

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
1 Einleitung	1
1.1 Ziele und Anwendungsspektrum dieses Buches	3
1.1.1 Ein Blick in die Blackbox.....	6
1.2 Was ist Massenspektrometrie?.....	6
1.2.1 Massenspektrometrie.....	7
1.2.2 Massenspektrometer	7
1.2.3 Die Massenskala.....	9
1.2.4 Das Massenspektrum.....	10
1.3 Ionenchromatogramme	12
1.4 Leistungsdaten eines Massenspektrometers.....	14
1.4.1 Empfindlichkeit.....	14
1.4.2 Nachweisgrenze.....	15
1.4.3 Signal-zu-Rausch-Verhältnis.....	15
1.5 Allgemeine Anmerkungen zur Terminologie	16
1.5.1 Sprachkonventionen zur Beschreibung von Massenspektren.....	17
1.6 Einheiten, physikalische Größen und physikalische Konstanten	18
Literatur	19
2 Prinzipien der Ionisation und Ionendissoziation	23
2.1 Ionisation durch Elektronen in der Gasphase.....	24
2.1.1 Ionenbildung.....	24
2.1.2 Begleitprozesse der Elektronenstoßionisation.....	26
2.1.3 Durch Penning-Ionisation erzeugte Ionen	27
2.1.4 Ionisierungsenergie	27
2.1.5 Ionisierungsenergie und Ladungslokalisierung	28
2.2 Vertikale Übergänge	30
2.3 Ionisationseffizienz und Ionisationsquerschnitt.....	32
2.4 Innere Energie und das weitere Schicksal der Ionen.....	34
2.4.1 Freiheitsgrade	34
2.4.2 Auftrittsenergie.....	35
2.4.3 Bindungsdissoziationsenergien und Bildungswärmen	36
2.4.4 Zufällige Verteilung von Energie.....	39

2.5 Quasi-Gleichgewichtstheorie	40
2.5.1 Grundannahmen der QET	41
2.5.2 Grundlagen der QET	42
2.5.3 Geschwindigkeitskonstanten und ihre Bedeutung	43
2.5.4 Typische Beispiele für $k_{(E)}$ -Funktionen	44
2.5.5 Beschreibung von Reaktionen mit Ionen mittels $k_{(E)}$ -Funktionen	44
2.5.6 Direkte Spaltungen und Umlagerungsfragmentierungen	45
2.6 Zeitlicher Ablauf der Ereignisse	46
2.6.1 Stabile, metastabile und instabile Ionen	48
2.6.2 Zeitskala von Instrumenten mit Ionenspeicherung	49
2.7 Innere Energie: praktische Implikationen	50
2.8 Rückreaktion und Freisetzung kinetischer Energie	51
2.8.1 Aktivierungsenergie der Rückreaktion	51
2.8.2 Freisetzung kinetischer Energie	52
2.8.3 Aufteilung der freiwerdenden Energie	54
2.9 Isotopeneffekte	54
2.9.1 Primäre kinetische Isotopeneffekte	55
2.9.2 Messung von Isotopeneffekten	57
2.9.3 Sekundäre kinetische Isotopeneffekte	57
2.10 Bestimmung von Ionisierungsenergien	59
2.10.1 Herkömmliche Verfahren	59
2.10.2 Verbesserte IE -Genauigkeit durch Datenanalyse	60
2.10.3 Experimentelle Verbesserung der IE -Genauigkeit	60
2.10.4 Photoionisationsprozesse	61
2.10.5 Photoelektronenspektroskopie u. abgeleitete moderne Verfahren ..	62
2.11 Bestimmung von Auftrittsenergien	65
2.11.1 Kinetische Verschiebung des AE -Wertes	65
2.11.2 Breakdown-Kurven	66
2.12 Gasphasenbasizität und Protonenaffinität	68
Literatur	69
3 Isotopische Zusammensetzung, Hochauflösung und exakte Masse	75
3.1 Isotopische Klassifizierung der Elemente	76
3.1.1 Monoisotopische Elemente	76
3.1.2 Diisotopische Elemente	76
3.1.3 Polyisotopische Elemente	77
3.1.4 Darstellung der Isotopenhäufigkeiten	77
3.1.5 Berechnung von Atommasse, Molekülmasse und Ionenmasse	79
3.1.6 Natürliche Variationen bei der relativen Atommasse	82
3.2 Berechnung von Isotopenverteilungen	83
3.2.1 Kohlenstoff: ein $X+1$ -Element	83
3.2.2 Begriffe zur Isotopenzusammensetzung	86
3.2.3 Binomialer Ansatz	86
3.2.4 Halogene	87
3.2.5 Kombinationen aus Kohlenstoff und Halogenen	89
3.2.6 Polynomialer Ansatz	90

3.2.7 Sauerstoff, Silizium und Schwefel	91
3.2.8 Polyisotopische Elemente.....	92
3.2.9 Praktische Aspekte von Isotopenmustern.....	93
3.2.10 Wie man mit Isotopenmustern in Massenspektren verfährt	94
3.2.11 Informationen aus komplexen Isotopenmustern.....	95
3.3 Isotopenanreicherung und Isotopenmarkierung	96
3.3.1 Isotopenanreicherung	96
3.3.2 Isotopenmarkierung.....	97
3.4 Auflösung und Auflösungsvermögen	98
3.4.1 Definitionen.....	98
3.4.2 Auflösung und ihre experimentelle Bestimmung	99
3.4.3 Beziehung zwischen Auflösung und relativer Peakintensität.....	101
3.5 Gemessene exakte Masse.....	101
3.5.1 Berechnete exakte Masse und Summenformeln.....	102
3.5.2 Massendefekt.....	103
3.5.3 Massengenauigkeit	105
3.5.4 Genauigkeit und Präzision.....	106
3.5.5 Massengenauigkeit und Bestimmung von Summenformeln	107
3.5.6 Extreme Massengenauigkeit – Besonderheiten	108
3.6 Angewandte hochauflösende Massenspektrometrie	108
3.6.1 Externe Massenkali­brierung.....	109
3.6.2 Interne Massenkali­brierung	110
3.6.3 Erstellung von Massenreferenzlisten.....	113
3.6.4 Spezifizierung der Massengenauigkeit.....	114
3.6.5 Deltamasse	114
3.6.6 Kendrick-Massenskala	116
3.6.7 Van-Krevelen-Diagramme	117
3.7 Einfluss der Auflösung auf Isotopenmuster.....	118
3.7.1 Multiple Isotopenzusammensetzungen bei sehr hoher Auflösung ...	118
3.7.2 Isotopologe und exakte Masse.....	120
3.7.3 Große Moleküle – Isotopenmuster bei ausreichender Auflösung.....	122
3.7.4 Große Moleküle – Isotopenmuster bei niedriger Auflösung	123
3.8 Auswirkung des Ladungszustand auf Isotopenmuster	124
Literatur	125
4 Massenspektrometer	129
4.1 Erzeugung eines Ionenstrahls	131
4.2 Flugzeit-Massenspektrometer.....	132
4.2.1 Flugzeit: Grundlagen.....	132
4.2.2 TOF-Analysatoren: Geschwindigkeit der Ionen und Flugzeit.....	134
4.2.3 Linearer Flugzeitanalysator	136
4.2.4 Reflektor-Flugzeitanalysator	139
4.2.5 Besseres Vakuum erhöht das Auflösungsvermögen.....	141
4.2.6 Verzögerte Extraktion erhöht das Auflösungsvermögen.....	142
4.2.7 Analog–Digital-Wandler	144
4.2.8 TOF-Analysatoren mit orthogonaler Beschleunigung.....	145

4.2.9 Arbeitsweise eines oaTOF-Analysators	147
4.2.10 Duty Cycle	148
4.2.11 Zeit-Digital-Wandlung	149
4.3 Magnetsektorfeld-Geräte	150
4.3.1 Fokussierende Wirkung des Magnetfelds	150
4.3.2 Entwicklung von magnetischen Sektorfeld-Geräten	152
4.3.3 Funktionsprinzip eines Magnetsektors	153
4.3.4 Doppelfokussierende Sektorfeld-Geräte	155
4.3.5 Die Geometrien doppelfokussierender Sektorfeld-Geräte.....	156
4.3.6 Einstellung des Auflösungsvermögens eines Sektorfeld-Gerätes	159
4.3.7 Innovationen im Bereich der Sektorfeld-Geräte.....	160
4.4 Lineare Quadrupol-Analysatoren	162
4.4.1 Einführung.....	162
4.4.2 Linearer Quadrupol	162
4.4.3 Auflösungsvermögen linearer Quadrupol-Analysatoren	167
4.4.4 RF-Quadrupole, -Hexapole und -Oktopole	169
4.5 Lineare Quadrupol-Ionenfallen.....	172
4.5.1 Lineare RF-Multipol-Ionenfallen	172
4.5.2 Massenanalysierende LIT mit axialem Auswurf.....	175
4.5.3 Massenanalysierende LIT mit radialem Auswurf	178
4.6 Dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle	181
4.6.1 Einführung.....	181
4.6.2 Die Quadrupol-Ionenfalle	182
4.6.3 Darstellung der Ionenbewegung in der Ionenfalle	185
4.6.4 Modus der massenselektiven Stabilität	186
4.6.5 Modus der massenselektiven Instabilität.....	186
4.6.6 Resonanter Ionenauswurf.....	187
4.6.7 Axiale Modulation und automatische Beladungsregelung	188
4.6.8 Nichtlineare Resonanzen.....	189
4.6.9 Quadrupol-Ionenfalle mit digitaler Wellenform.....	191
4.6.10 Externe Ionenquellen für die Quadrupol-Ionenfalle.....	191
4.7 Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz.....	192
4.7.1 Ionencyclotronresonanz	192
4.7.2 Ionencyclotronbewegung	193
4.7.3 Cyclotronbewegung: Anregung und Detektion.....	194
4.7.4 Bandbreite der Cyclotronfrequenz und Energie-Zeit-Unschärfe.....	196
4.7.5 Elementare Eigenschaften der Fourier-Transformation	198
4.7.6 Nyquist-Kriterium	200
4.7.7 Anregungsmodi in der FT-ICR-MS	201
4.7.8 Axiales Trapping und Design von ICR-Zellen.....	203
4.7.9 Magnetronbewegung und reduzierte Cyclotronfrequenz	204
4.7.10 Detektion und Genauigkeit in der FT-ICR-MS.....	205
4.7.11 FT-ICR-Geräte	207
4.8 Orbitrap-Analysator	209
4.8.1 Funktionsprinzip der Orbitrap	209
4.8.2 Ionendetektion und Auflösungsvermögen der Orbitrap	211

4.8.3 Ioneneinschuss in die Orbitrap	213
4.8.4 Hybridisierung mit einer linearen Quadrupol-Ionenfalle	214
4.9 Hybridgeräte	215
4.9.1 Entwicklung von Hybrid-Massenspektrometern	216
4.9.2 Ionenmobilitäts-Massenspektrometer	219
4.9.3 Stacked-Ring-Ionentransferoptiken	221
4.10 Detektoren	224
4.10.1 SEV mit diskreten Dynoden	225
4.10.2 Elektronenvervielfacherröhren (Channeltrons)	226
4.10.3 Mikrokanalplatten (Microchannel Plates)	227
4.10.4 Nachbeschleunigungs- und Konversionsdynode	228
4.10.5 Fokusebenen-Detektoren	229
4.11 Vakuumtechnologie	230
4.11.1 Elementare Vakuumsysteme für Massenspektrometer	231
4.11.2 Hochvakuum pumpen	231
4.12 Kauf eines Massenspektrometers	232
Literatur	233
5 Elektronenstoßionisation in der Praxis	245
5.1 EI-Ionenquellen	245
5.1.1 Aufbau einer EI-Ionenquelle	245
5.1.2 Erzeugung von Primärelektronen	247
5.1.3 Gesamteffizienz und Empfindlichkeit einer EI-Ionenquelle	249
5.1.4 Optimierung der Ionenstrahlgeometrie	249
5.2 Probenzufuhr	251
5.2.1 Gas- oder Referenzeinlass-System	251
5.2.2 Direkteinlass (Schubstange)	253
5.2.3 Probengefäße für den Direkteinlass	255
5.2.4 Fraktionierung bei Verwendung eines Direkteinlass-Systems	256
5.2.5 Direktverdampfungssystem	258
5.3 Pyrolyse-Massenspektrometrie	260
5.4 Gaschromatograph	260
5.5 Flüssigchromatograph	261
5.6 Niedrigenergie-EI-Massenspektren	263
5.7 Für EI geeignete Analyten	264
5.8 Massenanalysatoren für die EI	265
5.9 Datenbanken für EI-Massenspektren	265
5.9.1 Die NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database	266
5.9.2 Wiley Registry of Mass Spectral Data	267
5.9.3 Massenspektrometrische Datenbanken: Allgemeine Aspekte	268
Literatur	269
6 Fragmentierung organischer Ionen und Interpretation von EI-Spektren 273	
6.1 Spaltung einer Sigma-Bindung	274
6.1.1 Gebräuchliche Schreibweisen für Molekül-Ionen	274
6.1.2 Spaltung von σ -Bindungen in nichtfunktionalisierten Molekülen ...	276

6.1.3 Regel von der Erhaltung der geraden Elektronenanzahl	277
6.1.4 Spaltung der σ -Bindung in kleinen funktionalisierten Molekülen ...	278
6.2 Alpha-Spaltung	280
6.2.1 α -Spaltung des Molekül-Ions von Aceton	280
6.2.2 Stevenson-Regel	281
6.2.3 α -Spaltung unsymmetrischer aliphatischer Ketone	283
6.2.4 Acylium-Ionen und Carbenium-Ionen	285
6.2.5 α -Spaltung von aliphatischen Ketten mit Heteroatomen	286
6.2.6 α -Spaltung aliphatischer Amine	287
6.2.7 Stickstoff-Regel	290
6.2.8 α -Spaltung von aliphatischen Ethern und Alkoholen	291
6.2.9 Ladungserhalt am Heteroatom	293
6.2.10 α -Spaltung von Thioethern	294
6.2.11 α -Spaltung halogener Kohlenwasserstoffe	294
6.2.12 Doppelte α -Spaltung	296
6.2.13 Doppelte α -Spaltung zur Identifizierung von Regioisomeren	297
6.3 Distonische Ionen	298
6.3.1 Definition distonischer Ionen	298
6.3.2 Bildung und Eigenschaften distonischer Ionen	299
6.3.3 Distonische Ionen als Zwischenstufen	300
6.4 Benzylspaltung	301
6.4.1 Spaltung der Benzylbindung in Phenylalkanen	301
6.4.2 Das weitere Schicksal von $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ und $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$	303
6.4.3 Isomerisierung von $[\text{C}_7\text{H}_8]^{+*}$ - und $[\text{C}_8\text{H}_8]^{+*}$ -Ionen	304
6.4.4 Ringe plus Doppelbindungen	305
6.5 Allylspaltung	307
6.5.1 Spaltung der Allylbindung in aliphatischen Alkenen	307
6.5.2 Methoden zur Lokalisierung der Doppelbindung	309
6.6. Spaltung nichtaktivierter Bindungen	310
6.6.1 Gesättigte Kohlenwasserstoffe	310
6.6.2 Carbenium-Ionen	312
6.6.3 Sehr große Kohlenwasserstoffe	313
6.6.4 Wie man den Molekül-Ion-Peak erkennt	315
6.7 McLafferty-Umlagerung	316
6.7.1 McL von Aldehyden und Ketonen	316
6.7.2 Fragmentierung von Carbonsäuren und ihren Derivaten	319
6.7.3 McL von aromatischen Kohlenwasserstoffen	323
6.7.4 McL mit doppelter Wasserstoffübertragung	324
6.8 Retro-Diels-Alder-Reaktion	326
6.8.1 Eigenschaften der Retro-Diels-Alder-Reaktion	326
6.8.2 Einfluss der Positions-isomerie auf die RDA-Reaktion	328
6.8.3 RDA-Reaktion in Naturstoffen	329
6.8.4 Weite Verbreitung der RDA-Reaktion	330
6.9 Eliminierung von Kohlenmonoxid	331
6.9.1 CO-Verlust aus Phenolen	331

6.9.2 CO- und C ₂ H ₂ -Verlust aus Chinonen	333
6.9.3 Fragmentierung von Arylalkylethern	334
6.9.4 CO-Verlust aus Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen	337
6.9.5 CO-Verlust aus Carbonylverbindungen	337
6.9.6 Unterscheidung zwischen dem Verlust von CO, N ₂ und C ₂ H ₄	338
6.10 Thermischer Zerfall oder Ionenfragmentierung?	339
6.10.1 Decarbonylierung und Decarboxylierung.....	339
6.10.2 Retro-Diels-Alder-Reaktion	340
6.10.3 Verlust von H ₂ O aus Alkanolen	340
6.10.4 EI-Massenspektren organischer Salze	342
6.11 Alkenverlust aus Onium-Ionen	342
6.11.1 McL von Onium-Ionen.....	344
6.11.2 Onium-Reaktion	347
6.12 Ion-Molekül-Komplexe.....	349
6.12.1 Nachweis für die Existenz von Ion-Molekül-Komplexen	350
6.12.2 Anziehungskräfte in Ion-Molekül-Komplexen	351
6.12.3 Kriterien für Ion-Molekül-Komplexe	352
6.12.4 Ion-Molekül-Komplexe von Radikal-Ionen.....	353
6.13 <i>ortho</i> -Eliminierung (<i>ortho</i> -Effekt).....	355
6.13.1 <i>ortho</i> -Eliminierung aus Molekül-Ionen.....	355
6.13.2 <i>ortho</i> -Eliminierung aus Ionen mit gerader Elektronenanzahl.....	357
6.13.3 <i>ortho</i> -Eliminierung bei der Fragmentierung von Nitroarenen.....	359
6.14 Heterocyclische Verbindungen	361
6.14.1 Gesättigte heterocyclische Verbindungen	361
6.14.2 Aromatische Heterocyclen	365
6.15 Leitfaden für die Interpretation von Massenspektren	369
6.15.1 Zusammenfassung der Regeln.....	369
6.15.2 Wie man systematisch an Massenspektren herangeht.....	370
Literatur	371

7 Chemische Ionisation	381
7.1 Grundlagen der Chemischen Ionisation	381
7.1.1 Ionenbildung bei der Positiv-Ionen-Chemischen Ionisation.....	381
7.1.2 CI-Ionenquellen.....	383
7.1.3 Empfindlichkeit der Chemischen Ionisation	384
7.1.4 Chemische Ionisation: Verfahren und Begriffe.....	384
7.2 Protonierung bei der Chemischen Ionisation	385
7.2.1 Protonenquelle.....	385
7.2.2 Reaktandgasplasma von Methan	385
7.2.3 CH ₅ ⁺ und verwandte Ionen	386
7.2.4 Energetische Betrachtung der Protonierung	387
7.2.5 Verunreinigungen höherer Protonenaffinität als das Reaktandgas ...	388
7.2.6 PICI-Spektren von Methan als Reaktandgas	389
7.2.7 Andere Reaktandgase für PICI.....	390
7.3 Protonentransferreaktions-Massenspektrometrie	392
7.3.1 Erzeugung von Reaktand-Ionen in der PTR-MS.....	393

7.3.2 Erzeugung von Analyt-Ionen in der PTR-MS	393
7.4 Ladungstransfer-Chemische Ionisation	395
7.4.1 Energetische Betrachtung von CT	396
7.4.2 Reaktandgase für die CT-CI	396
7.4.3 Verbindungsklassenselektive CT-CI	398
7.4.4 Regio- und Stereoselektivität bei CT-CI	399
7.5 Negativ-Ionen-CI	400
7.6 Elektroneneinfang	401
7.6.1 Ionenerzeugung durch Elektroneneinfang	402
7.6.2 Energetische Betrachtung von EC	402
7.6.3 Erzeugung thermischer Elektronen	404
7.6.4 Aussehen von EC-Spektren	405
7.6.5 EC-Anwendungen	405
7.7 Desorptions-Chemische Ionisation	405
7.8 Analyten für die CI	407
Literatur	408
8 Feldionisation und Felddesorption	413
8.1 Der Prozess der Feldionisation	414
8.2 FI- und FD-Ionenquellen	415
8.3 Feldemitter	417
8.3.1 Blanke Metalldrähte als Emitter	417
8.3.2 Aktivierte Emitter	417
8.3.3 Emittertemperatur	418
8.3.4 Umgang mit aktivierten Emittern	419
8.4 Feldionisations-Massenspektrometrie	420
8.4.1 Herkunft der $[M+H]^+$ -Ionen bei der FI-MS	421
8.4.2 Mehrfach geladene Ionen in der FI-MS	422
8.4.3 Feldinduzierte Dissoziation	423
8.4.4 FI-Spektren zur Bestimmung der exakten Masse	423
8.4.5 Kopplung von Gaschromatographie und FI-MS	423
8.5 FD-Spektren	424
8.5.1 Ionenerzeugung durch Feldionisation in der FD-MS	426
8.5.2 Desorption präformierter Ionen in der FD-MS	427
8.5.3 Erzeugung von Cluster-Ionen in der FD-MS	429
8.5.4 FD-MS ionischer Analyten	430
8.5.5 Beste Anodentemperatur und thermische Zersetzung	432
8.5.6 FD-MS von Polymeren	433
8.5.7 Ionenarten in der FD-MS	434
8.6 Liquid Injection Field Desorption/Ionization	435
8.7 Allgemeine Eigenschaften der FI-MS und FD-MS	439
8.7.1 Empfindlichkeit von FI-MS und FD-MS	439
8.7.2 Analyten und praktische Überlegungen zur FI, FD und LIFDI	439
8.7.3 Massenanalysatoren für FI und FD	441
Literatur	441

9 Tandem-Massenspektrometrie	447
9.1 Konzepte der Tandem-Massenspektrometrie	447
9.1.1 Tandem-in-Space und Tandem-in-Time	448
9.1.2 Piktogramme für MS/MS-Experimente	450
9.2 Dissoziation metastabiler Ionen	452
9.3 Stoßinduzierte Dissoziation	453
9.3.1 Ermöglichung von Stößen im Massenspektrometer	453
9.3.2 Energieübertragung beim Stoß	454
9.3.4 Einfach- und Mehrfachstöße bei der CID	456
9.3.5 Zeitskala des Aktivierungsprozesses	458
9.4 Oberflächeninduzierte Dissoziation	459
9.5 Tandem-MS mit TOF-Massenspektrometern	460
9.5.1 Einsatz eines ReTOF für die Tandem-MS	460
9.5.2 Curved-Field-Reflektron	462
9.5.3 Tandem-MS mit echten Tandem-TOF-Geräten	463
9.6 Tandem-MS mit magnetischen Sektorfeld-Geräten	464
9.6.1 Dissoziationen vor dem magnetischen Sektorfeld	464
9.6.2 MIKES	466
9.6.3 Bestimmung der freigesetzten kinetischen Energie	466
9.6.4 $B/E = \text{Constant}$ Linked-Scan	467
9.6.5 Zusätzliche Linked-Scan-Funktionen	468
9.6.6 Multi-Sektorfeld-Geräte	470
9.7 Tandem-MS mit linearen Quadrupol-Analysatoren	471
9.7.1 Triple-Quadrupol-Massenspektrometer	471
9.7.2 Scan-Modi für Tandem-MS mit Triple-Quadrupol-Geräten	472
9.7.3 Penta-Quadrupol-Geräte	473
9.8 Tandem-MS mit einer Quadrupol-Ionenfalle	474
9.9 Tandem-MS mit linearen Quadrupol-Ionenfallen	477
9.9.1 Tandem-MS mit QqLIT-Geräten	477
9.9.2 Tandem-MS mit LITs mit radialem Ionenauswurf	479
9.10 Tandem-MS mit Orbitrap-Geräten	480
9.10.1 Higher-Energy C-Trap Dissociation	480
9.10.2 Erweiterte LIT-Orbitrap-Hybridgeräte	482
9.11 Tandem-MS mit FT-ICR-Geräten: Teil I	483
9.11.1 Sustained Off-Resonance Irradiation	483
9.12 Infrarot-Multiphotonendissoziation	486
9.12.1 IRMPD in QITs und LITs	487
9.13 Elektroneneinfangdissoziation	488
9.13.1 Grundlagen der Elektroneneinfangdissoziation	488
9.13.2 Spaltung von Peptid-Ionen bei ECD	489
9.14 Tandem-MS mit FT-ICR-Geräten: Teil II	491
9.14.1 IRMPD für die Tandem-FT-ICR-MS	491
9.14.2 Infrarot-Photodissoziationsspektroskopie	492
9.14.3 Schwarzkörperstrahlungsinduzierte Dissoziation	493
9.14.4 ECD für Tandem-FT-ICR-MS	493
9.15 Elektronentransferdissoziation	495

9.16 Dissoziation durch Elektronenablösung	498
9.17 Zusammenfassung der Ionenaktivierungsverfahren	499
9.18 Spezielle Anwendungen der Tandem-MS	500
9.18.1 Ion-Molekül-Reaktionen zum Studium katalytischer Prozesse	500
9.18.2 Wasserstoff-Deuterium-Austausch in der Gasphase	501
9.18.3 Messung von Gasphasenbasizitäten und Protonenaffinitäten	502
9.18.4 Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie	504
Literatur	505
10 Fast Atom Bombardment	515
10.1 Ionenquellen für FAB und LSIMS	517
10.1.1 FAB-Ionenquellen	517
10.1.2 LSIMS-Ionenquellen	518
10.1.3 FAB-Schubstangen	519
10.2 Ionenerzeugung bei FAB und LSIMS	519
10.2.1 Ionenbildung aus anorganischen Proben	519
10.2.2 Ionenbildung aus organischen Proben	521
10.3 Verwendung einer flüssigen Matrix	522
10.3.1 Die Funktion der flüssigen Matrix	523
10.3.2 Allgemeines Erscheinungsbild von FAB-Matrixspektren	524
10.3.3 Unerwünschte Reaktionen in der FAB-MS	525
10.4 Anwendungen der FAB-MS	525
10.4.1 FAB-MS von Analyten niedriger bis mittlerer Polarität	525
10.4.2 FAB-MS ionischer Analyten	527
10.4.3 Analyten hoher Masse in der FAB-MS	528
10.4.4 Messungen der exakten Masse im FAB-Modus	529
10.4.5 Continuous-Flow-FAB	531
10.4.6 Niedrigtemperatur-FAB	532
10.4.7 FAB-MS und Peptidsequenzierung	533
10.5 Allgemeine Eigenschaften von FAB und LSIMS	534
10.5.1 Empfindlichkeit der FAB-MS	534
10.5.2 Ionenarten in der FAB-MS	534
10.5.3 Analyten für die FAB-MS	535
10.5.4 Massenanalysatoren für die FAB-MS	535
10.6 Massive Cluster Impact	535
10.7 Californium-Plasmadesorption	536
Literatur	538
11 Matrix-unterstützte Laserdesorption/Ionisation	545
11.1 Ionenquellen für LDI und MALDI	546
11.2 Ionenerzeugung	548
11.2.1 Ionenausbeute und Laserenergiedichte	548
11.2.2 Effekt der Laserbestrahlung auf die Oberfläche	549
11.2.3 Zeitliche Entwicklung einer Desorptionswolke	550
11.2.4 Prozesse zur Ionenerzeugung bei MALDI	552
11.2.5 Das „Lucky-Survivor“-Modell der Ionenerzeugung	552

11.3 MALDI-Matrices	555
11.3.1 Rolle der kristallinen Matrix	555
11.3.2 Matrices für UV-MALDI	555
11.3.3 Typische Eigenschaften von MALDI-Matrixspektren	558
11.4 Probenpräparation	558
11.4.1 MALDI-Target	558
11.4.2 Standard-Probenpräparation	559
11.4.3 Kationisierung	562
11.4.4 Entfernung von Kationen	563
11.4.5 Lösungsmittelfreie Probenpräparation	565
11.4.6 Weitere Methoden der Probenzufuhr	565
11.5 LDI-Anwendungen	567
11.6 MALDI-Anwendungen	568
11.6.1 Proteinanalyse durch MALDI-MS	568
11.6.2 Peptidsequenzierung und Proteomics	571
11.6.3 Kohlenhydrat-Analyse durch MALDI-MS	576
11.6.4 Oligonucleotid-Analyse durch MALDI-MS	578
11.6.5 MALDI-MS synthetischer Polymere	579
11.7 Spezielle Oberflächen zur Nachahmung der Matrix	581
11.7.1 Desorption/Ionisation auf Silicium	582
11.7.2 Nanostruktur-unterstützte Laserdesorption/Ionisation	582
11.7.3 Weitere Variationen des MALDI-Themas	584
11.8 MALDI-Imaging	585
11.9 Atmosphärendruck-MALDI	587
11.10 Allgemeine Eigenschaften von MALDI	588
11.10.1 Probenverbrauch und Nachweisgrenze	588
11.10.2 Analyten für MALDI	589
11.10.3 Typen von Ionen bei LDI und MALDI-MS	589
11.10.4 Massenspektrometer für MALDI-MS	590
Literatur	590
12 Elektrospray-Ionisation	601
12.1 Entwicklung von ESI und verwandten Methoden	602
12.1.1 Atmosphärendruck-Ionisation	603
12.1.2 Thermospray	604
12.1.3 Elektrodynamische Ionisation	605
12.1.4 Elektrospray-Ionisation	606
12.2 Ionenquellen für ESI	607
12.2.1 Grundsätzliche Überlegungen zum Design	607
12.2.2 Anpassung an unterschiedlichen Fluss der Analytlösung	608
12.2.3 Verbesserungen der Elektrospray-Konfigurationen	610
12.2.4 Moderne Designs für Elektrospray-Interfaces	612
12.2.5 Nozzle-Skimmer-Fragmentierung	614
12.3 nanoElektrospray	615
12.3.1 Praktische Aspekte der NanoESI	617

12.3.2 Spray-Zustände bei nanoESI	618
12.3.3 nanoElektrospray von einem Chip	619
12.4 Ionenerzeugung bei ESI.....	620
12.4.1 Bildung der Elektrospray-Wolke.....	620
12.4.2 Zerfall geladener Tröpfchen	622
12.4.3 Freisetzung von Ionen aus geladenen Tröpfchen	623
12.5 Mehrfach geladene Ionen und Ladungsbereinigung	627
12.5.1 Umgang mit mehrfach geladenen Ionen.....	627
12.5.2 Mathematische Ladungsbereinigung.....	629
12.5.3 Computergestützte Ladungsbereinigung	630
12.5.4 Hardware-basierte Ladungsbereinigung.....	632
12.5.5 Kontrollierte Ladungsreduktion bei ESI	635
12.6 Anwendungen der ESI-MS	636
12.6.1 ESI-MS kleiner Moleküle	636
12.6.2 ESI von Metallkomplexen.....	637
12.6.3 ESI von Tensiden	639
12.6.4 Oligonucleotide, DNA und RNA	639
12.6.5 ESI-MS von Oligosacchariden	642
12.6.6 Proteine und Proteinkomplexe	643
12.7 Zusammenfassung der Eigenschaften von ESI	645
12.7.1 Probenverbrauch	646
12.7.2 Typen von Ionen bei ESI.....	646
12.7.3 Massenanalysatoren für ESI.....	646
12.8 Atmosphärendruck-Chemische Ionisation.....	647
12.8.1 Ionenquellen bei APCI.....	647
12.8.2 Ionenerzeugung bei APCI	648
12.8.3 APCI-Spektren	648
12.9 Atmosphärendruck-Photoionisation	651
12.9.1 Ionenerzeugung in APPI	651
12.9.2 APPI-Spektren.....	653
Literatur	654
 13 Ionenerzeugung unter Umgebungsbedingungen	663
13.1 Desorptions-Elektrospray-Ionisation	665
13.1.1 Experimenteller Aufbau für DESI.....	665
13.1.2 Mechanismen der Ionenbildung in DESI	669
13.1.3 Analytische Merkmale von DESI.....	671
13.2 Desorptions-Atmosphärendruck-Chemische Ionisation	674
13.3 Desorptions-Atmosphärendruck-Photoionisation	676
13.4 Andere mit DESI verwandte Methoden.....	678
13.4.1 Desorptions-Schallspray-Ionisation	679
13.4.2 Extraktive Elektrospray-Ionisation.....	679
13.4.3 Elektrospray-unterstützte Laserdesorption/Ionisation	681
13.4.4 Laserablations-Elektrospray-Ionisation.....	683
13.4.5 Sonde zur Feststoffanalyse bei Atmosphärendruck.....	684

13.5 Direct Analysis in Real Time.....	685
13.5.1 Experimentelle Anordnung für DART	685
13.5.2 Ionenbildung bei DART	686
13.5.3 Analytische Anwendungen von DART	687
13.6. Übersicht über die Methoden der Ambient MS	689
Literatur	690
14 Chromatographie-Massenspektrometrie-Kopplungen	695
14.1 Konzept der Chromatographie-Massenspektrometrie.....	696
14.1.1 Ionenchromatogramme.....	696
14.1.2 Repetierende Spektrenakquisition während der Elution.....	698
14.1.3 Selected Ion Monitoring.....	701
14.1.4 Selected Reaction Monitoring	703
14.2 Quantifizierung	704
14.2.1 Quantifizierung mit externem Standard	705
14.2.2 Quantifizierung mit internem Standard	706
14.2.3 Quantifizierung durch Isotopenverdünnung.....	706
14.2.4 Retentionszeiten von Isotopologen.....	709
14.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie	709
14.3.1 GC-MS-Interfaces	709
14.3.2 Flüchtigkeit und Derivatisierung.....	710
14.3.3 Säulenbluten	711
14.3.4 Schnelle GC-MS.....	713
14.3.5 Multiplexing zur Steigerung des Durchsatzes	713
14.4 Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie.....	714
14.4.1 Multiplex-LC-ESI-MS	718
14.5 Ionenmobilitätsspektrometrie-Massenspektrometrie	719
14.6 Tandem-MS als Ergänzung zur LC-MS	721
14.7 Ultrahochauflösende Massenspektrometrie	724
Literatur	726
15 Anorganische Massenspektrometrie.....	731
15.1 Thermische Ionisation.....	735
15.2 Funkenquellen-Massenspektrometrie	738
15.3 Glimmentladungs-Massenspektrometrie	741
15.4 Induktiv gekoppeltes Plasma	744
15.4.1 Laserablations-ICP-MS	748
15.5 Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie.....	749
15.5.1 Atomare SIMS.....	749
15.5.2 Geräte für die atomare SIMS.....	750
15.5.3 Molekulare SIMS	752
15.5.4 Mehratomige Primär-Ionen	754
15.6 Beschleuniger-Massenspektrometrie	756
15.7 Fazit	759
Literatur	760

Anhang	767
A.1 Einheiten, physikalische Größen und Konstanten	767
A.2 Isotopische Zusammensetzung der Elemente	768
A.3 Isotopenmuster des Kohlenstoffs	775
A.4 Isotopenmuster von Chlor und Brom	776
A.5 Isotopenmuster von Silicium und Schwefel	777
A.6 Isotopologe mittels exakter Masse erkennen	777
A.7 Verbreitete Verunreinigungen	778
A.8 Charakteristische Ionen	778
A.9 Systematische Interpretation von Massenspektren	780
A.10 Regeln für die Interpretation von Massenspektren	781
A.11 Aminosäuren	782
A.12 Auswahlhilfe für Ionisationsmethoden	783
A.13 Erkennung von Kationisierungen	784
A.14 Nobel-Preise für Massenspektrometrie	785
 Index	 787