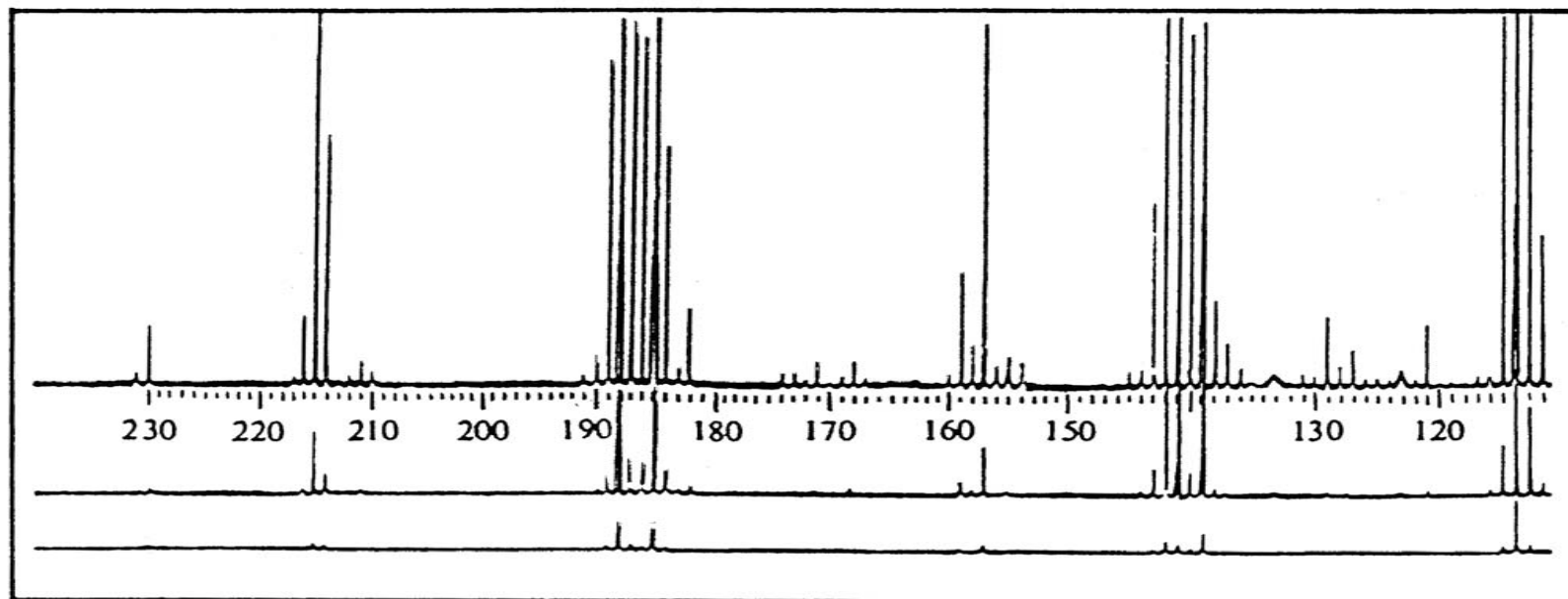


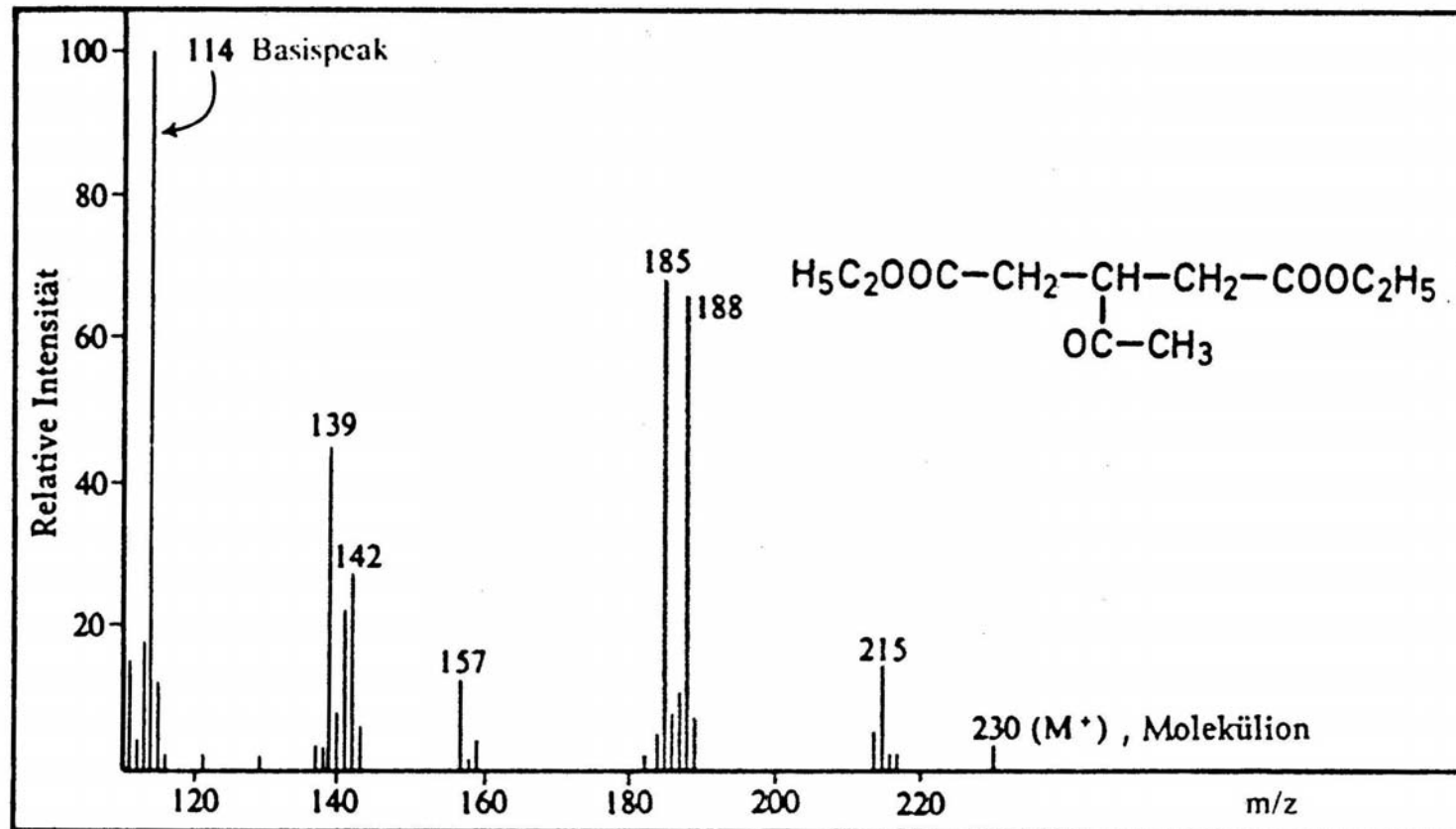
## Massenspektren

In der Frühzeit der MS wurden Spektren auf Fotopapier registriert, wobei das Spektrum mehrfach mit unterschiedlicher Ordinatenauslenkung ausgeschrieben wurde, um sehr schwache neben sehr starken Signalen identifizieren zu können. Außerdem fehlten hierbei natürlich die  $m/z$ -Angaben, die von Hand ausgezählt werden mussten:



## Spektroskopie in der Organischen Chemie

Bei der heute üblichen Computerdarstellung (Histogramm nach Auszählung der im Detektor angekommenen Ionen) setzt man den intensivsten Peak gleich 100% und nennt ihn **Basispeak** (base peak).





Man kann die Peaks natürlich auch in Tabellenform ausdrucken oder direkt als Datei in eine Datenbank eingeben. Diese Art der Datenerfassung von Messergebnissen ist heute Routine, wobei zur Vermeidung übermäßiger Datenmengen oft nur die 5 intensivsten Peaks verwendet werden. Auf diese Weise ist durch Datenvergleich leicht eine Identifizierung einer unbekanntes Substanz möglich, wenn ihr Massenspektrum in der Datenbank existiert. Dies lohnt sich aber nur, wenn regelmäßig auf gleiche oder ähnliche Substanzen untersucht wird, z.B. auf umweltrelevante Chemikalien, Aromen als Geruchs-, Duft- oder Geschmacks-träger, oder auf gerichtsrelevante Substanzen in der Kriminologie und bei der Drogenfahndung.

### **Isotopenmuster**

Verbindungen, die Elemente mit mehreren Isotopen enthalten, haben natürlich auch eine unterschiedliche Massenpeaks für das gleiche Ion. Darauf beruhen die sogenannten Isotopenmarkierungsexperimente.

Aber man kann auch die Anwesenheit bestimmter Elemente erkennen, wenn diese ein charakteristisches Muster von Isotopen unterschiedlicher Masse und vergleichbarer Intensität haben.

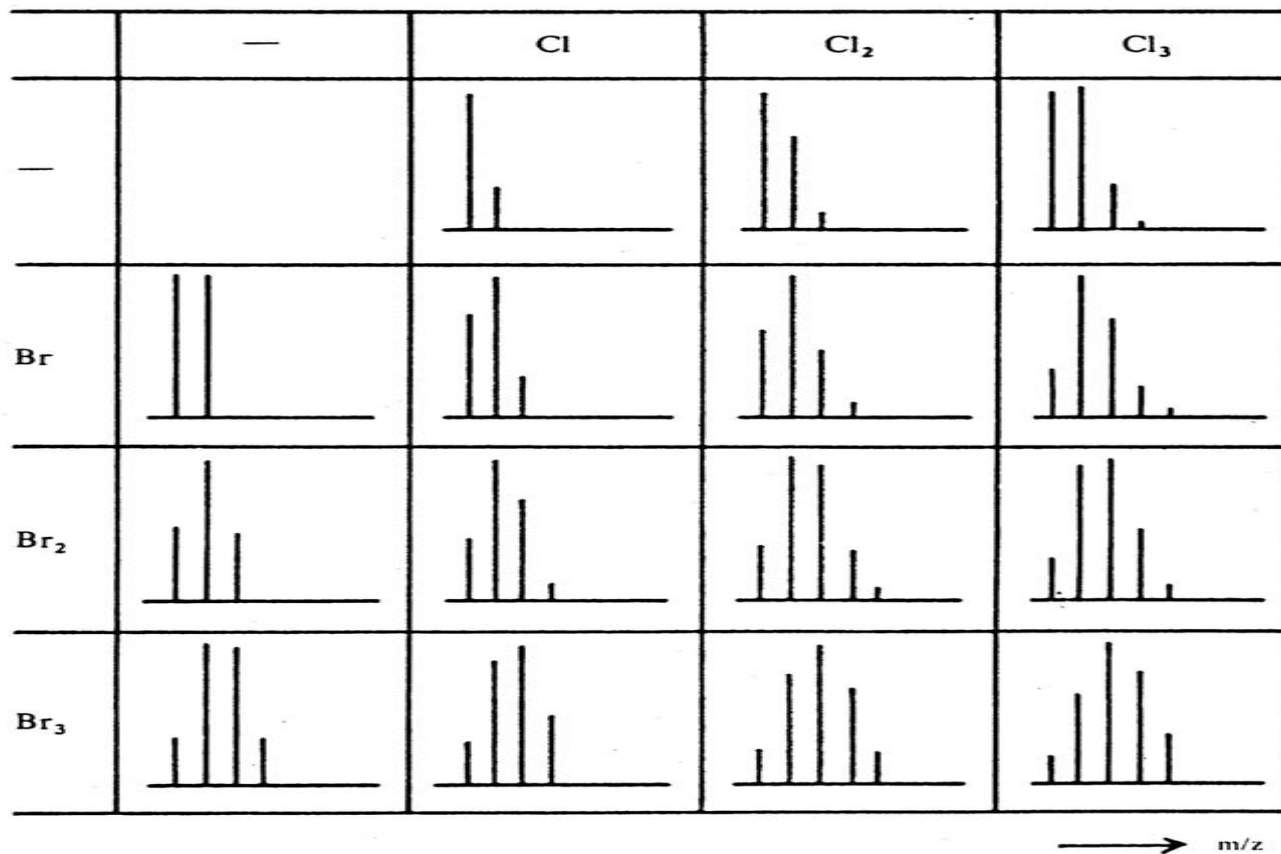
Kohlenstoff besteht aus dem Hauptisotop  $^{12}\text{C}$  und ca. 1%  $^{13}\text{C}$ , d.h. etwa jedes hundertste C-Atom ist  $^{13}\text{C}$ . Dementsprechend weist ein Massenspektrum einer Verbindung mit einem einzigen C-Atom einen  $[\text{M}+1]^+$ -Peak mit etwa 1/100 der Intensität des  $[\text{M}]^+$ -Peaks auf. Bei 10 C-Atomen sind dies schon ca. 10%.

Der Unterschied der Intensitäten dieser beiden Isotopen ist allerdings zu groß, um aus ihnen auf die Gesamtzahl der C-Atome im Molekül zu schließen, weil die Genauigkeit bei der Intensitätsmessung dazu nicht ausreicht. Bei sehr großen Molekülen mit mehreren hundert C-Atomen werden Isotopenpeaks zum Problem.

Anders ist dies bei Chlor und Brom: Chlor besteht aus den beiden Isotopen  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  mit einem Verhältnis von ca. 3:1. Die Anwesenheit eines oder mehrerer Chloratome ist also leicht zu erkennen; ebenso natürlich der Verlust eines oder mehrerer Chloratome in einem Fragment-Ion.

Bei Brom sind die Isotopen  $^{79}\text{Br}$  und  $^{81}\text{Br}$  mit beinahe gleichem natürlichem Vorkommen vertreten, sodass auch hier eine leichte Identifizierung möglich ist.

Isotopenmuster von Ionen mit einem oder mehreren Cl- oder Br-Atomen:



Bei den anderen Halogen Fluor und Iod ist die Elementerkennung nicht möglich, weil diese Elemente von Natur aus isotopenrein sind;  $^{19}\text{F}$  und  $^{127}\text{I}$ . Fluor erkennt man aber an den charakteristischen Fragment-Ionen  $[\text{M}+19]^+$  (Verlust von F) und  $[\text{M}+20]^+$  (Verlust von HF), Iod an  $[\text{M}+127]^+$  (Verlust von I).

### **Erkennung des Molekülions**

Die Erkennung des Molekülions ist nicht immer einfach, vor allem dann, wenn man keine rechte Vorstellung von der Größe und der Struktur der untersuchten Substanz hat. Die Annahme, dass es sich wohl um das Ion mit dem höchsten  $m/z$ -Wert handelt, ist etwas fahrlässig, weil es ja möglich ist, dass  $\text{M}^+$  gar nicht stabil ist und ein entsprechender Peak somit gar nicht auftritt.

### **Stickstoff-Regel:**

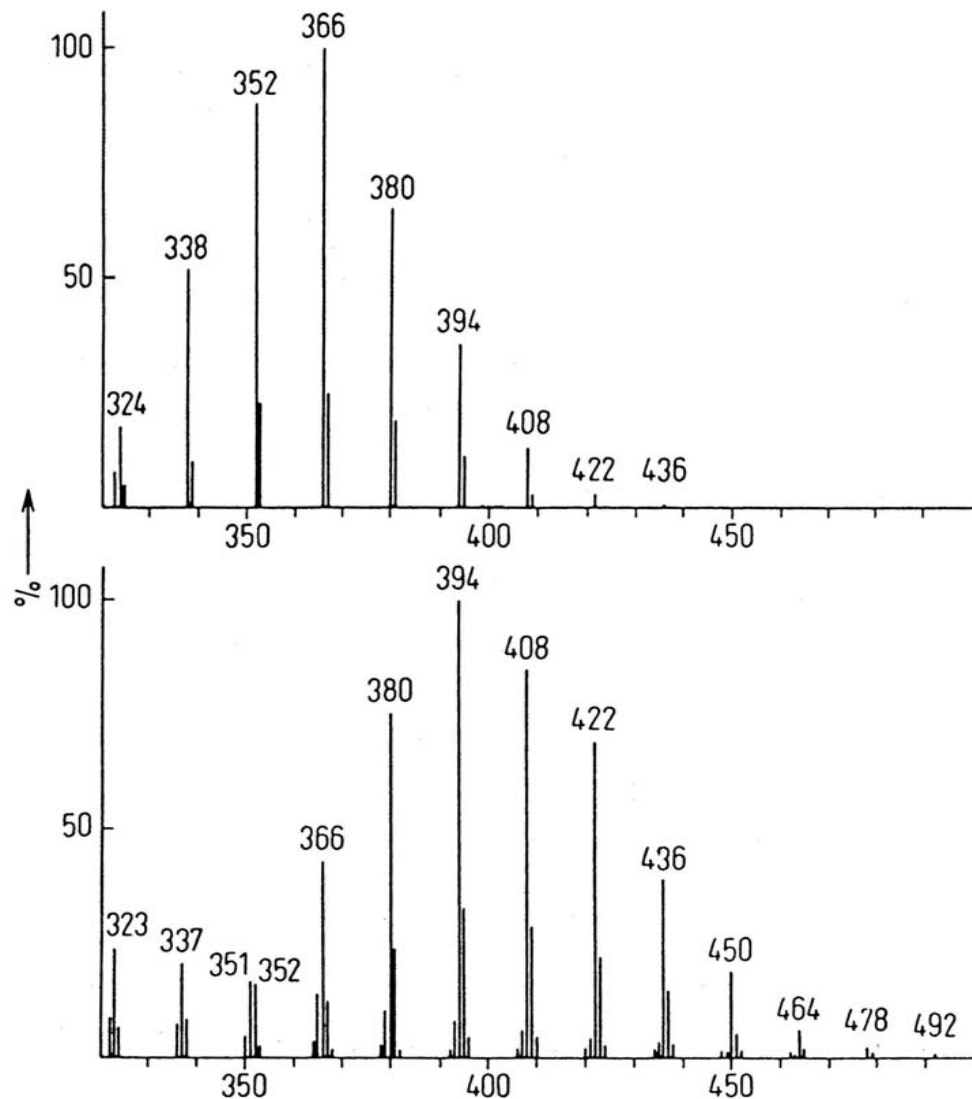
Da es sich bei dem zu untersuchenden Molekül im Regelfall um eine Neutralverbindung handelt, muss das Molekülion eine geradzahlige Masse haben, wenn es keine Stickstoffatome enthält. Weil Stickstoff dreibindig, selbst aber mit seinem Hauptisotop  $^{14}\text{N}$  geradzahlig ist, führt die Anwesenheit von einer ungeradzahligen Menge von Stickstoffatomen (1, 3, 5 ...) immer zu ungeradzahligen Molekülmassen. Bei 2, 4, 6 ... N-Atomen ist die Molekülmasse wieder geradzahlig.



## Gemische - Verunreinigungen

Verunreinigungen oder Reste von Lösungsmitteln, Schliff fett und Weichmachern können eine wichtige, manchmal verheerende Rolle spielen. Die MS ist nämlich nicht geeignet, die quantitative Zusammensetzung von Substanzgemischen richtig anzuzeigen. Vielmehr wird vor allem und zuerst diejenige Komponente registriert, die am leichtesten flüchtig ist. Dies kann auch zeitabhängig sein (vgl. nächste Seite)!

Es kommt auch vor, daß Signale von Substanzen aus früheren Messungen angezeigt werden, weil diese nicht vollständig aus dem Spektrometer entfernt wurden. Man nennt dies den "Memory-Effekt".



Massenspektren eines Gemischs von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen (nur die  $M^+$ -Ionen):

Das untere Spektrum wurde einige Minuten nach dem oberen von der gleichen Probe aufgenommen.

Man erkennt, dass sich die beiden jeweils im Dampfraum am meisten vorkommenden Kohlenwasserstoffe um zwei  $CH_2$ -Einheiten unterscheiden. Je höher das Molekulargewicht, umso niedriger der Dampfdruck.



## Metastabile Ionen

Wenn Ionen zerfallen (fragmentieren), tun sie dies meist sehr schnell; ihre Lebensdauer ist  $<10^{-6}$  s. Ist diese  $>10^{-5}$  s, werden sie als „stabil“ im Detektor registriert. Zerfallen sie jedoch während der Messung, also zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-5}$  s, so können diejenigen Ionen, die gerade zwischen der Beschleunigungs- und der Ablenkphase zerfallen, als sog. „metastabile“ Ionen ( $m^*$ ) registriert werden. Es sind Ionen, die als schwereres Ion (Mutterion,  $m_M$ ) beschleunigt, aber als leichteres (Tochterion,  $m_T$ ) abgelenkt werden.

Zwischen den drei beteiligten Ionen besteht eine Beziehung:

$$m^* = m_T^2/m_M$$

Findet man eine solche Kombination, kann die Fragmentierung  $m_M \rightarrow m_T$  als experimentell gesichert angesehen werden.

Man bedenke, dass bei einfachen EI-MS-Spektren Fragmentierungen nur aus Massendifferenzen postuliert, also lediglich vermutet, werden.



## Hochaufgelöste Massenspektrometrie

Durch doppeltfokussierende Massenspektrometrie kann eine Auflösung der  $m/z$ -Werte erreicht werden, die um 3-4 Potenzen unterhalb einer Masseneinheit liegt. Auf diese Weise ist es möglich, auch die atomare Zusammensetzung von Molekül- oder Fragmentionen-Peaks zu bestimmen, weil die Atomgewichte einzelner Isotope nicht exakt ein Vielfaches von 1 sind.

### Beispiel:

|                                  | Niederauflösung | Hochauflösung |
|----------------------------------|-----------------|---------------|
| $\text{C}\equiv\text{O}$         | 28              | 27.9949       |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | 28              | 28.0312       |
| $\text{N}\equiv\text{N}$         | 28              | 28.0062       |