

# Massenspektrometrie

MS

# Prinzip

- Die MS analysiert die ionischen Massenfragmente einer Verbindung nach deren Ionisierung und schließt daraus auf die Mutterverbindung

# Atomare Masseneinheiten

- 1 **atomicmassunit** = 1 Dalton =  $\frac{1}{12} m_{\text{Atom } ^{12}\text{C}}$
- $u = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{kg/Atom } ^{12}\text{C}$
- $1 \text{g} = 6,022140 \cdot 10^{23} \text{ u}$
- **1 mol  $^{12}\text{C}$  wiegt damit genau 12,0000g**
- Mit dieser Definition lassen sich die Massen der anderen Elemente und Isotope genau berechnen

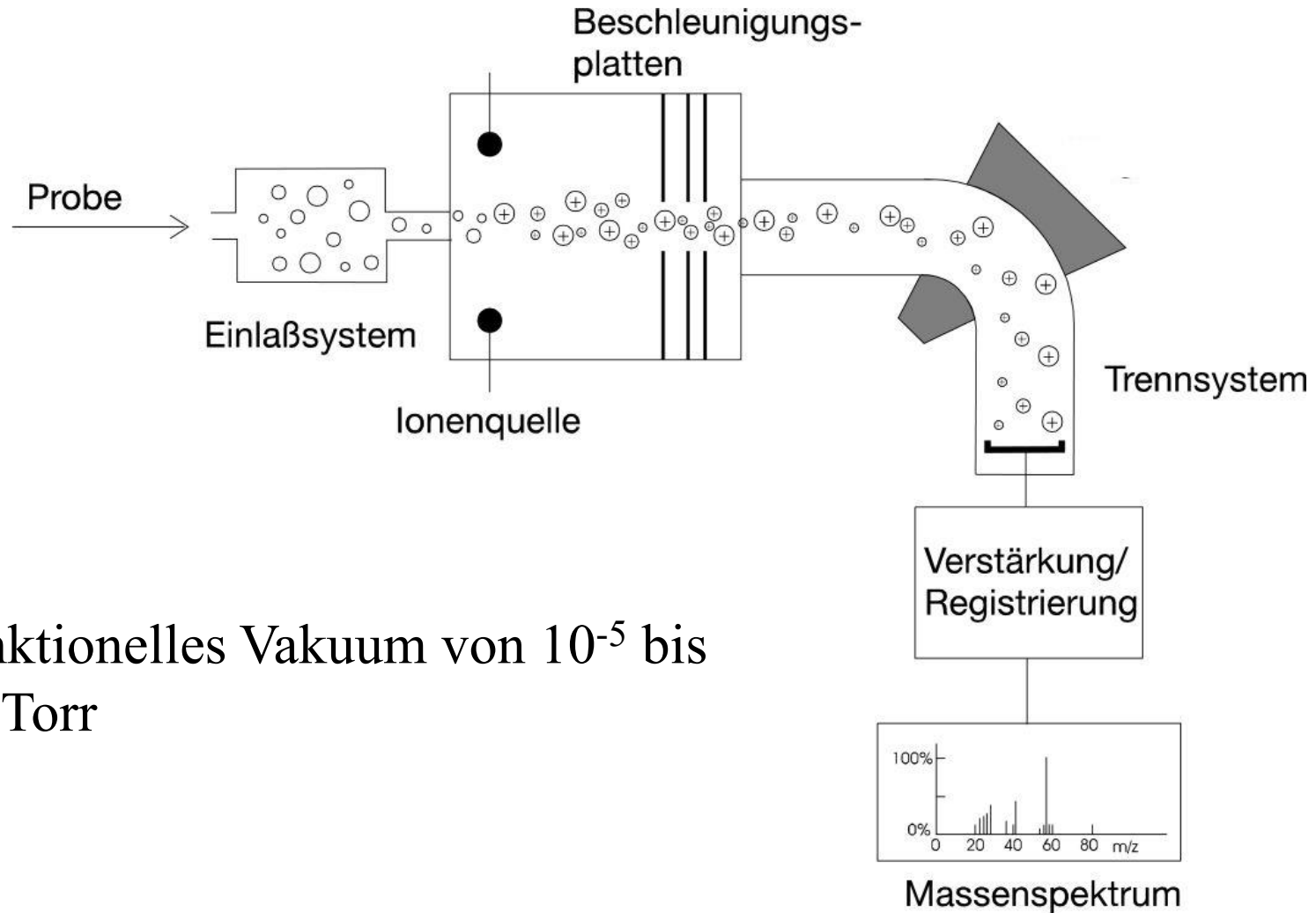
# Atomare Masseneinheiten

- $^{35}_{17}\text{Cl} = 34,9688 \text{ g}$
- $^{12}\text{C}^1\text{H}_4 =$ 
  - $12,000 + 4 \times 1,007825 = 16,031 \text{ Da}$
- $^{13}\text{C}^1\text{H}_4 =$ 
  - $13,00335 + 4 \times 1,007825 = 17,035 \text{ Da}$
- $^{12}\text{C}^1\text{H}_3^2\text{H}_1 =$ 
  - $12,000 + 3 \times 1,007825 + 2,014 = 17,037 \text{ Da}$

# Atomare Masseneinheiten

- Die ganzzahligen Werte heißen Nennmassen
- Das mittlere Molekulargewicht einer Verbindung ergibt sich aus dem mittleren Atomgewicht seiner Atome und das wiederum aus der Summe der Isotopenmassen multipliziert mit deren Häufigkeit.

# Aufbau eines Sektorfeld MS



- Funktionelles Vakuum von  $10^{-5}$  bis  $10^{-8}$  Torr

# Probeneinlaß

- Chargen-Einlaß für gasförmige und flüssige Proben bis Sdp 500 °C
  - Zugabe mittels Spritze über Septum
- Direkter Probeneinlaß für Festkörper und nicht flüchtige Flüssigkeiten
  - Zugabe über Schiebestange/Sonde
- Chromatographischer Einlaß

# Ionenquellen

- Die Art der Ionisation beeinflusst maßgeblich das entstehende Ionenmuster und damit die Aussagekraft des Spektrums

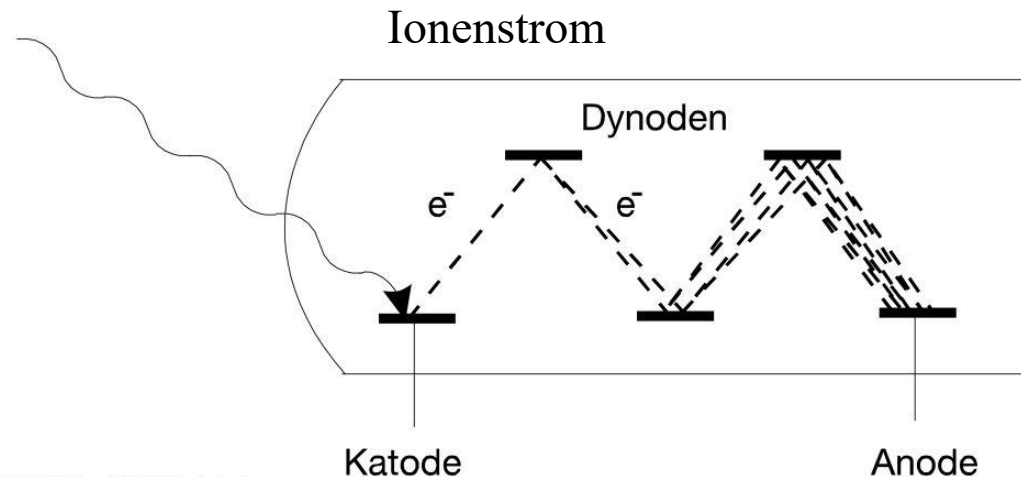


# Einige Ionenquellen

Name	Kürzel	Anregungs- energie	Reaktion
Elektronenstoßionisation	EI	Elektronen	$M + e^- \rightarrow M^{+\bullet} + 2e^-$
Chemische Ionisation	CI	Reaktand Gas	$M + CH_5^+ \rightarrow MH^+ + CH_4$
Feldionisation / desorption	FI / FD	Hochspannung 10-20kV	$M \rightarrow M^{+\bullet} + e^-$
Fast Atom Bombardment	FAB	Beschleunigte Atome keV	$M + Xe \rightarrow M^+ / M^-$
Laserdesorption	LD	UV Licht	$M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$
Sekundärionen <span>an</span> regung	SIMS	Ionen	$M + Ar^+ \rightarrow M^+ + Ar$

# Detektoren

- Die Ionen, die den Analysator erreichen, haben genügend Energie, um Elektronen aus einem Elektronenvervielfacher zu aktivieren.



# Andere Detektoren

- Faradaybecher (Becherkollektor)
- Photographische Platten
- Szintillationsdetektoren (Luminophor auf Photomultiplier)

# Massenselektion

- Die in der Ionenquelle entstanden Ionen müssen gemäß ihren  $m/z$  –Werten (Masse-Ladungszahlen) getrennt werden.
- In der Regel ist  $z = 1$

# Auflösung

- Die Auflösung  $R$  ist die Massendifferenz  $\Delta m$  zwischen zwei benachbarten Massen, die gerade noch aufgelöst werden.
- $R = m/\Delta m$  ;  $m$ =Nennmasse des ersten Peak

# Auflösung

- Ein Spektrometer, das die Masse 400,0 und 400,1 separat darstellen kann hat somit die Auflösung 4000.
- Um Ionen zweifelsfrei zu identifizieren, deren Massen dicht bei einander liegen, werden Auflösungen bis  $5 \times 10^5$  angeboten

# Auflösung

- Welche Auflösung wird benötigt, um die folgenden Fragmente getrennt sehen zu können?
  - $\text{C}_2\text{H}_4^+$  = 28,0313
  - $\text{CH}_2\text{N}^+$  = 28,0187
  - $\text{N}_2^+$  = 28,0061
  - $\text{CO}^+$  = 27,9949

# Massenanalysatoren

- Sektorfeld
- Quadrupol
- Time of flight (TOF)
- Ion trap
- MS-MS



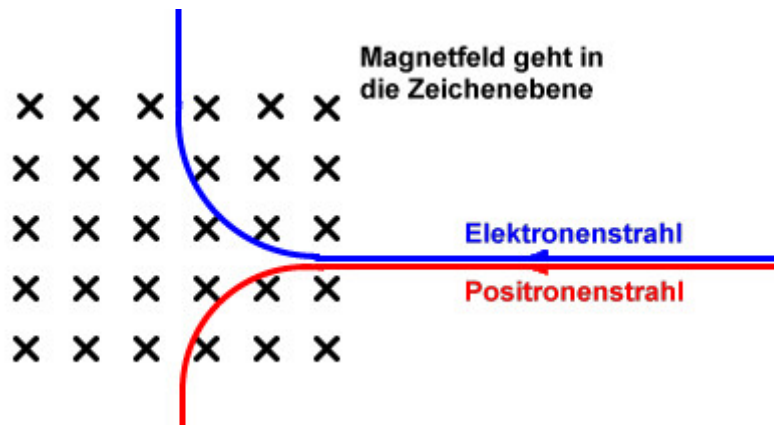
# Sektorfeld-Spektrometer

- Die Ablenkung bewegter, geladener Teilchen in einem orthogonalen Magnetfeld ist die Grundlage der Magnetsektoren.
- Historisch sind dies auch die Anfänge der MS

# Magnetsektor-Analysator

- Ionen verlassen die Ionenquelle beschleunigt :
  - $E = zeU = \frac{1}{2} mv^2$
- In einem orthogonalen Magnetfeld lenkt die Lorentzkraft geladenen Teilchen ab :
  - $\mathbf{F}_M = \mathbf{B}ze\mathbf{v}$

# Lorentzkraft



- Es wirken die Ablenkungskraft
- $\mathbf{F}_M = \mathbf{B}zev$ 
  - $B$  = mag. Flußdichte
- und die beharrende Zentripetalkraft
- $\mathbf{F}_C = m\mathbf{v}^2/ r$ 
  - $r$  = Krümmungsradius

# Magnetsektor-Analysator

- Damit der Sektor durchquert werden kann, müssen beide Kräfte gleich groß sein:

$$\mathbf{Bzev} = \mathbf{mv}^2/\mathbf{r}$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{Bzer}/\mathbf{m}$$

# Magnetsektor-Analysator

Einsetzen in die Energie-Gleichung

- $E = zeU = \frac{1}{2} mv^2$
- $zeU = \frac{1}{2} m(Bzer/m)^2$
- $2zeU = B^2z^2e^2r^2/m$
- $2U = B^2zer^2/m$
- $2U/B^2r^2 = ze/m$

# Magnetsektor-Analysator

- Auftrennung von Ionen nach ihren  $m/z$  – Werten gelingt durch Variation von  $B$ ,  $U$  oder  $r$

$$m/ze = B^2 r^2 / 2U$$

# Magnetsektor-Analysator

- Historisch  $r$  variabel: Schwärzen einer Photoplatte
- Heute meist  $r = \text{const.}$  ;  
Beschleunigungsspannung  $U = \text{const.}$   
Variation von  $B$  mittels Magnetenstrom  $I$

# Doppelfokussierung

- Die Herleitung der Gleichung

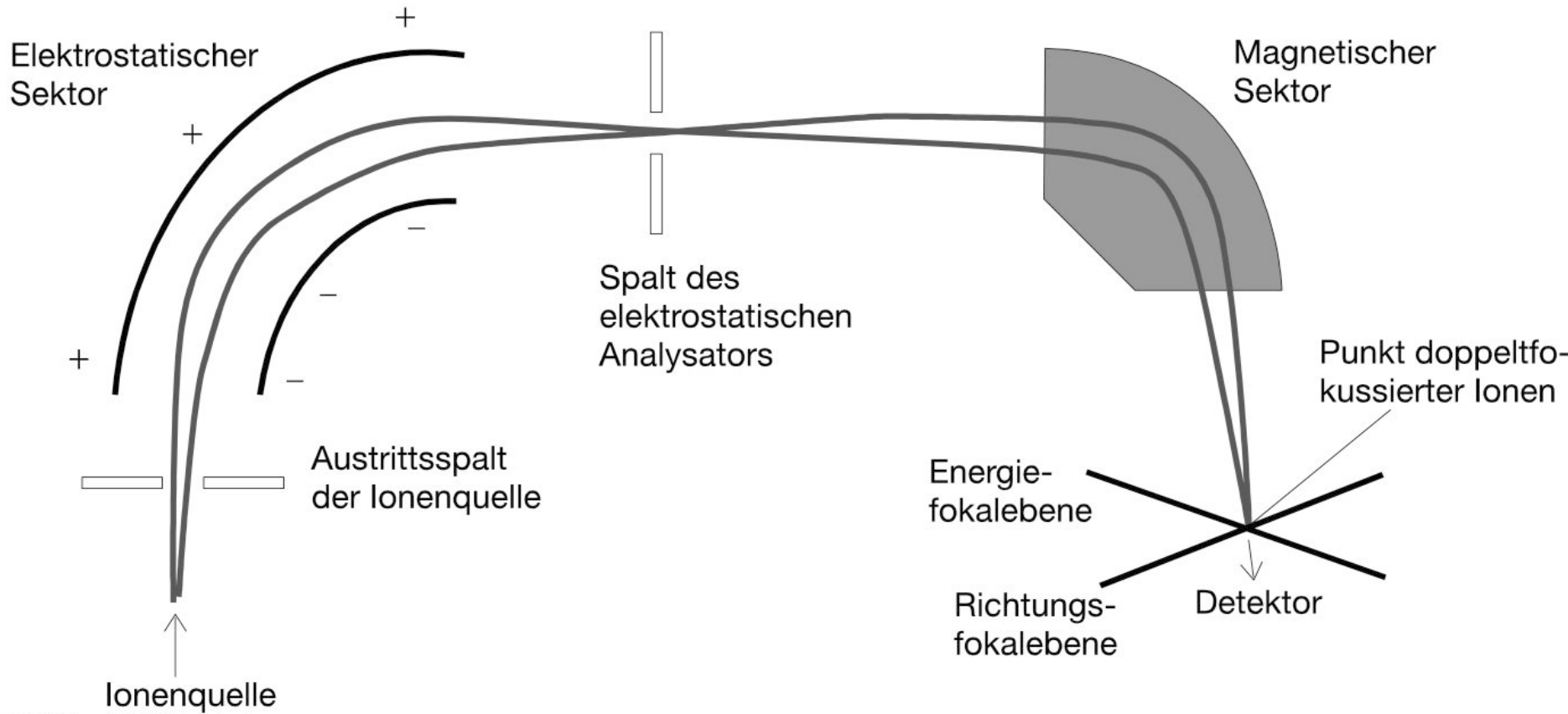
$$m/ze = B^2 r^2 / 2U$$

- geht davon aus, dass für alle Ionen der Ladung  $z$  nach Beschleunigung durch die Spannung  $U$  die gleiche kinetische Energie erreicht wird.



# Doppelfokussierung

- Tatsächlich liegt eine (enge) statistische Verteilung vor
- Doppelfokussierung minimiert diese Energieabweichungen

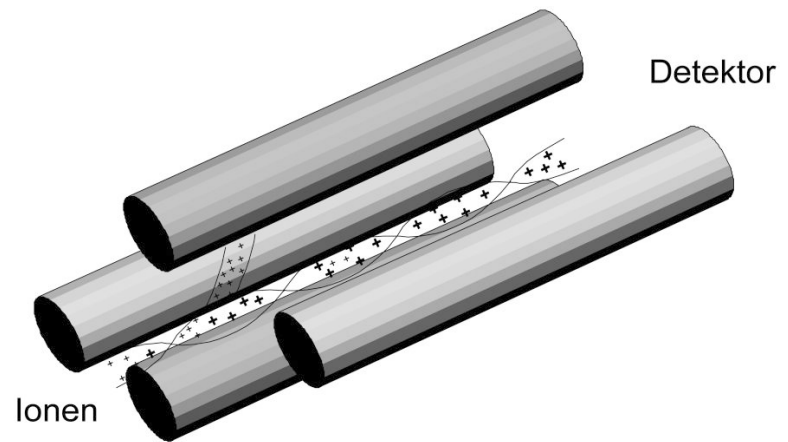


# Doppelfokussierung

- Der elektrostatische Analysator begrenzt die kinetischen Energien der Ionen, die den Magnetsektor erreichen.
- Zu langsame und zu schnelle prallen auf die die Platten
- Die einheitlichen Energien geben Auflösungen bis  $10^5$

# Quadrupol

- Vier zylindrische Metallstäbe , paarweise mit einer Gleichstromquelle verbunden
- Überlagert durch eine  $180^\circ$  phasenverschobene Hochfrequenzspannung



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim  
Analytische Chemie, 3. Auflage  
ISBN: 3-527-31416-4 Abb-03-114

# Quadrupol

- Die anziehenden Kräfte des  $-$  Pols können für leichte Ionen besser durch das Wechselfeld ausgeglichen werden als für höhere Massen
  - **Sie passieren  $\rightarrow$  Tiefpaß-Massenfilter**
- Auch die fokussierenden Kräfte des  $+$  Pols werden für leichte Ionen durch das Wechselfeld effektiver überlagert
  - **Sie zerschellen  $\rightarrow$  Hochpaß-Massefilter**

# Quadrupol

- In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit durch die Stäbe, den  $m/z$  Werten und der Frequenz und Größe des Wechselstroms passieren die Teilchen den Filter oder werden an den Stäben entladen.

# Quadrupol

- Das Wechselfeld wird so angesteuert, dass der definierte  $m/z$  Bereich in wenigen  $ms$  gescannt werden kann.
- Die Auflösung richtet sich bei konstanten Geräte-Parametern nach dem ausgewählten Masse-Bereich.

# TOF

- Beim TOF analyser werden die Ionen durch einem kurzen Impuls mit  $10^4$  V beschleunigt und „fliegen“ dann durch eine feldfreie Röhre
- Da  $E = \text{const.}$  ist  $v = f(m)$ ;  $v \sim (1/m)^{1/2}$
- Flugzeiten bis  $30\mu\text{s}$
- Erfassungsbereich beliebiger Massen



# Ionenquelle und Spektrum

- Das Erscheinungsbild des Spektrums hängt in besonderem Maß von der Ionisierung ab.
- Grundsätzlich werden harte und weiche Quellen unterschieden
- Harte Quellen, hohe Energieübertragung, starke Fragmentierung des Analyten
- Weiche Quelle, geringe Fragmentierung

# EI

- Von einem Glühfaden emittierte Elektronen werden auf 70 eV beschleunigt.
- Die Elektronen stoßen mit den verdampften Analyten zusammen (Stoßausbeute~1ppm!)
- Der Stoß vermittelt dem primär gebildeten Molekülion  $M^+$  ein hohes Maß an Rotations-Schwingungsenergie

# EI

- Relaxation durch Fragmentierung in Tochter-Ionen
- Charakteristische Zerfälle für bestimmte Molekülgruppierungen
- Abhängig von der Stabilität des Tochterions

# EI

- Zur Auswertung der Spektren wird der größte Peak des Spektrums als Basis-Peak zugrunde gelegt.
- Alle anderen Intensitäten werden darauf bezogen
- Der Peak mit der größten Masse ist der Molekül Peak --- wenn ein Molekül peak entstanden ist!

# EI

- Molekül-Ion
- $XYZ + e^- \rightarrow XYZ^{\bullet+} + 2e^-$
- Fragmentierungen
- $XYZ^{\bullet+} \rightarrow X^+ + YZ^{\bullet}$
- $\rightarrow X^{\bullet} + YZ^+$
- $\rightarrow Y^+ + Z$  oder  $Y + Z^+$
- $\rightarrow Y^{\bullet} + XZ^+$
- $\rightarrow X + Z^+$  oder  $X^+ + Z$
- $\rightarrow Z^{\bullet} + XY^+$
- $\rightarrow X + Y^+$  oder  $X^+ + Y$

# EI

- Umlagerungen
- $XYZ^{\bullet+} \rightarrow XZY^{\bullet+} \rightarrow$  weitere Zerfälle
- Dimerisierung
- $XYZ^{\bullet+} + XYZ \rightarrow (XYZ)_2^{\bullet+}$
- $\rightarrow XY^{\bullet} + XYZZ^+$
- Transfer (H)

# EI

- Ein Nachteil des Verfahrens ist , das oft kein Mutterion gefunden wird.
- Andererseits bietet die Menge an charakteristischen Tochterionen einen hohen Informationsgehalt zur Molekülidentifikation

# Fragmente

- Strukturelle Information gewinnt man durch Schlüsselbruchstücke
- Diese charakteristischen Massendifferenzen sind tabellarisch gelistet

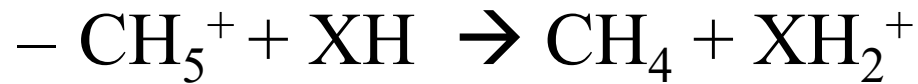


# CI

- Chemische Ionisation ist eine weiche Methode.
- Das Reaktantgas z.B. Methan reagiert unter Elektronenbeschuß zu ionisierten Spezies
  - $\text{CH}_4^{+\bullet} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3^\bullet$
  - $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$

# CI

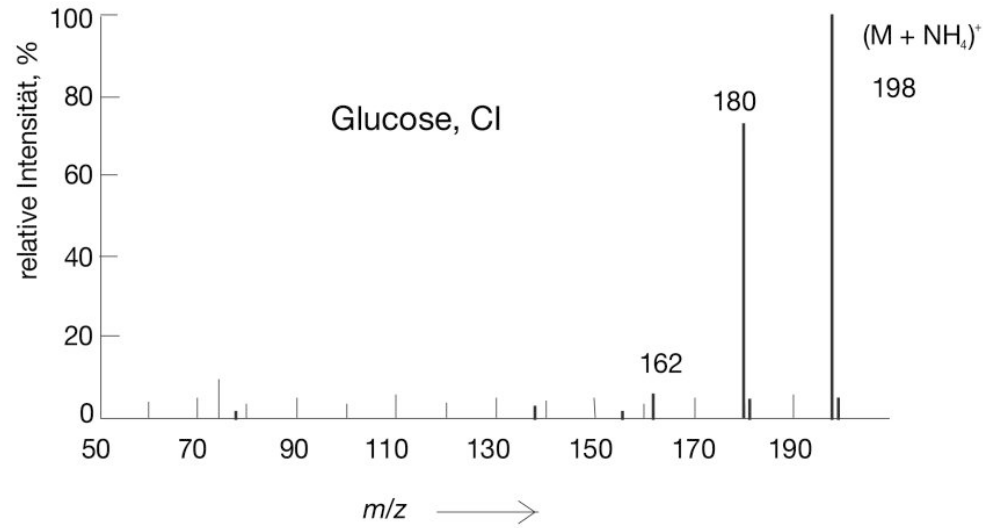
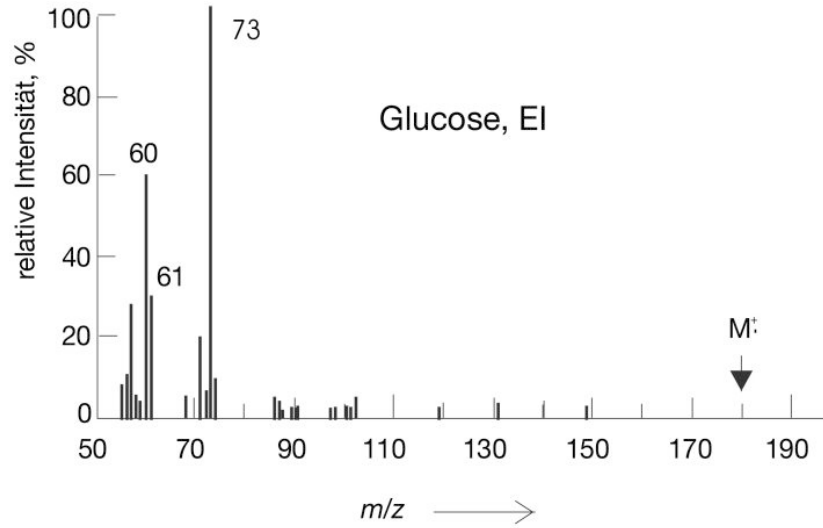
- Der Analyt reagiert mit ionisiertem Reaktantgas unter Protonen oder Hydridtransfer



# CI

- Es finden wenig Fragmentierungen statt
- Der Molekülpeak wird gebildet
- Es können aber auch Massen mit  $(m+1)$  entstehen .

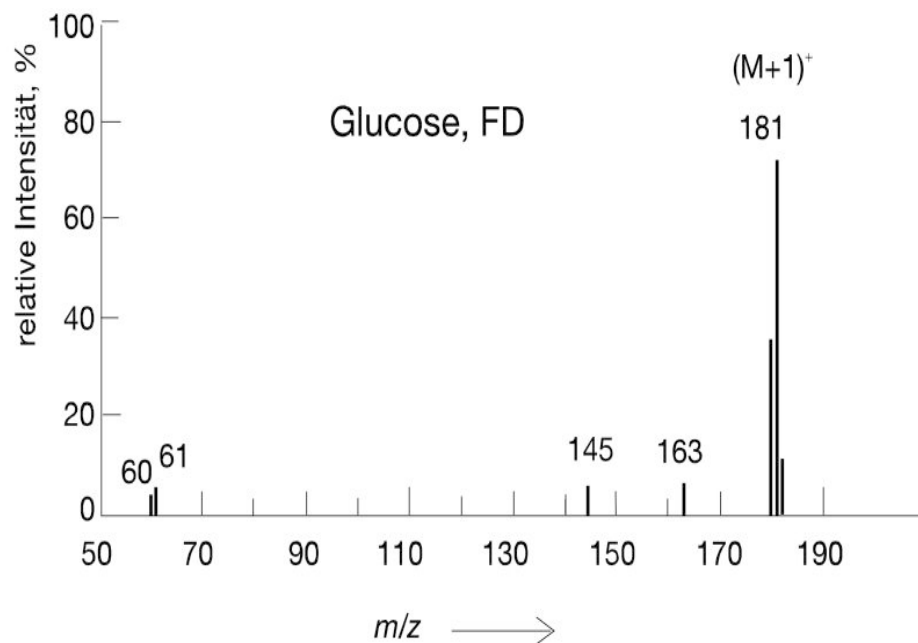
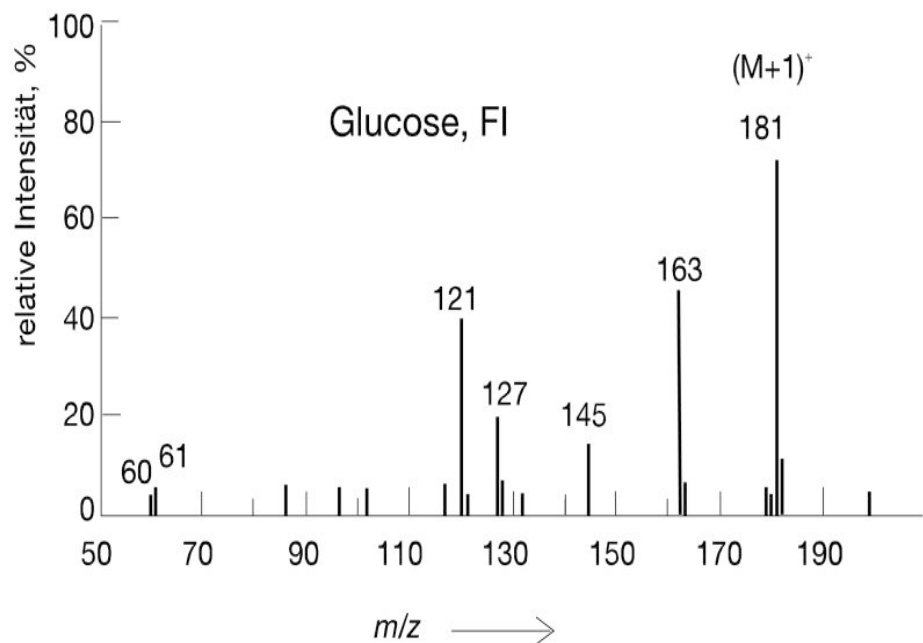
# EI / CI



# Feldionisation/desorption

- Anregungsprinzip ist ein Feld hoher Stärke an feinsten Kohlenstoffmikronadeln
- Elektronen des Analyten werden zur Anode abgezogen (quantenmechanischer Tunneleffekt)
- Weniger Fragmentierung als EI

# Feldionisation/desorption



# FAB

- Analyt gelöst in Glycerin
- Beschuß mit energiereichen (ke V) Xe Ionen
- Dadurch werden positive wie negative Ionen des Analyten von der Oberfläche zerstäubt
- Reduzierte Fragmentierung

# LDI

- Gepulster Laser mit einstellbarer Lichtstärke
- Desorbiert und ionisiert Analyten von festen Oberflächen.
- Weitreichende Anwendung zur Bestimmung biologischer Moleküle  
MALDI-TOF



# Bestimmung von Molekülmassen

- Aus dem Mol-Peak
  - Vorsicht bei EI;  $M^+$  kann fehlen
  - CI liefert ggf.  $(M+1)$  oder  $(M-1)$
- Für unbekannte Verbindungen sollten immer mehrere Verfahren herangezogen werden

# Bestimmung von Molekülmassen

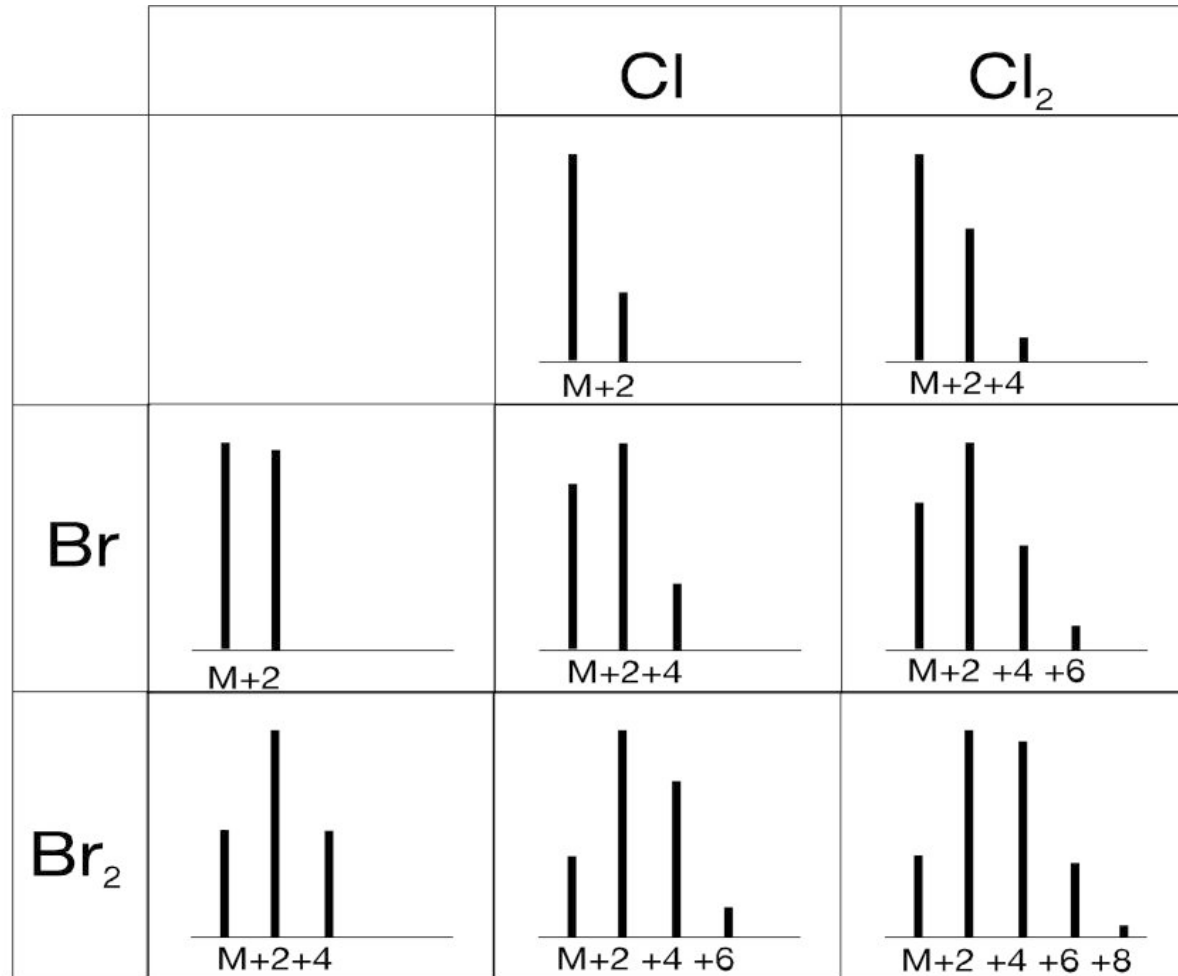
- Hochauflösende MS können aufgrund der Isotopenverteilung unterschiedliche Verbindungen gleicher Nennmasse unterscheiden

# Bestimmung von Molekülmassen

- Purin,  $C_5H_4N_4$ ,  $m = 120,044$
- Benzamidin,  $C_7H_8N_2$ ,  $m = 120,069$
- Ethyltoluol,  $C_9H_8O$ ,  $m = 120,096$
- Acetophenon,  $C_8H_8O$ ,  $m = 120,058$
- Welche Auflösung wird benötigt, um diese 4 Verbindungen zweifelsfrei unterscheiden zu können?

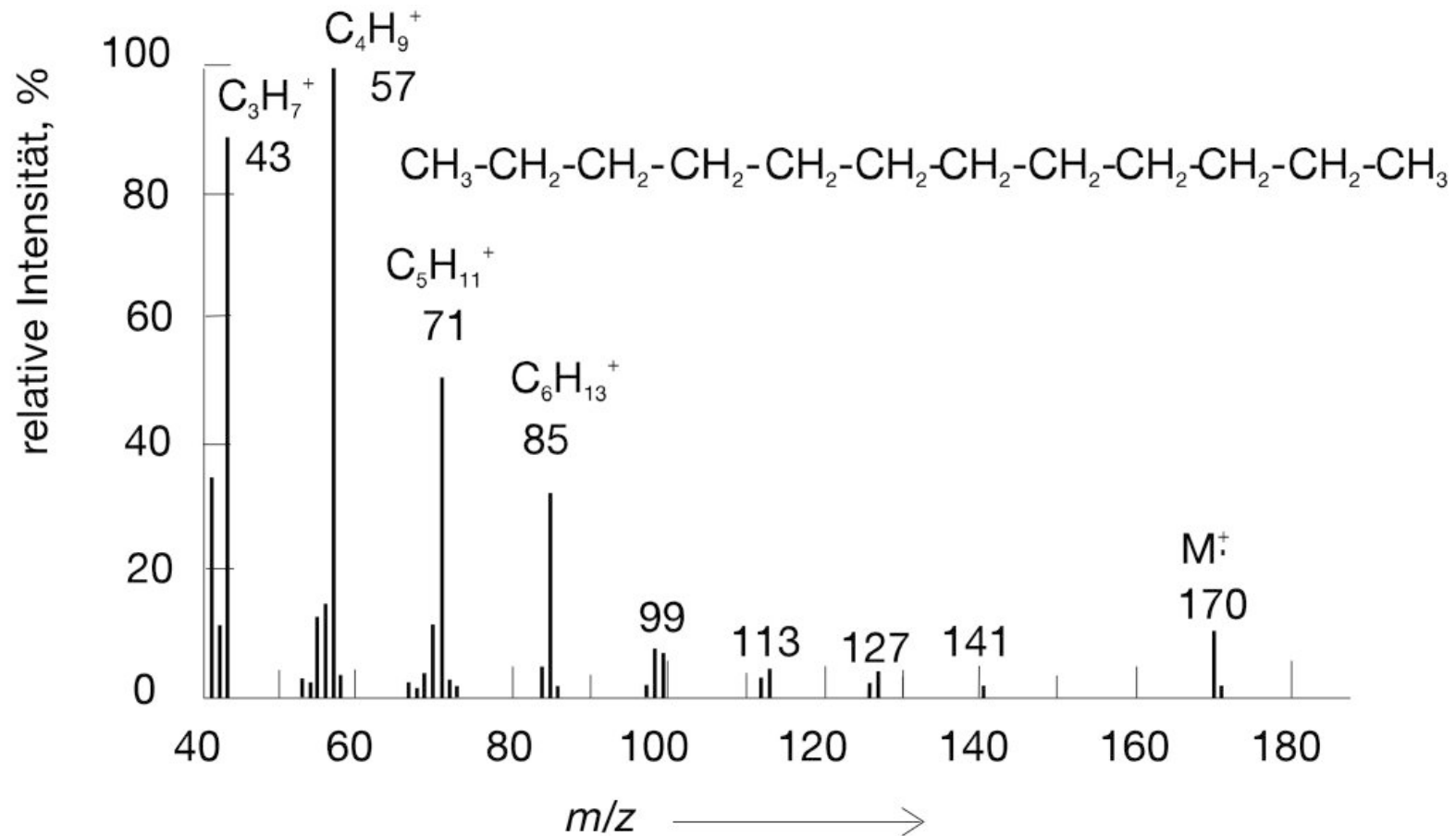
# Strukturinformationen

- Isotopenmuster  
– Brom, Chlor,



# Strukturinformationen

- Charakteristische Fragmente



# Strukturinformationen

- Fragmente!

# Strukturermittlung

- Durch Spektrenvergleich, immer öfter Datenbankgestützt
- Durch Spektreninterpretation:
  - $M^+$  ?
  - Welche Fragmente liegen vor ?
  - Wie kann man diese zusammenfügen ?