



ESI TOF Massenspektrometrie



Sir Joseph John Thomson
(1856 – 1940)

Massenspektrometrie ist eine Bezeichnung für ein physikalisches Verfahren, das Ionen entsprechend ihrem Verhältnis Masse/Ladung (m/z) auftrennt und registriert. Die Registrierung der getrennten Ionen kann entweder auf einer Fotoplatte oder als Ionenstrom elektrisch erfolgen. Im ersten Fall spricht man von *Massenspektroskopie* und im zweiten (für die moderne analytische Chemie wichtigeren) von *Massenspektrometrie*; die verwendeten Geräte bezeichnet man entsprechend als *Massenspektrograph* bzw. *Massenspektrometer*.

Ein Massenspektrometer besteht prinzipiell aus drei Teilen: einer Einrichtung zur Erzeugung von Ionen (*Ionenquelle*), einer Trennvorrichtung (*Analysator*) und dem Auffänger (*Detektor*) zur Registrierung der Ionen. Zum Zubehör zählen neben der notwendigen Elektronik eine Datenverarbeitungsanlage sowie Pumpen für das benötigte Vakuum.

Entwicklung der Massenspektrometrie

Seit ihren Anfängen vor ca. 100 Jahren hat sich die Massenspektrometrie zu einem praktisch allgegenwärtigen Forschungsinstrument entwickelt. "Wissenschaftliche Durchbrüche, die durch Massenspektrometrie möglich gemacht wurden, sind z. B. die Entdeckung von Isotopen, die exakte Feststellung der Atomgewichte, die Charakterisierung neuer Elemente, quantitative Gasanalyse, stabile Isotopenmarkierung, schnelle Identifizierung von Spurenverunreinigungen und Wirkstoffen sowie die Charakterisierung von Molekülstrukturen", erklärte Prof. F.W. McLafferty von der Cornell Universität.

Die Geschichte der Massenspektrometrie begann mit Sir J. J. Thomson vom Cavendish Laboratorium der Cambridge Universität. Seine Studien an elektrischen Gasentladungen führten 1897 zur Entdeckung des Elektrons. Anfang des 20. Jahrhunderts konstruierte Thomson den ersten Massenspektrograph (später Parabol-Spektrograph genannt) für die Ermittlung von Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen von Ionen. In diesen Gerät passierten in Entladungsröhren generierte Ionen elektrische und magnetische Felder, welche die Ionen durch parabolische Trajekturen lenkten. Die Strahlen wurden danach mittels Fluoreszenzschirm bzw. Fotoplatte detektiert. Thomson erhielt 1906 den Nobelpreis für Physik. Thomson's protégé, Francis W. Aston entwarf ein Massenspektrometer, in welchen Ionen nach Masse getrennt und durch Geschwindigkeit fokussiert wurden, was die Auflösung um Größenordnungen verbesserte. Aston erhielt 1922 den Nobelpreis für Chemie für Isotopenuntersuchungen, welche er mit diesem Gerät durchgeführt hatte.

Um 1920 entwickelte Prof. A. J. Dempster von der Chicagoer Universität ein Magnetfeld-Ablenkungsgerät mit Richtungsfokussierung, was noch bis heute in Massenspektrometern genutzt wird. Dempster entwickelte außerdem die erste Elektronenstoßquelle, welche verflüchtigte Moleküle mit einem Elektronenstrahl ionisiert. Elektronenstoßionisationsquellen finden immer noch vielseitigen Einsatz in der modernen Massenspektrometrie.

Elektrospray Ionisation

Die ESI-MS (Elektrospray Ionisation – Massenspektrometrie) ist ein schonendes Ionisierungsverfahren für Makromoleküle und Komplexe mit hohen Molmassen. Die ESI erfolgt aus homogener Lösung unter Normaldruck bei 25 °C. Die Probelösung (2 bis 10 $\mu\text{L}/\text{min}$) wird durch eine Mikrokapillare gepumpt, deren Ende durch eine Metallkapillarspitze geführt ist. Ein elektrisches Feld mit einer Potentialdifferenz von 2 – 6 kV zwischen dem Kapillarende und einer zylindrischen Eintrittsblende in Kombination mit einem regulierbaren Zerstäubergasstrom erzeugt den Spray geladener Tröpfchen. Beim Ionisierungsprozess werden Molekülionen mit unterschiedlichen Ladungszahlen durch schnelle Zerstäubung der Tröpfchen und Desolvatisierung gebildet. Die ESI bietet die Möglichkeit sowohl Kationen als auch Anionen zu erzeugen.

TOF Massenspektrometrie

In *Flugzeit-Massenspektrometern*, englisch TOF-MS (time-of-flight mass-spectrometry) werden die Massen durch ihre unterschiedliche kinetische Energie zeitlich getrennt. Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden durch einen kurzen Spannungsstoß beschleunigt und auf einer feldfreien Flugstrecke allein durch ihre massenabhängige Flugzeit unterschieden.

Durch dieses Verfahren ist der Massenbereich unbegrenzt und nur von der Flugzeit abhängig. Die Aufnahmegeschwindigkeit dieser Geräte ist mit 10.000 Spektren pro Sekunde extrem hoch. Die Nachweisempfindlichkeit ist sehr gut, da keine Spalte benötigt werden. Außerdem werden alle erzeugten Ionen detektiert. Die Auflösung ist dagegen mäßig. Spezielle Ionisierungsverfahren rücken diesen Gerätetyp zur Untersuchung von biologischen Makromolekülen mit relativen Molmassen von mehreren Hunderttausend in den Vordergrund.



Unsere Ausstattung

Typ:
micrOTOF QII (Bruker Daltonik)

TOF-Massenspektrometer mit austauschbarer ESI, APCI und APPI Quelle zur Analyse von leicht ionisierbaren, löslichen Verbindungen. Die eingebaute Kollisionszelle in Kombination mit dem analytischen Quadrupol erlaubt die Durchführung von MS/MS Experimenten.

(TOF: Time-of-Flight, ESI: Elektrospray-Ionization, APCI: Atmospheric-Pressure-Chemical-Ionization, APPI: Atmospheric-Pressure-Photo-Ionization)

