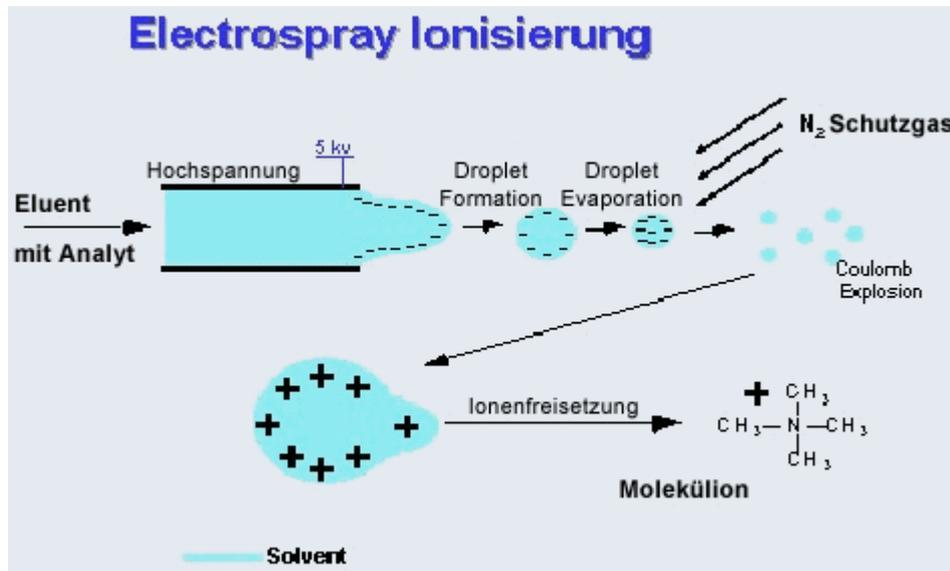


Ionisierungstechniken in der Massenspektrometrie – von der ESI bis zur APPI



Unter der Abkürzung MS (Massenspektrometrie) versteht man ein sehr zeitgemäßes Analysen- und Detektionsverfahren, bei der die Analytmoleküle bzw. -atome zunächst ionisiert und anschließend anhand ihres Masse/Ladungsverhältnisses getrennt und detektiert werden (siehe hierzu auch die LCI-Foci 07/08.02 „Massenspektrometrie – Technik für die Spurenanalytik“ und 09.02 „LC-MS/MS-Was ist das eigentlich“).

Ionisierungstechniken – Welche und wie?

Der Ionisierung des Analyten kommt bei der MS eine zentrale Bedeutung zu. So ist die Ionisierungsausbeute ausschlaggebend für die Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers. Nach der flüssigchromatographischen Trennung müssen die eingebrachten Substanzen für die massenspektrometrische Analyse in freie positiv und negativ geladene Ionen bzw. Radikationen überführt werden, damit sie mittels einer entsprechend angelegten elektrischen Hochspannung für die Massenauftrennung beschleunigt werden können. Derzeit finden insbesondere Ionisationstechniken, die bei Atmosphärendruck arbeiten, Anwendung. Charakteristisch für diese Techniken ist, dass eine im Vergleich geringe Energie auf die Analyten übertragen wird. Hieraus resultieren nur eine geringe Fragmentierung und einfache Spektren, deren Basispeak meist dem protonierten (im positiven Modus) bzw. deprotonierten (im negativen Modus) entspricht. Die gebräuchlichsten Methoden sind hierbei die Electrospray-Ionisierung (ESI), die chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck (APCI) und seit kurzen auch die Photoionisation bei Atmosphärendruck (APPI).

ESI

Bei der Electrospray-Ionisierung (ESI), siehe Abbildung, erfolgt die Vernebelung der flüssigen Probe mit Hilfe von Stickstoff-Gas in ein Hochspannungsfeld hinein, wobei aus polaren, basischen und geladenen Analyten kleine geladene (positiv oder negativ) Tröpfchen entstehen. Wegen dieser elektrostatischen Aufladung zerplatzen die kugelförmigen Lösungsmitteltropfen immer feiner („Coulomb-Explosion“), so dass nach Verdampfen und Absaugen des Lösungsmittels, die geladenen Teilchen am Ende gasförmig in der Ionenquelle vorliegen. Das ESI ist derzeit die meist benutzte Ionisierungsmethode. Auch das LCI wird mit dieser "state of the art"-Ionisierungstechnik arbeiten.

APCI

Für unpolare Substanzen bzw. Substanzen mit geringer Polarität eignet sich die APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) am besten, da die Kationisierung bzw. die Anionisierung im Gegensatz zum Electrospray in der Gasphase stattfindet. Wie der Name schon sagt, findet eine chemische Ionisierung statt, bei der die Ladung mittels eines Reaktands, dieses ist in der Regel die mobile Phase, übertragen wird. Wichtiges Einsatzgebiet der APCI ist u. a. die Ionisierung von Triglyceriden und Carotinoiden.

APPI

Die sog. APPI (Atmospheric Pressure Photoionisation) ist ein noch sehr junges Ionisationsverfahren, mit dem all diejenigen Verbindungen, die sich mit ESI und APCI nicht oder nur unzureichend erfassen lassen, detektiert werden können. In diese Kategorie fallen z. B. viele Steroide und Vitamine. Prinzipiell emittiert bei der APPI eine Gasentladungslampe Photonen mit einer Energie im Bereich der erforderlichen Ionisierungsenergie.

SÜSSWAREN (2002) Heft 10