



Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektrometrie ist unter den heute routinemäßig verwendeten Methoden die jüngste, denn ihre Anwendung begann erst um 1960.

Seit den Arbeiten von BIEMANN über Fragmentierungsmuster ist die Massenspektrometrie auch für die Chemie interessant.

Sie ist **keine spektroskopische Methode** im engeren Sinn, weil es sich nicht um eine Wechselwirkung der zu untersuchenden Substanz mit elektromagnetischer Strahlung handelt.

Daher kommt die treffendere Bezeichnung **Massenspektrometrie**.

Hierbei wird die Substanz im Vakuum verdampft und ionisiert, wofür es vielerlei experimentelle Möglichkeiten gibt. Danach werden die Ionen durch ein elektrisches Feld beschleunigt und durch ein magnetisches Feld dispergiert.

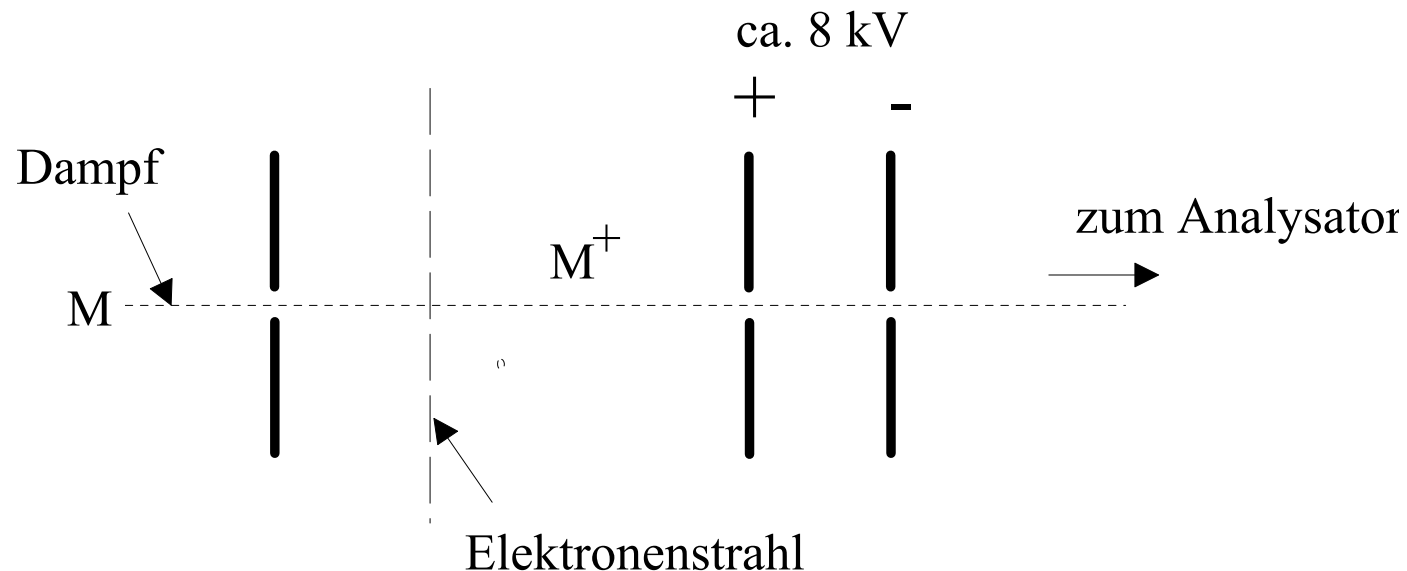


Die wichtigsten Erkenntnisse, die man durch die Massenspektrometrie gewinnen kann, sind:

- Molekülmasse (Molekulargewicht); genauer: das Verhältnis von Molekülmasse zu Ionenladung (m/z)
- Bei bestimmten Apparaturen (hochauflösende MS) auch elementare Zusammensetzung (Summenformel) von Molekül- und Fragmentpeaks
- Auskunft über die Struktur der untersuchten Verbindung aus Fragmentierungsmechanismen
- In geeigneten Fällen Art und Zahl von Heteroatomen; besonders bei Cl und Br
- Identifizierung bekannter Verbindungen durch Vergleich der Massenspektren aus der untersuchten Probe mit denen aus einer Datenbank (Umwelt-, Drogenanalytik)

Meßprinzip: Ionenerzeugung (Elektronenstoß-Ionisierung, EI)

Die Substanz wird in die Ionisierungskammer eingebracht, in der ein Hochvakuum herrscht, und verdampft dort beim Erhitzen. Dieser Dampf tritt durch einen Spalt, wo er auf einen Strahl stark beschleunigter Elektronen trifft (Elektronenstoß-Ionisierung, EI), die i.a. eine Energie von 70 eV haben ($1 \text{ eV} \approx 23 \text{ kcal/Mol} \approx 96 \text{ kJ/Mol}$).





Dabei wird ein Elektron aus dem Molekül herausgeschlagen, sodass ein positiv geladenes Molekölion entsteht:



Doppelt positiv geladene Ionen können ebenfalls auftreten, sind aber selten und spielen in der Praxis kaum eine nennenswerte Rolle.

Ein Einfangen eines Elektrons unter Bildung eines Anions ist sehr viel unwahrscheinlicher und wird kaum beobachtet.

Für eine Ionisierung sind nur ca. 10 eV notwendig. Die viel höhere Elektronenenergie führt dazu, dass das Molekölion sich in einem hoch angeregten Schwingungszustand befindet, sodass leicht Fragmentierungen eintreten können:





Der Grund für die Erreichung hoher schwingungsangeregter Zustände bei der Ionenerzeugung ist das Franck-Condon-Prinzip.

Weil die Anregung sehr schnell ist (ca. 10^{-15} s), können während dieser Zeit keine Atomabstands-Änderungen auftreten. Weil aber die Abstände im Ion i.a. länger sind als im neutralen Molekül, werden bei der Ionisierung hohe Schwingungszustände erreicht; das Ion ist "heiß" und neigt zu Fragmentierungen.

Das fehlende Elektron in einem Ion stammt – wenn vorhanden – aus einem energetisch hoch liegenden Orbital, also n oder π , aber nicht σ .

Es gibt noch andere Ionisierungsmethoden, die aber erst später behandelt werden.

**Meßprinzip: Beschleunigung**

Nach der Ionisierung treten die Ionen mit der Masse m und der Ladung z (i.a. $z = 1$) durch einen zweiten Spalt und gelangen in ein starkes elektrisches Potential (Beschleunigungsspannung U ; 2-8 kV), wodurch sie beschleunigt werden und durch einen dritten Spalt in den eigentlichen Analysatorteil gelangen.

Die Geschwindigkeit v der Ionen am Ende der Beschleunigung ist dann:

$$z \cdot U = \frac{m \cdot v^2}{2} \quad \Rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2 \cdot z \cdot U}{m}}$$

(kinetische Energie
der Ionen)

Meßprinzip: **Analysator**

Der Analysator ist ein magnetisches Feld, in dem die mit gleicher Geschwindigkeit eintretenden Ionen je nach ihrer Masse auf einer Kreisbahn mit dem Radius r abgelenkt werden; kleinere Massen stärker als größere. Der Ablenkradius errechnet sich zu:

$$r = \frac{m \cdot v}{z \cdot B}$$

mit: m/z , der Molmasse pro Elektronenladung (früher auch m/e), und B , der magnetischen Flussdichte (proportional zur Feldstärke H), ergibt sich aus den beiden Gleichungen [beide Gln. nach v auflösen und gleichsetzen] die **massenspektrometrische Grundgleichung**:

$$m/z = \frac{B^2 \cdot r^2}{2 \cdot U}$$



Durch Variation von U bei konstantem B kann am Ort des Detektors das gesamte Massenspektrum der verschiedenen Ionen (m/z) durchfahren werden. Natürlich kann man auch B bei konstantem U variieren.

Als Detektor dient ein Sekundärelektronen-Vervielfacher, der die jeweils eingehenden Ionen registriert und ihre Zahl über ein Spiegelgalvanometer auf Photopapier abbildet. Bei den heute üblichen Geräten wird die Zahl der jeweils eintreffenden Ionen in einem Computer gespeichert und später graphisch als Histogramm ausgegeben.

Wegen der hohen Empfindlichkeit bei der Detektion ist der Substanzaufwand außerordentlich niedrig. Schon Mengen im μg -Bereich sind ausreichend. Eine wichtige Bedingung ist, dass die Substanz im Hochvakuum flüchtig ist, weil sie sonst durch Elektronenstoß nicht ionisiert werden kann.

Zum Beispiel war es lange Zeit nicht möglich, Zucker zu vermessen, weil sie sich beim Erhitzen bereits vor dem Verdampfen zersetzen. Hier behalf man sich dadurch, dass man die freien OH-Gruppen silylierte ($-\text{OH} \rightarrow -\text{OSiMe}_3$) und so den Dampfdruck wesentlich erhöhte.

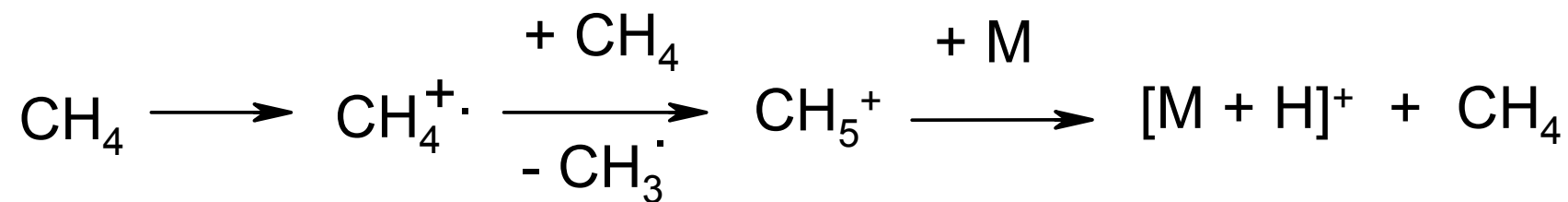


Heutzutage gibt es fortgeschrittene **Ionisierungsmethoden**, die keine vorherige Verdampfung mehr erfordern.

Felddesorption (FD): Hier wird die Substanz z.B. auf eine Rasierklingenschneide kristallisiert und das Ion direkt aus dem Kristall durch Anlegen eines elektrischen Feldes, das durch die Rasierklinge als eine der beiden Elektroden extrem inhomogen ist, „herausgesogen“.

Man kann die Substanz auch in geeigneten Flüssigkeiten lösen oder emulgieren und anschließend mit schweren Ionen oder Atomen hoher Energie beschießen (**Fast Atom/Ion Bombardement**, FAB). Dabei werden dann Ionen ins Vakuum freigesetzt.

Bei der **chemischen Ionisation** (CI) wird zunächst ein Reaktandgas durch EI ionisiert, das dann die Ladung auf das zu untersuchende Molekül M überträgt:



Außer CH₄ sind auch andere Gase geeignet:

Kohlenwasserstoffe, H₂, H₂O, NH₃, Alkohole und Edelgase