

**Räumlich und zeitlich aufgelöste Photoionisierung
als Werkzeug zur Charakterisierung von
Atmosphärendruckionenquellen in der Massenspektrometrie**

Dem Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften
an der Bergischen Universität Wuppertal
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
eingereichte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Matthias Lorenz

aus Rostock

Dezember 2010

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20111014-145040-5

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20111014-145040-5>]

Meinen Eltern

Vorwort

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr. Thorsten Benter für die Möglichkeit der Promotion und für die Unterstützung beim Anfertigen dieser Arbeit. Ganz besonders möchte ich mich für die angenehme Zeit in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie bedanken und für die vielen wertvollen Erfahrungen aus der Zeit als Mitglied des massenspektrometrischen Teams.

Diese Dissertation beruht auf experimentellen Untersuchungen, die in der Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen Analytische Chemie und Physikalische Chemie an der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt wurden. Ich danke beiden Arbeitsgruppen für diese Möglichkeit und Prof. Dr. Siegmund Gäb und Prof. Dr. Oliver J. Schmitz aus der Analytischen Chemie für die angenehme Atmosphäre der gemeinsamen Arbeit.

Durch meine Aufgaben in der Physikalischen Chemie hatte ich die Gelegenheit, wertvolle Erfahrungen in Lehrtätigkeiten und in der Studentenbetreuung zu sammeln und mein fachliches Wissen zu vertiefen. Ich danke den jeweiligen Praktikumsleitern und Dozenten für die Zusammenarbeit in den Praktika und in den Vorlesungsseminaren.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen habe ich drei Studierende betreut, die jeweils Teile dieser Arbeiten bereits für ihre Abschlussarbeiten von Bachelor- und Masterstudien verwendeten. Ich bedanke mich für die gemeinsame Laborarbeit mit Walter Wißdorf in den Jahren 2006 und 2009, Sonja Klee im Sommer 2007 und Sarah S. Steimer im Frühjahr 2008. Die Experimente bei orts aufgelöster Ionenerzeugung an der GC-APLI entstanden im Mai 2007 in der Zusammenarbeit mit Dr. Ralf M. Schiewek.

Bei Dr. Klaus J. Brockmann bedanke ich mich für die Unterstützung bei unterschiedlichsten Fragen und Problemen in Forschung, Verwaltung und Lehre und insbesondere bei technischen Problemen. Auf Seite der Analytischen Chemie gilt mein besonderer Dank für die hilfsbereite Unterstützung bei Problemen und Fragen zu den Instrumenten Dr. Marc Constapel. Ronald Giese möchte ich für die angenehme Zusammenarbeit bei der technischen Planung danken, für seine Bereitschaft für unsere Ideen und Vorstellungen und für seine Bemühungen bei der Umsetzung. Weiter gilt mein Dank der mechanischen Werkstatt für die technische Unterstützung bei Forschung und Lehre.

Für das sympathische Arbeitsklima in den Gruppen Analytische Chemie und Physikalische Chemie gilt mein Dank den Mitgliedern beider Arbeitsgruppen. Für die

angenehme Atmosphäre der sich über die Jahre stark veränderten »Bürobesatzung« in ihren unterschiedlichen Zusammensetzungen und in den massenspektrometrischen Laboren bedanke ich mich bei Ana, Anita, Anne, Elona, Hendrik, Marc, Mihaela, Monika, Ralf, René, Sarah, Sonja, Valerie und Walter.

Meinen Freunden und meiner Familie bin ich für ihre Unterstützung und für ihr Verständnis dankbar. Für die Ermöglichung des Studiums der Chemie und für ihre Hilfe danke ich meinen Eltern.

Abstract

Current research efforts in applied mass spectrometry for routine chemical analyses mainly focus on the development of novel methods for liquid chromatographic hyphenation. This hyphenation is inherently requiring the ionization stage to be held at elevated pressure and thus the gas dynamical separation of the ion source from the mass analyzer. It then becomes necessary to collect ions and guide them toward the first sampling orifice of the differential pressure reduction cascade. Bulky designs and spatial offsets in the analyte path through the ion source both contribute to a spacious analyte distribution and thus aggravate the challenge of sampling ions. In other words, the volume with a significant contribution to the ion acceptance is spatially rather confined.

This thesis is concerned with the development and description of spatially and temporally resolved atmospheric pressure laser ionization (APLI) as a tool supporting the analytical application of the young technique as well as the current efforts in further ion source development. The photo-ionization method utilizing pulsed laser radiation allows to spatially and temporally confining the conversion of the molecular analyte to an ionic species. The interpretation of the data describing the spatial distribution of sensitivity within ion sources thus provides information on the ion transport in the atmospheric pressure section. Further support can be deduced from experimental data on ion transport times and their spatial and temporal distributions.

Systematic measurements regarding the spatial distribution of ion acceptance have been performed using commercially available mass spectrometers from the manufacturers Bruker Daltonics and Waters. Both instruments are equipped with ion sources utilizing different approaches for pressure reduction and a rather different geometrical outline. Experimental data provide information on the sensitivity distribution and highlight the strong impact of various ion source parameters on the processes of ion production and ion guidance at atmospheric pressure. In addition to pointing to favorable conditions for routine analytical application, the results of this work direct further ion source development by indicating a strong impact of the gas dynamics prevailing in the source enclosure on achievable ion yield and signal-to-noise ratio. Experimental data on transport times and the unexpectedly large ion residence time within the ion source provide further support for the strong importance of gas dynamics in current atmospheric pressure ion source designs.

In this work the relevant physical properties contributing to the sensitivity distribution are evaluated. The gathered data provide the experimental basis for the validation of derived set-ups and novel ion source designs. Further, the gathered data support current computational modelling activities. The transport within atmospheric pressure ion sources is a function of the prevailing gas dynamics and primarily determined by the geometrical properties and the neutral gas flows. However, the ion trajectories are shaped under the further influences of the desolvation process and the specific forces on charged particles. The deconvolution of this complex interaction and the numerical simulation of ion transport pose a challenge for modelling approaches. Current research in this field is targeted at gathering a comprehensive picture of the ion source operation in such a way as to eventually enable application-oriented planning, design and manufacturing of atmospheric pressure ion sources.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Thematische Einordnung	1
1.2	Die AP-Massenspektrometrie	2
1.2.1	Ionisierung bei Atmosphärendruck	2
1.2.2	Die ESI	3
1.2.3	Die APCI	5
1.2.4	Die APPI und die DA-APPI	8
1.2.5	Die APLI	11
1.3	Photoionisierung	13
1.3.1	Mehrphotonenionisierung	13
1.3.2	Strahlgeometrie, -führung und -qualität	17
2	Motivation	21
2.1	Hintergrund	21
2.2	Zielsetzung	23
3	Messprinzip	25
3.1	Die massenspektrometrischen Systeme	25
3.1.1	Das MicroMass Q-TOF Ultima II	25
3.1.2	Das Bruker Daltonics micrOTOF	28
3.1.3	Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Ionenquellen	32
3.1.4	Konzentrationen in den Ionenquellen	36
3.2	Messprinzip und experimentelle Bedingungen	38
3.2.1	Experimenteller Ansatz und Umsetzung	38
3.2.2	Besondere Eignung der APLI	40
3.2.3	Analyt- und Lösemittelwahl	41
3.2.4	Potenzial der Experimente	43
3.3	Ortsaufgelöste Ionisierung	45
3.3.1	Diskussion möglicher Ansätze	45
3.3.2	Charakterisierung des gewählten Ansatzes	48
3.3.3	Tiefenauflösung durch Reduktion der Leistungsdichte	49
3.3.4	Zweifarb-REMPI	52
3.3.5	Ausrichtung und Koordinatensysteme	54

3.3.6	Geometrie und Dimensionierung	56
3.4	Datenverarbeitung	57
3.4.1	Rohdatenerfassung	57
3.4.2	Rohdateninterpretation	59
3.4.3	Datenaufbereitung und -verwaltung	62
3.5	Batchprogrammierte DIA-Messungen	64
3.6	Ionentransportzeiten	67
3.6.1	Diskussion möglicher Ansätze	67
3.6.2	Integraler Ansatz	68
3.6.3	Direkter Ansatz	69
4	Auswertung	73
4.1	Charakterisierung der Messmethoden	73
4.1.1	Ionenakzeptanz und die DIA	73
4.1.2	Interpretation von DIA-Graphen	76
4.1.3	Systematisierung der DIA-Messungen	80
4.1.4	Zeitlicher Verlauf des Ionensignals	84
4.2	DIA-Messungen in mechanistischen Untersuchungen	88
4.2.1	DIA-Messungen und Routine-APLI	88
4.2.2	Unterschiede zwischen direkter APPI und APLI	91
4.2.3	Interferenzen zwischen Analyten bei APLI	95
4.2.4	APLI und DA-APLI	99
4.3	Ionenquellencharakterisierung auf Grundlage von DIA-Graphen	101
4.3.1	Der untersuchte Parameterraum	101
4.3.2	Bedeutung elektrischer Felder	103
4.3.3	Einfluss der Analytverteilung	108
4.3.4	Deutung der Beobachtungen	117
4.3.5	GC-APLI	122
4.4	Ionentransport	125
4.4.1	Ionentransportzeiten	125
4.4.2	Ortsabhängigkeit der Transportzeitenverteilung	129
4.4.3	Zeitliche Einordnung der Empfindlichkeitsverteilung	137
4.4.4	Interpretation der Beobachtungen zum Ionentransport	141
4.5	Zusammenfassende Diskussion	142
5	Zusammenfassung	147
5.1	Ergebnisse	147
5.2	Ausblick	148
6	Experimenteller Teil	151
6.1	Die APLI	151
6.1.1	Geräte	151
6.1.2	Probeneingabe und Hilfsgase	153

6.1.3	Gestaltung von Messungen	154
6.2	DIA-Messungen: Allgemeines	155
6.2.1	Darstellung	155
6.2.2	Lagerung und Führung der Linse	155
6.2.3	Elektronik und Software für die Positionierung	156
6.2.4	Räumliche Einordnung	157
6.2.5	Tiefenbeschränkung durch Lichtschwächung	157
6.3	DIA-Messungen am Q-TOF	158
6.3.1	Räumliche Ausrichtung	158
6.3.2	Parameter Massenspektrometer und Ionenquelle	160
6.3.3	Synchronisierung	162
6.4	DIA-Messungen: micrOTOF	163
6.4.1	Räumliche Ausrichtung	163
6.4.2	Parameter Massenspektrometer und Ionenquelle	163
6.4.3	Batchprogrammierte DIA-Messungen	165
6.4.4	DIA-Messungen an der GC-APLI	166
6.4.5	Synchronisierung	167
6.5	Zeitaufgelöste APLI: micrOTOF	167
6.5.1	Allgemeines und Überblick	167
6.5.2	Integraler Ansatz	170
6.5.3	Direkter Ansatz	172
6.6	Software	176
6.7	Experimentelle Details	177
	Literaturverzeichnis	185
	Tabellenverzeichnis	195
	Abbildungsverzeichnis	197
	Verzeichnis der Listings	201
A	Experimentelle Unterlagen	203
A.1	Bedienung der Programme	203
A.1.1	D2Dc	203
A.1.2	D2De	204
A.2	Strukturen verwendeter Chemikalien	208
B	Elektronik und Quelltexte	209
B.1	Laserstrahlpositionierung	209
B.1.1	Programm D2Dc	209
B.1.2	Steuerelektronik	218
B.2	Auswertenumgebung D2De	220
B.2.1	Die Klasse d2df	220

Inhaltsverzeichnis

B.2.2	DIA-Datenbank und die Klasse dbentry	232
B.3	Batchprogrammierte Datenaufnahme	235
B.4	Ionentransportzeiten (micrOTOF)	242

Abkürzungsverzeichnis

ADC	Analog-Digital-Umsetzer; engl. <i>Analog-digital converter</i>
AP	Atmosphärendruck; engl. <i>Atmospheric pressure</i>
APCI	Chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck; engl. <i>Atmospheric pressure chemical ionization</i>
API	Ionisierung bei Atmosphärendruck; engl. <i>Atmospheric pressure ionization</i>
APLI	Laserionisierung bei Atmosphärendruck; engl. <i>Atmospheric pressure laser-ionization</i>
APPI	Photoionisierung bei Atmosphärendruck; engl. <i>Atmospheric pressure photo-ionization</i>
ASCII	engl. <i>American standard code for information interchange</i>
CAC	Gangfehlerkorrektur; engl. <i>Clock-accuracy correction</i>
CI	Chemische Ionisierung; engl. <i>Chemical ionization</i>
CID	Stoßinduzierte Dissoziation; engl. <i>Collision induced dissociation</i>
CSV	Trennzeichengetrennte Daten; engl. <i>Character separated values</i>
DA-APLI	Dopantengestützte Laserionisierung bei Atmosphärendruck; engl. <i>Dopant-assisted atmospheric pressure laser-ionization</i>
DA-APPI	Dopantengestützte Photoionisierung bei Atmosphärendruck; engl. <i>Dopant-assisted atmospheric pressure photo-ionization</i>
DIA	Ionenakzeptanzverteilung; engl. <i>Distribution of ion acceptance</i>
DIIV	Dynamisches Ionenakzeptanzvolumen; engl. <i>Dynamic ion acceptance volume</i>
DPSS	Diodengepumpter Festkörper-; engl. <i>Diode-pumped solid state</i>

Abkürzungsverzeichnis

DTD	Dokumenttypdefinition; engl. <i>Document Type Definition</i>
ESI	Elektrosprühionisierung; engl. <i>Electro-spray ionization</i>
FWHM	Halbwertsbreite; engl. <i>Full width at half maximum</i>
GC	Gaschromatographie; engl. <i>Gas chromatography</i>
GUI	Graphische Benutzeroberfläche; engl. <i>Graphic user interface</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie; engl. <i>High-performance liquid chromatography</i>
IC	Integrierter Schaltkreis; engl. <i>Integrated circuit</i>
IC	Innere Umwandlung; engl. <i>Internal conversion</i>
ISC	engl. <i>Inter-system crossing</i>
LC	Flüssigchromatographie; engl. <i>Liquid chromatography</i>
MCP	Mikrokanalplatte; engl. <i>Multi-channel plate</i>
MPI	Mehrphotonenionisierung; engl. <i>Multi-photon ionization</i>
MPIS	Mehrweckionenquelle engl. <i>Multi-purpose ion source</i>
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
OPO	Optisch-parametrischer Oszillator; engl. <i>Optical parametric oscillator</i>
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PTC	Zeitliche Laserpositionierung; engl. <i>Position time correlation</i>
REMPI	Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisierung; engl. <i>Resonance-enhanced multi-photon ionization</i>
RF	Hochfrequenz; engl. <i>Radio frequency</i>
RIT	Einlaufzeit; engl. <i>Running-in time</i>
RP-HPLC	Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigchromatographie; engl. <i>Reversed phase high-performance liquid chromatography</i>
SACI	Oberflächenaktivierte chemische Ionisierung; engl. <i>Surface-activated chemical ionization</i>
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher, SEV; engl. <i>Photomultiplier tube</i>

SI	Internationales Einheitensystem; frz. <i>Système international d'unités</i>
SPI	Einphotonenionisierung; engl. <i>Single-photon ionization</i>
STV	Signalgang; engl. <i>Signal time variation</i>
TIS	Gesamtionensignal; engl. <i>Total ion signal</i>
TOF	Flugzeit; engl. <i>Time-of-flight</i>
TOF MS	Flugzeitmassenspektrometer; engl. <i>Time-of-flight mass spectrometer</i>
TSO	Offset für die zeitliche Synchronisierung; engl. <i>Temporal synchronization offset</i>
TTL	Transistor-Transistor-Logik; engl. <i>Transistor-transistor logic</i>
UV	Ultraviolett; engl. <i>Ultra-violet</i>
VBA	Visual Basic für Anwendungen; engl. <i>Visual Basic for applications</i>
VUV	Vakuummultaviolett; engl. <i>Vacuum ultra-violet</i>
XML	engl. <i>Extensible markup language</i>

Einleitung

1.1 Thematische Einordnung

Die analytische Methode Massenspektrometrie beruht auf der Anwendung physikalischer Zusammenhänge, die mit der zu bestimmenden Teilchenmasse – typischerweise der Masse von Molekülen – verbunden sind. Die Ionisierung des Analyten stellt hierfür den entscheidenden Schritt zur »Handhabarmachung« der zu analysierenden Spezies dar. Erst die elektrische Ladung des Analyten ermöglicht es, diesen gezielt über elektrische oder magnetische Felder zu fassen und ihn physikalischen Experimenten zu unterziehen. Die Ionisierung des Analyten stellt eine chemische Aufgabe dar und ist die Grundlage der gesamten massenspektrometrischen Analyse.

Neben der qualitativen Information der Molekularmasse, die über die präzise Bestimmung auch die Ermittlung der elementaren Zusammensetzung erlaubt, ist in der Analytik die quantitative Information in der Anwendung als Detektorsystem für chromatographische Systeme von Bedeutung. Hierbei wird ein möglichst empfindlicher Nachweis des Analyten angestrebt, der – besonders in einem Echtzeit-Analysesystem und im Sinne eines günstigen Signal-Rausch-Verhältnisses – eine hohe Empfindlichkeit aller beteiligten Schritte verlangt.

In den vergangenen Jahren haben sich besonders die Massenspektrometrie mit Ionisierung bei erhöhtem Druck und die AP-Ionisierungsmethoden (AP: Atmosphärendruck; engl. *Atmospheric pressure*) durchgesetzt. Im Unterschied zur klassischen Massenspektrometrie, insbesondere der klassischen Flugzeitmassenspektrometrie,^[1-3] wird bei diesen Systemen die Überführung des Analyten in eine geladene Spezies vollständig vom eigentlichen Analysator abgekoppelt.^[4] Die Komponenten Ionenquelle und Massenanalysator sind über Vakuumrezipienten bei unterschiedlichen Drücken miteinander verbunden; Ionenoptiken leiten den Ionenstrom weiter.

Während die Ionen beim Übertritt zwischen den späteren Rezipienten eine definierte Eintrittsposition haben und die Aufgabe darin besteht, sie von dort aus kontrolliert weiterzuleiten, liegt in der ersten Stufe die zusätzliche Herausforderung in der Verteilung der Ionen über den gesamten Raum, der für die Ionisierung zur Verfügung steht. Schließlich ist diese erste Kammer bei Atmosphärendruck der Ort, in dem der Analyt geladen wird. Idealerweise sollte die Überführung von Ionen aus dem gesamten Raum vollständig und schnell sein. In der Umsetzung stellen diese Anforderungen

1 Einleitung

anspruchsvolle Ziele dar, die sich nur ansatzweise erreichen lassen. Für die Effizienz der Überführung des Analyten ist nur das Zusammenspiel aus Ionenverteilung und dem Transport in die erste Druckreduktionsstufe wichtig; beide Faktoren müssen zusammenpassen. Für die Entwicklung von Ionenquellen mit dem Ziel, die Transmission von Ionen aus der Ionenquelle in Richtung Analysatorsystem zu verbessern, ist das Verständnis dieser Größen unverzichtbar. Mit diesem Thema setzt sich die vorliegende Arbeit auseinander.

1.2 Die AP-Massenspektrometrie

1.2.1 Ionisierung bei Atmosphärendruck

Die Entwicklung der Ionisierungsmethoden bei Atmosphärendruck begründet sich ursprünglich in der Anwendung des Massenspektrometers als LC-Detektorsystem (LC: Flüssigchromatographie; engl. *Liquid chromatography*, z. B. HPLC: Hochleistungsflüssigchromatographie; engl. *High-performance liquid chromatography*). Die große Herausforderung stellt hier die Überführung des Analyten aus der kondensierten Phase in das Hochvakuum des Analysatorsystems vor dem Hintergrund der analytischen Anforderung einer hohen Empfindlichkeit dar. Die Randbedingungen werden durch die beiden zu koppelnden Systeme gesetzt – einerseits die Flüssigchromatographie, andererseits das Massenspektrometer. Beide analytischen Methoden haben ihre Bedeutung und ihre Kopplung findet weitverbreitete Anwendung. Covey *et al.* ^[5] stellen in einem aktuellen Übersichtsartikel die Entwicklung der API-Methoden (API: Ionisierung bei Atmosphärendruck; engl. *Atmospheric pressure ionization*) zusammen.

Der Übergang aus der Flüssigkeit hin zum massenspektrometrischen Analysatorsystem ist mit einem starken Dichteverlust verbunden. Die Verwendung des Massenspektrometers als Echtzeit-Analysesystem legt fest, dass statt einer denkbaren Verdünnung des Gemisches und zeitlich verzögerter Analyse eine Probenahme aus dem Gemisch erfolgen muss. Wenn diese möglichst selektiv für den Analyten gestaltet wird, geht der Dichteverlust mit einer Aufkonzentration des Analyten einher und ist im analytischen Sinne einer geringen Nachweisgrenze. Die selektive Behandlung der Analytionen gegenüber der Matrix des Analyten stellt den Kerngedanken der AP-Massenspektrometrie dar.

In LC-MS-Kopplungen (MS: Massenspektrometer) wird der Druck stufenweise über differenzielle Pumpstufen abgesenkt. Der Übergang erfolgt durch Öffnungen, die die einzelnen Druckkammern verbinden. Die Kaskade miteinander verbundener Rezipienten folgt dem Übergang aus der Flüssigphase in die Gasphase. Möglichst früh sollte der Analyt der Matrix gegenüber bevorzugt weitergeführt werden. Die API-Methoden verfolgen einen chemischen Ansatz zur getrennten Behandlung von Analyt und Matrix. Die Ionisierung des Analyten wird vom Analysatorsystem weitgehend abgelöst und man verschiebt diese in den Bereich des Übergangs von der Flüssig- in die Gasphase, so dass in diesen Systemen zwischen Ionenquelle und Analysator stets

weitere Druckreduktionsstufen stehen. Nach der Ionisierung des Analyten kann dieser auf seinem Weg hin zum Massenanalysator durch elektrische oder magnetische Felder geführt und dort massenspektrometrisch analysiert werden.

Die typischerweise verwendeten Druckreduktionsstufen sind so ausgelegt, dass die Ionenquellen im Sinne einer einfachen Bedienung bei Atmosphärendruck arbeiten. Ein Belüftungsvorgang entfällt so, der beispielsweise zur Reinigung regelmäßig nötig wäre. Da die Ionenquelle nach dem beschriebenen Aufbau als erste Stufe der Druckreduktion direkt hinter der Flüssigchromatographie steht, fällt hier besonders viel Matrix an, einschließlich aller nicht ionisierbaren »Verunreinigungen«, die eventuell nicht vollständig in die Gasphase überführt wird und sich hier ablagert. Die Geometrien der Ionenquellen berücksichtigen die unvollständige Überführung in die Gasphase. Spezielle Geometrien, wie die abgewinkelte Anordnung der Verdampferstufe zum Vakuumeintritt, sollen zusätzlich dem Zusetzen von Kapillaren und Skimmern vorbeugen. Das Prinzip beruht auf der Trennung des Ortes der Bildung eventueller Ablagerungen von dem Einlass in das Vakuumsystem.^[6,7] Der Gegenstrom eines getrockneten Hilfsgases unterstützt die Desolvatation des Analyten im Kontakt mit den Ionen beim Einströmen in die Eintrittsöffnung der ersten Druckreduktionsstufe.

Im Anschluss an die Ionenquelle folgt der Übergang über Zwischengefäße in das Hochvakuum. Erst hier sind die freien Weglängen ausreichend, um eine überwiegend stoßfreie Ionenanalyse mit physikalischen Methoden in Geräten geeigneter Dimensionen durchzuführen. Die Druckabnahme zwischen den miteinander verbundenen Rezipienten wird durch differenzielle Pumpstufen bewerkstelligt, die in Druck und Anzahl sowie in ihrer Verbindung miteinander variieren. Auf dem Weg durch die einzelnen Kammern bei kleinen freien Weglängen leiten ionenführende Elemente (Mehrpole, z. B. Hexapole) den Ionenstrom. Verschiedene Ansätze zur Verknüpfung der Kammern haben sich etabliert und unterliegen weiterer Entwicklung.[†]

1.2.2 Die ESI

Große Bedeutung hat die Methode ESI (ESI: Elektrosprühionisierung; engl. *Electro-spray ionization*) für die Ionisierung großer, thermisch schwer verdampfbarer Moleküle erlangt. Im Jahr 1984 wurde die Elektrosprühionisierung (*Electrospray ionization*) in Kombination mit der Massenspektrometrie erstmals beschrieben.^[9-11] Häufig wird in massenspektrometrischen Arbeiten zu den mechanistischen Grundlagen der Elektrosprühionisierung auf diese Arbeiten eingegangen. Die Entwicklung muss jedoch auf zwei Wegen gesehen werden, die mit den Arbeiten am Anfang der achtziger Jahre begannen und sich vor allem im Blick auf die verwendeten Flüssigflüsse unterscheiden: a) Die Arbeiten von Fenn *et al.*^[12] zur Elektrosprühionisierung

[†] Als Beispiele seien die verschiedenen Ansätze zur Druckreduktion von Atmosphärendruck auf ein Grobvakuum in den beiden Massenspektrometern genannt, die in dieser Arbeit verwendet werden. Hier haben sich die Verwendung von Kapillaren und die Reduktion über Düsen entwickelt. Ebenso ist die zweite Stufe von der Entwicklung betroffen; hier soll die Entwicklung in Richtung von Ionentrichtern (*Ion funnels*) erwähnt sein.^[8]

1 Einleitung

mündeten mit Volumenflüssen in der Größenordnung unter einigen Mikrolitern je Minute in der Entwicklung der heutigen Nanoelektrosprühionisierung (*Nanoelectrospray ionization*); b) Die Entwicklung auf Grundlage der Ionenverdampfung (*Ion evaporation*)^[13,14] führte schließlich zur Etablierung der pneumatisch unterstützten Elektrosprühionisierung (*Pneumatically assisted electrospray ionization*) oder der (thermisch unterstützten) Ionensprühionisierung (*Ion spray ionization*)^[15] mit Flüssen in der Größenordnung von Millilitern je Minute. Cech *et al.* stellen die Grundlagen in einem Übersichtsartikel zusammen.^[7]

In der ursprünglichen Elektrosprühionisierung wird die Lösung des Analyten mit einem Fluss von $0,1\text{--}10\ \mu\text{l min}^{-1}$ durch eine Edelstahlkapillare in das Ionenquellenvolumen eingelassen. Die Kapillare steht unter Hochspannung (2–5 kV) in Bezug zu einer gegenüberliegenden Fläche. Durch die Spannung kommt es zur Ladungstrennung an der Oberfläche der Lösung, wobei die zur Kapillare entgegengesetzten Ladungen die Innenwand bedecken. Es bildet sich an der Spitze der Kapillare der »Taylor-Kegel« aus. Sobald sich die Coulomb-Abstoßung an der Oberfläche und die Oberflächenspannung gleichen (Rayleigh-Grenze), verlassen Tropfen mit einem Ladungsüberschuss diesen Kegel. Durch Verdampfen des Lösemittels verlieren die Tropfen an Volumen und die Oberflächenladung steigt an.

Verschiedene Modelle zur Bildung der geladenen Analytionen werden in der Literatur beschrieben.^[16–19] Ein Mechanismus verläuft über eine Reihe von »Coulomb-Explosionen«, welche durch die zunehmende Oberflächenladung ausgelöst werden. Der Nebel wird immer feiner, bis schließlich gasförmige Ionen übrig sind. Ein anderer Mechanismus beschreibt den Austritt von Ionen aus den Tropfen, sobald die zunehmende Coulomb-Abstoßung die Oberflächenspannung der Lösung übersteigt.

Die Motivation der Anwendung dieses reinen Elektrosprühmechanismus liegt in dem Ziel begründet, eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erzielen.^[20] Als ESI wird in heutigen AP-Massenspektrometern oft der Ansatz der pneumatisch unterstützten Elektrosprühionisierung verstanden. Diese ist weniger auf die Ionisierung ungeladener Teilchen, sondern mehr auf die Ladungstrennung bereits in der Lösung geladener Teilchen ausgerichtet. In dieser Umsetzung ist der Zerstäubungsprozess vom Ladungsschritt abgekoppelt und das empfindliche Zusammenspiel von Spannungen, Flüssen, Konzentrationen und geometrischen Aspekten in der Ionenquelle, wie es die Grundlage für den reinen Elektrosprühmechanismus stellt, wird hier deutlich weniger kritisch.^[5,21] Dieser Entwicklung kommt deshalb große Bedeutung für die Anwendung als Ionisierungsmethode in der LC-MS zu: Die Ionisierungsmethode arbeitet über einen breiten Anwendungsbereich stabil und reagiert relativ unempfindlich auf Veränderungen der Ionenquellenparameter.

Durch die Entkopplung vom Verneblungsprozess wird in der pneumatisch unterstützten ESI die angelegte Spannung zum eigenständigen Ionenquellenparameter und lässt sich in einem sehr breiten Bereich frei wählen. Besonders starke Gasflüsse können sogar zu der Situation führen, dass keine hohen Spannungen für die Ladungsübertragung auf den Analyten nötig sind. Durch Scherkräfte an der zerstäubten Flüssigkeit und die damit begünstigte statistische Ladungstrennung können selbst Spannungen

im Bereich von 50–100 V zur effizienten Ladungsübertragung auf den Analyten führen.^[5] Solche Phänomene sind bekannt und finden in der Analytik Anwendung^[22] und wurden auch für ähnliche Systeme mit hohen Scherkräften, beispielsweise der SACI (SACI: Oberflächenaktivierte chemische Ionisierung; engl. *Surface-activated chemical ionization*) beobachtet.^[23–25]

Die ESI führt über die Protonierung oder Adduktbildung zur Bildung von Kationen oder über Deprotonierung zu Anionen. Es tritt kaum Fragmentierung auf. Die Methode ist sehr empfindlich und eignet sich auch für große, thermisch instabile Moleküle, da die Probe nicht wesentlich erhitzt wird. Damit kommt der Ionisierungsmethode besonders große Bedeutung in der *Proteomics* zu für die Anwendung auf Moleküle mit Molekularmassen im Bereich von bis zu m/z 100 000, wie beispielsweise Polypeptiden, Proteinen und Oligonukleotiden. Voraussetzung für die erfolgreiche Ionisierung ist eine ausreichende Polarität des Analyten.

1.2.3 Die APCI

Die APCI (APCI: Chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck; engl. *Atmospheric pressure chemical ionization*) leitet sich von der CI (CI: Chemische Ionisierung; engl. *Chemical ionization*) bei reduziertem Druck ab. Sie wird bevorzugt für Analyten geringer Polarität eingesetzt und hier als alternative Ionisierungsmethode zur pneumatisch unterstützten ESI gesehen. Von dieser unterscheidet sich die APCI grundlegend durch die Ionenerzeugung über chemische Prozesse in der Gasphase. Thermochemische Daten für Analyt und Matrix bilden die Grundlage für den Ionisierungsverlauf. Ein charakteristisches Kennzeichen für die Ionisierung über eine Gasphasenchemie ist die Abwesenheit mehrfach geladener Analytionen.

Die APCI ist ein indirekter Prozess, bei dem der Primärschritt in der Ionisierung eines Reaktantgases besteht. Durch Gasphasenreaktion mit dem Analyten wird dieser unter Protonen- oder Ladungsübertragung ionisiert. Für den Primärschritt haben sich vielfältige Ansätze entwickelt. Dazu zählen auf den ersten Blick die Verwendung eines natürlichen Elektronenstrahlers ^{63}Ni ,^[26] der auch heute noch in mobilen Geräten Anwendung findet und Koronaentladungen,^[27] die typischerweise in APCI-Quellen zur Anwendung kommen. Die Entwicklungen im Bereich der APPI (APPI: Photoionisierung bei Atmosphärendruck; engl. *Atmospheric pressure photo-ionization*) können jedoch ebenfalls hier eingegliedert werden. Die verwendete VUV-Strahlung^[28–30] (VUV: Vakuumultraviolett; engl. *Vacuum ultra-violet*) führt primär zur Anregung und Ionisierung der Matrix, insbesondere des Lösemittels, und nur indirekt über eine geeignete Gasphasenchemie zur Ionisierung des Analyten. Besonders die Verwendung von Dopanten, also die gezielte Zugabe eines Reaktanten, in der DA-APPI (DA: Dopantengestützt; engl. *Dopant-assisted*) macht die Gemeinsamkeiten mit der APCI deutlich. Weitere Entwicklungen, wie die Verwendung elektrischer Entladungen^[31] und Mikrowellenplasmen^[32,33] sind auch im Bereich der APCI einzuordnen. Die Entwicklung der APLI (APLI: Laserionisierung bei Atmosphärendruck; engl.

1 Einleitung

Atmospheric pressure laser-ionization) unter Verwendung von Dopanten (vgl. hierzu Abschn. 1.2.5) ist ebenfalls hierzu zu zählen.

Die Ionisierung findet in der APCI bei Analyten hoher Protonenaffinität durch Protonenübertragung statt, während es bei Analyten mit kleiner Ionisierungsenergie auch zur Ladungsübertragung kommen kann. Für relativ unpolare Verbindungen sollte demnach hauptsächlich die Umsetzung zum Molekülion – typischerweise ein Radikalkation – stattfinden. In aprotischen Lösemitteln wird dieses bestätigt; man findet für diese Substanzen überwiegend die Ladungsübertragung vor. In den typischerweise für die Flüssigchromatographie verwendeten Lösemitteln dominiert jedoch der protonierte Analyt – das Quasimolekülion – das Spektrum. Der Grund hierfür ist, dass die gebildeten Radikalkationen aufgrund ihrer hohen Reaktivität schnell in Ionen-Molekül-Reaktionen zu neutralen Spezies abreagieren.

Die Ionenausbeute der APCI als eine Ionisierungsmethode für schwach polare Verbindungen in der LC-Kopplung ist aus den genannten Gründen meistens gering. Hinzu kommt, dass in der APCI Gase, Lösemittel und Verunreinigungen mit hohen Protonenaffinitäten häufig große Hintergrundsignale verursachen. Weil das Einlasssystem stark geheizt wird, lassen sich nur relativ stabile Verbindungen mit der APCI analysieren. Die Verwendung einer pneumatisch und thermisch unterstützten Verdampferstufe ist den Ionisierungsmethoden APCI, APPI und APLI gemeinsam. Die thermische Belastung des Analyten stellt den entscheidenden Unterschied zur pneumatisch unterstützten ESI dar. Die Verdampferstufe ist so konstruiert, dass Tröpfchen durch den Verneblungsprozess gezielt zum Kontakt mit Oberflächen gebracht werden und unter Verdampfung des Lösemittels das neutrale Analytmolekül freigesetzt wird. Angestrebt wird die vollständige Verdampfung der Flüssigkeit und das schnellstmögliche Überführen des Analyten in die Gasphase. Moderne Ansätze nutzen die Strahlcharakteristik des Verneblungsprozesses und zerstäuben die Analytlösung derart, dass die entstehenden Tröpfchen an eine geheizte Fläche getragen werden. Eine turbulente Bewegung des vernebelten Gemisches ist beabsichtigt und wird durch gasdynamische Behinderung des Transportvorgangs unterstützt.^[5]

Die Thermodynamik in der Ionenquelle kann zu erwünschten Reaktionen führen, die im Falle der APCI für die Ionisierung auch erforderlich sind. Ebenso können Umsetzungen dieser Art jedoch bei ungeeigneten thermodynamischen Eigenschaften von Analyt und Matrix den Verlust von Ionen verursachen.

Die Ionisierungsenergie E_{IP} einer Verbindung hängt von der Größe und der Struktur des Moleküls ab. Sie ist als die Energie definiert, die zum Herauslösen eines Elektrons e^- aus einem Molekül M unter Bildung eines Radikalkations M^+ nach Gleichung 1.1 aufzuwenden ist.



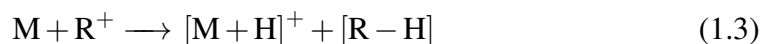
Große Moleküle und Verbindungen mit konjugierten π -Elektronensystemen haben im Allgemeinen geringere Ionisierungsenergien als kleine aliphatische Verbindungen. Typische Werte für die Ionisierungsenergien von Analyten liegen im Bereich von

7–10 eV, während die Werte für die Gase Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und viele typische LC-Lösemittel, wie Acetonitril und Methanol, deutlich oberhalb von 10 eV liegen. Die Ionisierungsenergie ist in kondensierter Phase in der Regel viel geringer als in der Gasphase,^[34] weil hier die Ionisierungsprodukte durch Solvatation stabilisiert werden können. In der Betrachtung des Übergangs zwischen Flüssig- und Gasphasenchemie in der LC-MS-Kopplung müssen diese Veränderungen für die Thermochemie beachtet werden.

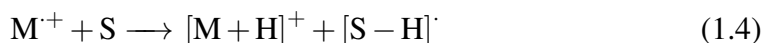
Die Protonenaffinität E_{PA} ist der negative Wert der Reaktionsenthalpie für die Anlagerung eines Protons H^+ unter Bildung des Quasimoleküls $[M + H]^+$ nach Gleichung 1.2. Die Protonenaffinitäten stehen besonders für PAK (PAK: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) in gewissem Zusammenhang mit der Reaktivität. Für aromatische Verbindungen stellt der Angriff eines Elektrophils den einleitenden Schritt für die elektrophile Substitution dar. Beim Vergleich strukturell ähnlicher Verbindungen haben Substanzen mit höherer Protonenaffinität meistens auch geringere Ionisierungsenergien. Qualitativ lässt sich dieser Zusammenhang damit erklären, dass die Fähigkeit von Molekülen, eine durch Anlagerung eines Protons zugeführte positive Ladung zu stabilisieren (hohe Protonenaffinität), auch zur Stabilisierung des durch Verlust eines Elektrons entstehenden Ions beiträgt (geringe Ionisierungsenergie).



Ein Protonentransfer von Lösemittelionen, Verunreinigungen oder anderen Verbindungen der Matrix – beispielsweise auch von Hilfsverbindungen, etwa Dopanten in der DA-APPI – auf den Analyten nach Gleichung 1.3 ist unter Bildung des Quasimoleküls zu erwarten, wenn dieser eine höhere Protonenaffinität als das korrespondierende Molekül $[R - H]$ des Reaktionspartners aufweist. Dieser Protonierungsmechanismus hat in der APCI und auch in der Produktbildung bei der DA-APPI die größte Bedeutung.^[28,35] Ebenso kann die Rückreaktion auftreten, wenn die thermodynamischen Eigenschaften ungünstig sind.



Auch eine Redoxchemie in der Gasphase kann in der APCI von Bedeutung sein, jedoch überwiegt typischerweise die Bildung des Quasimoleküls, direkt oder durch nachgelagerte Umsetzung. Diese Beobachtung gilt auch für die APPI. Thermodynamisch bedeutet sie die formelle Übertragung eines Wasserstoff-Atoms vom Molekül S auf das Kation des Analyten nach Gleichung 1.4.



Für thermodynamische Betrachtungen in der AP-Ionenquelle muss stets der große Konzentrationsunterschied zwischen dem Analyten und den Matrixkomponenten berücksichtigt werden. Es wird angenommen, dass dadurch Gleichgewichte stark verschoben werden^[36] und auch die Änderung der thermodynamischen Eigenschaften mit Abnahme der Solvatation kann die Lage von Gleichgewichten in der Gasphase gegenüber der Flüssigphase verändern.^[37,38]

1.2.4 Die APPI und die DA-APPI

Sowohl ESI als auch APCI eignen sich im Allgemeinen nur bedingt, beziehungsweise nicht für die Analyse von unpolaren Verbindungen. Die APPI stellt den Ansatz einer sehr weichen Ionisierungstechnik für diese Analyten dar. Die Entwicklung der Methode beruht auf den Arbeiten von Robb *et al.* [28] und Syage *et al.* [39] und hat in den letzten Jahren in der Umsetzung als DA-APPI größere Bedeutung erlangt. Theoretisch – unter Vernachlässigung der starken Lichtabsorption durch Matrixkomponenten – lässt sich folgender Mechanismus formulieren, [38] der für die ursprüngliche Umsetzung an der Gaschromatographie [40,41] weiter seine Berechtigung hat.

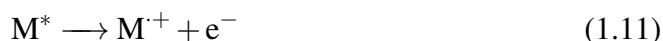
Der erste Schritt des SPI-Prozesses (SPI: Einphotonenionisierung; engl. *Single-photon ionization*) besteht in der Lichtabsorption eines Photons durch Lösemittelmoleküle S oder durch den Analyten M selbst (Gl. 1.5 bzw. 1.6). Für den Fall, dass analog zu der Gleichung 1.10 eine Energieübertragung von einem angeregten Molekül der Matrix, beispielsweise eines Lösemittelmoleküls S*, stattfindet, kann der Analyt auch ohne direkte Absorption entsprechend Gleichung 1.7 angeregt werden.



Sowohl für das M* als auch für S* können Folgereaktionen auftreten, die am Beispiel von M* in den Gleichungen 1.8 bis 1.10 dargestellt werden. Hierbei kann Q ein Lösemittelmolekül S, ein Analytmolekül M oder ein Molekül anderer Gase sein.

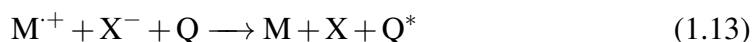


Der Austritt eines Elektrons unter Bildung des Radikalkations M^{•+} nach Gleichung 1.11 kann bei Überschreiten der Ionisierungsenergie des Analyten zur Bildung des Radikalkations M^{•+} des Analyten führen. Wenn die Ionisierungsenergien aller anderen Verbindungen, insbesondere die des Lösemittels, höher als die Energie des Photons sind, sollte dieser Prozess selektiv für den Analyten sein. Die direkte Ionisierung eines Analytmoleküls hat jedoch wegen der starken Absorption durch das in großem Überschuss vorliegende Lösemittel nur geringe Bedeutung.



Das gebildete Radikalkation M^{•+} kann theoretisch unter Energieabgabe in einer termolekularen Reaktion und Rekombination zum Molekül abreagieren. Die unmittelbare Umsetzung mit einem freien Elektron e⁻ ist von untergeordneter Bedeutung,

jedoch findet nach Gleichung 1.13 die Redoxreaktion mit anderen Verbindungen X statt, die Elektronen bei Atmosphärendruck nach Gleichung 1.12 einfangen können.



Als Lichtquellen für die Photoionisierung werden häufig Edelgasentladungslampen verwendet. In der APPI kommt die Kryptonentladung mit Emissionen bei 123,9 nm und 116,5 nm zum Einsatz, entsprechend Photonenenergien von 10,0 eV und 10,6 eV. Die Ionisierungsenergie von Analyten liegt häufig niedriger, für typische Lösemittel in der Flüssigchromatographie liegen die Werte deutlich höher (z. B. 12,2 eV für Acetonitril^[42]). Jedoch zeigen Lösemittel und Sauerstoff in diesem Wellenlängenbereich bereits sehr hohe Absorptionsquerschnitte, wodurch für die Kopplung der Ionisierungsmethode mit der Flüssigchromatographie wesentliche Beschränkungen resultieren. Die Ionenausbeute der APPI ist durch die geringe Photonenflussdichte recht klein, besonders unter der Verwendung von Lampen als Lichtquellen. Durch die Zugabe eines Dopanten in der DA-APPI – und damit dem Wechsel zu einer Art der APCI – kann die Zahl gebildeter Ionen stark erhöht werden.^[28] Der Dopant ist in der DA-APPI eine direkt durch Einphotonenabsorption ionisierbare Verbindung, die zusätzlich zu den Hilfsgasen und dem Lösemittelstrom in großem Überschuss in die Ionenquelle eingebracht wird. Auf diesem Weg erzeugen einige der Photonen, die aufgrund der niedrigen Konzentration des Analyten nicht mit diesem wechselwirken, trotzdem eine Ladung. Über nachgelagerte Reaktionen kann diese auf den Analyten übertragen werden. Neben Aceton und Toluol ist auch Anisol als Dopant für die DA-APPI geeignet.^[43,44]

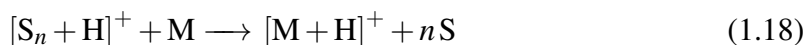
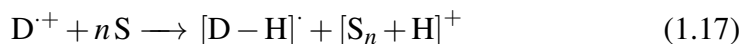
Der Dopant D mit einer Ionisierungsenergie unterhalb der Photonenenergie des eingestrahlten VUV-Lichtes wird nach Gleichung 1.14 (entsprechend Gl. 1.5 und 1.11) ionisiert. Die *Wahrscheinlichkeit* für diesen Prozess ist durch die hohe Konzentration des Dopanten höher als die direkte Wechselwirkung des Lichtes mit dem Analyten.



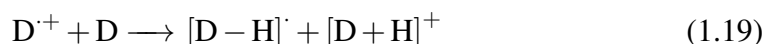
Durch Ladungsübertragung kann der Analyt in einer Redoxreaktion nach der Gleichung 1.15 ionisiert werden, wenn diese Umsetzung durch ein höheres Ionisierungspotenzial des Dopanten thermodynamisch begünstigt ist. Alternativ kann der ionisierte Dopant die Ladung in einer Protonenübertragung auf den Analyten oder auf Lösemittelmoleküle und insbesondere auf Cluster von Lösemittelmolekülen nach den Gleichungen 1.16 und 1.17 übertragen. Thermodynamisch begünstigt sind diese Reaktionen, sobald die Reaktionspartner eine höhere Protonenaffinität aufweisen, als das Radikal des deprotonierten Dopanten. Bei geeigneter Wahl des Lösemittels mit Protonenaffinitäten unterhalb der des Analyten kann die Ladung von dem Lösemittel thermodynamisch günstig nach der Gleichung 1.18 weiter auf den Analyten übertra-

1 Einleitung

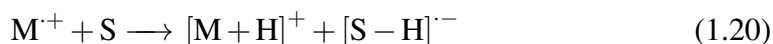
gen werden. Die Gleichungen 1.16 bis 1.18 beschreiben die Reaktionsschritte in einer abstrakten und sehr allgemeinen Form.^[44]



Der Mechanismus der DA-Chemie ist im Detail weiterhin nicht ausreichend verstanden. Tubaro *et al.*^[45] setzen sich mit dem Mechanismus der Verwendung von Benzol und Toluol in der DA-APPI auseinander und vermuten die Bildung von Phenolen und Kresolen in nachgelagerten Umsetzungen mit molekularem Sauerstoff, die als protonierende Spezies agieren. Experimente von Syage^[36,46] weisen auf die Bedeutung von Reaktionen zwischen Molekülen des Dopanten nach der Gleichung 1.19 hin. Der DA-Mechanismus bei Verwendung von Toluol verläuft unter Verlust eines Elektrons über das Radikalkation $C_7H_8^{\cdot+}$ des Dopanten. Nach den Beobachtungen der organischen Massenspektrometrie bei reduziertem Druck kann dieses Radikalkation über die Abgabe eines Wasserstoffatoms zum resonanzstabilisierten Benzylion $C_6H_5CH_2^{\cdot+}$ oder zu dem gleichermaßen stabilisierten, siebengliedrigen Tropyliumkation $C_7H_7^{\cdot+}$ abreagieren.^[47] Für den DA-Mechanismus stellen diese Umsetzungen Verlustprozesse dar.



Die Umsetzung eines durch direkte photochemische Ionisierung gebildeten Radikalkations des Analyten zum Quasimolekülion wird in der APPI durch Reaktion mit dem Lösemittel angenommen.^[46] Diese Umsetzung nach der Gleichung 1.20 hat nur unter Verwendung protischer Lösemittel eine Bedeutung; durch Wechsel zu aprotischen Verbindungen lässt sich das Verhältnis zwischen Radikalkation und Quasimolekülion beeinflussen.^[36]



Der Wechsel von der direkten Photoionisierung zu einer chemischen Ionisierung in der DA-APPI ist mit einer komplexen Gasphasenchemie bei Atmosphärendruck verbunden, die besonders durch den starken Energieeintrag in die Matrix über Ionen-Molekül-Reaktionen zu komplizierten Massenspektren führt.^[28,38,43,48] Der DA-Mechanismus ist nicht auf die APPI beschränkt und wird auch für die jüngere der zwei Photoionisierungsmethoden bei Atmosphärendruck, die APLI, verwendet. Er kommt auch im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung und wird in der APLI als Möglichkeit angesehen, durch Photoionisierung nicht direkt zugängliche Analyten analysieren zu können.[†]

[†]Eine erste systematische Ausarbeitung zur Anwendung der DA-APLI wurde durch Jagota^[49] im Rahmen einer Diplomarbeit an der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt.

1.2.5 Die APLI

Ein Ansatz, die starke Absorption des für die Photoionisierung geeigneten Lichtes durch die Matrix zu vermeiden, ist mit der APLI^[50–59] umgesetzt worden. Unter Verwendung der REMPI^[60,61] (REMPI: Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisierung; engl. *Resonance-enhanced multi-photon ionization*) werden bei dieser AP-Ionisierungsmethode mehrere längerwellige Photonen von einem Analytmolekül absorbiert. Statt der Verwendung von VUV-Strahlung mit einer Photonenenergie von 10 eV (entsprechend 124 nm) lässt die Einkoppelung von zwei Photonen die benötigte Energie je Photon auf etwa 5 eV (entsprechend 248 nm) herabsetzen. Die benötigte Energie lässt sich also unter Verwendung von UV-Strahlung (UV: Ultraviolett; engl. *Ultra-violet*) übertragen und kann zur Ionisierung führen, wird jedoch erst im Analyten bereitgestellt. Die Abbildung 1.1 stellt das Prinzip schematisch dar. Die APLI ionisiert den Analyten direkt und ist *keine* Art der chemischen Ionisierung. Die im Abschnitt 1.2.3 beschriebenen Aspekte zur Chemie bei Atmosphärendruck sind hier ebenfalls zu berücksichtigen, jedoch nur im Sinne einer nachgelagerten Umsetzung, nicht als die zur Ionisierung des Analyten notwendige Chemie.

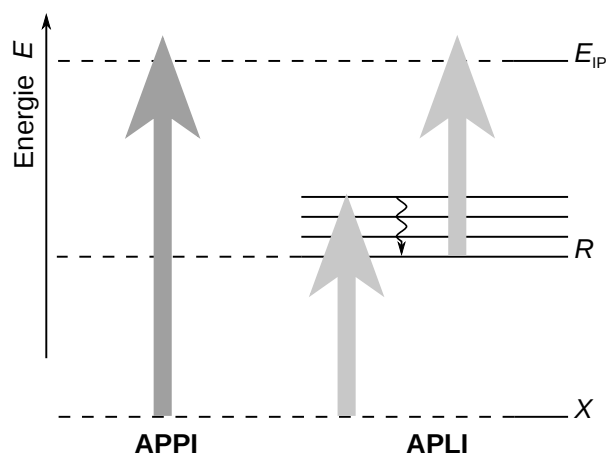


Abbildung 1.1: Prinzip der APLI. Unter »gleichzeitiger« Absorption von zwei langwelligeren Photonen im UV (z. B. 5 eV) in einem REMPI-Prozess gelingt es in der APLI, die benötigte Energie auf den Analyten zu übertragen und die starke Lichtintensitätsschwächung durch die Matrix bei Atmosphärendruck zu vermeiden, der die für eine Einphotonenionisierung benötigte VUV-Strahlung (z. B. 10 eV) unterliegt.

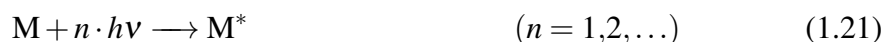
Damit Mehrphotonenprozesse wie die REMPI stattfinden können, sind genügend hohe Leistungsdichten für die verwendete elektromagnetische Strahlung notwendig, die typischerweise nur durch Laser erreicht werden. Des Weiteren muss der Analyt für diesen Anregungsweg zugänglich sein. Aromatischen Systemen ist gemeinsam, dass sie bei Raumtemperatur im Wellenlängenbereich der Strahlung des Excimeren KrF* von 248 nm breite Absorptionsbanden aufweisen, die aus der Anregung in höhere, stark überlappende rovibronische Zustände S_1 mit Singulettssymmetrie folgen. Die

1 Einleitung

Mehrphotonenionisierung ist – zumindest für Analyten mit großen Aromatensystemen und deren hohen Absorptionsquerschnitten – über diese Zustände sehr effizient möglich. Für großflächig konjugierte π -Elektronensysteme führt die Anregung mit Energien im Bereich von 5 eV typischerweise nicht unmittelbar in den Zustand S_1 , sondern in höhere Zustände. Diese unterliegen schnellen Verlustprozessen durch innere Umwandlung (IC: Innere Umwandlung; engl. *Internal conversion*) in den Zustand S_1 (vgl. Abschn. 1.3.1) und haben sehr geringe Lebensdauern in der Größenordnung von Pikosekunden. Die Lebensdauer des Zustands S_1 ist durch Fluoreszenz in den Grundzustand S_0 gegeben und mit Werten im Bereich von Nanosekunden deutlich größer.

Die für die Mehrphotonenanregung zur Verfügung stehenden Lichtquellen weisen den Nachteil auf, gepulst mit sehr kleinen Arbeitszyklen zu arbeiten. Bei Edelgas-halogenid-Excimerlasern, die in der APLI zur Anwendung kommen, liegen die Arbeitszyklen mit Pulsfrequenzen einiger hundert Hertz und Pulslängen im Bereich von zehn Nanosekunden in der Größenordnung von 10^{-6} . Da die Zeit der Ionenerzeugung auf die Zeitspanne des Laserpulses beschränkt ist, stellen diese kleinen Werte eine Einschränkung für die Verwendung als Lichtquellen zur Photoionisierung dar.

Allgemein für alle REMPI formuliert, besteht der erste Schritt in der Absorption von n Photonen durch den Analyten M über das angeregte Molekül M^* nach der Gleichung 1.21.



Als Konkurrenz wird auch stets eine Absorption durch vorhandene Lösemittel, Gase oder Verunreinigungen S nach Gleichung 1.22 stattfinden.



Sie entzieht der Anregung des Analyten Photonen, verliert aber an Bedeutung, wenn Lösemittel und Gase, die meist in großem Überschuss vorliegen, sowie Verunreinigungen und andere Komponenten, beispielsweise Dopanten, nicht zu große lineare Absorptionsquerschnitte für die verwendete Strahlung aufweisen und nicht in zu hohen Konzentrationen eingegeben werden. Die verwendbaren Photonenflussdichten bei Atmosphärendruck in der APLI sind über die zunehmende Bedeutung der nichtlinearen Absorption der Matrix begrenzt und im Wesentlichen auf die Anregung über resonante Zustände ($n = 1$) mit vergleichsweise großen Lebensdauern der angeregten Moleküle M^* beschränkt.

Mögliche Folgeprozesse sind für einen extrem kurzlebigen Zustand M^* bereits in den Gleichungen 1.8 bis 1.10 zusammengestellt. Sie lassen sich ebenfalls für den langlebigen elektronischen Zwischenzustand formulieren; hier kommt das ISC (ISC: engl. *Inter-system crossing*) nach Gleichung 1.23 als weiterer Verlustprozess hinzu. Bei hohen Drücken gewinnt die Energieübertragung durch Wechselwirkung mit *Quenching*-Partnern Q, insbesondere Molekülen des Lösemittels und der Hilfsgase, an Bedeutung. Analog zum *Quenching*-Prozess kann auch die Energieübertragung

(Penning-Stoß) von einem angeregten Molekül der Matrix Q^* auf den Analyten nach Gleichung 1.24 stattfinden.



Weitere Anregung des Moleküls M^* führt unter Absorption von m Photonen zur Ionisierung nach Gleichung 1.25.



Die unmittelbare Fragmentierung des Ions unter weiterer Photonenabsorption nach dem *Ladder switch*-Modell^[62] (Gl. 1.26 und 1.27) hat für die APLI bei Leistungsdichten von 10^6 – 10^7 W cm^{-2} typischerweise keine Bedeutung, wie auch die nichtresonante Anregung über virtuelle Zustände (vgl. Abschn. 1.3.1) mit mehreren Photonen m .



Wie bei den Betrachtungen zur APPI im Abschnitt 1.2.4 aufgeführt, kann das gebildete Radikalkation $M^{+\cdot}$ durch Rekombination nach den Gleichungen 1.12 und 1.13 abreagieren und der massenspektrometrischen Analyse entzogen werden.

Bereits in Abschnitt 1.2.4 wird die Möglichkeit erwähnt, durch Zugabe von Dopanten auch den Anwendungsbereich der APLI über eine photochemisch induzierte Ionisierung auf Analyten erweitern, die der direkten APLI nicht zugänglich sind.

1.3 Photoionisierung

1.3.1 Mehrphotonenionisierung

Unter Verwendung von Lasern als Lichtquellen ist das Vordringen in den Bereich der nichtlinearen Spektroskopie möglich. Durch die besonders hohen Leistungsdichten lassen sich Zustände nicht-thermisch popularisieren, so dass sich Systeme nach starker Reduktion der Besetzungszahlen absorbierender Niveaus nicht mehr mit dem Lambert-Beerschen Gesetz beschreiben lassen. Die absorbierte Leistung steht bei genügend hohen Leistungsdichten nicht mehr im linearen Zusammenhang mit der einfallenden Lichtintensität.

Der MPI-Prozess (MPI: Mehrphotonenionisierung; engl. *Multi-photon ionization*) beschreibt die elektronische Anregung von Molekülen durch Absorption mehrerer Photonen, bevor das Molekül relaxieren kann. Im ersten Schritt wird das Molekül dabei energetisch aus seinem elektronischen Grundzustand in resonante oder nichtresonante Zustände angehoben.

1 Einleitung

Von nichtresonanten Übergängen spricht man, wenn das System unter der Energieaufnahme keinen stabilen gebundenen Zustand erreichen kann. Die Lebenszeit des angeregten Systems wird nur durch die Unschärferelation bestimmt und liegt in der Größenordnung von 10^{-15} s.^[63] Man bezeichnet diese Zustände auch als virtuell. Über die nichtresonante Anregung finden Streuprozesse statt, wie beispielsweise die Rayleigh- und die Ramanstreuung.

Als resonant wird der Übergang eines Systems in einen elektronischen Zustand bezeichnet. Dabei kann dieser für ein Molekül auch repulsiver Natur sein. Die Lebenszeit ist dann durch die Geschwindigkeit der Dissoziation gegeben und liegt im Bereich von 10^{-14} – 10^{-12} s. Der resonante Übergang in gebundene Molekülzustände wird durch die Fluoreszenzlebensdauer des Moleküls oder durch die Geschwindigkeit anderer Relaxationsprozesse bestimmt. ISC kann in Zustände anderer Multiplizitäten führen, die durch die Beschränkung der Relaxationsprozesse auf Stoß und Phosphoreszenz wesentlich höhere Lebensdauern aufweisen aber das Molekül der weiteren Anregung entziehen. Bei resonanter Anregung in gebundene Zustände sind Lebensdauern ab 10^{-9} s für Fluoreszenz als einzigem Verlustprozess zu erwarten. Die möglichen Relaxationsprozesse sind in einem Jablonski-Diagramm in der Abbildung 1.2 schematisch dargestellt. Weiterhin sind die IC (IC: Innere Umwandlung; engl. *Internal conversion*), sowie die elektronische Anregung auf Seite der Triplettzustände eingezeichnet, die für die Mehrphotonenionisierung jedoch keine weitere Bedeutung hat.

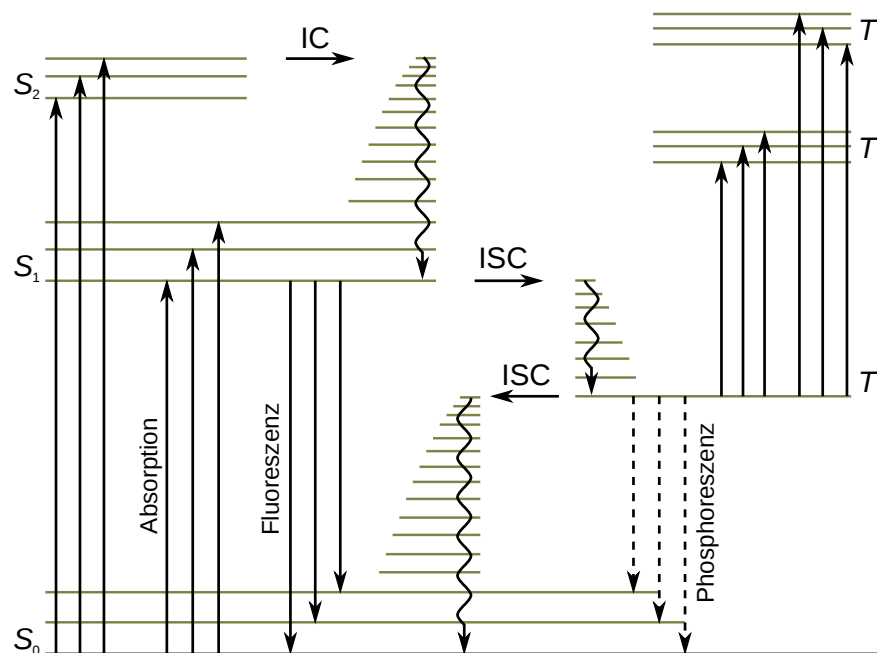


Abbildung 1.2: Jablonski-Diagramm. Typische Geschwindigkeitskonstanten für die gekennzeichneten Prozesse liegen für die Anregung durch Absorption bei 10^{15} – 10^{16} s^{-1} , für die IC oberhalb 10^{16} s^{-1} , für Fluoreszenz bei 10^6 – 10^9 s^{-1} , für die ISC bei 10^9 – 10^{11} s^{-1} und für Phosphoreszenz bei 10^{-2} – 10^3 s^{-1} . Die Darstellung ist angelehnt an eine Abbildung durch Wöhrle *et al.*^[64]

Den MPI-Prozess kann man anhand der zum Aufbringen der Ionisierungsenergie benötigten Anzahl Photonen charakterisieren, der Ordnung des Prozesses. Man unterscheidet, ob die Anregungsschritte über resonante oder nichtresonante Zustände verlaufen und benennt die Prozesse über die Schritte n der gegebenen Energie, die für den Übergang in den stabilen angeregten Zustand notwendig sind und über die Anzahl Photonen m von diesem in den ionischen Zustand. Man kennzeichnet sie auch in der Kurzform $(n + m)$. Die Anregung durch Photonen anderer Wellenlänge – die Mehrfarbenanregung – wird in der Form m' gekennzeichnet. Ausschließlich über virtuelle Zustände verlaufende Anregungswege in die Ionisierung bezeichnet man als nichtresonante MPI.

Neben den Absorptionsquerschnitten der intermediären Zustände sind deren Lebensdauern für die Effizienz der MPI von Bedeutung. Eine weitere Anregung kann nur erfolgen, wenn das System nicht zuvor in einen hierfür ungeeigneten Zustand relaxiert. Die Mehrphotonenanregung über virtuelle Zustände ist damit viel ungünstiger als die Anregung über stabile Zustände mit einer Lebensdauer in der Größenordnung des Lichtpulses. Sie benötigt sehr hohe Photonenflussdichten und führt generell zu relativ starker Fragmentierung. Die Anregung über einen resonanten Zustand in der REMPI erhöht die Ionisierungseffizienz erheblich.

Der Prozess der resonanten Mehrphotonenanregung lässt sich in einem einfachen kinetischen Ansatz darstellen, der den Zusammenhang der Zahl erzeugter Ionen mit der Photonenflussdichte verständlich macht. Solche Modelle sind in der Literatur für unterschiedliche Arten der REMPI beschrieben.^[63,65] Die Abbildung 1.3 auf der nächsten Seite zeigt schematisch das Termschema eines beliebigen Moleküls mit dessen Grundzustand X , einem elektronisch angeregten aber gebundenen Zustand R und dem Zustand C im Kontinuum oberhalb der Ionisierungsenergie E_{IP} .

Es wird angenommen, dass die Ionisierung ausschließlich durch Anregung aus dem Grundzustand und nur über den einen Zwischenzustand verläuft. Für die Entvölkerung des Zustands X lässt sich das differenzielle Geschwindigkeitsgesetz nach Gleichung 1.28 aufstellen. Hierbei sind I die Laserintensität im Ionisierungsvolumen, $\sigma_{X \rightarrow R}$ der Absorptionsquerschnitt für den Übergang aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand – also der lineare Absorptionsquerschnitt – und k_F die Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstante. Die Variablen n_X , n_R und n_C sind die Besetzungszahlen der Zustände des Systems. Das Gesetz beschreibt im ersten Term die Anregung unter Absorption und im zweiten und dritten die Relaxation durch stimulierte und spontane Emission.

$$\frac{dn_X}{dt} = -\sigma_{X \rightarrow R} n_X I + \sigma_{X \rightarrow R} n_R I + k_F n_R \quad (1.28)$$

Für jedes energetische Niveau muss die weitere elektronische Anregung gegen die Summe der Relaxationsprozesse in Form ihrer Beiträge zum Geschwindigkeitsgesetz abgewogen werden. Moleküle im elektronisch angeregten Zustand R können der weiteren elektronischen Anregung durch ISC, IC, Isomerisierung und Dissoziation entzogen werden. ISC und IC führen im allgemeinen zu Molekülen in hoch

1 Einleitung

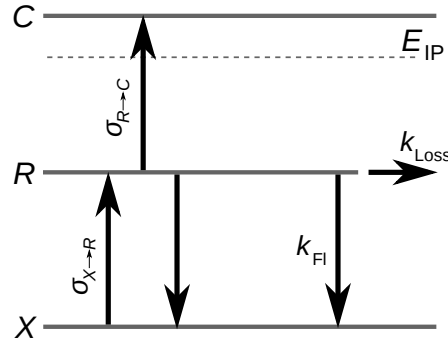


Abbildung 1.3: Elementarprozesse der resonanten Zweiphotonenionisierung. Dargestellt sind zwei elektronische Zustände X und R des Moleküls und ein ionischer Zustand C . Die optischen Übergänge (Absorption und stimulierte Emission) sind durch die Absorptionsquerschnitte σ , Relaxationsprozesse durch ihre Geschwindigkeitskonstanten k gekennzeichnet. Die Bevölkerung des Zustandes R findet ausschließlich aus dem Grundzustand X durch Photoanregung statt; Rekombination wird vernachlässigt. Unter Fluoreszenz oder anderen Verlustprozessen (u. a. ISC und IC) können Moleküle aus R relaxieren oder unter weiterer Anregung nach C ionisieren. Schema zu einem einfachen kinetischen Modell der resonanten Zweiphotonenionisierung nach Weickhardt *et al.* [63]

schwingungsangeregten Zuständen, die aufgrund verschwindend kleiner Franck-Condon-Faktoren durch die veränderte geometrische Struktur nur noch sehr kleine Übergangsmomente für die weitere elektronische Anregung aufweisen. Die Verlustprozesse können in einer gemeinsamen Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung k_{Loss} ausgedrückt werden, die sich dem Ausdruck in der Gleichung 1.29 entsprechend aus den Einzelbeiträgen zusammensetzt. Das differenzielle Geschwindigkeitsgesetz für den elektronisch angeregten Zustand lässt sich nach der Gleichung 1.30 formulieren, mit dem Absorptionsquerschnitt $\sigma_{R \rightarrow C}$ für den Übergang vom Zwischenzustand in das Ionisierungskontinuum.

$$k_{\text{Loss}} = k_{\text{IC}} + k_{\text{ISC}} + k_{\text{Diss}} + k_{\text{Isomer}} \quad (1.29)$$

$$\frac{dn_R}{dt} = \sigma_{X \rightarrow R} n_X I - \sigma_{X \rightarrow R} n_R I - \sigma_{R \rightarrow C} n_R I - k_{\text{F}} n_R - k_{\text{Loss}} n_R \quad (1.30)$$

Nach Erreichen des Zustands C verlässt das Elektron das Molekül. Die Rekombination mit anschließender Relaxation soll nicht betrachtet werden. Es folgt das einfache differenzielle Geschwindigkeitsgesetz nach der Gleichung 1.31 für den Zustand C .

$$\frac{dn_C}{dt} = \sigma_{R \rightarrow C} n_R I \quad (1.31)$$

Unter der Annahme, dass die Lichtintensität I räumlich und zeitlich konstant ist, lässt sich das System differenzieller Gleichungen lösen, [63] jedoch soll hier nicht darauf eingegangen werden. In der Gleichung 1.30 lassen sich die Verlustprozesse erkennen – die Relaxation des angeregten Moleküls unter Fluoreszenz und die genannten Prozesse, die das Molekül der weiteren Anregung entziehen (ISC, IC,

Isomerisierung und Dissoziation). Sie wirken dem Term dn_R/dt entgegen und bewirken eine langsamere Zunahme der Besetzungszahlen im Zustand R . Die Erhöhung der Lichtintensität I begünstigt nach Gleichung 1.31 die Anregung in Richtung Ionisierung und durch die damit verbundene Entvölkerung des elektronisch angeregten Zustands (Abnahme von n_R) verliert der Relaxationsprozess der stimulierten Emission an Bedeutung; das Gegenspiel von Anregung durch Absorption und Relaxation durch stimulierte Emission verschiebt sich zugunsten des Anregungsprozesses. Die anderen Relaxationsprozesse gehen als konstante Beiträge in die Reaktionsgeschwindigkeit ein. Für die Zahl erzeugter Ionen lässt sich eine lineare Abhängigkeit von der Besetzungszahl n_R und der Lichtintensität ablesen. In die Besetzungszahl n_R wiederum geht I ebenfalls ein; der Anregungsprozess ist nichtlinear an die Lichtintensität gekoppelt. Mit den Besetzungszahlen verändert sich die Ordnung der Anregung gegenüber der Lichtintensität. In doppeltlogarithmischen Auftragungen der Signalintensität gegen den Photonenfluss (bzw. proportionalen Größen) wird dieser Zusammenhang deutlich: Mit der Lichtintensität verändert sich in diesen Graphen der Anstieg.

Die Untergrenze für REMPI wird durch das Zusammenspiel von Lichtintensität und den spektroskopischen Eigenschaften des Analyten bestimmt. Genügend hohe Lichtintensitäten führen nach den Gleichungen 1.30 und 1.31 zur vollständigen Entvölkerung des Grundzustands und – nach dem einfachen Modell – zur Abnahme der Ordnung in Richtung eines linearen Zusammenhangs der Ionenerzeugung vom Photonenfluss und darüber hinaus. Durch die Fokussierung des Laserstrahls kann die Lichtintensität stark erhöht werden, jedoch muss hierbei bedacht werden, dass damit andererseits die Verkleinerung des Ionisierungsvolumens verbunden ist und bei konstanter Konzentration die Zahl potenziell erzeugbarer Ionen erheblich herabgesetzt wird.

1.3.2 Strahlgeometrie, -führung und -qualität

Die Gesetze der einfachen geometrischen Optik sind zur Beschreibung von Laserstrahlen, insbesondere der für die APLI verwendeten Excimer- und Nd:YAG-Laser grundsätzlich gültig. Es besteht die Möglichkeit, das Licht durch geeignete Spiegel umzulenken, mit Linsen zu bündeln oder zu streuen und durch optische Lichtwellenleiter zu führen. Unter Beachtung der Absorption der durchsetzten Atmosphäre können damit prinzipiell bei geeigneter Verwendung abbildender Elemente beliebige Punkte im Raum mit dem Licht des Lasers bestrahlt werden. Die Lichtintensität ist durch Fokussierung über einen großen Bereich anpassbar, steht dabei aber über die Veränderung des Strahlquerschnitts im festen Zusammenhang mit der Größe des ausgeleuchteten Volumens. Grenzen werden durch den apparativen Aufwand und die Kosten gesetzt, mit denen die Umsetzung verbunden ist.

Der Wellencharakter des Lichts muss bei der geometrischen Beschreibung eines fokussierten Laserstrahls im Bereich um den Brennpunkt berücksichtigt werden. Die geometrische Feldverteilung im Resonatorraum eines Lasers ist durch die Ausbildung von Moden gekennzeichnet. Diese Modenstruktur bleibt beim Auskoppeln über

1 Einleitung

teildurchlässige Spiegel erhalten und spielt deshalb auch für die geometrische Charakterisierung des Strahls eine Rolle. Die Feldverteilung im Resonatorraum kann theoretisch hergeleitet werden.^[66] Mit dem quadratischen Zusammenhang zwischen Feldstärke und Intensität nach der Gleichung 1.32 lässt sich hieraus auch die Intensitätsverteilung im Resonator und im Querschnitt des ausgekoppelten Laserstrahls ermitteln. Sowohl für rechteckige als auch kreisförmige Laserstrahlprofile ergeben sich als Grundmode identische Gauß-Verteilungen der Intensität. Die radialen Feld- und Intensitätsverteilungen bleiben selbst bei der Fokussierung des Laserstrahls erhalten. Ebenfalls bleibt das Produkt des Divergenzwinkels θ und dem Taille radius ω_0 des ausgekoppelten Laserstrahls, das Strahlparameterprodukt, nach Gleichung 1.33 erhalten. Ein kleiner Wert kennzeichnet eine hohe Strahlqualität.

$$I \sim E^2 \quad (1.32)$$

$$\theta \omega_0 = \frac{\lambda}{\pi} \quad (1.33)$$

Die Strahlgeometrie wird typischerweise über den Querschnitt an seiner Taille, den Verlauf der Zunahme des Strahlquerschnitts mit dem Abstand zur Taille und die Divergenz anhand von Betrachtungen an der Grundmode beschrieben. Der Strahlrand w_z in der radialen Dimension r wird für eine Stelle z längs der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls nach dem Ausdruck 1.34 über einen Schwellenwert $I_w(z)$ relativ zur Intensität auf der Strahlachse $I_0(z)$ definiert. Mit zunehmendem Abstand z zur Taille weitet sich der Strahl in zunehmendem Maße auf. Von einer ebenen Phasenfläche in der Taille ausgehend propagiert die Strahlung als sphärische Wellenfront mit einem veränderlichen Krümmungsradius. Der Strahlradius w_z wächst mit z von w_f am Brennpunkt nach dem Ausdruck in der Gleichung 1.35.^[66] Erst in großen Entfernungen wird diese Aufweitung konstant und bildet einen Kegel aus. Die exakte Beschreibung des Verlaufs der Strahlmessungen als Funktion der Wegstrecke ist nicht möglich. Besonders im Bereich nahe des Brennpunkts entstehen durch die Modenstruktur Abweichungen im Strahlradius. Des weiteren kommt es nach der Beugung an begrenzenden Aperturen zu Interferenzen, die in der theoretischen Betrachtung vernachlässigt werden.

$$I_r(z) = I_0(z) e^{-2} \quad \text{bei } r = w_z \quad (1.34)$$

$$w_z = w_f \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (1.35)$$

Die Rayleigh-Länge z_R lässt sich mit dem Ausdruck nach Gleichung 1.36 aus der Wellenlänge λ und dem Strahlradius am Brennpunkt w_f ermitteln und beschreibt die Entfernung zur Taille, an der sich die Strahlquerschnittsfläche verdoppelt hat. Man bezeichnet den Bereich innerhalb der Rayleigh-Länge als Nahfeld, den weiter entfernt liegenden als Fernfeld. Die Rayleigh-Länge wird auch als Schärfentiefe bezeichnet und ist für die unterschiedlichen Moden eines Laserstrahls gleich. Die

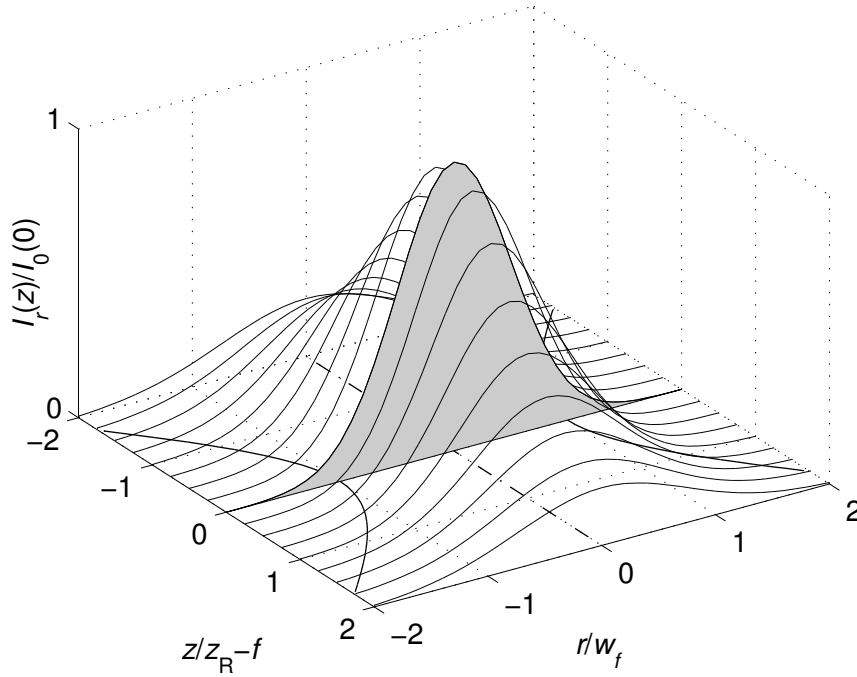


Abbildung 1.4: Laserstrahlprofil im Bereich des Nahfeldes. Dargestellt ist die Veränderung der Lichtintensität im Bereich um die Taille des fokussierten Laserstrahls. In radialer Richtung r ist die Feldverteilung gaußförmig; der Strahlrand w_z ist nach Gl. 1.34 definiert. In der Propagationsrichtung z nimmt die Intensität der Strahlung schnell ab, die mittlere Intensität sinkt auf 20% innerhalb der doppelten Rayleigh-Länge. Der fokussierte Laserstrahl erlaubt damit prinzipiell die räumliche Begrenzung auf ein kleines Volumen hoher Lichtintensität. Die Darstellung ist angelehnt an eine Abbildung durch Hügel.^[66]

räumliche Veränderung der Intensität im Grundmodestrahls lässt sich mit dem Ausdruck 1.37 beschreiben;^[66] in der Verbindung mit dem Ausdruck 1.35 ergibt sich ein funktioneller Zusammenhang für die räumliche Verteilung der Strahlungsintensität. Die Abbildung 1.4 stellt die räumliche Verteilung der Laserintensität dar. Längs der Strahlachse fällt die mittlere Intensität innerhalb des Nahfeldbereichs auf 50 Prozent ab, sowie auf 20 Prozent im Bereich der doppelten Rayleigh-Länge.

$$z_R = \frac{\pi w_f^2}{\lambda} \quad (1.36)$$

$$I_r(z) = I_0(0) \left(\frac{w_f}{w_z} \right)^2 e^{-2(r/w_z)^2} \quad (1.37)$$

Die Rayleigh-Länge und der Tailenradius eines fokussierten Laserstrahls sind nach der Gleichung 1.38 Funktionen der Brennweite der verwendeten Sammellinse.

$$w_f = w_0 f [(z-f)^2 + z_{R0}^2]^{-1/2} \quad (1.38)$$

Eine schärfere Fokussierung hat einen kleineren Tailenradius und einen kürzeren Bereich der Schärfentiefe zur Folge. Der Radius w_f an der Strahltaile eines fokus-

1 Einleitung

sierten Laserstrahls ermittelt sich aus dem Radius w_0 des zu fokussierenden Strahls in der Linsenebene, der Brennweite f der verwendeten Linse, dem Abstand z der Linse von der Strahltaile des einfallenden Strahls (in Propagationsrichtung *vor* der Linse), sowie der Rayleigh-Länge z_{R_0} des einfallenden Strahls. Wenn die Strahltaile des einfallenden Laserstrahls weit vor der Brennweite der Linse liegt, das fokussierende Element also weit von der Auskoppellebene entfernt ist, lässt sich unter Einbezug des Divergenzwinkels θ_0 des zu fokussierenden Strahls der Ausdruck zu der Gleichung 1.39 vereinfachen.^[66]

$$w_f \approx \frac{w_0 \theta_0 f}{w_z} \quad \text{für } f \ll z \quad (1.39)$$

Eine Gleichung zur Bestimmung des erzielbaren Strahlradius am Brennpunkt ergibt sich unter Substitution der geometrischen Parameter des einfallenden Laserstrahls. Aus der Gleichung 1.39 folgt mit dem Ausdruck in Gleichung 1.33 die Gleichung 1.40 für die Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung und den Durchmesser D des Strahls auf der fokussierenden Optik.^[66]

$$w_f \approx \frac{2 \lambda f}{\pi D} \quad (1.40)$$

In der Verbindung mit der Gleichung 1.36 ergibt sich aus diesem Wert für den Tailenradius des fokussierten Strahls die Rayleigh-Länge.

Motivation

2.1 Hintergrund

Eine Besonderheit der beiden photochemischen Ansätze unter den AP-Ionisierungsmethoden ist die Trennung des Ionisierungsvorgangs von den Einflüssen elektrischer Felder auf die Ausbildung geeigneter Ionentrajektorien. Die *Kräfte auf die geladenen Teilchen* können hier unabhängig von der *Ionisierung* und vom Ort der Ionenerzeugung gesteuert werden. In der Anwendung der jungen Ionisierungsmethode APLI, insbesondere mit kleinen Querschnittsflächen des ionisierenden Laserstrahls, kann sich damit das Zusammenspiel der verschiedenen Ionenquellenparameter jedoch auch als experimentelle Herausforderung erweisen. Häufig ergibt sich durch die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Größen kein einfaches Optimum für die Wahl der Ionenquellenparameter, die über die Bewegung des molekularen Analyten und den Verdampfungsprozess, den Ort der Ionisierung und alle auf die erzeugten Ionen einwirkenden Kräfte im Zusammenhang stehen.

In den elektrochemischen Methoden sind die Prozesse der Ionisierung und des Ionen transports eng miteinander verbunden. Auch bei der Signaloptimierung werden mit der Wahl der angelegten Spannungen, der Kapillarspannung bei der ESI und der Koronaspannung bei der APCI, die elektrischen Felder in der Ionenquelle und damit die auf erzeugte Ionen einwirkenden Kräfte verändert. Der Optimierungsprozess hat bei der Bestimmung geeigneter Ionenquellenparameter für diese Ionisierungsmethoden wenige zu berücksichtigende Freiheitsgrade, wodurch die Anwendung des Massenspektrometers als ein analytisches Instrument erheblich vereinfacht wird. Für eine Messung mit ESI oder APCI lässt sich schnell ein geeigneter Parametersatz ermitteln und auch die Gerätehersteller sehen für die zur universellen Verwendung mit den unterschiedlichen Ionisierungsmethoden ausgelegten Ionenquellen nur eingeschränkt Werkzeuge zur quantitativen Beschreibung optimierter Parameter vor.

Die starke Absorption des VUV-Lichts durch Lösemittel beschränkt die Primärisierung in der APPI auf den Bereich in der unmittelbaren Nähe der Lichtquelle. Trotzdem müssen, wie in der APLI auch, die auf die erzeugten Ionen einwirkenden Kräfte diese in Richtung der ersten Stufe der differenziellen Pumpstufe leiten. Dazu tragen die elektrischen Felder, die auch hier vom Ionierungsprozess getrennt sind, erheblich bei. In der Routineanwendung stellt sich der Optimierungsvorgang jedoch

2 Motivation

nicht als problematisch dar. Beispielsweise ist in der Umsetzung einer APPI auf Basis der *Z-Spray*-Quellengeometrie der Firma Waters ausschließlich die Tiefenpositionierung der Entladungslampe und der mit ihr verbundenen Extraktionselektrode vorgesehen (vgl. Abschn. 3.1.1); der Lichtstrahl leuchtet großräumig einen festen Bereich in der Ionenquelle aus und erleichtert so die Optimierung.

Ähnliche Verhältnisse gelten selbst für die Routineanwendung der APLI. Die relativ junge Ionisierungsmethode wird in der analytischen Anwendung mit Excimerlasern betrieben, die große Strahlquerschnitte haben und nichtfokussiert verwendet werden. Das Signal kann für gegebene Ionenquellenparameter zwar über den Ort des großen Ionisierungsvolumens optimiert werden, jedoch ergeben sich dabei häufig ähnliche Positionen. Auch für unterschiedliche Analyten und Lösemittel unterscheiden sich die Optima nur recht wenig, wodurch der Optimierungsprozess erheblich vereinfacht wird.

In der Routineanwendung der photochemischen Ionisierungsmethoden wird – in Analogie zu den elektrochemischen Ansätzen – das für die Ionisierung des Analyten verwendete Volumen nicht mit dem Raum abgeglichen, der tatsächlich zum massenspektrometrischen Signal beiträgt. Bei gezielter Anpassung durch Verwendung kleiner Laserstrahlquerschnitte in der APLI, entweder durch Ausblenden des Strahls, Fokussierung oder durch Verwendung anderer Lichtquellen, zeigt sich ein sehr deutlicher Einfluss der Laserstrahlposition auf die Signalintensität. Mit der Veränderung von Ionenquellenparametern kann unter diesen Bedingungen das Signal eines Analyten auch vollständig unterdrückt werden. Gleichzeitig kann das Signal anderer Analyten unbeeinflusst bleiben oder sich sogar vorteilhaft verändern. Gleiches gilt für unerwünschte Signale, die von Verunreinigungen stammen und damit das Signal-Rausch-Verhältnis negativ beeinflussen können. Das Optimum der Laserstrahlposition ist in feiner räumlicher Auflösung also eine Funktion aller Ionenquellenparameter und auch der Natur des Analyten und des verwendeten Lösemittels. Die Signaloptimierung für die örtlich eng begrenzte Ionisierung, beispielsweise durch APLI unter Verwendung kleiner Laserstrahlquerschnitte, wird damit stark erschwert, insbesondere die gleichzeitige Optimierung für mehrere Komponenten.

Ionen werden in den photochemischen Ionisierungsmethoden nur durch die Wechselwirkung des Lichts mit dem zerstäubten Analyten und unabhängig von den restlichen Parametern erzeugt, jedoch nicht notwendigerweise dem Massenanalysator zugeführt. Die Beobachtung, dass an einigen Orten Ionen erzeugt und auch analysiert werden können, während andere Analyten an dieser Position kein Signal zeigen,[†] beleuchtet deutlich das analytische Potenzial der Optimierung der am Transport der Ionen in Richtung der ersten Druckreduktionsstufe beteiligten Prozesse. Schließlich werden die in diesem Fall nicht beobachteten Ionen entweder durch Kräfte auf

[†]Wie sich im Lauf der Arbeit zeigt, beschreibt dieses vereinfachte Bild den Sachverhalt nicht vollständig. Es muss klar zwischen den photochemisch an diesem Ort *erzeugten* Ionen und den Ionen unterschieden werden, deren Erzeugung an diesem Ort nur photochemisch *induziert* wird.

ungeeignete Trajektorien geleitet oder sie unterliegen Verlustprozessen auf ihrem Weg.

Eine Optimierung der Verhältnisse in den Ionenquellen erfordert im ersten Schritt eine systematische Beschreibung, um dem Verständnis der räumlichen Beschränkung des Signalbeitrags in der Ionenquelle näherzukommen. Die Messungen bei orts aufgelöster Ionenerzeugung, als DIA-Messungen (DIA: Ionenakzeptanzverteilung; engl. *Distribution of ion acceptance*) eingeführt,^[55] sind aus dieser Motivation entstanden und haben sich zu einem Werkzeug entwickelt, das den Optimierungsbedarf der gegenwärtig angewendeten Form der Photoionisierungsmethoden bei Atmosphärendruck aufzeigt und auf die Schwachpunkte in unserem Verständnis der in AP-Ionenquellen ablaufenden Prozesse hinweist.^[67,68] Gleichzeitig können sie wesentlich zum Verständnis der physikalischen und chemischen Verhältnisse in den Ionenquellen beitragen.

Ein tieferes Verständnis der Transportvorgänge in Ionenquellen bei Atmosphärendruck ermöglicht die Beschreibung der Ionenbewegung nach primärer Ionisierung über die Transportzeiten vom Entstehungsort bis zum Massenanalysator.^[69,70] Die Daten zum zeitlichen Verlauf des Ionensignals, auch in der Abhängigkeit vom Ort der Photoionisierung, erlauben die Abschätzung der Aufenthaltszeiten der Ionen in dem für chemische Umsetzungen besonders relevanten und durch die Einwirkung elektrischer Felder und der Gasdynamik geprägten Bereich bei Atmosphärendruck. Die Verweilzeit in diesem reaktiven Medium entscheidet prinzipiell über die mögliche nachgelagerte Chemie, einerseits aufgrund der benötigten Reaktionszeit, andererseits auch durch die Möglichkeit für Wechselwirkungen mit Oberflächen, und sollte die Transportprozesse für Ionen auf ihrem Weg vom Ort der Photoionisierung zum Massenanalysator widerspiegeln.

2.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit werden Messungen bei orts aufgelöster Ionenerzeugung unter Atmosphärendruck vorgestellt, die die Empfindlichkeitsverteilung der massenspektrometrischen Detektion in AP-Ionenquellen beschreiben. Neben der Vorstellung eines Werkzeugs und einer Methode zur visuellen Beschreibung eines schwer fassbaren Zusammenhangs, der die Routineanwendung der jungen Ionisierungsmethode APLI in der experimentellen Umsetzung erschwert, wird die räumliche Empfindlichkeitsverteilung der massenspektrometrischen Detektion im Vergleich von zwei verschiedenen Ansätzen moderner AP-Ionenquellen unterschiedlicher Hersteller ausführlich beschrieben. Die Untersuchungen zu Ionentransportzeiten vom Ort der Photoionisierung zum Massenanalysator unterstützen von technischer Seite die nichtsynchronisierte Verwendung von gepulster Ionenquelle und gepulstem Massenanalysator und ermöglichen die Eingrenzung mechanistischer Ursachen für die räumlichen Strukturen in der Empfindlichkeitsverteilung.

2 Motivation

Mit der Zielsetzung, von außen und ohne Eingriff in die Ionenquelle Informationen über den routinemäßigen Betrieb der AP-Ionisierungsmethoden zu erhalten, wird die Wahl der experimentellen Umsetzung verständlich. Darunter fallen die verwendeten Lösemittel, die Gasströme und Temperaturen, die gesamte Ionenquellengeometrie, das verwendete Lasersystem einschließlich Pulsfrequenz und Fokussierung, sowie die Analyten und ihre Konzentrationen. Weiterhin muss stets die Thematik im Auge behalten werden, die diese Untersuchungen überschreibt: die Charakterisierung von Methoden der *analytischen* Chemie. Insbesondere gilt das für die Wahl einer Analytkonzentration. Dieser Hintergrund setzt Grenzen für die experimentellen Bedingungen und daraus entstehende Einschränkungen in der experimentellen Durchführung sind teilweise nur unter Berücksichtigung dieser Zielsetzung nachvollziehbar.

Messprinzip

3.1 Die massenspektrometrischen Systeme

3.1.1 Das MicroMass Q-TOF Ultima II

Das MicroMass Q-TOF Ultima II ist ein kommerzielles Tandem-Massenspektrometer aus Quadrupol- und orthogonalem Flugzeitanalysator mit AP-Ionenquelle. In allen Experimenten dieser Arbeit wird jeweils nur der Flugzeitanalysator verwendet. Als Ionenquellen stehen ESI (mit *Lock spray* und Nano-ESI), APCI, APPI und APLI zur Verfügung.

Die Abbildung 3.1 auf Seite 27 zeigt ein Foto und ein Schema des Inneren einer für die APLI ausgestatteten Ionenquelle mit »Z-Spray«-Geometrie mit den frei wählbaren Einstellungen.[†] Hierzu gehören die seitliche und die Tiefenposition der Verdampferstufe (*APCI probe*), die den Ort des Stoffeintrags bestimmen und sich damit – je nach Verdampfungsprozess und Durchmischung der Gasphase in der Ionenquelle – entscheidend auf die Verteilung des Analyten auswirken. Die Positionen sind in der Ausrüstung nach Waters nicht quantitativ beschreibbar. Für diese Arbeit werden die beiden Parameter Axiale Position *Probe* und Radiale Position *Probe* als der Abstand der Achse der Verdampferstufe zur Eintrittsöffnung des Vakuumsystems – genauer: zum umgebenden Metallkegel – und als Abstand der Stirnfläche der Verdampferstufe zur Achse des Vakuumeintritts definiert. Die Temperatur der Verdampferstufe (Parameter *APCI probe temp*) und die Verdünnung der verdampfenden Probelösung mit Desolvationshilfsgas (*Nebulizer gas*, *Desolvation gas*) können den Verdampfungsprozess stark beeinflussen und damit den Grad der Desolvation des Analyten und die Clusterbildung.

Das *Desolvation gas* lässt sich am Q-TOF über ein Nadelventil einstellen und über ein Rotameter als Fluss *Desolvation gas* bestimmen; für das *Nebulizer gas* steht wiederum keine Anzeige zur Verfügung. Es wird für diese Arbeit der Zufluss zur

[†]Zur Beschreibung der Ionenquelleneinstellungen werden in diesem Abschnitt 3.1 Parameter definiert, die sich teilweise an physikalische Größen lediglich anlehnen. So werden durch die Temperaturen oder die Gasflüsse keine tatsächlichen Temperaturen oder Volumenflüsse in der Ionenquelle beschrieben, sondern nur Orientierungsgrößen gegeben, die an die verwendete Apparatur und die technische Umsetzung der Regelung gebunden sind.

3 Messprinzip

Verdampferstufe als Parameter Fluss *Nebulizer gas* mit einem externen Rotameter gemessen.

In der für APLI ausgestatteten Ionenquelle liegt dem Eintritt in die erste Druckreduktionsstufe eine *Repeller*-Elektrode gegenüber, deren Spannung und Abstand zum Vakuumeinlass verändert werden kann. Sie ist in Analogie zu der Elektrode zu sehen, die auch in der APPI nach Waters ringförmig das Fenster der Entladungslampe umgibt und ist in ähnlicher Größe und Position gestaltet. Der Bedarf dieser Elektrode bei den Photoionisierungsmethoden liegt darin begründet, dass in der AP-Ionenquelle von Waters führende elektrische Felder nur durch die am Ionisierungsvorgang beteiligten Spannungen eingeführt werden. Das sind einerseits die Hochspannung auf der ESI-Kapillare, andererseits die Hochspannung, die für die Koronaentladung an der APCI-Nadel angelegt wird. Die ausgebildeten elektrischen Felder sind fest am Prozess der Ionenerzeugung beteiligt und lassen sich nicht getrennt von der Ionisierung einstellen. Selbst bei der Signaloptimierung werden mit der Wahl dieser Spannungen sowohl die Qualität der Ionisierung, als auch die anschließend auf die Ionen wirkenden Felder gemeinsam verändert. Als Parameter werden für diese Arbeit die Spannung auf dem *Repeller* gegenüber Gehäusemasse als Spannung *Repeller* und der Abstand der Elektrode zum gegenüberliegenden Eintritt in das Vakuumsystem (wiederum: zum einhüllenden Metallkegel) als Position *Repeller* definiert. Als weitere Einstellung der Ionenquelle ist die am Vakuumeinlass anlegbare, repulsive *Cone*-Spannung zu erwähnen. Sie hat nur in Verbindung mit den hohen Feldern in ESI- und APCI-Anwendung eine Bedeutung; in der APLI wird sie absichtlich nicht verwendet. Sie wird durch die geräteinterne Elektronik eingestellt und als Parameter Spannung *Cone* gegenüber Gehäusemasse definiert.

Weiterhin lässt sich die Temperatur des *Ion blocks* einstellen, des Metallkörpers, in den das Gasgemisch beim Verlassen des Ionenquellenkörpers expandiert. Der Heizer in diesem Metallkörper wird durch die geräteinterne Elektronik bedient und die gewählte Temperatur als Parameter *Source block temp* gesetzt.

Der erste Schritt der Druckreduktion beim Q-TOF von der bei Umgebungsdruck arbeitenden Ionenquelle in die *Z-Spray*-Stufe erfolgt unter Expansion des Gasgemisches in einer konischen Düse. Der Volumenfluss durch diese Öffnung mit einer Querschnittsfläche von $0,36\text{mm}^2$ beträgt für typische Bedingungen im Betrieb der Ionenquelle etwa $160\text{lh}^{-1\dagger}$. Das Gas expandiert in der ersten Stufe der *Z-Spray*-Geometrie in einen Rezipienten bei einem Druck von 2 mbar (200 Pa). Bereits nach einigen Millimetern erfolgt über elektrische Felder die rechtwinklige Ablenkung geladener Teilchen durch den *Extraction cone* in die nächste Kammer und linear schließlich in den Quadrupolmassenfilter bei 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa). Die Transmissionscharakteristik

[†]Als Einheit für Volumenflüsse werden in dieser Arbeit 1lh^{-1} für Gase und $1\mu\text{lmin}^{-1}$ für Flüssigkeiten gewählt, da sich unter Abweichen von der SI-Einheit (SI: Internationales Einheitensystem; frz. *Système international d'unités*) leichter handhabbare Werte ergeben, die mit den Ionenquellenparametern der massenspektrometrischen Systeme in Verbindung gebracht werden können. Der Fluss von 160lh^{-1} entspricht $4,4 \times 10^{-5}\text{m}^3\text{s}^{-1}$. Als Parameter im Abschn 3.1 eingeführte und in Anlehnung an die Bedienung der Instrumente angelehnte Größen werden nicht in die SI-Einheiten umgerechnet.

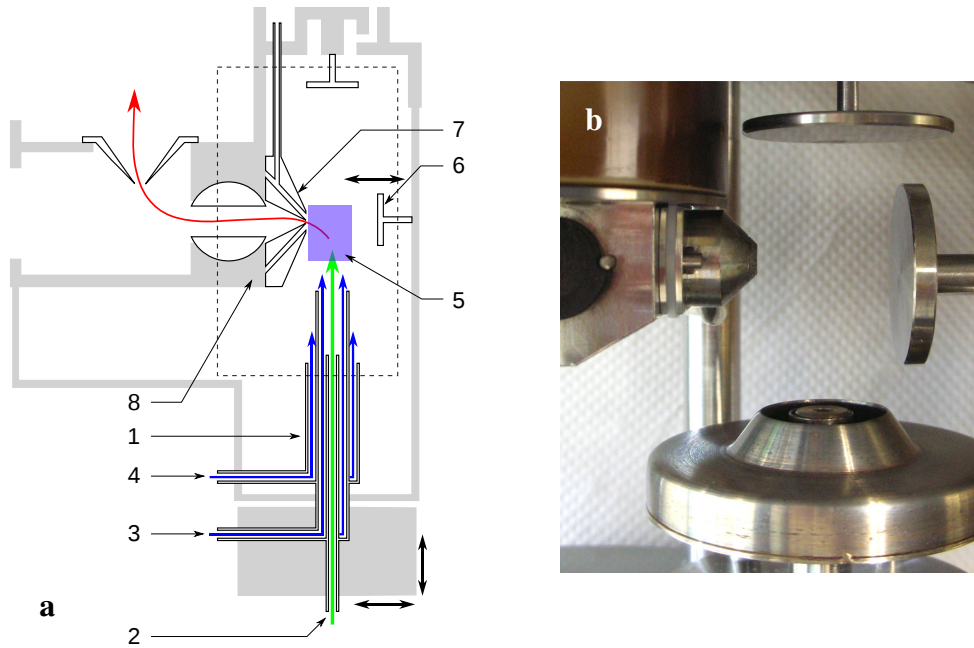


Abbildung 3.1: Ionenquelle des Q-TOF. Gezeigt sind eine (a) schematische Darstellung und die (b) Einordnung in einem Foto des Quelleninneren in der Konfiguration für die APLI. Für die Optimierung der Ionenquelle ist ein Satz Parameter zur Beschreibung von Spannungen, Flüssen und Temperaturen definiert, die sich lediglich an physikalische Größen anlehnen. Sie werden in Abschn. 3.1.1 erläutert. In der seitlich und in der Tiefe verstellbaren und beheizten *APCI probe* (1) wird die eingegebene Analytlösung (2) unter Hilfgaszugabe von *Nebulizer gas* (3) zerstäubt und mit weiterem Hilfgas *Desolvation gas* (4) verdünnt. Die Position der *APCI probe*, die Temperatur des Heizelements sowie die Flüsse der Analytlösung und der Hilfgase werden durch Parameter beschrieben. Die im Ionisierungsvolumen (5) erzeugten Ionen müssen unter dem Einfluss der Gasdynamik und der elektrischen Felder auf geeignete Bahnen durch die Druckreduktionsstufen geleitet werden. Als Parameter werden hier die Position sowie der Querschnitt des Laserstrahls (auf Höhe des Vakuumeintritts) und die Position des *Repellers* (6) sowie die Spannungen auf diesem und auf dem *Sample cone* (7) definiert. Der *Ion block* (8) wird durch ein Heizelement erwärmt; die Temperatur wird durch einen weiteren Parameter beschrieben.

des Quadrupol ist auch zu beachten, wenn dieser nicht als Massenfilter verwendet wird und findet Berücksichtigung in dem Parameter *MS profile*. Vor allem für die Analyse kleiner Ionenmassen ist diese Einstellung von großer Bedeutung, da bereits bei 80 Prozent der eingestellten Ionenmasse das Signal abgeschnitten wird. Auf der Seite größerer Massen nimmt die Transmission hingegen sehr langsam ab, so dass selbst bei dem dreifachen Wert Ionen den Massenfilter noch gut passieren. Für die Messung kleiner Moleküle wirkt der Quadrupolmassenfilter an dem Q-TOF stark einschränkend, da er in der werksseitigen Konfiguration des Geräts erst ab Werten von m/z 100 eine gute Transmission zulässt – das Instrument ist nicht für die Analytik kleinerer Ionenmassen ausgelegt. Weitere elektrostatische Linsen und ionenführende Elemente formen und leiten den Ionenstrahl in die Beschleunigereinheit des Flugzeitanalysators bei einem Druck von 10^{-7} mbar (10^{-5} Pa).

3.1.2 Das Bruker Daltonics micrOTOF

Als zweites kommerzielles Massenspektrometer wird in Messungen dieser Arbeit das Bruker Daltonics micrOTOF verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Gerät mit orthogonalem Flugzeitanalysator und AP-Ionenquelle. In der Abbildung 3.2 auf Seite 30 ist ein Schema der für die Verwendung von APLI an dem micrOTOF ausgestatteten Ionenquelle dargestellt. Sie ist angelehnt an die APCI-Quelle des micrOTOF.[†] Als universelle Ionenquelle für die LC-Kopplung unter Anwendung von ESI, APCI oder APLI und für die Verwendung mit der GC (GC: Gaschromatographie; engl. *Gas chromatography*) unter Ionisierung über APCI, APLI oder DA-APLI wurde ihr Nachfolger als MPIS (MPIS: Mehrzweckionenquelle engl. *Multi-purpose ion source*) vorgestellt.^[57]

Die frei wählbaren Ionenquelleneinstellungen sind in dem Schema in Abbildung 3.2 gekennzeichnet. Hierzu gehören in der für diese Arbeit verwendete Ionenquelle die seitliche Position und die Tiefe der Verdampferstufe, die von der Firma Bruker als *Vaporizer* bezeichnet wird. In der originalen APCI-Ausrüstung sind beide Positionen festgelegt. Für diese Arbeit werden als Parameter – in Analogie zu den Definitionen am Q-TOF – der Abstand der Achse der Verdampferstufe zu der Metalloberfläche des *Spray shields* definiert, das den Eintritt in das Vakuumsystem umgibt. Als zweiter Parameter wird der Abstand der Stirnfläche des *Vaporizers* zur Achse des Vakuumeintritts definiert; die beiden Parameter werden als *Axiale Position Vaporizer* und *Radiale Position Vaporizer* bezeichnet. Auch hier wird über diese Position des Stoffeintrags in Abhängigkeit vom Verdampfungsprozess und der Durchmischung der Gasphase die Verteilung des Analyten in der Quelle entscheidend beeinflusst.

Der Verdampfungsprozess kann auch bei dieser Ionenquelle über die Wahl der Temperatur und die Menge des beim Verdampfungsprozess beigemischten Hilfsgases verändert werden. Der Heizkörper der Verdampferstufe wird auf eine konstante Temperatur geheizt, die als Parameter *Vaporizer temp* eingegeben wird. Die Hilfsgaszufuhr für den Verneblungsprozess wird nur indirekt über die Wahl des Vordrucks als Parameter *Vordruck Nebulizer* gesteuert.

Neben der grundlegend verschiedenen Umsetzung der Druckreduktion im Anschluss an die Ionenquelle über eine »Transferkapillare« ist die viel stärkere Bedeutung elektrischer Felder in der Umsetzung der API am micrOTOF zu nennen. Während am Q-TOF führende elektrische Felder nur über die für den Ionisierungsprozess verwendeten Elektroden eingeführt werden, liegen diese Elektroden beim micrOTOF mit dem Ionenquellengehäuse auf Masse. Der Vakuumeintritt selbst – die Metallbeschichtung der Transferkapillare – und die großflächige, den Eintritt konzentrisch umgebende Elektrode *Spray shield* sind für die Ionen attraktiv als Gegen Elektroden zum Gehäuse der Ionenquelle geschaltet. Die elektrischen Felder werden durch die Parameter *Spannung Capillary* und *End plate offset* gesetzt, wobei letzterer

[†]Die APCI-Quelle des micrOTOF unterscheidet sich von der Ionenquelle für ESI, die als »Apollo« bezeichnet wird. Letztere ist besonders durch die Neigung der Verdampferstufe gekennzeichnet, durch die der Verneblungsprozess auf den Vakuumeintritt zu gerichtet ist.

die Spannung zwischen der Transferkapillare und dem *Spray shield* angibt. In dieser Arbeit soll statt dieser relativen Angabe als Spannung *Spray shield* die Spannung auf dem *Spray shield* mit dem Bezug zum Gehäuse der Ionenquelle angegeben werden. Auch beim micrOTOF sind für ESI und APCI führende und ionisierende elektrische Felder fest miteinander verbunden. Für die Anwendung der photochemischen Methoden liegen durch die unterschiedliche Konstruktion diese Felder jedoch auch ohne die spezifischen Elektroden vor. Weiteres erwärmtes Hilfsgas wird in der APLI am micrOTOF nur koaxial um den Eintritt in die Transferkapillare eingegeben. Das *Dry gas* umhüllt einen Abschnitt der Kapillare und wirkt auch der Abkühlung des langsam expandierenden Gasgemisches entgegen. Die Temperatur dieses Hilfsgases, das beim micrOTOF den größten Stoffeintrag in die Ionenquelle darstellt, wird über die Temperatur des Heizers gesteuert, der mit dem Parameter Temperatur *Dry* geregelt wird; der Fluss wird über den Parameter Fluss *Dry gas* eingestellt.[†]

Der Gedanke hinter der Druckreduktion durch die Glaskapillare bei dem micrOTOF wird aus einem Patent^[71] zu dieser Art der Umsetzung ersichtlich: Es geht keineswegs darum, Ionen schnell und stoßfrei zwischen den Gefäßen zu transportieren. Stattdessen ist die Idee, durch bewusst langsamen Transport – unter Anwendung des im Patent als »gasdynamische Fokussierung« bezeichneten Effekts – und hohe Stoßzahlen mit der umgebenden Matrix die Ionen möglichst verlustarm durch die Transferkapillare in den Rezipienten bei weit niedrigerem Druck zu schleusen. Der ausgiebige Kontakt mit anderen Komponenten der Gasphase, besonders auf dem Weg über mehrere Zentimeter durch die enge Glaskapillare mit 0,5 mm Innendurchmesser und eine damit verbundene thermodynamische Gleichgewichtseinstellung sind also bewusst mit dieser Art der Druckreduktion verbunden.

Für das micrOTOF muss näher auf den weiteren Verlauf der Ionenflugbahn eingegangen werden, da für das Verständnis der Experimente zu Ionentransportzeiten die Betrachtung der gesamten Druckreduktionskaskade bis zum Massenanalysator von Bedeutung ist. Die Abbildung 3.3 auf Seite 31 stellt schematisch die Druckreduktionskaskade und die an den Ionenflugbahnen beteiligten elektrischen Potenziale dar. Im Anschluss an die erste Stufe der Druckreduktion über die Transferkapillare aus Glas folgen weitere Stufen. Nach dem Durchgang durch die Glaskapillare expandiert der Gasstrom in einen Rezipienten, der durch eine zweistufige Drehschieberpumpe bei einem Druck von 4 mbar (400 Pa) gehalten wird und das Vorvakuum für eine mehrstufige Turbomolekularpumpe stellt. Im Abstand von etwa 4 mm steht dem außen ebenfalls metallbeschichteten Ende der Transferkapillare ein Metallskimmer gegenüber. Die Potenziale beider Elektroden – Kapillarkappe und Skimmer – können als Parameter gesetzt werden (Spannung *Capillary exit* und Spannung *Skimmer 1*). Sie ermöglichen eine CID (CID: Stoßinduzierte Dissoziation; engl. *Collision induced dissociation*) im ersten Vakuumrezipienten. Hinter dem Skimmer leitet bei einem

[†]Es erfolgt beim micrOTOF keine direkte Messung des Eintrags dieses Hilfsgases; die Flussregelung erfolgt über elektrisch angesteuerte Ventile und der Messung des Stickstoffvordrucks an den Versorgungsleitungen für *Dry gas* und *Nebulizer gas*.

3 Messprinzip

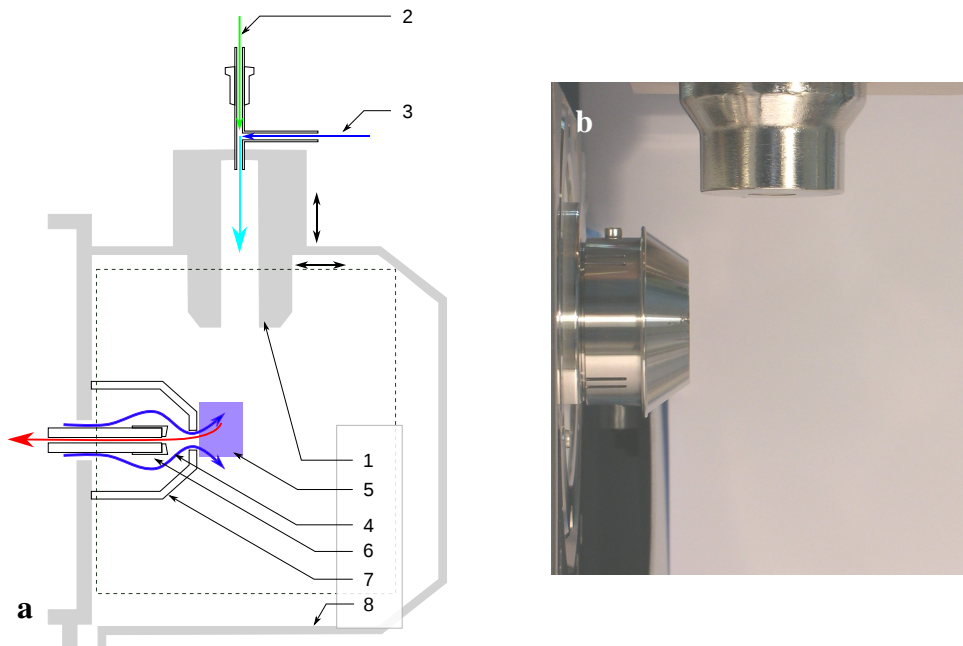


Abbildung 3.2: Ionenquelle des micrOTOF. Gezeigt sind eine (a) schematische Darstellung und die (b) Einordnung in ein Foto des Quelleninneren in der Konfiguration für die APLI. Der Satz Ionenquellenparameter zur Beschreibung von Spannungen, Flüssen und Temperaturen wird in Abschn. 3.1.2 erläutert. Auch am micrOTOF entsprechen die Parameter keinen physikalischen Größen, sondern basieren lediglich auf diesen. Der beheizte *Vaporizer* (1) ist in zwei Dimensionen in der Position verstellbar. Die Analytlösung (2) wird kalt mit dem Hilfsgas *Nebulizer gas* (3) vermischt und tritt mit der geheizten Innenwand im *Vaporizer* in Kontakt. Die im Ionisierungsvolumen (5) erzeugten Ionen sind unter den Einflüssen der Gasdynamik und der elektrischen Felder in die erste Druckreduktionsstufe zu führen. Als Parameter dienen die Position und die Temperatur des *Vaporizers*, der Fluss des *Nebulizer gas* und die elektrischen Potenziale auf dem *Spray shield* (7) und dem Eintritt in die Transferkapillare (6) mit Bezug zum Ionenquellengehäuse (8). Weiteres geheiztes Trocknungshilfsgas wird in dieser Ionenquelle *entgegen* dem Ionenstrom, coaxial zur Transferkapillare als *Dry gas* (4) eingegeben. Der Fluss und die Temperatur der Hilfsgaszugabe sind wählbar und als Parameter definiert.

Druck von 10^{-1} mbar (10 Pa) ein Hexapol die geladenen Teilchen über eine Distanz von etwa 2 cm zu einem weiteren Skimmer. Wieder können die (Gleich-) Spannungen auf Hexapol und Skimmer als Parameter (Spannung *Hex 1* und Spannung *Skimmer 2*) gesetzt werden. Ein weiterer Hexapol folgt dem zweiten Skimmer. Bei einem Druck von 10^{-4} mbar (10^{-2} Pa) werden die Ionen über eine Strecke von etwa 20 cm weitergeleitet. Die Gleichspannung auf dem zweiten Hexapol wird als Spannung *Hex 2* gesetzt. Beide Hexapole werden durch einen gemeinsamen RF-Generator (RF: Hochfrequenz; engl. *Radio frequency*) gespeist. Die Wechselspannung wird über den Parameter Spannung *Hex RF* eingegeben. Die Ionen werden durch eine elektrostatische Linse *Gate* und eine Einzellinse in den Körper des Flugrohres geleitet. Das *Gate* liegt als Elektrode dem Ende des zweiten Hexapol gegenüber. Sie wird durch das Massenspektrometer gepulst angesteuert und alternierend zwischen zwei

3.1 Die massenspektrometrischen Systeme

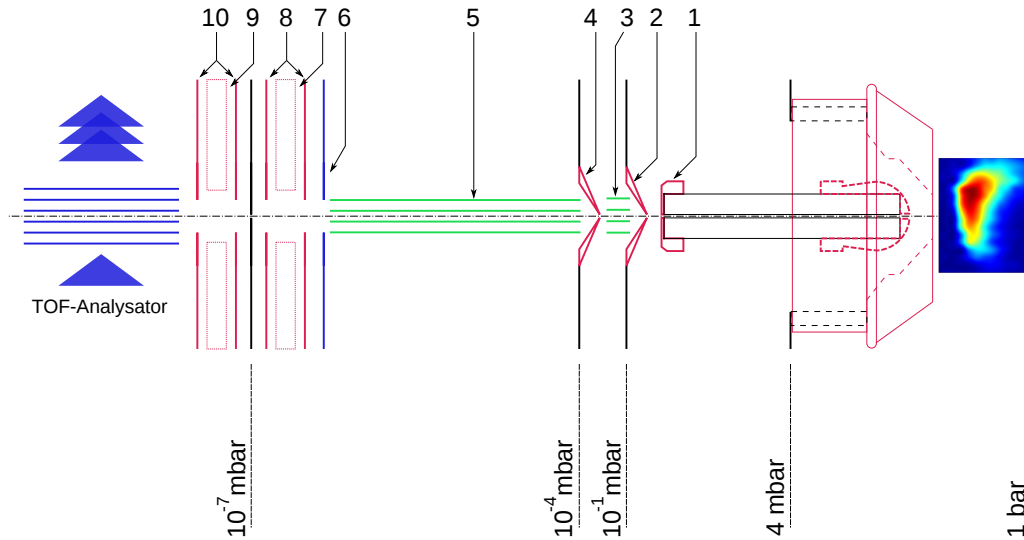


Abbildung 3.3: Druckreduktion und Flugbahn beim micrOTOF. In der schematischen Darstellung sind die ionenoptischen Elemente gekennzeichnet, deren Spannungen durch die Parameter (1) Spannung *Capillary exit*, (2) Spannung *Skimmer 1*, (3) Spannung *Hex 1*, (4) Spannung *Skimmer 2*, (5) Spannung *Hex 2*, (6) Spannung *L1S/E*, (7) Spannung *L3*, (8) Spannung *L2*, (9) Spannung *L5* und (10) Spannung *L4* gesetzt werden. Für die Druckreduktionsstufen sind typische Werte der Drücke angegeben. Elektroden sind rot (statisch) und blau (gepulst), ionenführende Elemente (Hexapole) grün gekennzeichnet. Kritische Parameter sind die Spannung zwischen dem Ende der Transferkapillare und dem ersten Skimmer, sowie die Spannung auf dem *Gate*, das durch den Parameter Spannung *L1S/E* gesetzt wird. Diese Linse wird im zeitlichen Versatz zum Ionenanalysator gepulst gesteuert und kann die Ionenbewegung verzögern oder den Ionenstrom ganz unterbrechen. In den Messungen bei zeitaufgelöster Ionendetektion wird sie nicht gepulst betrieben.

verschiedenen elektrischen Potenzialen in zeitlich definiertem Bezug zu der Beschleunigersequenz des Flugzeitanalysators geschaltet. Als Konfigurationsparameter dienen Spannung *Lens 1 storage*, *L1S*, Spannung *Lens 1 extraction*, *L1E* und Zeit *Pre pulse storage*. Durch die Veränderung des attraktiven elektrischen Feldes zwischen dem zweiten Hexapol und dieser Linse können Ionen in dem Hexapol angestaut werden, um die Fülleffizienz der Beschleunigereinheit des TOF-Analysators (TOF: Flugzeit; engl. *Time-of-flight*) zu erhöhen. Die elektrostatischen Einzellinsen (Parameter Spannung *Lens 2* und Spannung *Lens 3*) bündeln den Ionenstrom beim Durchtritt in das Gehäuse des Flugzeitanalysators. Dieses wird durch die letzte Stufe der Turbomolekularpumpe auf einen Druck von 10^{-7} mbar (10^{-5} Pa) abgepumpt.

Die Flugzeitaufnahme am micrOTOF erfolgt durch eine zeitaufgelöste Spannungsmessung der Ausgabe der MCP (MCP: Mikrokanalplatte; engl. *Multi-channel plate*) durch einen ADC (ADC: Analog-Digital-Umsetzer; engl. *Analog-digital converter*), der in der Ausstattung des micrOTOF als *Digitizer* bezeichnet wird. Der Flugzeitanalysator wird mit 20–30 kHz und einem Beschleunigerpuls von 5 μ s Dauer gemeinsam mit dem *Digitizer* im Datenaufnahmecomputer durch einen Pulsgeber

im Massenspektrometer getaktet. Die eigentliche Flugzeitenermittlung erfolgt auf Grundlage des durch den *Digitizer* aufgezeichneten Spannungsverlaufs im Datenaufnahmecomputer. Konfiguriert wird der *Digitizer* durch einen Schwellenwert für die Spannungsmessung am Signaleingang, durch einen Schwellenwert des Triggersignals für die Beschleunigereinheit des TOF-Analysators und durch die Wahl eines Zeitfensters für die Flugzeitaufnahme. Der Spannungsverlauf am ADC-Eingang wird innerhalb dieses Zeitfensters hochaufgelöst aufgezeichnet und über mehrere – typischerweise einige Zehntausend – Messungen hardwareseitig gemittelt.

3.1.3 Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Ionenquellen

Die in den beiden Ionenquellen für APCI, APPI und APLI verwendeten Verdampferstufen sind in ihrer Funktionsweise vergleichbar aufgebaut. Beide Geräte verwenden pneumatisch und thermisch unterstützte Verdampferstufen, die bei ähnlichen Temperaturen betrieben werden, sich jedoch geometrisch voneinander unterscheiden. Bei der Verdampferstufe *APCI probe* des Herstellers Waters wird die gesamte Lösung mit dem Hilfsgas (*Nebulizer gas*) verdünnt und durch eine auf eine erhöhte Temperatur geheizte Metallkapillare mit einem Innendurchmesser von 2 mm geleitet. In der von Bruker verwendeten Verdampferstufe *Vaporizer* besteht die beheizte Kontaktfläche aus einem zylinderförmigen Keramikkörper mit einem Innendurchmesser von etwa 6,5 mm, in den die Lösung kalt unter Zufuhr des Hilfsgases versprüht wird. Die Abbildung 3.4 auf der nächsten Seite zeigt für beide Massenspektrometer die verwendeten Verdampferstufen. Die Verdampferstufen sind in beiden Ionenquellen rechtwinklig zum Eintritt in die erste Stufe der Druckreduktionskaskade angeordnet und der Abstand der Achse der Verdampferstufe zum Vakuumeintritt lässt sich als Parameter frei wählen. Die von dem verdampfenden Gasstrom und der Eintrittsrichtung der Ionen in das Vakuumsystem aufgespannten Ebenen sind bei beiden Instrumenten unterschiedlich angeordnet: Beim Q-TOF liegt diese Ebene horizontal im Raum, bei dem micrOTOF vertikal. Der Eintritt in das Vakuumsystem erfolgt dabei bei beiden Geräten in horizontaler Richtung.

In beiden Geräten wird das Ionenquelleninnere erwärmt. Beim Q-TOF wird der Metallkörper *Ion block* bei konstanter Temperatur gehalten. Beim micrOTOF wird das zugeführte Hilfsgas *Dry gas* geheizt und darüber das Gasgemisch in der Ionenquelle. Ähnliche Werte der Temperatureinstellungen von *Ion block* und *Dry gas* über die Parameter *Source block temp* und Temperatur *Dry* lassen für die Messungen dieser Arbeit vergleichbare Temperaturen im Ionenquelleninneren von 150–200 °C (entsprechend 423,15–473,15 K) erwarten.

Der auffälligste Unterschied zwischen beiden Massenspektrometern besteht in der Umsetzung der ersten Stufe der Druckreduktion. Die Beschränkung des Stofftransports durch eine Düse zwischen den Rezipienten ergibt sich bei einer gegebenen Temperatur T und einem gegebenen Druck p für Teilchen der Molekülmasse M durch die Zahl zu erwartender Stöße auf die Öffnung mit der Querschnittsfläche A (universelle Gaskonstante R , Avogadro-Konstante N_A) als effusiver Austritt mit der

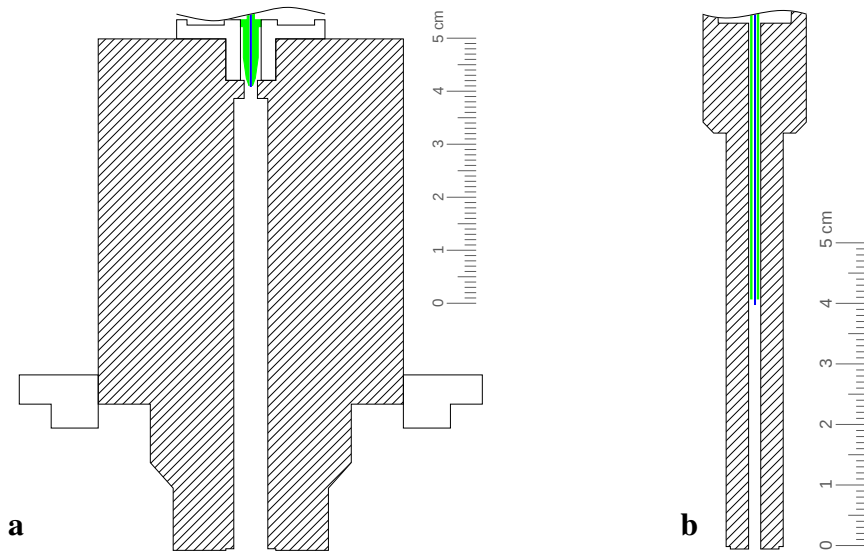


Abbildung 3.4: Verdampferstufen der Massenspektrometer. Maßstabsgetreu sind die Verdampferstufen im Schnitt (nur der gasdynamisch relevante Bereich) gezeigt für das (a) micrOTOF und das (b) Q-TOF. In beiden Verdampferstufen wird die flüssige Analytlösung durch eine Kapillare (blau) zugeführt und unter koaxialer Hilfsgaszugabe beim Austreten im (a) *Nebulizer* bzw. einer (b) Stahlkapillare (jeweils grün) vernebelt. Beim micrOTOF ist der eigentliche Verneblungsprozess gegenüber dem Austritt in die Ionenquelle besonders stark zurückversetzt. In der Verdampferstufe des Q-TOF kann sich das aufgeheizte Gemisch aus Hilfsgasen und Lösemitteln erst mit dem Transport in Richtung der Austrittsöffnung merklich ausdehnen, so dass hier eine kegelförmige Ausdehnung in die Ionenquelle zu erwarten ist. Besonders durch die koaxiale Zufuhr des Hilfsgasflusses *Desolvation gas* ist eine Aufnahme und weiträumige Verteilung des Analyten in der Ionenquelle des Q-TOF zu erwarten, beim micrOTOF dagegen ein relativ gerichteter Austritt des zugegebenen Analytgemisches.

Effusionsgeschwindigkeit \dot{N} (Teilchenzahlfluss) nach der Gleichung 3.1. Mit dem Transport durch die Öffnung ist die schnelle Abkühlung der adiabatisch expandierenden Gases verbunden. Ein Überschalljet kann sich bei einem Düsendurchtritt ausbilden, wenn die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen (vgl. Gl. 3.2 mit der Boltzmann-Konstante k_B und dem effektiven Stoßdurchmesser σ)^[72] vor der Düse kleiner ist, als der Düsendurchmesser.^[73–76]

$$\dot{N} = \frac{dN}{dt} = \frac{pAN_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (3.1)$$

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi p \sigma^2}} \quad (3.2)$$

Die Energie der Molekülbewegung wird in diesem Fall größtenteils in gerichtete kinetische Bewegungsenergie umgewandelt, wodurch unmittelbar hinter der Düse nahezu stoßfreie Bedingungen entstehen. Die Abnahme der Schallgeschwindigkeit a mit der Temperatur T des Gases (vgl. Gl. 3.3 mit dem Verhältnis der Wärmekapazitäten $\gamma = c_p/c_v$) führt dabei zu großen Machzahlen beim Eintritt in den Vakuumrezipienten.

3 Messprinzip

Durch die kollisionsfreien Bedingungen in einem Überschalljet ist der Düsendurchtritt mit dem abrupten Ende chemischer Umsetzungen verbunden. Voraussetzung für die Ausbildung des Überschalljets ist jedoch eine ausreichend große freie Weglänge hinter der Düse.

$$a = \sqrt{\frac{\gamma k_B T}{M}} \quad (3.3)$$

Mit dem hohen Hintergrunddruck von 2 mbar (200 Pa) in der ersten druckreduzierten Stufe führt der Durchtritt der Düse mit einem Durchmesser von 0,7 mm am Q-TOF nicht zu der Ausbildung eines Überschalljets. Die Druckabnahme ist lediglich mit einer abrupten Zunahme der mittleren freien Weglänge auf Werte im Bereich einiger zehn Mikrometer verbunden.[†]

Die Druckreduktion über eine Kapillare als Strömungswiderstand ist in der Wechselwirkung des Gases mit der Rohrwand gegeben. Den technisch relevanten Stofftransport eines kompressiblen Mediums^[77] aus einem großen Druckkessel durch ein Rohr, der durch Wandreibung und Wärmeaustausch mit der Umgebung gekennzeichnet ist, beschreibt Michalke^[78] über einen numerischen Ansatz für ein Rohr mit bekannter und konstanter Wandtemperatur. Für die Druckabnahme innerhalb des Rohres folgt aus der Betrachtung ein funktioneller Zusammenhang des Druckes $p(x)$ in dem Rohr nach der Gleichung 3.4, die eine Abnahme des vom Kesseldruck p_k über die Länge x bis auf den Enddruck p_2 an der Rohraustrittsstelle beschreibt oder – bei Verblockung der Kapillare – auf den Verblockungsdruck.^[79] Die Abbildung 3.5 auf der nächsten Seite zeigt für verschiedene Werte von p_2 den Verlauf des Druckes in der Kapillare.

$$p(x) = p_k \sqrt{1 - \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_k} \right)^2 \right] \frac{x}{L}} \quad (3.4)$$

Der Druckverlust über die Transferkapillare als Strömungswiderstand verläuft über die Reibung des Fluids im Kontakt mit der Rohrwand. Für ein adiabatisches Verhalten der Wand führt die freigesetzte Dissipationswärme zur Expansion und Geschwindigkeitszunahme über die Länge des Rohres. Nichtadiabatisches Verhalten der Rohrwand kann diese Geschwindigkeitszunahme beeinflussen. Für Unterschallströmungen sind eine turbulente Strömung (die Bedingungen in der Kapillare sind im Übergangsbereich zwischen turbulent und laminar anzusiedeln^[79]) und die Verblockung der Transferkapillare (experimentelle Beobachtungen bestätigen diese Erwartung) bei einem Druck von etwa 180 mbar^[79] zu erwarten, die den Stofftransport durch die Kapillare vom Druck im Rezipienten unabhängig werden lässt. In diesem Fall nimmt

[†]Für Stickstoff mit einem molekularen Stoßdurchmesser σ von 0,37 nm^[72] nimmt die mittlere freie Weglänge mit der Veränderung des Druckes von etwa 1 bar (10^5 Pa) auf 2 mbar (2×10^2 Pa) antiproportional von Werten in der Größenordnung von 100 nm auf Längen von etwa 50 μ m zu (Abschätzung unter Vernachlässigung der Abkühlung des expandierenden Gases bei einer Temperatur von 423,15 K).

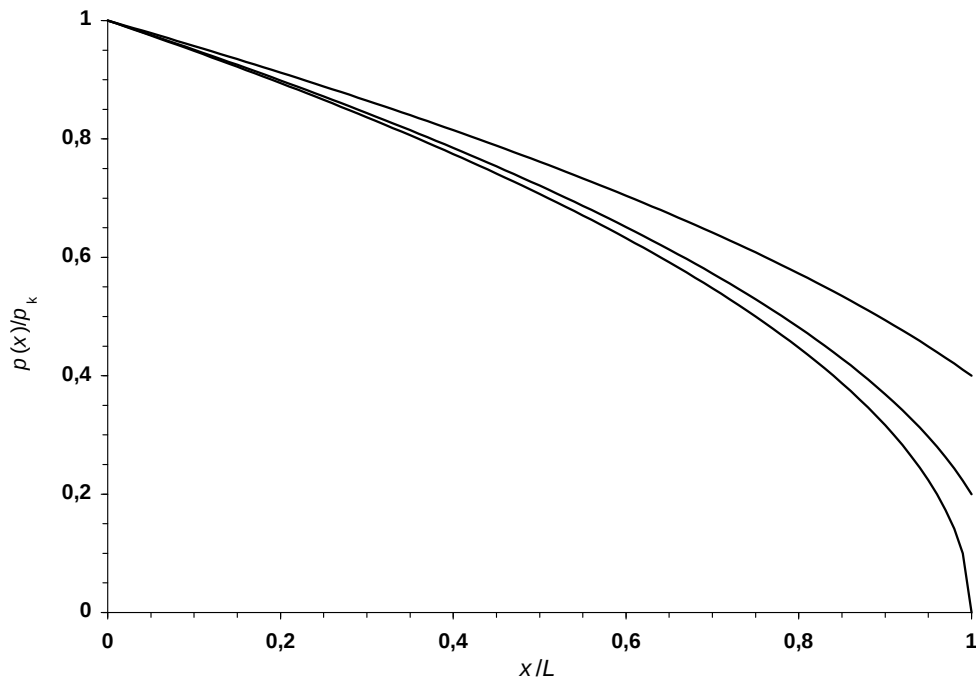


Abbildung 3.5: Druckabnahme in der Transferkapillare. Gezeigt ist für verschiedene relative Enddrücke $p(x)/p_k$ von 0, 0,2 und 0,4 der Druckverlauf in der Kapillare. Der dargestellte Verlauf entspricht der Druckabnahme bis zum Einstellen einer blockierten Strömung in der Transferkapillare; ab diesem nimmt der Enddruck am Rohrausgang – unabhängig vom Druck im Rezipienten – nicht weiter ab. Deutlich wird für alle Enddrücke die *allmähliche* Druckreduktion mit der Position x über mehrere Zentimeter (die Länge L des Rohres beträgt 18 cm) und die damit verbundenen hohen Stoßzahlen, die für nachgelagerte chemische Umsetzungen günstig sind. Berechnung nach einer numerischen Betrachtung der Rohrströmung für ein kompressibles Medium durch Michalke.^[78]

der Druck in der Transferkapillare nach der Gleichung 3.4 nur bis auf diesen Wert ab. Die Verwendung einer Transferkapillare als erster Druckreduktionsstufe ist mit einer *allmählichen Abnahme* der Stoßzahlen und der Geschwindigkeit chemischer Umsetzungen verbunden.

Trotz der grundlegenden Unterschiede zwischen den beiden Massenspektrometern in der Umsetzung der Druckreduktion im ersten Schritt liegen die Stofftransporte für beide Geräte in der gleichen Größenordnung. Es ergeben sich ähnliche Flüsse von Hilfsgas, die sich zwischen den Geräten um den Faktor 3–4 unterscheiden. Für das microTOF beträgt der Volumenfluss[†] in die Glaskapillare etwa 50 l h^{-1} . Am Q-TOF ist dieser Fluss aus der Ionenquelle in die erste Druckreduktionsstufe bei ähnlichen Bedingungen größer und liegt bei etwa 160 l h^{-1} .

In beiden Ionenquellen wird als Hilfsgas für den Verneblungsprozess Stickstoff

[†]Der Fluss ist abhängig von den gewählten Ionenquellenbedingungen, insbesondere der gewählten Temperaturen. Der angegebene Wert ist experimentell ermittelt und in etwa für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen gültig. Zu beachten ist die Dichteabnahme des kompressiblen Mediums und die damit verbundene Änderung des Volumenflusses.

3 Messprinzip

verwendet, der durch »Stickstoffgeneratoren«[†] bereitgestellt wird. Der Gesamteintrag der Hilfsgase ist für beide Geräte vergleichbar. In der Verdampferstufe selbst werden dem verdampfenden Flüssigstrom etwa gleiche Gasmengen zugemischt. Flüssigflüsse in der Größenordnung einiger hundert Mikroliter je Minute (typischerweise 100–300 $\mu\text{l min}^{-1}$) werden hier mit Stickstoff in Volumenflüssen von einigen Litern je Minute (typischerweise 90–150 l h^{-1} am Q-TOF, 60–90 l h^{-1} am micrOTOF) verdünnt. Bei der Ionenquelle von Waters wird koaxial zum verdampfenden Stoffgemisch nochmals Stickstoff in ähnlicher Menge (typischerweise 180 l h^{-1}) als *Desolvation gas* beigemischt; beim micrOTOF wird weiterer Stickstoff als *Dry gas* zugeführt.

In vielen AP-Ionenquellen wird koaxial um den Eintritt in die erste Druckreduktionsstufe ein dem Ionenstrom entgegengerichteter Hilfsgasstrom eingeleitet. Beide Instrumente verwenden auch hier Stickstoff. Die Bedeutung des von der Firma Bruker als *Dry gas* und von Waters als *Cone gas* bezeichneten Hilfsgases unterscheidet sich jedoch für die beiden universellen AP-Ionenquellen. Für die APLI-Methode selbst hat sich die Verwendung dieses Gases nicht als vorteilhaft herausgestellt. Jedoch neigt die für die Druckreduktion in der ersten Stufe verwendete Glaskapillare bei dem micrOTOF zum Zusetzen, wenn unvollständig verdampfte Lösemittelnebel durch sie in das Vakuumsystem eingetragen werden. Auch stellt beim micrOTOF das *Dry gas* die einzige vom Verneblungsprozess unabhängige Hilfsgaszugabe dar. Am micrOTOF sollte die APLI in Verbindung mit der Flüssigchromatographie *nicht ohne* Zufuhr von *Dry gas* verwendet werden. Typische Flüsse liegen auch hier im Bereich einiger hundert Liter je Stunde (typischerweise 180 l h^{-1}). Die Gefahr des Zusetzens der Druckreduktionsstufe besteht beim Q-TOF nicht. Bei beiden Geräten existiert ohne Zufuhr dieses Hilfsgases im Bereich um den Einlass in das Vakuumsystem ein nicht durchspülter Raum, der als Reservoir dienen und *Memory*-Effekte verursachen kann und damit zum zeitlichen Verschleppen des Signals. Bei dem Gerät von Waters ist dieser Raum sehr klein und die Zufuhr der Hilfsgase kann bei dieser Ionenquelle in der Verwendung von APLI ausschließlich als *Nebulizer gas* und *Desolvation gas* erfolgen. Am Q-TOF wird die APLI typischerweise ohne die Zugabe von *Cone gas* verwendet.

3.1.4 Konzentrationen in den Ionenquellen

Unter der Annahme der homogenen Verteilung[‡] des Analyten in einem Teilvolumen der Ionenquelle kann dieses als ein Gefäß betrachtet werden, das den Einträgen von Analytlösung und Stickstoff und dem Stofftransport aus der Ionenquelle heraus in das Vakuumsystem unterliegt. Durch den Ausgleich mit der Atmosphäre – der

[†]Diese Geräte reichern den Stickstoffgehalt der Umgebungsluft in Hohlfasermembranen an und erreichen Stickstoffanteile von typischerweise bis zu 99,9 Prozent (Herstellerangaben).

[‡]Dass die Annahme einer homogenen Analytverteilung nicht gültig ist, legen Experimente bei orts aufgelöster Ionenerzeugung bei veränderter Positionierung der Verdampferstufe am micrOTOF nahe, wobei in diesen Messungen berücksichtigt werden muss, dass in die Empfindlichkeitsverteilung sowohl die Verteilung des Analyten, als auch seine Bewegung eingehen.

typischerweise in einem Fluss aus der Ionenquelle heraus resultiert und resultieren sollte, um nicht die Umgebungsluft zu analysieren – über eine Öffnung werden diese Gefäße bei konstantem Innendruck gehalten. Für die gegebenen Temperaturen und in der Erwartung einer vollständigen Verdampfung der Analytlösung lässt sich ohne die Berücksichtigung von geometrischen Aspekten, wie beispielsweise der Größe des Ionenquellenkörpers oder der Position des Stoffeintrags, eine Gasphasenkonzentration ermitteln.

Das Mischungsverhältnis χ der betrachteten Teilchensorte ergibt sich nach Gleichung 3.5 als Quotient aus deren Teilchenzahlfluss \dot{N} und dem Gesamtteilchenzahlfluss \dot{N}_{gesamt} , der sich nach Gleichung 3.6 aus den Beiträgen von verdampfter Analytlösung und den zugegebenen Stickstoffgasflüssen zusammensetzt.

$$\chi = \frac{\dot{N}}{\dot{N}_{\text{gesamt}}} \quad (3.5)$$

$$\dot{N}_{\text{gesamt}} = \dot{N}_{\text{Stickstoff}} + \dot{N}_{\text{Lösungsmittel}} + \dot{N} \quad (3.6)$$

Die Teilchenzahlflüsse der zugegebenen Gase lassen sich aus den Gasvolumenflüssen \dot{V}_g für einen Druck p und eine Temperatur T in der Ionenquelle bei Betrachtung als ideale Gase (Avogadro-Konstante N_A , allgemeine Gaskonstante R) nach der Gleichung 3.7 ermitteln. Für die Analytlösung wird die vollständige Verdampfung der mit dem Volumenfluss \dot{V}_l eingegebenen Lösung angenommen; es gehen hier die Dichte ρ des verwendeten Lösungsmittels und seine Molmasse M ein (Gl. 3.8). Der Teilchenzahlfluss des Analyten ergibt sich unter Einbezug der Flüssigphasenkonzentration c nach Gleichung 3.9.

$$\dot{N}_{\text{Stickstoff}} = \frac{p N_A}{R T} \dot{V}_g \quad (3.7)$$

$$\dot{N}_{\text{Lösungsmittel}} = \frac{\rho N_A}{M} \dot{V}_l \quad (3.8)$$

$$\dot{N} = c N_A \dot{V}_l \quad (3.9)$$

Die Gasphasenkonzentration N/V lässt sich als Produkt mit der temperatur- und druckabhängigen Gasphasenkonzentration in der Ionenquelle bei idealem Gasverhalten nach der Gleichung 3.10 ermitteln.

$$\frac{N}{V} = \frac{N_A p}{R T} \chi \quad (3.10)$$

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\sigma d \frac{N}{V}} \quad (3.11)$$

Über das Lambert-Beersche Gesetz in Gleichung 3.11 lassen sich auf der Grundlage dieser Konzentrationen die lineare Absorption der Matrix aus Lösungsmitteln und anderen Komponenten abschätzen. Für beide Massenspektrometer erhält man recht ähnliche Werte, wie die Tabelle 3.1 auf der nächsten Seite für typische Ionenquellenparameter

3 Messprinzip

an beiden Geräten in einer Zusammenstellung von Mischungsverhältnissen für Analyten und Dopanten nach dem beschriebenen Modell zeigt. Besonders deutlich werden in der Tabelle die großen Konzentrationsunterschiede zwischen dem Analyten und den in der typischen Anwendung der APPI als einer Art photochemisch induzierten APCI zugegebenen Dopanten.

Tabelle 3.1: Mischungsverhältnisse des Analyten (bzw. des Dopanten Toluol). Die Teilchenzahlverhältnisse sind bei Berücksichtigung der Konzentration des Analyten (bzw. des Stoffmengenanteils des Dopanten Toluol) und des Flüssigflusses Φ der eingegebenen Messlösung für eine vollständig verdampfte und mit einem Volumenfluss von 300 l h^{-1} verdünnte Lösung in Acetonitril bei 150°C ($423,15\text{ K}$) ermittelt; die Werte entsprechen den experimentellen Bedingungen am Q-TOF. Für das micrOTOF werden durch die geringere Verdünnung jeweils ca. 20% höhere Werte für die Mischungsverhältnisse erhalten.

c_{Analyt} ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	Φ ($\mu\text{l min}^{-1}$)		x_{Toluol} (% Vol.)	Φ ($\mu\text{l min}^{-1}$)	
	100	300		100	300
0,1	$6,9 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-10}$	0,01	$6,5 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-6}$
1,0	$6,9 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-9}$	0,1	$6,5 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-5}$
			1,0	$6,5 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$

3.2 Messprinzip und experimentelle Bedingungen

3.2.1 Experimenteller Ansatz und Umsetzung

Den Messungen zur räumlichen Empfindlichkeitsverteilung in AP-Ionenquellen und den Messungen des zeitaufgelösten Beitrags zum massenspektrometrischen Gesamtsignal liegt ein gemeinsames Prinzip zugrunde. Bei beiden Experimenten entfernt man sich stark vom eigentlichen Grundgedanken der AP-Ionenquellen, das Massenspektrometer als Detektor mit der zusätzlichen Dimension der Massenauflösung für die chromatographische Analyse zu verwenden. Stattdessen werden konstante Flüsse des Analyten in typischen Volumenflüssen der Flüssigchromatographie zugegeben und die Ionenquelle kontinuierlich mit Probe versehen. Unter der Annahme, dass die Ionenquelle und alle beteiligten Transportmechanismen für die Ionen entlang der Druckreduktionskaskade kontinuierlich arbeiten, folgt ein konstanter Ionenstrom am Massenanalysator. Das Messprinzip vertraut hierauf und verlangt die zeitliche Konstanz des Systems mindestens über den Zeitraum einer Messung. Es besteht die Analogie zur Verwendung des Massenspektrometers als Detektor für die Flüssigchromatographie, bei der man alle massenspektrometrischen Geräteparameter konstant hält, so dass Veränderungen in der Signalintensität eindeutig der Veränderung der Zusammensetzung des Analysegemisches zugeordnet werden können. Die gezielte

Betrachtung des Einflusses massenspektrometrischer Geräteparameter auf die Signalintensität in den Messungen zur orts- oder zeitaufgelösten APLI lässt dagegen die Analytzufuhr konstant und beobachtet den Einfluss der veränderten Größe.

Die gestellten Anforderungen stellen also für die verwendeten Geräte keine besondere Herausforderung dar. Von den Ionenquellen bei Atmosphärendruck erwarten sie konstante Temperaturen und das Einstellen des thermischen Gleichgewichts für die Quellenbedingungen – konstante Gasflüsse, Spannungen, Quellengeometrie und eine konstante Flüssigphasenzufuhr – aber auch die Konstanz von Parametern, die nicht einfach zu kontrollieren sind, wie die Eigenschaften von Oberflächen in der Quelle. Bei der Zufuhr der Messlösung müssen sowohl der Fluss, als auch die Analytzugabe konstant sein; es muss auf Homogenität und Blasenfreiheit der Lösung geachtet werden. Die eingestellten Bedingungen müssen zu einem stabilen Spray führen, so dass die Analytverteilung in der Quelle zeitlich konstant ist.[†]

Bei den DIA-Messungen und bei den zeitaufgelösten Messungen des massenspektrometrischen Signals werden in vorgegebenen Intervallen im Bereich einiger Sekunden die jeweiligen Ionenquellenparameter verändert und massenspektrometrische Chromatogramme aufgezeichnet. Es würde ausreichen, die Veränderung des Signals eines Ions zu betrachten; da jedoch die verwendeten Flugzeitmassenspektrometer keine scannenden Geräte sind, kann in jedem Zyklus ein gewisser Teil des gesamten Massenspektrums aufgenommen werden. Über die zeitliche Basis lässt sich die Anpassung eines Parameters mit der Veränderung von Ionensignalen in Verbindung bringen. Voraussetzung sind ein ausreichend synchroner Lauf der beteiligten Uhren, die einerseits die zeitliche Veränderung des Parameters steuern und andererseits in die Aufzeichnung der zeitlichen Veränderung des Ionensignals eingehen.

Die Entwicklung der MPIS zur Kopplung der API mit der GC ermöglicht die Durchführung von Messungen bei ortsaufgelöster Ionenerzeugung an einem System, in dem der Analyt der Ionenquelle nicht aus der Flüssigphase zugeführt wird. Die zuvor erläuterte Bedingung der Konstanz der Analytzufuhr für diese Art Messungen stellt bei der GC-Kopplung eine größere Herausforderung dar, da die für den Zugang durch diese Ionisierungsmethode geeigneten Analyten – meistens feste oder flüssige Stoffe – in einem Gasgemisch anzubieten sind. Bereits in anderen Arbeiten wurde ein Ansatz über die kontrollierte Veränderung des Dampfdrucks des reinen Analyten vorgestellt.^[80,81] In der GC werden Analyten und Lösemittel getrennt voneinander eluiert, so dass die konstante Zugabe des reinen, gasförmigen Analyten *ohne* die weitere Zugabe von Lösemittel repräsentativ für die Probenzufuhr der Gaschromatographie zum Zeitpunkt der Eluation von der Trennsäule ist.

In der analytische Routineanwendung der APLI werden die Laser mit Pulsfrequenzen im Bereich von 100–300 Hz betrieben. Die Abbildung 3.6 auf der nächsten Seite

[†]Von der Diskontinuität der Ionenerzeugung durch die Verwendung eines gepulsten Lasers kann *hier* abgesehen werden, da sich die zeitlichen Skalen stark genug unterscheiden. Das Thema der gepulsten Ionisierung spielt im Abschnitt zu zeitaufgelösten APLI-Messungen eine bedeutende Rolle und wird dort wieder aufgegriffen.

3 Messprinzip

zeigt die Veränderung der Empfindlichkeit der APLI mit der Laserpulsfrequenz. Eine Frequenz von 100Hz im energiestabilisierten Betrieb erweist sich als guter Kompromiss aus Signalintensität und Betriebskosten, besonders für Experimente mit sehr großen Laufzeiten.

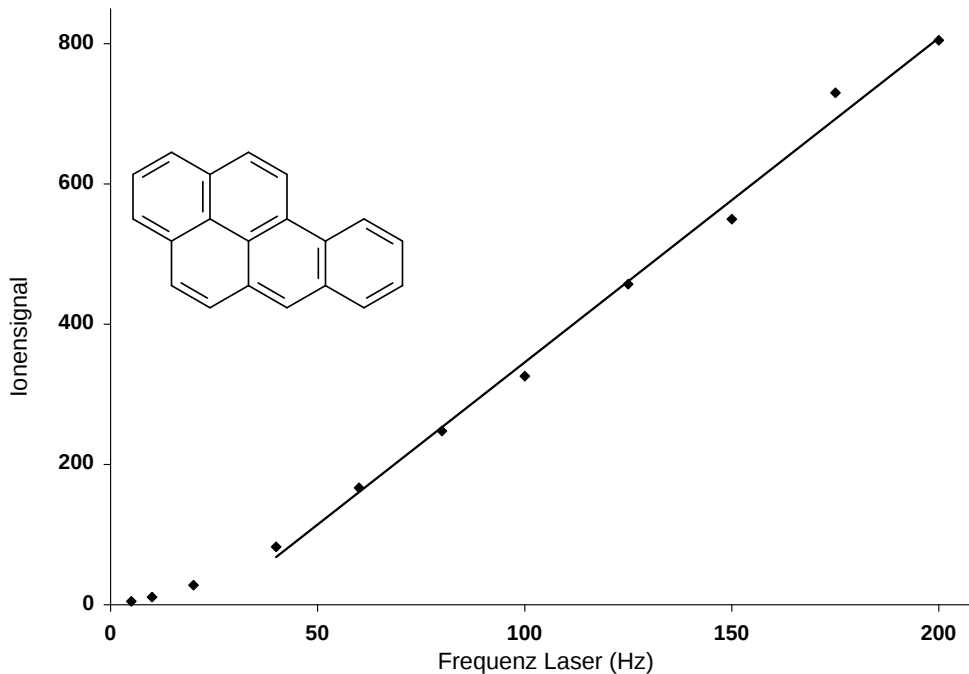


Abbildung 3.6: Laserfrequenzabhängigkeit des Ionensignals in der APLI. Die Messung zeigt das Experiment für einen nichtfokussierten Laser Optex KrF* am Q-TOF. Eine Frequenz von 100Hz stellt einen guten Kompromiss zwischen Signalintensität und Betriebskosten für Experimente mit besonders langer Laufzeit dar. Auffällig ist ein Abweichen vom linearen Zusammenhang bei Frequenzen unterhalb etwa 40Hz, das im Abschn. 4.1.4 aufgegriffen wird.

3.2.2 Besondere Eignung der APLI

Bei Verwendung der etablierten Ionisierungsmethoden ESI und APCI erfolgt die Ionisierung im Zusammenspiel von elektrischen Feldern, Gasdynamik und Desolvationsprozess und lässt sich weder örtlich, noch zeitlich festlegen. In der Zeitspanne zwischen dem Verlassen der Flüssigkeit durch pneumatisch assistiertes Verdampfen und dem Eintritt des Analyten in das Vakuumsystem und innerhalb des Volumens der Ionenquelle findet die Ionisierung statt. Diese Unbestimmtheit ist bei den photochemischen Ionisierungsmethoden nicht gegeben. Sowohl die APPI in ihrem ursprünglichen Gedanken der *direkten* Photoionisierung des Analyten, als auch die APLI führen dem Analyten durch Lichtabsorption genügend Energie zu, um ihn bis in das Ionisierungskontinuum hinein elektronisch anzuregen. Der Auslöser der Anregung ist die

Wechselwirkung des Analyten mit Photonen, die räumlich und zeitlich prinzipiell leicht einzugrenzen ist.

Zeitlich lässt sich der Photonenfluss durch die geeignete Wahl der Lichtquelle oder durch Verwendung mechanischer Elemente, beispielsweise von *Shuttern*, steuern. Anspruchsvoller ist der Wunsch nach einer räumlichen Auflösung der Ionenerzeugung in einer Ionenquelle bei Atmosphärendruck. Für typische Anwendungsbedingungen der APPI wäre die erzielbare Raumauflösung durch die starke Absorption der enthaltenen Komponenten auf eine dünne Schicht von einigen Millimetern Stärke am Rand der Ionenquelle beschränkt. Die Abbildung 3.7 auf der nächsten Seite verdeutlicht die Transmissionsunterschiede der Lösemittel für APPI und APLI. Eine gezielte Ionenerzeugung an einem frei wählbaren Ort im Inneren der Ionenquelle ist mit APPI nicht möglich. Die Vermeidung der starken Matrixabsorption des Lichtes bei der zur Photoionisierung typischer Analyten benötigten Wellenlänge ist das Hauptkriterium für die Entwicklung der APLI-Methode; diese Ionisierungsmethode koppelt die benötigte Energie unter der Anwendung längerwelliger Strahlung in den Analyten ein. Da die linearen Absorptionsquerschnitte der relevanten Matrixverbindungen in dem Wellenlängenbereich so gering und die für nichtlineare Prozesse benötigten Photonenflussdichten sehr hoch sind, kann die Lichtintensitätsschwächung beim Durchsetzen der Gasphase hier sogar vollständig vernachlässigt werden. In der Abbildung 3.7 sind die Transmissionen durch eine AP-Ionenquelle für Gasphasenkonzentrationen der Lösemittel dargestellt, die sich an der typischen LC-MS-Anwendung der APLI orientieren.

Die Besonderheit einer minimalen Intensitätsschwächung der ionisierenden Strahlung bei Durchsetzen der Ionenquelle und die gepulste Arbeitsweise der verwendeten Laser zeichnen die APLI für die orts- und zeitaufgelöste Ionenerzeugung in AP-Ionenquellen als einzigartig aus.

3.2.3 Analyt- und Lösemittelwahl

Bereits erste Experimente mit der APLI am Q-TOF unter systematischer Anwendung der jungen Ionisierungsmethode auf verschiedene Substanzklassen^[82] zeigen zwei Gruppen von Analyten mit verschiedenem Verhalten. Diese Gruppen unterscheiden sich einerseits in der Art der beobachteten Ionen, andererseits stark in den optimierten Bedingungen der Ionenquellen. Während einige Verbindungen ausschließlich unter Bildung des Radikalkations M^+ ionisiert werden, zeigen andere für die gleichen Bedingungen ausschließlich das Quasimolekülion $[M + H]^+$.

Die Experimente bei ortsaufgelöster Ionenerzeugung bestätigen diese Beobachtung. Wie im Abschnitt 4.1.3 dargestellt wird, lässt sich das Verhalten mit den chemischen Eigenschaften der Verbindungen in Zusammenhang bringen. Die Verbindungen Benz[*a*]pyren und Nikotin (vgl. Abb. 3.8 auf Seite 43) sind Vertreter der beiden beobachteten Gruppen: Für das Benz[*a*]pyren wird stets die Bildung des Radikalkations, für Nikotin unter LC-Bedingungen ausschließlich die Bildung des Quasimolekülions beobachtet. Das 7,9-Dimethylbenz[*c*]acridin lässt sich zwischen den beiden Grenzfäl-

3 Messprinzip

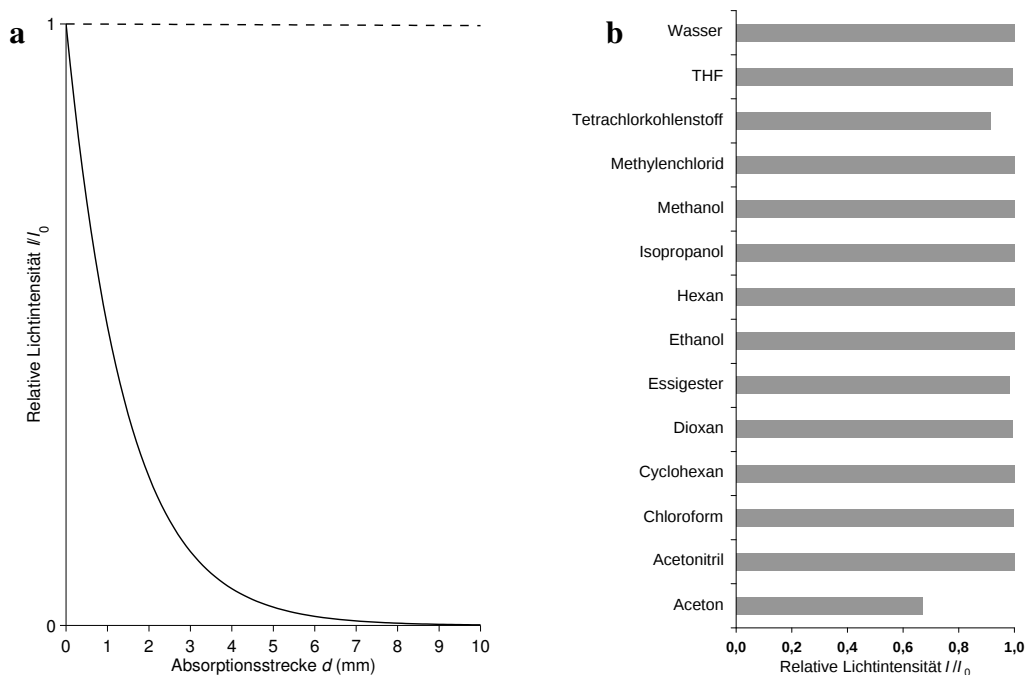


Abbildung 3.7: Transmission der Lösemittel in APPI und APLI. Dargestellt sind die (a) Intensitätsabnahme mit dem Weg des Lichtes in der Ionenquelle für APPI (124 nm, durchgezogen) und APLI (248 nm, gestrichelt) und die (b) Transmission verschiedener Lösemittel in der APLI (248 nm).^[51,82] Angesetzt sind typische Bedingungen der LC-MS (vgl. Abschn. 3.1.4) bei geringem Fluss der Lösung ($100 \mu\text{l min}^{-1}$) und ausschließlicher Berücksichtigung der (linearen) Absorption durch Lösemittel. Die zur direkten Einphotonenionisierung des Analyten in einer Hilfsgas- und Lösemittelmatrix benötigte Lichtintensität unterliegt der starken Schwächung in dem benötigten Wellenlängenbereich. Die Mehrphotonenionisierung bei einer größeren Wellenlänge, bei der nur noch der Analyt absorbiert, umgeht diese Einschränkung. Bei 248 nm sind typische Lösemittel nahezu transparent und die Lichtintensitätsschwächung durch die gesamte Ionenquelle vernachlässigbar.

len ansiedeln und zeigt, veränderlich mit den experimentellen Bedingungen, beide Ionenarten.

Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Messungen zu erhalten, sollte vom Wechsel des Analyten – auch zwischen den Messreihen – abgesehen werden. Benz[*a*]pyren und Nikotin haben große analytische Bedeutung, sind dank ihres großflächigen Systems konjugierter Doppelbindungen gut durch APLI zu ionisieren und liegen in einem vergleichbaren Massenbereich, der mit den Massenspektrometern gut zugänglich ist.

In vielen Messungen dieser Arbeit wird Acetonitril als Lösemittel verwendet, obwohl die Chemie dieses Lösemittels in der AP-Massenspektrometrie nicht hinreichend bekannt ist, besonders nicht in der Anwendung von Photoionisierungsmethoden. Auch im Rahmen der APPI-Entwicklung wird dieses Lösemittel diskutiert, beispielsweise hinsichtlich einer Isomerisierung im Anschluss an die Photoionisierung.^[38] Acetonitril ist nur mit vergleichsweise hohen Konzentrationen von Verunreinigungen erhält-

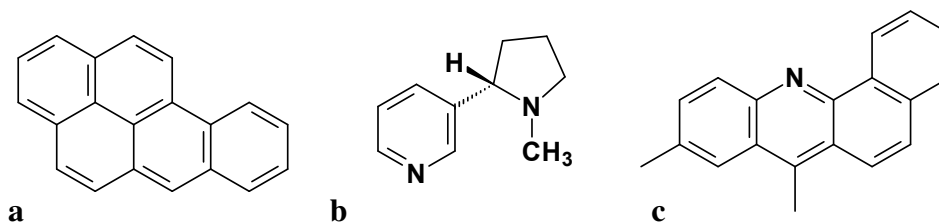


Abbildung 3.8: Gruppen von Analyten in DIA-Messungen. Gezeigt sind die Strukturformeln der Vertreter (a) Benz[*a*]pyren, (b) Nikotin und (c) 7,9-Dimethylbenz[*c*]acridin. Es zeigt sich in DIA-Messungen ein deutlicher Unterschied zwischen Radikalkationen (a und c in der LC) und Quasimolekülonen (b und c in der LC).

lich, vorwiegend mit hohem Wassergehalt.[†] Die spektroskopischen Eigenschaften des Acetonitrils sind für die Verwendung in den Konzentrationen eines Lösemittels und unter Anwendung von REMPI bei Atmosphärendruck nicht bekannt. Grund für die Wahl als Lösemittel in der überwiegenden Zahl von Experimenten neben Methanol ist wiederum der analytische Hintergrund dieser Arbeit. Die durchgeführten Messungen sollen das analytische System beschreiben, also möglichst nahe am Routinebetrieb bleiben. Die Solvations- und Verdampfungseigenschaften des verwendeten Lösemittels beeinflussen in starkem Maße die in dieser Arbeit vorgestellten Phänomene[‡] und weder der Wechsel zu einem für die RP-HPLC (RP-HPLC: Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigchromatographie; engl. *Reversed phase high-performance liquid chromatography*) nicht verwendbaren Lösemittel, noch die Verwendung eines Lösemittels, dem in der typischen Anwendung der HPLC keine Bedeutung zukommt, wäre unter diesem Gesichtspunkt sinnvoll.

3.2.4 Potenzial der Experimente

Es handelt sich im Bereich der Ionenquellen von AP-Massenspektrometern um äußerst komplexe chemische Systeme mit vielen unbekanntem Zusammenhängen. Zum Anfang der Untersuchungen dieser Arbeit lag kaum Wissen zu den Strömungsverhältnissen innerhalb des Atmosphärendrucksystems vor. Auch die Beschreibung der Chemie in der Ionenquelle basierte größtenteils auf physikochemisch nicht untermauerten mechanistischen Vorstellungen. Solche Bedingungen verlangen eine besondere Vorsicht: Es muss bei allen Untersuchungen darauf geachtet werden, dass durch Veränderungen nicht unbeabsichtigt das zu beschreibende Phänomen beeinflusst wird. Leicht verleiten Annahmen über die vorliegenden Verhältnisse zu ungenügenden

[†]Für Acetonitril in HPLC-Qualität liegt der Gehalt an Wasser im Bereich einiger Zehntelprozent; der Anteil an Acetonitril liegt bei nur 99,8%.

[‡]Der Einfluss der Lösemittelwahl auf die im Abschnitt 4.1.1 erstmalig diskutierten und als DIA-Graphen bezeichneten Darstellungen werden erst vor dem Hintergrund deutlich, dass die Analytverteilung einen großen Einfluss auf diese hat.

3 Messprinzip

mechanistischen Modellen und stellen damit die Gefahr, Experimente bei leicht veränderten Bedingungen durchzuführen, die das ursprüngliche System jedoch nicht mehr beschreiben. Es ist nicht von Nutzen, ein neues Gerät zu entwerfen und zu untersuchen, das mechanistisch grundlegend vom ursprünglichen abweicht aber nur für dessen Beschreibung entwickelt wurde. Vor diesem Hintergrund wird die Wahl der experimentellen Ansätze und Parameter in dieser Arbeit verständlich. So verspricht zwar auch die Erweiterung der Methode auf eine dreidimensionale Ortsauflösung interessante Daten, jedoch ist die stark eingeschränkte Interpretierbarkeit dieser in dem auf die analytische Anwendung ausgerichteten Rahmen zu bedenken.

Der gewählte experimentelle Aufbau ist nicht geeignet, die Chemie in ausreichendem Maße zu untersuchen und auf der Basis der durchgeführten Messungen mechanistische Schlüsse zu ziehen. Solche Untersuchungen erfordern Messaufbauten, die chemisch besser definierte und besser reproduzierbare experimentelle Bedingungen ermöglichen. Grundlegend und leicht umzusetzen ist die Verwendung reiner Gase und das Verhindern von Stoffeinträgen über Undichtigkeiten. Auch muss durch eine kontrollierte Abführung verhindert werden, dass Stoffe über den Überlauf in die Ionenquelle gelangen. Schwieriger zu kontrollieren ist jedoch die Oberflächenbenetzung des Ionenquellenkörpers. Es sollte möglich sein, die Ionenquelle reproduzierbar in einen physikochemisch klar definierten Ausgangszustand zu bringen. Dieses ist jedoch von den Herstellern nur sehr beschränkt vorgesehen. So unterliegen die Ionenquellen bei jedem Öffnen den Umgebungsbedingungen und können nach der Reinigung weder evakuiert, noch ausgeheizt werden. Damit sind beträchtliche Mengen von Wasser in der Ionenquelle zu erwarten, die sich im Laufe der Messung durch Ausspülen auch verändern können. Eine Interpretation chemischer Umsetzungen wird damit erschwert. Hinzu kommt, dass Ansätze in dieser Richtung zwar chemisch besser definierte und reproduzierbare Bedingungen schaffen würden, jedoch weiterhin keine Aussagen über die beteiligten Prozesse liefern könnten. So sind heterogene Prozesse – beispielsweise Oberflächenreaktionen – stark an die Gasdynamik in der Ionenquelle gebunden und die Aufenthaltszeit der Ionen bei erhöhtem Druck entscheidet über nachgelagerte Umsetzungen. Die Gasbewegung und die Ionentrajektorien in der Ionenquelle sind jedoch noch unverstanden und nicht ausreichend beschrieben.

Auch die Gasdynamik in der Ionenquelle lässt sich nur unzureichend mit den Daten der vorgestellten Experimente beschreiben. Die Daten der Experimente bei ortsaufgelöster Ionenerzeugung ergeben sich aus dem komplizierten Zusammenspiel von Analytverteilung und der Bewegung der erzeugten Ionen unter dem Einfluss der auf sie einwirkenden elektrostatischen Kräfte und der Gasdynamik der Neutralen. Verluste ergeben sich sowohl aus der Chemie der erzeugten Ionen, als auch den Einflüssen auf die Ionentrajektorien. Beide Faktoren lassen sich nicht klar voneinander trennen. Durch das experimentelle Prinzip bedingt unterliegen die Messungen bei orts- und zeitaufgelöster Ionenerzeugung der Einschränkung, dass sie nur die *Veränderung* der Transportzeiten detektierbarer Ionen beschreiben können. Durch geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen lassen sich jedoch Informationen zu der Bewegung der Ionen in der Gasphase ablesen. Die Wahl eines alternativen Messaufbaus könnte

auch hier leichter zu interpretierende Daten und eine höhere Datendichte liefern.

Ein entscheidendes Kriterium für die Wahl der experimentellen Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen stellt die Forderung der wechselseitigen Nutzung der massenspektrometrischen Ausrüstung mit der Routineanwendung für die analytische Chemie dar. Oft ergeben sich in diesem Rahmen recht kurze Messintervalle, die eine aufwändige Ausrichtung der benötigten Optik nicht zulassen. Dennoch müssen die aufgezeichneten Daten miteinander vergleichbar und reproduzierbar sein. Auch stellt sich bei der wechselseitigen Nutzung des Gerätes mit der Routineanalytik bei ESI das Problem, dass die beiden Ionisierungsmethoden stark unterschiedliche Empfindlichkeiten gegenüber verschiedenen Verbindungsklassen aufweisen und auch in ihrer Chemie – der Flüssigphasenchemie auf der einen, der Gasphasenchemie auf der anderen Seite – stark unterschiedlich auf die Ionenquellenbedingungen reagieren. Beispielsweise ist die APLI-Methode die bisher empfindlichste Methode für den Nachweis von PAK und bereits geringe Verunreinigungen der Ionenquelle mit Verbindungen, die mit ESI nicht beobachtet werden können, führen hier zu erheblichen Signalen. Solche *Memory*-Signale lassen sich teilweise nur mit sehr großem Aufwand aus der AP-Ionenquelle entfernen. Problematisch werden Verunreinigungen, wenn diese mit den eigentlichen Analyten in der APLI einer *Chemie* in der Gasphase unterliegen. Solche Konditionierungsprobleme der universellen AP-Ionenquelle stellen für die junge APLI noch ein Problem dar, da die Ionisierungsmethode sehr empfindlich auf chemische Einflüsse in der Gasphase reagiert (vgl. Abschn. 4.2.3). Zu der besonders hohen Empfindlichkeit gegenüber Verbindungsklassen, die mit anderen Ionisierungsmethoden nicht zugänglich sind, kommt die starke Veränderung mit dem Ort der Photoionisierung. Die Aufgabe, die Ionenquelle für diese besonders empfindliche Ionisierungsmethode reproduzierbar zu konditionieren, steht noch aus. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen stellen einen Baustein für das Verständnis der Ionenquellen bei Atmosphärendruck dar, das Voraussetzung für die Lösung auch dieser Aufgabe ist.

3.3 Ortsaufgelöste Ionisierung

3.3.1 Diskussion möglicher Ansätze

Die örtliche Veränderung der Ionenerzeugung lässt sich auf unterschiedliche Weise durch APLI umsetzen. Um die Datenaufnahme in hohen Dichten zu ermöglichen, sollte die Positionierung automatisiert und mit der Datenaufnahme synchron erfolgen. Die Beschreibung der Abhängigkeit der massenspektrometrischen Empfindlichkeit von der Laserstrahlposition über ortsaufgelöste APLI-Messungen erfordert nur eine zweidimensionale Ortsauflösung; eine Tiefenauflösung ist für diese Aufgabenstellung nicht erforderlich. Die in zwei Dimensionen aufgelöste Ionisierung ohne Tiefenbeschränkung ist mit recht geringerem Aufwand umsetzbar. Die räumliche Beschränkung der Ionenerzeugung in der Tiefe auf einen definierten Bereich stellt eine größere

3 Messprinzip

Herausforderung dar und liefert mit der zusätzlichen Information nur unterstützende Aussagen zur Interpretation der zweidimensional orts aufgelösten Experimente.

Eine elegante Möglichkeit, zweidimensional eine räumliche Auflösung der Photoionisierung umzusetzen, ist die Verwendung von Lichtwellenleitern. Unter geschickter Wahl der optischen Dimensionen kann dieser Aufbau auch eine Erweiterung auf die dreidimensional räumlich definierte Ionenerzeugung ermöglichen. Die starke Weiterentwicklung von optischen Fasern in den letzten Jahren, die besonders durch die Anwendung von UV-Excimerlasern in der Medizin angetrieben wird, verspricht auch den Transport hoher Photonenflussdichten im UV, beispielsweise unter der Verwendung flüssiger Kerne.^[83] Der entscheidende Nachteil dieser Methode ist der mit dem Einbringen des Lichtwellenleiters verbundene Eingriff. Zu erwarten sind sowohl eine beträchtliche Beeinflussung der Gasdynamik, als auch der elektrischen Felder in der Ionenquelle, die zudem zeitlich nicht konstant ist, sondern sich mit dem Ort der Photoionisierung verändert. Der erhebliche apparative Aufwand, den die Umsetzung der räumlichen Auflösung unter Verwendung eines optischen Leiters mit sich bringt, beispielsweise zur Abdichtung der Ionenquelle, erscheint mit dem damit verbundenen Risiko für Fehlinterpretationen nicht gerechtfertigt.

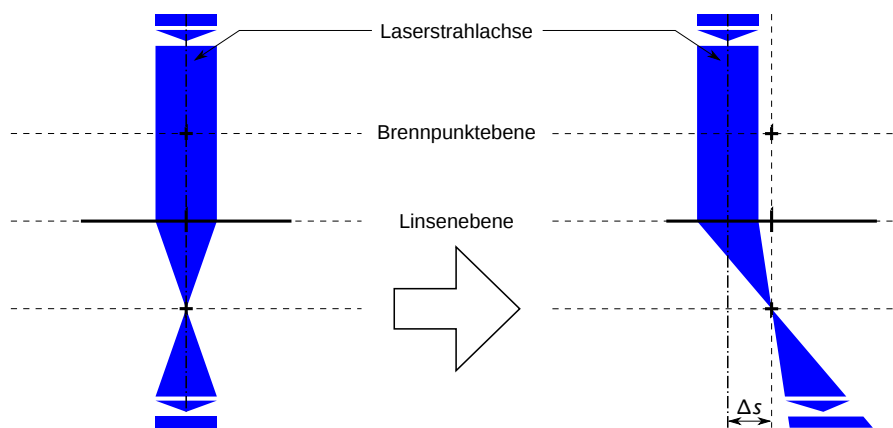


Abbildung 3.9: Laserstrahlpositionierung durch Verschieben einer Sammellinse. Beim seitlichen Verschieben der Linse wird auch der Brennpunkt um diese Strecke Δs verschoben. Die gebündelte Laserstrahlung folgt dieser Bewegung unter Abwinkelung; nur in der Ebene des Brennpunktes entspricht die seitliche Auslenkung des Strahlverlaufs der seitlichen Verschiebung der Linse, wie in der schematischen Darstellung gezeigt ist. Bei geeigneter Dimensionierung verliert die Verzerrung des Strahlverlaufs an Bedeutung und kann vernachlässigt werden (vgl. Abb. 3.11).

Eine weitere Möglichkeit, eine räumliche Auflösung der Laserionisierung in zwei Dimensionen umzusetzen, ist das Einbringen einer seitlich verschiebbaren Sammellinse zur Fokussierung des Laserstrahls. Mit seiner geringen Divergenz lässt sich der Laserstrahl als Bündel von Parallelstrahlen darstellen, das nach den Regeln einfacher Optik an flachen Sammellinsen durch den Brennpunkt der Linse geleitet wird. Mit der seitlichen Verschiebung der Linse in der Linsenebene, senkrecht zum einfallenden

Laserstrahl, verschiebt sich der Brennpunkt um die gleiche Strecke und damit der Verlauf des fokussierten Strahls, wie in der Abbildung 3.9 auf der vorherigen Seite schematisch dargestellt ist. Es entsteht in der Betrachtung nach geometrischer Optik ein ausgeleuchtetes Volumen, das als Verzerrung von zwei spitzenverknüpften Kegeln betrachtet werden kann. Nur in Grundstellung der Linse, in der der einfallende Laserstrahl mittig auf die Linsenoberfläche trifft, tritt dabei keine Verzerrung dieser Geometrie auf. Durch die in DIA-Experimenten gewählten Dimensionen für den Querschnitt des nichtfokussierten Laserstrahls – möglichst klein – und die Brennweite der Linse – möglichst groß – unter Beachtung der benötigten seitlichen Auslenkung lässt sich die maximale Abwinkelung des die Ionenquelle durchlaufenden Laserstrahls in Grenzen halten. Um den geometrischen Brennpunkt der Sammellinse weist der fokussierte Laserstrahl eine besondere Geometrie auf, die prinzipiell auch eine Erweiterung des Ansatzes um eine Tiefenbeschränkung erlaubt. Der Verlauf weicht innerhalb des Nahfeldes von der Struktur spitzenverknüpfter Kegel nach den Prinzipien geometrischer Optik deutlich ab. Der geometrische Brennpunkt wird von einem Bereich mit nur langsam größer werdendem Strahlquerschnitt umgeben. Aus dem Zusammenhang mit der durchsetzten Fläche ergibt sich ein Maximalwert der Photonenflussdichte für die Strahltaile und ähnliche hohe Dichten im Bereich des Nahfeldes (vgl. Abschn. 1.3.2). Durch die starke Abhängigkeit der MPI-Prozesse von der Photonenflussdichte ist eine Beschränkung der Ionenerzeugung auf diesen Bereich denkbar. Die Abbildung 3.10 stellt diesen besonderen Bereich innerhalb des ausgeleuchteten Volumens maßstabsgetreu dar.

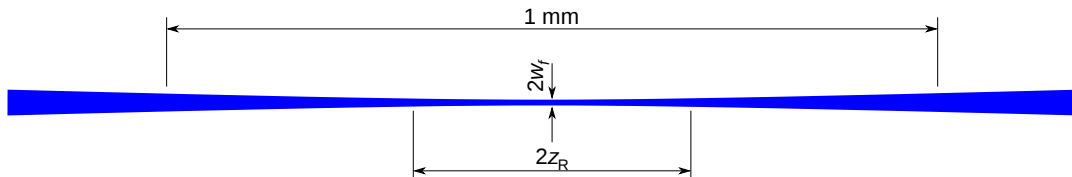


Abbildung 3.10: Geometrie des fokussierten Laserstrahls. Maßstabsgetreu dargestellt ist der zu erwartende Verlauf um den Brennpunkt; gekennzeichnet ist der Nahfeldbereich $2z_R$ mit annähernd konstanter Photonenflussdichte. Der Radius w_f des Laserstrahls an der Taille beträgt für die Strahlung des Excimeren KrF^* (248 nm) etwa $4\ \mu\text{m}$ (vgl. Gl. 1.40), die Rayleigh-Länge z_R ergibt sich aus dem Tailenradius zu $180\ \mu\text{m}$ (vgl. Gl. 1.36).

Auch unter Verwendung von Umlenkspiegeln oder -prismen für die verwendete Wellenlänge lässt sich eine zweidimensionale Ortsauflösung der Ionenerzeugung erzielen. Dieser Ansatz benötigt die Kombination großflächiger Spiegel und ist deshalb mit hohen Kosten verbunden und anspruchsvoll im optischen Aufbau und sollte fest installiert werden können. Der wechselseitigen Verwendung des Massenspektrometers mit der Routineanalytik spricht diese Art der Umsetzung entgegen.

3.3.2 Charakterisierung des gewählten Ansatzes

Für den Ausbau der Methode der orts aufgelösten APLI-Messungen wird der Ansatz über das Verschieben einer Sammellinse gewählt. Dieser sehr robuste Ansatz ist mit minimalem experimentellen Aufwand für die optische Ausrichtung verbunden und damit leicht auf verschiedene Massenspektrometer übertragbar. Er genügt der Anforderung, den schnellen Wechsel zwischen Ionisierungsmethoden – und Experimentatoren im Wechsel mit der Routineanalytik – zu ermöglichen. Die optische Ausrichtung beläuft sich auf die Ausrichtung aller Komponenten zueinander; eine Ausrichtung interner Komponenten der Positioniervorrichtung entfällt.

Für den Bereich der Strahltaile ergibt sich bei Verwendung einer Sammellinse mit einer nominellen Brennweite von 125 mm (entsprechend etwa 120 mm bei 248 nm) und der kreisrunden Ausblendung des Laserstrahls mit 5 mm Durchmesser nach Gleichung 1.40 ein theoretischer Strahldurchmesser von nur 7,6 μm . Der experimentell ermittelte Wert von etwa 200 μm weicht hiervon deutlich ab und spiegelt sich besonders stark in den Leistungsdichten der Laserstrahlung wider.

Die Abbildung 3.11 auf der nächsten Seite stellt maßstabsgetreu den Strahlverlauf in der Ionenquelle für die gewählten optischen Bedingungen dar. Die maximal zu erwartende Abwinkelung der Laserstrahlachse liegt für die gewählten Bedingungen bei einem Winkel von etwa 4°; der Querschnitt verändert sich im Rahmen der zu erwartenden von Strukturen in DIA-Graphen (Tiefenbereich von 20 mm, vgl. Abschn. 4.1.3) im Bereich von 0,13–0,03 mm^2 . Der Verlauf der Leistungsdichte der Laserstrahlung mit dem Abstand zum Brennpunkt lässt sich aus dem experimentell ermittelten Strahlquerschnitt am genauesten ermitteln. Einerseits beeinträchtigen die für Laserstrahlung gültigen Phänomene der Modenstruktur und der Interferenz mit der an Aperturen gebeugten Strahlung (vgl. Abschn. 1.3.2) den tatsächlichen Verlauf des Strahlquerschnitts. Andererseits ist es charakteristisch für Excimerlaser, dass diese eine recht stark von der Theorie abweichende Strahlgeometrie aufweisen.

Die Abbildung 3.12 auf Seite 50 zeigt den Verlauf der Photonenflussdichte des gebündelten Laserstrahls im Bereich um den Brennpunkt der Sammellinse für die in dieser Arbeit gezeigten orts aufgelösten APLI-Messungen. Die Darstellung in Abbildung 3.13 auf Seite 51 erlaubt die Einordnung der im fokussierten Laserstrahl vorliegenden Pulsenergie und beschreibt die Signalabhängigkeit von der experimentell ermittelten Lichtintensität. Der Anstieg des doppeltlogarithmischen Graphen ist im gesamten dargestellten Bereich der Laserpulsenergien von 0,16–2,50 mJ (2,2–3,4 in der Darstellung) konstant bei etwa 0,6. Dieser Wert deutet sowohl auf eine deutliche Sättigung des ersten angeregten Zustands bei der hohen Leistungsdichte im gebündelten Laserstrahl hin, als auch auf eine ausgeprägte Entvölkerung des Grundzustands. Erst unterhalb einer Strahlungspulsleistung von 100 μJ (2,0 in der Darstellung) ist eine Zunahme des Anstiegs auf etwa 1,0 zu beobachten. Trotzdem ist weiterhin die Sättigung des elektronisch angeregten Zwischenzustands der REMPI gegeben. Eine weitere Zunahme der Ordnung ist unter Pulsenergien von 20 μJ (1,3 in der Darstellung) zu erkennen. Die experimentell ermittelte Laserpulsleistungsdichte von etwa

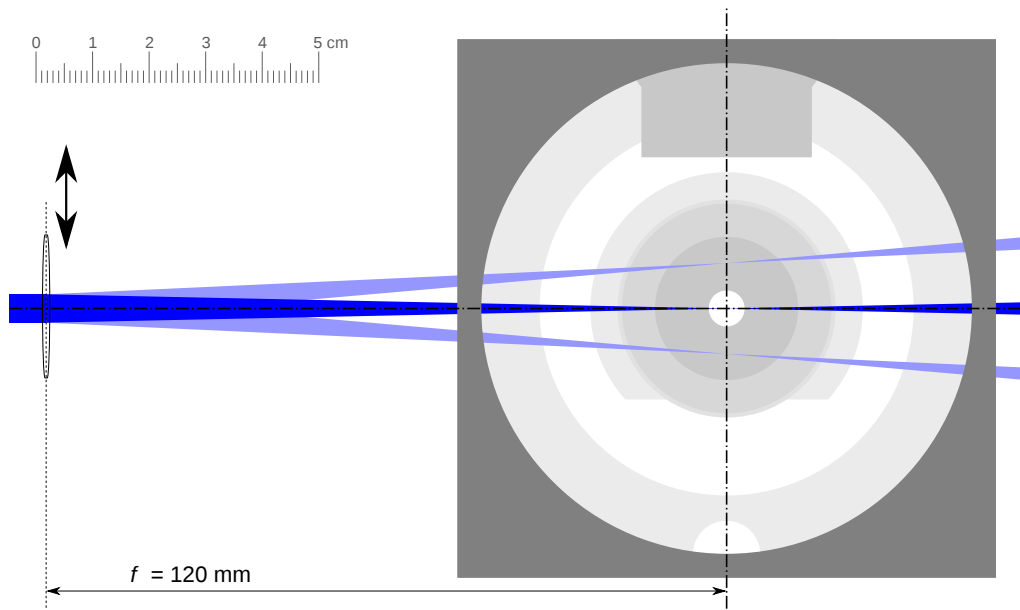


Abbildung 3.11: Strahlverlauf in der Ionenquelle. Maßstabsgetreue Darstellung nach optischer Geometrie für eine Sammellinse mit einer Brennweite von 120 mm für einen auf 5 mm Durchmesser ausgeblendeten Laserstrahl in der Ionenquelle des microTOF. Eingezeichnet sind drei Verläufe bei einer maximalen Abwinkelung für die größte Auslenkung von 8 mm in typischen DIA-Messungen (vgl. Abschn. 4.1.1) am microTOF; die untersuchten Flächen in DIA-Messungen am Q-TOF sind etwas kleiner. Der vor der Sammellinse kreisförmig ausgeblendete Laserstrahl tritt mit einem Durchmesser von 2,5 mm in die Ionenquelle ein und verändert seinen Querschnitt im Bereich von $0,13\text{--}0,03\text{ mm}^2$; die Abwinkelung beträgt für die dargestellten Grenzfälle jeweils $3,8^\circ$.

$1,8 \times 10^8\text{ W cm}^{-2}$ im Bereich um den geometrischen Brennpunkt der Linse für typische DIA-Messungen ist bei einer Pulsenergie von 1,5 mJ (3,2 in der Darstellung) anzusiedeln. Experimente bei stark geschwächter Lichtintensität, die in den quadratischen Verlauf der Signalabhängigkeit von der Laserintensität vordringen, werden im Abschnitt 3.3.3 beschrieben.

3.3.3 Tiefenauflösung durch Reduktion der Leistungsdichte

Experimente bei stark reduzierter Lichtintensität am gleichen optischen Aufbau untermauern die experimentellen Befunde der DIA-Messungen bei hoher Lichtintensität: einerseits durch Verlassen der Sättigung des elektronischen Zwischenzustands der REMPI, andererseits durch Tiefenbeschränkung des Ionisierungsvolumens. Im Abschnitt 1.3.2 wird die theoretische Möglichkeit erläutert, eine dreidimensionale Auflösung der Ionenerzeugung durch Herabsetzen der Leistungsdichte der ionisierenden Strahlung zu erzielen. Da der experimentell bestimmte Strahlquerschnitt am Brennpunkt eine erhebliche Abweichung von der Theorie zeigt, kann die Photonendichte durch optische Filter genügend stark herabgesetzt werden, um an die untere Grenze für einen REMPI-Prozess heranzukommen. Der damit verbundene

3 Messprinzip

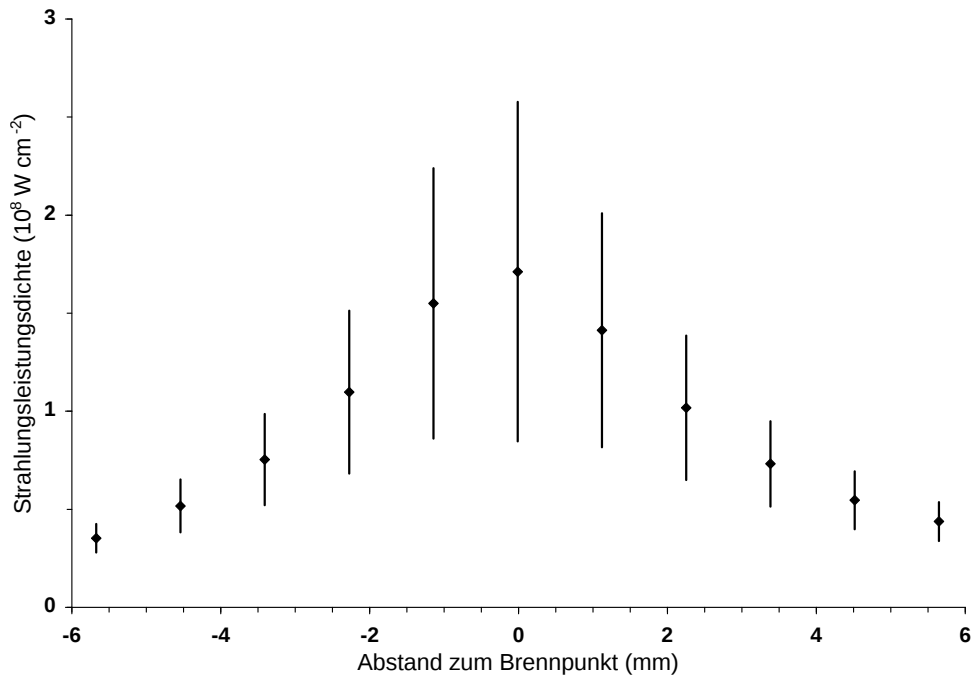


Abbildung 3.12: Pulsleistungsdichte als Funktion des Abstands zum Brennpunkt. Gezeigt ist die Veränderung der Leistungsdichte der Laserstrahlung im Bereich nahe des Brennpunktes auf Grundlage experimenteller Werte für den Strahlquerschnitt und die Pulsenergie.

Signalverlust muss jedoch durch Konzentrationserhöhung kompensiert werden. Die Abbildung 3.14 auf Seite 52 zeigt den Verlauf der Leistungsdichte eines stark abgeschwächten Laserstrahls, der auf eine Tiefe von etwa 1 cm mit Werten oberhalb 10^6 W cm^{-2} beschränkt ist.

Unter der starken Schwächung der Leistungsdichte im fokussierten Laserstrahl lassen sich DIA-Messungen mit verschiedenen Tiefenpositionen der Brennpunktebene durchführen, indem die Sammellinse mit der gesamten Positioniervorrichtung parallel zur Propagationsrichtung der Laserstrahlung verschoben wird. Die Abbildung 3.15 auf Seite 53 zeigt die DIA-Graphen für verschiedene Tiefenpositionen. An dieser Stelle soll noch nicht auf die Bedeutung und auf die Interpretation von DIA-Graphen eingegangen werden; diese Art der Darstellung soll erst in folgenden Abschnitten im Detail diskutiert werden. Da das Ionisierungsvolumen in der Tiefe nur sehr unscharf über die Abnahme der Wahrscheinlichkeit einer REMPI begrenzt ist, sind die Darstellungen mit großen Abständen in der Tiefe zueinander gewählt. Überlappungen der Ionisierungsvolumina bei unterschiedlichen Tiefenpositionen sind so weniger wahrscheinlich. Die Darstellungen zeigen einen Zusammenhang zwischen der Tiefenposition der Brennpunktebene und der Veränderung der Signalintensität mit der Laserstrahlposition. Der Effekt ist jedoch asymmetrisch und wirkt sich stärker aus, wenn die Linse in Richtung der Ionenquelle – in Propagationsrichtung – verschoben wird. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten ist in der optischen Geometrie

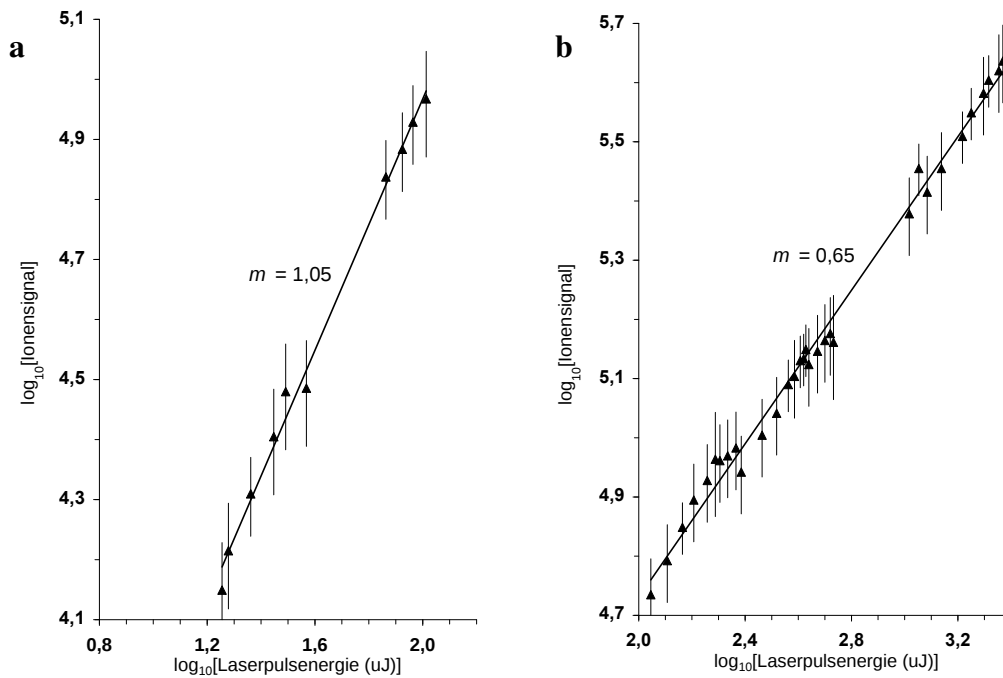


Abbildung 3.13: Signalabhängigkeit der APLI von der Pulsleistungsdichte. Gezeigt sind zwei Messreihen für den Bereich von etwa (a) 16–100 μJ und (b) 100–2500 μJ für die APLI von $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ Benz[*a*]pyren in Acetonitril am Q-TOF. Die Ordnung der Signalabhängigkeit (Steigung m der eingezeichneten Ausgleichsgeraden) von der Strahlungsintensität verändert sich bei 100 μJ (2,0 in der Darstellung) von 0,6 zu etwa 1,0; erst unterhalb 20 μJ (1,3 in der Darstellung) nimmt die Ordnung nochmals zu. Typische DIA-Messungen werden bei 1,5 mJ (3,2 in der Darstellung) als Kompromiss mit der analytischen Forderung nach geringen Konzentrationen aufgezeichnet; die Verwendbarkeit dieser Daten stützt der Vergleich mit DIA-Messungen bei deutlich höherer Ordnung der Signalabhängigkeit in einer Messung bei unter 15 μJ (1,17 in der Darstellung) in Abb. 3.15.

des Laserstrahls zu suchen; die Asymmetrie der Querschnittsfläche fällt auch bei der experimentellen Bestimmung für die verwendeten Excimerlaser auf.

Die größte Bedeutung dieser Messungen besteht darin, dass trotz der Tiefenbeschränkung des Ionisierungsprozesses und ohne Sättigung des Zwischenzustands der elektronischen Anregung die Symmetrie der DIA-Graphen unverändert bleibt. Obwohl durch das Herabsetzen der Leistungsdichte das Ionisierungsvolumen in der Tiefe nicht auf einen klar definierten Bereich beschränkt werden kann, lässt sich bei der geringen Leistungsdichte in diesen Experimenten mit der höheren Ordnung der Signalabhängigkeit vom Photonenfluss (vgl. Abschn. 3.3.2) zumindest eine starke Abnahme des Signalbeitrags der seitlich ausgeleuchteten Bereiche erwarten. Die geometrische Ähnlichkeit der Strukturen in den erhaltenen DIA-Graphen belegt damit die Gültigkeit der zweidimensional aufgelösten Messungen als eine Projektion der zweidimensional aufgelösten Ionisierung in einem Quader mit einer Tiefe von etwa 1 cm, zumindest für das untersuchte analytische System von Benz[*a*]pyren in Acetonitril an dem micrOTOF.

3 Messprinzip

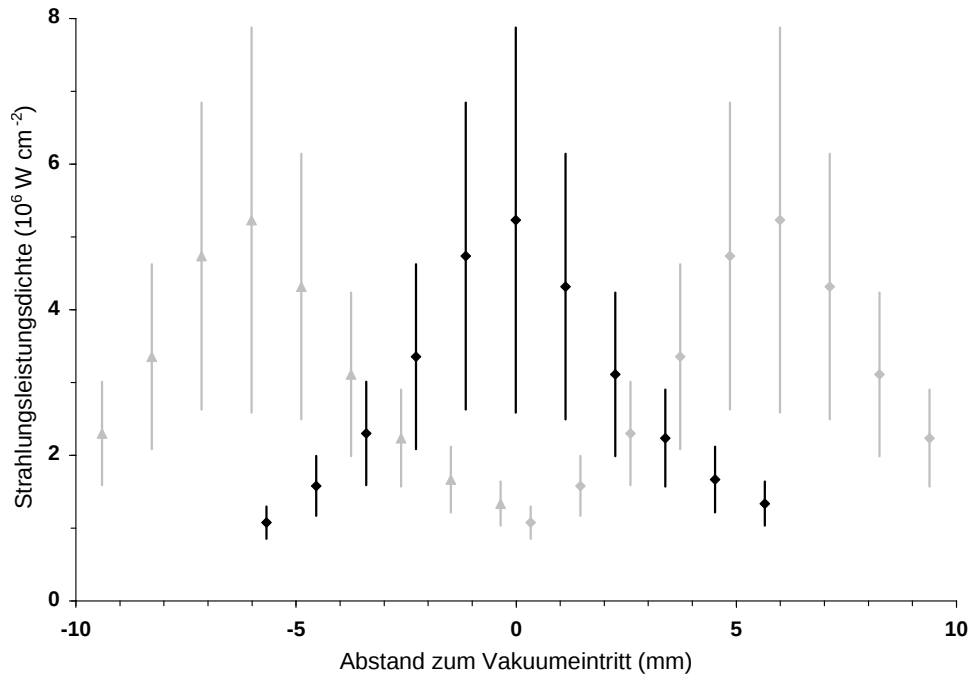


Abbildung 3.14: Verlauf der Leistungsdichte bei Tiefenbeschränkung. Für Experimente unter Tiefenbeschränkung des Ionisierungsvolumens ist die maximal zu erwartende Leistungsdichte um den Brennpunkt in Analogie zu Abb. 3.12 dargestellt. Schematisch ist der Verlauf für die drei in Abb. 3.15 verwendeten Tiefenpositionen der Brennpunktebene eingezeichnet.

Die dreidimensional orts aufgelöste Ionenerzeugung ist auf diese Weise prinzipiell umsetzbar. Im Rahmen der experimentellen Optimierung wäre ein weiteres Anpassen der Leistungsdichte möglich, um den Bereich der Ionenerzeugung in der Tiefe stärker zu beschränken und es könnte eine experimentelle Abschätzung der Tiefenauflösung vorgenommen werden. Für die reguläre Anwendung in DIA-Messungen ist dieser Ansatz jedoch ungeeignet. Der sehr starken Signalabnahme, die mit der Reduktion der Leistungsdichte auf einen Wert knapp oberhalb der Untergrenze für einen Mehrphotonenprozess verbunden ist, muss durch eine besonders hohe Analytkonzentration – im vorgestellten Experiment $100 \mu\text{mol l}^{-1}$ – begegnet werden. Der routinemäßigen Anwendung dieser Art der Tiefenbeschränkung der Ionisierung stehen diese hohen Konzentrationen entgegen. Sie bedeuten einerseits auf Dauer eine Belastung des Massenspektrometers und stellen andererseits die Bedeutung der Messungen in Frage. Schließlich charakterisieren sie nicht mehr das analytische System bei viel geringeren Konzentrationen, sondern ein neues chemisches System.

3.3.4 Zweifarben-REMPI

Einen alternativen Ansatz zur Umsetzung einer dreidimensional orts aufgelösten Ionenerzeugung stellt die Verwendung einer Mehrfarben-REMPI dar. Dieses Experiment ist so zu gestalten, dass die Ionisierung nur auf ein kleines Schnittvolumen von zwei

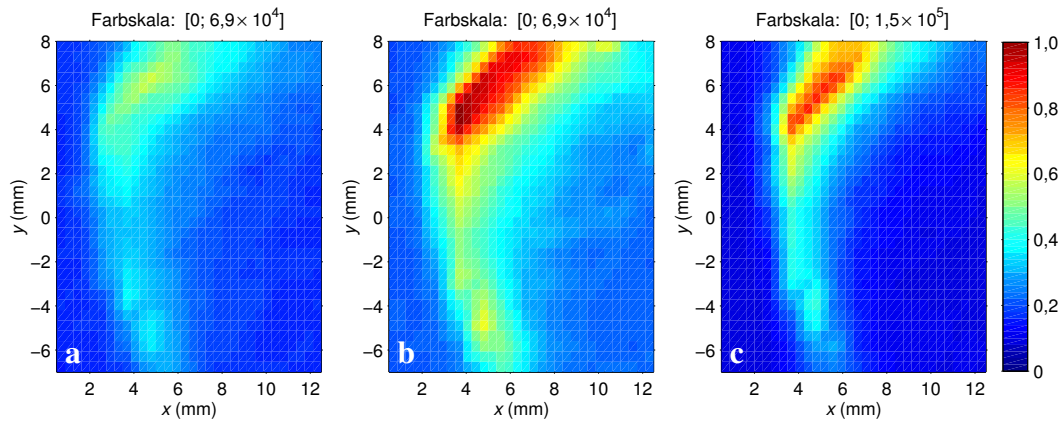


Abbildung 3.15: Tiefenabhängigkeit zweidimensionaler DIA-Graphen. Dargestellt sind Experimente am micrOTOF an einer hochkonzentrierten Lösung von Benz[*a*]pyren ($100 \mu\text{mol l}^{-1}$) in Acetonitril bei stark reduzierter Pulsleistungsdichte (einige 10^6 W cm^{-2}) der Laserstrahlung. Für unterschiedliche Tiefenpositionen von (a) -6 mm , (b) 0 mm und (c) $+6 \text{ mm}$ in Bezug auf die Ebene des Vakuumeintritts (rechtshändig definiertes Koordinatensystem, vgl. Definition in Abb. 3.16) sind DIA-Graphen aufgezeichnet. Die Positionen sind so gewählt, dass sich die Bereiche hoher Leistungsdichte möglichst wenig überlappen (vgl. Abb. 3.14). Mit der Tiefenposition des Brennpunktes ist eine Veränderung der Signalintensität verbunden. Das Erscheinungsbild des gesamten DIA-Graphen bleibt jedoch erhalten und ist vergleichbar mit den Messungen bei hoher Lichtintensität und integrealem Signalbeitrag über die gesamte Tiefe der Ionenquelle. Dieser Vergleich wird als Argumentation für den Verzicht auf eine Tiefenauflösung herangezogen mit der Möglichkeit, durch Verwendung niedriger konzentrierter Messlösungen der analytischen Bedeutung der Experimente nachzukommen. Für die gemeinsame Darstellung von Daten verschiedener Messreihen sind die gezeigten DIA-Graphen unterschiedlich skaliert.

Laserstrahlen beschränkt ist. Unter Verwendung von REMPI kann die Lichtabsorption selektiv auf den Analyten beschränkt werden und über eine weitere spektroskopische Anpassung lässt sich das Experiment so gestalten, dass beide Laserstrahlen selbst keine Ionen erzeugen können, während in dem von beiden Lasern ausgeleuchteten Volumen die Ionisierung des Analyten stattfindet. Werden beide Laserstrahlen beispielsweise zueinander orthogonal in die Quelle eingekoppelt, kann leicht ein präzise definiertes Schnittvolumen gewählt werden.

Auf zwei Arten lässt sich die Ionenerzeugung durch nur einen Laser verhindern. Einerseits kann die Photonenflussdichte so weit herabgesetzt werden, dass ein REMPI-Prozess an dem untersuchten Analyten nicht mehr möglich ist. Im Schnittvolumen zweier Laserstrahlen wäre die Photonenflussdichte doppelt so hoch und könnte für die Ionenerzeugung gerade ausreichen. Eine Alternative besteht darin, den zweiten Laser nicht abzuschwächen, sondern durch Wahl einer größeren Wellenlänge den Anregungsprozess nicht oder erst bei drastisch erhöhten Pulsleistungsdichten in die Ionisierung führen zu lassen. Im Schnittvolumen beider Laserstrahlen liegen in diesem Fall viele angeregte Moleküle vor, die erst durch Wechselwirkung mit Licht des stark abgeschwächten Lasers über das Ionisierungspotenzial hinaus angeregt werden können.

Als wesentliche Einschränkung dieses Ansatzes ist die hohe Spezialisierung des Experiments zu nennen. Die REMPI ist auch bei Atmosphärendruck recht leicht zu bewerkstelligen. Ihre Anwendung als spektroskopische Methode, der gezielten Anwendung der spektroskopischen Eigenschaften der Analyten und nicht nur der Erzeugung von Ionen, stellt jedoch besonders bei der Anwendung in einer komplexen Matrix eine Herausforderung dar. Die hohe Anregung von Analytmolekülen mit einem der beiden Laser – ohne der Ionisierung dieser Moleküle – stellt Anforderungen, die nicht universell durch eine Verbindungsklasse erfüllt werden. Die Durchführung des Experiments scheitert leicht an den geeigneten Verbindungen für die Zufuhr aus der Flüssigphase.

3.3.5 Ausrichtung und Koordinatensysteme

Als räumliche Referenz werden in den DIA-Messungen Bezugskordinatensysteme in den untersuchten Ionenquellen festgelegt. Für die Positionierung des Laserstrahls werden interne Koordinaten verwendet, die durch die Übersetzung der verwendeten Spindelantriebe und die Schrittwinkel der Motoren gegeben sind. Das interne Koordinatensystem ist kartesisch definiert und durch die parallele Ausrichtung der Achsen des Positioniertisches zu den Bezugskordinaten lässt sich die Koordinatentransformation sehr einfach gestalten. Über die PTC (PTC: Zeitliche Laserpositionierung; engl. *Position time correlation*) werden unmittelbar die internen Koordinaten in einen zeitlichen Bezug gesetzt. Die Ausrichtung der Koordinatensysteme wird durch die besondere Bedeutung der Position des Vakuumeintritts als das »Nadelöhr« bestimmt, durch das alle Flugbahnen detektierter Ionen verlaufen (vgl. Abschn. 4.1.1). Der Position wird in allen Experimenten bei orts aufgelöster Ionenerzeugung der Koordinatenursprung zugewiesen und sie wird, auch wegen ihrer guten experimentellen Zugänglichkeit, stets als primärer Referenzpunkt für die räumliche Lagekorrektur des internen Koordinatensystems herangezogen.

Die Forderung der wechselseitigen Verwendung des Massenspektrometers mit der Routineanalytik und die daraus resultierende Notwendigkeit, schnell zwischen den verschiedenen Ionisierungsmethoden und den verschiedenen Aufbauten zu wechseln, trägt besonders zur gewählten Art der Umsetzung erster Experimente bei orts aufgelöster Ionenerzeugung am Q-TOF bei. So wird auf eine exakte optische Ausrichtung der beiden nicht starr miteinander verbundenen Komponenten Laser – einschließlich Positionier Vorrichtung – und Massenspektrometer weitgehend verzichtet und stattdessen die Möglichkeit der nachträglichen Interpretation der genauen räumlichen Ausrichtung des internen Koordinatensystems durch Aufnahme von Kalibrierungsmustern geschaffen. Es wird bewusst darauf verzichtet, die Koordinatentransformation durch starre Ausrichtung des für die Laserstrahlpositionierung verwendete Koordinatensystems und festem Bezug zu den Raumkoordinaten zu vereinfachen.

Der Strahlverlauf wird für jede Messreihe mit der Hand bestmöglich in der geöffneten Ionenquelle ausgerichtet und Kalibrierungsmuster werden regelmäßig vor und nach den Messreihen und zum Überprüfen bei Unsicherheit auch innerhalb von Messreihen

aufgenommen. Während einer erfolgreichen Reihe sind diese deckungsgleich und dienen in der nachträglichen Auswertung der Interpretation exakter Positionen in der Ionenquelle aus den internen Koordinaten. Sie werden unter genau definierter Ausrichtung im Raum auf eigenen Trägern für beide Massenspektrometer auf Höhe der Brennpunktebene der Laserstrahlung aufgenommen. Unter Ansteuerung interner Koordinaten kann nach Messung von Abständen und Winkeln der tatsächlichen Laserstrahlposition relativ zum definierten Referenzpunkt in der Ionenquelle die Abweichung quantitativ beschrieben werden. Zum Bestimmen der Laserstrahlposition des auf Höhe des Vakuumeintritts fokussierten Laserstrahls lässt sich die abtragende Eigenschaft der Laserstrahlung nutzen. Die Brandflecken eines bekannten Musters angesteuerter Koordinaten auf Papier lassen sich sicher ausmessen.

Als Bezugsebene für das Scanning in den zweidimensional ortsaufgelösten Experimenten eignet sich besonders die durch die Eintrittsrichtungen des Analyten in die Ionenquelle und der Ionen in das Massenspektrometer aufgespannte Ebene. An dieser sollte in erster Näherung eine Spiegelsymmetrie vorliegen; bei horizontaler Lage dieser Ebene beim Q-TOF ist eventuell mit einer geringfügigen Störung durch Schwerkrafteinflüsse zu rechnen. Durch Scanning über diese Ebene, in der durch die Gasdynamik der Analyt- und Hilfsgaseingabe ein Bruch dieser Symmetrie zu erwarten ist, sowie durch die rotationssymmetrische Gestaltung der Eintrittsöffnungen in das druckreduzierte System ist bei beiden Massenspektrometern zu erwarten, dass die wichtigsten der vom Ort der primären Ionenerzeugung abhängigen Aspekte auch durch einen zweidimensional aufgelösten Scanningprozess erfasst werden.

Die Koordinaten sind für die Umsetzung am Q-TOF und am micrOTOF so definiert, dass die primäre Achse mit den räumlichen Dimensionen antiparallel zur Eintrittsrichtung in das Vakuumsystem (axiale Komponente) verläuft. Die sekundäre Achse ist am Q-TOF parallel, am micrOTOF antiparallel zur mittleren Eintrittsrichtung der eingegebenen Analytlösung (radiale Komponente) definiert. Der Koordinatenursprung ist bei beiden Massenspektrometern möglichst nahe der Eintrittsöffnung in die erste Druckreduktionsstufe gewählt und ist am Q-TOF durch das mittige Streifen des Laserstrahls an der »Spitze« des die Eintrittsdüse umhüllenden Metallkegels (äußerer *Sample cone*), beim micrOTOF durch das mittige Streifen des Laserstrahls auf der Stirnfläche des *Spray shields* definiert. Zu beachten sind nicht unbedeutende Abstände dieser Position des internen Koordinatenursprungs vom tatsächlichen Eintritt in die erste Druckreduktionsstufe in Richtung der Primärachse bei beiden Massenspektrometern, die sich für beide Geräte voneinander unterscheiden. Die Öffnung der Transferkapillare ist beim micrOTOF um etwa 3,3 mm gegenüber dieser Position versetzt, beim Q-TOF die Eintrittsdüse um nur etwa 0,5 mm. Die Abbildung 3.16 auf der nächsten Seite stellt die Lage der Koordinatensysteme in den Ionenquellen und die gewählten Referenzpunkte dar.

Durch Ausmessen der Kalibriermuster werden die Lagekorrekturparameter für die Interpretation des internen Koordinatensystems ermittelt. Die lineare Koordinatentransformation zwischen den kartesischen Koordinatensystemen wird mit einem Umrechnungsfaktor und einer Linearverschiebung um Abstände in radialer und in

3 Messprinzip

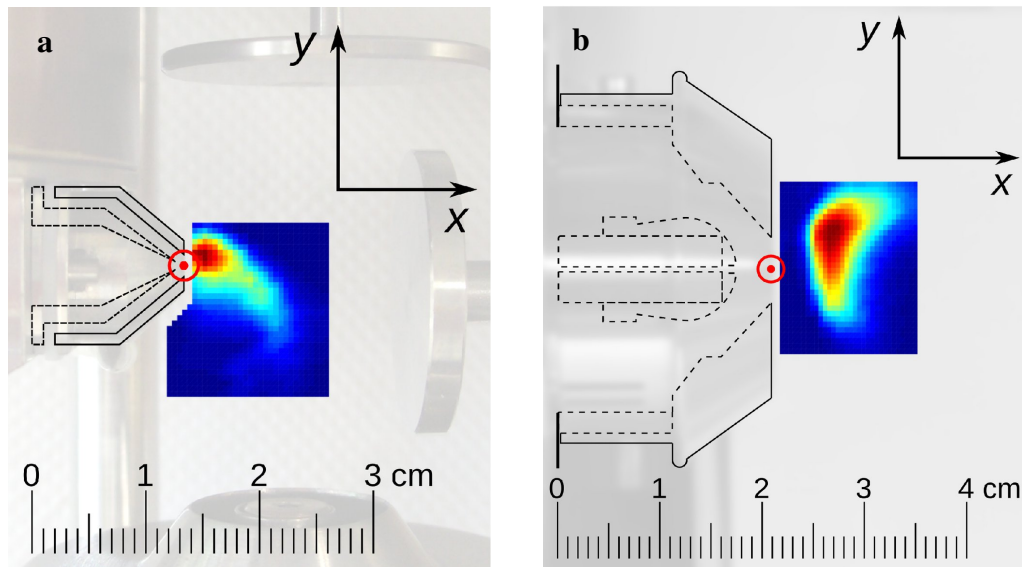


Abbildung 3.16: Lage und Orientierung der Koordinatensysteme. Gezeigt sind die untersuchten Flächen für das (a) Q-TOF und das (b) micrOTOF. Die in dieser Arbeit verwendeten Ausdrücke »axial« bzw. »radial« beziehen sich jeweils auf den rotationssymmetrisch gestalteten Eintritt in das Vakuumsystem, also in Richtung der Achsen x bzw. y . Die Referenzpunkte für die Koordinatentransformation und die räumliche Lagekorrektur sind in beiden Darstellungen rot gekennzeichnet. Sie entsprechen dem Koordinatenursprung der Koordinatensysteme in allen gezeigten DIA-Darstellungen. Die Ebenen für das Scanning liegen beim Q-TOF horizontal, beim micrOTOF vertikal im Raum. Die dritte Dimension wird rechtshändig durch die Achse z beschrieben, ebenfalls mit dem Ursprung auf der Höhe des Vakuumeintritts.

axialer Richtung beschrieben. Letztere werden für jede Messung bestimmt und beinhalten auch den Beitrag der Lagekorrektur. Eine Drehung des internen Koordinatensystems wird durch einen Korrekturwinkel mit dem dazugehörigen Drehmittelpunkt im Bezugskordinatensystem angegeben.

3.3.6 Geometrie und Dimensionierung

Bei den zweidimensional orts aufgelösten DIA-Messungen in der Umsetzung durch seitliches Verschieben einer Sammellinse entspricht das Ionisierungsvolumen in erster Näherung zwei spitzenverknüpften Kegeln, die in Abhängigkeit von der Auslenkung des fokussierten Laserstrahls von der ursprünglichen Strahlachse unterschiedlich stark verzerrt sind. Die Spitzenverknüpfung liegt auf Höhe der Eintrittsöffnung in das Vakuumsystem und wird in den Messungen zur räumlichen Beschreibung der Laserstrahlposition herangezogen. Die Darstellung der Signalintensität gegen die so definierten Flächenkoordinaten für die Laserstrahlposition resultiert damit in einer Projektion des bei Photoionisierung in dem gesamten ausgeleuchteten Volumen erhaltenen Ionensignals. Je nach räumlicher Beschränkung des Bereichs, in dem Ionen photochemisch gebildet werden können, beispielsweise durch die Abnahme der Pho-

tonenflussdichte oder die begrenzten Dimensionen der Ionenquelle, verändert sich die Größe dieses Volumens längs des Laserstrahls. Das durch Photoionisierung in diesem mehr oder weniger genau definierten *Volumenelement* erhaltene Ionensignal wird einem *Punkt* im Raum zugeordnet.

Unter der Voraussetzung kleiner Volumenelemente im Vergleich zur Gitterkonstante des mit dem Laserstrahl abefahrenen Gitters hat die Wahl des Bezugspunktes an diesem Volumenelement eine geringe Bedeutung. Auch bei ähnlichen Dimensionen beider Größen kann die Vergleichbarkeit von Messungen gewährleistet werden. Wenn die räumlichen Abmessungen des Laserstrahls jedoch die Abstände zwischen Gitterpunkten für die Laserstrahlpositionierung überschreiten, kommt es zur Überlappung von Volumenelementen, die unterschiedlichen Punkten im Koordinatensystem zugewiesen werden. Besonders in der gewählten Art der Umsetzung der Ortsauflösung, bei der das Volumen mit zunehmendem Abstand zum Brennpunkt zunimmt, kann von einer solchen Überlappung ausgegangen werden. Es kommt hier auf die räumliche Begrenzung des Ionensignalbeitrags mit dem Abstand zur Brennpunktebene an, um eine Störung zu verhindern. Es bietet sich einerseits die kontrollierte Beschränkung des Ionisierungsprozesses durch spektroskopische Mittel an, während andererseits auch bereits das zu beschreibende Phänomen eine räumliche Beschränkung aufweist, die durch Symmetriebetrachtungen als eine Tiefenbeschränkung interpretiert werden kann. Die Abbildung 3.17 auf der nächsten Seite verdeutlicht in einer maßstabsgetreuen Darstellung die Veränderung der Überlappung mit dem Abstand zwischen benachbarten Gitterpunkten. Es zeigt sich, dass es zur Beeinträchtigung erst in Abständen von der Brennpunktebene kommt, die außerhalb der Dimension von Strukturen in typischen DIA-Graphen liegen. Eine ausführliche Diskussion und Symmetriebetrachtungen zur räumlichen Dimensionen von Strukturen in DIA-Graphen erfolgt im Abschnitt 4.1.2.

3.4 Datenverarbeitung

3.4.1 Rohdatenerfassung

In den Messungen bei ortsaufgelöster Ionisierung wird der Einfluss der Veränderung einer physikalischen Größe auf das massenspektrometrische Signal zeitbasiert betrachtet. Die Veränderung der Positionierung des Laserstrahls übernimmt eine Steuersoftware, die als Eingabe Datenpaare aus Koordinaten in einem internen Koordinatensystem und einer dazugehörigen Messzeit erwartet. Das Programm D2Dc (D2Dc: engl. *DIA-2D control*) übernimmt die Ansteuerung der Positioniervorrichtung, mit deren Hilfe der Laserstrahl verschoben wird. Sie speichert die derzeitige Position im internen Koordinatensystem und erlaubt die manuelle oder zeitbasierte Bedienung durch Steuerdateien, die das PTC enthalten. Die Verwendung des Programms wird im Anhang A.1.1 erläutert.

3 Messprinzip

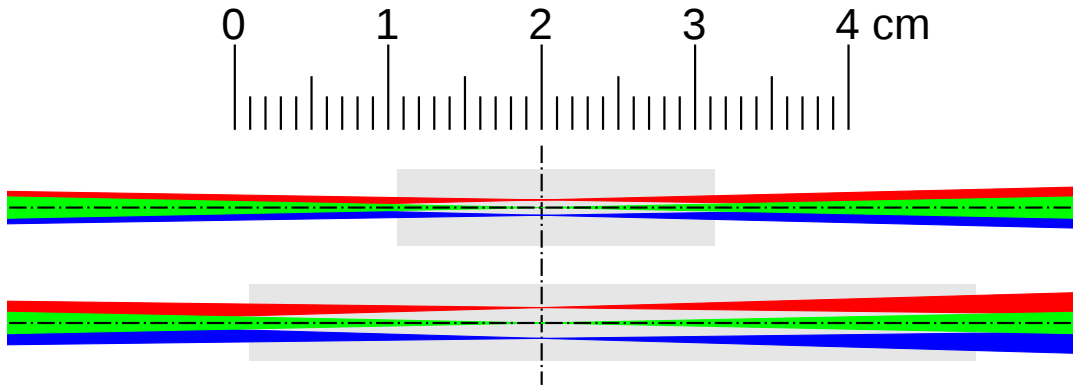


Abbildung 3.17: Zuordnung von Volumenelementen. Für verschiedene Gitterkonstanten von 0,5 mm (oben) und 1,0 mm (unten) ist nach geometrischer Optik der Verlauf des gebündelten Laserstrahls durch die Ionenquelle symmetrisch um die Brennpunktebene dargestellt. Der Laserstrahl mit einem Durchmesser von 5 mm wird mit einer Brennweite von 120 mm gebündelt. Die in DIA-Messungen zu vermeidende Überlappung benachbarter Volumenelemente ist in den dunkel hinterlegten Bereichen möglich und eine eindeutige Zuordnung ist gegeben, wenn andere Bereiche keine oder nur geringe Signalbeiträge leisten. Die räumlichen Dimensionen signifikanter Beiträge in DIA-Messungen in axialer Richtung (vgl. Abschn. 4.1.1) liegen innerhalb der markierten Bereiche und ergeben für beide Auflösungen keine Einschränkungen.

Für das Format der PTC-Dateien dient eine möglichst einfache aber gut lesbare und intuitiv verständliche Form auf ASCII-Basis (ASCII: engl. *American standard code for information interchange*). Um die Bearbeitung der Dateien und das nachträgliche Ändern zu vereinfachen, enthalten die Steuerdateien keine absoluten Zeiten, sondern die Länge der Zeitintervalle für das Verweilen des Laserstrahls an den beschriebenen Positionen. Für ihre Abfolge gibt es keine festgelegte Reihenfolge, jedoch erweist es sich als vorteilhaft, in aufeinanderfolgenden Intervallen überwiegend benachbarte Positionen des internen Koordinatensystems anzusteuern. Das zeilen- oder spaltenweise Abtasten der untersuchten Fläche lässt die Positionierwege minimal und annähernd konstant werden und ermöglicht es, für alle Zeitintervalle eine feste Toleranz zum Einstellen der neuen Laserstrahlposition und des massenspektrometrischen Systems auf die veränderten Bedingungen festzulegen.

Als Rohdaten wird in den Messungen bei ortsaufgelöster Ionenerzeugung die zeitliche Veränderung des Massenspektrums aufgezeichnet. Für die Interpretation werden aus diesen Daten, die im herstellereigenen Format aufgezeichnet werden, zeitliche Profile, STV (STV: Signalgang; engl. *Signal time variation*), exportiert. Diese beschreiben die Veränderung einer gewählten Gruppe von Ionensignalen mit der Zeit und werden auch als Ionenchromatogramme bezeichnet. Die verwendeten Massenspektrometer nehmen diskrete Datenpunkte auf, die durch die hardwareseitige Summation des Signals in Abständen von Sekunden oder Zehntelsekunden anfallen. Beim Exportieren eines zeitlichen Profils als einfache ASCII-Datei, etwa als durch Kommata getrennte Datensätze von Messzeit und Ionensignal im CSV-Format (CSV:

Trennzeichengetrennte Daten; engl. *Character separated values*), fallen beim Exportieren einstündiger Messungen Dateien mit Größen im Bereich einiger hundert Kilobyte an.

Die Auswertesoftware der Firma Bruker erlaubt über VBA-Skripten (VBA: Visual Basic für Anwendungen; engl. *Visual Basic for applications*) den Zugriff auf Funktionen zum Exportieren der aufgezeichneten Daten. So steht hier auch bereits ein Befehl zur Verfügung, um die Daten eines Ionenchromatogramms im ASCII-Format mit trennzeichenseparierten Datensätzen zu exportieren. Der Zugriff auf die Befehle erfolgt objektorientiert über die Klassen *Analysis*, *Chromatograms* und *Spectra*. Nach dem Öffnen einer Messung können Profile eines Massensignals erzeugt werden, die in der GUI (GUI: Graphische Benutzeroberfläche; engl. *Graphic user interface*) angezeigt und über die Skripten als Objekte der Klasse *Chromatograms* zugänglich sind. Beim Erzeugen des Chromatogramms lässt sich der Massenbereich wählen, über den integriert wird. Die Funktion *Export* mit den Parametern `<Dateiname>, _daXY` exportiert ASCII-Dateien mit zeilenweise und durch Leerzeichen separierten Wertepaaren. Für die Skripten, die – wie auch die Geräteparameter – in *Methods* gespeichert werden, lassen sich mit der Auswertesoftware auch Batches zur sequenziellen Anwendung auf mehrere Messungen erstellen. Der Export von Massenprofilen einer Sammlung von Messungen lässt sich so leicht automatisieren. Besonders in Messungen zur systematischen Untersuchung von Parametereinflüssen auf die DIA reduziert sich so erheblich der mit dem Exportieren verbundene Aufwand.

Das Exportieren der massenspektrometrischen Profile mit der Auswertesoftware des Q-TOF erfordert mehr Handarbeit. Ein Zugriff über eine Skriptsprache ist hier in der verwendeten Softwareversion nicht möglich. Nach dem Erstellen einer Ansicht eines Chromatogramms in der Auswertesoftware lassen sich diese Daten über die Zwischenablage des Betriebssystems in andere Anwendungen überführen. Die exportierten Daten entsprechen in ihrer Formatierung genau der Darstellung und eine Änderung der Präzision der Zeitangaben in der GUI beeinflusst beispielsweise auch die Art der erstellten Dateien. Es muss darauf geachtet werden, dass durch Rundung keine Fehler bei der Exportierung entstehen. Exportiert werden ASCII-Daten mit zeilenweise und durch Trennzeichen separierten Datenpaaren aus Messzeit und massenspektrometrischem Signal.

3.4.2 Rohdateninterpretation

Unter der Rohdateninterpretation soll die Wiederherstellung des ursprünglichen Zusammenhangs von Laserstrahlpositionierung mit den Koordinaten im internen Koordinatensystem und dem massenspektrometrischen Signal verstanden werden. Durch die Verwendung getrennter, zeitbasiert synchronisierter Programme zur Steuerung der Laserstrahlpositionierung und der Datenaufnahme stehen als Informationen hierfür einerseits die STV, andererseits der für ihre Aufnahme verwendete Zusammenhang von Laserstrahlpositionierung und Messzeit in Form von PTC-Dateien zur Verfügung. Über die zeitliche Basis lassen sich beide miteinander in Verbindung bringen und der

3 Messprinzip

gesuchte Zusammenhang reproduzieren. Die Abbildung 3.18 stellt den Vorgang der Rohdateninterpretation schematisch dar.

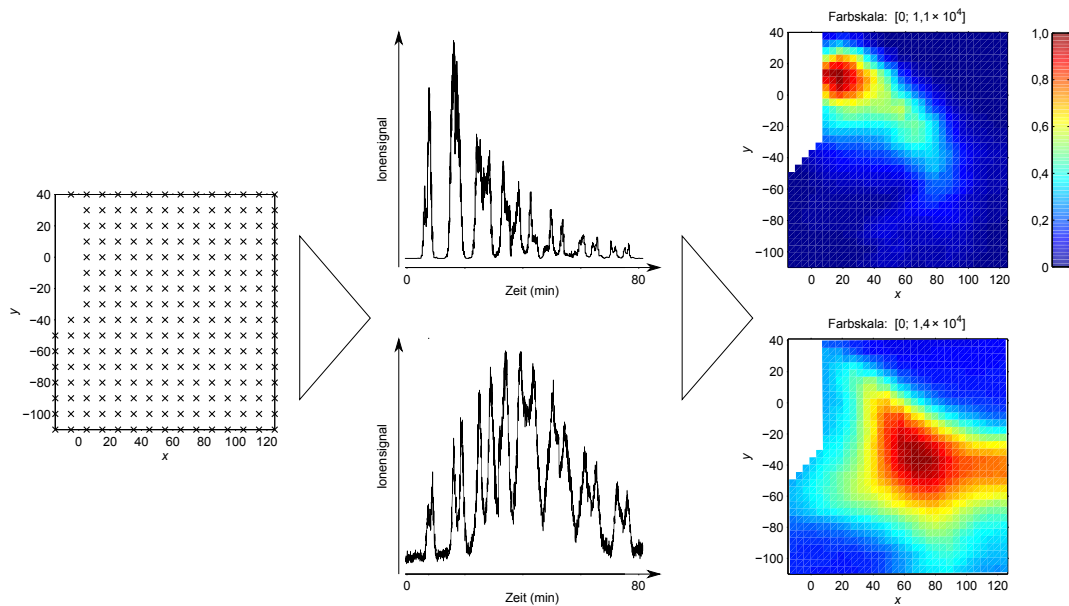


Abbildung 3.18: Datenaufnahme und Rohdateninterpretation. In PTC (links) werden die angesteuerten Laserstrahlpositionen im internen Koordinatensystem mit den Verweilzeiten festgelegt; aus dem massenspektrometrischen Chromatogramm wird der zeitliche Verlauf einzelner Ionensignale als STV extrahiert (Mitte) und über die gemeinsame zeitliche Basis mit den PTC als räumlicher Zusammenhang im internen Koordinatensystem interpretiert (rechts, in der Darstellung linear auf die doppelte Auflösung interpoliert).

Es laufen in den Systemen zur Laserstrahlpositionierung und zur Datenaufnahme separate Uhren und es gibt kein gemeinsames Signal für den synchronen Start der Messung. Um die Zeitbasis der Datenaufnahme und der Veränderung der physikalischen Größe aufeinander abzustimmen, werden ein zeitlicher Offset TSO (TSO: Offset für die zeitliche Synchronisierung; engl. *Temporal synchronization offset*) und ein Korrekturfaktor CAC (CAC: Gangfehlerkorrektur; engl. *Clock-accuracy correction*) definiert und auf eine der beiden Uhren angewendet. Der Faktor CAC dient der Kompensation einer möglichen Abweichung des Ganges der beiden Uhren, der durch die Verwendung der Systemuhren der Personalcomputer zur Bestimmung von Zeiten bereits in der Größenordnung von Zehntelsekunden zu erwarten ist.

Die genaue Ermittlung dieser Korrekturparameter für die zeitliche Synchronisierung erfordert ein gutes Verständnis über den Umgang des Analysesystems mit der Messzeit und über die Aufnahme dieser in das massenspektrometrische Profil. Die Gangkorrektur der Uhren in den beteiligten Systemen muss experimentell bestimmt werden. Die klare Struktur der in orts aufgelösten APLI-Messungen aufgezeichneten Verteilungen lässt jedoch auch die Bestimmung der beiden Parameter durch Abgleichen der experimentellen Daten zu, wenn das Experiment in geeigneter Weise durchgeführt wird.

Vorteilhaft ist das zeilen- oder spaltenweise Abtasten der untersuchten Fläche. Sowohl ein fehlerhafter zeitlicher Offset, als auch ein unkorrigierter Gangfehler der Uhren äußern sich bereits bei kleinen Abweichungen als ein Verschmieren der Strukturen in der Verteilung in der Richtung des Scannings. Voneinander unterscheiden lassen sich beide Fehler durch Verfolgen des Abtastvorgangs durch das Bild, wie in den Darstellungen in der Abbildung 3.19 deutlich wird. Der Offset wirkt sich auf alle Strukturen im gesamten Graphen gleichermaßen aus, während ein Gangfehler erst mit dem Verlauf der Messung einen zunehmenden absoluten Fehler verursacht.

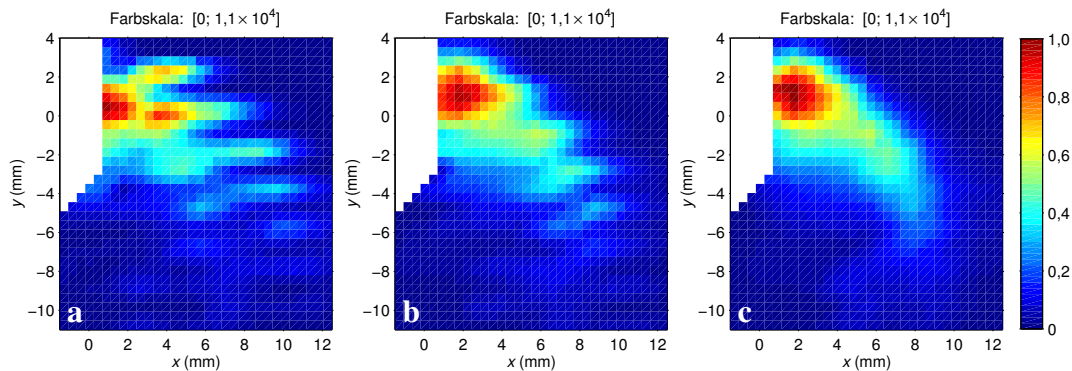


Abbildung 3.19: Synchronisierung des Messsystems. Auswirkung fehlerhafter Synchronisierung der am Experiment beteiligten Uhren auf die Interpretation von DIA-Graphen für einen (a) zeitlichen Offset und eine (b) Gangabweichung der Uhren; (c) fehlerkorrigierte Synchronisierung. Für die zeitliche Synchronisierung der beteiligten Systeme sind Korrekturparameter definiert, die sich für typische Verweilzeiten je Laserstrahlposition durch Abgleich der Strukturen in DIA-Graphen sicher ermitteln lassen. Die Darstellungen sind linear interpoliert und mit der doppelten geometrischen Auflösung dargestellt.

Als weiteren Korrekturparameter für die Rohdateninterpretation durch Synchronisierung beider an der Datenaufnahme beteiligten Systeme wird die Einlaufzeit RIT (RIT: Einlaufzeit; engl. *Running-in time*) berücksichtigt, ein Toleranzwert, der durch die Positionierzeit der die Laserstrahlposition bestimmenden Mechanik und durch die Trägheit des massenspektrometrischen Systems notwendig wird. In der Rohdateninterpretation geht dieser Wert als Lücke in die Interpretation der Massenprofile im Anschluss an die Veränderung der Laserstrahlposition ein. Werte lassen sich, wie auch für die TSO und CAC, durch Angleichen der Rohdaten an der Darstellung eines DIA-Graphen sicher ermitteln.

In dem verfolgten Ansatz der Messungen bei ortsaufgelöster Ionenerzeugung lassen sich die Werte von TSO, CAC und RIT durch Angleichen ermitteln. Das ist jedoch nur für die genannten Bedingungen, der Art der Umsetzung und der Beobachtung eines stetigen Zusammenhangs der Strukturen in den Graphen, möglich. Streng genommen sind die drei Parameter fest im Rahmen der Rohdatenaufnahme ermittelte Größen, die für die Interpretation der aufgezeichneten Daten eine gleichgroße Bedeutung haben wie die PTC selbst.

3.4.3 Datenaufbereitung und -verwaltung

Das massenspektrometrische Signal zeigt eine stetige Änderung mit der Position des Laserstrahls in der Ionenquelle und deutliche Strukturen, die reproduzierbar auch bei veränderter Auflösung des Scannings zu beobachten sind. Erst die experimentelle Beobachtung einer zweidimensional orts aufgelösten Signalverteilung – durch Aufnahme einer Messung und die Interpretation dieses Bildes – gibt Antwort auf die Frage, ob die Daten durch die Überlappung von Volumenelementen beeinträchtigt werden. Die experimentell beobachtete Stetigkeit wird als Grundlage für die Interpretation und Darstellung der Daten von Experimenten bei orts aufgelöster Ionenerzeugung als DIA-Graphen herangezogen. In diesen Darstellungen werden die stichprobenartigen Messungen auf einem festen Gitter als repräsentativ für die Beschreibung eines zweidimensionalen Zusammenhangs angenommen. In jedem DIA-Graphen findet sich diese Annahme wieder.

Zu diskutieren ist die notwendige Aufenthaltszeit des Laserstrahls beim Abfahren des vordefinierten Gitters an jedem Punkt. Durch die hohe Zahl Gitterpunkte wirken sich kleine Änderungen dieses Wertes stark auf die Gesamtdauer des Experiments aus. Kleine Aufenthaltszeiten erlauben geometrisch dichtere Daten bei ähnlichem experimentellen Aufwand. Durch hohe Aufenthaltszeiten werden die einzelnen Messpunkte hingegen statistisch sicherer beschrieben. Die Anwendung von Interpolationsfunktionen auf den Datensatz erlaubt die Abschätzung einer höheren optischen Auflösung auf Grundlage des stetigen Zusammenhangs. Die Abbildung 3.20 auf der nächsten Seite zeigt an zwei DIA-Graphen mit unterschiedlichen optischen Auflösungen die Möglichkeit auf, durch lineare Interpolation den räumlichen Zusammenhang sicher zu beschreiben. Auf die Verwendung von Interpolationsfunktionen höherer Ordnung – beispielsweise bieten sich hier die Funktionen *Spline* oder *Piecewise cubic hermite interpolating polynomial* an – wird bewusst verzichtet. Für die DIA-Messungen in dieser Arbeit werden linear interpolierte Darstellungen mit einer räumlichen Auflösung gezeigt, die höchstens der doppelten geometrischen Auflösung entspricht. Größtenteils sind die DIA-Graphen für die Darstellung mit einer räumlichen Auflösung von 0,5 mm interpoliert. Die geometrische Auflösung ist aus den Zusammenstellungen der experimentellen Details im Abschnitt 6.7 ersichtlich.

Für die Umsetzung der DIA-Messungen erweist sich eine Integrationszeit von 10 s als sinnvoller Kompromiss, der eine sichere Bestimmung der einzelnen Punkte ermöglicht und auch die Berücksichtigung einer RIT nach dem Wechsel auf die neuen Bedingungen zulässt. Für das Radikalkation des Analyten Pyren liefert auch die Aufnahme bei sehr kleiner Integrationszeit von nur 2 s für jede Laserstrahlposition sichere Ergebnisse. Besonders im Rahmen der batchprogrammierten Umsetzung von DIA-Messungen zur systematischen Ionenquellencharakterisierung (vgl. Abschn. 3.5) erlauben diese Messungen einen erheblich gesteigerten Datendurchsatz.

An die Rohdateninterpretation zu einem Bild der Signalintensitätsverteilung im internen Koordinatensystem schließen sich die räumliche Einordnung der Messergebnisse in reale Raumdimensionen für das untersuchte System, sowie die geeignete

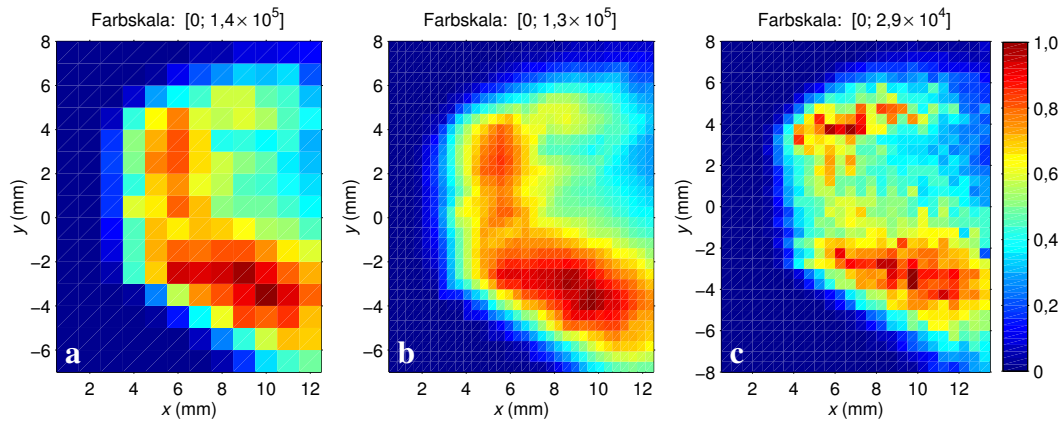


Abbildung 3.20: Optische Auflösung, Messzeit und Interpolation. Dargestellt sind Experimente bei unterschiedlicher Gesamtmesszeit bei (a,b) geringer optischer Auflösung aber guter statistischer Absicherung und (c) hoher räumlicher Auflösung und Minimierung der Messzeit, jeweils für das Radikalkation des Analyten Pyren im Lösemittel Methanol am micrOTOF. Für dieses analytische System unter den gewählten experimentellen Bedingungen sind die interpolierte Auftragung der Daten niedriger optischer Auflösung und die höher aufgelösten Daten gut vergleichbar. Die Verweilzeit des Laserstrahls an jedem Messpunkt wird nach unten durch die Trägheit des Systems durch chemische (Bildungsmechanismen, z. B. über heterogene Prozesse) und physikalische Beiträge (Transportmechanismen) begrenzt, sowie durch den Mechanismus der Laserstrahlpositionierung. Besonders bei der Veränderung von Ionenquellenparametern aber auch beim Wechsel des chemischen Systems ist die Integrationszeit neu abzuwägen. DIA-Messungen mit 208 Messpunkten bei 10s Messzeit je Datenpunkt (45 min Gesamtmesszeit) in linear interpolierter Auftragung bilden einen universellen Kompromiss und die Grundlage für viele gezeigte Darstellungen.

Darstellung dieser Daten an. Die Abbildung 3.21 auf der nächsten Seite stellt schematisch den Ablauf der Visualisierung der interpretierten Rohdaten dar. Für die Lagekorrektur werden die im Abschnitt 3.3.5 eingeführten Korrekturparameter verwendet. Absolute Werte zu massenspektrometrischen Signalintensitäten werden durch experimentell nicht kontrollierbare externe Größen beeinflusst, beispielsweise durch die Veränderung der Transmission durch Flugbahnparameter. Für den Vergleich experimenteller Ergebnisse verschiedener Messungen kann deshalb die gezielte Anpassung der Signale oder das Hinzufügen oder Subtrahieren eines konstanten Beitrags im Rahmen einer Signalanpassung notwendig sein, um die gemeinsame Darstellung von Daten unterschiedlicher Messungen trotz veränderter Empfindlichkeit der Analyse zu ermöglichen. Die eigentliche Darstellung des Zusammenhangs in DIA-Graphen erfolgt in dieser Arbeit als Fehlfarbandarstellung.

Die grundlegende Vergleichbarkeit der technischen Umsetzung der untersuchten Ionenquellen (vgl. Abschn. 3.1.3) erlaubt trotz ihrer Heterogenität die Zusammenführung der experimentellen Daten in einem gemeinsamen Bild. Die direkte Verwendung der Rohdaten als Material für die Darstellung ist durch einen relativ geringen Rechenaufwand möglich, der mit der Rohdateninterpretation verbunden ist. In einer einfachen Datenbankstruktur werden die Rohdaten der DIA-Messungen (STV, PTC

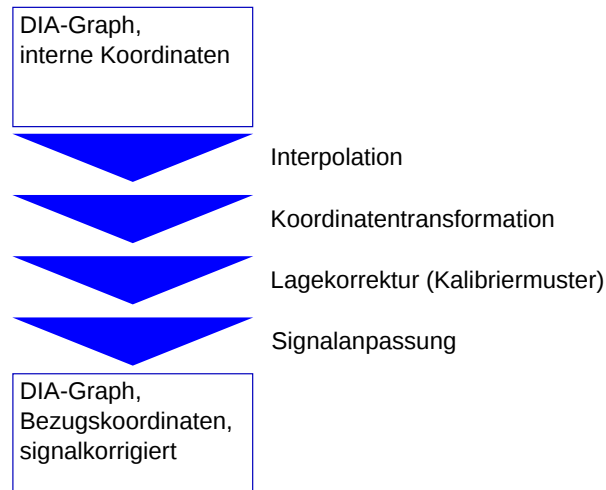


Abbildung 3.21: Visualisierungsprozess. An die Interpolation der interpretierten Rohdaten schließt sich die räumliche Einordnung durch Koordinatentransformation und Lagekorrektur an. Auf räumlich in der Ionenquelle exakt ausgerichteten Papierschablonen werden mit dem Laser anhand spezieller PTC Kalibriermuster gebrannt. Sie vereinfachen die nachträgliche Lagekorrektur des internen Koordinatensystems für jede Messung. Die quantitativen Daten des Ionensignals sind für die eigentliche Darstellung evtl. um konstante Beiträge zu korrigieren und für den Vergleich mit anderen Messungen zu skalieren.

und die Korrekturparameter für die zeitliche Synchronisierung) mit den für die Visualisierung notwendigen Daten, sowie Einträgen zu Protokollierung und Beschreibung der Messungen für die Darstellung durch die Software D2De (D2De: engl. *DIA-2D environment*) zusammengestellt. Das Programm wird im Anhang [A.1.2](#) beschrieben, einschließlich der gewählten Datenbankstruktur.

3.5 Batchprogrammierte DIA-Messungen

Die Herausforderung der experimentellen Umsetzung eines automatisierten Aufbaus zur systematischen Untersuchung liegt darin, den gewählten Ansatz bei Verwendung der Datenaufnahmesoftware des Geräteherstellers ohne weitgehenden Eingriff in das Instrument beizubehalten und weiterzuentwickeln. Die zeitliche Synchronisierung von Laserstrahlpositionierung und Aufnahme des massenspektrometrischen Chromatogramms lässt sich auf die sequenzielle Aufnahme mehrerer Einzelmessungen erweitern; als Rohdaten erhält man dann Massenprofile, die aus mehreren, jeweils für die Interpretation als DIA-Graph zugänglichen Teilen zusammengesetzt sind. Um auf diese Weise Messungen bei orts aufgelöster Ionenerzeugung als Batch aufzunehmen, müssen sich die gewünschten Geräteparameter mit dem Wechsel zwischen den Einzelmessungen automatisch verändern lassen. Das micrOTOF erlaubt die Segmentierung der Messzeit in Intervalle und die freie Wahl von Geräteparametern für diese Segmente. Es ermöglicht damit das zeitgesteuerte Setzen von Ionenquellenparametern, wie

den Spannungen, Gasflüssen und Temperaturen. Geometrische Einstellungen lassen sich jedoch nicht ändern und auch die Zufuhr der Messlösung wird nicht durch das Massenspektrometer selbst geregelt. Daraus ergeben sich Vorgaben für die Planung der automatisierten Messreihen.

Bei der Messung eines Batches vollständiger Einzelmessungen unter ortsauflöser Ionenerzeugung und Aufnahme in einer gemeinsamen Datei kommen Fehler des Gangunterschieds der beteiligten Uhren viel stärker zum Tragen. Ein eleganter Ansatz ist es, den Start der Einzelmessungen durch den Datenaufnahmecomputer selbst zu kontrollieren, dem über die Segmentierung bereits die Steuerung des Batches zugeordnet ist. Unter Einrichtung eines zusätzlichen Steuerkanals zwischen dem Mess- und dem Steuercomputer für die Ortsauflösung ist dieser Ansatz am micrOTOF umgesetzt. Für die Erstellung von Batches von DIA-Messungen muss beim Umschalten zwischen Segmenten das Steuerprogramm für die Laserstrahlpositionierung zurückgesetzt werden. Zu diesem Zweck wird ein eigenes Programm MSCS (MSCS: engl. *Mass spectrometric chromatogram segments*) verwendet, das die Kommunikation des Datenaufnahmecomputers mit dem Massenspektrometer verfolgt. Beide Geräte kommunizieren über eine RS-232-Schnittstelle in ASCII-Text miteinander. Zu bedenken ist, dass es sich hierbei lediglich um einen *Kommunikations*-Kanal handelt und dieser damit für die zeitkritische Steuerung nur bedingt geeignet ist. Da bei der Rohdateninterpretation in DIA-Messungen jedoch der zeitliche Versatz als ein Angleichungsparameter TSO definiert ist, spielt ein zusätzlicher Versatz durch die Verwendung des Kommunikationskanals keine Rolle. Die Kommunikation wird über virtuelle RS-232-Schnittstellen geleitet und verzweigt, so dass auf diese zugegriffen werden kann. Das Programm MSCS übernimmt das gezielte Rücksetzen der Software D2Dc über einen weiteren RS-232-Kommunikationskanal und erlaubt weiterhin die Bedienung eines externen Netzgeräts für die Steuerung von Spannungen. Es erlaubt die Eingabe von Befehlszeichenketten, die im Kommunikationsstrom erkannt werden. Die Logik des Zusammenspiels der beteiligten Komponenten ist in der Abbildung 3.22 auf der nächsten Seite schematisch dargestellt.

Die Datenaufnahmesoftware für das micrOTOF speichert experimentelle Parameter, einschließlich definierter Segmente, in *Methods*. Der aktuelle Stand dieser Daten wird zusammen mit dem Datensatz gespeichert und auf Ebene des Dateisystems als Verzeichnis abgebildet; die Bezeichnung setzt sich aus dem Namen und dem Suffix » .m« zusammen. Innerhalb des Verzeichnisses jeder *Method* liegt eine Datei *submethods.xml*, die im XML-Format (XML: engl. *Extensible markup language*) strukturiert ist und unter dem Schlüssel *submethods* Einträge über Konfigurationsdateien enthält. Beim micrOTOF liegt ein Eintrag in der Datei *microTOFAcquisition.method* vor, die ebenfalls im XML-Format strukturiert ist und alle Informationen über die Parameter einer Messung, einschließlich ihrer zeitlichen Segmentierung, enthält. Durch Einträge unter `//method/otofacq/timetable/segment†` werden in dieser Datei die verschiedenen Grenzen zwischen Segmenten gesetzt (Attribut `endtime`) und die an

[†]Die Adressierung von Einträgen in XML-Strukturen ist über *XPath*-Ausdrücke möglich.

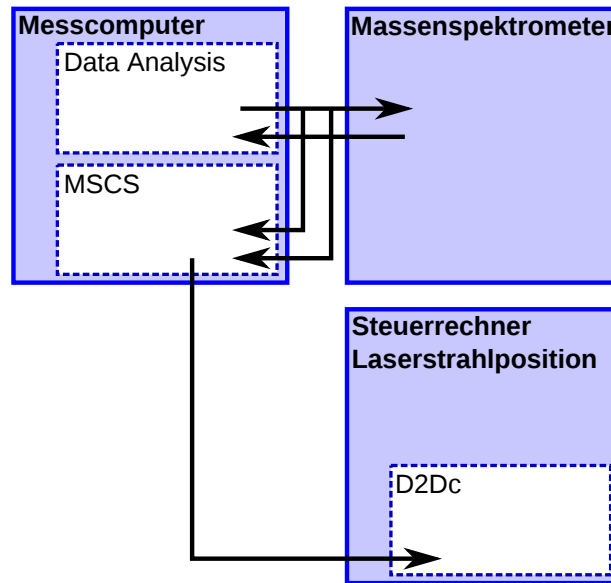


Abbildung 3.22: Steuerlogik batchprogrammierter DIA-Messungen. Mit dem Wechsel zwischen Segmenten in der Datenaufnahme wird die Laserstrahlpositionierung des D2Dc auf Grundlage der Kommunikation zwischen Massenspektrometer und Datenaufnahmekomputer durch das Hilfsprogramm MSCS zurückgesetzt. In der schematischen Darstellung sind die Kommunikationskanäle zwischen dem Massenspektrometer, dem Messcomputer und dem Steuercomputer für die Laserpositionierung gezeigt, die über RS-232-Schnittstellen verlaufen.

dieser Grenze zu *verändernden* Parameter definiert. Das erste Segment übernimmt die grundlegende Konfiguration der Parameter für die Messung, auf die alle anderen Segmente rekursiv aufbauen. Manuelle Änderungen der Einträge in der Datei `microTOF-Acquisition.method` werden von der Steuersoftware zur Datenaufnahme akzeptiert und lassen auf diese Weise die manuelle Erstellung von Konfigurationsdateien oder die Erstellung durch Hilfsprogramme zu und ermöglichen die Batchprogrammierung von Messungen. Für die Erstellung von Batches ist die Anzahl an Segmentegrenzen limitierend, nicht die Messzeit.

Die Ausführung von DIA-Messungen im Batchbetrieb erlaubt die Planung und systematische Durchführung von Untersuchungen zur Beschreibung der Ionenquellenparameter des `microTOF` und die systematische Beschreibung der Einflüsse physikalischer Größen auf die Abhängigkeit des massenspektrometrischen Signals vom Ort der photochemischen Ionisierung. Prinzipiell erlauben die erhaltenen Daten durch ihre hohe Datendichte und die sehr gute Reproduzierbarkeit die statistische Bewertung im Rahmen einer Hauptkomponentenanalyse. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit sind auf die Verwendung eines Analyten beschränkt, der keiner nachgelagerten chemischen Umsetzung unterliegt. Sie gehen weder auf den Einfluss der chemischen Eigenschaften des Analyten, noch auf die Eigenschaften der Matrix ein. Durch die Entwicklung dieses Ansatzes am `microTOF` ist das Gitter der vorhandenen Daten über den Einfluss von Ionenquellenparametern an diesem Massenspektrometer besonders

feinmaschig. Einige Phänomene, wie die besonders empfindliche Reaktion auf die eingegebene Menge *Dry gas* (vgl. Abschn. 4.3.3) am micrOTOF, wären in der Planung und Durchführung ohne Batch-Programmierung mit großer Wahrscheinlichkeit unerkannt geblieben.

3.6 Ionentransportzeiten

3.6.1 Diskussion möglicher Ansätze

Die Bestimmung der Transportzeiten von Ionen vom Ort ihrer Erzeugung in der Ionenquelle bis in das Vakuumsystem – oder bis *zum Massenanalysator*, wie bei den hier vorgestellten Messungen – erfordert neben der zeitlich definierten Erzeugung der Ionen, wie die APLI es bietet, ein geeignetes Verfahren für die Messung der Ankunftszeit der Ionen. Die gewünschte Messung entspricht also einer Flugzeitenbestimmung, liegt jedoch in einer völlig anderen Größenordnung der zu bestimmenden Zeiten als die klassische TOF-Massenspektrometrie.^[84–87] Auch in dieser soll genau die Zeit zwischen – typischerweise photochemischer – Ionenerzeugung und dem Auftreffen der einzelnen Ionen – unterschiedlicher Ionenmasse – am Detektor bestimmt werden. Bei orthogonalen TOF-Massenspektrometern, wie den in dieser Arbeit zu beschreibenden Geräten, steht die Flugzeit der massenspektrometrischen Analyse jedoch nicht mit der gesuchten Zeit im Zusammenhang. Hier ist die Flugzeitanalyse getrennt von der Ionenerzeugung – durch eine Druckreduktionskaskade von 1 atm (etwa 10^5 Pa) nach 10^{-7} mbar (10^{-5} Pa), sowie durch ionenführende Elemente und Distanzen in der Größenordnung von Metern – und wird mit einem elektrischen Beschleunigungspuls gestartet. Diese Flugzeitmessung findet *senkrecht* zur ursprünglichen Bewegungsrichtung statt, so dass das ionendetektierende Element bei diesen Geräten völlig abgelegen und für die Bestimmung der Transportzeiten nicht verwendbar ist.

Wenn von dem substanziellen Eingriff in das Massenspektrometer abgesehen wird, scheint der Aufbau eines Geräts nach dem Vorbild eines klassischen TOF-Massenspektrometers bei reduziertem Druck für diese Untersuchungen ein sinnvoller Ansatz zu sein.[†] Ein Aufbau dieser Art ist jedoch mit einem erheblichen technischen Aufwand verbunden und vor Abschluss einer ausführlichen Validierung des nachgestellten Systems müssen mit dem neuen System aufgenommene Daten als unsicher angesehen werden. Die Validierung erfordert im ersten Schritt die Charakterisierung des Massenspektrometers. Die hier vorgestellten Messungen stellen einen Ansatz in diese Richtung dar; die Ergebnisse können für den Aufbau anderer Messapparaturen als Referenz dienen und zu deren Validierung herangezogen werden.

Eine Alternative zur Verwendung des *detektierenden* Elements für die Bestimmung der Ionenflugzeit ist die gezielte Ansteuerung des gesamten *Analysators*. Diese Art

[†]Der Aufbau eines Geräts dieser Art ist im Rahmen der experimentellen Arbeiten zu diesem Thema begonnen worden. Die Daten dieser Arbeit werden als Grundlage zur Validierung der Experimente mit dem neuen Aufbau dienen.

3 Messprinzip

der Umsetzung bedeutet im übertragenen Sinne das gezielte »Nachsehen«, ob zu einem *bestimmten Zeitpunkt* Ionen am Analysator vorliegen – statt des ursprünglichen Ansatzes mit der Frage, *wann* Ionen ankommen. Diese Messung lässt sich über den Eingriff in die Steuerlogik der an der Flugzeitenbestimmung beteiligten Komponenten des Massenspektrometers durchführen. Für einen geeigneten experimentellen Zusammenhang – hier sei eine ausreichende zeitliche Verbreiterung des »Paketes« von Ionen auf seinem Weg zum Analysator genannt – ist das Experiment für die Bestimmung von Ionen transportzeiten geeignet und hat den entscheidenden Vorteil, dass der gesamte apparative Aufbau unverändert bleibt und in diesem Sinne keine Fehlerquellen bestehen. Durch die Verwendung von teilweise selbständigen Komponenten zur Flugzeitenbestimmung im micrOTOF, beispielsweise der Datenaufnahme durch den *Digitizer*, ist der Eingriff in die Steuerlogik des Massenspektrometers ohne Veränderung der gerätespezifischen Elektronik möglich. Fehler in der elektronischen Umsetzung, die bereits durch geringfügige Eingriffe entstehen können, werden so weitgehend vermieden; das an der Routineanwendung des Massenspektrometers als analytisches Messsystem orientierte Experiment birgt wenig Gefahren zur Ausbildung von Fehlerquellen. Das Gerät läuft bei fast identischen chemischen Bedingungen wie in der Routineanwendung und der Eingriff beläuft sich auf das Unterbrechen und Nachstellen von Kommunikationskanälen zwischen Gerätekomponenten, die einfache TTL-Signale (TTL: Transistor-Transistor-Logik; engl. *Transistor-transistor logic*) leiten. Die Signale werden abgegriffen, durch eine externe Elektronik verarbeitet und am ursprünglichen Adressaten eingespeist. Die Veränderung beschränkt sich dabei auf die getrennte Ansteuerung von ursprünglich gemeinsam angesprochenen Komponenten, die zeitlich versetzte Ansteuerung von Komponenten und die Änderung der Periodizität, mit denen Komponenten des massenspektrometrischen Systems arbeiten.

Das verfolgte Ziel dieser Messungen besteht darin, in einem festen zeitlichen Versatz zur Ionenerzeugung eine Information über die Ionenmenge am Massenanalysator zu erhalten. Theoretisch erfordert diese Aufgabenstellung nur einen Zyklus, die Aufnahme *eines* Massenspektrums. Jedoch verlangt die Verwendung von MCP zur Ionendetektion und deren beschränkte Detektionseffizienz^[88] die statistische Behandlung der ausgegebenen Spannung. Im micrOTOF werden im Routinebetrieb jeweils einige Zehntausend Einzelspektren hardwareseitig gemittelt, bevor sie als Ionensignal interpretiert werden. Dieses Verhalten der ionendetektierenden Elemente bestimmt die verfolgten Ansätze zur Ermittlung von Ionen transportzeiten in dieser Arbeit.

3.6.2 Integraler Ansatz

Messungen zum Verlauf des Ionensignals lassen sich *integral* unter hardwareseitiger Summation von Einzelspektren durchführen. Im Anschluss an die photochemische Ionenerzeugung wird eine Folge einzelner Massenspektren mit der Aufnahmefrequenz der regulären Verwendung aufgenommen und das hardwareseitig über diese Folge gemittelte Massenspektrum gespeichert. Durch sukzessive Veränderung der Länge dieser Folge erhält man einen integralen Zusammenhang über die Veränderung

des Ionensignals mit der Zeit. Dieser Ansatz kommt jedoch nicht konsequent der Forderung nach der Mittelung einer großen Anzahl von Spektren nach; die Anzahl gemittelter Einzelspektren verändert sich mit der integral betrachteten Zeitspanne. Eine Alternative ist die zeitlich zur Ionenerzeugung versetzte Aufnahme einer Folge von Spektren und die sukzessive Veränderung dieses Versatzes. Es entsteht auch hierbei ein integraler Zusammenhang, wenn die Spektrenfolge in ihrer Länge zu jedem Zeitpunkt der Messung über die Dauer des gesamten Ionensignalverlaufs hinausreicht. Mit zunehmendem zeitlichen Versatz der Spektrenfolge relativ zur Ionenerzeugung geht ein geringerer Teil des anfänglichen Signalbeitrags in das Integral ein. Wenn die von der Photoionisierung unabhängigen Signalbeiträge zeitlich konstant sind, hat das Verschieben der Einzelspektrenfolge im Bereich nach dem Abklingen des Ionensignals keinen Einfluss auf das integrale Signal. Diese Umsetzung des Experiments beschreibt besonders gut das Abklingen des Ionensignals. Weniger gut eignet es sich jedoch für die Beschreibung des Anstiegs, da Massenspektren mit relativen Fehlern belegt sind und kleine Signalveränderungen großer massenspektrometrischer Signale sich nur sehr ungenau bestimmen lassen. Wird dieses Experiment hingegen so gestaltet, dass die Datenaufnahme bereits *vor* der Photoionisierung beginnt und der zeitliche Versatz sukzessive verkleinert wird, kann wiederum ein integrales Signal erhalten werden, das jetzt den *Anstieg* des Ionensignals genauer beschreibt. Die Abbildung 3.23 auf der nächsten Seite beschreibt schematisch diesen experimentellen Ansatz.

Der Ansatz über die *sukzessive* Veränderung des zeitlichen Versatzes beruht auf der Annahme, dass das beobachtete Phänomen zeitlich konstant ist. Das verwendete Instrument ist dafür ausgelegt, das *zeitliche Integral* der massenspektrometrischen Information mit den Konzentrationen in der Ionenquelle in Verbindung zu bringen und es kann im Rahmen der DIA-Messungen davon ausgegangen werden, dass bei konstanter Analytzufuhr auch ein konstantes Signal aufgezeichnet wird. Die DIA-Messungen belegen diese Annahme. Ziel der Messungen zu Ionentransportzeiten ist jedoch die Beschreibung des Transports aus der Ionenquelle über mehrere Druckreduktionsstufen bis zum Massenanalysator und die zeitliche Konstanz des Ionensignalverlaufs muss nicht gegeben sein. Diese Einschränkung stellt die Motivation für die Entwicklung eines alternativen Ansatzes.

3.6.3 Direkter Ansatz

Eine weitere Möglichkeit der experimentellen Umsetzung besteht in der Beschreibung des zeitlichen Verlaufs im Anschluss *jeder* photochemischen Erzeugung von Ionen. Um der Forderung nach der Mittelung über eine genügend hohe Anzahl von Einzelspektren nachzukommen, muss dieses Experiment periodisch gestaltet und über eine Vielzahl von Verläufen aufsummiert werden. Die Umsetzung greift etwas tiefer in den Mechanismus der TOF-Bestimmung ein. Der *Digitizer* zeichnet mit hohen Frequenzen im Bereich einiger Gigahertz den analogen Spannungsverlauf an den MCP digital auf. Im micrOTOF ist der *Digitizer* als Steckkarte in dem Messcomputer

3 Messprinzip

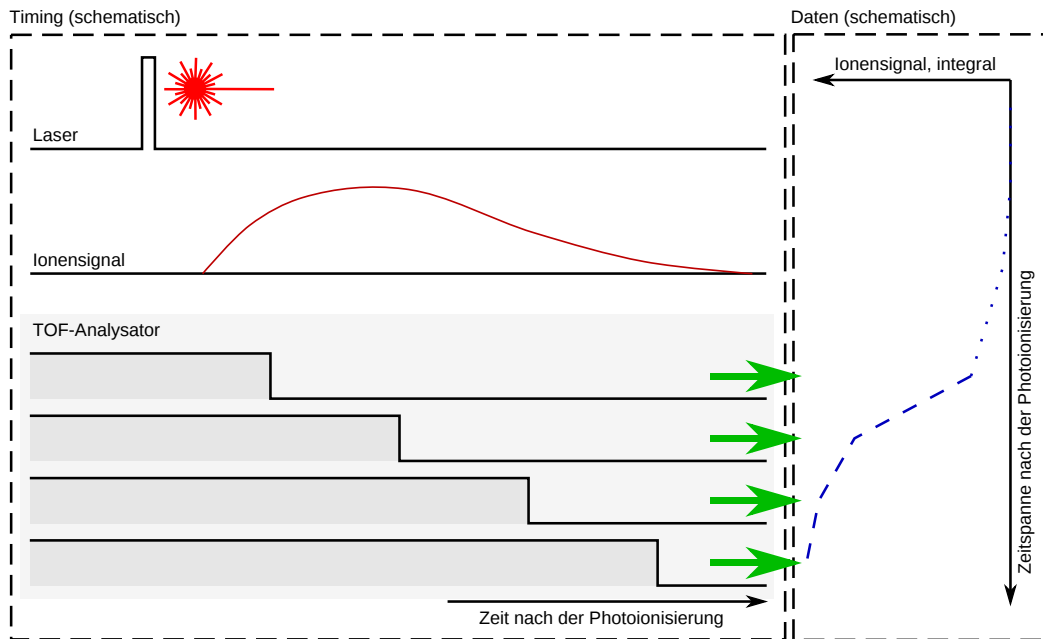


Abbildung 3.23: Integral zeitaufgelöste Ionendetektion, Messprinzip. Durch zeitliches Verschieben der Photoionisierung relativ zur hardwareseitigen Summation des Ionensignals lässt sich ein Bild des zeitlichen Signalverlaufs aufzeichnen. Ionen werden veränderlich im zeitlichen Versatz zur Datenaufnahme (TOF-Analysator) durch Photoionisierung erzeugt (Laser). Jeder aufgezeichnete Datensatz enthält einen bestimmten *Teil* des gesamten Signalverlaufs, so dass in der Auftragung gegen die betrachtete Zeitspanne ein integraler Zusammenhang entsteht, wie in der schematischen Darstellung (rechts) gezeigt ist.

untergebracht und wird durch die Datenaufnahmesoftware unmittelbar bedient, wobei die Steuerung gut nachvollziehbar und auch beeinflussbar ist. Selbst über Elemente in der GUI (im Modus »Service«) und über Einträge in der Konfigurationsdatei der Datenaufnahmesoftware lässt sich der *Digitizer* im weiten Rahmen konfigurieren. Nach Eingang eines externen Triggersignals nimmt dieser mit einer Auflösung von 8 bit und einer wählbaren Abtastfrequenz von bis zu 2 GHz den zeitlichen Spannungsverlauf am Signaleingang auf. Der *Digitizer* wird als *Averager* mit einer Speichertiefe von 24 bit verwendet und kann bis zu 65 536 spektrale Verläufe hardwareseitig mitteln.

Der Speicher ist schließlich der limitierende Faktor, der die Länge der Flugzeitenbestimmung in diesem Experiment setzt. Durch Herabsetzen der Abtastfrequenz kann die betrachtete Zeitspanne von einigen Mikrosekunden im Routinebetrieb des Massenspektrometers und maximaler Abtastfrequenz bis auf einige Millisekunden erhöht werden – unter Verlust von zeitlicher Auflösung. Für die Bestimmung der Ionen transportzeiten ist die zeitliche Auflösung in dieser Größenordnung nicht von Bedeutung. Über die Pulsbreite von Signalen an den MCP ist jedoch eine Untergrenze gesetzt.

Die Abbildung 3.24 auf Seite 72 beschreibt schematisch des Messprinzip. Für das

Experiment wird eine stark herabgesetzte Abtastfrequenz des *Digitizers* von 100 MHz gewählt. Durch ein Triggersignal des gezündeten Lasers wird eine Zählereinheit angesteuert, die die logische Steuerung des Experiments übernimmt. Sie steuert den *Digitizer* und die Beschleunigereinheit des TOF-Analysators – den *Pulser* – synchron aber getrennt voneinander und mit unterschiedlichen Frequenzen an; im regulären Betrieb des Massenspektrometers werden diese zusammen angesprochen. Mit dem Triggersignal des Lasers wird die Datenaufnahme durch den *Digitizer* gestartet. Der *Pulser* des TOF-Analysators wird mit einer Frequenz von 20 kHz angesteuert, so dass der mit einer reduzierten Frequenz von 100 MHz arbeitende *Digitizer* je Zyklus 100 Massenspektren mit geringer Auflösung aufzeichnet. Die Zyklen werden hardwareseitig zu einem zusammenhängenden Verlauf von 100 aufeinanderfolgenden Massenspektren aufsummiert. Für die Messung des weiteren Signalverlaufs im Anschluss an die ersten 10 ms wird die Datenaufnahme durch den *Digitizer* zum Laserpuls zeitlich versetzt angesteuert. Die Massenspektren dienen als 100 Stichproben über eine Zeitspanne von 10 ms nach einmaliger photochemischer Ionenerzeugung in der Ionenquelle. Die Experimente werden durch die herstellereigene Datenaufnahmesoftware aufgezeichnet und die Folge der 100 gering aufgelösten Massenspektren wird durch die Software als ein Massenspektrum behandelt. Die Auswertung der Daten erfolgt nach dem Exportieren des aufgezeichneten Spannungsverlaufs an den MCP als TMSS (TMSS: Segment des Ionensignalverlaufs; engl. *Ten milliseconds segments*). In festen Abständen der Periode des *Pulsers* im TOF-Analysator von 50 μ s wiederholen sich in den TMSS die Ionensignale gleicher Masse. Die Flugzeit der Ionen und ihre Lage in den niedrigauflösten Massenspektren sind durch Kalibrierung zu ermitteln.

Völlig unerwartet muss für die Experimente an der MPIS eine Periode des Experiments von *mehreren Sekunden* gewählt werden, um überhaupt eine zeitliche Veränderung des Signals beobachten zu können. Bei kürzeren Pausen zwischen zwei Laserpulsen können die restlichen Ionen der letzten Photoionisierung gesehen werden. Mit Perioden von 2 s lassen sich Signalverläufe beobachten; eventuelle Reste von Analytionen sind hier so weit verdünnt, dass sie die Messung nicht weiter beeinflussen. In der experimentellen Umsetzung zeigt sich, dass bereits die Hardwaremittelung über einige hundert Einzelaufnahmen gute Ergebnisse liefert. Auf die Bedeutung der unerwartet hohen Lebensdauer und der hohen Verweilzeit von Ionen in der Ionenquelle soll in der Auswertung der Messdaten im Abschnitt 4.4 eingegangen werden.

Das Herabsetzen der zeitlichen Auflösung der Datenaufnahme ist mit dem Informationsverlust gegenüber Signalen hoher Frequenz oder deren Verzerrung verbunden. Signale oberhalb der halben Abtastfrequenz können nach dem WKS-Abtasttheorem^[89] nicht zuverlässig aufgezeichnet werden. Limitierend wirkt die Pulsbreite auftreffender Ionen an den MCP und die digitale Aufzeichnung des analogen Spannungsverlaufs durch den *Digitizer*. Obwohl die Zuordnung von Ionenmassen über die TOF-Analyse für diese Messungen keine primäre Rolle spielt, zeigt sich in den Messungen eine deutliche Periodizität des Signals durch die Unterabtastung. Kleine massenspektrometrische Signale im Anschluss an *einzelne* Laserpulse in der APLI sind auf einer kurzen Zeitskala im Bereich einiger Nanosekunden zu erkennen – je-

3 Messprinzip

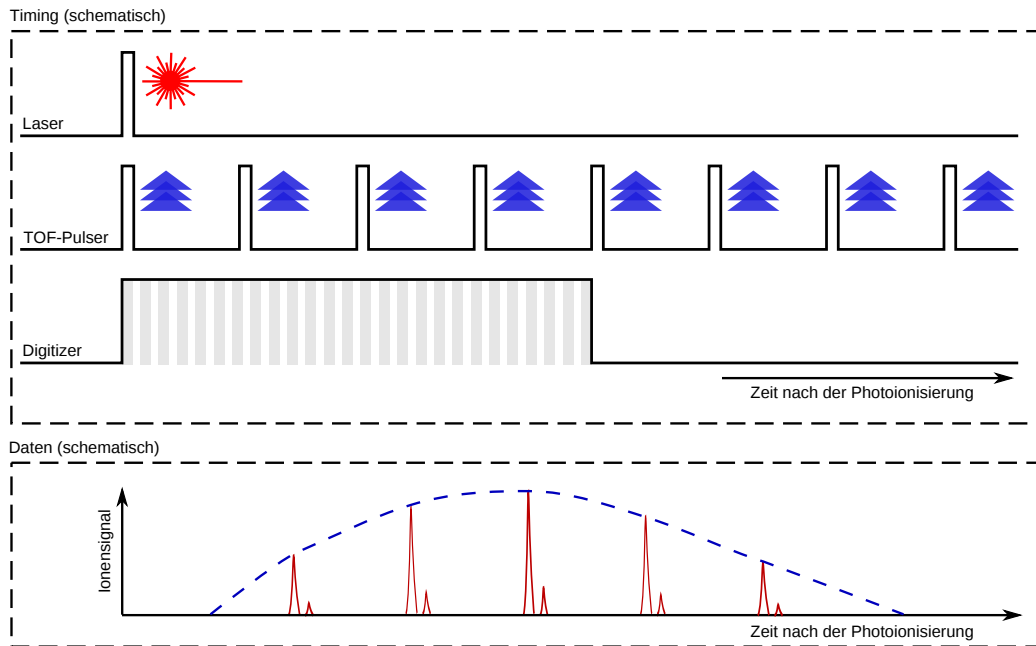


Abbildung 3.24: Direkte zeitaufgelöste Ionendetektion, Messprinzip. Die hochfrequente Bestimmung des Ionensignals im Anschluss an die Photoionisierung erlaubt die Beschreibung des sich relativ langsam ändernden Signalverlaufs. Synchron mit dem Laserpuls wird die Datenaufnahme durch den *Digitizer* mit der geringeren Abtastfrequenz (hier 100 Mhz) gestartet. Die Beschleunigereinheit des TOF-Analysators (*Pulser*) wird mit der normalen Frequenz (hier 20 kHz) angesteuert. Jeder Datensatz enthält so mehrere Massenspektren geringerer Auflösung, die den zeitlichen Signalverlauf im Anschluss an die Ionenerzeugung stichprobenartig beschreiben. Der resultierende Zusammenhang zwischen Ionensignal und dem Zeitpunkt nach der Photoionisierung ist in der schematischen Darstellung eingezeichnet (gestrichelter Verlauf).

doch nur sporadisch oder verzerrt bei der geringen zeitlichen Auflösung. Die sichere Aufzeichnung *aller* Einzelionensignale verlangt die Erhöhung der Abtastfrequenz auf ein Vielfaches – etwa 600–700 MHz sind hierfür abzuschätzen. Mit einem festen Aufnahmespeicher des *Digitizers* verkürzt sich so um den gleichen Faktor das Zeitfenster, über das der Ionensignalverlauf im Anschluss an die Ionisierung beobachtet werden kann. Aufgrund der technischen Ursache der periodischen Schwankung des Signals und der Möglichkeit, trotz dieser den Signalverlauf deutlich zu erkennen, erlaubt jedoch auch diese Art der Umsetzung unter Beschränkung auf die gegebenen Ressourcen eine sichere Beschreibung des Signalverlaufs.

Auswertung

4.1 Charakterisierung der Messmethoden

4.1.1 Ionenakzeptanz und die DIA

Als Ionenakzeptanz des massenspektrometrischen Systems soll ein Synonym zur Effizienz des Ionenverkehrs von einem bestimmten Ort (in der Ionenquelle) zum Analysatorsystem verstanden werden. Den AP-Ionenquellen ist gemeinsam, dass die Druckreduktion mit dem Transport der erzeugten Ionen durch Öffnungen verbunden ist, die im Vergleich zu den Dimensionen der Ionenquelle sehr klein sind. Mit dem Ziel einer hohen Empfindlichkeit sollten möglichst viele der in dem großen Volumen erzeugten und über dieses verteilten Ionen in diese Öffnung geleitet werden. Die auf die geladenen Teilchen in der Ionenquelle einwirkenden Kräfte müssen dementsprechend gerichtet sein. Bei mittleren freien Weglängen im Bereich einiger hundert Nanometer wird die Bahn von Ionen in AP-Ionenquellen stark von der Bewegung der ungeladenen Matrix beeinflusst. Die aus der klassischen Elektrodynamik bekannten, beschleunigenden Kräfte elektrischer Felder sowie die ablenkenden Einflüsse magnetischer Felder verlieren hier stark an Bedeutung. Ihr Einfluss reduziert sich zu einer Korrektur der Bewegungsbahn geladener Teilchen im Strom der ungeladenen Matrix, kann jedoch die Trajektorien der Ionen auf dem Weg in das Vakuumsystem wesentlich beeinflussen. Gleichzeitig verändern sich mit dem Weg der Ionen auch die Möglichkeiten für chemische Umsetzungen. Die Ionenakzeptanz ist damit eine Funktion von der Art der ionischen Spezies, den Eigenschaften der Matrix bei dem vorliegenden Druck und der Temperatur, elektrischen und magnetischen Feldern, sowie der Bewegung der gesamten Gasphase.

Die Bezeichnung der Messungen bei orts aufgelöster Ionenerzeugung als »DIA-Messungen«^[55] betont die Ionenakzeptanz als entscheidenden aber variablen Aspekt, der zum Erscheinungsbild der Ergebnisse aus diesen Experimenten führt und soll nicht die tatsächliche Bestimmung der Ionenakzeptanz implizieren. Zum Herstellen des Zusammenhangs zwischen den Messdaten bei orts aufgelöster Ionenerzeugung und der Ionenakzeptanz selbst müssten Annahmen gelten, die für die DIA-Messungen so nicht gegeben sind. Die Verteilung der Ionenakzeptanz kann nur durch ein Experiment bei orts aufgelöster Ionenerzeugung beschrieben werden, in dem mit der

4 Auswertung

Laserstrahlposition ausschließlich der Ort der Ionenwolke innerhalb der Ionenquelle verändert wird. Die beobachtete Verteilung wird dann zum Ausdruck dafür, wie gut das massenspektrometrische Analysesystem Ionen an diesen Positionen noch »sieht«. Ein Experiment dieser Art setzt die homogene Verteilung des Analyten in der Ionenquelle voraus, die in den hier vorgestellten Experimenten jedoch nicht gegeben ist. Einige Experimente legen durch den deutlichen Zusammenhang zwischen der Position der Verdampferstufe und der Ausbildung von Maxima in den Strukturen der DIA-Graphen (vgl. Abschn. 4.3.3) die Vermutung nahe, dass diese Annahme tatsächlich nicht gültig ist. Folglich zeigen die in diesen Arbeiten gewonnenen Daten stets die Überlagerung mit der Analytverteilung.[†] Auf den Unterschied soll im Folgenden nicht mehr hingewiesen werden. Mit »DIA-Messungen« und den resultierenden »DIA-Graphen« sollen die Experimente bei raum aufgelöster Ionenerzeugung und die dazugehörigen Darstellungen verstanden werden. Alternativ soll die Bezeichnung »Empfindlichkeitsverteilung« verwendet werden. Unter »Ionenakzeptanz« und deren Verteilung soll die durch die vorgestellten Experimente *nicht* beschriebene, räumliche Verteilung der Effizienz des Ionentransports von einem Ort (in der Ionenquelle) zum Analysatorsystem bezeichnet werden.

In einer DIA-Messung fallen als Daten massenspektrometrische Signalintensitäten für jede der untersuchten Laserstrahlpositionen an; bei der Verwendung von TOF-Massenspektrometern können ebenso ganze Massenspektren gespeichert werden. Als TIS (TIS: Gesamtionensignal; engl. *Total ion signal*) soll die Summe aller einem Analyten zuzuordnenden Signale verstanden werden, einschließlich Fragment- und Adduktensignalen. Die Auftragung des TIS gegen die Ortskoordinaten des Lasers im Bezugskordinatensystem ergibt einen Graphen, der einem Ausschnitt der zuvor erläuterten Überlagerung von Ionenakzeptanz- und Analytverteilung für die gegebenen massenspektrometrischen Bedingungen entspricht. Als TIS wird typischerweise die Größe des Ionensignals nach eventueller Isotopenkorrektur verwendet. Für einen Analyten können nach dieser Definition mehrere Beiträge zur DIA ausgehen, je nach der Anzahl ihm zuordbarer Signale.

Der deutlichste Unterschied zwischen verschiedenen Positionen im Bezugskordinatensystem der DIA-Messungen ist der Abstand zwischen dem Ort der Ionenerzeugung und dem Eintritt in die erste Stufe der Druckreduktionskaskade. Diese Betrachtungsweise verlangt jedoch Vorsicht, besonders durch das Fehlen einer Tiefenauflösung. Der Eintritt in das Vakuumsystem stellt ein Nadelöhr mit Dimensionen im Bereich von Zehntelmillimetern dar, das von allen detektierten Ionen passiert wird. Wie bereits erwähnt, wird dieser Position mit ihrer besonderen Bedeutung der Koordinatenursprung der verwendeten Koordinatensysteme zugeordnet (vgl. Abschn. 3.3.5).

[†]Besonders im Fall hoher Transportgeschwindigkeiten muss auch die Bewegung des Analyten berücksichtigt werden. Die Bahnen des Analyten werden mit hohen Stoßzahlen bei Atmosphärendruck stark durch den Transport der Matrix bestimmt. So ändern sich mit zunehmender Bedeutung dieser Bewegung für einen Ort im Raum die notwendigen Kräfte zur Ausbildung geeigneter Trajektorien. Für eine Analyse unter Berücksichtigung des Transports sind jedoch Betrachtungen der komplexen Gasdynamik in der Ionenquelle notwendig, die nicht Teil dieser Arbeit sind.

Ein Zusammenhang zwischen dem Ionisierungsort und der Aufenthaltszeit kann damit zumindest insoweit hergestellt werden, als dass alle Ionen, die an anderen Orten als in der unmittelbaren Nähe des Vakuumeintritts gebildet werden, eine längere Transportzeit benötigen. Hingegen zeigen besonders die Messungen bei zeit- und ortsaufgelöster Ionenerzeugung, dass Transportzeiten nicht an den Abständen der Ionierungspositionen zum Eintritt in das Vakuumsystem für beliebige andere Punkte in der Ionenquelle ausgemacht werden können. Die Ursache hierfür ist in den komplexen Strömungsverhältnissen zu sehen.

Der Übergang vom Atmosphärendrucksystem in die erste Kammer der Druckreduktionskaskade trennt klar die Ionenquelle vom restlichen Teil des Massenspektrometers ab. Es wird in dieser Arbeit stets angenommen, dass im Rahmen einer Messung die Bewegung der Teilchen hinter der ersten Druckreduktionsstufe von den Prozessen in der Ionenquelle völlig unabhängig ist. Diese Annahme gilt nicht uneingeschränkt, denn sicherlich werden sich beispielsweise die Eigenschaften des Lösemittels auch nach Verlassen der Ionenquelle auf die Bahnen der Ionen auswirken. Hierbei ist besonders an die unterschiedliche Tendenz zur Clusterbildung und auch an die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften des Lösemittels zu denken.

Die reine Ionenakzeptanz, die Effizienz des Ionentransports aus der Ionenquelle zum Analysatorsystem, hängt stark mit den Trajektorien der Ionen im Bereich bei Atmosphärendruck zusammen. Auf diese wirken die gesamte Gasdynamik und die Einflüsse elektrischer und magnetischer Felder ein. Hilfsgase, der verwendete Volumenfluss der Flüssigkeitszufuhr und der Verdampfungsprozess, die gesamte Ionenquellengeometrie einschließlich Oberflächen und der Positionen von Stoffeinträgen und Überlauföffnungen, sowie der Druck in der Ionenquelle sind als allgemeine Faktoren zu nennen, die auf die Gasdynamik Einfluss nehmen. Elektrische Felder werden gezielt verwendet, um die geladenen Teilchen des Analyten aus der Ionenquelle bevorzugt in die Druckreduktionskaskade zu leiten. Sie wirken sich auf ihre Bahn aus, wenn auch mit weit geringerem Einfluss als bei reduziertem Druck. Für die in dieser Arbeit vorgestellten DIA-Messungen gilt neben diesen Einflüssen auf die reine Ionenakzeptanz die zuvor bereits erwähnte Abhängigkeit von der Analytverteilung in der Ionenquelle und damit von der Position und der Art des Stoffeintrags.

Die Abbildung 4.1 auf der nächsten Seite zeigt einen DIA-Graphen, wie er unter typischen Ionenquellenbedingungen am Q-TOF für bei APLI Radikalkationen bildende Analyten – beispielsweise PAK – resultiert. In den Darstellungen von DIA-Messungen sind deutliche Strukturen zu erkennen, die stark von Ionenquellenparametern und von den chemischen Eigenschaften des verwendeten Analyten abhängen. In der Näherung, die Inhomogenität der Analytverteilung zu vernachlässigen, würden die in den DIA-Darstellungen beobachteten Strukturen ausschließlich die unterschiedliche Bedeutung von Verlustprozessen für verschiedene Orte der Ionenbildung unter dem Einfluss von Feldern und Gasdynamik beschreiben. In der Überlagerung mit der Analytverteilung als Verteilung der Empfindlichkeit ergibt sich ein etwas anderes Bild.

Die Darstellung in Abbildung 4.1 zeigt eine deutliche, räumlich relativ eng begrenzte Struktur mit einem scharfen Maximum in unmittelbarer Nähe der Eintrittsöffnung

4 Auswertung

in das Vakuumsystem. Dieses Maximum ist für die gewählten Ionenquellenbedingungen zur Achse des Eintritts etwas in radialer Richtung versetzt. In der Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite ist für die Ionenquelle des micrOTOF ein analoger DIA-Graph für einen PAK gezeigt, wie er für typische Ionenquellenbedingungen resultiert. Es ist ein deutlicher Unterschied der Struktur im Vergleich zum Q-TOF zu erkennen. Besonders auffällig ist eine »Lücke« der Struktur nahe der Oberfläche des *Spray shields* bei diesem Massenspektrometer. Das Maximum der Struktur im DIA-Graphen liegt deutlich in axialer Richtung vom *Spray shield* – und noch stärker zu dem tatsächlichen Eintritt in die Transferkapillare – entfernt und ist radial in Richtung der Verdampferstufe versetzt.

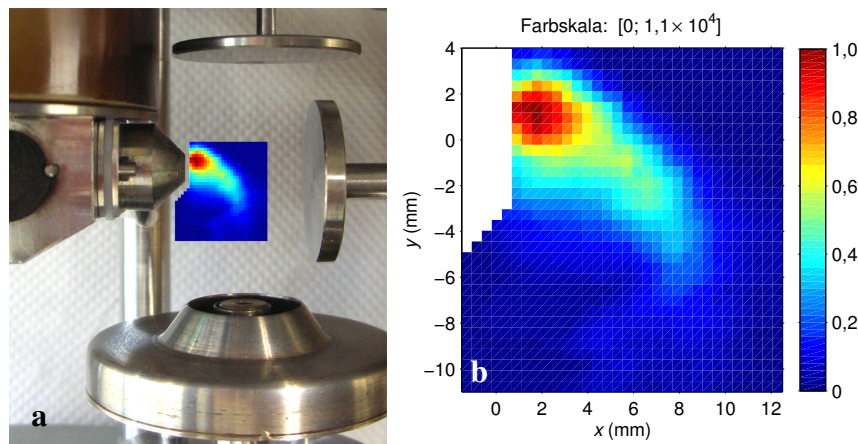


Abbildung 4.1: Darstellung und räumliche Einordnung eines DIA-Graphen (Q-TOF). Unter Berücksichtigung der Lagekorrektur des internen Koordinatensystems lässt sich diese Darstellung für die räumliche Einbettung der gezeigten DIA-Graphen am Q-TOF verwenden. Es wird in den Messungen ein Abstand von etwa 0,5 mm zum (äußeren) *Sample cone* eingehalten. Im weiteren Abstand von etwa 0,5 mm liegt die tatsächliche Eintrittsöffnung in das Vakuumsystem in axialer Richtung zurückversetzt (vgl. Abb. 3.16 a).

4.1.2 Interpretation von DIA-Graphen

Die in Abschnitt 3.4.3 angenommene stetige Abhängigkeit des massenspektrometrischen Signals von der Position des Laserstrahls legt den Grundstein für die Darstellung des in DIA-Graphen vermittelten, scheinbar intuitiv begreifbaren Zusammenhangs. Die DIA-Graphen führen die stichprobenartigen Informationen der diskreten Datenpunkte so zusammen, dass sie den Eindruck vermitteln, beliebigen Teilen des Ionisierungsvolumens ihren Beitrag zum Gesamtsignal zuordnen zu können. Dieser Eindruck ist beabsichtigt, jedoch gelten hierbei zwei Annahmen als Voraussetzung. DIA-Messungen und die Routineanwendung der APLI unterscheiden sich in ihren experimentellen Bedingungen recht stark voneinander. Insbesondere im Hinblick auf

4.1 Charakterisierung der Messmethoden

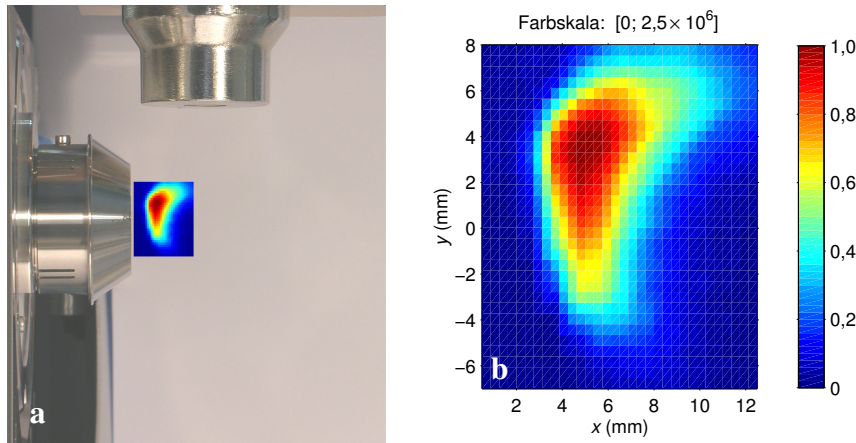


Abbildung 4.2: Darstellung und räumliche Einordnung eines DIA-Graphen (micrOTOF). Unter Berücksichtigung der Lagekorrektur des internen Koordinatensystems lässt sich diese Darstellung für die räumliche Einbettung der gezeigten DIA-Graphen am micrOTOF verwenden. Es wird in den Messungen ein Abstand von etwa 0,5 mm zum *Spray shield* eingehalten. Der Eintritt in die Transferkapillare ist um weitere 3,3 mm zurückversetzt, so dass ein beträchtlicher Mindestabstand der untersuchten Fläche zur tatsächlichen Eintrittsöffnung entsteht. Besonders der Kanal unter dem *Spray shield*, der konzentrisch die Transferkapillare umgibt (Abb. 3.16 b), ist als Reservoir und für die Gasdynamik von Bedeutung.

die verwendeten Photonenflussdichten gibt es große Unterschiede. Die Leistungsdichten in der Routineanwendung liegen mit etwa 10^6 W cm^{-2} an der unteren Grenze für REMPI, während die Umsetzung der DIA-Messungen durch die Verwendung eines fokussierten Excimerlaserstrahls im Bereich mehrerer 10^8 W cm^{-2} bereits in der Sättigung (vgl. Abschn. 3.3.2) liegt. Des Weiteren unterscheidet sich das Ausmaß der Abschirmung ionenleitender Felder in der Ionenquelle durch Wolken geladener Teilchen («Raumladungen») in beiden Fällen stark. Die gegenseitige Beeinflussung der Ionen durch Coulomb-Abstoßung verändert sich mit der Ionenkonzentration erheblich, besonders auch vor dem Nadelöhr des Vakuumeintritts. Selbst die Transmission von Ionen durch ionenoptische Elemente und Druckreduktionsstufen muss sich nicht linear mit der Konzentration verändern, auch wenn das Massenspektrometer als analytisches Messinstrument für ein lineares Ansprechverhalten ausgelegt ist. Die Interpretation von DIA-Graphen als Übertragung der Messergebnisse der Experimente bei ortsauflöser Ionisierung in kleinen Teilvolumina auf die Ionisierung in einem größeren Volumen muss vor diesem Hintergrund vorsichtig geschehen. Die Beobachtung zeigt, dass es zu Abweichungen kommt und diese sich besonders in der Signalintensität zeigen, aber auch, dass die Interpretation der DIA-Messungen auf diese Weise möglich ist.

Unter der Annahme einer Unabhängigkeit von der Analytverteilung im Raum lässt die fehlende Tiefenauflösung der Ionisierung erwarten, dass ähnliche Strukturen, wie sie in der Ebene von Vakuumeintritt und Verdampferstufe beobachtet werden, in der Tiefe einen mit der Position im Raum veränderlichen Beitrag zum Signal leisten.

4 Auswertung

Das Phänomen ist als kegelförmiger Eintrag von Ionen vorstellbar: Mit dem axialen Abstand wird, wie auch in der Ebene von Vakuumeintritt und Verdampferstufe, der Einzugsbereich für Ionen breiter. Durch die Integration über die Tiefe resultiert dabei eine besonders starke Zunahme der Signalintensität mit dem Abstand zum Vakuumeintritt in einer projizierenden Darstellung. In der Überlagerung der reinen Ionenakzeptanz, die in den hier beschriebenen Messungen einen rotationssymmetrischen Beitrag zur Verteilung um den Vakuumeintritt liefert, mit dem hierzu jedoch asymmetrischen Beitrag der Analytverteilung im Raum lassen sich diese Strukturen nicht klar erkennen. Die Anwendung einer verzerrten Strahlgeometrie bei Umsetzung der zweidimensionalen Auflösung wirkt zusätzlich erschwerend.

Die räumliche Beschränkung der Hauptbeiträge in der Empfindlichkeitsverteilung, die sich in den DIA-Graphen für beide Massenspektrometer in den Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigt, vereinfacht die Argumentation. Wie im Abschnitt 3.3.6 angedeutet wird, kann durch die rotationssymmetrische Gestaltung des Einzugsbereichs eine symmetrische Verteilung der Ionenakzeptanz um den Vakuumeintritt erwartet werden. Mit der Annahme, dass diese für die seitliche Begrenzung der Empfindlichkeitsverteilung direkt photochemisch gebildeter Analyten maßgeblich verantwortlich ist, lässt sich bei beiden Massenspektrometern eine ähnliche Beschränkung des Einzugsbereichs auch in der Tiefe erwarten. Die Bilder der DIA-Graphen für Radikalkationen und die Interpretation der Ionenakzeptanz als einer Hauptursache für die räumliche Beschränkung der Empfindlichkeitsverteilung in axialer Richtung sprechen gegen einen ausgeprägten Einfluss der fehlenden Tiefenauflösung und die experimentellen Beobachtungen aus dem Abschnitt 3.3.3 unterstützen diese Argumentation.

Die in DIA-Messungen beobachteten Zusammenhänge beschreiben das komplexe Zusammenspiel aller Einflüsse auf die Flugbahn von Ionen für Anwendungsbedingungen der AP-Massenspektrometer als Detektorsystem für die chromatographische Anwendung. Ziel der Ionenquellenoptimierung sollte prinzipiell die Maximierung der Überlappung der in den DIA-Graphen beobachteten räumlichen Empfindlichkeitsverteilung, die durch Analytverteilung und Ionenakzeptanzverteilung geprägt wird, mit dem Ionisierungsvolumen sein, das in der APLI durch das ausgeleuchtete Volumen begrenzt ist. Die Abbildung 4.3 auf der nächsten Seite verdeutlicht schematisch diese drei Faktoren in der Ionenquelle. Die Optimierung von Ionenquellenparametern zielt nicht unbedingt auf die Vergrößerung der in DIA-Graphen beobachteten Strukturen. Erst unter dem Gesichtspunkt, dass Ionen aus einem großen Ionisierungsvolumen massenspektrometrisch analysiert werden sollen, ergibt sich ein Vorteil großräumiger Strukturen in der Empfindlichkeitsverteilung. Für eine feste Analytverteilung und eine gegebene Ionenart spiegelt die räumliche Zunahme dieser Strukturen die Erweiterung des Einzugsbereichs des Massenspektrometers wider, also die Veränderung der Ionenakzeptanzverteilung. Der Wunsch danach ergibt sich jedoch nur aus einer *großräumigen Verteilung der Ionen* nach der Ionisierung des Analyten und sollte nur von Vorteil sein, wenn auch das Ionisierungsvolumen ähnliche Dimensionen annimmt.

Die Verwendung von Lasersystemen und Ionisierungsvolumina, die deutlich größer sind als der Raum, aus dem typischerweise Ionen in das Massenspektrometer gelangen

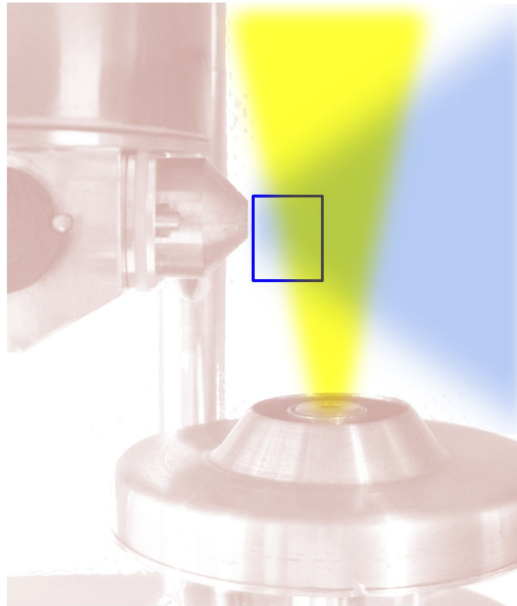


Abbildung 4.3: Analyt- und Ionenakzeptanzverteilung und Ionisierungsvolumen. Für eine hohe Empfindlichkeit ist die maximale Überlappung dieser drei Bereiche in jeder Ionenquelle anzustreben. Die Darstellung zeigt schematisch das Innere einer AP-Ionenquelle (angelehnt an Abb. 4.1) mit Analyt- und Ionenakzeptanzverteilung (gelb bzw. blau hinterlegt) und dem Ionisierungsvolumen in der Routinuanwendung der APLI (Rechteck). Die Analytverteilung (und der Transport des Analyten in der ihn umgebenden Matrix) wird hauptsächlich durch seinen Eintrag beeinflusst, also z. B. durch die Art der Verdampferstufe (LC-Anwendung). Die Verteilung der Ionenakzeptanz, der »einsehbare« Bereich des massenspektrometrischen Systems, wird durch die Transportbedingungen für Ionen aus der Ionenquelle bestimmt. Hierzu zählen der Stoffeintrag in das Vakuumssystem sowie die restliche Gasdynamik und elektrische (auch magnetische) Kräfte, die nur auf geladene Teilchen wirken. Das Ionisierungsvolumen wird bei den photochemischen Ionisierungsmethoden durch den ausgeleuchteten Bereich definiert. Erst die Überlagerung einer hohen Ionenakzeptanz mit dem Vorhandensein und der Ionisierung des Analyten führt zu einer hohen Empfindlichkeit.

oder in dem die nachgelagerte Ionisierung photochemisch zu detektierbaren Ionen führt, ist zu vermeiden. In der APLI unter Verwendung nichtfokussierter Excimerlaser mit Strahlquerschnitten von einigen zehn bis hundert Quadratmillimetern sind diese Strukturen des signifikanten Signalbeitrags zum Teil deutlich kleiner als das gewählte Ionisierungsvolumen. Ebenso wäre dieser Gedanke des Strebens nach der Vergrößerung von Strukturen in DIA-Graphen für die APPI in direkter Photoionisierung im Inneren der Ionenquelle sinnvoll. In beiden Fällen limitiert der für den Transport von Ionen vom Ort der Erzeugung zum Massenanalysator geeignete Raum, der Einzugsbereich der ersten Druckreduktionsstufe, die Beiträge zur Empfindlichkeitsverteilung. Gleiches gilt für die Übertragung auf die elektrochemischen Ionisierungsmethoden ESI und APCI. Das Ionisierungsvolumen ist hier nicht bekannt und wird eventuell nur durch die Größe des abgeschlossenen Volumens der Ionenquelle beschränkt. Die Herausforderung liegt in der Beschränkung der räumlichen Verteilung der Ionenakzeptanz.

4.1.3 Systematisierung der DIA-Messungen

Zur einfachen Charakterisierung der räumlichen Strukturen in DIA-Graphen bei APLI mit großen Laserstrahlquerschnitten ist das DIAV (DIAV: Dynamisches Ionenakzeptanzvolumen; engl. *Dynamic ion acceptance volume*) als eine analytische Kenngröße eingeführt worden.^[55] Es beschreibt die räumliche Dimension der in DIA-Graphen enthaltenen Strukturen und dient der stark anwendungsbezogenen Charakterisierung einer massenspektrometrischen Gerätekonfiguration. Vor dem Hintergrund der Analyse mit einer Ionisierungsmethode, für die ein festes und großvolumiges Ionisierungsvolumen gegeben ist, stellt das DIAV ein Kriterium zur Wahl der Ionenquellenparameter zur Verfügung. So sind in der Routineanwendung der APLI vorzugsweise Parameter mit großen Werten für das DIAV zu verwenden.

Als DIAV wird das Volumen verstanden, innerhalb dessen Beiträge zum Signal in DIA-Messungen oberhalb eines Schwellenwerts liegen; es ist also eine Gedankengröße. Der Schwellenwert wird auf die Summe aller einem *Analyten* zuordbaren Ionsignale bezogen und ist damit auf die analytische Anwendung ausgerichtet. Es werden alle Volumenelemente einer DIA-Messung einbezogen, in denen die Photoionisierung ein massenspektrometrisches Signal des *Analyten* bewirkt, das mindestens dem e -ten[†] Bruchteil des größten Signals dieser Messung entspricht. Ohne Tiefenauflösung der DIA-Messungen wird aus der Gedankengröße des Volumens eine Projektion. Das DIAV ist als (gedachte) physikalische Größe mit einer Einheit behaftet und lässt sich, auf Grundlage der stetigen Verteilung in DIA-Graphen, als Einhüllende darstellen. Es kann als stark vereinfachende Kenngröße für eine massenspektrometrische Konfiguration gesehen werden, die aus den Informationen der DIA-Messungen gewonnen wird. Sie dient ausschließlich dem Vergleich dieser Datensätze und erlangt nur in der Verbindung mit gegebenen Größen von Ionisierungsvolumina eine Bedeutung.

Eine der deutlichsten Informationen aus DIA-Messungen ist die Beobachtung von zwei Gruppen von Analyten mit jeweils ähnlichem Verhalten, genauer: von zwei Arten von Ionen, Radikalkationen M^+ und Quasimolekülonen $[M + H]^+$. Für die meisten Analyten zeigt sich jedoch stets nur eine Art von Ion, entweder das Radikalkation *oder* das Quasimolekülon. Nur bei wenigen Verbindungen, beispielsweise dem 7,9-Dimethylbenz[*c*]acridin, zeigen sich für Bedingungen der Flüssigchromatographie beide Arten von Ionen. Auch in diesem Fall äußert sich jedoch der besagte Unterschied zwischen beiden Ionenarten in den räumlichen Strukturen ihrer Beiträge zum DIA-Graphen. Die Abbildung 4.4 auf der nächsten Seite verdeutlicht die Gemeinsamkeiten innerhalb der beobachteten Gruppen von Analyten stellvertretend an Benz[*a*]pyren und Nikotin, die in der LC-Kopplung jeweils nur das Radikalkation bzw. nur das Quasimolekülon zeigen, und dem 7,9-Dimethylbenz[*c*]acridin.

Während in der Abbildung 4.4 für reine Lösungen der Analyten die Empfindlichkeitsverteilungen dargestellt sind, zeigen die Abbildungen 4.5 und 4.6 diese jeweils für Zweikomponentenlösungen von Benz[*a*]pyren und Nikotin. Deutlich ist ein Un-

[†] $e = 2,718\dots$ (eulersche Zahl)

4.1 Charakterisierung der Messmethoden

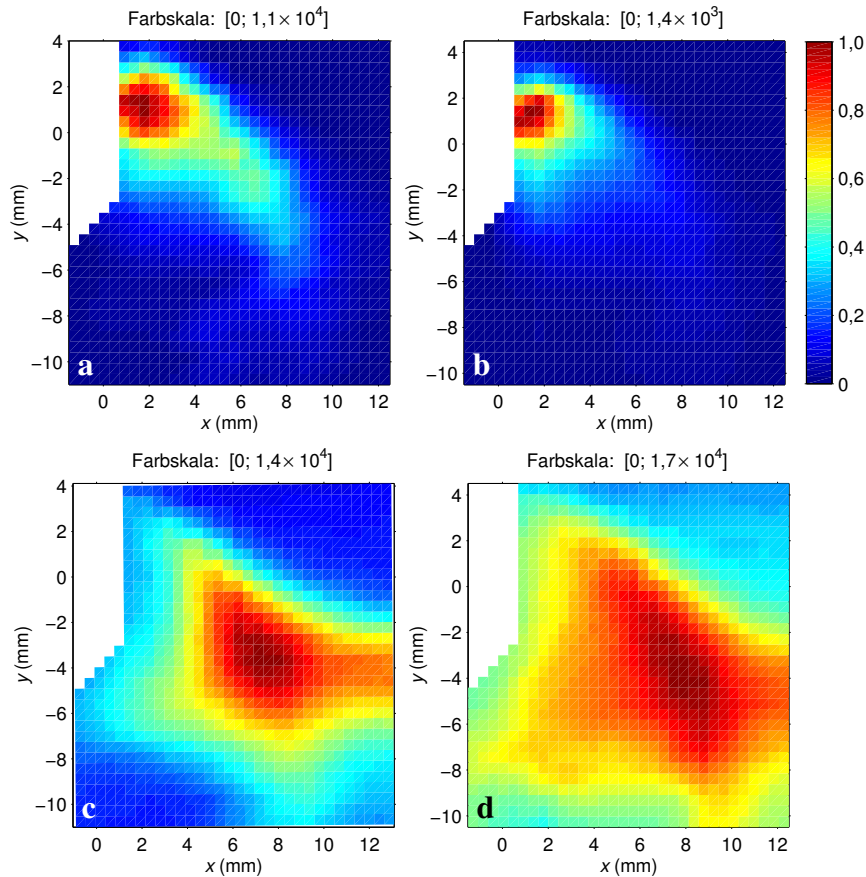


Abbildung 4.4: Gemeinsamkeiten und Unterschiede der DIA-Strukturen (Q-TOF). Dargestellt sind DIA-Graphen der Radikalkationen von (a) Benz[a]pyren und (b) 7,9-Dimethylbenz[c]acridin, sowie der Quasimolekülonen von (c) Nikotin und (d) 7,9-Dimethylbenz[c]acridin. In den Messungen am Q-TOF zeigen sich typischerweise deutliche Unterschiede zwischen den Strukturen photochemisch direkt erzeugter Radikalkationen und den photochemisch induziert gebildeten Quasimolekülonen. Thermodynamische Eigenschaften entscheiden über die bevorzugte Art der Ionen, beim 7,9-Dimethylbenz[c]acridin greift hier außerdem der Ort der Photoionisierung ein: Je nach Laserstrahlposition werden für den Analyten unterschiedliche Verhältnisse der Ionensignale von Radikalkation und Quasimolekülion erhalten.

terschied in der Verteilung zwischen beiden Massenspektrometern zu erkennen. Der Vergleich macht für das Q-TOF eine viel stärker ausgeprägte Abhängigkeit des Massenspektrums vom Ort der Photoionisierung deutlich. Der Unterschied der räumlichen Empfindlichkeitsverteilungen für verschiedene Ionen spiegelt sich in der Zusammensetzung des Massenspektrums der Mehrkomponentenlösung wider. Beim micrOTOF ist dieser Unterschied recht gering. Das Erscheinungsbild der DIA-Graphen für unterschiedliche Ionen am Q-TOF lässt auf den ersten Blick vermuten, dass verschiedene Prozesse an der Ionenerzeugung beteiligt sind – hier des direkt gebildeten Radikalkations und des über indirekte Prozesse erzeugten Quasimolekülonen.

Vor dem Hintergrund, dass durch die photochemische Ionisierung die Radikal-

4 Auswertung

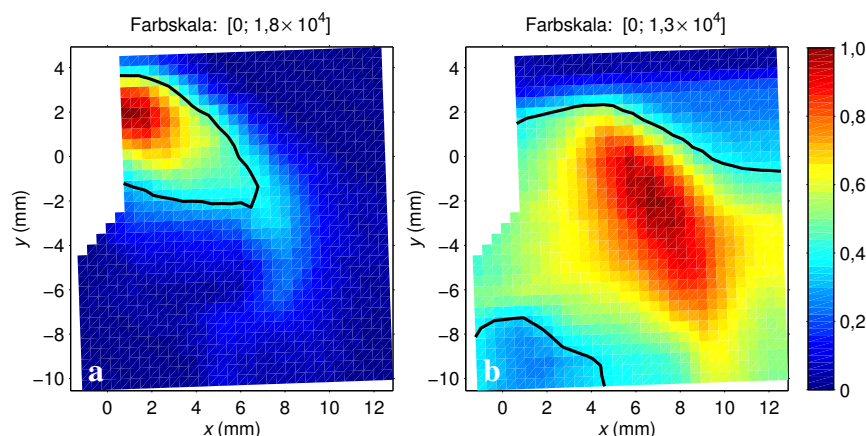


Abbildung 4.5: Bildungsmechanismus im DIA-Graphen (Q-TOF). Gezeigt sind die Ionensignale von (a) Benz[a]pyren und (b) Nikotin in einer Mehrkomponentenlösung. Für typische Ionenquellenbedingungen sind am Q-TOF stets deutliche Unterschiede zwischen direkt und indirekt photochemisch gebildeten Ionen in den Strukturen von DIA-Graphen zu sehen. Die Projektion der Einhüllenden des DIAV ist in den Darstellungen als Konturlinie dargestellt. Die besonders großvolumige Verteilung des signifikanten Signalbeitrags für das Quasimolekülion von Nikotin spiegelt sich in einem sehr großen DIAV wider.

kationen direkt gebildet werden und Quasimoleküle immer das Produkt von Folgeumsetzungen sind, legt den Schluss nahe, dass die indirekte Bildung auf eine Reaktionszeit angewiesen ist und sich diese in dem DIA-Graphen erkennen lässt. Die Abbildung 4.7 auf Seite 84 unterstützt dieses Bild durch die Veränderung des DIA-Graphen bei Zugabe eines Dopanten. Die signifikante Veränderung der Struktur in der Darstellung weist deutlich auf eine veränderte Chemie in der Ionenquelle hin, die an der Bildung des Quasimoleküls des Nikotins beteiligt ist. Das Schließen der »Lücke« zum Vakuumeintritt deutet auf eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit dieses parallelen Kanals hin, der im gleichen Produkt mündet. Dieser Deutungsansatz sagt im Umkehrschluss, dass die »Lücke« zum Vakuumeintritt bei Abwesenheit eines Dopanten als mangelnde Reaktionszeit im Anschluss an die photochemische Induktion zu verstehen ist. In Analogie hierzu zeigt die Abbildung 4.8 auf Seite 85 dieses Phänomen an *einem* Analyten: Während das Radikalkation in unmittelbarer Nähe zum Vakuumeintritt ein Maximum aufweist, zeigt der Beitrag des Quasimoleküls nahe des *Sample cones* wieder eine Signalabnahme. Das 7,9-Dimethylbenz[*c*]acridin zeigt also in Abhängigkeit vom Ort der Photoionisierung ein verändertes Verhältnis beider Ionenarten.

Als Gemeinsamkeit der Analyten Nikotin und 7,9-Dimethylbenz[*c*]acridin kann das Vorhandensein eines Pyridin-Stickstoffatoms gesehen werden (vgl. Abb. 3.8). Bereits in der Flüssigphasenchemie der ESI ist die Protonierung dieser basischen Funktion begünstigt. In der APLI, die erst über eine nachgelagerte Chemie zur Bildung des Quasimoleküls führen kann, lässt sich die Basizität des Pyridin-Stickstoffatoms als Grundlage für die Argumentation der Protonierungsreaktion mit dem ionisierten

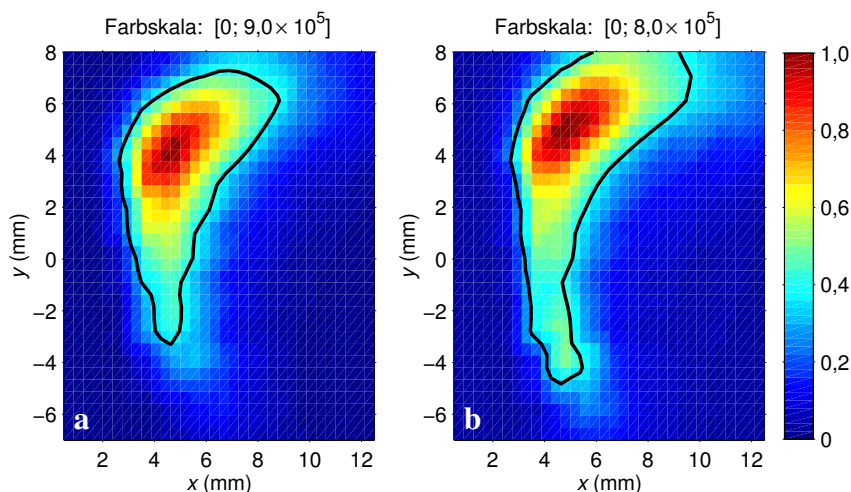


Abbildung 4.6: Bildungsmechanismus im DIA-Graphen (micrOTOF). Gezeigt sind die Ionensignale von (a) Benz[a]pyren und (b) Nikotin in einer Mehrkomponentenlösung. Die Projektion der Einhüllenden des DIAV ist in den Darstellungen als Konturlinie dargestellt. Es zeigt sich für das micrOTOF allgemein – für typische Ionenquellenbedingungen der flüssigchromatographischen Probeneingabe – eine sehr geringe Abhängigkeit der Strukturen in den DIA-Graphen von der Art der gebildeten Ionen: Trotz ihres unterschiedlichen Bildungsmechanismus zeigen Radikalkationen und Quasimolekülionen hier im DIA-Graphen gleiche Strukturen. Abweichungen von dieser Regelmäßigkeit sind möglich, z. B. bei stark veränderten Flüssen durch den *Vaporizer* und der damit veränderten Bedeutung nachgelagerter chemischer Umsetzungen.

Dopanten herangezogen (vgl. Gl. 1.16). Diese Umsetzung wird thermodynamisch durch eine hohe Protonenaffinität des Analyten und durch eine hohe Stabilität des deprotonierten Radikalkations des Dopanten begünstigt. Für die Grundsysteme Benzol und Pyridin zeigt sich der Unterschied der Protonenaffinitäten von 750 kJ mol^{-1} und 930 kJ mol^{-1} [90] in einer deutlich günstigeren Umsetzung des Pyridins mit dem Dopanten. Die Quasimolekülionenbildung nach direkter Photoionisierung verläuft hingegen – wenigstens formal – über den Austausch eines Wasserstoff-Atoms. Die Primärionisierung der Analyten Nikotin und 7,9-Dimethylbenz[c]acridin durch REMPI wird auf dem gleichen Wege angenommen wie für andere Analyten, schließlich ist eine deutliche Abhängigkeit von der Positionierung des Laserstrahls zu sehen.

Die verschiedenen Wege der Bildung von Radikalkationen und Quasimolekülionen lassen ein unterschiedliches Erscheinungsbild in DIA-Graphen auch erwarten. Je nach Bildungsmechanismus wäre es eher ungewöhnlich, gleiche Orte der empfindlichsten Detektion für direkt photochemisch erzeugte und für photochemisch induziert und über chemische Reaktionen gebildete Ionen zu beobachten. Die bisher beschriebenen Experimente beziehen sich jedoch nur auf das Q-TOF. Für das micrOTOF sind die Unterschiede der Strukturen von Radikalkationen und Quasimolekülionen unter flüssigchromatographischer Probeneingabe viel schwächer ausgeprägt. Deutliche geometrische Abweichungen wie sie beim Q-TOF beobachtet werden, sind hier unerwarteterweise nicht zu erkennen. Auch die Zugabe eines Dopanten und die Verän-

4 Auswertung

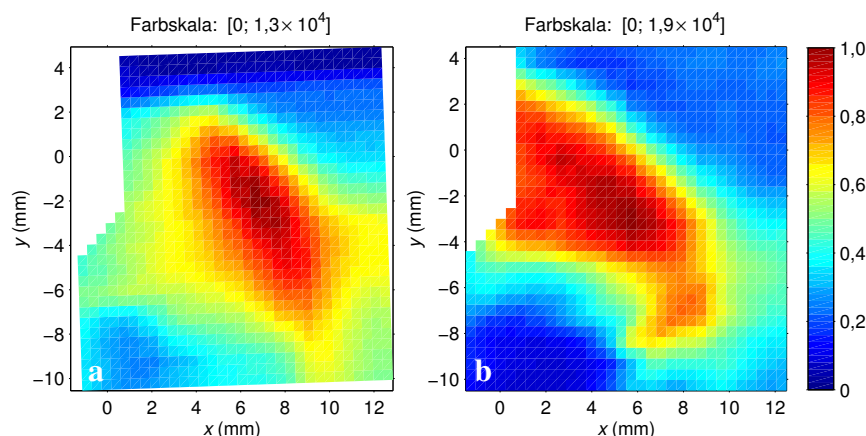


Abbildung 4.7: Zusammenhang zwischen Abständen und Reaktionszeiten (Q-TOF). Am Beispiel von Nikotin zeigen die DIA-Graphen die (a) APLI-Messung und die (b) DA-APLI-Messung. Mit der Zugabe von Toluol im typischen Volumenanteil eines Dopanten von 0,1 % Vol. ändert sich deutlich das Erscheinungsbild des DIA-Graphen. Das Füllen der »Lücke« zum Vakuumeintritt vermittelt das Bild einer schnellen Parallelreaktion, die zum gleichen Produkt führt. Es basiert auf der Vorstellung, dass Abstände zum Vakuumeintritt mit der Aufenthaltszeit bei Atmosphärendruck und damit mit der Reaktionszeit nach der Photoionisierung in einem einfachen Zusammenhang stehen. Für die sichere Deutung dieser Beobachtungen ist jedoch eine Vorstellung über die Bewegung der Ionen durch die Ionenquelle notwendig, zumindest die Betrachtung der Aufenthaltszeiten der erzeugten Ionen bei erhöhtem Druck.

derung der Chemie in der Ionenquelle durch den zusätzlichen Reaktionskanal sind hier nicht mit den klaren Veränderungen der Strukturen in DIA-Graphen verbunden. Diese Beobachtung weist auf wesentliche Unterschiede beider Ionenquellen hin. Für die analytische Anwendung scheint das Verhalten am microTOF von positiver Bedeutung zu sein. Schließlich waren diese Phänomene am Q-TOF einer der ursprünglichen Anlässe für die Durchführung von Experimenten bei orts aufgelöster Ionenerzeugung, um ein handhabbares und verständliches Bild dieser Laserstrahlpositionsabhängigkeit der massenspektrometrischen Zusammensetzung zu erhalten. Für die Verwendung als einem massenempfindlichen Detektor in der LC-Kopplung bedeutet das unselektive Verhalten des microTOF gegenüber unterschiedlichen Verbindungsklassen die Möglichkeit einer besonders universellen Verwendung.

4.1.4 Zeitlicher Verlauf des Ionensignals

Die APLI als photochemische Ionisierungsmethode bei Atmosphärendruck wird seit ihrer Einführung 2005 ohne zeitliche Synchronisierung des verwendeten Lasersystems mit dem Massenspektrometer verwendet. Es ist dabei jedoch nicht selbstverständlich, dass die Kopplung von zwei gepulsten Systemen auf diese Weise problemlos funktioniert. So zeigt selbst die Abhängigkeit des massenspektrometrischen Signals von der Laserfrequenz in der APLI keine Auffälligkeiten, abgesehen von der Abflachung bei kleiner werdenden Frequenzen unterhalb 20 Hz (vgl. Abb. 3.6).

4.1 Charakterisierung der Messmethoden

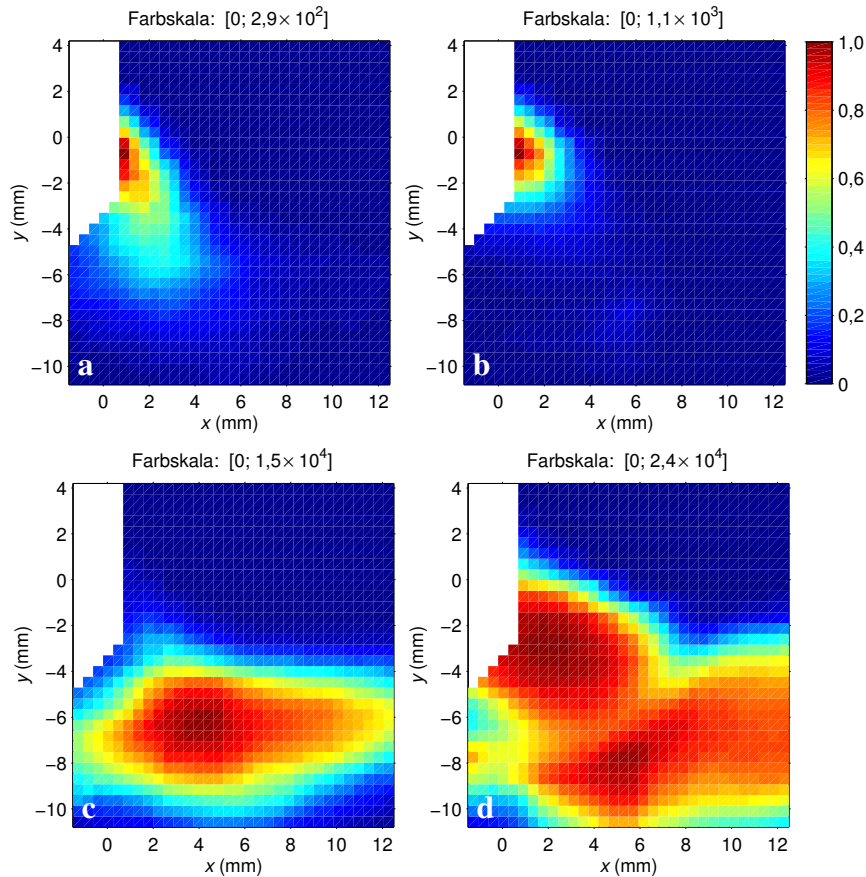


Abbildung 4.8: Verschiedene DIA-Beiträge eines Analyten (Q-TOF). Der Analyt 7,9-Dimethylbenz[*c*]-acridin zeigt in der APLI sowohl das (a,b) Radikalkation, als auch das (c,d) Quasimolekülion. Unter typischen Bedingungen am Q-TOF zeigen die Beiträge beider Ionentypen verschiedene Strukturen im DIA-Graphen. Der räumliche Versatz von direkt und indirekt photochemisch gebildeten Ionen an *einem* Analyten bedeutet eine Veränderung der massenspektrometrischen Zusammensetzung mit dem Ort der Photoionisierung in der Ionenquelle: In größerem Abstand zum Vakuumeintritt wird bevorzugt das Quasimolekülion erzeugt, während Radikalkationen durch die Photoionisierung in unmittelbarer Nähe des Vakuumeintritts begünstigt werden. Mit der Dopantenzugabe (10% Vol. Toluol) wird – in Analogie zu Abb. 4.7 – die »Lücke« in der Verteilung des Quasimolekülions zum Vakuumeintritt geschlossen. Die Darstellungen sind angelehnt an eine Abbildung durch Lorenz *et al.* [55]

Beide gekoppelten Systeme sind durch stark verschiedene Frequenzen und sehr geringe Arbeitszyklen (*Duty cycles*[†]) gekennzeichnet. Für das Lasersystem, das mit Frequenzen in der Größenordnung von 100 Hz und Pulsdauern im Bereich von 10 ns betrieben wird, beträgt dieser Wert etwa 10^{-6} . Für den TOF-Analysator erhält man Werte in der Größenordnung von 10–15%, wenn vom gezielten Anreichern von Ionen im zweiten Hexapole beim micrOTOF abgesehen wird. Ohne das zeitliche

[†]Der *Duty cycle* beschreibt das Verhältnis der Betriebszeit zur Gesamtzeit. Ein kleiner *Duty cycle* folgt aus einer großen Leerlaufzeit.

4 Auswertung

»Verschmieren« der Ionenwolke auf dem Weg vom Ort der Erzeugung zum Massenanalysator wäre die Arbeitsweise des Massenspektrometers äußerst ineffizient – die meisten Arbeitszyklen des TOF-Analysators wären leer – und das Zusammenspiel aus Ionenerzeugung und -analyse verbesserungsfähig. Unter der Mittelung über leere Spektren würde das Signal-Rausch-Verhältnis leiden und es wäre keine zeitliche Konstanz der massenspektrometrischen Analyse zu erwarten. Ein Abweichen der Uhren der beiden nicht synchronisierten Systeme durch unvermeidbare Gangunterschiede sollte sich schnell zeigen, womit eine zeitliche Veränderung der Analyseempfindlichkeit verbunden wäre.

Die Darstellungen in der Abbildung 4.9 auf der nächsten Seite zeigen den zeitlichen Ionensignalverlauf nach dem primären Photoionisierungsschritt für einen direkt photochemisch gebildeten Analyten in integraler Darstellung. Aus Graphen zum Verlauf des Ionensignals lassen sich folgende Aspekte ablesen: a) Wie lange brauchen die *schnellsten* Ionen vom Ort der Photoionisierung für ihren Weg durch die Ionenquelle über die Druckreduktionskaskade bis zum Massenanalysator? b) Wann kommen die *meisten* Ionen am Analysator an? c) Wie lange verweilen Ionen nach ihrer Erzeugung in der Ionenquelle? Es ist deutlich zu erkennen, dass noch nach einer Zeitspanne von 100 ms ein beträchtliches Signal des Analyten durch den Massenanalysator bestimmt wird. Weiterhin zeigt der Graph eine zeitliche Verzögerung in der Größenordnung von einigen Millisekunden zwischen der Photoionisierung und dem ersten Eintreffen von Ionen, die sich auf den Transport durch die Ionenquelle, sowie den Transport über die Druckreduktionsstufen und den druckreduzierten Teil verteilt. Der differenzielle Signalbeitrag steigt sprunghaft auf ein Maximum an und fällt nur allmählich wieder ab.

Aus dem beobachteten Verlauf des Ionensignals lässt sich schließen, dass die APLI am micrOTOF keine Synchronisierung von Ionenquelle und Analysator erfordert. Für die MPIS und einen senkrecht zum Vakuumeintritt die Ionenquelle durchlaufenden Laserstrahl ist durch die *breite zeitliche Verteilung* der am Analysator eintreffenden Ionen und die Überlagerung mehrerer »Ionenpakete« ein quasikontinuierlicher Ionenstrom zu erwarten, wie es die schematische Darstellung in der Abbildung 4.10 auf Seite 88 verdeutlicht. Die einfache Überlagerung der Ionensignalverläufe einzelner Laserpulse mit der typischen Frequenz des Lasers in der APLI führt zu einem Ionensignal am Massenanalysator, das die Forderung der konstanten Ionenzufuhr^[1] über das günstige Verhältnis aller beteiligten Frequenzen und Zeiten erfüllt.[†]

Aus dem Signalverlauf in der Abbildung 4.9 lässt sich ein deutlicher Versatz der Ankunftszeiten erster Ionen am Analysator erkennen. Die Ortsabhängigkeit dieser Zeiten ermöglicht Aussagen über die Bewegungsbahnen erzeugter Ionen und ver-

[†]Es ist zu erwarten, dass die Überlagerung der Ionensignalverläufe zu einem zeitlich nicht konstanten Signal führt und dass diese periodische Veränderung durch den Massenanalysator auch aufgezeichnet wird. Jedoch liegt die experimentell interessante zeitliche Auflösung mit Werten im Sekundenbereich deutlich niedriger, als die durch die gepulste Laserstrahlung verursachten Schwankungen und geht in der statistischen Behandlung des Signals durch Mittelung verloren.

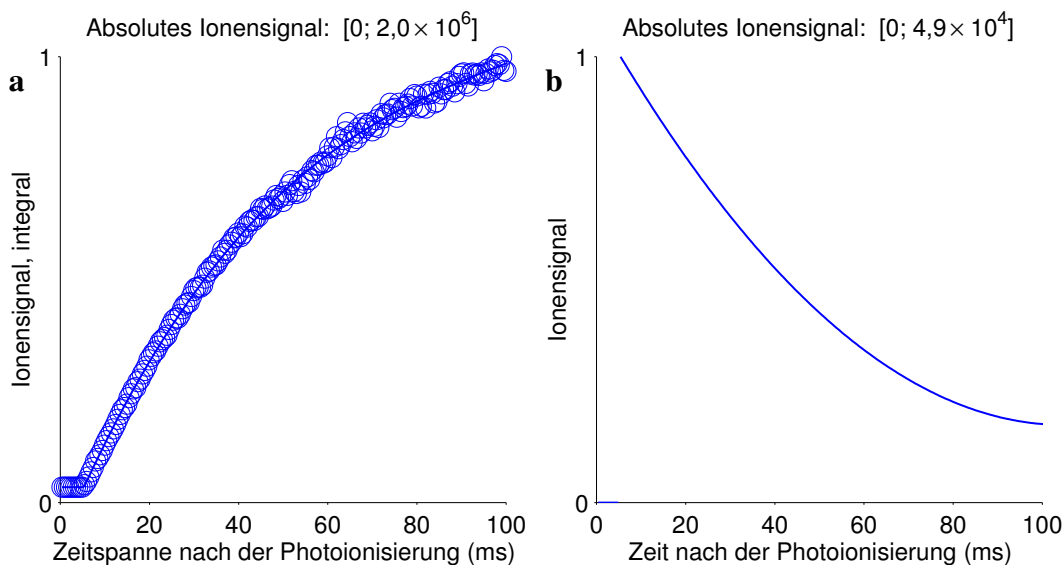
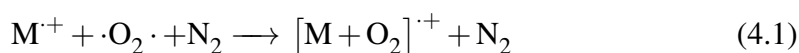


Abbildung 4.9: Ionensignalverlauf im Anschluss an die Photoionisierung (microTOF). Dargestellt sind der (a) integrale und der daraus abgeleitete (b) differenzielle Zusammenhang, das »Ionenpaket«. Der Verlauf zeigt einen sehr langen Beitrag zum massenspektrometrischen Signal nach der photochemischen Ionisierung (> 100 ms). Die im zeitlichen Fenster der Laserpulsdauer (< 10 ns) erzeugten Radikalkationen müssen auf ihrem Weg zum Ionenanalysator Einflüssen unterliegen, die diese breite Verteilung verursachen. Nur im Bereich bei erhöhtem Druck – in der Ionenquelle oder in der Transferkapillare – sind Phänomene dieser Art zu erwarten. Der Signalverlauf zeigt einen zeitlichen Versatz zum Laserpuls im Bereich einiger Millisekunden, der sich als Transportzeit »schnellster Ionen« deuten und für die Beschreibung zeitaufgelöster Experimente als ein Kriterium verwenden lässt.

spricht damit die Möglichkeit, die Ursache von Strukturen in DIA-Graphen chemisch zu argumentieren. Beispielsweise wären Verlustprozesse für die Radikalkationen über termolekulare[†] Ionen-Molekül-Reaktionen nach der Gleichung 4.1 denkbar.^[55]



Über den nachgelagerten Ladungsverlust durch Fragmentierung oder Deprotonierung könnten ähnliche Umsetzungen die begrenzte Lebensdauer von Radikalkationen erklären. Der im Abschnitt 4.1.3 vermutete Zusammenhang zwischen dem Ort der Photoionisierung und der Aufenthaltszeit der Ionen in der Ionenquelle könnte damit möglicherweise auch die Ursache der in DIA-Graphen beobachteten Strukturen sein.

[†]Bimolekulare Rekombinationsreaktionen mit Sauerstoff sind langsam und von geringer Bedeutung für die Argumentation als Verlustprozesse.^[91]

4 Auswertung

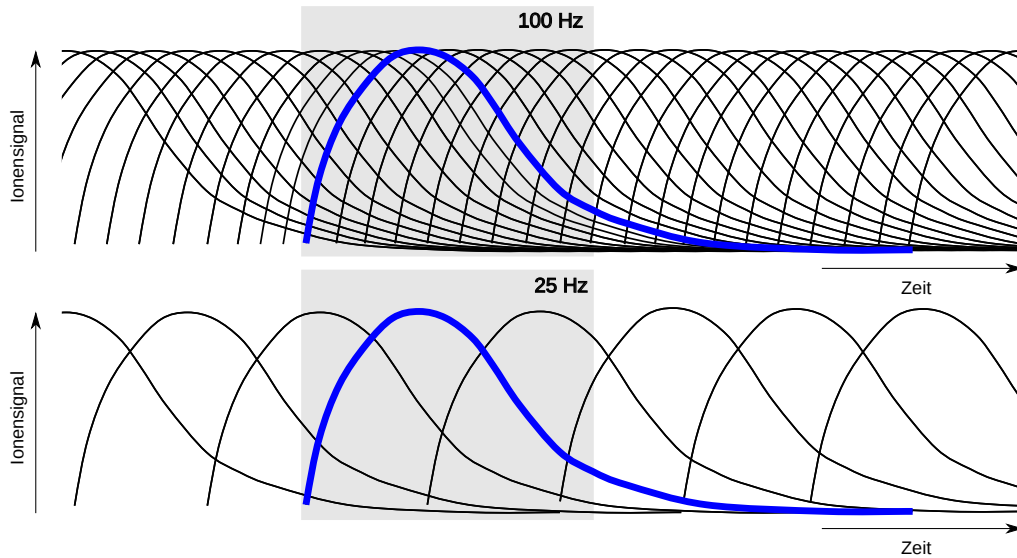


Abbildung 4.10: Ausbildung eines quasikontinuierlichen Ionensignalverlaufs. Der Verlauf des Ionensignals (blau gekennzeichnet) ist angelehnt an experimentelle Daten des Verlaufs nach APLI mit einem Einzelpuls unter Verwendung eines nichtfokussierten Laserstrahls (nicht gezeigte Daten). Der grau hinterlegte Bereich entspricht einer Zeitspanne von etwa 100ms. In der schematischen Darstellung sind diese Signalverläufe für Laserpulsfrequenzen von 100Hz bzw. 20Hz in ihrer Überlappung zu einem zeitlichen Verlauf des Ionensignals dargestellt. Für Frequenzen oberhalb 20Hz führt die zeitliche Verbreiterung des Ionensignalspulses in der betrachteten Ionenquelle zu einem nahezu kontinuierlichen Ionensignal am Detektor; es werden keine Leerspektren gemessen. Durch die hardwareseitige Mittelung im normalen Betrieb des Massenspektrometers über Zehntelsekunden oder Sekunden ist die periodische Änderung in der Messung nicht zu beobachten und die APLI uneingeschränkt ohne Synchronisierung von Ionenerzeugung und -analyse anwendbar.

4.2 DIA-Messungen in mechanistischen Untersuchungen

4.2.1 DIA-Messungen und Routine-APLI

Als Motivation für die Durchführung von Experimenten bei orts aufgelöster Ionen-erzeugung wird im Abschnitt 2.1 der Einfluss der Laserstrahlposition selbst auf die massenspektrometrische *Zusammensetzung* angeführt. So können verschiedene Analyten einer Mischung bei unterschiedlichen Positionen des Laserstrahls jeweils einen maximalen Signalbeitrag zeigen. Die Abbildung 4.11 auf der nächsten Seite veranschaulicht die Veränderung des Massenspektrums mit der Laserstrahlposition an einem Beispiel. Eine alternative Darstellung in Form von DIA-Graphen für zwei Verbindungen dieses Mehrkomponentengemischs zeigt die Abbildung 4.12 auf Seite 90.

Solche Phänomene machen vergleichende Aussagen über die Ionisierbarkeit von Analyten kompliziert, sowohl für eine Ionisierungsmethode, als auch für den Ver-

4.2 DIA-Messungen in mechanistischen Untersuchungen

gleich von Ionisierungsmethoden untereinander. Sie sind ein Argument dafür, in *mechanistischen* Untersuchungen orts aufgelöste APLI-Messungen der Routineanwendung gegenüber vorzuziehen. Während letztere stets die gemeinsame Optimierung aller Ionenquellenparameter an einem System aus Analyt und Lösemittel verlangen, lassen die orts aufgelösten Messungen den Parameter »Ort der Ionenerzeugung« unberührt und sind unabhängig von einem einfachen Verschieben des Optimums in der Ionenquelle mit den Parametern oder der Wahl des analytischen Systems.

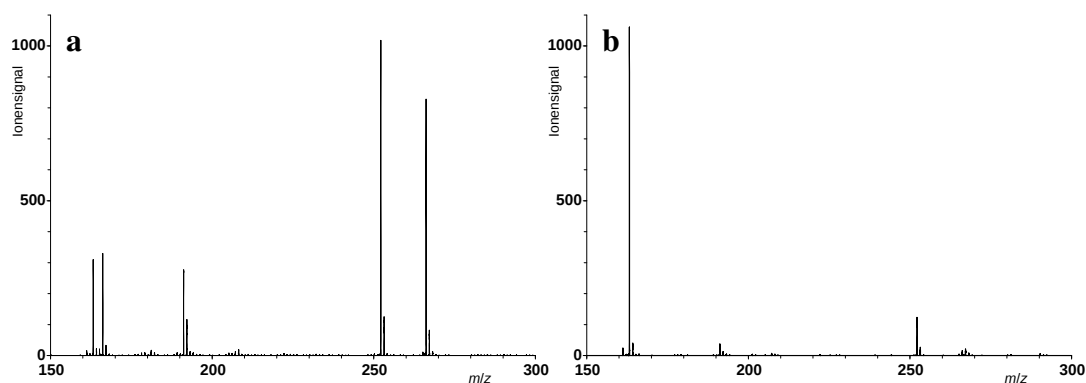


Abbildung 4.11: Parameter Laserstrahlposition im Massenspektrum (Q-TOF). Dargestellt ist die Veränderung des Massenspektrums mit der Laserstrahlposition für eine Lösung eines Mehrkomponentengemischs von Nikotin (m/z 162), Fluoren (m/z 166), Benz[*a*]pyren (m/z 252) und 9-Hydroxymethylantracenylessigsäure (m/z 266). Die Massenspektren sind nach Optimierung der Laserstrahlposition auf die Signale des (a) Radikalkations des Benz[*a*]pyrens bzw. des (b) Quasimolekülions des Nikotins gezeigt.

Die orts aufgelösten APLI-Messungen stellen also ein Werkzeug zur Verfügung, das im Rahmen mechanistischer Untersuchungen möglichen Fehlinterpretationen durch Veränderungen der Strukturen in DIA-Darstellungen nicht unterliegt, die größtenteils physikalischer Natur sind und nicht mit dem untersuchten Phänomen im Zusammenhang stehen. Die systematische Behandlung der physikalischen Einflüsse von Ionenquellenparametern beschreibt der Abschnitt 4.3. Selbst Druckschwankungen können eine minimal veränderte Gasbewegung in der Ionenquelle verursachen, die sich in DIA-Darstellungen als einfaches Verschieben der Strukturen widerspiegeln. In mechanistischen Betrachtungen und der Anwendung von Routine-APLI kann eine Veränderung dieser Art zu Fehlinterpretationen führen: Durch physikalische Parameter – etwa durch Veränderung der Verdampfungseigenschaften der Lösung mit der Zugabe einer Komponente – kann sich sowohl die Größe eines Signals, als auch die Ionenverteilung im Massenspektrum ändern! Die in dieser Arbeit gezeigten Beispiele für Anwendungen der DIA-Messungen auf mechanistische Fragestellungen sind nicht vollständig interpretiert und es ist nicht das Ziel dieser Arbeit, diese im Detail auszuarbeiten.

Die Veränderung der massenspektrometrischen Zusammensetzung mit der Position der Photoionisierung wird durch die getrennte Darstellung von DIA-Graphen einzel-

4 Auswertung

ner Ionen – beispielsweise der Signale mit den Nominalmassen m/z 252 und m/z 163 aus der Abbildung 4.11 für das Radikalkation des Benz[*a*]pyrens und das Quasimolekulation des Nikotins in der Abbildung 4.12 – übersichtlicher und verständlicher. Auf den ersten Blick lässt sich jeweils das Optimum für den Ort der Photoionisierung erkennen und die massenspektrometrische Beobachtung lässt sich leicht in diese Bilder einordnen. Die starke Veränderung des Massenspektrums mit der Laserstrahlposition zeigt sich in diesen Darstellungen als räumlicher *Versatz der Strukturen*, die einzelne Ionen zeigen; der im Massenspektrum einzig beobachtete *Unterschied der Signalintensitäten* zwischen den verschiedenen Laserstrahlpositionen wird in diesen Darstellungen nebensächlich. Bei dem Analyten 7,9-Dimethylbenz[*c*]acridin wirkt sich die Wahl des Ortes für die Photoionisierung nicht nur auf die Größe des massenspektrometrischen Signals aus, sondern auch auf den Prozess der Ionenerzeugung oder die der Primäriionisierung – der photochemischen Ionisierung über den (1 + 1)-REMPI-Prozess – nachgelagerte Prozesse. Die Abbildung 4.8 auf Seite 85 zeigt die unterschiedlichen räumlichen Strukturen der Signalbeiträge von Radikalkation und Quasimolekulation des Analyten.

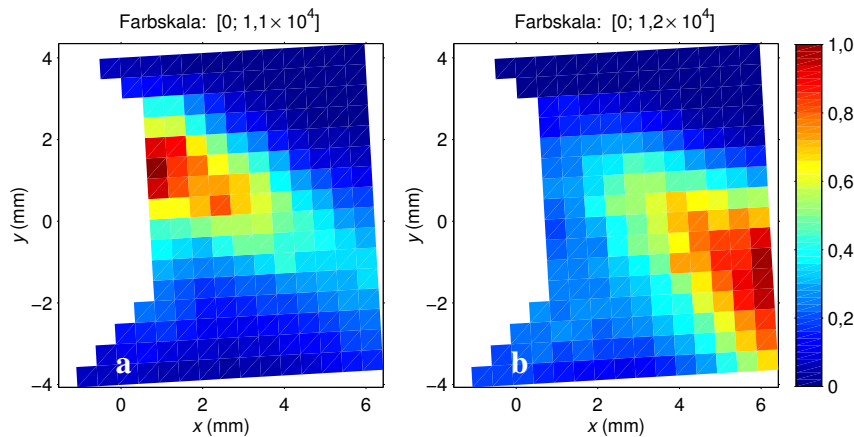


Abbildung 4.12: Laserstrahlpositionsabhängigkeit als DIA-Darstellungen (Q-TOF). Gezeigt ist der in der Abb. 4.11 nur als Veränderung des Massenspektrums mit der Laserstrahlposition wahrzunehmende Zusammenhang der Ortsabhängigkeit für die Komponenten (a) Benz[*a*]pyren und (b) Nikotin. DIA-Graphen veranschaulichen die Veränderung der Zusammensetzung des Massenspektrums mit der Laserstrahlposition und lassen in dem schwer handhabbaren Zusammenhang eine Systematik erkennbar werden. Die analytische Anwendung der Ionisierungsmethode APLI wird dadurch erheblich vereinfacht.

Der Vergleich der Massenspektren mit den Darstellungen der DIA-Graphen verdeutlicht, dass die Messungen bei ortsaufgelöster Ionenerzeugung klare Aussagen zur photochemischen Ionisierbarkeit erlauben. Die Ortsabhängigkeit der massenspektrometrischen Empfindlichkeit erlaubt auf den ersten Blick das Erkennen der optimalen Position für die Photoionisierung und, für bestimmte Laserstrahlpositionen, die Wahrnehmung des beobachteten Massenspektrums als Resultat der Ortswahl

mit der Möglichkeit, diese Beobachtung in ein bekanntes Bild einzuordnen. Die experimentellen Schwierigkeiten, die aus der Überlagerung der verschiedenen Ionenquellenparameter mit der davon unabhängigen Wahl des Ortes der Photoionisierung entstehen, verlieren durch die Art der Darstellung an Einfluss; die experimentellen Beobachtungen werden verständlich und unter Einbezug der gasdynamischen Einflüsse physikalischer Parameter (vgl. Abschn. 4.3) abschätzbar. Die DIA-Messungen stellen in diesem Sinn ein Werkzeug dar, das den unverständlichen Zusammenhang des Signals mit der Laserstrahlposition auf eine übersichtliche Weise verdeutlicht.

4.2.2 Unterschiede zwischen direkter APPI und APLI

Für die beiden photochemischen Ionisierungsmethoden bei Atmosphärendruck, *direkter* APPI und APLI, wird die Erzeugung von Radikalkationen im primären Schritt der Ionisierung als Gemeinsamkeit angenommen (vgl. Abschn. 1.2.4 und 1.2.5). Nach den derzeitigen mechanistischen Vorstellungen unterscheiden sich die beiden Verfahren nur hinsichtlich der Weise, in der dem zu ionisierenden Analytmolekül elektronische Energie zugeführt wird. Selbst der energetische Betrag von etwa 10 eV ist bei der APPI und bei APLI unter Verwendung von Excimerlasern des Excimeren KrF* annähernd gleich.[†] Damit sollte sich selbst die im Molekül verbleibende Überschussenergie bei beiden Methoden nicht unterscheiden. Die primär erzeugten Ionen sollten in beiden Fällen den gleichen Umsetzungen unterliegen und somit prinzipiell zu gleichen Beobachtungen in den Massenspektren von direkter APPI und APLI führen. Es muss hier jedoch auf die geringe analytische Bedeutung der direkten APPI hingewiesen werden – die APPI kommt heute fast ausschließlich unter Dopantenzugabe als eine Variante der APCI zur Anwendung (vgl. Abschn. 1.2.3). Auch ist bei ungeeigneter Wahl der Matrix die nachgelagerte Chemie unvermeidbar und nicht von einer direkten Photoionisierung zu sprechen.

Vergleichsmessungen von APPI und APLI verschiedener Analyten am Q-TOF zeigen ein Bild, das den Erwartungen gemeinsamer Bildungsmechanismen zu widersprechen scheint. Die Abbildung 4.13 auf Seite 93 zeigt an einer für die APLI ausgerüsteten APPI-Ionenquelle der Firma Waters (vgl. Abb. 4.14) durchgeführte Experimente, wahlweise mit der Photoionisierungslampe oder dem Excimerlaser der APLI als Lichtquelle oder unter gleichzeitiger Verwendung beider Lichtquellen. Sowohl die Laser- als auch die Lampenpositionen sind jeweils für das Analytgemisch an dem Maximum des dem Analyten zuordbaren massenspektrometrischen Signals optimiert. Geeignete Ionenquellenparameter sind für den jeweiligen Analyten ermittelt – entweder für die Ionisierung mit APPI oder mit APLI – oder für die parallele Anwendung beider Methoden. Es zeigt sich am Q-TOF auch im Rahmen dieser Vergleichsmessungen die Bedeutung der Ladungsübertragung auf die Analytlösung

[†]Nur wenn von der Schwingungsrelaxation der primär angeregten vibronischen Zustände abgesehen wird, kann in der APLI von einer elektronischen Anregung um einen Energiebetrag von 10 eV gesprochen werden.

4 Auswertung

durch starke Scherkräfteinflüsse (vgl. Abschn. 1.2.2), die bei polaren Analytmolekülen zu großen Signalen des Quasimoleküls führt. Von den drei hier vorgestellten Analyten zeigt nur 1,3-Diphenylbenz[*f*]chinolin diesen Effekt. Besonders bei Anwesenheit brönstedsaurer Verbindungen werden große Signale des Analyten erhalten, die unabhängig von der Photoionisierung sind.

Bei APLI zeigt 7,9-Dimethylbenz[*c*]acridin deutliche Signale sowohl des Radikalkations, als auch des Quasimoleküls in ähnlichen Größen. Nach Optimierung der Bedingungen für die reine APPI an dem stärksten Signal zeigt der Analyt kein Radikalkation mehr, jedoch ein deutliches Signal des protonierten Analyten mit der gleichen Empfindlichkeit, die auch für die APLI erzielt wird. Der Analyt 1,3-Diphenylbenz[*f*]chinolin zeigt in der Vergleichsmessung die ausschließliche Bildung des Radikalkations, in der APPI die ausschließliche Bildung des Quasimoleküls. Der Beitrag des auf die photochemische Erzeugung zurückzuführenden Quasimoleküls liegt in der gleichen Größenordnung, ist jedoch deutlich kleiner als der des Radikalkations. Der Analyt Dibenz[*b,d*]furan lässt sich schließlich nur mit APLI beobachten und zeigt ausschließlich das Radikalkation.

Die Vergleichsmessung veranschaulicht die Herausforderung, die mit dem Bestimmen der optimalen Bedingungen für die jeweilige Ionisierungsmethode verbunden sind. Für die Messung von Lösungen nur einer Komponente ist die Optimierung leicht zu bewerkstelligen – sie bedeutet für jede der Ionisierungsmethoden das Bestimmen eines Ionisierungsvolumens, das den größten Beitrag zum massenspektrometrischen Signal des Analyten leistet. Ziel der analytischen Anwendung ist jedoch nicht das Vermessen von Einkomponentenlösungen. Wie sollte beispielsweise die Wahl der Laserstrahlposition für die APLI des Mehrkomponentengemisches aus der Abbildung 4.13 fallen? Der Optimierungsvorgang verlangt, dass unter der Beobachtung aller Ionensignale im Massenspektrum der Ort der Photoionisierung verändert wird. Je nach Wahl der Dimensionen des ausgeleuchteten Volumens kann die Optimierung zwar zu einem Ergebnis führen, jedoch ist eher ein Kompromiss zu erwarten oder die Beobachtung, dass sich die massenspektrometrische Detektion einiger der Analyten gegenseitig ausschließt. Unter Routine-APLI ist kein klares Bild dieses Zusammenhangs zu erkennen, keine Systematik, die diese Beobachtungen beschreibt und die Einordnung einer Messung erlaubt.

Im Abschnitt 4.1.3 wird jedoch die Beobachtung diskutiert, dass die Bildung von Radikalkationen und Quasimolekülen mit verschiedenen Strukturen im DIA-Graphen verbunden sind. Verständlich wird dieser Zusammenhang vor dem chemischen Hintergrund der Bildung der Quasimoleküle aus den photochemisch direkt erzeugten Radikalkationen. Die begünstigte Bildung der Quasimoleküle von 7,9-Dimethylbenz[*c*]acridin und 1,3-Diphenylbenz[*f*]chinolin lässt sich auf die Basizität der Pyridin-Stickstoffatome in ihrer Struktur zurückführen, die deutlich höhere Protonenaffinitäten dieser Analyten im Vergleich zum Dibenz[*b,d*]furan zur Folge haben. Mit Blick auf die Darstellungen der DIA-Graphen in Abschnitt 4.1.3 für Benz[*a*]pyren als einen Analyten, der ausschließlich das Radikalkation bildet und Nikotin, das ausschließlich das Quasimolekül zeigt, lassen auch die hier gezeigten

4.2 DIA-Messungen in mechanistischen Untersuchungen

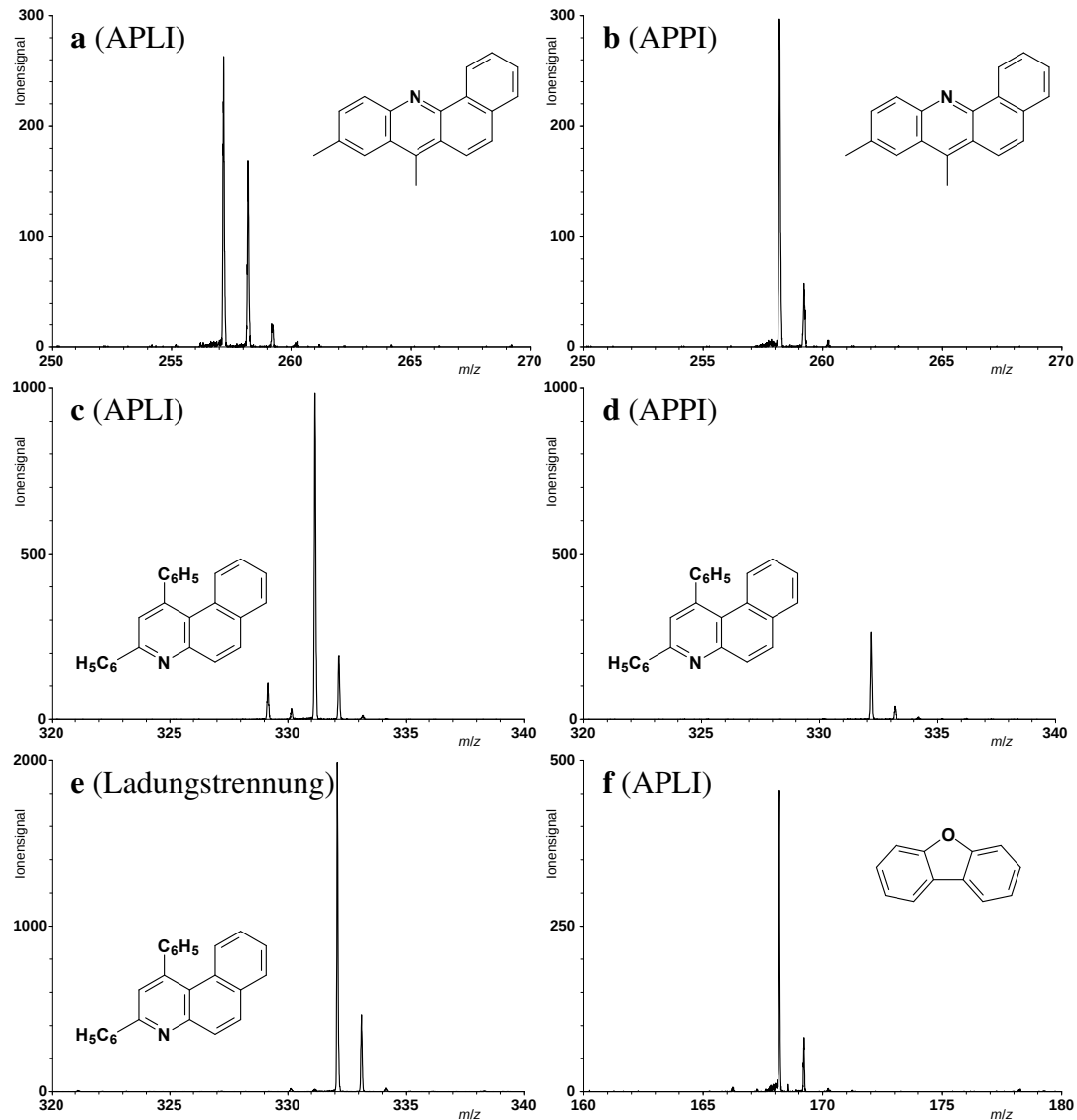


Abbildung 4.13: Vergleichsmessungen APPI vs. APLI (Q-TOF). Gezeigt sind Massenspektren für jeweils optimierte Bedingungen ohne orts aufgelöste Ionenerzeugung für (a) APLI bzw. (b) APPI des 7,9-Dimethylbenz[c]acridins (m/z 257), (c) APLI, (d) APPI bzw. (e) Ladungstrennung (vgl. Abschn. 1.2.2) des 1,3-Diphenylbenz[f]chinolins (m/z 331) und (f) APLI des Dibenz[b,d]furans (m/z 168). Für die Analyten 7,9-Dimethylbenz[c]acridin und 1,3-Diphenylbenz[f]chinolin führt die jeweilige Optimierung der Ionenquellenparameter ausschließlich zum Quasimolekülion bei APPI und zu (a) beiden Ionen bzw. (c) nur zum Radikalkation (das Signal $[M+1]$ ist auf die natürliche Isotopenverteilung des Kohlenstoffatoms ^{13}C zurückzuführen). Für das 1,3-Diphenylbenz[f]chinolin überwiegt die (e) Ionisierung durch Ladungstrennung die (d) Photoionisierung deutlich. Das Dibenz[b,d]furan ist nur über (f) APLI zugänglich.

4 Auswertung

Vergleichsmessungen unterschiedliche Strukturen in den DIA-Graphen erwarten.[†] Für die weitere Diskussion sollen deshalb wieder die bereits vorgestellten Analyten Benz[*a*]pyren und Nikotin herangezogen werden.

Zur Erklärung der unterschiedlichen Beobachtungen von APPI und APLI müssen geometrische Aspekte in Betracht gezogen werden. Die Abbildung 4.14 verdeutlicht schematisch die unterschiedlichen Aufbauten der Ionenquellen für beide Ionisierungsmethoden am Q-TOF; einerseits ist die Eintrittsrichtung der VUV-Strahlung bei der APPI von der seitlich in die Ionenquelle hineinragenden Lampe gekennzeichnet, andererseits die bei der APLI senkrecht die Papierebene durchlaufende Laserstrahlung in den Dimensionen der Routineanwendung. Des Weiteren ist die durch DIA-Messungen im Rahmen dieser Arbeit beschriebene Fläche am Q-TOF dargestellt.

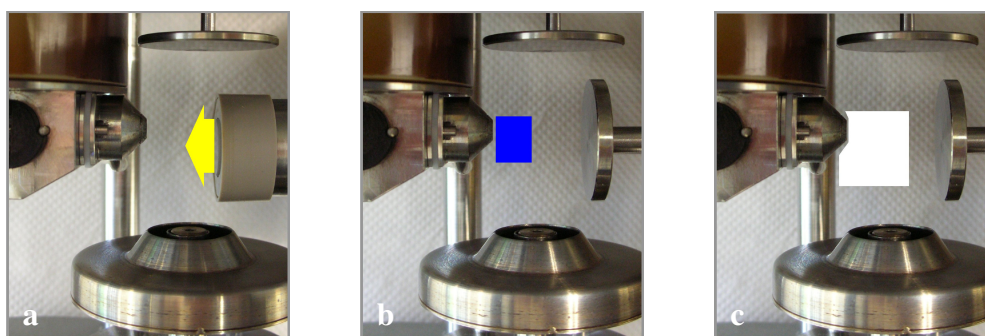


Abbildung 4.14: Geometrische Unterschiede von APPI und APLI (Q-TOF). Schematisch dargestellt sind die Eintrittsrichtung der (a) VUV-Strahlung (124 nm) in der APPI und der Strahlquerschnitt des (b) UV-Lasers, der die Papierebene in der APLI senkrecht von oben durchläuft, sowie die in (c) DIA-Messungen beschriebene Fläche in der Ionenquelle. Den geometrischen Unterschieden in der Eintrittsposition und Eintrittsrichtung der ionisierenden Strahlung kommt durch Stofftransporte in der Ionenquelle und die chemischen Eigenschaften der Analyten ein wichtiger Einfluss auf die massenspektrometrische Zusammensetzung zu. Die Darstellung ist angelehnt an eine Abbildung durch Lorenz *et al.*^[67]

Für die in der Routine-APLI verwendete UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von 248 nm liegen die molekularen Absorptionsquerschnitte von Lösemitteln in der Größenordnung von 10^{-20} cm^2 ($1,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ für Acetonitril^[92,93]) und von Stickstoff und Sauerstoff in vernachlässigbaren Größenordnungen ($7,5 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$ für Sauerstoff^[94]). Die Absorption der Strahlung durch die Matrix bei einmaligem Durchlaufen der Ionenquelle ist mit diesen Werten vernachlässigbar gering, wie auch in der Abbildung 3.7 auf Seite 42 dargestellt ist. Für die VUV-Strahlung mit einer Wellenlänge von 124 nm, wie sie in der APPI verwendet wird, liegen die Absorptionsquerschnitte^[92,93,95-97] von Lösemitteln in der Größenordnung von

[†]Das »Ausschließlich« bezieht sich auf die hier vorgestellten experimentellen Bedingungen, insbesondere die Analytzufuhr aus der Flüssigphase in Lösungen der gegebenen Konzentrationen mit den beschriebenen Lösemitteln der RP-HPLC.

4.2 DIA-Messungen in mechanistischen Untersuchungen

10^{-17} cm^2 ($2,8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ für Acetonitril,^[93] $7,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ für *n*-Heptan^[97]); auch die Absorptionsquerschnitte von Stickstoff und Sauerstoff sind deutlich höher ($7,0 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ für Stickstoff,^[92,98] $1,9 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ für Sauerstoff^[99]). Unter Anwendung des in Abschnitt 3.1.4 vorgestellten Modells zur Abschätzung der Konzentrationen (vgl. Tab. 3.1) im Bereich zwischen Verdampferstufe und dem Eintritt in das Vakuumsystem lässt sich die Eindringtiefe der VUV-Strahlung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz auf einige Millimeter abschätzen; nach einer Absorptionswegstrecke von nur etwa 2 mm fällt die Lichtintensität auf 3 % des ursprünglichen Wertes ab. Die Primärionisierung durch die Wechselwirkung des Analyten mit dem Licht beschränkt sich hier also auf eine dünne Schicht in *unmittelbarer Nähe* zur Lampe.

Die Abbildung 4.15 auf der nächsten Seite bringt auf der Grundlage von DIA-Messungen für Benz[*a*]pyren und Nikotin die Beobachtungen der Vergleichsmessungen mit den Transmissionsunterschieden der Lösemittelmatrix für die ionisierende Strahlung in einen Zusammenhang. Der für die direkte Photoionisierung des Analyten geeignete Bereich der Ionenquelle ist für APLI und APPI jeweils farblich markiert. Die Eindringtiefe der VUV-Strahlung ist auf einen Bereich beschränkt, in dem nur die photochemisch *indirekt* gebildeten Quasimolekülionen einen Beitrag zum Ionensignal leisten. Für photochemisch direkt gebildete Ionen ist die Überlappung von Ionenakzeptanz und Analytverteilung, die zur Ausbildung der DIA-Graphen führt, an dem Ort des durch die Lampenposition und durch die Eindringtiefe der ionisierenden Strahlung gesetzten Ionisierungsvolumens zu gering. Als Folge dieses Zusammenhangs ist der Unterschied der massenspektrometrischen Zusammensetzung von APPI- und APLI-Spektren zu verstehen, insbesondere das Fehlen von Radikalkationen in den Spektren der direkten APPI. Die Beobachtungen der Vergleichsmessungen für die beiden photochemischen Ionisierungsmethoden lassen sich also auf einen leicht verständlichen geometrischen Hintergrund zurückführen.

Die starke Absorption der VUV-Strahlung durch die Matrix und der damit verbundene, erhebliche Energieeintrag sind zu beachten, wenn weitere mechanistische Deutungen der Chemie in der Ionenquelle beabsichtigt sind. Durch Kersten *et al.*^[48] wird diese elektronische Anregung, die zur Photolyse von Verbindungen der Matrix in neutrale Radikale führen kann, als ein Mechanismus ausführlich diskutiert, der die Chemie im Anschluss an die Photoionisierung unter einer Wellenlänge von 200 nm prägt. Andere Mechanismen dieser Art werden auch im Abschnitt 1.2.4 angesprochen. Zu nennen ist beispielsweise das Modell einer Isomerisierung von Acetonitril, das über die Bildung von Isomeren mit geringer Ionisierungsenergie selbst die Ionisierung des Lösemittels durch die VUV-Absorption beschreibt.^[38]

4.2.3 Interferenzen zwischen Analyten bei APLI

Eine bedeutsame Frage für die analytische Anwendung der APLI und die Interpretation von experimentellen Beobachtungen betrifft die gegenseitige Beeinflussung von Analyten in der Ionenquelle. Eine solche Interferenz kann die analytische An-

4 Auswertung

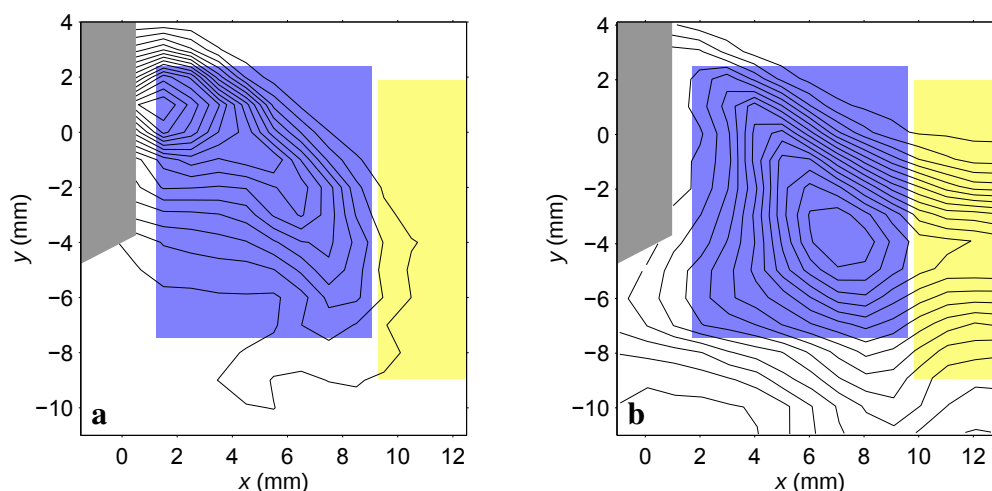


Abbildung 4.15: Ursache der Unterschiede zwischen APPI und APLI (Q-TOF). Dargestellt ist jeweils etwa der weiß gekennzeichnete Ausschnitt aus Abb. 4.14 c mit typischen DIA-Graphen eines (a) Radikalkations und eines (b) Quasimoleküliions (Darstellungen aus den Abb. 4.4 a und c als Konturliniendarstellungen). Aufgrund unterschiedlicher Absorptionen durch Lösemittel und verschiedener Einstrahlgeometrien werden bei beiden Ionisierungsmethoden verschiedene Bereiche der Ionenquelle ausgeleuchtet. Blau gekennzeichnet ist der Laserstrahlquerschnitt in der Routineanwendung der APLI, gelb der mit mindestens 5% der ursprünglichen Intensität ausgeleuchtete Bereich vor der VUV-Lampe. Die Überlappung der farblich gekennzeichneten Flächen mit den unterliegenden DIA-Graphen erlaubt die Deutung beobachteter Unterschiede in den Massenspektren: Die VUV-Strahlung der APPI dringt durch eine starke Lichtintensitätsschwächung nicht bis in den Bereich vor, in dem DIA-Messungen eine hohe Empfindlichkeit für diese Art Ionen belegen. Die über indirekte Prozesse gebildeten Quasimoleküliionen hingegen sind – entsprechend dem DIA-Graphen – über die APPI zugänglich. Die Darstellung ist angelehnt an eine Abbildung durch Lorenz *et al.* [55]

wendung der Ionisierungsmethode stark einschränken. Die Abbildung 4.16 auf der nächsten Seite zeigt ein Beispiel für die orts aufgelöste APLI von Pyren in Acetonitril im Vergleich der Einzelkomponentenlösung mit einem Stoffgemisch mit den PAK Fluoren, Naphthalin und Benz[a]pyren. Weiterhin ist der Einfluss der Toluolzugabe in erhöhten Konzentrationen – jedoch weit unterhalb des zugegebenen Anteils bei der Verwendung als Dopant – dargestellt. Die orts aufgelöste Umsetzung macht an diesem Beispiel nur eine geringe Abhängigkeit der Ioneninterferenz vom Ort der Photoionisierung am Q-TOF deutlich; sie zeigt sich im unterschiedlich starken Abflachen der Strukturen im DIA-Graphen. Die Signalschwächung fällt zwar für verschiedene Laserstrahlpositionen unterschiedlich stark aus, ist jedoch für analytische Konzentrationen von geringer Bedeutung.

Chemische Umsetzungen in der Gasphase, wie sie in der Theorie zur APCI im Abschnitt 1.2.3 betont werden, sind auch in der APLI von Bedeutung und die Wechselwirkung zwischen Analyten ist zu beachten, auch wenn diese in typischerweise geringen Konzentrationen eingegeben werden. Keinesfalls zu vernachlässigen sind chemische Umsetzungen bei Zugabe von Toluol oder anderen Dopanten – oder von »Ver-

4.2 DIA-Messungen in mechanistischen Untersuchungen

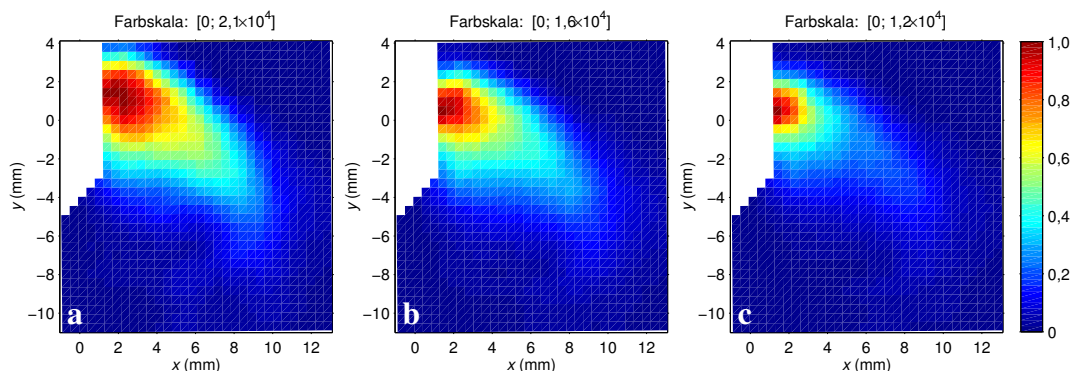


Abbildung 4.16: Interferenz zwischen Radikalkationen (Q-TOF). Die DIA-Graphen zeigen das Radikalkation von Pyren für Lösungen von (a) Pyren ($1 \mu\text{mol l}^{-1}$) und (b) Pyren, Fluoren, Naphthalin und Benz[a]pyren (jeweils $1 \mu\text{mol l}^{-1}$), sowie die Veränderung bei (c) Zugabe von Toluol ($200 \mu\text{mol l}^{-1}$) in erhöhter analytischer Konzentration. Neben der absoluten Signalabnahme äußert sich die ortsabhängige Unterdrückung des Ionensignals in einer geringeren räumlichen Ausweitung der Struktur und einer schnelleren Abnahme des Signals. Die DIA-Graphen der anderen Analyten zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Wechselwirkung zwischen den Ionen verschiedener Analyten ist für die analytische Anwendung der Ionisierungsmethode APLI von Bedeutung: eine veränderte Empfindlichkeit für einen Analyten bei verschiedenen Konditionen der Ionenquelle und – bei gleichzeitiger Eluation – eine Abhängigkeit von anderen Komponenten der chromatographischen Analyse. Eine besonders starke Wechselwirkung zeigt sich mit Radikalkationen bei der gezielten Zugabe von Dopanten in der DA-APLI (vgl. Abb. 4.17); auf die gleiche Weise ist jedoch auch der Eingriff von Matrixkomponenten in die APLI der Analyten möglich.

unreinigungen« – in hohen Konzentrationen. Es kann dann die nahezu vollständige Unterdrückung des Ionensignals von Analyten beobachtet werden. Die Darstellungen in der Abbildung 4.17 auf der nächsten Seite zeigen für eine binäre Lösung mit Tributylamin in Acetonitril die Signalschwächung des Radikalkations für das Benz[a]pyren mit der Dopantenzugabe.

Die Zugabe des Toluols als einem für die REMPI bei 248 nm gut zugänglichen Molekül in hohen Konzentrationen ist mit einer beträchtlichen Lichtintensitätsschwächung verbunden. Für Anteile von bis zu 0,1 % Vol. ist jedoch die Abnahme der Transmission T für den Durchsatz der gesamten Ionenquelle auf einige Prozent beschränkt. Die Zugabe einer Lösung mit einem Anteil von 0,1 % Vol. Toluol mit einem Fluss von $300 \mu\text{l min}^{-1}$ führt nach dem Modell aus dem Abschnitt 3.1.4 zu einer Teilchenzahlkonzentration in der Ionenquelle von $3,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (vgl. Tab. 3.1 und Gl. 3.10). Mit einem molekularen Absorptionsquerschnitt von $3,1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ^[100] lässt sich nach der Gleichung 3.11 (Lambert-Beersches Gesetz) für eine Absorptionwegstrecke von 5 cm bis auf die Höhe des Vakuumeintritts eine Transmission von mindestens 99,9% abschätzen. Bei Zugabe höherer Anteile des Dopanten nimmt die Transmission deutlich ab und die Lichtintensitätsschwächung innerhalb der Ionenquelle muss in der Argumentation berücksichtigt werden.

Mit der Zugabe von Toluol in Konzentrationen eines Dopanten sind an beiden Massenspektrometern strukturelle Veränderungen in den DIA-Graphen verbunden. Diese

4 Auswertung

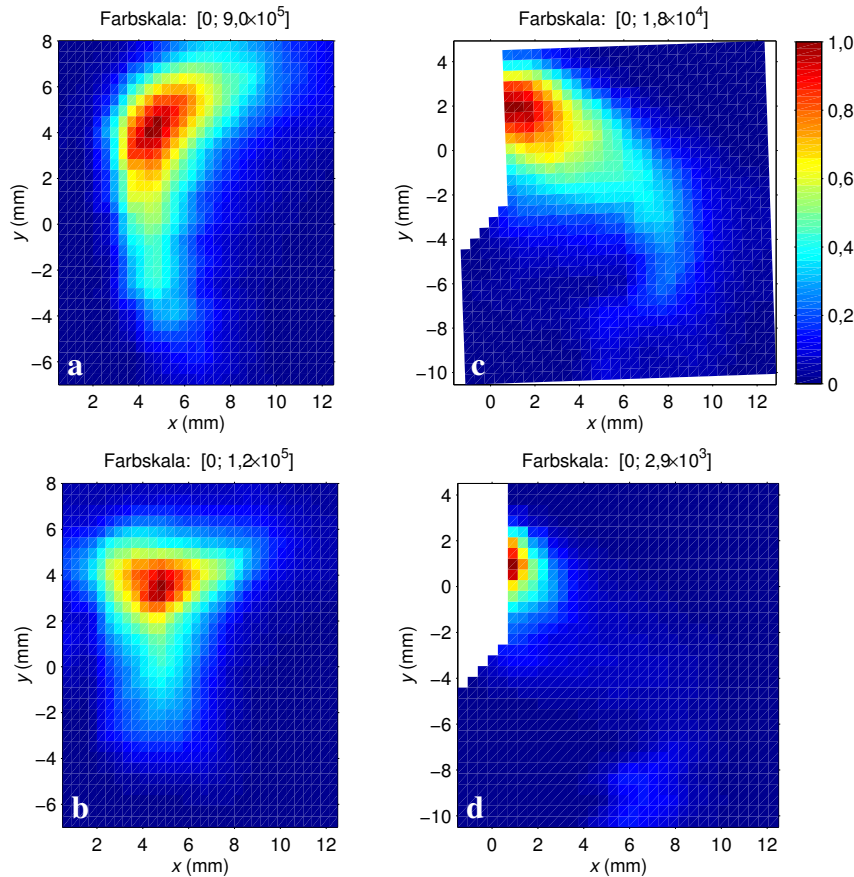


Abbildung 4.17: Interferenz durch den Dopanten (microTOF). Gezeigt sind die Vergleichsmessungen an einer Lösung von Benz[*a*]pyren und Tributylamin in Acetonitril für (a,c) APLI und (b,d) DA-APLI bei Zugabe von 0,1 % Vol. Toluol als Dopant am (a,b) microTOF und am (c,d) Q-TOF. Während sich beim microTOF besonders die veränderte Analytverteilung durch den hohen Toluolanteil bemerkbar macht, lässt beim Q-TOF die mit dem Abstand zum Vakuueintritt zunehmende Unterdrückung des Signals Verlustreaktionen für das Radikalkation vermuten. Die Zugabe eines Anteils von 0,1 % Vol. Toluol ist mit einer Herabsetzung der Transmission für die Laserstrahlung um höchstens einige Prozent verbunden. Die Signalabnahme tritt bei beiden Massenspektrometern auf, jedoch verändert sich beim microTOF die räumliche Ausweitung der Struktur mit der Dopantenzugabe kaum – nur ihr Erscheinungsbild verändert sich.

sind reproduzierbar und entweder auf die mit dem hohem Anteil veränderten Verdampfungseigenschaften der Lösung oder auf die stark erhöhte Anzahl geladener Teilchen in der Ionenquelle zurückzuführen, die über Abschirmung (Raumladungseffekte) oder Coulomb-Abstoßung den Ionentransport in die erste Stufe der Druckreduktionskaskade verändern.

Die Anwendung der orts aufgelösten APLI belegt in den DIA-Graphen, dass die Signalabnahme des Analyten Benz[*a*]pyren unter Toluolzugabe nicht durch einen physikalischen Effekt verursacht wird. Insbesondere kann es nicht auf gasdynamische Zusammenhänge zurückgeführt werden. Das Phänomen muss als eine mechanistische

Frage formuliert werden, die entweder die Erzeugung oder die nachgelagerte Chemie in der Ionenquelle betrifft. Eine Diskussion bedarf jedoch der genauen Kenntnis der REMPI des analytischen Systems und der beteiligten Zustände und ist nicht Teil dieser Arbeit.

Die Wechselwirkung zwischen den Komponenten einer Lösung, insbesondere die Unterdrückung des Radikalkations des Benz[*a*]pyrens, ist an beiden Massenspektrometern zu beobachten. Wiederum zeigt sich jedoch die deutliche Veränderung dieses Phänomens mit dem Ort der Photoionisierung – das veränderte Abflachen der Strukturen im DIA-Graphen – nur für das Q-TOF. Der Vergleich der DIA-Graphen in der Abbildung 4.17 zeigt für das micrOTOF zwar eine Änderung des Erscheinungsbilds, jedoch keine Verringerung der räumlichen Ausweitung der Struktur in die Ionenquelle. Beim Q-TOF wird dagegen deutlich, dass mit zunehmender Konzentration des Dopanten die Nähe zum Vakuumeintritt für einen großen Signalbeitrag von Radikalkationen besonders günstig wird; beim micrOTOF ist aus den Daten kein analoges Verhalten zu interpretieren.

4.2.4 APLI und DA-APLI

Experimente bei veränderlichem Fluss der zugegebenen Analytlösung erlauben den gezielten Eingriff in das Verhältnis der mit dem Analyten eingegebenen Komponenten relativ zu den Bestandteilen der Matrix, die der Ionenquelle oder den zugeführten Gasen entstammen. So geben solche Messungen beispielsweise Hinweise zur Herkunft des im Mechanismus der DA-APLI auf den Analyten übertragenen atomaren Wasserstoff. Der physikalische Einfluss des veränderten Ionenquellenparameters auf die Empfindlichkeitsverteilung über den Eingriff in die Analytverteilung und die Gasdynamik macht jedoch eine solche Durchführung mechanistischer Experimente empfindlich für Fehldeutungen. Experimente bei ortsaufgelöster APLI eignen sich besonders hier, um die mit der chemischen Zusammensetzung verbundenen Signalveränderungen von den physikalischen Eingriffen getrennt zu betrachten.

Viele Experimente weisen darauf hin, dass Wasser als Reaktionspartner für die nachgelagerte Umsetzung von Primärionen eine Rolle zukommen kann. Neben Anteilen in den Lösemitteln kommt es in den offen gestalteten und regelmäßig an der Atmosphäre gehandhabten Ionenquellen auch auf Oberflächen in relativ großer Menge vor, wie auch in den verwendeten Hilfsgasen. Die Verwendung isotonenmarkierter Verbindungen erlaubt die Unterscheidung des mit der Analytlösung zugegebenen Wassers von dem auf Oberflächen adsorbierten Anteil. Mit der Veränderung des eingegebenen Flusses einer Analytlösung von Benz[*a*]pyren und Nikotin in Acetonitril in Anteilen von 1 % Vol. Deuteriumoxid und 0,1 % Vol. Toluol werden neben der Menge eingegebenen Acetonitrils auch die Konzentrationen aller enthaltenen Komponenten gleichermaßen erhöht. Die Konzentration von Wasser, das aus Hilfsgasen oder von Oberflächen stammt, bleibt jedoch unverändert. Das Verhältnis zwischen Wasser und

4 Auswertung

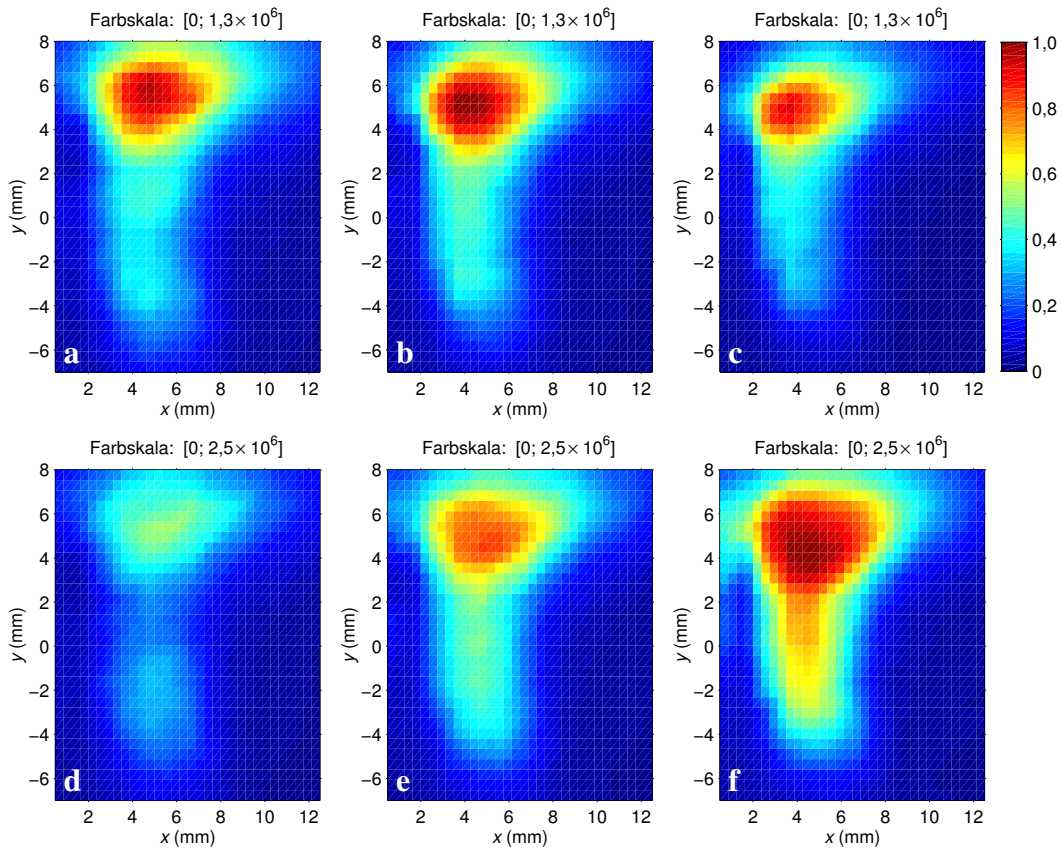


Abbildung 4.18: Heterogene Chemie in der DA-APLI (micrOTOF). Gezeigt sind für drei Vergleichsmessungen bei verändertem Volumenfluss der Analytlösung (von links nach rechts: 100, 200, 400 $\mu\text{l min}^{-1}$) der DIA-Graph für das (a–c) Quasimolekülion $[\text{M} + \text{H}]^+$ und das (d–f) Quasimolekülion $[\text{M} + \text{D}]^+$ von Nikotin in einer Mischung mit Benz[a]pyren und Toluol bei Zugabe von Deuteriumoxid (1% Vol.). Trotz der mit dem Fluss der eingegebenen Lösung zunehmenden Analytkonzentration in der Ionenquelle bleibt das Signal des Ions $[\text{M} + \text{H}]^+$ unverändert; die anderen Komponenten hingegen zeigen deutliche Abhängigkeiten. Die Konstanz weist auf Mechanismen hin, die nicht mit den zugegebenen Komponenten in einem Zusammenhang stehen. In dem Strömungssystem Ionenquelle, in dem idealerweise die gesamte Gasphase in kontinuierlichem Austausch steht, sind solche Prozesse an Oberflächen und Oberflächenbenutzungen gebunden; es handelt sich um heterogene Prozesse.

Deuteriumoxid wird mit erhöhtem Fluss der Analytlösung kleiner.[†] Wenn Oberflächen und Hilfsgase als Quellen für das Wasser von Bedeutung sind, sollte das Verhältnis zwischen den Ionen $[\text{M} + \text{H}]^+$ und $[\text{M} + \text{D}]^+$ ebenfalls abnehmen.

Die Abbildung 4.18 fasst die orts aufgelösten Ionensignale beider Quasimolekü-

[†]Das Licht kann als limitierender Faktor ausgeschlossen werden (vgl. Abschn. 4.2.3). Die Transmission der Lösung ist hoch genug, um die Abhängigkeit der Zahl ionisierter Moleküle des Dopanten auf die Toluolkonzentration zu beschränken. Die Verdünnung des Gasgemisches in der Ionenquelle mit zunehmender Flüssigkeitszufuhr kann bei den hohen Hilfsgaseingaben vernachlässigt werden (vgl. Abschn. 3.1.4).

tionen des Nikotins für drei verschiedene Flüsse der eingegebenen Analytlösung zusammen. Das Signal des in dem Stoffgemisch enthaltenen Benz[*a*]pyrens ist unveränderlich mit dem Fluss und durch die Anwesenheit des Dopanten stark unterdrückt (vgl. Abschn. 4.2.3). Es soll nicht weiter berücksichtigt werden. Das Nikotin zeigt ein großes Signal des Ions $[M + H]^+$, das sich nicht mit dem Fluss der Analytlösung ändert, obwohl eine durch die zunehmende Analytzugabe erhöhte Gasphasenkonzentration zu erwarten ist. Für das Quasimolekülion $[M + D]^+$ des Nikotins hingegen ist ein sehr deutlicher Signalzuwachs zu beobachten – entsprechend den Erwartungen.

Die Signalzunahme des Ions $[M + D]^+$ bestätigt die Bedeutung des Deuteriumoxids in der nachgelagerten chemischen Umsetzung. Auf den ersten Blick kann diese sowohl in der direkten Beteiligung am Reaktionsmechanismus, als auch im nachgelagerten Isotopenaustausch liegen. Die Signalkonstanz des Ions $[M + H]^+$ lässt jedoch auf einen weiteren Bildungsmechanismus schließen, der von der zugegebenen Menge der Analytlösung unabhängig ist und beispielsweise im Kontakt mit Oberflächen liegen kann. Die Konstanz des Ions $[M + H]^+$ trotz der Erhöhung der Deuteriumoxidkonzentration und dem damit zu erwartenden Verschieben von Gleichgewichten in der Ionenquelle belegt Mechanismen zur direkten Bildung des Ions $[M + D]^+$ – anstatt einer nachgelagerten Umsetzung eines Quasimolekülions $[M + H]^+$ unter Isotopenaustausch mit dem zugegebenen Deuteriumoxid.

Das Experiment bringt die Bildung von Quasimolekülionen in der DA-APLI auf einen durch die Ionenquelle gegebenen und limitierten Beitrag – beispielsweise in der Form heterogener Umsetzungen an Oberflächen –, sowie einen durch die Reaktion zwischen Komponenten der Lösung gegebenen Beitrag zurück. Die Bedeutung der orts aufgelösten Durchführung der APLI liegt in der sicheren Bestimmung des experimentellen Befunds. So kann die Konstanz des Ionensignals $[M + H]^+$ des Nikotins als *sicher* angesehen werden und auch die Beobachtung der Zunahme des Ionensignals $[M + D]^+$ hat ihre Ursache *nicht* in dem physikalischen Eingriff. Trotz des Eingriffs in die Analytverteilung und die Gasdynamik lässt die orts aufgelöste Gestaltung des Experiments gesicherte mechanistische Aussagen zu.

4.3 Ionenquellencharakterisierung auf Grundlage von DIA-Graphen

4.3.1 Der untersuchte Parameterraum

Im Abschnitt 4.1.2 wird dargestellt, dass die Optimierung von Ionenquellen auf die größtmögliche Überlappung von Analyt- und Ionenakzeptanzverteilung, die in ihrem Zusammenspiel durch die DIA-Messungen beschrieben werden, und dem Ionisierungsvolumen ausgerichtet ist. Ziel der Entwicklung sollte damit nicht die einfache räumliche Vergrößerung (und ebenso nicht die Verkleinerung) der Strukturen in DIA-Graphen sein, sondern die Abstimmung der durch diese Messungen beschriebenen räumlichen Dimensionen mit den für Photoionisierung verwendeten Lichtquellen. In

4 Auswertung

der APLI unter Verwendung von Excimerlasern mit großflächigen Strahlquerschnitten und den gebräuchlichen kommerziellen Ionenquellen begründen die Dimensionen des Ionisierungsvolumens das Bemühungen, die räumliche Ionenakzeptanzverteilung zu maximieren. So wird in den meisten Fällen eine Vergrößerung beobachteter Strukturen angestrebt und Parametersätze, die zu großräumigen Strukturen im DIA-Graphen führen, werden bevorzugt behandelt; große Werte für das DIAV werden als vorteilhaft angesehen. Es muss darauf hingewiesen werden, dass große Strukturen im DIA-Graphen ihre positive Bedeutung verlieren, sobald das Ionisierungsvolumen verkleinert wird, beispielsweise mit der Verkleinerung des Strahlquerschnitts beim Wechsel auf andere Lasersysteme. Für eine Anwendung auf andere Ionisierungsmethoden sind die Unterschiede der die Ionen führenden Felder und Kräfte zu beachten. Die unmittelbare Übertragung der Ergebnisse für APLI auf die ESI oder APCI ist nicht möglich.

Gegenwärtige Ionenquellen bei Atmosphärendruck weisen eine Vielzahl von Parametern auf, die zwar voneinander unabhängig gewählt werden können aber in gewisser Weise wiederum miteinander in Zusammenhang stehen und einander beeinflussen. Schließlich wirken sie gemeinsam auf den Zerstäubungs- und Verdampfungsvorgang der Analytlösung, die Kräfte auf ungeladene Teilchen, möglicherweise den Ionisierungsprozess selbst und die zusätzlichen Kräfte auf geladene Teilchen ein. Es sind insbesondere physikalische Größen, die mit den elektrischen Feldern und Gasflüssen verändert werden, wie auch das angestrebte Ziel physikalischer Art und recht eng begrenzt ist: Der Analyt soll in das Nadelöhr Vakuumeintritt gebracht werden – und das möglichst selektiv. Alle Kräfte und Vorgänge, die auf den Analyten und seine Bahn in der Ionenquelle einwirken, stehen damit über seine Flugbahn in einem unbekanntem Zusammenhang.

Die Bewegung des Analyten in der Ionenquelle wird besonders stark durch den Ort der Überführung des Moleküls in ein Ion bestimmt. Nur bei den photochemischen Ionisierungsmethoden ist diese Position von den restlichen Vorgängen entkoppelt und kann unabhängig gewählt werden. Die Ionisierung des Analyten ist hier räumlich veränderbar und zeitlich wählbar. Die Einflüsse auf die Bewegung von molekularem und ionischem Analyten überlappen einander und können nicht voneinander getrennt betrachtet werden. So wirken Gastransporte in der Ionenquelle auf beide Teilchenarten ein. Elektrische Felder wirken zwar nur auf Ionen, jedoch ist die Konzentration des Analyten an der gewählten Position der Ionenerzeugung wiederum eine Funktion der Transportbedingungen und des Zerstäubungs- und Verdampfungsprozesses. Auf indirekte Weise stellen die Veränderungen mit der Ortswahl für die Überführung des Analytmoleküls in ein Ion trotzdem Daten zur Verfügung, die zum Verständnis der in der Ionenquelle beteiligten Prozesse beiträgt. So sind besonders Serien von Messungen unter Veränderung einzelner Parameter wertvoll, die den Einfluss dieser Größen beschreiben – jeweils für den restlichen Parametersatz. Die Beschreibung des gesamten Parameterraums auf diese Weise ist weder umsetzbar, noch anzustreben. Mit den im Abschnitt 4.3 vorgestellten Messungen sollen lediglich Tendenzen aufgezeigt werden, die von Parametersätzen ausgehen, die sich in der analytischen Anwendung der Ionenquellen unter APLI als günstig erwiesen.

Die wichtigsten Parameter der beiden untersuchten Ionenquellen lassen sich in ihrem Einfluss auf neutrale und auf geladene Teilchen gliedern. Auf Neutrale wirken die am Zerstäubungs- und Verdampfungsprozess und der Desolvation des Analyten beteiligten Größen ein. Zu diesen Parametern zählen die Temperaturen von Verdampferstufe und Hilfsgasen, die Volumenflüsse dieser Hilfsgaszugaben, sowie die Menge und die Art der eingegebenen Analytlösung. Auf geladene Teilchen wirken *zusätzlich* elektrische Felder ein (auch möglich sind magnetische Felder), mit deren Hilfe die geladenen Teilchen auf bevorzugte Bahnen gelenkt werden. Vor dem Hintergrund, den Analyten als die möglichst selektiv ionisierte Spezies in einer komplexen Matrix getrennt zu behandeln, wird die besondere Bedeutung der elektrischen Felder in der AP-Ionenquelle deutlich. Bei konstanten Strömungsbedingungen sollten diese Felder die geladenen Teilchen aus dem Strom Neutraler »herauslösen« und gezielt in Richtung der Eintrittsöffnung in die erste Druckreduktionsstufe führen.

4.3.2 Bedeutung elektrischer Felder

In Abhängigkeit von den Transportbedingungen in der Ionenquelle kommen den elektrischen Feldern unterschiedlich große Bedeutungen zu und so unterscheiden sich diese auch für die beiden untersuchten Massenspektrometer. Für die physikalische Charakterisierung der Ionenquellen sind die Einflüsse elektrischer Felder besondere Größen, da Veränderungen in DIA-Graphen direkt auf diese zurückgeführt werden und als tatsächliche Veränderung der Ionenakzeptanz gewertet werden können.

Beim micrOTOF werden die in der Ionenquelle herrschenden elektrischen Felder durch die Potentiale auf dem *Spray shield* und der Metallkappe auf der Transferkapillare bestimmt. Für letztere dient das *Spray shield* größtenteils als Gegenelektrode und nur ein Teil des elektrischen Feldes dringt durch die Öffnung in die Ionenquelle ein (vgl. Abb. 3.16). Die Abhängigkeit der in den DIA-Graphen beobachteten Strukturen von der angelegten Spannung zeigt deutlich, dass das attraktive Feld nicht nur auf den Raum unterhalb des *Spray shields* beschränkt ist. Obwohl für die Ionenquelle durch die Firma Bruker eine Spannung von 400 V zwischen beiden Elektroden als Referenzwert empfohlen wird (mit der Transferkapillare als Kathode), zeigen sich in der Umsetzung der APLI am micrOTOF nur hohe elektrische Potentiale auf der Transferkapillare als vorteilhaft, also großen Spannungen zum Ionenquellengehäuse. Das *Spray shield* ist dabei möglichst auf Masse oder sehr geringem attraktiven Potenzial zu halten, für den Ionenquellenparameter Spannung *End plate offset* gilt also der gleiche Wert, wie für den Parameter Spannung *Capillary*. Die Empfehlung des Herstellers resultiert aus Erfahrungen mit den Ionisierungsmethoden APCI und ESI, die methodenbedingt durch viel stärkere elektrische Felder in der Ionenquelle geprägt sind. Zu erwarten ist trotzdem auch für die APLI, dass ein führendes elektrisches Feld in Richtung des großflächigen *Spray shields* sich positiv auf den Transport von Ionen in Richtung der Transferkapillare auswirkt, gefolgt von einem weiteren Feldgradienten zwischen *Spray shield* und Transferkapillare, um die Ionen an den Eintritt in das Vakuumsystem heranzuführen.

4 Auswertung

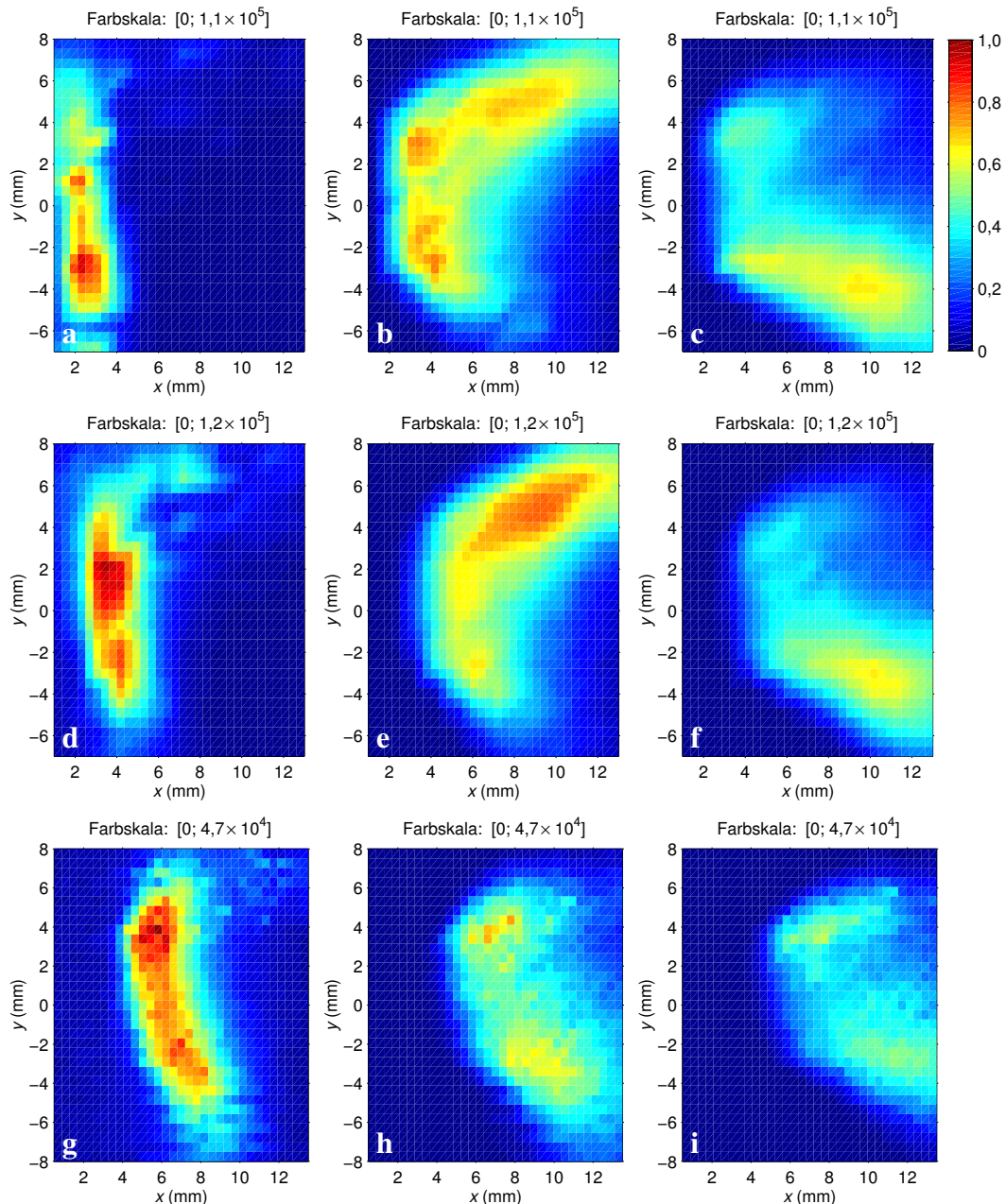


Abbildung 4.19: Spaltungen *Capillary* und *Spray shield* im DIA-Graphen (microOTOF), I. Die Spannung auf der Transferkapillare (Absolutwert) nimmt in der Zusammenstellung von oben nach unten zu (zeilenweise Veränderung des Parameters Spannung *Capillary*: -500 V , -1000 V , -2000 V); die Spannung auf dem *Spray shield* (Absolutwert) nimmt in der Zusammenstellung von links nach rechts zu (spaltenweise Veränderung des Parameters Spannung *Spray shield*: 0 V , -25 V , -50 V). Die Messung einer Lösung von Pyren ($1\text{ }\mu\text{mol l}^{-1}$) in Methanol bei einem Volumenfluss des *Dry gas* von 180 l h^{-1} zeigt deutlich die Ausbildung einer »Lücke« zum *Spray shield* und die Zunahme dieser mit dem (für Kationen) attraktiven Potenzial auf der Transferkapillare oder auf dem *Spray shield*. Das elektrische Feld zum großflächigen *Spray shield* vergrößert deutlich den Einzugsbereich für Ionen. Mit weiter abnehmender Spannung auf der Transferkapillare (nicht gezeigte Daten) verringert sich der Beitrag zum massenspektrometrischen Signal sehr stark; die Ionenquelle ist unter typischen geometrischen Bedingungen auf diese attraktive Ladung angewiesen.

4.3 Ionenquellencharakterisierung auf Grundlage von DIA-Graphen

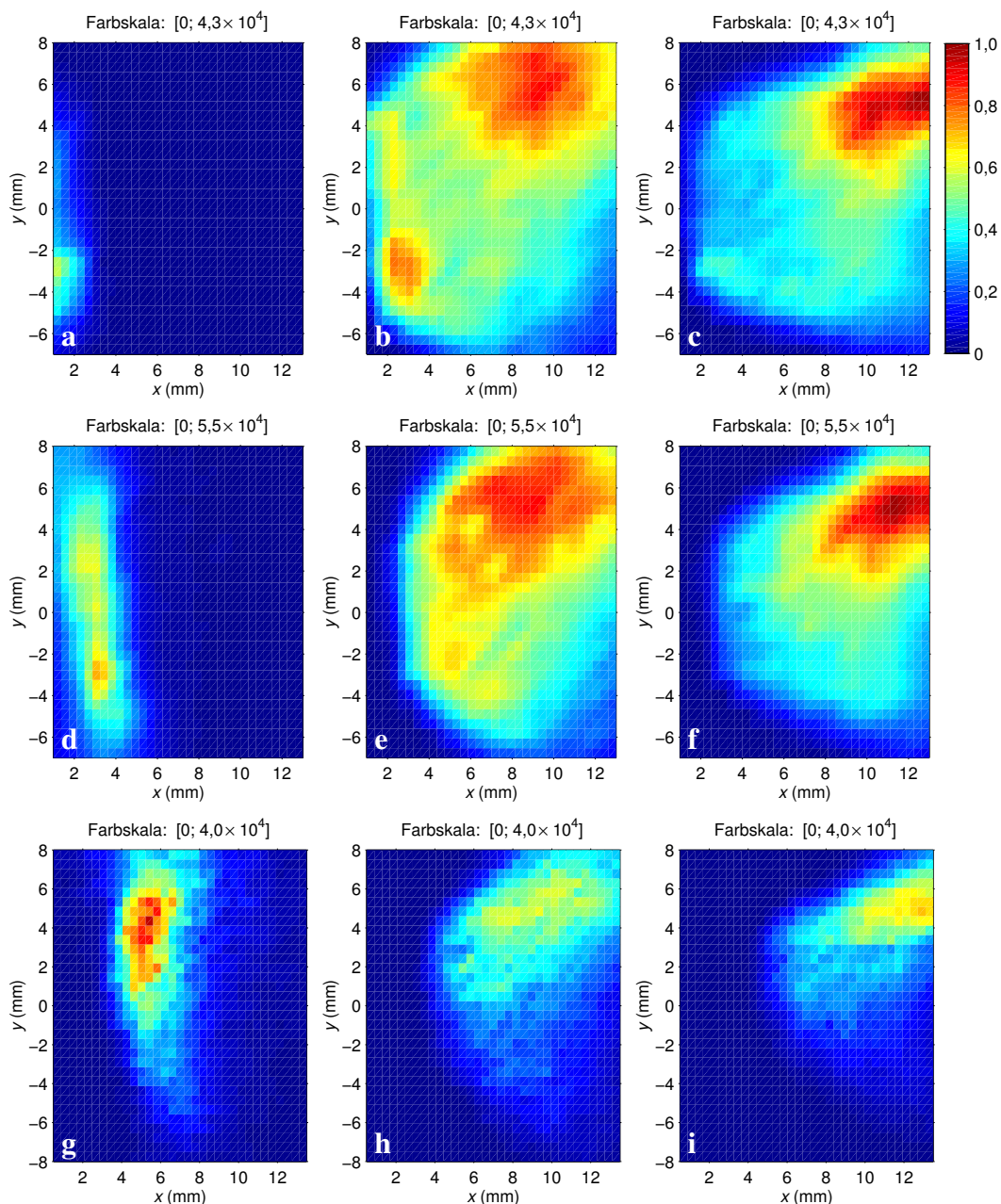


Abbildung 4.20: Spannungen *Capillary* und *Spray shield* im DIA-Graphen (micrOTOF), II. Die Zusammenstellung ist analog zu der in Abb. 4.19 und zeigt Messungen bei erhöhtem Volumenfluss des *Dry gas* von 240 l h^{-1} . Der Hilfsgasfluss ist der Eintrittsrichtung der Ionen entgegengerichtet und seine Zunahme führt zu einer absoluten Signalabnahme. Der Vergleich mit Abb. 4.19 zeigt bei 30% höherem Volumenfluss des Hilfsgases und angelegter Spannung auf dem *Spray shield* außerdem eine Abnahme der Laserstrahlpositionsabhängigkeit, die für (b) eine Spannung *Capillary* von -500 V auf der Transferkapillare und eine Spannung *Spray shield* von -25 V auf dem *Spray shield* nahezu vollständig verschwindet – das System wird diesem Parameter gegenüber unempfindlicher. Besonders auffällig ist das »Umkippen« der Symmetrie der Struktur um die Achse des Vakuumeintritts im Vergleich zu der Abb. 4.19, dessen Lage und Abhängigkeiten detaillierter aus den Abb. 4.29 und 4.30 ersichtlich werden. Diese Zusammenstellung betont noch stärker als die Abb. 4.19 die hohe Bedeutung des attraktiven elektrischen Potenzials auf der Transferkapillare.

4 Auswertung

Die Abbildungen 4.19 und 4.20 zeigen den Einfluss der Spannung auf der Transferringkapillare – stets in Bezug zum Ionenquellengehäuse – bei jeweils verschiedenen Spannungen auf dem *Spray shield*. Beide Zusammenstellungen unterscheiden sich voneinander in den Flüssen des *Dry gas*. Deutlich ist in den Darstellungen zu erkennen, dass eine attraktive Spannung auf dem *Spray shield* eine räumliche Ausweitung der Strukturen in den DIA-Graphen mit sich bringt. Besonders bei Zugabe großer Volumenflüsse des *Dry gas* zeigt sich dieser Effekt. So wird bei einer leicht negativen Ladung auf dem *Spray shield* und einem Volumenfluss des *Dry gas* von 240 l h^{-1} für eine Spannung *Capillary* von -500 V die APLI nahezu invariant gegenüber der Laserstrahlposition und die Struktur im DIA-Graphen füllt den untersuchten Bereich nahezu vollständig aus (vgl. Abb. 4.20 b).

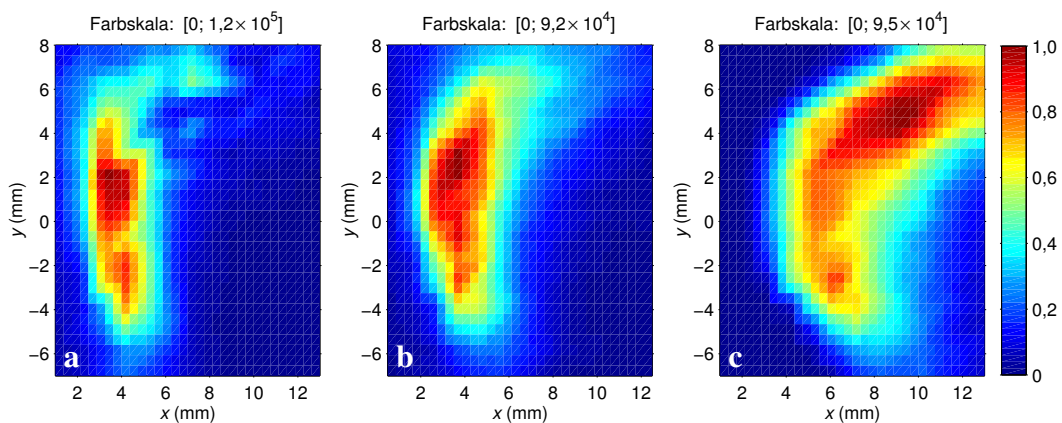


Abbildung 4.21: Spannungen in den feldfreien Ionisierungsmethoden (micrOTOF). Dargestellt sind Messungen mit (a) 0 V und (c) -25 V zwischen *Spray shield* und Gehäusemasse unter Verwendung eines externen Netzgeräts und (b) 0 V unter Verwendung des geräteinternen Netzgeräts zur Spannungsversorgung und der Bedienung über den Parameter *End plate offset* (vgl. Abschn. 3.1.2). Bereits geringe Abweichungen des elektrischen Potentials auf der großflächigen Elektrode lassen sich in den DIA-Graphen erkennen; der Vergleich der Darstellungen verdeutlicht eine leicht positive Spannung zum *Spray shield* unter Verwendung des internen Netzgeräts. In den experimentellen Details in der Tab. 6.4 ist der Parameter Spannung *Spray shield* jeweils mit der verwendeten Spannungsquelle gekennzeichnet.

Die starke Bedeutung elektrischer Felder in der Ionenquelle des micrOTOF und die empfindliche Reaktion auf die Veränderung elektrischer Potenziale macht für die feldfreie Ionisierung in der APLI eine präzise Spannungsversorgung der beteiligten Elektroden notwendig. Der Wechsel vom internen Netzgerät für das *Spray shield* auf eine externe Spannungsversorgung spiegelt sich in einer deutlichen Veränderung der räumlichen Struktur im DIA-Graphen wider. Der Vergleich der DIA-Graphen in der Abbildung 4.21 verdeutlicht dieses Phänomen: Die Messungen unter Verwendung des geräteinternen Netzgeräts bei feldfreiem Betrieb des *Spray shields* gegenüber der Ionenquelle – wie sich es sich als vorteilhaft für die APLI erweist – lassen sich in die Reihe von Messungen unter Verwendung eines externen Netzgeräts nur unter

4.3 Ionenquellencharakterisierung auf Grundlage von DIA-Graphen

leichter Anpassung des elektrischen Potentials auf dem *Spray shield* eingliedern. Für die Vergleichbarkeit der Messungen innerhalb dieser Arbeit muss deshalb die Wahl der Spannungsquelle für die großflächige Elektrode *Spray shield* beachtet werden. Für die Weiterentwicklung von Ionenquellen, die für die Verwendung der feldfreien Ionisierungsmethoden ausgelegt werden, beispielsweise der MPIS, folgt die Forderung nach einer präzisen Steuerung elektrischer Felder innerhalb des Ionenquellenkörpers.

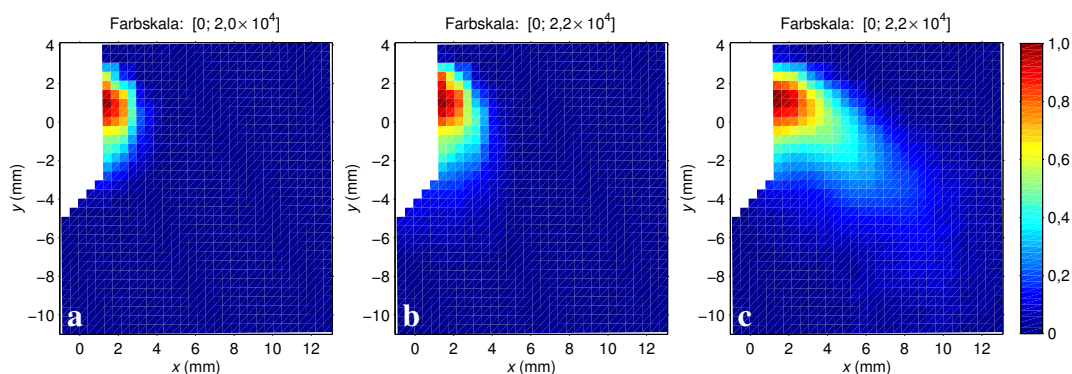


Abbildung 4.22: Spannung *Repeller* im DIA-Graphen (Q-TOF). Die Spannung auf der Elektrode (Absolutwert) nimmt in der Zusammenstellung von links nach rechts zu (spaltenweise Veränderung des Parameters Spannung *Repeller*: 0, +100 V, +200 V). Mit der Spannung verändert sich am Q-TOF nur der Einzugsbereich detektierter Ionen. Weder die Ausbildung einer Lücke, wie diese am micrOTOF entsteht, noch die Veränderung der Struktur im DIA-Graphen sind zu beobachten. Mit der Spannung von 200 V – entsprechend einem Feldgradienten zum äußeren Metallkegel um die Düse der ersten Druckreduktionsstufe von $2,1 \text{ V mm}^{-1}$ – ist ein Maximum der räumlichen Ausweitung gegeben; höhere Spannungen vergrößern den Einzugsbereich nicht wesentlich. Die Darstellungen sind angelehnt an Abbildungen durch Lorenz *et al.* [55]

In der Umsetzung der APLI am Q-TOF werden nur leichte elektrische Felder verwendet. Die auf der *Repeller*-Elektrode angelegte Spannung steht dem Vakuumeintritt gegenüber, der wiederum positiv gegenüber dem Gehäuse geladen ist. Es zeigt sich eine recht geringe Abhängigkeit des Signals von der Spannung auf der Elektrode, wie auch die DIA-Graphen in der Abbildung 4.22 verdeutlichen. Spannung und Position der Elektrode stehen miteinander über das elektrische Feld zum äußeren Metallkegel, der die Düse der ersten Druckreduktionsstufe umgibt, in Verbindung und lassen sich im weiten Rahmen miteinander kompensieren. Die Erhöhung der repulsiven Spannung auf der Elektrode vergrößert den Einzugsbereich; die Strukturen im DIA-Graphen werden größer. Bei diesem Massenspektrometer scheint durch den repulsiven Einfluss der *Repeller*-Elektrode tatsächlich der Bereich hoher Ionenakzeptanz ausschließlich *vergrößert* zu werden. Dagegen *verschiebt* sich beim micrOTOF mit den Spannungen eher die Bedeutung unterschiedlicher Teilbereiche als Ort der Photoionisierung.

4.3.3 Einfluss der Analytverteilung

In der stark vereinfachten[†] Betrachtung der DIA-Graphen als Überlagerung der räumlichen Verteilung der Ionenakzeptanz mit der Analytverteilung zeigt sich die Veränderung dieser mit den Gasflüssen, der zugesetzten Menge Analytlösung, den Temperaturen und der geometrischen Anordnung der Komponenten in der Ionenquelle relativ zueinander.

Für die Position der Verdampferstufe ist in den Messungen bei orts aufgelöster Ionenerzeugung ein starker Einfluss auf das Erscheinungsbild von DIA-Graphen zu verzeichnen. Die Analytverteilung in der Ionenquelle ist damit an beiden betrachteten Massenspektrometern nicht als homogen anzusehen; eher ist erstaunlich, wie inhomogen und wie örtlich beschränkt die Analytverteilung in der Ionenquelle erscheint. Durch seitliches Verschieben der Verdampferstufe wird in den DIA-Graphen nicht nur die Verteilung verzerrt, indem ein bestehendes Maximum sich mit der Position der Analytzufuhr verschiebt, vielmehr bleibt nach dem Verschieben der gesamten Struktur nur wenig des ursprünglichen Signals bestehen. Die Ionenakzeptanzverteilung im Raum bleibt dabei davon natürlich unberührt, so dass diese Veränderungen dem Beitrag der Analytverteilung zur Empfindlichkeitsverteilung zugeordnet werden müssen.

Die Abbildung 4.23 auf der nächsten Seite zeigt den Einfluss der Position der Verdampferstufe auf das Erscheinungsbild von DIA-Graphen direkt photochemisch gebildeter Analyten am microTOF. Sie zeigt eine sehr deutliche Veränderung der Form und der Lage von Strukturen im DIA-Graphen. Es ist eine klare Korrelation des Ortes mit der Position des *Vaporizers* zu sehen. Gleichzeitig wird die Struktur im DIA-Graphen mit geringerem Abstand der Verdampferstufe zum *Spray shield* schlanker und die Abhängigkeit von dem elektrischen Potenzial auf dem *Spray shield* verliert stark an Bedeutung; das Signal wird in Bezug auf diesen Parameter annähernd invariant.

Die Abbildung 4.24 auf Seite 110 stellt die Veränderung der DIA-Graphen mit der seitlichen (axialen) Position der *APCI probe* am Q-TOF dar. Besonders für das Bild des Radikalkations ist das seitliche Verschieben der Eintrittsposition des Analyten im DIA-Graphen nachzuvollziehen; der Einzugsbereich für Ionen scheint bei geringem Abstand stärker abgewinkelt zu sein und es liegt nahe, die Abnahme der räumlichen Ausweitung in die Ionenquelle damit in einen Zusammenhang zu bringen. Auch das Signal des Quasimoleküls des Nikotins reagiert sehr empfindlich auf die axiale Position und deutet wieder auf eine unvollständige chemische Umsetzung bei geringem Abstand hin (vgl. Abschn. 4.1.3).

Bei beiden Massenspektrometern sind große Abstände der Achse der Verdampferstufe zur Eintrittsebene in die erste Druckreduktionsstufe vorteilhaft. Bei geringen Abständen scheint in den DIA-Graphen das Einströmverhalten des Analyten sichtbar

[†]Insbesondere bei Vorliegen hoher Transportgeschwindigkeiten in der Ionenquelle darf nicht von der Verteilung alleine gesprochen werden (vgl. Abschn. 4.1.1).

4.3 Ionenquellencharakterisierung auf Grundlage von DIA-Graphen

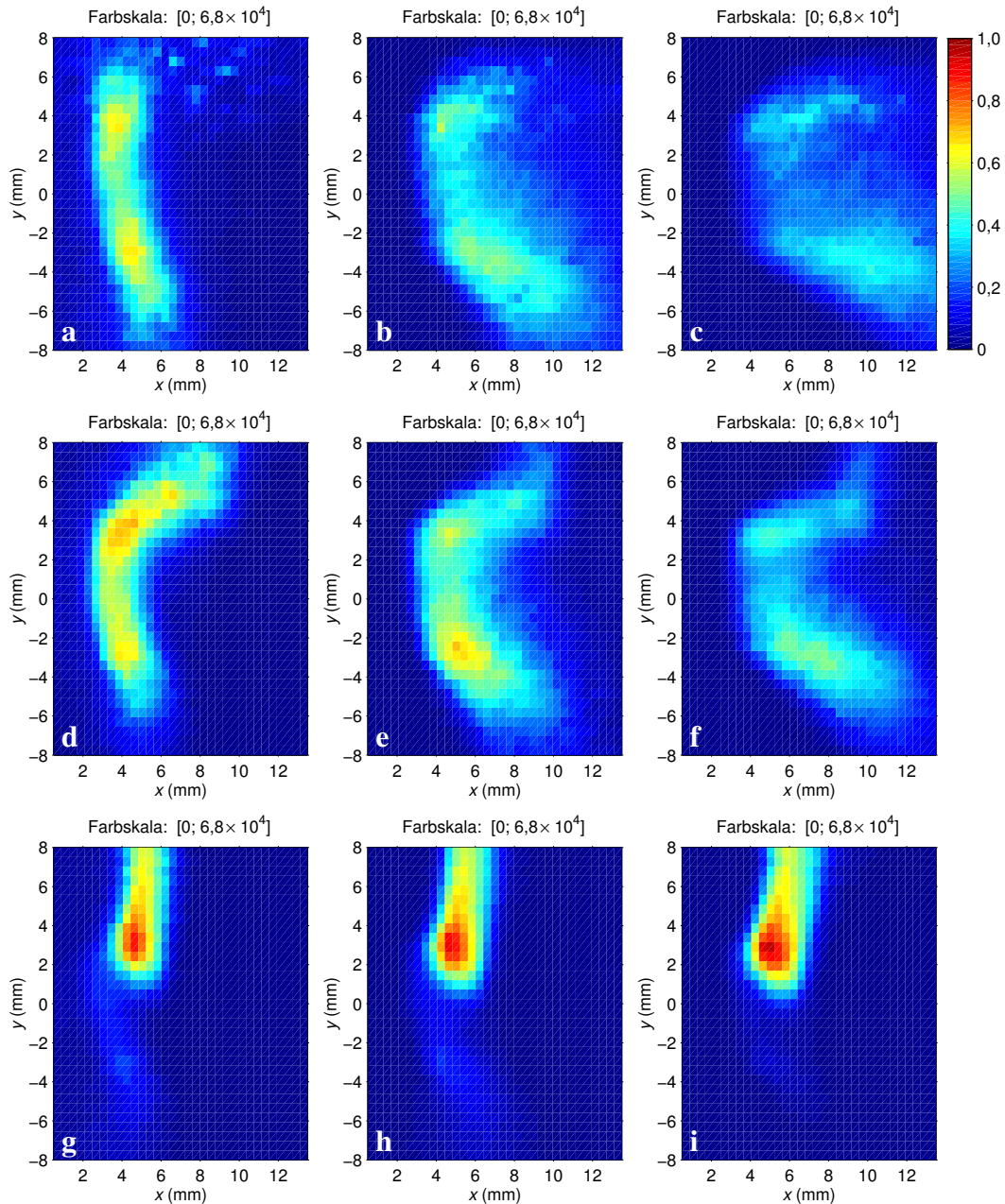


Abbildung 4.23: Axiale Position Vaporizer im DIA-Graphen (micrOTOF). Der Abstand des Vaporizers zum Referenzpunkt wird in der Zusammenstellung von oben nach unten geringer (zeilenweise Veränderung des Parameters Axiale Position Vaporizer: 18 mm, 11 mm, 8 mm); die Spannung auf dem Spray shield (Absolutwert) nimmt in der Zusammenstellung von links nach rechts zu (spaltenweise Veränderung des Parameters Spannung Spray shield: 0, -25 V, -50 V). Die Messung an einer Lösung von Pyren ($1 \mu\text{mol l}^{-1}$) in Methanol zeigt eine deutlich zunehmende Positionsabhängigkeit der massenspektrometrischen Empfindlichkeit mit dem seitlichen Versatz der Verdampferstufe zum Vakuumeintritt. In der Stellung des Vaporizers kurz vor der Ebene des Spray shields (g–i) zeigt sich eine besonders geringe Ortsabhängigkeit des Signals; die Empfindlichkeitsverteilung wird nahezu invariant gegenüber diesem Ionenquellenparameter.

4 Auswertung

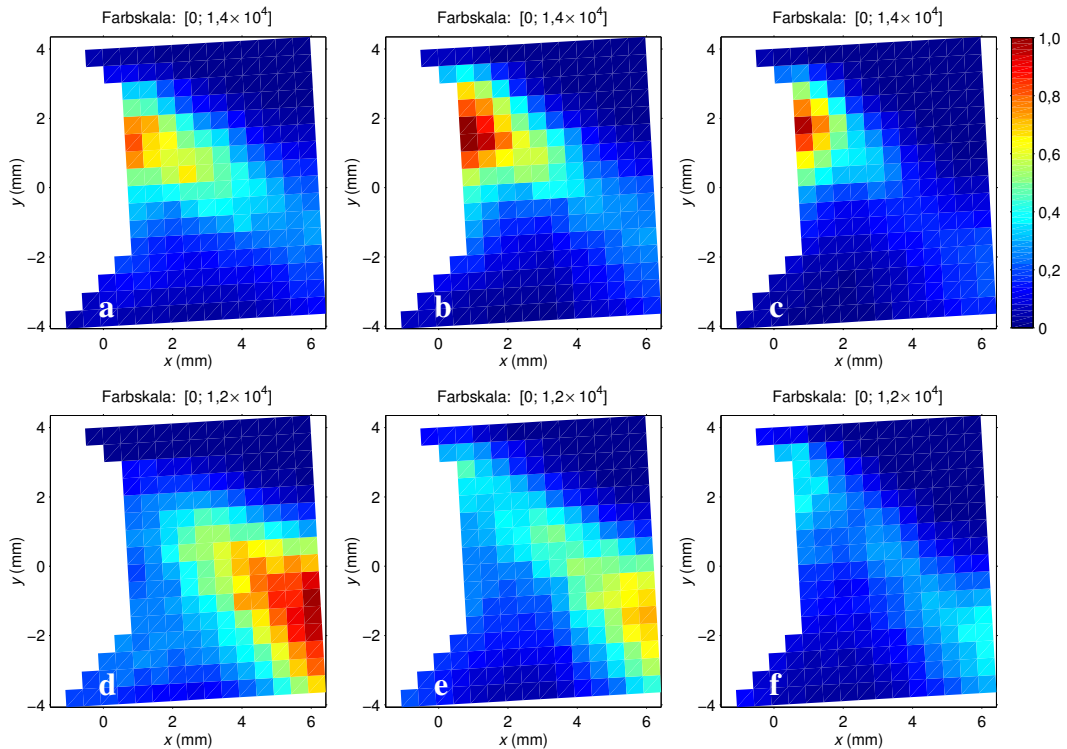


Abbildung 4.24: Axiale Position *Probe* im DIA-Graphen (Q-TOF). Der seitliche Abstand der *APCI probe* zum Referenzpunkt wird in der Zusammenstellung von links nach rechts verkleinert (spaltenweise Veränderung des Parameters Axiale Position *Probe*: 8,2 mm, 6,2 mm, 4,2 mm). Gezeigt sind die Beiträge des (a–c) Radikalkations von Benz[a]pyren und des (d–f) Quasimoleküls von Nikotin. Ein großer seitlicher Versatz der Verdampferstufe zum Eintritt in das Vakuumsystem (a,d) erweist sich allgemein als günstig für die APLI (großflächiger Laserstrahl), besonders für die photochemisch induzierte Ionisierung zu Quasimolekülen.

zu werden; es ist ein direktes Verschieben der Strukturen mit der Position zu beobachten. Die Experimente verdeutlichen, dass die Position der Analytzufuhr einer der bedeutsamsten Parameter ist und legen nahe, dass auch im Bereich der Analytverneblung durch die Verdampferstufe Potenzial zur Ionenquellenoptimierung besteht.

Bei dem microTOF wird lediglich der Vordruck an der Verdampferstufe als Parameter gewählt; der Zerstäubungsprozess selbst reguliert den Hilfgasfluss. Über die Veränderung von Viskositäten stehen Volumenfluss und Temperatur bei dieser Art der Verdampferstufe also miteinander im Zusammenhang. Die Abbildungen 4.25 und 4.26 zeigen die Temperaturabhängigkeit der räumlichen Empfindlichkeitsverteilung im DIA-Graphen und die Abhängigkeit vom Hilfgasvordruck an der Verdampferstufe für das microTOF. Es ist eine Veränderung der Analytverteilung in der Ionenquelle zu erkennen; im Vergleich mit dem Q-TOF, bei dem der Volumenfluss durch die Verdampferstufe direkt eingestellt wird, ist die Veränderung jedoch recht gering.

Am Q-TOF stellen *Nebulizer gas* und *Desolvation gas* die gesamte Hilfgaszufuhr der Ionenquelle. Sie gehen zusammen koaxial in den Zerstäubungsvorgang des Ana-

4.3 Ionenquellencharakterisierung auf Grundlage von DIA-Graphen

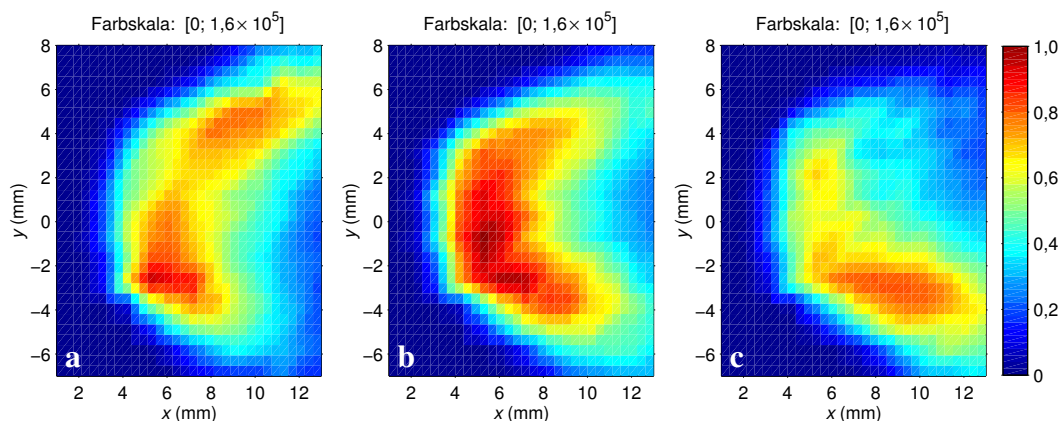


Abbildung 4.25: *Vaporizer temp* im DIA-Graphen (micrOTOF). Die Temperatur der Verdampferstufe wird in der Zusammenstellung von links nach rechts erhöht (spaltenweise Veränderung des Parameters *Vaporizer temp*: 120 °C, 220 °C, 320 °C; Parameter Vordruck *Nebulizer* konstant 3 bar). Mit der Temperatur verändert sich die Viskosität des zerstäubten Mediums; die Daten stehen also im engen Zusammenhang mit der Abb. 4.26. Durch die thermische Volumenausdehnung ist eine Zunahme der Strömung aus der Verdampferstufe mit erhöhter Temperatur zu erwarten.

lyten ein und wirken in die gleiche Richtung. Eine Zunahme des für die Zerstäubung der Analytlösung verwendeten *Nebulizer gas* wirkt sich positiv auf die Größe des Volumens mit signifikantem Beitrag zur massenspektrometrischen Empfindlichkeit aus; besonders der Signalbeitrag des indirekt gebildeten Quasimoleküls reagiert auf die zunehmende Hilfsgaszugabe mit einem großräumigeren Beitrag in der Empfindlichkeitsverteilung, wie in den Abbildungen 4.27 auf Seite 113 zu erkennen ist.

Der Eingriff in den Verdampfungsprozess im *Vaporizer* am micrOTOF durch Veränderung des Eintrags von *Nebulizer gas* oder der zugegebenen Menge Analytlösung zeigt am micrOTOF einen viel geringeren Einfluss auf die Strukturen in DIA-Graphen, als der korrespondierende Parameter am Q-TOF (vgl. Abb. 4.26 und 4.27). In der Verdampferstufe des micrOTOF ist der Zerstäubungsprozess dem Austritt in die Ionenquelle gegenüber vergleichsweise weit zurückversetzt (vgl. Abb. 3.4). Verwirbelungen und Inhomogenitäten könnten sich hier bis zum Austritt verlaufen; Veränderungen der Gasflüsse wären in diesem Fall weniger stark in den DIA-Graphen zu erkennen als am Q-TOF. Einen besonders großen Einfluss von Eintragsposition und Fluss der Analytzufuhr zeigen die Zusammenstellungen in den Abbildungen 4.24 und 4.27 für das Q-TOF am Erscheinungsbild von Quasimolekülen, während die Empfindlichkeitsverteilung von Radikalkationen sich nur geringfügig verändert.

Das Pendant zum *Desolvation gas* als der Hilfsgaszufuhr, die als einzige vom eigentlichen Verneblungsprozess unabhängig ist, stellt am micrOTOF das *Dry gas* dar. Die Abbildung 4.28 auf Seite 114 zeigt für eine feste Spannung auf dem *Spray shield* die Veränderung mit der zugegebenen Menge des Hilfsgases. Details der Flussabhängigkeit der DIA-Graphen vom *Dry gas* betonen die gasdynamische Bedeutung der Hilfsgaszugabe. Die DIA-Graphen in der Abbildung 4.29 zeigen für Parametersätze,

4 Auswertung

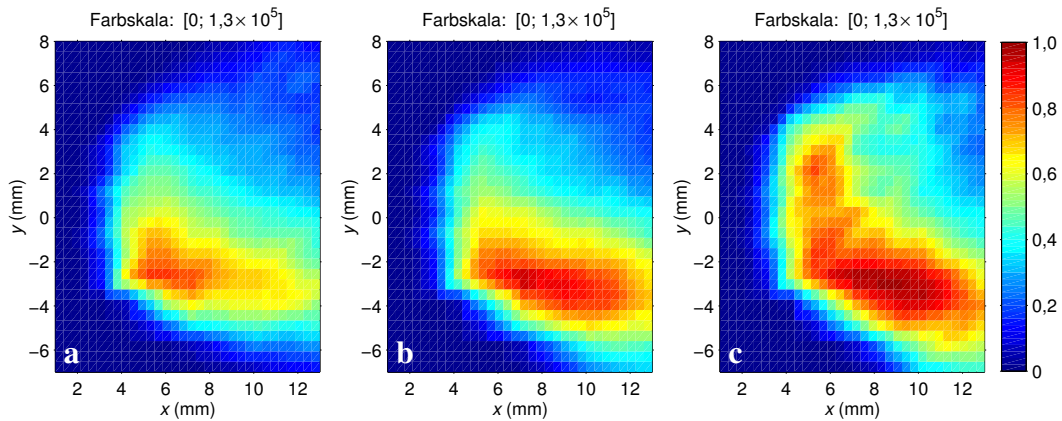


Abbildung 4.26: Vordruck *Nebulizer* im DIA-Graphen (micROTOF). Die im Verneblungsvorgang zugeführte Hilfsgasmenge nimmt in der Zusammenstellung von links nach rechts zu (spaltenweise Veränderung des Parameters Vordruck *Nebulizer*: 1 bar, 2 bar, 3 bar; Parameter *Vaporizer temp* konstant 320°C). Beim micROTOF wird zur Steuerung des Verdampfungsvorgangs der Vordruck an der vernebelnden Düse angegeben, der Verneblungsprozess selbst bestimmt den tatsächlichen Fluss und damit den Stoffeintrag in die Ionenquelle.

die zur Ausbildung großflächiger Strukturen in der Ionenquelle führen – Messungen mit einem attraktiven Potenzial auf dem *Spray shield* – deutliche Veränderungen der Strukturen mit der zugeführten Menge des Hilfsgases. Bei einem Volumenfluss von 1861h^{-1} ist die abrupte Veränderung der Struktur zu sehen: Die Gestalt des Graphen verändert sich. Während sich die Strukturen mit dem Fluss ansonsten monoton verändern, verschiebt sich mit der Zunahme der zugegebenen Menge *Dry gas* über diesen *Schwellenwert* das beobachtete Maximum um eine Strecke von etwa 8 mm symmetrisch über die Achse des Vakuumeintritts hinweg. Das Phänomen ist bei anderen Spannungen auf dem *Spray shield* ebenfalls zu beobachten. Das *Dry gas* wird beim micROTOF koaxial um den Eintritt in das Vakuumsystem eingelassen und steht im engen Kontakt mit dem Ionen- und Neutralteilchenstrom in Richtung der Transferkapillare. Es umspült die Kapillare und der Kanal (vgl. Abb. 3.16), der durch die Kapillarkappe und das *Spray shield* koaxial ausgebildet wird, lenkt das Hilfsgas in Richtung der Eintrittsöffnung. Der Hilfsgasstrom ist dabei der Eintrittsrichtung von Ionen in die Transferkapillare entgegengesetzt, wodurch diesem Ionenquellenparameter die hohe gasdynamische Bedeutung zukommt.

Angelegte Spannungen in der Ionenquelle, insbesondere die Spannung auf dem großflächigen *Spray shield*, zeigen keinen Einfluss auf den Wert, bei dem die nicht-monotone Änderung des DIA-Graphen auftritt. Es zeigt sich aber eine Abhängigkeit von der Temperatur des *Dry gas* – genauer: dem eingestellten Parameter Temperatur *Dry*. Die Abbildung 4.30 auf Seite 116 zeigt für zwei verschiedene Flüsse die Veränderung der Empfindlichkeitsverteilung mit der gewählten Temperatur. Höhere Werte wirken dem Phänomen entgegen und verschieben den Schwellenwert für den benötigten Volumenfluss nach oben. Diese Beobachtung deutet auf Veränderungen

4.3 Ionenquellencharakterisierung auf Grundlage von DIA-Graphen

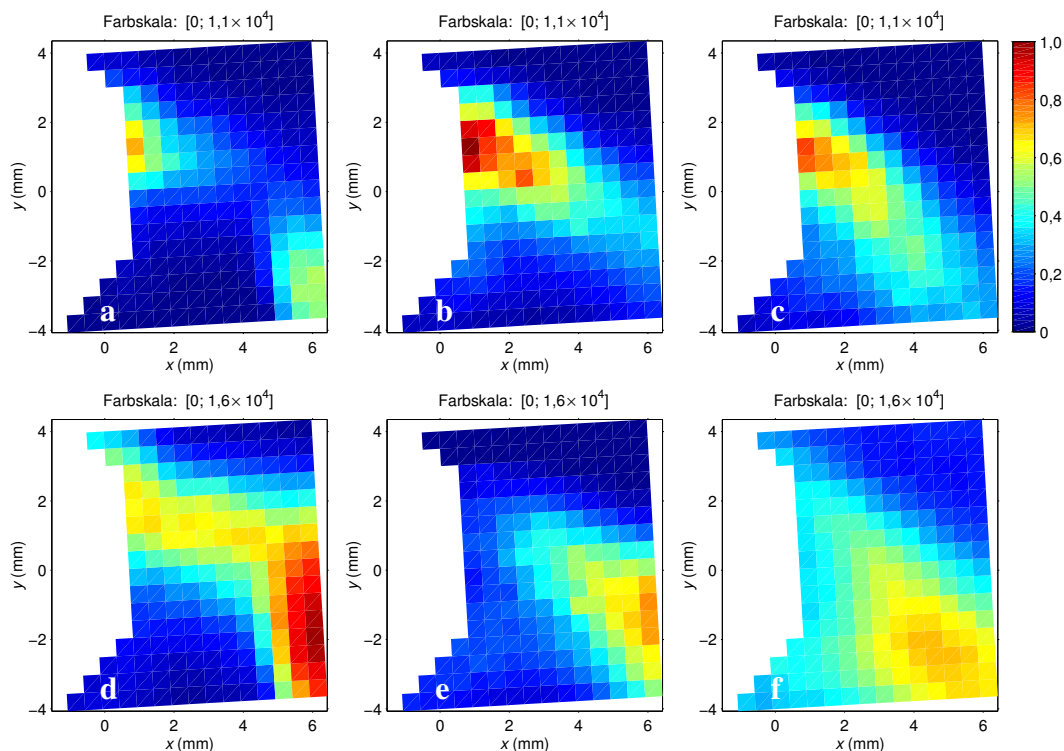


Abbildung 4.27: Fluss *Nebulizer gas* im DIA-Graphen (Q-TOF). Die bei der Zerstäubung der Analytlösung in der *APCI probe* zugemischte Menge Stickstoff nimmt in der Zusammenstellung von links nach rechts zu (spaltenweise Veränderung des Parameters Fluss *Nebulizer gas*: 501h^{-1} , 1501h^{-1} , 2501h^{-1}). Gezeigt sind die Beiträge des (a–c) Radikalkationen von Benz[a]pyren und des (d–f) Quasimolekülen von Nikotin. Mit zunehmender Hilfsgaszugabe äußern sich für die direkt erzeugten Radikalkationen die verstärkten Bewegungskomponenten in Richtung des Vakuumeintritts in einer Vergrößerung des Einzugsbereichs. Das räumliche Verschieben des Maximums im DIA-Graphen des Quasimolekülen zu großen axialen und radialen Abständen mit der weiträumigeren Verteilung des Analyten in der Ionenquelle weist auf die zunehmende Bedeutung der nachgelagerten Chemie hin. Der gezeigte Ausschnitt ist zu klein, um in den Darstellungen e und f den Bereich des maximalen Signalbeitrags einzusehen.

in der Gasdynamik mit den Eigenschaften des *Dry gas* hin; ein genaues Verständnis des Phänomens lässt sich aus der Beobachtung der DIA-Messungen alleine jedoch nicht gewinnen. Im Abschnitt 4.4 gezeigte Vergleichsmessungen zur Veränderung des zeitlichen Ionensignalverlaufs für Messpunkte dieser Reihe unterstützen jedoch weiter die Hinweise auf eine komplexe Gasdynamik in der Ionenquelle als Ursache.

Obwohl das *Dry gas* auf den ersten Blick dem Eintritt des Analyten in die Transferkapillare entgegenwirkt, zeigt die verstärkte Zufuhr eine Vergrößerung des Einzugsbereichs für Ionen. Mit zunehmendem Fluss schließt sich in der Abbildung 4.28 auf der nächsten Seite zunehmend die »Lücke« zwischen der Struktur und dem *Spray shield* und erstere strebt auf die Verdampferstufe zu. Als mögliche Ursache für die räumliche Ausweitung der Beiträge zur Empfindlichkeitsverteilung lassen sich einerseits die Veränderung der Analytverteilung und die Beeinflussung der Ionentrajektorien, an-

4 Auswertung

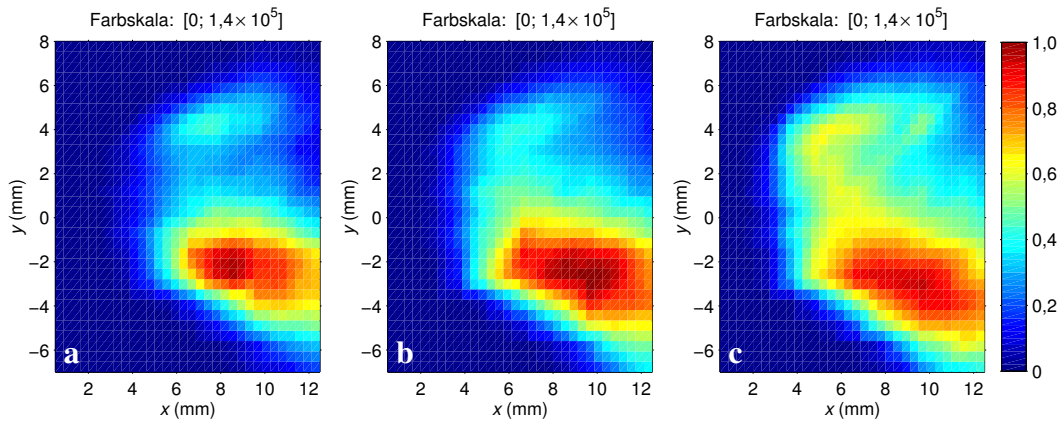


Abbildung 4.28: Fluss *Dry gas* im DIA-Graphen (microOTOF), I. Der koaxial dem Ionenstrom in die Eintrittsöffnung des Vakuumsystems entgegengerichtete Gasstrom nimmt in der Zusammenstellung von links nach rechts zu (spaltenweise Veränderung des Parameters Fluss *Dry gas*: 120h^{-1} , 144h^{-1} , 168h^{-1} ; Parameter Spannung *Spray shield* konstant -50V). Mit der recht geringen Zunahme der Hilfsgaseingabe verändert sich die Gestalt der Struktur im DIA-Graphen monoton: Der Abstand zum *Spray shield* nimmt ab, das Volumen der Struktur zu. Bei weiter zunehmender Hilfsgaszugabe verändert sich die Struktur nichtmonoton (vgl. Abb. 4.29 und 4.30).

dererseits die stärkere Verdünnung mit Hilfsgas und die damit verbundene Zunahme der Desolvation des Analyten diskutieren. In der rechtwinkligen Anordnung der Verdampferstufe zum Vakuumeintritt im großen axialen Abstand von 18 mm kann eine mit der verstärkten Zugabe von *Dry gas* zunehmende Analytverteilung in dem durch DIA-Messungen betrachteten Volumen ausgeschlossen werden. Den Zusammenhang mit einem zunehmenden Desolvationsgrad scheint zwar der unmittelbare Anschluss der Struktur an das *Spray shield* im DIA-Graphen unter lösemittelfreier Zugabe in der GC-APLI (vgl. Abschn. 4.3.5) zu stützen, jedoch ist die Größe der »Lücke« zum *Spray shield* nicht ausschließlich von dem Volumenfluss des *Dry gas* abhängig, sondern auch stark von den Spannungen auf dem *Spray shield* und der Transferkapillare. Erst ein hohes attraktives Potenzial auf der Transferkapillare äußert sich in der Zunahme dieses Abstands. Die Desolvation des Analyten ist jedoch in allen Fällen am Ort der Ionisierung gleich weit vorangeschritten und auch auf der Grundlage der Ionen transportzeit kann keine veränderte Desolvation der Ionen argumentiert werden (vgl. Abschn. 4.4). Die Ursache des Empfindlichkeitsverlusts in der »Lücke« muss also in dem *Zusammenspiel* der Ionenquellenparameter im Sinn günstiger Ionenflugbahnen gesehen werden, mit einer starken Bedeutung der in der Ionenquelle vorherrschenden Gasdynamik.

Das *Dry gas* stellt beim microOTOF den stärksten Hilfsgaseintrag in der Ionenquelle und ist *größer* als der Volumenfluss in die erste Stufe der Druckreduktionskaskade. Seine Zufuhr ist *notwendig*, um das Eindringen von Flüssigkeit in die Transferkapillare zu vermeiden, da die Benetzung der Kapillarinnenwand zu einem Verlust der Ionen transmission der Glaskapillare führt. Besonders bei Verwendung der universel-

4.3 Ionenquellencharakterisierung auf Grundlage von DIA-Graphen

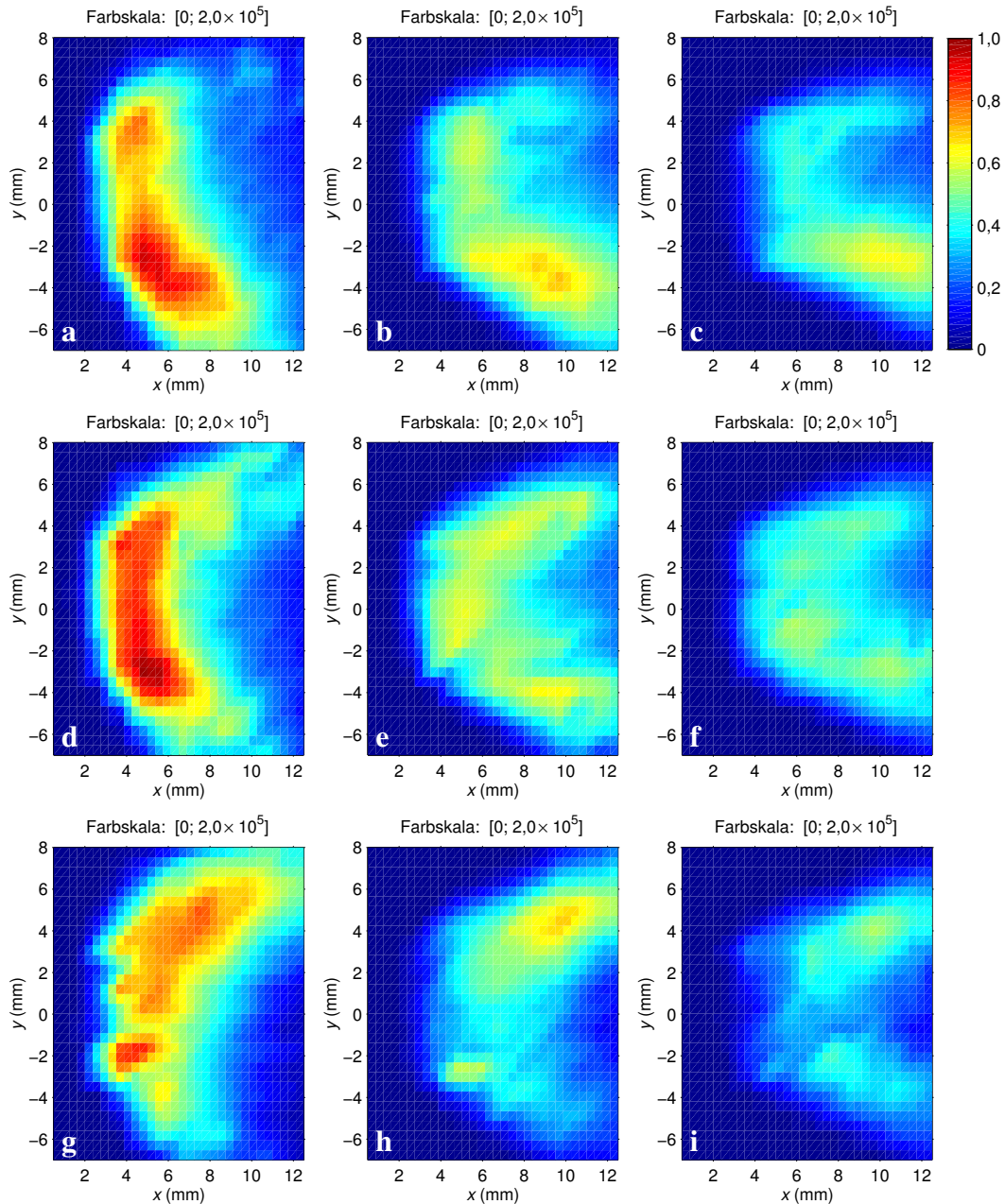


Abbildung 4.29: Fluss *Dry gas* im DIA-Graphen (microTOF), II. Der koaxial dem Ionenstrom entgegengerichtete Hilfsgasstrom nimmt in der Zusammenstellung von oben nach unten (zeilenweise Veränderung des Parameters Fluss *Dry gas*: 1801h^{-1} , 1861h^{-1} , 1921h^{-1}); die Spannung auf dem *Spray shield* (Absolutwert) nimmt in der Zusammenstellung von links nach rechts zu (spaltenweise Veränderung des Parameters Spannung *Spray shield*: -20 V , -50 V , -80 V). Deutlich zu erkennen ist ein Umschlag in der Form der Strukturen im DIA-Graphen, dessen Lage von der Spannung unabhängig ist. Die Ursache des Umschlags muss damit in der Veränderung der Analytverteilung liegen. Höhere Spannungen bewegen die Strukturen vom *Spray shield* weg und führen zu geringeren radialen aber größeren axialen Dimensionen. Die Temperaturabhängigkeit ist in der Abb. 4.30 gezeigt.

4 Auswertung

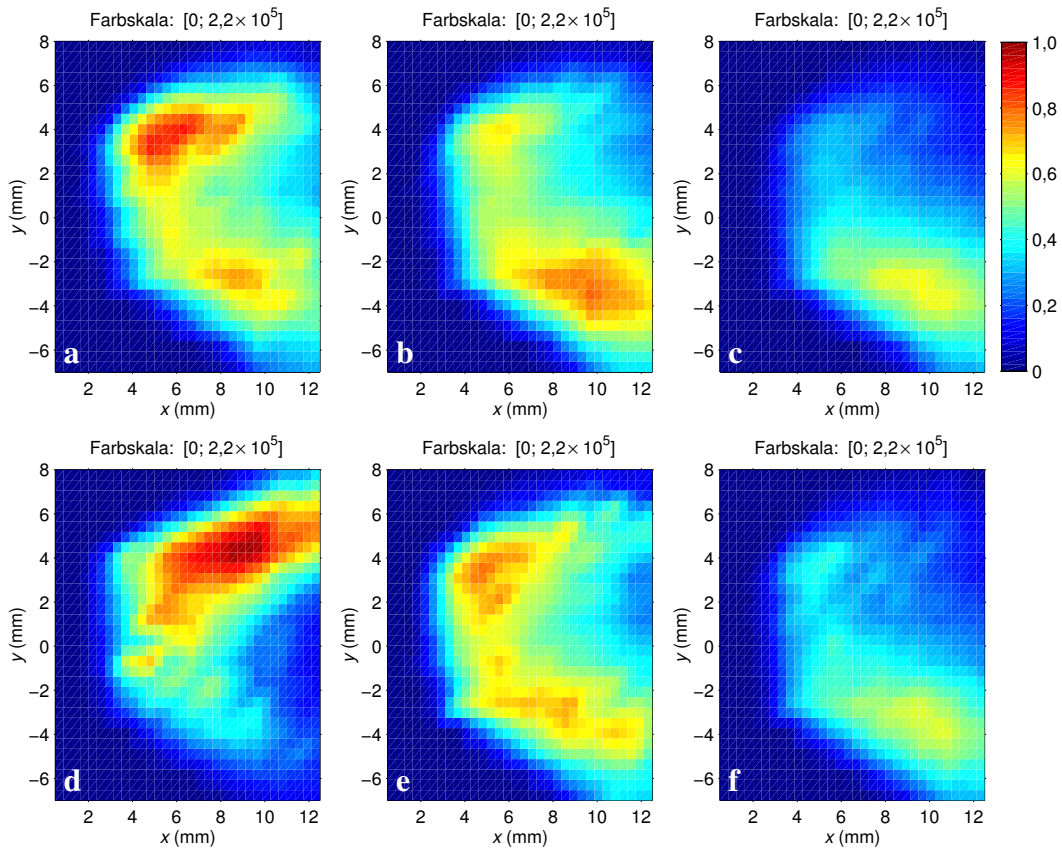


Abbildung 4.30: Temperatur *Dry gas* im DIA-Graphen (microTOF). Die eingestellte Temperatur des *Dry gas* nimmt in der Zusammenstellung von links nach rechts zu (spaltenweise Veränderung des Parameters Temperatur *Dry*: 50°C, 150°C, 250°C); der Volumenfluss der Hilfsgaszugabe nimmt von oben nach unten zu (zeilenweise Veränderung des Parameters Fluss *Dry gas*: 1741h⁻¹, 1861h⁻¹). Das »Umkippen« der Strukturen im DIA-Graphen verschiebt sich bei höherem Fluss zu größeren Temperaturen.

len AP-Ionenquelle mit ESI werden leicht Tröpfchen in die erste Druckreduktionsstufe geführt, die durch einen Gegenstrom des Trocknungshilfsgases zurückgehalten werden. Beim Q-TOF sieht die Bedeutung des *Cone gas* anders aus. Auch hier soll das Eintreten von Flüssigkeit in die erste Druckreduktionsstufe vermieden werden. Die Gaszufuhr leistet hier keinen großen Beitrag zur Verdünnung des Analysegemischs. Außerdem ist ihre Verwendung an diesem Gerät nicht zwingend. Die Ionenquelle läuft in der APLI routinemäßig ohne die Zugabe von *Cone gas* stabil, so dass auf diese Hilfsgaszugabe mit signifikantem Einfluss auf den Ionentransport in die erste Druckreduktionsstufe bei diesem Massenspektrometer im Betrieb der universellen AP-Ionenquelle mit den photochemischen Ionisierungsmethoden vollständig verzichtet werden kann.

Neben der Position bestimmt auch die Art der Zufuhr des Analyten dessen Verteilung in der Ionenquelle. Für die LC-Kopplung und die pneumatisch unterstützte

Verdampfung bei erhöhter Temperatur in APCI, APPI und APLI nehmen die Verdampfungseigenschaften des Lösemittels Einfluss auf den Verneblungsprozess. Die Abbildung 4.31 auf der nächsten Seite zeigt einen deutlichen Einfluss der Lösemittelwahl auf die Strukturen in der Empfindlichkeitsverteilung an dem Q-TOF; in Analogie stellt die Abbildung 4.32 auf Seite 119 die Veränderung am micrOTOF für vergleichbare Lösungen unter Wechsel des Lösemittels dar. Auch hier unterscheidet sich das Verhalten beider Massenspektrometer grundlegend. Im Vergleich beider Abbildungen reagiert das Q-TOF empfindlich auf diese Änderungen, während beim micrOTOF kaum eine Änderung des Erscheinungsbildes zu verzeichnen ist. Das Fehlen eines Radikalkations des Nikotins trotz des starken Signalverlusts für das Quasimolekülion am Q-TOF mit dem Wechsel zu dem aprotischen Lösemittel *n*-Heptan steht nicht im Einklang mit den Beobachtungen zu der APPI (vgl. Abschn. 1.2.4 und Gl. 1.20).

Das relativ unempfindliche Verhalten des micrOTOF gegenüber den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Lösemittel und Analyt ermöglicht für dieses Instrument die universelle Beschreibung der Ionenquelle und die Übertragung der experimentellen Beobachtungen zwischen unterschiedlichen analytischen Systemen. Zur Charakterisierung des micrOTOF werden deshalb in dieser Arbeit DIA-Messungen unter der Verwendung von Benz[*a*]pyren mit Experimenten am Analyten Pyren zusammengestellt und auch Experimente unter Verwendung der Lösemittel Acetonitril und Methanol miteinander verglichen. Die Abbildung 4.33 auf Seite 120 verdeutlicht an diesen analytischen Systemen, dass sich das Erscheinungsbild der Empfindlichkeitsverteilung nur leicht verändert und die Messungen gut miteinander vergleichbar sind. Jedoch ist unbedingt zu berücksichtigen, dass dieses universelle Verhalten des Instruments auch von experimentell nicht erfassbaren Details abhängig ist und bereits durch minimale Veränderungen des Zustands beeinträchtigt werden kann.

4.3.4 Deutung der Beobachtungen

Wie im Abschnitt 3.1.3 dargestellt ist, lassen sich bei den Ionenquellenparametern für das Q-TOF und das micrOTOF Parallelen erkennen. Dennoch fallen den einzelnen Parametern durch die unterschiedlichen Geometrien der Ionenquellen verschiedene Bedeutungen zu, die beim Vergleich ihrer Einflüsse auf die räumliche Empfindlichkeitsverteilung deutlich werden.

An der Ionenquelle des Q-TOF beeinflussen die Hilfsgaszugaben und geometrische Aspekte wesentlich stärker das Erscheinungsbild von DIA-Graphen als die Kräfte auf Ionen durch elektrische Felder. Auch im Vergleich zu den Untersuchungen am micrOTOF scheinen diese Einflüsse hier von größerer Bedeutung zu sein. Diese Unterschiede sind insbesondere im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Positionen und Ausströmcharakteristiken der verwendeten Verdampferstufen zu sehen. Während am Q-TOF ein deutlicher Einfluss der die Verdampferstufe betreffenden Ionenquellenparameter zu sehen ist, der Gasflüsse von *Nebulizer gas* und *Desolvation gas*, sowie der seitlichen Position der *APCI probe*, haben die analogen Größen am

4 Auswertung

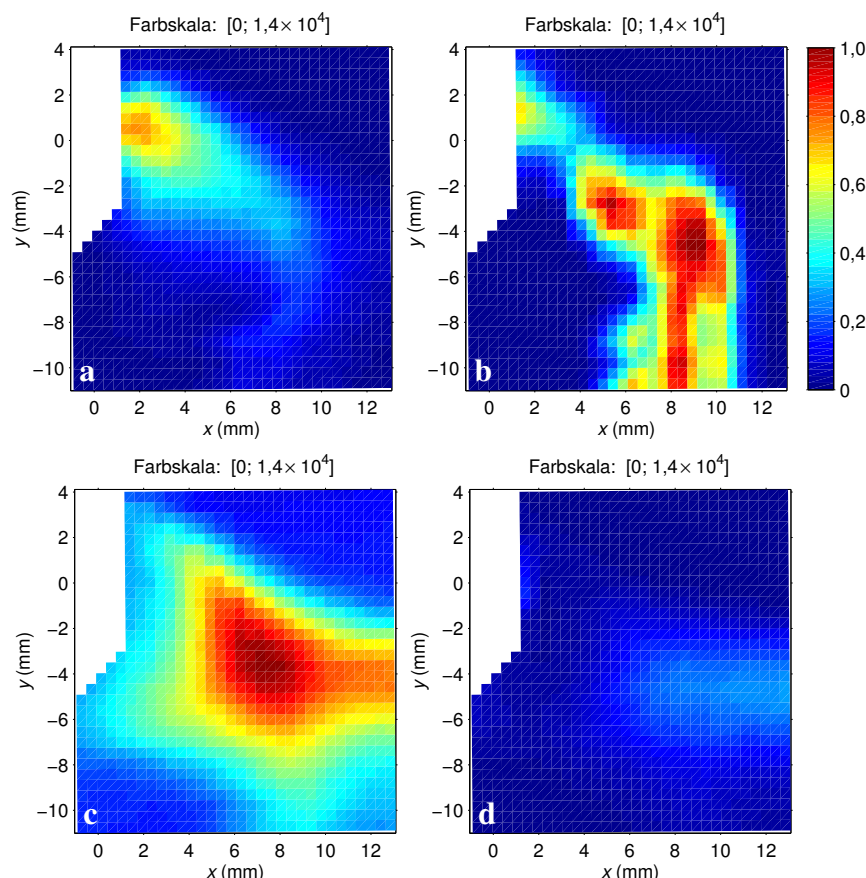


Abbildung 4.31: Lösemittelwahl im DIA-Graphen (Q-TOF). Die Vergleichsmessungen von Benz[*a*]pyren in Mehrkomponentenlösungen mit den Lösemitteln (a) Acetonitril und (b) *n*-Heptan und von Nikotin mit den Lösemitteln (c) Acetonitril und (d) *n*-Heptan zeigen mit dem Lösemittelwechsel zu *n*-Heptan einen auffälligen Signalverlust des über nachgelagerte Umsetzungen gebildeten Quasimoleküls des Nikotins. Auch die Form der Strukturen verändert sich für beide Ionenarten. Das Q-TOF reagiert empfindlich auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Lösemittels. Dargestellt sind die Beiträge des (a,b) Radikalkations von Benz[*a*]pyren und des (c,d) Quasimoleküls von Nikotin.

microTOF eine viel geringere Bedeutung. Die Verdampferstufen beider Geräte sind unterschiedlich aufgebaut und leisten verschiedene Beiträge zum Gesamtstoffeintrag in die Ionenquelle. Beim microTOF verlassen relativ geringe Volumenflüsse von 85 l h^{-1} den Vaporizer durch eine relativ große Austrittsöffnung und der Verneblungsprozess ist weit in die Verdampferstufe zurückversetzt. Beim Q-TOF ist zu erwarten, dass durch viel größere Volumenflüsse der beteiligten Hilfsgase von typischerweise 300 l h^{-1} (jeweils 150 l h^{-1} für das Nebulizer gas und für das koaxial zugeführte Desolvation gas) der Transport der vernebelten Analytlösung deutlich bis in den abgescannten Bereich der DIA-Messungen hineinreicht. Während beim Q-TOF alle Hilfsgase parallel und koaxial zur verdampfenden Analytlösung eingegeben werden, findet beim microTOF die hauptsächliche – und gleichzeitig die einzige gezielt

4.3 Ionenquellencharakterisierung auf Grundlage von DIA-Graphen

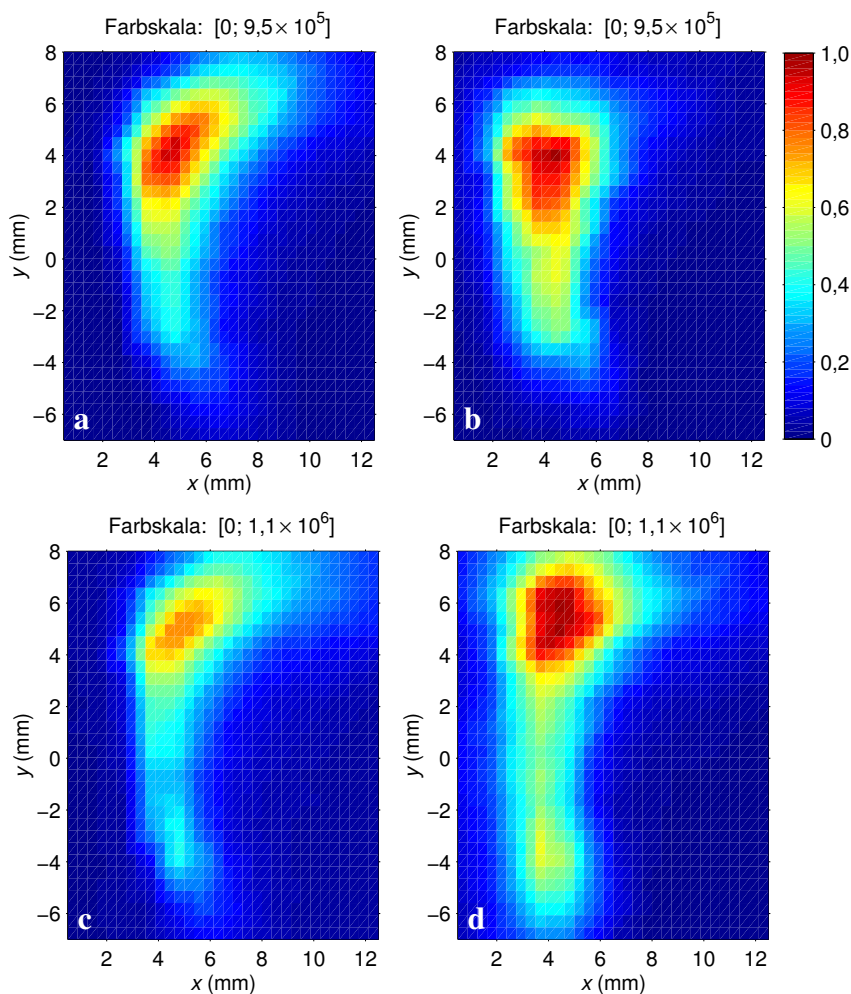


Abbildung 4.32: Lösemittelwahl im DIA-Graphen (microTOF). Die Vergleichsmessungen von Benz[a]pyren und Nikotin in binären Lösungen zeigen die Beiträge des (a,b) Radikalkations von Benz[a]pyren und des (c,d) Quasimolekülions von Nikotin in den Lösemitteln (a,c) Acetonitril bzw. (b,d) *n*-Heptan. Es sind deutliche Veränderungen des Erscheinungsbildes und der absoluten Signalintensität mit der Wahl des Lösemittels verbunden, jedoch sind diese viel schwächer als am Q-TOF ausgeprägt. Für die analytische Anwendung ist besonders die ähnliche Veränderung der massenspektrometrischen Empfindlichkeit für beide Analyten bedeutsam – sowohl in ihrer räumlichen Verteilung, als auch in der Signalintensität.

einstellbare – Zufuhr von Hilfsgas als *Dry gas* statt, entgegen der Eintrittsrichtung in das Vakuumsystem. Die Gasbewegung nach Verlassen der Verdampferstufe ist beim microTOF wahrscheinlich schwächer und durch das Fehlen einer koaxialen Hilfsgasbemischung gerichtet ausgeprägt und die notwendige Hilfsgaszufuhr wirkt dem Eintritt von Ionen in das Vakuumsystem gasdynamisch entgegen.

Der Einfluss elektrischer Spannungen für die Anwendung der APLI am microTOF ist dagegen viel ausgeprägter. In die APLI-Ionenquelle des Q-TOF ist ausschließlich durch die *Repeller*-Elektrode ein elektrisches Potenzial eingebracht, das auf die Ionen-

4 Auswertung

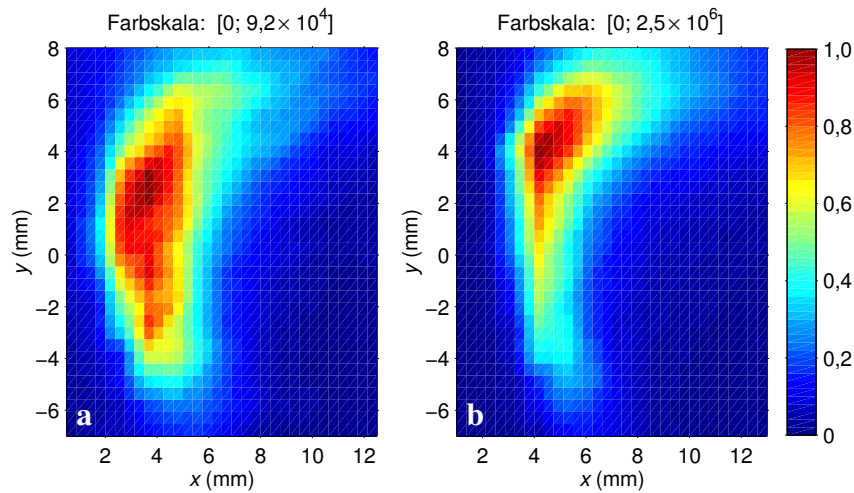


Abbildung 4.33: Analyt-Lösemittel-Kombinationen im DIA-Graphen (micrOTOF). Gezeigt sind die Vergleichsmessungen der analytischen Systeme (a) Pyren in Methanol und (b) Benz[a]pyren in Acetonitril. Für direkt und für photochemisch induziert gebildete Ionen sind *unter den gewählten Bedingungen* nur geringe Veränderungen mit der Wahl des analytischen Systems verbunden. Die Unabhängigkeit von physikalischen Eigenschaften der Lösung ermöglicht für diese Ionenquelle die universelle Charakterisierung durch DIA-Graphen.

flugbahn lenkend einwirkt und bereits bei relativ geringen attraktiven Feldgradienten ein ausgeprägtes Maximum zeigt. Mit der Spannung verändert sich lediglich die räumliche Ausweitung des Einzugsbereichs; die Strukturen in DIA-Graphen »wachsen« in die Ionenquelle hinein. Auch ohne diese Spannung ist an dem Instrument ein deutliches Signal des Analyten zu sehen. Beim micrOTOF sind die angelegten elektrischen Potenziale weit größer und von wesentlicher Bedeutung: Für den Transport von Ionen in die erste Druckreduktionsstufe werden die elektrischen Felder *benötigt*. Die attraktiven Spannungen zum *Spray shield* und zu der Transferkapillare zeigen ausgeprägte Veränderungen des Einzugsbereichs in der Ionenquelle, insbesondere ein attraktives elektrisches Potenzial auf dem großflächigen *Spray shield* wirkt sich vorteilhaft für großräumige Strukturen im DIA-Graphen aus. Neben der unterschiedlichen Elektrodenwahl an beiden Massenspektrometern werden auch hier wieder die geometrischen und gasdynamischen Unterschiede der beiden Ansätze deutlich. Die Ionenquelle des Q-TOF ist *nicht* auf die zusätzlich auf Ionen einwirkenden Kräfte *angewiesen*, die Gasdynamik in der Ionenquelle genügt für den Stofftransport in das Vakuumsystem, vermutlich jedoch auch elektrisch neutraler Spezies im Analysengemisch. Das von der *Repeller*-Elektrode ausgehende elektrische Feld wirkt nur korrigierend auf Bahnen erzeugter Ionen, die den Vakuumeintritt »verfehlen« würden und erweitert damit den Einzugsbereich. Bei der untersuchten Ionenquelle des micrOTOF ist der Stofftransport nicht dazu geeignet, den Analyten ohne die Kräfte von elektrischen Feldern an die Transferkapillare heranzuführen.

Physikalische und chemische Eigenschaften des verwendeten Lösemittels zeigen

4.3 Ionenquellencharakterisierung auf Grundlage von DIA-Graphen

sich am Q-TOF stark, am micrOTOF nur minimal im Vergleich der Empfindlichkeitsverteilungen unterschiedlicher Analyten. Diese Beobachtung lässt sich in einen größeren Rahmen eingliedern, der das unterschiedliche Verhalten beider Ionenquellen betrifft. Die DIA-Messungen am micrOTOF zeigen weder deutliche Unterschiede bei Veränderung des gewählten Lösemittels, noch zwischen den Strukturen von Radikalkationen und Quasimolekülonen, noch die Veränderung der chemischen Verhältnisse in der Ionenquelle durch Zugabe eines Dopanten. Es sind zwar jeweils Veränderungen des Erscheinungsbildes zu erkennen, jedoch sind diese viel schwächer als am Q-TOF ausgeprägt. Die starke Abhängigkeit der massenspektrometrischen Zusammensetzung eines Analysegemisches vom Ort der Photoionisierung (vgl. Abb. 4.11) ist beim micrOTOF typischerweise nicht zu erkennen. Chemische Eigenschaften des Analyten und nachgelagerte Prozesse, die sich am Q-TOF in DIA-Graphen zeigen, spielen an diesem Massenspektrometer nur eine untergeordnete Rolle. Physikalische Ionenquellenparameter nehmen auf unterschiedliche Ionen verschiedener Analyten – auf Radikalkationen, wie auf Quasimolekülonen – sehr ähnliche Einflüsse.

Die Frage nach der Ursache des stark unterschiedlichen Verhaltens der beiden Ionenquellen gegenüber physikalischen und chemischen Eigenschaften der Analytlösung lenkt den Blick auf die Umsetzung der Druckreduktion (vgl. Abschn. 3.1.3). Die Druckreduktion über eine Düse beim Q-TOF bedeutet für das die Ionenquelle verlassende Gasgemisch eine abrupte Druckabnahme. Hinter der Düse liegt ein Grobvakuum mit einem Druck von etwa 2 mbar (200 Pa) vor, die mittlere freie Weglänge nimmt mit dem Düsendurchtritt um drei Größenordnungen auf Werte im Mikrometerbereich zu. Damit verbunden ist die plötzliche Abnahme der Stoßfrequenzen von Ionen auf ihrem Weg durch die Druckreduktionskaskade. Bereits nach einigen Millimetern werden unter elektrostatischer Ablenkung geladene Teilchen in den nächsten Rezipienten abgelenkt. Während beim Q-TOF der Eintritt in die erste Druckreduktionsstufe die Möglichkeit nachgelagerter Reaktionen beschränkt, bietet die Transferkapillare des micrOTOF eine gute Möglichkeit für weitere Umsetzungen. Jedoch sind in einer solchen Diskussion der möglichen nachgelagerten Chemie in der Transferkapillare die Aufenthaltszeiten in der Ionenquelle und in der Kapillare zueinander in Bezug zu setzen. Diese Betrachtung folgt auf Basis der zeitaufgelösten APLI-Messungen im Abschnitt 4.4.

Die gegenwärtige Entwicklung von Lasersystemen mit kleinerem Strahlquerschnitt mit vergleichbaren Leistungsdichten ist für die Etablierung der APLI als Routinemethode von großem Wert. Beispielsweise stehen mit diodengepumpten Festkörperlasern auf Basis frequenzvervierfacher Nd:YAG solche Systeme als DPSS (DPSS: Diodengepumpter Festkörper-; engl. *Diode-pumped solid state*) zur Verfügung. Die Geräte erzeugen Laserstrahlen mit Durchmessern von unter einem Millimeter und decken damit nur einen Bruchteil des in der gegenwärtigen Routine-APLI ausgeleuchteten Ionisierungsvolumens ab. Die Vorteile dieser Lasersysteme liegen in den geringen Anschaffungs- und Betriebskosten und ihrer sehr platzsparenden Bauweise. Die systematische Beschreibung der untersuchten Ionenquellen auf der Grundlage von DIA-Messungen weist jedoch deutlich auf die Einschränkungen hin, die mit der Ver-

wendung kleiner Strahlquerschnitte verbunden sein können: Sobald die Strukturen in der Empfindlichkeitsverteilung von dem verwendeten Lasersystem nicht mindestens an den Orten des hauptsächlichen Signalbeitrags vollständig abgedeckt werden, ist eine starke Abhängigkeit von den physikalischen Ionenquellenparametern zu erwarten. Damit ergibt sich für die Verwendung dieser Lasersysteme primär die Forderung nach klar definierbaren und reproduzierbar einstellbaren Ionenquellenparametern, die in beiden untersuchten Ionenquellen bisher nicht gegeben sind. Zumindest die physikalischen Einflüsse durch die Ionenquellengeometrie, die elektrischen Felder und die Gasflüsse, könnten aber handhabbar gestaltet werden. Zu den besonders empfindlichen Parametern zählen die Position der Verdampferstufe, die angelegten Spannungen in der Ionenquelle, die eingegebenen Hilfsgase und der Stoff- und Druckausgleich mit der Umgebung oder dem Abgassystem über die Öffnung der Ionenquelle zur Atmosphäre. Die offene Gestaltung der Ionenquelle beeinflusst die Gasdynamik, macht die Ionenquelle »tagesformabhängig« und erlaubt den unkontrollierten Eintrag von Wasser sowie über Rückdiffusion den Stoffeintrag aus dem Abgassystem.

Für die analytische Verwendung des Massenspektrometers als einem massenempfindlichen Detektor für die Chromatographie ist im Vergleich der beiden Ionenquellen das Verhalten des micrOTOF vorteilhaft. Die starke Veränderung der massenspektrometrischen Zusammensetzung mit physikalischen Ionenquellenparametern am Q-TOF und die damit verbundene Notwendigkeit, das Detektorsystem jeweils an den Analyten anzupassen, liegt nicht im analytischen Interesse. Die systematische Anwendung der DIA-Messungen auf beide Ionenquellen erlaubt erstmals einen visuellen Zugang zu diesem Phänomen und zeigt deutliche Grenzen für die Laserionisierungsmethode auf. Die Ionenquelle am Q-TOF ist in der LC-Kopplung auf ein großes Ionisierungsvolumen angewiesen; die Bündelung der Laserstrahlung oder die Verwendung von Lasersystemen mit einem kleinen Strahlquerschnitt ist für eine möglichst universelle und unselektive APLI ungeeignet. Nur unter der Beschränkung des analytischen Interesses auf die direkte photochemische Ionisierung von Analyten, die keiner nachgelagerten Umsetzung der Primärionen unterliegen, ist die Verwendung kleiner Ionisierungsvolumina an diesem Massenspektrometer sinnvoll. Die Beobachtung einer weitgehenden Unabhängigkeit von der Laserstrahlposition in der APLI am micrOTOF für geringe Abstände der Verdampferstufe zum *Spray shield* ist für die Routineanwendung der Ionisierungsmethode von großem Nutzen. Vor der ursprünglichen Motivation dieser Arbeit erlaubt diese Konfiguration der Ionenquelle die universelle Verwendung der APLI mit einem fest definierten Ionisierungsvolumen.

4.3.5 GC-APLI

Ortsaufgelöste APLI-Messungen an der GC-APLI wurden im Rahmen der Entwicklung zur MPIS^[81] durchgeführt. Mit der Kopplung von GC und AP-Ionenquelle über eine *Transfer line* werden neue und geänderte Ionenquellenparameter eingeführt. Hierzu zählen die Temperatur der beheizten *Transfer line*, der Fluss und die Temperatur des Trägergases der GC, der Abstand der *Transfer line* zum *Spray shield* und damit

4.3 Ionenquellencharakterisierung auf Grundlage von DIA-Graphen

– unter Berücksichtigung der über die Stirnfläche der *Transfer line* herausragenden GC-Säule – dem Ort des Analyteintrags in die Ionenquelle. Mit der GC-Kopplung ist eine weitere Hilfsgaszufuhr in die MPIS verbunden, koaxial um den Eintritt der GC-Säule in die Ionenquelle in paralleler Eintragsrichtung. Die Verdampferstufe hat in der Kopplung eine grundlegend andere Funktion; über sie wird ausschließlich geheiztes Hilfsgas zugegeben. Ohne die weitere Hilfsgaseingabe wäre ein Nettostoffaustrag aus der Ionenquelle nicht unbedingt gewährleistet, da kein *Dry gas* zugegeben wird. Im Rahmen dieser Arbeit soll nur die Optimierung der mit der *Transfer line* verbundenen, zusätzlichen Hilfsgaszugabe unter Anwendung orts aufgelöster APLI-Messungen vorgestellt werden.[†]

Für die Ionenquellenentwicklung und für das mechanistische Verständnis stellen diese Messungen eine Besonderheit dar, da der Analyt hier der Ionenquelle lösemittelfrei zugeführt wird. Durch die chromatographische Trennung des gasförmigen Analyten von dem ebenfalls gasförmigen Lösemittel kommen beide Komponenten jeweils nur mit dem Trägergas und den Hilfsgasen in der Ionenquelle in Kontakt. Für mechanistische Untersuchungen ermöglichen diese Bedingungen die gezielte Mischung von Komponenten, die in der Flüssigphase über die Konzentration der verdampften Lösung miteinander in Beziehung stehen und nur in einem relativ engen Bereich wählbar sind.

Es ist zu erwarten, dass sich bei Zufuhr des Analyten über die GC-Säule – insbesondere bereits durch die *koaxiale* Anordnung der *Transfer line* zur Achse des Vakuumeintritts, also der geometrisch wesentlich veränderten Analytzufuhr – dessen Verteilung in der Ionenquelle stark von der Verteilung in der LC-Kopplung unterscheidet. Die Abbildung 4.34 auf der nächsten Seite zeigt für den Analyten Benz[*a*]pyren den DIA-Graphen in der GC-APLI für verschiedene Volumenflüsse des koaxial um die GC-Säule eingegebenen Hilfsgases. Das veränderte Erscheinungsbild der DIA-Graphen ist vorwiegend durch die abweichende Analytverteilung geprägt. Die Messreihe zeigt für die gewählten Bedingungen der GC-Analyse für das Radikalkation des Analyten ein deutliches Optimum des Parameters der zusätzlichen Hilfsgaszugabe.

Für die Analyse von Nikotin ist in der Abbildung 4.35 auf Seite 125 der DIA-Graph einer für die Geräteparameter aufgezeigten Messung gezeigt, die sich am Analyten Benz[*a*]pyren als optimal herausstellen. Es zeigt sich hier ein grundlegender Unterschied zur LC-Kopplung: Für diesen Analyten wird auch ein deutliches Signal des Radikalkations (70 Prozent der Signalintensität des Quasimoleküls) beobachtet. Besonders die stark unterschiedlichen und komplementären Strukturen der beiden Ionen des Analyten im DIA-Graphen sind mechanistisch wertvoll. Der Umschlag zwischen Radikalkation und Quasimolekülion scheint mit dem Kontakt des koaxial zugeführten Hilfsgases in Verbindung zu stehen: In unmittelbarer Nähe zur GC-Säule herrscht das Signal des Radikalkations vor, erst durch zunehmenden Kontakt mit dem Hilfsgas wird dieses Signal vollständig in das Quasimolekülion umgewandelt. Das Radikalkation des basischen Analytmoleküls scheint demnach nur im Massenspektrum

[†]Es wird nicht der vollständige Parameterraum untersucht, wie auch in der LC-APLI.

4 Auswertung

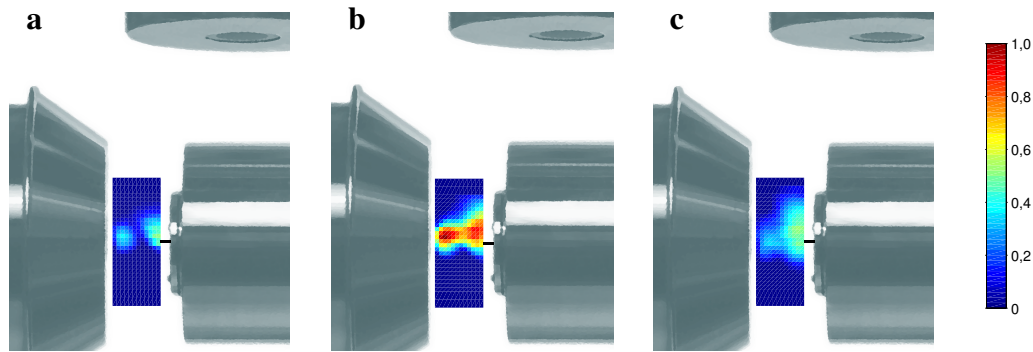


Abbildung 4.34: DIA-Messungen an der GC-APLI (microTOF), I. Die Menge des koaxial zur Eintrittsposition der GC-Säule in die MPIS über die *Transfer line* (jeweils rechts im Bild) eingegebenen Hilfsgasflusses wird in der Zusammenstellung von links nach rechts erhöht (spaltenweise Veränderung des Volumenflusses: 0, 30 l h⁻¹, 60 l h⁻¹). Die Darstellungen (nicht interpoliert, Farbskala: [0; 1,2 × 10⁶]) zeigen ein Optimum für den zusätzlichen Parameter. Im Unterschied zur LC-Kopplung der MPIS erfolgt die Zugabe des Analyten Benz[a]pyren lösemittelfrei und auf den Vakuumeintritt zu, *koaxial* und im Abstand von nur etwa 1 cm vom Eintritt in die Transferkapillare. Es wird kein *Dry gas* eingegeben; die hauptsächliche Hilfsgaszugabe erfolgt in paralleler Richtung zur Analyteingabe. Unter diesen Ionenquellenparametern schließt die Struktur in der Empfindlichkeitsverteilung bündig an das *Spray shield* an und zeigt eine grundlegend andere Form und eine enge zylinderförmige Beschränkung auf den Bereich zwischen den Eintrittsöffnungen der Hilfsgaszugabe.

beobachtbar zu sein, wenn es *vor* der Ionisierung nicht oder nur kurz mit der Matrix in der Ionenquelle in Kontakt steht, die in diesen Experimenten zudem lösemittelfrei ist. Über die nachgelagerte Umsetzung der primär erzeugten Radikalkationen mit dem Hilfsgas oder mit im Hilfsgas enthaltenen Komponenten kann der komplementäre Charakter der beiden Bilder nicht erklärt werden, da auch die Ionen aus dem Bereich in unmittelbarer Nähe zur GC-Säule auf ihrem Weg zum Vakuumeinlass mit dem Hilfsgas in Kontakt kommen. Auch das Signal des Nikotins wird in einem breiten Bereich zwischen *Transfer line* und dem *Spray shield* empfindlich detektiert, mit einem Maximum in der Nähe der Durchtrittsöffnung im *Spray shield*.

Die Ursache eines räumlichen Versatzes von direkt und indirekt photochemisch gebildeten Ionen des Nikotins in der GC-APLI muss entweder in der veränderten Matrix des Analyten und/oder der veränderten Geometrie der Probenzufuhr bestehen. Während die Abwesenheit eines Lösemittels die Möglichkeiten für nachgelagerte Umsetzungen in der Ionenquelle grundlegend verändert, lassen die koaxiale Lage der Probenzufuhr zum Vakuumeinlass, sowie die seitliche Begrenzung der Analytverteilung durch einen »Vorhang« des koaxial zur GC-Säule eingegebenen Hilfsgases eine starke Überlappung von Analyt- und Ionenakzeptanzverteilung erwarten. Die veränderte Geometrie sollte sich auch – als Vorgriff auf die Untersuchungen zu Ionen-transportzeiten im Abschnitt 4.4 – in der Verkürzung von Aufenthaltszeiten in der Ionenquelle widerspiegeln. Die chemische Argumentation der bevorzugten Umsetzung des Radikalkations benötigt einen Mechanismus, für den der Kontakt mit

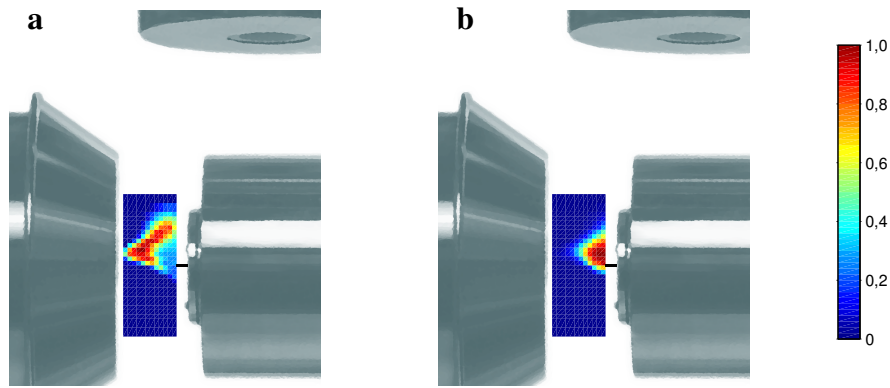


Abbildung 4.35: DIA-Messungen an der GC-APLI (micrOTOF), II. Gezeigt sind gleichskalierte DIA-Darstellungen (nicht interpoliert) für einen Volumenfluss des coaxial zur GC-Säule über die *Transfer line* eingegebenen Hilfsgases von 30 l h^{-1} der Beiträge des (a) Radikalkations (Farbskala $[0; 1,3 \times 10^6]$) und des (b) Quasimolekülions (Farbskala $[0; 9,9 \times 10^5]$) des Nikotins. Deutlich ist ein komplementäres Erscheinungsbild der Verteilungen der photochemisch direkt erzeugten Ionen und der über chemische Umsetzungen nach primärer Photoionisierung gebildeten Ionen des Analyten erkennbar. Die ausgeprägte Abhängigkeit vom Abstand des Ionisierungsortes zur Eintrittsposition legt einen Zusammenhang zwischen der Bildung von Quasimolekülionen und dem Kontakt des Analyten mit dem Hilfsgas *vor* der Photoionisierung nahe – diese können unmittelbarer chemischer Art sein – bzw. lässt die Eröffnung zusätzlicher Reaktionskanäle durch gasdynamische Eingriffe vermuten, beispielsweise heterogener Umsetzungen im Rahmen weiträumiger Verteilungen der primär erzeugten Radikalkationen, wie in den Untersuchungen des Abschnitts 4.4 dargestellt wird.

dem Hilfsgas *vor* der Ionisierung für das Radikalkation ungünstig, der nachgelagerte Kontakt hingegen ohne Bedeutung ist. Der gasdynamische Abtransport der primär erzeugten Radikalkationen durch das Hilfsgas lässt andererseits auch die Argumentation über die Reaktionszeit und über heterogene Mechanismen zu. Die Untersuchungen zur Verteilung von Ionentransportzeiten im Abschnitt 4.4 geben starke Hinweise auf gasdynamische Ursachen und unterstützen weiterhin die Bedeutung heterogener Umsetzungen in der LC-Kopplung. Sie lassen diese auch für die hier beobachtete Umsetzung des Radikalkations im Kontakt mit dem Hilfsgas plausibel erscheinen.

4.4 Ionentransport

4.4.1 Ionentransportzeiten

Die Experimente zu Transportzeiten beschränken sich auf die Betrachtung von Radikalkationen, die direkt in der Wechselwirkung mit dem Licht erzeugt werden und nicht auf Reaktionen angewiesen sind, die dem primären Photoionisierungsschritt nachgelagert sind. So kann der unmittelbare Zusammenhang zwischen dem Ort der Photoionisierung und dem Ort der Erzeugung der massenspektrometrisch beobachteten Spezies hergestellt werden.

4 Auswertung

Die Größenordnung der Ionen transportzeiten für die »schnellsten« Ionen liegt im Bereich einiger Millisekunden und auch die Veränderung dieser Zeiten mit der Laserposition liegt in dieser Größenordnung. Die Position der primären Ionisierung erhöht damit erheblich die Stoßzahlen, denen auch die *schnellsten* Ionen auf ihrem Weg zum Massenanalysator unterliegen und so die Möglichkeit chemischer Umsetzungen. Besonders vor dem Hintergrund der indirekten Bildung von Quasimolekülonen und der Umsetzung in chemischen Reaktionen des DA-Mechanismus wird mit dem Ort der primären Photoionisierung die Möglichkeit chemischer Umsetzungen verändert. Für Radikalkationen hingegen bedeutet die Erhöhung der absoluten Stoßzahlen auf ihrer Bahn höchstens die Zunahme eventueller Verlustprozesse, die theoretisch die Beobachtung von Strukturen in DIA-Graphen erklären könnten.^[55]

Für die Abschätzung der Aufenthaltszeiten der Ionen im reaktiven Medium der Transferkapillare ist die Druckabnahme und die damit verbundene Abnahme der Dichte des kompressiblen Mediums zu berücksichtigen. Die inkompressible Betrachtung einzig über den Stoffeintrag ergibt aus dem experimentell ermittelten Volumenfluss \dot{V} von 50 l h^{-1} und dem Innenvolumen V der Kapillare (Durchmesser $d = 0,5\text{ mm}$, Länge $L = 18\text{ cm}$) nach der Gleichung 4.2 eine Obergrenze t' für die Aufenthaltszeit von etwa $2,5\text{ ms}$ und den Ausdruck 4.3 für die Eintrittsgeschwindigkeit v_1 der Bewegung in die Transferkapillare.

$$t' = \frac{V}{\dot{V}} = \frac{\pi d^2 L}{4 \dot{V}} \quad (4.2)$$

$$v_1 = \frac{L}{t'} = \frac{4 \dot{V}}{\pi d^2} \quad (4.3)$$

Die numerische Betrachtung der Rohrströmung über die Stromfadentheorie nach Michalke^[78] (vgl. Abschn. 3.1.3) erlaubt auch die Beschreibung der Veränderung der Geschwindigkeit[†] des kompressiblen Fluids beim Transport durch das Rohr. Integration über diesen differentiellen Ausdruck erlaubt eine grobe Abschätzung der Transportzeiten neutraler Komponenten, die jedoch das kompressible Verhalten und die Geschwindigkeitszunahme durch die Reibung mit der Rohrwand berücksichtigt. Obwohl experimentelle Beobachtungen isotherme Bedingungen für den Durchtritt der Transferkapillare nahelegen, soll die einfachere Betrachtung für den adiabatischen Fall dargestellt werden. Die Vereinfachung liegt darin, in der Gleichung 4.4 die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung von der Temperatur T und der freien Weglänge λ über die Änderung der Enthalpie h entlang des Rohrs (Enthalpie h_k vor dem Eintritt in das Rohr) zu vernachlässigen.

$$\frac{v}{v_1} = \frac{h}{h_k} \left(1 - \frac{\alpha x}{L}\right)^{-0,5} \quad \text{mit} \quad \alpha = 1 - \left(\frac{p_2}{p_k}\right)^2 \quad (4.4)$$

[†]Es wird die Veränderung der Bewegung entlang eines Stromfadens anhand *eines* Teilchens betrachtet; der Ausdruck »Geschwindigkeit« bezieht sich hier auf die mittlere *makroskopische* Bewegung eines Teilchens und die Veränderung durch energetische Einträge über Reibung und Wärmefluss.

Es resultiert für den adiabatischen Fall die Gleichung 4.5 zur Berechnung der Geschwindigkeit v an der Stelle x (Rohrlänge L) unter Einbezug der Drücke p_k im Kessel und p_2 am Rohrende (mindestens der Verblockungsdruck bei Einstellen einer blockierten Strömung) und der Geschwindigkeit v_1 am Rohreintritt.

$$v = v_1 \left(1 - \frac{\alpha x}{L}\right)^{-0,5} \quad \text{mit} \quad \alpha = 1 - \left(\frac{p_2}{p_k}\right)^2 \quad (4.5)$$

Die Durchtrittszeit ergibt sich nach der Gleichung 4.8 als Integral der reziproken Geschwindigkeit über die Rohrlänge.

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (4.6)$$

$$\int_0^t dt = \int_0^L v^{-1} dx \quad (4.7)$$

$$\int_0^t dt = \frac{1}{v_1} \int_0^L \left(1 - \frac{\alpha x}{L}\right)^{0,5} dx \quad (4.8)$$

Mit dem Zusammenhang in Gleichung 4.9 folgt für die Durchsatzzeit t der Ausdruck in Gleichung 4.10.

$$\int \sqrt{1 - ax} = -\frac{2(1 - ax)^{3/2}}{3a} + c \quad (4.9)$$

$$t = \frac{2L}{3v_1} \frac{1 - (1 - \alpha)^{3/2}}{\alpha} \quad (4.10)$$

Als v_1 kann unmittelbar der in der Gleichung 4.3 aufgeführte Ausdruck eingesetzt werden, so dass für die Durchsatzzeit der Ausdruck in der Gleichung 4.11 folgt. Bei adiabatischer Betrachtung ergibt sich für die Transferkapillare mit 18 cm Länge und 0,5 mm Innendurchmesser bei maximaler Druckreduktion ($\alpha = 1$ bei $p_2 = 0$) und damit größtmöglicher Geschwindigkeitszunahme eine minimale Durchsatzzeit von 1,7 ms.

$$t = \frac{\pi d^2 L}{6\dot{V}} \quad (4.11)$$

Diese Ausführung bezieht das Erreichen der lokalen Schallgeschwindigkeit beim Durchsetzen der Transferkapillare und die resultierende blockierte Strömung nicht ein. Der Massenfluss durch die Kapillare und die Geschwindigkeit des Fluids sind durch Eintreten der blockierten Strömung geringer und unabhängig vom Druck am Vakuumrezipienten. Die tatsächliche Aufenthaltszeit in der Kapillare ist größer, bleibt jedoch unterhalb des abgeschätzten Werts für ein inkompressibles Fluid. Die Durchsatzzeiten neutraler Komponenten für die Transferkapillare lassen sich also auf den Bereich von 1,7–2,5 ms eingrenzen.

4 Auswertung

Der Aufenthalt in der Kapillare ist im Vergleich zu der experimentell beobachteten Zeitspanne, über die sich die Ionen auf der Strecke zwischen dem Ort der Ionisierung in der Ionenquelle und dem Massenanalysator verteilen, verschwindend gering. Als Ursache für die breite Verteilung der Ankunftszeiten des Analyten am Massenanalysator muss also der Transport zur Transferkapillare und die Gasdynamik in der Ionenquelle – wichtig ist hierbei auch die integrale Messung über die Tiefe des Ionisierungsvolumens – diskutiert werden. Auch der Aufenthalt in den druckreduzierten Stufen ist als möglicher Beitrag zur Verweilzeit der Ionen und zur zeitlichen Verteilung der Transportzeiten zu sehen. Nur Veränderungen mit den Bedingungen in der Ionenquelle können eindeutig dem Bereich vor der ersten Druckreduktionsstufe zugeordnet werden. Im Abschnitt 4.4.2 gezeigte Daten zur Veränderung der Transportzeit schnellster Ionen mit dem Ort der Photoionisierung in der Ionenquelle mit Werten im Bereich einiger Millisekunden rechtfertigen jedoch die Annahme, dass der Hauptbeitrag zur zeitlichen Verzögerung von Ionen in der Ionenquelle geleistet wird.

Unter der Betrachtung des Vakuumeintritts als eine klare Abtrennung beider Systeme und als ein Nadelöhr, das alle im Massenspektrum beobachtete Ionen durchlaufen (vgl. Abschn. 4.1.1), lassen sich aus der Veränderung der Transportzeiten mit dem Ort der Ionisierung Aufenthaltszeiten in dem Bereich bei Atmosphärendruck ableiten. Als Charakteristikum zur Beschreibung dieser Zeiten kann nur der zeitlich verzögerte Anstieg des sehr breiten Signalverlaufs verwendet werden. Der steile Anstieg der Verteilung wirkt sich dabei vorteilhaft auf den Fehler in der Flugzeitenbestimmung aus.[†] Der verzögerte Anstieg des Ionensignals spiegelt als Transportzeit der »schnellsten« Ionen die minimale Zeit wider, in der Ionen für die gewählten Bedingungen, insbesondere auch der elektrischen Flugbahnparameter im druckreduzierten Bereich, den Weg zwischen dem Ort ihrer Erzeugung und dem Massenanalysator zurücklegen können. Sie ist also eine charakteristische Größe dafür, wie günstig die gewählten Bedingungen für den Ionentransport sind. Nach Veränderung von Ionenquellenparametern oder der Veränderung des Ortes der Photoionisierung in der Ionenquelle kann ein entstehender zeitlicher Versatz als Veränderung der Ionenbewegung in der Ionenquelle gedeutet werden. Das beobachtete Phänomen steht dabei in einem Zusammenhang mit den DIA-Messungen, jedoch spielen bei der Beobachtung der räumlichen Empfindlichkeitsverteilung Transportzeiten nur eine Rolle, wenn Lebensdauern kurz und Aufenthaltszeiten in der Ionenquelle lang genug sind, um chemische Reaktionen als Verlustprozesse zu diskutieren. Beobachtungen unter zeitaufgelöster Ionendetektion am Analyten Pyren zeigen Lebensdauern im Bereich einiger Sekunden und widerlegen damit die Reaktivität der Radikalkationen als möglicher Ursache für den Empfindlichkeitsverlust mit dem Ort der Photoionisierung. Ein einfacher Zusammenhang

[†]Dennoch erfordert die exakte Bestimmung des Wertes das Erkennen eines ersten, signifikanten Zuwachses des Ionensignals. Besonders für unterschiedlich große Signalbeiträge ist die Frage nach der Vergleichbarkeit der Daten schwierig zu beantworten. Die ermittelten Werte zeigen aus diesem Grund beträchtliche Unsicherheiten und sollen nur als eine stark vereinfachende Interpretation des tatsächlichen Verlaufs verwendet werden.

zwischen den Strukturen in DIA-Graphen und der Aufenthaltszeit in der Ionenquelle ist auszuschließen und die Chemie des Radikalkations mit der Matrix nur als ein untergeordneter Einfluss auf das Erscheinungsbild von DIA-Graphen zu sehen.

Die Bedeutung der Transportzeiten reduziert sich damit auf ein physikalisches Phänomen. Die Beobachtung besonders schnell transportierter Ionen weist darauf hin, dass in dem Ionisierungsvolumen Ionen erzeugt werden, die einer besonders günstigen Flugbahn folgen. Große Transportzeiten beschreiben hingegen Ionen, die über einen indirekten Weg zum Massenanalysator gelangen. Der Verlauf in der Abbildung 4.9 auf Seite 87 zeigt eine Verteilung dieser Flugbahnen aller im jeweiligen Ionisierungsvolumen erzeugten *und detektierten* Ionen. Nicht den Weg in die Richtung zum Massenanalysator angetretene Ionen oder solche, die durch sehr lange Aufenthaltszeiten im reaktiven Medium doch dem chemischen Verlust unterliegen, gehen weder in den Beitrag der Empfindlichkeitsverteilung in den DIA-Messungen, noch in die Bestimmung minimaler Transportzeiten ein. Bereiche in der Ionenquelle ohne Beitrag zur Empfindlichkeitsverteilung leisten also auch keinen Beitrag zu dem zeitaufgelösten Signalverlauf. Die *Integration über die Gesamtheit* der nach der orts aufgelösten Photoionisierung detektierbaren Ionen zum Bild einer Empfindlichkeitsverteilung führt zudem zu starken Intensitätsunterschieden, die mit dem Phänomen der Ionentransportzeiten nicht im unmittelbaren Zusammenhang stehen.

Der Anteil von Ionen, die im Bereich mehrerer zehn Millisekunden nach der Photoionisierung am Analysator ankommen, trägt nach den Beobachtungen aus dem Abschnitt 4.1.4 den größten Anteil zum Signal in DIA-Messungen bei. Die breite Verteilung liefert ein Bild der ungerichteten Bewegung in der Ionenquelle des micrOTOF. Es ist zwar eine minimale Transportzeit von Ionen zu messen und diese ist abhängig vom Ort der Ionisierung (vgl. Abschn. 4.4.2) aber die größte Zahl der Ionen folgt erst lange nach diesen ersten. Die Veränderung der günstigsten Transportzeiten für Ionen mit dem Ort der Photoionisierung deutet auf Bahnen und Strömungsverhältnisse in der Ionenquelle hin, unter denen sich die Ionen besonders schnell und ungehindert in der Richtung auf die Transferkapillare zu bewegen können. Die experimentell bestimmten Zeiten von mindestens 2 ms für geringe Abstände sind sehr kurz – besonders, wenn in diesem Wert bereits ein fester Beitrag für den Durchsatz der Transferkapillare enthalten ist. Im Vergleich zu dem nachfolgenden Hauptbeitrag im Ionensignalverlauf sind diese Ionen außergewöhnlich günstig transportiert worden.

4.4.2 Ortsabhängigkeit der Transportzeitenverteilung

Die Abbildung 4.36 auf Seite 132 zeigt DIA-Graphen für typische Bedingungen der LC-Kopplung, in der jeweils verschiedene Laserstrahlpositionen gekennzeichnet sind. Für die in der Darstellung 4.36 a gekennzeichneten Positionen[†] in unterschiedlichen radialen Abständen sind die Ionensignalverläufe im Anschluss an die Photoionisie-

[†]Die Positionen liegen in unterschiedlichen Abständen zur Achse des Vakuumeintritts und sind so gewählt, dass sie der erwarteten Kegelform der Ionenakzeptanzverteilung folgen (vgl. Abschnitt 4.1.2).

4 Auswertung

rung in der Abbildung 4.37 auf Seite 133 zusammengestellt. Die Tabelle 4.1 stellt die aus den Verläufen interpretierten minimalen Transportzeiten zusammen. Die Positionen für den Laserstrahl sind so gewählt, dass sie auf die Asymmetrie der Empfindlichkeitsverteilung eingehen und dem Verlauf der Analytverteilung in der Richtung zunehmender Konzentration und Inhomogenität folgen. Ziel ist es, den störenden Einfluss der räumlich begrenzten Analytverteilung auf die Signalintensität zu vermeiden.

Die minimalen Ionen transportzeiten für die auf der Diagonalen liegenden Positionen nehmen in der Zusammenstellung in Abbildung 4.37 bis zum Maximum der entsprechenden Empfindlichkeitsverteilung geringfügig zu. Die durch die Darstellung 4.37 d beschriebene Laserstrahlposition mit dem größten radialen Abstand und der Lage hinter dem Maximum zeigt deutlich später die Ankunft erster Ionen am Massenanalysator und scheint durch besonders ungünstige Flugbahnen der erzeugten Ionen gekennzeichnet zu sein. Trotz des späten Signals leistet die Ionisierung an dieser Position einen großen Beitrag. Der Verlauf zeigt in der Darstellung jedoch bereits *ohne einen zeitlichen Versatz* zur Photoionisierung ein beträchtliches Analytsignal, das dem vorangehenden Lauf des periodischen Experiments zuzuordnen ist. Mit der Periode im Bereich einiger Sekunden (in dem dargestellten Experiment werden im zeitlichen Abstand von 2 s Ionen erzeugt) ergeben sich besonders ausgeprägte Aufenthaltszeiten der Ionen in Ionenquelle und Druckreduktionskaskade in dieser Größenordnung. Damit wird das Bild der langen Transportzeit bestätigt: Diese Position ist durch einen *besonders ausgedehnten* Ionensignalverlauf gekennzeichnet. Ionen mit sehr ungünstiger Flugbahn leisten für diese Position als Ort der Photoionisierung einen großen Signalbeitrag. Im DIA-Graphen liegt der Punkt auf der Flanke und es ist anzunehmen – und experimentelle Beobachtungen bestätigen diese Annahme –, dass radial weiter entfernte Positionen mit noch ungünstigeren Flugbahnen verbunden sind und dieser Trend unter einer starken Abnahme der Ionenakzeptanz den Übergang in Bereiche der Ionenquelle beschreibt, die als Ionisierungsvolumen für die massenspektrometrische Analyse ungeeignet sind. Die steile Flanke des DIA-Graphen auf der diagonalen Linie vom Vakuumeintritt über das Maximum in der Empfindlichkeitsverteilung hinweg lässt sich in diesem Bild als Überlagerung mit der schnell abnehmenden Ionenakzeptanz im großen radialen Abstand zur Eintrittsachse in das Vakuumsystem interpretieren, die den abrupten Empfindlichkeitsverlust zur Folge hat.[†] Der Trend auf dieser, vom Vakuumeintritt ausgehenden, diagonalen Linie verdeutlicht durch den plötzlichen Signalverlust, dass der Einzugsbereich für Ionen hier endet.

Im Abschnitt 4.1.2 wird auf der Grundlage von Symmetriebetrachtungen eine Tiefenbeschränkung des relevanten Ionisierungsvolumens diskutiert. Insbesondere für photochemisch direkt gebildete und keiner nachgelagerten Umsetzung der Radi-

[†]Durch die Wahl der axialen Laserstrahlpositionen in Richtung zunehmender Analytkonzentration ist die Überlagerung der schnell abnehmenden Ionenakzeptanz mit der Analytverteilung besonders deutlich zu sehen.

kalkulationen unterliegende Analyten am micrOTOF ist diese Argumentation möglich. Unter analoger Betrachtung kann auch für die Transportzeiten die rotationssymmetrische Gestaltung des Einzugsbereichs der ersten Druckreduktionsstufe als mögliche Ursache für die zeitliche Breite des Ionensignalverlaufs diskutiert werden. Wie sich im radialen Abstand zur Achse des Vakuumeintritts eine relativ scharfe Beschränkung des Einzugsbereichs in der plötzlichen Zunahme der Transportzeiten von Ionen widerspiegelt, ist auch für die Tiefe – ober- und unterhalb der Brennpunktebene des Laserstrahls entlang der Propagationsrichtung – eine räumliche Begrenzung zu erwarten. Die breite Verteilung der Ionentransportzeiten in der Abbildung 4.9 auf Seite 87 lässt sich dann als Ergebnis dieser schnellen Zunahme der Transportzeiten zum Rand des jeweiligen Einzugsbereichs und die Integration des Ionensignalbeitrags über die Tiefe verstehen.

Tabelle 4.1: Minimale Ionentransportzeiten am micrOTOF. Zusammengestellt sind die als Zeitpunkt der Ankunft erster Ionen am Massenanalysator interpretierten Ionensignalverläufe aus den Abb. 4.37 und 4.38. Die Werte sind mit großen Unsicherheiten behaftet und dienen nur als Orientierung.

Position		Zeit	
x (mm)	y (mm)	t (ms)	Δt (ms)
0,5	0,0	4,5	($\pm 0,5$)
2,5	2,0	4,5	($\pm 0,5$)
4,5	4,0	5,0	($\pm 0,5$)
6,5	6,0	18,0	($\pm 5,0$)
0,5	4,5	6,0	($\pm 1,0$)
0,5	-4,5	12,0	($\pm 1,0$)
0,5	0,0	4,5	($\pm 0,5$)
2,5	0,0	4,5	($\pm 0,5$)
4,5	0,0	5,0	($\pm 0,5$)
6,5	0,0	6,0	($\pm 0,5$)
7,5	0,0	9,0	($\pm 0,5$)

In der Abbildung 4.37 sind außerdem Ionensignalverläufe für zwei sehr ungünstig, symmetrisch zum Vakuumeinlass gelegene Laserstrahlpositionen gezeigt. In den Darstellungen 4.37 e und 4.37 f liegen die Ionisierungsvolumina sehr dicht am feldfreien *Spray shield* und die Empfindlichkeitsverteilung belegt, dass diese Laserstrahlpositionen für den Ionentransport unvorteilhaft ist, zumindest für den Antransport einer großen Anzahl von Ionen. Hier erzeugte Analytionen liegen außerhalb des erwarteten kegelförmigen Einzugsbereichs und müssen nach ihrer Erzeugung in das Innere der Ionenquelle transportiert werden. Der parallele Transport zum *Spray shield* ist ungünstig, da in dieser Richtung nur ein minimaler Beitrag des auf die zurückversetzte Transferkapillare gerichteten elektrischen Feldes zu erwarten ist. Trotz kleiner mas-

4 Auswertung

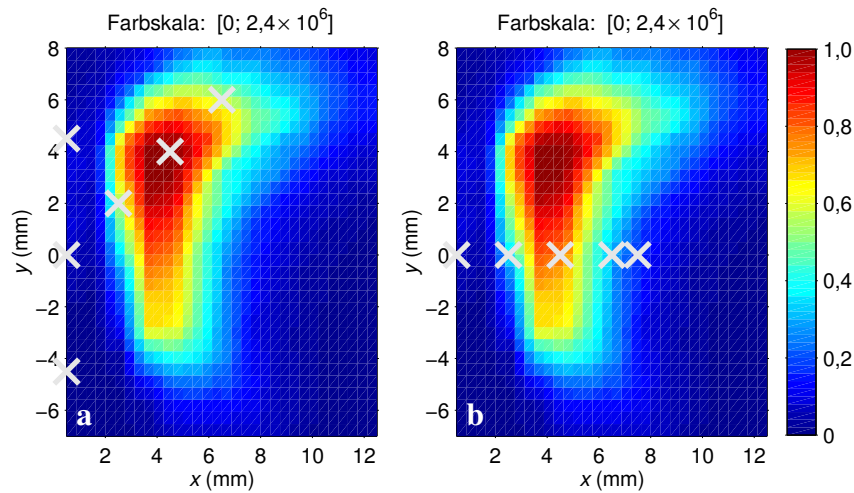


Abbildung 4.36: Einordnung der Ionensignalverläufe in DIA-Graphen (microTOF), I. Gekennzeichnet sind die Laserstrahlpositionen für die systematischen Betrachtungen in den Abb. 4.37 und 4.38. Der DIA-Graph beschreibt die Messung von Benz[*a*]pyren ($1\ \mu\text{mol l}^{-1}$) in einer Mischung mit Nikotin ($50\ \mu\text{mol l}^{-1}$) im Lösemittel Acetonitril (Flüssigfluss $300\ \mu\text{l min}^{-1}$) und weicht damit von den in den Abb. 4.37 und 4.38 gezeigten Daten durch das Messprinzip bedingt im Analyt- und Lösemiteleintrag ab ($20\ \mu\text{mol l}^{-1}$, Flüssigfluss $200\ \mu\text{l min}^{-1}$).

senspektrometrischer Signalbeiträge lassen sich für beide Positionen relativ kleine Werte für die minimalen Ionen transportzeiten abschätzen. Ionen finden auch aus Positionen so ungünstiger Lage Trajektorien, die einen schnellen Transport mit ähnlichen Transportzeiten zur Transferkapillare ermöglichen, wie sie in unmittelbarer Nähe und in axialer Richtung zum Vakuumeintritt zu sehen sind. Besonders in der Verbindung mit der Beobachtung des geringen massenspektrometrischen Signals für diese Laserstrahlposition deutet diese Beobachtung darauf hin, dass der Stofftransport Gasbewegungen in der Ionenquelle zuzuschreiben ist, denen *im zeitlichen Mittel* keine große Bedeutung zukommt. Messungen bei veränderten elektrischen Feldern zeigen deutlich, dass die Analytkonzentration in der Nähe des *Spray shields* groß genug ist, um ein beträchtliches Signal zu leisten (vgl. Abb. 4.19 a,d und 4.20 a,d). Auch in dieser Reihe zeigt sich eine abrupte Veränderung der minimalen Transportzeit mit weiter zunehmendem radialen Abstand. Mit dem Verschieben der Laserstrahlposition um eine Strecke von 0,5 mm in radialer Richtung nimmt auch hier die minimale Transportzeit um Werte von etwa 10 ms zu (nicht dargestellte Daten). Die Messungen betonen eindrucksvoll die große Bedeutung der Gasbewegung in diesem Ionenquellentyp.

Die Abbildung 4.38 beschreibt die Veränderung des Ionensignalverlaufs mit dem axialen Abstand zur Eintrittsöffnung in das Vakuumsystem. Die Interpretation minimaler Ionen transportzeiten ist ebenfalls in der Tabelle 4.1 zu finden. Hier zeigt sich erst an der Flanke der DIA-Struktur eine bedeutsame Zunahme der minimalen Ionen transportzeit, die jedoch nicht abrupt ist. Die schnelle Zunahme der minimalen Ionen transportzeiten mit dem radialen Abstand in der Tiefe ist bei der Beobachtung

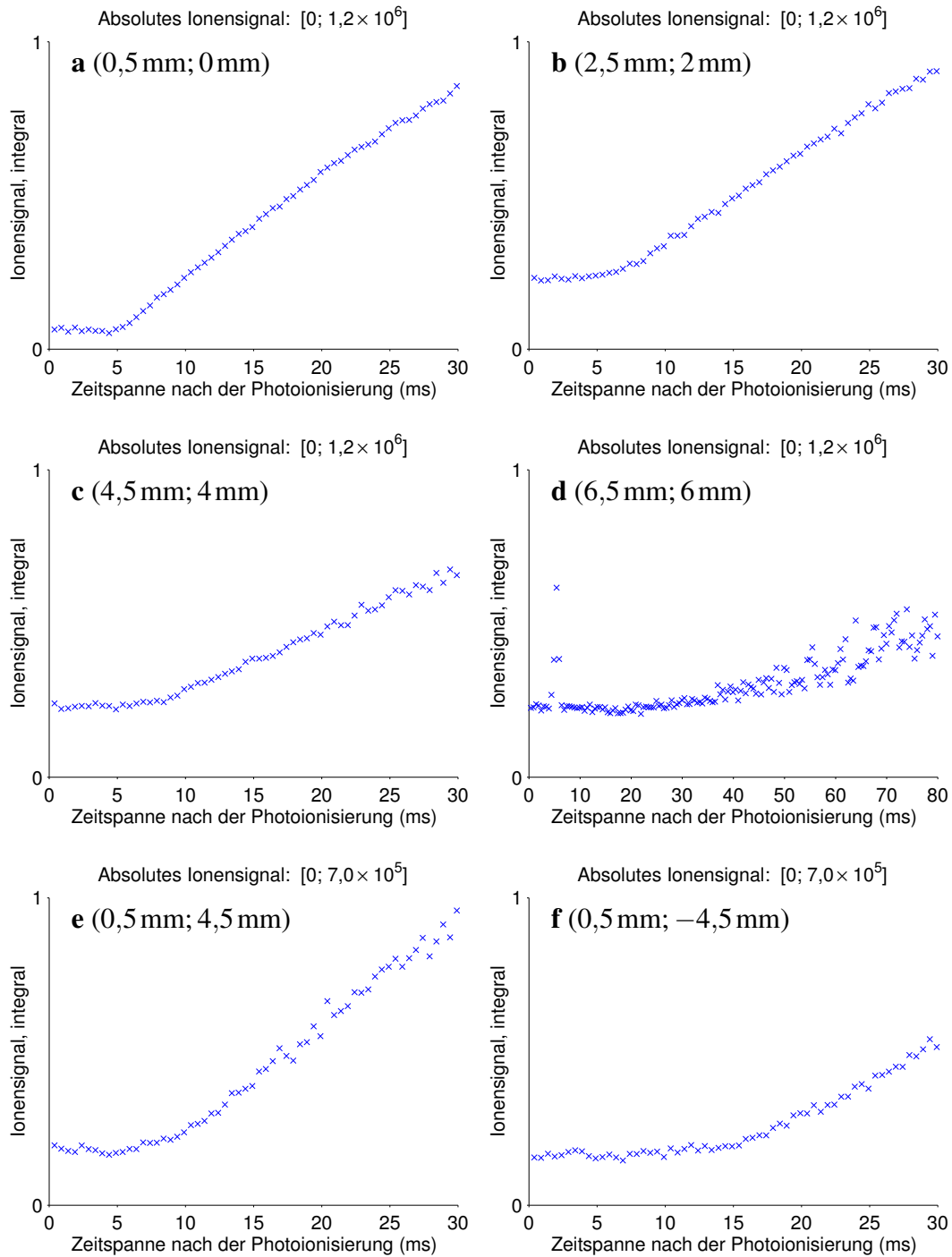


Abbildung 4.37: Ionentransportzeiten als Funktion der *radialen* Lage (micrOTOF). Die Zusammenstellung zeigt den integralen Ionensignalverlauf in der Zeitspanne der ersten 30 ms (Ausnahme: **d**) nach primärer Photoionisierung. Dargestellt sind die Verläufe für die in der Form $(x; y)$ angegebenen Laserstrahlpositionen. Die räumliche Einordnung der Laserstrahlpositionen und die Korrelation mit dem zeitlich integrierten Ionensignal in DIA-Graphen zeigt Abb. 4.36 a. Auffällig ist der Zuwachs des konstanten Signalbeitrags von **a** nach **d**, der auf besonders lange Ionentransportzeiten in der Größenordnung von Sekunden hindeutet. Die sehr späte und mit starkem Rauschen verbundene Signalzunahme weist auf einen zeitlich stark veränderlichen Transport hin, den auch nicht gezeigte Experimente belegen.

4 Auswertung

von Ankunftszeiten erster Ionen ohne Bedeutung und äußert sich hier nur in dem Signalverlust, der die Empfindlichkeitsverteilung prägt.

Über eine sehr einfache Vorstellung der Bewegung von Neutralteilchen lässt sich ein grundlegendes Bild des Transports und der Transportzeiten durch die Ionenquelle bis zum Eintritt in die Transferkapillare am micrOTOF gewinnen. Für die erste Druckreduktionsstufe ist in erster Näherung ein kegelförmiger Einzugsbereich zu erwarten (vgl. Abschn. 4.1.2). Der experimentell ermittelte Wert für den Volumenfluss in die Transferkapillare am micrOTOF erlaubt eine Aussage über den Stofftransport aus der Ionenquelle in diese Öffnung; die koaxiale Hilfsgaszufuhr soll dabei vernachlässigt werden. Die Annahme des ungestörten Einstromens aus einem kegel- oder kegelstumpfförmigen Volumen, das in die Transferkapillare mündet, erlaubt die Beschreibung des Transports ungeladener Teilchen in die erste Druckreduktionsstufe. Die Transportzeiten der Teilchen von einem Punkt innerhalb des Einzugsbereichs sollen sich aus dem Volumenfluss in die Transferkapillare und dem Volumen des Kegelstumpfs abgeschätzt werden, auf dessen Boden der Punkt liegt. Mit zunehmendem axialen Abstand zur Öffnung der Transferkapillare wächst das betrachtete Volumen zunehmend schneller und die Verweilzeiten für Teilchen in der Ionenquelle nehmen stark zu. Die Abbildung 4.39 auf Seite 136 stellt schematisch die Zusammenhänge dar. Der Öffnungswinkel wird besonders durch die gasdynamischen Einflüsse des *Dry gas* beeinflusst. Außerhalb des direkten Einzugsbereichs soll der Transport unter kegelförmiger Aufweitung (Zunahme des Öffnungswinkels) fortschreiten, so dass die Transportzeiten dann einem besonders starken Einfluss der radialen Komponente unterliegen.

Für die Berechnung des Kegelstumpfvolumens V gilt die Gleichung 4.12. Der Innenradius der Kapillare soll als r_0 , der Radius des Kegels auf Höhe des betrachteten Punkts (im Abstand h zum Eintritt in die Transferkapillare bzw. h_1 zum *Spray shield*; Versatz der Transferkapillare zur Oberfläche des *Spray shields* um h_0) als R_1 in die Gleichung eingehen.

$$V = \frac{\pi h}{3} (R_1^2 + R_1 r_0 + r_0^2) \quad (4.12)$$

Der Radius R_1 am Boden des Kegelstumpfs ergibt sich aus dem Öffnungswinkel und der Höhe und lässt sich nach der Gleichung 4.13 über Werte für den Radius R_0 bei h_0 beschreiben (Strahlensatz).

$$R = h \frac{R_0}{h_0} \quad (4.13)$$

Aus Gleichung 4.14 ergibt sich das aus diesem unmittelbaren Einzugsbereich in die Transferkapillare einströmende Volumen V , für das nach Gleichung 4.15 die zum

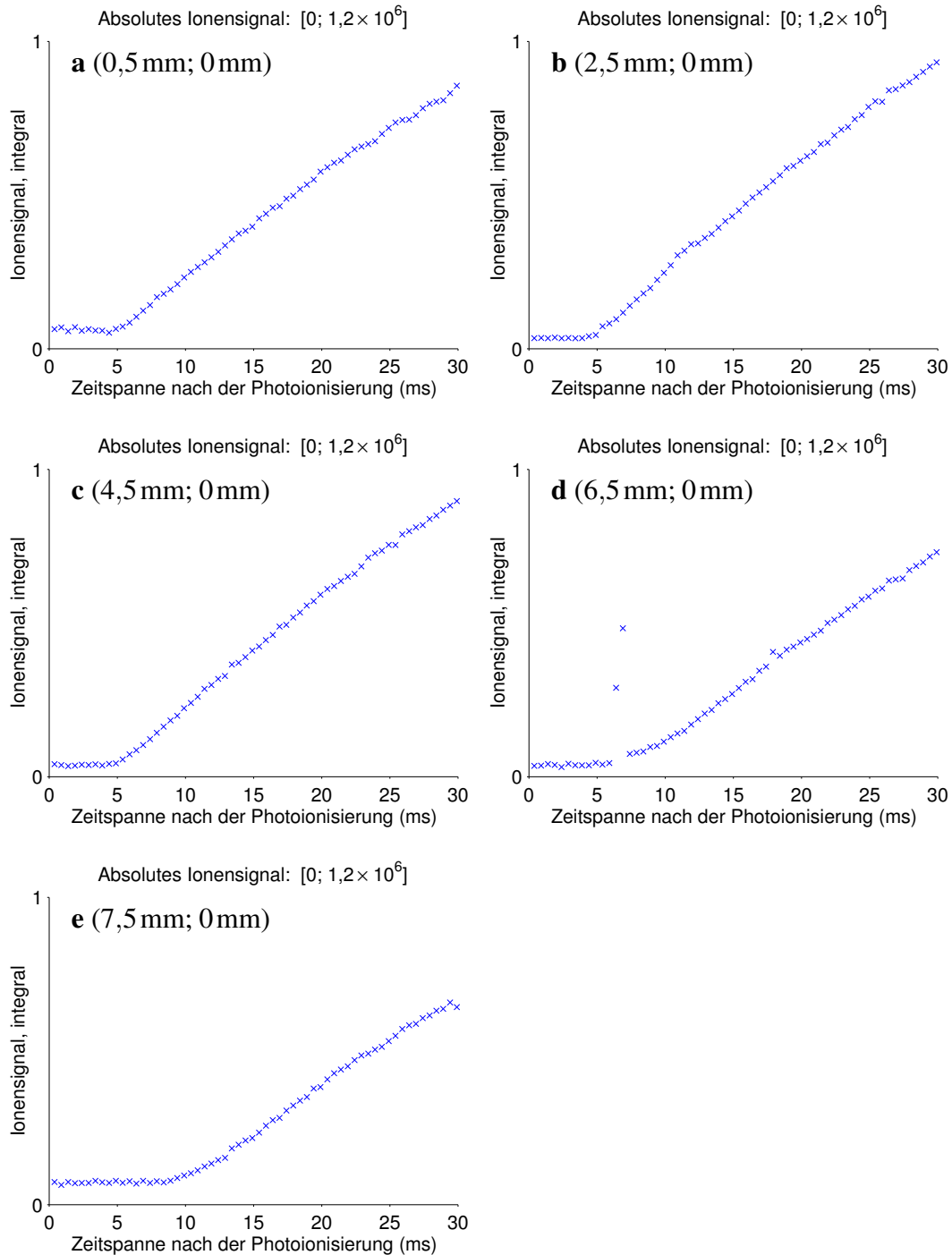


Abbildung 4.38: Ionentransportzeiten als Funktion der *axialen* Lage (microTOF). Dargestellt sind die integralen Ionensignalverläufe für die Zeitspanne der ersten 30 ms nach der Ionisierung für die in der Form $(x; y)$ angegebenen Laserstrahlpositionen. Mit dem Abstand zur Eintrittsöffnung in die Transferkapillare nimmt die minimale Transportzeit im Bereich einiger Millisekunden monoton zu. In Abb. 4.36 b werden die Laserstrahlpositionen räumlich eingeordnet und die Verläufe mit dem zeitlich integrierten Ionensignal in einem DIA-Graphen in Verbindung gebracht.

Die zeitlich breite Verteilung der Ionentransportzeiten und die annähernd konstante, späte Ankunftszeit des Hauptbeitrags zum massenspektrometrischen Signal am micrOTOF erlaubt einen Ansatz für die Erklärung des fehlenden Einflusses chemischer Eigenschaften und Umsetzungen auf die Empfindlichkeitsverteilung an diesem Instrument. Mit dem verschwindend geringen Beitrag von Ionen geringer Transportzeit gegenüber den Beiträgen von Ionen, die erst nach einigen zehn Millisekunden in die Transferkapillare eintreten, wird das massenspektrometrische Signal maßgeblich durch Ionen geprägt, die sich sehr lange in der Ionenquelle aufhalten. In Abhängigkeit von der vorliegenden Gasdynamik entsprechen diese großen Aufenthaltszeiten auch ausgedehnten Trajektorien, denen die detektierten Ionen im Anschluss an die Primärionisierung folgen. Je nach Bildungsmechanismus begünstigen bereits die großen Zeiten (oder erst besondere Bahnen) die nachgelagerte Umsetzung. In beiden Fällen kann die Information über die Notwendigkeit der nachgelagerten Umsetzung in der räumlichen Empfindlichkeitsverteilung verlorengehen. Die Ähnlichkeiten der Strukturen in DIA-Graphen von Radikalkationen und Quasimolekülonen am micrOTOF und das universelle Verhalten der Ionenquelle können die Folge dieses Zusammenhangs sein.

Im Umkehrschluss folgt die Erwartung für das Q-TOF, an dem chemische Eigenschaften deutlich in der Empfindlichkeitsverteilung zu erkennen sind, dass die zeitliche Verteilung der Ionentransportzeiten viel schmalere ausfällt und die Aufenthaltszeiten in der Ionenquelle für einen Großteil der Ionen kleiner sind. Der größere Einzugsbereich für Quasimolekülonen am Q-TOF und die deutliche Unterscheidung zwischen direkten und indirekten Bildungsprozessen in der Empfindlichkeitsverteilung lassen sich nur unter dieser Annahme über die nachgelagerte Chemie erklären.

4.4.3 Zeitliche Einordnung der Empfindlichkeitsverteilung

Vergleichsmessungen der zeitlichen Verteilung des Ionensignals in Abhängigkeit von gasdynamischen Einflüssen festigen im Zusammenhang mit der räumlichen Empfindlichkeitsverteilung die Schlüsse des vorangegangenen Abschnitts. Das *Dry gas* wirkt bei erhöhtem Druck wieder nur als Einflussgröße auf die mittlere Bewegung. Die auf die Ionen einwirkenden Kräfte resultieren aus den elektrischen Feldern, die durch die Potenziale auf der Transferkapillare und auf dem *Spray shield* ausgebildet werden, und den auf sie übertragenen Impulsen, einerseits im Stoß mit den Hilfsgaseinträgen, andererseits im Kontakt mit dem Stoffstrom in die Transferkapillare. Erwartungsgemäß hat der Ionenquellenparameter Fluss *Dry gas* einen signifikanten Einfluss auf die Empfindlichkeitsverteilung, der sich in dem veränderten Erscheinungsbild der DIA-Graphen mit der veränderten Hilfsgaszufuhr in der Abbildung 4.40 auf der nächsten Seite auch sehr deutlich zeigt. Sowohl die Signalintensität verändert sich – das maximale Signal in der Verteilung nimmt mit der um ein Drittel erhöhten Hilfsgaszugabe etwa auf die Hälfte ab –, als auch die Signalverteilung um die Eintrittsachse in das druckreduzierte System. In den DIA-Darstellungen sind jeweils vier Laserstrahlpositionen gekennzeichnet, die symmetrisch um die Achse des Vakuumeintritts verteilt

4 Auswertung

angeordnet sind und die signifikanten Unterschiede in der Empfindlichkeitsverteilung erfassen.

Für die vier Positionen ist in den Abbildungen 4.41 und 4.42 jeweils der anfängliche zeitliche Verlauf des Ionensignals im Anschluss an die Photoionisierung zusammengestellt. Der Vergleich mit den Beobachtungen der integralen Darstellungen in der Abbildung 4.37 zeigt einen deutlichen Unterschied in den minimalen Ionentransportzeiten, der hauptsächlich auf die physikalisch veränderten Bedingungen in der Ionenquelle mit der Wahl anderer Parameter zurückzuführen ist, insbesondere auf die veränderten elektrischen Felder. Die Werte liegen jedoch ebenfalls im Bereich einiger Millisekunden und ändern sich mit der Laserstrahlposition um Beträge in der gleichen Größenordnung. Sie stehen damit in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus den im Abschnitt 4.4.2 gezeigten Experimenten. Der direkt aufgezeichnete Ionensignalverlauf beschreibt außerdem die zunehmende Bedeutung von Ionen geringer Transportzeiten mit kleiner werdendem Abstand zum *Spray shield*. Der jeweilige Vergleich der Darstellungen in den Abbildungen 4.41 und 4.42 zeigt für die Laserstrahlpositionen mit kleiner axialer Komponente einen schnelleren Anstieg des Verlaufs auf ein konstantes Niveau, der über die integrale Betrachtung im Abschnitt 4.4.2 nicht zu erkennen ist.

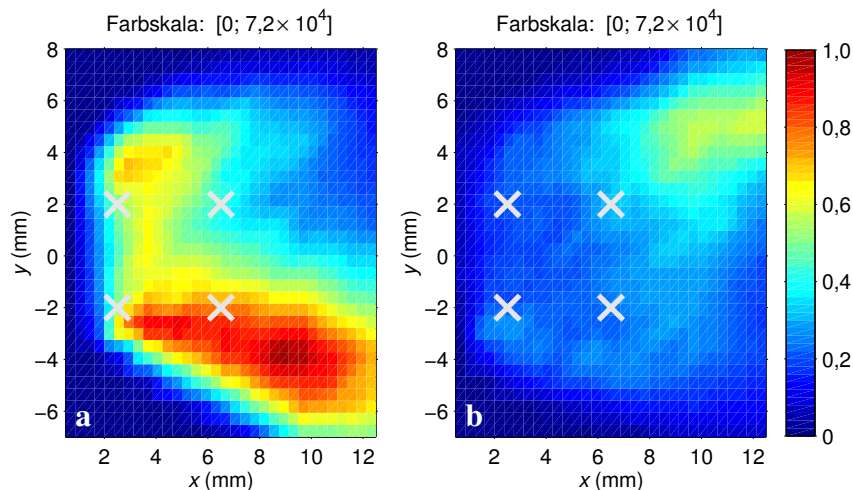


Abbildung 4.40: Einordnung der Ionensignalverläufe in DIA-Graphen (micrOTOF), II. Als Vergleichsmessungen mit grundlegend veränderter Gasdynamik zeigen die Darstellungen Experimente unter veränderter Zugabe von *Dry gas*. Der Parameter Fluss *Dry gas* nimmt starken Einfluss auf den Transport in Richtung des Vakuumeintritts und »kippt« zwischen Werten von (a) 1801h^{-1} und (b) 2401h^{-1} die Struktur von DIA-Graphen (vgl. Abschn. 4.3.3). Gekennzeichnet sind die zur systematischen Betrachtung der veränderten Transportbedingungen in den Abb. 4.41 und 4.42 gewählten Laserstrahlpositionen.

Die signifikante Veränderung der Transportbedingungen in der Ionenquelle, die sich deutlich in der räumlichen Verteilung der massenspektrometrischen Empfindlichkeit

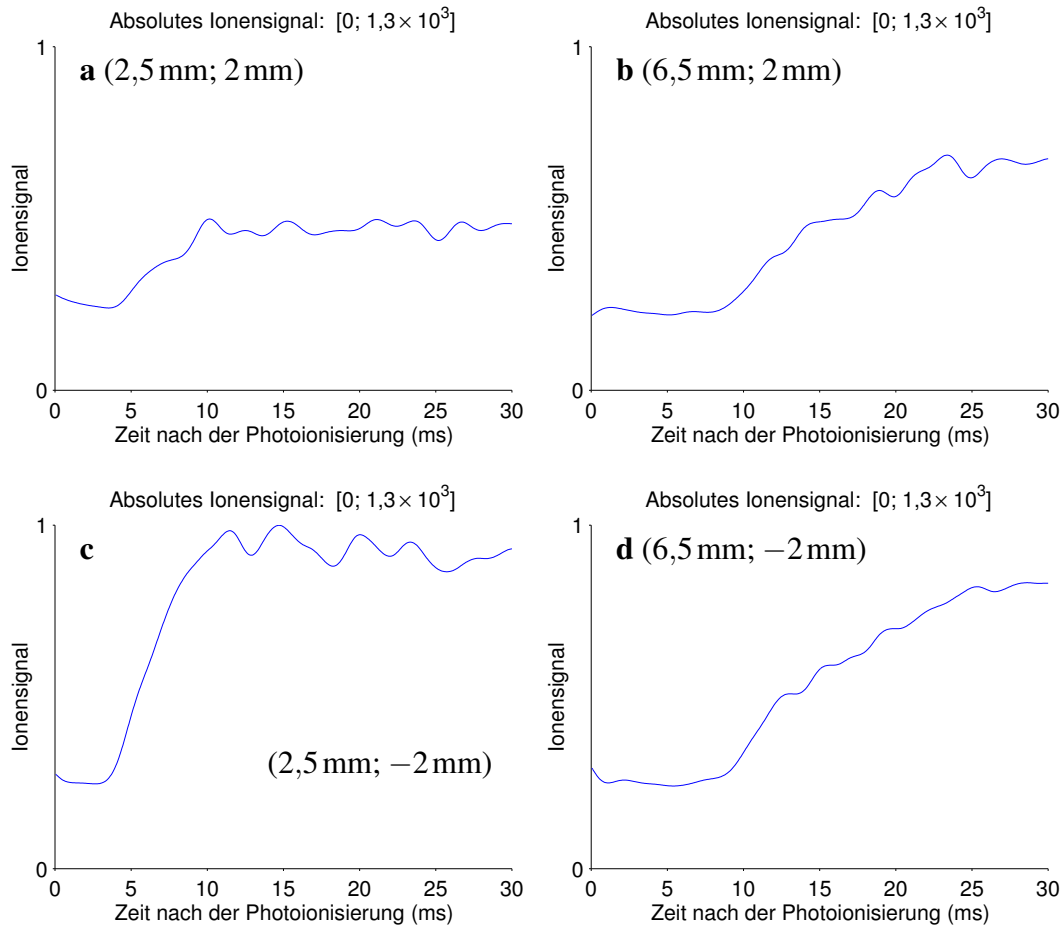


Abbildung 4.41: Ionentransportzeiten und DIA-Graphen (microTOF), I. Dargestellt sind die Ionensignalverläufe für die in der Abb. 4.40 gekennzeichneten und in der Form $(x; y)$ angegebenen Laserstrahlpositionen bei geringem Volumenfluss der Hilfsgaszufuhr mit einem Parameter Fluss *Dry gas* von 1801h^{-1} . Die Verläufe zeigen eine symmetrische Verteilung der minimalen Ionentransportzeiten zur Eintrittsachse in das Vakuumsystem. Mit Verschieben der axialen Position des Laserstrahls um eine Strecke von 4 mm nehmen die Zeiten um Werte von etwa 5 ms zu und das Ionensignal steigt flacher auf einen zeitlich konstanten Beitrag (im Rahmen der Zeitspanne von 30 ms) an. Es besteht keine Korrelation der minimalen Transportzeiten oder des Ionensignalverlaufs mit dem massenspektrometrischen Signal; lediglich die absolute Signalintensität spiegelt die mit dem gasdynamischen Eingriff veränderte Empfindlichkeit wider. Die gezeigten Verläufe unterliegen aufgrund der experimentellen Umsetzung starken Unsicherheiten (vgl. Abschn. 6.5.3); von der Deutung struktureller Details in den dargestellten zeitlichen Verteilungen des Ionensignals sollte abgesehen werden.

widerspiegelt, scheint sich in den Transportzeiten jedoch nicht zu zeigen. Die Darstellungen in den Abbildungen 4.41 und 4.42 sind in dem gesamten Signalverlauf nahezu deckungsgleich, einschließlich der minimalen Transportzeiten für Ionen. Lediglich die absolute Signalintensität ist für die Messung bei erhöhter Hilfsgaszugabe etwas geringer. Dieses Experiment belegt, dass kein Zusammenhang zwischen den Strukturen

4 Auswertung

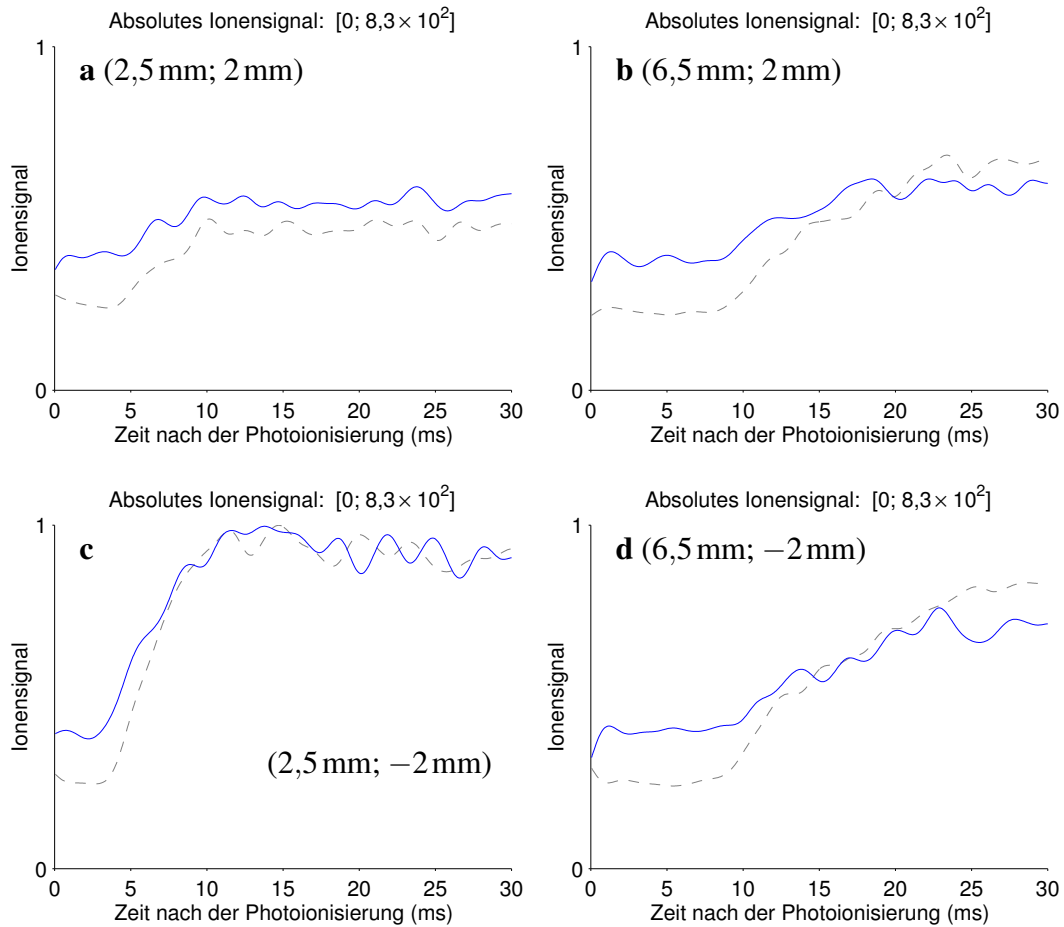


Abbildung 4.42: Ionentransportzeiten und DIA-Graphen (microTOF), II. Dargestellt sind die Ionensignalverläufe für die in der Abb. 4.40 gekennzeichneten und in der Form $(x; y)$ angegebenen Positionen bei erhöhtem Hilfsgasfluss mit einem Parameter Fluss *Dry gas* von 240 l h^{-1} ; zum Vergleich sind die Verläufe aus Abb. 4.41 eingezeichnet (grau gestrichelt, skaliert mit dem Faktor 0,6). Die Verläufe zeigen trotz signifikanter gasdynamischer Eingriffe im Vergleich zu der in Abb. 4.41 gezeigten Messung keine Veränderung der minimalen Ionentransportzeiten und nur geringe Änderungen des gesamten Ionensignalverlaufs. Es ist in beiden Charakteristiken keine Korrelation mit der signifikant veränderten Empfindlichkeitsverteilung zu erkennen. Die gezeigten Verläufe unterliegen aufgrund der experimentellen Umsetzung starken Unsicherheiten (vgl. Abschn. 6.5.3); von der Deutung struktureller Details in den dargestellten zeitlichen Verteilungen des Ionensignals sollte abgesehen werden.

im DIA-Graphen und der minimalen Ionentransportzeit im dargestellten Zeitraum von 30 ms nach der Photoionisierung besteht. Die Veränderung der auf die einströmenden Ionen unmittelbar wirkenden Kräfte ist weder im zeitlichen Verlauf des Ionensignals zu erkennen, noch im zeitlichen Versatz der Ankunft erster Ionen am Analysator. Die fehlende Korrelation des anfänglichen Ionensignalverlaufs mit den zeitlich integralen Informationen der räumlichen Empfindlichkeitsverteilung bestätigt die Annahme des Abschnitts 4.4.2, dass für die Änderung des Erscheinungsbilds im DIA-Graphen be-

sonders *langsame* Ionen verantwortlich sind. Mit der Veränderung der gasdynamisch bedeutsamen Hilfsgaszugabe des *Dry gas* verändert sich vorwiegend der Beitrag von Ionen, die die Strecke zum Massenanalysator in mehreren zehn Millisekunden zurückgelegt haben – einem Vielfachen der für die Strecke notwendigen Zeit. Veränderungen in den gezeigten DIA-Messungen sind also Ionen zuzuschreiben, die sich unter den gasdynamischen Einflüssen und der Kräfte durch elektrische Felder in der Ionenquelle verteilt und erst stark verzögert in das druckreduzierte System eingetreten sind.

Die Beobachtung sehr großer Werte für die Ionentransportzeiten mit signifikantem Signalbeitrag untermauert die Annahme, dass die Bewegung in der Ionenquelle größtenteils nicht auf den unmittelbaren Transport erzeugter Ionen in das druckreduzierte System ausgerichtet ist.

4.4.4 Interpretation der Beobachtungen zum Ionentransport

Das in der massenspektrometrischen Analyse beschriebene Ionensignal wird zum großen Teil durch Beiträge von Ionen geleistet, die die Strecke vom Ort der Ionisierung zum Massenanalysator in einer deutlich größeren als der für diese Distanz notwendigen Zeit in der Größenordnung einiger zehn Millisekunden zurücklegen (vgl. Abschn. 4.1.4). Die unvollständige chemische Umsetzung kann auf dieser Grundlage unmittelbar ausgeschlossen werden; durch die besonders großen Ionentransportzeiten und die damit verbundenen ausgedehnten Ionentrajektorien können hingegen heterogene Umsetzungen an Bedeutung gewinnen. Mit der Position der Ionisierung in der AP-Ionenquelle verändern sich die minimal notwendigen Transportzeiten, die aber im Bereich einiger Millisekunden bleiben (vgl. Abschn. 4.4.2). Die gesamte Verteilung verändert mit zunehmendem Abstand zwischen Ionisierungsvolumen und Vakuumeintritt ihre Gestalt durch die abnehmende Bedeutung kleiner Ionentransportzeiten und ein deutliches Abflachen des anfänglichen Signalanstiegs (vgl. Abschn. 4.4.3). Die fehlende Korrelation zwischen dem zeitlich integrierten Ionensignal und dem differenziellen Beitrag im anfänglichen Verlauf über einige zehn Millisekunden führt die Signalbeiträge zum Massenspektrum *im Wesentlichen* auf Ionen zurück, die die räumliche Trennung von Ionenquelle und Analysator in einem Vielfachen der *notwendigen* Zeit zurücklegen.

Für größere Abstände, insbesondere in radialem Versatz zur Eintrittsachse in die erste Druckreduktionsstufe, nehmen die minimalen Transportzeiten für die detektierten Ionen deutlich zu (vgl. Abschn. 4.4.2); in gleichen räumlichen Dimensionen enden die räumlichen Strukturen in DIA-Graphen. Außerhalb eines unmittelbaren Einzugsbereichs, der durch Veränderung der (minimalen) Ionentransportzeiten in der Größenordnung von nur einigen Millisekunden gekennzeichnet ist, entsteht das Bild der Empfindlichkeitsverteilung für die massenspektrometrische Detektion. Die hier erzeugten Ionen sind durch weitläufige Bewegungsbahnen in der Ionenquelle gekennzeichnet und die Möglichkeit der Ausbildung von geeigneten Trajektorien in Richtung der ersten Druckreduktionsstufe entscheidet über die Beiträge dieser, in

einer für den direkten Antransport ungünstigen Lage erzeugten Ionen zum massenspektrometrischen Signal.

Die großen Ionen transportzeiten in der LC-Anwendung der APLI am micrOTOF und der lange Aufenthalt der wesentlichen Anzahl von Ionen nach ihrer Erzeugung in der Ionenquelle deuten auf weitgehend ungünstige Transportbedingungen in dieser Umsetzung und Konfiguration der Ionenquelle für die Verwendung mit der APLI hin. Bei Atmosphärendruck ist die Bewegung der gesamten Gasphase bestimmend für die Ausbildung der Ionentrajektorien und selbst die Einströmbewegung der vernebelten Analytlösung wirkt führend auf diese ein. Die geometrische Anordnung der Verdampferstufe kann also als wesentlicher Faktor gesehen werden. In Abhängigkeit von der Aufweitung des eingetragenen Analytstroms kann der axiale Versatz in der rechtwinkligen Anordnung durch eine großräumige Verteilung einen erheblich negativen Einfluss auf die Überlappung von Analyt- und Ionenakzeptanzverteilung haben. Für die Ablenkung der Ionen von ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung und entgegen der gasdynamischen Verhältnisse in der Ionenquelle sind die elektrischen Felder am micrOTOF notwendig. Insbesondere die abschirmende Wirkung der Zugabe von *Dry gas* kann durch die Ionen nur unter ihrer Einwirkung überwunden werden. Den elektrischen Feldern in der Ionenquelle des micrOTOF zwischen dem Ionenquellengehäuse und dem *Spray shield* bzw. der Transferkapillare kommt die Aufgabe zu, die Ionen nach ihrer Erzeugung entweder *direkt* aus dem zur Eintrittsrichtung senkrecht gerichteten Stoffstrom auf eine geeignete Bahn abzulenken, oder – in Verbindung mit einem großen zeitlichen Versatz und nur im Rahmen ihrer Lebensdauer – die Ionen *indirekt* im Anschluss an den großräumig verteilten Transport in der Ionenquelle in die Richtung der Transferkapillare zu tragen. Auf diese Weise lässt sich die breite Verteilung von Ionen transportzeiten erklären, die in der Anwendung der LC-Kopplung beobachtet wird.

Für die Effizienz der Ionenquelle ist die breite Verteilung von Ionen transportzeiten als negativ zu bewerten. Es ist nicht das Ziel, Ionen »aufzustauen« und lange im reaktiven Bereich bei Atmosphärendruck zu halten. Für die universelle Verwendung des Massenspektrometers als Detektorsystem, das für jedes analytische System thermodynamisch klar definierte Bedingungen schaffen muss, sind relativ lange Reaktionszeiten vorteilhaft; diese müssen jedoch nicht im Bereich mehrerer zehn Millisekunden liegen.

4.5 Zusammenfassende Diskussion

Die untersuchten massenspektrometrischen Systeme weisen zwar grundlegende Gemeinsamkeiten in ihrer technischen Umsetzung der AP-Ionenquelle auf (vgl. Abschn. 3.1), jedoch zeigen sich Details als deutliche Unterschiede in der physikalischen Beeinflussbarkeit der räumlichen Empfindlichkeitsverteilung. Beiden Instrumenten gemeinsam ist die große Bedeutung des eingeschränkten Einzugsbereichs der ersten Druckreduktionsstufe und die Herausforderung, diesen unter Berücksichtigung der damit verbundenen Eingriffe in den Verneblungs- und Desolvatationsvorgang durch

geeignete Wahl der Ionenquellenparameter zu optimieren. Die Interpretation von Beobachtungen aus diesen Messungen erfordert die Berücksichtigung des komplexen Zusammenhangs teilweise unbekannter Mechanismen.

Die DIA-Messungen sind als Grundlage für den Ausbau des Verständnisses zu sehen und nicht als Beschreibung oder als Erklärung der in den Ionenquellen vorherrschenden Bedingungen. Für die vollständige analytische Beschreibung des Parameterraums sind die beschriebenen Zusammenhänge zu komplex und selbst die als Ionenquellenparameter gewählten Größen (vgl. Abschn. 3.1) sind in ihrer Definition der Bedingungen unzureichend genau. Bereits durch die leicht veränderte Umsetzung *im Rahmen der Definition* lassen sich Bedingungen schaffen, die von den beschriebenen Beobachtungen abweichen. Als Beispiel kann der Fluss durch den *Nebulizer* am micrOTOF angeführt werden, der durch den Vordruck des verwendeten Hilfsgases beschrieben wird. Der tatsächliche Fluss wird nicht durch das Gerät bestimmt und über den Verneblungsprozess selbst gesteuert, der wiederum von der Position der Metallkapillare *Nebulizer needle* abhängt. Ihre Position stellt jedoch eine Variable dar, die in ihrem gasdynamischen Einfluss auf die Transportbedingungen in der Ionenquelle kaum erfassbar ist. Die Vielzahl solcher Details ist nicht greifbar und der entstehende Parameterraum nicht zu überblicken. Als Konsequenz liefern die DIA-Messungen nur die Beschreibung *eines* analytischen Instruments in seinem derzeitigen Zustand. Die Zusammenstellung in dieser Arbeit bezieht sich auf jeweils ein solches System der Typen Q-TOF und micrOTOF und das beschränkte Datenmaterial beschreibt selbst diese nur beispielhaft.

Die DIA-Messungen bringen die Beobachtung der analytischen Anwendung in ein greifbares Bild, dass sich physikalische Einflüsse als beträchtliche Änderung der Signalintensität im Massenspektrum äußern können. Am Massenspektrometer selbst ist diese Veränderung nicht einzuordnen. Die DIA-Graphen führen sie auf einen visuell greifbaren Zusammenhang zurück – das räumliche Verschieben von Strukturen in der Empfindlichkeitsverteilung. Das Ausmaß der Veränderung der massenspektrometrischen Zusammensetzung mit dem Ionisierungsvolumen ist für die beiden untersuchten Massenspektrometer verschieden. Es zeigt sich am micrOTOF für die Wahl *typischer* Ionenquellenparameter keine so grundlegende Veränderung der Strukturen in den DIA-Graphen mit der Ionenart, wie diese in den Experimenten am Q-TOF zu sehen ist (vgl. Abschn. 4.1.3). Solche Bedingungen sind jedoch umsetzbar – nicht in dieser Arbeit gezeigte Experimente bei relativ starken Eingriff im Bereich des Analyteintrags zeigen auch für das micrOTOF deutliche Abweichungen der Erscheinungsbilder von Radikalkationen und Quasimolekülonen in DIA-Graphen für die LC-Kopplung. Auch die veränderte Geometrie der Probenzufuhr und der Hilfsgaseinträge in der GC-Kopplung scheint das Verhalten des micrOTOF gegenüber unterschiedlichen Analyten zu verändern (vgl. Abb. 4.34 vs. 4.35).

Ein aus mechanistischer Sicht besonders auffälliger Punkt in den DIA-Messungen ist das unterschiedliche Erscheinungsbild von Radikalkationen und Quasimolekülonen am Q-TOF (vgl. Abb. 4.4). Der naheliegende Zusammenhang mit der Reaktivität der Ionen und dem unterschiedlichen Bildungsmechanismus scheidet an der Auf-

enthaltszeit der Ionen bei erhöhtem Druck. Für den Hauptanteil detektierter Ionen liegen diese Zeiten im Bereich von bis zu einigen hundert Millisekunden und sind viel zu groß für eine Diskussion über unterschiedliche Reaktivitäten. Jedoch erlauben sie die Betrachtung eines alternativen Aspekts, der zu den unterschiedlichen Erscheinungsbildern führen kann: heterogene Reaktionen.[†]

Verschiedene Strukturen von Quasimolekülonen und Radikalkationen in DIA-Graphen sind zu erwarten, wenn beispielsweise heterogene Prozesse einen ausreichenden Beitrag leisten, eine für den direkten Transport der Ionen geeignete Gasdynamik vorliegt und sich so die Trajektorien direkt und indirekt photochemisch erzeugter Ionen voneinander unterscheiden. Starke Abweichungen im Erscheinungsbild beider Ionenarten lassen sich dann als eine für die nachgelagerte Umsetzung geeignete Durchmischung der Ionenquelle interpretieren, bei gleichzeitig gerichtetem Transport eines großen Anteils der direkt photochemisch erzeugten Ionen. So kann der Kontakt mit dem Hilfsgas in der GC-APLI (vgl. Abschn. 4.3.5) auch als die zunehmende Bedeutung einer heterogenen Chemie in der Wechselwirkung mit Oberflächen gedeutet werden. Ein ähnliches Erscheinungsbild direkt und indirekt gebildeter Ionen lässt sich als klarer Hinweis verstehen, dass der überwiegende Teil direkt photochemisch erzeugter Radikalkationen einen Weg beschreitet, der auch für die nachgelagerte Umsetzung zum Quasimolekülion geeignet ist.

Die Möglichkeit unterschiedlicher Erscheinungsbilder von DIA-Beiträgen direkt und indirekt gebildeter Ionen auch am micrOTOF unter stark veränderten Bedingungen in der Ionenquelle sowie in der GC-Kopplung belegt, dass die notwendigen Umsetzungen nicht im Bereich der Transferkapillare stattfinden und damit vermeidbar sind. Lange Aufenthaltszeiten und weiträumige Ionentrajektorien bestimmen demnach für den Hauptanteil der Radikalkationen die Bewegung in der Ionenquelle des micrOTOF. Besonders für Radikalkationen bedeuten diese eher die Zunahme von Verlustprozessen, beispielsweise im Kontakt mit metallischen Oberflächen, und sind als negativ anzusehen. Die Diskussion heterogener Reaktionen als ein Bildungsmechanismus von Quasimolekülonen verlangt jedoch klarer definierte experimentelle Bedingungen und ist nicht Teil dieser Arbeit.

Die Daten zur räumlichen Empfindlichkeitsverteilung in Ionenquellen bilden in der Zusammenführung mit den Ionen transportzeiten die Grundlage für ein Verständnis der vorherrschenden Gasdynamik, indem sie als experimentelle Basis für die Verifikation numerisch simulierter Daten verwendet werden können. Ziel der Modellierungen ist das Nachempfinden der Bedingungen in der Ionenquelle, um die kritischen Aspekte zu verstehen und notwendige Maßnahmen zur Verbesserung planen zu können. Für das micrOTOF ist ein relativ gerichteter und begrenzter Transport aus dem *Vaporizer*

[†]Es muss darauf hingewiesen werden, dass Messungen zu Ionen transportzeiten nur für das micrOTOF in der LC-Kopplung vorliegen. Durch das Fehlen eines dem Analytstrom entgegengerichteten Hilfsgases sind am Q-TOF kleinere Zeiten zu erwarten und die Druckreduktion durch die Düse ist an dem Gerät abrupt. Dennoch sollten auf der Grundlage der in Abschn. 3.1.3 diskutierten Gemeinsamkeiten beider Ansätze am Q-TOF auch große Aufenthaltszeiten der Ionen in der Ionenquelle im Bereich von Millisekunden oder Bruchteilen von Millisekunden erwartet werden.

wahrscheinlich, der vertikal die Ionenquelle durchsetzt. Der tiefe Versatz der eigentlichen Vernebelung der Analytlösung in der Verdampferstufe (vgl. Abschn. 3.1.3) wirkt dabei der schnellen Aufweitung des Strahls entgegen. Die deutlich zunehmende Unempfindlichkeit gegenüber elektrischen Feldern bei reduziertem Abstand der Achse der Analytzufuhr zum Eintritt in die Transferkapillare (vgl. Abb. 4.23) deutet auf solche Verhältnisse hin. Starke Kräfte, die selektiv auf die Ionen einwirken und diese aus dem Neutralteilchenstrom in senkrechter Bewegungsrichtung »entreißen«, sind besonders bei großem räumlichen Versatz notwendig; bei gasdynamischem Antransport der Ionen mit dem Neutralteilchenstrom durch eine breitgefächerte Vernebelung oder durch einen geringen axialen Versatz der Verdampferstufe verlieren diese Kräfte an Bedeutung. Die starke Abhängigkeit der DIA-Graphen von der Position der Verdampferstufe weist weiterhin auf die Inhomogenität der Analytverteilung[†] in der Ionenquelle hin.

Beim Q-TOF expandiert das Gasgemisch mit dem Verlassen der Verdampferstufe unmittelbar unter weiterer coaxialer Hilfsgaszufuhr in die Ionenquelle. Es kann eine großräumigere Verteilung des Analyten angenommen werden, die eine stärkere Bedeutung heterogener Prozesse in dieser Ionenquelle mit sich bringt. Aber auch der direkte Transport des zerstäubten Analyten in das druckreduzierte System, den die Unterschiede zwischen Radikalkationen und Quasimolekülionen im DIA-Graphen vermuten lassen, erscheint – besonders ohne die Abschirmung der Eintrittsöffnung durch eine entgegengerichtete Hilfsgaszufuhr – nachvollziehbar. Ein klares Indiz für die weitläufigere Verteilung des Analyten sind die schwachen Kräfte, die für die Ausbildung geeigneter Ionentrajektorien benötigt werden, insbesondere also der geringen Bedeutung elektrischer Felder (vgl. Abb. 4.22). Während beim micrOTOF erst die elektrischen Felder die Bewegungsbahnen der Ionen auf geeignete Weise formen und ohne diese Felder kein Signal erhalten wird, wirkt beim Q-TOF das Anliegen einer Spannung nur vergrößernd auf den Ioneneinzugsbereich.

Die Zufuhr des Hilfsgases *Dry gas* beim micrOTOF stellt eine zu diskutierende Maßnahme dar, den Eintrag kondensierter Phase in die Transferkapillare zu vermeiden. Der starke gasdynamische Eingriff zeigt sich an den Veränderungen der Empfindlichkeitsverteilung (vgl. Abb. 4.19 und 4.20), wirkt sich hier aber nicht negativ aus. Erst unter Berücksichtigung des zeitlichen Ionensignalverlaufs (vgl. Abb. 4.41 und 4.42) lässt sich die großvolumige Struktur im DIA-Graphen als weiträumige Analyt- und Ionenverteilung erkennen, die im Sinne einer hohen Effizienz des analytischen Systems zu vermeiden wäre. Im Vergleich der Daten mit der GC-Kopplung zeichnet sich die coaxiale Zufuhr des lösemittelfreien Analyten ohne *Dry gas* durch eine hohe Empfindlichkeit im gesamten Volumen zwischen der GC-Säule und dem Vakuumeintritt aus (vgl. Abschn. 4.3.5). Für die Langzeitstabilität des Instruments ist jedoch der Eintritt kondensierter Phase in die Transferkapillare bei der Eingabe hoher Stoffflüsse

[†]Die gleichzeitig zu berücksichtigende Bewegung des Analyten an jedem Ort der Ionenquelle verlangt das Verständnis der komplexen Gasdynamik in der Ionenquelle und ist nicht Teil dieser Arbeit (vgl. Abschn. 4.3.3).

4 Auswertung

– wie in der LC-Kopplung üblich – zu verhindern; die Zugabe von *Dry gas* ist ein Ansatz.

Die in der *analytischen Anwendung* der APLI besonders bevorzugte Positionierung der Verdampferstufe im großen axialen Abstand liegt für das microTOF in dem damit verbundenen Empfindlichkeitsgewinn unter Verwendung eines großflächigen Laserstrahls begründet. Das weitläufige Heranführen der Analytionen ermöglicht im zeitlichen Mittel und über einen großen Raum die Ausbildung geeigneter Trajektorien – insbesondere bei integraler Betrachtung über die Tiefe. Für die analytische Verwendung der Massenspektrometer mit möglichst universellem Verhalten der Ionenquelle geben die grundlegenden Unterschiede zwischen beiden Massenspektrometern eine Orientierung für die Instrumentenoptimierung. Für das microTOF sollte an den für die LC-Anwendung gefundenen Ionenquellenparametern weitgehend festgehalten werden. Bereits beim Wechsel zur GC-Anwendung stellt sich die Herausforderung, *entweder* Radikalkationen *oder* Quasimolekülonen zu detektieren *oder* unter großflächigem Ausleuchten des gesamten Bereichs zwischen Analytzufuhr und dem Eintritt in das Vakuumsystem ein unspezifisches Verhalten mit beeinträchtigtem Signal-Rausch-Verhältnis zu wählen. Analoges gilt für das Q-TOF, hier jedoch bereits für die LC-Kopplung.

Zusammenfassung

5.1 Ergebnisse

Die Messungen unter orts aufgelöster Ionenerzeugung werden in dieser Arbeit als ein Werkzeug vorgestellt, das auf geeignete Weise das Zusammenspiel der Ionenquellenparameter mit dem Ort der Photoionisierung beschreibt und diesen experimentell schwer greifbaren Sachverhalt handhabbar darstellt. Die DIA-Messungen eignen sich besonders für die systematische Charakterisierung von AP-Ionenquellen und erweisen sich als ein zentrales Hilfsmittel, das zum Verständnis der Arbeitsweise und der Beschränkungen, denen gegenwärtige kommerzielle Ionenquellen unterliegen, beiträgt.

Die Beschreibung durch DIA-Messungen in dieser Arbeit ist besonders auf die Unterstützung der analytischen Anwendung der jungen Ionisierungsmethode APLI ausgerichtet. Der Nutzen der Messungen zeigt sich jedoch nicht unmittelbar in der Routineumsetzung an universellen AP-Ionenquellen wie der MPIS. Abgesehen von einem negativ beeinflussten Signal-Rausch-Verhältnis und einer optimierungsfähigen Arbeitsweise der Ionenquelle, ergibt sich an beiden untersuchten Massenspektrometern unter der Verwendung von Lasersystemen mit großflächigem Strahlquerschnitt durch die Ausbildung der Strukturen in der Empfindlichkeitsverteilung kein deutlicher Nachteil. Die verwendeten Excimerlaser erzielen große Ionisierungsvolumina und erfassen integral die räumlich unterschiedlich verteilten Beiträge verschiedener Analyten. Die Strukturen, die das Erscheinungsbild von DIA-Graphen bestimmen, äußern sich relativ geringfügig im Massenspektrum. Sie zeigen sich hier nur als Verlagerung in der Ionenverteilung. Mechanistische Deutungen lassen Veränderungen dieser Art jedoch nicht sicher zu.

Unter orts aufgelöster Betrachtung wird der Einfluss physikalischer Bedingungen auf die Empfindlichkeitsverteilung ersichtlich. Auch bei der Frage nach der Verwendbarkeit anderer als den ursprünglich eingeführten Excimerlasern oder mit dem Wunsch nach einer optimierten Arbeitsweise durch geometrisches Anpassen von Ionisierungsvolumen, Analytverteilung und dem signifikanten Beitrag der Ionenakzeptanz zeigt sich die Bedeutung der DIA-Messungen. Aus den Unterschieden der technischen Umsetzung beider Ionenquellen folgt ein unterschiedliches Verhalten, das sich bei kleinen Ionisierungsvolumina hauptsächlich in der Gewichtung verschiedener Ionenquellen-

parameter widerspiegelt. Jedoch kann auch die Chemie der Ionenerzeugung und der nachgelagerten Umsetzung die Wahl des Ionisierungsvolumens bestimmen, wie die Messungen für das Q-TOF eindrucksvoll belegen. Für die analytische Anwendung erweist sich die typische Situation am micrOTOF deutlich günstiger, dass Analyten trotz unterschiedlicher chemischer Eigenschaften ähnliche räumliche Empfindlichkeitsverteilungen zeigen. Neben den Gemeinsamkeiten und Unterschieden der für die analytische Optimierung zur Verfügung stehenden Größen und ihrer unterschiedlichen Gewichtung betont die systematische Beschreibung für beide Ansätze die große Herausforderung, die durch einen räumlich sehr eng begrenzten Einzugsbereich der ersten Druckreduktionsstufe gesetzt ist: Beide Systeme sind auf das geeignete Zusammenspiel der physikalischen Bedingungen in der Ionenquelle angewiesen, um dem Empfindlichkeitsverlust an dieser Stelle entgegenzuwirken. Auch unter optimalen Bedingungen zeugen in den meisten Fällen Strukturen mit scharfen Begrenzungen im DIA-Graphen von einem sehr kleinen Einzugsbereich für Ionen, insbesondere im Vergleich zu der Gesamtgröße der Ionenquellen.

Die Experimente bei zeitaufgelöster Ionendetektion betonen die Bedeutung der Fluidynamik in den Ionenquellen für die massenspektrometrische Empfindlichkeit, beispielsweise auch im Hinblick auf chemische Eigenschaften. Unerwartet große Lebensdauern der Ionen belegen, dass die Reaktivität der durch APLI gebildeten Radikalkationen nur eine untergeordnete Rolle für einen Signalverlust spielt. Die weiträumige Verteilung des Hauptanteils der Ionen, die an großen Aufenthaltszeiten in der Ionenquelle zu erkennen ist, lässt am micrOTOF chemische Eigenschaften und Umsetzungen für einen weiten Bereich der physikalischen Parameter unbedeutend werden. Die Transportbedingungen in der Ionenquelle des Q-TOF führen bei typischen Betriebsbedingungen hingegen zu einer stark ausgeprägten Abhängigkeit der räumlichen Empfindlichkeitsverteilung von den Eigenschaften des Analyten – mit den resultierenden Einschränkungen für die analytische Anwendung in einer universellen AP-Ionenquelle. Damit lässt sich das unterschiedliche Verhalten beider Massenspektrometer gegenüber chemischen Eigenschaften also ebenfalls auf die technische Umsetzung, insbesondere die fluiddynamische Gestaltung der Ionenquelle, zurückführen.

5.2 Ausblick

Die Frage nach der Notwendigkeit der Synchronisierung von Ionenerzeugung und Ionendetektion wird für das micrOTOF in der bisherigen Konfiguration der MPIS im Rahmen dieser Arbeit beantwortet. Die Möglichkeit, auf eine Synchronisierung vollständig zu verzichten, liegt bei diesem Gerät in einem sehr ausgeprägten zeitlichen Verschmieren des Ionensignals begründet. Das offensichtliche Anstauen oder Sammeln von Ionen in der Ionenquelle ist jedoch nicht im analytischen Sinn und könnte im Rahmen der Ionenquellenentwicklung durch Veränderung der Stoffeinträge und Überlauföffnungen angepasst werden. Für neue Ansätze ist – bei weiterer Ver-

wendung von TOF-Analysatoren – diese Messung zu wiederholen. Ebenso ist selbst die Übertragung auf das Q-TOF nicht durch entsprechende Experimente belegt.

Der unbeantworteten Frage nach dem Mechanismus der Quasimolekülionenbildung ist mit Experimenten an AP-Ionenquellen nicht nachzugehen. Für die Betrachtung der photochemisch induzierten Bildung müssen eindeutige chemische Bedingungen geschaffen werden, die eine systematische Betrachtung erlauben, insbesondere unter der Annahme einer heterogenen Chemie. Auch für das Verständnis des DA-Mechanismus müsste diesem über alternative Aufbauten nachgegangen werden. Für die reine Anwendung der DA-APLI stellt die Beobachtung der Wechselwirkung zwischen Radikalkationen in der APLI eine starke Einschränkung dar, die zu Fehldeutungen führen kann. Für die analytische Anwendung der DA-APLI macht diese Beobachtung ein mechanistisches Verständnis der beteiligten Chemie erforderlich.

Neben der mechanistischen Untersuchung der Quasimolekülionenbildung, für die wahrscheinlich heterogene Prozesse von Bedeutung sind, und eventuellen Verlustprozessen für Radikalkationen, ist im Rahmen der Weiterentwicklung eine geometrische Optimierung der AP-Ionenquellen anzustreben. Ziel ist jeweils die maximale Überlappung von Ionenakzeptanz- und Analytverteilung mit dem Ionisierungsvolumen, sowie der unmittelbare Transport erzeugter Ionen in die erste Druckreduktionsstufe. Numerischen Simulationen der Gasdynamik unter Einbezug der elektrischen Felder kommt in diesem Bereich eine große Bedeutung zu. DIA-Messungen und die Daten zu den zeitlichen Ionensignalverläufen dienen hier als experimentelle Grundlage für die Validierung der modellierten Ansätze.

Experimenteller Teil

6.1 Die APLI

6.1.1 Geräte

Als Massenspektrometer wurden in den Experimenten zu dieser Arbeit ein Micro-Mass Q-TOF Ultima II von Waters Corp. (Milford, Massachusetts, USA) und zwei Bruker Daltonics micrOTOF von Bruker Daltonik GmbH (Bremen, Deutschland) verwendet. Beide Geräte waren mit Ionenquellen für die APLI ausgerüstet, die in der feinmechanischen Werkstatt der Bergischen Universität Wuppertal gefertigt wurden.

Ionensignale von Massenspektrometern werden zum Teil in der Hilfsmaßeinheit *Counts* angegeben, die stark vom verwendeten Instrument abhängt und keine vergleichbare Größen beschreibt. In dieser Arbeit werden absolute Werte für massenspektrometrische Ionensignale vermieden oder als einheitenlose physikalische Größen behandelt, beispielsweise in der Farbskala der DIA-Graphen.

Die APLI wird in den Experimenten bei orts aufgelöster Ionenerzeugung mit Lasern der Typen Optex KrF* der Firma Lambda Physik, heute: Coherent Inc. (Santa Clara, Kalifornien, USA) und ATLex 300 SI KrF* von ATL Lasertechnik GmbH (Wermelskirchen, Deutschland) umgesetzt. Die Laser haben rechteckige Stahlprofile mit Abmessungen von etwa $3 \cdot 4 \text{ mm}^2$ bzw. $4 \cdot 6 \text{ mm}^2$ und arbeiten gepulst mit Wiederhol frequenzen von maximal 200 Hz bzw. 300 Hz. Die Pulsdauern sind leicht verschieden und liegen bei etwa 8 ns bzw. 4–6 ns (Herstellerangaben). Die maximale Laserpulsenergie liegt für die beiden Geräte bei 15 mJ bzw. 20 mJ (Herstellerangaben).

Als Lasersystem mit bauartbedingt kleinem Strahlquerschnitt stand ein DPSS des Typs CryLaS 1HP 266-50 der Firma CryLaS GmbH (Berlin, Deutschland) zur Verfügung. Der Laser liefert bei einer Wellenlänge von 266 nm einen Laserstrahl mit einem Durchmesser von 0,5 mm und einer Pulsenergie von $60 \mu\text{J}$ bei einer Pulsdauer von etwa 1 ns (Herstellerangaben).

Der Laserstrahl wird durch eine Quarzlinse mit einer nominellen Brennweite von 125 mm und einem Durchmesser von 25,4 mm fokussiert. Die Linse wird experimentell unter Betrachtung der abtragenden Einwirkung der Strahlung so positioniert, dass sich der Bereich maximaler Photonenflussdichte symmetrisch ober- und unterhalb der durch die Verdampferstufe und den Eintritt in die erste Druckreduktionsstufe an

beiden Massenspektrometern aufspannten Ebenen erstreckt. In den Experimenten bei orts aufgelöster Ionenerzeugung wird der Laserstrahl vor der Sammellinse mit einer Irisblende mit einem Durchmesser von 5 mm ausgeblendet, so dass für beide Lasersysteme eine gut vergleichbare Strahlgeometrie resultiert. Die in diesem Ausschnitt übertragene Pulsenergie beträgt für beide Laser etwa 30 Prozent des durch den geräteinternen pyroelektrischen Messkopf ermittelten und in der Steuersoftware ausgegebenen Wertes. Die Bestimmung der Laserpulsenergie erfolgte mit einem pyroelektrischen Messkopf Ophir PE25-V2 der Firma Ophir-Spiricon, LLC (North Logan, Utah, USA). In den experimentellen Details wird jeweils dieser experimentell bestimmte Wert angegeben (vgl. Tab. 6.3 und 6.4). Beide Geräte wurden energiestabilisiert betrieben. Es wird angenommen, dass die Veränderung der Zündspannung des Lasers und der Pulsfrequenz keinen signifikanten Einfluss auf die Strahlgeometrie, den zeitlichen Verlauf und die Energieverteilung der Laserstrahlung nehmen.

Für die experimentelle Bestimmung des Strahlquerschnitts im Bereich um den Brennpunkt wurde ein eloxiertes Blech mit dem Licht des Optex KrF* bestrahlt. Bei genügend hoher Leistungsdichte genügt bereits ein Laserpuls für die vollständige Abtragung der Beschichtung. Durch Ausmessen der Hauptachsen der meist annähernd elliptischen Brandflecken für unterschiedliche Abstände zum Brennpunkt – der Mitte des Bereichs höchster Lichtintensität – ergeben sich die Laserstrahlquerschnitte. Voraussetzung und Annahme ist die annähernd homogene Intensitätsverteilung über die Querschnittsfläche, die bei Excimerlasern und bei den verwendeten Geräten zumindest im Rahmen der ausgeblendeten Fläche gegeben ist.^[66] Die Abbildung 6.1 auf der nächsten Seite zeigt den ermittelten Strahlquerschnitt in der Auftragung gegen den Abstand zum Brennpunkt.

Aus den experimentell bestimmten Pulsenergien ergeben sich die Pulsleistung der Laserstrahlung unter Einbezug der Pulsdauer, die im Rahmen dieser Messungen nur als Herstellerangaben zur Verfügung standen. Die Pulsleistung p ergibt sich nach der Gleichung 6.1 aus der experimentell bestimmten Pulsenergie e und der Pulsdauer τ .

$$p = e \tau^{-1} \quad (6.1)$$

Die Pulsleistungsdichte P ergibt sich durch Division der Laserpulsleistung mit der durchsetzten Querschnittsfläche A . Bei der Fokussierung des Laserstrahls wird die gesamte Leistung auf eine kleinere Querschnittsfläche gebündelt; die Zunahme der Leistungsdichte ist antiproportional dieser Veränderung. Für den gebündelten Laserstrahl ergibt sich der Ausdruck in der Gleichung 6.2, der die Leistungsdichte eines fokussierten Laserstrahls als Quotient der Laserpulsenergie e und dem Produkt aus der Strahlquerschnittsfläche im Fokus A und der Pulsdauer τ beschreibt.

$$P = \frac{e}{A \tau} \quad (6.2)$$

Der Divergenzwinkel der verwendeten Laserstrahlung ergibt sich aus der Aufweitung des Strahlquerschnitts (vgl. Abschn. 1.3.2). Beispielhaft wurde dieser Wert für

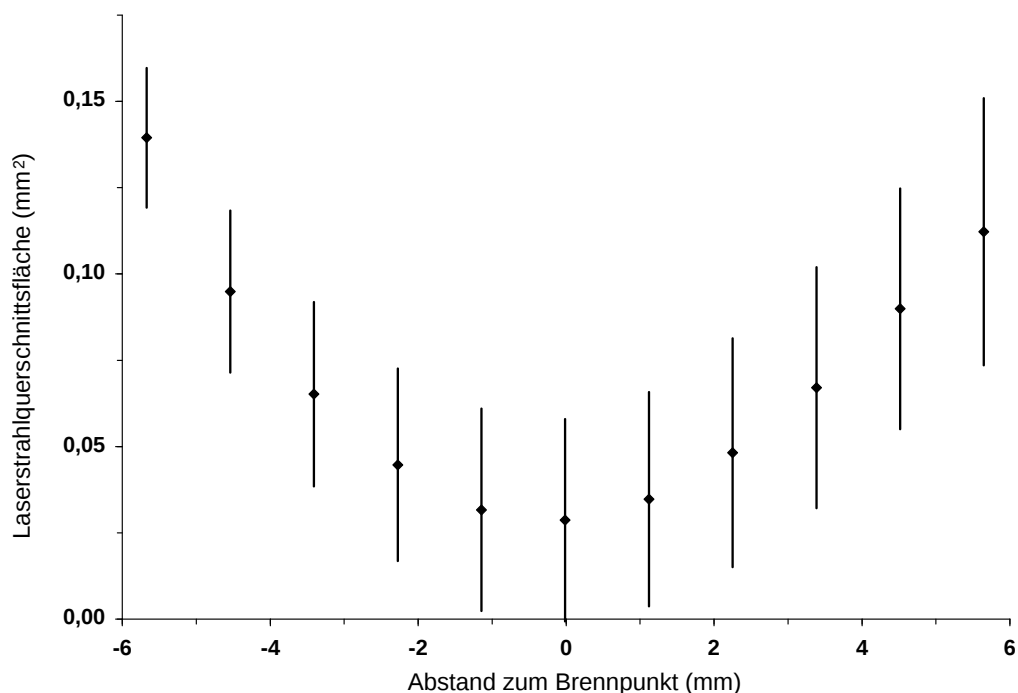


Abbildung 6.1: Verlauf des Laserstrahlquerschnitts. Aufgetragen ist der experimentell bestimmte Querschnitt gegen den Abstand zum Brennpunkt des fokussierten Laserstrahls nach geometrischer Optik. Die Querschnitte lassen sich durch Ausmessen der elliptischen Abtragung der Beschichtung an eloxiertem Metallblech für unterschiedliche Höhenpositionen bestimmen.

den Optex KrF* bestimmt. Bei der Propagation über eine Wegstrecke von 22,4 m weitet sich der rechteckige Strahl von Werten für die Kantenlängen von 4 mm und 6 mm auf Werte von 80 mm und 110 mm auf. Aus dem Maximalwert von 104 mm für die Aufweitung der Kantenlänge a auf $a + \Delta a$ über die Wegstrecke s ergibt sich nach der Gleichung 6.3 eine Obergrenze für den Divergenzwinkel θ von $9,3 \times 10^{-3}$ rad.

$$\theta = 2 \arctan \frac{\Delta a}{s} \quad (6.3)$$

6.1.2 Probeneingabe und Hilfsgase

Für die konstante Probenezufuhr in den Experimenten bei orts- und zeitaufgelöster APLI in der LC-Kopplung wurden PEEK-Schläuche von 0,5 mm Innendurchmesser und eine HPLC-Pumpe L-7110 von Hitachi Ltd. (Tokyo, Japan) verwendet.[†]

Die eingegebenen Analytlösungen hatten in den Experimenten unter ortsaufgelöster Ionenerzeugung typischerweise Konzentrationen im Bereich von $1\text{--}10 \mu\text{mol l}^{-1}$ (Details in Tab. 6.2). Diese Lösungen wurden in Volumina von 50–200 ml aus Stamm-

[†]Entgegen der normalen Verwendung einer HPLC-Pumpe wurde diese in den Experimenten von der Analytlösung durchsetzt.

lösungen angesetzt, die Konzentrationen von $1\text{--}10\text{ mmol l}^{-1}$ hatten und in Volumina von $4\text{--}10\text{ ml}$ unter Verwendung einer Mikrowaage angesetzt wurden.

Als Analyt für den direkten photochemischen Zugang wurden in den Messungen unter orts- und zeitaufgelöster APLI Benz[*a*]pyren und das chemisch sehr ähnliche Pyren verwendet. Als photochemisch induziert und durch Ladungsübertragung zugänglicher Analyt wurde Nikotin gewählt und Tributylamin als nur über Ladungsübertragung zugänglicher Analyt (vgl. Abschn. 6.7).

Der größte Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde unter Verwendung von Acetonitril als Lösemittel für die Analytzugabe aus der kondensierten Phase durchgeführt. Erst mit dem weitverbreiteten Wechsel in der analytischen Chemie zu Methanol wurde auch im Rahmen der orts- und zeitaufgelösten APLI-Messungen dieser Wechsel vollzogen. Als aprotisches, unpolares Lösemittel wurde *n*-Heptan gewählt (vgl. Abschn. 6.7).

Für die konstante Probenzufuhr in der GC-Kopplung wurde der Analyt in einem geschlossenen Metallgefäß (vgl. Abschn. 6.4.4) geheizt und mit dem Trägergasstrom des GC-Ofens ausgespült. Für die DIA-Messungen an der GC-Kopplung wurden als Analyten Nikotin und Benz[*a*]pyren verwendet. Das reine Benz[*a*]pyren wurde auf 160 °C geheizt und bei dieser Temperatur gehalten; für das flüssige Nikotin genügte eine Temperatur von 45 °C . Als Trägergas wurde Helium aus Druckgasflaschen verwendet (vgl. Abschn. 6.7).

Als Stickstoffgeneratoren kamen für die Verwendung mit dem Q-TOF ein NM30LA der Firma Peak Scientific Instruments Ltd. (Renfrewshire, Scotland, UK) und für die Verwendung mit dem micrOTOF ein Domnick Hunter Nitrox UHPLC MS18 von Parker Hannifin Ltd. (Birtley, UK) zur Anwendung. Alternativ wurde Stickstoff aus Druckgasflaschen verwendet (vgl. Abschn. 6.7).

6.1.3 Gestaltung von Messungen

Bei der Durchführung von Vergleichsmessungen an den verwendeten Massenspektrometern ist die eingeschränkte Reproduzierbarkeit absoluter Signalintensitäten zu beachten. Es ist vorteilhaft, die Ionenquelle bei Nichtgebrauch unter weiterer Hilfsgaszufuhr geschlossen und beheizt zu lassen. Die verwendeten Lasersysteme benötigen einen Vorlauf von etwa einer halben Stunde. Auch die Probelösung sollte mit Vorlauf eingegeben werden. Zwischen Segmenten von Vergleichsreihen sollte der Laser nicht ausgeschaltet werden und die Probenzufuhr nicht unterbrochen werden.

Strukturen in DIA-Graphen sind typischerweise gut reproduzierbar. Eventuelle Probleme zeigten sich besonders im Rahmen der systematischen Untersuchung der Einflüsse von Ionenquellenparametern im Rahmen der batchprogrammierten Messungen am micrOTOF. Die auf dem *Spray shield* eingestellte Spannung (gegenüber Gehäusemasse) lässt sich schlecht reproduzieren. Hierbei ist zu beachten, dass die Firma Bruker für die Angabe dieses Wertes den Parameter Spannung *End plate offset* vorsieht und dieser die Differenz zu dem Wert des Parameters Spannung *Capillary* angibt. Es ist eine Besonderheit der APLI, dass ein hohes attraktives Potenzial auf der

Transferkapillare und eine nur recht geringe Spannung auf dem großflächigen *Spray shield* (ebenfalls gegenüber Gehäusemasse) günstig sind. Die typischen Ionenquellenbedingungen sehen größere Werte vor; hier ergibt sich die Eingabe der Spannung auf dem *Spray shield* als Differenz von zwei großen Werten. Die Ionisierungsmethoden ESI und APCI reagieren außerdem unempfindlicher auf diese Schwankungen.

Zum Erstellen von Ionenchromatogrammen wurden die Massenspektren in allen vorgestellten Messungen jeweils mit einer Toleranz von m/z 1 um die zu beschreibende Nominalmasse exportiert; die verwendeten Auswerteprogramme der Gerätehersteller erlauben die Eingabe eines Bereichs. Ionensignale sind stets ^{13}C -isotopenkorrigiert, soweit diese Korrektur sinnvoll ist. Die Notwendigkeit hierfür stellt im Rahmen der Experimente zu dieser Arbeit eine Ausnahme dar, da typischerweise bei Beobachtung eines Quasimoleküls dieses Signal bedeutend größer ist als das isobare Radikalkation. Signale des ^{13}C -Isomeren eines Analyten lassen sich bei Abwesenheit eines Ions gleicher Masse zur Überprüfung und eventuell zur Korrektur massenspektrometrischer Signale heranziehen, die durch Sättigung des Detektorsystems durch nichtlineares Verhalten verfälscht sein könnten; in DIA-Messungen ist das »Abflachen« des Maximums ein Hinweis auf diesen Fall.

6.2 DIA-Messungen: Allgemeines

6.2.1 Darstellung

Alle in dieser Arbeit enthaltenen DIA-Graphen sind mit einer räumlichen Auflösung von 0,5 mm dargestellt. Dafür sind die experimentellen Daten bei geringerer geometrischer Auflösung linear interpoliert. In den Abbildungen wird nicht auf die lineare Interpolation hingewiesen; die geometrische Auflösung ist aus den tabellarischen Zusammenstellungen in der Tabelle 6.5 mit den enthaltenen Verweisen auf die verwendeten PTC ersichtlich.

Die gezeigten DIA-Graphen stellen jeweils die Summe von allen Ionensignalen dar, die einem Analyten zuzuordnen sind, wenn nicht ausdrücklich auf den Beitrag eines Ions zur DIA hingewiesen wird. Diese Konvention entspricht der Definition des DIAV (vgl. Abschn. 4.1.3). In der Regel zeigen jedoch für Bedingungen der LC-Kopplung die betrachteten Ionen jeweils nur ein Ion im Massenspektrum; Benz[*a*]pyren zeigt das Radikalkation mit der Ionenmasse m/z 252, Nikotin das Quasimolekülion mit einer Masse von m/z 163.

6.2.2 Lagerung und Führung der Linse

Für den Aufbau einer Vorrichtung zum seitlichen Verschieben der fokussierenden Linse wurden wälzgelagerte Linearführungen verwendet (vgl. Abb. 6.2). Zwei dieser sind parallel, im rechten Winkel zueinander verdreht, miteinander verbunden. Durch mittiges Einbetten der Sammellinse in einen der Schlitten mit quadratischer

6 Experimenteller Teil

Oberfläche und einer Kantenlänge von 4 cm und Einbringen einer entsprechenden Aussparung im zweiten Schlitten ergibt sich für das seitliche Verschieben der Linse in zwei Raumrichtungen ein Bewegungsfreiraum um jeweils eine Strecke von etwa 2 cm. Als Antrieb für die Schlitten werden Schrittmotoren und Spindelgetriebe verwendet. Als Spindelmutter kommt ein einfacher Splint zur Anwendung, der in das Trapezgewinde der Spindel eingreift. Ein leichtes Spiel wurde durch einen zusätzlichen Federzug behoben.

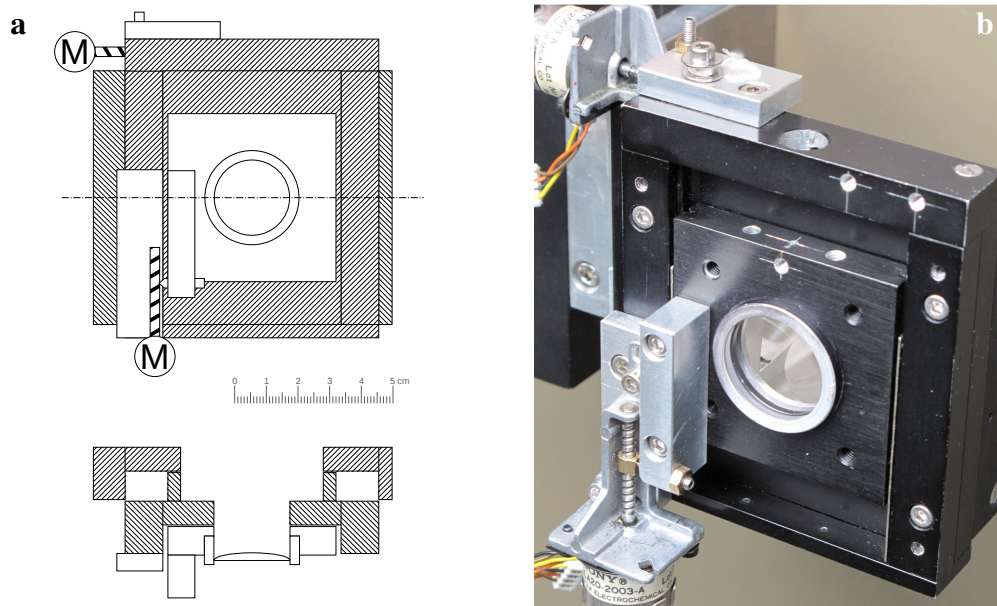


Abbildung 6.2: Positioniertisch für die Umsetzung der räumlichen Auflösung. Die Linse ist in einen Aufbau aus zwei rechtwinklig zueinander verdrehten und durch Schrittmotoren angetriebenen Linearführungen eingebettet. Die Kraftübertragung erfolgt über Spindelgetriebe. Durch einen Federzug wird ein geringes Spiel des Antriebs ausgeglichen. Die optische Auflösung der Linsenpositionierung beträgt 0,1 mm.

6.2.3 Elektronik und Software für die Positionierung

Die bipolaren, zweiphasigen Schrittmotoren werden über jeweils ein Treiber-IC (IC hier: Integrierter Schaltkreis; engl. *Integrated circuit*) TA7774P von Toshiba Corp. (Tokio, Japan) angesteuert; alternativ ist auch ein CXA1035P von Sony Corp. (Tokio, Japan) verwendbar. Die Bedienung dieses Bausteins erfolgt mit einer einfachen Elektronik und der hardwarenahen Steuerung der Centronics-Schnittstelle eines Personalcomputers durch das Steuerprogramm D2Dc. Die Schnittstelle ist unmittelbar mit den Treiber-IC der Schrittmotoren verbunden. Jeder der zwei IC wird von jeweils zwei Signalleitungen bedient; diese werden durch das Programm D2Dc direkt gesetzt.

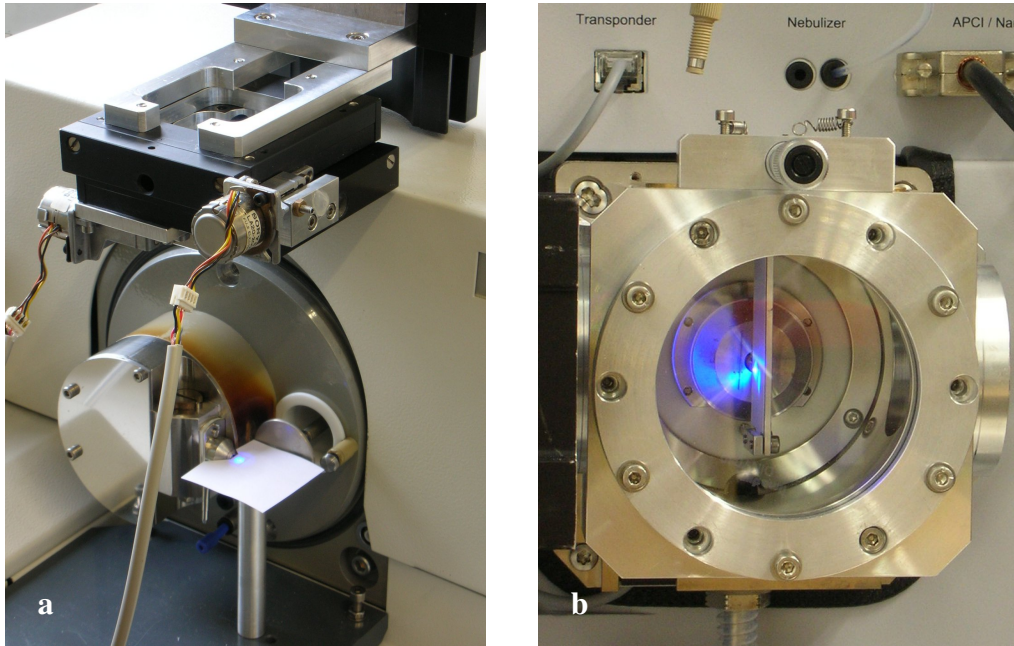


Abbildung 6.3: Träger zur Erzeugung von Kalibrierungsmustern. Gezeigt sind Fotos der verwendeten Träger für Papierschablonen am (a) Q-TOF und (b) micrOTOF, jeweils mit einem Kalibrierungsmuster während der Aufnahme. Zu erkennen ist die blaue Fluoreszenz des Papiers beim Auftreffen der Laserstrahlung. Über spezielle PTC werden Muster von Brandflecken erzeugt, um die Lage des internen Koordinatensystems zu bestimmen und die Parameter für die räumliche Lagekorrektur zu ermitteln.

Es gibt außer eines Bereitschaftssignals, das die Geschwindigkeit der Hardwareansteuerung reguliert, keine Rückmeldung der Hardware an das Steuerprogramm und auch die aktuelle Phase des Motors wird durch die Software selbst gespeichert.

Für die Bedienung der DIA-Steuersoftware D2Dc und den Schaltplan der Elektronik sei auf den Anhang [B.1](#) verwiesen.

6.2.4 Räumliche Einordnung

Die zur Interpretation der internen Koordinaten verwendeten Kalibrierungsmuster wurden regelmäßig in Verbindung mit DIA-Messungen aufgezeichnet. Für beide Massenspektrometer wurden Träger hergestellt, die eine Papierschablone auf der Höhe der Eintrittsöffnungen in das druckreduzierte System halten, senkrecht zur eintretenden Laserstrahlung und im festen räumlichen Bezug zu der jeweiligen Ionenquelle. Die Abbildung [6.3](#) zeigt diese Träger für beide Instrumente.

6.2.5 Tiefenbeschränkung durch Lichtschwächung

Um den Bereich genügend hoher Photonenflussdichte in der Tiefe zu beschränken, wurden Quarzfilter UG5 der Firma Schott AG (Mainz, Deutschland) verwendet. Die-

se zeigen bei der Wellenlänge des Excimeren KrF* in einer Dicke von etwa 2 mm etwa zehn Prozent Transmission. Zwei UG5-Filter reduzieren die Pulsenergie von 2,4 mJ auf 0,033 mJ; die Verwendung eines dritten Filters der gleichen Art setzte die Pulsenergie auf Werte unterhalb des mit dem Leistungsmesskopf messbaren Bereichs. Der verwendete Ophir PE25-V2 der Firma Ophir-Spiricon ist für eine minimale Pulsenergie von 15 μJ ausgelegt. Unter der Annahme dieses Wertes als Obergrenze für die Laserpulsenergie ergibt sich für eine Querschnittsfläche von 0,03 mm² am Brennpunkt eine Leistungsdichte von $5 \times 10^6 \text{ W cm}^{-2}$ (vgl. Abschn. 6.1.1). In Analogie wurden die in der Abbildung 3.14 auf Seite 52 dargestellten Werte für die Veränderung der Pulsleistungsdichte der Laserstrahlung mit dem Abstand zum Brennpunkt berechnet.

Die Tiefenposition des Bereichs hoher Leistungsdichte um den Laserfokus wurde durch Verschieben der Sammellinse mit der Positioniervorrichtung parallel (bzw. antiparallel) zur Propagationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung verändert. Die Vorrichtung wurde auf einer Schwalbenschwanzführung verschoben.

6.3 DIA-Messungen am Q-TOF

6.3.1 Räumliche Ausrichtung

In der Umsetzung der APLI am Q-TOF ist der Laser Optex KrF* auf einem verfahrbaren Gestell untergebracht (vgl. Abb. 6.4), um den einfachen Austausch zwischen den verschiedenen Ionisierungsmethoden zu ermöglichen. Als Ionenquelle für die Experimente bei orts aufgelöster Ionenerzeugung wird ein Ionenquellengehäuse mit größerem Quarzfenster für die Einkopplung der Laserstrahlung verwendet. Die Abbildung 6.4 b zeigt das Gehäuse in Verbindung mit der für die Umsetzung der zweidimensionalen Ortsauflösung verwendeten Positioniervorrichtung.

Die Sammellinse wird in mittiger Stellung des Positioniertisches mit dem vertikal abgewinkelten Laserstrahl in beiden Dimensionen auf eine gemeinsame Achse gebracht. Die Aufnahme des Positioniertisches ist starr mit dem Laser auf dem verfahrbaren Gestell verbunden, so dass durch Verschieben des gesamten Gestells der Laserstrahl in der horizontalen Ebene positioniert werden kann. Die Abbildung 6.5 auf Seite 160 stellt schematisch die Ausrichtung der beteiligten Komponenten dar.

Um die Abwinkelung des Laserstrahls mit der Umsetzung der Ortsauflösung in dem für die DIA-Messung interessanten Bereich möglichst gering zu halten, wird am Q-TOF die Position des linearen Strahlverlaufs stets etwa 3 mm vor den Referenzpunkt gelegt. Für Radikalkationen liegt diese Position im Bereich einer ausgeprägten Struktur im DIA-Graphen, so dass die Verzerrung dieser minimal wird. In mittiger Positionierung des Laserstrahls auf der Sammellinse in beiden Dimensionen wird das Gehäuse des Lasers orthogonal zur Ionenquelle so ausgerichtet, dass der Brennpunkt die Achse des Vakuumeintritts im gewünschten Abstand vor dem Referenzpunkt schneidet.

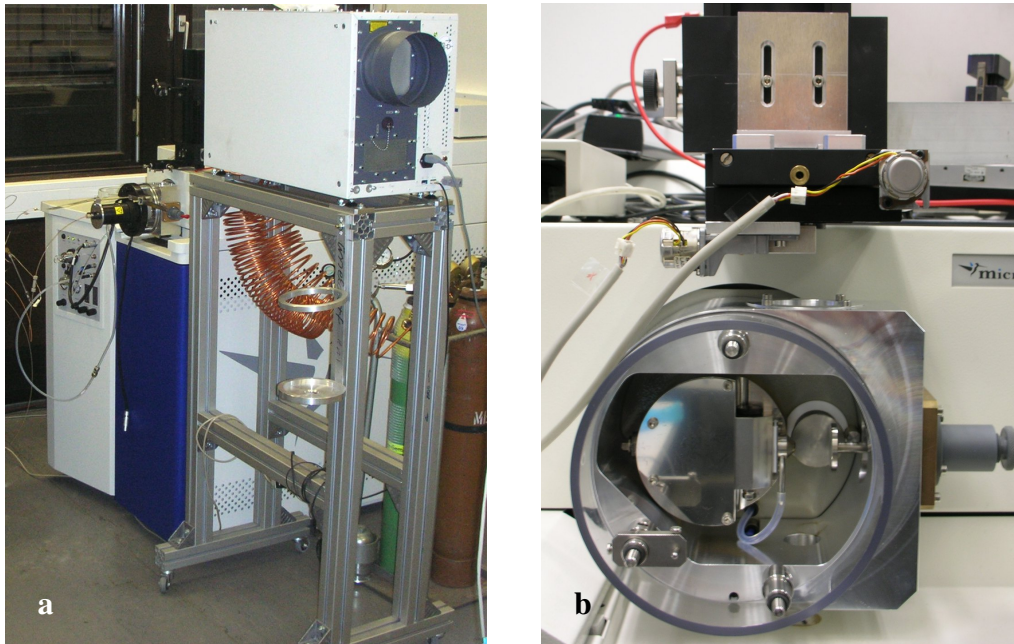


Abbildung 6.4: APLI-Ausrüstung des Q-TOF. Gezeigt ist das (a) Q-TOF mit einer Ionenquelle für die APLI und einem Optex KrF* auf einem verfahrbaren Gestell und die (b) Positioniervorrichtung für die zweidimensional aufgelöste Ionenerzeugung mit seitlichem Blick in die geöffnete Ionenquelle des Q-TOF.

Die Ausrichtung des internen Koordinatensystems in der Ionenquelle erfolgt an der Spitze der Eintrittsöffnung in das Vakuumsystem (Referenzpunkt). Der Ursprung des internen Koordinatensystems wird möglichst bündig an dem Metallkegel ausgerichtet, der die erste Druckreduktionsstufe des Q-TOF umgibt. Der Laserstrahl *streift* am Koordinatenursprung den Rand des äußeren *Sample cone* mittig. Das Auftreffen der Strahlung des fokussierten Laserstrahls auf Metalloberflächen ist sehr gut zu erkennen und kann bei geringer Laserpulsenergie und niedriger Pulsfrequenz als Hilfsmittel für die Ausrichtung verwendet werden (Vorsicht: Strahlung des erzeugten Plasmas des angeregten Metalls). Der Abstand des Koordinatenursprungs von der tatsächlichen Eintrittsöffnung in das Vakuumsystem beträgt etwa 0,5 mm in antiparalleler Richtung zum Eintritt der Ionen. Abweichungen der Position minimaler Abwinkelung des Lasers bleiben unberücksichtigt; Abweichungen in der räumlichen Ausrichtung des internen Koordinatensystems gehen als Lagekorrekturparameter für die optische Ausrichtung ein.

Die Feinausrichtung des internen Koordinatensystems im Raum erfolgt im Rahmen der Datenaufbereitung auf der Basis von Kalibriermustern, die als Parameter für die räumliche Lagekorrektur (Definition in Abschn. 3.3.5) interpretiert werden. Die Abbildung 6.6 auf Seite 161 zeigt beispielhaft ein solches Kalibriermuster in Verbindung mit dem dazugehörigen PTC. Als Lagekorrekturparameter werden die Strecken Δx , Δy , x_α , y_α und der Winkel α definiert. Dabei beschreiben die Abstände Δx und Δy

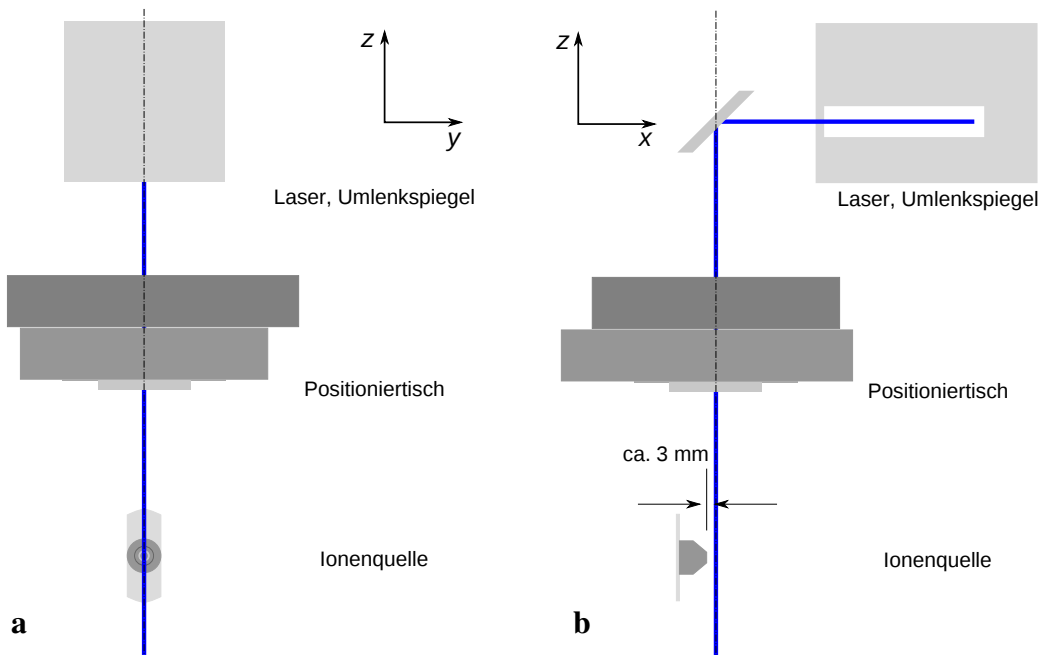


Abbildung 6.5: Ausrichtung der Komponenten bei DIA-Messungen am Q-TOF. Gezeigt ist der Strahlengang ohne Abwinkelung des Laserstrahls in seitlicher Ansicht, (a) parallel und (b) senkrecht zur Eintrittsrichtung in das Vakuumsystem. Für die optische Ausrichtung am Q-TOF ist der Laserstrahl senkrecht zu der Ebene auszurichten, die durch die Achsen der Verdampferstufe und den Eintritt in das Vakuumsystem aufgespannt wird. Die Achsen des Positioniertisches sollten möglichst parallel bzw. senkrecht zu diesen ausgerichtet werden. Durch Verschieben des Gestells wird der Laser so gestellt, dass bei symmetrischem Strahlverlauf durch die Linse dieser etwa 3 mm in axialer Richtung vor dem Referenzpunkt durch die Ionenquelle verläuft. Abweichungen in der räumlichen Ausrichtung werden in den Kalibriermustern erkannt und gehen in die Lagekorrekturparameter ein.

die Linearkorrektur des internen Koordinatensystems, der Winkel α die Rotation der internen Koordinaten im Bezugskordinatensystem um den durch die Koordinaten x_α und y_α beschriebenen Drehmittelpunkt. Die Bestimmung der Lagekorrekturparameter erfolgt durch Ausmessen der Lageabweichung der Brandflecken von den theoretisch erwarteten Werten. Bezug ist der seitliche Anschlag des Kalibriermusters und des Trägers am Referenzpunkt. Der Wert für Δy wird beim Q-TOF an der symmetrischen Aussparung der Papierschablone im Bereich des *Sample cone* als Orientierung ermittelt.

Die Abbildung 6.7 auf Seite 162 stellt die in dieser Arbeit am Q-TOF verwendeten PTC auf der Basis von Raumdimensionen dar; sie dient als Referenz für die Zuordnung in der Tabelle 6.5 auf Seite 183.

6.3.2 Parameter Massenspektrometer und Ionenquelle

Das Q-TOF wurde in den hier vorgestellten Messungen bei orts aufgelöster Ionen-erzeugung mit einer Aufnahmezeit (*Scan time*) von 1 s betrieben. Aus der Periode

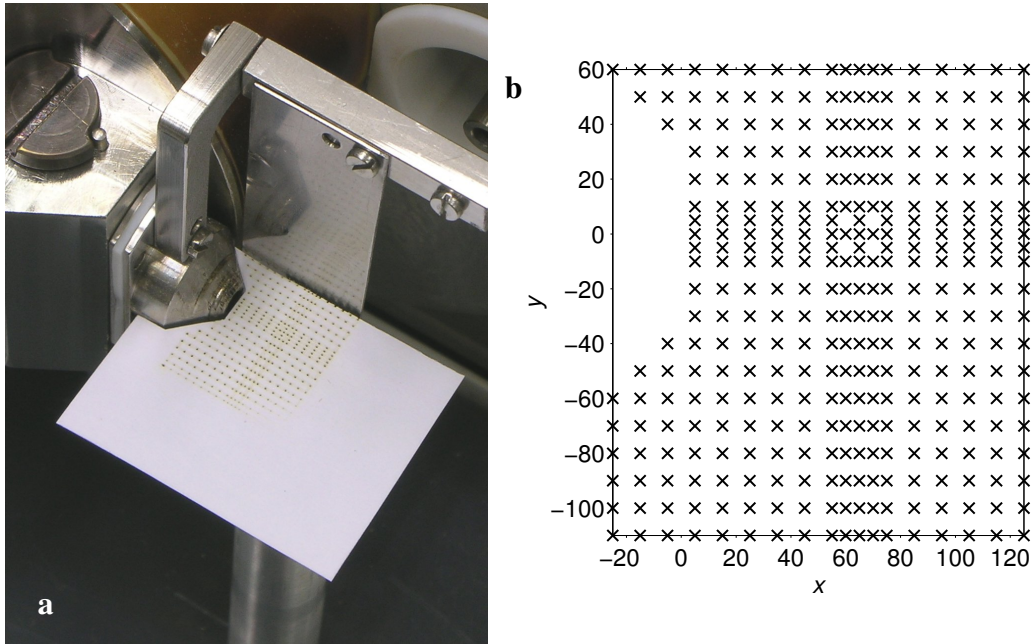


Abbildung 6.6: Erzeugte Kalibriermuster am Q-TOF. Gezeigt sind ein (a) Foto auf dem Träger in der Ionenquelle (hier mit zusätzlich eingebrachter Metalloberfläche zur Untersuchung heterogener Prozesse) und die (b) Darstellung des zugehörigen PTC. Der Träger bringt die eingebrachte Schablone in einen festen räumlichen Bezug zum Massenspektrometer. Die räumlichen Dimensionen und die Lagekorrekturparameter lassen sich über die Brandflecken ermitteln.

des *Pushers* der Flugzeitenbestimmung von $35\mu\text{s}$ ergibt sich die Summation von jeweils etwa 28 500 Einzelspektren zu einem Eintrag im Chromatogramm. Mit einer Pause in der Datenaufnahme von $0,1\text{ s}$ nach dem Wegschreiben eines Datenpunkts ergibt sich eine Periode für die Aufzeichnung von $1,1\text{ s}$. Mit dem Flugzeitenanalysator wurden stets vollständige Massenspektren im Bereich m/z 100–600 aufgezeichnet. Die MCP wurden bei einer Spannung von 2200 V betrieben. Für den TDC wurden als Schwellenwerte *Start* und *Stop* Spannungen von 800 mV bzw. 80 mV verwendet. Das *MS profile* (vgl. Abschn. 3.1.1) wurde so betrieben, dass 25 % der Aufnahmezeit (*Scan time*) auf die Transmission im Bereich um Ionenmassen von m/z 100 entfallen, 5 % auf die Rampe zu m/z 200 und 70 % auf m/z 200.

Die Grundlage für die Wahl der Ionenquellenparameter stellt die analytische Routineanwendung der APLI dar. Die Ionenquelle wurde ohne die Zufuhr von *Cone gas* betrieben und der für die Stickstoffzufuhr verwendete Kunststoffschlauch wurde entfernt, um die Ausbildung eines Reservoirs zu verhindern. Für die Dosierung des als *Nebulizer gas* eingegebenen Stickstoffs wurde ein für Luft kalibriertes Rotameter der Firma Krohne GmbH (Duisburg, Deutschland) mit einem maximalen Volumenfluss von 500 l h^{-1} verwendet; der so ermittelte Volumenfluss (Abweichungen sind durch den unbekanntem Überdruck in der Zuleitung zu erwarten) wird in der Zusammenstellung in Tabelle 6.3 als Parameter Fluss *Nebulizer gas* angegeben. Der Fluss

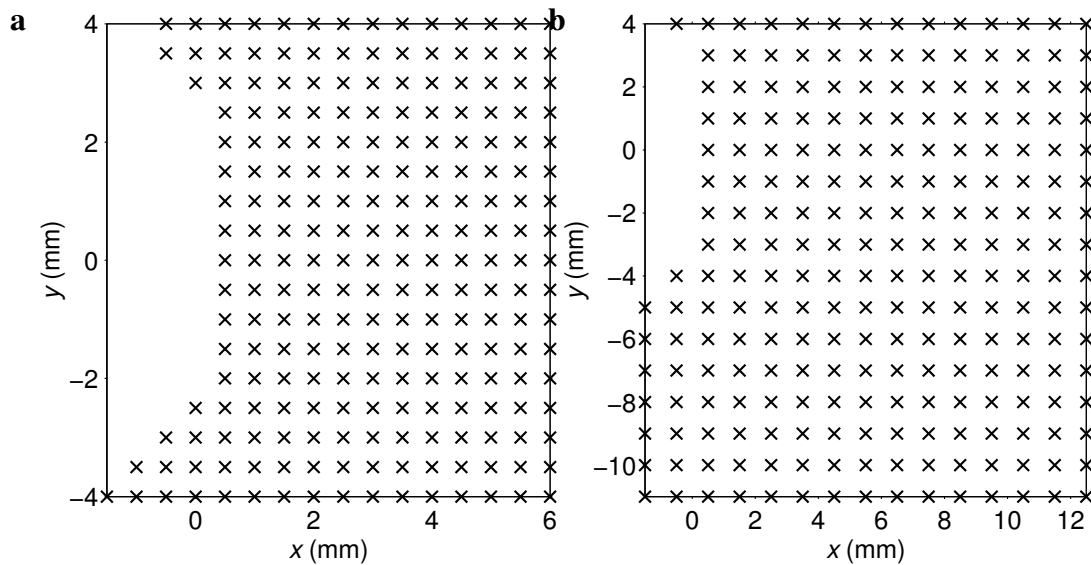


Abbildung 6.7: Darstellung verwendeter PTC für DIA-Messungen am Q-TOF. Die Darstellungen zeigen die angefahrenen Laserstrahlpositionen für die Messung von DIA-Graphen in Bezugskoordinaten. Die Spitze des äußeren *Sample cone* ist beim Q-TOF als Referenzpunkt definiert und entspricht dem Koordinatenursprung.

des *Desolvation gas* wird als Parameter Fluss *Desolvation gas* mit dem Messwert des geräteinternen Rotameters angegeben. Die Position der *Repeller*-Elektrode wird als Abstand zum gegenüberliegenden (äußeren) *Sample cone* definiert und als *Position Repeller* angegeben. Die Spannung auf der *Repeller*-Elektrode wird extern eingespeist, mit einem Voltmeter mit Bezug zur Gehäusemasse gemessen und als *Spannung Repeller* aufgeführt. Die Spannung auf dem *Sample cone* als *Spannung Cone* entspricht dem Rückgabewert des Q-TOF. Die Werte der Parameter *APCI Probe temp* und *Source block temp* entsprechen den Eingaben der Heizelementesteuerung des Q-TOF. Die axiale Position der Verdampferstufe wird als Abstand der Achse der *APCI probe* zum Referenzpunkt bestimmt und als Parameter *Axiale Position Probe* angegeben; die radiale Position wird mit Bezug auf die Stirnfläche der *Probe* als Parameter *Radiale Position Probe* definiert.

Der Stoffeintrag durch den *Sample cone* in das Vakuumsystem wurde einmalig mit einem Massenflussmesser Tylan FM-360 der Firma Mykrolis Corp. (Billerica, Massachusetts, USA) an Luft bestimmt.

6.3.3 Synchronisierung

Für die zeitliche Synchronisierung der Uhren der Ortsansteuerung und der Datenaufnahme in den Messungen am Q-TOF wurde in den vorgestellten Untersuchungen kein fester Versatz verwendet. Die Ortsansteuerung wurde stets zeitverzögert zur Daten-

aufnahme mit einem Versatz von 60–200 s gestartet. Die verwendeten Steuerdateien für die Ortsauflösung haben genügend große Laufzeiten, um die zuverlässige und eindeutige Ermittlung des zeitlichen Versatzes durch experimentelles Angleichen zu ermöglichen.

6.4 DIA-Messungen: micrOTOF

6.4.1 Räumliche Ausrichtung

Die optische Ausrichtung des Lasers, der Positioniervorrichtung für die Umsetzung der Ortsauflösung und des Massenspektrometers zueinander unterscheidet sich stark von dem im Abschnitt 6.3.1 dargestellten Vorgehen am Q-TOF. Die Ursache ist sowohl in Unterschieden der Geräte, als auch in den veränderten experimentellen Rahmenbedingungen zu suchen. Die verwendete micrOTOF wurde für die primäre Verwendung mit APLI ausgerüstet und eine feste Anordnung von Laser und Massenspektrometer war möglich. Beim micrOTOF liegt die durch Vakuumeintritt und Verdampferstufe aufgespannte Ebene vertikal im Raum und der Laserstrahl muss diese in horizontaler Ausbreitungsrichtung – statt in vertikaler beim Q-TOF – durchsetzen. Damit ist die Ausrichtung der Laserstrahlposition an diesem Massenspektrometer nicht auf ein einfaches Verschieben des Lasers beschränkt. Für die optische Ausrichtung müssen die Austrittshöhe des Laserstrahls und die Sammellinse in mittlerer Positionierung auf die Höhe des Vakuumeintritts gebracht werden, um in dieser Mittellage die minimale Abwinkelung des Strahlverlaufs zu erhalten. Die Abbildung 6.8 auf der nächsten Seite stellt schematisch die Ausrichtung der beteiligten Komponenten dar.

Auch in den Messungen am micrOTOF wird die Position mit der geringsten Abwinkelung des Strahlverlaufs im Abstand von 3 mm vor den Referenzpunkt gelegt. Als Referenzpunkt dient am micrOTOF die Mitte der Stirnfläche des *Spray shields*.

Die Abbildung 6.9 auf der nächsten Seite zeigt für das micrOTOF ein Kalibriermuster und das korrespondierende PTC. Für die räumliche Einordnung des Koordinatensystems unter Bestimmung der Lagekorrekturparameter werden in Analogie zur Lagekorrektur am Q-TOF der Versatz und die Drehung des Musters von Brandflecken ausgemessen. Bezug ist der seitliche Anschlag des Kalibrierusters und des Trägers am Referenzpunkt. Zur Bestimmung der Linearkorrektur Δy in radialer Richtung wird der Abstand der Brandflecken von der Unterkante des Trägers ausgemessen. Der Referenzpunkt liegt im Abstand von 26 mm und die Differenz zum Abstand der entsprechenden Brandflecken im Kalibriermuster (vgl. Abb. 6.9 b) entspricht dem gesuchten Korrekturwert.

6.4.2 Parameter Massenspektrometer und Ionenquelle

Die für das micrOTOF als Temperatur *Dry*, *Vaporizer temp*, Fluss *Dry gas* und Spannung *Capillary* angegebenen Werte entsprechen den gleichnamigen Eingaben in

6 Experimenteller Teil

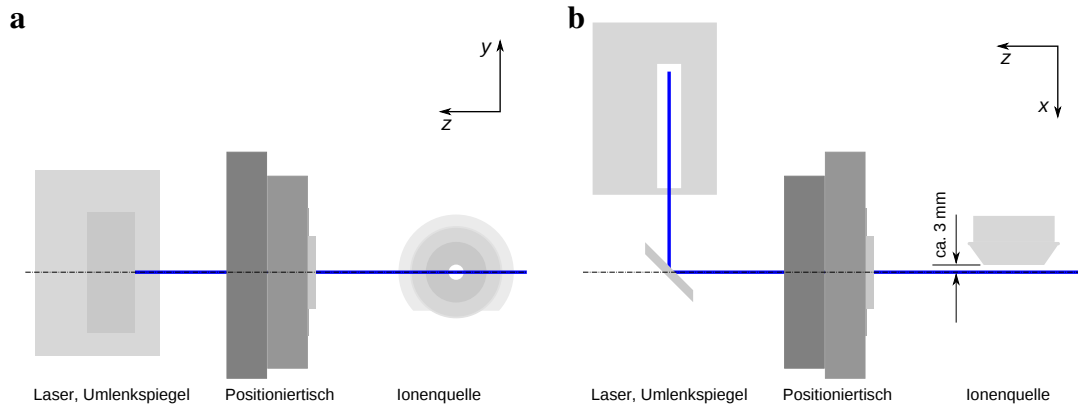


Abbildung 6.8: Ausrichtung der Komponenten bei DIA-Messungen am micrOTOF. Gezeigt ist der Strahlengang ohne Abwinkelung des Laserstrahls in schematischer Ansicht des Lasers, des Positioniertisches und des *Spray shields* (a) von der Seite und (b) in der Ansicht von oben. Für die optische Ausrichtung am micrOTOF ist der Laserstrahl waagrecht auf die Höhe des Vakuumeintritts zu bringen (Ausrichtung des Lasers und der Positioniervorrichtung in der Höhe). Die Achsen des Positioniertisches sollten möglichst parallel bzw. senkrecht zu diesen ausgerichtet werden. Durch Positionierung der Umlenkspiegel wird der Laserstrahl so ausgerichtet, dass bei linearem Strahlverlauf durch die Linse dieser etwa 3 mm in axialer Richtung vor dem *Spray shield* die Ionenquelle durchsetzt. Abweichungen in der räumlichen Ausrichtung werden in den Kalibriermustern erkannt und fließen in die Lagekorrekturparameter ein.

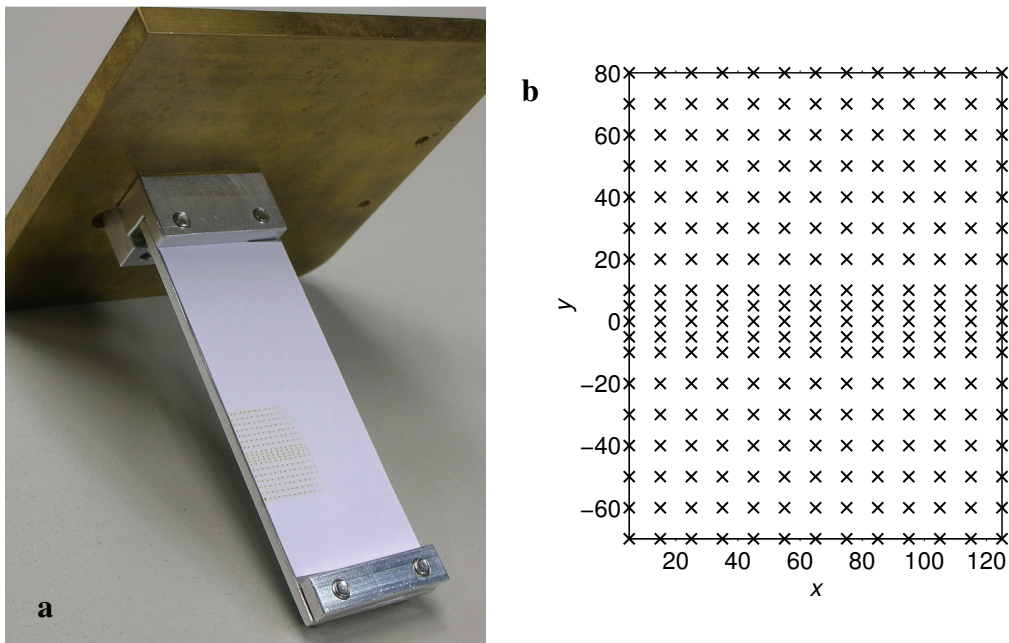


Abbildung 6.9: Erzeugte Kalibriermuster am micrOTOF. Gezeigt sind ein (a) Foto auf dem Träger und die (b) Darstellung des zugehörigen PTC. Der Träger bringt die eingebrachte Schablone in einen festen Zusammenhang mit dem Massenspektrometer. Die räumlichen Dimensionen und die Lagekorrekturparameter lassen sich über die Brandflecken ermitteln.

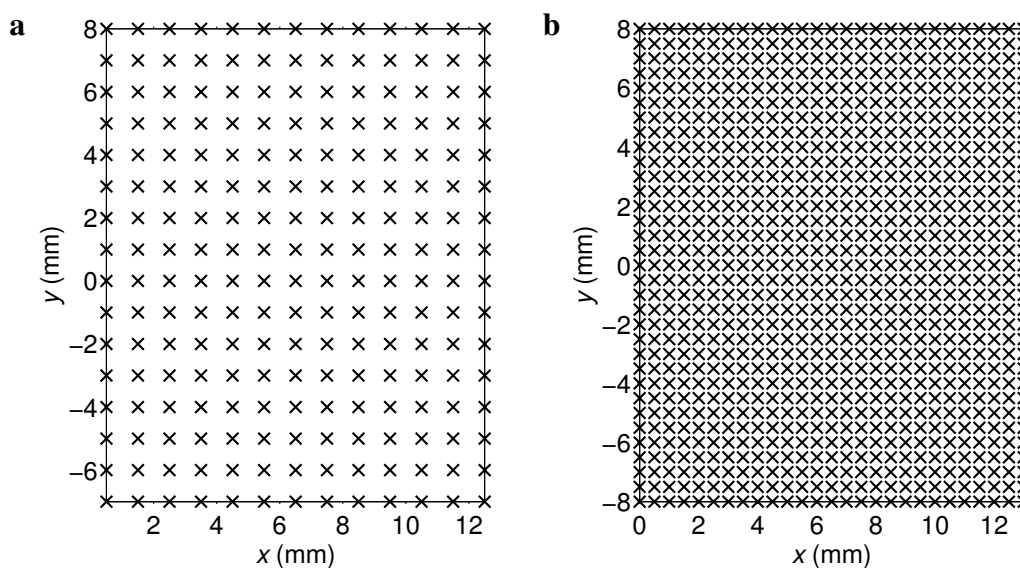


Abbildung 6.10: Darstellung verwendeter PTC für DIA-Messungen am micrOTOF. Die Darstellungen zeigen die angefahrenen Laserstrahlpositionen für die Messung von DIA-Graphen in Bezugskoordinaten. Die Mitte der Stirnfläche des *Spray shields* ist beim micrOTOF als Referenzpunkt definiert und entspricht dem Koordinatenursprung.

der Steuersoftware und werden ohne experimentelle Bewertung übernommen und in der Tabelle 6.4 aufgeführt. Die Spannung auf dem *Spray shield* wird in der Software relativ zur Spannung auf der Transferkapillare als *End plate offset* eingegeben. Hier soll stattdessen der absolute Wert als Spannung *Spray shield* aufgeführt werden; je nach Spannungsversorgung sind die Werte in der Tabelle 6.4 mit den Indizes »i« (intern) und »e« (extern) gekennzeichnet. Für die externe Spannungsversorgung wurde ein programmierbares Netzgerät Voltcraft PSP 1803 der Firma Conrad Electronic SE (Hirschau, Deutschland) verwendet und nach Öffnen der Steckverbindung J 460 im geöffneten micrOTOF an der Spannungszufuhr für das *Spray shield* eingespeist. Der Fluss durch den *Nebulizer* wurde nicht permanent gemessen und nur über die geräteinterne Steuerung des Vordrucks beeinflusst; nur in einigen Experimenten am micrOTOF wurde der tatsächliche Fluss bestimmt. Es soll deshalb der als Parameter in der Steuersoftware eingetragene Wert auch in der Tabelle als Vordruck *Nebulizer* aufgeführt werden. Als Axiale Position *Vaporizer* wird der Abstand der Achse der Verdampferstufe zum Referenzpunkt angegeben, als Radiale Position *Vaporizer* der Abstand der Stirnfläche des *Vaporizers* zur Eintrittsachse in das Vakuumsystem.

6.4.3 Batchprogrammierte DIA-Messungen

Für die automatische Aufnahme von DIA-Messungen zur sequenziellen Verarbeitung am micrOTOF wurde die Möglichkeit der Einteilung der Analysezeit in Segmente ver-

wendet. Das Datenaufnahmeprogramm bietet in seiner GUI die Möglichkeit, solche Segmente festzulegen und innerhalb dieser jeweils beliebige Parameter unabhängig von der restlichen Messung frei zu definieren. Beim Überschreiten eines als Segmentgrenze definierten Zeitpunkts schaltet die Software zwischen den gespeicherten Sätzen von Parametern um.

Für den Zugriff auf die serielle Kommunikation zwischen Massenspektrometer und dem Datenaufnahmekomputer lassen sich mit dem Programmpaket com0com virtuelle Abbilder der Anschlüsse erstellen, auf die durch das Hilfsprogramm MSCS lesend zugegriffen wird. Es erlaubt die Beobachtung des Kommunikationskanals und die Interpretation von Zeichenfolgen zur Steuerung externer Prozesse. Mit der Zeichenfolge »CRNI=« leitet die Datenaufnahmesoftware die Steuerung der Spannung an der APCI-Nadel ein, die durch die im Massenspektrometer integrierte Elektronik gesetzt wird. In der APLI-Anwendung hat diese Spannung keine Bedeutung und das eingestellte Potenzial liegt nur an der Buchse für den Anschluss der APCI-Nadel an. In den hier vorgestellten Messungen wurde dieser Befehl zur Kontrolle des Steuerprogramms für die Laserstrahlpositionierung verwendet. Durch die Zeichenkette »CRNI=1« wurde das Programm D2Dc zurückgesetzt und bei »CRNI=11« oder »CRNI=12«[†] die zeitbasierte Steuerung der Laserstrahlpositionierung durch D2Dc mit dem aktuellen PTC gestartet. Mit der Zeichenkette »CAPU=« wird die Steuerung der Spannung auf der Kapillare eingeleitet, mit »SPSU=« die Steuerung der Spannung auf dem *Spray shield*. Das Argument wird mit »@« abgeschlossen. Nach Interpretation der übertragenen Befehle erlaubt das Hilfsprogramm MSCS auch die Bedienung eines externen Netzgeräts vom Typ Voltcraft PSP 1803 zur Spannungsversorgung für das *Spray shield*.

6.4.4 DIA-Messungen an der GC-APLI

Die Messungen bei orts aufgelöster Ionisierung für die GC-APLI am micrOTOF wurden für die Kopplung mit einem GC-Ofen GC 1000 der Firma DANI Instruments S.p.A. (Cologno Monzese, Italien) über eine *Transfer line* durchgeführt, die auf den Arbeiten von Schiewek^[57,81] basiert. Die Umsetzung der Kopplung ist im Vergleich zur LC-APLI mit der grundlegenden Veränderung der Ionenquellengeometrie verbunden und mit der Einfuhr zusätzlicher Ionenquellenparameter. Hierzu zählt die Zufuhr von Hilfsgas, das durch die *Transfer line* koaxial um die GC-Kapillare eingegeben wird.

Die Analytzugabe erfolgt mit dem Trägergas (isobare Zugabe), das im geheizten GC-Ofen durch ein mit dem reinen Analyten befülltes Metallgefäß geleitet wird. Durch Veränderung der Temperatur des GC-Ofens lässt sich der Dampfdruck des

[†]Die Wahl dieser Zeichenketten ermöglicht die alternierende Eingabe von APCI-Spannungen (das übertragene Argument muss sich zwischen zwei Segmenten ändern), die auch den Befehl zum Rücksetzen des Programms D2Dc einschließen. Ein wählbarer Zeitversatz für die Weitergabe der Startbefehle ist in MSCS implementiert.

festen oder flüssigen Analyten verändern. Die Abbildung 6.11 auf der nächsten Seite zeigt einerseits die *Transfer line* für die Kopplung von GC-Ofen und MPIS, andererseits das verwendete Metallgefäß zur konstanten Probenzufuhr des gasförmigen Analyten. Die Gasflüsse wurden mit Massenflussreglern und einer Steuereinheit des Typs 647B von MKS Instruments, Inc. (Andover, Massachusetts, USA) geregelt. Über die Verdampferstufe der APCI erfolgte die kontrollierte Zugabe von Hilfsgas.

Für die Ortsauflösung wurde für die veränderte Geometrie ein eigenes PTC erstellt, das in der Abbildung 6.12 auf der nächsten Seite dargestellt ist.

6.4.5 Synchronisierung

Für die zeitliche Synchronisierung der Uhren für die Laserstrahlpositionierung und für die Datenaufnahme in den Messungen am micrOTOF wurde in den Einzelmessungen von DIA-Graphen kein fester zeitlicher Versatz verwendet. In der batchprogrammierten Umsetzung wurde der Start der Laserstrahlpositionierung um eine feste Zeitspanne von 10s verzögert. Zum Teil wurden hierbei zwischen den einzelnen DIA-Messungen Trennsegmente mit einer Länge von 1 min eingefügt. Alle verwendeten Steuerdateien für die Ortsauflösung haben genügend große Laufzeiten, um die zuverlässige und eindeutige Ermittlung des zeitlichen Versatzes durch experimentelles Angleichen zu ermöglichen.

6.5 Zeitaufgelöste APLI: micrOTOF

6.5.1 Allgemeines und Überblick

Experimente bei zeitaufgelöster Ionendetektion wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich am micrOTOF umgesetzt. Für die externe Ansteuerung des Ionenanalysators wurden die ursprünglichen Signalleitungen zwischen Komponenten in dem Massenspektrometer und Signalleitungen zwischen dem micrOTOF und dem *Digitizer* AP200 der Firma Agilent Technologies (Santa Clara, Kalifornien, USA) teilweise geöffnet und externe Signale gezielt eingespeist.

Über die Verbindung J428 wird im *unveränderten Betrieb* des micrOTOF permanent ein Triggerpuls von 10kHz ausgegeben, der über ein T-Stück an der Verbindung J614 und über eine mit *Trigger_Out* beschriftete Gehäusedurchführung am micrOTOF an den Signaleingang *Trigger_In* des *Digitizers* im Datenaufnahmerechner geleitet wird. Das eingehende Signal wird bei Bereitschaft des *Digitizers* hardwareseitig an dessen Ausgang TR weitergeleitet und über ein Signalkabel durch die mit *Trigger_In* beschriftete Gehäusedurchführung am micrOTOF an der Verbindung J615 eingespeist, die als Eingang für das Triggersignal der Beschleunigereinheit des TOF-Analysators dient. Das Zusammenspiel der Komponenten basiert auf TTL-Signalen (Low: < 0,8V; High: > 2,0V) und erlaubt den Eingriff durch Öffnen der

6 Experimenteller Teil

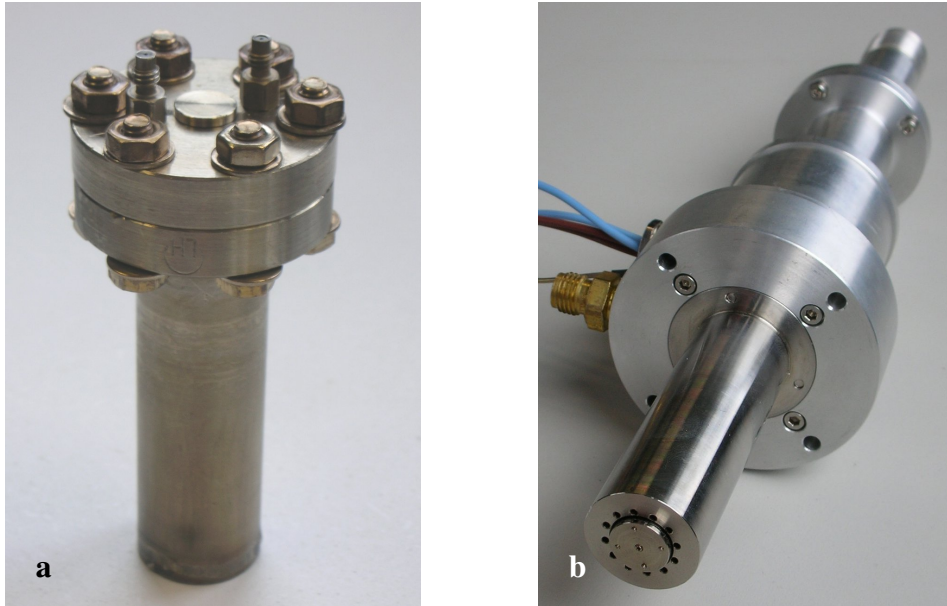


Abbildung 6.11: Probenzufuhr aus der Gasphase für die Aufnahme von DIA-Messungen. Das (a) Metallgefäß wird mit dem festen oder flüssigen Analyten befüllt, im GC-Ofen aufgeheizt und über Kapillaren mit der Trägergaszufuhr des GC-Ofens und mit der MPIS über die (b) *Transfer line* verbunden. Details werden in anderen Arbeiten^[80,81] beschrieben.

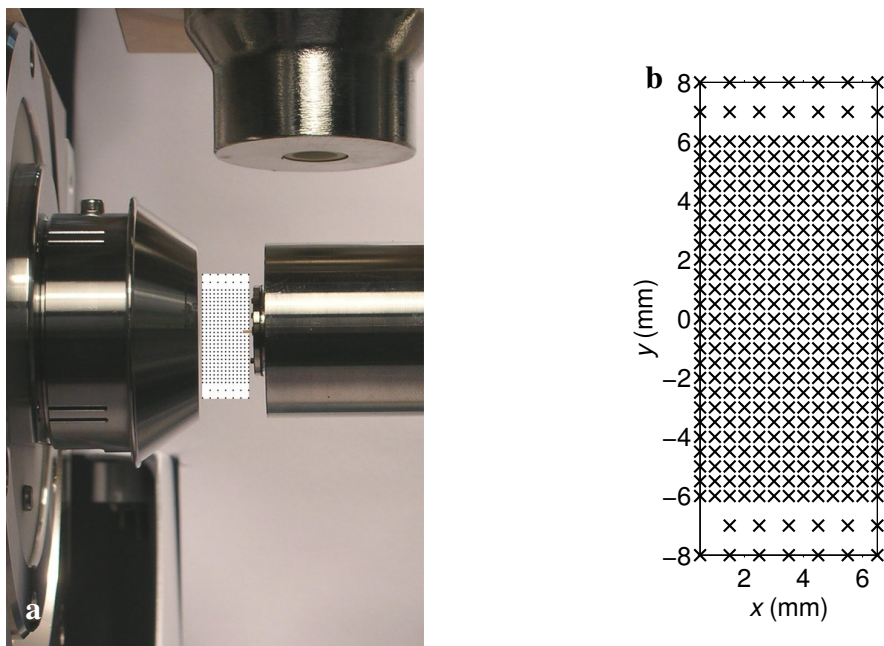


Abbildung 6.12: Darstellung verwendeter PTC für DIA-Messungen an der GC-APLI. Die Darstellungen zeigen die angefahrenen Laserstrahlpositionen für die Messung von DIA-Graphen. Wie auch bei den Messungen zur LC-APLI am micrOTOF dient die Mitte der Stirnfläche des *Spray shields* als Referenzpunkt und als Ursprung des Koordinatensystems.

Leitungen. Es wurde über Adapterstücke BNC-SMA eine geschirmte elektrische Verbindung an den Gehäusedurchführungen Trigger_In und Trigger_Out hergestellt.

Die zeitbasierte Ansteuerung von Laser und Massenanalysator erfolgte durch eine Zählereinheit NI-6602 Counter/Timer der Firma National Instruments Corp. (Austin, Texas, USA). Diese Einheit ist in einem Personalcomputer untergebracht und wird durch Programme auf der Basis des Interpreters LabWindows/CVI von National Instruments Corp. über mitgelieferte Treiber gesteuert. Die Verwendung einer Anschlusseinheit BNC 2121 von National Instruments Corp. erlaubt die geschirmte Verbindung. Die NI-6602 verfügt über acht separate Zähler, die synchron bei einer Frequenz von 20 MHz arbeiten und über die Angabe von Takten die zeitlich kontrollierte Schaltung von TTL-Signalen erlauben.

Die elektrostatische Linse *Lens 1*, die im micrOTOF der Erhöhung der Sammeleffizienz des Massenanalysators dient, wurde in den Experimenten unter zeitaufgelöster Ionendetektion von ihrer normalen Spannungsversorgung getrennt, um ein eventuelles Schalten zwischen zwei Potenzialen *nahe* einem eingestellten Wert durch Toleranzen in der Spannungsversorgung zu verhindern. Hierfür wurde am Stecker J 261 der Pin 14 abgetrennt und die Anschlussleitung auf ein definiertes Potenzial für die *Lens 1* gelegt. Einige Experimente über den integralen Ansatz wurden ohne diesen Eingriff durchgeführt; aufgrund der großen Werte der Ionen transportzeiten im Bereich von Millisekunden ist die Aufstauung des Ionenstroms im Bereich von Mikrosekunden ohne Bedeutung.

Für die Transportzeitenmessung spielt die Veränderung von Laufzeiten durch den Eingriff in die Signalleitungen keine Rolle; sie liegen im Nanosekundenmaßstab (Laufzeit von etwa 1 ns über eine Strecke von 30 cm bei Ausbreitung mit Vakuumlichtgeschwindigkeit). Da Flugzeiten der TOF-Analyse beim micrOTOF in dieser Größenordnung liegen, kann eine Neukalibrierung der Flugzeitenumrechnung notwendig sein.

Der zeitliche Versatz des Laserpulses gegenüber dem extern eingespeisten Triggersignal wurde für den ATLex 300 SI KrF* experimentell zu 2,115 ms bestimmt; der Jitter des Lasers beträgt etwa 3 μ s. Die Werte wurden durch Betrachtung der Fluoreszenz von Papier nach Anregung durch die Laserstrahlung mit einem SEV (SEV: Sekundärelektronenvervielfacher, SEV; engl. *Photomultiplier tube*) RFI S und einem Oszilloskop TDS 1012 von Tektronix, Inc. (Beaverton, Oregon, USA) ermittelt.

Die Konfiguration der Datenaufnahmesoftware micrOTOFcontrol, insbesondere in Bezug auf die Steuerung des *Digitizers*, erfolgt durch eine Konfigurationsdatei OTOF_MAIN.CFG, die auf dem Datenaufnahmerechner im Programmverzeichnis unter micrOTOF\CFG\OTOF\ liegt. Der Zugriff auf Parameter für die Bedienung des *Digitizers* erfolgt in der GUI über den Reiter *Digitizer* unter dem Hauptreiter *Service*. Hierfür muss sich das Gerät im Modus »Service« befinden.

Der Volumenfluss in die Transferkapillare des micrOTOF (0,5 mm Innendurchmesser) wurde experimentell durch Messung des über die Kapillare angesaugten Luftvolumens mit einem Trommelgaszähler TG05 von Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG (Bochum, Deutschland) zu $0,831 \text{ min}^{-1}$ bestimmt.

6.5.2 Integraler Ansatz

Für die Umsetzung von Experimenten bei zeitaufgelöster Ionendetektion nach dem integralen Ansatz kann die gesamte massenspektrometrische Analyse, also die Datenaufnahme *und* die Beschleunigung der Ionen auf die Flugstrecke, gemeinsam angesteuert werden (vgl. Abschn. 3.6.2). Es genügt bei diesen Experimenten also die Trennung des Signals an der Verbindung J 428 im microTOF und das Einspeisen eines externen Triggersignals. Die Abbildung 6.13 stellt schematisch die Eingriffe in die Signalleitungen dar.

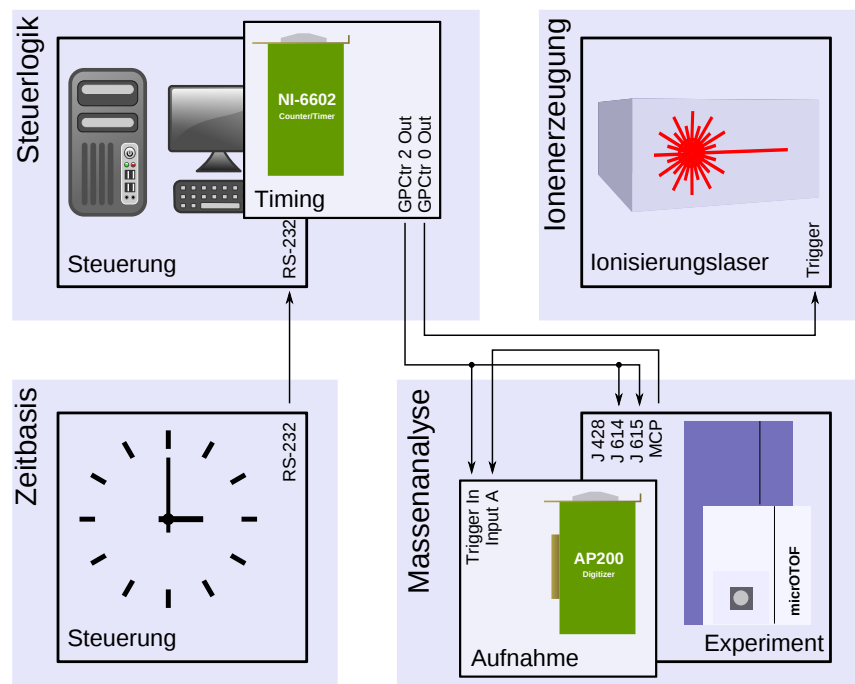


Abbildung 6.13: Signalleitungen zeitaufgelöste APLI im integralen Ansatz. Die Beschleunigereinheit des TOF-Analysators und die Datenaufnahmekarte des Messrechners (*Digitizer*) werden im zeitlichen Versatz zum Laser durch eine externe Zählereinheit (NI-6602) angesteuert.

Für die GUI-Elemente werden in der Konfigurationsdatei `OTOF_MAIN.CFG` Wertebereiche definiert. So ist der Maximalwert (Schlüssel `GUIMAX`) für den Parameter `Digitizer_ExtractTriggerTime` zu erhöhen. Dieser setzt das Maximum des in der GUI unter dem Reiter `Digitizer` als `Pulse_trigger` bezeichneten Wertes. Er gibt das Maximum der Periode der Flugzeitenbestimmung an; der in der GUI eingetragene Wert darf größer sein als die tatsächliche Periode, bei einem zu kleinen Wert meldet die Software einen *Time out*-Fehler. Da bei der Umsetzung der Experimente eine signifikante Pause in der Ansteuerung der normalerweise streng periodischen Flugzeitenbestimmung in der Größenordnung einiger hundert Millisekunden auftritt, muss dieser Wert in der GUI für die Messung entsprechend angepasst werden.

Die Ionenerzeugung durch den Laser und die periodische massenspektrometrische Analyse werden bei diesem Experiment mit variablem zeitlichen Versatz zueinander angesteuert. Die Umsetzung mit einer NI-6602 erfordert die Ausgabe einer Pulsfolge von geeigneten Triggersignalen für die gemeinsame Ansteuerung des TOF-Analysators und des *Digitizers*. Im zeitlichen Versatz Δt zu dieser Folge ist an einem anderen Kanal ein Einzelpuls für die Bedienung des Lasers auszugeben. Das Experiment ist periodisch so durchzuführen, dass möglichst geringe Pausenzeiten für den TOF-Analysator entstehen, um thermische Veränderungen zu vermeiden.[†]

Das für den Interpreter LabWindows/CVI geschriebene Programm zur Bedienung der NI-6602 liest Eingaben über die RS-232-Schnittstelle von einem zweiten Personalcomputer, der die zeitbasierte Steuerung des zeitlichen Versatzes übernimmt. Eventuelle Verzögerungen im Programmablauf während der Umprogrammierung der Zähler wirken sich auf diese Weise nicht auf die Zuordnung zwischen Datenaufnahme und der Änderung des zeitlichen Versatzes aus.

Die Abbildung 6.14 auf der nächsten Seite zeigt das Timing für die experimentelle Umsetzung schematisch. Es werden vier Zähler verwendet, um den Laser und das Massenspektrometer zu triggern. Zwei Zähler *b* (GPCtr 0) und *c* (GPCtr 1) werden für *Retriggerable single pulse generation* konfiguriert und gemeinsam durch einen weiteren Zähler *a* (GPCtr 3) getriggert, der mit der Funktion *Pulse train generation* programmiert ist und die Periode des Experiments vorgibt. Der Zähler *b* gibt im definierten Zeitversatz Δt zum Zähler *c* das Steuersignal für den Laser aus, der Zähler *c* einen Hilfspuls, der als Gate für die Erzeugung einer hochfrequenten Triggerpulssequenz zur Ansteuerung des Massenspektrometers dient. Diese Sequenz wird durch den vierten Zähler *d* (GPCtr 2) bereitgestellt, der mit der Funktion *Continuous pulse-train generation* programmiert ist.

In der vorgestellten Umsetzung werden die Zähler ausschließlich hardwareseitig miteinander verbunden. Zähler *a* läuft periodisch mit einer Frequenz von 0,5 Hz und gibt einen (positiven) Hilfspuls mit einer Dauer von 5 μ s aus. Mit der positiven Flanke werden die Zähler *b* und *c* getriggert, die im zeitlichen Versatz von Δt bzw. 5 μ s ein positives Signal der Dauer von 5 μ s bzw. 1,5 s ausgeben. Zähler *c* dient als Gate für die Ausgabe einer Pulsfolge von positiven Rechtecksignalen der Dauer von 5 μ s und einer Periode von 50 μ s durch den synchron laufenden Zähler *d*. Diese Art der Umsetzung beschränkt zwar die Wahl des Wertes Δt auf Vielfache der Periode des Zählers *d*, stellt jedoch für das untersuchte Phänomen im Bereich einiger Millisekunden keine Einschränkung dar.

In den vorgestellten Experimenten wurde der Laser mit einer Frequenz von 0,5 Hz getriggert und das massenspektrometrische Signal wurde jeweils über eine Zeitspanne von 40 s (20 Laserpulse, 600 000 Einzelspektren) zu einem Massenspektrum im Chromatogramm der Datenaufnahme gemittelt. Es wurde jeweils ein Spektrum zu einem zeitlichen Versatz von Ionenerzeugung und Ionenanalyse in Schritten des zeitlichen

[†]Durch die getrennte Ansteuerung der Signalaufnahme durch den *Digitizer* und der Beschleunigung von Ionen ist auch der kontinuierliche Betrieb der Beschleunigungseinheit möglich (vgl. Abschn. 6.5.3).

6 Experimenteller Teil

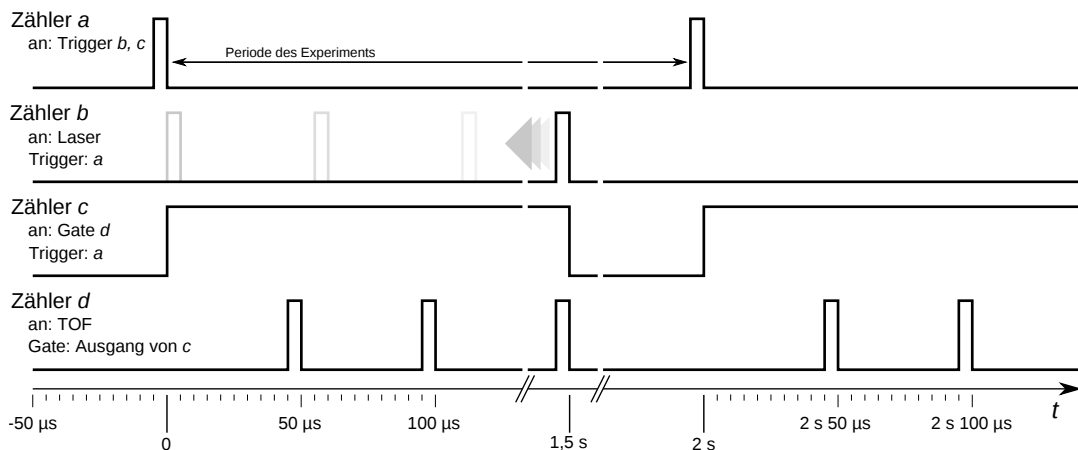


Abbildung 6.14: Timing zeitaufgelöste APLI im integralen Ansatz. Dargestellt sind ausschnittsweise die logischen Signalverläufe (*high/low*) für die verwendeten Komponenten. Über den Verlauf des Experiments wird der zeitliche Versatz des Zählers *b* (Trigger für den Laser) zu der Pulsfolge verändert, die durch den Zähler *d* (Trigger des TOF-Analysators) ausgegeben wird. Der massenspektrometrisch erfasste Anteil des Ionensignals wird durch Verschieben des Einzelpulses in Richtung des Anfangs der Pulsfolge vergrößert.

Versatzes von 0,5 ms aufgenommen. Die Photoionisierung wurde analog zu den DIA-Messungen gestaltet: Es wurden eine Irisblende mit 5 mm Durchmesser und ähnliche Laserpulsenergien verwendet und die gleiche optische Ausrichtung der Komponenten und Koordinatensysteme.

6.5.3 Direkter Ansatz

Die stichprobenartige Beobachtung des Ionensignalverlaufs im Anschluss an die Photoionisierung erfordert in jedem Fall die getrennte Ansteuerung der Beschleunigereinheit für die TOF-Analyse und der Datenaufnahme durch den *Digitizer* (vgl. Abschn. 3.6.3). Die parallele Zuleitung der Triggersignale an die Verbindungsstellen J 614, J 615 und an den *Digitizer* ist zu trennen und gegen zwei getrennte Signalleitungen für J 614 und J 615 (mit einem T-Stück an J 614 umgesetzt) einerseits und für den *Digitizer* andererseits auszutauschen. Das am *Digitizer* bei Bereitschaft von J 614 an die Verbindungsstelle J 615 durchgeschleifte Triggersignal liegt dann unmittelbar an beiden Kontakten an. Die Abbildung 6.15 auf der nächsten Seite stellt schematisch die Eingriffe in die Signalleitungen dar.

Für die Konfiguration des *Digitizers* zum Betrieb mit einer Frequenz von nur 100 MHz ist in der Konfigurationsdatei `OTOF_MAIN.CFG` der Wert `Digitizer_SampleIntervall` anzupassen. Der einzutragende Wert entspricht der Periode in Nanosekunden; ein Wert von 10 ns entspricht einer Frequenz von 100 MHz. Mit dem Experiment ist eine deutlich geringere Frequenz der Ansteuerung des *Digitizers* verbunden, wodurch eine entsprechende Anpassung des Wertes `Pulse_trigger` in der GUI unter dem Reiter `Digitizer` und die entsprechende Anpassung der `OTOF_MAIN-`

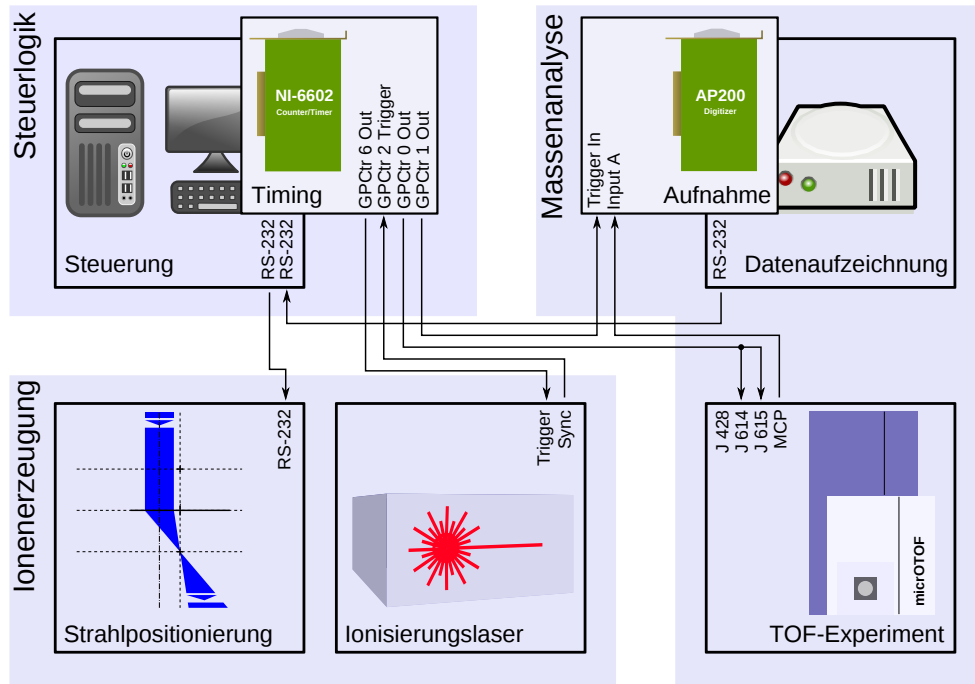


Abbildung 6.15: Signalleitungen zeitaufgelöste APLI im direkten Ansatz. Der Laserpuls gibt die Periode des Experiments vor und triggert die Uhr der externen Zählereinheit (NI-6602). Die Einheit steuert die Beschleunigungseinheit des TOF-Analysators und die Datenaufnahmekarte des Steuerrechners, den *Digitizer*, gezielt und unabhängig voneinander an.

.CFG erforderlich sind, wie im Abschnitt 6.5.2 beschrieben wird. Für die Aufnahme von Signalverläufen über eine Zeitspanne von 10 ms durch den *Digitizer* ist für den GUI-Parameter ein Wert von 100000 μ s einzugeben.

Die Abbildung 6.16 auf der nächsten Seite stellt das Timing des Experiments für die verwendeten Zähler der Einheit NI-6602 dar. Es werden sieben Zähler verwendet. Durch ein periodisches Signal am Ausgang des für *Pulse train generation* programmierten Zählers *a* (GPCtr 6) wird die Periode des Experiments von 2 s durch Triggern des Lasers (Triggerpuls der Dauer von 5 μ s) gegeben. Mit einem zeitlichen Versatz, der auch den Jitter des Lasers beinhaltet, triggert das Signal an dem als Sync bezeichneten Ausgang des Lasers (Triggerpuls der Dauer von 5 μ s) synchron die Zähler *b* (GPCtr 2) und *c* (GPCtr 3) über einen gemeinsamen Eingang. Der Ausgang des Zählers *b* (Signal von mehreren Sekunden Dauer) steuert das Gate eines weiteren Zählers *d* (GPCtr 0), der eine hochfrequente Pulsfolge zur Ansteuerung der TOF-Beschleunigereinheit ausgibt. Synchron wird ein Zähler *e* (GPCtr 1) getriggert, der im definierten zeitlichen Versatz zu *d* (Verschieben des betrachteten Segments: 0–5 ms, 5–10 ms, ...) einen Triggerpuls (Triggerpuls der Dauer von 5 μ s) für den Start der Datenaufnahme durch den *Digitizer* ausgibt. Der Zähler *c* gibt synchron zu *b* einen Hilfspuls (Triggerpuls der Dauer von 5 μ s) aus, der am Eingang Source weiterer Zähler *f* (GPCtr 4) und *g* (GPCtr 5) anliegt. Diese zählen die Durchläufe von Einzelexperimenten; *f* dient dem

6 Experimenteller Teil

Softwarezugriff, der Ausgang von *g* bedient das Gate von *a*. Durch Hardwaresum-
mation am *Digitizer* über die gleiche Zahl Einzelexperimente lässt sich der exakte
Abgleich beider Systeme erzielen. Zähler *a* und *d* sind für *Pulse train generation*
programmiert, Zähler *b*, *c*, *e* für *Retriggerable single pulse generation*, Zähler *f* für
Simple event counting und Zähler *g* für *Single pulse generation*.

Für die Durchführung von orts aufgelösten Experimenten zu Ionen transportzeiten
lässt sich das Programm D2Dc über eine RS-232-Schnittstelle extern bedienen (der
Sprungbefehl ist die Zeichenkette »j« und die Verweilzeit »0« im PTC deaktiviert
den Timer).

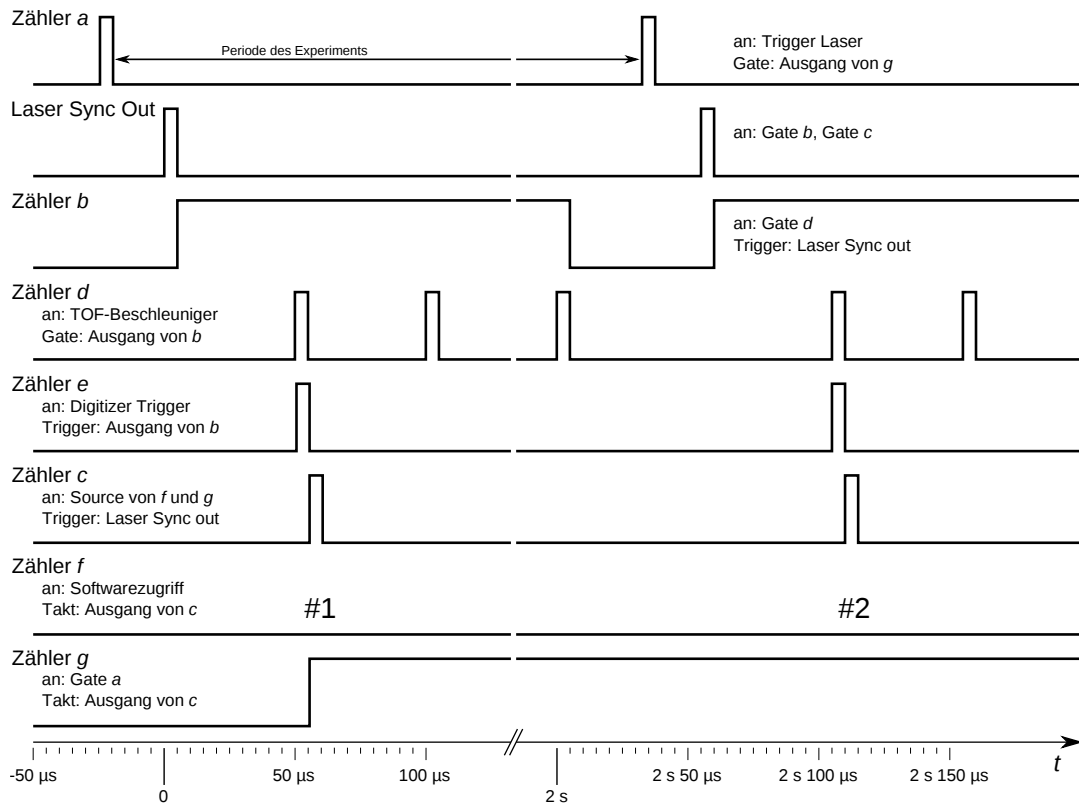


Abbildung 6.16: Timing zeitaufgelöste APLI im direkten Ansatz. Dargestellt sind ausschnittsweise die logischen Signalverläufe (*high/low*) für die verwendeten Komponenten. Die zeitliche Verzögerung des Laserpulses gegenüber dem Trigger ist schematisch eingetragen; für den ATLex KrF* beträgt diese 2,115 ms.

Die Pulsbreite von Ionensignalen an den MCP bei 2500 V über der Chevron-An-
ordnung wurde mit einem Oszilloskop des Typs TDS 1012 von Tektronix, Inc. in
Abhängigkeit von der Frequenz des Ionisierungslasers unter Mittelung von jeweils 10
Einzelsignalverläufen durch den *Digitizer* bestimmt. Während die Halbwertsbreite
(FWHM: Halbwertsbreite; engl. *Full width at half maximum*) bei einer Frequenz von
100 Hz etwa 10 ns beträgt, liegt sie bei 1 Hz in einem deutlich kürzeren Zeitrahmen

von nur 3 ns. Die minimale Abtastfrequenz für die verlustfreie Aufzeichnung der Ionensignale von Einzellaserpulsen liegt damit bei 670 MHz, während nach dem WKS-Abtasttheorem^[89] für die höhere Ionendichte bei einer Laserfrequenz von 100 Hz eine Abtastfrequenz von 200 MHz genügt. Die Abbildung 6.17 zeigt für die Experimente dieser Arbeit eine durch die Wahl einer zu geringen Abtastfrequenz von 100 MHz verursachten Beeinträchtigung der Signalqualität. Die getaktete Datenaufnahme beschreibt bei der niedrigen Frequenz nicht den gesamten Signalverlauf des auftreffenden Ions, sondern nur jeweils höchstens einen Punkt auf diesem. Der physikalische Sachverhalt ist trotz der technischen Störung zu erkennen und die hochfrequente Störung durch geeignete Signalaufarbeitung, beispielsweise durch Tiefpassfilterung, zu entfernen. Der Vorteil dieser Art der Umsetzung, die Unabhängigkeit von eventuellen zeitlichen Änderungen des beobachteten Phänomens, spricht für die Verwendung dieses Ansatzes.

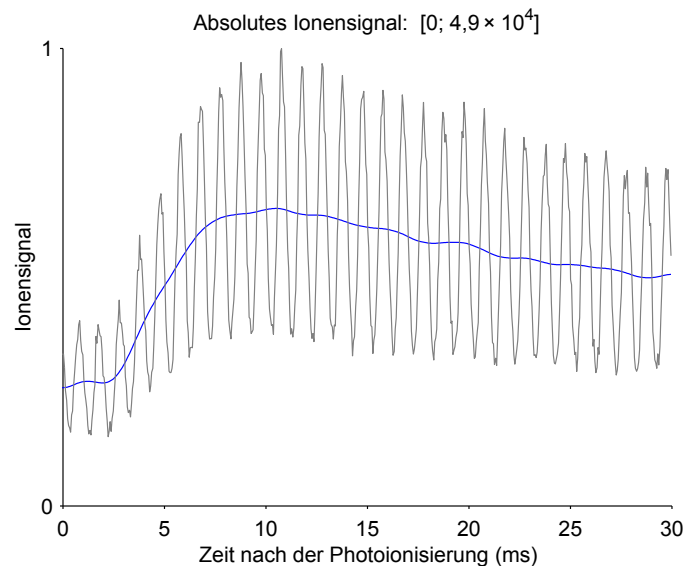


Abbildung 6.17: Beeinträchtigung der Signalqualität durch Unterabtastung. Die Wahl einer zu niedrigen Abtastfrequenz lässt die Bestimmung kurzer Signale prinzipiell nicht sicher zu. Der Verlauf des Ionensignals lässt sich nach rechnerischem Entfernen der hochfrequenten Störung mit einem Tiefpassfilter (hier wurde ein Butterworth-Filter angewendet) jedoch eindeutig beschreiben. Die Umsetzung der Messungen bei zeitaufgelöster Ionendetektion nach dem direkten Ansatz weisen den deutlichen Vorteil auf, nicht auf die Annahme einer langfristigen Konstanz des beobachteten Phänomens aufzubauen und sind dem integralen Ansatz gegenüber vorzuziehen.

Die Auswertung der aufgezeichneten Daten zum Ionensignalverlauf erfordert den Datenexport von Massenspektren aus den über die Datenaufnahmesoftware des Herstellers aufgezeichneten Daten. In der Form von TMSS erhalten sie den gesamten Signalverlauf am Ionendetektor über eine Zeitspanne von 10 ms im Anschluss an die Photoionisierung. In der Datenaufnahme wird für jedes dieser Segmente genau

ein Signalverlauf aufgezeichnet, der aus der hardwareseitigen Summation über eine Vielzahl von Einzelexperimenten resultiert, und als Massenspektrum gespeichert. Das als ASCII-Datei exportierte TMSS enthält den Verlauf des Ionensignals ab dem Start der Datenaufnahme, zeilenweise mit der gewählten zeitlichen Auflösung des *Digitizers*. Über die Zeilennummer lässt sich, unter Berücksichtigung der Gangabweichung beteiligter Uhren, der zeitliche Versatz zum Start der Datenaufnahme eindeutig bestimmen. Die Gangabweichung der Uhren lässt sich über die Länge der TMSS ermitteln. In der Interpretation wird die Gangabweichung durch die Betrachtung eines Zeit- bzw. Zeilenintervalls (also einer Toleranz bei der Massenzuordnung) berücksichtigt. TOF-Analysen an Ionen finden sich im TMSS periodisch mit der Frequenz der Beschleunigereinheit wieder. Die Zuordnung des Massensignals ist durch Kalibrierung möglich; eine konstante Ionenzufuhr kann durch Erhöhung der Laserfrequenz erreicht werden. Für die Aufnahme bei einer Frequenz des *Digitizers* von 100 MHz entspricht eine Zeile im TMSS der Zeitspanne von 10 ns. An dem verwendeten Massenspektrometer entspricht die Flugzeit des Pyrens (m/z 202) in der TOF-Analyse 22 680 ns. Mit einer Periode des TOF-Analysators von 50 μ s (entsprechend einer Frequenz von 20 kHz) tritt in den TMSS mit einer Länge von 10 ms periodisch im Abstand von etwa 5000 Zeilen ein Signal auf, das dem Analyten zuzuordnen ist und einem Datenpunkt auf dem stichprobenartig aufgezeichneten Ionensignalverlauf entspricht.

Für die Interpretation der TMSS wurde in den Experimenten dieser Arbeit eine Periode des TOF-Analysators von 5000,05 Zeilen im Mittel in der TMSS-Datei bestimmt und die Flugzeit des Analyten wurde mit einer Toleranz von ± 10 Zeilen um 2268 Zeilen Versatz zum Beschleunigerpuls der TOF-Messung ausgewertet. Nach der Zuordnung des massenspektrometrischen Signals stehen für jeweils eine Zeitspanne von 10 ms des betrachteten Signalverlaufs 200 Datenpunkte aus TOF-Analysen zur Verfügung, die in ihrer Folge den Ionensignalverlauf mit einer zeitlichen Auflösung von 50 ns beschreiben.

Der externe Triggerpuls wird durch die Beschleunigereinheit im Massenspektrometer analog aufgenommen; durch den *Digitizer* wird dieses Signal hingegen mit der Frequenz seiner internen Uhr verarbeitet, einem Raster, das durch diese Frequenz gegeben ist. Es entsteht dadurch ein zeitlicher Versatz zwischen Flugzeit und Flugzeitenbestimmung, der durch die Abtastfrequenz des *Digitizers* gesetzt wird. Bei einer Frequenz von 100 MHz liegen diese Fehler bei Zeiten von 10 ns. Für das verwendete Massenspektrometer entspricht eine Massendifferenz von m/z 1 im Bereich von m/z 200 etwa einem Unterschied der Flugzeiten von 60 ns und die Abweichung stellt für die Bestimmung von Nominalmassen keine Einschränkung dar, wenn die Flugzeiten in der Auswertung mit einer Toleranz eingerechnet werden.

6.6 Software

Als Datenaufnahmesoftware am micrOTOF kamen in den vorgestellten Messungen die Versionen 1.1 und 2.2 der Software micrOTOFcontrol zur Anwendung; zur Aus-

wertung und für den Export der aufgezeichneten Daten wurde das Programm Data Analysis in der Version 3.4 verwendet. Beide Programme werden mit dem micrOTOF durch Bruker Daltonik GmbH (Bremen, Deutschland) geliefert. Die Datenaufnahme erfolgte am Q-TOF in den vorgestellten Experimenten mit der Software MassLynx von Waters Corp. (Milford, Massachusetts, USA) in der Version 3.5. Die massenspektrometrischen Daten wurden am Q-TOF mit den Versionen 3.5 und 4.0 der Software MassLynx ausgewertet und exportiert. Die Programme liefen auf Personalcomputern mit Windows von Microsoft Corp. (Redmond, Washington, USA) in den Versionen NT und XP als Betriebssystem.

Die Auswertesoftware D2DeV ist auf der Grundlage von MATLAB 5.2 von The MathWorks, Inc. (Natick, Massachusetts, USA) geschrieben. Für den Zugriff auf XML-Dateien wird das Paket XMLTree (GPL-Lizenz) als Parser verwendet. Das Programm MSCS ist in Visual Basic 6.0 von Microsoft Corp. geschrieben. Die Emulation einer virtuellen RS-232-Schnittstelle und der Zugriff auf den Kommunikationskanal zwischen Massenspektrometer und der Software micrOTOFcontrol durch das Programm MSCS wurde auf der Grundlage der Programme com0com und hub4com des com0com-Projekts (GPL-Lizenz) umgesetzt. Für die Bedienung der Zählereinheit NI-6602 wurden Programme für die Interpreterumgebung LabWindows/CVI von National Instruments Corp. (Austin, Texas, USA) in der Version 5.0 verwendet. Als Kompiler für DOS-Programme in C++ wurde der GCC (GNU Compiler Collection, GCC-Team) verwendet. Die Programme in Basic wurden mit QuickBASIC 4.5 kompiliert und liefen unter DOS 6.2 von Microsoft Corp..

Für die Datenauswertung und Darstellung wurden außerdem Excel und Powerpoint von Microsoft Corp. verwendet.

6.7 Experimentelle Details

Die Tabelle 6.1 auf der nächsten Seite fasst die in den experimentellen Arbeiten verwendeten Chemikalien zusammen. In der Abbildung A.3 auf Seite 208 im Anhang A.2 sind Strukturformeln der Verbindungen zusammengestellt.

Die in den vorgestellten Experimenten verwendeten Analyten mit den gewählten Konzentrationen und Lösemitteln werden in der Tabelle 6.2 auf der nächsten Seite den Abbildungen dieser Arbeit zugeordnet. Die Tabelle 6.3 auf Seite 179 trägt für die Experimente am Q-TOF die APLI-Parameter zusammen; analog sind in der Tabelle 6.4 auf Seite 181 die APLI-Parameter für die Messungen am micrOTOF zusammengestellt. Für DIA-Messungen wird in der Tabelle 6.5 auf Seite 183 den gezeigten Darstellungen das beschriebene Massenspektrometer, die Darstellung des verwendeten PTC und die Verweilzeit an jedem Datenpunkt zugeordnet.

Die Tabelle 6.6 auf Seite 183 stellt die Spannungen für die Flugbahnparameter in den Messungen bei zeitaufgelöster Ionendetektion zusammen. Die zugewiesenen Parameter sind in der schematischen Darstellung in der Abbildung 3.3 auf Seite 31 vorgestellt.

6 Experimenteller Teil

Tabelle 6.1: Verwendete Chemikalien.

Bezeichnung	Gehalt ^a	Hersteller ^b
Benz[<i>a</i>]pyren	98,0 %	Sigma-Aldrich
Pyren	98,0 %	Sigma-Aldrich
Nikotin	98,0 %	Sigma-Aldrich
Tributylamin	99,5 %	Fluka
Dibenz[<i>b,d</i>]furan	98,0 %	Acros
7,9-Dimethylbenz[<i>c</i>]acridin	o. A.	Sigma-Aldrich
1,3-Diphenylbenz[<i>f</i>]chinolin	o. A.	o. A.
Toluol	99,9 %	Sigma-Aldrich
Toluol-d ₈	99,5 %	Merck
Deuteriumoxid	99,95 %	Merck
Acetonitril	99,9 %	Sigma-Aldrich
Acetonitril	99,9 %	Fisher Scientific
Acetonitril	99,9 %	Riedel-de Haën
Methanol	99,99 %	Acros
<i>n</i> -Heptan	99,0 %	Acros
Stickstoff	99,999 % Vol. (5.0)	Messer
Helium	99,2 (2.2)	Messer

^a Abkürzungen: o. A.: ohne Angabe; Synth.: Synthese

^b Vollständige Firmenangaben: Sigma-Aldrich: Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, Missouri, USA); Fisher Scientific: Thermo Fisher Scientific Inc. (Waltham, Massachusetts, USA); Fluka: *Fluka* Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, Missouri, USA); Acros: Acros Organics b.v.b.a. (Geel, Belgien); Merck: Merck KGaA, (Darmstadt, Deutschland); Riedel-de Haën: *Riedel-de Haën*, Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, Missouri, USA); Messer: Messer Industriegase GmbH (Sulzbach, Deutschland)

Tabelle 6.2: Zuordnung experimenteller Details der Probenaufgabe.

Abb. ^a	Lösem. ^b	H.gas ^c	Fl.fluss ^d	Komponenten ^e (Konzentration)
3.6	ACN	G	300	BaP(1)
3.15 a-c	ACN	F	300	BaP(100)
3.19 a-c	ACN	F	300	BaP(1)
3.20 a-c	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.1 a,b	ACN	F	300	BaP(1)
4.2 a,b	ACN	G	300	BaP(1), Nik(50)
4.4 a	ACN	F	300	BaP(1)
4.4 b,d	ACN	G	300	DMBA(11)
4.4 c	ACN	G	300	Nik(10)
4.5 a,b	ACN	G	300	Nik(10), Flu(1), BaP(1), Pyr(1)
4.6 a,b	ACN	G	300	BaP(0,04), Nik(25)
4.7 a	ACN	G	300	Nik(10), Flu(1), BaP(1), Pyr(1)
4.7 c	ACN	G	300	Nik(10), Flu(1), BaP(1), Pyr(1), Tol(0,1 % Vol.)
4.8 a,c	Heptan	F	300	DMBA(10)
4.8 b,d	Heptan	F	300	DMBA(10), Tol(10 % Vol.)
4.9	ACN	F	300	BaP(20)
4.11 a,b	ACN	G	300	BaP(1), Flu(1), Nik(10), HMAE(10)
4.12 a,b	ACN	G	300	BaP(1), Flu(1), Nik(10), HMAE(10)
4.13 a,b	ACN	G	300	DMBA(4)
4.13 c-e	ACN	G	300	DPBC(1)
4.13 f	ACN	G	300	DBF(1)
4.15 a	ACN	F	300	BaP(1)
4.15 b	ACN	G	300	Nik(10)
4.16 a	ACN	G	300	Pyr(1)
4.16 b	ACN	G	300	Pyr(1), BaP(1), Flu(1), Nap(1)

– Tabelle fortgesetzt –

– Fortsetzung Tabelle 6.2 –

Abb.	Lösem.	H.gas	Fl.fluss	Komponenten (Konzentration)
4.16 c	ACN	G	300	Pyr(1), BaP(1), Flu(1), Nap(1), Tol(200)
4.17 a	ACN	G	300	BaP(0,04), Nik(25)
4.17 b	ACN	G	300	BaP(0,04), Nik(25), Tol(0,1 % Vol.)
4.17 c	ACN	G	300	Pyr(1), BaP(1), Flu(1), Nik(10)
4.17 d	ACN	G	300	Pyr(1), BaP(1), Flu(1), Nik(10), Tol(0,1 % Vol.)
4.18 a,d	ACN	G	100	BaP(0,04), Nik(10), Tol(0,1 % Vol.), D ₂ O(1 % Vol.)
4.18 b,e	ACN	G	200	BaP(0,04), Nik(10), Tol(0,1 % Vol.), D ₂ O(1 % Vol.)
4.18 c,f	ACN	G	400	BaP(0,04), Nik(10), Tol(0,1 % Vol.), D ₂ O(1 % Vol.)
4.19 a–i	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.20 a–i	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.21 a–c	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.22 a–c	ACN	G	300	Flu(4)
4.23 a–i	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.24 a–f	ACN	G	300	BaP(1), Flu(1), Nik(10), HMAE(10)
4.25 a–c	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.26 a–c	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.27 a–f	ACN	G	300	BaP(1), Flu(1), Nik(10), HMAE(10)
4.28 a–c	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.29 a–i	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.30 a–f	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.31 a	ACN	G	300	BaP(1), Flu(1), Pyr(1), Nap(10)
4.31 b	Heptan	G	300	BaP(1), Flu(1), Pyr(1), Nap(10)
4.31 c	ACN	G	300	Nik(10)
4.31 d	Heptan	G	300	Nik(10)
4.32 a,c	ACN	G	300	BaP(0,04), Nik(25)
4.32 b,d	Heptan	G	300	BaP(0,04), Nik(25)
4.33 a	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.33 b	ACN	G	300	BaP(1)
4.34 a–c	kein	G	kein	BaP
4.35 a,b	kein	G	kein	Nik
4.36 a,b	ACN	G	300	BaP(1), Nik(50)
4.37 a–f	ACN	F	200	BaP(20)
4.38 a–e	ACN	F	200	BaP(20)
4.40 a,b	MeOH	F	100	Pyr(1)
4.41 a–d	MeOH	F	100	Pyr(100)
4.42 a–d	MeOH	F	100	Pyr(100)

^a Abbinungsnummer für die Darstellung in dieser Arbeit.^b Lösemittel; Abkürzungen: Acetonitril (ACN), Methanol (MeOH), *n*-Heptan (Heptan).^c Hilfgas Stickstoff; Abkürzungen: Druckgasflasche (F), Generator (G).^d Eingegebener Flüssigfluss ($\mu\text{l min}^{-1}$).^e Komponenten (Konzentration ($\mu\text{mol l}^{-1}$), wenn ohne Angabe); Abkürzungen: Benz[*a*]pyren (BaP), Nikotin (Nik), 7,9-Dimethylbenz[*c*]acridin (DMBA), Toluol (Tol), Pyren (Pyr), Toluol-*d*₈ (Tol-*d*₈), Fluoren (Flu), 9-Hydroxymethylanthracenyllessigsäure (HMAE), Tributylamin (TBA), Deuteriumoxid (D₂O), Naphthalin (Nap).**Tabelle 6.3:** Zuordnung experimenteller Details zu APLI-Messungen am Q-TOF.

Abb. ^a	Ax. Pos. Probe ^b	Rad. Pos. Probe ^c	Pos. Repeller ^d	Sp. Repeller ^e	Sp. Cone ^f	Fl. Nebulizer g. ^g	Fl. Desolvation g. ^h	Source bl. temp ⁱ	APCI/probe temp ^j	L.frequenz ^k	L.wellenlänge ^l	L.pulsenergie ^m	L.strahlquerschn. ⁿ	L.position ^o
3.6	8,2	17,4	52,6	200	40	150	150	150	300	var.	248	0,9	4,9	1,25; 0
3.19 a–c	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	13	0,03	var.

– Tabelle fortgesetzt –

6 Experimenteller Teil

– Fortsetzung Tabelle 6.3 –

Abb.	Ax. Pos. Probe	Rad. Pos. Probe	Pos. Repeller	Sp. Repeller	Sp. Cone	Fl. Nebulizer g.	Fl. Desolvation g.	Source bl. temp	APCI probe temp	L.frequenz	L.wellenlänge	L.pulsenergie	L.strahlquerschn.	L.position
4.1 a,b	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,0	0,03	var.
4.4 a	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,0	0,03	var.
4.4 b,d	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,0	0,03	var.
4.4 c	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	3,9	0,03	var.
4.5 a,b	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	3,6	0,03	var.
4.7 a	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	3,6	0,03	var.
4.7 c	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,2	0,03	var.
4.8 a–d	8,2	17,4	52,6	200	91	125	110	150	300	100	248	2,4	0,03	var.
4.11 a,b	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,8	0,03	var.
4.12 a,b	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,8	0,03	var.
4.13 a	opt.	opt.	opt.	opt.	91	opt.	opt.	150	300	100	248	15	opt.	opt.
4.13 b	opt.	opt.	opt.	opt.	91	opt.	opt.	150	300	100	248	15	opt.	opt.
4.13 c	opt.	opt.	opt.	opt.	91	opt.	opt.	150	300	100	248	15	opt.	opt.
4.13 d	opt.	opt.	opt.	opt.	91	opt.	opt.	150	300	100	248	15	opt.	opt.
4.13 e	opt.	opt.	opt.	opt.	91	opt.	opt.	150	300	100	248	15	opt.	opt.
4.13 f	opt.	opt.	opt.	opt.	91	opt.	opt.	150	300	100	248	15	opt.	opt.
4.15 a	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,0	0,03	var.
4.15 b	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	3,9	0,03	var.
4.16 a–c	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,2	0,03	var.
4.17 c,d	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	3,3	0,03	var.
4.22 a	8,2	17,4	52,6	0	91	150	150	150	300	100	248	4,2	0,03	var.
4.22 b	8,2	17,4	52,6	100	91	150	150	150	300	100	248	4,2	0,03	var.
4.22 c	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,2	0,03	var.
4.24 a,d	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,5	0,03	var.
4.24 b,e	6,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,5	0,03	var.
4.24 c,f	4,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,5	0,03	var.
4.27 a,d	8,2	17,4	52,6	200	91	150	50	150	300	100	248	4,5	0,03	var.
4.27 b,e	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	150	300	100	248	4,5	0,03	var.
4.27 c,f	8,2	17,4	52,6	200	91	150	250	150	300	100	248	4,5	0,03	var.
4.31 a–d	8,2	17,4	52,6	200	91	150	150	300	150	100	248	3,8	0,03	var.

Abkürzungen: var. (veränderlich), opt. (optimiert).

^a Verweis auf die Darstellung in dieser Arbeit.

^b Axiale Position *Probe*; (mm); Abstand der Achse zum »äußeren« *Sample cone*; Maximum: 8,2 mm; zusätzlicher Parameter.

^c Radiale Position *Probe*; (mm); Abstand der Vorderkante der *Probe* zur Achse des Vakuumeintritts; Maximum: 17,4 mm; zusätzlicher Parameter.

^d Position *Repeller*; (mm); Abstand zum »äußeren« *Sample cone*; zusätzlicher Parameter.

^e Spannung *Repeller*; (V); Bezug: Gehäusemasse; zusätzlicher Parameter.

^f Spannung *Cone*; (V); Minimum: 91 V; Parameter Q-TOF.

^g Fluss *Nebulizer gas*; ($l\ h^{-1}$); zusätzlicher Parameter.

^h Fluss *Desolvation gas*; ($l\ h^{-1}$); Parameter Q-TOF.

ⁱ *Source block temp*; ($^{\circ}C$); Parameter Q-TOF.

^j *APCI probe temp*; ($^{\circ}C$); Parameter Q-TOF.

^k Laserfrequenz; (Hz); Parameter APLI.

^l Laserwellenlänge; (nm); Parameter APLI.

^m Laserpulsenergie; (mJ); Parameter APLI.

ⁿ Laserstrahlquerschnitt; (mm^2); Höhe Vakuumeintritt; Parameter APLI.

^o Laserstrahlposition; (mm); (mm); Koordinaten nach Definition der DIA-Messungen auf Höhe des Vakuumeintritts; Parameter APLI.

Tabelle 6.4: Zuordnung experimenteller Details zu APLI-Messungen am micrOTOF.

Abb. ^a	Ax. Pos. Vaporizer ^b	Rad. Pos. Vaporizer ^c	Sp. Spray shield ^d	Sp. Capillary ^e	Vordruck Nebulizer ^f	Fluss Dry gas ^g	Temp. Dry ^h	Vaporizer temp ⁱ	L.frequenz ^j	L.wellenlänge ^k	L.pulsenergie ^l	L.strahlquerschn. ^m	L.position ⁿ
3.15 a	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	320	100	248	0,015	0,05	var.
3.15 b	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	320	100	248	0,015	0,03	var.
3.15 c	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	320	100	248	0,015	0,05	var.
3.20 a-c	18	26	-50 _e	-1000	3,0	180	200	325	300	248	0,9	0,03	var.
4.2 a,b	18	26	0 _i	-1500	3,0	180	200	325	100	248	1,8	0,03	var.
4.6 a,b	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	320	100	248	1,8	0,03	var.
4.9	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	0; -4,5
4.17 a,b	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	325	100	248	1,8	0,03	var.
4.18 a-f	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	325	100	248	1,8	0,03	var.
4.19 a	18	26	0 _e	-500	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.19 b	18	26	-25 _e	-500	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.19 c	18	26	-50 _e	-500	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.19 d	18	26	0 _e	-1000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.19 e	18	26	-25 _e	-1000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.19 f	18	26	-50 _e	-1000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.19 g	18	26	0 _e	-2000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.19 h	18	26	-25 _e	-2000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.19 i	18	26	-50 _e	-2000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.20 a	18	26	0 _e	-500	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.20 b	18	26	-25 _e	-500	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.20 c	18	26	-50 _e	-500	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.20 d	18	26	0 _e	-1000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.20 e	18	26	-25 _e	-1000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.20 f	18	26	-50 _e	-1000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.20 g	18	26	0 _e	-2000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.20 h	18	26	-25 _e	-2000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.20 i	18	26	-50 _e	-2000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.21 a	18	26	0 _e	-1000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.21 b	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	325	100	248	0,6	0,03	var.
4.21 c	18	26	-25 _e	-1000	3,0	180	200	325	100	248	0,9	0,03	var.
4.23 a	18	26	0 _e	-1000	3,0	180	200	325	200	248	0,9	0,03	var.
4.23 b	18	26	-25 _e	-1000	3,0	180	200	325	200	248	0,9	0,03	var.
4.23 c	18	26	-50 _e	-1000	3,0	180	200	325	200	248	0,9	0,03	var.
4.23 d	11	26	0 _e	-1000	3,0	180	200	325	200	248	0,9	0,03	var.
4.23 e	11	26	-25 _e	-1000	3,0	180	200	325	200	248	0,9	0,03	var.
4.23 f	11	26	-50 _e	-1000	3,0	180	200	325	200	248	0,9	0,03	var.
4.23 g	8	26	0 _e	-1000	3,0	180	200	325	200	248	0,9	0,03	var.
4.23 h	8	26	-25 _e	-1000	3,0	180	200	325	200	248	0,9	0,03	var.
4.23 i	8	26	-50 _e	-1000	3,0	180	200	325	200	248	0,9	0,03	var.
4.25 a	18	26	-50 _e	-1000	3,0	180	200	120	100	248	0,9	0,03	var.
4.25 b	18	26	-50 _e	-1000	3,0	180	200	220	100	248	0,9	0,03	var.
4.25 c	18	26	-50 _e	-1000	3,0	180	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.26 a	18	26	-50 _e	-1000	1,0	180	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.26 b	18	26	-50 _e	-1000	2,0	180	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.26 c	18	26	-50 _e	-1000	3,0	180	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.28 a	18	26	-50 _e	-1000	3,0	120	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.28 b	18	26	-50 _e	-1000	3,0	144	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.28 c	18	26	-50 _e	-1000	3,0	168	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.29 a	18	26	-20 _e	-1000	3,0	180	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.29 b	18	26	-50 _e	-1000	3,0	180	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.29 c	18	26	-80 _e	-1000	3,0	180	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.29 d	18	26	-20 _e	-1000	3,0	186	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.29 e	18	26	-50 _e	-1000	3,0	186	200	320	100	248	0,9	0,03	var.

– Tabelle fortgesetzt –

6 Experimenteller Teil

– Fortsetzung Tabelle 6.4 –

Abb.	Ax. Pos. Vaporizer	Rad. Pos. Vaporizer	Sp. Spray shield	Sp. Capillary	Vordruck Nebulizer	Fluss Dry gas	Temp. Dry	Vaporizer temp	L.frequenz	L.wellenlänge	L.pulsenergie	L.strahlquerschn.	L.position
4.29 f	18	26	-80 _e	-1000	3,0	186	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.29 g	18	26	-20 _e	-1000	3,0	192	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.29 h	18	26	-50 _e	-1000	3,0	192	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.29 i	18	26	-80 _e	-1000	3,0	192	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.30 a	18	26	-50 _e	-1000	3,0	174	50	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.30 b	18	26	-50 _e	-1000	3,0	174	150	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.30 c	18	26	-50 _e	-1000	3,0	174	250	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.30 d	18	26	-50 _e	-1000	3,0	186	50	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.30 e	18	26	-50 _e	-1000	3,0	186	150	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.30 f	18	26	-50 _e	-1000	3,0	186	250	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.32 a-d	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	325	100	248	1,8	0,03	var.
4.33 a	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.33 b	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	325	100	248	0,6	0,03	var.
4.34 a-c	18	26	0 _i	-1000	3,0	0	200	300	50	248	2,1	0,03	var.
4.35 a,b	18	26	0 _i	-1000	3,0	0	200	300	125	248	2,1	0,03	var.
4.36 a,b	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	325	100	248	2,3	0,03	var.
4.37 a	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	0,5; 0,5
4.37 b	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	2,5; 2,5
4.37 c	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	4,5; 4,0
4.37 d	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	6,5; 6,0
4.37 e	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	0,5; 4,5
4.37 f	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	0,5; -4,5
4.38 a	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	0,5; 0,0
4.38 b	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	2,5; 0,0
4.38 c	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	4,5; 0,0
4.38 d	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	6,5; 0,0
4.38 e	18	26	0 _i	-1000	3,0	180	200	375	0,25	248	2,5	0,03	7,5; 0,0
4.40 a	18	26	-50 _e	-500	3,0	180	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.40 b	18	26	-50 _e	-500	3,0	240	200	320	100	248	0,9	0,03	var.
4.41 a	18	26	-50 _e	-500	3,0	180	200	320	0,1	248	0,6	0,03	2,5; 2,0
4.41 b	18	26	-50 _e	-500	3,0	180	200	320	0,1	248	0,6	0,03	6,5; 2,0
4.41 c	18	26	-50 _e	-500	3,0	180	200	320	0,1	248	0,6	0,03	2,5; -2,0
4.41 d	18	26	-50 _e	-500	3,0	180	200	320	0,1	248	0,6	0,03	6,5; -2,0
4.42 a	18	26	-50 _e	-500	3,0	240	200	320	0,1	248	0,6	0,03	2,5; 2,0
4.42 b	18	26	-50 _e	-500	3,0	240	200	320	0,1	248	0,6	0,03	6,5; 2,0
4.42 c	18	26	-50 _e	-500	3,0	240	200	320	0,1	248	0,6	0,03	2,5; -2,0
4.42 d	18	26	-50 _e	-500	3,0	240	200	320	0,1	248	0,6	0,03	6,5; -2,0

Abkürzungen: var. (veränderlich).

^a Verweis auf die Darstellung in dieser Arbeit.

^b Axiale Position *Nebulizer*; (mm); Abstand der Achse zum *Spray shield*; Standard: 18 mm (Maximum); zusätzlicher Parameter.

^c Radiale Position *Vaporizer*; (mm); Abstand der Stirnfläche des *Vaporizers* zur Achse des Vakuumeintritts; Standard: 26 mm; zusätzlicher Parameter.

^d Spannung *Spray shield*; (V); Bezug Gehäusemasse; abgeleitet vom Parameter des microTOF Spannung *End plate offset* (Index »i«) oder durch externes Netzgerät mit Bezug Gehäusemasse (Index »e«).

^e Spannung *Capillary*; (V); Bezug Gehäusemasse; Parameter microTOF.

^f Vordruck *Nebulizer*; (bar); Parameter microTOF.

^g Fluss *Dry gas*; (l_h⁻¹); Parameter microTOF.

^h Temperatur *Dry*; (°C); Parameter microTOF.

ⁱ *Vaporizer temp*; (°C); Parameter microTOF.

^j Laserfrequenz; (Hz); Parameter APLI.

^k Laserwellenlänge; (nm); Parameter APLI.

^l Laserpulsenergie; (mJ); Parameter APLI.

^m Laserstrahlquerschnitt; (mm²); Höhe Vakuumeintritt; Parameter APLI.

ⁿ Laserstrahlposition; (mm); (mm); Koordinaten nach Definition der DIA-Messungen auf Höhe des Vakuumeintritts; Parameter APLI.

Tabelle 6.5: Zuordnung experimenteller Details zu DIA-Messungen.

Abbildung	MS ^a	PTC ^b	Verweilzeit ^c	Abbildung	MS ^a	PTC ^b	Verweilzeit ^c
3.15	micrOTOF	6.10 a	10	4.20 a–f	micrOTOF	6.10 a	10
3.19 a–c	Q-TOF	6.7 b	20	4.20 g–i	micrOTOF	6.10 b	2
3.20 a,b	micrOTOF	6.10 a	60	4.21 a–c	micrOTOF	6.10 a	10
3.20 c	micrOTOF	6.10 b	2	4.22 a–c	Q-TOF	6.7 b	20
4.1 a,b	Q-TOF	6.7 b	20	4.23 a–i	micrOTOF	6.10 b	2
4.2 a,b	micrOTOF	6.10 a	10	4.24 a–f	Q-TOF	6.7 a	20
4.4 a	Q-TOF	6.7 b	20	4.25 a–c	micrOTOF	6.10 a	10
4.4 b,d	Q-TOF	6.7 b	20	4.26 a–c	micrOTOF	6.10 a	10
4.4 c	Q-TOF	6.7 b	20	4.27 a–f	Q-TOF	6.7 a	20
4.5 a,b	Q-TOF	6.7 b	20	4.28 a–c	micrOTOF	6.10 a	10
4.6 a,b	micrOTOF	6.10 a	10	4.29 a–i	micrOTOF	6.10 a	10
4.7 a,b	Q-TOF	6.7 b	20	4.30 a–f	micrOTOF	6.10 a	10
4.8 a–d	Q-TOF	6.7 b	20	4.31 a–d	Q-TOF	6.7 b	20
4.12 a,b	Q-TOF	6.7 a	20	4.32 a–d	micrOTOF	6.10 a	10
4.15 a,b	Q-TOF	6.7 b	20	4.33 a	micrOTOF	6.10 a	10
4.16 a	Q-TOF	6.7 b	20	4.33 b	micrOTOF	6.10 a	10
4.17 a,b	micrOTOF	6.10 a	10	4.34 a–c	micrOTOF	6.12 b	10
4.17 c,d	Q-TOF	6.7 b	20	4.35 a,b	micrOTOF	6.12 b	10
4.18 a–f	micrOTOF	6.10 a	10	4.36 a,b	micrOTOF	6.10 a	10
4.19 a–f	micrOTOF	6.10 a	10	4.40 a,b	micrOTOF	6.10 a	10
4.19 g–i	micrOTOF	6.10 b	2				

^a Massenspektrometer^b Verweis auf eine Abbildung mit der Darstellung des PTC in der Ionenquelle^c Verweilzeit je Laserstrahlpositionierung des PTC**Tabelle 6.6:** Flugbahnparameter für Experimente bei zeitaufgelöster Ionendetektion. Zusammengefasst sind die Spannungen (gegen Gehäusemasse) auf den Elementen der Ionenflugbahn, vgl. Abbildung 3.3 auf Seite 31.

Abbildung ^a	Sp. Cap. exit ^b	Sp. Skimmer 1 ^c	Sp. Hex 1 ^d	Sp. Skimmer 2 ^e	Sp. Hex 2 ^f	Sp. L1S/E ^g	Sp. L2 ^h	Sp. L3 ⁱ	Sp. L4 ^j	Sp. L5 ^k
4.9 a,b	150	33,2	23,2	21,0	21,0	10,0 _i	5,1	–15,7	–3,0	–27,0
4.37 a–f	150	33,2	23,2	21,0	21,0	10,0 _i	5,1	–15,7	–3,0	–27,0
4.38 a–e	150	33,2	23,2	21,0	21,0	10,0 _i	5,1	–15,7	–3,0	–27,0
4.41 a–d	100	33,3	25,0	21,0	13,5	0,0 _e	–5,0	–5,0	–10,0	–10,0
4.42 a–d	100	33,3	25,0	21,0	13,5	0,0 _e	–5,0	–5,0	–10,0	–10,0

^a Verweis auf die Darstellung in dieser Arbeit.^b Spannung *Capillary exit*; (V); Parameter micrOTOF.^c Spannung *Skimmer 1*; (V); Parameter micrOTOF.^d Spannung *Hex 1*; (V); Parameter micrOTOF.^e Spannung *Skimmer 2*; (V); Parameter micrOTOF.^f Spannung *Hex 2*; (V); Parameter micrOTOF.^g Spannung *L1S*, Spannung *L1E*; (V); Parameter micrOTOF Spannung *L1S* (Index »i«) oder durch externes Netzgerät mit Bezug Gehäusemasse (Index »e«).^h Spannung *L2*; (V); Parameter micrOTOF.ⁱ Spannung *L3*; (V); Parameter micrOTOF.^j Spannung *L4*; (V); Parameter micrOTOF.^k Spannung *L5*; (V); Parameter micrOTOF.

Literaturverzeichnis

Für die Quellenangaben werden die nach der ACS (ACS: engl. *American Chemical Society*) üblichen und zu verwendenden Abkürzungen für Zeitschriftennamen verwendet. Ein öffentliches Verzeichnis dieser wird durch den CAS (CAS: engl. *Chemical Abstracts Service*) zur Verfügung gestellt.^[101]

- [1] Guilhaus, M. Special feature: Tutorial. Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry. Physical and instrumental concepts. *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 1519–1532.
- [2] Guilhaus, M.; Mlynski, V.; Selby, D. Perfect timing: Time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 951–962.
- [3] Cotter, R. J. *Time-of-flight mass spectrometry: Instrumentation and applications in biological research*, 1. Aufl.; ACS Professional Reference Books: Washington, DC, USA, 1997.
- [4] Dawson, J. H. J.; Guilhaus, M. Orthogonal-acceleration time-of-flight mass spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1989**, *3*, 155–159.
- [5] Covey, T. R.; Thomson, B. A.; Schneider, B. B. Atmospheric pressure ion sources. *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 870–897.
- [6] Gross, J. H. *Mass spectrometry. A textbook*, 1. Aufl.; Springer: Berlin, Deutschland, 2004.
- [7] Cech, N. B.; Enke, C. G. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals. *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, *20*, 362–387.
- [8] Kim, T.; Udseth, H. R.; Smith, R. D. Improved ion transmission from atmospheric pressure to high vacuum using a multicapillary inlet and electrodynamic ion funnel interface. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5014–5019.
- [9] Yamashita, M.; Fenn, J. B. Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451–4459.

- [10] Alexandrov, M. L.; Gall, L. N.; Krasnov, N. V.; Nikolaev, V. I.; Pavlenko, V. A.; Shkurov, V. A. Extraction of ions from solutions under atmospheric pressure as a Method for mass spectrometric analysis of bioorganic compounds. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2008**, *22*, 267–270.
- [11] Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science* **1989**, *246*, 64–71.
- [12] Whitehouse, C. M.; Dreyer, R. N.; Yamashita, M.; Fenn, J. B. Electrospray interface for liquid chromatographs and mass spectrometers. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 675–679.
- [13] Thomson, B. A.; Iribarne, J. V. The fate of electrical charges in evaporating cloud droplets. *Rev. Geophys.* **1978**, *16*, 431–434.
- [14] Thomson, B. A.; Iribarne, J. V. Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4451–4463.
- [15] Bruins, A. P.; Covey, T. R.; Henion, J. D. Ion spray interface for combined liquid chromatography/atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2642–2646.
- [16] Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B. Molecular beams of macroions. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240–2249.
- [17] Iribarne, J. V.; Thomson, B. A. On the evaporation of small ions from charged droplets. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2287–2294.
- [18] Taffin, D. C.; Ward, T. L.; Davis, E. J. Electrified droplet fission and the Rayleigh limit. *Langmuir* **1989**, *5*, 376–384.
- [19] Kebarle, P.; Peschke, M. On the mechanisms by which the charged droplets produced by electrospray lead to gas phase ions. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *406*, 11–35.
- [20] Wilm, M. S.; Mann, M. Electrospray and Taylor-cone theory, Dole's beam of macromolecules at last? *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *136*, 167–180.
- [21] Covey, T. R. Pneumatically assisted electrospray. In *Ionization methods*, 1. Aufl.; Gross, M. L., Caprioli, R. M., Hrsg.; The encyclopedia of mass spectrometry; Elsevier: Amsterdam, Niederlande, 2007; Bd. 6; S. 426–435.

- [22] Bi, H.; Hoffman, K. L.; Pace, G.; Rossi, D. T. Mixed-mechanism ionization to enhance sensitivity in atmospheric pressure ionization LC/MS. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2000**, *22*, 861–867.
- [23] Hirabayashi, A.; Sakairi, M.; Koizumi, H. Sonic spray ionization method for atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4557–4559.
- [24] Takáts, Z.; Wiseman, J. M.; Gologan, B.; Cooks, R. G. Electrosonic spray ionization. A gentle technique for generating folded proteins and protein complexes in the gas phase and for studying ion-molecule reactions at atmospheric pressure. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 4050–4058.
- [25] Cristoni, S.; Bernardi, L. R.; Guidugli, F.; Tubaro, M.; Traldi, P. The role of different phenomena in surface-activated chemical ionization (SACI) performance. *J. Mass Spectrom.* **2005**, *40*, 1550–1557.
- [26] Horning, E. C.; Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Haegele, K. D.; Horning, M. G.; Stillwell, R. N. Liquid chromatograph-mass spectrometer-computer analytical systems: A continuous-flow system based on atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr., A* **1974**, *99*, 13–21.
- [27] Thomson, B. A. The heated nebulizer LC-MS interface. In *Ionization methods*, 1. Aufl.; Gross, M. L., Caprioli, R. M., Hrsg.; The encyclopedia of mass spectrometry; Elsevier: Amsterdam, Niederlande, 2007; Bd. 6; S. 366–370.
- [28] Robb, D. B.; Covey, T. R.; Bruins, A. P. Atmospheric pressure photoionization: An ionization method for liquid chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3653–3659.
- [29] Syage, J. A.; Hanning-Lee, M. A.; Hanold, K. A. A man-portable, photoionization time-of-flight mass spectrometer. *Field Anal. Chem. Technol.* **2000**, *4*, 204–215.
- [30] Ratcliffe, L. V.; Rutten, F. J. M.; Barrett, D. A.; Whitmore, T.; Seymour, D.; Greenwood, C.; Aranda-Gonzalvo, Y.; Robinson, S.; McCoustra, M. Surface analysis under ambient conditions using plasma-assisted desorption/ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 6094–6101.
- [31] Neidholdt, E. L.; Beauchamp, J. L. Compact ambient pressure pyroelectric ion source for mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 3945–3948.
- [32] Shen, W.-L.; Satzger, R. D. Development of a low-power microwave atmospheric pressure molecular ionization source for mass spectrometry with direct introduction of gaseous and liquid organic samples. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1960–1964.

- [33] Moini, M.; Xia, M.; Stewart, J. B.; Hofmann, B. Atmospheric pressure microwave induced plasma ionization source for molecular mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 42–49.
- [34] de Wit, J. S. M.; Jorgenson, J. W. Photoionization detector for open-tubular liquid chromatography. *J. Chromatogr., A* **1987**, *411*, 201–212.
- [35] Koster, G.; Bruins, A. P. Mechanisms for ion formation in LC/MS by atmospheric pressure photo-ionization (APPI). Proceedings of the 49th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Chicago, Illinois, USA, May 27–31, 2001.
- [36] Syage, J. A. Mechanism of $[M + H]^+$ formation in photoionization mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15*, 1521–1533.
- [37] Amad, M. H.; Cech, N. B.; Jackson, G. S.; Enke, C. G. Importance of gas-phase proton affinities in determining the electrospray ionization response for analytes and solvents. *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 784–789.
- [38] Raffaelli, A.; Saba, A. Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* **2003**, *22*, 318–331.
- [39] Syage, J. A.; Nies, B. J.; Evans, M. D.; Hanold, K. A. Field-portable, high-speed GC/TOFMS. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2001**, *12*, 648–655.
- [40] Driscoll, J. N. (HNU Systems Inc., Newton Upper Falls, Massachusetts, USA). Photoionization. United States Patent 3 933 432, 1976.
- [41] Driscoll, J.; Clarici, J. Ein neuer Photoionisationsdetektor für die Gas-Chromatographie. *Chromatographia* **1976**, *9*, 567–570.
- [42] Lias, S. G. In *NIST Chemistry WebBook*; Linstrom, P. J., Mallard, W. G., Hrsg.; NIST Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, Maryland, USA, <http://webbook.nist.gov> (Zugriff am 11. Februar 2010).
- [43] Kauppila, T. J.; Kotiaho, T.; Kostianen, R.; Bruins, A. P. Negative ion-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15*, 203–211.
- [44] Kauppila, T. J.; Kostianen, R. Dopant-assisted Atmospheric Pressure Photoionization. In *Ionization methods*, 1. Aufl.; Gross, M. L., Caprioli, R. M., Hrsg.; The encyclopedia of mass spectrometry; Elsevier: Amsterdam, Niederlande, 2007; Bd. 6; S. 223–229.

- [45] Tubaro, M.; Marotta, E.; Seraglia, R.; Traldi, P. Atmospheric pressure photoionization mechanisms. 2. The case of benzene and toluene. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, *17*, 2423–2429.
- [46] Watson, J. T.; Sparkman, O. D. *Introduction to mass spectrometry. Instrumentation, applications, and strategies for data interpretation*, 4. Aufl.; John Wiley & Sons: New York, USA, 2007.
- [47] McLafferty, F. W. *Interpretation of mass spectra*, 3. Aufl.; Organic Chemistry Series; University Science Books: Mill Valley, Kalifornien, USA, 1980.
- [48] Kersten, H.; Funcke, V.; Lorenz, M.; Brockmann, K. J.; Benter, T.; O'Brien, R. Evidence of neutral radical induced analyte ion transformations in APPI and near-VUV APLI. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 1868–1880.
- [49] Jagota, K. Untersuchungen zum Einsatz von Charge-Transfer-Dopanten in der Atmosphärendruck-Lasermassenspektrometrie (DA-APLI MS). Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, Deutschland, 2010.
- [50] Constapel, M.; Schellenträger, M.; Schmitz, O. J.; Gäb, S.; Brockmann, K. J.; Giese, R.; Benter, T. Atmospheric-pressure laser ionization: a novel ionization method for liquid chromatography/mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2005**, *19*, 326–336.
- [51] Droste, S.; Schellenträger, M.; Constapel, M.; Gäb, S.; Lorenz, M.; Brockmann, K. J.; Benter, T.; Lubda, D.; Schmitz, O. J. A silica-based monolithic column in capillary HPLC and CEC coupled with ESI-MS or electrospray-atmospheric-pressure laser ionization-MS. *Electrophoresis* **2005**, *26*, 4098–4103.
- [52] Schiewek, R.; Schellenträger, M.; Mönnikes, R.; Lorenz, M.; Giese, R.; Brockmann, K. J.; Gäb, S.; Benter, T.; Schmitz, O. J. Ultrasensitive determination of polycyclic aromatic compounds with atmospheric-pressure laser ionization as an interface for GC/MS. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4135–4140.
- [53] Schmitz, O. J.; Benter, T. Atmospheric pressure laser ionization (APLI). In *Advances in LC-MS instrumentation*, 1. Aufl.; Cappiello, A., Hrsg.; Journal of Chromatography Library; Elsevier: Amsterdam, Niederlande, 2007; Bd. 72; S. 89–114.
- [54] Benter, T. Atmospheric Pressure Laser Ionization. In *Ionization methods*, 1. Aufl.; Gross, M. L., Caprioli, R. M., Hrsg.; The encyclopedia of mass spectrometry; Elsevier: Amsterdam, Niederlande, 2007; Bd. 6; S. 251–257.
- [55] Lorenz, M.; Schiewek, R.; Brockmann, K. J.; Schmitz, O. J.; Gäb, S.; Benter, T. The distribution of ion acceptance in atmospheric pressure ion sources:

- Spatially resolved APLI measurements. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2008**, *19*, 400–410.
- [56] Schrader, W.; Panda, S. K.; Brockmann, K. J.; Benter, T. Characterization of non-polar aromatic hydrocarbons in crude oil using atmospheric pressure laser ionization and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (APLI FT-ICR MS). *Analyst* **2008**, *133*, 867–869.
- [57] Schiewek, R.; Lorenz, M.; Giese, R.; Brockmann, K. J.; Benter, T.; Gäb, S.; Schmitz, O. J. Development of a multipurpose ion source for LC-MS and GC-API MS. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *392*, 87–96.
- [58] Schiewek, R.; Mönnikes, R.; Wulf, V.; Gäb, S.; Brockmann, K. J.; Benter, T.; Schmitz, O. J. A universal ionization label for the APLI-(TOF)MS analysis of small molecules and polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9989–9992.
- [59] Schmitt-Kopplin, P.; Englmann, M.; Rossello-Mora, R.; Schiewek, R.; Brockmann, K. J.; Benter, T.; Schmitz, O. J. Combining chip-ESI with APLI (cE-SILI) as a multimode source for analysis of complex mixtures with ultrahigh-resolution mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391*, 2803–2809.
- [60] Compton, R. N.; Stockdale, J. A. D.; Cooper, C. D.; Tang, X.; Lambropoulos, P. Photoelectron angular distributions from multiphoton ionization of cesium atoms. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1984**, *30*, 1766–1774.
- [61] Johnson III, R. D.; Tsai, B. P.; Hudgens, J. W. The electronic spectrum of the GeH₃ radical. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4558–4563.
- [62] Schlag, E. W.; Neusser, H. J. Multiphoton mass spectrometry. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 355–360.
- [63] Weickhardt, C.; Moritz, F.; Grottemeyer, J. Account: Multiphoton ionization mass spectrometry: Principles and fields of application. *Eur. J. Mass Spectrom.* **1996**, *2*, 151–160.
- [64] Wöhrle, D.; Tausch, M.; Stohrer, W.-D. *Photochemie*, 1. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 1998.
- [65] Zakheim, D. S.; Johnson, P. M. Rate equation modelling of molecular multiphoton ionization dynamics. *Chem. Phys.* **1980**, *46*, 263–272.
- [66] Hügel, H. *Strahlwerkzeug Laser*, 1. Aufl.; Teubner: Stuttgart, Deutschland, 1992.
- [67] Lorenz, M.; Brockmann, K. J.; Schiewek, R.; Constapel, M.; Schellenträger, M.; Mangas Suárez, A. L.; Schmitz, O. J.; Gäb, S.; Benter, T. On the ionization mechanisms in APLI vs. APPI. Proceedings of the 54th ASMS Conference on

Mass Spectrometry and Allied Topics, Seattle, Washington, USA, May 28 – June 01, 2006.

- [68] Lorenz, M.; Schiewek, R.; Brockmann, K. J.; Mangas Suárez, A. L.; Gäb, S.; Schmitz, O. J.; Benter, T. Investigations of ionization mechanisms present in atmospheric pressure ion sources using APLI. Proceedings of the 55th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Indianapolis, Indiana, USA, May 27–31, 2007.
- [69] Lorenz, M.; Klee, S.; Mönnikes, R.; Mangas Suárez, A. L.; Brockmann, K. J.; Schmitz, O. J.; Gäb, S.; Benter, T. Atmospheric pressure laser ionization (APLI): Investigations on ion transport in atmospheric pressure ion sources. Proceedings of the 56th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Denver, Colorado, USA, May 25–29, 2008.
- [70] Lorenz, M.; Wißdorf, W.; Klee, S.; Kersten, H.; Brockmann, K. J.; Benter, T. Ion transport processes in API sources: Temporally and spatially resolved APLI measurements. Proceedings of the 57th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Philadelphia, Pennsylvania, USA, May 24–28, 2009.
- [71] Franzen, J. (Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen, Deutschland). Method and device for transport of ions in gas through a capillary. United States Patent 5 736 740, 1998.
- [72] Lide, D. R., Hrsg. *CRC Handbook of chemistry and physics*, 90. Aufl.; CRC Press: Boca Raton, Florida, USA, 2009.
- [73] Kantrowitz, A.; Grey, J. A high intensity source for the molecular beam. Part I. Theoretical. *Rev. Sci. Instrum.* **1951**, 22, 328–332.
- [74] Kistiakowsky, G. B.; Slichter, W. P. A high intensity source for the molecular beam. Part II. Experimental. *Rev. Sci. Instrum.* **1951**, 22, 333–337.
- [75] Anderson, J. B.; Andres, R. P.; Fenn, J. B. Supersonic Nozzle Beams. In *Molecular beams*; Ross, J., Hrsg.; Advances in chemical physics; John Wiley & Sons: New York, USA, 2007; Bd. 10; S. 275–317.
- [76] Moore, J. H.; Davis, C. C.; Coplan, M. A.; Greer, S. C. *Building scientific apparatus*, 4. Aufl.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2009.
- [77] Shapiro, A. H. *The dynamics and thermodynamics of compressible fluid flow*, 1. Aufl.; John Wiley & Sons: New York, USA, 1953.
- [78] Michalke, A. Beitrag zur Rohrströmung kompressibler Fluide mit Reibung und Wärmeübergang. *Ing.-Arch.* **1987**, 57, 377–392.

- [79] Adam, H., Walcher, W., Hrsg. Wutz, M.: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, 5. Aufl.; Vieweg: Braunschweig, Deutschland, 1992.
- [80] Mönnikes, R. N. Kopplung einer MPLI-Quelle an ein Flugzeitmassenspektrometer und Entwicklung von Ionisationslabeln für die GC-Anwendung. Doktorarbeit, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, Deutschland, 2009.
- [81] Schiewek, R. Entwicklung einer Multi-Purpose Ionenquelle für die AP-MS sowie Design und Anwendung von APLI-Ionisationslabeln. Doktorarbeit, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, Deutschland, 2008.
- [82] Lorenz, M. Untersuchungen zur resonanten Laserionisation bei Atmosphärendruck. Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, Deutschland, 2005.
- [83] Eastgate, H. F. Optical waveguide for UV transmission. United States Patent 6 163 641, 2000.
- [84] Oser, H.; Thanner, R.; Grotheer, H. H. Jet-REMPI for the detection of trace gas compounds in complex gas mixtures, a tool for kinetic research and incinerator process control. *Combust. Sci. Technol.* **1996**, *116*, 567–582.
- [85] Onoda, T.; Saito, G.; Imasaka, T. Scheme for collinear ionization in supersonic jet/multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *412*, 213–219.
- [86] Schmidt, S.; Appel, M. F.; Garnica, R. M.; Schindler, R. N.; Benter, T. Atmospheric Pressure Laser Ionization. An analytical technique for highly selective detection of ultralow concentrations in the gas phase. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3721–3729.
- [87] Boesl, U. Laser mass spectrometry for environmental and industrial chemical trace analysis. *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 289–304.
- [88] Fraser, G. W. The ion detection efficiency of microchannel plates (MCPs). *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *215*, 13–30.
- [89] Nyquist, H. Certain topics in telegraph transmission theory. *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.* **1928**, *47*, 617–644.
- [90] Hunter, E. P. L.; Lias, S. G. Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 413–656.
- [91] Anicich, V. G. *An index of the literature for bimolecular gas phase cation-molecule reaction kinetics*; JPL Publications 03-19; Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology: Pasadena, Kalifornien, USA, 2003.

- [92] Keller-Rudek, H.; Moortgat, G. K. MPI-Mainz-UV-Vis spectral atlas of gaseous molecules. Online-Datenbank, <http://www.atmosphere.mpg.de/spectral-atlas-mainz> (Zugriff im Januar 2010).
- [93] Eden, S.; Limão Vieira, P.; Kendall, P.; Mason, N. J.; Hoffmann, S. V.; Spyrou, S. M. High resolution photo-absorption studies of acrylonitrile, C_2H_3CN , and acetonitrile, CH_3CN . *Eur. Phys. J. D* **2003**, *26*, 201–210.
- [94] Fally, S.; Vandaele, A. C.; Carleer, M.; Hermans, C.; Jenouvrier, A.; Mérienne, M. F.; Coquart, B.; Colin, R. Fourier transform spectroscopy of the O_2 Herzberg Bands. III. Absorption cross sections of the collision-induced bands and of the Herzberg continuum. *J. Mol. Spectrosc.* **2000**, *204*, 10–20.
- [95] Hatano, Y. Interaction of photons with molecules – cross-sections for photoabsorption, photoionization, and photodissociation. *Radiat. Environ. Biophys.* **1999**, *38*, 239–247.
- [96] Nuth, J. A.; Glicker, S. The vacuum ultraviolet spectra of HCN, C_2N_2 , and CH_3CN . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1982**, *28*, 223–231.
- [97] Au, J. W.; Cooper, G.; Burton, G. R.; Olney, T. N.; Brion, C. E. The valence shell photoabsorption of the linear alkanes, C_nH_{2n+2} ($n = 1-8$): absolute oscillator strengths (7–220 eV). *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 209–239.
- [98] Bertrand, C.; Collin, G. J.; Gagnon, H. Coefficients d'absorption et rendements quantiques ioniques de composés inorganiques et d'hydrocarbures insaturés. *J. Chim. Phys.* **1975**, *72*, 719–723.
- [99] Ogawa, S.; Ogawa, M. Absorption cross sections of $O_2(a^1\Delta_g)$ and $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ in the region from 1087 to 1700 Å. *Can. J. Phys.* **1975**, *53*, 1845–1852.
- [100] Burton, C. S.; Noyes, W. A., Jr. Electronic energy relaxation in toluene vapor. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1705–1714.
- [101] Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI) search tool. Online-Datenbank, <http://cassi.cas.org> (Zugriff am 30. Juli 2010).

Tabellenverzeichnis

3.1	Mischungsverhältnisse des Analyten (bzw. des Dopanten Toluol).	38
4.1	Minimale Ionen transportzeiten am micrOTOF.	131
6.1	Verwendete Chemikalien.	178
6.2	Zuordnung experimenteller Details der Proben aufgabe.	178
6.3	Zuordnung experimenteller Details zu APLI-Messungen am Q-TOF.	179
6.4	Zuordnung experimenteller Details zu APLI-Messungen am micrOTOF.	181
6.5	Zuordnung experimenteller Details zu DIA-Messungen.	183
6.6	Flugbahnparameter für Experimente bei zeitaufgelöster Ionendetektion.	183

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip der APLI.	11
1.2	Jablonski-Diagramm.	14
1.3	Elementarprozesse der resonanten Zweiphotonenionisierung.	16
1.4	Laserstrahlprofil im Bereich des Nahfelds.	19
3.1	Ionenquelle des Q-TOF.	27
3.2	Ionenquelle des micrOTOF.	30
3.3	Druckreduktion und Flugbahn beim micrOTOF.	31
3.4	Verdampferstufen der Massenspektrometer.	33
3.5	Druckabnahme in der Transferkapillare.	35
3.6	Laserfrequenzabhängigkeit des Ionensignals in der APLI.	40
3.7	Transmission der Lösemittel in APPI und APLI.	42
3.8	Gruppen von Analyten in DIA-Messungen.	43
3.9	Laserstrahlpositionierung durch Verschieben einer Sammellinse.	46
3.10	Geometrie des fokussierten Laserstrahls.	47
3.11	Strahlverlauf in der Ionenquelle.	49
3.12	Pulsleistungsdichte als Funktion des Abstands zum Brennpunkt.	50
3.13	Signalabhängigkeit der APLI von der Pulsleistungsdichte.	51
3.14	Verlauf der Leistungsdichte bei Tiefenbeschränkung.	52
3.15	Tiefenabhängigkeit zweidimensionaler DIA-Graphen.	53
3.16	Lage und Orientierung der Koordinatensysteme.	56
3.17	Zuordnung von Volumenelementen.	58
3.18	Datenaufnahme und Rohdateninterpretation.	60
3.19	Synchronisierung des Messsystems.	61
3.20	Optische Auflösung, Messzeit und Interpolation.	63
3.21	Visualisierungsprozess.	64
3.22	Steuerlogik batchprogrammierter DIA-Messungen.	66
3.23	Integral zeitaufgelöste Ionendetektion, Messprinzip.	70
3.24	Direkte zeitaufgelöste Ionendetektion, Messprinzip.	72
4.1	Darstellung und räumliche Einordnung eines DIA-Graphen (Q-TOF).	76
4.2	Darstellung und räumliche Einordnung eines DIA-Graphen (micrO-TOF).	77

4.3	Analyt- und Ionenakzeptanzverteilung und Ionisierungsvolumen. . .	79
4.4	Gemeinsamkeiten und Unterschiede der DIA-Strukturen (Q-TOF). .	81
4.5	Bildungsmechanismus im DIA-Graphen (Q-TOF).	82
4.6	Bildungsmechanismus im DIA-Graphen (micrOTOF).	83
4.7	Zusammenhang zwischen Abständen und Reaktionszeiten (Q-TOF).	84
4.8	Verschiedene DIA-Beiträge eines Analyten (Q-TOF).	85
4.9	Ionensignalverlauf im Anschluss an die Photoionisierung (micrOTOF).	87
4.10	Ausbildung eines quasikontinuierlichen Ionensignalverlaufs.	88
4.11	Parameter Laserstrahlposition im Massenspektrum (Q-TOF).	89
4.12	Laserstrahlpositionsabhängigkeit als DIA-Darstellungen (Q-TOF). .	90
4.13	Vergleichsmessungen APPI vs. APLI (Q-TOF).	93
4.14	Geometrische Unterschiede von APPI und APLI (Q-TOF).	94
4.15	Ursache der Unterschiede zwischen APPI und APLI (Q-TOF). . . .	96
4.16	Interferenz zwischen Radikalkationen (Q-TOF).	97
4.17	Interferenz durch den Dopanten (micrOTOF).	98
4.18	Heterogene Chemie in der DA-APLI (micrOTOF).	100
4.19	Spannungen <i>Capillary</i> und <i>Spray shield</i> im DIA-Graphen (micrO- TOF), I.	104
4.20	Spannungen <i>Capillary</i> und <i>Spray shield</i> im DIA-Graphen (micrO- TOF), II.	105
4.21	Spannungen in den feldfreien Ionisierungsmethoden (micrOTOF). .	106
4.22	Spannung <i>Repeller</i> im DIA-Graphen (Q-TOF).	107
4.23	Axiale Position <i>Vaporizer</i> im DIA-Graphen (micrOTOF).	109
4.24	Axiale Position <i>Probe</i> im DIA-Graphen (Q-TOF).	110
4.25	<i>Vaporizer temp</i> im DIA-Graphen (micrOTOF).	111
4.26	Vordruck <i>Nebulizer</i> im DIA-Graphen (micrOTOF).	112
4.27	Fluss <i>Nebulizer gas</i> im DIA-Graphen (Q-TOF).	113
4.28	Fluss <i>Dry gas</i> im DIA-Graphen (micrOTOF), I.	114
4.29	Fluss <i>Dry gas</i> im DIA-Graphen (micrOTOF), II.	115
4.30	Temperatur <i>Dry gas</i> im DIA-Graphen (micrOTOF).	116
4.31	Lösemittelwahl im DIA-Graphen (Q-TOF).	118
4.32	Lösemittelwahl im DIA-Graphen (micrOTOF).	119
4.33	Analyt-Lösemittel-Kombinationen im DIA-Graphen (micrOTOF). .	120
4.34	DIA-Messungen an der GC-APLI (micrOTOF), I.	124
4.35	DIA-Messungen an der GC-APLI (micrOTOF), II.	125
4.36	Einordnung der Ionensignalverläufe in DIA-Graphen (micrOTOF), I.	132
4.37	Ionentransportzeiten als Funktion der <i>radialen</i> Lage (micrOTOF). .	133
4.38	Ionentransportzeiten als Funktion der <i>axialen</i> Lage (micrOTOF). . .	135
4.39	Ionentransportzeiten als Funktion der Lage (Modell).	136
4.40	Einordnung der Ionensignalverläufe in DIA-Graphen (micrOTOF), II.	138
4.41	Ionentransportzeiten und DIA-Graphen (micrOTOF), I.	139
4.42	Ionentransportzeiten und DIA-Graphen (micrOTOF), II.	140

6.1	Verlauf des Laserstrahlquerschnitts.	153
6.2	Positioniertisch für die Umsetzung der räumlichen Auflösung.	156
6.3	Träger zur Erzeugung von Kalibriermustern.	157
6.4	APLI-Ausrüstung des Q-TOF.	159
6.5	Ausrichtung der Komponenten bei DIA-Messungen am Q-TOF.	160
6.6	Erzeugte Kalibriermuster am Q-TOF.	161
6.7	Darstellung verwendeter PTC für DIA-Messungen am Q-TOF.	162
6.8	Ausrichtung der Komponenten bei DIA-Messungen am micrOTOF.	164
6.9	Erzeugte Kalibriermuster am micrOTOF.	164
6.10	Darstellung verwendeter PTC für DIA-Messungen am micrOTOF.	165
6.11	Probenzufuhr aus der Gasphase für die Aufnahme von DIA-Messungen.	168
6.12	Darstellung verwendeter PTC für DIA-Messungen an der GC-APLI.	168
6.13	Signalleitungen zeitaufgelöste APLI im integralen Ansatz.	170
6.14	Timing zeitaufgelöste APLI im integralen Ansatz.	172
6.15	Signalleitungen zeitaufgelöste APLI im direkten Ansatz.	173
6.16	Timing zeitaufgelöste APLI im direkten Ansatz.	174
6.17	Beeinträchtigung der Signalqualität durch Unterabtastung.	175
A.1	GUI des Programms D2Dc.	207
A.2	GUI des Programms D2DeV.	207
A.3	Strukturformeln verwendeter Analyten.	208
B.1	Schaltplan der Elektronik für die Laserstrahlpositionierung.	218

Verzeichnis der Listings

B.1	Quelltext des Programms D2Dc (d2dc.bas).	209
B.2	d2df: Die Methode stveval (privat).	220
B.3	d2df: Die Methode d2draw.	221
B.4	d2df: Die Methode d2dplot.	222
B.5	d2df: Die Methode ptcread.	223
B.6	d2df: Die Methode stvread.	224
B.7	d2df: Die Methode d2dinterp.	225
B.8	d2df: Die Methode rawinterp (privat).	225
B.9	d2df: Die Methode d2dsignaladj.	226
B.10	d2df: Die Methode d2dspatialadj.	226
B.11	Beispiel: Zugriff auf das Attribut scale.	227
B.12	Konstruktor von d2df.	227
B.13	Quelltext des Programms D2DeV (d2dev).	227
B.14	DTD der XML-Dateien: diadb.dtd.	232
B.15	Beispieleintrag in der DIA-Datenbank.	232
B.16	dbentry: Die Methode figures.	233
B.17	Konstruktor von dbentry.	233
B.18	Beispiel: Zugriff auf das Attribut scale.	234
B.19	Auszug microTOFacquisition.method (micrOTOF).	235
B.20	Skript zum Auslesen segmentierter Methoden am micrOTOF.	236
B.21	Export von Massenprofilen am micrOTOF (dia2dexport.conf).	237
B.22	Konfigurationsdatei für dia2dexport.conf.	238
B.23	Programm MSCS: Die Klasse Befehle (CBefehle.cls).	238
B.24	Programm MSCS (mscs.frm).	240
B.25	Zeitaufgelöste Ionendetektion: Integraler Ansatz.	242
B.26	Zeitaufgelöste Ionendetektion: Direkter Ansatz.	244
B.27	Zeitaufgelöste Ionendetektion: Steuerung zeitlicher Versatz.	248
B.28	Export von TMSS (trApliTmssExport.vbs).	248
B.29	Shellskript: Auswertung von TMSS (tmsseval.sh).	249
B.30	Auswertung von TMSS (tmsseval.cc).	249

A Experimentelle Unterlagen

A.1 Bedienung der Programme

A.1.1 D2Dc

Die Steuersoftware D2Dc übernimmt sowohl die hardwarenahe Bedienung der Schrittmotoren, als auch die Speicherung der aktuellen Schlittenpositionierung im internen Koordinatensystem. Sie erlaubt die manuelle Steuerung des Laserstrahls und die zeitgesteuert automatische Positionierung auf der Basis von PTC-Dateien. Für die Umsetzung einer Batchprogrammierung von DIA-Messungen wurde das Programm über eine RS-232-Schnittstelle extern bedienbar umgesetzt. Die Steuerung orientiert sich dabei an der lokalen Bedienung: als Befehle werden ASCII-Zeichen angenommen, die der lokalen Tastatureingabe entsprechen. Das Programm wurde in Basic geschrieben und mit QuickBASIC als Programmcode für DOS kompiliert. Die Abbildung [A.1](#) auf Seite [207](#) zeigt die GUI des Programms.

Beim Start erwartet das Programm D2Dc, dass der Computer mit der Steuerelektronik verbunden ist und wartet, wie auch nach jeder Ausgabe eines Steuersignals, ein Bereitschaftssignal von dieser ab. Mit den Pfeiltasten lässt sich der Positioniertisch innerhalb der gesetzten Grenzen manuell steuern. Nach Eingabe von »h« wird der Positioniertisch zum Koordinatenursprung zurückgefahren. Mit dem Befehl »a« lässt sich zwischen dem manuellen und dem automatischen Modus, der Abarbeitung der geladenen PTC-Datei, wechseln. Im automatischen Modus kann durch Eingabe von »j« in der Abarbeitung des PTC zum nächsten Eintrag gesprungen werden, so dass nicht das Ablaufen der Stoppuhr abgewartet werden muss. Durch zweimalige Eingabe von »a« im manuellen Modus (dreimaliger im automatischen Modus) wird die Abarbeitung des PTC zurückgesetzt. Nach Eingabe von »n« lässt sich der Name einer zu ladenden PTC-Datei eingeben. Die Eingabe von »w« wechselt zwischen manuellem Modus und dem Modus zur Ausrichtung des internen Koordinatensystems. Der Ausrichtungsmodus gleicht weitgehend dem manuellen Modus, unterliegt jedoch nicht der Beschränkung des Positionierweges durch gesetzte Schranken und erlaubt die Neudefinition des internen Koordinatenursprungs. Durch die Befehle »o« und »u« können die obere bzw. untere Schranke neu gesetzt werden, mit »z« der Koordinatenursprung. Die Schranken werden beim Verlassen des Programms zusammen

mit der derzeitigen Schlittenposition und der aktuellen Phase des Motors in einer Konfigurationsdatei gesichert. In dieser lässt sich unter dem Schlüssel *Richtung* auch die Achsenrichtung der internen Koordinaten definieren. Nach der Eingabe von »x« liest das Programm Befehlseingaben auch über eine RS-232-Schnittstelle und erlaubt die externe Bedienung.

A.1.2 D2De

Für die Auswertung der Messdaten aus Experimenten bei orts aufgelöster Ionenerzeugung wird eine in MATLAB geschriebene Software D2De verwendet. MATLAB ist für die Verarbeitung numerischer Daten und deren Visualisierung ausgelegt und weit verbreitet. Die objektorientierte Skriptsprache ermöglicht eine sehr flexible Gestaltung der Messdatenauswertung in kleinen Teilprogrammen, die als Skripten unabhängig von einem komplexen und abgeschlossenen Gesamtprogramm zur Anwendung kommen. Durch die Aufteilung der Software in kleine Programmteile, die als Methoden weniger Klassen eindeutig untergebracht werden können, wird die Datenverarbeitung übersichtlich, gut nachvollziehbar und erweiterbar. Die Software D2De für die Verwaltung und Auswertung von Messungen unter orts aufgelöster Ionenerzeugung besteht aus Methoden, die den zwei Klassen *d2df* und *dbentry* zugeordnet sind und die eigentliche Datenauswertung übernehmen, sowie einem Auswerteprogramm *D2DeV* (*D2DeV*: engl. *DIA-2D environment: Viewer*), das in erster Linie als Benutzeroberfläche dient.

Für die Verwaltung des umfangreichen Pakets von Messdaten unter Zusammenhalten sowohl der für die Rohdateninterpretation, als auch der für die physikalische Interpretation der Messergebnisse benötigten Parameter wird eine einfache Datenbank verwendet. Sie ist programmunabhängig aus einzelnen Dateien im Format XML aufgebaut, die jeweils zusammengehörige Darstellungen oder auch Einzelmessungen unter orts aufgelöster Ionenerzeugung zusammenfassen. Die Dateien können auf Dateisystemebene strukturiert werden und ermöglichen so die thematische Ordnung der Messungen, beispielsweise die Zuordnung zu Messreihen oder die Ordnung nach der Art des Experiments. In den Einzeldateien, also den Datenbankeinträgen selbst, lassen sich mehrere DIA-Graphen aufnehmen. Typischerweise beschreibt ein Eintrag eine Messung und fasst verschiedene Komponenten der Analyse oder die Beiträge unterschiedlicher Ionen zusammen. Bei der Durchführung von Messungen im Batchbetrieb kann ein Datenbankeintrag die enthaltenen Einzelmessungen bei orts aufgelöster Ionenerzeugung zusammenfassen. Die Vergleichbarkeit der Einzeldarstellungen aus einer Messung wird so auf den ersten Blick ersichtlich und eventuelle Metadaten des Experiments können in die gemeinsame Beschreibung gesetzt werden. Auch für die thematische Zuordnung von DIA-Darstellungen kann die Zusammenfassung von Einzelmessungen unter einem Datenbankeintrag sinnvoll sein.

Die Definition der Einträge ist durch die in den Programm listings im Abschnitt [B.2.2](#) auf Seite [232](#) aufgenommene DTD (DTD: Dokumenttypdefinition; engl. *Document Type Definition*) gegeben. Die Einträge *rit*, *cac* und *tso* entsprechen den Werten

(ohne Einheit) der Größen RIT (Einheit 1 s), CAC (einheitslos) und TSO (Einheit 1 s). Alle Abstände werden in Millimetern angegeben, die Umrechnung der Koordinaten σ in physikalische Längen s erfolgt über den Parameter, der durch den Wert `scale` (interpretiert mit der Einheit 1 mm^{-1}) gesetzt wird. Die durch `deltax`, `deltay` sowie `centerx`, `centery` und `alpha` gesetzte Parameter entsprechen den physikalischen Lagekorrekturparametern Δx , Δy , x_α und y_α (in der Einheit 1 mm), sowie α (in der Einheit 1°), wie diese im Abschnitt 3.3.5 eingeführt werden.

Der Zugriff auf Datenbankeinträge erfolgt objektorientiert über die Klasse `dbentry`. Der Konstruktor der Klasse verlangt die Angabe einer gültigen XML-Datei der Datenbank als einziges Argument. Über die Methode `figures` erlaubt die Klasse die Ausgabe einer Liste der enthaltenen DIA-Graphen. Mit den Methoden `stvfile`, `stvfiletype`, `ptcfile`, `ptcfiletype`, `tso`, `cac` und `rit` können die im Datenbankeintrag enthaltenen Parameter für die Rohdateninterpretation ausgelesen werden; die Methoden `scale`, `deltax`, `deltay`, `centerx`, `centery` und `alpha` erlauben den Zugriff auf die im Rahmen der Visualisierung benötigten Einträge.

Für die Behandlung eines DIA-Graphen steht die Klasse `d2df` (`d2df`: engl. *DIA-2D figure*) bereit. Beim Einlesen von STV setzt die Methode `stvfile` den Namen der einzulesenden Datei und `stvread` öffnet diese. Analog lassen sich mit `ptcfile` und `ptcread` PTC einlesen. Mit `stvfiletype` und `ptcfiletype` kann zwischen verschiedenen Dateitypen gewählt werden; beispielsweise unterscheiden sich die Einheiten der Zeit in den Massenprofilen des micrOTOF (Zeitangaben in Sekunden) von denen des Q-TOF (Zeitangaben in Minuten) und die Trennzeichen (Leerzeichen bzw. Tabulator). Werte für die weiteren Parameter der Rohdateninterpretation werden mit den gleichnamigen Methoden `tso`, `cac` und `rit` eingegeben. Ohne Angabe eines zweiten Eingabearguments erlauben sie den Zugriff auf die derzeitigen Objekteigenschaften. Die Methode `d2draw` stellt die interpretierten Rohdaten als Datenstruktur *Plaid* bereit, das mit den Methoden `getrawx`, `getrawy` und `getrawz` ausgelesen werden kann. Die sehr rechenintensive Auswertung der Massenprofile wurde als private MEX-Funktion `stveval` in C++ implementiert.

Für die Aufbereitung der interpretierten Rohdaten stehen mit den Objekten der Klasse `d2df` die Methoden `scale`, `deltax`, `deltay`, `alpha`, `centerx` und `centery` für die Koordinatentransformation und die Lagekorrektur bereit. Wiederum ist das Auslesen der aktuellen Objekteigenschaften ohne Angabe weiterer Argumente möglich. Die Methode `d2dinterp` nimmt als Argumente die Auflösung und die Art der Interpolation an. Sie verwendet die private Funktion `rawinterp` zur Interpolation der mit `d2draw` interpretierten Rohdaten. Die für die Darstellung aufbereiteten Daten sind jeweils über die Methoden `plotx`, `ploty` und `plotz` zugänglich. Die Koordinatentransformation und die Lagekorrektur werden in der Methode `d2dspatialadj` umgesetzt, die Methode `d2dsignaladj` erlaubt die Signalanpassung (vgl. Abschn. 3.4.3).

Die Benutzeroberfläche `D2DeV` erlaubt die übersichtliche Behandlung der Daten. Beim Öffnen eines Datenbankeintrags wird ein Objekt der Klasse `dbentry` erstellt und die unter dem Eintrag verfügbaren Darstellungen über die Methode `figures` ausgelesen. Nach Auswahl einer Darstellung werden die variablen Parameter an dem

A Experimentelle Unterlagen

Objekt des Datenbankeintrags in die GUI eingelesen bzw. unmittelbar dem erstellten Objekt der Klasse `d2df` übergeben. Die an der Rohdateninterpretation und an der Visualisierung beteiligten Schritte sind abwählbar, wodurch der direkte Eingriff über den *Workspace* von MATLAB möglich ist. Die Darstellung des DIA-Graphen erfolgt in einem separaten Fenster. Die Abbildung [A.2](#) auf der nächsten Seite zeigt ein Bild der Benutzeroberfläche.

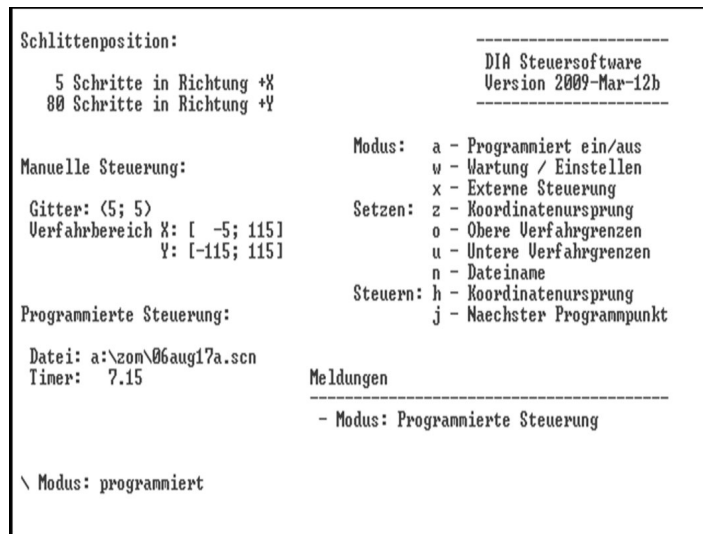


Abbildung A.1: GUI des Programms D2Dc. Dargestellt sind die derzeitige Positionierung des Laserstrahls im internen Koordinatensystem (Schlittenposition) und die Einstellungen für die manuelle Bedienung des Schlittens, die Schrittweite für die Bewegung (Gitter) und die Grenzen des Verfahrbereichs, sowie die geöffnete PTC-Datei für die zeitbasierte Steuerung (Datei) und die Stoppuhr (Timer).

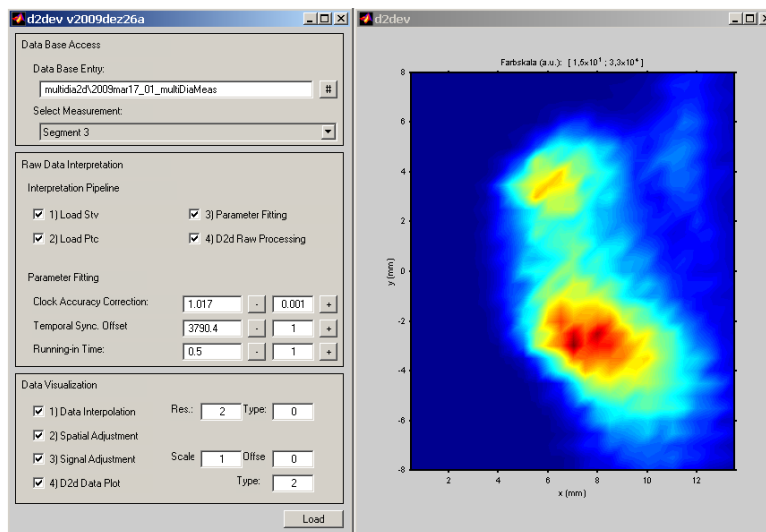


Abbildung A.2: GUI des Programms D2DeV. Gezeigt ist die GUI für die Verwendung von MATLAB unter Windows. Sie gliedert sich in die Bereiche *Data Base Entry* zur Wahl des darzustellenden Datenbankeintrags, *Raw Data Interpretation* und *Data Visualization* zur Steuerung der Rohdateninterpretation und des Darstellungsprozesses. In einem separaten Fenster wird der DIA-Graph dargestellt.

A.2 Strukturen verwendeter Chemikalien

Die Abbildung A.3 stellt die Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Analyten zusammen.

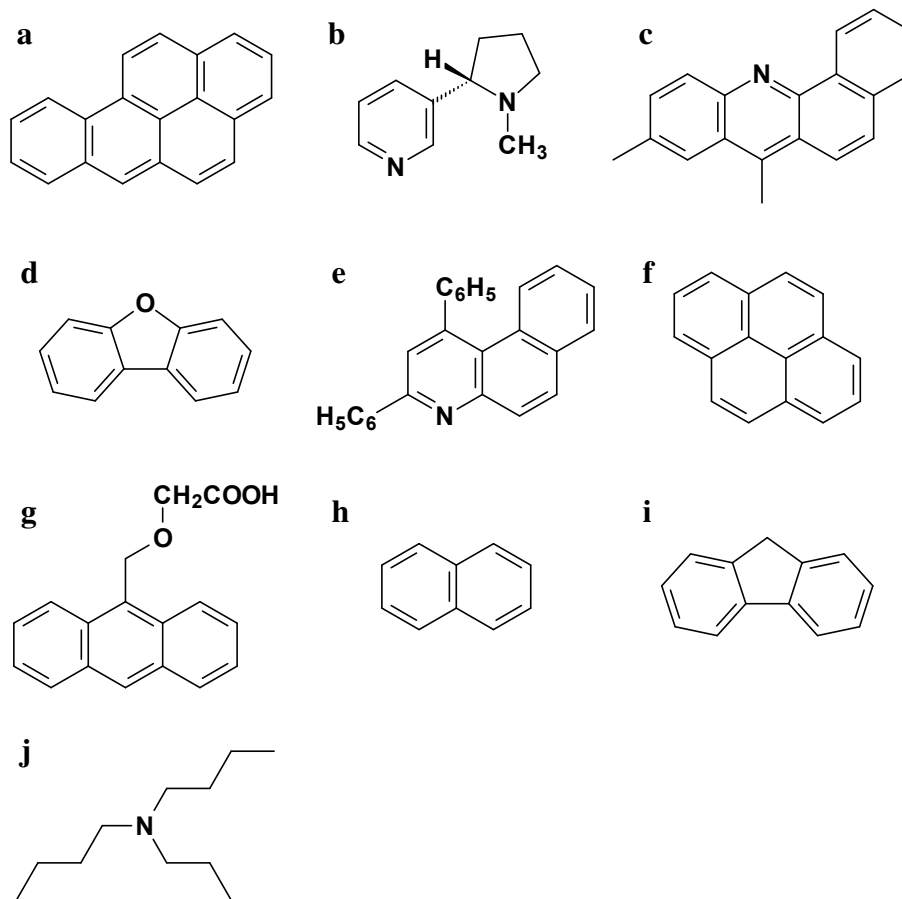


Abbildung A.3: Strukturformeln verwendeter Analyten. Gezeigt sind: (a) Benz[a]pyren, (b) Nikotin, (c) 7,9-Dimethylbenz[c]acridin, (d) Dibenz[b,d]furan, (e) 1,3-Diphenylbenz[f]chinolin, (f) Pyren, (g) 9-Hydroxymethylantracenylessigsäure, (h) Naphthalin, (i) Fluoren, (j) Tributylamin.

B Elektronik und Quelltexte

B.1 Laserstrahlpositionierung

B.1.1 Programm D2Dc

Das DOS-Programm D2Dc ermöglicht die manuelle Bedienung der Positionier-
vorrichtung für den Laserstrahl in der Ionenquelle (vgl. Abschn. 6.2), sowie die automati-
sierte Steuerung auf der Grundlage von PTC-Dateien. Die Bedienung des Programms
wird im Abschnitt A.1.1 beschrieben. Die Software ist für die Verwendung der im
Abschnitt B.1.2 beschriebenen Elektronik ausgelegt.

Listing B.1: Quelltext (Basic) des Programms D2Dc (d2dc.bas) in verkürzter Darstellung. Kom-
mentare und Funktionen zur Erzeugung der GUI sind nicht abgedruckt, um eine übersichtliche
Darstellung zu erhalten.

```
1 DECLARE FUNCTION bin2dec& (bin$)
2 DECLARE FUNCTION dec2bin$ (dec&)
3 DECLARE FUNCTION melden% (meldung$)
4 DECLARE FUNCTION eingabefeld$ (aufforderung$, suffix$, Zeichensatz$, maxlaenge%)
5 DECLARE FUNCTION busy% (rad%)
6 DECLARE FUNCTION comlesen$ (datei%)
7 DECLARE FUNCTION comportauf% (comport%)
8 DECLARE FUNCTION comportzu% (datei%)
9 DECLARE FUNCTION stoppuhr# (timerx#, startzeit#, wartezeit%)
10
11 DIM manmove%, steuerung&, mode%, inputmode%
12 DIM antw%, i%, eingabe$, taste$, temp$, bsyrad%
13 DIM eingang$
14 DIM dirstring$, stdscanzeit$, filename$, minstepcount$, maxstepcount$
15 DIM stdincrdecr$, aktxypos$, letzterbefehl$
16 DIM SHARED stdscanzeit%
17 DIM SHARED stepcountx%, stepcounty%, scanzeit%
18 DIM SHARED sollstepcountx%, sollstepcounty%
19 DIM SHARED wartezeit%
20 DIM SHARED startzeit#
21 DIM SHARED nextpostion%
22 DIM SHARED meldungen$(3)
23 DIM SHARED BA1, SR1, XR1
24 DIM SHARED stdincrdecrx%, stdincrdecry%
25 DIM SHARED incrdecrx%, incrdecry%
26 DIM SHARED maxstepcountx%, maxstepcounty%, minstepcountx%, minstepcounty%
27 DIM SHARED dirX%, dirY%
28 DIM SHARED comport%
```

B Elektronik und Quelltexte

```
29 DIM SHARED konfigurationsdatei$
30 DIM SHARED restzeit#
31 DIM SHARED zom$(10000)
32
33 softwarename$ = "DIA Steuersoftware"
34 softwareversion$ = "Version 2009-Mar-12b"
35
36 konfigurationsdatei$ = "d2dc.cfg"
37
38 DEF SEG = 0
39 BA1 = PEEK(&H408) + PEEK(&H409) * 256
40 SR1 = BA1 + 2
41 XR1 = BA1 + 1
42 comport% = 1
43
44 CLS
45 GOSUB konfigurationLesen
46 GOSUB initialisierung
47 GOSUB scndatauf
48 DO
49 taste$ = LCASE$(INKEY$)
50 IF inputmode% = 1 THEN
51 extbefehl$ = LCASE$(comlesen$(5))
52 SELECT CASE extbefehl$
53 CASE "a", "j"
54 taste$ = extbefehl$
55 END SELECT
56 END IF
57 SELECT CASE LEFT$(taste$, 1)
58 CASE CHR$(27)
59 antw% = melden%("- Beenden")
60 GOSUB hardwareAnsteuerungPowersave
61 GOSUB konfigurationSchreiben
62 CLS
63 END
64 CASE "z"
65 IF mode% = 3 THEN
66 antw% = melden%("- Koordinatenursprung neu gesetzt")
67 stepcountx% = 0: stepcounty% = 0
68 sollstepcountx% = stepcountx%
69 sollstepcounty% = stepcounty%
70 END IF
71 CASE "o"
72 IF mode% = 3 THEN
73 antw% = melden%("- Obere Grenzen neu gesetzt")
74 maxstepcountx% = stepcountx%
75 maxstepcounty% = stepcounty%
76 END IF
77 CASE "u"
78 IF mode% = 3 THEN
79 antw% = melden%("- Untere Grenzen neu gesetzt")
80 minstepcountx% = stepcountx%
81 minstepcounty% = stepcounty%
82 END IF
83 CASE "h"
84 antw% = melden%("- Zurueck zu Koordinatenursprung")
85 sollstepcountx% = 0
86 sollstepcounty% = 0
87 CASE "w"
88 SELECT CASE mode%
89 CASE 0
90 antw% = melden%("- Modus: Einrichtung")
91 mode% = 3
92 incrdecrx% = 1: incrdecry% = 1
93 CASE 3
```

B.1 Laserstrahlpositionierung

```
94     antw% = melden%("- Modus: Manuelle Bedienung")
95     mode% = 0
96     incrdcrx% = stdincrdcrx%: incrdcry% = stdincrdcry%
97 END SELECT
98 CASE "n"
99     antw% = melden%("- Eingabe Dateiname")
100    filename$ = eingabefeld$("Datei laden: ", ".scn", _
101        "ABCDEFGHIJKLMNOPQRSTUVWXYZ0123456789", 8) + ".scn"
102    GOSUB scndatauf
103 CASE "x"
104     SELECT CASE inputmode%
105     CASE 0
106         IF comportauf%(comport%) = 1 THEN
107             antw% = melden%("- Modus: Externe Steuerung")
108             inputmode% = 1
109         ELSE
110             antw% = melden%("- COM-Port kann nicht geoeffnet werden")
111             inputmode% = 0
112             antw% = melden%("- Modus: Manuelle Bedienung")
113         END IF
114     CASE 1
115         inputmode% = 0
116         antw% = melden%("- Modus: Lokale Steuerung")
117         antw% = comportzu%(5)
118     END SELECT
119 CASE "a"
120     SELECT CASE mode%
121     CASE 0
122         antw% = melden%("- Modus: Programmierete Steuerung")
123         mode% = 1
124         TIMER ON
125         startzeit# = TIMER
126         zomZeilenNr% = 0
127         nextposition% = 1
128     CASE 1
129         antw% = melden%("- Modus: Manuelle Bedienung")
130         mode% = 0
131         TIMER OFF
132         nextposition% = 0
133     END SELECT
134 CASE "j"
135     nextposition% = 1
136 CASE CHR$(32)
137 REM
138 CASE CHR$(0)
139     SELECT CASE RIGHT$(taste$, 1)
140     CASE CHR$(104)           'Cursor hoch
141         manmove% = 1
142     CASE CHR$(109)         'Cursor rechts
143         manmove% = 4
144     CASE CHR$(112)         'Cursor runter
145         manmove% = 3
146     CASE CHR$(107)         'Cursor links
147         manmove% = 2
148     END SELECT
149 END SELECT
150
151 IF (mode% = 1) THEN
152     IF (stoppuhr#(TIMER, startzeit#, wartezeit%) = -1) THEN
153         startzeit# = TIMER
154         nextposition% = 1
155     END IF
156     IF (nextposition% = 1) THEN
157         GOSUB scndatZeileLesen
158         IF LEN(zomZeile$) < 2 THEN
```

B Elektronik und Quelltexte

```
159     antw% = melden("- Modus: Manuelle Bedienung")
160     mode% = 0
161     TIMER OFF
162     ELSE
163     GOSUB zomZeileAuswerten
164     END IF
165     nextposition% = 0
166     END IF
167 END IF
168
169 SELECT CASE manmove%
170 CASE 1
171     manmove% = 0
172     IF mode% = 3 AND stepcounty% + incrdecry% > maxstepcounty% THEN _
173         maxstepcounty% = stepcounty% + incrdecry%
174     IF sollstepcounty% + incrdecry% <= maxstepcounty% THEN _
175         sollstepcounty% = sollstepcounty% + incrdecry%
176 CASE 2
177     manmove% = 0
178     IF mode% = 3 AND stepcountx% - incrdecrx% < minstepcountx% THEN _
179         minstepcountx% = stepcountx% - incrdecrx%
180     IF sollstepcountx% - incrdecrx% >= minstepcountx% THEN _
181         sollstepcountx% = sollstepcountx% - incrdecrx%
182 CASE 3
183     manmove% = 0
184     IF mode% = 3 AND stepcounty% - incrdecry% < minstepcounty% THEN _
185         minstepcounty% = stepcounty% - incrdecry%
186     IF sollstepcounty% - incrdecry% >= minstepcounty% THEN _
187         sollstepcounty% = sollstepcounty% - incrdecry%
188 CASE 4
189     manmove% = 0
190     IF mode% = 3 AND stepcountx% + incrdecrx% > maxstepcountx% THEN _
191         maxstepcountx% = stepcountx% + incrdecrx%
192     IF sollstepcountx% + incrdecrx% <= maxstepcountx% THEN _
193         sollstepcountx% = sollstepcountx% + incrdecrx%
194 END SELECT
195
196 IF stepcountx% <> sollstepcountx% THEN
197     SELECT CASE stepcountx%
198     CASE IS < sollstepcountx%
199     IF dirX% = 1 THEN GOSUB richtung4
200     IF dirX% = -1 THEN GOSUB richtung2
201     stepcountx% = stepcountx% + 1
202     CASE IS > sollstepcountx%
203     IF dirX% = 1 THEN GOSUB richtung2
204     IF dirX% = -1 THEN GOSUB richtung4
205     stepcountx% = stepcountx% - 1
206     END SELECT
207     GOSUB hardwareAnsteuerungGo
208 ELSE
209     IF stepcounty% <> sollstepcounty% THEN
210     SELECT CASE stepcounty%
211     CASE IS < sollstepcounty%
212     IF dirY% = 1 THEN GOSUB richtung1
213     IF dirY% = -1 THEN GOSUB richtung3
214     stepcounty% = stepcounty% + 1
215     CASE IS > sollstepcounty%
216     IF dirY% = 1 THEN GOSUB richtung3
217     IF dirY% = -1 THEN GOSUB richtung1
218     stepcounty% = stepcounty% - 1
219     END SELECT
220     GOSUB hardwareAnsteuerungGo
221     ELSE
222     GOSUB hardwareAnsteuerungPowersave
223     END IF
```

B.1 Laserstrahlpositionierung

```
224 END IF
225
226 GOSUB ausgabe
227 LOOP
228
229 richtung1:
230 SELECT CASE bin2dec$(LEFT$(dec2bin$(steuerung&), 2))
231 CASE 0, 3
232     steuerung& = steuerung& XOR 4
233 CASE 1, 2
234     steuerung& = steuerung& XOR 8
235 END SELECT
236 RETURN
237
238 richtung3:
239 SELECT CASE bin2dec$(LEFT$(dec2bin$(steuerung&), 2))
240 CASE 0, 3
241     steuerung& = steuerung& XOR 8
242 CASE 1, 2
243     steuerung& = steuerung& XOR 4
244 END SELECT
245 RETURN
246
247 richtung4:
248 SELECT CASE bin2dec$(RIGHT$(dec2bin$(steuerung&), 2))
249 CASE 0, 3
250     steuerung& = steuerung& XOR 1
251 CASE 1, 2
252     steuerung& = steuerung& XOR 2
253 END SELECT
254 RETURN
255
256 richtung2:
257 SELECT CASE bin2dec$(RIGHT$(dec2bin$(steuerung&), 2))
258 CASE 0, 3
259     steuerung& = steuerung& XOR 2
260 CASE 1, 2
261     steuerung& = steuerung& XOR 1
262 END SELECT
263 RETURN
264
265 hardwareAnsteuerungGo:
266 OUT SR1, 0
267 OUT BA1, steuerung&
268 OUT SR1, 1
269 WHILE VAL(LEFT$(dec2bin$(INP(XR1)), 1)) <> 0
270     bsyrad% = bsyrad% + 1: IF bsyrad% >= 4 THEN bsyrad% = 0
271     antw% = busy%(bsyrad%)
272 WEND
273 OUT SR1, 0
274 WHILE VAL(LEFT$(dec2bin$(INP(XR1)), 1)) = 0
275     bsyrad% = bsyrad% + 1: IF bsyrad% >= 4 THEN bsyrad% = 0
276     antw% = busy%(bsyrad%)
277 WEND
278 RETURN
279
280 hardwareAnsteuerungPowersave:
281 OUT SR1, 4
282 RETURN
283
284 initialisierung:
285 CLS
286 sollstepcountx% = stepcountx%
287 sollstepcounty% = stepcounty%
288 manmove% = 0
```

B Elektronik und Quelltexte

```
289 wartezeit% = 0
290 mode% = 0
291 inputmode% = 0
292 bsyrad% = 0
293 scanzeit% = stdscanzeit%
294 incrdecrx% = stdincrdecrx%: incrdecry% = stdincrdecry%
295 FOR i% = 0 TO 3
296   meldungen$(i%) = ""
297 NEXT i%
298 zomZeilenNr% = 0
299 GOSUB hardwareAnsteuerungGo
300 RETURN
301
302 konfigurationLesen:
303 OPEN konfigurationsdatei$ FOR INPUT AS #1
304 IF LOF(1) = 0 THEN
305   antw% = melden%("- Konfigurationsdatei fehlt")
306 END
307 ELSE
308   FOR i% = 0 TO 2
309     INPUT #1, temp$
310   NEXT i%
311   INPUT #1, dirstring$
312   INPUT #1, filename$
313   INPUT #1, minstepcount$
314   INPUT #1, maxstepcount$
315   INPUT #1, stdincrdecr$
316   INPUT #1, aktxypos$
317   INPUT #1, letzterbefehl$
318   INPUT #1, richtung$
319   CLOSE #1
320 END IF
321 dirstring$ = RTRIM$(LTRIM$(MID$(dirstring$, INSTR(1, dirstring$, ":") + 1, _
322   LEN(dirstring$) - INSTR(1, dirstring$, ":"))))
323 filename$ = RTRIM$(LTRIM$(MID$(filename$, INSTR(1, filename$, ":") + 1, _
324   LEN(filename$) - INSTR(1, filename$, ":"))))
325 minstepcount$ = MID$(minstepcount$, INSTR(1, minstepcount$, "("), _
326   INSTR(1, minstepcount$, ")") - INSTR(1, minstepcount$, "(") + 1)
327 minstepcountx% = VAL(MID$(minstepcount$, INSTR(1, minstepcount$, "(") + 1, _
328   INSTR(1, minstepcount$, ";") - INSTR(1, minstepcount$, "(")))
329 minstepcounty% = VAL(MID$(minstepcount$, INSTR(1, minstepcount$, ";") + 1, _
330   INSTR(1, minstepcount$, ")") - INSTR(1, minstepcount$, ";")))
331 maxstepcount$ = MID$(maxstepcount$, INSTR(1, maxstepcount$, "("), _
332   INSTR(1, maxstepcount$, ")") - INSTR(1, maxstepcount$, "(") + 1)
333 maxstepcountx% = VAL(MID$(maxstepcount$, INSTR(1, maxstepcount$, "(") + 1, _
334   INSTR(1, maxstepcount$, ";") - INSTR(1, maxstepcount$, "(")))
335 maxstepcounty% = VAL(MID$(maxstepcount$, INSTR(1, maxstepcount$, ";") + 1, _
336   INSTR(1, maxstepcount$, ")") - INSTR(1, maxstepcount$, ";")))
337 stdincrdecr$ = MID$(stdincrdecr$, INSTR(1, stdincrdecr$, "("), _
338   INSTR(1, stdincrdecr$, ")") - INSTR(1, stdincrdecr$, "(") + 1)
339 stdincrdecrx% = VAL(MID$(stdincrdecr$, INSTR(1, stdincrdecr$, "(") + 1, _
340   INSTR(1, stdincrdecr$, ";") - INSTR(1, stdincrdecr$, "(")))
341 stdincrdecry% = VAL(MID$(stdincrdecr$, INSTR(1, stdincrdecr$, ";") + 1, _
342   INSTR(1, stdincrdecr$, ")") - INSTR(1, stdincrdecr$, ";")))
343 aktxypos$ = MID$(aktxypos$, INSTR(1, aktxypos$, "("), _
344   INSTR(1, aktxypos$, ")") - INSTR(1, aktxypos$, "(") + 1)
345 stepcountx% = VAL(MID$(aktxypos$, INSTR(1, aktxypos$, "(") + 1, _
346   INSTR(1, aktxypos$, ";") - INSTR(1, aktxypos$, "(")))
347 stepcounty% = VAL(MID$(aktxypos$, INSTR(1, aktxypos$, ";") + 1, _
348   INSTR(1, aktxypos$, ")") - INSTR(1, aktxypos$, ";")))
349 steuerung& = VAL(MID$(letzterbefehl$, INSTR(1, letzterbefehl$, ":") + 1, _
350   LEN(letzterbefehl$) - INSTR(1, letzterbefehl$, ":")))
351 richtung$ = MID$(richtung$, INSTR(1, richtung$, "("), _
352   INSTR(1, richtung$, ")") - INSTR(1, richtung$, "(") + 1)
353 dirX% = VAL(MID$(richtung$, INSTR(1, richtung$, "(") + 1, _
```

B.1 Laserstrahlpositionierung

```
354 INSTR(1, richtung$, ";" ) - INSTR(1, richtung$, "("))
355 dirY% = VAL(MID$(richtung$, INSTR(1, richtung$, ";" ) + 1, _
356 INSTR(1, richtung$, ")") - INSTR(1, richtung$, ";" ))
357 RETURN
358
359 konfigurationSchreiben:
360 OPEN konfigurationsdatei$ FOR OUTPUT AS #2
361 PRINT #2, "Konfigurationsdatei fuer d2dc": PRINT #2, STRING$(60, "-")
362 PRINT #2, CHR$(0)
363 PRINT #2, "Programmverzeichnis: " + dirstring$
364 PRINT #2, "Dateiname: " + filename$
365 PRINT #2, "Minimum: (" + STR$(minstepcountx%) + ";" + STR$(minstepcounty%) + ")"
366 PRINT #2, "Maximum: (" + STR$(maxstepcountx%) + ";" + STR$(maxstepcounty%) + ")"
367 PRINT #2, "Gitter: (" + STR$(stdincrdecrx%) + ";" + STR$(stdincrdecry%) + ")"
368 PRINT #2, "Aktuelle Schlittenposition: (" + STR$(stepcountx%) + ";" + _
369 + STR$(stepcounty%) + ")"
370 PRINT #2, "Letzter Steuerbefehl: " + LTRIM$(STR$(steuerung&))
371 PRINT #2, "Richtung: (" + STR$(dirX%) + ";" + STR$(dirY%) + ")"
372 PRINT #2, CHR$(0)
373 CLOSE #2
374 RETURN
375
376 zomZeileAuswerten:
377 neuXY$ = MID$(zomZeile$, INSTR(1, zomZeile$, "("), _
378 INSTR(1, zomZeile$, ")") - INSTR(1, zomZeile$, "(") + 1)
379 zeit$ = MID$(zomZeile$, INSTR(1, zomZeile$, ")") + 1, _
380 LEN(zomZeile$) - INSTR(1, zomZeile$, ")")
381 wartezeit% = VAL(MID$(zeit$, INSTR(1, zeit$, ";" ) + 1, _
382 LEN(zeit$) - INSTR(1, zeit$, ";" )))
383 sollstepcountx% = VAL(MID$(neuXY$, INSTR(1, neuXY$, "(") + 1, _
384 INSTR(1, neuXY$, ";" ) - INSTR(1, neuXY$, "(")))
385 sollstepcounty% = VAL(MID$(neuXY$, INSTR(1, neuXY$, ";" ) + 1, _
386 INSTR(1, neuXY$, ")") - INSTR(1, neuXY$, ";" )))
387 RETURN
388
389 scndataauf:
390 CONST BADFILENAME = 53
391 ON ERROR GOTO ErrorHandler
392 OPEN dirstring$ + filename$ FOR INPUT AS #3
393 FOR i% = 0 TO 4
394 INPUT #3, temp$
395 NEXT i%
396 i = 1
397 DO WHILE NOT EOF(3) AND i<=10000
398 INPUT #3, zom$(i)
399 i=i+1
400 LOOP
401 zom$(0) = STR$(i-1)
402 CLOSE #3
403 RETURN
404
405 ErrorHandler:
406 IF ERR = BADFILENAME THEN
407 antw% = melden%("- Datei " + dirstring$ + filename$ + " existiert nicht")
408 antw% = melden%("- Modus: Manuelle Bedienung")
409 mode% = 0
410 RESUME next
411 ELSE
412 antw% = melden%("- Fehler beim Oeffnen der Datei")
413 RESUME next
414 END IF
415
416 scndatZeileLesen:
417 if zomZeilenNr% < 10000 AND zomZeilenNr% < val(zom$(0)) then
418 zomZeilenNr% = zomZeilenNr% + 1
```

B Elektronik und Quelltexte

```
419 zomZeile$ = zom$(zomZeilenNr%)
420 else
421   zomZeile$ = ""
422 end if
423 RETURN
424
425 ausgabe:
      -Bildschirmausgabe-
481 RETURN
482
483 FUNCTION stoppuhr# (timerx#, zeitstart#, wartezeit%)
484 DIM zeitrest#
485 if (wartezeit% > 0) then
486   if (timerx# < zeitstart#) then
487     timerx# = timerx# + 86400
488   end if
489   zeitrest# = wartezeit% - (timerx# - zeitstart#)
490   if (zeitrest# > 0) then
491     stoppuhr# = zeitrest#
492   else
493     stoppuhr# = -1
494   end if
495 else
496   stoppuhr# = 0
497 end if
498 END FUNCTION
499
500 FUNCTION bin2dec& (bin$)
501   dec& = 0: power% = 0
502   bin$ = UCASE$(bin$)
503   FOR i% = LEN(bin$) TO 1 STEP -1
504     digit% = ASC(MID$(bin$, i%, 1)) - 48
505     IF digit% < 0 OR digit% > 1 THEN dec& = 0: EXIT FOR
506     dec& = dec& + digit% * 2 ^ (power%)
507     power% = power% + 1
508   NEXT i%
509   bin2dec& = dec&
510 END FUNCTION
511
512 FUNCTION busy% (rad%)
      -Bildschirmausgabe-
516 END FUNCTION
517
518 FUNCTION comlesen$ (datei%)
519   IF LOC(datei%) > 0 THEN
520     comlesen$ = LTRIM$(RTRIM$(INPUT$(1, #datei%)))
521   ELSE
522     comlesen$ = ""
523   END IF
524 END FUNCTION
525
526 FUNCTION comportauf% (comport%)
527   comportstr$ = "COM" + LTRIM$(RTRIM$(STR$(comport%))) + _
528     ": 9600,N,8,1,TB2048,RB2048"
529   OPEN comportstr$ FOR INPUT AS #5
530   comportauf% = 1
531 END FUNCTION
532
533 FUNCTION comportzu% (datei%)
534   CLOSE #datei%
535 END FUNCTION
536
537 FUNCTION dec2bin$ (dec&)
```


B.1 Laserstrahlpositionierung

```
538 bin$ = ""
539 h$ = HEX$(dec&)
540 FOR i% = 1 TO LEN(h$)
541   digit% = INSTR("0123456789ABCDEF", MID$(h$, i%, 1)) - 1
542   IF digit% < 0 THEN bin$ = "": EXIT FOR
543   j% = 8: k% = 4
544   DO
545     bin$ = bin$ + RIGHT$(STR$((digit% \ j%) MOD 2), 1)
546     j% = j% - (j% \ 2): k% = k% - 1
547     IF k% = 0 THEN EXIT DO
548   LOOP WHILE j%
549 NEXT i%
550 dec2bin$ = bin$
551 END FUNCTION
552
553 FUNCTION eingabefeld$ (aufforderung$, suffix$, Zeichensatz$, maxlaenge%)
554 eingabe$ = ""
555 DO
556 IF LEN(eingabe$) < maxlaenge% THEN
557   LOCATE 20, 3: PRINT aufforderung$ + eingabe$ + "_" + suffix$ + _
558   STRING$(maxlaenge% - LEN(eingabe$), CHR$(0)) ELSE
559   LOCATE 20, 3: PRINT aufforderung$ + eingabe$ + suffix$ + _
560   STRING$(maxlaenge% - LEN(eingabe$), CHR$(0)) END IF
561 taste$ = INKEY$
562 IF INSTR(UCASE$(Zeichensatz$), UCASE$(taste$)) <> 0 AND _
563 LEN(eingabe$) < maxlaenge% THEN
564   eingabe$ = eingabe$ + taste$
565 ELSE
566   SELECT CASE taste$
567     CASE CHR$(8)
568       IF LEN(eingabe$) > 0 THEN eingabe$ = LEFT$(eingabe$, LEN(eingabe$) - 1)
569     CASE CHR$(13)
570       eingabefeld$ = eingabe$
571     CASE CHR$(27)
572       REM
573   END SELECT
574 END IF
575 LOOP UNTIL taste$ = CHR$(13) OR taste$ = CHR$(27)
576 LOCATE 20, 3: PRINT STRING$(LEN(aufforderung$) + _
577   LEN(suffix) + maxlaenge%, CHR$(0))
578 END FUNCTION
579
580 FUNCTION melden% (meldung$)
581 meldung$ = LEFT$(meldung$, 50)
582 IF meldungen$(3) = "" THEN
583   FOR i% = 0 TO 3
584     IF meldungen$(i%) = "" THEN
585       meldungen$(i%) = meldung$
586       i% = 3
587     END IF
588   NEXT i%
589 ELSE
590   FOR i% = 0 TO 2
591     meldungen$(i%) = meldungen$(i% + 1)
592   NEXT i%
593   meldungen$(3) = meldung$
594 END IF
595 melden% = 0
596 END FUNCTION
```

B.1.2 Steuerelektronik

In der Abbildung B.1 ist der Schaltplan der zur Laserstrahlpositionierung verwendeten Elektronik dargestellt. Unter bitweiser Ansteuerung der Centronics-Schnittstelle des Computers werden unmittelbar die Eingangspegel am Schieberegister MC74HC194 gesetzt. Dieses wird im Parallelmodus betrieben und liest mit jedem Zyklus die Eingangsdaten der verbundenen Datenleitungen der Centronics-Schnittstelle ein und gibt jeweils zwei Signale an die Treiberbausteine für die Schrittmotoren weiter. Mit der Ausgabe von Daten an der Centronics-Schnittstelle wird das Schieberegister über das Signal *Strobe* (Stift 1) zurückgesetzt und aktiviert und der NE555 getriggert. Der NE555 wird monostabil betrieben und gibt ein positives Rechtecksignal als Signal *Busy* (Stift 11) an den Computer zurück. Die Periode von etwa 80 ms (für die dargestellten Komponenten mit $R = 3,3\text{ k}\Omega$ und $C = 22\text{ }\mu\text{F}$) setzt die obere Grenze für die Ansteuerfrequenz der Schrittmotoren; das Schieberegister speichert das Steuersignal und gibt es für die gesamte Periode an die Treiberbausteine weiter.

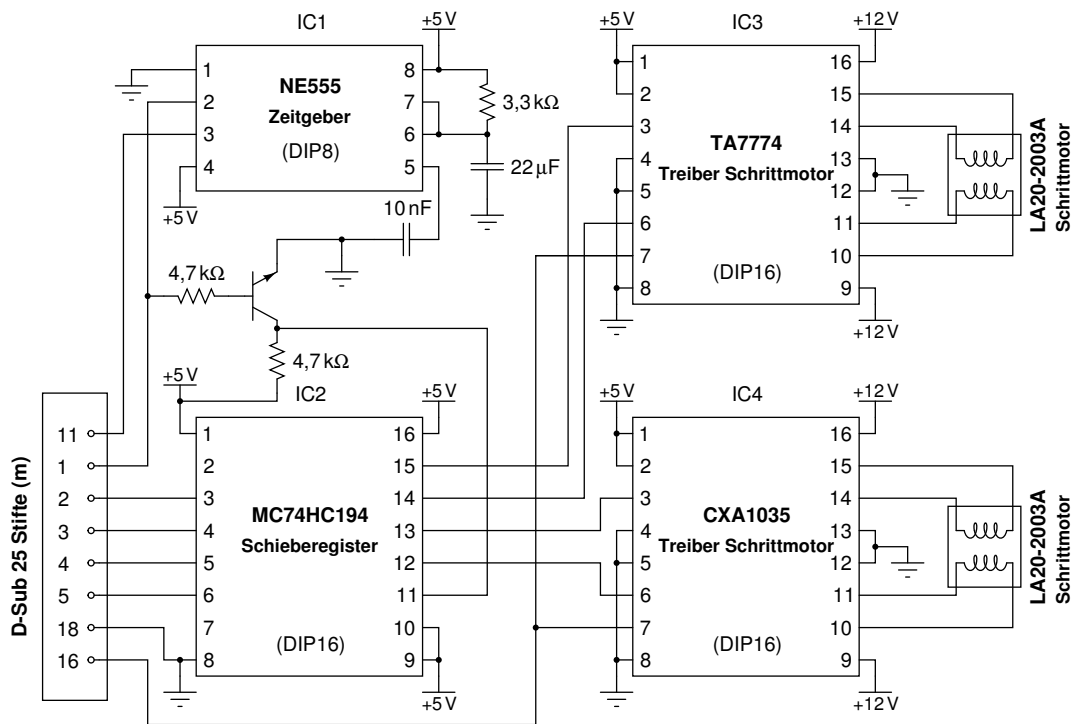


Abbildung B.1: Schaltplan der Elektronik für die Laserstrahlpositionierung. Durch das Schieberegister MC74HC194 wird das Steuersignal für beide Schrittmotoren an der Centronics-Schnittstelle des Steuercomputers eingelesen und an die Treiberbausteine TA7774 und CXA1035 weitergegeben. Die minimale Schrittperiode (hier etwa 80 ms) und damit die Drehfrequenz der Motoren werden durch den Zeitgeber NE555 gesetzt.

Die zweiphasigen, bipolaren Schrittmotoren werden durch die äquivalenten Bausteine TA7774 von Toshiba Corp. (Tokio, Japan) und CXA1035 von Sony Corp.

(Tokio, Japan) angesteuert. Die Bedienung erfolgt mit der gezeigten Elektronik durch bitweises Setzen der Datenleitungen an den Stiften 2–5 der Centronics-Schnittstelle durch das Programm D2Dc (vgl. Abschn. [A.1.1](#) und [B.1.1](#)). Auch die Abfolge der Steuerbefehle für beide Drehrichtungen ist für die gezeigte Verdrahtung in dem Programm fest einprogrammiert.

B.2 Auswertumgebung D2De

B.2.1 Die Klasse d2df

Die Klasse d2df (Konstruktor d2df) zur Interpretation und Darstellung von DIA-Graphen in MATLAB stellt für die Rohdateninterpretation die Methoden ptcread, stvread und d2draw zur Verfügung, zur Visualisierung die Methoden d2dinterp, d2dspatialadj, d2dsignaladj und d2dplot. Die Eingabedaten werden mit ptcfile und ptcfiletype, stvfile und stvfiletype gesetzt, die Anpassungs- und Korrekturparameter mit den Methoden tso, rit, cac und scale, deltax, deltax, deltax, centerx, centery und alpha. Stellvertretend für die Methoden zum Setzen von Attributen wird in diesem Abschnitt nur die Methode scale abgedruckt. Die Quelltexte der intern verwendeten Funktionen rawinterp und stveval (als MEX-Code), sowie der GUI D2DeV sind ebenfalls abgedruckt.

Listing B.2: Quelltext (C++, als MEX-Funktion für MATLAB) der privaten Methode stveval der Klasse d2df. Als Eingabeargumente erwartet die Methode das zeitliche Intervall der Laserstrahlpositionen im PTC und das STV als je einen Vektor von Zeit und Signal, sowie die Werte von TSO, CAC und RIT einheitenlos, wie im Abschnitt A.1.2 beschrieben. Als Rückgabeargument liefert die Methode einen Vektor der über die Intervalle des PTC gemittelten Signalintensitäten.

```

1 #include "string.h"
2 #include "mex.h"
3 void stvevalFunction(double *stvptcSignal,
4     double *ptcSpan, double *stvTime, double *stvSignal,
5     long ptcLength, long stvLength,
6     double tso, double cac, double rit)
7 {
8     long j, i, k;
9     double signal;
10    double t0, t1, t2;
11
12    i=0; j=0; k=0; signal=0;
13    t0=tso;
14    while (j<stvLength)
15    {
16        t1=t0+rit; t2=t0+(ptcSpan+i)*cac;
17        if (*(stvTime+j)<=t2)
18        {
19            if (*(stvTime+j)>=t1)
20            {
21                signal=signal+*(stvSignal+j);
22                k++;
23                j++;
24            }
25            else
26            {
27                j++;
28            }
29        }
30        else
31        {
32            if (k!=0)
33            {
34                *(stvptcSignal+i)=signal/k;

```

```

35     }
36     else
37     {
38         *(stvptcSignal+i)=0;
39     }
40     k=0; signal=0;
41     if (i<ptcLength-1)
42     {
43         t0=t0+*(ptcSpan+i)*cac;
44         i++;
45     }
46     else
47     {
48         j=stvLength;
49     }
50 }
51 }
52 }
53
54 void mexFunction( long nlhs, mxArray *plhs[],
55                 long nrhs, const mxArray *prhs[])
56 {
57     double *ptcSpan;
58     double *stvTime, *stvSignal, *stvptcSignal;
59     double tso, cac, rit;
60     long ptcLength, stvLength;
61
62     if(nrhs!=6)
63         mexErrMsgTxt(
64             "Wrong_number_of_arguments,_usage:_"
65             "stveval(ptcSpan, stvTime, stvSignal, tso, cac, rit)"
66         );
67     if(nlhs!=1)
68         mexErrMsgTxt(
69             "Output_required,_usage:_"
70             "stvptcSignal=stveval(ptcSpan, stvTime, stvSignal, tso, cac, rit)"
71         );
72
73     ptcSpan=mxGetPr(prhs[0]);
74     stvTime=mxGetPr(prhs[1]);
75     stvSignal=mxGetPr(prhs[2]);
76     ptcLength=mxGetN(prhs[0]);
77     stvLength=mxGetN(prhs[1]);
78     plhs[0]=mxCreateDoubleMatrix(1, ptcLength, mxREAL);
79     stvptcSignal=mxGetPr(plhs[0]);
80     tso=mxGetScalar(prhs[3]);
81     cac=mxGetScalar(prhs[4]);
82     rit=mxGetScalar(prhs[5]);
83
84     stvevalFunction(stvptcSignal, ptcSpan, stvTime, stvSignal, ptcLength,
85                   stvLength, tso, cac, rit);
86 }

```

Listing B.3: Quelltext (MATLAB) der Methode d2draw der Klasse d2df. Als Rückgabeargument gibt die Methode die interpretierten Rohdaten als *Plaid* von drei Matrizen aus.

```

1 function [X,Y,Z]=d2draw(r)
2 if nargin~=1
3     error(['d2draw_requires_one_argument']);
4 end
5 if ~isa(r, 'd2df')
6     error(['inputname(1), _is_not_a_d2df']);

```

B Elektronik und Quelltexte

```
7 end
8 s=r;
9 if (~isempty(s.rit) & ...
10 ~isempty(s.tso) & ...
11 ~isempty(s.cac) & ...
12 ~isempty(s.stvtime) & ...
13 ~isempty(s.stvsignal) & ...
14 ~isempty(s.ptcposx) & ...
15 ~isempty(s.ptcposy) & ...
16 ~isempty(s.ptcspan))
17 stvptc=stveval(s.ptcspan,s.stvtime,s.stvsignal,s.tso,s.cac,s.rit);
18 x=[]; y=[];
19 for i=1:length(r.ptcspan)
20     if ~any(ismember(x,r.ptcposx(i)));
21         x(length(x)+1)=r.ptcposx(i);
22     end
23     if ~any(ismember(y,r.ptcposy(i)));
24         y(length(y)+1)=r.ptcposy(i);
25     end
26 end
27 x=sort(x); y=sort(y);
28 [X,Y]=meshgrid(x,y);
29 Z=[];
30 for j=1:length(y)
31     for i=1:length(x)
32         index=ismember(r.ptcposx,x(i))&ismember(r.ptcposy,y(j));
33         if any(index)
34             Z(j,i)=mean(stvptc(index));
35         else
36             Z(j,i)=NaN;
37             X(j,i)=NaN;
38             Y(j,i)=NaN;
39         end
40     end
41 end
42 s.rawx=X;s.rawy=Y;s.rawz=Z;
43 assignin('caller',inputname(1),s);
44 end
```

Listing B.4: Quelltext (MATLAB) der Methode `d2dplot` der Klasse `d2df`. Als Eingabeargument nimmt die Methode den Typ der zu verwendenden Darstellung an (als Ganzzahl).

```
1 function h=d2dplot(type,r)
2 if nargin~=2
3     error('d2dplot_requires_two_arguments');
4 end
5 if ~isa(r,'d2df')
6     error([inputname(2) 'is_not_a_d2df']);
7 end
8 if (~isempty(r.plotx) & ...
9 ~isempty(r.ploty) & ...
10 ~isempty(r.plotz))
11     x=r.plotx;y=r.ploty;z=r.plotz;
12 else
13     x=[];y=[];z=[];
14 end
15 if (~isempty(x) & ...
16 ~isempty(y) & ...
17 ~isempty(z))
18     tagD2devPlotAdj='D2devPlotAdj'; tagD2devPlotFig='D2devPlotFig';
19     plotLabel='d2dev';
20     load d2dev;
```

```

21     if ~isempty(findobj('Tag',tagD2devPlotFig))
22         close(findobj('Tag',tagD2devPlotFig));
23     end
24     h1 = figure('Units','points', ...
25               'Color',[0.8 0.8 0.8], ...
26               'Colormap',mat0, ...
27               'PointerShapeCData',mat1, ...
28               'Position',[340 100 350 425], ...
29               'Tag',tagD2devPlotFig, ...
30               'Name',plotLabel, ...
31               'MenuBar','none', ...
32               'NumberTitle','off');
33     switch type
34     otherwise
35         pcolor(x,y,z);
36         currentaxes=gca;
37         colormap jet;
38         shading interp;
39         axis equal;
40         axis tight;
41         pseudocolorplotadjust;
42         set(currentaxes,'Units','Points');
43         cLim=get(currentaxes,'CLim');
44         font=7;
45         axes(currentaxes);
46         xlabel('x_(mm)','FontSize',font,'FontWeight','bold');
47         title(['Farbskala_(a.u.):_[]_ latexoutput(cLim(1)) '_] ...
48              latexoutput(cLim(2)) '_] ','FontSize',font,'FontWeight','normal');
49         ylabel('y_(mm)','FontSize',font,'FontWeight','bold');
50         grid off;
51         set(currentaxes,'FontSize',font,'FontWeight','normal','LineWidth',2);
52         set(currentaxes,'XTick',[0 2 4 6 8 10 12 14]);
53         set(currentaxes,'YTick',[-10 -8 -6 -4 -2 0 2 4 6 8 10]);
54         set(gca,'TickDir','out');
55         set(gca,'TickLength',[.005 .005])
56     end
57 end
58 function latex=latexoutput(number)
59 a=num2str(number,'%1.1e');
60 e=findstr(a,'. ');b=findstr(a,'e');
61 c=str2num(a(1:e-1));f=str2num(a(e+1:b-1));d=str2num(a(b+1:length(a)));
62 if isequal(d,0)
63     if isequal(f,0)
64         latex=sprintf('%d',[c]);
65     else
66         latex=sprintf('%d,%d',[c,f]);
67     end
68 else
69     latex=sprintf('%d,%d\\times10^{%d}',[c,f,d]);
70 end

```

Listing B.5: Quelltext (MATLAB) der Methode ptcread der Klasse d2df.

```

1 function ptcread(r)
2 if nargin~=1
3     error(['ptcread_requires_one_argument']);
4 end
5 if ~isa(r,'d2df')
6     error(['inputname(1) _is_not_a_d2df']);
7 end
8 s=r;
9 if (~isempty(s.ptcfiletype)&~isempty(s.ptcfile))

```

B Elektronik und Quelltexte

```
10     switch s.ptcfiletype
11     otherwise
12         fileheadlength=5;
13         i=1; tmp=[]; tmp2='';
14         if exist(s.ptcfile,'file');
15             handle=fopen(s.ptcfile,'r');
16             if ~isequal(handle,-1)
17                 while ~feof(handle)
18                     tmp2=fgetl(handle);
19                     if (i>fileheadlength)
20                         k=size(tmp,2)+1;
21                         tmp2=tmp2(ismember(tmp2,'01234567890+-;'));
22                         tmp2(ismember(tmp2,','))='_';
23                         tmp(1:3,k)=sscanf(tmp2,'%f');
24                     end
25                     i=i+1;
26                 end
27                 s.ptcposx=tmp(1,:);
28                 s.ptcposy=tmp(2,:);
29                 s.ptcspan=tmp(3,:);
30             else
31                 error(['ptcread_could_not_open_ptc_file']);
32             end
33         else
34             error(['ptcread_could_not_find_ptc_file']);
35         end
36     end
37     assignin('caller',inputname(1),s);
38 end
```

Listing B.6: Quelltext (MATLAB) der Methode stvread der Klasse d2df.

```
1 function stvread(r)
2 if nargin~=1
3     error(['stvread_requires_one_arguments']);
4 end
5 if ~isa(r,'d2df')
6     error(['inputname(1) _is_not_a_d2df']);
7 end
8 s=r;
9 if (~isempty(s.stvfiletype)&~isempty(s.stvfile))
10     switch s.stvfiletype
11     case 100
12         temp=[];
13         if exist(s.stvfile,'file');
14             temp=(load(s.stvfile))';
15             temp(1,:)=temp(1,:)*60;
16             s.stvtime=temp(1,:);
17             s.stvsignal=temp(2,:);
18         else
19             error(['stvread_could_not_find_stv_file']);
20         end
21     otherwise
22         temp=[];
23         if exist(s.stvfile,'file');
24             temp=(load(s.stvfile))';
25             s.stvtime=temp(1,:);
26             s.stvsignal=temp(2,:);
27         else
28             error(['stvread_could_not_find_stv_file']);
29         end
30     end
```



```

31     assignin('caller',inputname(1),s);
32 end

```

Listing B.7: Quelltext (MATLAB) der Methode `d2dinterp` der Klasse `d2df`. Als Eingabeargumente erwartet die Methode die räumliche Auflösung (als Faktor zur aktuellen Auflösung) und den Typ der verwendeten Interpolationsfunktion (als Ganzzahl).

```

1 function d2dinterp(res,type,r)
2 if nargin~=3
3     error('d2dinterp_requires_three_arguments');
4 end
5 if ~isa(r,'d2df')
6     error([inputname(3) 'is_not_a_d2df']);
7 end
8 if (~isempty(r.rawx) & ...
9     ~isempty(r.rawy) & ...
10    ~isempty(r.rawz))
11     s=r;
12     if (res==0), res=1; end
13     switch type
14     case 0
15         X=s.rawx;Y=s.rawy;Z=s.rawz;
16     otherwise
17         minx=min(min(s.rawx));maxx=max(max(s.rawx));
18         rawresx=(maxx-minx)/length(s.rawx);
19         miny=min(min(s.rawy));maxy=max(max(s.rawy));
20         rawresy=(maxy-miny)/length(s.rawy);
21         x=minx:rawresx/res:maxx;
22         y=(miny:rawresy/res:maxy)';
23         Z=rawinterp(s.rawx,s.rawy,s.rawz,x,y,'linear');
24         [X,Y]=meshgrid(x,y);
25     end
26     s.plotx=X;s.ploty=Y;s.plotz=Z;
27     assignin('caller',inputname(3),s);
28 end

```

Listing B.8: Quelltext (MATLAB) der privaten Methode `rawinterp` der Klasse `d2df`. Als Eingabeargumente nimmt die Methode Matrizen der internen Koordinaten und der Signalintensität an (als *Plaid*), sowie Matrizen der internen Koordinaten mit der beabsichtigten Auflösung und die zu verwendende Interpolationsfunktion (als Zeichenkette).

```

1 function z=rawinterp(X,Y,Z,x,y,type)
2 if (nargin>=5)
3     if isequal(nargin,5)
4         type=0;
5     end
6     switch type
7     case 'cubic'
8         z=interp2(X,Y,Z,x,y,'cubic');
9     otherwise
10        z=interp2(X,Y,Z,x,y,'linear');
11    end
12    else
13        error(['rawinterp:_Wrong_number_of_arguments']);
14 end

```

Listing B.9: Quelltext (MATLAB) der Methode `d2dsignaladj` der Klasse `d2df`. Als Eingabeargumente nimmt die Methode einen Faktor und einen Offset für die Signalkorrektur an.

```
1 function d2dsignaladjust(scale,offset,r)
2 if nargin~=3, error('d2dsignaladjust_requires_three_arguments'); end
3 s=r;
4 if (~isempty(s.plotx) & ...
5     ~isempty(s.ploty) & ...
6     ~isempty(s.plotz))
7     x=s.plotx;y=s.ploty;z=s.plotz;
8 else
9     x=[];y=[];z=[];
10 end
11 if (~isempty(x) & ...
12     ~isempty(y) & ...
13     ~isempty(z))
14     z=z*scale;
15     z=z+offset;
16     s.plotx=x;s.ploty=y;s.plotz=z;
17     assignin('caller',inputname(3),s);
18 end
```

Listing B.10: Quelltext (MATLAB) der Methode `d2dspatialadj` der Klasse `d2df`.

```
1 function d2dadjust(r)
2 %Copyright:
3 %- Rotationsfunktion angelehnt an Funktion rotate.m in Matlab 5,
4 %Copyright (c) 1984-98 by The MathWorks, Inc., Revision: 5.10
5 if nargin~=1, error('d2dadjust_requires_one_argument'); end
6 s=r;
7 if (~isempty(s.plotx) & ...
8     ~isempty(s.ploty) & ...
9     ~isempty(s.plotz))
10    x=s.plotx;y=s.ploty;z=s.plotz;
11 else
12    x=[];y=[];z=[];
13 end
14 if (~isempty(x) & ...
15     ~isempty(y) & ...
16     ~isempty(z))
17     if ~isempty(s.scale)
18         scale=s.scale;
19         x=x/scale;
20         y=y/scale;
21     end
22     if ~isempty(s.deltax)
23         deltax=s.deltax;
24         x=x+deltax;
25     end
26     if ~isempty(s.deltay)
27         deltax=s.deltax;
28         y=y+deltay;
29     end
30     if ~isempty(s.alpha)
31         alpha=s.alpha/180*pi;
32         if ~isempty(s.centerx)
33             ox=s.centerx;
34         else
35             ox=sum([min(min(x)) max(max(x))])/2;
36         end
37         if ~isempty(s.centery)
38             oy=s.centery;
39         else
```

```

40         oy=sum([min(min(y)) max(max(y))])/2;
41     end
42     D=[cos(alpha) -sin(alpha);sin(alpha) cos(alpha)];
43     xy=[x(:)-ox y(:)-oy]*D;
44     a=size(x);x=reshape(xy(:,1),a)+ox;
45     a=size(y);y=reshape(xy(:,2),a)+oy;
46 end
47 s.plotx=x;s.ploty=y;
48 assignin('caller',inputname(1),s);
49 end

```

Listing B.11: Quelltext (MATLAB) der Methode `scale` der Klasse `d2df` als ein Beispiel für den Zugriff auf Attribute von Objekten der Klasse (vgl. Abschn. A.1.2).

```

1 function c=scale(a,b)
2
3 if (nargin==2)
4     if ~isa(b,'d2df')
5         error(['inputname(2) ' '_is_not_a_d2df']);
6     end
7     s=b;
8     s.scale=a;
9     assignin('caller',inputname(2),s);
10 elseif (nargin==1)
11     if ~isa(a,'d2df')
12         error(['inputname(1) ' '_is_not_a_d2df']);
13     end
14     s=a.scale;
15     c=s;
16 end

```

Listing B.12: Quelltext (MATLAB) des Konstruktors der Klasse `d2df`.

```

1 function r=d2df
2
3 superiorito('double','sparse','struct','cell','char','inline');
4 if nargin>0, error('no_arguments_allowed'); end
5
6 s.stvfile=[]; s.stvfiletype=[];
7 s.ptcfile=[]; s.ptcfiletype=[];
8 s.rit=[]; s.tso=[]; s.cac=[];
9 s.stvtime=[]; s.stvsignal=[];
10 s.ptcposx=[]; s.ptcposy=[]; s.ptcspan=[];
11 s.scale=[]; s.deltax=[]; s.deltay=[]; s.alpha=[]; s.centerx=[]; s.centery=[];
12 s.rawx=[]; s.rawy=[]; s.rawz=[];
13 s.plotx=[]; s.ploty=[]; s.plotz=[];
14
15 s=class(s,'d2df');
16 r=s;

```

Listing B.13: Quelltext (MATLAB) des Programms `D2DeV` (`d2dev`) in verkürzter Darstellung. Kommentare und die Funktionen für die Erzeugung der GUI sind nicht abgedruckt, um eine übersichtliche Darstellung zu erhalten.

```

1 function d2dev(flag)
2

```

B Elektronik und Quelltexte

```
3 programLabel='d2dev';plotLabel='d2dev';
4
5 tagD2dev='D2dev';
6 tagD2devPlotFig='D2devPlotFig';
7
8 pathStvfiles='i:\sri\stv';
9 pathPtcfiles='i:\sri\ptc';
10 pathDb='i:\sri\db';
11
12 defaultCacstep=0.001;
13 defaultTsostep=1;
14 defaultRitstep=1;
15 defaultD2dplotType=0;
16 defaultD2dinterpType=0;
17 defaultD2dinterpRes=2;
18 defaultD2dsignaladjOffset=0;
19 defaultD2dsignaladjScale=1;
20
21 if nargin<1,flag='startup';end;
22 if ~ischar(flag),error('Invalid_argument.');
```

```
23
24 global d2dfigure;global dbitem;
25
26 if strcmp(flag,'startup')
27     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
28     if isempty(h0) d2dev('guierzeugen');end
29     d2dev('reloadgui');
30 elseif strcmp(flag,'guifill')
31     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
32     h1=findobj(h0,'Tag','CheckboxParameterFitting');
33     if get(h1,'Value')
34         h1=findobj(h0,'Tag','EditRitValue');
35         set(h1,'String',num2str(rit(d2dfigure)));
36         h1=findobj(h0,'Tag','EditTsoValue');
37         set(h1,'String',num2str(tso(d2dfigure)));
38         h1=findobj(h0,'Tag','EditCacValue');
39         set(h1,'String',num2str(cac(d2dfigure)));
40     end
41 elseif strcmp(flag,'guiread')
42     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
43     h1=findobj(h0,'Tag','CheckboxParameterFitting');
44     if get(h1,'Value')
45         h1=findobj(h0,'Tag','PopupFigures');
46         i=get(h1,'Value');
47         h1=findobj(h0,'Tag','EditRitValue');
48         rit(str2num(get(h1,'String')),d2dfigure);
49         h1=findobj(h0,'Tag','EditTsoValue');
50         tso(str2num(get(h1,'String')),d2dfigure);
51         h1=findobj(h0,'Tag','EditCacValue');
52         cac(str2num(get(h1,'String')),d2dfigure);
53     end
54 elseif strcmp(flag,'reload')
55     d2dev('guifill');
56     d2dev('stvread');
57     d2dev('ptcread');
58     d2dev('d2draw');
59     d2dev('d2dinterp');
60     d2dev('d2dsatialadj');
61     d2dev('d2dsignaladj');
62     d2dev('d2dplot');
63 elseif strcmp(flag,'d2dinterp')
64     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
65     h1=findobj(h0,'Tag','CheckboxD2dinterp');
66     if get(h1,'Value')
67         h1=findobj('Tag','EditD2dinterpType');
```

```

68     type=str2num(get(h1,'String'));
69     h1=findobj('Tag','EditD2dinterpRes');
70     res=str2num(get(h1,'String'));
71     d2dinterp(res,type,d2dfigure);
72     end
73 elseif strcmp(flag,'d2dsatialadj')
74     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
75     h1=findobj(h0,'Tag','CheckboxD2dsatialadj');
76     if get(h1,'Value')
77         d2dsatialadj(d2dfigure);
78     end
79 elseif strcmp(flag,'d2dsignaladj')
80     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
81     h1=findobj(h0,'Tag','CheckboxD2dsignaladj');
82     if get(h1,'Value')
83         h1=findobj('Tag','EditD2dsignaladjScale');
84         scalesignal=str2num(get(h1,'String'));
85         h1=findobj('Tag','EditD2dsignaladjOffset');
86         offsetsignal=str2num(get(h1,'String'));
87         d2dsignaladj(scalesignal,offsetsignal,d2dfigure);
88     end
89 elseif strcmp(flag,'d2dplot')
90     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
91     h1=findobj(h0,'Tag','CheckboxD2dplot');
92     if get(h1,'Value')
93         h1=findobj('Tag','EditD2dplotType');
94         type=str2num(get(h1,'String'));
95         d2dplot(type,d2dfigure);
96     end
97 elseif strcmp(flag,'dbread')
98     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
99     h1=findobj(h0,'Tag','EditDbread');
100    arg=[pathDb '\ ' get(h1,'String')];
101    dbitem=dbentry(arg);
102    h1=findobj(h0,'Tag','PopupFigures');
103    tmp=figures(dbitem);
104    set(h1,'String',tmp);
105    d2dev('newd2df');
106 elseif strcmp(flag,'newd2df')
107     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
108     h1=findobj(h0,'Tag','PopupFigures');
109     i=get(h1,'Value');
110     d2dfigure=d2df;
111     stvfile([pathStvfiles '\ ' stvfile(i,dbitem)],d2dfigure);
112     stvfiletype(stvfiletype(i,dbitem),d2dfigure);
113     ptcfile([pathPtcfiles '\ ' ptcfile(i,dbitem)],d2dfigure);
114     ptcfiletype(ptcfiletype(i,dbitem),d2dfigure);
115     tso(tso(i,dbitem),d2dfigure);
116     rit(rit(i,dbitem),d2dfigure);
117     cac(cac(i,dbitem),d2dfigure);
118     scale(scale(i,dbitem),d2dfigure);
119     alpha(alpha(i,dbitem),d2dfigure);
120     deltax(deltax(i,dbitem),d2dfigure);
121     deltay(deltay(i,dbitem),d2dfigure);
122     centerx(centerx(i,dbitem),d2dfigure);
123     centery(centery(i,dbitem),d2dfigure);
124     d2dev('guifill'); d2dev('reload');
125 elseif strcmp(flag,'stvread')
126     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
127     h1=findobj(h0,'Tag','CheckboxStvreadOnline');
128     if get(h1,'Value')
129         h1=findobj(h0,'Tag','PopupFigures');
130         i=get(h1,'Value');
131         stvread(d2dfigure);
132     end

```

B Elektronik und Quelltexte

```
133 elseif strcmp(flag, 'ptcread')
134     h0=findobj('Tag', tagD2dev);
135     h1=findobj(h0, 'Tag', 'CheckboxPtcreadOnline');
136     if get(h1, 'Value')
137         h1=findobj(h0, 'Tag', 'PopupFigures');
138         i=get(h1, 'Value');
139         ptcread(d2dfigure);
140     end
141 elseif strcmp(flag, 'd2draw')
142     h0=findobj('Tag', tagD2dev);
143     h1=findobj(h0, 'Tag', 'CheckboxD2drawOnline');
144     if get(h1, 'Value')
145         h1=findobj(h0, 'Tag', 'PopupFigures');
146         i=get(h1, 'Value');
147         d2draw(d2dfigure);
148     end
149 elseif strcmp(flag, 'raisetso')
150     h0=findobj('Tag', tagD2dev);
151     h1=findobj(h0, 'Tag', 'CheckboxParameterFitting');
152     if get(h1, 'Value')
153         h1=findobj(h0, 'Tag', 'EditTsoStep');
154         inc=str2num(get(h1, 'String'));
155         h1=findobj(h0, 'Tag', 'EditTsoValue');
156         pres=str2num(get(h1, 'String'));
157         new=pres+inc;
158         set(h1, 'String', num2str(new));
159         d2dev('guiread');
160         d2dev('reload');
161     end
162 elseif strcmp(flag, 'lowertso')
163     h0=findobj('Tag', tagD2dev);
164     h1=findobj(h0, 'Tag', 'CheckboxParameterFitting');
165     if get(h1, 'Value')
166         h1=findobj(h0, 'Tag', 'EditTsoStep');
167         inc=str2num(get(h1, 'String'));
168         h1=findobj(h0, 'Tag', 'EditTsoValue');
169         pres=str2num(get(h1, 'String'));
170         new=pres-inc;
171         set(h1, 'String', num2str(new));
172         d2dev('guiread');
173         d2dev('reload');
174     end
175 elseif strcmp(flag, 'enterfitparam')
176     h0=findobj('Tag', tagD2dev);
177     h1=findobj(h0, 'Tag', 'CheckboxParameterFitting');
178     if get(h1, 'Value')
179         d2dev('guiread');
180         d2dev('reload');
181     end
182 elseif strcmp(flag, 'raisecac')
183     h0=findobj('Tag', tagD2dev);
184     h1=findobj(h0, 'Tag', 'CheckboxParameterFitting');
185     if get(h1, 'Value')
186         h1=findobj(h0, 'Tag', 'EditCacStep');
187         inc=str2num(get(h1, 'String'));
188         h1=findobj(h0, 'Tag', 'EditCacValue');
189         pres=str2num(get(h1, 'String'));
190         new=pres+inc;
191         set(h1, 'String', num2str(new));
192         d2dev('guiread');
193         d2dev('reload');
194     end
195 elseif strcmp(flag, 'lowercac')
196     h0=findobj('Tag', tagD2dev);
197     h1=findobj(h0, 'Tag', 'CheckboxParameterFitting');
```

```

198     if get(h1,'Value')
199         h1=findobj(h0,'Tag','EditCacStep');
200         inc=str2num(get(h1,'String'));
201         h1=findobj(h0,'Tag','EditCacValue');
202         pres=str2num(get(h1,'String'));
203         new=pres-inc;
204         set(h1,'String',num2str(new));
205         d2dev('guiread');
206         d2dev('reload');
207     end
208 elseif strcmp(flag,'raiselit')
209     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
210     h1=findobj(h0,'Tag','CheckboxParameterFitting');
211     if get(h1,'Value')
212         h1=findobj(h0,'Tag','EditRitStep');
213         inc=str2num(get(h1,'String'));
214         h1=findobj(h0,'Tag','EditRitValue');
215         pres=str2num(get(h1,'String'));
216         new=pres+inc;
217         set(h1,'String',num2str(new));
218         d2dev('guiread');
219         d2dev('reload');
220     end
221 elseif strcmp(flag,'lowerrit')
222     h0=findobj('Tag',tagD2dev);
223     h1=findobj(h0,'Tag','CheckboxParameterFitting');
224     if get(h1,'Value')
225         h1=findobj(h0,'Tag','EditRitStep');
226         inc=str2num(get(h1,'String'));
227         h1=findobj(h0,'Tag','EditRitValue');
228         pres=str2num(get(h1,'String'));
229         new=pres-inc;
230         set(h1,'String',num2str(new));
231         d2dev('guiread');
232         d2dev('reload');
233     end
234 elseif strcmp(flag,'guierzeugen')
    – Laden der GUI-Elemente –
675 end

```

B.2.2 DIA-Datenbank und die Klasse dbentry

Die einfache Datenbank zur Verwaltung der DIA-Messungen ist aus XML-Dateien aufgebaut, deren Struktur in einer DTD definiert ist. Für den Zugriff stellt die Klasse dbentry (Konstruktor dbentry) die Methoden figures, ptcfile, ptcfiletype, stvfile, stvfiletype, tso, rit, cac, scale, deltax, deltax, centerx, centery und alpha zur Verfügung.

Listing B.14: Definition der Struktur für die Datenbankeinträge der DIA-Datenbank durch die DTD diadb.dtd.

```
1 <!ELEMENT diadb (dia2d)>
2 <!ATTLIST diadb date CDATA #REQUIRED>
3 <!ATTLIST diadb version CDATA #REQUIRED>
4 <!ELEMENT dia2d (name?, description?, log?, data)>
5 <!ELEMENT data (figure+)>
6 <!ELEMENT figure (name?, description?, log?, rawdata, integration?)>
7 <!ATTLIST dia2d lastchange CDATA #REQUIRED>
8 <!ELEMENT rawdata (stvfile, stvfiletype?, ptcfile, ptcfiletype?, tso, cac, rit)>
9 <!ELEMENT integration (scale?, deltax?, deltax?, alpha?, centerx?, centery?)>
10 <!ELEMENT name (#PCDATA)>
11 <!ELEMENT description (item*)>
12 <!ELEMENT log (item*)>
13 <!ELEMENT item (#PCDATA)>
14 <!ELEMENT stvfile (#PCDATA)>
15 <!ELEMENT stvfiletype (#PCDATA)>
16 <!ELEMENT ptcfile (#PCDATA)>
17 <!ELEMENT ptcfiletype (#PCDATA)>
18 <!ELEMENT tso (#PCDATA)>
19 <!ELEMENT cac (#PCDATA)>
20 <!ELEMENT rit (#PCDATA)>
21 <!ELEMENT scale (#PCDATA)>
22 <!ELEMENT deltax (#PCDATA)>
23 <!ELEMENT deltax (#PCDATA)>
24 <!ELEMENT alpha (#PCDATA)>
25 <!ELEMENT centerx (#PCDATA)>
26 <!ELEMENT centery (#PCDATA)>
```

Listing B.15: Beispieleintrag in der DIA-Datenbank im XML-Format.

```
1 <?xml version="1.0" encoding="UTF-8"?>
2 <!DOCTYPE diadb SYSTEM "diadb.dtd">
3 <diadb date="2010feb15" version="2009okt21b">
4   <dia2d lastchange="2010mar03">
5     <name>ionvol_2006iii21_01</name>
6     <description>
7       <item>Nikotin/ACN am WA</item>
8       <item>Einkomponentenloesung</item>
9     </description>
10    <log>
11      <item>Korrektur 2010mar03</item>
12      <item>Aufnahme 2010feb15</item>
13    </log>
14    <data>
15      <figure>
16        <name>Nikotin (M+H)^+</name>
17        <description>
```



```

18         <item>Referenz-DIA-Graph</item>
19     </description>
20     <log>
21         <item>Spatial adjustment 2010mar03</item>
22         <item>Aufnahme 2010feb15</item>
23     </log>
24     <rawdata>
25         <stvfile>ionvol_2006III21_01-mz163.mtwa</stvfile>
26         <stvfiletype>100</stvfiletype>
27         <ptcfile>06mar21a.scn</ptcfile>
28         <ptcfiletype>0</ptcfiletype>
29         <tso>207</tso>
30         <cac>1</cac>
31         <rit>4</rit>
32     </rawdata>
33     <integration>
34         <scale>10</scale>
35         <deltax>.5</deltax>
36         <deltay>0</deltay>
37         <alpha>-.5</alpha>
38         <centerx>0</centerx>
39         <centery>0</centery>
40     </integration>
41 </figure>
42 </data>
43 </dia2d>
44 </diadb>

```

Listing B.16: Quelltext (MATLAB) der Methode `figures` der Klasse `dbentry`. Als Rückgabeargument liefert die Methode ein Feld der unter dem Datenbankeintrag hinterlegten Darstellungen.

```

1 function names=figures(r)
2
3 if nargin~=1
4     error('figures_requires_one_arguments');
5 end
6 if ~isa(r,'dbentry');
7     error([inputname(1) '_is_not_a_dbentry']);
8 end
9
10 x=r.xml;y=r.figures;z=[];
11 for i=1:length(r.figures)
12     tmp=get(x,children(x,find(x,y(i),'name','name')), 'value');
13     if isempty(tmp)
14         tmp=get(x,children(x,find(x,y(i),'name','stvfile')), 'value');
15     end
16     z{i}=tmp;
17 end
18 names=z;

```

Listing B.17: Quelltext (MATLAB) des Konstruktors der Klasse `dbentry`. Als Argument erwartet der Konstruktor den Dateinamen des Datenbankeintrags (vgl. Abschn. A.1.2).

```

1 function r=dbentry(dbfile)
2
3 superiorito('double','sparse','struct','cell','char','inline');
4 if nargin~=1
5     error('dbentry_requires_one_argument');
6 end

```

B Elektronik und Quelltexte

```
7
8 if ~exist(dbfile, 'file');
9     error(['dbaccess:_Could_not_find_file_in_DB']);
10 end
11 s.xml=xmltree(dbfile);
12 s.figures=find(s.xml, 'diadb/dia2d/data/figure');
13
14 s.defaultstvfiler=[];
15 s.defaultstvfilerfiletype='0';
16 s.defaultptcfile=[];
17 s.defaultptcfiletype='0';
18 s.defaulttrit=[];
19 s.defaulttso=[];
20 s.defaultcac=[];
21 s.defaultscale='1';
22 s.defaultdeltax='0';
23 s.defaultdeltay='0';
24 s.defaultalpha='0';
25 s.defaultcenterx='0';
26 s.defaultcentery='0';
27
28 s.tagstvfiler='stvfiler';
29 s.tagstvfilerfiletype='stvfilerfiletype';
30 s.tagptcfile='ptcfile';
31 s.tagptcfiletype='ptcfiletype';
32 s.tagtrit='trit';
33 s.tagtso='tso';
34 s.tagcac='cac';
35 s.tagscale='scale';
36 s.tagdeltax='deltax';
37 s.tagdeltay='deltay';
38 s.tagalpha='alpha';
39 s.tagcenterx='centerx';
40 s.tagcentery='centery';
41
42 s=class(s, 'dbentry');
43 r=s;
```

Listing B.18: Quelltext (MATLAB) der Methode `scale` der Klasse `dbentry` als Beispiel für den Zugriff auf Attribute von Objekten der Klasse (vgl. Abschn. A.1.2).

```
1 function z=scale(i,r)
2
3 if nargin~=2
4     error('scale_requires_two_arguments');
5 end
6 if ~isa(r, 'dbentry');
7     error(['inputname(1) _is_not_a_dbentry']);
8 end
9
10 x=r.xml;a=r.figures;b=r.tagscale;c=r.defaultscale;
11 if (i>length(a))
12     error('chosen_entry_does_not_exist');
13 end
14 tmp=get(x, children(x, find(x, a(i), 'name', b)), 'value');
15 if (isempty(tmp)&~isempty(c)), tmp=c; end
16 z=str2num(tmp);
```

B.3 Batchprogrammierte Datenaufnahme

Für die batchprogrammierte Aufnahme von DIA-Messungen am micrOTOF lassen sich *Methods* manuell erstellen und gezielt zur Bedienung des Massenspektrometers verwenden. Informationen im »Kopf« werden durch den Parser nicht interpretiert und auch in die Kopie der *Method* im Datenverzeichnis übernommen. Im Bereich »Basisparameter« werden die Parameter des Massenspektrometers gesetzt; in den folgenden Segmenten wird rekursiv auf diese Konfiguration aufgebaut. Zur zeitlichen Synchronisierung der Laserpositionierung wird das Programm MSCS verwendet, das die Eingabe der in der ASCII-Kommunikation zwischen Messrechner und Massenspektrometer aufzufindenden Zeichenketten erlaubt und über weitere RS-232-Kommunikationskanäle das Programm D2Dc zurücksetzt, sowie die Spannungsversorgung über ein externes Netzgerät steuert (vgl. Abschn. 6.4.3). Das für die Messungen – insbesondere für die Auswertung der systematischen Experimente unter Batchprogrammierung – verwendete Exportskript `dia2dexport.vbs` erlaubt unter Angabe der zu exportierenden Ionensignale in der Konfigurationsdatei `dia2dexport.conf` die automatisierte Anwendung auf eine Gruppe von Einzelmessungen (ProcessWithMethod im Menü unter Tools). Exportiert werden die Ionenchromatogramme mit der in der Software eingestellten Toleranz um die angegebenen Nominalmassen.

Listing B.19: Auszug aus der Konfigurationsdatei `microTOFAcquisition.method` einer *Method* mit einer definierten Segmentgrenze am micrOTOF. Dargestellt ist die Veränderung der Spannungen auf *Spray shield* (über den Schlüssel `Source_EndPlateOffsetSetValue`) und Transferkapillare (Schlüssel `Source_CapillarySetValue`), sowie das als Steuerbefehl interpretierte Setzen der Spannung auf der Koronanadel der APCI (Schlüssel `Source_CoronaSetValue`, vgl. Abschn. 6.4.3).

```

1 <?xml version="1.0" encoding="ISO-8859-1" ?>
2 <root>
3 <fileinfo type="microTOF_Method" appname="microTOFcontrol"
4 appversion="2.2.23.0" createdate="2009-03-18_07:28:26" typeversion="3.0"/>
5 <generalinfo>
6     – Kopf –
7
10 </generalinfo>
11 <method>
12 <otofacq>
13 <timetable>
14 <segment endtime="1"><para_double value="0.000000" permname="Source_DivertValve"/>
15     – Basisparameter –
16
217 <segment endtime="32">
218     <dependent source="apci">
219         <para_double value="-1000.000000" permname="Source_EndPlateOffsetSetValue"/>
220     </dependent>
221     <dependent source="apci" polarity="positive">
222         <para_double value="1000.000000" permname="Source_CapillarySetValue"/>
223         <para_double value="11.000000" permname="Source_CoronaSetValue"/>
224     </dependent>
225     <dependent source="apci" polarity="negative">
226         <para_double value="1000.000000" permname="Source_CapillarySetValue"/>
227     </dependent>
228 </segment>
229 </timetable>

```

B Elektronik und Quelltexte

```
230 </otofacq>
231 </method>
232 <instrument>
    - Geräteparameter -
313 </instrument>
314 </root>
```

Listing B.20: Skript (Python) zum Auslesen der in den Konfigurationsdateien microTOF Acquisition.method beschriebenen Segmentierung am micrOTOF.

```
1 #!/bin/python
2
3 import sys, string
4 from xml.dom import minidom, Node
5
6 xmlfile='microTOFAcquisition.method'
7
8 parmkeyname='permname'
9 parmkeyval='value'
10
11 parmofinterest=[
12     'Source_EndPlateOffsetSetValue',
13     'Source_NebulizerSetValue',
14     'Source_APCIHeaterSetValue',
15     'Source_DryGasSetValue',
16     'Source_DryHeaterSetValue',
17     'Source_EndPlateOffsetSetValue',
18     'Source_NebulizerSetValue',
19     'Source_APCIHeaterSetValue']
20
21 keysrctype='source'
22 keysrcpol='polarity'
23
24 srctypeofinterest='apci'
25 srcpolofinterest='positive'
26
27 keysegdelimit='endtime'
28
29 segmentno=0
30
31 def walk(parent, outFile, level):
32     global segmentno
33     for node in parent.childNodes:
34         if node.nodeType==Node.ELEMENT_NODE:
35             attrs=node.attributes
36             if (parmkeyname in attrs.keys()) and (parmkeyval in attrs.keys()):
37                 parmname=attrs.get(parmkeyname).nodeValue
38                 if parmname in parmofinterest:
39                     parmval=attrs.get(parmkeyval).nodeValue
40                     outFile.write('_\_%s:\_%s\n' % \
41                                 (parmname.encode('latin-1'),parmval.encode('latin-1')))
42             if keysegdelimit in attrs.keys():
43                 segmentno+=1
44                 segdelimit=attrs.get(keysegdelimit).nodeValue
45                 outFile.write('\nSegment_\%i_(Endzeit:\_%s_min)\n' % \
46                             (segmentno, segdelimit))
47             if not (keysrctype in attrs.keys()):
48                 walk(node, outFile, level+1)
49             else:
50                 srctype=attrs.get(keysrctype).nodeValue
51                 if srctype in srctypeofinterest:
```

B.3 Batchprogrammierte Datenaufnahme

```
52         if keysrcpol in attrs.keys():
53             srcpol=attrs.get(keysrcpol).nodeValue
54             if srcpol in srcpolofinterest:
55                 walk(node,outFile,level+1)
56             else:
57                 walk(node,outFile,level+1)
58
59 def run(inFileName):
60     outFile=sys.stdout
61     doc=minidom.parse(inFileName)
62     rootNode=doc.documentElement
63     level=0
64     segmentno=0
65     walk(rootNode,outFile,level)
66
67 def main():
68     xmlfile='microTOFAcquisition.method'
69     run(xmlfile)
70
71 if __name__=='__main__':
72     main()
```

Listing B.21: Quelltext (VBA, für die Verwendung in Data Analysis) des Skripts dia2dexport.vbs zum Exportieren von Massenprofilen am micrOTOF.

```
1 Dim TIC, EIC
2 Dim Chrms(20)
3 Dim Masstraces(20)
4 Dim numberoftraces
5
6 Set fhs=CreateObject("Scripting.FileSystemObject")
7 Set ios=fhs.OpenTextFile(".\dia2dexport.conf")
8 dir=ios.ReadLine()
9 dir=Trim(Right(dir, len(dir)-InstrRev(dir,":")))
10 numberoftraces=ios.ReadLine()
11 numberoftraces=CInt(Trim(Right(numberoftraces, _
12     len(numberoftraces)-InstrRev(numberoftraces,":"))))
13 j=0
14 Do While (Not (ios.AtEndOfStream)) AND j<>numberoftraces
15     j=j+1
16     Masstraces(j)=ios.ReadLine()
17     Masstraces(j)=Trim(Right(Masstraces(j), _
18         len(Masstraces(j))-InstrRev(Masstraces(j),":"))) Loop ios.Close
19
20 Analysis.Chromatograms.Clear
21 Set TIC = CreateObject("DataAnalysis.TICChromatogramDefinition")
22 TIC.MSFilter.Type=daMSFilterMS
23 TIC.ScanMode=daScanModeAll
24 TIC.Polarity=daPositive
25 Set Chrms(0)=TIC
26 Analysis.Chromatograms.AddChromatogram(Chrms(0))
27 chromname=Left(Analysis.Name, InStrRev(Analysis.Name, ".")-1)+"-TIC.mtbd"
28 filename=dir+chromname
29 set chrom = Analysis.Chromatograms(1)
30 chrom.Export filename, daXY
31
32 for i = 1 to numberoftraces
33     Set EIC = CreateObject("DataAnalysis.EICChromatogramDefinition")
34     EIC.MSFilter.Type=daMSFilterMS
35     EIC.ScanMode=daScanModeAll
36     EIC.Polarity=daPositive
37     EIC.Range=Masstraces(i)
```

B Elektronik und Quelltexte

```
38 EIC.WidthLeft=0.5
39 EIC.WidthRight=0.5
40 Set Chrms(i)=EIC
41 Analysis.Chromatograms.AddChromatogram(Chrms(i))
42 chromname=Left(Analysis.Name, _
43   InStrRev(Analysis.Name, ".")-1)+"-mz"+Masstraces(i)+".mtbd"
44 filename=dir+chromname
45 set chrom=Analysis.Chromatograms(i+1)
46 chrom.Export filename, daXY
47 next
48 form.close
```

Listing B.22: Konfigurationsdatei für dia2dexport.conf. Zeilenweise werden die zu exportierenden Nominalmassen aufgeführt.

```
1 Verzeichnis fuer Massenspuren: C:\msdaten\dia\masstraces\
2 Anzahl von Massenspuren: 6
3 Masstrace 1: 252
4 Masstrace 2: 253
5 Masstrace 3: 162
6 Masstrace 4: 163
7 Masstrace 5: 202
8 Masstrace 6: 203
9 Masstrace 7:
10 Masstrace 8:
```

Listing B.23: Quelltext der Klasse Befehle (CBefehle.cls). Das Programm MSCS (vgl. Listing B.24) verwendet für die aufzufindenden Befehlszeichenketten diese Klasse, die den wesentlichen Quelltext des Programms enthält. Der abgedruckte Quelltext ist auf die wesentlichen Inhalte beschränkt und unkommentiert abgedruckt. Nach jedem Dateneingang wird die Methode befehlsuche der Objekte (ein Objekt je Befehlszeichenkette) auf den Puffer der RS-232-Schnittstelle angewendet und der Eingangspuffer auf die minimal benötigte Länge gekürzt. Das Auffinden einer Befehlszeichenkette wird in den Attributen fundstelle und – bei Auslesen eines Arguments in der Spannungssteuerung – dem Attribut einschluss vermerkt.

```
1 VERSION 1.0 CLASS
   -Kopf-
16 Enum befehlstypen
17   einteiligerBefehl = 1
18   zweiteiligerBefehl = 2
19 End Enum
20
21 Public befehlszeichenkette As String
22 Public befehlszeichenkette2 As String
23 Public abgearbeitet As Long
24 Public fundstelle As Long
25 Public typ As befehlstypen
26 Public einschluss As String
27
28 Public Function laenge() As String
29   laenge = Len(befehlszeichenkette)
30 End Function
31
32 Public Function befehlsuche(zeichenkette As String) As Long
33 Dim zeichenketteGekuerzt As String
34 Dim einschlussBeginn As String
35 Dim einschlussLaenge As String
```

B.3 Batchprogrammierte Datenaufnahme

```
36 Dim a As Long
37 Dim b As Long
38 Dim c As Long
39 Dim d As Long
40 Dim s As String
41 Dim t As String
42 d = Len(zeichenkette)
43 If abgearbeitet + 1 <= d Then
44   zeichenketteGekuerzt = Mid$(zeichenkette, abgearbeitet + 1, d - abgearbeitet)
45 Else
46   zeichenketteGekuerzt = ""
47 End If
48 If typ = einteiligerBefehl Then
49   If befehlszeichenkette <> "" Then
50     a = InStr(zeichenketteGekuerzt, befehlszeichenkette)
51   Else
52     a = 0
53   End If
54 Else
55   If befehlszeichenkette <> "" And befehlszeichenkette2 <> "" Then
56     Do
57       b = InStr(zeichenketteGekuerzt, befehlszeichenkette2)
58       If b <> 0 Then
59         d = 0
60         Do
61           a = InStr(zeichenketteGekuerzt, befehlszeichenkette)
62           If a + 1 < Len(zeichenketteGekuerzt) Then
63             s = Mid$(zeichenketteGekuerzt, a + 1, Len(zeichenketteGekuerzt) - a)
64             c = InStr(s, befehlszeichenkette)
65           Else
66             c = 0
67           End If
68           If c <> 0 Then
69             d = d + Len(zeichenketteGekuerzt) - Len(s)
70             zeichenketteGekuerzt = s
71           Else
72             If b > d Then
73               b = b - d
74             Else
75               b = 0
76             End If
77           End If
78         Loop Until c = 0
79         If a >= b Then
80           a = 0
81           d = Len(zeichenketteGekuerzt)
82           If b + 1 <= d Then
83             s = Mid$(zeichenketteGekuerzt, b + 1, d - b)
84             c = InStr(s, befehlszeichenkette2)
85           Else
86             c = 0
87           End If
88           If c <> 0 Then
89             zeichenketteGekuerzt = s
90           Else
91             a = 0
92           End If
93         ElseIf a <> 0 And b <> 0 Then
94           einschlussBeginn = a + Len(befehlszeichenkette)
95           einschlussLaenge = b - einschlussBeginn
96           einschluss = Mid$(zeichenketteGekuerzt, einschlussBeginn, einschlussLaenge)
97         End If
98       Else
99         a = 0
100      End If
```

B Elektronik und Quelltexte

```
101 Loop Until c = 0
102 Else
103 a = 0
104 End If
105 End If
106 If a <> 0 Then
107 b = Len(zeichenkette) - Len(zeichenketteGekuerzt)
108 a = a + b
109 fundstelle = a
110 abgearbeitet = a
111 Else
112 fundstelle = 0
113 End If
114 End Function
115
116 Public Function indexShift(shift As Long) As Long
117 If fundstelle > shift Then
118 fundstelle = fundstelle - shift
119 Else
120 fundstelle = 0
121 End If
122 If abgearbeitet > shift Then
123 abgearbeitet = abgearbeitet - shift
124 Else
125 abgearbeitet = 0
126 End If
127 End Function
```

Listing B.24: Quelltext (Visual Basic) des Programms MSCS (mcs) in auszugsweiser Darstellung. Kommentare sind nicht abgedruckt und der Quelltext ist auf die wesentlichen Inhalte reduziert, um eine übersichtliche Darstellung zu erhalten. Das Programm MSCS verwendet für die aufzufindenden Befehlszeichenketten die Klasse CBefehle.cls mit dem wesentlichen Quelltext des Programms (vgl. Listing B.23).

```
1 VERSION 5.00
    - Kopf und Variableninitialisierung -
1149 diarun.Text = "a"
1150 diareset.Text = "aa"
1151 msdiarun.Text = "CRNI=11"
1152 msdiarun2.Text = "CRNI=12"
1153 msdiareset.Text = "CRNI=1"
1154 capvolt1.Text = "CAPU=": capvolt2.Text = "@"
1155 epovolt1.Text = "SPSU=": epovolt2.Text = "@"
    - Fortsetzung der fest programmierten Konfiguration -
1162 befehl(0).befehlszeichenkette = msdiarun.Text
1163 befehl(0).typ = einteiligerBefehl
1164 befehl(1).befehlszeichenkette = msdiarun2.Text
1165 befehl(1).typ = einteiligerBefehl
1166 befehl(2).befehlszeichenkette = msdiareset.Text
1167 befehl(2).typ = einteiligerBefehl
1168 befehl(3).befehlszeichenkette = capvolt1.Text
1169 befehl(3).befehlszeichenkette2 = captvolt2.Text
1170 befehl(3).typ = zweiteiligerBefehl
1171 befehl(4).befehlszeichenkette = epovolt1.Text
1172 befehl(4).befehlszeichenkette2 = epovolt2.Text
1173 befehl(4).typ = zweiteiligerBefehl
    - GUI-Elemente -
1258 Private Sub MSComm1_OnComm()
1259 Dim shift As Long
```


B.3 Batchprogrammierte Datenaufnahme

```
1260 Dim befehle As New Collection
1261 With befehle
1262   .Add befehl(0)
1263   .Add befehl(1)
1264   .Add befehl(2)
1265   .Add befehl(3)
1266   .Add befehl(4)
1267 End With

      – Fehlerbehandlung RS-232 –
1273 For i = 1 To befehle.Count
1274   Call befehle.Item(i).befehlsuche(MSComm1.Tag)
1275 Next i
1276 Call SortCollection(befehle, "fundstelle", True)
1277
1278 For i = 1 To 5
1279   If befehle.Item(i).fundstelle <> 0 Then
1280     Select Case befehle.Item(i).befehlszeichenkette
1281       Case befehl(0).befehlszeichenkette, befehl(1).befehlszeichenkette
1282         – Starten des Scannings durch D2Dc, evtl. erst nach Ablauf des Timers –
1283
1284       Case befehl(2).befehlszeichenkette
1285         – Zurücksetzen des Programms D2Dc –
1286
1287       Case befehl(3).befehlszeichenkette
1288         – Lesen der Spannung Capillary –
1289
1290       Case befehl(4).befehlszeichenkette
1291         – Lesen der Spannung End plate offset –
1292
1293     End Select
1294   End If
1295 Next i
1296
1297 shift = Len(MSComm1.Tag) - kommunikationPuffer
1298 If shift > 0 Then
1299   For i = 1 To befehle.Count
1300     Call befehle.Item(i).indexShift(shift)
1301   Next i
1302   MSComm1.Tag = Right(MSComm1.Tag, kommunikationPuffer)
1303 End If
1304 Text1.Text = MSComm1.Tag
1305
1306 End Sub

      – GUI-Elemente und Hilfsfunktionen –
```

B.4 Ionentransportzeiten (micrOTOF)

Für die zeitgesteuerte Bedienung der Komponenten des Massenspektrometers in den beiden Ansätzen einer zeitaufgelösten Ionendetektion (vgl. Abschn. 3.6 und 6.5) werden für die Programmierung der verwendeten Zählereinheit NI-6602 jeweils Programme für die Interpreterumgebung LabWindows/CVI verwendet.

Listing B.25: Quelltext (LabWindows/CVI) des Steuerprogramms `trIcontrol.c` für das gezielte Triggern von Laser und TOF-Analysator nach dem integralen Ansatz (vgl. Abschn. 6.5.2). Der zeitliche Versatz wird durch einen weiteren Personalcomputer zeitbasiert in Einheiten des Taktes der Zähler gegeben (vgl. Listing B.27) und über die RS-232-Schnittstelle eingelesen.

```
1 #include "nidaqex.h"
2 #include "rs232.h"
3 #include "string.h"
4
5 i16 iStatus=0;
6 i16 iRetVal=0;
7 i16 iDevice=1;
8 i16 iIgnoreWarning=0;
9
10 u32 periode=40000000;
11 u32 laser_puls=100;
12 u32 hilfspuls_ein=100;
13 u32 hilfspuls_aus=100;
14 u32 msburst=30000000;
15 u32 ms_puls=100;
16 u32 ms_pause=900;
17
18 int COMOeffnen(int comport)
19 {
20     OpenComConfig(comport, "", 9600, 0, 8, 1, 512, 512);
21     return 0;
22 }
23
24 int uebernimm_neuen_wert(u32 sample_period)
25 {
26     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice, ND_COUNTER_0, ND_COUNT_1,
27         msburst-sample_period+hilfspuls_aus);
28     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice, ND_COUNTER_0, ND_COUNT_2, laser_puls);
29     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice, ND_COUNTER_0, ND_GATE, ND_PFI_38);
30     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice, ND_COUNTER_0, ND_GATE_POLARITY, ND_POSITIVE);
31     iStatus=GPCTR_Control(iDevice, ND_COUNTER_0, ND_SWITCH_CYCLE);
32     return 0;
33 }
34
35 void main(void)
36 {
37     i16 comport=1;
38     char cominput;
39     i16 bytesread=0;
40     char readbyte;
41     i16 byteread=0;
42     char eingang[35];
43     char eingabe[35];
44     u32 neuerwert;
45     char *ep;
46     int i;
47
48     u32 sample_period = 200;
```

B.4 Ionentransportzeiten (micrOTOF)

```
49
50 iStatus=COM0effnen(comport);
51 iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_RESET);
52 iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_RESET);
53 iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_RESET);
54
55 iStatus=GPCTR_Set_Application(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_RETRIG_PULSE_GNR);
56 iStatus=GPCTR_Set_Application(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_PULSE_TRAIN_GNR);
57 iStatus=GPCTR_Set_Application(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_PULSE_TRAIN_GNR);
58 iStatus=GPCTR_Set_Application(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_RETRIG_PULSE_GNR);
59
60 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_SOURCE,ND_INTERNAL_20_MHZ);
61 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_SOURCE,ND_INTERNAL_20_MHZ);
62 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_SOURCE,ND_INTERNAL_20_MHZ);
63 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_SOURCE,ND_INTERNAL_20_MHZ);
64
65 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_COUNT_1,
66     msburst-sample_period+hilfspuls_aus);
67 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_COUNT_2,laser_puls);
68 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_GATE,ND_PFI_38);
69 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_GATE_POLARITY,ND_POSITIVE);
70
71 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_COUNT_1,hilfspuls_ein);
72 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_COUNT_2,
73     periode-hilfspuls_ein);
74 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_OUTPUT_POLARITY,
75     ND_NEGATIVE);
76
77 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_COUNT_1,ms_pause);
78 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_COUNT_2,ms_puls);
79 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_GATE,ND_PFI_30);
80 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_GATE_POLARITY,ND_POSITIVE);
81
82 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_COUNT_1,hilfspuls_aus);
83 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_COUNT_2,msburst);
84 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_GATE,ND_PFI_34);
85 iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_GATE_POLARITY,ND_POSITIVE);
86
87 iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR0_OUTPUT,ND_GPCTR0_OUTPUT,ND_LOW_TO_HIGH);
88 iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR3_OUTPUT,ND_GPCTR3_OUTPUT,ND_LOW_TO_HIGH);
89 iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR2_OUTPUT,ND_GPCTR2_OUTPUT,ND_LOW_TO_HIGH);
90 iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR1_OUTPUT,ND_GPCTR1_OUTPUT,ND_LOW_TO_HIGH);
91
92 iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_PROGRAM);
93 iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_PROGRAM);
94 iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_PROGRAM);
95 iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_PROGRAM);
96
97 printf ("\n\nStart\n");
98 printf ("\nSampling_von_%d_ms_nach_dem_Laserpuls_(pos._Flanke)\n",
99     sample_period/20000);
100 printf ("\nAnzahl_MS-Triggerpulse:_%d\n", msburst/(ms_puls+ms_pause));
101 strcpy(eingang, ""); strcpy(eingabe, ""); strcpy(&readbyte, "");
102 do
103 {
104     if (GetInQLen(comport)!=0)
105     {
106         bytesread=0;
107         do
108         {
109             bytread=ComRd(1,&readbyte,1);
110             bytesread=bytesread+bytread;
111             strncat(eingang,&readbyte,1);
112             strcpy(&readbyte,"");
113         } while ((bytesread<GetInQLen(comport))&&
```

B Elektronik und Quelltexte

```
114         (strlen(eingang)<30)&&(readbyte!='\013')));
115     };
116     for (i=0;i<=strlen(eingang);i++)
117     {
118         if ((eingang[i]=='\013')||(eingang[i]=='\013'))
119         {
120             strncpy(eingabe,eingang,i);
121             neuerwert=strtod(eingabe,&ep);
122             printf("\n\nEingelesener_Wert:_%>>%d<<\n\n",neuerwert);
123             sample_period=neuerwert;
124             uebernimm_neuen_wert(sample_period);
125             strcpy(eingang,"");strcpy(eingabe,"");
126         };
127     }
128 } while (!KeyHit());
129 iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR0_OUTPUT,ND_NONE,ND_DONT_CARE);
130 iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR3_OUTPUT,ND_NONE,ND_DONT_CARE);
131 iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR2_OUTPUT,ND_NONE,ND_DONT_CARE);
132 iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR1_OUTPUT,ND_NONE,ND_DONT_CARE);
133 iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_RESET);
134 iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_RESET);
135 iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_RESET);
136 iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_RESET);
137 printf("Beendet\n");
138 }
```

Listing B.26: Quelltext (LabWindows/CVI) des Steuerprogramms `trDcontrol.c` für das gezielte Triggern des Lasers, der Signalaufzeichnung durch den *Digitizer* und der Beschleunigereinheit des TOF-Analysators (vgl. Abschn. 6.5.3).

```
1 #include "nidaqex.h"
2 #include "rs232.h"
3 #include "string.h"
4 i16 iStatus=0;
5 i16 iDevice=1;
6
7 u32 msPuls=100;
8 u32 msPeriode=1000;
9 u32 msPulserFrame=40000;
10 u32 zaehlPuls=100;
11 u32 zeitOffset=100;
12 u32 expZahl=250;
13 u32 expPeriode=40001000;
14 u32 digitizerDelayStart=0;
15 u32 digitizerDelayInc=200;
16 u32 digitizerDelays=10;
17 u32 diaPositionen=16;
18 u32 laserPuls=100;
19 i16 comport=1;
20 char diaSprungbefehl='j';
21
22 int comOeffnen(int comport)
23 {
24     iStatus=OpenComConfig(comport,"",9600,0,8,1,512,512);
25     return 0;
26 }
27
28 void diaPositionChange(int comport,char diaSprungbefehl)
29 {
30     ComWrt(comport,&diaSprungbefehl,1);
31 }
32
```

B.4 Ionentransportzeiten (micrOTOF)

```
33 int initCtr2(void)
34 {
35     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_RESET);
36     iStatus=GPCTR_Set_Application(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_RETRIG_PULSE_GNR);
37     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_SOURCE,ND_INTERNAL_20_MHZ);
38     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_COUNT_1,zeitOffset);
39     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_COUNT_2,
40         msPulserFrame*msPeriode);
41     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_2,
42         ND_OUTPUT_POLARITY,ND_POSITIVE);
43     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_GATE,ND_PFI_30);
44     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_GATE_POLARITY,ND_POSITIVE);
45     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR2_OUTPUT,ND_GPCTR2_OUTPUT,ND_LOW_TO_HIGH);
46     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_PROGRAM);
47     return 0;
48 }
49
50 int initCtr3(u32 delay)
51 {
52     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_RESET);
53     iStatus=GPCTR_Set_Application(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_RETRIG_PULSE_GNR);
54     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_SOURCE,ND_INTERNAL_20_MHZ);
55     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_COUNT_1,
56         msPeriode-msPuls+delay*msPeriode+zeitOffset);
57     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_COUNT_2,zaehlPuls);
58     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_3,
59         ND_OUTPUT_POLARITY,ND_POSITIVE);
60     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_GATE,ND_PFI_30);
61     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_GATE_POLARITY,ND_POSITIVE);
62     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR3_OUTPUT,ND_GPCTR3_OUTPUT,ND_LOW_TO_HIGH);
63     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_PROGRAM);
64     return 0;
65 }
66
67 int initCtr0(void)
68 {
69     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_RESET);
70     iStatus=GPCTR_Set_Application(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_PULSE_TRAIN_GNR);
71     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_SOURCE,ND_INTERNAL_20_MHZ);
72     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_COUNT_1,msPeriode-msPuls);
73     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_COUNT_2,msPuls);
74     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_0,
75         ND_OUTPUT_POLARITY,ND_POSITIVE);
76     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_GATE,ND_PFI_38);
77     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_GATE_POLARITY,ND_POSITIVE);
78     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR0_OUTPUT,ND_GPCTR0_OUTPUT,ND_LOW_TO_HIGH);
79     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_PROGRAM);
80     return 0;
81 }
82
83 int initCtr1(u32 delay)
84 {
85     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_RESET);
86     iStatus=GPCTR_Set_Application(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_RETRIG_PULSE_GNR);
87     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_SOURCE,ND_INTERNAL_20_MHZ);
88     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_COUNT_1,
89         msPeriode-msPuls+delay*msPeriode);
90     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_COUNT_2,msPuls);
91     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_1,
92         ND_OUTPUT_POLARITY,ND_POSITIVE);
93     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_GATE,ND_PFI_38);
94     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_GATE_POLARITY,ND_POSITIVE);
95     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR1_OUTPUT,ND_GPCTR1_OUTPUT,ND_LOW_TO_HIGH);
96     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_PROGRAM);
97     return 0;
```

B Elektronik und Quelltexte

```
98 }
99
100 int initCtr4(void)
101 {
102     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_4,ND_RESET);
103     iStatus=GPCTR_Set_Application(iDevice,ND_COUNTER_4,ND_SIMPLE_EVENT_CNT);
104     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_4,ND_SOURCE,ND_PFI_23);
105     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_4,ND_PROGRAM);
106     return 0;
107 }
108
109 int initCtr5(void)
110 {
111     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_5,ND_RESET);
112     iStatus=GPCTR_Set_Application(iDevice,ND_COUNTER_5,ND_SINGLE_PULSE_GNR);
113     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_5,ND_SOURCE,ND_PFI_23);
114     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_5,ND_COUNT_1,expZahl);
115     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_5,ND_COUNT_2,expZahl);
116     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_5,
117         ND_OUTPUT_POLARITY,ND_NEGATIVE);
118     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR5_OUTPUT,ND_GPCTR5_OUTPUT,ND_LOW_TO_HIGH);
119     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_5,ND_PROGRAM);
120     return 0;
121 }
122
123 int initCtr6(void)
124 {
125     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_6,ND_RESET);
126     iStatus=GPCTR_Set_Application(iDevice,ND_COUNTER_6,ND_PULSE_TRAIN_GNR);
127     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_6,ND_SOURCE,ND_INTERNAL_20_MHZ);
128     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_6,ND_COUNT_1,expPeriode);
129     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_6,ND_COUNT_2,laserPuls);
130     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_6,
131         ND_OUTPUT_POLARITY,ND_POSITIVE);
132     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_6,ND_GATE,ND_PFI_14);
133     iStatus=GPCTR_Change_Parameter(iDevice,ND_COUNTER_6,
134         ND_GATE_POLARITY,ND_POSITIVE);
135     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR6_OUTPUT,ND_GPCTR6_OUTPUT,ND_LOW_TO_HIGH);
136     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_6,ND_PROGRAM);
137     return 0;
138 }
139
140 int closeCtr(void)
141 {
142     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR0_OUTPUT,ND_NONE,ND_DONT_CARE);
143     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR1_OUTPUT,ND_NONE,ND_DONT_CARE);
144     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR2_OUTPUT,ND_NONE,ND_DONT_CARE);
145     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR3_OUTPUT,ND_NONE,ND_DONT_CARE);
146     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR4_OUTPUT,ND_NONE,ND_DONT_CARE);
147     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR5_OUTPUT,ND_NONE,ND_DONT_CARE);
148     iStatus=Select_Signal(iDevice,ND_GPCTR6_OUTPUT,ND_NONE,ND_DONT_CARE);
149     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_0,ND_RESET);
150     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_1,ND_RESET);
151     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_2,ND_RESET);
152     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_3,ND_RESET);
153     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_4,ND_RESET);
154     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_5,ND_RESET);
155     iStatus=GPCTR_Control(iDevice,ND_COUNTER_6,ND_RESET);
156     return 0;
157 }
158
159 void main(void)
160 {
161     char readByte;
162     int i;
```

B.4 Ionentransportzeiten (micrOTOF)

```
163 long zaehlerDiaPositionen;
164 long zaehlerEinzelexperimente;
165 long zaehlerDelay;
166
167 comOeffnen(comport);
168 printf("\n\n[%s_%s]_Programmstart",DateStr(),TimeStr());
169 zaehlerDiaPositionen=1;
170 zaehlerDelay=1;
171 initCtr0();
172 initCtr1(digitizerDelayStart+zaehlerDelay*digitizerDelayInc);
173 initCtr2();
174 initCtr3(digitizerDelayStart+zaehlerDelay*digitizerDelayInc);
175 initCtr4();
176 initCtr5();
177 initCtr6();
178 printf("\n[%s_%s]_Dia-Position:_%d_von_%d",DateStr(),TimeStr(),
179 zaehlerDiaPositionen, diaPositionen);
180 printf("\n[%s_%s]_DelayOffset:_%d_MS-Pulsarzyklen",DateStr(),
181 TimeStr(),(zaehlerDelay-1)*digitizerDelayInc);
182 do
183 {
184 GPCTR_Watch(iDevice,ND_COUNTER_4,ND_COUNT,&zaehlerEinzelexperimente);
185 if (zaehlerEinzelexperimente >= expZahl)
186 {
187     if (zaehlerDelay < digitizerDelays)
188     {
189         zaehlerDelay++;
190         printf("\n[%s_%s]_neuer_DelayOffset:_%d_MS-Pulsarzyklen",
191             DateStr(),TimeStr(),(zaehlerDelay-1)*digitizerDelayInc);
192         closeCtr();
193         initCtr0();
194         initCtr1(digitizerDelayStart+(zaehlerDelay-1)*digitizerDelayInc);
195         initCtr2();
196         initCtr3(digitizerDelayStart+(zaehlerDelay-1)*digitizerDelayInc);
197         initCtr4();
198         initCtr5();
199         initCtr6();
200     }
201     else
202     {
203         if (zaehlerDiaPositionen < diaPositionen)
204         {
205             zaehlerDiaPositionen++;
206             zaehlerDelay=1;
207             diaPositionChange(comport, diaSprungbefehl);
208             printf("\n[%s_%s]_neue_Dia-Position:_%d",DateStr(),TimeStr(),
209                 zaehlerDiaPositionen);
210             printf("\n[%s_%s]_DelayOffset:_%d_MS-Pulsarzyklen",DateStr(),
211                 TimeStr(),(zaehlerDelay-1)*digitizerDelayInc);
212             closeCtr();
213             initCtr0();
214             initCtr1(digitizerDelayStart+(zaehlerDelay-1)*digitizerDelayInc);
215             initCtr2();
216             initCtr3(digitizerDelayStart+(zaehlerDelay-1)*digitizerDelayInc);
217             initCtr4();
218             initCtr5();
219             initCtr6();
220         }
221         else
222         {
223             printf("\n[%s_%s]_Messung_beendet",DateStr(),TimeStr());
224             closeCtr();
225         }
226     }
227 };
```

B Elektronik und Quelltexte

```
228 } while (!KeyHit());
229 closeCtr();
230 printf("\n[%s_%s]_Programm_beendet",DateStr(),TimeStr());
231 }
```

Listing B.27: Quelltext (Basic) des Programms trIcontrlSamplInt.bas zur Steuerung des zeitlichen Versatzes in den Messungen bei zeitaufgelöster Ionendetektion nach dem integralen Ansatz (vgl. Abschn. 6.5.2 und Listing B.25). In Schritten von 0,5ms (entsprechend 10000 Takten bei einer Frequenz des Zählers von 20MHz) wird die Zeitspanne der integralen Datenaufnahme nach Ablauf von jeweils 40s erhöht und über die RS-232-Schnittstelle an den Personalcomputer ausgegeben, der die NI-6602 programmiert.

```
1 SP$ = " "
2 val1 = 0
3 val2 = 8000000
4 vali = 10000
5 stoppuhr% = 40
6 zaehler = 0
7
8 CLS
9 OPEN "COM1: 9600,N,8,1,TB2048,RB2048" FOR OUTPUT AS #1
10 TIMER ON
11 val0 = val1
12
13 val0 = val1 + zaehler * vali
14 val0$ = LTRIM$(RTRIM$(STR$(val0))) + SP$
15 errorlevel% = ausgeben%(val0$)
16 startzeit = TIMER
17
18 DO WHILE val0 < val2
19 IF TIMER - startzeit >= stoppuhr% THEN
20   zaehler = zaehler + 1
21   val0 = val1 + zaehler * vali
22   val0$ = LTRIM$(RTRIM$(STR$(val0))) + SP$
23   errorlevel% = schreibe%(val0$)
24   startzeit = TIMER
25 END IF
26 LOCATE 10, 10: PRINT "Timer: " + STR$(stoppuhr% - (TIMER - startzeit))
27 LOOP
28
29 CLOSE #1
30 END
31
32 FUNCTION ausgeben% (stringout$)
33 PRINT #1, stringout$
34 ausgeben% = 0
35 END FUNCTION
```

Listing B.28: Quelltext (VBA, für die Verwendung in Data Analysis) des Skriptes trApliTmssExport.vbs zum Exportieren von TMSS am micrOTOF (vgl. Abschn. 6.5.3).

```
1 dim experimentzeit()
2 dim einzelexperimente()
3 dim chrom
4 dim cmpds
5 dim mass()
6 dim intensity()
7 dim summation
```



```

8 dim tempSpectrum
9
10 summation=1
11
12 Analysis.Chromatograms.Clear
13 Analysis.Compounds.Clear
14 Set TIC=CreateObject("DataAnalysis.TICChromatogramDefinition")
15 TIC.MSFilter.Type=daMSFilterMS
16 TIC.ScanMode=daScanModeAll
17 TIC.Polarity=daPositive
18 Analysis.Chromatograms.AddChromatogram(TIC)
19 set chrom = Analysis.Chromatograms(1)
20 chrom.ChromatogramData experimentzeit,einzelexperimente
21
22 messungName=Analysis.Name
23 MsgBox "Die_" + CStr(UBound(einzelexperimente)+1) + _
24   "_Einzelexperimente_der_Messung_" + messungName + "_werden_extrahiert."
25
26 for i=0 to UBound(einzelexperimente)/summation
27   chrom.ClearRangeSelections
28   chrom.AddRangeSelection 0.95*experimentzeit(i*summation)/60, _
29     1.05*experimentzeit(i*summation)/60, 0, 0
30   chrom.AverageMassSpectrum false,true
31   set tempSpectrum=Analysis.Spectra(1)
32   messungNummer=string((3-len(CStr(i))),"0")+CStr(i+1)
33   exportDatei="trApliTmss_" + messungNummer
34   tempSpectrum.export exportDatei, daXY
35   Analysis.Compounds.Clear
36 next
37 form.close

```

Listing B.29: Shellskript tmsseval.sh für die Auswertung eines TMSS mit dem im Listing B.30 abgedruckten Programm.

```

1 #!/bin/sh
2 for dateiname in $(ls trApliTmss_*.xy); do
3   ./tmsseval $dateiname 200 5000.05 2268 10 >> $(echo $dateiname"_extr")
4 done

```

Listing B.30: Quelltext (C++) des Programms tmsseval.cc zur Interpretation von TMSS. Das Programm erwartet als Eingabeargumente das mit dem Skript aus Listing B.28 exportierte TMSS, die Anzahl der in dieser Zeitspanne enthaltenen Zyklen und die Periode der Beschleunigerstufe des TOF-Analysators (als Anzahl der Zeilennummern im TMSS, vgl. Abschn. 6.5.3), die Ionenflugzeit im Massenanalysator (ebenfalls als Zeilennummer im TMSS), sowie der zu verwendenden Toleranz bei der Massenzuordnung (als Anzahl von Zeilen).

```

1 #include <stdio.h>
2 #include <iostream>
3 using namespace std;
4
5 int main (int argc, char **argv)
6 {
7     FILE *file;
8     char readline[100];
9     char *readline_p;
10    long line;
11    int *rohdaten;
12    int *daten;

```

B Elektronik und Quelltexte

```
13     int pulserzyklen;
14     int tof;
15     int toleranz;
16     double pulserperiode;
17     char ausgabe[100];
18
19     if (argc==6)
20     {
21         file = fopen (argv[1], "r");
22         if (file == NULL) perror ("Error_opening_file");
23         else
24         {
25             rohdaten = new int[1000000];
26             pulserzyklen = atoi(argv[2]);
27             daten = new int[pulserzyklen];
28             pulserperiode = atof(argv[3]);
29             tof = atoi(argv[4]);
30             toleranz = atoi(argv[5]);
31
32             line=0;
33             while (fgets(readline, 100, file)!=NULL)
34             {
35                 readline_p=readline;
36                 while ((*readline_p!='\n')&&(*readline_p!=0)) *readline_p++;
37                 rohdaten[line]=atoi(readline_p);
38                 line++;
39             }
40             fclose (file);
41
42             for (int i=0;i<pulserzyklen;i++) daten[i]=0;
43             for (int j=-toleranz;j<toleranz+1;j++)
44             {
45                 for (int i=0;i<pulserzyklen;i++)
46                 {
47                     daten[i]=daten[i]+rohdaten[(int (i*pulserperiode+tof+0.5))+j-1];
48                 }
49             }
50
51             for (int i=0;i<pulserzyklen;i++)
52             {
53                 sprintf(ausgabe,"%d\n",daten[i]);
54                 cout<<ausgabe;
55             }
56         }
57     }
58     else
59     {
60         cout<<"\nFalsche_Zahl_Argumente_angegeben\n"<<endl;
61         cout<<"TmmssEval_v2009mai14a\n"<<endl;
62         cout<<"Argumente:"<<endl;
63         cout<<"_1)_Das_extrahierte_Tmss"<<endl;
64         cout<<"_2)_Zahl_Pulserzyklen"<<endl;
65         cout<<"_3)_Pulserperiode_in_Zeilennummern_als_Float,"<<endl;
66         cout<<"_4)_korrigiert_um_die_Nichtsynchronitaet_der_Uhren"<<endl;
67         cout<<"_4)_Die_interessierte_Flugzeit_als_Zeile_(Referenz"<<endl;
68         cout<<"_5)_ist_erster_Pulserzyklus,_danach_waechst_Einfluss"<<endl;
69         cout<<"_6)_der_Abweichung_der_Uhren!"<<endl;
70         cout<<"_5)_Toleranz_(Anzahl_Zeilen_+/-)\n"<<endl;
71         cout<<"Ausgabe:"<<endl;
72         cout<<"_Zeilenweise_das_Signal_fuer_die_angegebene_Flugzeit"<<endl;
73         cout<<"_als_Summe_des_gesamten_Toleranzbereiches."<<endl;
74     }
75     return 0;
76 }
```