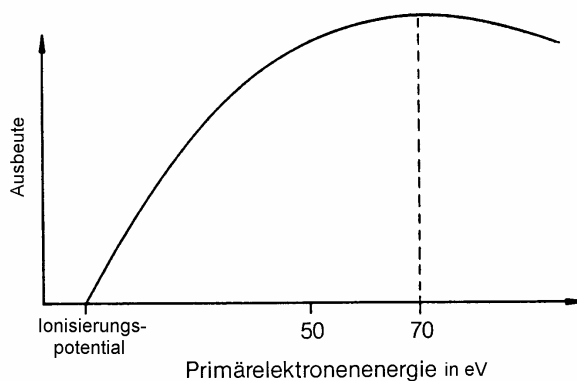
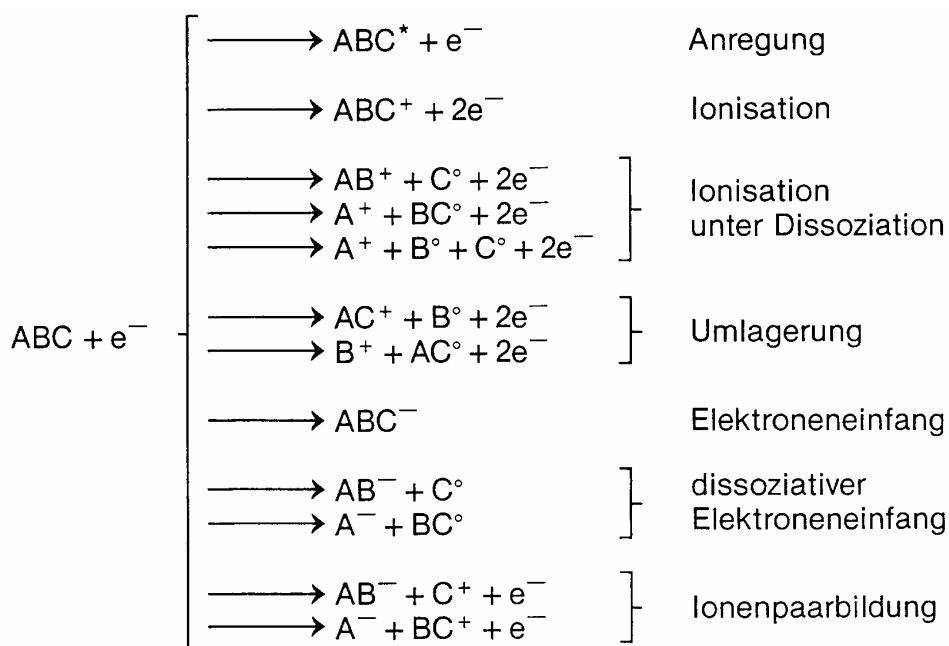


Schema einer Ionenquelle mit Elektronenstoßionisation  
Die dampfförmige Probe strömt senkrecht zur Bildebene in die Ionenquelle.

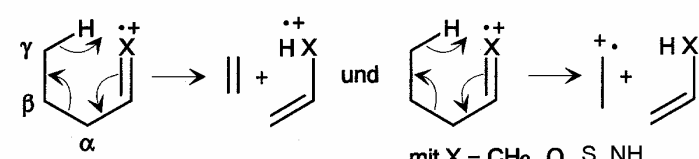
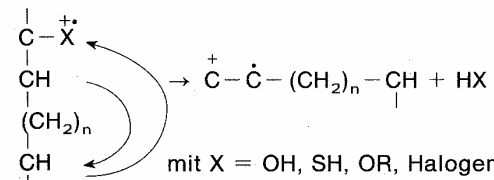
Ionenausbeute als Funktion  
der Primärenergie der  
Elektronen



Reaktionen in der Ionenquelle:

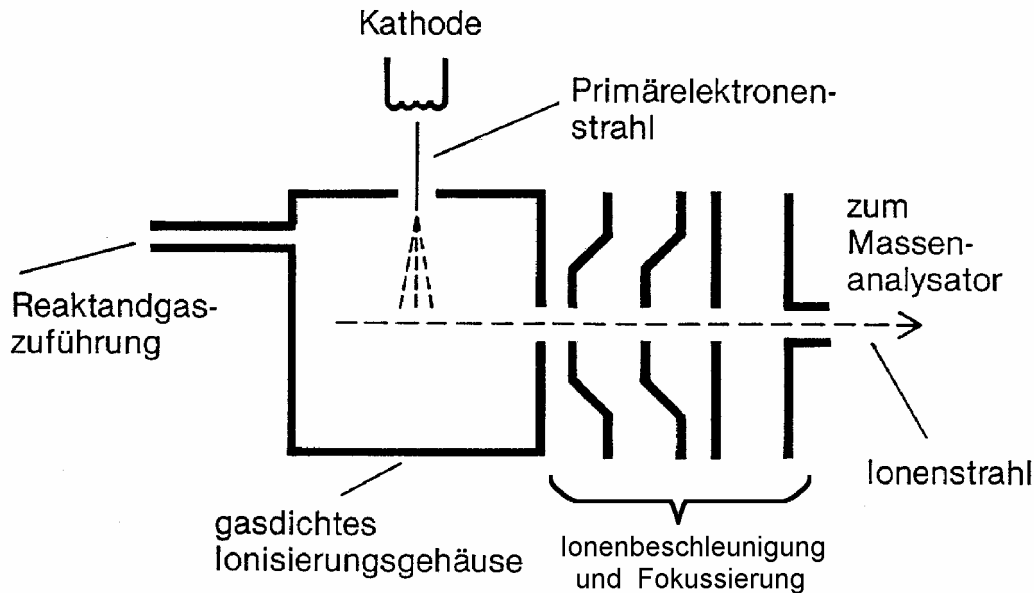


Typische Fragmentierungen einfacher organischer Moleküle

Fragmentierungsart	Bezeichnung der Fragmentierung	Mechanismus
Spaltungen	F1 Alkylspaltung	$C-C-C^+ \rightarrow C-C^+ + \cdot C$
	F2 Olefinspaltung	$C-C-C^+ \rightarrow C^+ + C=C$
	F3 Allylspaltung	$C-\dot{C}-C-C \rightarrow C^+ + C=C-C^+ \leftrightarrow C^+-C=C$
	F4 Tropyliumspaltung	$C_6H_5CH_2R^+ \rightarrow \text{Cycloheptatrienyl}^+ - R \rightarrow \text{Cycloheptatrienyl}^+ + R^+$
	F5 Oniumspaltung	$C-C-X^+ \rightarrow C^+ + C=X^+ \leftrightarrow C^+-X$
H-Wanderungen	H1 McLafferty-Umlagerung	 <p>mit X = CH<sub>2</sub>, O, S, NH</p>
	H2 Alkoholwanderung	 <p>mit X = OH, SH, OR, Halogen</p>
Molekül-Umlagerungen	U1 Dreizentrenreaktion	$R_1^+ \text{---} X \text{---} R_2 \rightarrow R_1R_2^+ + X$ mit X = NH, O, S, CO, Hg, Zn R <sub>1</sub> = Aryl-, Benzyl-, Thioarylrest
	U2 Vierzentrenreaktion	$X = C \text{---} R_2 \text{---} Y \text{---} R_1^+ \rightarrow R_1R_2^+ + X=C=Y$ mit X = NH, O, S, Arylrest Y = O, S R <sub>1</sub> = Alkyl-, Arylrest

Aus:

K. Doerffel, R.Geyer und H. Müller (Hrsg.), Analytikum,  
 Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart

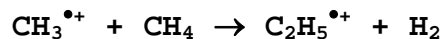
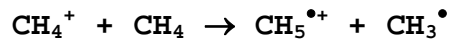
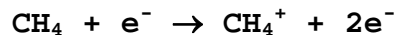


### Schema einer Ionenquelle mit Chemischer Ionisation

Als Reaktandgas dient meist  $\text{CH}_4$ , das unter einem Druck von maximal 1 hPa in das Ionisierungsgehäuse eingeleitet wird. Die dampf-förmige Probe strömt senkrecht zur Bildebene in die Ionenquelle.

Reaktionen in der Ionenquelle:

Primär:



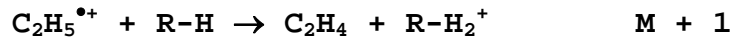
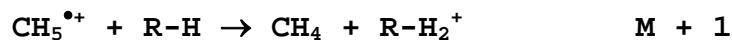
Unter 1 hPa werden hauptsächlich folgende Ionen gebildet:

$\text{CH}_5^{\bullet+}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^{\bullet+}$  und  $\text{C}_3\text{H}_5^{\bullet+}$  mit den Massenzahlen 17, 29 und 41

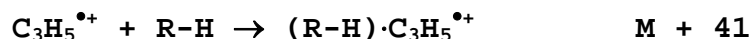
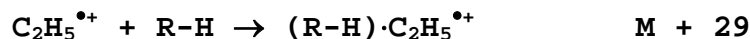
Sekundär:

Protonentransfer:

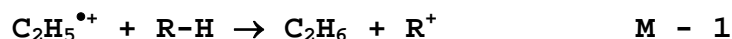
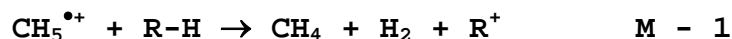
Ionenmassen

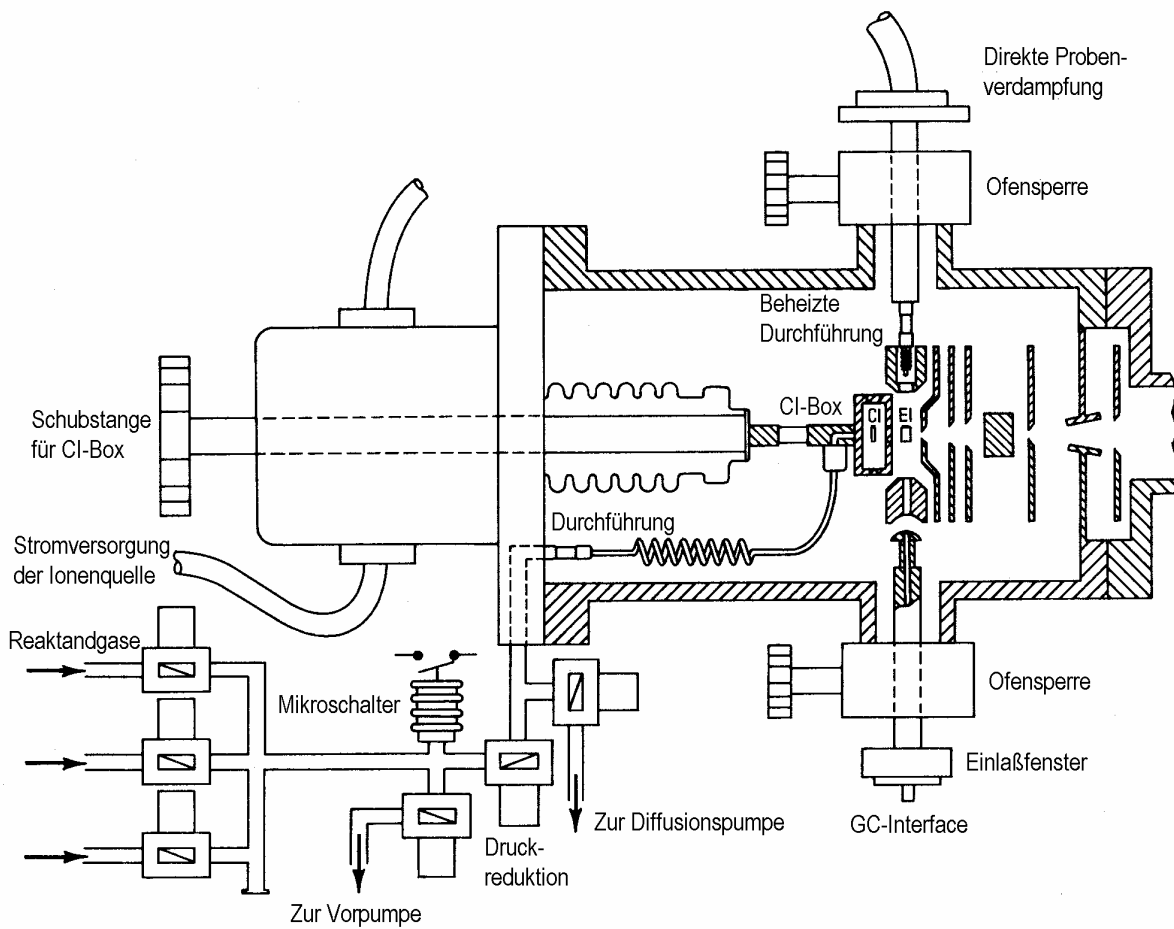


Alkyladdition:



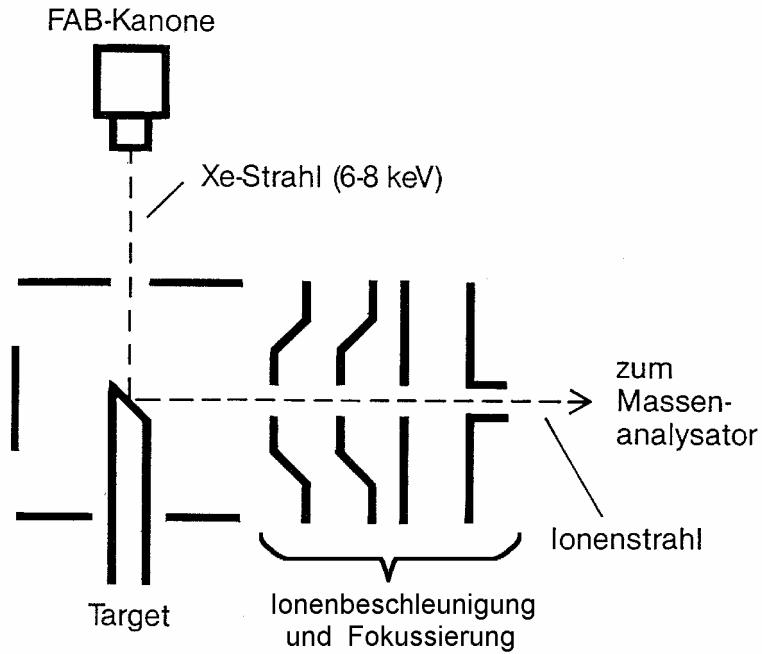
Hydridabspaltung:





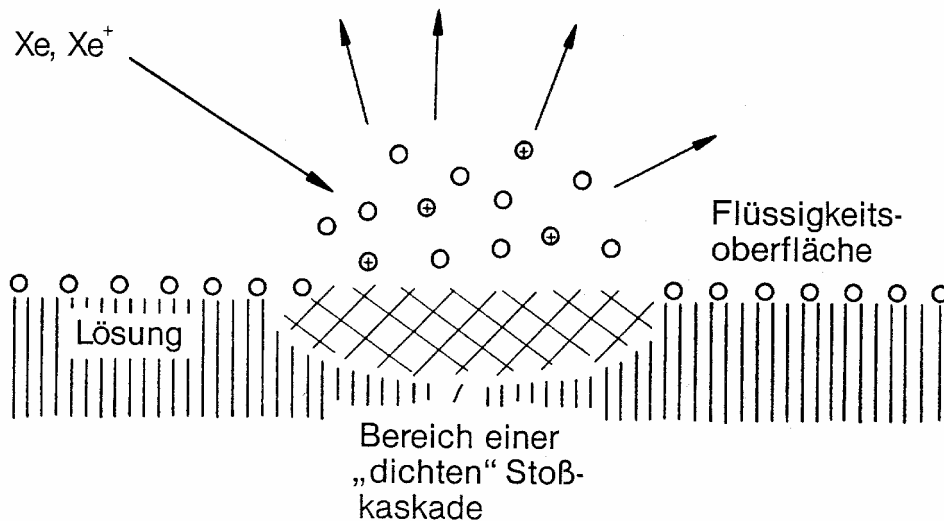
### Kombinierte Chemische Ionisations- und Elektronenstoß-Ionisations-Quelle

Der Elektronenstrahl verläuft senkrecht zur Bildebene.

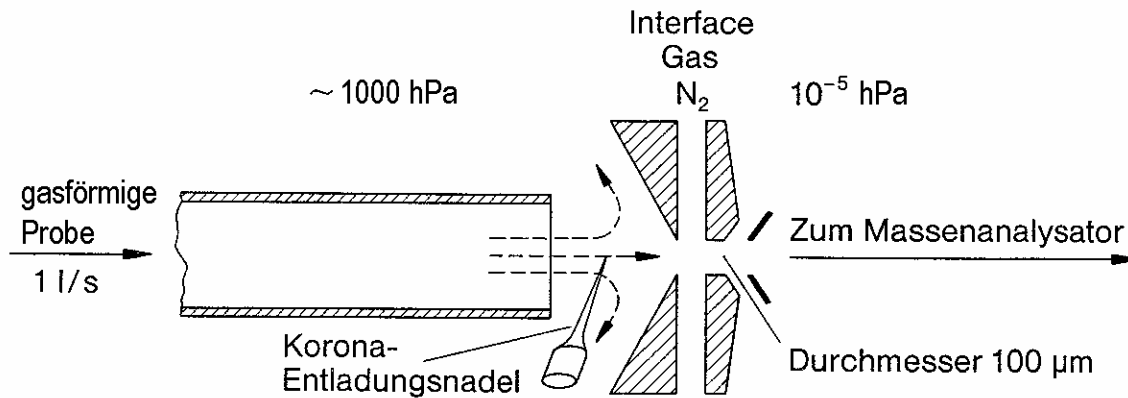


Schema einer FAB-Ionenquelle ("Fast Atom Bombardment")

Die Probe wird in einer schwer flüchtigen, flüssigen Matrix, z.B. Glycerin, gelöst und auf dem FAB-Target (Metallträger) in die Ionenquelle gebracht. Bei Beschuss der Probe mit schnellen Ionen oder Atomen ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  und rekombinierte Atome) findet Sekundärionisation der Probe statt. Durch den Primärbeschuss wird die Matrix ionisiert. Ähnlich wie bei der Chemischen Ionisation entstehen durch sekundäre Prozesse Ionen der Probenmoleküle. Die Methode ermöglicht vor allem in der Peptid- und Proteinchemie die Untersuchung von Molmassen über  $10^4$  kg/kmol.



Prozesse der FAB-Ionisation

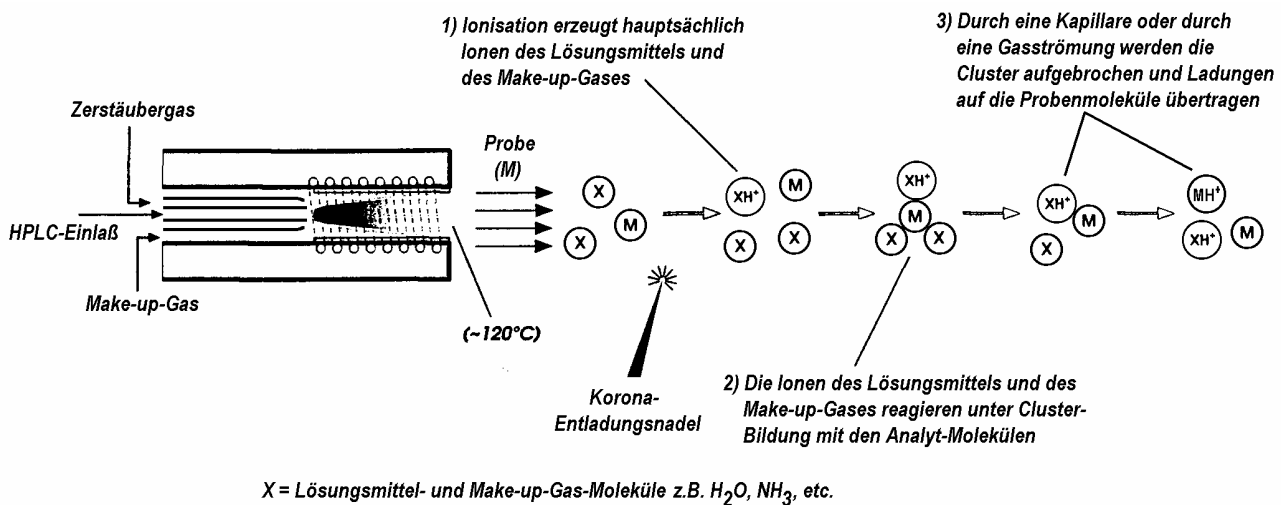


Prinzip der Atmosphärendruck-Ionisationsquelle  
(API = Atmospheric Pressure Ionisation)

Durch die Koronarentladung entstehen hochenergetische Primärelektronen, die mit N<sub>2</sub> (Interface-Gas) in thermische Elektronen umgewandelt werden:  $N_2 + e^-_{(hochenerg.)} \rightarrow N_2^+ + 2e^-_{(therm.)}$ .

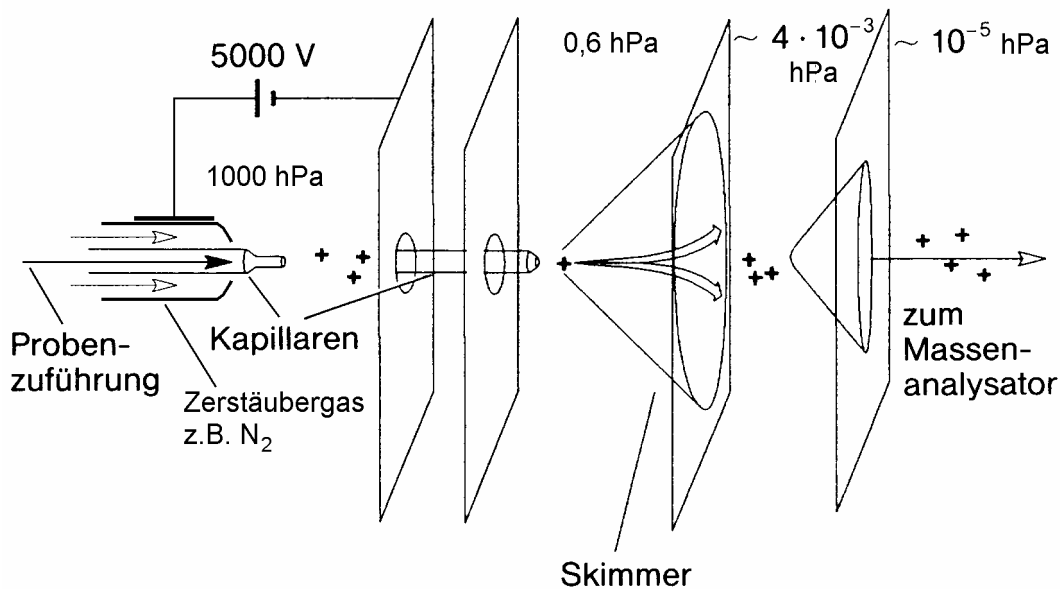
Da die Prozesse bei Atmosphärendruck ablaufen, finden genügend viele Wechselwirkungen mit Probenmolekülen statt, um ausreichend viele Ionen zu erzeugen. Fragmentierungen spielen nur eine untergeordnete Rolle. API-Techniken sind sanfte Ionisationsprozesse und sehr gut geeignet für die Analyse großer und kleiner, polarer und nichtpolarer sowie labiler Komponenten. Es können Metabolite bestätigt und fast alle pharmazeutischen Verbindungen analysiert werden. Die Methode ist gut geeignet zur Spurenanalytik von Luftschadstoffen.

Eine Weiterentwicklung der API ist die "Thermospray"-Ionenquelle zur LC/MS-Kopplung:



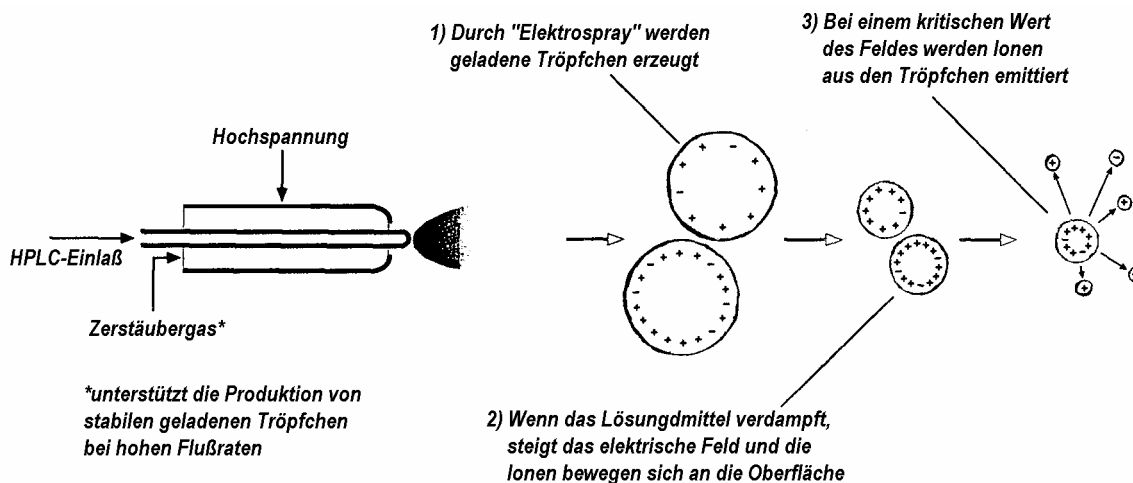
Schema einer Thermospray-Ionenquelle

Der Eluent wird in der beheizten Kapillare am Ende der Trennsäule so stark aufgeheizt, dass ein Sprühnebel in die Ionenquelle eintritt. Die Wechselwirkung der durch die Korona-Entladung entstehenden Elektronen mit den Molekülen des Lösungsmittels, des Make-up-Gases und der Probenmoleküle ergibt ähnlich Vorgänge wie bei der Chemischen Ionisation (deshalb auch die Bezeichnung APCI). Wegen der Wirkung der Korona-Entladung nennt man die Methode auch "Plasmaspray"-Ionisation. APCI ist eine Ionisationstechnik, die für eine große Bandbreite polarer und unpolarer Substanzen mit mittlerer Molmasse anwendbar ist.



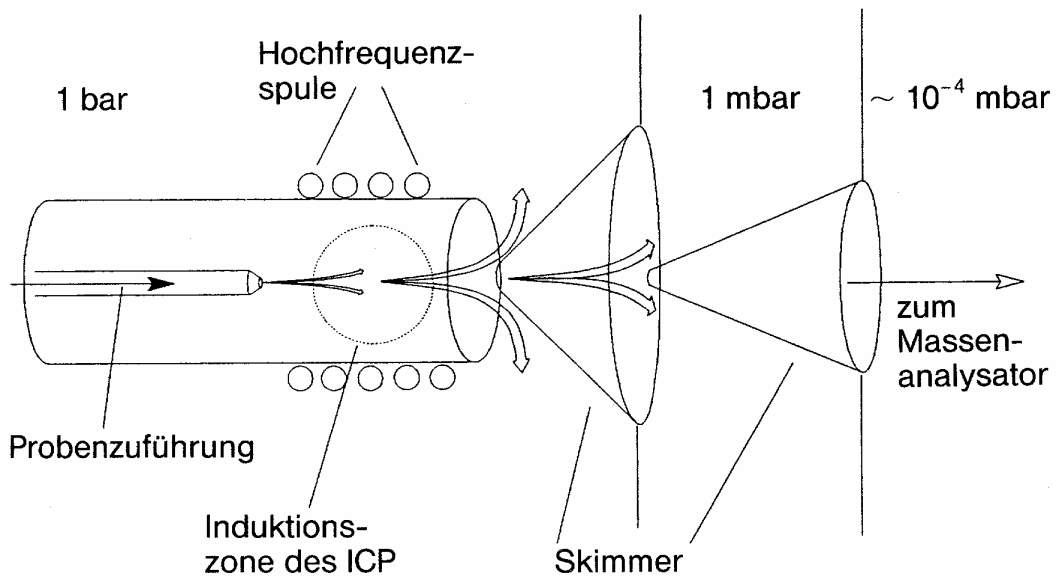
### Schema einer Elektrospray-Ionenquelle

Die "Skimmer" sind Metall-Konen, die den die Ionen umhüllenden Neutralgasstrom ablenken, so dass der für die Massentrennung erforderliche niedrige Druck im Massenanalysator erreicht wird.

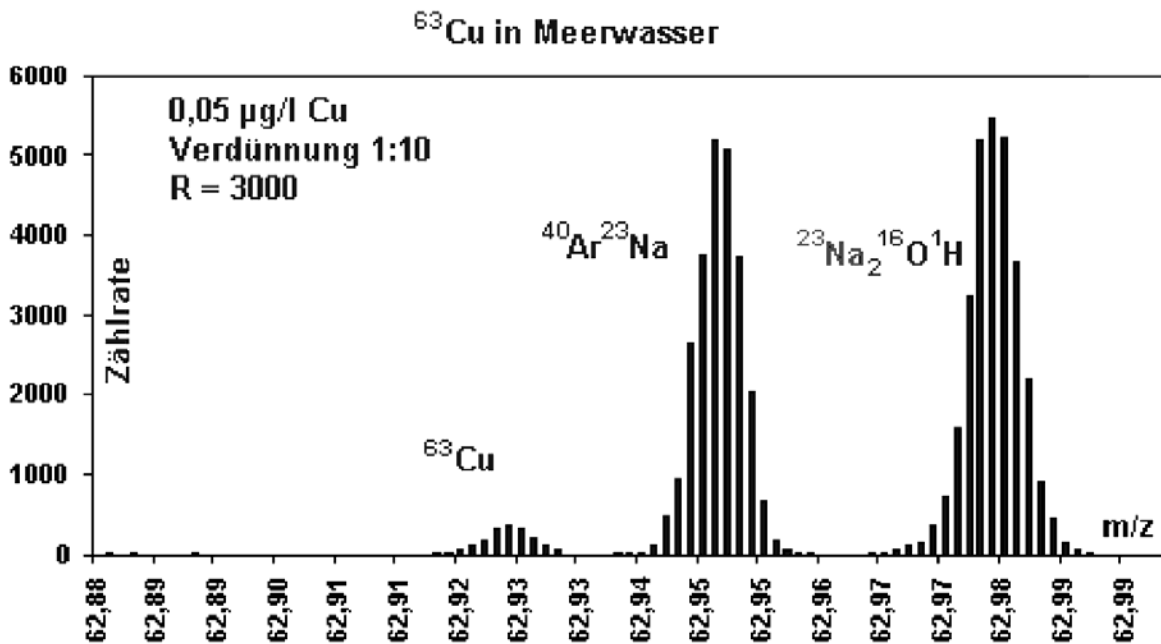


### Vergößerte Darstellung der Prozesse in der Umgebung der Zerstäuberdüse einer Elektrospray-Ionenquelle (API-ES-Prozeß)

In dem API-ES-Prozess werden Ionen aus der flüssigen Phase durch Emission aus schrumpfenden geladenen Tropfen freigesetzt. API-ES ist geeignet für die Analysen mehrfachgeladener Proben wie Proteine, Peptide und Oligonukleotide sowie einfachgeladener Proben wie Benzodiazepine und Sulfatkonjugate. Mit API-ES kann das Molekulargewicht der meisten Polymere, Peptide, Proteine und Oligonukleotide bis zu 150000 Dalton schnell und mit hoher Präzision gemessen werden. Bei biopharmazeutischen Applikationen wird API-ES verwendet, um die Charakterisierung von Proteinen zu beschleunigen, posttranslationale Modifikationen zu identifizieren und zu charakterisieren sowie schnell die Molmasse synthetischer Peptide zu bestätigen.



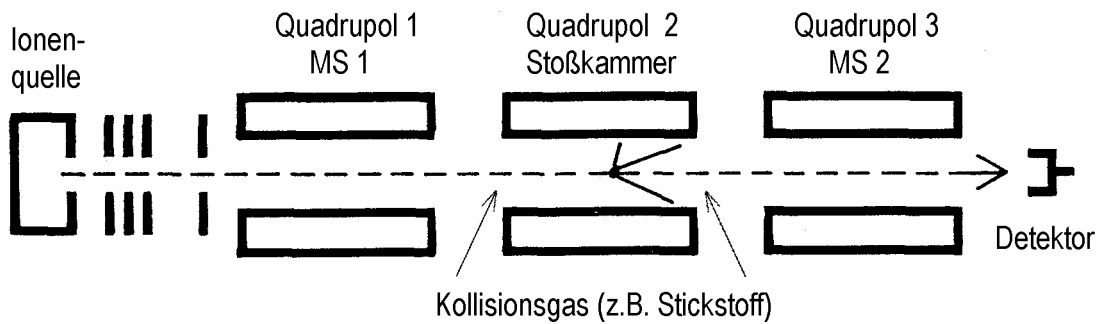
Schema einer ICP/MS-Kopplung (aus: Schröder, Massenspektrometrie, Springer-Verlag)



Beispiel einer Cu-Bestimmung in Meerwasser bei einem Auflösungsvermögen von 3000  
 Zur Trennung solcher nahe beieinander liegender Massen werden Kopplungen von ICP/Sektorfeld-Systeme eingesetzt. Üblich sind allerdings ICP/Quadrupol-Systeme.

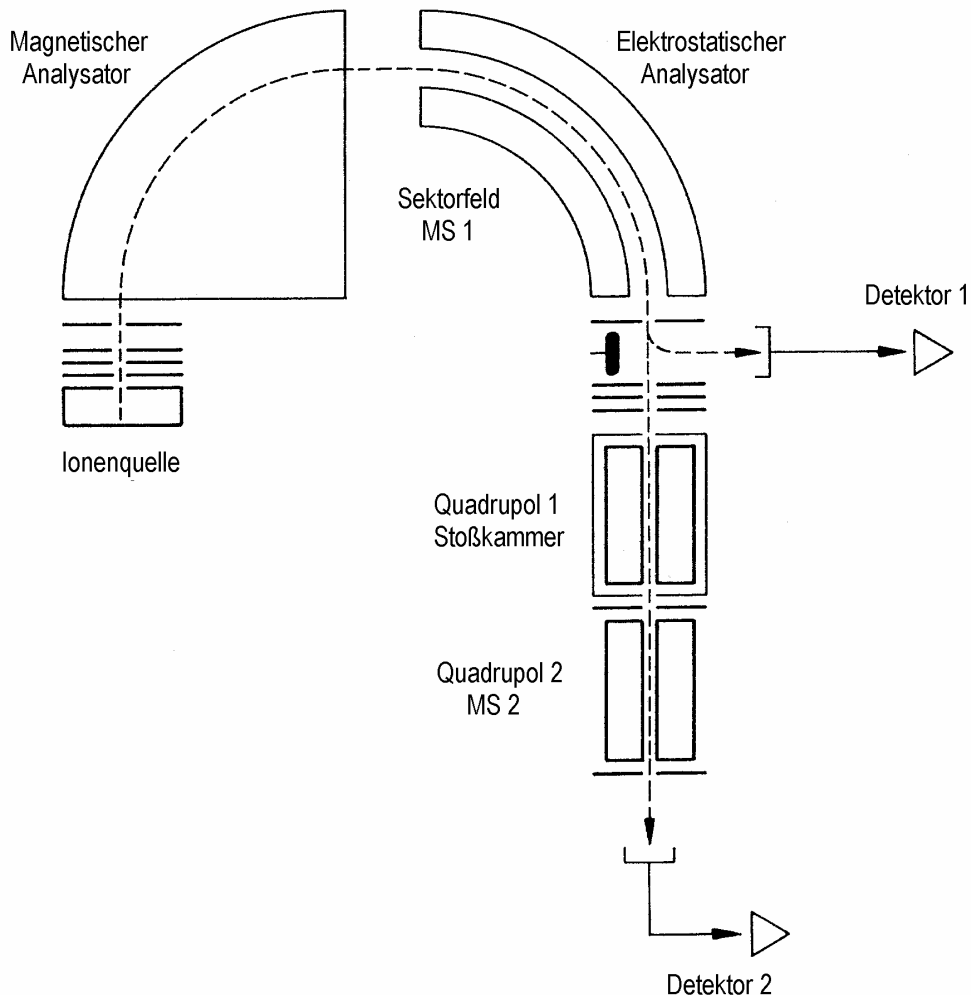
Nachweisgrenzen der ICP/MS in ng/l									
Li	0,012	Ca	1,5	Cu	0,2	Pd	0,2	W	0,15
Be	0,75	Ti	0,4	Zn	0,2	Ag	0,4	Pt	1,3
B	5,4	V	0,07	Ga	0,4	Cd	0,5	Au	0,8
Na	0,3	Cr	0,24	Ge	0,7	In	0,2	Tl	0,06
Mg	0,2	Mn	0,14	Sr	0,09	Sn	0,25	Pb	0,12
Al	0,4	Fe	0,9	Zr	0,08	Sb	0,07	Bi	0,07
Si	11	Co	0,14	Nb	0,0008	Ba	0,7		
K	0,4	Ni	0,3	Mo	0,2	Ta	0,0009		





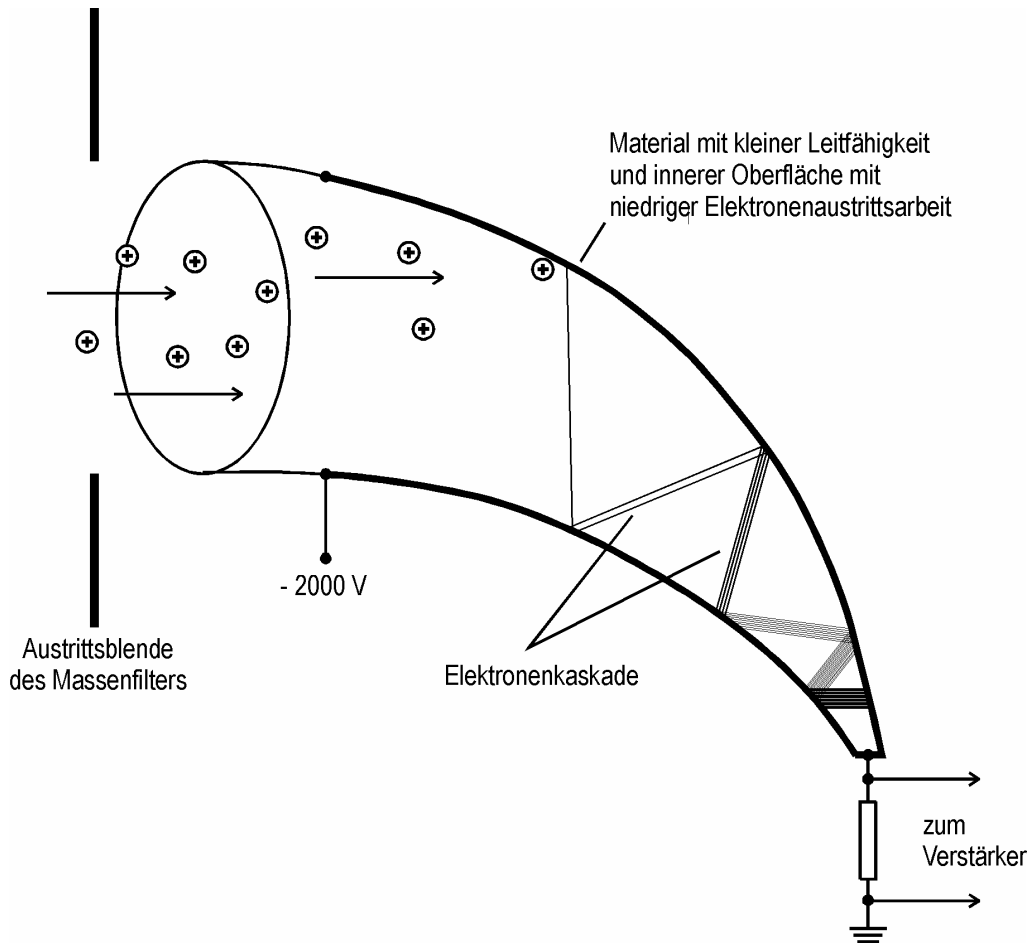
Schema eines Tripel-Quadrupol-MS/MS-Systems

Quadrupol 2 wird lediglich mit HF-Spannung beaufschlagt und wirkt deshalb nicht als Massenfilter, sondern nur fokussierend. Da die Beschleunigungsspannung vor Quadrupol 1 niedrig ist, werden die Ionen vor der Stoßkammer mit etwa 100 bis 200 V zwischenbeschleunigt. Bei dieser "Niedrig-energie-Stoßaktivierung" treten nur Gruppenabspaltungen, aber keine Gerüstfragmentierung auf.

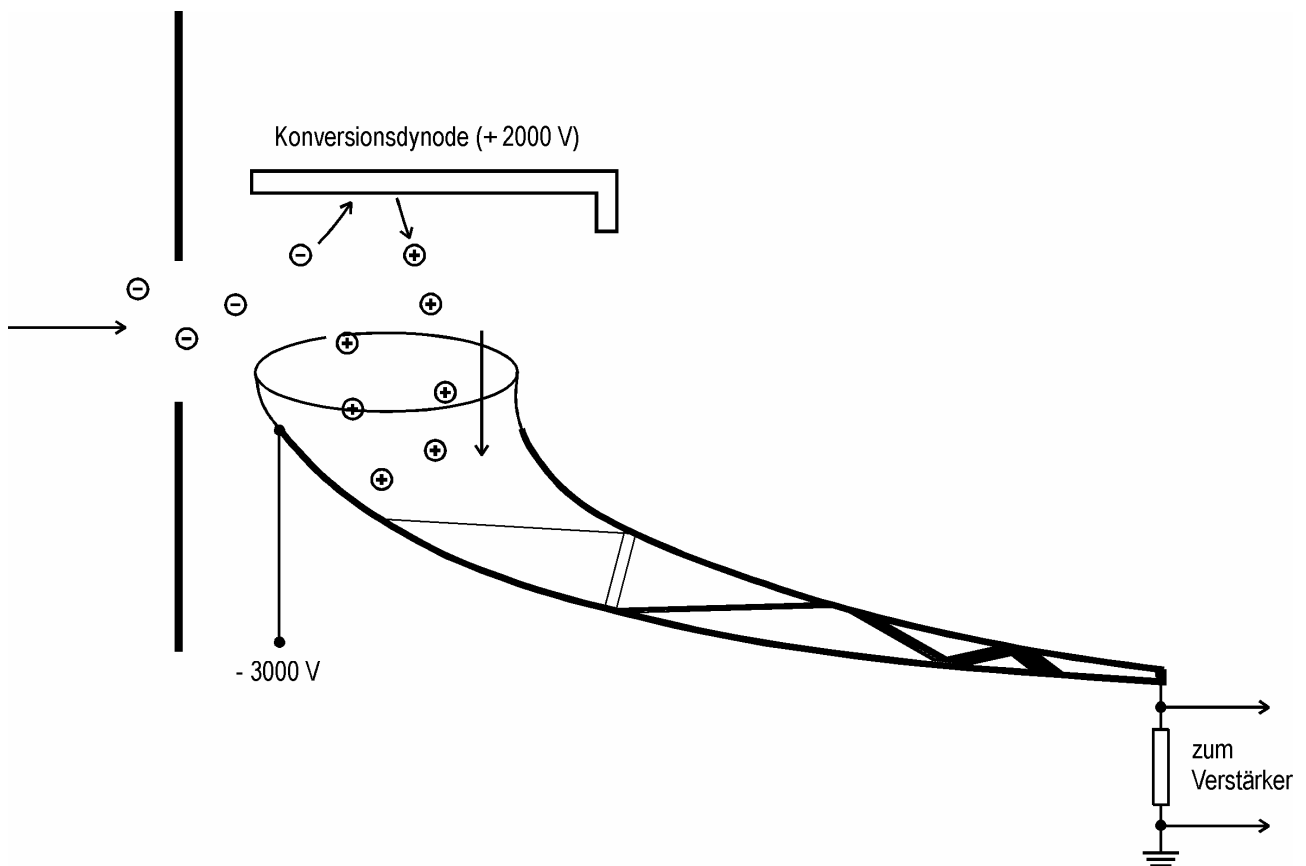


Schema eines Sektorfeld-Quadrupol-MS/MS-Systems

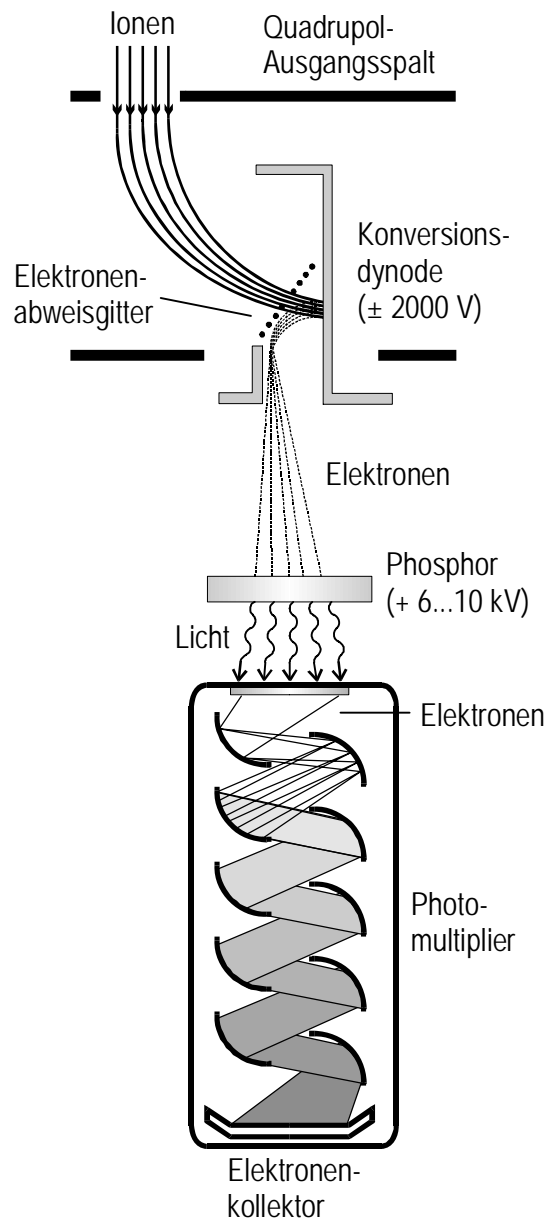
Die Beschleunigungsspannung liegt im kV-Bereich. Die "Hochenergie-Stoßaktivierung" ergibt umfangreiche Fragmentierungen auch des Gerüsts.



Schema eines Ionendetektors auf der Basis eines Sekundärelektronen-Vervielfachers ("Posthorn"-Detektor)

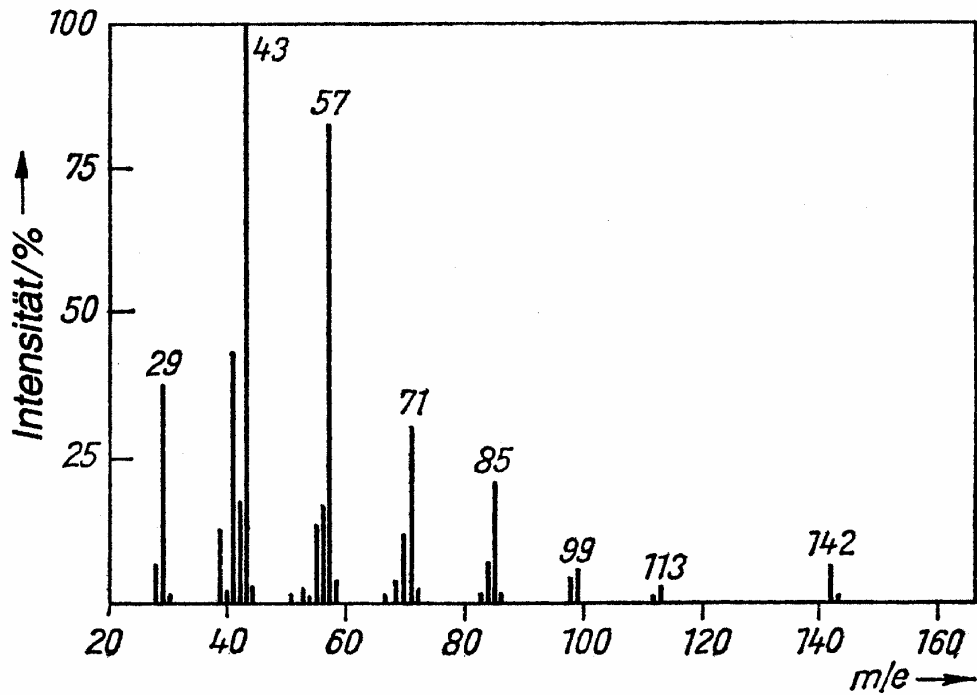


Abwandlung für die Detektion negativer Ionen



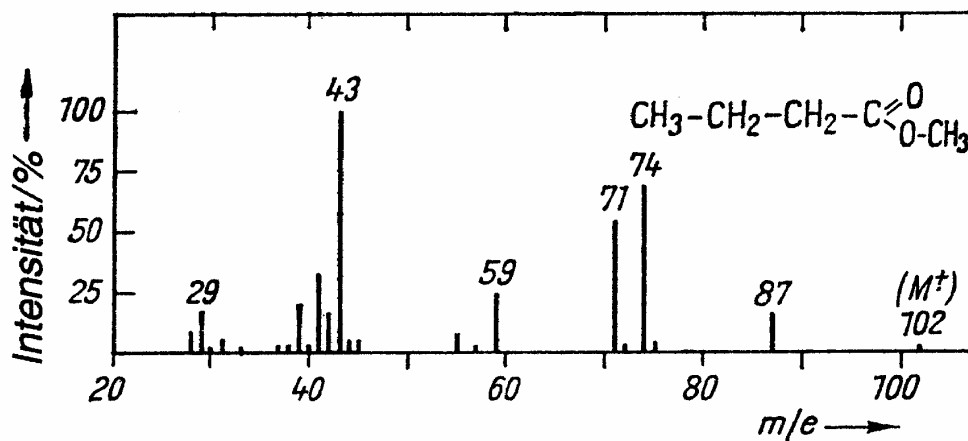
Schema eines hochempfindlichen Ionendetektors mit mehreren Konversionsstufen

Der Photomultiplier ist versiegelt und kann nicht kontaminiert werden. Zur Zählung positiver Ionen liegt die Konversionsdynode auf - 2000 V und der Phosphor auf + 6000 V, für negative Ionen gelten die Werte + 2000 V bzw. +10000 V.



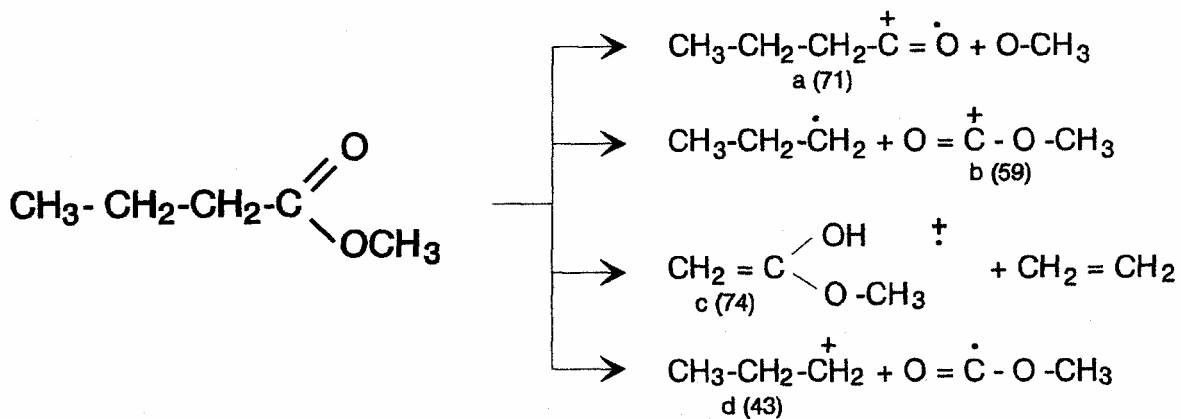
EI-Massenspektrum von n-Decan

Die Reihe der Alkylionen mit Massendifferenzen von 14 ist deutlich zu erkennen



EI-Massenspektrum von Buttersäuremethylester

Erklärung:



(aus: K. Doerffel et al., Analytikum, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie)