

Untersuchungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie von N- und S-Heteroanalogen mit Hilfe der Elektronen-anlagerungsmassenspektrometrie

G. Albers* und H. Knof**

Deutsche BP AG, Institut für Forschung und Entwicklung,
Moorweg 71, Wedel (Holstein)

(Z. Naturforsch. **32 a**, 641 – 647 [1977]; eingegangen am 29. März 1977)

*Investigations into Aromatic Hydrocarbons and N and S Heterocompounds thereof
by Means of Electron Attachment Mass Spectrometry*

Aromatic compounds as well as their nitrogen and sulphur heterocompounds with molecular weight $M > 100$ are investigated using negative ions from electron attachment mass spectrometry. Mass spectra of aromatic compounds produce molecular peaks as basepeaks predominantly. In general, the type of the basepeak of heterocompounds and its detection sensitivity depends more on the chemical structure of the compound than on the type of the heteroatom. The relative detection sensitivity of the molecular peak in dependence of an amount of sample is a linear function on a log-log scale. Addition of argon extends this linear dependence towards larger sample amounts. For quantitative analysis, however, the measurements must be performed at a fixed ion source pressure.

Einleitung

Die massenspektrometrische Untersuchung von organischen Verbindungen über negative Ionen ist bisher durch die Massenspektrometrie positiver Ionen überschattet worden. Die Ursachen dafür lagen in der meist geringen Intensität und schlechten Reproduzierbarkeit der unter Standardbedingungen aufgenommenen Spektren. Auch ließ das geringe vorliegende Material noch keine umfassende Aussage über den Bildungsmechanismus negativer Ionen zu.

Mit einem speziellen Massenspektrometer, das mit einer Hochdruckionenquelle ausgerüstet war, gelang es von Ardenne et al.¹ intensive und qualitativ gut reproduzierbare Spektren negativer Ionen zu erhalten. Das Prinzip der Hochdruckionenquelle in Kombination mit kommerziellen Massenspektrometern wurde von Knof et al.^{2–5} benutzt, um quantitative Spektren negativer Ionen zu erhalten. Diese Untersuchungen bezogen sich auf Van der Waals-Komplexe einfacher organischer Verbindungen. Eine erweiterte Untersuchung organischer Verbindungen mit Molekulargewichten kleiner als 100 wurde von Large et al.⁶ durchgeführt, und die quantitative Analyse von Mercaptanen in Kohlenwasserstoffen mit Hilfe negativer Ionen wurde von Knof et al.^{7–9} beschrieben.

Von besonderem Interesse für den Erdölanalytiker sind die Verbindungen mit den Heteroatomen

N und S in höhersiedenden Mineralölfractionen mit Molekulargewichten größer als 100. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß von Ionenquellendruck und Gemischzusammensetzung sowie die Einsatzmöglichkeit eines inneren Standards bei solchen Analysen untersucht. Es handelt sich dabei insbesondere um Untersuchungen zur Nachweisempfindlichkeit und zum Fragmentierungsverhalten von höhersiedenden aromatischen Modellsubstanzen und ihren N- und S-Heteroverbindungen.

Fragmentierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren N- und S-Heteroanalogen

Die Massenspektren negativer Ionen von Kohlenwasserstoffen und Heteroanalogen zeichnen sich durch die geringe Zahl von Bruchstückionen im mittleren Massenbereich der Massenskala aus. Neben den wenig signifikanten Massenlinien mit $m/e < 100$ treten vor allem Massenlinien im Bereich der Molmasse auf.

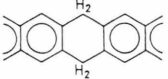


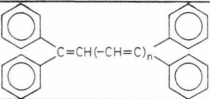
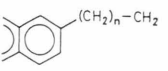



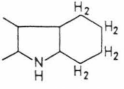
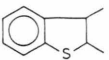
Die Aromaten liefern überwiegend Spektren mit dem intensivsten Peak bei der Molmasse M selbst. Es treten aber auch Peaks der Massen $(M - 1)$, $(M - 2)$ als sog. Basepeaks auf, sowie Peaks aus Ion-Molekülreaktionen. Die Art der Basepeaks, ihre Nachweisempfindlichkeit und der Anteil der Peaks im Massenbereich $m/e > 100$ hängen stark von der chemischen Struktur der jeweiligen Verbindung ab. Es lassen sich jedoch einige Regelmäßigkeiten erkennen:

* Dissertation 1976, Clausthal-Zellerfeld.

** Sonderdruckerfordernungen an H. Knof, Forschungsstelle, Am Forstteich 17, D-2000 Norderstedt.



Tab. 1. Einfluß der Strukturelemente organischer Moleküle auf die Peakintensitäten der EA-Massenspektren. ++, stark positiver Einfluß; +, mäßig positiver Einfluß; ○, geringer positiver Einfluß; —, negativer Einfluß.

| Strukturelement | M | $(M-1)$ | $(M-2)$ | $\frac{m > 2}{(M-m)}$ | $(M+n)$ |
|--|-----|---------|---------|-----------------------|---------|
| > 4 kondensierte aromatische Ringe | ++ | + | + | ○ | + |
| < 4 kondensierte aromatische Ringe | + | + | ++ | + | + |
| Polyphenyle | ○ | + | + | + | ○ |
|  | — | ○ | + | + | ++ |
|  | ++ | ○ | ○ | ○ | ○ |
|  | ○ | ○ | ++ | ○ | ○ |
|  | + | ○ | + | ○ | + |
|  | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
|  | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
|  | — | — | — | ++ | ○ |
|  | — | ++ | + | ○ | ○ |
|  | — | — | — | ++ | + |
| $R-\text{S}-R$ | ○ | + | ○ | ++ | ○ |
|  | ○ | ○ | ○ | + | + |

1. Mit steigendem Kondensationsgrad nimmt die Bildungswahrscheinlichkeit für negative Molekülonen zu. So liefern Kerne mit mehr als vier kondensierten Ringen durchweg M^- als Basepeak.

2. Aromatische Systeme mit kondensierten 5-Ringen bilden Basepeaks mit einer hohen Nachweisempfindlichkeit (Fluoranthren, Indeno(1,2,3-c,d)-pyren, 3-Methylcholanthren).

3. Fragmente, die unter Spaltung von C—C-Bindungen entstehen, treten nicht als Basepeak auf.

4. Substanzen, die aliphatische C-Atome in Nachbarschaft zu aromatischen Ringen aufweisen, reagieren ebenso wie reaktionsfähige Aromaten leicht mit OH^- in Form von Ion-Molekülreaktionen (9,10-Dihydrophenanthren, 9,10-Dihydroanthracen, 5,12-Dihydroanthracen, Tetracen, Truxen).

Für Stickstoffverbindungen lassen sich ergänzend die beiden folgenden Regeln erkennen:

5. Baugruppen, die an ein Heteroatom gebunden sind, werden leicht abgespalten, wobei die negative Ladung am Heteroatom zurückbleibt (Carbazole, Tribenzylamin, Sulfide).

6. Carbazole, deren aromatisches System ganz oder teilweise hydriert wurde, ergeben unter den Untersuchungsbedingungen Basepeaks der aromatischen Homologen, wahrscheinlich unter Dehydrierung (Tetrahydrocarbazol, Dodecahydrocarbazol).

Bei Schwefelverbindungen ist allgemein die Fragmentierung vielfältig, mit Ausnahme aromatischer Sulfide, in deren Spektrum das Sulfidanion zu einem sehr intensiven Peak führt:

7. Verbindungen, in denen Schwefel als Sulfid gebunden ist, liefern Spektren mit intensiven Peaks der Sulfidanionen (Dibenzylsulfid).

In Tab. 1 wird der Einfluß der Strukturelemente organischer Verbindungen auf die Peakintensitäten der Elektronenanlagerungs(EA)-Massenspektren für $m/e > 100$ qualitativ beschrieben.

Aus der Darstellung ist zu ersehen, daß die Bildungswahrscheinlichkeit der Molekülanionen M^- stark von dem aromatischen System der untersuchten Verbindungen abhängt. Große kondensierte aromatische Ringsysteme besitzen ein ausgedehntes System delocalisierter π -Elektronen und vermögen deswegen leicht ein zusätzliches Elektron zu stabilisieren. Die Anwesenheit von 5-Ringen im Molekül begünstigt die Bildung von M^- .

Kohlenwasserstoffe mit konjugierten bzw. kumulierten Doppelbindungen und aromatischen Substituenten, die ebenfalls ein delocalisiertes π -Elektro-

nensystem aufweisen, zeigen auch eine Tendenz zur Bildung von M^- . Bei Polyphenylen läßt sich jedoch nur eine geringe Bildungswahrscheinlichkeit für M^- beobachten.

Aromaten mit weniger als fünf kondensierten Ringen geben die Anregungsenergie des Elektronen-anlagerungsvorganges bevorzugt unter Dissoziation von zwei Wasserstoffatomen ab. Das π -Elektronensystem vermag offensichtlich ein angelagertes Elektron nur noch ungenügend zu stabilisieren, so daß geringe Peakintensitäten und hohe Fragmentanteile zu beobachten sind.

In den Spektren von Hydroaromaten weisen häufig die Peaks der zugehörigen dehydrierten aromatischen Verbindungen eine hohe Intensität auf. Die Stabilisierung der angeregten Molekülonen erfolgt dabei durch Dissoziation von Wasserstoff unter Aromatisierung des Moleküls.

Baugruppen, die an Heteroatomen gebunden sind, können leichter abgespalten werden als Reste, die mit C-Atomen verknüpft sind. Die Bindungsenergien der C–C- und C–H-Baugruppen liegen nämlich höher als die Energien der N–C-, S–C- und N–H-Bindungen. Die Bildung dieser Anionen ist dabei unabhängig von der Anwesenheit aromatischer Reste R.

Reaktionsfähige Verbindungen, wie z. B. Hydroaromaten, reagieren leicht in Form von Ion-Molekülreaktionen. Am häufigsten wurden bei den Untersuchungen Reaktionsprodukte beobachtet, die unter Sauerstofflagerung entstanden sind.

Empfindlichkeit des Molekülonennachweises

Während die Intensität positiver Molekülonen aufgrund der einfachen Stoßionisation weitgehend linear vom Probedruck abhängt, liegen bei negativen Spektren viel komplexere Verhältnisse vor.

Bei linearem Verhalten besteht zwischen dem Partialdruck p_i der Komponente i und der Intensitätsanzeige y_i der Zusammenhang

$$y_i = a_i p_i \quad (1)$$

Die Nachweisempfindlichkeit a_i ist unter konstanten Meßbedingungen eine stoffspezifische Größe, die weitgehend unabhängig vom Partialdruck der Substanz und dem Gesamtdruck in der Ionenquelle ist.

Der Partialdruck p_i soll dabei proportional dem Molenbruch x_i und dem Gesamtdruck p in der Ionenquelle sein

$$p_i = x_i p \quad (2)$$

Damit ergibt sich zwischen der Komponente i und dem Standard s die Beziehung

$$\frac{y_i}{y_s} \cdot \frac{x_s}{x_i} \equiv E_{is} = \frac{a_i}{a_s} \quad (3)$$

E_{is} wird als relative Nachweisempfindlichkeit der Substanz i bezeichnet. Da der Quotient a_i/a_s bei linearem Verhalten vom Quellendruck und der Geräteempfindlichkeit unabhängig ist, kann die Komponente i über die relativen Intensitätsanzeigen quantitativ bestimmt werden.

Für nichtlineares Verhalten kann man folgenden Ansatz aufstellen:

$$y_i = a_i x_i p^{z_i} \quad (4)$$

mit einem Exponenten z_i , der substanzspezifisch und druckabhängig ist. Als relative Nachweisempfindlichkeit erhält man dann

$$E_{is} = \frac{a_i}{a_s} p^{(z_i - z_s)} \quad (5)$$

Die Nachweisempfindlichkeit ist also nur für gleiche Differenzen der Werte von z_i und z_s unabhängig vom Quellendruck. Deshalb wurden anhand von Modellschubstanzen und Modellmischungen die massenspektrometrischen Nachweisverhältnisse eingehender untersucht.

Die Untersuchungen zum Verlauf der Druck-Intensitätskurve von Einzelschubstanzen wurden bevorzugt mit Fluoranthren und Acridin als Vertretern der aromatischen Kohlenwasserstoffe bzw. Heterocyclen durchgeführt. Sie geben beide intensive Molpeaks und weisen einen für die Messung genügend hohen Dampfdruck bei 250 °C auf.

Die Druckabhängigkeit der Molpeakintensität verändert sich mit dem Druck, ist aber für beide Substanzen ähnlich (Abbildung 1). Eine meßbare Intensität, in Abhängigkeit von den jeweiligen Geräteparametern, tritt bei einem Druck von 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-5}$ Torr auf. Der Exponent z ist zunächst kleiner als zwei, nimmt aber bei Druckerhöhung schnell zu und erreicht einen Wert, der größer als zehn ist. In diesem Bereich steigt bei Druckverdopplung die Intensität um den Faktor 10^3 an. Die Druckabhängigkeit nimmt bei weiterer Druckerhöhung wieder leicht ab. Der Kurvenverlauf der Komponenten im Gemisch ist der gleiche wie bei den Einzelschubstanzen. Daraus ergibt sich, daß die Absolutwerte der beiden Molpeaks in erster Linie vom Gesamtdruck in der Ionenquelle und nicht vom Partialdruck der Komponenten abhängig sind.

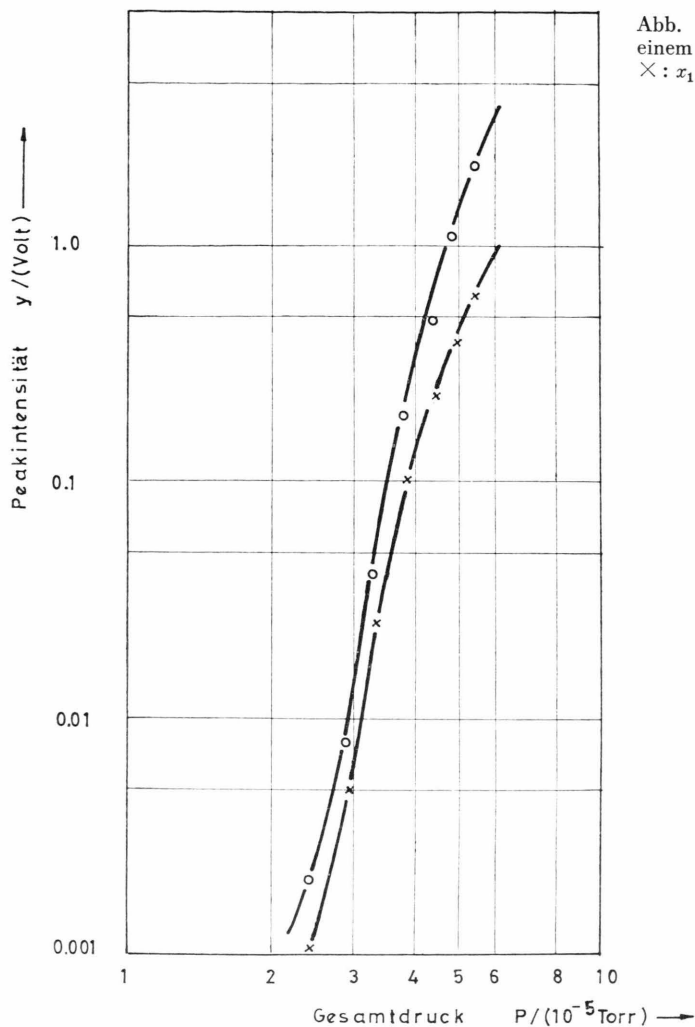


Abb. 1. Druckabhängigkeit der Molpeakintensitäten in einem Gemisch aus Fluoranthren (1) und Acridin (2).
 \times : $x_1 = 0,25$; \circ : $x_2 = 0,75$.

Die relative Nachweisempfindlichkeit $E_{1,2}$ der Mischung ergibt wegen Gl. (5) bei konstanten Differenzen $z_1 - z_2$ im doppeltlogarithmischen Maßstab eine Gerade

$$\lg E_{1,2} = \lg(a_1/a_2) + (z_1 - z_2) \log p. \quad (6)$$

Abbildung 2 zeigt die in diesem Maßstab aufgetragenen Meßwerte für zwei Fluoranthren-Acridin-Gemische, die sich tatsächlich durch eine Gerade approximieren lassen. Aus der gefundenen Konstanz von Δz folgt, daß für die Veränderungen der Exponenten z_1 und z_2 keine substanzspezifischen Vorgänge bestimmend sind. Daraus kann man schließen, daß die substanzspezifischen Unterschiede im Bildungsmechanismus der beiden Molekülionen bei Änderung des Ionenquellendrucks erhalten bleiben.

Für Messungen an hochsiedenden Substanzen oder bei kleinen Probenmengen wird der erforderliche

Ionenquellendruck häufig nicht erreicht. In solchen Fällen läßt sich eine erhebliche Intensitätssteigerung durch einen großen Argonüberschuß erreichen. Zum Vergleich mit den Messungen an Dämpfen reiner Substanzen ist in Abb. 3 die Molpeakintensität von Fluoranthren in Abhängigkeit von der Probenmenge bei unterschiedlichen Argonpartialdrücken dargestellt. Charakteristisches Merkmal der Meßkurven sind Knicke, die mit steigendem Argondruck flacher werden und schließlich verschwinden. Der Kurvenverlauf unterhalb der Knickpunkte läßt sich in doppeltlogarithmischem Maßstab gut durch eine Schar Parallelen beschreiben, die mit steigendem Argondruck zu höheren Intensitäten verschoben sind. In dem Bereich der parallelen Kurven ist in der vorliegenden Darstellung die Druckabhängigkeit der Intensität unabhängig von der Probenmenge. Damit läßt sich für den quantitativen Nachweis einer Sub-

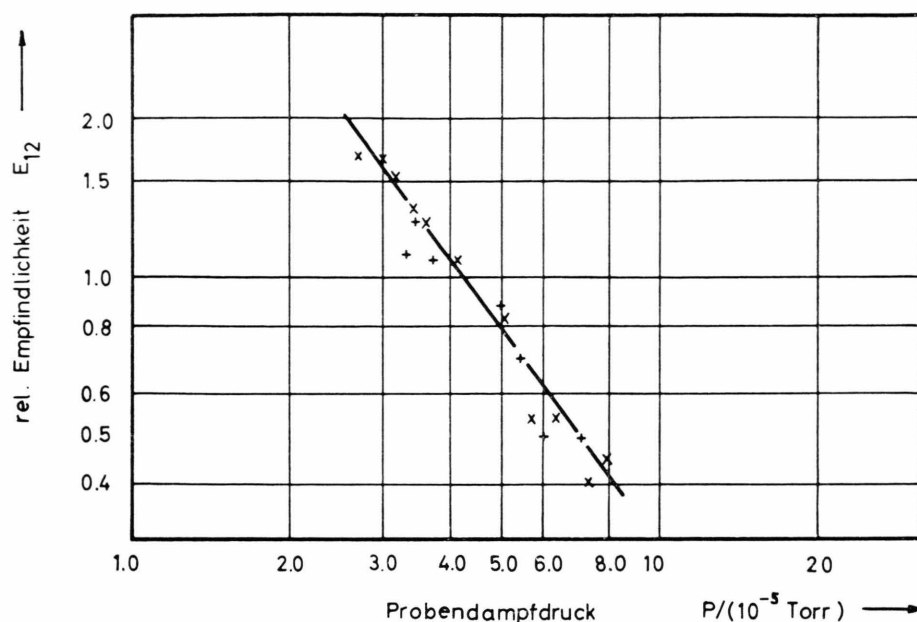


Abb. 2. Relative Nachweisempfindlichkeit $E_{1,2}$ der Molpeaks von Fluoranthren (1) und Acridin (2) in binärer Mischung in Abhängigkeit vom Probendampfdruck. $+$: $x_1 = 0,5$, $x_2 = 0,5$; \times : $x_1 = 0,75$, $x_2 = 0,25$.

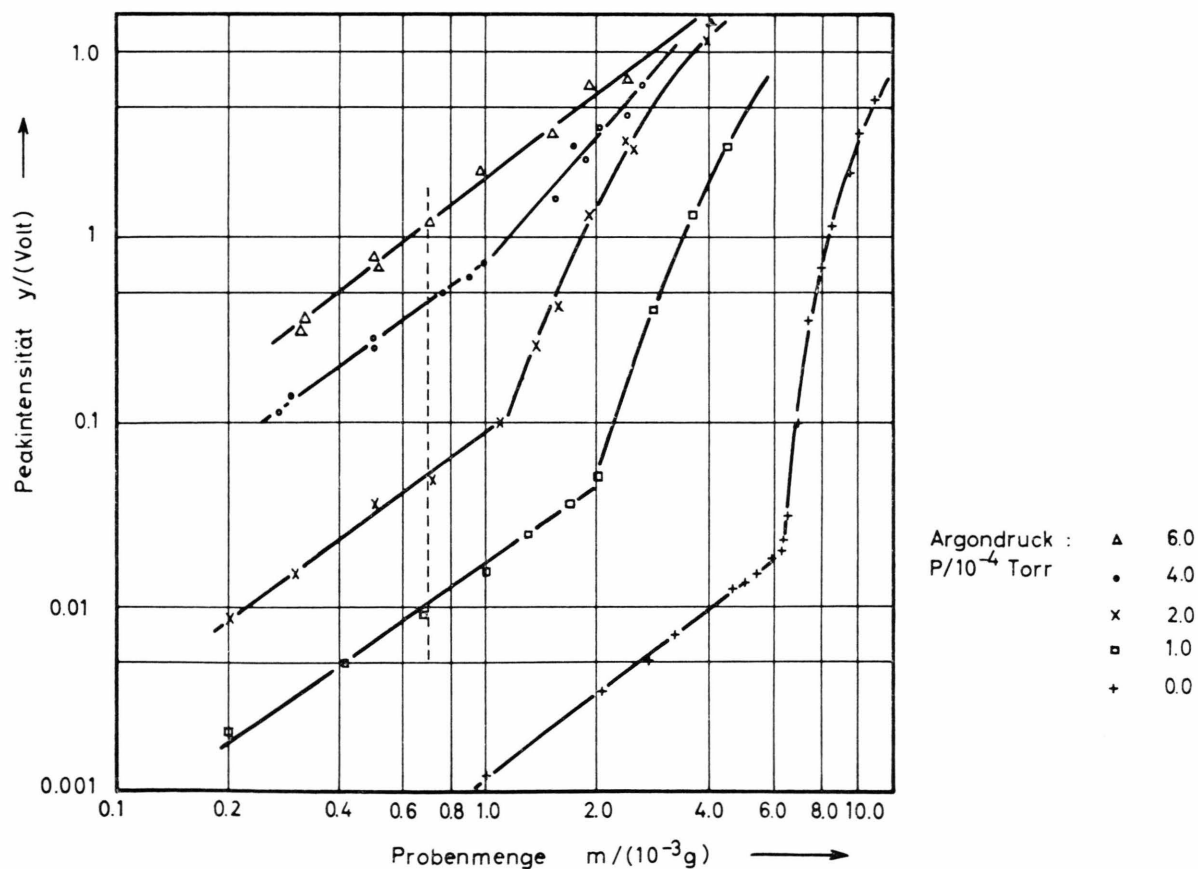


Abb. 3. Molpeakintensität von Fluoranthren in Abhängigkeit von der Probenmenge mit dem Argonpartialdruck (in 10^{-4} Torr) als Parameter ($\Delta = 6$; $\bullet = 4$; $\times = 2$; $\square = 1$; $+$ = 0).

stanz bei Zugabe von Argon ein Meßbereich angeben, in dem eine reproduzierbare Eichung vorgenommen werden kann, die sich mathematisch durch

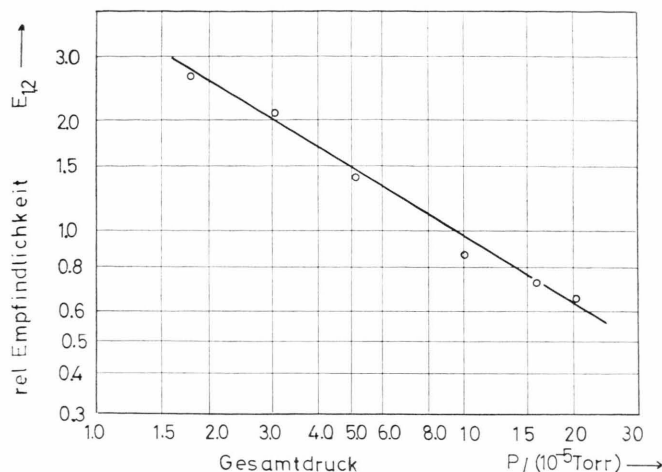


Abb. 4. Relative Nachweisempfindlichkeit $E_{1,2}$ einer Mischung von Fluoranthen und Acridin in Argon ($x_1 = 0,5$; Probenmenge 2,0 mg).

eine einfache Gleichung beschreiben läßt:

$$\log y_{F1} = \log a_{F1} + 1,4 \log p_{F1} + 2,6 \log (N_{e0} + b_{Ar} p_{Ar}) .$$

Dabei sind

- p_{F1}, p_{Ar} Partialdrücke von Fluoranthen und Argon,
 a_{F1}, b_{Ar} Faktoren,
 N_{e0} konstante Sekundärelektronenkonzentrationen.

Das für analytische Gesichtspunkte besonders wichtige Verhalten der relativen Nachweisempfindlichkeit von Substanzen in Gemischen wird in Abb. 4 für die Modellmischung Fluoranthen-Acridin in Argon dargestellt. Es zeigt sich, daß die relative Nachweisempfindlichkeit sich im doppeltlogarithmischen Maßstab linear mit dem Quellendruck ändert. Man kann aus dieser Beobachtung schließen, daß die substanzspezifischen Unterschiede im Ionisationsmechanismus beider Komponenten gegenüber den Messungen der Abb. 2 ohne Argon geringer geworden sind, jedoch nicht ganz verschwinden. Offensichtlich wird die Elektronenerzeugung und die Stoßstabilisierung der angeregten Molekülanionen bei Ionisierung unter Argonzusatz weitgehend vom Argon übernommen. Die substanzspezifischen Unterschiede, die in diesem Schritt des Ionisierungsvorganges bei ver-

schiedenen Komponenten auftreten, zeigen sich als Veränderungen der relativen Nachweisempfindlichkeit mit dem Argondruck. Bei verschiedenen Mischungsverhältnissen des Fluoranthen-Acridin-Gemisches ist der Korrelationskoeffizient der relativen Nachweisempfindlichkeit verschwindend klein. Damit ist also die relative Nachweisempfindlichkeit unter konstanten Meßbedingungen unabhängig vom Molenbruch der Mischung. Somit kann man bei konstanten Meßbedingungen eine quantitative analytische Bestimmung von organischen Verbindungen über die relativen Nachweisempfindlichkeiten der negativen Molekülonen durchführen.

Vergleich der EA-Massenspektrometrie mit der Massenspektrometrie positiver Ionen

Die EA-Massenspektrometrie läßt sich hinsichtlich der Fragmentpeakanteile der Spektren sowie der mittleren Peakintensität zwischen den Molekülonenverfahren (Low Voltage, Feldionisation) und der 70 eV-Methode einordnen.

Aufgrund der vielfältigen Bildungsprozesse ist aus einem Massenspektrum negativer Ionen das Molekulargewicht von organischen Verbindungen, die keine funktionellen Gruppen tragen, meist weniger eindeutig zu erkennen als aus einem 70 eV-Spektrum positiver Ionen. Bei Verbindungen mit funktionellen Gruppen, die leicht unter Abgabe eines Protons ein relativ stabiles Anion bilden können (z. B. Carbonsäuren, Mercaptane, Alkohole, Aldehyde), überwiegt als Bildungsprozeß negativer Ionen die dissoziative Anlagerung. Diese Verbindungen zeigen in der Regel EA-Massenspektren mit intensiven $(M-1)$ -Peaks, während mit Elektronenenergien von 70 eV die Massenspektren positiver Ionen häufig Molpeaks nur geringer Intensität aufweisen⁶. Mit steigender Acidität einer organischen Verbindung vergrößert sich die Bildungswahrscheinlichkeit von $(M-1)$ -Ionen und damit die Möglichkeit zur sicheren Bestimmung der Molmasse.

Zur qualitativen Analyse einer Substanz können auch die Fragmentpeaks eines Spektrums herangezogen werden, da aus ihren Massenzahlen aufgrund empirischer Gesetzmäßigkeiten häufig auf die Struktur des Moleküls geschlossen werden kann. Die EA-Massenspektrometrie liefert im Vergleich zur 70 eV-Massenspektrometrie positiver Ionen fragmentarme Spektren. Die Fragmentbildung erfolgt, wie aus neueren Untersuchungen zu ersehen ist^{10, 11},

nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten und steht in enger Beziehung zur chemischen Struktur der untersuchten Substanzen. Die Untersuchungen von Large et al. lassen erkennen, daß die Aussagefähigkeiten der EA-Massenspektrometrie und der Massenspektrometrie positiver Ionen zur Bestimmung organischer Substanzen sich häufig ergänzen⁶.

Eine reproduzierbare quantitative Bestimmung von Gemischkomponenten mit Hilfe der EA-Massenspektrometrie wird durch den nichtlinearen Verlauf der Peakintensitätskurven erschwert. Da die relativen Nachweisempfindlichkeiten der Molpeaks sich mit der Ionenquellentemperatur ändern können, sind quantitative Bestimmungen bei definierten und konstanten Druckverhältnissen auszuführen. Durch Zugabe von Argon läßt sich ein Meßbereich einstellen, in dem im doppeltlogarithmischen Maßstab ein linearer Zusammenhang zwischen Probenmenge und

Peakintensität besteht. Die erhöhten Anforderungen an die Druckstabilität sind jedoch für quantitative Messungen nach der 70 eV-Methode nicht erforderlich.

Eine Anwendung der vorliegenden Ergebnisse auf höhersiedende Erdölschnitte ist nicht ohne weitere Messungen möglich. Aufgrund der unzureichenden Selektivität des Nachweises der EA-Massenspektrometrie ist hier, wie auch bei der Massenspektrometrie positiver Ionen, Hochauflösung erforderlich. Dann kann jedoch die EA-Massenspektrometrie der 70 eV-Massenspektrometrie an Selektivität und den Molekülionenverfahren an Intensität überlegen sein. Insbesondere zur Beurteilung der Selektivität der Methode hinsichtlich komplexer organischer Verbindungen müssen jedoch noch weitere Messungen durchgeführt werden.

¹ M. von Ardenne, K. Steinfelder u. R. Tümmeler, Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie organischer Substanzen, Springer-Verlag, Berlin, New York 1971.

² H. Knof u. B. Maiwald, Z. Naturforsch. **23 a**, 279 [1968].

³ H. Knof u. D. Krafft, Z. Naturforsch. **25 a**, 849 [1970].

⁴ H. Knof u. D. Krafft, Adv. Mass Spectrom. **6**, 303 [1974].

⁵ H. Knof, Massenspektrometrie von Kondensationskeimen in der Gasphase, Physik-Verlag, Weinheim 1974.

⁶ R. Large u. H. Knof, Organic Mass Spectrom. **11**, 582 [1976].

⁷ H. Knof, R. Large u. G. Albers, Compendium 1975/76, p. 574, Erdöl und Kohle, Leinfelden 1975.

⁸ H. Knof, R. Large u. G. Albers, Erdöl und Kohle **29**, 77 [1976].

⁹ H. Knof, R. Large u. G. Albers, Anal. Chem. **48**, 2120 [1976].

¹⁰ R. G. Alexander, D. B. Bigley, R. B. Turner u. J. F. J. Todd, Adv. in Mass Spectrom. **6**, 327, [1974].

¹¹ R. G. Alexander, D. B. Bigley u. J. F. J. Todd, Vacuum **24**, 585 [1974].