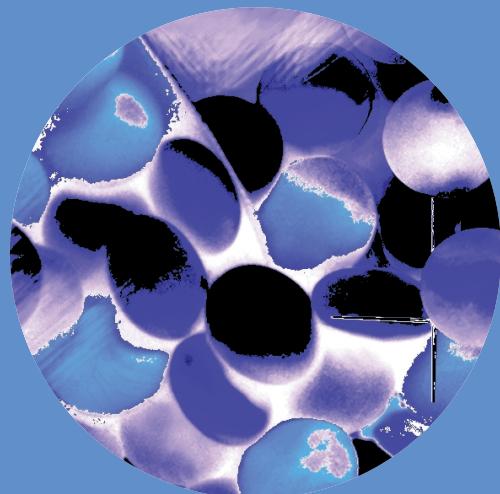
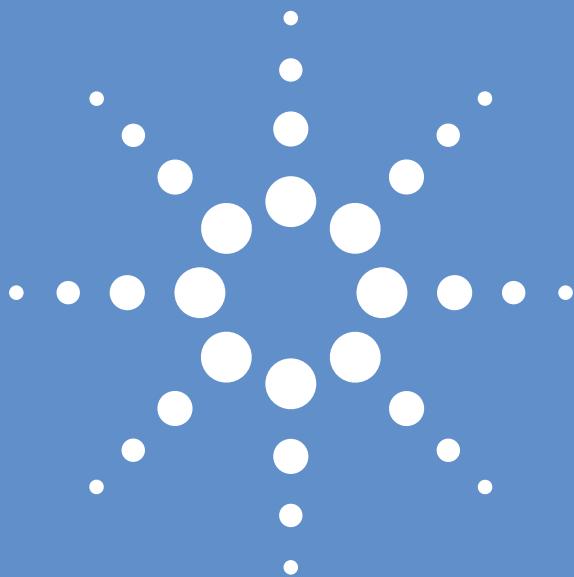


# Analyse pharmakologisch relevanter Substanzen mit GC/MSD – EI/PCI/NCI

## 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-Ionisierung (Electron Impact/EI)“ bietet im Blick auf Messempfindlichkeit und Identifizierung der zu untersuchenden Komponenten ausserordentliche Möglichkeiten. Der Umfang der Referenzspektren-datenbanken 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 1pg/µL – 10pg/µL 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 vorgetellt. Sie bietet eine Alternative zur Elektronenstossionisierung (Electron Impact, Electron Ionization, 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.

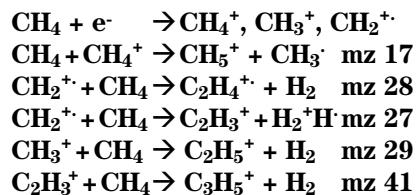
## 2.1 Konfiguration der Ionenquelle

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

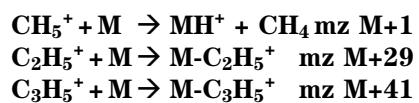
minimiert, das Reaktantgas wird direkt in die Quelle geleitet. Um eine möglichst effiziente Reaktion zu erreichen ist ein Verhältnis von 1000 zu 1 einzustellen. Der Partialdruck in der Ionenquelle beträgt ca.  $10^{-4}$  torr. Das Design der Quelle ist so gewählt, dass ausserhalb der Reaktionskammer 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  $\text{CH}_5^+$  Ion, das als Protondonator zur Verfügung steht und mit dem Molekülion 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-

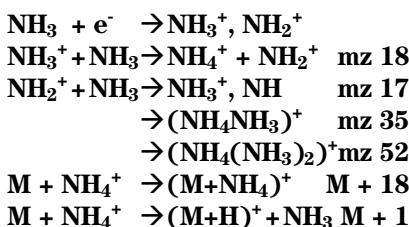
schiedlicher PA von Analyt zu Reaktantgas nimmt das Fragmentierungsverhalten des Analyten zu. Die Literatur nennt die PA unterschiedlicher organischer Verbindungen. Sie liegen im Bereich von 180kcal/mol - 240kcal/mol. Häufig ist jedoch die PA der analytisch relevanten Substanzen nicht bekannt und die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

### Protonaffinität der Reaktantgase (kcal/mol):

Wasserstoff	$\text{H}_3^+$	101
Methan	$\text{CH}_5^+$	132
i-Butan	$\text{C}_4\text{H}_9^+$	196
Ammoniak	$\text{H}^+(\text{NH}_3)$	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  $\text{M} + \text{NH}_4$  Moladdukt. Es kann ausschließlich oder zusätzlich das protonisierte Molion  $\text{M} + \text{H}$  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:



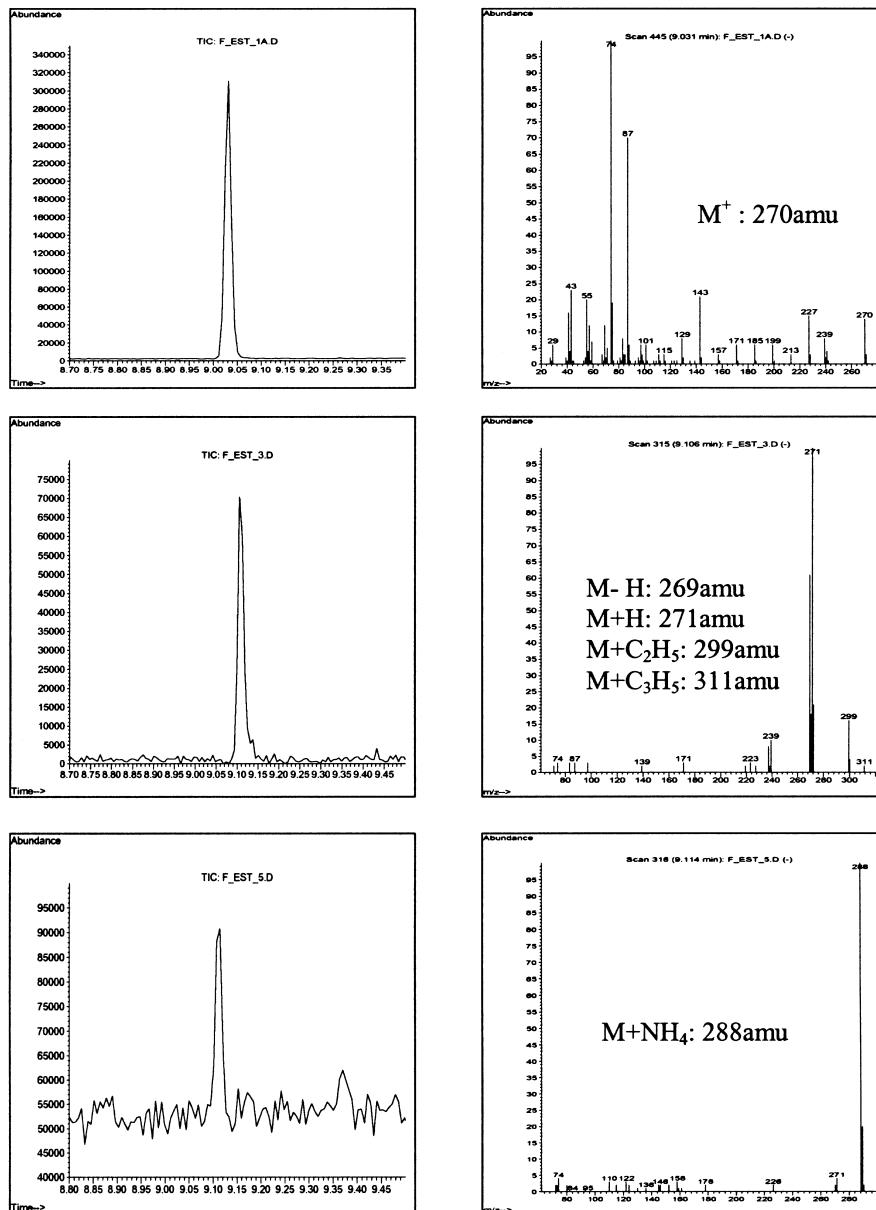
Die PA des Reaktantgases ist in diesem Fall grösser als die des Analyten.

### 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  $\text{EI} \rightarrow \text{PCI/CH}_4 \rightarrow \text{PCI/NH}_3$  ab. Die Spektrenqualität zeigt die charakteristischen  $\text{EI} / \text{PCI/CH}_4 / \text{PCI/NH}_3$  Spektren.

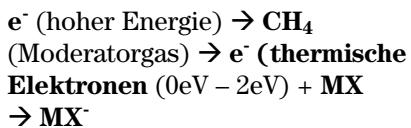
### 3. Negative Chemische Ionisierung (NCI)

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 Elektronenbindungs Kapazität bzw. Elektronenaffinität (EA) auf. Die Bezeichnung „Chemische Ionisierung“ ist wenig zutreffend, denn anstelle einer Ionenmolekülreaktion wird der wesentliche Reaktionspart durch Anlagerung energieschwächer – thermischer –

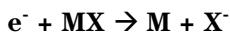


Methylpalmitat, je 600pg, oben/Mitte/unten: EI/PCI-CH<sub>4</sub>/PCI-NH<sub>3</sub>, links TIC, rechts Full Scan Spektren

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 Resonanz-elektroneneinfangreaktion 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 geignet 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 Ionenquellenfunktion 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.

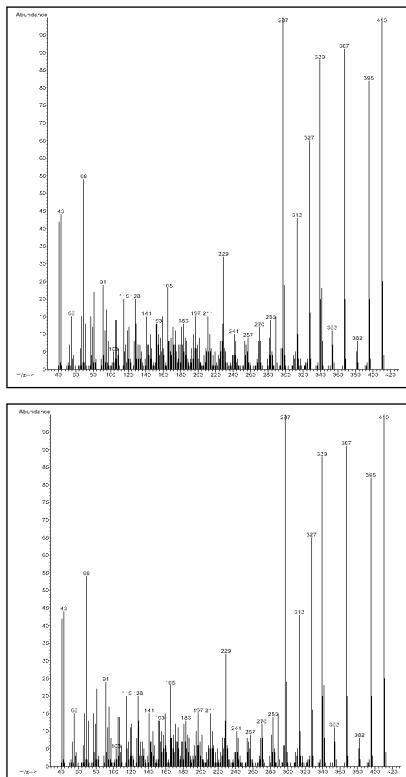
Über das „Tuning“ des MS werden die Parameter „Electron Energy“ (EE/eV) und „Emission Current“ (EC/ $\mu\text{A}$ ) eingestellt. EE beeinflusst die Mobilität der Elektronen, insbesondere wie weit sie in die Reaktionskammer der Quelle eindringen. Mit EC wird die Anzahl, die für die Reaktion vom Glühdraht 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 Probentransfer 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



Tetrahydrocannabinol (THC)  
TFA-Derivat, Molmasse: 410amu  
oben/unten: EI- / NCI-CH<sub>4</sub> Spektrum

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 (Methylendioxyamphetamine)  
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 0,25 $\mu$ m,  
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/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan  
Flow: 20 (1mL/Min)  
Tune: PCI-Methan Autotune  
Temp. Source/Quad: 250°C/106°C  
EM-Volt: Tune + 400eV

### Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – 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

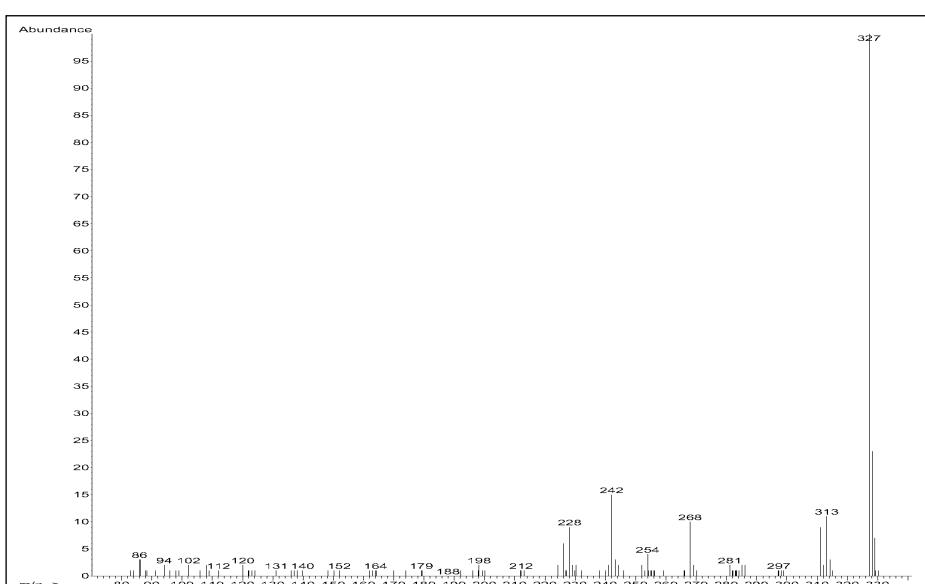
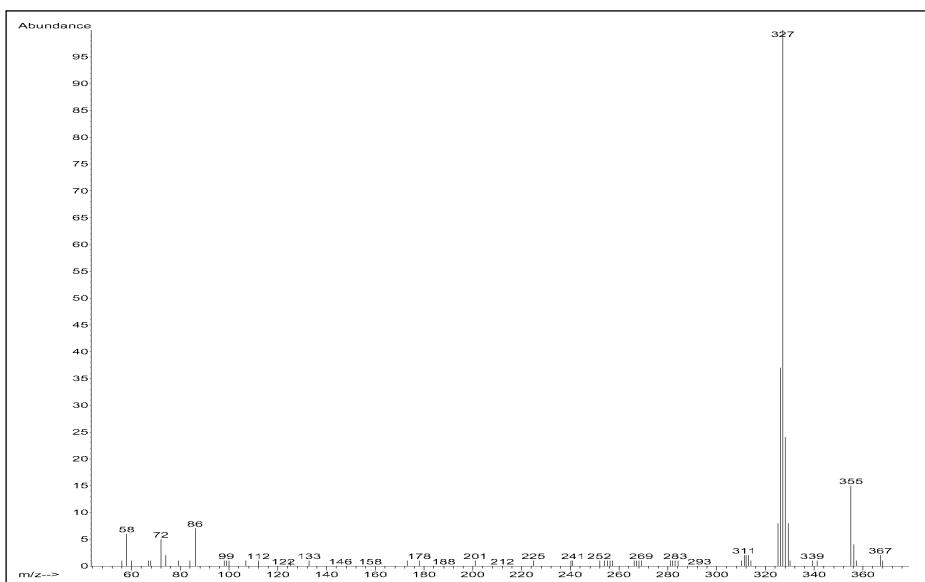
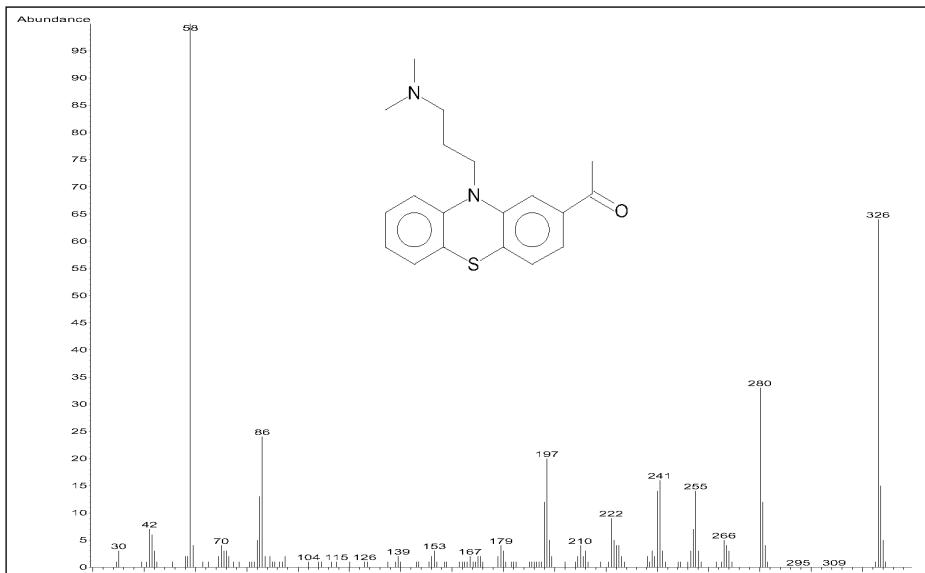
Konzentration des Analyten:

4ng/ $\mu$ L

Relation Signal/Rauschen

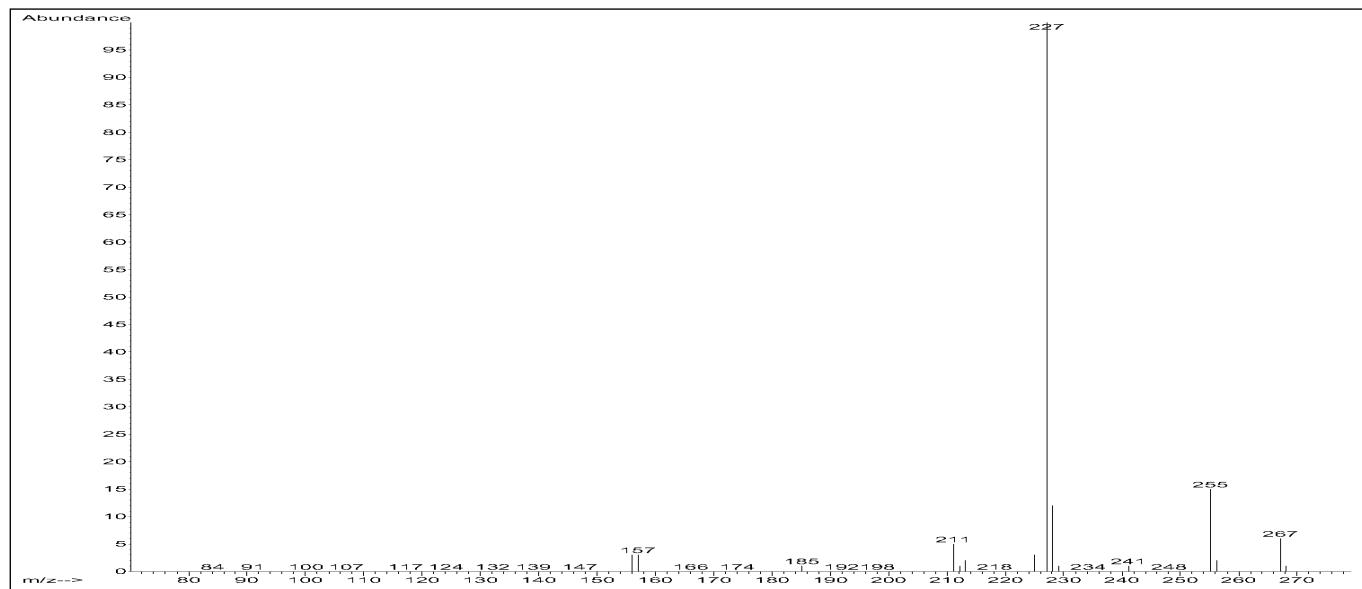
PCI/CH<sub>4</sub> Scan: 18/1

PCI/NH<sub>3</sub> Scan: 25/1

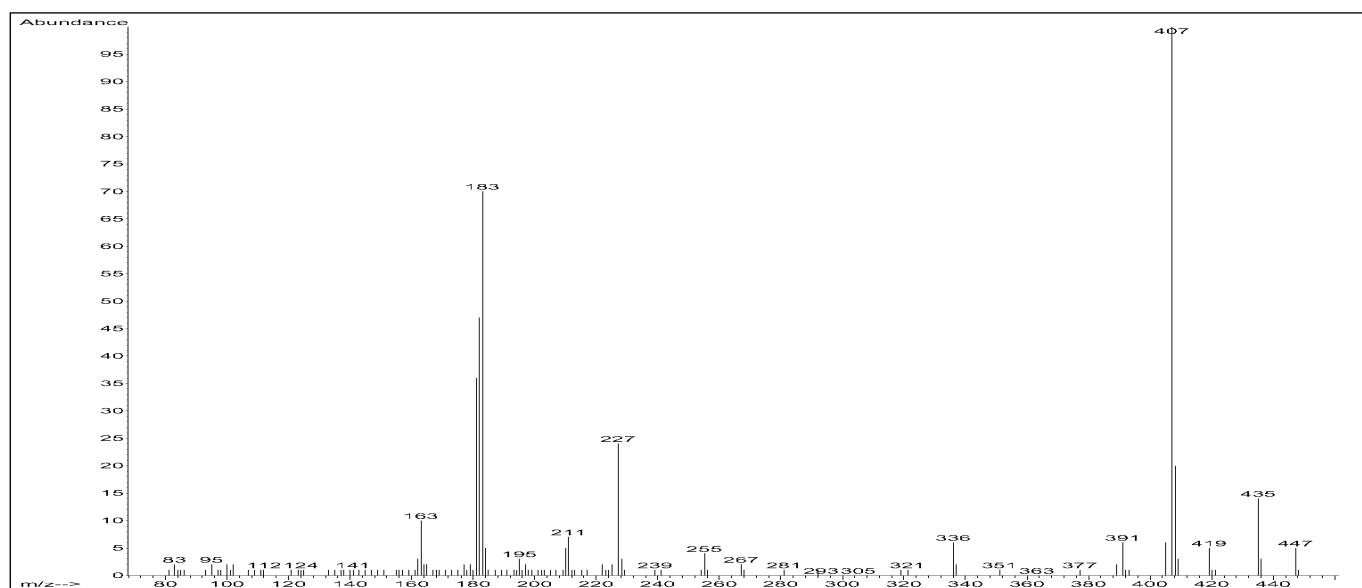




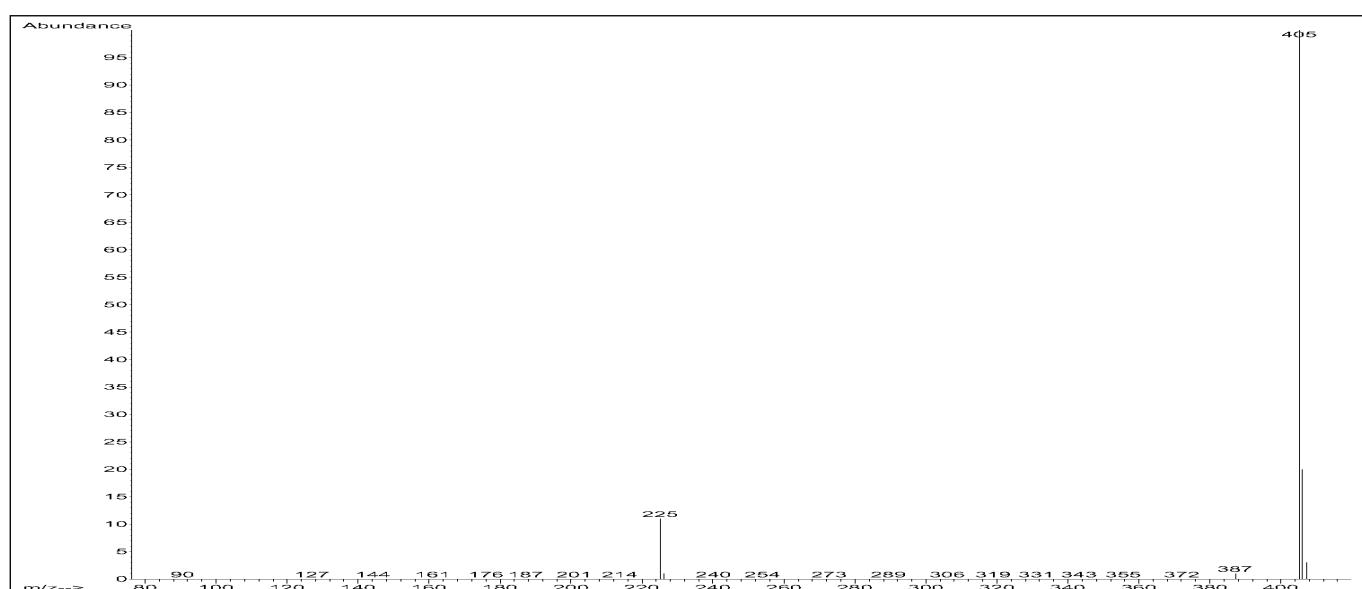




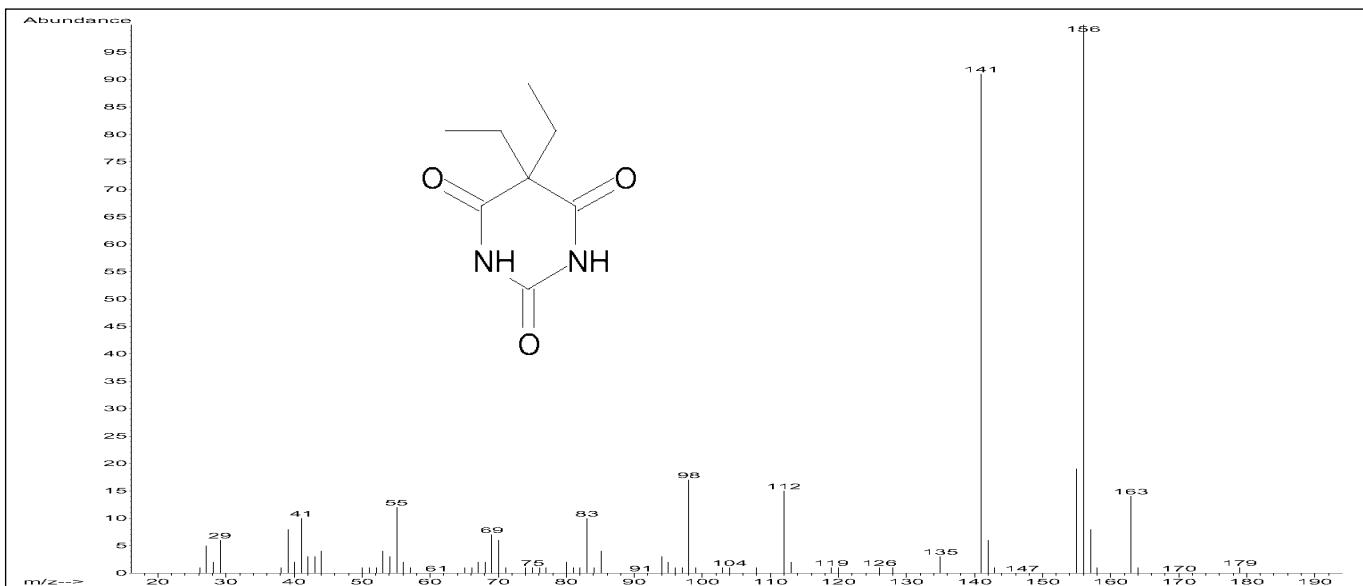
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Amobarbital, nicht derivatisiert, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 227 / 255 / 267amu



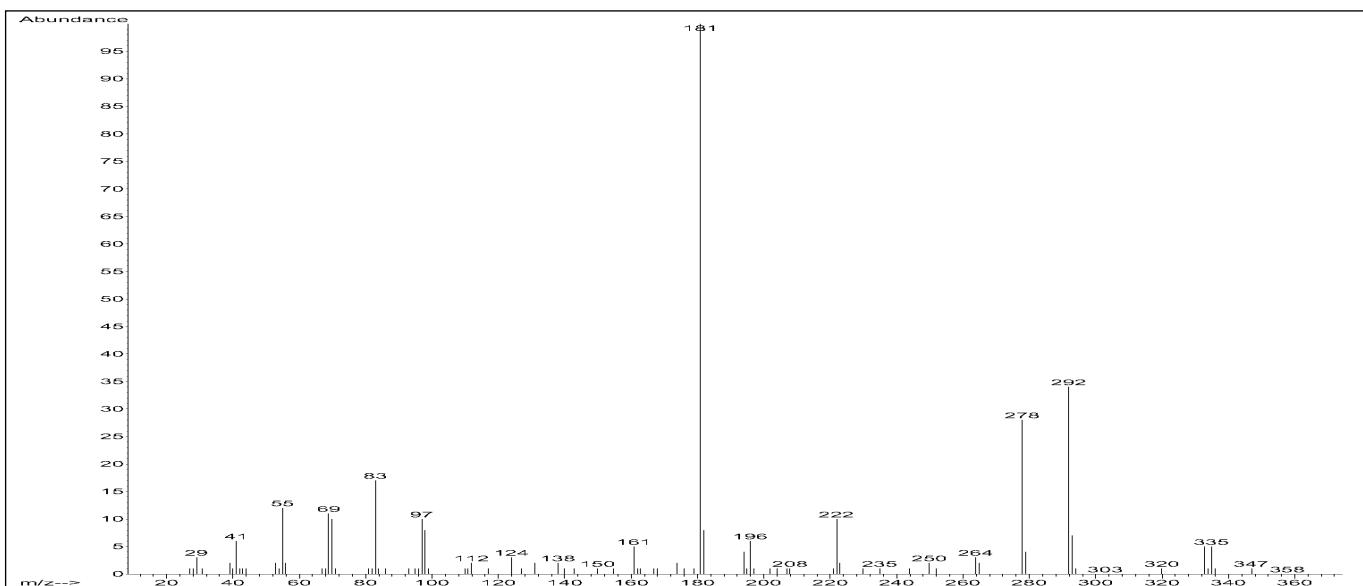
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Amobarbital, PFBB-Derivat, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 407 / 435 / 447amu



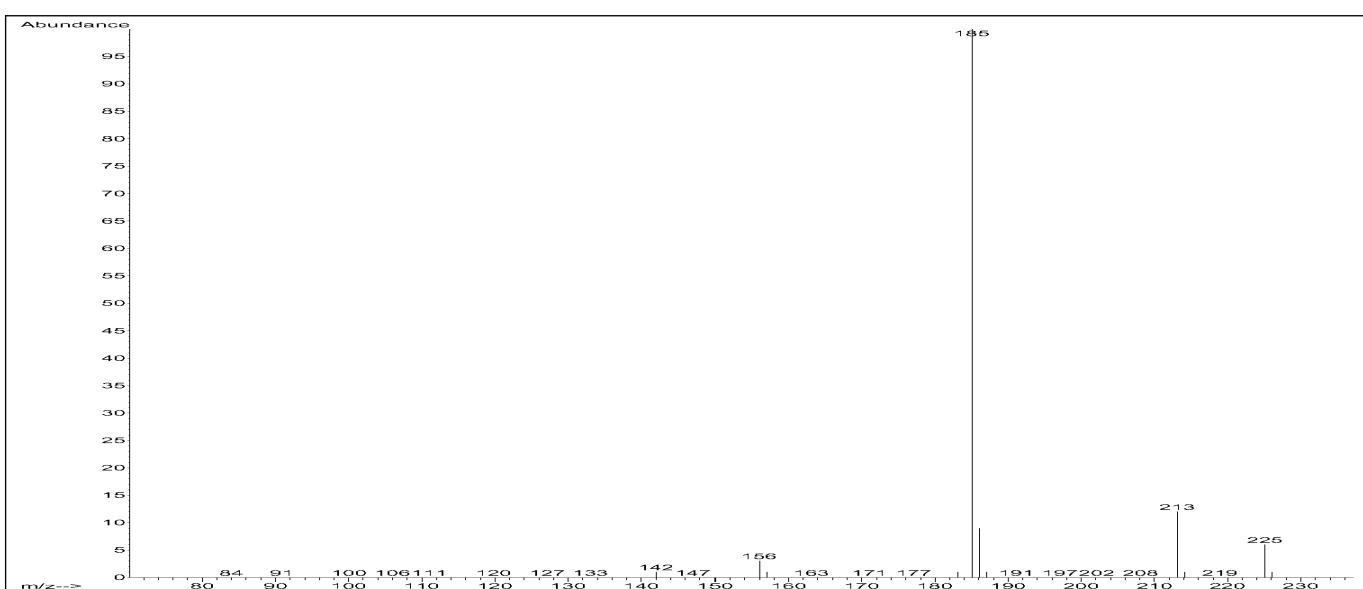
NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Amobarbital, PFBB-Derivat, M<sup>+</sup> - H: 405amu



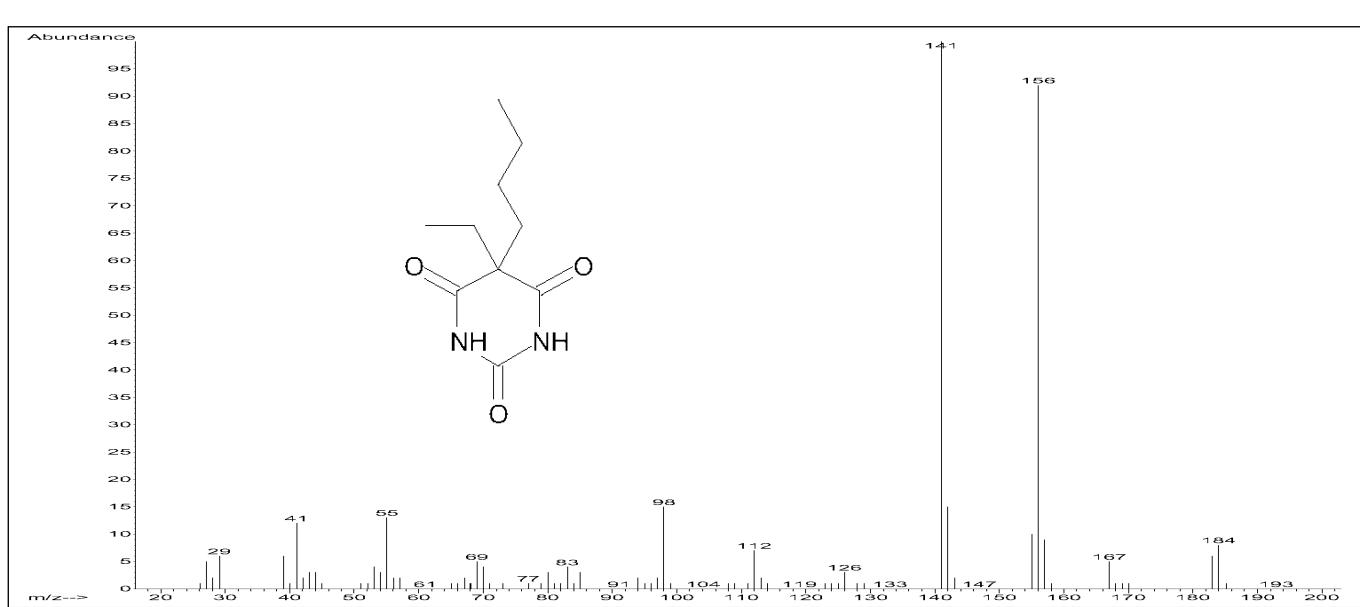
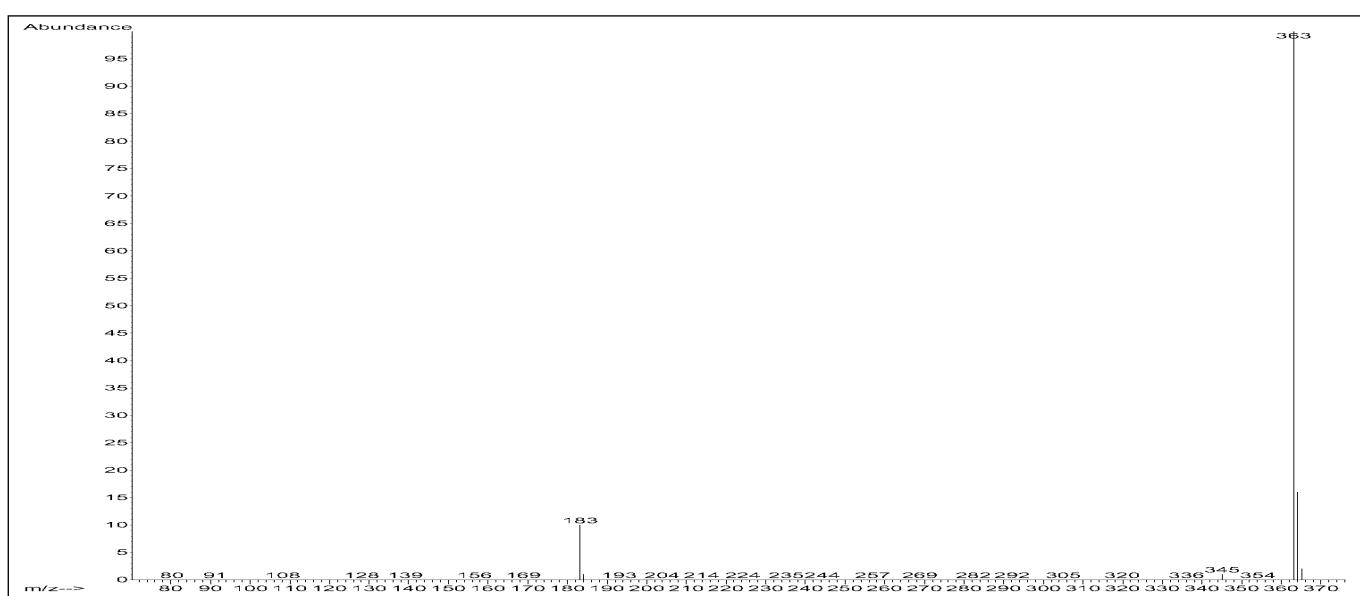
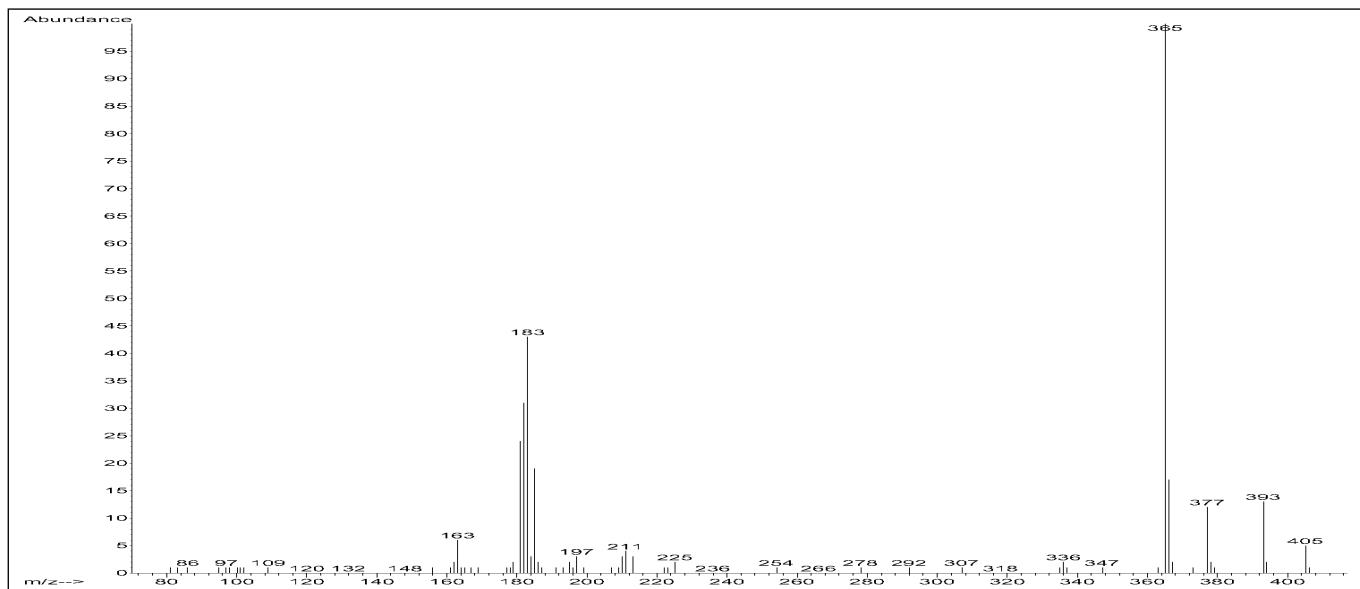
## El-Spektrum, Barbital, nicht derivatisiert, M<sup>+</sup>: 184amu

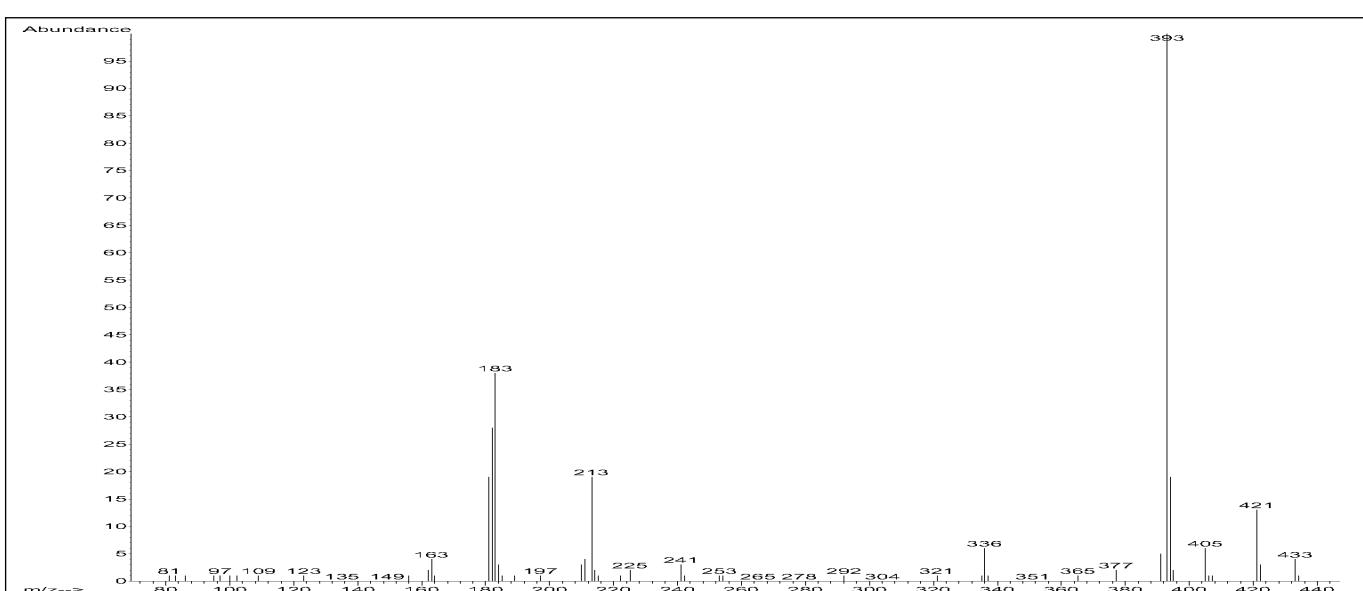
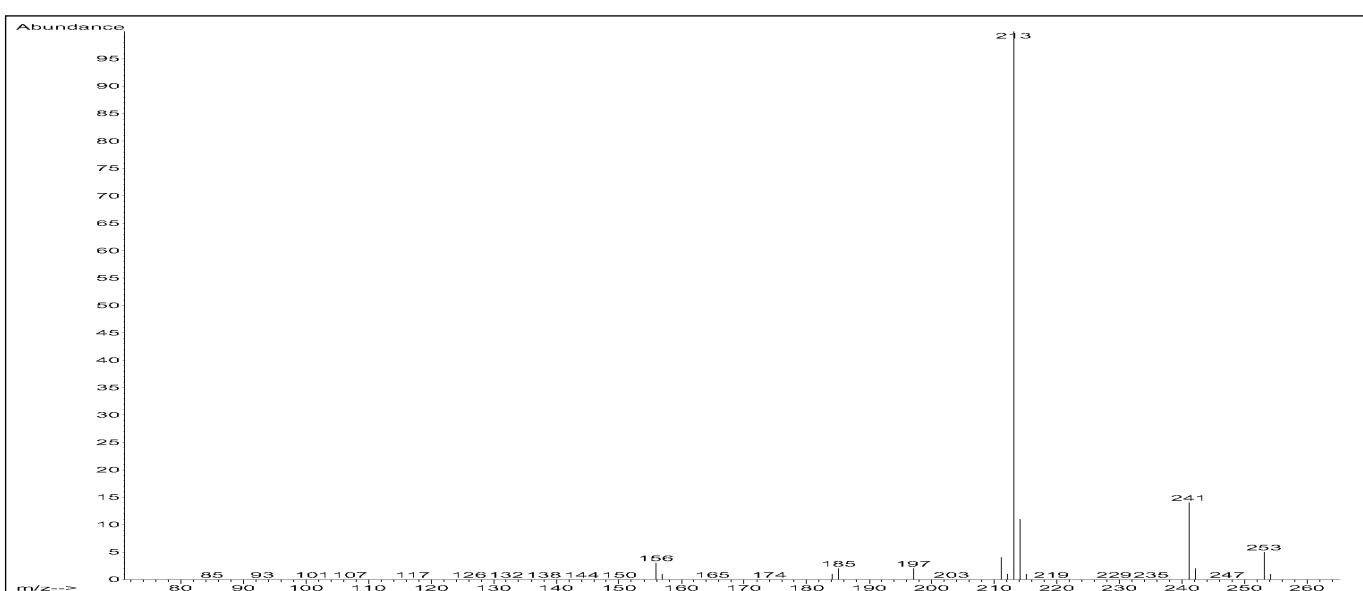
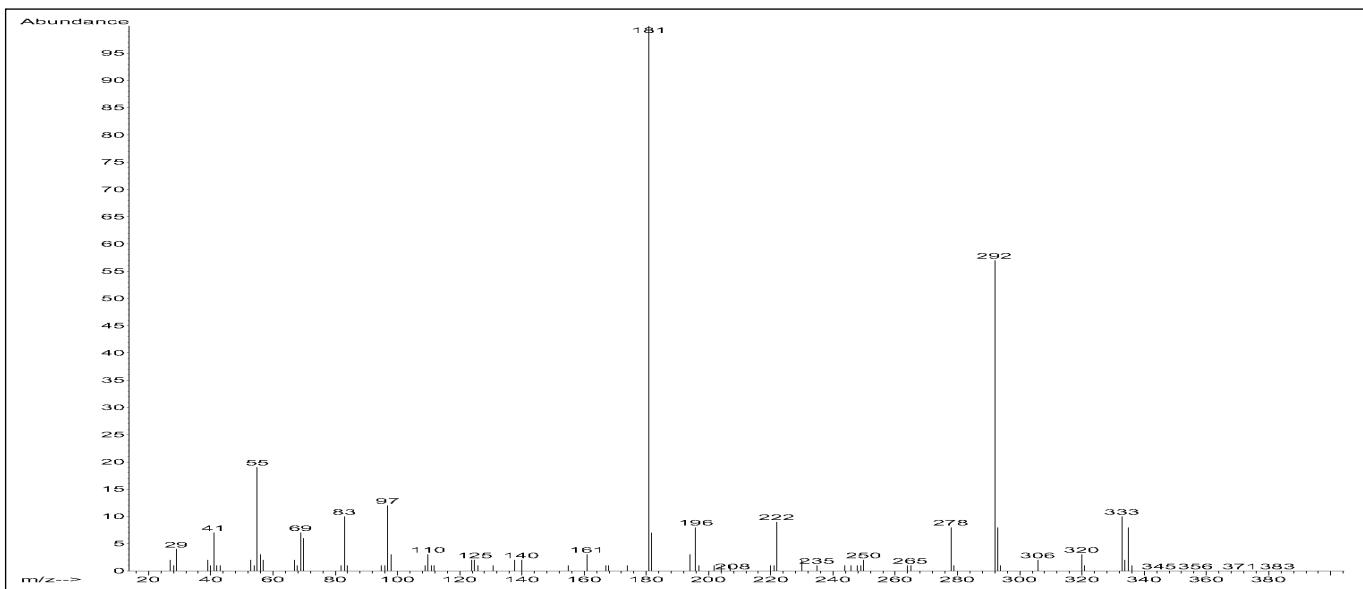


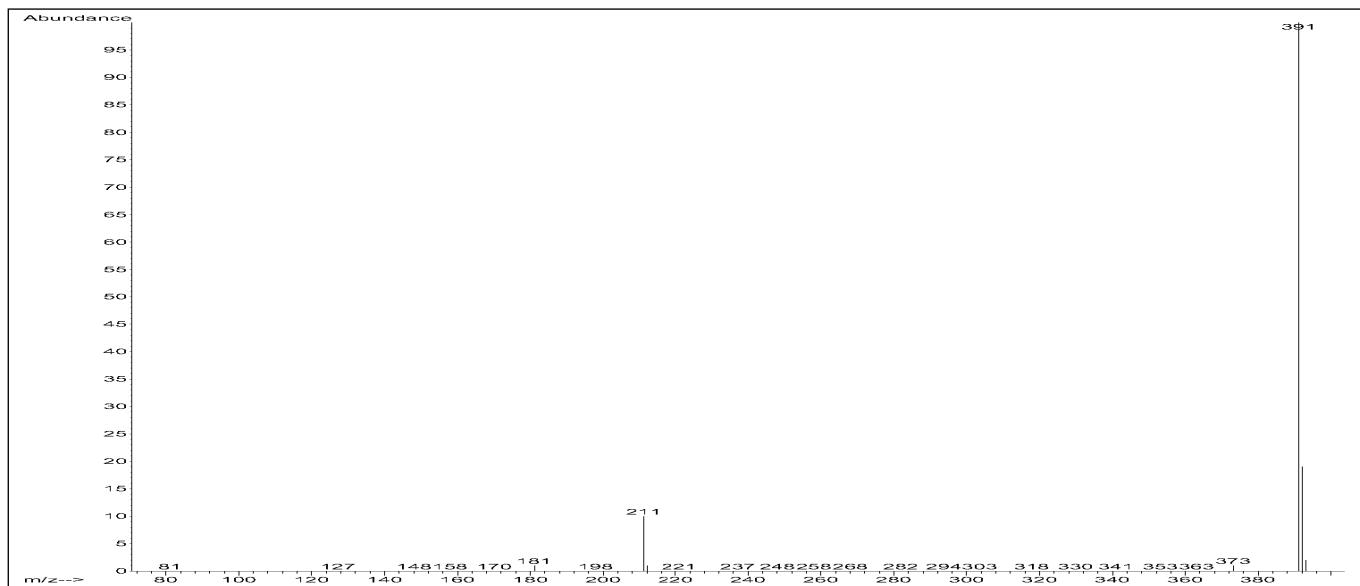
El-Spektrum, Barbital, PFBB-Derivat,  $M^+$ : 364 amu



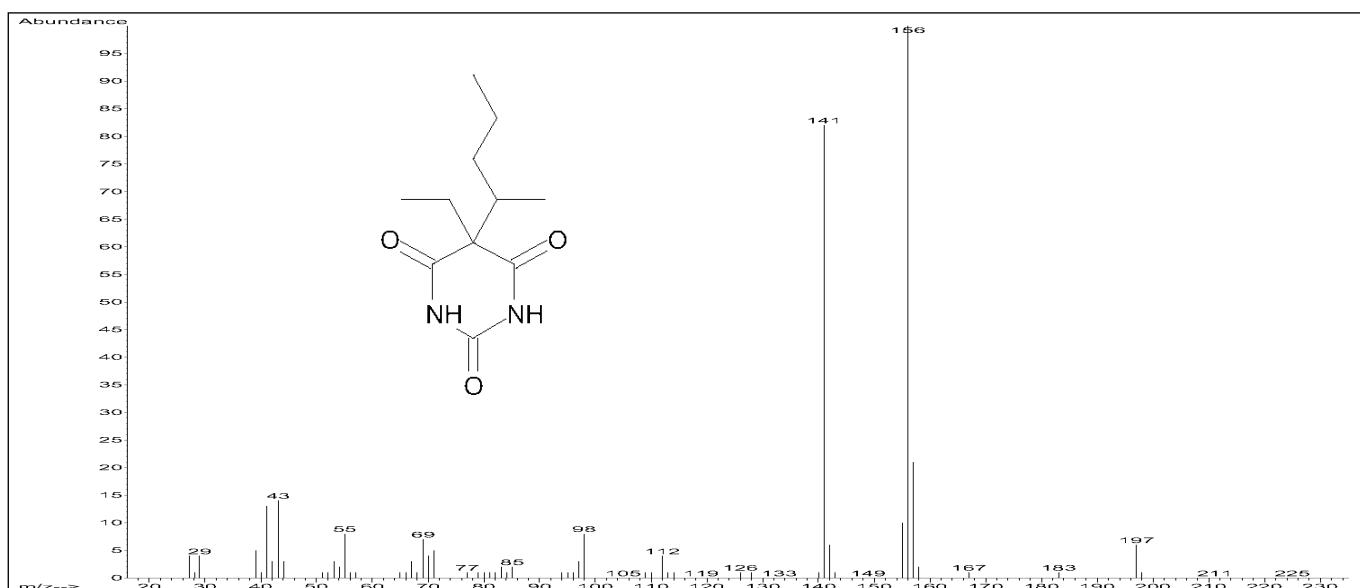
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum. Barbital, nicht derivatisiert. M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 185 / 213 / 225 amu



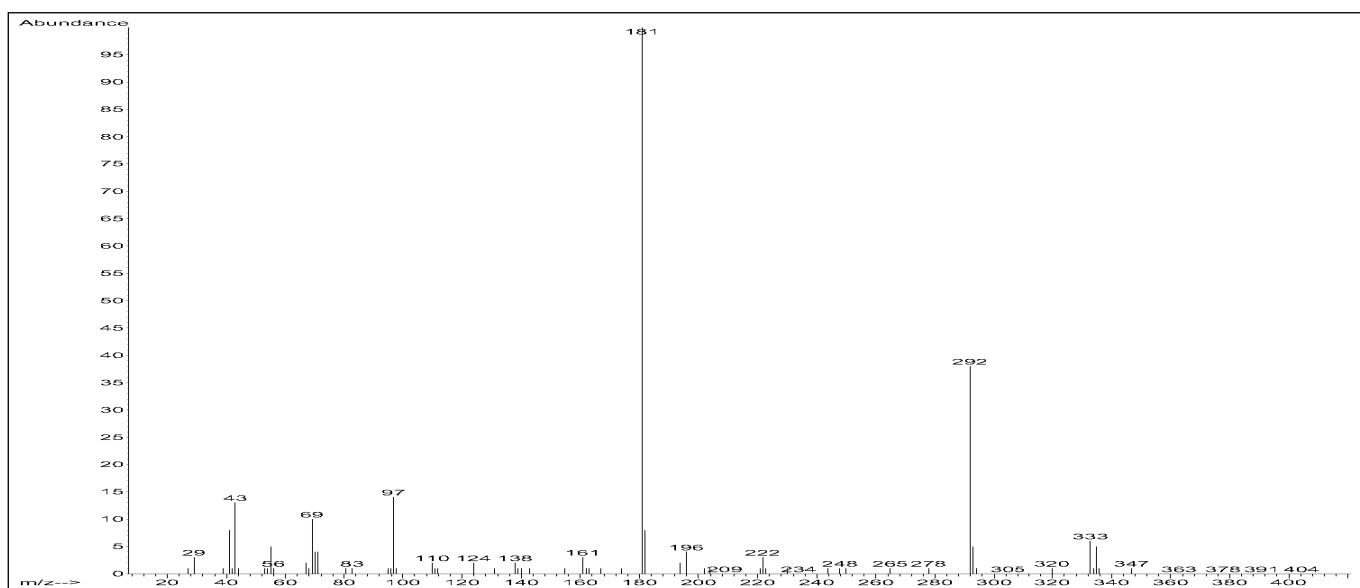




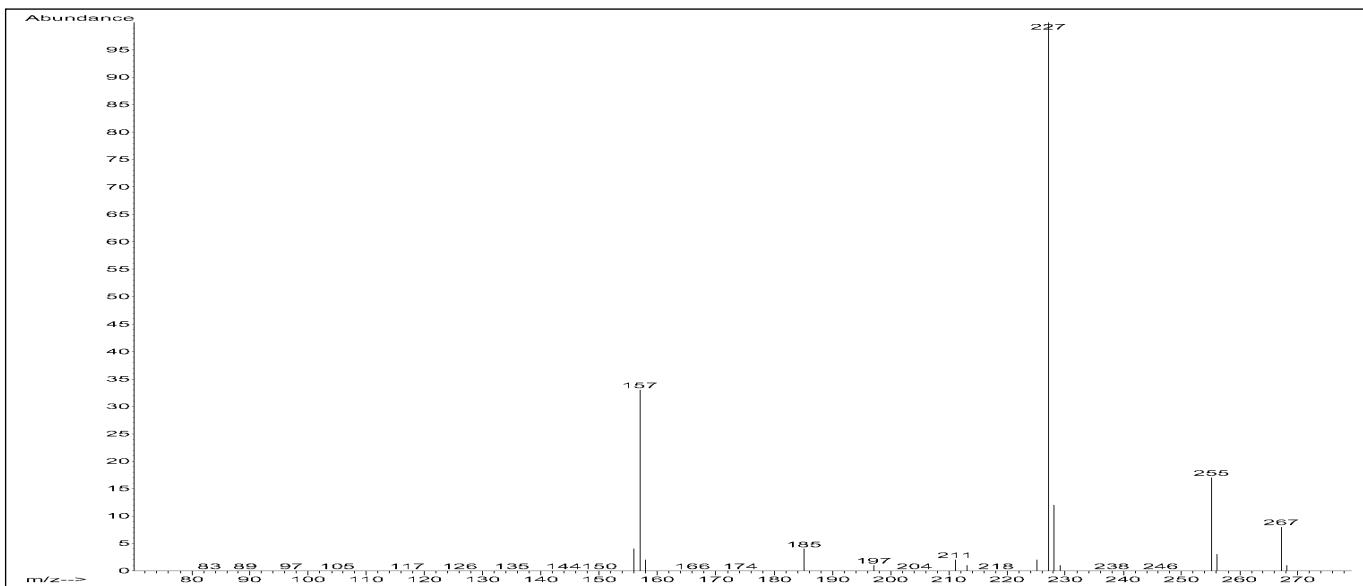
NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Butethal, PFBB-Derivat, M<sup>+</sup> - H: 391amu



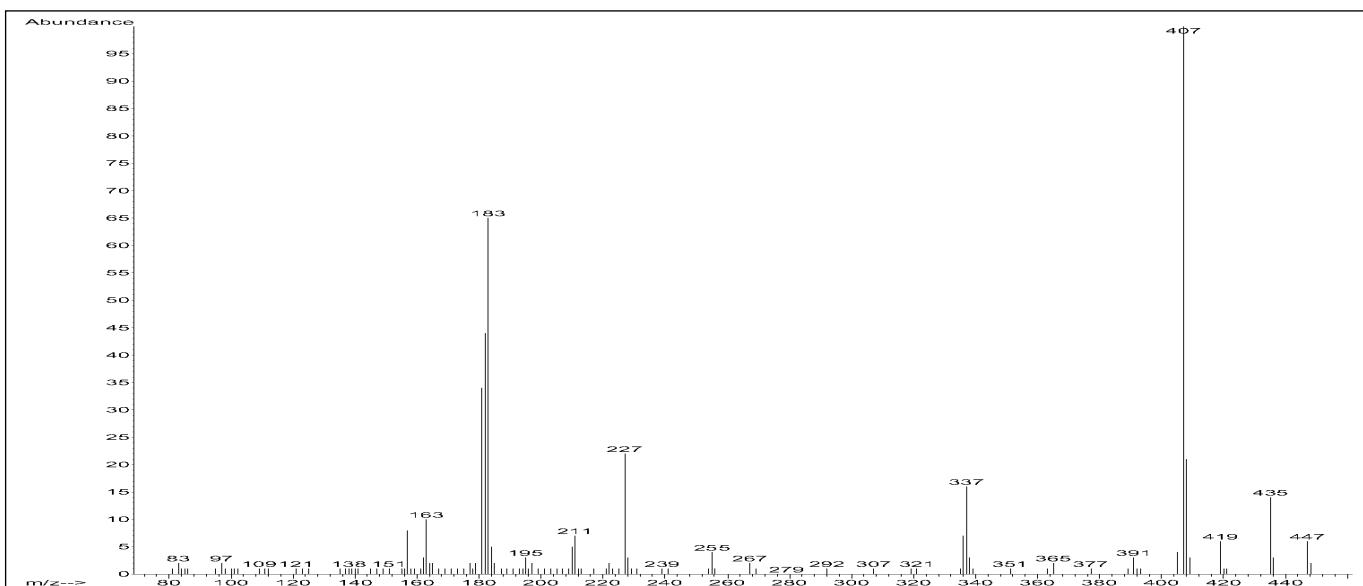
EI-Spektrum, Pentobarbital, nicht derivatisiert, M<sup>+</sup>: 226amu



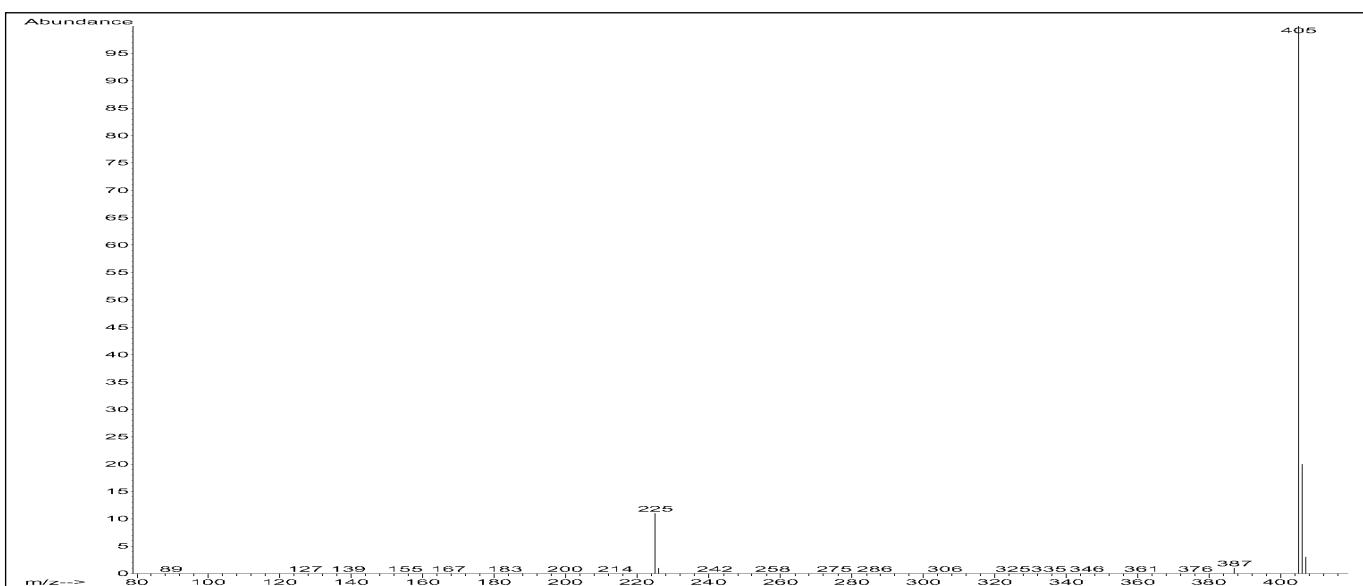
EI-Spektrum, Pentobarbital, PFBB-Derivat, M<sup>+</sup>: 406amu



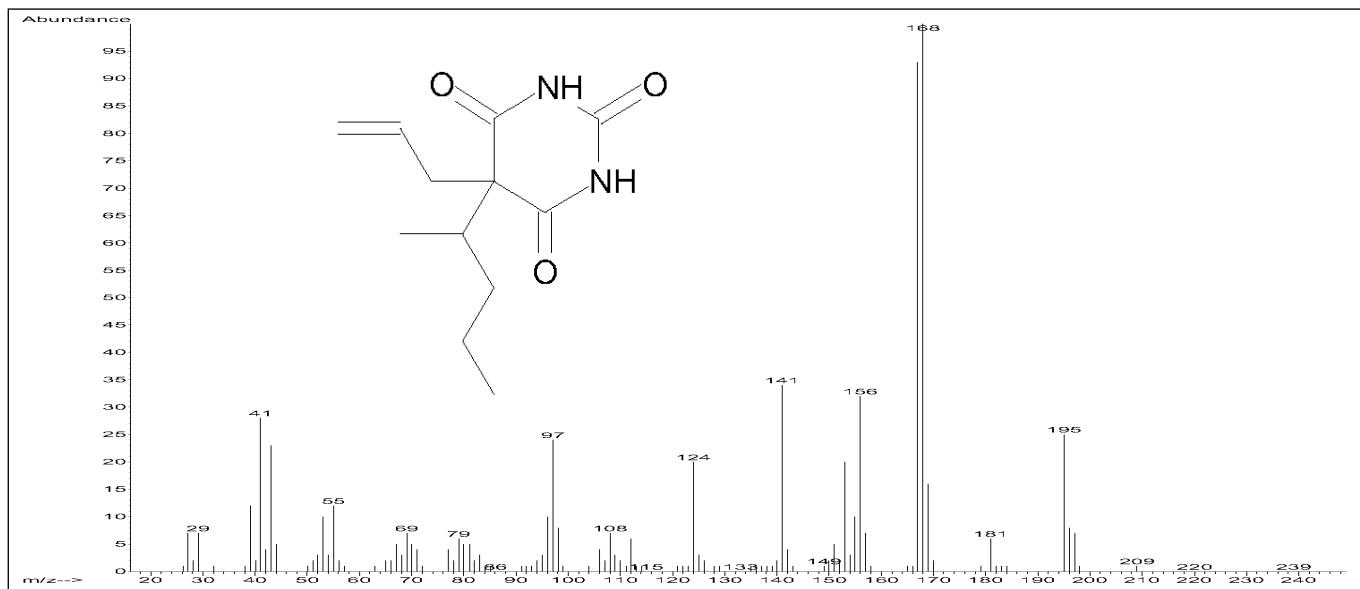
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Pentobarbital, nicht derivatisiert, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 227 / 255 / 267amu



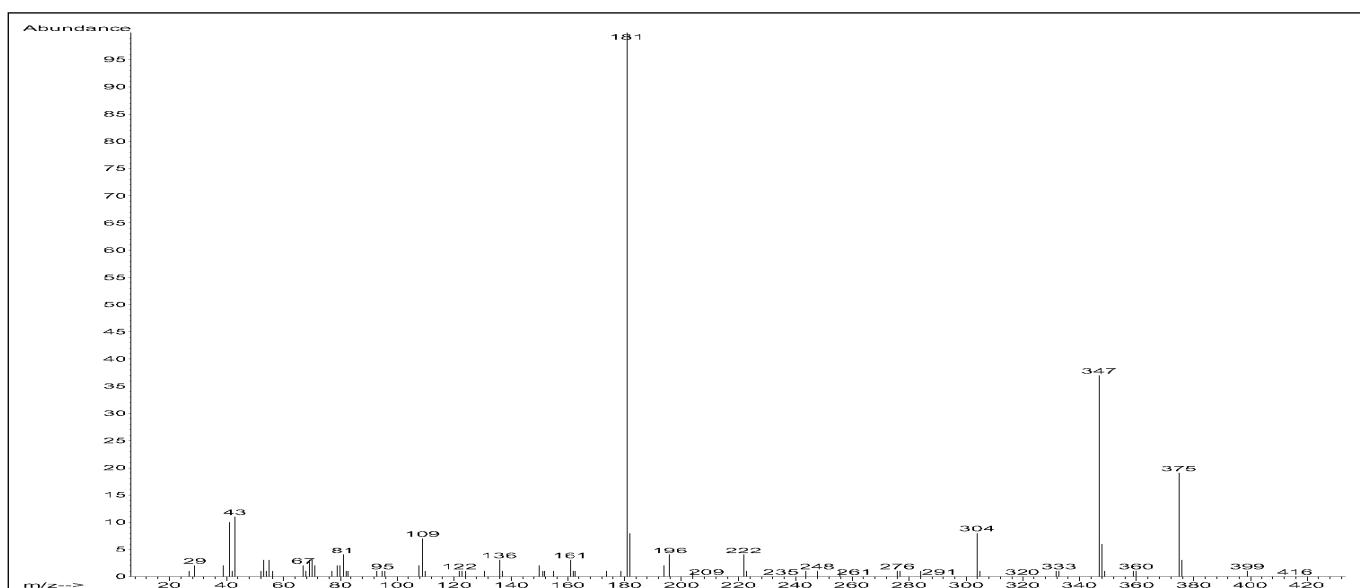
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Pentobarbital, PFBB-Derivat, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 407 / 435 / 447amu



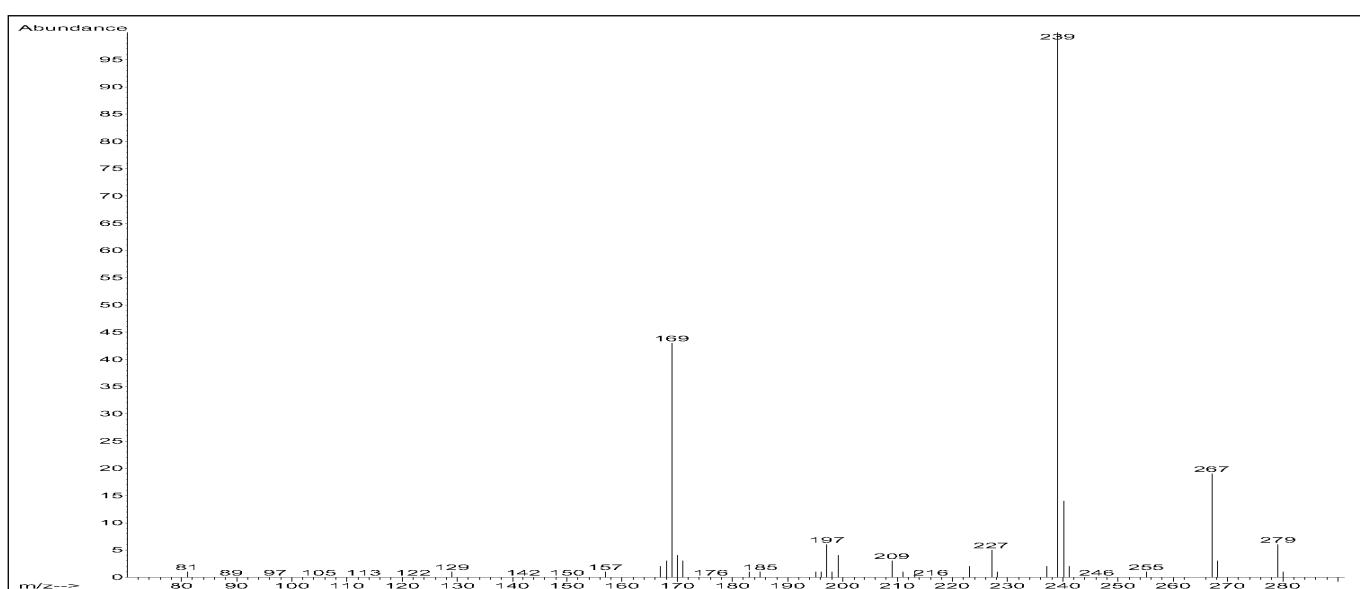
NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Pentobarbital, PFBB-Derivat, M<sup>+</sup> - H: 405amu



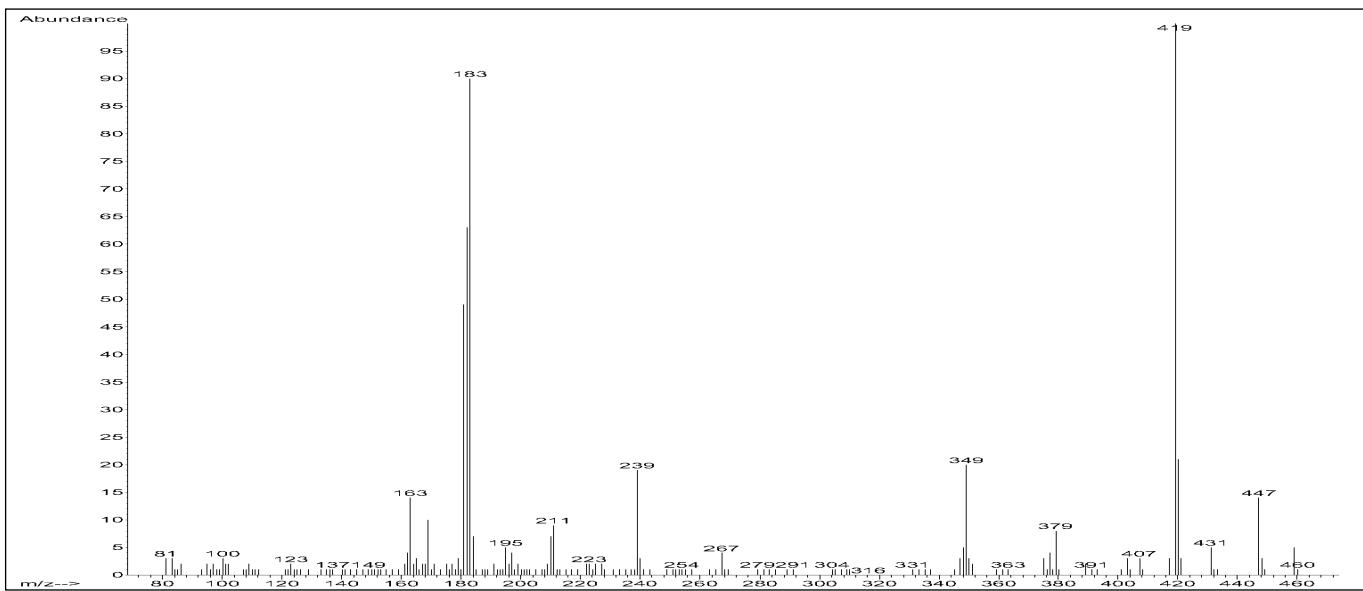
El-Spektrum, Secobarbital, nicht derivatisiert,  $M^+$ : 238amu



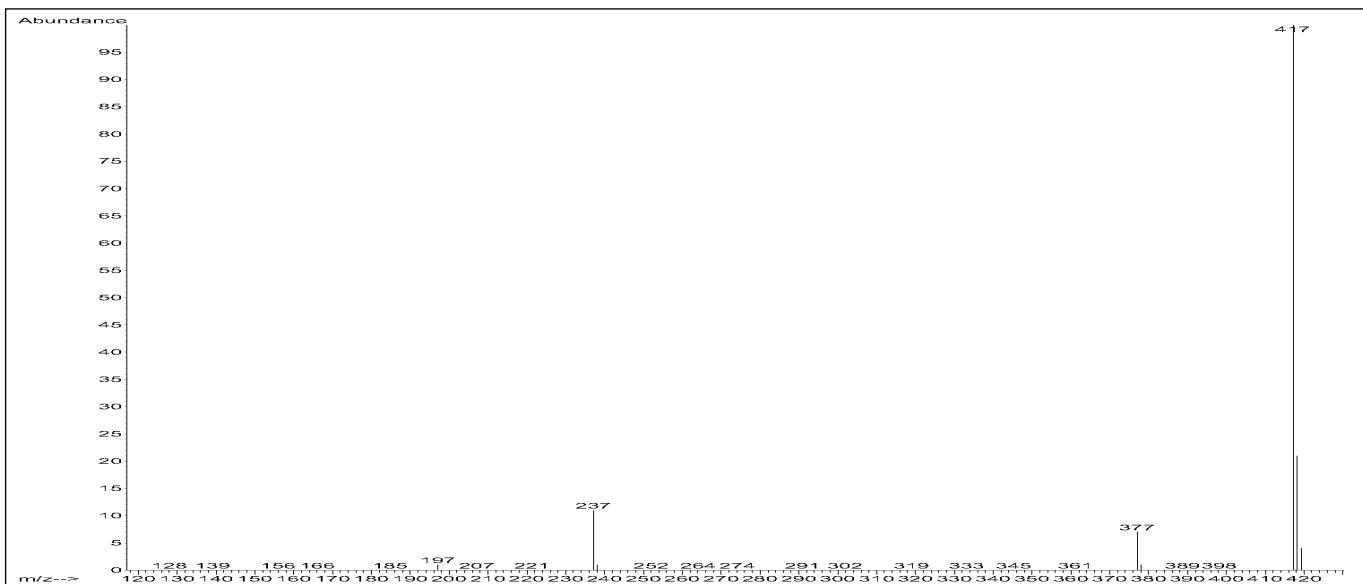
El-Spektrum, Secobarbital, PFBB-Derivat,  $M^+$ : 418amu



PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Secobarbital, nicht derivatisiert,  $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$ : 239 / 267 / 279amu



PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Secobarbital, PFBB-Derivat, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 419 / 447 / 459amu

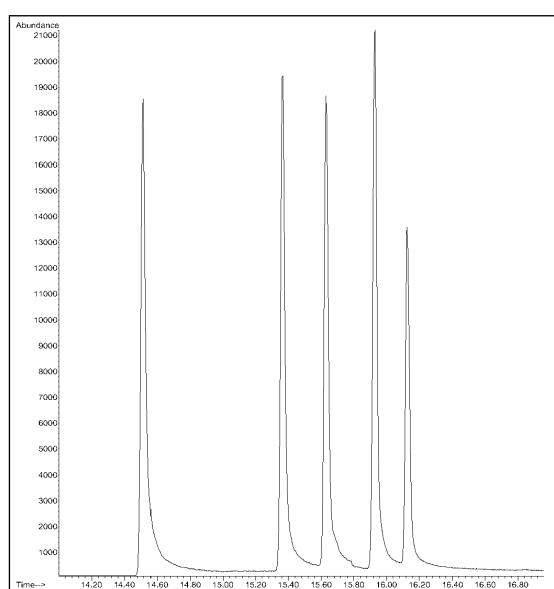


NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Secobarbital, PFBB-Derivat, M<sup>-</sup> - H: 417amu

## NCI SIM

Analyst 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 0,25 $\mu$ m, 5% Phenylmethylsilikon

(HP 19091S-433)

**Trägergas:** 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 Mesempfindlichkeit.

## NCI Parameter

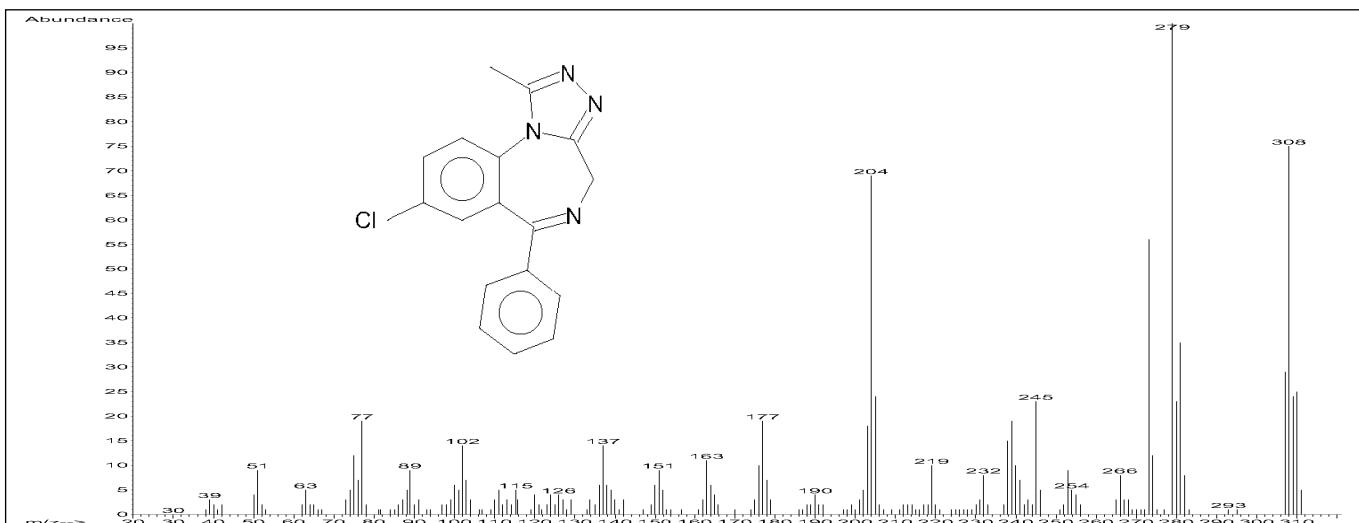
Die üblicherweise genutzten Optimierungsparameter (Emission Current, Flow, NH<sub>3</sub>-Moderatorgas) bringen keine Verbesserung der Mesempfindlichkeit.

## Ergebnis

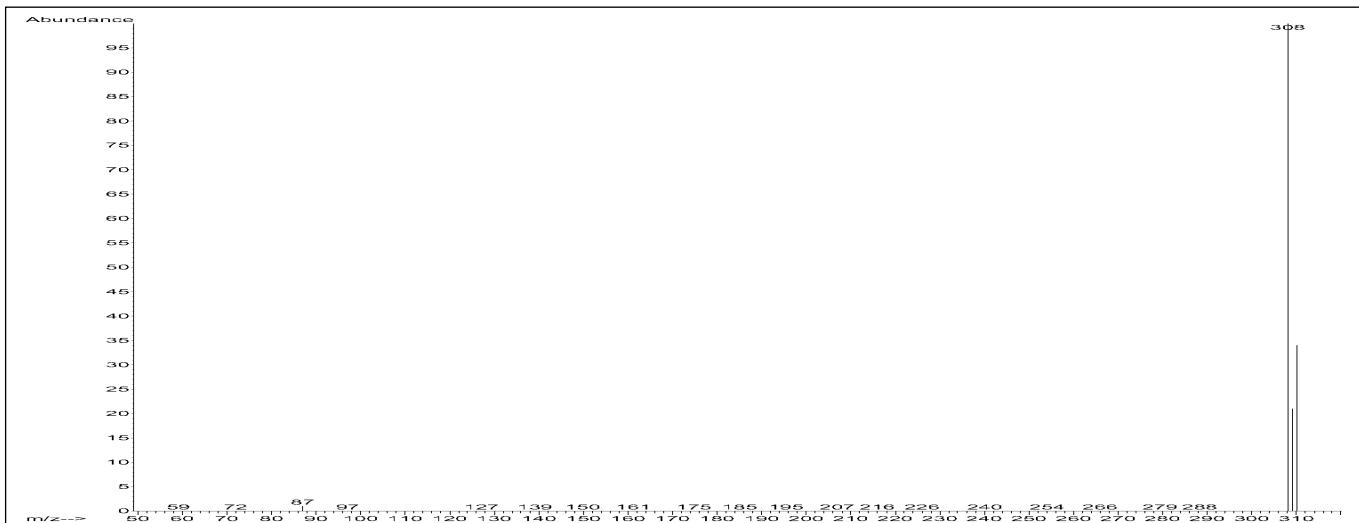
Im NCI Scan Mode werden Konzentrationen von 0,3ng/ $\mu$ L – 1ng/ $\mu$ L gemessen. Im NCI SIM Mode liegt die Mesempfindlichkeit bei 3pg/ $\mu$ L – 10pg/ $\mu$ L. Das Flunitrazepam wird mit 150fg/ $\mu$ L gemessen.

## Literatur

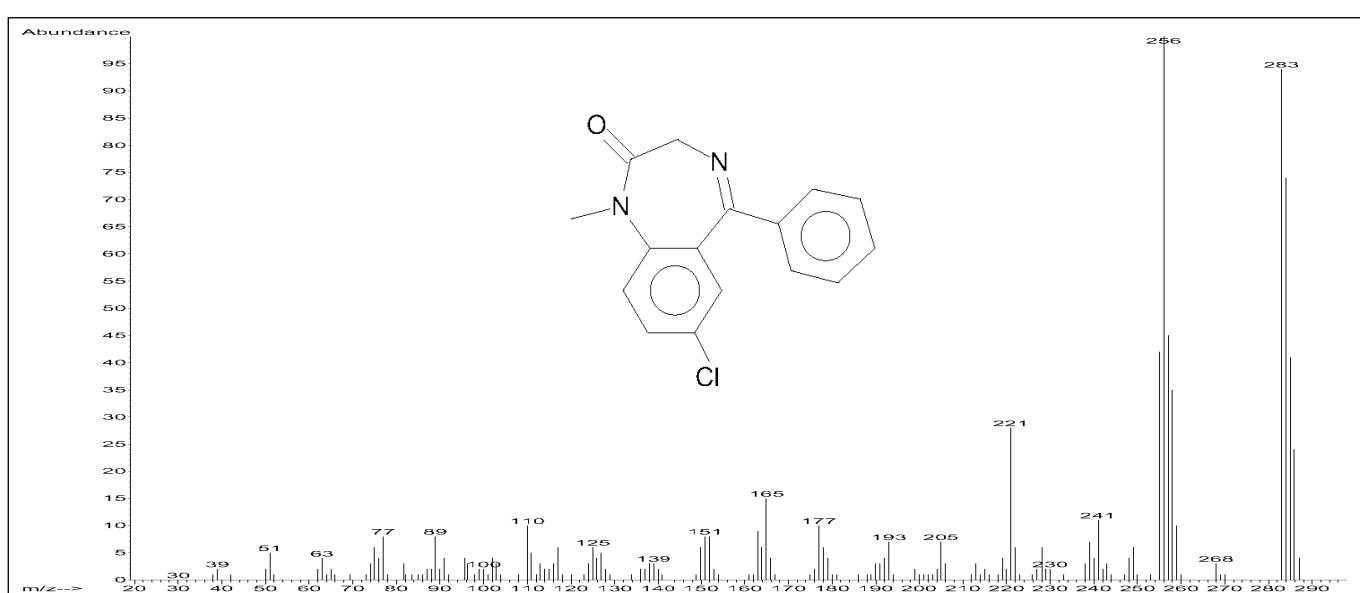
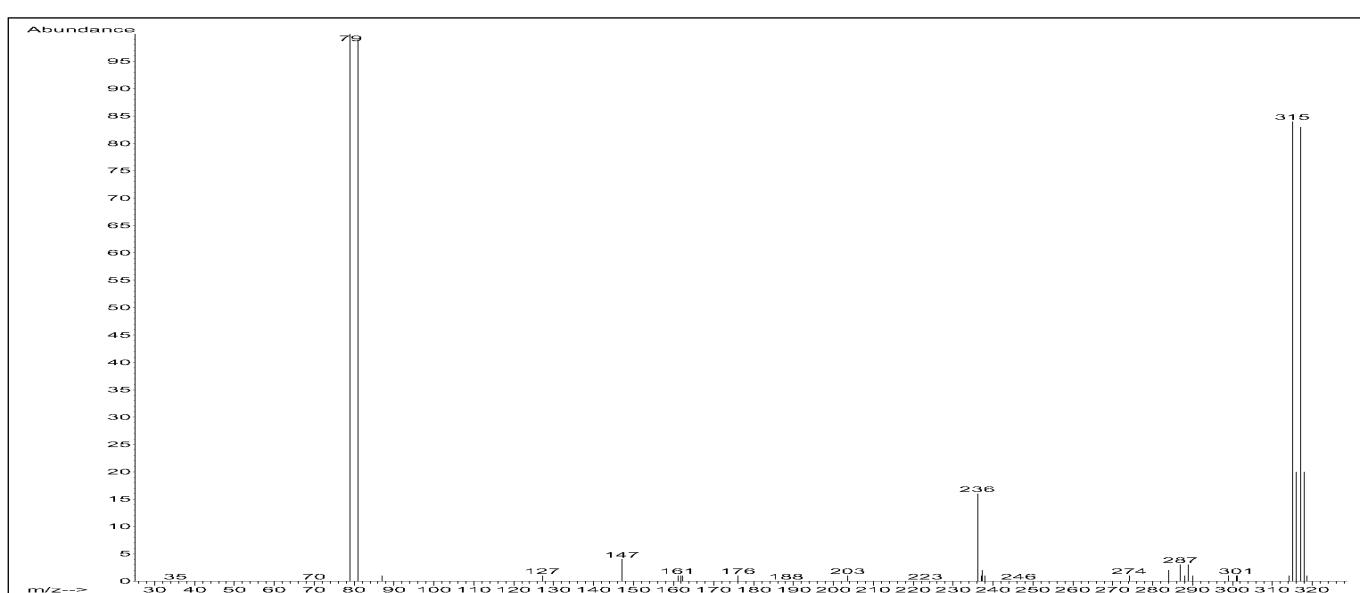
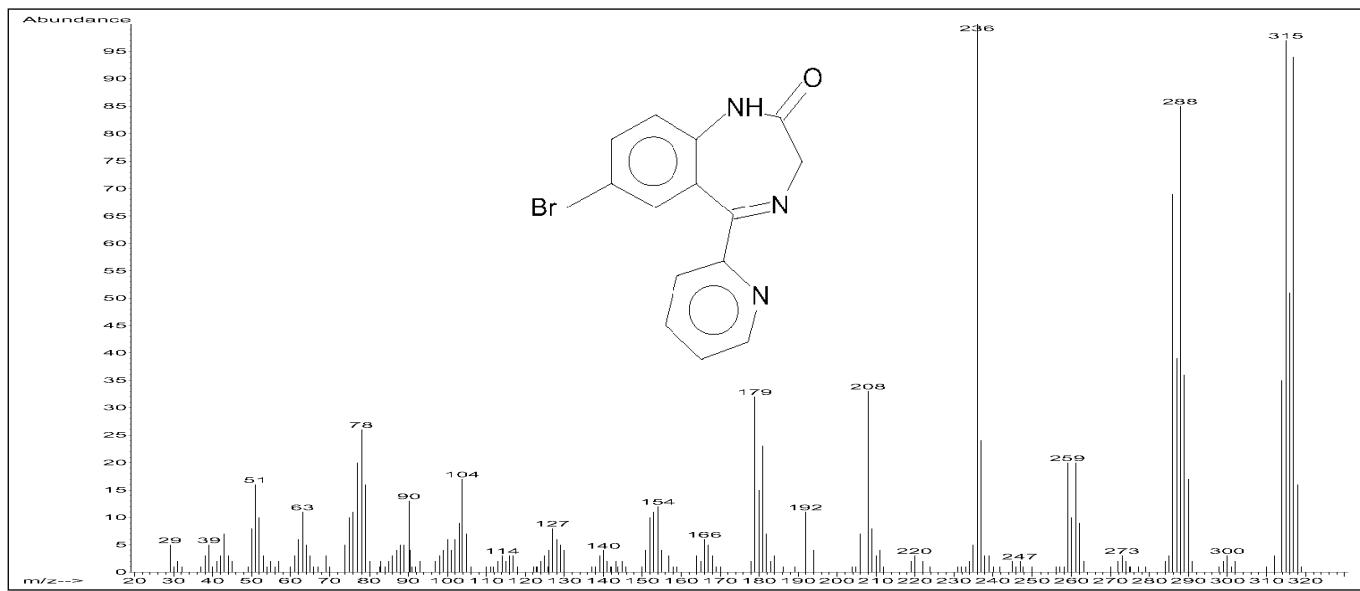
„Application of Electron Capture Negative Chemical Ionization for the detection of a Date Rape Drug“  
A. Negrusz, Ch. Moore, H. Prest  
Agilent Pub. Nr. 5968-4364E

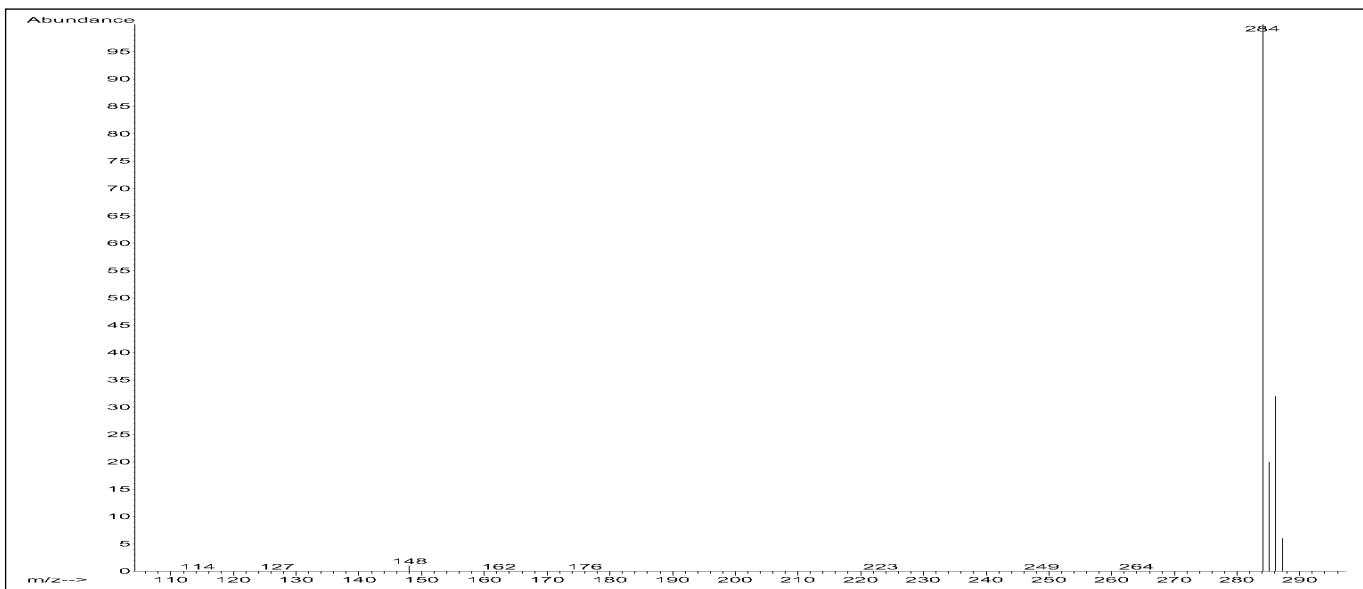


EI-Spektrum, Alprazolam, M<sup>+</sup>: 308amu

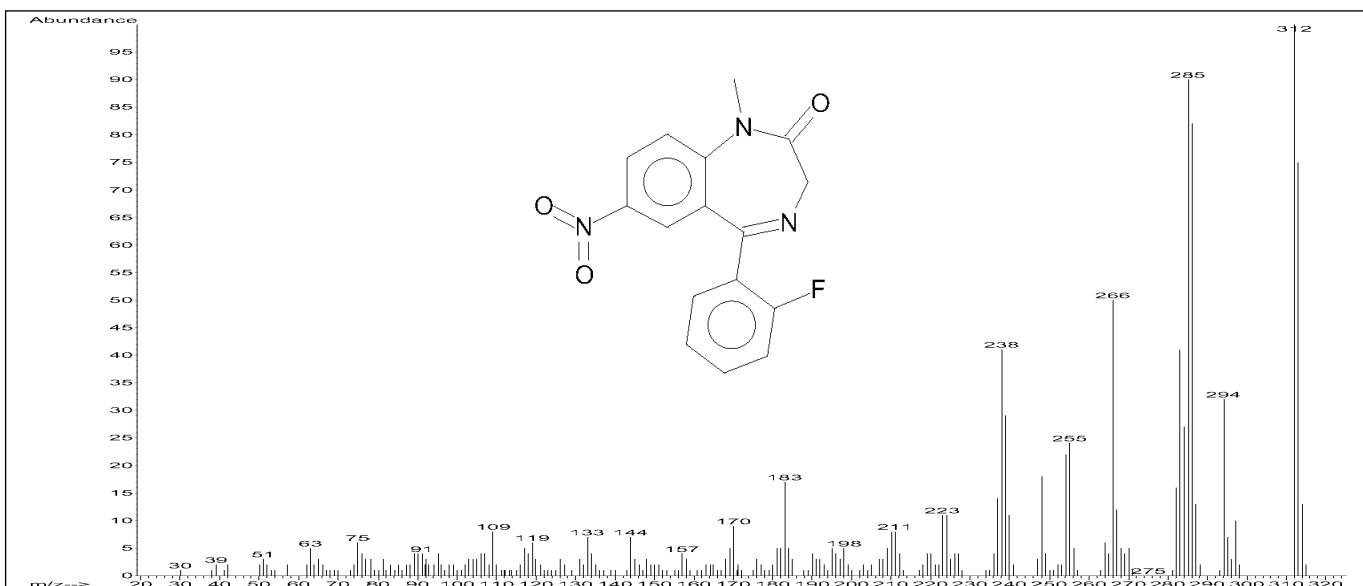


NCI-Spektrum, Alprazolam, M<sup>+</sup>: 308amu

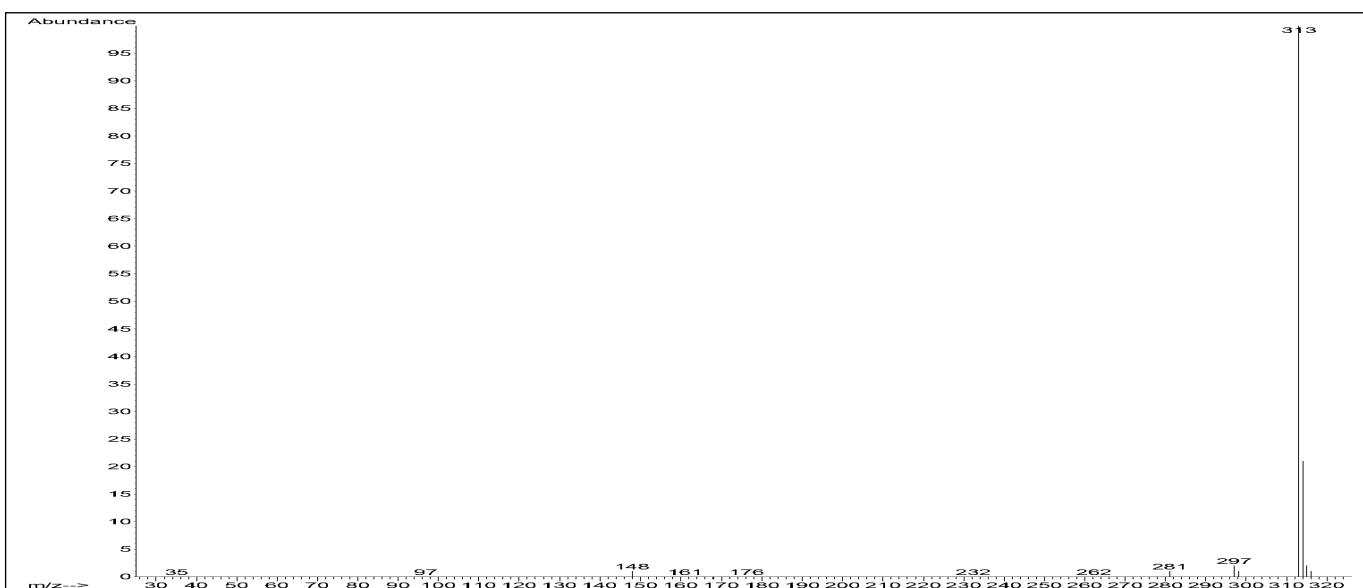




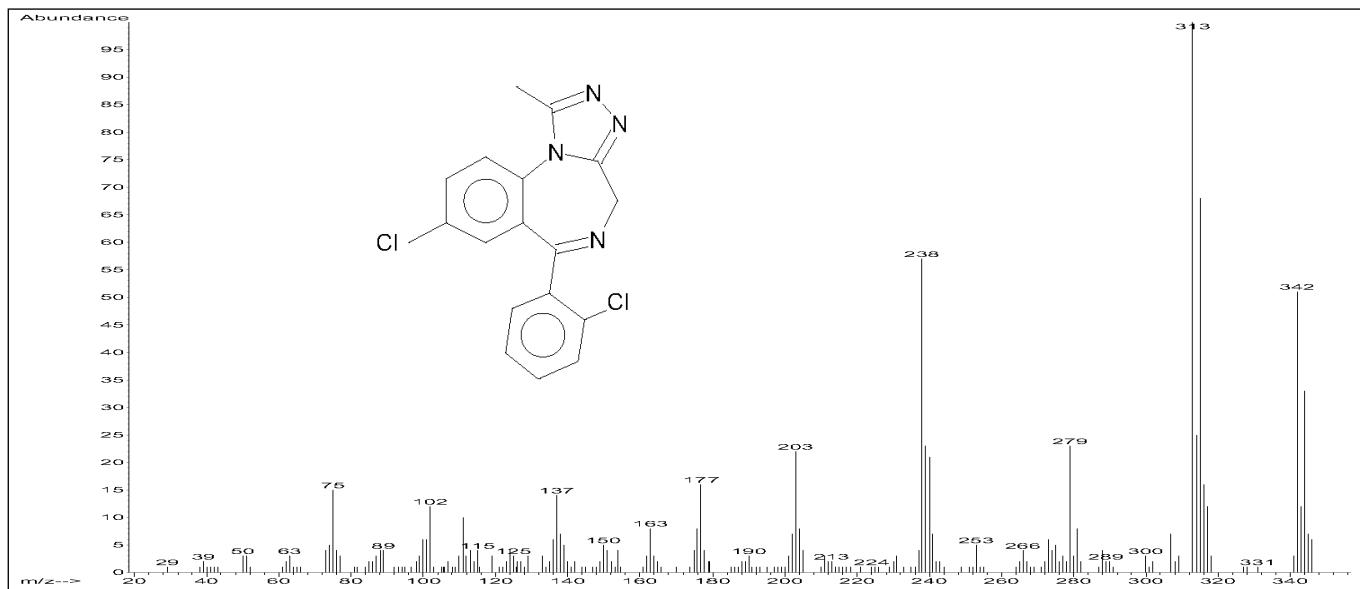
NCI-Spektrum, Diazepam,  $M^+$ : 284amu



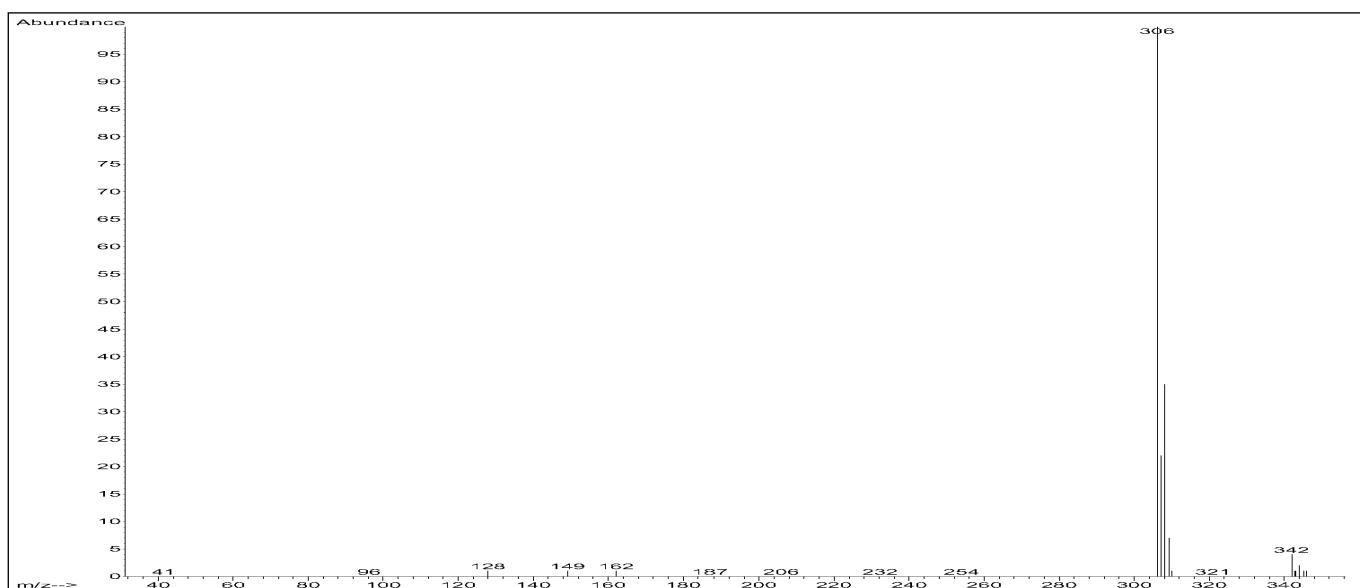
EI-Spektrum, Flunitrazepam,  $M^+$ : 313amu



NCI-Spektrum, Flunitrazepam,  $M^+$ : 313amu

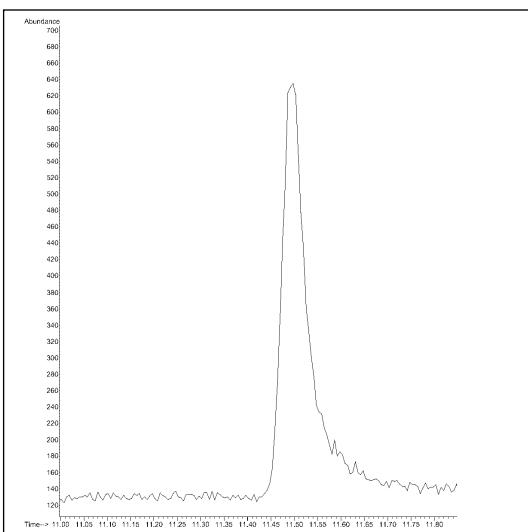


EI-Spektrum, Triazolam,  $M^+$ : 342amu



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

## NCI SIM

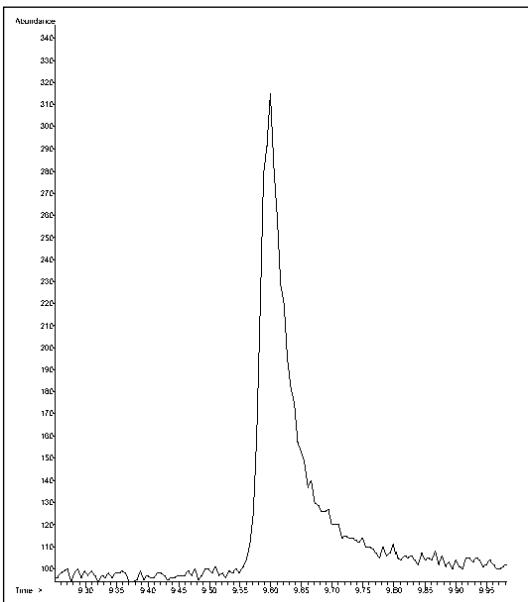


NCI SIM, Alprazolam

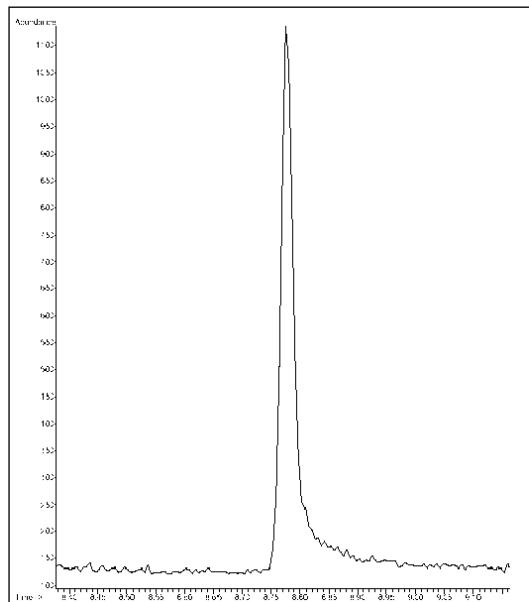
## NCI SIM

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

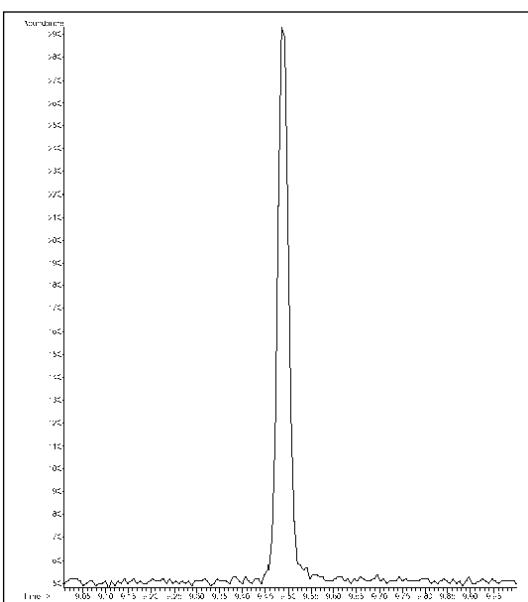
Tabelle: Messempfindlichkeit Benzodiazepine



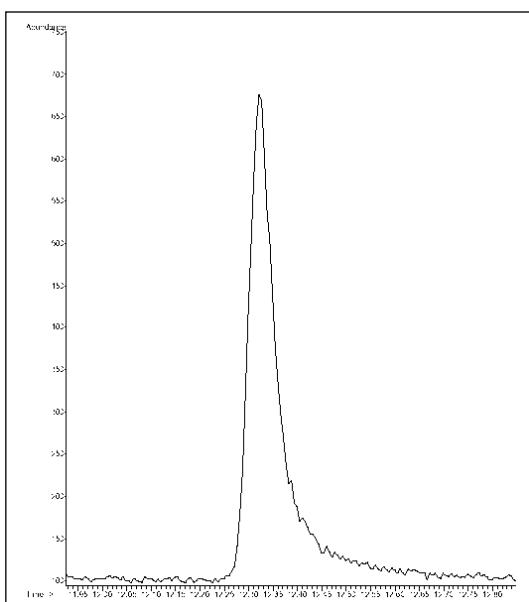
Bromazepam



Diazepam



Flunitrazepam



Triazolam



# Benzoylegonin

CAS-Nr. 519-09-5

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m, 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/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode:** PCI/NH<sub>3</sub> – 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)

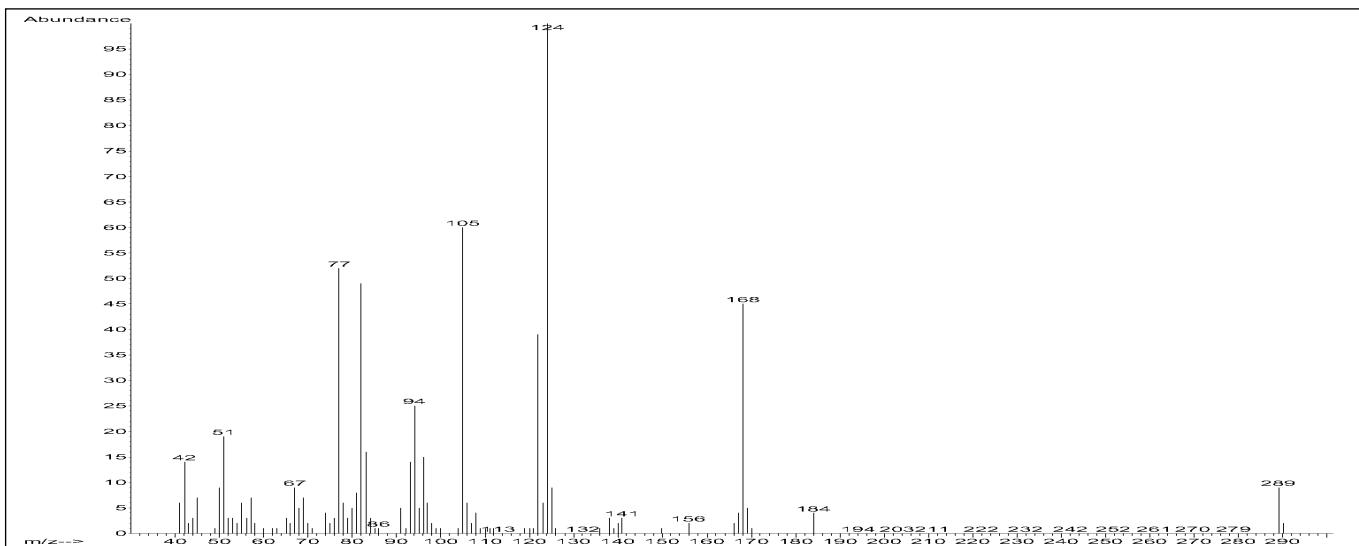
b) Reaktion mit Pentafluorpropionsäureanhydrid –PFPA– (Reagenz: Fluka 77292)

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

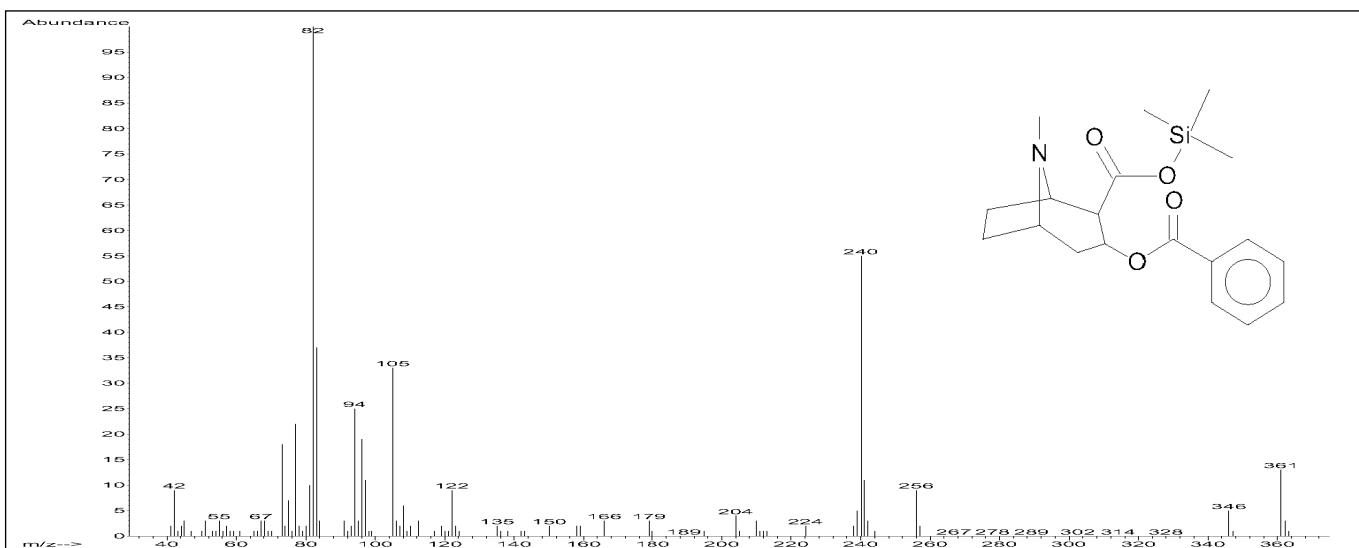
inkubiert. Die Lösung wird erneut mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen und der Rückstand mit Ethylacetat aufgenommen. Die Lösung ist für die GC-MS Messung bereit. b) Verfahren wie oben. Nach dem Abblasen mit Stickstoff wird der Rückstand mit 80 $\mu$ L Reagenz und mit 20 $\mu$ L Hexafluorisopropanol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

## Ergebnis

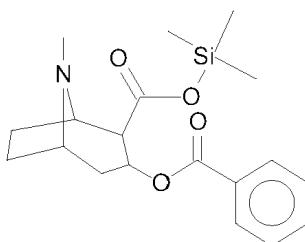
Der Analyt wird bevorzugt als Derivat gemessen. Die Messempfindlichkeit ist sowohl von der Art des Derivats, als auch von der Wahl des Reaktantgases abhängig, siehe Tabelle. Im SIM Modus wird Benzoylegonin, 1pg/ $\mu$ L, mit Signal/Rauschen = 11/1 berechnet. Der Analyt zeigt im NCI Modus keine relevanten Spektren.

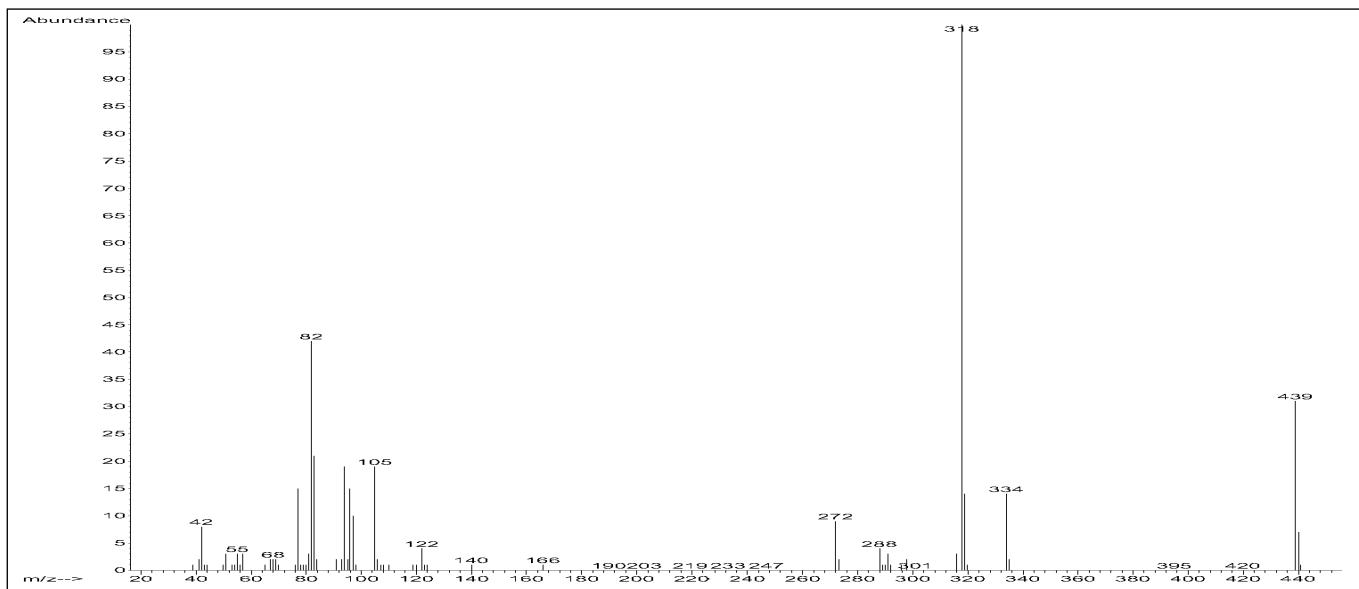


EI-Spektrum, Benzoylegonin, nicht derivatisiert, M<sup>+</sup>: 289amu

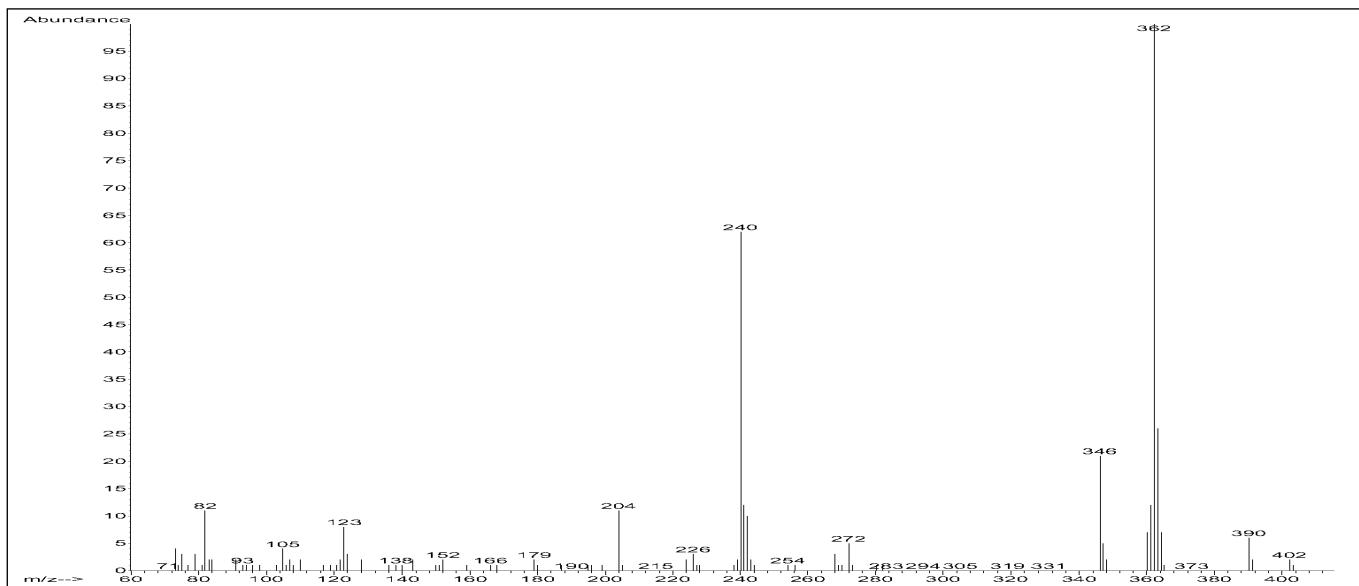


EI-Spektrum, Benzoylegonin, TMS Derivat, M<sup>+</sup>: 361amu

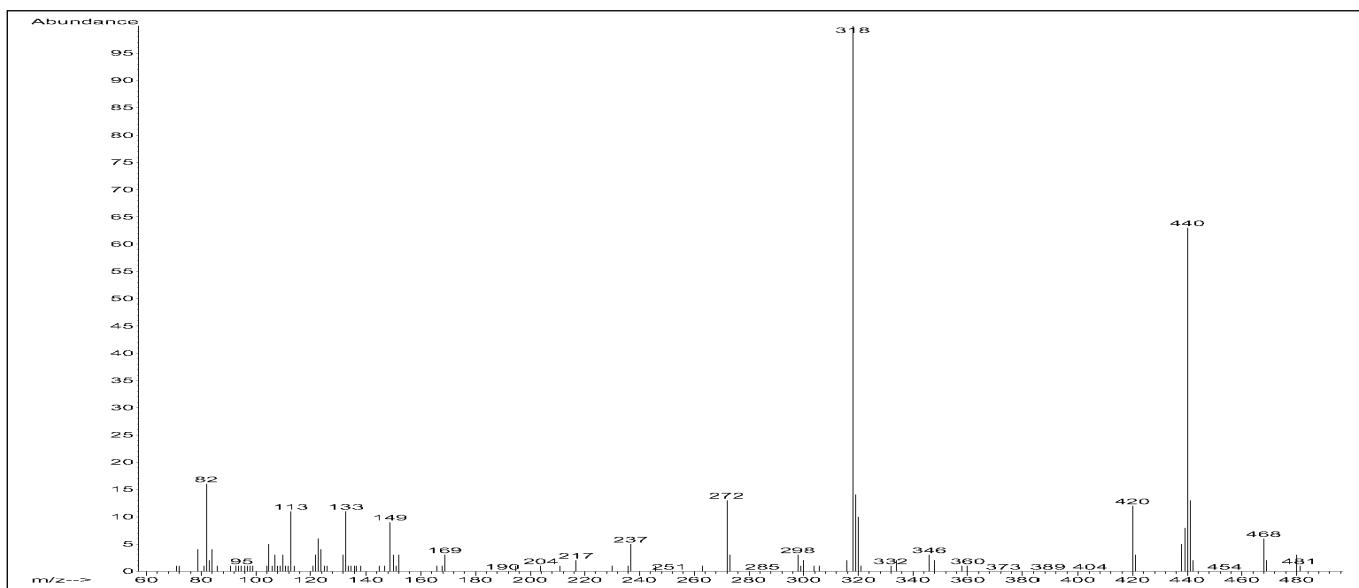




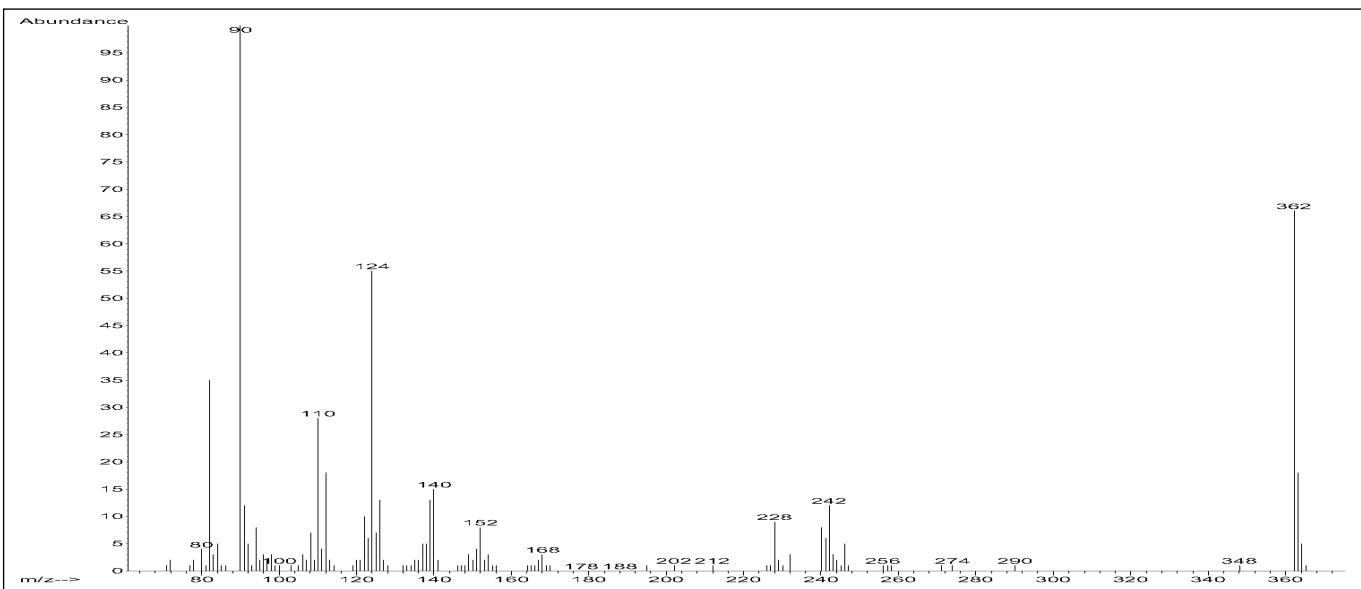
El-Spektrum, Benzoylecgonin, PFPA Derivat,  $-\text{O}-\text{CH}-(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{M}^+$ : 439amu



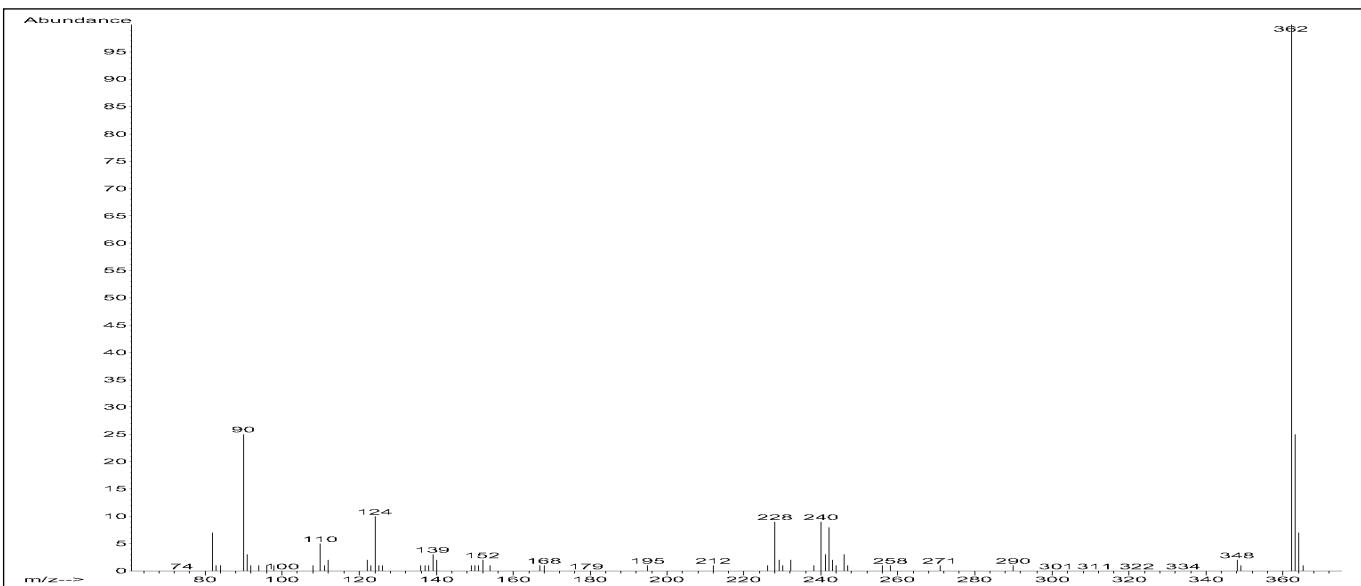
PCI/ $\text{CH}_4$ -Spektrum, Benzoylecgonin, 50ng/μL, TMS Derivat,  $\text{M} + \text{H} / \text{M} + \text{C}_2\text{H}_5 / \text{M} + \text{C}_3\text{H}_5$ : 362 / 390 / 402amu



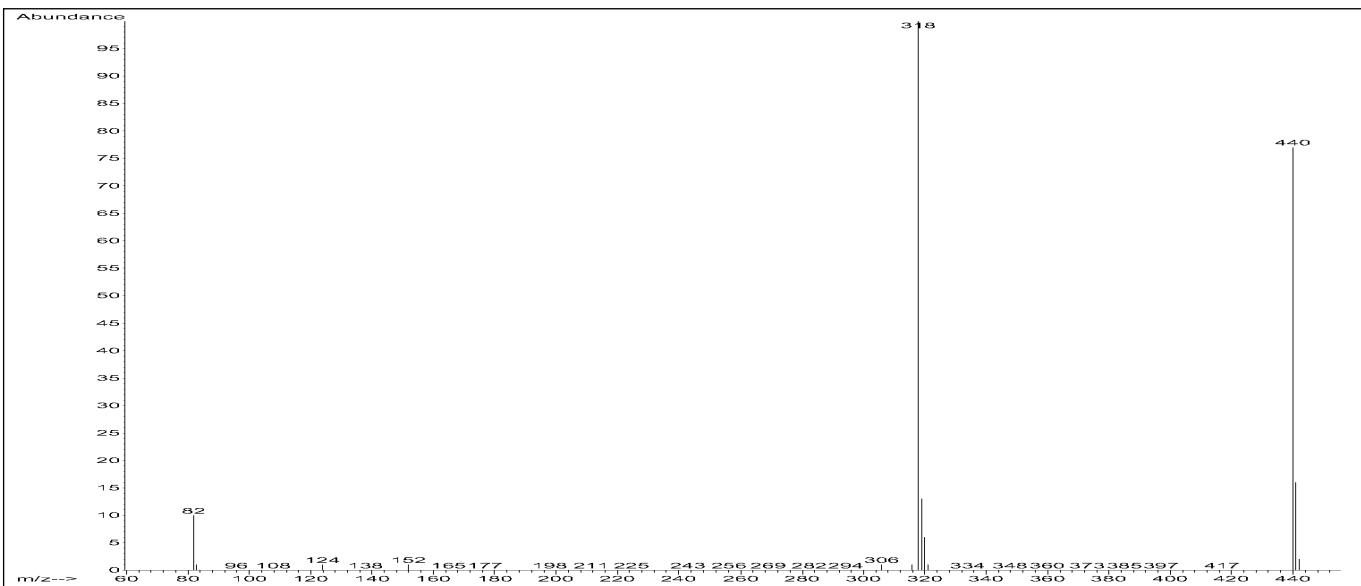
PCI/ $\text{CH}_4$ -Spektrum, Benzoylecgonin, 10ng/μL, PFPA Derivat,  $-\text{O}-\text{CH}-(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{M} + \text{H} / \text{M} + \text{C}_2\text{H}_5 / \text{M} + \text{C}_3\text{H}_5$ : 440 / 468 / 480amu



PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Benzoyllecgonin, 10ng/μL, TMS Derivat, M + H: 362amu

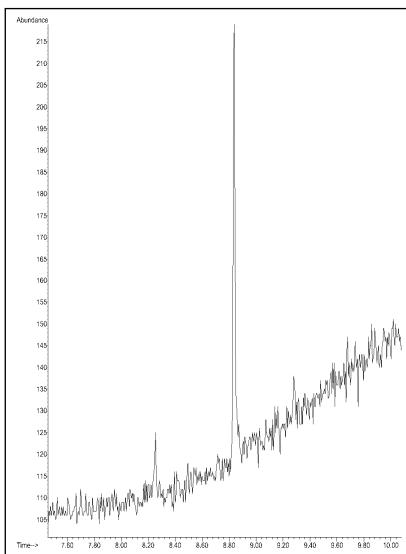


PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Benzoyllecgonin, 50ng/μL, TMS Derivat, M + H: 362amu, konzentrationsabhängige Ionenintensität, Vergleich siehe oben



PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Benzoyllecgonin, 10ng/μL, PFPA Derivat, -O-CH-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, M + H: 440amu

## PCI/NH<sub>3</sub> – SIM Mode



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

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

**Tabelle : Benzoyleccgonin, 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/CH<sub>4</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Methan  
Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune  
EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Ammoniak  
Flow: 35 (1,75mL/Min)  
Tune: PCI-Ammoniak Tune File  
EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: NCI/CH<sub>4</sub> – 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

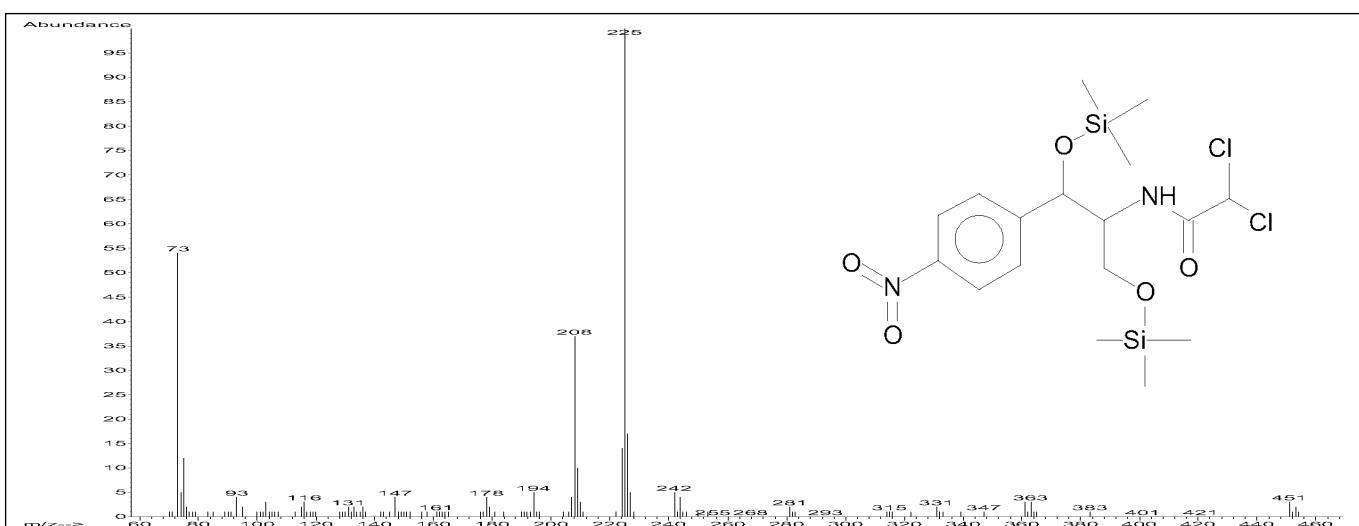
Trimethylsilylreaktion mit  
HMDS/TMCS/2/1 in Pyridin  
(Reagenz: Fluka 85431)  
Der in Ethylacetat gelöste  
Standard, (SIGMA C-0378) Konz.  
20ng/µL wird mit Stickstoff zur  
Trockne eingeengt, 50µL Reagenz

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.

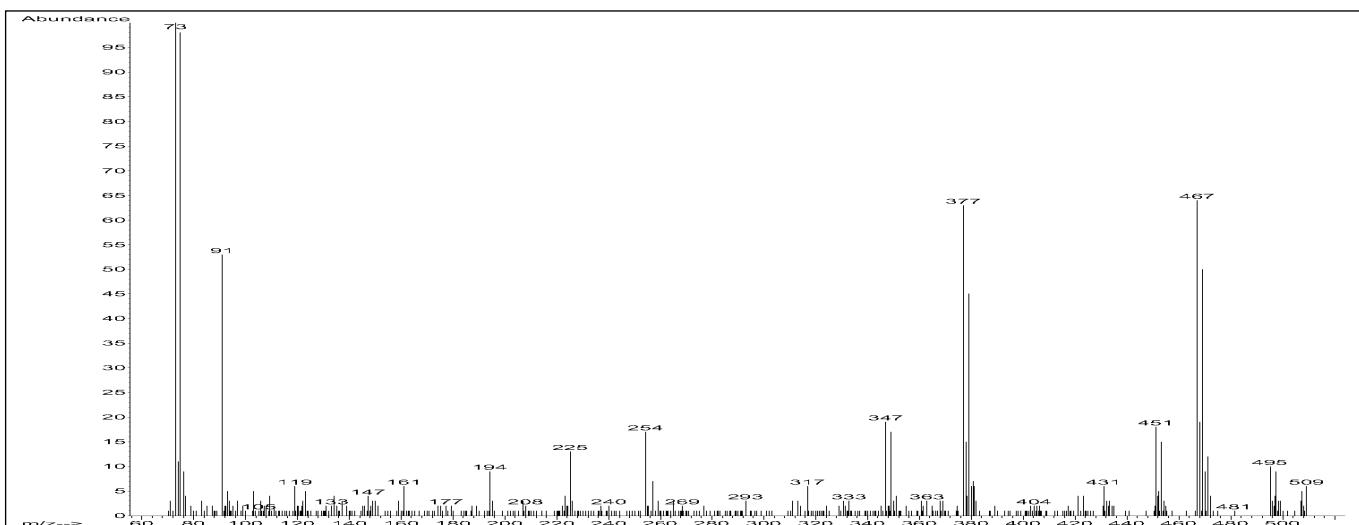
## Ergebnis

Die Substanz wird bevorzugt als  
O,O-TMS Derivat gemessen. Der  
Response ist im Scan PCI Mode  
relativ gering. Für die Konzen-  
tration von 20ng/µL werden S/N  
Relationen für PCI/CH<sub>4</sub> und  
PCI/NH<sub>3</sub> mit 20/1 und 110/1  
berechnet. Im NCI/CH<sub>4</sub> Mode  
kann im SIM Betrieb eine Konz.  
von 0,1pg/µL nachgewiesen  
werden.

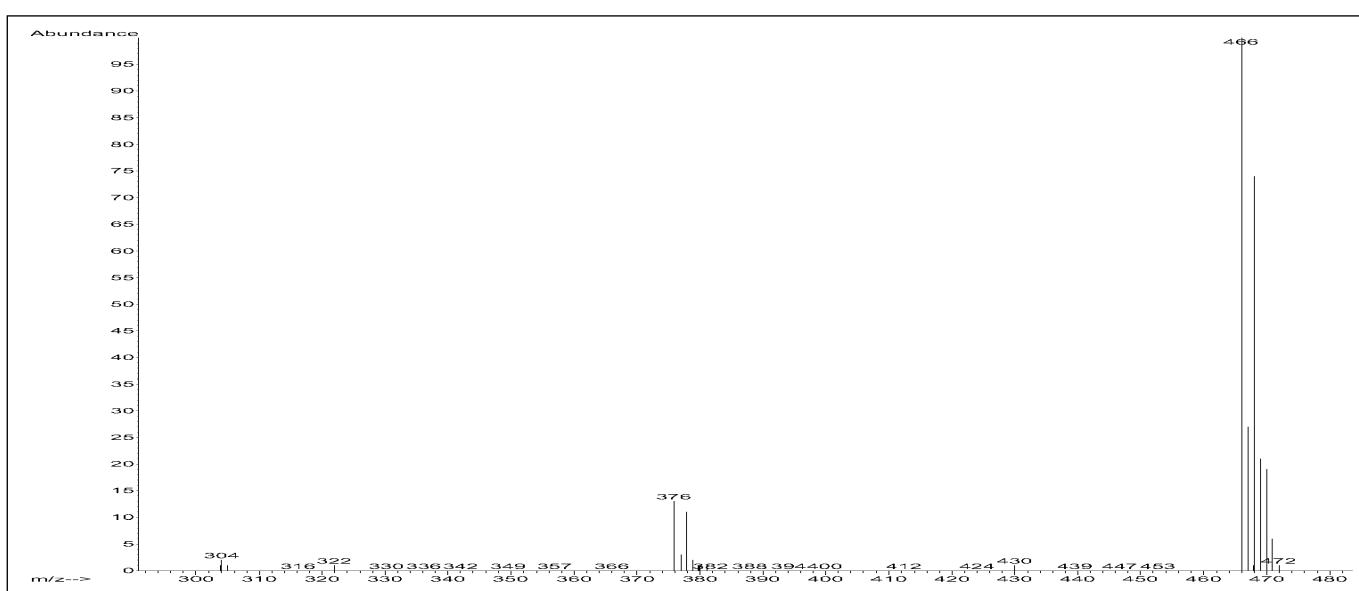
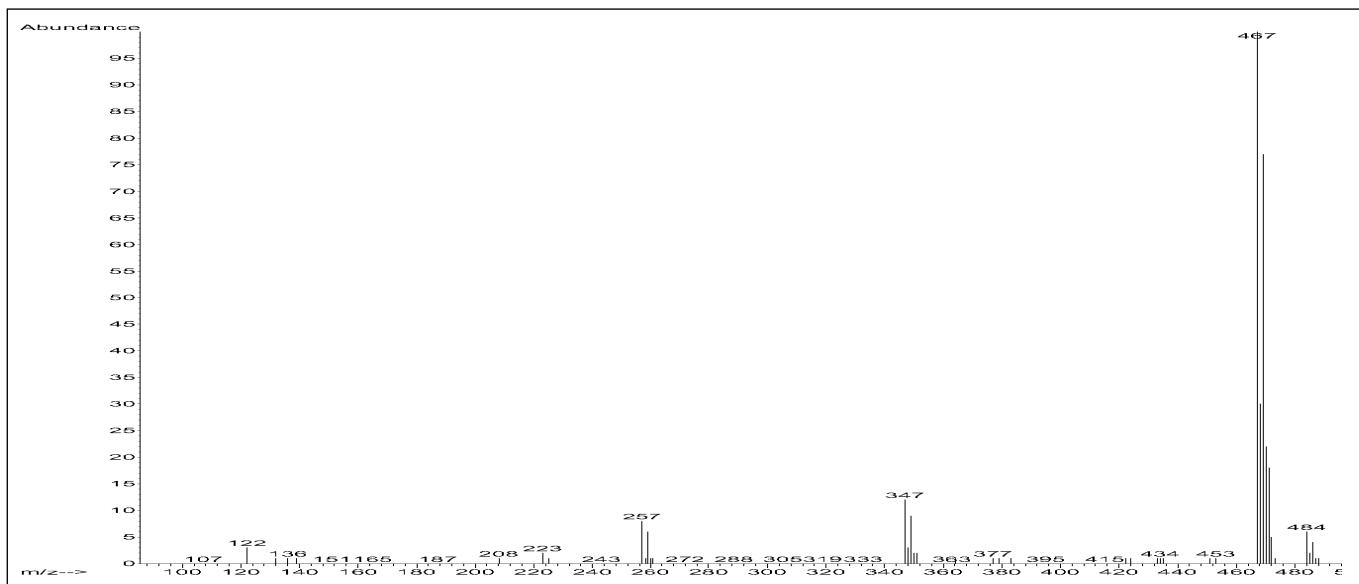
Die Kalibrierfunktion zeigt  
Linearität über den Konzen-  
trationsbereich von 0,1pg/µL –  
100pg/µL.



EI-Spektrum, Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat, M<sup>+</sup>: 466amu

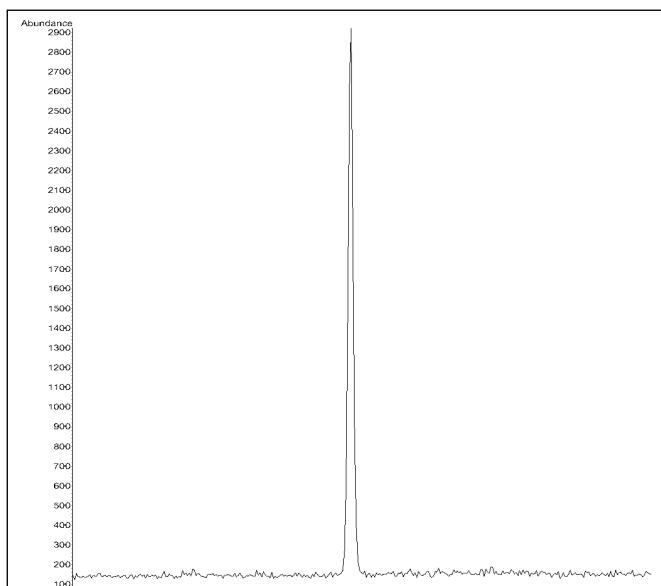


PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 467 / 495 / 507amu

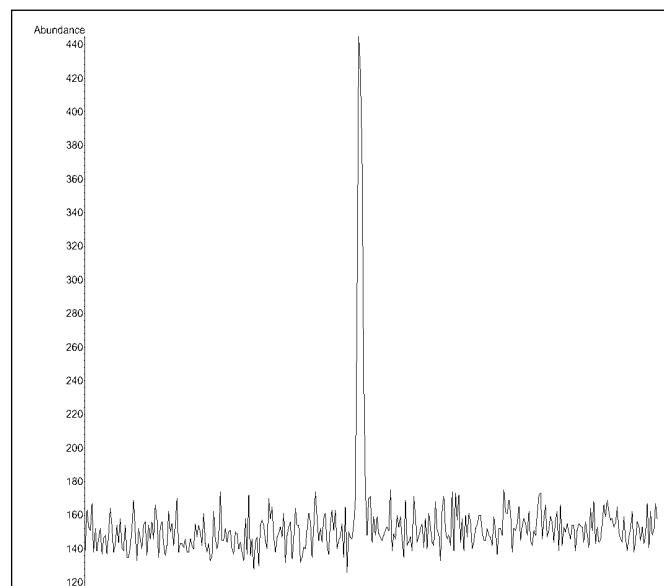


NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat, M<sup>+</sup>: 466amu

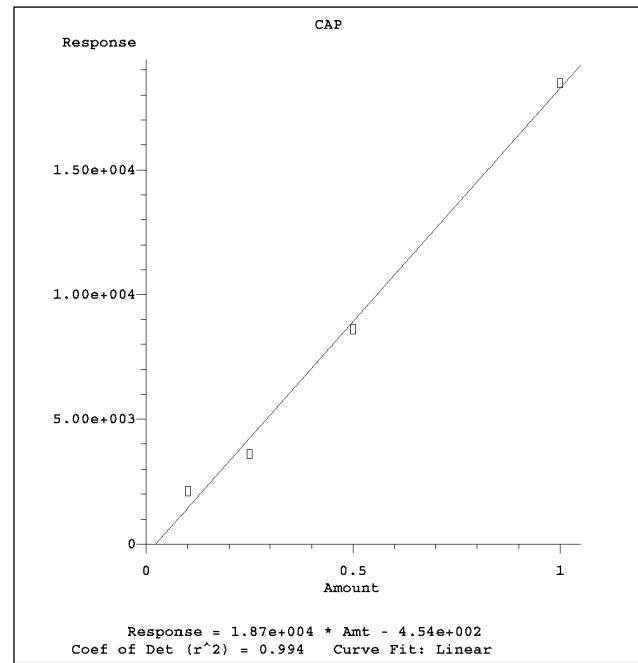
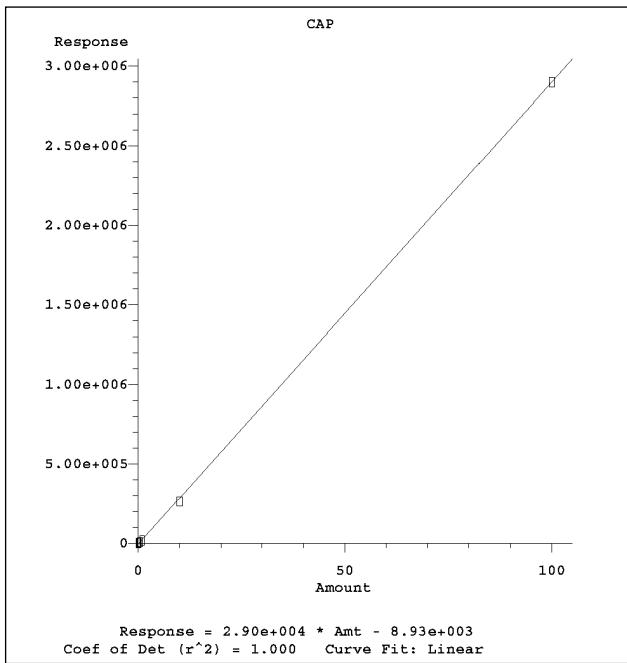
### SIM Mode (Ion: 465.9/467.9/469.9amu)



NCI/CH<sub>4</sub> Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat, 1pg/μL



NCI/CH<sub>4</sub> Chloramphenicol, O,O-TMS Derivat, 0.1pg/μL



Kalibrierfunktionen NCI/CH<sub>4</sub> 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 0,25 $\mu$ m,  
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/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode:** PCI/NH<sub>3</sub> – 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

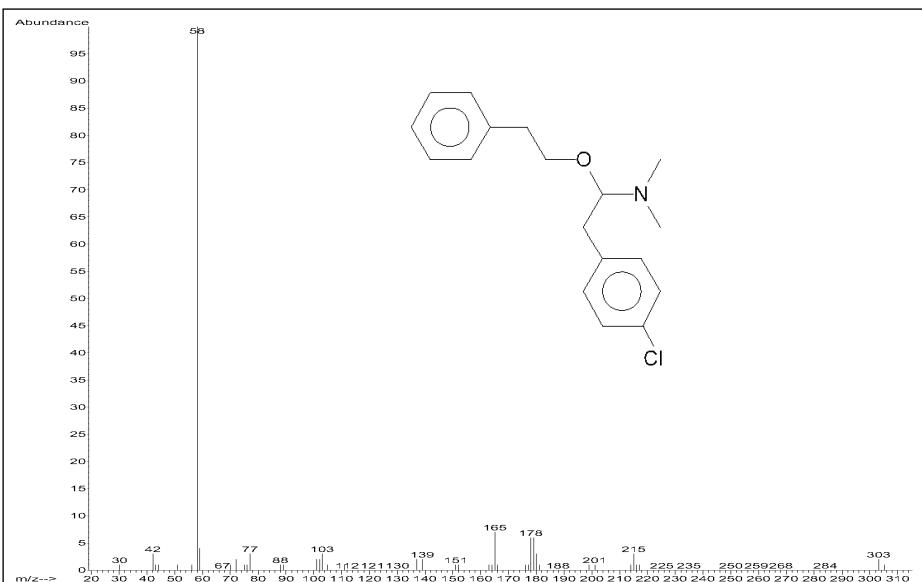
Konzentration des Analyten:

4ng/ $\mu$ L

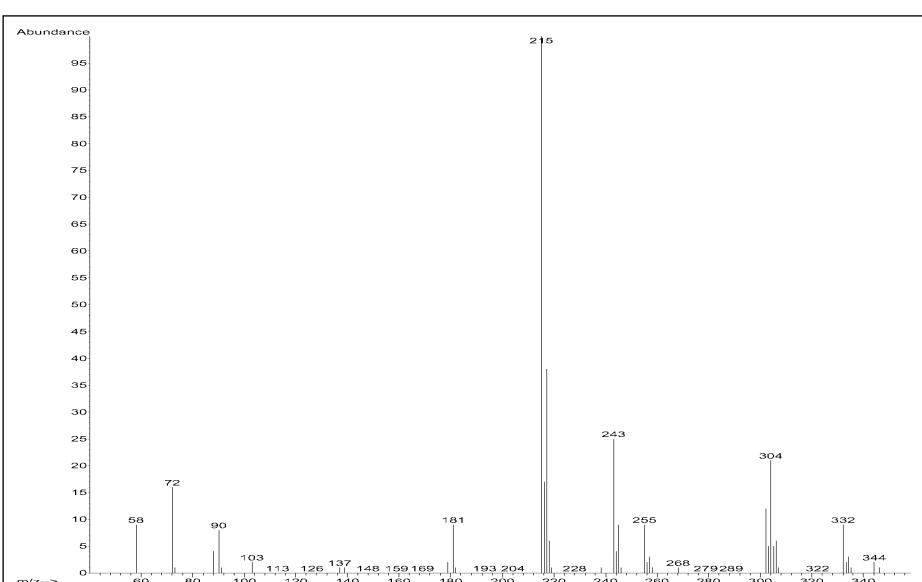
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH<sub>4</sub> Scan: 700/1

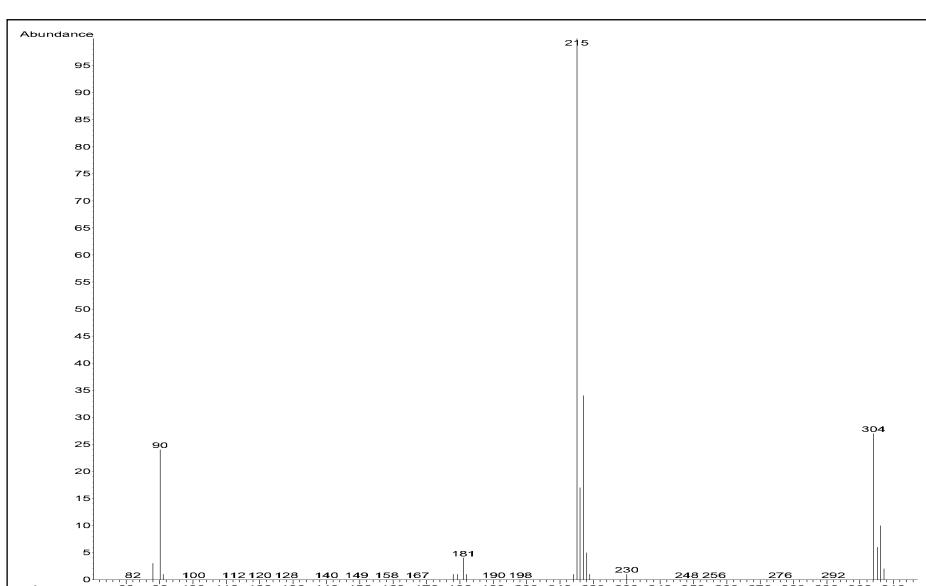
PCI/NH<sub>3</sub> Scan: 140/1



EI-Spektrum, Chlorphenoxamin, M<sup>+</sup>: 303amu



PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Chlorphenoxamin, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 304 / 332 / 344amu





# Chlorprothixen

CAS-Nr. 113-59-7

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
5% Phenylmethylsilikon  
(HP 19091S-433)

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

**Injektion:** split, 250°C

**Ofentemp. Programm:**

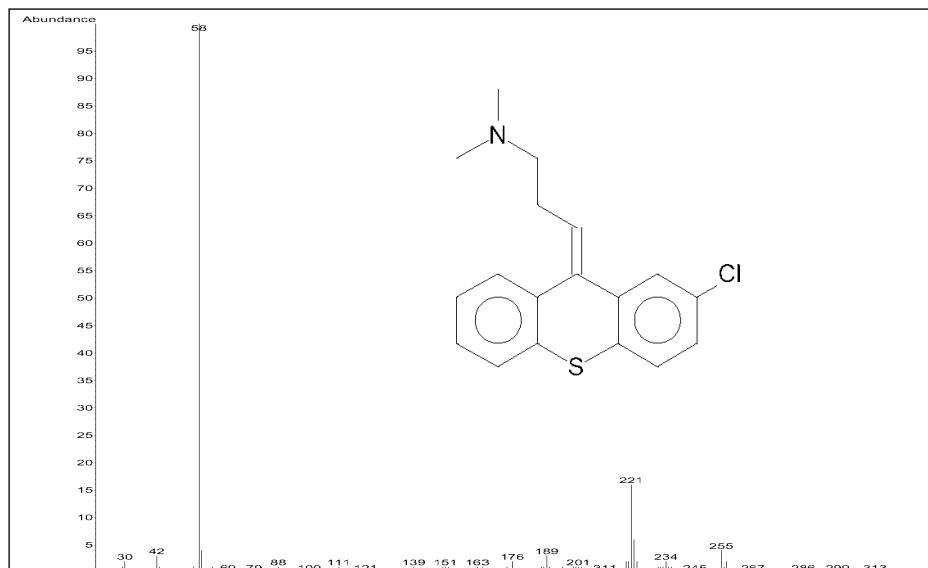
120°C (0,3Min) – 20°C/Min →  
300°C (4Min)

## MS-Parameter

**Mode:** EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C



**Mode:** PCI/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode:** PCI/NH<sub>3</sub> – 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

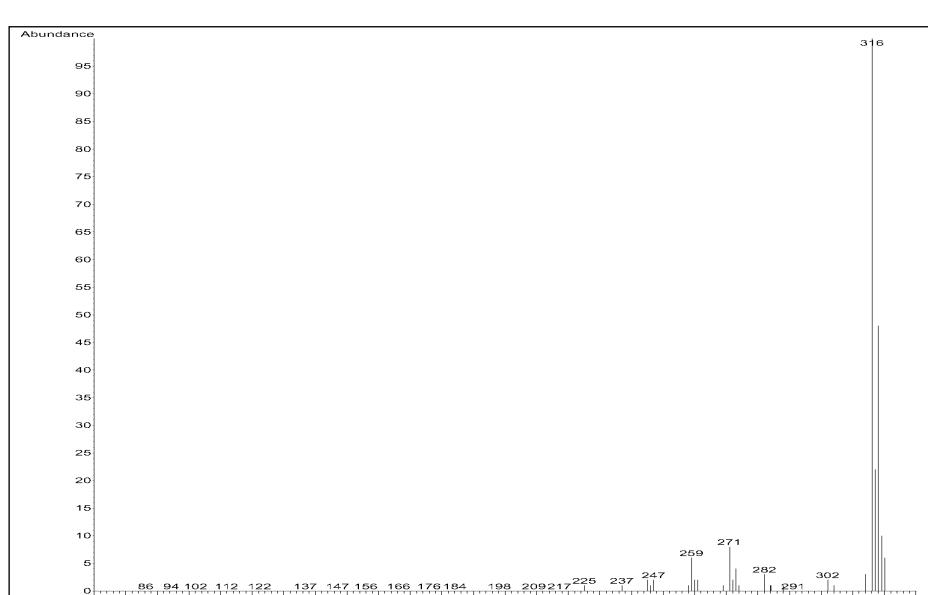
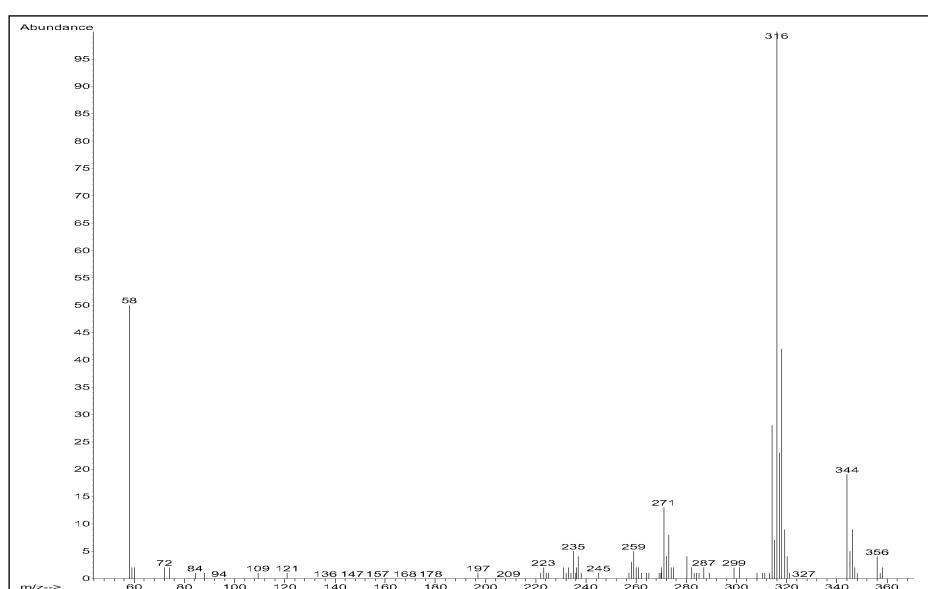
Konzentration des Analyten:

4ng/ $\mu$ L

Relation Signal/Rauschen

PCI/CH<sub>4</sub> Scan: 50/1

PCI/NH<sub>3</sub> Scan: 120/1





# Cimaterol

CAS-Nr. 54239-37-1

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m, 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 → 280°C (5Min)

## MS-Parameter

**Mode: EI – SCAN**

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

**Mode: PCI/CH<sub>4</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: NCI/CH<sub>4</sub> – SCAN/SIM**

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

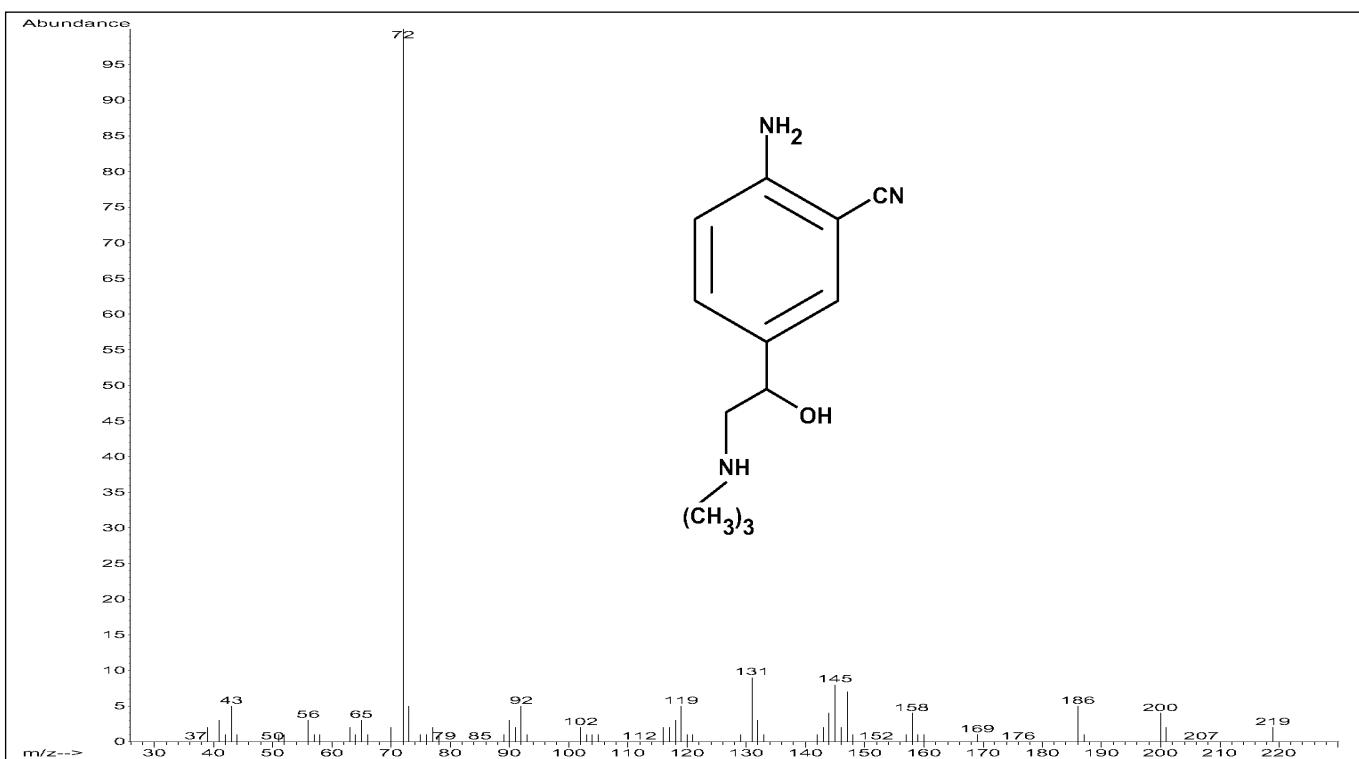
Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

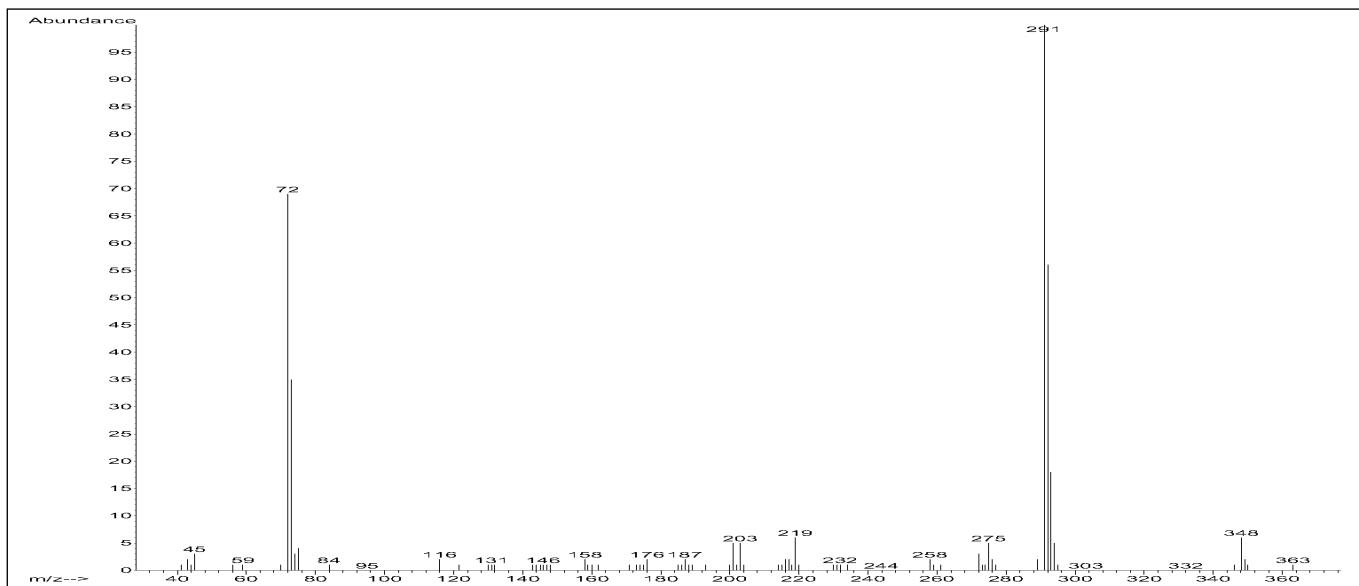
b) Verfahren wie oben. Nach dem Abblasen mit Stickstoff wird der Rückstand mit 80 $\mu$ L Reagenz und mit 20 $\mu$ L Hexafluorisopropanol (Fluka 52517) versetzt und 30Min. bei 70°C inkubiert.

## Ergebnis

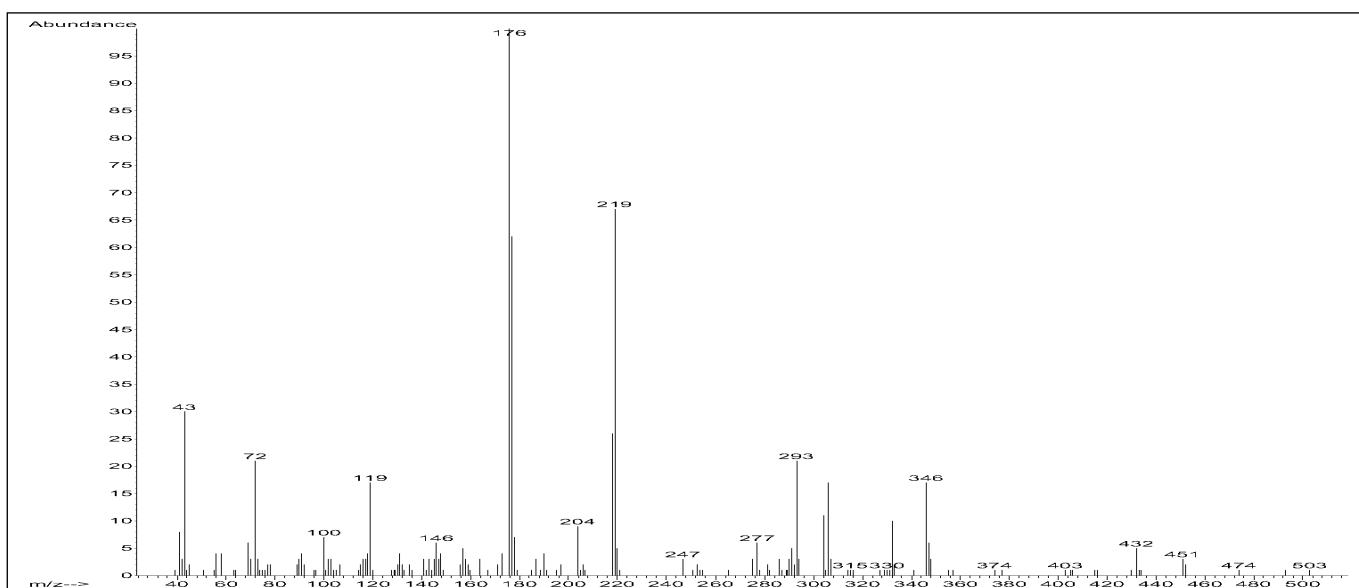
Die EI Spektren des nicht derivatisierten und des derivatisierten Analyten zeigen kein, bzw. nur ein Molion schwacher Intensität. Beide Derivatisierungsreaktionen – TMS und PFPA – bilden das Diderivat. Das TMS Derivat wird im Vergleich zu dem PFPA Derivat empfindlicher gemessen; gleiches gilt für die PCI/NH<sub>3</sub> im Vergleich zur PCI/CH<sub>4</sub> Messung. Der Response wird um den Faktor 2,6 gesteigert. Im PCI Modus bilden die Derivate die Molionen und die charakteristischen Adduktionen. Die NCI/CH<sub>4</sub> Reaktion des PFPA Derivats ist relativ unempfindlich. Selektivität und Messempfindlichkeit bietet die PCI/NH<sub>3</sub> SIM Messung des TMS Derivats. Die Relation Signal/Rauschen für 50pg des Analyten wird mit 26/1 bestimmt.



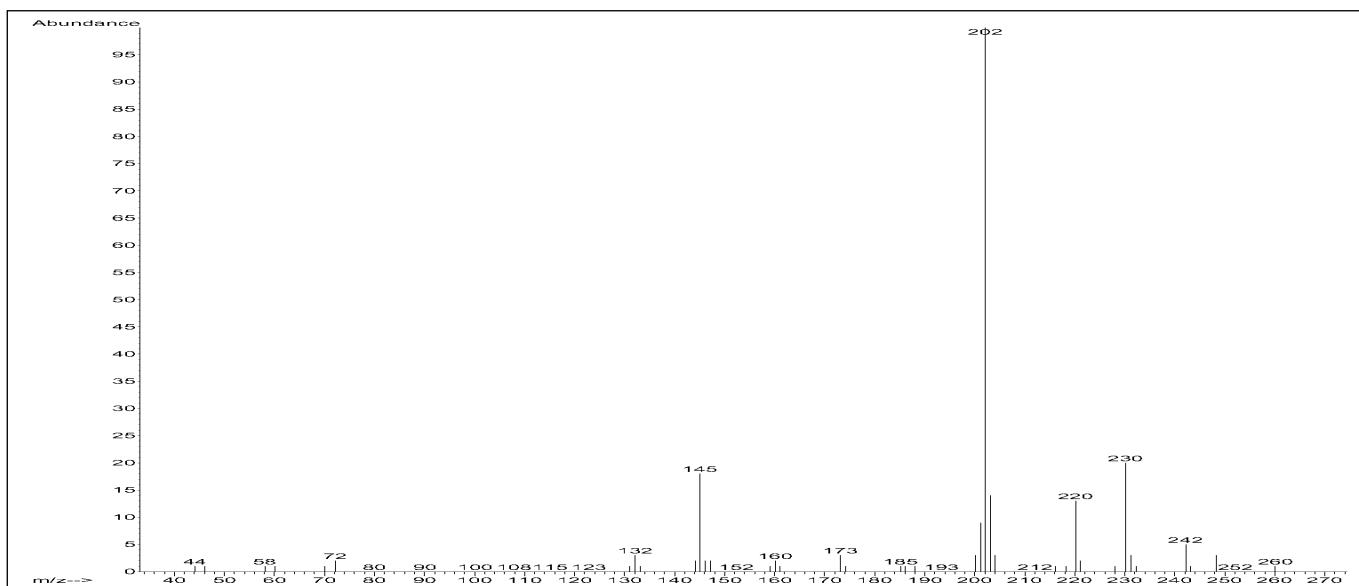
EI-Spektrum, Cimaterol, nicht derivatisiert, M<sup>+</sup>: 219amu



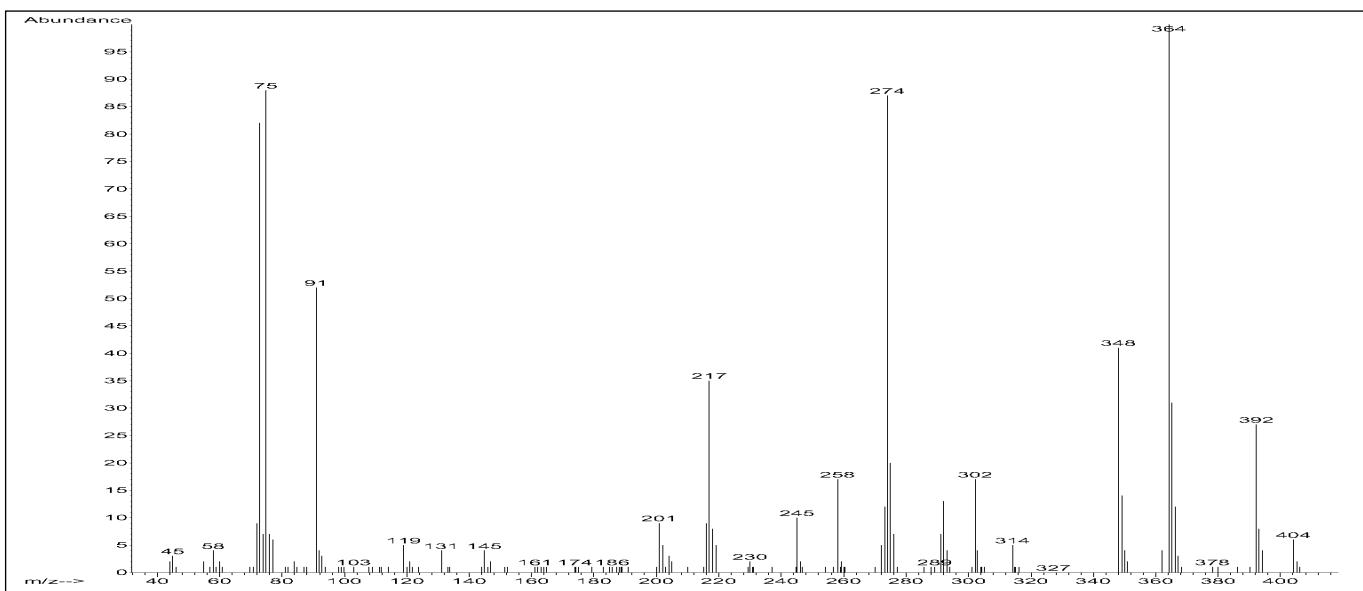
EI-Spektrum, Cimaterol, TMS Derivat,  $M^+$ : 363 amu



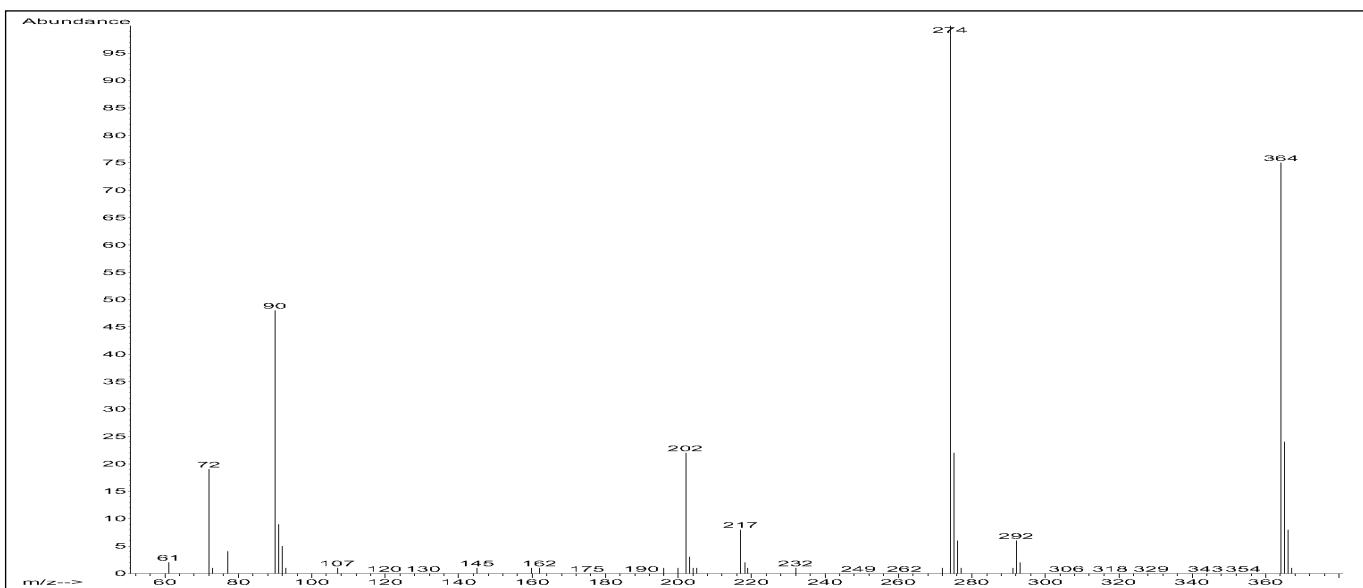
EI-Spektrum, Cimaterol, PFPA Derivat,  $M^+$ : 511 amu



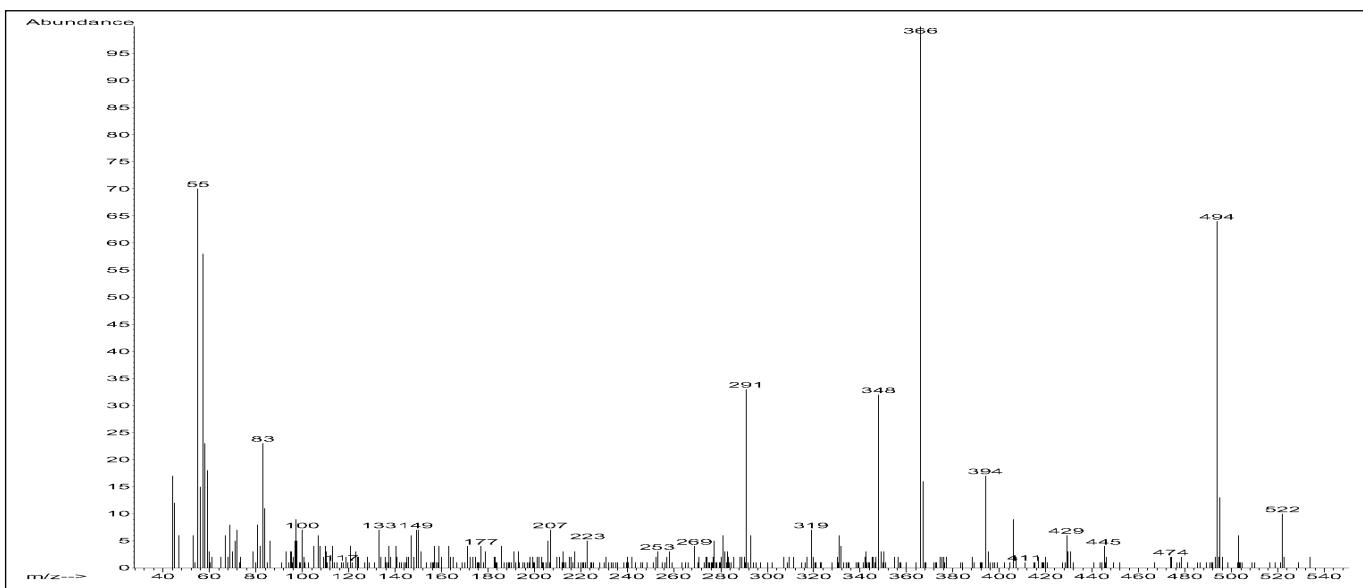
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Cimaterol, nicht derivatisiert,  $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$ : 220 / 248 / 260 amu  
 $M - 18 + H / M - 18 + C_2H_5 / M - 18 + C_3H_5$ : 202 / 230 / 242 amu



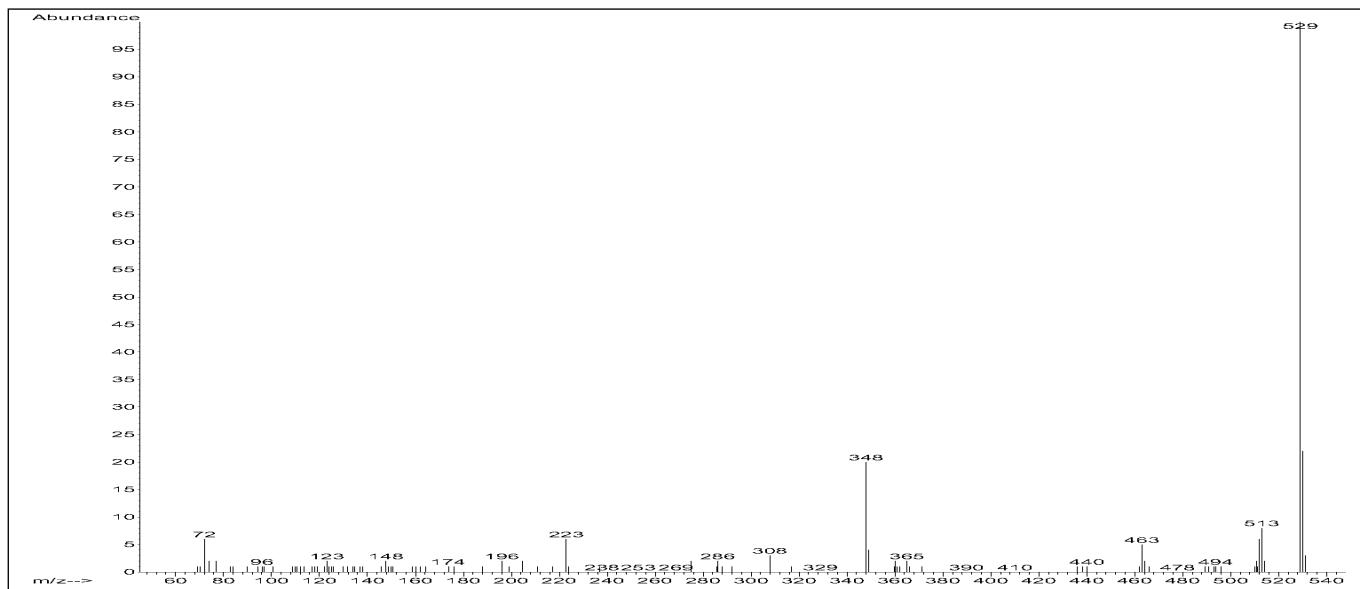
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Cimaterol, TMS Derivat, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 364 / 392 / 404amu



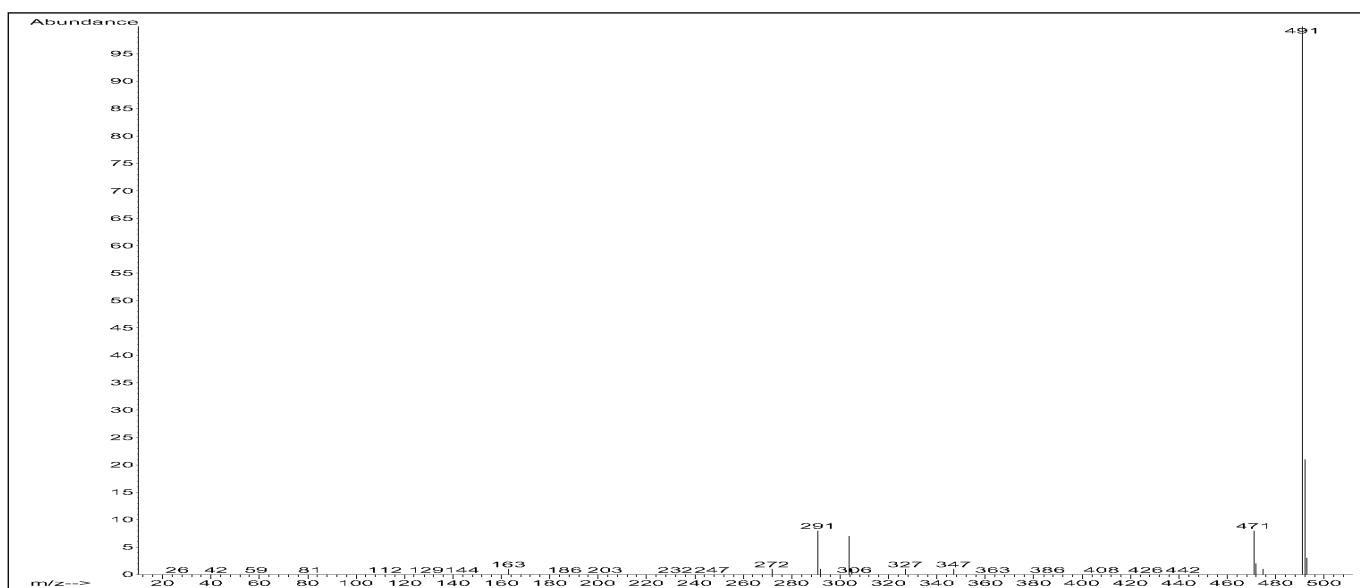
PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Cimaterol, TMS Derivat, M + H: 364amu



PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Cimaterol, PFPA Derivat, M -18 + H / M -18 + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M-18 + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 494 / 522 / 534amu

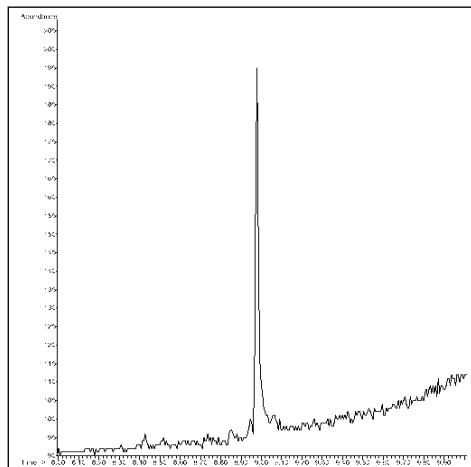


PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Cimaterol, PFPA Derivat, M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 529amu



NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Cimaterol, PFPA Derivat, M- HF<sup>-</sup>: 491amu

## PCI/NH<sub>3</sub> – 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 0,25 $\mu$ m, 5% Phenylmethylsilikon (HP 19091S-433)

**Trägergas:** 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/CH<sub>4</sub> – SCAN/SIM

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune  
EM-Volt: Tune + 400eV

### Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN/SIM

Reaktantgas: Ammoniak

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

EM-Volt: Tune + 400eV

### Mode: NCI/CH<sub>4</sub> – 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.

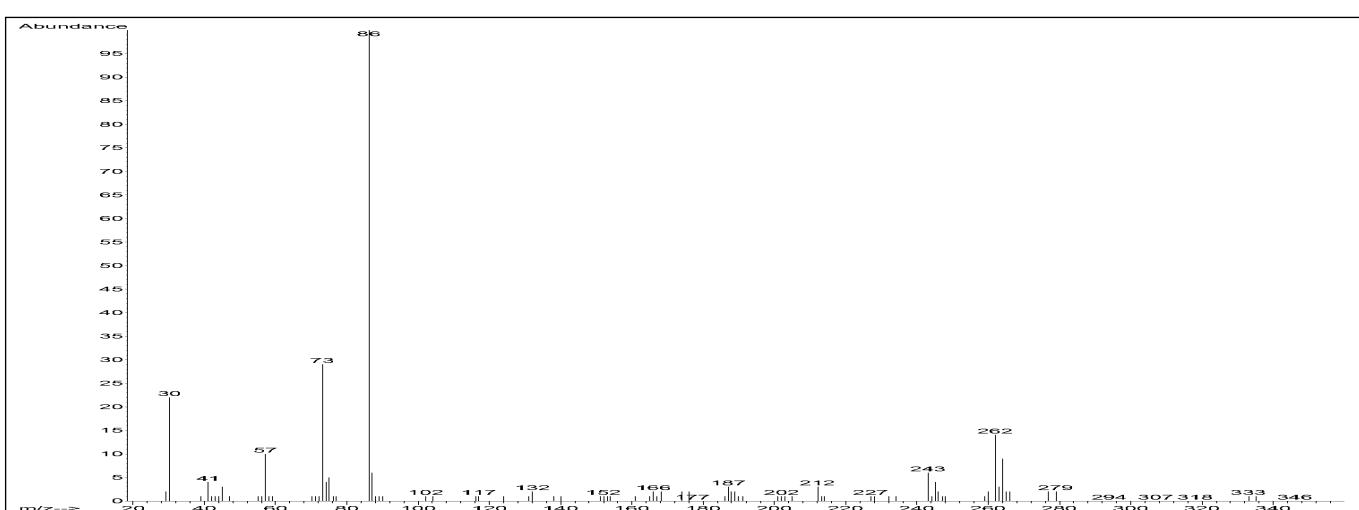
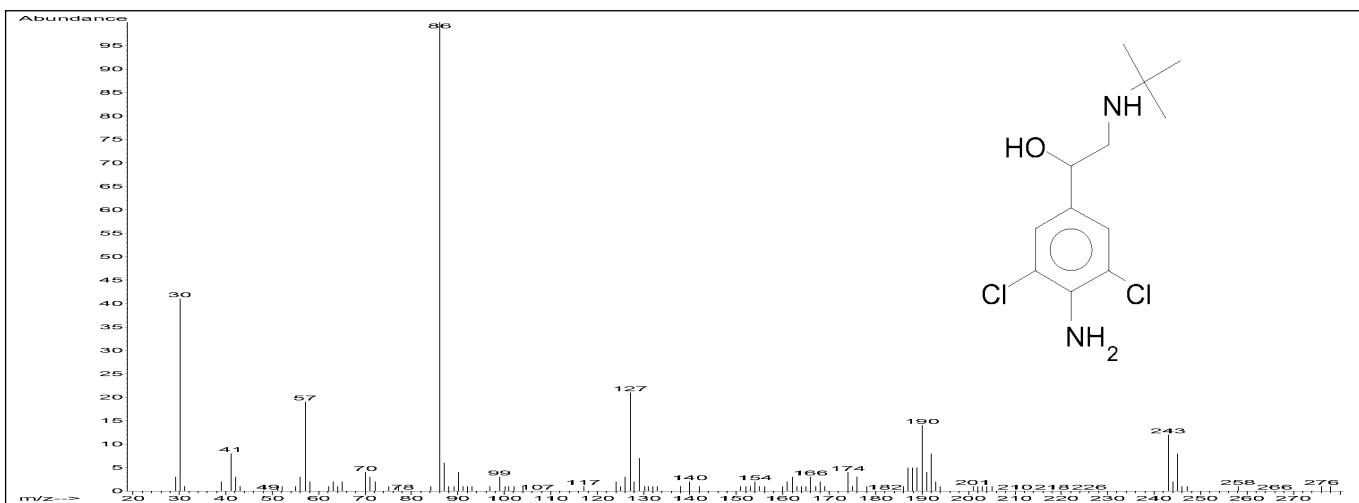
## Ergebnis

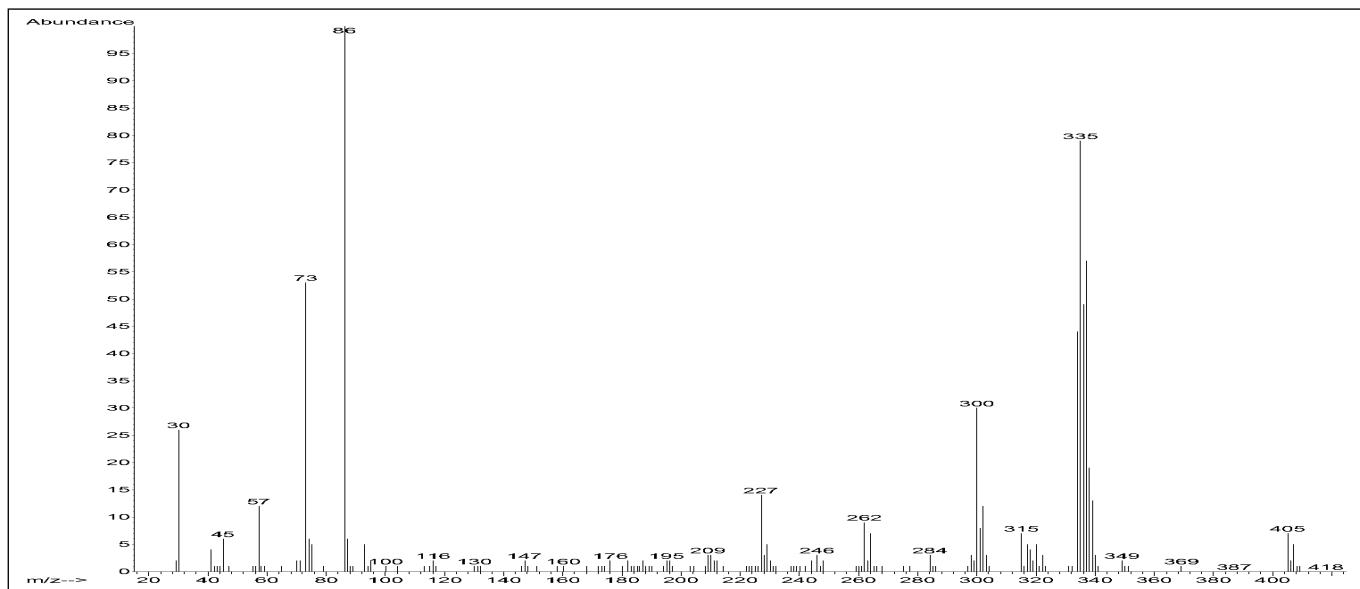
Das Fragmentierungsverhalten ist im CI-Modus konzentrationsabhängig. Der Response PCI/NH<sub>3</sub> ist im Vergleich zum PCI/CH<sub>4</sub> Modus stärker. Schwacher Response im NCI/CH<sub>4</sub> Modus. Es wird zu 90% das Diderivat reagiert.

## Literatur

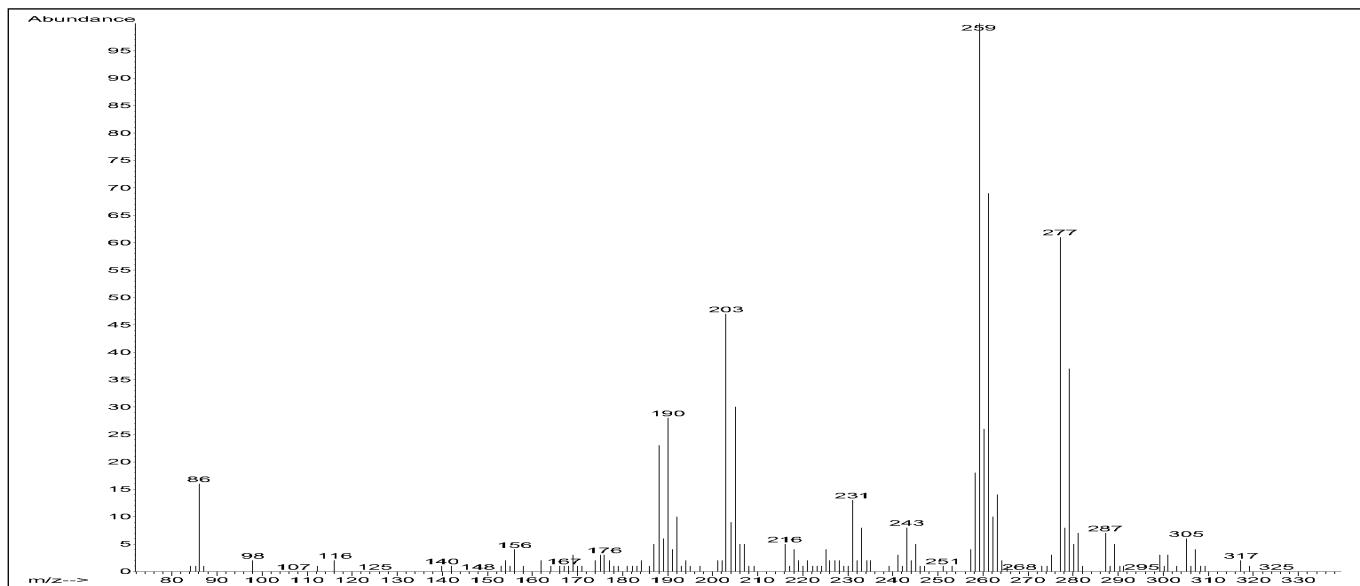
„Analysis of Clenbuterol by GC-MS...“, F. David, RIC, Agilent Pub. Nr. 5962-9427E

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

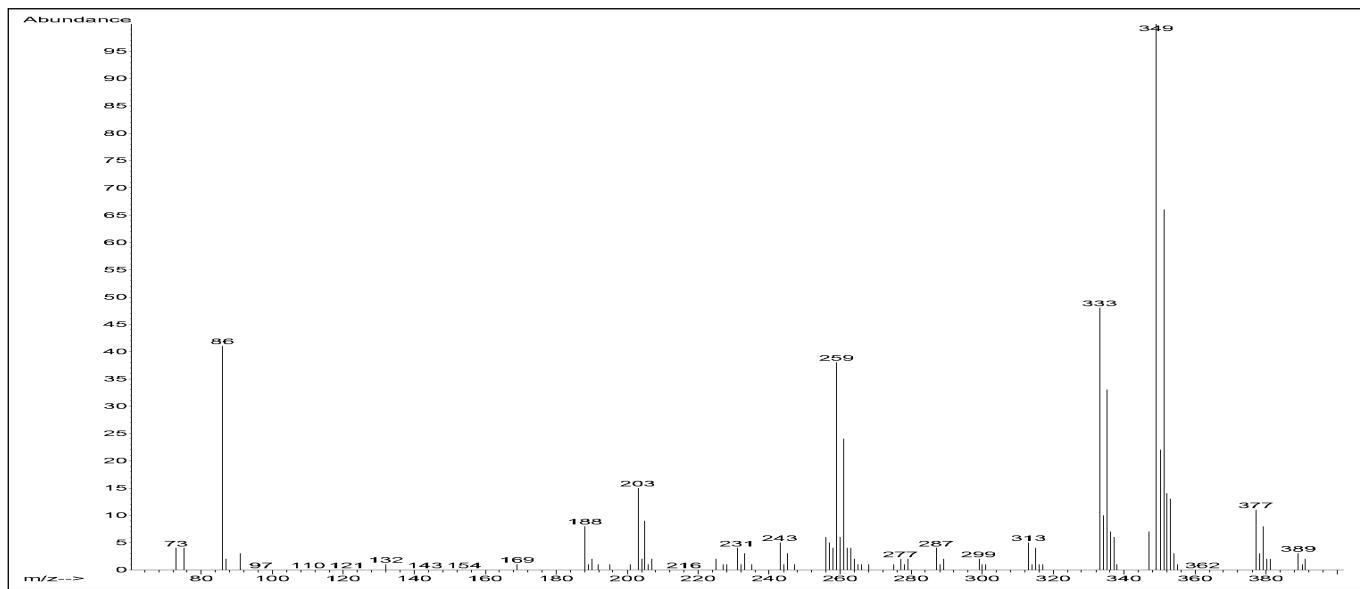




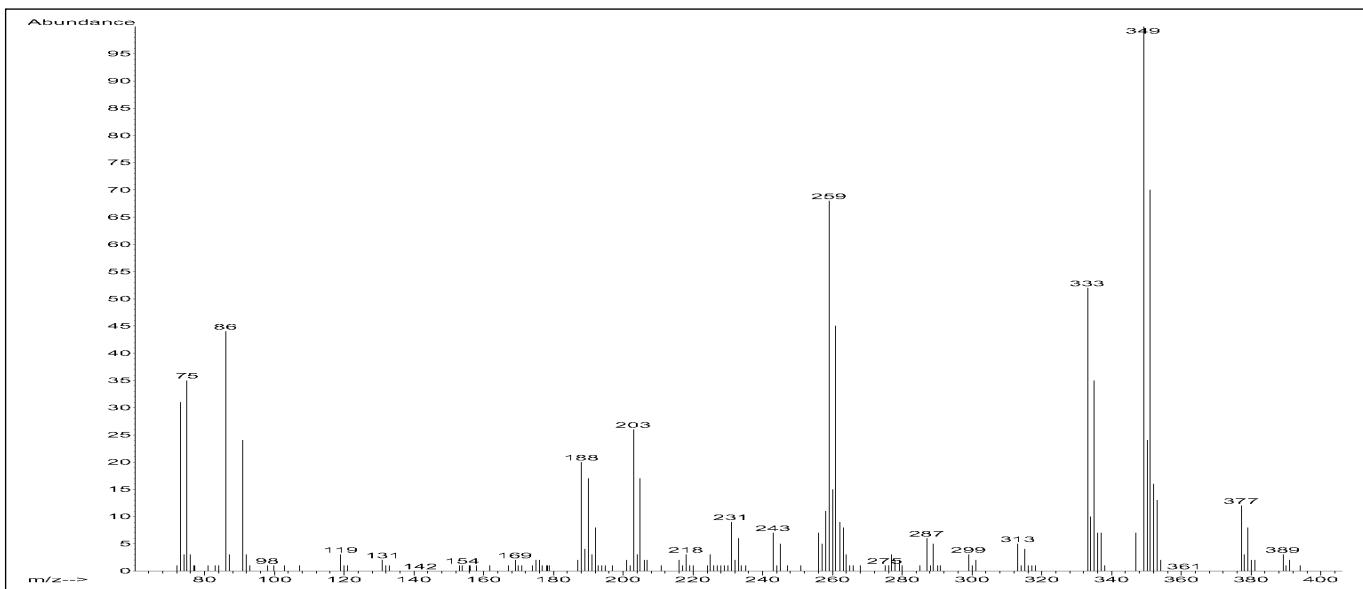
## El-Spektrum, Clenbuterol, BSTFA-Diderivat, M<sup>+</sup>: 420amu



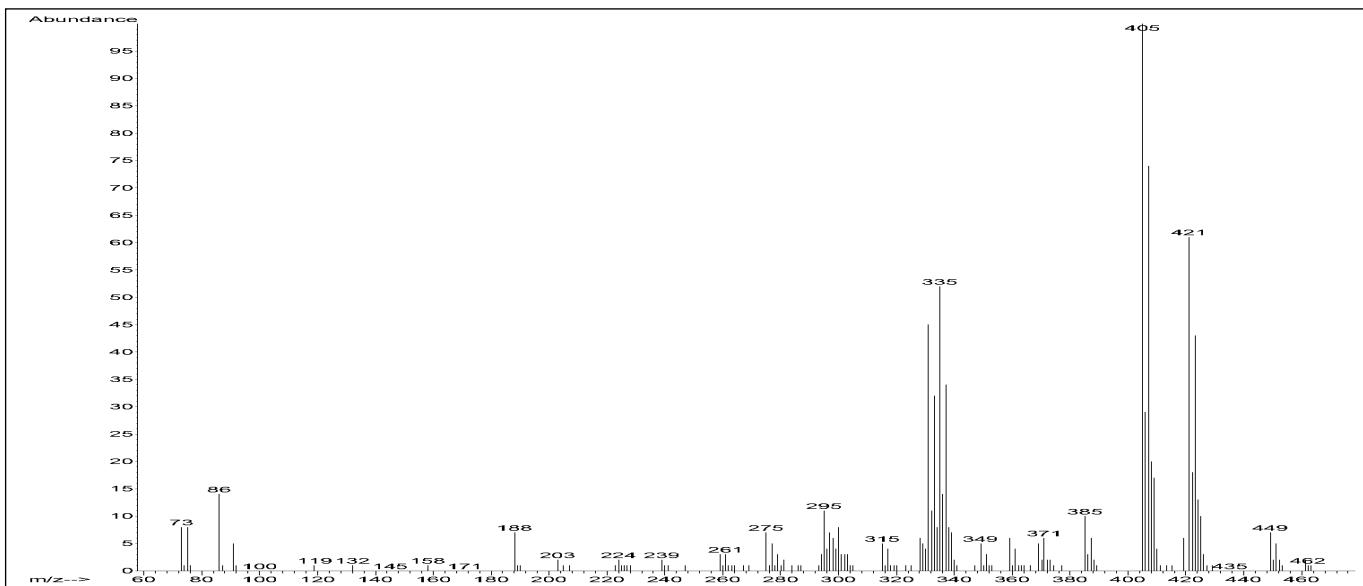
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Clenbuterol, nicht derivatisiert, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 277 / 305 / 317 amu



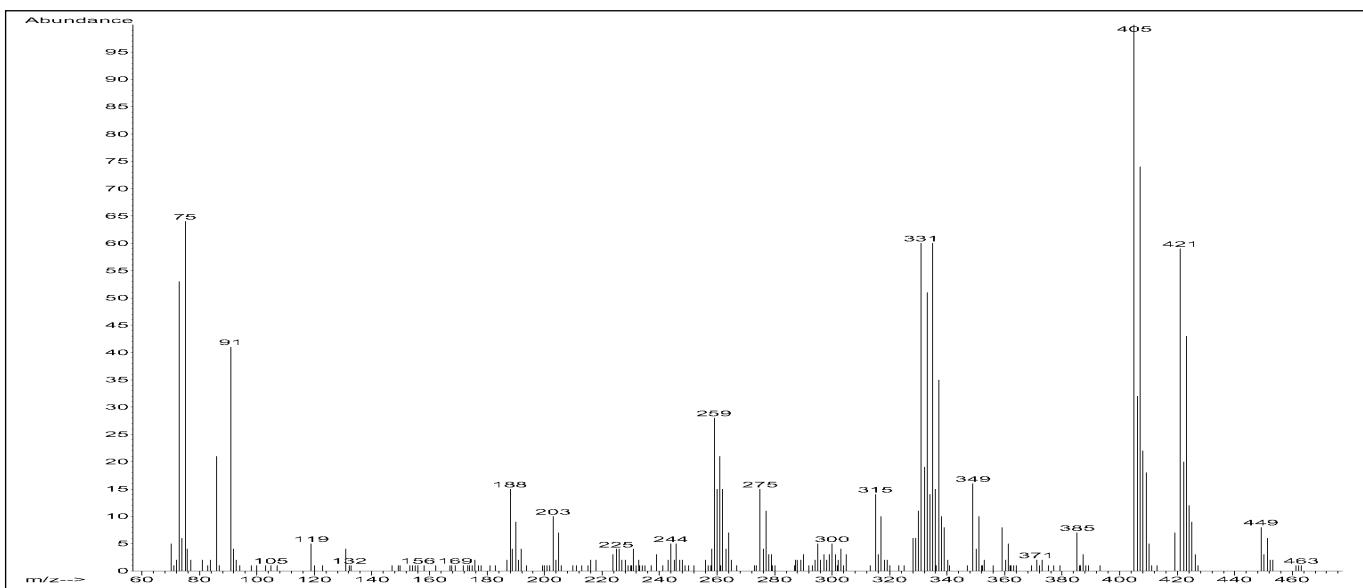
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Clenbuterol, BSTFA-Monoderivat, ca. 30ng, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 349 / 377 / 389amu



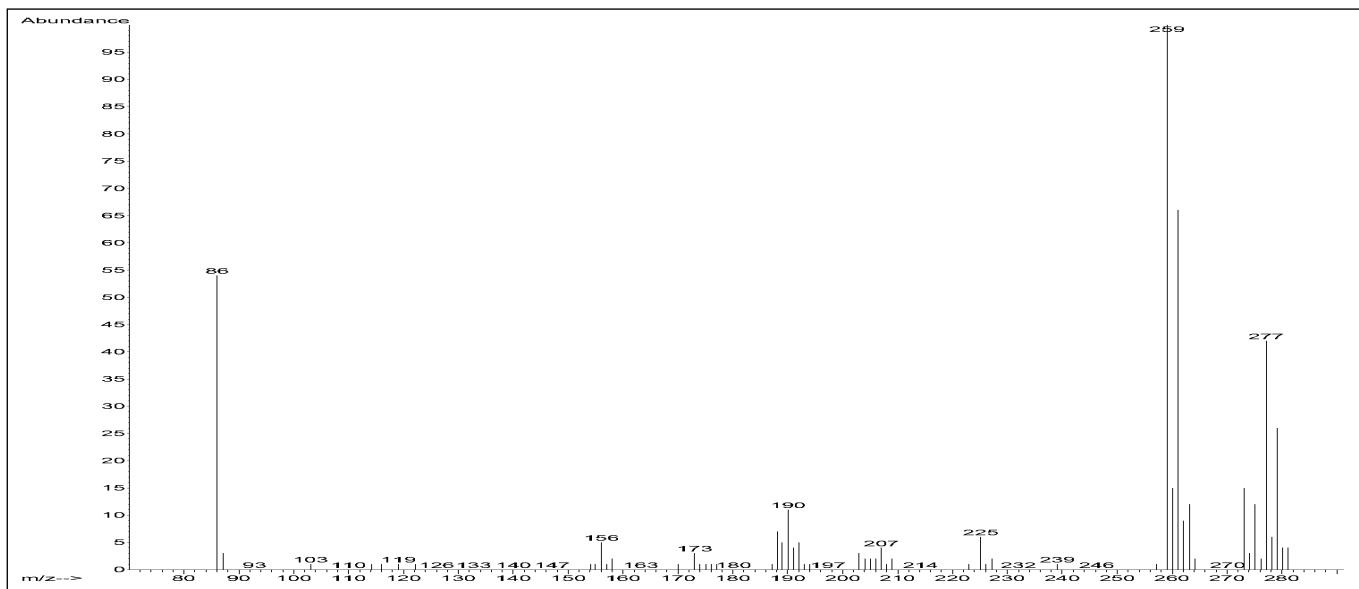
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Clenbuterol, BSTFA-Monoderivat, ca. 1ng,  $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$ : 349 / 377 / 389amu



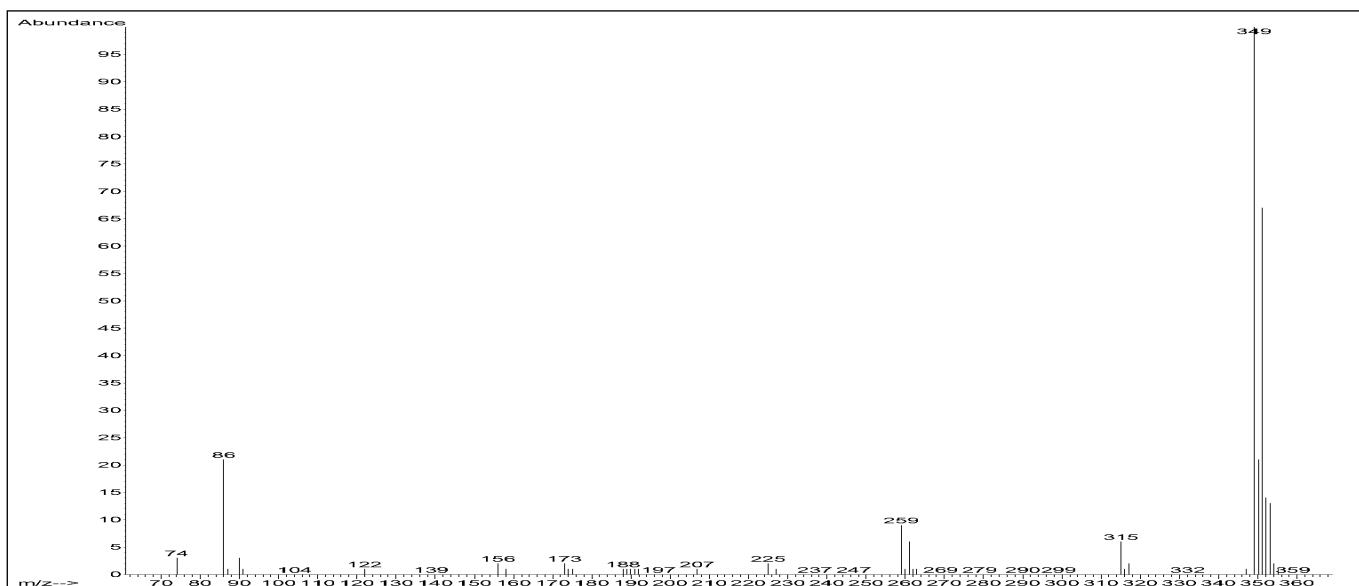
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Clenbuterol, BSTFA-Diderivat, ca. 40ng,  $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$ : 421 / 449 / 461amu



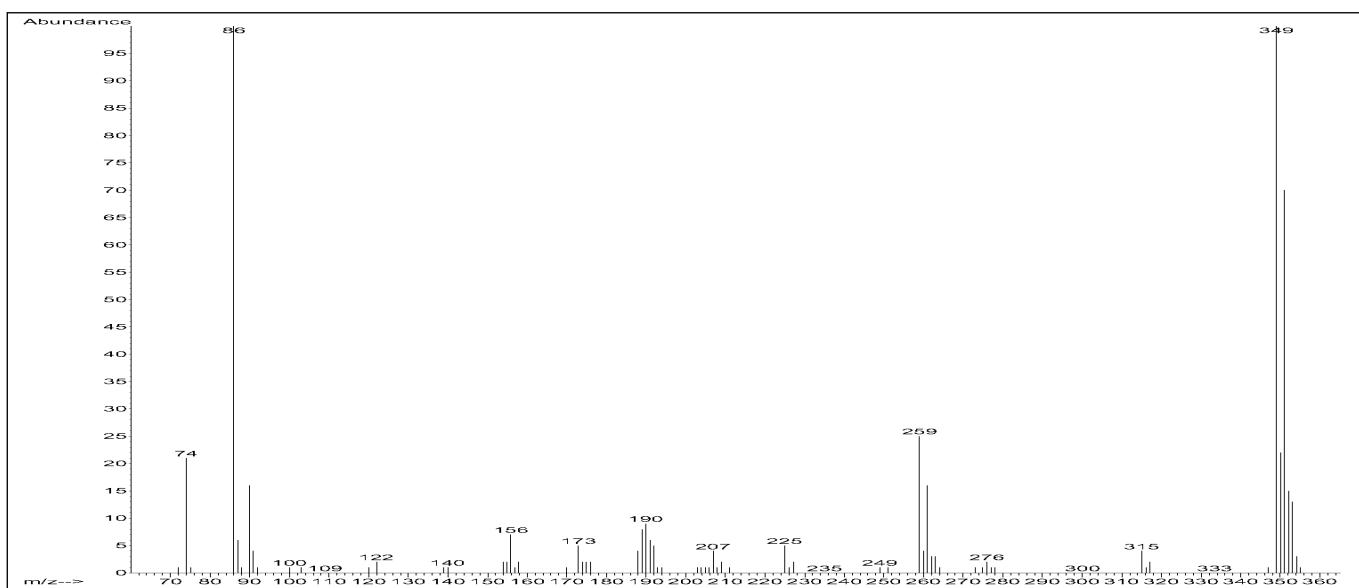
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Clenbuterol, BSTFA-Diderivat, ca. 1ng,  $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$ : 421 / 449 / 461amu



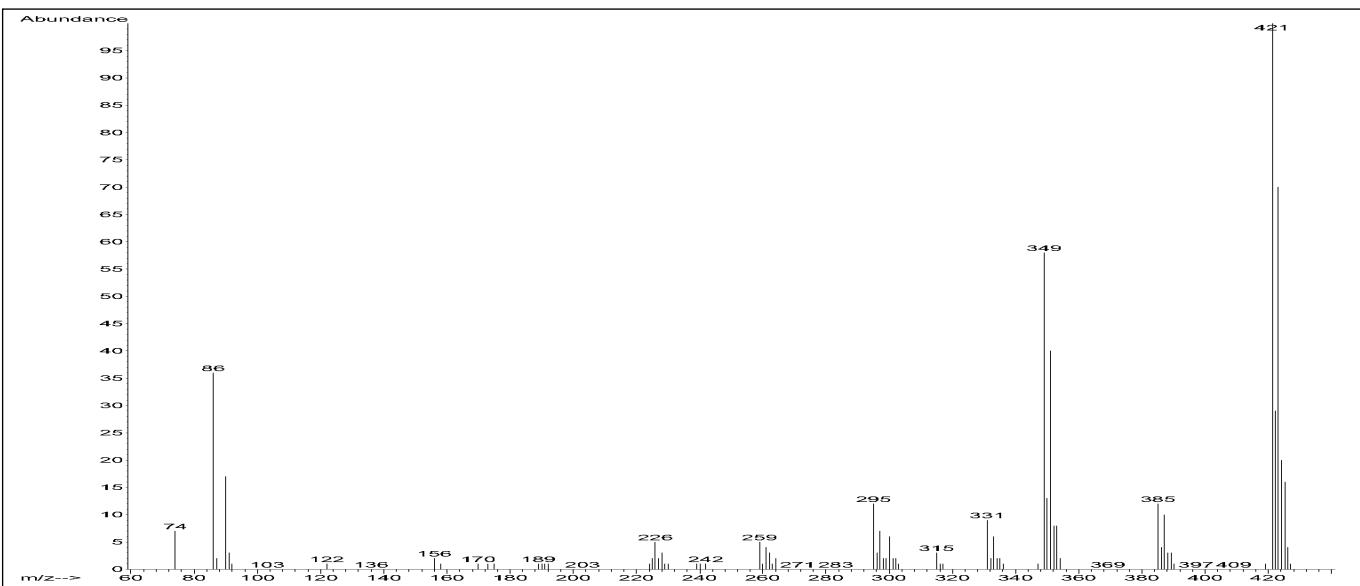
PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Clenbuterol, nicht derivatisiert, M + H: 277amu



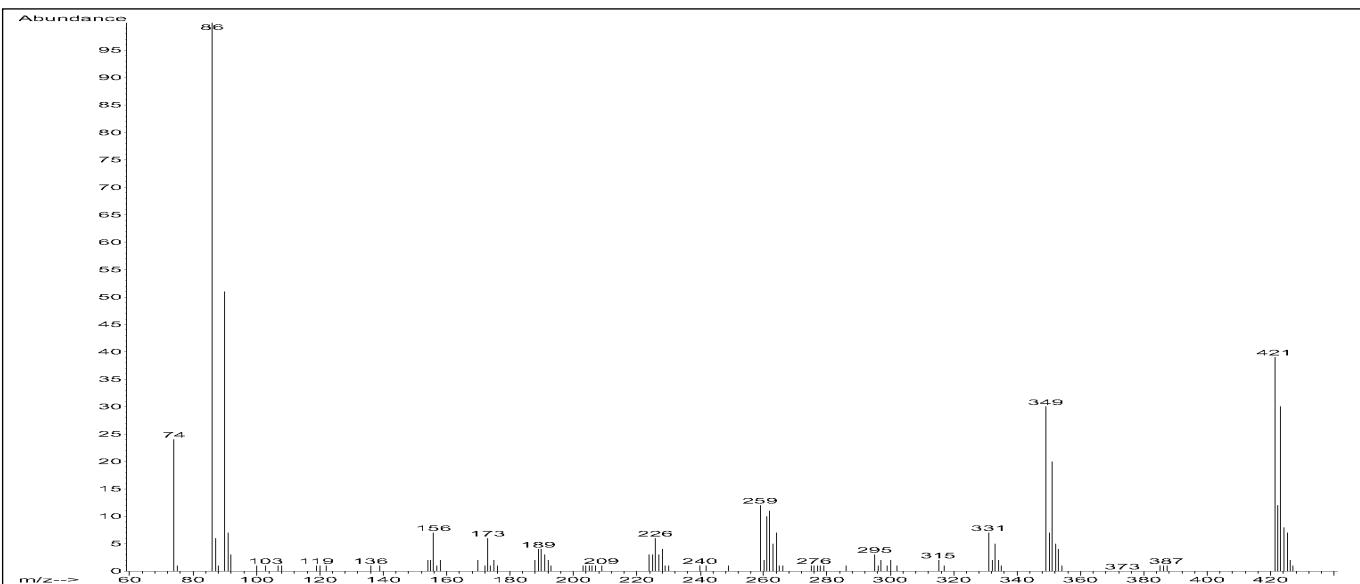
PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Clenbuterol, Monoderivat, ca. 30ng, M + H: 349amu



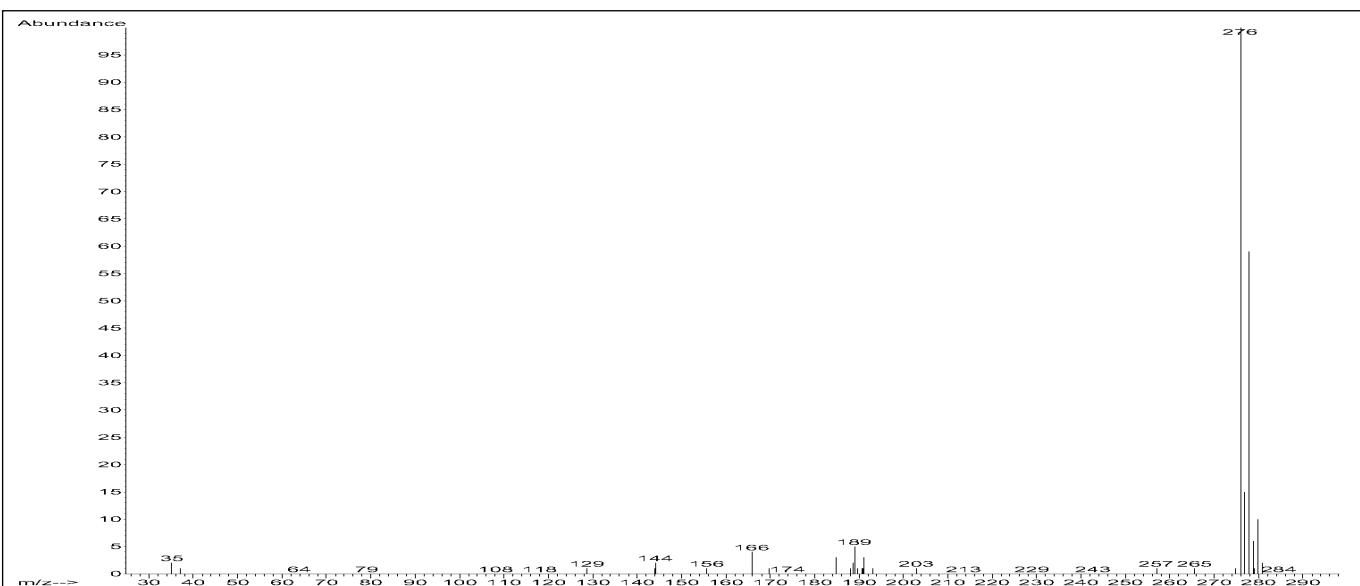
PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Clenbuterol, Monoderivat, ca. 1ng, M + H: 349amu



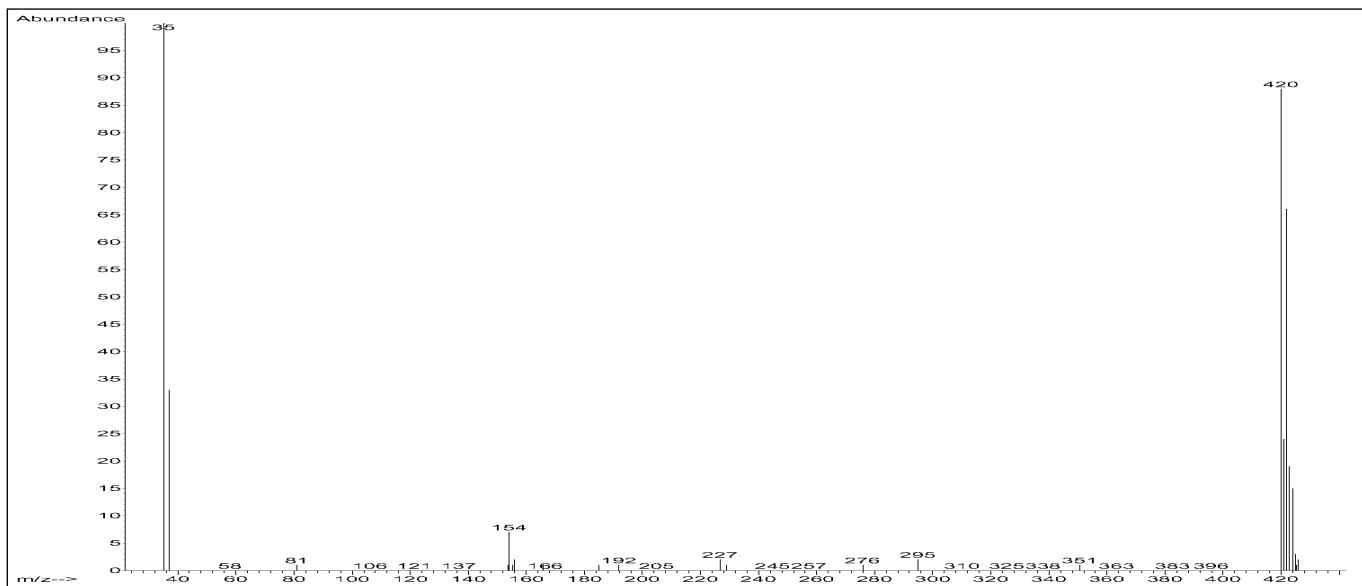
### PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Clenbuterol, ca. 40ng, Diderivat, M + H: 421amu



PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Clenbuterol, Diderivat, ca. 1ng, M + H: 421

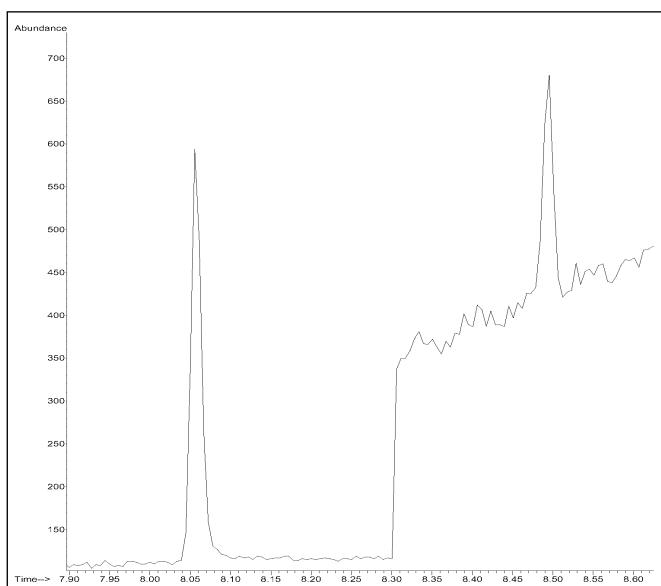


NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Clenbuterol, ca. 1ng, nicht derivatisiert, M<sup>+</sup>: 276amu

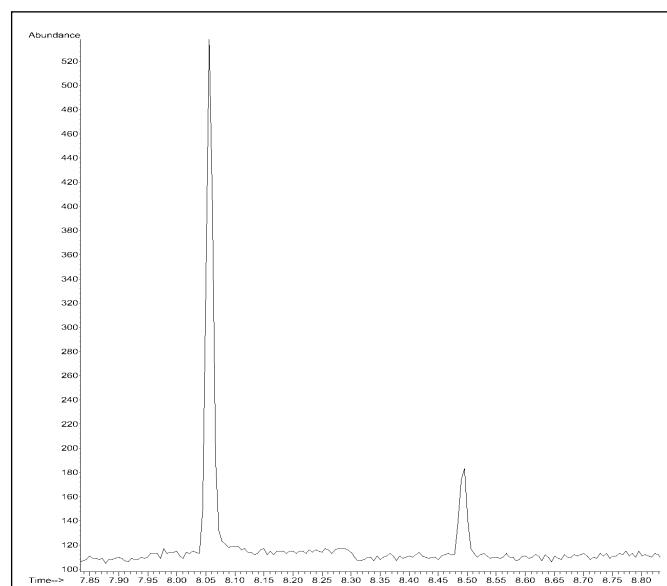


NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Clenbuterol, ca. 1ng, Diderivat,  $M^+$ : 420amu

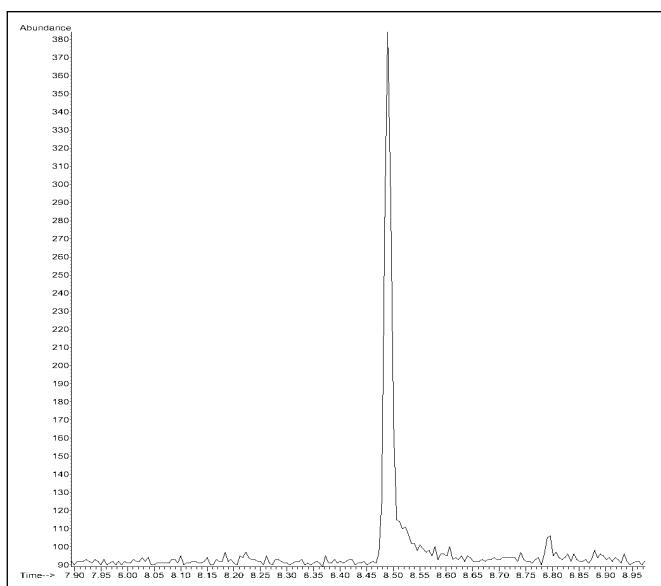
## SIM Mode



PCI/CH<sub>4</sub>, Clenbuterol, je 15pg, Mono/Diderivat, S/N: 70/1 – 5/1



PCI/NH<sub>3</sub>, Clenbuterol, je 1,5pg, Mono/Diderivat, S/N: 55/1 – 8/1



NCI/CH<sub>4</sub>, 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/CH<sub>4</sub> – SCAN

### Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

## Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

## Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN

## Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

## Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

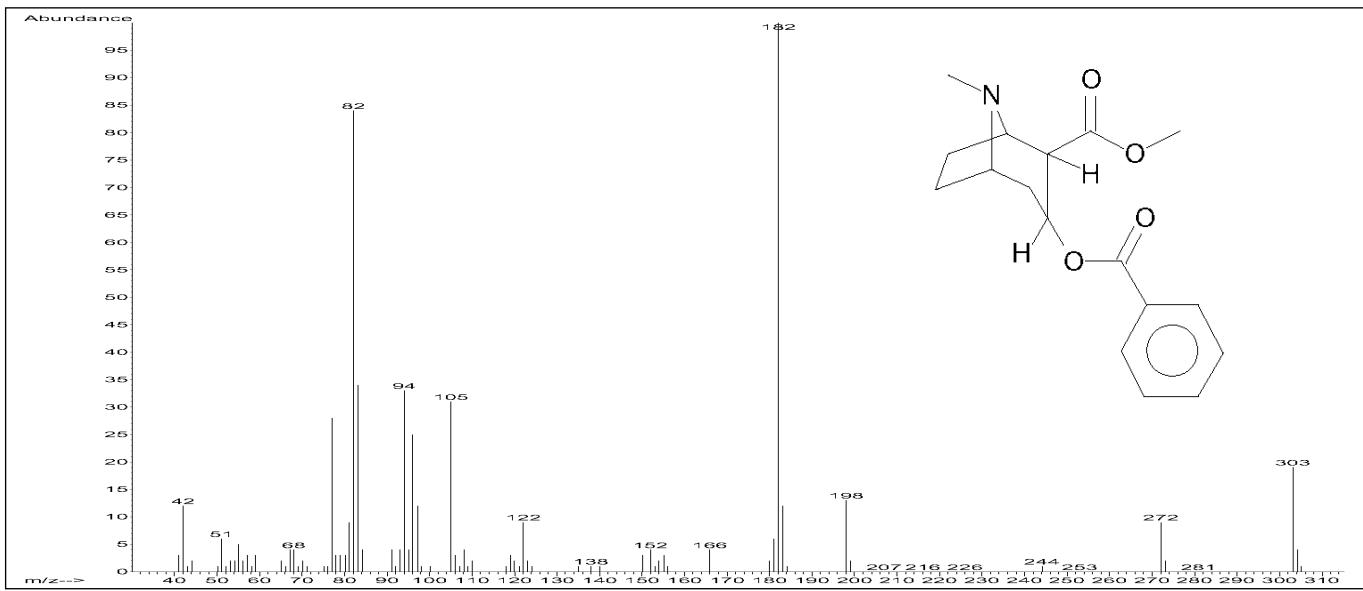


## Ergebnis

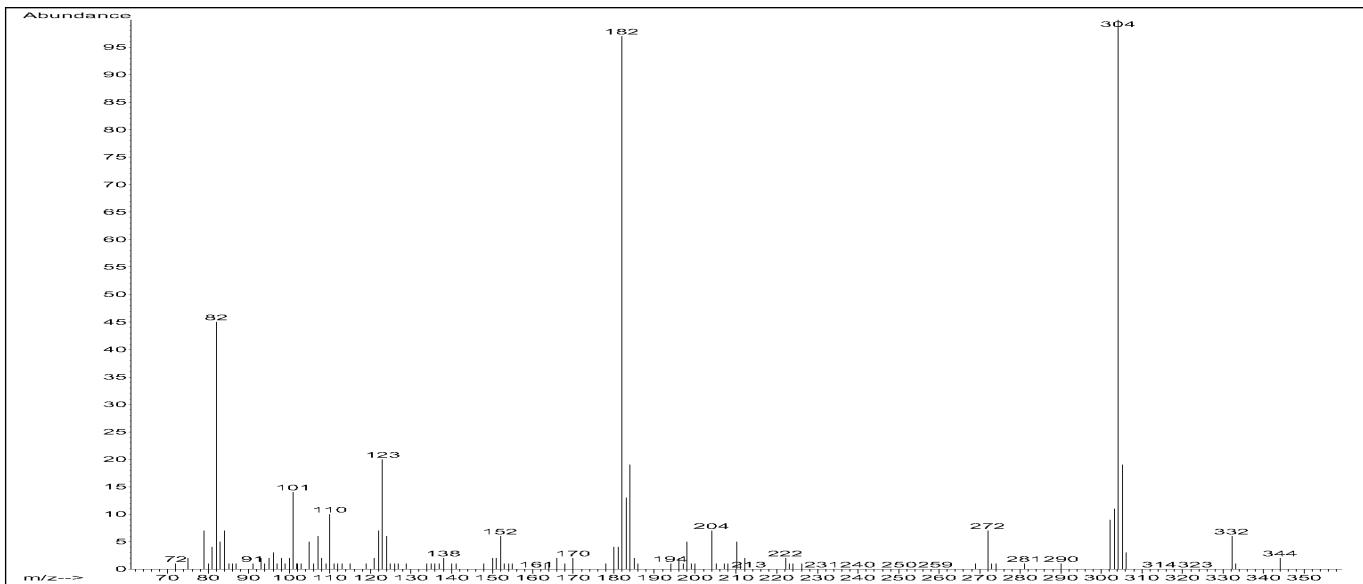
Im PCI-Scan Modus wird mit Ammoniak als Reaktantgas, im Vergleich zu Methan, empfindlicher gemessen.

## Relation Signal/Rauschen

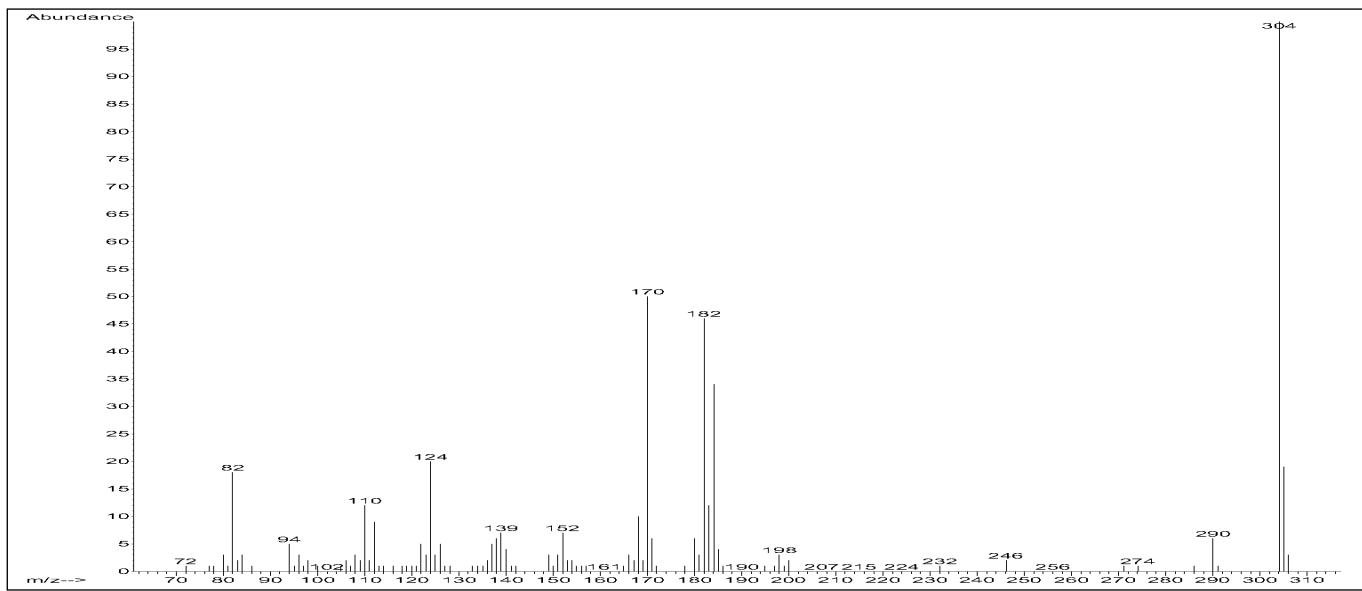
PCI/CH<sub>4</sub> = 62/1, PCI/NH<sub>3</sub> = 146/1, Analytkonzentration je 5ng. Im SIM Modus sind keine markanten Unterschiede der Messempfindlichkeit in Relation zur Wahl des Reaktantgases zu beobachten. Der Analyt zeigt im NCI Modus kein relevantes Spektrum.



## EI-Spektrum, Cocain, $M^+$ : 303amu

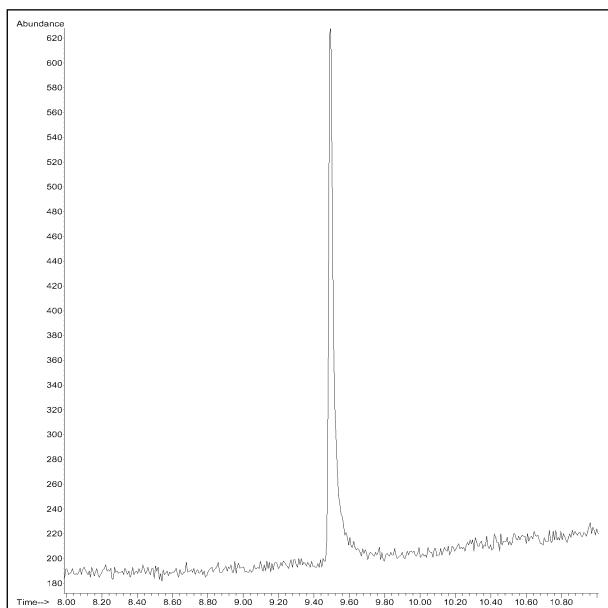


PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Cocain, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 304 / 332 / 344amu



PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Cocain, M + H: 304amu

### PCI/CH<sub>4</sub> – SIM Mode



Cocain, Retentionszeit: 9.50Min., 10pg/ $\mu$ L,  
Ionen: 182/304amu, S/N: 27/1

# Codein

CAS-Nr. 76-57-3

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
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/CH<sub>4</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C  
EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: NCI/CH<sub>4</sub> – 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 Pentafluorpropionsäureanhydrid –PFPA– (Reagenz: Fluka 77292)

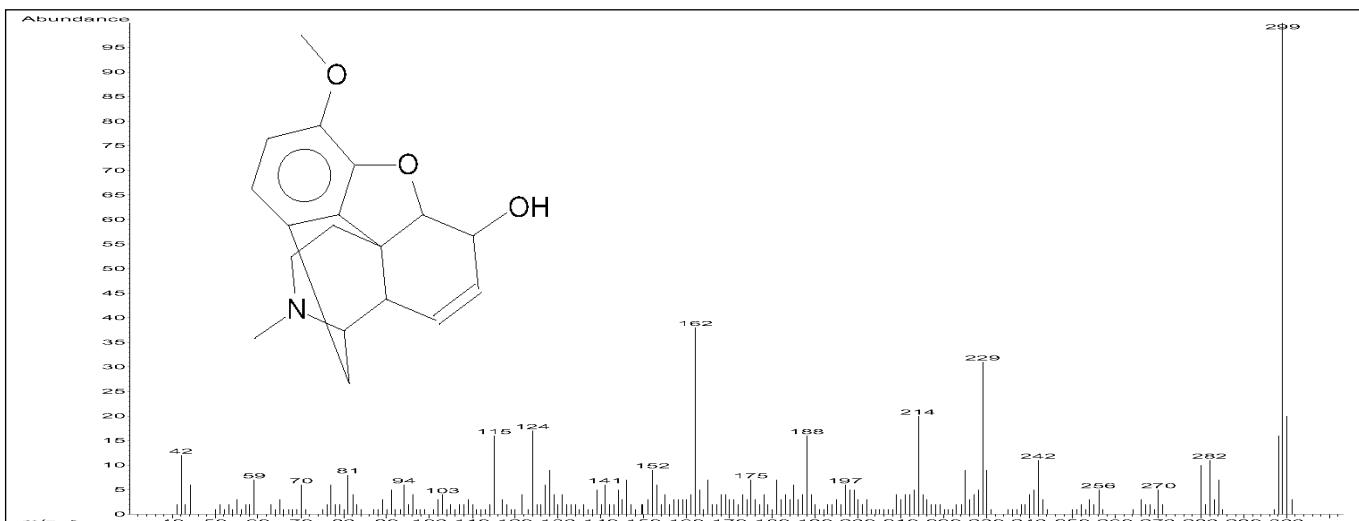
100 $\mu$ L des in Ethylacetat gelösten Standards, Konz. 100ng/ $\mu$ L, (SIGMA C-1653), werden mit Stickstoff zur Trockne eingengt,

80 $\mu$ L Reagenz und 20 $\mu$ L 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.

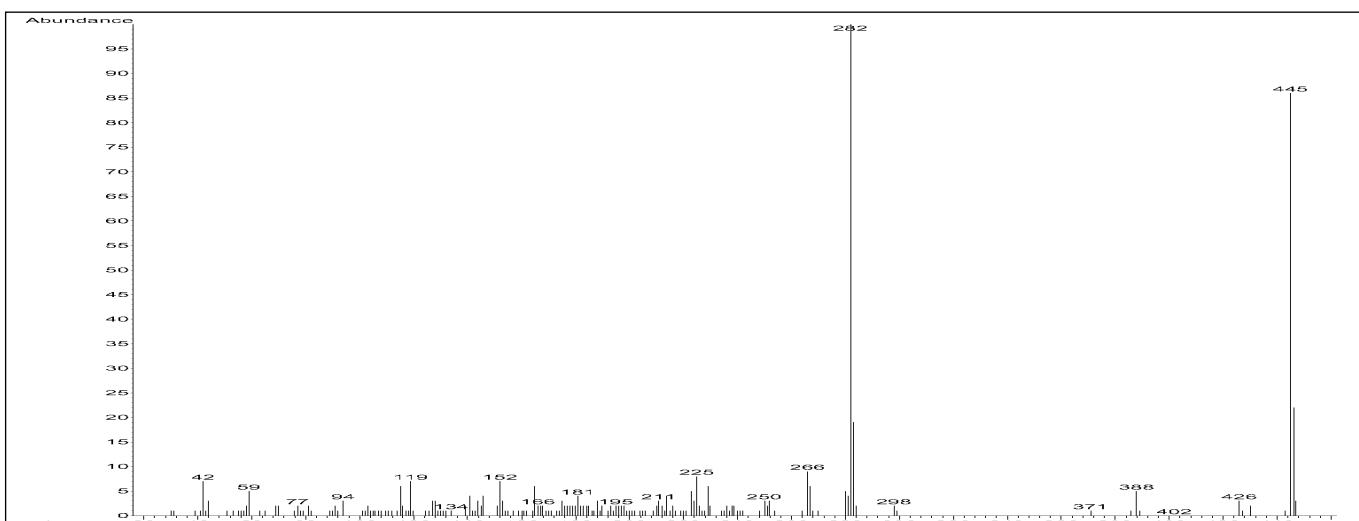
## Ergebnis

Der Analyt wird auch derivatisiert nicht diskriminierungsfrei (Konz. 10ng/ $\mu$ L) gemessen.

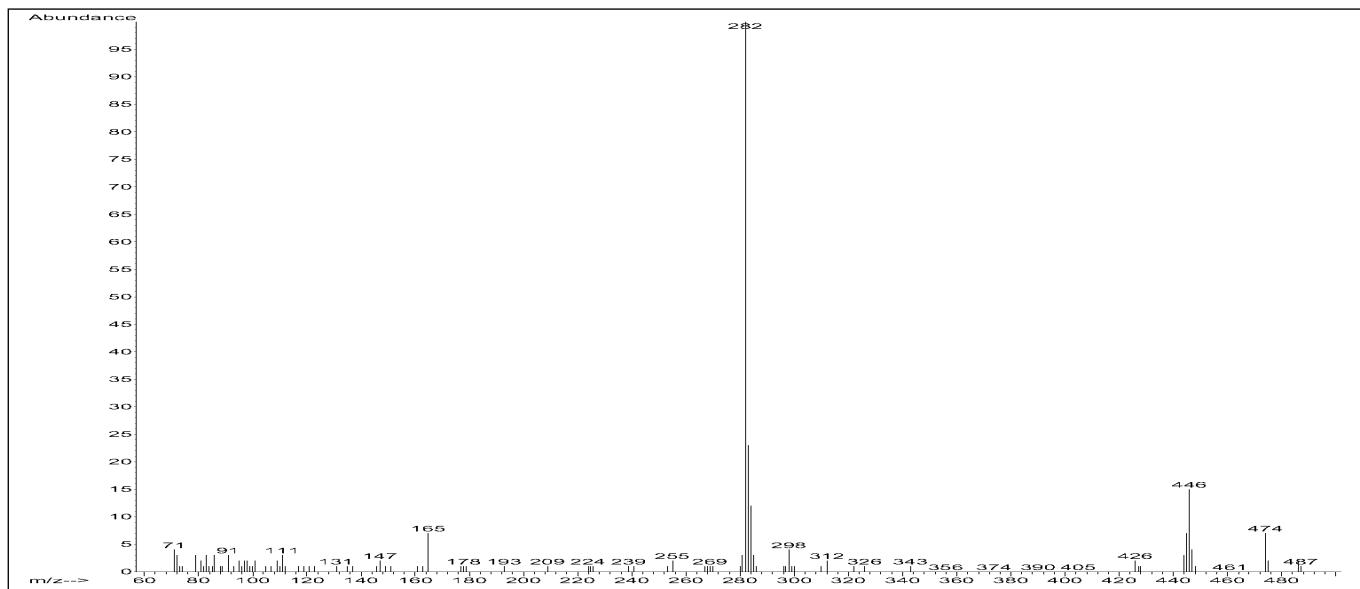
Im PCI Modus ist die Messung mit Ammoniak im Vergleich zu Methan deutlich empfindlicher (Faktor 2). Die NCI/CH<sub>4</sub> Messungen sind für die SIM Akquisition interessant; für die Konzentration von 5pg/ $\mu$ L wird die Relation Signal/Rauschen mit 153/1 berechnet. Der acetylierte Analyt zeigt kein relevantes NCI Spektrum.



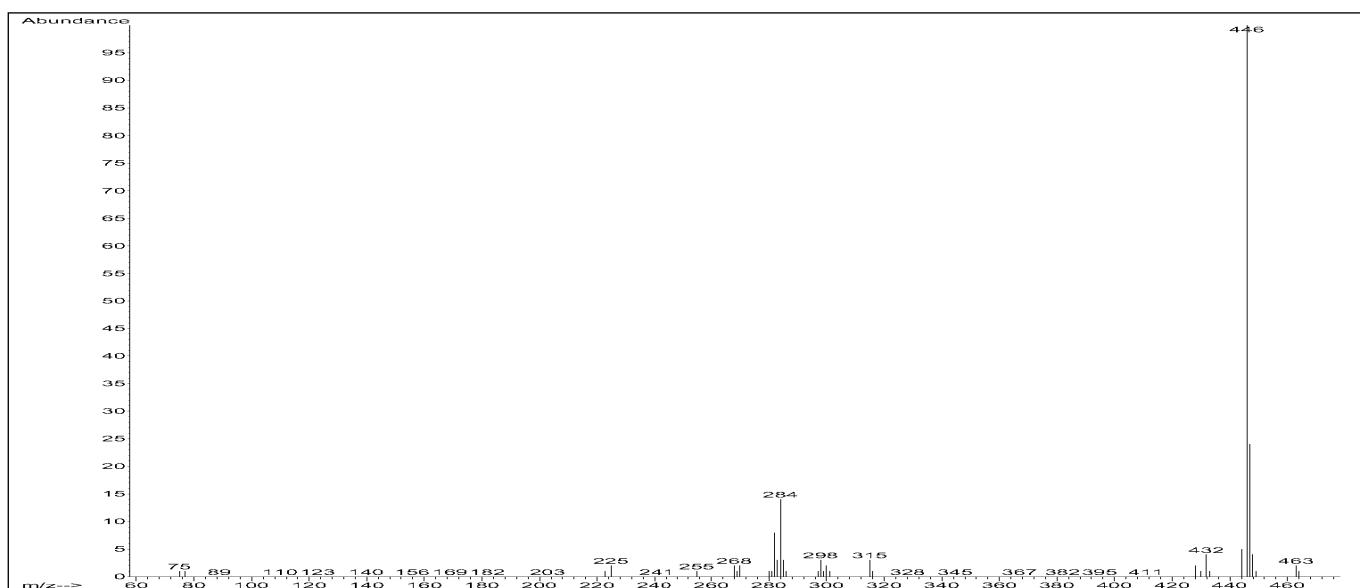
EI-Spektrum, Codein, nicht derivatisiert, M<sup>+</sup>: 299amu



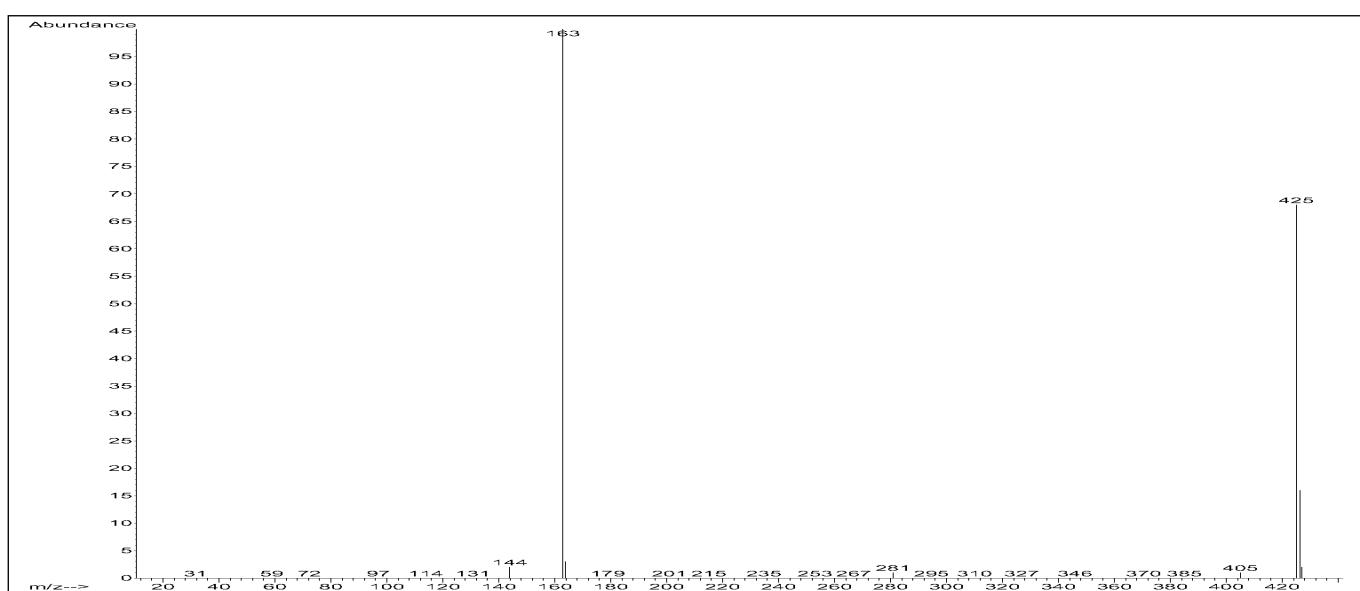
EI-Spektrum, Codein, PFPA Derivat, M<sup>+</sup>: 445amu



PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Codein, PFPA Derivat, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 446 / 474 / 486amu

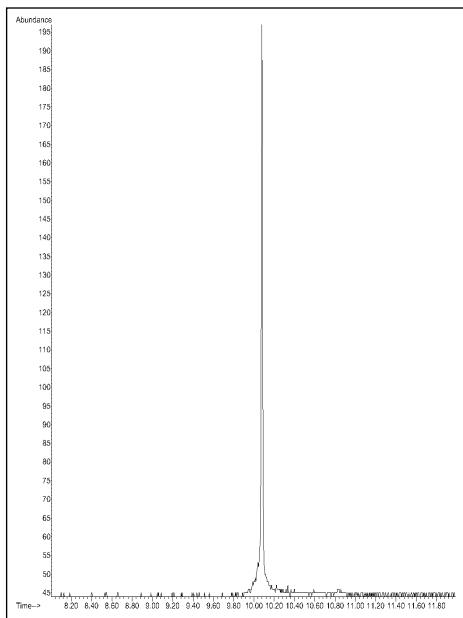


PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Codein, PFPA Derivat, M + H / M + NH<sub>4</sub>: 446 / 463amu



NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Codein, PFPA Derivat, M-HF: 425amu

## NCI/CH<sub>4</sub> SIM



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







# Dimethinden

CAS-Nr. 5636-83-9

## GC-Parameter

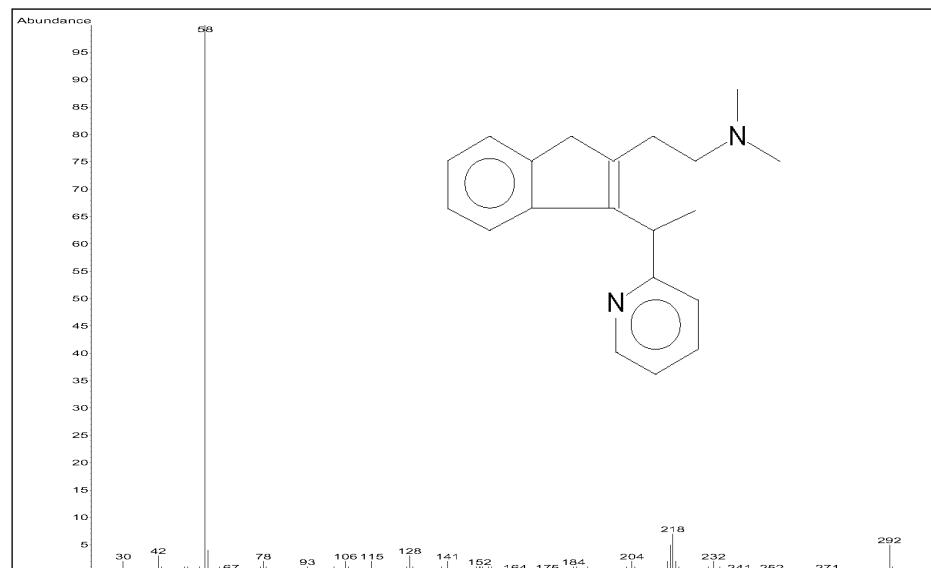
**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
5% Phenylmethylsilikon  
(HP 19091S-433)

**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/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode:** PCI/NH<sub>3</sub> – 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

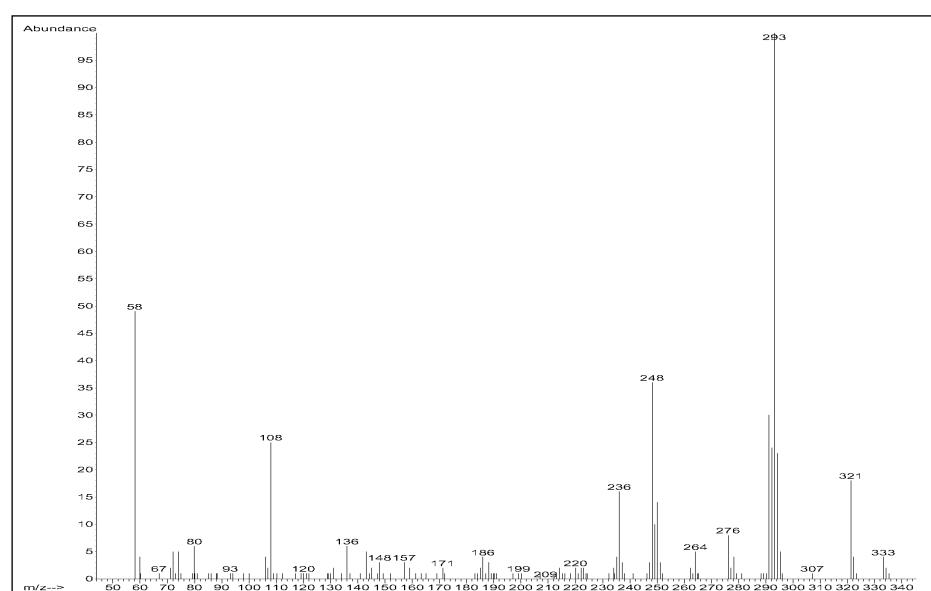
Konzentration des Analyten:

4ng/ $\mu$ L

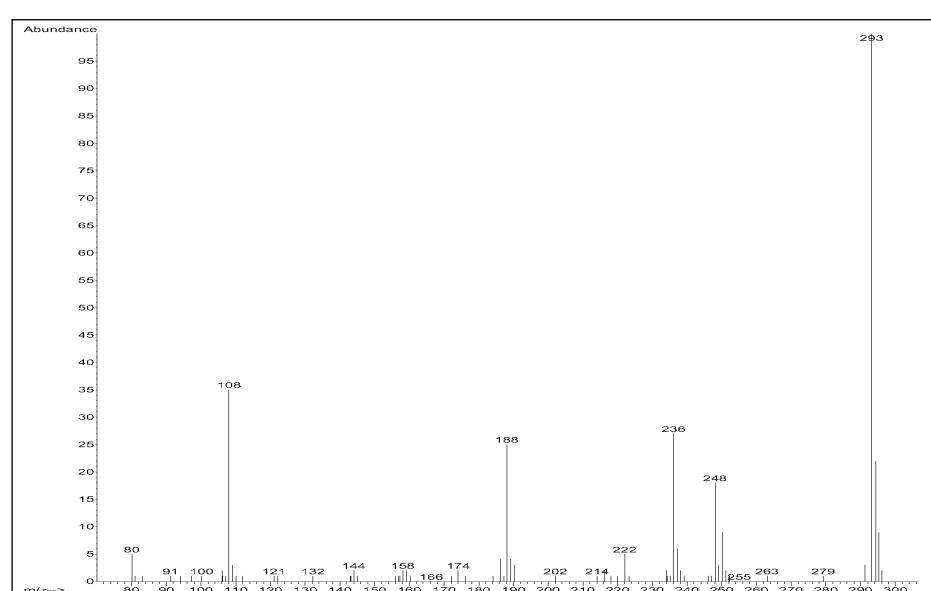
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH<sub>4</sub> Scan: 20/1

PCI/NH<sub>3</sub> Scan: 27/1



PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Dimethinden, M +H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 293 / 321 / 333amu



PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Dimethinden, M + H: 293amu



# Diphenhydramin

CAS-Nr. 58-73-1

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
5% Phenylmethylsilikon  
(HP 19091S-433)

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

**Injektion:** split, 250°C

**Ofentemp. Programm:**

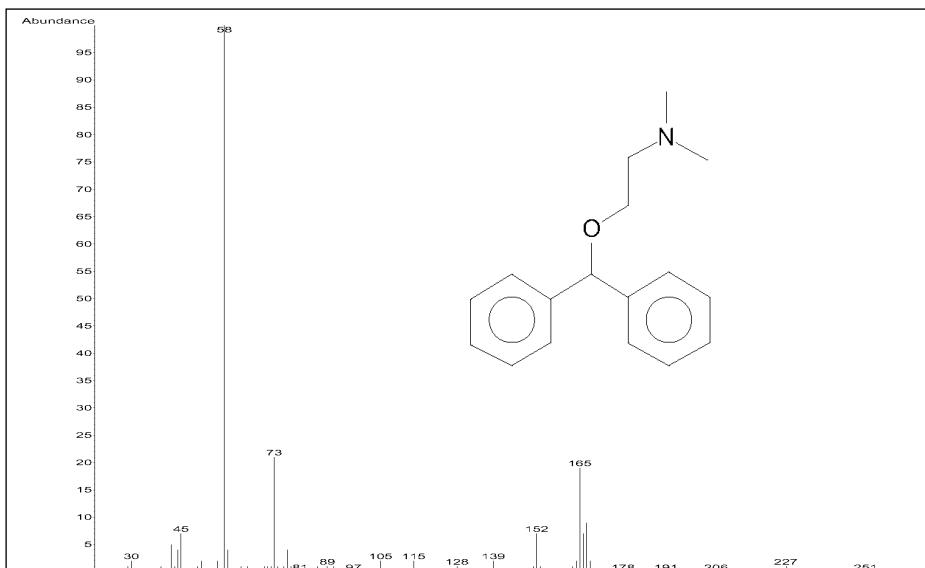
120°C (0,3Min) – 20°C/Min →  
300°C (4Min)

## MS-Parameter

**Mode:** EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C



EI-Spektrum, Diphenhydramin,  $M^+$ : 255amu

**Mode:** PCI/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode:** PCI/NH<sub>3</sub> – 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

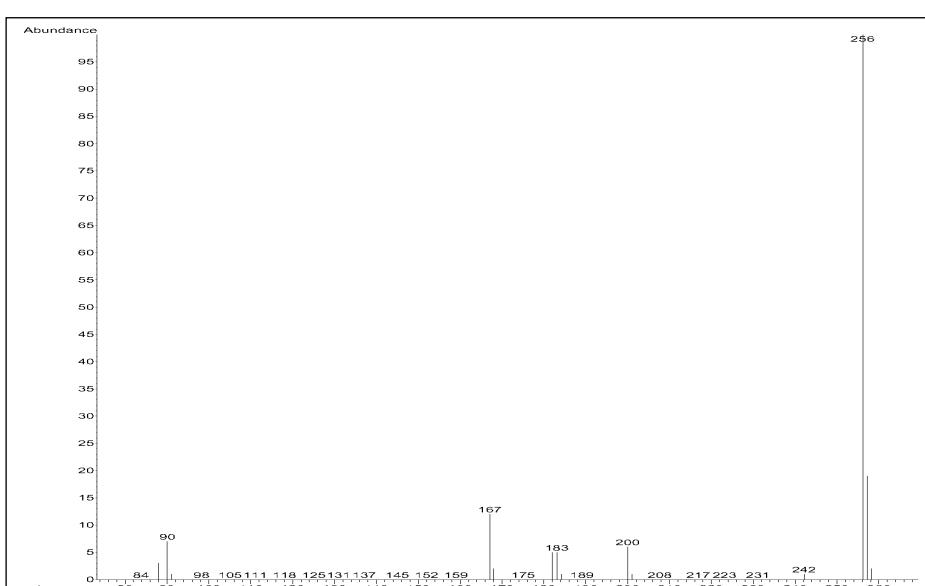
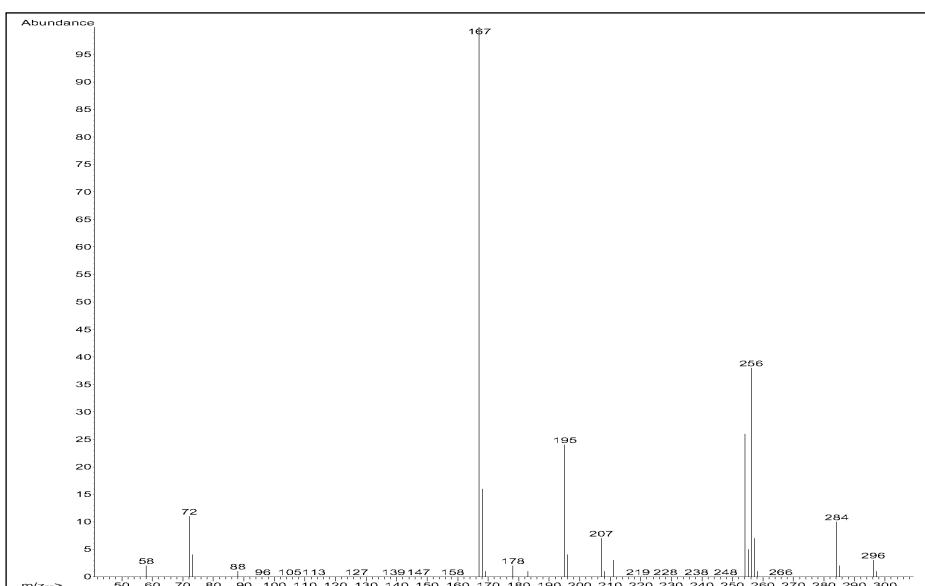
Konzentration des Analyten:

4ng/ $\mu$ L

Relation Signal/Rauschen

PCI/CH<sub>4</sub> Scan: 600/1

PCI/NH<sub>3</sub> Scan: 95/1





# Lidocain

CAS-Nr. 137-58-6

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
5% Phenylmethylsilikon  
(HP 19091S-433)

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

**Injektion:** split, 250°C

**Ofentemp. Programm:**

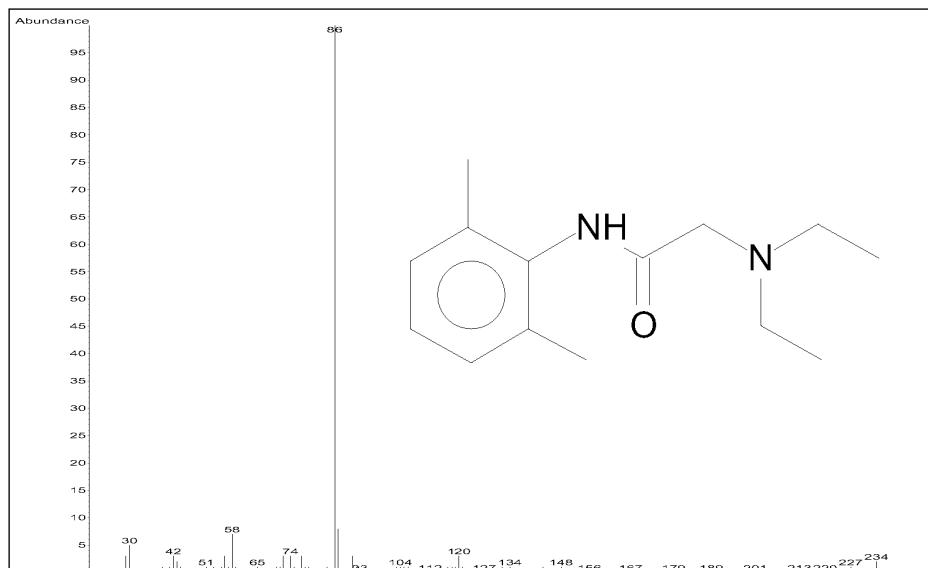
120°C (0,3Min) – 20°C/Min →  
300°C (4Min)

## MS-Parameter

**Mode:** EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C



EI-Spektrum, Lidocain,  $M^+$ : 234amu

**Mode:** PCI/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode:** PCI/NH<sub>3</sub> – 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

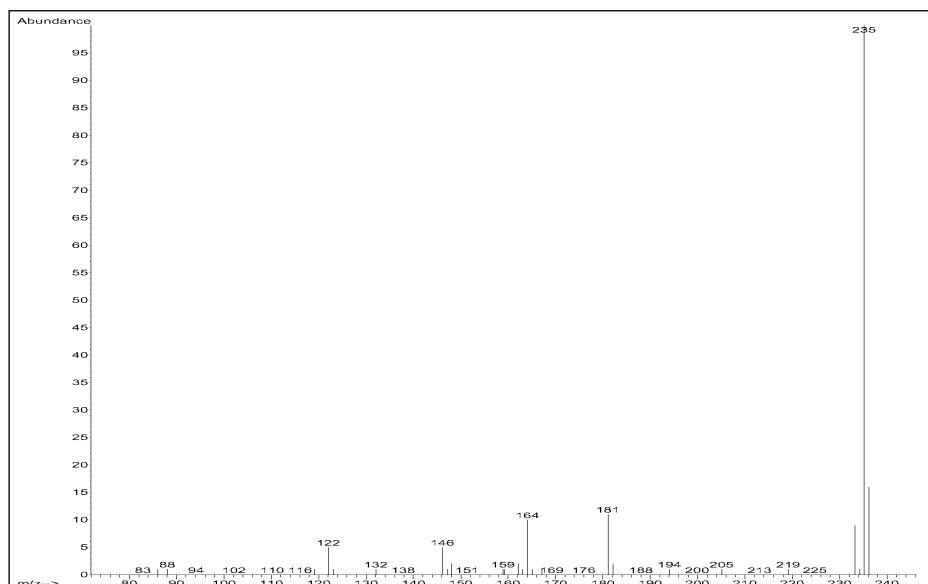
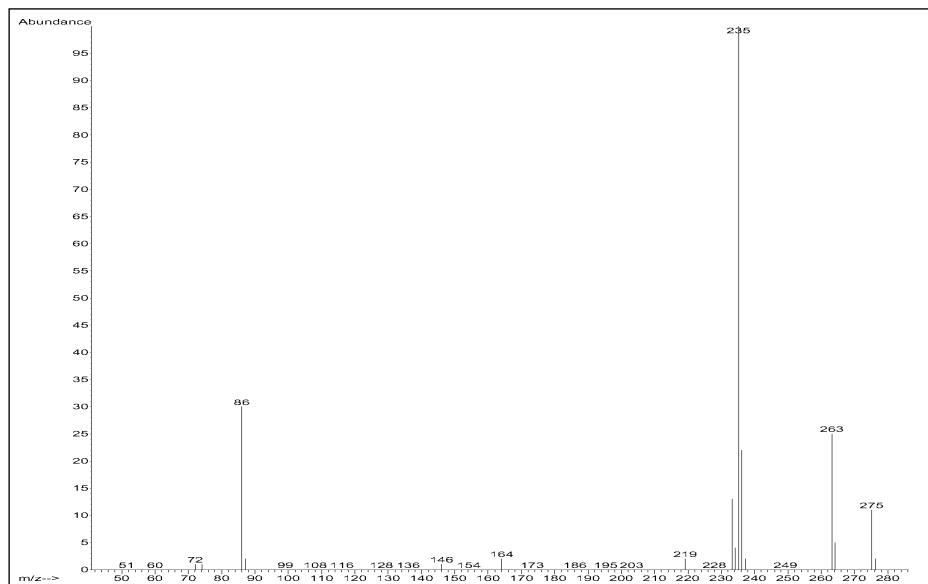
Konzentration des Analyten:

4ng/ $\mu$ L

Relation Signal/Rauschen

PCI/CH<sub>4</sub> Scan: 396/1

PCI/NH<sub>3</sub> Scan: 90/1





# Mabuterol

CAS-Nr. 56341-08-3

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m, 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 → 280°C (5Min)

## MS-Parameter

**Mode: EI – SCAN**

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

**Mode: PCI/CH<sub>4</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: NCI/CH<sub>4</sub> – SCAN/SIM**

Moderatorgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

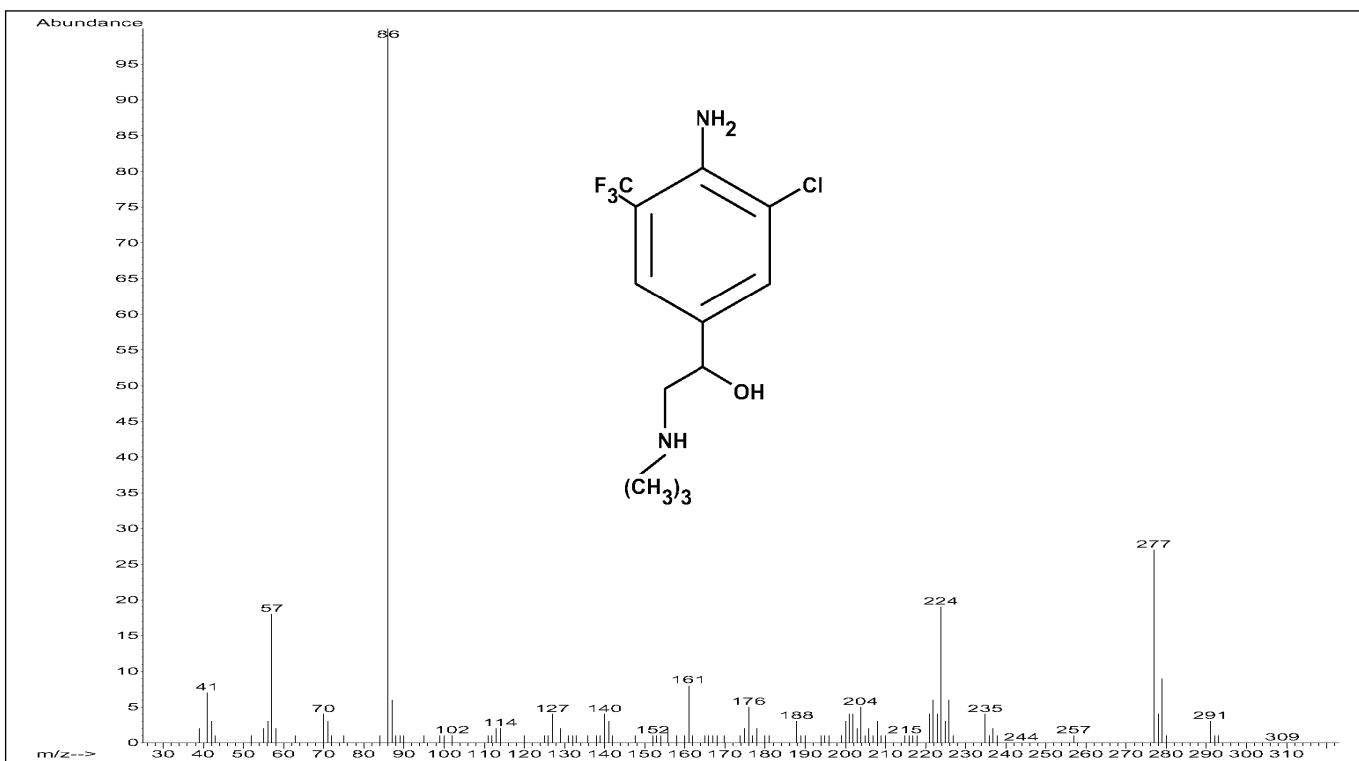
b) Verfahren wie oben. Nach dem Abblasen mit Stickstoff wird der Rückstand mit 80 $\mu$ L Reagenz und mit 20 $\mu$ L Hexafluorisopropanol (Fluka 52517) versetzt und 30Min. bei 70°C inkubiert.

## Ergebnis

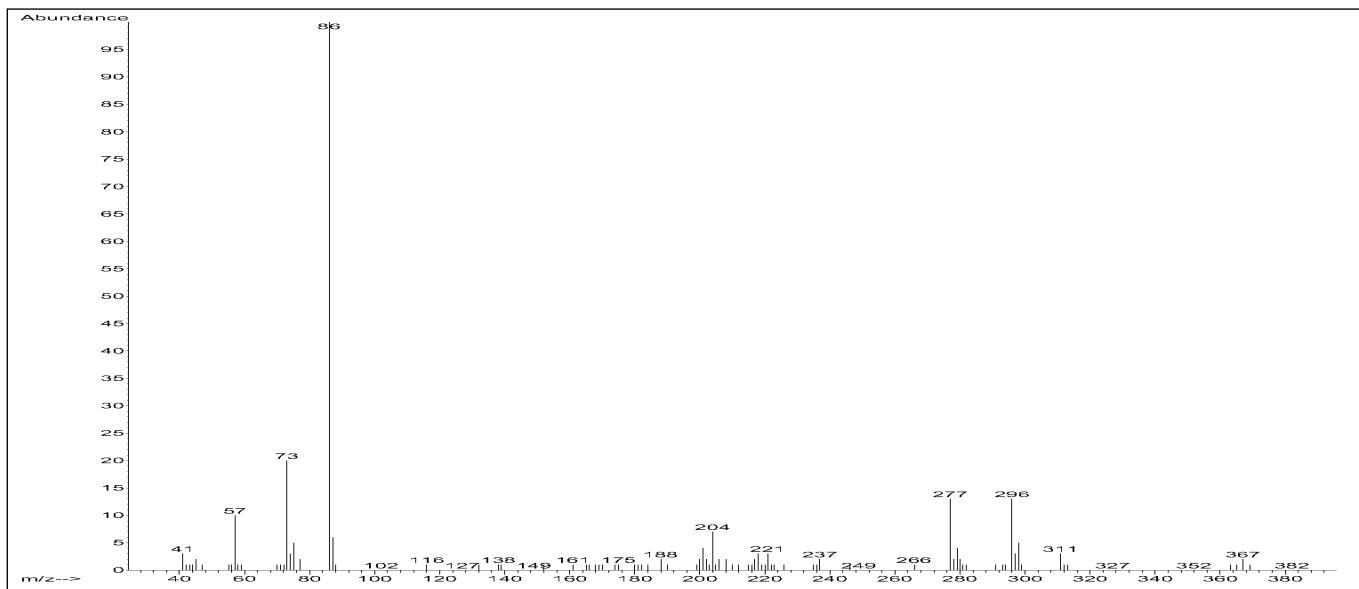
Die EI Spektren – des nicht derivatisierten und des derivatisierten Analyten – zeigen das Molion mit geringer Intensität.

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/CH<sub>4</sub>.

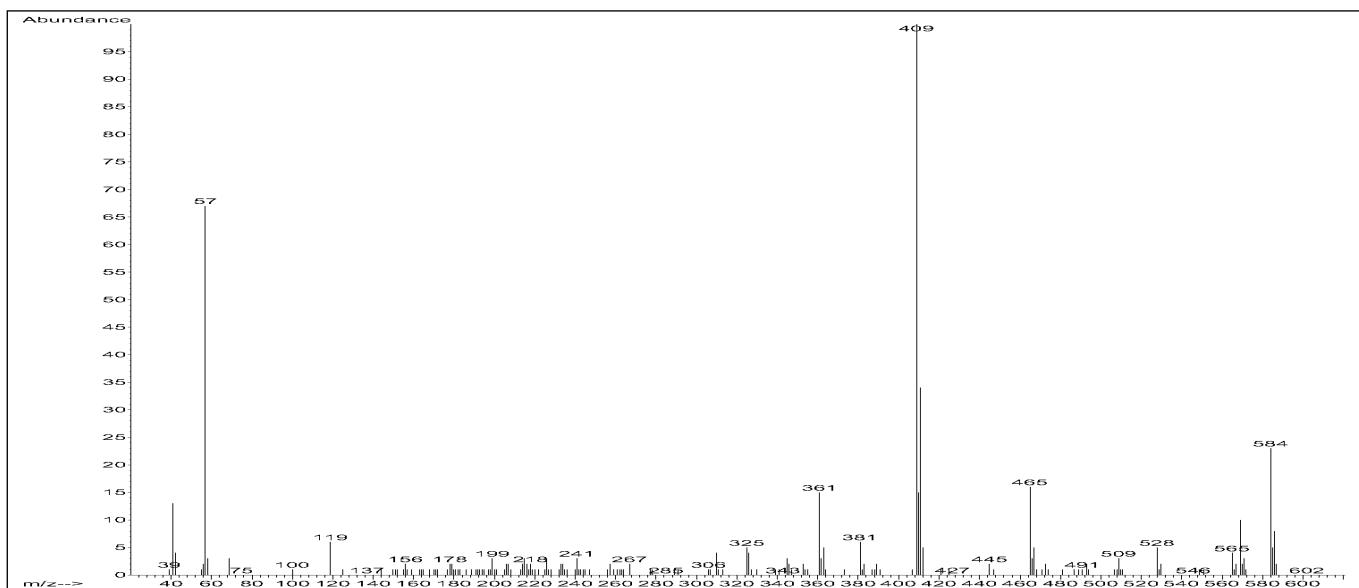
Die PCI/NH<sub>3</sub> SCAN Messung des TMS Derivats ist um Faktor 6 empfindlicher im Vergleich zu der PCI/CH<sub>4</sub> Messung. Das PFPA Derivat wird im PCI Mode im Vergleich zum TMS Derivat weniger empfindlich gemessen. Die PFPA Reaktion eignet sich für die NCI Messung. Im SIM Modus wird die Relation Signal/Rauschen für 200fg des Analyten mit 40/1 bestimmt.



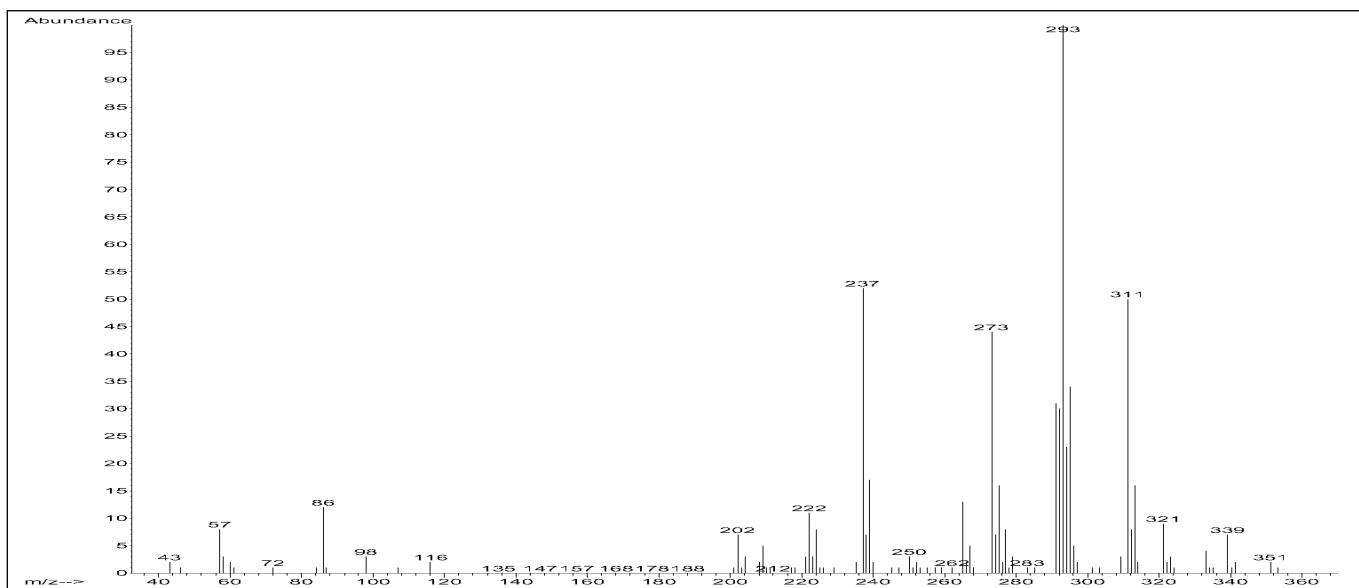
EI-Spektrum, Mabuterol, nicht derivatisiert, M<sup>+</sup>: 310amu

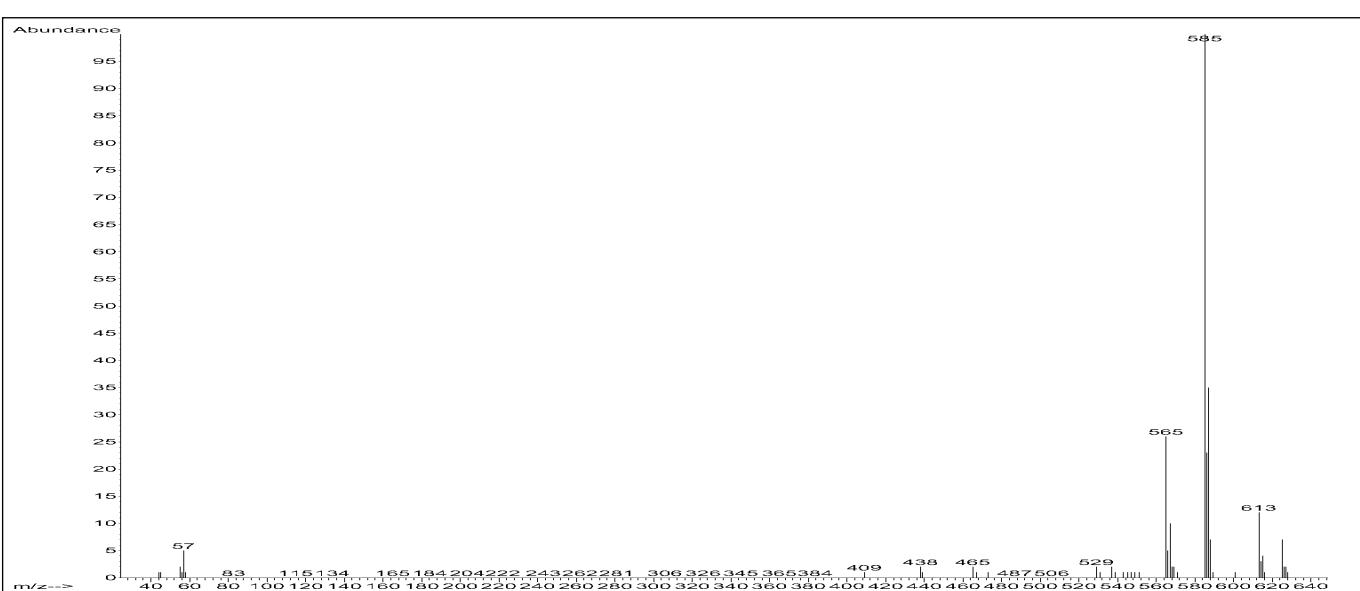
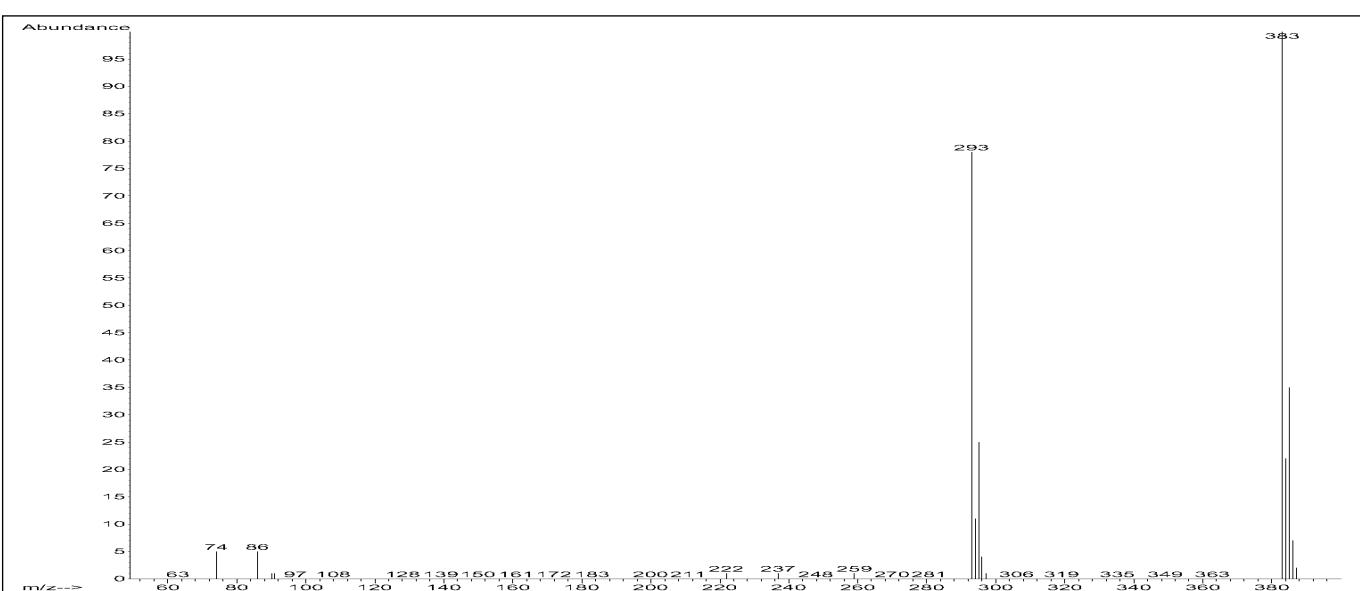
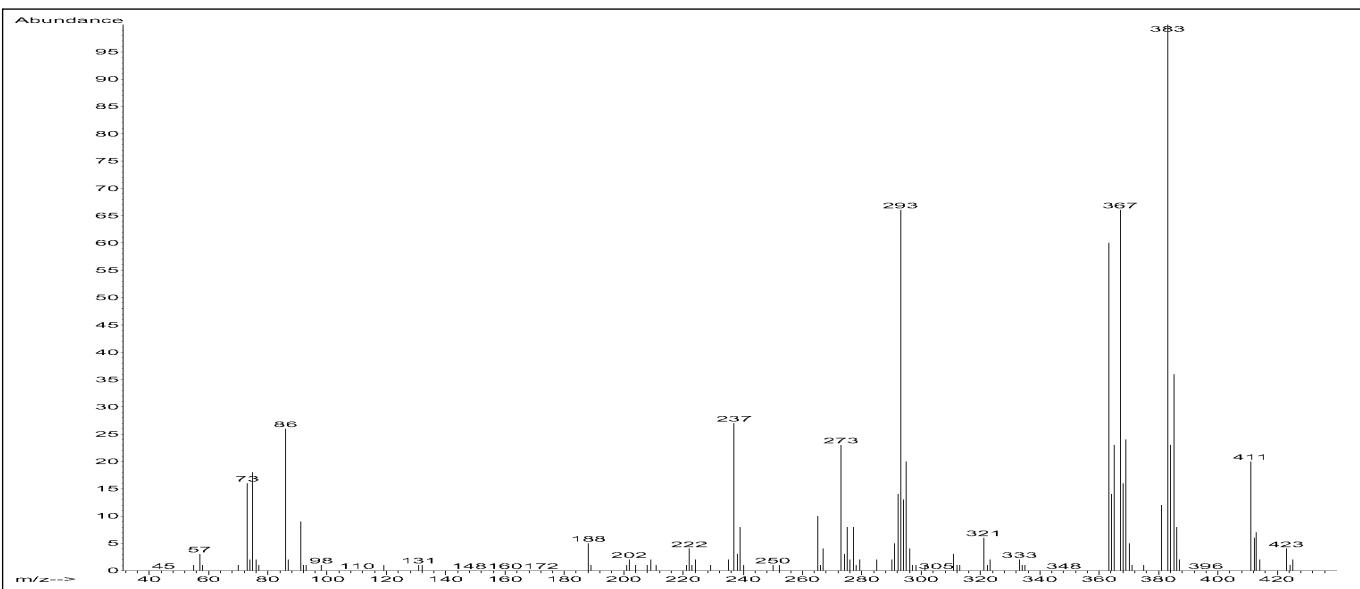


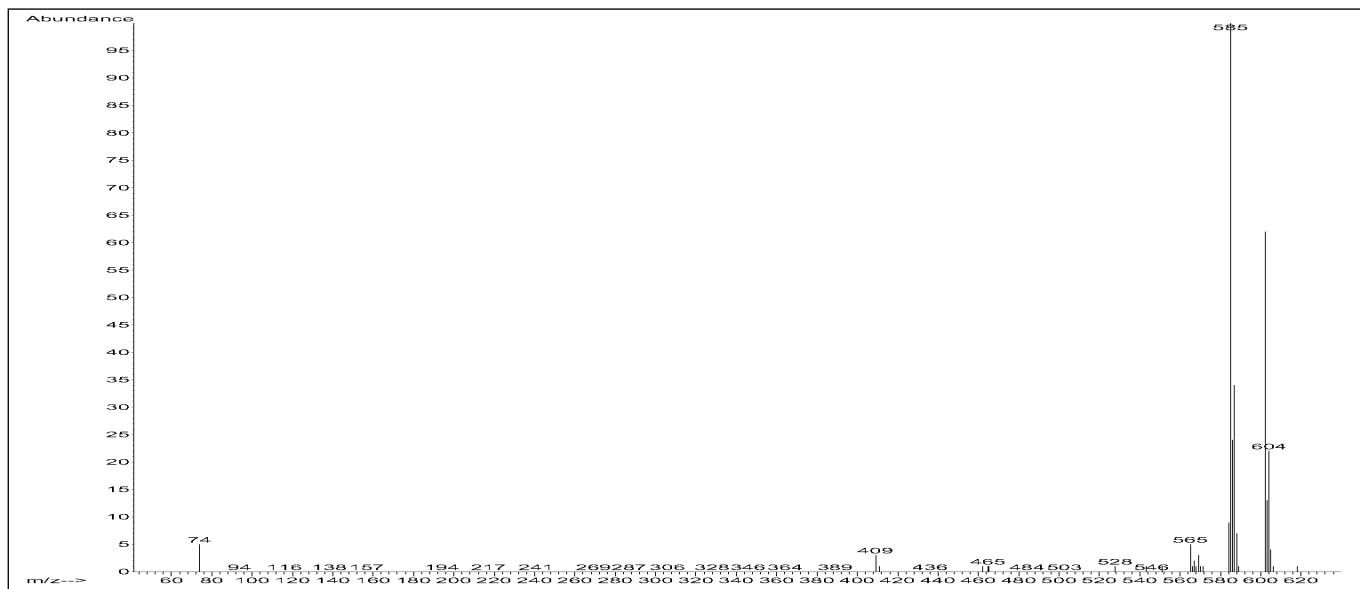
El-Spektrum, Mabuterol, TMS Monoderivat,  $M^+$ : 382amu



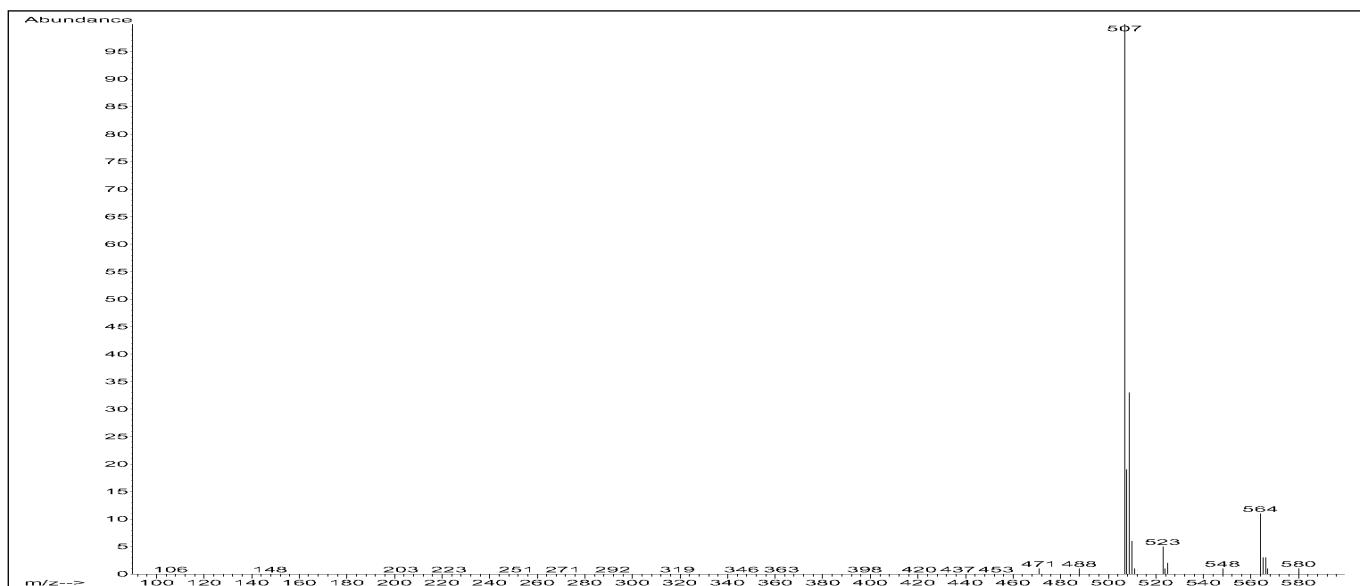
El-Spektrum, Mabuterol, PFPA Diderivat,  $M^+$ : 602amu





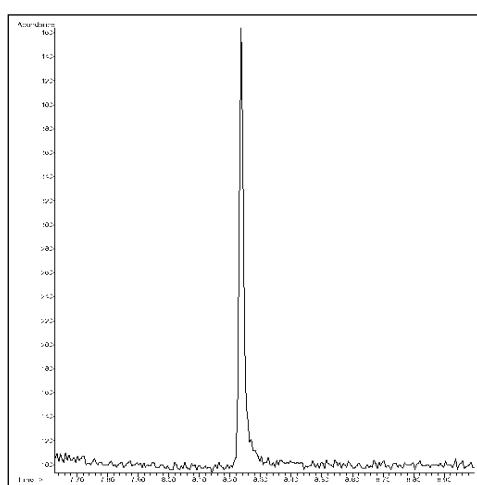


PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Mabuterol, PFPA Diderivat, M<sup>+</sup>: 602amu



NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Mabuterol, PFPA Diderivat, M<sup>+</sup>: 602amu

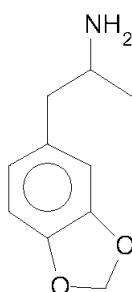
### NCI/CH<sub>4</sub> – SIM Mode



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

# MDA

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



## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
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/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan  
Flow: 20 (1mL/Min)  
Tune: PCI-Methan Autotune  
Temp. Source/Quad: 250°C/106°C  
EM-Volt: Tune + 400eV

### Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN

Reaktantgas: Ammoniak  
Flow: 20 (1mL/Min)  
Tune: PCI-Ammoniak Tune File  
EM-Volt: Tune + 400eV

### Mode: NCI/CH<sub>4</sub> /NH<sub>3</sub> –

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

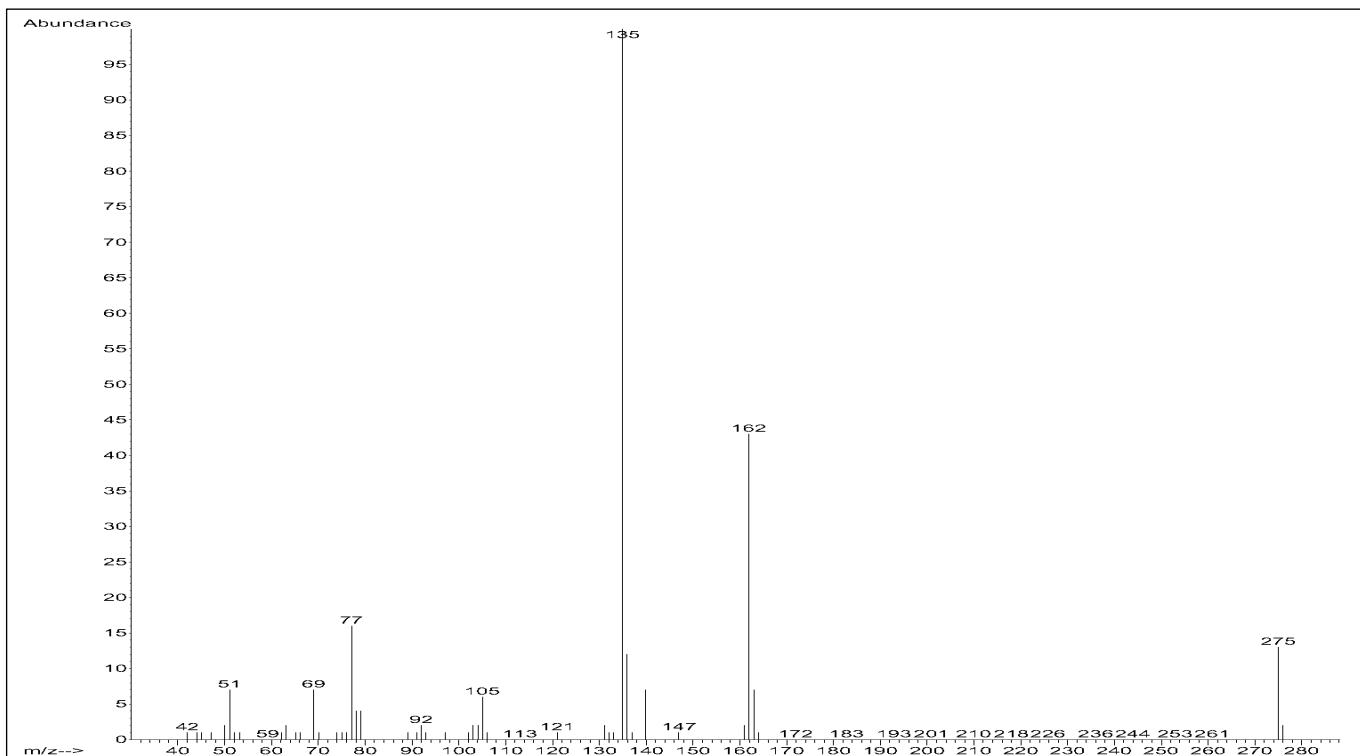
- Trifluoracetylierung mit MBTFA (Reagenz: Fluka 65943)
- Reaktion mit Pentafluorpropionsäureanhydrid –PFPA – (Reagenz: Fluka 77292)

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

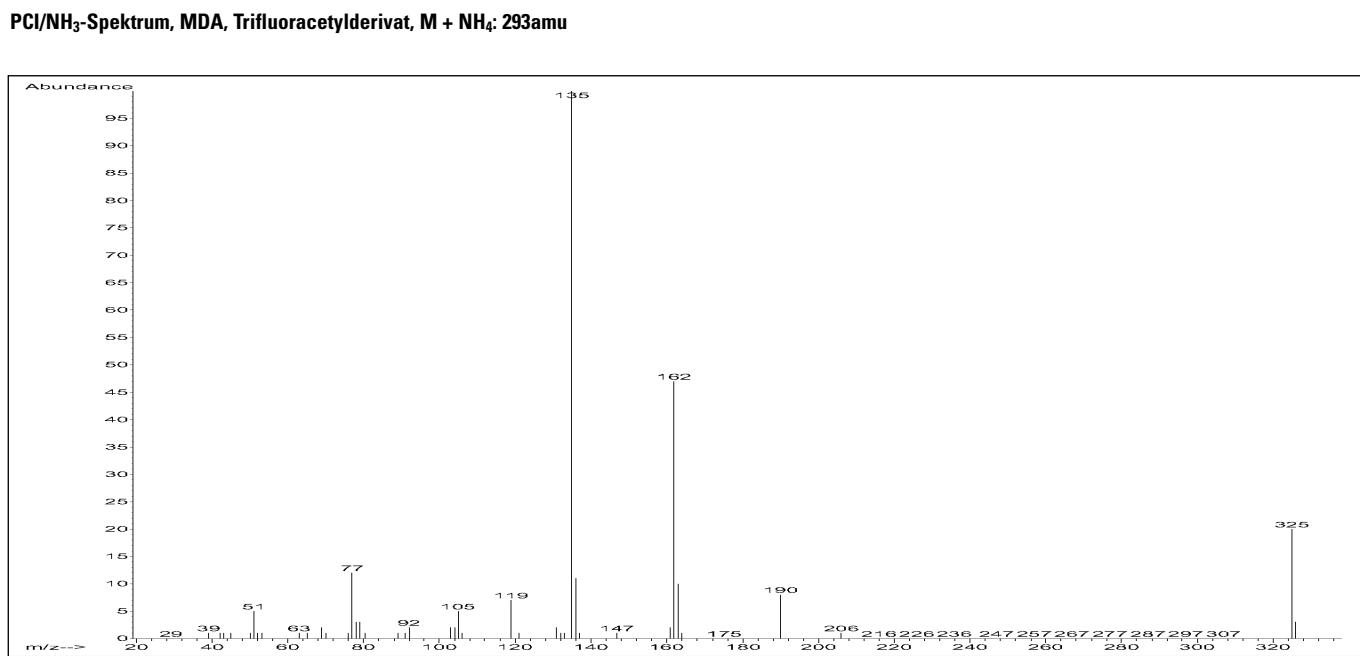
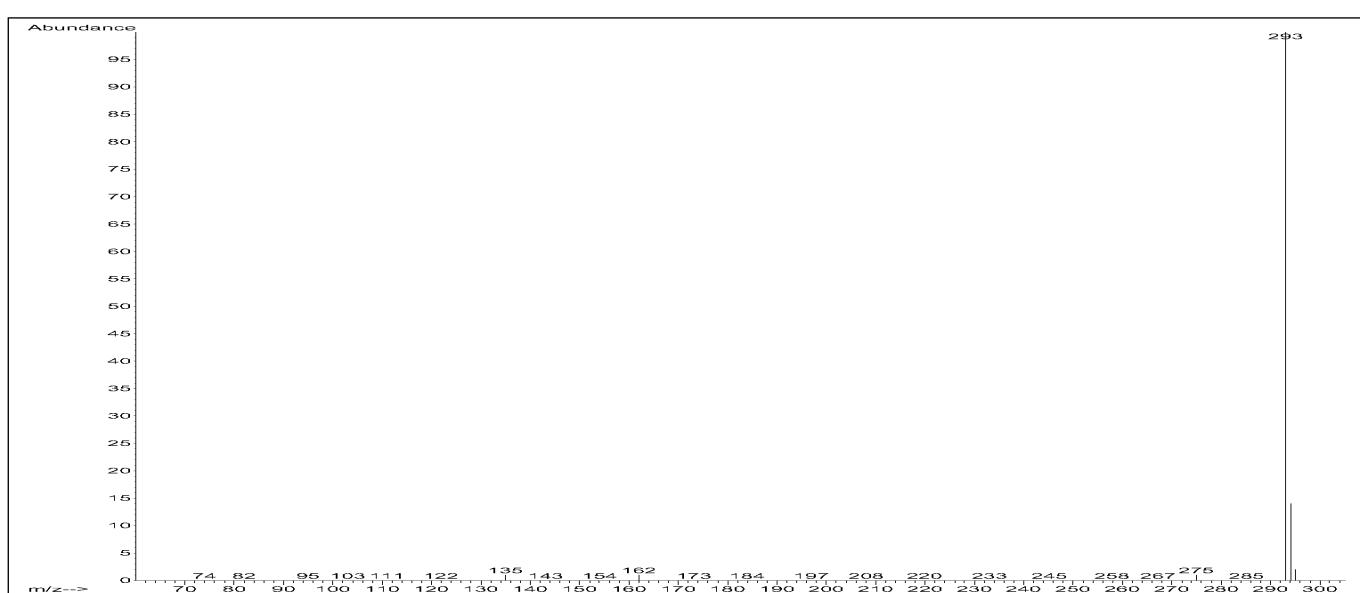
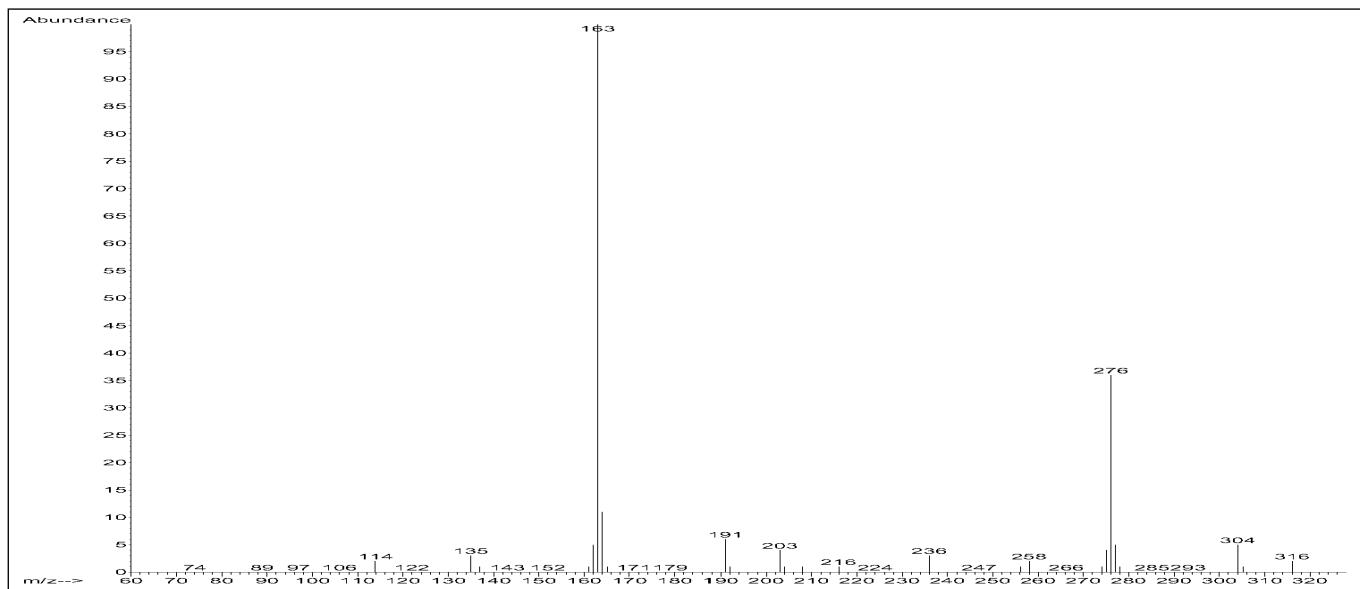
Trockne eingeengt, 50 $\mu$ L Reagenz hinzugefügt und 30Min. bei 80°C inkubiert. Die Lösung wird erneut mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen und der Rückstand mit Ethylacetat aufgenommen. Die Lösung ist für die GC-MS Messung bereit.  
b) Verfahren wie oben. Nach dem Abblasen mit Stickstoff wird der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

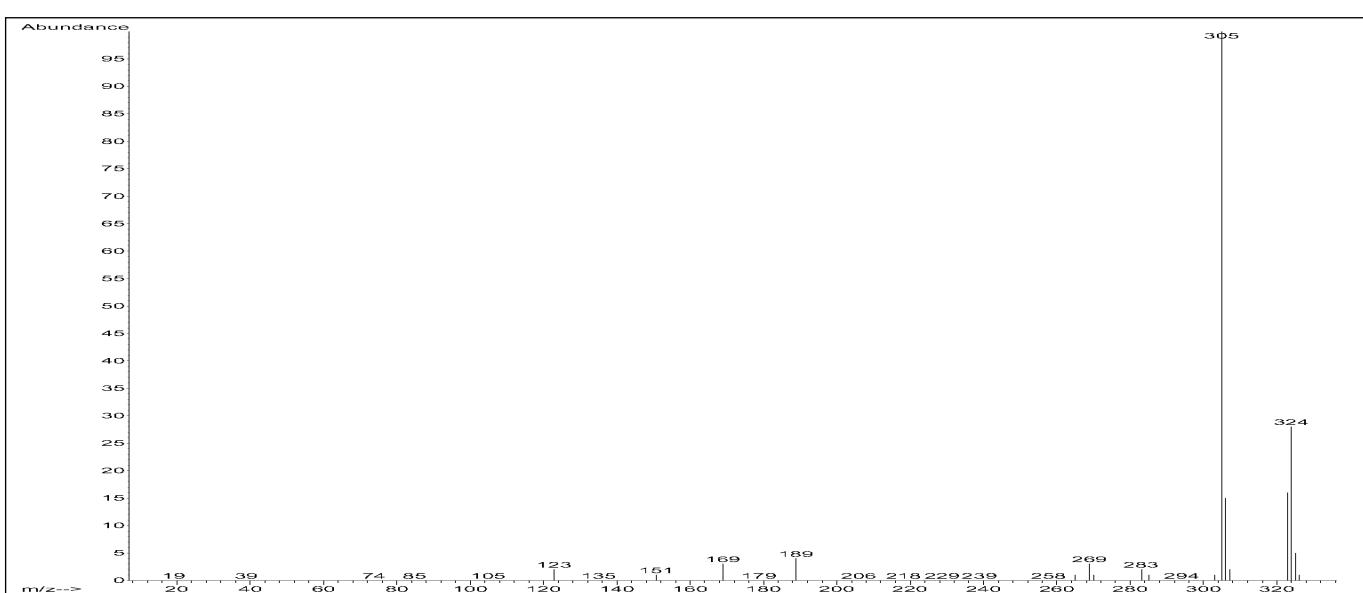
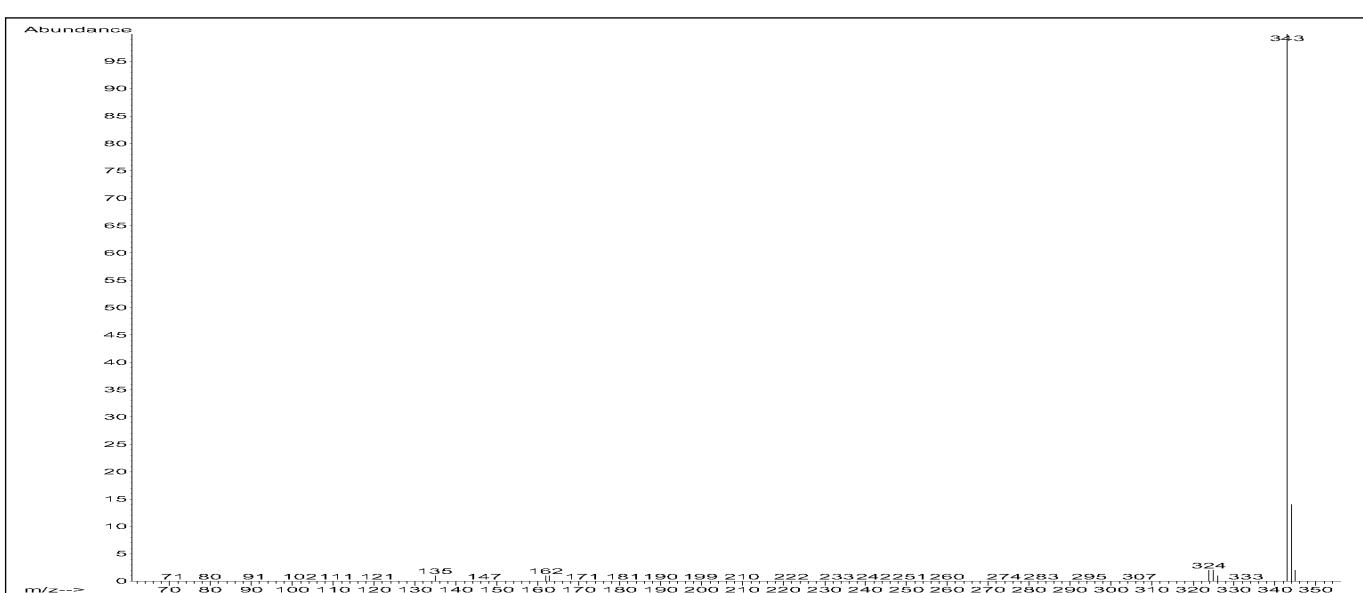
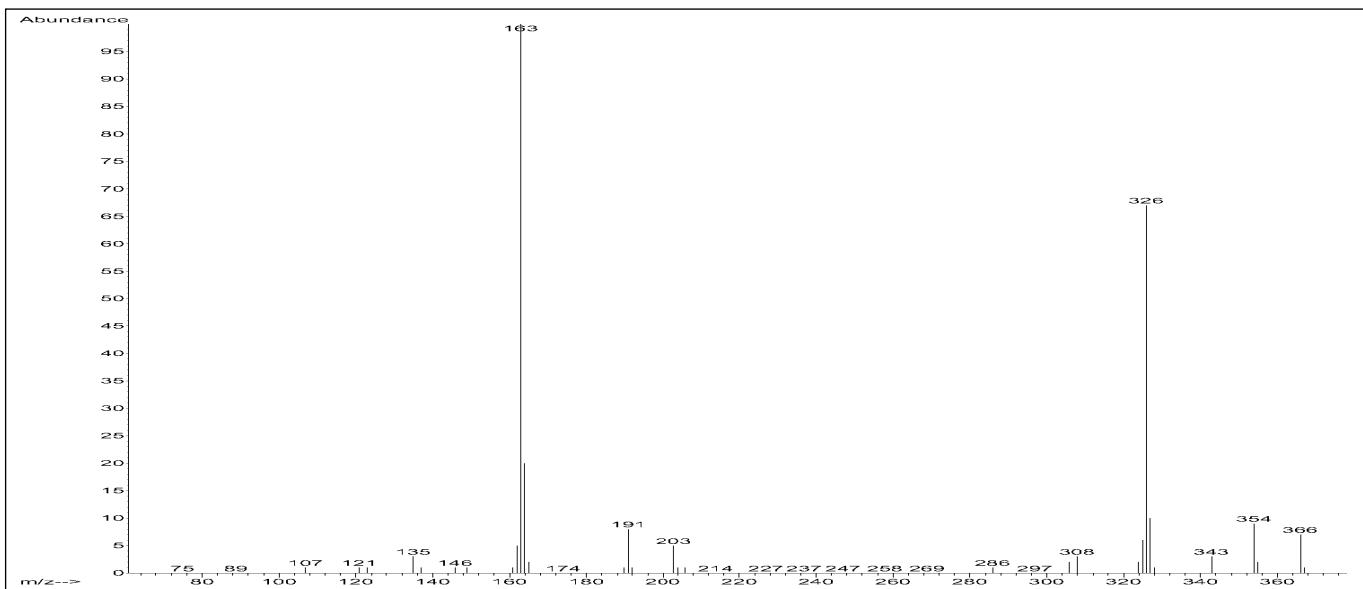
## Ergebnis

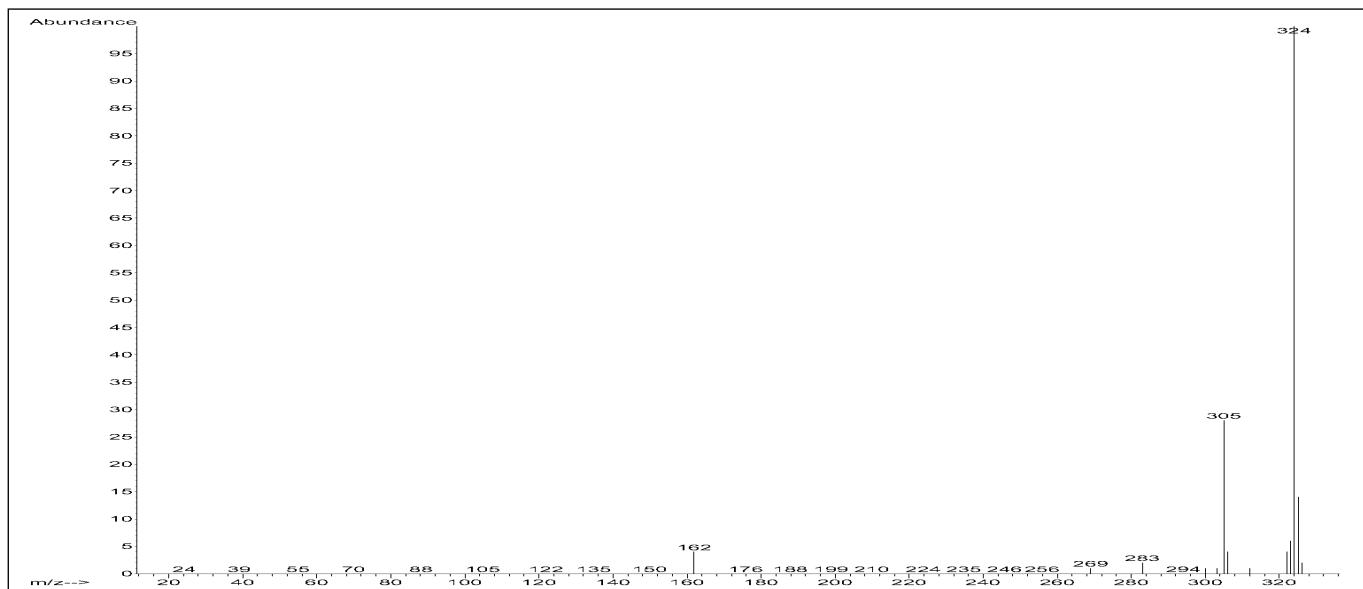
Der Analyt wird bevorzugt derivatisiert gemessen. Das acetylierte MDA bildet im PCI/NH<sub>3</sub> Modus als Base Peak das NH<sub>4</sub> Addukt zum Molion. Die Messung ist im Vergleich zum Reaktantgas Methan um Faktor 1,5 empfindlicher. Die NCI Reaktion des TFA Derivats ist relativ unempfindlich und 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/NH<sub>3</sub>-SIM Mode wird die Relation von Signal/ Rauschen für 5pg MDA mit 65/1 bestimmt.



EI-Spektrum, MDA, TFA derivatisiert, M<sup>+</sup>: 275amu

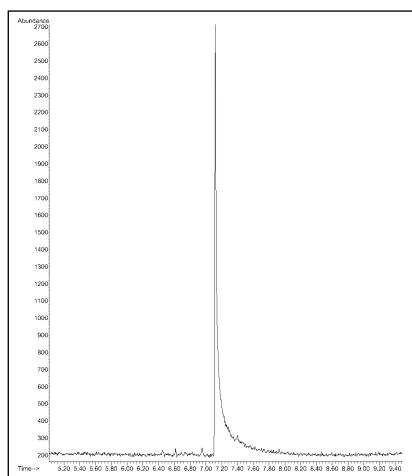






NCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, MDA, PFPA Derivat, M-HF / M-H: 305 / 324amu

### NCI/NH<sub>3</sub> – SIM Mode



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

# Mepivacain

CAS-Nr. 96-88-8

## GC-Parameter

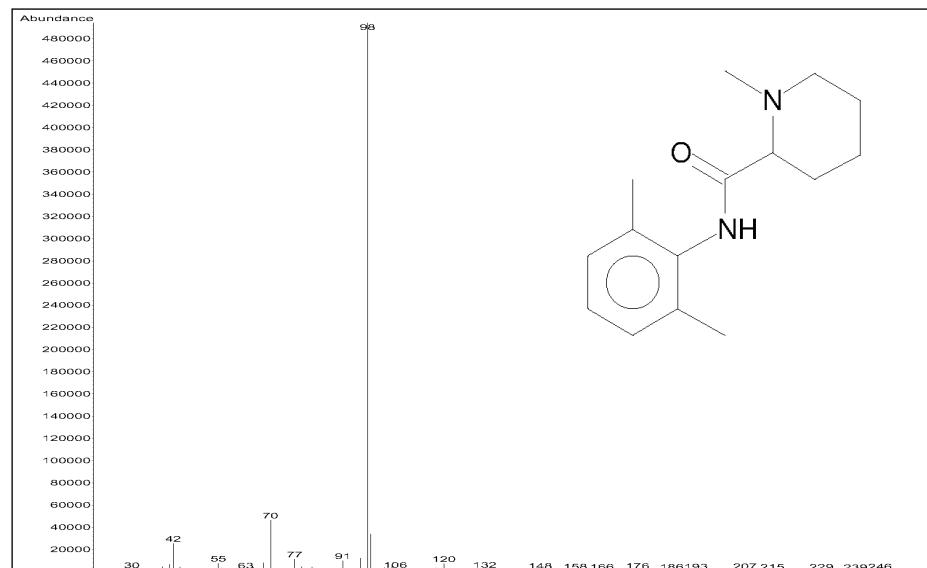
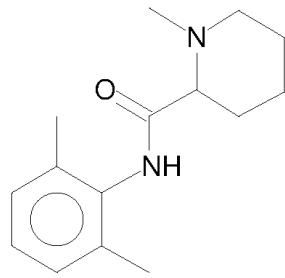
**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
5% Phenylmethylsilikon  
(HP 19091S-433)

**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/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode:** PCI/NH<sub>3</sub> – 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

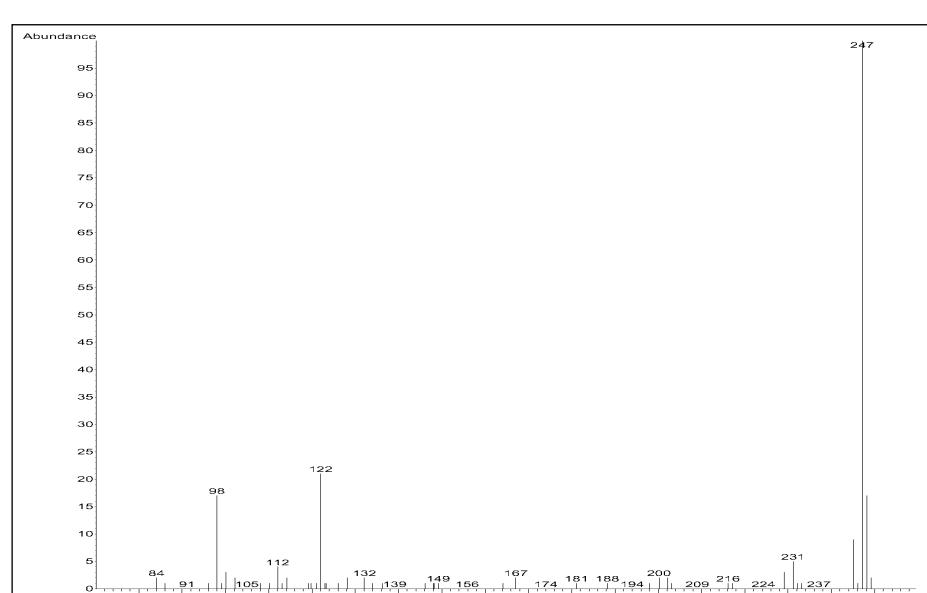
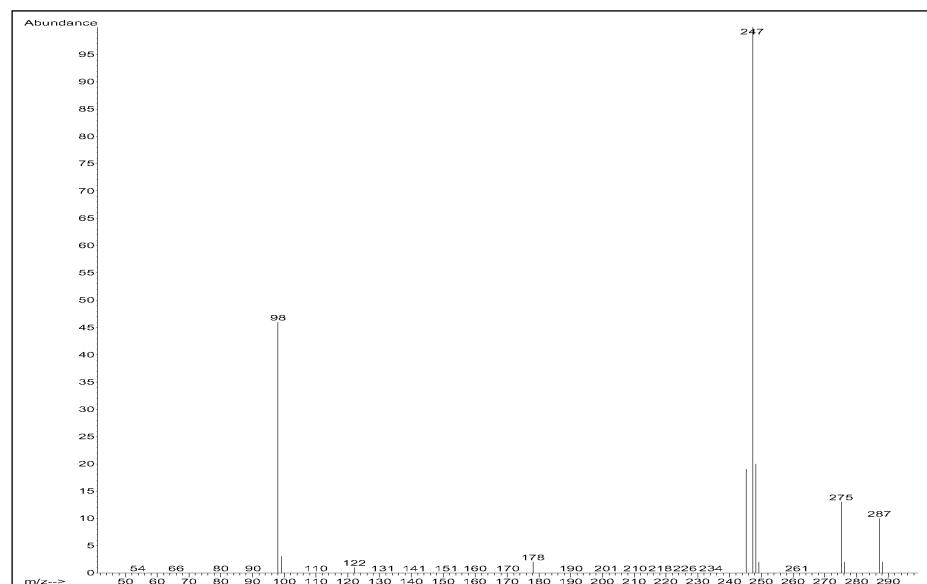
Konzentration des Analyten:

4ng/ $\mu$ L

Relation Signal/Rauschen

PCI/CH<sub>4</sub> Scan: 695/1

PCI/NH<sub>3</sub> Scan: 73/1





# Methadon

CAS-Nr. 76-99-3

## GC-Parameter

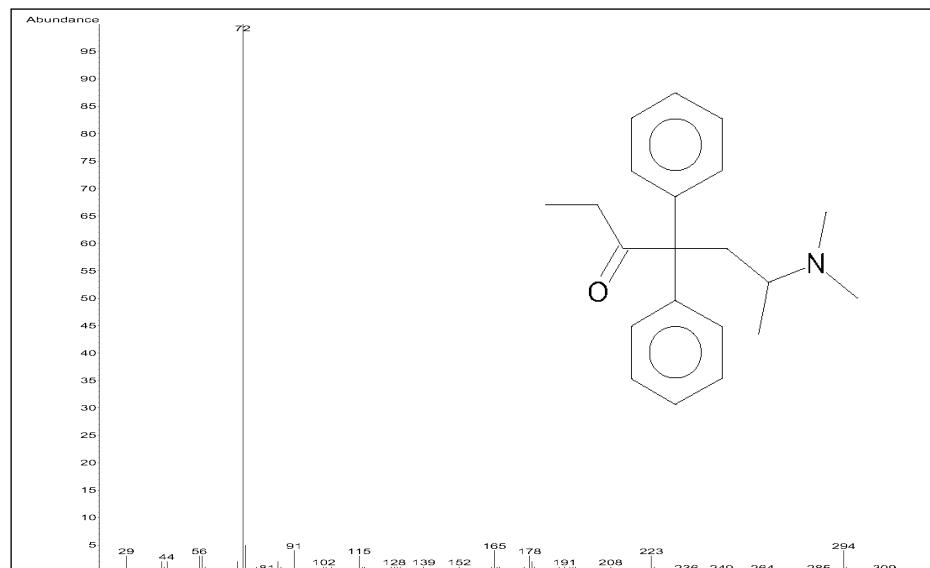
**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
5% Phenylmethylsilikon  
(HP 19091S-433)

**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/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode:** PCI/NH<sub>3</sub> – 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

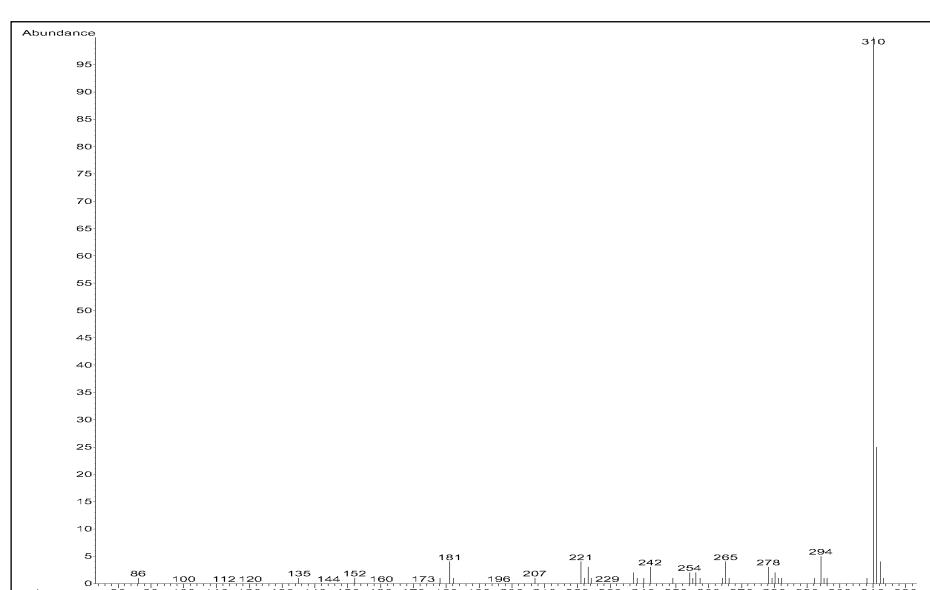
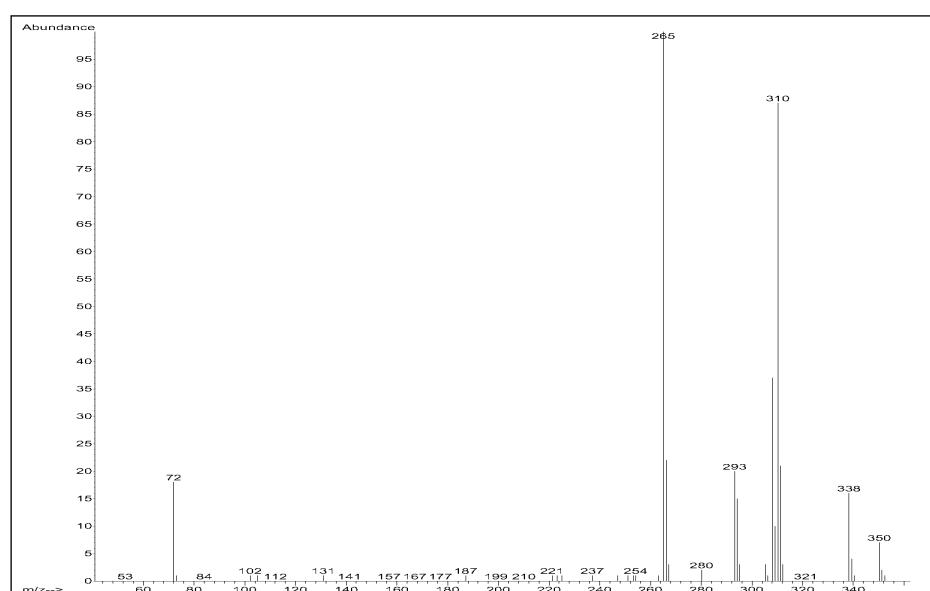
Konzentration des Analyten:

4ng/ $\mu$ L

Relation Signal/Rauschen

PCI/CH<sub>4</sub> Scan: 310/1

PCI/NH<sub>3</sub> Scan: 30/1





# Morphin

CAS-Nr. 57-27-2

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
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/CH<sub>4</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Methan  
Flow: 20 (1mL/Min)  
Tune: PCI-Methan Autotune  
Temp. Source/Quad: 250°C/106°C  
EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Ammoniak  
Flow: 20 (1mL/Min)  
Tune: PCI-Ammoniak Tune File  
EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: NCI/CH<sub>4</sub> – 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

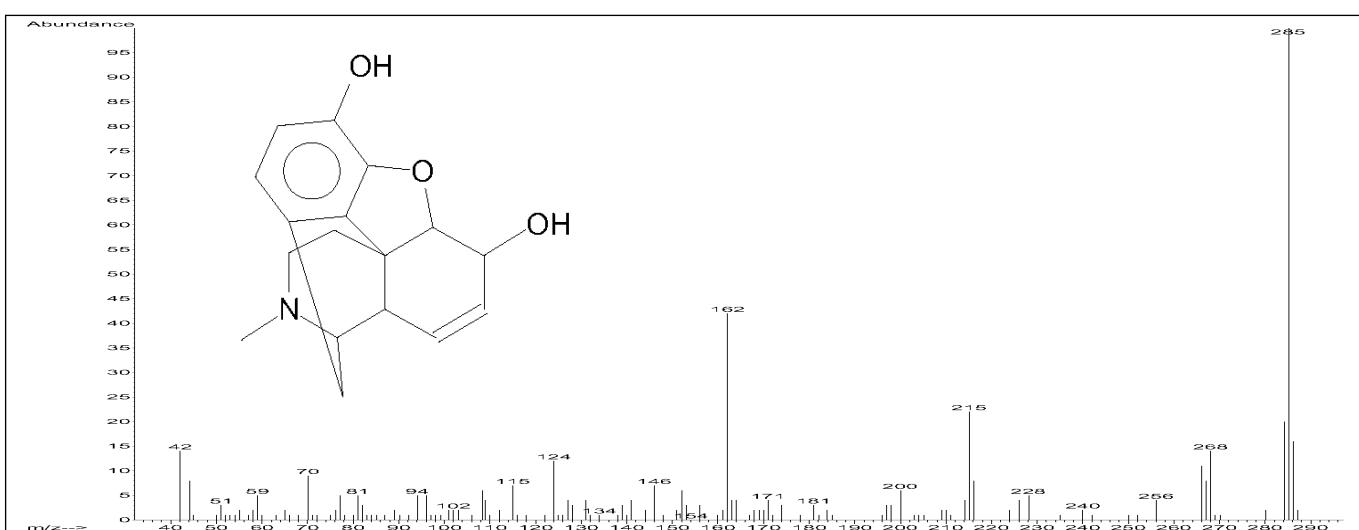
### Derivatisierung

Reaktion mit Pentafluorpropionsäureanhydrid –PFPA –  
(Reagenz: Fluka 77292)  
100 $\mu$ L des in Ethylacetat gelösten  
Standards, Konz. 100ng/ $\mu$ L,  
(SIGMA M-9524), werden mit  
Stickstoff zur Trockne eingeengt,  
80 $\mu$ L Reagenz und 20 $\mu$ L  
Hexafluorisopropanol (Fluka  
52517) hinzugefügt und 30Min. bei

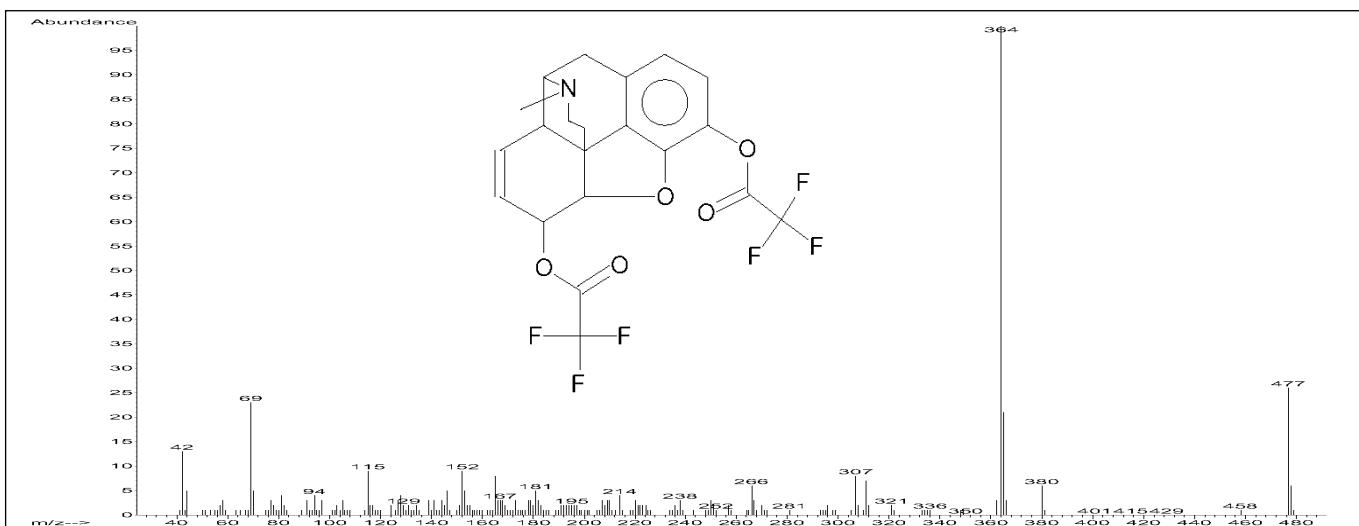
70°C inkubiert. Die Lösung wird  
erneut mit Stickstoff zur Trockne  
abgeblasen und der Rückstand  
mit Ethylacetat aufgenommen.  
Die Lösung ist für die GC-MS  
Messung bereit.

## Ergebnis

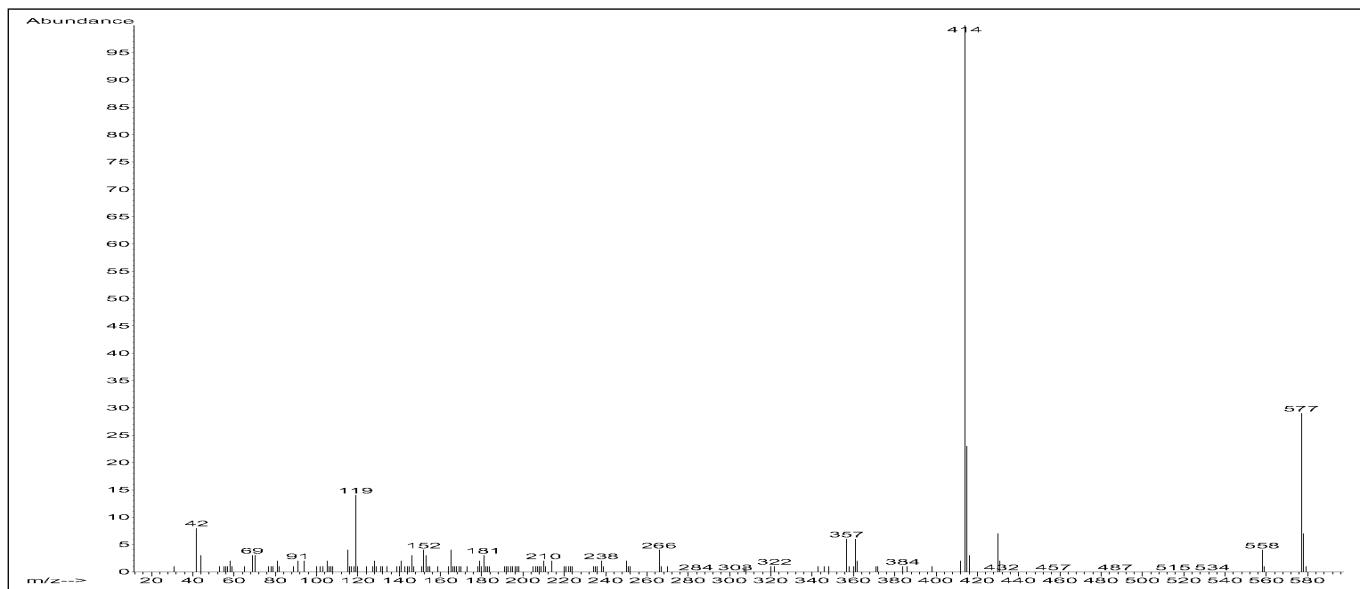
Der Analyt wird bevorzugt als  
Derivat gemessen. Das EI-  
Spektrum der Trifluoracetylierung  
bietet für die EI-SIM Messung  
das Molion in ausreichender  
Intensität. PCI Messungen sind  
deshalb nicht erforderlich. Die  
NCI Messung ist aufgrund der  
unzureichenden Signifikanz des  
Spektrums zu vernachlässigen.  
Die PFPA-Derivatisierung ist  
sowohl für die PCI/NH<sub>3</sub> als auch  
für die NCI/CH<sub>4</sub> Messungen  
interessant. Im NCI/CH<sub>4</sub>-SIM  
Modus wird die Relation  
Signal/Rauschen für 1pg  
Analytmenge mit 31/1 bestimmt.



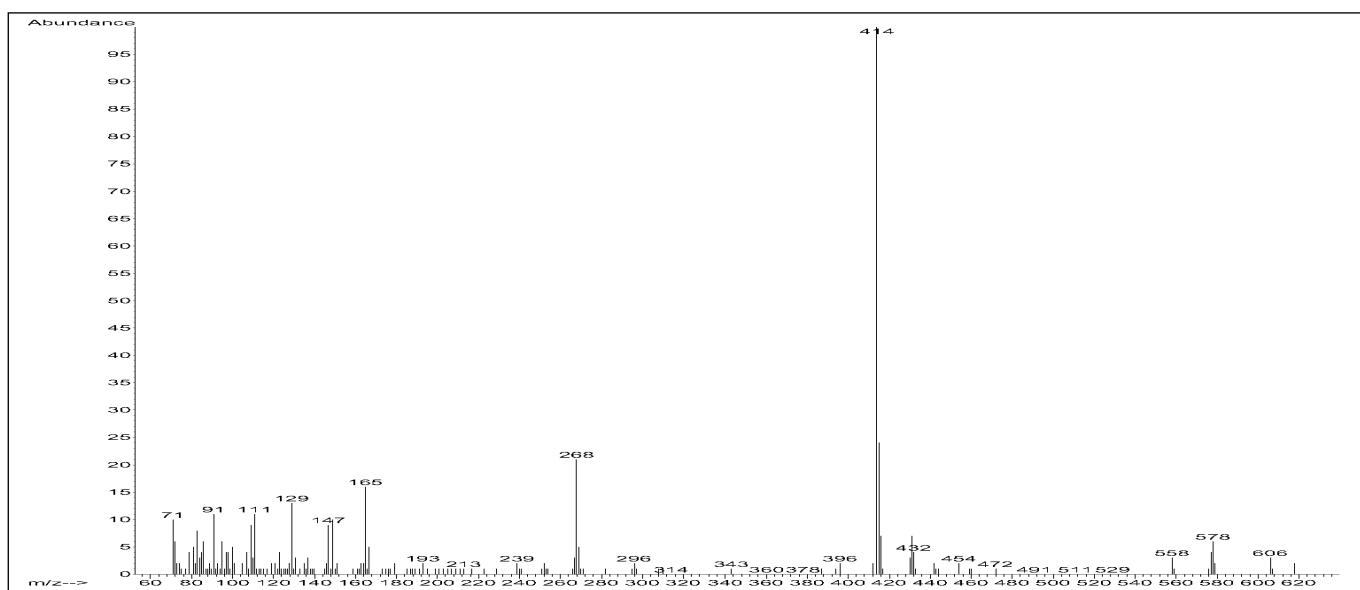
EI-Spektrum, Morphin, nicht derivatisiert, M<sup>+</sup>: 285amu



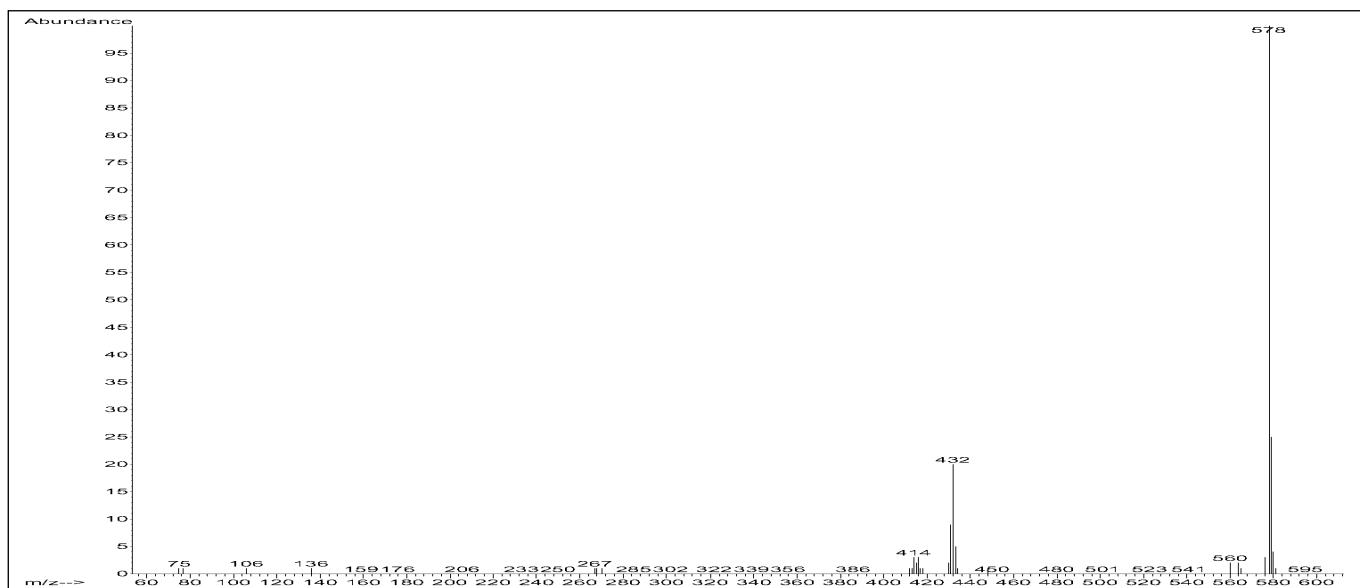
EI-Spektrum, Morphin, Trifluoracetyl derivat, M<sup>+</sup>: 477amu



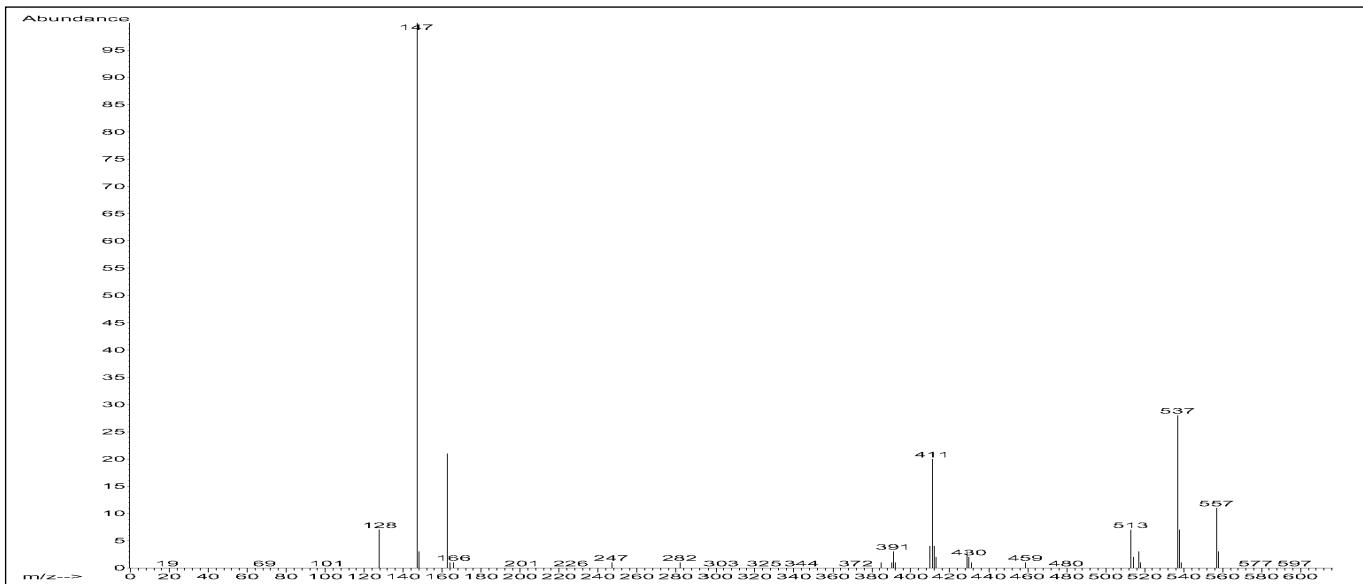
El-Spektrum, Morphin, PFPA Derivat,  $M^+$ : 577amu



PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Morphin, PFPA Derivat,  $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$ : 578 / 606 / 618amu

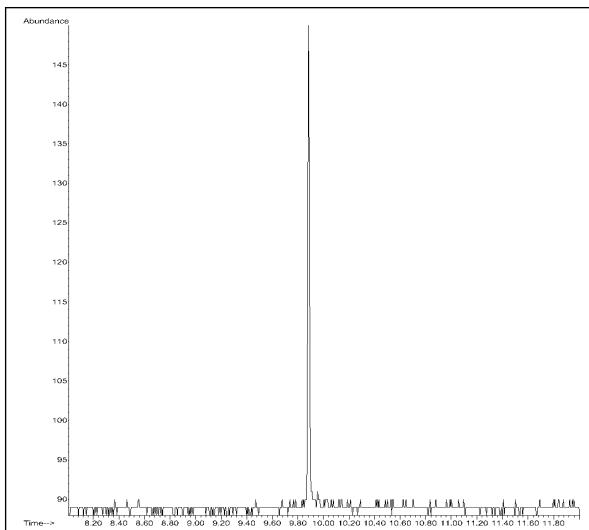


PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Morphin, PFPA Derivat,  $M + H$ : 578amu



NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Morphin, PFPA Derivat, M – 2(HF)<sup>–</sup> / M-HF<sup>–</sup> / M: 537 / 557 / 577amu

### NCI/CH<sub>4</sub> – SIM Modus



Morphin, PFPA Derivat, Retentionszeit: 9,89Min.

1pg/µL, Ionen: 537/557amu, S/N: 31/1

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

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



# Nalorphin

CAS-Nr. 62-67-9

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
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/CH<sub>4</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Methan  
Flow: 20 (1mL/Min)  
Tune: PCI-Methan Autotune  
Temp. Source/Quad: 250°C/106°C  
EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Ammoniak  
Flow: 20 (1mL/Min)  
Tune: PCI-Ammoniak Tune File  
EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: NCI/CH<sub>4</sub> – 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

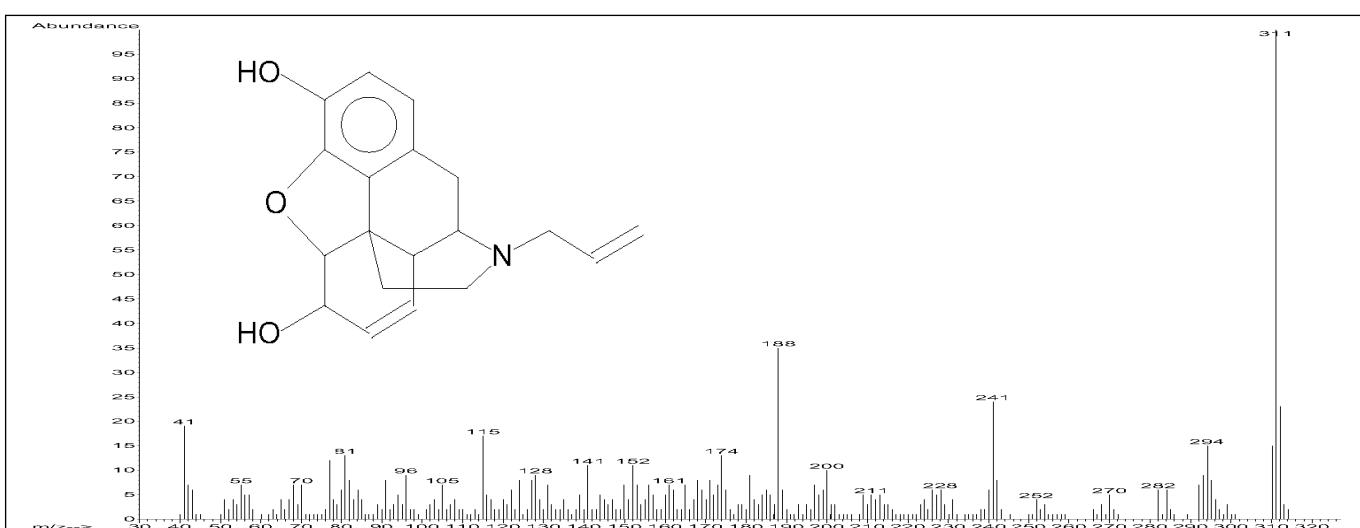
### Derivatisierung

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

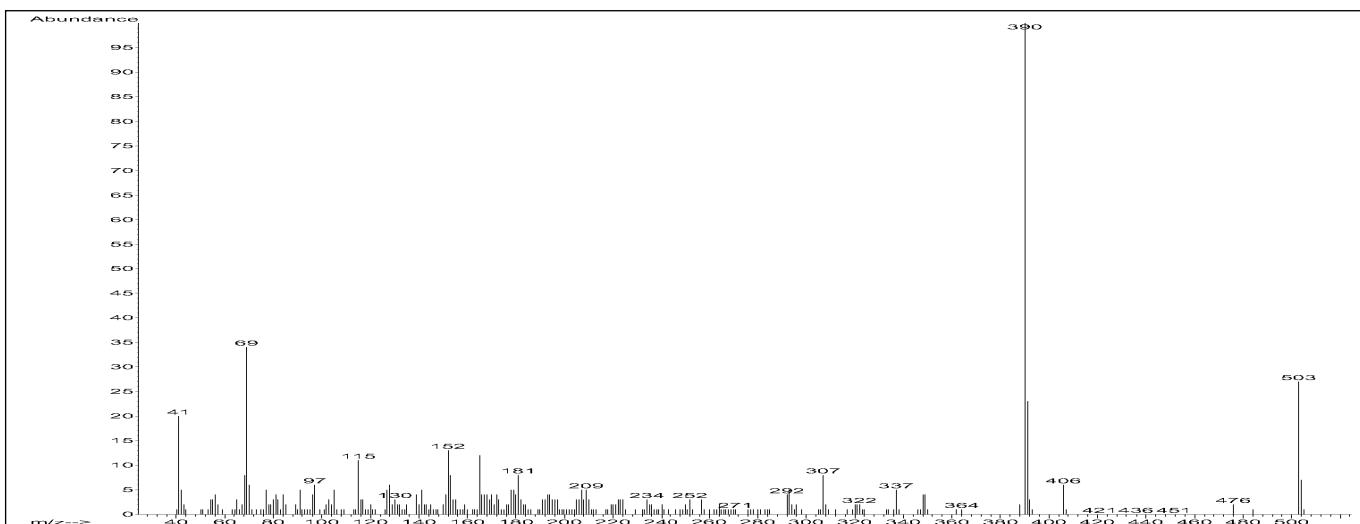
inkubiert. Die Lösung wird erneut  
mit Stickstoff zur Trockne  
abgeblasen und der Rückstand  
mit Ethylacetat aufgenommen.  
Die Lösung ist für die GC-MS  
Messung bereit.

## Ergebnis

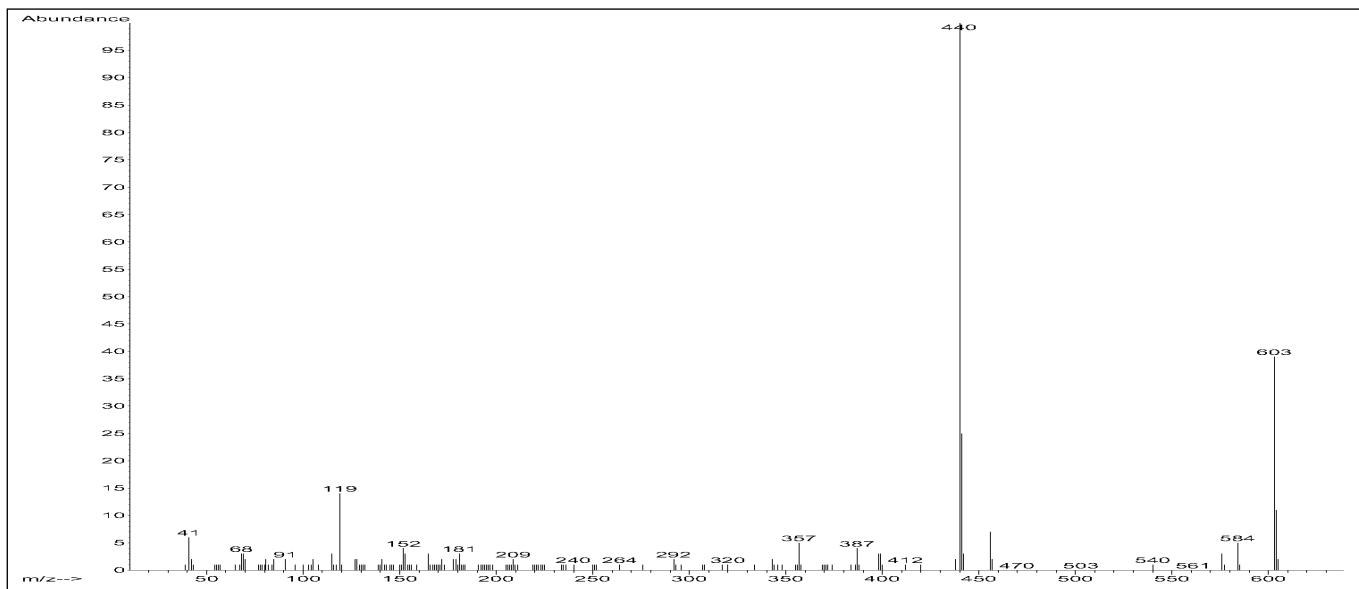
Der Analyt wird bevorzugt als  
Derivat gemessen. Das EI-  
Spektrum der Trifluoracetylierung  
bietet für die EI-SIM Messung  
das Molion in ausreichender  
Intensität. PCI Messungen sind  
deshalb nicht erforderlich.  
Die NCI Messung ist aufgrund der  
unzureichenden Signifikanz des  
Spektrums zu vernachlässigen.  
Die PFPA-Derivatisierung ist  
sowohl für die PCI/NH<sub>3</sub> als auch  
für die NCI/CH<sub>4</sub> Messungen  
interessant. Im NCI/CH<sub>4</sub>-SIM  
Modus wird die Relation  
Signal/Rauschen für 1pg  
Analytmenge mit 16/1 bestimmt.



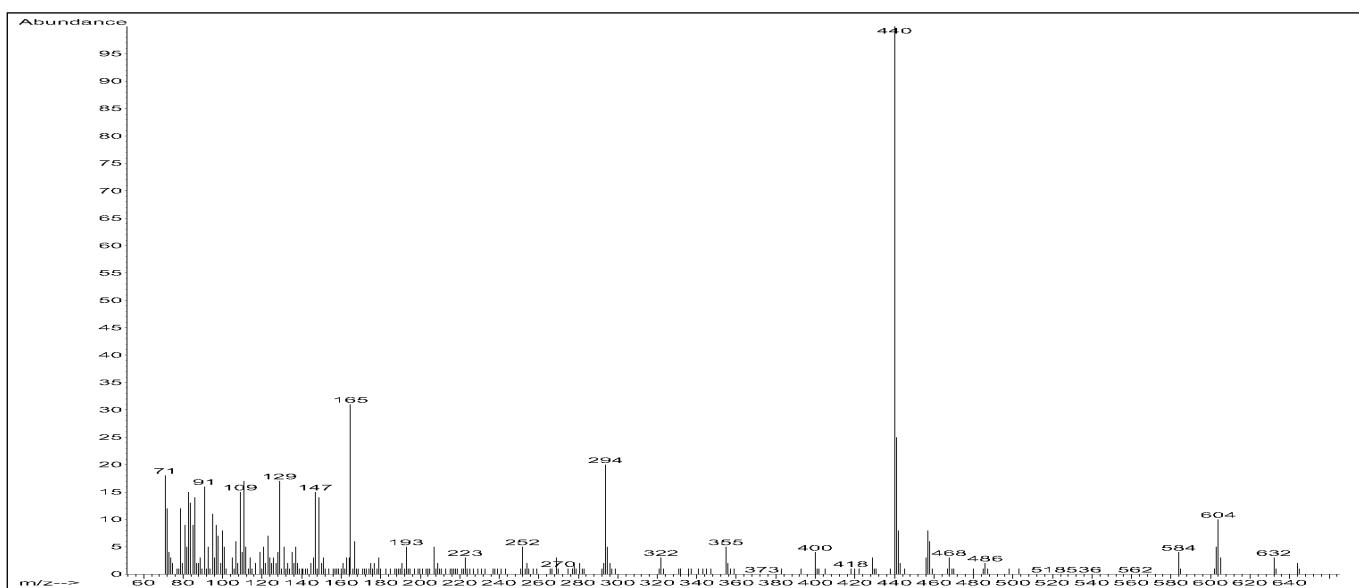
EI-Spektrum, Nalorphin, nicht derivatisiert, M<sup>+</sup>: 311amu



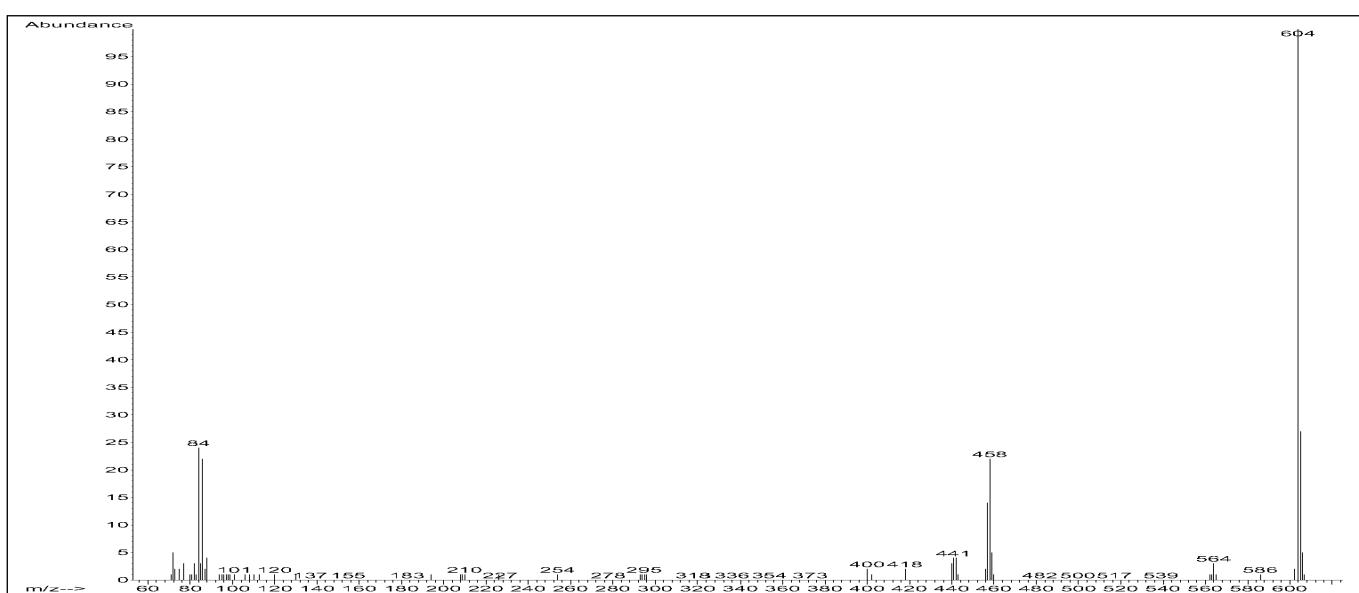
EI-Spektrum, Nalorphin, Trifluoracetyl derivat, M<sup>+</sup>: 503amu



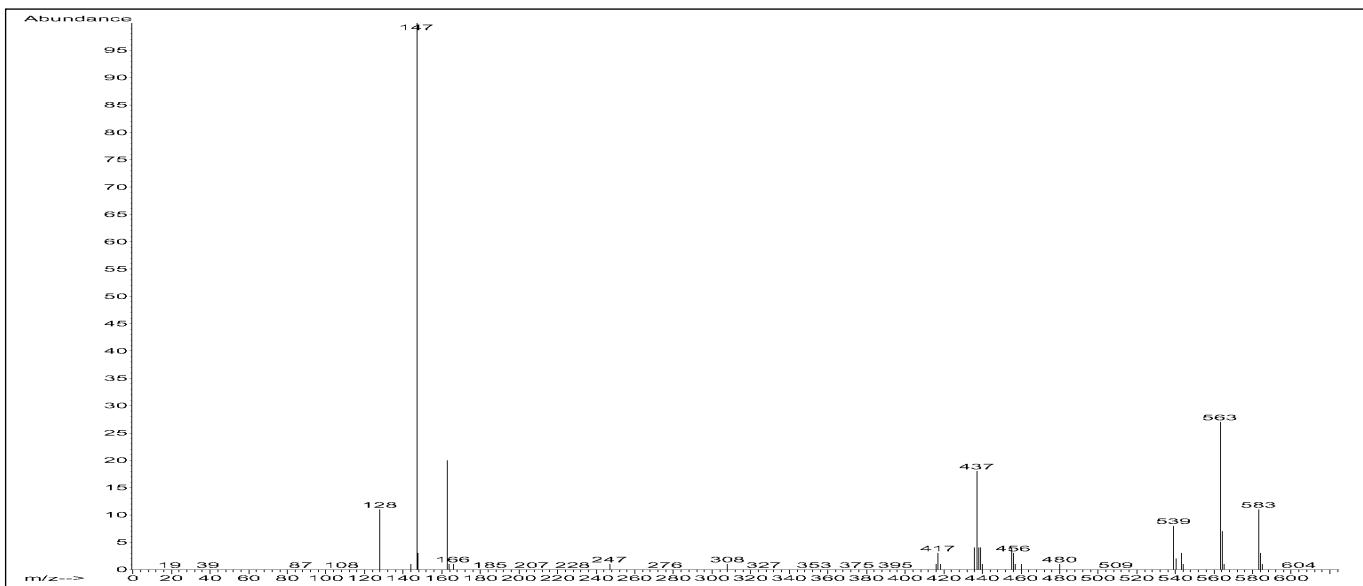
El-Spektrum, Nalorphin, PFPA Derivat,  $M^+$ : 603amu



PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Nalorphin, PFPA Derivat,  $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$ : 604 / 632 / 644amu

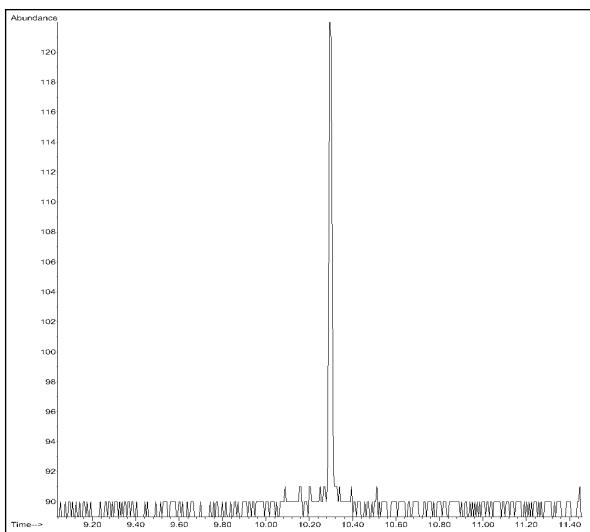


PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Nalorphin, PFPA Derivat,  $M + H$ : 604amu



NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Nalorphin, PFPA Derivat, M – 2(HF)<sup>–</sup> / M-HF<sup>–</sup> / M: 563 / 583 / 603amu

### NCI/CH<sub>4</sub> – 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 <sub>4</sub> -Scan	10ng/µL	78/1
PCI/NH <sub>3</sub> -Scan	10ng/µL	115/1
NCI/CH <sub>4</sub> -Scan	10ng/µL	195/1
NCI/CH <sub>4</sub> -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 0,25 $\mu$ m,  
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) – 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

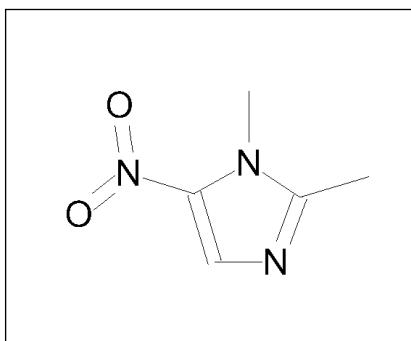
Ronidazol (SIGMA Standard R-7635) und Metronidazol (SIGMA Standard M-1547) werden mit MSTFA (Reagenz: Fluka 69479) silyliert.

Die in Ethylacetat gelösten Standards, Konz. 1ng/ $\mu$ L, werden mit Stickstoff zur Trockne eingeengt, 50 $\mu$ L Reagenz zum Rückstand hinzugefügt und 15Min. bei 60°C inkubiert. Das Derivat wird mit Ethylacetat aufgenommen und steht für die GC-MS Messung bereit.

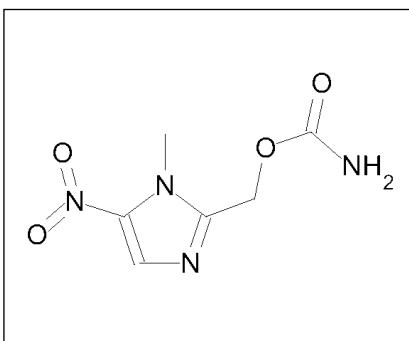
## Ergebnis

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

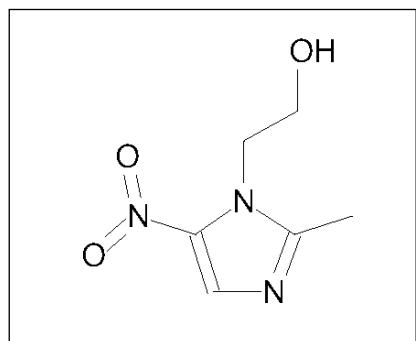
Das Fragmentierungsverhalten wird im NCI Mode auch von der Art des Moderatorgases beeinflusst. Beide Gase, Methan und Ammoniak, zeigen für den Analyten unterschiedlichen Response. Wird nur die Signalintensität betrachtet, ist Ammoniak von Vorteil. Wird die Relation Signal/Rauschen bestimmt, sind die 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.



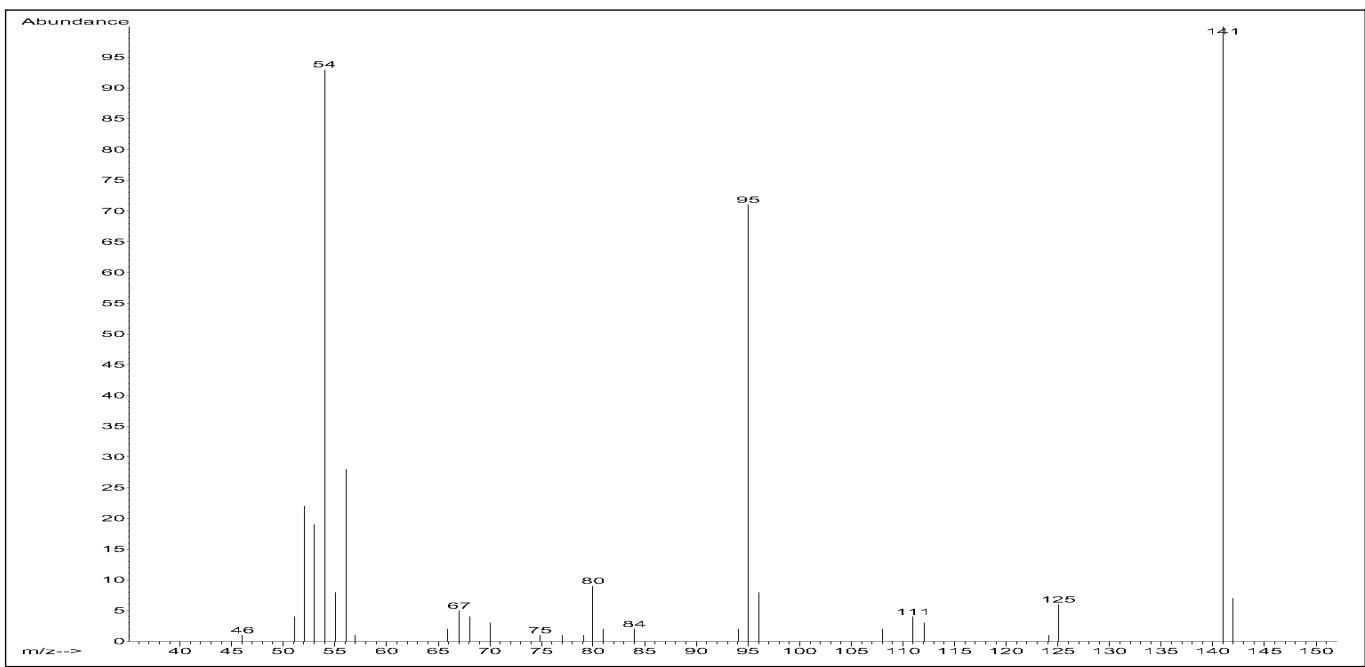
Dimetridazol



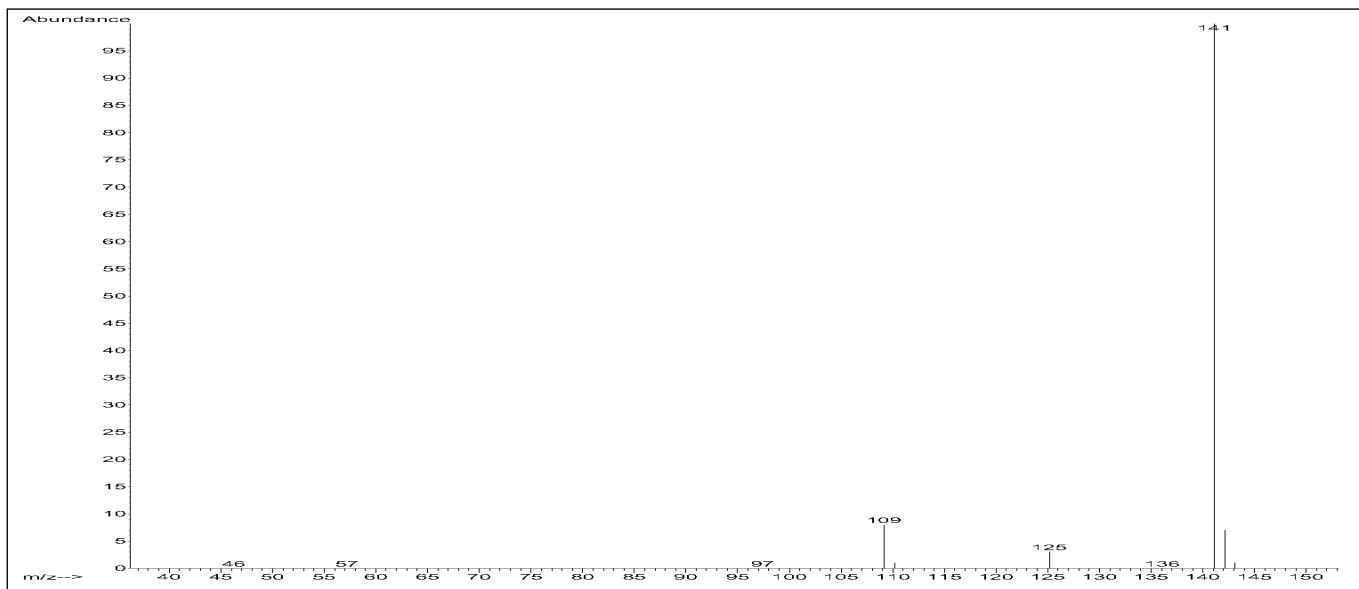
Ronidazol



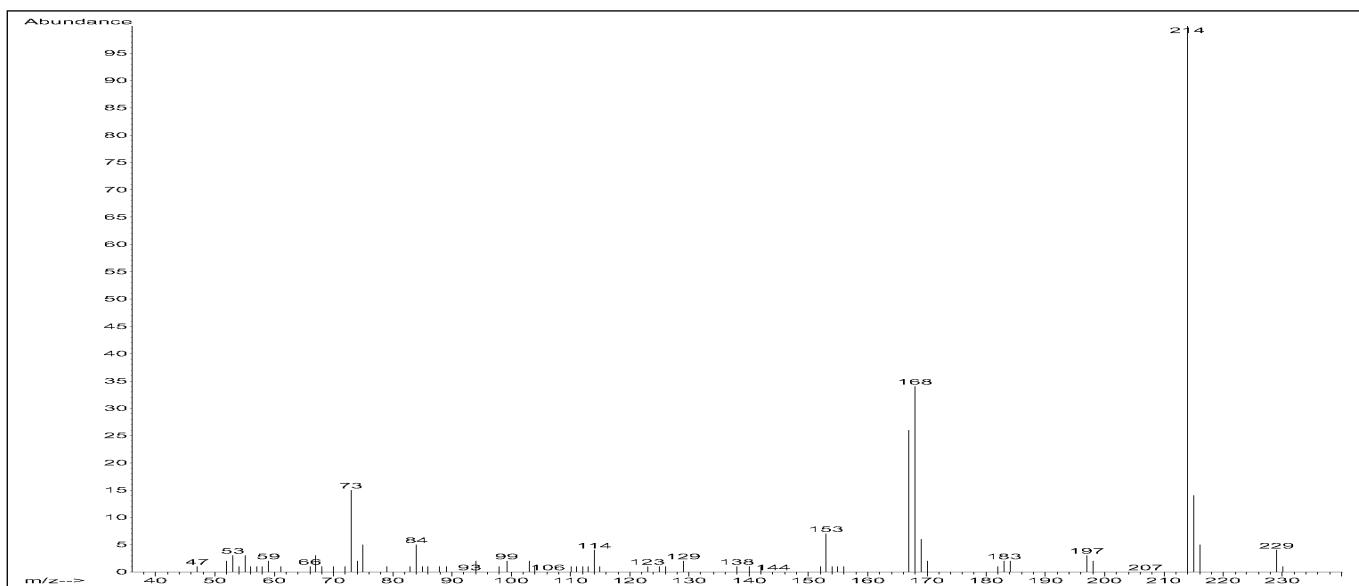
Metronidazol



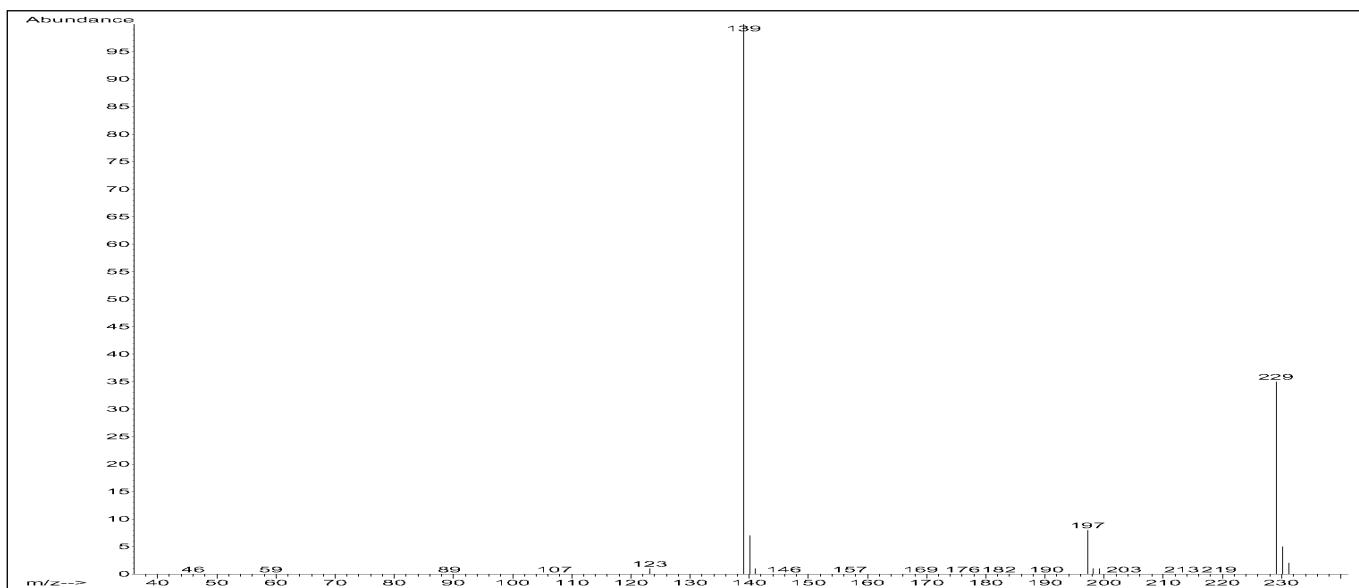
EI-Spektrum, Dimetridazol, M<sup>+</sup>: 141amu



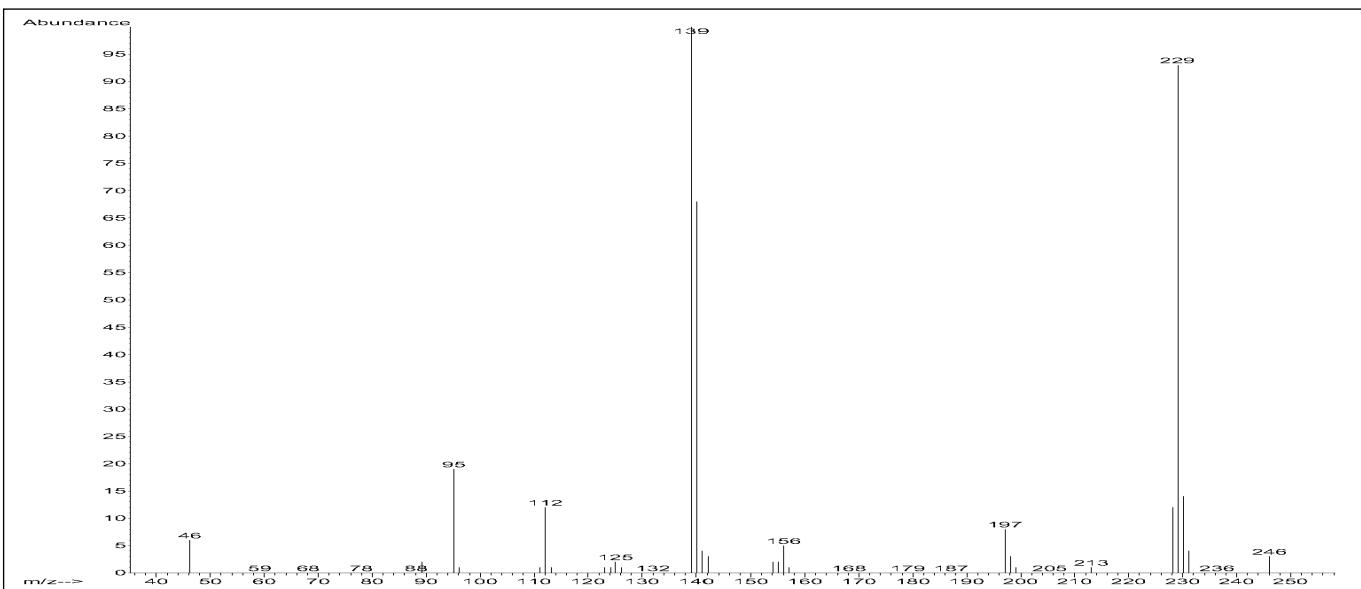
NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Dimetridazol, M<sup>+</sup>: 141amu



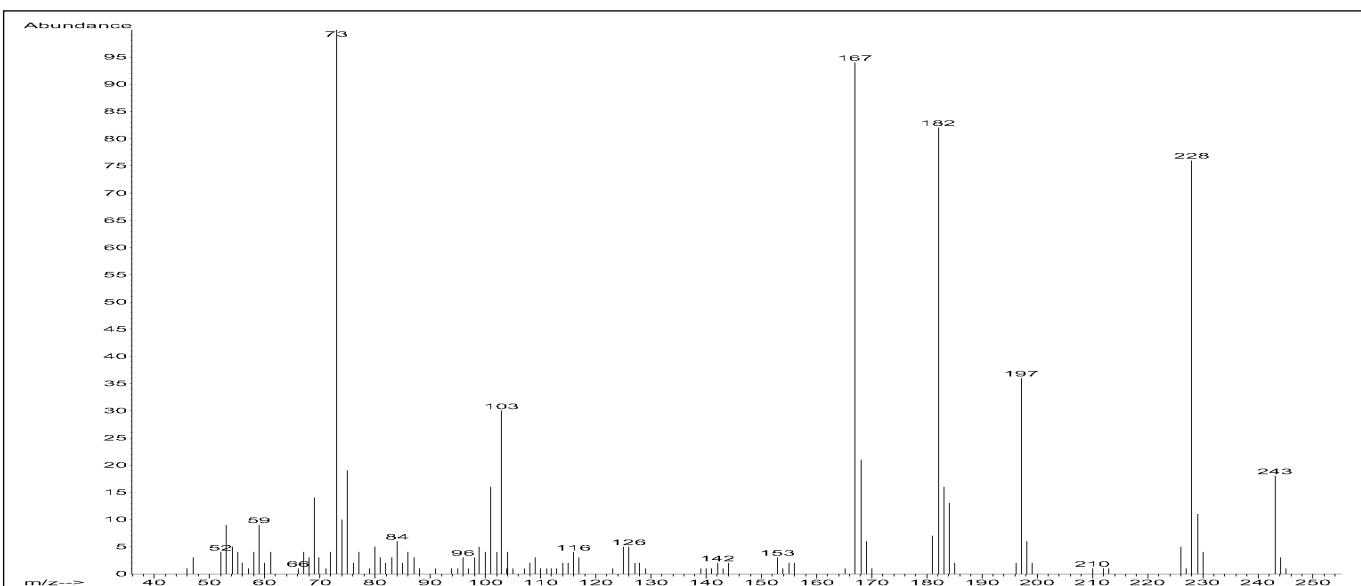
EI-Spektrum, Ronidazol, TMS Derivat, M<sup>+</sup>: 272amu



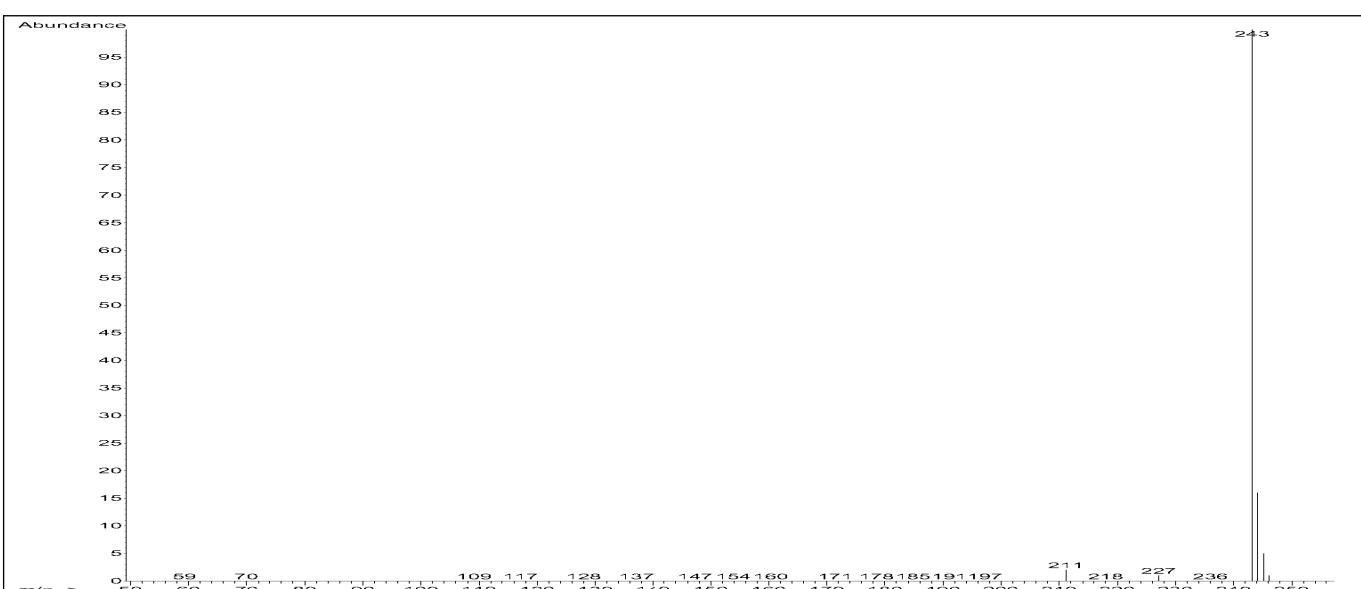
NCI/CH<sub>4</sub>- Spektrum, Ronidazol, TMS Derivat, M<sup>+</sup>: 272amu



NCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Ronidazol, TMS Derivat, M<sup>+</sup>: 272amu

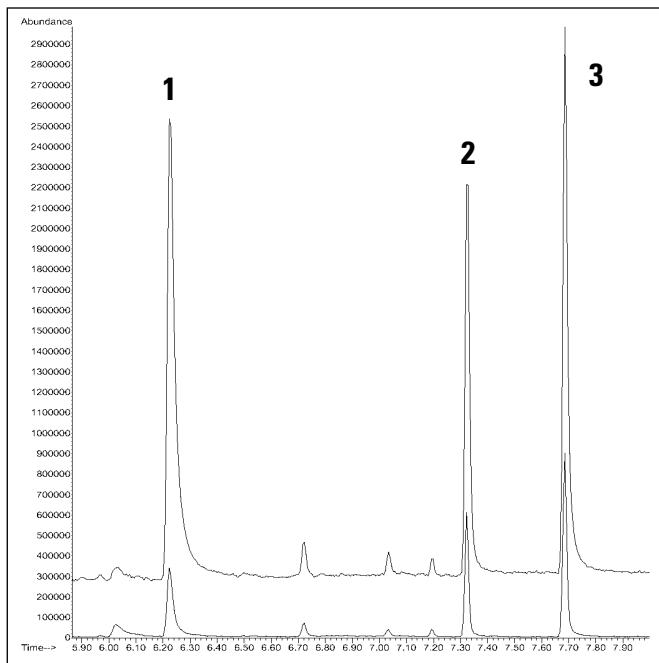


El-Spektrum, Metronidazol, TMS Derivat, M<sup>+</sup>: 243amu



NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Metronidazol, TMS Derivat, M<sup>+</sup>: 243amu

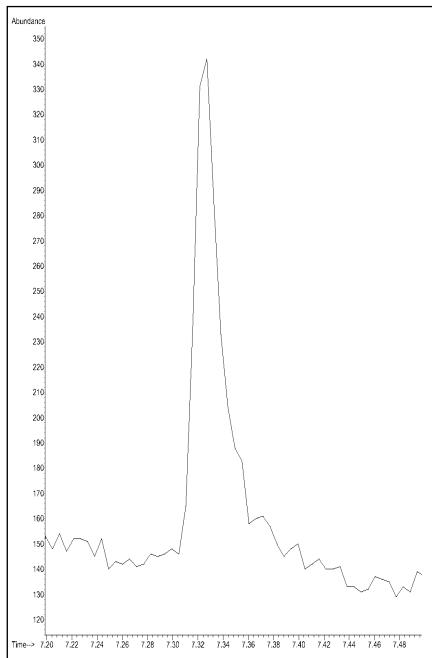
## Scan Mode, NCI, je 1 ng



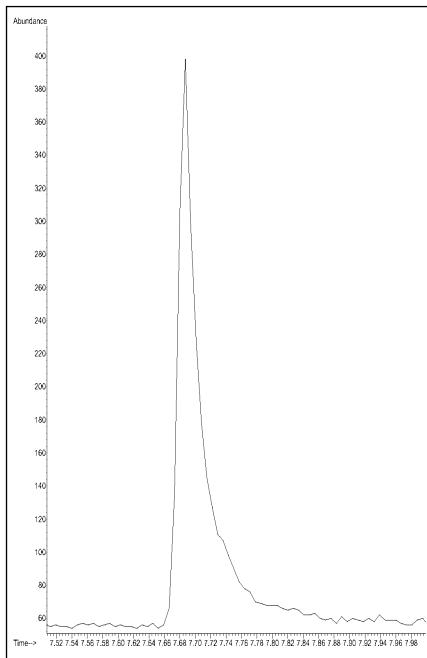
TIC Dimetridazol(1), Ronidazol(2), Metronidazol(3)

Moderatorgas: Methan, unten; Ammoniak, oben

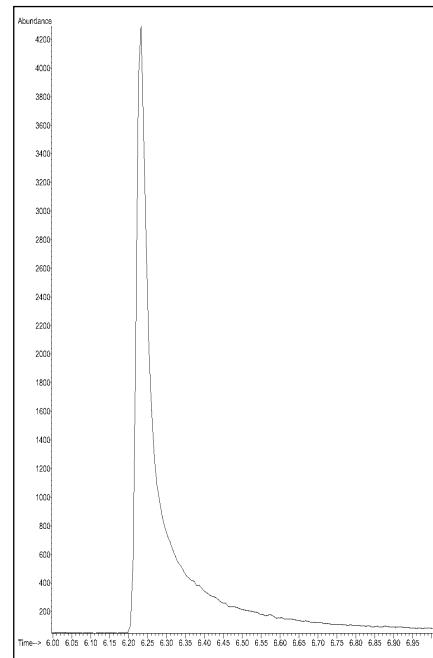
## SIM Mode, NCI/CH<sub>4</sub>, je 1 pg



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 0,25 $\mu$ m,  
5% Phenylmethylsilikon  
(HP 19091S-433)

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

**Injektion:** split, 250°C

**Ofentemp. Programm:**

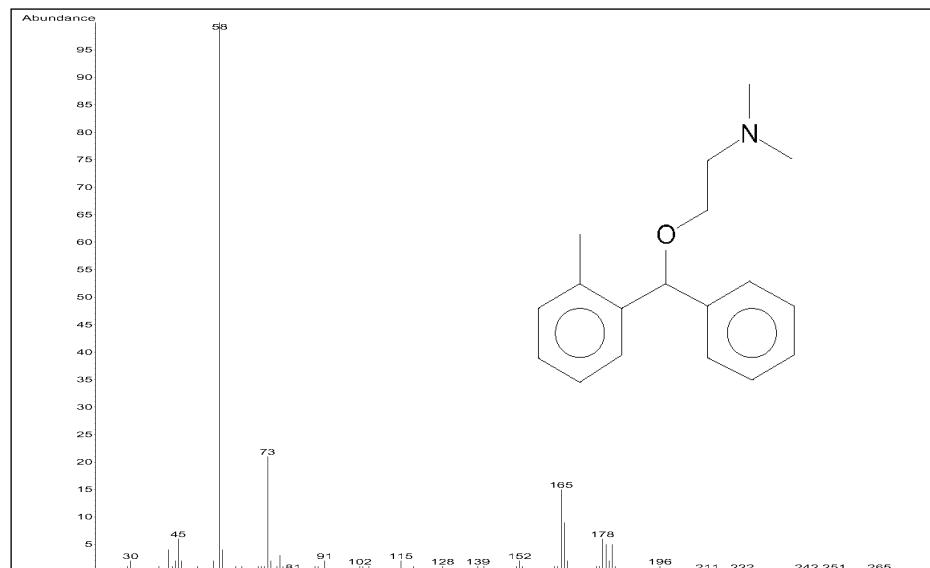
120°C (0,3Min) – 20°C/Min →  
300°C (4Min)

## MS-Parameter

**Mode:** EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 250°C/150°C



EI-Spektrum, Orphenadrin,  $M^+$ : 269amu

**Mode:** PCI/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode:** PCI/NH<sub>3</sub> – 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

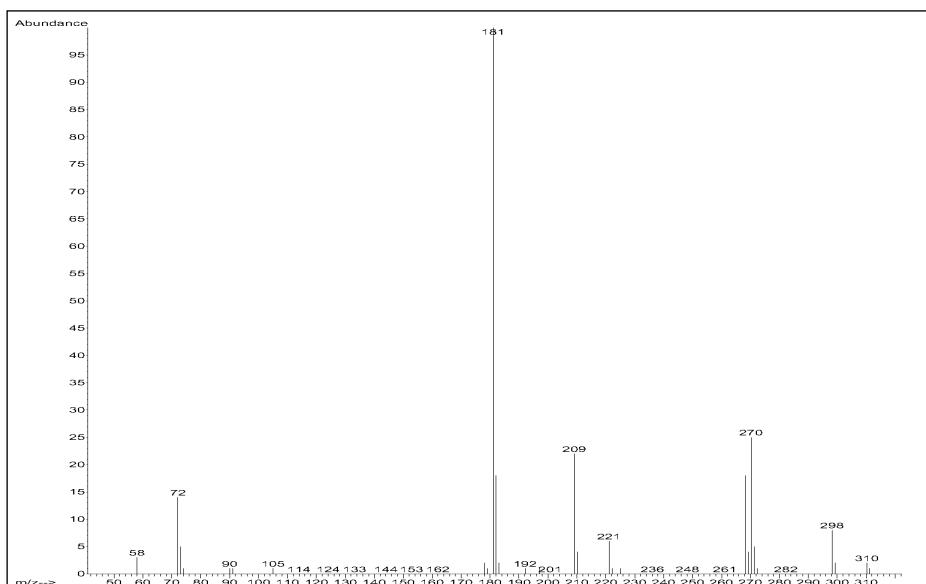
Konzentration des Analyten:

4ng/ $\mu$ L

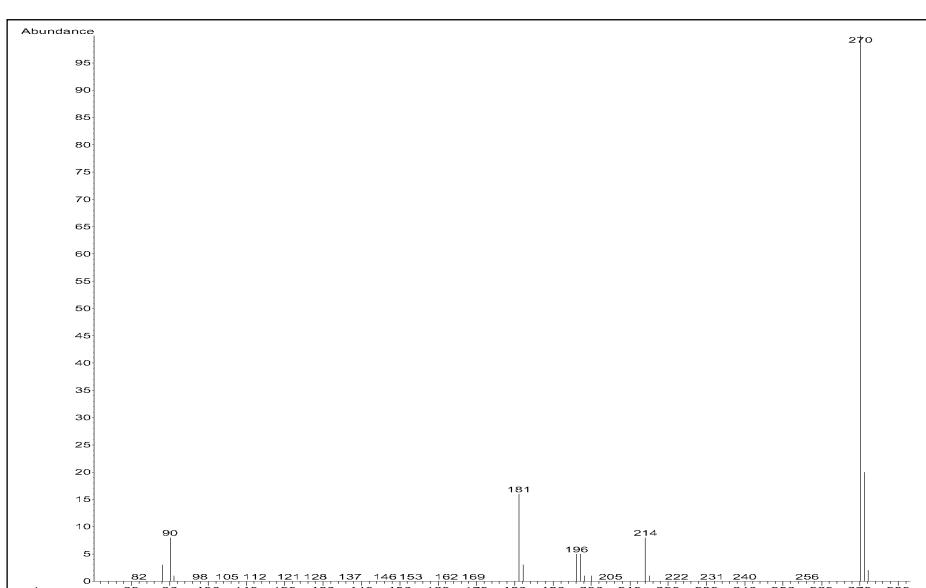
Relation Signal/Rauschen

PCI/CH<sub>4</sub> Scan: 320/1

PCI/NH<sub>3</sub> Scan: 60/1



PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Orphenadrin,  $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$ : 270 / 298/ 310amu



PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Orphenadrin,  $M + H$ : 270amu



# Phenylbutazon

CAS-Nr. 000050-33-9

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
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 (2Min)

## MS-Parameter

**Mode:** EI – SCAN

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

**Mode:** NCI/CH<sub>4</sub> – SCAN/SIM

Reaktantgas: Methan

Flow: 40 (2mL/Min)

Tune: NCI-Methan Tune File

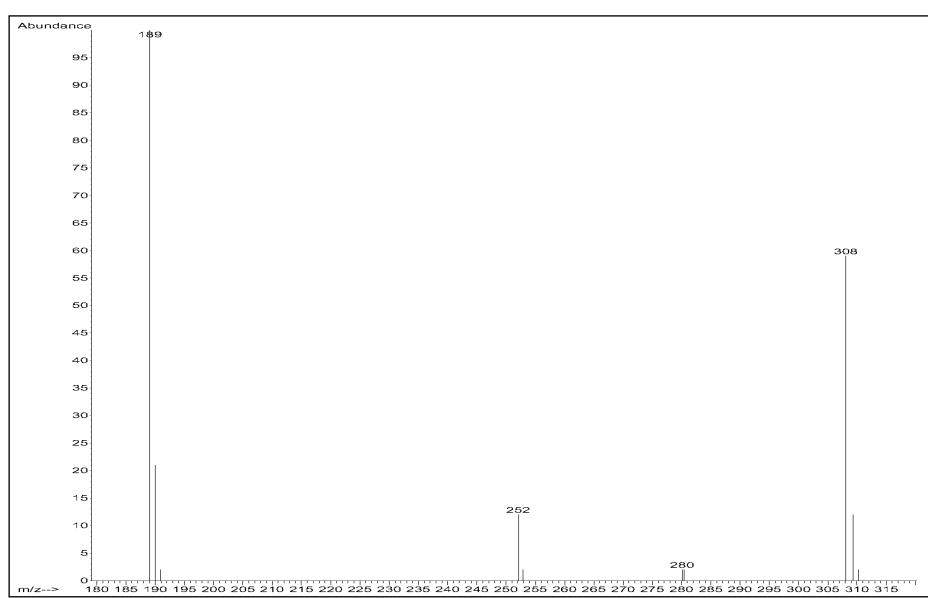
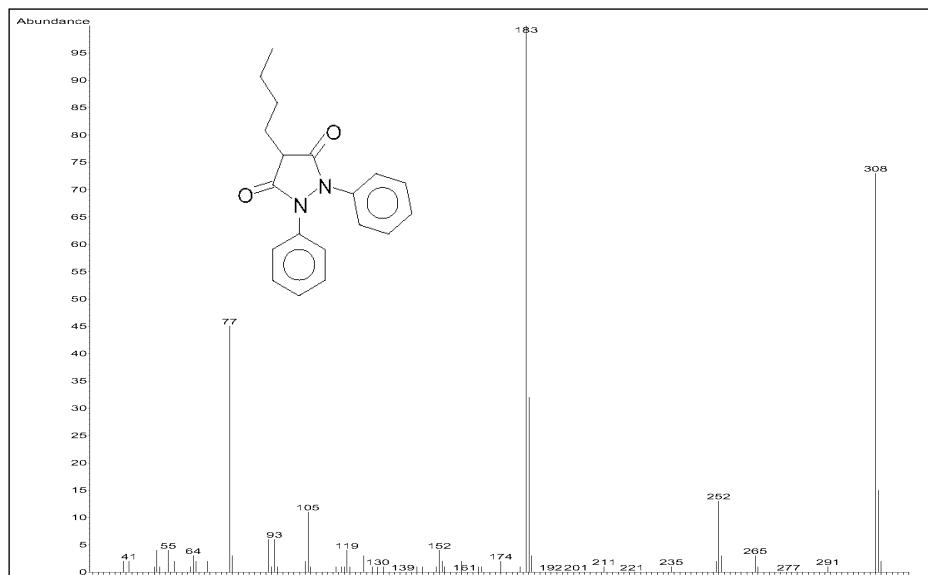
Temp. Source/Quad: 150°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

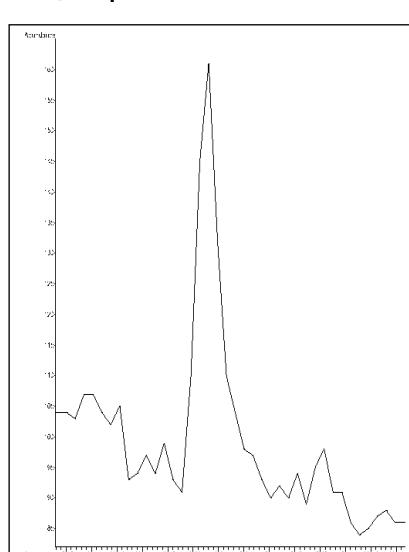
## Hinweise

### Ergebnis

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



## NCI/CH<sub>4</sub> – SIM Mode



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







# Ractopamin

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

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m, 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/CH<sub>4</sub> – SCAN

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

## Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – 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)

100 $\mu$ L des in Methanol gelösten

Hydrochlorid Standards, Konz.

1,6mg/mL, (Lilly Research Laboratories, Indianapolis, USA), werden

mit Stickstoff zur Trockne eingeengt,

50 $\mu$ L Reagenz + 125 $\mu$ L Pyridin

hinzugefügt und 30Min bei 60°C

inkubiert. Die Lösung wird erneut

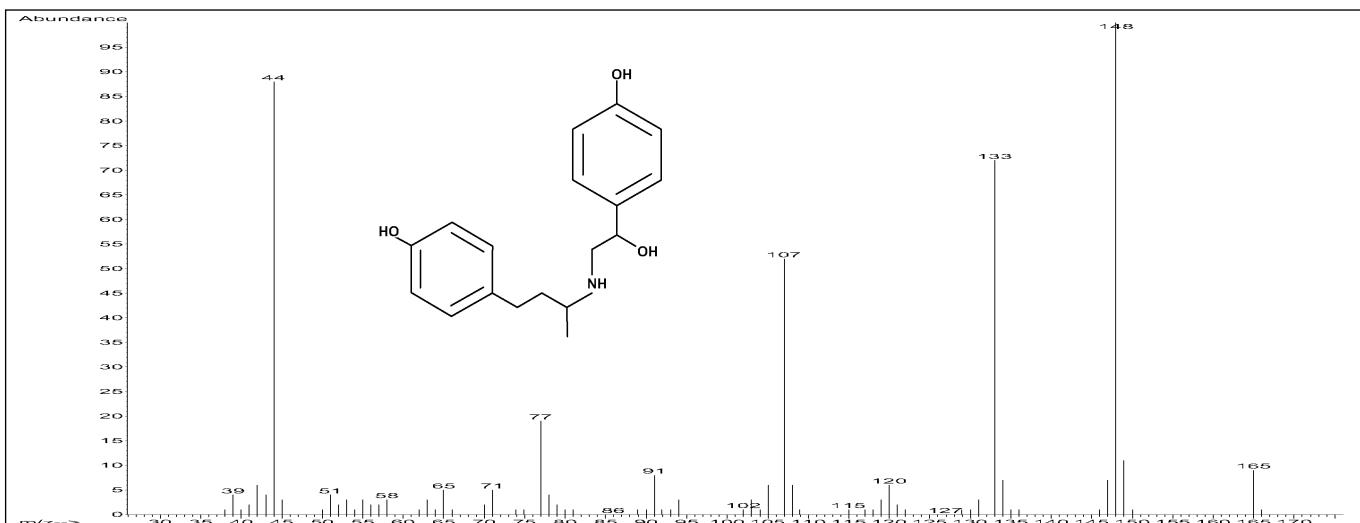
mit Stickstoff zur Trockne abgeblasen und der Rückstand mit Chloroform aufgenommen. Die Lösung ist für die GC-MS Messung bereit.

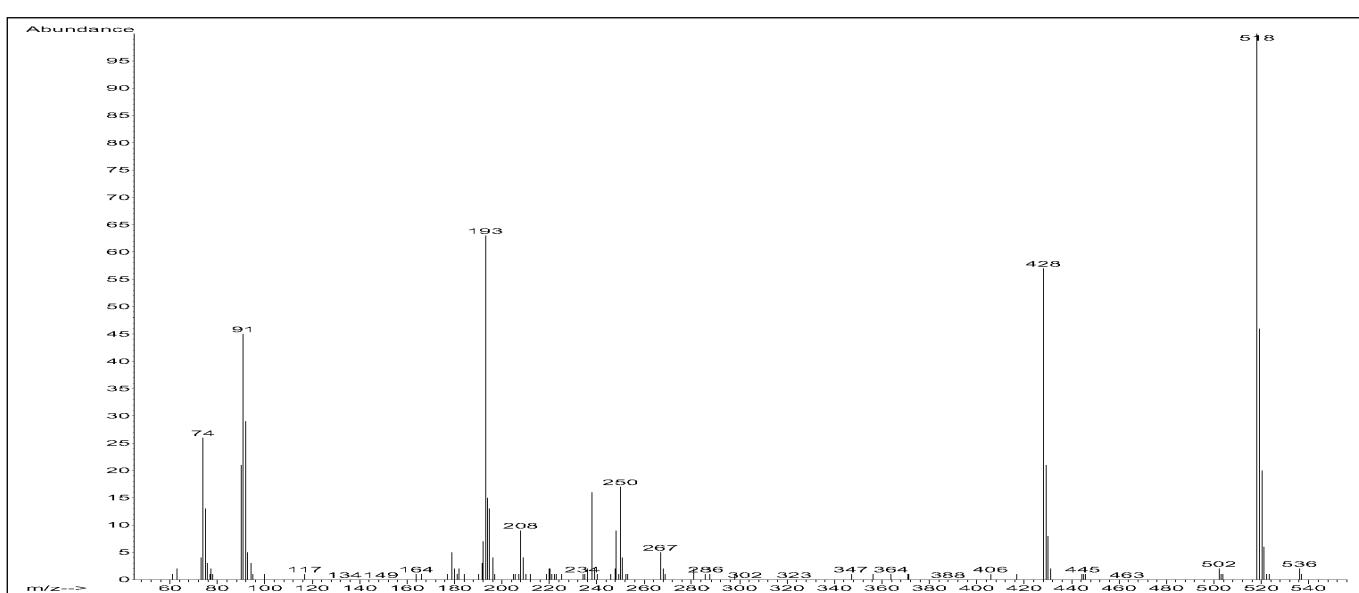
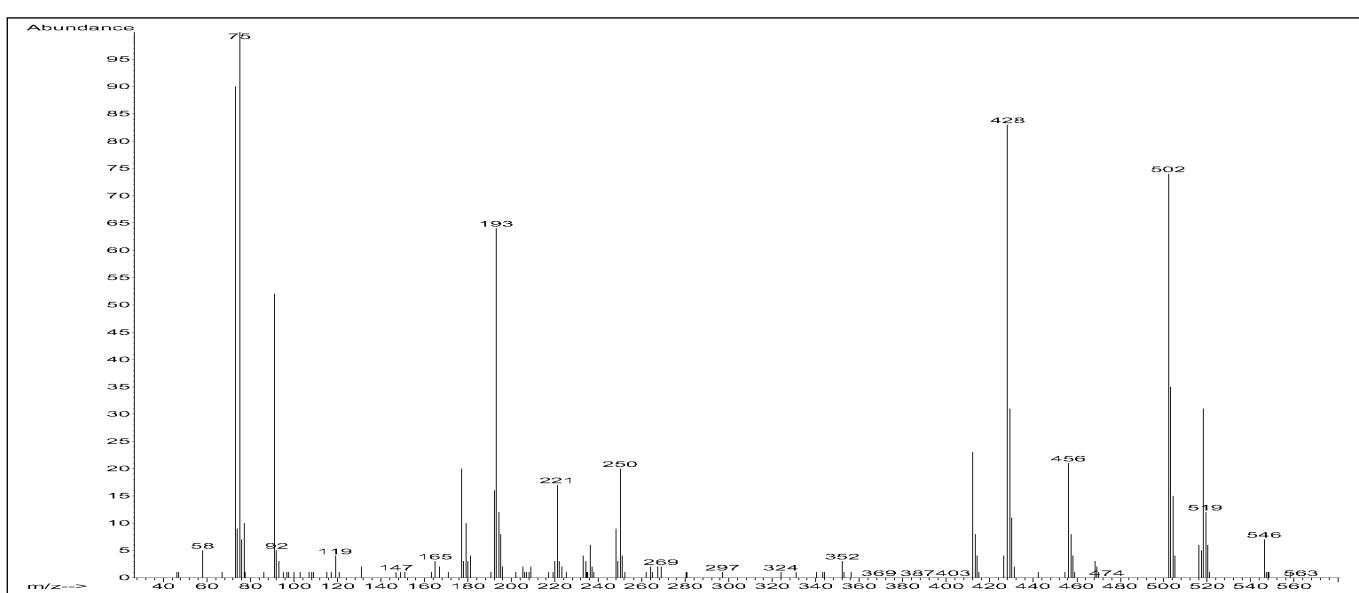
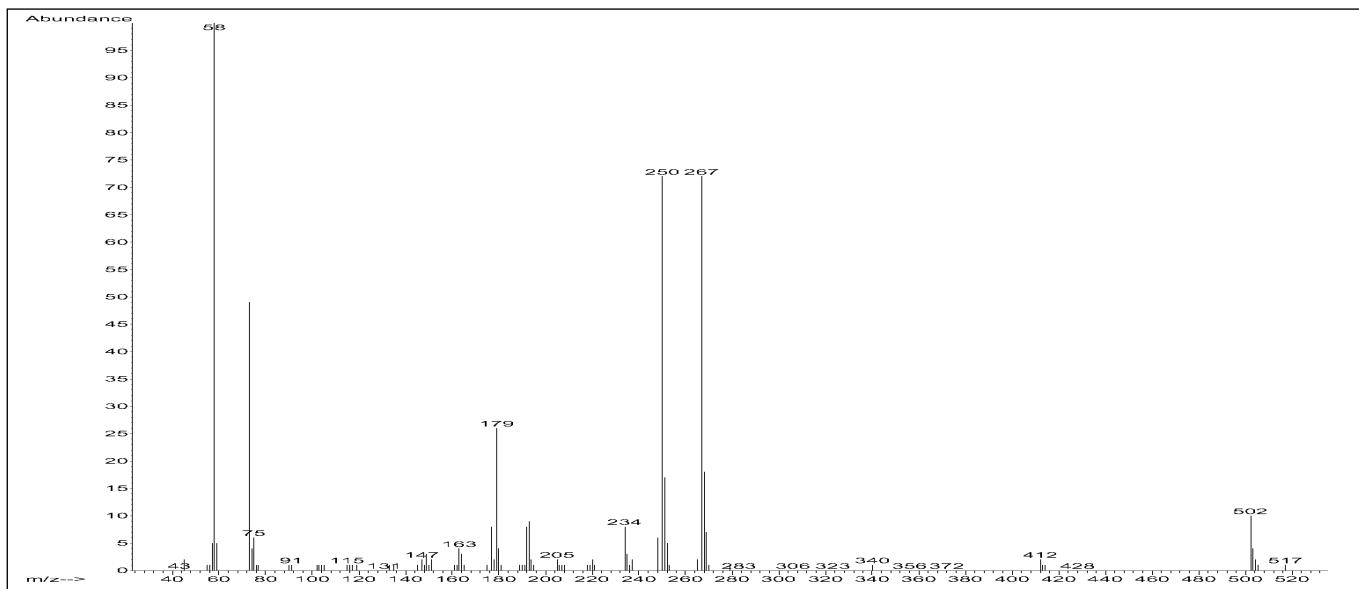
## Ergebnis

Der Analyt wird bevorzugt derivatisiert gemessen. Die TMS Reaktion bildet das Triderivat. Der nicht derivatisierte Analyt zeigt im PCI/CH<sub>4</sub> Modus keine Anlagerungsreaktion. Die PCI/NH<sub>3</sub> Messung bildet das M+H Molion als Base Peak. Diese Reaktion dient auch zur Ermittlung der Messempfindlichkeit.

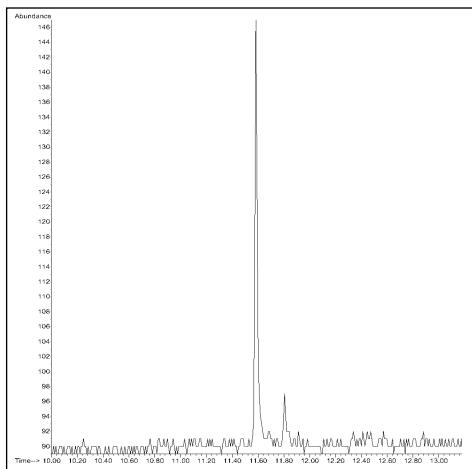
Im SIM Modus wird die Relation Signal/Rauschen für 100pg des Analyten mit 29/1 bestimmt.

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





## PCI/NH<sub>3</sub> – 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 0,25 $\mu$ m,  
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: +150 $\mu$ A

Flow: 60 (3mL/Min)

## Hinweise

### Derivatisierung

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

### TMS-Reaktion

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

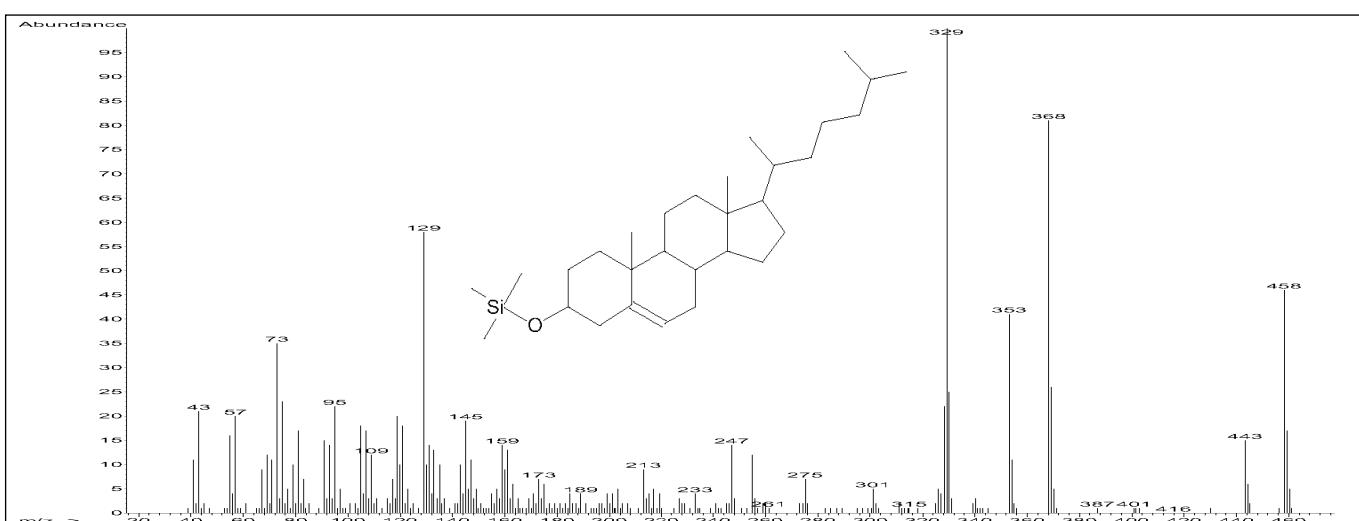
### PFPh-Reaktion

Die Analyten werden in 100 $\mu$ L  
Acetonitril gelöst, Konz. je

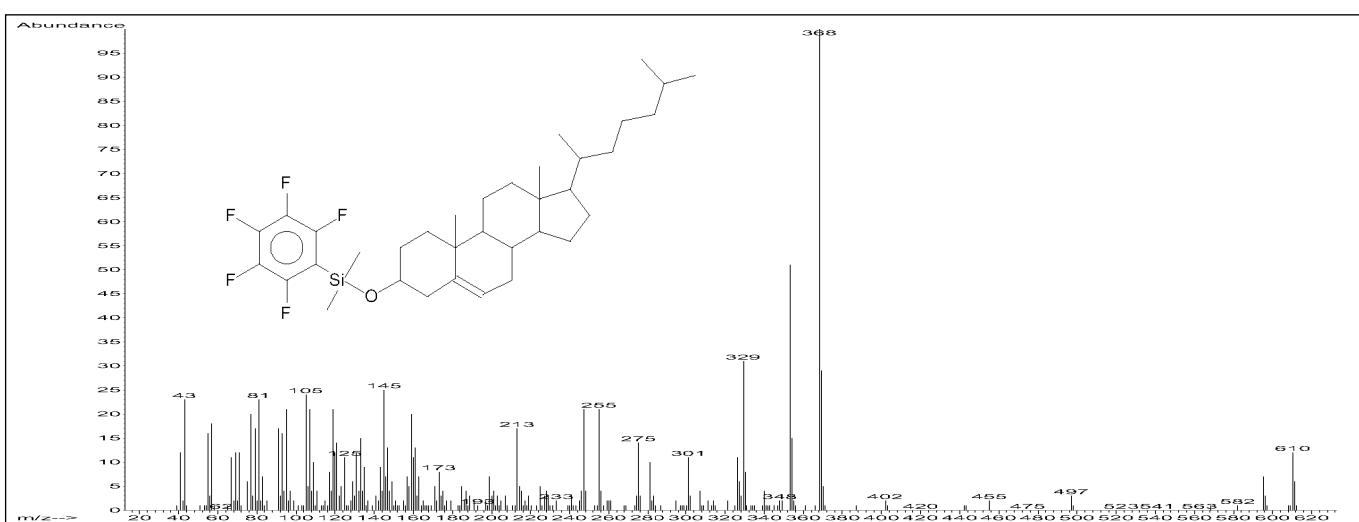
1-2mg/mL, und 100 $\mu$ L Pyridin  
zugesetzt. Die Mischung wird  
2Min geschüttelt (Vortex-  
Minishake) und zu der rückstands-  
freien Lösung 50 $\mu$ L Reagenz  
(Pentafluorphenyl/DMCS, Fluka:  
76750) gegeben. Die Ausfällung  
bleibt vorerst unberücksichtigt.  
Die Umsetzung erfolgt bei  
Raumtemp.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

## Ergebnis

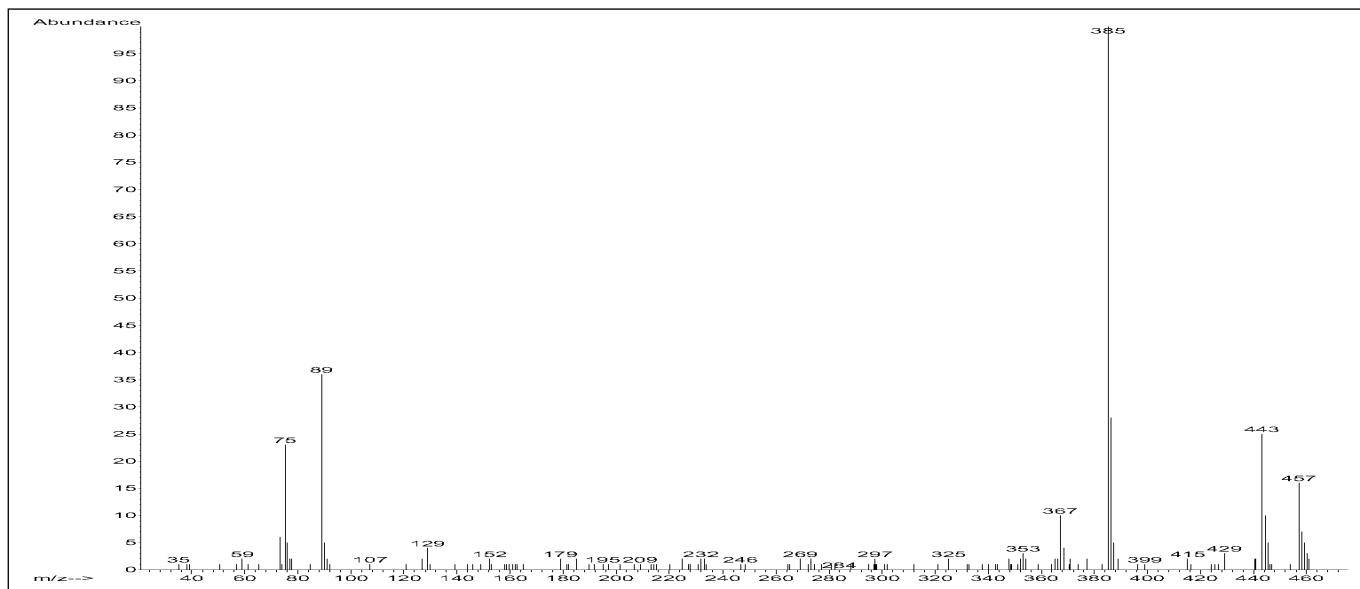
Schwacher Response der TMS-  
Derivate im NCI/Scan Mode  
(Cholesterol, Konz.: 18ng/ $\mu$ L, S/N  
= 10/1). Im NCI/SIM Mode werden  
die PFPh-Derivate von Estron und  
Estradiol im Konzentrations-  
bereich von 0,2pg/ $\mu$ L gemessen.



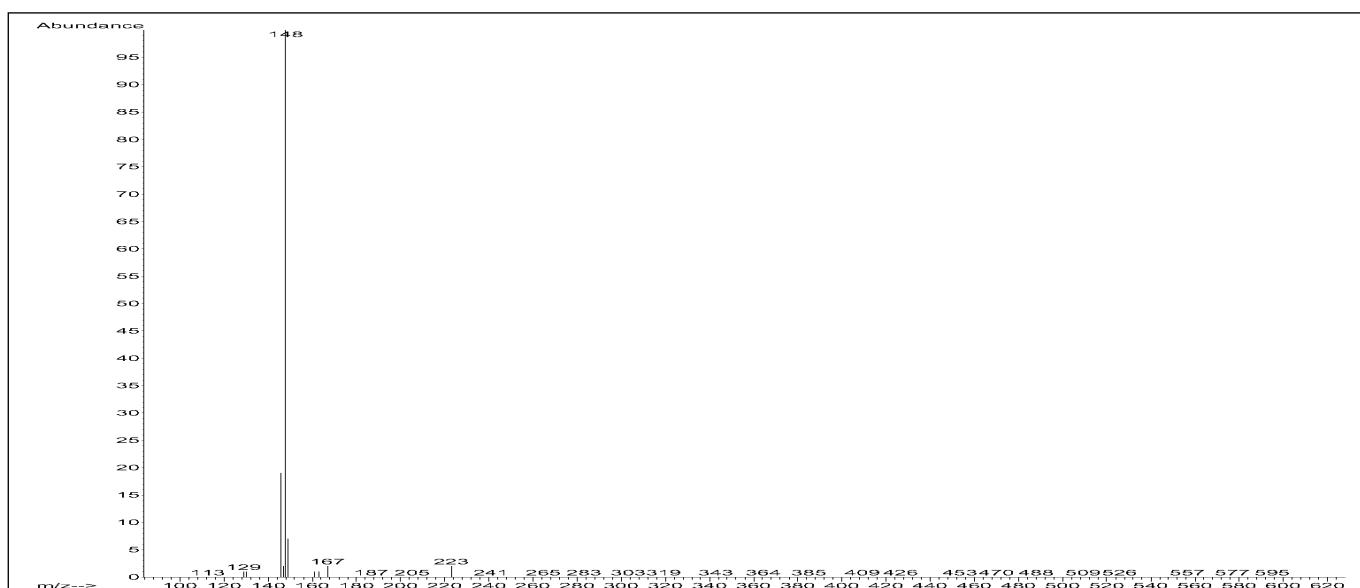
EI-Spektrum, Cholesterol TMS-Derivat, M<sup>+</sup>: 458amu



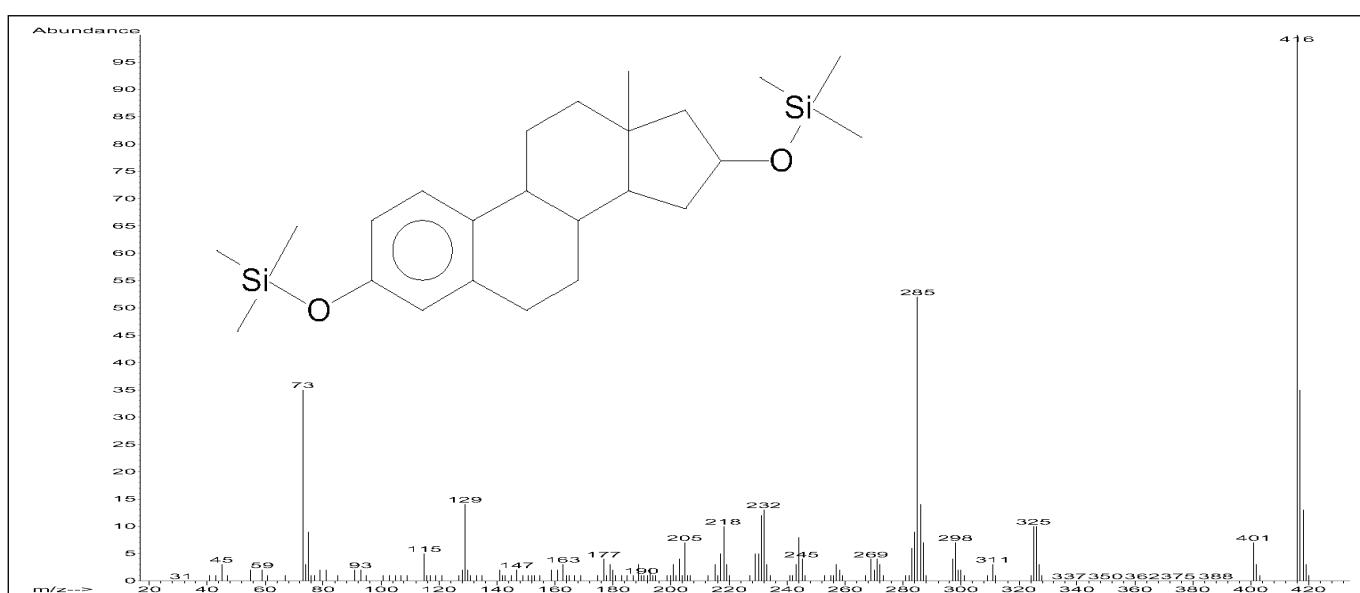
EI-Spektrum, Cholesterol PFPh-Derivat, M<sup>+</sup>: 610amu



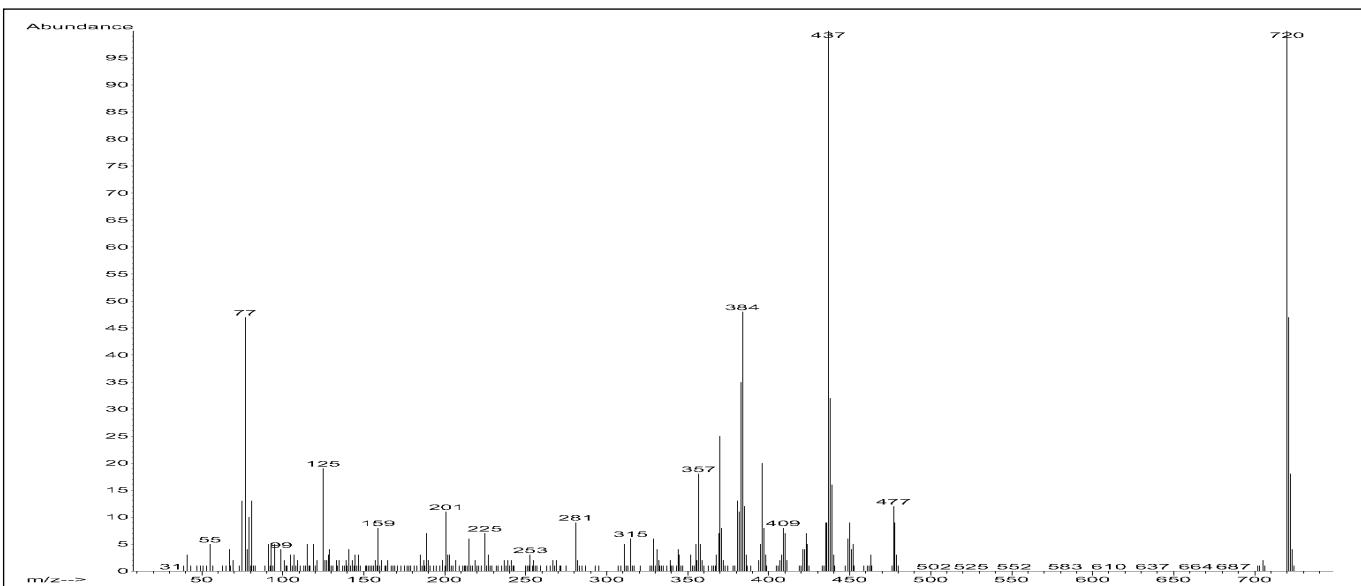
NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Cholesterol TMS-Derivat, M<sup>+</sup> 458amu



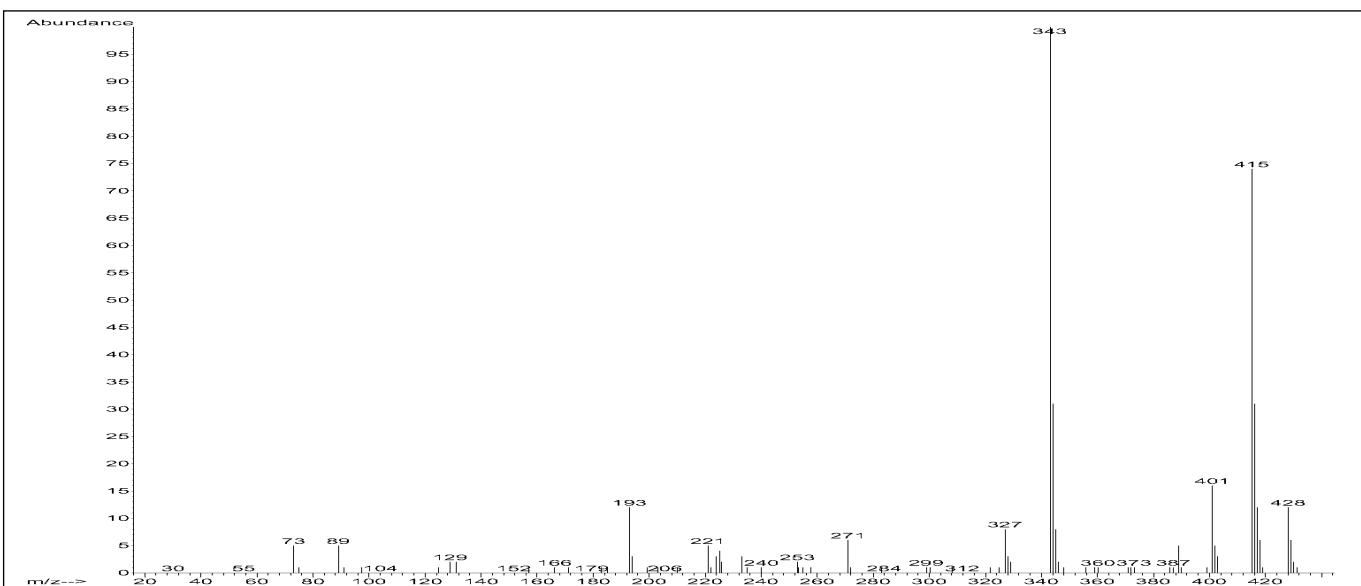
NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Cholesterol, PFPh-Derivat, M<sup>+</sup> 610amu



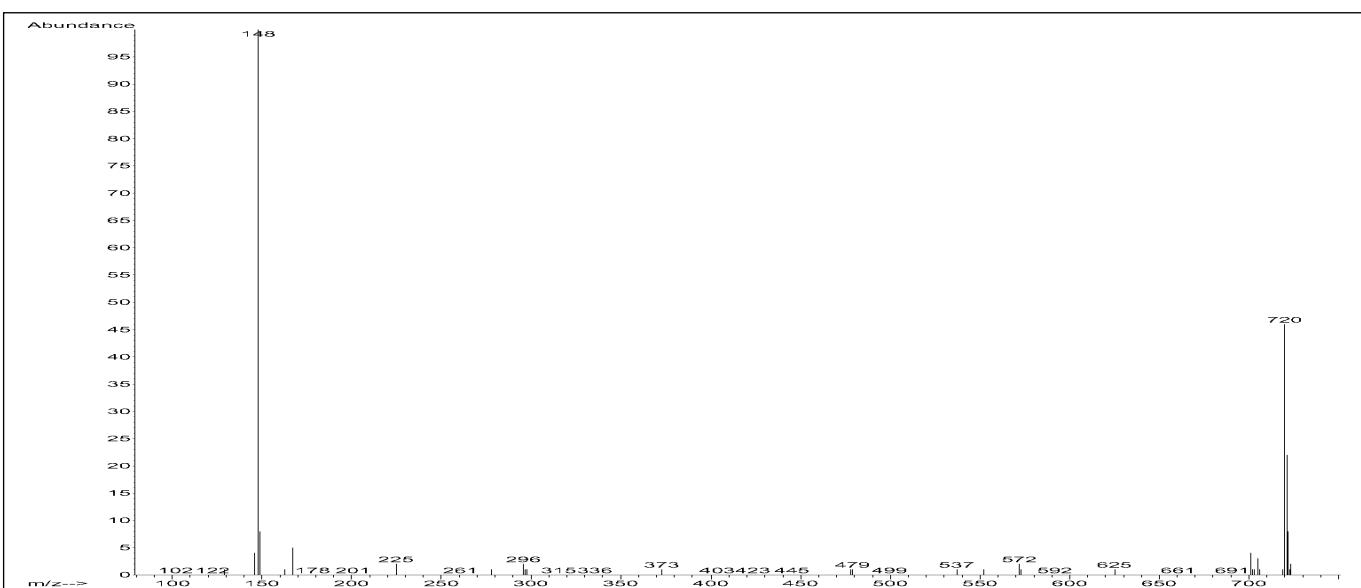
El-Spektrum, Estradiol TMS-Derivat, M<sup>+</sup> 416amu



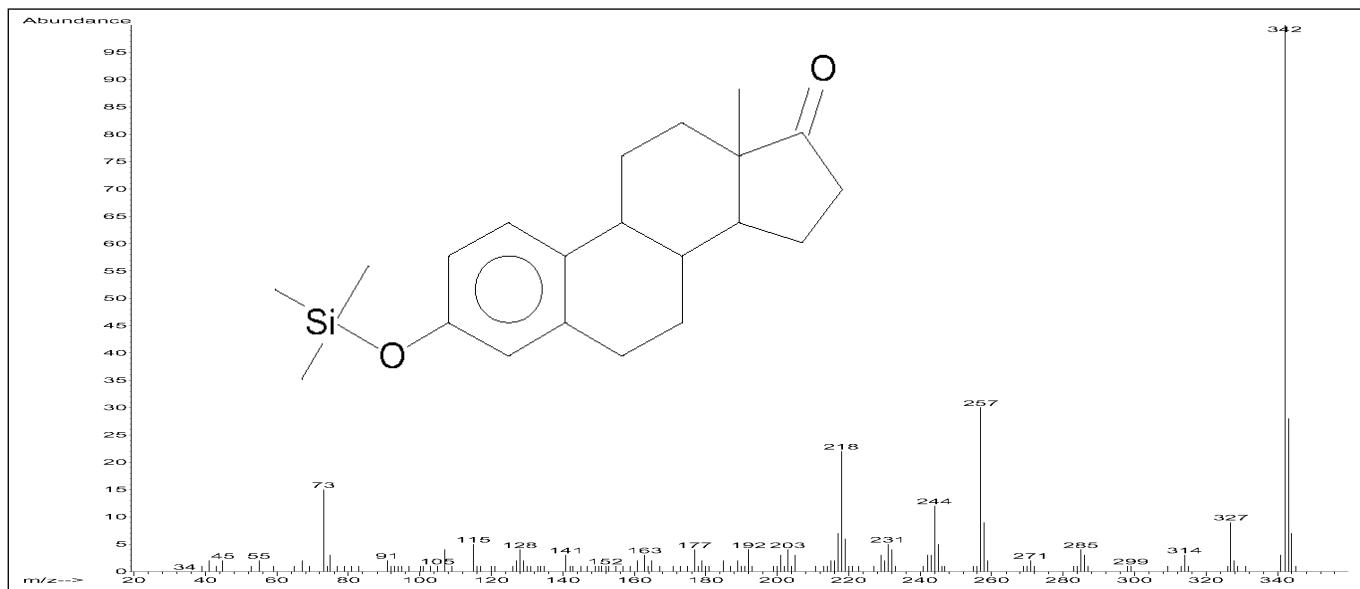
El-Spektrum, Estradiol PFP-Derivat,  $M^+$ : 720amu



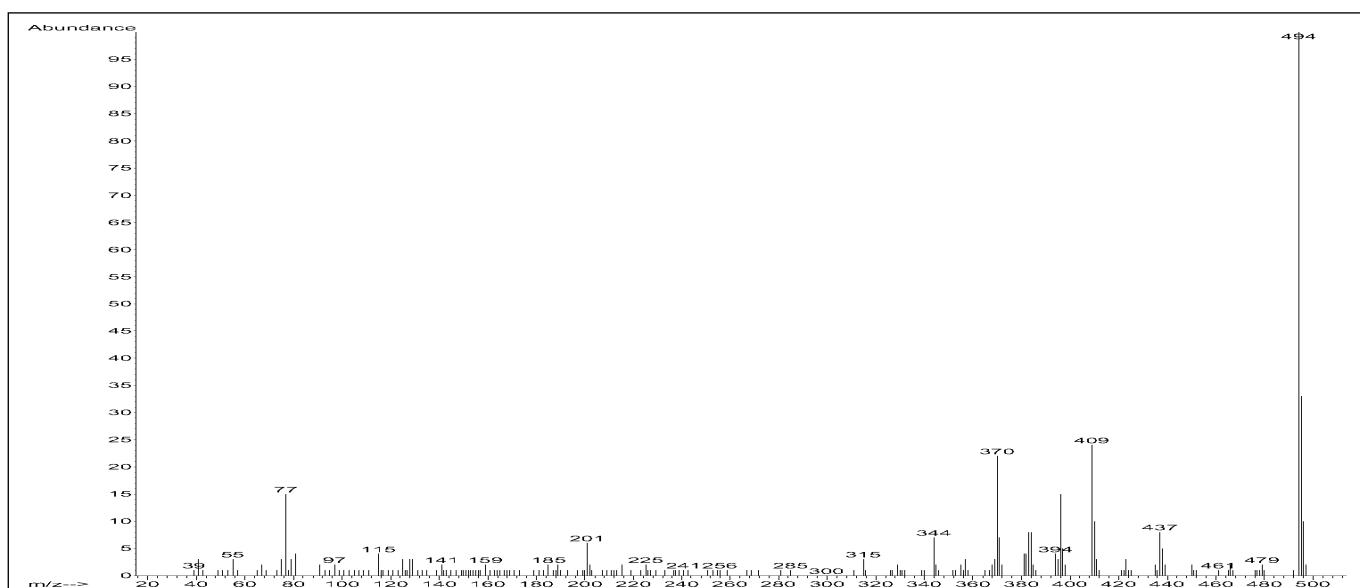
NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Estradiol TMS-Derivat,  $M^+$ : 416amu



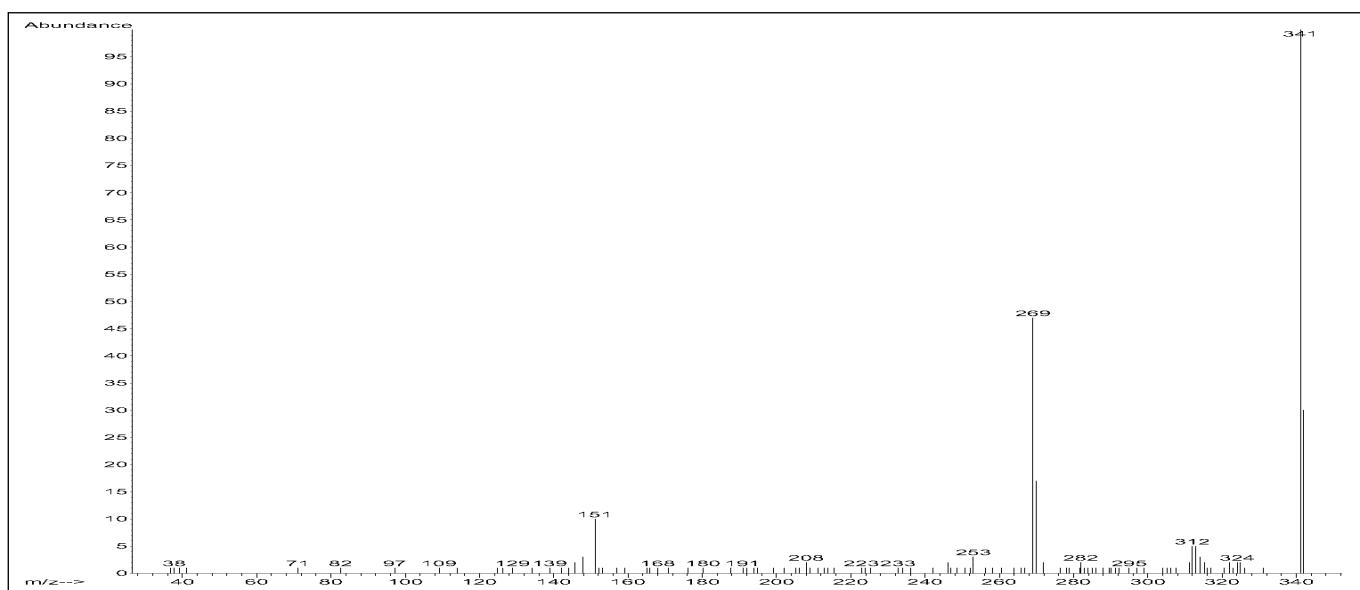
NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Estradiol PFP-Derivat,  $M^+$ : 720amu



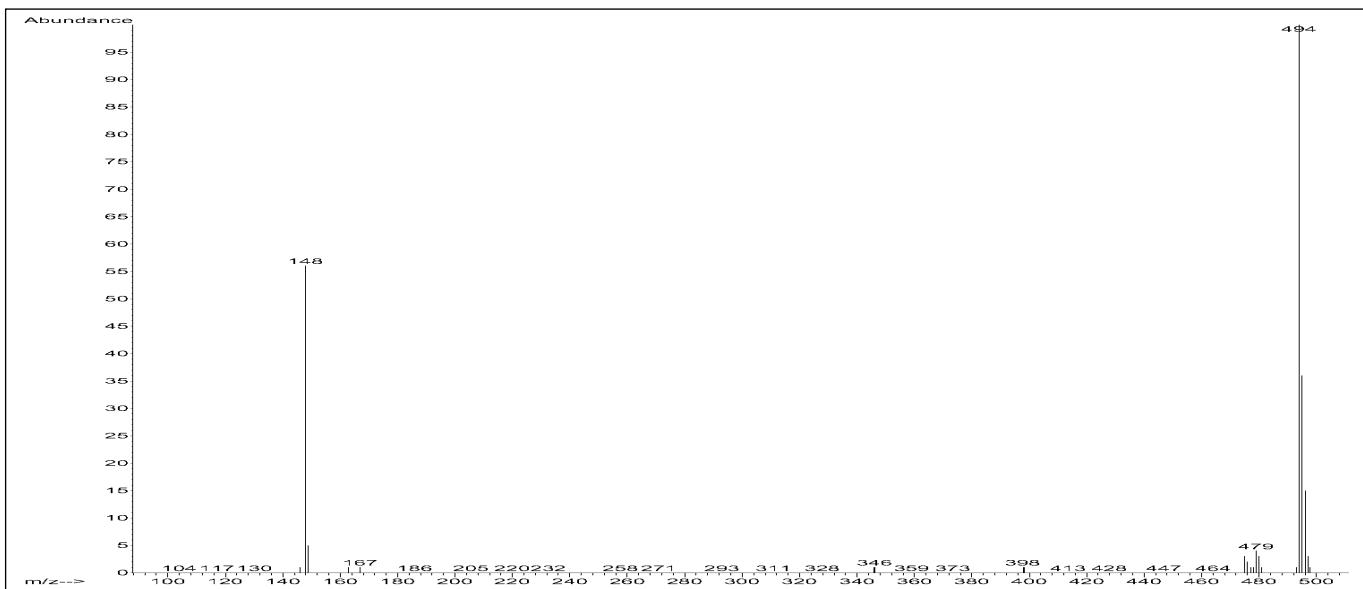
El-Spektrum, Estron TMS-Derivat,  $M^+$ : 342amu



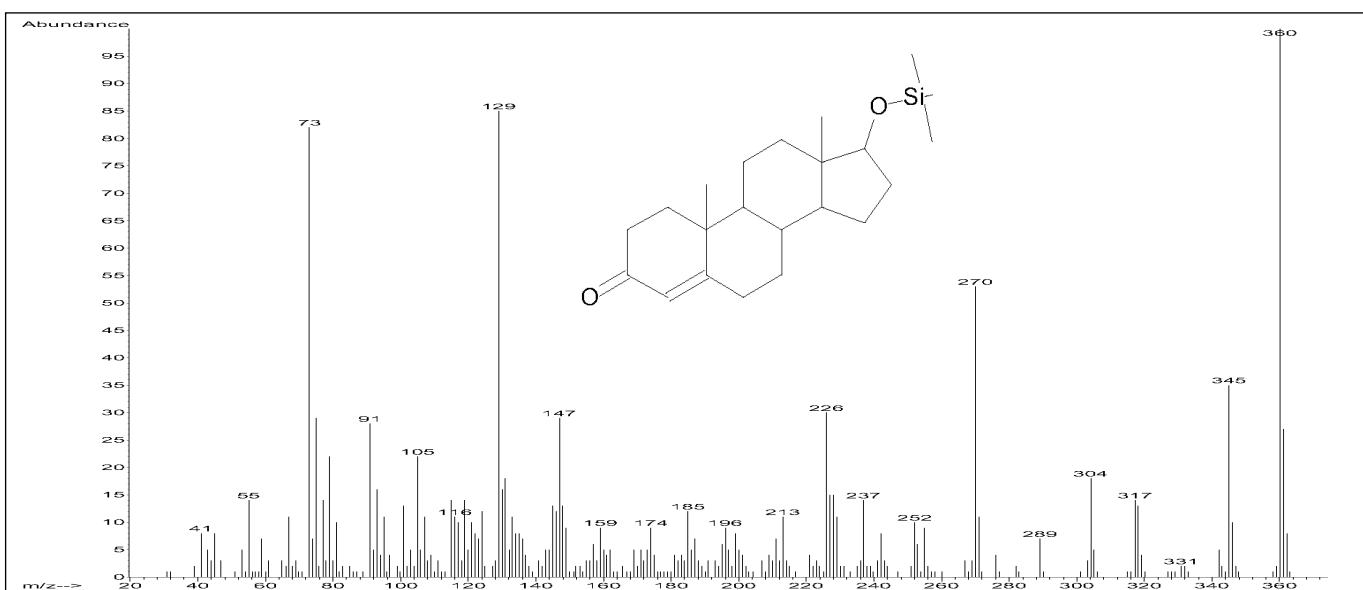
El-Spektrum, Estron PFPh-Derivat,  $M^+$ : 494amu



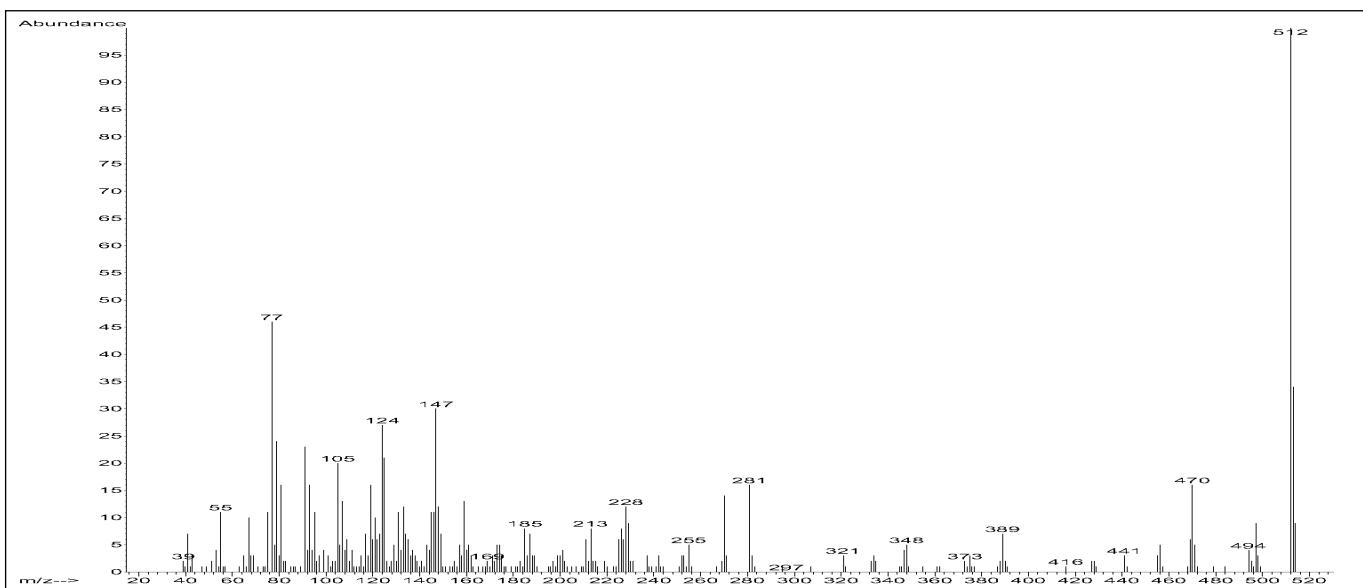
NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Estron TMS-Derivat,  $M^+$ : 342amu



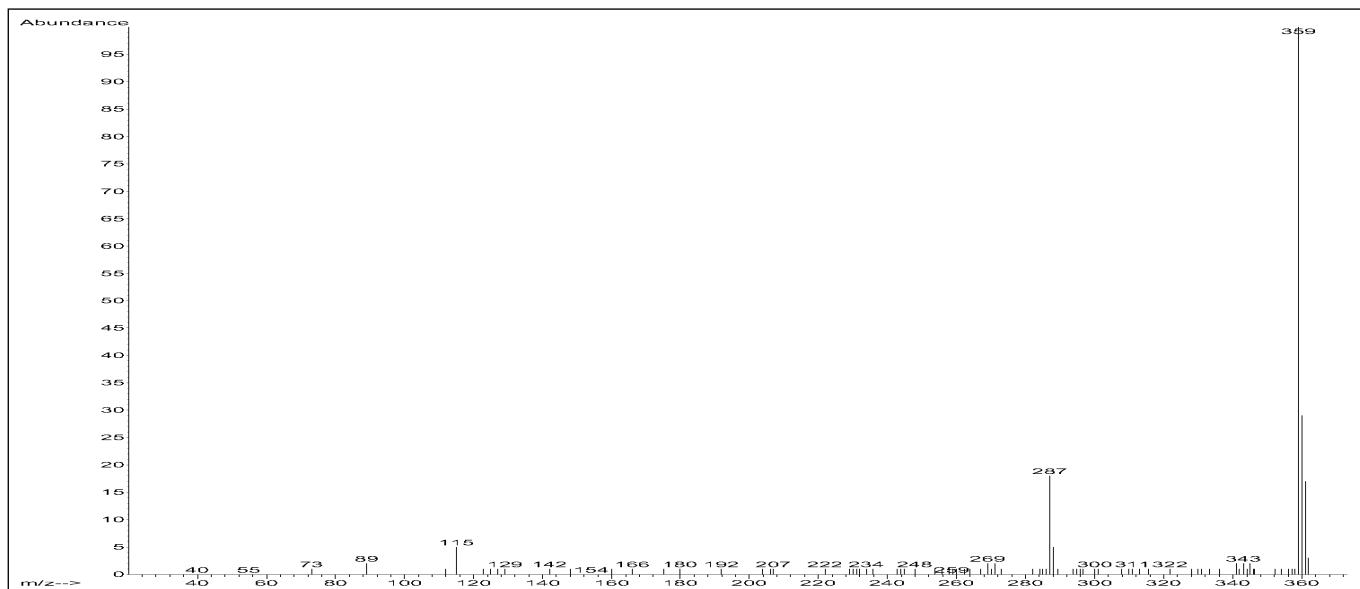
NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Estron PFPPh-Derivat, M<sup>+</sup>: 494amu



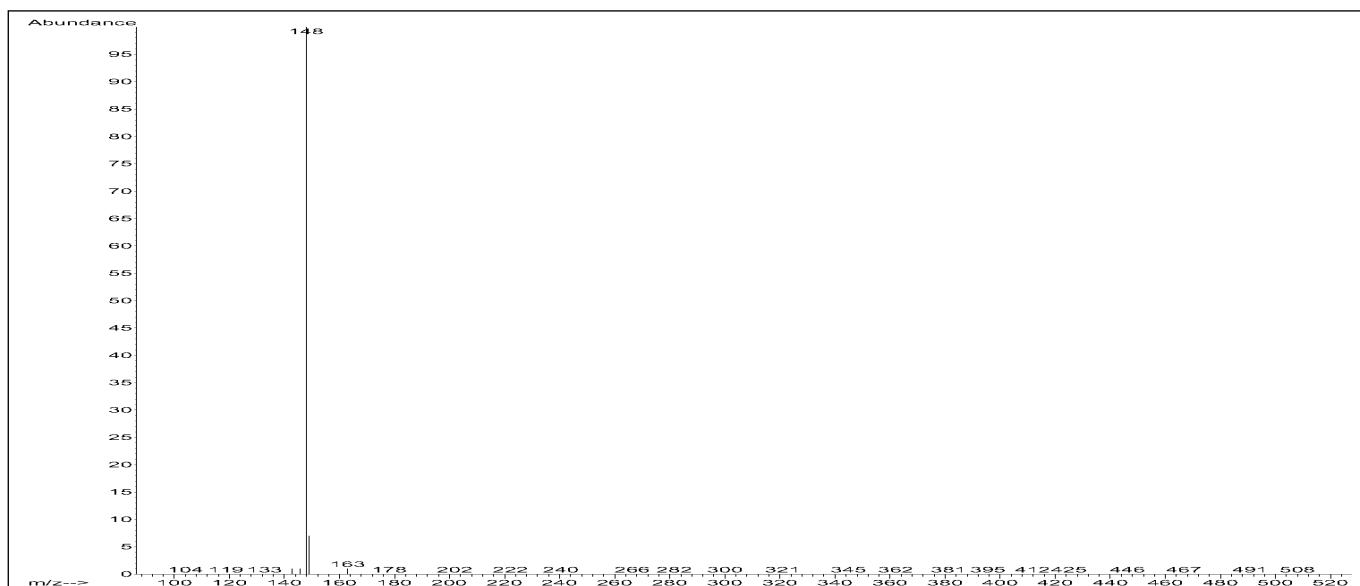
EI-Spektrum, Testosteron, TMS-Derivat, M<sup>+</sup>: 360amu



EI-Spektrum, Testosteron, PFPPh-Derivat, M<sup>+</sup>: 512amu

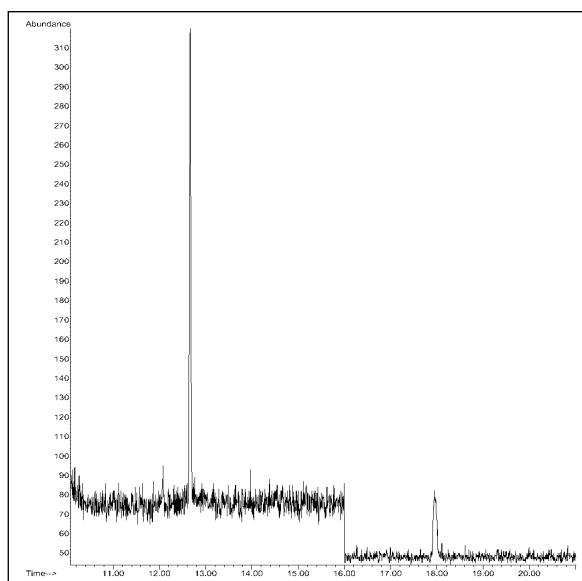


NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Testosteron, TMS-Derivat, M<sup>+</sup> 360amu



NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Testosteron, PFPh-Derivat, M<sup>+</sup> 512amu

### NCI/CH<sub>4</sub> – SIM



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

# Tetrahydrocannabinol

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

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m, 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/CH<sub>4</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: NCI/CH<sub>4</sub> – 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: 150 $\mu$ A

## Hinweise

### Derivatisierung

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

a) 100 $\mu$ L des in Ethylacetat gelösten Standards, Konz. 100ng/ $\mu$ L, (SIGMA T-4764), werden mit Stickstoff zur Trockne eingeengt, 50 $\mu$ L 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 80 $\mu$ L Reagenz und

mit 20 $\mu$ L Hexafluorisopropanol (Fluka 52517) versetzt und 30Min. bei 70°C inkubiert.

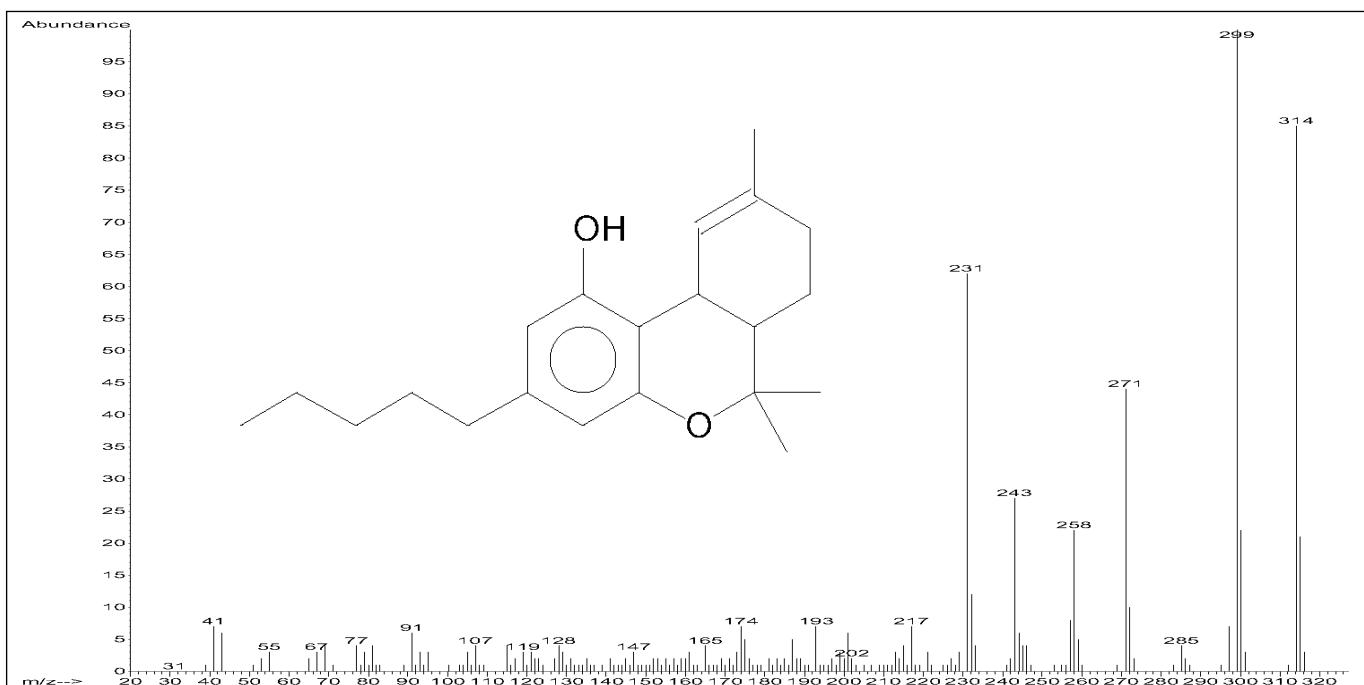
## Ergebnis

Der Analyt wird auch nicht derivatisiert diskriminierungsfrei (Konz. 10ng/ $\mu$ L) gemessen. Die genannten Derivatisierungsreaktionen führen zu Nebenprodukten des THC, die hier nicht berücksichtigt werden. Im NCI Modus wird das acetylierte THC gemessen, das PFPA Derivat bietet kein relevantes NCI Spektrum. Die u.g. Applikationschriften weisen auf weitere THC Bestimmungen im PCI und im NCI Modus hin.

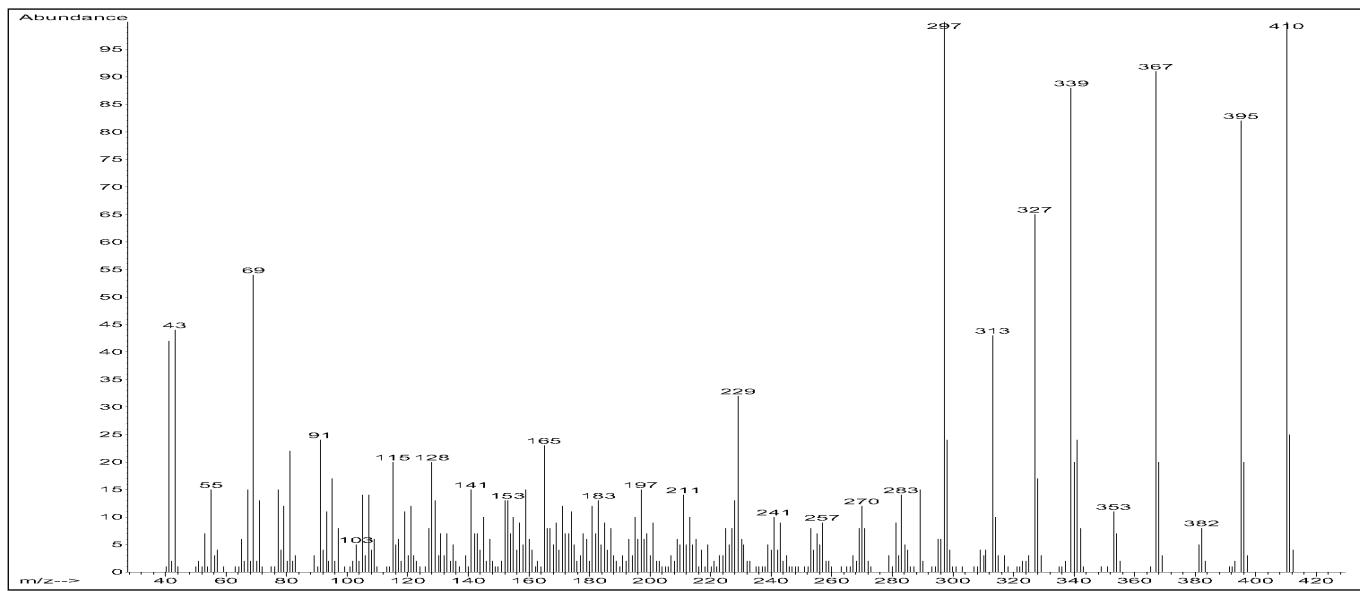
## Literatur

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

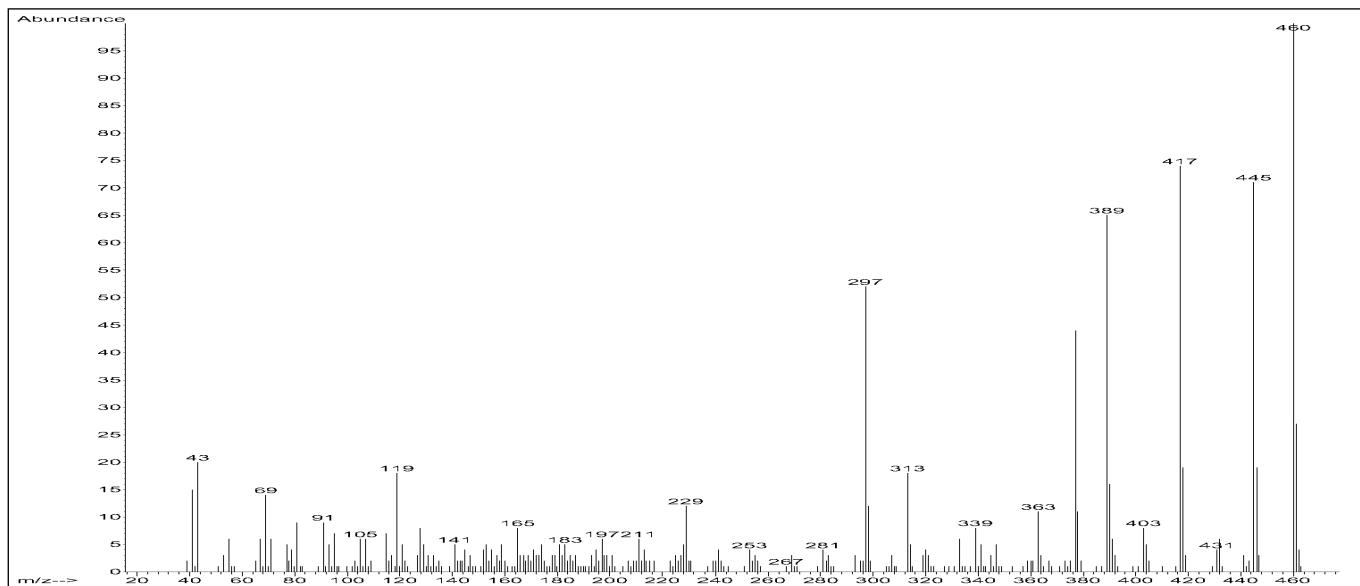
„Determining Cannabinoids in Blood Using Electron Capture Negative Chemical Ionization ...“ Harry Prest, Agilent Pub. Nr. 5967-6331



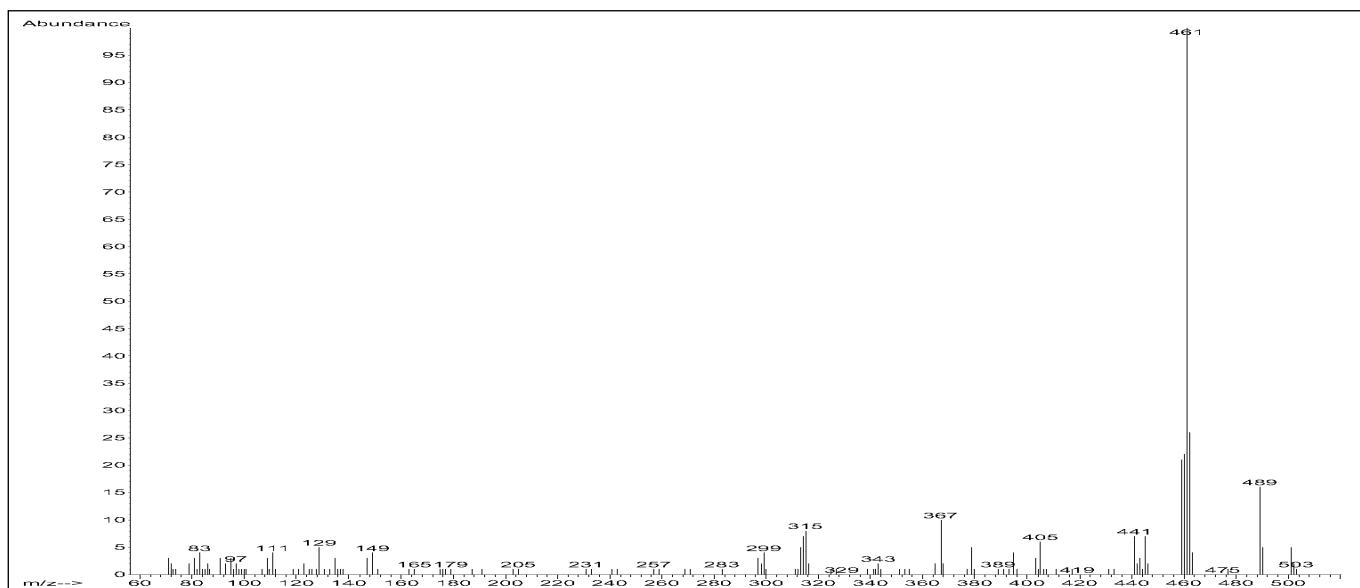
EI-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, nicht derivatisiert, M<sup>+</sup>: 314amu



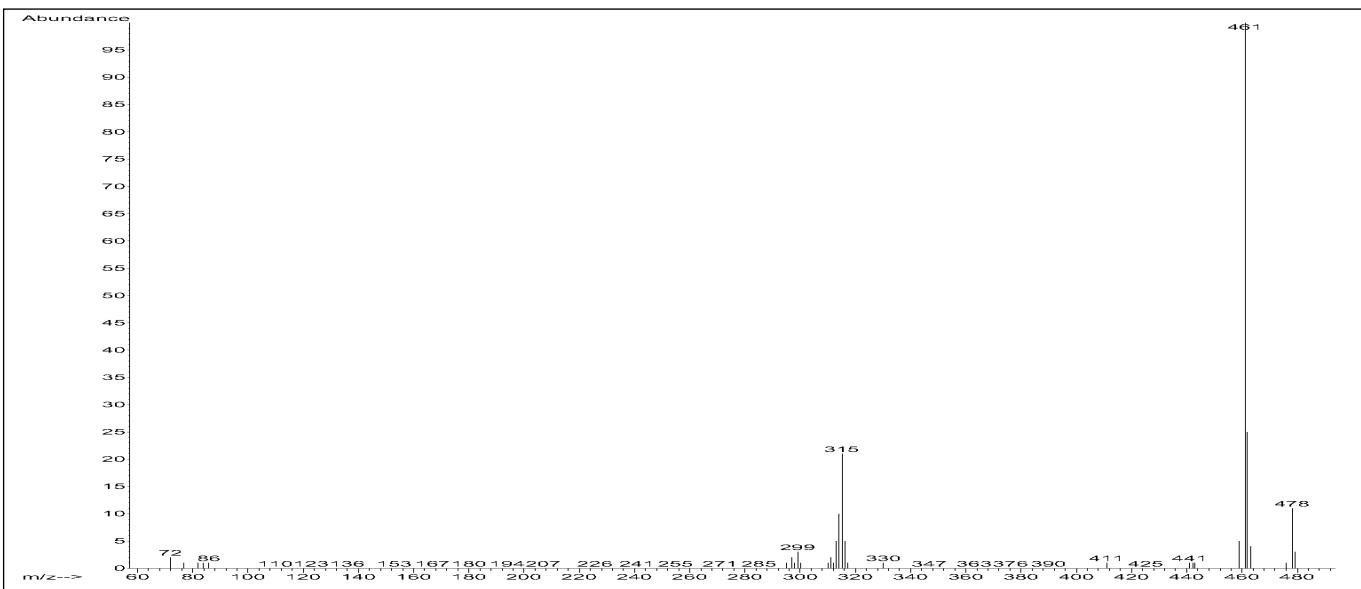
El-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, Trifluoracetyl Derivat,  $M^+$ : 410 amu



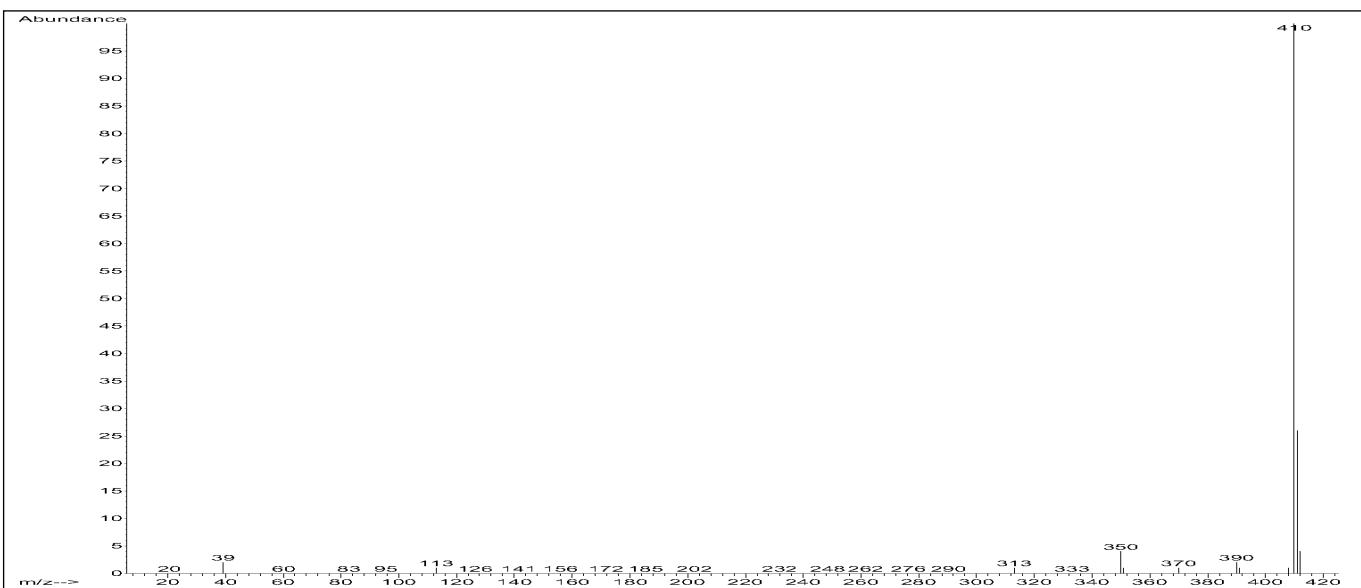
El-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, PFPA Derivat,  $M^+$ : 460 amu



PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, PFPA Derivat,  $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$ : 461 / 489 / 501 amu



PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, PFPA Derivat, M + H / M + NH<sub>4</sub>: 461 / 478amu

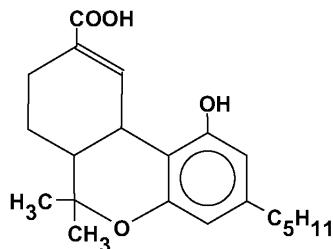


NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Tetrahydrocannabinol, Trifluoracetyl derivat, M<sup>+</sup>: 410amu



# THCCOOH

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



Molmasse : 344amu

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m,  
5% Phenylmethylsilikon  
(HP 19091S-433)

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

**Injecti on:** 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/CH<sub>4</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Methan  
Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune  
Temp. Source/Quad: 250°C/106°C  
EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Ammoniak  
Flow: 20 (1mL/Min)  
Tune: PCI-Ammoniak Tune File  
EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: NCI/CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> – 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 150 $\mu$ A

## Hinweise

### Derivatisierung

- Trimethylsilylreaktion –TMS– mit BSTFA/TMCS  
(Reagenz: Fluka 15238)
- Reaktion mit Pentafluorpropionsäureanhydrid –PFPA–  
(Reagenz: Fluka 77292)

a) 100 $\mu$ L des in Ethylacetat gelösten Standards, Konz. 100ng/ $\mu$ L, (SIGMA N-3142), werden mit Stickstoff zur Trockne eingeengt, 50 $\mu$ L 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/ $\mu$ L, ist für die GC-MS Messung bereit.

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

## Ergebnis

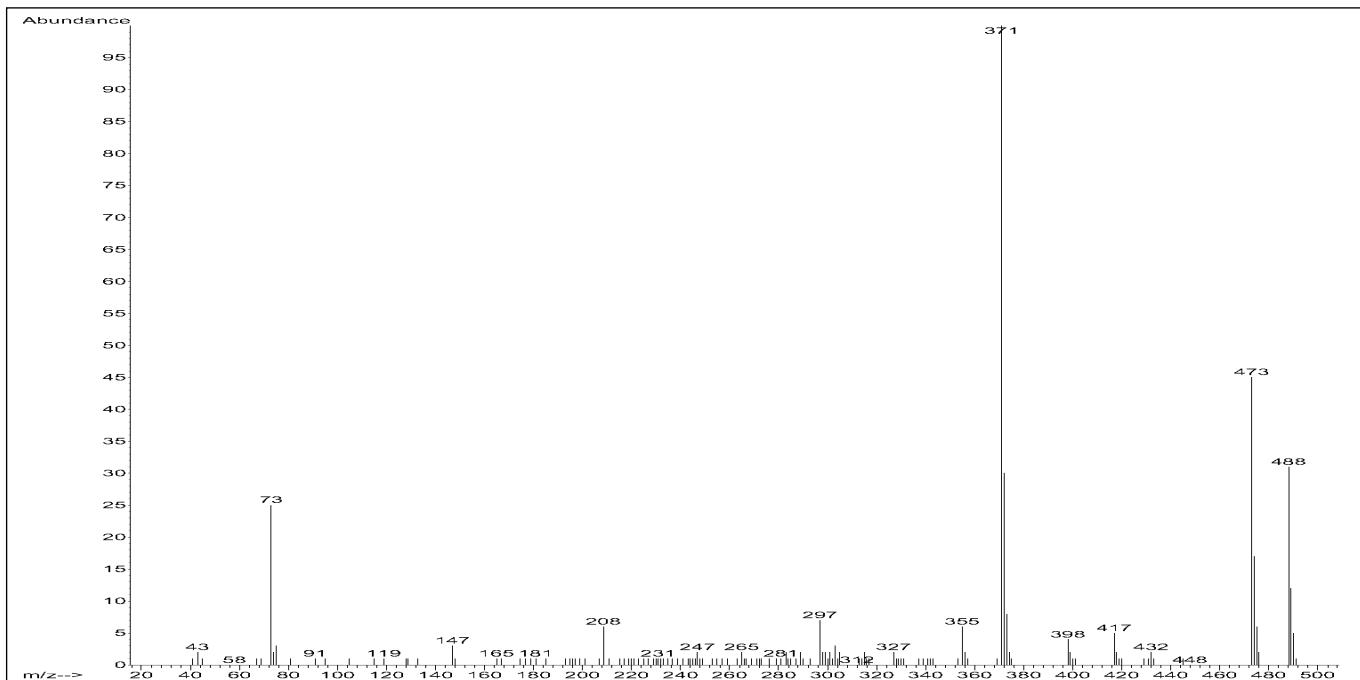
Der Analyt wird bevorzugt derivatisiert gemessen. Die Reaktantgase Methan und Ammoniak zeigen unterschiedlichen Response. Das PFPA-Derivat eignet sich besonders für die NCI Messung. Im Scan Mode werden 10pg/ $\mu$ L (S/N: 16/1), im SIM Mode 0,5pg/ $\mu$ L (S/N: 60/1) gemessen, siehe Tabelle.

## Literatur

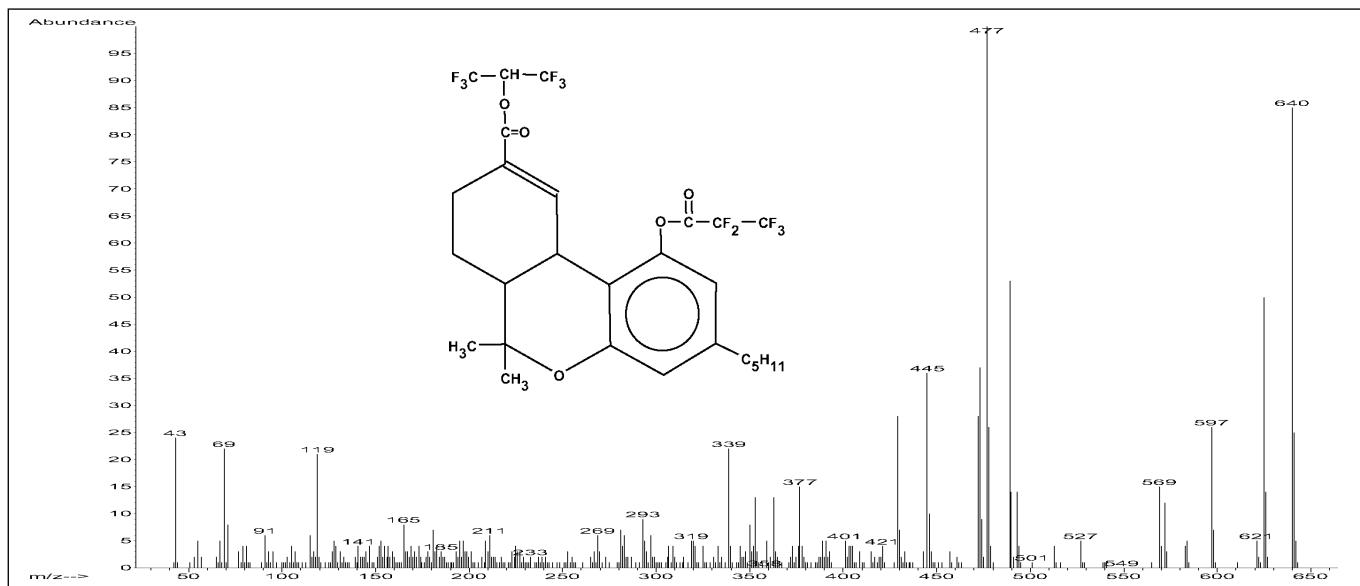
„Zum Nachweis von 11-nor-d9-Tetrahydrocannabinolcarbonsäure in menschlichen Haaren mittels GC/MS“

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

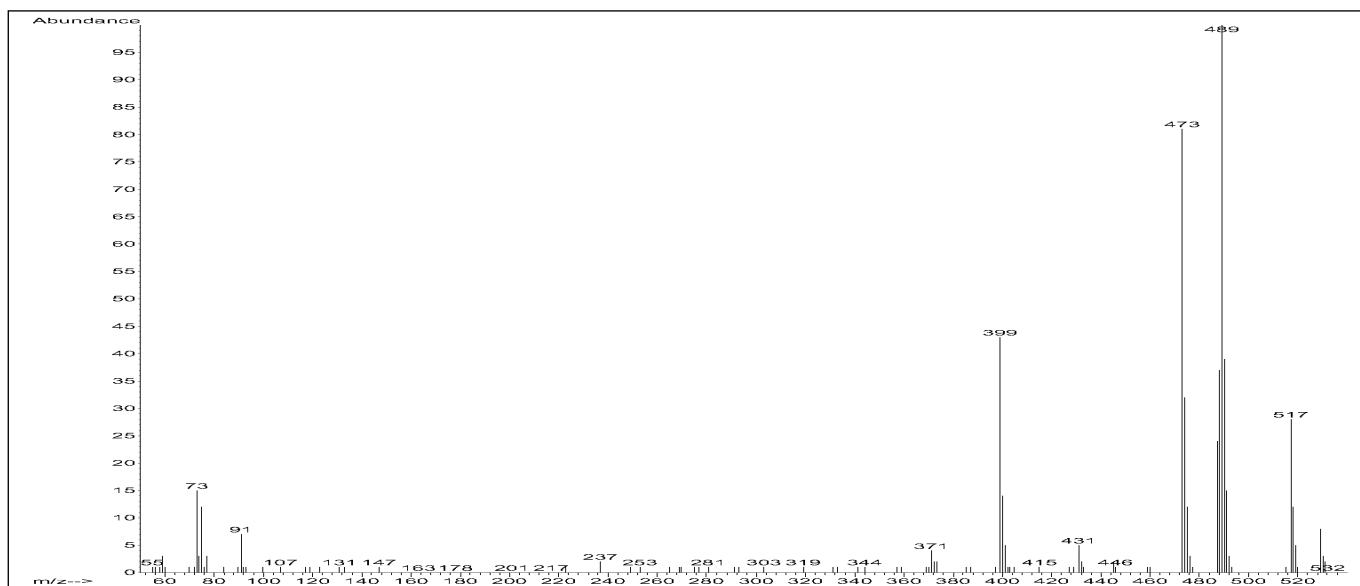
„Determining Cannabinoids in Blood Using ECNCI with HP 5973 CI MSD“ Harry Prest,  
Agilent Publikation Nr. 5967-6331



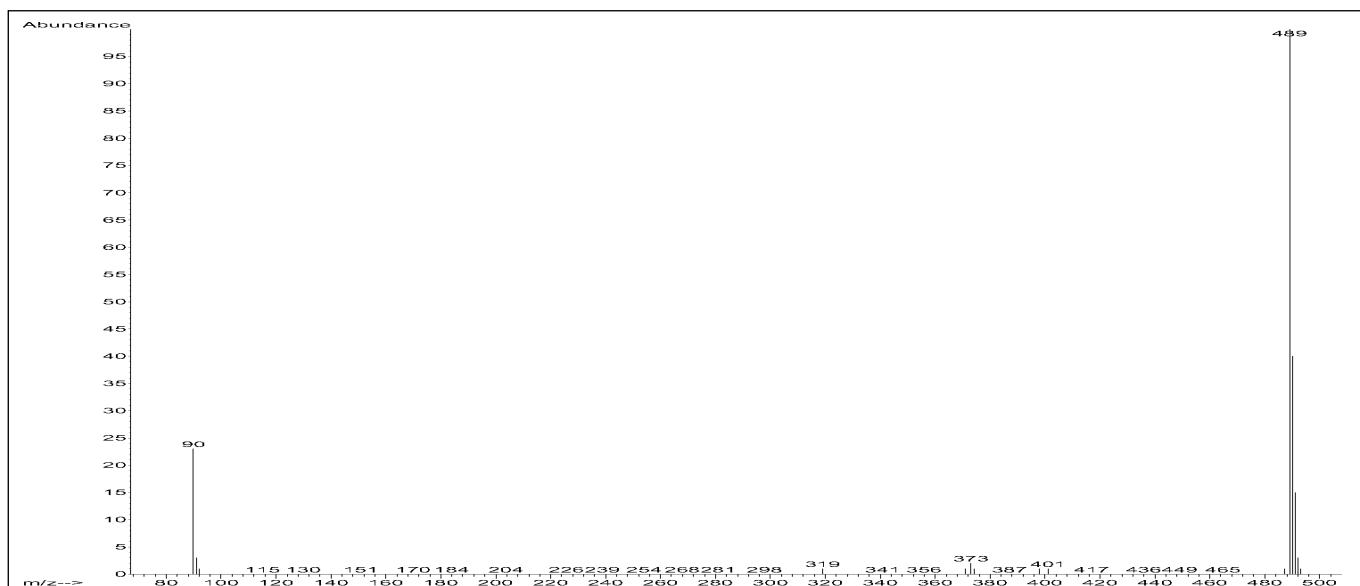
EI-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, TMS Derivat, M<sup>+</sup>: 488amu



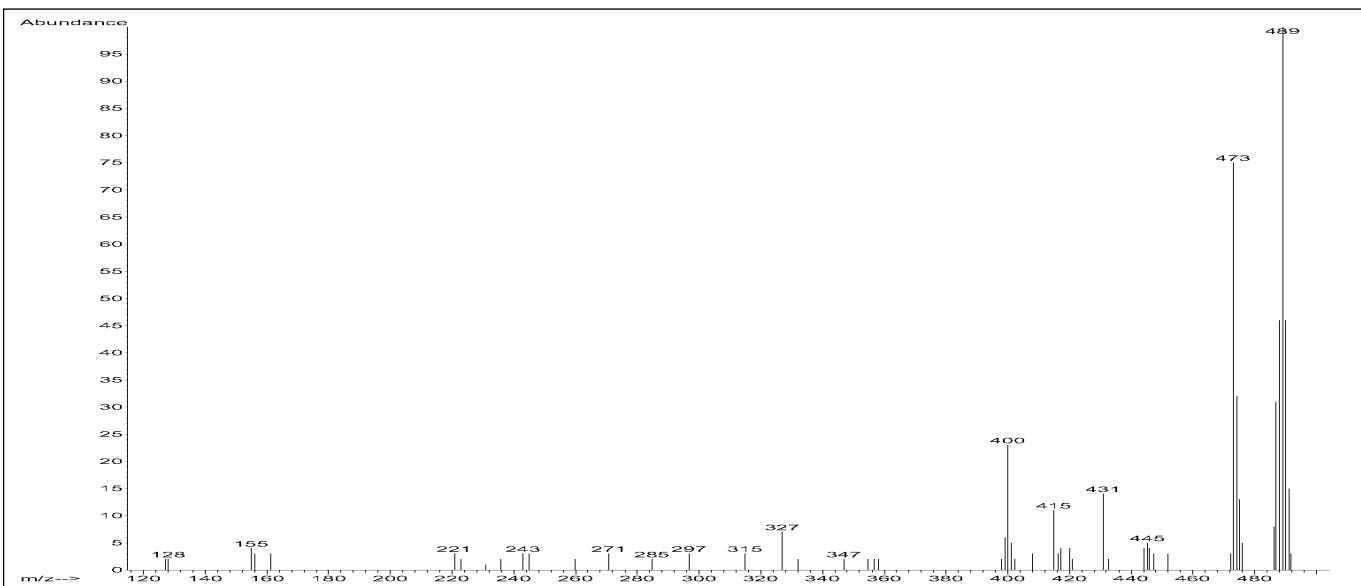
## El-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, PFPA Derivat, M<sup>+</sup>: 640amu



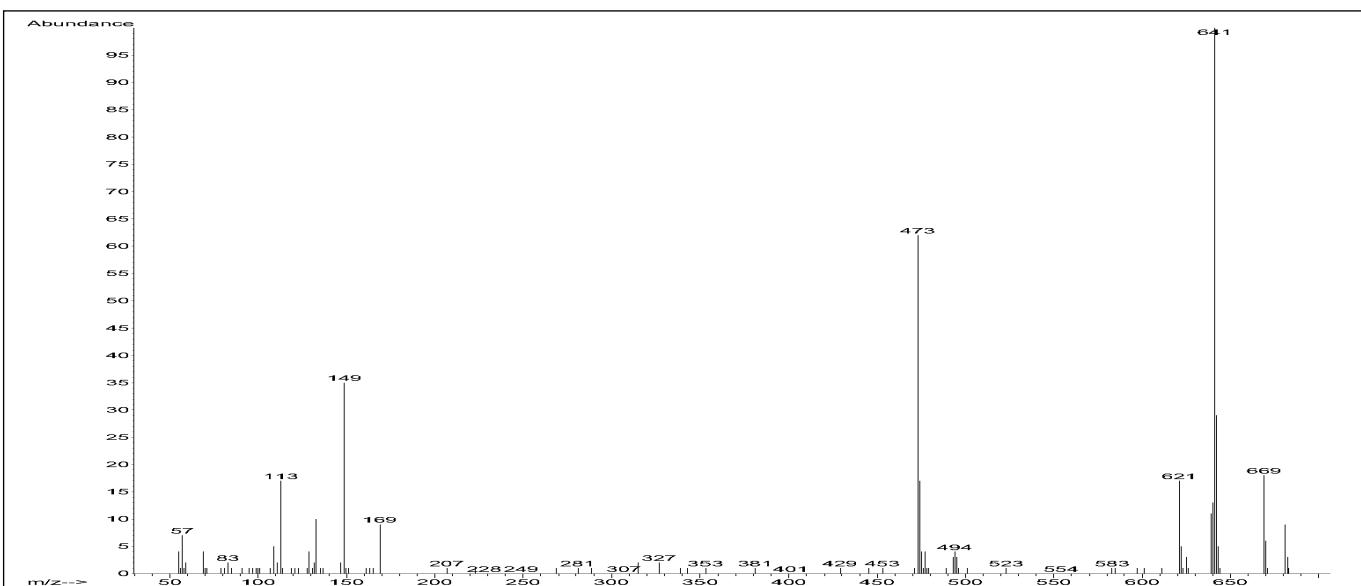
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, TMS Derivat, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>; 489 / 517 / 529amu



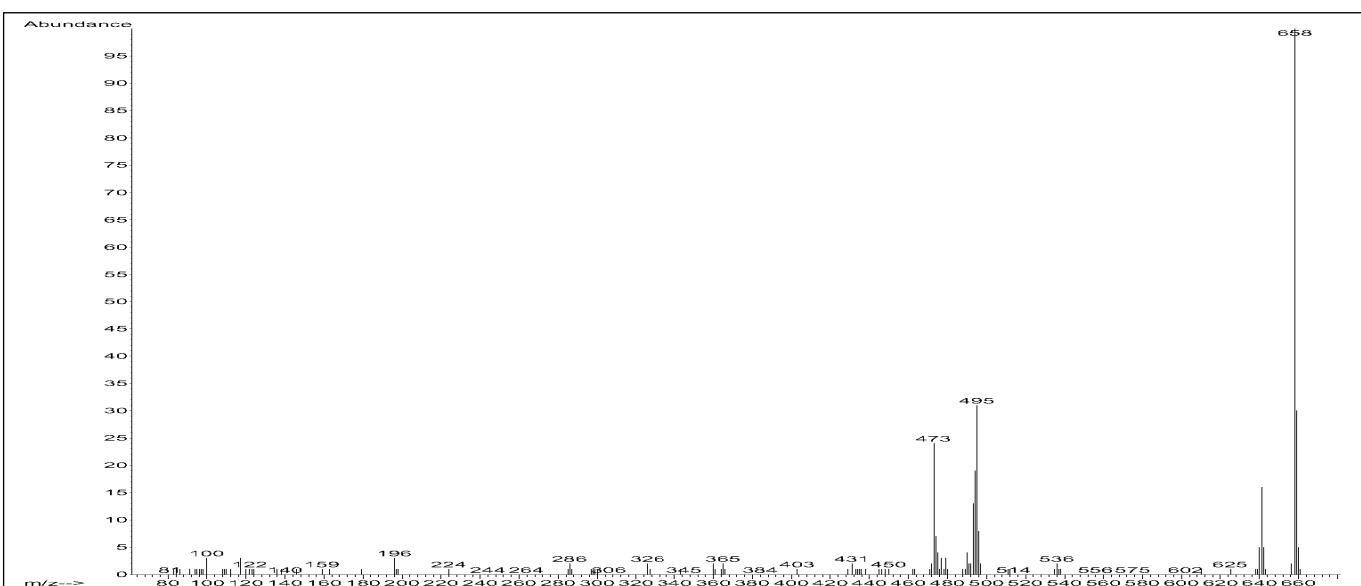
PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, TMS Derivat, M + H : 489amu



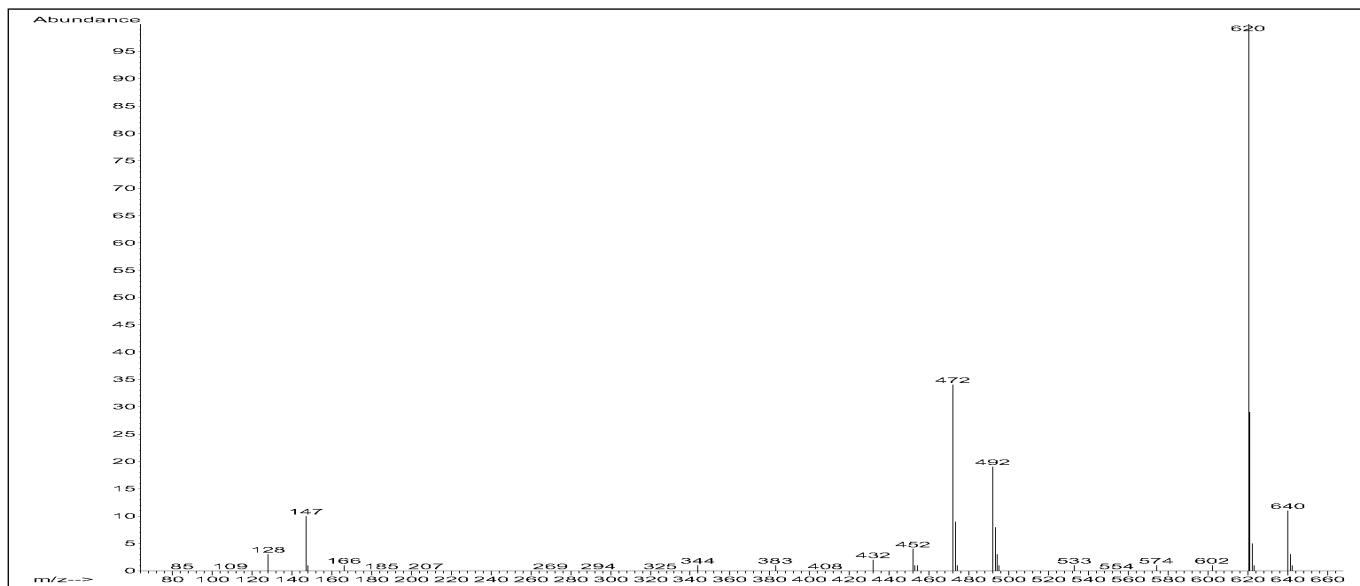
NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, TMS Derivat, M<sup>+</sup> + H: 489amu



PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarboxylic acid, PFPA Derivat, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: 641 / 669 / 681amu

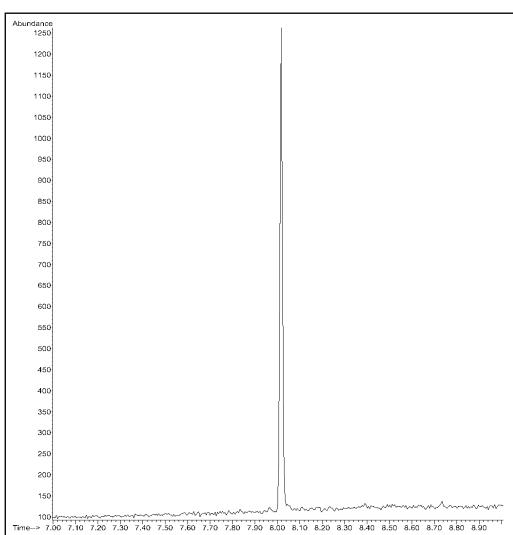


PCI/NH<sub>3</sub> -Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarboxylic acid, PFPA Derivat, M + H / M + NH<sub>4</sub>: 641 / 658amu

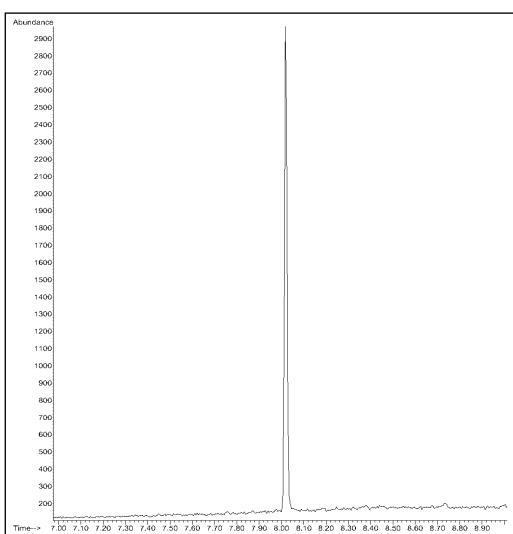


NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, PFPA Derivat, M<sup>+</sup> - HF / M<sup>+</sup>: 620 / 640amu

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



NCI/CH<sub>4</sub>, Tetrahydrocannabinolcarbonsäure



NCI/NH<sub>3</sub>, 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 <sub>4</sub>	TMS	10ng/µL	Scan	41/1
PCI/NH <sub>3</sub>	TMS	10ng/µL	Scan	79/1
NCI/CH <sub>4</sub>	TMS	10ng/µL	Scan	12/1
PCI/CH <sub>4</sub>	PFPA	10ng/µL	Scan	148/1
PCI/NH <sub>3</sub>	PFPA	10ng/µL	Scan	75/1
NCI/CH <sub>4</sub>	PFPA	10pg/µL	Scan	16/1
NCI/CH <sub>4</sub>	PFPA	0,5pg/µL	SIM	38/1
NCI/NH <sub>3</sub>	PFPA	0,5pg/µL	SIM	62/1

Tabelle: Tetrahydrocannabinolcarbonsäure, Response

# trans Zearalenon

CAS-Nr. 17924-92-4

## GC-Parameter

**Säule:** 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m, 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 (4Min)

## MS-Parameter

**Mode: EI – SCAN**

Tune: Atune

Temp. Source/Quad: 230°C/150°C

**Mode: PCI/CH<sub>4</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Methan

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Methan Autotune

Temp. Source/Quad: 250°C/106°C

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: PCI/NH<sub>3</sub> – SCAN**

Reaktantgas: Ammoniak

Flow: 20 (1mL/Min)

Tune: PCI-Ammoniak Tune File

EM-Volt: Tune + 400eV

**Mode: NCI/CH<sub>4</sub> – 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 Pentafluorpropionsäureanhydrid –PFPA– (Reagenz: Fluka 77292)

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

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

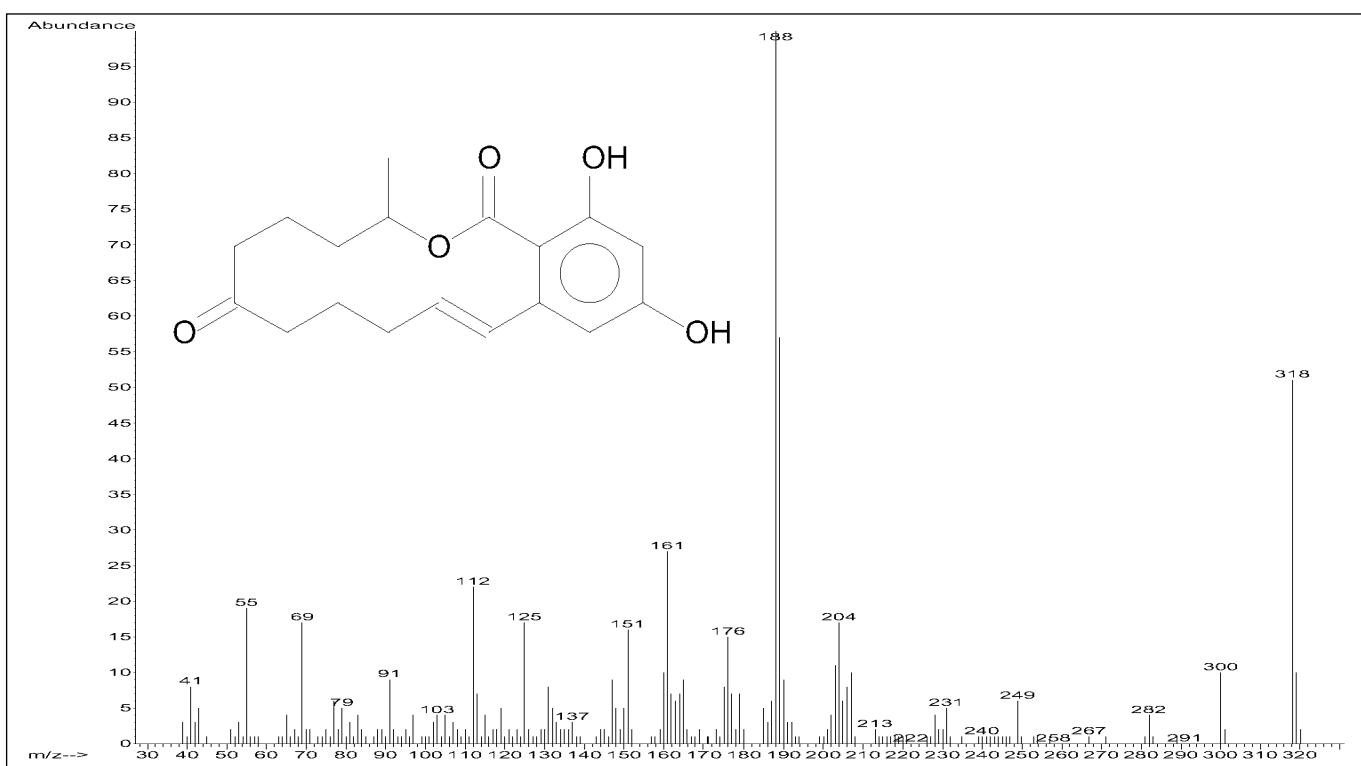
## Ergebnis

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

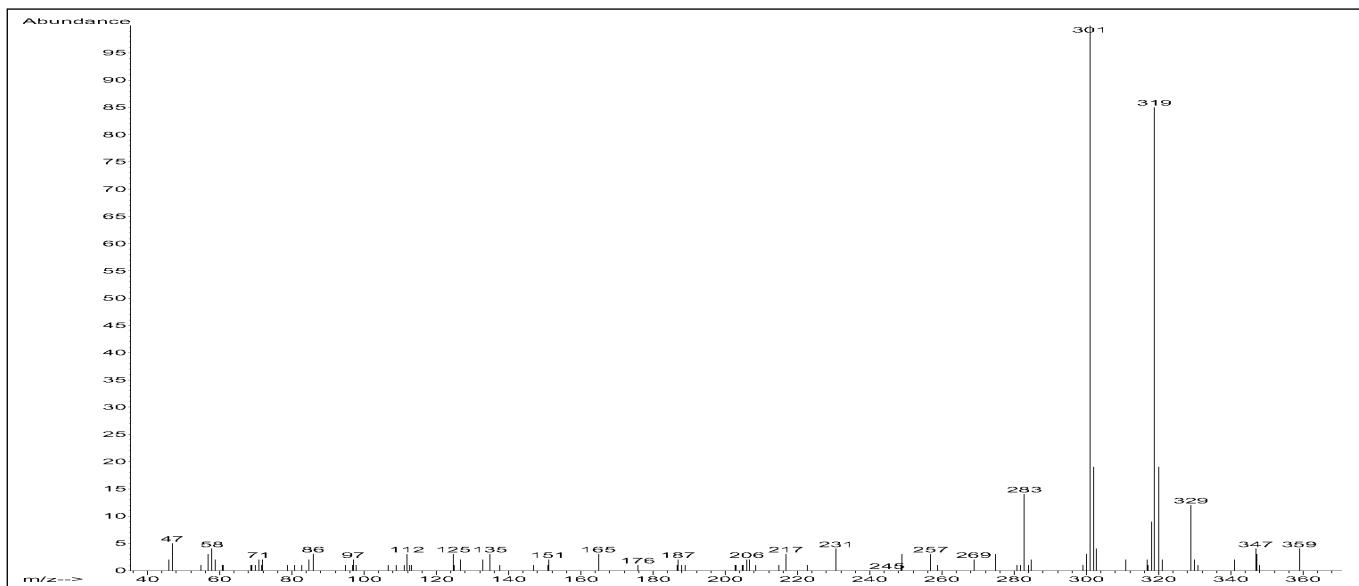
TMS Derivat: Reaktion zu Mono- und Diderivat im Verhältnis von 4:10; der Response der NH<sub>3</sub> Messung ist im Vergleich zur CH<sub>4</sub> Messung um ca. Faktor 3 stärker. PFPA Derivat: Zu über 90% wird das Diderivat gebildet, das vor dem Monoderivat eluiert. Die PCI/NH<sub>3</sub> Messung zeigt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

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

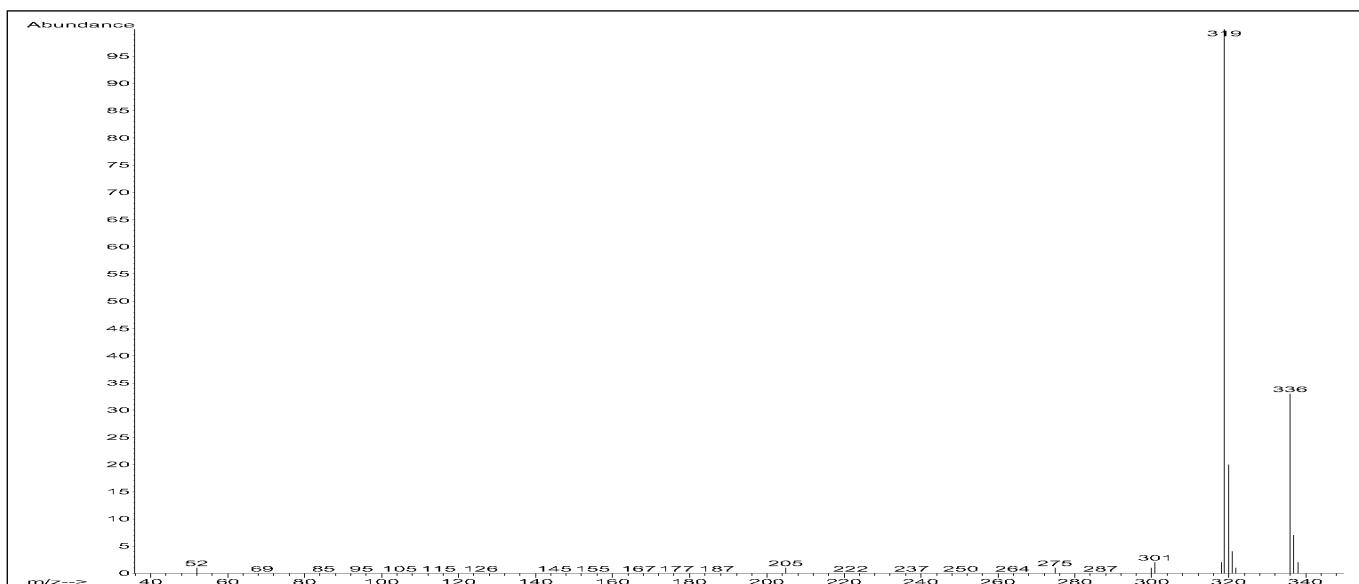
Die Derivatisierung mit Pentafluorphenyldimethylchlorsilan zeigt im Vergleich zum PFPA Derivat im NCI Modus einen schwächeren Response; für 5pg wird Signal/Rauschen mit 10/1 bestimmt. (Keine Dokumentation)



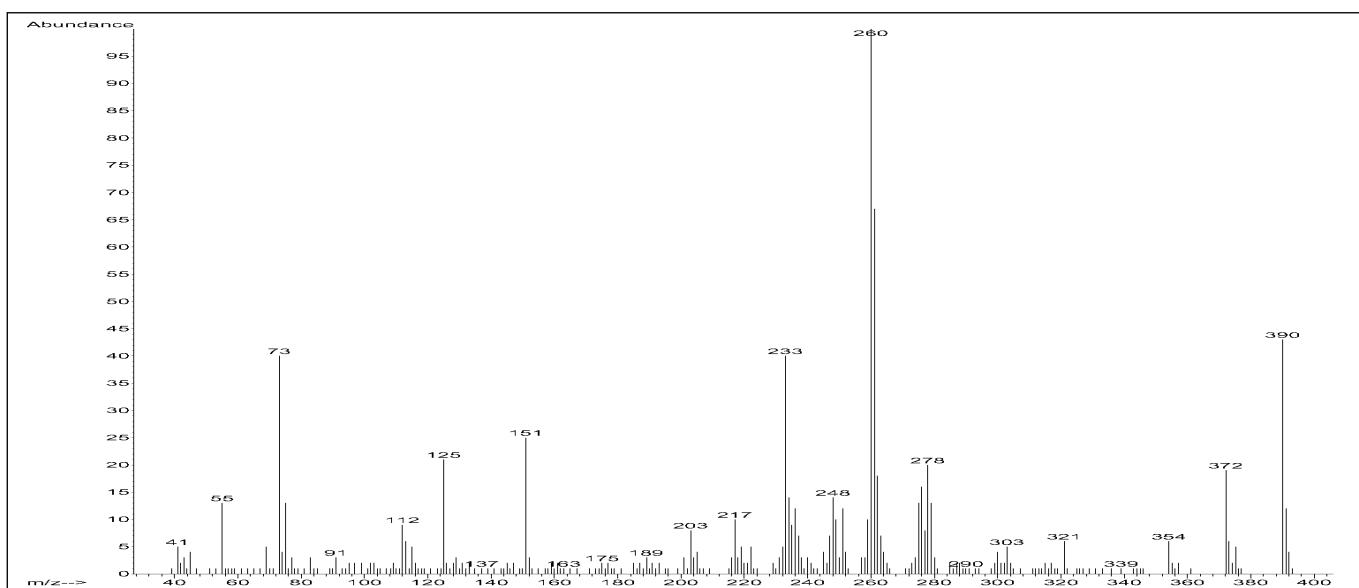
EI-Spektrum, Zearalenon, nicht derivatisiert, M<sup>+</sup>: 318amu



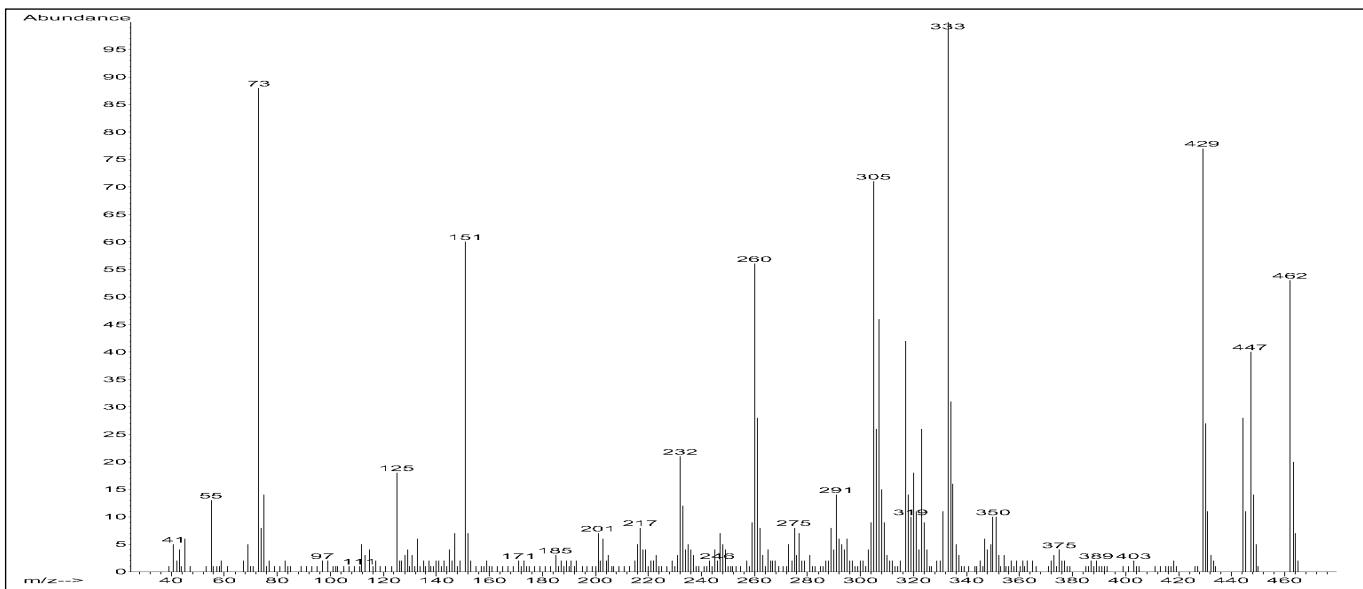
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Zearalenon, nicht derivatisiert, M + H / M + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / M + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>; 319 / 347 / 359amu



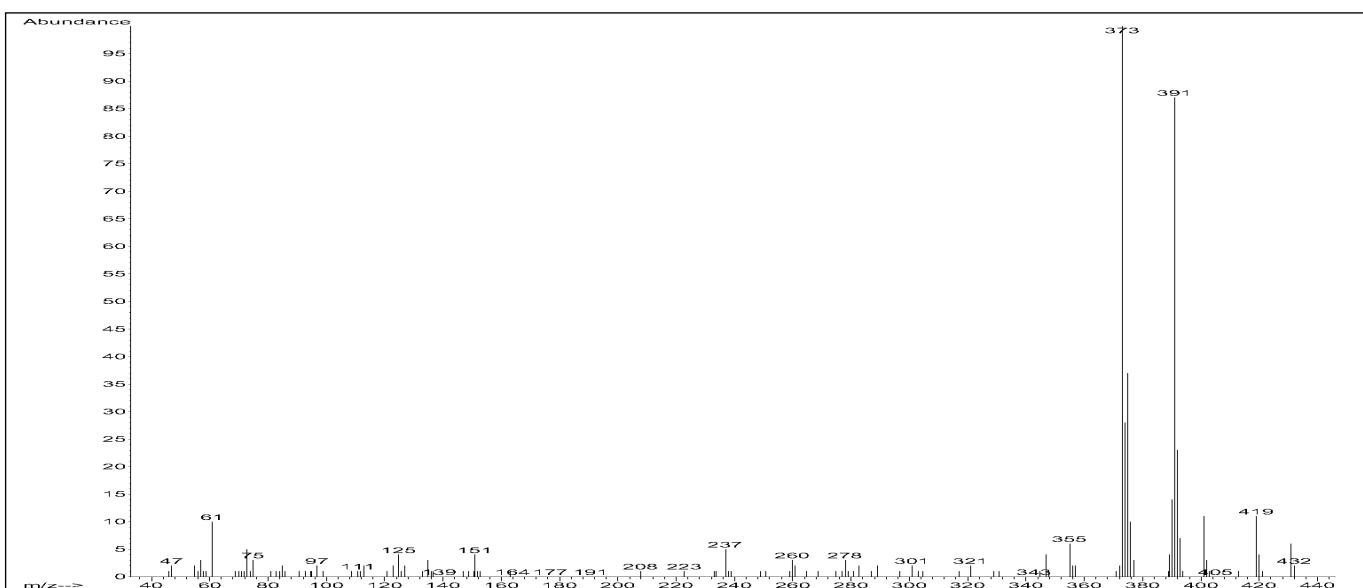
PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Zearalenon, nicht derivatisiert, M + H / M + NH<sub>4</sub>; 319 / 336amu



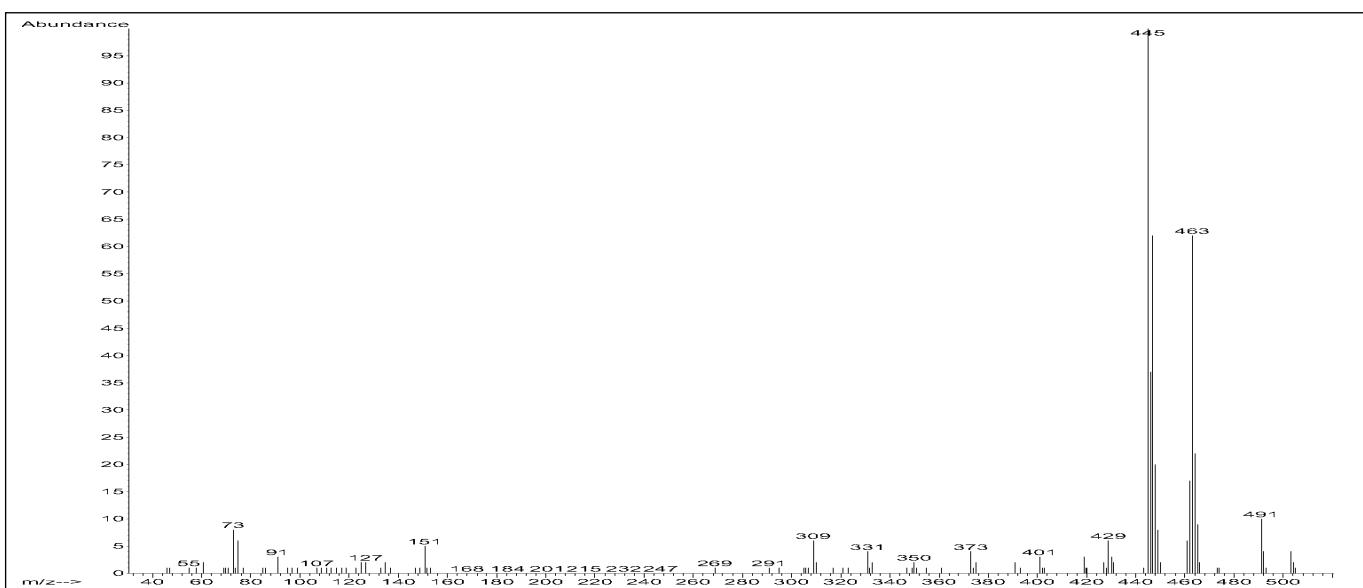
EI-Spektrum, Zearalenon, TMS Monoderivat, M<sup>+</sup> : 390amu



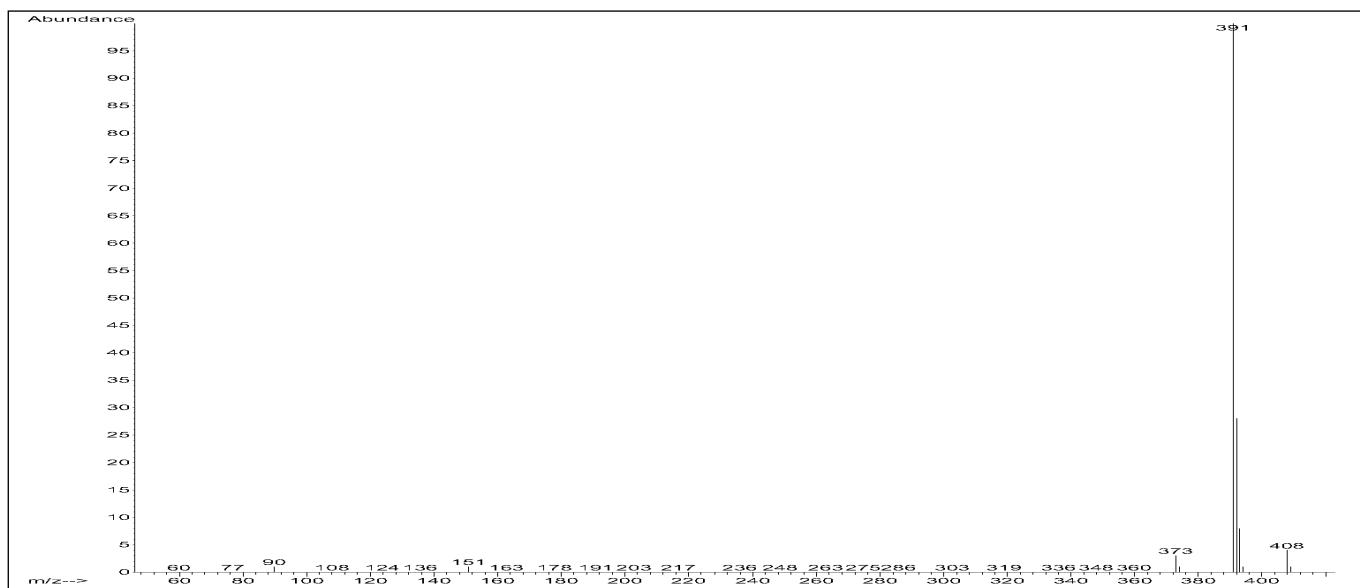
El-Spektrum, Zearalenon, TMS Diderivat,  $M^+$  : 462amu



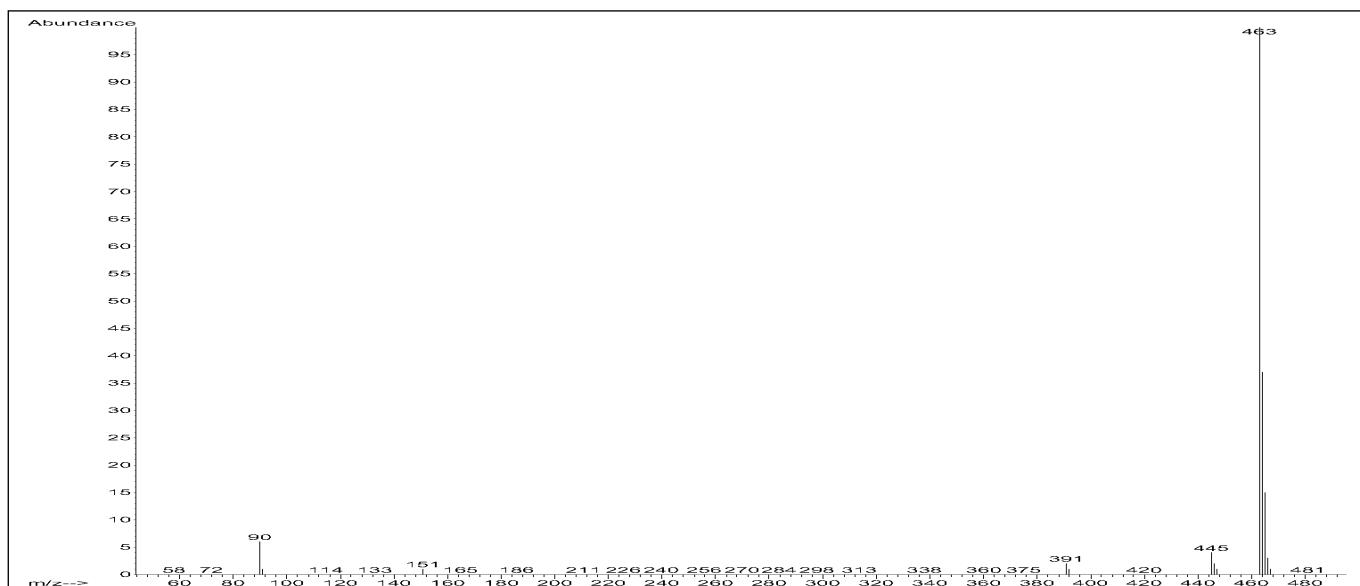
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Zearalenon, TMS Monoderivat,  $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$ : 391 / 419 / 431amu



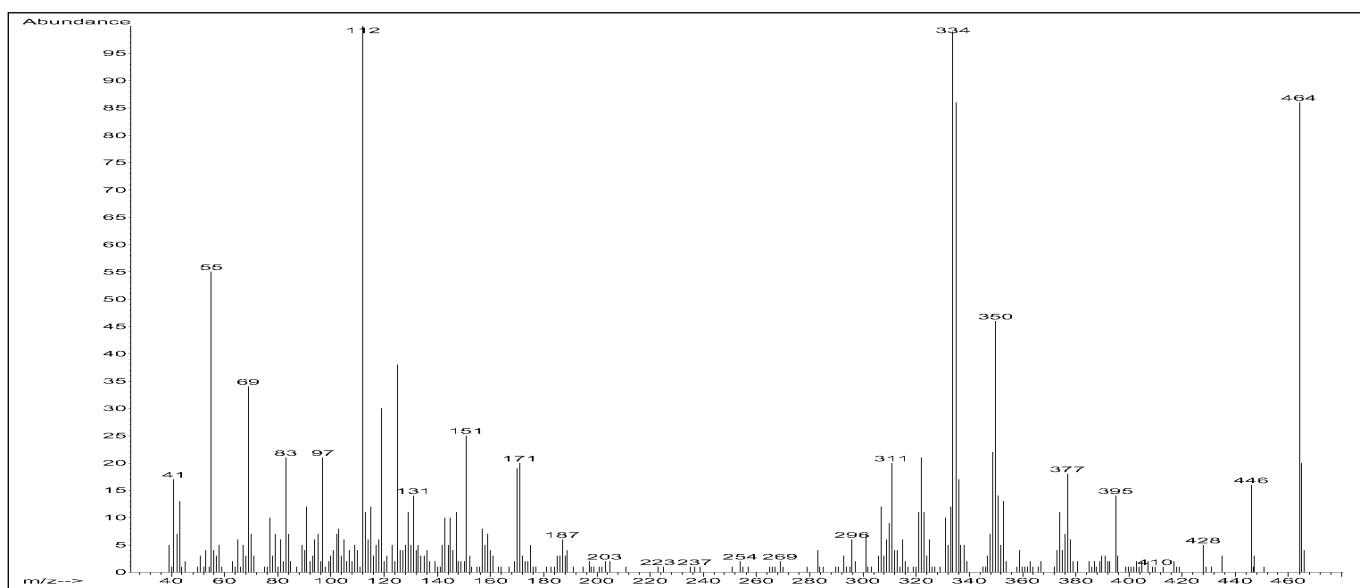
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Zearalenon, TMS Diderivat,  $M + H / M + C_2H_5 / M + C_3H_5$ : 463 / 491 / 503amu



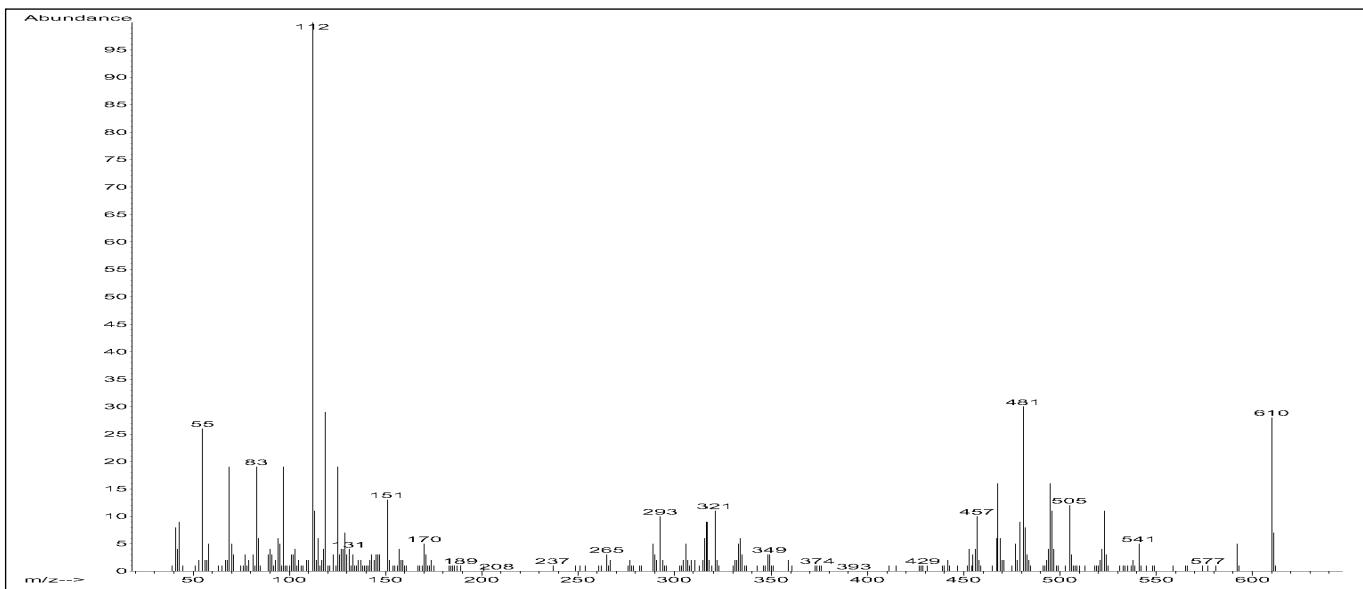
PCI/ $\text{NH}_3$ -Spektrum, Zearalenon, TMS Monoderivat,  $\text{M} + \text{H} / \text{M} + \text{NH}_4$ : 391 / 408amu



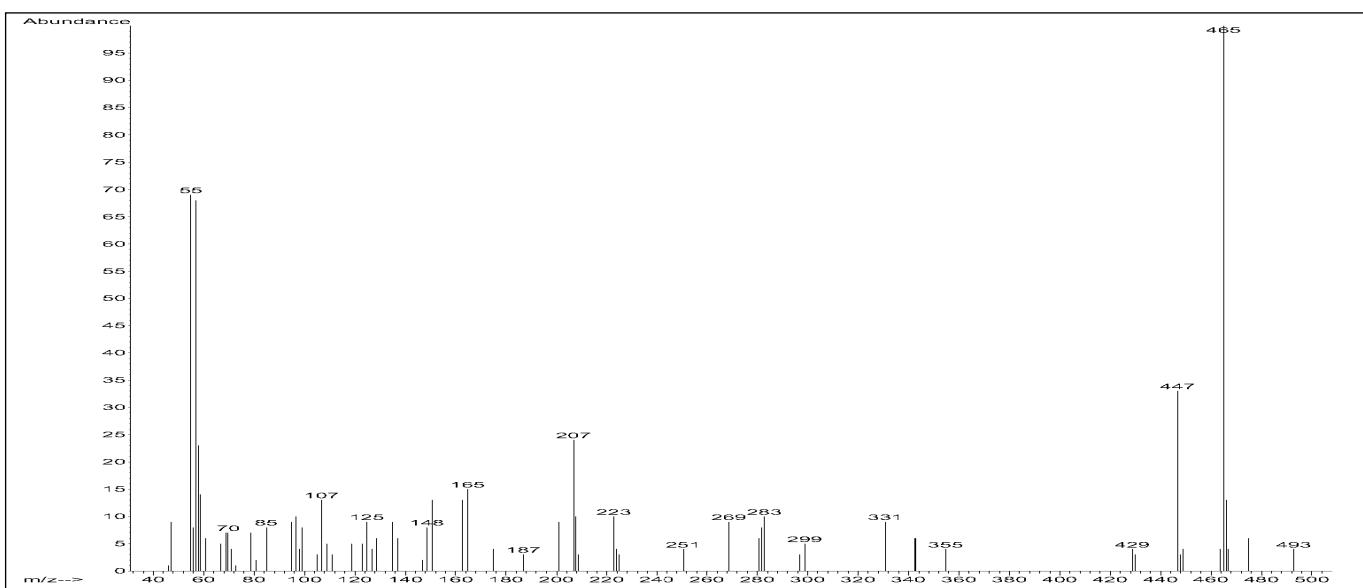
PCI/ $\text{NH}_3$ -Spektrum, Zearalenon, TMS Diderivat,  $\text{M} + \text{H} / \text{M} + \text{NH}_4$ : 463 / 480amu



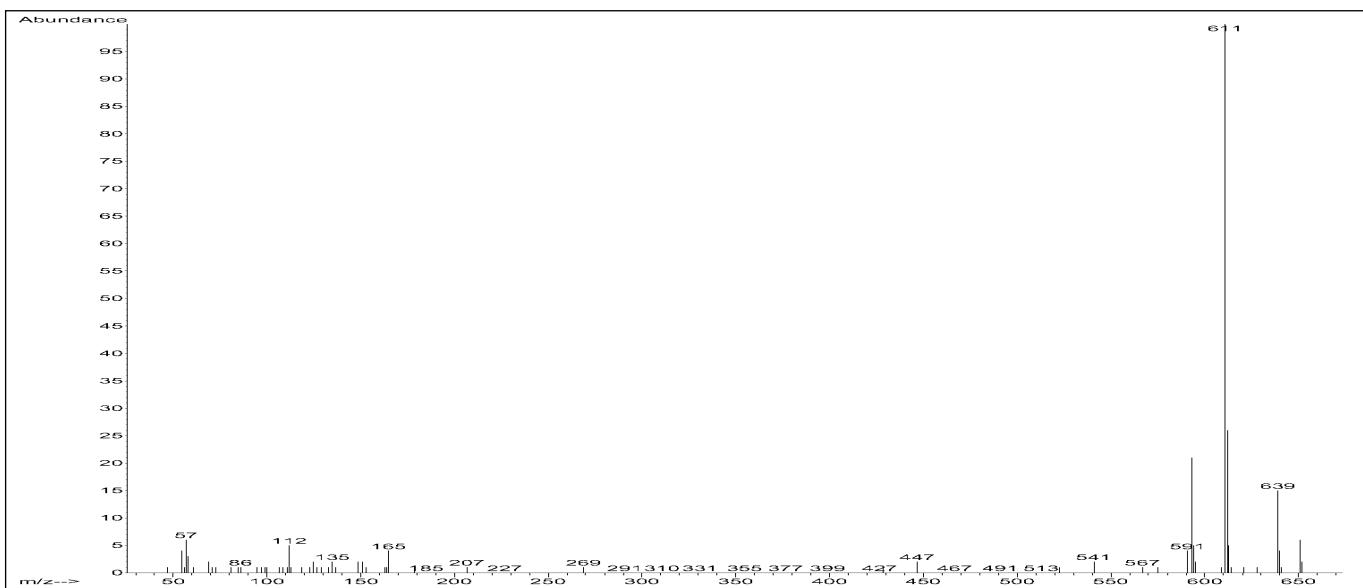
EI-Spektrum, Zearalenon, PFPA Monoderivat,  $\text{M}^+$ : 464amu



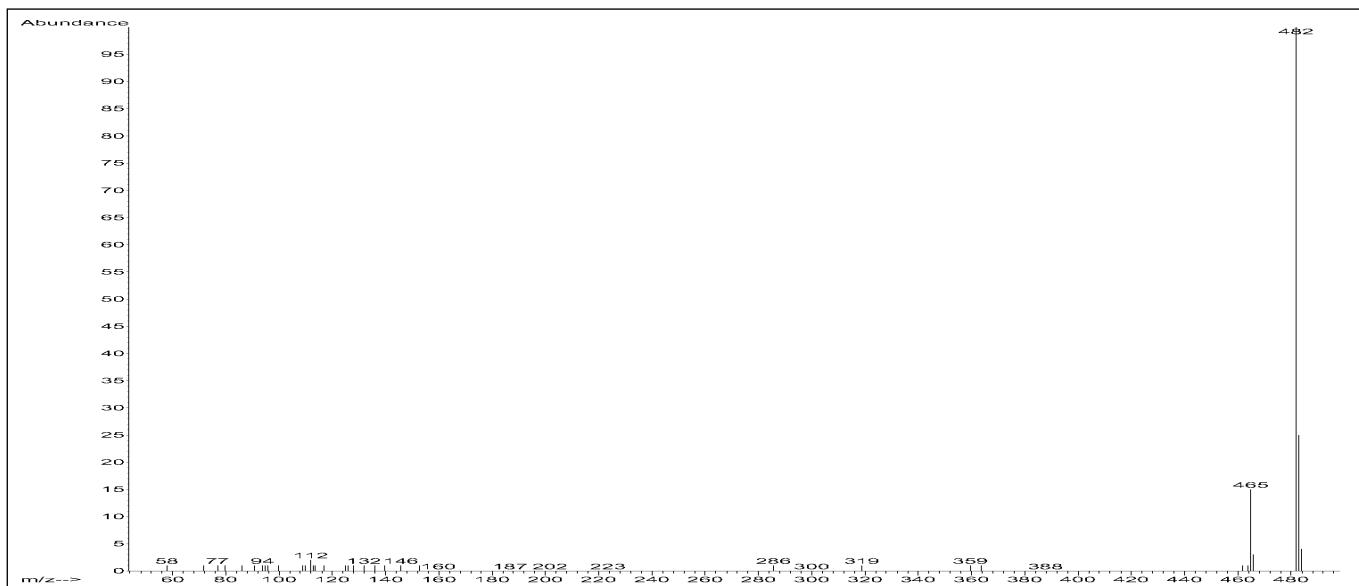
El-Spektrum, Zearalenon, PFPA Diderivat,  $M^+$  : 610amu



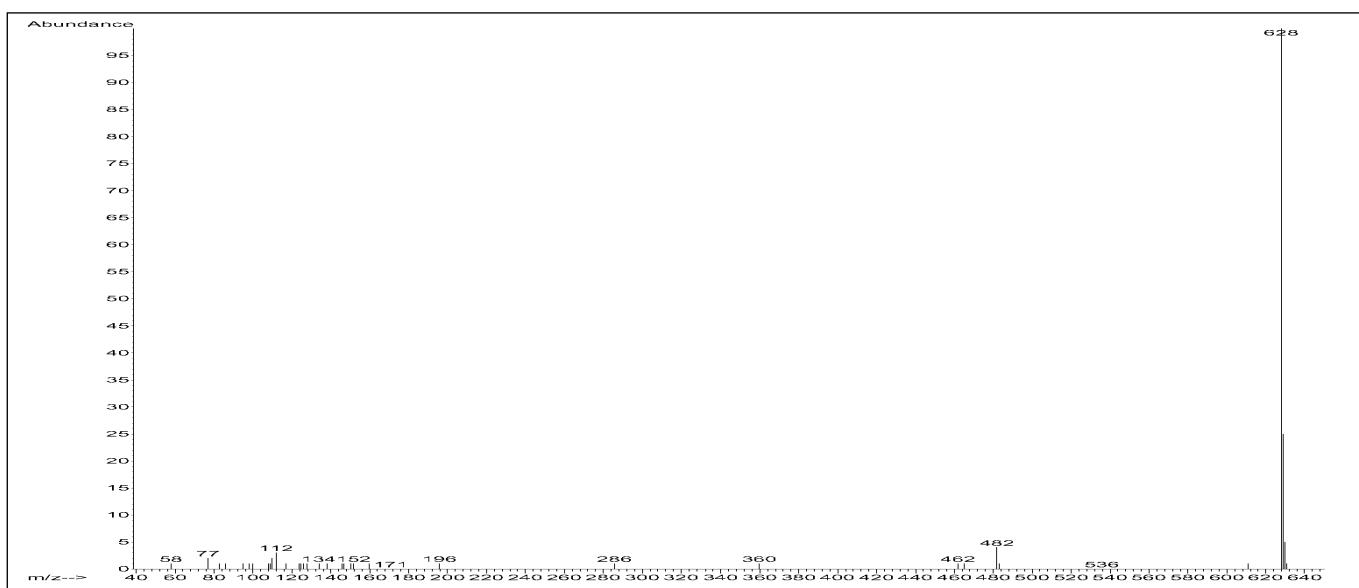
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Zearalenon, PFPA Monoderivat,  $M+ H / M+ C_2H_5$  : 465 / 493amu



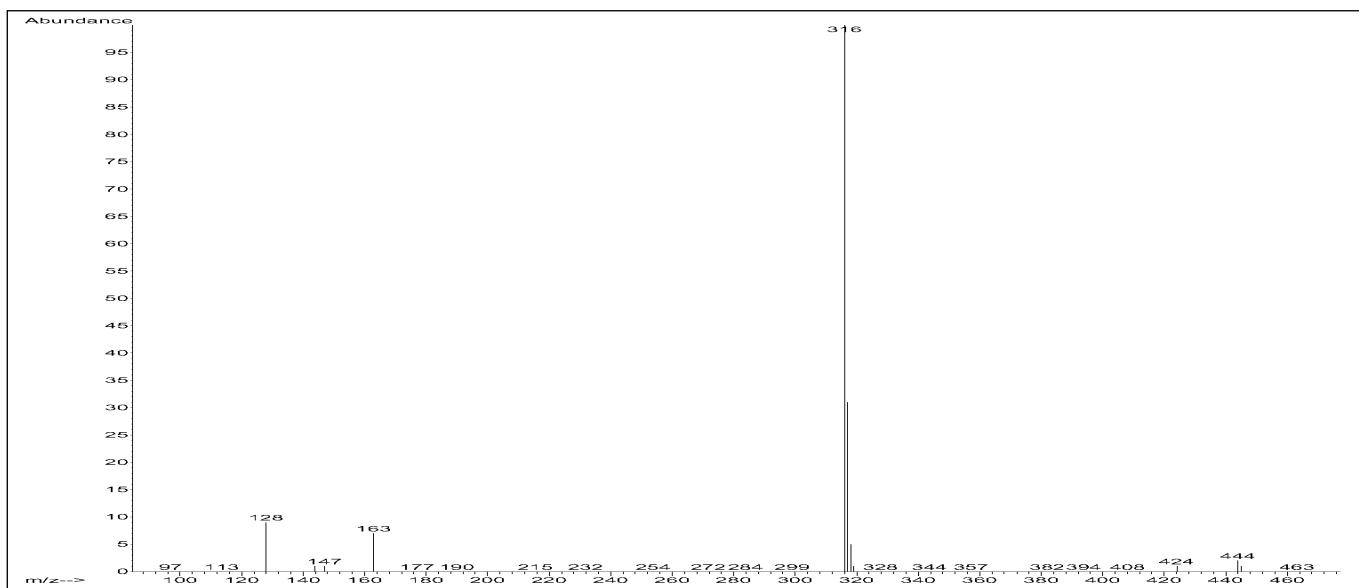
PCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Zearalenon, PFPA Diderivat,  $M+ H / M+ C_2H_5 / M+ C_3H_5$ : 611 / 639 / 651amu



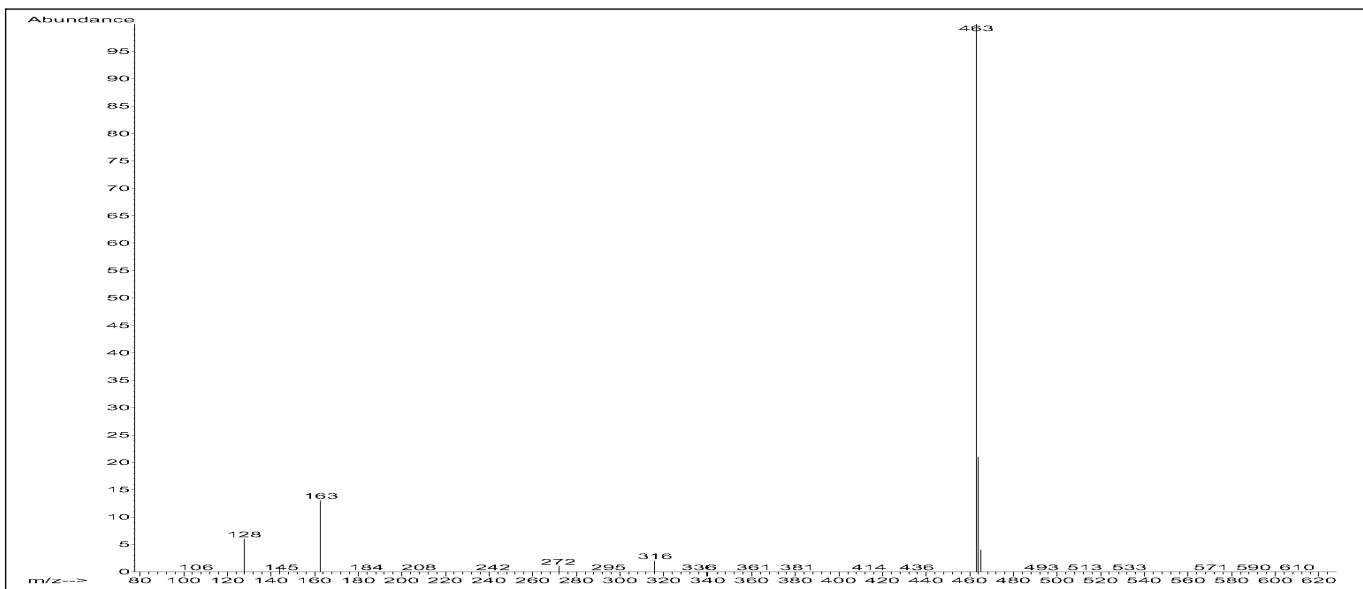
PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Zearalenon, PFPA Monoderivat, M + H / M + NH<sub>4</sub>: 465 / 482amu



PCI/NH<sub>3</sub>-Spektrum, Zearalenon, PFPA Diderivat, M + H / M + NH<sub>4</sub>: 611 / 628amu

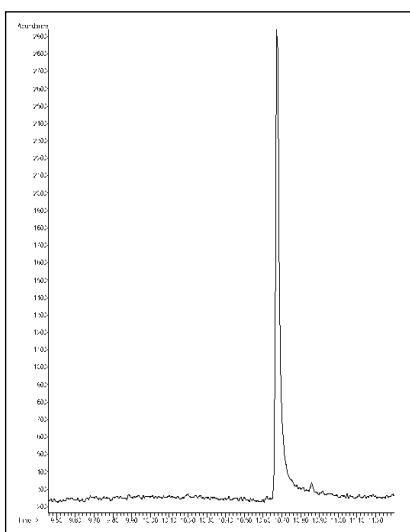


NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Zearalenon, PFPA Monoderivat, M-148(PFPA+H)<sup>+</sup> / M-HF<sup>-</sup> / M: 316 / 444 / 464amu



NCI/CH<sub>4</sub>-Spektrum, Zearalenon, PFPA Diderivat, M- 147(PFPA)<sup>-</sup> / M<sup>+</sup>: 463 / 610amu

### NCI/CH<sub>4</sub> – SIM Mode



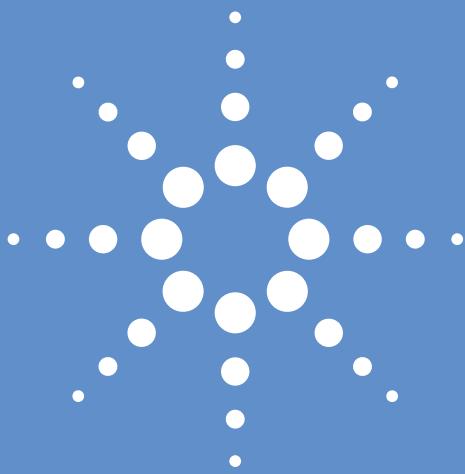
Zearalenon, PFPA Monoderivat, 200fg,  
Retentionszeit: 10,68Min.  
Ion: 316amu, Signal/Rauschen: 33/1

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,  $\beta$ -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

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)