

Herbert Budzikiewicz, Mathias Schäfer

Massenspektrometrie
Eine Einführung

*Fünfte, vollständig überarbeitete
und aktualisierte Auflage*



**WILEY-
VCH**

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Inhaltsverzeichnis

Vorwort zur 5. Auflage IX

Aus dem Vorwort zur 1. Auflage XI

Einleitung 1

Teil I Grundlagen 5

1 Terminologie 7

2 Apparative Grundlagen 11

2.1 Einlasssystem 11

2.1.1 Möglichkeiten der Probeneinführung 11

Indirekte Probeneinführung 12

Direkte Probeneinführung 12

Kopplung mit einem Gaschromatographen 13

2.1.2 Probenmenge im Routinebetrieb 13

2.1.3 Verunreinigungen 14

2.1.4 Veränderungen von Proben vor der Ionisierung 16

2.1.5 Besser flüchtige Derivate 18

2.2 Ionenquellen 18

2.2.1 Ionisierungsverfahren, die zu M^+ führen 18

Elektronenstoßionisation 18

Photo- und Laser-Ionisation 19

Feldionisation 20

2.2.2 Chemische Ionisation 20

2.2.3 Oberflächenionisation (Desorptionsverfahren) 24

Felddesorption 25

Fast Atom Bombardment 26

Cf-Plasmadesorption 28

Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation 28

2.2.4 Sprayverfahren 29

Electrospray und Ionenspray, Thermospray 30

Particle Spray 32

- 2.2.5 Spezielle Ionisierungsverfahren für Metalle
und anorganische Verbindungen 32
- Sekundärionenmassenspektrometrie
und verwandte Techniken 32
- Thermoionisation 33
- Vakuum-Entladungen (Funkenionenquellen) 33
- Inductively Coupled Plasma Massenspektrometrie 33
- 2.3 Analysator 33
- 2.3.1 Beschleunigung 33
- 2.3.2 Trennung der Ionen 34
- Magnetfeldgeräte 34
- Flugzeit-Massenspektrometer 34
- Ionenbeweglichkeitsspektrometer 35
- Quadrupol-Massenspektrometer (Massenfilter) 35
- Quadrupol-Ionenfallen (Quistor, q-Ion Trap) 37
- Ionen-Cyclotron-Resonanz-Spektrometer 37
- Beschleuniger-Massenspektrometer 39
- Tandemgeräte 39
- 2.3.3 Auflösungsvermögen und Fokussierung 41
- 2.4 Registrierung 44
- 2.4.1 Technische Durchführung 44
- 2.4.2 Ausgabe der Messdaten 46
- Totalionenstrom 46
- Selected Ion Monitoring 46
- Vollständige Massenspektren 48
- Bestimmung der nominellen Ionenmasse 49
- Bestimmung der exakten Ionenmasse 50
- 2.5 Rechnersysteme 51
- 3 Ionenarten 53**
- 3.1 Molekülion 53
- 3.2 Fragmentionen 54
- 3.3 Mehrfach geladene Ionen 55
- 3.4 Quasi-Molekülionen 55
- 3.5 Metastabile Ionen 56
- 3.6 Tandem-Massenspektrometrie 58
- 3.6.1 Grundlagen 58
- 3.6.2 Technische Durchführung 62
- Sektorfeldgeräte 62
- Triplequadgeräte 63
- In-Source oder Skimmer-CID bei Electrospray 63
- 3.7 Fragmentierungsmuster 64

| | | |
|----------------|---|------------|
| Teil II | Auswertung von Massenspektren | 69 |
| 4 | Bestimmung von Molekülmasse und Elementarzusammensetzung | 71 |
| 4.1 | Molekülmasse | 71 |
| 4.2 | Elementarzusammensetzung einer Verbindung | 72 |
| 5 | Isotopenanalyse | 75 |
| 5.1 | Berechnung von Isotopenmustern | 75 |
| 5.2 | Hohe und extrem hohe Massenbereiche | 77 |
| 5.3 | Nachweis und quantitative Bestimmung schwerer Isotope | 80 |
| 6 | Qualitative und quantitative Analyse von Gemischen | 83 |
| 6.1 | Vorbemerkungen | 83 |
| 6.2 | Qualitative Analytik | 83 |
| 6.2.1 | Mit chromatographischer Trennung | 83 |
| | GC-Kopplung | 83 |
| | LC- und CE-Kopplung | 84 |
| 6.2.2 | Qualitative Analyse ohne vorhergehende chromatographische Trennung | 85 |
| 6.3 | Quantitative Analytik | 86 |
| 7 | Bindungsenergien und thermodynamische Daten aus IP- und AP-Messungen | 89 |
| 8 | Interpretation der Fragmentierungsmuster organischer Verbindungen | 93 |
| 8.1 | Symbolik | 93 |
| 8.2 | Allgemeine Vorbemerkungen | 95 |
| 8.3 | Konzept der „lokalisierten Ladung“ | 100 |
| 8.4 | Typische Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen | 102 |
| 8.5 | Hinweise zur Interpretation von Spektren | 104 |
| 9 | Besprechung einzelner organischer Verbindungsklassen | 111 |
| 9.1 | Kohlenwasserstoffe | 111 |
| 9.1.1 | Alkane | 111 |
| 9.1.2 | Alkene | 112 |
| 9.1.3 | Alkine | 113 |
| 9.1.4 | Alicyclen | 113 |
| 9.1.5 | Aromatische Kohlenwasserstoffe | 113 |
| 9.2 | Hydroxyverbindungen | 117 |
| 9.2.1 | Aliphatische Alkohole | 117 |
| 9.2.2 | Cycloalkanole | 118 |
| 9.2.3 | Phenole und Benzylalkohole | 119 |

VIII | Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|--|------------|
| 9.3 | Ether | 122 |
| 9.3.1 | Aliphatische Ether | 122 |
| 9.3.2 | Cyclische Ether | 124 |
| 9.3.3 | Aromatische Ether | 125 |
| 9.4 | Thiole und Thioether | 127 |
| 9.5 | Amine | 128 |
| 9.5.1 | Aliphatische Amine | 128 |
| 9.5.2 | Cycloalkylamine | 130 |
| 9.5.3 | Aromatische Amine | 130 |
| 9.6 | Halogenverbindungen | 131 |
| 9.6.1 | Aliphatische Halogenverbindungen | 131 |
| 9.6.2 | Aromatische Halogenverbindungen | 133 |
| 9.7 | Nitroverbindungen | 133 |
| 9.8 | Aldehyde und Ketone | 134 |
| 9.8.1 | Aldehyde | 134 |
| 9.8.2 | Aliphatische Ketone | 135 |
| 9.8.3 | Cycloalkanone | 136 |
| 9.8.4 | Aromatische Ketone | 137 |
| 9.9 | Carbonsäuren und Ester | 138 |
| 9.9.1 | Aliphatische Säuren und ihre Ester | 138 |
| 9.9.2 | Aromatische Säuren und ihre Ester | 140 |
| 9.10 | Koordinationsverbindungen | 142 |
| 10 | Beispiele aus dem Naturstoffbereich | 145 |
| 10.1 | Aminosäuren und Peptide | 145 |
| 10.2 | Zucker | 150 |
| 10.3 | Steroide | 154 |
| 11 | Stereochemische Probleme | 159 |
| 12 | Weiterführende Literatur | 163 |
| 13 | Fachausdrücke | 167 |
| 14 | Abkürzungen | 171 |
| 15 | Ausgewählte Isotopenmassen und -häufigkeiten | 175 |
| 16 | Umrechnungsfaktoren | 181 |
| 17 | Lösungen der Aufgaben | 183 |
| 18 | Spektren wichtiger Lösungsmittel, von Hahnfett sowie von abgegebenem GC-Säulenmaterial („Säulenbluten“) | 197 |
| 19 | Literatur | 203 |
| | Sachregister | 209 |