

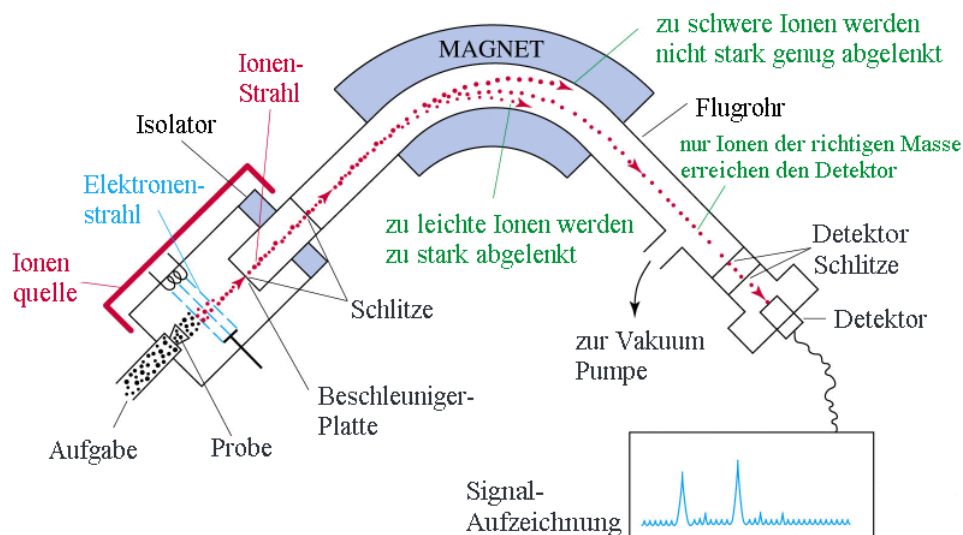
Die Massenspektrometrie ist eine Methode mit der man aus kleinsten Substanzmengen die Atom- bzw. Molekülmassen und Isotopenverhältnisse sehr genau bestimmen kann. Sie stellt die genaueste Waage zur Bestimmung von Atommassen dar. In der organischen Chemie können neben einer Molmassenbestimmung aus den Molekülbruchstücken Hinweise auf bestimmte Strukturelemente und funktionelle Gruppen hergeleitet werden.

Prinzip des Massenspektrometers

Die zu untersuchende Probe (je nach Einlassmethode zwischen 0,001 und 1 mg) wird zunächst im Hochvakuum verdampft und dann in der Ionisationskammer mit sehr schnellen Elektronen beschossen. Dabei wird meist ein Elektron aus dem Molekül herausgeschlagen und es entsteht ein Radikal-Kation (Molekül-Ion M^+). Dieses ist häufig instabil und zerfällt in kleinere Bruchstücke und Folgebruchstücke. Die entstandenen Ionen werden nun im elektrischen Feld beschleunigt und fokussiert. Im Analysatorteil werden die Ionen nun entsprechend ihrer Masse durch einen Elektromagneten nach der massenspektroskopischen Grundgleichung abgelenkt.

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

Man erhält nur ein Verhältnis aus Masse und Ladung (B ist die magnetische Feldstärke, r der Ablenkradius, z die Ladung und U die Beschleunigungsspannung)



Massenspektrometer: Originalquelle: University of Wisconsin

Früher schwärzten die Ionen Photoplatten, heute treffen sie meist auf einen Ionenfänger, dessen schwache Ströme durch einen Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt werden. Das Signal wird dann entweder auf ein mit UV-Licht bestrahltes Spiegelgalvanometer gegeben, dessen Strahl einen mitlaufenden Photofilm schwärzt oder nach weiterer Verstärkung durch einen Computer verarbeitet.

Massenspektren

Da nur Vielfache bestimmter Isotopenmassen (C, H, O etc.) vorkommen können, erhält man nach der Auswertung sogenannte Strichspektren. Auf der x-Achse ist nicht die Masse sondern das Verhältnis aus Masse und Ladung m/z ($z = 1, 2, 3$ etc.) aufgetragen. Die Spektren werden außerdem normiert: das beständigste Bruchstück erhält auf der y-Achse die Intensität 100 % (Basispeak). Bei Verbindungen, deren Molekülionen schnell zerfallen, wird ein Fragmentpeak zum Basispeak. Ist das Molekülion sehr instabil, kann es vorkommen, dass kein M^+ -Peak auftritt. Dann kann die für die Bestimmung der Summenformel äußerst nützliche Molmassenbestimmung nicht durchgeführt werden.

Isotopenpeaks

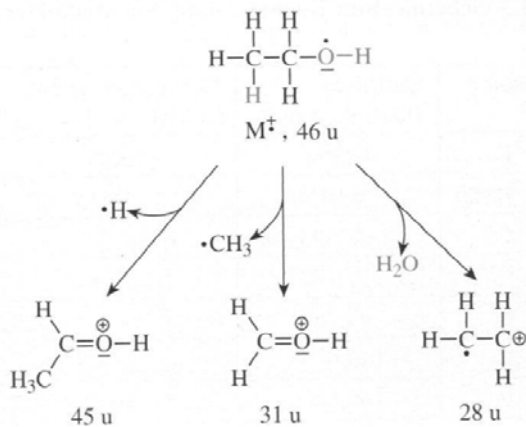
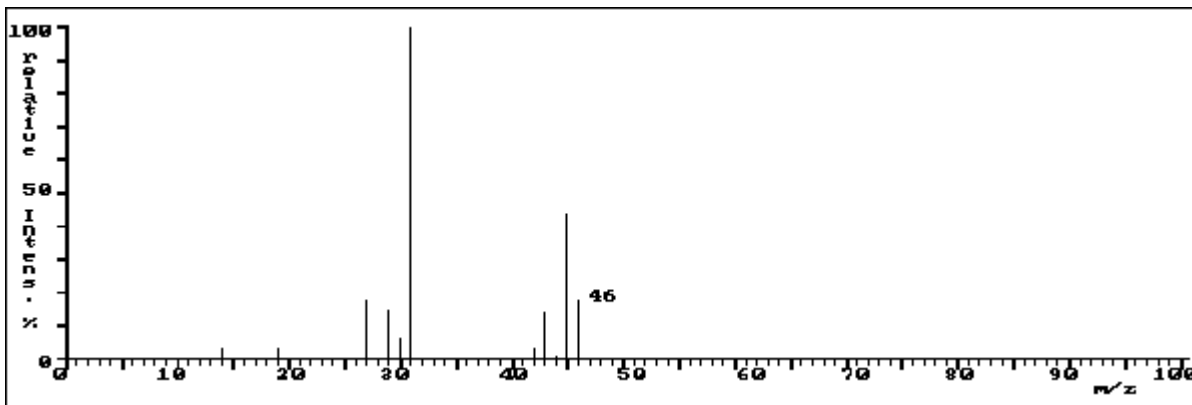
In der "normalen" Massenspektrometrie sind nur die natürlichen Isotope des Kohlenstoffs von Chlor und Brom von Belang. So müssen z.B. für jedes Fragment, das Chlor enthält, zwei Peaks auftreten nämlich M^+ und $(M+2)^+$ mit einer Intensitätsverteilung von 3:1. Sind im Fragment zwei Chloratome enthalten, so müssen entsprechend jeweils 3 Peaks auftreten: M^+ , $(M+2)^+$, $(M+4)^+$ mit dem Intensitätsverhältnis .
Ist Brom enthalten, so erscheinen zwei Linien mit etwa gleichem Intensitätsverhältnis. 9 : 6 : 1

Besondere Bedeutung kommt dabei dem $(M+1)^+$ -Peak bei Kohlenstoffverbindungen zu. Da das Isotop ^{13}C zu etwa 1.1% vertreten ist, kann man aus dem Verhältnis des M^+ zum $(M+1)^+$ -Peak die Anzahl der C-Atome berechnen.

Die Anzahl der Kohlenstoffatome n in einer Verbindung:
$$n = \frac{I(M+1)}{I(M) \cdot 0.011}$$

Vorgehensweise bei der Deutung von Massenspektren

Bei der Deutung der Massenspektren ist es wichtig, etwas von der Stabilität möglicher Bruchstücke zu wissen. In der entsprechenden Tabelle **MS y41** findet man außer den Massenzahlen möglicher Bruchstücke auch eine Tabelle mit Differenzen; das heißt, dass stabile Ausgangsgruppen aus dem Fragmentation verschwunden sein können. Zudem ist eine mögliche Herkunft angegeben. So spalten Verbindungen, die Alkylgruppen ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) enthalten, im Massenspektrometer meist Alkylradikale ab. Deswegen findet man im Massenspektrum einen Peak bei $M - 15$ (15 ist die Masse von CH_3) oder z.B. bei $M - 57$ (C_4H_9). Kohlenwasserstoffe fragmentieren häufig an ihren Verzweigungsstellen, weil dadurch meist stabilere Ionen bzw. Radikale gebildet werden können. Beispiel: Ethanol



Einige mögliche Fragmentierungen beim Ethanol

Bei den Deutungen steht im Vordergrund, dass man möglichst stabile Fragmentationen konstruiert (häufig: Mesomeriestabilisierung). So entstehen leicht Allyl-Kationen ($m/z = 41$) oder aus Benzylverbindungen das Tropyliumkation ($m/z = 91$).

Bei der Interpretation der Spektren muss man immer daran denken, dass keine "normale Chemie" abläuft, sondern dass hier meist bei erhöhter Temperatur und äußerst stark vermindertem Druck unter Elektronenbeschuss gearbeitet wird. Auch sind besonders bei höheren Massenzahlen die Fragmente nicht immer einfach zuzuordnen.

Sicher ist aber in jedem Fall die gemessene Masse (genauer: m/z) der Fragmentationen.

GC-MS- bzw. HPLC-MS-Kopplung

Inzwischen ist es zur Routine geworden, Stoffgemische, die man gaschromatographisch oder mit Hilfe der HPLC aufgetrennt hat, direkt nach der Trennung massenspektrometrisch zu untersuchen. Dabei muss man einige Tricks anwenden, um die zu untersuchende Substanz vom Trägergas (noch schwieriger: vom Laufmittelgemisch bei der High Performance Liquid Chromatography) abzutrennen. Durch die Verbindung einer Hochleistungstrennmethode und einer Möglichkeit die getrennten Partitionen direkt massenspektrometrisch zu identifizieren, steht dem Analytiker das wohl leistungsfähigste Spurenanalytensystem zur Verfügung.

Die Identifizierung wird durch Computerunterstützung - Normierung der Spektren und Computervergleich mit großen Massenspektren-Datenbanken (auch Herausrechnen von Lösungsmittelspektren etc.) zudem stark vereinfacht.