

Geräteausstattung des Labors für Instrumentelle Analytik

Gaschromatografie mit und ohne Massenspektrometrie

GC-MS 1:

GC:	Agilent 6890N
MSD:	Agilent 5975N
Sampler:	Gerstel MPSII mit Agitator für 20 mL Headspace-Vial
Probenart:	Headspace (optional: flüssige Proben)
Software:	MassHunter

Beantwortet folgende analytische Fragestellungen:

- Identifikation unbekannter (ausreichend flüchtiger) Analyte bei relativ hohen Massenkonzentrationen
- Quantifizierung bekannter (ausreichend flüchtiger) Analyte im Spurenbereich (typisch: $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Beispiele:

- Messung des Blutalkoholgehalts
- Identifikation von Brandbeschleunigern in Löschwasser
- Aromastoffe und ätherische Öle in Lebensmitteln
- Messung flüchtiger Haupt- und Nebenprodukte von Fermentationen
- Identifikation von Reaktionsprodukten in einem Syntheseansatz

Vorteile:

- keine oder wenig Probenvorbereitung erforderlich
- anwendbar bei komplexen Matrices
- keine Verschmutzung des Systems durch nichtflüchtige Probeninhaltsstoffe

Nachteile:

- auf ausreichend flüchtige Analyte beschränkt

Kurzbeschreibung:

Das System GC-MS1 wird bevorzugt für Headspace-Messungen verwendet. Bei dieser Technik wird eine in der Regel flüssige Probe bei definierten Temperaturen geschüttelt. Hierbei stellt sich für ausreichend flüchtige Komponenten nach einigen Minuten ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase (Kopfraum, headspace) ein. Ein Aliquot der Gasphase wird dann in den Gaschromatografen injiziert.

GC-MS 2:

GC: Agilent 6890N
MSD: Agilent 5973N
Sampler: Agilent AS 5973 mit Probenrack für 98 Vials (1,5 mL)
Probenart: flüssige Proben
Software: MassHunter

Beantwortet folgende analytische Fragestellungen:

- Identifikation unbekannter unzersetzt verdampfbarer Analyte bei relativ niedrigen Massenkonzentrationen (Qualifizierung über Massenspektrum und oder Kováts-Retentionsindices)
- Quantifizierung bekannter unzersetzt verdampfbarer Analyte im Spurenbereich (typisch: $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Beispiele:

- Ermittlung der Fettzusammensetzung von Lebensmitteln (Triglyceride, FAME)
- Qualitätsüberwachung von Kraftstoffen
- Reinheitskontrolle von Chemikalien
- Identifikation von Reaktionsprodukten in einem Syntheseansatz

Vorteile:

- Technik ist nicht auf leicht verdampfbare Analyte beschränkt

Nachteile:

- Probenvorbereitung gegebenenfalls erforderlich
 - Abtrennung von Wasser
 - Derivatisierung polarer Analyte
 - Extraktion von Analyten
- Technik ist auf unzersetzt verdampfbare Analyte beschränkt

Kurzbeschreibung:

Das System GC-MS2 wird bevorzugt für die Messungen von flüssigen oder in Lösemittel löslichen Proben verwendet. Meist wird 1 μL der Probe in den Injektor injiziert und bei einer Temperatur von ca. 300 °C schlagartig verdampft. Ein kleiner Teil dieses Dampfes wird vom Trägergas (Helium) durch die Trennsäule transportiert und hierbei in die einzelnen Probenbestandteile zerlegt. Diese Probenbestandteile werden dann im Massenspektrometer durch Elektronenbeschuss ionisiert, fragmentiert, nach Masse (genaugenommen m/z) getrennt und detektiert.

Die Software zur Datenauswertung erlaubt die gezielte Suche nach einzelnen Komponenten im Chromatogramm, sofern deren Massenspektrum bekannt ist. Umgekehrt können auch die in einem Chromatogramm vorhandenen Peaks über ihr Massenspektrum systematisch mit Spektren-Bibliotheken abgeglichen und dadurch identifiziert werden.

GC-MS 3:

GC: Agilent 6890N
MSD: Agilent 5973N
Sampler: MPSII für Pyrolyse und Thermodesorption
Probenart: Polymere, Sorptionsröhrchen
Software: ChemStation

Beantwortet folgende analytische Fragestellungen:

- Identifikation von thermisch zersetzbaren Stoffen (z. B. Polymeren) anhand ihrer Zersetzungsprodukte
- Qualifizierung und Quantifizierung in Sorptionsröhrchen sorbierter Analyte

Beispiele:

- Analyse von Mikroplastik (Pyrolyse)
- Identifikation von Weichmachern in Polymeren (Pyrolyse)
- Messung von organischen Luftschadstoffen (Thermodesorption)

Vorteile:

- Technik eignet sich für Proben, die sich beim Erhitzen zersetzen (pyrolysieren). Gemessen werden die stabilen Zersetzungsprodukte.

Nachteile:

- Sehr geringe Probenmenge muss ins Vial eingebracht werden
- Optimale Temperaturprogramme für Pyrolyse müssen durch Ausprobieren ermittelt werden (wenn nicht schon bekannt)
- Quantifizierung aufwändig
- Bei Temperaturgradienten in der Pyrolyseeinheit ist keine Zuordnung von Zersetzungsprodukten zu Zersetzungstemperaturen möglich

Kurzbeschreibung:

Das System GC-MS3 wird bevorzugt mit der Pyrolyseeinheit für die Messung von Polymeren verwendet. Eine sehr kleine Menge des zu testenden Polymers wird in das Pyrolyseröhrchen gegeben. Dieses Röhrchen wird mit einem vom Anwender zu erstellenden Temperaturprogramms erhitzt. Die bei der Zersetzung entstehenden Reaktionsprodukte werden vom Trägergas (Helium) durch die Trennsäule transportiert und hierbei in die einzelnen Bestandteile zerlegt. Diese Bestandteile werden dann im Massenspektrometer durch Elektronenbeschuss ionisiert, fragmentiert, nach Masse (genaugenommen m/z) getrennt und detektiert.

Das System kann auf Thermodesorption umgerüstet werden. Bei der Thermodesorption werden mit Analyten beladene Röhrchen durch Erhitzen desorbiert. Die freigesetzten Analyten werden in einem Liner des Kaltaufgabesystems cryofokussiert (Einsatz von flüssigem Stickstoff erforderlich), schließlich verdampft und per GC-MS gemessen. Durch Spiken der Sorptionsröhrchen mit Analyt ist auch eine Quantifizierung möglich.

GC-FID

GC: Agilent 6890N
Detektor: FID
Sampler: Agilent AS 5973 mit Probenrack für 98 Vials (1,5 mL)
Probenart: flüssige Proben
Software: ChemStation

Beantwortet folgende analytische Fragestellungen:

- Identifikation bekannter unzersetzt verdampfbarer Analyte (Qualifizierung über Retentionszeit und oder Kováts-Retentionsindices)
- Quantifizierung bekannter unzersetzt verdampfbarer Analyte im mittleren Konzentrationsbereich (typisch: $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Beispiele:

- Ermittlung der Fettzusammensetzung von Lebensmitteln (Triglyceride, FAME)
- Qualitätsüberwachung von Kraftstoffen
- Reinheitskontrolle von Chemikalien
- Identifikation von Reaktionsprodukten in einem Syntheseansatz

Vorteile:

- Technik ist nicht auf leicht verdampfbare Analyte beschränkt
- Zur Quantifizierung muss der Analyt nicht zwangsläufig als Standard vorliegen

Nachteile:

- Probenvorbereitung gegebenenfalls erforderlich
 - Abtrennung von Wasser
 - Derivatisierung polarer Analyte
 - Extraktion von Analyten
- Technik ist auf unzersetzt verdampfbare Analyte beschränkt

Kurzbeschreibung:

Das System GC-FID wird bevorzugt für die Messungen von flüssigen oder in Lösemittel löslichen Proben verwendet. Meist wird 1 μL der Probe in den Injektor injiziert und bei einer Temperatur von ca. 300 °C schlagartig verdampft. Ein kleiner Teil dieses Dampfes wird vom Trägergas (Helium) durch die Trennsäule transportiert und hierbei in die einzelnen Probenbestandteile zerlegt. Diese Probenbestandteile werden dann in der Wasserstoffflamme des FID verbrannt. Die dabei entstehenden Ladungsträger sorgen für einen Stromfluss, der als Spannungs-Signal an die Datenauswertung übertragen wird. Hierbei gilt, dass die erhaltene Peakfläche direkt mit der Masse an Kohlenstoff korreliert. Dieser Umstand erlaubt die Kalibrierung des Systems mit anderen Substanzen und über die Äquivalentmasse an Kohlenstoff die Umrechnung in den Analytgehalt. Diese Methode weist vor allem dann deutliche Messfehler auf, wenn der Kohlenstoff im Analyten bereits oxidiert vorliegt (Carbonsäuren, Halogenverbindungen) und sollte daher nur zur groben Abschätzung des Gehalts verwendet werden.

Flugzeitmassenspektrometer mit Direkteinlass

MS: Bruker micrOTOF-Q
Ionenquelle: ESI
Software:

Beantwortet folgende analytische Fragestellungen:

- Messung des Massenspektrums von in wässrigen Lösemitteln löslichen und protonierbaren oder deprotonierbaren Analyten
- Ermittlung der exakten Masse von (Quasi-)Molekülonen und Fragmentionen
- Ermittlung des Isotopenverhältnisses von Ionen
- Isolation und gezielte Fragmentierung von Ionen und Messung ihres Massenspektrums

Beispiele:

- Ermittlung der Molmassenverteilung von geeigneten synthetischen und natürlichen Polymeren
- Identifikation des Polymertyps durch Bestimmung der Monomereinheit
- Identifikation kleiner organischer Moleküle

Vorteile:

- Technik erlaubt die direkte Injektion der Probe in die Ionenquelle über eine Spritzenpumpe
- Probe muss nur angesäuert und filtriert werden
- große Massen durch mehrfache Protonierung der Moleküle messbar

Nachteile:

- nur bedingt bei hoher Salzfracht geeignet
- keine chromatografische Abtrennung der Matrix
- keine chromatografische Separation der Analyten
- keine Quantifizierung möglich

Kurzbeschreibung:

Das Bruker micrOTOF-Q wird bevorzugt eingesetzt, wenn der Analyt in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Der gelöste Analyt wird über eine Spritzenpumpe in die Ionenquelle injiziert. Dort erfolgt die Zerstäubung, Ionisierung und Trocknung der Probe. Die protonierten oder deprotonierten Analyte werden beschleunigt und durch einen Quadrupol-Massenfilter geschossen. Dieser Massenfilter bietet die Möglichkeit, entweder alle Ionen, einen eingeschränkten Massenbereich oder ausgewählte Massen (genaugenommen m/z) zum nächsten Bauteil durchzulassen. Dieses Bauteil ist eine Kollisionszelle, in der die ankommenden Ionen bei Bedarf durch den Zusammenstoß mit Gasteilchen zur Fragmentierung gebracht werden. Die unfragmentierten oder fragmentierten Ionen werden nach der Kollisionszelle portionsweise mit einem Pusher in des Flugrohr geschossen und ihre Flugzeit gemessen. Die Flugzeit kann direkt in das m/z -Verhältnis umgerechnet werden.

LC-ESI/APCI-MS/MS (QQQ)

LC: Agilent 1100 mit DAD
MS: ABI Sciex API3200 Triplequad
Ionenquelle: ESI/APCI-Kombiquelle
Software:

Beantwortet folgende analytische Fragestellungen:

- Qualifizierung von unbekanntem Analyten durch Messung von Produkt-Ionen-Massenspektren
- Identifikation von Metaboliten
- Selektive Quantifizierung bekannter Analyten im Spurenbereich

Beispiele:

- Bestimmung von Parabenen in Kosmetikartikeln
- Bestimmung von Weichmachern in Kunststoffen
- Quantifizierung von Paracetamol in Blutserum, Urin und Wasser

Vorteile:

- selektive und empfindliche Technik zur Bestimmung bekannter Analyte in bekannten Matrices
- bei bekannten und als Referenz vorliegenden Analyten relativ einfache Methodenentwicklung

Nachteile:

- keine Identifikation unbekannter Analyte anhand der Molekülmasse möglich
- Matrixstörungen durch Ionen-Suppression oder Ionen-Enhancement möglich

Kurzbeschreibung:

Beim AB Sciex API 3200 kann die Probe entweder direkt über eine Spritzenpumpe in die Ionenquelle injiziert oder durch eine vorgeschaltete HPLC zunächst chromatografisch getrennt werden. Bei der Entwicklung einer Methode zur selektiven Quantifizierung eines bekannten Analyten bietet es sich an, diesen zunächst als Lösung direkt in die Ionenquelle zu fördern. Dies erlaubt eine einfache Ermittlung der optimalen MS-Parameter. Diese MS-Parameter werden dann bei der LC-MS/MS-Messung verwendet. Der Sampler injiziert die Probe über eine Probenschleife in das LC-System. Der Eluent transportiert die Probe durch die unpolare Trennsäule, in der die Komponenten der Probe voneinander separiert werden. Nach der Trennung gelangen die Komponenten optional in einen UV-Detektor (DAD) und von dort in die Ionenquelle. Die in der Quelle protonierten oder deprotonierten Analyten werden beschleunigt und in den ersten Quadrupol geschossen. Beim selektivsten und empfindlichsten Messmodus des MS/MS (multiple reaction monitoring, MRM) lässt dieser Quadrupol nur die Masse des Analyt-Ions durch, während alle anderen Massen von ihm aussortiert werden. Die Analyt-Ionen gelangen als nächstes zum zweiten Quadrupol, der als Kollisionszelle dient. In dieser Kollisionszelle stoßen die Ionen mit einer einstellbaren Energie auf Gasteilchen. Dabei fragmentieren die Analyt-Ionen. Die geladenen Bruchstücke werden in Richtung des dritten Quadrupols geleitet. Dieser Quadrupol lässt nur ausgewählte Fragmentmassen zum Detektor durch, wo ihre Häufigkeit erfasst wird.

LC-AJS-MS/MS (QTOF)

LC: Agilent Infinity 1260 mit DAD Infinity II 1290
MS: Agilent 6546 QTOF
Ionenquelle: AJS
Software: MassHunter

Beantwortet folgende analytische Fragestellungen:

- Qualifizierung von unbekanntem Analyten durch Messung der exakten Masse
- Strukturaufklärung unbekannter Substanzen über exakte Fragmentmassen und Isotopenverhältnisse
- Identifikation von Metaboliten
- target und non-target Analysen

Beispiele:

- Bestimmung von Pestiziden in Lebensmitteln
- Identifikation von Arzneimittelrückständen in Oberflächenwasser
- Bestimmung von perfluorierten Verbindungen in Bodenproben

Vorteile:

- Technik zur Bestimmung unbekannter Analyte in unbekanntem Matrices (non-target)
- Technik zur Strukturaufklärung
- Qualifizierung und Quantifizierung von Analyten (target)

Nachteile:

- Matrixstörungen durch Ionen-Suppression oder Ionen-Enhancement möglich
- komplexe Software

Kurzbeschreibung:

Proben müssen mit Ameisensäure angesäuert und filtriert – gegebenenfalls auch verdünnt werden. Ein Probenaliquot wird über eine Probenschleife in die LC injiziert. Hier stehen neben einer Standard-C18-Säule für die Trennung polarer Verbindungen auch Phasen zur Verfügung, die über ein Säulenschaltventil ausgewählt werden können. Nach der Trennsäule gelangen die Komponenten bei Bedarf zunächst in einen DAD, bevor sie in der Ionenquelle ionisiert werden. Die dabei entstehenden (Quasi-)Molekülionen werden zum Quadrupol geleitet, der optional im MS/MS-Modus nur bestimmte Massenbereiche der erzeugten Ionen zur Kollisionszelle durchlässt. In der Kollisionszelle können die Ionen durch Anlegen einer Spannung und Zusammenstoß mit Gasteilchen fragmentiert werden. Diese Fragment-Ionen – und im MS-Modus die unfragmentierten (Quasi-)Molekülionen – werden portionsweise vom Pusher/Puller ins Flugrohr geschossen. Die Flugzeit für die ca. 3 m Flugstrecke wird gemessen und in die Masse – genau genommen das m/z -Verhältnis – umgerechnet. Da die Flugzeit auf Picosekunden genau gemessen werden kann, wird die Masse der Ionen auf Bruchteile einer Masseneinheit genau bestimmt. Mit dieser exakten Masse berechnet die Software die Summenformel des Analyt-Moleküls. Die Abweichung der gemessenen Masse von der theoretischen Masse des Moleküls ist äußerst gering, erfordert aber eine tägliche Massenkalkulation des Systems. Auch koeluiierende Verbindungen können von dem QTOF sicher identifiziert und quantifiziert werden, sofern sie sich in der Summenformel – und damit der exakten Masse – vom Analyten unterscheiden.

HPLC-1:

LC: Agilent 1100, isokratisch
Detektor: DAD
Sampler: Probenrack für 98 Vials (1,5 mL)
Probenart: flüssige Proben
Software: ChemStation

Beantwortet folgende analytische Fragestellungen:

- Quantifizierung bekannter Analyte

Beispiele:

- Bestimmung des Koffeingehalts in Erfrischungsgetränken
- Reinheitskontrolle von Arzneimitteln

Kurzbeschreibung:

Ein Probenaliquot wird über eine Probenschleife in die LC injiziert. Der Eluent transportiert die Probe durch die Trennsäule, wo die Komponenten verschieden stark mit der stationären Phase (Säulenfüllung) wechselwirken und dadurch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die Säule wandern und diese nacheinander verlassen. Nach der Trennsäule gelangen die so getrennten Komponenten als Säuleneluat in einen DAD. Dieser Detektor misst die UV-Absorption des Säuleneluats. Die Stärke der Absorption ist proportional zum Analytgehalt der Probe und kann daher nach einer Kalibrierung des Systems in die Konzentration des Analyten umgerechnet werden.

HPLC-2:

LC: UHPLC Thermofischer/Dionex UltiMate3000
Detektor: DAD
Sampler: Probenrack für 98 Vials (1,5 mL)
Probenart: flüssige Proben

Beantwortet folgende analytische Fragestellungen:

- Quantifizierung bekannter Analyte

Beispiele:

- Bestimmung des Koffeingehalts in Erfrischungsgetränken
- Reinheitskontrolle von Arzneimitteln

Kurzbeschreibung:

Siehe HPLC-1

GPC:

GPC: Agilent 1200 / PSS, isokratisch
Detektor: Brechungsindexdetektor (RI)
Sampler: Probenrack für 98 Vials (1,5 mL)
Probenart: gelöste Polymere

Beantwortet folgende analytische Fragestellungen:

- Bestimmung der Molmassenverteilung von Polymeren

Beispiele:

- Kontrolle des Polymerisationsgrades von PMMA

Kurzbeschreibung:

Das Polymer wird in einem geeigneten Lösemittel gelöst und ein Probenaliquot über eine Probenschleife in die GPC injiziert. Der Eluent transportiert die Polymerlösung durch die Trennsäule. Polymerketten bilden in Lösung Knäuel, die in die Poren des porösen Füllmaterials der Trennsäule eindringen können, sofern die Poren dafür groß genug sind. Kurzkettige Polymere bilden recht kleine Knäuel, die in wesentlich mehr Poren eindringen können als die Knäuel von länger-kettigen Polymeren. Ein Knäuel, das in eine Pore eindiffundiert, wird in dieser Zeit nicht vom Lösemittelstrom innerhalb der Säule weiter transportiert. Erst wenn es wieder die Pore verlässt und in die Hauptströmung zurück gelangt, setzt es seinen Weg durch die Säule fort. Demnach werden Polymerketten mit sehr hoher Molmasse sehr schnell durch die Trennsäule wandern, da sämtliche Poren zu klein für ihre Knäuel sind und das Polymer daher in der Hauptströmung des Eluenten verbleibt und von diesem zum Detektor befördert wird. Sehr kleine Moleküle und sehr kurzkettige Polymere (Oligomere) können nahezu in jede Pore eindringen, da diese alle ausreichend groß sind. Folglich verbringen kleine Moleküle und Oligomere wesentlich mehr Zeit in den Poren des Säulenfüllmaterials und gelangen daher erst deutlich später zum Detektor. Der Detektor misst den Brechungsindex des Säuleneluates. Der Brechungsindex ändert sich, sobald außer Lösemittel auch darin gelöstes Polymer aus der Trennsäule tritt. Diese Änderung des Brechungsindex wird als Messsignal an die Datenauswertung übermittelt.

IC-1:

IC: Metrohm 790 Personal IC
Detektor: Konduktometer
Probenart: wässrige Proben

Beantwortet folgende analytische Fragestellungen:

- Quantifizierung von Anionen in wässriger Lösung

Beispiele:

- Bestimmung des Nitrat-Gehaltes in Trinkwasser

Kurzbeschreibung:

Ein Probenaliquot wird über eine Probenschleife von Hand in die IC injiziert. Der Eluent transportiert die Probe durch die Trennsäule, wo die Anionen verschieden stark mit der

stationären Phase (Anionenaustauscher) wechselwirken und dadurch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die Säule wandern und diese nacheinander verlassen. Nach der Trennsäule gelangen die so getrennten Anionen als Säuleneluat in einen Suppressor. Dieser senkt durch Tausch der Natrium-Kationen des Eluenten gegen die Protonen eines Kationenaustauschers die Leitfähigkeit, da bei diesem Vorgang Kohlendioxid und Wasser entstehen. Während Kohlendioxid in Wasser nur eine extrem niedrige elektrische Leitfähigkeit aufweist, bleibt die Leitfähigkeit der getrennten Anionen erhalten und wird im Konduktometer gemessen. Die Leitfähigkeit eines Ions ist proportional zur Konzentration kann daher nach einer Kalibrierung des Systems in die Konzentration des Anions in der Probe umgerechnet werden.

weitere Verfahren

Spektroskopische und spektrometrische Verfahren

UV-VIS

ICP-OES-1

ICP-OES-2

FT-IR

Raman

Thermische Analysenverfahren

TGA

DSC