

# Optische Methoden

## Inhaltsverzeichnis

1. Einführung.....	2
1.1 Elektromagnetische Wellen.....	2
1.2 Lichtabsorption und Farbe.....	2
1.3 Anwendung optischer Verfahren.....	2
2. Atomspektroskopie.....	3
2.1 Grundlagen.....	3
2.2 Atomemissionsspektroskopie (AES).....	3
2.3 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).....	3
2.3.1 Flammen-AAS.....	4
2.3.2 Graphitrohrföfen-Technik.....	4
2.3.3 Hydrid-Technik.....	4
2.3.4 Kaltdampf-Technik.....	4
3. Molekülspektroskopie.....	5
3.1 UV/Vis-Spektroskopie.....	5
3.1.1 Grundlagen.....	5
3.2 Fluorimetrie.....	6
3.3 IR-Spektrometrie (IR).....	7
3.4 Nahinfrarot-Spektrometrie (NIR).....	8
4. Polarimetrie.....	8
5. <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie.....	9
6. Massenspektrometrie (MS).....	10
6.1 Prinzip.....	10
6.2 Klassische Ionisationsmethoden.....	10
6.2.1 Elektronenstoß-Ionisation (EI).....	10
6.2.2 Chemische Ionisation (CI).....	11
6.3 Schonende Ionisation.....	11
6.3.1 Elektrospray-Ionisation (ESI).....	11
6.3.2 Matrix-unterstützte-Laser-Desorption (MALDI).....	11
6.4 Analysator.....	11
6.4.1 Quadrupol-Analysator.....	11
6.4.2 Flugzeit-Analysator.....	11

# 1. Einführung

## 1.1 Elektromagnetische Wellen

- Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vakuum = Lichtgeschwindigkeit
- Wellen unterscheiden sich in der Wellenlänge  $\lambda$  bzw. in der Frequenz  $\nu$  [Zahl der Schwingungen pro Sekunde]
- $$\text{Ausbreitungsgeschwindigkeit } c = \lambda \cdot \nu$$
- $$c_0 = \lambda_0 \cdot \nu \quad [c_0: \text{Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vakuum}; \lambda_0: \text{Wellenlänge im Vakuum}]$$
- $$\text{Wellenzahl } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}] \text{ Anzahl der Wellenlängen pro cm}$$
  - proportional zur Frequenz
  - antiproportional zur Wellenlänge
- elektromagnetische Strahlung besteht aus Teilchen: Lichtquanten bzw. Photonen
- *PLANCK'sche Gleichung:*
  - $$E = h \cdot \nu \quad \text{bzw.} \quad E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad [E: \text{Energie eines Lichtquants}; h: \text{Proportionalitätsfaktor}; \nu: \text{Frequenz}]$$
    - ⇒ Energie der Lichtquanten ist von der Frequenz abhängig; je größer  $\nu$ , umso größer  $E$
    - ⇒ je größer  $\lambda$ , umso geringer  $E$

## 1.2 Lichtabsorption und Farbe

- Gemisch aller Wellenlängen → weiß
- wird ein Stoff von Licht getroffen, so wird ein Teil absorbiert, der Rest reflektiert; das Auge sieht die Komplementärfarbe des absorbierten Lichts
- Absorption = Energieaufnahme
- Emission = Energieabgabe

## 1.3 Anwendung optischer Verfahren

1. Strukturaufklärung
  - eine vorher noch nie untersuchte Substanz wird analysiert
2. a) Identifizierung
  - Substanz gehört zu den bereits bekannten Substanzen und wird mit diesen verglichen, um eine qualitative Aussage machen zu könnenb) Wiedererkennung
  - es ist bekannt, welche Substanz vorliegen soll; man überprüft durch Vergleichen, ob es sich auch tatsächlich um die Substanz handelt
3. Quantifizierung

## 2. Atomspektroskopie

### 2.1 Grundlagen

- durch Einwirken von Strahlungsenergie/Wärme werden die Atome angeregt (Zustand hält ca.  $10^{-7}$  Sekunden)
- Rückkehr in den Grundzustand unter Abgabe von Wärmeenergie oder Strahlung
- qualitative und quantitative Bestimmung von Metallen und Halbmetallen möglich
- hohe Selektivität bzw. Spezifität
- $$\Delta E = E_B - E_A = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$
- Atome absorbieren nur Licht, das ihrem Energiezustand entspricht
- Übergänge des Valenzelektrons verantwortlich für sichtbare Spektrallinien
- Rotations- und Schwingungszustände für atomspektrometrische Verfahren unwichtig  
⇒ Atomspektren = Linienspektren

### 2.2 Atomemissionsspektroskopie (AES)

- Messung der Atomemission
- die Temperatur der Flamme muss an das Atom angepasst werden
- Ionisation ist unerwünscht, da die Ionen auf einer anderen Wellenlänge emittieren als die Atome
- 2 Atomisierungseinrichtungen:
  - Flammen-AES → Bestimmung von hauptsächlich (Erd)alkalimetallen
  - Emissionsspektroskopie mit Plasmaanregung:
    - ◆ da die Elektronendichte hier sehr hoch ist, findet keine Ionisation statt, obwohl die verwendete Temperatur so hoch ist, dass sie es könnte
    - ◆ Bestimmung von allen Metallen und Halbmetallen; P, S
    - ◆ Nachweisgrenze geringer als bei Flammen-AES
- Intensität des emittierten Lichtes sollte eine lineare Funktion ihrer Konzentration sein, ist es aber auf Grund von Störungen in der Flamme nicht → Kalibrierung notwendig

### 2.3 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

- Messung der Atomabsorption
- Prinzip:
  1. Lösungen von Metallsalzen werden in einer Flamme verdampft
  2. durch Einstrahlung von Licht werden die gebildeten Atome angeregt
  3. man misst die absorbierte Lichtintensität
- verfügt im Aufbau im Gegensatz zur AES über eine Strahlungsquelle:
  - Hohlkathodenlampe (HKL):
    - ◆ Anlegen eines Stroms an die als Strahlungsquelle verwendete Hohlkathodenlampe → Ionisation des Füllgases → Kationen des Gases schlagen Atome aus der Oberfläche der Kathode heraus → teilweise Anregung der ausgeschlagenen Atome → Emittierung des Lichts
    - ◆  $\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+ \rightarrow \text{Pb}^* \rightarrow \text{Pb}$
  - Elektrodenlose Entladungslampe (EDL):
    - ◆ Bestimmung von leicht verdampfenden Elementen, z. B. As, Se, Sb, Na, K, Pb
- als Strahlungsquelle dient das gleiche Element, das man bestimmen möchte

- man verwendet eine Emissionslinie des selben Elements, das man analysieren will, wodurch man den gleichen Elektrodenübergang anregt → Resonanzlinie
- es gilt das LAMBERT-BEER'sche Gesetz (*siehe 3.1.1*), wobei  $c$  nicht aus  $A$  errechnet werden kann und  $b$  in der Flamme keine konstante Größe ist
- Analyse sehr kleiner Mengen möglich: ppm- und ppb-Bereich
- hohe Selektivität

### 2.3.1 Flammen-AAS

- *Spektrale Störungen:*
  - Untergrundabsorption:
    - ◆ Minderung der Strahlungsintensität der Strahlungsquelle durch Nebeneffekte aus Begleitsubstanzen
  - Untergrundkompensation:
    - ◆ Methode zur Ausschaltung der Untergrundabsorption
    - ◆ abwechselnde elektronische Erfassung der Absorption eines Linienstrahlers (HKL) und der eines Kontinuumstrahlers (D<sub>2</sub>-Lampe)
    - ◆  $A(\text{HKL}) - A(\text{D}_2) = \text{reine Atomabsorption}$
  - Überlappung von Atomlinien:
    - ◆ Emission anderer Elemente auf annähernd gleicher Wellenlänge wie Analyselinie
    - ◆ Abhilfe: Wechsellicht → Emission kommt auch in den Lichtpausen beim Detektor an
- *nicht spektrale Störungen:*
  - führen generell zu einer Veränderung der Zahl der Atome im Absorptionsvolumen
  - Verdampfungsinterferenzen:
    - ◆ Abhilfe: Zusatz von Abfangreagenzien
  - Gasphaseninterferenzen:
    - ◆ vor allem Ionisationsstörungen
    - ◆ Abhilfe: Zugabe leicht ionisierbarer Verbindungen (Ionisationspuffer) ⇒ auf Grund erhöhten Elektronendrucks wird die Gleichgewichtsreaktion zwischen Atom und Ion in der Flamme in Richtung Atom verschoben
  - Transportinterferenzen:
    - ◆ physikalische Störungen
    - ◆ Abhilfe: Standardadditionsmethode zur Kalibrierung

### 2.3.2 Graphitrohrofen-Technik

- durch ein bestimmtes Temperaturprogramm werden die Begleitsubstanzen von der Probe abgetrennt
- Bestimmung von allen Metallen (außer Ce, Th) und den Halbmetallen B und Si

### 2.3.3 Hydrid-Technik

- selektive Abtrennung bestimmter Substanzen durch Bildung gasförmiger Hydride mit naszierendem H
- Bestimmung von As, Sb, Se, Sn, Bi, Te

### 2.3.4 Kaltdampf-Technik

- Bestimmung von Hg durch Einleiten von NaBH<sub>4</sub>-Lösung

### 3. Molekülspektroskopie

#### 3.1 UV/Vis-Spektroskopie

##### 3.1.1 Grundlagen

- die Energie des sichtbaren und ultravioletten Lichts (Strahlungsenergie) wird von bestimmten organischen Molekülen teilweise absorbiert und regt  $\pi$ - und n-Elektronen an
- man bestimmt in einem Absorptionsspektrophotometer den durch die Moleküle absorbierten Anteil an eingestrahlt Lichtintensität und registriert ihn in Abhängigkeit von der Wellenlänge in Form des Absorptionsspektrums
- Elektronenanregung:
  - organische Moleküle enthalten drei Arten von Valenzelektronen:
    - ◆  $\sigma$ -Elektronen des Molekülgerüsts
    - ◆  $\pi$ -Elektronen der Doppel- und Dreifachbindungen
    - ◆ nichtbindende n-Elektronenpaare von Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffatomen
  - diese Elektronen können durch die Energie des Lichts angeregt werden
    - ◆  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ;  $n \rightarrow \sigma^*$  oder  $n \rightarrow \pi^*$
    - ◆  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  braucht viel Energie
    - ◆  $\pi \rightarrow \pi^*$  ist leichter anzuregen als  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , in konjugierten Systemen ist die benötigte Energie sogar noch kleiner
    - ◆  $n \rightarrow \sigma^*$  oder  $n \rightarrow \pi^*$  ist leicht anzuregen

##### Absorption:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad [I_0: \text{eingestrahlte Lichtintensität; } I: \text{Intensität des austretenden Lichts}]$$

##### LAMBERT-BEER'sches Gesetz:

$$A = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot b \quad [A: \text{Absorption; } \epsilon(\lambda): \text{molarer Absorptionskoeffizient; } c: \text{Konzentration [mol/l]; } b: \text{Schichtdicke [cm]}]$$

##### spezifische Absorption:

$$A_{1\text{cm}}^{1\%} \triangleq \text{Absorption einer Lösung mit 1\% Stoff und } b = 1\text{ cm}$$

$$A_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A}{c \cdot b} \quad [c: \text{Konzentration [g/100 ml]}]$$

##### Chromophor:

- Teil eines Moleküls, der für die Absorption verantwortlich ist
- 

Chromophor	Übergang	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon$
C—H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122 nm	$10^4$
C—C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	130 nm	$10^4$
—O—	$n \rightarrow \sigma^*$	z.B. 167 nm für H <sub>2</sub> O	$\approx 2000$
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	165 nm	$\approx 15000$
C≡C	$\pi \rightarrow \pi^*$	173 nm	$\approx 8000$
C=O	$n \rightarrow \pi^*$	$\approx 273$	$\approx 15$

##### Alkene, Polyene:

- ◆ mit zunehmender Zahl von Doppelbindungen verlängert sich die Wellenlänge (**Rotverschiebung** bzw. **bathochrome Verschiebung**), da das HOMO in ein immer höheres und das LUMO in ein immer niedrigeres Energieniveau gelangt, wodurch die Energiedifferenz zwischen den beiden kleiner wird

- ◆ ist das System konjugierter Doppelbindungen lang genug, so wird das Absorptionsmaximum bis in den sichtbaren Bereich hinein verschoben
- ◆ Substituenten am chromophoren System verschieben das Absorptionsmaximum ebenfalls in den längerwelligen Bereich
- Polymethinfarbstoffe:
  - ◆ an beiden endständigen Kohlenstoffatomen eines konjugierten Polyens mit ungerader C-Zahl befindet sich jeweils ein Stickstoffatom
  - ◆ die beiden Stickstoffatome agieren als Elektronendonator bzw. -akzeptor für das  $\pi$ -Elektronensystem
  - ◆ starke Verringerung der Anregungsenergie
  - ◆ Absorptionsmaximum wird in den sichtbaren Bereich verschoben  $\Rightarrow$  Substanzen sind farbig
- Gesättigte Carbonylverbindungen:
  - ◆ Anregung des  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergangs erfordert so viel Energie, dass das Maximum unterhalb von 200 nm liegt  $\Rightarrow$  über 200 nm zeigt die Verbindung nur ein dem  $n \rightarrow \pi^*$  Übergang entsprechendes Maximum
- Ungesättigte Carbonylverbindungen:
  - ◆ durch die Erniedrigung von  $\Delta E$  (siehe 2.2) sowohl für  $\pi \rightarrow \pi^*$  als auch für  $n \rightarrow \pi^*$  Übergänge, verschieben sich die Maxima in den Bereich um 240nm bzw. 320nm
  - ◆ mit zunehmender Zahl an Doppelbindungen kann es zu einer Überdeckung der  $n \rightarrow \pi^*$  Bande durch die  $\pi \rightarrow \pi^*$  Bande kommen, da diese sich schneller verschiebt

### 3.2 Fluorimetrie

- Methode der Emissionsspektroskopie, bei der Moleküle durch Licht zur Fluoreszenz gebracht werden
- die Elektronen befinden sich nach der Anregung in verschiedenen Schwingungsniveaus ( $v = 0, 1, 2$  usw.) der Elektronenanregungszustände  $S_1, S_2$  usw.; normalerweise fallen sie strahlungslos direkt wieder zurück in die Schwingungszustände ( $v = 0, 1, 2$  usw.) des Grundzustandes  $S_0$ , bei fluoreszierenden Substanzen fallen jedoch alle Elektronen zunächst strahlungslos in den Schwingungszustand  $v = 0$  des Anregungszustandes  $S_1$  und danach unter Fluoreszenz in die verschiedenen Schwingungszustände ( $v = 0, 1, 2$  usw.) des Grundzustandes  $S_0$
- 3 Möglichkeiten für die Rückkehr eines Elektronensystems aus dem Anregungszustand in den Grundzustand:
  1. **Strahlungslose Inaktivierung**; nicht wirklich strahlungslos, aber da die Energie in Wärmeenergie (IR-Strahlung) umgewandelt wird, ist sie nicht sichtbar
  2. **Fluoreszenz** durch Umwandlung der Elektronenanregungsenergie in Lichtenergie unter Emission von Fluoreszenzlicht; schneller Vorgang
  3. **Phosphoreszenz** durch strahlungslosen Übergang der Elektronen aus dem Singulett- ( $\uparrow\downarrow$ ) in den Triplett- ( $\uparrow\uparrow$ ) Zustand und danach unter Lichtemission in den Grundzustand; dauert nach der Anregung noch messbar an
- STOKES'sche Regel:
  - $\lambda_{\text{Absorption (Anregung)}} < \lambda_{\text{Emission}}$  die Anregung der Elektronen erfordert mehr Energie als bei der Fluoreszenz in Form von Strahlungsenergie wieder frei wird
- das LAMBERT-BEER'sche Gesetz gilt nicht!
- wenn Absorption stattfindet, kommt es auch immer zu einer Fluoreszenz, die allerdings nicht immer zu sehen ist

- Fluoreszenzintensität:
  - $I_F = \Phi_k \cdot I_0 \cdot \epsilon \cdot c \cdot b$  [ $\Phi_k$ : Quantenausbeute (Bruchteil an Anregungslichtenergie, der in Fluoreszenzlicht umgewandelt wird), wenn  $\Phi_k > 0 \Rightarrow$  Fluoreszenz]
- $I_F \sim c \Rightarrow$  Konzentrationsbestimmung möglich
- $I_F \sim I_0 \Rightarrow$  Erhöhung der Lichtintensität erhöht die Emission und damit die Intensität des messbaren Lichtes  $\rightarrow$  geringere Konzentrationen erfassbar (geringere Bestimmungsgrenze, bessere Nachweisgrenze)
- Fluoreszenzunterdrücker („Quencher“):  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$
- Blindwert (BL) = Restfluoreszenz, nachdem der Analyt chemisch so verändert worden ist, dass er nicht mehr fluoresziert
- Fluoreszenz ist häufig bei starren Molekülen vorzufinden, da bei ihnen der angeregte Zustand am kurzweiligsten ist, z. B.:
  - aromatische Systeme
  - Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen
  - Carbonylverbindungen
  - kondensierte Heterocyclen wie Chinolin, Isochinolin, Indol u. a.
- Fluorophor = der für die Fluoreszenz verantwortliche Teil des Moleküls
- Lösungsmittel:
  - dürfen keine Eigenabsorption und keine Eigenfluoreszenz aufweisen
  - müssen photostabil sein
  - unpolare LM werden bevorzugt eingesetzt

### 3.3 IR-Spektrometrie (IR)

- Prinzip der IR-Spektroskopie:
  - durch Absorption von Strahlung des infraroten Spektralbereichs werden in Molekülen mechanische Schwingungen der Atome erzeugt (Valenz-, Beuge- und Torsionsschwingungen)
  - die Molekülschwingungen bestimmter Atomgruppen sind besonders charakteristisch
- ausgezeichnete Methode zur Prüfung der Identität von Arzneistoffen
- quantitative Bestimmung durchführbar, aber auf Grund der schwierigen Auswertungen nur zweite Wahl
- Frequenz der absorbierten Strahlung im wesentlichen abhängig von der Bindungsstärke und der Masse der schwingenden Atome
  - leichte Atome schwingen mit hohen Frequenzen, schwere mit niedrigerer Frequenz
  - einfach gebundene Atome schwingen langsamer als doppelt gebundene, diese langsamer als dreifach gebundene
- Voraussetzung: Vorhandensein eines Dipols (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder die Dipolveränderung als Folge der Schwingung (z. B.  $\text{CO}_2$ )
- Verwendung von Küvetten aus NaCl, da Quarz und Glas im Messbereich ( $4000 - 667 \text{ cm}^{-1}$ ) eine starke Eigenabsorption haben
- Aufnahmetechniken:
  - a) Feststoffpräparation:
    - ◆ 1 mg Probe mit 300 mg trockenem (!) KBr fein zerreiben und zu einem Pressling formen (lichtdurchlässig)
    - ◆ gut aufgelöste Banden
    - ◆ keine Störsignale des LMs
  - b) Flüssigkeiten:
    - ◆ 1 Tropfen der Flüssigkeit wird zwischen zwei NaCl-Plättchen als dünner Film verteilt
    - ◆ echte Lösungen (Konzentration 5-10%) schwieriger zu vermessen, da die



- NH<sub>3</sub> verhindert dies
  - lineare Polarisation entsteht durch die Überlagerung von rechts und links polarisierten Lichtes
  - verantwortlich für die Drehung ist das asymmetrische Kohlenstoffatom
- spezifische Drehung:
  - $$\{\alpha\}_D^{20^\circ} = \frac{100 \cdot \alpha}{c} \cdot l$$
 [ $\alpha$ : experimentell ermittelter Drehwinkel;  $c$ : Konz. in [g/100 ml];  $l$ : Schichtdicke in [dm]]
  - bei Zuckern konzentrationsunabhängig → Gehaltsbestimmung möglich
  - bei vielen optisch aktiven Verbindungen ist die spezifische Drehung konzentrationsabhängig, bei einigen tritt sogar Inversion ein
- der Drehwinkel  $\alpha$  ist abhängig von:
  - der Wellenlänge → je kürzer  $\lambda$ , desto größer wird  $\alpha$
  - der Konzentration → je kleiner  $c$ , desto kleiner wird  $\alpha$
  - der Temperatur → mit steigender Temperatur sinkt  $\alpha$  (Flüssigkeit dehnt sich mit steigender T aus ⇒ Konzentration sinkt ⇒  $\alpha$  wird kleiner)
  - dem Lösungsmittel; Messwerte aus Messungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln können nicht verglichen werden
- NICOL'sches Prisma:
  - ein unpolarisierter Lichtstrahl, der auf das Prisma aus Kalkspat (CaCO<sub>3</sub>) fällt, wird in zwei Strahlen geteilt, den
    - ◆ ordentlichen Strahl, der relativ stark gebrochen wird
    - ◆ außerordentlichen Strahl, der schwächer gebrochen wird
  - beide Strahlen sind senkrecht zueinander polarisiert und haben die gleiche Intensität (beide Intensitäten zusammen ergeben die einfallende Intensität)
  - der ordentliche Strahl wird durch die Totalreflexion entfernt → der außerordentliche Strahl wird zur Messung verwendet

## 5. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

- NMR = nuclear magnetic resonance (Kernresonanz-Spektroskopie)
- Verhalten von Atomkernen in Magnetfeldern
- H-Kern dreht sich um seine Längsachse; durch das Einbringen in ein magnetisches Feld erhält er einen Anstoß, der zusätzlich zu einer torkelnden Bewegung (**Präzessionsbewegung**) führt
- 2 Arten von H-Kernen im Molekül auf Grund der unterschiedlichen Orientierungen des Spins im magnetischen Feld (Kern-Zeeman-Niveaus): energieärmere (parallele Anordnung) und energiereichere; die energieärmeren H-Kerne können durch Einwirken elektromagnetischer Strahlung in den energiereicheren Zustand gehoben werden, die anschließende Rückkehr in den energieärmeren Zustand geschieht unter Energieabgabe (Relaxation), die messtechnisch ermittelt werden kann
- die Kerne nehmen die Energie nur auf, wenn diese groß genug ist, um sie in den energiereicheren Zustand zu heben
- NMR-aktiv sind nur Atome, bei denen Ordnungs- und Massenzahl nicht gleichzeitig gerade sind (g/g), g/u, u/g und u/u sind aktiv
- günstige Voraussetzungen für NMR:
  - hohe natürliche Häufigkeit
  - Spinquantenzahl = 1/2
- hohes magnetisches Moment

- die relative Entfernung eines Signals der Substanz vom Signal eines Standards bezeichnet man als **chemische Verschiebung**:

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu(\text{Substanz}) - \nu(\text{TMS})}{\nu(\text{Gerät})} \cdot 10^6$$

- Beeinflussung der chemischen Verschiebung:

links	rechts
hohe Frequenz	niedrige Frequenz
entschirmt	abgeschirmt
niedrige e <sup>-</sup> -Dichte	hohe e <sup>-</sup> -Dichte
niedrige Feldstärke	höhere Feldstärke
elektronenziehender Rest	elektronenschiebender Rest

- Kopplungskonstante J:
  - Abstand der Aufspaltungslinien eines Signals
  - geräteunabhängig
  - J der Kopplungspartner ist identisch
- Integrale:
  - die Fläche unter den Signalen ist proportional zu der Anzahl der sie erzeugenden Kerne

## 6. Massenspektrometrie (MS)

### 6.1 Prinzip

- Moleküle werden in positive oder negative Ionen überführt (**Ionisation**)
- instabile Moleküle Ionen zerfallen danach in geladene und ungeladene Bruchstücke (**Fragmentierung**)
- die geladenen Bruchstücke werden nach ihrer Masse getrennt (**Massen-Fokussierung**)
- Darstellung der Massen und relativen Intensitäten in einem **Massenspektrum**, Auftragen des Masse-Ladungsverhältnis m/z gegen die relative Intensität, das Signal mit der größten Massenzahl entspricht in 80 – 90% aller Substanzen der relativen Molmasse
- sehr kleine Mengen bestimmbar: 0,5 mg bis 10 µg, bei Kopplung mit GC oder HPLC sogar nur ca. 1 µg bis 0,5 pg
- hohe Substanzspezifität

### 6.2 Klassische Ionisationsmethoden

#### 6.2.1 Elektronenstoß-Ionisation (EI)

- Beschuss der Moleküle mit e<sup>-</sup>:
  1.  $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$  ein Elektron wird aus dem Molekül herausgeschlagen oder
  2.  $M + e^- \rightarrow M^-$  ein Elektron wird aufgenommen
- die Radikalanionenbildung ist wesentlich seltener
- Fragmentierungsmechanismus [siehe Rücker S. 307]
- da Moleküle meist nur an bestimmten Stellen gespalten werden können, erhält man für jede Substanz ein charakteristisches Massenspektrum

### 6.2.2 Chemische Ionisation (CI)

- Probe wird mit einem großen Überschuss eines Reaktand-Gases, z. B. Methan in den EI gebracht
  - zuerst ionisiert das Gas; die Methanionen übertragen dann durch Zusammenstöße mit nicht ionisierten Methanmolekülen Protonen auf selbige
  - die gebildeten  $\text{CH}_5^+$ -Kationen übertragen Protonen auf die Probemoleküle:  
 $\text{CH}_5^+ + \text{M} \rightarrow \text{MH}^+ + \text{CH}_4$
  - die  $\text{MH}^+$  fragmentieren und können dann im Spektrum dargestellt werden

## 6.3 Schonende Ionisation

### 6.3.1 Elektrospray-Ionisation (ESI)

- Probeaerosol wird mit  $\text{N}_2$  begast und in ein Spannungsfeld gebracht
- durch Verdampfen des LMs schrumpfen die Tröpfchen  $\Rightarrow$  die Oberfläche wird für die Particalladung zu klein  $\Rightarrow$  Explosion der Kügelchen  $\Rightarrow$  Ionen werden freigesetzt

### 6.3.2 Matrix-unterstützte-Laser-Desorption (MALDI)

- die Probe wird mit einer Matrix im Verhältnis 1:10 000 gemischt und auf ein Target gebracht
- man bestrahlt die Matrix mit Laserstrahlung  $\Rightarrow$  Matrixsubstanzbestandteile der Oberfläche werden angeregt  $\Rightarrow$  Übertragung von Protonen auf die Probe oder umgekehrt  $\Rightarrow$  Ionen werden frei
- Probe-Matrix-Würfel auf Jahre beständig

## 6.4 Analysator

### 6.4.1 Quadrupol-Analysator

- Ionenstrahl der Analysensubstanz wird in Längsrichtung zwischen vier parallel angeordnete Metallstäbe geleitet
- durch bestimmte Arten der Anlegung von Spannung, können nur Ionen einer bestimmten Masse hindurch

### 6.4.2 Flugzeit-Analysator

- durch Messung der Flugzeit  $t$  eines Teilchens auf einer feldfreien Flugstrecke kann dessen Masse  $m$  berechnet werden
- leichte Teilchen erreichen den Detektor eher als schwere