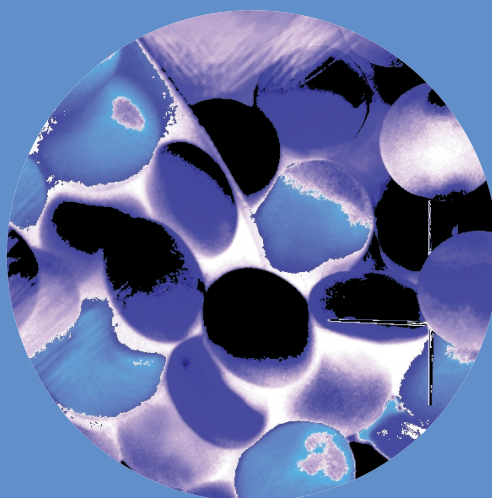


**Analyse
pharmakologisch
relevanter
Substanzen mit
GC/MSD – EI/PCI/NCI
Applikationskompendium**



Agilent Technologies

**Analyse
pharmakologisch relevanter
Substanzen mit**

GC/MSD – EI/PCI/NCI

Vorwort

Die Kombination Gaschromatographie / Massenspektrometrie ist in der analytischen Messtechnik seit Jahrzehnten erfolgreich im Einsatz. Die Standardmesstechnik „Elektronenstoss-Ionisation (Electron Impact/EI)“ bietet im Blick auf Messempfindlichkeit und Identifizierung der zu untersuchenden Komponenten ausserordentliche Möglichkeiten. Der Umfang der Referenzspektrendatenbanken nimmt von Jahr zu Jahr zu. Aktuell werden Spektrenbibliotheken mit mehr als 350.000 Einträgen kommerziell angeboten. Die Messempfindlichkeit wurde soweit verbessert, dass mit der Full Scan Analyse Analytkonzentrationen von $1\text{pg}/\mu\text{L}$ – $10\text{pg}/\mu\text{L}$ erfasst werden. Dennoch bleiben einige Anforderungen an die Messtechnik offen, wenn z.B. das EI-Spektrum keine, oder nur unzureichende Information über die Molmasse des Analyten bietet, oder bei matrixbelasteter Probenqualität die Selektivität nicht ausreicht und damit der Response drastisch abnimmt.

Für diese Fälle stehen mit den Techniken der „Chemischen Ionisierung“ (CI) Verfahren zur Verfügung, die den Einsatz der massenspektrometrischen Detektion deutlich erweitern. Im Modus der „Positiven Chemischen Ionisierung“ (PCI) werden durch Auswahl geeigneter Reaktantgase die Molionen im Massenspektrum verstärkt, signifikante Addukte bestätigen die Molmasse des Analyten. Die „Negative Chemische Ionisierung“ (NCI) bietet für Komponenten, die sich durch hohe Elektronenaffinität auszeichnen, die Möglichkeit selektiv und extrem empfindlich zu messen. Nachweiskonzentrationen von Femtogramm pro Mikroliter sind ohne weiteres möglich.

Mit den Verfahren der CI wird die Massenspektrometrie individuell, d. h. problemorientiert genutzt. Konstante Messparameter gewährleisten hohe Reproduzierbarkeit. Die CI ist eine kreative Messtechnik. Wer sich einmal mit ihren Kriterien vertraut macht und spontan positive Ergebnisse generiert, wird ihre Faszination erleben. Diese Erfahrung möchte die Broschüre vermitteln.

H.- Jürgen Schulz
München, im Oktober 2001

1. Einführung

1.1 Differenzierung EI/CI

2. Positive Chemische Ionisierung (PCI)

2.1 Konfiguration der Ionenquelle

2.2 PCI – Reaktionen unterschiedlicher Reaktantgase

2.3 Beispiele EI/PCI

3. Negative Chemische Ionisierung (NCI)

3.1 Optimierung der NCI-Messung

4. Praktische Hinweise

4.1 Gaschromatographie

4.2 PCI/NCI Kriterien

4.3 Derivatisierung

5. Instrumentierung

6. Literatur

1. Einführung

Die Technik der Chemischen Ionisierung (CI) wurde 1966 von Munson und Field vorgeteilt. Sie bietet eine Alternative zur Elektronenstossionisierung (Electron Impact, EI), indem sie die Molmasse der Analyte bestätigt und zusätzliche Informationen über die Molekülstruktur liefert. In ausgewählten Fällen wird die Messempfindlichkeit gegenüber der EI Messung deutlich verbessert.

1.1 Differenzierung EI/CI

Im EI Modus kollidieren Elektronen mit relativ hoher Energie (70eV) mit den Analytmolekülen und bilden u.a. positive Ionen. Dieser, unter konstanten Messbedingungen ausgeführte Fragmentierungsprozess, ist gut erklärbar und das Fragmentierungsmuster – das Massenspektrum des Analyten – dient der Substanzidentifizierung. Während die EI Reaktion als ein direkter Energietransfer von den Elektronen zum Analytmolekül verstanden wird, ist die CI als

chemische Reaktion – insbesondere im PCI Modus – zu verstehen. In einer Gasmischung aus Reaktantgas oder Moderatorgas wird das im Überschuss vorliegende Reaktantgas ionisiert oder das Moderatorgas dient als Medium zur Bildung von energieschwachen Elektronen. Der Analyt kann sowohl mit den Reaktantgasionen, als auch mit den Elektronen reagieren. Entsprechend den Resultaten der Reaktionsmöglichkeiten wird zwischen Positiver Chemischer Ionisierung (PCI) und Negativer Chemischer Ionisierung (NCI) unterschieden.

2. Positive Chemische Ionisierung (PCI)

Die PCI Arbeitsweise wird bevorzugt dann eingesetzt, wenn das EI Massenspektrum keine, oder nur unzureichende Information über die Molmasse des Analyten liefert. Diese Arbeitstechnik ist also im einfachsten Fall als Methode der Molmassenbestimmung in der Massenspektroskopie zu verstehen. Das Messergebnis der PCI wird primär mit der Wahl des Reaktantgases entschieden. Die Literatur kennt neben der elementaren Bedeutung der PCI eine Vielzahl von Beispielen, in denen mit dieser Technik Strukturaufklärung betrieben wird. Im PCI Modus ist die Messempfindlichkeit häufig niedriger als im Vergleich zur EI Messung. Dieser Nachteil kann durch Einsatz der SIM (Selected Ion Monitoring) Messung grösstenteils kompensiert werden.

2.1 Konfiguration der Ionenquelle

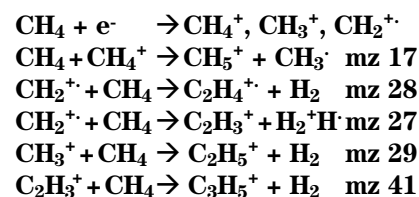
Die CI-Ionenquelle ist im Vergleich zur EI-Ionenquelle so modifiziert, dass eine möglichst geschlossene Reaktionskammer vorliegt. Das Volumen der Kammer beträgt ca. 1mL. Der Glühdrat (Filament) für die Elektronenerzeugung ist ausserhalb der Reaktionskammer positioniert. Die in die Kammer emittierenden Elektronen werden mit 100eV – 200eV beschleunigt, um eine optimale Durchdringung im Reaktantgas zu bewirken. Die Elektroneneintrittsöffnung ist

minimiert, das Reaktantgas wird direkt in die Quelle geleitet. Um eine möglichst effiziente Reaktion zu erreichen ist ein Verhältnis von Reaktantgas zu Probegas von 1000 zu 1 einzustellen. Der Partialdruck in der Ionenquelle beträgt ca. 10^{-4} torr. Das Design der Quelle ist so gewählt, dass ausserhalb der Reaktionskammer ein Partialdruck von ca. 10^{-5} torr bis 10^{-6} torr erreicht wird, um die kollisionsfreie Ionenflugbahn zum Analysator zu gewährleisten. Die Massenspektrometrie, die sich solcher Quellenkonfiguration bedient, wird auch als High Pressure Mass Spectrometry (HPMS) bezeichnet.

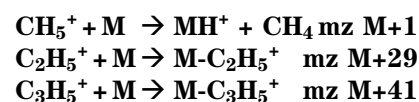
2.2 PCI-Reaktionen

unterschiedlicher Reaktantgase

Die am häufigsten verwendeten Reaktantgase sind Methan, i-Butan und Ammoniak. Einige prinzipielle Reaktionen des Methans sind:



Die schrittweise Darstellung der Reaktionen dient der Übersicht. Tatsächlich laufen diese simultan zueinander ab. Das Reaktantgas wird durch Reaktion mit den in die Reaktionskammer eintretenden Elektronen ionisiert. Von besonderer Bedeutung ist das CH_5^+ Ion, das als Protonendonator zur Verfügung steht und mit dem Molekülen das protonisierte Molion liefert. Zusätzlich werden die für die Methanreaktion charakteristischen Moladdukte gebildet:



Diese Prozesse werden mit dem Begriff der Protonaffinität (PA) beschrieben. Die PA ist die thermochemisch bedingte Eigenschaft der Reaktionspartner Protonen zu übertragen. Für die Bildung des protonisierten Molions muss die PA des Analyten grösser sein, als die des Reaktantgases. Mit zunehmender, unter-

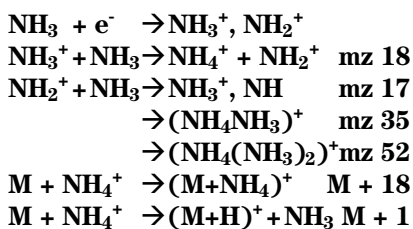
schiedlicher PA von Analyt zu Reaktantgas nimmt das Fragmentierungsverhalten des Analyten zu. Die Literatur nennt die PA unterschiedlicher organischer Verbindungen. Sie liegen im Bereich von 180kcal/mol - 240kcal/mol. Häufig ist jedoch die PA der analytisch relevanten Substanzen nicht bekannt und die erfolgreiche PCI Reaktion ist im Einzelfall zu erproben.

Protonaffinität der Reaktantgase (kcal/mol):

Wasserstoff	H ₃ ⁺	101
Methan	CH ₅ ⁺	132
i-Butan	C ₄ H ₉ ⁺	196
Ammoniak	H ⁺ (NH ₃)	204

Ammoniak weist eine hohe PA auf. Diese Eigenschaft lässt sich selektiv einsetzen, weil Analyte/ Matrices, die lediglich aus den Elementen C, H, O bestehen, häufig nicht ionisiert werden. Eine wichtige Ausnahme dieser Beobachtung ist die Ammoniakreaktion mit Carbonsäureestern.

Reaktantgasionenbildung des Ammoniaks:



Geeignete Analyte bilden mit Ammoniak das charakteristische M+NH₄ Moladduktion. Es kann ausschließlich oder zusätzlich das protonisierte Molion M+H gebildet werden. Generell gilt, dass mit der Wahl des Reaktantgases das Fragmentierungsverhalten der Analyten beeinflusst wird. Auch die Analytkonzentration kann auf das Fragmentierungsverhalten Einfluss nehmen. Die für die PCI Arbeitsweise übliche geringe Fragmentierung wird als „weiche“ Ionisierung und die dafür gewählten Gase, werden als „weiche Reaktantgase“ bezeichnet. Von Interesse ist die, als Hydridabstraktion bezeichnete Reaktion der Analyten, wie sie bei langkettigen Alkanen oder bei

Analyten mit langkettigen Alkylresten auftritt:



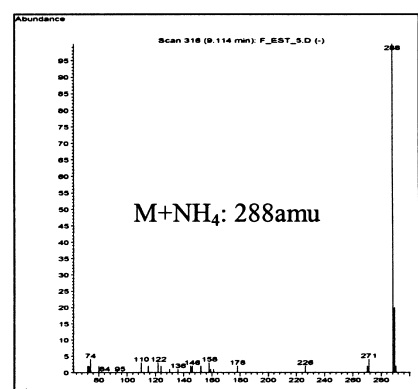
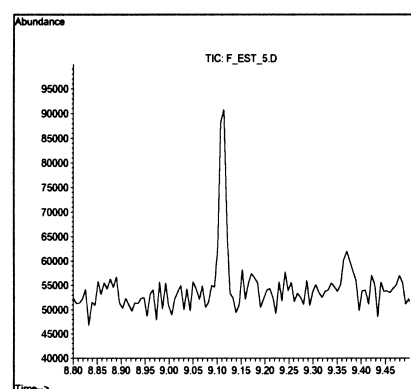
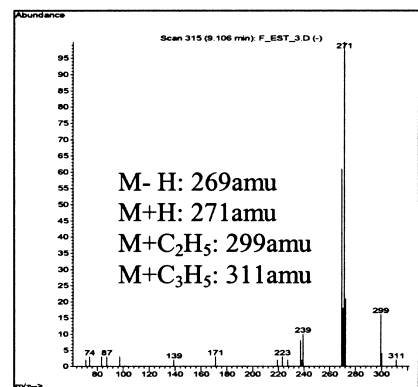
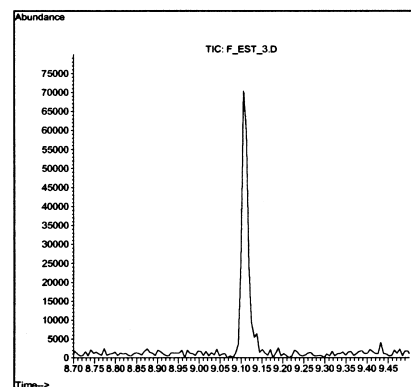
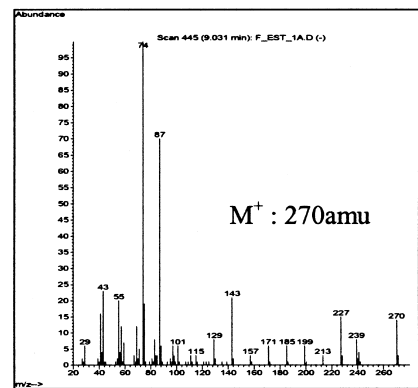
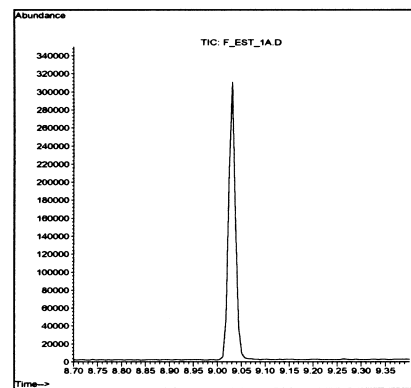
Die PA des Reaktantgases ist in diesem Fall grösser als die des Analyten.

2.3 Beispiele EI/PCI

Am Beispiel des Methylpalmitats, wird der unterschiedliche Response des Analyten in Relation zur Messtechnik und zur Wahl der Reaktantgase Methan und Ammoniak deutlich. Im Full Scan Modus nimmt der Response von EI $\rightarrow$ PCI/CH₄ $\rightarrow$ PCI/NH₃ ab. Die Spektrenqualität zeigt die charakteristischen EI / PCI/CH₄ / PCI/NH₃ Spektren.

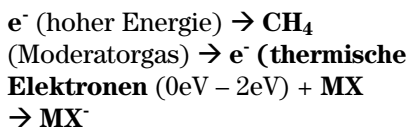
3. Negative Chemische Ionisierung (NCI)

Die Bedeutung der NCI liegt in der Möglichkeit, die für diese Reaktion geeigneten organischen Verbindungen im Ultraspurenbereich (ppt Konzentration) selektiv nachzuweisen. Die Probenmatrix reagiert für gewöhnlich nicht und wird in diesem Fall messtechnisch ausgeblendet. Die für NCI geeigneten Analyte weisen eine hohe Elektronenbindungskapazität bzw. Elektronenaffinität (EA) auf. Die Bezeichnung „Chemische Ionisierung“ ist wenig zutreffend, denn anstelle einer Ionenmolekülreaktion wird der wesentliche Reaktionspart durch Anlagerung energieweicher – thermischer –

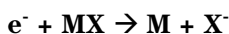


Methylpalmitat, je 600pg, oben/Mitte/unten: EI/PCI-CH₄/PCI-NH₃, links TIC, rechts Full Scan Spektren

Elektronen an das Molion des Analyten erreicht. Der Energieverlust der Elektronen geschieht durch Kollision mit den in der Kammer in hoher Konzentration vorliegenden Molekülen des Moderatorgases (häufig Methan):



Analyte mit hoher Elektronenaffinität (EA) bilden im NCI Modus stabile, negative Molionen (siehe Beispiel THC). Diese Reaktion wird als Resonanzelektroneneinfangreaktion oder als ECNI (Electron Capture Negative Ionization) bezeichnet. In der Umgangssprache wird der Begriff NCI gebraucht. Elektronen mit höherem Energiegehalt ($\rightarrow 15\text{eV}$) bedingen eine dissoziative Reaktion:

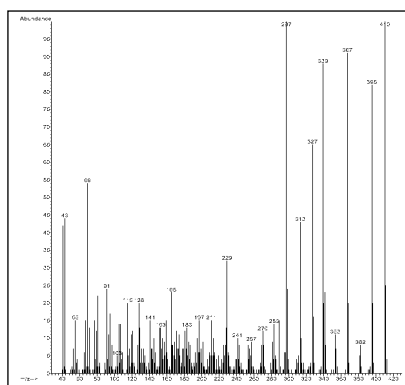
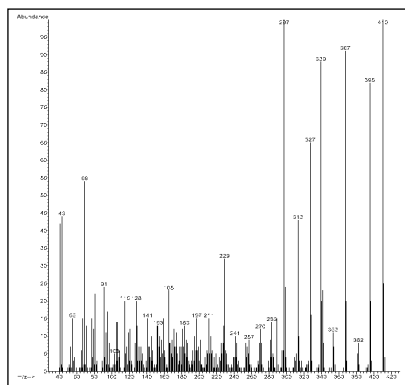


Die aus dieser Reaktion resultierenden Massenspektren zeigen eine mehr oder minder intensive Fragmentierung des Molions. Welcher Analyt für die NCI Messung geeignet ist, kann nur schwer prognostiziert werden. Gute Erfolge werden mit Substanzen erzielt, die bereits im GC/ECD Verfahren einen hohen Response aufweisen. Geeignet sind mehrfach halogenierte Verbindungen, solche die Nitrogruppen, Doppelbindung und allgemein Heteroatome in der Molekülstruktur aufweisen. Bietet die Substanz die Möglichkeit der Derivatisierung, ist diese durch geeignete – perfluorierte – Reagenzien vorzunehmen, um die EA in das Molekül zu implementieren.

3.1 Optimierung der NCI Messung

Im NCI Modus können einige Parameter der Ionenquellfunktion zur Optimierung der Messempfindlichkeit modifiziert werden. Der Fluss des Moderatorgases (Parameter „Flow“) wird verdoppelt. Diese Arbeitsweise ist mit dem Begriff „High Pressure Electron Capture Mass Spectrometry“ (HPECMS) verbunden. Art und Reinheit

der Gase sind von Bedeutung. Neben dem üblich verwendeten Methan, wird auch Ammoniak und Kohlendioxid eingesetzt. Die erforderliche Gasreinheit liegt im Bereich von 99.95% – 99.995%. Sauerstoff- und Wasserverunreinigung sind Ursache von Störreaktionen. Die Elektronenanlagerungsreaktion ist temperaturabhängig. Dies bedeutet, dass die Ionenquellentemperatur den Reaktionsablauf wesentlich beeinflusst und letztlich das Fragmentierungsverhalten des Analyten und die Messempfindlichkeit bedingt. Eine niedrige Ionenquellentemperatur begünstigt die Reaktion. Messtechnisch gesehen kann dieser Parameter nicht beliebig reduziert werden. Sowohl die Temperatur des Glühdrahts – obwohl ausserhalb der Quelle positioniert – als auch die Temperatur des Trägergases, lassen als niedrigsten, praktikablen Wert für die Ionenquellentemperatur ca. 150°C zu. Damit kann ein Temperaturprofil während der GC Analyse auftreten, das die Tailing – Eigenschaft der Analyten verstärkt. Zudem sind Matrixeffekte in der Quelle nicht auszuschliessen.



Tetrahydrocannabinol (THC)
TFA-Derivat, Molmasse: 410amu
oben/unten: EI- / NCI-CH₄ Spektrum

Über das „Tuning“ des MS werden die Parameter „Electron Energy“ (EE/eV) und „Emission Current“ (EC/μA) eingestellt. EE beeinflusst die Mobilität der Elektronen, insbesondere wie weit sie in die Reaktionskammer der Quelle eindringen. Mit EC wird die Anzahl, der für die Reaktion vom Glühdraht emittierender Elektronen reguliert. Eine Erhöhung des EC führt häufig zur Steigerung der Messempfindlichkeit. Es ist zu beachten, dass mit steigendem Wert für EC der Glühdraht stärker beheizt wird. Damit können seine Materialform und Position verändert werden. Zudem tritt langfristig Materialverschleiss auf.

4. Praktische Hinweise

Die nachfolgend genannten Arbeitsverfahren resultieren aus den Erfahrungen des Autors. Sie geben jeweils nur eine, individuelle Möglichkeit an, die Messtechnik umzusetzen. Jede Applikation ist mit detaillierten Messparametern aufgeführt. Für keines der Verfahren wird eine Gewährleistung übernommen.

4.1 Gaschromatographie

Für die Chemische Ionisierung gelten die gleichen GC Kriterien, wie sie für die EI Messungen zu beachten sind. Eine für das gesamte GC Experiment optimierte Methode, die weder im Einlasssystem, noch in der Trennsäule die Analyten diskriminiert, ist zuvor im EI Modus zu erproben. Für kritische, thermolabile Substanzen eignet sich die On-Column- oder die PTV- Injektionstechnik, die zudem im Kryoverfahren eine Probenanreicherung im Injektor ermöglicht. Die Splitless-Injektion wurde jeweils im Pulsed Pressure Mode ausgeführt. Der Vorteil liegt in dem fast quantitativen Proben-transfer vom Injektor zur Säule und der extrem kurzen Verweilzeit der Probe im Einlasssystem. Der Glaseinsatz des Injektors ist der Injektionstechnik anzupassen. Für die Splitless Injektion wurde der desaktivierte Einsatz „doppelseitig zulaufend“ (Agilent Nr. 5181-3315) verwendet. Die Auswahl der Kapillartrennsäule

richtet sich nach der Aufgabenstellung. Für die Mehrzahl der hier untersuchten Analyten ist die Säule der Phase 5% Phenylmethylsilikon, HP-5MS, 30m x 0,25mm x 0,25µm (Agilent Nr. 19091S-433) geeignet.

4.2 PCI/NCI Kriterien

Für beide Messtechniken stehen Tune Programme zur Verfügung. Das Tune Programm unterstützt die Einstellung der Gase und gibt einen ersten Ansatz für die Werte der Messparameter. Der Tune Report dient zur Prüfung auf Wasser und Luft im Messsystem, die für den CI Betrieb deutliche Störfaktoren darstellen. Die Electron Multiplier Spannung (EMVolts) wird im Tune deutlich niedriger eingestellt, als es für die Messungen erforderlich ist. Deshalb kann in der Methode etwa + 400eV zum Tune Wert addiert werden. Im PCI Modus wird das Ergebnis primär von der Wahl des Reaktantgases bestimmt; eine weitere Optimierung durch Änderung der Tune Werte ist eher unwahrscheinlich. Im NCI Modus können, wie oben erklärt, die Änderungen einiger Parameter zur Optimierung der Messung beitragen. Auf jeden Fall ist das häufige Tunen – insbesondere im NCI Modus – zu vermeiden, um eine ständige Untergrundbelastung der Messungen durch die Tune Substanz auszuschliessen. Zur Methodenentwicklung sind für die PCI Messungen etwa 10ng pro Komponente erforderlich; die NCI Messung wird mit maximal 1ng pro Komponente begonnen.

4.3 Derivatisierung

Polare, chromatographisch kritische Substanzen werden vor der Messung derivatisiert. Häufig wird die Derivatisierung im NCI Modus zur Steigerung der Messempfindlichkeit eingesetzt. Die Ausführung orientiert sich an der u.g. Literatur und an den eigenen Laborerfahrungen. Derivatisierungsreagenzien und Inkubationskriterien lassen sich variieren und die Messergebnisse weiter optimieren. Als Reaktionsgefäß bietet sich das „High Recovery Vial“, mit

1,5ml Volumen und konischem Boden (Agilent Nr. 5182-3454) an. Es ist darauf zu achten, dass für die Herstellung der Lösungen wasserfreie Lösemittel verwendet werden. Die zu derivatisierende Lösung wird bei Raumtemperatur mit Stickstoff abgeblasen, der über eine Stahlkapillare in das Vial eingeführt wird. Die Kapillare mündet wenige Millimeter oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Der schwache Gasfluss (zuvor prüfen!) ist so einzustellen, dass er in der Flüssigkeit eine kleine Vertiefung bildet. Zu dem Rückstand wird das Derivatisierungsreagenz gegeben, das Vial verschlossen und die Reaktion (Inkubation) bei definierter Temperatur und Zeitdauer durchgeführt. Je nach Wahl des Reagenz' kann danach die Lösung direkt für die Messung verwendet werden, oder das flüchtige Reagenz wird erneut – wie zuvor beschrieben – abgeblasen. Der Rückstand wird in einem geeigneten Lösemittel aufgenommen und – soweit erforderlich – eine aliquote Verdünnung hergestellt. Erfahrungsgemäss sind Derivate nicht für längere Zeit – auch nicht gekühlt – lagerfähig. Bei einer Mehrkomponentenprobe, die ggf. auch Matrix enthält, ist zu beachten, dass u.U. nicht nur die relevanten Analyte, sondern auch weitere Probenbestandteile derivatisieren und das Chromatogramm und die Massenspektren komplizieren. Aggressive Reagenzien können die stationäre Phase der Trennsäule schädigen, insbesondere bei der Splitless- und On-Column Injektion. Bei der Split Injektion ist zu beachten, dass auch die Gasleitungen korrodieren und letztlich das Gasregelmodul lädieren können.

5. Instrumentierung

Die hier aufgeführten Messungen wurden mit einem GC/MS System von Agilent Technologies durchgeführt:

- Gaschromatograph
Agilent 6890Plus, split/splitless und On-Column Injektor, Autosampler Agilent 7673
- Massenspektrometer MSD
Agilent 5973N, CI Option

- ChemStation HP Kayak XA, Software Vers. G1701CA

Als Reaktant- bzw. Moderatorgas wurden Methan (4.5) und Ammoniak (3.5 oder 4.0), Linde Gas AG, verwendet. Die Gaszuleitungen sind aus Edelstahl. Für Methan wird eine Vorreinigung (Gas Purifier, Agilent Nr. 1999-80410) zwischen Gasversorgung und GC installiert. Für Ammoniak ist eine geeignete Gasreduzierstation zu verwenden. Die Ammoniakgaszuleitung ist mehrfach zu wendeln, um eine Aerosolbildung des Gases zu vermeiden. Der Vordruck wird auf ca. 0,5bar eingestellt.

6. Literatur

„Chemical Ionization Mass Spectrometry“, 2nd Edition, Alex G. Harrison, CRC Press, ISBN 08493-4254-6

„Introduction to Mass Spectrometry“, Chapter Six, 2, J. Throck Watson, Raven Press, New York

„High Pressure Electron Capture Mass Spectrometry“, W. B. Knighton, L. J. Sears and E. P. Grimsrud, Mass Spectrometry Reviews, 1996, 14, 327-343

„Handbook of Analytical Derivatization Reactions“, D. R. Knapp, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-03469-X

„Handbook of Derivatives for Chromatography“, 2nd Edition, K. Blau and J. Halket, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-92699-X

„Silylating Agents“, Fluka, ISBN 3-905617-08-0

Inhaltsverzeichnis

Komponente

Acepromazin
Alprazolam
Amobarbital
Barbital
Benzoyllecgonin
Bromazepam
Butethal
Chloramphenicol
Chlorphenoxamin
Chlorprothixen
Cholesterol
Cimaterol
Clenbuterol
Cocain
Codein
Diazepam
Dimethinden
Dimetridazol
Diphenhydramin
Estradiol
Estron
Flunitrazepam
Lidocain
Mabuterol
MDA (Methylendioxyamphetamin)
Mepivacain
Methadon
Metronidazol
Morphin
Nalorphin
Orphenadrin
Pentobarbital
Phenylbutazon
Promethazin
Propionylpromazin (Combelen)
Ractopamin
Ronidazol
Secobarbital
Testosteron
Tetrahydrocannabinol (THC)
Tetrahydrocannabinolcarbonsäure (THCCOOH)
Triazolam
Zearalenon

Zusammenfassung

Barbiturate

Amobarbital
Barbital
Butethal
Pentobarbital
Secobarbital

Benzodiazepine

Alprazolam
Bromazepam
Diazepam
Flunitrazepam
Triazolam

Nitroimidazole

Dimetridazol
Metronidazol
Ronidazol

Steroide

Cholesterol
Estadiol
Estron
Testosteron

Acepromazin

CAS-Nr. 61-00-7

GC-Parameter

Säule:

30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trägergas: He,

Fluss: 0,7mL/Min, 30cm/sec
Const. Flow Mode

Injektion: split, 250°C

Ofentemp. Programm:

120°C (0,3Min) – 20°C/Min →
300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Ergebnis

Retentionszeit des Analyten:

11.60Min

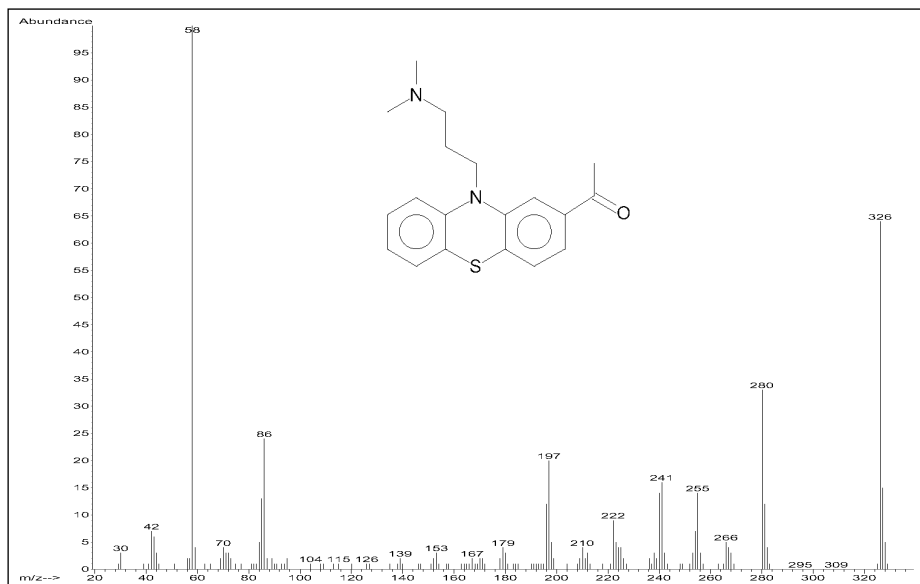
Konzentration des Analyten:

4ng/µL

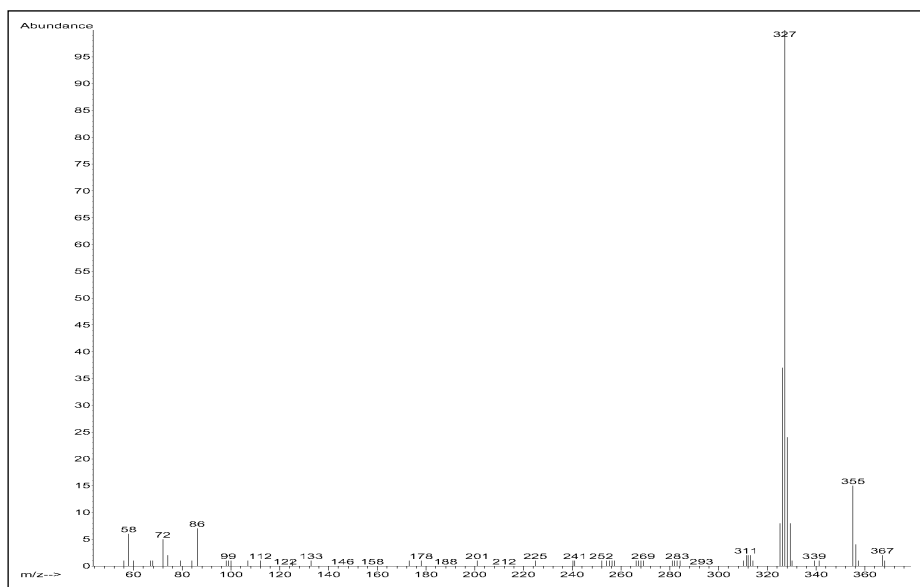
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH₄ Scan: 18/1

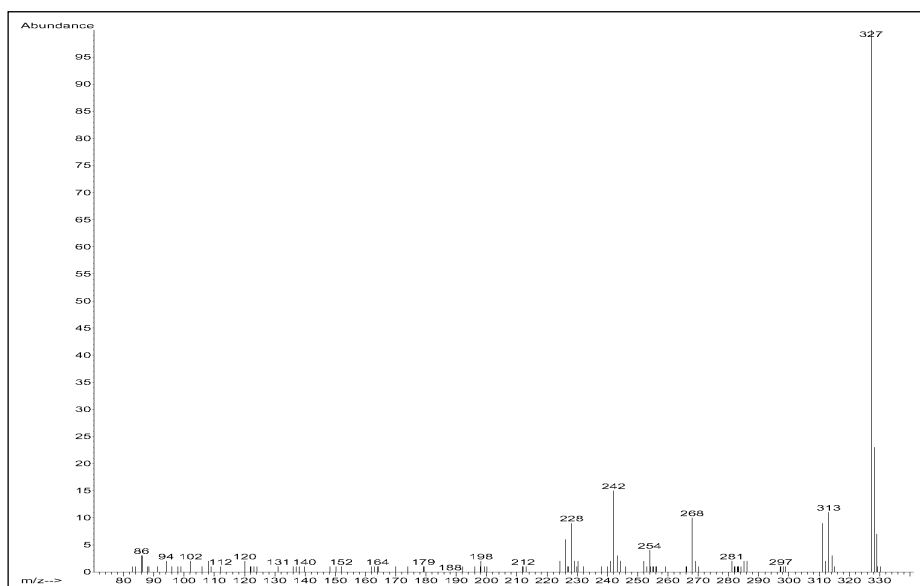
PCI/NH₃ Scan: 25/1



EI-Spektrum, Acepromazin, M⁺: 326amu



PCI/CH₄-Spektrum, Acepromazin, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 327/355/367amu



PCI/NH₃-Spektrum, Acepromazin, M + H: 327amu

Barbiturate

Amobarbital

CAS-Nr. 57-43-2

Barbital

CAS-Nr. 57-44-3

Butethal

CAS-Nr. 77-28-1

Pentobarbital

CAS-Nr. 76-74-4

Secobarbital

CAS-Nr. 76-73-3

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

60°C (1Min) – 20°C/Min → 180°C

10°C/Min → 300°C

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄ – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Hinweise

Derivatisierung mit

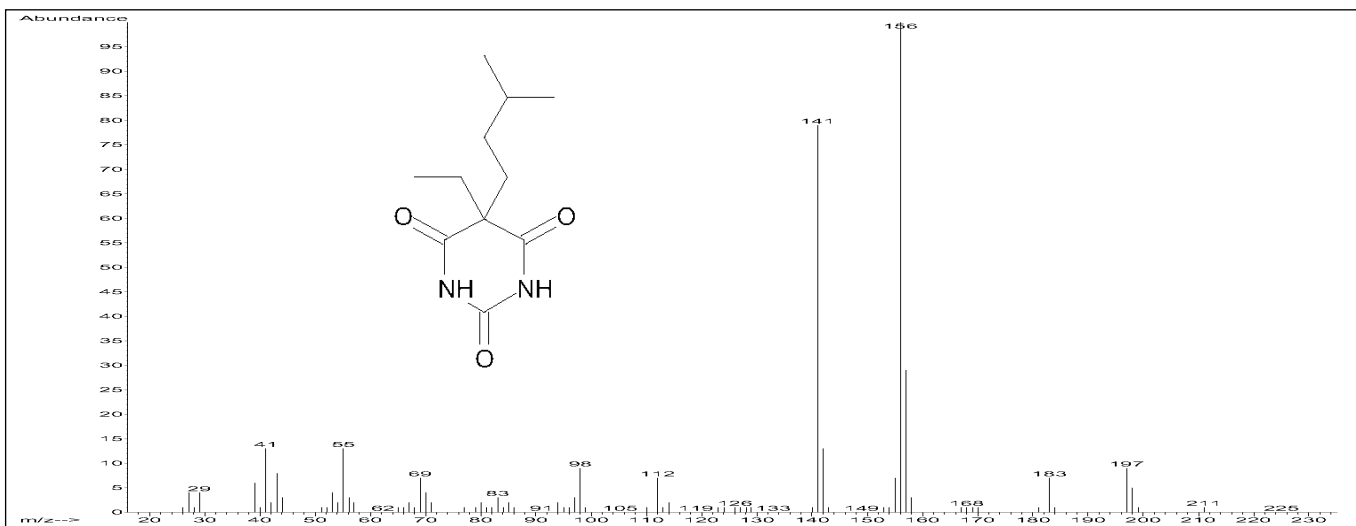
Pentafluorbenzylbromid (PFBB)

Zu 100µL des in Ethylacetat
gelösten Standards der fünf
Analyten, (SIGMA D-3155) Konz.

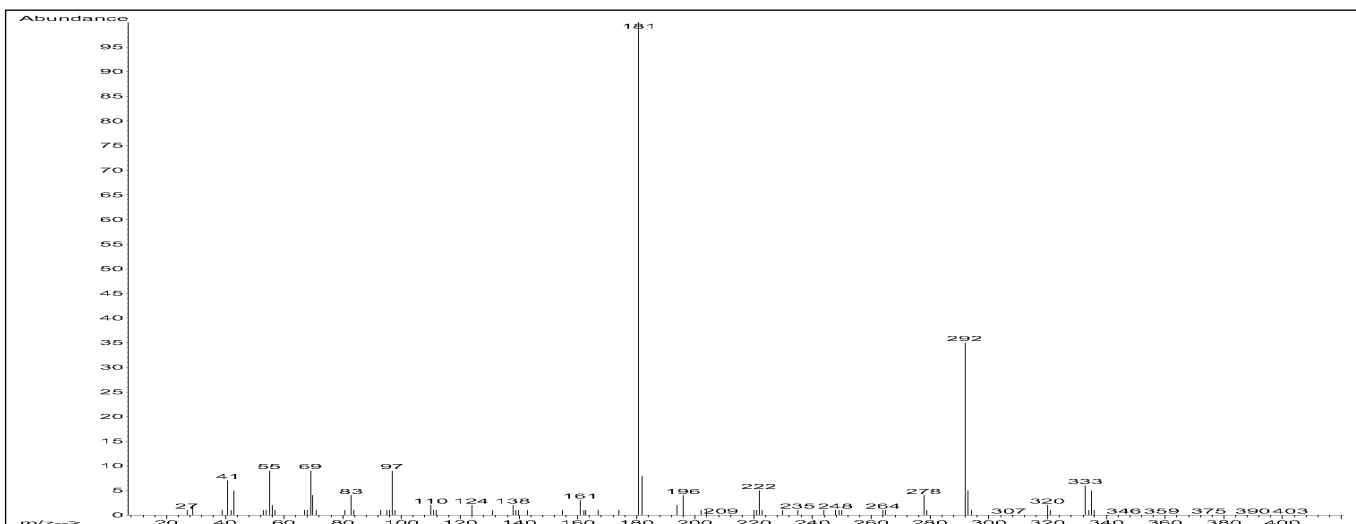
je 20ng/µL, werden 10µL Reagenz
(SIGMA P-3534) und 10µL
Triethylamin gegeben und die
Mischung 60Min bei 60°C inkubiert.
Es werden die Monoderivate reagiert.
Die aliquot verdünnte Ethyl-
acetatlösung ist für die GC-MS
Messung bereit. Nur verdünnte
Lösung injizieren, um die Schädigung
der stationären Phase der Säule
weitgehend zu vermeiden.

Ergebnis

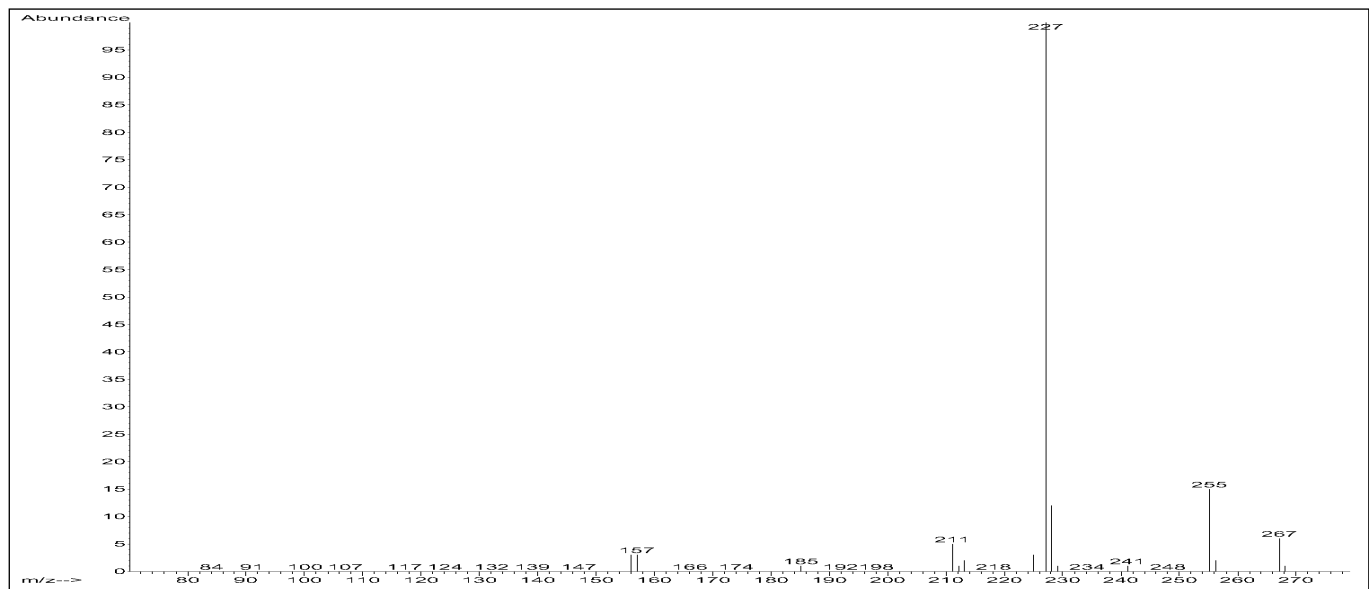
Die Barbiturate können auch underi-
vatisiert gemessen werden. Die
gewählte Derivatisierung bietet eine
Verbesserung der Messempfindlich-
keit im SIM Mode aufgrund der
Zunahme der Molmasse um 181amu
und eine Steigerung der Messempfind-
lichkeit im NCI Mode. Die Relation
Signal/Rauschen wird für die
Analytkonzentration 1pg/µL mit
> 240/1 berechnet. Die PCI/NH₃
Reaktion ist messtechnisch
unempfindlich.



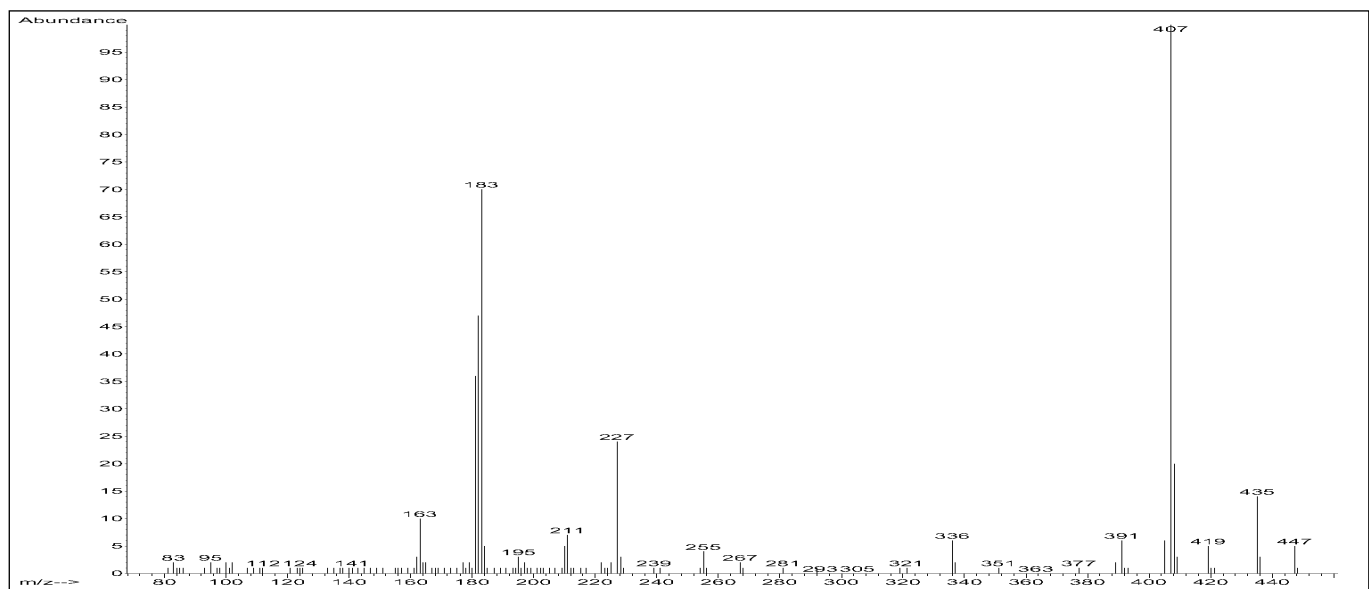
El-Spektrum, Amobarbital, nicht derivatisiert, M⁺: 226amu



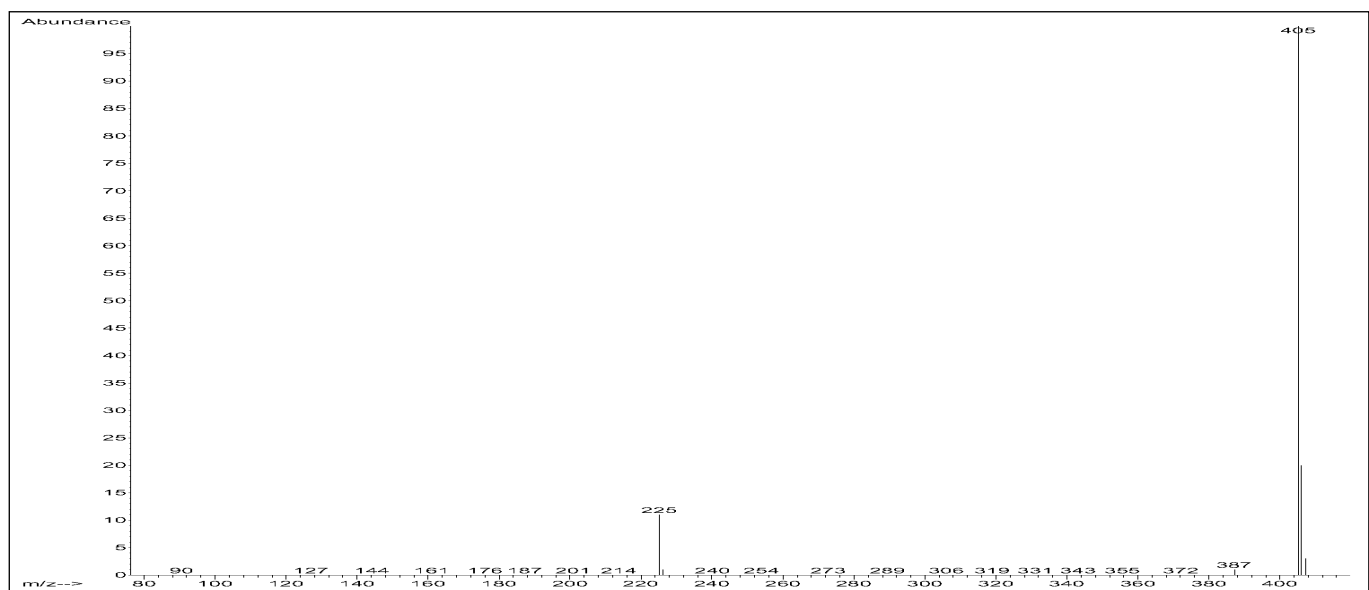
El-Spektrum, Amobarbital, PFBB-Derivat, M⁺: 406amu



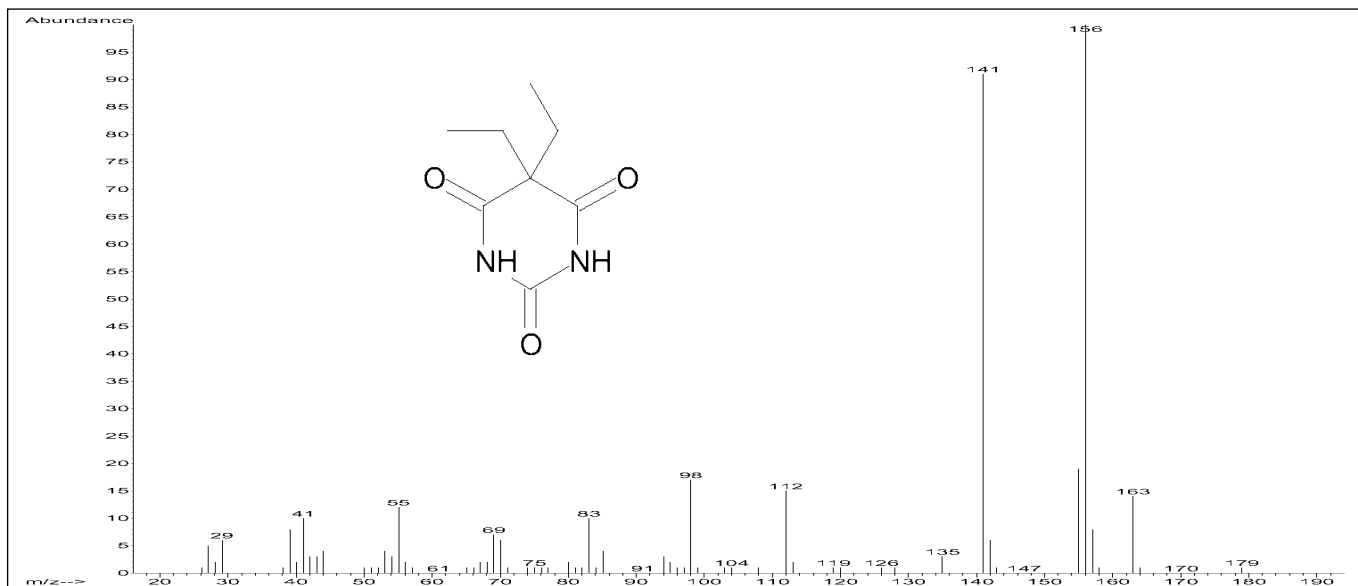
PCI/CH₄-Spektrum, Amobarbital, nicht derivatisiert, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 227 / 255 / 267amu



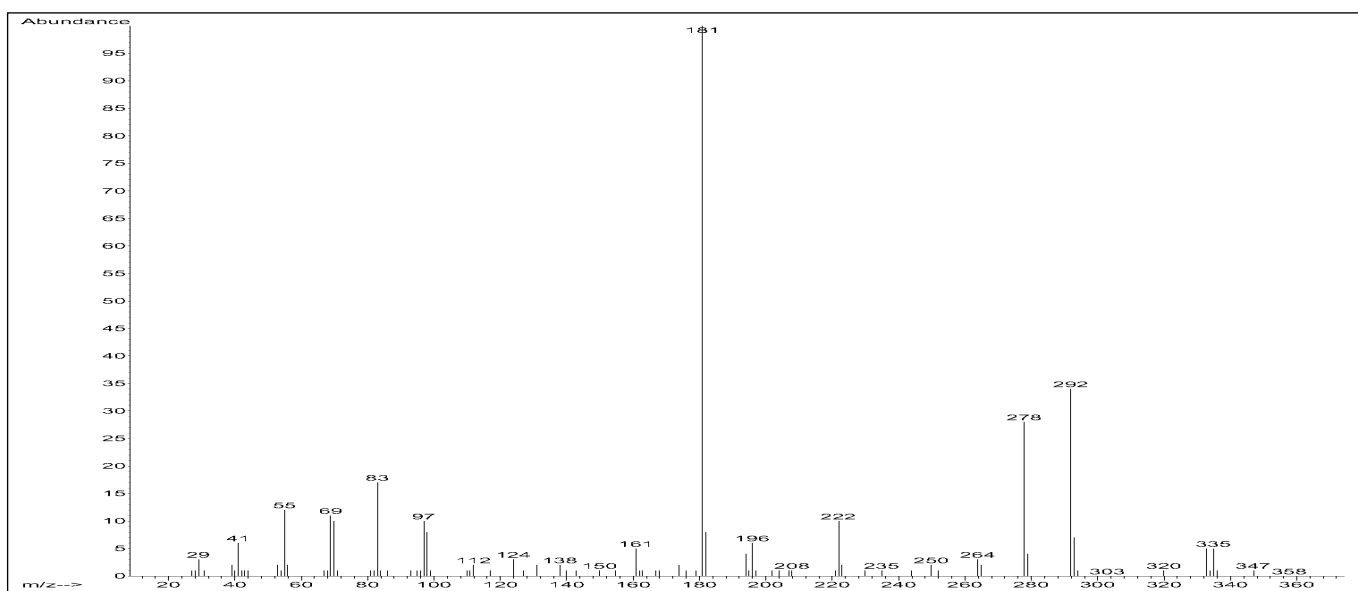
PCI/CH₄-Spektrum, Amobarbital, PFBB-Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 407 / 435 / 447amu



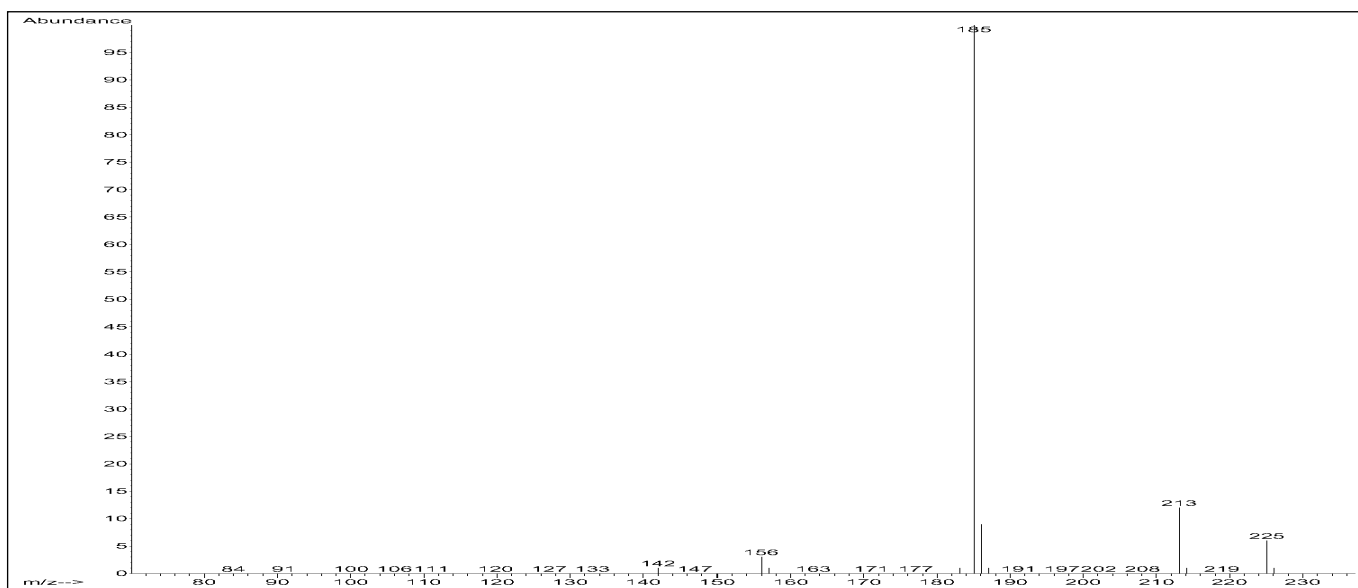
NCI/CH₄-Spektrum, Amobarbital, PFBB-Derivat, M⁻ - H: 405amu



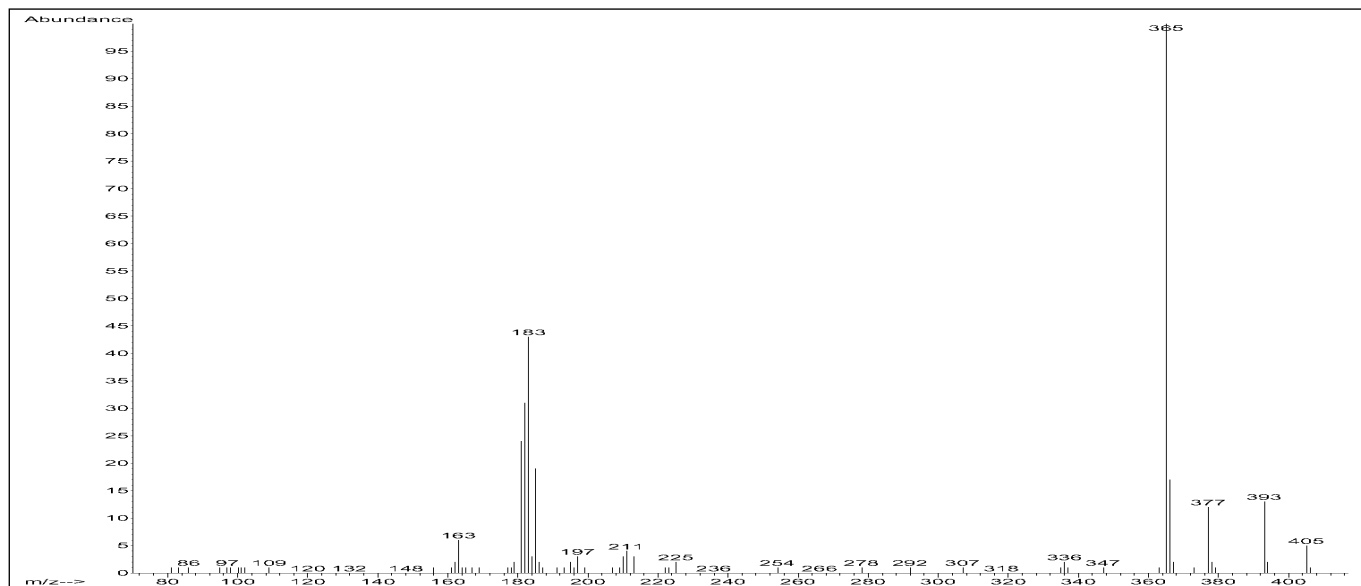
El-Spektrum, Barbitol, nicht derivatisiert, M⁺: 184amu



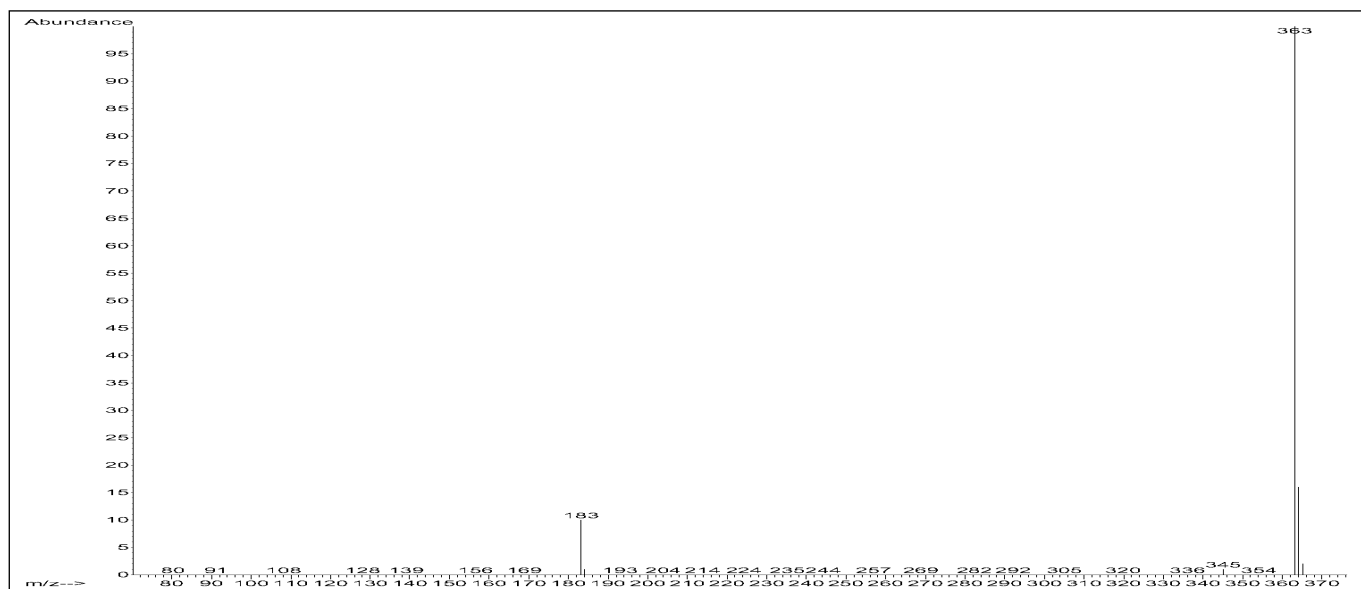
El-Spektrum, Barbitol, PFBB-Derivat, M⁺: 364amu



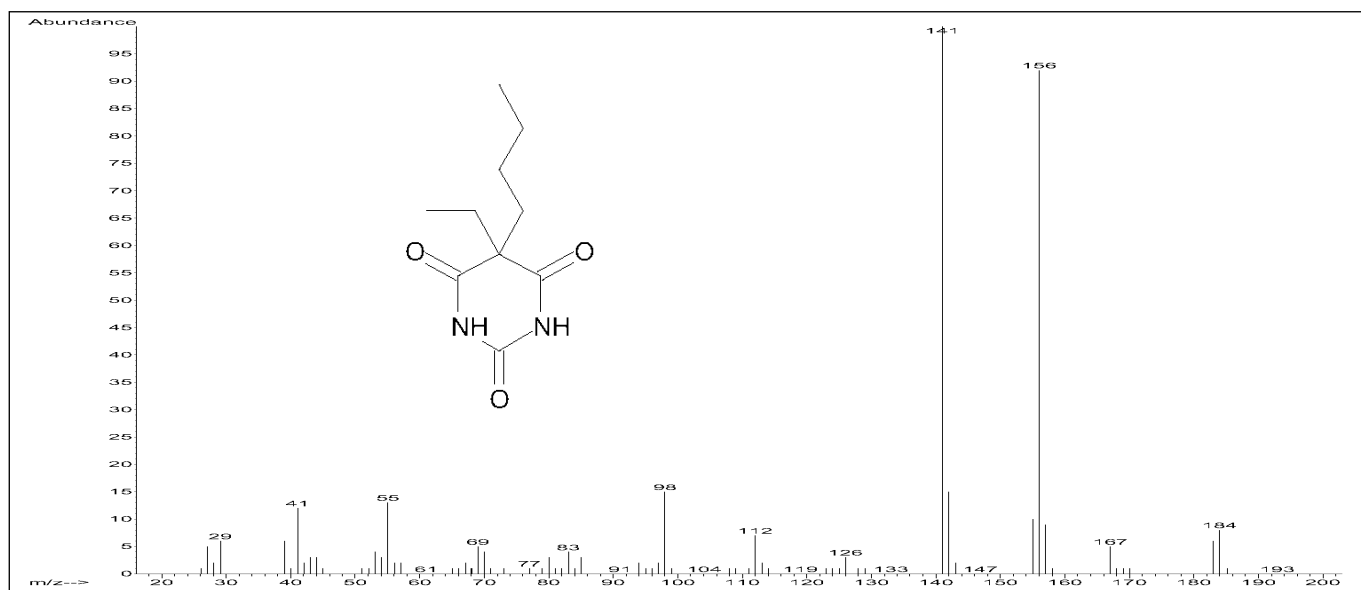
PCI/CH₄-Spektrum, Barbitol, nicht derivatisiert, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 185 / 213 / 225amu



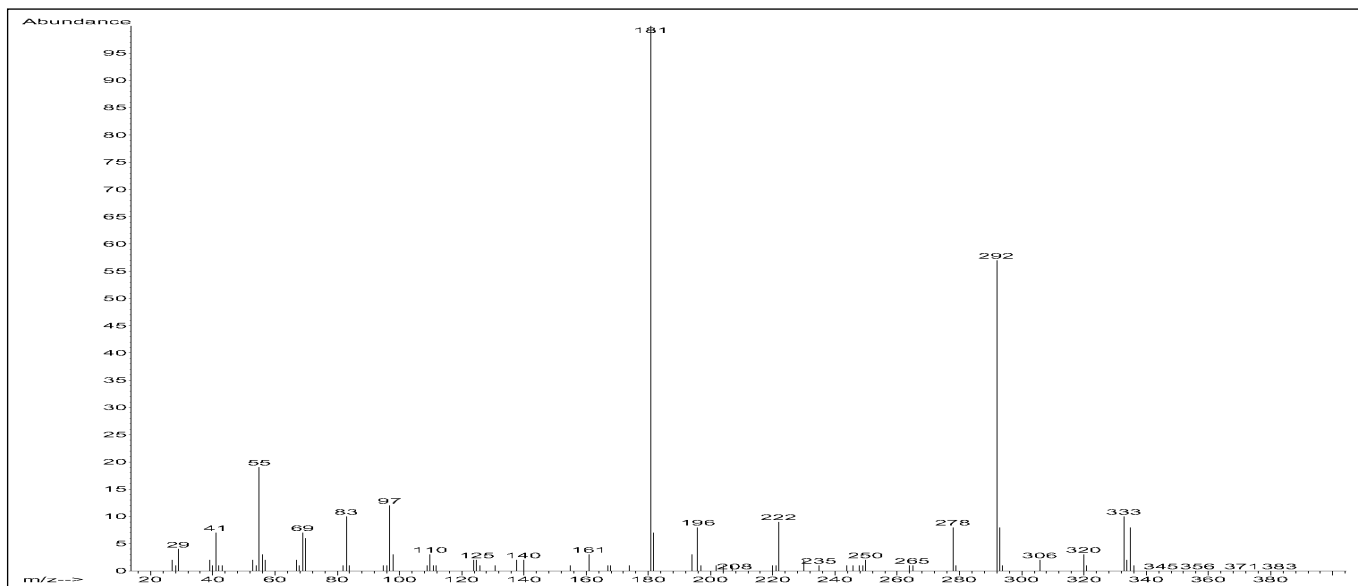
PCI/CH₄-Spektrum, Barbitals, PFBB-Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 365 / 393 / 405amu



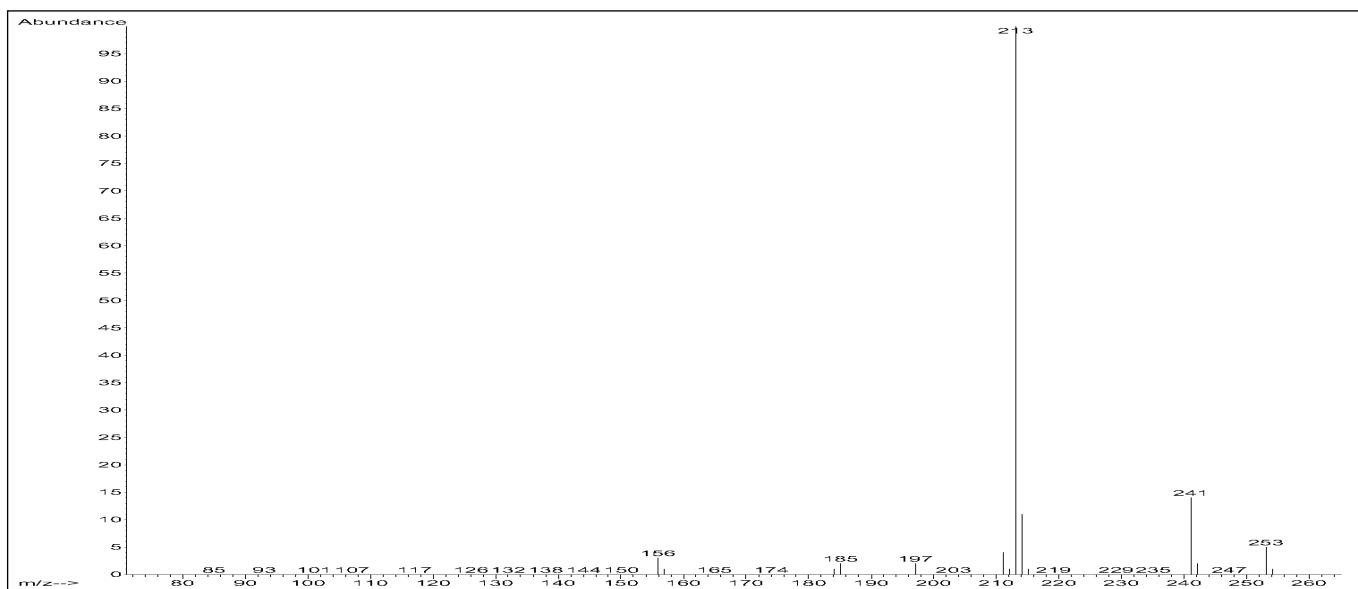
NCI/CH₄-Spektrum, Barbitals, PFBB-Derivat, M⁻ H: 363amu



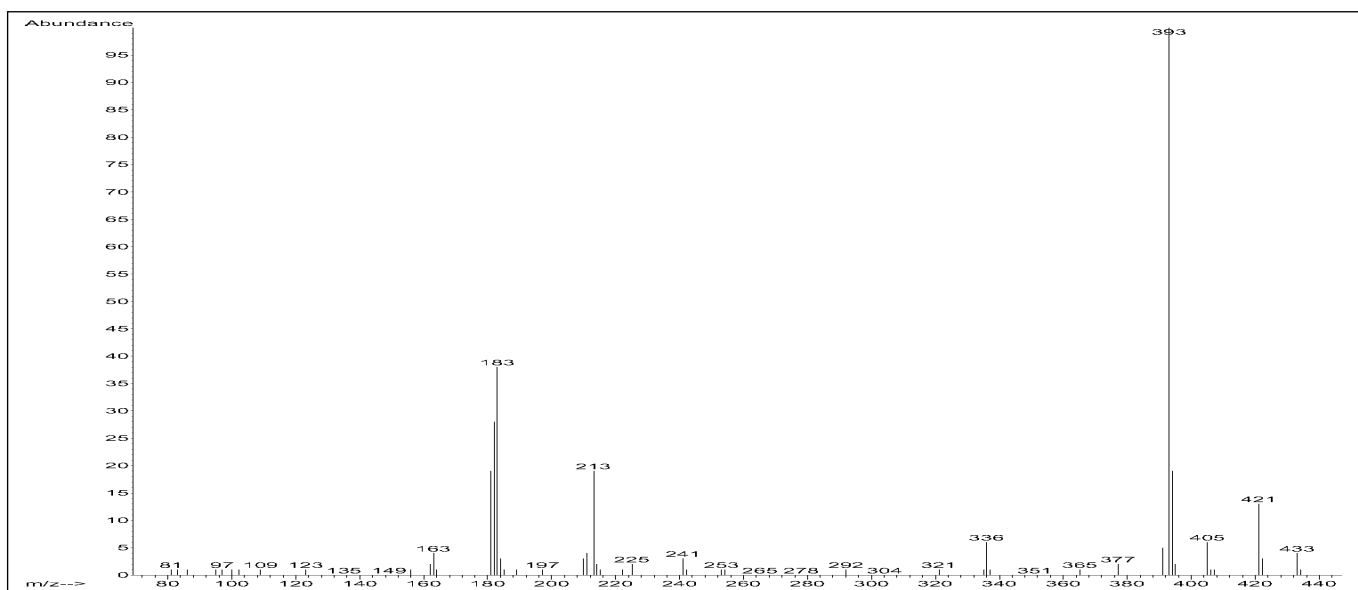
EI-Spektrum, Butethal, nicht derivatisiert, M⁺: 212amu



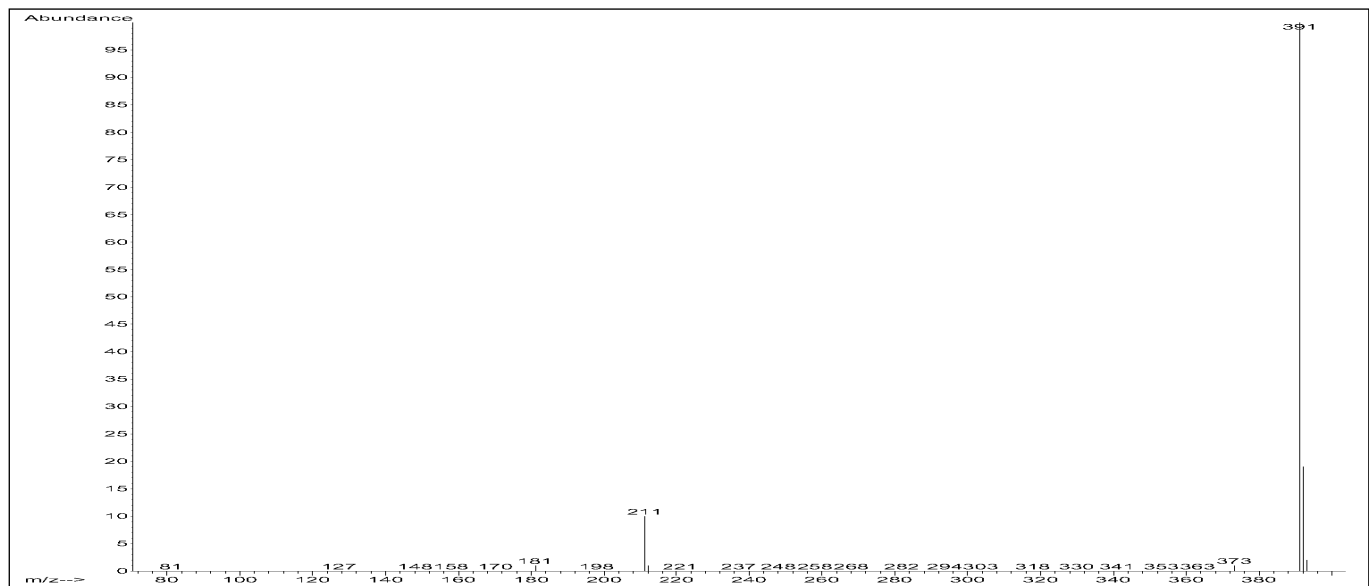
El-Spektrum, Butethal, PFBB-Derivat, M^+ : 392amu



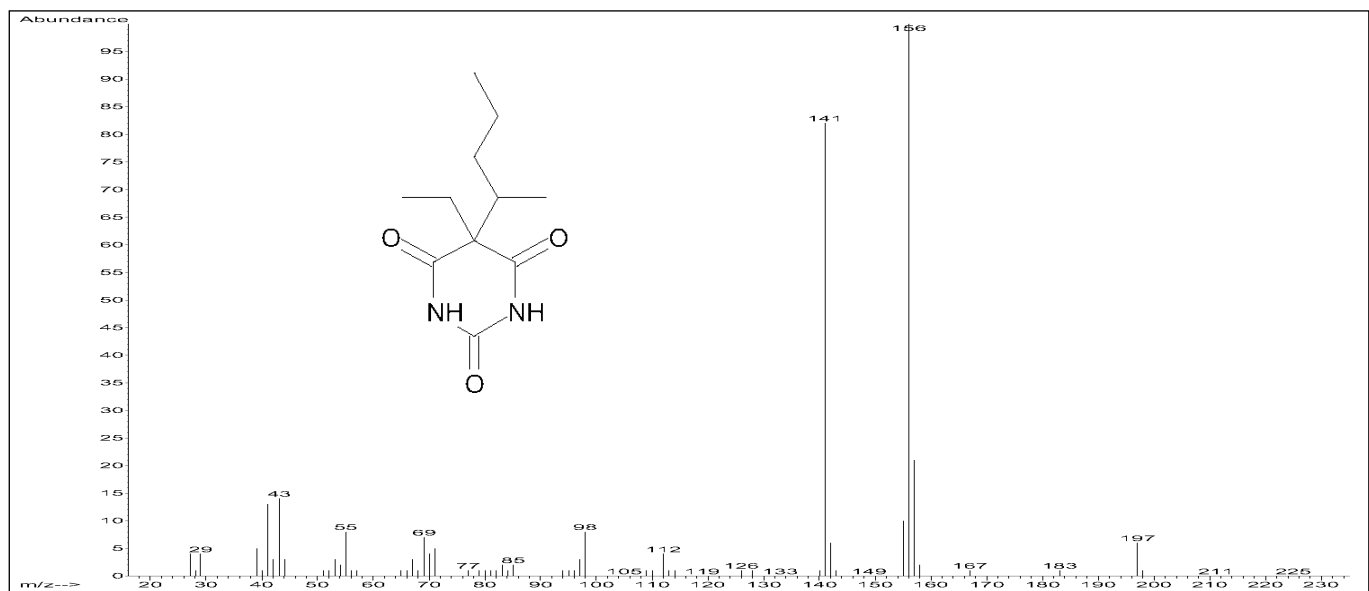
PCI/ CH_4 -Spektrum, Butethal, nicht derivatisiert, $M + H$ / $M + C_2H_5$ / $M + C_3H_5$: 213 / 241 / 253amu



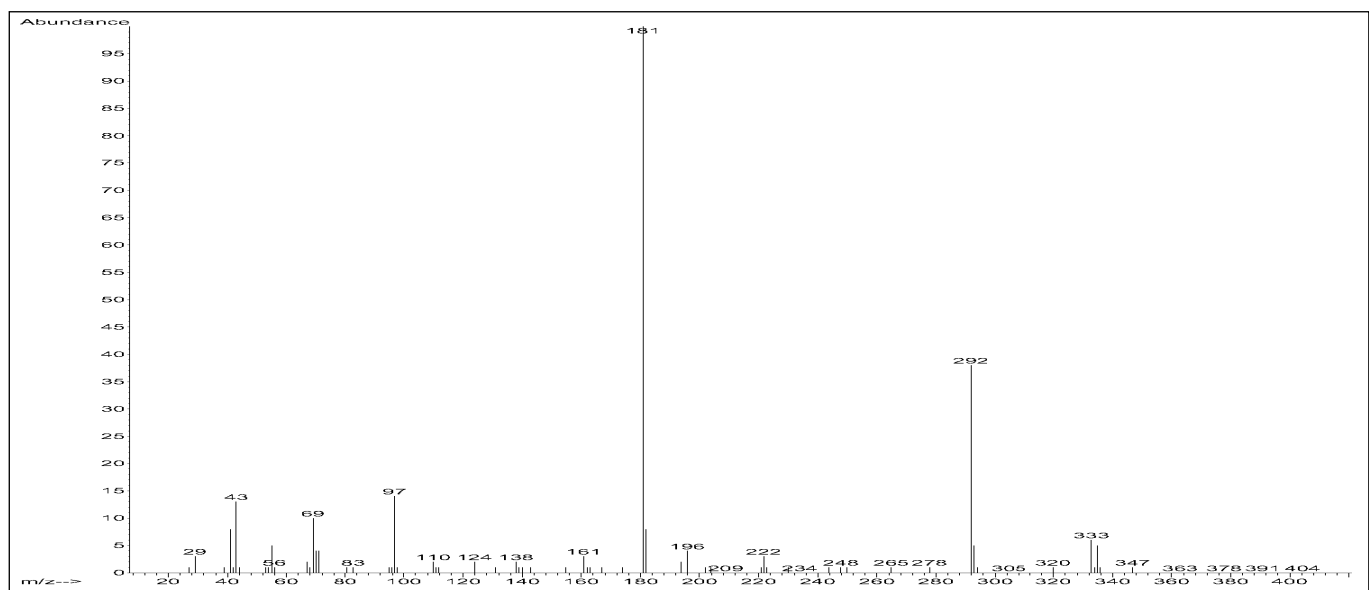
PCI/ CH_4 -Spektrum, Butethal, PFBB-Derivat, $M + H$ / $M + C_2H_5$ / $M + C_3H_5$: 393 / 421 / 433amu



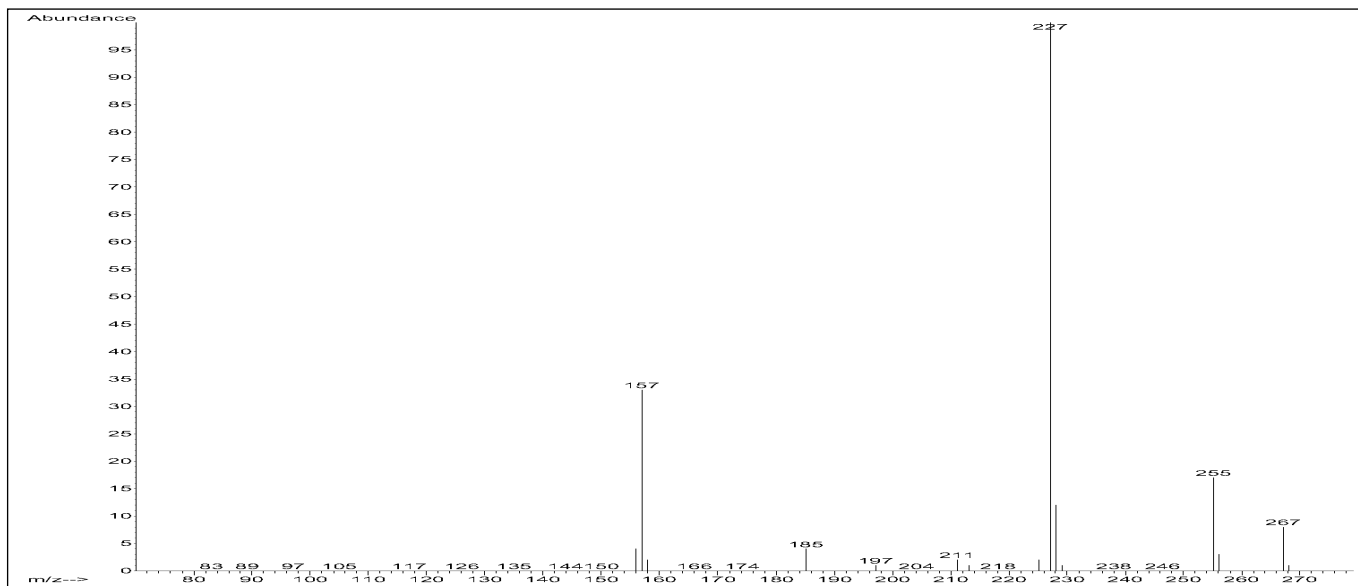
NCI/CH₄-Spektrum, Butethal, PFBB-Derivat, M⁺ - H: 391amu



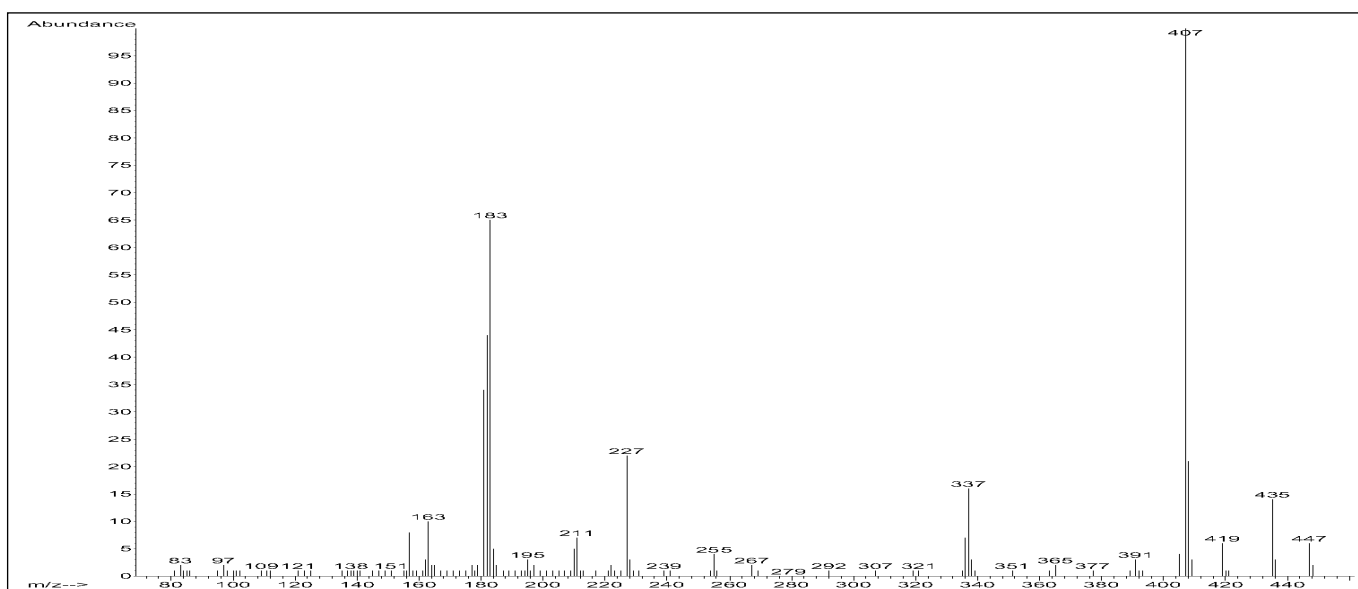
El-Spektrum, Pentobarbital, nicht derivatisiert, M⁺: 226amu



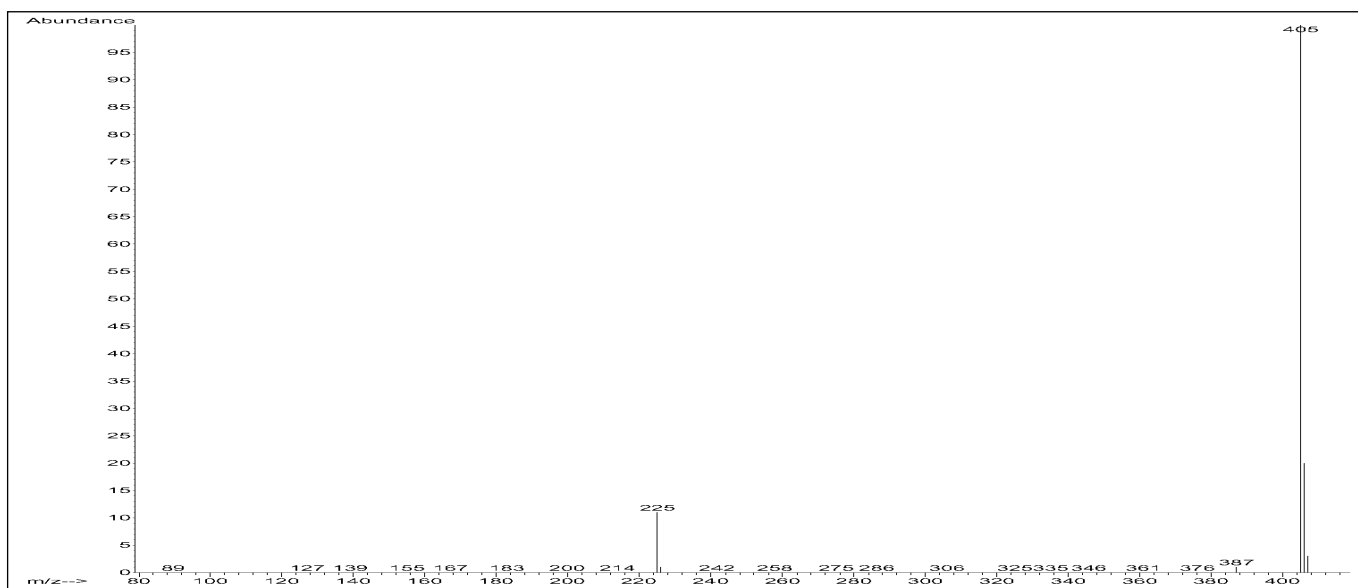
El-Spektrum, Pentobarbital, PFBB-Derivat, M⁺: 406amu



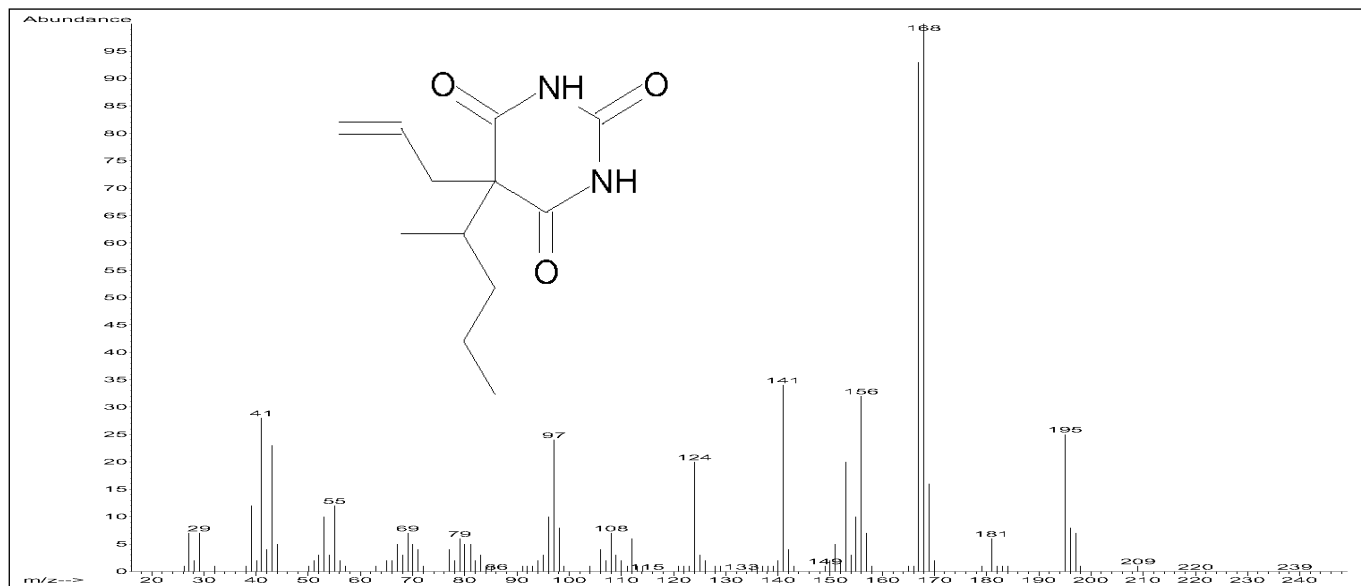
PCI/CH₄-Spektrum, Pentobarbital, nicht derivatisiert, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 227 / 255 / 267amu



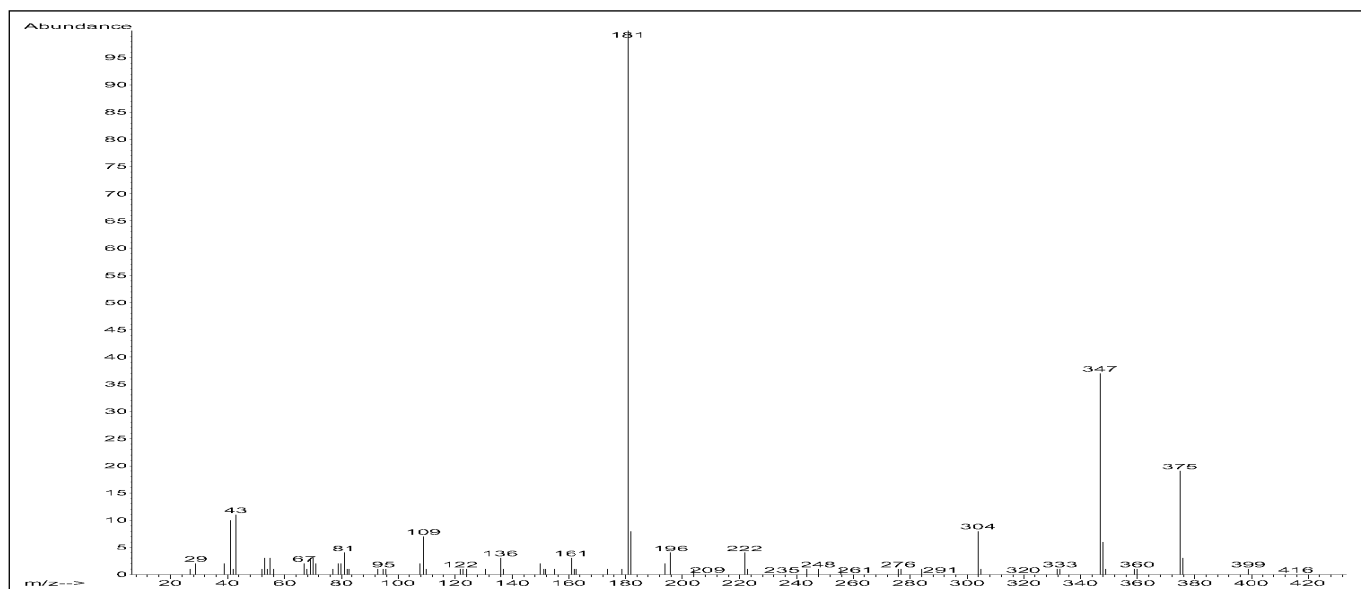
PCI/CH₄-Spektrum, Pentobarbital, PFBB-Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 407 / 435 / 447amu



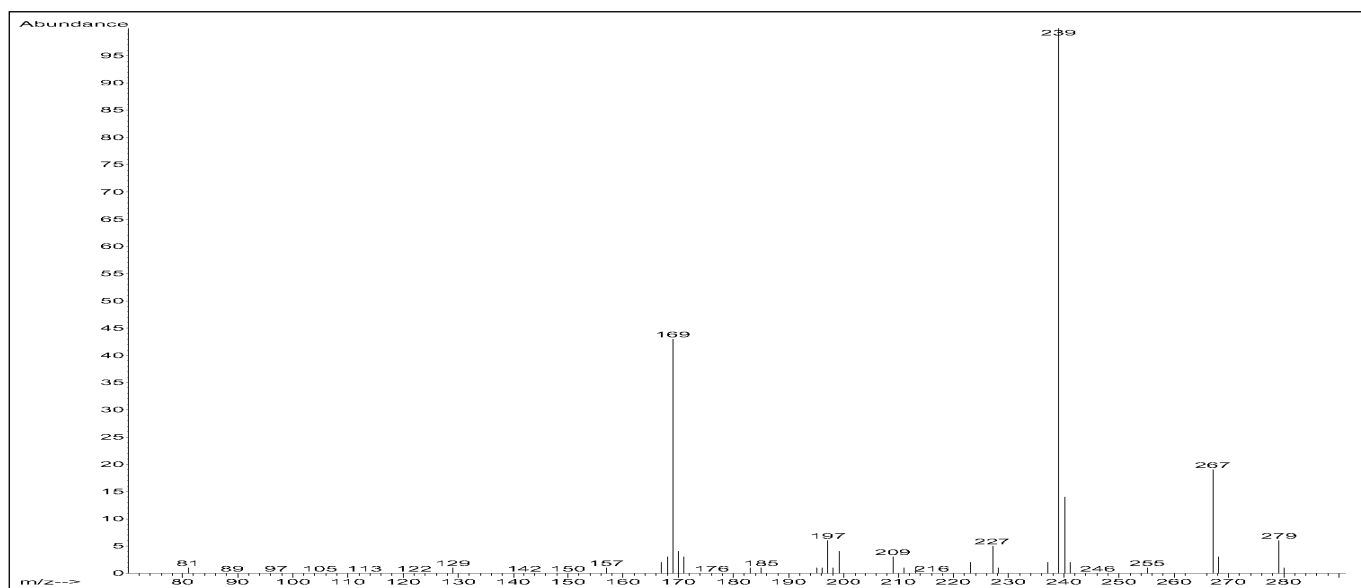
NCI/CH₄-Spektrum, Pentobarbital, PFBB-Derivat, M⁺ - H: 405amu



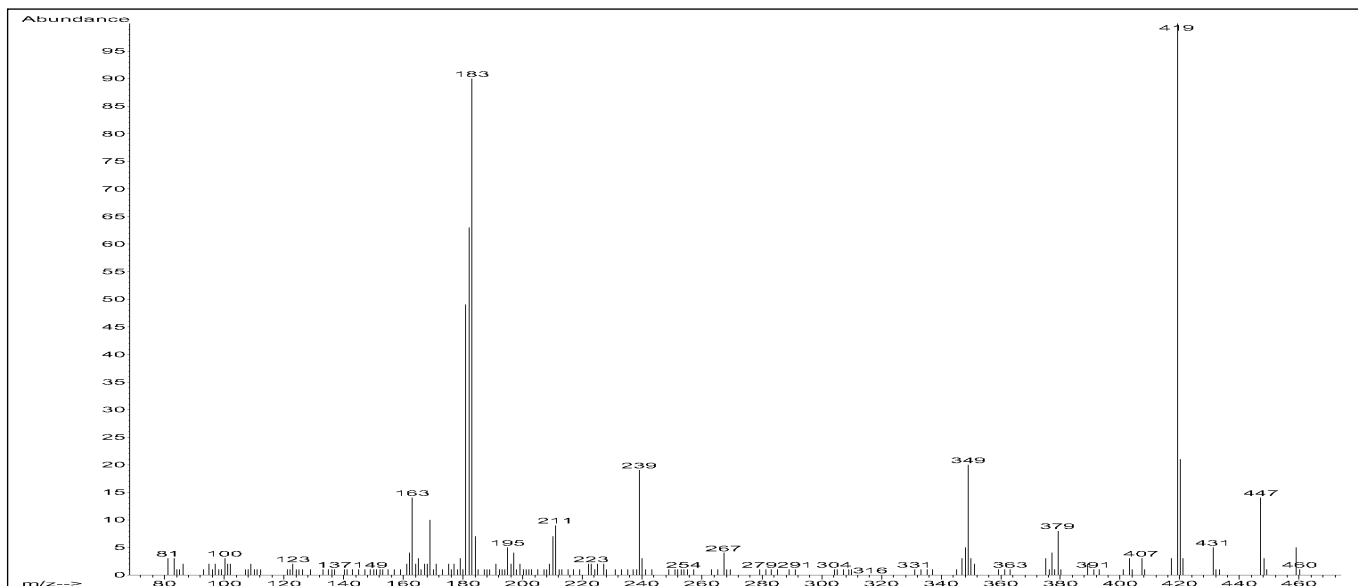
El-Spektrum, Secobarbital, nicht derivatisiert, M^+ : 238amu



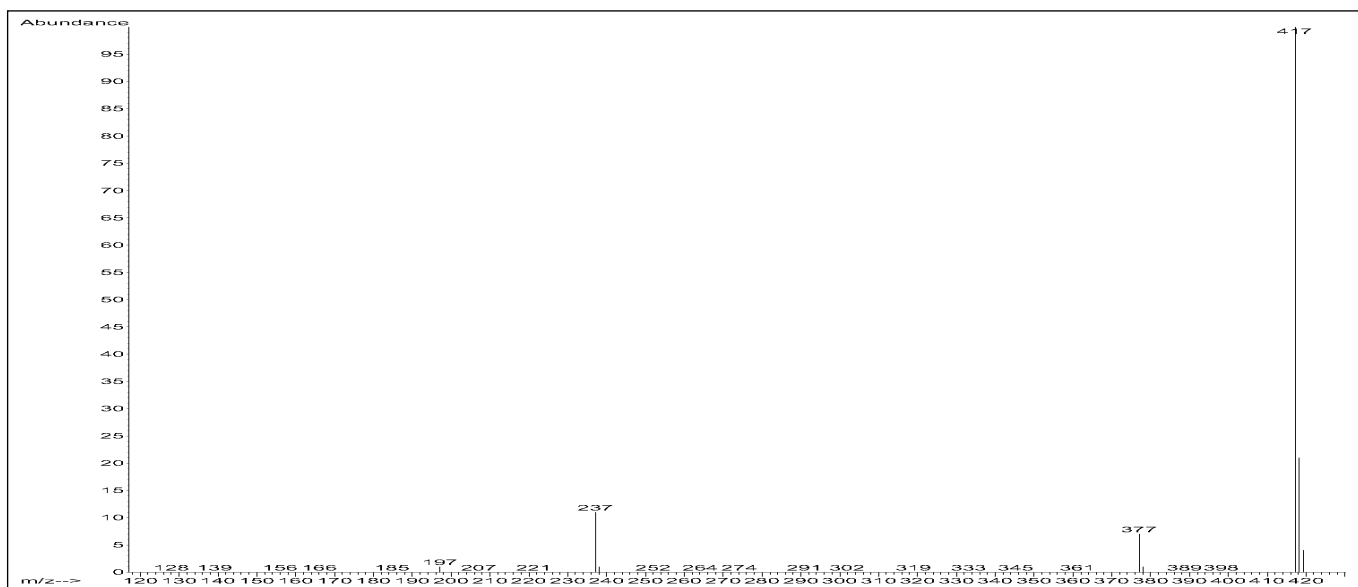
El-Spektrum, Secobarbital, PFBB-Derivat, M^+ : 418amu



PCI/ CH_4 -Spektrum, Secobarbital, nicht derivatisiert, $M + H^+$ / $M + C_2H_5^+$ / $M + C_3H_5^+$: 239 / 267 / 279amu



PCI/CH₄-Spektrum, Secobarbital, PFBB-Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 419 / 447 / 459amu

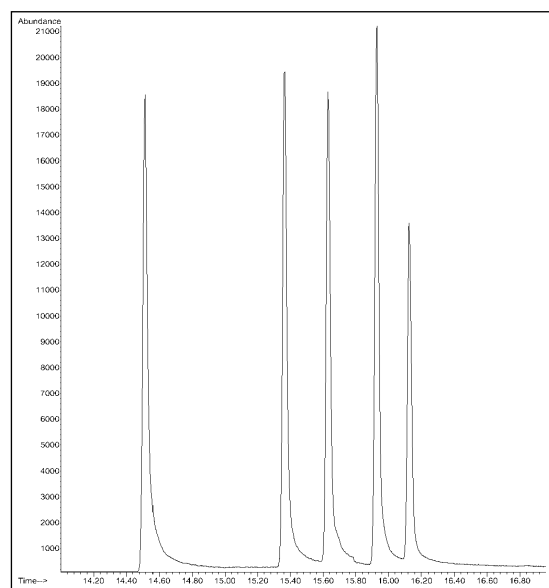


NCI/CH₄-Spektrum, Secobarbital, PFBB-Derivat, M⁺ - H: 417amu

NCI SIM

Analyt Elutionsfolge	RT (Min)	Ionen (amu)	Relation Signal/Rauschen
Barbital	14,52	363	330/1
Butethal	15,37	391	340/1
Amobarbital	15,63	405	330/1
Pentobarbital	15,93	405	380/1
Secobarbital	16.13	417	240/1

Tabelle 1



NCI SIM, 5 Barbiturate, je 1pg/µL, siehe Tabelle 1

Benzodiazepine

Alprazolam

CAS-Nr. 28981-97-7

Bromazepam

CAS-Nr. 1812-30-2

Diazepam

CAS-Nr. 439-14-5

Flunitrazepam

CAS-Nr. 1622-62-4

Triazolam

CAS-Nr. 28911-01-5

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: On Column, 100°C/40°C

Ofentemp. Programm:

Scan: 100°C (0,3Min)

SIM: 40°C (0,3Min)

25°C/Min → 300°C (6Min)

Flunitrazepam

Scan/SIM: 100°C (0,3Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH4 – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Hinweise

Injektion

Die Analyten reagieren an chemisch aktiven Oberflächen des Einlasssystems. Die manuelle On-Column Injektion mit einer Fused Silica Nadel bietet gute Messempfindlichkeit.

NCI Parameter

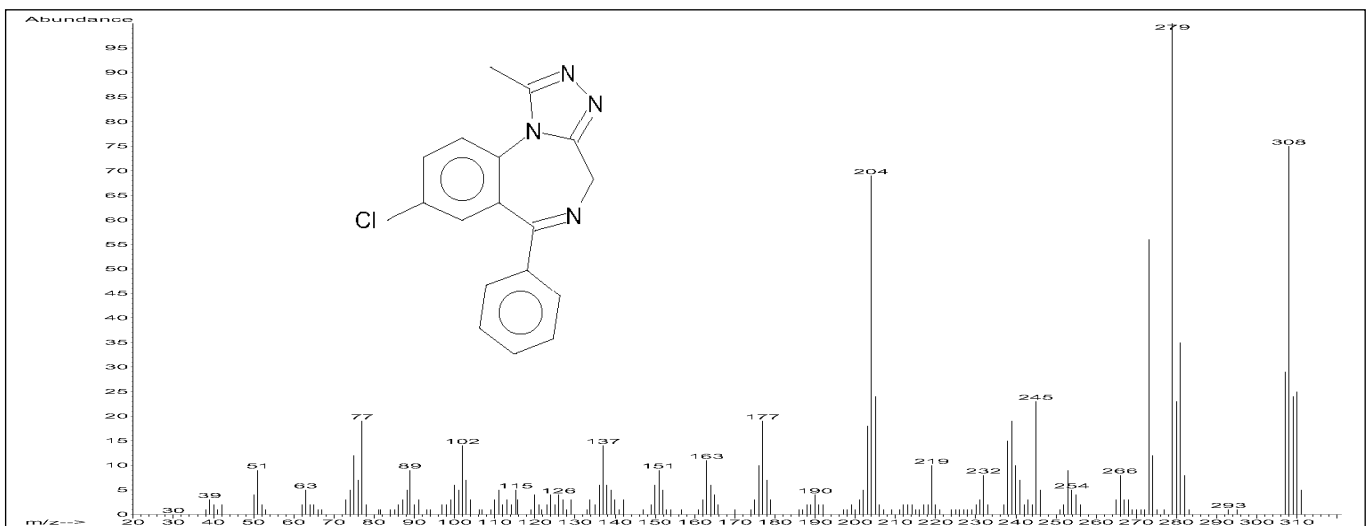
Die üblicherweise genutzten Optimierungsparameter (Emission Current, Flow, NH₃-Moderatorgas) bringen keine Verbesserung der Messempfindlichkeit.

Ergebnis

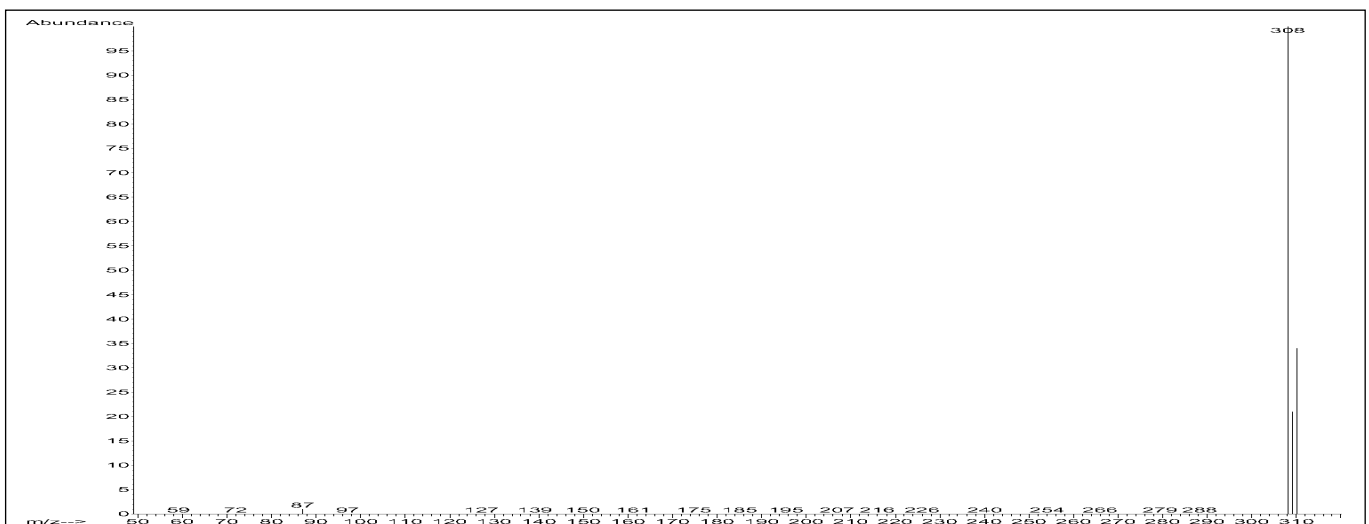
Im NCI Scan Mode werden Konzentrationen von 0,3ng/µL – 1ng/µL gemessen. Im NCI SIM Mode liegt die Messempfindlichkeit bei 3pg/µL – 10pg/µL. Das Flunitrazepam wird mit 150fg/µL gemessen.

Literatur

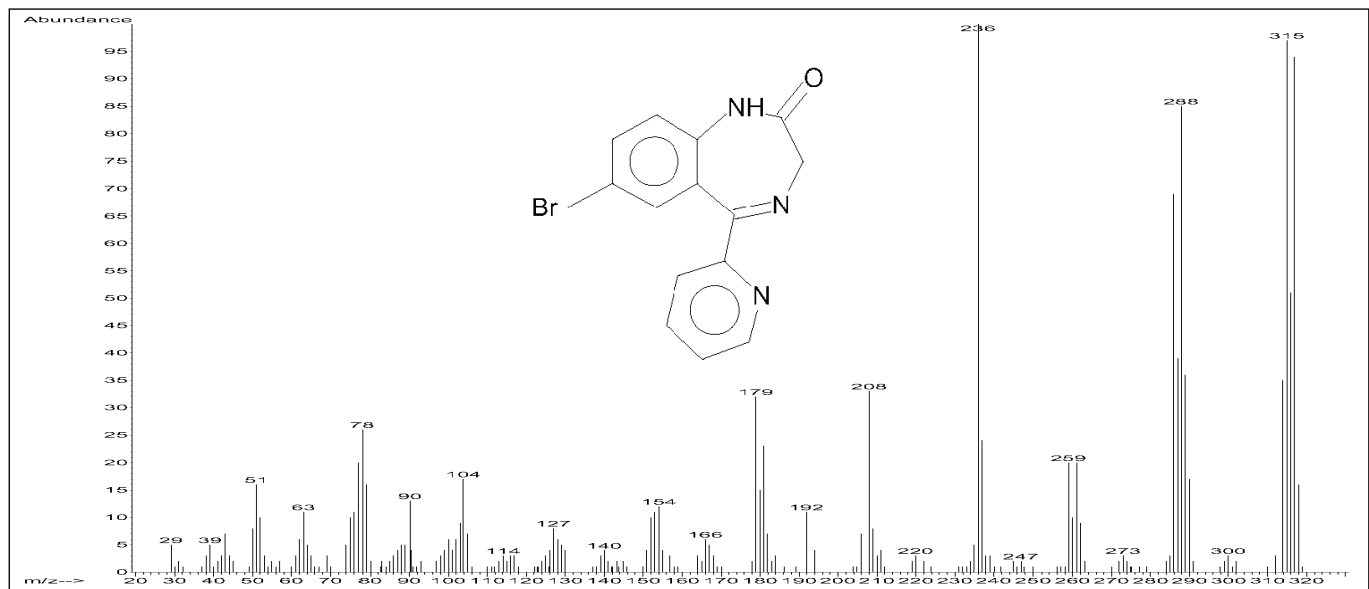
„Application of Electron Capture Negative Chemical Ionization for the detection of a Date Rape Drug“
A. Negrusz, Ch. Moore, H. Prest
Agilent Pub. Nr. 5968-4364E



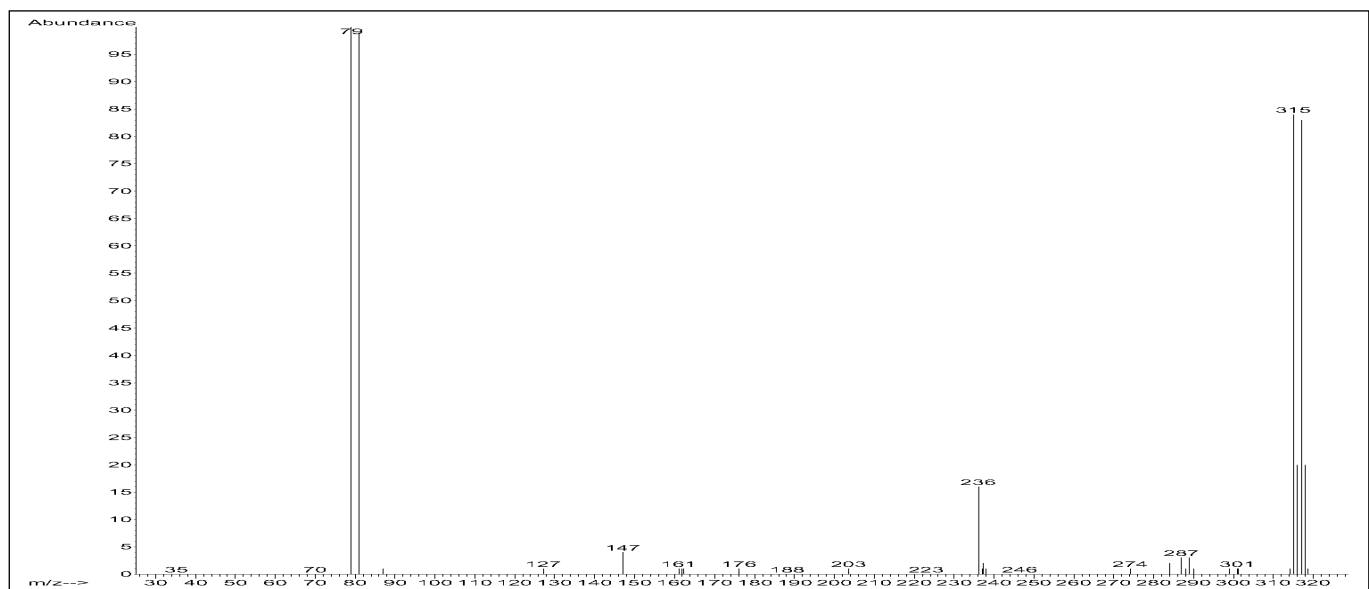
EI-Spektrum, Alprazolam, M⁺: 308amu



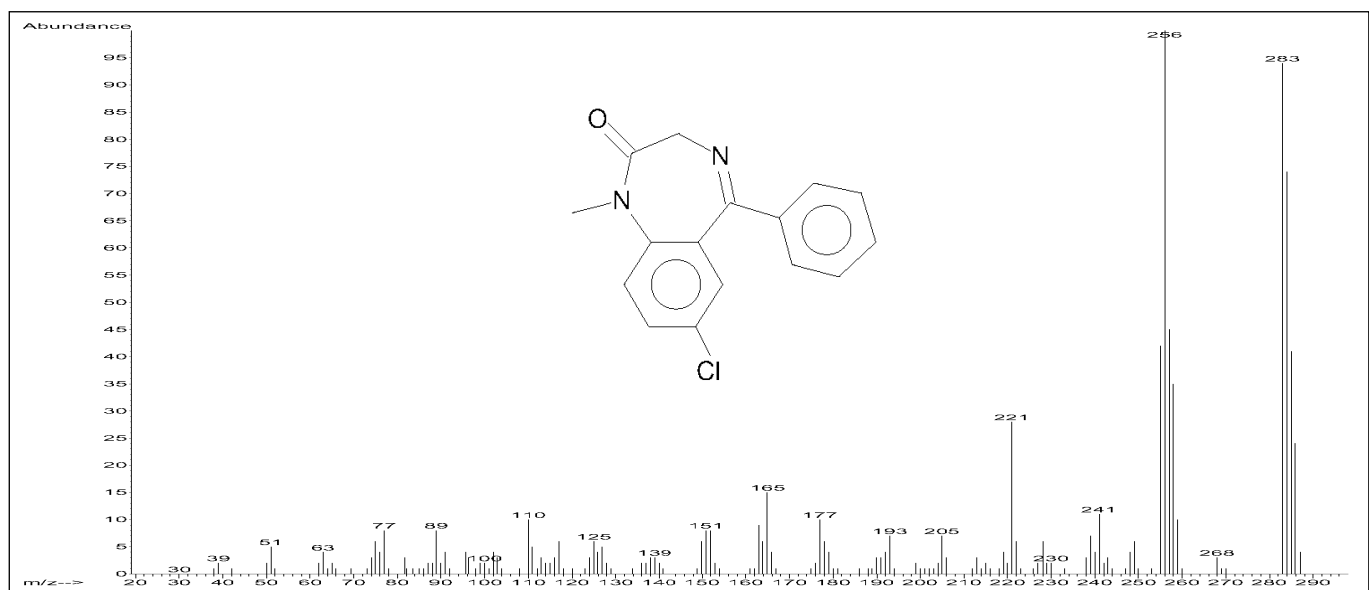
NCI-Spektrum, Alprazolam, M⁺: 308amu



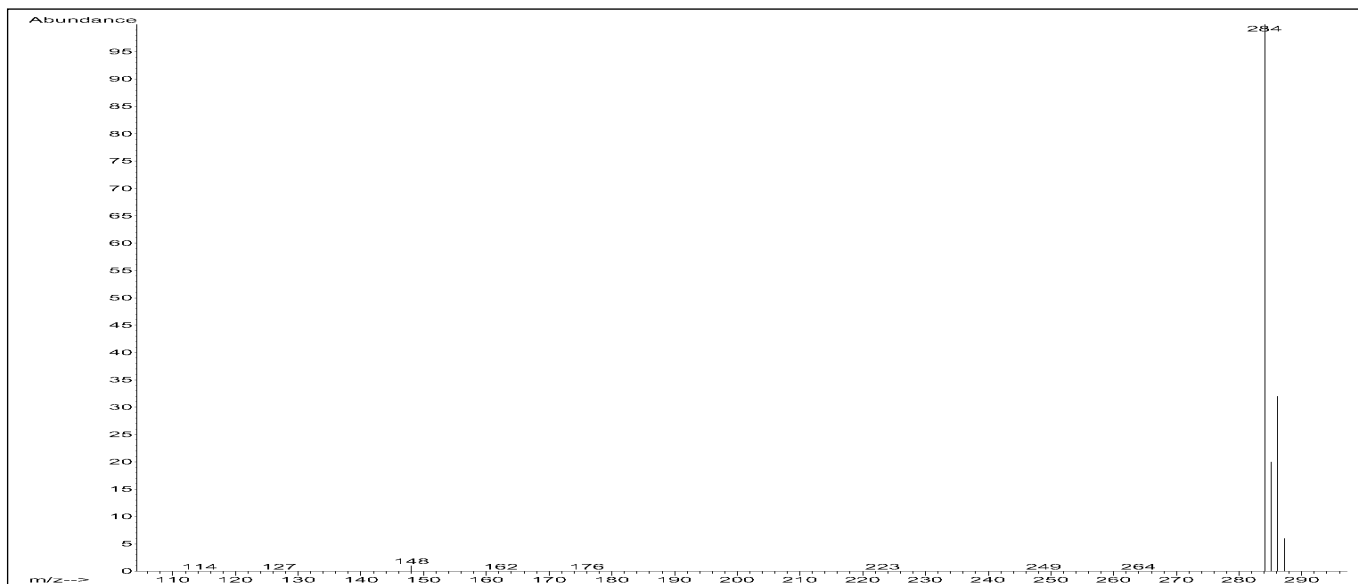
El-Spektrum, Bromazepam, M^+ : 315 amu



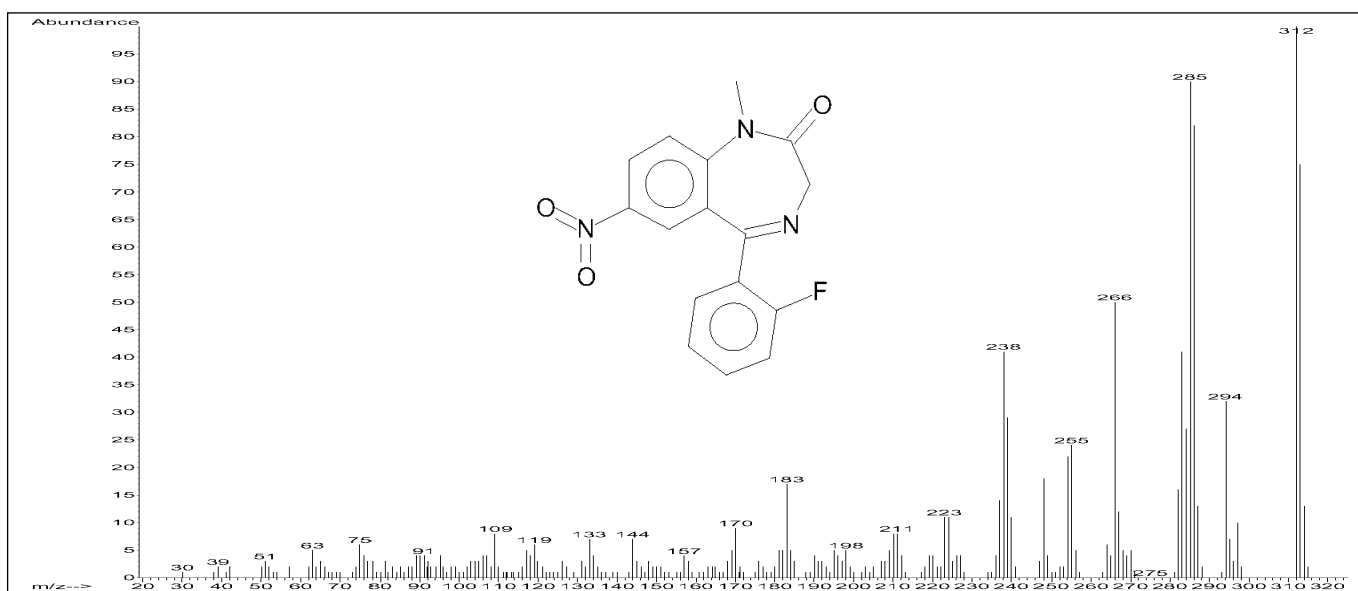
NCI-Spektrum, Bromazepam, M^+ : 315 amu



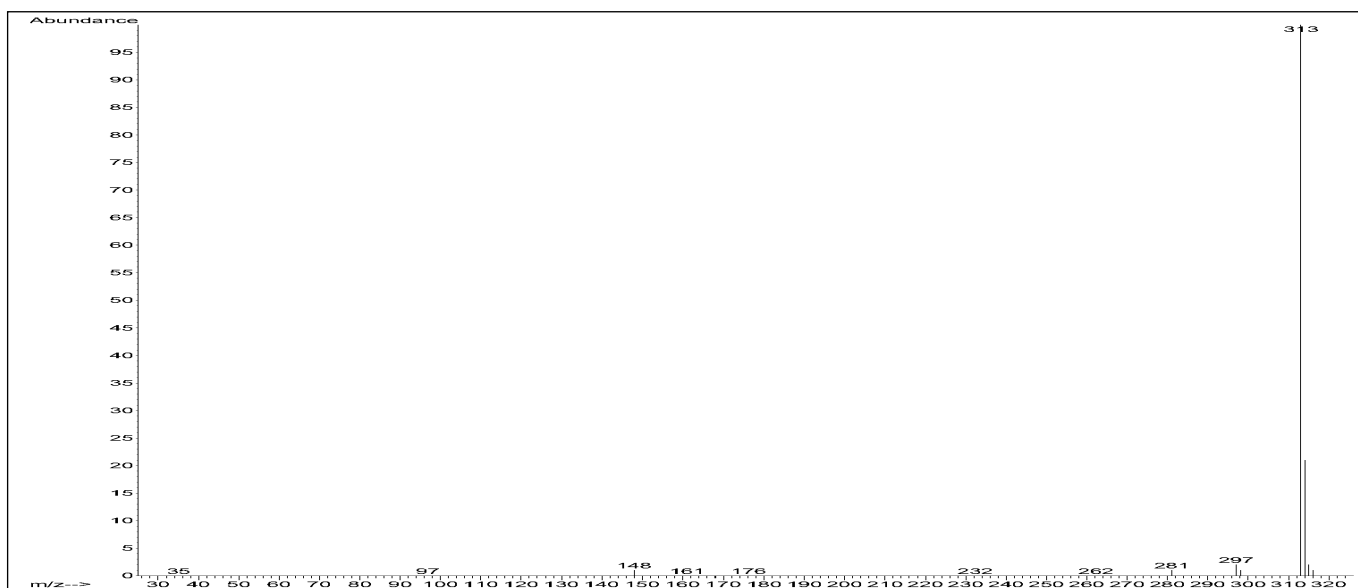
El-Spektrum, Diazepam, M^+ : 284 amu



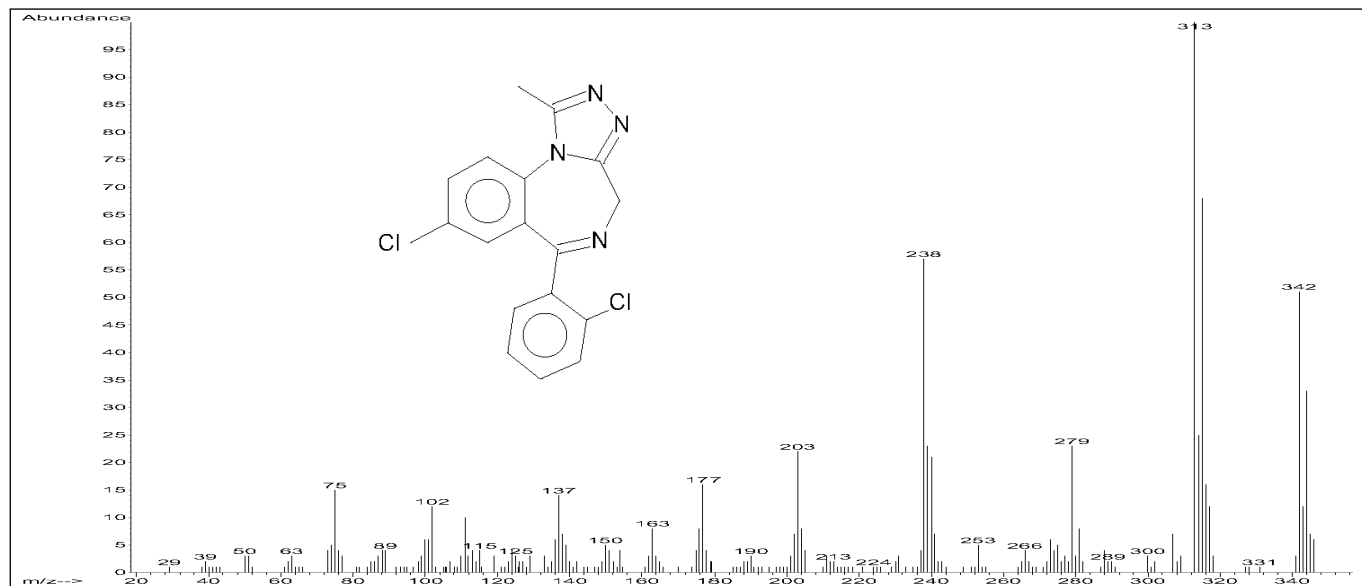
NCI-Spektrum, Diazepam, M⁺: 284amu



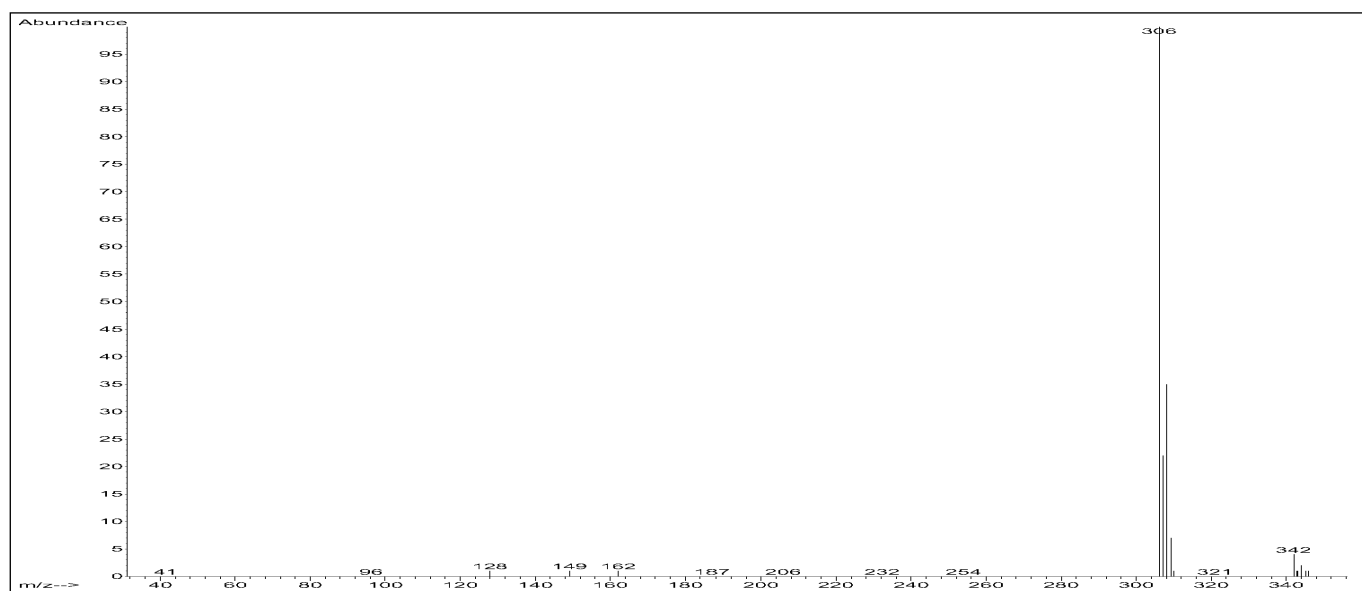
El-Spektrum, Flunitrazepam, M⁺: 313amu



NCI-Spektrum, Flunitrazepam, M⁺: 313amu

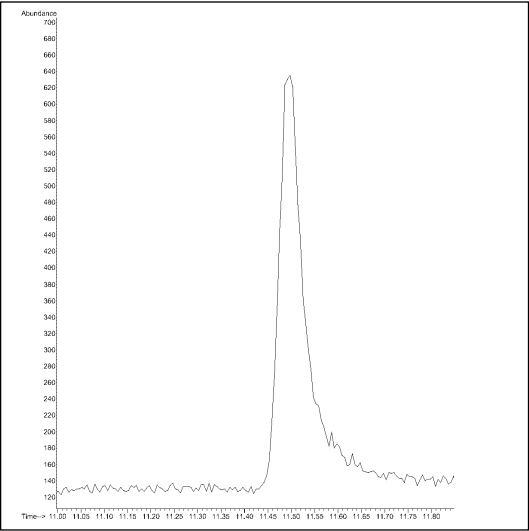


El-Spektrum, Triazolam, M^+ : 342amu



NCI-Spektrum, Triazolam, M^+ : 342amu

NCI SIM

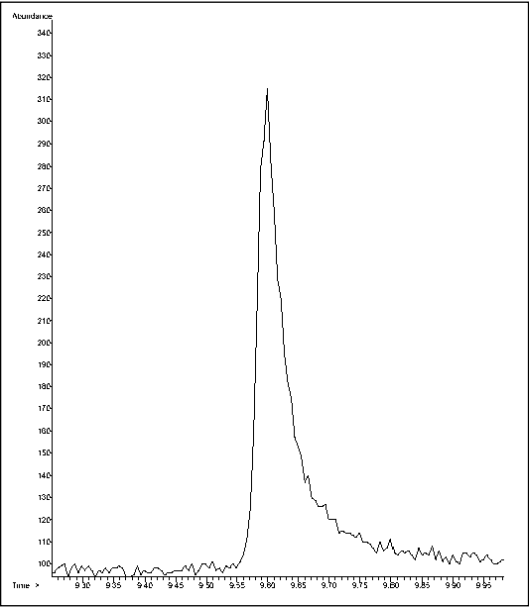


NCI SIM, Alprazolam

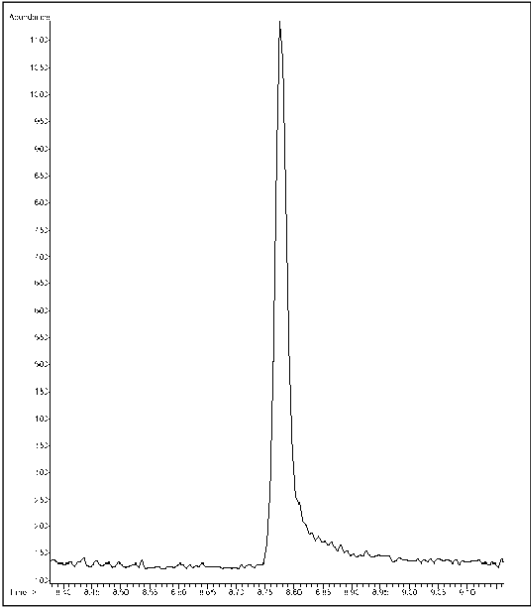
NCI SIM

Analyt	Retentionszeit (Min)	Konz. (pg)	Ionen (amu)	Relation Signal/Rauschen TIC
Alprazolam	11,49	2,4	308, 310	36/1
Bromazepam	9,60	10	315, 317	20/1
Diazepam	8,77	2,6	284, 286	67/1
Flunitrazepam	9,49	0,15	313	60/1
Triazolam	12,32	2,9	306, 308	52/1

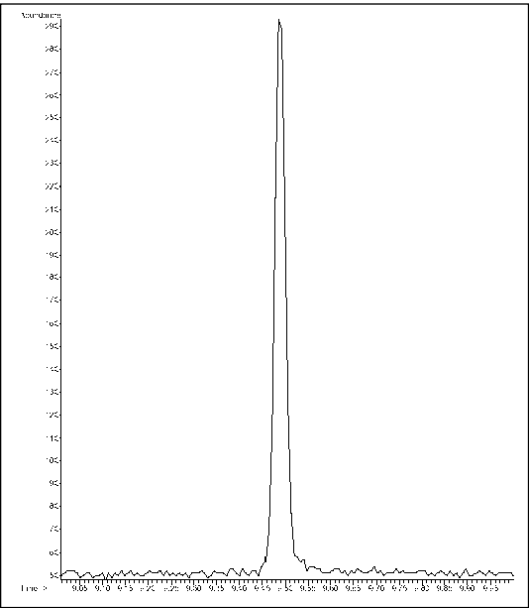
Tabelle: Messempfindlichkeit Benzodiazepine



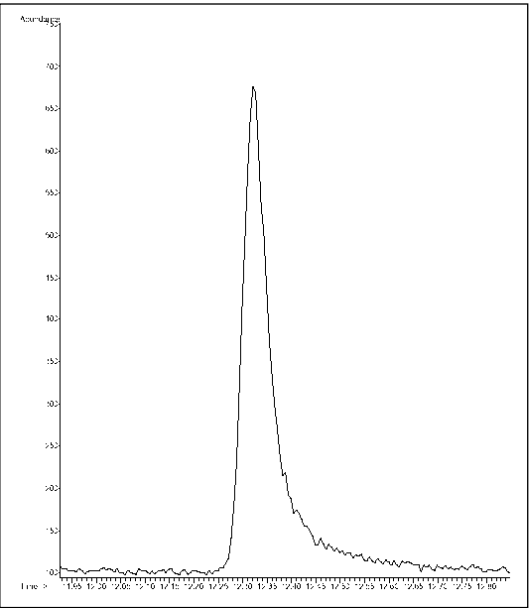
Bromazepam



Diazepam



Flunitrazepam



Triazolam

Benzoylecgonin

CAS-Nr. 519-09-5

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 25°C/Min →

300°C (5Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

Mode: PCI/CH₄ - SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Hinweise

Derivatisierung

a) Trimethylsilylreaktion –TMS– mit
MSTFA (Reagenz: Fluka 69479)

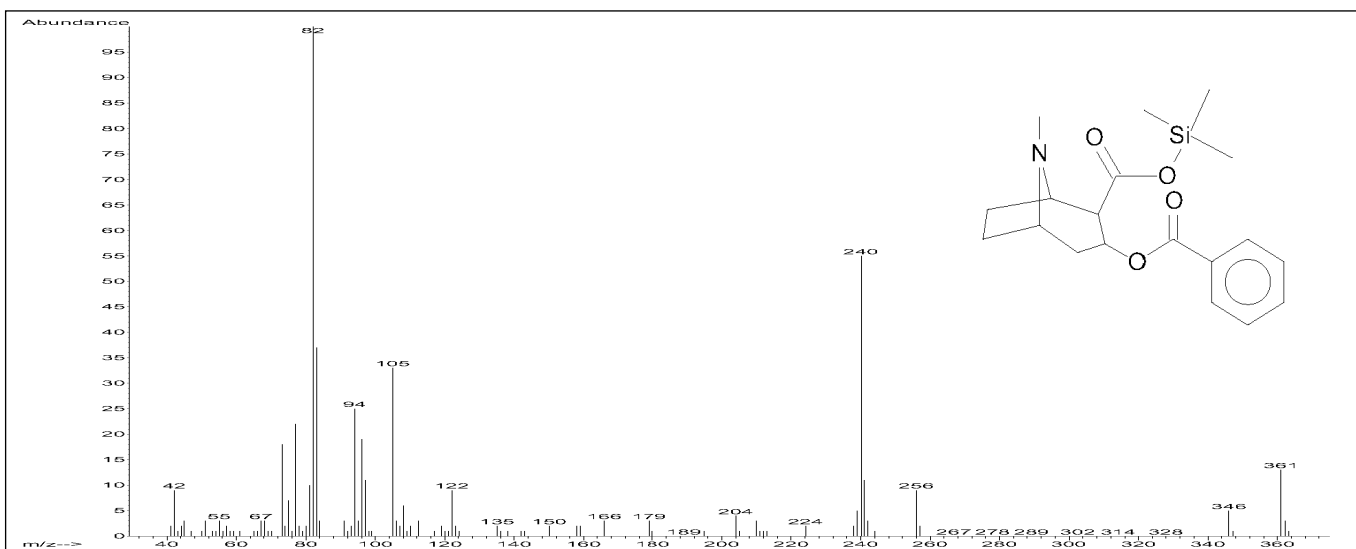
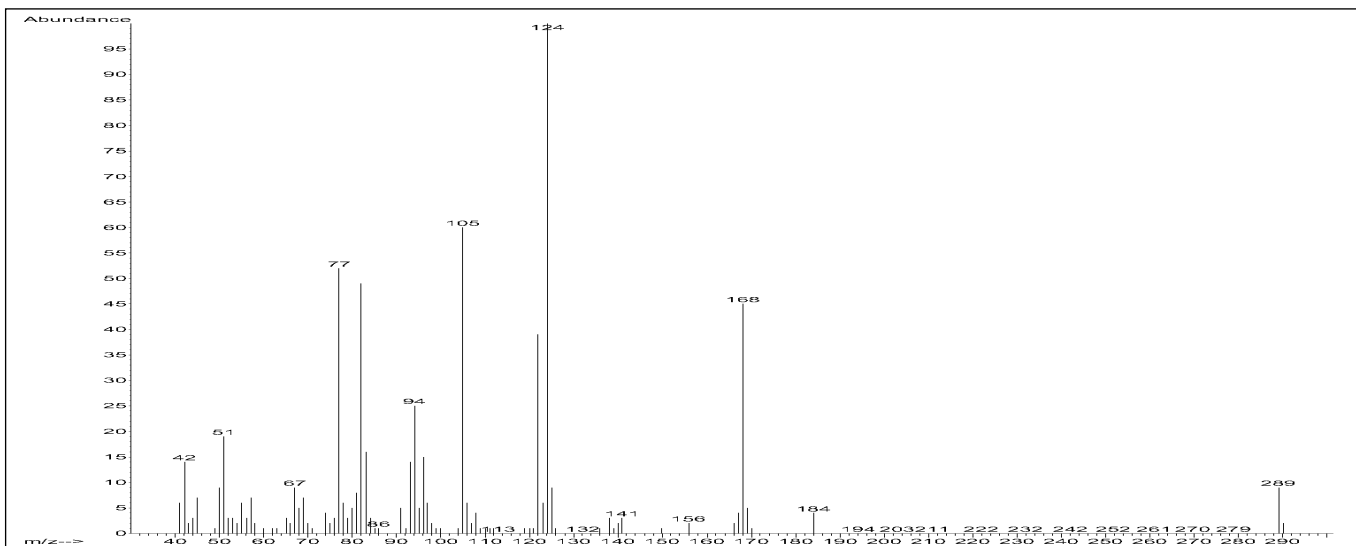
b) Reaktion mit Pentafluor-
propionsäureanhydrid –PFPA–
(Reagenz: Fluka 77292)

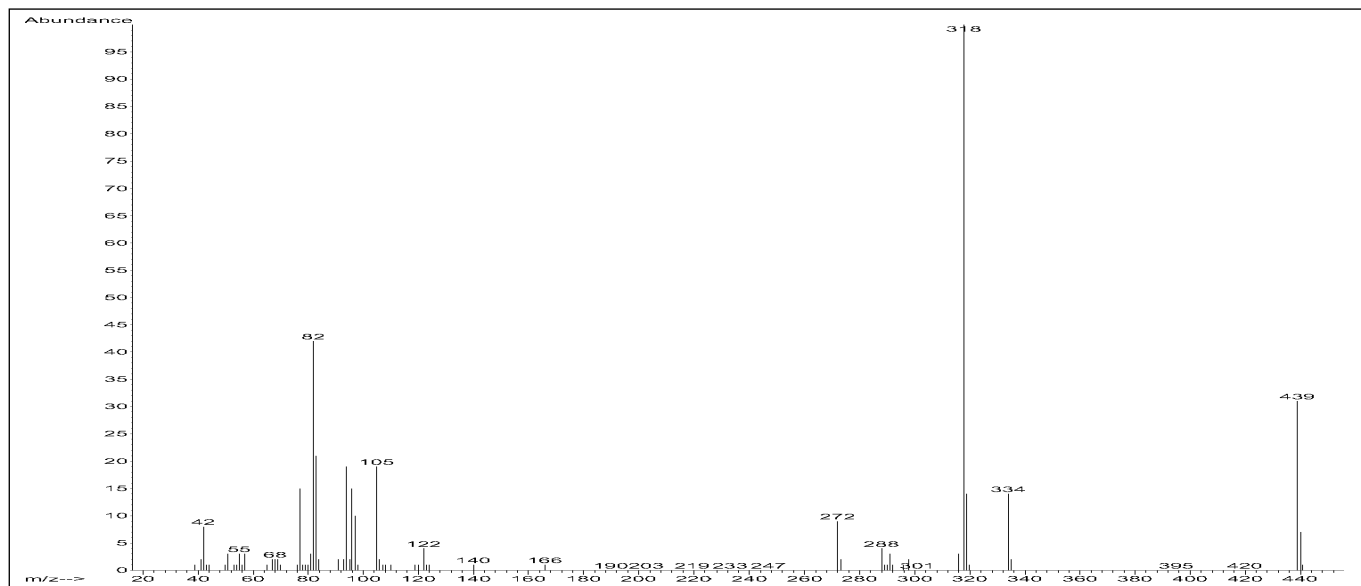
a) 100µL des in Ethylacetat gelösten
Standards, Konz. 100ng/µL, (SIGMA
B-8900), werden mit Stickstoff zur
Trockne eingengt, 50µL Reagenz
hinzugefügt und 30Min. bei 60°C

inkubiert. Die Lösung wird erneut
mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen
und der Rückstand mit Ethyl-
acetat aufgenommen. Die Lösung
ist für die GC-MS Messung bereit.
b) Verfahren wie oben. Nach dem
Abblasen mit Stickstoff wird der
Rückstand mit 80µL Reagenz und
mit 20µL Hexafluorisopropanol
(Fluka 52517) versetzt und 30 Min.
bei 70°C inkubiert.

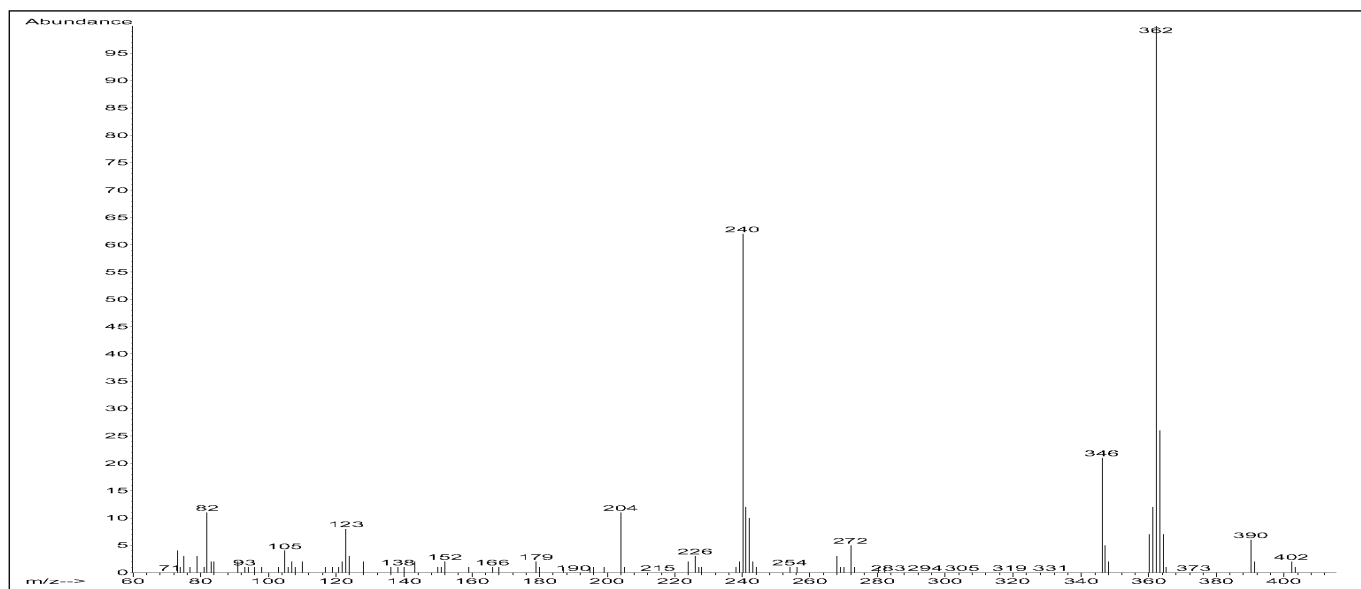
Ergebnis

Der Analyt wird bevorzugt als
Derivat gemessen. Die Mess-
empfindlichkeit ist sowohl von der
Art des Derivats, als auch von der
Wahl des Reaktantgases abhängig,
siehe Tabelle. Im SIM Modus wird
Benzoylecgonin, 1pg/µL, mit
Signal/Rauschen = 11/1 berechnet.
Der Analyt zeigt im NCI Modus
keine relevanten Spektren.

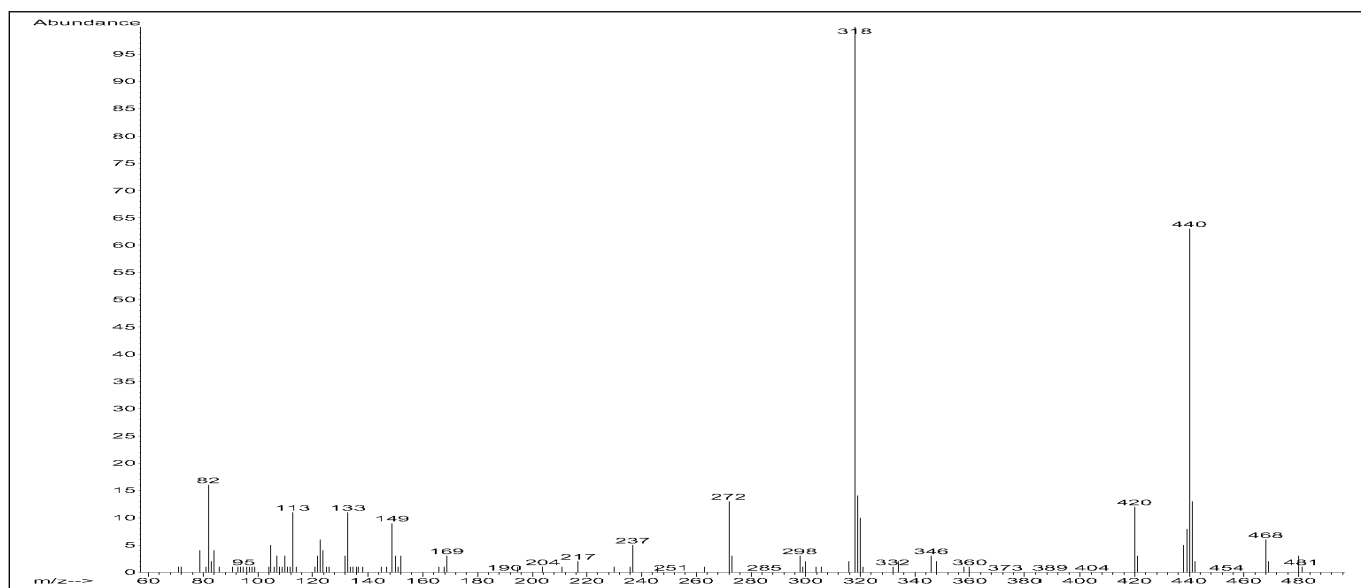




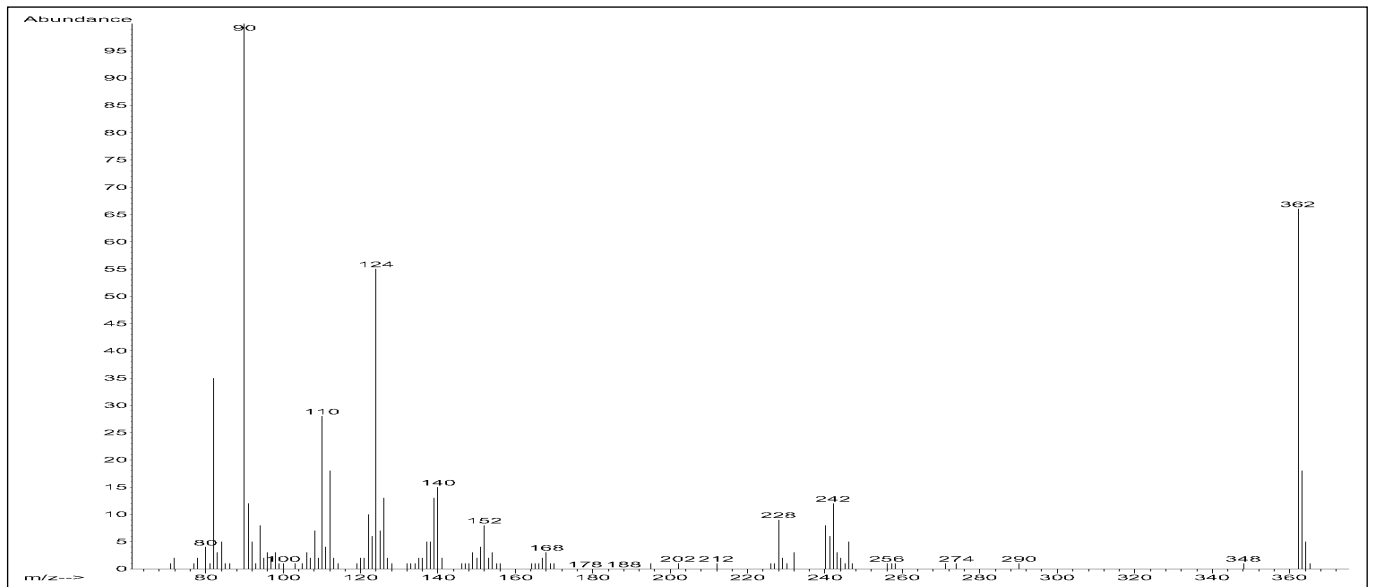
EI-Spektrum, Benzoylecgonin, PFPA Derivat, -O-CH-(CF₃)₂, M⁺: 439amu



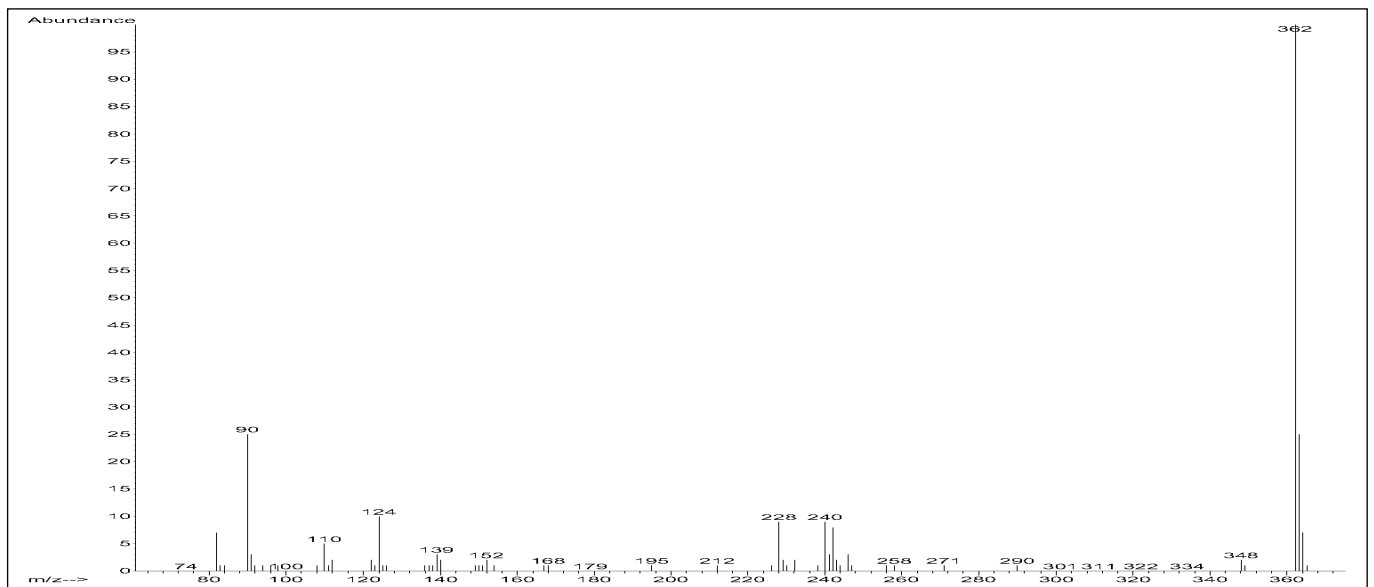
PCI/CH₄-Spektrum, Benzoylecgonin, 50ng/μL, TMS Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 362 / 390 / 402amu



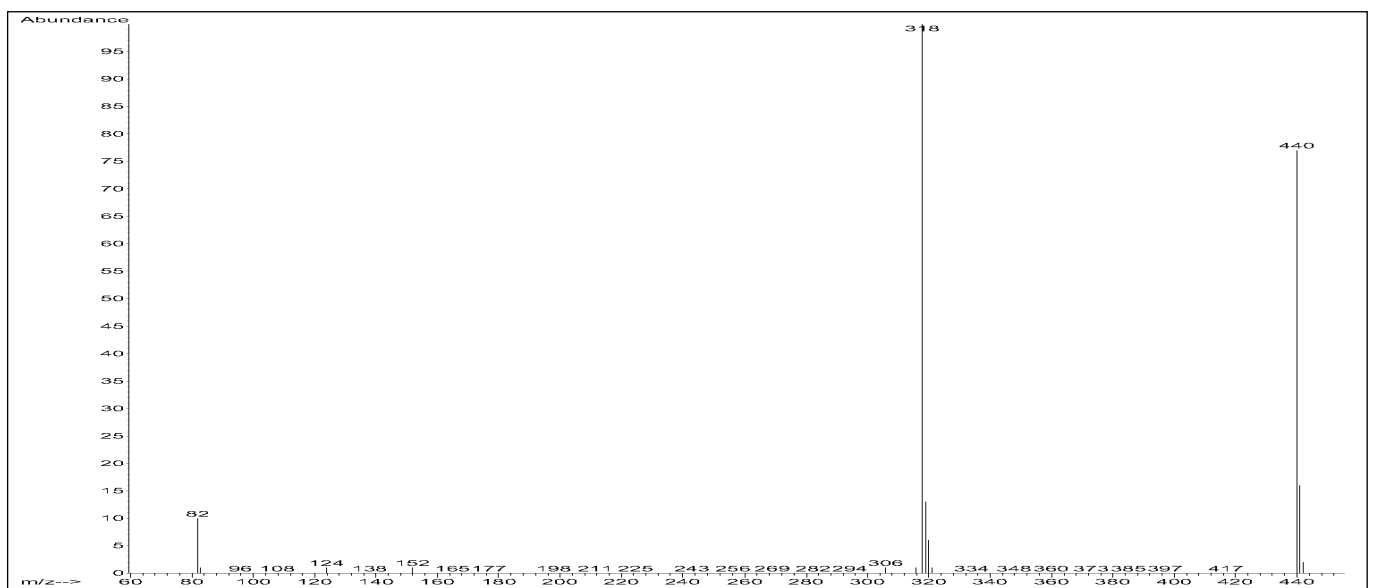
PCI/CH₄-Spektrum, Benzoylecgonin, 10ng/μL, PFPA Derivat, -O-CH-(CF₃)₂, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 440 / 468 / 480amu



PCI/NH₃-Spektrum, Benzoyllecgonin, 10ng/μL, TMS Derivat, M + H: 362amu

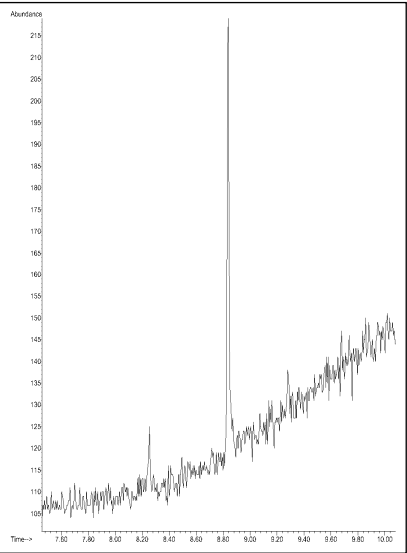


PCI/NH₃-Spektrum, Benzoyllecgonin, 50ng/μL, TMS Derivat, M + H: 362amu, konzentrationsabhängige Ionenintensität, Vergleich siehe oben



PCI/NH₃-Spektrum, Benzoyllecgonin, 10ng/μL, PFPA Derivat, -O-CH-(CF₃)₂, M + H: 440amu

PCI/NH₃ – SIM Mode



Benzoylcgonin, PFPA Derivat,
Retentionszeit: 8,84Min.
1pg/μL, Ionen: 318/440amu, S/N: 11/1

Derivat	Ion-Mode	Relativ Signal/Rauschen
TMS	PCI/CH ₄	15/1
TMS	PCI/NH ₃	42/1
PFPA	PCI/CH ₄	122/1
PFPA	PCI/NH ₃	225/1

Tabelle : Benzoylcgonin, Messempfindlichkeit
(S/N), Scan Akquisition, je 10ng/μL

Chloramphenicol

CAS-Nr. 56-75-7

CAS-Nr. O,O-TMS Derivat:
21196-84-9

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,

5% Phenylmethylsilikon

(HP 19091S-433)

Trägergas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 30°C/Min → 150°C

15°C/Min → 300°C

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/106°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 35 (1,75mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄ – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV, SIM + 600

Hinweise

Derivatisierung

Trimethylsilylreaktion mit

HMDS/TMCS/2/1 in Pyridin

(Reagenz: Fluka 85431)

Der in Ethylacetat gelöste

Standard, (SIGMA C-0378) Konz.

20ng/µL, wird mit Stickstoff zur

Trockne eingengt, 50µL Reagenz

zum Rückstand hinzugefügt

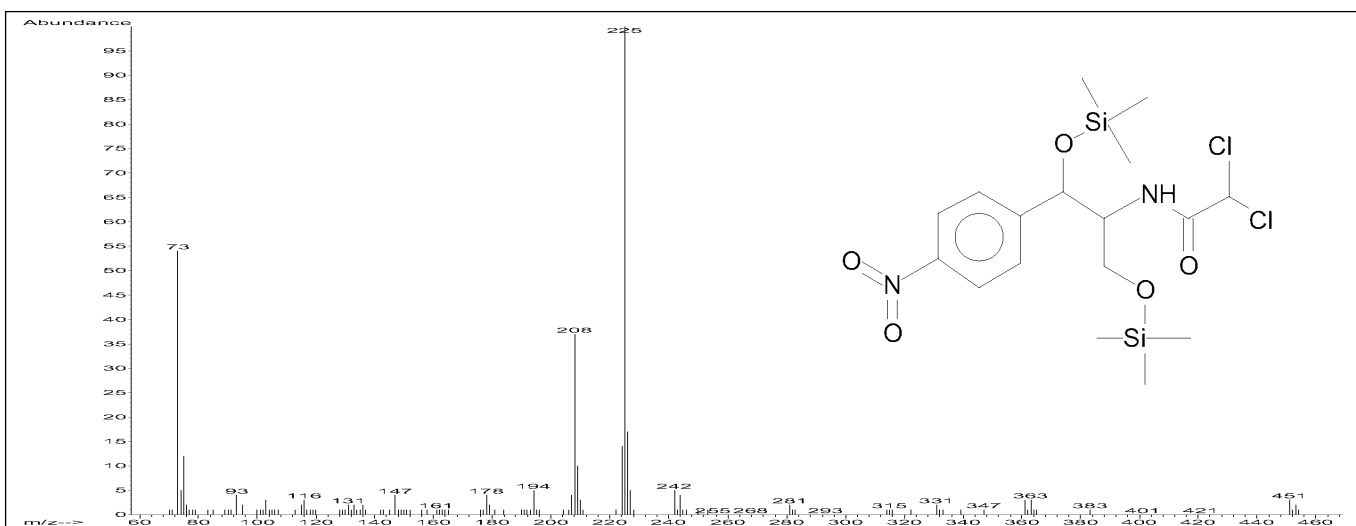
und 2Min. bei 50°C inkubiert.

Die Lösung wird erneut mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen und der Rückstand mit Hexan aufgenommen. Die Lösung ist für die GC-MS Messung bereit.

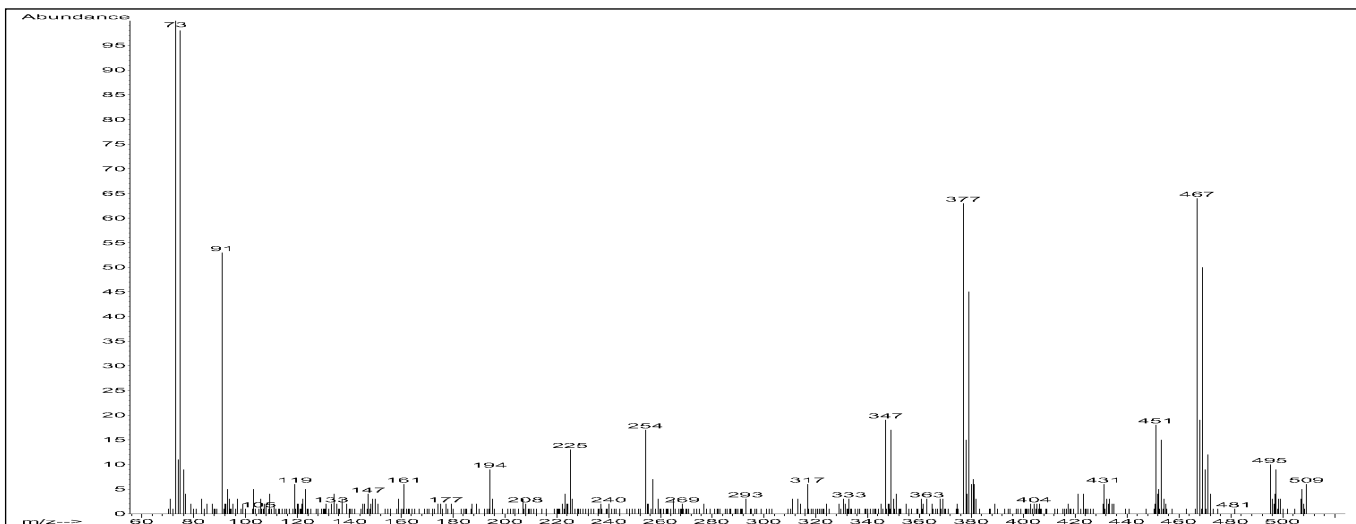
Ergebnis

Die Substanz wird bevorzugt als O,O-TMS Derivat gemessen. Der Response ist im Scan PCI Mode relativ gering. Für die Konzentration von 20ng/µL werden S/N Relationen für PCI/CH₄ und PCI/NH₃ mit 20/1 und 110/1 berechnet. Im NCI/CH₄ Mode kann im SIM Betrieb eine Konz. von 0,1pg/µL nachgewiesen werden.

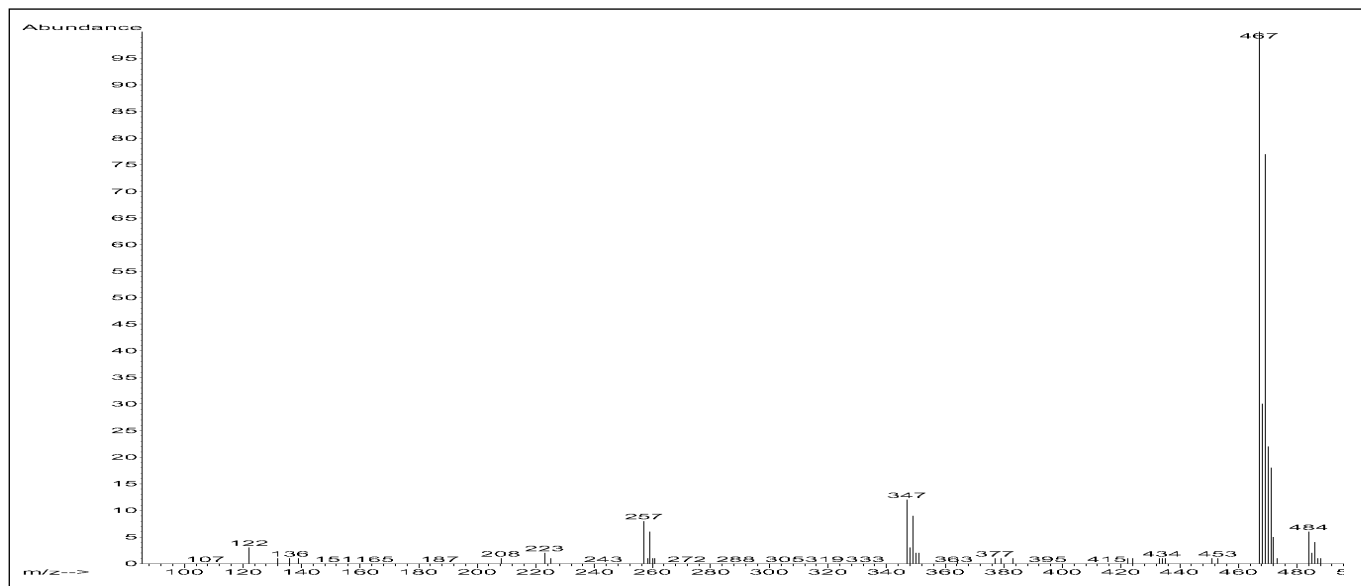
Die Kalibrierfunktion zeigt Linearität über den Konzentrationsbereich von 0,1pg/µL – 100pg/µL.



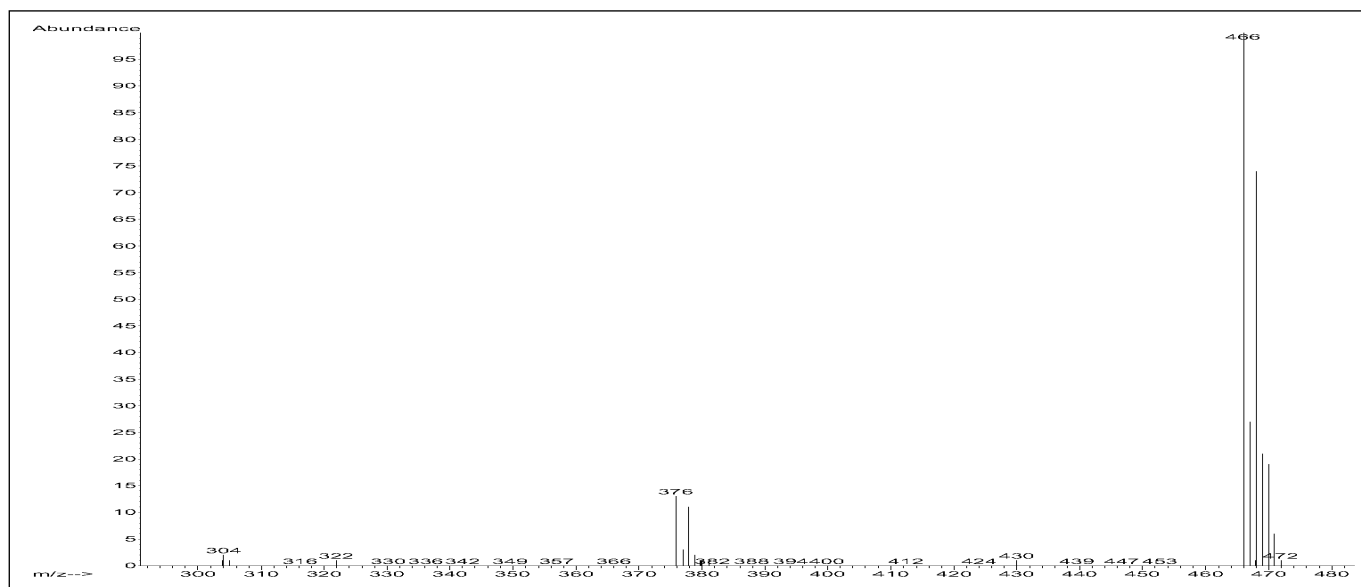
EI-Spektrum, Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat, M⁺: 466amu



PCI/CH₄-Spektrum, Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 467 / 495 / 507amu

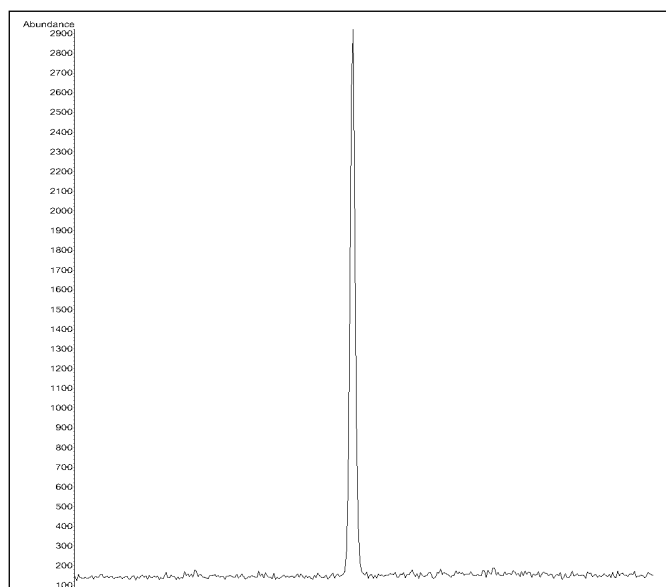


PCI/NH₃-Spektrum, Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat, M + H / M + NH₄: 467 / 484amu

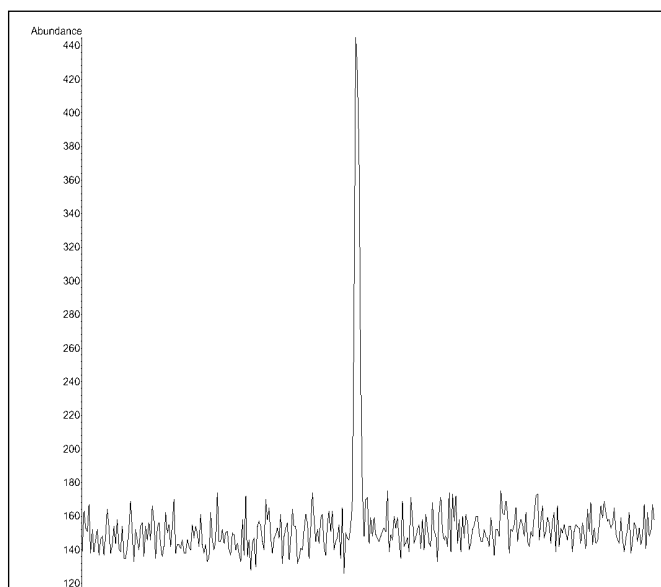


NCI/CH₄-Spektrum, Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat, M⁺: 466amu

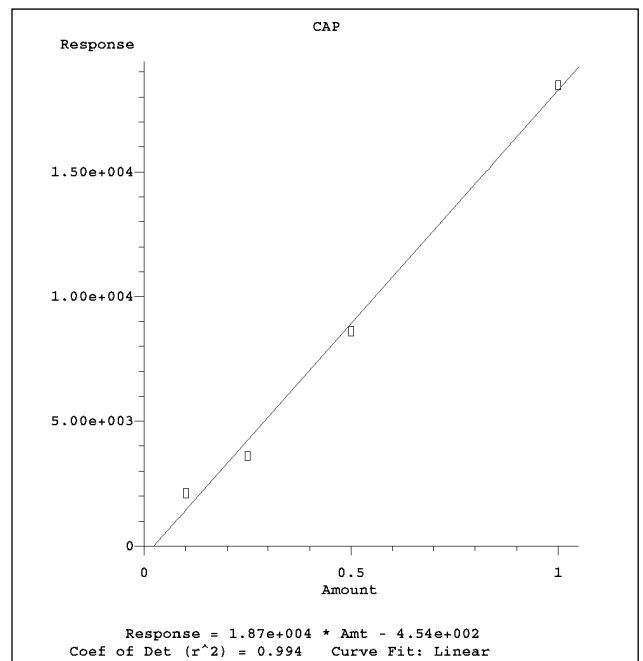
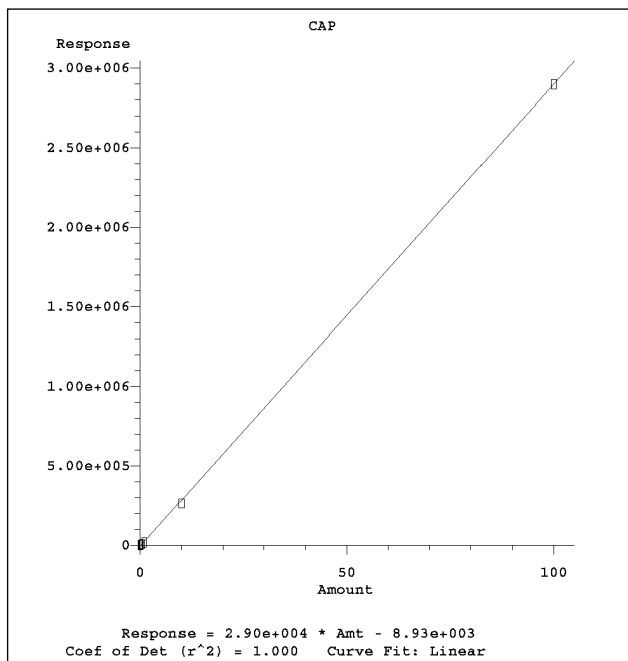
SIM Mode (Ion: 465.9/467.9/469.9amu)



NCI/CH₄ Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat, 1pg/μL



NCI/CH₄ Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat, 0,1pg/μL



Kalibrierfunktionen NCI/CH₄ Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat,
links: 0,1pg/μL - 100pg/μL, rechts: 0,1pg/μL – 1pg/μL

Chlorphenoxamin

CAS-Nr. 77-38-3

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trägergas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: split, 250°C

Ofentemp. Programm:

120°C (0,3Min) – 20°C/Min →

300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Ergebnis

Retentionszeit des Analyten:

15.04Min

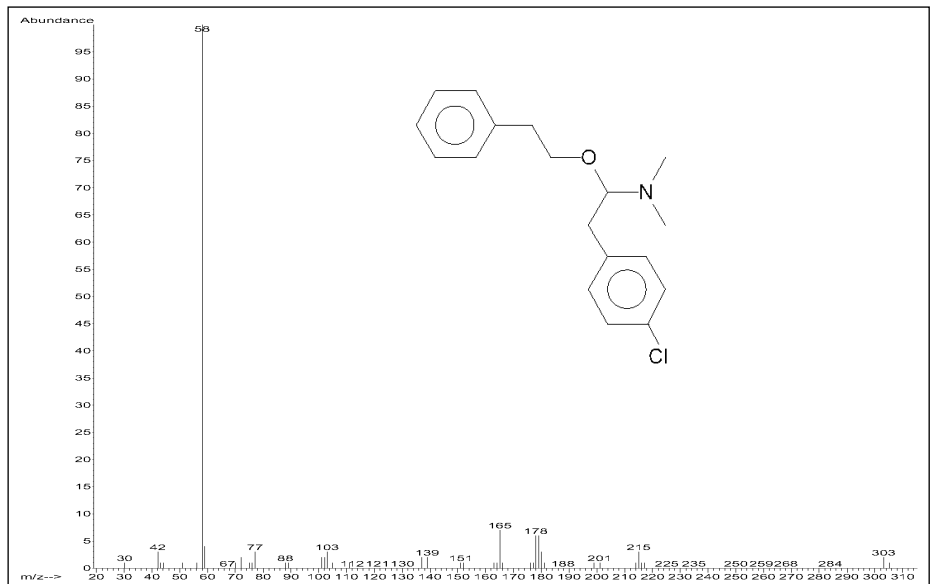
Konzentration des Analyten:

4ng/µL

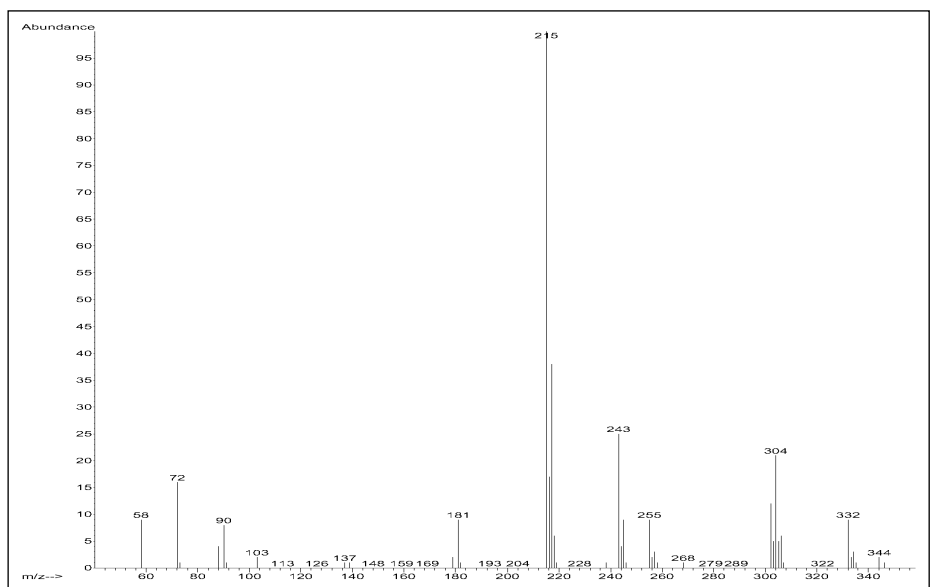
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH₄ Scan: 700/1

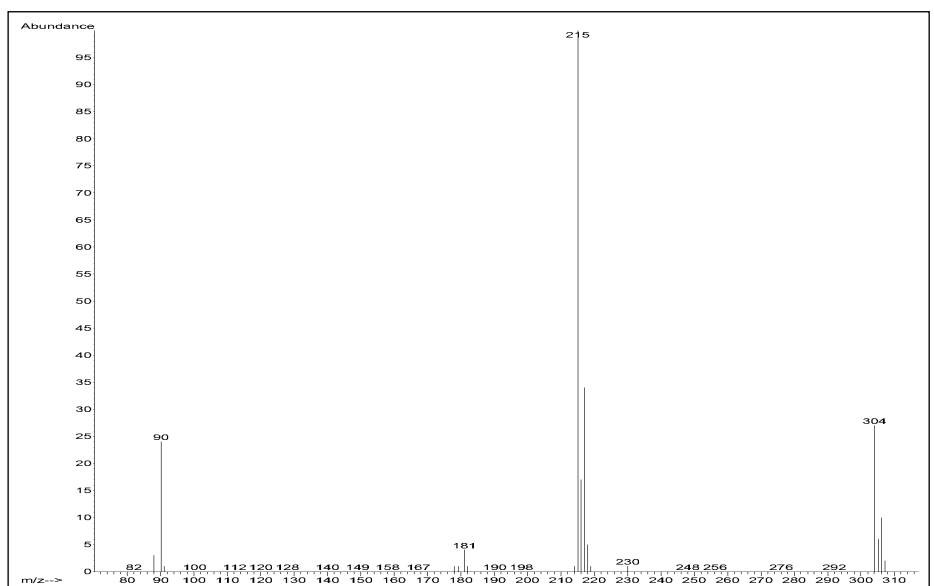
PCI/NH₃ Scan: 140/1



EI-Spektrum, Chlorphenoxamin, M⁺: 303amu



PCI/CH₄-Spektrum, Chlorphenoxamin, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 304 / 332 / 344amu



PCI/NH₃-Spektrum, Chlorphenoxamin, M + H: 304amu

Chlorprothixen

CAS-Nr. 113-59-7

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: split, 250°C

Ofentemp. Programm:

120°C (0,3Min) – 20°C/Min →

300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Ergebnis

Retentionszeit des Analyten:

10.56Min

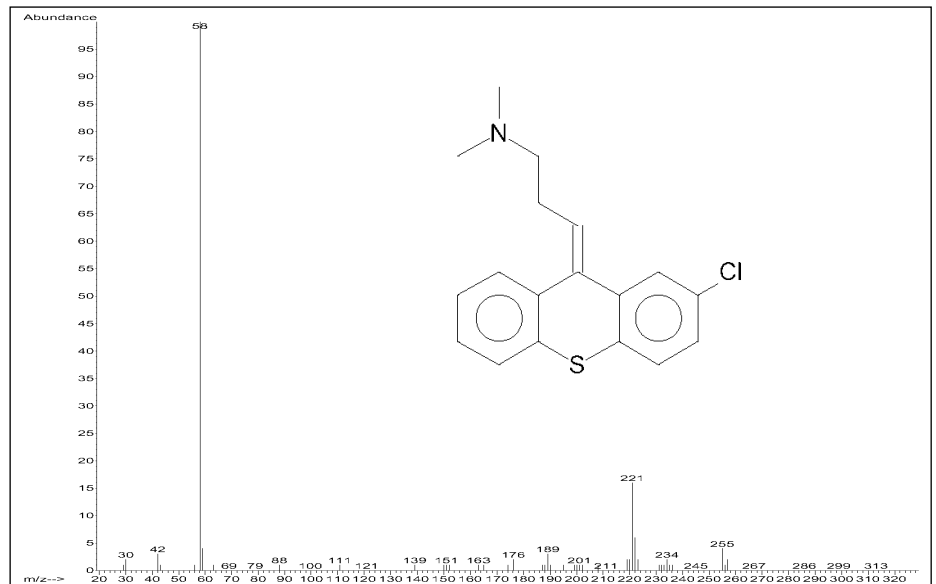
Konzentration des Analyten:

4ng/µL

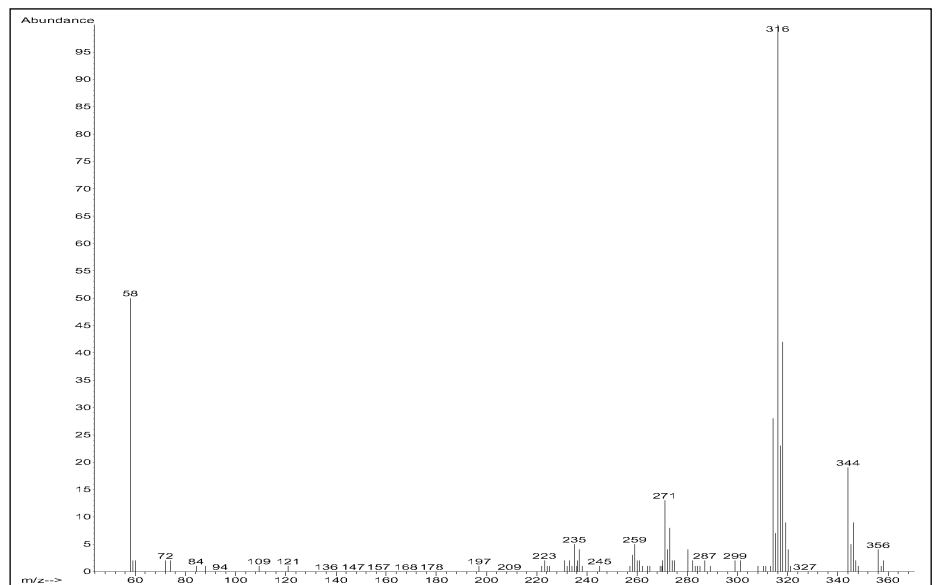
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH₄ Scan: 50/1

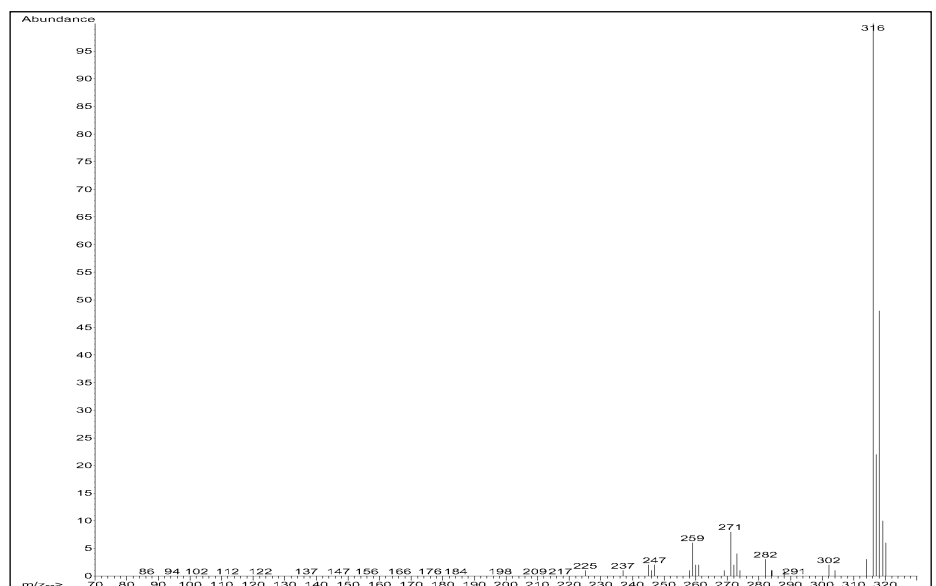
PCI/NH₃ Scan: 120/1



El-Spektrum, Chlorprothixen, M⁺: 315amu



PCI/CH₄-Spektrum, Chlorprothixen, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 316 / 344 / 356amu



PCI/NH₃-Spektrum, Chlorprothixen, M + H: 316amu

Cimaterol

CAS-Nr. 54239-37-1

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 25°C/Min →

280°C (5Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄ – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Hinweise

Derivatisierung

a) Trimethylsilylreaktion –TMS –
mit BSTFA/TMCS

(Reagenz: Fluka 15238)

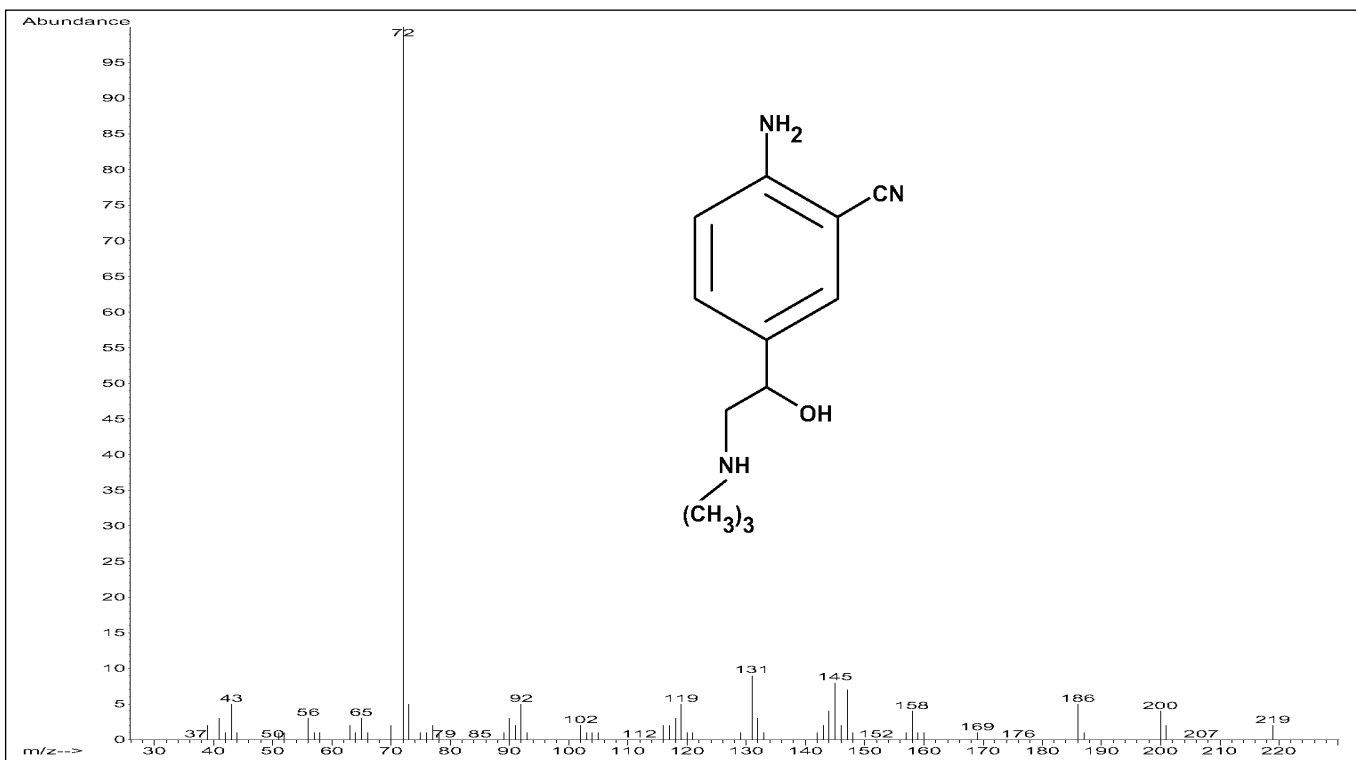
b) Reaktion mit Pentafluor-
propionsäureanhydrid –PFPA –
(Reagenz: Fluka 77292)

a) 100µL des in Methanol gelösten
Standards, Konz. 1mg/mL,
(Boehringer Ingelheim), werden
mit Stickstoff zur Trockne
eingeengt, 50µL Reagenz + 125µL
Pyridin hinzugefügt und 30Min.
bei 60°C inkubiert. Die Lösung
wird erneut mit Stickstoff zur
Trockne abgeblasen und der
Rückstand mit Chloroform
aufgenommen. Die Lösung ist
für die GC-MS Messung bereit.

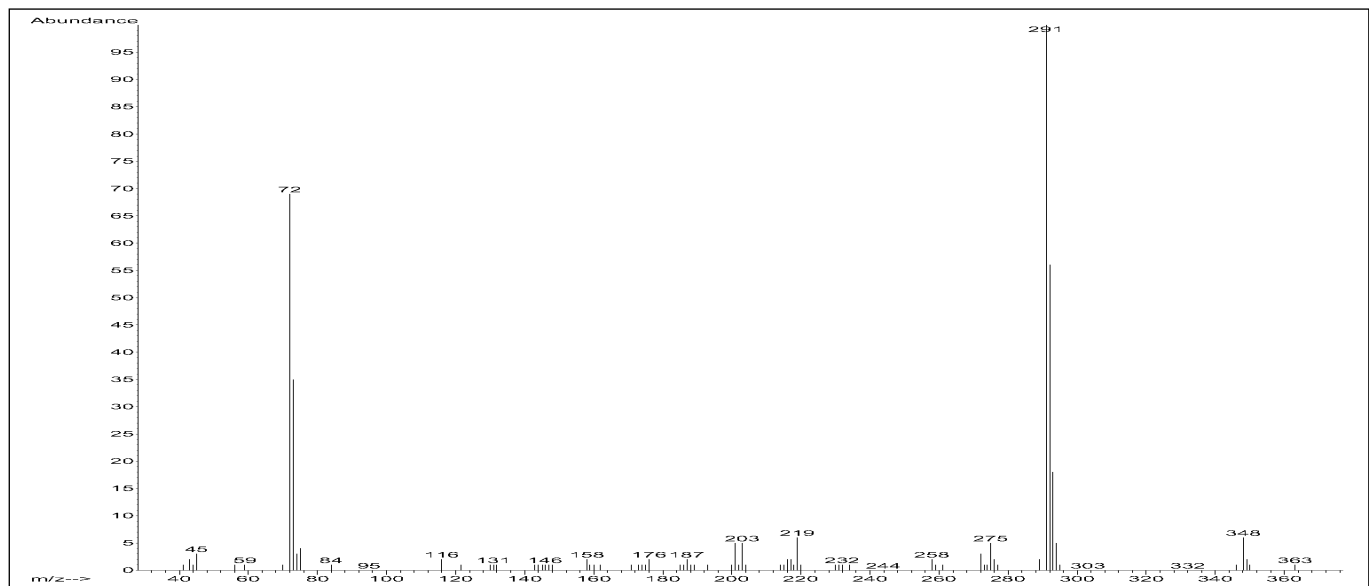
b) Verfahren wie oben. Nach dem
Abblasen mit Stickstoff wird der
Rückstand mit 80µL Reagenz und
mit 20µL Hexafluorisopropanol
(Fluka 52517) versetzt und 30Min.
bei 70°C inkubiert.

Ergebnis

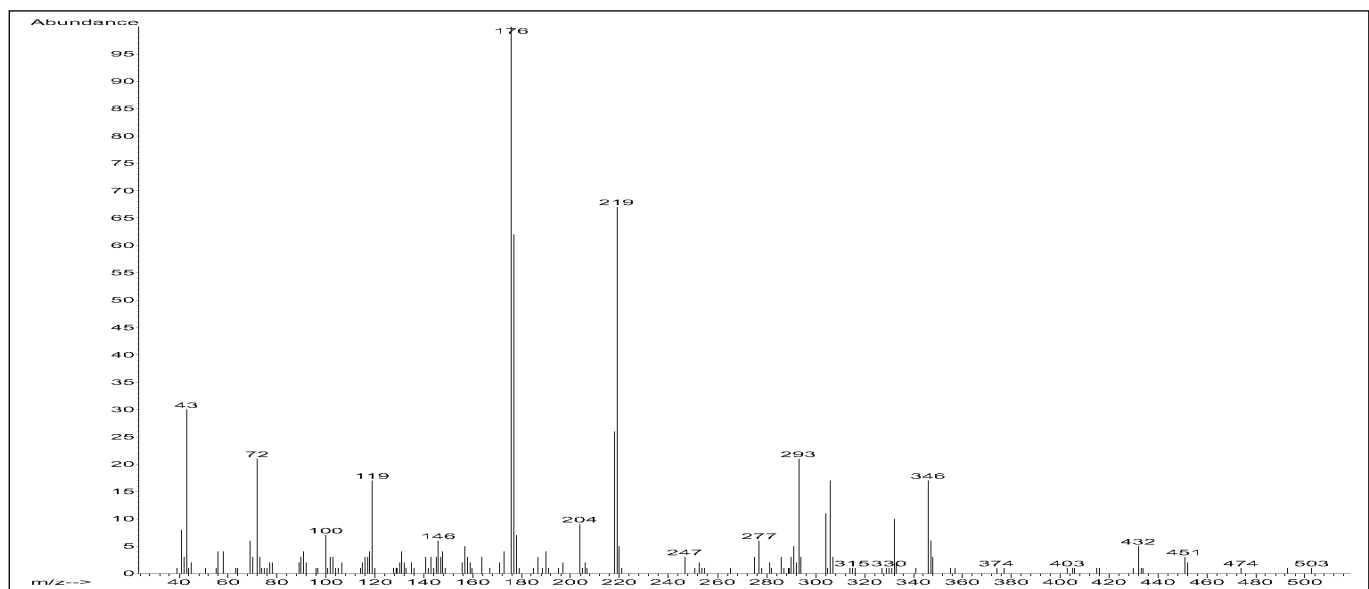
Die EI Spektren des nicht
derivatisierten und des derivati-
sierten Analyten zeigen kein,
bzw. nur ein Molion schwacher
Intensität. Beide Derivatisierungs-
reaktionen – TMS und PFPA –
bilden das Diderivat. Das TMS
Derivat wird im Vergleich zu dem
PFPA Derivat empfindlicher
gemessen; gleiches gilt für die
PCI/NH₃ im Vergleich zur PCI/CH₄
Messung. Der Response wird um
den Faktor 2,6 gesteigert. Im PCI
Modus bilden die Derivate die
Molionen und die charakteristi-
schen Adduktionen. Die NCI/CH₄
Reaktion des PFPA Derivats ist
relativ unempfindlich. Selektivität
und Messempfindlichkeit bietet
die PCI/NH₃ SIM Messung des
TMS Derivats. Die Relation
Signal/Rauschen für 50pg des
Analyten wird mit 26/1 bestimmt.



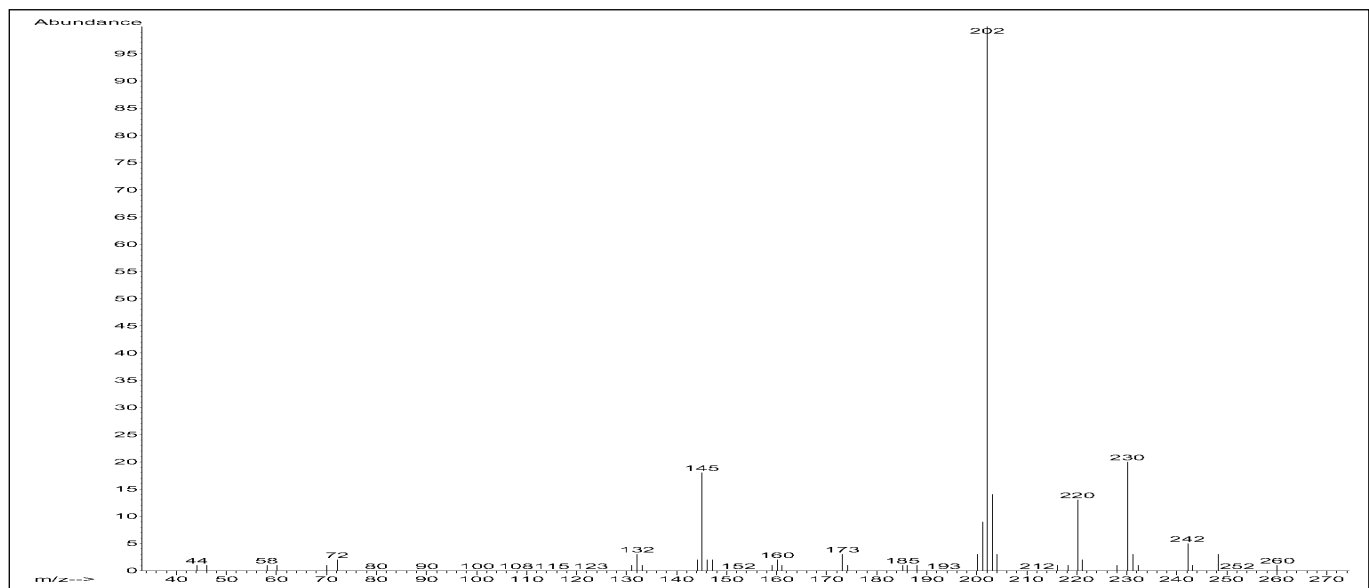
EI-Spektrum, Cimaterol, nicht derivatisiert, M⁺: 219amu



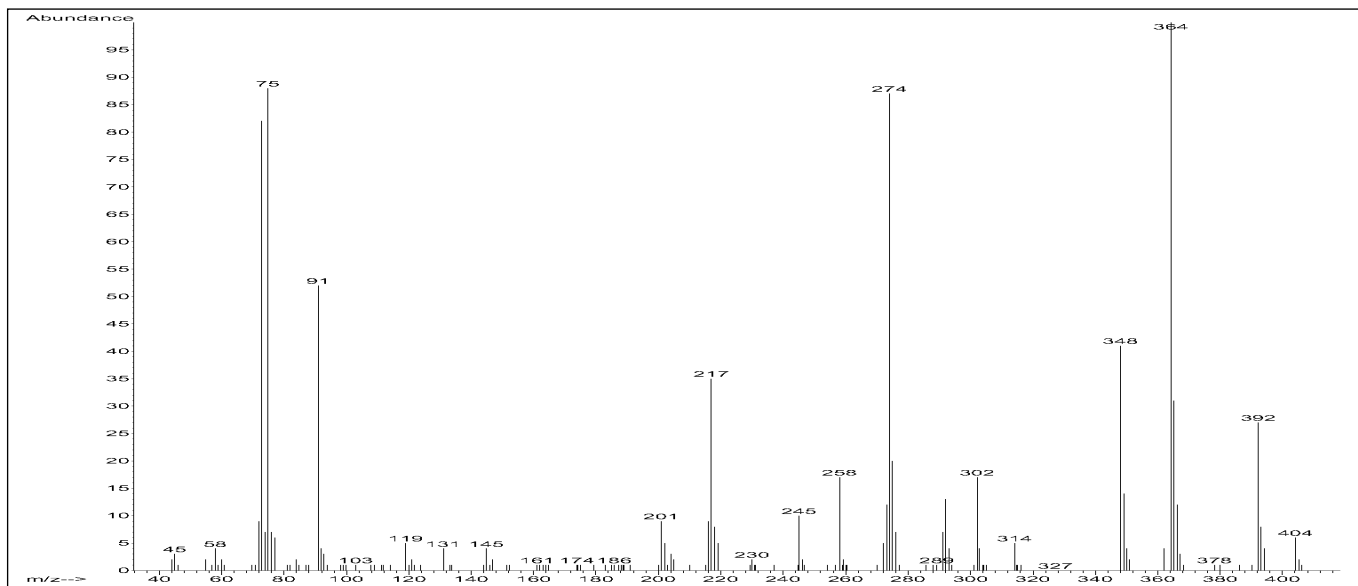
El-Spektrum, Cimaterol, TMS Derivat, M^+ : 363amu



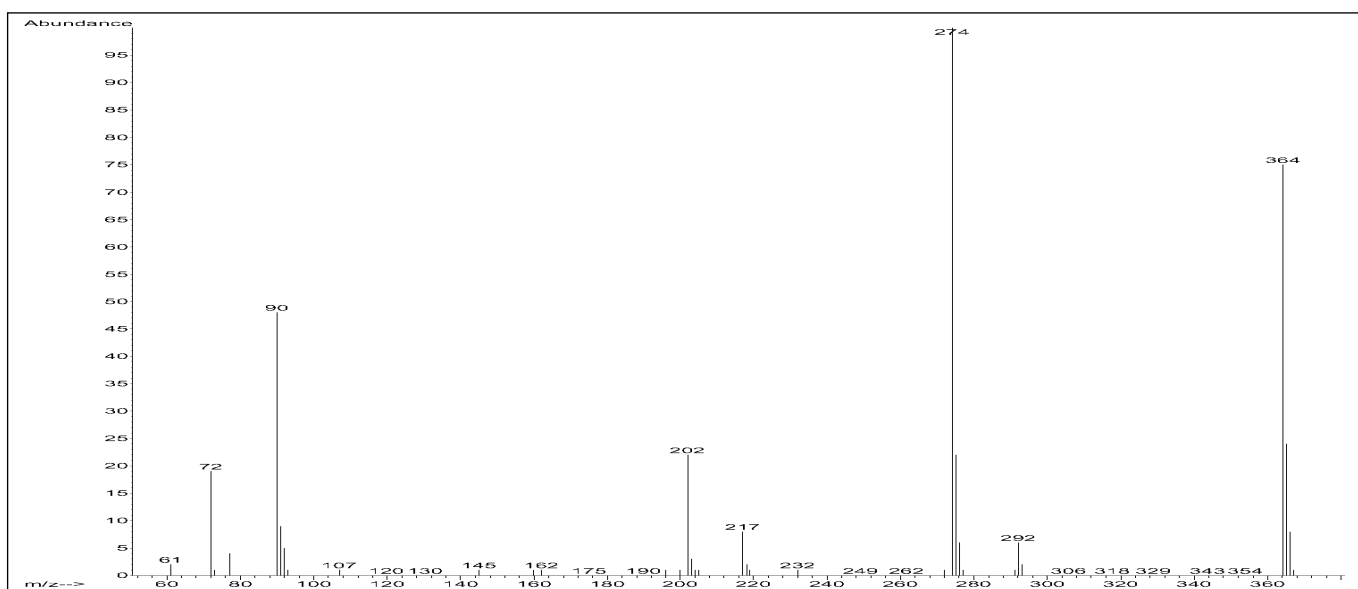
El-Spektrum, Cimaterol, PFPA Derivat, M^+ : 511amu



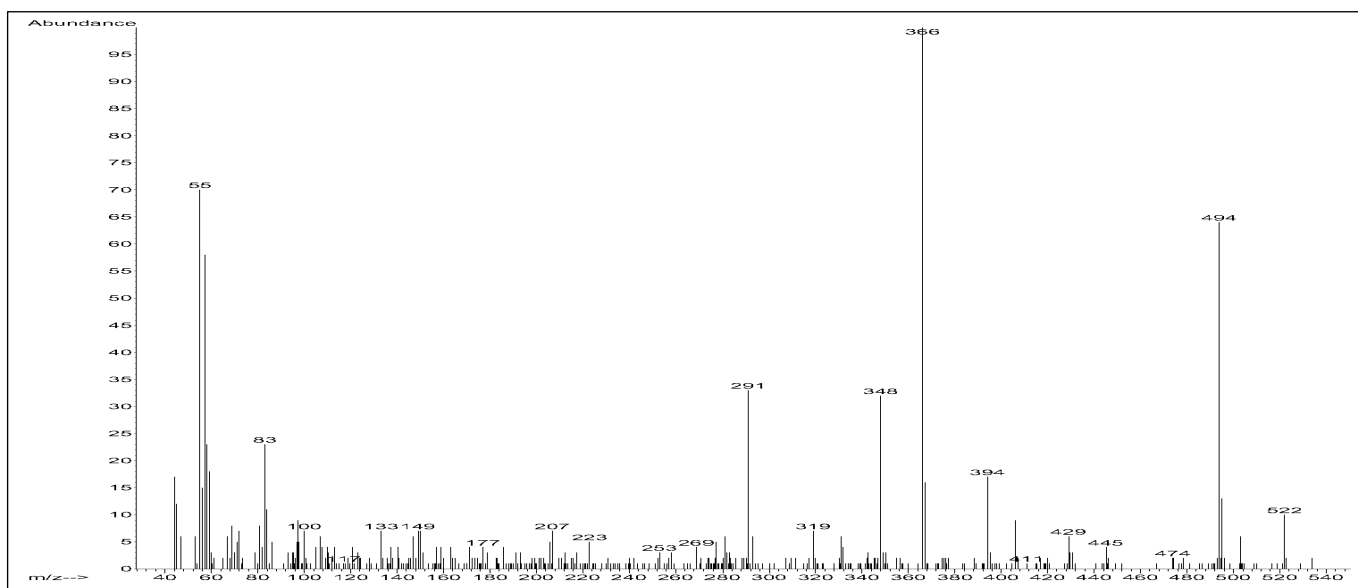
PCI/CH₄-Spektrum, Cimaterol, nicht derivatisiert, $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$: 220 / 248 / 260amu
 $M - 18 + H / M - 18 + C_2H_5 / M - 18 + C_3H_5$: 202 / 230 / 242amu



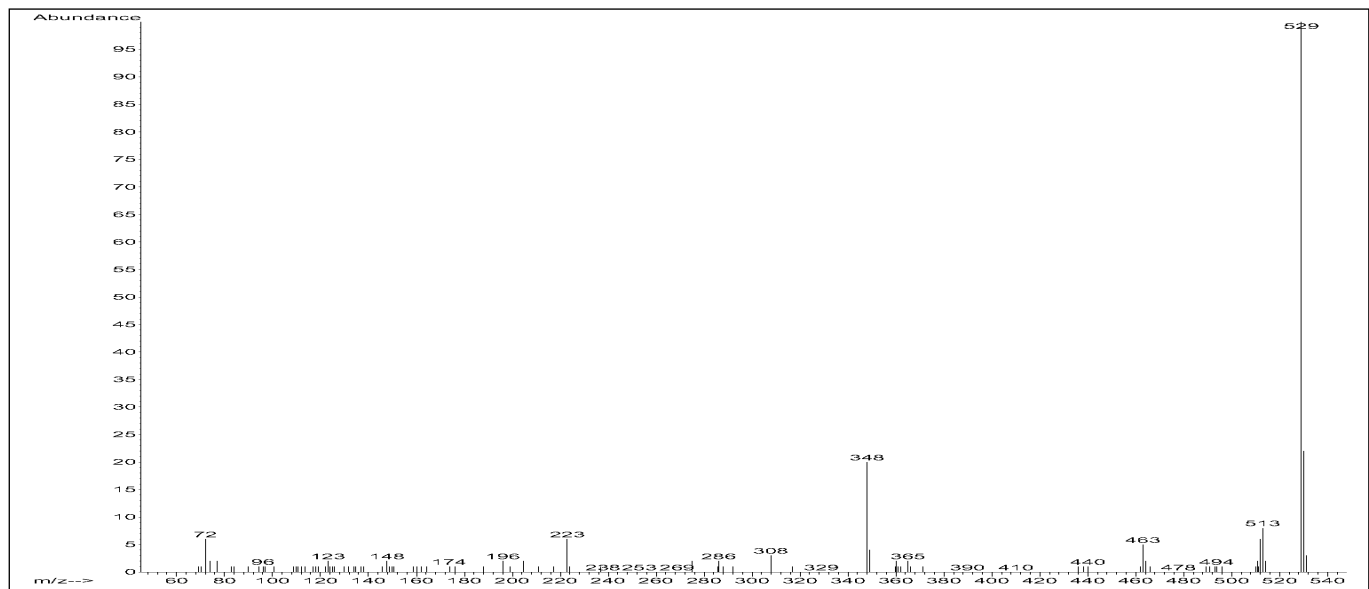
PCI/CH₄-Spektrum, Cimaterol, TMS Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 364 / 392 / 404amu



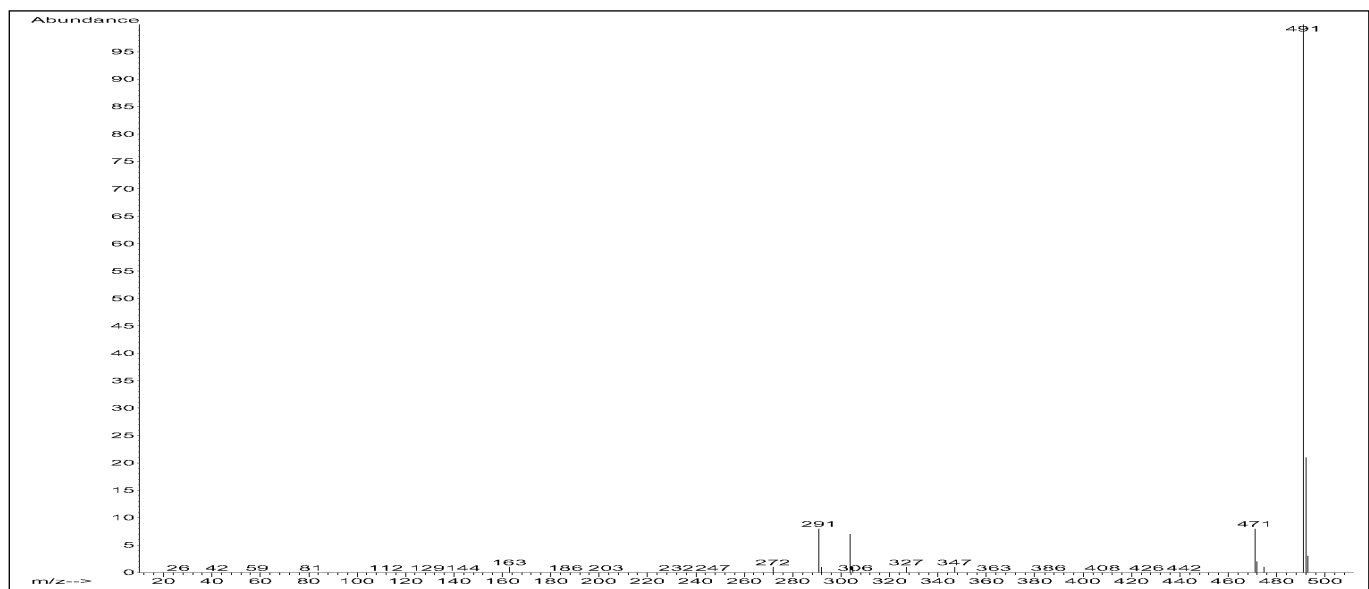
PCI/NH₃-Spektrum, Cimaterol, TMS Derivat, M + H: 364amu



PCI/CH₄-Spektrum, Cimaterol, PFPA Derivat, M - 18 + H / M - 18 + C₂H₅ / M - 18 + C₃H₅: 494 / 522 / 534amu

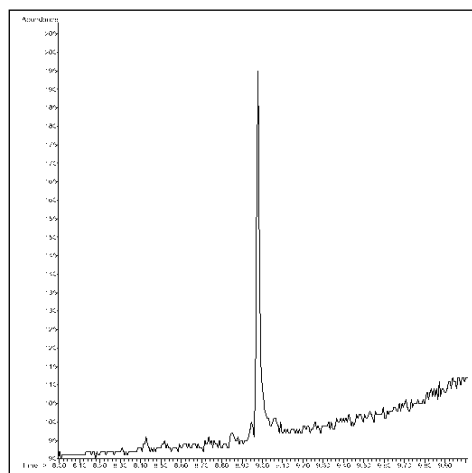


PCI/NH₃-Spektrum, Cimaterol, PFPA Derivat, M + NH₄⁺: 529amu



NCI/CH₄-Spektrum, Cimaterol, PFPA Derivat, M- HF- : 491amu

PCI/NH₃ – SIM Mode



Cimaterol, TMS Derivat, 50pg, Retentionszeit: 8,98Min.
Ionen: 274/364amu, Signal/Rauschen: 26/1

Clenbuterol

CAS-Nr. 37148-27-9

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: split/pulsed splitless,
250°C

Ofentemp. Programm:

Split: 100°C (0,3Min) –
25°C/Min → 280°C

Pulsed splitless: 80°C (1Min) –
25°C/Min → 265°C (1Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN/SIM

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN/SIM

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min) Tune: PCI-
Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄ – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Hinweise

Derivatisierung

Trimethylsilylreaktion mit BSTFA/
TMCS (Reagenz: Fluka 15238)

Die Derivatisierungsbedingungen
(Inkubationszeit und -temperatur)
beeinflussen die Bildung der
Reaktionsprodukte. Bei 60°C/30Min
wird das Verhältnis von Mono-/
Diderivat 1:0,75 gebildet.

Die Standard MeOH-Lösung,
1mg/mL (Sigma-Standard C5423),
wird mit Stickstoff zur Trockne
eingeengt, mit Pyridin/Reagenz
(2,5/1) versetzt und 30Min inkubiert.
Der Überschuss des Reagenz'
wird mit Stickstoff abgeblasen
und der Rückstand in Chloroform
aufgenommen. Die Lösung ist für
die GC-MS Messung bereit.

Ergebnis

Das Fragmentierungsverhalten ist
im CI-Modus konzentrationsab-
hängig. Der Response PCI/NH₃ ist
im Vergleich zum PCI/CH₄ Modus
stärker. Schwacher Response im
NCI/CH₄ Modus. Es wird zu 90%
das Diderivat reagiert.

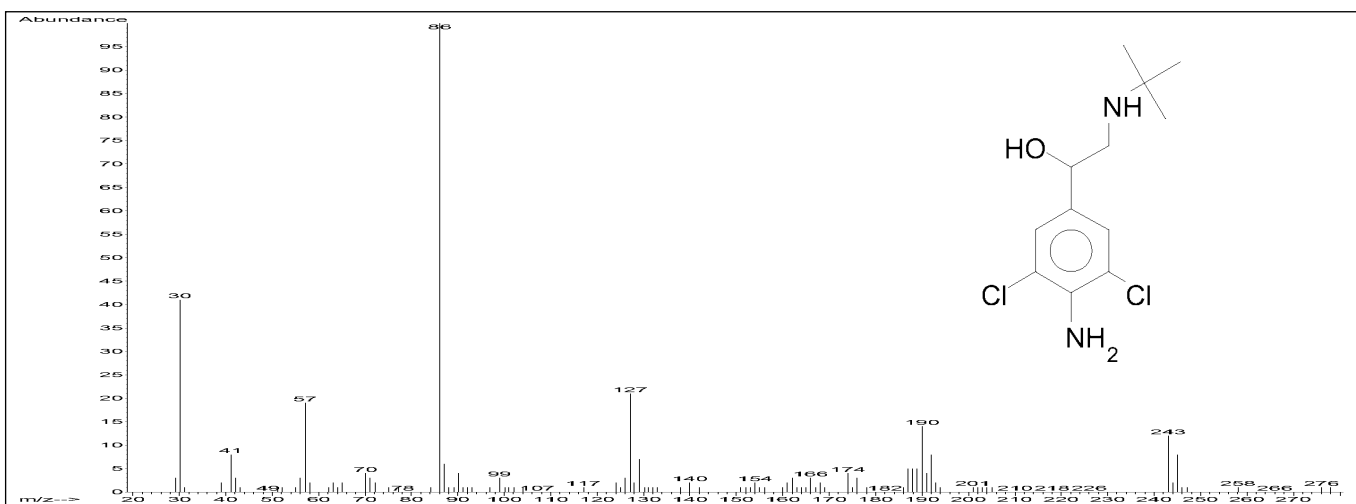
Literatur

„Analysis of Clenbuterol by
GC-MS...“, F. David, RIC,

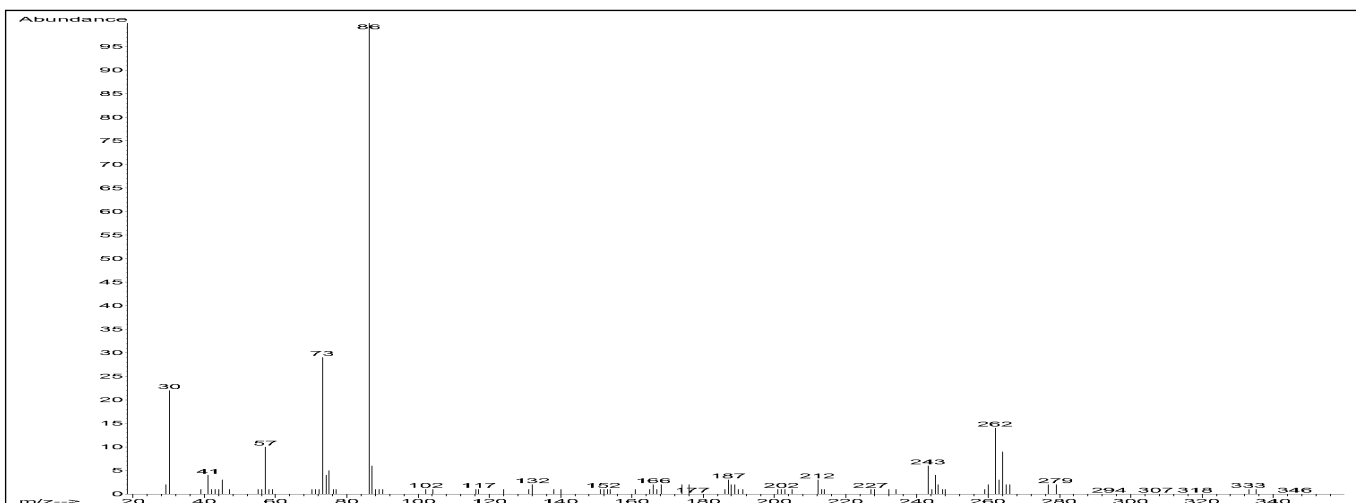
Agilent Pub. Nr. 5962-9427E

„Clenbuterol and

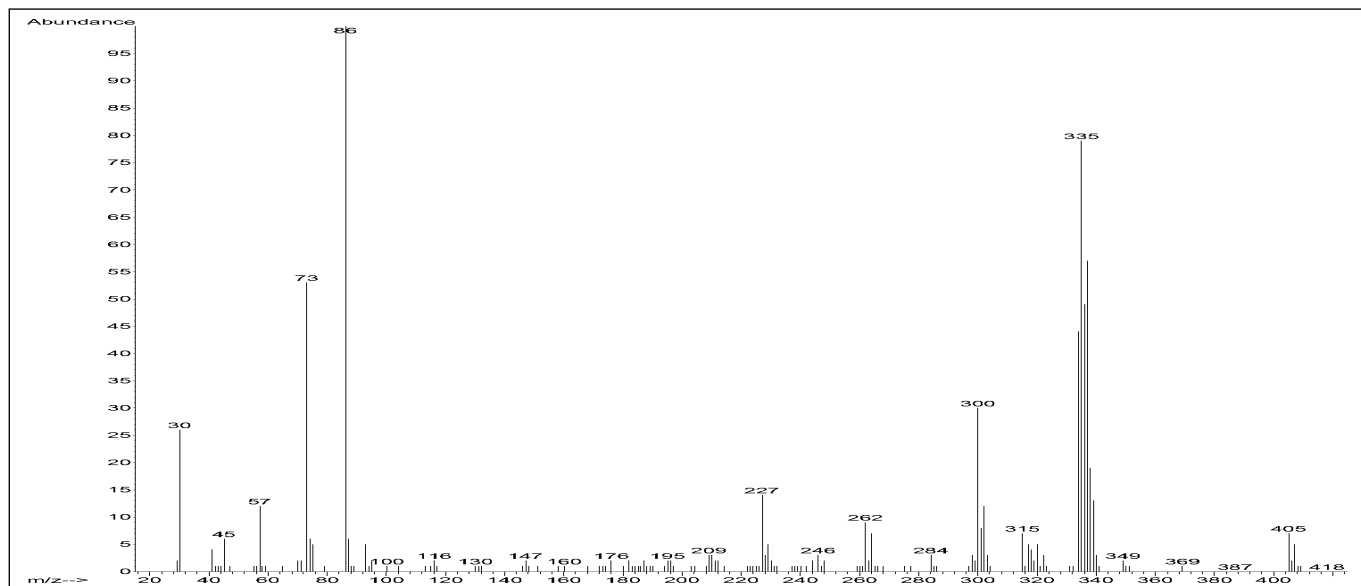
Norandrosterone...“, B. Wüst,
Agilent Pub. Nr. 5980-0908E



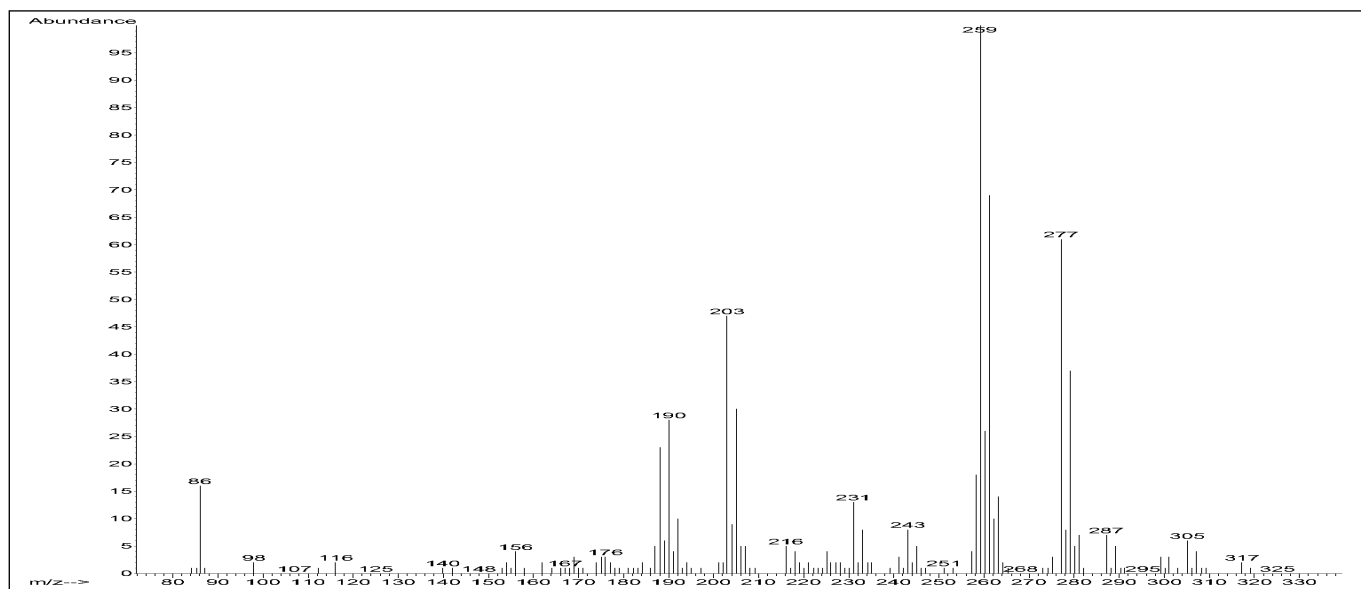
El-Spektrum, Clenbuterol, nicht derivatisiert, M⁺: 276amu



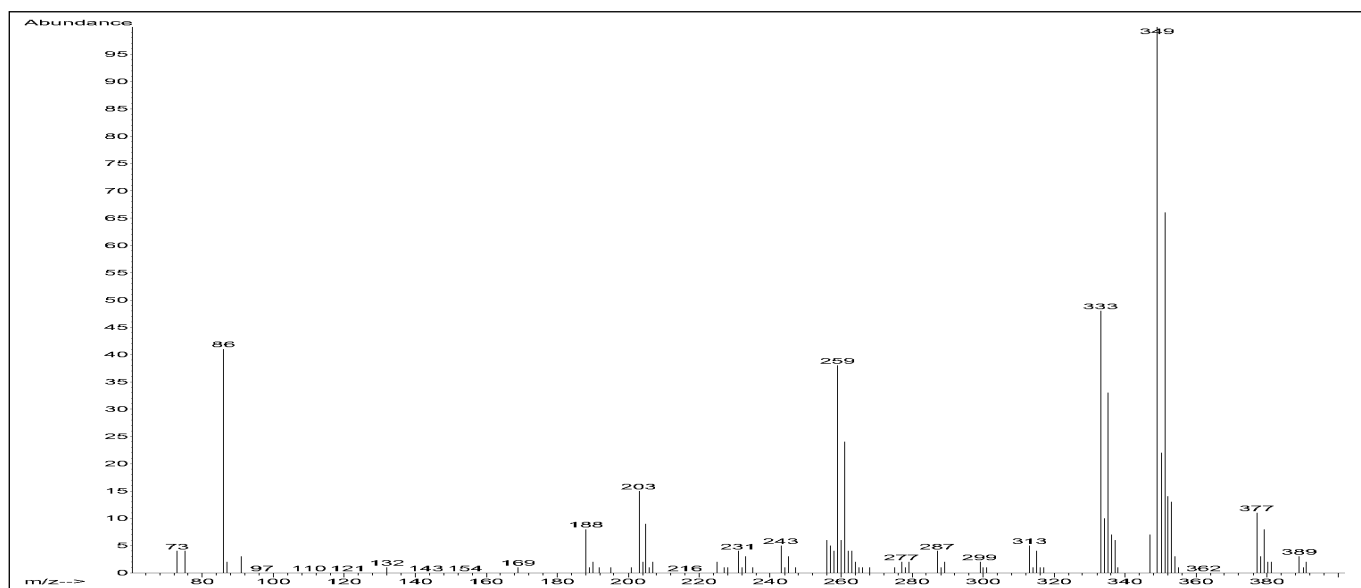
El-Spektrum, Clenbuterol, BSTFA-Monoderivat, M⁺: 348amu



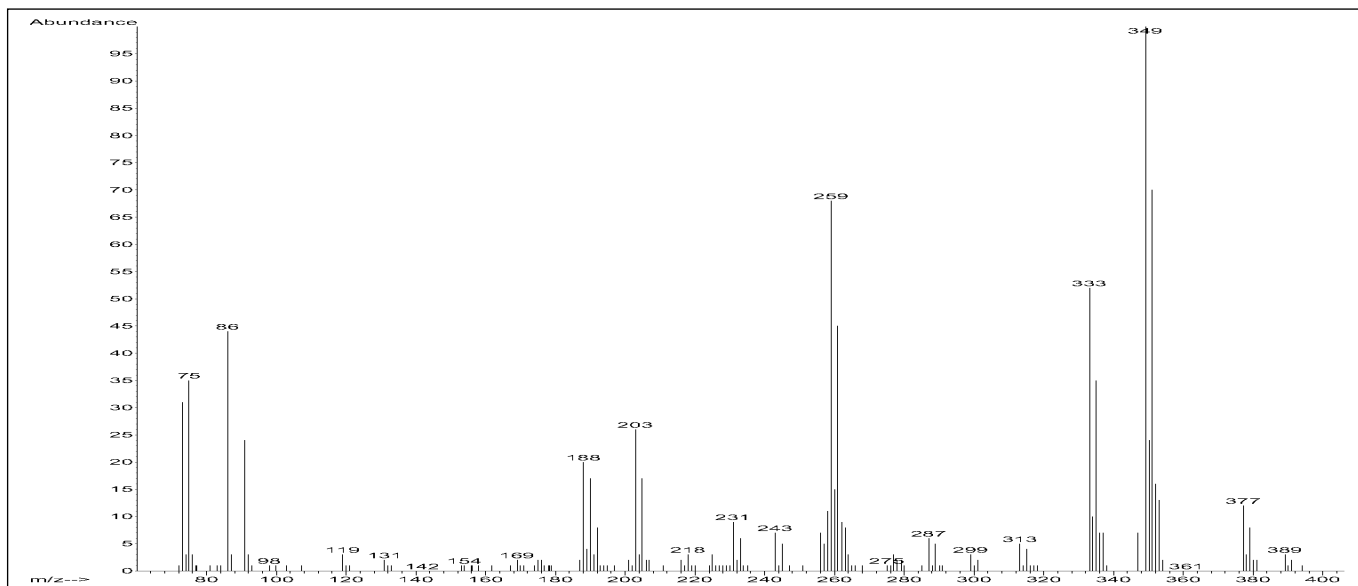
EI-Spektrum, Clenbuterol, BSTFA-Derivat, M^+ : 420amu



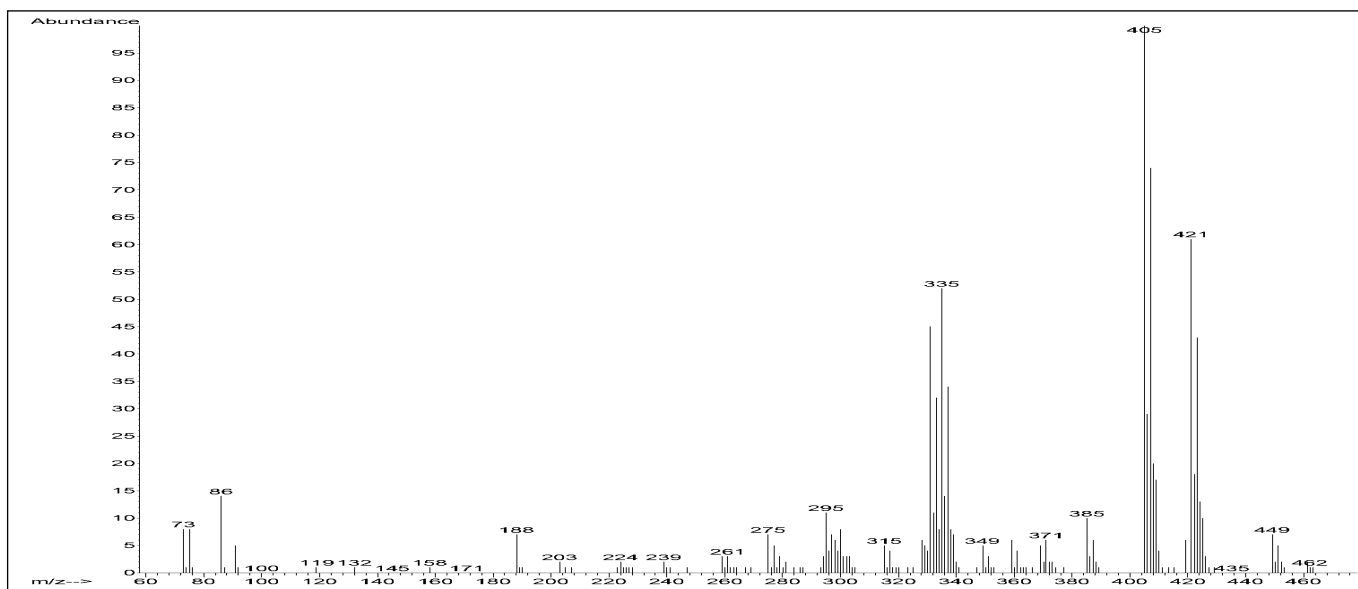
PCI/ CH_4 -Spektrum, Clenbuterol, nicht derivatisiert, $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$: 277 / 305 / 317amu



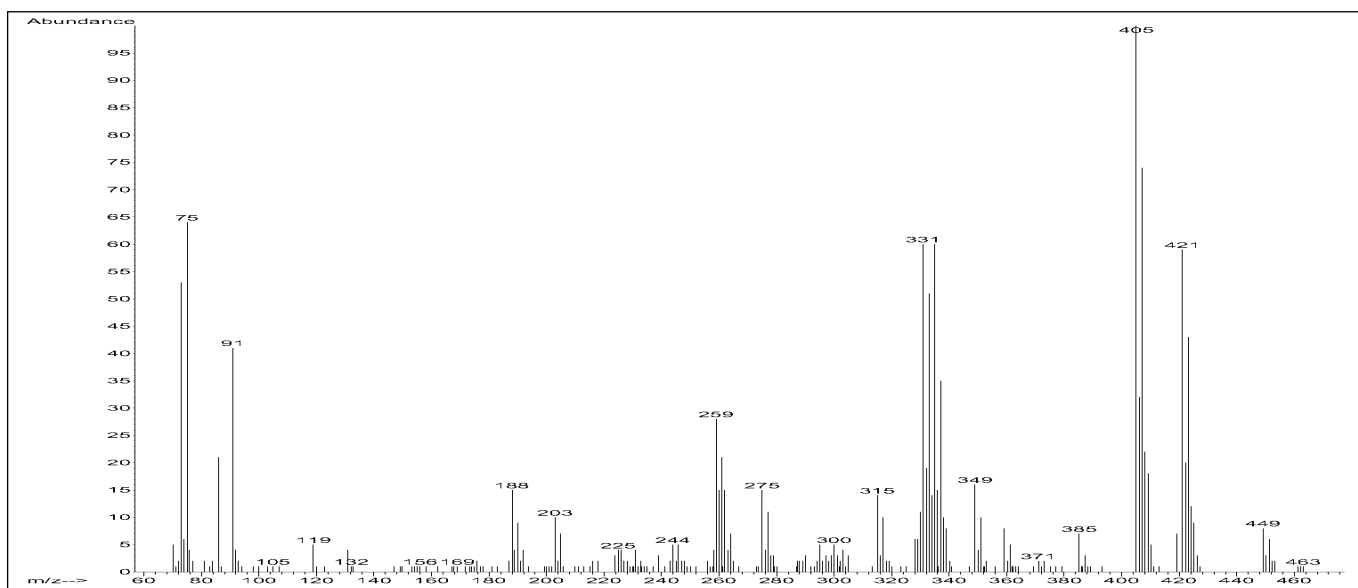
PCI/ CH_4 -Spektrum, Clenbuterol, BSTFA-Monoderivat, ca. 30ng, $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$: 349 / 377 / 389amu



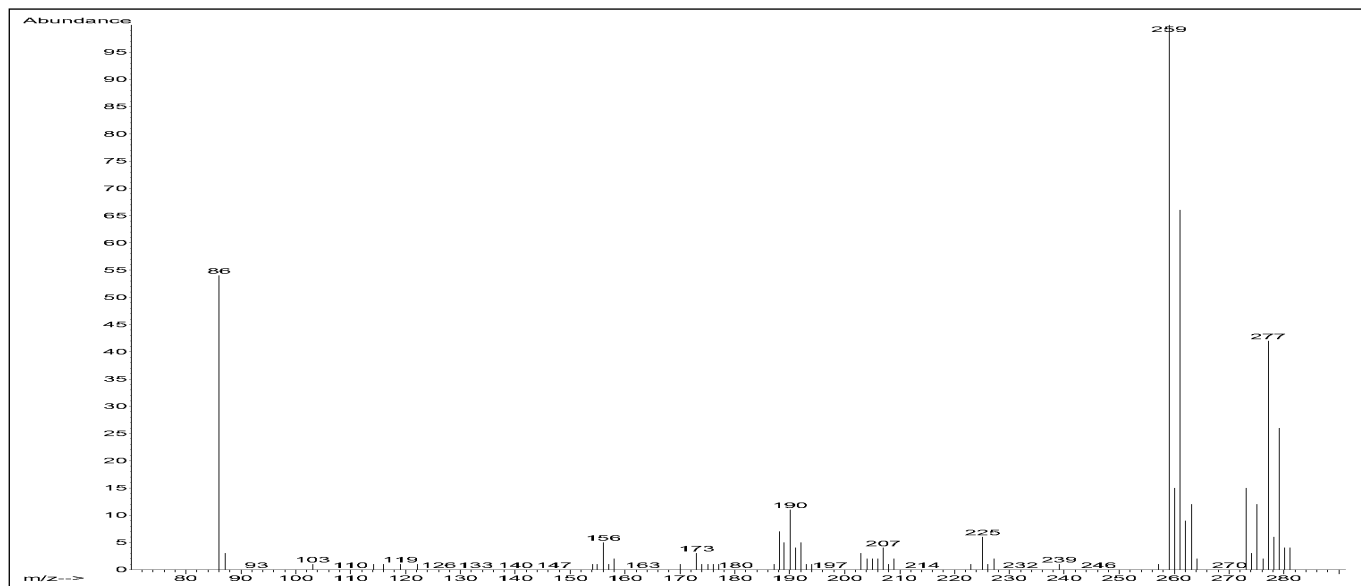
PCI/CH₄-Spektrum, Clenbuterol, BSTFA-Monoderivat, ca. 1ng, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 349 / 377 / 389amu



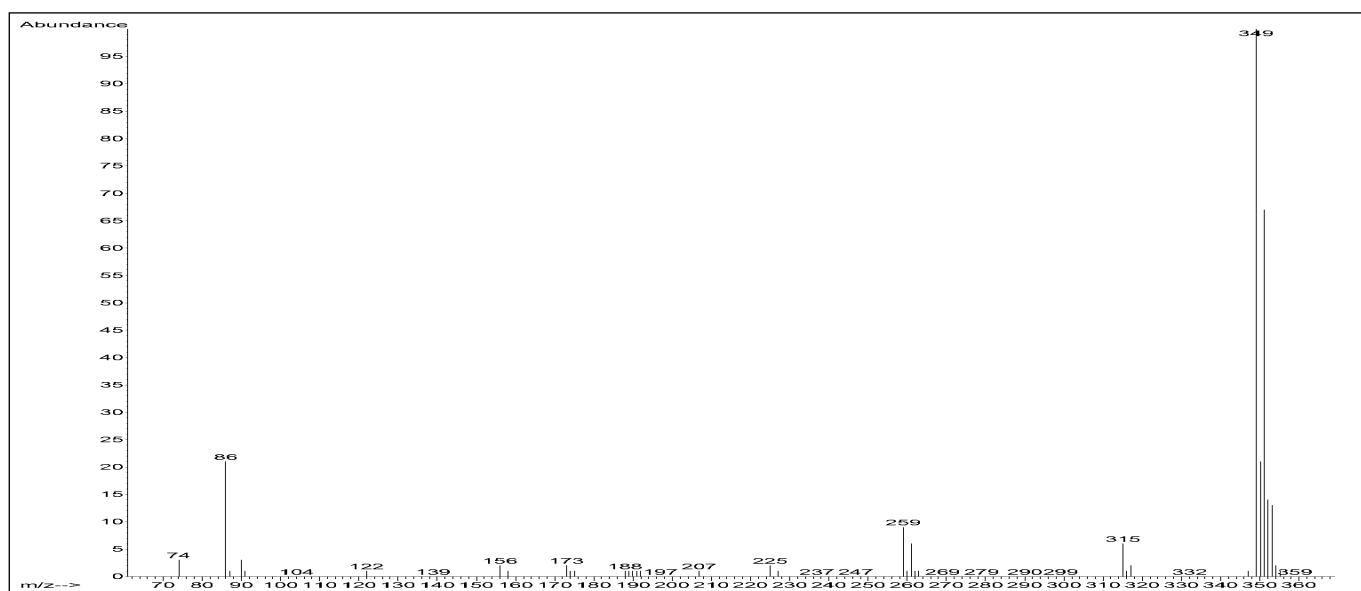
PCI/CH₄-Spektrum, Clenbuterol, BSTFA-Diderivat, ca. 40ng, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 421 / 449 / 461amu



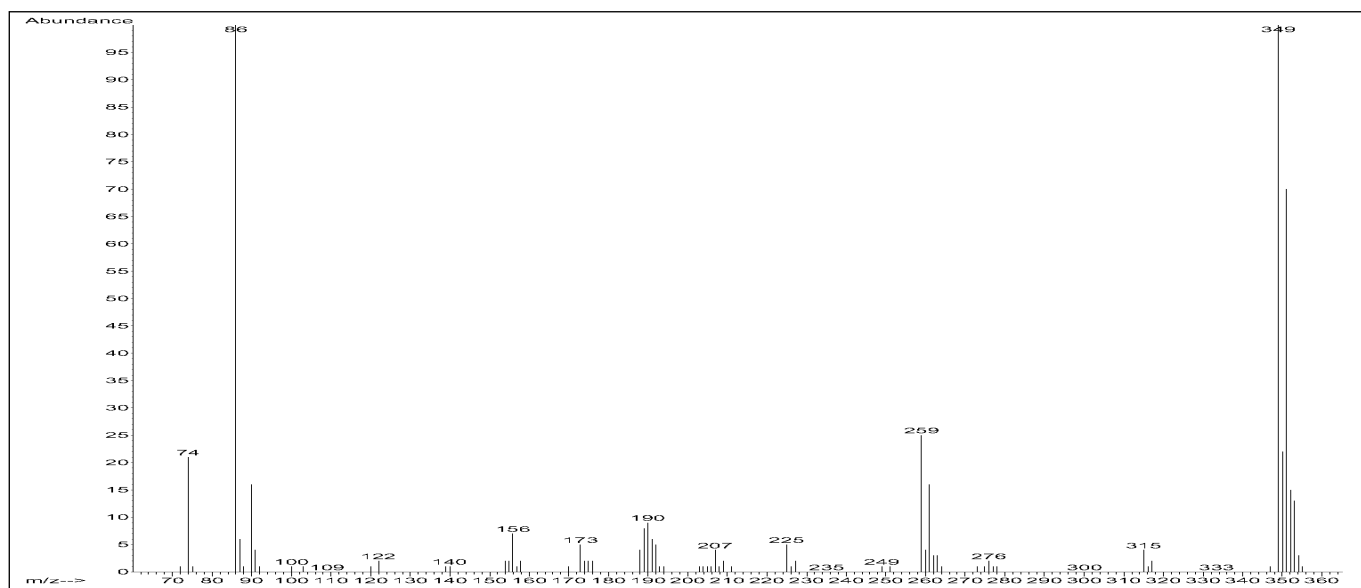
PCI/CH₄-Spektrum, Clenbuterol, BSTFA-Diderivat, ca. 1ng, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 421 / 449 / 461amu



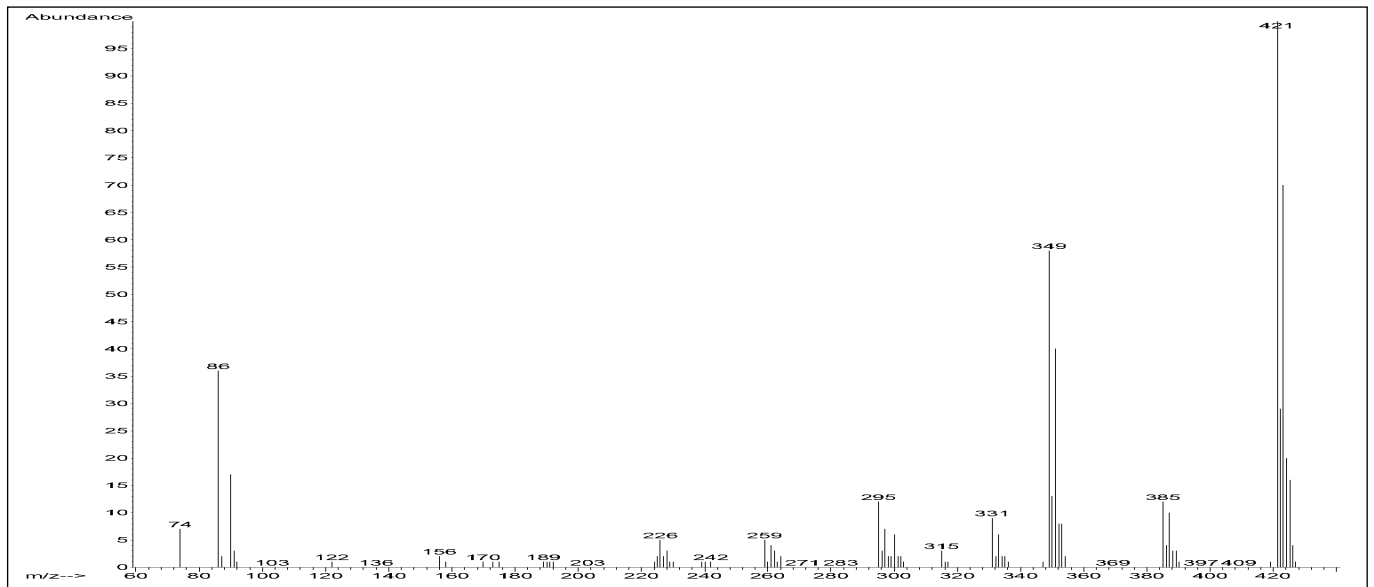
PCI/NH₃-Spektrum, Clenbuterol, nicht derivatisiert, M + H: 277amu



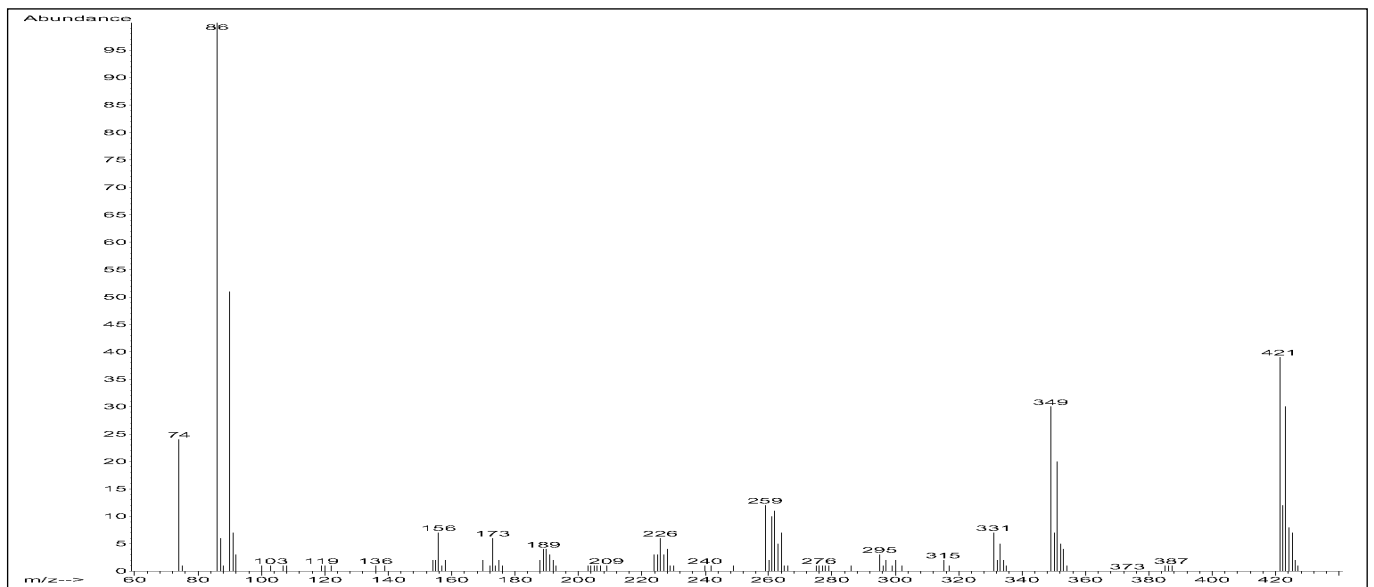
PCI/NH₃-Spektrum, Clenbuterol, Monoderivat, ca. 30ng, M + H: 349amu



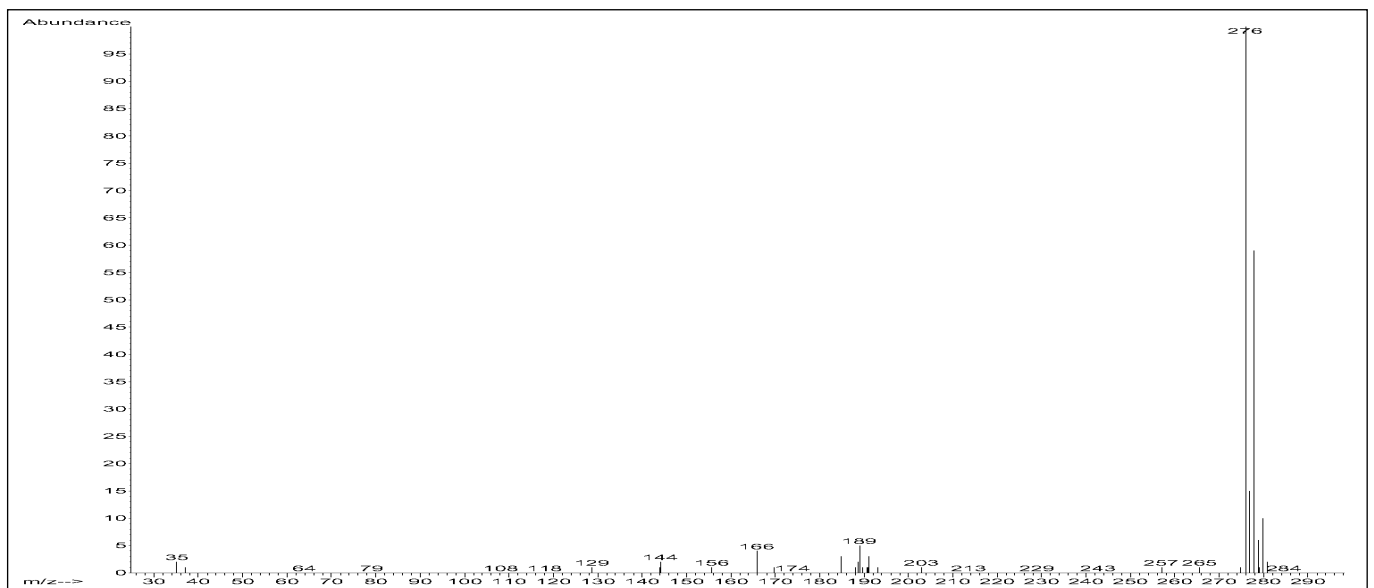
PCI/NH₃-Spektrum, Clenbuterol, Monoderivat, ca. 1ng, M + H: 349amu



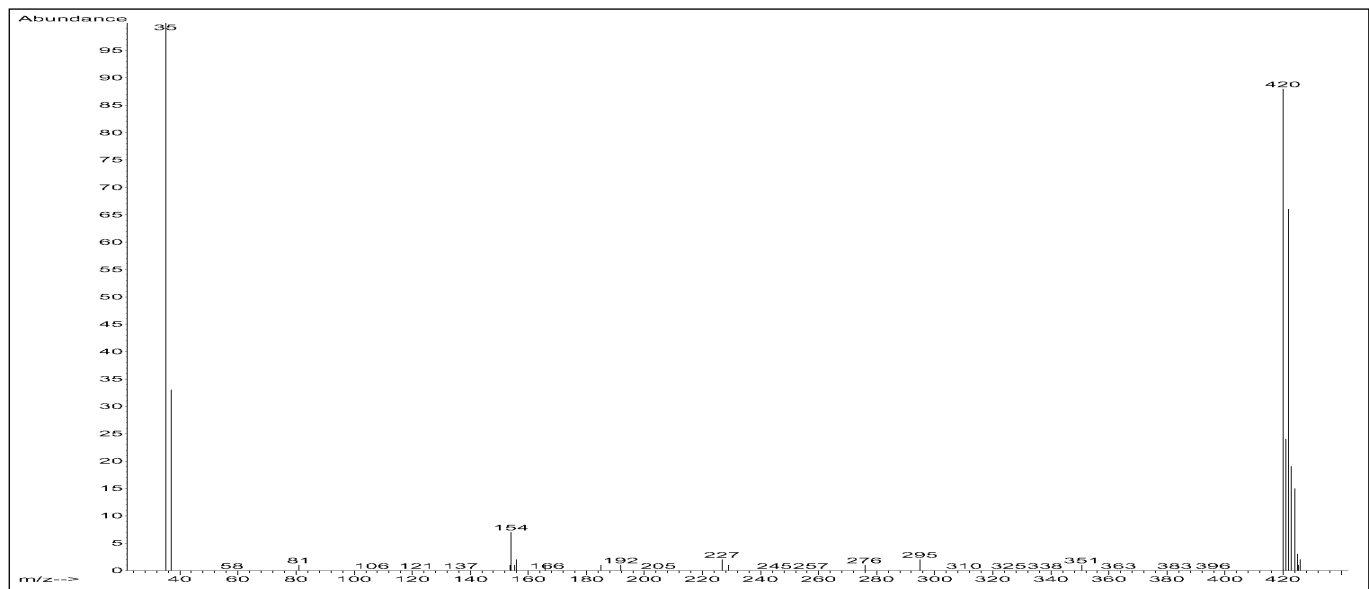
PCI/NH₃-Spektrum, Clenbuterol, ca. 40ng, Diderivat, M + H: 421amu



PCI/NH₃-Spektrum, Clenbuterol, Diderivat, ca. 1ng, M + H: 421

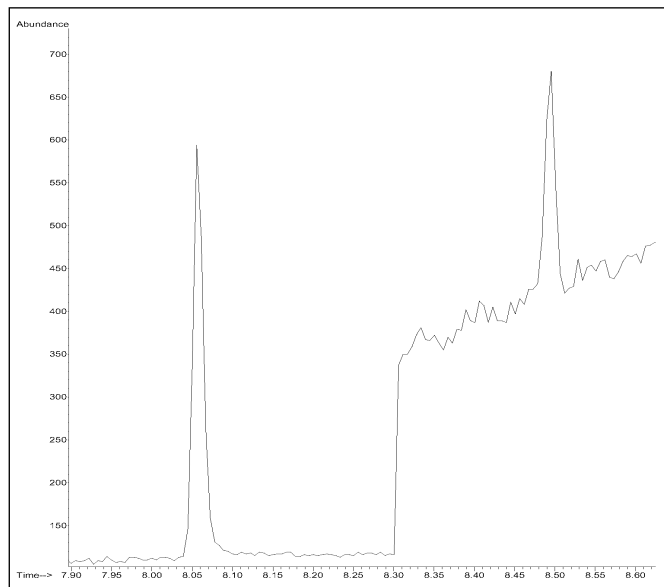


NCI/CH₄-Spektrum, Clenbuterol, ca. 1ng, nicht derivatisiert, M: 276amu

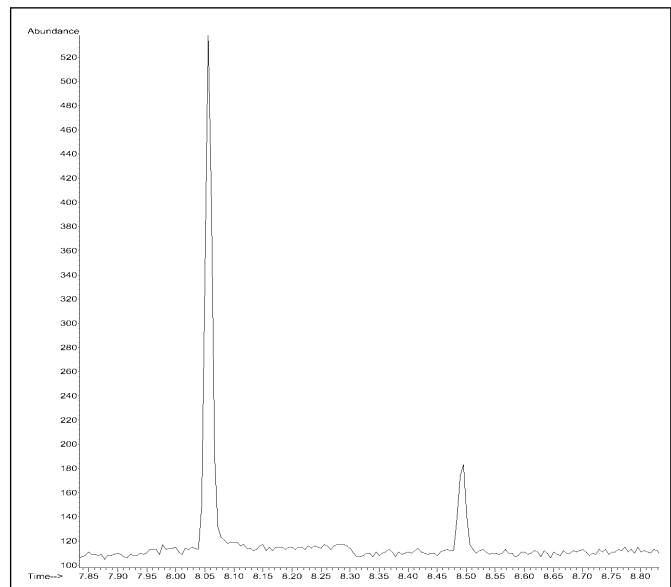


NCI/CH₄-Spektrum, Clenbuterol, ca. 1ng, Diderivat, M⁺: 420amu

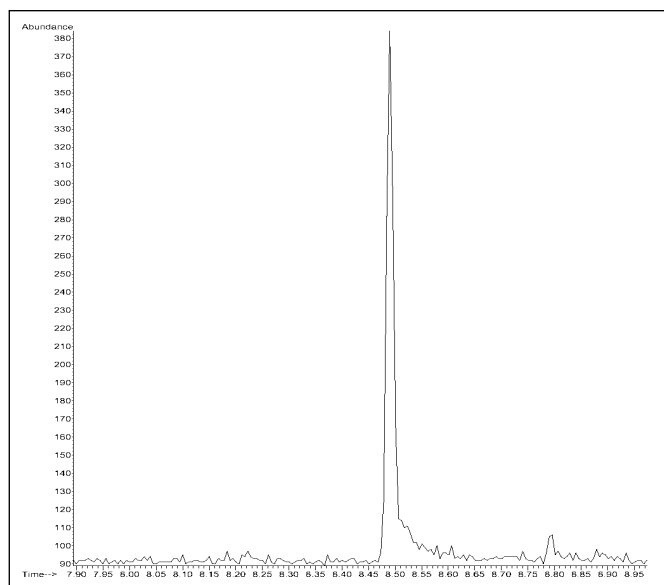
SIM Mode



PCI/CH₄, Clenbuterol, je 15pg, Mono/Diderivat, S/N: 70/1 – 5/1



PCI/NH₃, Clenbuterol, je 1,5pg, Mono/Diderivat, S/N: 55/1 – 8/1



NCI/CH₄, Clenbuterol, 15 pg, Diderivat, S/N: 30/1

Cocain

CAS-Nr. 50-36-2

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trägergas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 25°C/Min →

300°C (5Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

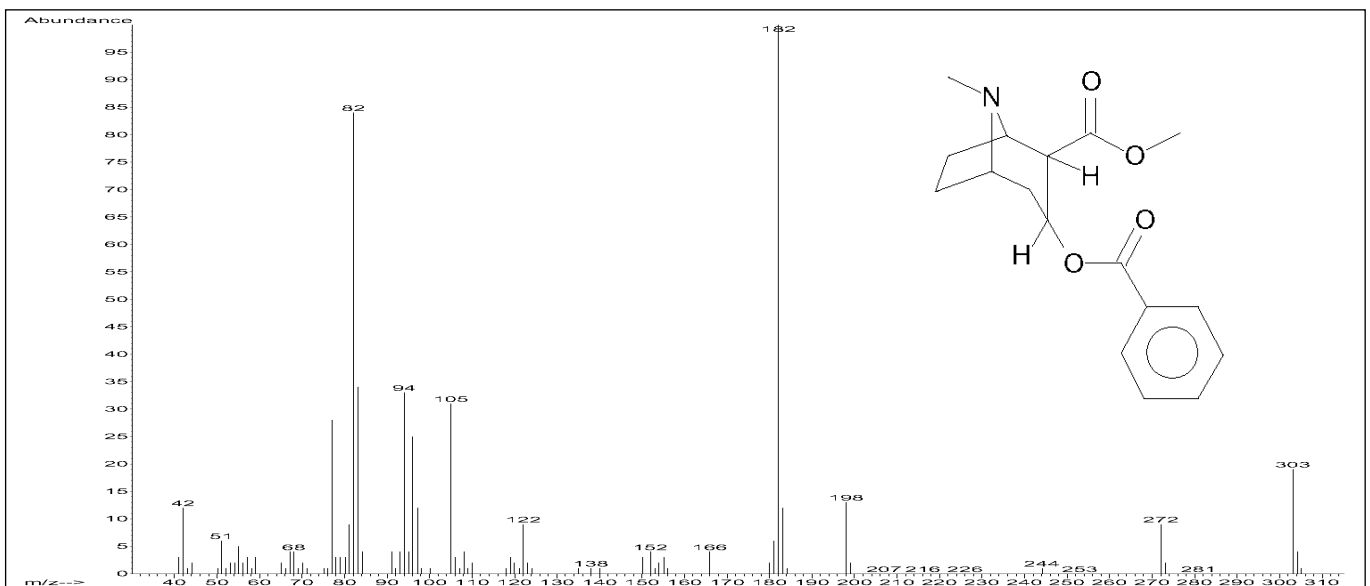
Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

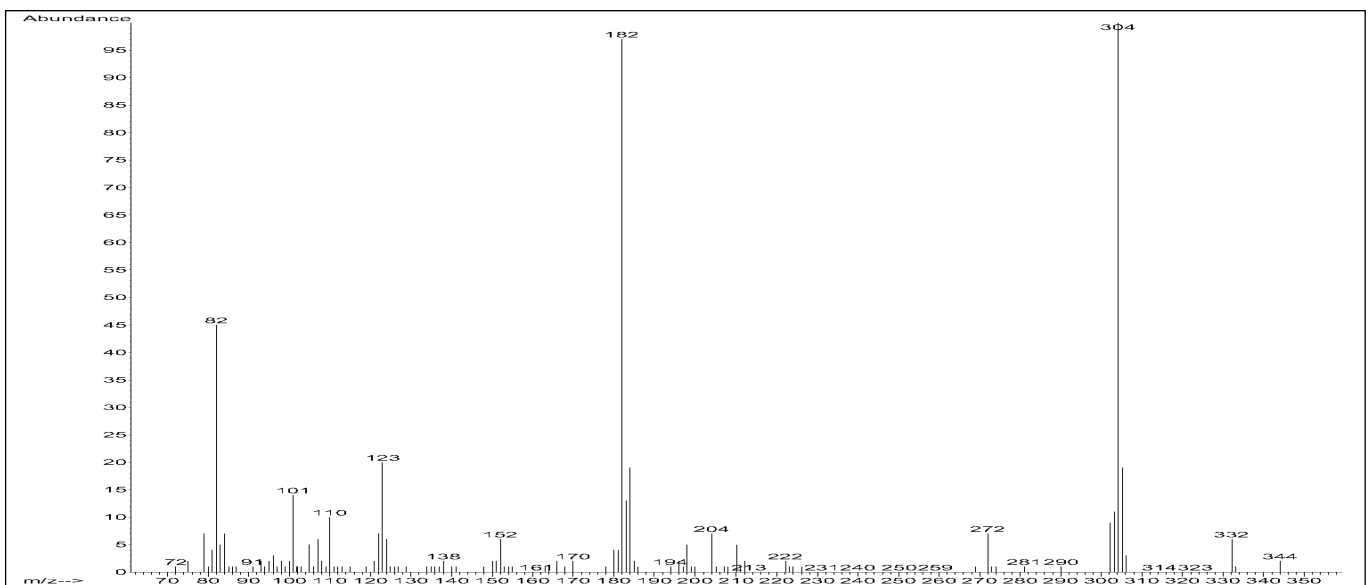
Hinweise

Ergebnis

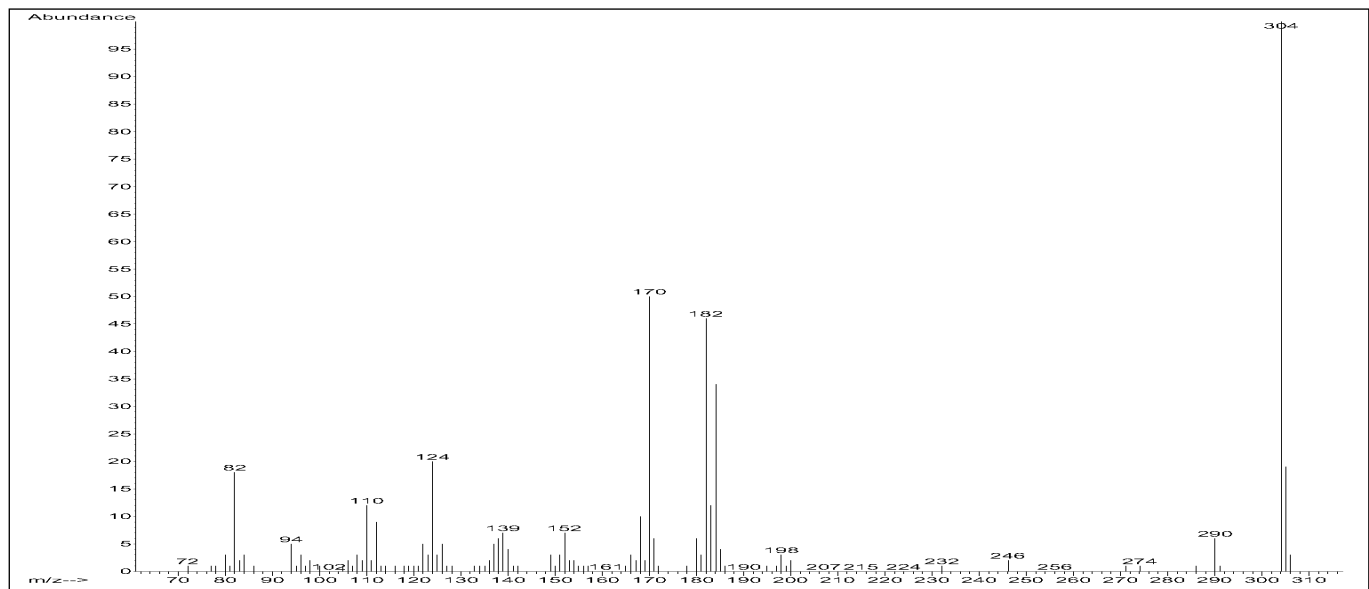
Im PCI-Scan Modus wird mit Ammoniak als Reaktantgas, im Vergleich zu Methan, empfindlicher gemessen. Relation Signal/Rauschen PCI/CH₄ = 62/1, PCI/NH₃ = 146/1, Analytkonzentration je 5ng. Im SIM Modus sind keine markanten Unterschiede der Messempfindlichkeit in Relation zur Wahl des Reaktantgases zu beobachten. Der Analyt zeigt im NCI Modus kein relevantes Spektrum.



EI-Spektrum, Cocain, M⁺: 303amu

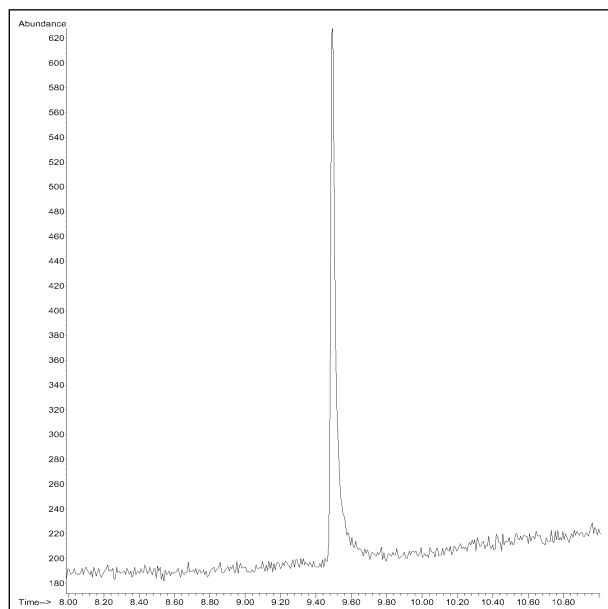


PCI/CH₄-Spektrum, Cocain, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 304 / 332 / 344amu



PCI/NH₃-Spektrum, Cocain, M + H: 304amu

PCI/CH₄ – SIM Mode



**Cocain, Retentionszeit: 9,50Min., 10pg/μL,
Ionen: 182/304amu, S/N: 27/1**

Codein

CAS-Nr. 76-57-3

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trägergas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C(1Min) – 25°C/Min →

300°C(5Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄ – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Hinweise

Derivatisierung

Reaktion mit Pentafluorpropion-
säureanhydrid –PFPA– (Reagenz:
Fluka 77292)

100µL des in Ethylacetat gelösten
Standards, Konz. 100ng/µL,
(SIGMA C-1653), werden mit
Stickstoff zur Trockne eingengt,

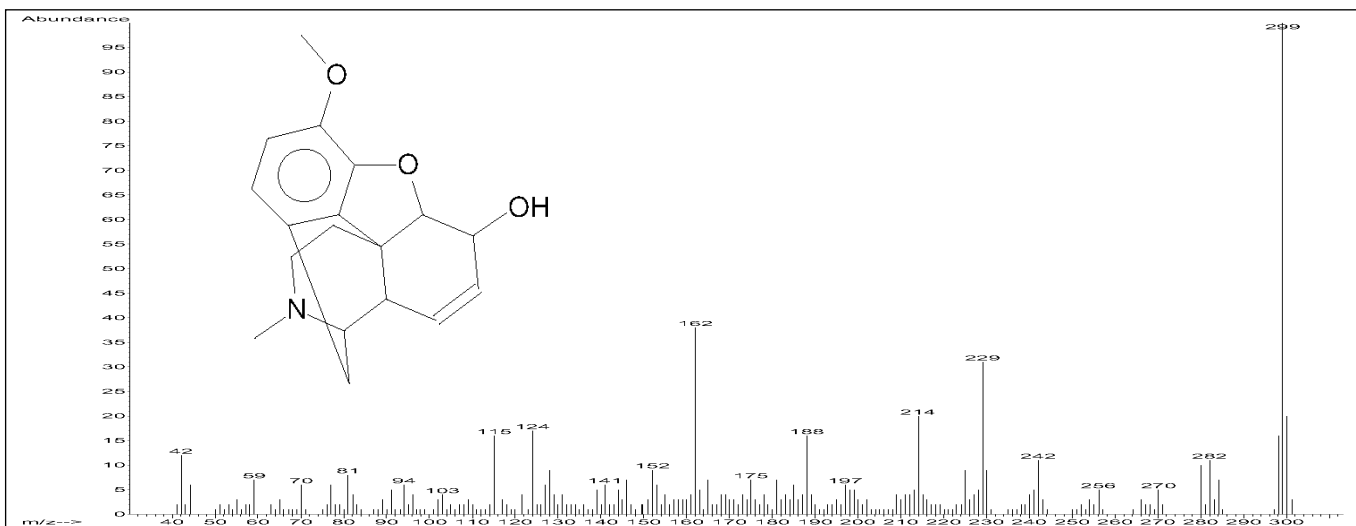
80µL Reagenz und 20µL

Hexafluorisopropanol (Fluka
52517) hinzugefügt und 30Min. bei
70°C inkubiert. Die Lösung wird
erneut mit Stickstoff zur Trockne
abgeblasen und der Rückstand
mit Ethylacetat aufgenommen.
Die Lösung ist für die GC-MS
Messung bereit.

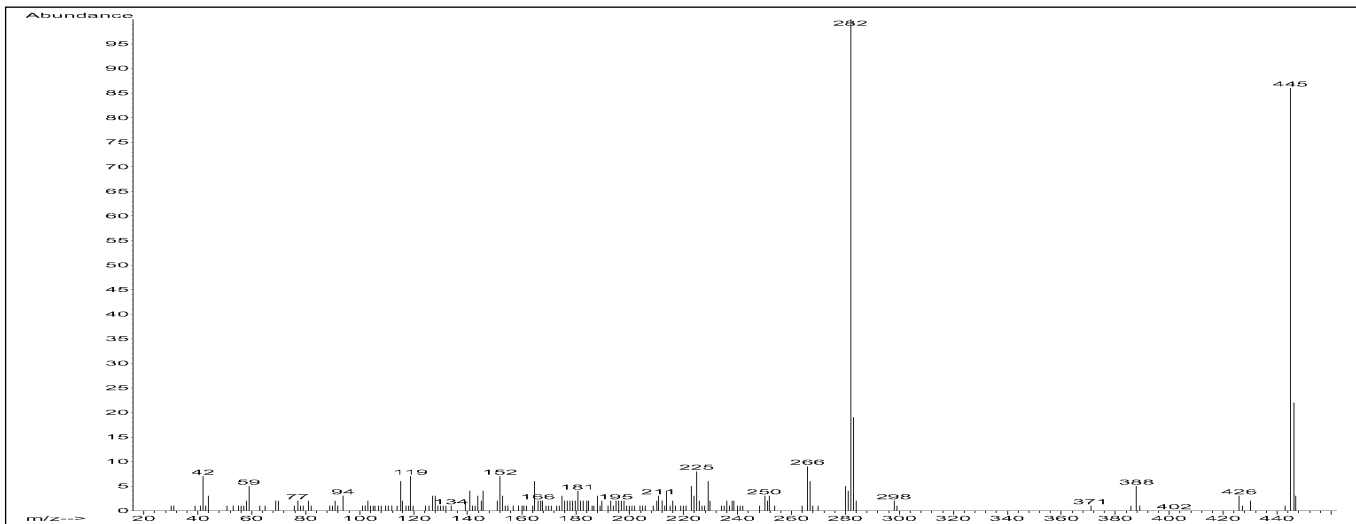
Ergebnis

Der Analyt wird auch derivatisiert
nicht diskriminierungsfrei (Konz.
10ng/µL) gemessen.

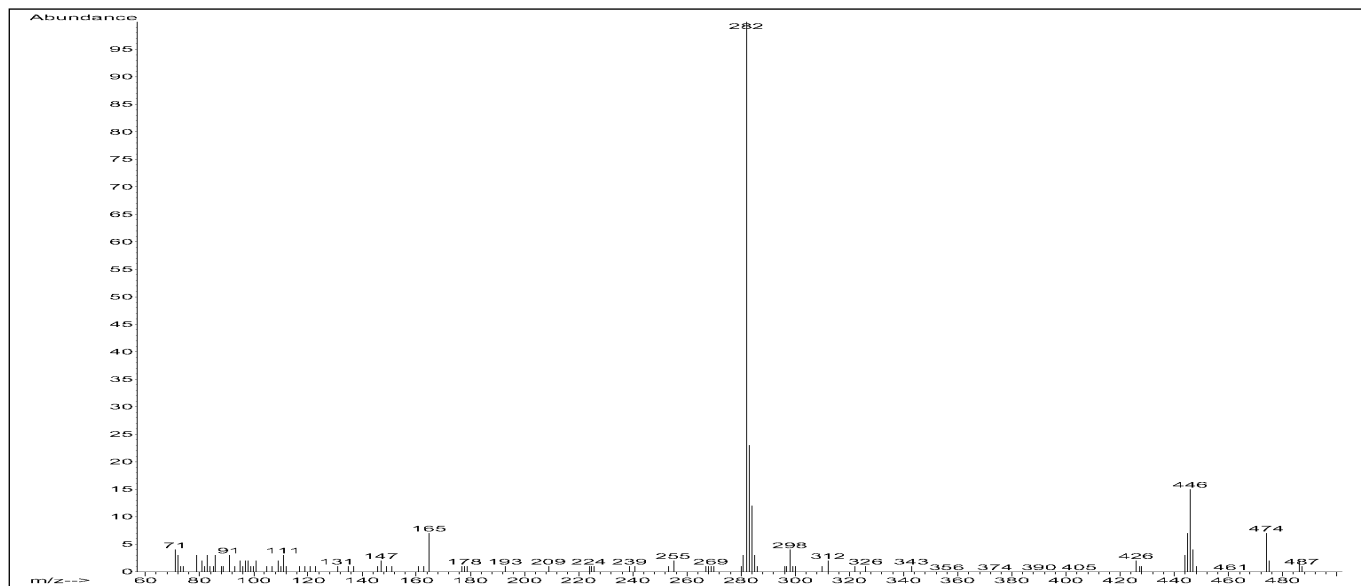
Im PCI Modus ist die Messung
mit Ammoniak im Vergleich zu
Methan deutlich empfindlicher
(Faktor 2). Die NCI/CH₄
Messungen sind für die SIM
Akquisition interessant; für die
Konzentration von 5pg/µL wird
die Relation Signal/Rauschen mit
153/1 berechnet. Der acetylierte
Analyt zeigt kein relevantes NCI
Spektrum.



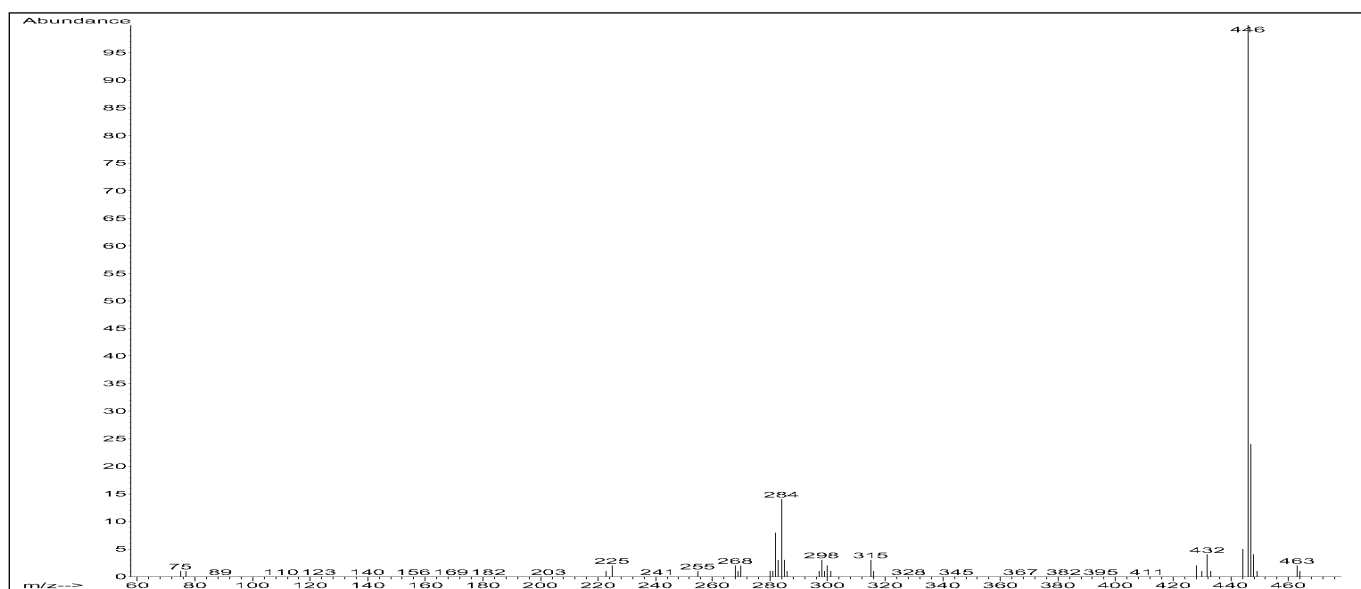
El-Spektrum, Codein, nicht derivatisiert, M⁺: 299amu



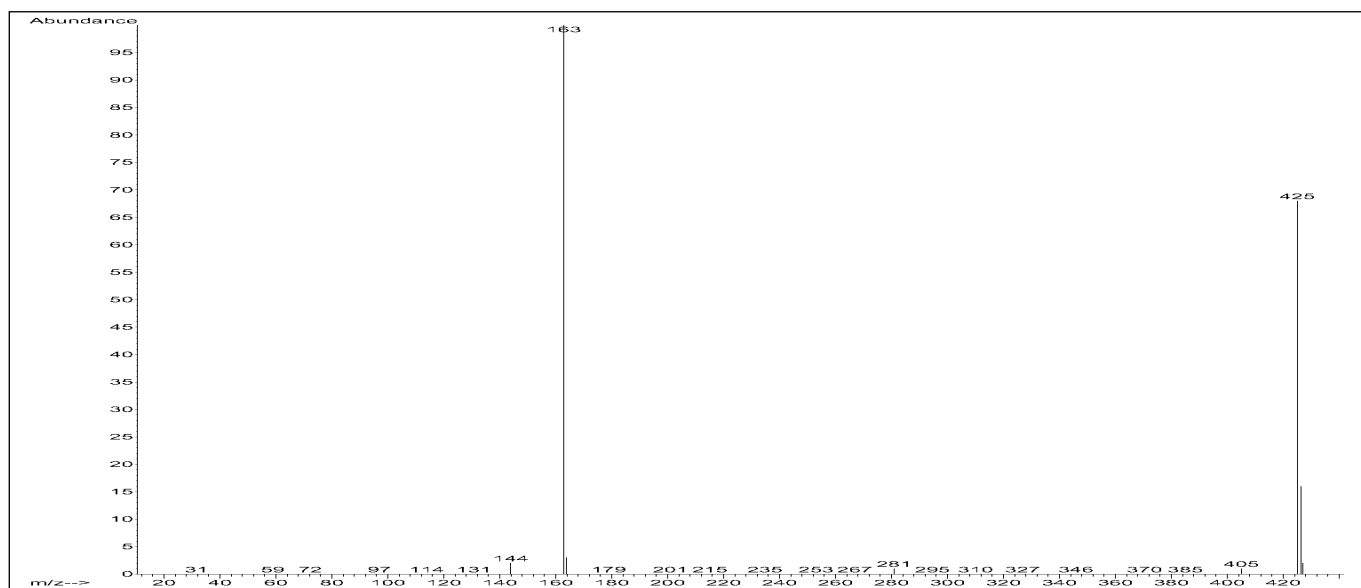
El-Spektrum, Codein, PFPA Derivat, M⁺: 445amu



PCI/CH₄-Spektrum, Codein, PFPA Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 446 / 474 / 486amu

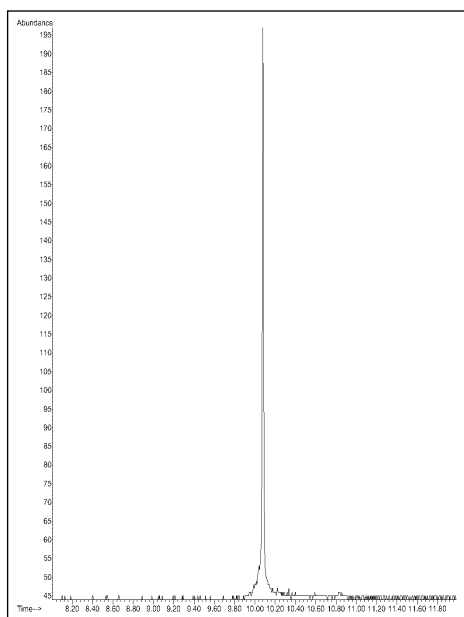


PCI/NH₃-Spektrum, Codein, PFPA Derivat, M + H / M + NH₄: 446 / 463amu



NCI/CH₄-Spektrum, Codein, PFPA Derivat, M-HF⁻: 425amu

NCI/CH₄ SIM



Codein, PFPA Derivat, 5pg, Retentionszeit: 10,08Min.
Ion: 425amu, Signal/Rauschen: 153/1

Combelen

Propionylpromazin

CAS-Nr. 3568-24-9

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trägergas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: split, 250°C

Ofentemp. Programm:

120°C (0,3Min) – 20°C/Min →

300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Ergebnis

Retentionszeit des Analyten:

9.25Min

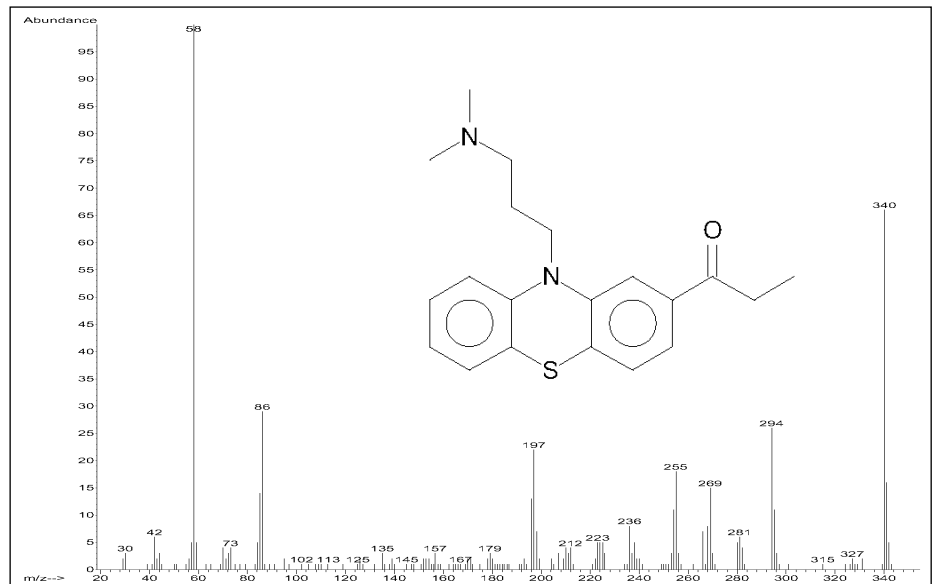
Konzentration des Analyten:

4ng/µL

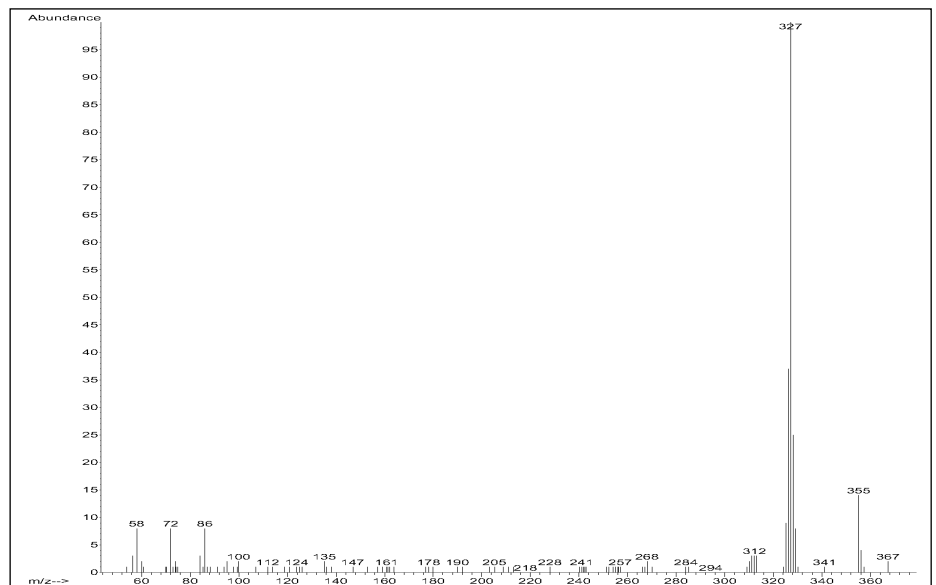
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH₄ Scan: 8/1

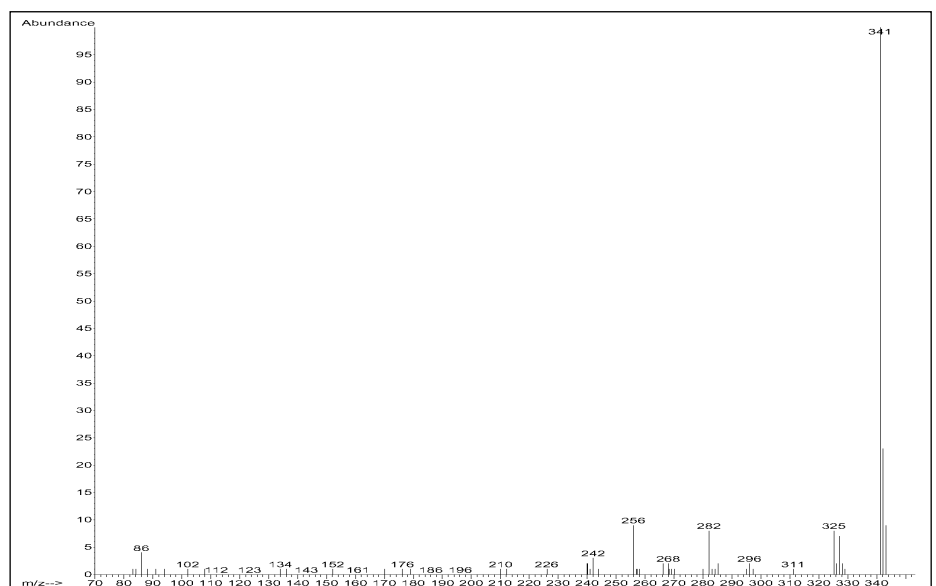
PCI/NH₃ Scan: 16/1



EI-Spektrum, Combelen, M⁺: 340amu



PCI/CH₄-Spektrum, Combelen, M-CH₂ + H / M-CH₂ + C₂H₅ / M-CH₂ + C₃H₅: 327 / 355 / 367amu



PCI/NH₃-Spektrum, Combelen, M + H: 341amu

Dimethinden

CAS-Nr. 5636-83-9

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trägergas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: split, 250°C

Ofentemp. Programm:

120°C (0,3Min) – 20°C/Min →

300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Ergebnis

Retentionszeit des Analyten:

9.59Min

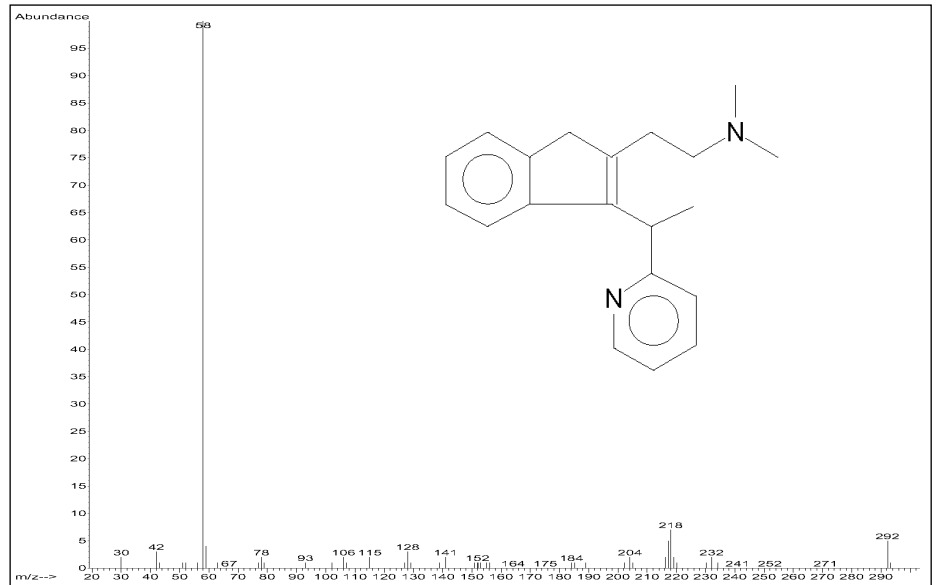
Konzentration des Analyten:

4ng/µL

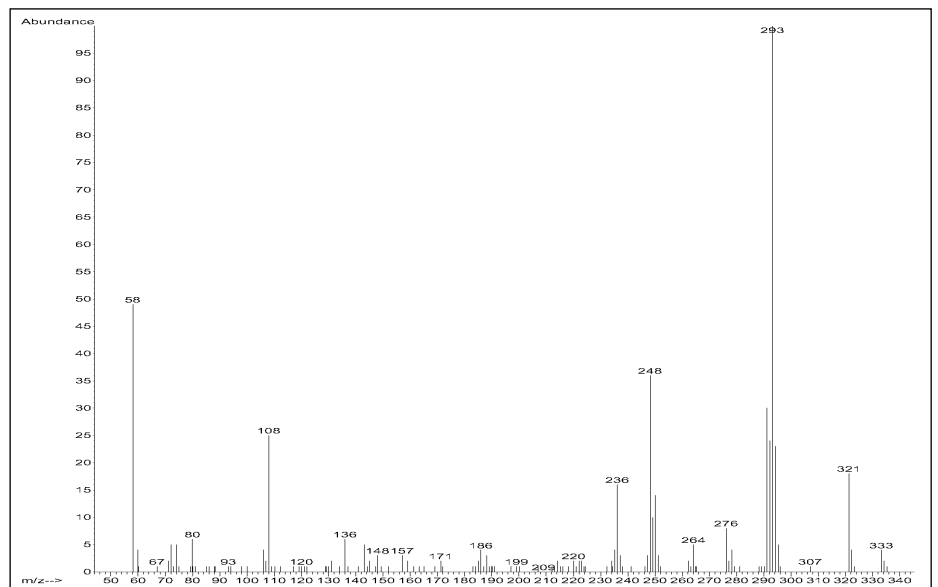
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH₄ Scan: 20/1

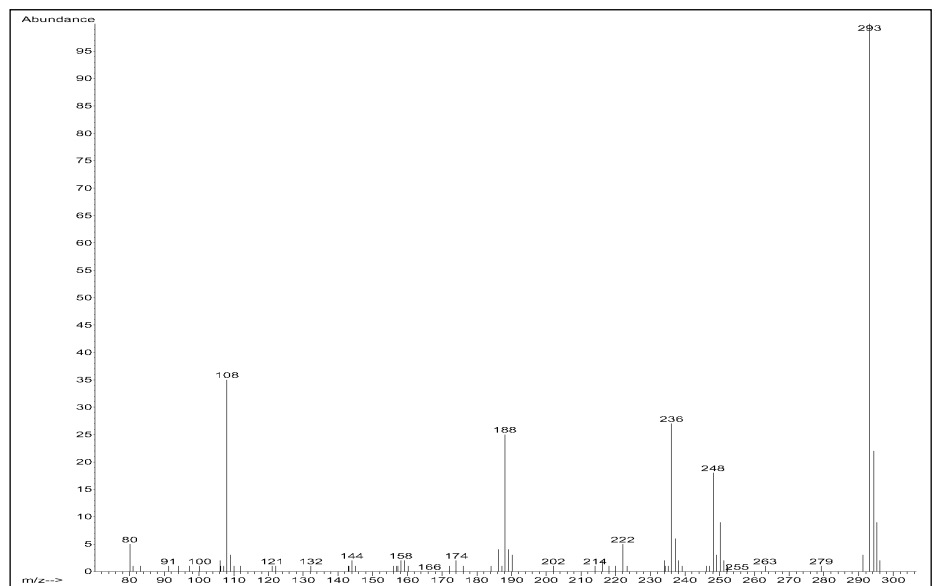
PCI/NH₃ Scan: 27/1



EI-Spektrum, Dimethinden, M⁺: 292amu



PCI/CH₄-Spektrum, Dimethinden, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 293 / 321 / 333amu



PCI/NH₃-Spektrum, Dimethinden, M + H: 293amu

Diphenhydramin

CAS-Nr. 58-73-1

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: split, 250°C

Ofentemp. Programm:

120°C (0,3Min) – 20°C/Min →

300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Ergebnis

Retentionszeit des Analyten:

12.81Min

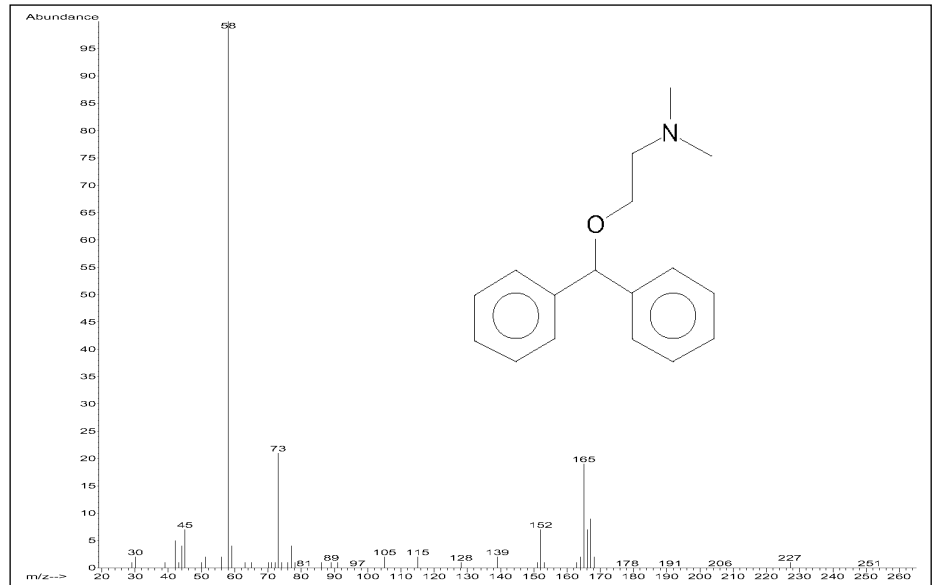
Konzentration des Analyten:

4ng/µL

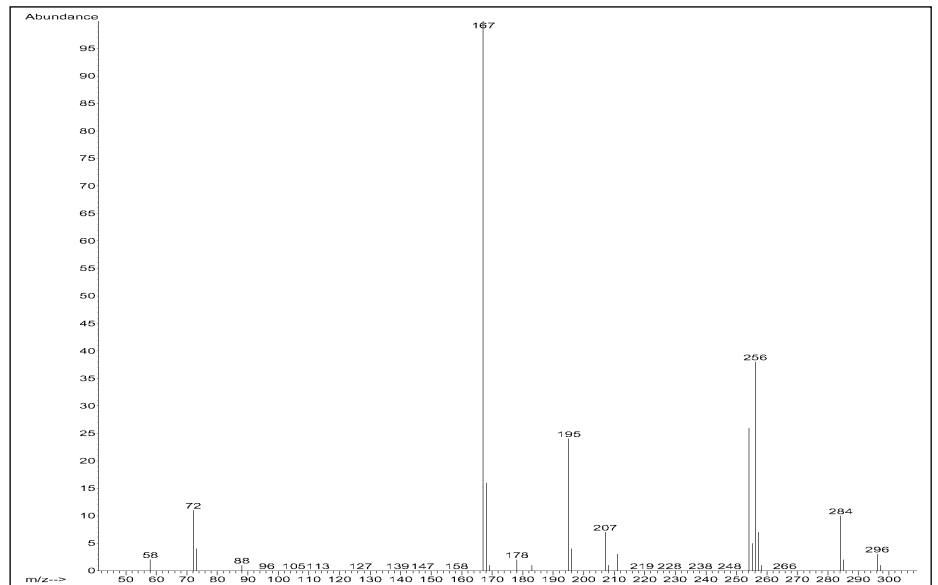
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH₄ Scan: 600/1

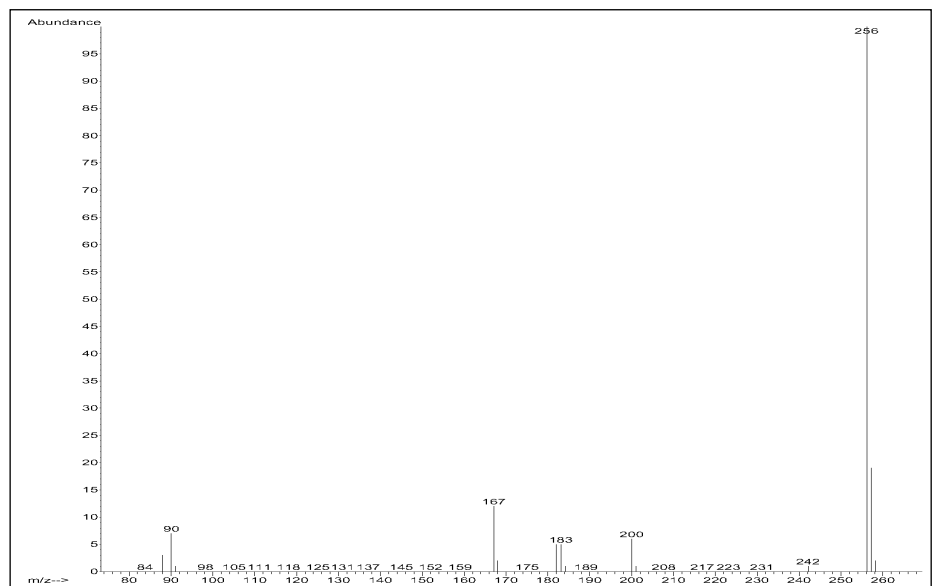
PCI/NH₃ Scan: 95/1



EI-Spektrum, Diphenhydramin, M⁺: 255amu



PCI/CH₄-Spektrum, Diphenhydramin, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 256 / 284 / 296amu



PCI/NH₃-Spektrum, Diphenhydramin, M + H: 256amu

Lidocain

CAS-Nr. 137-58-6

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: split, 250°C

Ofentemp. Programm:

120°C (0,3Min) – 20°C/Min →
300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Ergebnis

Retentionszeit des Analyten:

12,95Min

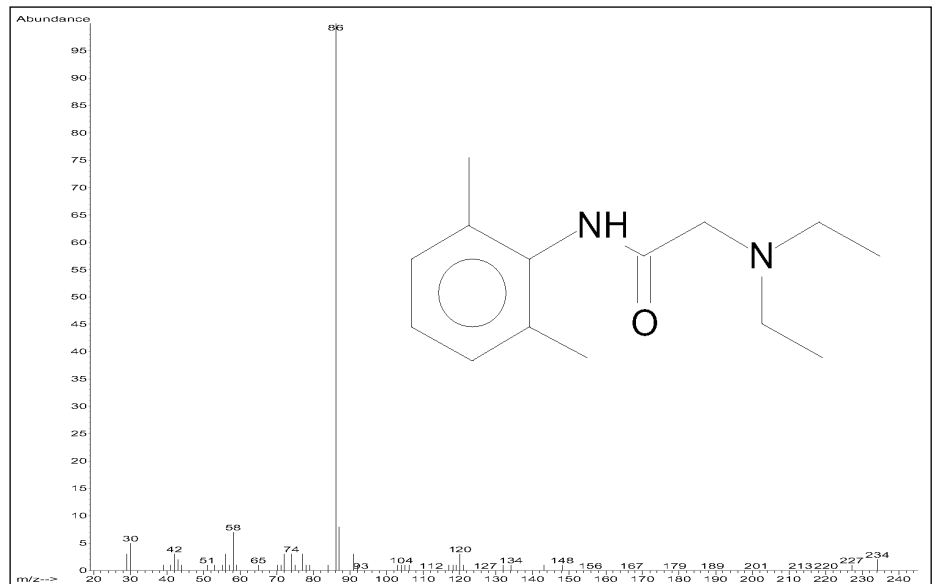
Konzentration des Analyten:

4ng/µL

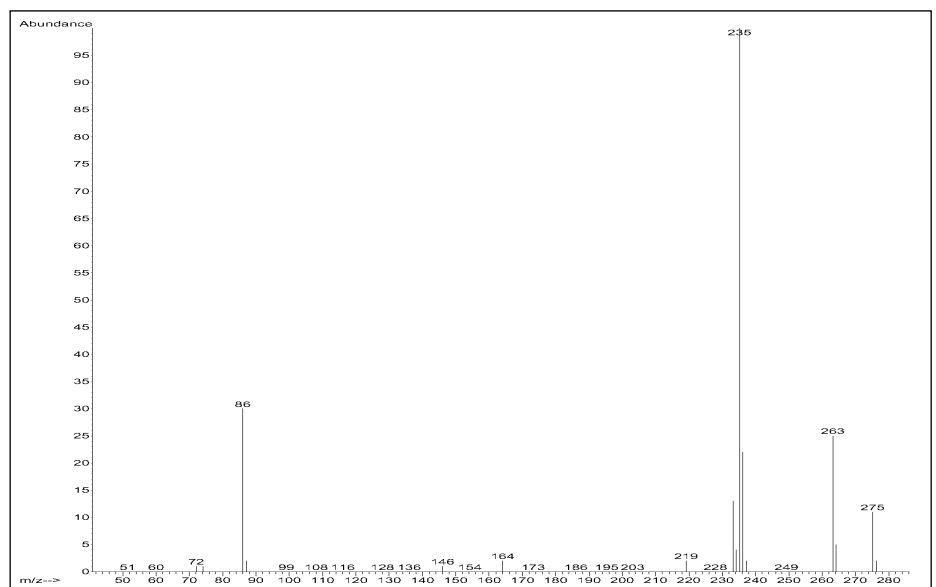
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH₄ Scan: 396/1

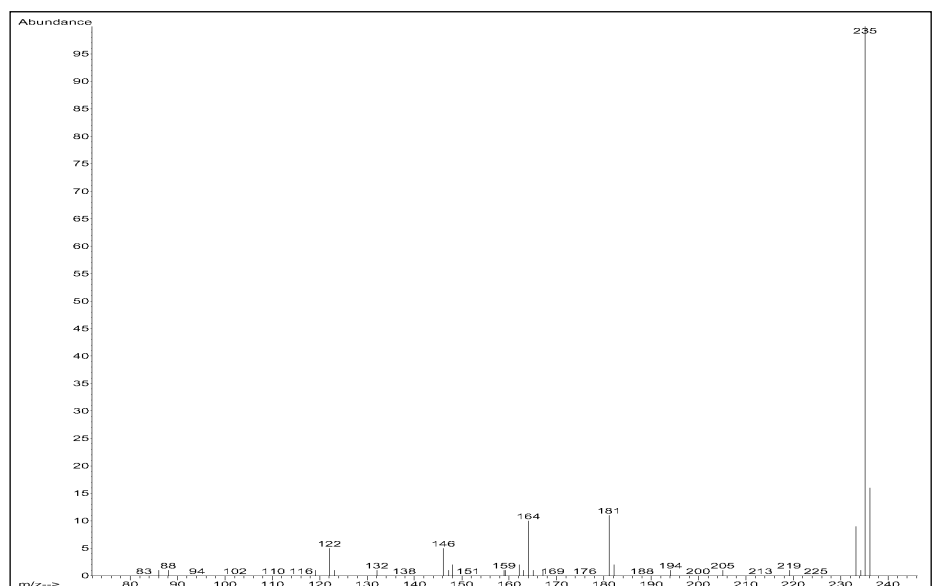
PCI/NH₃ Scan: 90/1



El-Spektrum, Lidocain, M⁺: 234amu



PCI/CH₄-Spektrum, Lidocain, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 235 / 263 / 275amu



PCI/NH₃-Spektrum, Lidocain, M + H: 235amu

Mabuterol

CAS-Nr. 56341-08-3

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 25°C/Min →

280°C (5Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄ – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Hinweise

Derivatisierung

a) Trimethylsilylreaktion –TMS –
mit BSTFA/TMCS

(Reagenz: Fluka 15238)

b) Reaktion mit Pentafluorpropion-
säureanhydrid –PFPA –

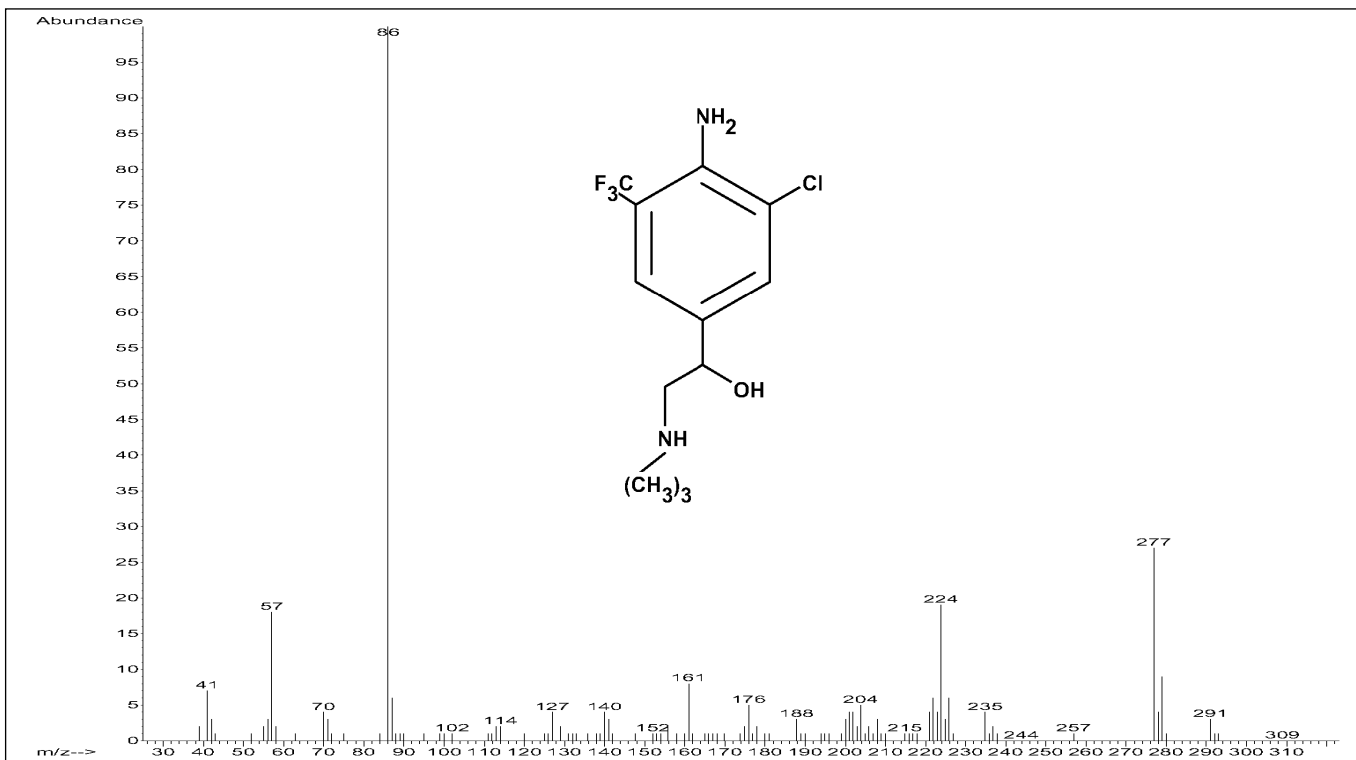
(Reagenz: Fluka 77292)

a) 100µL des in Methanol gelösten
Hydrochlorid Standards, Konz.
1,6mg/mL, (Boehringer Ingelheim),
werden mit Stickstoff zur Trockne
eingeengt, 50µL Reagenz + 125µL
Pyridin hinzugefügt und 30Min.
bei 60°C inkubiert. Die Lösung
wird erneut mit Stickstoff zur
Trockne abgeblasen und der
Rückstand mit Chloroform
aufgenommen. Die Lösung ist
für die GC-MS Messung bereit.

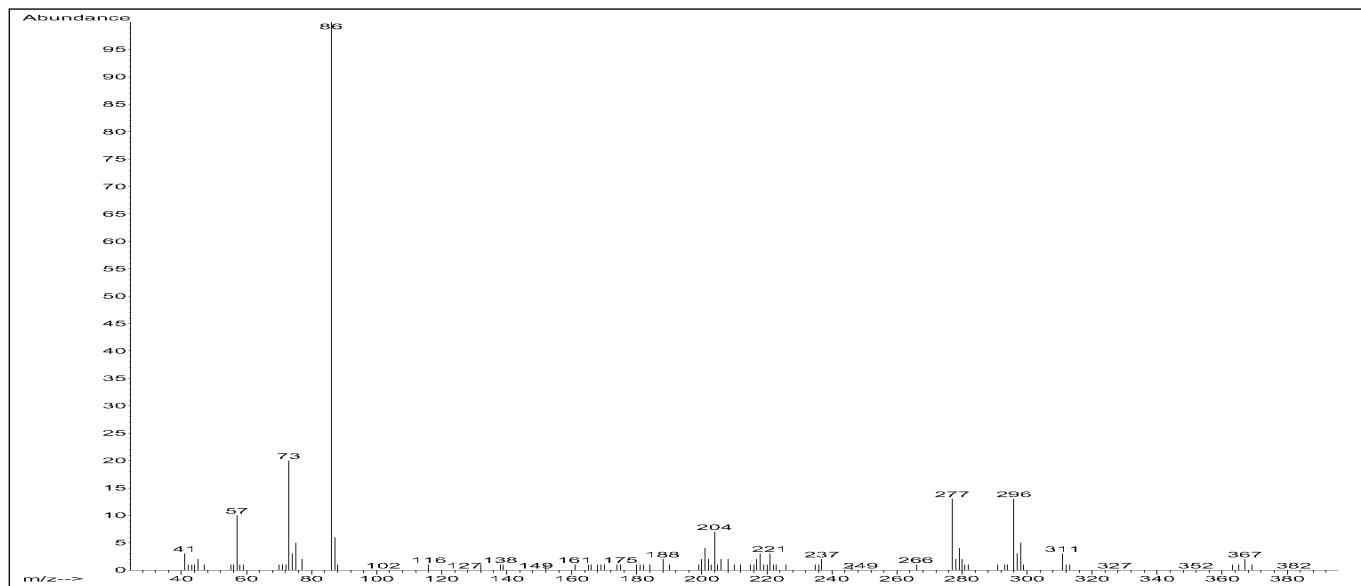
b) Verfahren wie oben. Nach dem
Abblasen mit Stickstoff wird der
Rückstand mit 80µL Reagenz und
mit 20µL Hexafluorisopropanol
(Fluka 52517) versetzt und 30Min.
bei 70°C inkubiert.

Ergebnis

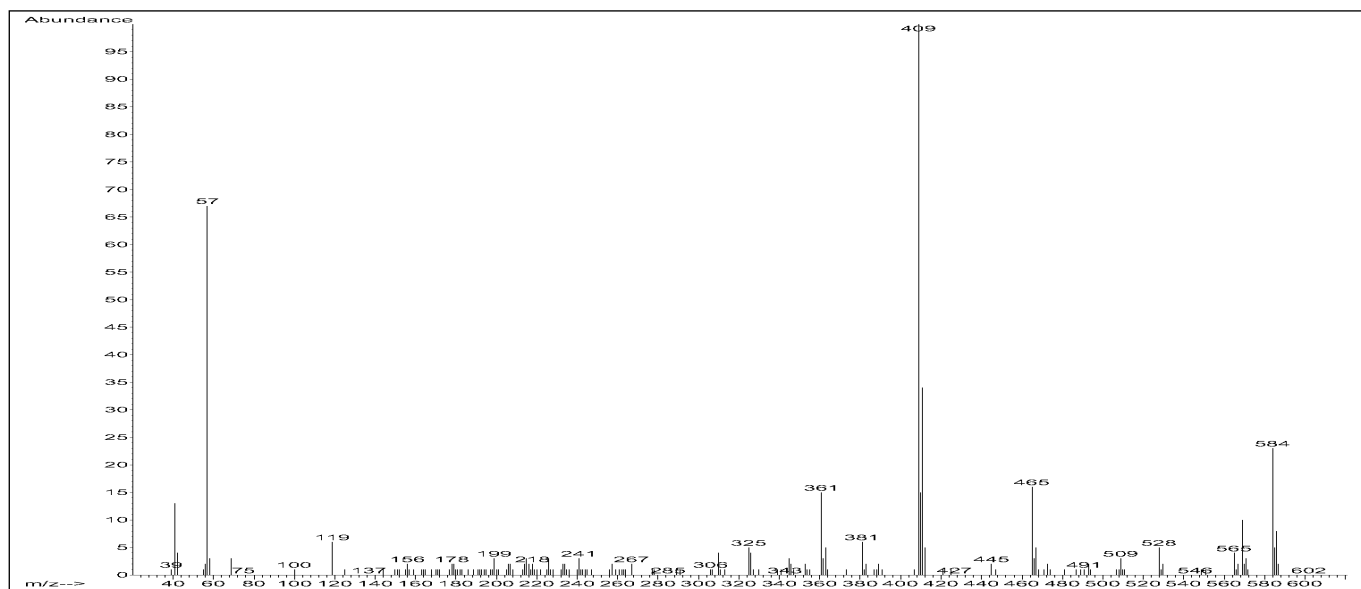
Die EI Spektren – des nicht
derivatisierten und des derivati-
sierten Analyten – zeigen das
Molion mit geringer Intensität.
Die TMS Derivatisierung reagiert
das Monoderivat; die PFPA
Reaktion bildet das Diderivat. Die
PFPA Spektren zeigen eine M-18
Fragmentierung. Im PCI Modus
bilden die Derivate die Molionen
und die charakteristischen
Adduktionen für PCI/CH₄.
Die PCI/NH₃ SCAN Messung des
TMS Derivats ist um Faktor 6
empfindlicher im Vergleich zu
der PCI/CH₄ Messung. Das PFPA
Derivat wird im PCI Mode im
Vergleich zum TMS Derivat
weniger empfindlich gemessen.
Die PFPA Reaktion eignet sich für
die NCI Messung. Im SIM Modus
wird die Relation Signal/Rauschen
für 200fg des Analyten mit 40/1
bestimmt.



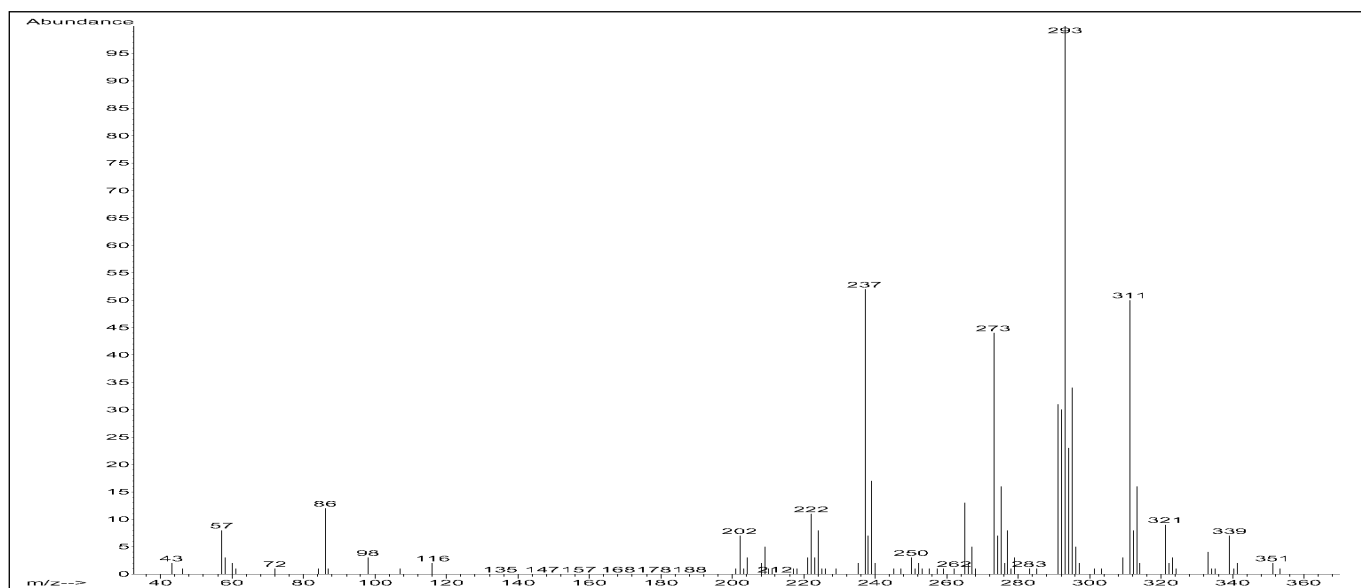
EI-Spektrum, Mabuterol, nicht derivatisiert, M⁺: 310amu



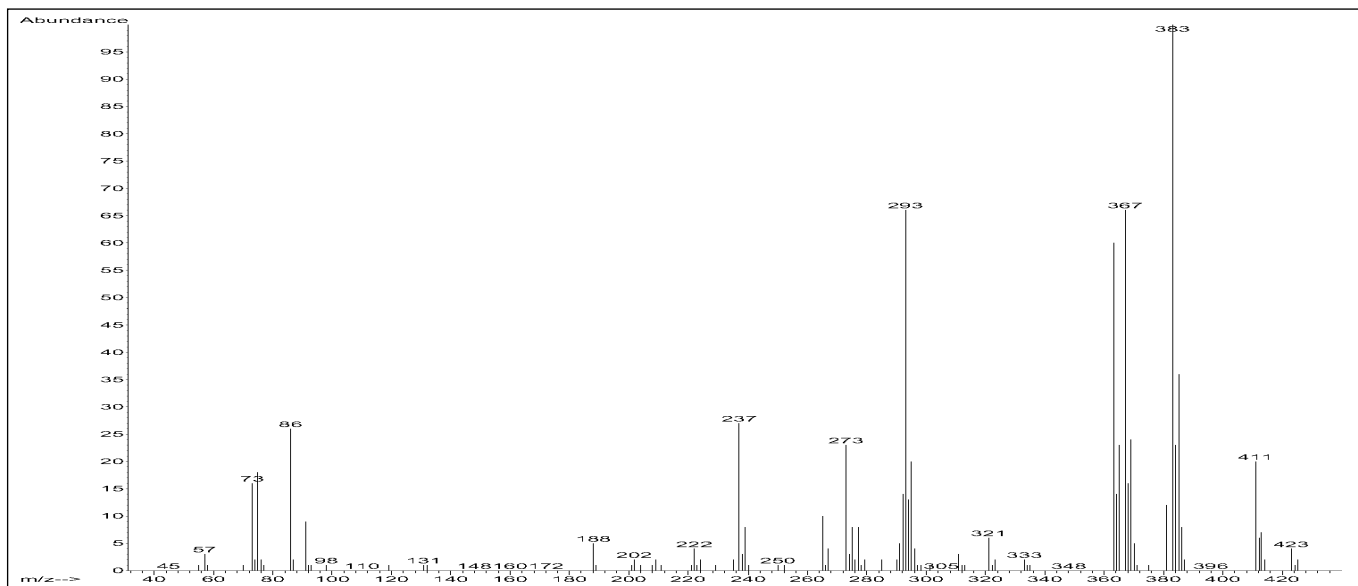
El-Spektrum, Mabuterol, TMS Monoderivat, M^+ : 382amu



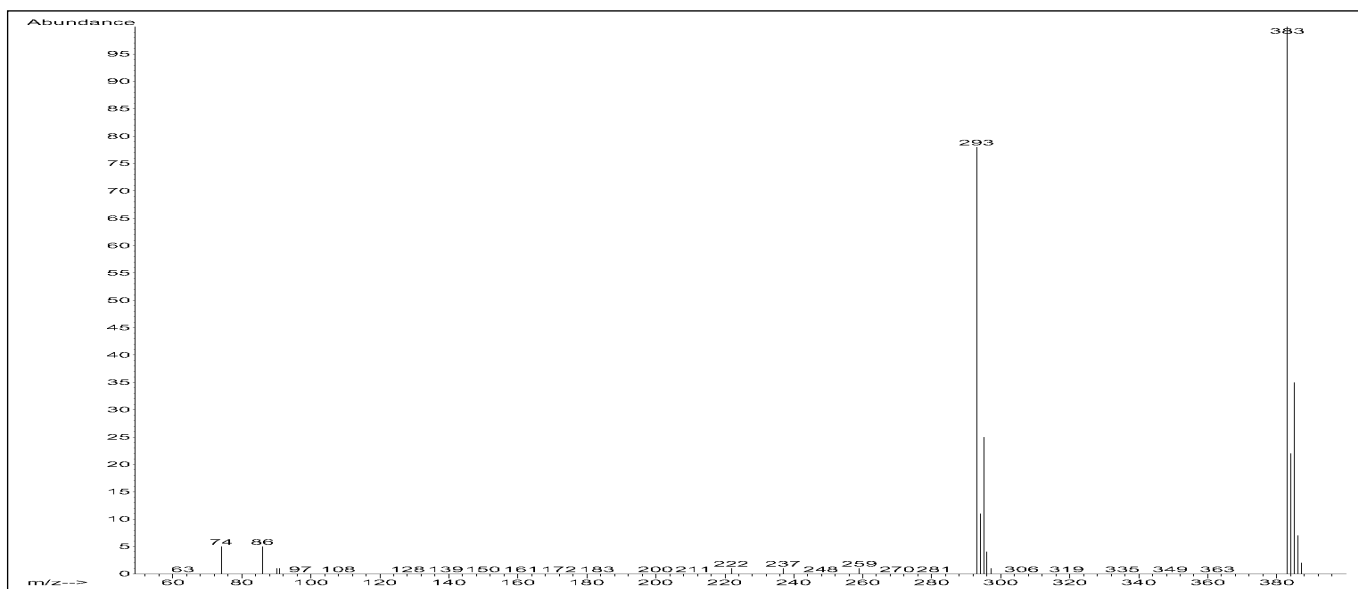
El-Spektrum, Mabuterol, PFPA Diderivat, M^+ : 602amu



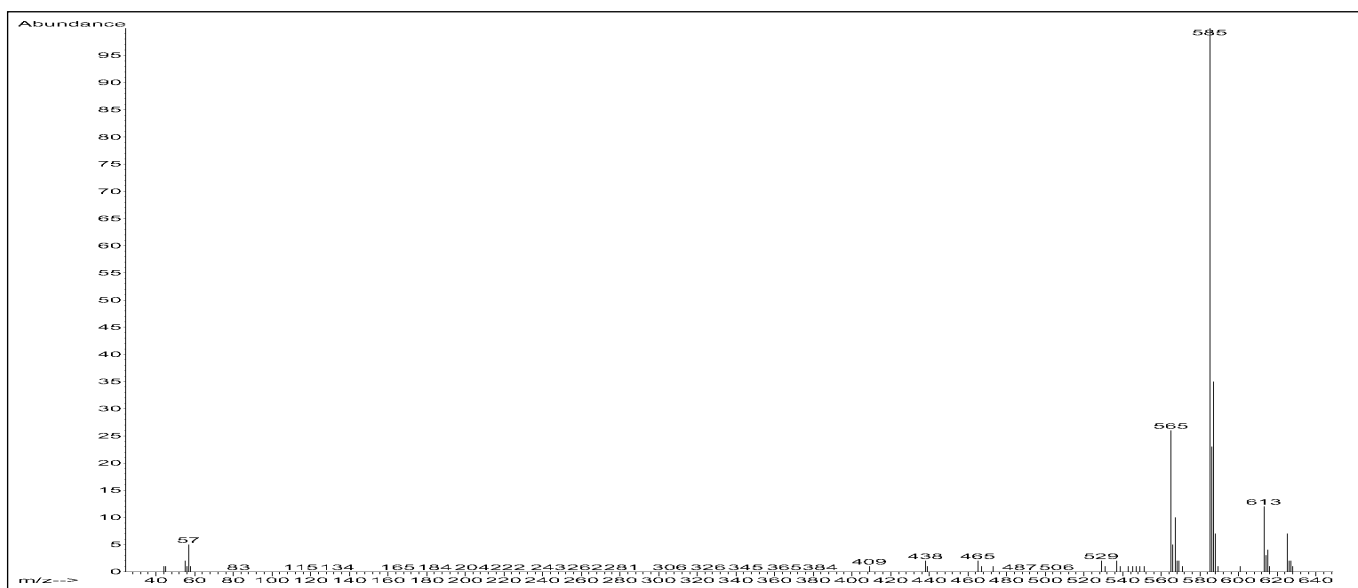
PCI/CH₄-Spektrum, Mabuterol, nicht derivatisiert, $M + H$ / $M + C_2H_5$ / $M + C_3H_5$: 311 / 339 / 351amu



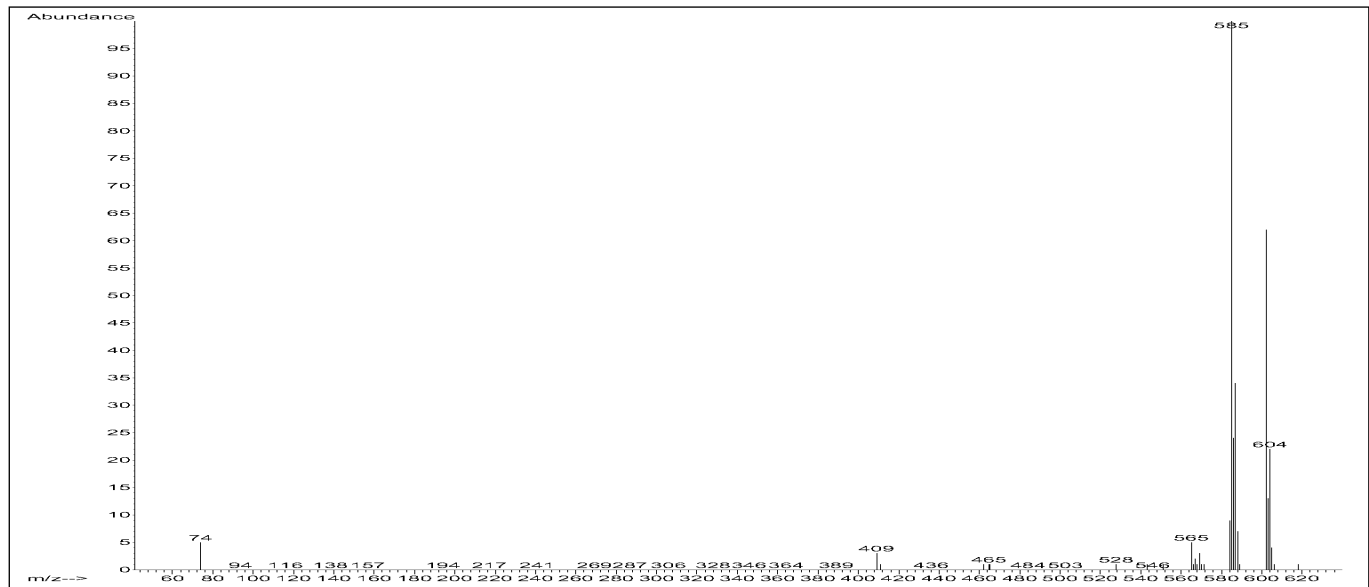
PCI/CH₄-Spektrum, Mabuterol, TMS Monoderivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 383 / 411 / 423amu



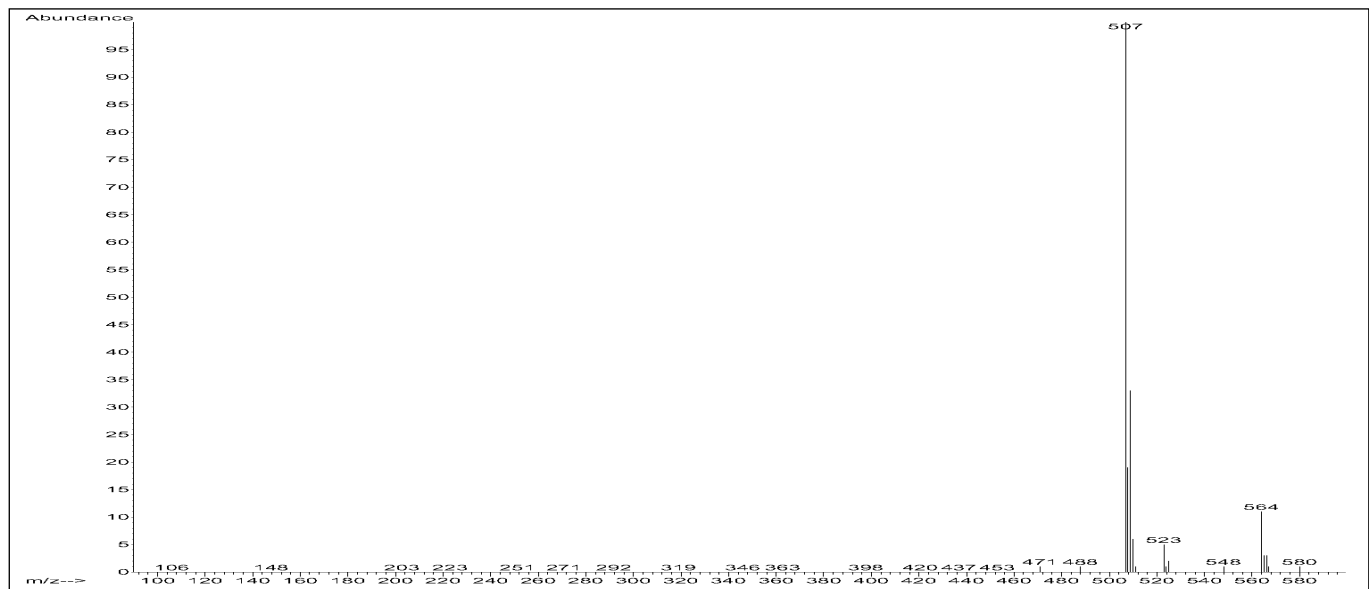
PCI/NH₃-Spektrum, Mabuterol, TMS Monoderivat, M + H: 383amu



PCI/CH₄-Spektrum, Mabuterol, PFPA Diderivat, M -18 + H / M -18 + C₂H₅ / M-18 + C₃H₅: 585 / 613 / 625amu

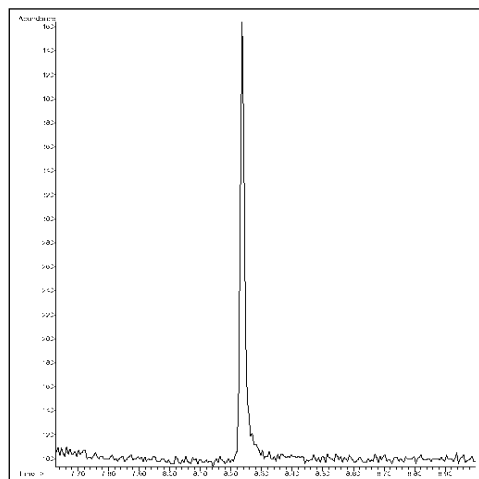


PCI/NH₃-Spektrum, Mabuterol, PFPA Diderivat, M⁺: 602amu



NCI/CH₄-Spektrum, Mabuterol, PFPA Diderivat, M⁻ : 602amu

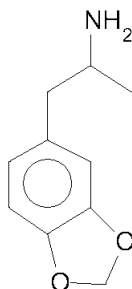
NCI/CH₄ – SIM Mode



Mabuterol, PFPA Derivat, 200fg,
Retentionszeit: 8,24Min.
Ionen: 507/509amu, Signal/Rauschen: 40/1

MDA

3,4-Methylenedioxyamphetamin
CAS-Nr. 4764-17-4



GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 25°C/Min →

300°C (5Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄ /NH₃ –
SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan/Ammoniak

Flow: 40 (2mL/Min) / 20 (1mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Hinweise

Derivatisierung

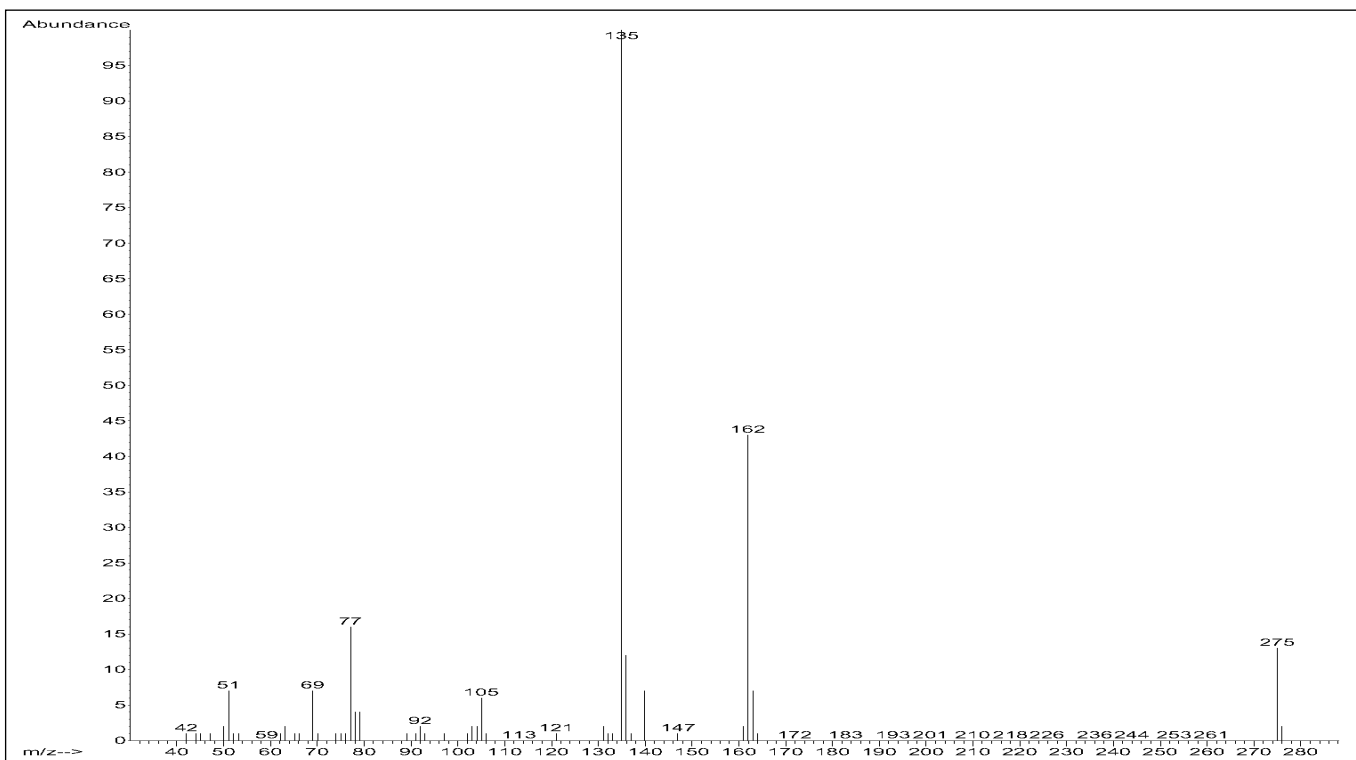
- Trifluoracetylierung mit MBTFA (Reagenz: Fluka 65943)
- Reaktion mit Pentafluorpropionsäureanhydrid –PFPA – (Reagenz: Fluka 77292)

- 100µL des in Ethylacetat gelösten Standards, Konz. 100ng/µL, (SIGMA M-3272), werden mit Stickstoff zur

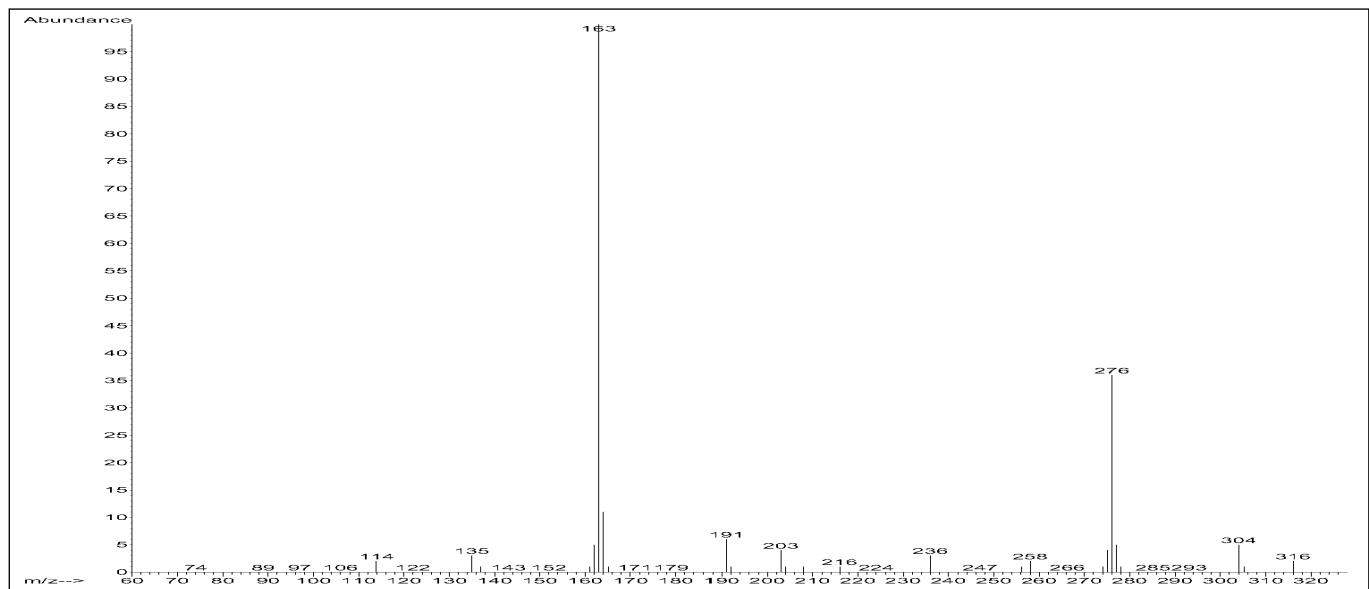
Trockne eingengt, 50µL Reagenz hinzugefügt und 30Min. bei 80°C inkubiert. Die Lösung wird erneut mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen und der Rückstand mit Ethylacetat aufgenommen. Die Lösung ist für die GC-MS Messung bereit.
b) Verfahren wie oben. Nach dem Abblasen mit Stickstoff wird der Rückstand mit 80µL Reagenz und mit 20µL Hexafluorisopropanol (Fluka 52517) versetzt und 30Min. bei 70°C inkubiert.

Ergebnis

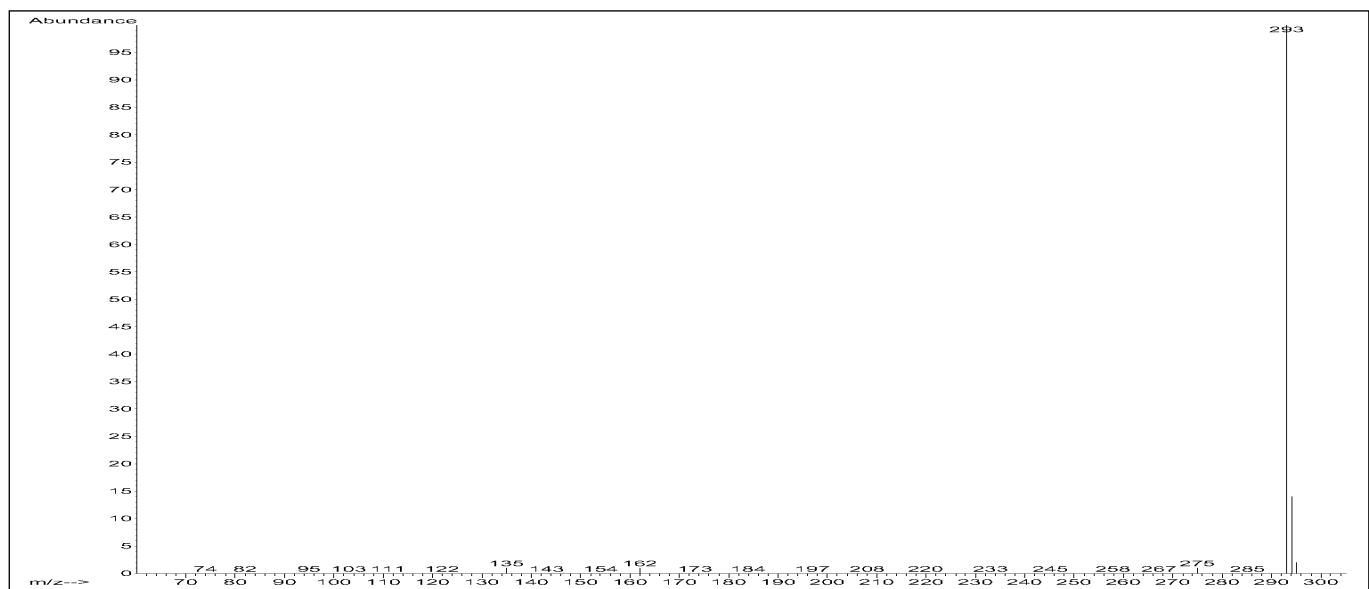
Der Analyt wird bevorzugt derivatisiert gemessen. Das acetylierte MDA bildet im PCI/NH₃ Modus als Base Peak das NH₄ Addukt zum Molion. Die Messung ist im Vergleich zum Reaktantgas Methan um Faktor 1,5 empfindlicher. Die NCI Reaktion des TFA Derivats ist relativ unempfindlich und unübersichtlich. Das PFPA Derivat liefert im PCI und im NCI Modus gute Ergebnisse. Die Messempfindlichkeit und das Fragmentierungsverhalten ist von der Wahl des Reaktant/Moderatorgases abhängig. Im NCI/NH₃-SIM Mode wird die Relation von Signal/ Rauschen für 5pg MDA mit 65/1 bestimmt.



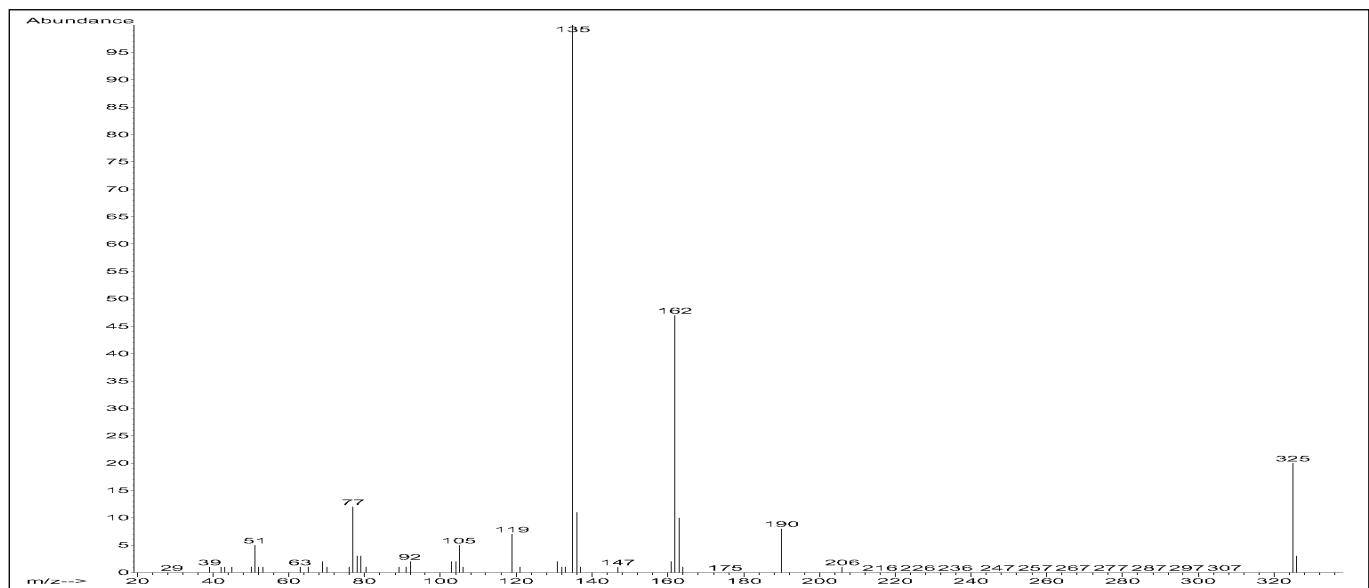
EI-Spektrum, MDA, TFA derivatisiert, M⁺: 275amu



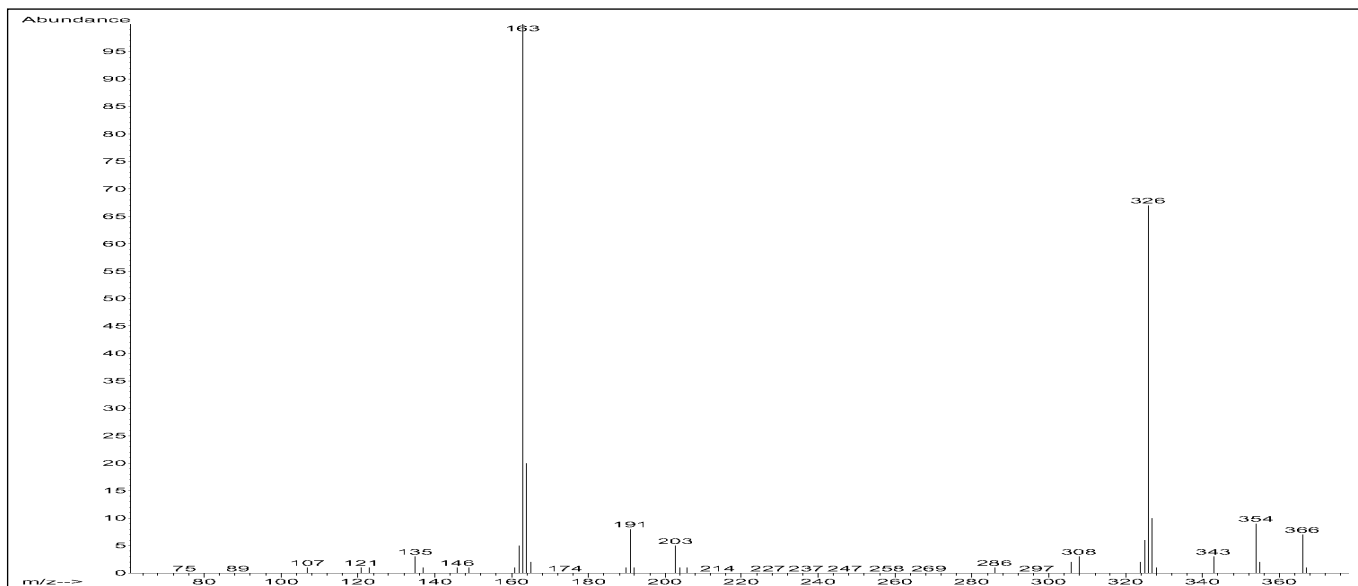
PCI/CH₄-Spektrum, MDA, Trifluoracetylderivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 276 / 304 / 316amu



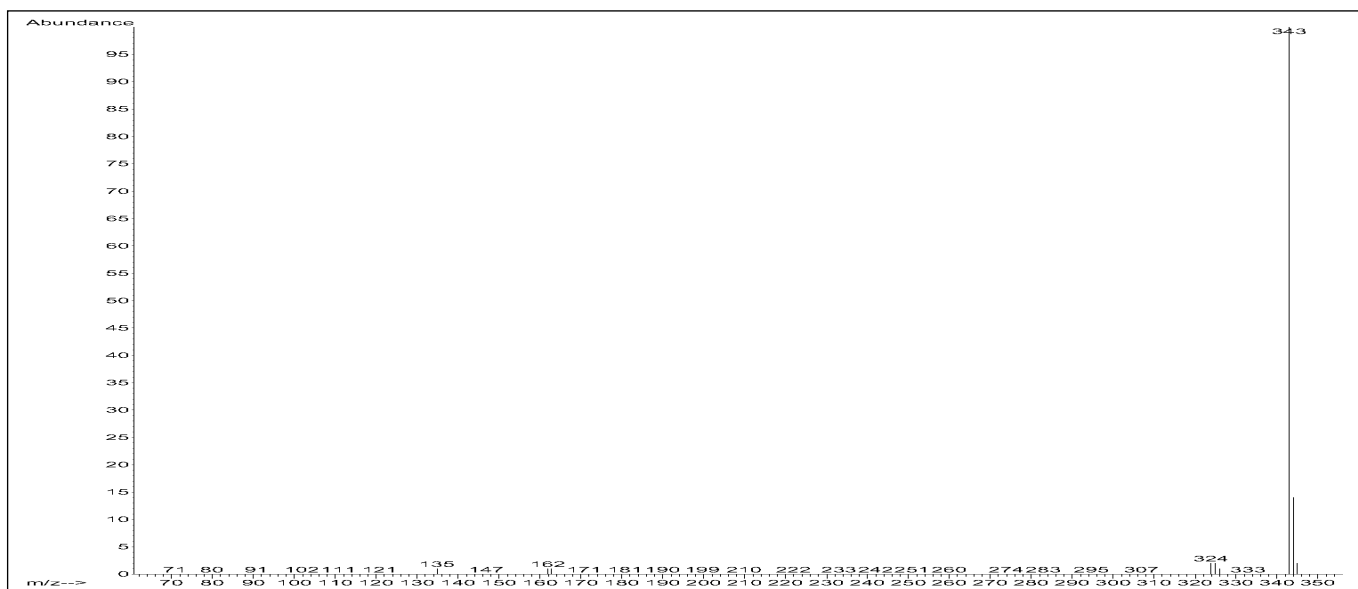
PCI/NH₃-Spektrum, MDA, Trifluoracetylderivat, M + NH₄: 293amu



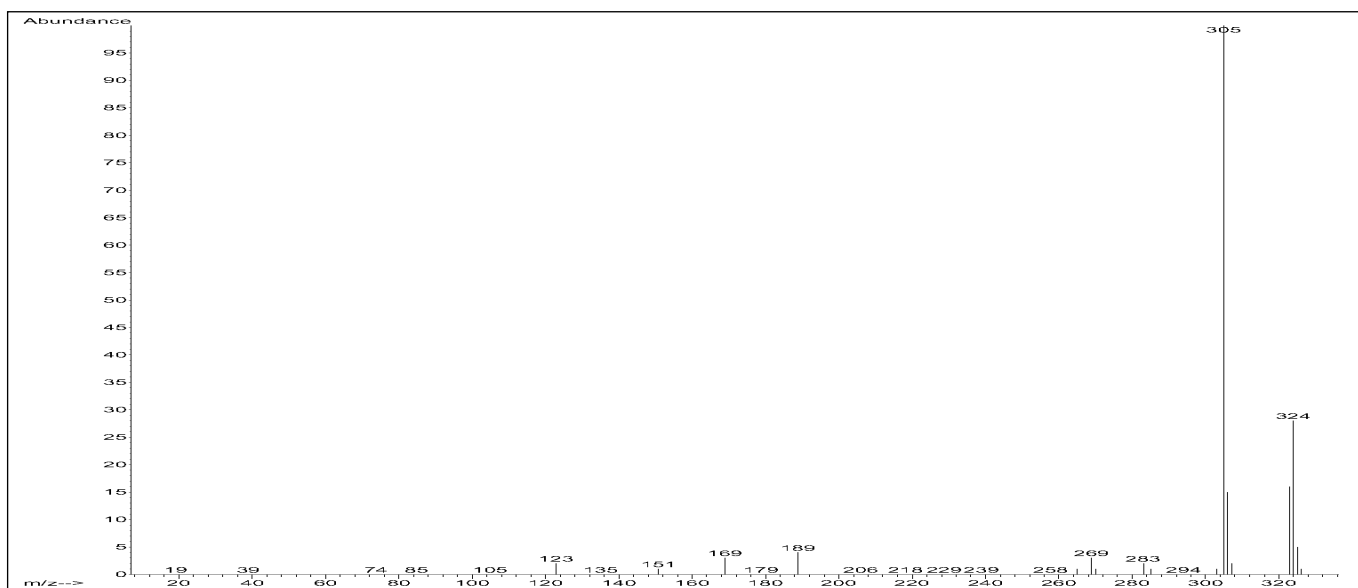
El-Spektrum, MDA, PFPA Derivat, M⁺: 325amu



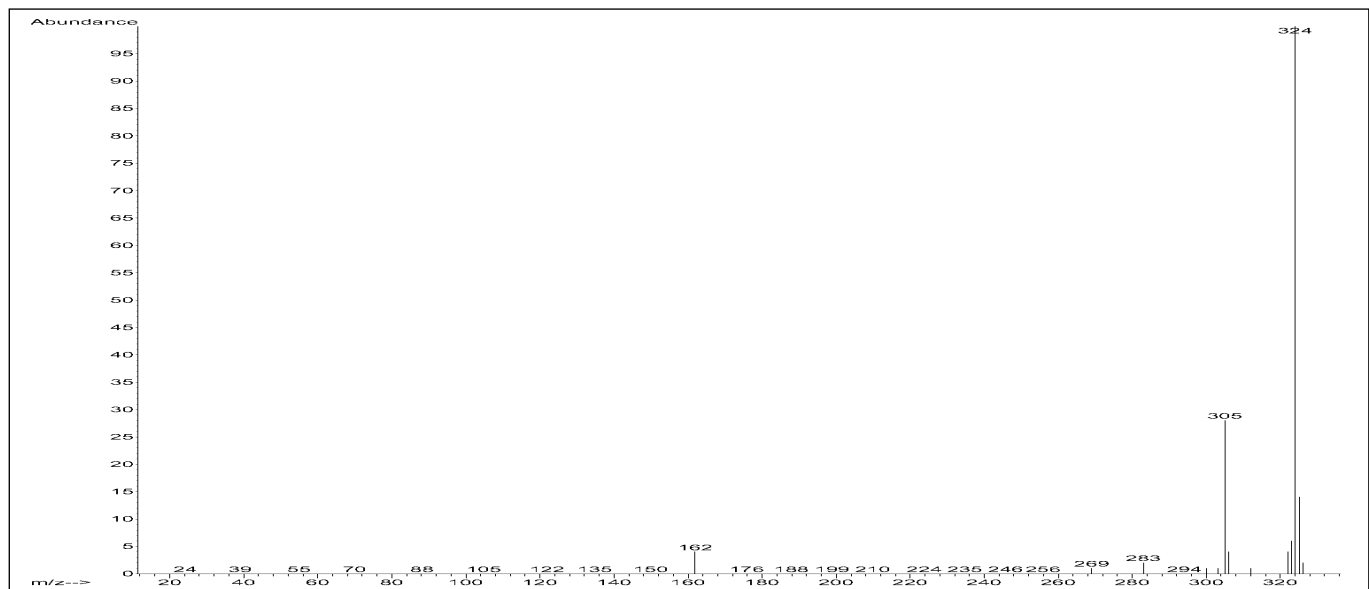
PCI/CH₄-Spektrum, MDA, PFPA Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 326 / 354 / 366amu



PCI/NH₃-Spektrum, MDA, PFPA Derivat, M + NH₄: 343amu

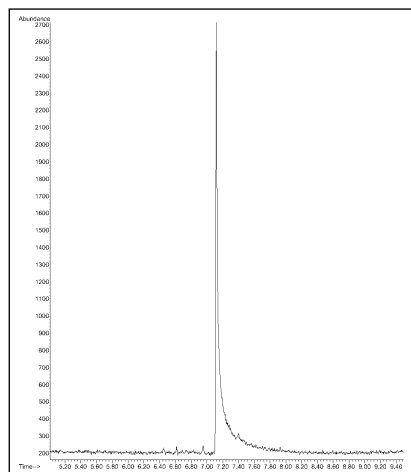


NCI/CH₄-Spektrum, MDA, PFPA Derivat, M - H⁻ / M - H⁻: 305 / 324amu



NCI/NH₃-Spektrum, MDA, PFPA Derivat, M-HF⁻ / M-H⁺: 305 / 324amu

NCI/NH₃ – SIM Mode



**MDA, PFPA Derivat, 5pg,
Retentionszeit: 7,12Min.
Ionen: 305/324amu, Signal/Rauschen: 65/1**

Mepivacain

CAS-Nr. 96-88-8

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: split, 250°C

Ofentemp. Programm:

120°C (0,3Min) – 20°C/Min →

300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Ergebnis

Retentionszeit des Analyten:

14,89Min

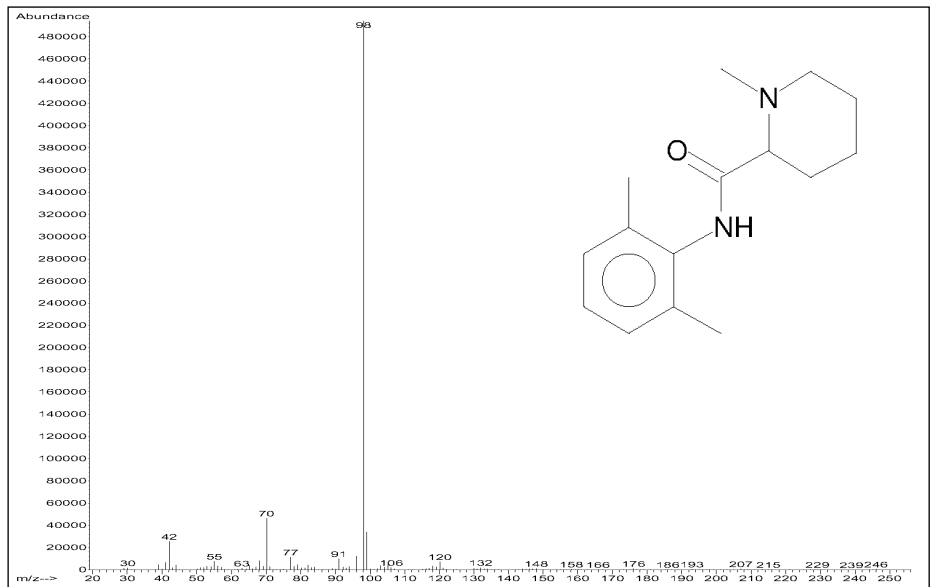
Konzentration des Analyten:

4ng/µL

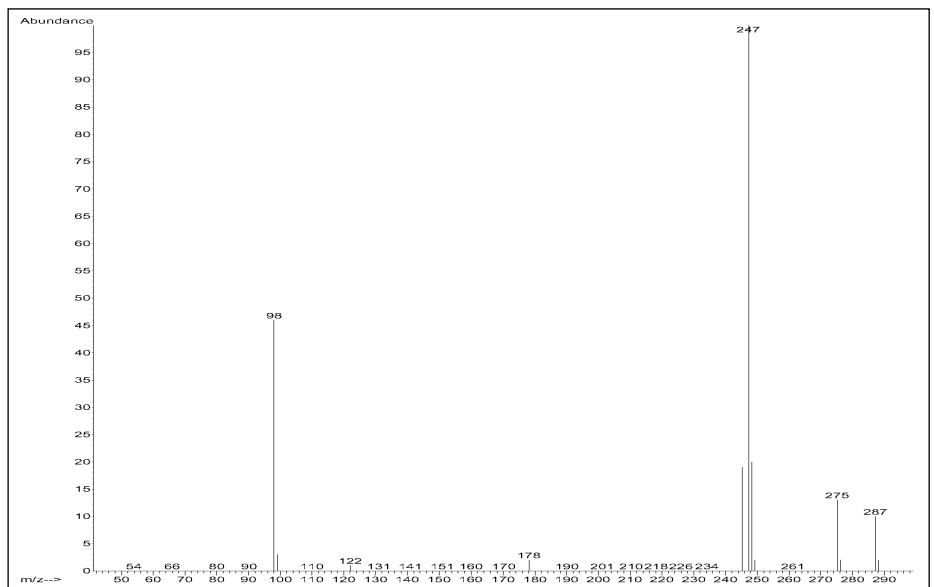
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH₄ Scan: 695/1

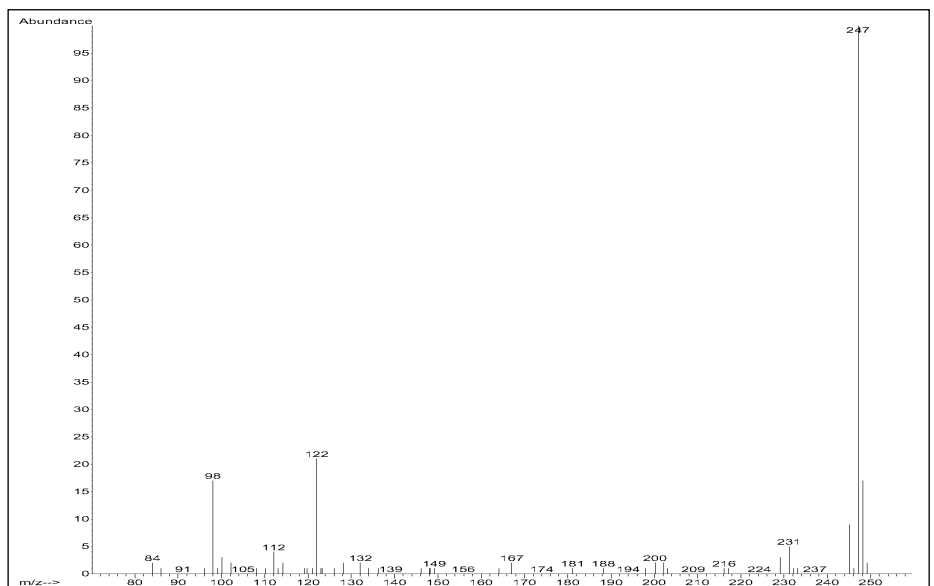
PCI/NH₃ Scan: 73/1



EI-Spektrum, Mepivacain, M⁺: 246amu



PCI/CH₄-Spektrum, Mepivacain, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 247 / 275 / 287amu



PCI/NH₃-Spektrum, Mepivacain, M + H: 247amu

Methadon

CAS-Nr. 76-99-3

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: split, 250°C

Ofentemp. Programm:

120°C (0,3Min) – 20°C/Min →

300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Ergebnis

Retentionszeit des Analyten:

15.54Min

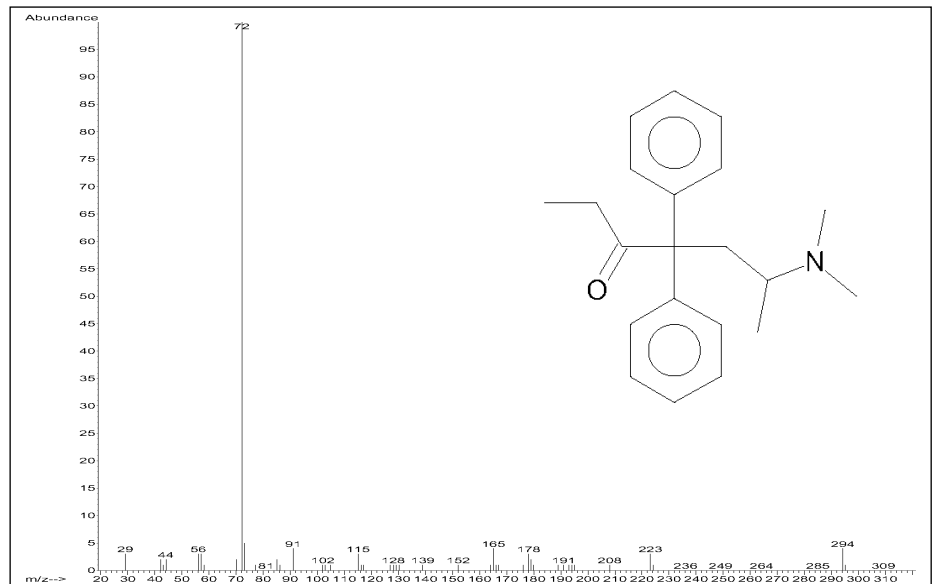
Konzentration des Analyten:

4ng/µL

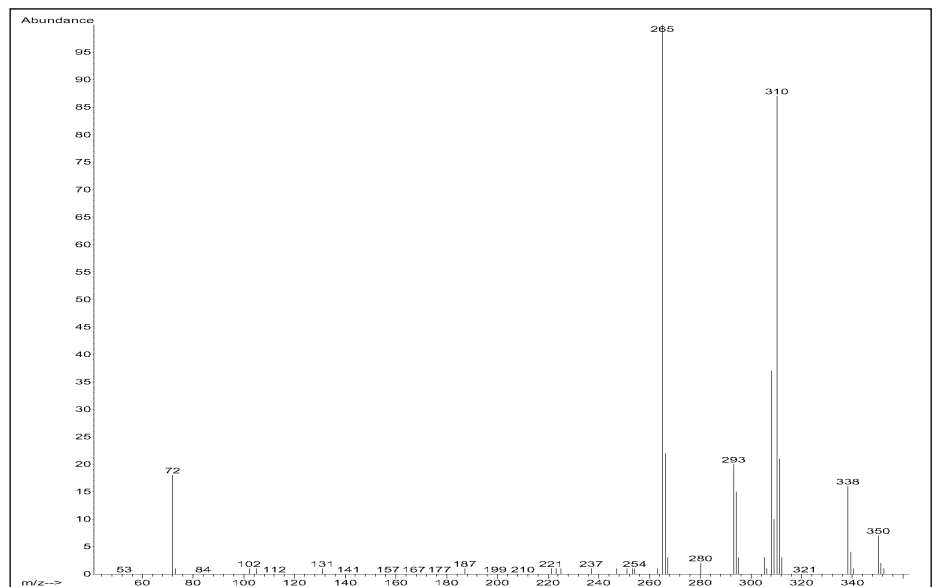
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH₄ Scan: 310/1

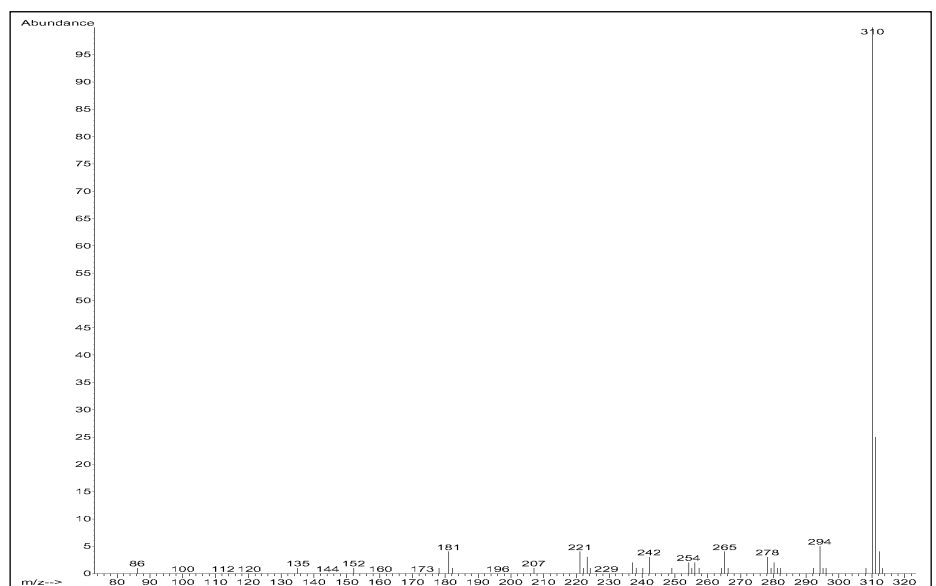
PCI/NH₃ Scan: 30/1



EI-Spektrum, Methadon, M⁺•: 309amu



PCI/CH₄-Spektrum, Methadon, M + H⁺ / M + C₂H₅⁺ / M + C₃H₅⁺: 310 / 338 / 350amu



PCI/NH₃-Spektrum, Methadon, M + H⁺: 310amu

Morphin

CAS-Nr. 57-27-2

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 25°C/Min →

300°C (5Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄ – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Hinweise

Derivatisierung

Reaktion mit Pentafluorpropion-
säureanhydrid –PFPA –
(Reagenz: Fluka 77292)

100µL des in Ethylacetat gelösten
Standards, Konz. 100ng/µL,

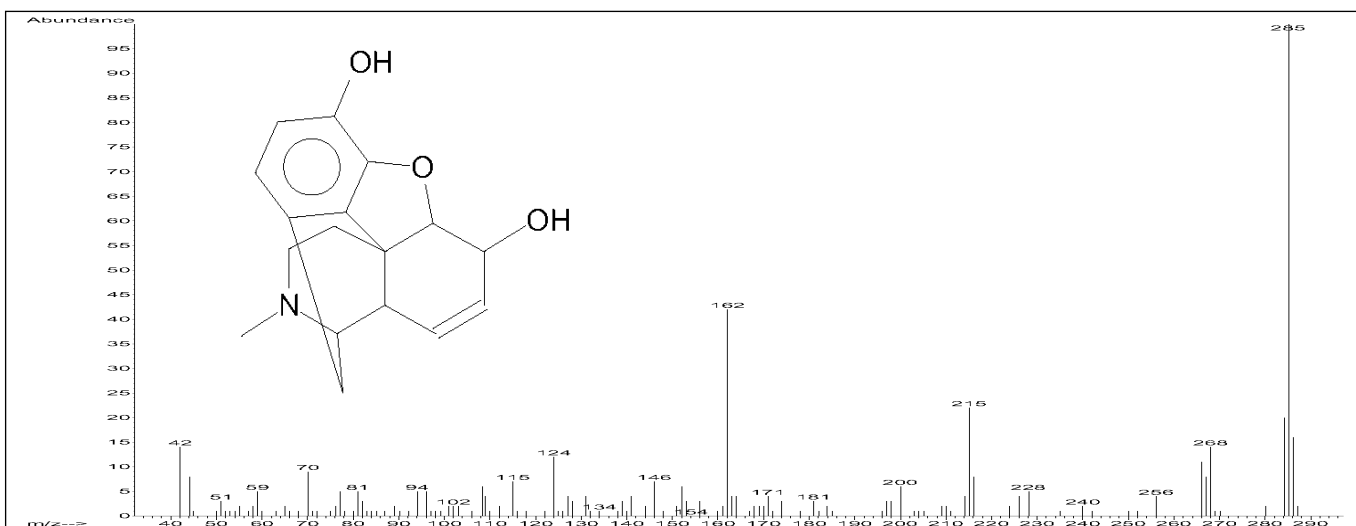
(SIGMA M-9524), werden mit
Stickstoff zur Trockne eingengt,
80µL Reagenz und 20µL

Hexafluorisopropanol (Fluka
52517) hinzugefügt und 30Min. bei

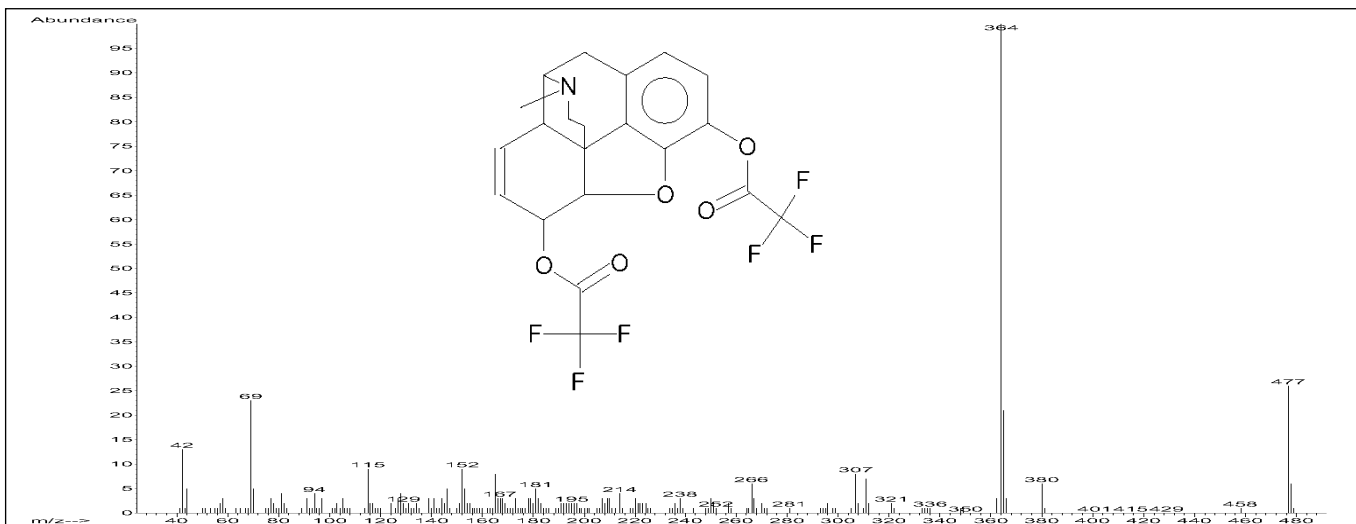
70°C inkubiert. Die Lösung wird
erneut mit Stickstoff zur Trockne
abgeblasen und der Rückstand
mit Ethylacetat aufgenommen.
Die Lösung ist für die GC-MS
Messung bereit.

Ergebnis

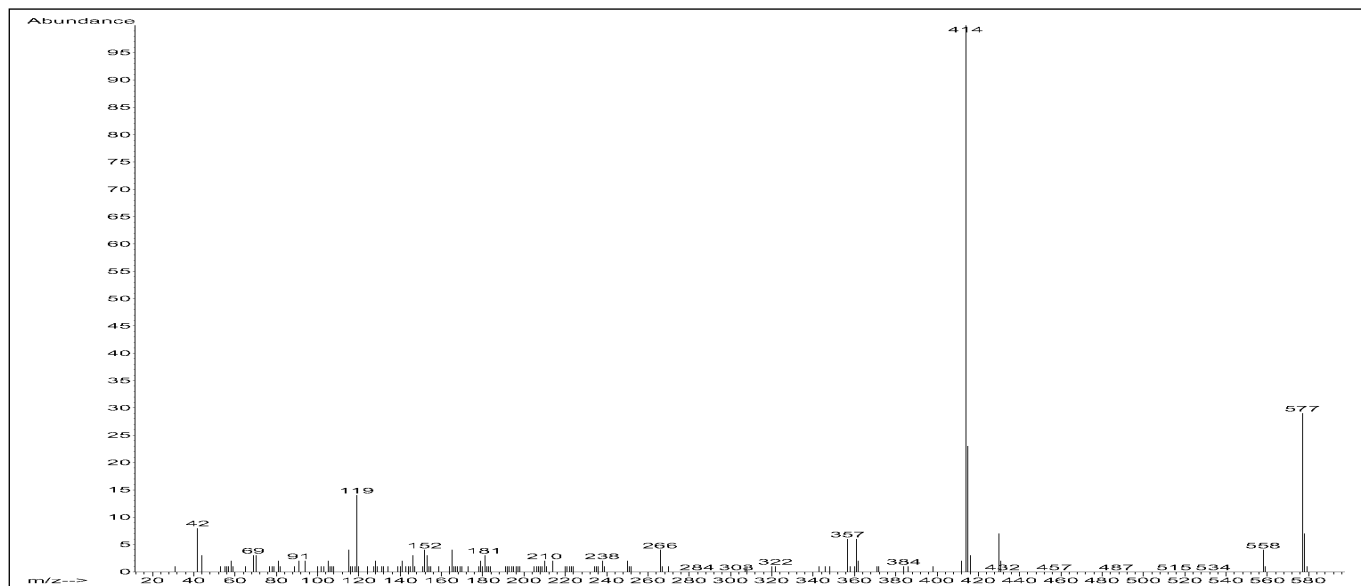
Der Analyt wird bevorzugt als
Derivat gemessen. Das EI-
Spektrum der Trifluoracetylierung
bietet für die EI-SIM Messung
das Molion in ausreichender
Intensität. PCI Messungen sind
deshalb nicht erforderlich. Die
NCI Messung ist aufgrund der
unzureichenden Signifikanz des
Spektrums zu vernachlässigen.
Die PFPA-Derivatisierung ist
sowohl für die PCI/NH₃ als auch
für die NCI/CH₄ Messungen
interessant. Im NCI/CH₄-SIM
Modus wird die Relation
Signal/Rauschen für 1pg
Analytmenge mit 31/1 bestimmt.



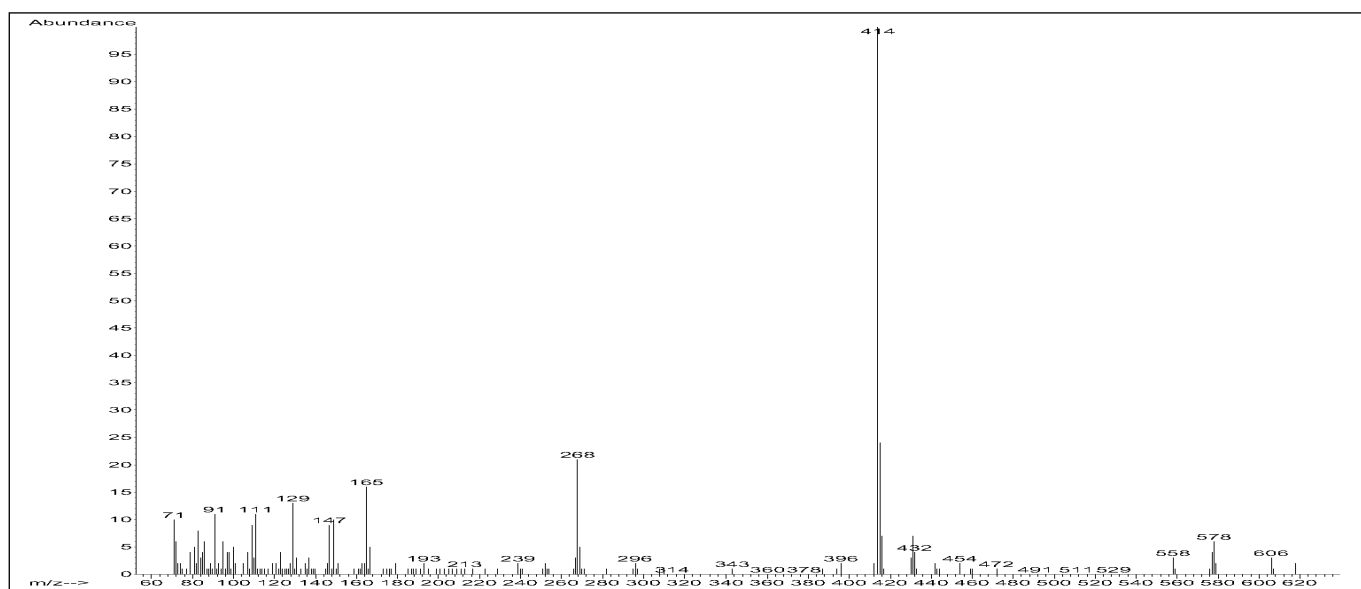
EI-Spektrum, Morphin, nicht derivatisiert, M⁺: 285amu



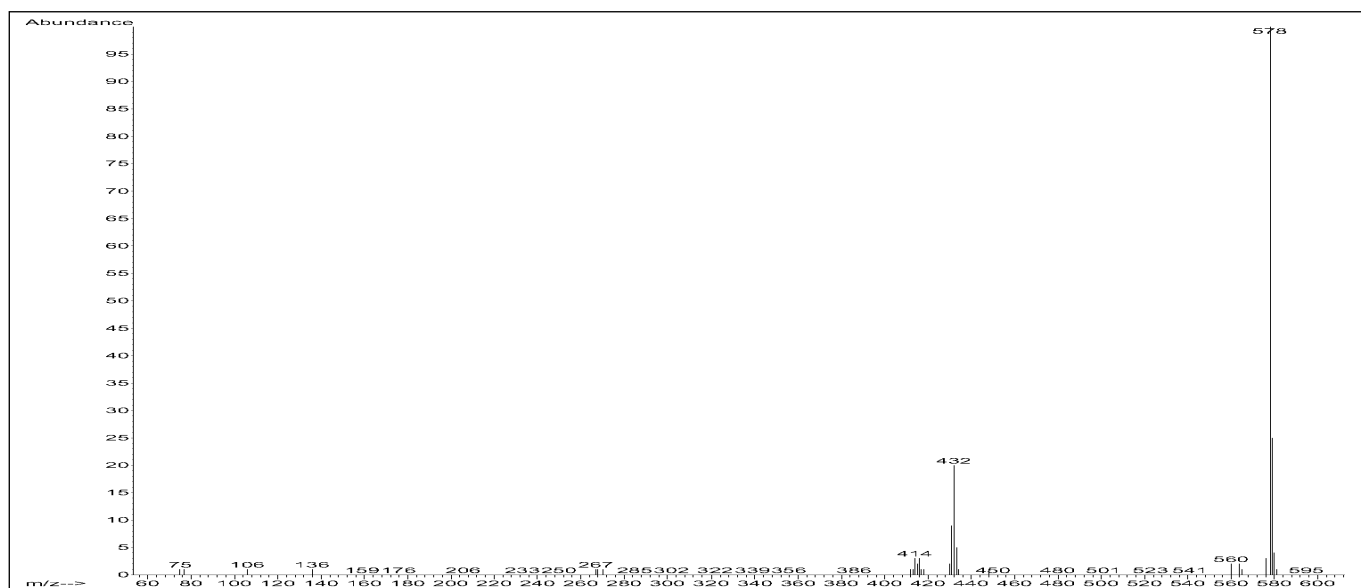
EI-Spektrum, Morphin, Trifluoracetylderivat, M⁺: 477amu



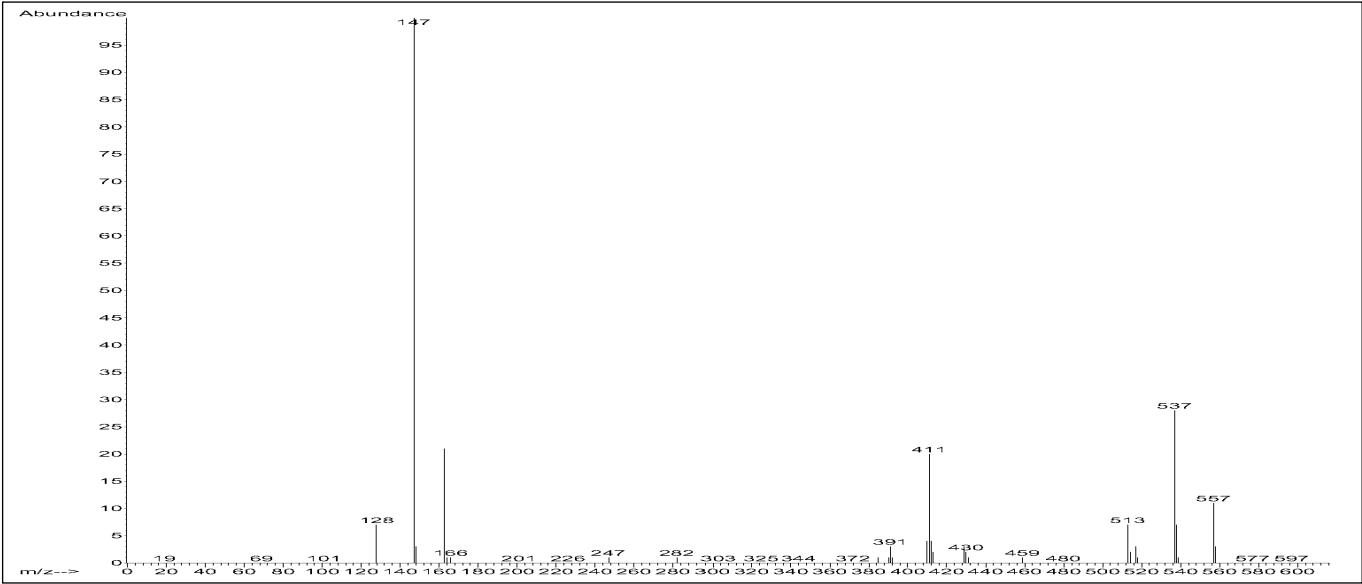
EI-Spektrum, Morphin, PFPA Derivat, M⁺: 577amu



PCI/CH₄-Spektrum, Morphin, PFPA Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 578 / 606 / 618amu

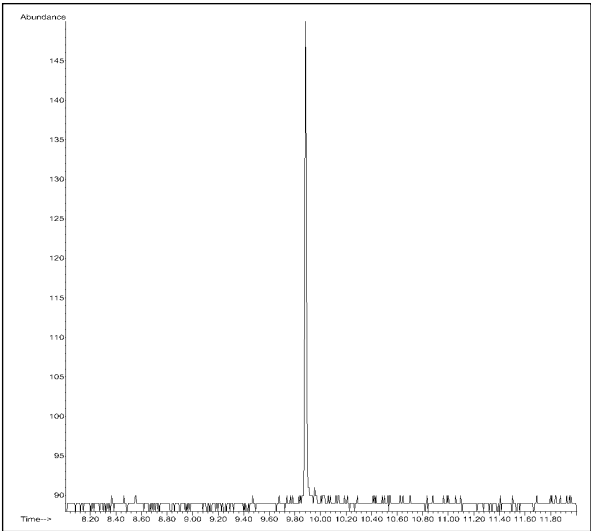


PCI/NH₃-Spektrum, Morphin, PFPA Derivat, M + H: 578amu



NCI/CH₄-Spektrum, Morphin, PFPA Derivat, M – 2(HF)⁻ / M-HF⁻ / M⁺: 537 / 557 / 577amu

NCI/CH₄– SIM Modus



Morphin, PFPA Derivat, Retentionszeit: 9,89Min.
1pg/μL, Ionen: 537/557amu, S/N: 31/1

Akquisitions Modus	Analyt Konz.	Relation Signal/Rauschen
El-Scan	10ng/μL	250/1
PCI/CH ₄ -Scan	10ng/μL	73/1
PCI/NH ₃ -Scan	10ng/μL	158/1
NCI/CH ₄ -Scan	10ng/μL	110/1
NCI/CH ₄ -SIM	1pg/μL	31/1

Tabelle: Morphin, PFPA Derivat, Messempfindlichkeit (S/N),
El/PCI/NCI, Scan/SIM

Nalorphin

CAS-Nr. 62-67-9

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 25°C/Min →

300°C (5Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄ – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Hinweise

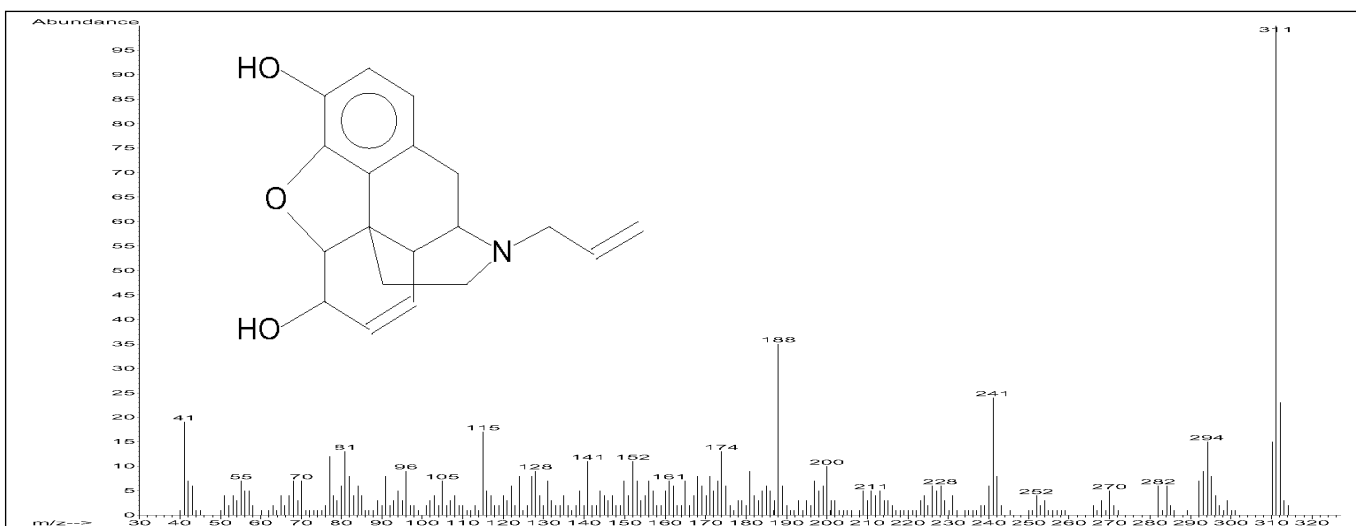
Derivatisierung

Reaktion mit Pentafluorpropion-
säureanhydrid –PFPA –
(Reagenz: Fluka 77292)
100µL des in Ethylacetat gelösten
Standards, Konz. 100ng/µL,
(SIGMA N-0762), werden mit
Stickstoff zur Trockne eingeeengt,
80µL Reagenz und 20µL Hexa-
fluorisopropanol (Fluka 52517)
hinzugefügt und 30Min. bei 70°C

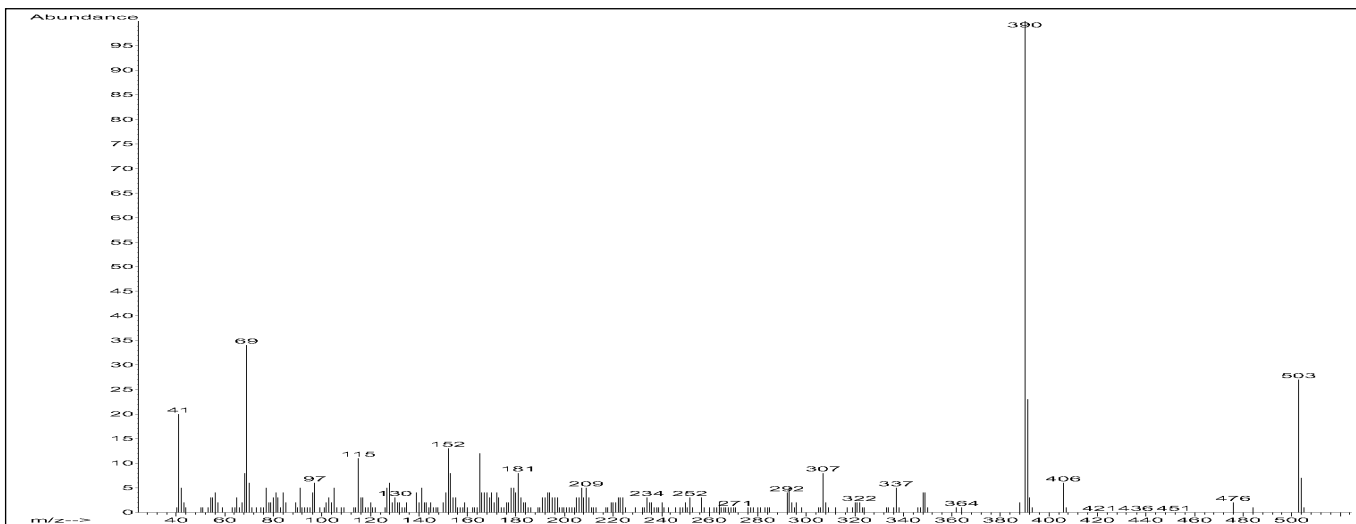
inkubiert. Die Lösung wird erneut
mit Stickstoff zur Trockne
abgeblasen und der Rückstand
mit Ethylacetat aufgenommen.
Die Lösung ist für die GC-MS
Messung bereit.

Ergebnis

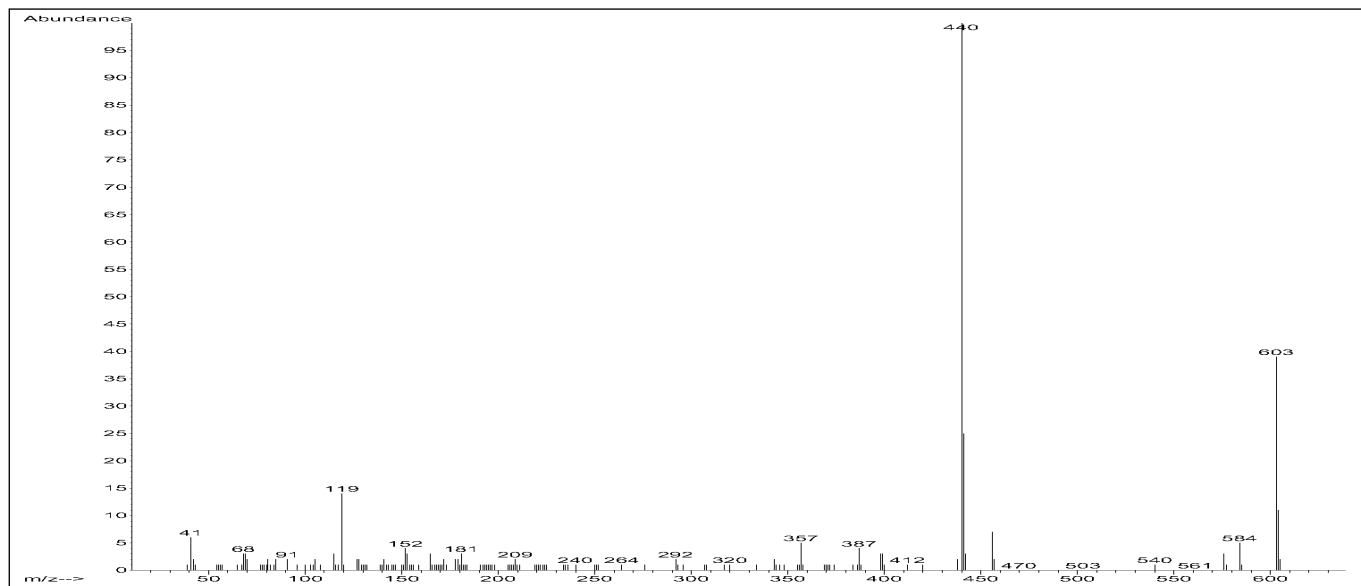
Der Analyt wird bevorzugt als
Derivat gemessen. Das EI-
Spektrum der Trifluoracetylierung
bietet für die EI-SIM Messung
das Molion in ausreichender
Intensität. PCI Messungen sind
deshalb nicht erforderlich.
Die NCI Messung ist aufgrund der
unzureichenden Signifikanz des
Spektrums zu vernachlässigen.
Die PFPA-Derivatisierung ist
sowohl für die PCI/NH₃ als auch
für die NCI/CH₄ Messungen
interessant. Im NCI/CH₄-SIM
Modus wird die Relation
Signal/Rauschen für 1pg
Analytmenge mit 16/1 bestimmt.



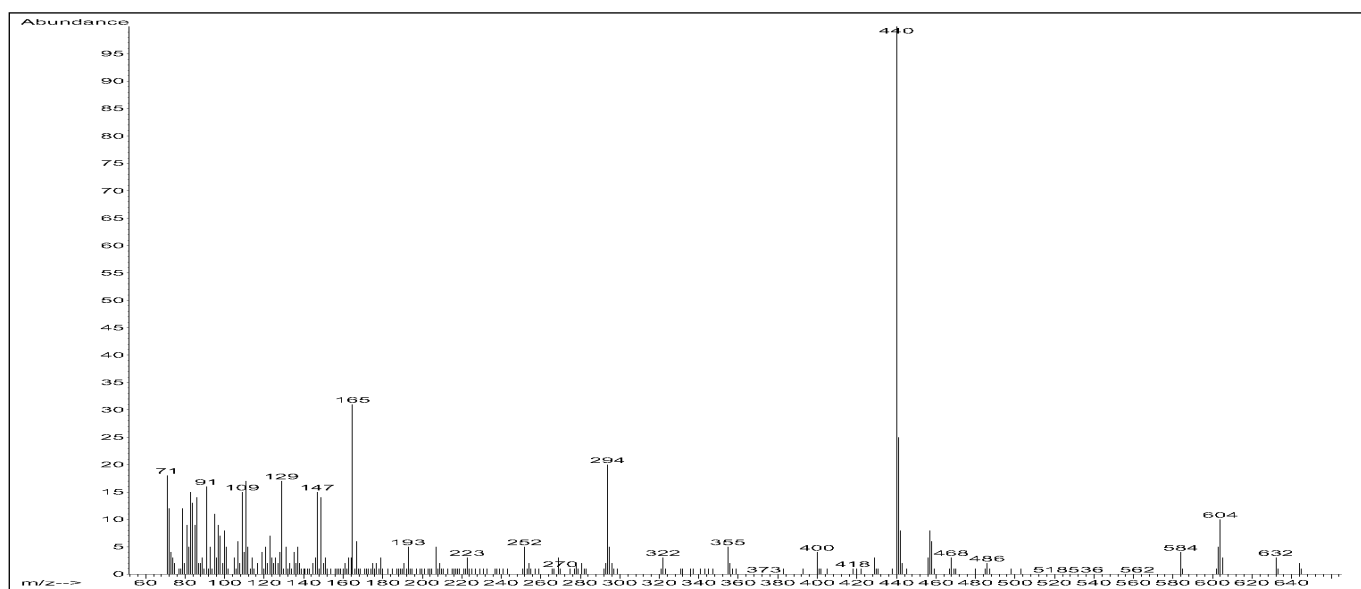
EI-Spektrum, Nalorphin, nicht derivatisiert, M⁺: 311amu



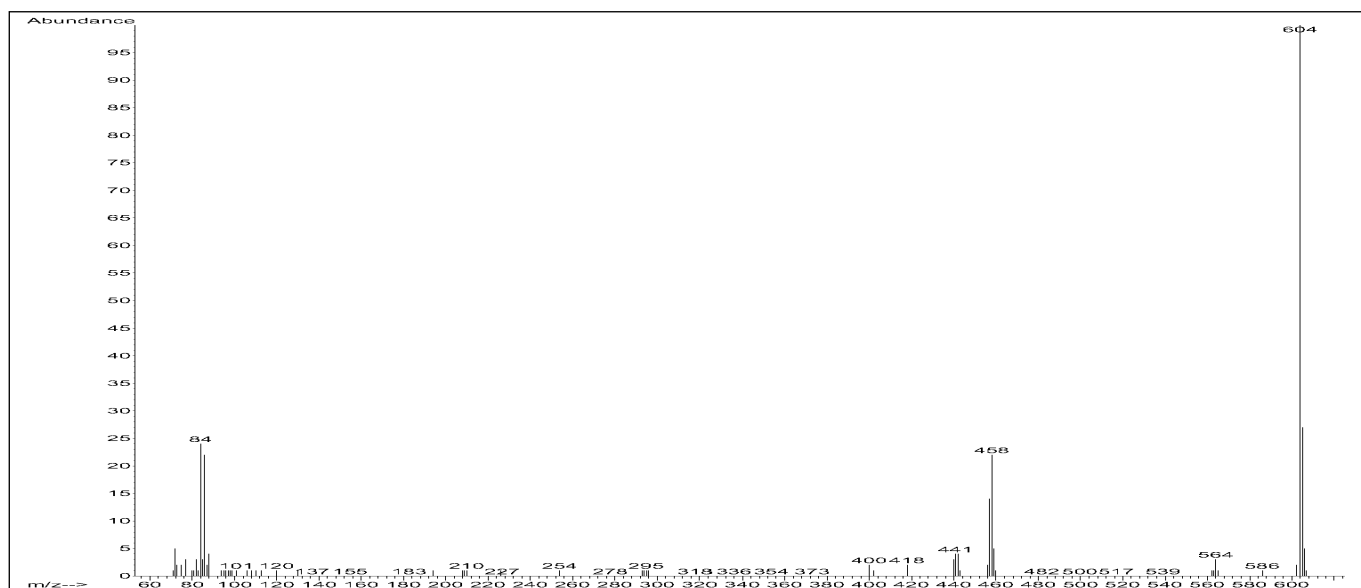
EI-Spektrum, Nalorphin, Trifluoracetylderivat, M⁺: 503amu



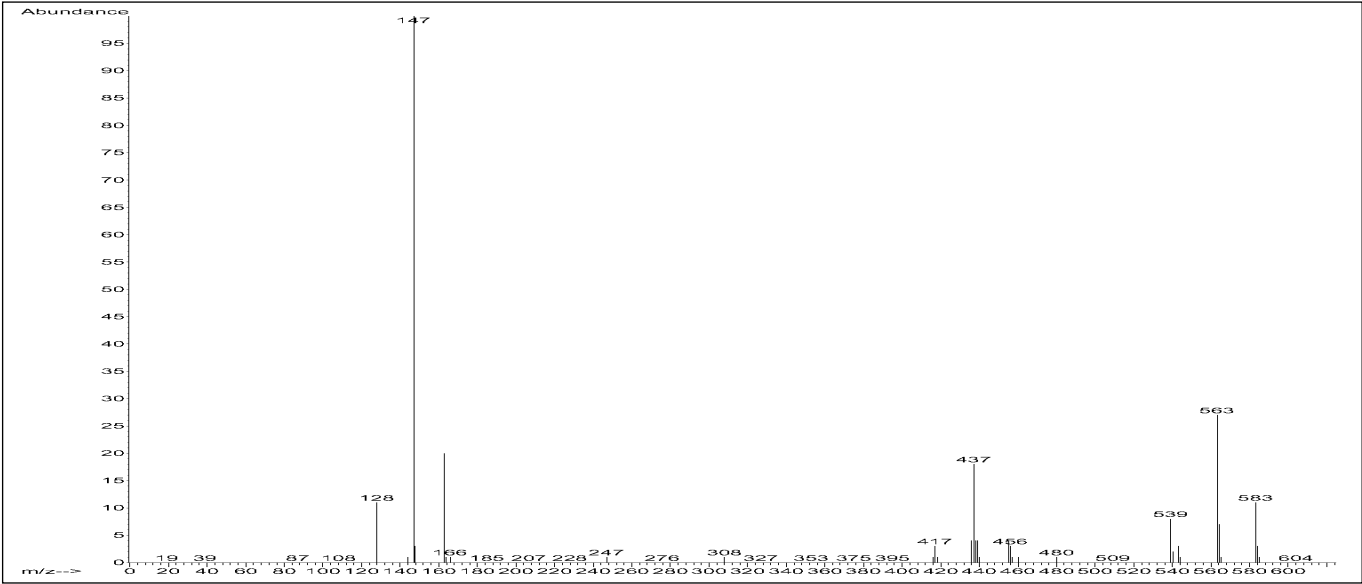
EI-Spektrum, Nalorphin, PFPA Derivat, M⁺: 603amu



PCI/CH₄-Spektrum, Nalorphin, PFPA Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 604 / 632 / 644amu

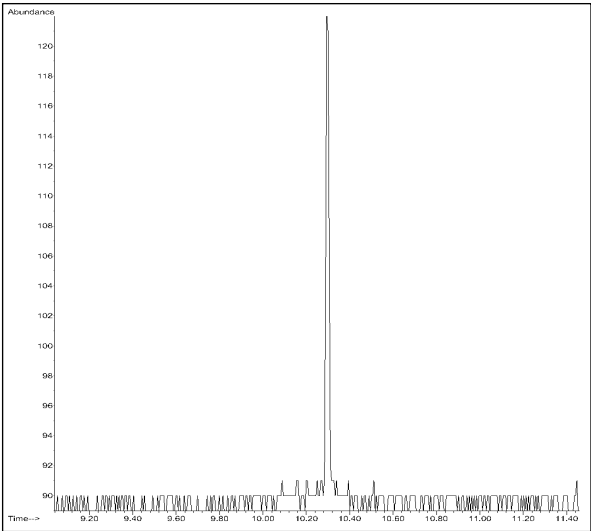


PCI/NH₃-Spektrum, Nalorphin, PFPA Derivat, M + H: 604amu



NCI/CH₄-Spektrum, Nalorphin, PFPA Derivat, M – 2(HF)⁻ / M-HF⁻ / M⁺: 563 / 583 / 603amu

NCI/CH₄– SIM Modus



Nalorphin, PFPA Derivat, Retentionszeit: 10,30Min.
1pg/μL, Ionen: 563/583amu, S/N: 16/1

Akquisitions Modus	Analyt Konz.	Relation Signal/Rauschen
EI-Scan	10ng/μL	244/1
PCI/CH ₄ -Scan	10ng/μL	78/1
PCI/NH ₃ -Scan	10ng/μL	115/1
NCI/CH ₄ -Scan	10ng/μL	195/1
NCI/CH ₄ -SIM	1pg/μL	16/1

Tabelle: Nalorphin, PFPA Derivat, Messempfindlichkeit (S/N),
EI/PCI/NCI, Scan/SIM

Nitroimidazole

Dimetridazol

CAS-Nr: 551-92-8

Ronidazol

CAS-Nr: 7681-76-7

Metronidazol

CAS-Nr: 443-48-1

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

60°C (1Min) – 25°C/Min → 270°C

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: NCI – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Moderatorgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt Scan: Tune + 300eV

EM-Volt SIM: Tune + 400eV

Hinweise

Derivatisierung

Ronidazol (SIGMA Standard

R-7635) und Metronidazol

(SIGMA Standard M-1547)

werden mit MSTFA (Reagenz:

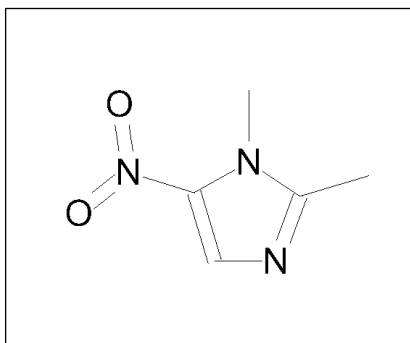
Fluka 69479) silyliert.

Die in Ethylacetat gelösten
Standards, Konz. 1ng/µL, werden
mit Stickstoff zur Trockne einge-
engt, 50µL Reagenz zum Rück-
stand hinzugefügt und 15Min. bei
60°C inkubiert. Das Derivat wird
mit Ethylacetat aufgenommen
und steht für die GC-MS Messung
bereit.

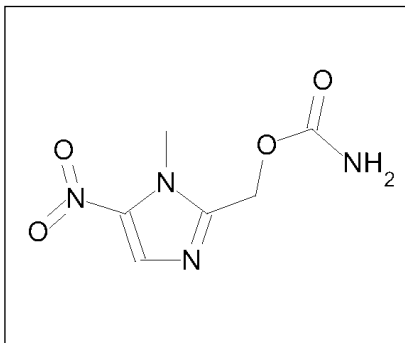
Ergebnis

Die Spektren des Ronidazol zeigen
weder im EI- noch im NCI-Mode
das Molion. Die Base Peaks der
Spektren weisen auf die Fragmenten-
tierung an der Strukturposition
des Carbamidesters hin.

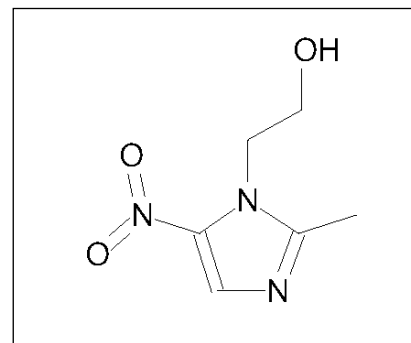
Das Fragmentierungsverhalten
wird im NCI Mode auch von
der Art des Moderatorgases
beeinflusst. Beide Gase, Methan
und Ammoniak, zeigen für den
Analyten unterschiedlichen
Response. Wird nur die Signal-
intensität betrachtet, ist Ammoniak
von Vorteil. Wird die Relation
Signal/Rauschen bestimmt,
sind die Resultate für beide
Gase vergleichbar. Die relative
Messempfindlichkeit im SIM
Mode der Analyten Dimetridazol
/Metronidazol/Ronidazol wird
über S/N mit 100/10/1 berechnet.



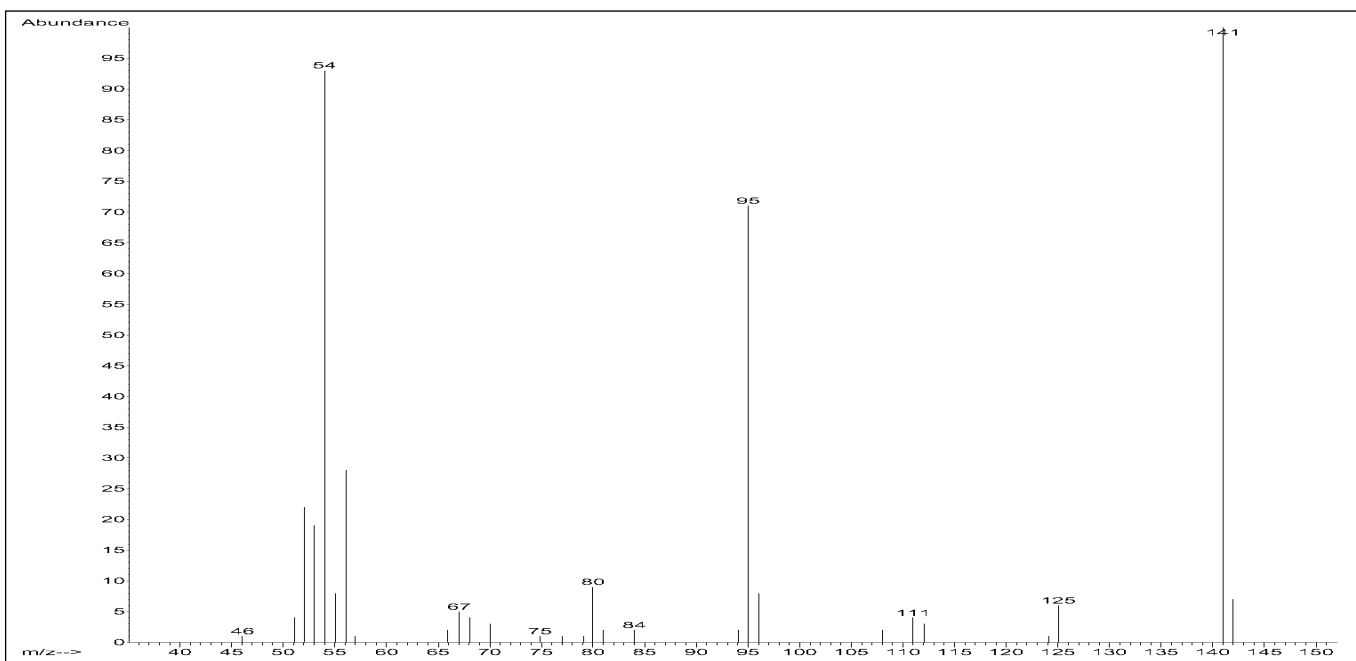
Dimetridazol



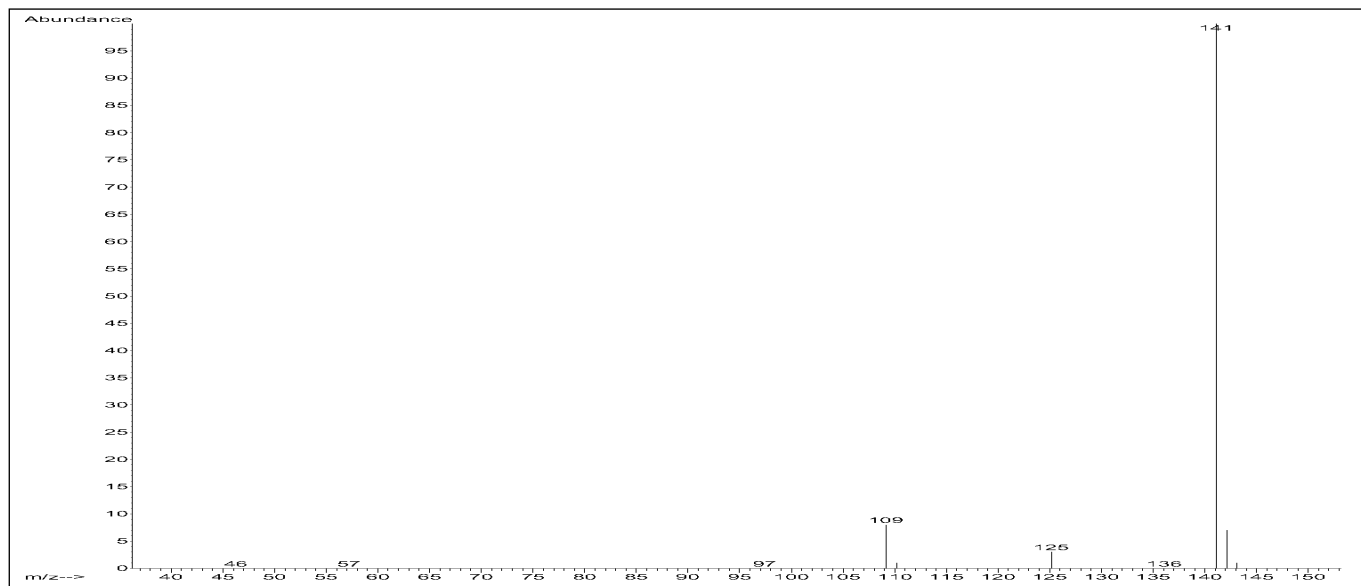
Ronidazol



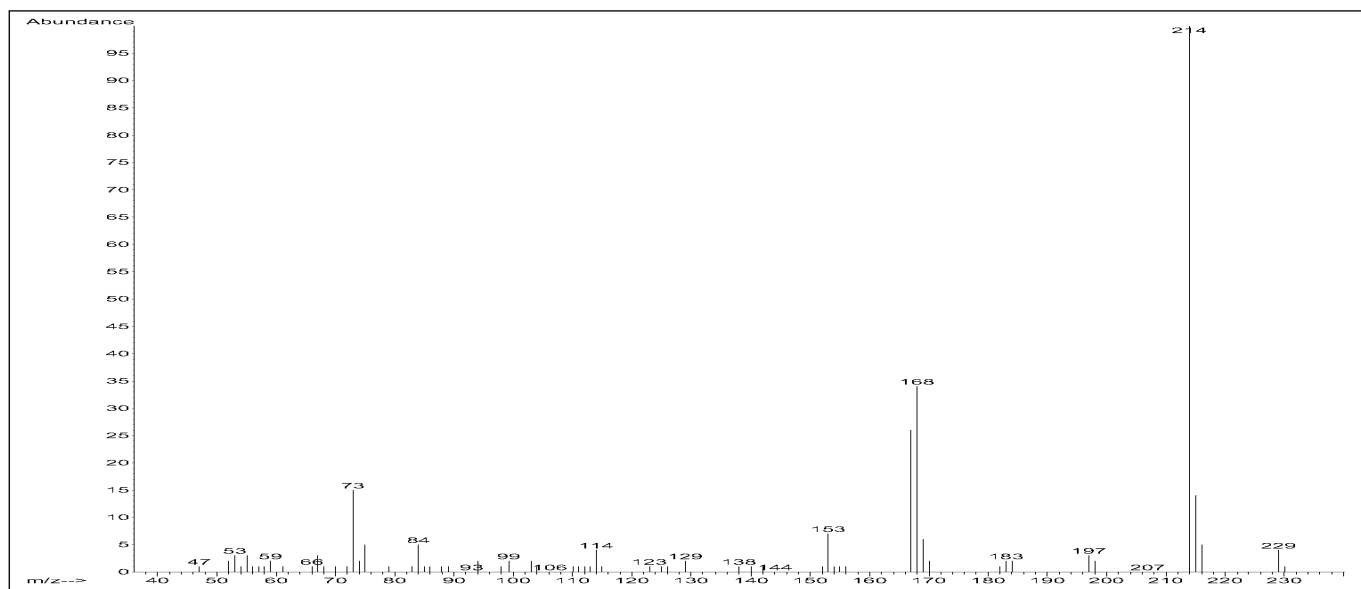
Metronidazol



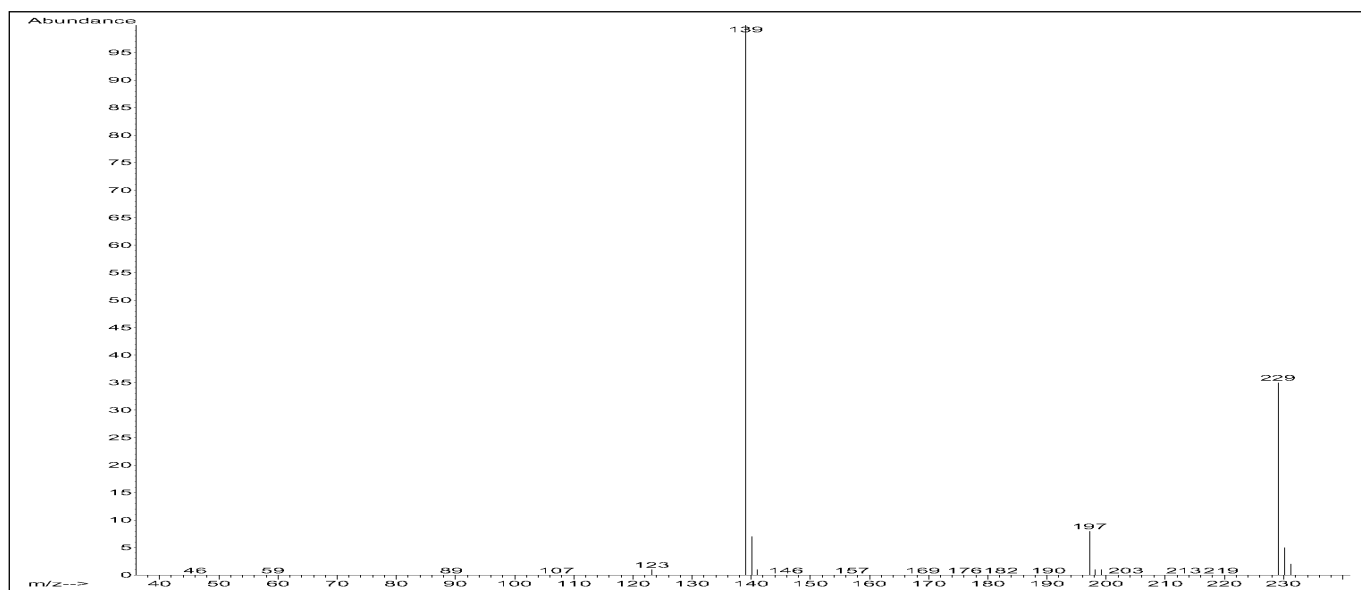
EI-Spektrum, Dimetridazol, M⁺: 141amu



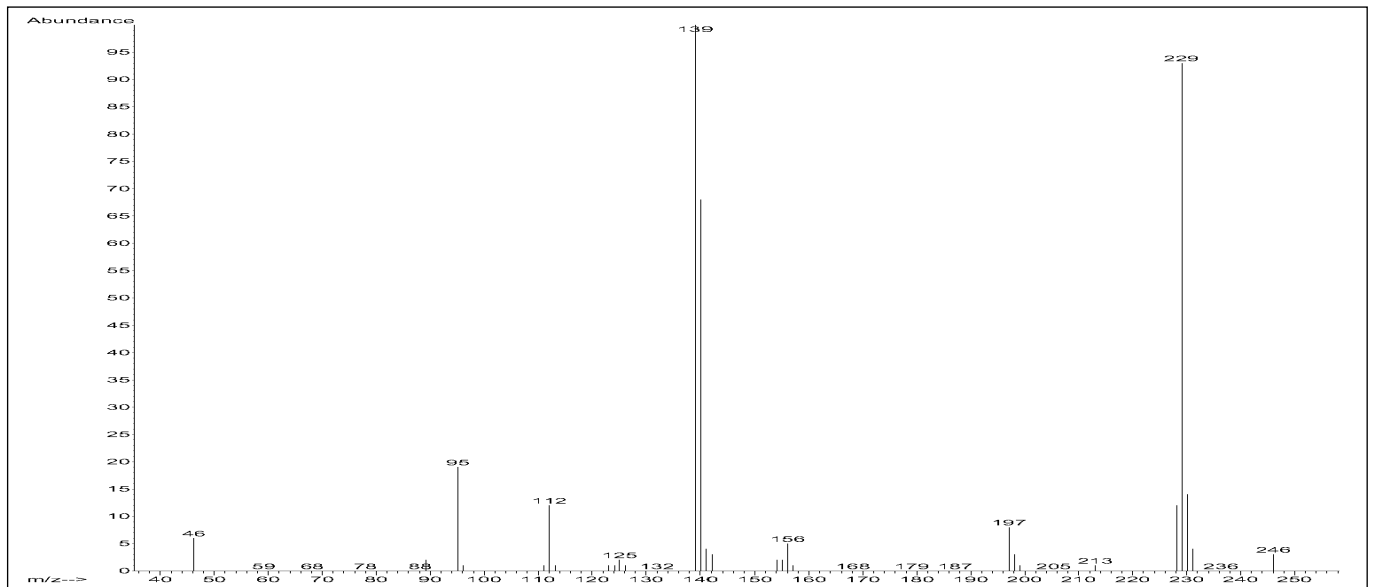
NCI/CH₄-Spektrum, Dimetridazol, M⁺: 141amu



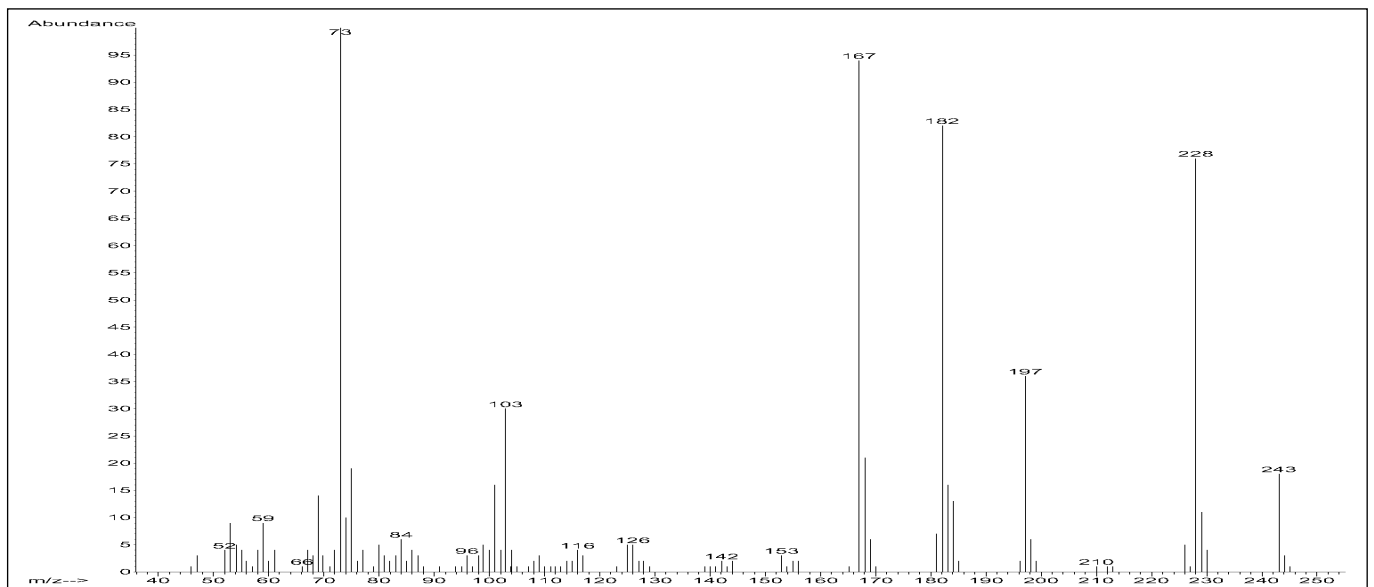
EI-Spektrum, Ronidazol, TMS Derivat, M⁺: 272amu



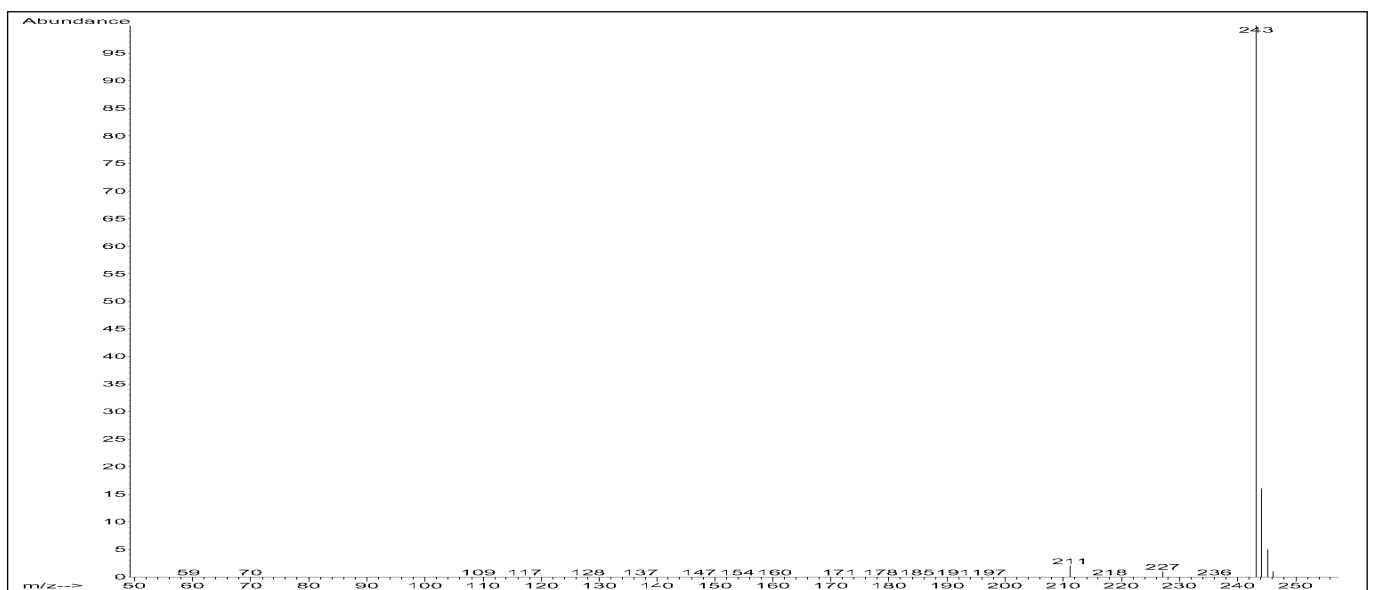
NCI/CH₄- Spektrum, Ronidazol, TMS Derivat, M⁺: 272amu



NCI/NH₃-Spektrum, Ronidazol, TMS Derivat, M⁺: 272amu

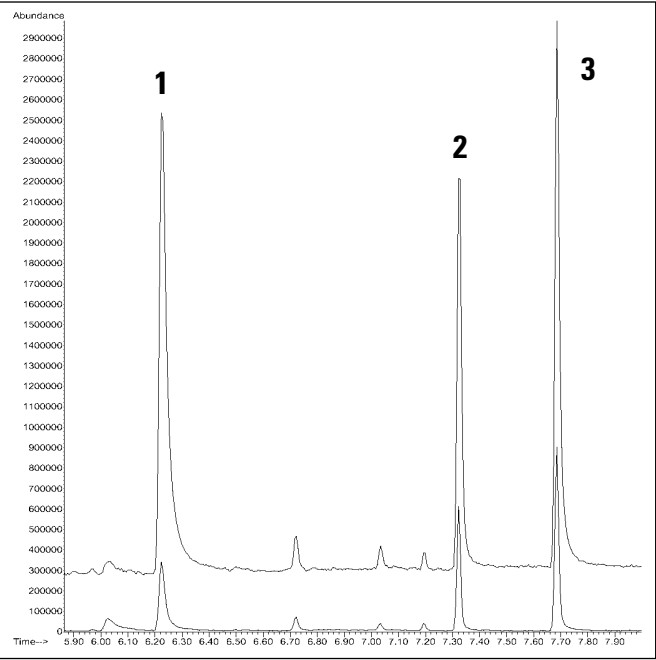


El-Spektrum, Metronidazol, TMS Derivat, M⁺: 243amu



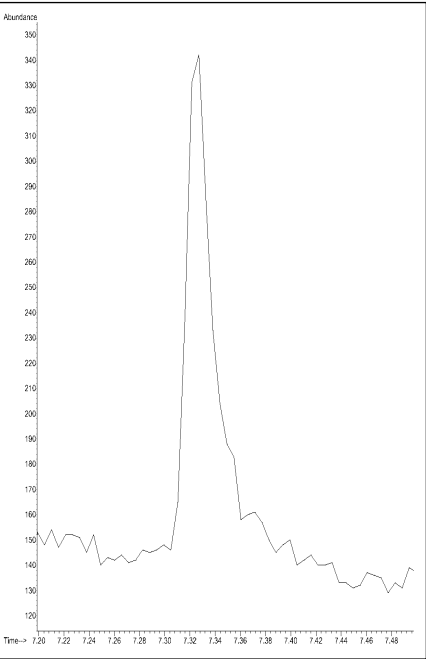
NCI/CH₄-Spektrum, Metronidazol, TMS Derivat, M⁺: 243amu

Scan Mode, NCI, je 1 ng

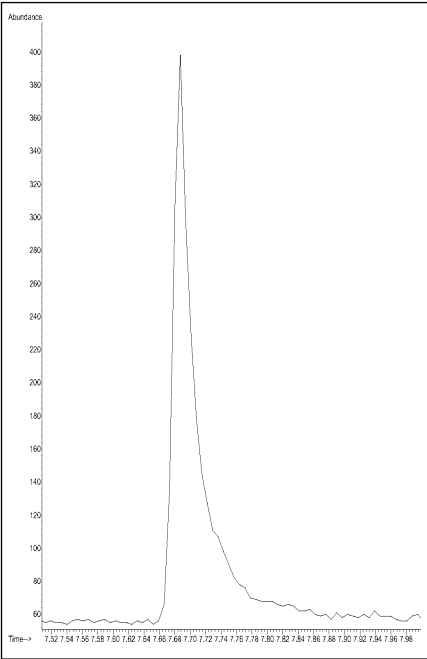


TIC Dimetridazol(1), Ronidazol(2), Metronidazol(3)
Moderatorgas: Methan, unten; Ammoniak, oben

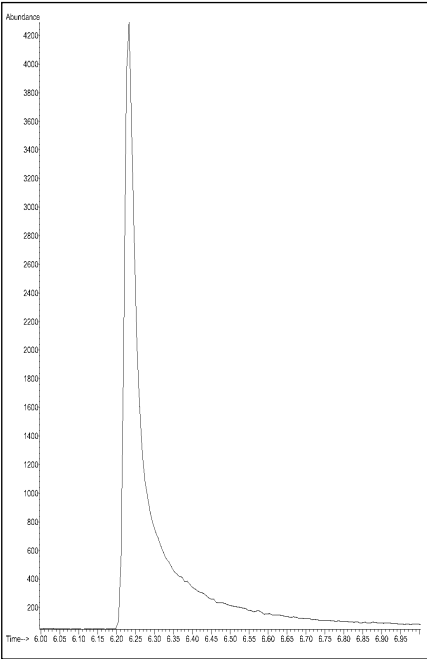
SIM Mode, NCI/CH₄, je 1 pg



Ronidazol, S/N = 6/1
Ionen: 139/229amu



Metronidazol, S/N = 68/1
Ion: 243amu



Dimetridazol, S/N = 606/1
Ion: 141amu

Orphenadrin

CAS-Nr. 83-98-7

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: split, 250°C

Ofentemp. Programm:

120°C (0,3Min) – 20°C/Min →

300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Ergebnis

Retentionszeit des Analyten:

13,54Min

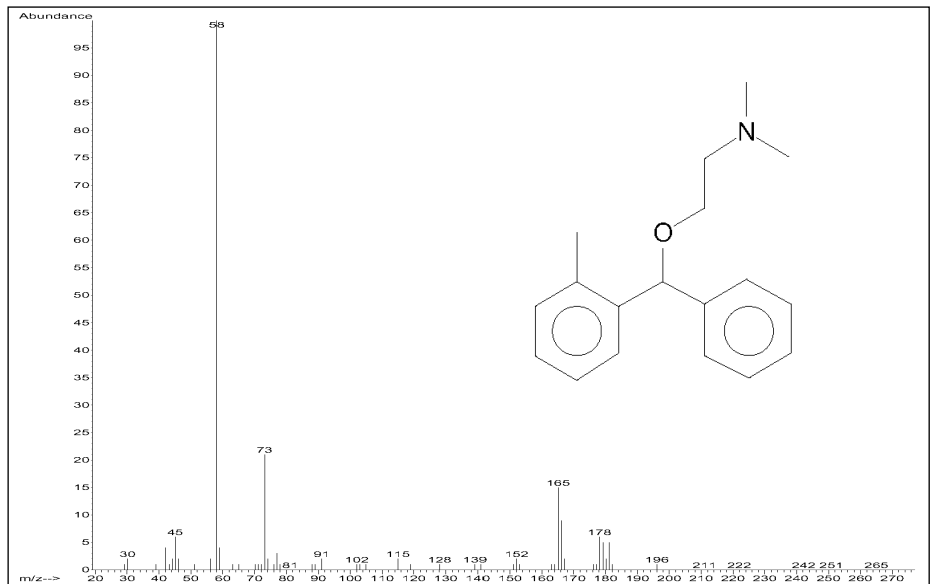
Konzentration des Analyten:

4ng/µL

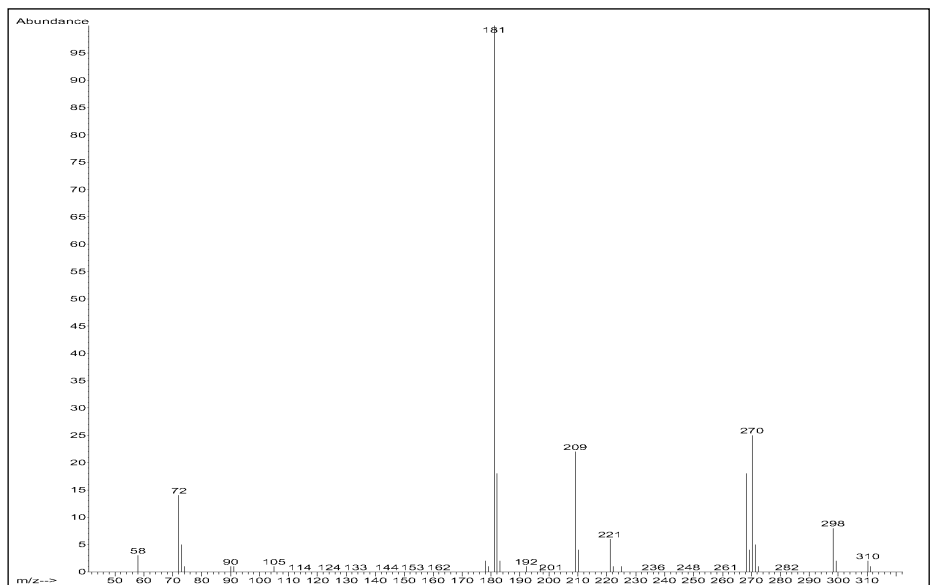
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH₄ Scan: 320/1

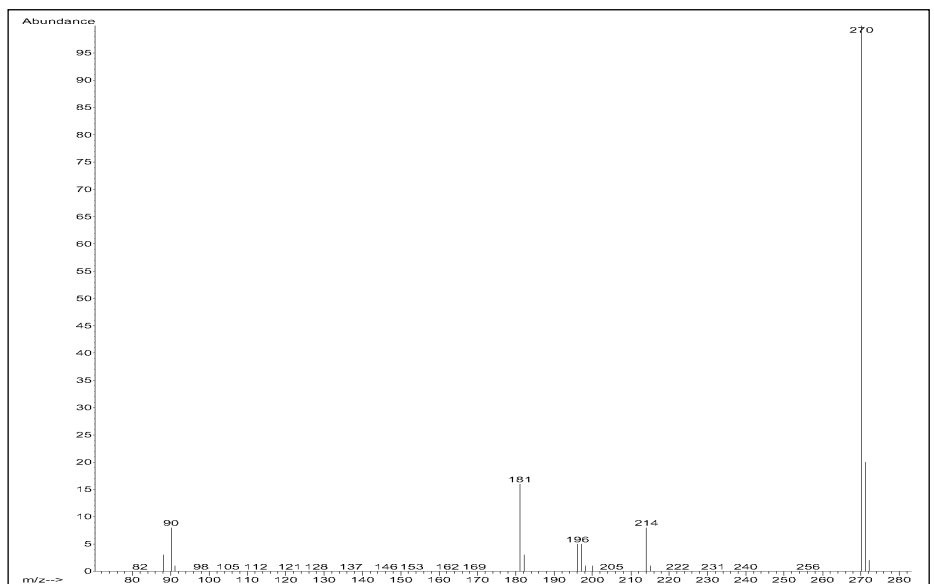
PCI/NH₃ Scan: 60/1



EI-Spektrum, Orphenadrin, M⁺: 269amu



PCI/CH₄-Spektrum, Orphenadrin, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 270 / 298/ 310amu



PCI/NH₃-Spektrum, Orphenadrin, M + H: 270amu

Phenylbutazon

CAS-Nr. 000050-33-9

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 25°C/Min →

300°C (2Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: NCI/CH₄ – SCAN/SIM

Reaktantgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

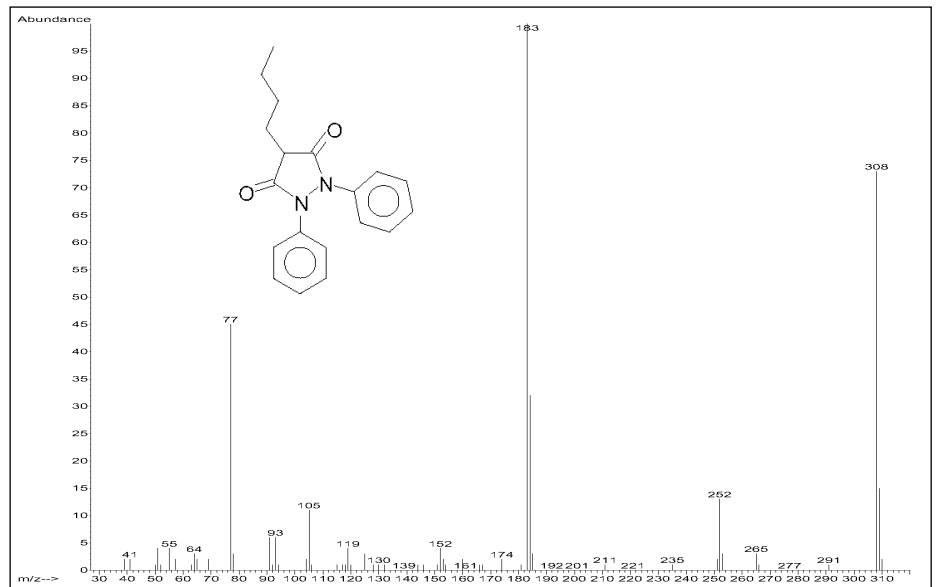
Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

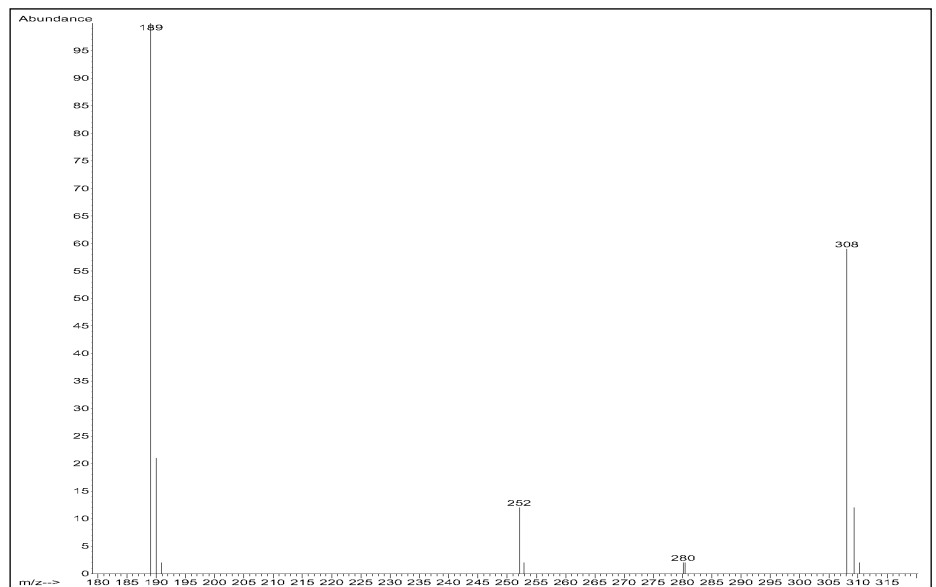
Hinweise

Ergebnis

Der Analyt zeigt im EI Spektrum das Molion mit hoher Intensität, so dass PCI Messungen entfallen. Im NCI Modus wird M⁺ gebildet; für die SIM Messungen wird die Messempfindlichkeit für 1pg Relation Signal/Rauschen mit 7/1 berechnet.

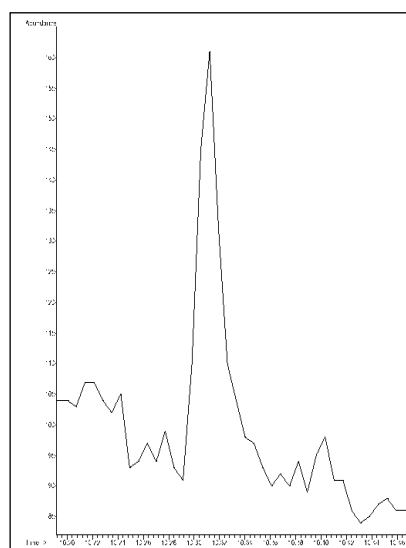


EI-Spektrum, Phenylbutazon, M⁺: 308amu



NCI/CH₄-Spektrum, Phenylbutazon, M⁺: 308amu

NCI/CH₄ – SIM Mode



Phenylbutazon, 1pg, Retentionszeit: 10,32Min.
Ion: 308amu, Signal/Rauschen: 7/1

Promethazin

CAS-Nr. 60-87-7

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: split, 250°C

Ofentemp. Programm:

120°C (0,3Min) – 20°C/Min →

300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Ergebnis

Retentionszeit des Analyten:

16,79Min

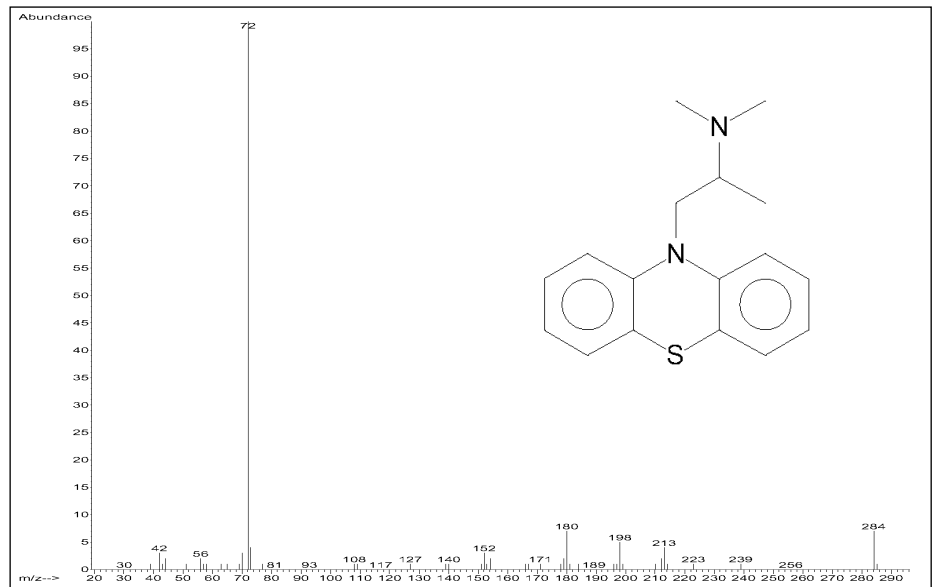
Konzentration des Analyten:

4ng/µL

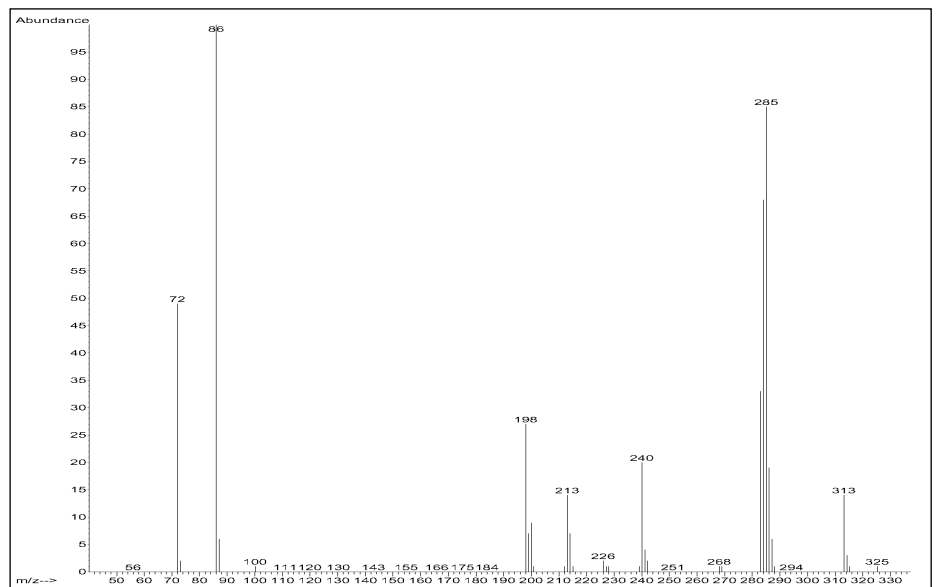
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH₄ Scan: 200/1

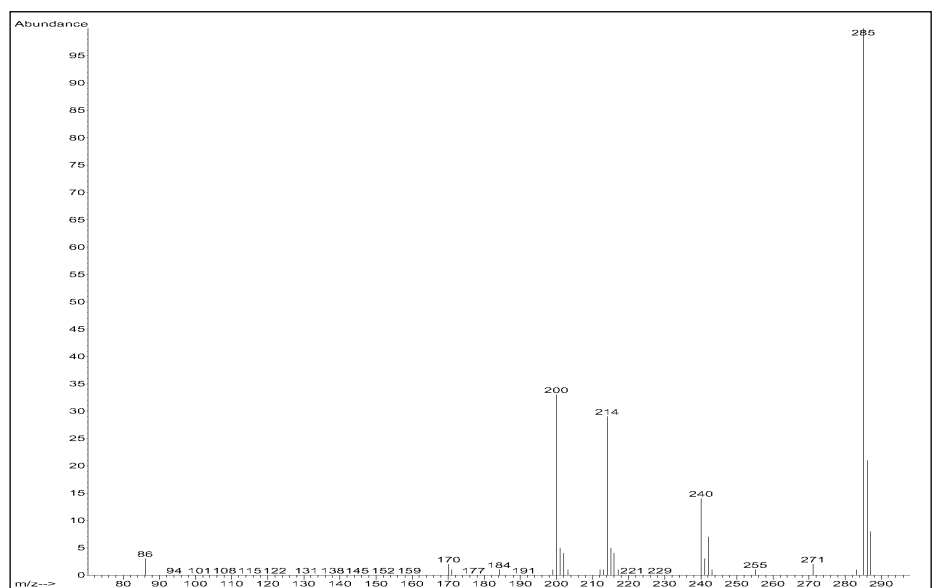
PCI/NH₃ Scan: 90/1



EI-Spektrum, Promethazin, M⁺: 284amu



PCI/CH₄-Spektrum, Promethazin, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 285 / 313 / 325amu



PCI/NH₃-Spektrum, Promethazin, M + H: 285amu

Ractopamin

CAS-Nr. 99095-19-9 (HCl)

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 25°C/Min →

300°C (5Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN/SIM

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV (SCAN)

EM-Volt: Tune + 500eV (SIM)

Hinweise

Derivatisierung

Trimethylsilylreaktion –TMS– mit
BSTFA/TMCS (Reagenz: Fluka 15238)

100µL des in Methanol gelösten

Hydrochlorid Standards, Konz.

1,6mg/mL, (Lilly Research Labora-

tories, Indianapolis, USA), werden

mit Stickstoff zur Trockne eingengt,

50µL Reagenz + 125µL Pyridin

hinzugefügt und 30Min bei 60°C

inkubiert. Die Lösung wird erneut

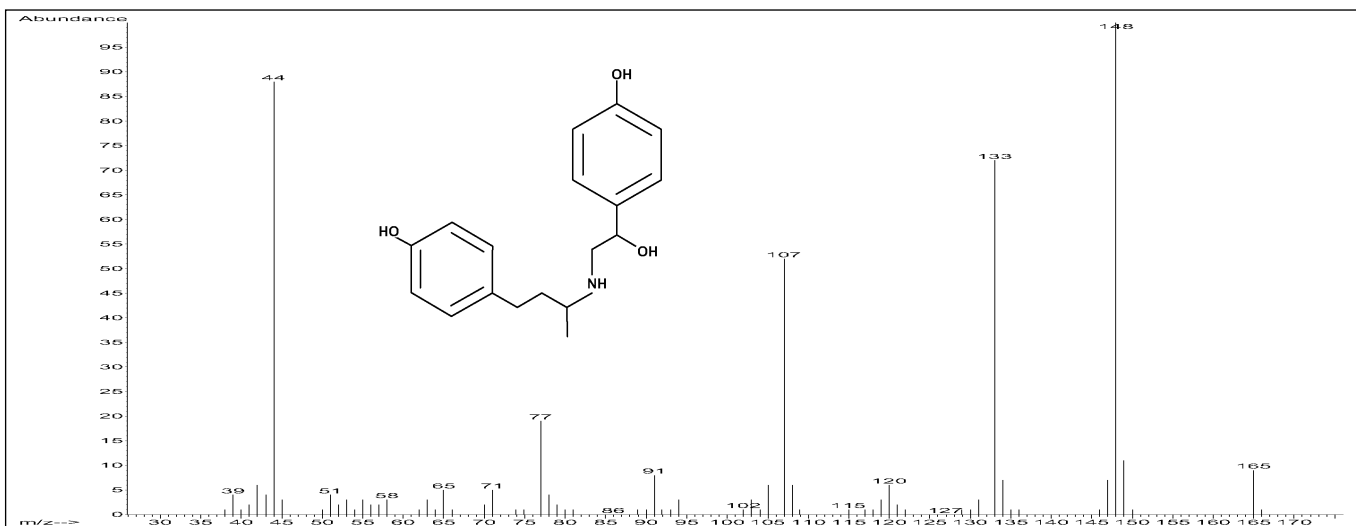
mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen und der Rückstand mit Chloroform aufgenommen. Die Lösung ist für die GC-MS Messung bereit.

Ergebnis

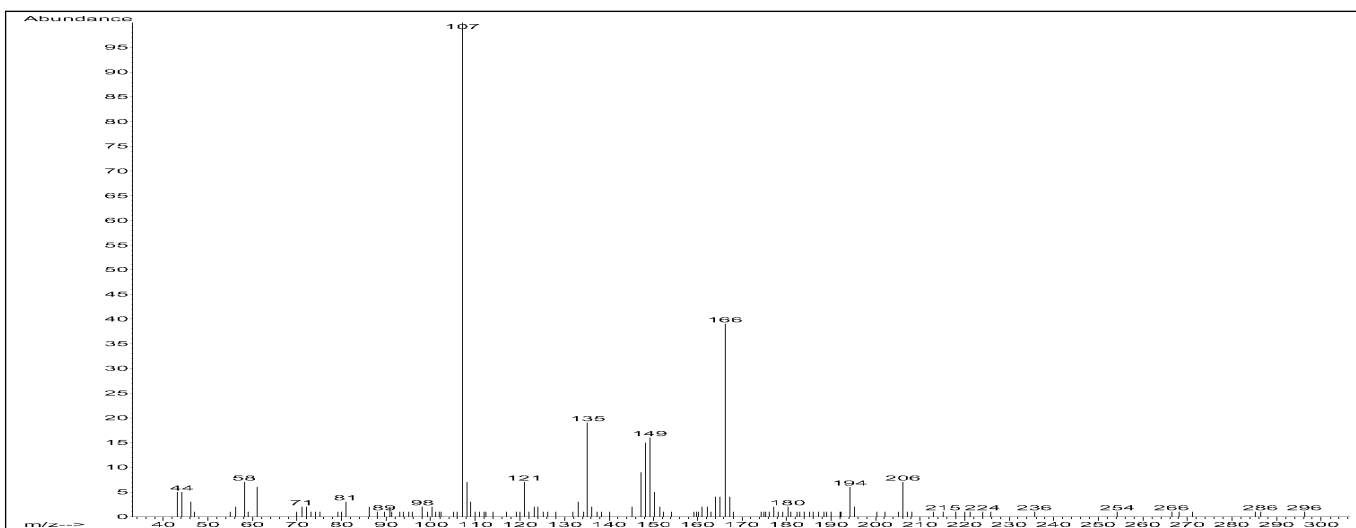
Der Analyt wird bevorzugt derivatisiert gemessen. Die TMS Reaktion bildet das Triderivat. Der nicht derivatisierte Analyt zeigt im PCI/CH₄ Modus keine Anlagerungsreaktion. Die PCI/NH₃ Messung bildet das M+H Molion als Base Peak. Diese Reaktion dient auch zur Ermittlung der Messempfindlichkeit.

Im SIM Modus wird die Relation Signal/Rauschen für 100pg des Analyten mit 29/1 bestimmt.

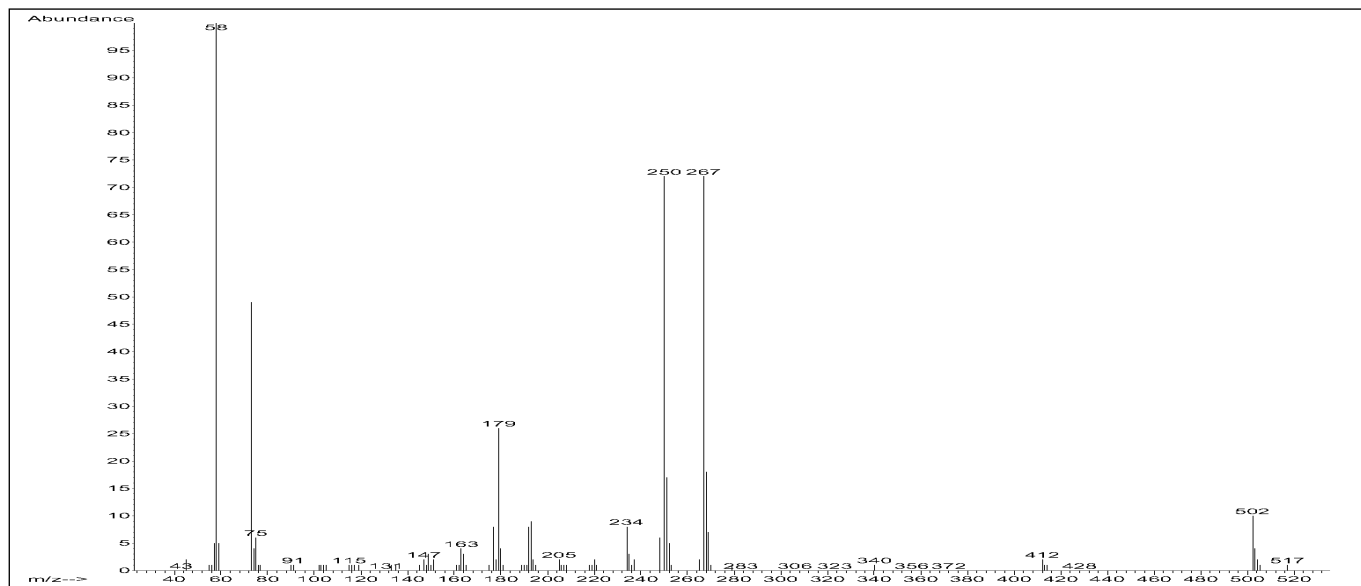
Zusätzliche Versuche zur Derivatisierung mit PFPA verliefen negativ. Damit entfielen auch die NCI Messungen.



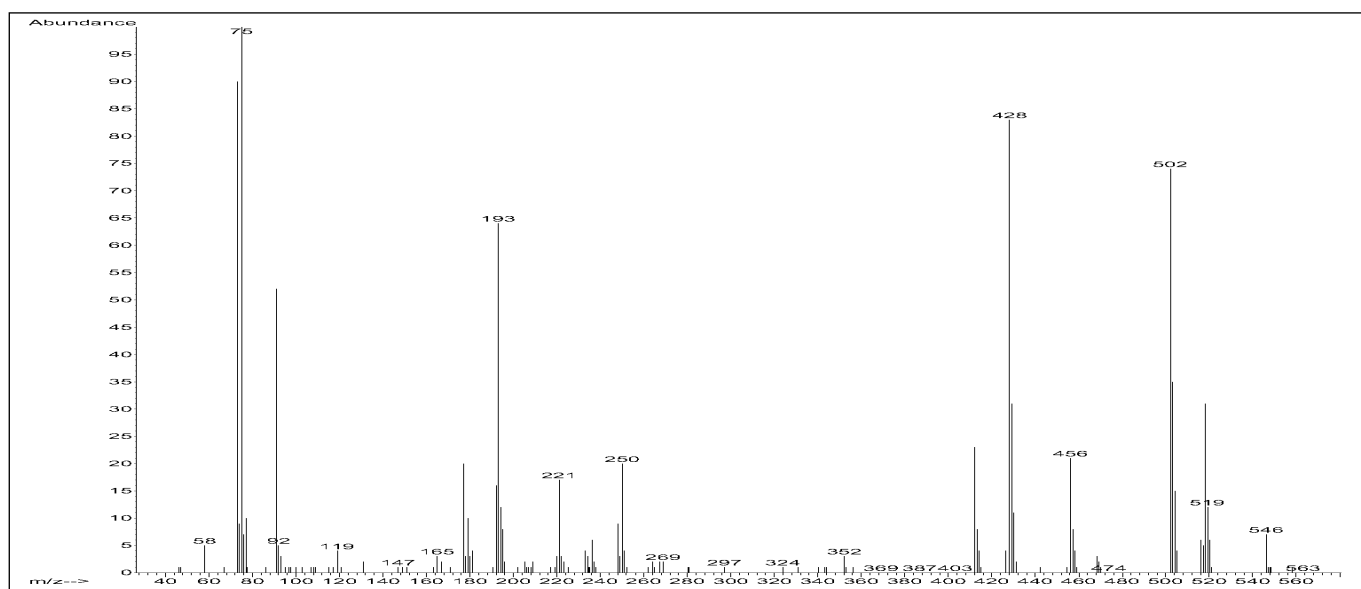
EI-Spektrum, Ractopamin, nicht derivatisiert, M⁺: 301 amu



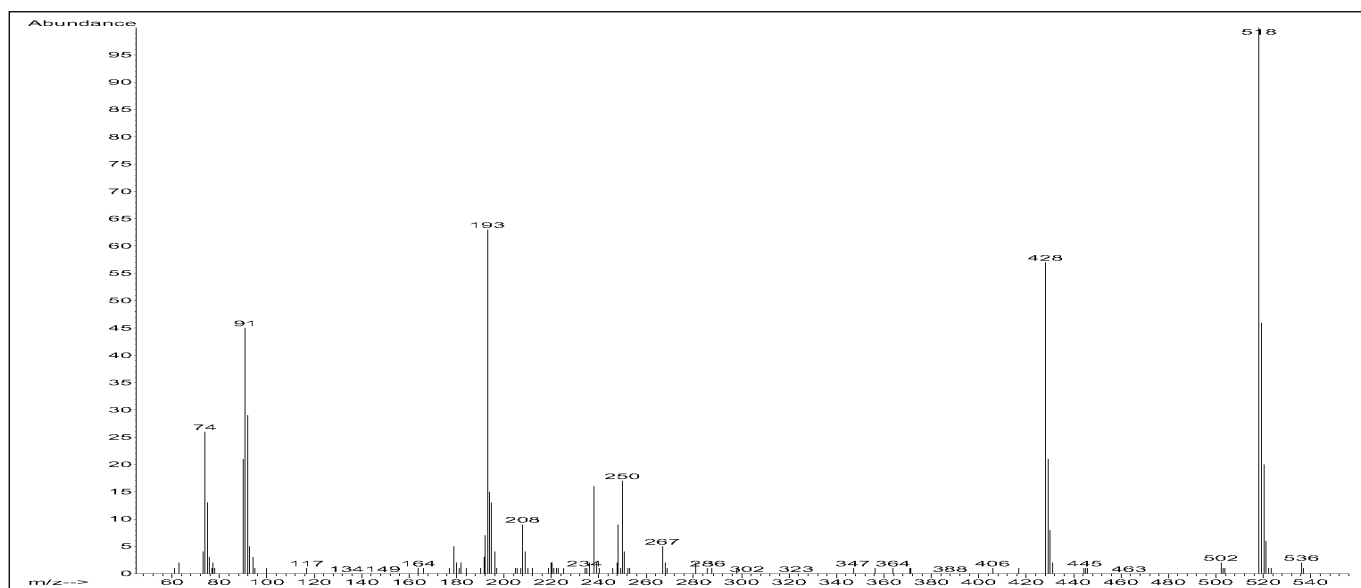
PCI/CH₄-Spektrum, Ractopamin, nicht derivatisiert, M + H: 302 amu



EI-Spektrum, Ractopamin, TMS Derivat, M⁺: 517amu

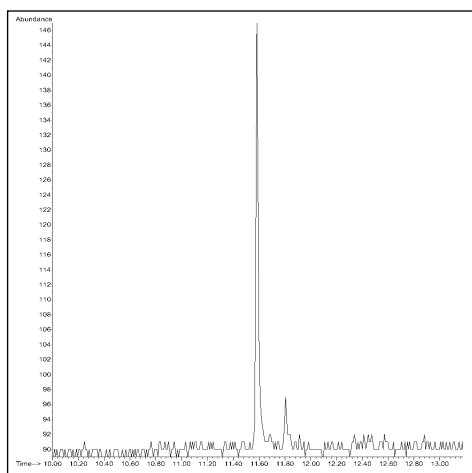


PCI/CH₄-Spektrum, Ractopamin, TMS Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 518 / 546 / 558amu



PCI/NH₃-Spektrum, Ractopamin, TMS Derivat, M + H / M + NH₄: 518 / 535amu

PCI/NH₃– SIM Modus



Ractopamin, TMS Derivat, 100pg,

Retentionszeit: 11,58Min.

Ionen: 428/518amu, Signal/Rauschen: 29/1

Steroide

Cholesterol CAS-Nr: 57-88-5

Estradiol CAS-Nr: 57-91-0

Estron CAS-Nr: 53-16-7

Testosteron CAS-Nr: 58-22-0

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trägergas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

60°C (1Min) – 30°C/Min →

300°C (5,5Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: NCI – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

Scan: EM-Volt Tune + 400eV

SIM: EM-Volt Tune + 800eV

Emission Current: +150µA

Flow: 60 (3mL/Min)

Hinweise

Derivatisierung

Die Analyten werden mit BSTFA und mit PFPh/DMCS derivatisiert.

TMS-Reaktion

Zu 200µL der in Chloroform gelösten Standards, Konz. je 1ng/µL, wird 100µL Reagenz (BSTFA, Fluka: 15238) gegeben und die Mischung 30Min. bei 60°C inkubiert, dann mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Die Lösung steht für die GC-MS Messung bereit.

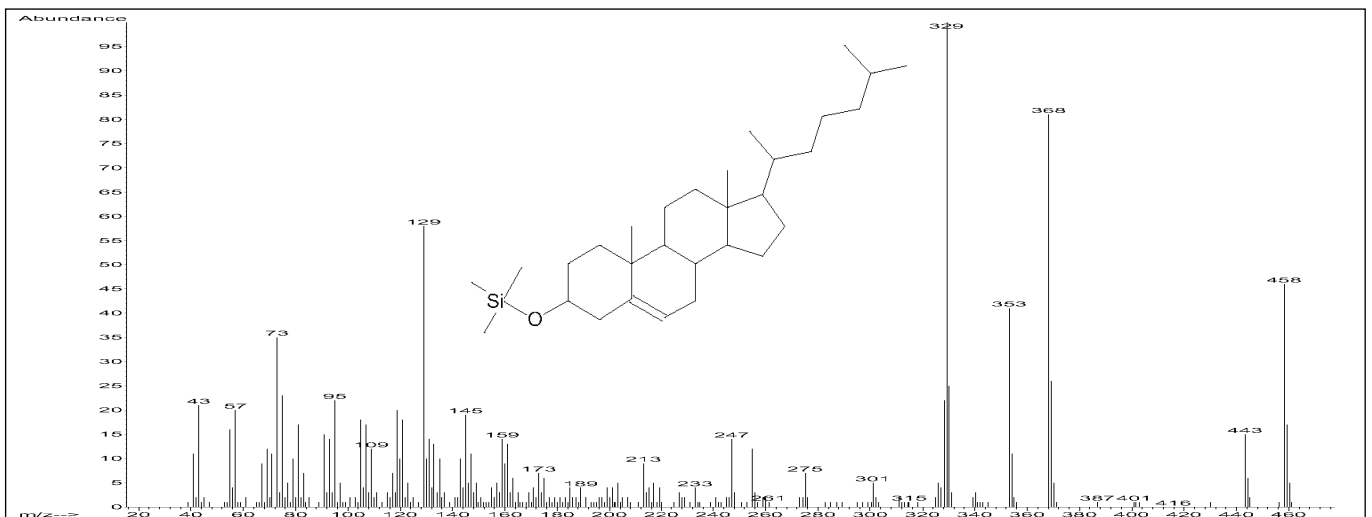
PFPh-Reaktion

Die Analyten werden in 100µL Acetonitril gelöst, Konz. je

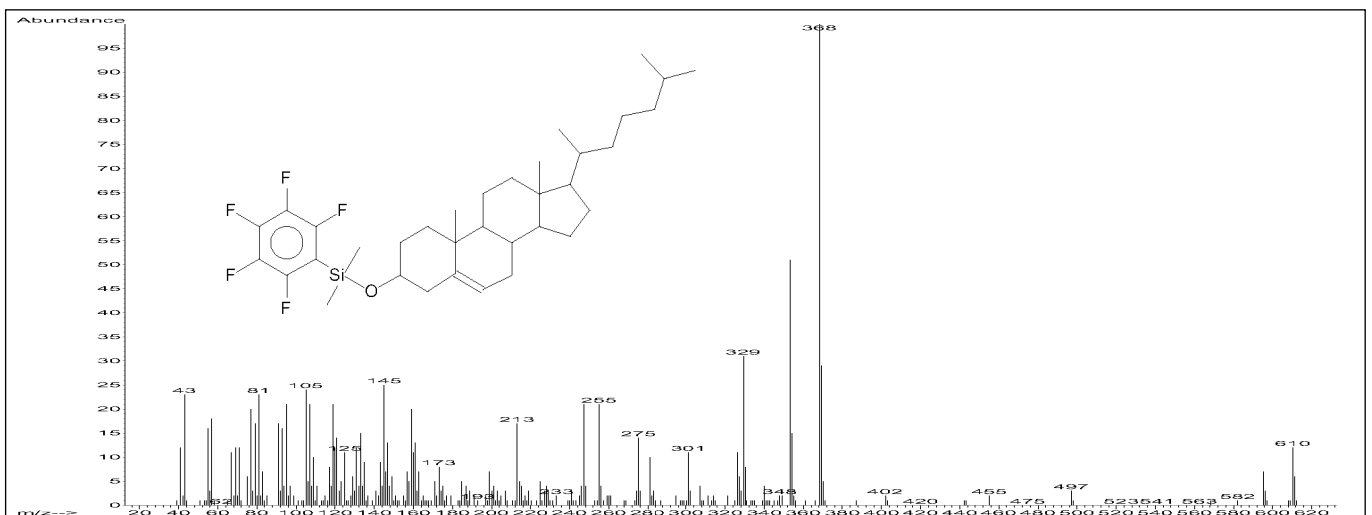
1-2mg/mL, und 100µL Pyridin zugesetzt. Die Mischung wird 2Min geschüttelt (Vortex-Minishake) und zu der rückstands-freien Lösung 50µL Reagenz (Pentafluorphenyl/DMCS, Fluka: 76750) gegeben. Die Ausfällung bleibt vorerst unberücksichtigt. Die Umsetzung erfolgt bei Raumtemp. für 20Min. Nach Zugabe von 800µL Chloroform löst sich der Niederschlag und die aliquote Verdünnung wird für die GC-MS Messung verwendet. Die PFPh-Derivate sind auch bei Kühlschranktemperatur nur kurzzeitig lagerfähig.

Ergebnis

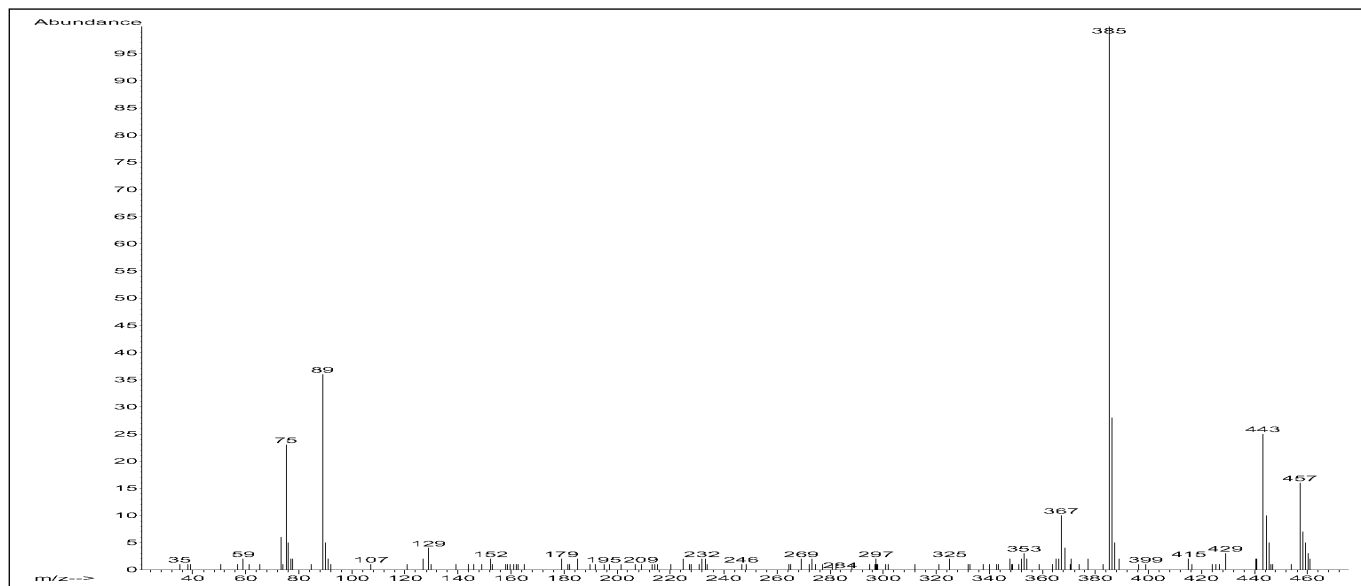
Schwacher Response der TMS-Derivate im NCI/Scan Mode (Cholesterol, Konz.: 18ng/µL, S/N = 10/1). Im NCI/SIM Mode werden die PFPh-Derivate von Estron und Estradiol im Konzentrationsbereich von 0,2pg/µL gemessen.



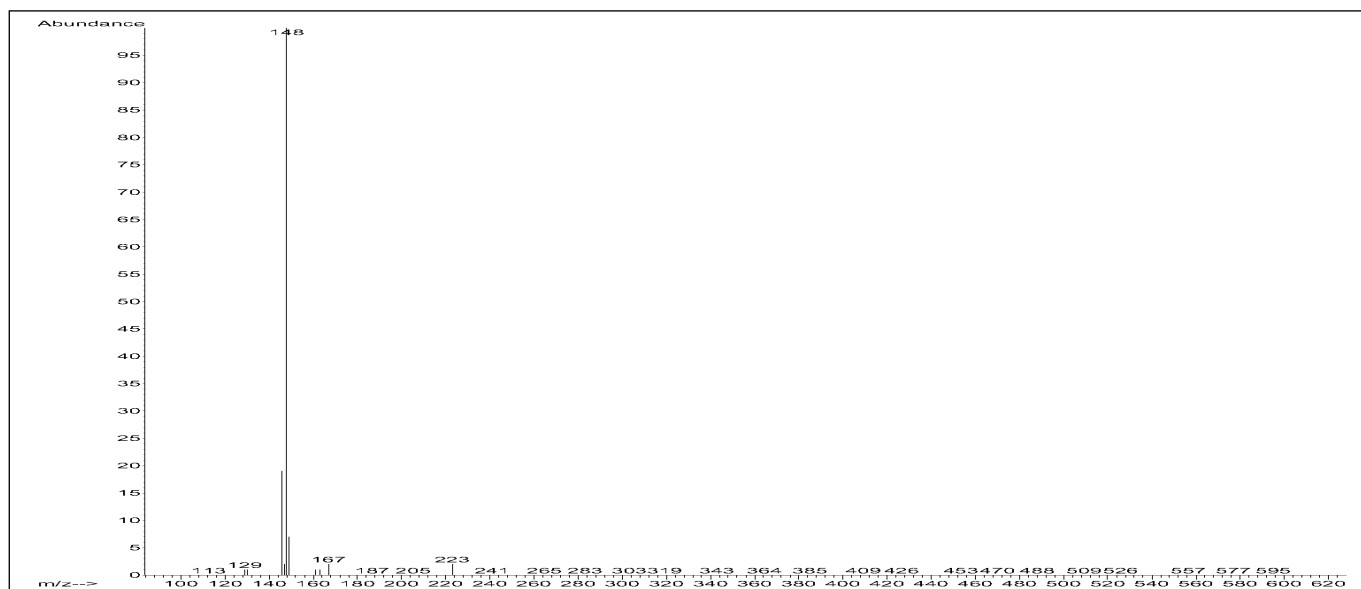
El-Spektrum, Cholesterol TMS-Derivat, M⁺: 458amu



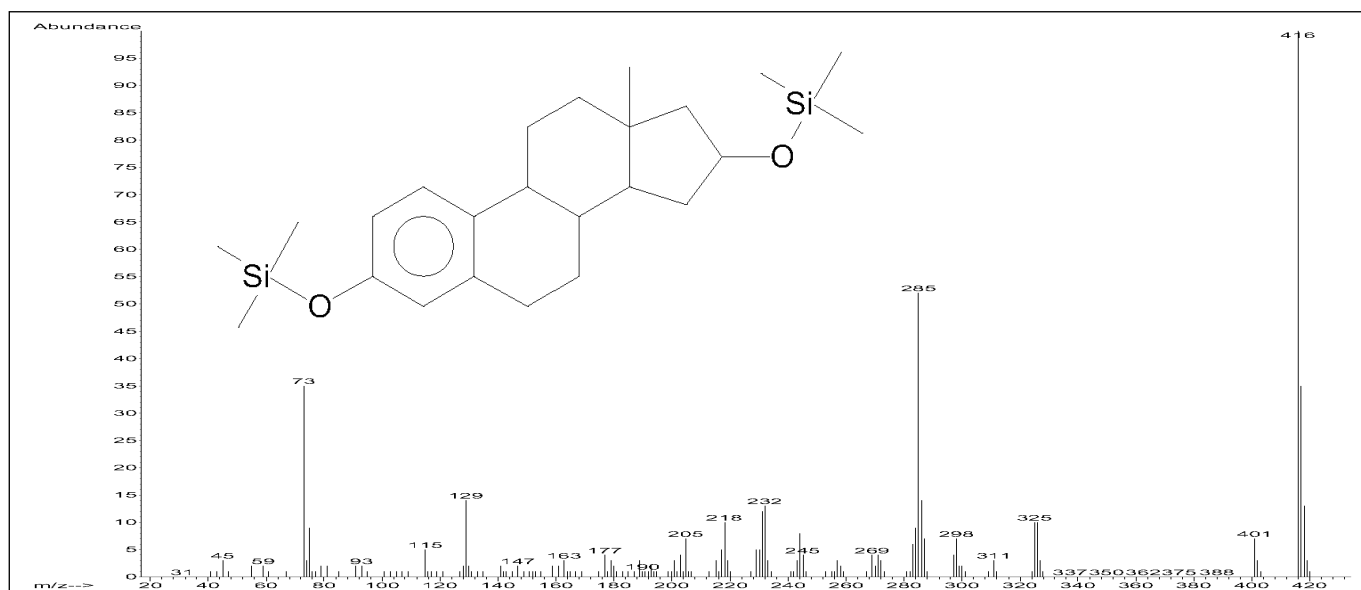
El-Spektrum, Cholesterol PFPh-Derivat, M⁺: 610amu



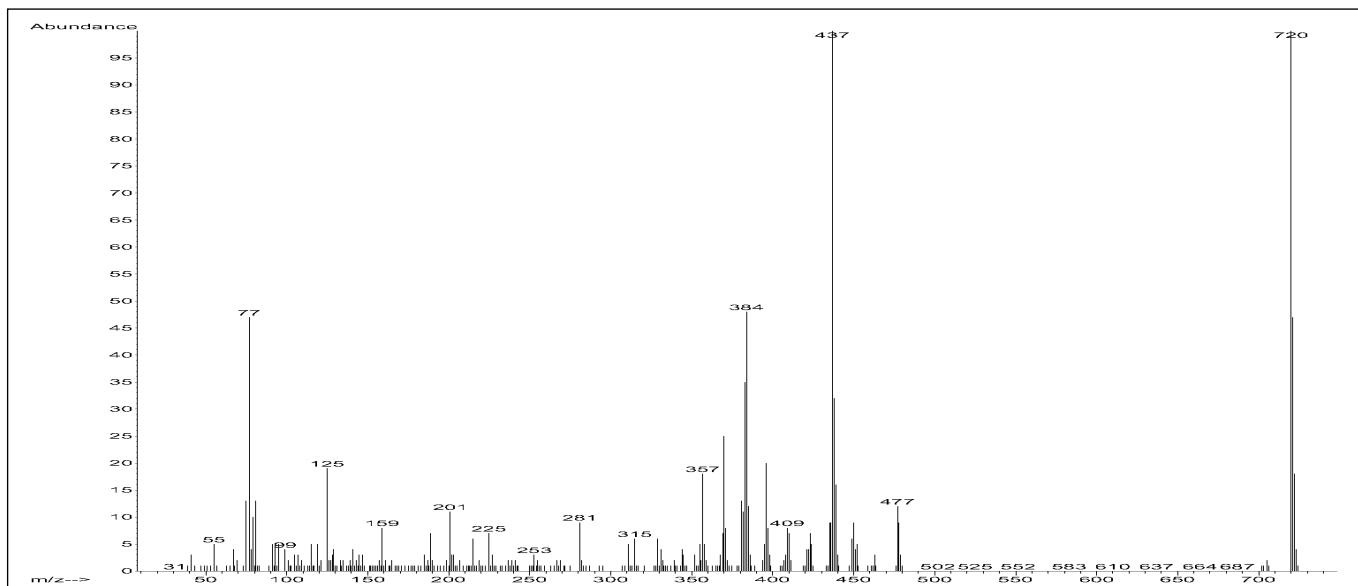
NCI/CH₄-Spektrum, Cholesterol TMS-Derivat, M⁺: 458amu



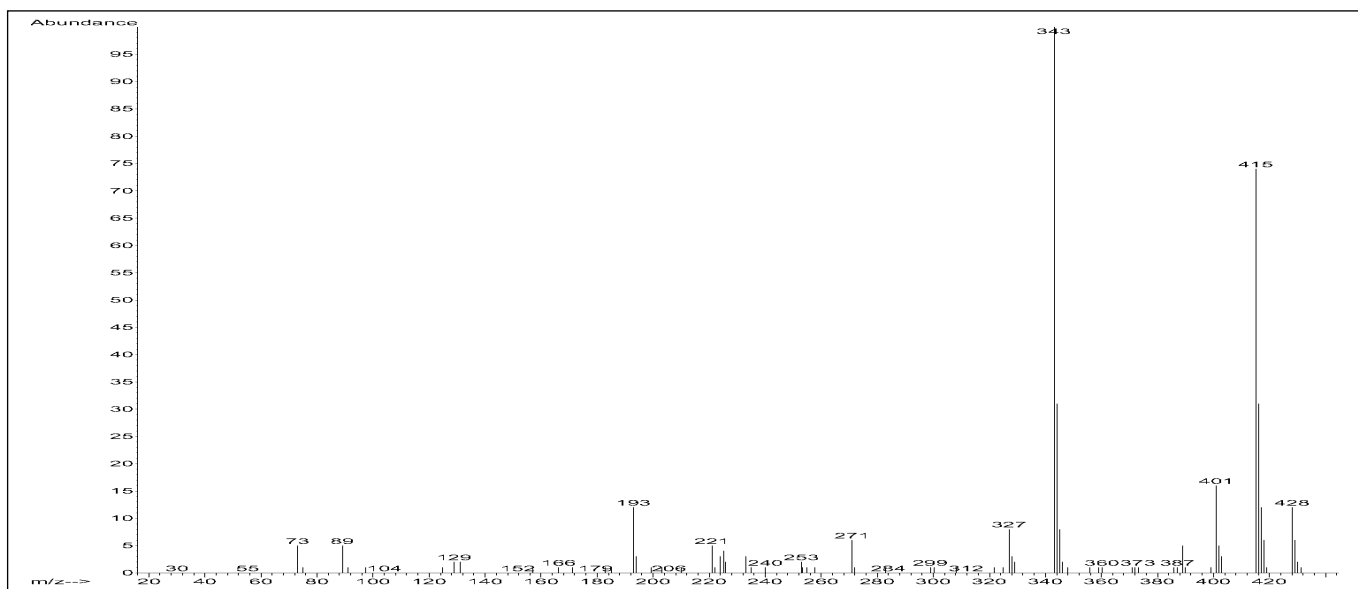
NCI/CH₄-Spektrum, Cholesterol, PFPh-Derivat, M⁺: 610amu



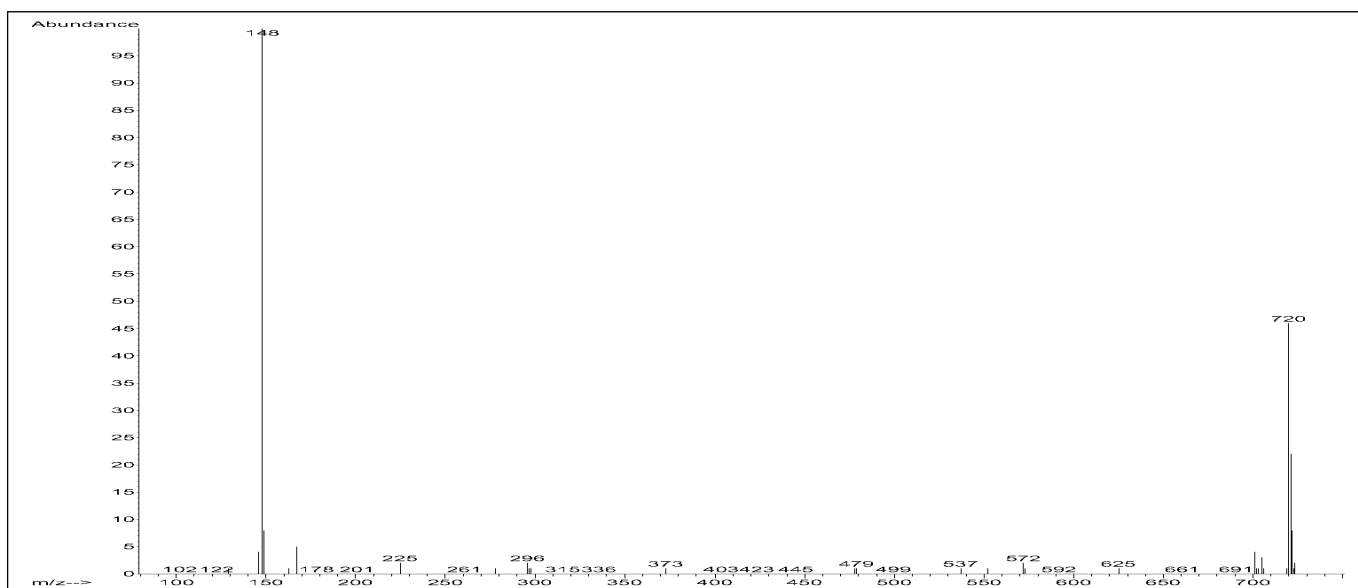
El-Spektrum, Estradiol TMS-Derivat, M⁺: 416amu



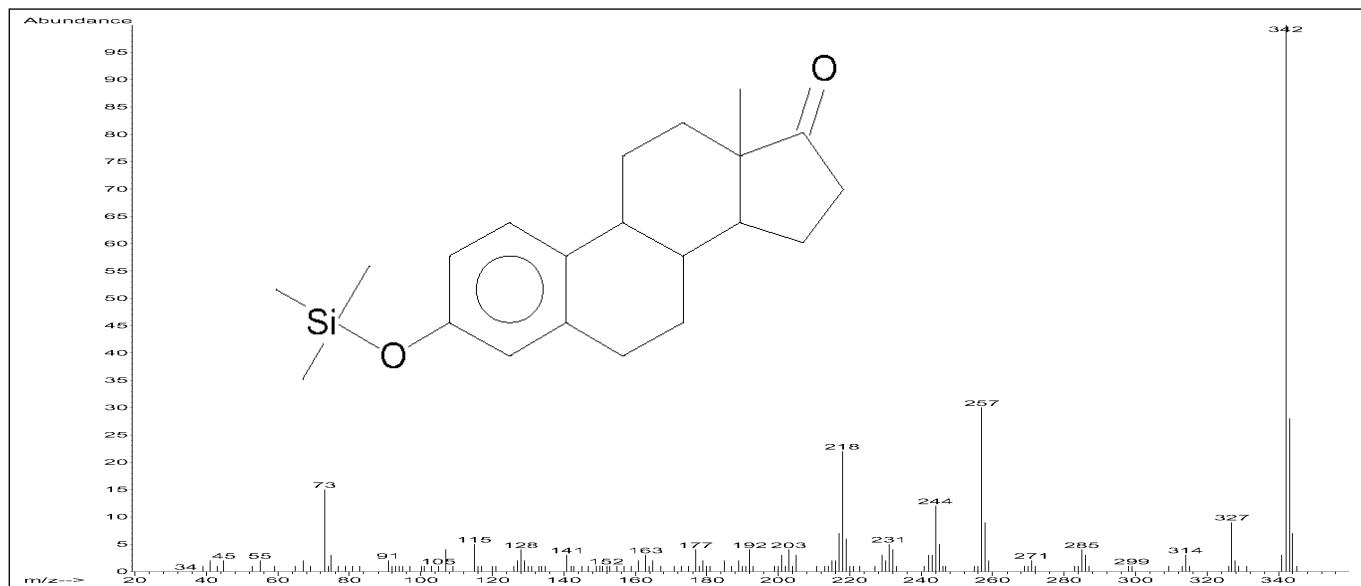
El-Spektrum, Estradiol PFPh-Derivat, M^+ : 720amu



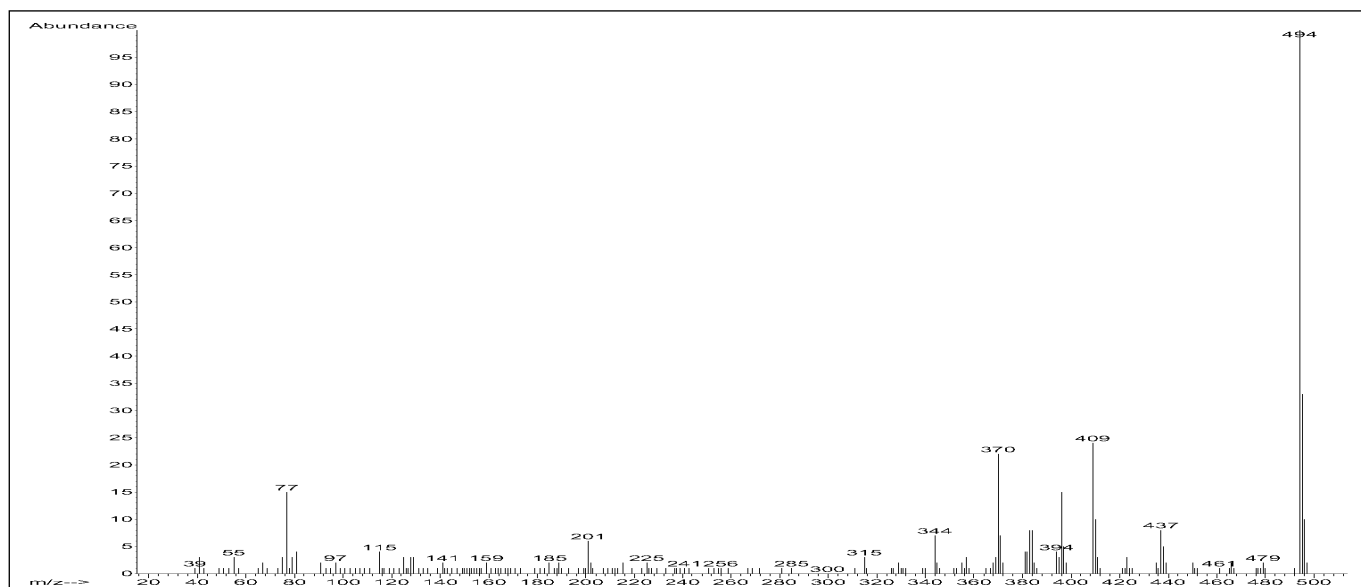
NCI/CH₄-Spektrum, Estradiol TMS-Derivat, M^+ : 416amu



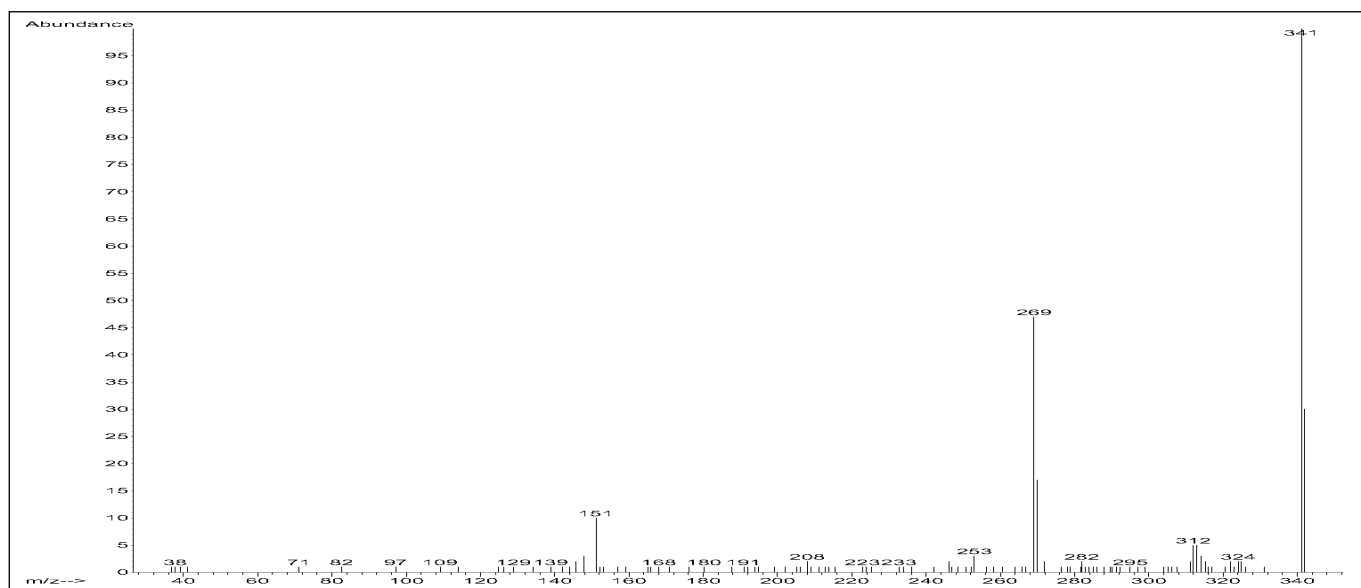
NCI/CH₄-Spektrum, Estradiol PFPh-Derivat, M^+ : 720amu



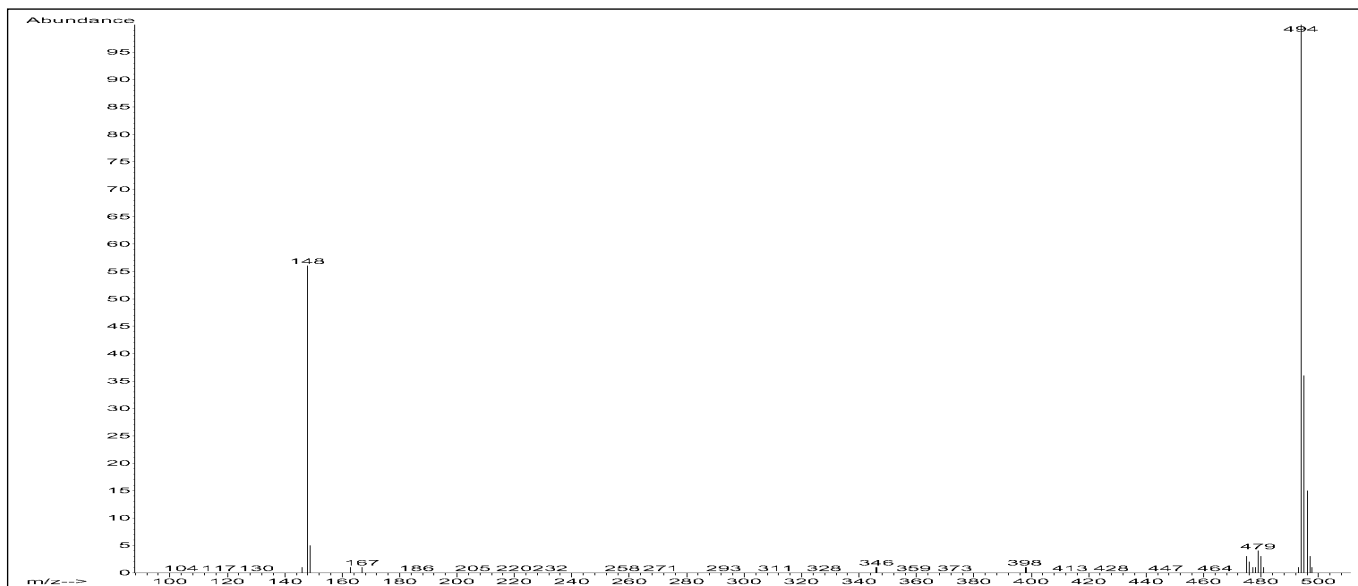
El-Spektrum, Estron TMS-Derivat, M^+ : 342amu



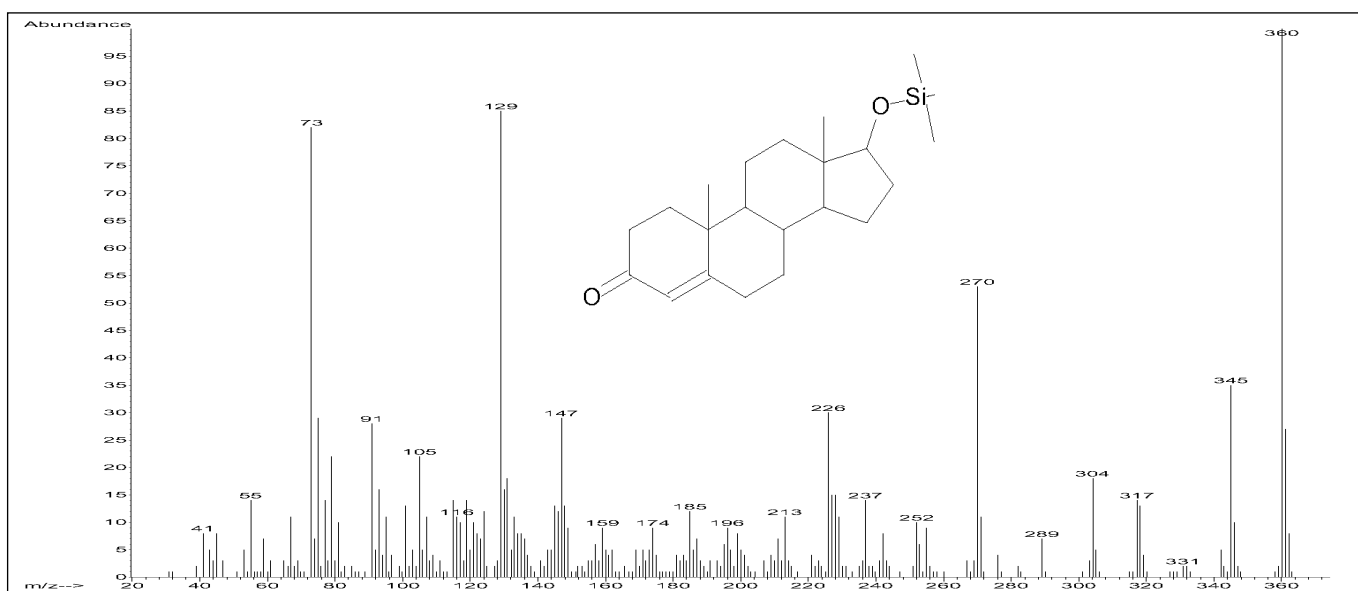
El-Spektrum, Estron PFPh-Derivat, M^+ : 494amu



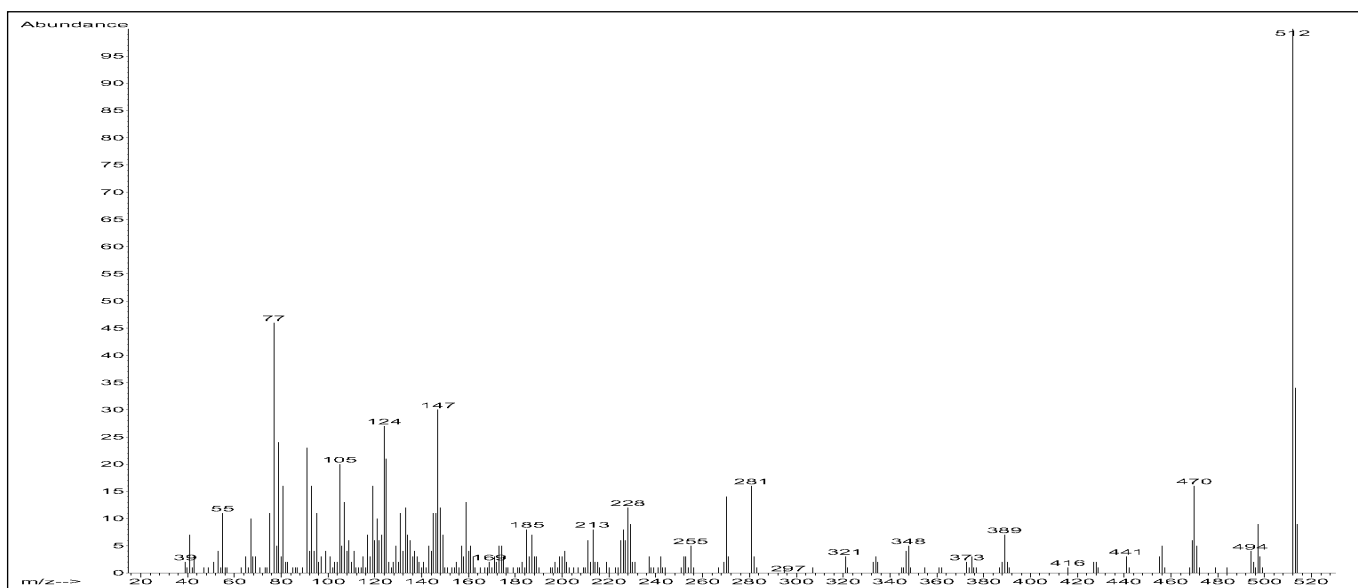
NCl/CH₄-Spektrum, Estron TMS-Derivat, M^+ : 342amu



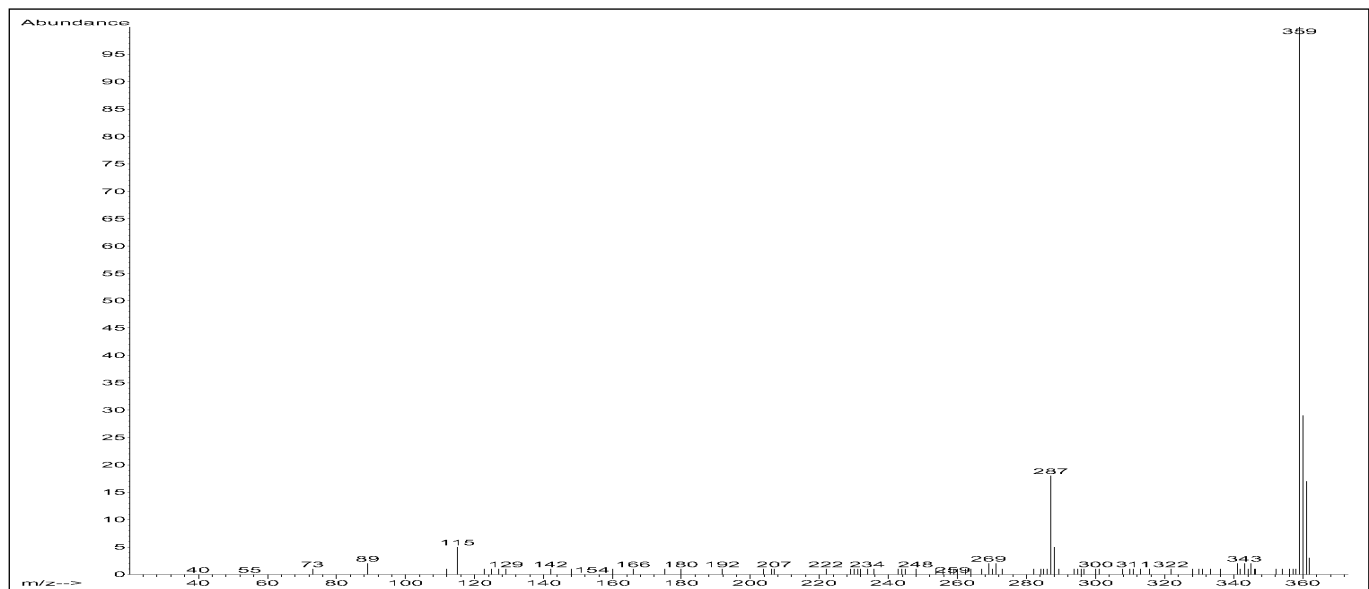
NCI/CH₄-Spektrum, Estron PFPh-Derivat, M⁺: 494amu



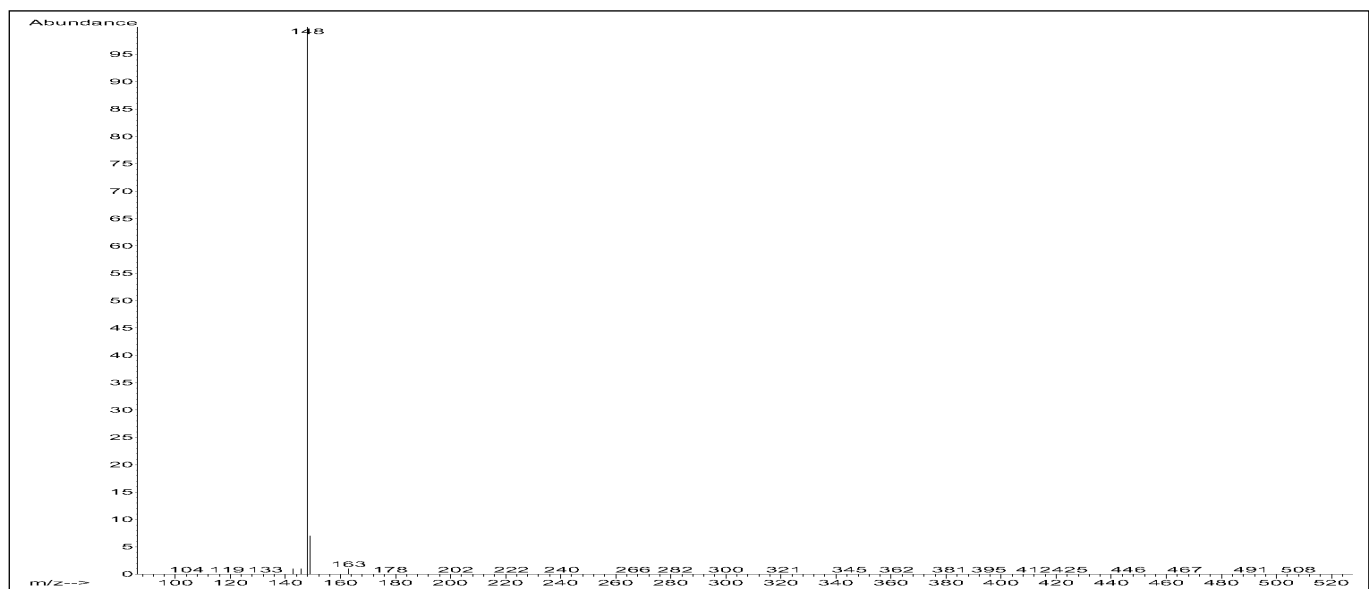
El-Spektrum, Testosteron, TMS-Derivat, M⁺: 360amu



El-Spektrum, Testosteron, PFPh-Derivat, M⁺: 512amu

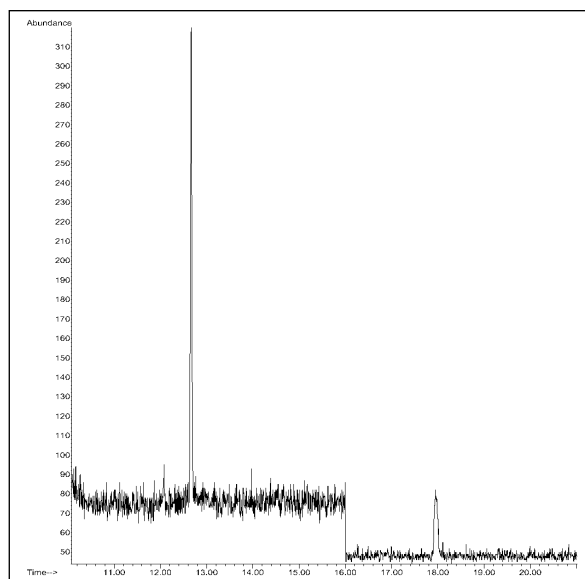


NCI/CH₄-Spektrum, Testosteron, TMS-Derivat, M⁺: 360amu



NCI/CH₄-Spektrum, Testosteron, PFPh-Derivat, M⁺: 512amu

NCI/CH₄ – SIM



Estron (links), Estradiol (rechts), je 0,2pg/ μ L SIM Ionen: 494amu / 720amu

Tetrahydrocannabinol

(d9-THC) - CAS-Nr. 1972-08-3

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 25°C/Min →

300°C (5Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄ – SCAN

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Emission Current: 150µA

Hinweise

Derivatisierung

a) Trifluoracetylierung mit
MBTFA (Reagenz: Fluka 65943)

b) Reaktion mit Pentafluor-
propionsäureanhydrid –PFPA–
(Reagenz: Fluka 77292)

a) 100µL des in Ethylacetat
gelösten Standards, Konz.
100ng/µL, (SIGMA T-4764),
werden mit Stickstoff zur Trockne
eingengt, 50µL Reagenz hinzu-
gefügt und 30Min. bei 80°C
inkubiert. Die Lösung wird erneut
mit Stickstoff zur Trockne
abgeblasen und der Rückstand
mit Ethylacetat aufgenommen.
Die Lösung ist für die GC-MS
Messung bereit.

b) Verfahren wie oben. Nach dem
Abblasen mit Stickstoff wird der
Rückstand mit 80µL Reagenz und

mit 20µL Hexafluorisopropanol
(Fluka 52517) versetzt und 30Min.
bei 70°C inkubiert.

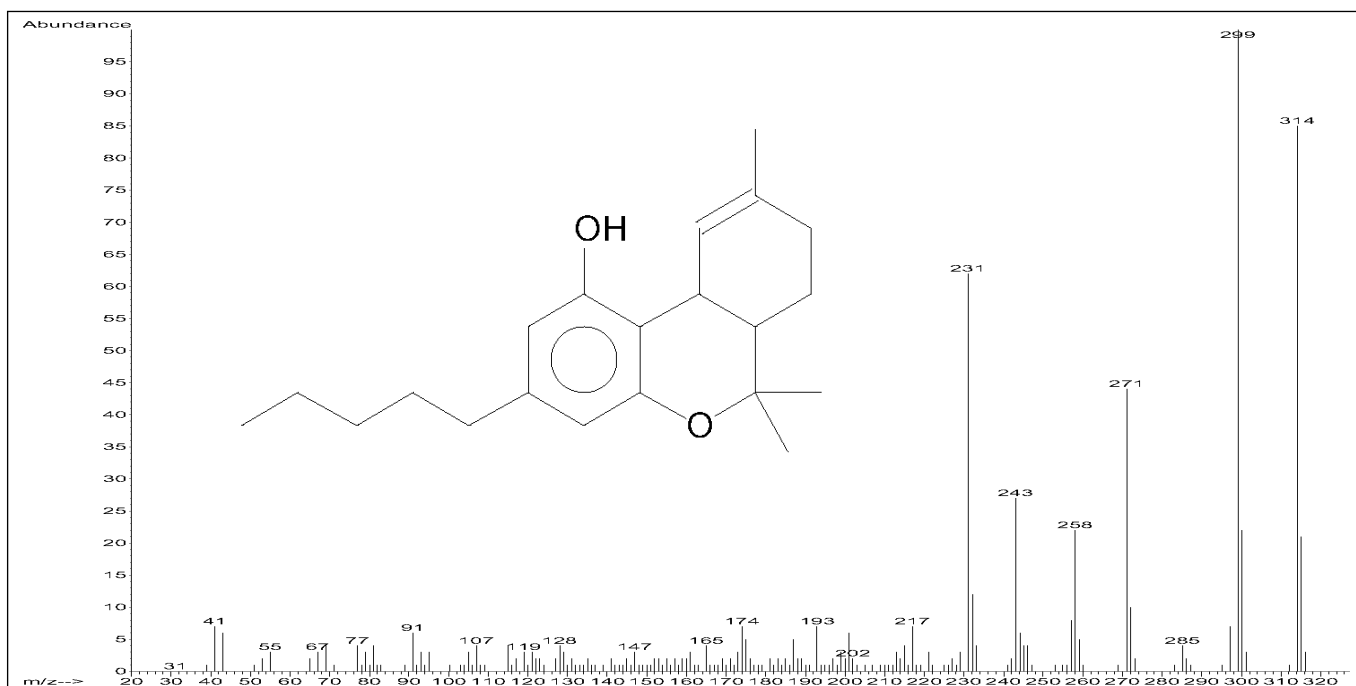
Ergebnis

Der Analyt wird auch nicht
derivatisiert diskriminierungsfrei
(Konz. 10ng/µL) gemessen. Die
genannten Derivatisierungsreak-
tionen führen zu Nebenprodukten
des THC, die hier nicht berück-
sichtigt werden. Im NCI Modus
wird das acetylierte THC
gemessen, das PFPA Derivat
bietet kein relevantes NCI
Spektrum. Die u.g. Applikations-
schriften weisen auf weitere THC
Bestimmungen im PCI und im
NCI Modus hin.

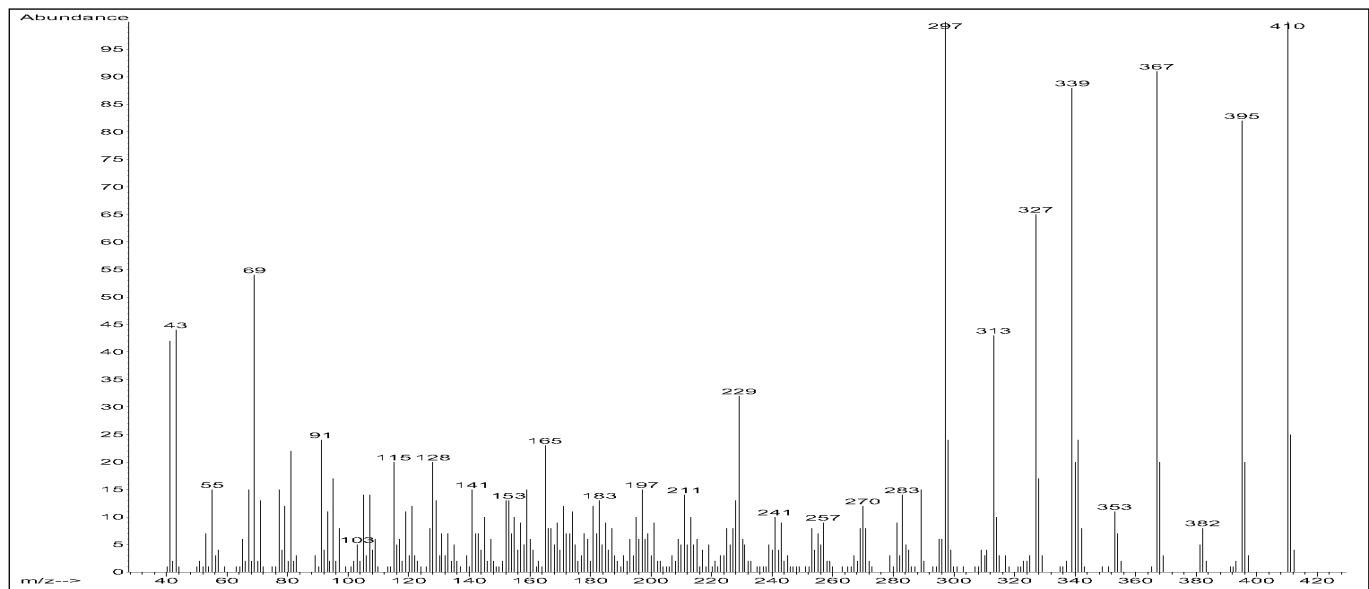
Literatur

„Cannabinoids in Blood:
Advantage of Positive Chemical
Ionization in Mass Spectroscopy“
Harry Prest,
Agilent Pub. Nr. 5967-6103

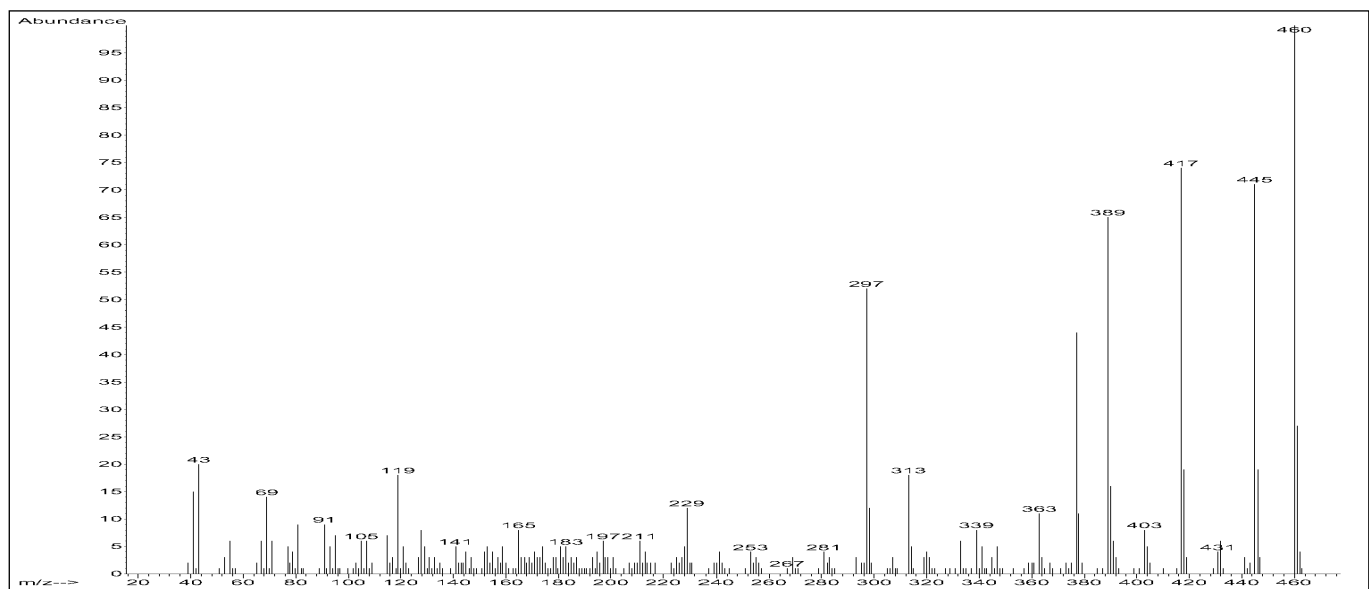
„Determining Cannabinoids in
Blood Using Electron Capture
Negative Chemical Ionization ...“
Harry Prest,
Agilent Pub. Nr. 5967-6331



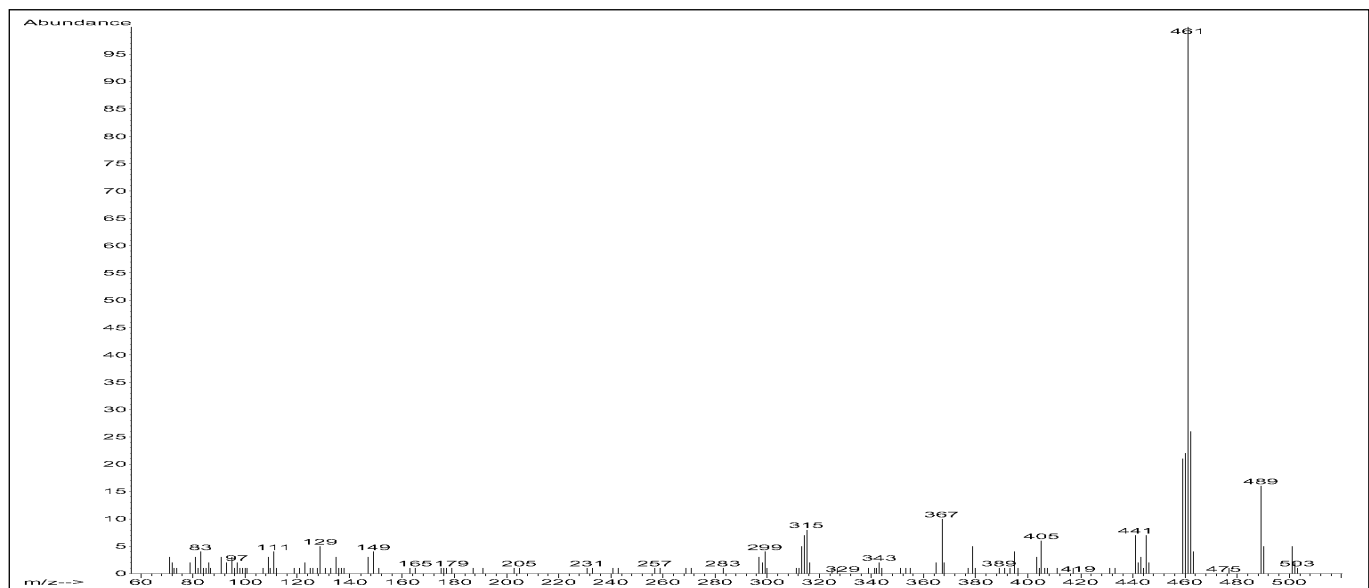
El-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, nicht derivatisiert, M⁺: 314amu



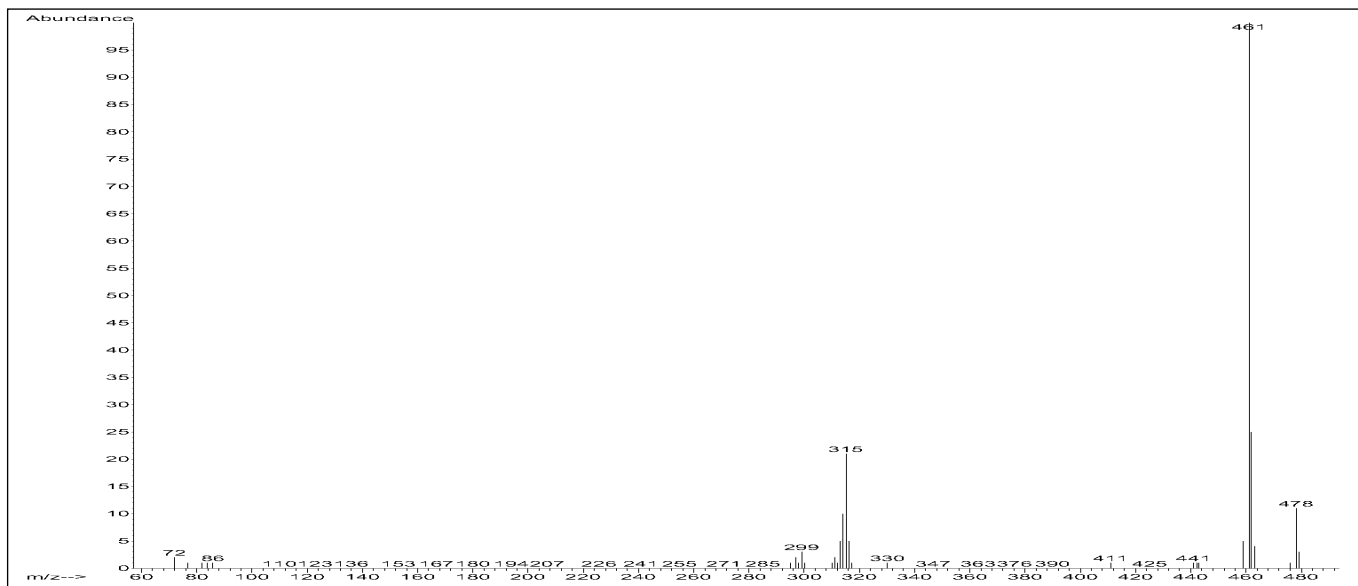
El-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, Trifluoracetylderivat, M⁺: 410amu



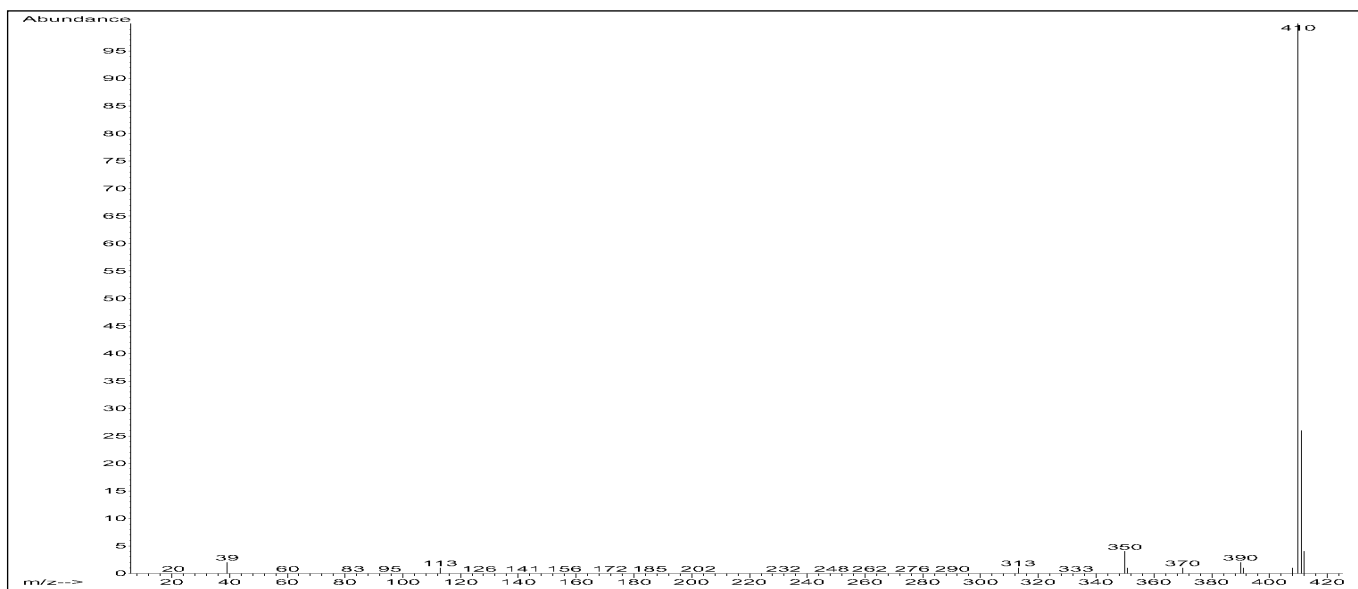
El-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, PFPA Derivat, M⁺: 460amu



PCI/CH₄-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, PFPA Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 461 / 489 / 501amu



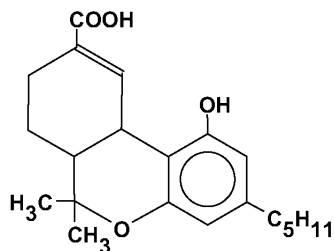
PCI/NH₃-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, PFPA Derivat, M + H / M + NH₄⁺: 461 / 478amu



NCI/CH₄-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, Trifluoracetyl Derivat, M⁺: 410amu

THCCOOH

11-nor-d9-Tetrahydrocannabinol
-9-carbonsäure
CAS-Nr. 56354-06-4



Molmasse : 344amu

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 0,7mL/Min,
30cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

80°C (1Min) – 30°C/Min →

300°C (3Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄/NH₃ – SCAN/SIM

Moderatorgase: Methan /Ammoniak

Flow: 40 (2mL/Min) / 20 (1mL)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV,

SIM: Emission Current 150µA

Hinweise

Derivatisierung

a) Trimethylsilylreaktion –TMS –
mit BSTFA/TMCS

(Reagenz: Fluka 15238)

b) Reaktion mit Pentafluorpropion-
säureanhydrid –PFPA –
(Reagenz: Fluka 77292)

a) 100µL des in Ethylacetat gelösten
Standards, Konz. 100ng/µL,
(SIGMA N-3142), werden mit
Stickstoff zur Trockne eingengt,
50µL Reagenz hinzugefügt und
30Min. bei 80°C inkubiert. Die
Lösung wird erneut mit Stickstoff
zur Trockne abgeblasen und der

Rückstand mit Ethylacetat
aufgenommen. Die Lösung,
10ng/µL, ist für die GC-MS
Messung bereit.

b) Verfahren wie oben. Nach dem
Abblasen mit Stickstoff wird der
Rückstand mit 80µL Reagenz und
mit 20µL Hexafluorisopropanol
(Fluka 52517) versetzt und 30Min.
bei 70°C inkubiert.

Ergebnis

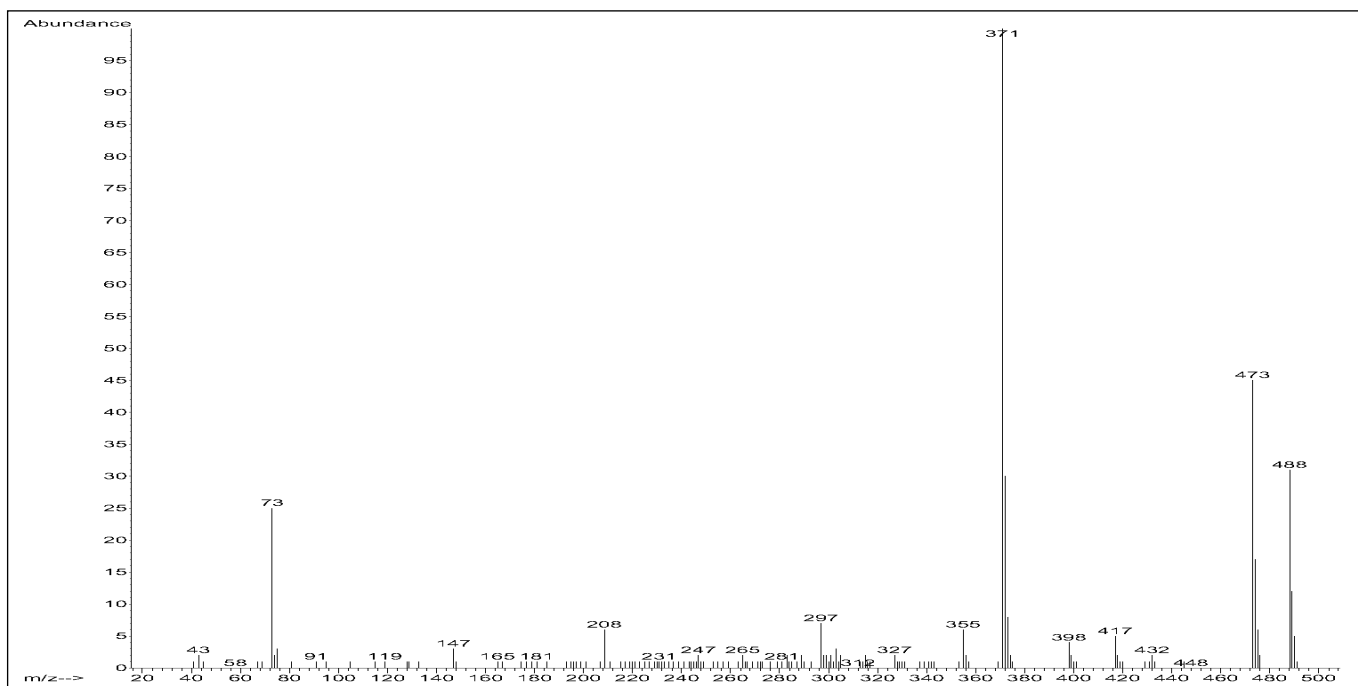
Der Analyt wird bevorzugt deriva-
tisiert gemessen. Die Reaktantgase
Methan und Ammoniak zeigen
unterschiedlichen Response.
Das PFPA-Derivat eignet sich
besonders für die NCI Messung.
Im Scan Mode werden 10pg/µL
(S/N: 16/1), im SIM Mode 0,5pg/µL
(S/N: 60/1) gemessen, siehe
Tabelle.

Literatur

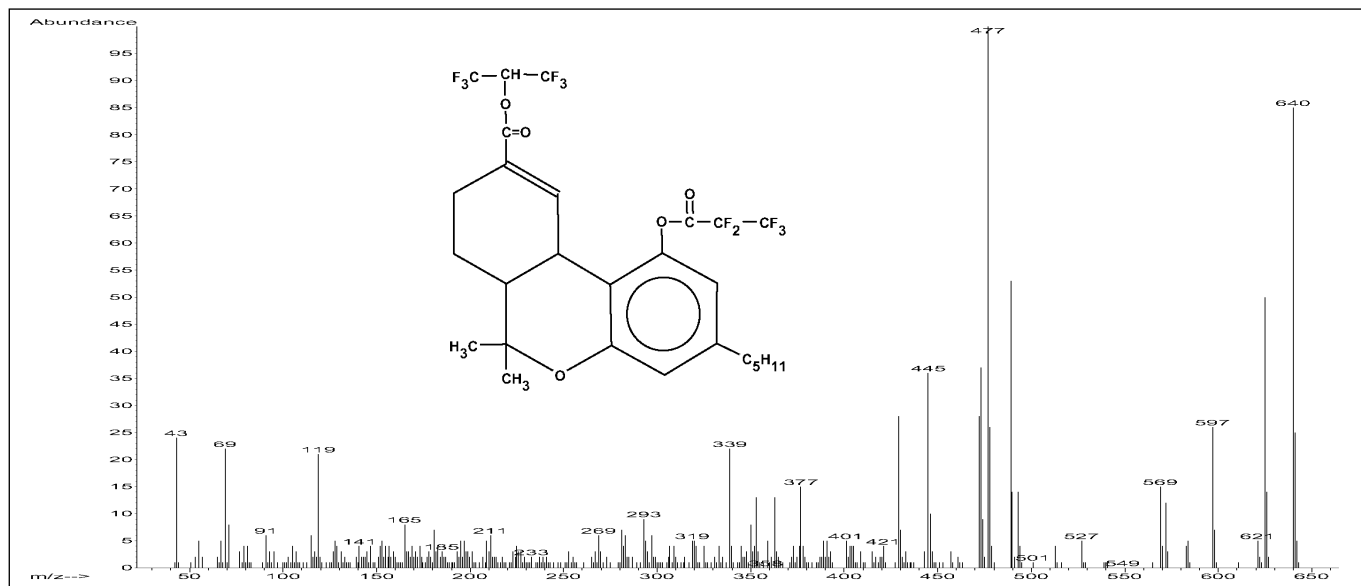
„Zum Nachweis von 11-nor-d9-
Tetrahydrocannabinolcarbonsäure
in menschlichen Haaren mittels
GC/MS“

U. Dressler, Dissertation 2000,
Med. Fakultät der Universität
München

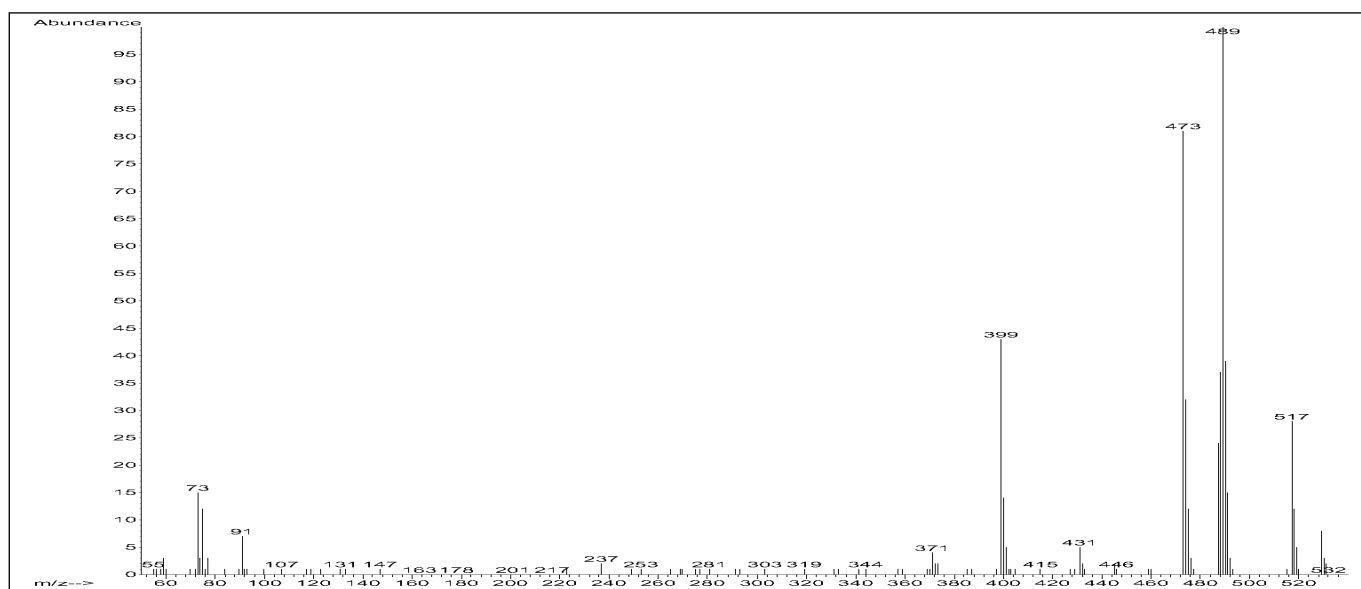
„Determining Cannabinoids in
Blood Using ECNCI with HP 5973
CI MSD“ Harry Prest,
Agilent Publikation Nr. 5967-6331



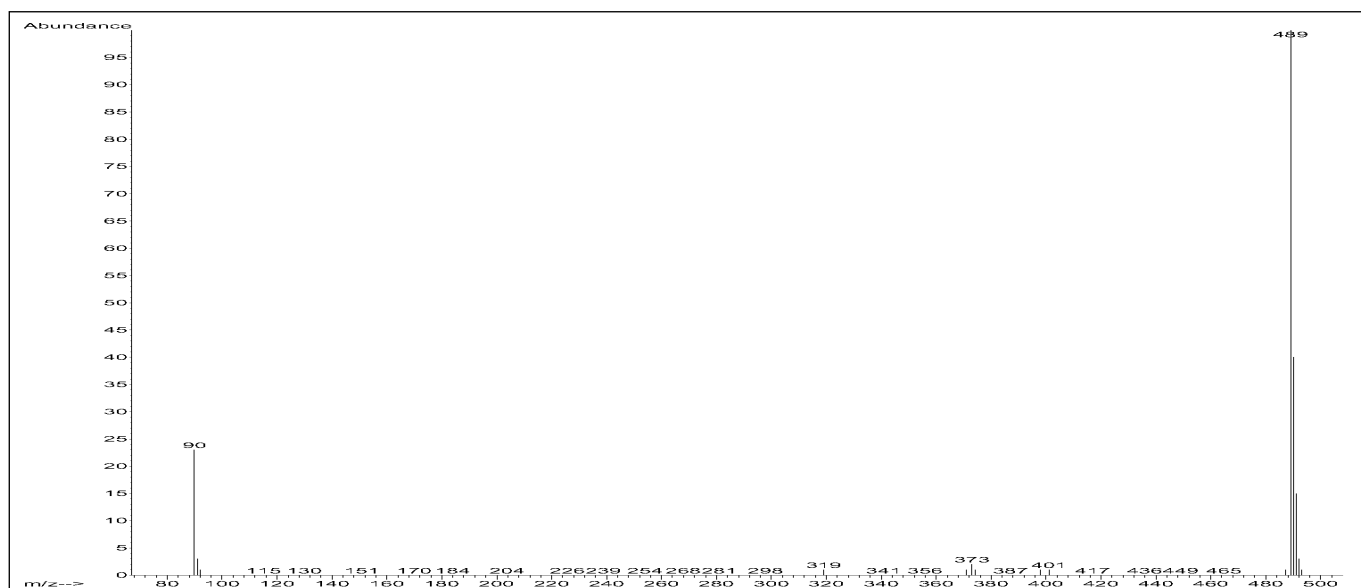
El-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, TMS Derivat, M⁺: 488amu



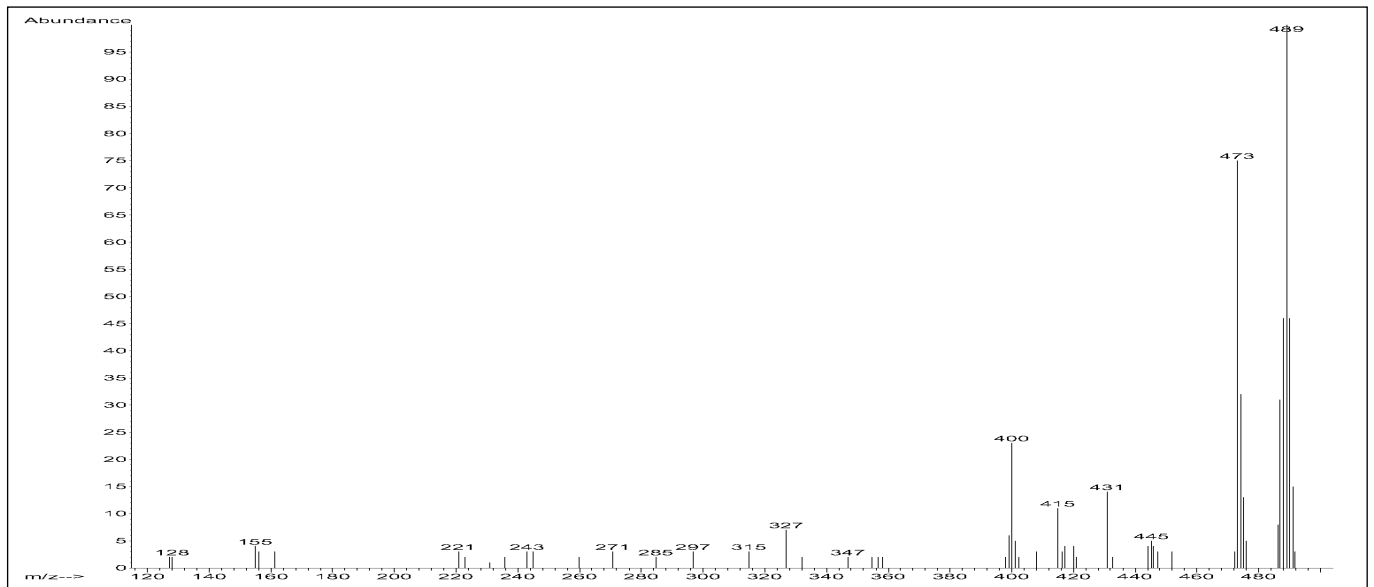
El-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, PFPA Derivat, M⁺: 640amu



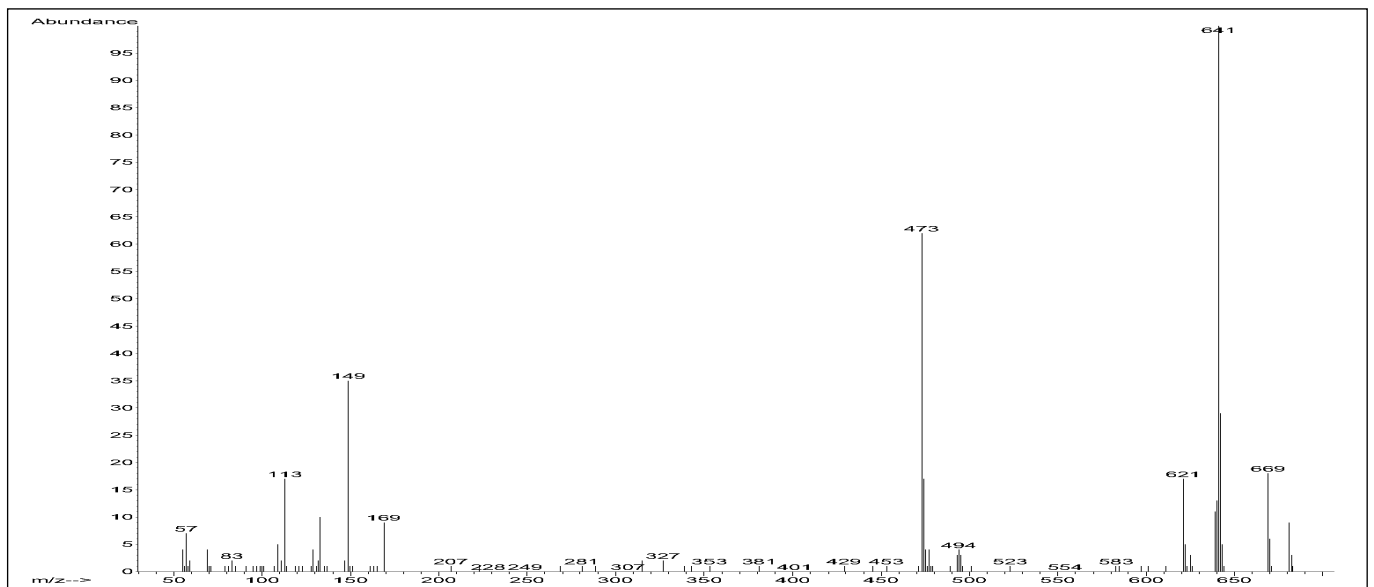
PCI/CH₄-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, TMS Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 489 / 517 / 529amu



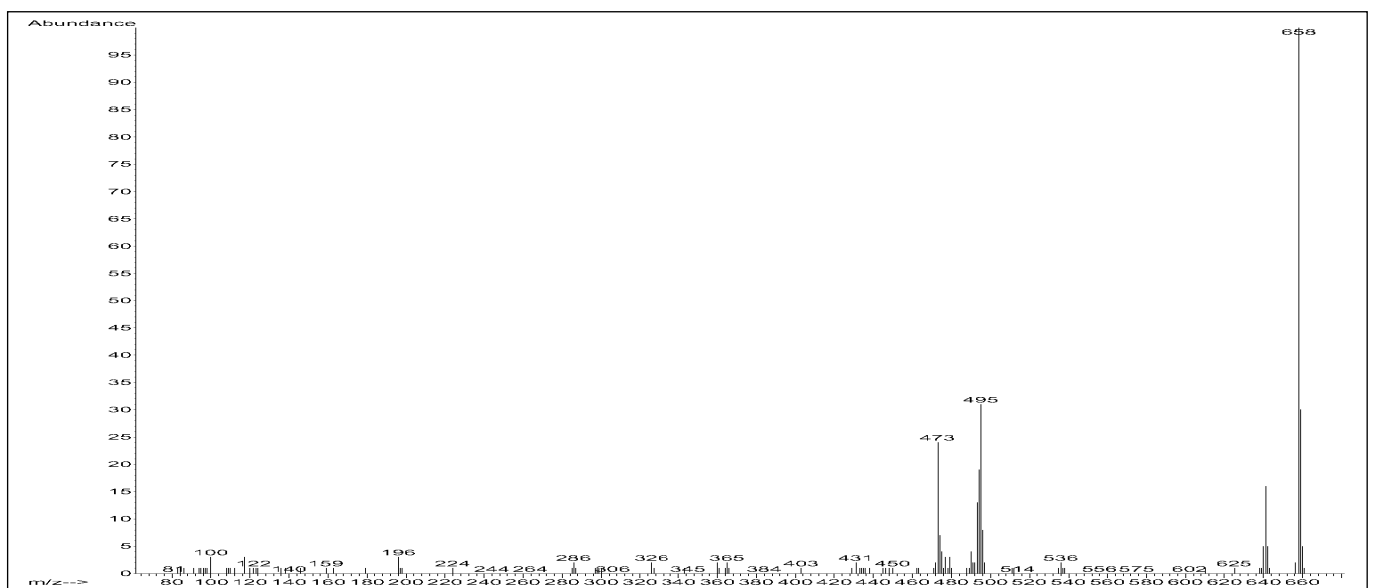
PCI/NH₃-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, TMS Derivat, M + H : 489amu



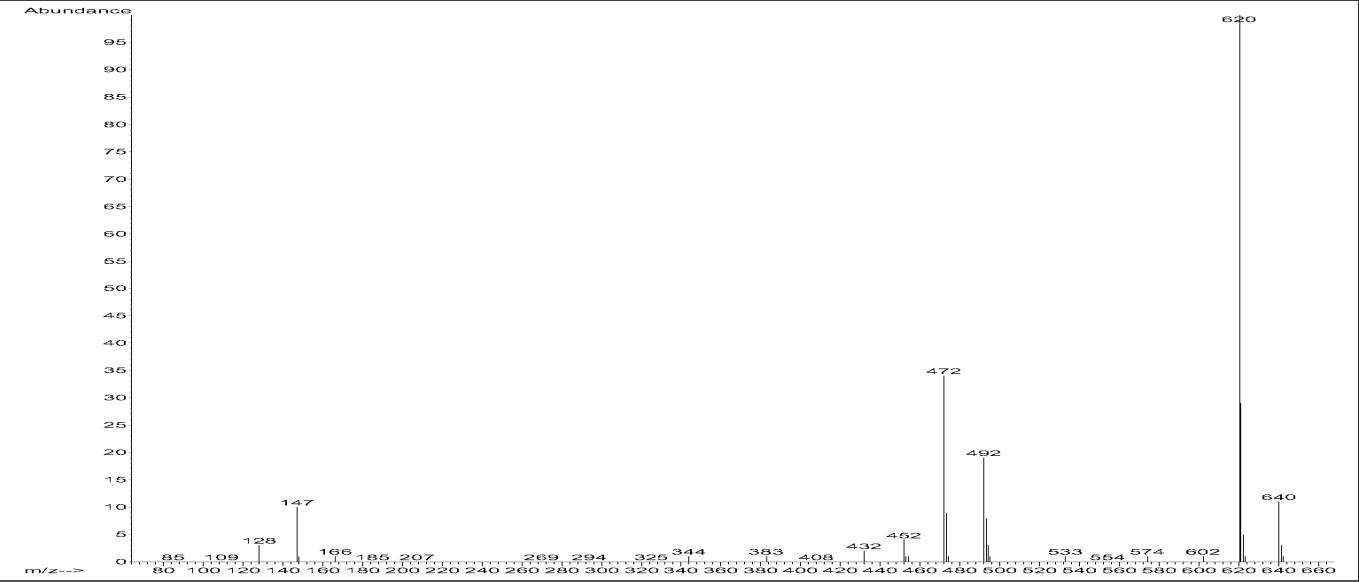
NCI/CH₄-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, TMS Derivat, M⁺ + H: 489amu



PCI/CH₄-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, PFPA Derivat, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 641 / 669 / 681amu

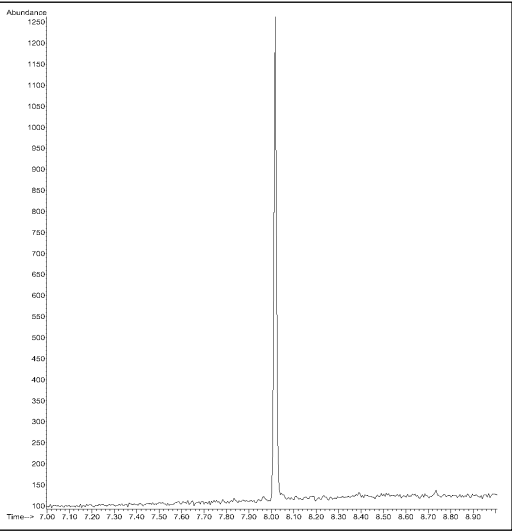


PCI/NH₃-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, PFPA Derivat, M + H / M + NH₄: 641 / 658amu



NCI/CH₄-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, PFPA Derivat, M⁻ - HF / M⁺: 620 / 640amu

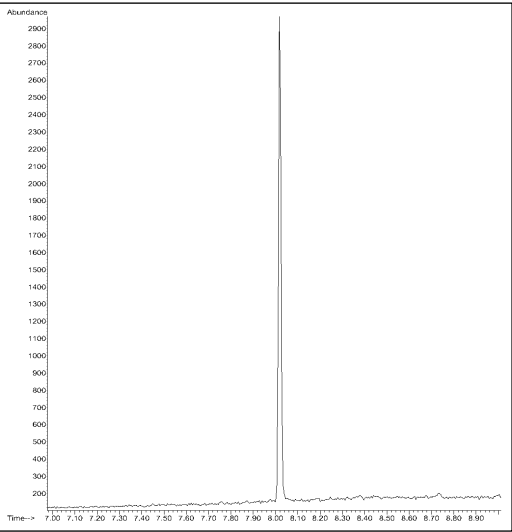
SIM Mode, PFPA Derivat,
je 0,5pg/μL, Ionen: 620/640amu



NCI/CH₄, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure

Ion Mode	Derivat	Konzent.	Akquis. Mode	Relation Signal/Rauschen
EI	TMS	10ng/μL	Scan	656/1
EI	PFPA	10ng/μL	Scan	620/1
PCI/CH ₄	TMS	10ng/μL	Scan	41/1
PCI/NH ₃	TMS	10ng/μL	Scan	79/1
NCI/CH ₄	TMS	10ng/μL	Scan	12/1
PCI/CH ₄	PFPA	10ng/μL	Scan	148/1
PCI/NH ₃	PFPA	10ng/μL	Scan	75/1
NCI/CH ₄	PFPA	10pg/μL	Scan	16/1
NCI/CH ₄	PFPA	0,5pg/μL	SIM	38/1
NCI/NH ₃	PFPA	0,5pg/μL	SIM	62/1

Tabelle: Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, Response



NCI/NH₃, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure

trans Zearalenon

CAS-Nr. 17924-92-4

GC-Parameter

Säule: 30m x 0,25mm x 0,25µm,
5% Phenylmethylsilikon
(HP 19091S-433)

Trärgas: He, Fluss: 1,2mL/Min,
40cm/sec, Const. Flow Mode

Injektion: Pulsed splitless, 250°C

Ofentemp. Programm:

70°C (1Min) – 25°C/Min →

300°C (4Min)

MS-Parameter

Mode: EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

Mode: PCI/CH₄ – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: PCI/NH₃ – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

Mode: NCI/CH₄ – SCAN/SIM

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

Hinweise

Derivatisierung

a) Trimethylsilylreaktion –TMS–
mit BSTFA/TMCS

(Reagenz: Fluka 15238)

b) Reaktion mit Pentafluorpropion-
säureanhydrid –PFPA–
(Reagenz: Fluka 77292)

a) 50µL des in Methanol gelösten
Standards, Konz. 10mg/mL,
(Sigma Z-2125), werden mit
Stickstoff zur Trockne eingengt,
50µL Reagenz hinzugefügt und
30Min. bei 60°C inkubiert. Die
Lösung wird erneut mit Stickstoff
zur Trockne abgeblasen und der
Rückstand mit Ethylacetat aufge-
nommen und verdünnt. Die Lösung
ist für die GC-MS Messung bereit.

b) Verfahren wie oben. Nach dem
Abblasen mit Stickstoff wird der
Rückstand mit 40µL Reagenz und
mit 20µL Hexafluorisopropanol
(Fluka 52517) versetzt und 30Min.
bei 70°C inkubiert.

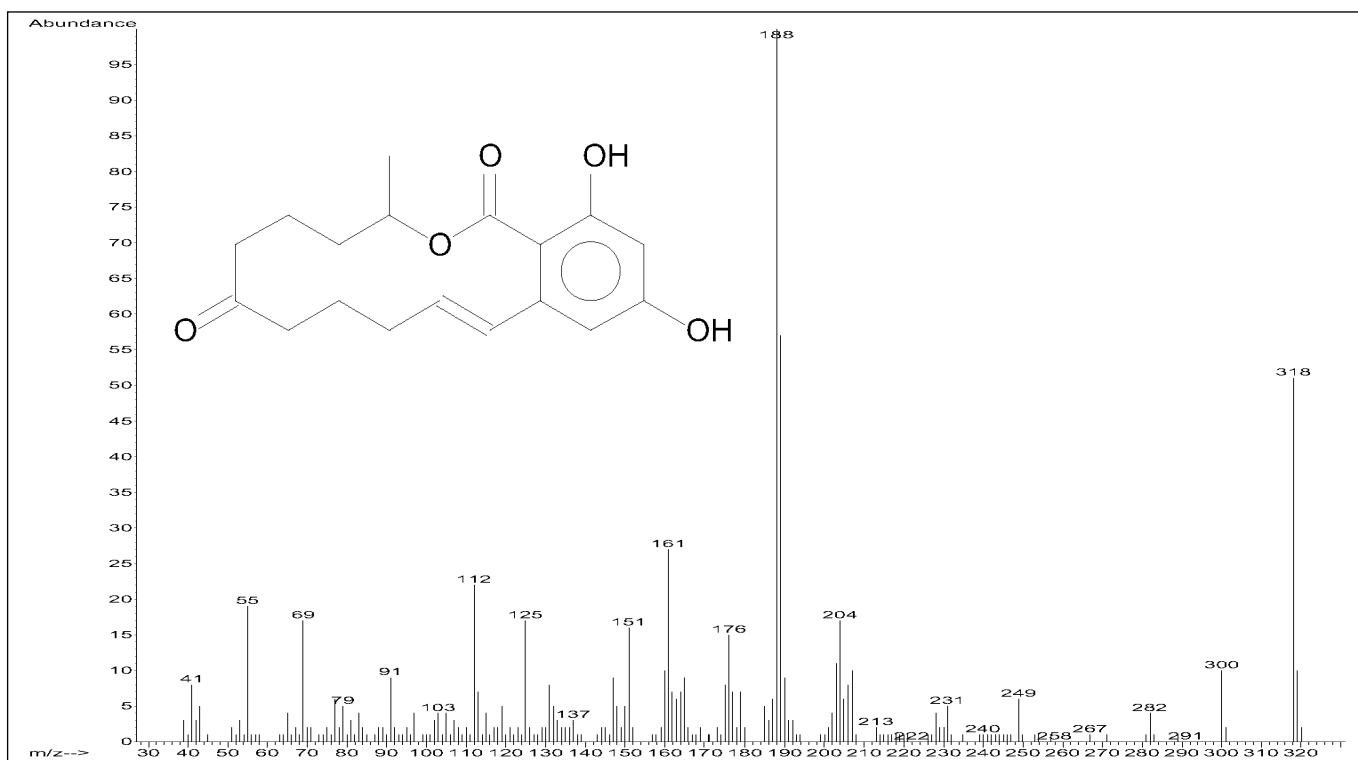
Ergebnis

Nicht derivatisierter Analyt: Scan
Messungen im Konzentrations-
bereich von 1ng – 10ng möglich;
im PCI Modus wird bevorzugt
Ammoniak als Reaktantgas
verwendet.

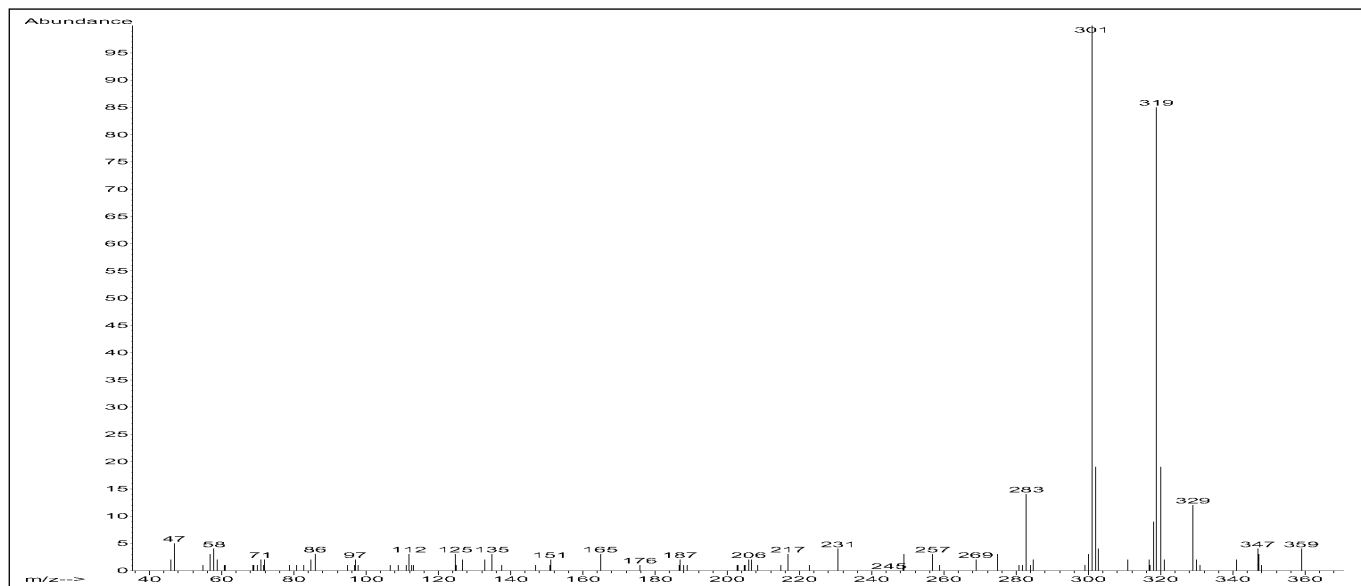
TMS Derivat: Reaktion zu Mono-
und Diderivat im Verhältnis von
4:10; der Response der NH₃
Messung ist im Vergleich zur CH₄
Messung um ca. Faktor 3 stärker.
PFPA Derivat: Zu über 90% wird
das Diderivat gebildet, das vor
dem Monoderivat eluiert. Die PCI/
NH₃ Messung zeigt ein Verhältnis
von 1:1 für beide Derivate, sie ist
im Vergleich zur CH₄ Messung
deutlich unempfindlicher.

Interessant ist das NCI Verhalten
des Analyten. Die Relation von Di-
zu Monoderivat liegt bei 8:100. Das
Monoderivat wird im SIM Modus
sehr empfindlich gemessen; für
die Konzentration von 0,5pg/µL
wird die Relation Signal/Rauschen
mit 33/1 bestimmt.

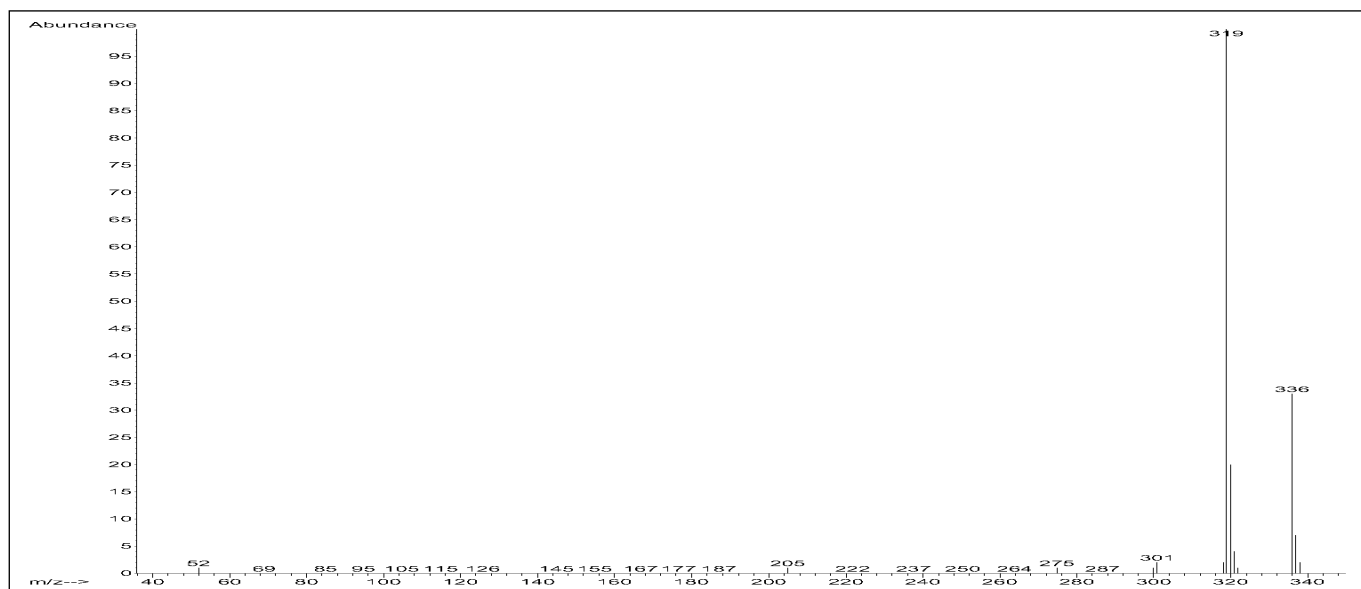
Die Derivatisierung mit
Pentafluorphenyldimethylchlorsilan
zeigt im Vergleich zum PFPA
Derivat im NCI Modus einen
schwächeren Response; für 5pg
wird Signal/Rauschen mit 10/1
bestimmt. (Keine Dokumentation)



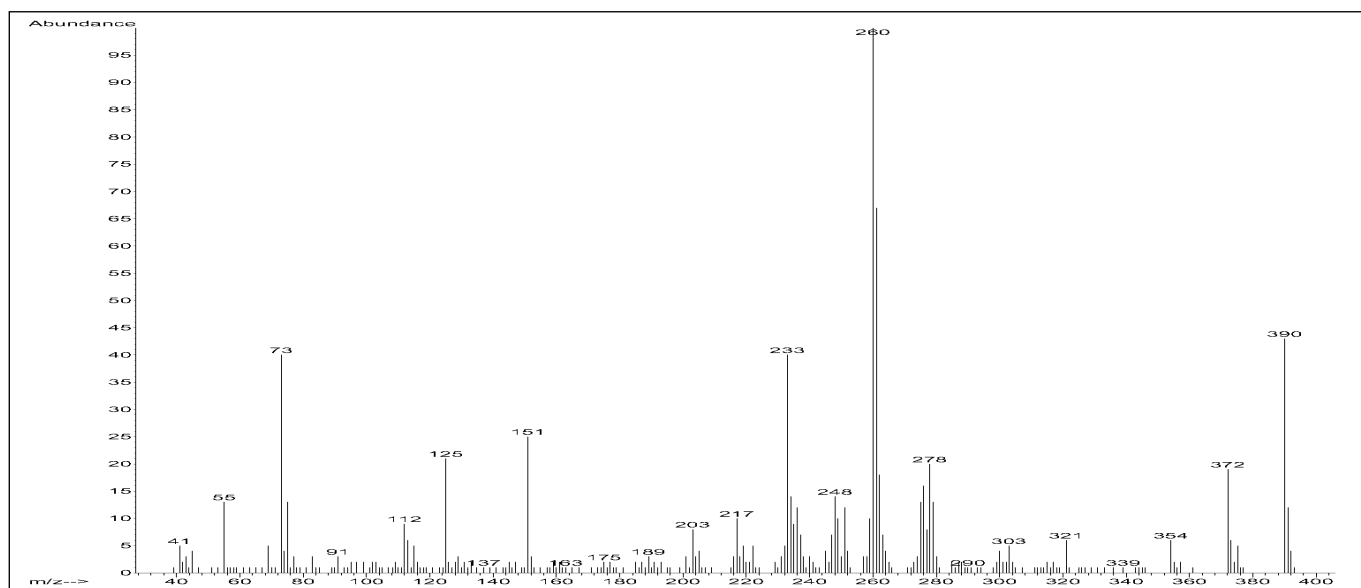
El-Spektrum, Zearalenon, nicht derivatisiert, M⁺: 318amu



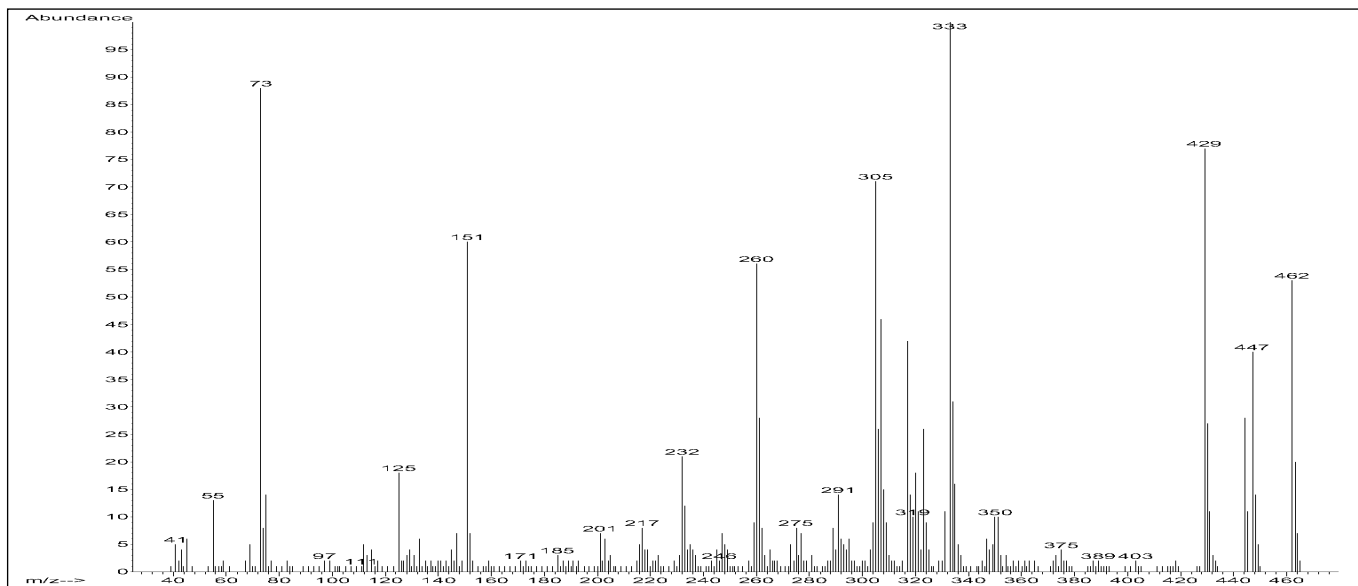
PCI/CH₄-Spektrum, Zearalenon, nicht derivatisiert, M + H / M + C₂H₅ / M + C₃H₅: 319 / 347 / 359amu



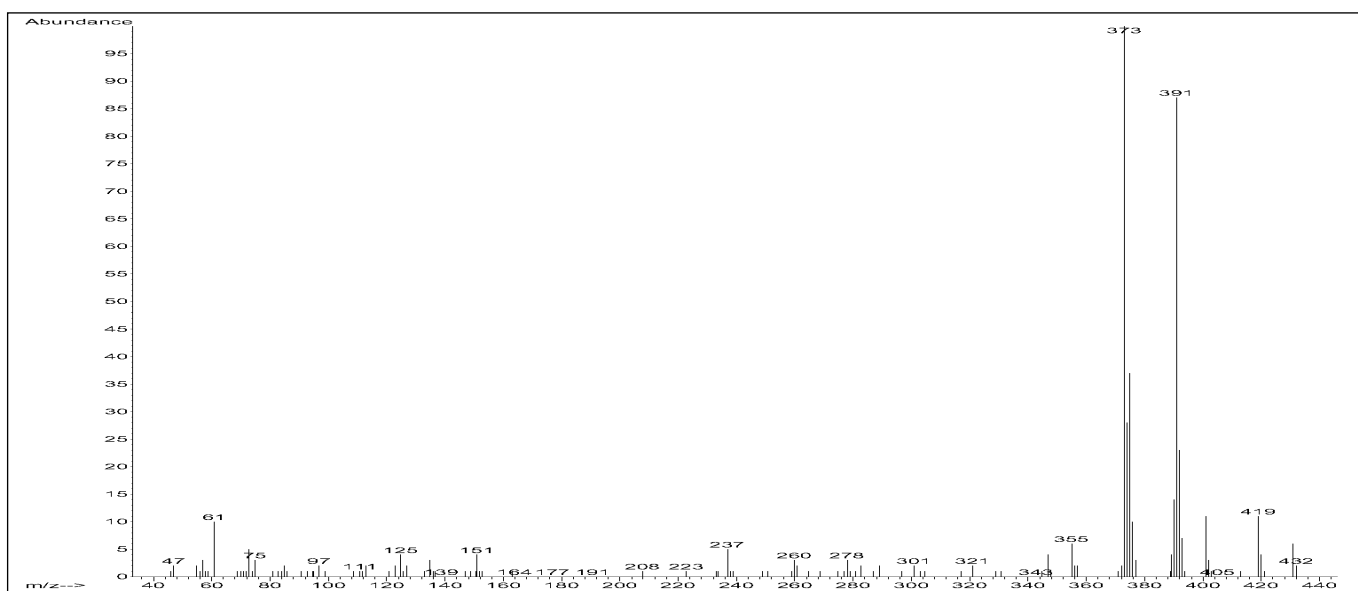
PCI/NH₃-Spektrum, Zearalenon, nicht derivatisiert, M + H / M+ NH₄: 319 / 336amu



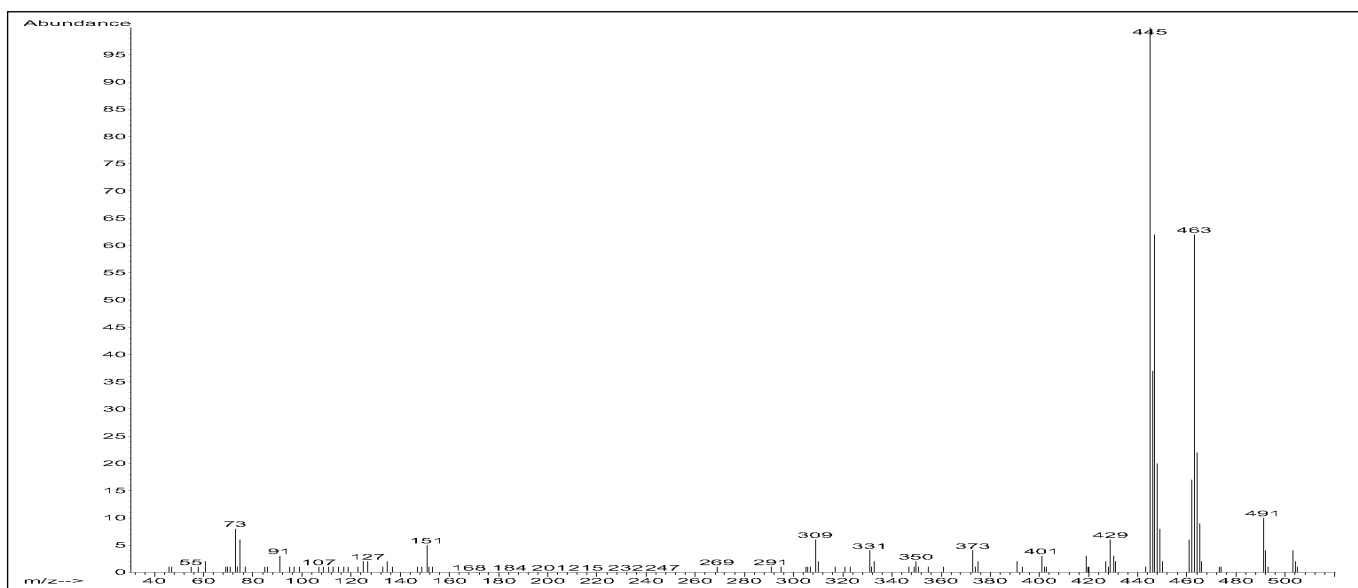
EI-Spektrum, Zearalenon, TMS Monoderivat, M⁺ : 390amu



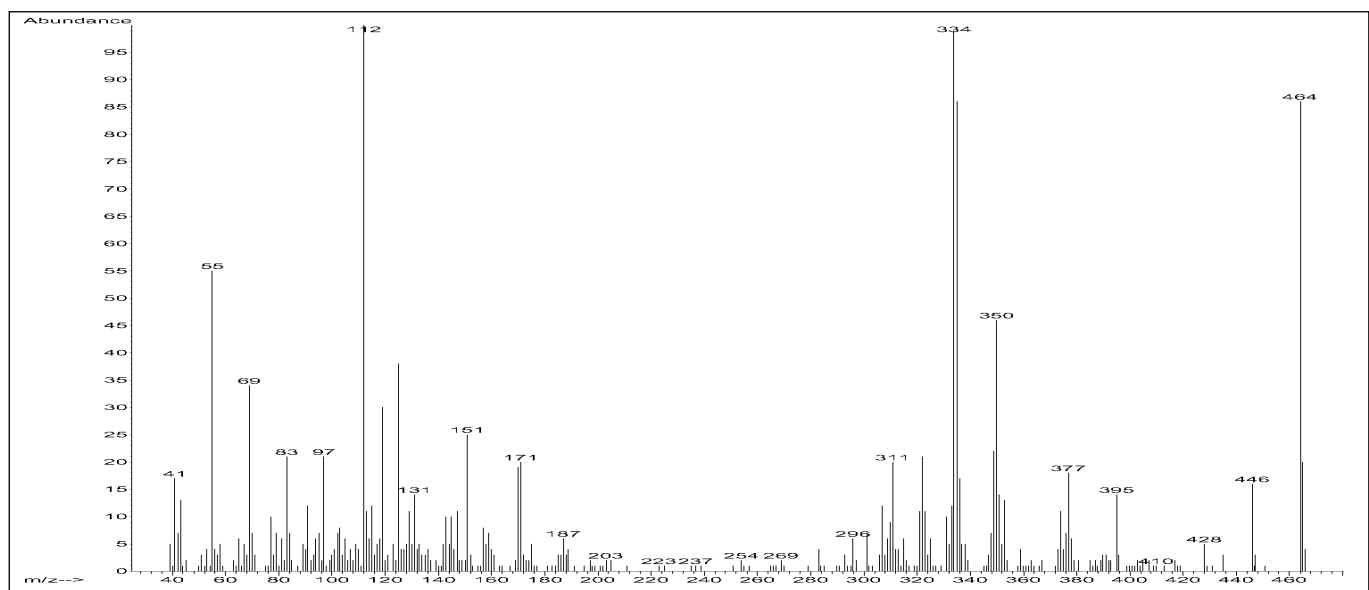
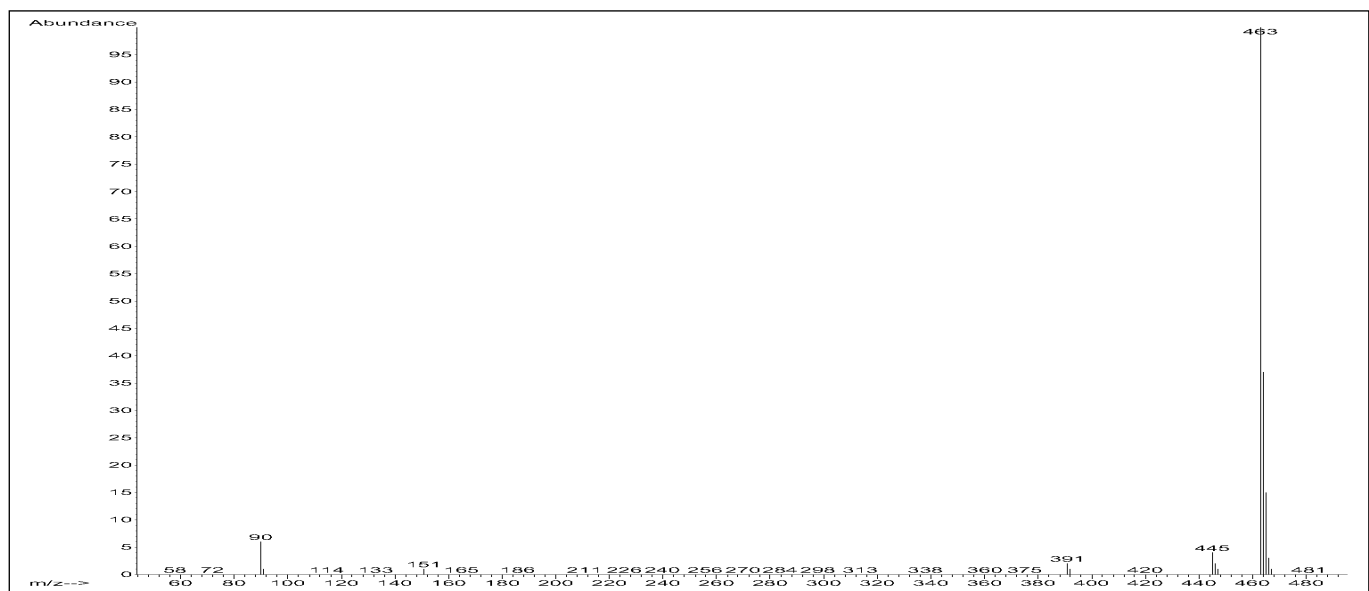
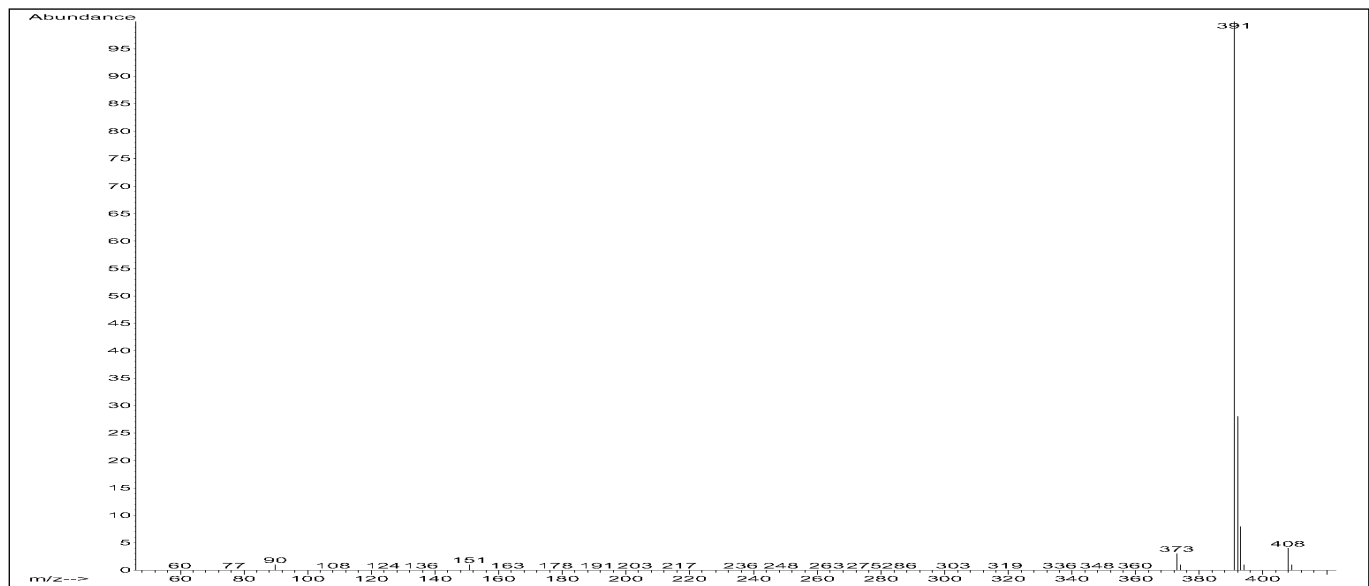
EI-Spektrum, Zearalenon, TMS Diderivat, M^+ : 462amu

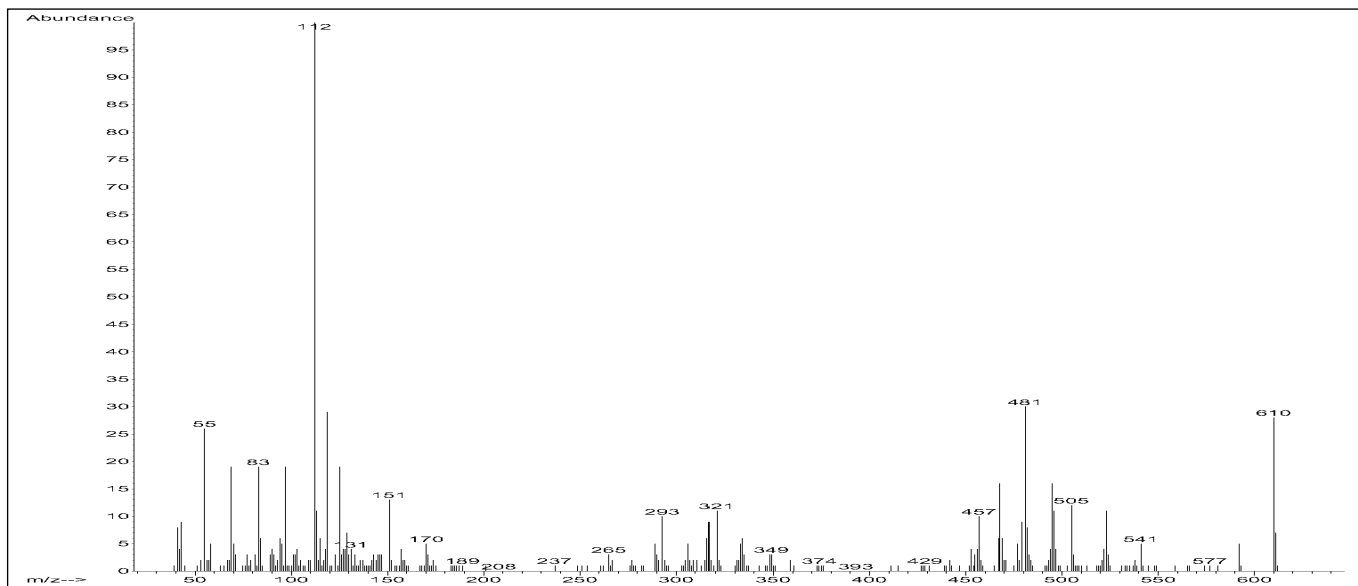


PCI/ CH_4 -Spektrum, Zearalenon, TMS Monoderivat, $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$: 391 / 419 / 431amu

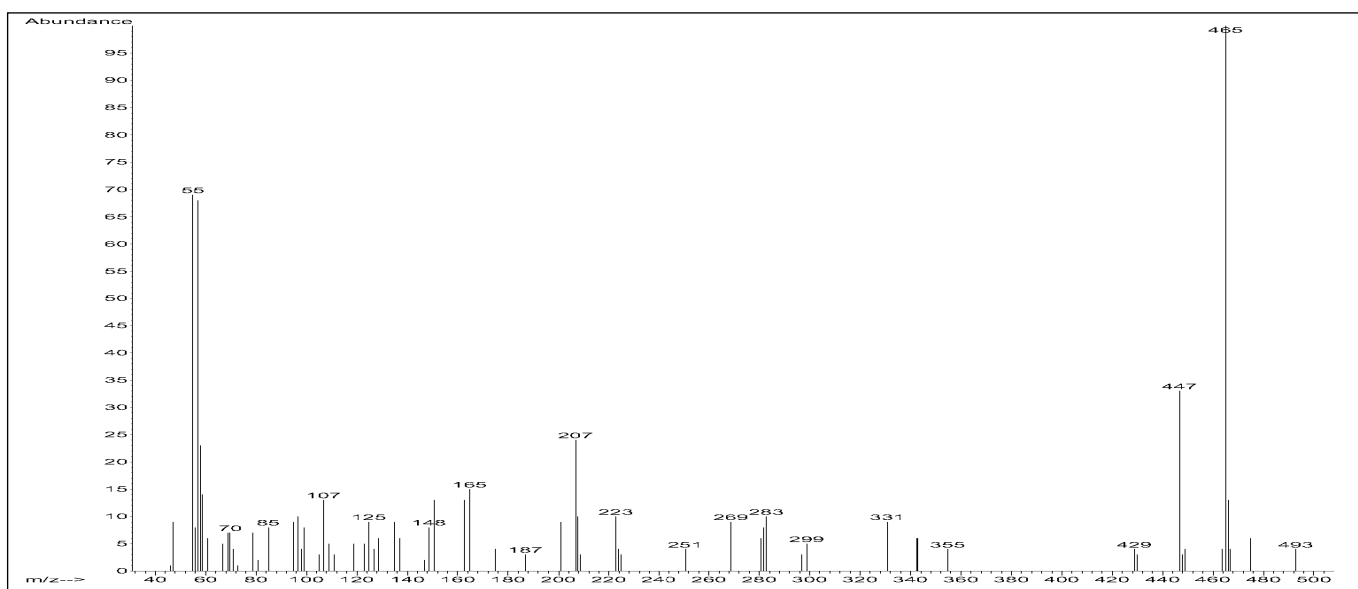


PCI/ CH_4 -Spektrum, Zearalenon, TMS Diderivat, $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$: 463 / 491 / 503amu

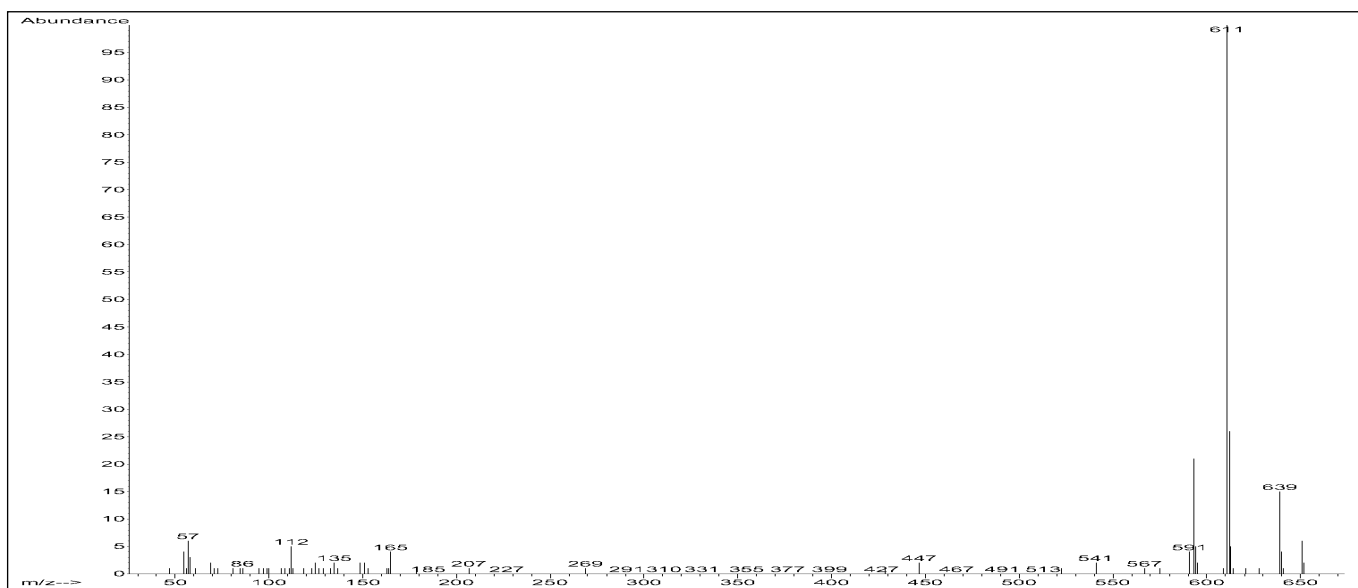




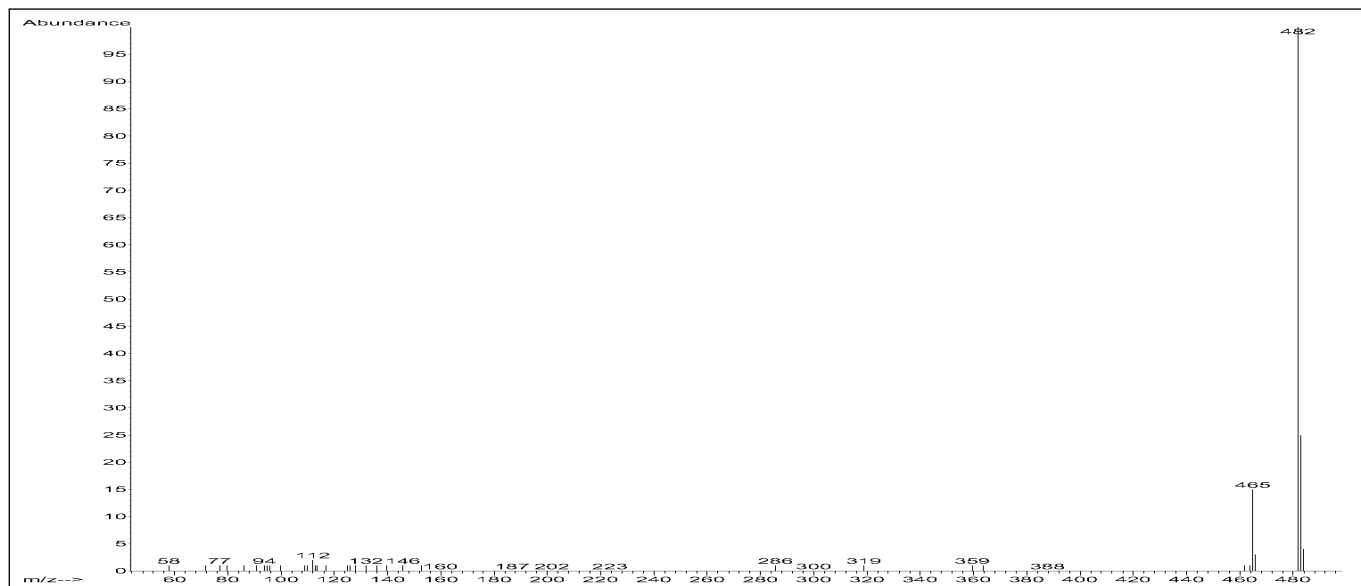
EI-Spektrum, Zearalenon, PFPA Diderivat, M^+ : 610amu



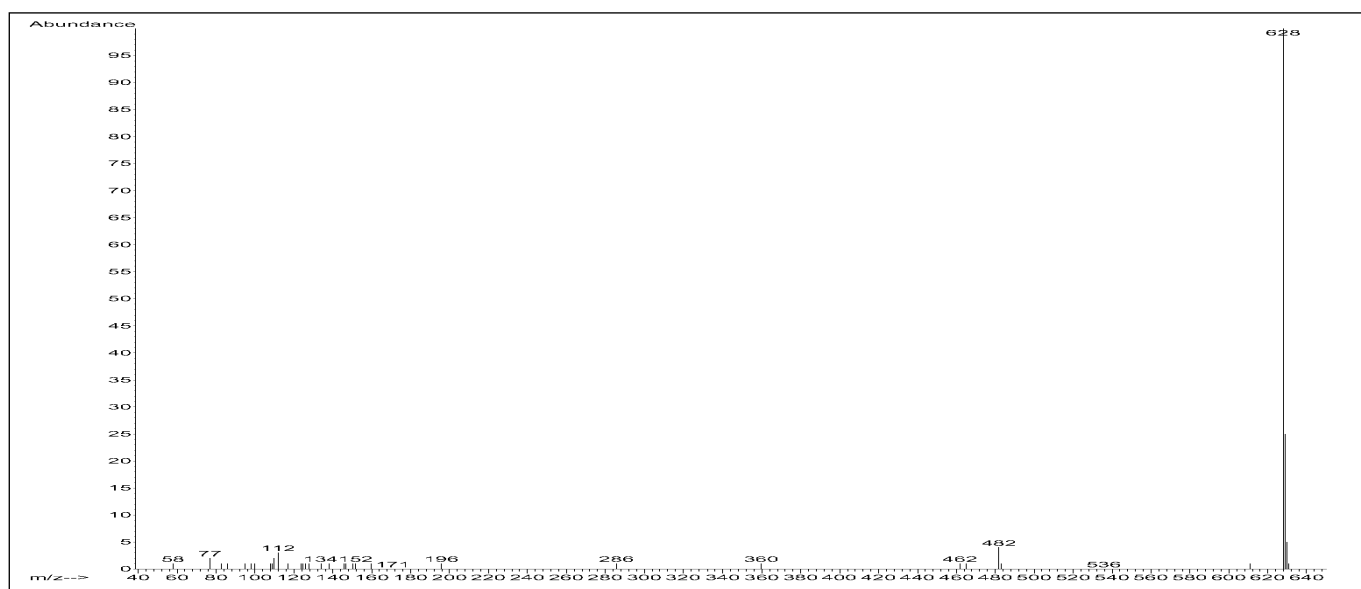
PCI/ CH_4 -Spektrum, Zearalenon, PFPA Monoderivat, $M+H$ / $M+C_2H_5$: 465 / 493amu



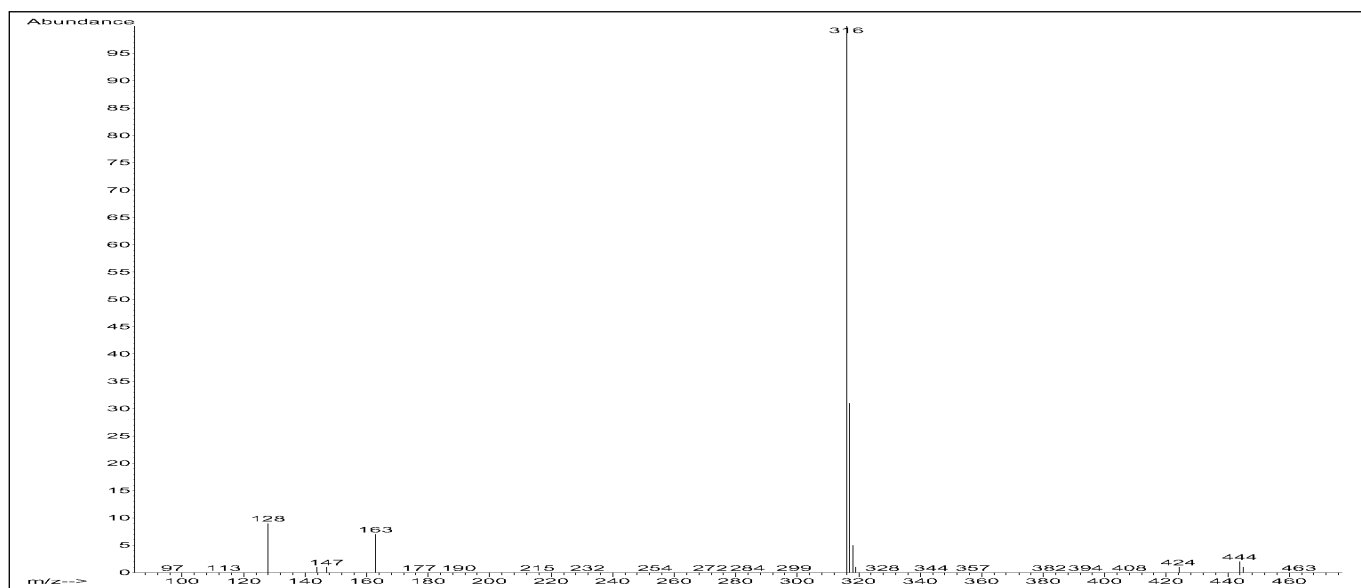
PCI/ CH_4 -Spektrum, Zearalenon, PFPA Diderivat, $M+H$ / $M+C_2H_5$ / $M+C_3H_5$: 611 / 639 / 651amu



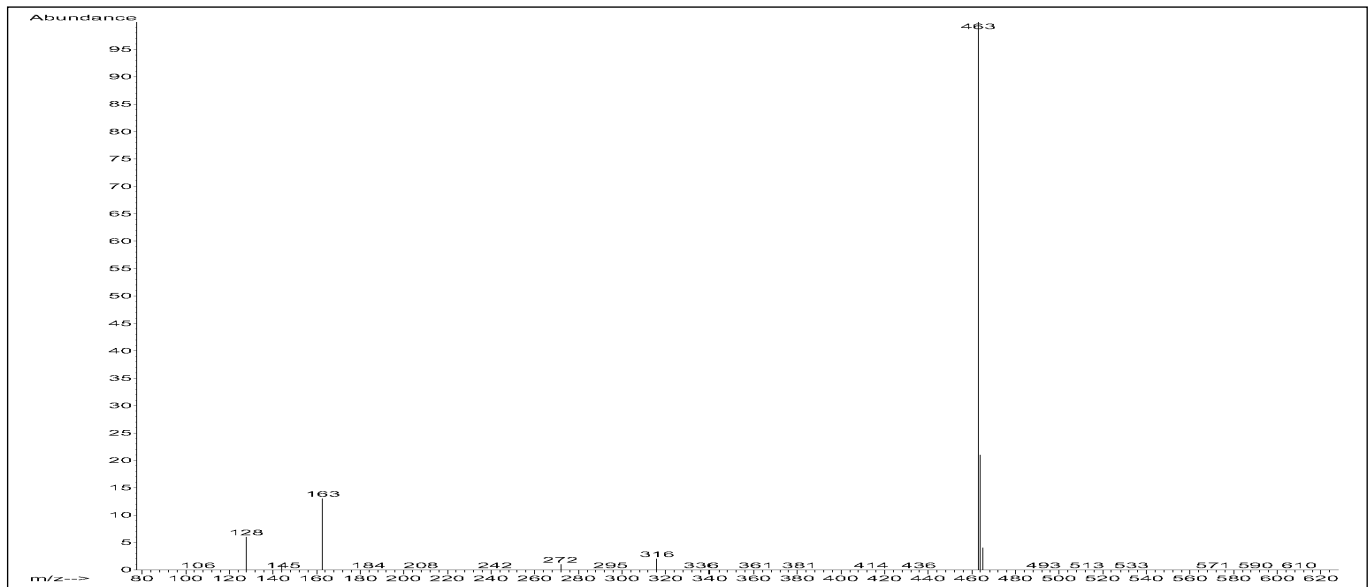
PCI/NH₃-Spektrum, Zearalenon, PFPA Monoderivat, M + H / M + NH₄⁺: 465 / 482amu



PCI/NH₃-Spektrum, Zearalenon, PFPA Diderivat, M + H / M + NH₄⁺: 611 / 628amu

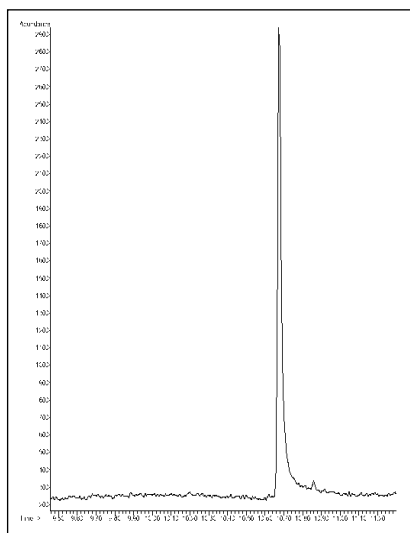


NCI/CH₄-Spektrum, Zearalenon, PFPA Monoderivat, M- 148(PFPA+H)⁻ / M-HF⁻ / M⁻: 316 / 444 / 464amu



NCI/CH₄-Spektrum, Zearalenon, PFPA Diderivat, M- 147(PFPA)⁻ / M⁻: 463 / 610amu

NCI/CH₄ – SIM Mode



Zearalenon, PFPA Monoderivat, 200fg,
Retentionszeit: 10,68Min.
Ion: 316amu, Signal/Rauschen: 33/1

Die Analytik pharmakologisch relevanter Substanzen wird mit unterschiedlichen Verfahren geleistet. Dabei ist die Kombination Gaschromatographie (GC) und Massenspektroskopie (MS) seit Jahrzehnten erfolgreich im Einsatz, bietet sie doch ein Höchstmass an Trennleistung bei komplexen Gemischen und zuverlässige Detektion. Wirkstoffe, die im Human- und Veterinärbereich häufig missbräuchlich verwendet werden, lassen sich zweifelsfrei nachweisen und quantifizieren.

Neben der Standardmesstechnik – Elektronenstossionisation (EI) – betont die Broschüre die Verfahren der Chemischen Ionisierung (CI) im Positiv- (PCI) und Negativmodus (NCI). Es wird deutlich, dass die CI-Messungen nicht nur eine sinnvolle Ergänzung zur EI-Technik bieten, sondern für die Mehrzahl der dokumentierten Beispiele auch eine Verbesserung der Messergebnisse liefern.

Für 43 ausgewählte Substanzen der Stoffgruppen: Barbiturate, Benzodiazepine, Betäubungsmittel, β -Agoniste, Steroide, u.a. sind die Messparameter beschrieben, werden Hinweise zur Derivatisierung gegeben, das Chromatographieverhalten und die Nachweisgrenze der Analyten in Relation zum Messverfahren dokumentiert. Für alle Substanzen sind die EI/PCI/NCI Massenspektren unter Berücksichtigung unterschiedlicher Reaktantgasreaktionen dokumentiert. Die Aussagen der Broschüre orientieren sich an der Laborpraxis; die genannten Mess- und Arbeitsparameter können direkt angewandt werden; die Einführung in die Grundlagen und Kriterien der CI-Messtechnik erleichtern Verständnis und Umsetzung der Verfahren.

Der Autor ist Applikationsingenieur bei Agilent Technologies. Seine über 20-jährige Erfahrung in der GC/MS Messtechnik sind in der Dokumentation implementiert.



© Copyright Agilent Technologies, 2001.

Alle Rechte vorbehalten. Vervielfältigung, Adaption oder Übersetzung ohne vorherige schriftliche Erlaubnis ist außer in den durch das Urhebergesetz erlaubten Fällen untersagt.

Gedruckt in Deutschland
Oktober 2001

Publikationsnummer 5988-3921DEE

