

Massenspektrometrie

1. Vorausgesetzte Kenntnisse

Grundlagen des Atom- und Molekülaufbaus, Bindungsenergien organischer Verbindungen, elektronische Anregung und Ionisierung, atomare Massenskala, Massendefekt, Isotopie; Wirkung elektrischer und magnetischer Felder auf geladene Teilchen.

2. Literatur

- [1] D.H. Williams, J. Fleming "Strukturaufklärung in der organischen Chemie"
G. Thieme Verlag Stuttgart 1985/1990
- [2] H. Naumer, W. Heller (Hrsg.) " Untersuchungsmethoden in der Chemie"
G. Thieme Verlag Stuttgart 1986/1990
- [3] W. Benz " Massenspektroskopie organischer Verbindungen"
Akadem. Verlagsges. Frankfurt/M. 1969
- [4] H. Kienitz " Massenspektrometrie" Verlag Chemie Weinheim 1980
- [5] Schröder, E. "Massenspektrometrie" Springer - Verlag Heidelberg 1991

3. Ziel des Versuches

Kennenlernen des Grundprinzips massenspektrometrischer Substanzidentifizierung. Interpretation von Massenspektren.

4. Methode

- Die Massenspektrometrie ist eine wichtige Methode der modernen Analytik; Ziel ist sowohl die Strukturaufklärung und Substanzidentifizierung (qualitative Analyse) als auch die quantitative Analyse, insbesondere im Spurenbereich
- die Nachweisgrenze geht bis in den Femtogramm – Bereich hinunter (10^{-15} g)
- die Aufnahme eines Massenspektrums erfolgt in folgenden Teilschritten, die auf unterschiedliche Art und Weise realisiert werden können :
 - die zu untersuchende Probe wird in das Massenspektrometer eingebracht (Probenaufgabe)
 - die Probenmoleküle werden ionisiert (Ionenquelle)
 - die gebildeten Ionen unterschiedlicher Masse werden als bewegte geladene Teilchen auf verschiedene Weise nach ihrem Masse/Ladungs - Verhältnis aufgetrennt (Analysator)
 - die getrennten Ionen werden detektiert (Detektor)
 - der gebildete Ionenstrom wird registriert und ausgewertet (Computer)

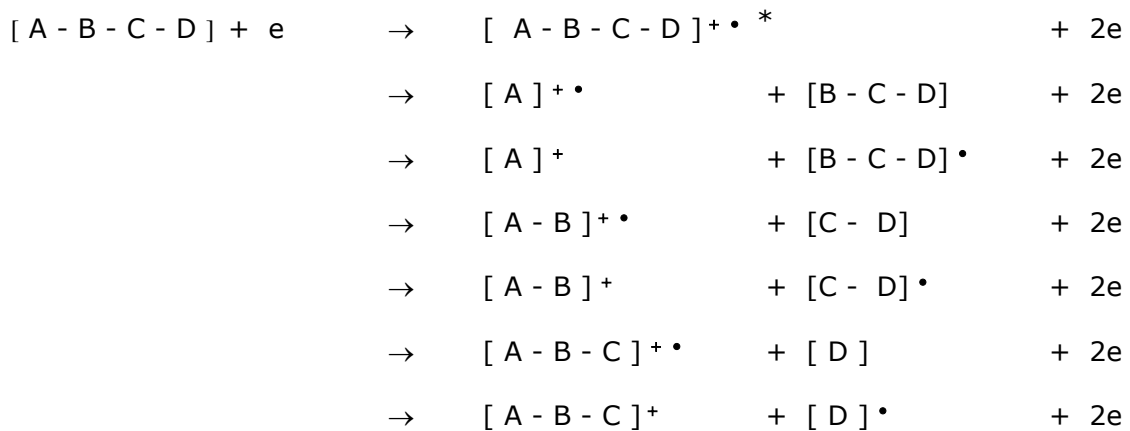
Eine kleine Substanzmenge (10^{-9} ... 10^{-6} g) wird - z.B. indem sie verdampft wird - in die Ionenquelle des Massenspektrometers dosiert. Dort werden die Substanzmoleküle ionisiert. Dies geschieht in der Regel durch Anwendung der sog. Elektronenstoßionisation. Dabei wird Substanzdampf mit einem Druck von typisch 10^{-6} ... 10^{-5} mbar mit Elektronen bombardiert, deren Energie E_0 deutlich größer ist als die Ionisierungsenergie I eines Moleküls. Je nach Art des Moleküls liegen Ionisierungsenergien im Bereich $I = 7$... 15 eV ¹. Die Energie der stoßenden Elektronen ist im Interesse einer hohen Ionenausbeute hoch und beträgt typisch

¹ $1 \text{ eV} \cdot N_A = 96.49 \text{ kJ / mol} = 23.06 \text{ kcal / mol}$

70 eV). Nur ein kleiner Teil der Elektronenenergie wird auf das gestoßene Molekül übertragen. Dieser Anteil liegt nur wenige eV (Größenordnung 5 eV) über der Ionisierungsenergie des Moleküls. Das bedeutet, dass die Überschussenergie im Allgemeinen nur ausreicht, um im Mittel lediglich eine Bindung zu spalten. Das primär erzeugte Molekülion ist in der Regel ein Radikalkation ² und liegt zunächst in einem hochangeregten Zustand ³ vor.



Diese Anregungsenergie kann zum einen auf verschiedene Schwingungsfreiheitsgrade des Molekülions verteilt werden, ohne dass das Molekül dissoziiert. In diesem Falle entsteht das (schwingungsangeregte) Molekülion, dessen Massenzahl der des Muttermoleküls entspricht. In den meisten Fällen dissoziiert jedoch das angeregte Molekülion in verschiedene Fragmente. Schematisch können die Fragmentierungen folgendermaßen dargestellt werden (das Molekül M soll die Zusammensetzung A - B - C - D haben) :



Die Häufigkeit, mit der Fragment - Ionen eines Moleküls auftreten, hängt von der Struktur des Moleküls und von der Größe der Überschussenergie ab.

Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden im Analysator nach ihrem Verhältnis von Masse / Ladung (m/q) getrennt. Bei Quadrupolmassenspektrometern werden die erzeugten Ionen zunächst in einem elektrischen Feld beschleunigt. Durch Überlagerung zeitlich konstanter und hochfrequenter elektrischer Quadrupolfelder wird erreicht, dass nur Ionen mit einem einzigen Verhältnis von Masse / Ladung stabile Bahnen auf ihrem Weg durch den Analysator beschreiben und den Detektor erreichen. Werden die Ablenkkfelder zeitlich variiert, erscheinen die Ionen mit unterschiedlichem m/q zeitlich nacheinander am Detektor. Die Abhängigkeit des Ionenstroms von der Ionenmasse (bzw. von m/q) wird als Massenspektrum bezeichnet.

Bei Verwendung von ¹²C als Basis der atomaren Massenskala haben alle Atomkerne nahezu ganzzahlige Massen (¹²C hat per def. die Masse 12.000 000 u (unified atomic mass units)). Molekülfragment - Ionen werden deshalb durch eine ganzzahlige Massenzahl charakterisiert. Beispielsweise haben folgende Moleküle die Massenzahl 28 u: CO (27.9949), N₂ (28.0061), H₂CN (28.0187) und C₂H₄ (28.0313).

Die geringfügigen Abweichungen von der Ganzzahligkeit können bei Massenspektrometern sehr hoher Auflösung (sogenannte "doppelfokussierende" Spektrometer) genutzt werden, um jedem gemessenen Molekülfragment - Ion eindeutig eine Summenformel zuzuschreiben.

² Radikalkationen sind Ionen mit ungerader Elektronenzahl und werden mit + • symbolisiert

³ der angeregte Zustand wird mit * charakterisiert

Bei den in der Analytik häufig verwendeten einfachfokussierenden Spektrometern werden jedoch nur ganze Massenzahlen bestimmt, so dass die Zuordnung der Fragmentensummenformeln in der Regel mehrdeutig ist. Gelegentlich können jedoch Isotopieeffekte (s. unten) ausgenutzt werden, um auch bei geringer Auflösung die Zusammensetzung der Fragmentationen eindeutig zu ermitteln.

Die Substanzidentifizierung wird bei modernen Geräten durch einen computergestützten Vergleich der gemessenen Spektren mit den in der Spektrenbibliothek gespeicherten Spektren erleichtert.

5. Interpretation von Massenspektren

Bei der Interpretation eines Massenspektrums ist folgendes Vorgehen sinnvoll:

A) Ermittlung der Massenskala und Bewertung der Intensitäten

Die Ionenhäufigkeiten in einem Massenspektrum können sich um Größenordnungen unterscheiden, deshalb ist bei der Messung auch auf Massenpeaks sehr kleiner Intensitäten zu achten. Andererseits enthält jede Hochvakuumanlage Verunreinigungen (Pumpenöldämpfe, Wasserdampf, Luft aus Lecks, Dämpfe von Dichtungsmaterialien (z.B. Gummi), nicht vollständig abgepumpte Reste der unmittelbar vorher gemessenen Substanz u.ä.), die ein Untergrundspektrum verursachen. Bei genügend hoher Empfindlichkeit kann bei praktisch jeder Massenzahl ein Peak nachgewiesen werden.

B) Ermittlung des Molekülpeaks

Wenn es ein stabiles Molekülion gibt, ist es das Ion mit der größten Masse im Spektrum der jeweiligen Substanz. Umgekehrt muss die höchste registrierte Masse nicht notwendig der Molekülpeak sein, da manche Substanzen keinen oder nur einen sehr schwachen Molekülpeak haben (z.B. viele Alkohole). Es ist deshalb zu prüfen,

- ob die Ionen der nächst niedrigen Massen durch sinnvolle Abspaltung aus dem vermuteten Molekülpeak hervorgegangen sein können. Alkohole zeigen zwar keinen Molekülpeak, dafür aber Ionen, die durch Abspaltung von CH_3^+ oder H_2O entstehen ((M-15) - bzw. (M-18) - Peak).
- ob alle Fragmente zu einem Molekülion eine chemisch sinnvolle Massendifferenz aufweisen. So kann z. B. in Verbindungen mit C, H, N, und O ein Verlust von 5...13 Masseneinheiten nicht auftreten ("verbotene Massendifferenzen").

C) Suche nach Isotopieeffekten

Bei allen organischen Verbindungen kann die Isotopie des Kohlenstoffs als Zuordnungshilfe benutzt werden: Kohlenstoff besteht neben ^{12}C zu etwa 1.1% aus dem Isotop ^{13}C . Jeder Massenpeak, der von einem C- haltigen Fragment der Masse herrührt, zeigt einen Satelliten bei der Masse M +1. Die Intensität dieses Peaks ist n x 1.1% des ^{12}C Peaks, so dass aus dem Intensitätsverhältnis $I(^{13}\text{C}) / I(^{12}\text{C})$ die Zahl n der Kohlenstoffatome bestimmt werden kann :

$$n = \frac{I(^{13}\text{C}) / I(^{12}\text{C})}{0.011}$$

Weitere wichtige Isotopieeffekte treten bei Chlor- und Bromverbindungen auf : Chlor besteht aus den Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl im Häufigkeitsverhältnis 3 : 1, Brom aus den Isotopen ^{79}Br

und ^{81}Br im Häufigkeitsverhältnis 1:1. Massenpeaks von chlor- und bromhaltigen Fragmenten zeigen daher ein charakteristisches Intensitätsmuster, das zur Bestimmung der Zahl der Br- bzw. Cl- Atomen im beobachteten Fragment verwendet werden kann (s. Anhang Bild 1).

D) Anwendung der Stickstoffregel

Da in organischen Verbindungen N das einzige Element mit ungerader Bindigkeit und gerader Massenzahl ist, gilt folgende "Stickstoffregel" :

- eine ungerade Massenzahl des Molekülions weist auf eine ungerade Zahl von N - Atomen im Molekül hin
- ist die Massenzahl des Molekülions geradzahlig, enthält das Molekül entweder gar keinen Stickstoff oder eine gerade Zahl von N - Atomen

E) Suche nach homologen Reihen (Ionenserien)

Bei der primären Spaltung des Molekülions aliphatischer Verbindungen können unterschiedlich große Fragmente der Kette abgespalten werden, was zum Auftreten von charakteristischen Ionenserien führt. Einige Ionenserien sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab.1 Ionenserien

Verbindungs-klasse	Einfachstes Ion	Ionenserie (m/q)
Amin	$\text{H}_2\text{C}=\text{N}^+\text{H}_2$ (30 u)	30, 44, 58, 72, 86, 100, ...
Ether, Alkohol	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}^+\text{H}$ (31 u)	31, 45, 59, 73, 87, 101, ...
Keton	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}^+$ (43 u)	43, 57, 71, 85, 99, 113, ...
Alkan	C_2H_5^+ (29 u)	29, 43, 57, 71, 85, 99, ...
Thiole, Thioether	$\text{H}_2\text{C}=\text{S}^+\text{H}$ (47 u)	61, 75, 99, ...

Bei Verbindungen mit einem aromatischen Ring treten infolge Ringfragmentierung Massenpeaks bei 39, 50, 51, 52 und 65 u auf (ringförmige Fragment - Ionen mit 3, 4 bzw. 5 C - Atomen).

F) Suche nach charakteristischen Fragmentionen

Einige für verschiedene Substanzen typische Massenzahlen sind in Tabelle 2 (s. Anhang) aufgeführt. Einzelheiten zur Entstehung dieser charakteristischen Fragmente sind der angegebenen Literatur zu entnehmen.

G) Suche nach charakteristischen Massendifferenzen

Bei der Abspaltung von neutralen Bruchstücken des Molekülions $\text{M}^+ \cdot$ treten im Massenspektrum Ionenpeaks auf, deren Massenzahl um die Masse des Neutralbruchstückes niedriger als die Molekülmasse ist. Diese Massendifferenzen liefern ebenfalls Hinweise zur Substanzidentifizierung.

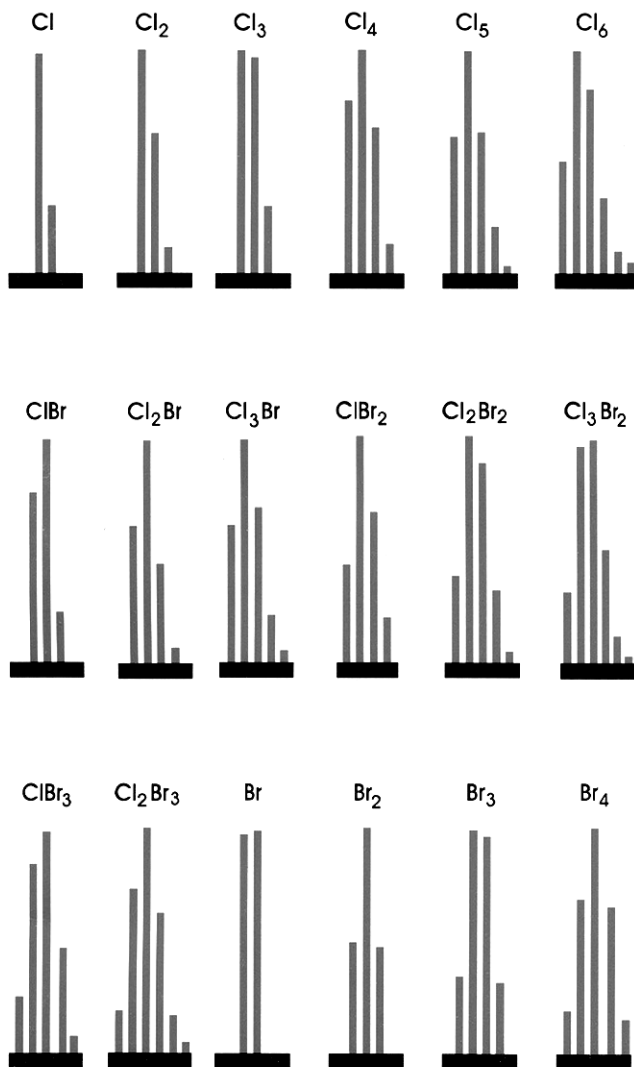
6. Aufgaben

- Interpretation des Massenspektrums einer Verbindung mit bekannter Struktur
- Interpretation des Massenspektrums einer Verbindung mit unbekannter Struktur

Anhang

Bild 1: Isotopenpeakintensitäten

GRAPHICAL REPRESENTATION OF RELATIVE ISOTOPE PEAK INTENSITIES FOR ANY GIVEN ION CONTAINING THE INDICATED NUMBER OF HALOGENS



CHLORINE-BROMINE ISOTOPE ABUNDANCE RATIOS

Cl-Br	X	X+2	X+4	X+6	X+8	X+10
Cl	100	32.5				
Cl ₂	100	65.0	10.6			
Cl ₃	100	97.5	31.7	3.4		
Cl ₄	76.9	100	48.7	10.5	0.9	
Cl ₅	61.5	100	65.0	21.1	3.4	0.2
Cl ₆	51.2	100	81.2	35.2	8.5	1.1
ClBr	76.6	100	24.4			
Cl ₂ Br	61.4	100	45.6	6.6		
Cl ₃ Br	51.2	100	65.0	17.6	1.7	
ClBr ₂	43.8	100	69.9	13.7		
Cl ₂ Br ₂	38.3	100	89.7	31.9	3.9	
Cl ₃ Br ₂	31.3	92.0	100	49.9	11.6	1.0
ClBr ₃	26.1	85.1	100	48.9	8.0	
Cl ₂ Br ₃	20.4	73.3	100	63.8	18.7	2.0
Br	100	98.0				
Br ₂	51.0	100	49.0			
Br ₃	34.0	100	98.0	32.0		
Br ₄	17.4	68.0	100	65.3	16.0	

Tab. 2 Massenkorrelationstabelle

Masse	Ion	Zusammensetzung des abgespaltenen Neutralteils ($M^{+\bullet} = \text{Molekülion}$)	Strukturelement oder Verbindungsklasse
12	$C^{+\bullet}$		
13	CH^{+}		
14	$CH_2^{+\bullet}$ N^{+}, N_2^{++} CO^{++}		
15	CH_3^{+} NH^{+}	$M^{+\bullet} - 15$ ($\bullet CH_3$) (NH)	unspezifisch, intensiv: Methyl, N - Äthylamine
16	$O^{+\bullet}, O_2^{++}$ NH_2^{+}	$M^{+\bullet} - 16$ (CH_4) (O) ($\bullet NH_2$)	Methyl (selten) Nitroverbindungen, Sulfone, Epoxide, N-Oxide primäre Amine
17	OH^{+} $NH_3^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 17$ ($\bullet OH$) (NH_3)	Säuren (besonders aromatische), Hydroxylamine, N - Oxide, Nitroverbindungen, Sulfoxide, tertiäre Alkohole primäre Amine
18	$H_2O^{+\bullet}$ NH_4^{+}	$M^{+\bullet} - 18$ (H_2O)	unspezifisch, O - Indikator intensiv: Alkohole, manche Säuren, Aldehyde, Ketone, Lactone, cyclische Äther
19	H_3O^{+} F^{+}	$M^{+\bullet} - 19$ (F)	Fluoride
20	$HF^{+\bullet}$ Ar^{++} CH_2CN^{++}	$M^{+\bullet} - 20$ (HF)	Fluoride F - Indikator
21	$C_2H_2O^{++}$		
22	CO_2^{++}		
23	$Na^{+\bullet}$		
24	$C_2^{+\bullet}$		
25	C_2H^{+}	$M^{+\bullet} - 25$ ($\bullet C_2H$)	terminales Acetylenyl
26	$C_2H_2^{+\bullet}$ CN^{+}	$M^{+\bullet} - 26$ (C_2H_2) ($\bullet CN$)	Aromaten Nitrile
27	$C_2H_3^{+}$ $HCN^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 27$ ($\bullet C_2H_3$) (HCN)	terminales Vinyl, manche Äthylester und N - Äthylamide, Äthylphosphate aromatisch gebundener N, Nitrile
28	$C_2H_4^{+\bullet}$ $CO^{+\bullet}$ $N_2^{+\bullet}$ $HCNH^{+}$	$M^{+\bullet} - 28$ (C_2H_4) (CO) (N_2)	unspezifisch; intensiv: Cyclohexene, Äthylester, Propylketone, Propylaromaten aromatisch gebundener O, Chinone, Lactone, Lactame, ungesättigte cyclische Ketone, Allylaldehyde Diazoverbindungen
29	$C_2H_5^{+}$ CHO^{+} CH_3N^{+}	$M^{+\bullet} - 29$ ($\bullet C_2H_5$) ($\bullet CHO$)	unspezifisch; intensiv: Äthyl Phenole, Furane, Aldehyde

Masse	Ion	Zusammensetzung des abgespaltenen Neutralteils ($M^{+\bullet} = \text{Molekülion}$)	Strukturelement oder Verbindungsklasse
30	$C_2H_6^{+\bullet}$ $CH_2O^{+\bullet}$ NO^+ $CH_2NH_2^+$ $N_2H_2^{+\bullet}$ N – Indikator $BF^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 30$ (C_2H_6) (CH_2O) ($\bullet NO$)	Äthylalkane, Polymethylverbindungen cyclische Äther, Lactone, primäre Alkohole Nitro- und Nitrosoverbindungen
31	CH_3O^+ O – Indikator $CH_3NH_2^{+\bullet}$ $N_2H_3^+$ CF^+	$M^{+\bullet} - 31$ ($\bullet CH_3O$) (CH_3NH_2) ($\bullet N_2H_3$)	Methylester, Methyläther, primäre Alkohole N – Methylamine Hydrazide
32	$CH_3OH^{+\bullet}$ $O_2^{+\bullet}$ O – Indikator $S^{+\bullet}$ $N_2H_4^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 32$ (CH_3OH) (O_2) (S)	Methylester, Methyläther cyclische Peroxide Sulfide
33	$CH_3OH_2^+$ SH^+ CH_2F^+	$M^{+\bullet} - 33$ ($\bullet CH_3 + H_2O$) ($\bullet SH$) ($\bullet CH_2F$)	unspezifisch O – Indikator unspezifisch S – Indikator Fluormethyl
34	$SH_2^{+\bullet}$ S – Indikator	$M^{+\bullet} - 34$ (SH_2) ($\bullet OH + \bullet OH$)	unspezifisch S – Indikator Nitroverbindungen
35	Cl^+ SH_3^+	$M^{+\bullet} - 35$ ($Cl\bullet$) ($\bullet OH + H_2O$)	Chloride Nitroverbindungen 2 x O – Indikator
36	$HCl^{+\bullet}$ C_3^+	$M^{+\bullet} - 36$ (HCl) ($H_2O + H_2O$)	Chloride 2 x O – Indikator
37	C_3H^+		
38	$C_3H_2^{+\bullet}$		
39	$C_3H_3^+$	$M^{+\bullet} - 39$ ($\bullet C_3H_3$)	Aromaten
40	CH_2CN^+ $C_3H_4^{+\bullet}$ $Ar^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 40$ ($\bullet CH_2CN$)	Cyanmethyl
41	$C_3H_5^+$ $CH_3CN^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 41$ ($\bullet C_3H_5$) (CH_3CN)	Alicyclen (besonders polycyclische), Alkene 2 – Methyl- N- Aromaten, N- Methylaniline
42	$C_3H_6^{+\bullet}$ $C_2H_2O^{+\bullet}$ CON^+ $C_2H_4N^+$	$M^{+\bullet} - 42$ (C_3H_6) (C_2H_2O)	unspezifisch; intensiv: Propylester, Butylketone, Butylaromaten, Methylcyclohexene Acetate, (besonders Enolacetate), Acetamide, Cyclohexenone, $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone
43	$C_3H_7^+$ $C_2H_3O^+$ $CONH^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 43$ ($\bullet C_3H_7$) ($\bullet CH_3CO$)	unspezifisch; intensiv: Propyl, Cycloalkane, Cycloalkanone, Cycloalkylamine, Cycloalkanole, Butylaromaten Methylketone, Acetate, aromatische Methyläther

Masse	Ion	Zusammensetzung des abgespaltenen Neutralteils ($M^{+\bullet} = \text{Molekülion}$)	Strukturelement oder Verbindungsklasse
44	$C_3H_8^{+\bullet}$ $C_2H_6N^+$ $C_2H_4O^{+\bullet}$ $CO_2^{+\bullet}$ $CH_4Si^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 44$ (C_3H_8) ($C_2H_6N\bullet$) (C_2H_4O) (CO_2)	Propylalkane N,N - Dimethylamine, N-Äthylamine Cycloalkanole, cyclische Äther, Äthylenketale Anhydride, Lactone, Carbonsäuren
45	$C_2H_5O^+$ CHS ⁺ CHO ₂ ⁺ $C_2H_7N^{+\bullet}$ O - Indikator S - Indikator	$M^{+\bullet} - 45$ ($\bullet C_2H_5O$) ($\bullet CHO_2$) (C_2H_7N)	Äthylester, Äthyläther, Lactone, Äthylsulfonate, Äthylsulfone Carbonsäuren N,N- Dimethylamine, N - Äthylamine
46	$C_2H_5OH^{+\bullet}$ $CH_2O_2^{+\bullet}$ NO_2^+	$M^{+\bullet} - 46$ (C_2H_6O) ($H_2O + C_2H_4$) ($H_2O + CO$) (NO_2)	Äthylester, Äthyläther, Äthylsulfonate primäre Alkohole Carbonsäuren Nitroverbindungen
47	CH_3S^+ S - Indikator CCl ⁺ $C_2H_5OH_2^+$ $CH(OH)_2^+$ 2 x O - Indikator PO ⁺ P - Indikator	$M^{+\bullet} - 47$ ($CH_3S\bullet$) (HNO_2)	Methylsulfide Nitroverbindungen
48	$CH_3SH^{+\bullet}$ SO ⁺ CHCl ⁺	$M^{+\bullet} - 48$ (CH_4S) (SO)	Methylsulfide Sulfoxide, Sulfone, Sulfonate
49	CH_2Cl^+ $CH_3SH_2^+$	$M^{+\bullet} - 49$ ($\bullet CH_2Cl$)	Chlormethyl
50	$CF_2^{+\bullet}$ $C_4H_2^{+\bullet}$ $CH_3Cl^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 50$ (CF_2)	Trifluormethylaromaten, perfluorierte Ali-cyclen
51	$C_4H_3^+$ CHF ₂ ⁺		
52	$C_4H_4^{+\bullet}$		
53	$C_4H_5^+$		
54	$C_4H_6^{+\bullet}$ $C_2H_4CN^+$	$M^{+\bullet} - 54$ (C_4H_6) ($\bullet C_2H_4CN$)	Cyclohexene Cyanäthyl
55	$C_4H_7^+$ $C_3H_3O^+$	$M^{+\bullet} - 55$ ($\bullet C_4H_7$)	unspezifisch; intensiv: Cycloalkane, Butylester, N- Butylamide
56	$C_4H_8^{+\bullet}$ $C_3H_4O^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 56$ (C_4H_8) (C_3H_4O)	Butylester, N - Butylamide, Pentylketone, Cyclohexene, Tetraline, Pentylaromaten Methylcyclohexanone, β - Tetralone
57	$C_4H_9^+$ $C_3H_5O^+$ $C_3H_2F^+$	$M^{+\bullet} - 57$ ($\bullet C_4H_9$) ($\bullet C_3H_5O$)	unspezifisch Äthylketone

Masse	Ion	Zusammensetzung des abgespaltenen Neutralteils ($M^{+\bullet} = \text{Molekülion}$)	Strukturelement oder Verbindungsklasse
58	$C_3H_6O^{+\bullet}$ O – Indikator $C_3H_8N^+$ N – Indikator	$M^{+\bullet} - 58$ (C_4H_{10}) (C_3H_6O)	Alkane α – Methylalkanale, Methylketone, Isopropylidenglykole
59	$C_3H_7O^+$ $C_2H_5NO^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 59$ ($\bullet C_3H_7O$) ($\bullet C_2H_3O_2$) (C_3H_9N)	Propylester, Propyläther Methylester Amine; Amide
60	$C_3H_8O^{+\bullet}$ $C_2H_4O_2^{+\bullet}$ O – Indikator $CH_2NO_2^+$ $C_2H_6NO^+$	$M^{+\bullet} - 60$ (C_3H_8O) ($C_2H_4O_2$) ($CH_3OH + CO$)	Propylester, Propyläther Acetate Methylester
61	$C_2H_5O_2^+$ 2 x O – Indikator $C_2H_5S^+$ S – Indikator	$M^{+\bullet} - 61$ ($\bullet C_2H_5O_2$) ($\bullet C_2H_5S$)	Glykole, Äthylenketale Äthylsulfide
62	$C_2H_6O_2^{+\bullet}$ $C_2H_3Cl^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 62$ ($C_2H_6O_2$) (C_2H_6S)	Methoxymethyläther, Äthylenglykole, Äthylenketale Äthylsulfide
63	$C_2H_4Cl^+$ $COCl^+$ $C_5H_3^+$	$M^{+\bullet} - 63$ ($\bullet C_2H_4Cl$) ($\bullet Cl + CO$)	Chloräthyl Säurechloride
64	$SO_2^{+\bullet}$ $S_2^{+\bullet}$ $C_5H_4^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 64$ (SO_2) (S_2)	Sulfone, Sulfonate Disulfide
65	$C_5H_5^+$ $H_2PO_2^+$	$M^{+\bullet} - 65$ ($\bullet S_2H$)	Disulfide
66	$C_5H_6^{+\bullet}$	$M^{+\bullet} - 66$ (C_5H_6)	Cyclopentene
67	$C_4H_3O^+$ $C_5H_7^+$	$M^{+\bullet} - 67$ ($\bullet C_4H_3O$)	Furylketone
68	$C_5H_8^{+\bullet}$ $C_4H_4O^{+\bullet}$ $C_3H_6CN^+$	$M^{+\bullet} - 68$ (C_5H_8) (C_4H_4O)	Cyclohexene, Tetraline Cyclohexanone, β – Tetralone
69	$C_5H_9^+$ CF_3^+ $C_4H_5O^+$ $C_3HO_2^+$	$M^{+\bullet} - 69$ ($\bullet C_5H_9$) ($\bullet CF_3$)	Alicyclen, Alkene Trifluormethyl
70	$C_5H_{10}^{+\bullet}$ $C_4H_6O^{+\bullet}$ $C_4H_8N^+$		Alkane, Alkene, Cycloalkane Cycloalkanone Pyrrolidine
71	$C_5H_{11}^+$ $C_4H_7O^+$		Alkane, größere Alkylreste Alkanone, Alkanale, Tetrahydrofurane

Masse	Ion	Zusammensetzung des abgespaltenen Neutralteils (M ⁺⁺ = Molekülion)	Strukturelement oder Verbindungsklasse
72	C ₄ H ₈ O ⁺ • C ₄ H ₁₀ N ⁺ C ₆ ⁺		Alkanone, Alkanale aliphatische Amine perhalogenierte Benzole O - Indikator N - Indikator
73	C ₄ H ₉ O ⁺ C ₃ H ₅ O ₂ ⁺ C ₃ H ₉ Si ⁺		Alkohole, Äther, Ester Säuren, Ester, Lactone Trimethylsilylverbindungen O - Indikator
74	C ₄ H ₁₀ O ⁺ • C ₃ H ₆ O ₂ ⁺ •		Äther Carbonsäuremethylester, α - Methylcarbon-säuren
75	C ₃ H ₇ O ₂ ⁺ C ₃ H ₇ S ⁺ C ₂ H ₇ SiO ⁺		Methylacetale, Glykole Sulfide, Thiole Trimethylsiloxylverbindungen 2 x O - Indikator S - Indikator
76	C ₆ H ₄ ⁺ •		Aromaten
77	C ₆ H ₅ ⁺ C ₅ H ₃ N ⁺ • C ₃ H ₆ Cl ⁺		Aromaten Chloride
78	C ₆ H ₆ ⁺ • C ₅ H ₄ N ⁺ C ₃ H ₇ Cl ⁺ •		Aromaten Pyridine Chloride
79	C ₆ H ₇ ⁺ C ₅ H ₅ N ⁺ • Br ⁺		Aromaten mit H-tragenden Substituenten Pyridine, Pyrrole Bromide
80	C ₆ H ₈ ⁺ • C ₅ H ₄ O ⁺ • HBr ⁺ • C ₅ H ₆ N ⁺		Cyclohexene, polycyclische Alicyclen Cyclopentanone Bromide Pyrrole, Pyridine
81	C ₆ H ₉ ⁺ C ₅ H ₅ O ⁺		Cyclohexane, Cyclohexenyle, Diene Furane, Pyrane
82	C ₆ H ₁₀ ⁺ • C ₅ H ₆ O ⁺ • C ₅ H ₈ N ⁺ C ₄ H ₆ N ₂ ⁺ •		Cyclohexane Cyclopentanone, Dihydropyrane Tetrahydropyridine Pyrazole, Imidazole
83	C ₆ H ₁₁ ⁺ C ₅ H ₇ O ⁺		Alkene, Cycloalkane, monosubstituierte Alkane Cycloalkanone
84	C ₅ H ₁₀ N ⁺		Piperidine, N - Methylpyrrolidine
85	C ₆ H ₁₃ ⁺ C ₅ H ₉ O ⁺		Alkane Alkanone, Alkanale, Tetrahydropyrane, Fett-säurederivate
86	C ₅ H ₁₀ O ⁺ • C ₅ H ₁₂ N ⁺		Alkanone, Alkanale aliphatische Amine N - Indikator
87	C ₅ H ₁₁ O ⁺ C ₄ H ₇ O ₂ ⁺		Alkohole, Äther, Ester Ester, Säuren O - Indikator
88	C ₄ H ₈ O ₂ ⁺ •		Fettsäureäthylester, α - Methyl-methylester, α - C ₂ -Carbonsäuren
89	C ₄ H ₉ O ₂ ⁺ C ₄ H ₉ S ⁺		Diole, Glykoläther, Sulfide 2 x O - Indikator
90	C ₇ H ₆ ⁺ •		disubstituierte Aromaten

Masse	Ion	Zusammensetzung des abgespaltenen Neutralteils (M ⁺⁺ = Molekülion)	Strukturelement oder Verbindungsklasse
91	C ₇ H ₇ ⁺ C ₄ H ₈ Cl ⁺		Aromaten Alkylchloride
92	C ₇ H ₈ ⁺ C ₆ H ₆ N ⁺		Alkylbenzole Alkylpyridine
93	C ₆ H ₅ O ⁺ C ₆ H ₇ N ⁺ CH ₂ Br ⁺		Phenole, Phenolderivate Aniline Bromide
94	C ₆ H ₆ O ⁺ C ₅ H ₄ NO ⁺		Phenolester, Phenoläther Pyrrylketone, Pyridonderivate
95	C ₅ H ₃ O ₂ ⁺		Furylketone
96	C ₇ H ₁₂ ⁺		Alicyclen
97	C ₇ H ₁₃ ⁺ C ₆ H ₉ O ⁺ C ₅ H ₅ S ⁺		Cyclohexane, Alkene Cycloalkanone Alkylthiophene
98	C ₆ H ₁₂ N ⁺		N - Alkylpiperidine
99	C ₇ H ₁₅ ⁺ C ₆ H ₁₁ O ⁺ C ₅ H ₇ O ₂ ⁺ H ₄ PO ₄ ⁺		Alkane Alkanone Äthylenketale Alkylphosphate
104	C ₈ H ₈ ⁺ C ₇ H ₄ O ⁺		Tetralinderivate, Phenyläthyl- disubstituierte α - Ketobenzole
105	C ₈ H ₉ ⁺ C ₇ H ₅ O ⁺ C ₆ H ₅ N ₂ ⁺		Alkylaromaten Benzolderivate Diazophenyl- derivate
111	C ₅ H ₃ OS ⁺		Thiophenyl- derivate
115	C ₉ H ₇ ⁺ C ₆ H ₁₁ O ₂ ⁺ C ₅ H ₇ O ₃ ⁺		Aromaten Ester Diester
119	C ₉ H ₁₁ ⁺ C ₈ H ₇ O ⁺ C ₂ F ₅ ⁺ C ₇ H ₅ NO ⁺		Alkylaromaten Tolylketone Perfluoräthyl- derivate Phenylcarbamate
120	C ₇ H ₄ O ₂ ⁺ C ₈ H ₁₀ N ⁺		Salicylsäure- derivate, γ - Benzpyrone Pyridine, Aniline
121	C ₈ H ₉ O ⁺ C ₇ H ₅ O ₂ ⁺		Hydroxybenzold- erivate Hydroxybenzold- erivate
127	C ₁₀ H ₇ ⁺ C ₆ H ₇ O ₃ ⁺ C ₆ H ₆ NCl ⁺ J ⁺		Naphthaline ungesättigte Diester chlorierte N - Aromaten Jodide
128	C ₁₀ H ₈ ⁺ C ₆ H ₅ OCl ⁺ HJ ⁺		Naphthaline chlorierte Hydroxybenzold- erivate Jodide
130	C ₉ H ₈ N ⁺ C ₉ H ₆ O ⁺		Chinoline, Indole Naphthochinone
131	C ₁₀ H ₁₁ ⁺ C ₅ H ₇ S ₂ ⁺ C ₃ F ₅ ⁺		Tetraline Thioäthylenketale Perfluoralkyl- derivate

Masse	Ion	Zusammensetzung des abgespaltenen Neutralteils (M⁺ = Molekülion)	Strukturelement oder Verbindungsklasse
135	C ₄ H ₈ Br ⁺		Alkylbromide
141	C ₁₁ H ₉ ⁺		Naphthaline
142	C ₁₀ H ₈ N ⁺		Chinoline
149	C ₈ H ₅ O ₃ ⁺		Phthalate
152	C ₁₂ H ₈ ⁺		Diphenylaromaten
165	C ₁₃ H ₉ ⁺		Diphenylmethanderivate (Fluorenylkation)
167	C ₈ H ₇ O ₄ ⁺		Phthalate
205	C ₁₂ H ₁₃ O ₃ ⁺		Phthalate
223	C ₁₂ H ₁₅ O ₄ ⁺		Phthalate