Abspaltung eines Elektrons zu bilden, ist Energie notwendig, deren Betrag man als Ionisierungspotenzial (IP) oder als Ionisierungsenergie (I) bezeichnet, wobei zur Erläuterung Name oder Formel der untersuchten Verbindung beigefügt wird; z. B. I(CH<sub>4</sub>). Die für die Entfernung eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Orbital im elektronischen Grundzustand eines neutralen Teilchens (Atom, Radikal, Molekül) notwendige Mindestenergie ist das *erste IP*. Für die Entfernung von weiteren Elektronen gibt es eine Reihe höherer Ionisierungspotenziale. Handelt es sich um einen 0,0-Übergang (d. h., das Neutralteilchen und das Ion befinden sich im Schwingungsgrundzustand), so spricht man von einem *adiabatischen IP*; handelt es

*Die Ausdrücke „Massenspektrometer“ und „Massenspektroskop“ werden heute als Synonyma, „Massenspektrograph“ praktisch nicht mehr gebraucht; das gleiche gilt für abgeleitete Begriffe wie „Massenspektrometrie“ usw. Die in den IUPAC-Empfehlungen [1] gegebenen Definitionen für die drei Begriffe sind überholt.*

*In der älteren Literatur bedeutet „zweites IP“ die für die Bildung von M<sup>2+</sup> notwendige Energie, heute ist damit meist die für die Entfernung eines Elektrons aus dem zweithöchsten besetzten Orbital (Bildung eines angeregten M<sup>+</sup>) benötigte Energie gemeint.*



**Abb. 1** Elektronenübergänge bei der Ionisierung: (a) vertikal ( $AC \dots IP_{\text{vert.}}$ ), (b) adiabatisch ( $AB \dots IP_{\text{ad.}}$ ).

sich um einen *Franck-Condon*-Übergang (d.h., der Abstand zwischen den schwingenden Massen ändert sich während des Übergangs nicht, da die Ionisierungszeit von  $\sim 10^{-15}$  s sehr viel kleiner ist als die Schwingungsperiode von  $\sim 10^{-12}$  s), so spricht man von einem *vertikalen IP* (s. Abb. 1). Bei organischen Verbindungen entstehen meist Ionen in angeregten Schwingungszuständen.

Die für die Ionisierung notwendige Energie (IP) wird meist in Elektronenvolt (eV) angegeben (Abschn. 2.2.1). 1 eV ist die Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz von 1 V aufnimmt ( $1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ). Die Begriffe IP und eV werden in der Massenspektrometrie häufig in etwas beiläufiger Form gebraucht: Ein IP ohne nähere Angaben ist der massenspektrometrisch gemessene Wert, i.a. ein vertikales erstes IP. Unter „eV“ versteht man auch den auf 1 mol bezogenen Wert, d.h., man multipliziert mit der Loschmidtschen Zahl ( $N_L = 6,02 \cdot 10^{23}$ ) und erhält so das Äquivalent 96.14 kJ. Die IP der meisten Elemente liegen zwischen 5 und 20 eV, die der meisten organischen Verbindungen zwischen 8 und 13 eV.

Wird aus einem Molekül ein Elektron entfernt, so erhält man ein *Molekülion*  $M^+$  (oder auch  $M^{+\bullet}$ , vgl. Abschn. 3.1). Wird dem Molekül über die zur Ionisierung notwendige noch weitere Energie zugeführt, kann Zerfall eintreten ( $AB^+ \rightarrow A^+ + B$ ), wodurch *Bruchstück-* oder *Fragmentionen* entstehen (s. Abschn. 3.2). Die Mindestenergie, die zur Bildung eines bestimmten Ions aus einem Molekül notwendig ist, bezeichnet man als dessen *Auftrittspotenzial* (AP) oder *Auftrittsenergie* (A), z.B.  $A(\text{CH}_3^+)$ . Das AP des Molekülions ist entsprechend gleich seinem ersten IP.

Wie in Abschn. 2.3 gezeigt wird, kann mit Hilfe eines Massenspektrometers für ein gegebenes Ion nur das Verhältnis seiner Masse zu seiner Ladung ( $m/e$ ) bestimmt werden. Im praktischen Gebrauch wird dabei  $m$  in atomaren Masseneinheiten  $u$  und  $e$  in der Zahl der Elementarladungen 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.  $I^+ \dots m=126,9045 \text{ u}$ ,  $z=1 \text{ e}_0 \dots m/z \ 126,9045$ ), wobei zwischen  $m/z$  und dem Zahlenwert kein Gleichheitszeichen gesetzt wird (in der älteren Literatur findet man  $m/e$ ). Durch Runden auf ganze Zahlen erhält man die sog. *nominelle Masse* eines Ions (z. B.  $I^+ \ m/z \ 127$ ).

In der überwiegenden Zahl der Fälle (Ausnahme: Spray-Verfahren, Abschn. 2.2.4) werden einfach geladene Ionen beobachtet, so dass  $m/z$  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.,  $^{12}C_{14} \ ^1H_{10} \ ^{2+} \dots \ m/z \ 178/2=89$ , vgl. Abb. 2).

In den IUPAC Recommendations wird „u“ für die atomare Masseneinheit basierend auf der  $^{12}C$ -Skala verwendet. Es entspricht dem insbesondere in der biochemischen Literatur verwendeten Dalton (Da). Das ältere „amu“ basierte auf der  $^{16}O$ -Skala und sollte daher nicht mehr gebraucht werden.

Gelegentlich findet man „Thomson“ (Th) für  $m/z$ -Werte ( $H^+ : m/z \ 1=1 \text{ Th}$ ;  $H^- : -1 \text{ Th}$ ) [2].

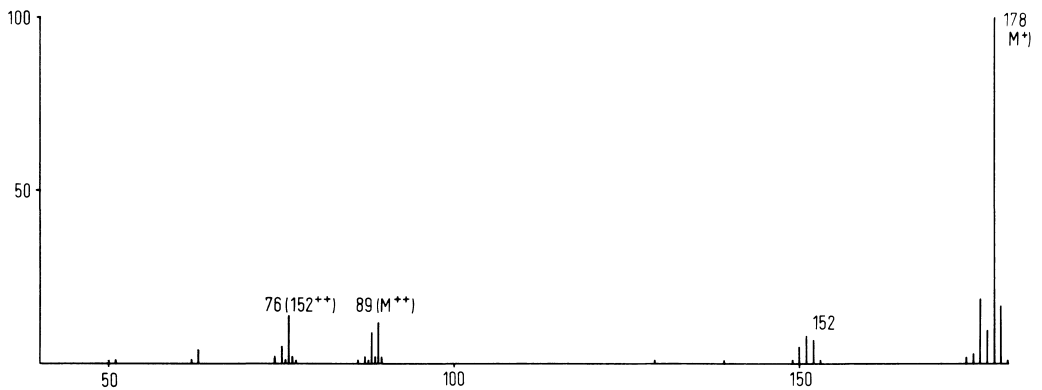
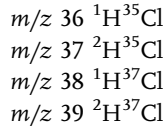


Abb. 2 Massenspektrum von Anthracen.

Die natürlich vorkommenden Elemente sind in der Mehrzahl Gemische von *Isotopen* (s. die Tabelle Kap. 15), die, da sie unterschiedliche Massen aufweisen, 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 (s. aber Abschn. 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.

Infolge des Isotopengemischcharakters der Mehrzahl der Elemente liefern praktisch alle Moleküle mehrere Molekülionen. So gibt HCl das folgende Bild:



Wie komplex das Molekülionen-Muster werden kann, zeigt das Beispiel von  $\text{ZnBr}_2$  (Abb. 3). Analoges gilt natürlich auch für alle Fragmentionen. Die Berechnung von Isotopenmustern wird in Abschn. 5.1 näher erläutert.

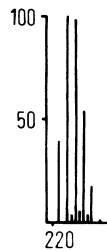


Abb. 3 Massenspektrum (Molekülionenbereich) von  $\text{ZnBr}_2$ .

Im praktischen Sprachgebrauch bezeichnet man bei Verbindungen, die neben den monoisotopischen Elementen wie F, I oder P nur CHONS enthalten, als Molekülion ( $\text{M}^+$ ) die Kombination der häufigsten Isotope ( $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ), also 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. Sind andere Elemente zusätzlich vorhanden, so 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.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ :  $\text{M}^+$  322 für  $^{206}\text{Pb}$ ). Bezüglich der Probleme, die sich bei hohen Massen ergeben, s. Abschn. 5.2.

Als isobar bezeichnet man Teilchen mit gleicher nomineller Masse (gleicher Summe von Massenzahlen), z. B.  $^{40}\text{Ar}\dots 39,9624$ ,  $^{40}\text{Ca}\dots 39,9626$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4\dots 28,0313$ ,  $\text{CO}\dots 27,9949$ .