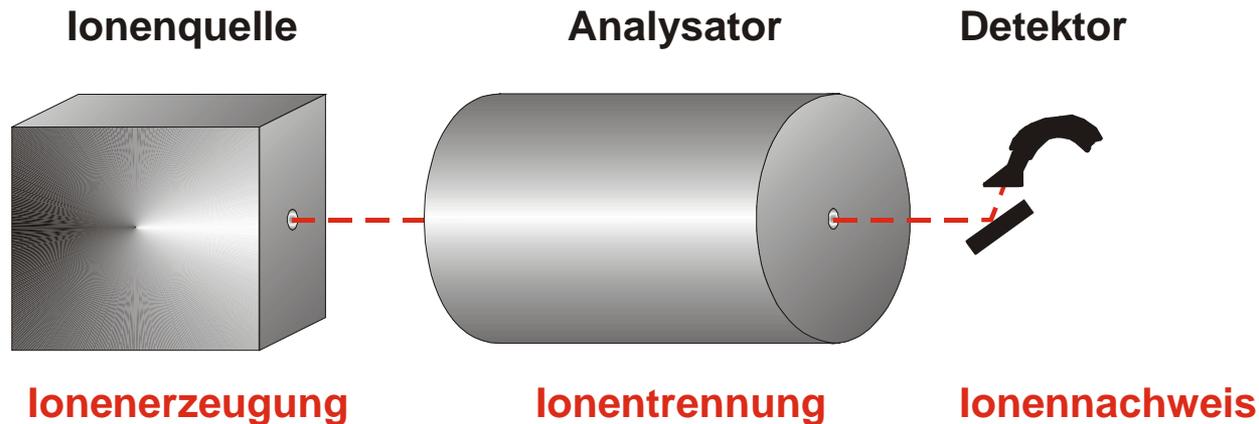


# Massenspektrometrie und Elementanalytik

Dr. Uwe Linne  
Philipps-Universität Marburg  
FB Chemie  
Core Facility für Massenspektrometrie und Elementanalytik

# Massenspektrometrie

# Allgemeiner Aufbau eines Massenspektrometers



- Elektronenstoß-Ionisation (EI)
- Chemische Ionisation (CI)
- Fast Atom Bombardment (FAB)*
- Feld Desorption (FD/LIFDI/FI)**
- Elektrospray-Ionisation (ESI)**
- Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)
- Matrixunterstützte Laser-desorption/Ionisation (MALDI)

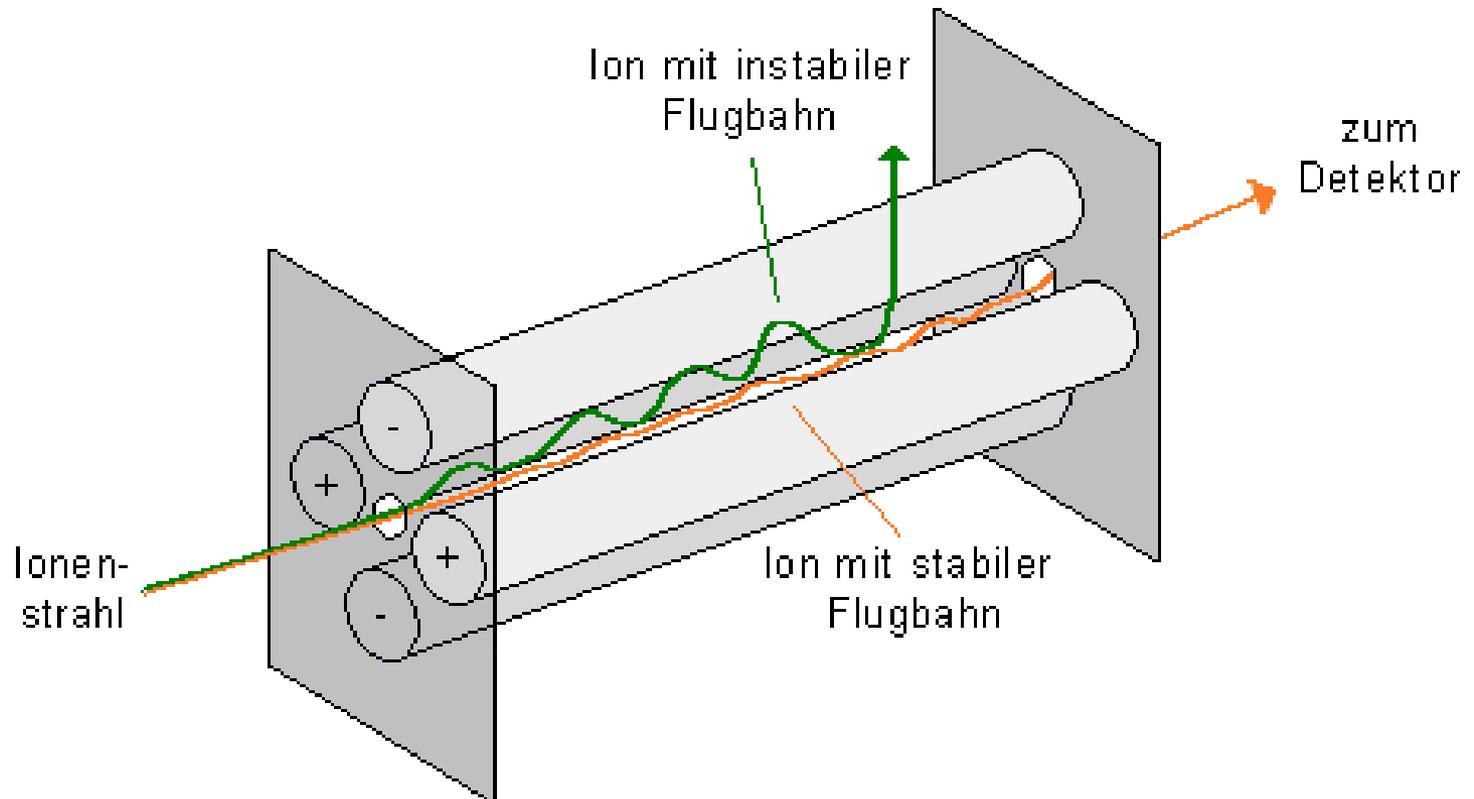
- Quadrupol
- Sektorfeld, elektrisch
- Sektorfeld, magnetisch
- Flugzeitanalysator (*TOF*)
- Elektrische Ionenfalle (*ion-trap*)
- Elektromagnetische Ionenfalle (*Ionencyclotron, FT-ICR*)
- Orbitrap

- Faraday Cup
- Konversionsdynode mit SEV
- Szintillationszähler
- Vielkanalplatte (*multichannel plate*)

# Analysatoren

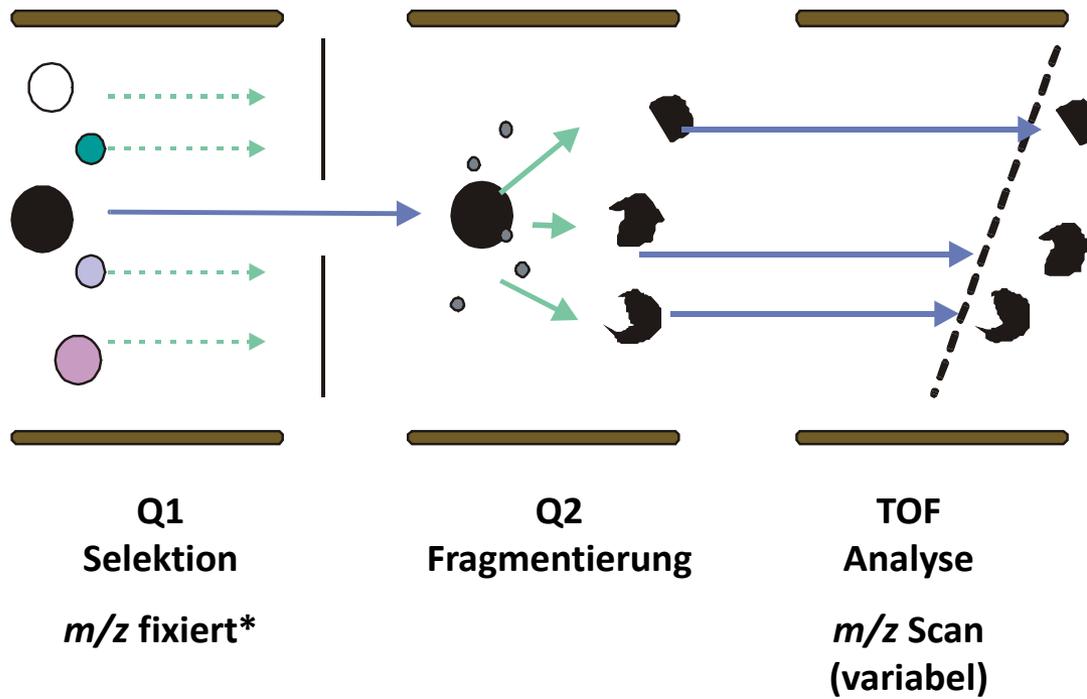
- Sektorfeld
- Quadrupol
- Triple Quadrupol
- TOF
- TOF/TOF-Kopplung
- Elektrische Ionenfalle (3D)
- Elektrische Ionenfalle (linear)
- Elektromagnetische Ionenfalle (FT-ICR)
- Orbitrap

# Quadrupol



Ein Quadrupol arbeitet als Massenfilter

# Product Ion Scan



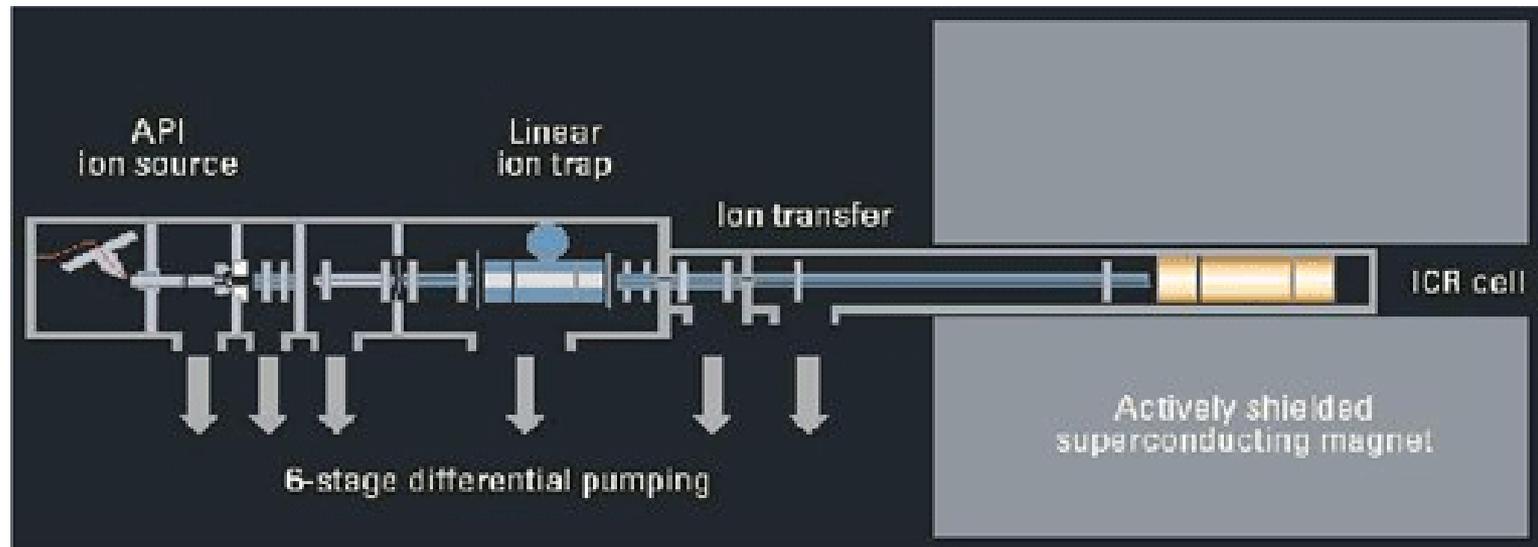
Peptid-Sequenzierung  
(abc/xyz-Series)

# Elektromagnetische Ionenfalle (FT-ICR)

sehr hohe Auflösung (bis 1.000.000)

sehr gute Massengenauigkeit (< 2ppm. Externe Kalibrierung, stabil über Monate) → Bestimmung von Summenformeln unbekannter Verbindungen, bei Metallkomplexen aber schwierig

MSn-Experimente möglich → Strukturaufklärung



# Physikalische Basis für die Ionen-Cyclotron Resonanz

$$\text{Lorentz Kraft: } F = z v B = m v^2 / r \longrightarrow f = v / r = z B / m$$

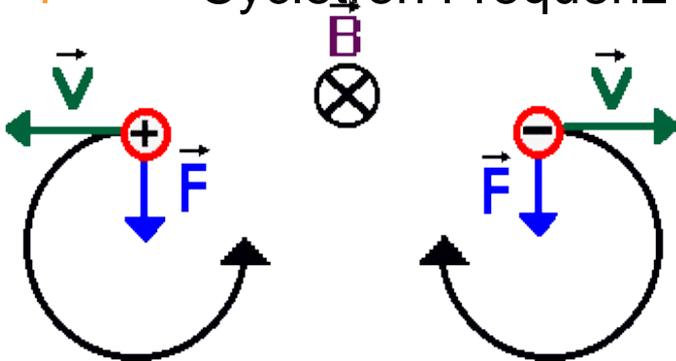
- $F$  Kraft
- $z$  Ionenladung
- $v$  Geschwindigkeit
- $B$  magnetische Feldkonstante (Tesla)
- $r$  Radius des Ionenorbits
- $f$  Cyclotron Frequenz (gemessen)

2. Newton'sche Gesetz

konstant

$$B / f = m / z$$

Messgröße

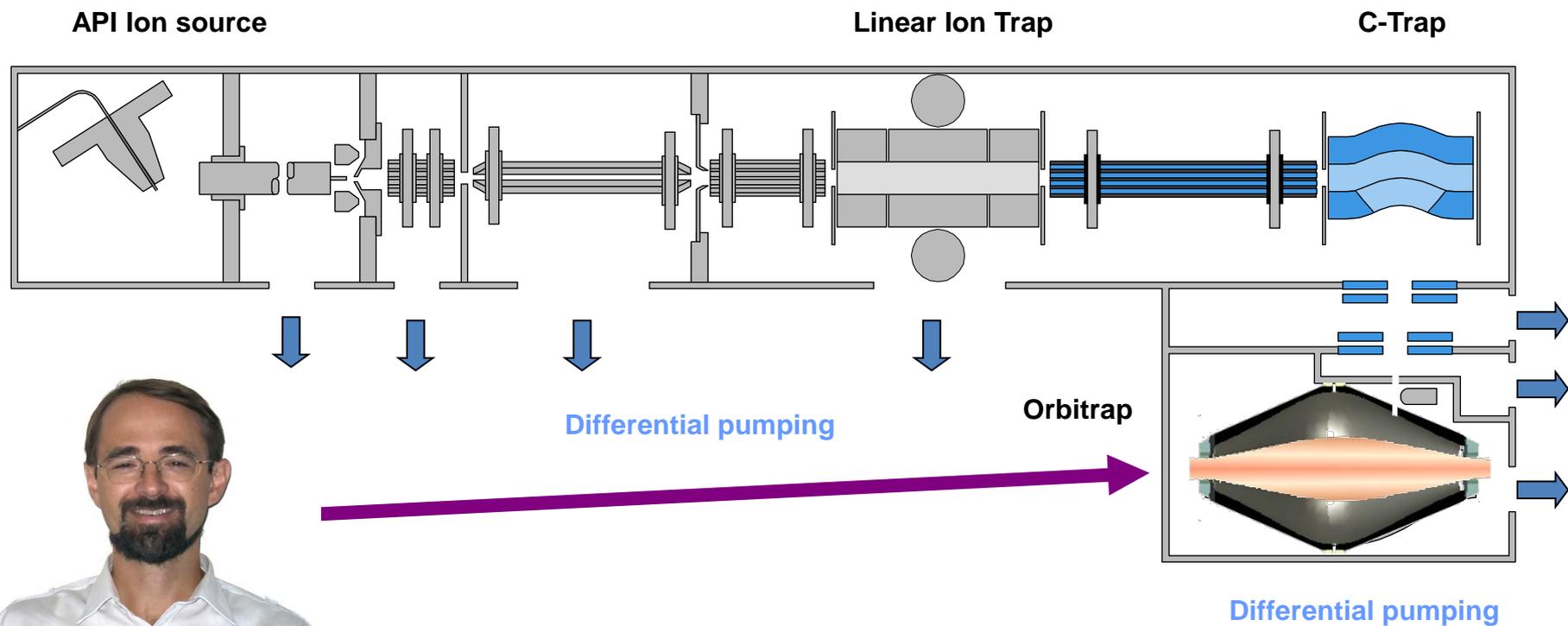


Die Ionen bewegen sich auf stabilen  
Orbits innerhalb der Messzelle

# LTQ Orbitrap™ Hybrid Mass

## Spectrometer

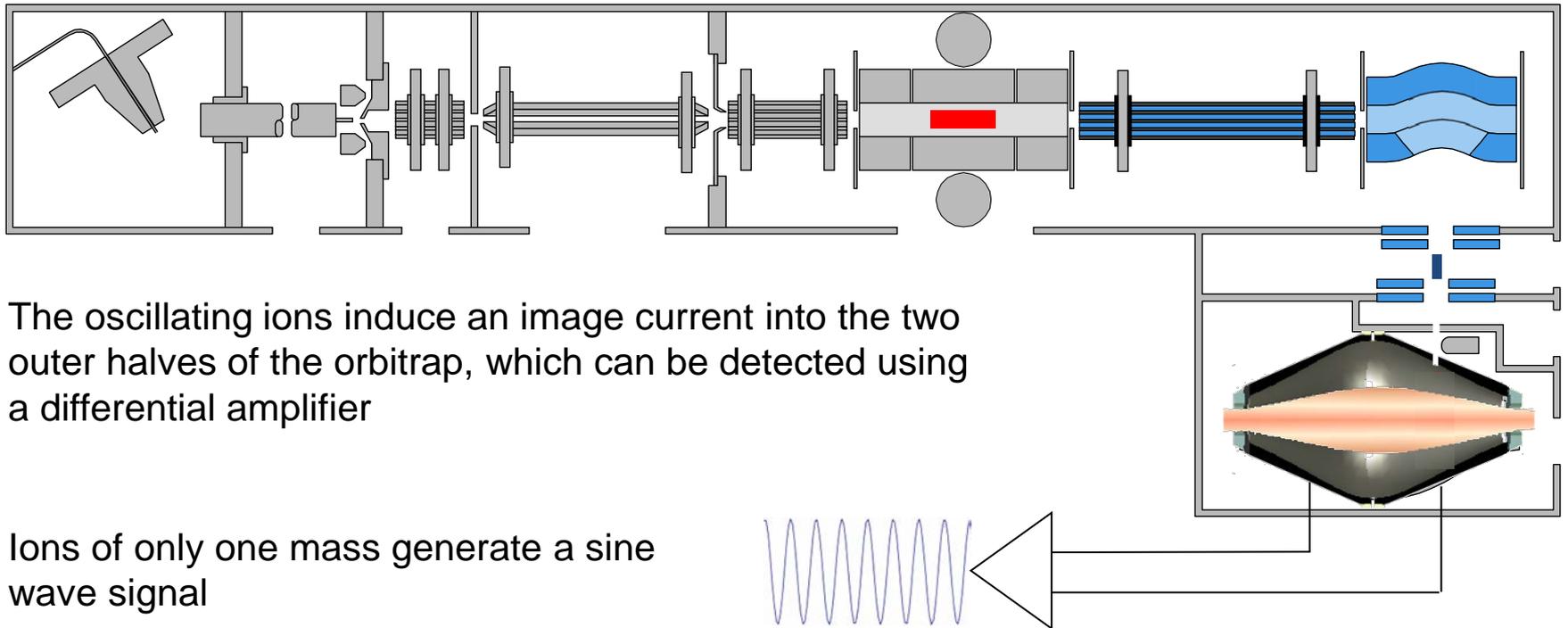
Finnigan LTQ™ Linear Ion Trap



Inventor: Dr. Alexander Makarov, Thermo Electron (Bremen)

# LTQ Orbitrap Operation Principle

1. Ions are stored in the Linear Trap
2. .... are axially ejected
3. .... and trapped in the C-trap
4. .... they are squeezed into a small cloud and injected into the Orbitrap
5. .... where they are electrostatically trapped, while rotating around the central electrode and performing axial oscillation



# Frequencies and Masses

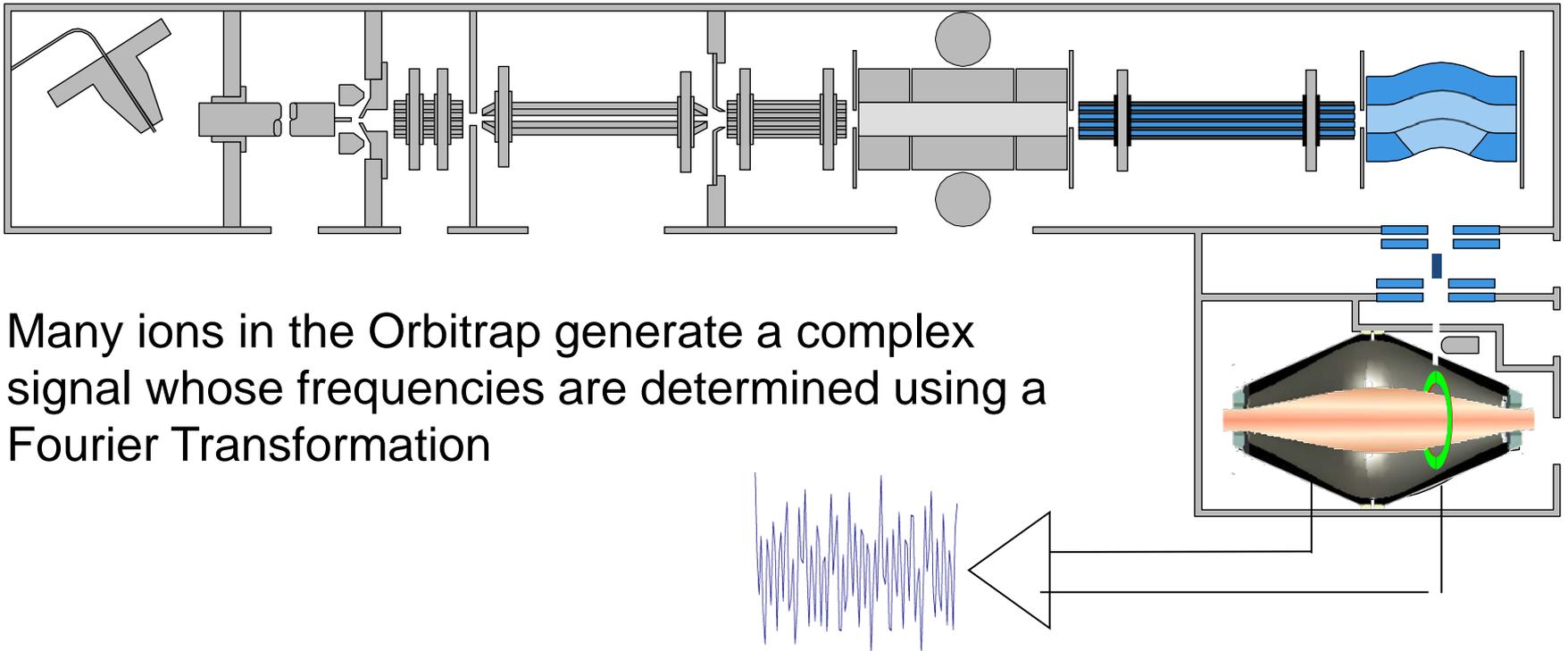
The axial oscillation frequency follows the formula  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m/z}}$

Where

$\omega$  = oscillation frequency

$k$  = instrumental constant

$m/z$  = .... well, we have seen this before

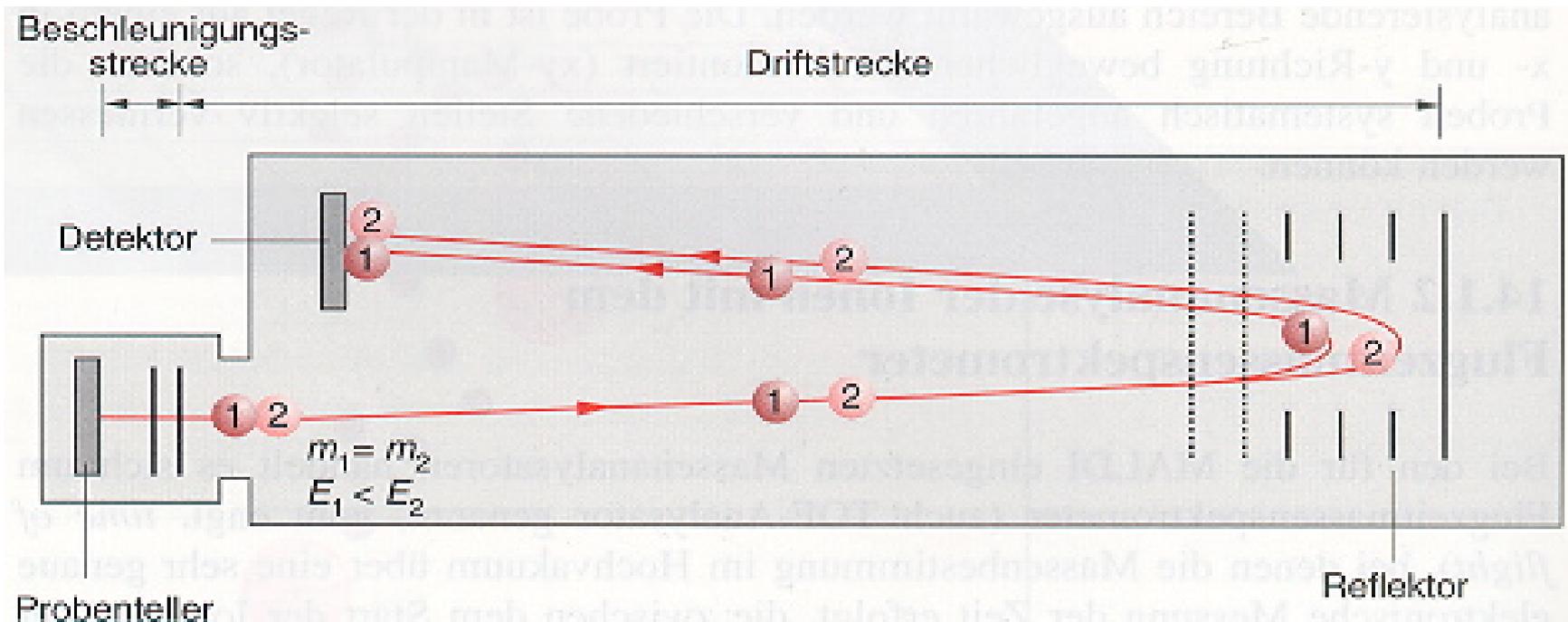


Many ions in the Orbitrap generate a complex signal whose frequencies are determined using a Fourier Transformation

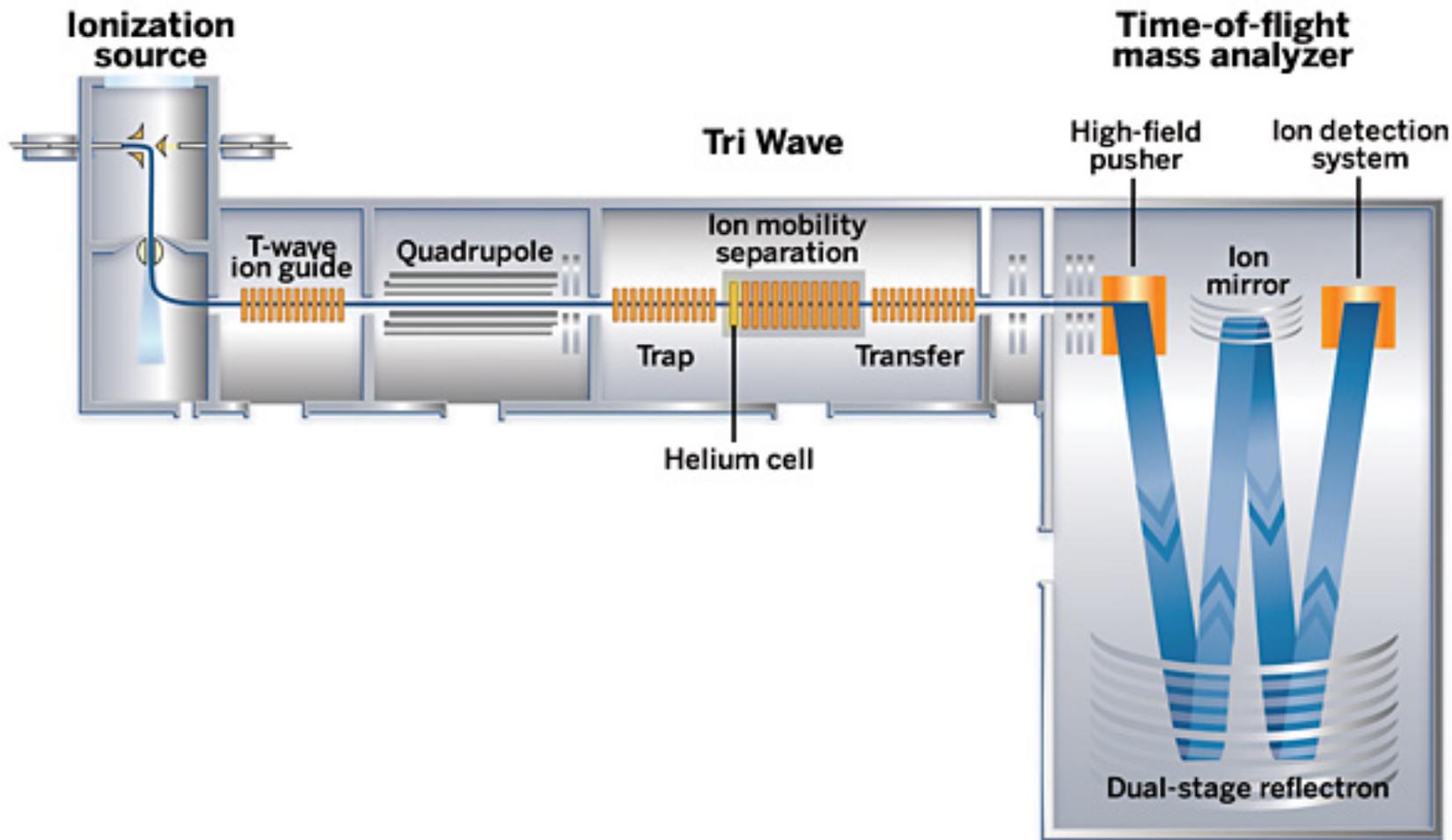
# Time of flight (TOF)

- Die Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt
- nach dem Energieerhaltungssatz gilt:

$$\frac{1}{2} m \cdot v^2 = q \cdot U \Rightarrow t \sim \sqrt{m}$$

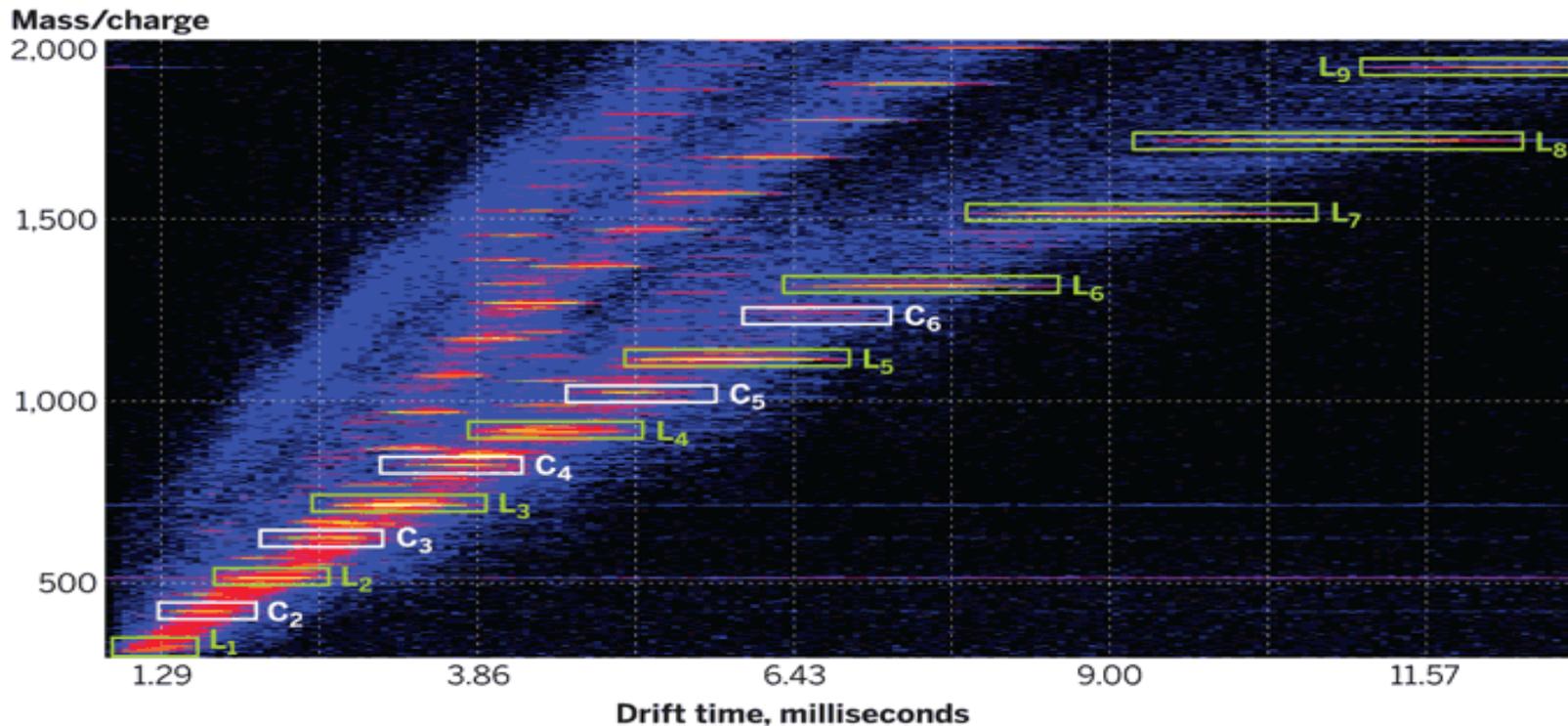


# Waters SYNAPT G2-Si HDMS

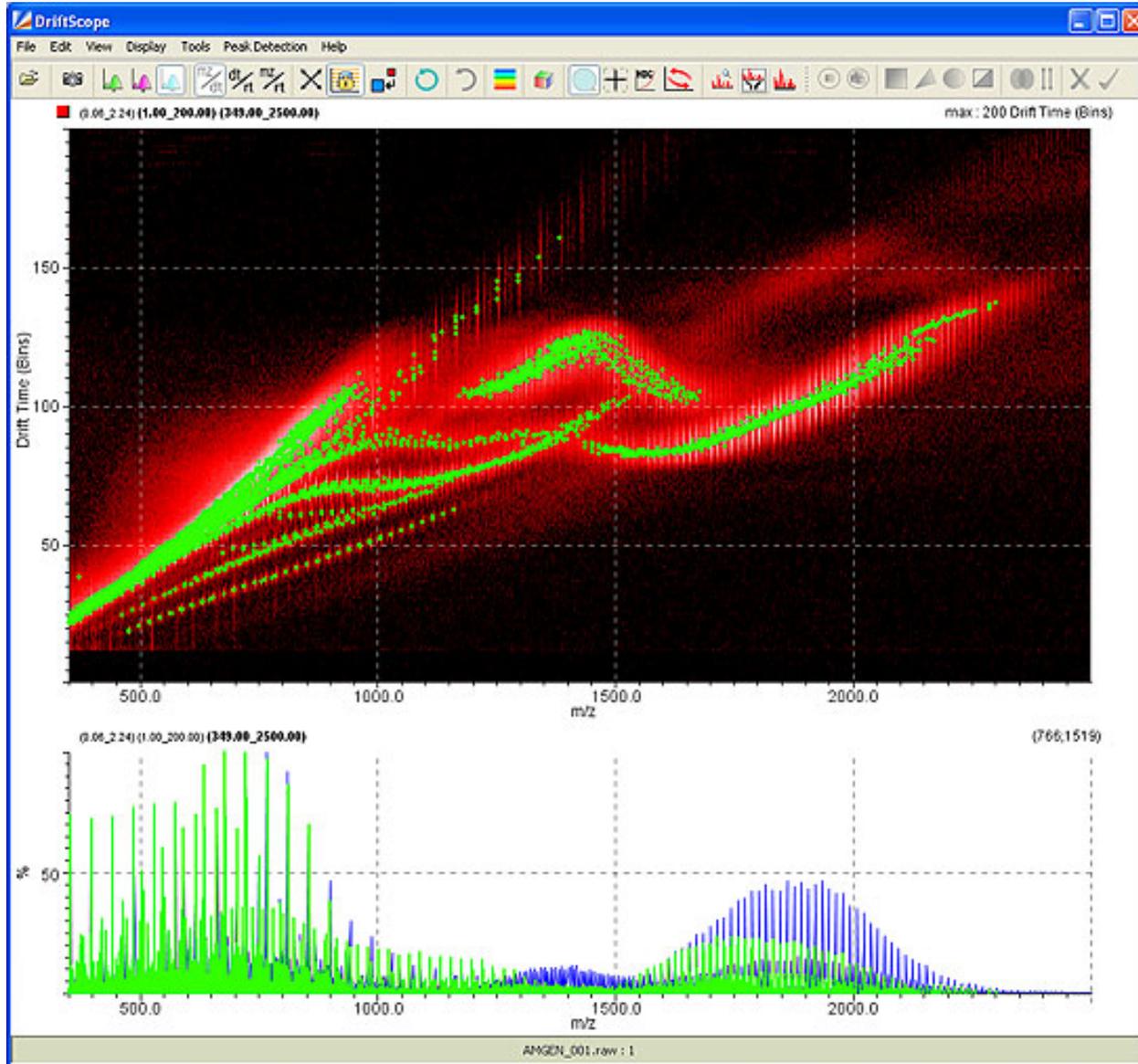


# Ion Mobility Separation

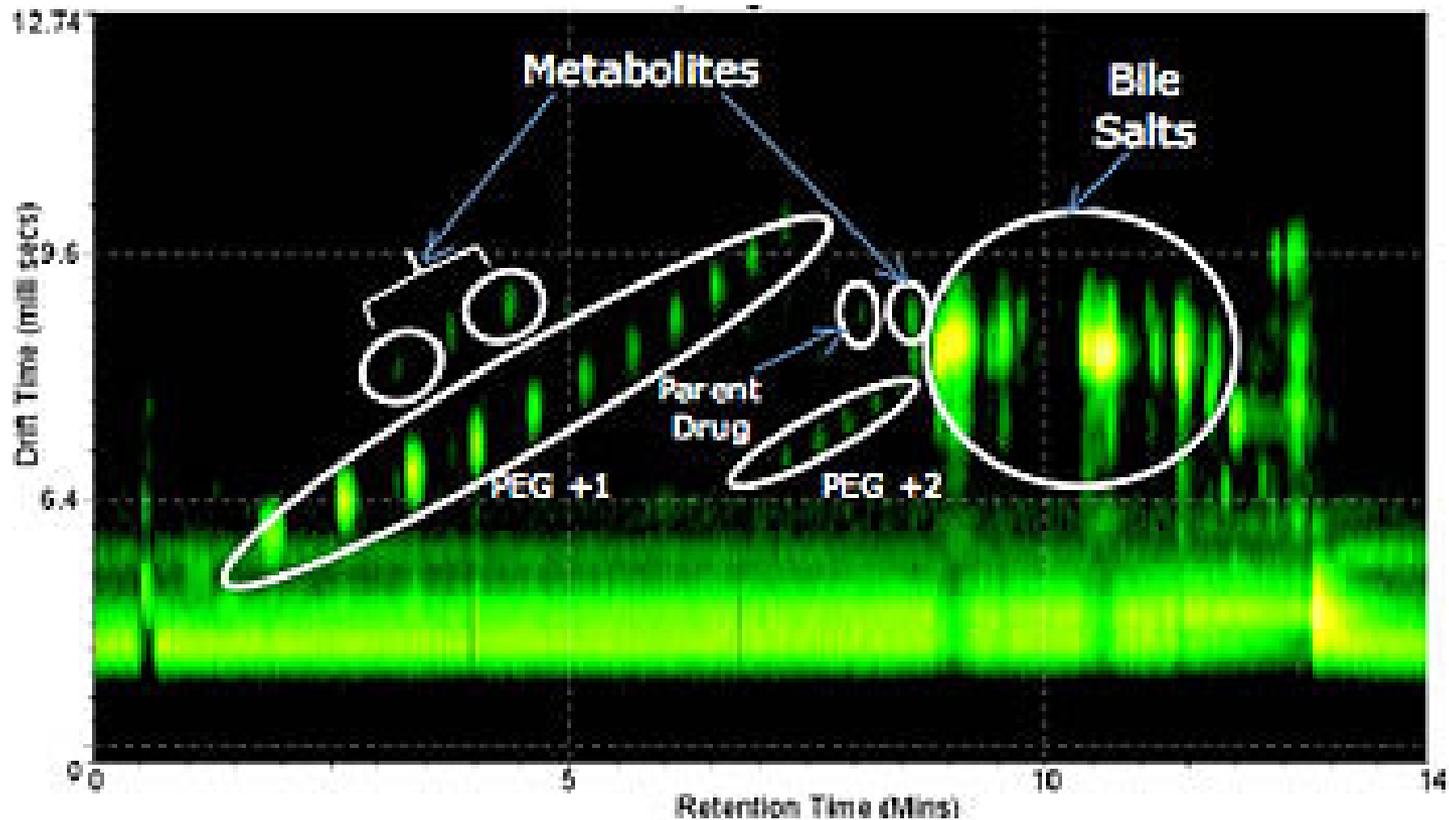
- Zusätzliche Dimension reduziert Komplexität in der Gasphase
- Isomere lassen sich trennen!
- Stoßquerschnitt lässt sich nach Kalibration der Zelle berechnen



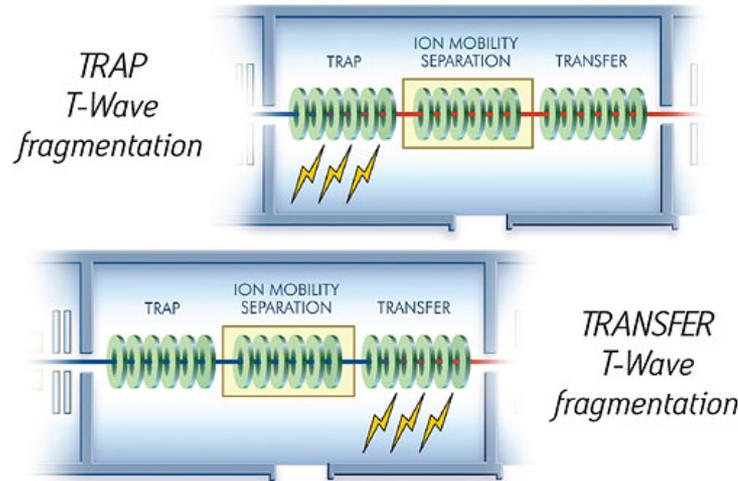
# Drift-Scope Software



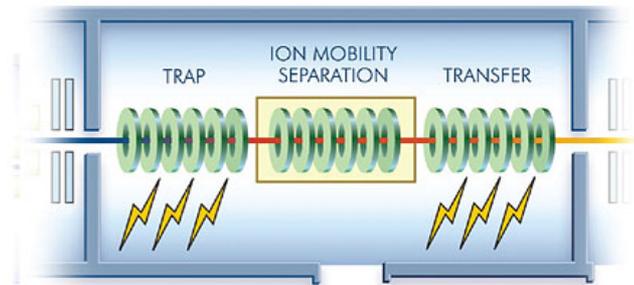
# Reduktion der Probenkomplexität per „Drag & Drop“



# Triwave Fragmentierung



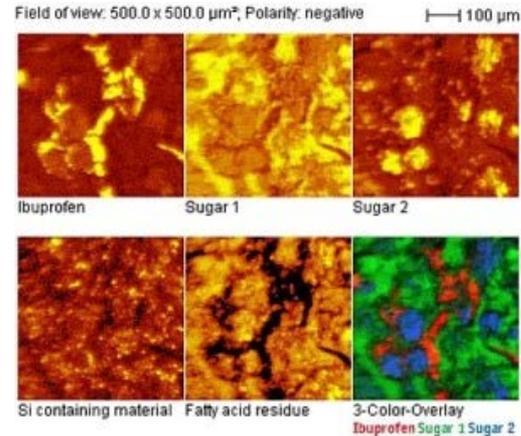
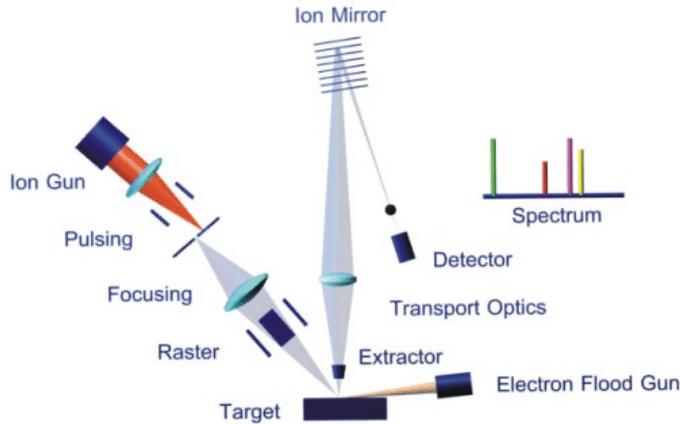
TAP fragmentation



- 1) Precursor ion fragmented
- 2) Product ions separated by IMS
- 3) 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> generation products are Time Aligned

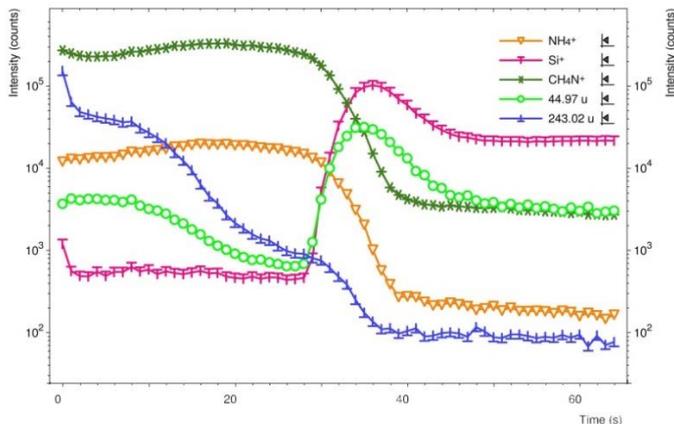
# TOF-SIMS

Time of Flight- Secondary Ion Mass Spectrometry: Methode zur molekularen Oberflächenanalytik und Tiefenprofilierung im Maßstab von einigen 100 nm

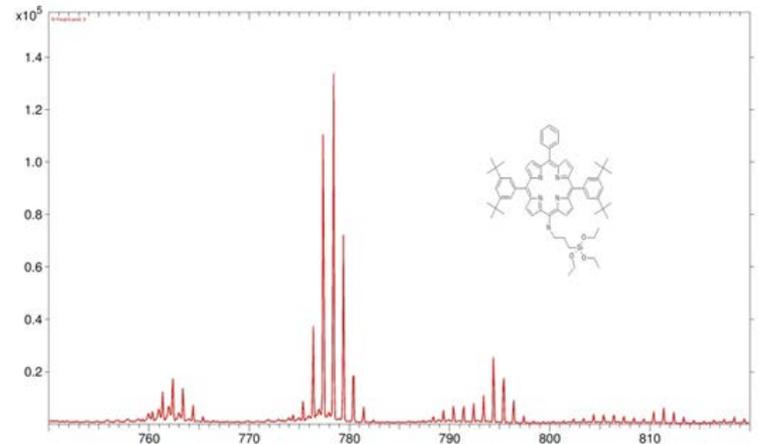


Quelle: [http://www2.fkf.mpg.de/ga/machines/sims/How\\_does\\_TOF\\_SIMS\\_work.html](http://www2.fkf.mpg.de/ga/machines/sims/How_does_TOF_SIMS_work.html)

Quelle: <http://www.nanophysics-bv.de/Services/time-of-flight-sims.html>



Dual beam depth profiling ( $C_{60}^+ / Bi_3^+$ ) of a polymer sample produced according to Merrifield peptide synthesis. The depth distribution of triphenylmethyl protecting groups is shown by the 243 m/z signal (blue).



High mass range of a positive polarity secondary ion spectrum of a porphyrin derivative immobilized via silanol groups onto a silicon wafer ( $Bi_3^+$ ). The multiplets reproduce the isotope distribution of this molecule and can be unambiguously assigned to the porphyrine headgroup,  $C_{54}H_{58}N_5$  etc.

Quelle: <https://www.knmf.kit.edu/486.php>

Quelle: <https://www.knmf.kit.edu/486.php>

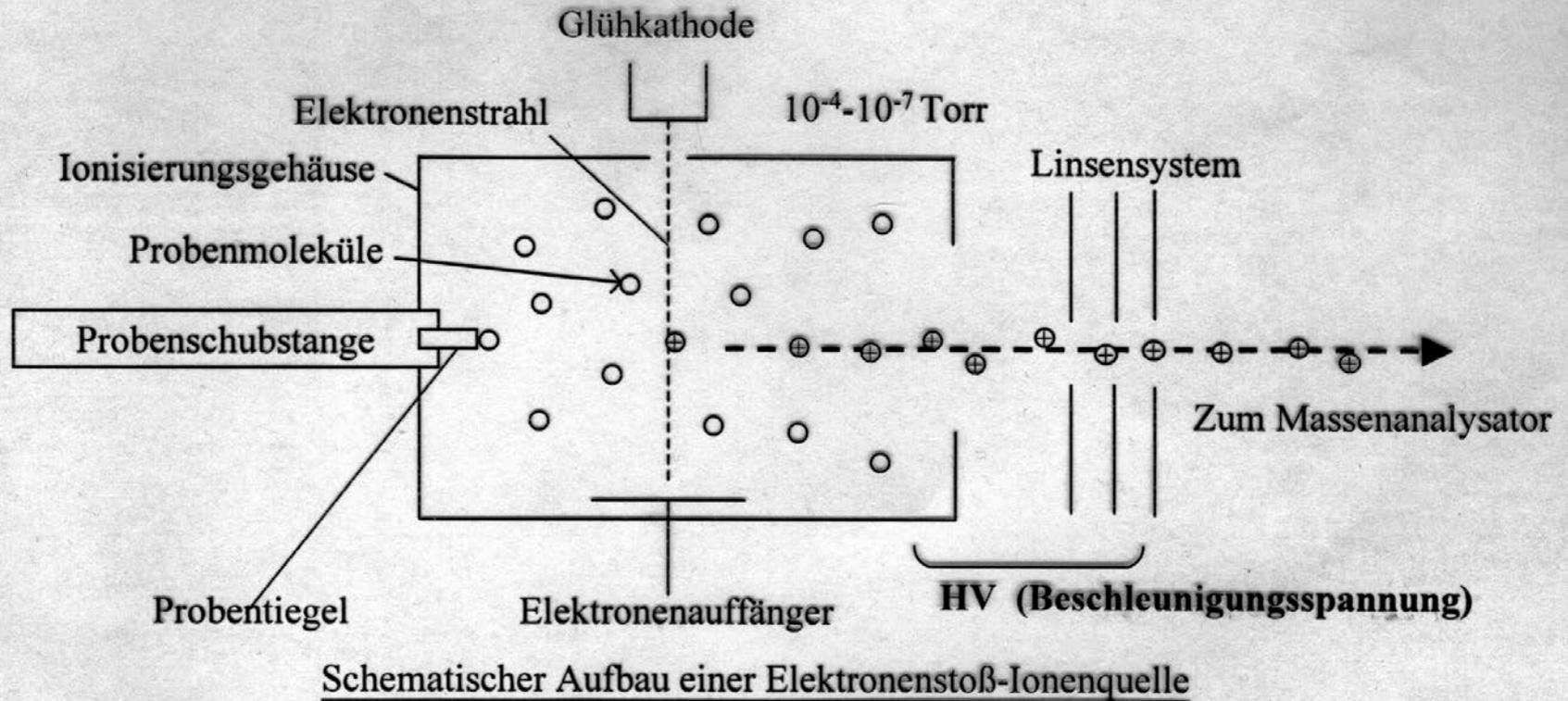
# Ionisierungstechniken

- EI
- CI
- FD/LIFDI/FI
- MALDI
- ESI/nanospray (NSI)
- APCI

# Elektronenstoß-Ionisation

## Elektronenstoß-Ionisation (EI)

Die Elektronenstoß-Ionisation ist die klassische Ionisierungsmethode in der Massenspektrometrie.



- Herausschlagen (oder Aufnahme, selten!) eines Elektrons führt zur Bildung von Radikalen
- Instabilität führt zu Zerfallsreaktionen
- komplexe Massenspektren aber auch Strukturinformation!

# Vor- und Nachteile von EI

## Vorteile:

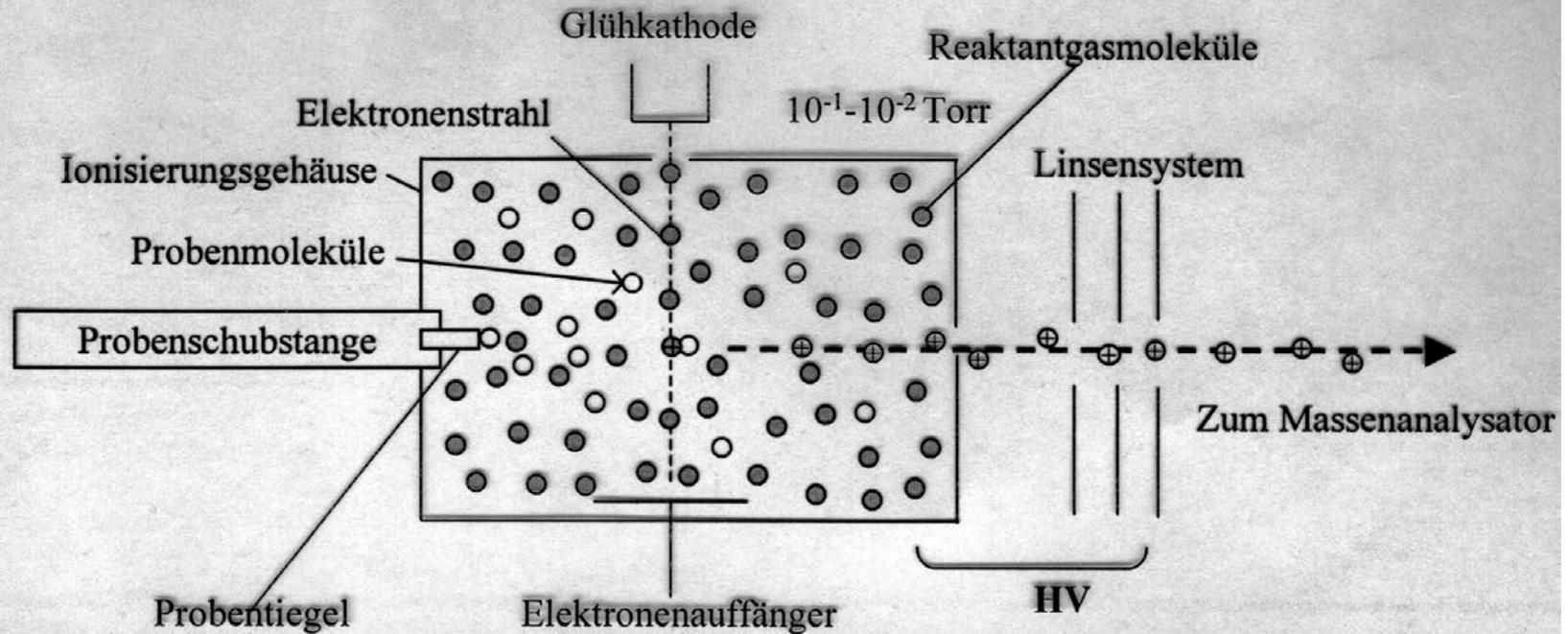
- Hohe Empfindlichkeit
- Gute Reproduzierbarkeit
- Umfangreiche Spektrensammlungen (Identifizierung über Fragmente)
- Fragmente im EI-Spektrum ermöglichen Strukturaufklärung
- Kopplungsmöglichkeit mit Gaschromatographie

## Nachteile:

- Probe muss im Vakuum verdampfbar sein
- thermische Belastung der Probe
- Mischungen durch Fragmentierung nur schwierig analysierbar
- hohe Energie zur Ionisierung (70 eV)
- Fragmentbildung durch radikalische Ionisierung

# Chemische Ionisation (CI)

Bei der Chemischen Ionisation werden die Probenmoleküle durch Protonierung oder Deprotonierung durch Reaktantgasionen oder durch Anlagerung von Reaktantgasionen ionisiert.



Schematischer Aufbau einer CI-Ionenquelle

# Vor- und Nachteile von CI

## Vorteile:

- hohe Empfindlichkeit, vor allem bei negativer chemischer Ionisation (NCI)
- schonende Ionisierung liefert meist Molekulation
- Kopplungsmöglichkeit mit Gaschromatographie

## Nachteile:

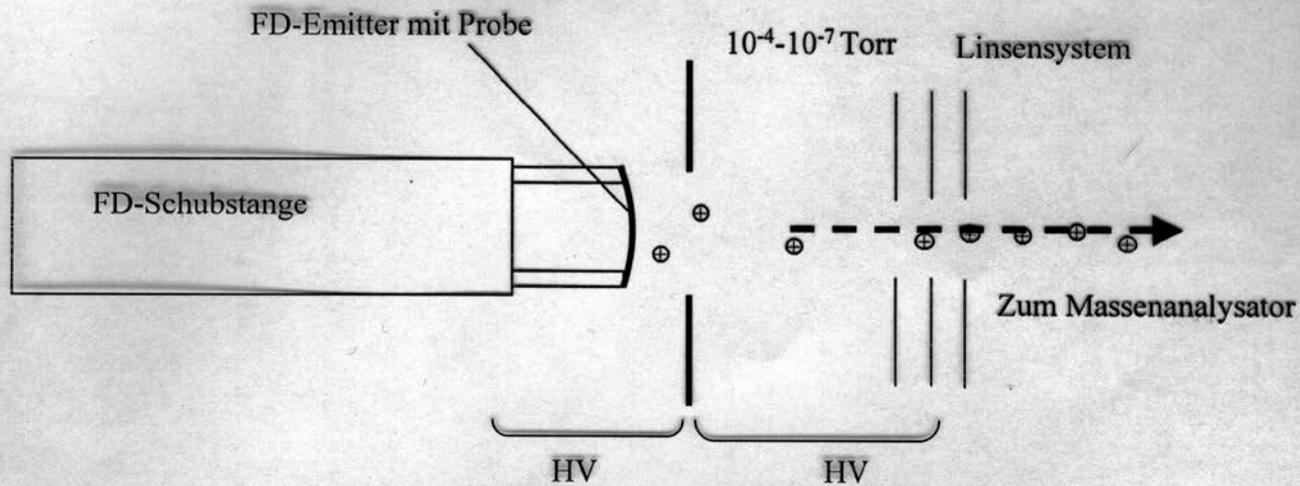
- Probe muss im Vakuum verdampfbar sein
- thermische Belastung der Probe

Massenbereich ca. 1000

# Felddesorption

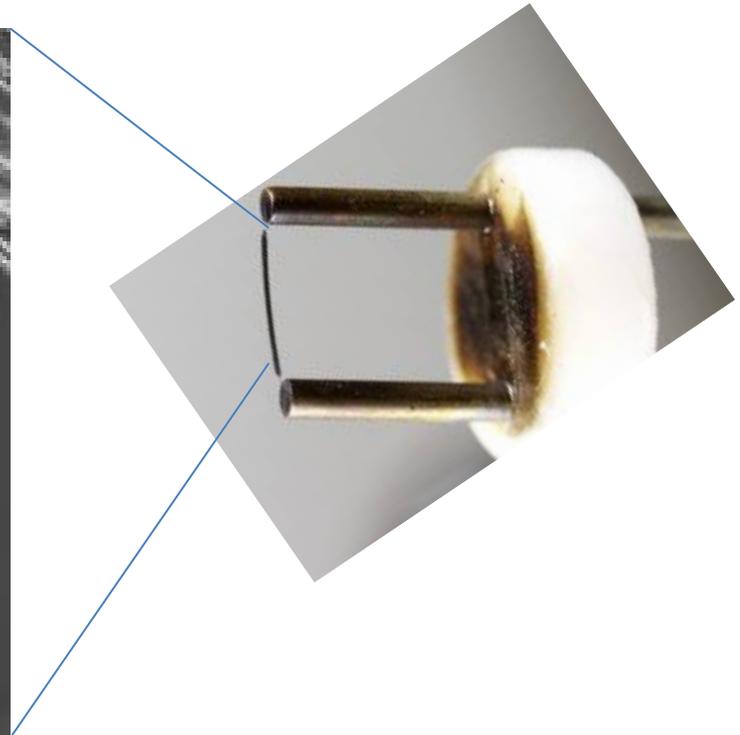
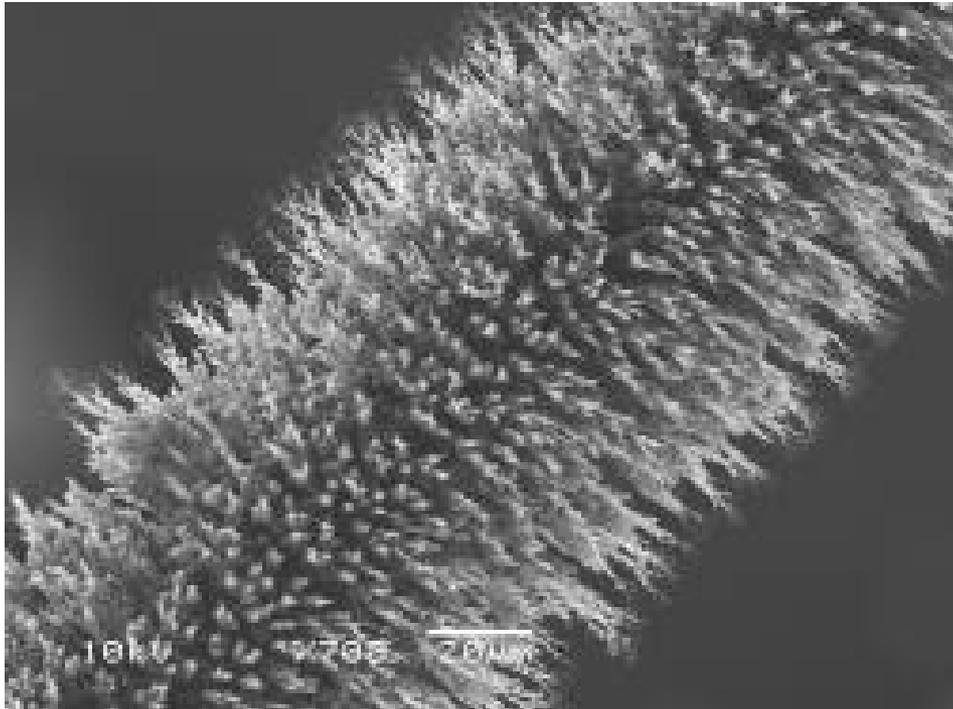
## Feld-Desorption (FD)

Bei der Feld-Desorption erfolgt die Ionisierung der Probe durch einen Tunneleffekt in einem sehr starken elektrischen Feld.  
Die Probe wird als Lösung auf den FD-Emitterfaden aufgetragen.

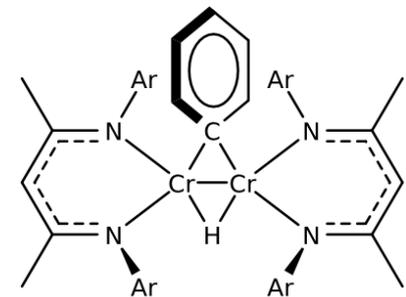
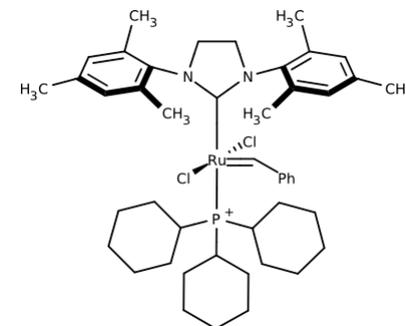
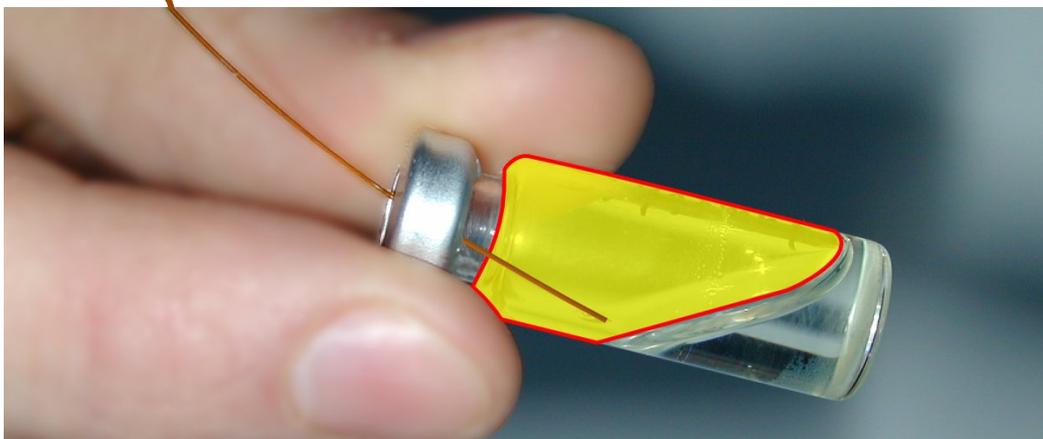


Schematischer Aufbau einer FD-Ionenquelle

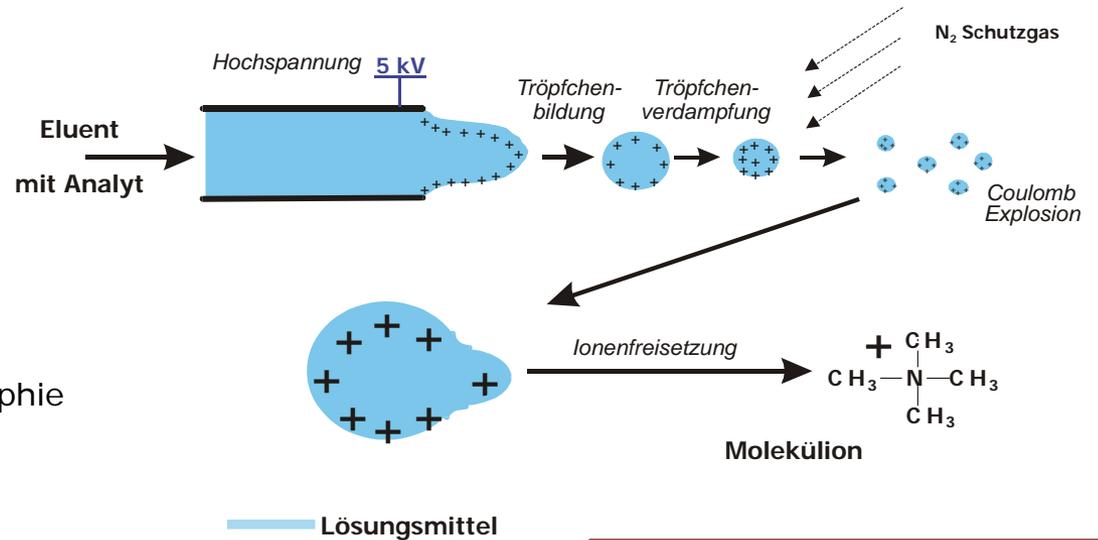
# Oberflächen-Nahaufnahme eines FD-Fadens



# LIFDI

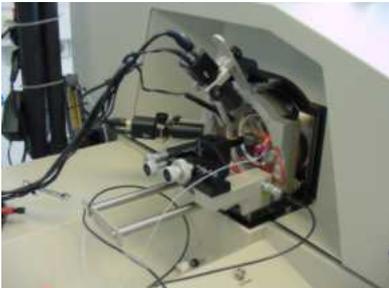


# Electrospray Ionization (ESI), Nanospray (NSI)



- Flussrate 2-1000  $\mu\text{L min}^{-1}$
- direkt koppelbar mit Chromatographie

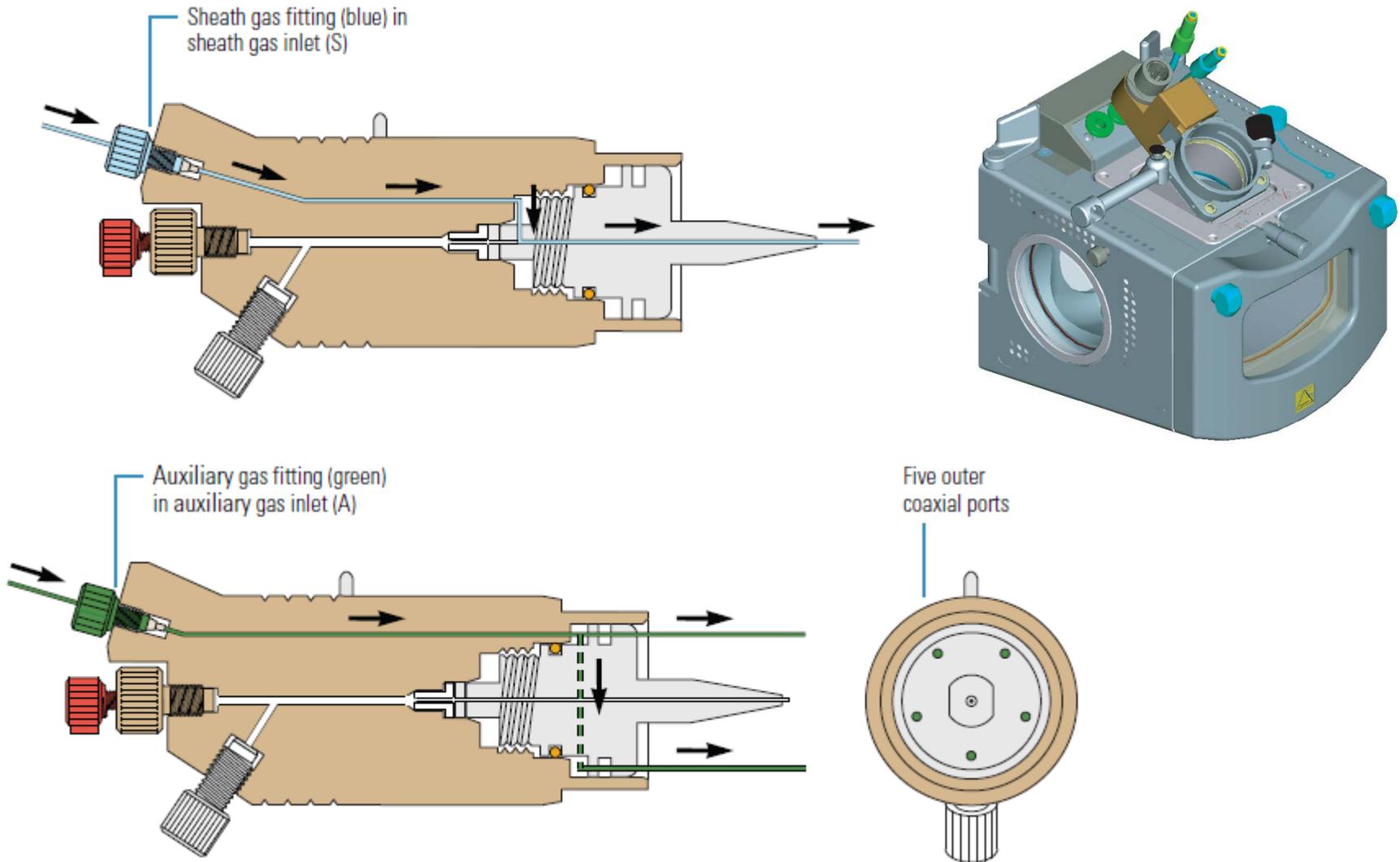
1. Single Ion in droplet
2. Ion Evaporation



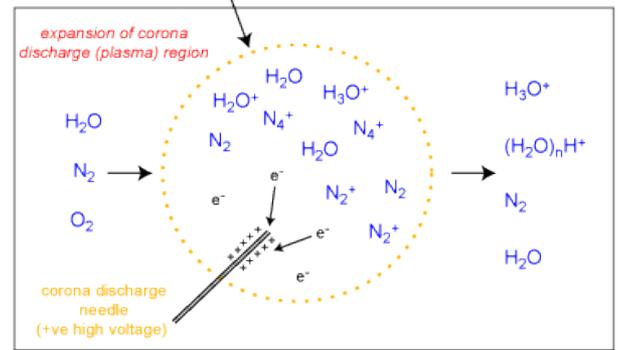
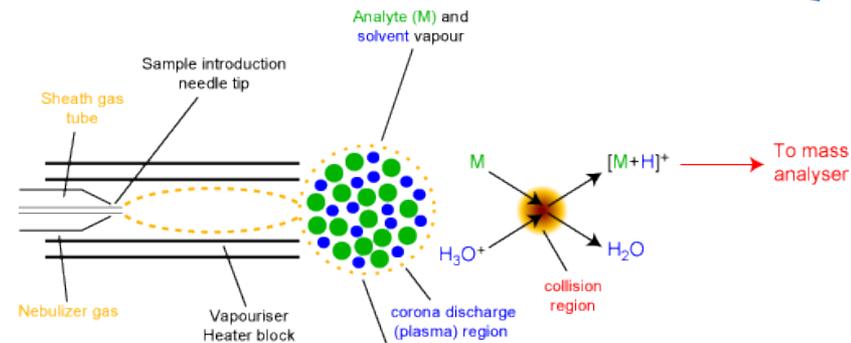
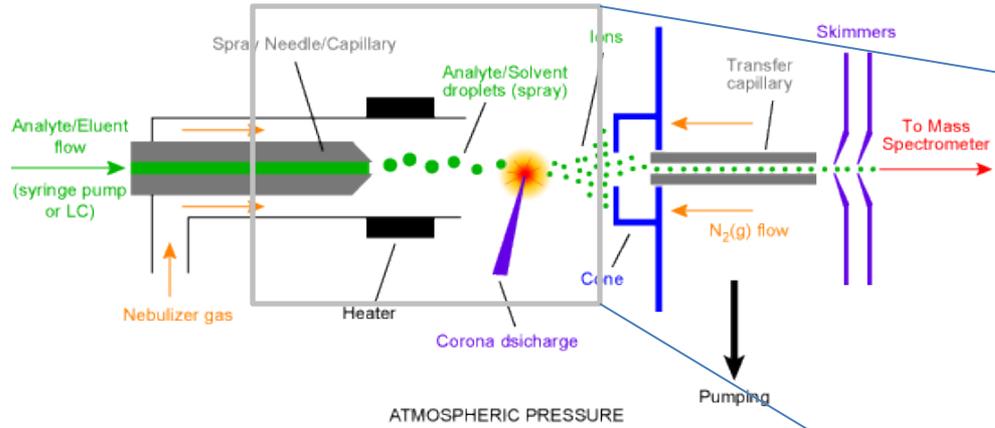
(hohe Sensitivität, Verbrauch einiger nL/min)

- Offline NanoSpray (20-50 nL/min)
- Online Nanospray (150-300 nL/min)

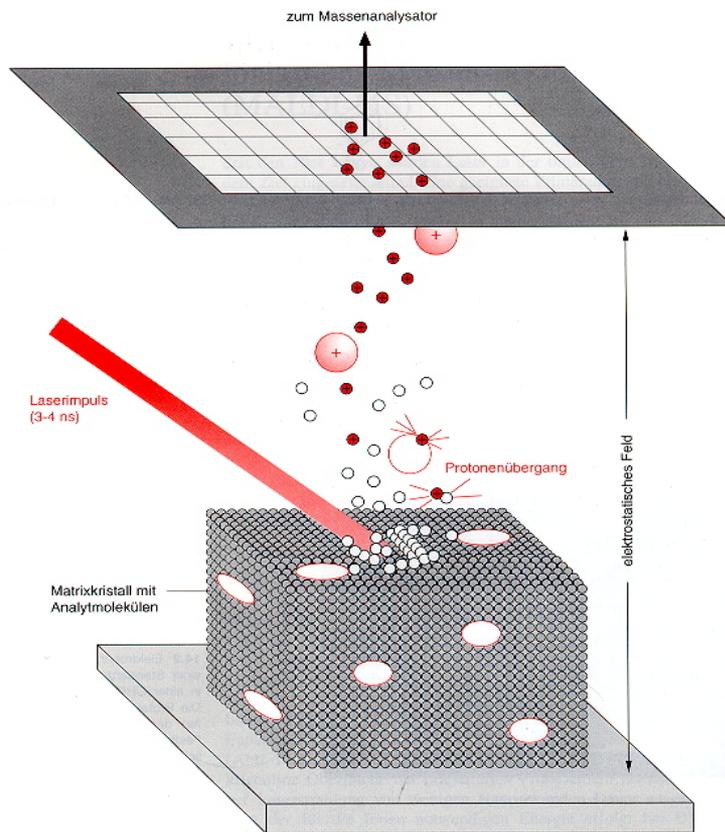
# Spezielle Einstellungen für luftempfindliche Proben



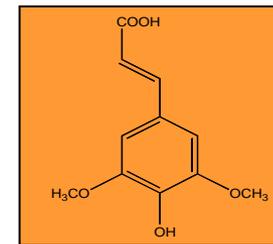
# Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)



# Matrix Assisted Laser Desorption Ionization (MALDI)

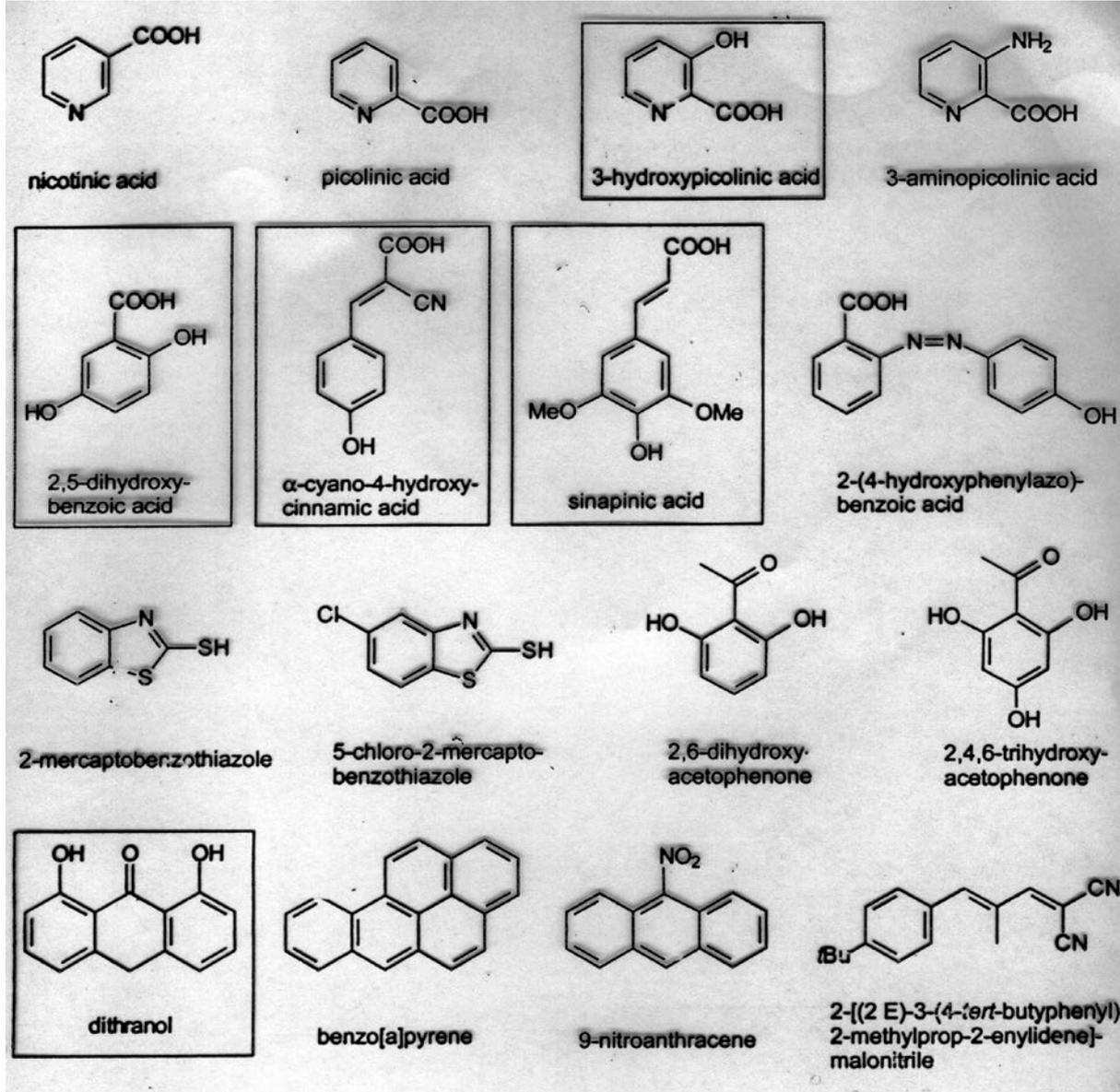


- Hohe Sensitivität (femtomol bzw. unterer picomol-Bereich)
- großer Massenbereich: Proteine, Peptide, DNA ( >1000 .... 250000 Da)
- eine feste Matrix wird benötigt (absorbiert das LASER Licht, verdampft und nimmt die Analytmoleküle mit in die Gasphase)
- Erzeugt vorwiegend einfach geladene Ionen
- Nachteile: Matrix-background, Bildung von Kristallen hoher Qualität limitiert die Methode, die Methode diskontinuierlich (nicht direkt mit HPLC koppelbar), Auflösung und Massengenauigkeit nehmen für größere Massen rapide ab

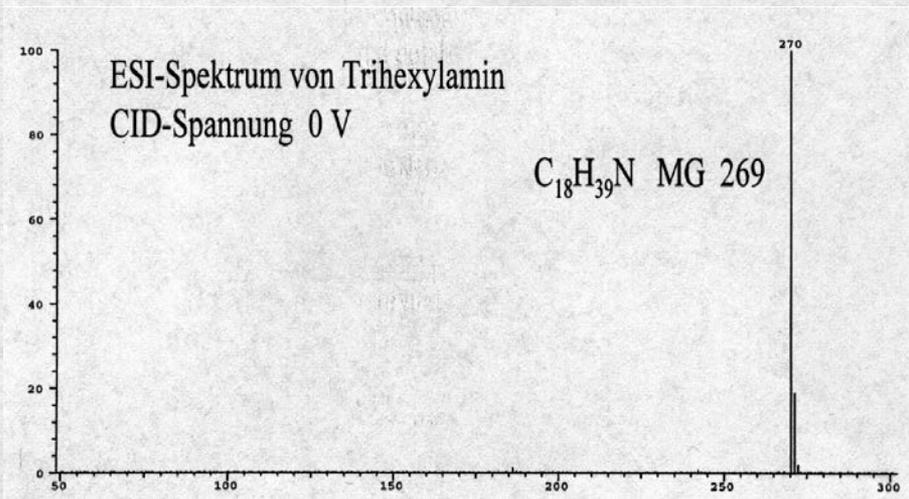
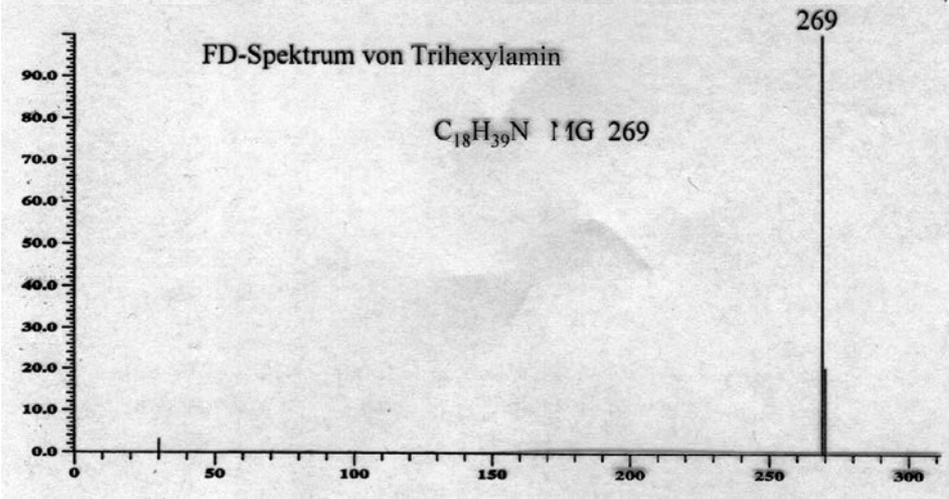
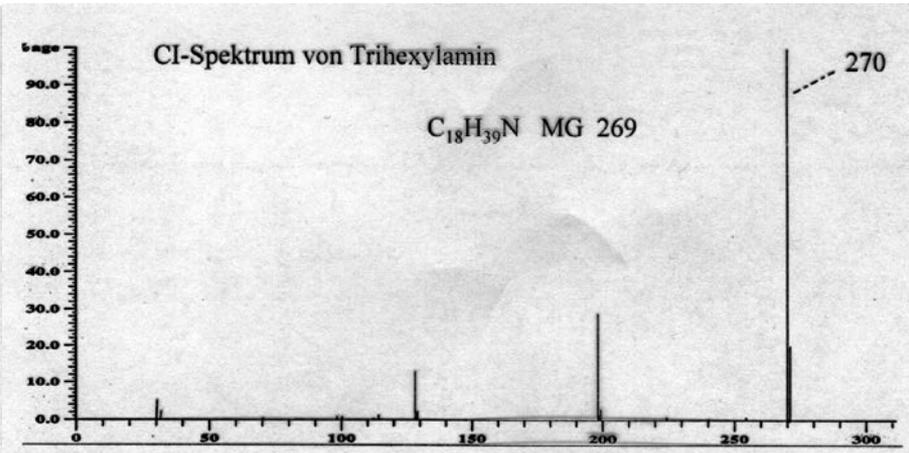
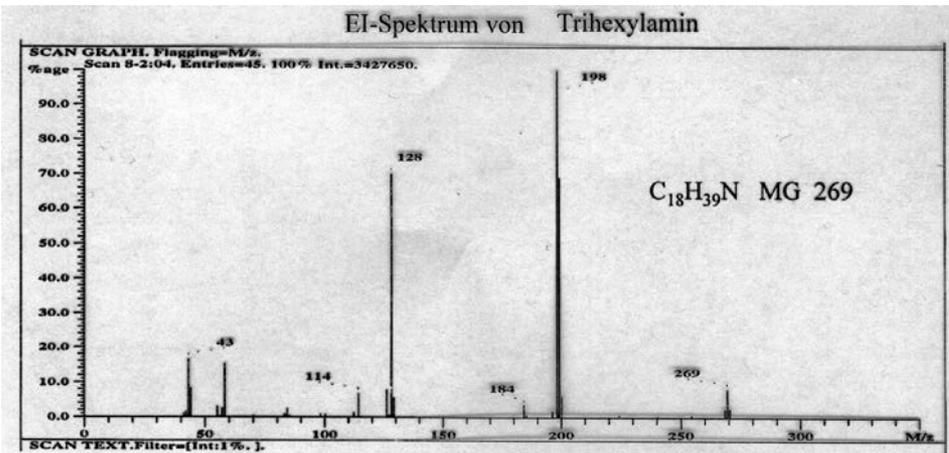


Sinapinsäure

# Matrixsubstanzen



# Vergleich der unterschiedlichen Ionisierungstechniken



# Anforderungen an die Proben, Probenvorbereitung

Vorteile der Massenspektrometrie (Zitat McLafferty): **Sensitivity, Selectivity, Speed**

Sensitivity: Geringe Probenmengen reichen aus (**Konz.  $\leq 1$  mmol/L !!!, Faustregel für Lösungen: weniger als 1 mg/mL !!!**)

Selectivity: Analytmischungen sind (meist) kein Problem

Speed: Ein einzelnes Massenspektrum ist in weniger als 1 Sekunde aufgenommen

Für EI und CI Feststoffe, für APCI, FD, MALDI und ESI Lösungen (Wasser, Methanol, Acetonitril – für APCI auch Dichlormethan, Chloroform, etc.), für LIFDI möglichst unpolare Lösungsmittel

- Die Proben sollten wenn möglich als Feststoff abgegeben werden, bei Lösungen ist unbedingt die ungefähre Konz. anzugeben!
- für luft- und wasserempfindliche Proben (Spritzenpumpe) werden Termine vergeben
- EI, CI, FD/FI/LIFDI-Messungen (Schubstange und GC-Kopplung) alle an einem Gerät mit teilweise etwas zeitaufwändigerem Umbau (ca. 2 Stunden), so dass wir Proben sammeln und Messtage einführen werden

# Luft- und wasserempfindliche Proben

**Spritzenpumpenmessungen** (Spritze wird in Glovebox befüllt und in geschlossenem System unter Argon zum vereinbarten Termin in die MS-Abteilung gebracht)

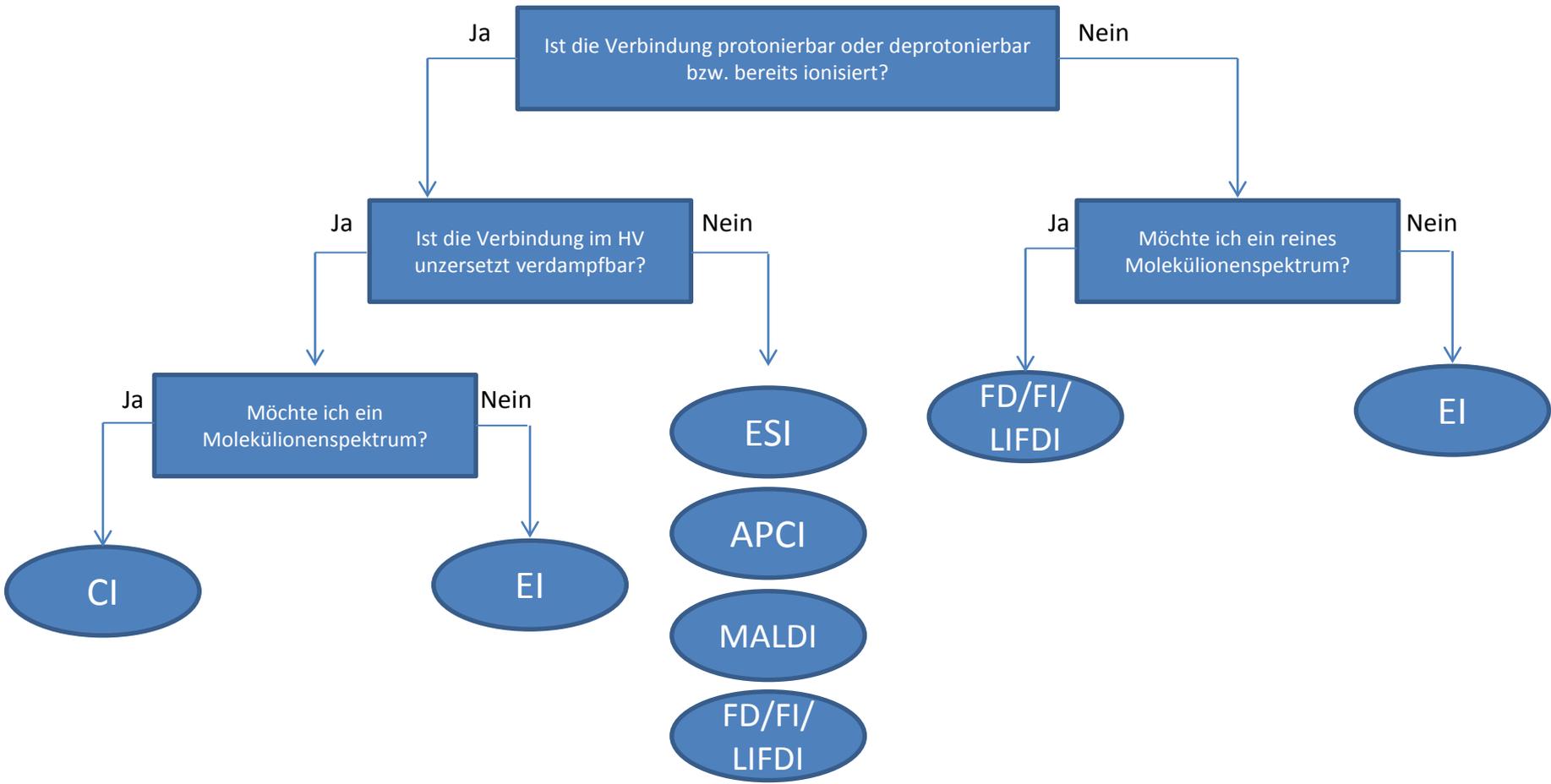
*Vorhandene Probleme:*

- Häufig Niederschlag/Kristalle in Probe, eher Suspensionen, was häufig zu Verstopfungen im System führt
- LM (DMF, en) suboptimal für ESI
- LM greift Polyimid-Ummantelung der verwendeten Fused-Silica an (→ evtl. Verwendung von PEEK-Kapillaren)

**LIFDI-Messungen** (Probe wird unter Luftausschluss direkt aus Vial mit Septum/Kolben über Kapillare ins HV des Massenspektrometers transferriert, Vial sollte möglichst wenig Flüssigkeit (ca. 2 mm Füllhöhe) und einen leichten Gas-Überdruck enthalten)

*Mögliche Probleme:*

- FD-Faden kann durch in Probe enthaltene Metalle schnell altern (Fäden sind teuer, ca. 35 € pro Stück und sehr empfindlich)



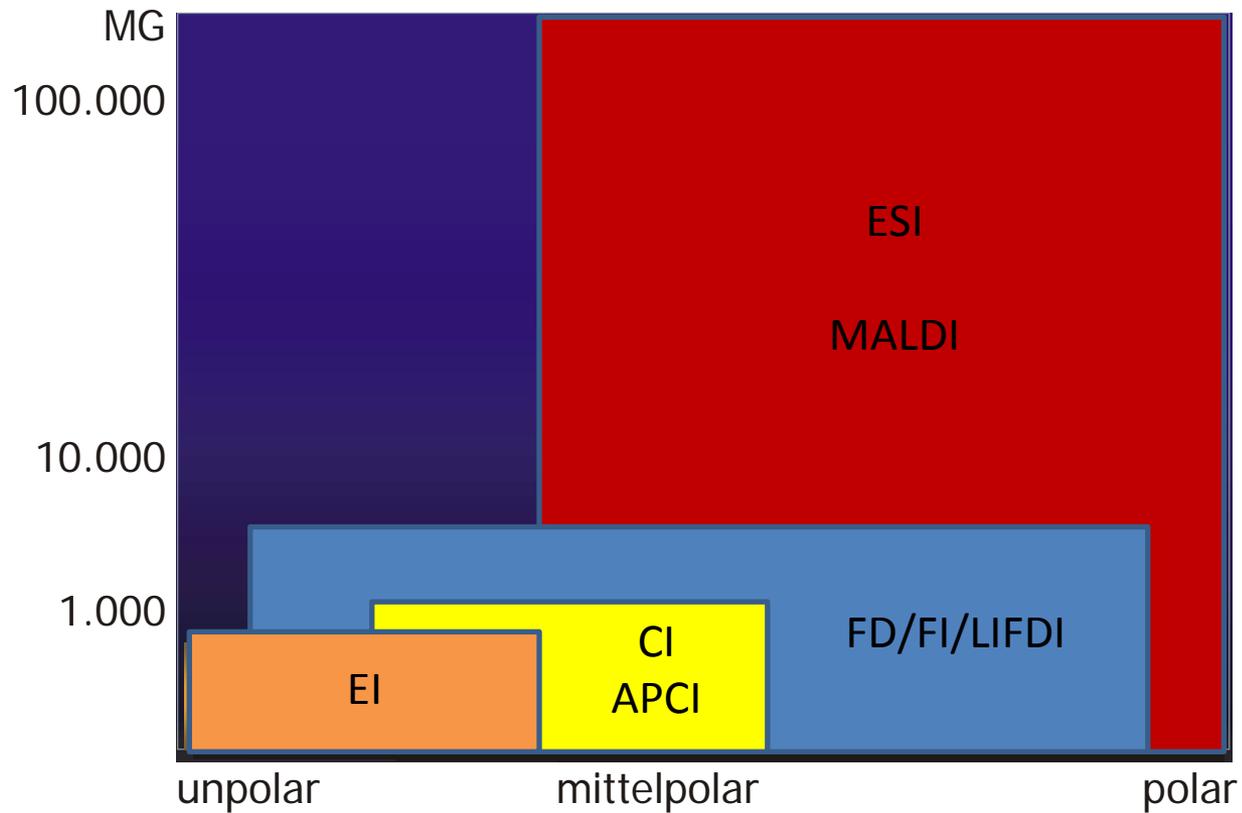
Für luft- und wasserempfindliche Proben: ESI (Spritzenpumpe), LIFDI, ggf. auch APCI

GC-Kopplung mit EI, CI oder FI

HPLC-Kopplung mit ESI oder APCI

IMS-Trennung nur mit ESI möglich, MSMS als Option nur bei ESI oder APCI

# Massenbereiche



# Vergleich Ionisierungsmethoden

|             |   |   |   |                          |
|-------------|---|---|---|--------------------------|
| ESI         | „weiche“ Ionisierungsmethode<br><br>„keine“ Fragmentierung (Ausnahme: Skimmer-Fragmentierung) | Mehrfach geladene Molekül-Ionen ( <b>Faustregel 1 Ladung/1000 Masseneinheiten</b> )<br><br>Nicht kovalente Komplexe teilweise zu beobachten | Für luftempfindliche Proben bedingt geeignet<br><br>Es <b>müssen protonierbare oder deprotonierbare</b> Gruppen vorhanden sein bzw. das Molekül muss bereits geladen sein!  | Koppelbar mit HPLC       |
| APCI        | „weiche“ Ionisierungsmethode<br><br>„keine“ Fragmentierung (Ausnahme: Skimmer-Fragmentierung) | Einfach geladene Molekül-Ionen (!)<br><br>Nicht kovalente Komplexe teilweise zu beobachten  | Für luftempfindliche Proben bedingt geeignet (ähnlich ESI)<br><br>Es <b>müssen protonierbare oder deprotonierbare</b> Gruppen vorhanden sein bzw. das Molekül muss bereits geladen sein!<br><br>Gut für schwerer ionisierbare Verbindungen geeignet | Koppelbar mit HPLC       |
| MALDI       | „weiche“ Ionisierungsmethode<br><br>„keine“ Fragmentierung                                    | Einfach geladene Molekül-Ionen  | Für luftempfindliche Proben eher ungeeignet (Überführung des Targets ins Hochvakuum)<br><br>Es <b>müssen protonierbare oder deprotonierbare</b> Gruppen vorhanden sein bzw. das Molekül muss bereits geladen sein!                                  | Nicht „online“ koppelbar |
| EI          | „harte“ Ionisierungsmethode<br><br>Fragmentierung   | Radikalische Fragmentionen, teilweise auch Molekülion   | Für luftempfindliche Proben eher ungeeignet (Probenpräparation!)  | Koppelbar mit GC         |
| CI          | „weiche“ Ionisierungsmethode<br><br>„keine“ bzw. wenig Fragmentierung                         | Einfach geladene Molekül-Ionen  | Für luftempfindliche Proben eher ungeeignet (Probenpräparation!)  | Koppelbar mit GC         |
| FD/LIFDI/FI | Sehr „weiche“ Ionisierungsmethode   | Einfach geladene Molekül-Ionen  | LIFDI für luftempfindliche Proben gut geeignet, insbesondere metallorganische Verbindungen  | Koppelbar mit GC (FI)    |

# Lösungsmittel und ihre Verwendbarkeit für ESI bzw. APCI

## ESI

Electrospray Ionization)

### häufig gebraucht

**Wasser (< 80%)**

**Methanol**

Ethanol

**Isopropanol**

**Acetonitril**

Aceton

Tetrahydrofuran

**Essigsäure**

**Ameisensäure**

Chloroform

Formamid

### Spezialfälle

Methylenchlorid<sup>1,2</sup>

Kohlenstoffdisulfid<sup>1</sup>

Kohlenstofftetrachlorid

Toluol<sup>1,2</sup>

Cyclohexan<sup>1,2</sup>

Hexan<sup>1</sup>

Chloroform<sup>1</sup>

## APCI

(Atmospheric Pressure Chemical Ionization)

### brauchbare Lösungsmittel

Methanol

Propanol

Butanol

Acetonitril

Aceton

Chloroform

Toluol

Ethanol

Isopropanol

Wasser

Dichlormethan

Tetrachlorkohlenstoff

Kohlenwasserstoffe (z.B. Cyclohexan)

<sup>1</sup> Zusatzstoffe notwendig!!! Nur verwendbar, wenn Analyt die Zusatzstoffe (z.B. NaBF<sub>4</sub>, Ameisensäure o.ä.) toleriert oder selbst bereits ionisch in Lösung vorliegt!

<sup>2</sup> tolerabel bei Normalphasen-Chromatographie

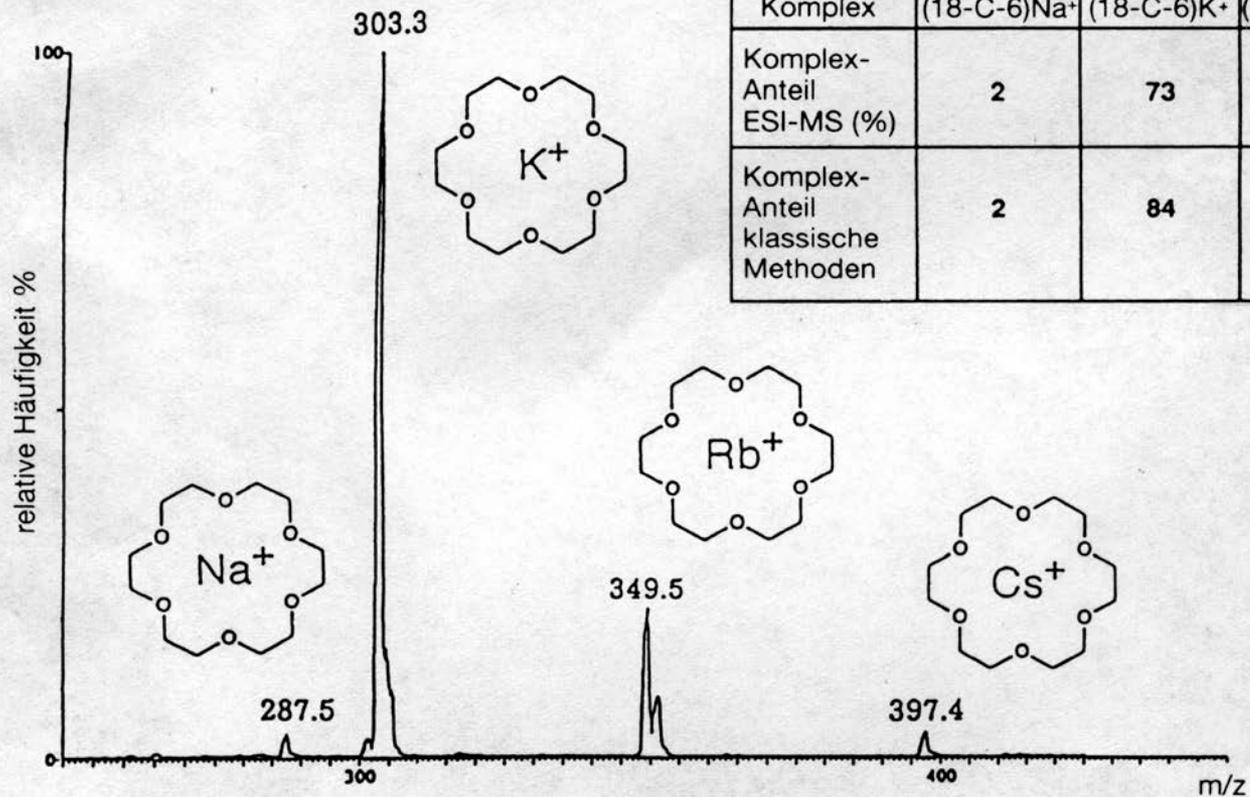
Besonderheiten der ESI:

Adduktbildung/nicht kovalente Komplexe sowie  
die Bildung mehrfach-geladener Ionen

| <b>Addukt</b>                     | <b>m/z</b> | <b>Differenz zu protonierter Variante</b> |
|-----------------------------------|------------|---|
| <b>H<sup>+</sup></b>              | 1.0073     | 0   |
| <b>Na<sup>+</sup></b>             | 22.9892    | 21.9819 (22)                              |
| <b>K<sup>+</sup></b>              | 38.9632    | 37.9559 (38)                              |
| <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> | 18.0338    | 17.0265 (17)                              |

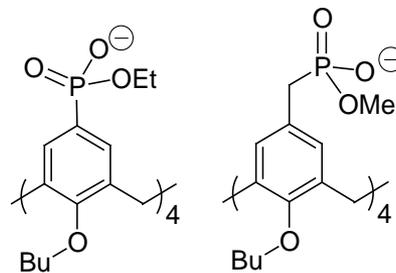
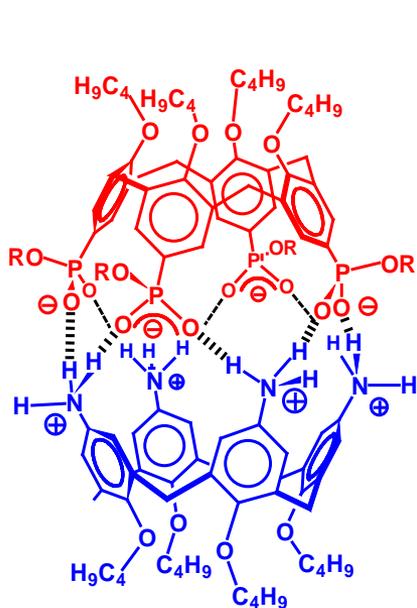
H<sub>2</sub>O/MeOH (30/70), c = 10<sup>-4</sup> M, T = 80 °C, V<sub>c</sub> = 60 V

Komplex-Anteile, erhalten mit einer äquimolaren Mischung von:  
NaCl, KCl, RbCl, CsCl, 18-C-6



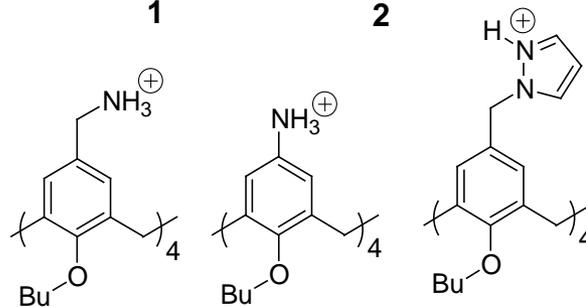
| Komplex                            | (18-C-6)Na <sup>+</sup> | (18-C-6)K <sup>+</sup> | (18-C-6)Rb <sup>+</sup> | (18-C-6)Cs <sup>+</sup> |
|------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Komplex-Anteil ESI-MS (%)          | 2                       | 73                     | 19                      | 6                       |
| Komplex-Anteil klassische Methoden | 2                       | 84                     | 11                      | 3                       |

**9-67** Positiv-Ionen ESI-Spektrum des Kronenethers 18-C-6 in Anwesenheit einer äquimolaren Mischung von Na<sup>+</sup>-, K<sup>+</sup>-, Rb<sup>+</sup>- und Cs<sup>+</sup>-Ionen in Wasser/Methanol (30:70). Die potentiometrisch bestimmte Verteilung der Komplexe in Lösung entspricht gut der mit ESI-MS beobachteten Intensitätsverteilung der intakten Komplex-Ionen. (Mit freundlicher Genehmigung von E. Leize, Strasbourg.)



1

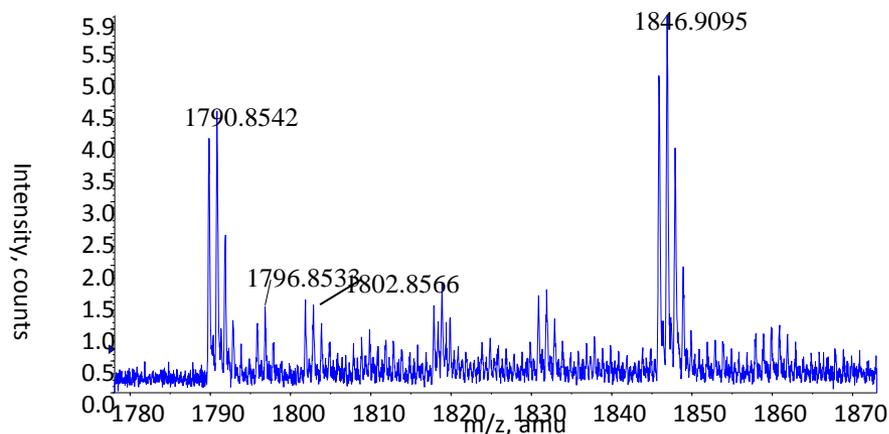
2



3

4

5



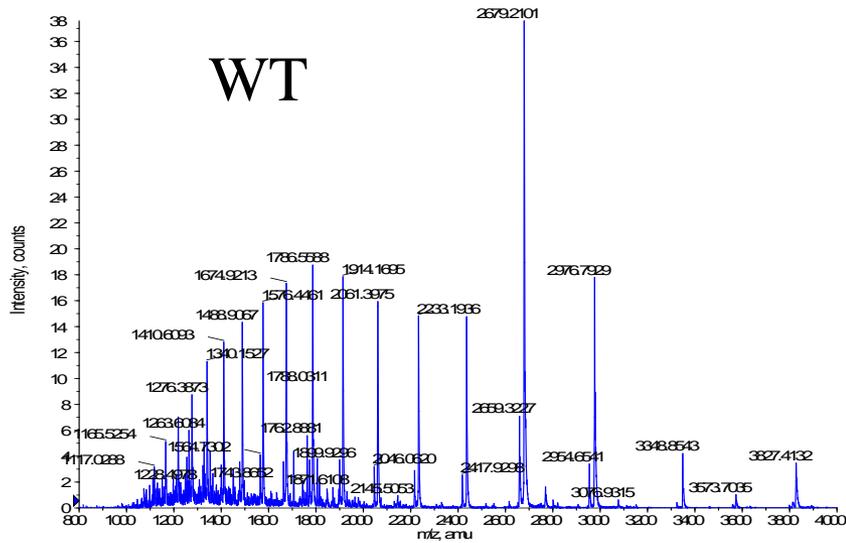
1789.85: [1+4+H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>, 1795.85 and 1801.86: H<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> exchange. 1817.91: capsule heterodimer ([1+4+H<sup>+</sup>][1+3+H<sup>+</sup>])<sup>2+</sup>. 1845.91: [1+3+H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>

*Relative binding affinities of molecular capsules investigated by ESI-mass spectrometry*  
 Zadnani R, Kraft A, Schrader T, Linne U.  
*Chemistry*. 2004 Sep 6; 10(17):4233-9

# Bacteriorhodopsin (Ak Hampp)

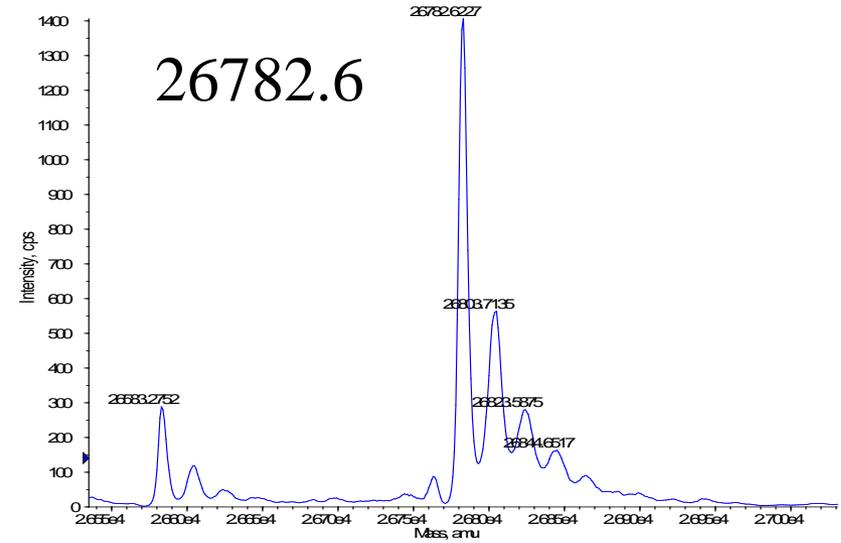
+TCFMS 0.183 to 7.018 min from Sample 2 (WT, unbehandelt) of Arja\_25.06.04.viff  
a=3.5571823005668250e+04, 10=7.05804763787912030e+001

Max 37.6 counts



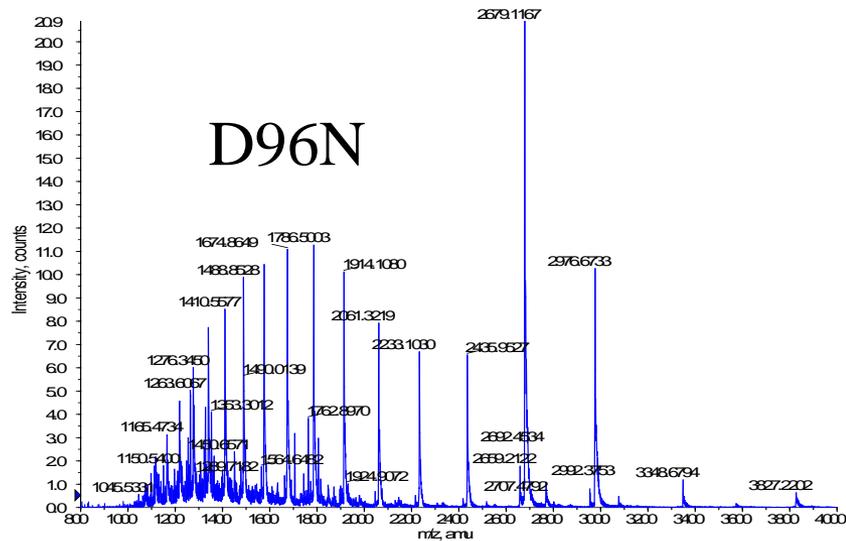
Mass reconstruction of +TCFMS 0.183 to 7.018 min from Sample 2 (WT, unbehandelt) of Arja\_2...  
a=3.5571823005668250e+04, 10=7.05804763787912030e+001

Max 1406 cps



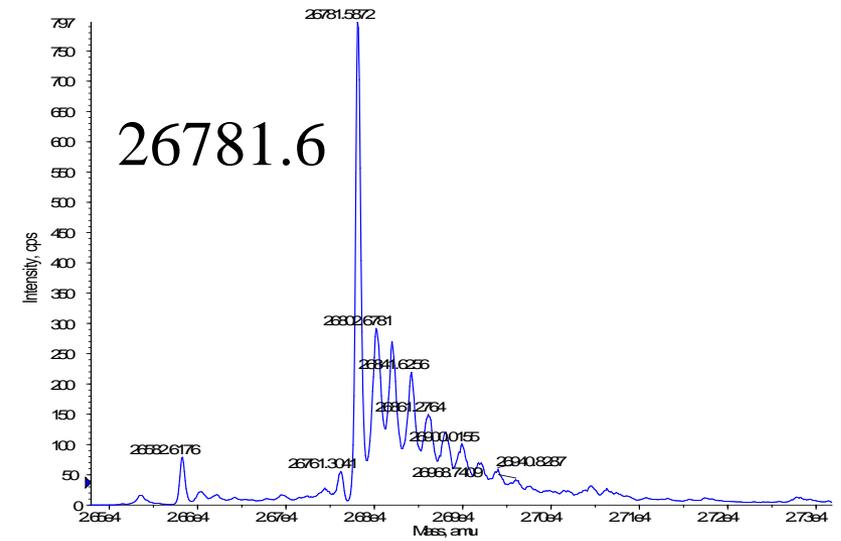
+TCFMS 2.184 to 7.168 min from Sample 3 (D96N, unbehandelt) of Arja\_25.06.04.viff  
a=3.5571823005668250e+04, 10=7.05804763787912030e+001

Max 209 counts



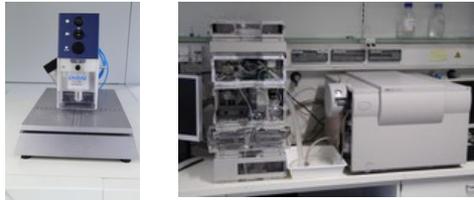
Mass reconstruction of +TCFMS 2.184 to 7.168 min from Sample 3 (D96N, unbehandelt) of Arja\_2...  
a=3.5571823005668250e+04, 10=7.05804763787912030e+001

Max 797 cps

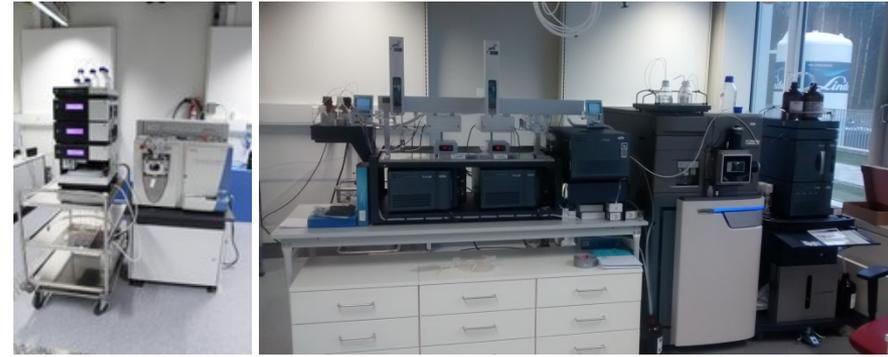


# Vorhandene Massenspektrometer/Geräte

Geräte für Schwerpunkt „small molecules“



Geräte für Schwerpunkt „Bioanalytik“



Elementanalytik (ICP-MS)



Oberflächenanalytik (TOF-SIMS)



Neupreise zusammen ca. 5.000.000 € !!!

# Elementanalytik

# Bestimmung von CHN(S) und O durch Verbrennung bzw. Pyrolyse



## **CHN(S)-Analysator vario MICRO cube (elementar, Hanau)**

Verbrennungsanalyse, 1200 °C (bei Nutzung von Sn-Schiffchen während der Verbrennung 1800°C), Reduktionsrohr, Ein-Säulen-Trennung (Details s. folgende Folie)

In der Regel Doppel- oder Dreifachbestimmung, ca. 2 mg Substanz pro Messung



## **O-Analysator rapid OXI cube (elementar, Hanau)**

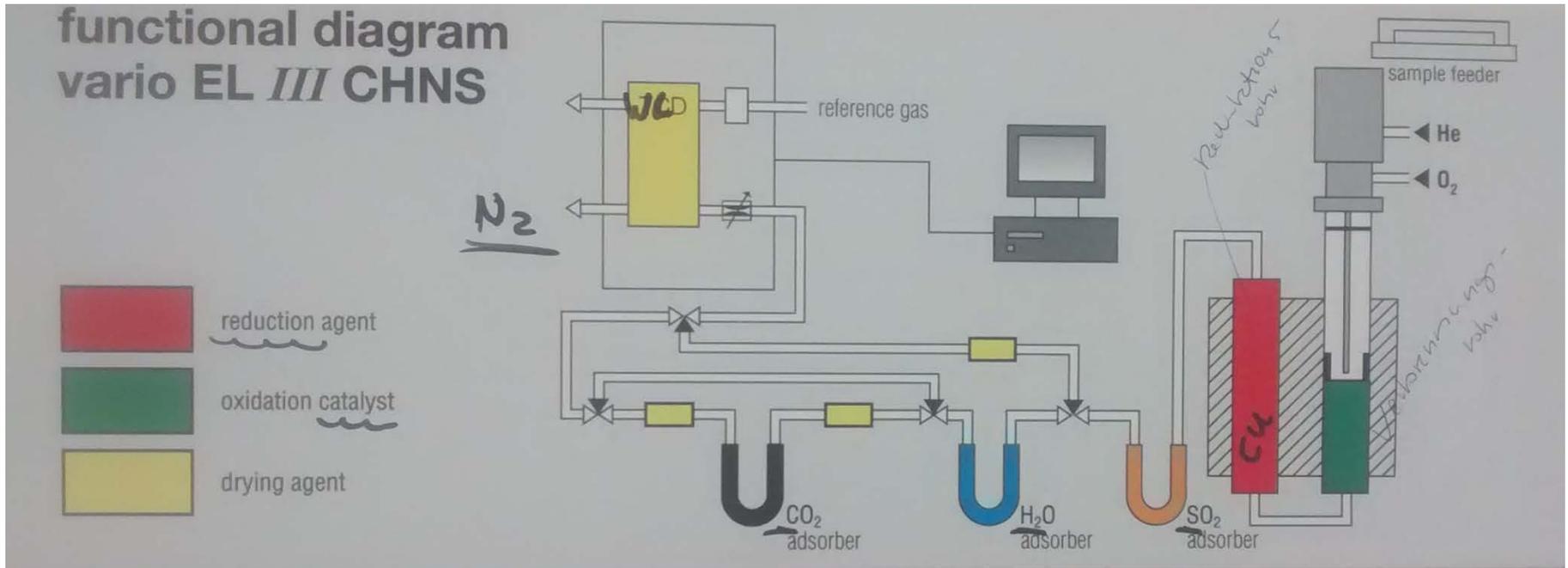
Pyrolyse-Gerät (1450°C), für sehr stabile Metalloxide ungeeignet (→ dafür wäre ein Lichtbogengerät notwendig, bei dem die Pyrolyse bei ca. 3000°C erfolgt), Umsetzung der Probe zu Kohlenmonoxid (CO)

In der Regel Doppel- oder Dreifachbestimmung, ca. 2 mg Substanz pro Messung, Standardabweichung < 0.1% absolut

**Material für beide Methoden: Reinstoffe!**

**Kosten: ca. 6-8 € pro Einzelmessung!**

# Funktions-Schema CHN(S)-Analyse



1. Verbrennung, Verbrennungsrohr enthält zusätzlich WO<sub>3</sub>
2. Reduktionsrohr: NO<sub>x</sub> → N<sub>2</sub>
3. Am Ende des Reduktionsrohres Silberwolle (Abfangen der Halogenide, speziell Chlor)
4. N<sub>2</sub> bindet nicht an Adsorber → direkte Messung per WLD
5. Danach sequentielle Desorption (Heizen!) und Nachweis von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub> (SO<sub>2</sub> zusätzlich über Trockensäule)

Gastrennung in U-förmiger Feststoffsäule

# Sehr genaue Analysenwaage unabdingbar für gute Ergebnisse



# Bestimmung der übrigen Elemente

## Chlorid, Bromid:

Aufschluss nach Schöniger (Verbrennung in aschefreiem Filterpapier) und Titration gegen  $\text{AgNO}_3$ , Chlorid/Bromid bereits etabliert

## Fluorid:

Aufschluss und Titration gegen  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  mittels ionenselektiver Elektrode und AgF Referenzelektrode, aktuell Etablierung der Methode, Titerbestimmung erfolgreich

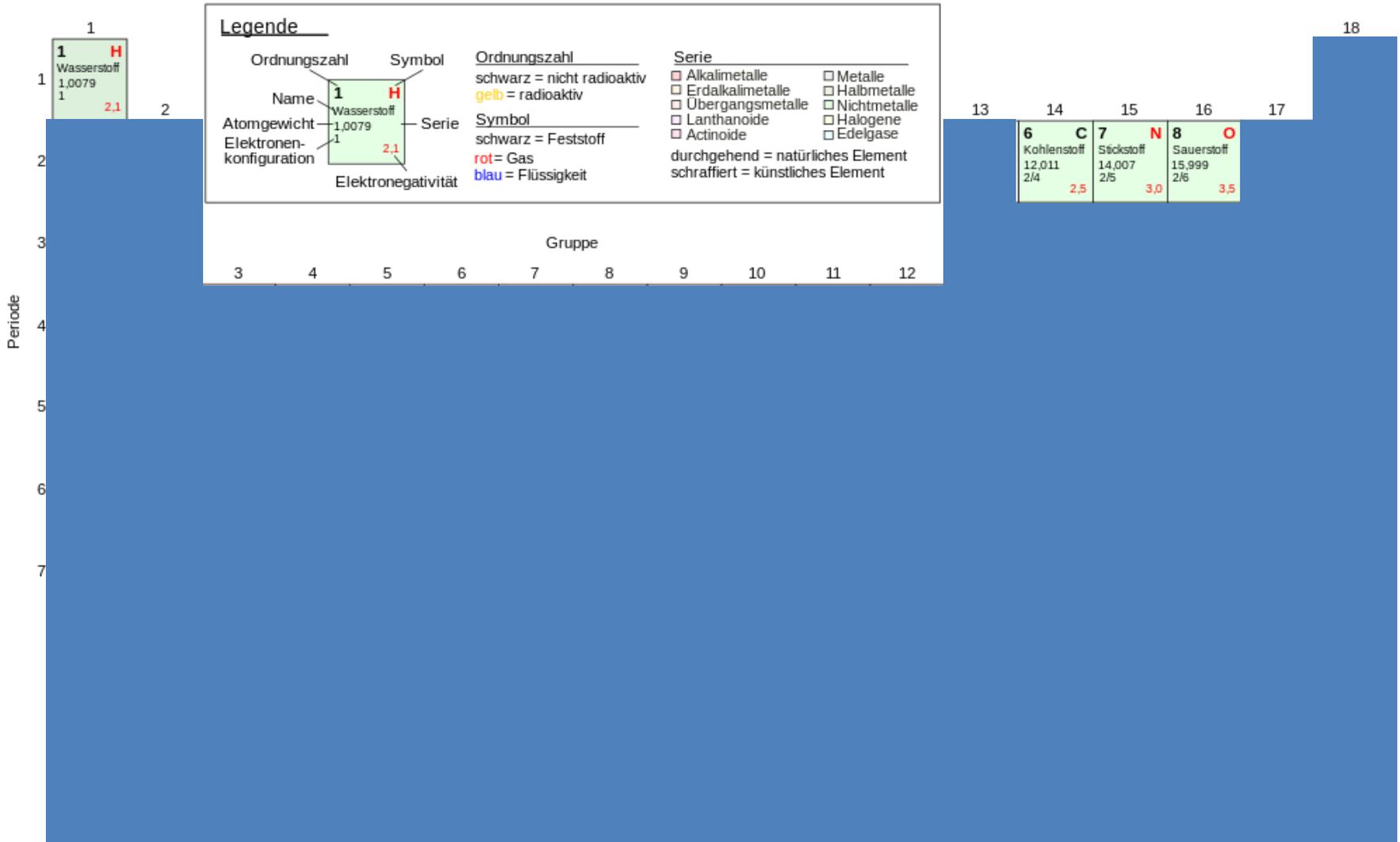
## „Schwere“ Elemente:

- $\mu\text{RFA}$  (Röntgenfluoreszenz-Mikroskop): gut für schnellen Überblick und räumliche Element-Verteilung in Feststoffen, ca. 10  $\mu\text{m}$  Spot-Größe, Elemente ab Ordnungszahl 11 (Natrium) aufwärts messbar, wenige Kristalle reichen aus, auch quantitative Daten
- MP-AES (Mikrowellenplasma-Atomemissions-Spektrometer); Konzentrationsbereich typischerweise ca. 1 mg – ca. 100 mg/L, Aufschluss (Lösung der Probe) erforderlich (!), deshalb ca. 20 mg Substanz für Einzelbestimmung notwendig, i. d. Regel Doppel- oder Dreifachbestimmung
- Hochauflösendes ICP-MS (Inductively-Coupled-Plasma Mass Spectrometer), bis in den ppt-Bereich (pg/mL bzw. ng/L) oder sogar darunter messbar, Aufschluss (Lösung der Probe) erforderlich (!), deshalb ca. 20 mg Substanz für Einzelbestimmung notwendig, i. d. Regel Doppel- oder Dreifachbestimmung

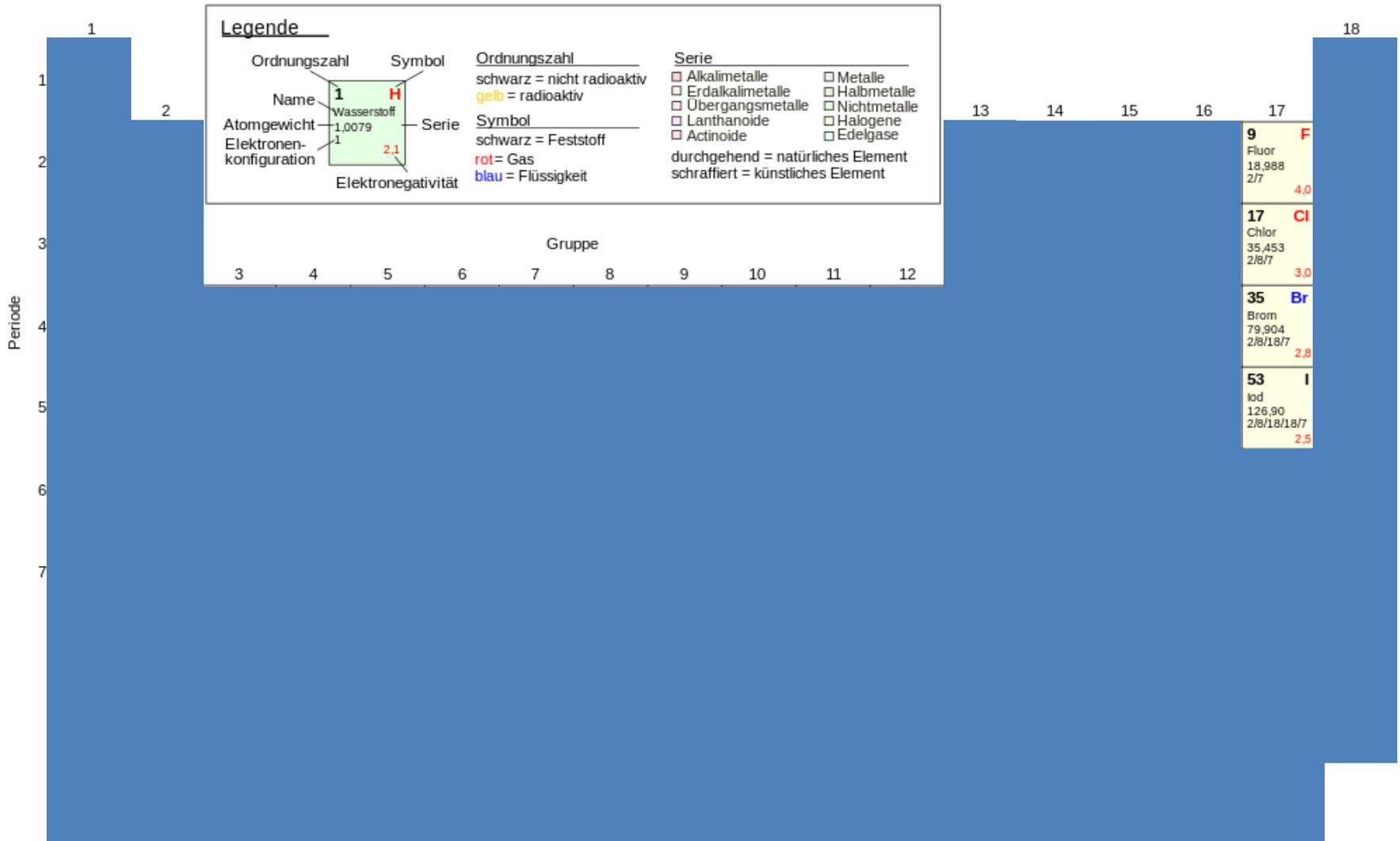
## Sonderanalytik (in Planung):

Bestimmung des Uran(IV)/Uran(VI)-Verhältnisses durch Titration gegen Dichromat mit Platinelektrode

# Verbrennungsanalyse bzw. Pyrolyse



# Schöniger-Aufschluss gefolgt von Titration



# RFA/ $\mu$ RFA

| Legende                  |             |                            |                                   |
|--------------------------|-------------|----------------------------|-----------------------------------|
| Ordnungszahl             | Symbol      | Ordnungszahl               | Serie                             |
| Name                     | 1 H         | schwarz = nicht radioaktiv | Alkalimetalle                     |
| Atomgewicht              | Wasserstoff | gelb = radioaktiv          | Erdaalkalimetalle                 |
| Elektronen-konfiguration | 1,0079      | Symbol                     | Übergangsmetalle                  |
| Elektronegativität       | 1           | schwarz = Feststoff        | Lanthanoide                       |
|                          | 2,1         | rot = Gas                  | Actinoide                         |
|                          |             | blau = Flüssigkeit         | Metalle                           |
|                          |             |                            | Halbmetalle                       |
|                          |             |                            | Nichtmetalle                      |
|                          |             |                            | Halogene                          |
|                          |             |                            | Edelgase                          |
|                          |             |                            | durchgehend = natürliches Element |
|                          |             |                            | schraffiert = künstliches Element |

| Periode     | 1   | 2  | 3   | 4  | 5   | 6   | 7  | 8   | 9  | 10  | 11  | 12   | 13  | 14  | 15   | 16   | 17  | 18 |             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |   |                                       |   |  |  |  |  |   |  |   |  |   |   |  |           |  |
|-------------|---|--|---|--|---|---|--|---|--|---|---|--|---|---|--|--|---|----|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|---|---------------------------------------|---|--|--|--|--|---|--|---|--|---|---|--|-----------|--|
| 3           | <b>11 Na</b><br>Natrium<br>22,990<br>2/8/1<br>0,9   | <b>12 Mg</b><br>Magnesium<br>24,305<br>2/8/2<br>1,2      | Gruppe  |  |   |   |  |   |  |   |   |  | <b>13 Al</b><br>Aluminium<br>26,982<br>2/8/3<br>1,5         | <b>14 Si</b><br>Silicium<br>28,086<br>2/8/4<br>1,8      | <b>15 P</b><br>Phosphor<br>30,974<br>2/8/5<br>2,1      | <b>16 S</b><br>Schwefel<br>32,065<br>2/8/6<br>2,5  | <b>17 Cl</b><br>Chlor<br>35,453<br>2/8/7<br>3,0   |    |             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |   |                                       |   |  |  |  |  |   |  |   |  |   |   |  |           |  |
| 4           | <b>19 K</b><br>Kalium<br>39,098<br>2/8/8/1<br>0,8   | <b>20 Ca</b><br>Calcium<br>40,078<br>2/8/8/2<br>1,0      | <b>21 Sc</b><br>Scandium<br>44,956<br>2/8/10/2<br>1,3 | <b>22 Ti</b><br>Titan<br>47,867<br>2/8/10/2<br>1,5         | <b>23 V</b><br>Vanadium<br>50,942<br>2/8/11/2<br>1,6      | <b>24 Cr</b><br>Chrom<br>51,996<br>2/8/13/1<br>1,6        | <b>25 Mn</b><br>Mangan<br>54,938<br>2/8/13/2<br>1,5        | <b>26 Fe</b><br>Eisen<br>55,845<br>2/8/14/2<br>1,8        | <b>27 Co</b><br>Cobalt<br>58,933<br>2/8/15/2<br>1,8        | <b>28 Ni</b><br>Nickel<br>58,693<br>2/8/16/2<br>1,8       | <b>29 Cu</b><br>Kupfer<br>63,546<br>2/8/18/1<br>1,9     | <b>30 Zn</b><br>Zink<br>65,38<br>2/8/18/2<br>1,6               | <b>31 Ga</b><br>Gallium<br>69,723<br>2/8/18/3<br>1,6        | <b>32 Ge</b><br>Germanium<br>72,64<br>2/8/18/4<br>1,8   | <b>33 As</b><br>Arsen<br>74,922<br>2/8/18/5<br>2,0     | <b>34 Se</b><br>Selen<br>78,96<br>2/8/18/6<br>2,4  | <b>35 Br</b><br>Brom<br>79,904<br>2/8/18/7<br>2,8 |    |             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |   |                                       |   |  |  |  |  |   |  |   |  |   |   |  |           |  |
| 5           | <b>37 Rb</b><br>Rubidium<br>85,468<br>2/8/18/8/1<br>0,8   | <b>38 Sr</b><br>Strontium<br>87,62<br>2/8/18/8/2<br>1,0  | <b>39 Y</b><br>Yttrium<br>88,906<br>2/8/18/9/2<br>1,3 | <b>40 Zr</b><br>Zirkonium<br>91,224<br>2/8/18/10/2<br>1,4  | <b>41 Nb</b><br>Niob<br>92,906<br>2/8/18/12/1<br>1,6      | <b>42 Mo</b><br>Molybdän<br>95,96<br>2/8/18/13/1<br>1,8   | <b>44 Ru</b><br>Ruthenium<br>101,07<br>2/8/18/15/1<br>2,2  | <b>45 Rh</b><br>Rhodium<br>102,91<br>2/8/18/16/1<br>2,2   | <b>46 Pd</b><br>Palladium<br>106,42<br>2/8/18/18<br>2,2    | <b>47 Ag</b><br>Silber<br>107,87<br>2/8/18/18/1<br>1,9    | <b>48 Cd</b><br>Cadmium<br>112,41<br>2/8/18/18/2<br>1,7 | <b>49 In</b><br>Indium<br>114,82<br>2/8/18/18/3<br>1,7         | <b>50 Sn</b><br>Zinn<br>118,71<br>2/8/18/18/4<br>1,8        | <b>51 Sb</b><br>Antimon<br>121,76<br>2/8/18/18/5<br>1,9 | <b>52 Te</b><br>Tellur<br>127,60<br>2/8/18/18/6<br>2,1 | <b>53 I</b><br>Iod<br>126,90<br>2/8/18/18/7<br>2,5 |   |    |             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |   |                                       |   |  |  |  |  |   |  |   |  |   |   |  |           |  |
| 6           | <b>55 Cs</b><br>Cäsium<br>132,91<br>2/8/18/18/8/1<br>0,7  | <b>56 Ba</b><br>Barium<br>137,33<br>2/8/18/18/8/2<br>0,9 | <b>57-71</b><br>siehe unten                           | <b>72 Hf</b><br>Hafnium<br>178,49<br>2/8/18/32/10/2<br>1,3 | <b>73 Ta</b><br>Tantal<br>180,95<br>2/8/18/32/11/2<br>1,5 | <b>74 W</b><br>Wolfram<br>183,84<br>2/8/18/32/12/2<br>1,7 | <b>75 Re</b><br>Rhenium<br>186,21<br>2/8/18/32/13/2<br>1,9 | <b>76 Os</b><br>Osmium<br>190,23<br>2/8/18/32/14/2<br>2,2 | <b>77 Ir</b><br>Iridium<br>192,22<br>2/8/18/32/15/2<br>2,2 | <b>78 Pt</b><br>Platin<br>195,08<br>2/8/18/32/17/1<br>2,2 | <b>79 Au</b><br>Gold<br>196,97<br>2/8/18/32/18/1<br>2,4 | <b>80 Hg</b><br>Quecksilber<br>200,59<br>2/8/18/32/18/2<br>1,9 | <b>81 Tl</b><br>Thallium<br>204,38<br>2/8/18/32/18/3<br>1,8 | <b>82 Pb</b><br>Blei<br>207,2<br>2/8/18/32/18/4<br>1,8  |  |  |   |    |             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |   |                                       |   |  |  |  |  |   |  |   |  |   |   |  |           |  |
| 7           | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Lanthanoide</th> <th>57 La</th> <th>58 Ce</th> <th>59 Pr</th> <th>60 Nd</th> <th>62 Sm</th> <th>63 Eu</th> <th>64 Gd</th> <th>65 Tb</th> <th>66 Dy</th> <th>67 Ho</th> <th>68 Er</th> <th>69 Tm</th> <th>70 Yb</th> <th>71 Lu</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>Lanthan<br/>138,91<br/>2/8/18/18/9/2<br/>1,1</td> <td>Cer<br/>140,12<br/>2/8/18/19/9/2<br/>1,1</td> <td>Praseodym<br/>140,91<br/>2/8/18/21/8/2<br/>1,1</td> <td>Neodym<br/>144,24<br/>2/8/18/22/8/2<br/>1,1</td> <td>Samarium<br/>150,36<br/>2/8/18/24/9/2<br/>1,2</td> <td>Europium<br/>151,96<br/>2/8/18/25/8/2<br/>1,2</td> <td>Gadolinium<br/>157,25<br/>2/8/18/25/9/2<br/>1,2</td> <td>Terbium<br/>158,93<br/>2/8/18/27/8/2<br/>1,2</td> <td>Dysprosium<br/>162,50<br/>2/8/18/28/8/2<br/>1,2</td> <td>Holmium<br/>164,93<br/>2/8/18/29/8/2<br/>1,2</td> <td>Erbium<br/>167,26<br/>2/8/18/30/8/2<br/>1,2</td> <td>Thulium<br/>168,93<br/>2/8/18/31/8/2<br/>1,2</td> <td>Ytterbium<br/>173,05<br/>2/8/18/32/8/2<br/>1,2</td> <td>Lutetium<br/>174,97<br/>2/8/18/32/9/2<br/>1,2</td> </tr> </tbody> </table><br><table border="1"> <thead> <tr> <th>Actinoide</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> </tr> </tbody> </table> |  |   |  |   |   |  |   |  |   |   |  |   |   |  |  |   |    | Lanthanoide | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |  | Lanthan<br>138,91<br>2/8/18/18/9/2<br>1,1 | Cer<br>140,12<br>2/8/18/19/9/2<br>1,1 | Praseodym<br>140,91<br>2/8/18/21/8/2<br>1,1 | Neodym<br>144,24<br>2/8/18/22/8/2<br>1,1 | Samarium<br>150,36<br>2/8/18/24/9/2<br>1,2 | Europium<br>151,96<br>2/8/18/25/8/2<br>1,2 | Gadolinium<br>157,25<br>2/8/18/25/9/2<br>1,2 | Terbium<br>158,93<br>2/8/18/27/8/2<br>1,2 | Dysprosium<br>162,50<br>2/8/18/28/8/2<br>1,2 | Holmium<br>164,93<br>2/8/18/29/8/2<br>1,2 | Erbium<br>167,26<br>2/8/18/30/8/2<br>1,2 | Thulium<br>168,93<br>2/8/18/31/8/2<br>1,2 | Ytterbium<br>173,05<br>2/8/18/32/8/2<br>1,2 | Lutetium<br>174,97<br>2/8/18/32/9/2<br>1,2 | Actinoide |  |
| Lanthanoide | 57 La   | 58 Ce  | 59 Pr   | 60 Nd  | 62 Sm   | 63 Eu   | 64 Gd  | 65 Tb   | 66 Dy  | 67 Ho   | 68 Er   | 69 Tm  | 70 Yb   | 71 Lu   |  |  |   |    |             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |   |                                       |   |  |  |  |  |   |  |   |  |   |   |  |           |  |
|             | Lanthan<br>138,91<br>2/8/18/18/9/2<br>1,1   | Cer<br>140,12<br>2/8/18/19/9/2<br>1,1                    | Praseodym<br>140,91<br>2/8/18/21/8/2<br>1,1           | Neodym<br>144,24<br>2/8/18/22/8/2<br>1,1                   | Samarium<br>150,36<br>2/8/18/24/9/2<br>1,2                | Europium<br>151,96<br>2/8/18/25/8/2<br>1,2                | Gadolinium<br>157,25<br>2/8/18/25/9/2<br>1,2               | Terbium<br>158,93<br>2/8/18/27/8/2<br>1,2                 | Dysprosium<br>162,50<br>2/8/18/28/8/2<br>1,2               | Holmium<br>164,93<br>2/8/18/29/8/2<br>1,2                 | Erbium<br>167,26<br>2/8/18/30/8/2<br>1,2                | Thulium<br>168,93<br>2/8/18/31/8/2<br>1,2                      | Ytterbium<br>173,05<br>2/8/18/32/8/2<br>1,2                 | Lutetium<br>174,97<br>2/8/18/32/9/2<br>1,2              |  |  |   |    |             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |   |                                       |   |  |  |  |  |   |  |   |  |   |   |  |           |  |
| Actinoide   |   |  |   |  |   |   |  |   |  |   |   |  |   |   |  |  |   |    |             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |   |                                       |   |  |  |  |  |   |  |   |  |   |   |  |           |  |
|             |   |  |   |  |   |   |  |   |  |   |   |  |   |   |  |  |   |    |             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |   |                                       |   |  |  |  |  |   |  |   |  |   |   |  |           |  |



# Zusammenfassung

|             |    | Legende                  |             |   |   |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 18 |    |    |    |   |  |
|-------------|----|--------------------------|-------------|---|---|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|--|
|             |    | Ordnungszahl             | Symbol      | Ordnungszahl                                    | Serie   |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |   |  |
|             |    | 1                        | H           | schwarz = nicht radioaktiv<br>gelb = radioaktiv | Alkalimetalle<br>Erdalkalimetalle<br>Übergangsmetalle<br>Lanthanoide<br>Actinoide | Metalle<br>Halbmetalle<br>Nichtmetalle<br>Halogene<br>Edelgase |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 5  | 6  | 7  | 8  | 9 |  |
|             |    | Name                     | Wasserstoff | Symbol  | Serie   |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |   |  |
|             |    | Atomgewicht              | 1,0079      | Symbol  | Serie   |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |   |  |
|             |    | Elektronen-konfiguration | 1           | Elektronegativität                              | Serie   |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |   |  |
|             |    | Elektronegativität       | 2,1         |   |   |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |  |
|             |    | Gruppe                   |             |   |   |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |  |
| 1           | 1  | 2                        |             |   |   |  |    |    |    |    |    |    | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |    |    |    |    |    |   |  |
| 1           | 1  | 2                        |             |   |   |  |    |    |    |    |    |    | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |    |    |    |    |    |   |  |
| 2           | 3  | 4                        |             |   |   |  |    |    |    |    |    |    | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |    |    |    |    |    |   |  |
| 3           | 11 | 12                       |             |   |   |  |    |    |    |    |    |    | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |    |    |    |    |    |   |  |
| 4           | 19 | 20                       | 21          | 22  | 23  | 24   | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 |    |    |    |    |    |   |  |
| 5           | 37 | 38                       | 39          | 40  | 41  | 42   | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 |    |    |    |    |    |    |   |  |
| 6           | 55 | 56                       | 57-71       | 72  | 73  | 74   | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 |    |    |    |    |    |    |    |    |   |  |
| 7           |    |                          |             |   |   |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |  |
| Lanthanoide |    | 57                       | 58          | 59  | 60  |  |    |    |    |    |    | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |    |   |  |
| Actinoide   |    |                          |             |   |   |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |  |

# Geräte des Labors für Elementanalytik

Element 2 hochauflösendes ICP-MS System (Thermo)



Titrando (Metrohm)



4200 MP-AES (Agilent)



Tornado M4 ( $\mu$ RFA, Bruker)



*In Beschaffung:* Mikrowellen-Aufschluss-System

*Geplant:* DSC-TGA in Glove-Box

*Vorüberlegung:* Ionenchromatographie-Anlage

# Probenabgabe

## CHN-Analytik:

- Messtage Montag und Mittwoch
- selbst eingewogene Proben wenn möglich an diesen beiden Tagen direkt abgeben, ggf. am Werktag vorher bereits Auftragszettel abgeben mit Probenanzahl und ungefährer Abgabezeitpunkt, damit empfindliche Proben zeitnah nach Abgabe gemessen werden können

## Nasschemische Verfahren, insbesondere Metallbestimmungen:

- Probenabgabe wenn möglich montags – donnerstags direkt bei Frau Mallinger (jeweils 8-12 Uhr)
- Wenn möglich auch ungefähre vermutete Gehalte angeben
- Bei empfindlichen Proben (eigene Einwaage in vorgewogene Gelatine kapseln in Glove-Box) wenn möglich Termin mit Frau Mallinger absprechen

# Mitarbeiter



**Jan Bamberger**, Chemietechniker, ganztags, vorwiegend Labor für Massenspektrometrie, aber auch ICP-MS und Element- und Sonderanalytik



**Martina Gerlach**, Physiklaborantin, Teilzeit (montags-donnerstags von 8.00 – 13.00 Uhr), vorwiegend CHN(S), O-Analytik und  $\mu$ RFA



**Tina Krieg**, Chemielaborantin, Teilzeit (montags-donnerstags 8.00-14.00 Uhr und freitags 8.00-13.00 Uhr), Labor für Massenspektrometrie, Schwerpunkt Protein-Analytik und MALDI, aber auch übrige Standard-Methoden

# Continued...



**Heike Mallinger**, CTA, Teilzeit (montags-donnerstags von 8.00 – 12.00 Uhr), Labor für Elementanalytik, vorwiegend nasschemische Analyseverfahren (Aufschlüsse, Titrationsen, MP-AES), aber auch übrige Methoden der Elementanalytik



**Yvonne Ullrich**, Chemielaborantin, Teilzeit (montags und mittwochs ganztags), Labor für Massenspektrometrie



**Anna-Lena Hemer**, Auszubildende Chemielaborantin, Anwesenheit variabel (je nach Schul- und Praktikumszeiten)

# Last but not least...



**Kimon Flosdorf**, Doktorrand in der AC bei Dr. Kuzu, Freelancer  
(programmiert IARS)

**Danke für die Aufmerksamkeit!**