

# Fokus Analytik

NEWSLETTER DER PRODUCT LINE ANALYTIK

JUNI 2018

GASCHROMATOGRAPHIE UND HOCHAUFLÖSENDE MASSENSPEKTROMETRIE

## Zwei starke Partner Hand in Hand

**Die Kopplung von Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC-MS) ist ein gutes und seit langem etabliertes und praktiziertes Verfahren. Bisher wurden hier nur niedrigauflösende Massenspektrometer verwendet. Dadurch können Moleküle bestätigt und in gewissem Umfang auch Molekülstrukturen aufgeklärt werden. Mehr ist mit der aus der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) bekannten hochauflösenden Massenspektrometrie möglich, die nun auch für die Gaschromatographie erhältlich ist.**

Die bisher in der GC-MS verwendeten Massenspektrometer (z.B. Quadrupol-Analysatoren) erlauben nur eine Massenauflösung auf ganze Masseneinheiten (nominale Massen). Dabei erfolgt die Ionisierung der in der Gaschromatographie getrennten Substanzen in der Regel durch Elektronenstoß-Ionisation (EI). Charakteristisch für diese Ionisierungstechnik ist die

Bildung von molekülspezifischen Fragmenten, die eine Identifizierung der Substanzen in Spektrenbibliotheken ermöglichen (quasi Fingerabdruck). Dieses Verfahren funktioniert gut, wenn bekannte Substanzen verifiziert oder Substanzen mit bekannten Spektren in den Datenbanken gesucht werden sollen. Bei unbekannt Substanzen, für die keine Bibliotheksspek-

tren vorhanden sind, stößt die Methode jedoch an ihre Grenzen.

In 2017 hat das Massenspektrometrie-Labor der Product Line Analytik ein neuartiges GC-MS-System in Betrieb genommen, das mit einem Orbitrap-Analysator gekoppelt ist (siehe Abbildungen 1 und 2). Eine Orbitrap ist ein hochauflösender Massenanalysator, der seit mehr als 10 Jahren sehr erfolgreich in der Kopplung mit der Flüssigchromatographie (LC-MS) nach Elektrosprayionisation (ESI) eingesetzt wird und dort zum Standard für anspruchsvolle, mehrdimensionale MS-Analytik geworden ist.

Die besondere Stärke des neuen Q Exactive GC-MS-Systems ist die Genauigkeit in der Massenbestimmung (akkurate Masse, auf mindestens 4 Nachkommastellen) verbunden mit einer hohen Nachweisstärke und einer hohen Geschwindigkeit in der Abarbeitung komplexer MS- und MS/MS-Experimente. Daraus ergeben sich entscheidende Vorteile bei der Strukturaufklärung unbekannter Moleküle. ▶▶



Abbildung 1: Q Exactive GC Orbitrap GC-MS im Massenspektrometrie-Labor in Hanau: Gaschromatograph, Quadrupol-MS, Orbitrap-Analysator (von rechts nach links)

►► An zwei Beispielen möchten wir Ihnen die Vorteile unseres neuartigen GC-MS-Systems zeigen:

Diphenylsulfon (Abbildung 3) und Difluorbenzophenon (Abbildung 4) sind beides Reaktionspartner bei der Synthese des Hochleistungskunststoffs PEEK (Polyetheretherketon). Beide haben die gleiche nominale Masse. In der klassischen EI-Massenspektrometrie mit Einheitsmassenauflösung würden sich beide Komponenten deshalb nicht unterscheiden lassen. Die akkuraten Massen des Diphenylsulfons und Difluorbenzophenons unterscheiden sich jedoch um ca. 14 Millimassen (mmu). Durch die hohe Massengenauigkeit der Orbitrap können die unterschiedlichen elementaren Summenformeln beider Komponenten eindeutig geklärt

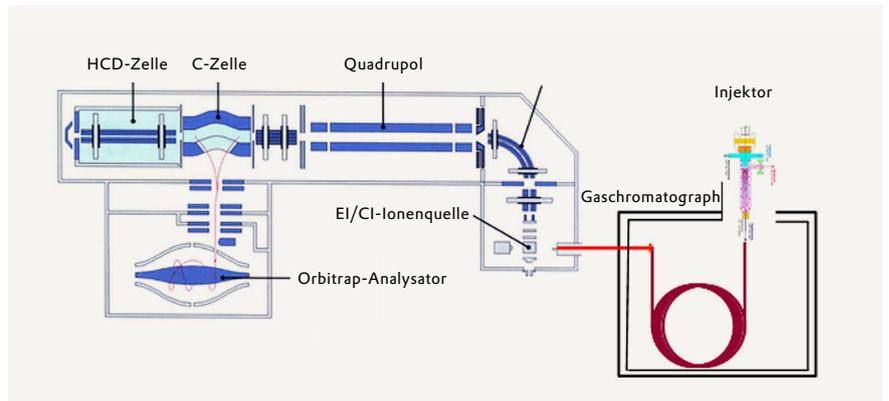


Abbildung 2: **Aufbau des Q Exactive GC Orbitrap GC-MS:** Nach der Auftrennung der Probe im Gaschromatographen erfolgt zunächst eine Elektronenstoß-Ionisation (EI) der Analysenbestandteile. Mit dem Quadrupol lassen sich Vorläuferionen auswählen, die in der HCD-Zelle fragmentiert und reflektiert werden. Nach Speichern in der C-Zelle werden die Ionen zur Analyse zum Orbitrap-Analysator geschickt. Dort werden Intensitäten und Massen der Ionen ausgelesen.

werden. Auch die auf den ersten Blick sehr ähnlichen Fragmentationen (gleiche Intensitätsverteilung, sehr ähnliche Molekulargewichte) lassen sich durch

die akkuraten Massen leicht interpretieren, weil auch die elementaren Summenformeln der Fragmentationen eindeutig bestätigt werden können.

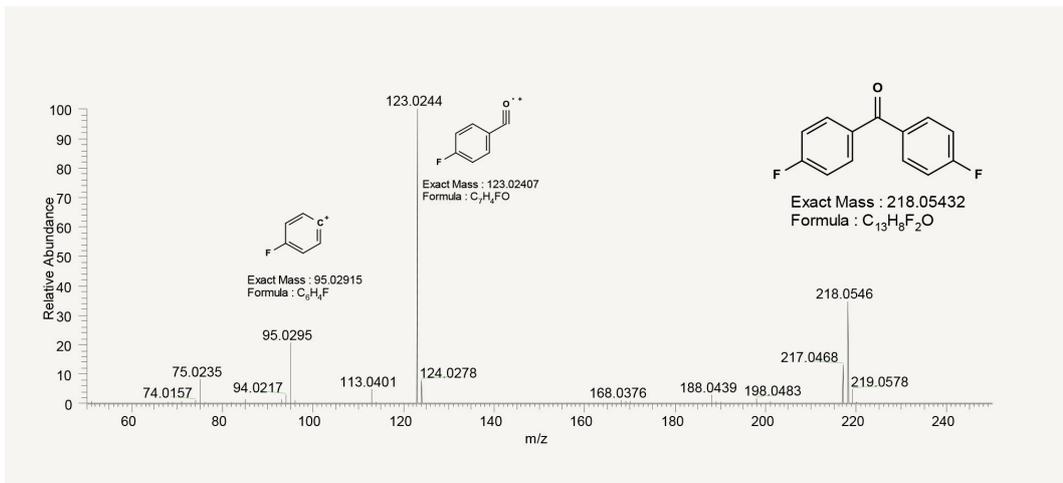


Abbildung 3: **Hochaufgelöstes EI-Massenspektrum von Difluorbenzophenon.** Die gemessene akkurate Masse von 218,0546 kann der Summenformel  $C_{13}H_8F_2O$  zugeordnet werden.

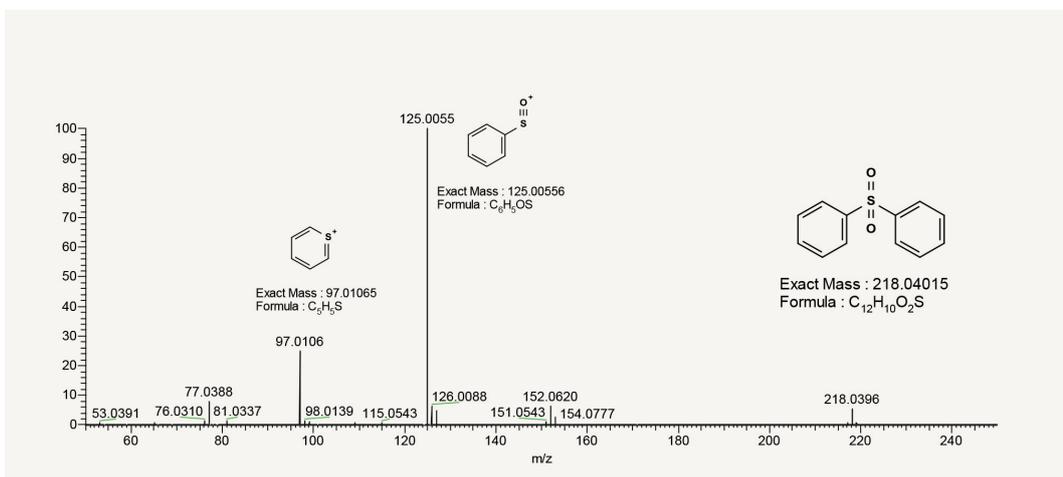


Abbildung 4: **Hochaufgelöstes EI-Massenspektrum von Dibenzosulfon.** Die gemessene akkurate Masse von 218,0396 kann der Summenformel  $C_{12}H_{10}O_2S$  zugeordnet werden.

Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Quantifizierung von Substanzen unter Einsatz von isotopenmarkierten Referenzstandards. Diese haben den Vorteil, dass sie sich chemisch und chromatographisch gleich verhalten wie die zu untersuchenden Analyten. Da sich die Isotopenmuster der

Analyt-Ionen mit denen der markierten Standards überlappen können (vor allem bei komplexen Isotopenmustern), stößt hierbei der Einsatz von konventioneller niedrigauflösender Massenspektrometrie an seine Grenzen. Die Abbildungen 5 bis 7 zeigen am Beispiel der Analytik von Hexachlorbenzol, dass

hier die hohe Auflösung der Orbitrap die Unterscheidung und Zuordnung der einzelnen Isotopen-Signale ermöglicht und so eine einfache Quantifizierung durch Vergleich der Ionensignale des Analyten mit denen des Standards erlaubt.

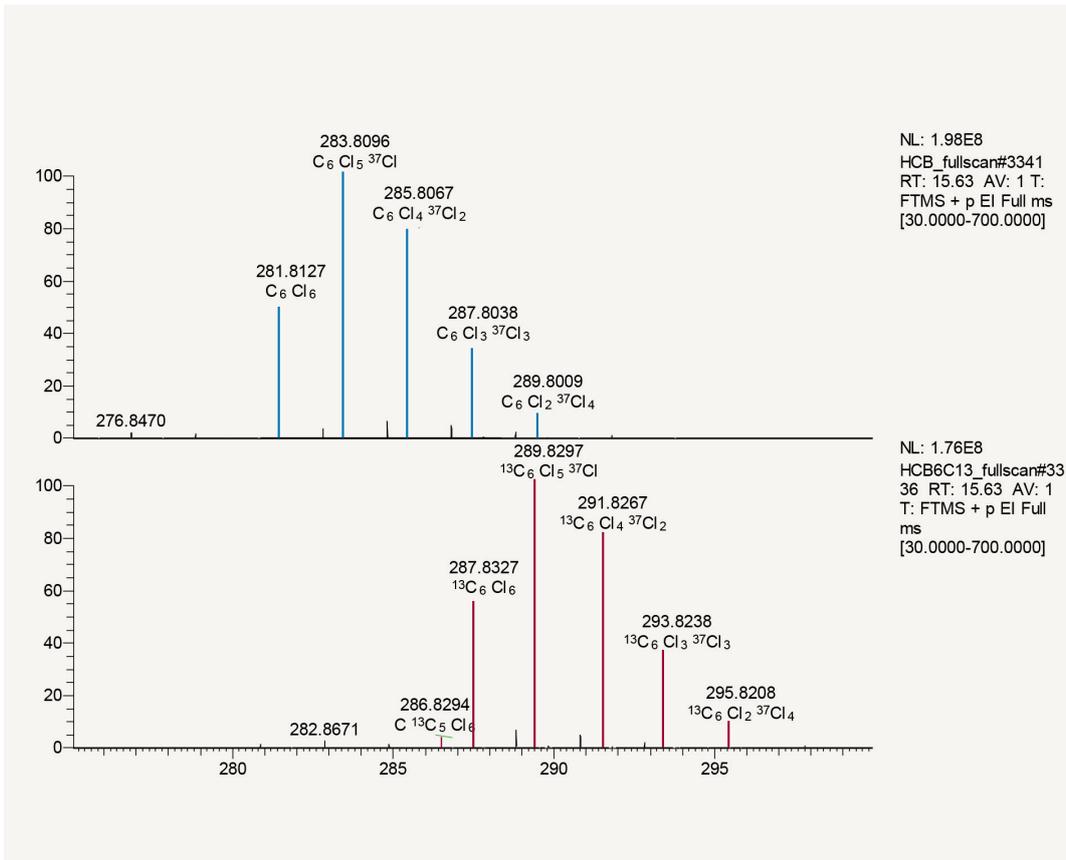


Abbildung 5:  
**Massenspektren von Hexachlorbenzol:**

Oben: Hexachlorbenzol mit „normalem“ Isotopenmuster (blau).

Unten: <sup>13</sup>C-Hexachlorbenzol (rot) soll als Standard zur Quantifizierung verwendet werden.

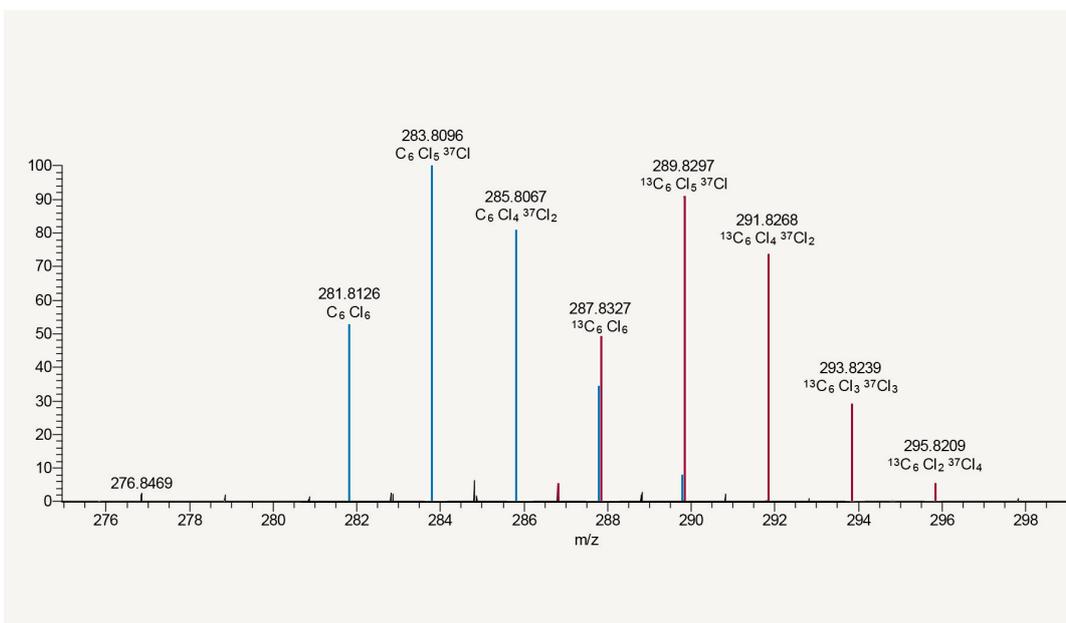


Abbildung 6:  
**Massenspektrum von Hexachlorbenzol:**

Mischung aus Hexachlorbenzol mit „normalem“ Isotopenmuster (blau) und <sup>13</sup>C-Hexachlorbenzol (rot)

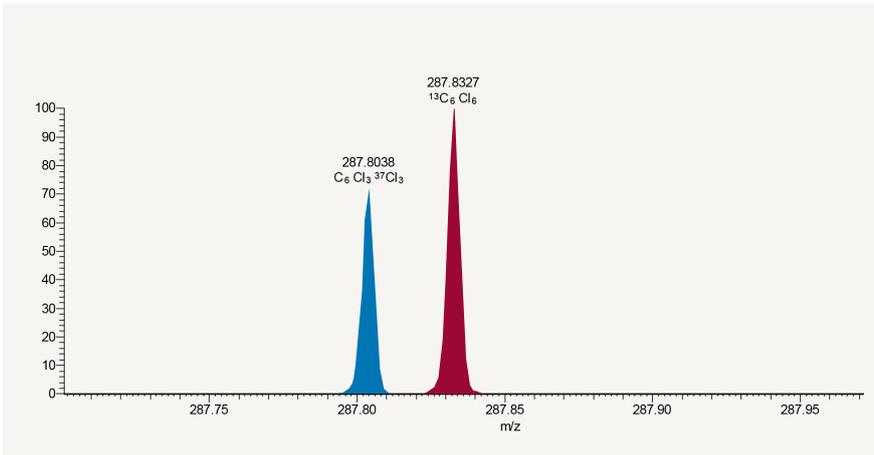
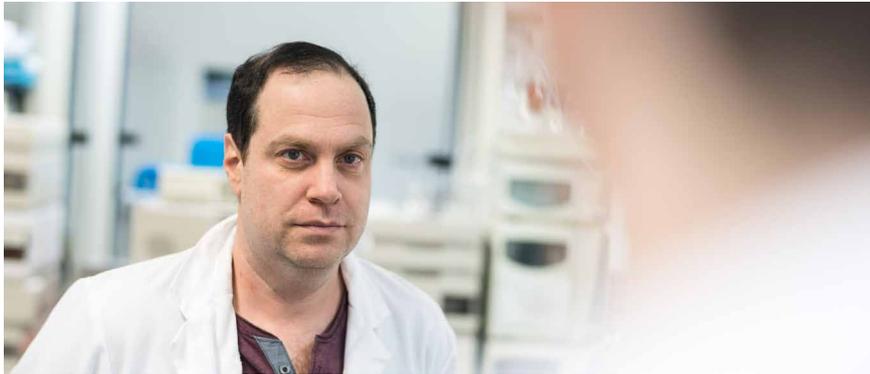


Abbildung 7:

**Zoom ins Massenspektrum von Hexachlorbenzol:**

Mischung aus Hexachlorbenzol mit „normalem“ Isotopenmuster (blau) und <sup>13</sup>C-Hexachlorbenzol (rot). Aufgrund der hohen Massenauflösung können die überlappenden Isotopenpeaks der beiden Komponenten eindeutig unterschieden werden. Dies ermöglicht die Nutzung des internen Standards zur Quantifizierung.



Der Einsatz des neuen Q Exactive GC-MS in der Massenspektrometrie gestattet über die eindeutige Zuordnung von elementaren Summenformeln eine einfachere und zuverlässigere Strukturaufklärung unbekannter Substanzen und Verunreinigungen. Die Hochauflösung erlaubt darüber hinaus auch die Unterscheidung von Isotopenpeaks aus überlappenden Signalmustern. Dadurch wird auch in schwierigen Fällen der Einsatz von isoto-penmarkierten internen Standards zur Quantifizierung ermöglicht. Das ist natürlich nur ein Ausschnitt unserer nun erweiterten Möglichkeiten bei Strukturaufklärung und Quantifizierung. Wir laden Sie ein, im persönlichen Gespräch herauszufinden, wie wir dieses Potenzial bei der Bearbeitung Ihrer Fragestellungen einsetzen können. Ein hohes Qualitätsniveau aller Untersuchungen ist dabei selbstverständlich.

**Gerne erstellen wir Ihnen für Ihre speziellen Fragen ein individuelles Angebot. Bitte sprechen Sie uns an!**

**GLOSSAR**

**Nominale Masse:**

ganzzahlig gerundete Masse eines Elements (z. B. H: 1; C: 12; O: 16) oder eines Moleküls (z. B. CH<sub>4</sub>: 16; CH<sub>4</sub>O: 32).

**Exakte Masse:**

Berechnete Masse eines Ions oder Moleküls (auf mehrere, oft 4 Nachkommastellen genau).

**Akkurate Masse:**

Experimentell bestimmte, gemessene Masse eines Ions, die die Bestimmung der Elementarzusammensetzung ermöglicht.

Bei Molekülen mit einer Masse von 200 u ist hierzu eine Messgenauigkeit von mindestens 5 ppm (d. h. 0,001 u) zur eindeutigen Bestimmung der Elementarzusammensetzung notwendig. Das Q Exactive GC-MS erreicht eine Genauigkeit von < 3 ppm.

Größere Moleküle führen zu noch mehr Varianten bei der Elementarzusammensetzung. Durch Einschränkung der zu berücksichtigenden Elemente sowie durch Kenntnisse über die Probenvorgeschichte kann die Elementarzusammensetzung auch in diesen Fällen ermittelt werden.

**IMPRESSUM**

**Evonik Technology & Infrastructure GmbH**  
Product Line Analytik

Standort Darmstadt  
Kirschenallee  
64293 Darmstadt

Standort Hanau  
Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau

Standort Marl  
Paul-Baumann-Str. 1  
45772 Marl

[www.evonik.de/analytik](http://www.evonik.de/analytik)

**Kontakt:**  
[analytik@evonik.com](mailto:analytik@evonik.com)

Verantwortlicher:  
Dr. Matthias Janik

Bilder: Evonik

Stand der Information:  
Juni 2018