

# Kopplung einer MPLI-Quelle an ein Flugzeitmassenspektrometer und Entwicklung von Ionisationslabeln für die GC-Anwendung

Vom Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften)  
der Bergischen Universität Wuppertal  
genehmigte Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
– Doktor der Naturwissenschaften –  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

René Nikolas Mönnikes  
(Dipl. Chem.)  
aus Wuppertal

Wuppertal, Mai 2009

Diese Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20090720

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20090720>]



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit  
von Juli 2006 bis Mai 2009  
auf Anregung von  
**Herrn Prof. Dr. Thorsten Benter**  
im Arbeitskreis der Analytischen Chemie  
unter Leitung von  
**Herrn Prof. Dr. Siegmur Gäb**

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt von der  
**Cognis GmbH**

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig im Arbeitskreis Analytische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Gäß durchgeföhrt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Wuppertal, den 25.05.2009

---

René Mönnikes

## **Danksagung**

Meinen besonderen Dank möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Siegmund Gäß für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe der Analytischen Chemie, die Unterstützung bei dem Projekt und die stete Diskussionsbereitschaft aussprechen.

Im besonderen Maße danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Thorsten Benter, der für diese Arbeit Räumlichkeiten und Gerätschaften zur Verfügung gestellt und mich mit seiner fachlichen Kompetenz, vielen Anregungen und Ideen unterstützt hat.

Bei Herrn Prof. Dr. Oliver Schmitz möchte ich mich für seine Unterstützung bei der Planung dieses Projekts und seine stete Diskussionsbereitschaft bedanken.

Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling möchte ich für das in mich gesetzte Vertrauen und die finanzielle Unterstützung durch die Firma Cognis sowie für seine fachliche Unterstützung danken.

Herrn Dr. Stefan Droste danke ich für die Betreuung dieses Projekts in dessen Anfängen und für die Hilfe bei der Beschaffung dringend benötigter Teile.

Frau Dr. Michaela Wirtz danke ich ebenfalls für die Betreuung dieses Projekts, ihre Ideen und für das Korrekturlesen der Arbeit.

Zudem möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Hendrik Kersten für die Unterstützung im Rahmen seiner Diplomarbeit beim Aufbau der Apparatur und der Programmierung bedanken.

Bei Herrn Dr. Ralf Schiewek möchte ich mich für seine Unterstützung beim Aufbau der Transferline und die gute Zusammenarbeit im Labor bedanken.

Herrn Ronald Giese danke ich für seine fachliche und tatkräftige Unterstützung beim Aufbau und dem Betrieb der Apparatur sowie dem Erstellen der Konstruktionszeichnungen.

Frau Sabrina Laun danke ich für die im Rahmen ihrer Bachelor-Arbeit durchgeführten Synthesen.

Zudem danke ich allen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppen der Analytischen und Physikalischen Chemie für den freundschaftlichen Umgang miteinander und die gute Zusammenarbeit.

# Inhaltsverzeichnis

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 1       | Einleitung .....   | 1  |
| 1.1     | Ionisationstechniken in der Massenspektrometrie .....  | 1  |
| 1.1.1   | Photoionisation.....   | 2  |
| 1.1.2   | Adiabatische Abkühlung im Jet .....  | 4  |
| 1.1.3   | Resonanz-verstärkte Multiphotonen-Ionisation .....   | 7  |
| 1.1.4   | Vergleich der Laserionisationsmethoden APLI und MPLI mit klassischen Jet-REMPI-Experimenten..... | 8  |
| 1.2     | Laser.....   | 11 |
| 1.2.1   | Optischer Parametrischer Oszillator .....  | 11 |
| 1.2.1.1 | Nichtlineare Optik.....  | 11 |
| 1.2.1.2 | Summenfrequenzerzeugung .....  | 12 |
| 1.2.1.3 | Differenzfrequenzerzeugung.....  | 13 |
| 1.3     | Derivatisierungsreaktionen.....  | 15 |
| 2       | Problemstellung und Zielsetzung .....  | 17 |
| 3       | Ergebnisse und Diskussion.....   | 19 |
| 3.1     | Aufbau des Analysators .....   | 19 |
| 3.2     | Einlasssystem .....  | 20 |
| 3.2.1   | Simion™.....   | 20 |
| 3.2.2   | Ungeheizter Einlass.....   | 21 |
| 3.2.3   | Beheizter Einlass .....  | 26 |
| 3.2.4   | Ausblendvorrichtung.....   | 27 |
| 3.3     | Charakterisierung des Systems.....   | 29 |
| 3.3.1   | Temperatur der Ionen bei der Ionisation / NO Simulation mittels Lifbase.....                     | 29 |
| 3.3.2   | Lifbase .....  | 30 |
| 3.3.3   | NO-Messungen.....  | 30 |
| 3.3.4   | Druck in der Ionenquelle / Ort der Ionisation .....  | 33 |
| 3.3.5   | Massenspektrometrische Auflösung .....   | 33 |
| 3.4     | Peripherie .....   | 34 |
| 3.4.1   | Transferline .....   | 34 |
| 3.4.2   | Probenzuführung / Verdampferstufe.....   | 39 |
| 3.4.2.1 | Ungeheizte kontinuierliche Probenzuführung.....  | 39 |
| 3.4.2.2 | Geheizte kontinuierliche Probenzuführung.....  | 40 |



|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 3.4.2.3 | Probenzuführung über die Flüssigphase .....                        | 41  |
| 3.4.2.4 | Direktverdampfung in der Transferline.....                         | 43  |
| 3.4.2.5 | Druckregulierte Verdampferstufe .....                              | 45  |
| 3.4.3   | Gaschromatograph .....   | 49  |
| 3.4.4   | Synchronisation von Massenspektrometer und OPO.....                | 49  |
| 3.4.5   | Synchronisation von Massenspektrometer und KrF-Excimer-Laser ..... | 50  |
| 3.4.6   | Aufzeichnung der Laserleistung.....                                | 50  |
| 3.4.7   | Aufbau der Optik.....  | 52  |
| 3.4.7.1 | OPO .....  | 52  |
| 3.4.7.2 | Excimer-Laser .....  | 54  |
| 3.5     | Programmierung.....  | 55  |
| 3.5.1   | Software .....   | 55  |
| 3.5.2   | Interval-Scan .....  | 56  |
| 3.5.3   | GC-MPLI-MS-Programm .....  | 59  |
| 3.5.4   | Laserleistung .....  | 61  |
| 3.5.5   | Auswertung der REMPI-Spektren .....                                | 61  |
| 3.5.6   | Auswertung der GC-Spektren .....                                   | 62  |
| 3.6     | Messungen mit dem MPLI-(TOF)MS-System .....                        | 62  |
| 3.6.1   | Korrektur der Signalintensität mit der Laserleistung.....          | 62  |
| 3.6.2   | Aufnahme von REMPI-Spektren kleiner Moleküle.....                  | 64  |
| 3.6.3   | Aufnahme von REMPI-Spektren größerer Moleküle .....                | 68  |
| 3.6.4   | Ionisationslabel.....  | 71  |
| 3.6.4.1 | Labelentwicklung.....  | 73  |
| 3.6.4.2 | Verschiedene Ankergruppen .....                                    | 75  |
| 3.6.4.3 | Verschiedene Substituenten am Ionophor.....                        | 79  |
| 3.6.4.4 | Unterschiedliche Spacerlängen .....                                | 83  |
| 3.6.4.5 | Unterschiedliche Analyten .....                                    | 86  |
| 3.6.5   | Anwendung von Ionisationslabeln auf fettchemische Produkte .....   | 90  |
| 3.6.5.1 | Aromatische Silylierungsreagenzien für die Derivatisierung .....   | 90  |
| 3.6.5.2 | Untersuchung von Standardmischungen.....                           | 91  |
| 3.6.5.3 | Bestimmung technischer Alkoholgemische.....                        | 94  |
| 3.6.5.4 | Schnelle Derivatisierungsreaktionen für Fettalkohole .....         | 96  |
| 3.6.5.5 | Zusammensetzung von Alkoholschnitten: MPLI-MS vs GC-FID.....       | 99  |
| 3.6.5.6 | Bestimmung der Zusammensetzung des Alkoholschnitts „Lorol Spezial“ | 105 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 3.6.5.7 | Tauglichkeit der MPLI-MS-Methode für eine Prozessanwendung .....          | 107 |
| 3.6.6   | GC-MPLI-(TOF)MS-Kopplung.....   | 107 |
| 3.6.6.1 | Aufbau der GC-MPLI-MS Kopplung .....                                      | 108 |
| 3.6.6.2 | GC-MPLI-MS-Messung einer Mischung aus Fettsäuren und Fettalkoholen<br>109 |     |
| 3.7     | Ausblick .....  | 111 |
| 4       | Zusammenfassung.....  | 113 |
| 5       | Experimenteller Teil.....   | 115 |
| 5.1     | Lösungen und Mischungen .....   | 115 |
| 5.2     | Darstellung der N-(2-Phenethyl)amide .....                                | 115 |
| 5.3     | Derivatisierungen .....   | 117 |
| 5.3.1   | Derivatisierung mit 4-Methoxyphenylisocyanat.....                         | 117 |
| 5.3.2   | Derivatisierung mit aromatischen Silylierungsreagenzien.....              | 118 |
| 5.3.3   | Schnelle Derivatisierung von Fettalkoholstandards und Realproben .....    | 118 |
| 5.4     | Chromatographische Trennungen und Analysen .....                          | 119 |
| 5.4.1   | GC-FID.....   | 119 |
| 5.4.2   | GC-MS .....   | 120 |
| 5.4.3   | GC-MPLI-MS .....  | 120 |
| 5.4.4   | MPLC .....  | 120 |
| 5.4.5   | NMR.....  | 121 |
| 5.4.6   | Elementaranalyse .....  | 121 |
| 5.5     | Geräte und Materialien.....   | 121 |
| 5.5.1   | Geräte .....  | 121 |
| 5.5.2   | Chemikalien .....   | 123 |
| 6       | Anhang .....  | 126 |
| 6.1     | Vergleich der Derivatisierungsreagenzien .....                            | 126 |
| 6.2     | Synthetisierte Verbindungen .....   | 127 |
| 6.3     | Abbildungsverzeichnis .....   | 134 |
| 6.4     | Tabellenverzeichnis.....  | 139 |
| 7       | Literaturverzeichnis.....   | 140 |

## Abstract

The ionisation of atoms and molecules via stepwise excitation of long-lived intermediate electronic states is called resonance-enhanced multiphoton ionisation (REMPI). At comparably low power densities, on the order of  $10^6 \text{ W cm}^{-2}$ , REMPI becomes an ionisation method which is selective and sensitive towards aromatic hydrocarbons. On the one hand, the method presents an advantage because aromatic compounds can be ionised directly from a complex matrix without the resonant excitation of matrix elements or commonly used solvents. On the other hand, this method limits the analyte spectrum. In order to extend the method's selectivity and sensitivity to non-aromatic compounds, ionisation labels have been adopted. These consist of an aromatic group (ionophore) which is primarily excited, a spacer, and an anchor group that is covalently coupled to the analyte.

This work is concerned with the development of ionisation labels for GC applications. Here, the vaporisation of the analyte-label derivative is the property of capital importance. First, the spectroscopic characteristics of the potential labels and the derivatives were investigated by examination of their respective (1+1) REMPI spectra with an optical resolution of about 0.1 nm. For this propose, a time-of-flight mass spectrometer equipped with a medium pressure laser ionisation (MPLI) source was available. The system was refurbished, equipped with a new data-acquisition unit and coupled with an Nd:Yag laser pumped optical parametric oscillator (OPO), which generates laser light of variable frequencies in a range of 200 nm to 3100 nm. As part of this project, special software was written for the control and synchronisation of OPO, mass spectrometer and data acquisition.

Another important detail, which was required for recording REMPI spectra, was the design of the sample inlet. A means of transporting the analytes continuously into the ion source was created. The challenge here is to vaporise the liquid samples without diluting them too much. High dilution, as is used for pneumatically assisted vaporisation, would lead either to overtaxing the pumping system or to a decrease of the method's sensitivity. In addition to the optimisation of the sample-inlet arrangement, the configuration of the ion-source had to be revised. To this end, an auxiliary repeller was established to optimise the ions' trajectories on their way through the differential pumping stage to the detector. The result of this development was a pressure-controlled sample inlet, which also enabled the vaporisation of compounds of low volatility without pressure fluctuations in the source.

The first step in the development of the ionisation labels was the recording of REMPI spectra of benzene derivatives. These compounds are suitable labels because they undergo ionisation

during the REMPI process and have only little effect on the vaporisation of the label-analyte derivative. Another factor that had to be considered in the selection of labels was the ionisation yield at fixed-frequency laser wavelengths in the UV-range. Fixed-frequency lasers offer the advantages of low costs and a high repetition rate, which benefits the performance when coupling with chromatographic systems. From the beginning, the potential labels p-fluorotoluene and p-xylene were selected because of their good ionisation yield at the fourth harmonic of Nd:YAG lasers ( $\lambda$ : 266 nm). Furthermore, aromatic silylation reagents were employed because of their rapid reactions. For detailed studies, the archetypical analytes palmitic acid and palmityl alcohol were derivatised with the potential labels, and their REMPI spectra were recorded. The measurements showed a shift of the derivatives' absorption bands, which could be explained by reduction of electron density at the aromatic ring as well as intramolecular interactions between ionophore and the coupled analyte. By variation of ionophore, spacer, and anchor group, derivatives with an ionisation maximum at the fixed-frequency laser wavelength of 266 nm could be created. It was shown that the influence of the coupled analyte on the absorption bands of the derivative could be minimised. These results lead to the conclusion that the mass-spectrometric response factors for analytes tagged with the same REMPI label are virtually identical. Provided that the presently investigated analytes have the same derivatisation yield and similar vaporisation, this method leads to a significantly simplified analysis of the data. It was shown that mixtures of fatty alcohols in both standards and real samples could be quantified without chromatographic separation, solely on the basis of the mass spectra.

Similarly, the appropriateness of labels in GC analyses was demonstrated. A temperature-controlled line was constructed to transfer the sample into the ion source of the mass spectrometer. The analyses of a PAH mixture and labelled fat chemicals proved the functional efficiency of the GC-MPLI-MS coupling

## Abkürzungsverzeichnis

|                |   |
|----------------|---|
| $\lambda_{em}$ | Emissionswellenlänge                                  |
| A              | Analyser  |
| Abb.           | Abbildung   |
| AD             | Außendurchmesser                                      |
| AP             | Atmospheric Pressure (Atmosphärendruck)               |
| APCI           | Atmospheric Pressure Chemical Ionisation              |
| APLI           | Atmospheric Pressure Laser Ionisation                 |
| APPI           | Atmospheric Pressure Photo Ionisation                 |
| BBO            | $\beta$ -Bariumborat                                  |
| BDMCS          | Benzyl dimethylchlorsilan                             |
| BTX            | Benzol-Toluol-Xylol                                   |
| CI             | Chemical Ionisation (chemische Ionisation)            |
| D              | Durchmesser   |
| da             | Dalton  |
| DCC            | Dicyclohexylcarbodiimid                               |
| DP             | Differential Pumping Stage (differentielle Pumpstufe) |
| DSA            | Digital Signal Averager                               |
| ECD            | Electron Capture Detector (Elektroneneinfangdetektor) |
| EI             | Electron Impact (Elektronenstoßionisation)            |
| eV             | Elektronenvolt  |
| FA             | Fettalkohol   |
| FID            | Flammenionisationsdetektor                            |
| FI             | Field Ionisation (Feldionisation)                     |
| FS             | Fettsäure   |
| FWHM           | Full Width at Half Maximum                            |
| GC             | Gaschromatographie                                    |
| HOMO           | Highest Occupied Molecular Orbital                    |
| HPLC           | High Performance Liquid Chromatography                |
| HV             | High Voltage (Hochspannung)                           |
| Hz             | Hertz   |
| I/O            | Input/Output  |

|        |   |
|--------|---|
| ID     | Innendurchmesser  |
| IO     | Ion Optics (Ionenoptik)   |
| IR     | Infrarot  |
| IS     | Ion Source (Ionenquelle)  |
| Kap.   | Kapitel   |
| L      | Länge   |
| LC     | Liquid Chromatography (Flüssigchromatographie)  |
| m/z    | Masse-zu-Ladungs-Verhältnis   |
| MALDI  | Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation   |
| MCP    | Microchannelplate   |
| MPI    | Multiphoton Ionisation (Multiphotonen-Ionisation)   |
| MPIC   | 4-Methoxyphenylisocyanat  |
| MPLC   | Medium Pressure Liquid Chromatographie  |
| MPLI   | Medium Pressure Laser Ionisation  |
| MS     | Mass Spectrometry (Massenspektrometrie)   |
| Nd-YAG | Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat   |
| NICI   | Negative Ion Chemical Ionisation  |
| NMR    | Nuclear Magnetic Resonance  |
| OPA    | Optical Parametric Amplifier (optischer parametrischer Verstärker)                          |
| OPO    | Optical Parametric Oscillator (optischer parametrischer Oszillator)                         |
| PAK    | polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff   |
| PC     | Personal Computer   |
| PI     | Photo Ionisation (Photoionisation)  |
| PID    | proportional-integral-differential  |
| ppm    | Parts per Million   |
| PV     | Pulsed Valve (gepulstes Ventil)   |
| REMPI  | Resonance-Enhanced Multiphoton Ionisation<br>(resonanz-verstärkte Multiphotonen-Ionisation) |
| RP     | Reversed Phase  |
| SHG    | Second Harmonic Generator (Frequenzverdoppelung)  |
| TFL    | Transferline  |
| TIC    | Total Ion Chromatogram  |
| TOF    | Time of Flight (Flugzeit)   |
| TTL    | Transistor-Transistor-Logik   |

|               |                               |
|---------------|-------------------------------|
| UV            | Ultraviolett                  |
| vgl.          | vergleiche                    |
| VUV-Strahlung | Vakuum-Ultraviolett-Strahlung |
| willk.        | willkürlich                   |
| z.B.          | zum Beispiel                  |

# 1 Einleitung

Die Massenspektrometrie ist ein analytisches Verfahren, bei dem neutrale Moleküle zunächst in gasförmige Ionen überführt und anschließend nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ -Verhältnis) aufgetrennt werden. Ein Massenspektrometer besteht grundsätzlich aus drei Teilen: einer Ionenquelle, in der die Ionisation der Moleküle erfolgt, einem Analysator, in dem die Ionen nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis separiert werden und einem Detektor, der ein zur Anzahl der auftreffenden Ionen proportionales elektrisches Signal erzeugt <sup>[1]</sup>.

Die Anfänge der massenspektrometischen Entwicklung zu Beginn des 20. Jahrhunderts gehen auf J.J. Thomson und F.W. Aston zurück, die das erste Gerät konstruierten, welches eine Trennung nach dem  $m/z$ -Verhältnis darstellen konnte <sup>[2, 3]</sup>. Durch eine Vielzahl von Weiterentwicklungen ist die Massenspektrometrie heutzutage eine vielseitig einsetzbare Analyse-methode, die vor allem in Verbindung mit chromatographischen Trennsystemen Einzug in die Labore gehalten hat <sup>[4-6]</sup>. Das Analytpektrum, welches der massenspektrometischen Detek-tion zugänglich ist, erstreckt sich von einzelnen Atomen und Molekülen über Cluster bis hin zu großen Biomolekülen und Polymeren mit einigen hundert Kilodalton <sup>[7-12]</sup>.

## 1.1 Ionisationstechniken in der Massenspektrometrie

Für die Trennung der Moleküle nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis müssen die neut-ralen Substanzen zunächst ionisiert werden. Für diesen in der Ionenquelle des Mas-senspektrometers stattfindenden Prozess sind bis heute zahlreiche Methoden entwickelt wor-den, welche eine Ionisation unterschiedlichster Analytmoleküle möglich machen. Die Ener-gie, die für das Entfernen eines Elektrons aus dem energiereichsten besetzten Orbital (HOMO) benötigt wird, liegt zwischen 6 eV und 10 eV <sup>[13]</sup>. In der Form der Energiezu-führung unterscheiden sich die Ionisationsmethoden grundlegend.

In den meisten Fällen wird die Energie auf das zu ionisierende Molekül durch Wechselwir-kung mit energiereichen Teilchen übertragen. Dies können sowohl Elektronen (1), neutrale Teilchen und Ionen (2), als auch Photonen (3) sein <sup>[1]</sup>. Die Prozesse, die dabei ablaufen, sind schematisch durch folgende Gleichungen dargestellt.





Klassische Beispiele, die hier genannt werden müssen, sind die Elektronenstoßionisation (EI) (1), die chemische Ionisation (CI) (2) und die Photoionisation (PI) (3)<sup>[1, 14, 15]</sup>.

Ebenso ist es möglich eine Ionisation durch Anlegen starker elektrischer Felder bei der Feldionisation (FI) (4) zu erreichen.



### 1.1.1 Photoionisation

Die bei der Ionisation mit Licht eingestrahlte Energie hängt von der Wellenlänge ab. Dabei ist es möglich das Ionisationspotential der Analyten von durchschnittlich 10 eV mit einem Photon in einem Schritt (PI)<sup>[16, 17]</sup> oder durch die zeitnahe Wechselwirkung mehrerer Photonen mit dem Analytmolekül in mehreren Teilschritten aufzubringen. Dies wird als Resonance-Enhanced Multiphoton Ionisation (REMPI) bezeichnet. Der schematische Vergleich beider Methoden ist in Abbildung 1 dargestellt.

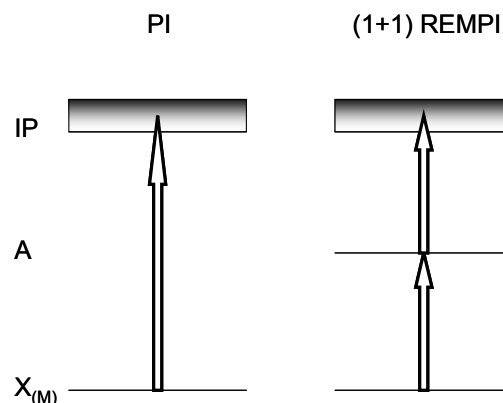


Abbildung 1: Schematischer Vergleich des Ionisationsprozesses bei der PI und dem (1+1) REMPI.

Bei der APPI, die im Jahre 2000 Syage et al. und Robb et al. unabhängig voneinander entwickelten<sup>[18, 19]</sup>, werden als Lichtquellen Edelgasentladungslampen eingesetzt, die Photonen im

Vakuum-UV- (VUV) Bereich, im Falle von Krypton mit Energien von 10,0 eV und 10,6 eV, emittieren. Dies entspricht Wellenlängen von 124 nm und 116,5 nm und erlaubt die direkte Ionisation vieler Analytmoleküle <sup>[20]</sup>.

Beim REMPI-Prozess müssen mindestens zwei Photonen einer Wellenlänge – auch als (1+1) REMPI bezeichnet – mit dem neutralen Molekül in Wechselwirkung treten. Das erste Photon hebt das Molekül in einen angeregten Zustand, der eine gewisse zeitliche Lebensdauer aufweisen muss. Nur in diesem Fall – der sogenannten resonanten Anregung – ist bei einer Photonendichte größer  $1 \text{ MW/cm}^2$  die Wechselwirkung eines zweiten Photons innerhalb der Lebensdauer des angeregten Moleküls möglich und es kommt zur Ionisation (a) <sup>[13, 21]</sup>. Um die benötigten Photonendichten bereitstellen zu können, werden Laser eingesetzt. Wird die Photonendichte stark erhöht ( $> 10^{10} \text{ W/cm}^2$ ), ist ein resonanter Übergangszustand im Molekül nicht mehr erforderlich. In diesem Fall erfolgt die Multiphotonen-Ionisation (MPI) auch über virtuelle Zustände, bei denen die Lebensdauer von  $10^{-15}$  Sekunden aufgrund der hohen Photonendichte kaum noch Einfluss hat (b) <sup>[21, 22]</sup>. In Abbildung 2 sind die Prozesse, die bei einem Mehrphotonen-Anregungsprozess ablaufen können, gezeigt.

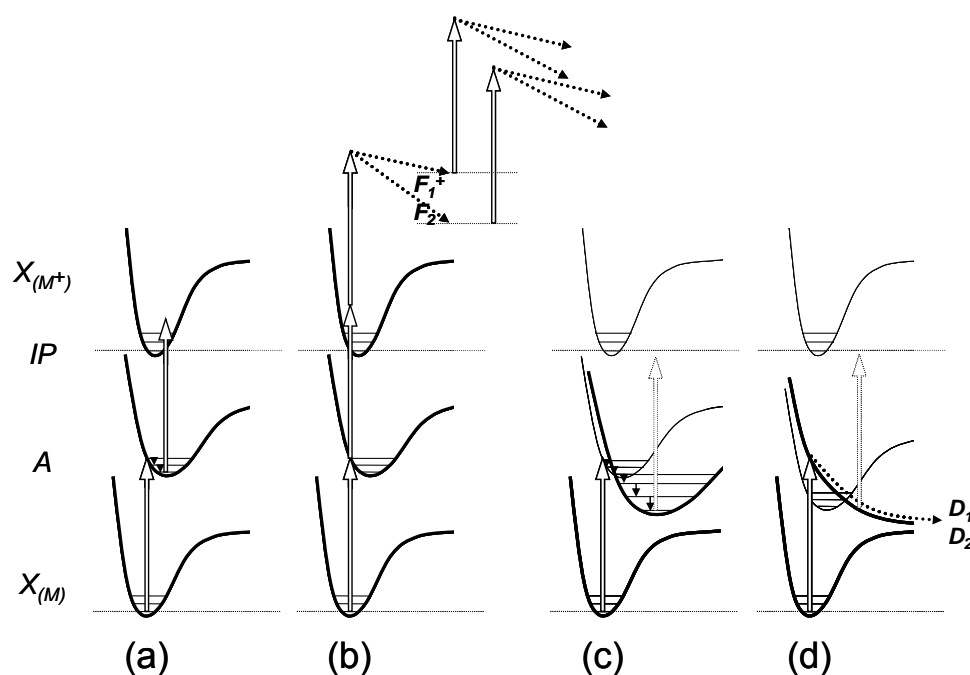


Abbildung 2: Mögliche Szenarien bei der Laserionisation.  $X_{(M)}$ : Grundzustand des Moleküls; A: elektronisch angeregter Zustand; IP: Ionisierungspotential;  $X_{(M+)}$ : Grundzustand des Ions;  $F_n$ : Fragmente nach Ionisation;  $D_n$ : neutrale Fragmente <sup>[13]</sup>.

Neben den Prozessen, die zu einer Ionisation des Moleküls führen, kann es auch zu intramolekularen Relaxationsprozessen und zur Anregung in Zustände mit dissoziativem Charakter kommen. Im ersten Fall tritt eine schnelle Relaxation in Verbindung mit einem „intersystem crossing“ in einen Triplett-Zustand auf (c). Da der Triplett-Zustand in der Regel energetisch niedriger liegt als der angeregte Singulett-Zustand, ergibt sich daraus für das zweite Photon ein größerer zu überbrückender energetischer Abstand bis zum niedrigsten ionischen Zustand, was die Ionenausbeute dieses Prozesses stark vermindern kann. Außerdem kann es aufgrund ungünstiger Frank-Condon-Faktoren zwischem dem Triplett-Zustand und dem Grundniveau des ionischen Zustands ebenfalls zu einer verminderten Bildung von Ionen kommen <sup>[13, 23]</sup>.

Im zweiten Fall erfolgt die Anregung mit dem ersten Photon in einen dissoziativen Zustand, woraufhin es innerhalb von wenigen hundert Femtosekunden zur Bildung von neutralen Fragmenten kommt (d). Diese Fragmente können nun wiederum mit den Photonen des Laserlichts in Wechselwirkung treten <sup>[24, 25]</sup>.

### 1.1.2 Adiabatische Abkühlung im Jet

Expandiert ein Gas von einem Gebiet hohen Drucks durch eine Düse in ein Gebiet geringeren Drucks, kann es zu einer Überschallexpansion der Gasmoleküle kommen. Der aus der Düse austretende Gasstrahl wird häufig als Jet bezeichnet <sup>[26]</sup>. Durch die Expansion wird die innere Energie der Moleküle in kinetische Energie umgewandelt, wodurch eine adiabatische Abkühlung der Substanzen erreicht wird. Durch die Abkühlung gehen die Moleküle, die sich aufgrund der Temperaturverteilung nach Maxwell-Boltzmann in höheren rotatorischen und vibratorischen Anregungszuständen befinden, in niedrigere Zustände des elektronischen Grundzustands über <sup>[27]</sup>. Dies führt bei der spektroskopischen Untersuchung Jet-gekühlter Verbindungen zu schmalen Absorptionsbanden und somit zu einer hohen spektroskopischen Auflösung. Abbildung 3 zeigt den Vergleich von 2-Chloranthracen im Jet-gekühlten Zustand und bei Raumtemperatur <sup>[28]</sup>.

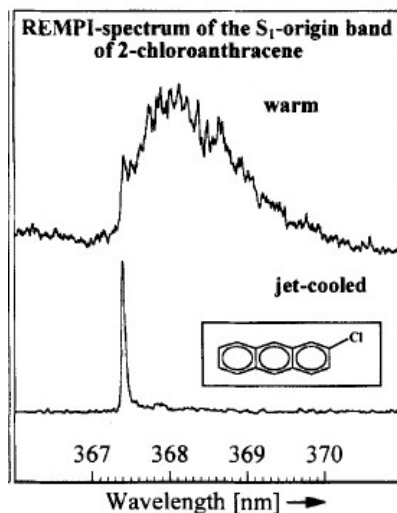


Abbildung 3: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von 2-Chloranthracen im Jet-Gekühlten Zustand und bei Raumtemperatur <sup>[28]</sup>.

Wie stark die Abkühlung der Moleküle ausfällt, ist von mehreren Faktoren abhängig, die schematisch in Abbildung 4 gezeigt sind. Betrachtet werden muss der Vordruck ( $p_0$ ), der Druck in der Vakuumkammer ( $p_1$ ), und die Größe der Düse, durch welche die Probe ins Vakuum expandiert ( $D$ ) <sup>[13, 27]</sup>.

$$M_t = 133(P_0 D)^{0,4} \quad (5)$$

$$X_t = D \left( \frac{M_t}{A} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (6)$$

$$X_M = (\gamma-1)D \sqrt{\frac{p_0}{p_1}} \quad (7)$$

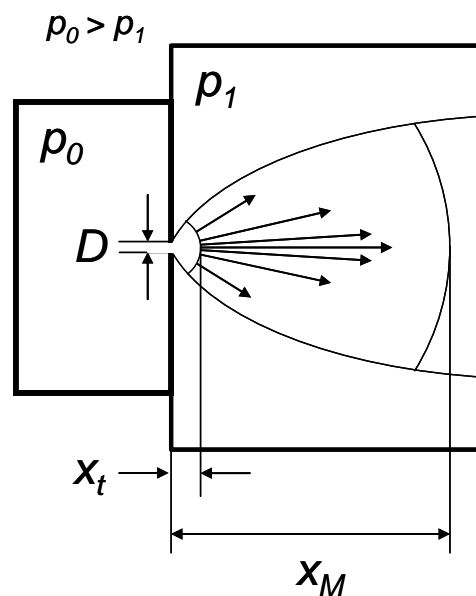
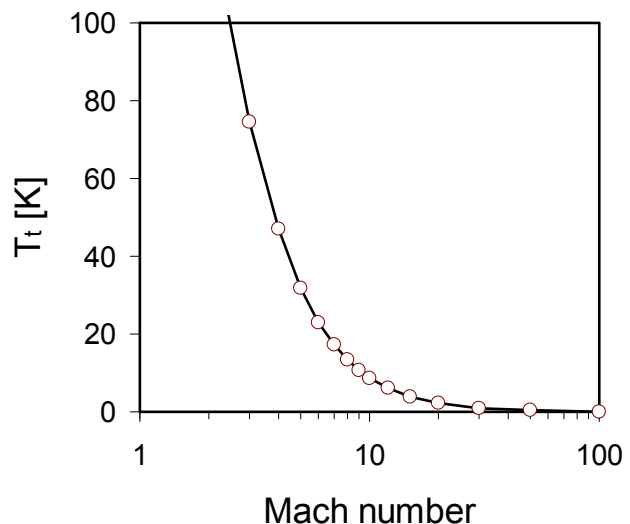


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Überschallexpansion.  $p_0$  = Vordruck des expandierenden Gases;  $p_1$  = Druck des Volumens in welches die Expansion erfolgt;  $X_t$  = Entfernung der „sudden freeze surface“;  $X_M$  = Entfernung der „Mach disk“;  $M_t$  = terminale Machzahl;  $D$  = Durchmesser der Expansionsdüse; Gleichungen gelten für ideales Verhalten des Gases. Bei einatomigen Gasen ist  $\gamma = 5/3$ ,  $A = 3.26$ , bei zweiatomigen Gasen ist  $\gamma = 7/5$ ,  $A = 3.65$  <sup>[13]</sup>.

Beim Austritt der Moleküle aus der Öffnung und im Anfangsstadium der Expansion kollidieren die Moleküle untereinander und es entsteht eine gleichmäßige schmale Geschwindigkeitsverteilung <sup>[27, 29]</sup>. Ab einer bestimmten Fläche in einer Entfernung ( $X_t$ ) zu der Düse, der „sudden freeze surface“, kollidieren die Moleküle nicht mehr untereinander und die translatorische Endtemperatur ist erreicht. Auf diese Weise können Temperaturen von wenigen Kelvin erzielt werden, bei denen die Moleküle fast ausschließlich im Grundzustand existieren. Das Ende der Expansion wird als „Mach disk“ bezeichnet ( $X_M$ ). Diese in der Regel dicht an den Gehäusebauteilen entstehende Fläche resultiert aus an den Wänden reflektierten Molekülen, die mit noch in der Expansion befindlichen Molekülen stoßen und so die weitere Ausbreitung begrenzen. Zwischen der „sudden freeze surface“ und der „Mach disk“ wird kein Einfluss auf die Moleküle ausgeübt, so dass diese linearen Trajektorien folgen <sup>[1, 27, 29, 30]</sup>.

Die minimal erreichbare Temperatur der Substanzen ist als Funktion der Machzahl in Abbildung 5 dargestellt <sup>[13]</sup>.

$$T_t \cong T_0 \frac{1}{1 + \frac{(\gamma-1)M_t^2}{2}} \quad (8)$$



**Abbildung 5: Diagramm der terminalen translatorischen Temperatur als Funktion der Machzahl.  $M_t$  = therminale Machzahl;  $T_0$  = Temperatur des Gases vor der Expansion;  $T_t$  = minimal erreichbare Temperatur in einem Abstand  $\geq X_t$ ; Gleichung gilt für ideales Gasverhalten. Bei einatomigen Gasen ist  $\gamma = 5/3$ , bei zweiatomigen Gasen ist  $\gamma = 7/5$  <sup>[13]</sup>.**

### 1.1.3 Resonanz-verstärkte Multiphotonen-Ionisation

Die Einsatzmöglichkeiten einer massenspektrometrischen Detektion gekoppelt mit Jet-Einlasssystemen und Mehrphotonen-Ionisation sind vielfältig. Aufgrund der optischen Auflösung durch die bei Jet-Experimenten erzeugten, für einzelne Moleküle spezifischen scharfen Absorptionsbanden, lassen sich Verbindungen aus komplexen Proben ohne chromatographische Trennung durch Variation der Wellenlänge selektiv detektieren. Ein Beispiel in der industriellen Anwendung ist die Detektion von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen bei Verbrennungsprozessen, die aufgrund ihrer Toxizität seit längerem Gegenstand der analytischen Forschung sind <sup>[31]</sup>. Auch andere toxische Verbindungen, die bei der Verbrennung in Generatoren freigesetzt werden, wie Benzol-Derivate und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) lassen sich mittels dieser Methode selektiv und sensitiv nachweisen <sup>[32, 33]</sup>.

Die spektroskopischen Eigenschaften von Molekülen lassen sich ebenfalls mit Jet-REMPI-MS aufklären. Die Mehrphotonen-Ionisation bietet hierbei den Vorteil, die zugeführte Energie durch die Wahl der Wellenlänge sehr gut dosieren und so gezielt einzelne Zustände anregen zu können <sup>[34]</sup>. Neben der klassischen (1+1) REMPI können auch drei <sup>[35]</sup> oder vier <sup>[36]</sup> Photonen zur Ionisation genutzt werden. Ein Überblick über die wichtigsten REMPI-Prozesse ist in Abbildung 6 gezeigt.

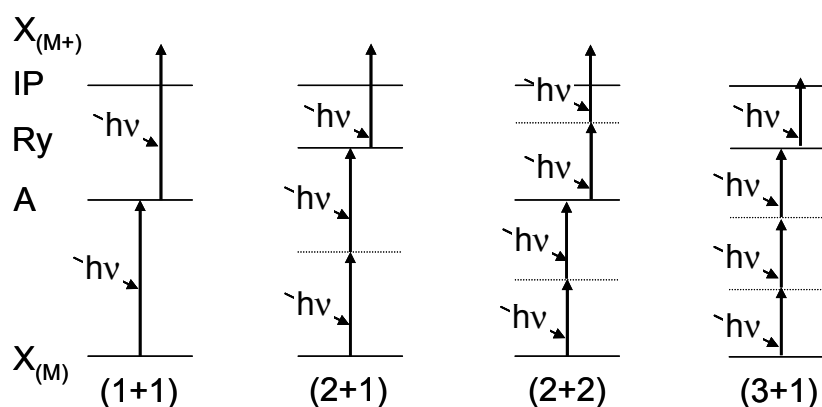


Abbildung 6: Schematische Darstellung von (m+n) REMPI-Prozessen.  $X_{(M)}$ : Grundzustand; A: angeregter Zustand; Ry: Rydberg Zustand; IP: Ionisierungspotential;  $X_{(M+)}$ : Moleküle im ionisierten Zustand; Reale Zustände sind durchgehend, virtuelle Zustände gestrichelt dargestellt.

Je mehr virtuelle Zustände an dem Ionisationsprozess beteiligt sind, desto größer muss die eingestrahlte Photonendichte sein. Dies liegt an der geringen Lebensdauer dieser Zustände

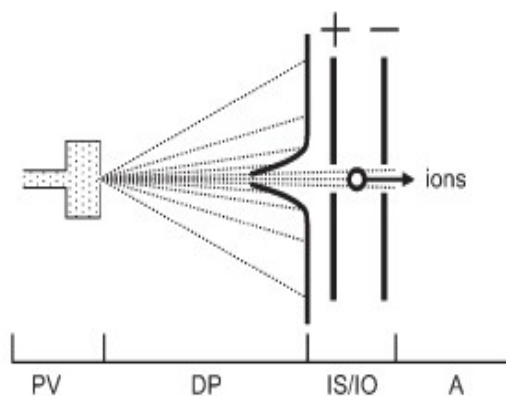
von wenigen Femtosekunden, was eine quasi simultane Wechselwirkung der Photonen bedingt <sup>[37]</sup>. Dies gelingt nur bei ausreichender Photonendichte, die bei einem (2+1) REMPI-Prozess bei  $10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> liegen sollte.

Die Untersuchung des spektroskopischen Verhaltens mittels REMPI-Spektren erstreckt sich von Hydrogenhalogeniden bis zu größeren metallorganischen Verbindungen. Ziel der Messungen ist z.B. bei letzteren ein besseres Verständnis für die Metall-Ligand-Wechselwirkung in metallorganischen Verbindungen zu bekommen <sup>[38]</sup>.

### **1.1.4 Vergleich der Laserionisationsmethoden APLI und MPLI mit klassischen Jet-REMPI-Experimenten**

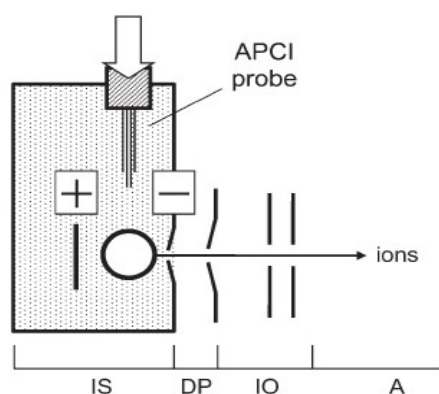
Beim Vergleich der Atmospheric Pressure Laser Ionisation (APLI), der Medium Pressure Laser Ionisation (MPLI) und dem klassischen Jet-REMPI-Experiment liegt der hauptsächlichste Unterschied in der rovibronischen Energieverteilung der Moleküle zum Zeitpunkt der Ionisation und den damit einhergehenden Unterschieden in den Druckbedingungen. Der eigentliche Ionisationsprozess ist bei allen drei Methoden die resonanz-verstärkte Multiphotonen-Ionisation.

Bei Jet-REMPI-Experimenten erfolgt die Ionisation der Moleküle erst deutlich hinter der Eintrittsöffnung ins Vakuum <sup>[39]</sup>. Die dabei zu beobachtende adiabatische Expansion und die daraus resultierende Ausbreitung der Moleküle führt dazu, dass die Teilchendichte des Molekülstrahls in Ausbreitungsrichtung abnimmt und so bei gleich bleibendem Ionisationsvolumen immer weniger Moleküle für die Ionisation zur Verfügung stehen. Näherungsweise ist die Abnahme der Teilchendichte entgegengesetzt proportional zum Quadrat des Abstands zwischen der Düse und dem Ort der Ionisation <sup>[13]</sup>. Bei klassischen REMPI-Experimenten (Abb. 7) wird das expandierende Gas zunächst durch einen Skimmer geleitet <sup>[40]</sup>, wobei nur diejenigen Moleküle, die bei der Expansion geradlinige Trajektorien aufweisen, durch die Öffnung des Skimmers gelangen. In diesem Aufbau erfolgt die Ionisation der neutralen Moleküle erst hinter dem Skimmer, was durch den großen Abstand zwischen der Düse und dem Ort der Ionisation zu schlechten Empfindlichkeiten führt. So wird dieser Aufbau lediglich bei spektroskopischen Untersuchungen eingesetzt, bei denen eine ausreichende Konzentration des Analyten vorgegeben werden kann <sup>[13]</sup>.



**Abbildung 7:** Schematische Abbildung eines klassischen nozzel-skimmer-Setups. PV: pulsed valve; DP: differential pumping stage; IS: ion source; IO: ion optics; A: analyser <sup>[41]</sup>.

Dem klassischen Jet-REMPI gegenüber steht die APLI, bei der bei Atmosphärendruck ionisiert wird (Abb. 8). Bei dieser im Jahr 2005 eingeführten Methode <sup>[42]</sup>, wird keinerlei adiabatische Expansion durchgeführt. Dadurch besitzen die Moleküle breite Absorptionsbanden, die sich gut mit Festfrequenzlasern anregen lassen. Die Vorteile dieser Methode liegen zum Einen in der einfachen Handhabbarkeit, da aufgrund der Atmosphärendruckquelle schnelle Wechsel von Quellenkomponenten und der Probenzuführung möglich sind <sup>[43]</sup>. Zum Anderen bietet diese Methode den Vorteil hoher Analytkonzentrationen bei der Ionisation und somit gute Nachweisgrenzen <sup>[44]</sup>.

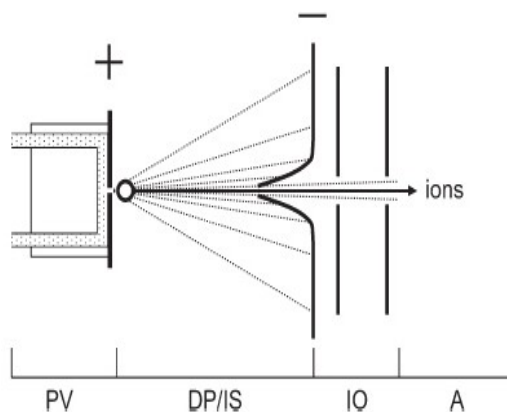


**Abbildung 8:** Schematische Abbildung einer APLI-Quelle mit APCI-Probeneinlass. DP: differential pumping stage; IS: ion source; IO: ion optics; A: analyser <sup>[13]</sup>.

Nur unwesentlich älter ist die Medium Pressure Laser Ionisation, die im Jahr 2004 in der Literatur eingeführt wurde <sup>[41]</sup>. Diese Methode stellt einen Mittelweg zwischen der APLI und



den klassischen Jet-REMPI-Experimenten dar und versucht die Vorteile beider Verfahren zu vereinen (Abb. 9). Dazu wird der Ort der Ionisation auf der Molekül-Strahl-Achse weiter in Richtung des Expansionsursprungs verlagert, so dass direkt hinter der Düse in das Vakuum ionisiert wird.



**Abbildung 9:** Schematische Abbildung einer MPLI-Quelle mit gepulstem Probeneinlass. PV: pulsed valve; DP: differential pumping stage; IS: ion source; IO: ion optics; A: analyser <sup>[41]</sup>.

Dies bietet den Vorteil einer hohen Analytkonzentration am Ort der Ionisation, da der Molekül-Strahl knapp hinter dem Einlass in das Vakuum nur eine geringe Ausdehnung besitzt <sup>[45]</sup>. Außerdem lässt sich auch hier bei der Verwendung von gepulsten Einlasssystemen schon im gerigen Abstand zur Düse eine deutliche adiabatische Abkühlung der Moleküle beobachten und somit eine hohe spektroskopische Auflösung erreichen <sup>[41]</sup>. Ein weiterer Vorteil, der bei der MPLI durch die Ionisation im Vakuum genutzt werden kann, ist die Möglichkeit der Führung der Ionen durch elektrische Felder innerhalb der Ionenquelle. Dies ist bei der APLI nur bedingt möglich, da hier Strömungsprozesse aufgrund der hohen Stoßzahlen im Vordergrund stehen. Aus den bei Atmosphärendruck häufigen Stößen resultieren dem Ionisationsschritt nachgelagert Prozesse wie Ionen-Molekül-Reaktionen, die zu komplexen Massenspektren und einer komplizierten Auswertung führen können <sup>[46]</sup>.

## 1.2 Laser

Die Verwendung von Lasern ist bei der Zweiphotonen-Ionisation erforderlich, da nur so die nötige Energie für den Anregungsprozess der Moleküle bereitgestellt werden kann. Die zur Ionisation der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen benötigte Energie für die (1+1) REMPI-Prozesse liegt dabei in einem Bereich zwischen ca. 8 eV und 11 eV, was einem Wellenlängenbereich zwischen 225 nm und 310 nm entspricht. Hier kommt zum Einen ein durchstimmbarer optischer parametrischer Oszillator (OPO) und zum Anderen ein Festfrequenzlaser mit hoher Repetitionsrate, ein KrF-Excimer-Laser, zum Einsatz.

### 1.2.1 Optischer Parametrischer Oszillator

#### 1.2.1.1 Nichtlineare Optik

Die Optik lässt sich in zwei Bereiche, den linearen und den nichtlinearen, unterteilen, wobei der lineare Bereich nur einen Grenzfall der Optik für kleine Strahlungsdichten darstellt. Durch die Entwicklung von Lasern und die damit einhergehende Erzeugung von Strahlung großer Intensität zeigten sich eine Vielzahl von optischen Phänomenen, die sich mit der linearen Optik nicht erklären lassen<sup>[47, 48]</sup>.

Bildlich lässt sich die Wechselwirkung des Lichts mit einem Medium über das Oszillatormodell beschreiben. Dabei übt das elektrische Feld der Lichtwelle eine Kraft auf die Elektronen der in der Materie befindlichen Atome aus und regt die Elektronen zum Schwingen an. Dadurch werden elektrische Dipole – Polarisation der Materie – induziert, welche von sich aus elektromagnetische Wellen aussenden. Ist die Intensität der eingestrahlten Lichtwelle groß genug, dann ist die Auslenkung der Elektronen nicht mehr proportional zu der elektrischen Feldstärke des Lichts, wodurch die Dipole nicht nur auf der Grundfrequenz, sondern auch mit anderen Frequenzen z.B. höheren harmonischen schwingen. Die mathematische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Polarisation des Mediums und elektrischer Feldstärke des Lichts zeigt die folgende Formel<sup>[47-49]</sup>.

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (9)$$

mit:  $P$  = Polarisation (Dichte der Dipolmomente)

$\epsilon_0$  = elektrische Feldkonstante

$\chi^{(i)}$  = Suszeptibilität

$E$  = elektrische Feldstärke

Für die Prozesse in einem optischen parametrischen Oszillator sind die quadratischen Effekte der Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$  entscheidend. Hierdurch lassen sich die Effekte der Frequenzverdopplung sowie der Frequenzmischung erklären.

### 1.2.1.2 Summenfrequenzerzeugung

Bei der Summenfrequenzerzeugung wird die Wechselwirkung von zwei Lichtwellen mit dem Medium betrachtet. Bei dem Durchgang der elektromagnetischen Wellen durch die Materie ist die Absorption der Photonen nicht an reale Energieniveaus gebunden, sondern es kommt zur Anregung virtueller Niveaus<sup>[48]</sup>, bzw. von „tunable photon energy levels“<sup>[50]</sup>. Die von den elektromagnetischen Wellen ausgelösten Schwingungen werden somit aufsummiert und die Energie als Licht höherer Frequenz wieder abgegeben. Schematisch veranschaulicht dies die Abbildung 10.

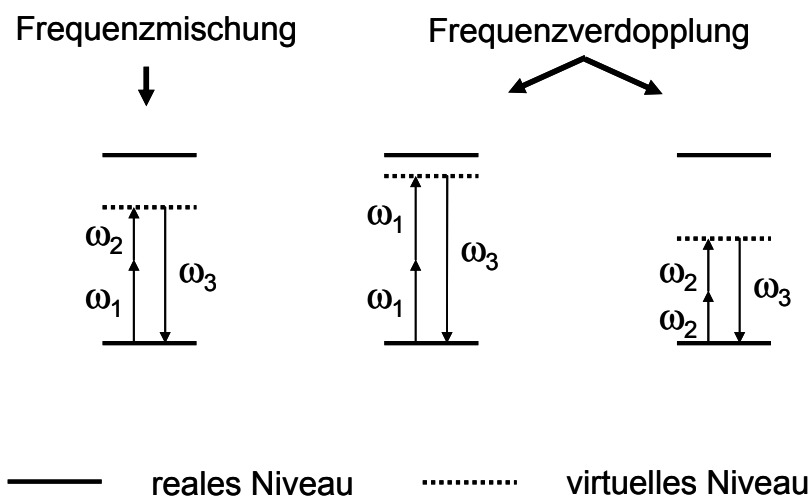


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Summenfrequenzerzeugung.

Es können somit bei kopropagierenden Wellen durch die Summenbildung die Frequenzen  $\omega_1 + \omega_2$ ,  $2\omega_1$  und  $2\omega_2$  erzeugt werden. Für die Frequenzverdopplung ist dabei nur eine Pumpwelle erforderlich und stellt somit einen Grenzfall der Summenfrequenzerzeugung dar.

Um bei der Emittierung der frequenzgesteigerten elektromagnetischen Welle die maximale Intensität zu erreichen, muss die Phasenverschiebung zwischen Grundwelle und der erzeugten Oberwelle berücksichtigt werden. Beide Wellen müssen phasengleich durch das Medium laufen, was sich durch die Anpassung der Brechungsindizes z.B. durch Doppelbrechung erreichen lässt. Ist diese Bedingung erfüllt, lässt sich die Emission der Oberwelle schon beim nichtresonanten Durchlauf der Grundwelle in guten Ausbeuten erzielen.

### 1.2.1.3 Differenzfrequenzerzeugung

Neben der Summenfrequenzerzeugung ist auch eine Differenzfrequenzerzeugung möglich. Diese wird für parametrische Verstärkungsprozesse genutzt, wobei eine Grundwelle hoher Frequenz in zwei elektromagnetische Wellen mit niedrigeren Frequenzen zerlegt wird. Soll durch diesen Prozess eine Verstärkung erzielt werden, muss neben der Grundwelle (Pumpwelle) die zu verstärkende Welle (Signalwelle) ebenfalls in das nichtlineare Medium eingestrahlt werden. Es folgt die induzierte, verstärkte Emission der Signalwelle sowie einer zusätzlich entstehenden „Hilfswelle“ (Idlerwelle), welche die Frequenz  $\omega_i = \omega_p - \omega_s$  besitzt. Dieser Prozess, der optischen parametrischen Verstärkung (OPA), kann auch nichtresonant bei einmaligem Durchgang durch das nichtlineare Medium in guten Ausbeuten ablaufen. Voraussetzung ist aber zum Einen eine genügend große Wechselwirkung mit dem Medium und zum Anderen die Anpassung der Brechungsindizes <sup>[48, 49]</sup>.

Als optischer parametrischer Oszillator wird ein Aufbau bezeichnet, bei dem wie von Giordmaine et al. <sup>[51]</sup> 1965 erstmals im Experiment gezeigt das nichtlineare Medium von einem Resonator eingeschossen wird. Hier kann es ebenfalls zu einer Verstärkung der Signal-, wie auch der Idlerwelle kommen. Die Einstrahlung der Signalwelle ist dabei nicht notwendig, da diese aus dem elektromagnetischen Rauschen entsteht und durch Einstellung der Brechungsindizes resonant verstärkt wird. Der Brechungsindex kann durch Drehen des Kristalls oder durch die Veränderung seiner Temperatur verändert werden und so die Durchstimbarkeit des OPO erzielt werden. In Abbildung 11 ist der schematische Aufbau eines OPO gezeigt.

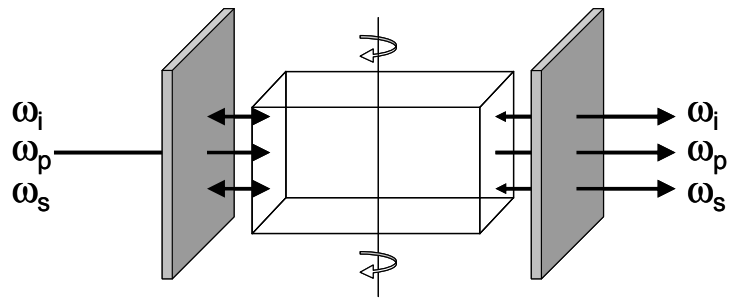


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines optischen parametrischen Oszillators.

Das in dieser Arbeit verwendete OPO-System besteht aus einem Nd:Yag-Laser (Spitlight 600, Innolas GmbH, Krailing, Deutschland), der Strahlung bei 1064 nm emittiert und dabei eine maximale Pulsenergie von 750 mJ zur Verfügung stellt <sup>[52]</sup>, dem eigentlichen OPO, der VisIR2-Einheit (GWU-Lasertechnik GmbH, Erfstadt, Deutschland), sowie einer Frequenzverdopplerstufe (SHG VisIR2) (GWU-Lasertechnik GmbH, Erfstadt, Deutschland), welche die Wellenlängen von 205 nm bis 412 nm zugänglich macht (Abb. 12). Das Lichtspektrum, welches mit diesem System abgedeckt werden kann, reicht von 205 nm im UV bis nach 3100 nm im IR <sup>[53, 54]</sup>.

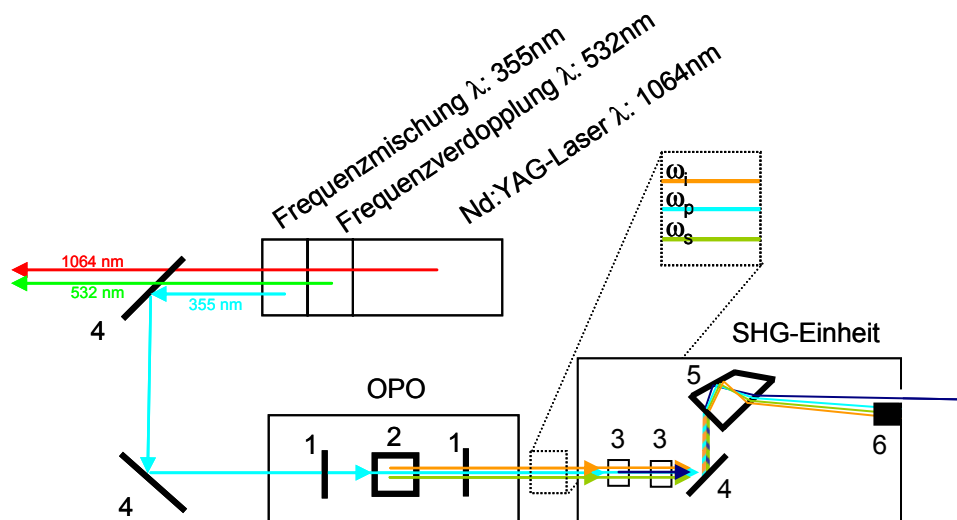


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Strahlengangs im OPO-System. 1 = Resonator Spiegel; 2 = OPO-Kristall; 3 = Frequenzverdoppler-Kristalle (UV1), (UV2); 4 = Umlenkspiegel; 5 = Pellin-Broca-Prisma; 6 = Strahlfalle

Das vom Nd:YAG ausgehende Licht wird dabei zunächst frequenzverdoppelt (532 nm) und anschließend die Anregungswelle (1064 nm) mit der frequenzverdoppelten Lichtwelle (532 nm) frequenzgemischt, was zu der 3. Harmonischen (355 nm), der Pumpwelle für den

OPO, führt. Die Pumpwelle wird in die VisIR2-Einheit und dort in die aus  $\beta$ -Bariumborat ( $\text{BaB}_2\text{O}_7$ ; BBO) <sup>[55]</sup> bestehenden OPO-Kristalle eingekoppelt. Die gewünschte Wellenlänge wird in den von einem Resonator umgebenen OPO-Kristallen durch deren Verdrehung zur Strahlachse erzeugt. Sind Wellenlängen im UV-Bereich gewünscht, müssen die bei der parametrischen Oszillation erzeugten Signalwellen in der SHG-Einheit zusätzlich frequenzverdoppelt werden. Die bei diesen Prozessen erreichbare Effizienz für den Wellenlängenbereich von 230 nm bis 330 nm liegt zwischen 0,25 % bis 2,5 % bezogen auf die Energie der Pumpwelle bei 355 nm, wenn diese größer ist als 80 mJ/Puls <sup>[54]</sup>.

### 1.3 Derivatisierungsreaktionen

Das Derivatisieren von Verbindungen ist bei analytischen Fragestellungen eine verbreitete Technik, die mit der Dünnschichtchromatographie, der Flüssigchromatographie, der Kapillarelektrophorese und der Gaschromatographie in allen gängigen chromatographischen Trennsystemen zum Einsatz kommt. Dabei werden die Reagenzien eingesetzt, um die chromatographischen Eigenschaften der Analyten und die Empfindlichkeit der Detektion zu verbessern. Allen gemein ist die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Label und Analyt <sup>[56]</sup>.

Ein klassisches Beispiel ist die Bildung von Silylethern polarer Substanzen in der GC-Analyse <sup>[57-61]</sup>. Durch Herabsetzen der Polarität wird die GC-Gängigkeit von z.B. Alkoholen und Carbonsäuren erhöht. Gleichzeitig steigt die thermische Stabilität der Verbindungen.

Neben der Bildung der Silylether sind auch die Alkylierung und dabei primär die Methylierung sowie die Acylierung gut beschriebene Methoden <sup>[59, 62]</sup>, die eine Derivatisierung einer Vielzahl von funktionellen Gruppen erlauben. Die Methylierung besitzt dabei den Vorteil ebenfalls die Verdampfbarkeit zu verbessern und gleichzeitig die Masse des Derivats nur geringfügig zu verändern.

Neben der Derivatisierung zur Veränderung der Eigenschaften können durch die Bildung von Derivaten Analyten selektiv einer Detektionsmethode zugänglich gemacht werden. Dies ist unter anderem bei elektrochemischen Detektoren der Fall. So können Substanzen, die einer direkten amperometrischen Detektion nicht oder nur schlecht zugänglich sind, durch Derivatbildung mit gut oxidierbaren oder reduzierbaren Reagenzien quantifiziert werden <sup>[63, 64]</sup>.

Ähnlich verhält es sich bei den spektralphotometrischen Detektionsverfahren, bei denen beispielsweise Fluoreszenz-Label eingesetzt werden. Diese verbessern bei der laserinduzierten Fluoreszenz die Nachweisempfindlichkeit von Verbindungen, die entweder nur geringe native

oder keine Fluoreszenz zeigen <sup>[65-67]</sup>. Auch bei der UV-Vis- sowie bei der Chemilumineszenz-Detektion ist der Einsatz von Labeln gängige Praxis.

Hochfluorierte Derivatisierungsreagenzien lassen sich hervorragend für die Detektion in Elektroneneinfangdetektoren (ECD) <sup>[68]</sup>, aber auch mittels der „Negative Ion Chemical Ionisation“ (NICI) <sup>[69]</sup> in der Massenspektrometrie verwenden. Hierdurch wird die Empfindlichkeit der Detektion gesteigert und die Selektivität erhöht. Ein Anwendungsbeispiel ist die enantioselektive Trennung eines Mandelsäure-Gemisches nach Derivatisierung mit Pentafluorpropionsäureanhydrid <sup>[70]</sup>. Auch bei Enantiomeren-Paaren der Aminosäuren kann die Trennung und Detektion durch eine Derivatisierung verbessert werden <sup>[71, 72]</sup>.

Eine Selektivitätssteigerung lässt sich ebenfalls durch Derivatisierungsreagenzien, die spezifisch mit nur einer funktionellen Gruppe reagieren <sup>[73, 74]</sup>, erzielen.

## 2 Problemstellung und Zielsetzung

Die resonante Multiphotonen-Ionisation (REMPI) ist ein Verfahren, mit dem sich aromatische Verbindungen selektiv und sensitiv ionisieren lassen. Dies ermöglicht die Analyse von aromatischen Verbindungen aus einer komplexen Matrix ohne aufwändige Probenvorbereitung, grenzt jedoch die Anwendungsbreite des Verfahrens stark ein. Um diesem Verfahren ein größeres Analytspektrum zugänglich zu machen, wurden analog zu den Fluoreszenzlabeln sogenannte Ionisationslabel entwickelt. Durch Kopplung an einen Analyten ermöglichen diese die Photoionisation. Dabei können durch geeignete Wahl der Verknüpfungsreaktion zwischen Label und Analyt Selektivität und Sensitivität der aromatischen Label auf nichtaromatische Analyten übertragen werden.

Ionisationslabel auf Anthracen-Basis werden in der Arbeitsgruppe der Analytischen Chemie bereits erfolgreich in der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) und Gaschromatographie (GC) angewendet. Da in der GC der Einsatz von relativ großen Labelmolekülen die Größe der Analytmoleküle begrenzt, rücken hier kleine gut verdampfbare Labelmoleküle auf Benzol-Basis in den Mittelpunkt.

Um Aussagen über die Ionisierbarkeit der Label treffen zu können, müssen wellenlängenaufgelöste Spektren aufgenommen werden. Ziel ist es, eine maximale Ionenausbeute der Label bei Wellenlängen von Festfrequenzlasern zu erhalten, da nur durch diese die hohen Repetitionsraten erreicht werden können, die für die Kopplung mit chromatographischen Systemen benötigt werden.

Für die Aufnahme dieser wellenlängenaufgelösten REMPI-Spektren steht ein optischer parametrischer Oszillator zu Verfügung. Ionisiert werden soll nach der von Appel et al. <sup>[41]</sup> eingeführten Methode, der Medium Pressure Laser Ionisation, die einen Mittelweg zwischen der APLI und klassischen Jet-REMPI-Experimenten darstellt. Bei der MPLI wird im unteren mbar-Bereich ionisiert, wodurch die Vorteile der APLI – hohe Analytkonzentration bei der Ionisation – und des Jet-REMPI-Verfahrens – spektroskopische Auflösung – wenn auch vermindert, vereint werden.

Im ersten Schritt dieser Arbeit wird das MPLI-System aufgebaut. Dazu soll ein vorhandenes MPLI-System durch Modifikation der Ionenquelle auf eine spätere Kopplung mit der Gaschromatographie vorbereitet werden. Zusätzlich zu der Ionenquelle ist eine Transferline Teil der Kopplung, die konzipiert und gebaut werden muss.

Um die Messung wellenlängenaufgelöster REMPI-Spektren möglich zu machen, ist es erforderlich, die Datenaufnahme des Massenspektrometers auf die Frequenz des OPO abzustim-



men. Dies soll anhand eines Computerprogramms umgesetzt werden. Nur so ist es möglich, die aufgenommenen Massenspektren einer bestimmten Wellenlänge zuzuordnen.

Nach erfolgreichem Aufbau des MPLI-Systems und der Entwicklung kleiner GC-gängiger Label sollen diese auf Produkte der Firma Cognis, welche diese Arbeit finanziell unterstützt, angewendet werden. Ein besonderes Augenmerk richtet sich dabei auf die Möglichkeit der Response-Faktor-freien Messung. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ionenausbeute von gebundenen Labelmolekülen unabhängig von der Größe der Analytmoleküle ist. Dies würde sich für den Einsatz in der Prozessanalytik eignen, da so einfach zusammengesetzte Analytmischungen über das Massenspektrum schnell quantifiziert werden könnten, ohne dass eine Auswertung über Kalibriermessungen erforderlich wäre.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Für die Untersuchung von Verbindungen hinsichtlich ihres Ionisationsverhaltens bei der resonanten Multiphotonen-Ionisation ist der Aufbau eines Systems erforderlich, bei welchem die Möglichkeit besteht, die Ionisation der Substanzen in Abhängigkeit der Energie der einstrahlenden Photonen und somit deren Wellenlänge zu beobachten. Hierfür stand ein Flugzeitmassenspektrometer (MS) zur Verfügung, welches mit einem optischen parametrischen Oszillator, einem Lasersystem, das durchstimmbares Laserlicht erzeugt, gekoppelt werden sollte. Da das Massenspektrometer seit mehreren Jahren nicht mehr in Betrieb war, bestand die erste Aufgabe in der Überprüfung der einzelnen Komponenten. Dazu wurde das MS zerlegt, Teile wie die Ionenoptik und das Reflektron auf Funktionstüchtigkeit geprüft und beschädigte Komponenten ersetzt. Dazu zählten auch die Microchannelplates (MCP), die gegen zwei neue Platten (MCP 25/12/12 D 60:1 MS, Burle Industries Inc., Lancaster, PA, USA) ausgetauscht wurden. Neben der Inbetriebnahme des Massenspektrometers wurde der Aufbau der Ionenquelle überarbeitet und im Hinblick auf die Problemstellung optimiert.

Im Folgenden wird der Aufbau des Systems beschrieben. Ausgehend vom Detektor und dessen Komponenten werden die Teile der Peripherie, wie die Verdampferstufe, die Transferline sowie die Einkopplung des Lasers beschrieben, bevor auf die Synchronisation zwischen Lasersystem und Datenaufnahme mit der damit verbundenen Programmierung von Steuerprogrammen eingegangen wird.

#### 3.1 Aufbau des Analysators

Den Grundbaustein des Detektors bildet ein Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer der Firma Bruker, ein TOF 1 (Bruker, Bremen, Deutschland) mit Photo- und EI-Ionisationsquelle. Zusätzlich wurde dieses System mit einer selbstkonstruierten Laserionisationsquelle ausgerüstet, die auch den ersten Teil der differentiellen Pumpstufe (DP) bildet <sup>[45]</sup>. Hieran schließt die im ursprünglichen Aufbau als Ionenquelle verwendete Einheit an, in der für diese Arbeit die EI-Ionisationsvorrichtung aus Gründen der Ionenführung entfernt wurde. Dieser zweite Teil der differentiellen Pumpstufe dient nun einzig als Ionenoptik und ist mit einer Einzellinse, sowie zwei Paaren von Ablenkplatten (je ein Paar für die X- und Y-Richtung) ausgestattet, die für eine verlustfreie Abbildung der Ionen auf den Detektor sorgen. Des Weiteren

befindet sich am Ende der Ionenoptik eine Ausblendvorrichtung, die es ermöglicht, definierte Masse-zu-Ladungsbereiche ( $m/z$ -Bereiche) relativ grob aus dem Massenspektrum auszublenden. Der Ionenoptik folgt die Flugröhre mit dem Reflektron und dem Detektor, bei dem zwei Microchannelplates in Chevron-Anordnung verwendet werden um den Ionenstrom zu verstärken <sup>[75]</sup>. Eine genauere Beschreibung der Komponenten ist unter <sup>[76]</sup> zu finden. Das von den MCPs erzeugte Signal wird über einen Vorverstärker zum Digital Signal Averager (DSA) geleitet, wo das analoge Signal digitalisiert, in Echtzeit aufgenommen und gespeichert wird.

### 3.2 Einlasssystem

Das Einlasssystem umfasst den vorderen Teil des Massenspektrometers, in dem die gasförmigen Moleküle ionisiert und über elektrische Felder auf die Driftstrecke des Massenspektrometers geleitet werden. Es besteht aus der Ionenquelle sowie einer Ionenoptik, die beide zusammen in die differenzielle Pumpstufe, in welcher die Analyten von Atmosphärendruck-Bedingungen in das Hochvakuum des Massenspektrometers überführt werden, integriert sind. Das Beschleunigungspotential wird in der Ionenquelle zwischen dem Repeller – einer Hochspannung führenden Edelstahlplatte – und dem Skimmer – einer kegelförmigen Düse, die auf Masse liegt – angelegt (Abb. 13). Im Skimmer befindet sich mittig eine ca. 2 mm große Öffnung, durch welche die Ionen in den hinteren Teil des Massenspektrometers eintreten. Durch die Form des Skimmers wird im Optimalfall eine Fokussierung der Ionen durch das elektrische Feld auf die Skimmerspitze erreicht.

#### 3.2.1 Simion™

Simion™ (Scientific Instrument Services, New York, USA) ist eine Computersoftware mit deren Hilfe sich Bewegungen von Teilchen in elektrischen oder magnetischen Feldern simulieren lassen. So ist es möglich die Trajektorien von Ionen in elektrischen Feldern darzustellen. Voraussetzung hierfür ist eine möglichst maßstabsgetreue Darstellung aller Elektroden sowie die Definition der Anfangsbedingungen der zu simulierenden Teilchen. Mit diesem Werkzeug lassen sich auch komplexe Systeme im Vorhinein simulieren <sup>[77]</sup>. Um dies auszunutzen wurde das Massenspektrometer mittels Simion™ nachgezeichnet und die Ab-

läufe in der Ionenquelle simuliert. Erst nach erfolgreicher Simulation wurden die Änderungen am Aufbau der Ionenquelle dann umgesetzt.

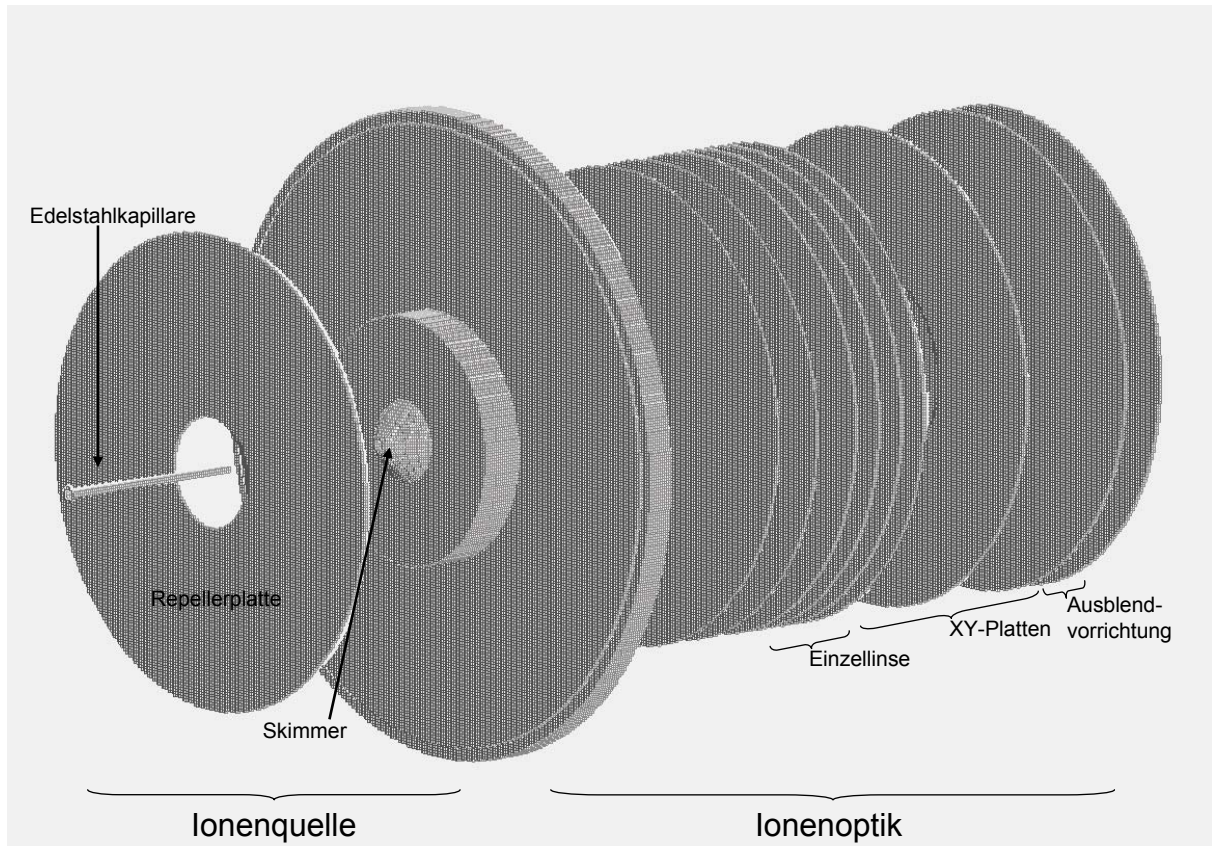
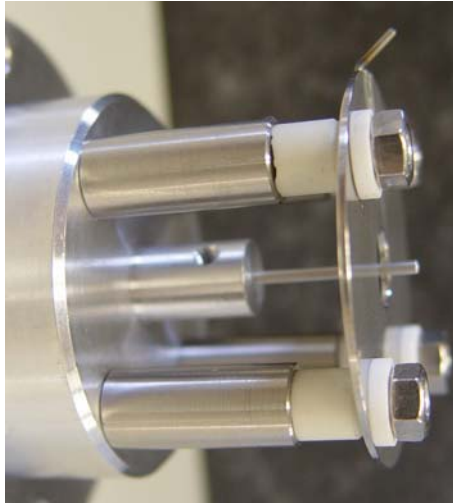


Abbildung 13: Vereinfachte dreidimensionale Darstellung der Elektroden der Ionenquelle und der Ionenoptik mittels Simion™.

### 3.2.2 Ungeheizter Einlass

Die Laserionisationskammer des Massenspektrometers war aufgrund der vorherigen Ausrichtung der Forschung auf die empfindliche Detektion von Gasphasen-Molekülen mit einem gepulsten Einlasssystem ausgerüstet. Dieses war für die vorliegende Arbeit, die auf die GC-Kopplung ausgerichtet ist, ungeeignet. Aus diesem Grund wurde ein kontinuierliches, effusives Einlasssystem entwickelt. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Konfiguration des elektrischen Feldes in der Ionenquelle. Aufgrund des geringen Drucks und der daraus resultierenden niedrigen Stoßzahl der in der Gasphase befindlichen Moleküle lassen sich deren Trajektorien gut durch elektrische Felder manipulieren. Ziel dabei ist, einen geeigneten Feldgradienten zwischen der Repellerplatte und dem Skimmer (Abb. 13) zu erzeugen.



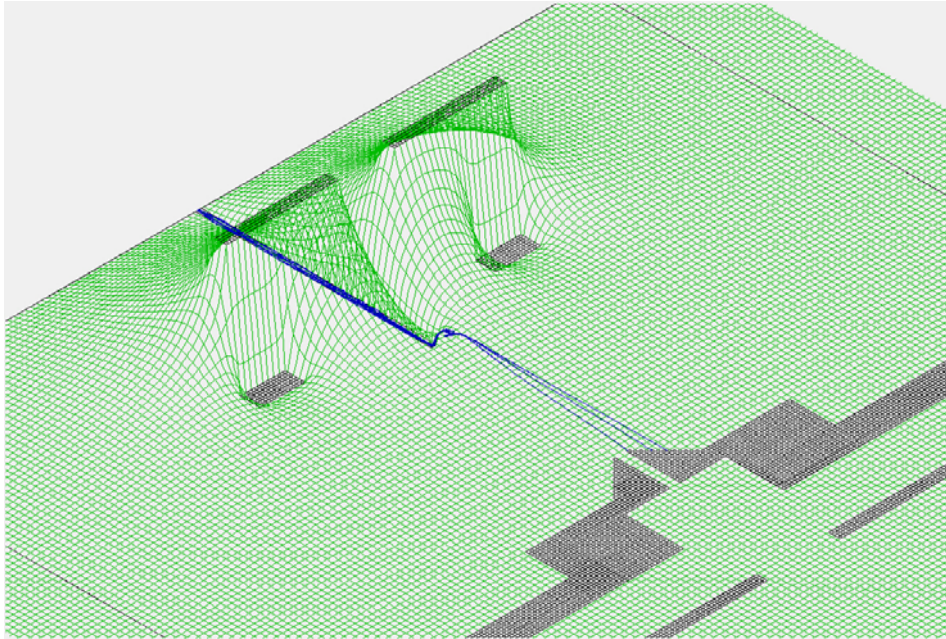
**Abbildung 14: Repelleranordnung 1. Edelstahlkapillare; Repellerplatte wird von Edelstahlmuttern gehalten.**

Der erste einfache Aufbau – Repelleranordnung 1 – der Ionenquellengeometrie bestand aus einer Edelstahlplatte mit einem Durchmesser von 5 cm, die als Repeller diente. In der Mitte dieser Platte befand sich eine 1 cm große Öffnung, in welcher mittig ein kurzes Stück Edelstahlkapillare (Durchmesser 1,5 mm) platziert war (Abb. 14). In diese Kapillare konnte von außen eine GC-Kapillare eingeführt werden, durch die eine gasförmige Probe in das Vakuum der Ionenquelle eintreten konnte. Um das Vakuum in der Quelle aufrecht zu halten, musste die GC-Kapillare am Gehäuse des Massenspektrometers mit einem Graphit-Ferrule abgedichtet werden. Die Repellerplatte mit der Edelstahlkapillare war auf einem Flansch montiert und wurde in der Ionenquelle gegenüber dem Skimmer positioniert. Die Ionisation fand dabei unmittelbar nach der Kapillare statt, da hier die Konzentration der aus der Kapillare strömenden Analyten am höchsten ist und so die größte Ionenausbeute erzielt werden kann.

Dieser Aufbau hatte jedoch nur geringen Erfolg. Substanzen konnten im Massenspektrum nur identifiziert werden, wenn der Ort der Ionisierung weit (ca. 2 cm) nach der Kapillare lag. Dies stellte aber nicht das gewünschte Optimum dar, weil die Anzahl der Analytmoleküle im Ionisationsvolumen bei diesem Abstand zur Kapillare bereits stark reduziert ist. Um das Problem genauer zu analysieren, wurde auf die Simulationssoftware Simion™ zurückgegriffen.

In Abbildung 15 ist die Potentialflächendarstellung der Ionenquelle der Repelleranordnung 1 gezeigt. Das grün karierte Muster stellt die Potentialfläche, also den Verlauf der Feldlinien der elektrischen Felder dar, wobei oberhalb der Ebene dargestellte Bereiche für positive Spannung stehen.

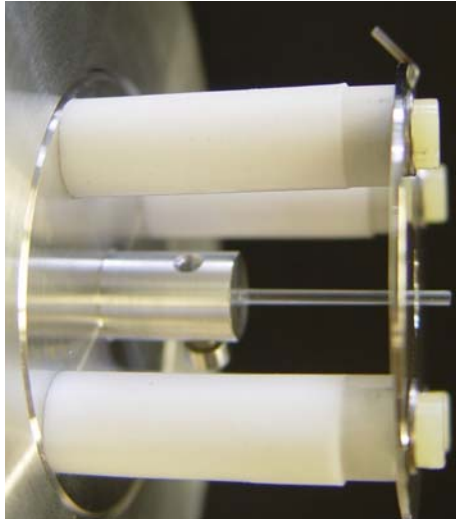




**Abbildung 15: Potentialflächenbetrachtung der Repelleranordnung 1.**

In dem hier gezeigten Fall (Abb. 15) wurde die Repellerplatte mit 700 V simuliert; im Vergleich dazu liegt der Skimmer auf Masse. Bei Betrachtung dieser Abbildung lässt sich verstehen warum die Repelleranordnung 1 nicht das gewünschte Ergebnis bringt. Das größte Problem stellen die Edelstahlmuttern, welche die Repellerplatte an ihrer Position halten, dar. Diese sind durch Schrauben mit dem Gehäuse des Massenspektrometers verbunden und liegen auf der elektrischen Masse. So kann sich kein günstiger Gradient zwischen Repeller und Skimmer ausbilden. Das wiederum bedeutet, dass die Ionen nur durch ein geringes Potentialgefälle beschleunigt werden. Das zweite, aber durchaus auf dem gleichen Prinzip beruhende Problem, stellt die Edelstahlkapillare dar, welche ebenfalls an dem Gehäuse befestigt ist. Wird direkt nach der Kapillare ionisiert, befinden sich die Ionen in einem Potentialminimum. Sie werden nicht in Richtung des Skimmers sondern in Richtung der Edelstahlkapillare beschleunigt, wo sie entladen werden. Dies verdeutlichen die blau dargestellten Trajektorien der Ionen in Abbildung 15. Erst wenn weit nach der Kapillare und somit außerhalb des Potentialminimums ionisiert wird, lassen sich die Substanzen im Massenspektrum nachweisen.

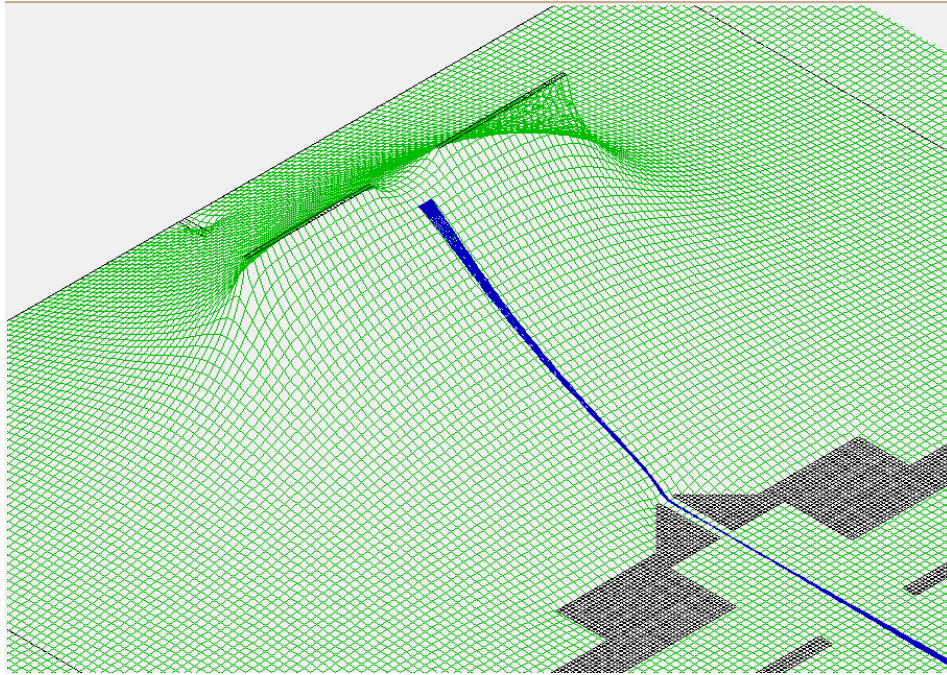
Die Ansatzpunkte für die Optimierung der Repelleranordnung sind offensichtlich. Daher wurde bei der zweiten Version der Ionenquellenkonfiguration gänzlich auf metallische Komponenten als Halterung der Repellerplatte verzichtet; stattdessen wurden Teflon-Stäbe sowie Kunststoffschrauben und -muttern eingesetzt (Abb. 16). An Stelle der Edelstahlkapillare wurde ein Glasröhrchen mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet um die GC-Kapillare an der gewünschten Position zu halten.



**Abbildung 16: Repelleranordnung 2. Glaskapillare; Repellerplatte wird von Plastikschrauben gehalten.**

Die Potentialflächenbetrachtung dieses Aufbaus in Abbildung 17 zeigt einen elektrischen Feldgradienten in der gewünschten Form. Es ist eine kontinuierliche Potentialabnahme zwischen dem Repeller und dem Skimmer zu erkennen. Zusätzlich wird das elektrische Feld durch die Öffnung in der Mitte der Repellerplatte so modelliert, dass die 4 mm nach der Repellerplatte, also direkt nach der Glaskapillare erzeugten Ionen, in die Öffnung des Skimmers fokussiert werden und durch diesen hindurchtreten. Die Fokussierung ist jedoch nur bei der Ionisierung direkt nach der Kapillare optimal.

Wird bei diesem Aufbau der Ort der Ionisierung geringfügig verschoben, was bei der Einkopplung verschiedener Wellenlängen durch die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge des Lichts <sup>[47]</sup> bedingt ist, treten zwei Effekte auf. Durch den relativ steilen Potentialgradienten wirken sich kleine Verschiebungen stark auf die Beschleunigung und somit auf die Flugzeit der Ionen aus. Bei der Aufnahme von wellenlängenaufgelösten Spektren würde sich der Massenpeak einer Substanz im Massenspektrum verschieben. Auch würde eine Verschiebung des Ortes der Ionisation Einfluss auf die Fokussierung haben. Verschiebt sich der Ort der Ionisation in Richtung des Skimmers würden die Ionen weniger fokussiert, bei Verschiebung in die andere Richtung träte eine stärkere Fokussierung ein. Eine Nachregulierung der Fokussierung durch die Änderung der Repellerspannung ist nicht möglich, da dadurch ebenfalls die kinetische Energie und somit die Flugzeit der Ionen verändert werden würde. Aus diesem Grund wurden weitere Simulationen durchgeführt. Ziel war eine Repelleranordnung, bei der die Fokussierung unkompliziert nachgeregelt werden kann und die Flugzeiten der Ionen dadurch nicht wesentlich verändert werden.



**Abbildung 17: Potentialflächenbetrachtung der Repelleranordnung 2.**

Die Lösung dieser Fragestellung bot eine Anordnung, bei der ein kleiner zusätzlicher Metallzylinder, im Folgenden als Hilfsrepeller bezeichnet, um die Metallkapillare angebracht wurde. Der Hilfsrepeller ist aus Edelstahl, von zylindrischer Form, hat einen Durchmesser von 1 cm und eine Tiefe von 0,5 cm. Er wurde auf die Edelstahlkapillare aufgesteckt und mit einer Madenschraube an dieser befestigt. Des Weiteren wurde der Durchmesser der Repellerplatte auf 9 cm vergrößert. Der Durchmesser der inneren Öffnung beträgt nun 2 cm, um den Hilfsrepeller aufzunehmen (Abb. 18).



**Abbildung 18: Repelleranordnung 3. Edelstahlkapillare mit Hilfsrepeller; vergrößerte, mit Plastikschraben gehaltene Repellerplatte.**



Bei Repelleranordnung 3 kann unabhängig von der Repellerspannung auch eine separate Spannung auf die Kapillare und den Hilfsrepeller gelegt werden. So kann durch Variation der Hilfsrepellerspannung die optimale Fokussierung eingestellt werden. Zusätzlich erzeugt der Hilfsrepeller in der Potentialfläche zwischen Repeller und Skimmer ein Plateau (Abb. 19). Dies bewirkt, dass bei einer Verschiebung des Orts der Ionisation durch den geringeren Potentialunterschied die Änderung der kinetischen Energie der Ionen und somit die Flugzeit wesentlich geringer ausfällt als bei Repelleranordnung 2.

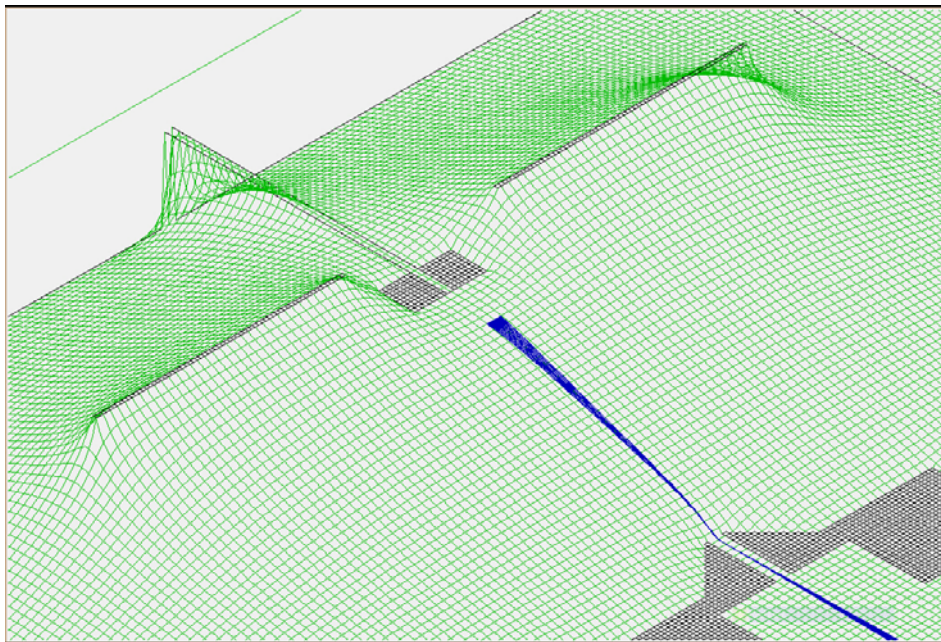


Abbildung 19: Potentialflächenbetrachtung der Repelleranordnung 3.

### 3.2.3 Beheizter Einlass

Um auch größere, schwerer verdampfbare Moleküle messen zu können, sollte ein beheiztes Einlasssystem entwickelt werden. Dabei wurde die optimierte Geometrie zwischen Repeller, Hilfsrepeller und Skimmer beibehalten. Jedoch wurde der zuvor nur auf die Edelstahlkapillare aufgesetzte und verschraubte, massive Hilfsrepeller bis zum Gehäuse der Ionenquelle verlängert und mit dem Gehäuseflansch vakuumdicht verbunden. Auf der zum Skimmer gerichteten Seite wurde die Bodenplatte des nun als Metallhülse konstruierten Hilfsrepellers mit der Edelstahlkapillare verlötet. Der Durchmesser der Bodenplatte wurde bei 1 cm belassen, so dass sich für diesen Aufbau keine Änderung des Potentialgradienten ergab. Es resultiert das in Ab-

bildung 19 dargestellte elektrische Feld. Die beheizte Einlasstufe wurde zusammen mit der Transferline konstruiert und bildet mit dieser eine Einheit. Ein genauer technischer Aufbau ist in Kapitel 3.4.1 beschrieben.

### 3.2.4 Ausblendvorrichtung

Die Ausblendvorrichtung ist, wie in Abbildung 13 gezeigt, am Ende der Ionenoptik angeordnet und dient der Reduzierung von unerwünschten Signalen am Detektor. Mit dieser Vorrichtung lassen sich z.B. bei Analysen, bei denen ein großer Überschuss des Ionisationslabels eingesetzt wird, die sehr großen Signale der überschüssigen Labelmoleküle aus dem Massenspektrum entfernen. Dies schont den Detektor und verhindert eine Verformung der Basislinie, was bei hoher Beanspruchung der MCPs zu beobachten ist.

Die Ausblendvorrichtung besteht aus zwei gegenüberliegenden Elektroden, von denen eine auf Masse liegt, wohingegen die andere mittels eines Hochspannungspulsgenerators kurzzeitig auf ein hohes Potential gelegt werden kann. In der Zeit, in der die Hochspannung an der Elektrode anliegt, bildet sich ein gerichtetes elektrisches Feld aus, welches die Ionen aus ihrer Bahn ablenkt. Die abgelenkten Ionen gelangen nicht zum Detektor, sondern kollidieren mit dem Gehäuse des Massenspektrometers, werden entladen und über die Vakuumpumpen aus dem System entfernt.

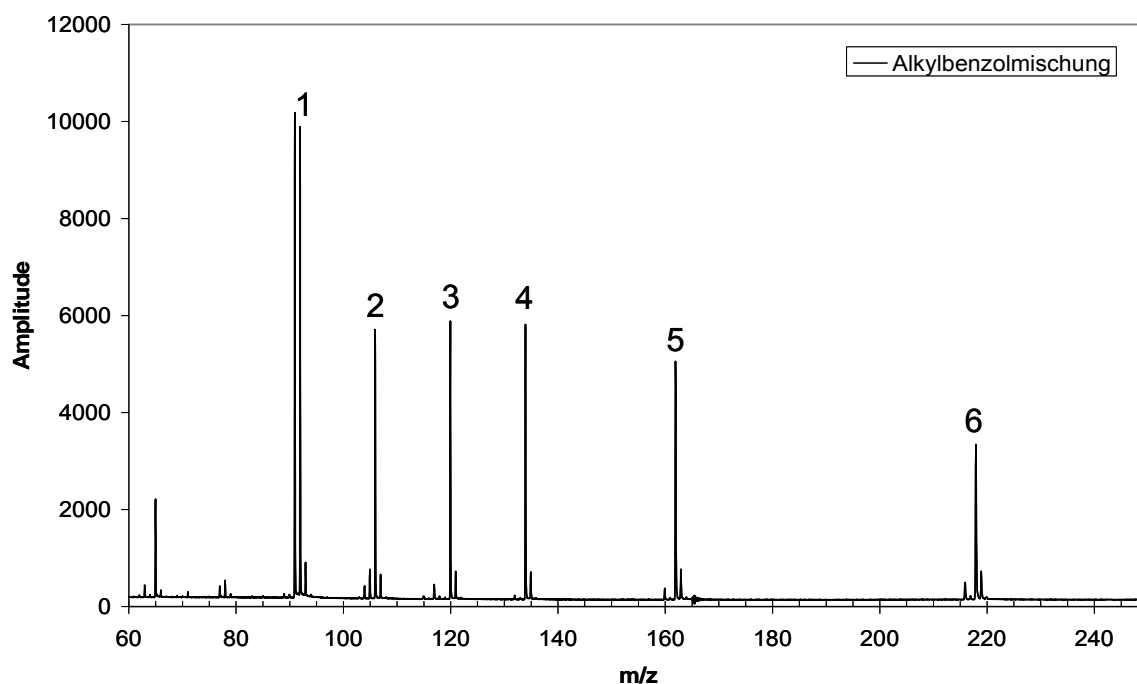
Der Hochspannungspuls wird von einem HV-Pulsgenerator (HTS 31-03-GSM Behlke, Kronberg, Deutschland) erzeugt. Dieser wird, wie alle anderen mit Hochspannung belegten Bauteile des Massenspektrometers, von Präzisions-Hochspannungsquellen (EHQ 133M, iseg, Radeberg, Deutschland) versorgt. Die zeitliche Steuerung des Pulsgenerators erfolgt durch einen Delaygenerator (9650A, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA), der ausgehend vom Triggersignal des Lasers nach einer einstellbaren Verzögerung den HV-Puls über ein 5 V TTL-Steuersignal auslöst.

Mit diesem einfachen Aufbau ist es nicht möglich, einzelne  $m/z$ -Verhältnisse aus dem Massenspektrum zu entfernen, wie es mit anderen Verfahren, z.B. einem Bradbury-Nielsen-Gatter<sup>[78, 79]</sup>, möglich ist. Vielmehr kann diese Ausblendvorrichtung genutzt werden, um störende Bereiche in ihrer Intensität zu reduzieren oder auch ganz auszulöschen.

Die Unschärfe dieser Methode kann durch die Position der Ausblendvorrichtung zu Beginn der Ionen-Driftstrecke begründet werden. Hier haben die Ionen erst einen kleinen Teil der

Flugstrecke zurückgelegt und sind noch sehr dicht beieinander. Die Flugzeit der Ionen bis zu den Elektroden der Ausblendvorrichtung liegt bei  $1 - 15 \cdot 10^{-6}$  Sekunden, bei einer Gesamtflugzeit zum Detektor von  $75 - 150 \cdot 10^{-6}$  Sekunden.

Die Funktionsweise der Ausblendvorrichtung wurde am Beispiel einer Alkylbenzoldmischung getestet. Abbildung 20 zeigt das Massenspektrum ohne Verwendung der Ausblendvorrichtung.

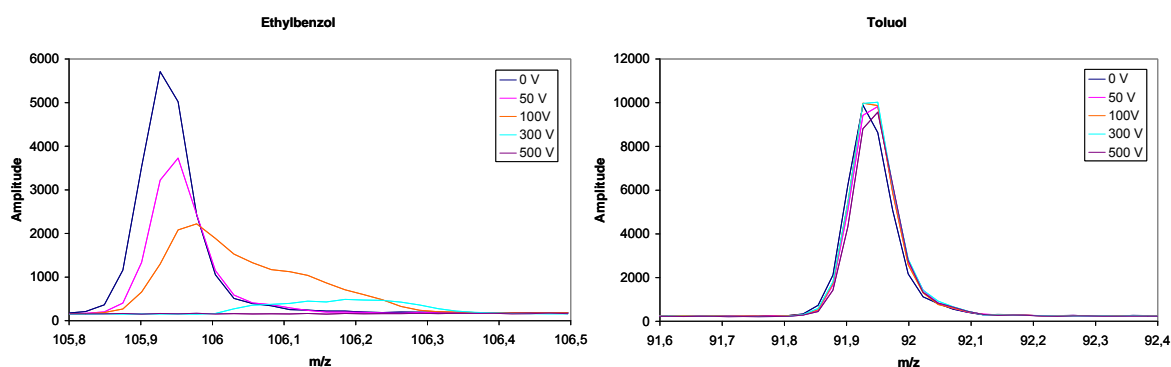


**Abbildung 20: Alkylbenzoldmischung je 100  $\mu\text{mol/L}$ . 1: Toluol; 2: Ethylbenzol; 3: Propylbenzol; 4: Butylbenzol; 5: Hexylbenzol; 6: Decylbenzol.**

Es wurde versucht, den Peak des Ethylbenzols vollständig auszublenden ohne dabei die Peakfläche der anderen Alkylbenzole zu beeinflussen. Bei dem Versuch wurde die Spannung schrittweise erhöht (50 V, 100 V, 200 V, 300 V, 400 V, 500 V) um so die optimale Spannung zu ermitteln. Der Ausblendpuls hatte eine Verzögerung von 6600 ns bezogen auf das Triggersignal des Lasers (vgl. 3.4.4) und eine Länge von 100 ns.

Abbildung 21 zeigt den Ethylbenzolpeak im Massenspektrum in Abhängigkeit von der Spannung an den Ausblendplatten. Der bei ausgeschalteter Ausblendvorrichtung (0 V) gaußförmige Peak wird bei Erhöhung der Spannung immer weiter auseinander gezogen. Dabei wird die Peakfläche immer kleiner, bis bei einer Spannung von 500 V nur noch die Basislinie zu erkennen ist. Das zweite Diagramm in Abbildung 21 zeigt die Toluolpeaks der entsprechen-

den Messungen. Die Betrachtung der Toluol-Ionen ist interessant, da diese aufgrund der geringeren Flugzeit zum Zeitpunkt des Spannungspulses die Ionenoptik und damit die Ausblendvorrichtung bereits passiert haben. Sind die Ionen zum Zeitpunkt des Spannungspulses noch nicht aus dem Einflussbereich des Feldgradienten der Ausblendvorrichtung gewandert, würde dies auch beim Toluolpeak eine Verzerrung erzeugen. Die Toluolpeaks, wie auch die weiteren Peaks der Alkylbenzole sind jedoch bei allen angelegten Spannungen gleich, so dass von einer unbeeinflussten Flugzeit ausgegangen werden kann.



**Abbildung 21: Ausschnitte aus den Massenspektren einer Alkylbenzolmischung je 100 µmol/L bei verschiedenen Spannungen der Ausblendvorrichtung; links: Ethylbenzol; rechts: Toluol.**

Es zeigte sich, dass sich auf diese Art unerwünschte Signale aus dem Massenspektrum ausblenden lassen. Dabei darf der Abstand zwischen einem auszublendenden und einem nicht auszublendenden Peak nicht zu gering werden. Dies ist in der Regel kein Problem, da diese Ausblendvorrichtung in erster Linie für die Reduktion von Labelüberschüssen nach unaufgearbeiteten Derivatisierungen eingesetzt wird und der Unterschied zwischen nicht umgesetztem Label und Derivat durchaus 100 Da und mehr beträgt.

### 3.3 Charakterisierung des Systems

#### 3.3.1 Temperatur der Ionen bei der Ionisation / NO Simulation mittels Lifbase

Der Einfluss des effusiven Einlasssystems auf die Temperatur der Moleküle zum Zeitpunkt ihrer Ionisation wurde anhand von Stickstoffmonoxid untersucht. Zwar sollte sich bei einem kontinuierlichen Einströmen der Probe kein ausgeprägter Überschallstrahl ausbilden, dennoch ist mit der adiabatischen Abkühlung der Moleküle bei diesem Aufbau zu rechnen.

Stickstoffmonoxid eignet sich für diese Untersuchung, da es im Bereich von 225 nm bis 227 nm eine aufgelöste Schwingungs- und Rotationsstruktur zeigt. Gleichzeitig lässt sich das Absorptionsspektrum von NO als zweiatomiges Molekül gut simulieren. Über den Vergleich der bei unterschiedlichen Temperaturen simulierten NO-Spektren und der im Experiment gemessenen Spektren lassen sich Aussagen über die Temperatur der Moleküle bei der Ionisation treffen.

### 3.3.2 Lifbase

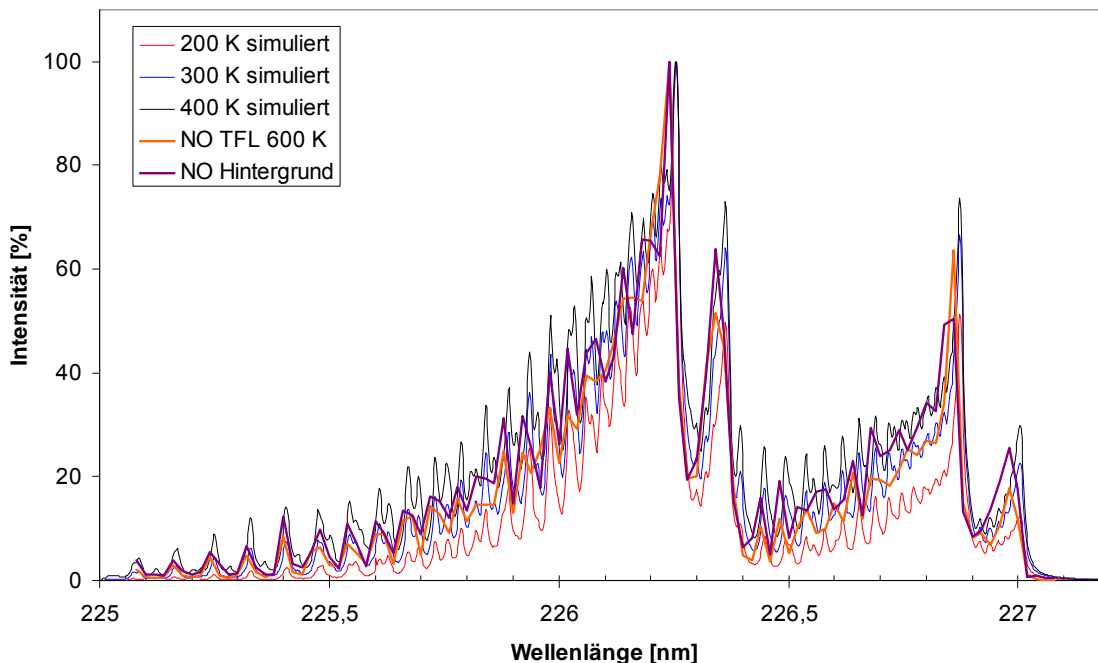
Lifbase <sup>[80]</sup> ist ein frei zugängliches Programmpaket zur Simulation der elektronischen Absorptionsspektren zweiatomiger Moleküle. Die NO Simulationen in dieser Arbeit wurden mit Lifbase 2.0 für Windows erstellt. Dabei wurden folgende Einstellungen vorgenommen: Kind: Absorption; Units: Å (Vacuum); Resolution: 0,15 Å; Lineshape: Lorentzian.

### 3.3.3 NO-Messungen

Die Messungen gestalteten sich schwieriger als erwartet. Das Problem war eine unerwartet hohe Hintergrundbelastung von NO, durch welche die Temperaturmessung verfälscht wurde. Die Quelle für das Hintergrund-NO ist unbekannt, konnte aber auch durch 24-stündiges Pumpen der Ionenquelle bei verschlossener Kapillare nicht beseitigt werden. Die in diesem Zustand aufgenommenen Messungen zeigen eine hohe NO-Konzentration und eine Molekültemperatur von ca. 300 K. Eine Erklärung für dieses Phänomen fällt schwer. Das Verbleiben von hohen NO-Konzentrationen in der Ionenquelle nach eintägiger Evakuierung und einem Endvakuum von  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar scheint ausgeschlossen, vor allem da NO nicht für starke adsorptive Eigenschaften an Metallflächen bekannt ist. Auch ein Eindringen von außen durch Leckagen sowie eine Diffusion innerhalb des Massenspektrometers kann aufgrund der hohen vorgefundenen Konzentration ausgeschlossen werden. Die Beobachtung von Benter et al. <sup>[81]</sup>, dass NO in Abhängigkeit von einer Laserlichtquelle unter ähnlichen Bedingungen gebildet wurde, gibt einen Anhaltspunkt. So kann vermutet werden, dass die hohe Hintergrundkonzentration von NO durch das Licht des Lasers in der Quelle gebildet und durch Stoß mit den

Wänden auf Raumtemperatur abkühlt wird. Auf welche Weise die Bildung erfolgt ist unbekannt und muss noch untersucht werden.

Um den Einfluss des Hintergrund-NO auf die Messung der Temperatur des aus dem Einlass kommenden NO zu verringern, wurde mit einer Konzentration von 10 ppm NO in Stickstoff gearbeitet. Gleichzeitig wurde der Laserstrahl mit einer Irisblende bis auf 2 mm verengt und die Linse der Laseroptik (vgl. 3.4.7.1) stark defokussiert, um die Konzentration des Hintergrund-NO zu reduzieren. Der Ort der Ionisation lag dabei ca. 1 mm nach der Kapillare. Erst so ließ sich die Temperatur des einströmenden NO bestimmen. Die Temperatur des NO wurde dann in Abhängigkeit von der Transferline-Temperatur (vgl. 3.4.1) bei 600 K, 370 K und 310 K ermittelt (Abb. 22 und 23).



**Abbildung 22: (1+1) REMPI-Spektren von NO bei 600 K Transferline-Temperatur sowie des Hintergrund-NO aufgetragen gegen in Lifbase simulierte Spektren. TFL: Transferline.**

Es zeigen sich deutliche Temperaturunterschiede des NO am Ort der Ionisation. Liegt die Transferline auf einer Temperatur von 600 K, ergibt sich nach der Kapillare eine Temperatur der NO-Moleküle von ca. 300 K (Raumtemperatur). Der gleiche Wert wird für die Hintergrund-Konzentration des NO erhalten (Abb. 22). Bei Transferline-Temperaturen von 370 K bzw. 310 K kühlt das NO auf ca. 100 K ab (Abb. 23). Daraus wird ersichtlich, dass es auch beim effusiven Einlass zu einer deutlichen adiabatischen Abkühlung der Moleküle kommt.

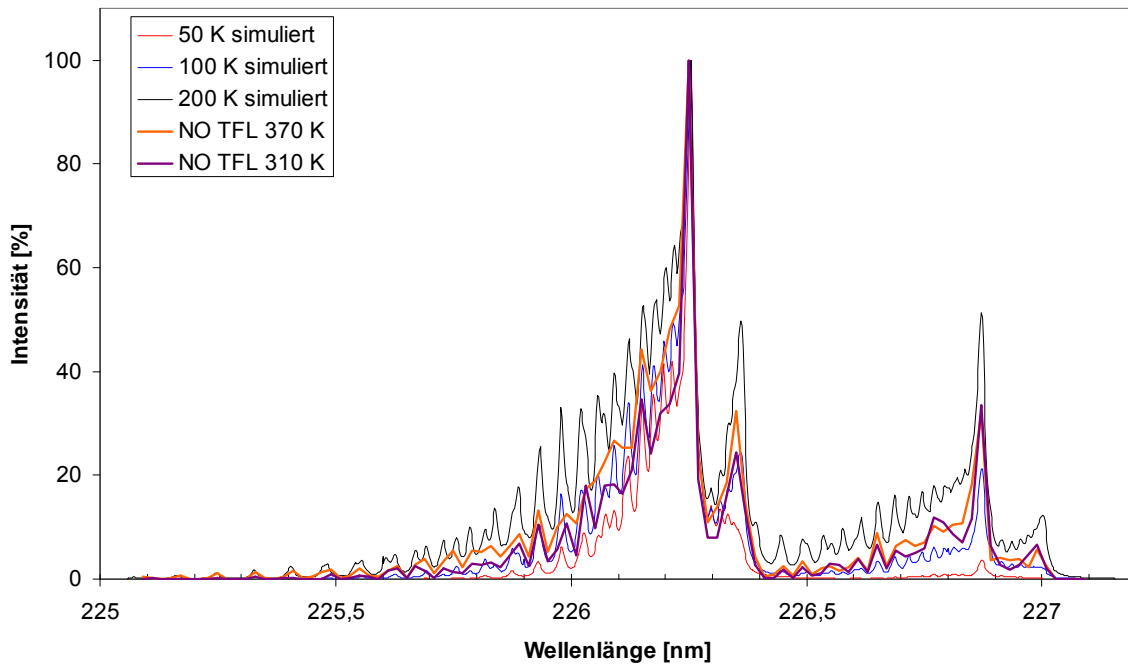


Abbildung 23: (1+1) REMPI-Spektren von NO bei 370 K und 310 K Transferline-Temperaturen aufgetragen gegen in Lifbase simulierte Spektren. TFL: Transferline.

Auch die Druckabhängigkeit der REMPI Spektren von NO wurde untersucht. Dazu wurde der Vordruck an der NO-Gasflasche auf 0,5 bar, 1 bar und 1,5 bar eingestellt und die Rotations-temperatur des NO ermittelt (Abb. 24).

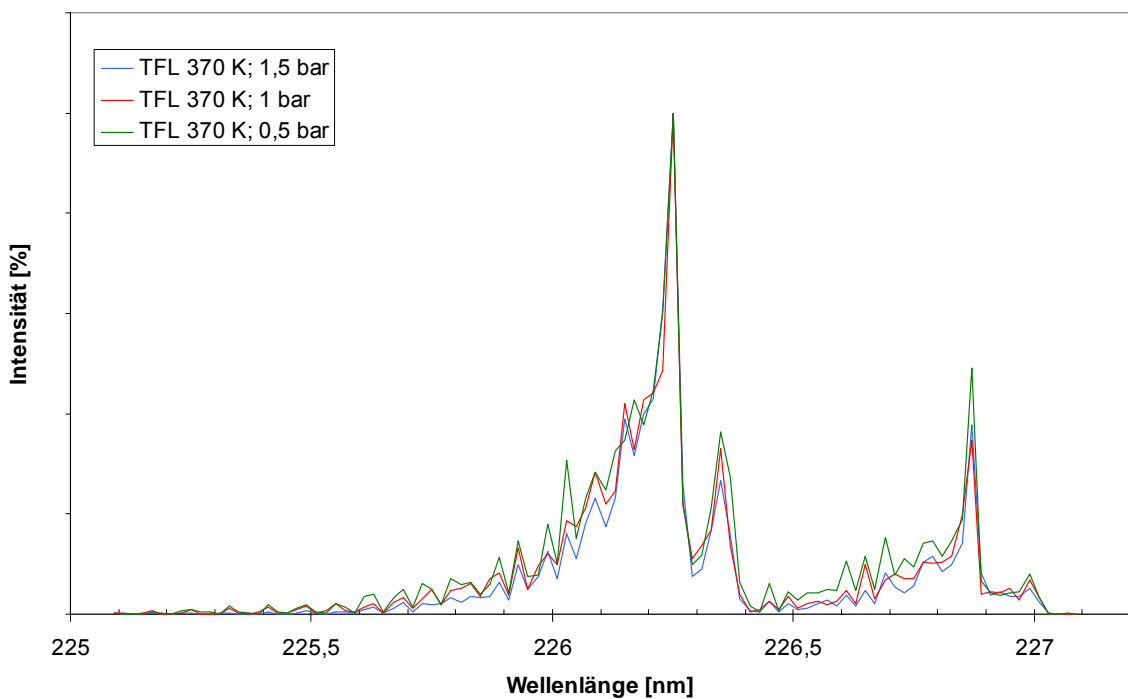


Abbildung 24: (1+1) REMPI-Spektren von NO bei verschiedenen Gasdrücken. TFL: Transferline.

Die Temperatur der Transferline wurde bei dieser Messung auf 370 K konstant gehalten. Die Darstellung in Abbildung 24 zeigt, dass die Variation des Drucks nur geringe Auswirkung auf die Temperatur hat. Es lässt sich eine geringe Abstufung erkennen, nach der ein höherer Druck zu geringeren Temperaturen führt.

### 3.3.4 Druck in der Ionenquelle / Ort der Ionisation

Die Definition der Medium Pressure Laser Ionisation <sup>[41]</sup> bezieht sich auf den Druck, bei dem die Ionisation erfolgt. Dieser liegt im unteren mbar-Bereich und ist von der Ionenquellengeometrie, der in diesem Experiment verwendeten Transferkapillare, sowie dem angelegten Druck abhängig. Ein exakter Wert des lokalen Drucks kann nicht angegeben werden, da eine direkte Messung nicht möglich ist. Zwar wird der Druck in der Ionenquelle kurz vor der Turbopumpe gemessen, dieser Wert spiegelt jedoch nicht den Druck wider, der direkt hinter der Transferkapillare herrscht. Im Weiteren soll der Druck, der bei der Ionisation vorliegt, näherungsweise anhand der Rotationstemperatur-Bestimmung des NO extrapoliert werden. Nach den Gleichungen (5) und (8) muss der Druck am Ende der Transferkapillare bei etwa 5 mbar bis 7 mbar liegen, um eine rotatorische Abkühlung von durchschnittlich 250 K für die NO-Moleküle beobachten zu können.

### 3.3.5 Massenspektrometrische Auflösung

Die Auflösung <sup>[2]</sup> eines Flugzeitmassenspektrometers ist definiert als

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (10) \quad ; \text{ mit } m = \text{Masse}$$

$$t = \text{Flugzeit}$$

$\Delta t$  wird dabei über das full width at half maximum (FWHM) Verfahren bestimmt. Für dieses Massenspektrometer ergibt sich bei einer Flugzeit von 69525 ns und einer FWHM-Breite von 25 ns, gemessen am Massenpeak von Toluol, eine Auflösung von etwa 1400.



## 3.4 Peripherie

### 3.4.1 Transferline

Die Transferline bildet das Bindeglied zwischen der Probenaufgabe und der massenspektrometrischen Detektion. Die Aufgabe der Transferline ist es, die Kondensation der sich in der Gasphase befindlichen Moleküle auf dem Weg zwischen dem Ort der Verdampfung und dem Ort der Ionisierung zu verhindern.

Aufgrund der Ausrichtung zu einer GC-MPLI-Kopplung wurde die Transferline von Beginn an im Hinblick auf diese spätere Verwendung konzipiert. Daher musste bei der Planung die Position des Gaschromatographen berücksichtigt werden. Hier standen zwei Ansätze zur Diskussion, die sich aufgrund der Positionierung des GC in der Länge der zu überbrückenden beheizten Strecke unterschieden.

Der erste Ansatz, der auch verwirklicht wurde, stellte einen linearen Aufbau dar (Abb. 25), bei dem der Gaschromatograph coaxial vor der Ionenquelle positioniert wurde. Allerdings ist die unmittelbare Positionierung vor der Ionenquelle bei dem hier verwendeten Massenspektrometer nicht möglich, da sich dort der Ansaugstutzen der ersten differentiellen Pumpstufe befindet.

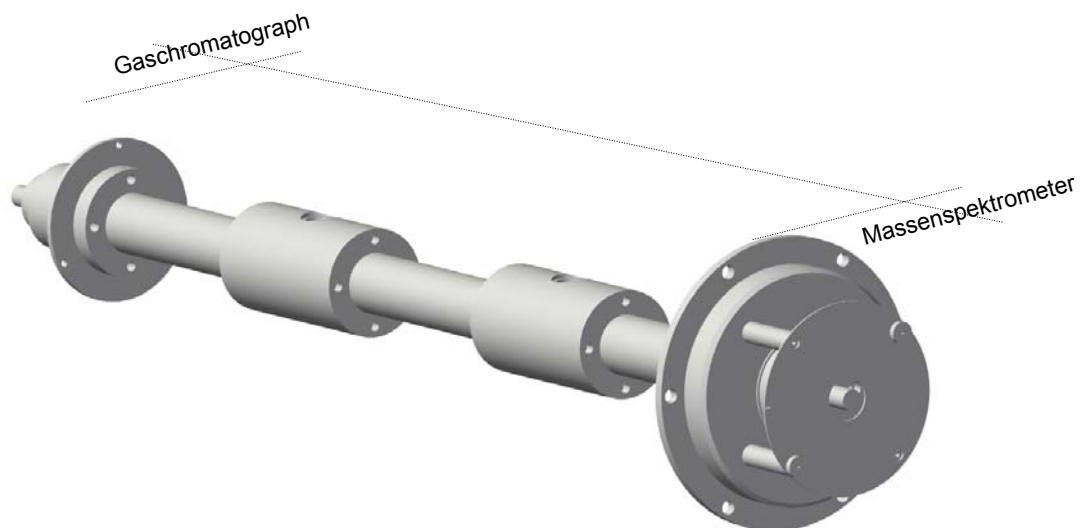


Abbildung 25: CAD-Zeichnung der Transferline.

Dieser Ansaugstutzen wurde bei der nachträglichen Ausstattung des TOF 1 mit der Photoionisationsquelle verbaut. Aufgrund der Größe der damals verbauten Turbopumpe war deren Positionierung direkt unterhalb der Photoionisationsquelle nicht möglich. Deshalb wurde die Turbopumpe vor die Ionenquelle verlegt und über den L-förmigen Ansaugstutzen verbunden. Die aus diesem Grund mit der Transferline zu überbrückende Strecke liegt bei ca. 50 cm, was für eine beheizte Transferline recht lang ist. Kommerziell erhältliche Systeme sind in der Regel kürzer, da dies eine gleich bleibende Temperaturverteilung in der Line begünstigt. Allerdings bietet der lineare Aufbau den Vorteil einer starren Ausführung. Dieser ist, wie sich bei Versuchen im Arbeitskreis zeigte, weniger störungsanfällig.

Der zweite diskutierte Ansatz sah die versetzte Anordnung des Gaschromatographen vor. Dabei sollte der GC neben dem Ansaugstutzen positioniert werden, um so die Transferline möglichst kurz zu halten. Da aber auch hier die Transferline durch die Frontplatte der Ionenquelle geführt werden sollte, um die orthogonale Anordnung der Probenezuführung zum Laserstrahl beibehalten zu können, hätte dabei eine flexible bzw. eine stark gekrümmte Transferline gebaut werden müssen. Bei dieser Bauart hätten sich vermutlich deutlich größere Probleme im Hinblick auf eine homogene Temperaturverteilung und die Isolation ergeben als bei einer linearen Anordnung, so dass dieser Ansatz verworfen wurde.

Für die Integration in das MPLI-System muss die Transferline mehrere Bedingungen erfüllen.

(I) Die Transferline muss über eine Länge von gut 60 cm eine gleich bleibende Temperatur bis zu 330 °C garantieren. Kalte Stellen würden im Hinblick auf REMPI-Messungen von schwer verdampfenden Molekülen zu Schwankungen in der Signalintensität und im Hinblick auf GC-MPLI-Messungen zu Peakverbreiterungen und schlechter Empfindlichkeit führen.

(II) Die Transferline muss gegenüber der Umgebung vakuumdicht sein, denn die Ionenquelle der MPLI ist gleichzeitig der erste Teil der differentiellen Pumpstufe. Lecks innerhalb der Transferline würden unweigerlich zu Problemen beim Aufrechterhalten des Vakuums führen.

(III) Am Ausgang der Transferline muss für die gezielte Manipulation der Ionentrajektorien die Möglichkeit bestehen, eine Hochspannung anzulegen. Das Konzept des Hilfsrepellers wurde schon in Kapitel 3.2.2 diskutiert.

Für die Erzeugung der Temperaturen bis zu 330 °C wird das Prinzip der Widerstandheizung verwendet. Dazu wird eine Edelstahlkapillare (AD: 1,6 mm, ID: 0,5 mm) mit einer Heizspannung von 5 V belegt. Das 5 V-Schaltnetzteil (SPS 150-P05, Dehner Elektronik, Oestrich-Winkel, Deutschland) stellt dabei eine Leistung von maximal 150 W zur Verfügung, die gleichmäßig über den Widerstand der Kapillare abfallen und diese so erwärmen. Die

Steuerung erfolgt über einen PID-Regler (JumoITRON, M.K. Juchheim, Fulda, Deutschland), der die Stromzufuhr zur Kapillare kontrolliert.

Die Kapillare besitzt eine Länge von 60 cm und stellt damit die direkte Verbindung vom Inneren des GC-Ofens bis in die Ionenquelle dar. So kann auf einfache Weise eine durchgängig beheizte Probenzuführung hergestellt werden. Neben dieser Variante der Einzonenheizung wurden auch Heizsysteme mit mehreren Heizzonen diskutiert. Bei diesen muss jedoch gewährleistet werden, dass zwischen den Heizzonen keine kalten Stellen entstehen. Außerdem werden für jede Zone ein separates Netzteil sowie Regler benötigt. Dieser aufwändigere Aufbau bringt keine wesentlichen Vorteile gegenüber der durchgängig beheizten Kapillare.

Bei der Einzonenheizung erstreckt sich die beheizte Zone über nahezu die gesamte Kapillare. Lediglich das letzte Stück, welches sich im Gaschromatographen befindet, wird nicht direkt über den Widerstand, sondern indirekt über die Umgebungstemperatur des GC-Ofens beheizt. So kann auch an diesem Übergang das Entstehen von kalten Stellen vermieden werden. Die Stromzuführung an das sich im GC-Ofen befindende Ende der Kapillare erfolgt über zwei durch Keramikhalter geführte Stäbe (L: 20 cm, AD: 1,6 mm), die über eine Bodenplatte den Kontakt zur Kapillare herstellen (Abb. 26). In die Bodenplatte wurde von außen ein Mini-Union-Säulenverbinder (SGE GmbH, Griesheim, Deutschland) eingeschraubt, über den die Transferline gegenüber der Transferkapillare abgedichtet wird. Die thermische Isolation der Edelstahlkapillare erfolgt durch zwei Glasröhrchen, in denen die Edelstahlkapillare mit kleinen Aluminum-Abstandhaltern mittig positioniert wird. Die Glasröhrchen dienen neben der thermischen auch der elektrischen Isolation, was im Folgenden noch diskutiert wird.

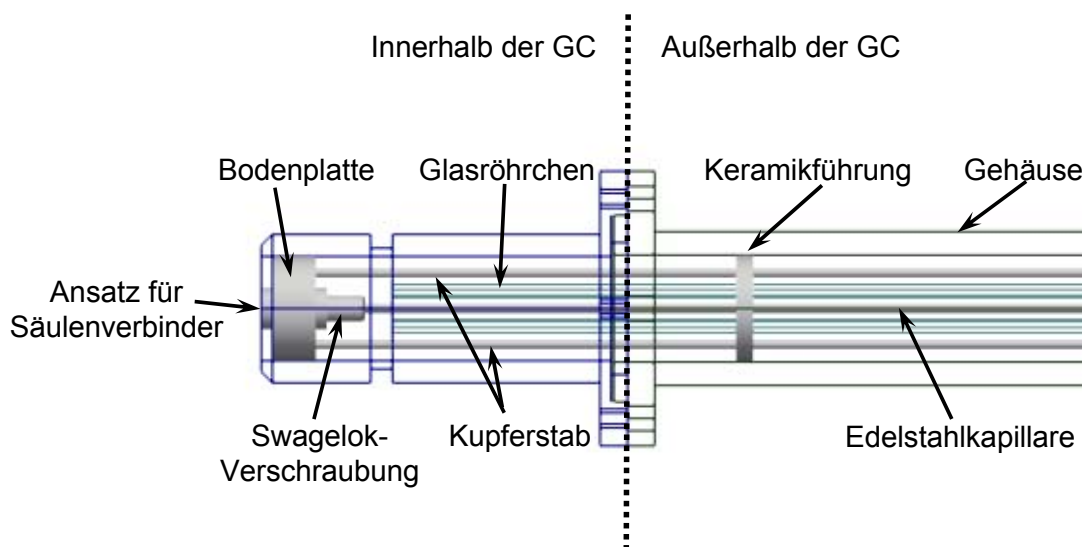
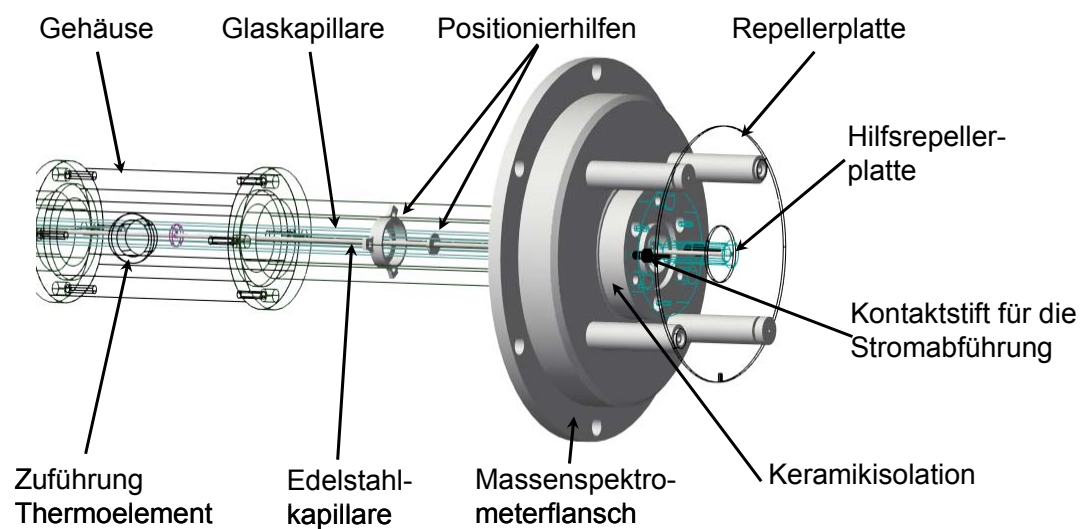


Abbildung 26: Im Gaschromatographen befindlicher Teil der Transferline.

Die Stromabführung findet nicht wie die Stromzuführung am Gaschromatographen über geführte Stäbe innerhalb der Transferline statt, sondern erfolgt über das Außengehäuse der Transferline innerhalb der Ionenquelle. Dazu wird der Heizstrom am Ende der Edelstahlkapillare über den Hilfsrepeller auf das Gehäuse und von dort über zwei Kupferstäbe (AD: 2,5 mm) und eine Vakuum-Hochspannungs-Durchführung (KF16-HV6-2-CE-SS13, Vacom, Jena, Deutschland) zum Netzteil geleitet. So ist gewährleistet, dass die Substanzen in der Transferkapillare bis zur ihrer Expansion in das Vakuum der Ionenquelle geheizt werden und die Moleküle in der Gasphase bleiben. Die Abbildung 27 zeigt den vorderen Teil der Transferline.



**Abbildung 27: Halbdurchsichtige dreidimensionale Darstellung des vorderen Teils der Transferline.**

Eine zentrale Entwicklung, welche die Führung der Ionen in der Ionenquelle optimiert, ist der Einsatz des Hilfsrepellers in der Repelleranordnung. Mit der Variation der Spannung am Hilfsrepeller bei gleichzeitiger konstanter Repellerspannung lassen sich die erzeugten Ionen optimal in den Skimmer fokussieren. Dazu muss an die Hilfsrepellerplatte, in Abhängigkeit der am Repeller anliegenden Hochspannung, ebenfalls eine Spannung von 500 V bis 700 V angelegt werden. Dies stellte ein Problem dar, da die Transferkapillare einerseits möglichst bis zum Punkt der Ionisation beheizt werden sollte, dort andererseits gleichzeitig eine Hochspannung von ca. 600 V anliegen musste um die Ionen optimal zu beschleunigen. Ein direkter Kontakt zwischen der 5 V-führenden Edelstahlkapillare und dem auf 600 V liegenden Hilfsrepeller musste unbedingt vermieden werden. Die Lösung dieses Problems ist die Kombination beider Spannungen: Die Heizspannung wird auf die Hochspannung aufgesetzt, wozu ein Netzteil mit einer hohen Durchschlagsfestigkeit benötigt wird. Die Durchschlagsfestigkeit

wurde für das verwendete Netzteil in einem Vorversuch geprüft, wobei in dem für den Hilfsrepeller benötigten Spannungsbereich keine Probleme auftraten. Die Kombination der Spannungen stellte für das Einlasssystem eine optimale Lösung dar. Das Vorspannen der Heizspannung führt jedoch auch zu Isolationsschwierigkeiten, da alle metallisch verbundenen Teile – der Einlassteil der Transferline, die Edelstahlkapillare, das Außengehäuse der Transferline in der Ionenquelle – auf Hochspannung liegen. Diese Teile müssen vom Rest des Systems elektrisch isoliert werden. Dies geschieht in der Ionenquelle und im Gaschromatographen über Keramikisolatoren, die den Hochspannung führenden Teil von dem jeweiligen Gehäuse abschirmen. Innerhalb der Transferline wird die Isolation mit den bereits erwähnten Glasröhrchen erreicht.

Ein weiteres Problem stellt das für die Temperaturregelung benötigte Thermoelement (Typ K, Horst GmbH, Lorsch, Deutschland) dar. Das hier verwendete Element vom Typ K ist in der Mitte der Edelstahlkapillare mit dieser verlötet und steht somit ebenfalls unter Hochspannung. Damit es durch den Kontakt zwischen Thermoelement und Transferline-Gehäuse nicht zu einem Kurzschluss kommt, wurde das Thermoelement auf der Glasisolation der Edelstahlkapillare fixiert.

Im Hinblick auf die Vakuum-Tauglichkeit musste bei der Transferline mit großer Sorgfalt gearbeitet werden. Denn bereits kleine Lecks würden die Druckbedingungen in der Ionenquelle verändern und das Einströmen der Probe in das Massenspektrometer stark beeinträchtigen. Die problematischen Stellen sind dabei die Verknüpfungen der Edelstahlkapillare mit der Hilfsrepellerhülse im vorderen und der Bodenplatte im hinteren Bereich der Transferline. Im vorderen Bereich muss die Kapillare mit dem Hilfsrepeller so verbunden werden, dass ein sauberer Übergang ohne Furchen und Riefen entsteht, da diese das elektrische Feld des Hilfsrepellers negativ beeinflussen würden. Der erste Versuch, bei dem die Kapillare und die Hülse des Hilfsrepellers aneinander geschweißt wurden, brachte kein befriedigendes Ergebnis. Der Übergang sowie die Hilfsrepellerplatte waren stark verformt. Außerdem zeigte sich nach dem Einbau in das Massenspektrometer eine Undichtigkeit, so dass das benötigte Vakuum in der Ionenquelle nicht erreicht werden konnte. Im zweiten Anlauf wurde die Edelstahlkapillare mit der Hilfsrepellerplatte verlötet. Dazu wurde die Kapillare ein Stück durch die Hilfsrepellerplatte hindurch geschoben und in dieser Position mit Silberlot fixiert. Anschließend wurde das überstehende Stück der Kapillare an einer Drehbank entfernt. Das Ergebnis ist ein sauberer Übergang und eine ebene Hilfsrepellerplatte.

Auch die hintere Verbindung zwischen Edelstahlkapillare und Bodenplatte war nach dem ersten geschweißten Versuch unbrauchbar. Im zweiten Anlauf wurde allerdings nicht mit Sil-

berlot gearbeitet, sondern die Verbindung über eine Swagelok-Verschraubung realisiert. Dies hat den Vorteil, dass sich die Transferline wieder in ihre Einzelteile demontieren lässt, was bei einer beidseitig festen Verbindung nicht mehr möglich gewesen wäre.

### **3.4.2 Probenzuführung / Verdampferstufe**

Bei der Probenzuführung in das Massenspektrometer sind zwei Verfahren von Interesse. Zum Einen soll für die Entwicklung von Ionisationslabeln ein kontinuierliches Probenaufgabesystem ohne chromatographische Trennung genutzt werden, so dass wellenlängenaufgelöste REMPI-Spektren bei kontinuierlichem, gleich bleibendem Analytstrom aufgenommen werden können. Der Analytstrom wird durch eine gleichmäßige Probenzuführung erzeugt, darf dabei jedoch nicht zu groß werden, da es sonst zu einer Überlastung der differentiellen Pumpstufekammer käme. Zum Anderen soll die Probe für die GC-Anwendung vom Gaschromatographen in das Massenspektrometer überführt werden. Die eigentliche Probenaufgabe ist hierbei bereits im Gaschromatographen integriert, es muss aber für den verlustfreien Transport in die Ionenquelle gesorgt werden.

Beide Verfahren bedingen völlig unterschiedliche Anforderungen an das Einlasssystem.

#### **3.4.2.1 Ungeheizte kontinuierliche Probenzuführung**

Die ungeheizte kontinuierliche Probenzuführung besteht aus einer GC-Kapillare, durch welche gasförmige Proben in die Ionenquelle geleitet werden können. Innerhalb der Ionenquelle wird die GC-Kapillare an der unter Kapitel 3.2.2 beschriebenen Repelleranordnung so positioniert, dass unmittelbar nach der Kapillare mit dem Laser ionisiert werden kann. Die GC-Kapillare ist über einen handelsüblichen Säulenverbinder Mini-Union mit dem Gehäuse des Massenspektrometers verschraubt und über Graphit-Ferrules abgedichtet. Die Dimension der Kapillare (L: 1,5 m, ID: 100  $\mu\text{m}$ ) wurde so gewählt, dass der Druck innerhalb der Ionenquelle – je nach Vordruck des Probengases (bis 2 bar) – in einem Bereich zwischen  $10^{-5}$  mbar und  $10^{-4}$  mbar liegt. Dieser Druckbereich stellt das Optimum zwischen Probenzufluss und der Belastung des Vakuumsystems dar. Als Analyten kommen bei dieser Art der Probenaufgabe nur Substanzen mit einem genügend hohen Dampfdruck in Betracht. Erste Messungen mit

einer Benzol-Toluol-Xylol-Mischung (BTX-Mischung) 1 ppm in Stickstoff ergaben für Benzol das in Abbildung 28 gezeigte REMPI-Spektrum.

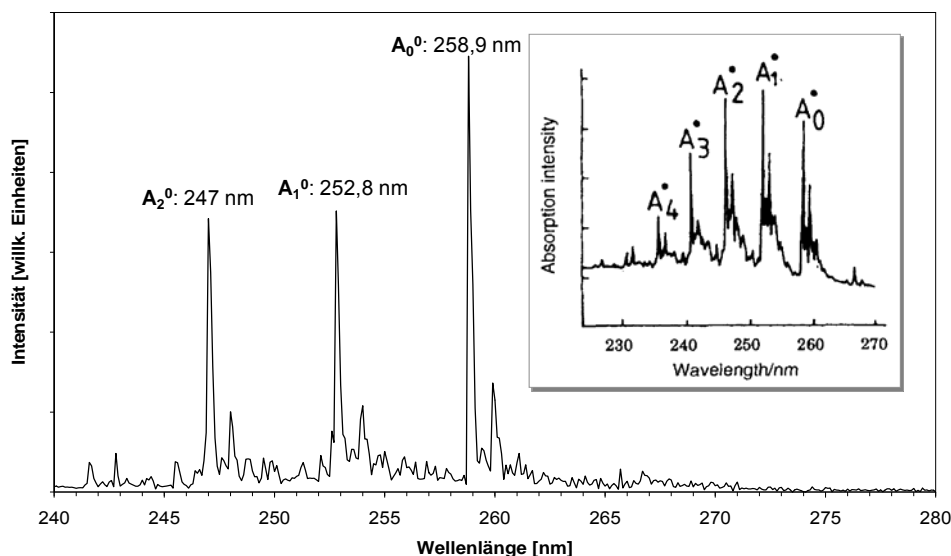


Abbildung 28: (1+1) REMPI Spektrum von Benzol (1 ppm), Auflösung 0,1 nm, Wellenlängenbereich 240 nm bis 280 nm. Literaturspektrum <sup>[82]</sup>.

Deutlich erkennbar sind die ersten drei Bandenköpfe der Schwingungsstruktur des  ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$  Übergangs. Zum Vergleich ist oben rechts ein Raumtemperatur-Gasphasenabsorptionsspektrum dargestellt <sup>[82]</sup>.

Daran wird deutlich, dass die Messung von wellenlängenaufgelösten Spektren mit Hilfe des kontinuierlichen Probenaufgabesystems möglich ist. Es zeigt sich lediglich eine minimale Verschiebung der Wellenlänge um 0,04 nm, deren Ursache in der Kalibrierung des OPO liegt.

### 3.4.2.2 Geheizte kontinuierliche Probenzuführung

Um auch schwerer verdampfbare Substanzen untersuchen zu können und unabhängig von Standard-Gasmischungen zu sein, musste der Aufbau der Probenzuführung verändert werden. Ziel war die Verdampfung flüssiger Proben. Neben der vollständigen Verdampfung der Proben muss gewährleistet werden, dass die einmal in die Gasphase gebrachte Probe nicht an kalten Stellen kondensiert. Dies lässt sich auf zwei Wegen erreichen:

(I) Die Verdampfung findet erst in der Ionenquelle statt.

(II) Die Verdampfung findet außerhalb der Ionenquelle statt und die verdampfte Probe wird durch ein geheiztes System in die Ionenquelle geführt.

Bei einer Verdampfung der Probe in der Ionenquelle müssten sehr kleine Volumina der flüssigen Probe zugeführt werden, um die Turbopumpe der ersten differentiellen Pumpstufe nicht zu überlasten. Gleichzeitig müsste eine gleichmäßige Verdampfung gewährleistet sein. Im Gegensatz dazu scheint die Verdampfung außerhalb der Ionenquelle mit anschließender geheizter Überführung leichter umzusetzen zu sein und ist für eine spätere GC-Kopplung in jedem Fall erforderlich. Zudem besteht im Arbeitskreis bereits eine gewisse Erfahrung im Bau derartiger Transferlines. Aus diesen Gründen wurde hier der Weg über eine externe Verdampfung beschritten.

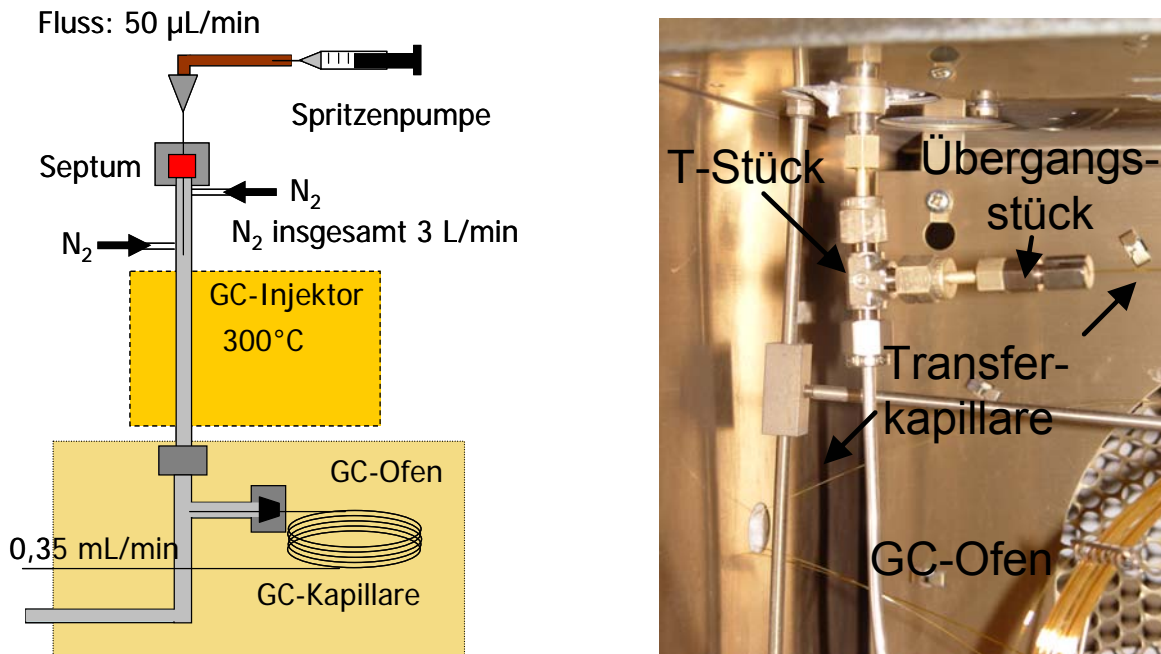
### 3.4.2.3 Probenzuführung über die Flüssigphase

Der erste Ansatz, den Probeneinlass über die Flüssigphase zu realisieren, orientierte sich stark an kommerziell erhältlichen Verdampfersystemen, wie sie z.B. bei der APCI eingesetzt werden. Hierbei werden die flüssigen Proben über pneumatisch unterstützte Heißsysteme verdampft <sup>[13]</sup>. Die gleiche Methode wurde auch hier gewählt und mittels eines umgebauten Gaschromatographen HP 5890 (Hewlett Packard, Santa Clara, CA, USA) umgesetzt. Eine Skizze des Aufbaus und ein Bild des GC-Ofens zeigt Abbildung 29.

Mit einer Spritzenpumpe (KDS100, KD Scientific, Holliston, MA, USA) wurde die flüssige Probe in den modifizierten „Septum-Purged Packed Column Inlet“ Injektor des GC eingebracht. Aus dem Inlet wurde der Glasliner entfernt und die Gasanschlüsse der Septumspülung sowie der Trägergasanschluss mit Stickstoff belegt. Das Volumen des Nebuliser-Gases, das durch den Injektor strömt, wurde mit einem Trommel-Gaszähler (Ritter Apparatebau, Bochum, Deutschland) bestimmt und auf 3 L/min eingestellt. Die flüssige Probe wurde mit dem Stickstoff versprüht und im Injektor bei 300 °C verdampft. Unterhalb des Injektors, im ebenfalls 300 °C heißen GC-Ofen, befindet sich ein T-Stück 1/8" (Swagelok, Solon, OH, USA), das über ein selbstgefertigtes Übergangsstück mit dem Injektor gasdicht verschraubt ist. In diesem T-Stück erfolgt die Probennahme für die MS-Analyse. Dazu wird eine GC-Kapillare (L: 1,25 m, ID: 100 µm) bis in den Hauptstrom des verdampften Volumens geschoben und über eine Graphitdichtung gegen die Umgebung abgedichtet. Die andere Seite der Kapillare wird über die geheizte Transferline in die Ionenquelle geführt. Durch den Unterdruck im Massenspektrometer wird die Probe durch die Kapillare angesaugt. Der Volumenstrom durch



die Kapillare wurde mit Hilfe eines Blasen Zählers zu 0,35 mL/min bestimmt. Der Hauptstrom wird in einem 1/8"-Rohr durch die Wandung des GC-Ofens geführt und an die Abgasentsorgung des Labors angeschlossen.



**Abbildung 29:** links: Schaubild der pneumatisch unterstützten Verdampfung; rechts: Foto der Verbindung von Verdampfersystem und Transferkapillare, über welche die Probe in das Massenspektrometer angesaugt wird.

Analyten in der flüssigen Phase lassen sich mit dem beschriebenen System gut verdampfen und auch die Aufnahme von REMPI-Spektren ist mit diesem Aufbau unproblematisch. Allerdings müssen aufgrund der großen Verdünnung, die beim Verdampfen der Flüssigphase mit dem Nebuliser-Gas eintritt, sehr hohe Konzentrationen eingesetzt werden. Nach deutlicher Reduzierung des Nebuliser-Gasstroms auf 10 mL/min bis 100 mL/min wurden jedoch aufgrund einer unvollständigen Verdampfung deutliche Schwankungen im Analytsignal beobachtet. Neben diesen Nachteilen stellt auch das Verhältnis der zur Verfügung gestellten Probe (3000 mL/min) und der angesaugten Probe (0,35 mL/min) einen sehr ungünstigen Wert dar.

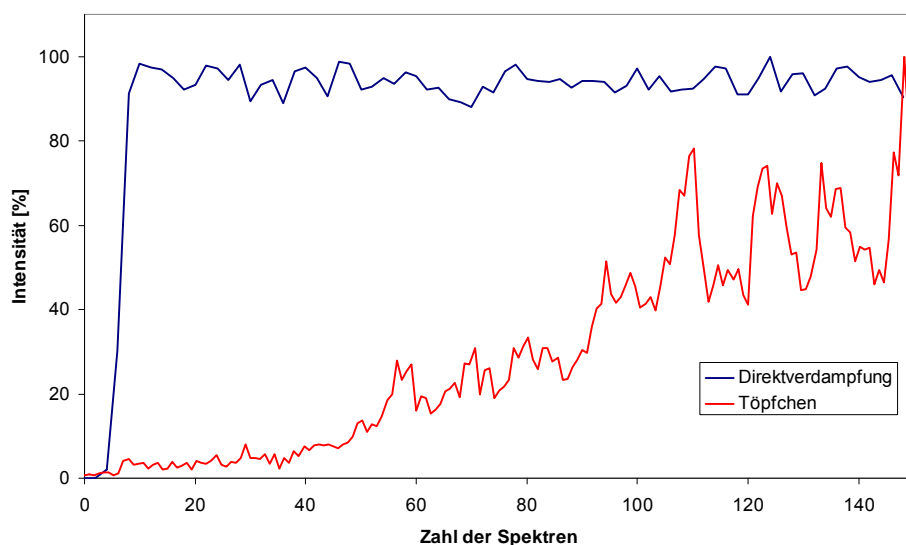
#### 3.4.2.4 Direktverdampfung in der Transferline

Die nähere Untersuchung der Zufuhr von Flüssigproben für die MPLI führte zu dem Ergebnis, dass eine optimale Verdampfungsstufe aus einem kleinen, beheizten Volumen besteht, in welches genau so viel der flüssigen Probe gelangt und dort verdampft, wie auf der anderen Seite als gasförmige Probe wieder entnommen wird. Dieser Ansatz wurde mit dem „Töpfchen“ überprüft. Das „Töpfchen“ ist ein gasdicht verschraubbarer Edelstahlzylinder, in den sowohl feste, als auch flüssige Substanzen eingebracht werden können<sup>[83]</sup>. Über zwei Mini-Union-Säulenverbinder, die in den Deckel des Zylinders geschraubt sind, werden zwei GC-Kapillaren in das „Töpfchen“ eingeführt. Die Verbindung zwischen Kapillare und Säulenverbinder wird mit Graphit abgedichtet. Das „Töpfchen“ wird in einem GC-Ofen auf 300 °C erhitzt und durch eine der beiden GC-Kapillaren mit der flüssigen Probe beschickt. Die zweite Kapillare wird durch die Transferline in die Ionenquelle geführt. Der Fluss der flüssigen Probe in den Zylinder wird über die Spritzenpumpe reguliert.

Es zeigt sich, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen der Verdampfung der flüssigen Probe und der Ansaugung der verdampften Probe durch das Massenspektrometer einige Zeit in Anspruch nimmt. Außerdem lassen sich immer wieder starke Druckschwankungen am Druckmesskopf der Ionenquelle beobachten. Abbildung 30 zeigt eine typische Messung der Signalintensität für Toluol.

Eher einem Zufall entstammt die im Folgenden als „Direktverdampfung“ bezeichnete Methode der Flüssigprobenaufgabe. Hierbei wird, wie schon bei zuvor beschriebenen Methoden, eine GC-Kapillare (L: 1,25 m, ID: 100 µm) durch die Transferline in die Ionenquelle eingebracht. Die andere Seite der Kapillare wird direkt in die flüssige Probe eingetaucht. Durch den Unterdruck im Massenspektrometer wird die Probe angesaugt und in der auf 330 °C erhitzten Transferline verdampft. Bei dieser zunächst nur zum Spülen der Transferkapillare eingesetzten Methode zeigten sich Vorteile zu der vorher beschriebenen Verdampfung im „Töpfchen“. Die Verdampfung in der Kapillare scheint viel gleichmäßiger abzulaufen als bei der Verwendung des Edelstahlzylinders. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei der Direktverdampfung die in die Gasphase übergehende flüssige Probe einen Gegendruck gegen den Unterdruck des Massenspektrometers erzeugt, der das Ansaugen weiterer Probelösung verringert. So stellt sich automatisch ein Gleichgewicht ein. Im Gegensatz dazu wird bei der Verdampfung im „Töpfchen“ die Probe über eine Spritzenpumpe zudosiert was nicht druckgesteuert abläuft. Der Fluss der Probe kann bei zu hohem Druck im „Töpfchen“ nicht nachreguliert

werden. Daraus resultiert für die Direktverdampfung ein konstantes Analytsignal, das sich innerhalb kurzer Zeit aufbaut (Abb. 30).



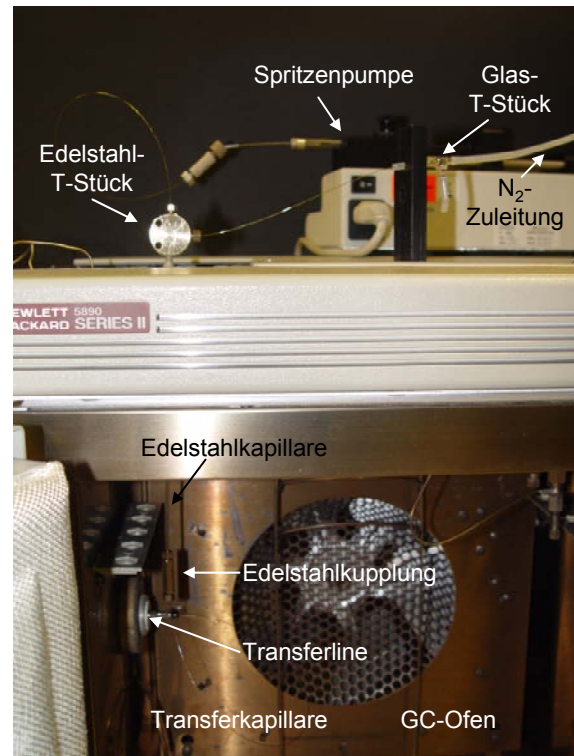
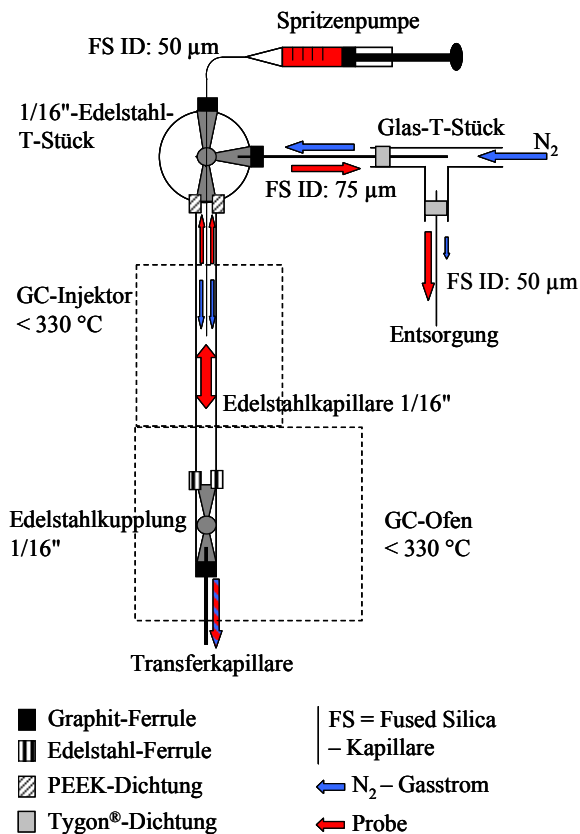
**Abbildung 30:** 100 µmol/L Toluol, verdampft über die Direktverdampfung und über die Verdampfung im „Töpfchen“, gemessen bei 255 nm. Die Intensität ist für eine bessere Vergleichbarkeit auf 100 normiert.

Bei der Probenaufgabe über die Direktverdampfung sind starke Sprünge des Drucks in der Ionenquelle nicht zu beobachten. Ein weiterer Vorteil ist die einfache Handhabung dieses Systems. Die Transferkapillare wird direkt in die flüssige Probe eingetaucht und wenige Augenblicke später lassen sich die Substanzen am Detektor registrieren. Bei den Versuchen hat sich gezeigt, dass das unbeheizte Stück der Kapillare, welches in die Probe eintaucht, möglichst kurz gehalten werden sollte. Denn wird die flüssige Probe über eine längere Strecke unbeheizt in der Kapillare transportiert, entstehen bei einem Analytwechsel lange Wartezeiten, bevor die restliche Flüssigkeit verdampft ist. Diese Methode der Direktverdampfung funktioniert so lange zuverlässig, bis die Substanzen zu groß und damit zu schwer verdampfbar werden. Bei schwer verdampfenden Substanzen zeigen sich drastische Sprünge in der Signalintensität. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Menge von angesaugter flüssiger Probe nur in geringem Maße beeinflusst werden kann. Bei dem Versuch die Flussmenge durch die Transferkapillare mittels Spritzenpumpe zu erhöhen, ließen sich ähnliche Druckschwankungen, wie sie auch schon bei der Verdampfung im „Töpfchen“ zu beobachten waren, erkennen. Um die Probenmenge zu beeinflussen, besteht einzig die Möglichkeit die Dimensionen der Kapillare zu verändern.

### 3.4.2.5 Druckregulierte Verdampferstufe

Eine Weiterentwicklung der Verdampfung im „Töpfchen“ stellt die druckregulierte Verdampferstufe dar (Abb. 31). Substanzen, die über die Direktverdampfung nur diskontinuierlich verdampft werden, liefern auf diese Weise ein gleich bleibendes Analytsignal. Dabei wurde auf das Konzept der „optimierten Verdampferstufe“ (vgl. 3.4.2.4) zurückgegriffen, mit dem Unterschied, dass in das Verdampfervolumen eine Druckregulierung integriert wurde. Wie bei der zuvor beschriebenen pneumatisch unterstützten Verdampfung von Flüssigproben (vgl. 3.4.2.3) wurde der Gaschromatograph (HP 5890) verwendet, da hier ein zum Heizen geeigneter Aufbau vorhanden ist. Als Verdampfungsvolumen diente eine 1/16" Edelstahlkapillare (L: 18 cm), die mittig in einen modifizierten GC-Injektor platziert wurde. Aus dem GC-Injektor wurde der Liner entfernt und das Innere mit Glaswolle ausgekleidet um den thermischen Kontakt zwischen Heizblock und Edelstahlkapillare zu erhöhen. Der sich im GC-Ofen befindende untere Teil der Edelstahlkapillare wurde über eine Edelstahlkupplung 1/16" (Bohrung 0,5 mm) (Varian, Darmstadt, Deutschland) mit der Transferkapillare (L: 0,90 m, ID: 100 µm) verschraubt. Abgedichtet wurde die Verbindung Edelstahlkapillare – Kupplung mit einem Edelstahl-Ferrule (SS 10-32 Bulkhead Union, Varian, Darmstadt, Deutschland) und die Verbindung Kupplung – Transferkapillare mit einem Graphit-Ferrule (Varian, Darmstadt, Deutschland). Der obere Teil der Edelstahlkapillare lag außerhalb des Gaschromatographen und wurde über eine PEEK-Sechskantmutter (PEEK Sure-Lok Coupler, Phenomenex, Aschaffenburg, Deutschland) an ein Edelstahl-T-Stück 1/16" (Bohrung 0,5 mm) (Varian, Darmstadt, Deutschland) angeschlossen. An dieser Stelle wurde keine Edelstahlverbindung genutzt, da ansonsten die Edelstahlkapillare ohne diese zu zerstören nicht mehr aus dem Injektor entfernt werden könnte. Die Zugabe der flüssigen Probe erfolgte über den der Edelstahlkapillare entgegengesetzten Zugang des T-Stücks. Dazu wurde eine Fused-Silica-Kapillare (L: 50 cm, ID 50 µm) durch das T-Stück in die Edelstahlkapillare eingeführt und mit einem Graphit-Ferrule am T-Stück abgedichtet. Die Silica-Kapillare wurde so weit eingeführt, dass das Ende 2 cm tief in den Injektor reichte. Die andere Seite wurde über eine PEEK-Kupplung (Zero dead-volume union, Phenomenex, Aschaffenburg, Deutschland) an eine Spritzenpumpe angeschlossen. Über den dritten Anschluss des T-Stücks wurde ein Hilfs-gasstrom in das Verdampfungsvolumen eingeleitet. Hier wurde ebenfalls eine Fused-Silica-Kapillare (L: 17,5 cm, ID: 75 µm) verwendet. Diese Kapillare dient als Verbindungsstück zu einem weiteren T-Stück (CS-Chromatographie, Langerwehe, Deutschland). Dieses besteht aus Glas und wurde an der einen Seite mit Gas (N<sub>2</sub> oder He) belegt. An dem dritten Anschluss

dieses T-Stücks befand sich wiederum eine Fused-Silica-Kapillare (L: 35 cm, ID: 50  $\mu\text{m}$ ). Die Abdichtung zwischen den Fused-Silica-Kapillaren und dem Glas-T-Stück wurde mit einer Schlauchkombination aus Tygon<sup>®</sup> und Gummi vorgenommen.



**Abbildung 31:** Links: Schemazeichnung der druckregulierten Verdampferstufe; rechts: Foto des Aufbaus.

Die Druckregulierung in diesem System erfolgt über die unterschiedlichen Fused-Silica-Kapillaren. Solange keine flüssige Probe verdampft, wird der Druck im System über den angelegten Vordruck des Hilfsgases bestimmt. Dieses wird am Glas-T-Stück mit einem Druck zwischen 0,5 bar und 1,5 bar angelegt und im T-Stück in einem Verhältnis von ca. 10 zu 1 durch die beiden Kapillaren gedrückt. Der für Stickstoff über die Gleichung von Hagen und Poiseuille<sup>[84]</sup> (11) abgeschätzte Volumenstrom  $V$  beträgt bei einem Vordruck von 1 bar ca. 2,5 mL/min durch die FS-Kapillare (L: 17,5 cm, ID: 75  $\mu\text{m}$ ) zwischen den beiden T-Stücken.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{r^4 \pi (p_1^2 - p_2^2)}{16L\eta p_0} \quad (11) \quad ; \text{ mit}$$

$r$  = Innenradius der Kapillare  
 $L$  = Länge der Kapillare  
 $\eta$  = Viskosität der Flüssigkeit  
 $p_0$  = Umgebungsdruck  
 $p_1$  = Druck vor der Kapillare  
 $p_2$  = Druck hinter der Kapillare

Die zweite Kapillare (L: 35 cm, ID: 50  $\mu\text{m}$ ) am Glas-T-Stück lässt mit ihrem geringeren Durchmesser und ihrer größeren Länge nur einen Fluss von ca. 0,25 mL/min zu. Der größere Teil des Hilfsgases gelangt in das Verdampfungsvolumen und strömt durch die Transferkapillare (L: 90 cm, ID: 100  $\mu\text{m}$ ) in das Massenspektrometer. Der Volumenstrom durch diese Kapillare ist dabei mit ca. 2 mL/min etwas geringer als der des zuströmenden Gases. So kann verhindert werden, dass Umgebungsluft in das Massenspektrometer gelangt.

Bei der Zugabe von flüssiger Probe ändern sich die Flussbedingungen im System. Hier lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

(I) Der durch die verdampfte Probe entstehende Druck im Verdampfungsvolumen ist kleiner als der angelegte Vordruck.

(II) Durch die verdampfte Probe wird ein größerer Druck erzeugt.

Im ersten Fall wird der Fluss des Hilfsgases durch den höheren Druck im Verdampfungsvolumen verringert. Das Gas strömt an der Fused-Silica-Kapillare, durch welche die Probe zugegeben wird, entlang und unterstützt so bei geringem Zustrom von flüssiger Probe die Verdampfung.

Im zweiten Fall, in dem der Druck im Verdampfungsvolumen durch die in die Gasphase übergehende Probe größer wird als der angelegte Vordruck, ändert sich die Strömungsrichtung. Ein Großteil der Probe gelangt weiterhin über die Transferkapillare in die Ionenquelle, aber ein Anteil des Gasvolumens strömt über die Hilfsgaszuführung zurück in das Glas-T-Stück. Das Verhältnis der beiden Strömungen hängt vom Druck im Verdampfungsvolumen ab. Die in erster Näherung durchgeführte Kalkulation des Drucks über das ideale Gasgesetz <sup>[84]</sup> (12) ergibt die in Tabelle 1 aufgeführten Drücke bezogen auf die Zugabe von flüssiger Probe.

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (12) \quad ; \text{ mit}$$

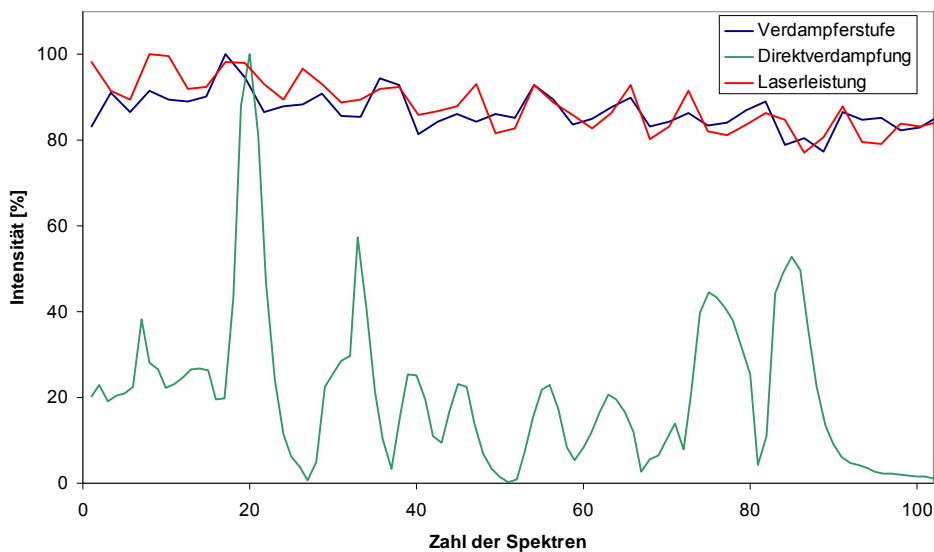
$p$  = Druck  
 $n$  = Stoffmenge  
 $V$  = Volumen  
 $R$  = molare Gaskonstante  
 $T$  = Temperatur

| Eingestellter Fluss an der Spritzenpumpe [ $\mu\text{L}/\text{h}$ ] | Überdruck [Pa] |
|---|----------------|
| 100   | 42135          |
| 150   | 63203          |
| 200   | 84271          |
| 250   | 105338         |
| 300   | 126406         |
| 400   | 168541         |

**Tabelle 1:** In Näherung berechneter Überdruck im Verdampfungsvolumen für eine Temperatur von 330 °C und ein Volumen von 62,8  $\mu\text{L}$ .

Die berechneten Werte stimmen mit den empirisch bestimmten Werten gut überein. Nach den in Tabelle 1 gezeigten Werten ist ab einer Flussrate von ca. 250  $\mu\text{L}/\text{h}$  der mit 1 bar (101325 Pa) angelegte Vordruck des Hilfsgases erreicht und es setzt eine rückläufige Strömung in Richtung des Glas-T-Stücks ein. Die im Versuch beobachteten Werte zeigen ein ähnliches Bild. Hier konnte der Wert von 250  $\mu\text{L}/\text{h}$  nicht genau bestätigt werden, was vermutlich auf den langsamen Transport kondensierter Flüssigkeit durch die Kapillare zurückzuführen ist. Bei einer Zuführung der Probe mit einem Fluss von 300  $\mu\text{L}/\text{h}$  zeigte sich recht schnell die auskondensierte Probe im Glas-T-Stück. Die Flüssigkeitstropfen der Probe werden durch die zweite Kapillare, die an das T-Stück angebracht ist, aus dem System entfernt.

Mit diesem Aufbau werden Druckschwankungen in der Ionenquelle, wie sie bei der Verdampfung im „Töpfchen“ aufgetreten sind, stark verringert. Außerdem lassen sich hier auch schwerer verdampfbare Substanzen mit einem gleichmäßigen Analytsignal messen. Dies zeigt der Vergleich in Abbildung 32. Auch hier wurden die Intensitäten zur besseren Vergleichbarkeit auf 100 normiert. Gezeigt ist eine Intensitätsmessung für ein silyliertes Tetradecanol mit der Masse von 362 Da, aufgenommen nach Direktverdampfung in der Transferline bzw. nach Verdampfung über die druckregulierte Verdampferstufe. Die Signalschwankungen, die bei der Direktverdampfung auftreten, sind sehr stark. Hier ist eine REMPI-Messung, bei der eine konstante Analytkonzentration Bedingung ist, nicht möglich. Bei dem Einsatz der druckregulierten Verdampferstufe hingegen stellt sich rasch ein konstantes Signal ein. Die Schwankungen von bis zu 20 % können durch die Schwankungen der Laserleistung erklärt werden.



**Abbildung 32: Intensitätsvergleich zwischen Direktverdampfung und druckregulierter Verdampferstufe am Beispiel eines silylierten Tetradecanols ( $M^+$ : 362 Da).**

### 3.4.3 Gaschromatograph

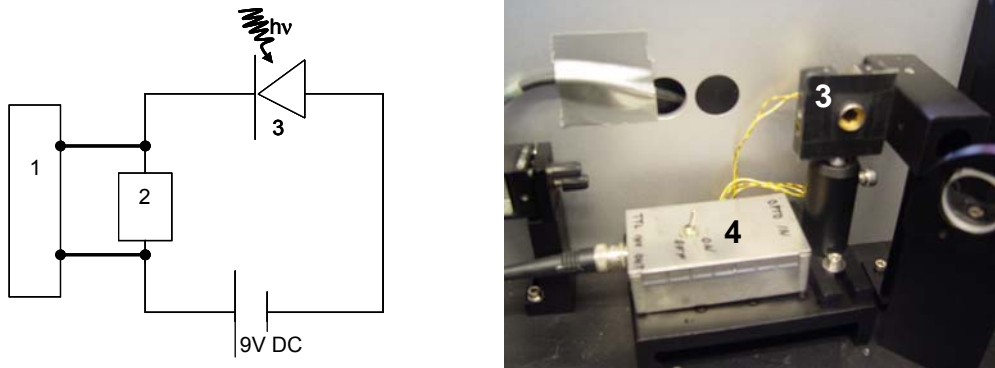
Bei Messungen mit der GC-MPLI-Kopplung wird kein eigenständiges Verdampfungssystem benötigt. Hier kommt das im Gaschromatographen (7890, Agilent, Böblingen, Deutschland) eingebaute Split/Splitless-System zum Einsatz.

### 3.4.4 Synchronisation von Massenspektrometer und OPO

Mit dem Begriff Synchronisation wird die Abstimmung von Laserpuls und Spektrenaufnahme bezeichnet. Diese ist bei dem hier verwendeten Massenspektrometer wichtig, da im Gegensatz zu orthogonalen Push-Pull-Systemen der Ort der Ionisation auch gleichzeitig der Startpunkt für die Trennung der Ionen über die Flugstrecke ist. Daraus folgt, dass der Start der Datenaufnahme im DSA mit festem Zeitbezug („synchron“) zum Laserpuls erfolgen muss (vgl. 3.5.1). Der Nd:YAG-Pumplaser des OPO stellt einen externen elektronischen Triggerpuls zur Verfügung, der synchron zur Zündung der Entladungslampe ist, nicht aber zur Ansteuerung der Pockels-Zelle. Dadurch sind die Puls-zu-Puls Zeitschwankungen untolerierbar hoch<sup>[85]</sup>. Aus diesem Grund wurde auf das Streulicht des Nd:YAG-Lasers getriggert. Die



Schaltung besteht aus einer in Sperrrichtung betriebenen UV-empfindlichen Photodiode (SD 200-13-23-042, API, Ann Arbor, MI, USA), die als schaltbarer Widerstand fungiert (Abb. 33). Trifft Streulicht auf die Photodiode, wird über einen Widerstand ein Spannungssignal von einer 9 V-Blockbatterie abgegriffen. Auf dieses vom Laserlicht ausgelöste Signal wird nach Verzögerung durch einen Delay-Generator (9650A, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) der Digital Signal Averager sowie bei Bedarf die Ausblendvorrichtung getriggert.



**Abbildung 33:** Links: Schaltplan der für die Erzeugung des Triggersignals benötigten Schaltung; rechts: Foto der im OPO integrierten Photodiode: (1) Delay-Generator, (2) 10 MΩ Widerstand, (3) Photodiode, (4) Schaltkasten.

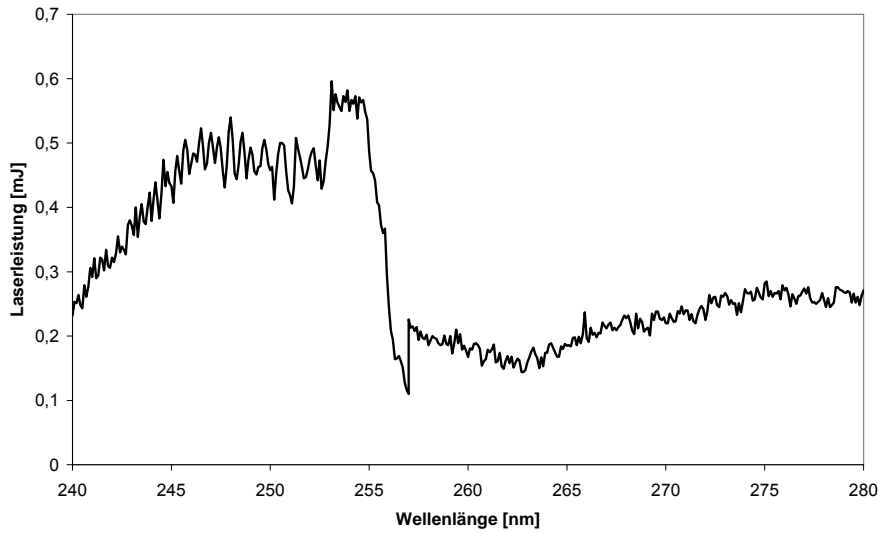
### 3.4.5 Synchronisation von Massenspektrometer und KrF-Excimer-Laser

Die Synchronisation des bei GC-MPLI-Messungen eingesetzten KrF-Excimer-Lasers (ATLEX-300-SI, ATL, Wermelskirchen, Deutschland) mit der Datenaufnahme erfolgt über den Triggerausgang des Lasers. Hier ist eine externe Triggersignalerzeugung nicht notwendig, da ein zeitliches Schwanken von Laserpuls und elektronischem Triggersignal hinreichend klein ist.

### 3.4.6 Aufzeichnung der Laserleistung

Für die Messung der REMPI-Spektren ist die Aufzeichnung der Laserleistung unerlässlich, da bei einem REMPI-Prozess ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen der Laserleistung und

der Ionenausbeute <sup>[86]</sup> besteht. Aus diesem Grund ist eine gleich bleibende Laserleistung über einen großen Wellenlängenbereich wünschenswert. Dies kann jedoch in der Regel nicht realisiert werden. Häufig treten starke Schwankungen auf, die im Bereich zwischen 0,1 mJ und 1 mJ liegen. Die Abbildung 34 zeigt einen typischen Verlauf der Laserleistung im Bereich von 240 nm bis 280 nm. Der Sprung bei 257 nm ist durch den Wechsel der OPO-Kristalle vom „blauen“ (220 nm bis 257 nm) zum „roten“ Bereich (257 nm bis 354 nm) zu erklären.



**Abbildung 34: Messung der Laserleistung im Bereich von 240 nm bis 280 nm.**

Der Grund für die starken Schwankungen ist in erster Linie in der Temperaturabhängigkeit der im OPO stattfindenden nicht-linearen Prozesse <sup>[48]</sup>, die zur Durchstimmbarkeit des Laserlichts führen, zu suchen (vgl. 1.2.1). Denn durch den Betrieb, aber auch durch äußere Temperatureinflüsse sind die Kristalle im OPO ständig Temperaturveränderungen ausgesetzt. Aus diesem Grund muss eine Korrektur der Signalintensität vorgenommen werden (vgl. 3.6.1). Für die Messung der Laserleistung wird ein Orion Laser Power/Energy Monitor Orion-PE (Ophir Optronics LTD., Jerusalem, Israel) mit einem pyroelektrischen Messkopf PE-25-SH-V2 (Ophir Optronics LTD., Jerusalem, Israel) verwendet. Dazu müssen die Parameter Wellenlänge, Leistungsbereich, maximale Pulsdauer und die Zeit über welche die Leistungsdaten gemittelt werden sollen, vorgegeben werden. Bei wellenlängenaufgelösten Messungen wird die Wellenlänge am Messgerät so gewählt, dass diese in der Mitte des Messintervalls liegt. Dies führt zu geringfügigen Fehlern, die aber aufgrund der geringen Intervallbreiten, die in der Regel 30 nm nicht überschreiten, vernachlässigt werden können.

Bei der Wahl des Leistungsbereichs des Messkopfes stehen fünf Energieabstufungen zur Verfügung, die von 200  $\mu\text{J}$  bis zu 10 J reichen. Für die Messung der Laserleistung des OPO wurde hier eine Einstellung von 2 mJ gewählt.

Ein weiterer Parameter, der vor einer Messung festgelegt werden muss, ist das Zeitintervall, über welches die Leistungsdaten gemittelt werden sollen. Hier wurde auf eine Durchschnittsbestimmung durch das Orion-PE verzichtet und die Berechnung des Mittelwerts in das selbst erstellte LabView-Programm integriert (vgl. 3.5.4). Für die Kommunikation mit dem Computer bietet das Leistungsmessgerät einen analogen Ausgang. Dieser stellt ein Spannungssignal zwischen 0 V und 1 V bereit, das den jeweils eingestellten Leistungsbereich des Messkopfes wiedergibt.

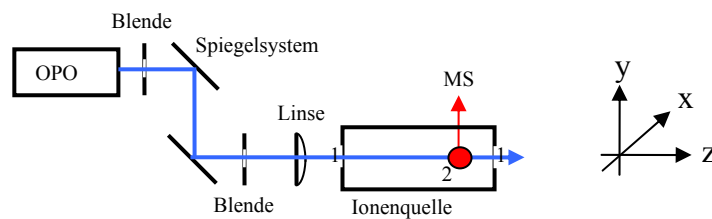
Bei der Messung wird der Messkopf vor dem Fenster der Ionenquelle, aus welchem der Laserstrahl wieder austritt, positioniert. Seine Position weicht um ca.  $15^\circ$  von der parallelen Stellung zum Fenster ab. Dies vermindert die Erzeugung von Photoelektronen, die durch das am Messkopf reflektierte Licht an den Elektroden von Repeller und Hilfsrepeller austreten und unerwünscht sind.

### **3.4.7 Aufbau der Optik**

#### **3.4.7.1 OPO**

Um das Laserlicht des OPO in die Ionenquelle einzukoppeln wird eine Optik verwendet (Abb. 35). Über ein Spiegelsystem, bestehend aus zwei Aluminium-Spiegeln ( $D: 3\text{ cm}$ ), die orthogonal zueinander angeordnet und fein justierbar sind, tritt der Laserstrahl in die Ionenquelle ein. Dies ist erreicht, wenn der Strahl zentral durch beide Quarzfenster der Ionenquelle gelangt. Vor und hinter dem Spiegelsystem befindet sich je eine Irisblende, die dazu dient, das Strahlprofil zu begrenzen. Die Divergenz des Laserstrahls führt auf der zu überbrückenden Strecke von ca. 100 cm zwischen OPO und Massenspektrometer zu einem ungleichmäßigen Strahlprofil. Dies stellt ein Problem bei der Ionisation dar. Zum Einen verringert die Divergenz die Photonendichte des Laserstrahls, so dass vor dem Eintritt in die Ionenquelle das Licht gebündelt werden muss, damit die resonante Anregung über zwei Photonen überhaupt möglich ist. Zum Anderen führt die Aufweitung zu einem ungleichmäßigen Leistungsprofil des Laserstrahls, welches bei der Fokussierung erhalten bleibt. Dies spielt zwar im Brenn-

punkt kaum eine Rolle, ist aber bei der Aufweitung des Strahls durchaus problematisch, da in dem hier gewählten Aufbau das Ionisationsvolumen auch dem Startpunkt für die Massentrennung entspricht. Aus diesem Grund sollte der Laserfokus in Bezug auf die Strahlungsleistung möglichst homogen sein. Dies wird erreicht, indem der Außenbereich des Strahlprofils durch Blenden abgeschnitten und nur der homogene innere Teil fokussiert wird. Dadurch wird zwar die Laserleistung verringert, was jedoch an dieser Stelle nicht das vorrangige Problem darstellt.



**Abbildung 35: Skizze der Optik bei Verwendung des OPO. 1: Quarzfenster, 2: Ort der Ionisation.**

Neben den Blenden verringern auch die Spiegel um jeweils 15 % sowie die Linse und die Quarzgläser der Ionenquelle um jeweils 10 % die Laserleistung. Die Blenden werden neben der Einstellung des Strahlprofils auch verwendet, um einen Großteil des Streulichts der Anregungswellenlänge auszublenden. Dieses Licht hat zwar auf die Ionisation keinen Einfluss, kann aber unter Umständen Elektronen aus Metalloberflächen freisetzen, was dann zu ungewünschten Signalen führen kann. Das Streulicht der Anregungswellenlänge besitzt, bedingt durch die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex, einen leicht unterschiedlichen Strahlengang und kann so vom Licht der gewünschten Wellenlänge separiert werden.

Vor dem Eintritt in die Ionenquelle tritt das Licht durch eine Linse, welche die für den REMPI-Prozess benötigten Photonendichten erzeugt. Die Linse besteht aus Quarzglas und hat eine Brennweite von 30 cm. Der Brennpunkt liegt vor der Transferkapillare, über welche die Proben in das Massenspektrometer eingegeben werden. Die Fokussierlinse ist auf einem Halter montiert, der eine Verstellung der Position in X-, Y-, und Z-Richtung erlaubt (Abb. 36, 37). Auf diese Weise lässt sich die Position des Ionisationspunktes in der Ionenquelle einfach justieren. Außerdem ist eine Vergrößerung des Ionisationsvolumens durch die Verschiebung der Linse in Z-Richtung möglich. Es wurden fünf Positionen entlang der Z-Richtung definiert und für jede Position der Linse die Größe des Laserfokus gemessen. Für die Messung wurde die Frontplatte der Ionenquelle entfernt und anstelle der Einlassstufe eine Halterung montiert, die es ermöglicht, den Laserfokus am Ort der Ionisation zu bestimmen. Auf die Halterung wurde Thermopapier, welches normalerweise für Thermofax-Geräte Verwendung findet,

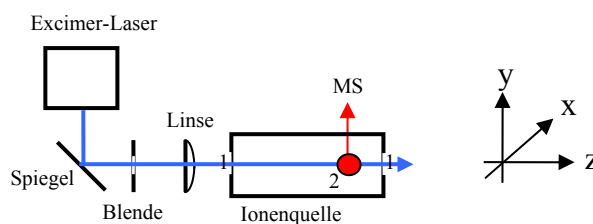
fixiert und dem Licht des Lasers ausgesetzt. Durch das Erwärmen und Verfärben des Papiers konnten die Dimensionen des Ionisationsquerschnitts gemessen werden. Aus den gemessenen Daten wurde die Leistungsdichte für eine mittlere Laserleistung von 0,3 mJ und eine Pulsdauer von 8 ns errechnet (Tab. 2).

| Fokussierung   | Fläche [cm <sup>2</sup> ] | Leistungsdichte [W/cm <sup>2</sup> ] |
|----------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Schwach        | 0,04                      | 1 * 10 <sup>6</sup>                  |
| Schwach-Mittel | 0,023                     | 2 * 10 <sup>6</sup>                  |
| Mittel         | 0,015                     | 3 * 10 <sup>6</sup>                  |
| Mittel-Stark   | 0,01                      | 4 * 10 <sup>6</sup>                  |
| Stark          | 0,004                     | 1 * 10 <sup>7</sup>                  |

**Tabelle 2: Durch den Laser beleuchtete Fläche nach der Fokussierung und Leistungsdichte für eine durchschnittliche Laserleistung von 0,3 mJ und eine Pulsdauer von 8 ns.**

### 3.4.7.2 Excimer-Laser

Der Aufbau der Optik bei Verwendung des KrF-Excimer-Lasers unterscheidet sich von derjenigen, die bei Experimenten mit dem OPO Verwendung findet. Dies liegt zum Einen an der Bauart des Lasers, zum Anderen jedoch auch an der geringeren Divergenz des Excimer-Laserstrahls. Abbildung 36 zeigt die Skizze des verwendeten Aufbaus.



**Abbildung 36: Skizze der Optik bei Verwendung des KrF-Excimer-Lasers. 1: Quarzfenster, 2: Ort der Ionisation.**

Bei diesem Aufbau wird der Laserstrahl über nur einen dielektrischen Spiegel (DLHS UV 248 nm Linos, Göttingen, Deutschland) umgelenkt. Dieser ist für die hier emittierte Wellen-

länge von 248 nm optimiert und besitzt einen Reflexionsgrad von  $> 99,3 \%$ . Der weitere Aufbau entspricht demjenigen, der auch bei den Messungen mit dem OPO verwendet wird.

## 3.5 Programmierung

### 3.5.1 Software

Für die Aufnahme von wellenlängenaufgelösten REMPI-Spektren ist es erforderlich, die Software-Steuerung der Datenaufnahme mit der Steuerung des OPO abzustimmen, damit eine exakte Zuordnung der Massenspektren zu einer Wellenlänge erfolgen kann. Die mitgelieferte Software des Digital Signal Averagers – „FastFlight 2“ Software – ist für diese spezielle Anforderung nur bedingt geeignet, da bereits das synchrone Starten des Lasers und der Datenaufnahme nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurde eine eigene Software für die Aufnahme von REMPI-Spektren entwickelt.

Die Steuerung des OPO-Systems erfolgt über zwei Computerprogramme. Das eine Programm – „SpitLight control software“ (Spitlight Control Rev. 1.4.8, Mike & Weingartner GmbH, München, Deutschland) – steuert nur den Nd/YAG-Laser mit dem der OPO gepumpt wird. Hier können alle Einstellungen wie z.B. der „Hold Off“ der Pockels-Zelle, aber auch die Repetitionsrate des Lasers vorgenommen werden. Das zweite Programm – „Scanmaster V3.3“ (GWU Lasertechnik, Erfstadt-Friesheim, Deutschland) – dient der Steuerung des OPO. Mit diesem Programm lassen sich die Schrittmotoren der Kristalle im OPO und der Second-Harmonic-Generator-Einheit (SHG-Einheit) steuern und so verschiedene Wellenlängen einstellen. Die Scanmaster-Software sieht drei verschiedene Scan-Möglichkeiten vor, um die gewünschten Wellenlängen einzustellen:

- (I) Den „Continuous Scan“, der kontinuierlich mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit [nm/min] die Position der OPO-Kristalle verändert und so das Frequenzspektrum durchfährt.
- (II) Den „Interval Scan“, der mit festen Schrittweiten einen vorgegebenen Wellenlängenbereich abscannt und bei jeder Schrittposition eine zeitlich definierte Verweildauer einhält.
- (III) Den „Sequence Scan“, bei dem eine Abfolge von anzufahrenden Wellenlängen vorgegeben wird, die beliebige Abstände zueinander haben können. So lassen sich auch große Wellenlängenbereiche grob abfahren.

Ein Vorteil der Scanmaster-Software ist die Möglichkeit einer Fernsteuerung. Dies bedeutet, dass eine komplette Neuprogrammierung der Steuerung nicht nötig ist. Vielmehr kann auf die

bestehenden Funktionen der Software zurückgegriffen und von einem anderen Programm genutzt werden. Die Software bietet unter anderem die Möglichkeit, die Steuerung des OPO über ein Digital I/O-Interface zu realisieren.

Bei diesem Verfahren wird mit einem 4-Bit-Muster gearbeitet. Dabei stehen vier Kanäle bereit, die entweder auf low = 0 V, oder high = 5 V gesetzt werden können. Unterschiedliche high-low-Abfolgen innerhalb der vier Kanäle ergeben unterschiedliche Steuersignale. Die Kommunikation zwischen OPO und Computer erfolgt über eine Multifunktions-Messkarte APCI-3110-8 (ADDI-DATA, Otterweier, Deutschland) mit einer Auflösung von 12-Bit, sowie acht digitalen und vier analogen Ein- und Ausgängen.

Im Gegensatz zu der OPO-Steuerung lässt sich die Software des DSA nicht einfach in das neue Programm integrieren. Hier musste der Hauptteil der Arbeit investiert werden.

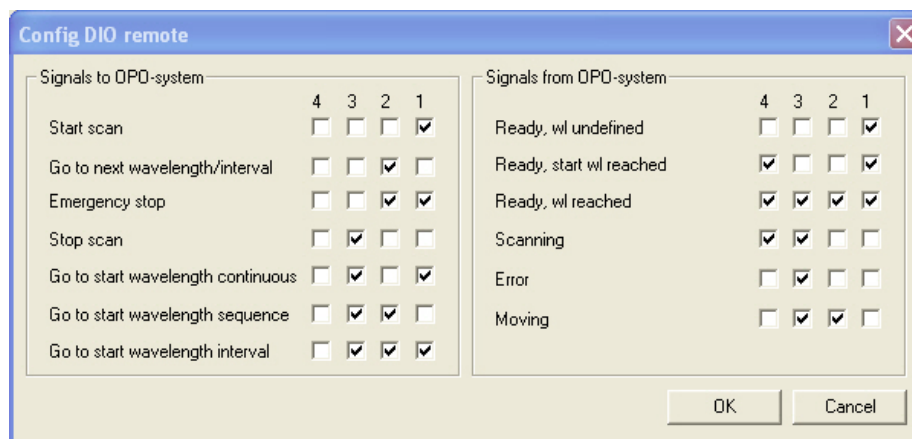
Da keinerlei Kenntnisse in Bezug auf Programmierung vorlagen, war zu Beginn zu entscheiden, in welcher Programmiersprache das Projekt umgesetzt werden sollte. Die benötigten Treiber für den DSA waren in drei Sprachen verfügbar: LabView, Visual Basic und C. Da der Einstieg in LabView einfacher erschien als in die Code-basierten Sprachen Visual Basic und C, fiel die Wahl auf LabView.

### **3.5.2 Interval-Scan**

Das Programm, das für die Aufnahme der REMPI-Spektren entwickelt wurde, arbeitet mit dem Interval-Scan der OPO-Steuerung. Das heißt, es wird in der Scanmaster-Software ein Wellenlängenintervall vorgegeben und dieses in festen Schrittbreiten (z.B. 0,1 nm) abgefahren. Mittels „Remote-Control“ erfolgt die Steuerung wie zuvor beschrieben vom LabView-Programm aus. Bei jedem Intervallschritt wird gewartet, bis eine vorgegebene Anzahl von Einzelspektren – sogenannten „Records“ – zu einem Massenspektrum aufsummiert wurde. Die Anzahl der Records, die zu einem Massenspektrum aufsummiert werden, ist frei wählbar und stellt den Grad der Mittelung dar. Bei der Aufnahme von REMPI-Spektren wurde in der Regel ein Wert von 100 Records per Spektrum gewählt, um so Puls-zu-Puls-Schwankungen auszugleichen. Bei einer Repetitionsrate des Lasers von 10 Hz werden für 100 Records 10 Sekunden pro Wellenlängenintervall benötigt.

Das LabView-Programm unterteilt sich in drei wesentliche Unterprogramme, wobei ein Teil für die Kommunikation mit dem OPO zuständig ist. Hier wird das schon beschriebene 4-Bit

Muster erzeugt und über das Digital I/O-Interface an den OPO gesendet. Antworten des OPO, die über den Betriebszustand informieren, erfolgen ebenfalls über das Bit-Muster, werden von diesem Unterprogramm gelesen und als Textmitteilung auf dem Bildschirm angezeigt. Die Kommunikation über das Digital I/O-Interface ist sehr einfach gehalten. Es existieren lediglich sieben Befehle (Start-, Stop- und Gehe Zu- Befehle), die an den OPO gesendet werden können, und sechs Antworten (Bereit, Habe Ziel Erreicht usw.), die der OPO bei bestimmten Ereignissen zurückgibt. Die Abbildung 37 zeigt das Konfigurationsmenü der Digital I/O-Remote Control des Scanmaster-Programms.



**Abbildung 37: Konfigurationsmenü der Digital I/O-Remote Control mit den eingestellten Bit-Mustern.**

Der zweite Programmteil ist für die Datenaufnahme und die Datenverarbeitung zuständig. Hier ist es wichtig, dass die erzeugten Spektren einer Wellenlänge zugeordnet werden können. Um dies zu gewährleisten, wird der Beginn der Datenaufnahme am DSA erst dann vom LabView-Programm ausgelöst, wenn der OPO das Signal „Ready, wl reached“ gesendet hat. So kann sichergestellt werden, dass die Datenaufnahme nicht schon beginnt während der OPO noch die Wellenlänge verschiebt. Sind die Records zu einem Spektrum aufsummiert, wird der DSA gestoppt und das Signal „Go to next wavelength/interval“ erzeugt, welches den OPO veranlasst, die Wellenlänge um die Intervallbreite zu verschieben. Dieses Verfahren mit dem ständigen Starten und Stoppen der Datenaufnahme benötigt mehr Zeit, um ein REMPI-Spektrum aufzunehmen, als wenn der DSA kontinuierlich durchmessen würde. Allerdings bietet es den Vorteil, dass nur Records bei einer definierten Wellenlänge aufgenommen werden. Es wird so vermieden, dass Records, die während der Verstellperiode der OPO-Kristalle aufsummiert werden, die Messung des nächsten Intervalls verfälschen.

Des Weiteren kann dieser Programmteil zur Datenverarbeitung und Datenspeicherung verwendet werden. Um die Datenaufnahme des LabView-Programms beschreiben zu können,



muss zunächst die Kommunikation zwischen dem Digital Signal Averager und dem Computer erläutert werden. Der DSA nimmt in den zuvor festgelegten Grenzen pro Laserpuls einen Record auf. Die Grenzen ergeben sich aus der „Record Length“, welche die maximale Messzeit für eine Messung festlegt sowie aus dem „Sampling Interval“, das die zeitliche Auflösung der „Record Length“ beschreibt. Ist die Anzahl von Records für ein Spektrum erreicht, steht dieses am Fastflight bereit. Nun kann über den Computer unter Benutzung eines Treibers dieses Massenspektrum abgefragt werden. Die Daten werden in Form eines eindimensionalen Arrays ausgelesen. In der Informatik stellt ein Array eine Struktur dar, die es ermöglicht, auf jedes in dieser Struktur enthaltene Element über einen Index zuzugreifen <sup>[87]</sup>. Das hier ausgegebene Array besitzt eine feste Anzahl von Werten, die sich aus der Multiplikation von „Record Length“ und „Sampling Interval“ ergibt. Unter experimentellen Bedingungen besitzt ein Massenspektrum mit einer „Record Length“ von 200  $\mu$ s, was einem Massenbereich von 0 m/z bis 600 m/z entspricht, und einem „Sampling Interval“ von 1 ns eine Arraygröße von 200000 Datenpunkten pro Spektrum. Zusätzlich werden in jedes Array unter den Indexnummern 0 und 1 zwei weitere Positionen eingefügt. Auf diese Positionen werden eine fortlaufende Nummer P(0) sowie die Laserleistung P(1) (vgl. 3.5.4) gespeichert. Aus dieser Menge von Datenpunkten resultieren große Datensätze, was die Handhabung erschwert. Beim Speichern der Daten ist dies noch kein Problem, da hier aus den vielen eindimensionalen Arrays ein zusammenhängendes Datenarray gebildet wird, indem jedes neue Spektrum, also jedes neue eindimensionale Array, einfach an das vorherige angehängt wird. So entsteht ein Datenfile, der aus einer Aneinanderreihung von Zahlen besteht. Für eine später erfolgende Auswertung der Daten ist es entscheidend, diese Zahlenkolonne in ein zweidimensionales Array umzuwandeln, welches in der X-Achse die einzelnen Massenspektren wiedergibt und in der Y-Achse jedem Massenspektrum eine Wellenlänge zuordnet. Die Dimensionen dieses Arrays hängen in der X-Achse von der „Record Length“ und dem „Sampling Interval“ und in der Y-Achse von der Anzahl an Spektren ab, also von dem Wellenlängenbereich und der Intervall-Breite, die abgetastet werden soll. Um dieses Array erneut laden zu können, ist es wichtig, seine Dimensionen genau zu kennen. Da diese aber von den oben genannten Parametern abhängig sind und sich von Messung zu Messung ändern können, wird zusätzlich zu dem Rohdaten-Array auch ein Info-Array gespeichert. Dieses trägt den gleichen Dateipfadstamm und ist so immer genau zuzuordnen. In diesem Info-Array werden die Eckdaten des Rohdaten-Arrays gespeichert. Außerdem werden hier auch die Laserleistung sowie der Total Ion Count (TIC) fortwährend für jedes Massenspektrum festgehalten. Dies erleichtert die spätere Datenauswertung, da der TIC nicht umständlich wieder aus den Rohdaten berechnet werden

muss. Das Info-Array hat im Gegensatz zum Rohdaten-Array zwei unveränderbare Dimensionen - die X-Achse sowie das Datenformat, in dem der Datensatz gespeichert wird. Aus diesen beiden Werten und der Gesamtgröße des Datenfiles lässt sich die Dimension in Y-Richtung einfach berechnen. So lassen sich die Datensätze für die Auswertung problemlos laden. In Tabelle 3 ist ein Info-Array mit den gespeicherten Parametern gezeigt.

| Index | 0                    | 1             | 2                 | 3                   | 4                | 5               |
|-------|----------------------|---------------|-------------------|---------------------|------------------|-----------------|
| 0     | Records per Spectrum | Record Length | Sampling Interval | Array (X)-Dimension | Start-Wavelength | Stop-Wavelength |
| 1     | Spectrum-Number      | Laserpower    | TIC               | SIC                 | 0                | 0               |
| 2     | :                    | :             | :                 | :                   | 0                | 0               |

**Tabelle 3:** Schematische Darstellung des Info-Arrays.

Der dritte Programmteil wird für die Darstellung der Messung verwendet. Hier wird das jeweils aktuelle Massenspektrum angezeigt; gleichzeitig können jedoch auch Massenspuren im zeitlichen Verlauf dargestellt werden. Hierfür werden aus den Rohdaten die Datenpunkte im Bereich der gewünschten Massen aufsummiert und temporär in einem zweidimensionalen Array gespeichert. Dieser Dateipfad wird nur während der Messung benötigt und bei jeder Messung überschrieben.

### 3.5.3 GC-MPLI-MS-Programm

Die Software, die für die Messungen mit der GC-MPLI-MS entwickelt worden ist, baut auf der Interval-Scan Software auf. Allerdings mussten einige Teile des Programms den geänderten Bedingungen angepasst werden. So fällt die gesamte Lasersteuerung weg. Hier muss berücksichtigt werden, dass GC-MPLI-MS-Messungen sowohl mit dem OPO-System, als auch mit einem KrF-Excimer-Laser erfolgt sind. Aber auch beim Einsatz des OPO wird die Verstellung der Wellenlänge nicht benötigt, so dass diejenigen Programmteile, die für die Kommunikation zwischen OPO-System und Software zuständig sind, entfernt werden konnten.

Die wichtigste Veränderung wurde bei der Datenaufnahme vorgenommen. Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, wird beim „Interval-Scan“-Programm der Fastflight durch ein Startsignal an- und auf ein weiteres Signal wieder ausgeschaltet und so nur ein Spektrum pro Wellenlängenintervall aufgenommen. Dies soll Verschiebungen bei der Summation der Spektren verhindern. Diese Vorgehensweise ist für die Aufnahme von GC-Messungen völlig ungeeignet, denn die nach jedem aufgenommenen Spektrum entstehende Pause verhindert eine kontinuierliche Datenaufnahme. Dies würde bedeuten, dass nach der Aufnahme eines Spektrums ca. eine halbe Sekunde vergeht, ohne dass die Analyten, die in dieser Zeit aus dem GC in das Massenspektrometer gelangen, detektiert würden. Neben der Möglichkeit, gering konzentrierte Substanzen aufgrund deren kleiner Peakbreiten und Peakflächen gänzlich nicht zu detektieren, resultiert daraus eine Einschränkung der Reproduzierbarkeit der GC-Messungen. Denn es ist wahrscheinlich, dass bei einem wiederholten Messvorgang andere Teile des Analytstroms, der den Gaschromatographen verlässt, in die Messpausen fallen würden.

Abhilfe schafft hier die Veränderung der Signalstruktur des Datenaufnahmeprozesses, was sich durch die Änderung des Abfrageparameters des „Get-TOF-Data“-Treibers erreichen lässt. Der Treiber steuert die Übermittlung der Massenspektren an den Computer und zeigt eine erfolgreiche Abfrage mit einem TTL-high-Signal an. Bei dem „Interval-Scan“-Programm wird dieses Signal genutzt und daraufhin die Messung am Fastflight gestoppt. Bei der GC-MPLI-MS Software wird der Treiber mit 10 Hz abgefragt und das Signal bei erfolgreicher Abfrage für die Datenverarbeitungsprozesse als Auslöser genutzt. So werden nach erfolgter Abfrage direkt neue Records aufgenommen und es entstehen keine Pausen. Allerdings muss bei diesem Ablauf darauf geachtet werden, dass die Prozesse der Datenverarbeitung, also der Speicherung sowie der Extraktion der für die Darstellung benötigten Daten, nur dann ablaufen, wenn auch ein neues Spektrum abgefragt wird. Anderenfalls würde ein Spektrum mehrfach verarbeitet. Die Programmierung der Datenaufnahme im Hinblick auf die Speicherung der Daten ist in diesem Programm gleich geblieben. Auch die Darstellung am PC ist bis auf die X-Ordinate im Chromatogramm identisch.

Mit diesem Programm lassen sich GC-Messungen vornehmen. Vor der Aufnahme müssen die „Record Length“, also der Massenbereich, und die „Records per Spectrum“ gewählt werden. Außerdem können bis zu fünf Massenspuren im Chromatogramm verfolgt werden.

### 3.5.4 Laserleistung

Die Aufnahme der Laserleistung wurde schon in Kapitel 3.4.6 beschrieben. Die Verarbeitung des vom Laserleistungsmessgerät erzeugten Signals wurde in die LabView-Programme der Datenaufnahme integriert. Hierzu wird das Spannungssignal vom Orion-PE über einen analogen Eingang der Multifunktionsmesskarte am PC eingelesen. Dieser Lesevorgang erfolgt mit 10 Hz, so dass bei der Leistungsmessung des mit 10 Hz arbeitenden OPO-Systems jeder Puls aufgezeichnet wird. Bei Messungen mit dem Excimer-Laser mit Repetitionsraten von 100 Hz oder 200 Hz wurde die Abfragegeschwindigkeit nicht verändert, was dazu führte, dass nicht jeder Laserpuls registriert wurde. Dies ist bei diesem Laser auch nicht unbedingt erforderlich, da er eine hohe Leistungskonstanz zeigt und keine größeren Puls-zu-Puls-Schwankungen wie das OPO-System aufweist. Die Leistungsdaten der Laserpulse werden so lange aufgezeichnet wie auch Records für ein Spektrum gesammelt werden. Dazu werden die Daten in einem eindimensionalen Array zwischengespeichert. Da es bei der Datenaufnahme aufgrund einer nicht exakten Synchronisation zwischen Laserpuls und Leistungsaufnahme immer wieder zur Speicherung von Nullen anstatt von Leistungswerten kommt, kann deren Auswertung nicht einfach über die Mittelwertbildung der Arraykomponenten erfolgen. Vielmehr wird zunächst vor jedem Wert, der in das Array gespeichert wird, ebenfalls eine Null gespeichert. Dies stellt sicher, dass wirklich vor jedem realen Laserwert im Array eine Null positioniert ist. Anschließend werden mit einer Analysenfunktion für Charts – dem „Peak Detector“ – die von Null verschiedenen Werte aus dem Speicherarray extrahiert und deren Mittelwert bestimmt.

### 3.5.5 Auswertung der REMPI-Spektren

Um die Rohdaten auswerten zu können, musste ein weiteres LabView-Programm geschrieben werden. Das Programm lädt zunächst den Info-File und bestimmt daraus die Dimensionen des Rohdatenarrays. Des Weiteren wird der dort gespeicherte TIC gegen die Wellenlänge aufgetragen. Nun kann jeder Punkt in der Auftragung des TIC angeklickt werden, woraufhin das zugehörige Massenspektrum dargestellt wird. Das Massenspektrum kann sowohl in Flugzeit, als auch in Masse-zu-Ladung formatiert werden, wobei letzteres eine Kalibrierung über mindestens vier Punkte benötigt. Neben den Massenspektren können auch einzelne Massenspuren dargestellt werden, indem das Flugzeitintervall angegeben wird. Dieses erscheint dann neben

dem TIC im Chromatogramm-Fenster. Alle Chromatogramme können auch als XY-File exportiert werden, wobei immer auch die zugehörige Wellenlänge sowie die Laserleistung mit exportiert werden.

### 3.5.6 Auswertung der GC-Spektren

Die Auswertung der GC-Spektren geschieht analog zur REMPI-Spektren Auswertung, jedoch wird hierbei der TIC nicht gegen die Wellenlänge, sondern gegen die Zeit aufgetragen. Außerdem muss der Ladevorgang des Rohdatenarrays verändert werden, da vollständige Rohdatenfiles bei den GC-Messungen aufgrund der Größe nicht mehr komplett geladen werden können. Aus diesem Grund wurde der Ladevorgang der Daten der Massenspektren so verändert, dass immer nur das im Chromatogramm angeklickte Spektrum geladen wird.

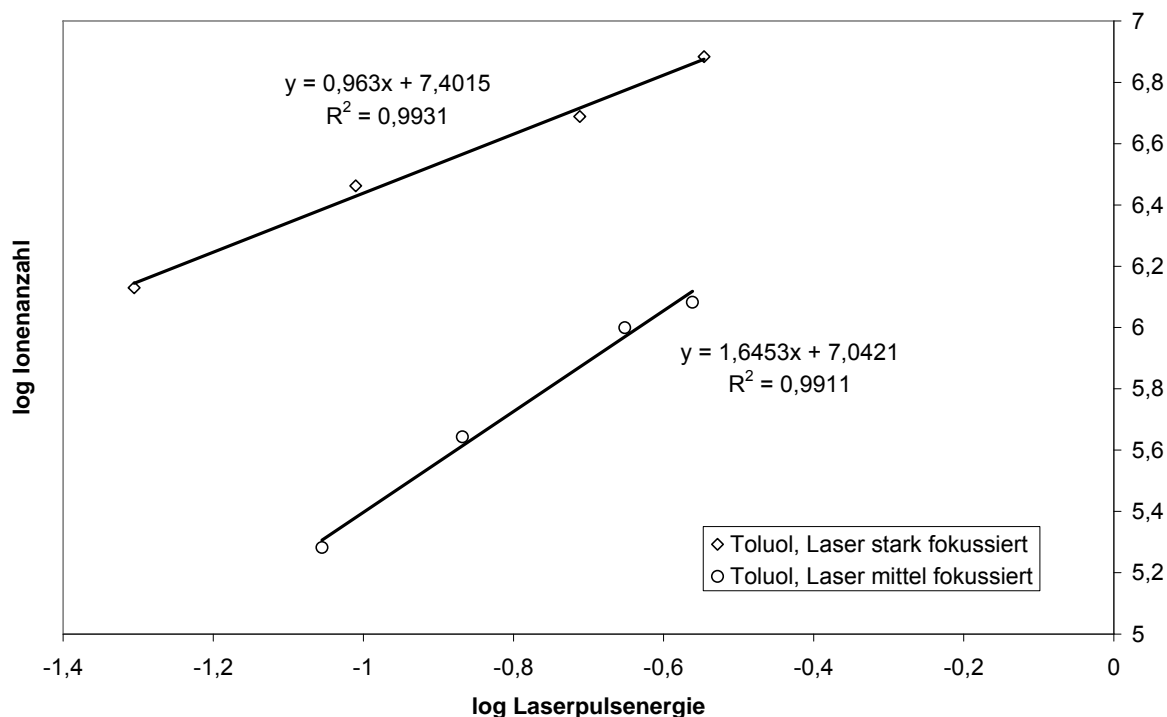
## 3.6 Messungen mit dem MPLI-(TOF)MS-System

### 3.6.1 Korrektur der Signalintensität mit der Laserleistung

Aufgrund der schon in Kapitel 3.4.6 beschriebenen starken Schwankung der Laserleistung bei REMPI-Messungen über große Wellenlängenbereiche, muss eine Korrektur des Analytsignals vorgenommen werden. Dies geschieht über „Power-Plots“, bei denen der Logarithmus der Ionenkonzentration gegen den Logarithmus des Photonenflusses bzw. der Laserleistung aufgetragen wird. Zwei Beispiele für Power-Plots sind für einkernige aromatische Systeme in Abbildung 38 und für polycyclische aromatische Systeme in Abbildung 39 gezeigt.

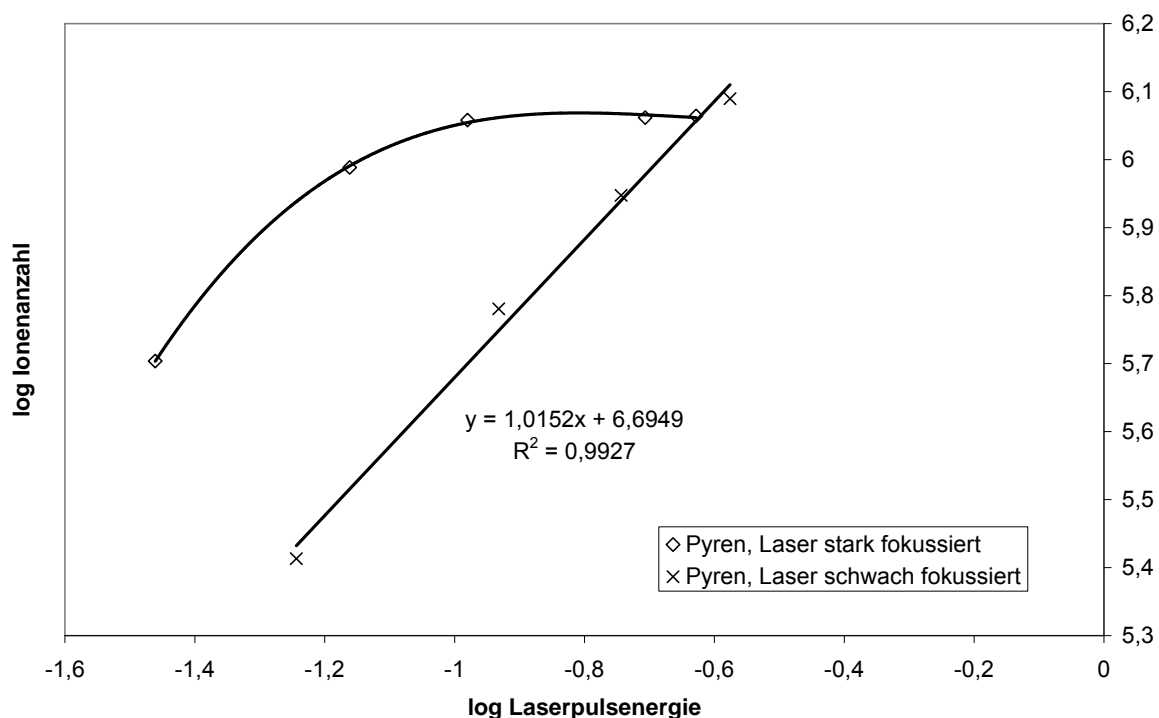
Die Messungen von Toluol bei unterschiedlich starker Fokussierung des Laserstrahls (Abb. 38) zeigen die Abhängigkeit zwischen der Photonendichte und der Intensität des Signals und damit der Anzahl der erzeugten Ionen. Die Steigung der Regressionsgeraden gibt die Abhängigkeit des Signals von der Photonendichte an. Nach dem kinetischen Modell von Zakheim et al. <sup>[86]</sup> kann die Signalabhängigkeit von der Photonendichte bei einem MPI-Prozess, bei dem  $n$  Photonen zur Ionisation benötigt werden, nur zwischen 0 und  $n$  liegen. Das würde für die in dieser Arbeit betrachteten (1+1) REMPI-Prozesse eine Steigung zwischen 0 und 2 ergeben. Der Wert der Steigung wird von zwei Faktoren bestimmt. Zum Einen von der eingebrachten

Photonendichte und zum Anderen von den Absorptionsquerschnitten der gemessenen Substanz. So zeigt sich für die Toluol-Messungen bei starker Fokussierung und damit hoher Photonendichte eine Steigung von etwa 1. Nach Zakheim et al. spricht dies für eine kinetische Sättigung des Absorptionsschritts bei dem (1+1) Anregungsprozess. Wird die Photonendichte verringert, ist der Absorptionsschritt nicht gesättigt und die Steigung im Power-Plot geht gegen 2. Dies geht allerdings mit einer Verringerung der Signalintensität einher.



**Abbildung 38: Power-Plot von Toluol bei verschiedener Laserfokussierung und einer Wellenlänge von 260 nm. Die Laserpulsenergie dieser Messungen liegt zwischen ca. 0,05 mJ und 0,3 mJ.**

Wird nun eine Substanz mit einem größeren Absorptionsquerschnitt (z.B. Pyren) bei gleichbleibenden Photonendichten betrachtet, zeigt sich ein ähnliches Bild mit dem Unterschied, dass der Wert der Steigung für hohe Photonendichten gegen 0 geht. Dies bedeutet, dass sowohl der Anregungs- als auch der Ionisationsschritt kinetisch gesättigt sind. Selbst bei schwacher Fokussierung ist aufgrund des großen linearen Absorptionsquerschnitts der Absorptionsschritt weiterhin gesättigt.

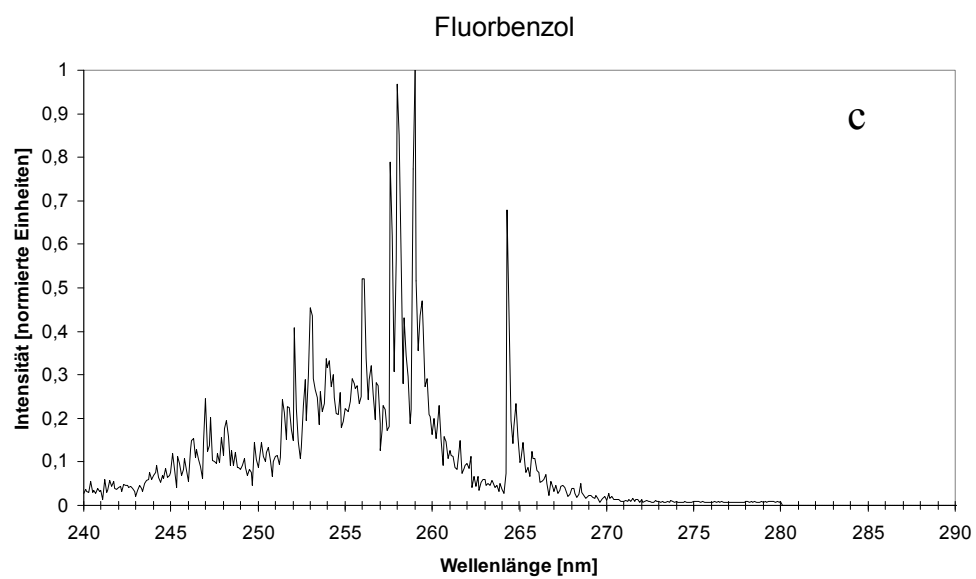
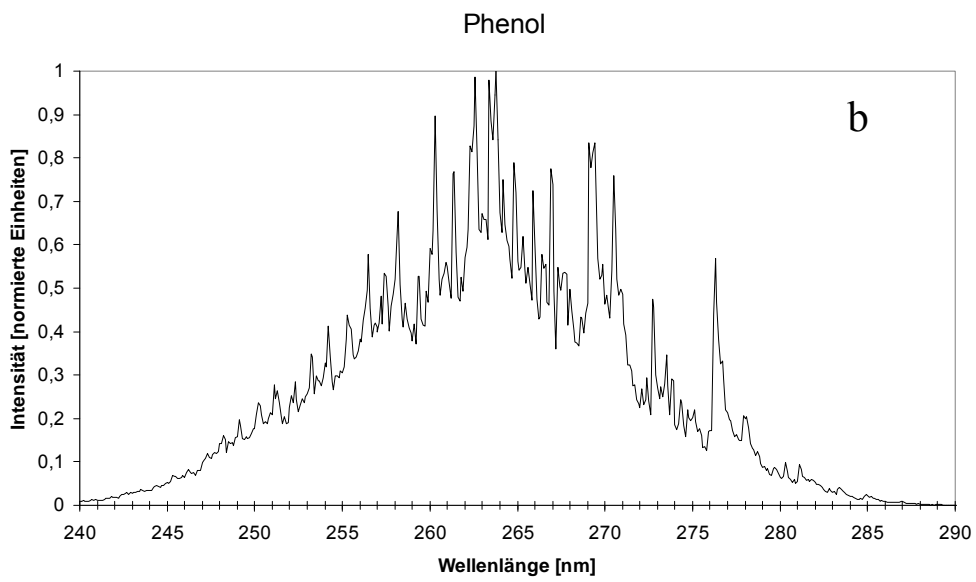
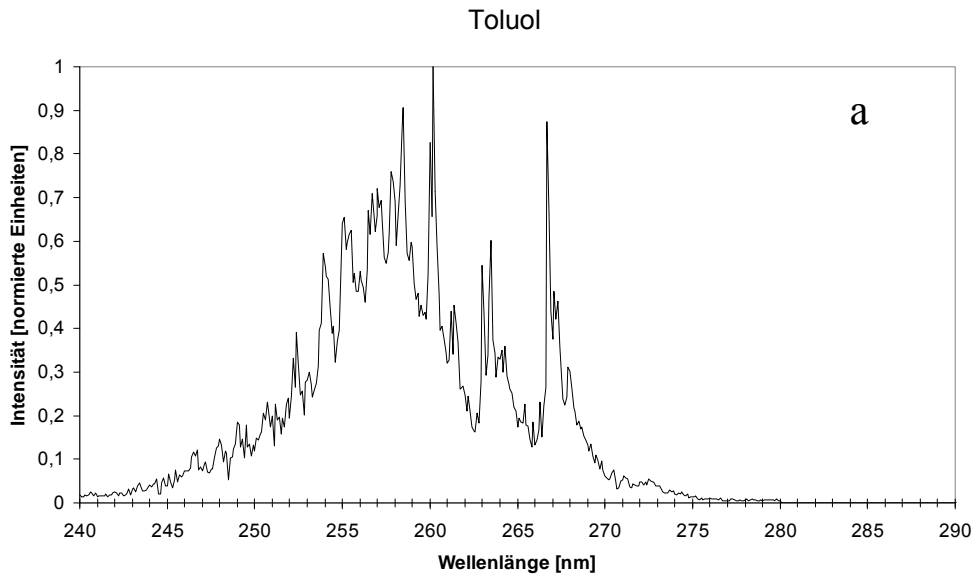


**Abbildung 39: Power-Plot von Pyren bei verschiedener Laserfokussierung und einer Wellenlänge von 255 nm. Die Laserpulsenergie dieser Messungen liegt zwischen ca. 0,05 mJ und 0,3 mJ.**

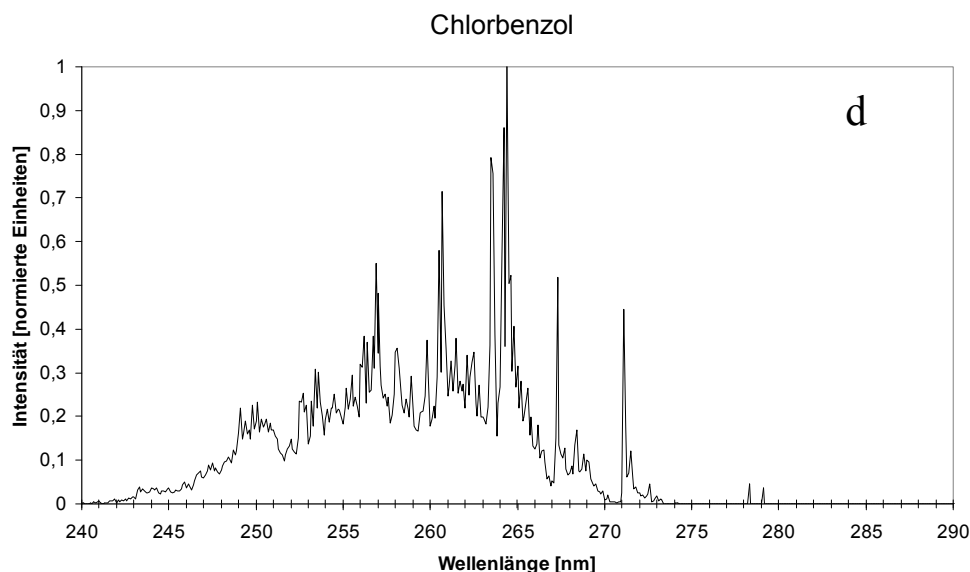
Bei der Aufnahme von REMPI-Spektren wird die Fokussierung des Lasers so gewählt, dass die Abhängigkeit der Signalintensität von der Photonendichte im linearen Bereich liegt. Dies erleichtert die spätere Auswertung. Allerdings führt eine hohe Photonendichte in der Regel zu höheren Signalintensitäten, so dass möglichst mit fokussiertem Laserstrahl gemessen wird.

### 3.6.2 Aufnahme von REMPI-Spektren kleiner Moleküle

Die ersten Versuche der Aufnahme von REMPI-Spektren wurden mit kleinen Molekülen mit hohen Dampfdrücken durchgeführt. Dies war durch die erst später konstruierte beheizte Probenzuführung (vgl. 3.4.2.2) bedingt. Die zunächst durch Gasmischungen und später durch die Direktverdampfung von Flüssigproben zugeführten Analyten wurden in einem Bereich von 230 nm bis 300 nm vermessen. Dies macht den Vergleich mit Literaturdaten möglich, gibt aber auch erste Anhaltspunkte für die spätere Labelentwicklung. Die REMPI-Spektren wurden über den „Interval-Scan“ mit einer Auflösung von 0,1 nm aufgenommen. In Abbildung 40 sind Beispiele für einfach substituierte Benzol-Derivate (10  $\mu\text{mol/L}$  in ACN) gezeigt.







**Abbildung 40: (1+1) REMPI-Spektren der einfach substituierten Benzol-Derivate Toluol (a), Phenol (b), Fluorbenzol (c) und Chlorbenzol (d) (10  $\mu\text{mol/L}$  in ACN).**

Die hier dargestellten REMPI-Spektren der Benzol-Derivate zeigen alle den ersten Valenz-Übergang  ${}^1\text{B}_{2u} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ , der auch bei Benzol beobachtet wird (Abb. 28). Die Energie, die für die Anregung benötigt wird, liegt zwischen 4,5 eV und 5,25 eV, was einer Wellenlänge von ca. 235 nm bis 275 nm entspricht. Der beim Benzol noch aus einzelnen scharfen Peaks bestehende Übergang, wird bei substituierten Benzolen zu einer breiten Absorptionsbande, die eine Überlagerung von Schwingungszuständen darstellt. Es ist zu beobachten, dass im Falle von Fluor- und Chlorbenzol die Schwingungsstruktur nur wenig ausgeprägter ist als beim Benzol. Hingegen nimmt die Schwingungsstruktur bei mehratomigen Substituenten, wie dies beim Toluol und Phenol der Fall ist, deutlich zu. Sehr ausführlich werden die Zusammenhänge von Substituenten und aromatischen  $\pi$ -Systemen auf die elektronische Anregung von Bolovinos et al. und Philis et al. am Beispiel der methylierten und fluorierten Benzole dargestellt<sup>[88-90]</sup>. In ihren Untersuchungen konnte anhand von Gasphasen-Absorptionsspektren gezeigt werden, dass die Valenzstruktur immer unaufgelöster wird je mehr Substituenten sich am Ring befinden. Die nachgewiesene Rotverschiebung der Schwingungsbanden wurde auch in dieser Arbeit beobachtet. Doch nicht nur die direkte Wechselwirkung von  $\pi$ -System und Substituent hat einen Einfluss auf das Absorptions- bzw. REMPI-Spektrum, auch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Substituenten wirken sich auf das Spektrum aus. Dies zeigt der Vergleich von ortho- und para-Xylol in Abbildung 41 deutlich.

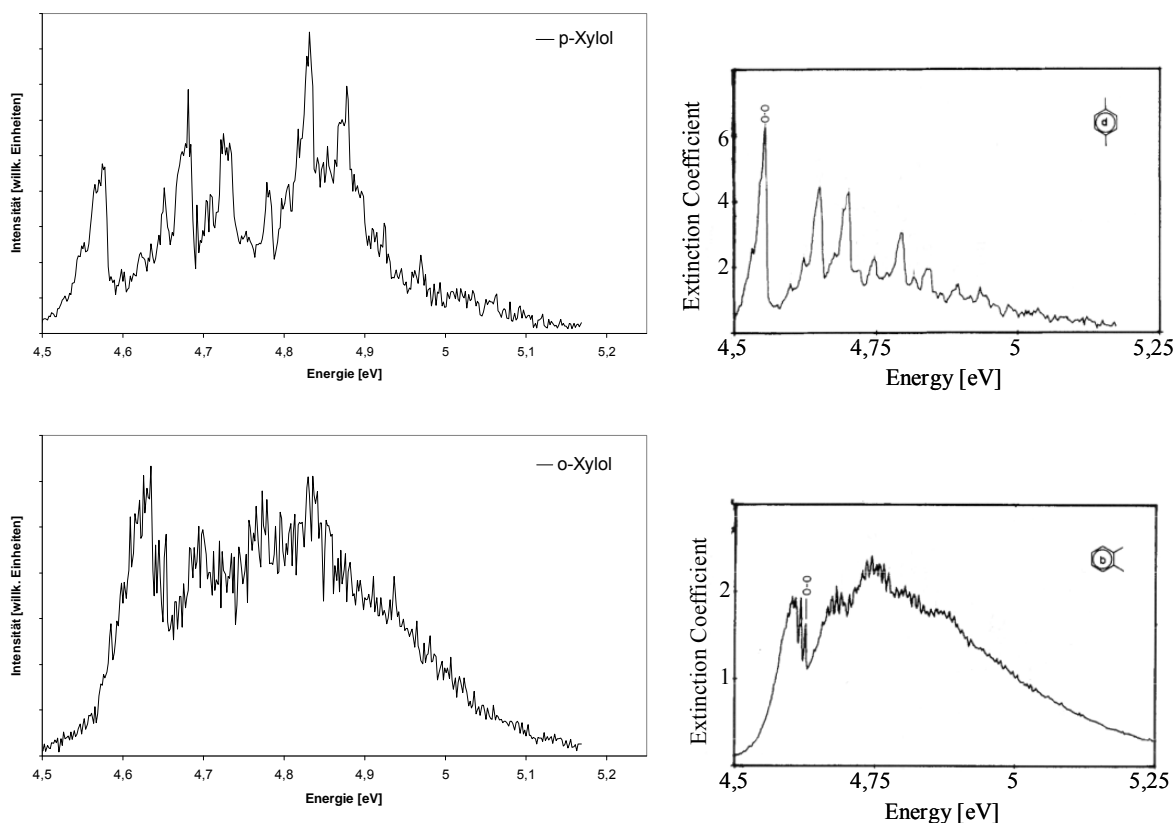


Abbildung 41: 2-Photonen-MPLI-Spektren von ortho- und para-Xylol (links) und lineare Absorptionsspektren (rechts) <sup>[90]</sup>.

Der Unterschied der Schwingungsstruktur bei verschiedenen Substitutionsmustern des Xylols ist deutlich zu erkennen und wird auf die Streck- und Torsions-Schwingungen der Methylgruppen zurückgeführt. Die beim o-Xylol auftretende nicht bindende Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppen behindert diese Schwingungen, was zu einer deutlich vereinfachten Schwingungsstruktur führt <sup>[91]</sup>.

Der Vergleich der mit der MPLI gemessenen REMPI-Spektren und der linearen Absorptionsspektren in der Gasphase <sup>[90]</sup> zeigt eine sehr gute Übereinstimmung bei den Schwingungsbändern. Dies überrascht nicht, da bei beiden Verfahren die Anregung der Moleküle über Photonen erfolgt. Der erste Schritt ist somit identisch und sollte zum gleichen Ergebnis führen. Ein Unterschied ergibt sich jedoch bei der Intensitätsverteilung. Der Grund dafür ist offenbar das bei der REMPI-Messung benötigte zweite Photon, welches für die Ionisation und damit für das zustande kommen des Signals entscheidend ist.

Der Vergleich der REMPI-Spektren dieser Arbeit mit den linearen Absorptionsspektren, aber auch mit REMPI-Literaturdaten, z.B. für Benzol, zeigt die Funktionstüchtigkeit des aufgebauten MPLI-Systems im Hinblick auf wellenlängenaufgelöste Messungen.

### 3.6.3 Aufnahme von REMPI-Spektren größerer Moleküle

Die Messung von schwerer verdampfbareren Molekülen ist eine Grundvoraussetzung für die Anwendung von Ionisationslabeln, da diese Methode ansonsten auf kleine Analytmoleküle beschränkt bliebe. Die Verdampfung von schwerflüchtigen Verbindungen gestaltet sich aber mit der Direktverdampfung, bei der die Probe flüssig angesaugt und in der heißen Transferline verdampft wird, als schwierig (vgl. 3.4.2.4). Die in den REMPI-Spektren immer wieder auftretenden Intensitätssprünge mit den gleichzeitig einhergehenden starken Druckschwankungen in der Ionenquelle erforderten die Entwicklung der druckregulierten Verdampferstufe (vgl. 3.4.2.5). Die Funktionstüchtigkeit dieser Verdampferstufe wurde zunächst am Beispiel der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) getestet und durch den Vergleich mit Literaturdaten verifiziert.

Abbildung 42 zeigt die mittels MPLI aufgenommenen REMPI-Spektren von Anthracen, Pyren und Benzo[a]pyren in einem Bereich von 230 nm bis 300 nm und einer spektralen Auflösung von 0,1 nm.

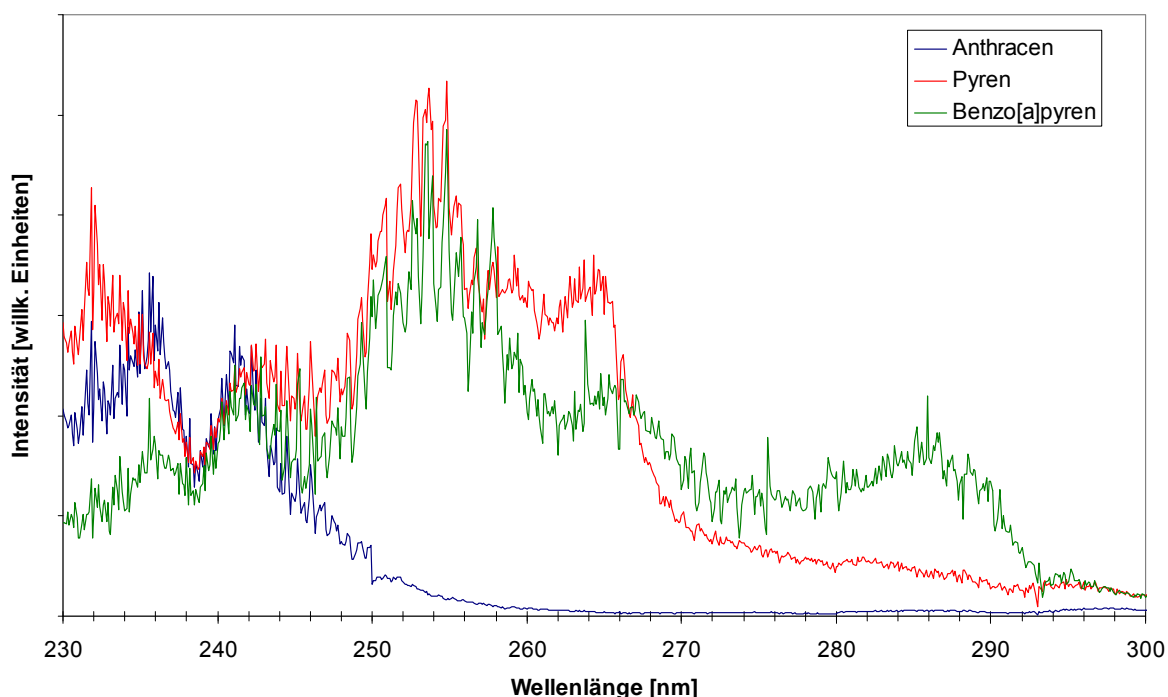


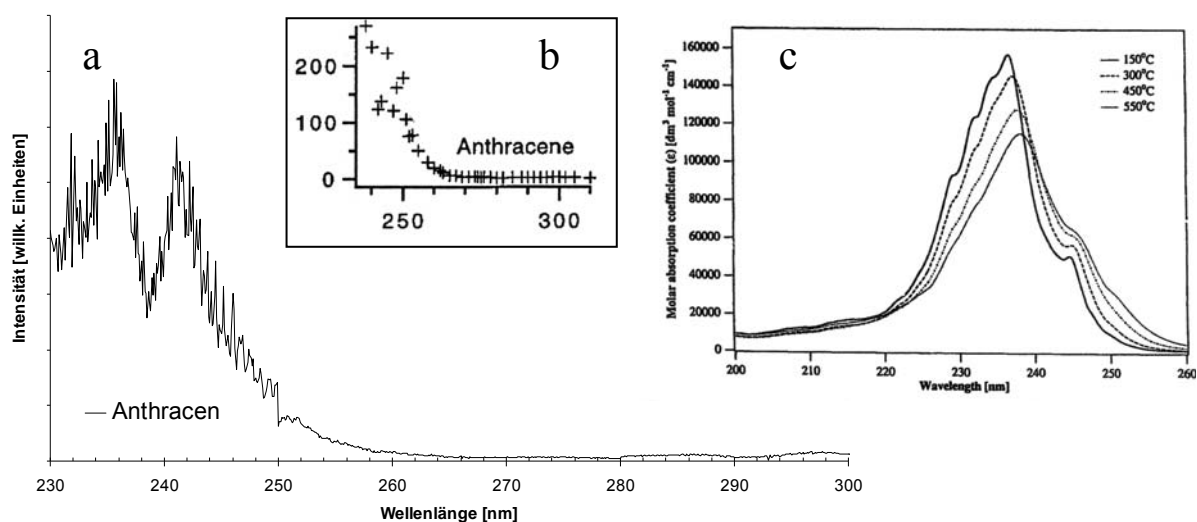
Abbildung 42: (1+1) REMPI-Spektren von Anthracen, Pyren und Benzo[a]pyren mit einer Auflösung von 0,1 nm.

Mit Hilfe der druckregulierten Verdampferstufe lassen sich auch für schwer verdampfbare Moleküle REMPI-Spektren ohne Intensitätssprünge aufnehmen. Aufgrund der hier gezeigten

Messung und dem in Kapitel 3.4.2.5 beschriebenen Vergleich kann von einer gleichmäßigen Verdampfung ausgegangen werden.

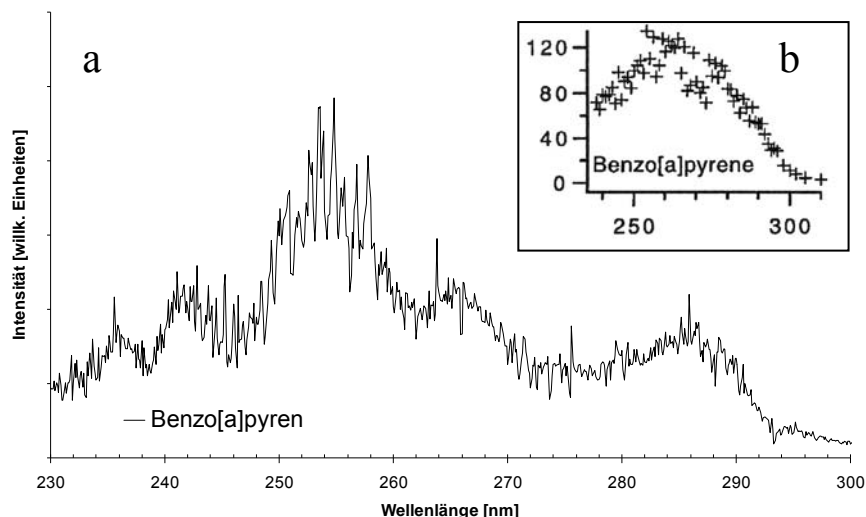
Bei der Betrachtung der REMPI-Spektren (Abb. 42) zeigt Anthracen eine starke Ionenausbeute bei kleinen Wellenlängen um 235 nm. Werden die Ringsysteme größer, vergrößert sich auch der Wellenlängenbereich, in dem eine Ionisation mit hohen Ausbeuten erreicht werden kann.

Die Übereinstimmung mit Literaturdaten ist nur beim Anthracen gegeben (Abb. 43). Dies wird sowohl an den REMPI-Messungen von Haefliger et al. und Rink et al. als auch an den Gasphasen-UV-Absorptionsspektren deutlich <sup>[92-94]</sup>.



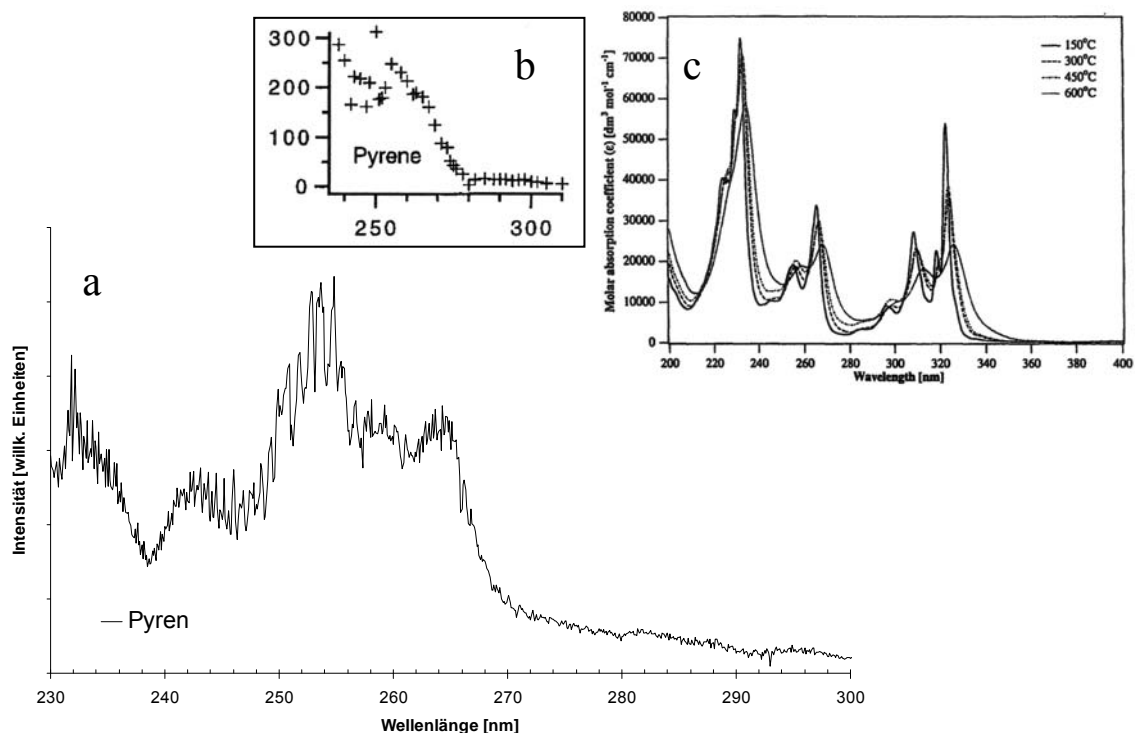
**Abbildung 43: Vergleich von Anthracenspektren. a: (1+1) REMPI-Messung mittels MPLI; b: REMPI-Messung desorbierter Moleküle <sup>[94]</sup>; c: Gasphasen-UV-Absorptionsmessung <sup>[93]</sup>.**

Der Vergleich bei Benzo[a]pyren (Abb. 44) und Pyren (Abb. 45) ist nicht so eindeutig wie bei Anthracen. Zwar lassen die Messungen von Haefliger et al. durch ihre geringe spektrale Auflösung einen großen Interpretationsspielraum zu, aber vor allem beim Benzo[a]pyren zeigt das mit der MPLI aufgenommene REMPI-Spektrum mehr Struktur.



**Abbildung 44: Vergleich von Benzo[a]pyrenspektren. a: (1+1) REMPI-Messung mittels MPLI; b: REMPI-Messung desorbierter Moleküle <sup>[94]</sup>.**

Auch der dargestellte Vergleich der REMPI-Spektren des Pyrens mit dem Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum zeigt nur wenig Übereinstimmung. Hier kann allenfalls eine ähnliche Peakstruktur, aber mit stark variierender Intensitätsverteilung erkannt werden. Die Erklärung dafür liefert der den Absorptionsprozess bestimmende Schritt <sup>[92]</sup>.



**Abbildung 45: Vergleich von Pyrenspektren. a: (1+1) REMPI-Messung mittels MPLI; b: REMPI-Messung desorbierter Moleküle <sup>[94]</sup>; c: Gasphasen-UV-Absorptionsmessung <sup>[93]</sup>.**

Ist die Absorption des ersten Photons limitierend, nähern sich REMPI- und Absorptionsspektrum einander an. Dies ist dann der Fall wenn die Steigung im Power-Plot (vgl. 3.6.1) gegen 2 geht. Liegt die Steigung im Power-Plot zwischen 0 und 1, was in erster Linie bei großen aromatischen Systemen mit hohen Absorptionsquerschnitten auftritt, ist die Absorption des zweiten Photons entscheidend. Die spektroskopischen Eigenschaften werden dann vom angeregten Zustand des Moleküls bestimmt.

### 3.6.4 Ionisationslabel

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe lassen sich mittels Zweiphotonen-Ionisation sehr empfindlich detektieren <sup>[44, 95, 96]</sup>. Substanzklassen ohne aromatisches  $\pi$ -System (Ionophor) hingegen, sind über diesen Ionisationsmechanismus in der Regel nicht resonant und damit nur schlecht anzuregen. Dies ist ein großer Vorteil dieser Methode, da Matrixbestandteile wie Lösungsmittel über den Zweiphotonen-Prozess nicht angeregt werden. Allerdings grenzt diese Tatsache das für Untersuchungen zur Verfügung stehende Analytspektrum stark ein. So sind auch aliphatische Verbindungen nur über die nicht resonante Multiphotonen-Ionisation (MPI) bei hohen Photonendichten ionisierbar. Dies stellt für analytische Fragestellungen keinen Ansatzpunkt dar, weil dabei sehr hohe Analytkonzentrationen bzw. sehr hohe Photonendichten <sup>[22, 97]</sup> vorausgesetzt werden müssen. Um die hohe Selektivität und die hohe Sensitivität der Multiphotonen-Ionisation bei aromatischen Verbindungen im Hinblick auf aliphatische Verbindungen einsetzen zu können, wurde die Idee der Ionisationslabel entwickelt <sup>[98, 99]</sup>. Ein solches Ionisationslabel besteht im Wesentlichen aus drei Teilen:

(I) Dem Ionophor, welcher in Wechselwirkung mit dem Laserlicht tritt und durch einen Multiphotonen-Prozess ionisiert wird.

(II) Der reaktiven Ankergruppe, die eine kovalente Verknüpfung zwischen dem Analytmolekül und dem Label erlaubt.

(III) Dem Spacer, der zwischen Ionophor und Ankergruppe platziert ist. Durch ihn treten keine Wechselwirkungen zwischen Ionophor und Ankergruppe auf und er verringert eine sterische Hinderung der funktionellen Ankergruppe durch den Ionophor.

Wie von Schiewek et al. gezeigt werden konnte, ist der Einsatz von Ionisationslabeln für die massenspektrometrische Detektion von Alkoholen, Aminen und organischen Säuren möglich

<sup>[100]</sup>. Das dabei verwendete Ionisationslabel auf Anthracen-Basis wurde sowohl in der HPLC-, als auch in der GC-MS-Kopplung verwendet.

In dieser Arbeit bestand die Aufgabe darin, speziell für die gaschromatographische Kopplung geeignete Label zu entwickeln.

Label, die für den Einsatz in der GC entwickelt werden, müssen in erster Linie gut verdampfbar sein. Da die Verdampfbarkeit und damit die GC-Gängigkeit von Molekülen in der Regel mit steigender Molekülmasse sinkt, sollte das Labelmolekül eine möglichst geringe Masse besitzen. Schwere Label würden das Spektrum der Analytmoleküle auf kleine, leichte Substanzen reduzieren.

Neben einer geringen Masse muss ein Label auch ein Ionophor besitzen. Hier kommen einkernige aromatische Systeme, wie Benzol-Derivate, in Frage. Ziel ist es, die Anregung des Ionophors so zu manipulieren, dass eine optimale Ionisation erreicht werden kann. Da die Anregung mittels Zweiphotonen-Ionisation eine hohe Photonendichte erfordert, welche nur von Lasern zur Verfügung gestellt werden kann, soll die Ausrichtung der Ionisationslabel die Anregbarkeit bei Festfrequenzlaserwellenlängen berücksichtigen. Dabei stehen in dem für REMPI-Prozesse interessanten Bereich zwischen ca. 200 nm und 300 nm nur wenige Laserwellenlängen zur Verfügung. Dies ist zum Einen der KrF-Excimer-Laser mit einer Emission bei 248 nm und zum Anderen die 4. bzw. 5. Harmonische des Nd:YAG-Lasers bei 266 nm und 212,8 nm. Die Wellenlängenbereiche zwischen diesen von Festfrequenzlasern erzeugten Werten können über optische parametrische Oszillatoren abgedeckt werden. Diese haben allerdings einen sehr hohen Anschaffungspreis, geringe Repetitionsraten sowie hohe Puls-zu-Puls-Fluktuationen und eine komplexe Handhabung. Vor allem die geringe Repetitionsrate ist bei der Kopplung mit chromatographischen Systemen wie der Gaschromatographie problematisch, da Aufnahmezeiten von  $> 1$  Hz nur erreicht werden können, wenn die Summation der Spektren der einzelnen Laserpulse klein gehalten wird. Im Hinblick auf chromatographische Anwendungen bietet der Einsatz von Festfrequenzlasern hier deutliche Vorteile, da mit geringeren Kosten deutlich höhere Repetitionsraten erzielt werden und so Chromatogramme auch mit 2 Hz oder 5 Hz aufgenommen werden können.

Die Messung der einkernigen Aromaten in Kapitel 3.6.2 lieferte erste Ansatzpunkte über den Einfluss von unterschiedlichen Substituenten am Ringsystem auf das Ionisationsvermögen. Mit den in Abbildung 46 gezeigten REMPI-Spektren von 4-Fluortoluol und p-Xylol wurden zwei Labelgrundgerüste identifiziert, die beide um die Wellenlänge von 266 nm eine erhöhte Ionenausbeute aufweisen. Ebenfalls zeigte sich bei diesen Messungen, dass bei den einkerni-

gen Aromaten die Ionisationsausbeute bei 266 nm besser ist als bei 248 nm. Bei Wellenlängen kleiner als 230 nm konnte keinerlei Anregung festgestellt werden. Aus diesem Grund wurden GC-gängige Ionisationslabel für die Festfrequenzlaserwellenlänge von 266 nm entwickelt.

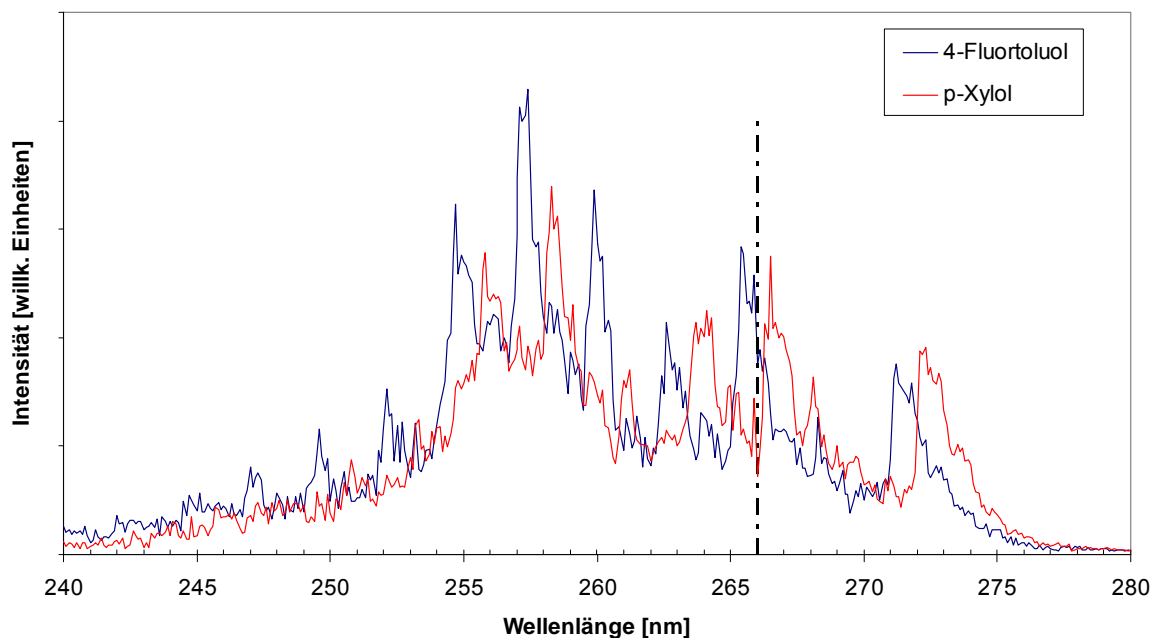


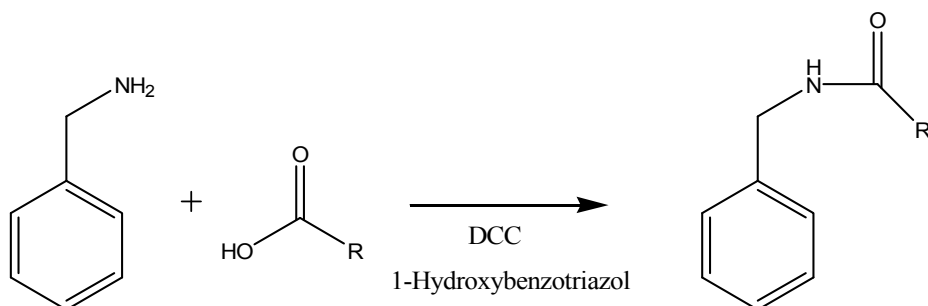
Abbildung 46: (1+1) REMPI-Spektren von p-Xylol und 4-Fluortoluol im Bereich von 240 nm bis 280 nm. Die gestrichelte Linie markiert 266 nm.

### 3.6.4.1 Labelentwicklung

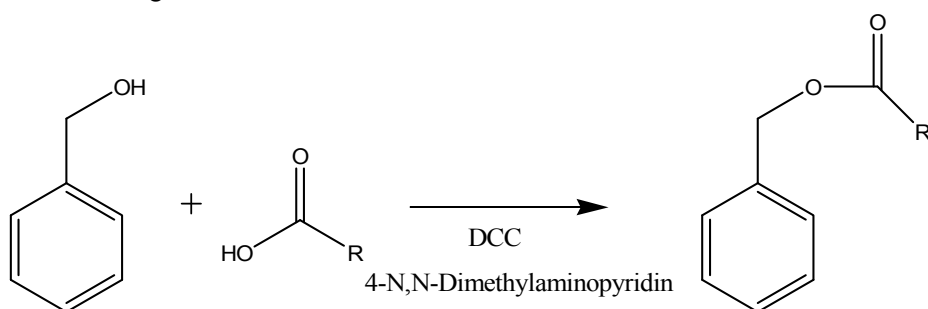
Wie schon beschrieben, setzt sich ein Ionisationslabel aus drei Teilen, dem Ionophor, dem Spacer und der Ankergruppe zusammen. Um den Einfluss der einzelnen Komponenten auf die Ionisierbarkeit zu überprüfen, wurden verschiedene potentielle Labelmoleküle mit Analytmolekülen umgesetzt und aufgereinigt. Durch die Ausrichtung der Arbeit kommen als Analytmoleküle in erster Linie Alkohole und Carbonsäuren in Betracht. Eine unter schonenden Bedingungen ablaufende Derivatisierungsreaktion für Carbonsäuren ist die Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) -vermittelte Reaktion mit Aminen und Alkoholen<sup>[101]</sup> sowie die Umsetzung der Alkohole zum Silylether. Die hier verwendeten Derivatisierungsreaktionen sind exemplarisch in Abbildung 47 gezeigt.



Amidbildung:



Esterbildung:



Silyletherbildung:

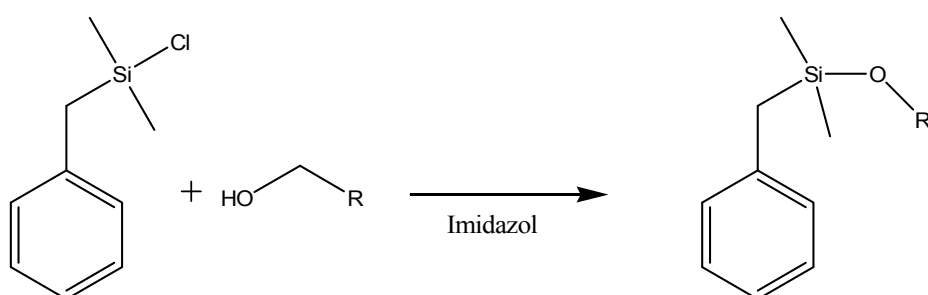


Abbildung 47: Schematische Darstellung der verwendeten Derivatisierungsreaktionen.

Die Aufreinigung der Derivate erfolgte entweder über eine Kieselgelsäule (TLC Kieselgel 60G, Merck, Darmstadt, Deutschland) oder mittels präparativer Medium Pressure Liquid Chromatographie (MPLC) über eine RP-8-Säule (Lobar A (240-10), LiChroprep RP-8 (40-63  $\mu\text{m}$ ), Merck, Darmstadt, Deutschland). Die getrockneten Substanzen wurden durch NMR und Elementaranalyse (vgl. 5.4.5 und 5.4.6) auf ihre Reinheit untersucht, anschließend wurde ein REMPI-Spektrum aufgenommen. Auf diese Weise konnten Störungen durch nicht umgesetzte Derivatisierungsreagenzien bei den REMPI-Messungen sowie Probleme durch unterschiedliche Derivatisierungsausbeuten vermieden werden.

### 3.6.4.2 Verschiedene Ankergruppen

Die Ankergruppe ist der Teil des Labelmoleküls, mit dem die Kopplung an den Analyten erfolgt. Entscheidend für die Auswahl der Ankergruppe ist die Struktur der Analytmoleküle und eine Derivatisierungsreaktion, die mit möglichst hoher Ausbeute abläuft. Ebenfalls von Interesse ist die Reaktionsgeschwindigkeit, welche für die ersten Versuche jedoch zunächst vernachlässigt wurde. Als Modellanalyt wurde Palmitinsäure ausgewählt, da ein späterer Anwendungsschwerpunkt bei Fettsäuren und Fettalkoholen gesetzt werden sollte.

In Abbildung 48 sind die REMPI-Spektren von N-(4-Fluorbenzyl)palmitamid und 4-(Fluorbenzyl)palmitat gezeigt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Spektren normiert. Dazu wurde der Anstieg der Signalintensität des REMPI-Spektrums im Bereich zwischen 240 nm und 245 nm gleich gehalten.

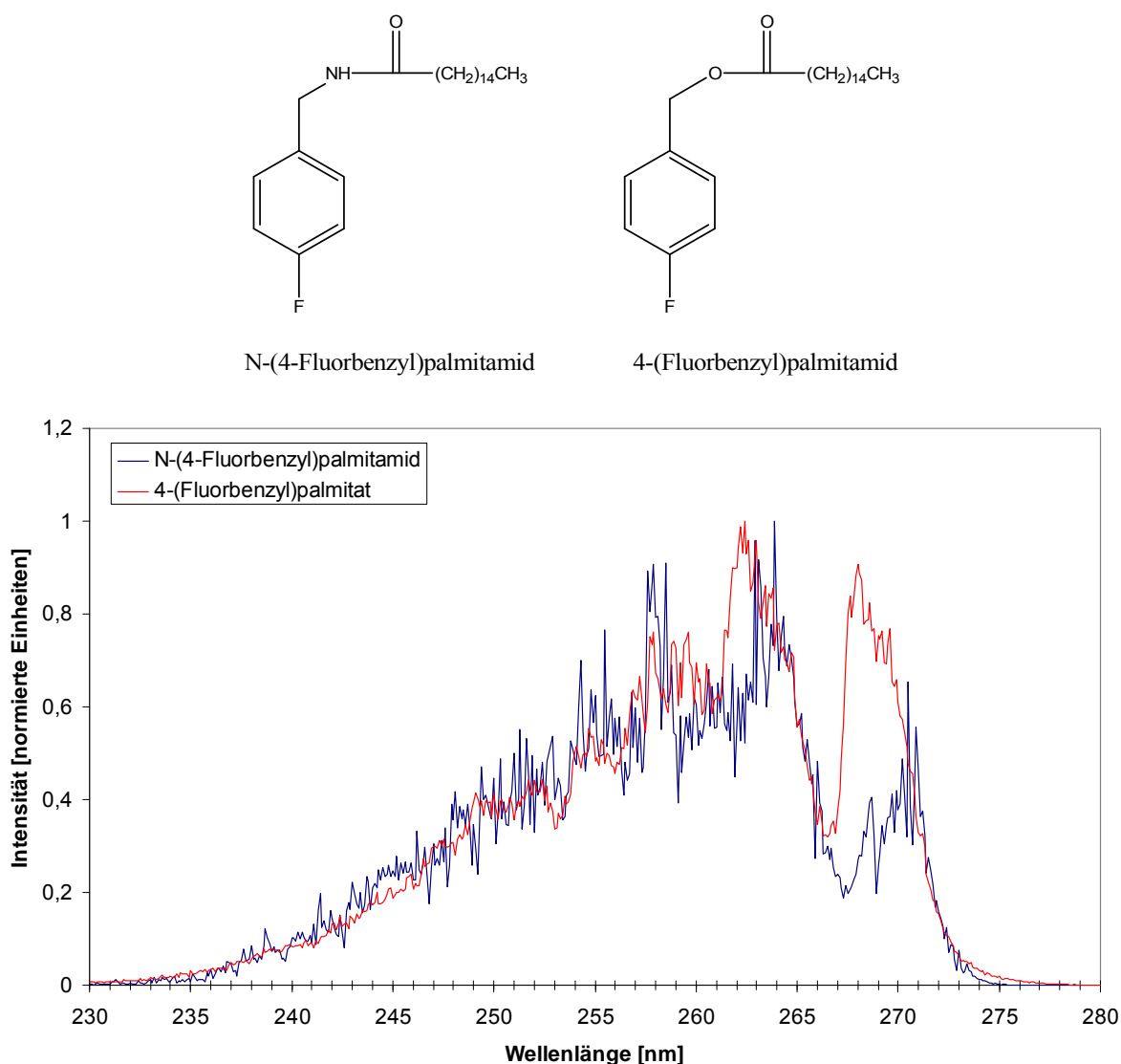


Abbildung 48: (1+1) REMPI-Spektren von N-(4-Fluorbenzyl)palmitamid und 4-(Fluorbenzyl)palmitat.

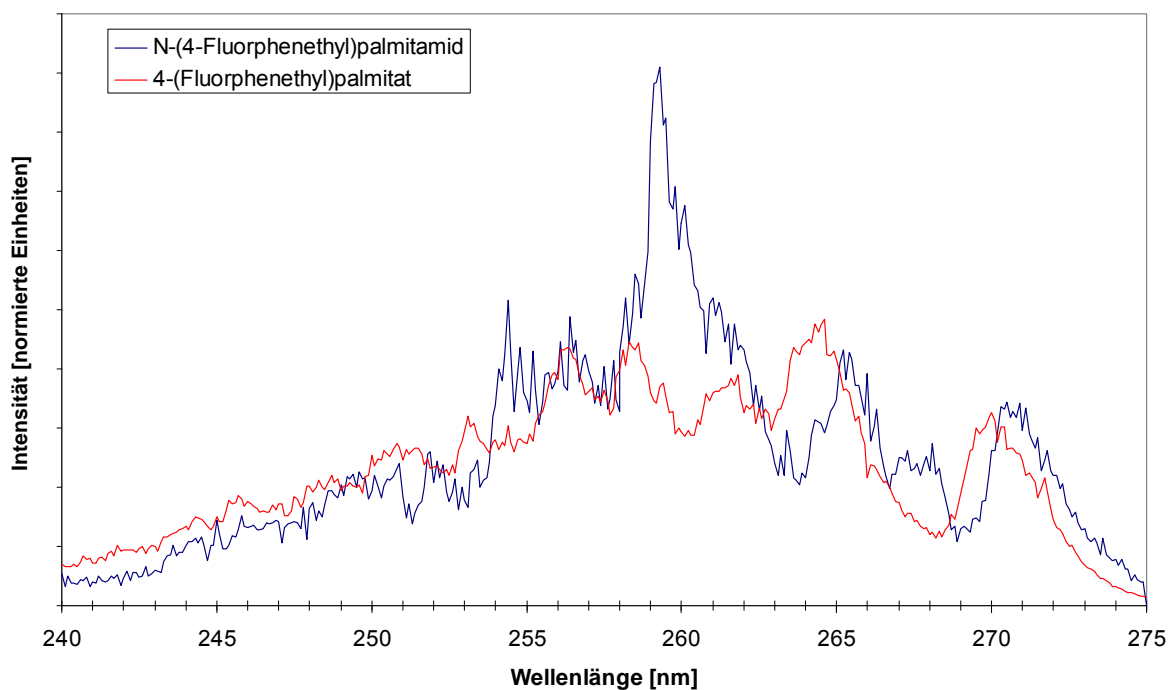
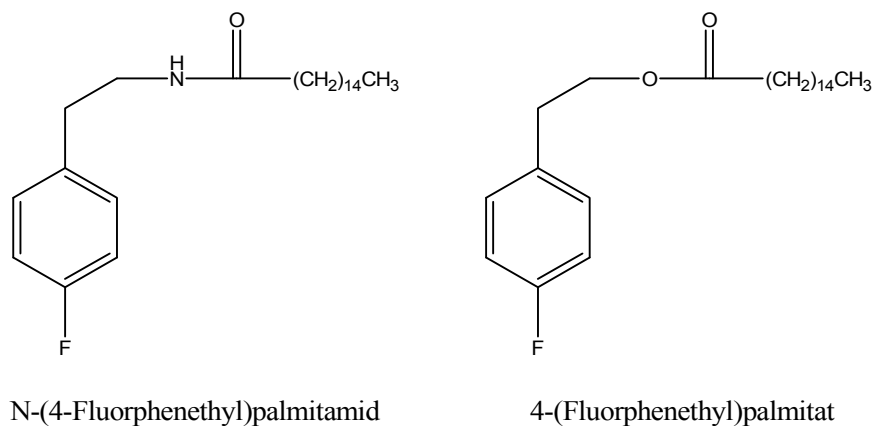
Die REMPI-Spektren beider Analyt-Label-Kombinationen besitzen eine ähnliche Struktur, lediglich die Intensität der 0-0-Bande bei ca. 270 nm zeigt erkennbare Unterschiede. Weiterhin ist eine geringe Blauverschiebung beim Ester zu erkennen. Wird aber der Vergleich zu dem in Abbildung 46 gezeigten p-Fluortoluol gezogen, welches den Grundbaustein dieser Verbindung darstellt, zeigen sich deutliche Unterschiede. Die gesamte Schwingungsstruktur, welche das p-Fluortoluol zeigt, ist bei den umgesetzten Labeln praktisch nicht mehr zu erkennen. Der Grund dafür wurde schon bei den Spektren der Xylole (vgl. 3.6.2) diskutiert. Das Schwingungsspektrum eines einkernigen Aromaten ist danach umso breiter, je mehr Substituenten sich am Ring befinden oder je größer die intramolekularen Wechselwirkungen der Substituenten sind<sup>[88-90]</sup>. In diesem Fall ändert sich am Substitutionsmuster nichts. Das Fluoratom steht in allen Fällen in para-Position zu der Methylgruppe. Der Grund für die verringerte Schwingungsstruktur muss somit in den intramolekularen Wechselwirkungen liegen. Die entscheidende Frage ist, welchen Abstand Atome in der aliphatischen Kette zum Ring einnehmen müssen, um keinen nennenswerten Einfluss mehr auf das Ionisationsverhalten zu haben. Dies wird im Speziellen bei der Betrachtung der Spacerlängen (vgl. 3.6.4.4) diskutiert.

Ein weiteres Beispiel für die Verknüpfung über verschiedene Ankergruppen ist der Vergleich der REMPI-Spektren von N-(4-Fluorphenethyl)palmitamid und 4-(Fluorphenethyl)palmitat (Abb. 49). Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich von den zuvor gezeigten durch eine zusätzliche Methylengruppe im Spacer.

Bei diesem Vergleich zeigt sich ein ähnliches Bild wie zuvor. Das Spektrum des Amids ist gegenüber dem des Esters leicht zu längeren Wellenlängen verschoben. Auch die Struktur der Spektren stimmt gut überein. Der Vergleich der Amide zeigt, dass die Strukturierung beim N-(4-Fluorbenzyl)palmitamid nicht so stark ausgeprägt ist. Bei den Estern ist ebenfalls beim 4-(Fluorbenzyl)palmitat weniger Schwingungsstruktur im Bereich von 255 nm bis 263 nm zu erkennen.

Werden die beiden Amide sowie die beiden Ester direkt miteinander verglichen, zeigt sich, dass eine zusätzliche Methylengruppe im Spacer das Spektrum um ca. 2 nm ins Rote verschiebt. Allgemein lässt sich bei der Betrachtung der Spektren in den Abbildungen 46, 48 und 49 ein Trend erkennen. Die betrachteten Substanzen unterscheiden sich jeweils nur durch eine funktionelle Gruppe. Dabei wird deutlich, dass jeweils diejenige Substanz ein weniger nach Rot verschobenes Spektrum generiert, deren funktionelle Gruppe die größere Elektronegativität besitzt und damit die Elektronendichte im Ring herabsetzt. Neben der Elektronegativität

muss auch die Möglichkeit von Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen  $\pi$ -System und den freien Elektronenpaaren des verknüpfenden Atoms in Betracht gezogen werden.



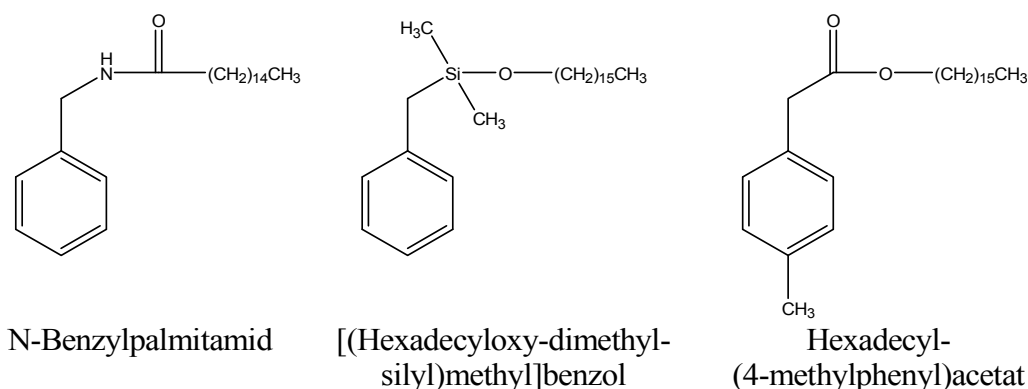
**Abbildung 49: (1+1) REMPI-Spektren von N-(4-Fluorphenethyl)palmitamid und 4-(Fluorphenethyl)palmitat.**

Beim Vergleich von p-Xylol und p-Fluortoluol befindet sich das Fluoratom direkt am aromatischen  $\pi$ -System und verringert dort die Elektronendichte. Beim N-(4-Fluorbenzyl)palmitamid und 4-(Fluorbenzyl)palmitat befinden sich neben dem stark elektronegativen Fluor keine weiteren elektronenziehenden Gruppen direkt am Ring, trotzdem unterscheiden sich die REMPI-Spektren deutlich. Der zusätzliche Einfluss auf das Ionisationsverhalten muss somit von den elektronegativen Atomen der Ankergruppe ausgehen. Wird nun der Spacer um

eine Methylengruppe verlängert, werden auch die elektronegativen Atome weiter vom  $\pi$ -System entfernt. Daraus resultiert die Verschiebung zu längeren Wellenlängen, wie sie beim Vergleich von 4-(Fluorbenzyl)palmitat und 4-(Fluorphenethyl)palmitat in Abbildung 54 zu erkennen ist. Doch obwohl die stark elektronegativen Gruppen nun weiter vom Ring entfernt sind, zeigt sich im Vergleich mit 4-Fluortoluol noch immer ein Einfluss auf das REMPI-Spektrum. Dies legt den Schluss nahe, dass nicht nur über die Elektronegativität, sondern auch über die Wechselwirkung von freien Elektronenpaaren der reaktiven Ankergruppe mit dem  $\pi$ -System des aromatischen Rings argumentiert werden muss.

Ein weiteres Beispiel für die Auswirkung von unterschiedlich aufgebauten Labeln auf das Ionisationsverhalten zeigt die Abbildung 50. Hier werden die einfach substituierten Verbindungen N-Benzylpalmitamid und [(Hexadecyloxy-dimethyl-silyl)methyl]benzol mit dem Hexadecyl-(4-methylphenyl)acetat, welches eine dem Xylol analoge Struktur besitzt, verglichen. Obwohl dieser Vergleich nicht so aussagekräftig ist, da mehrere funktionelle Gruppen verändert wurden, lassen sich auch hier interessante Zusammenhänge erkennen.

Für das N-Benzylpalmitamid zeigt sich eine geringe Rotverschiebung, die aufgrund der Einfachsubstitution auch zu erwarten ist. Gleichzeitig ist die Bande des 0-0-Übergangs weiter ins Rote verschoben als dies z.B. beim Toluol (Abb. 40) der Fall ist. Hier lassen sich erneut die vom Stickstoff ausgehende stärkere Elektronegativität sowie das freie Elektronenpaar anführen. Die Banden des [(Hexadecyloxy-dimethyl-silyl)methyl]benzols sind im Gegensatz dazu deutlich ins Rote verschoben und zeigen ein ähnliches Spektrum wie das Hexadecyl-(4-methylphenyl)acetat, welches durch die zwei Methylengruppen am Ring ebenfalls nach Rot verschoben ist. Ob diese starke Verschiebung des Silylethers allein durch die geringere Elektronegativität verursacht wird, ist zu bezweifeln. Wahrscheinlicher ist, dass die Verschiebung auf Grund von intramolekularen Wechselwirkungen zwischen dem  $\pi$ -System des Aromaten und dem Siliciumatom erklärt werden kann.



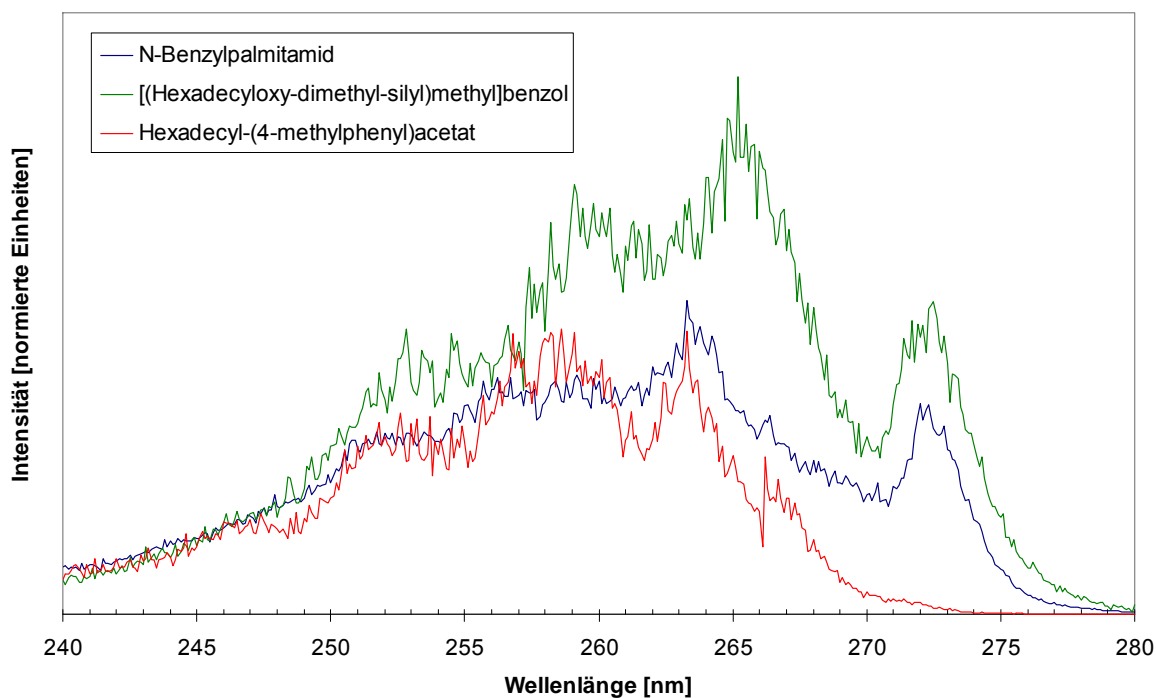


Abbildung 50: (1+1) REMPI-Spektren von N-Benzylpalmitamid, [(Hexadecyloxy-dimethyl-silyl)methyl]benzol und Hexadecyl-(4-methylphenyl)acetat.

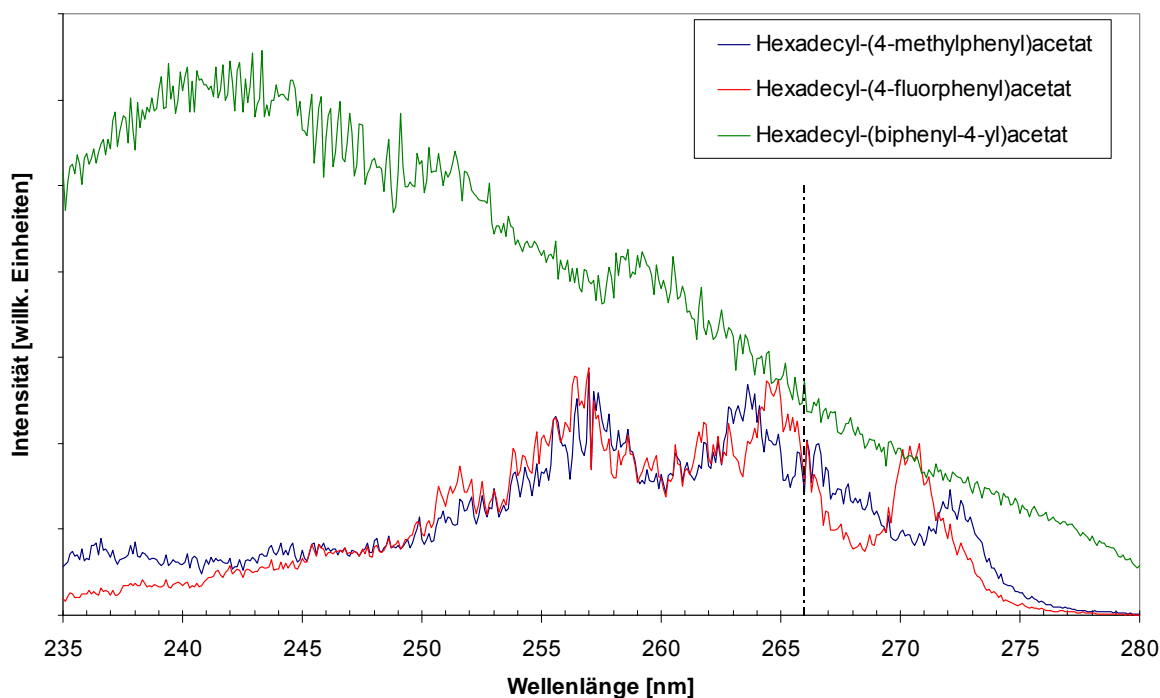
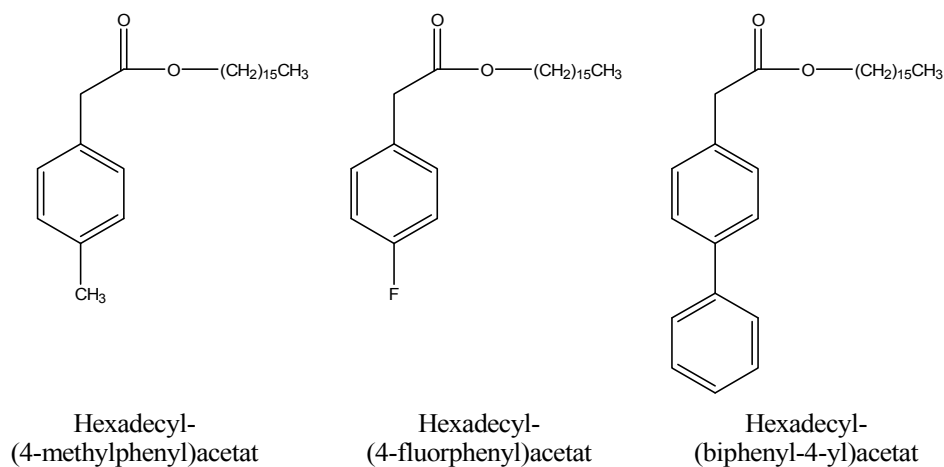
### 3.6.4.3 Verschiedene Substituenten am Ionophor

Bei der Auswahl der Substituenten, mit denen der Ionophor beeinflusst werden sollte, wurde einerseits auf ein möglichst geringes Molekulargewicht, um eine gute Verdampfbarkeit zu gewährleisten, und andererseits auf eine gute Ionenausbeute und damit eine gute Signalintensität der Label geachtet. Den Ausgangspunkt bildeten dabei die Messungen der Benzol-Derivate, durch die eine Vorauswahl getroffen werden konnte. Als untauglich erwiesen sich dabei z.B. Iod- und Chlor-Verbindungen. Diese zeigten, als Benzol-Derivate vermessen, schlechte Ionenausbeuten, was beim Chlorbenzol zusätzlich mit der Verringerung der Signalintensität durch das Isotopenmuster einhergeht.

Als vielversprechende Substituenten wurden ausgehend von den Messungen des p-Xylols und des 4-Fluortoluols (Abb. 46) ein Methyl- oder ein Fluor-Substituenten enthaltendes System identifiziert. Diese zeichnen sich durch ein geringes Molekulargewicht und eine hohe Ionenausbeute aus.

Es wurde ebenfalls mit dem langkettigen Palmitylalkohol bzw. der Palmitinsäure als Musteranalyt gearbeitet. Abbildung 51 zeigt die Ester von Palmitylalkohol mit p-Fluorphenyllessig-

säure, p-Methylphenyllessigsäure und Biphenyllessigsäure. Die Umsetzung erfolgte über die in Kapitel 3.6.4.1 beschriebene Reaktion.



**Abbildung 51: (1+1) REMPI-Spektren von Hexadecyl-(4-methylphenyl)acetat, Hexadecyl-(4-fluorophenyl)acetat und Hexadecyl-(biphenyl-4-yl)acetat.**

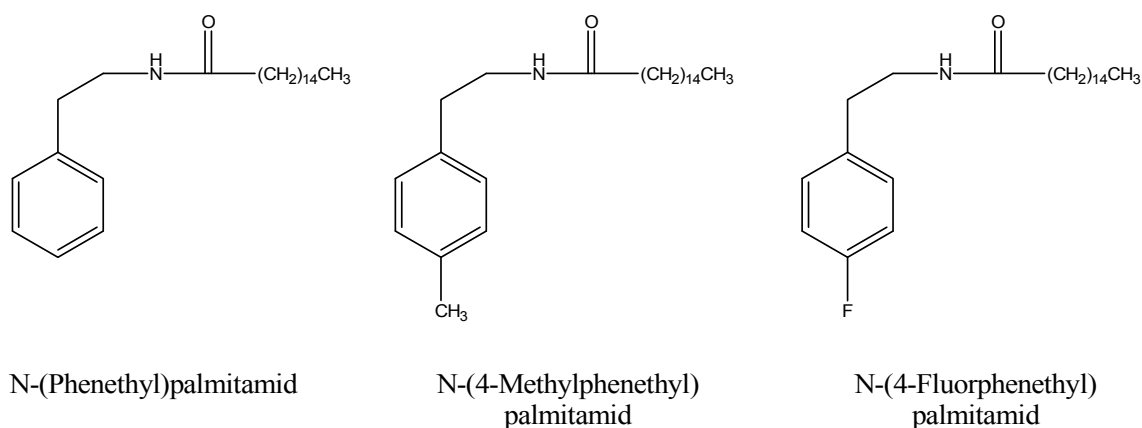
Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Abbildungen wurde hier keine Normierung vorgenommen, da der Vergleich mit dem Biphenyl ansonsten nicht aussagekräftig wäre. Das Hexadecyl-(4-methylphenyl)acetat und das Hexadecyl-(4-fluorophenyl)acetat zeigen bis 260 nm ein fast identisches Spektrum. Bei längeren Wellenlängen zeigt sich auch hier das schon diskutierte Verhalten der Rotverschiebung. Das Hexadecyl-(4-methylphenyl)acetat mit der elektro-

nenschiebenden Methylgruppe ist um ca. 2 nm weiter ins Rote verschoben, als das mit der elektronegativeren Fluorgruppe substituierte Hexadecyl-(4-fluorphenyl)acetat. Beim Vergleich dieser beiden Spektren mit dem des Hexadecyl-(biphenyl-4-yl)acetats zeigt sich eine deutlich veränderte Struktur aufgrund der Vergrößerung des aromatischen Systems. Das Maximum der Ionenausbeute liegt bei ca. 240 nm und fällt gegen längere Wellenlängen ab.

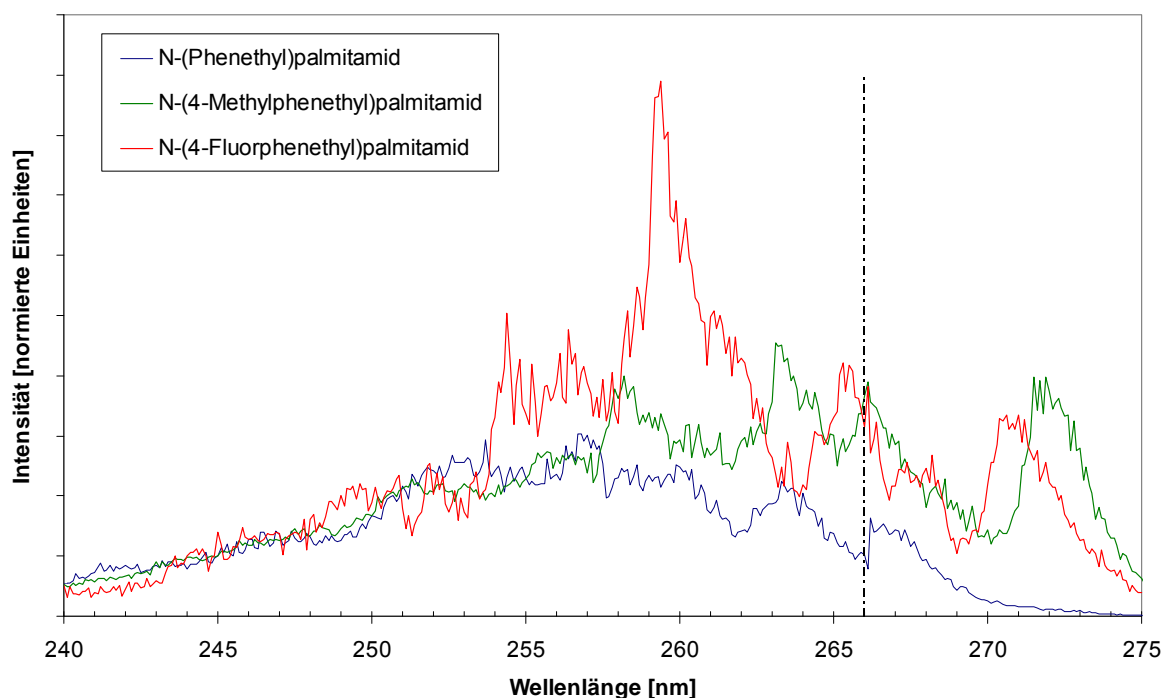
Bei der Suche nach Labeln, die bei Festfrequenzlaserwellenlängen optimal sind, zeigte sich, dass die Vergrößerung des aromatischen Systems, wie im Fall des Biphenyl-Derivats, für den frequenzvervierfachen Nd:YAG-Laser ( $\lambda_{em} = 266 \text{ nm}$ ) keinen wesentlichen Vorteil bringt. Allerdings würde sich beim Einsatz eines KrF-Excimer-Lasers, der bei 248 nm emittiert, eine um den Faktor 10 bessere Ionenausbeute bemerkbar machen.

Der in dieser Arbeit auf die Verdampfbarkeit gelegte Fokus führt zurück zum Hexadecyl-(4-methylphenyl)acetat und zum Hexadecyl-(4-fluorphenyl)acetat. Bei beiden Verbindungen ergibt sich weder bei 248 nm noch bei 266 nm ein Unterschied in der Ionenausbeute. Es zeigt sich zudem, dass durch die Verbreiterung der Schwingungsstruktur bei den gelabelten Analyten kein Intensitätsmaximum bei 266 nm liegt, wie dies bei den Grundsubstanzen p-Xylol und 4-Fluortoluol der Fall ist. Das Verhältnis zwischen der Ionenausbeute bei den beiden Festfrequenzlaserwellenlängen ( $\lambda_{em} = 248 \text{ nm}$  bzw.  $\lambda_{em} = 266 \text{ nm}$ ) liegt bei 1 zu 3 zugunsten der 4. Harmonischen des Nd:YAG-Lasers.

Abbildung 52 zeigt den Vergleich der REMPI-Spektren der Phenethylpalmitamide, die durch die Umsetzung von Phenethylamin, 4-Methylphenethylamin bzw. 4-Fluorphenethylamin mit Palmitinsäure hergestellt wurden.







**Abbildung 52: (1+1) REMPI-Spektren von N-(Phenethyl)palmitamid, N-(4-Methylphenethyl)palmitamid und N-(4-Fluorphenethyl)palmitamid.**

Auch hier zeigt sich der Einfluss der elektronenschiebenden und -ziehenden Gruppen, so dass das Spektrum von N-(4-Methylphenethyl)palmitamid etwas zu längeren Wellenlängen verschoben ist. Im Hinblick auf die Laserwahl bietet die Ionisation bei 266 nm leichte Vorteile. Bei dieser Wellenlänge besitzt das N-(4-Methylphenethyl)palmitamid ein Intensitätsmaximum. Auch beim N-(4-Fluorphenethyl)palmitamid ist eine akzeptable Ionenausbeute gegeben, obwohl das Maximum knapp verfehlt ist. Im Gegensatz zu diesen beiden Substanzen zeigt sich bei dem einfach substituierten N-(Phenethyl)palmitamid eine deutlich geringere Ionenausbeute bei 266 nm. Bei dieser Verbindung wäre eine Ionisation bei 248 nm geringfügig vorteilhafter.

Im Allgemeinen zeigen die dargestellten Spektren der gelabelten Modellanalyten eine Abhängigkeit, die sich über die elektronenschiebenden und -ziehenden Gruppen erklären lässt. Die ausgeprägte Schwingungsstruktur, wie sie bei kleinen Molekülen beobachtet wird, ist bei den hier betrachteten Modellsubstanzen vermutlich aufgrund von intramolekularen Wechselwirkungen stark verbreitert. Dies zeigt sich vor allem bei einfach substituierten Verbindungen.

Für die Wahl einer Festfrequenzlaserwellenlänge ergibt sich, dass bei monocyclischen aromatischen Verbindungen in der Regel eine höhere Ionenausbeute bei 266 nm erzielt werden kann. Der Vorteil eines frequenzvervierten Nd:YAG-Lasers im Vergleich zu einem KrF-

Excimer-Laser ist dabei jedoch nur gering und liegt je nach Label-Analyt-Kombination bei einer Steigerung der Ionenausbeute um den Faktor 3 bis 5. Der Einsatz von größeren aromatischen Systemen bringt bei der Laserionisation im Allgemeinen eine Steigerung der Ionenausbeuten, die in dem größeren Absorptionsquerschnitt des Ringsystems begründet liegt. Die Verwendung von Ionisationslabeln auf PAK-Basis wurde von Schiewek et al. <sup>[100]</sup> erfolgreich demonstriert. Die Vergrößerung des Labels geht in der Regel mit einer schlechteren Verdampfbarkeit einher und muss so im Zusammenhang mit der Fragestellung diskutiert werden. Für die in dieser Arbeit primär betrachteten Ionisationslabel auf Basis der Benzol-Derivate können sowohl der KrF-Excimer-Laser, als auch der Nd:Yag-Laser verwendet werden. Die beiden ebenfalls verfügbaren Alternativen, der frequenzverfünffachte Nd:YAG-Laser mit  $\lambda_{em} = 212$  nm und der XeCl-Excimer-Laser mit  $\lambda_{em} = 308$  nm eignen sich dagegen kaum.

#### 3.6.4.4 Unterschiedliche Spacerlängen

Die Verwendung von Spacern ist eine vielfach erprobte Methode, um den gegenseitigen Einfluss von verschiedenen Kompartimenten in einem Molekül zu begrenzen. Beispiele dafür lassen sich in der Literatur finden <sup>[102-104]</sup>.

Auch in dieser Arbeit sollte der Einfluss der Spacerlänge auf die Wechselwirkung von Ionophor und Ankergruppe untersucht werden. Dass eine Wechselwirkung besteht, wurde in den vorigen Kapiteln beschrieben. Auch hier ist erneut auf die Größe des Moleküls und damit die Verdampfbarkeit zu achten, so dass ein möglichst kurzer Spacer wünschenswert ist.

Einen ersten Anhaltspunkt für eine günstige Spacerlänge liefert die Messung einer homologen Reihe von Alkylbenzolen (Toluol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Butylbenzol, Hexylbenzol, Decylbenzol) (Abb. 53). Bei der Betrachtung der normierten Spektren zeigt sich, dass ab einer C-Zahl der Alkylkette von zwei kein Unterschied mehr erkennbar ist. Das REMPI-Spektrum des Toluols ist dagegen leicht zu längeren Wellenlängen verschoben.

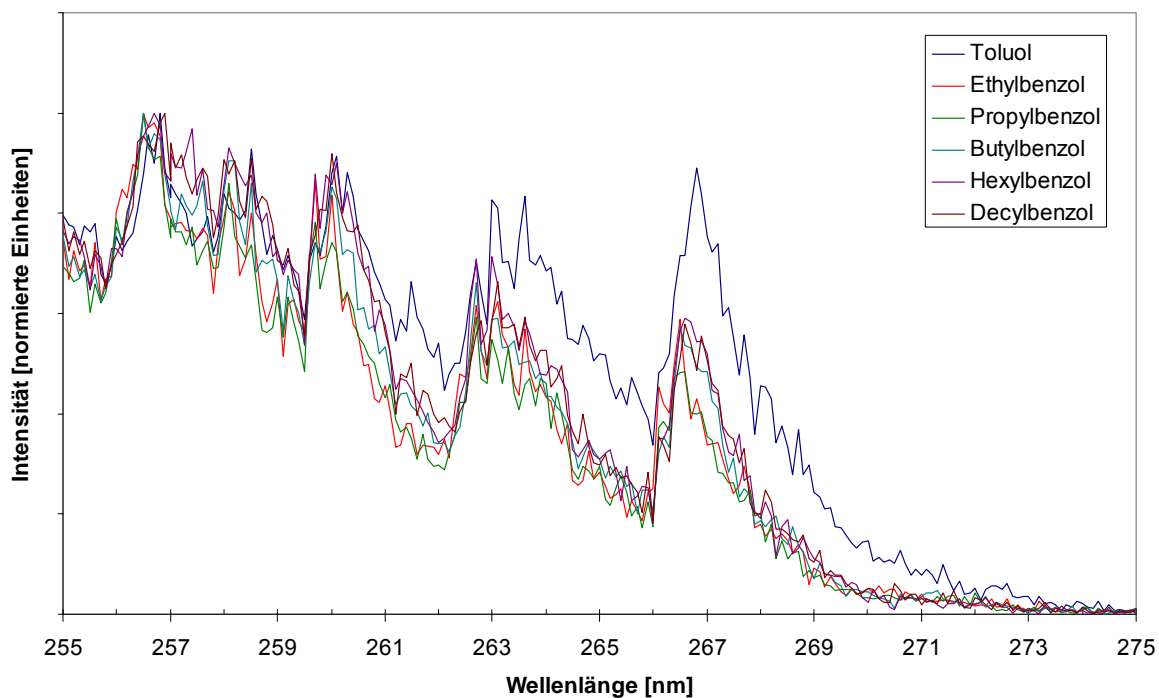


Abbildung 53: Ausschnitt der (1+1) REMPI-Spektren der homologen Reihe der Alkylbenzole.

Im Gegensatz zu den Alkylbenzolen zeigt sich bei den 4-(Fluorbenzyl)palmitaten ein anderes Bild. Wird ausgehend vom 4-(Fluorbenzyl)palmitat eine zusätzliche Methylengruppe in den Spacer eingefügt, lässt sich eine deutliche Rotverschiebung erkennen (Abb. 54).

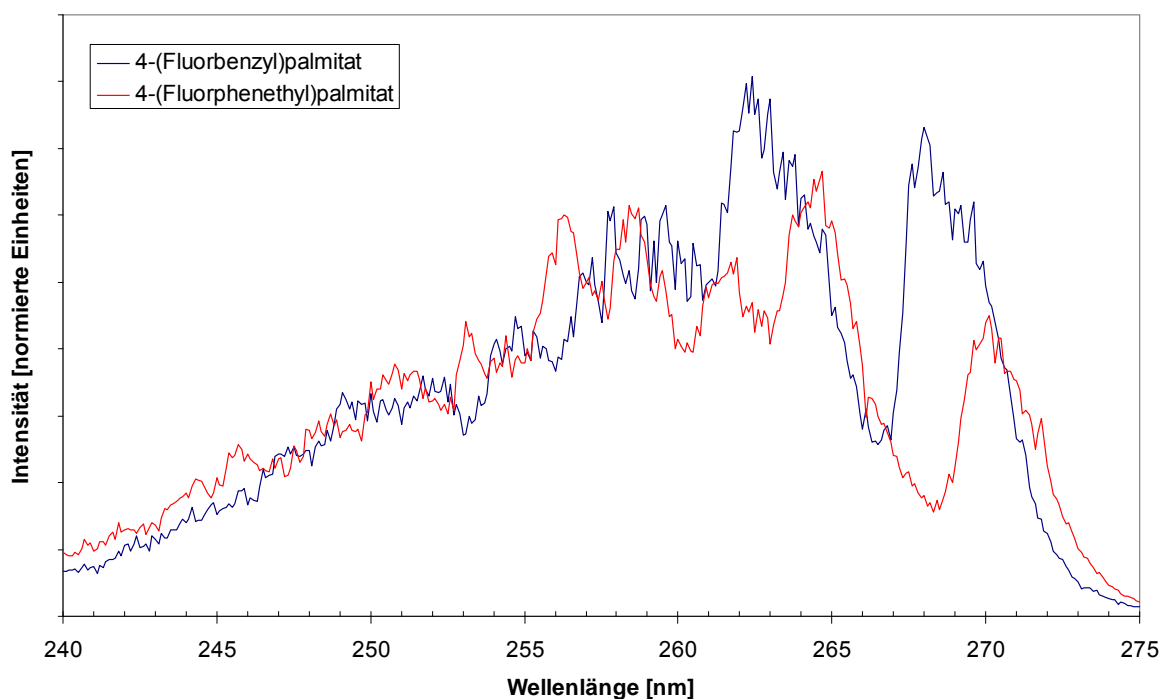


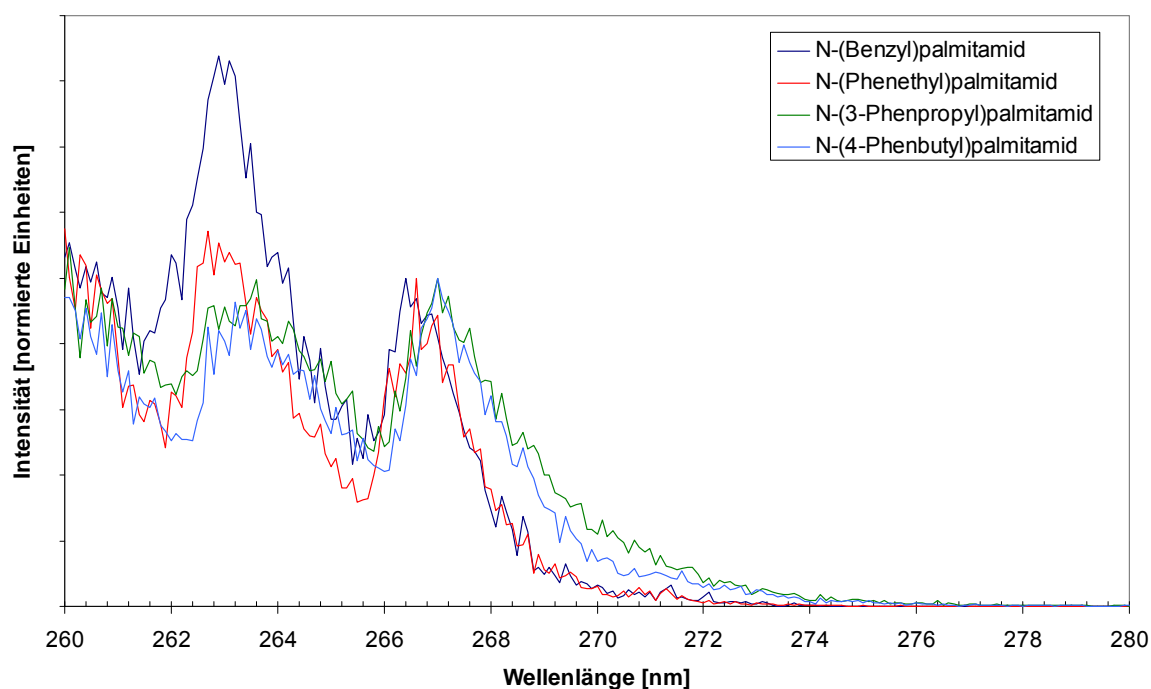
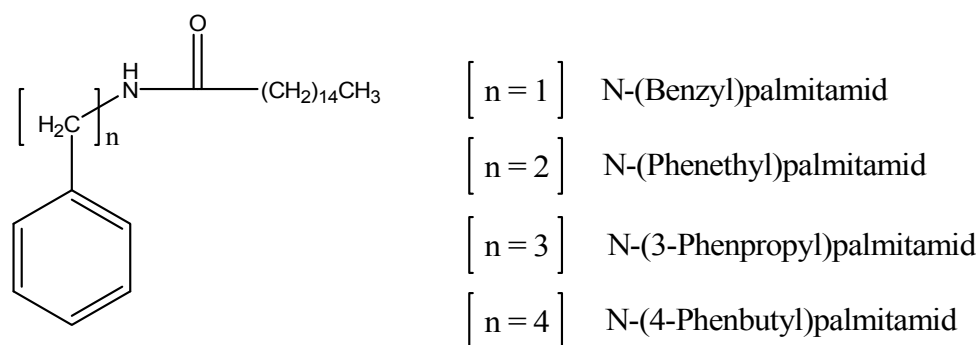
Abbildung 54: (1+1) REMPI-Spektren von 4-(Fluorbenzyl)palmitat und 4-(Fluorphenethyl)palmitat.

Der Grund für die Rotverschiebung liegt in der zusätzlichen Abschirmung der Esterfunktion vom aromatischen System. Die elektronenschiebende Alkylgruppe direkt am Ringsystem führt bei den Alkylbenzolen zu einer Blauverschiebung. Diese wird durch das Abschirmen der Esterfunktion kompensiert mit dem Ergebnis einer Rotverschiebung von ca. 2 nm.

Um eine Aussage über den Einfluss der Spacerlänge auf die Wechselwirkung zwischen Ionophor und reaktiver Ankergruppe treffen zu können, wurden Modellverbindungen eingesetzt. Dazu wurden vier Verbindungen synthetisiert, bei denen der Spacer ausgehend vom N-(Benzyl)palmitamid um jeweils eine Methylengruppe verlängert wurde. Als Analyt wurde erneut Palmitinsäure verwendet und die Verknüpfung mit dem Label über das Amid realisiert. In Abbildung 55 ist ein Ausschnitt der REMPI-Spektren dargestellt. Wie bei den zuvor gezeigten Spektren lässt sich die Verschiebung am Besten an der weit im Roten liegenden Bande des 0-0-Übergangs beurteilen. Aus diesem Grund wurde das Spektrum auf diese Bande normiert. Die Spektren zeigen die erwartete Struktur, wenngleich die Verschiebung schwächer ausfällt als vermutet.

Grundsätzlich führt das Verlängern des Spacers zu einer Abschirmung der Amidfunktion und somit zu einer Verschiebung der Spektren zu längeren Wellenlängen. Erst wenn der Spacer aus drei oder mehr Methylengruppen besteht, zeigt sich im Spektrum kein weiterer Einfluss der Ankergruppe auf den Ionophor. Nicht ganz den Erwartungen entspricht das Ausmaß der Verschiebung. Ausgehend von einer Verschiebung von ca. 2 nm, die bei dem Vergleich der Spektren von 4-(Fluorbenzyl)palmitat und 4-(Fluorphenethyl)palmitat beobachtet wird, ist die Verschiebung bei den Amidien sehr gering. Dabei ergibt sich beispielsweise beim N-(Benzyl)palmitamid mit einer Methylengruppe und beim N-(Phenethyl)palmitamid mit zwei Methylengruppen zwischen Ionophor und Ankergruppe nur eine geringe Rotverschiebung (0,2 nm). Dagegen ist die Rotverschiebung bei Verbindungen mit längeren Spacern etwas größer (0,5 nm). Dass hier generell eine geringe Verschiebung beobachtet wird, liegt an der verwendeten Ankergruppe. So macht sich die Esterfunktion in den Derivaten stärker bemerkbar als die Amidfunktion. Dazu kommt, dass die Verschiebung bei einfachsubstituierten Verbindungen grundsätzlich schwächer ausfällt.

Das Ergebnis zeigt, dass in diesem Fall eine Spacerlänge von drei Methylengruppen ausreicht, um den Ionophor vom Einfluss der Ankergruppe abzuschirmen.



**Abbildung 55:** (1+1) REMPI-Spektren der Palmitamide mit unterschiedlich langen Spacern. Gezeigt werden N-(Benzyl)palmitamid, N-(Phenethyl)palmitamid, N-(3-Phenpropyl)palmitamid und N-(4-Phenbutyl)-palmitamid.

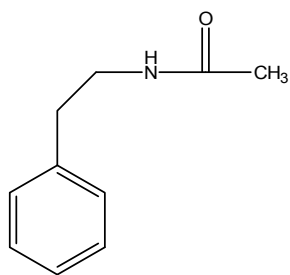
### 3.6.4.5 Unterschiedliche Analyten

Nach der Betrachtung der Beziehungen zwischen Ionophor, Spacer und Ankergruppe soll auch der mögliche Einfluss des Analyten auf das Ionisationsverhalten untersucht werden. Dabei steht nicht so sehr der mögliche Einfluss der Ankergruppe im Fokus, sondern die Frage nach intramolekularer Interaktion von z.B. gut beweglichen aliphatischen Analytmolekülen, die durch intramolekulare Wechselwirkung oder einfache Abschirmung das Ionisationsverhalten des Labels beeinflussen. Erste Untersuchungen dazu, bei denen ein Label auf

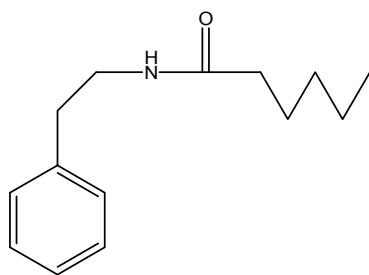
Anthracen-Basis mit Ethanol, Dodecylamin und Cholesterin umgesetzt wurde, ließen keine Abhängigkeit zwischen der Größe des Analytmoleküls und dem Ionisationsverhalten des Labels erkennen<sup>[100]</sup>. Hat aber das Analytmolekül keinen Einfluss auf den Ionophor, würde dies bedeuten, dass die Ionisation ausschließlich vom Aufbau des Labels abhängt und somit eine massenspektrometrische Analysenmethode mit identischem Response-Faktor gegeben ist.

Um dies zu verifizieren, wurden ausgehend vom Phenethylamin drei Verbindungen durch Umsetzung mit unterschiedlich langen Fettsäuren synthetisiert. Damit eine gleichmäßige Verdampfung der gelabelten Analyten gewährleistet ist, wurden zunächst Fettsäuren mit kleiner bis mittlerer C-Zahl gewählt. Umgesetzt wurden Essigsäure, Hexansäure und Decansäure. Bei Gesamtmassen unterhalb 300 Da kann von einer quantitativen Verdampfung ausgegangen werden. Die einzelnen Verbindungen wurden nach der Derivatisierung mittels MPLC getrennt, anschließend isoliert und getrocknet. Auf diese Weise können unterschiedliche Signalintensitäten durch verschiedene Derivatisierungsausbeuten ausgeschlossen werden.

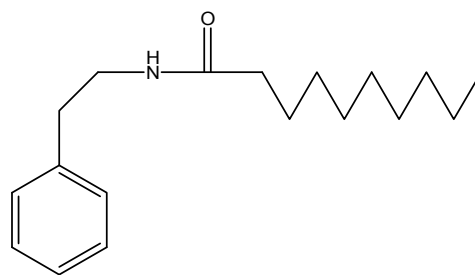
Der Vergleich der (1+1) REMPI-Spektren dieser drei Derivate (Abb. 56) bestätigt die Messung mit dem Anthracenlabel. Die Spektren zeigen gute Übereinstimmung sowohl in der Verschiebung, als auch in der Ionenausbeute. Das bedeutet, dass weder durch die Verknüpfung des Analyten mit der reaktiven Ankergruppe noch durch intramolekulare Wechselwirkungen eine Beeinflussung des Ionophors erfolgt.



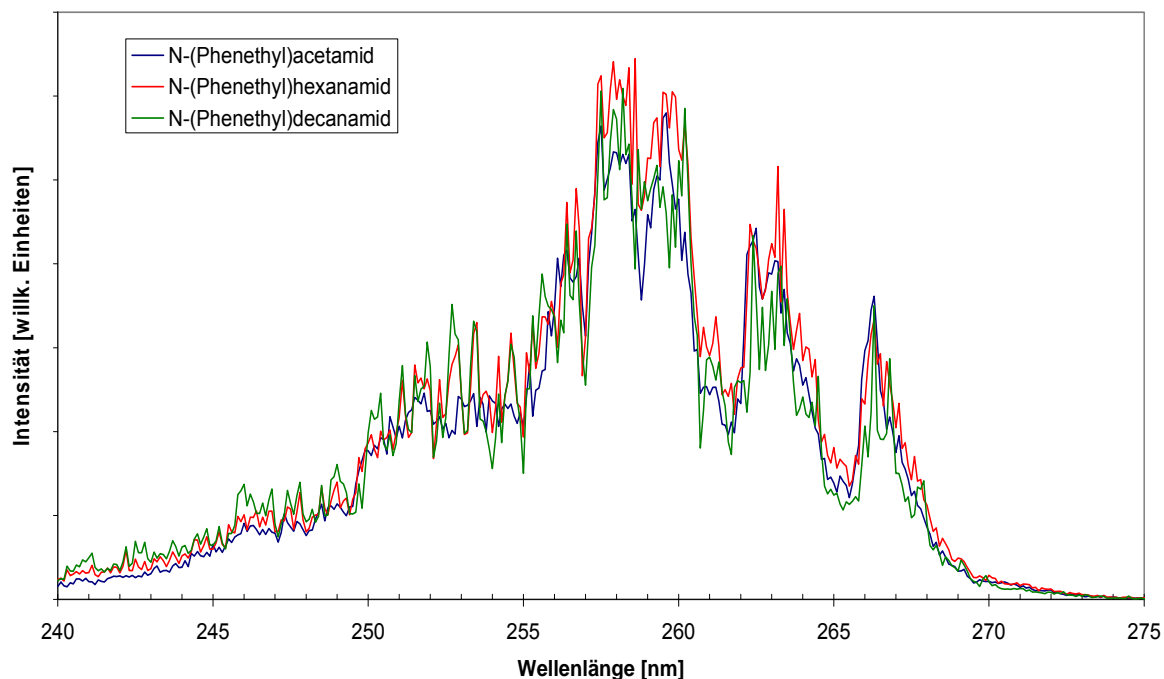
*N*-(Phenethyl)acetamid



*N*-(Phenethyl)hexanamid

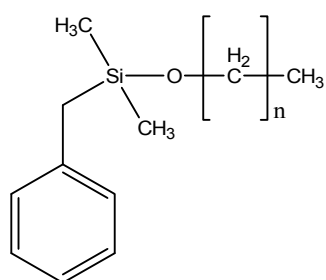


*N*-(Phenethyl)decanamid



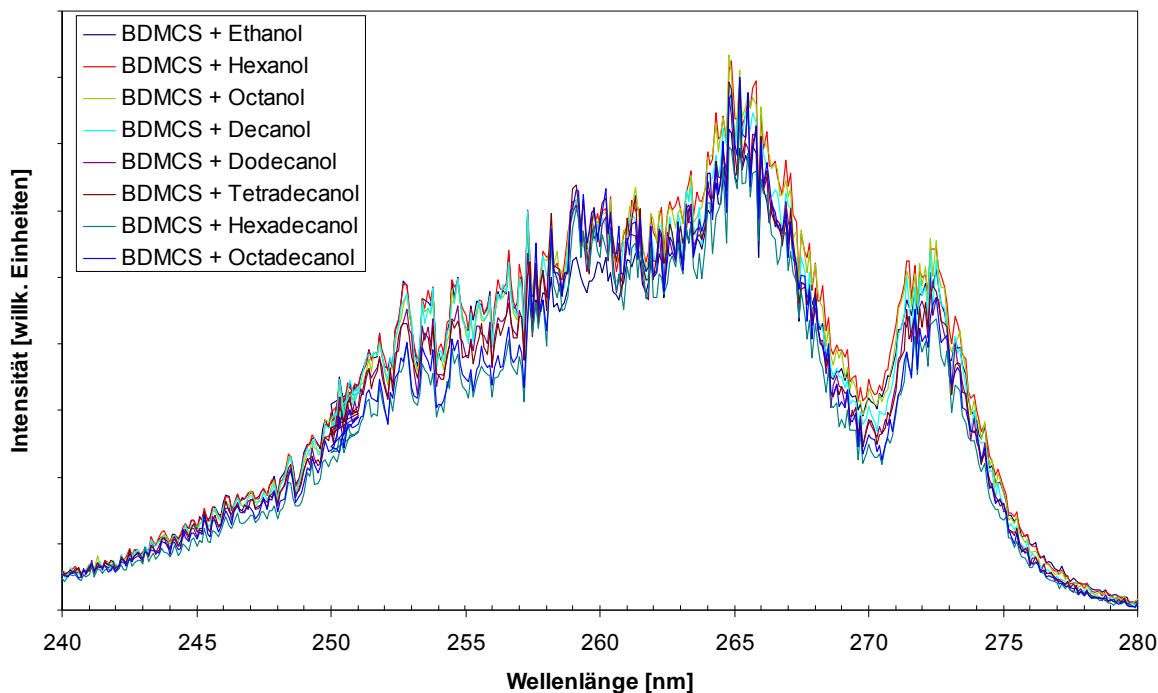
**Abbildung 56: (1+1) REMPI-Spektren nach Umsetzung von Phenethylamin mit unterschiedlich langen Fettsäuren. Gezeigt werden N-(2-Phenethyl)acetamid, N-(2-Phenethyl)hexanamid und N-(2-Phenethyl)decanamid.**

Ein weiteres Beispiel für die Unabhängigkeit der Ionenausbeute bei unterschiedlich großen kovalent gebundenen Analyten ist in Abbildung 57 dargestellt. Hier wurde eine Reihe von Fettalkoholen, bestehend aus Ethanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol und Octadecanol, mit dem aromatischen Silylierungsreagenz Benzyltrimethylchlorosilan (BDMCS) umgesetzt. Die REMPI-Spektren der Derivate zeigen unabhängig von der Fettsäure dieselbe Struktur mit einem Ionisationsmaximum bei 266 nm sowie nahezu gleicher Ionenausbeute.



$$n = 1, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$$

mit Benzyltrimethylchlorosilan derivatisierte Alkohole



**Abbildung 57: (1+1) REMPI-Spektren nach der Umsetzung einer Reihe von Alkoholen mit Benzyl-dimethylchlorsilan.**

Nach der Kopplung von Analyten mit Ionisationslabeln zeigt sich keine Abhängigkeit zwischen der Größe des Analyten und dem Ionisationsverhalten des Gesamtmoleküls. Das bedeutet, dass die Ionisation bei dieser Methode unabhängig vom Analyten ist und einzig vom Aufbau des verwendeten Labels beeinflusst wird. Da an alle Analyten das identische Label gekoppelt ist, zeigt der Detektor für jedes Derivat das gleiche Ansprechverhalten. So kann hier im Hinblick auf die massenspektrometrische Detektion von einer Messmethode gesprochen werden, die den gleichen Response-Faktor besitzt.

Jedoch ist die massenspektrometrische Detektion lediglich der letzte Schritt bis zu einem Signal. Davor stehen bei dem hier gezeigten Aufbau die Verdampfung und die Derivatisierung der Analytmoleküle. Diese beiden Vorgänge müssen für eine vom Analyten unabhängige Analyse im besten Fall quantitativ, oder zumindest für alle Analyten gleich gut ablaufen.

In den Fällen, in denen von quantitativer Umsetzung sowie gleicher Verdampfung ausgegangen werden kann, führt diese Methode zu einer Vereinfachung der Auswertung. Denn ist das Ansprechverhalten des Detektors für alle Analyten identisch, kann eine Quantifizierung ohne aufwändige Kalibrierung direkt über den Vergleich der Massenpeaks erfolgen.



### 3.6.5 Anwendung von Ionisationslabeln auf fettchemische Produkte

Für die Derivatisierung von fettchemischen Produkten wurden in erster Linie aromatische Silylierungsreagenzien eingesetzt. Diese bieten gegenüber der DCC-vermittelten Kopplung den Vorteil einer schnellen Umsetzung.

#### 3.6.5.1 Aromatische Silylierungsreagenzien für die Derivatisierung

Die Auswahl der käuflich zu erwerbenden aromatischen Silylierungsreagenzien ist begrenzt. Lediglich die einfach substituierten Benzol-Derivate Chlordimethylphenylsilan, Benzoldimethylchlorsilan und Phenethyldimethylchlorsilan sind verfügbar. Von diesen wurden zunächst wellenlängenaufgelöste Spektren aufgenommen, um einen Überblick über ihr Ionisationsverhalten zu erhalten. Dazu wurden die Reagenzien mit Butanol umgesetzt und ohne Aufarbeitung für die REMPI-Spektroskopie eingesetzt (Abb. 58). Da mit einem Überschuss des Silylierungsreagenzes gearbeitet wurde, ist der Einsatz der Ausblendvorrichtung (vgl. 3.2.4) bei diesen Messungen von großem Vorteil. Einerseits wird dadurch der Detektor geschont, weil das überschüssige Silylierungsreagenz, welches den Detektor sättigen würde, ausgeblendet werden kann. Andererseits führt eine starke Sättigung des Detektors zu einer Verschiebung der Basislinie des Massenspektrums, was die Quantifizierung erschwert.

Die REMPI-Spektren des silylierten Butanols sind in Abbildung 58 dargestellt. Speziell das Spektrum des {[Butoxy(dimethyl)silyl]methyl}benzols überrascht. Abweichend von der oben geführten Diskussion (vgl. 3.6.4.3) zeigt sich hier nicht das typische REMPI-Spektrum eines einfach substituierten Labels, sondern ein stark nach Rot verschobenes Spektrum.

Im Gegensatz dazu zeigen die Spektren der beiden anderen Butanol-Derivate die den Erwartungen entsprechende geringe Rotverschiebung. Warum die starke Rotverschiebung bei dem Butanol-Derivat des Benzoldimethylchlorsilans auftritt ist nicht bekannt. Benzoldimethylchlorsilan stellt jedoch gerade wegen der starken Rotverschiebung des Derivats, die zu einem Maximum in der Signalintensität bei 266 nm führt, ein optimales Label dar, da dieses mit der Festfrequenzlaserwellenlänge des frequenzvervierfachen Nd:YAG-Lasers übereinstimmt.

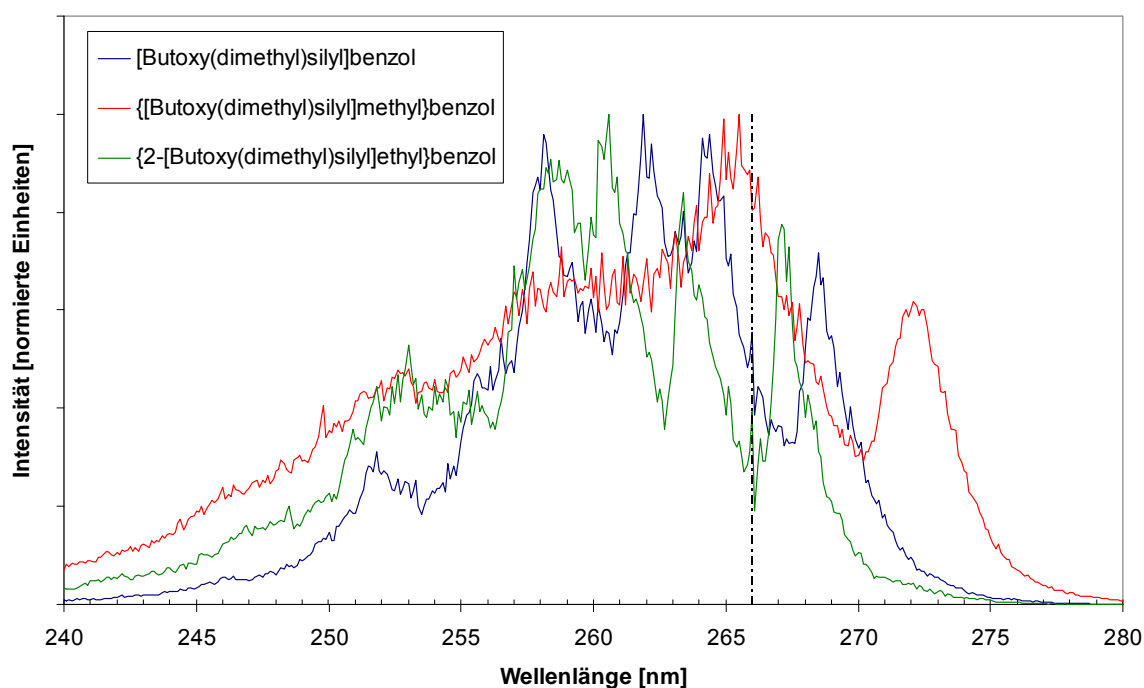
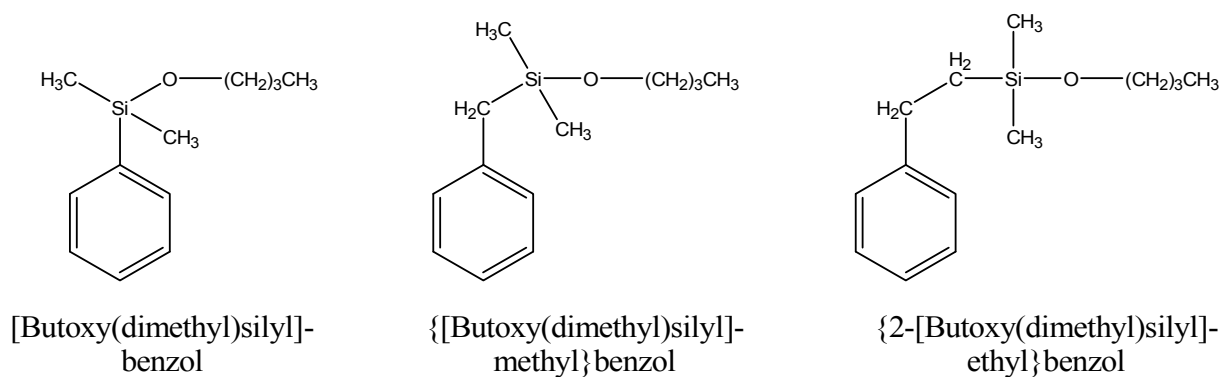


Abbildung 58: Vergleich der (1+1) REMPI-Spektren von [Butoxy(dimethyl)silyl]benzol, {[Butoxy(dimethyl)silyl]methyl}benzol und {2-[Butoxy(dimethyl)silyl]ethyl}benzol.

### 3.6.5.2 Untersuchung von Standardmischungen

Der Untersuchung von fettchemischen Realproben mittels labelunterstützter MPLI ging die Erprobung an Standardmischungen voraus. Dazu wurde zunächst eine Alkoholmischung, bestehend aus den Fettalkoholen Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol und Octadecanol mit Chlordimethylphenylsilan umgesetzt. Um das bei der Reaktion entstehende HCl abzufangen und die Umsetzung zu beschleunigen, wurde ein Überschuss von Pyridin zugegeben. Das in Abbildung 59 dargestellte Massenspektrum zeigt eine nur geringe

Umsetzung der Fettalkohole mit dem Silylierungsreagenz. Deutlich zu erkennen sind der Überschuss von Pyridin sowie das nicht umgesetzte Chlordimethylphenylsilan bei einem  $m/z$ -Verhältnis von 170. Daneben zeigen sich zwei weitere ausgeprägte Peaks bei höheren Massen. Im Hinblick auf das  $m/z$ -Verhältnis liegen hier ein Reaktionsprodukt des Silylierungsreagenzes mit Wasser (286 Da) sowie ein daraus gebildetes Fragment (271 Da) vor.

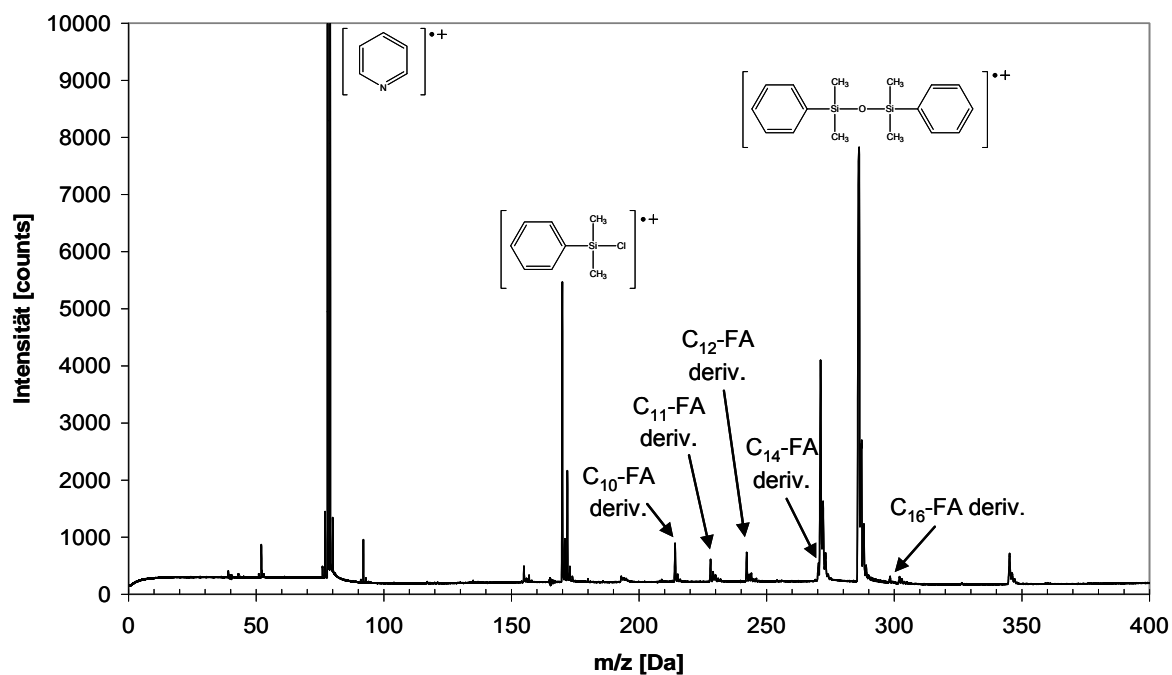


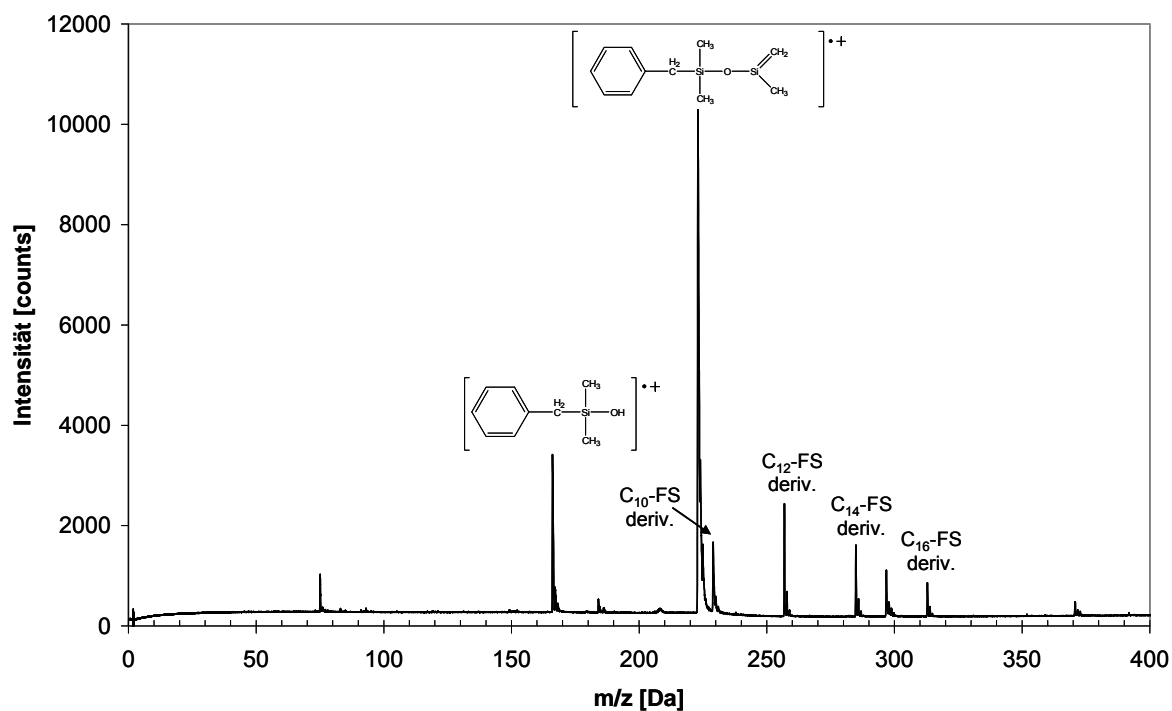
Abbildung 59: MPLI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung nach Derivatisierung mit Chlordimethylphenylsilan.

Bei den Peaks der derivatisierten Fettalkohole fällt auf, dass nicht die Molekülonen ( $M^+$ ) detektiert werden, sondern jeweils das Fragmention ( $M^+ - 78$ ). Es scheint bei diesen Verbindungen nach erfolgter Ionisation zu einer quantitativen Fragmentierung zu kommen, da auch bei späteren Messungen kein Molekülon nachgewiesen werden konnte.

Mit den Silylierungsreagenzien Benzyl- und Phenethyltrimethylchlorosilan hergestellte Derivate zeigen ein abweichendes Verhalten in der MPLI. Während nach Umsetzung der Fettalkohole ausschließlich die Molekülonen beobachtet werden, liefern die Derivate der Fettsäuren Decansäure, Dodecansäure, Tetradecansäure und Hexadecansäure (Abb. 60) die entsprechenden Fragmentionen.

Bei dieser Messung wurde die Derivatisierung nicht wie zuvor mittels Pyridin als Hilfsbase, sondern mittels Imidazol durchgeführt. Zudem wurde durch Verwendung von trockenem Chloroform als Lösungsmittel versucht, die Konkurrenzreaktion des Wassers mit dem Silylie-

rungsmittel zu verringern, was zu einer deutlich besseren Umsetzung der fettchemischen Komponenten führte. Erst nach erfolgter Derivatisierung wird dem Reaktionsgemisch Wasser zugegeben um das auskristallisierte Hydrochlorid des Imidazols zu lösen und überschüssiges Silylierungsreagenz zu verbrauchen.



**Abbildung 60: MPLI-Massenspektrum einer Fettsäuremischung nach Derivatisierung mit Benzyldimethylchlorsilan.**

In dem in Abbildung 60 gezeigten Massenspektrum lassen sich die derivatisierten Fettsäuren anhand der Fragmentionen ( $M^+ - 91$ ) identifizieren. Auch bei diesen silylierten Verbindungen tritt nach der Ionisation eine vollständige Fragmentierung der Molekülonen auf. Es zeigt sich, dass der Bindungsbruch bei der Fragmentierung immer am Siliciumatom erfolgt, so dass bei der Verwendung von Phenethyldimethylchlorsilan die Fettsäuren als ( $M^+ - 106$ )-Ionen detektiert werden.

Nach der erfolgreichen Messung fettchemischer Standardverbindungen mittels labelunterstützter MPLI wurde diese Methode auf eine Realprobe angewandt. Zu diesem Zweck wurde ein fettchemisches Produkt „Lorol Spezial“ mit Benzyldimethylchlorsilan umgesetzt und ein Massenspektrum aufgenommen (Abb. 61).

Die Messung zeigt, dass die Identifizierung der Fettalkohole in der Probe problemlos möglich ist. Auch die nur in geringen Konzentrationen vorhandenen Alkohole Decanol und Hexa-

decanol können detektiert werden. Neben den Fettalkoholderivaten sind vor allem Signale von dem im Überschuss zugegebenen Silylierungsreagenz zu erkennen. Da diese durchgängig ein kleineres  $m/z$ -Verhältnis zeigen als die zu bestimmenden Fettalkoholderivate, ist der Einsatz der zuvor beschriebenen Ausblendvorrichtung (vgl. 3.2.4) möglich.

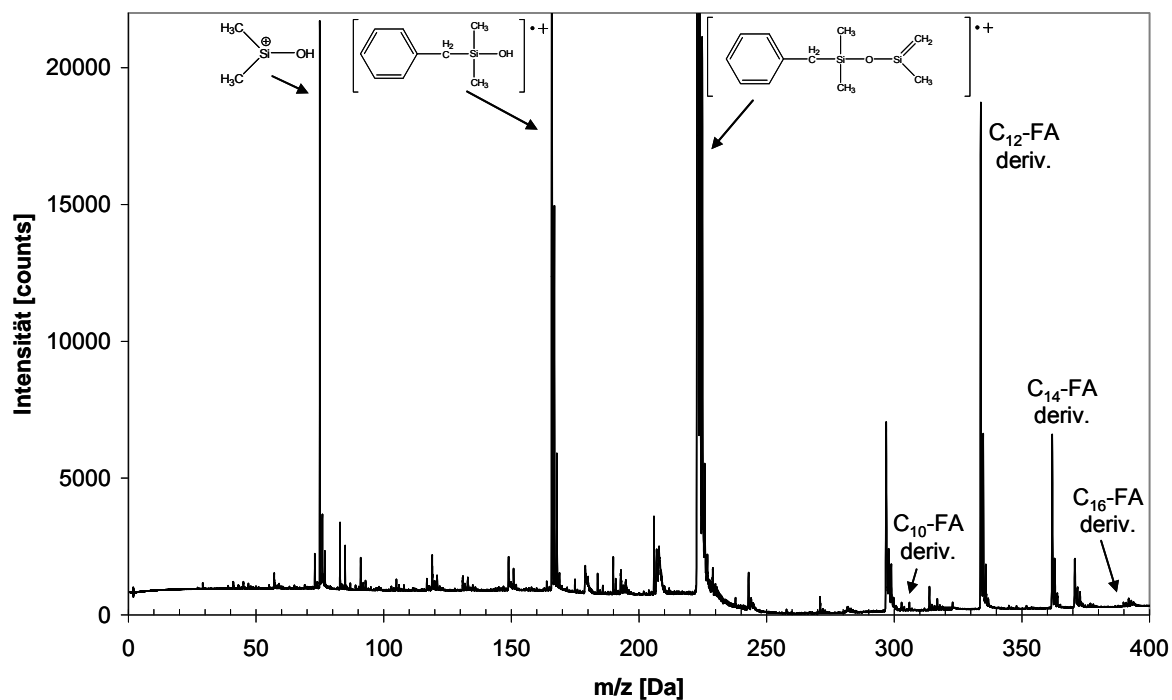


Abbildung 61: MPLI-Massenspektrum von „Lorol Spezial“ nach Derivatisierung mit Benzoldimethyl-chlorsilan.

### 3.6.5.3 Bestimmung technischer Alkoholgemische

In der chemischen Industrie ist die destillative Aufarbeitung von fettchemischen Fraktionen, wie der Fettalkohole, ein häufig eingesetztes Verfahren. Die Überwachung dieses Prozesses ist ein Aufgabengebiet der Prozessanalytik. Bei der Steuerung der für die Destillation benötigten Kolonnen ist eine schnelle und präzise Bestimmung der aktuellen Zusammensetzung des Alkoholgemisches entscheidend für die Qualität der erzeugten Produkte. Ist die Analytik zu langsam, kann auf kurzfristige Änderungen in der Zusammensetzung der Fettalkohole nicht reagiert werden, wodurch Ware produziert wird, die nicht der Produktspezifikation entspricht. Dieses Problem tritt vor allem beim Anfahren der Destillationskolonnen auf und kann

hohe Kosten durch die nachträgliche Aufarbeitung der Ausschussware verursachen. Neben diesem Aspekt sind natürlich auch energetische Gesichtspunkte zu berücksichtigen, denn das Anfahren solcher Destillationskolonnen ist energieintensiv. Hier kann durch Verkürzung der Anlaufzeit, gerade in Zeiten hoher Kosten für Energieträger, die Rentabilität der Anlagen gesteigert werden.

Die Kontrolle solcher Anlagen erfolgt in der Regel über Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektoren. Diese sind entweder direkt in den Prozess integriert oder befinden sich in separaten Räumen, in denen die Analytik zentral zusammengefasst wird. Im letzteren Fall bedeutet dies, dass die Probe durch z.B. beheizte Ringleitungen erst zum GC überführt werden muss, was zu einem noch längeren Kontrollintervall führt. Aber auch bei der direkten Messung mittels Gaschromatographen ist die Kontrolle der Alkoholzusammensetzung aufgrund der Aufheiz- und Abkühlphasen nur in relativ großen zeitlichen Abständen möglich. Neben der Verwendung von Fast-GC-Systemen ist der Einsatz von massenspektrometrischen Verfahren eine Alternative. Für die direkte massenspektrometrische Analyse der Gemische ist die eingesetzte Ionisationsmethode entscheidend. So lässt sich die Elektronenstoßionisation aufgrund der starken Fragmentbildung nicht für die Analyse von Gemischen mit langkettigen Substanzen einsetzen. Durch die Fragmentierung, die in einer homologen Reihe immer zu den gleichen Fragmenten führt, lassen sich bei den Alkoholen keine quantitativen Aussagen über die Gemische erzielen.

Ähnliche Probleme treten auch bei der Verwendung der chemischen Ionisation auf. Die CI ist zwar im Allgemeinen als weiche Ionisationsmethode anerkannt und bildet in sehr viel geringerem Maße Fragmente als die EI, dennoch haben Untersuchungen gezeigt <sup>[105]</sup>, dass auch hier das Entstehen von Fragmenten der langkettigen Fettalkohole, die dasselbe  $m/z$ -Verhältnis besitzen wie die Quasi-Moleküle kurzkettinger Fettalkohole, eine Quantifizierung über das Massenspektrum beeinträchtigen.

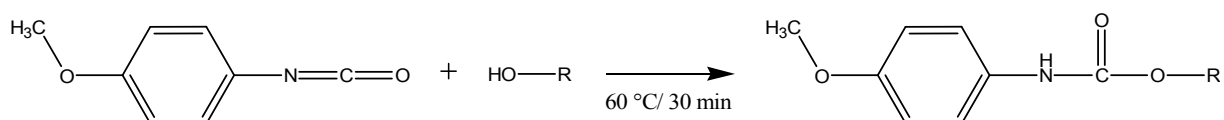
Da dieses Thema noch immer aktuell ist, soll ein weiterer Versuch unternommen werden, die Fragestellung der Quantifizierung eines Fettalkoholgemisches über das Massenspektrum zu realisieren. Ansatzpunkt bilden die Messungen mit der labelunterstützten MPLI, bei denen mit gleichem Response-Faktor gearbeitet wird. Für eine direkte Quantifizierung aus dem Massenspektrum müssen aber auch die Verdampfung und die Derivatisierungsausbeute für alle Substanzen der Mischung identisch sein. Außerdem sollte die Derivatisierung nicht nur quantitativ sondern auch schnell genug ablaufen, so dass gegenüber der Analyse mittels

Gaschromatographie zeitlich kein Nachteil entsteht. Aus diesem Grund wurde zunächst mit schnellen Derivatisierungsreaktionen für Alkohole experimentiert.

### 3.6.5.4 Schnelle Derivatisierungsreaktionen für Fettalkohole

Für die Versuche der schnellen, möglichst quantitativen Umsetzung der Fettalkohole wurden zwei potentielle Verknüpfungsreaktionen ausgewählt. Einerseits wurden die schon zuvor genutzten Silylierungsreagenzien auf die Geschwindigkeit ihrer Umsetzung hin überprüft und andererseits wurden Versuche mit 4-Methoxyphenylisocyanat (MPIC) durchgeführt. Isocyanate sind hinlänglich erprobte Derivatisierungsreagenzien für Alkohole<sup>[106, 107]</sup>, mit denen schnelle Umsetzungen bei hohen Derivatisierungsausbeuten erzielt werden können<sup>[108]</sup>.

Im ersten Schritt wurden die Alkohole für die Umsetzung in Chloroform gelöst, mit den Derivatisierungsreagenzien versetzt und 30 min bei 60 °C im Trockenschrank erhitzt. Als Silylierungsreagenz wurde dabei Chlordimethylphenylsilan eingesetzt. Die Bildung der Urethane erfolgt über die Reaktion mit 4-Methoxyphenylisocyanat nach folgendem Schema:



Neben der Derivatisierungsausbeute musste das Derivat des 4-Methoxyphenylisocyanat noch in Bezug auf seine spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Für die Aufnahme eines REMPI-Spektrums wurde Octanol mit 4-Methoxyphenylisocyanat wie oben beschrieben umgesetzt und das gebildete Derivat wurde am MPLI-System vermessen. Das Spektrum (Abb. 62) zeigt gute Ionenausbeuten in einem sehr breiten Wellenlängenbereich. Der Grund für die starke Rotverschiebung ist vermutlich in der elektronenziehenden Wirkung des Sauerstoff- und des Stickstoffatoms, die sich hier direkt am aromatischen Ring befinden, zu sehen.

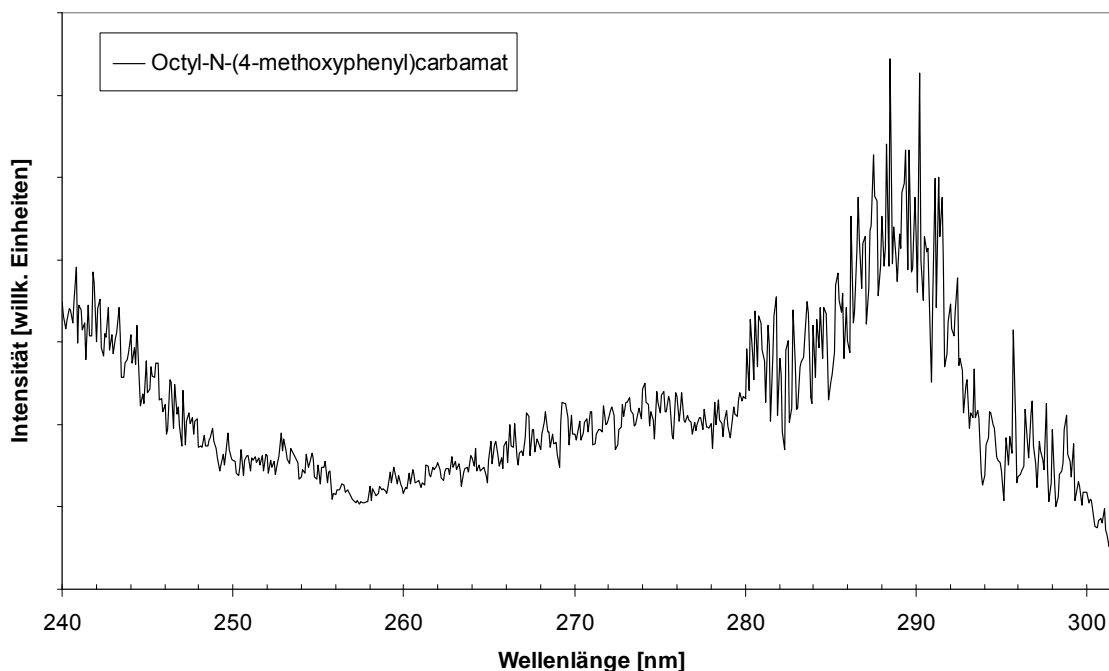


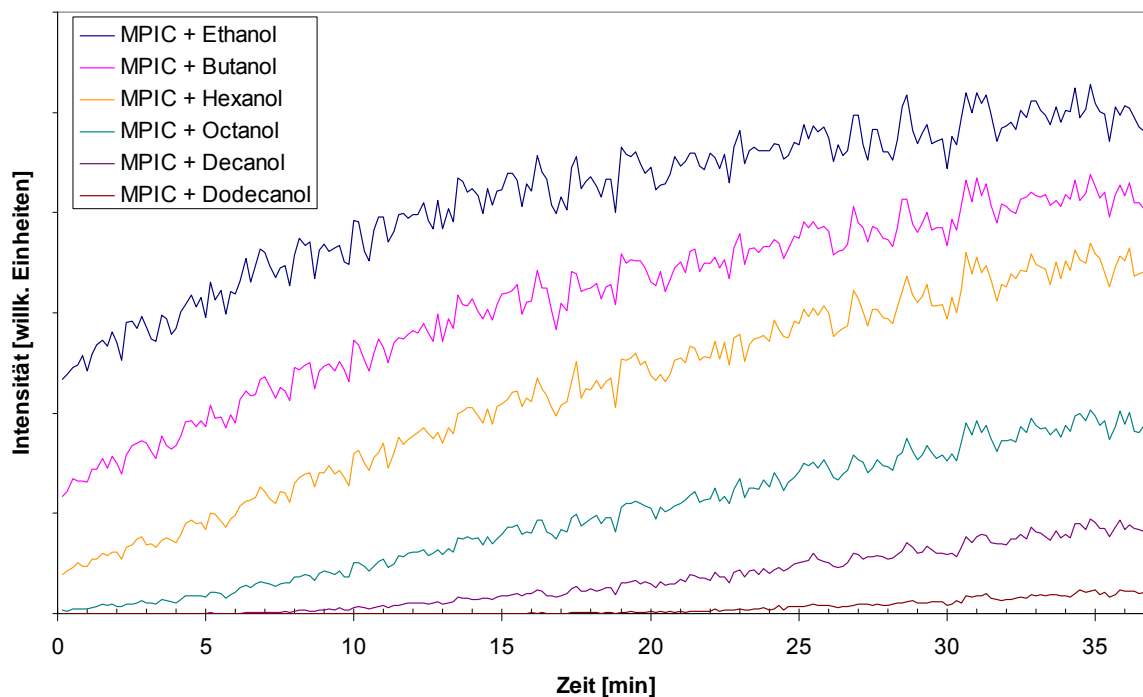
Abbildung 62: (1+1) REMPI-Spektrum von Octyl-N-(4-methoxyphenyl)carbamate.

Die Kontrolle der Derivatisierung auf quantitative Umsetzung erfolgte durch eine Vergleichsmessung zwischen underivatisierter und derivatisierter Probe an einem GC-(EI)MS (LECO Pegasus III, Leco, Mönchengladbach, Deutschland). Dazu wurde eine Probe der Alkoholmischung in zwei Teile aliquotiert und der eine Teil mit einem fünffachen Überschuss des Derivatisierungsreagenzes versetzt, wohingegen der andere Teil mit dem identischen Volumen des Lösungsmittels verdünnt wurde. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden beide Proben mittels GC-(EI)MS gemessen (vgl. 6.1).

Der Vergleich der Derivatisierungsmethoden zeigt deutliche Unterschiede. Nach der Silylierung mit Chlordimethylphenylsilan lassen sich in der derivatisierten Probe keine freien Alkohole identifizieren, was auf eine quantitative Umsetzung mit dem Silylierungsreagenz (vgl. 6.1) schließen lässt. Dagegen werden die Alkohole bei der Umsetzung mit 4-Methoxyphenylisocyanat unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Silylierungsreaktion nicht vollständig in die Derivate überführt. Vor allem bei den langkettigen Alkoholen (ab dem Dodecanol) sind die Peaks der nicht umgesetzten Alkohole in der derivatisierten Probe deutlich zu erkennen. Zudem werden in den Massenspektren auch nur die Urethane bis zum Tetradecyl-N-(4-methoxyphenyl)carbamate angezeigt. Die Reaktionsprodukte von Hexa- und Octadecanol mit dem Isocyanat können nicht beobachtet werden. Ob dies in einer mangelnden Umsetzung oder einer unzureichenden Verdampfung der langkettigen Moleküle begründet



det liegt, ist schwer zu beurteilen. Hinweise auf eine schlechtere Verdampfbarkeit der länger-kettigen Urethane liefern MPLI-Messungen, bei denen die Probe über die druckregulierte Verdampferstufe in das Massenspektrometer eingebracht und das Signal der Urethane gegen die Zeit bei konstanter Wellenlänge (270 nm) gemessen wurde (Abb. 63). Es wird deutlich, dass sich die umgesetzten längerkettigen Fettalkohole, ähnlich wie bei der GC-MS-Messung, nur schlecht oder gar nicht detektieren lassen.



**Abbildung 63: Über die druckregulierte Verdampferstufe in das Massenspektrometer eingebrachte Urethane. MPLI-Messung der Intensität gegen die Zeit bei konstanter Wellenlänge.**

Das Ergebnis dieser Untersuchung sprach deutlich für die Verwendung der Silylierungsreaktion als schnelle Derivatisierungsmethode für die Fettalkohole. Neben einer schnellen Reaktion zeigte sich zudem eine bessere Verdampfbarkeit der gebildeten Derivate. Im Vergleich dazu erscheint die Optimierung der Isocyanatlabel wesentlich aufwändiger und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

### 3.6.5.5 Zusammensetzung von Alkoholschnitten: MPLI-MS vs GC-FID

Für die Untersuchung eines Alkoholschnitts wurde Benzyltrimethylchlorosilan als Derivatisierungsreagenz verwendet. Die Geschwindigkeit der Umsetzung konnte durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (vgl. 5.3) erhöht werden, so dass sich eine quantitative Silylierung in weniger als einer Minute erreichen ließ.

Auch hier erfolgte die Reaktionskontrolle durch die vergleichende Messung der silylierten und nicht silylierten Fettalkoholprobe mittels GC-FID (6890, Agilent, Böblingen, Deutschland). Die Abbildung 64 zeigt das Ergebnis nach einminütiger Derivatisierung.

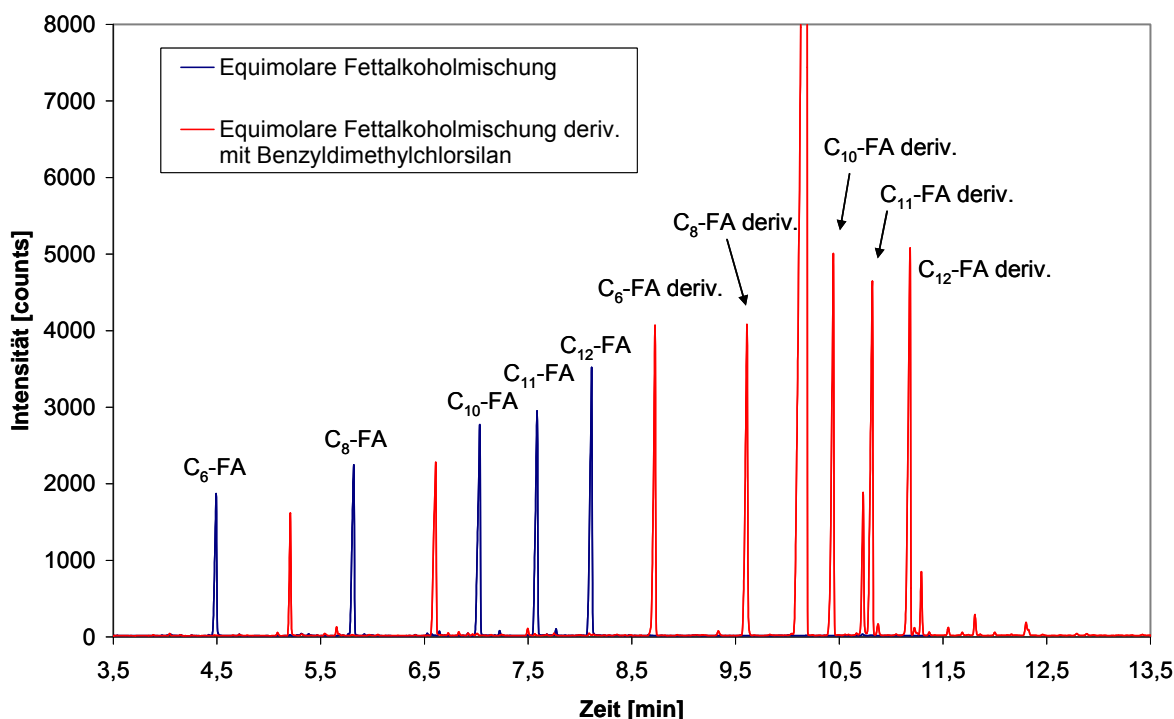


Abbildung 64: GC-FID-Messung einer equimolaren Fettalkoholmischung ohne Silylierung und nach einminütiger Silylierung mit Benzyltrimethylchlorosilan.

In dem GC-Lauf der silylierten Probe sind keine Fettalkoholpeaks zu erkennen, was auf eine quantitative Umsetzung schließen lässt. Das Einsetzen der Derivatisierungsreaktion im Injektor des Gaschromatographen, wie es häufig bei Silylierungen der Fall ist <sup>[109]</sup>, kann hier ausgeschlossen werden, da das überschüssige Silylierungsmittel vor der Analyse mit Wasser umgesetzt wurde. Die zusätzlich auftretenden Peaks werden durch die Umsetzung des überschüssigen Silylierungsreagenzes mit Wasser, durch Imidazol sowie durch Verunreinigungen

aus dem Silylierungsreagenz verursacht. So kann für die MPLI-Messung von einer quantitativen Umsetzung der Fettalkohole ausgegangen werden.

Für die Bestimmung der Fettalkoholzusammensetzung sollten parallel die MPLI-MS und GC-FID-Standardmethode eingesetzt werden. Dazu wurden die in Chloroform gelösten Fettalkohole vorgelegt und in zwei Teile aliquotiert. Das eine Aliquot wurde ohne Derivatisierung der Bestimmung mittels GC-FID zugeführt und das andere nach dem Lösen in Chloroform mit einem fünffachen Überschuss von Imidazol versetzt. Anschließend wurde das Silylierungsreagenz ebenfalls in einem fünffachen Überschuss zugegeben und die Probe eine Minute stark durchmischt. Die Reaktion erfolgt augenblicklich, was durch den sich bildenden weißen Niederschlag des Imidazolhydrochlorids angezeigt wird. Um mit dem Hydrochlorid nicht die Verdampfungseinheiten der Analysegeräte zu belasten, wurde der Niederschlag durch Zugabe von Wasser und kurzes Schütteln aufgelöst. Dabei wird auch das überschüssige Benzyl-dimethylchlorosilan umgesetzt. Das Zweiphasengemisch wurde kurz zentrifugiert, um die Phasentrennung zu beschleunigen und anschließend wurde die Chloroformphase vermessen.

Die typische Zusammensetzung großtechnisch hergestellter Alkoholschnitte zeigt der Ausschnitt der Produktspezifikation des „Lorol Spezial“ der Firma Cognis in Tabelle 4. Die Hauptkomponenten in diesem Produkt bilden zwei Fettalkohole mittlerer Kettenlänge, die beiden Nebenkomponten bestehen aus Fettalkoholen kürzerer und längerer Kettenlänge.

| Fettalkohol         | Spezifikationsbereich [%] |
|---------------------|---------------------------|
| C <sub>10</sub> -FA | 0-2                       |
| C <sub>12</sub> -FA | 70-75                     |
| C <sub>14</sub> -FA | 24-30                     |
| C <sub>16</sub> -FA | 0-2                       |

**Tabelle 4: Verteilung der Fettalkohole gemäß der Produktspezifikation des „Lorol Spezial“.**

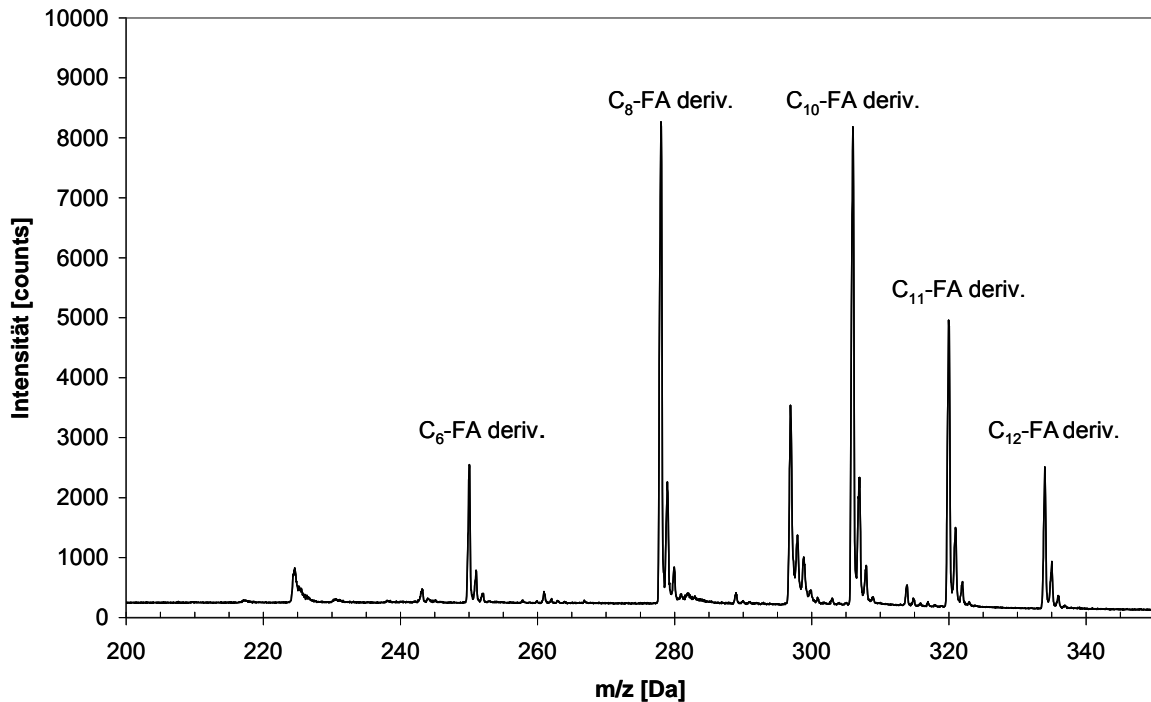
Zur Untersuchung der Verteilung wurden zunächst Fettalkoholstandards eingesetzt und dabei die Zusammensetzung eines technischen Produkts nachgestellt. Gearbeitet wurde mit zwei Fettalkoholstandards {[C<sub>6</sub>-FA (10 mol%), C<sub>8</sub>-FA (40 mol%), C<sub>10</sub>-FA (40 mol%), C<sub>12</sub>-FA (10 mol%)] und [C<sub>6</sub>-FA (5 mol%), C<sub>8</sub>-FA (45 mol%), C<sub>10</sub>-FA (45 mol%), C<sub>12</sub>-FA (5 mol%)]}, deren MPLI-Massenspektren in den Abbildungen 65 und 66 gezeigt sind. Die Auswertung der Messungen erfolgte über drei unterschiedliche Methoden:

- (I) Über den direkten Vergleich der Peakflächen des Massenspektrums.
- (II) Über den Bezug auf den internen Standard.

(III) Über die Bestimmung von Korrekturfaktoren.

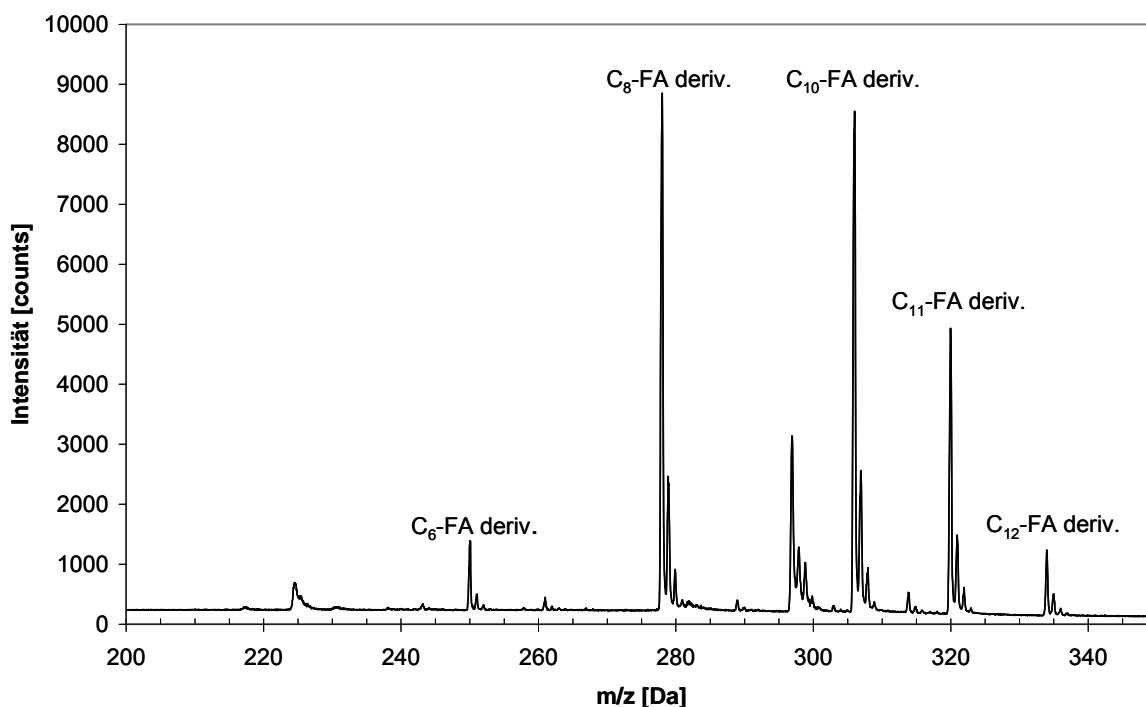
Als interner Standard wurde Undecanol ( $C_{11}$ -FA) verwendet und jeweils in identischer Konzentration den Proben zugesetzt.

Bei der Bestimmung über die Korrekturfaktoren wurde zunächst eine Fettalkoholmischung mit einer equimolaren Zusammensetzung von je 25 mol% gemessen und daraus die Korrekturfaktoren der einzelnen Alkohole ermittelt.



**Abbildung 65:** MPLI-Massenspektrum eines mit Benzyltrimethylchlorosilan derivatisierten Alkoholschnitts der Zusammensetzung C<sub>6</sub>-FA (10 mol%), C<sub>8</sub>-FA (40 mol%), C<sub>10</sub>-FA (40 mol%), C<sub>12</sub>-FA (10 mol%).

Die Massenspektren der Fettalkoholmischungen zeigen, dass es sich hier um eine Analysenmethode handelt, die praktisch den gleichen Response-Faktor für alle Analyten zeigt. Die Derivatisierung sowie die Ionisation sind dabei für alle Analyten identisch. Kleine Abweichungen kommen vermutlich durch die unterschiedliche Verdampfung der Analyten zustande.



**Abbildung 66:** MPLI-Massenspektrum eines mit Benzyltrimethylchlorosilan derivatisierten Alkoholschnitts der Zusammensetzung C<sub>6</sub>-FA (5 mol%), C<sub>8</sub>-FA (45 mol%), C<sub>10</sub>-FA (45 mol%), C<sub>12</sub>-FA (5 mol%).

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen der Fettalkohole sind in den Tabellen (5, 10/40 mol%) und (6, 5/45 mol%) relativ, als auch absolut dargestellt. Es zeigen sich gute Übereinstimmungen mit den vorgegebenen Werten. Für die Auswertung wurden bei den GC-FID-Messungen drei GC-Läufe berücksichtigt, wohingegen bei den MPLI-MS-Messungen mindestens 20 Massenspektren für die Auswertung herangezogen wurden.

Die Ergebnisse der verschiedenen Auswertemethoden unterscheiden sich nur geringfügig. Bei den verschiedenen Auswertungen der MPLI-MS-Messungen zeigen sich keine Unterschiede. Nur im Vergleich zu den GC-FID-Messungen sind minimale Abweichungen, die mit steigender Kettenlänge der Fettalkohole leicht zunehmen, zu erkennen.

| Auswertemethode   | Art der Detektion | C <sub>6</sub> -FA | σ     | C <sub>8</sub> -FA | σ     | C <sub>10</sub> -FA | σ     | C <sub>12</sub> -FA | σ     |
|-------------------|-------------------|--------------------|-------|--------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
|                   | Soll [mol%]       | 10                 |       | 40                 |       | 40                  |       | 10                  |       |
| Fläche            | MPLI-MS           | 10,47              | ±0,18 | 40,18              | ±0,19 | 40,29               | ±0,19 | 9,07                | ±0,15 |
| Interner Standard | FID               | 10,74              | ±0,11 | 40,06              | ±0,32 | 39,98               | ±0,42 | 10,62               | ±0,13 |
|                   | MPLI-MS           | 10,04              | ±0,24 | 40,38              | ±1,05 | 40,99               | ±1,19 | 9,8                 | ±0,36 |
| Korrekturfaktor   | FID               | 10,6               | ±0,01 | 39,51              | ±0,07 | 39,43               | ±0,04 | 10,47               | ±0,03 |
|                   | MPLI-MS           | 9,95               | ±0,14 | 39,83              | ±0,17 | 40,57               | ±0,16 | 9,65                | ±0,17 |
|                   | Soll [mmol/L]     | 0,8                |       | 3,2                |       | 3,2                 |       | 0,8                 |       |
| Fläche            | MPLI-MS           | 0,84               | ±0,01 | 3,21               | ±0,02 | 3,22                | ±0,02 | 0,73                | ±0,01 |
| Interner Standard | FID               | 0,86               | ±0,01 | 3,21               | ±0,03 | 3,2                 | ±0,03 | 0,85                | ±0,01 |
|                   | MPLI-MS           | 0,8                | ±0,02 | 3,23               | ±0,08 | 3,28                | ±0,1  | 0,78                | ±0,03 |
| Korrekturfaktor   | FID               | 0,85               | <0,01 | 3,16               | ±0,01 | 3,15                | <0,01 | 0,84                | <0,01 |
|                   | MPLI-MS           | 0,8                | ±0,01 | 3,19               | ±0,01 | 3,25                | ±0,01 | 0,77                | ±0,01 |

Tabelle 5: Vergleich MPLI-MS mit FID. Analyse einer Fettsäuremischung der Zusammensetzung C<sub>6</sub>-FA (10 mol%), C<sub>8</sub>-FA (40 mol%), C<sub>10</sub>-FA (40 mol%), C<sub>12</sub>-FA (10 mol%). σ = Standardabweichung. Oben: relative Auswertung [mol%], unten absolute Auswertung [mmol/L].

|                   |                   |                    |       |                    |       |                     |       |                     |       |
|-------------------|-------------------|--------------------|-------|--------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| Auswertemethode   | Art der Detektion | C <sub>6</sub> -FA | σ     | C <sub>8</sub> -FA | σ     | C <sub>10</sub> -FA | σ     | C <sub>12</sub> -FA | σ     |
|                   | Soll [mol%]       | 5                  |       | 45                 |       | 45                  |       | 5                   |       |
|                   |                   |                    |       |                    |       |                     |       |                     |       |
| Fläche            | MPLI-MS           | 4,53               | ±0,1  | 45,97              | ±0,29 | 45,74               | ±0,27 | 3,75                | ±0,12 |
|                   |                   |                    |       |                    |       |                     |       |                     |       |
| Interner Standard | FID               | 4,99               | ±0,04 | 45,26              | ±0,23 | 45,32               | ±0,37 | 5,02                | ±0,04 |
|                   | MPLI-MS           | 4,34               | ±0,14 | 46,29              | ±1,22 | 46,51               | ±1,4  | 3,62                | ±0,19 |
|                   |                   |                    |       |                    |       |                     |       |                     |       |
| Korrekturfaktor   | FID               | 4,97               | ±0,01 | 44,99              | ±0,07 | 45,05               | ±0,07 | 4,99                | ±0,01 |
|                   | MPLI-MS           | 4,31               | ±0,1  | 45,63              | ±0,29 | 46,05               | ±0,26 | 4,01                | ±0,13 |
|                   |                   |                    |       |                    |       |                     |       |                     |       |
|                   | Soll [mmol/L]     | 0,4                |       | 3,6                |       | 3,6                 |       | 0,4                 |       |
|                   |                   |                    |       |                    |       |                     |       |                     |       |
| Fläche            | MPLI-MS           | 0,36               | ±0,01 | 3,68               | ±0,02 | 3,66                | ±0,02 | 0,3                 | ±0,01 |
|                   |                   |                    |       |                    |       |                     |       |                     |       |
| Interner Standard | FID               | 0,4                | <0,01 | 3,62               | ±0,02 | 3,63                | ±0,03 | 0,4                 | <0,01 |
|                   | MPLI-MS           | 0,33               | ±0,01 | 3,52               | ±0,09 | 3,53                | ±0,1  | 0,28                | ±0,01 |
|                   |                   |                    |       |                    |       |                     |       |                     |       |
| Korrekturfaktor   | FID               | 0,4                | <0,01 | 3,6                | ±0,01 | 3,6                 | ±0,01 | 0,4                 | <0,01 |
|                   | MPLI-MS           | 0,34               | ±0,01 | 3,65               | ±0,02 | 3,68                | ±0,02 | 0,32                | ±0,01 |

Tabelle 6: Vergleich MPLI-MS mit FID. Analyse einer Fettsäuremischung der Zusammensetzung C<sub>6</sub>-FA (5 mol%), C<sub>8</sub>-FA (45 mol%), C<sub>10</sub>-FA (45 mol%), C<sub>12</sub>-FA (5 mol%). σ = Standardabweichung. Oben: relative Auswertung [mol%], unten absolute Auswertung [mmol/L].

### 3.6.5.6 Bestimmung der Zusammensetzung des Alkoholschnitts „Lorol Spezial“

Für die Bestimmung der Zusammensetzung des fettchemischen Produkts „Lorol Spezial“ wurde die analoge Vorgehensweise wie zur Bestimmung der Fettalkoholstandardmischungen gewählt. Zur Kontrolle wurde ebenfalls die GC-FID Referenzmethode eingesetzt.

Wie aus der Produktspezifikation in Tabelle 4 ersichtlich ist, setzt sich das „Lorol Spezial“ aus zwei Hauptkomponenten – Dodecanol, Tetradecanol – und zwei Nebenkomponten – Decanol, Hexadecanol – zusammen. Für die Messung der einzelnen Bestandteile (Tab. 7) wurde Undecanol als interner Standard verwendet. Die Auswertung der MPLI-MS-Messungen erfolgt sowohl direkt über die Fläche, als auch in Bezug auf den internen Standard. Die direkte Bestimmung der Konzentrationen über die Fläche stellt dabei eine Näherung dar, die voraussetzt, dass keine anderen Substanzen in der Probe enthalten sind. Um die Konzentration der Komponenten zu bestimmen, wurde die Gesamtfläche auf die Probeneinwaage bezogen.

In Tabelle 8 ist die prozentuale Zusammensetzung des „Lorol Spezial“ gezeigt. Dies ermöglicht den einfachen Vergleich mit der Produktspezifikation.

Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der verwendeten Methoden und bewegen sich alle innerhalb der Produktspezifikation. Bei den MPLI-MS-Messungen fällt vor allem bei den Nebenkomponten eine im Verhältnis zur Größe des bestimmten Werts hohe Abweichung im Vergleich zu der Bestimmung mittels GC-FID auf. Dies liegt an der geringen Auflösung des Digital Signal Averager, die mit 8 Bit nur eine grobe Abstufung der Analytsignale erlaubt. Sollen, wie hier gezeigt, Substanzen analysiert werden, deren Gehalt in der Probe sehr unterschiedlich ist, kann über die Hochspannungseinstellung der MCPs die Verstärkung so reguliert werden, dass sich das Signal der konzentrierten Analyten nicht in der Detektorsättigung befindet. Auf diesen Peak bezogen sind die Signale, welche für die Komponenten mit geringer Konzentration erhalten werden, sehr klein und heben sich kaum von der Basislinie ab. Die Bestimmung dieser Peaks ist deshalb im Vergleich zur Bestimmung mittels GC-FID ungenauer.



| Auswertemethode   | Art der Detektion | C <sub>10</sub> -FA<br>[mmol/L] | σ<br>[mmol/L] | C <sub>12</sub> -FA<br>[mmol/L] | σ<br>[mmol/L] | C <sub>14</sub> -FA<br>[mmol/L] | σ<br>[mmol/L] | C <sub>16</sub> -FA<br>[mmol/L] | σ<br>[mmol/L] |
|-------------------|-------------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|
|                   |                   |                                 |               |                                 |               |                                 |               |                                 |               |
| Fläche            | MPLI              | 0,04                            | <0,01         | 2,92                            | ±0,02         | 0,99                            | ±0,02         | 0,05                            | ±0,01         |
|                   |                   |                                 |               |                                 |               |                                 |               |                                 |               |
| Interner Standard | FID               | 0,03                            | <0,01         | 2,85                            | ±0,01         | 1,01                            | ±0,01         | 0,03                            | <0,01         |
|                   | MPLI              | 0,04                            | <0,01         | 2,86                            | ±0,04         | 1,01                            | ±0,03         | 0,05                            | ±0,01         |

Tabelle 7: Vergleich der MPLI-MS- und FID-Analyse von „Lorol Spezial“ (absolute Werte). σ = Standardabweichung.

| Auswertemethode   | Art der Detektion | C <sub>10</sub> -FA | σ     | C <sub>12</sub> -FA | σ     | C <sub>14</sub> -FA | σ     | C <sub>16</sub> -FA | σ     |
|-------------------|-------------------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
|                   | Soll [mol%]       | 0-2                 |       | 70-75               |       | 24-30               |       | 0-2                 |       |
|                   |                   |                     |       |                     |       |                     |       |                     |       |
| Fläche            | MPLI              | 1                   | ±0,1  | 72,91               | ±0,51 | 24,77               | ±0,55 | 1,32                | ±0,2  |
|                   |                   |                     |       |                     |       |                     |       |                     |       |
| Interner Standard | FID               | 0,78                | <0,01 | 72,66               | ±0,05 | 25,88               | ±0,05 | 0,69                | <0,01 |
|                   | MPLI              | 1                   | ±0,1  | 72,13               | ±0,52 | 25,58               | ±0,56 | 1,28                | ±0,19 |

Tabelle 8: Vergleich der MPLI-MS- und FID-Analyse von „Lorol Spezial“ (relative Werte). σ = Standardabweichung.

### 3.6.5.7 Tauglichkeit der MPLI-MS-Methode für eine Prozessanwendung

Es konnte hier eine Methode vorgestellt werden, welche die Quantifizierung von einfach zusammengesetzten Fettalkoholgemischen direkt über die Flächenbetrachtung des Massenspektrums erlaubt.

Für den Einsatz in einem Prozess, z.B. einer Online-Kontrolle einer Destillationskolonne, ist die Methode in der hier praktizierten Weise nicht geeignet. Denn durch die Verwendung des Chlorsilans als Silylierungsreagenz entsteht HCl, welches als Hydrochlorid ausgefällt wird. Die Integration in einen Online-Prozess ist somit nicht möglich. Eine Alternative stellt die Verwendung von Silylierungsreagenzien mit einer anderen Abgangsgruppe dar. Hier sind Verbindungen mit einer leichtflüchtigen Abgangsgruppe bekannt, die bei der Analyse nicht stört. Auch die Reaktivität steht, zumindest bei den Trimethylsilyl-Derivaten <sup>[110, 111]</sup>, den Chlorverbindungen nicht nach. Durch den Einsatz solcher Verbindungen kann es gelingen, die Fettalkohole online zu derivatisieren und anschließend zu analysieren. Dies würde bei einer „in-situ-Reaktion“ einen zeitlich deutlichen Vorteil gegenüber der standardmäßig eingesetzten GC-FID-Analyse bieten und beim Anfahren der Destillationskolonne eine schnellere Einflussnahme auf die Zusammensetzung der Produkte erlauben. Allerdings würde diese Methode auch einen höheren Aufwand im Hinblick auf den apparativen Aufbau und die Betreuung der Geräte besitzen. Hier muss geprüft werden ob eine Wirtschaftlichkeit gegeben ist. Dies schließt die Anschaffung der benötigten Instrumente, aber auch die Ausbildung des Personals mit ein.

### 3.6.6 GC-MPLI-(TOF)MS-Kopplung

Die Analyse einer Substanzmischung allein über das Massenspektrum, wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ist nur bei einfach zusammengesetzten Proben möglich. Weisen die Proben eine komplexere Zusammensetzung auf, können gerade bei nicht hochauflösenden Massenspektrometern Überschneidungen der Massenspuren beobachtet werden. Hier bietet sich der Einsatz von chromatographischen Trennsystemen an, die der Analyse im Massenspektrometer vorangestellt und für eine Vorselektion der Probenbestandteile verwendet werden.

Ein Trennsystem, welches sich für eine Kopplung mit der MPLI-MS besonders eignet, ist die Gaschromatographie. Hier befinden sich die Probenbestandteile nach erfolgter Auftrennung

in der Gasphase und sind somit der Messung mittels MPLI-MS direkt zugänglich. Trennsysteme bei denen die Auftrennung der Komponenten in der Flüssigphase erfolgt, eignen sich nur bedingt für die Kopplung mit der MPLI-MS, da die Verdampfung von flüssigen Proben in der Regel zu großen Gasvolumina führt und diese die Ionenquelle des Massenspektrometers überlasten würden.

### 3.6.6.1 Aufbau der GC-MPLI-MS Kopplung

Für die Kopplung des MPLI-Systems mit einem Gaschromatographen wird die unter Kapitel 3.4.1 beschriebene Transferline benötigt. Diese stellt die beheizbare Verbindung zwischen den beiden Geräten dar und sorgt dafür, dass die sich nach der Trennung im Gaschromatographen in der Gasphase befindlichen Substanzen bei der Überführung in die Ionenquelle des Massenspektrometers nicht auskondensieren. Die Ionisation erfolgt wie bei der MPLI üblich direkt vor der Öffnung der Transferkapillare. Als Lichtquelle wird ein KrF-Excimer-Laser, der bei einer Wellenlänge von 248 nm emittiert, verwendet. Dieses Licht wird über eine Optik (vgl. 3.4.7.2) in die Ionenquelle eingekoppelt.

Bei der Gaschromatographie sollte die Aufnahmezeit der Spektren 1 Hz nicht unterschreiten, da sonst bei geringen Peakbreiten keine optimale Detektion des Analystroms erzielt werden kann. Dies stellt mit der hohen Repetitionsrate des Lasersystems (300 Hz) kein Problem dar. Trotz der für den Ausgleich von Puls-zu-Puls-Fluktuationen sowie der Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses benötigten Summation von in der Regel 100 Records können hier immer noch mehrere Massenspektren pro Sekunde aufgenommen werden.

Ein erster Test der GC-MPLI-(TOF)MS-Kopplung wurde mit einer PAK-Mischung (PAK-Mix 14, Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, Deutschland) durchgeführt. Für die Messung wurde eine Konzentration von 10 µg/L je Substanz eingestellt (vgl. 3.4.3). Geprüft werden sollte einerseits das veränderte Akquisitionsprogramm (vgl. 3.5.3), die durch eine geänderte Treibersteuerung eine schnellere Datenaufnahme ermöglicht. Andererseits sollte das Verhalten von schwer siedenden Substanzen in der Transferline beobachtet werden, denn kalte Stellen innerhalb der Transferline würden sich durch Peakverbreiterung bemerkbar machen. Das Chromatogramm ist in Abbildung 67 dargestellt.

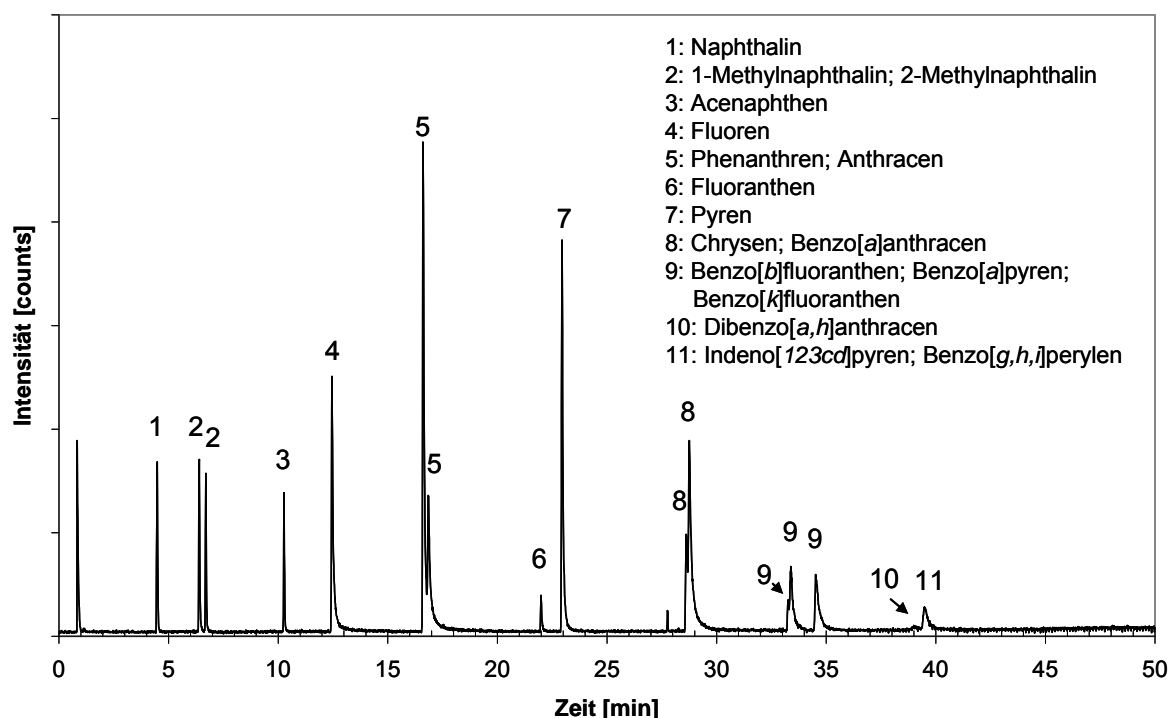


Abbildung 67: GC-MPLI-MS-Chromatogramm einer PAK-Mischung.

Das hier verwendete Temperaturprogramm (vgl. 5.4.3) stellt nicht das Optimum für die Trennung der PAKs dar, so dass einige Substanzen wie z.B. Phenanthren und Anthracen lediglich angetrennt sind. Allerdings ist dies nicht auf eine Peakverbreiterung in der Transferline zurückzuführen, da die Peakbreite der beiden Signale 20 Sekunden nicht überschreitet. Erst bei größeren Ringsystemen ist eine Verbreiterung der Signale zu beobachten. Ob diese durch kalte Stellen verursacht wird, ist nicht eindeutig zu klären, da es auch bereits im Gaschromatographen zu einer Peakverbreiterung aufgrund der zu geringen Heizrate kommen kann.

Die Veränderungen bei der Datenaufnahme erwiesen sich ebenfalls als tauglich. Die hohe Geschwindigkeit der Spektrenaufnahme ist problemlos durchzuführen. Allerdings ist der Speicherbedarf bei dem verwendeten Programm mit ca. 1,5 GB für die 50 min dauernde Messung enorm, so dass hier über eine Datenreduktion nachgedacht werden muss.

### 3.6.6.2 GC-MPLI-MS-Messung einer Mischung aus Fettsäuren und Fettalkoholen

Nachdem die grundsätzliche Funktionstüchtigkeit der GC-MPLI-Kopplung gezeigt werden konnte, sollten die Ergebnisse auf fettchemische Produkte übertragen werden. Dazu wurde

eine Mischung aus Fettsäure- ( $C_n$ -FS; mit  $n$  von 12 bis 18) und Fettalkohol-Standards ( $C_{n+2}$ -FA; mit  $n$  von 10 bis 18) mit Benzoldimethylchlorsilan derivatisiert und vermessen.

Der in Abbildung 68 dargestellte Ausschnitt des Chromatogramms zeigt die Auftrennung der fetthemischen Komponenten. Auffällig ist hierbei, dass die Signale ab einer Laufzeit von 10 Minuten nur noch sehr klein und breit aufgezeichnet werden. Deutlich lässt sich dies bei dem Vergleich der derivatisierten Fettalkohole  $C_{14}$ -FA und  $C_{16}$ -FA, aber auch bei den längerkettigen derivatisierten Fettsäuren erkennen.

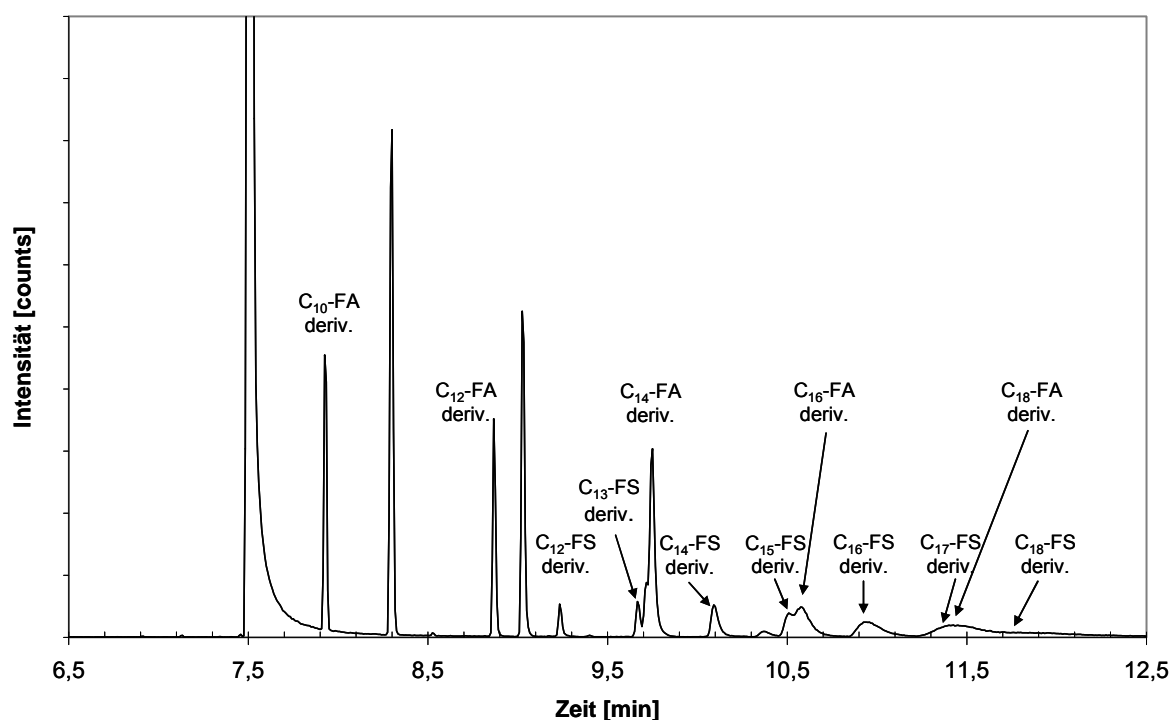


Abbildung 68: Ausschnitt aus dem GC-MPLI-MS-Chromatogramm einer Mischung von Fettsäure- und Fettalkohol-Standards nach Derivatisierung.

Die sehr plötzlich einsetzende Peakverbreiterung ist ein Indiz für kalte Stellen in der Transferline. An diesen Stellen liegt die Temperatur der Transferline etwas unter dem vorgegebenen Wert von  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ , so dass es zu einer teilweisen Kondensation der Substanzen und damit zu einer Peakverbreiterung kommt. Dieser Effekt beeinflusst die GC-Messungen sehr stark, da durch die veränderte Peakform die Nachweisempfindlichkeit verringert wird. Bei der Messung von REMPI-Spektren, bei denen die Substanzen kontinuierlich in das Massenspektrometer eingebracht werden, ist der Einfluss der kalten Stellen nicht so ausgeprägt. Hier kommt es bei schwer verdampfenden Substanzen lediglich zu einem zeitlich verzögerten Aufbau des Signals, was aber die Aufnahme der REMPI-Spektren nicht beeinflusst.

Der Grund für die Bildung von kalten Stellen liegt im Aufbau der Transferline. Aufgrund der Länge der durchgängig beheizten Edelstahlkapillare im Inneren der Transferline ist eine Führung der Kapillare notwendig. Diese wurde in diesem Aufbau durch kleine 1 mm breite Aluminiumscheiben realisiert, die, in Glasröhrchen eingebracht, die Kapillare in ihrer Position fixieren (vgl. 3.4.1). An diesen Stellen wird aber ein Teil der Wärme der Edelstahlkapillare abgeleitet und es entstehen kalte Stellen. Dies lässt sich auch am Beispiel von GC-Kapillaren, die als Transferkapillaren verwendet wurden, belegen. Die Polyimidschicht, die außen auf den GC-Kapillaren aufgebracht ist, wird bei thermischer Belastung mit der Zeit dunkler. Eine solche Transferkapillare, die längere Zeit bei 330 °C in der Transferline eingebracht war, zeigt eine gleichmäßige dunkle Verfärbung, die durch einige kurze hellere Bereiche unterbrochen ist. Der Abstand zwischen den hellen Bereichen entspricht den Abständen der Aluminium-Halterungen.

So ist der Aufbau der GC-MPLI-Kopplung zwar grundsätzlich gelungen, allerdings ist mit der aktuellen Ausführung die Einsatzmöglichkeit hinsichtlich schwer verdampfbarer Moleküle begrenzt.

### **3.7 Ausblick**

Im Hinblick auf den Aufbau des MPLI-Systems haben die Ergebnisse der GC-MPLI-MS-Messungen gezeigt, dass die hier verwendete Transferline nicht die optimale Lösung darstellt. Grundsätzlich sollte hier überlegt werden, ob nicht jeweils ein separater Aufbau, zum Einen für die Aufnahme von REMPI-Spektren und zum Anderen für die Messungen von GC-MPLI-MS-Messungen, sinnvoll wäre. Dabei könnte ein Verdampfungssystem nach Art der druckregulierten Verdampferstufe direkt in das Einlasssystem integriert werden und so die Messung von wellenlängenaufgelösten Spektren verbessern.

Für eine Optimierung der GC-MPLI-MS-Kopplung sollte die Länge der Transferline reduziert werden, um so das Entstehen von kalten Stellen zu vermeiden. Allerdings ließe sich auch durch die Erhöhung der Netzteilleistung eine bessere Performance der jetzigen Transferline erzielen.

Im Hinblick auf die entwickelte Software ließe sich der Komfort der Bedienbarkeit durch weitere Features steigern. Zudem sollte über eine Datenreduktion, vor allem bei der Aufnahme von GC-MPLI-MS-Messungen, nachgedacht werden. Zwar stellen heutzutage Daten-

mengen von 1,5 GB pro Datenfile kein wesentliches Problem bei Verarbeitung und Speicherung dar, allerdings ist die Praktikabilität eingeschränkt.

Bei der Entwicklung und Anwendung von Labeln sind noch weitergehende Untersuchungen nötig, um das Potential der labelunterstützten Mehrphotonen-Ionisation zu erweitern. Hier kann z.B. durch die Verwendung von anderen reaktiven Ankergruppen die Labelmethode auf weitere funktionelle Gruppen wie Aldehyde und Ketone ausgedehnt werden. Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone ist wie die der Fettalkohole bei der Aufarbeitung fettchemischer Verbindungen von Bedeutung. Neben der Offline-Methode ist hier aber in erster Linie die direkte Einbindung in die Prozesse das Ziel. Dies erfordert schnelle Reaktionen, quantitative Umsetzung sowie die Möglichkeit der Online-Derivatisierung.

Ein weiterer Punkt, dem Aufmerksamkeit gewidmet werden sollte, ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse der MPLI auf die APLI. Dies ist im Hinblick auf die Anwendungsbreite der Labelmethode entscheidend, da mit der APLI ein kommerziell erhältliches System bereitsteht, mit dem Zweiphotonen-Ionisation praktiziert wird. Erste Vergleiche zwischen beiden Systemen zeigen, dass nur geringe Unterschiede, bedingt durch die unterschiedliche vibronische Temperatur bei der Ionisation, bestehen. Diese Untersuchungen stützen sich im Augenblick aber nur auf wenige Messungen von ungelabelten Benzol-Derivaten, so dass hier eine genauere Betrachtung sinnvoll erscheint.

## 4 Zusammenfassung

Die resonanz-verstärkte Multiphotonenanregung, die Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation (MPLI), ist eine Ionisationsmethode in der Massenspektrometrie, mit der sich unpolare aromatische Kohlenwasserstoffe selektiv und sensitiv nachweisen lassen. Dies ist einerseits ein Vorteil, da aromatische Verbindungen auch in komplexer Matrix ionisiert werden, während die Matrixbestandteile wie auch die gängigen Lösungsmittel nicht resonant anzuregen sind. Andererseits schränkt dies aber das Analytspektrum dieser Methode stark ein. Um die Selektivität und Sensitivität, die bei aromatischen Verbindungen erzielt werden kann, auch auf nichtaromatische Substanzen auszudehnen, wurden Ionisationslabel, bestehend aus einem Ionophor, einem Spacer und einer Ankergruppe, eingeführt, welche den Analyten der massenspektrometrischen Detektion zugänglich machen.

Das Hauptaugenmerk bei dieser Arbeit lag dabei auf der Entwicklung von Ionisationslabeln, die speziell auf die GC-Anwendung ausgerichtet sind. Dabei sind vor allem leicht verdampfbare Moleküle von Interesse. Untersucht wurden die spektroskopischen Eigenschaften der potentiellen Label sowie der Label-Analyt-Derivate mit Hilfe von wellenlängenaufgelösten REMPI-Spektren. Für die Aufnahme der Spektren stand ein älteres Flugzeitmassenspektrometer mit einer MPLI-Quelle zur Verfügung, welches zunächst generalüberholt und mit einer neuen Datenaufnahme-Einheit ausgerüstet wurde. Anschließend erfolgte die Kopplung mit einem optischen parametrischen Oszillator, der durchstimmbares Laserlicht in einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 3100 nm erzeugt. Für die Steuerung und die Synchronisation zwischen Laser, Massenspektrometer und Datenaufnahme wurde eine geeignete Software entwickelt.

Ein weiterer Fokus in dieser Arbeit lag auf der Probenezuführung. Hier wurde die Ionenquellenkonfiguration unter Verwendung eines Hilfsrepellers optimiert und so die Führung der erzeugten Ionen durch die differentielle Pumpstufe zum Detektor verbessert. Zudem musste für die Aufnahme von REMPI-Spektren eine Möglichkeit geschaffen werden, Analyten kontinuierlich in die Ionenquelle einzubringen. Die Herausforderung stellte dabei die Verdampfung der flüssigen Proben dar, ohne den Analytstrom, wie bei pneumatisch unterstützter Verdampfung üblich, mit Hilfsgasen zu stark zu verdünnen und so entweder die differentielle Pumpstufe zu überlasten oder durch den Einsatz von Splitflüssen die Empfindlichkeit der Methode zu verringern. Das Ergebnis war eine druckregulierte Verdampfungsstufe, die auch bei schwerflüchtigen Verbindungen eine gleichbleibende Analytzufuhr ohne Druckschwankungen erlaubt.



Für die Entwicklung der Ionisationslabel wurden zunächst REMPI-Spektren von Benzol-Derivaten aufgenommen. Diese eignen sich als Label, da sie auf der einen Seite mittels (1+1) REMPI-Prozess ionisiert werden können und auf der anderen Seite die GC-Gängigkeit der Analytderivate nur geringfügig beeinflussen. Ein weiterer Gesichtspunkt, der bei der Labelauswahl berücksichtigt wurde, waren die Ionenausbeuten bei den Festfrequenzlaserwellenlängen im UV-Bereich. Die Verwendung von Festfrequenzlasern bietet den Vorteil geringerer Kosten sowie höherer Repetitionsraten, was besonders bei der Kopplung mit chromatographischen Systemen entscheidend ist.

Zunächst wurden als potentielle Label p-Fluortoluol- und p-Xylol-Derivate ausgewählt, da diese gute Ionisationsausbeuten bei der 4. Harmonischen des Nd:YAG-Lasers ( $\lambda_{em} = 266 \text{ nm}$ ) zeigten. Außerdem wurde mit aromatischen Silylierungsmitteln gearbeitet, da mit diesen besonders schnelle Derivatisierungen erzielt werden konnten. Für die genaue Untersuchung wurden die Label mit Modellanalyten, der Palmitinsäure und dem Palmitylalkohol, umgesetzt und die REMPI-Spektren aufgenommen. Es zeigten sich Verschiebungen der Absorptionsbanden in den Derivaten, die durch den Abzug von Elektronendichte am aromatischen Ring sowie durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Ionophor und dem angekoppelten Analyten zu erklären sind. Durch die Variation von Ionophor, Spacerlänge und Ankergruppe konnten Derivate mit einem Ionisationsmaximum bei der Festfrequenzlaserwellenlänge von 266 nm erhalten werden. Dabei ergaben die Messungen, dass sich der Einfluss des Analyten auf die Absorptionsbanden des Derivats minimieren lässt. So wurde eine Messmethode erarbeitet, die für verschiedene Analyten den gleichen Response-Faktor und somit eine Unabhängigkeit der Signalintensität vom Analyten zeigt. Unter der Voraussetzung, dass sowohl die Derivatisierung als auch die Verdampfung der Derivate identisch ablaufen, erlaubt diese Methode eine vereinfachte Auswertung. Mit Standards wie auch mit Realproben konnte gezeigt werden, dass auf diese Weise eine Quantifizierung von Fettalkoholgemischen ohne vorherige Trennung anhand der Massenspektren möglich ist.

Ebenso wurde die Einsatztauglichkeit der Label in GC-Messungen demonstriert. Hierzu musste eine Transferline konstruiert werden, welche die Probe in die Ionenquelle des Massenspektrometers überführt. Anhand der Messung einer PAK-Mischung und gelabelter fettchemischer Komponenten konnte die Funktionstüchtigkeit der GC-MPLI-MS-Kopplung unter Beweis gestellt werden.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Lösungen und Mischungen

Für die Herstellung von Messlösungen wurden Stammlösungen mit einer Konzentration von 100 mmol angesetzt und schrittweise auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Bei der Verwendung von Mischungen wurden zunächst aus den erstellten Stammlösungen Mischungen hergestellt und diese weiter verdünnt. Der maximale Verdünnungsfaktor lag dabei bei 1 zu 100.

### 5.2 Darstellung der N-(2-Phenethyl)amide

Für die Darstellung der N-(2-Phenethyl)amide wird 1 Moläquivalent des Phenethylamins mit 1,2 Moläquivalenten der entsprechenden Carbonsäure in einen 5 mL Kolben vorgelegt und mit 5 mL vorgekühltem Dichlormethan (HPLC grade) gelöst. Zur Lösung werden 60 mg 1-H-Benzotriazol zugegeben und die Mischung im Eisbad gekühlt.

Währenddessen werden 1,5 Moläquivalente Dicyclohexylcarbodiimid in 10 mL Dichlormethan gelöst und ebenfalls im Eisbad abgekühlt bevor beide Lösungen im Kolben vereint werden. Der Reaktionsansatz wird über Nacht gerührt wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in eine 10 mL Einwegspritze aufgezogen und durch einen Spritzenfilter (Acrodisk CR 25 mm, 0,45 µm PTFE-Membran, Pall, New York, NY, USA) gedrückt. Der weiße Dicyclohexanharnstoff, der in der Spritze zurückbleibt, wird zweimal mit je 2 mL Dichlormethan gespült und die vereinigte klare Lösung im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 0,07 bar bis zur Trockne eingeengt.

Die dabei zurückbleibenden weißen Kristalle werden in wenig Lösungsmittel gelöst und mittels MPLC aufgereinigt. Um ausreichend Substanz zu erhalten, müssen aufgrund der geringen Kapazität der MPLC-Säule mehrere Läufe durchgeführt werden. Die Fraktionen werden gesammelt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt.

### Darstellung von N-(2-Phenethyl)acetamid

|              | Phenethylamin | Essigsäure | DCC   | Ausbeute [%] |
|--------------|---------------|------------|-------|--------------|
| Einwaage [g] | 0,601         | 0,36       | 1,551 | 62           |

**Tabelle 9: Einwaage und Ausbeute für N-(2-Phenethyl)acetamid.**

MPLC-Parameter: Fluss: 2,0 mL/min ACN/H<sub>2</sub>O: 80/20

Probe: 100 µL

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 1,92 (s, 3H); 2,81 (t, 2H); 3,50 (q, 2H); 7,1 – 7,3 (m, 5H)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 23,2; 35,6; 40,6; 126,5; 128,6; 128,7; 138,9; 170

Elementaranalyse: C: 73,64; H: 8,05; N: 8,67

Theoretisch: C: 73,59; H: 8,03; N: 8,58

### Darstellung von N-(2-Phenethyl)hexanamid

|              | Phenethylamin | Hexansäure | DCC   | Ausbeute [%] |
|--------------|---------------|------------|-------|--------------|
| Einwaage [g] | 0,599         | 0,702      | 1,532 | 56           |

**Tabelle 10: Einwaage und Ausbeute für N-(2-Phenethyl)hexanamid.**

MPLC-Parameter: Fluss: 2,0 mL/min ACN/H<sub>2</sub>O: 70/30

Probe: 100 µL

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 0,88 (t, 3H); 1,22 – 1,33 (m, 4H); 1,55 – 1,62 (m, 2H); 2,1 (t, 2H); 2,81 (t, 2H); 3,51 (q, 2H); 7,1 – 7,3 (m, 5H)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 13,9; 22,4; 25,4; 31,4; 35,7; 36,8; 40,5; 126,5; 128,6; 128,7; 138,9; 173,1

Elementaranalyse: C: 76,75; H: 10,29; N: 6,37

Theoretisch: C: 76,67; H: 9,65; N: 6,39

## Darstellung von N-(2-Phenethyl)decanamid

|              | Phenethylamin | Decansäure | DCC   | Ausbeute [%] |
|--------------|---------------|------------|-------|--------------|
| Einwaage [g] | 0,603         | 1,045      | 1,562 | 49           |

**Tabelle 11: Einwaage und Ausbeute für N-(2-Phenethyl)decanamid.**

MPLC-Parameter: Fluss: 2,0 mL/min MeOH/H<sub>2</sub>O: 90/10  
 Probe: 50 µL

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 0,88 (t, 3H); 1,26 – 1,31 (m, 12H); 1,56 – 1,6 (m, 2H); 2,10 (t, 2H); 2,81 (t, 2H); 3,52 (q, 2H); 7,1 – 7,3 (m, 5H)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 14,1; 22,6; 25,7; 29,2; 29,3; 29,3; 29,4; 31,8; 35,7; 36,9; 40,5; 126,5; 128,6; 128,8; 138,9; 173,1

Elementaranalyse: C: 78,43; H: 11,44; N: 5,08

Theoretisch: C: 78,49; H: 10,61; N: 5,09

## 5.3 Derivatisierungen

### 5.3.1 Derivatisierung mit 4-Methoxyphenylisocyanat

Eine Fettalkoholmischung (C<sub>2</sub>-FA bis C<sub>18</sub>-FA, mit C<sub>n+2</sub>) 0,05 mmol je Alkohol wird in einem GC-Vial vorgelegt und mit dem fünfachen Überschuss von 4-Methoxyphenylisocyanat (2,25 mmol) versetzt. Die Probe wird kurz geschüttelt und anschließend 30 min bei 60 °C im Trockenschrank inkubiert.

Die Analyse erfolgt nach Verdünnung direkt aus der Reaktionslösung.

### 5.3.2 Derivatisierung mit aromatischen Silylierungsreagenzien

Bei der Derivatisierung mit aromatischen Silylierungsmitteln wurde mit drei verschiedenen Substanzen gearbeitet. Verwendet wurden Chlordimethylphenylsilan, Benzyldimethylchlorsilan und Phenethyltrimethylchlorsilan.

Methode 1: Umsetzung einer Alkoholmischung mit Chlordimethylphenylsilan und Pyridin

Eine Alkoholmischung ( $n_{\text{ges}}$ : 0,3 mmol in Acetonitril) wird mit 0,5 mL Acetonitril verdünnt und mit 0,3 mmol Pyridin und 0,3 mmol Chlordimethylphenylsilan umgesetzt. Die Reaktionslösung wird kurz geschüttelt und anschließend 30 min bei 60 °C im Trockenschrank inkubiert.

Methode 2: Umsetzung einer Fettsäuremischung mit Benzyldimethylchlorsilan und Imidazol

Es werden 0,2 mmol Imidazol in 0,3 mL Chloroform gelöst und mit einer Fettsäuremischung ( $n_{\text{ges}}$ : 0,2 mmol in Chloroform) und 0,2 mmol Benzyldimethylchlorsilan versetzt. Die Reaktionslösung wird kurz geschüttelt und anschließend 30 min bei 60 °C im Trockenschrank inkubiert. Um das ausgefallene Hydrochlorid des Imidazols besser abtrennen zu können, wird die Reaktionslösung zentrifugiert und das auf der Chloroform-Phase aufschwimmende Hydrochlorid abgenommen.

### 5.3.3 Schnelle Derivatisierung von Fettalkoholstandards und Realproben

Bei der Derivatisierung von Fettalkoholstandards und Realproben mit Benzyldimethylchlorsilan stand die Geschwindigkeit der Umsetzung im Vordergrund.

Verwendete Methode für Standards (Beispiel mit 5 Fettalkoholen):

Eine Alkoholmischung bestehend aus fünf Fettalkoholen (je 1  $\mu\text{mol}$ ) in insgesamt 0,5 mL Chloroform wird mit 100  $\mu\text{L}$  einer Imidazolösung 0,2 mol/L in Chloroform ( $n = 20 \mu\text{mol}$ ) und 37  $\mu\text{L}$  einer 1/10 in Chloroform verdünnten Benzyldimethylchlorsilan-Lösung ( $n = 20 \mu\text{mol}$ ) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 1 min auf dem Vortex geschüttelt, wobei das Hydrochlorid des Imidazols ausfällt und anschließend mit 0,5 mL Wasser versetzt, um das Hydrochlorid in Lösung zu bringen. Nach kurzem Schütteln wird die Probe zur schnelleren Phasentrennung 1 min zentrifugiert.

Verwendete Methode für Real-Probe „Lorol Spezial“:

Es werden 0,0186 g des „Lorol Spezial“ in 959  $\mu\text{L}$  trockenem Chloroform gelöst. Hiervon wird ein Aliquod von 400  $\mu\text{L}$  mit dem internen Standard (Undecanol, 1 mmol) in insgesamt 1 mL Chloroform gegeben und diese Lösung anschließend 1/10 mit Chloroform verdünnt. Das weitere Vorgehen ist identisch zu der Standardmethode.

## 5.4 Chromatographische Trennungen und Analysen

### 5.4.1 GC-FID

Gerät: Agilent 6890 GC

Detektor: Flammenionisationsdetektor

Säule: Varian Vf-5ms (30 m/ 0,25 mm/ 0,25  $\mu\text{m}$ )

Trärgas: Helium, 1 mL/min

Injektor: 6890 Series Injector (Split/Splitless); 320 °C; 1  $\mu\text{L}$  Probenvolumen

Temperaturprogramm: 1: 40 °C 1 min halten, 25 °C/min bis 300 °C

2: 40 °C 1 min halten, 25 °C/min bis 320 °C, 10 min halten

### 5.4.2 GC-MS

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten GC-MS handelt es sich um ein GCxGC-MS der Firma Leco, welches eindimensional verwendet wurde.

Gerät: LECO Pegasus III GCxGC-(TOF)MS  
Detektor: Flugzeitmassenspektrometer  
Säule: Varian Vf-5ms (30 m/ 0,25 mm/ 0,25  $\mu$ m)  
Trärgas: Helium, 1,4 mL/min  
Injektor: 7683 Series Injector (Split/Splitless); 320 °C; 1  $\mu$ L Probenvolumen

Temperaturprogramm: 70 °C 1 min halten, 10 °C/min bis 320 °C, 12 min halten

### 5.4.3 GC-MPLI-MS

Der Aufbau des GC-MPLI-MS wurde in dieser Arbeit beschrieben.

Gerät: Agilent 7890 GC  
Detektor: modifiziertes Bruker I -(TOF)MS  
Säule: Varian Vf-5ms (30 m/ 0,25 mm/ 0,25  $\mu$ m)  
Trärgas: Helium, 1 mL/min  
Injektion: 330 °C; Split 1/10; 1  $\mu$ L Probenvolumen

Temperaturprogramm: 1: 60 °C 1 min halten, 20 °C/min bis 320 °C, 5 min halten  
2: 40 °C 1 min halten, 25 °C/min bis 320 °C, 10 min halten

### 5.4.4 MPLC

Pumpe: L-6200 A  
Injektion: Rheodyme 7725 Proben Injektor, 100  $\mu$ L Probenschleife

Säule: Lobar A (240-10), LiChroprep RP-8 (40-63  $\mu\text{m}$ )

Detektion: L-7420 UV-Vis-Detektor

Eluenten: 1) Fluss: 2,5 mL/min ACN 100 %

2) Fluss: 2,0 mL/min ACN/H<sub>2</sub>O: 80/20 %

3) Fluss: 2,0 mL/min ACN/H<sub>2</sub>O: 70/30 %

4) Fluss: 2,0 mL/min MeOH/H<sub>2</sub>O: 90/10 %

### 5.4.5 NMR

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker ARX 400 NMR-Spektrometer aufgenommen. Als interner Standard wurde Deuteriochloroform eingesetzt. Alle chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben.

### 5.4.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL II der Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Die Kalibration erfolgte mit Acetanilid.

## 5.5 Geräte und Materialien

### 5.5.1 Geräte

Analysenwaage *M2P*, 2 g/max.

Sartorius, Göttingen

Delaygenerator *9650A*

Perkin Elmer, Waltham, MA, USA

Digital Signal Averager *Fastflight-2*

ORTEC, Oak Ridge, TN, USA

Durchflussmesser *FM-360*

Tylan, München

Durchflussregler *1179A*

MKS Instruments, Wilmington, MA, USA

E/A-Karte *APCI-3110-8*

ADDI-DATA, Ottersweier

Feinwaage *BP 221S*, 220 g/max., d = 0,1 mg

Sartorius, Göttingen



## Experimenteller Teil

---

|  |  |
|--|--|
| Gaschromatograph <i>Agilent 7890 A</i>                                     | Agilent, Böblingen                       |
| Gaschromatograph <i>HP 5890</i>  | Hewlett Packard, Santa Clara, CA, USA    |
| GC-Säule <i>factorFour VF-5ms</i> , 30 m,<br>0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke | Varian, Darmstadt                        |
| GC-Säule <i>HP-5ms</i> , 30 m, 0,25 mm ID,<br>0,25 µm Filmdicke            | Agilent Technologies, Böblingen          |
| Heizbad <i>HBR2</i>  | Heidolph Instruments, Schwabach          |
| Hochspannungspulsgenerator <i>HTS 31-03-GSM</i>                            | Behlke, Kronberg                         |
| HPLC-Pumpe <i>L-6200 A</i>   | Merck Hitachi, Tokyo, Japan              |
| UV-Vis-Detektor <i>L-7420</i>  |  |
| Joulemeter <i>Orion-PE</i>   | OPHIR Optronics, Jerusalem, Israel       |
| MPLC-Säule <i>Lobar A (240-10)</i> , LiChroprep<br>RP-8 (40-63 µm)         | Merck, Darmstadt                         |
| Laser <i>Spitlight 600</i>   | Innolas, Krailing                        |
| KrF*-Laser <i>ATLEX-300-SI</i> , 248 nm                                    | ATL, Wermelskirchen                      |
| Massenspektrometer <i>TOF I</i>  | Bruker Daltonik, Bremen                  |
| Membranpumpe <i>KNF N 726</i>  | KNF Neuberger, Freiburg i. Br.           |
| Microchannel Plates <i>25/12/12 D 60:1 MS</i>                              | Burle Industries Inc, Lancaster, PA, USA |
| Mikroliter-Spritzen, 250 µL, 10µL  | Hamilton, Bonaduz, Schweiz               |
| OPO <i>VISIR 2 + SHG</i>   | GWU-Lasertechnik, Erftstadt-Friesheim    |
| Photodiode <i>SD 200-13-23-042</i>   | API, Ann Arbor, MI, USA                  |
| Präzisions-Hochspannungsquellen<br><i>EHQ 133M</i>                         | iseg, Radeberg                           |
| Probeninjektor <i>Rheodyme 7725</i>  | Rheodyme, Rohnert Park, CA, USA          |
| Pyroelektrischer Messkopf <i>PE-25-SH-V2</i>                               | Ophir Optronics LTD., Jerusalem, Israel  |
| Rotationsverdampfer <i>VV60</i>  | Heidolph Instruments, Schwabach          |
| Schaltnetzteil <i>SPS 150-P05</i>  | Dehner Elektronik, Oestrich-Winkel       |
| Schreiber <i>BD 40</i>   | Kipp & Zonen, Delft, Niederlande         |
| Spritzenfilter <i>Acrodisk CR 25 mm, 0,45 µm</i><br><i>PTFE</i>            | Pall, New York, NY, USA                  |
| Spritzenpumpe <i>KDS100</i>  | KD Scientific, Holliston, MA, USA        |
| Temperaturregler <i>JumoITRON</i>  | M.K. Juchheim, Fulda                     |
| Thermoelement Typ <i>K</i>   | Horst GmbH, Lorsch                       |

---

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| Thermostat <i>Fisherbrand FBC 635</i>                            | Fisher Scientific, Schwerte |
| Transferpetten <sup>®</sup> , 1-10 µL, 10-100 µL,<br>100-1000 µL | Brand, Wertheim             |
| Trockenschrank <i>T 6</i>  | Heraeus, Hanau              |
| Vorverstärker, <i>Fast Preamplifier, Mod 9326</i>                | ORTEC, Oak Ridge, TN, USA   |
| Zentrifuge <i>Minispin</i>                                       | Eppendorf, Hamburg          |
| Zentrifuge EBA 3S  | Hettich, Tuttlingen         |

### 5.5.2 Chemikalien

|   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| 1-Hydroxybenzotriazol                           | Merck, Darmstadt                    |
| 4-Fluorphenethylamin                            | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| 4-Fluorphenylelessigsäure                       | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| 4-Fluortoluol                                   | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Acetonitril                                     | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Acetonitril                                     | Fisher Scientific, Loughborough, UK |
| Acetonitril                                     | Merck, Darmstadt                    |
| Anthracen                                       | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Anthracen d10                                   | Dr. Ehrenstorfer, Augsburg          |
| Benzo[ <i>a</i> ]pyren                          | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Benzoessäureamid                                | Merck, Darmstadt                    |
| Benzylacetat                                    | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Benzoldimethylchlorsilan                        | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| BTX-Mischung (je 1 ppm in N <sub>2</sub> , 5.0) | Messer Griesheim, Sulzbach          |
| Butanol   | Merck, Darmstadt                    |
| Butylbenzol                                     | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Chlorbenzol                                     | Merck, Darmstadt                    |

## Experimenteller Teil

---

|                          |                                     |
|--------------------------|-------------------------------------|
| Chlordimethylphenylsilan | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Cyclohexan               | Merck, Darmstadt                    |
| Decanol                  | Merck, Darmstadt                    |
| Decansäure               | Fluka Chemie, Buchs, Schweiz        |
| Decylbenzol              | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Dichlormethan            | Fisher Scientific, Loughborough, UK |
| Diethylether             | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Dodecansäure             | Fluka Chemie, Buchs, Schweiz        |
| Dodecanol                | Merck, Darmstadt                    |
| Essigsäure               | Fluka Chemie, Buchs, Schweiz        |
| Ethanol                  | Roth, Karlsruhe                     |
| Ethylbenzol              | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Fluorbenzol              | Merck, Darmstadt                    |
| Helium 5.0               | Air Liquide, Düsseldorf             |
| Helium 5.0               | Gase.de, Sulzbach                   |
| Heptadecansäure          | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Hexadecanol              | Merck, Darmstadt                    |
| Hexadecansäure           | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Hexanol                  | Merck, Darmstadt                    |
| Hexansäure               | Merck, Darmstadt                    |
| Hexylbenzol              | Sigma Aldrich, Steinheim            |
| Kieselgel 60             | Merck, Darmstadt                    |
| KrF-Premix               | Spectra Gases, Babenhausen          |
| KrF-Premix               | Messer Griesheim, Sulzbach          |
| Methanol                 | Fisher Scientific, Loughborough, UK |

---

|  |  |
|--|--|
| <i>N, N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid              | Sigma Aldrich, Steinheim                               |
| Stickstoffmonoxid (2 ppm in N <sub>2</sub> , 5.0)  | Messer Griesheim, Sulzbach                             |
| Stickstoffmonoxid (10 ppm in N <sub>2</sub> , 5.0) | Messer Griesheim, Sulzbach                             |
| Octadecanol  | Merck, Darmstadt                                       |
| Octadecansäure                                     | Sigma Aldrich, Steinheim                               |
| Octanol  | Merck, Darmstadt                                       |
| o-Xylol  | Merck, Darmstadt                                       |
| p-Xylol  | Merck, Darmstadt                                       |
| PAK-Mischung (PAK-Mix 14)                          | Dr. Ehrenstorfer, Augsburg                             |
| Pentadecansäure                                    | Fluka Chemie, Buchs, Schweiz                           |
| Phenethylacetat                                    | Sigma Aldrich, Steinheim                               |
| Phenethylamin                                      | Fluka Chemie, Buchs, Schweiz                           |
| Phenethyldimethylchlorsilan                        | Sigma Aldrich, Steinheim                               |
| Phenol   | Merck, Darmstadt                                       |
| Propylbenzol                                       | Sigma Aldrich, Steinheim                               |
| Pyren  | Sigma Aldrich, Steinheim                               |
| Stickstoff 5.0                                     | Air Liquide, Düsseldorf                                |
| Stickstoff 5.0                                     | Gase.de, Sulzbach                                      |
| Tetradecanol                                       | Merck, Darmstadt                                       |
| Tetradecansäure                                    | Fluka Chemie, Buchs, Schweiz                           |
| Tetrahydrofuran                                    | Roth, Karlsruhe  |
| Toluol   | Merck, Darmstadt                                       |
| Tridecansäure                                      | Fluka Chemie, Buchs, Schweiz                           |
| Tridest  | Reinstwasseranlage, Bergische Universität<br>Wuppertal |
| Undecanol  | Merck, Darmstadt                                       |

## 6 Anhang

### 6.1 Vergleich der Derivatisierungsreagenzien

Der in Kapitel 3.6.5.4 beschriebene Vergleich der Derivatisierung von Fettalkoholen mit Benzyldimethylchlorsilan und 4-Methoxyphenylisocyanat soll hier anhand von GC-(EI)MS-Messungen verdeutlicht werden.

In Abbildung 69 ist das GC-(EI)MS-Chromatogramm eine Reihe Fettalkohole, underivatisiert und mit 4-Methoxyphenylisocyanat derivatisiert, gezeigt. Die Derivatisierungsreaktion erfolgte dabei in 30 min bei 60 °C im Trockenschrank. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Derivatisierung innerhalb der 30 min vor allem für die langkettigen Alkohole nicht vollständig abläuft. Zudem weisen die breiten Peaks der Derivate auf eine schlechte Verdampfbarkeit hin.

Bei der Derivatisierung mit dem Chlordimethylphenylsilan (Abb. 70) lassen sich in der GC-Messung keine underivatisierten Fettalkohole erkennen, was für eine quantitative Umsetzung spricht.

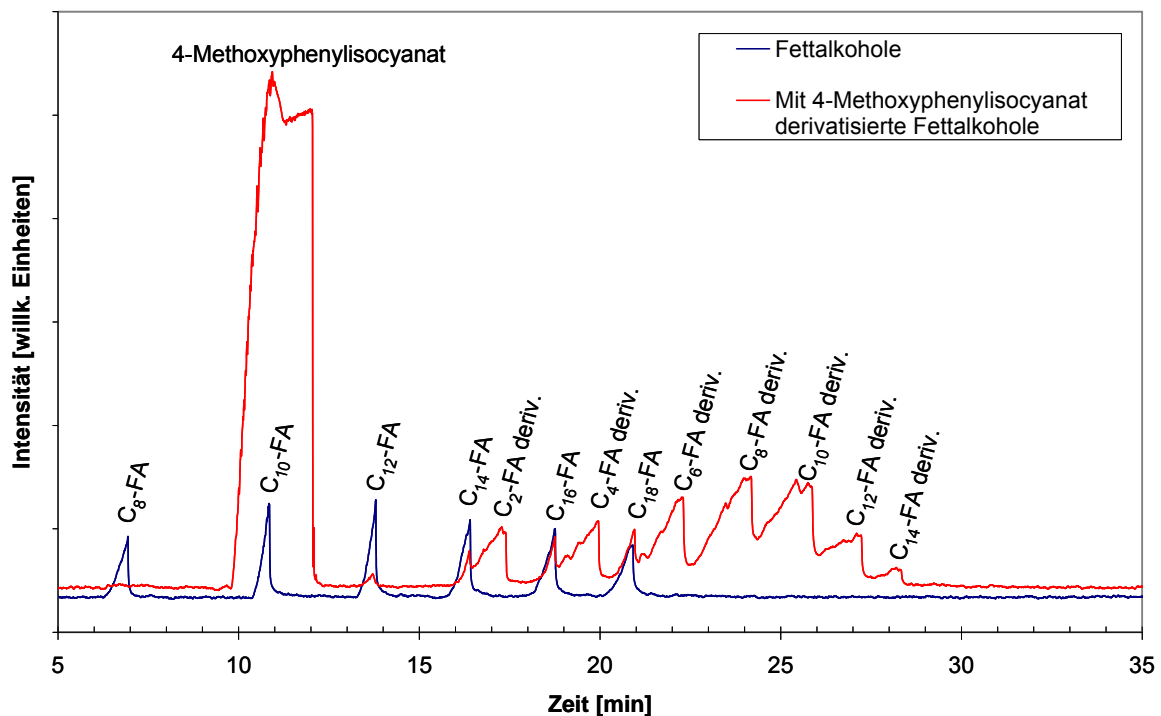


Abbildung 69: GC-(EI)MS-Chromatogramm der underivatisierten und mit 4-Methoxyphenylisocyanat derivatisierten Fettalkohole.

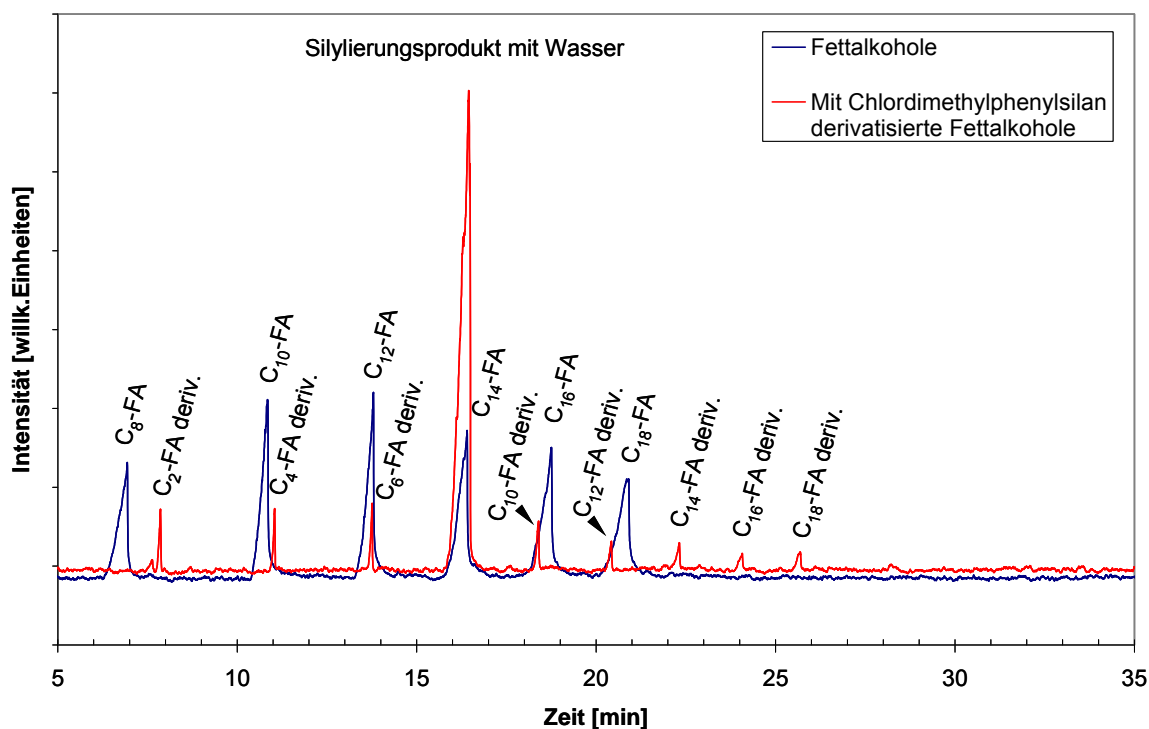


Abbildung 70: GC-(EI)MS-Chromatogramm der unterderivatisierten und mit Chlordimethylphenylsilan derivatisierten Fettalkohole.

## 6.2 Synthetisierte Verbindungen

Die im Folgenden gezeigten Verbindungen wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit von Frau Sabrina Laun synthetisiert und analysiert. Da diese Verbindungen aber auch Gegenstand dieser Arbeit sind, sollen die Vorgehensweise bei der Synthese sowie die Ergebnisse der Analysen hier gezeigt werden.

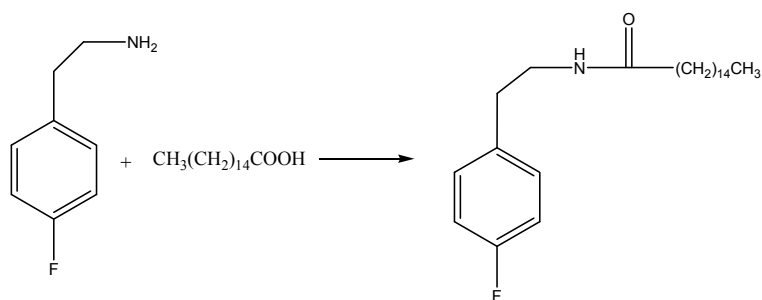
Durchführung:

Es werden 1,2 Moläquivalente der Carbonsäure mit 1 Moläquivalent des jeweiligen Alkohols bzw. Amins und mit 0,6 Moläquivalenten der jeweiligen Hilfsbase, d.h. Dimethylaminopyridin bei Alkoholen und 1-Hydrobenzotriazol bei Aminen, in 5 ml Dichlormethan gelöst und diese Mischung wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. In dieser Reaktionsmischung werden bei 0 °C 1,5 Moläquivalente Dicyclohexylcarbodiimid gelöst und anschließend wird die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wird der gebildete Niederschlag (N,N'-Dicyclohexylharnstoff) mit Hilfe eines Spritzenvorsatzfilters (Porengröße 0,45  $\mu\text{m}$ ) entfernt und die Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit einer Mischung aus Ethylacetat und Hexan als Eluent säulenchromatographisch aufgereinigt.

Für die NMR-Spektroskopie wurden die Substanzen in  $\text{CDCl}_3$  gelöst.

#### *N*-(4-Fluorphenethyl)palmitamid

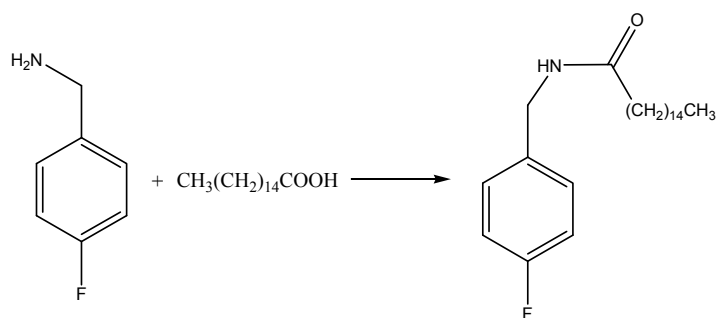


Ausbeute: 9 mg (9 %)

Spektren:

H-NMR:  $\delta = 0,86$  ppm, (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz);  $\delta = 1,24$  ppm, (18H, m);  $\delta = 1,31$  ppm, (6H, m)  
 $\delta = 1,57$  ppm, (2H, m);  $\delta = 2,16$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,4$  Hz);  $\delta = 2,75$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,3$  Hz);  $\delta = 3,51$  ppm, (2H, m);  $\delta = 6,90$  ppm, (2H, m);  $\delta = 7,08$  ppm, (2H, m);  $\delta = 8,03$  ppm, (1H)

#### *N*-(4-Fluorbenzyl)palmitamid

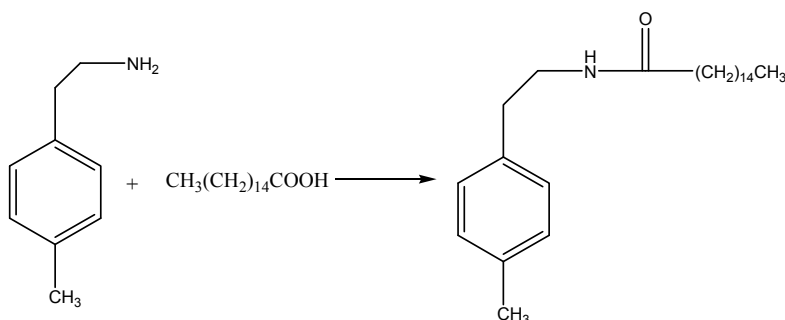


Ausbeute: 5 mg (5 %)

Spektren:

H-NMR:  $\delta = 0,88$  ppm, (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz);  $\delta = 1,25$  ppm, (24H, m);  $\delta = 1,53$  ppm, (2H, m);  
 $\delta = 2,20$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz);  $\delta = 4,40$  ppm, (2H, d,  $J_{\text{HH}} = 5,88$  Hz);  $\delta = 7,02$  ppm, (4H, m)

N-(4-Methylphenethyl)palmitamid



Ausbeute: 37 mg (37 %)

Spektren:

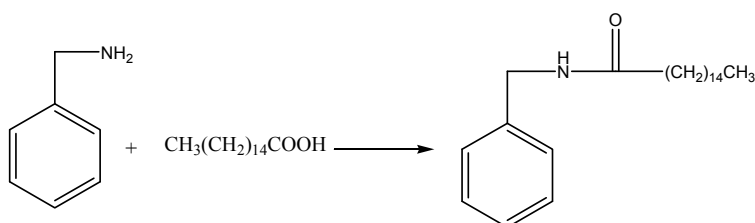
H-NMR:  $\delta = 0,88$  ppm, (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz);  $\delta = 1,26$  ppm, (26H, m);  $\delta = 1,58$  ppm, (2H, m);  
 $\delta = 2,10$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,8$  Hz);  $\delta = 2,33$  ppm, (3H, s);  $\delta = 2,77$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,3$  Hz);  $\delta = 3,50$  ppm, (2H, q,  $J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz);  $\delta = 7,08$  ppm, (4H, m)

C-NMR:  $\delta = 13,53$  ppm, 21,00 ppm, 22,69 ppm, 25,77 ppm, 29,48 ppm, 31,93 ppm, 35,29 ppm, 36,88 ppm, 40,62 ppm, 128,64 ppm, 129,31 ppm, 136,01 ppm, 173,07 ppm

Elementaranalyse: N: 3,66 %; C: 79,52 %; H: 11,95 %

Theoretisch: N: 3,75 %; C: 80,43 %; H: 11,53 %

N-Benzylpalmitamid



Ausbeute: 13 mg (13 %)



Spektren:

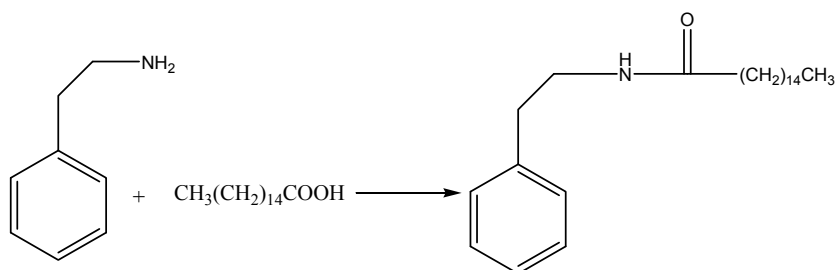
H-NMR:  $\delta = 0,88$  ppm, (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz);  $\delta = 1,26$  ppm, (24H, m);  $\delta = 1,56$  ppm, (2H, m);  
 $\delta = 2,16$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,8$  Hz);  $\delta = 4,40$  ppm, (2H, d 5,7 Hz);  $\delta = 7,27$  ppm, (m)

Neben den zum Molekül zugehörigen Signalen sind weitere Signale bei 2,36 ppm und bei 3,47 ppm vorhanden. Dabei handelt es sich um Verunreinigungen.

Elementaranalyse: N: 3,94 %; C: 79,56 %; H: 11,94 %

Theoretisch: N: 4,06 %; C: 80,00 %; H: 11,53 %

*N*-(Phenethyl)palmitamid



Ausbeute: 72 mg (72 %)

Spektren:

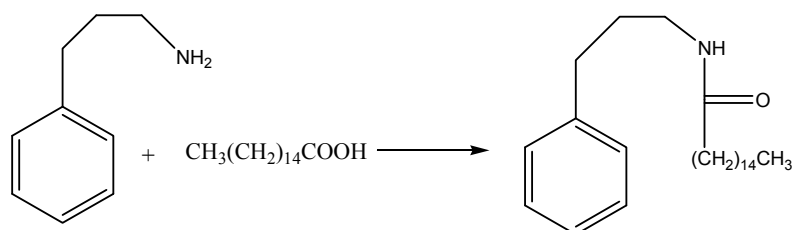
H-NMR:  $\delta = 0,88$  ppm, (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,1$  Hz);  $\delta = 1,26$  ppm, (24H, m);  
 $\delta = 1,58$  ppm, (2H, m);  $\delta = 2,11$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,7$  Hz);  $\delta = 2,82$  ppm, (3H, t, 6,9 Hz);  
 $\delta = 3,53$  ppm, (2H, q, 6,7 Hz);  $\delta = 7,24$  ppm, (5H, m)

C-NMR:  $\delta = 14,09$  ppm, 22,68 ppm, 25,85 ppm, 29,35 ppm, 29,68 ppm, 31,95 ppm,  
 35,75 ppm, 36,85 ppm, 40,49 ppm, 126,48 ppm, 128,75 ppm, 138,76 ppm, 173,13 ppm

Elementaranalyse: N: 4,29 %; C: 79,70 %; H: 11,70 %

Theoretisch: N: 3,90 %; C: 80,22 %; H: 11,42 %

*N*-(3-Phenylpropyl)palmitamid



Ausbeute: 19 mg (19 %)

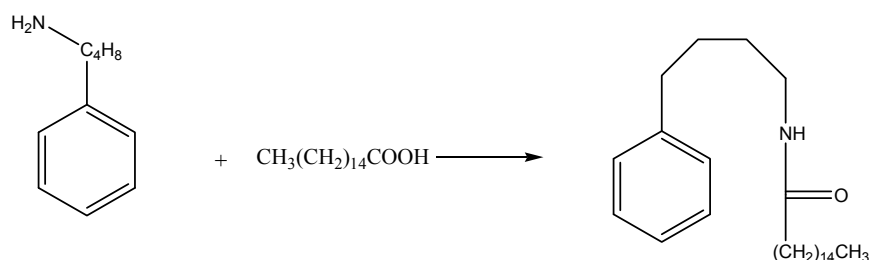
Spektren:

H-NMR:  $\delta = 0,88$  ppm, (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz);  $\delta = 1,26$  ppm, (24H, m);  $\delta = 1,55$  ppm, (2H, m);  
 $\delta = 1,86$  ppm, (2H, m);  $\delta = 2,11$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,8$  Hz);  $\delta = 2,66$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} =$   
 $7,7$  Hz);  $\delta = 3,30$  ppm, (2H, q,  $J_{\text{HH}} = 6,0$  Hz);  $\delta = 7,25$  ppm, (5H, m)

Elementaranalyse: N: 4,13 %; C: 79,87 %; H: 11,89 %

Theoretisch: N: 3,75 %; C: 80,41 %; H: 11,52 %

*N*-(4-Phenylbutyl)palmitamid



Ausbeute: 35 mg (35 %)

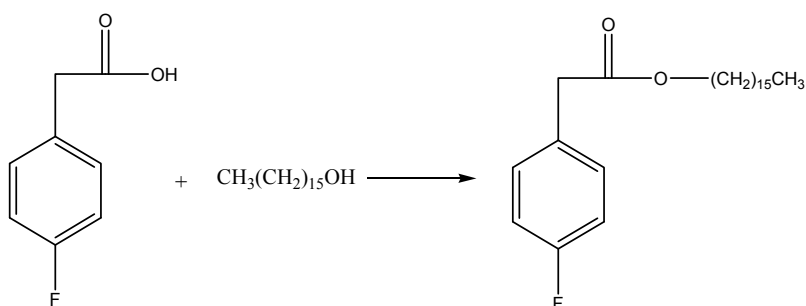
Spektren:

H-NMR:  $\delta = 0,88$  ppm, (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz);  $\delta = 1,26$  ppm, (24H, m);  $\delta = 1,62$  ppm, (6H, m);  
 $\delta = 2,13$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,8$  Hz);  $\delta = 2,63$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,6$  Hz);  $\delta = 3,27$  ppm, (2H,  
q,  $J_{\text{HH}} = 5,9$  Hz);  $\delta = 7,22$  ppm, (5H, m)

C-NMR:  $\delta = 14,10$  ppm, 22,70 ppm, 25,84 ppm, 28,66 ppm, 29,30 ppm, 29,69 ppm,  
31,93 ppm, 35,50 ppm, 36,95 ppm, 39,29 ppm, 125,82 ppm, 128,34 ppm, 142,05 ppm,  
172,95 ppm

Elementaranalyse: N: 3,51 %; C: 80,28 %; H: 11,56 %

Theoretisch: N: 3,62 %; C: 80,62 %; H: 11,63 %

*Hexadecyl-2-(4-fluorophenyl)acetat*

Ausbeute: 66 mg (66 %)

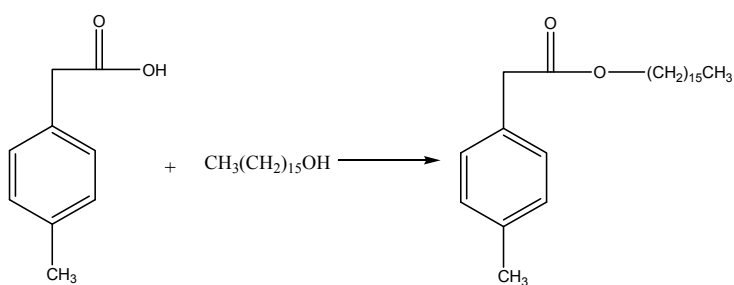
Spektren:

H-NMR:  $\delta = 0,88$  ppm, (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,1$  Hz);  $\delta = 1,26$  ppm, (26H, m);  $\delta = 1,56$  ppm, (2H, m);  
 $\delta = 3,57$  ppm, (2H, s);  $\delta = 4,08$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 6,7$  Hz);  $\delta = 7,02$  ppm, (2H, m);  
 $\delta = 7,22$  ppm, (4H, m)

C-NMR:  $\delta = 14,25$  ppm, 23,04 ppm, 25,87 ppm, 29,51 ppm, 40,96 ppm, 64,82 ppm,  
115,05 ppm, 127,71 ppm, 130,84 ppm

Elementaranalyse: C: 74,72 %; H: 10,67 %

Theoretisch: C: 76,19 %; H: 10,32 %

*Hexadecyl-2-(p-tolyl)acetat*

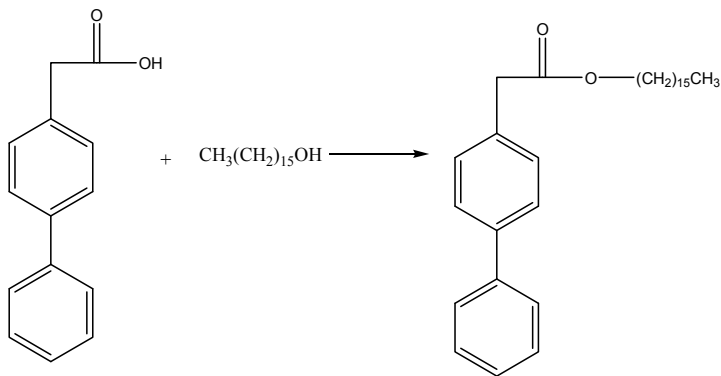
Ausbeute: 77 mg (51 %)

Spektren:

H-NMR:  $\delta = 0,89$  ppm, (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz);  $\delta = 1,27$  ppm, (26H, m);  $\delta = 1,61$  ppm, (2H, m);  
 $\delta = 2,33$  ppm, (3H, s);  $\delta = 3,57$  ppm, (2H, s);  $\delta = 4,08$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 6,7$  Hz);  
 $\delta = 7,17$  ppm, (4H, m)

C-NMR:  $\delta = 14,11$  ppm,  $21,05$  ppm,  $22,71$  ppm,  $25,87$  ppm,  $28,61$  ppm,  $29,29$  ppm,  $29,57$  ppm,  $31,82$  ppm,  $40,93$  ppm,  $64,81$  ppm,  $129,09$  ppm,  $131,18$  ppm,  $136,81$  ppm,  $172,29$  ppm

*Hexadecyl-2-(biphenyl-4-yl)acetat*



Ausbeute: 34 mg (34 %)

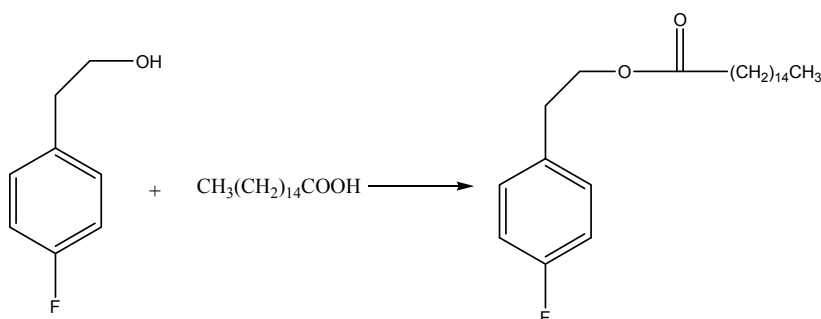
Spektren:

H-NMR:  $\delta = 0,88$  ppm, (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz);  $\delta = 1,26$  ppm, (26H, m);  $\delta = 1,64$  ppm, (2H, m);  $\delta = 3,65$  ppm, (2H, s);  $\delta = 4,10$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 6,7$  Hz);  $\delta = 7,35$  ppm, (3H, m);  $\delta = 7,43$  ppm, (2H, m);  $\delta = 7,57$  ppm, (4H, m)

Elementaranalyse: C: 82,32 %; H: 10,16 %

Theoretisch: C: 82,56 %; H: 10,09 %

*4-(Fluorphenethyl)palmitat*



Ausbeute: 48 mg (33 %)

Spektren:

H-NMR:  $\delta = 0,88$  ppm, (3H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz);  $\delta = 1,26$  ppm, (26H, m);  $\delta = 1,57$  ppm, (2H, m);  
 $\delta = 2,27$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 7,6$  Hz);  $\delta = 2,90$  ppm, (2H, t,  $J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz);  $\delta = 4,26$  ppm, (2H, t,  
 $J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz);  $\delta = 6,98$  ppm, (2H, m);  $\delta = 7,17$  ppm, (2H, m)

C-NMR:  $\delta = 14,11$  ppm, 22,70 ppm, 24,91 ppm, 29,70 ppm, 31,94 ppm, 34,34 ppm, 64,48  
ppm, 115,16 ppm, 130,26 ppm, 133,58 ppm, 160,32 ppm, 173,72 ppm

Elementaranalyse: C: 76,28 %; H: 11,08 %

Theoretisch: C: 76,19 %; H: 10,32 %

### 6.3 Abbildungsverzeichnis

|   |   |
|---|---|
| Abbildung 1: Schematischer Vergleich des Ionisationsprozesses bei der PI und dem (1+1) REMPI.....   | 2 |
| Abbildung 2: Mögliche Szenarien bei der Laserionisation. $X_{(M)}$ : Grundzustand des Moleküls; A: elektronisch angeregter Zustand; IP: Ionisierungspotential; $X_{(M+)}$ : Grundzustand des Ions; $F_n$ : Fragmente nach Ionsiation; $D_n$ : neutrale Fragmente <sup>[13]</sup> .....  | 3 |
| Abbildung 3: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von 2-Chloranthracen im Jet-Gekühlten Zustand und bei Raumtemperatur <sup>[28]</sup> .....   | 5 |
| Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Überschallexpansion. $p_0$ = Vordruck des expandierenden Gases; $p_1$ = Druck des Volumens in welches die Expansion erfolgt; $X_t$ = Entfernung der „sudden freeze surface“; $X_M$ = Entfernung der „Mach disk“; $M_t$ = terminale Machzahl; $D$ = Durchmesser der Expansionsdüse; Gleichungen gelten für ideales Verhalten des Gases. Bei einatomigen Gasen ist $\gamma = 5/3$ , $A = 3.26$ , bei zweiatomigen Gasen ist $\gamma = 7/5$ , $A = 3.65$ <sup>[13]</sup> ..... | 5 |
| Abbildung 5: Diagramm der terminalen translatorischen Temperatur als Funktion der Machzahl. $M_t$ = terminale Machzahl; $T_0$ = Temperatur des Gases vor der Expansion; $T_t$ = minimal erreichbare Temperatur in einem Abstand $\geq X_t$ ; Gleichung gilt für ideales Gasverhalten. Bei einatomigen Gasen ist $\gamma = 5/3$ , bei zweiatomigen Gasen ist $\gamma = 7/5$ <sup>[13]</sup> .....  | 6 |

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 6: Schematische Darstellung von (m+n) REMPI-Prozessen. $X_{(M)}$ :<br>Grundzustand; A: angeregter Zustand; Ry: Rydberg Zustand; IP:<br>Ionisierungspotential; $X_{(M+)}$ : Moleküle im ionisierten Zustand; Reale Zustände sind<br>durchgehend, virtuelle Zustände gestrichelt dargestellt. .... | 7  |
| Abbildung 7: Schematische Abbildung eines klassischen nozzel-skimmer-Setups. PV:<br>pulsed valve; DP: differential pumping stage; IS: ion source; IO: ion optics; A:<br>analyser <sup>[41]</sup> .....   | 9  |
| Abbildung 8: Schematische Abbildung einer APLI-Quelle mit APCI-Probeneinlass. DP:<br>differential pumping stage; IS: ion source; IO: ion optics; A: analyser <sup>[13]</sup> .....   | 9  |
| Abbildung 9: Schematische Abbildung einer MPLI-Quelle mit gepulstem Probeneinlass.<br>PV: pulsed valve; DP: differential pumping stage; IS: ion source; IO: ion optics; A:<br>analyser <sup>[41]</sup> .....   | 10 |
| Abbildung 10: Schematische Darstellung der Summenfrequenzerzeugung. ....   | 12 |
| Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines optischen parametrischen Oszillators. ....  | 14 |
| Abbildung 12: Schematische Darstellung des Strahlengangs im OPO-System. 1 =<br>Resonator Spiegel; 2 = OPO-Kristall; 3 = Frequenzverdoppler-Kristalle (UV1),<br>(UV2); 4 = Umlenkspiegel; 5 = Pellin-Broca-Prisma; 6 = Strahlfalle.....   | 14 |
| Abbildung 13: Vereinfachte dreidimensionale Darstellung der Elektroden der Ionenquelle<br>und der Ionenoptik mittels Simion™. ....   | 21 |
| Abbildung 14: Repelleranordnung 1. Edelstahlkapillare; Repellerplatte wird von<br>Edelstahlmuttern gehalten. ....  | 22 |
| Abbildung 15: Potentialflächenbetrachtung der Repelleranordnung 1. ....  | 23 |
| Abbildung 16: Repelleranordnung 2. Glaskapillare; Repellerplatte wird von<br>Plastikschrauben gehalten. ....   | 24 |
| Abbildung 17: Potentialflächenbetrachtung der Repelleranordnung 2. ....  | 25 |
| Abbildung 18: Repelleranordnung 3. Edelstahlkapillare mit Hilfsrepeller; vergrößerte, mit<br>Plastikschrauben gehaltene Repellerplatte. ....   | 25 |
| Abbildung 19: Potentialflächenbetrachtung der Repelleranordnung 3. ....  | 26 |
| Abbildung 20: Alkylbenzolmischung je 100 $\mu\text{mol/L}$ . 1: Toluol; 2: Ethylbenzol; 3:<br>Propylbenzol; 4: Butylbenzol; 5: Hexylbenzol; 6: Decylbenzol.....  | 28 |
| Abbildung 21: Ausschnitte aus den Massenspektren einer Alkylbenzolmischung je 100<br>$\mu\text{mol/L}$ bei verschiedenen Spannungen der Ausblendvorrichtung; links: Ethylbenzol;<br>rechts: Toluol.....  | 29 |

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 22: (1+1) REMPI-Spektren von NO bei 600 K Transferline-Temperatur sowie des Hintergrund-NO aufgetragen gegen in Lifbase simulierte Spektren. TFL: Transferline. ....  | 31 |
| Abbildung 23: (1+1) REMPI-Spektren von NO bei 370 K und 310 K Transferline-Temperaturen aufgetragen gegen in Lifbase simulierte Spektren. TFL: Transferline. ....   | 32 |
| Abbildung 24: (1+1) REMPI-Spektren von NO bei verschiedenen Gasdrücken. TFL: Transferline. ....   | 32 |
| Abbildung 25: CAD-Zeichnung der Transferline. ....  | 34 |
| Abbildung 26: Im Gaschromatographen befindlicher Teil der Transferline. ....  | 36 |
| Abbildung 27: Halbtransparente dreidimensionale Darstellung des vorderen Teils der Transferline. ....   | 37 |
| Abbildung 28: (1+1) REMPI Spektrum von Benzol (1 ppm), Auflösung 0,1 nm, Wellenlängenbereich 240 nm bis 280 nm. Literaturspektrum <sup>[82]</sup> . ....  | 40 |
| Abbildung 29: links: Schaubild der pneumatisch unterstützten Verdampfung; rechts: Foto der Verbindung von Verdampfersystem und Transferkapillare, über welche die Probe in das Massenspektrometer angesaugt wird. ....            | 42 |
| Abbildung 30: 100 µmol/L Toluol, verdampft über die Direktverdampfung und über die Verdampfung im „Töpfchen“, gemessen bei 255 nm. Die Intensität ist für eine bessere Vergleichbarkeit auf 100 normiert. ....                    | 44 |
| Abbildung 31: Links: Schemazeichnung der druckregulierten Verdampferstufe; rechts: Foto des Aufbaus. ....   | 46 |
| Abbildung 32: Intensitätsvergleich zwischen Direktverdampfung und druckregulierter Verdampferstufe am Beispiel eines silylierten Tetradecanols ( $M^+$ : 362 Da). ....  | 49 |
| Abbildung 33: Links: Schaltplan der für die Erzeugung des Triggersignals benötigten Schaltung; rechts: Foto der im OPO integrierten Photodiode: (1) Delay-Generator, (2) 10 MΩ Widerstand, (3) Photodiode, (4) Schaltkasten. .... | 50 |
| Abbildung 34: Messung der Laserleistung im Bereich von 240 nm bis 280 nm. ....  | 51 |
| Abbildung 35: Skizze der Optik bei Verwendung des OPO. 1: Quarzfenster, 2: Ort der Ionisation. ....   | 53 |
| Abbildung 36: Skizze der Optik bei Verwendung des KrF-Excimer-Lasers. 1: Quarzfenster, 2: Ort der Ionisation. ....  | 54 |
| Abbildung 37: Konfigurationsmenü der Digital I/O-Remote Control mit den eingestellten Bit-Mustern. ....   | 57 |

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 38: Power-Plot von Toluol bei verschiedener Laserfokussierung und einer Wellenlänge von 260 nm. Die Laserpulsenergie dieser Messungen liegt zwischen ca. 0,05 mJ und 0,3 mJ.....            | 63 |
| Abbildung 39: Power-Plot von Pyren bei verschiedener Laserfokussierung und einer Wellenlänge von 255 nm. Die Laserpulsenergie dieser Messungen liegt zwischen ca. 0,05 mJ und 0,3 mJ.....             | 64 |
| Abbildung 40: (1+1) REMPI-Spektren der einfach substituierten Benzol-Derivate Toluol (a), Phenol (b), Fluorbenzol (c) und Chlorbenzol (d) (10 $\mu$ mol/L in ACN). ....                               | 66 |
| Abbildung 41: 2 Photonen-MPLI-Spektren von ortho- und para-Xylol (links) und lineare Absorptionsspektren (rechts) <sup>[91]</sup> .....   | 67 |
| Abbildung 42: (1+1) REMPI-Spektren von Anthracen, Pyren und Benzo[a]pyren mit einer Auflösung von 0,1 nm. ....  | 68 |
| Abbildung 43: Vergleich von Anthracenspektren. a: (1+1) REMPI-Messung mittels MPLI; b: REMPI-Messung desorbierter Moleküle <sup>[95]</sup> ; c: Gasphasen-UV-Absorptionsmessung <sup>[94]</sup> ..... | 69 |
| Abbildung 44: Vergleich von Benzo[a]pyrenspektren. a: (1+1) REMPI-Messung mittels MPLI; b: REMPI-Messung desorbierter Moleküle <sup>[95]</sup> .....  | 70 |
| Abbildung 45: Vergleich von Pyrenspektren. a: (1+1) REMPI-Messung mittels MPLI; b: REMPI-Messung desorbierter Moleküle <sup>[95]</sup> ; c: Gasphasen-UV-Absorptionsmessung <sup>[94]</sup> .....     | 70 |
| Abbildung 46: (1+1) REMPI-Spektren von p-Xylol und 4-Fluortoluol im Bereich von 240 nm bis 280 nm. Die gestrichelte Linie markiert 266 nm. ....   | 73 |
| Abbildung 47: Schematische Darstellung der verwendeten Derivatisierungsreaktionen. ....   | 74 |
| Abbildung 48: (1+1) REMPI-Spektren von N-(4-Fluorbenzyl)palmitamid und 4-(Fluorbenzyl)palmitat.....   | 75 |
| Abbildung 49: (1+1) REMPI-Spektren von N-(4-Fluorphenethyl)palmitamid und 4-(Fluorphenethyl)palmitat.....   | 77 |
| Abbildung 50: (1+1) REMPI-Spektren von N-Benzylpalmitamid, [(Hexadecyloxydimethyl-silyl)methyl]benzol und Hexadecyl-(4-methylphenyl)acetat. ....  | 79 |
| Abbildung 51: (1+1) REMPI-Spektren von Hexadecyl-(4-methylphenyl)acetat, Hexadecyl-(4-fluorphenyl)acetat und Hexadecyl-(biphenyl-4-yl)acetat.....   | 80 |
| Abbildung 52: (1+1) REMPI-Spektren von N-(Phenethyl)palmitamid, N-(4-Methylphenethyl)palmitamid und N-(4-Fluorphenethyl)palmitamid. ....  | 82 |



---

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 53: Ausschnitt der (1+1) REMPI-Spektren der homologen Reihe der Alkylbenzole. ....   | 84  |
| Abbildung 54: (1+1) REMPI-Spektren von 4-(Fluorbenzyl)palmitat und 4-(Fluorphenethyl)palmitat. ....  | 84  |
| Abbildung 55: (1+1) REMPI-Spektren der Palmitamide mit unterschiedlich langen Spacern. Gezeigt werden N-(Benzyl)palmitamid, N-(Phenethyl)palmitamid, N-(3-Phenpropyl)palmitamid und N-(4-Phenbutyl)palmitamid. ....                                      | 86  |
| Abbildung 56: (1+1) REMPI-Spektren nach Umsetzung von Phenethylamin mit unterschiedlich langen Fettsäuren. Gezeigt werden N-(2-Phenethyl)acetamid, N-(2-Phenethyl)hexanamid und N-(2-Phenethyl)decanamid. ....   | 88  |
| Abbildung 57: (1+1) REMPI-Spektren nach der Umsetzung einer Reihe von Alkoholen mit Benzyl-dimethylchlorsilan. ....  | 89  |
| Abbildung 58: Vergleich der (1+1) REMPI-Spektren von [Butoxy(dimethyl)silyl]benzol, {[Butoxy-(dimethyl)silyl]methyl}benzol und {2-[Butoxy(dimethyl)silyl]ethyl}benzol... 91  |     |
| Abbildung 59: MPLI-Massenspektrum einer Fettalkoholmischung nach Derivatisierung mit Chlordimethylphenylsilan. ....  | 92  |
| Abbildung 60: MPLI-Massenspektrum einer Fettsäuremischung nach Derivatisierung mit Benzyl-dimethylchlorsilan. ....   | 93  |
| Abbildung 61: MPLI-Massenspektrum von „Lorol Spezial“ nach Derivatisierung mit Benzyl-dimethylchlorsilan. ....   | 94  |
| Abbildung 62: (1+1) REMPI-Spektrum von Octyl-N-(4-methoxyphenyl)carbammat. ....  | 97  |
| Abbildung 63: Über die druckregulierte Verdampferstufe in das Massenspektrometer eingebrachte Urethane. MPLI-Messung der Intensität gegen die Zeit bei konstanter Wellenlänge. ....  | 98  |
| Abbildung 64: GC-FID-Messung einer equimolaren Fettalkoholmischung ohne Silylierung und nach einminütiger Silylierung mit Benzyl-dimethylchlorsilan. ....  | 99  |
| Abbildung 65: MPLI-Massenspektrum eines mit Benzyl-dimethylchlorsilan derivatisierten Alkoholschnitts der Zusammensetzung C <sub>6</sub> -FA (10 mol%), C <sub>8</sub> -FA (40 mol%), C <sub>10</sub> -FA (40 mol%), C <sub>12</sub> -FA (10 mol%). .... | 101 |
| Abbildung 66: MPLI-Massenspektrum eines mit Benzyl-dimethylchlorsilan derivatisierten Alkoholschnitts der Zusammensetzung C <sub>6</sub> -FA (5 mol%), C <sub>8</sub> -FA (45 mol%), C <sub>10</sub> -FA (45 mol%), C <sub>12</sub> -FA (5 mol%). ....   | 102 |
| Abbildung 67: GC-MPLI-MS-Chromatogramm einer PAK-Mischung. ....  | 109 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 68: Ausschnitt aus dem GC-MPLI-MS-Chromatogramm einer Mischung von Fettsäure- und Fettalkohol-Standards nach Derivatisierung. .... | 110 |
| Abbildung 69: GC-(EI)MS-Chromatogramm der underivatisierten und mit 4-Methoxyphenylisocyanat derivatisierten Fettalkohole.....               | 126 |
| Abbildung 70: GC-(EI)MS-Chromatogramm der underivatisierten und mit Chlordimethylphenylsilan derivatisierten Fettalkohole. ....              | 127 |

## 6.4 Tabellenverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| Tabelle 1: In Näherung berechneter Überdruck im Verdampfungsvolumen für eine Temperatur von 330 °C und ein Volumen von 62,8 $\mu\text{L}$ . ....  | 48  |
| Tabelle 2: Durch den Laser beleuchtete Fläche nach der Fokussierung und Leistungsdichte für eine durchschnittliche Laserleistung von 0,3 mJ und eine Pulsdauer von 8 ns.....  | 54  |
| Tabelle 3: Schematische Darstellung des Info-Arrays. ....   | 59  |
| Tabelle 4: Verteilung der Fettalkohole gemäß der Produktspezifikation des „Lorol Spezial“. ....   | 100 |
| Tabelle 5: Vergleich MPLI-MS mit FID. Analyse einer Fettalkoholmischung der Zusammensetzung C <sub>6</sub> -FA (10 mol%), C <sub>8</sub> -FA (40 mol%), C <sub>10</sub> -FA (40 mol%), C <sub>12</sub> -FA (10 mol%). $\sigma$ = Standardabweichung. Oben: relative Auswertung [mol%], unten absolute Auswertung [mmol/L]. .... | 103 |
| Tabelle 6: Vergleich MPLI-MS mit FID. Analyse einer Fettalkoholmischung der Zusammensetzung C <sub>6</sub> -FA (5 mol%), C <sub>8</sub> -FA (45 mol%), C <sub>10</sub> -FA (45 mol%), C <sub>12</sub> -FA (5 mol%). $\sigma$ = Standardabweichung. Oben: relative Auswertung [mol%], unten absolute Auswertung [mmol/L]. ....   | 104 |
| Tabelle 7: Vergleich der MPLI-MS- und FID-Analyse von „Lorol Spezial“ (absolute Werte). $\sigma$ = Standardabweichung. ....   | 106 |
| Tabelle 8: Vergleich der MPLI-MS- und FID-Analyse von „Lorol Spezial“ (relative Werte). $\sigma$ = Standardabweichung. ....   | 106 |
| Tabelle 9: Einwaage und Ausbeute für N-(2-Phenethyl)acetamid. ....  | 116 |
| Tabelle 10: Einwaage und Ausbeute für N-(2-Phenethyl)hexanamid. ....  | 116 |
| Tabelle 11: Einwaage und Ausbeute für N-(2-Phenethyl)decanamid. ....  | 117 |

## 7 Literaturverzeichnis

1. Gross, J.H. *Mass Spectrometry*. Springer, (2004).
2. Cotter, R.J. *Time-of-Flight Mass Spectrometry*. ACS Professional Reference Books, (1997).
3. Griffiths, J. A brief history of mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **80**, 5678-5683 (2008).
4. Niessen, W.M.A. *Liquid chromatography mass spectrometry*. CRC, (2006).
5. Hübschmann, H.J. *Handbook of GC/MS*. WILEY-VCH, (2009).
6. Schmitt-Kopplin, P., Frommberger, M. Capillary electrophoresis - mass spectrometry: 15 years of developments and applications. *Electrophoresis* **24**, 3837-3867 (2003).
7. Aebersold, R., Mann, M. Mass spectrometry-based proteomics. *Nature* **422**, 198-207 (2003).
8. Blaum, K. High-accuracy mass spectrometry with stored ions. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* **425**, 1-78 (2006).
9. Burns, T.D., Spence, T.G., Mooney, M.A., Posey, L.A. Electrospray ionization of divalent transition metal ion bipyridine complexes: Spectroscopic evidence for preparation of solution analogs in the gas phase. *Chemical Physics Letters* **258**, 669-679 (1996).
10. Karas, M., Kruger, R. Ion formation in MALDI: The cluster ionization mechanism. *Chemical Reviews* **103**, 427-439 (2003).
11. Mann, M., Hendrickson, R.C., Pandey, A. Analysis of proteins and proteomes by mass spectrometry. *Annual Review of Biochemistry* **70**, 437-473 (2001).
12. Nielen, M.W.F. MALDI time-of-flight mass spectrometry of synthetic polymers. *Mass Spectrometry Reviews* **18**, 309-344 (1999).
13. Gross, M.L., Caprioli, R.M. *The Encyclopedia Of Mass Spectrometry*. Elsevier, (2009).
14. Van Berkel, G.J. An overview of some recent developments in ionization methods for mass spectrometry. *European Journal of Mass Spectrometry* **9**, 539-562 (2003).
15. El Aneed, A., Cohen, A., Banoub, J. Mass Spectrometry, Review of the Basics: Electrospray, MALDI, and Commonly Used Mass Analyzers. *Applied Spectroscopy Reviews* **44**, 210-230 (2009).
16. Raffaelli, A., Saba, A. Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* **22**, 318-331 (2003).

17. Bos, S.J., van Leeuwen, S.M., Karst, U. From fundamentals to applications: recent developments in atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **384**, 85-99 (2006).
18. Robb, D.B., Covey, T.R., Bruins, A.P. Atmospheric pressure photoionisation: An ionization method for liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **72**, 3653-3659 (2000).
19. Syage, J.A., Evans, M.D., Hanold, K.A. Photoionization mass spectrometry. *American Laboratory* **32**, 24-30 (2000).
20. McEwen, C.N. GC/MS on an LC/MS instrument using atmospheric pressure photoionization. *International Journal of Mass Spectrometry* **259**, 57-64 (2007).
21. Lubman, D.M. Laser and Mass Spectrometry. Oxford University Press, (1990).
22. Ledingham, K.W.D., Singhal, R.P. High intensity laser mass spectrometry - A review. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **163**, 149-168 (1997).
23. Wilkerson, C.W., Reilly, J.P. Variations in Detection Efficiency of Halobenzenes Studied by Using Gas-Chromatography Laser Ionization Mass-Spectrometry - Correlation with Excited-State Lifetimes. *Analytical Chemistry* **62**, 1804-1808 (1990).
24. Yang, J.J., Gobeli, D.A., Elsayed, M.A. Change in the Mechanism of Laser Multiphoton Ionization Dissociation in Benzaldehyde by Changing the Laser-Pulse Width. *Journal of Physical Chemistry* **89**, 3426-3429 (1985).
25. Boesl, U. Multiphoton Excitation and Mass-Selective Ion Detection for Neutral and Ion Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry* **95**, 2949-2962 (1991).
26. Levy, D.H. Laser Spectroscopy of Cold Gas-Phase Molecules. *Annual Review of Physical Chemistry* **31**, 197-225 (1980).
27. Imasaka, T., Moore, D.S., Vo-Dinh, T. Critical assessment: Use of supersonic jet spectrometry for complex mixture analysis - (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry* **75**, 975-998 (2003).
28. Zimmermann, R., Boesl, U., Heger, H.J., Rohwer, E.R., Ortner, E.K., Schlag, E.K., Kettrup, A. Hyphenation of gas chromatography and resonance-enhanced laser mass spectrometry (REMPI-TOFMS): A multidimensional analytical technique. *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* **20**, 461-470 (1997).
29. Smalley, R.E., Wharton, L., Levy, D.H. Molecular Optical Spectroscopy with Supersonic Beams and Jets. *Accounts of Chemical Research* **10**, 139-145 (1977).
30. Engelking, P.C. Spectroscopy of Jet-Cooled Ions and Radicals. *Chemical Reviews* **91**, 399-414 (1991).
31. Uchimura, T. Sensitive and selective analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and their precursors by supersonic jet/resonance-enhanced multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Sciences* **21**, 1395-1400 (2005).

32. Gullett,B.K., Touati,A., Oudejans,L., Ryan,S.P. Real-time emission characterization of organic air toxic pollutants during steady state and transient operation of a medium duty diesel engine. *Atmospheric Environment* **40**, 4037-4047 (2006).
33. Nomayo,M., Thanner,N., Grotheer,H.H. Wavelength-resolved REMPI mass spectrometry in a hostile industrial environment, limitations and promises of the method. *Applied Physics B-Lasers and Optics* **71**, 681-687 (2000).
34. Braun,J.E., Neusser,H.J. Threshold photoionization in time-of-flight mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* **21**, 16-36 (2002).
35. Bishenden,E., Haddock,J., Donaldson,D.J. Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Measurement of Cl ( $^2P_{3/2}$  and  $^2P_{1/2}$ ) Produced in the Photolysis of OCIO from 355 to 370 nm. *Journal of Physical Chemistry* **95**, 2113-2115 (1991).
36. Li,L., Wang,X.T., Li,X.N., Xie,X.B. The (3+1) REMPI Spectrum of Cs<sub>2</sub> in the 62000-65000 cm<sup>-1</sup> Region. *Chemical Physics* **164**, 305-309 (1992).
37. Belfield,K.D., Schafer,K.J., Liu,Y.U., Liu,J., Ren,X.B., van Stryland,E.W. Multiphoton-absorbing organic materials for microfabrication, emerging optical applications and non-destructive three-dimensional imaging. *Journal of Physical Organic Chemistry* **13**, 837-849 (2000).
38. Ketkov,S.Y., Selzle,H.L., Schlag,E.W. Two-color resonance-enhanced multiphoton ionization study of the lowest Rydberg p state of bis(eta(6)-benzene)chromium and its deuterated derivatives. *Journal of Chemical Physics* **121**, 149-156 (2004).
39. Oser,H., Thanner,R., Grotheer,H.H. Continuous monitoring of ultratrace products of incomplete combustion during incineration with a novel mobile Jet-REMPI device. *Chemosphere* **37**, 2361-2374 (1998).
40. Williams,B.A., Cool,T.A. Resonance Ionization Spectroscopy of the Chloroethylenes. *Journal of Physical Chemistry* **97**, 1270-1282 (1993).
41. Appel,M.F., Short,L.C., Benter,T. Development of medium pressure laser ionization, MPLI. Description of the MPLI ion source. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **15**, 1885-1896 (2004).
42. Constapel,M., Schellentrager,M., Schmitz,O.J., Gab,S., Brockmann,K.J., Giese,R., Benter,T. Atmospheric-pressure laser ionization: a novel ionization method for liquid chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **19**, 326-336 (2005).
43. Schiewek,R., Lorenz,M., Giese,R., Brockmann,K.J., Benter,T., Gab,S., Schmitz,O.J. Development of a multipurpose ion source for LC-MS and GC-API MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **392**, 87-96 (2008).
44. Schiewek,R., Schellentrager,M., Monnikes,R., Lorenz,M., Giese,R., Brockmann,K.J., Gab,S., Benter,T., Schmitz,O.J. Ultrasensitive determination of polycyclic aromatic compounds with atmospheric-pressure laser ionization as an interface for GC/MS. *Analytical Chemistry* **79**, 4135-4140 (2007).

45. 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. *Analytical Chemistry* **71**, 3721-3729 (1999).
46. Lorenz,M., Schiewek,R., Brockmann,K.J., Schmitz,O.J., Gab,S., Benter,T. The distribution of ion acceptance in atmospheric pressure ion sources: Spatially resolved APLI measurements. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **19**, 400-410 (2008).
47. Demtröder,W. Experimentalphysik: Elektrizität und Optik. Springer, (2009).
48. Weber,H.G. Optische Kommunikationstechnik: Handbuch für Wissenschaft und Technik. Voges,E., Petermann,K. (eds.), 555-593 Springer, (2002).
49. Eichler,J., Eichler,H.J. Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen. Springer, (2006).
50. Tang,C.L., Cheng,L.K. Fundamentals of Optical Parametric Processes and Oscillators. Harwood Academic Publishers, (1995).
51. Giordmaine,J.A., Miller,R.C. Tunable Coherent Parametric Oscillation in LiNbO<sub>3</sub> at Optical Frequencies. *Physical Review Letters* **14**, 973-976 (1965).
52. InnoLas GmbH. SpitLight 300 and 600 Nd:YAG Laser System, User Manual, (2004).
53. GWU Lasertechnik GmbH. VisIR 2: Beta - Barium Borate Optical Parametric Oscillator, User Manual, (2001).
54. GWU Lasertechnik GmbH. SHG VisIR 2: Frequency-Doubling and Wavelength Separation Unit for VisIR2, User Manual, (2004).
55. Nikogosyan,D.N. Beta-Barium Borate (BBO) - A Review of its Properties and Applications. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **52**, 359-368 (1991).
56. Toyo'oka,T. Modern Derivatization Methods for Separation Sciences. WILEY-VCH, (1999).
57. Park,J.W., Jun,C.H. Highly efficient O-silylation of alcohol with vinylsilane using a Rh(I)/HCl catalyst at room temperature. *Organic Letters* **9**, 4073-4076 (2007).
58. Little,J.L. Artifacts in trimethylsilyl derivatization reactions and ways to avoid them. *Journal of Chromatography A* **844**, 1-22 (1999).
59. Segura,J., Ventura,R., Jurado,C. Derivatization procedures for gas chromatographic mass spectrometric determination of xenobiotics in biological samples, with special attention to drugs of abuse and doping agents. *Journal of Chromatography B* **713**, 61-90 (1998).
60. Roth,C.A. Silylation of Organic Chemicals. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **11**, 134-140 (1972).
61. Watahiki,T., Matsuzaki,M., Oriyama,T. A novel and simple method for the silylation of alcohols in DMSO-hexane without a catalyst. *Green Chemistry* **5**, 82-84 (2003).

62. Wells,R.J. Recent advances in non-silylation derivatization techniques for gas chromatography. *Journal of Chromatography A* **843**, 1-18 (1999).
63. Johnson,D.C., Weber,S.G., Bond,A.M., Wightman,R.M., Shoup,R.E., Krall,I.S. Electroanalytical Voltammetry in Flowing Solutions. *Analytica Chimica Acta* **180**, 187-250 (1986).
64. Toyooka,T. Use of Derivatization to Improve the Chromatographic Properties and Detection Selectivity of Physiologically Important Carboxylic-Acids. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **671**, 91-112 (1995).
65. Musenga,A., Mandrioli,R., Bonifazi,P., Kenndler,E. Sensitive and selective determination of glutathione in probiotic bacteria by capillary electrophoresis-laser induced fluorescence. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **387**, 917-924 (2007).
66. O'Shea,M.G., Samuel,M.S., Konik,C.M., Morell,M.K. Fluorophore-assisted carbohydrate electrophoresis (FACE) of oligosaccharides: efficiency of labelling and high-resolution separation. *Carbohydrate Research* **307**, 1-12 (1998).
67. Couderc,F., Causse,E., Bayle,C. Drug analysis by capillary electrophoresis and laser-induced fluorescence. *Electrophoresis* **19**, 2777-2790 (1998).
68. Krull,I.S., Swartz,M., Driscoll,J.N. Derivations for Improved Detection of Alcohols by Gas-Chromatography and Photoionization Detection (GC-PID). *Analytical Letters Part A-Chemical Analysis* **17**, 2369-2384 (1984).
69. Hofmann,U., Holzer,S., Meese,C.O. Pentafluorophenyldiazoalkanes As Novel Derivatization Reagents for the Determination of Sensitive Carboxylic-Acids by Gas-Chromatography Negative-Ion Mass-Spectrometry. *Journal of Chromatography* **508**, 349-356 (1990).
70. Kezic,S., Jakasa,I., Wenker,M. Determination of mandelic acid enantiomers in urine by gas chromatography and electron-capture or flame ionisation detection. *Journal of Chromatography B* **738**, 39-46 (2000).
71. Casal,S., Oliveira,M.B., Ferreira,M.A. Gas chromatographic quantification of amino acid enantiomers in food matrices by their N(O,S)-ethoxycarbonyl heptafluorobutyl ester derivatives. *Journal of Chromatography A* **866**, 221-230 (2000).
72. Fitznar,H.P., Lobbes,J.M., Kattner,G. Determination of enantiomeric amino acids with high-performance liquid chromatography and pre-column derivatisation with o-phthaldialdehyde and N-isobutyrylcysteine in seawater and fossil samples (mollusks). *Journal of Chromatography A* **832**, 123-132 (1999).
73. Garcia-Campana,A.M., Taverna,M., Fabre,H. LIF detection of peptides and proteins in CE. *Electrophoresis* **28**, 208-232 (2007).
74. Petridis,K.D., Steinhart,H. Automated Precolumn Derivatization with O-Phthaldialdehyde (OPA) - A New RP-HPLC-Method for the Determination of Biogenic-Amines in Food. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung* **201**, 256-260 (1995).

75. Colson, W.B., McPherson, J., King, F.T. High-gain Imaging Electron Multiplier. *Review of Scientific Instruments* **44**, 1694-1696 (1973).
76. Kersten, H. Kopplung und Erprobung eines Breitband-OPO Systems an eine MPLI Quelle zur massenspektrometrischen Charakterisierung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Bergische Universität Wuppertal, (2007).  
Thesis/Dissertation
77. Simion. 6-1-2009. [www.simion.com](http://www.simion.com), Scientific Instrument Services, Inc.  
Computer Programm
78. Vlasak, P.R., Beussman, D.J., Davenport, M.R., Enker, C.G. An interleaved comb ion deflection gate for m/z selection in time-of-flight mass spectrometry. *Review of Scientific Instruments* **67**, 68-72 (1996).
79. Bradbury, N.E., Nielsen, R.A. Absolute Values of the Electron Mobility in Hydrogen. *Physical Review* **49**, 388-393 (1936).
80. Luque, J., Crosley, D.R. Libbase, Database and spectral simulation of diatomic molecules. (2.0.60). 1999.  
Computer Programm
81. Benter, T. (2008).  
Personal Communication
82. Marshall, A., Ledingham, K.W.D., Singhal, R.P. Trace Detection of Benzene Vapor in A Simple Ion-Chamber Employing Laser-Induced Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization in the 246-264 nm Wavelength Region. *Analyst* **120**, 2069-2073 (1995).
83. Schiewek, R. Entwicklung einer Multi-Purpose Ionenquelle für die AP-MS sowie Design und Anwendung von APLI-Ionisationslabeln. Bergische Universität Wuppertal, (2008).  
Thesis/Dissertation
84. Moore, W.J. Physikalische Chemie. WILEY-VCH, (1986).
85. Kunzmann, M. Nd:YAG-Laser - Lasersynchronisation mit dem Experiment. *Spectrum - Fachinformation vom LOT-Oriel Darmstadt* **104**, (2006).
86. Zakheim, D.S., Johnson, P.M. Rate-Equation Modeling of Molecular Multi-Photon Ionization Dynamics. *Chemical Physics* **46**, 263-272 (1980).
87. Jamal, R., Hagedstedt, A. LabVIEW, Das Grundlagenbuch. Addison-Wesley, (2009).
88. Philis, J., Bolovinos, A., Andritsopoulos, G., Pantos, E., Tsekeris, P. A Comparison of the Absorption-Spectra of the Fluorobenzenes and Benzene in the Region 4.5-9.5 eV. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **14**, 3621-3635 (1981).
89. Pantos, E., Philis, J., Bolovinos, A. Extinction Coefficient of Benzene Vapor in Region 4.6 to 36 eV. *Journal of Molecular Spectroscopy* **72**, 36-43 (1978).



90. Bolovinos,A., Philis,J., Pantos,E., Tsekeris,P., Andritsopoulos,G. The Methylbenzenes Vis-A-Vis Benzene - Comparison of Their Spectra in the Valence-Shell Transitions Region. *Journal of Molecular Spectroscopy* **94**, 55-68 (1982).
91. Ingham,K.C., Strickel,S.J. Hindered Rotation in Ground and Excited Electronic States of Ortho-Xylene. *Journal of Chemical Physics* **53**, 4313-4318 (1970).
92. Rink,J.E., Boesl,U. Mass-selected resonance-enhanced multiphoton ionisation spectra of laser-desorbed molecules for environmental analysis: 16 representative polycyclic aromatic compounds. *European Journal of Mass Spectrometry* **9**, 23-32 (2003).
93. Thony,A., Rossi,M.J. Gas-phase UV spectroscopy of anthracene, xanthone, pyrene, 1-bromopyrene and 1,2,4-trichlorobenzene at elevated temperatures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **104**, 25-33 (1997).
94. Haefliger,O.P., Zenobi,R. Laser mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons with wide wavelength range laser multiphoton ionization spectroscopy. *Analytical Chemistry* **70**, 2660-2665 (1998).
95. Heger,H.J., Zimmermann,R., Dorfner,R., Beckmann,M. On-line emission analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons down to pptv concentration levels in the flue gas of an incineration pilot plant with a mobile resonance enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometer. *Analytical Chemistry* **71**, 46-57 (1999).
96. Rhodes,G., Opsal,R.B., Meek,J.T., Reilly,J.P. Analysis of Polyaromatic Hydrocarbon Mixtures with Laser Ionization Gas-Chromatography Mass-Spectrometry. *Analytical Chemistry* **55**, 280-286 (1983).
97. Grun,C., Heinicke,R., Weickhardt,C., Grotemeyer,J. The application of ultra-short light pulses for the analysis of quickly relaxing organic molecules by means of laser mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **187**, 307-318 (1999).
98. Fernandes-Whaley,M., Muhlberger,F., Whaley,A., Adam,T., Zimmermann,R. On-line derivatization for resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometry: Detection of aliphatic aldehydes and amines via reactive coupling of aromatic photo ionization labels. *Analytical Chemistry* **77**, 1-10 (2005).
99. Srinivasan,J.R., Romano,L.J., Levis,R.J. Velocity Distributions for A Laser-Vaporized, Anthracene-Labeled Nucleotide. *Journal of Physical Chemistry* **99**, 13272-13279 (1995).
100. Schiewek,R., Monnikes,R., Wulf,V., Gab,S., Brockmann,K.J., Benter,T., Schmitz,O.J. A Universal Ionization Label for the APLI-(TOF)MS Analysis of Small Molecules and Polymers. *Angewandte Chemie-International Edition* **47**, 9989-9992 (2008).
101. Williams,A., Ibrahim,I.T. Carbodiimide Chemistry - Recent Advances. *Chemical Reviews* **81**, 589-636 (1981).
102. Mayer,A., Neuenhofer,S. Luminescent Labels - More Than Just An Alternative to Radioisotopes. *Angewandte Chemie-International Edition* **33**, 1044-1072 (1994).
103. Egelhaaf,H.J., Holder,E., Herman,P., Mayer,H.A., Oelkrug,D., Lindner,E. Synthesis, characterisation, and fluorescence spectroscopic mobility studies of fluorene labeled

- inorganic-organic hybrid polymers. *Journal of Materials Chemistry* **11**, 2445-2452 (2001).
104. Allard,E., Cousseau,J., Orduna,J., Garin,J., Lou,H.X., Araki,Y., Ho,O. Photoinduced electron-transfer processes in C-60-tetrathiafulvalene dyads containing a short or long flexible spacer. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, 5944-5951 (2002).
105. Ligon,A.P. Entwicklung von Methoden der schnellen GC und CI-MS zum Einsatz in der Prozeß- und Produktanalytik von Fettalkoholen, Fettsäuren und Fettsäuremethylestern. Bergische Universität Wuppertal, (2001).  
Thesis/Dissertation
106. Chavez,G., Bravo,B., Pina,N., Arias,M., Vivas,E. Determination of aliphatic alcohols after on-line microwave-assisted derivatization by liquid chromatography-photodiode array detection. *Talanta* **64**, 1323-1328 (2004).
107. Zanette,M., Marcomini,A., Marchiori,E., Samperi,R. High-performance liquid chromatographic fluorescence determination of aliphatic alcohol polyethoxylates and polye(thylene glycol)s in aqueous samples. *Journal of Chromatography A* **756**, 159-174 (1996).
108. Raspoet,G., Nguyen,M.T., McGarraghy,M., Hegarty,A.F. The alcoholysis reaction of isocyanates giving urethanes: Evidence for a multimolecular mechanism. *Journal of Organic Chemistry* **63**, 6878-6885 (1998).
109. del Olmo,M., Zafra,A., Suanz,G., Gonzalez-Casado,A. Use of solid-phase microextraction followed by on-column silylation for determining chlorinated bisphenol A in human plasma by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **817**, 167-172 (2005).
110. Birkofer,L., Ritter,A. New Methods of Preparative Organic Chemistry .4. Use of Silylation in Organic Syntheses. *Angewandte Chemie-International Edition* **4**, 417-419 (1965).
111. Donike,M. N-Methyl-N-Trimethylsilyl-Trifluoroacetamide A New Silylating Agent from Series of Silylated Amides. *Journal of Chromatography* **42**, 103-107 (1969).