

# **Teil I**

## **Grundlagen**



# 1

## Terminologie

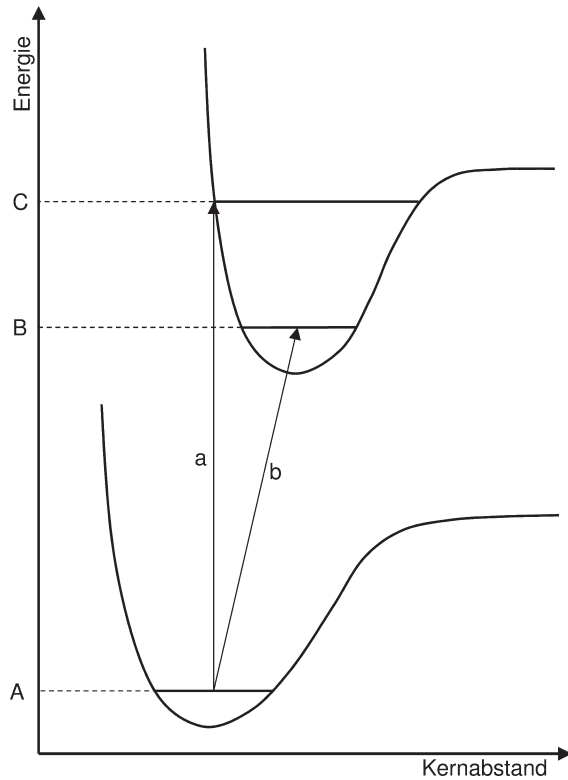
Ein *Massenspektrometer*<sup>1)</sup> ist ein Instrument, das aus einer Substanzprobe einen Strahl gasförmiger Ionen erzeugt, diese nach Masse und Ladung trennt, und schließlich ein *Massenspektrum* (MS) liefert, aus dem abgelesen werden kann, in welchen relativen Mengen Ionen bestimmter Massen gebildet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

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

4 | 1 Terminologie



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

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 Volt (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,

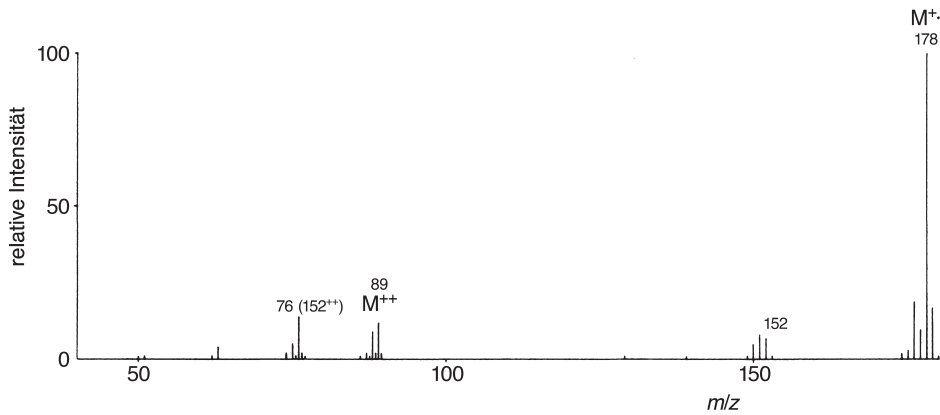


Abb. 1.2 Elektronenionisations-Massenspektrum von Anthracen.

kann ein Zerfall eintreten ( $AB^+ \rightarrow A^+ + B$ ) und es entstehen *Bruchstück-* oder *Fragmentationen* (siehe Abschnitt 3.2). Die Mindestenergie, die zur Bildung eines bestimmten Ions aus einem Molekül notwendig ist, bezeichnet man als seine *Auftrittsenergie* (AE), früher auch als *Auftrittspotential* (AP).

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

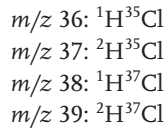
In der überwiegenden Zahl der Fälle (die Ausnahme sind Sprayverfahren, siehe Abschnitt 2.2.4) werden einfach geladene Ionen beobachtet, bei denen  $m/z$  und die Summe der Massenzahlen numerisch gleich sind. Dies stimmt nicht für mehrfach geladene Teilchen: Doppelt geladene Ionen treten bei der halben Masse auf usw. (z. B.  $^{12}C_{14}^{1}H_{10}^{2+}$ :  $m/z$   $178/2 = 89$ , 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.

## 6 | 1 Terminologie

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

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



Wie komplex das Muster der Molekülionen werden kann, zeigt das Beispiel von  $\text{ZnBr}_2$  (Abb. 1.3). Entsprechendes gilt natürlich auch für alle Fragment-

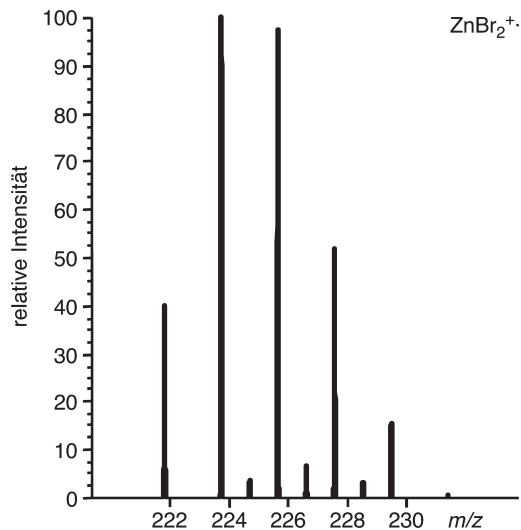


Abb. 1.3 Molekülionenbereich im Elektronenionisations-Massenspektrum von  $\text{ZnBr}_2$ .

ionen. Die Berechnung von Isotopenmustern wird in Abschnitt 5.1 näher erläutert.

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

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

