
Inhalt

Vorwort

1. Möglichkeiten und Grenzen der Gas-chromatographie/Massenspektrometrie

1.1 Die Entwicklung zur Routinemethode	11
1.2 Anwendungsbereich der GC/MS	15
1.3 Eine einzigartige Methode für die Ultrapurenanalytik	16
1.4 Literatur zur historischen Entwicklung	18

2. Aufbau von Quadrupol-Massenspektrometern

2.1 Aufbau von Quadrupol-Massenspektrometern	19
2.2 Aufbau der Ionenquelle	22
2.2.1 Ionenquellen für die chemische Ionisation (CI)	25
2.3 Quadrupolmassenfilter	26
2.3.1 Massenauflösung	31
2.3.2 Einstellen der Auflösung eines Quadrupols	32
2.4 Elektronenvervielfacher	35
2.5 Hochvakuumssystem	38
2.5.1 Warum wird Hochvakuum benötigt?	38
2.5.2 Diffusionspumpen	39
2.5.3 Turbomolekularpumpen	40
2.5.4 Vorvakuum-pumpen	42
2.5.5 Dimensionierung von Vakuumsystemen	43
2.5.6 Vakuummeßgeräte	45
2.5.6.1 Vorvakuummeßgeräte	45
2.5.6.2 Hochvakuummeßgeräte	47
2.6 Literatur	49

3. Ionisierungsmethoden

3.1 Relevante Ionisationstechniken	50
3.2 Elektronenionisation (EI)	52
3.2.1 Welche Information enthält ein EI-Massen-spektrum?	56
3.2.2 Beeinflussung von Fragmentierungsreaktionen	57

3.3 Chemische Ionisation	60
3.3.1 Bildung von positiv geladenen Ionen	60
3.3.1.1 Ladungsüberführungsreaktionen („Charge Transfer“)	60
3.3.1.2 Protonenübertragung	61
3.3.2 Bildung von negativen Ionen	63
3.4 Literatur	68
4. Methoden und Optimierung der Ionendetektion	
4.1 Massenscan und Totalionenstrom-Chromatogramm	69
4.1.1 Registrierungstechnik	69
4.1.2 Optimierung der Massenscan-Technik	71
4.1.2.1 Massenbereich, MS-Hintergrund und Schwellenwert	72
4.1.2.2 Abtastgeschwindigkeit des Massenbereiches	74
4.2 Selektive Ionendetektion (SID)	77
4.2.1 Anwendungsbereich der SID-Technik	78
4.2.2 Optimierung der SID-Technik	79
4.2.2.1 Massenskala und Registrierzeit pro Ion	79
4.2.2.2 Optimierung der Ionenquelle für SID-Analysen	83
4.2.2.3 Quadrupol und Elektronenvervielfacher	85
4.3 MS/MS-Kopplung	87
4.4 Literatur	91
5. Kopplung Gaschromatograph/Massenspektrometer	
5.1 Anforderungen an die GC/MS-Kopplung	92
5.2 GC/MS-Kopplungen für Kapillaren	94
5.2.1 Direkte Kopplung	94
5.2.1.1 Begrenzungen der direkten Kopplung	95
5.2.1.2 Mögliche Probleme	97
5.2.1.3 Anpassung des Trägergasflusses an die Pumpenleistung	98
5.2.1.4 Praktische Empfehlungen	102
5.2.2 Offene Kopplung	105
5.2.2.1 Eine einfache offene Kopplung	107
5.2.2.2 Optimierung des Gasflusses	107
5.2.3 Der klassische Jet-Separator	108
5.3 Testmethoden für GC/MS-Kopplungen	110
5.3.1 Test auf ungleichmäßige Beheizung	110
5.3.2 Testverfahren auf reaktive/adsorptive Oberflächen	111
5.4 Literatur	114

6. Quantitative Analyse und Qualitätssicherung

6.1	Massenspektrometrie und quantitative Analyse	115
6.2	Vorbereitung einer quantitativen Analyse	117
6.2.1	Kontrolle des linearen Bereiches	117
6.2.2	Auswahlkriterien für interne Referenzstandards	119
6.2.3	Isotopenmarkierte Verbindungen als Aufarbeitungsstandards	122
6.2.4	Anpassung der gaschromatographischen Trennbedingungen	123
6.2.5	Probenreinheit	126
6.2.6	Derivatisierungen	127
6.2.6.1	Derivatisierung mit Diazomethan	127
6.2.6.2	Trimethylsilylether-Derivate	128
6.2.6.3	Extraktive Acylierung	129
6.3	Durchführung einer quantitativen Analyse	130
6.3.1	Identifizierungskriterien	131
6.3.2	Quantifizierungskriterien	133
6.3.3	Integrationsprobleme	134
6.3.4	Berechnungsgrundlagen für die Quantifizierung	136
6.4	Analysenbericht und Datenlagerung	139
6.5	Literatur	142

7. Computerunterstützter Spektrenvergleich und Spektreninterpretation

7.1	Warum sind Spektrensuchprogramme wichtig?	143
7.2	Prinzipien des Spektrenvergleiches	144
7.2.1	Auswahl signifikanter Massen	144
7.2.2	Suchalgorithmen	144
7.2.3	Wichtige Faktoren für erfolgreiche Spektrensuchen	150
7.2.3.1	Qualität der Spektrenbibliothek	150
7.2.3.2	Aufnahmebedingungen der Probenspektren	151
7.2.4	Interpretation von Suchresultaten	152
7.2.5	Beispiele von Bibliothekssuchresultaten	154
7.3	Programme zur Erkennung von Teilstrukturen	159
7.3.1	Beispiel des Spektrenvergleiches einer nicht registrierten Verbindung	161
7.4	Literatur	164

8. Fehlersuche und Wartung von GC/MS-Systemen

8.1	Die Komplexität erschwert die Fehlersuche	167
8.2	Gaschromatograph	168

8.2.1	Wartung	168
8.2.2	Fehlersuche	169
8.3	Vakuumsystem	172
8.3.1	Wartung	172
8.3.1.1	Vorvakuumumpumpen	173
8.3.1.2	Diffusionspumpen	174
8.3.1.3	Turbomolekularpumpen	175
8.3.2	Fehlersuche	175
8.3.2.1	Ungenügendes Vakuum	176
8.3.2.2	Verschmutzter Hintergrund	178
8.3.2.2.1	Pumpenöle	180
8.3.2.2.2	Ventile	181
8.3.2.2.3	Weichmacher und Eichver- bindung	183
8.3.2.2.4	Hoher diffuser Hintergrund	183
8.3.3	Reinigen von Oberflächen und Ventilen	184
8.4	Ionenquelle	186
8.4.1	Wartung	186
8.4.1.1	Belüften des Massenspektrometers	186
8.4.1.2	Demontieren der Ionenquelle	187
8.4.1.3	Reinigen von Metallteilen	188
8.4.1.3	Reinigen von isolierenden Teilen	190
8.4.2	Fehlersuche	191
8.5	Quadrupol	192
8.5.1	Wartung	192
8.5.2	Fehlersuche	193
8.6	Empfindlichkeitstests	195
8.6.1	Was ist wichtig?	195
8.6.2	Herstellertests	196
8.6.3	Eigene Testverfahren	197
8.7	Literatur	198

Register	199
-----------------	-----