

Karsten Rowold

Entwicklung, Simulation, Aufbau und Test
von
Ionenmobilitätsspektrometer-Massenspektrometer-
Kopplungen

Dezember 2006

*Die besten Dinge im Leben sind nicht die,
die man für Geld bekommt.*

Albert Einstein

Entwicklung, Simulation, Aufbau und Test
von
Ionenmobilitätsspektrometer-Massenspektrometer-
Kopplungen

Dissertation

zur Erlangung der Doktorgrades
Dr. rer. nat. (rerum naturalium)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Karsten Rowold

Kiel, Dezember 2006

Referent / in: Prof. Dr. J. Grotemeyer

Koreferent / in: Prof. Dr. H. Mäder

Tag der mündlichen Prüfung: 26.01.2007

Zum Druck genehmigt: Kiel, 26.01.2007

Der Dekan

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird sowohl die Kopplung eines kommerziell erhältlichen Ionenmobilitätsspektrometers (IMS) mit einem ebenso kommerziell erhältlichen Quadrupol-Massenspektrometer (QP-MS) als auch die Kopplung dieses IMS mit der Eigenentwicklung eines Time-of-Flight-Massenspektrometers (ToF-MS) beschrieben. Bei diesen Entwicklungen wurde besonderer Wert sowohl auf eine hohe Ionen-Transmissionsrate vom IMS in das jeweilige Massenspektrometer als auch auf eine gute Trennung der Vakua zwischen beiden Systemen gelegt.

Im Fall des IMS-QP-MS wurde die Kopplung zunächst mit Hilfe der Simulationssoftware SIMION simuliert und anschließend aufgebaut. Die IMS-ToF-MS-Kopplung wurde in dieser Arbeit erstmalig mit dem Simulationsprogramm LORENTZ simuliert. SIMION und LORENTZ wurden mit Hilfe der Simulation des Ionen-Drifts innerhalb des IMS miteinander verglichen.

Auch wird die Ionentransmission innerhalb der Kopplung gezeigt.

Anhand von CAD-Zeichnungen (computer-aided design) wird der konzeptionelle Aufbau des differentiellen Pumpsystems, bestehend aus den drei Pumpstufen Vor-, Zwischen- und Hochvakuum, beschrieben. Hierbei sind die einzelnen Stufen durch ein Pinhole und zwei Skimmer voneinander getrennt. Die beiden IMS-MS-Kopplungen werden als Simulation und fertiges Messsystem und unter Berücksichtigung der jeweils besten Vacua beschrieben. Die Ionen werden durch die Nutzung geringer elektrischer Potentiale bei hoher Transmissionsrate durch die Kopplung geführt.

Für beide IMS-MS-Kopplungen, die IMS-QP-MS- und die IMS-ToF-MS-Kopplung, wurden systemspezifische Messungen und Messungen von Probensubstanzen durchgeführt. Alle Kopplungen sowie Gesamt-Messsysteme werden in ihren entsprechenden Abschnitten kritisch diskutiert.

Abstract

In this work interfaces are described to couple a commercial Ion Mobility Spectrometer (IMS) with a also commercial Quadrupol Mass Spectrometer (QP-MS) as well as with a home build Time-of-Flight Mass Spectrometer (ToF-MS). Besides, special attention was laid on a good ion transmission from the IMS to the Mass Spectrometers and on the setting of the pressure difference between both devices.

In case of the IMS-QP-MS the interface was developed by means of the simulation program SIMION and tested practically. The IMS-ToF-MS-Interface was developed for the first time by means of the simulation program LORENTZ. The SIMION- and LORENTZ-Program will be compared by simulating the ion drift inside the IMS.

The ion transmission inside the interface will be shown as a simulation.

A CAD drawing (computer-aided design) is used to explain the conceptual equipment setting by using a differential vacuum pumping system of three vacuum steps, the rough vacuum, fine vacuum and the high vacuum separated by one pinhole and two skimmers. Different development steps of the interfaces including simulation and finally build systems, with respect to the best vacuum, are described. By using small-scale electrical potentials to guide the molecule ions through the interface high transmission is provided.

For both IMS-QP-MS and IMS-ToF-MS system-specific measurements and measurement of chemical compounds are shown. The whole ensemble of these types of interfaces will be critically discussed, separated by sections.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1 EINLEITUNG | 5 |
| 2 GRUNDLEGENDE PRINZIPIEN | 11 |
| 2.1 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) | 11 |
| 2.1.1 Allgemeine und mathematische Beschreibung der Mobilität | 11 |
| 2.1.2 Auflösungsvermögen | 17 |
| 2.1.3 Ionisation mittels APCI | 19 |
| 2.1.3.1 Beschreibung des Ionisationsvorganges | 19 |
| 2.1.3.2 Beschreibung eines radioaktiven Strahlers | 22 |
| 2.1.3.3 Beschreibung der Ionenausbeute anhand des verwendeten Tritium-Strahlers | 23 |
| 2.1.3.4 Ionisationsquellen-Vergleich | 24 |
| 2.2 Massenspektrometrie | 27 |
| 2.2.1 Ionenerzeugung (Ionisationsquelle) und -beschleunigung | 27 |
| 2.2.2 Ionentrennung | 29 |
| 2.2.2.1 Quadrupol-Massenspektrometrie (QP-MS) | 29 |
| 2.2.2.2 Flugzeit-Massenspektrometrie (ToF-MS) | 31 |
| 2.2.3 Ionendetektion | 34 |
| 3 ALLGEMEINER THEORETISCHER UND EXPERIMENTELLER TEIL | 37 |
| 3.1 Kopplung eines Ionenmobilitätsspektrometers mit einem Massenspektrometer – Das Gesamtkonzept | 37 |
| 3.2 Kopplung eines Ionenmobilitätsspektrometers mit einem Massenspektrometer – Einige Teilbereiche | 38 |
| 3.2.1 Das IMS im Aufbau | 38 |
| 3.2.2 Probenezufuhr | 40 |
| 3.2.3 Trennung der Vakua mittels mehrstufiger Pumpsysteme | 43 |
| 3.2.4 Unterschiedliche Ionen transmissionskonzepte | 47 |
| 3.2.5 Ionenbilanzrechnung | 49 |
| 4 VERWENDETE SIMULATIONSSOFTWARE SIMION + LORENTZ | 53 |
| 4.1 Beschreibung eines Simulationsvergleiches am Beispiel der IMS-Driftregion | 54 |

| | |
|---|------------|
| 4.2 Auswertung: Simulation und Vergleich mit dem Experiment | 57 |
| 5 KOPPLUNG DES IONENMOBILITÄTSSPEKTROMETERS MIT EINEM QUADRUPOL-MASSENSPEKTROMETER (IMS-QP-MS) | 67 |
| 5.1 SIMION-Simulation der IMS-QP-MS-Kopplung | 68 |
| 5.2 Experimenteller Aufbau der IMS-QP-MS-Kopplung | 71 |
| 5.2.1 Das Vakuumsystem der dreistufigen Kopplung | 71 |
| 5.2.2 Das Pinhole | 72 |
| 5.2.3 Das Skimmer- / Linsensystem und das Gesamtsystem im Detail | 74 |
| 6 MESSUNGEN UND DISKUSSION AN DER IMS-QP-MS-KOPPLUNG | 79 |
| 6.1 Ausgewählte Messungen zum Einfluss systemspezifischer Parameter | 80 |
| 6.2 Quadrupol-Messungen unterschiedlicher Driftgase | 85 |
| 6.3 Quadrupol-Messungen einiger Probensubstanzen | 92 |
| 7 KOPPLUNG DES IONENMOBILITÄTSSPEKTROMETERS MIT EINEM FLUGZEIT-MASSENSPEKTROMETER (IMS-TOF-MS) | 97 |
| 7.1 Simulation | 98 |
| 7.1.1 LORENTZ-3D-Simulation der IMS-ToF-MS-Kopplung | 99 |
| 7.1.1.1 Entwicklungsstufe 1: Skimmer - / Linsensystem | 99 |
| 7.1.1.2 Entwicklungsstufe 2: Skimmer- / Linsensystem mit x/y-Ablenkung | 102 |
| 7.1.1.3 Entwicklungsstufe 3: Skimmer - System | 103 |
| 7.1.2 SIMION-Simulation des ToF-MS | 106 |
| 7.2 Experimenteller Aufbau der IMS-ToF-MS-Kopplung | 108 |
| 7.2.1 Vakuumsystem und Schwingungsentkopplung der dreistufigen IMS-ToF-MS-Kopplung | 108 |
| 7.2.2 Das Pinhole | 111 |
| 7.2.3 Beschreibung der Umsetzung der Entwicklungsstufen 1-3 im Detail | 113 |
| 8 MESSUNGEN UND DISKUSSION AN DER IMS-TOF-MS-KOPPLUNG | 121 |
| 8.1 Ausgewählte Messungen zum Einfluss systemspezifischer Parameter | 122 |

| | |
|--|------------|
| 8.2 Flugzeit-Messungen einiger Probensubstanzen im IMS-Lin-ToF-MS | 135 |
| 8.3 Diskussion des IMS-o-Re-ToF-MS | 139 |
| 9 ZUSAMMENFASSUNG | 141 |
| ANHANG | 145 |
| a) Grundeinstellung der Quadrupol-Software | 145 |
| b) Reduzierte Stückliste für das IMS-QP-MS | 146 |
| c) Reduzierte Stückliste für das IMS-ToF-MS | 147 |
| d) Elektrische Beschaltung des IMS-Detektors | 148 |
| LITERATURVERZEICHNIS | 149 |
| ERKLÄRUNG | 163 |
| DANKSAGUNG | 165 |

Kapitel 1

1 Einleitung

Die Massenspektrometrie im Allgemeinen ist heute eine der wichtigsten Methoden der instrumentellen Analytik in modernen Laboren, seitdem etwa in den sechziger Jahren mit der systematischen Erforschung organischer Verbindungen mit Hilfe der Massenspektrometrie begonnen wurde [BUD98].

Wie viele andere Forschungsbereiche kann die Massenspektrometrie historisch in zwei große Arbeitsfelder unterteilt werden, die sich jedoch an einer Stelle - der Möglichkeit zur Auffindung neuer analytischer Parameter von Molekülen - wieder verschmelzen. Hierin sei zum einen die Gruppe der Anwender genannt, die unermüdlich bekannte Substanzen vermisst, um unbekannte physikalisch-chemische molekülspezifische Parameter zu finden, oder mittels dieser gefundenen Parameter unbekannte Substanzen zu identifizieren. Zum anderen gibt es die Gruppe der Entwickler, welche auf Basis physiko-chemischer Grundlagen Konzepte und Apparaturen erarbeiten, die es ermöglichen, Grundlagenforschung zu betreiben. Innerhalb dieser Entwicklungen werden Eigenschaften wie Druck, Temperatur und Energie (elektrische oder magnetische Felder oder zusammen in Form von Licht) dazu verwendet, Messung an Molekülen reproduzierbar zu machen.

Eine Vielzahl unterschiedlichster Massenspektrometer (MS) - auf einige wird im Verlauf dieser Arbeit noch selektiv eingegangen - haben zunächst eines gemeinsam: Sie sind in der Lage, das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) gasförmiger ionisierter Moleküle im Vakuum zu messen.

Eine andere Art Spektrometrie arbeitet bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck, also Atmosphärendruck. Sie trennt ionisierte Moleküle entsprechend ihrem Struktur-zu-Ladungs-Verhältnis (s/z) und ist damit auch in der Lage Isomere,

also Ionen gleicher Summenformel und somit gleicher Masse, aber unterschiedlicher Struktur, zu unterscheiden. Mit dem Begriff Struktur versteht man hier die räumliche Ausdehnung eines Moleküls sowie seine Ladungsverteilung. Diese Spektrometrieart wurde bei Einführung von Cohen und Karasek im Jahr 1970 Plasma Chromatographie genannt und wurde nach wenigen Jahren in Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) umbenannt [COH70], [KAR78]. Aufgrund ihrer schlechten Auflösung wurde die Ionenmobilitätsspektrometrie in den frühen Jahren noch als „arme Leute Massenspektrometrie“ bezeichnet. Überraschenderweise kam es von Karasek selbst einige Jahre nach der Einführung der IMS noch zu der irreführenden Beschreibung des IMS als Time-of-Flight-Massenspektrometer (ToF-MS) [KAR74]. Im Folgenden wird noch darauf eingegangen, dass sich beide Spektrometer grundlegend unterscheiden.

Die Ionenmobilitätsspektrometrie zeichnet sich vor allem dadurch aus, sehr vielseitig nutzbar zu sein, denn IMS-Geräte sind im Allgemeinen sehr einfach in ihrem Aufbau und daher kostengünstige Analyse-Apparate. Ferner sind sie sehr klein und somit portabel, sie messen in Echtzeit und sie sind sehr empfindlich bezogen auf das Ansprechverhalten auf Probensubstanzen [HIL90], [EIC05].

Zu den heute üblichen Anwendungen von IMS-Technik gehört am Häufigsten die Detektion von Drogen [KEL98], [SU98], [KEL99], chemischen Kampfstoffen [NYH98], [SIE01], [TAY98] und biologischen Kampfstoffen [VIN02]. Aromatische Kationen in der Gasphase [BEI06] werden aber ebenso gemessen, wie Metall-Cluster [WEI05]. Im Bereich der Überwachung werden Messungen von Aminosäuren aus Meteoriten-Material [JOH04], die Atemluft in einer Raumstation [EIC04], militärische Abfälle und Abgase [SOH98], sowie Messungen in der oberen Atmosphäre [BOL98] durchgeführt. Selbst permanente Grundwasseruntersuchungen werden mittels Ionenmobilitätsspektrometrie durchgeführt [PLU03].

Inhalt dieser Arbeit ist die Entwicklung und der Aufbau zweier IMS-MS-Kopplungen. Zunächst sei hier eine Ionenmobilitätsspektrometer-Quadrupol-Kopplung (IMS-QP-MS) beschrieben, danach die einer Ionenmobilitätsspektrometer-orthogonal-Time-of-Flight-Kopplung (IMS-o-ToF-MS). Die beiden Kopplungen dieser Arbeit heben sich

durch eine Reihe neuer Entwicklungsschritte, Ideen und Messreihen von den bisherigen in der Literatur beschriebenen Kopplungen ab.

Der Grundgedanke der IMS-QP-MS-Kopplung als auch der IMS-o-ToF-MS-Kopplung war die Entwicklung eines bauformkleinen und somit beweglichen Gerätes mit einem Standard-Industrie-IMS, welches auch im Kopplungsbetrieb unter Atmosphärendruck arbeitet. Um beide o. g. Punkte zu realisieren, müssen die Kopplungen gleichzeitig viele Ionen in das Massenspektrometer transmittieren, als auch den Atmosphärendruck im IMS gut vom Vakuum des MS abtrennen. Eine gute Abtrennung der Vakua ermöglicht somit geringe Vakuumpumpendimensionen. Erstmals wurde ein IMS mit Tritium-Quelle (^3H) zu Kopplungszwecken eingesetzt. Im Fall der IMS-QP-MS-Kopplung wurde ein Standard-Quadrupol verwendet, welches das System insgesamt sehr kompakt macht. Im Fall der IMS-o-ToF-MS-Kopplung wurde auch das ToF-MS selber entwickelt. Bei beiden Systemen dienten Eigenbau-Ionenmobilitätsspektrometer einem besseren Verständnis der IMS-Geräte und der IMS-Geräte an Kopplungen, bevor diese durch eine Standard-IMS-Version ersetzt wurden. Ebenfalls wurden für beide Systeme die Ionen-Trajektorien mit Hilfe von SIMION 3D V7.0 [SIM00] als auch erstmals mit der neue Simulationssoftware LORENTZ-3EM-3D-V6.2 [LOR03] berechnet. LORENTZ ist, im Gegensatz zur erstgenannten Software, in der Lage, bei unterschiedlichen Drücken zu simulieren. Erst im Jahr 2005 wurde SIMION mit einer neuen Version auf einen Stand gebracht, die es ermöglichte, nicht nur Vakuum-Simulationen durchzuführen [APP05].

Sind in der Literatur IMS-QP-MS-Kopplungen in wahrlich großen Dimensionen mit IMS-Driftlängen von 63cm [DOG97] beschrieben, so wird hier eine Kopplung basierend auf einem Industrie-IMS sowie einem Industrie-Quadrupol-MS vorgestellt. IMS-QP-MS-Systeme sind im Allgemeinen nicht in der Lage Parallelmessungen, d. h. gleichzeitige Messungen am IMS-Detektor und am QP-MS-Detektor, durchzuführen. Viele Geräte nutzen das IMS an der Kopplung gar nur als Ionenquelle für das QP-MS, um parallel mit einem zweiten IMS-Gerät gleicher Bauart Ionenmobilitätsspektren zu generieren. Das im Folgenden beschriebene IMS-QP-MS ist in der Lage quasi-parallele Messungen durchzuführen, indem das System wahlweise auf IMS-Betrieb oder auf

IMS-QP-MS-Betrieb umgeschaltet werden kann. In Abbildung 1.1 ist die IMS-QP-MS-Kopplung als fertiges System dargestellt.

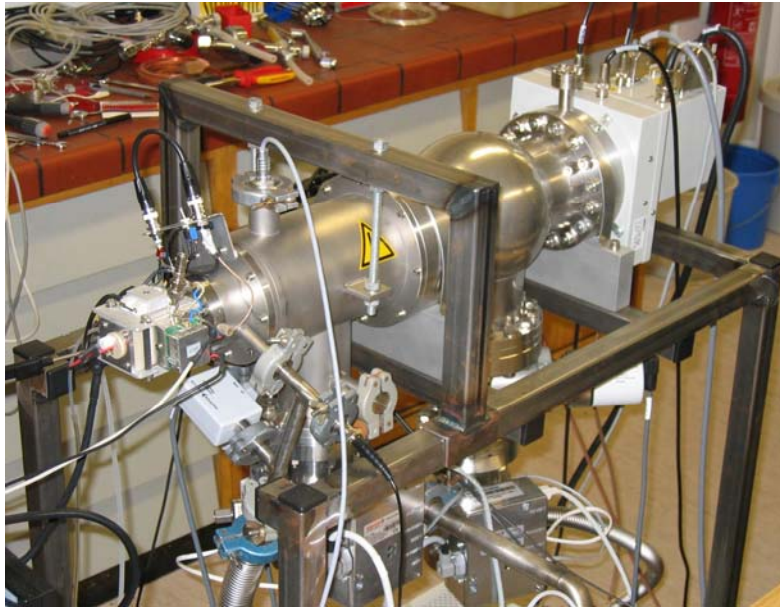


Abbildung 1.1: Ionenmobilitätsspektrometer mit Heizung angekoppelt an ein Standard-Quadrupol-MS

Konzeptionelle Unterschiede von Quadrupol-MS und Time-of-Flight-MS machen auch die Kopplung an Primärgeräte unterschiedlich. Bei einem QP-MS werden alle Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse (kurz: Masse), bis auf eines welches transmittiert wird, „aussortiert“. Ionen dieser einen Masse werden über einen Zeitraum Δt aufaddiert und im Spektrum als ein „Peak“ dargestellt, bevor das QP-MS die nächste Masse selektiert. Sukzessive entsteht ein Massenspektrum durch das Sammeln von Ionen einer Masse. Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) detektieren die Gesamtheit aller unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse und generieren pro Puls ein gesamtes Massenspektrum. Ein solches Spektrum steht wesentlich schneller zur Verfügung. Die gesamte Anzahl der Ionen muss jedoch ausreichend hoch sein - und genau an dieser Stelle liegt die Herausforderung aller IMS-ToF-MS-Kopplungen. In dieser Arbeit werden drei Entwicklungsvarianten zur Kopplung eines Ionenmobilitätsspektrometers mit einem Time-of-Flight-Massenspektrometer vorgestellt. In Abbildung 1.2 ist die IMS-ToF-MS-Kopplung als fertiges System dargestellt.

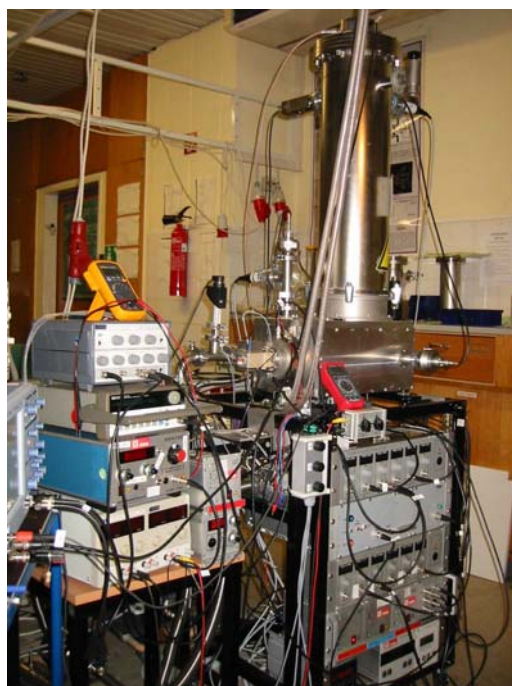


Abbildung 1.2: Ionenmobilitätsspektrometer angekoppelt an ein Eigenbau-orthogonal-Time-of-Flight-MS

Ausgehend von Ionenbilanzrechnungen, welche die theoretische Ionenausbeute beschreiben, werden beide Systeme, sowohl das IMS-QP-MS als auch das IMS-ToF-MS, in Simulation, CAD-Konstruktion und Messergebnissen dargestellt. Solche Messergebnisse werden Abhängigkeiten von der Temperatur und dem Volumenstrom im IMS aber auch Driftzeiten beinhalten. Außerdem werden die Spektren einiger unterschiedlicher Substanzen gezeigt.

Kapitel 2

2 Grundlegende Prinzipien

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Prinzipien der für eine Ionenmobilitätsspektrometer-Massenspektrometer-Kopplung (IMS-MS-Kopplung) notwendigen Komponenten dargestellt. Die Beschreibung des Interface zwischen dem IMS und den Massenspektrometern ist jedoch jeweiligen eigenen Kapiteln vorbehalten. Es wird zunächst einmal auf den Aufbau und die Wirkungsweise eines IMS eingegangen. Dabei wird ein kurzer Überblick über die heute üblichen Ionisationsquellen im Vergleich zu der hier genutzten Quelle gegeben. Im weiteren Verlauf wird die Funktionsweise von Massenspektrometern, im Besonderen das Quadrupol-Massenspektrometer und das Flugzeit-Massenspektrometer besprochen. Zu allen Bereichen sind einige ausgewählte Anwendungen und Beispiele dargestellt.

2.1 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

2.1.1 Allgemeine und mathematische Beschreibung der Mobilität

Die Empfindlichkeit von IMS-Geräten ergibt sich aus den Ionen-Molekül-Reaktionen, die bei Atmosphärendruck stattfinden. Hierbei kommt es zu einer großen Anzahl Kollisionen zwischen Reaktantionen und Analytmolekülen. Die daraus resultierende Wahrscheinlichkeit, alle entstandenen Analytionen zu detektieren, ist sehr hoch [KAR71].

Dieses Zitat basiert auf folgenden Überlegungen zur Funktion eines IMS.

Grundsätzlich besteht ein Ionenmobilitätsspektrometer aus fünf Teilbereichen:

- dem Probeneinlass,
- der Ionisationsquelle,
- dem Reaktionsraum,
- dem Driftraum und
- dem Detektor.

Diese sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

Durch den Probeneinlass werden neutrale, gasförmige Analytmoleküle in den Reaktionsraum geleitet, wo sie ionisiert werden und sowohl positive als auch negative Ionen bilden. Der Reaktionsraum ist durch ein Einlass- oder Öffnungsgitter vom Driftraum getrennt. Nach der Ionisation werden die Ionen wahlweise (abhängig von der IMS-Bauweise) durch das Öffnen des Einlassgitters oder durch einen angelegten elektrischen Puls an der Ionisationsquelle [DRA03] in den Driftraum überführt.

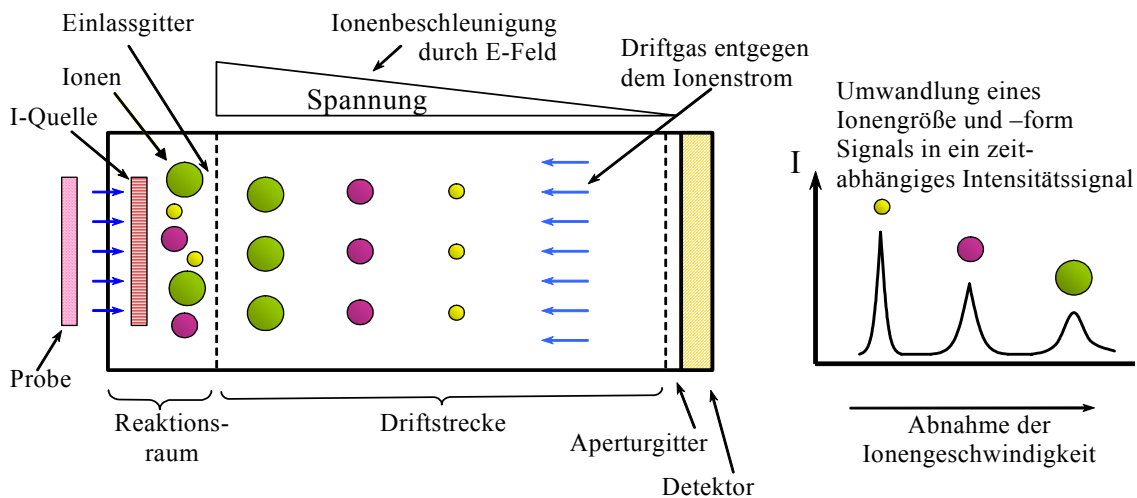


Abbildung 2.1: Prinzipaufbau eines IMS und Signalspektrum von Ionen

Der Driftraum besteht aus einer Anzahl Stahl- oder Messingringe, die durch Kunststoff-Isolierringe (PEEK) elektrisch voneinander getrennt sind. Die Metallringe sind durch ohmsche Widerstände in Reihenschaltung verbunden. Sie bilden einen elektrischen Spannungsteiler für ein wahlweise homogenes elektrisches Potentialgefälle bei Verwendung gleicher Widerstände (Standard-IMS), oder ein inhomogenes elektrisches Potentialgefälle entlang des Driftraumes bei Verwendung unterschiedlicher Widerstände (um in gewissen Grenzen eine Ionenfokussierung zu erreichen).

Werden nun die Ionen diesem elektrischen Feld ausgesetzt und strömt ein Driftgas bei Atmosphärendruck entgegen dem Ionenstrom, werden die Ionen entlang des elektrischen Feldes beschleunigt bis sie mit einem Neutramolekül des Driftgases kollidieren. Sie werden wieder beschleunigt, durch Kollisionen abgebremst und so weiter.

Die Ionenbewegung zwischen zwei Kollisionen oder im Vakuum ist in Abbildung 2.2 beschrieben.

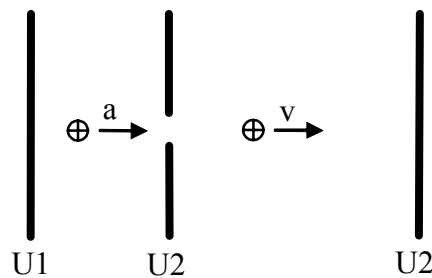


Abbildung 2.2: Ionenbewegung zwischen zwei Kollisionen oder im Vakuum

In der linken Bildseite: Ionen werden im elektrischen Feld entsprechend Gleichung 2.1 (bis zu einer Kollision) beschleunigt. In der rechten Bildseite: Es ist kein Feld angelegt, der Impuls bleibt erhalten, die mit Gleichung 2.2 erreichte konstante Geschwindigkeit ist von der vorherigen Beschleunigung (Gleichung 2.3) abhängig.

$$a = \frac{q \cdot E}{m} \quad 2.1$$

$$v = \left(\frac{2q(U_2 - U_1)}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.2$$

$$v = a \cdot t = \frac{q \cdot E}{m} \cdot \tau \quad 2.3$$

Hierbei ist a die Ionenbeschleunigung und v die Ionengeschwindigkeit. U_1 und U_2 entsprechen den elektrischen Potentialen und τ ist die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen.

Eine chaotische Serie aus Beschleunigung und Abbremsen durch Kollisionen auf molekularer Ebene innerhalb der IMS-Driftstrecke führt jedoch zu einer konstanten Ionen-Geschwindigkeit über eine makroskopische Entfernung. Die Energie, die also einem Ion über das angelegte elektrische Feld zugeführt wird, führt über

Beschleunigung und Abbremsung zu einer mittleren Ionengeschwindigkeit v_d [cm/s], die direkt proportional zum angelegten elektrischen Feld E [V/cm] ist. Somit kann die Ionenmobilität K [cm²/(V*s)] als das Verhältnis der Driftgeschwindigkeit der Ionen zur Stärke des elektrischen Feldes beschrieben werden.

$$K = \frac{v_d}{E} \quad 2.4$$

Die Detektion der Ionen findet schließlich auf einer Metallplatte, einem Faraday-Detektor, statt, auf dem die Ionen einen elektrischen Strom induzieren. Dieser wird verstärkt und einem geeigneten Visualisierungssystem zugeführt.

Die Grundwirkungsweise ist also die Separation von Ionen auf Basis unterschiedlicher Ionenmobilitäten und führt zu dem Ausdruck Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS). Hierbei kann die Ionenmobilität K auch wie folgt beschrieben werden:

$$K = \frac{v_d}{E} = \frac{L^2}{\Delta U * t_d} \quad 2.5$$

L [cm] ist die Driftstrecke der Ionen, ΔU [V] der Spannungsabfall des Spannungsteilers entlang der Driftstrecke und t_d [s] die Ionendriftzeit, der es bedarf, dass ein Ion die Driftstrecke durchläuft.

Mit Gleichung 2.4 ist die Driftgeschwindigkeit von Ionen in Gasen abhängig von der Mobilität K . Die Mobilität K und die Diffusionskonstante D sind jedoch gemeinsame Eigenschaften der Ionen und der Driftgasmoleküle. In Abwesenheit des elektrischen Feldes ($v_d=0$) bewegen sich die Ionen nur durch Diffusion entsprechend Abbildung 2.3.

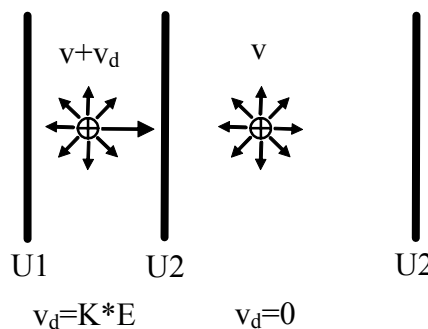


Abbildung 2.3: Driftgeschwindigkeit von Ionen

$$K = \frac{q * D}{k * T} \quad 2.6$$

Die Fundamentalgleichung, welche eine Beziehung zwischen Ionenmobilität und molekularen Stößen aufzeigt, wurde 1958 durch Mason und Schamp [MAS58] erstmals hergeleitet und 1975 durch Revercomb und Mason [REV75] weiter beschrieben zu

$$K = \left(\frac{3zq}{16N} \right) * \left(\frac{2\pi}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{m+M}{mM} \right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{1+\alpha}{\Omega_d} \right). \quad 2.7$$

Hierin ist q die Ladung, z die Anzahl der Ladungen des Ions, N die Teilchenzahldichte der Driftgasmoleküle, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, sowie Ω_d der mittlere Kollisionsquerschnitt der Ionen im Driftgas. α ist ein Korrekturterm, der kleiner als 0,02 ist, wenn $m > M$ [KAN04]. Weiterhin ist m die Ionenmasse und M die Masse der Driftgasmoleküle. Der in Gleichung 2.7 auftretende Term

$$\left(\frac{m+M}{mM} \right) = \frac{1}{\mu} \quad 2.8$$

ist also der Kehrwert der reduzierten Masse μ .

Ω_d wird über eine Reihe von Integrationen hergeleitet, die alle Ionen-Driftgasneutralen-Stöße über alle Streuwinkel und Energien mitteln. Für das Modell einer harten Kugel ist

$$\Omega_d = \pi * d^2, \quad 2.9$$

wobei d die Summe der Radi von Ion und Driftgasmolekül ist [EIC05].

Wird der Druck und die Temperatur konstant gehalten, so kann aus Gleichung 2.7 ersehen werden, dass die Mobilität K einzig von

$$K \sim \left(\frac{1}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} * \frac{1}{\Omega_d} \quad 2.10$$

abhängt. Dies sind die eigentlich gemessenen Werte im IMS-Experiment.

Aus den Gleichungen 2.4 und 2.7 gehen weitere wichtige Einflüsse hervor, nämlich der des Verhältnisses des elektrischen Feldes zur Moleküldichte (E/N), als auch der Einfluss der reduzierten Masse und der thermische Einfluss.

In Gleichung 2.11 ist der Einfluss des E-Feld/Moleküldichte-Verhältnisses sowie der des Kollisionsquerschnitts gut zu erkennen, wobei $\Delta\epsilon_i$ die mittlere Energie eines beschleunigten (+ ϵ) und abgebremsten Ions (- ϵ) beschreibt (siehe Abbildung 2.4).

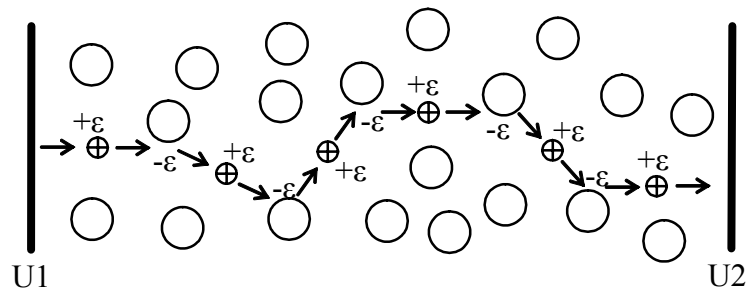


Abbildung 2.4: Kollisionen von Ionen mit Driftgasmolekülen

Die Abhängigkeit von der reduzierten Masse μ wird deutlich, wenn man sehr kleine Ionen, wie N_2 oder Luft im Driftgas, betrachtet. Hingegen strebt für schwere Ionen μ sehr stark gegen M . Schwere Ionen werden hauptsächlich durch ihre Größe also durch Ω_d separiert. Dies ist der Grund, warum Ionen gleicher Masse aber unterschiedlicher Struktur (z. B. Isomere) voneinander getrennt detektiert werden können. Dieser Effekt der reduzierten Masse ist in den Gleichung 2.8, 2.10, 2.12 und nachfolgend erklärt, wobei λ der mittleren freien Weglänge entspricht.

$$\Delta\varepsilon_i = eE\lambda = \frac{e}{\Omega} * \frac{E}{N} \quad 2.11$$

$$v_d = \frac{m+M}{mM} * eE\tau = \frac{eE}{\mu} * \tau \quad 2.12$$

für $M \gg m \rightarrow \lambda$ steigt

für $M \ll m \rightarrow \lambda$ sinkt

$$\frac{m * v_i^2}{2} = \frac{m * v_d^2}{2} + \frac{M * v_d^2}{2} + \frac{3kT}{2} \quad 2.13$$

Betrachtet man Wannier's Theorie in Gleichung 2.13, fällt auf, dass die gesamtkinetische Energie der Ionen von drei Termen abhängt [LIN98]. Zum einen von der kinetischen Ionenenergie selber und dann auch von der kinetischen Energie, die die Driftgasmoleküle besitzen. Es handelt sich um Feldeffekte. Drittens ist die thermische Energie von großer Bedeutung. Im Vergleich handelt es sich bei $\Delta\varepsilon_i < kT$ um ein schwaches elektrisches Feld, bei $\Delta\varepsilon_i > kT$ jedoch um ein starkes elektrisches Feld [NAZ05]. Auf diesen thermischen Effekt wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch gesondert eingegangen.

Wurden oben noch Druck und Temperatur als konstant angenommen (Gleichung 2.10) und somit eine Abhängigkeit der Mobilität von diesen Parametern aufgezeigt, so ist es

doch wünschenswert, unabhängige Mobilitäten zu vergleichen. Aus diesem Grunde wurde die reduzierte Mobilität K_0 mit

$$K_0 = K * \left(\frac{p}{760} \right) * \left(\frac{273}{T} \right) \quad 2.14$$

eingeführt, worin p der Druck und T die Temperatur ist. Dieser so genannte normalisierte Wert der Mobilität kann nun unter unterschiedlichen Konditionen gemessen und mit Bibliotheken verglichen werden [COL02].

Die in 2.7 gegebene Gleichung bezieht sich nur auf die geringen elektrischen Feldstärken bei Standard-IMS-Geräten. „High-Field-IMS“-Geräte, an denen heute in diversen Arbeitsgruppen geforscht wird, können dieser Gleichung nicht mehr unterliegen [EIC05].

2.1.2 Auflösungsvermögen

Nach der Beschreibung der Mobilität von Ionen in Gasen bleibt zu klären, welcher Art das Ionensignal am Detektor sein wird, bzw. welche Signalverbreiterungsmechanismen einen Einfluss auf das Ionensignal haben werden.

Normalerweise wird das Auflösungsvermögen R am IMS-Detektor in der Form

$$R = \frac{t}{W} \quad 2.15$$

dargestellt, wobei t die Ionendriftzeit und W die Halbwertsbreite (also die Breite des Signalpeaks gemessen bei halber Höhe des Peaks) eines Ionensignals ist. Jedoch gibt es für W eine Reihe von Verbreiterungsmechanismen, die die Auflösung verschlechtern. Die beiden Wichtigsten mit Einfluss auf die Ionenmobilität werden hier beschrieben. Es handelt sich einerseits um die Start-Pulsbreite beim Einlass eines Ionenpaketes in den Driftraum und zweitens um die Diffusionsverbreiterung.

$$W^2 = W_0^2 + W_d^2 \quad 2.16$$

Die Start-Pulsbreite der Ionen (W_0) entspricht dem zweifachen der elektrischen Pulsdauer. Dieser geschätzte Faktor 2 basiert auf der Eingangsgitter-Leckage, der Eingangsgitter-Kapazität und der Ionen-Ansprechzeit. Die Beschreibung für ein durch

Diffusion verbreitetes Signal (W_d) wird von der Verteilung durch die Diffusionsprozesse hergeleitet.

$$\sigma = (2Dt)^{\frac{1}{2}} \quad 2.17$$

σ ist die Standardabweichung des Diffusionsprozesses, D der Diffusionskoeffizient und t die Zeit der Diffusion entsprechend der Driftzeit der Ionen. Mit Hilfe der Nernst-Einstein-Relation kann der Diffusionskoeffizient auch über die Ionenmobilität ausgedrückt werden, wobei k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und q die Ladung beschreibt.

$$D = \frac{kT}{q} * K \quad 2.18$$

Ferner geht in das Auflösungsvermögen das angelegte elektrische Feld E als auch die Ionen-Driftlänge L mit ein.

$$R = \left(\frac{ELq}{16kT * \ln 2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.19$$

Wie sofort auffällt, ist dieser Ausdruck unabhängig von der Mobilität der Ionen. Dies konnte aber im Labor von Watts und Wilders nicht beobachtet werden [WAT92]. 2004 schlug Verbeck et al. [VER04] ein Auflösungsvermögen R vor, welches die Driftlänge, das angelegte elektrische Feld und die Ionenmobilität berücksichtigte. Bezogen auf die umfangreiche Herleitung wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen. Das Ergebnis dieser Herleitung mit einem korrigierten Masse-Term

$$\mu_w = \frac{M}{3} * \frac{M + 3,72}{M + 1,908} \quad 2.20$$

zeigt die Auflösung des IMS für starke und schwache elektrische Felder in Gleichung 2.21.

$$R = 0,30 * \left(\frac{ELq}{kT + \mu_w E^2 K^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.21$$

Eine weitere Signalverbreiterung ist die Coulomb-Abstoßung der Art

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} * \frac{Q_1 * Q_2}{r^2}, \quad 2.22$$

wobei F die Coulomb-Kraft, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ϵ_r die Dielektrizitätszahl und r der Abstand zwischen den beiden als punktförmig angesehenen Ladungen Q_1 und Q_2 ist. Diese gegenseitige Abstoßung hat im IMS nur einen kleinen, aber immerhin messbaren Effekt. Mit der Erhöhung der Coulomb-Abstoßung verbreitert sich auch das Ionensignal am Detektor.

Für die Praxis stellt sich heraus, dass die größtmögliche Auflösung R durch die kleinstmögliche Start-Pulsbreite gewährleistet ist, bei der das Ionensignal eben noch intensiv genug ist. Start-Pulsbreiten unter $50\mu\text{s}$ sind im Allgemeinen zu schwach und nicht mehr sinnvoll zu messen [WU98], [SIE94].

2.1.3 Ionisation mittels APCI

Um aus einem neutralen Molekül ein positives Ion zu erhalten, muss man mindestens soviel Energie zuführen, wie zur Entfernung eines Elektrons aus dem höchst besetzten Orbital notwendig ist (Ionisierungspotential). Diese Energiezufuhr kann auf verschiedene Weise erfolgen. Geeignete Ionisationsquellen sind im Kapitel 2.1.3.4 gegenüber gestellt.

2.1.3.1 Beschreibung des Ionisationsvorganges

Da es sich im Rahmen dieser Arbeit um eine bei Atmosphärendruck ablaufende chemische Ionisation handelt (**APCI = atmospheric pressure chemical ionization**), soll diese im Folgenden beschrieben werden.

Der Atmosphärendruck innerhalb des Reaktionsraumes im IMS wird durch das Reaktantgas (Luft, N_2 , Ar o. ä.) bewirkt. Die Ionisation des Reaktantgases erfolgt mit Hilfe einer Elektronenquelle, wie z.B. einem radioaktiver Tritium-Strahler. Durch Einwirken eines energiereichen Elektrons auf ein Reaktantgasmolekül wird ein positives Reaktantion der Form



gebildet. Hierbei steht M für das Molekül und e^- für das Elektron.

Aufgrund der hohen Ionisationseffizienz von Tritium wird jegliche β -Energie auf die Reaktantgasmoleküle übertragen. Die hauptsächliche Wechselwirkung von β -Teilchen mit trockener Luft ist

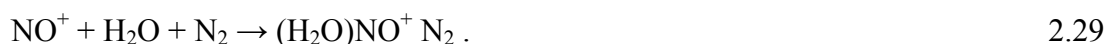


wobei β' einem β -Teilchen reduzierter Energie entspricht. Der bei Atmosphärendruck ionisierte Stickstoff und Sauerstoff ist nicht stabil und reagiert mit Wasser aus der Luft zu einer Reihe von Ionen wie NH_4^+ und $(\text{H}_2\text{O})_x\text{NH}_4^+$, NO^+ und $(\text{H}_2\text{O})_y\text{NO}^+$ sowie $(\text{H}_2\text{O})_z\text{H}^+$ (mit $z=2-5$) [CAR75]. Diese drei Clusterionen-Gruppen werden Reaktantionen genannt und bilden den Reaktantionenpeak (RIP). Die Bildung dieser Reaktantionen erfolgt in folgenden Schritten [GRI73], [IRI92], [EIC98]:

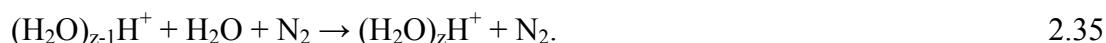


für die Ammoniumionen (bei Verunreinigungen).

Für das Nitrosyl folgt:



Und für die Hydroniumionen [HOR73] folgt schließlich:



Die oben dargestellten Bedingungen beziehen sich auf positive Reaktantionen.

Wassercluster wurden bereits 1970 von Young et al. [YOU70] und 1972 von Fricke et al. [FRI72] untersucht.

Die Ionisation des Analytgases zu Produktionen erfolgt durch Wechselwirkung mit den Reaktantionen, also durch Ionen-Molekül-Reaktionen. Sie kann über unterschiedliche Wege verlaufen, bei denen so genannte Quasi-Molekülonen wie $[\text{A}+\text{H}]^+$, $[\text{A}+\text{NO}]^+$

oder $[A-H]^+$ wie CH_3^+ entstehen. Diese Quasi-Molekülonen enthalten die sonst intakten Analytmoleküle.

Die bei der Ionen-Molekül-Reaktion wichtigen Prozesse sind:

a) Der Protonentransfer.

Hierbei ist die Protonenaffinität der Analytmoleküle größer, als die der Reaktantionen.

Im Fall der Reaktantionen (H_3O^+) reagieren diese nicht mit neutralen Komponenten von Luft, da diese Komponenten niedrigere Protonenaffinitäten als H_2O haben. Im Gegensatz haben gasförmige organische Stoffe (VOC) größere Protonenaffinitäten als H_2O und reagieren daher bei jeder Kollision. Ferner ist der Vorteil bei H_3O^+ -Reaktantionen ihr nicht-dissoziatives Verhalten bei Protonentransfer. Aus jedem neutralen Analytmolekül entsteht ein Produkt [LIN98]. Zur besseren Übersichtlichkeit des Reaktionsablaufes wird H_3O^+ als $(H_2O)H^+$ geschrieben. Bei der Reaktion



überträgt das protonierte Wasser sein Proton auf das organische Analytmolekül A. Die allgemeine Form lautet



b) Die elektrophile Addition.

Sie lautet im Beispiel



oder in allgemeiner Form



c) Die Anionen-Abstraktion.

Sie lautet im Beispiel



oder allgemein mit X als H-Abstraktion



Häufig laufen allerdings mehrere Prozesse als Konkurrenzprozesse nebeneinander ab [BUD98], [SIE99]. Einige Ratenkonstanten (k) für obige Reaktionen sind bei Stone dargestellt [STO00].

2.1.3.2 Beschreibung eines radioaktiven Strahlers

In allen IMS-Varianten (Standard-Industrie-Geräte oder Eigenbauten), die innerhalb dieser Arbeit beschrieben werden, sind radioaktive Tritium- (^3H) Strahler verwendet worden. Tritium-Strahler sind β^- -Emissionsstrahler. Die Messungen in dieser Arbeit basieren auf β^- -Strahlung. Es müssen also zunächst die Grundlagen zur β^- -Strahlung gelegt werden.

Beim β^- -Zerfall wandelt sich in Kernen mit Neutronenüberschuss ein Neutron in ein Proton unter Emission eines Elektrons (β^- -Strahlung) und eines Antineutrinos um. Bei Kernen mit Neutronenmangel erfolgt die Umwandlung eines Protons in ein Neutron unter Aussendung eines Positrons (β^+ -Strahlung) und eines Neutrinos. Die Umwandlungsenergie wird im Fall von β^- -Strahlung auf das Zerfalls-Elektron und das Antineutrino gegeben. Das (Anti-)Neutrino ist ein elektrisch neutrales, dem Elektron oder Positron assoziiertes, Elementarteilchen, dessen Wechselwirkungswahrscheinlichkeit sehr gering ist. Der radioaktive β^- -Strahler bildet ein kontinuierliches Energiespektrum (von $E=0$ bis E_{\max}), wobei bei der maximalen Energie E_{\max} das Zerfalls-Elektron die gesamte Energie erhält und dies auch der maximalen (materieabhängigen) Reichweite des Elektrons entspricht. β^- -Teilchen verlieren ihre Energie in vielen Einzelstößen, also bei der Wechselwirkung mit Stoffen (z.B. Luft) durch Anregung und Ionisation der Atome oder Moleküle (Ionisationsbremsung) und durch Streuung im Coulomb-Feld des Kerns (Strahlungsbremsung). Das Teilchen wird total absorbiert, wenn es seine gesamte Energie abgegeben hat. Für das kontinuierliche Energiespektrum der β^- -Strahlung hat das folgende exponentielle Absorptionsgesetz näherungsweise Gültigkeit. Es gilt

$$N_d = N_0 * e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)s}, \quad 2.42$$

wenn N_0 die Impulszählrate ohne Absorber und N_d die Zählrate nach Absorption in der Schicht mit der Flächenmasse s [kg/m^2] ist. Hierbei beschreibt die Flächenmasse (auch Flächengewicht) eine, in der Anwendung radioaktiver Strahler häufig verwendete,

Größe, die über die Absorption von Strahlung in einer durchstrahlten Fläche bestimmter Materie eine Aussage über die hinter dieser Fläche befindlichen Masse zulässt.

Der Massenabsorptionskoeffizient μ/ρ nimmt mit wachsender Energie der β -Strahlung ab. Mit zunehmender Ordnungszahl der Stoffe wächst er. Mit der empirischen Beziehung

$$\frac{\mu}{\rho} \approx 15 * \frac{Z^{1,33}}{A * (E_{\max} [\text{MeV}])^{1,43}} \quad 2.43$$

lassen sich Einflüsse von Energie und Absorber darstellen. Z ist die Ordnungszahl und A die relative Atommasse des Absorbers. Der Massenabsorptionskoeffizient für einen beliebigen Absorber ergibt sich aus Gleichung 2.42 zu

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\ln 2}{s_{1/2}}, \quad 2.44$$

wenn $s_{1/2}$ die Flächenmasse ist, bei der die Impulsrate auf die Hälfte des ohne Absorber gemessenen Wertes verringert wird [HER92].

2.1.3.3 Beschreibung der Ionenausbeute anhand des verwendeten Tritium-Strahlers

Der hier verwendete Tritium β -Strahler mit einer „Hauptenergie“ von $\langle \varepsilon \rangle = 5,68 \text{keV}$ hat eine Aktivität von $a_c = 50 \text{MBq}$ [$\frac{\text{Zerfälle}}{\text{s}}$] [DRA03]. Die Energie, die notwendig ist, um trockene Luft zu ionisieren beträgt $w = (33,85 \pm 0,15) \text{eV}$. Für die Erzeugung eines Stickstoff-Ionenpaares liegt dieser Wert bei $w = (34,8 \pm 0,2) \text{eV}$ [ICRU79], [DIN85]. Das Ionisationspotential von N_2 liegt bei nur $15,58 \text{eV}$. Die Differenzenergie zwischen $15,58 \text{eV}$ und $34,8 \text{eV}$ wird jedoch in kinetische Energie der gebildeten Ionen umgewandelt [PEL74], [SIE99]. Die Ionisationsrate $q(x)$ bei gegebenem Abstand x von der Quelle kann mit

$$q(x) = \frac{a_c}{w} * \Delta \varepsilon(x) \quad 2.45$$

ermittelt werden.

Näherungsweise ist der mittlere Energieverlust $(-dE)$ der β -Teilchen (dem Bremsvermögen für Elektronen), den sie durch Ionisation der Gasmoleküle über eine Wegstrecke dx erleiden, über die Bethe-Bloch-Gleichung gegeben.

$$-\frac{dE}{dx} = 4\pi\alpha^2 * \frac{(\hbar c)^2}{m_e c^2} * n_0 \frac{z^2}{\beta^2} * \left[\ln \left(\frac{2m_e c^2 \beta^2}{(1-\beta^2) * I} \right) - \beta^2 \right] \quad 2.46$$

Hierbei ist

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad 2.47$$

und entspricht der Feinstrukturkonstante, $m_e * c^2 = 0,511 \text{ MeV} = \epsilon_0$ ist die Ruheenergie des Elektrons, n_0 die Elektronendichte im Material, $z * e$ die Ladung des Teilchens und $\beta = v/c$ die normierte Geschwindigkeit des Teilchens. Man kann n_0 auch ausdrücken als

$$n_0 = N_A * \rho * \frac{Z}{A}, \quad 2.48$$

wobei N_A die Avogadro-Zahl, ρ die Dichte, Z die Kernladungszahl und A die Atommasse beschreibt [BER92], [STÖ98].

Aus Gleichung 2.45 ist $\Delta\epsilon(x)$ die β -Teilchenenergie am Ort x . Sie errechnet sich aus Gleichung 2.46, welche von Leonhardt et al. für den nicht-relativistischen Fall, als zugeschnittene Größengleichung umgeformt, zu Gleichung 2.49 hergeleitet wurde.

$$-\frac{\Delta\epsilon}{\Delta x} = 0,3 * \rho * \frac{Z}{A} * \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{(x)}} * \ln \left(\frac{1,16 * \epsilon_{(x)}}{I} \right) \quad 2.49$$

I ist ein mittleres Ionisationspotential und beträgt $94,5 \text{ eV}$, ($\epsilon [\text{MeV}]$) [LEO96], [LOE00].

Ein ^3H - β -Teilchen ionisiert im Mittel

$$\langle w \rangle = \frac{\langle \epsilon \rangle}{w} \quad 2.50$$

163 Stickstoff-Ionenpaare, eine für die Ionenbilanzrechnung (siehe Kapitel 3.2.5) wichtige Größe.

2.1.3.4 Ionisationsquellen-Vergleich

In Ionenmobilitätsspektrometern gibt es eine Reihe von Ionisationsquellen, von denen einige, aber nicht alle radioaktiv sind. ^{63}Ni ist die mit Abstand am weitesten verbreitete Quelle in allen IMS-Geräten. Spezielle Untersuchungen zu ^{59}Ni und ^{63}Ni wurden 1951 von Brosi et al. durchgeführt [BRO51]. Radioaktive Quellen im Allgemeinen haben einige Vorteile. Aus wissenschaftlicher Sicht sind sie am Besten verstanden. Aus technischer Sicht ist vielmehr interessant, was sie nicht haben – sie benötigen keine

externe Stromversorgung und sie sind wartungsfrei. Tritium besitzt eine überschaubare, genügend lange Lebensdauer (die der anderen Quellen ist eher zu lang, siehe Tabelle 2.1). Alle radioaktiven Quellen sind in ihren Abmaßen klein und daher einfach in Systeme zu integrieren. Verglichen mit einer Tritium-Quelle mit einer Ionisations-Wirkungstiefe von bis zu 3mm bei Atmosphärendruck, ionisiert das Radioisotop ^{63}Ni bis zu 15mm tief [EIC04]. Daraus resultiert ein zylindrischer Aufbau der Nickelfolie in Ausbreitungsrichtung der Moleküle respektive der Ionen. Der wesentlich größere Reaktionsraum führt zu einer „unscharfen“ Startbedingung der Ionen bei Öffnung des Einlassgitters, welche mit höherem technischen Aufwand ausgeglichen werden muss. Andererseits ist die Anzahl der ionisierten Moleküle pro Zeiteinheit größer, und in Verbindung mit der ebenfalls höheren Ionisationsenergie von ^{63}Ni im Gegensatz zu ^3H , die gesamte Ionenausbeute pro „Einlasspuls“ ebenfalls.

| Strahlerart | Chem. Element | Max. Energie [keV] | Ionisationsenergie [keV] | Wirkungstiefe [mm] | Ionenpaare [$\text{N}_2/\text{Teil.}$] | Halbwertszeit [a] | Freigrenze* [MBq] |
|-------------|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|--|-------------------|-------------------|
| β | ^{63}Ni | 67 | 17 | 6-15 | ~486 | 100 | 100 |
| β | ^3H | 18,7 | 5,68 | 3 | ~163 | 12,3 | 1000 |
| α | ^{241}Am | 5640 | 1880 | 1 | n.b. | 432,6 | 0,01 |

Auflösung →

n. b. = nicht bekannt, * Stand 2006

Tabelle 2.1: Vergleich radioaktiver Ionisationsquelle in IMS-Geräten

Die in der Arbeit verwendete Tritium-Quelle ist die einzige der drei (in IMS-Geräten) verwendeten Ionisationsquellen, die mit nur 50MBq Aktivität sogar weit unterhalb der in Deutschland zulassungspflichtigen Freigrenze liegt. Mit ihrer geringen Aktivität erzeugt sie aber auch am wenigsten Ionenpaare pro β -Teilchen, wie in Tabelle 2.1 ersichtlich ist.

Zu den radioaktiven Ionisationsquellen im IMS wie ^3H , ^{63}Ni , das mittlerweile auch in miniaturisierten IMS-Geräten zum Einsatz kommt [TEE01] und ^{241}Am [NAG98], kommen auch eine Reihe anderer Quellen, wie UV-Lampen mit Energien von 10,6eV [KAN01], [STE02b], sowie 8,5eV und 11,7eV [BAU06] zur Anwendung. Xenon-Blitzlampen wurden bereits verwendet [LI01b]. Ebenso wurden LDA (laser desorption/ionization) mit UV-Ionisation [ROC98] und Mikro-Chip-Laser-Ionisation

mit ^{63}Ni [KUN03] verglichen, als auch Versuche mit Excimer-Lasern zur Ionisation unternommen [DOG97].

Die Arbeitsgruppe um Borsdorf et al. nimmt systematisch ganze Messreihen mit ^{63}Ni , CDI (corona discharge ionization) und PI (photo ionization) auf und vergleicht diese [BOR00]. Seit der Einführung der ESI (electrospray ionization) durch Fenn et al. [YAM84] wird auch diese Quellenform mit eigener Ionen-Optik weiter entwickelt [SCH02].

2.2 Massenspektrometrie

Das grundlegende Prinzip der Massenspektrometrie ist, Analytmoleküle in Analytationen zu überführen, sie zu beschleunigen und gemäß ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/z) zu trennen und letztendlich zu detektieren. Solche Ionen können dabei einfach ionisierte Atome, Cluster, Moleküle oder ihre Fragmente sein.

Massenspektrometer bestehen immer aus drei Teilkomponenten, der

- Ionenerzeugung und -beschleunigung,
- Ionentrennung und der
- Detektion von Ionen.

2.2.1 Ionenerzeugung (Ionisationsquelle) und -beschleunigung

Man unterscheidet zwischen harter und weicher Art der Ionisation. Bei der harten Methode werden Moleküle bei der Ionisation fragmentiert – der Fragmentierungsgrad ist hoch. Hierzu zählt die Elektronenionisation (EI). Bei der weichen Methode ist der Fragmentierungsgrad gering. Quellen dieser Art sind die chemische Ionisation (CI), die Matrix-unterstützte-Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) und die Elektrospray-Ionisation (ESI). Wahlweise zu harter oder weicher Ionisation kann auch zwischen direkter oder indirekter Ionisation unterschieden werden. Bei der direkten Ionisation werden die Analytmoleküle direkt durch Auftreffen von Elektronen, schnellen Teilchen oder elektromagnetischer Strahlung ionisiert. Bei der indirekten Methode wird, wie bereits im Kapitel 2.1.3.1 beschrieben, zunächst ein Reaktantmolekül ionisiert, welches dann mit dem Analytmolekül ein Addukt, also ein Produktion bildet [KUL06]. Hierzu wurden einige Beispiele in vorherigen Kapiteln genannt.

Die Ionenbeschleunigung bildet ein räumlich enges Konstrukt mit der Ionisationsquelle wie in Abbildung 2.5 am Beispiel einer schematischen EI-Quelle dargestellt ist.

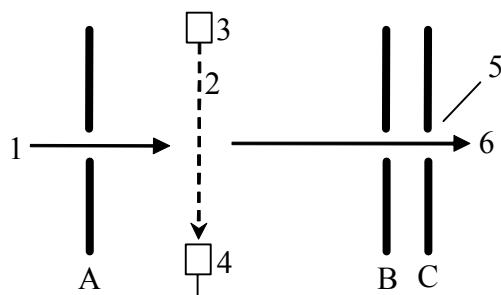


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer EI-Quelle

Die in der Zeichnung ausgewiesenen Beschriftungen bedeuten: 1) Einlass der Analytmoleküle, auch möglich als „Jet“, 2) Elektronenstrahl, 3) Kathode, 4) Anode, 5) Austrittsspalt, 6) Ionenstrom, A-C) Beschleunigungspotentiale [BUD98]. Mögliche orthogonal zum Ionenstrahl positionierte Magneten sind zugunsten der Übersichtlichkeit in Abbildung 2.5 nicht dargestellt.

Zunächst werden Analytmoleküle vom Elektronenstrahl der EI-Quelle ionisiert. Die entstandenen Analytationen müssen in eine bestimmte Ausgangsposition (mittels eines schwachen elektrischen Feldes an Platte A) gebracht werden, bevor sie dann über ein elektrisches Potentialgefälle (Platten B und C) aus der Ionisationsquelle heraus beschleunigt werden. Dabei erfahren die Analytationen eine Geschwindigkeit v , die von der Ionenmasse m und der Ionenladung $e \cdot z$, als auch von der angelegten Beschleunigungsspannung U abhängig ist. Dieser Zusammenhang ist in den Gleichungen 2.51 und 2.52 dargestellt.

$$E_{\text{kin}} = ezU = \frac{1}{2}mv^2 \quad 2.51$$

$$v = \left(\frac{2ezU}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.52$$

2.2.2 Ionentrennung

Bei der Ionentrennung unterscheiden sich die Arten der Massenspektrometer grundlegend in ihrem Aufbau. Ionentrennung basiert immer auf dem Effekt statischer oder dynamischer elektrischer oder magnetischer Felder. Oder sie nutzen einen feldfreien Raum. Die zwei in dieser Arbeit genutzten Trennverfahren werden im Folgenden beschrieben.

2.2.2.1 Quadrupol-Massenspektrometrie (QP-MS)

Quadrupol-Massenspektrometer sind in der Lage, Massenscans durchzuführen, d. h. sie messen Massen (m/z) nacheinander. Das Prinzip des QP-MS beruht auf der Stabilität der Flugbahn der Ionen, wobei für Ionen eines m/z -Verhältnisses nur eine stabile Trajektorie auf dem Flug durch den Massenanalysator existiert. Ionen anderer Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse werden dermaßen abgelenkt, dass sie gegen die Quadrupol-Stäbe stoßen und dort entladen werden. Es handelt sich also auch bei einem Quadrupol-Massenspektrometer um einen Massenfilter [EHL03].

Grundsätzliche Vorteile von QP-MS-Geräten sind:

- Durch das Messen nur eines m/z -Verhältnisses in einem Zeitbereich und durch den mit der Ionenquelle linearen Betrieb des QP-MS sind Spektren selbst bei einer geringen Anzahl Ionen noch aufnehmbar.
- Das Auflösungsvermögen ist hoch ($R \sim 2000$).
- QP-MS-Geräte sind für schlechte Vakua geeignet.

Ein Nachteil von Quadrupol-Massenspektrometern ist der relativ geringe maximale Massenbereich von $m/z_{\max} \sim 4000$.

Ein Quadrupol ist so aufgebaut, dass sich zwei der vier quadratisch angeordneten hyperbolischen (ideal) oder zylindrischen Stäbe diagonal genau gegenüberliegen. Diese beiden Stäbe sind elektrisch miteinander verbunden, wie aus Abbildung 2.6 ersichtlich ist.

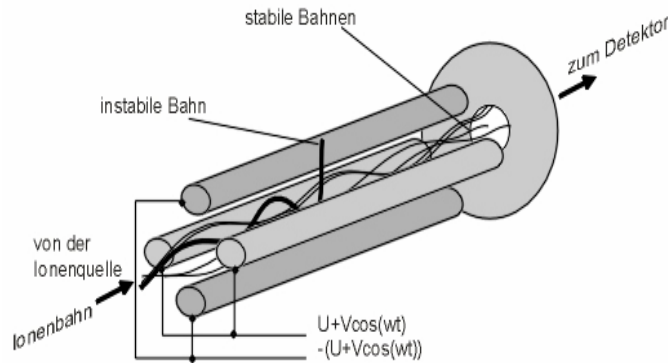


Abbildung 2.6: Ein Quadrupol-Massenspektrometer - Aufbau

Legt man an diese Stäbe eine Superposition aus positivem Gleichspannungsfeld und einem Wechselfeld, so folgen positive leichte Ionen eher dem Wechselfeld, wobei sie entsprechend der Amplitude des Feldes und ihrer eigenen Masse wahlweise transmittiert oder herausgelenkt werden. Schwerere Ionen werden durch das Gleichspannungsfeld eher auf der Mittelachse gehalten.

Auf das andere diagonal zueinander liegende Stabpaar überlagert man ein negatives Gleichspannungsfeld mit einem um 180° verschobenen Wechselfeld (im Bezug zum ersten Wechselfeld). Hier werden nun die schwereren Ionen vom negativen Gleichspannungsfeld nach außen abgelenkt. Leichtere Ionen werden vom positiven Feld der Wechselfeld zur Mitte der vier Stäbe hin abgelenkt.

Durch das Sperren großer Massen durch ein Stabpaar und kleiner Massen durch das andere Stabpaar werden je Wechselfeld-/Gleichspannungskombination immer nur Ionen eines m/z -Verhältnisses durch die Stäbe zum Detektor transmittiert. Die Frequenz der Wechselfeld, bei der es sich um eine Radiofrequenz (RF) handelt, bleibt hierbei konstant. Nur die Amplituden der Spannungen werden verändert. Betrachtet man für ein Quadrupol zunächst die Überlagerung des Wechselfeldes $V \cos \omega t$ (V entspricht der Amplitude, ω der Frequenz) mit dem Gleichspannungsfeld U , so ergibt sich für das Potential:

$$\Phi_0 = U + V \cos \omega t \quad 2.53$$

Aus dieser Gleichung lassen sich entsprechend der Theorie der Mathieu-Gleichungen folgende Ionen-Bewegungsgleichungen für x - und y -Auslenkung ableiten.

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{ex}{r_0^2} (U + V \cos \omega t) \quad 2.54$$

$$m \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{ey}{r_0^2} (U + V \cos \omega t) \quad 2.55$$

Hierbei ist r_0 der halbe Abstand zweier diagonalen Stäbe siehe Abbildung 2.7.

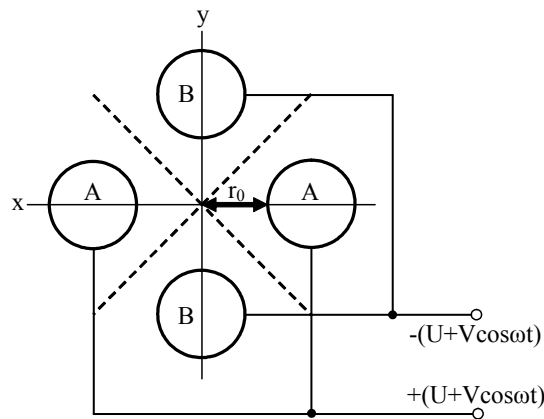


Abbildung 2.7: Ein Quadrupol im Querschnitt

Bei schneller Variation der Spannungen kann entsprechend schnell ein Massenspektrum über einen gegebenen Massenbereich erstellt werden.

Für das Auflösungsvermögen ist eine exakte Bearbeitung der Quadrupol-Stäbe sowie die Stabilität der veränderlichen Spannungen entscheidend [GRO04], [MAR89].

2.2.2.2 Flugzeit-Massenspektrometrie (ToF-MS)

Das Prinzip der Flugzeit-Massenspektrometrie ist im Grunde recht einfach. Analytationen starten ihren Flug optimaler Weise am gleichen Ort und zur gleichen Zeit. Sie werden durch ein gepulstes, elektrisches Feld beschleunigt und driften entlang einer Strecke L durch den feldfreien Raum eines Flugrohres. Mit Bezug auf ihr unterschiedliches m/z -Verhältnis erreichen die leichteren Ionen früher den Detektor, als die schwereren Ionen. Ein solches System, bei dem die Ionen vom Ort ihrer Entstehung gerade auf den Detektor zudriften, wird Linear-ToF-MS genannt (siehe Abbildung 2.8).

Grundsätzliche Vorteile von ToF-MS-Geräten sind:

- Jeder Puls, wahlweise der der Ionisationsquelle oder der des elektrischen Feldes (abhängig vom Aufbau), erzeugt ein komplettes Massenspektrum innerhalb von Mikrosekunden.
- Der m/z -Bereich ist theoretisch unbegrenzt.
- Die Transmission eines ToF-MS ist sehr hoch (>90%), und somit ist die Empfindlichkeit sehr hoch.

Ein Nachteil bei der Aufnahme eines gesamten Massenspektrums mit nur einem Puls ist die sehr hohe Anzahl von Ionen, die benötigt wird, um sich auf mehrere Massebereiche aufzuteilen.

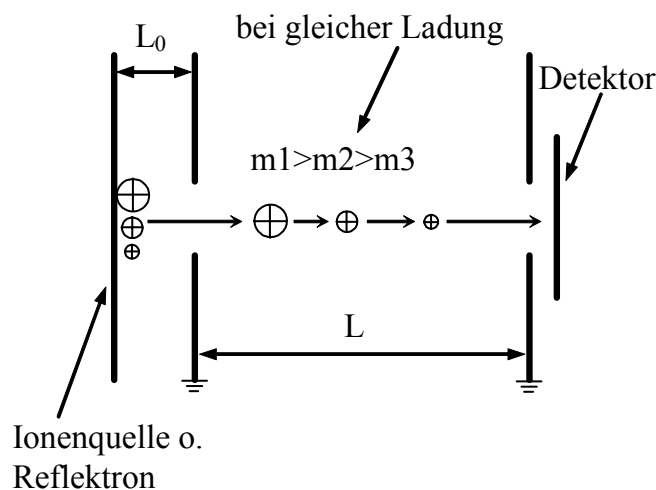


Abbildung 2.8: Prinzipbild eines einfachen Linear-ToF-MS

In Abbildung 2.8 entspricht L_0 der Beschleunigungsstrecke und L der Strecke im feldfreien Raum. In Gleichung 2.51 wurde bereits die kinetische Energie eines Ions aufgezeigt. Formt man diese Gleichung nach der Geschwindigkeit v um, so erhält man Gleichung 2.52, die hier der besseren Übersichtlichkeit wegen nochmals dargestellt wird.

$$v = \left(\frac{2ezU}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.52)$$

Man erkennt bereits, dass sich v umgekehrt proportional der Quadratwurzel von der Masse m_i verhält. Mit der einfachen Beschreibung $v=L/t$, mit dem Weg L und der Zeit t ergibt sich für die Driftzeit im feldfreien Raum

$$t = \frac{L}{\left(\frac{2ezU}{m_i}\right)^{\frac{1}{2}}}. \quad 2.56$$

Die weitere Umformung dieser Gleichung ergibt die Proportionalität

$$t = \frac{L}{(2eU)^{\frac{1}{2}}} * \left(\frac{m_i}{z}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad 2.57$$

wobei die Flugzeit t direkt der Masse und der Ladung gegenübersteht. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass das Indize i bei der Masse aussagt, dass es sich hierbei um die Ionenmasse [kg] pro Ladung z handelt. Eine Verwechslung mit dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z , bei dem m bereits durch z dividiert ist, soll durch dieses Indize ausgeschlossen werden. Die Darstellung m_i/z ist wie folgt:

$$\frac{m_i}{z} = \frac{t^2 * (2eU)}{L^2}. \quad 2.58$$

Soll das Ion mehrfach geladen sein, so ist ebenso aus Gleichung 2.57 zu erkennen, dass zum Beispiel eine Ladung $z=2$ zu einer Wurzel-aus-2-fachen Verkürzung, ein dreifach geladenes Ion zu einer Wurzel-aus-3-fachen Verkürzung der Ionendriftzeit führen würde [GRO04], [COT97]. Nun entspricht die Gleichung 2.57 aber noch nicht ganz der gesamten Flugzeit, sondern nur der Driftzeit (t_D) im feldfreien Raum. Hinzu kommt noch ein Anteil aus der Beschleunigungsstrecke (t_B), als auch ein kleiner Anteil aus der Ionisationspulsbreite (t_P). Die Gesamtdriftzeit ergibt sich zu

$$t_{\text{ges}} = t_P + t_B + t_D. \quad 2.59$$

Ein sehr ausführlicher mathematischer Theorieteil zu diesem Thema kann bei Uphoff [UPH02] gefunden werden.

Bisher wurden einige idealisierte Voraussetzungen angenommen. Wir können annehmen, dass Ionen nicht als Delta-Puls gebildet werden, sie nicht am gleichen Ort zur gleichen Zeit starten. Vielmehr ist der Ionisationspuls von endlicher Dauer, was zu einem Fehler, der Zeitunschärfe, führt. Diese bleibt über die gesamte Ionendriftzeit erhalten. Der Ionisationsort kann vom Ionen-„Startpunkt“ im ToF-MS abweichend sein. Dies führt zu einer Verteilung der Ionen. Selbst bei Ionisation direkt am Ursprung der

Driftstrecke kommt es durch Diffusions- und Abstoßungsprozesse zu einer räumlichen Verteilung. Dies ist die Ortsunschärfe. Kommt es bei der Ionisation, z.B. mittels Laser, zu einer Beschleunigung der Ionen, das heißt es wird kinetische oder thermische Energie auf das Ion übertragen, so spricht man von Impulsunschärfe. Ionendissoziation ist ebenfalls eine Quelle der Impulsunschärfe [EHL03]. Auf den Gebieten zur Einschränkung dieser Fehler wurden jedoch schon sehr früh Anstrengungen unternommen. So haben zum Beispiel Wiley und McLaren schon 1955 ein zweistufiges Abzugsfeld für Ionen beschrieben, welches den Ortsfokus in den feldfreien Raum verlegt [WIL55]. Seitdem gab es eine ganze Vielzahl von neuen Geräteentwicklungen. Beispielsweise wurden Flugrohre um 90° gewinkelt zum Ioneneinlasssystem gebaut. Die Ionen müssen nun über einen Ionenspiegel gebremst und über einen „Repeller“ in den feldfreien Raum beschleunigt werden. Hierzu wurden bereits mindestens dreistufige Abzugs- und Fokussierfelder verwendet. Solch ein gewinkelter Aufbau wird orthogonal-ToF-MS (o-ToF-MS) genannt und ist bei Hieftje et al. [RAY01] zu finden. Zur weiteren Auflösungserhöhung dienen Reflektoren, welche am Ende der Driftstrecke des Flugrohres eine Umkehr der Ionen bewirken, sodass diese auf dem neben dem Repeller angeordneten Detektor auftreffen. Hierbei haben die Ionen bei gleichen Geräteabmaßen die annähernd doppelte Weglänge und gemäß Gleichung 2.57 eine längere Driftzeit (die aber hier von weiteren Faktoren abhängt) durchlaufen, was zu einer besseren Trennung unterschiedlicher m/z führt. Ein weiterer Vorteil des so genannten Reflektrons ist, dass es unterschiedliche kinetische Energien von Ionen gleicher Masse und Ladung durch unterschiedlich tiefes Eintauchen in das Bremsfeld des Reflektrons (kurz: durch unterschiedliche Flugbahnen) auskorrigiert. Auch dies erhöht die Auflösung des Reflektron-ToF-MS (Re-ToF-MS) [TAN88].

2.2.3 Ionendetektion

Die für die Ionendetektion verwendete Technik hängt vom Umgebungsdruck bzw. Vakuum, dem gewünschten Verstärkungsgrad des Detektors (Empfindlichkeit) oder auch der Auflösung ab. Es sollen drei Detektoren vorgestellt werden.

- a) Der einfachste der Detektoren ist ein **Faraday-Detektor** (Faraday-Cup). Er besteht einzig aus einer Elektrode (z.B. einer Kupferplatte). Ionen, die auf diese

Elektrode treffen, entladen sich auf ihr. Daraus resultiert ein schwacher elektrischer Strom (typ. pico-Ampere), der mittels eines Verstärkers verstärkt und in eine Messspannung gewandelt wird. Für genügend große Ionenströme sind Faraday-Cups noch immer in Anwendung. Sie werden in allen Ionenmobilitätsspektrometern eingesetzt. Vorteil: Abgesehen vom Verstärker benötigt man nur eine Metallplatte.

- b) **Kanal-Elektronen-Verstärker** (Channel Electron Multiplier (CEM) oder kurz: **Channeltron**) gehören zu den so genannten Sekundär-Elektronen-Vervielfachern (SEM), sind jedoch kompakter und kostengünstiger als typische diskrete SEM's. Ankommende Analytione treffen auf die schräge Oberfläche des Kanals. Bei diesem Aufprall werden Elektronen aus der obersten Schicht herausgelöst (die Sekundärelektronen). Diese werden entlang eines elektrischen Potentialgefälles (typ. ca. 2kV) in den Kanal hinein beschleunigt, treffen auf Wandungen und lösen ihrerseits mehrere Elektronen heraus, die auch beschleunigt werden. Dieser Vorgang wiederholt sich durch den gesamten Kanal, der meist zu einem Halbkreis geformt ist und sich zum Ausgang hin verjüngt. Die Oberfläche der Innenseite des Channeltrons besteht aus Silikon-Oxid über einer leitfähigen Schicht Blei-Oxid. Die Verstärkung liegt bei etwa 10^8 . Solche Channeltrons finden in den meisten Quadrupol-Massenspektrometern Anwendung.
- c) **Mikrokanalplatten** (Micro Channel Plate (MCP), mitunter auch Multi Channel Plate) folgen dem gleichen physikalischen Prinzip der Channeltrons. Hier handelt es sich um lineare Kanäle mit Durchmessern im Mikrometer-Bereich. Millionen dieser Mikrokanäle sind parallel unter einem geringen Winkel zur senkrechten Ionen-Einfallebene angeordnet und verstärken das Ionensignal ebenfalls durch kaskadenartiges Herausschlagen und Vermehren von Sekundärelektronen bei angelegter Hochspannung (ca. 2kV). Die Verstärkung einer MCP liegt bei etwa 10^4 und kann durch eine weitere, im Winkel entgegengesetzt angeordnete, MCP auf ca. 10^6 - 10^7 erhöht werden. Diese Anordnung heißt Chevron-Platte (chevron= zickzack, winklig). Durch eine wiederum entgegengesetzt angeordnete Platte (z-stack) wird die Verstärkung auf maximal

10^8 vergrößert [GRO04]. Diese MCP's finden in vielen Time-of-Flight-Massenspektrometern ihre Anwendung.

Channeltrons und MCP's dürfen nur im Hochvakuum betrieben werden, da andernfalls die zum Beispiel bei Atmosphäre in sehr großer Menge einschlagenden Neutralteilchen den gleichen Elektronenverstärkungseffekt bewirken und dies zum sehr kurzfristigen Altern dieser nicht eben günstigen Detektoren führen würde.

Kapitel 3

3 Allgemeiner theoretischer und experimenteller Teil

In diesem Kapitel sollen allgemeine theoretische und experimentelle Fragestellungen erläutert werden, die sich jedoch speziell mit der Kopplung von Ionenmobilitätsspektrometern (Atmosphärendruck-Apparate) mit Massenspektrometern (Hochvakuum-Apparate) beschäftigen. Diese Fragestellungen sind wichtige Komponenten der gesamten Kopplung, müssen jedoch nicht spezifisch zugeordnet werden.

3.1 Kopplung eines Ionenmobilitätsspektrometers mit einem Massenspektrometer – Das Gesamtkonzept

Um die Komplexität einer Aufgabe, wie hier der IMS-MS-Kopplung, nicht zum Anlass zur Verzweiflung zu nehmen, ist ein möglicher Weg, Aufgabengebiete in Teilbereiche zu untergliedern. Eine solche Trennung von Teilproblemen aus dem Gesamtkomplex kann mit Blockdiagrammen realisiert werden. Das in Abbildung 3.1 dargestellte Blockdiagramm stellt die Komponenten eines nahezu marktreifen Produktes dar. In dieser Arbeit ist die Aufgabe ein wenig enger gesteckt. Es geht nicht um die Entwicklung eines Produktes, sondern um die wissenschaftliche Beschreibung grundlegender Erscheinungen innerhalb einiger Teilbereiche des Gesamten. Diese Teilbereiche sind in der Abbildung in „blau“ dargestellt und zeigen die Verknüpfungen untereinander. Die zusätzlich „grau“ unterlegten Felder repräsentieren entwicklungsaufwändige Komponenten. Die in „fett“ beschriebenen blauen Felder zeigen die Hauptkomponenten der IMS-MS-Kopplung.

In diesem Kapitel wird also zunächst auf den Aufbau des Ionenmobilitätsspektrometers eingegangen. Erst nachfolgend, weil dann bereits einige Begriffe des IMS geklärt sind, wird das Probeneinlasssystem beschrieben. Die Problematik der Trennung der Vakua im Interface wird hier allgemein und in folgenden Kapiteln im Speziellen beschrieben. Des Weiteren wird eine Abschätzung der Anzahl transmittierter Ionen an unterschiedlichen Positionen gegeben.

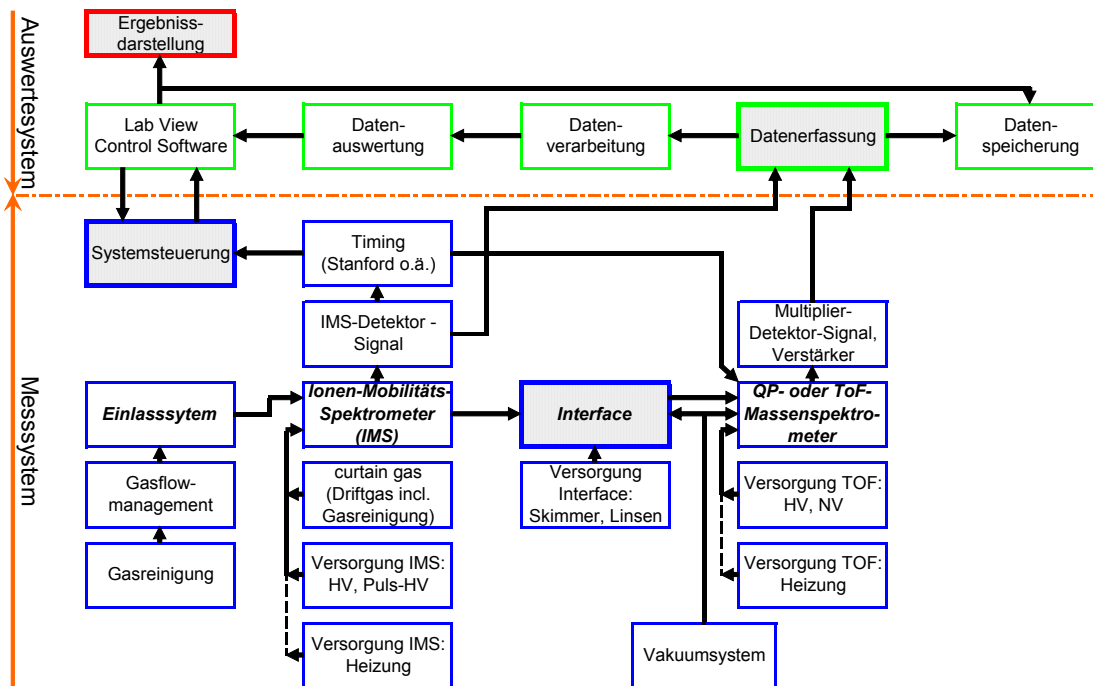


Abbildung 3.1: Blockdiagramm IMS- (QP- oder ToF-) MS

3.2 Kopplung eines Ionenmobilitätsspektrometers mit einem Massenspektrometer – Einige Teilbereiche

3.2.1 Das IMS im Aufbau

Um Messungen unterschiedlicher Art durchzuführen, werden hier zwei verschiedene Ionenmobilitätsspektrometer verwendet.

Beim ersten Gerät handelt es sich um das kommerziell erhältliche IMS5000 der Firma Dräger Safety. Primär ist dieses Gerät auf die Anwendung hin entwickelt. Forschung, die dieses IMS selber betrifft, sei es die Veränderung von Parametern oder Dimensionen, ist nicht möglich.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das bereits erwähnte zweite IMS modular entwickelt. Es bietet eine Reihe Möglichkeiten der Flexibilität, auf die im Weiteren eingegangen wird. Ferner ist es in Teilen an das originale Dräger IMS angelehnt, sodass Messergebnisse vergleichbar sind. Beide IMS werden mit identischen Tritium-Quellen betrieben. Ein IMS-Prinzipbild ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die allgemeine Funktionsweise wurde bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben. An dieser Stelle soll nun die Umsetzung erläutert werden.

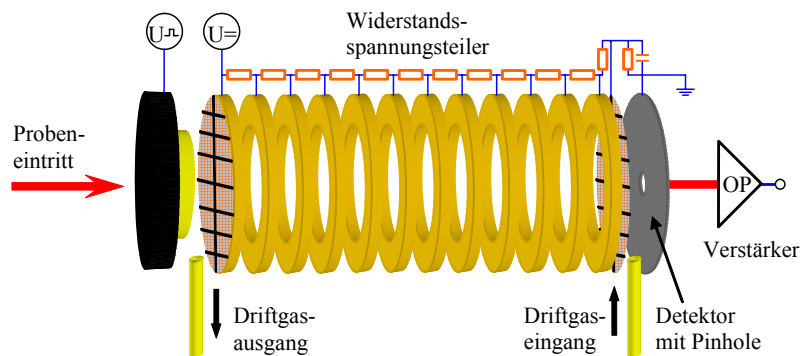


Abbildung 3.2: Prinzipbild eines Ionenmobilitätsspektrometers

Das hier genutzte Eigenbau-IMS hat folgende Spezifikationen: Die Ionisationsquelle ist ein radioaktiver ^3H - β -Strahler mit einer Aktivität vom 50MBq. Der Reaktionsraum hat eine Tiefe von 2mm. Der Abstand zwischen dem Einlassgitter (auf der linken Seite in Abb. 3.2) und dem Aperturgitter (auf der rechten Seite) beträgt 56,5mm. Der Innendurchmesser des IMS ist 18mm. Das Aperturgitter hat einen Abstand von 0,7mm zum Detektor des IMS. Das Driftgas wird hinter dem Aperturgitter eingelassen und strömt entgegen den Ionen in Richtung Ionisationsquelle, wo sich der Driftgasausgang befindet. Die Spannungsversorgung über dem Widerstandsspannungsteiler beträgt 2000V Gleichspannung, wobei das Einlassgitter nicht geschaltet wird, sondern statisch ist. Um die Molekülionen aus dem Reaktionsraum heraus in den Driftraum zu leiten, ist es notwendig die Ionen durch das Einlassgitter hindurchzudrücken. Dieses wird

realisiert, indem die β -Quelle mit einem den 2000V Gleichspannung überlagerten 400V-Pusher-Puls versorgt wird (Pulsdauer $80\mu\text{s}$, Periodendauer 56ms). Die sich nun im Driftraum befindenden Ionen driften entsprechend ihrer Mobilität und dem Potentialgefälle in Richtung Detektor, wo sie driftzeitaufgelöst detektiert werden. Ein Dräger-IMS mit Flansch für eine Kopplung ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Das hier beschriebene Eigenbau-IMS kann in Abbildung 3.4 in bereits montiertem Zustand gesehen werden.

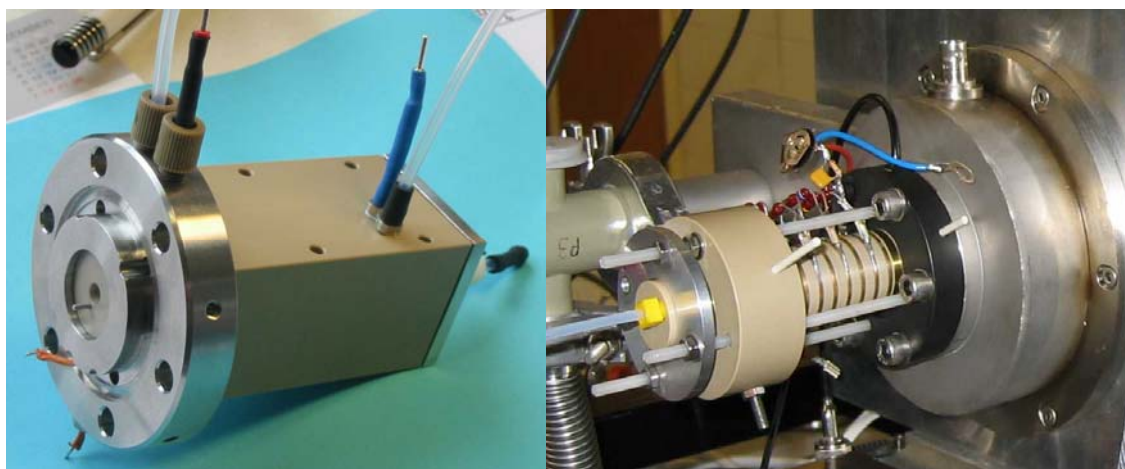


Abbildung 3.3: (Bild links) Modifiziertes Dräger IMS5000 mit Flansch

Abbildung 3.4: (Bild rechts) Eigenbau-IMS im modularen Aufbau mit externer Beschaltung

3.2.2 Probenzufuhr

Äußere physikalische Einflüsse, wie Druck und Temperatur konstant zu halten, ist die Grundlage vieler Messsysteme. Mit dem in Abbildung 3.5 dargestellten Aufbau zur Probenzufuhr kann der für Messreihen wichtige Feuchtigkeitsanteil reguliert werden.

Die Anschlüsse am Ionenmobilitätsspektrometer teilen sich in zwei Bereiche auf:

- a) Den Driftgaskreislauf: Die Versorgung erfolgt mittels Druckluft (6bar). Sie verläuft über den Druckminderer (2bar) durch ein Molekularsieb (3\AA) zu einem Volumenstromregler (Mass-Flow-Controller, MFC) und schließlich zum Driftgaseingang des IMS.
- b) Die Generierung des Probengases: Die Versorgung erfolgt hier mittels Druckluftflasche (synthetische Luft). Es erfolgt eine Aufteilung in zwei parallele MFC's zur Erzeugung einstellbarer Luftfeuchtigkeit. Beide MFC-Ausgänge werden wieder

zusammengeführt, wobei Mass-Flow-Controller 1 (MFC1) durch einen Humidor geführt wird. Der Humidor besteht aus einem mit Wasser gefüllten luftdichten Gefäß, in das der Eingangsschlauch bis unter die Wasseroberfläche eingebracht wird. Der Ausgangsschlauch endet oberhalb der Wasseroberfläche.

Als Beispiel der Luftfeuchtemischung kann

- MFC1 (feucht) auf 50ml/min Anzeigewert eingestellt werden und
- MFC2 (trocken) auf 50ml/min Anzeigewert eingestellt werden.

Dies entspricht 100ml/min Gesamtvolumenstrom und könnte einem 100% Anzeigewert gleichgesetzt werden. Die Feuchte beträgt bei einem Verhältnis von 1:1 = 50%. Durch die Mass-Flow-Controller kann sowohl das Trocken/Feuchte-Verhältnis als auch der Gesamtvolumenstrom reguliert werden.

Im nächsten Schritt wird ein Kolbenprober integriert, durch den das Probengas eingelassen wird. Dosiert wird der Kolbenprober durch einen Perfusor, ein Gerät mit dem man eine konstante Vorschubgeschwindigkeit des Glaskolbens einstellen kann. Das Gemisch aus definiert feuchter Luft und Probengas gelangt nun über eine Vigreux-Kolonne zum Probeneinlass des Ionenmobilitätsspektrometers.

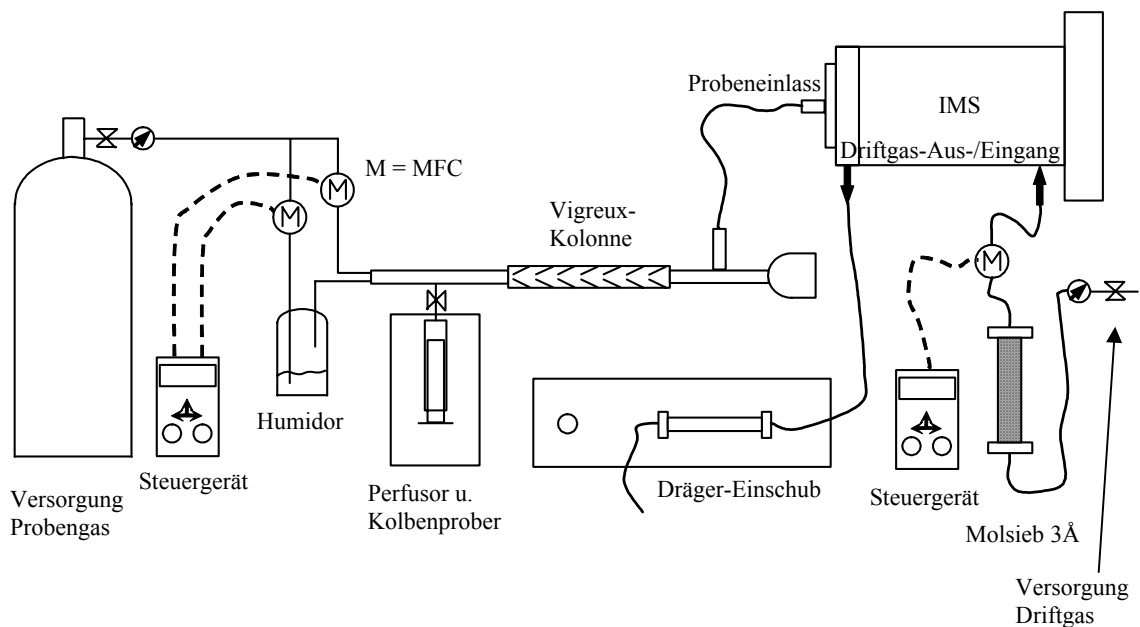


Abbildung 3.5: Die Probenaufbereitung

Eine Möglichkeit, mit geringerem Aufwand eine erste Signalantwort am Detektor des IMS zu erhalten, ist der direkte Anschluss der Art: Gasversorgung – Molekularsieb – MCP – Headspace-Probe. Unter Headspace versteht man ein Verfahren bestehend aus einem Gefäß mit einer leicht verdampfenden Probe (also mit geeignet hohem Dampfdruck). In diesem Gefäß werden Ein- und Ausgangsschlauchseite jeweils oberhalb des Flüssigkeitsspiegels positioniert. Der eingestellte Volumenstrom des MFC transportiert so nur Probenmoleküle in der Gasphase und das entsprechende Transportgas selber zum Ausgang des Gefäßes. Der Ausgangsschlauch wird mit dem Probeneinlass des Ionenmobilitätsspektrometers verbunden.

3.2.3 Trennung der Vakua mittels mehrstufiger Pumpsysteme

Soll eine Atmosphärendruck-Apparatur an eine Hochvakuum-Apparatur gekoppelt werden, so wird dies im Allgemeinen über ein mehrstufiges (oder differentielles) Pumpensystem geschehen. Von verschiedensten ein- bis dreistufigen Systemen berichtet die Literatur, wobei die Anzahl der Stufen der Anzahl der Vakuumschritte hinter der Atmosphärendruckstufe entspricht. Das notwendige zu erreichende Vakuum hängt davon ab, in welchem Druckbereich der Detektor des nachfolgenden Massenspektrometers betrieben werden muss. Die Anzahl der Pumpstufen hängt mit der Größe der zur Verfügung stehenden Vakuumpumpen zusammen. Von entscheidender Bedeutung ist auch die Größe der Öffnung von der Atmosphärenseite in die erste Vakuumzone. Diese Abhängigkeiten sollen im Folgenden beschrieben werden.

Der Faraday-Detektor des Ionenmobilitätsspektrometers bildet, versehen mit einem Loch in der Mitte, direkt die erste Trennung zwischen dem Atmosphärendruck (p_0) einerseits und einem Vakuum (p_1) auf der anderen Seite. Dieses Vakuum richtet sich nach dem Lochdurchmesser. Das Loch im Detektor wird als Pinhole bezeichnet, da es sich zumeist um ein sehr kleines Loch mit Durchmesser (10-500) μm handelt. Der Druckunterschied in den beiden Kammern führt zum Strömen des Gases in Richtung der ersten Vakuumstufe. Um einen Strömungsabriss bzw. eine Verwirbelung des Gasstromes hinter dem Pinhole zu vermeiden, erweist sich ein Kegelöffnungswinkel von (22-24) $^\circ$ als optimal. Ein bekannter Vertreter solcher linearen Strömungssysteme ist die „Venturi-Düse“.

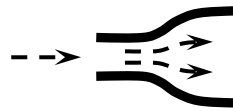


Abbildung 3.6: Venturi-Düse

Mit einem weiteren, auch in dieser Arbeit untersuchten Ansatz bezüglich der Pinhole-Geometrie beschäftigte sich 1984 die Gruppe um Miller et al. [MUR84] sowie Campargue [CAM84]. Ein Pinhole mit einem Längen- / Durchmesser-Verhältnis $(L/D) \geq 2$ zeigte die besten Transmissionseigenschaften. In dieser Arbeit wird das

Konzept des Pinholes weiter verfolgt. Alternative Iontentransmissionskonzepte werden im nachfolgenden Kapitel besprochen.

Innerhalb und hinter dem Pinhole haben die Moleküle die größte Geschwindigkeit und folgen einer geraden Linie. Der Molekülstrom ist in der Nähe der Rotationsmittelachse des Pinholes am stärksten. Diese Bewegung wird direkte Bewegung genannt. Durch das Abpumpen von Molekülen in einem gewissen Abstand vom Pinhole, innerhalb der ersten Vakuumstufe, geht diese direkte Bewegung in eine zufällige, regellose Bewegung über. Der Übergang zwischen direkter und regelloser Bewegung ist die „shock wave“. In ihr ereignen sich zahlreiche Stöße zwischen Neutralmolekülen und Ionen, was Streuungen beider Stoßpartner zur Folge hat. Die Grenzen dieser shock wave sind nahezu tonnenförmig abgerundet und bilden die „barrel shock wave“. Innerhalb der barrel shock wave zwischen dem Pinhole und der „Mach disk“ befindet sich die „zone of silence“ (siehe auch Abbildung 3.7.A).

Zur Beschreibung der Transmission von Molekülen durch das Pinhole in diesen Bereich ist mit $\gamma = c_p/c_v$ zunächst das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten c_p bei konstantem Druck und c_v bei konstantem Volumen zu berechnen. Mit diesem Verhältnis kann für viskose Strömungen über

$$f(\gamma) = \gamma^{\frac{1}{2}} * \left[\frac{2}{\gamma + 1} \right]^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad 3.1$$

der Gasfluss U_0 durch ein Pinhole zu

$$U_0 = \frac{\pi * f(\gamma) * N_A * D_0^2 * p_0}{4 * (M * R * T_0)^{\frac{1}{2}}} \quad 3.2$$

berechnet werden. Hierbei ist N_A die Avogadro Zahl, D_0 der Pinhole-Durchmesser und p_0 der IMS-Druck ($1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ kg} * \text{m}^{-1} * \text{s}^{-2}$). M ist das Molekulargewicht des Gases und R die molare Gaskonstante sowie T_0 die Temperatur des Gases im IMS. Weiterhin kann der Durchfluss durch den ersten Skimmer U_s mit

$$U_s = U_0 * f(\gamma) * \left(\frac{D_s}{X_s} \right)^2 \quad 3.3$$

ermittelt werden, wobei D_s der Durchmesser der Skimmeröffnung und X_s der Abstand zwischen Pinhole und Skimmer ist. Die in Gleichung 3.2 und daraus resultierend in

Gleichung 3.3 berechneten Durchflussmengen und separat ermittelten experimentellen Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung, wie Olivares et al. berichtet hat [OLI85].

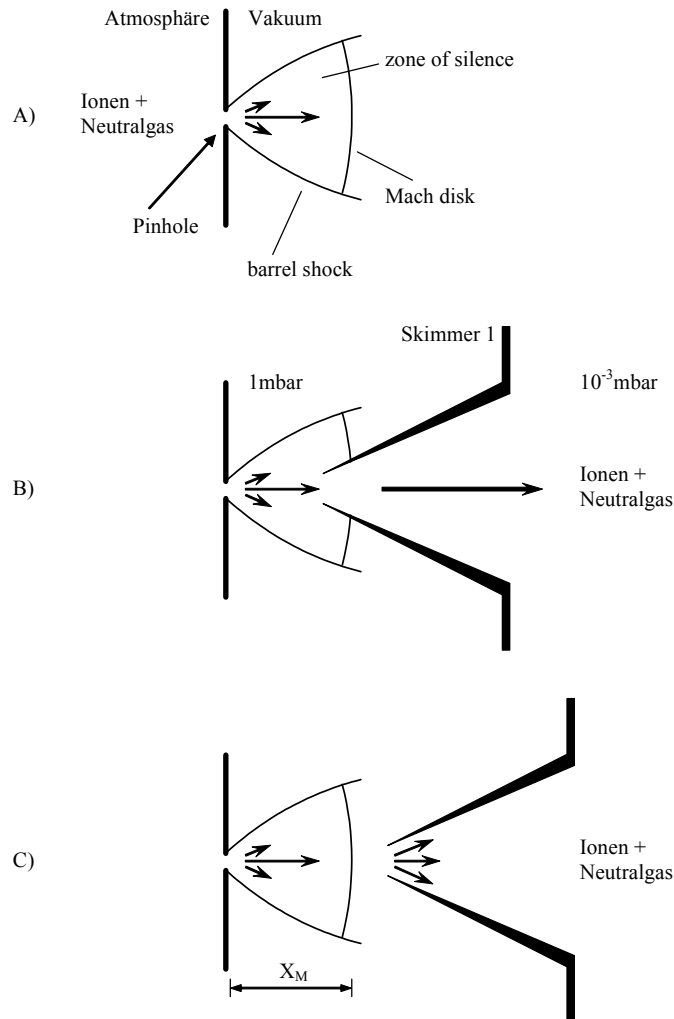


Abbildung 3.7: Expansion von Molekülonen und Neutralgas in das Vorvakuum [BRU91]

Die Entfernung zwischen dem Pinhole und der Mach disk X_M ist gegeben durch:

$$X_M = 0,67 * D_0 * \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad 3.4$$

In Abbildung 3.7.A ist der Bereich der „zone of silence“ gezeigt, in dem die Ionen und Moleküle die gleiche Geschwindigkeit und die gleiche Richtung besitzen. In Abbildung 3.7.B ist der Skimmer für eine hohe Ionentransmissionsrate sehr günstig in der zone of silence positioniert, wohingegen in Abbildung 3.7.C der Skimmer in zu großem

Abstand zum Pinhole betrieben wird. Hier überwiegen zufällige Bewegungen mit resultierenden Ionenverlusten durch Streuprozesse.

Innerhalb dieser ersten Vakuumstufe ist nicht mit einer Verbesserung des Ionen / Neutralkmolekül-Verhältnisses zu rechnen, da die Stoßhäufigkeit der Neutralkmoleküle mit den Ionen zum Ablenken aus der Drifttrajektorie führt und einen noch zu großen Einfluss (im Druckbereich von ca. 1mbar bis $5 \cdot 10^{-1}$ mbar) hat.

Theoretische Beschreibungen des sich durch den Druckunterschied ausbildenden Supersonic-Jet's können unter anderem bei Beijerinck et al. [BEI81] und Brix [BRI98] gefunden werden. Aber schon 1965 verglich Fenn et al. [AND65] seine sehr umfangreichen Herleitungen über die Molekülgeschwindigkeiten in Pinholes und Skimmern mit eigenen Messergebnissen. Die Ergebnisse der Arbeiten münden in dem in Gleichung 3.4 dargestellten maximalen Abstand des Skimmers zum Pinhole.

Der Grund für ein mehrstufiges Pumpsystem ist die Möglichkeit, ein größeres Pinhole zu nutzen. Mit dem quadratisch eingehenden Pinhole-Durchmesser steigt die Molekültransmission und damit auch die Transmissionsrate der Ionen. Eine beliebig hohe Signalempfindlichkeit ist mit steigendem Durchmesser des Pinholes jedoch nicht zu erwarten [BRU91]. Ferner benötigen mehrstufige Systeme kleinere Einzelpumpen. Der Verlust an Analytionen ist in allen Pumpsystemen enorm und gerade in Verbindung mit der Ionenmobilitätsspektrometrie, mit seiner geringen Ionenzahl, ein wirkliches Hindernis.

In der Ausführung unterscheiden sich die mehrstufigen Pumpsysteme ebenfalls. In dreistufigen Systemen z. B. werden hinter dem Pinhole zwei Skimmer und dann eine Ionenfokussierung in Form eines Paketes Einzellinsen angebracht. Das in dieser Arbeit vorgestellte System besteht aus einem Skimmer mit nachfolgendem Fokussierlinsen-Paket, sowie einem weiteren Skimmer (Kapitel 5.2). Der für Skimmer wichtige Öffnungswinkel beträgt ca. 50° [CAM84]. Ebenfalls wurde ein dreistufiges Pumpsystem, bestehend aus zwei hintereinander folgenden Skimmern und einem aus der Elektronen-Mikroskopie bekannten Wehnelt-Zylinder, entwickelt (Kapitel 7). Dieser Zylinder ist mit einem geeigneten elektrischen Potential versehen und dient zum Führen der Ionen über kurze Distanzen. Unterschiedliche Dimensionen und Abstände wurden in Simulation und Experiment getestet.

3.2.4 Unterschiedliche Ionenmissionskonzepte

Es gibt unterschiedliche Ionenmissionskonzepte, die sich jedoch nicht nur in ihrer baulichen Umsetzung unterscheiden, sondern teilweise auch in den Bedingungen ihres Betriebens.

Eine häufig auftretende Frage ist: Welches ist das geeignete Ionenmissionssystem? Ansätze solcher Systeme und ihre Unterschiede zum Pinhole sind hier kurz dargestellt.

Dem Pinhole am nächsten ist eine Kapillare als Ionenmission vom Atmosphärendruck in das Vakuum. Sie hat den Vorteil eines größeren Druckgradienten und ergibt sich genau genommen aus einem „langen“ Pinhole. Untersuchungen mit sehr hoher Effizienz in der Transmission bei gleichem Öffnungsdurchmesser fanden Fenn et al. [FEN85], [WHI85] und Mylchreest et al. [MYL92] mit einem Kapillaren-System, anstatt eines Pinholes.

Eine aerodynamische Linse, wie sie von Schreiner et al. [SCH99] beschrieben wurde, wird bei einem Druck von (15 – 175)torr betrieben. Sie besteht aus sieben Pinholes von (250 bis 1400) μm auf einer Länge von 100mm und reduziert den Druck auf 10^{-2} torr. Zwei Punkte werden als kritisch angemerkt:

- a) Mit steigendem Druck bereitet die steigende Strömungsgeschwindigkeit des Gases starke Turbulenzen, speziell an den kleineren Öffnungen.
- b) Die mechanische Ausrichtung der Öffnungen stellt sich als schwieriger Prozess heraus.

Pittmann et al. [PIT05] stellte eine verschließbare Ionenöffnung mit einem Durchmesser von 6,35mm vor, die jedoch mechanisch sehr aufwändig ist und nur Hochvakua voneinander trennen kann. Eine Atmosphären-Vakuum-Trennung ist nicht möglich.

Eine sehr positive Entwicklung, die Ionenausbeute aus dem Ionenmobilitätspektrometer in das Massenspektrometer hinein zu erhöhen, ist das „Ion Funnel“. Dieses besteht, ähnlich wie ein Standard-IMS, aus Metallringen innerhalb der Driftstrecke. Die beim Funnel verwendeten Metallringe sind jedoch von Ring zu Ring

in Richtung Pinhole in ihrem Innendurchmesser verringert, sodass sich eine Kegelform herausbildet. Die Ringe sind nicht nur mit einer Gleichspannung beschaltet, sondern zusätzlich mit einer Wechselspannung ($RF < 1\text{MHz}$) überlagert. Die Wechselspannung ist von einem Ring zum anderen um 180° in der Phase verschoben. Auf diese Weise ist es möglich, Ionen gezielt zum Übergang in das Vakuum hinzuleiten. Die wesentlichen Arbeiten auf diesem Gebiet sind bei Smith et al. entstanden, der seit 1997 Funnel-IMS mit Quadrupolen bzw. Octapolen koppelt ([SHA97], [SHA99], [KIM00], [SMI04]). Dabei entstanden Systeme von über 1,8m Länge mit 3 verbundenen Funnels [KOE06] oder spezielle Funnels mit bis zu 100 Ringen [PAG06].

Zwei Punkte haben jedoch alle diese Funnels gemeinsam:

- a) Sie werden bei (1-10)torr betrieben. Ein Funnel-IMS ist somit kein Atmosphärendruck-Messsystem. Grund dafür ist die wesentlich geringere Häufigkeit der Stöße der Ionen mit Neutralkmolekülen und der damit selteneren Ablenkung aus der idealen Drifttrajektorie.
- b) Die Detektion der Ionen an einem „IMS-Detektor“ ist sehr stark eingeschränkt, bzw. systemabhängig nicht möglich. Die Ablenkung der Ionen in einem Funnel erfolgt auf das Pinhole, welches nicht einem IMS-Detektor entspricht. Die Detektion kann erst im Vakuumbereich erfolgen.

Bis auf ein Kapillarsystem ist derzeit keines der oben angeführten Systeme in der Lage, ein einfaches Pinhole-Konzept zu ersetzen, es sei denn mit anderen Zielausrichtungen.

3.2.5 Ionenbilanzrechnung

Wie aus den vorherigen Kapiteln zu ersehen war, gibt es mannigfaltige Möglichkeiten Moleküle zu ionisieren, zu transportieren und sie vom Atmosphärendruck in das Vakuum zu überführen. Bei jedem dieser Schritte ist mit Verlusten zu rechnen, welche die Anzahl der gebildeten und zu detektierenden Ionen wieder reduziert. In diesem Kapitel soll die Größenordnung der Ionen an unterschiedlichen Positionen im IMS-MS abgeschätzt werden.

→ Anzahl der Moleküle im Reaktionsraum:

Über das Volumen des Reaktionsraumes ergibt sich mit dem

- Durchmesser des Raumes: $10 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
- Tiefe des Raumes: $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$,

sowie der Avogadro-Zahl $N_A = 6,02214^{17} /_{\text{mol}}$ und dem Molvolumen $V_M = 22,4141^{17} /_{\text{mol}}$ die

- Gesamtanzahl der Moleküle: $4,22 \cdot 10^{18}$.

→ Gebildete Ionen in der Quelle:

Mit Gleichung 2.45 und den folgenden Parametern:

- Ionisierungsenergie w_{N_2} : $34,8^{eV} /_{\text{Ionenpaar}}$
- Mittlere Energie einer ^3H -Quelle $\langle \epsilon \rangle$: 5680 eV
- Aktivität des β -Strahlers a_c : $50 \text{ MBq} [^{\text{Zerfälle}} /_{\text{s}}]$
- Periodendauer T_D : 56 ms ,

beträgt die

- Anzahl der gebildeten Ionen pro Periode: $4,57 \cdot 10^8$.

→ Anzahl der Ionen im Driftraum:

Während einer Pulszeit von $T_P = 80 \mu\text{s}$ werden durch das Einlassgitter ca. (30-40)% der generierten Ionen transmittiert [DRA03]. Daraus resultiert die

- Einlassgittertransmission: $\sim 35\%$
- Anzahl der Ionen im Driftraum: $\sim 1,6 \cdot 10^8$.

→ Anzahl der Ionen am Detektor:

Eine experimentelle Bestimmung (mit vs. ohne Aperturgitter) ergab eine

- Aperturgittertransmission: ~60%

und damit die

- Anzahl der Ionen am Detektor: $9,6 \cdot 10^7$.

→ Ionenausbeute Detektor / Quelle:

Die Anzahl ionisierter Moleküle, die den Detektor erreichen beträgt

- Ionenausbeute: 21%.

→ Ionentransmission durch Detektor:

Betrachtet man die Anzahl der Ionen durch das Pinhole, so wird der

- Durchmesser des Detektors: $10 \cdot 10^{-3} \text{m}$

- Durchmesser des Pinholes: $200 \cdot 10^{-6} \text{m}$

benötigt und ergibt das

- Flächenverhältnis Detektor/Pinhole: 2500.

Es resultiert die

- Anzahl der Ionen durch das Pinhole pro Puls: $\sim 3,8 \cdot 10^4$.

→ Ionenausbeute Pinhole / Quelle unfokussiert:

- Die magere Ausbeute beträgt: 0,084⁰/00.

→ Gesamt-molekültransmission durch Detektor und Skimmer 1:

Mit dem

- Verhältnis d. spezifisch. Wärmekapazitäten $\gamma_{(\text{N}_2 \text{ und } \text{O}_2)}$: 1,4

und Gleichung 3.1 und 3.2 berechnet sich der

- Gasfluss durch ein Pinhole $U_{0\text{syn}} [\text{Moleküle}/\text{s}]$: $1,55 \cdot 10^{20} 1/\text{s}$

für synthetische Luft (20,5% O_2 in N_2) und mit Gleichung 3.3 der

- Gasfluss durch den Skimmer 1 $U_s [\text{Moleküle}/\text{s}]$: $\sim 6,8 \cdot 10^{19} 1/\text{s}$,

wenn der

- Abstand zw. Pinhole und Skimmer X_s : $0,5 \cdot 10^{-3} \text{m}$

- Durchmesser Skimmeröffnung D_s : $400 \cdot 10^{-6} \text{m}$

beträgt.

Aus der Anzahl der Ionen und der Neutralkmoleküle im Pinhole erhält man das

- Verhältnis Ionen/Neutralkmoleküle im Pinhole: $1 : 2,27 \cdot 10^{14}$.

Der maximale Abstand zwischen Pinhole und Skimmer entspricht dem des Pinholes zur Mach disk X_M (mit $X_s \leq X_M$) siehe Abbildung 3.7 und ist gegeben durch Gleichung 3.4, wenn der

- Atmosphärendruck p_0 : 1000mbar

- Vorvakuumdruck p_1 : 1,4mbar

ist. Damit ist der

- Abstand zw. Pinhole und Mach disk X_M : $3,58 \cdot 10^{-3} \text{m}$

ausreichend groß.

→ Detektorsignal aus der berechneten Anzahl Ionen:

Mit der Anzahl der Ionen am Detektor und der Ladung $q=1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{C}$ sowie der Periodendauer T_D lässt sich der

- Detektorstrom I_f : $274,6 \cdot 10^{-12} \text{A}$

berechnen. Der aus der integrierten Fläche eines gemessenen Ionensignals berechnete Strom am Detektor beträgt I_m : $358 \cdot 10^{-12} \text{A}$.

Somit ist der um ca. 23% vom gemessenen Ionenstrom abweichende berechnete Strom eine gute Grundlage der oben getroffenen Annahmen. Die berechneten Werte können in ihrer Größenordnung bestätigt werden.

→ Leckrate Pinhole:

Rechnerisch ergibt sich aus N_A , V_M und dem Gasfluss durch ein Pinhole $U_{0\text{syn}}=1,55 \cdot 10^{20} \text{1/s}$ der

- Volumenstrom S : $346 \text{ml}/\text{min}$.

Eine entsprechende Relativwertmessung ergab mit $S_{\text{mess}}= 311 \text{ml}/\text{min}$ eine sehr gute Übereinstimmung. Es lässt sich die

- Leckrate q_L : $5,77 \text{(mbar}^* \text{1)}/\text{s}$

bestimmen. Der Stoffmengenstrom beträgt

- Stoffmengenstrom qv : $\sim 237 \cdot 10^{-6} \text{mol}/\text{s}$.

→ Signallaufzeiten:

- Volumenstrom des Driftgases im IMS-Driftrohr S_{DG} : $\sim 1000 \text{ ml}/\text{min}$

Mit dem Durchmesser $A = 18 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ des Driftrohrs des IMS und dem Volumenstrom S_{DG} kann die

- Driftgasströmungsgeschwindigkeit v_{DG} : $\text{ca. } 0,0655 \text{ m}/\text{s}$

berechnet und mit der

- Ionengeschwindigkeit im IMS Richtung Detektor v_{ion} : $\text{ca. } 6 \text{ m}/\text{s}$

das

- Verhältnis Ionendriftgeschwind./Driftgasgeschw.: $95,4$

beschrieben werden. Hieraus ersichtlich ist der geringe Einfluss auf Ionendriftzeiten bei geringen Driftgas-Volumenstromschwankungen. Analog zur Strömungsgeschwindigkeit im Driftrohr ergibt sich mit S_{mess} die

- Strömungsgeschwindigkeit im Pinhole v_p : $\text{ca. } 165 \text{ m}/\text{s}$.

Es sollte berücksichtigt werden, dass weder Wandentladungen (Kambara et al. berichtet von Quenching-Effekten von Ionen mit den Wänden im Reaktionsraum [KAM77]) noch die Rekombinationsrate der Ionen mit in die Rechnungen eingegangen sind. Weitere spezifische Werte werden innerhalb der entsprechenden Auswertungen mit den Messergebnissen direkt verglichen.

Kapitel 4

4 Verwendete Simulationssoftware SIMION + LORENTZ

Nahezu alle Komponenten der beiden IMS-MS-Kopplungen wurden als ein Teil der Entwicklung zunächst simuliert. Dazu wurden die Simulationsprogramme SIMION 3D V7.0 und LORENTZ-3EM-3D-V6.2 verwendet.

Die mathematische Beschreibung der Ionen-Trajektorien erfolgt bei beiden Simulationsprogrammen mit Hilfe der Runge-Kutta-Methode vierter Ordnung (RK4) (bei Lorentz auch zusätzlich RK5), benannt nach den deutschen Mathematikern Carl Runge und Martin Wilhelm Kutta. Unter der RK4-Methode versteht man das klassische Runge-Kutta-Verfahren als explizites Einschrittverfahren der numerischen Mathematik zur näherungsweise Lösung von Anfangswert-Problemen (gewöhnliche Differentialgleichungen). Es handelt sich, kurz beschrieben, um ein Verfahren, bei dem Ableitungen durch endliche Differenzenquotienten ersetzt werden. Nichtlineare Funktionen führen hier zu Fehlern, die durch Kombinationen verschiedener Differenzenquotienten teilweise ausgeglichen werden können. Die RK4-Methode ist eine solche Kombination von Korrekturwerten unterschiedlicher Gewichtung zur Kompensation von Diskretisierungsfehlern.

Die Nutzung der Methode in den hier verwendeten Programmen geschieht wie folgt:

In LORENTZ muss ein maximales Zeitlimit vorgegeben werden, das die gesamte Flugdauer des Ladungsträgers beschreibt. Des Weiteren wird vom Nutzer eine Anzahl von Schritten vorgegeben. Bei SIMION werden beide Werte automatisch erstellt, können aber auch manuell vorgegeben werden.

In beiden Programmen wird das maximale Zeitlimit durch die Anzahl der Schritte geteilt und ergibt so genannte Zeitschritte. Die erste Position des Ladungsträgers wird

zum Zeitpunkt $t = 0$ berechnet. Anschließend wird der Ladungsträger auf der Flugbahn bewegt, bis das Ende des ersten Zeitschrittes erreicht ist. An dieser Position werden die Komponenten des elektrischen Feldes neu berechnet und ergeben die Richtung für den nächsten Zeitschritt. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis das maximale Zeitlimit und damit die Anzahl der Schritte erreicht ist oder der Ladungsträger auf einen Kollektor gestoßen ist [SIM00], [LOR03].

Vergleicht man jedoch in der Literatur die Simulationen mit den experimentellen Daten, so fällt auf, dass beide häufig nicht übereinstimmen (wohl in den Trajektorien, nicht aber in den letztlich verwendeten Parametern oder der simulierten Ionenausbeute). Mitunter werden Ergebnisse von Simulationen präsentiert, die die experimentellen Ergebnisse ersetzen.

In diesem Kapitel werden zwei Teilbereiche beschrieben:

- Die problemspezifische Leistungsfähigkeit der beiden oben genannten Simulationsprogramme wird verglichen.
- Dieser gegenseitige Vergleich wird mit einer experimentellen Messung am Beispiel der Fokussierung von Ionen im IMS abgeglichen.

Die Beschreibung der Simulationsprogramme als auch der Simulationen erfolgt qualitativ, da eine quantitative Aussage mittels Simulation einzig von den eingestellten Parametern abhängt und nahezu jedes gewünschte Ergebnis ergibt.

4.1 Beschreibung eines Simulationsvergleiches am Beispiel der IMS-Driftregion

Abgesehen von der stark unterschiedlichen Bedienung der beiden Simulationsprogramme (dies ist jedoch nur ein äußeres Kriterium) unterscheiden sie sich vor allem in der Tatsache, dass SIMION in der hier verwendeten Version ausschließlich Simulationen unter Vakuumbedingungen zulässt. Hingegen ist LORENTZ in der Lage Mobilitäten zu berücksichtigen.

Die eingestellte Mobilität für die in diesem Kapitel gezeigten Beispiele, die mit LORENTZ simuliert wurden, basieren auf der tatsächlich gemessenen Driftzeit von

Aceton im Dräger-IMS. Bei beiden Simulationsprogrammen wurden, bezogen auf das zu simulierende Objekt, die exakt gleichen geometrischen Parameter verwendet. Simuliert wurde der Ionenflug im IMS. Der Ort, an dem die Ionen starten, wurde in einem Abstand von 0,5mm und 1,5mm von der Ionisationsquelle gewählt. Beide Bereiche befinden sich im Reaktionsraum noch vor dem Einlassgitter. Dieser Reaktionsraum hat eine Tiefe von 2mm (von der Ionenquelle bis zum Einlassgitter in Ionenflugrichtung). Alle Simulationen sind in folgenden Punkten völlig übereinstimmend programmiert: Sie bestehen aus einer Ionenquelle, einem Einlassgitter, zehn Feldringen, einem Aperturgitter und einem Detektor. Zur Simulation wurde die Anzahl von 91 Ionen verwendet, die in einem Abstand von 0,1mm auf einer Länge von $\pm 4,5$ mm von der Ionenquelle ($\varnothing = 10$ mm) aus starten. Die Funktionsweise des IMS kann Kapitel 3.2.1 entnommen werden.

Zwei Fälle werden bei der Simulation unterschieden:

- a) Über allen Feldringen liegen die gleichen ohmschen Widerstände. Somit herrscht über der gesamten Driftstrecke ein homogenes elektrisches Potentialgefälle. Dieser Fall wird in dieser Arbeit „unfokussierter Betrieb“ oder „ohne Fokus“ genannt.
- b) Im Wesentlichen werden die elektrischen Potentiale der ersten beiden Feldringe hinter dem Einlassgitter verändert, in geringem Maße auch die der letzten Feldringe vor dem Aperturgitter. Das elektrische Potentialgefälle ist inhomogen. Dieser Fall wird „fokussierter Betrieb“ oder „mit Fokus“ genannt.

Die verwendeten Potentiale können Tabelle 4.1 entnommen werden.

| Beschaltetes Bauteil | Unfokussierter Betrieb / Spannung U [V] | Spannungsdifferenz ΔU [V] | Fokussierter Betrieb / Spannung U [V] | Spannungsdifferenz ΔU [V] |
|----------------------|---|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Ionisationsquelle | 2400 | | 2400 | |
| Einlassgitter | 2000 | 400 | 2000 | 400 |
| Ring 1 | 1823,4 | 176,6 | 2000 | 0 |
| Ring 2 | 1646,8 | 176,6 | 1898,7 | 101,3 |
| Ring 3 | 1470,2 | 176,6 | 1722,1 | 176,6 |
| Ring 4 | 1293,6 | 176,6 | 1545,5 | 176,6 |
| Ring 5 | 1117 | 176,6 | 1368,9 | 176,6 |
| Ring 6 | 940,4 | 176,6 | 1192,3 | 176,6 |
| Ring 7 | 763,8 | 176,6 | 979,3 | 213 |
| Ring 8 | 587,2 | 176,6 | 766,3 | 213 |
| Ring 9 | 410,6 | 176,6 | 553,3 | 213 |
| Ring 10 | 234 | 176,6 | 293,6 | 259,7 |
| Aperturgitter | 57,4 | 176,6 | 80,6 | 213 |

Tabelle 4.1: Vergleich unterschiedlicher Potentialgefälle entlang der Driftstrecke im IMS

Bevor jedoch mit der Beschreibung der Simulation begonnen wird, soll kurz das Verhalten von Ionen im elektrischen Feld beschrieben werden.

Ionen sind Atome oder Moleküle, die eine positive oder negative elektrische Ladung tragen. Diese Ladungsträger sind daher von elektrischen Feldern beeinflussbar. Optische Spiegel und Linsen, die Lichtstrahlen reflektieren, beugen oder ablenken, sind ein Teil der täglichen Erfahrungen. Es ist hilfreich, die Erfahrungen der geometrischen Optik zu nutzen, da sich Photonenstrahlen und Ionenstrahlen ähnlich verhalten. Für die Brechung eines Lichtstrahles an einer optischen Linse sind die unterschiedlichen Brechungsindizes n_1 für Luft und n_2 für Glas sowie der Auftreffwinkel des Lichtes auf die Linse und die Wellenlänge des Lichtes die entscheidenden Faktoren. Die Brechungsindizes basieren auf den unterschiedlichen Dichten der Medien Luft und Glas. Im Fall des Auftreffens eines Ionenstrahles auf eine elektrische Linse ist ebenfalls die Dichte der Feldlinien sowie der Eintrittswinkel der Ionen in das elektrische Feld von Bedeutung. Die Ablenkung des Lichtstrahles und des Ions erfolgt im Vakuum ähnlich, wenn berücksichtigt wird, dass die Trajektorie des Ions zusätzlich von seiner kinetischen Energie, seiner Masse und seiner Ladung abhängt. Eine ausführliche mathematische Beschreibung elektrischer Feldlinien findet sich bei Heddle [HED91].

4.2 Auswertung: Simulation und Vergleich mit dem Experiment

In den Abbildungen 4.1 und 4.2 sind die Simulationen der Ionen-Trajektorien mittels SIMION dargestellt. Alle Einstellungen beider Simulationen sind jeweils exakt gleich – mit Ausnahme des Abstandes, von dem aus die Ionen, relativ zur Ionenquelle, starten. Der Abstand zur Ionenquelle beträgt in allen Abbildungen von Simulationen in diesem Kapitel wahlweise 0,5mm oder 1,5mm. In beiden Simulationen der Abbildungen 4.1 und 4.2 ist ein unfokussierter Betrieb, also ein homogenes Potentialgefälle über der Driftstrecke, gewährleistet. Unter der Berücksichtigung dessen, dass in SIMION der reine Ionenflug simuliert wird und keine zusätzlichen Parameter wie Mobilität, Druck oder Coulomb-Abstoßung definiert sind und mit der Festlegung eines x/y-Koordinatensystems für die dargestellten Abbildungen, werden diese wie folgt gewertet:

Die Ionen werden ausgehend von einer Ionenquelle mit einem Durchmesser von 10mm in Richtung IMS-Detektor (x-Achse) ebenfalls mit einem Durchmesser von 10mm beschleunigt. Der Detektor ist jedoch potentialfrei und beeinflusst somit die Ionen-Trajektorien nicht. Alle anderen Potentiale, also auch die beiden Gitter, haben einen Durchmesser von 18mm. Der größte Potentialgradient in allen gezeigten Simulationen liegt mit 400V / 2mm zwischen der Ionenquelle und dem Einlassgitter. Betrachtet man nun den mittleren Teil der Ionenquelle in Abbildung 4.1, so können Ionen-Trajektorien in nahezu horizontaler Richtung beobachtet werden. Hier überwiegt entlang des Potentialgradienten die x-Komponente, die y-Komponente hat keinen Einfluss. Für die Flugbahnen der Ionen, die nahe dem äußeren Rand der Ionenquelle starten, gewinnt jedoch die y-Komponente des elektrischen Feldes auf dem Weg zum Einlassgitter mehr an Bedeutung. Dieser Einfluss beruht sowohl auf den gebogenen Feldlinien im Randbereich der Ionenquelle als auch auf den unterschiedlichen Ionenquelle - Einlassgitter - Durchmessern. Diese Ablenkung der Ionen im Ionenquellenrandbereich in Kombination mit der hohen Beschleunigung setzt sich in der Driftregion mit seinem geringen Potentialgradienten weiter fort. Die äußeren Ionen treffen an einem Punkt auf die Potential-Ringe und stehen daher einer Detektion nicht mehr zur Verfügung. In Abbildung 4.2 können beide oben genannten Punkte bestätigt werden. Hier starten die Ionen in einem Bereich, in dem die Feldlinien der Ionenquelle, für sich betrachtet,

wesentlich weniger gekrümmt sind. Die Potentialdifferenz ist, bezogen auf den gesamten Potentialgradienten um 50% geringer, als der der Startposition in Abbildung 4.1. Die Beschleunigung und die Richtung der Ionen wird im Wesentlichen vom grenznahen Feld am Einlassgitter beeinflusst. Daher fällt eine Verbreiterung des Ionenstromes vergleichsweise gering aus.

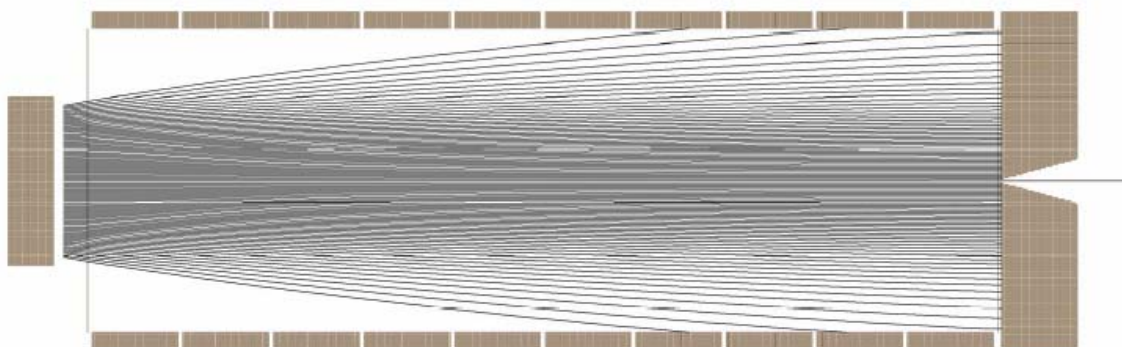


Abbildung 4.1: IMS-Simulation mittels SIMION, Ionen-Trajektorie beginnt bei 0,5mm hinter der Ionenquelle, keine Fokussierung

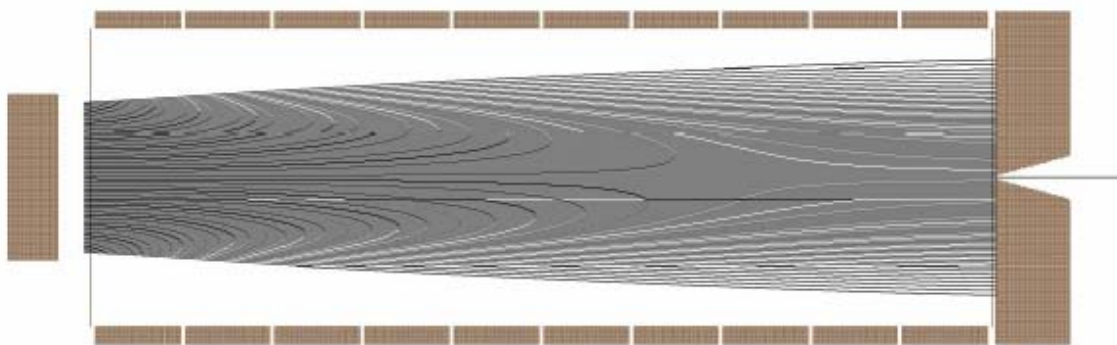


Abbildung 4.2: IMS-Simulation mittels SIMION, Ionen-Trajektorie beginnt bei 1,5mm hinter der Ionenquelle, keine Fokussierung

In den Abbildungen 4.3 und 4.4 werden LORENTZ-Simulationen gezeigt. Die Startpositionen sind gleich denen, die oben besprochen wurden. Der Effekt der Beugung der Flugbahnen am Einlassgitter ist ähnlich stark, wie bei der SIMION-Simulation. Durch die eingestellte Mobilität, die wie in den Gleichungen 2.7 und 2.4 gezeigt, vom Stoßquerschnitt abhängig ist und somit die Driftgeschwindigkeit beeinflusst, erhöht sich

die Verweildauer der Ionen im elektrischen Feld. Die den Ionen anfangs übertragene kinetische Energie zwischen Quelle und Einlassgitter (auch hier hat die Mobilität einen Einfluss) ist nicht mehr die entscheidende Komponente der Ionen-Trajektorie im unfokussierten IMS. Vielmehr „driften“ die Ionen nun entlang des Potentialgefälles innerhalb der Driftstrecke.

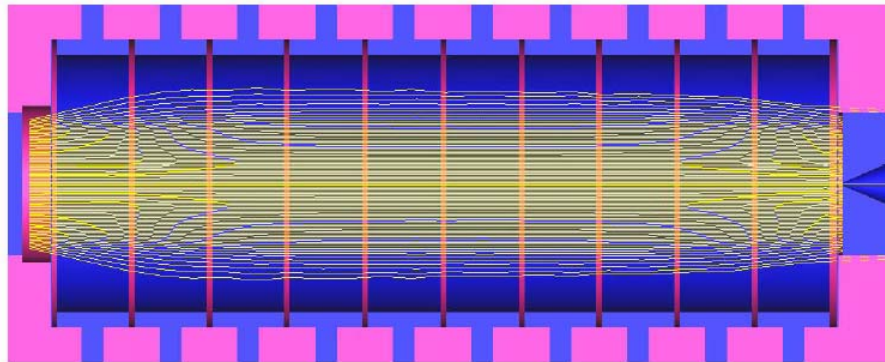


Abbildung 4.3: IMS-Simulation mittels LORENTZ, Ionen-Trajektorie beginnt bei 0,5mm hinter der Ionenquelle, keine Fokussierung

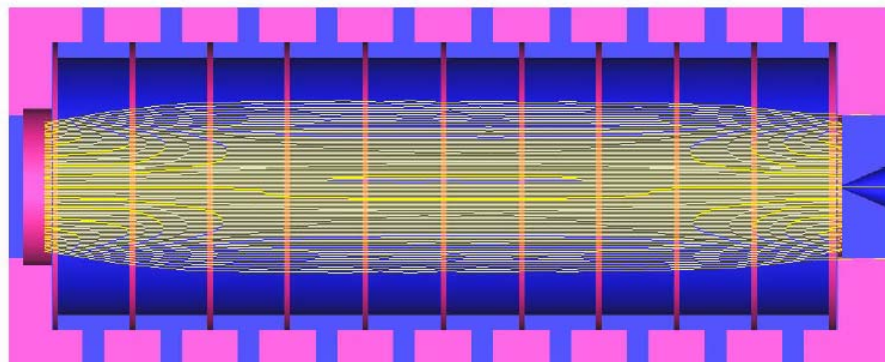


Abbildung 4.4: IMS-Simulation mittels LORENTZ, Ionen-Trajektorie beginnt bei 1,5mm hinter der Ionenquelle, keine Fokussierung

Eine Erklärung dafür, warum sich der Hauptstrom der Ionen nicht nur auf die Rotationssymmetrieachse der Verbindung Quelle - Detektor, also auf die Mitte, konzentriert, ist der Verlauf der Feldlinien auf zwei aufeinander senkrecht stehenden Komponenten. Diese Feldlinien verlaufen gewissermaßen in einem 90°-Kreisbogen, mit Ursprung in dem „Winkel“, aus diesem heraus. Die Abstände der Feldlinien vergrößern sich mit dem Abstand zu den beiden Komponenten. Diese Komponenten bestehen in

der Simulation aus der Ionenquelle, dem Einlassgitter und dem ersten bzw. zweiten Potential-Ring. Die äußeren Ionenbahnen werden am meisten gebeugt, die weiter innen startenden Ionen werden weniger gebeugt. Da es sich um ein rotationssymmetrisches Gebilde handelt, können die Feldlinien bezogen auf die Ionenquelle und die Potentialringe am ehesten mit dem bildlichen Vergleich eines „Doughnuts“ beschrieben werden, in dessen Mitte die Feldlinien am schwächsten sind. Nur hier folgen die Ionen einer linearen Flugbahn in Richtung Detektor. Ein großer Teil der Ionen wird jedoch auf Flugbahnen etwas außerhalb der Rotationsmittelachse gezwungen. Das gleiche Verhalten zeigt sich kurz vor dem Detektor im umgekehrten Fall. Hier stehen die Komponenten Ring 10 und Aperturgitter senkrecht aufeinander und lenken somit die Ionen wieder zur Mitte ab. Jedoch ist zu erkennen, dass das Maximum der Ionen nicht auf der Mittelachse zu finden ist. Diesem Problem soll durch eine gewisse Fokussierung abgeholfen werden.

In den Abbildungen 4.5 und 4.6 kann die SIMION-Simulation des IMS im fokussierenden Betrieb gesehen werden. Der sehr deutliche Unterschied der Ionenausbeute am Detektor respektive am Pinhole basiert auf der unterschiedlichen Startposition der Ionen und damit wieder auf der anfänglichen Ablenkung der Ionen. Da bei der Fokussierung das Einlassgitter und der erste Ring das gleiche elektrische Potential besitzen, erfolgt in diesem Bereich keine Beschleunigung. Die Ionen driften mit ihrer vorher gewonnenen kinetischen Energie durch diesen Bereich. Die Transmissionsdauer erhöht sich und damit der beugende Einfluss der Felder auf die Ionen-Trajektorien. Idealerweise konvergieren diese zum Pinhole.

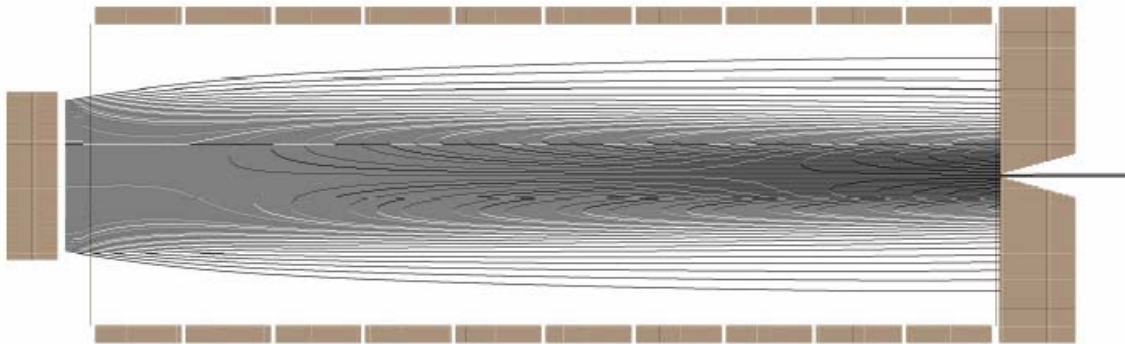


Abbildung 4.5: IMS-Simulation mittels SIMION, Ionen-Trajektorie beginnt bei 0,5mm hinter der Ionenquelle, mit Fokussierung

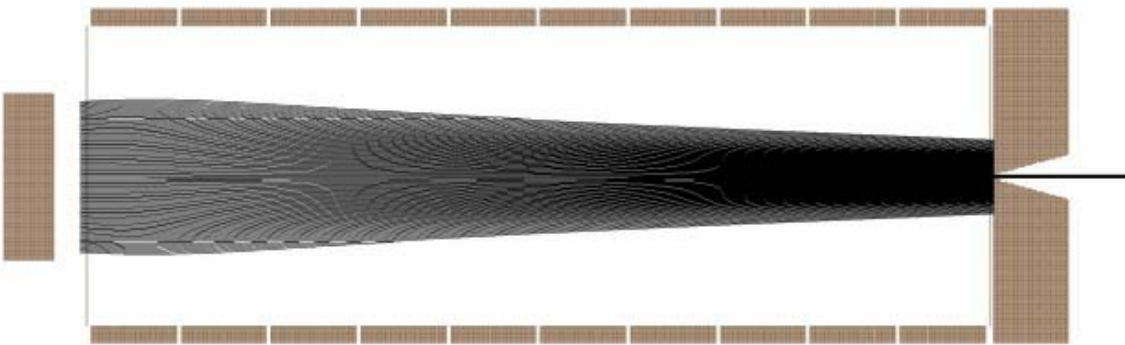


Abbildung 4.6: IMS-Simulation mittels SIMION, Ionen-Trajektorie beginnt bei 1,5mm hinter der Ionenquelle, mit Fokussierung

Grundsätzlich kann in den Abbildungen 4.7 und 4.8 (wie auch schon in den Abbildungen 4.3 und 4.4), die mit LORENTZ erstellt wurden, erkannt werden, dass sich jeweils beide Ionenstrahlen beider Abbildungen stark ähnlich sind und diese nur wenig von der Ionen-Startposition beeinflusst werden. In beiden Abbildungen ist ebenfalls zunächst wieder der divergente Beugungscharakter der Ionenquelle – Einlassgitter – Kombination zu erkennen. Da jedoch in allen lokalen Bereichen im IMS die Mobilität einen Einfluss hat, d. h. die Ionen langsamer driften, sind die fokussierenden Eigenschaften von Ring 1 und Ring 2 besonders ausgeprägt. Der fokussierende Effekt ist der Gleiche, wie schon für Abbildung 4.6 beschrieben. Der sich nochmals leicht verringende Ionenstrahldurchmesser kurz vor dem Detektor erfolgt aufgrund des auch in diesem Bereich inhomogenen Potentialgefälles. Für die Potentiale der mittleren

Ringe konnte zunächst kein bedeutender Fokuseffekt festgestellt werden, was diesen jedoch mit geeigneten Mitteln nicht ausschließt. Für alle Simulationen und experimentellen Umsetzungen muss aber berücksichtigt werden, dass das angelegte elektrische Feld (200-350)V/cm nicht unterschreitet.

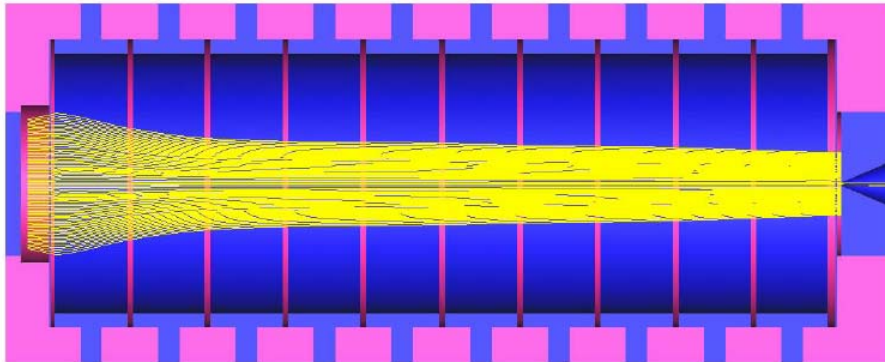


Abbildung 4.7: IMS-Simulation mittels LORENTZ, Ionen-Trajektorie beginnt bei 0,5mm hinter der Ionenquelle, mit Fokussierung

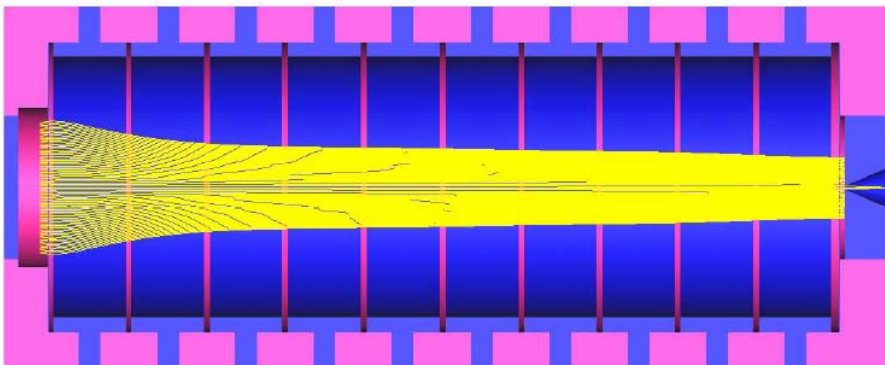


Abbildung 4.8: IMS-Simulation mittels LORENTZ, Ionen-Trajektorie beginnt bei 1,5mm hinter der Ionenquelle, mit Fokussierung

Mit Hilfe der Simulationen mit SIMION und LORENTZ wurden im fokussierten Betrieb folgende Parameter festgestellt:

In beiden Programmen wurden die Ionen in einer Linie der Strecke 9mm (y-Koordinate) auf der Ionenquelle gestartet.

SIMION: Nur die Ionen der Startfläche mit einem Durchmesser von 0,2mm auf der Ionenquelle transmittieren durch das Pinhole. Dies entspricht, bezogen auf die Flächen von Quelle und Pinhole, einer Ausbeute von $1/2026$ Ionen, die das Pinhole treffen.

LORENTZ: Die Ionen der Startfläche mit einem Durchmesser von 0,45mm auf der Ionenquelle transmittieren durch das Pinhole. Dies entspricht, bezogen auf die Flächen von Quelle und Pinhole, einer Ausbeute von $1/400$ Ionen, die das Pinhole treffen.

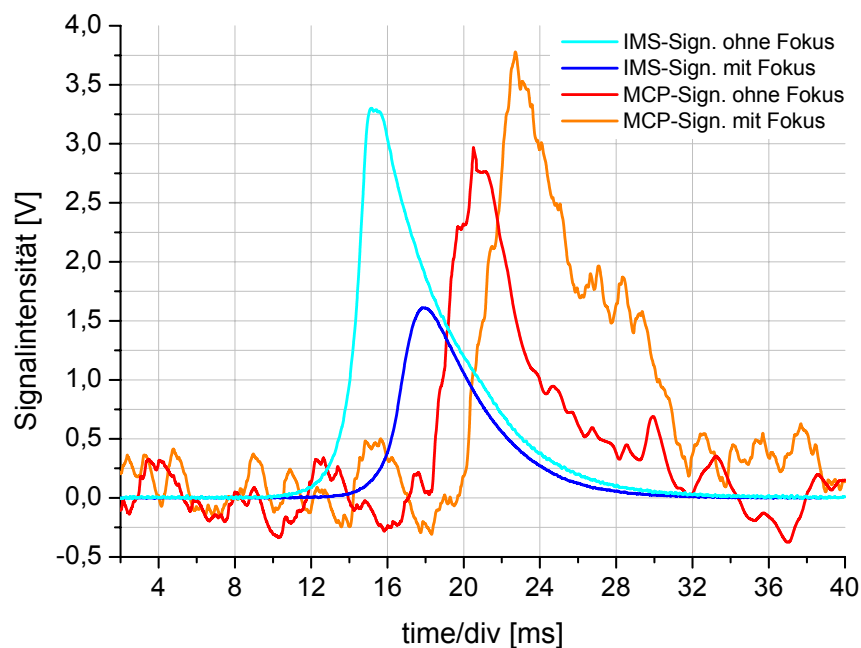


Abbildung 4.9: Experimenteller Vergleich des Messsignals am IMS-Detektor (bei Atmosphärendruck) und am MCP-Detektor (im Vakuum)

In Abbildung 4.9 ist das experimentelle Ergebnis des Vergleiches „IMS mit/ohne Fokussierung“ dargestellt. Hierin kann natürlich nicht der Einfluss des Startpunktes exakt berücksichtigt werden. Vielmehr tragen nun die Start-Pulsbreite als auch die gesamte Tiefe des Reaktionsraumes und weitere Prozesse, die bereits in Kapitel 2.1.2 diskutiert wurden, zu der ermittelten Signallbreite bei. Betrachtet man das Diagramm, so ist das linke große, in „türkis“ dargestellte Signal das ohne Fokussierung am IMS-Detektor gemessene Signal. Dieses verringert sich (in „blau“ dargestellt) während sich seine Signallaufzeit erhöht, wenn der Ionenstrahl fokussiert wird. Die Integration der

Fläche unter dem Signal gibt eine Aussage über die Quantität der Ionen. Vergleicht man beide am IMS-Detektor gemessenen Signale, so ergibt sich die Signalschwächung durch Fokussierung mit $\{1-(I_m/I_o)\} * 100\%$ zu 53,4%. Hierbei ist I_m die Signalintensität mit Fokussierung und I_o die Intensität ohne Fokussierung. Dieses gibt zunächst keine Aussage über einen gewonnenen Fokuseffekt. Der Fokuseffekt kann seinerseits aber mit einem Detektor, z. B. einem MCP, im Vakuum hinter dem Pinhole gemessen werden.

Im Diagramm ist das Signal ohne Fokus am MCP in „rot“ dargestellt. Es erhöht sich und gleichzeitig vergrößert sich seine Signallaufzeit (in „orange“ dargestellt), wenn der Ionenstrahl fokussiert wird. Mit dem fokussierten Ionenstrahl erhöht sich also eindeutig das durch das Pinhole transmittierte Gesamtsignal. Vergleicht man nun die am MCP gemessenen Flächen unter den Signalen, so ergibt sich eine Signalerhöhung durch Fokussierung mit $(I_m/I_o) * 100\%$ zu 53,6%. Das Signal am MCP steigt in annähernd gleichem Maße, wie das Signal am IMS-Detektor reduziert wird. Dieser Wertevergleich IMS-Detektor / MCP ergibt wiederum keine Aussage über die Anzahl der Ionen am MCP, verglichen mit denen am IMS-Detektor, da beide Signale mit Verstärkern unterschiedlicher Art und Verstärkung aufgenommen wurden. Etwaige Transmissionsverluste müssen der differentiellen Pumpstufe zugeschrieben werden. Der Beweis der Erhöhung der Transmissionsrate durch eine geeignete Fokussierung des Ionenstrahls im IMS ist jedoch erbracht.

Folgende Details bei IMS-MS-Kopplungen müssen bis zum Pinhole berücksichtigt werden:

- In den Simulationen gehen keine Parameter wie die Transmissionsraten der Gitter, Rekombinationen o. ä., wie in Kapitel 3.2.5 berechnet ein.
- SIMION simuliert nur unter Vakuumbedingungen.
- Unter Atmosphärenbedingungen kann es keine exakte Fokussierung des Ionenstrahls auf das Pinhole geben, da die Ionen u. a. durch Stöße immer wieder abgelenkt werden. Es kommt aber dennoch zu einer Erhöhung der IONENTRANSMISSIONSRATE durch Fokussierung.
- Ein weiterer Effekt, der die IONENTRANSMISSIONSRATE durch das Pinhole erhöht, ist der ebenfalls in Kapitel 3.2.5 berechnete Materie-Volumenstrom, der gleichermaßen Neutalmoleküle und Ionen durch das Pinhole befördert.

1998 erklärte Hill et al. [WU98], dass die Demontage des Aperturgitters eine weitere Erhöhung der Ionentransmission in das Vakuum zur Folge hat. Die Funktion des Aperturgitters ist es, den IMS-Detektor induktiv von der Driftregion zu entkoppeln. Ankommende Ionenschwärme induzieren einen elektrischen Strom im Detektor, lange bevor diese Ionen den Detektor erreichen. Dieses führt zu einer Signalverbreiterung, die durch das Aperturgitter verhindert werden soll. Die Aufgabe in dieser Arbeit ist unter anderem, das IMS in einem weitestgehend autarken Zustand der Messfähigkeit zu belassen. Dazu gehört, das Messsignal am IMS-Detektor nicht unnötig zu verschlechtern. Alle in dieser Arbeit weiterhin gezeigten Messungen wurden mit eingebautem Aperturgitter aufgenommen. Die Aussage von Hill et al. konnte jedoch in einer hier nicht dargestellten Messung bestätigt werden. Die Ionentransmissionsrate durch das Pinhole, gemessen am ersten Skimmer hinter dem Pinhole, erhöhte sich um 73%, wenn das Aperturgitter nicht eingebaut war.

Kapitel 5

5 Kopplung des Ionenmobilitätsspektrometers mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (IMS-QP-MS)

Die Verbindung eines Ionenmobilitätsspektrometers mit einem Quadrupol-Massenspektrometer ist, wie in Kapitel 1 erwähnt, bereits genauso alt wie das IMS. Das erste kommerzielle IMS-QP-MS stammt aus dem Jahre 1970 und wurde einzig von der Firma Franklin GNO Laboratories / Florida / USA hergestellt und vertrieben. Entwickelt wurden diese Systeme, wie zuvor auch das IMS selbst, von Cohen et al. und Karasek [COH70], [KAR70]. Es folgten eine Reihe von Entwicklungen, die jedoch nicht immer mit der IMS-QP-MS-Kopplung in direktem Zusammenhang stehen. Dennoch geben sie gute Informationen über die Möglichkeit der Kopplung selber [YAM84]. Bei ansonsten ähnlichen IMS-QP-MS-Kopplungen wurden unterschiedliche Ionisationsquellen, wie zum Beispiel corona discharge oder β -Strahler, erprobt [CAL83], [PRO84]. Einige Systeme wurden konzeptbedingt im IMS-Niederdruckbereich (≤ 5 mbar) betrieben [HOA97]. Es wurden aber auch spezielle Ionenmobilitätsspektrometer für die IMS-QP-MS-Kopplung entwickelt [SYS04]. Ebenso bereitet die Entwicklung und das Verständnis von Einzelkomponenten, z. B. einem Pinhole mit „curtain gas“, für sich genommen ausgesprochen aufwändige Aufgaben, wie Kerbarle et al. 1988 fanden [SUN88]. Arbeiten auf dem Gebiet der IMS-Kapillare-QP-MS wurden von Cooks et al. 2005 veröffentlicht [LAU05]. Über einen Vergleich mit dem Pinhole wurde aber bereits in Kapitel 3.2.4 berichtet.

In diesem Kapitel werden weitestgehend alle speziellen Schritte der Kopplung des hier verwendeten Ionenmobilitätsspektrometers mit dem ebenfalls hier verwendeten Quadrupol-Massenspektrometer beschrieben. Es soll in einzelnen Teilschritten auf die Simulation, die Konstruktion und die peripheren Komponenten, die spezifische Lösung

des Pinholes sowie schließlich die gesamt-konzeptionelle Umsetzung der Kopplung eingegangen werden. Unterschiede zu anderen Systemen werden verdeutlicht.

5.1 SIMION-Simulation der IMS-QP-MS-Kopplung

Die beeinflussenden Komponenten bei der Simulation des Interface zwischen IMS und Quadrupol-Massenspektrometer sind die Geometrien des Pinholes, der beiden Skimmer und die Linsenabstände, -durchmesser und Linsenstärken. Alle Änderungen der Geometrien und Abstände tragen zur Veränderung des Feldlinienverlaufes bei. Es ergibt sich daher eine sehr große Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten alleine zur Platzierung der einzelnen Komponenten bei gegebener Geometrie. Hinzu kommt die bereits erwähnte Tatsache, dass SIMION in der verwendeten Version ausschließlich Vakuumbedingungen simuliert. Andere, den Atmosphärendruck simulierende, Programme sind zum Zeitpunkt der Entwicklung und des Aufbau dieser Kopplung nicht auf dem Markt erhältlich.

Die Vorgehensweise ist wie folgt: Zunächst ist eine mögliche Platzierung der Komponenten notwendig, die von den Anschlüssen der Vakuumsysteme und dem sinnvollen Führen der Ionen durch das System abhängt. In der gezeigten Abbildung 5.1 basiert die Position der elektrischen Linsen auf manuellen iterativen Verschiebungen. Das Ergebnis einer in unserem Arbeitskreis programmierten Routine zum eigenständigen Starten der Ionen-Trajektorien und Auswerten der ankommenden Ionen im Quadrupol führte zu einer Erhöhung der Simulationseffizienz. Diese Routine ist ein unter SIMION verwendbares Hilfsprogramm [RIE04]. Für die Simulation wird zunächst der Startpunkt der Ionen im Pinhole festgelegt. Jedes Ion startet unter einem anderen Winkel von der x-Koordinate ausgehend. Der Hintergrund für diese Überlegung ist die Tatsache, dass Ionen, die in das Pinhole hineindriften, in ihrer Flugbahn nicht exakt orthogonal auf der Pinhole-Fläche auftreffen, sondern möglicherweise unter einem Winkel. Werden die Ionen also in der Simulation unter einem Winkel gestartet, kann so die Leistungsfähigkeit des Skimmer-Linsen-Systems bestimmt werden. Der mit einem elektrischen Potential versehene Skimmer 1 (Sk1), leitet die Ionen in die nächste Vakuumstufe. Die bei dieser Transmission abermals

divergierenden Ionen werden nun von einem Fokuslinsensystem, bestehend aus drei Linsen (L1 – L3) gleichen Innendurchmessers und gleicher Materialstärke, auf den zweiten Skimmer (Sk2) fokussiert. Durch diesen hindurch transmittieren die Ionen in die dritte Vakuumstufe und damit in den Eingang des Quadrupols. Im Fall der in Abbildung 5.1 gezeigten Simulation führte der eingestellte Potentialverlauf zu einer Gesamttransmissionsrate von 94,3% zwischen Pinhole und Quadrupol.

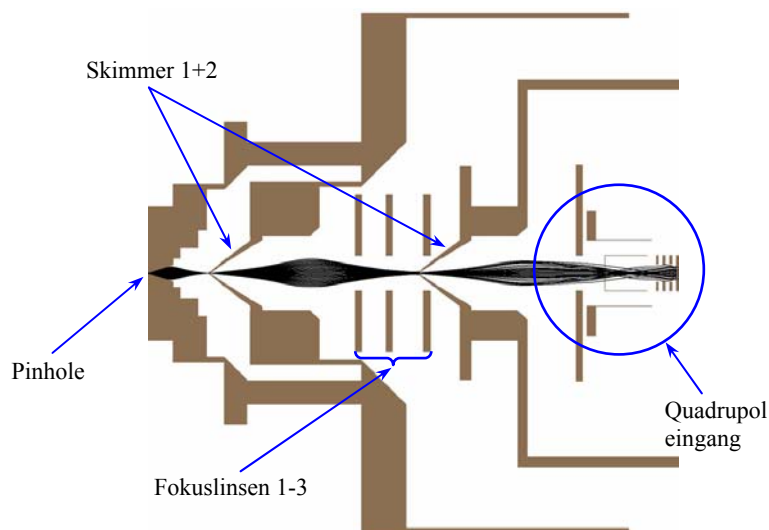


Abbildung 5.1: Erste SIMION-Simulation mit Ionen-Trajektorien

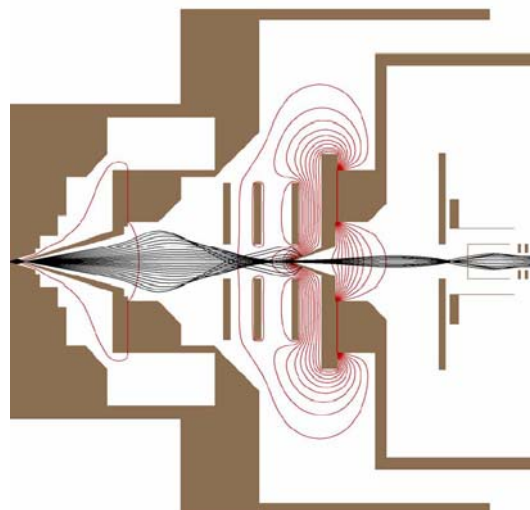


Abbildung 5.2: SIMION-Simulation der aufgebauten IMS-QP-MS-Kopplung mit Ionen-Trajektorien und Feldlinienverlauf

Eine Reihe weiterer Kombinationen wurde ebenfalls simuliert. Keine der Simulationen mit den errechneten Feldern respektive Transmissionsraten ließ sich im Experiment bestätigen. Für dieses unterschiedliche Verhalten gibt es eine Anzahl von Gründen. Der bereits errechnete „Anteil“ an Neutralmolekülen im Pinhole führt bereits in der ersten Vakuumstufe durch Stöße zur Ablenkung und somit zum Verlust von Ionen. Auch ist durch die Vakuumsimulation die Driftgeschwindigkeit der Ionen wesentlich höher, als in der Realität. Einen ebenfalls enormen Einfluss haben die mechanischen Fertigungstoleranzen innerhalb eines so komplexen Systems, bei dem der Abstand der beiden Skimmer-Spitzen 47mm beträgt, der Öffnungsdurchmesser der Skimmer aber nur 300 μ m bzw. 400 μ m. Dennoch gab die Nutzung dieses Programms eine gute Idee über das grundsätzliche Verhalten der Ionen in Anwesenheit elektrischer Felder. Die in Abbildung 5.2 dargestellten Feldlinien ermöglichen ein Verständnis über die Beugung der Ionen-Flugbahnen, wie sie auch in Kapitel 4.1 beschrieben sind. Die strömungsdynamischen Einflüsse der Neutralteilchen und ihre ablenkende Wirkung auf die zu untersuchenden Ionen mussten auf experimentellem Weg immer wieder mit der Simulation abgeglichen werden. Über eine Vielzahl von Zwischenschritten repräsentiert die in Abbildung 5.2 dargestellte Version den letzten Simulationsstand, der in dieser Form auch aufgebaut wurde.

Die in dieser Abbildung dargestellten Ionen-Trajektorien erreichen jedoch interessanterweise nur zu 32,5% den Quadrupol im Vergleich zu der 94%-Transmissionsrate in Abbildung 5.1. Die experimentelle Ausbeute an Ionen mit dem Aufbau nach Abbildung 5.2 ist aber wesentlich höher, als nach Abbildung 5.1.

Der letztendliche Aufbau wurde also mit Hilfe der SIMION-Simulation festgelegt, die elektrischen Potentiale bzw. die Spannungswerte der Skimmer und Linsen aber wurden rein experimentell ermittelt. In Kapitel 5.2.3 ist eine Gegenüberstellung dieser elektrischen Potentiale aus Simulation und Experiment in Tabelle 5.1 dargestellt.

5.2 Experimenteller Aufbau der IMS-QP-MS-Kopplung

5.2.1 Das Vakuumsystem der dreistufigen Kopplung

Da Ionenmobilitätsspektrometer grundsätzlich unter Atmosphärendruck arbeiten, im Gegensatz zu Massenspektrometern, die unter Vakuum betrieben werden, gibt es bei der Kopplung dieser zwei eigenständigen Messsysteme einige beachtenswerte Kriterien. Um die Reduzierung des Druckes vom Atmosphärendruck zum Hochvakuum ($\sim 10^{-6}$ mbar) zu erreichen, ist ein differenzielles Pumpstufensystem notwendig. Das entwickelte Interface zwischen IMS und QP-MS besteht im Wesentlichen aus einem dreistufigen Pumpstufensystem aus Vor-, Zwischen- und Hochvakuum, wobei im Besonderen Wert auf hohe Ionentransmission sowie geringe Pumpleistung und daraus resultierende kleine Vakuumpumpen gelegt wurde. Dieses ermöglicht es, den Ionenstrom zu leiten und den Neutralteilchenstrom zu minimieren. Hierzu muss der IMS-Detektor durchbohrt werden. Die Ionen gelangen divergent in das Vorvakuum (~ 3 mbar). Hier werden sie über ein Abzugspotential durch eine weitere Öffnung (Skimmer 1) in die Zwischenvakuumstufe ($\sim 10^{-3}$ mbar) geleitet, in der auch eine Fokussierung des Ionenstrahls erfolgt. Diese erfolgt mit drei Fokussierlinsen, bei der die Letzte lediglich das Abzugspotential der Öffnung (Skimmer 2) in die letzte Vakuumstufe, also die Hochvakuumstufe ($\sim 10^{-6}$ mbar), abschirmt.

Die sich dabei ergebenden Vakua und verwendeten Vakuumpumpen sind:

- Vorvakuum: ca. 3 mbar Drehschieberpumpe ($10 \text{ m}^3/\text{h}$)
- Zwischenvakuum: ca. $6 \cdot 10^{-3}$ mbar Drehschieberpumpe ($5 \text{ m}^3/\text{h}$), Turbomolekularpumpe (60 l/s, 1200 Hz)
- Hochvakuum: ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar Drehschieberpumpe ($5 \text{ m}^3/\text{h}$), Turbomolekularpumpe (60 l/s, 1350 Hz).

Bei den Turbomolekularpumpen des Zwischen- und des Hochvakuums handelt es sich um die gleichen Typen des gleichen Herstellers mit einer maximalen Drehfrequenz von 1500 Hz. Nur bei dieser Drehfrequenz haben die Turbopumpen die oben angegebene Pumpleistung. Anlagenspezifisch stellte sich jedoch im Betrieb beider Pumpen bei 1500 Hz eine Resonanz mit dem gesamten Messsystem ein, die im Signal größer war,

als das eigentliche Messsignal. Aus diesem Grund wurden die Drehfrequenzen beider Pumpen auf die jeweils maximale Frequenz reduziert, bei der sie nicht in Resonanz mit der Anlage sind.

Die verschiedenen Vakuumbereiche können der Abbildung 5.3 entnommen werden. Eine Detailliste der wichtigsten Komponenten ist im Anhang dieser Arbeit dargestellt.

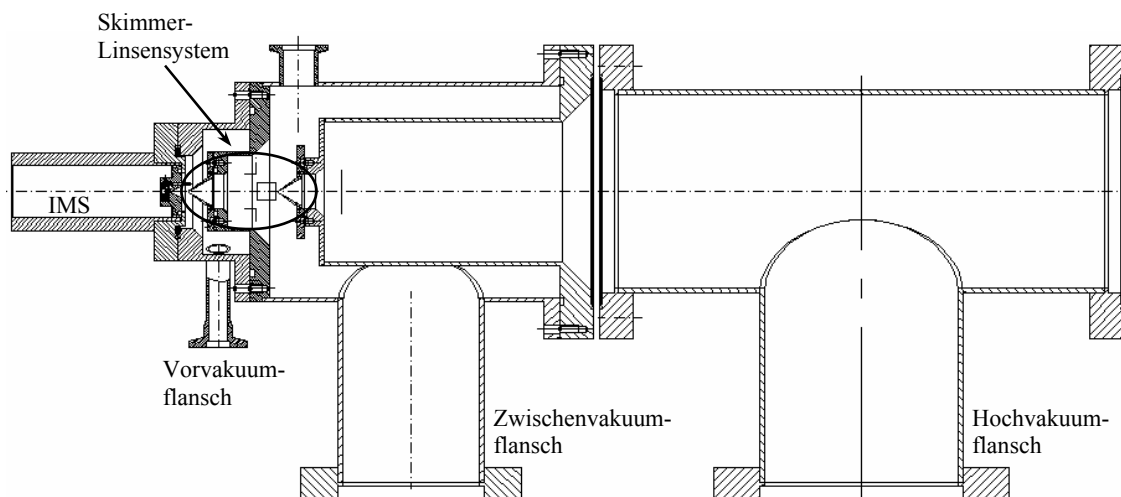


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Vakuumbereichs mit angedeutetem IMS, der Skimmer / Linsen – Kombination und dem Quadrupoleingang

5.2.2 Das Pinhole

Das Pinhole ist das Interface zwischen Atmosphärendruck und Vorvakuum (Grobvakuum). Es ist die Schlüsselkomponente des Gesamtsystems. Seine Aufgabe ist die größtmögliche Ionentransmission bei kleinstmöglicher Neutrale-molekültransmission. Hierzu wurden unterschiedlichste Untersuchungen durchgeführt, wobei das Pinhole in seinem Durchmesser von (10-500) μm variiert und auch die Druck- und Vakuumseiten-Geometrie verändert wurde. Die Geometrieänderung am Pinhole bedeutet, dass zunächst die Druckseite in einer Kegelform, zur besseren Durchleitung von Ionen durch das Pinhole, ausgelegt wurde. Dieses führte zu keinem Erfolg. Im Anschluss daran wurde die Vakuumseite des Pinholes mit einer kegelförmigen Aussparung versehen. Der Pinhole-Kanal beträgt ca. 0,2mm und der volle Öffnungswinkel des Kegels beträgt 40°. Dieser Winkel liegt oberhalb dem Winkel für laminare Flüsse ohne Strömungsabriss von ca. (22 – 24)°. Der Vorteil dieses 40°-Öffnungswinkels ist zum

einen die Herauslösung der Ionen aus dem Neutraleffluß. Zum anderen ist der Öffnungswinkel klein und somit leicht vom elektrischen Feld des ersten Skimmers beeinflussbar.

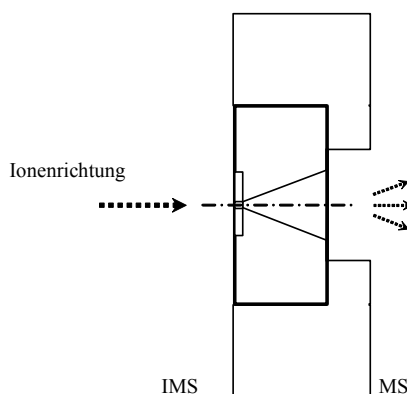


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung eines Pinholes zur Trennung von Druck- und Vakuumseite

Die Anordnung dieses 40° -Öffnungswinkels in Kombination mit dem geeigneten Abstand zum ersten Skimmer, wie in Abbildung 5.5 zu sehen, führt zu einer Erhöhung der Ionentransmission. Zusätzlich kommt es aber bei einem Pinhole, in Abhängigkeit von seinem Durchmesser (siehe Gleichung 3.2), zu Saugeffekten hervorgerufen durch starken Unterdruck auf der Vakuumseite. Dieser verstärkt in einem kleinen Bereich den fokussierenden Effekt der elektrischen Felder am Ende der Driftstrecke im IMS. Aufgrund der Größe des Pinholes betrifft dieser fokussierende Effekt aber nur die bereits x-Koordinate-nahen Ionen. Durch die nun folgende Expansion in das Vakuum kommt es zu einem das Ionensignal beeinflussenden Verhalten, welches einerseits eine zeitliche Verlängerung des Ionenstromes durch die Expansion mit sich bringt. Aus unterschiedlichen Ionen-Flugbahnen, z. B. entlang des Kegelmantels oder der Mittelachse, resultieren unterschiedliche Flugzeiten. Diese Erscheinungen führen zu einer „Verzerrung der Ionenverteilung“ [SPA95]. Zum anderen kommt es durch Stöße mit Neutraleffluß zu einem erheblichen Verlust von Ionen. In einem gewissen Rahmen ist sogar der Einfluss des Volumenstromes durch das Pinhole und den Skimmer 1 größer, als der des angelegten elektrischen Potentials (siehe Gleichung 3.3 und Kapitel 3.2.5). So ist es beispielsweise möglich, den Skimmer 1 mit einem geringfügig höheren Potential zu versehen, als den Detektor des IMS. Trotz dieses

Umstandes transmittieren positive Ladungsträger weiter durch den Skimmer. Andersherum kann mit dem Skimmer auch, durch geeignete Wahl seines Potentials, eine gewisse Fokussierung auf seine Skimmeröffnung erreicht werden. Die in dieser IMS-QP-MS-Kopplung für das Pinhole (Abbildung 5.4) genutzten Abmaße betragen für den Durchmesser = 200 μ m, die Kanallänge 0,2mm und den Öffnungswinkel ca. 40°.

5.2.3 Das Skimmer- / Linsensystem und das Gesamtsystem im Detail

Wurden einzelne Teilfunktionen in den vorangegangenen Kapiteln sowohl theoretisch als auch experimentell diskutiert, so sollen hier abschließend die technischen Angaben der Teilkomponenten zum Gesamtsystem genannt werden.

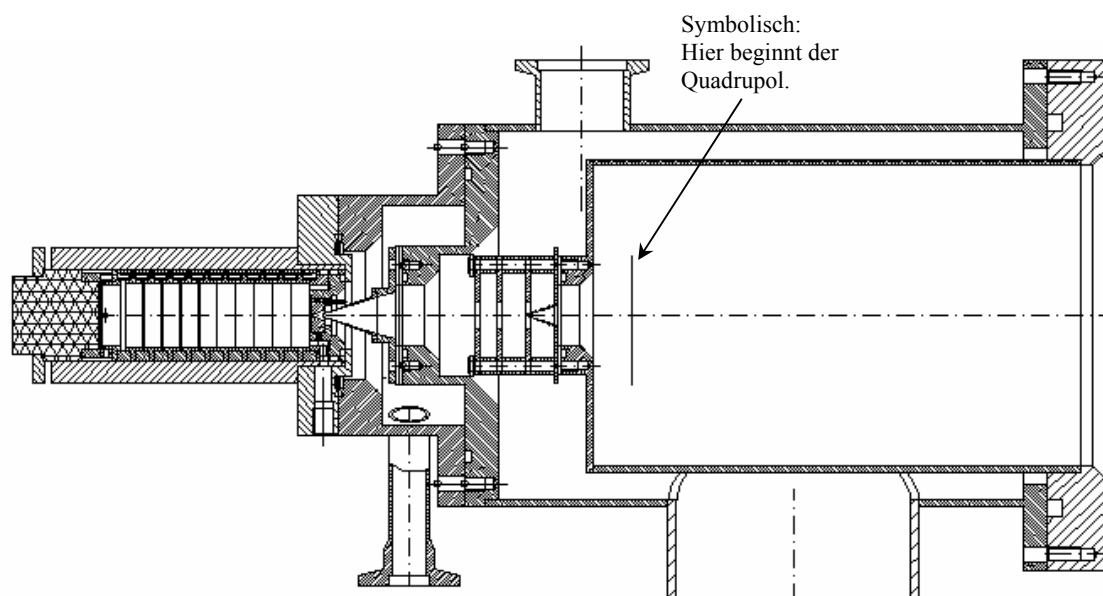


Abbildung 5.5: CAD-Zeichnung des Skimmer- und Linsensystems der realisierten IMS-QP-MS-Kopplung

Eine direkte zeitgleiche Parallelmessung des IMS-Signals zusammen mit dem Quadrupol-Spektrum ist nicht möglich. Jedoch ermöglicht eine sehr einfache Umschaltung wahlweise den IMS- oder den Quadrupol-Betrieb. Des Weiteren wurde die Möglichkeit zur Erzeugung eines Dauer-Ionenstromes vom IMS in das Quadrupol (im Gegensatz zum im IMS gepulsten Ionenstrom) für den separaten Betrieb des Quadrupols in das Gesamtmesssystem integriert.

Zur Funktion: Die Moleküle starten im IMS auf der linken Bildseite in Abbildung 5.5 und driften in Richtung Pinhole. Dieses Pinhole ist mit einem elektrischen Potential

versehen. Im IMS-Betrieb entspricht das Pinhole dem Detektor des IMS und ist potentialfrei. In einem Abstand von 3,2mm hinter dem Pinhole erreichen die Ionen den ersten Skimmer.

| | Simulationswerte | Experimentelle Werte |
|-------------------------|------------------|----------------------|
| Aperturgitter im IMS | | 206,7V |
| IMS-Pinhole Durchmesser | 200µm | 200µm |
| IMS-Pinhole Potential | 0V | 159V |
| Abstand zum Skimmer 1 | 3,2mm | 3,2mm |
| Skimmer 1 Durchmesser | 300µm | 300µm |
| Skimmer 1 Potential | 79V | 110,2V |
| Abstand zu Linse 1 | 45,25mm | 45,25mm |
| Linse 1 Durchmesser | 8mm | 8mm |
| Linse 1 Potential | 149V | 8,4V |
| Abstand zu Linse 2 | 5,4mm | 5,4mm |
| Linse 2 Durchmesser | 8mm | 8mm |
| Linse 2 Potential | 74V | 7,7 V |
| Abstand zu Linse 3 | 7mm | 7mm |
| Linse 3 Durchmesser | 8mm | 8mm |
| Linse 3 Potential | 149V | 0V |
| Abstand zum Skimmer 2 | 6,7mm | 6,7mm |
| Linsenstärke | 1,5mm | 1,5mm |
| Skimmer 2 Durchmesser | 400µm | 400µm |
| Skimmer 2 Potential | -300V | -300V |

Tabelle 5.1: Skimmer- und Linsenparameter der SIMION-Simulation vs. experimentell ermittelter Daten

Der Abstand zwischen Pinhole und Skimmer 1 liegt innerhalb der nach Gleichung 3.4 berechneten Entfernung zur Mach disk und ist somit für eine weitere Ionentransmission günstig gewählt. Dem Skimmer kommen in dieser Apparatur teils neue Aufgaben zu.

Allgemein dient der Skimmer dazu, den inneren Teil eines Düsenstrahls, den so genannten Molekularstrahl herauszuschälen. Hier liegt der Skimmer an einem elektrischen Potential und dient einerseits als Fokussierlinse, andererseits separiert er das Zwischenvakuum vom Vorvakuum.

Nachdem die Ionen das Zwischenvakuum erreicht haben, werden sie durch das Fokuslinsensystem auf den Skimmer 2 fokussiert. Betrachtet man Einzellinsensysteme in der Literatur, so fällt auf, dass diese meist in Form kurzer Röhren verwendet werden. Diese Form ist sinnvoll, da sich die Ionen mit sehr hoher Geschwindigkeit fortbewegen. Jedoch kann es bei ungeeigneter Wahl der Potentiale zum Abbremsen und Beschleunigen der Ionen kommen. Schmale elektrische Linsen ermöglichen hingegen, im Gegensatz zu in Flugrichtung sehr langen Linsen, Ionen mittels hoher Potentiale nur abzulenken, ohne auf sie zusätzliche kinetische Energie zu übertragen.

Der Skimmer 2 wiederum separiert nun das Hochvakuum vom Zwischenvakuum und wirkt seinerseits ebenfalls als Fokussierlinse für die Ionen zum Quadrupol hin.

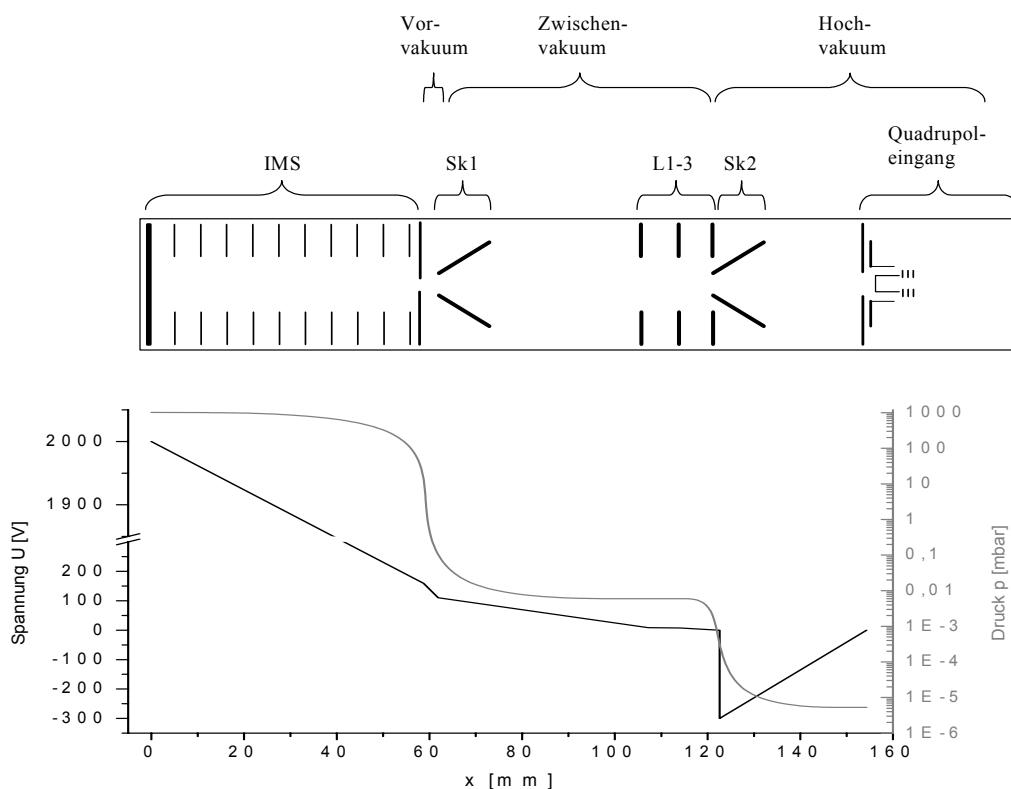


Abbildung 5.6 und 5.7: Schematische Darstellung der IMS-QP-MS-Kopplung (oben) mit dem zugehörigen elektrischen Potentialverlauf und den Druckverhältnissen in der Kopplung

In Abbildung 5.2 sind diese Trajektorien sowie die elektrischen Felder der einzelnen Komponenten in Simulation bereits beschrieben worden. Abbildung 5.5 zeigt dagegen die CAD-Zeichnung (CAD - computer-aided design = computerunterstützte Konstruktion) des realisierten Interface der IMS-QP-MS-Kopplung. In Tabelle 5.1 werden die zugehörigen Werte der Simulation mit den experimentell umgesetzten Daten verglichen. Im Anhang befindet sich zusätzlich eine Liste der Grundeinstellungen der Quadrupol-Software mit den zugehörigen Potentialen für den Quadrupoleingang.

In den Abbildungen 5.6 und 5.7 ist schematisch die IMS-QP-MS-Kopplung bis zum Quadrupoleingang dargestellt. Die Zeichnung (Abb. 5.6) wurde so platziert, dass die Abstände der Teilkomponenten mit der auf der Abszisse gezeigten Längenskala der darunter befindlichen Grafik (Abb. 5.7) übereinstimmt. In dieser Grafik ist in „schwarz“ der elektrische Potentialverlauf und in „grau“ das Druckgefälle des Gesamtsystems dargestellt.

Kapitel 6

6 Messungen und Diskussion an der IMS-QP-MS-Kopplung

Eine Vielzahl von Arbeitsgruppen, die die IMS-QP-MS-Kopplung seit der Kommerzialisierung nutzen, brachte eine ebensolche Vielzahl an Messergebnissen unterschiedlichster Substanzen hervor. So wurden bereits in den frühen Jahren dieser Kopplung Heroin und Kokain gemessen [KAR76]. Es wurden Oligosaccharide mittels ESI-IMS-QP-MS [LIU97] aber auch Anilin [KAP90] gemessen. Benzen-Cluster [RUS03] wurden ebenso untersucht, wie Terpene, die mittels Photoionisation und chemischer Ionisation im IMS-QP-MS von Borsdorf et al. [BOR05] gemessen wurden. Messungen zu unterschiedlichen Driftgasen wurden, bezogen auf verschiedene Probensubstanzen, hauptsächlich von Hill et al. durchgeführt [ASB00], [MAT02b].

Mit der Ionenmobilitätsspektrometer-Quadrupol-Massenspektrometer-Kopplung in dieser Arbeit wurden ebenfalls Messungen an einigen beispielhaften Substanzen durchgeführt, dessen Spektren in diesem Kapitel gezeigt werden sollen. Zuvor werden jedoch Messungen vorgestellt, die die Abhängigkeit des Systems von äußeren Parametern verdeutlichen. Zusätzlich werden die Quadrupol-Spektren von zwei verschiedenen Driftgasen gezeigt und diskutiert.

6.1 Ausgewählte Messungen zum Einfluss systemspezifischer Parameter

Innerhalb dieser IMS-QP-MS-Kopplung wurden alle elektrischen Potentiale aller Komponenten experimentell ermittelt. Die Abstände und Geometrien wurden simulativ, teils aber auch experimentell gefunden. In Abbildung 6.1 ist repräsentativ der Intensitätsverlauf des MCP-Signals bei Variation des Skimmer2-Potentials dargestellt.

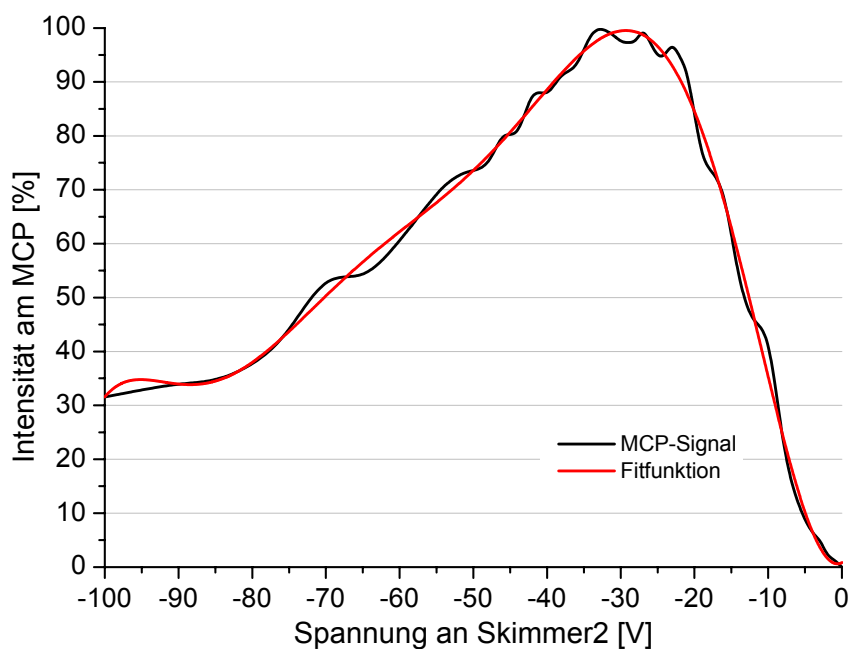


Abbildung 6.1: MCP-Messsignal in Abhängigkeit vom Skimmer2-Potential bei sonst fest eingestellten Potentialen der anderen Komponenten

Dieser Verlauf bezieht sich auf genau eine Kombination aller eingestellten Potentiale. Der Bereich zur Unterschreitung der 50%-Signalintensität liegt bei einigen 10V. Dieser Bereich ist bereits recht groß im Vergleich zu den in Tabelle 5.1 gezeigten Fokuslinsenspannungen, die sich teilweise nur in der Nachkommastelle unterscheiden und unterscheiden müssen. Vom Pinhole bis zum Quadrupoleingang (inklusive) sind acht elektrische Potentiale gegeneinander einzustellen. Es gibt also eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten, bei denen Ionen theoretisch in das Quadrupol transmittieren können. Diese unterscheiden sich aber zusätzlich noch in ihrer

Signalintensität am Quadrupol-Detektor, d. h. in ihrer Ionenausbeute. Dem gegenüber steht eine unzählbare Vielfalt an Möglichkeiten, bei denen Ionen durch ungünstige Potentialkombinationen abgelenkt und somit nicht detektiert werden können. Die einzige, ausgesprochen langwierige, Möglichkeit zur Auffindung einer günstigen Einstellung besteht im Permutieren aller Kombinationsmöglichkeiten. Der in Abbildung 6.1 dargestellte Intensitätsverlauf ist also nur bis zu dem Zeitpunkt existent, bis andere Potentiale wieder verändert werden. Andererseits lassen sich möglicherweise mit anderen Kombinationen höhere Ionen-Transmissionsraten finden. Dies wäre jedoch erfahrungsgemäß das geringere Problem. Als weitaus aufwandsintensiver stellt sich zunächst das Finden von Ionen im Quadrupol-Bereich überhaupt dar. Dieses kann so erreicht werden, dass der Ionenstrom zunächst an der für die Trennung der Vakua zuständigen Komponente und im nächsten Schritt hinter dem Durchtritt in die folgende Vakuumstufe gemessen wird. Das bedeutet jedoch nicht, dass die z. B. am Skimmer gemessenen Ionen nach dem Anlegen eines Potentials an diesen Skimmer auch tatsächlich durch ihn hindurch transmittieren.

In Abbildung 6.2 wird die Signalintensität des Reaktantenpeaks (RIP) im IMS in Abhängigkeit vom Driftgasfluss bei einer IMS-Temperatur von $T=60^{\circ}\text{C}$ untersucht.

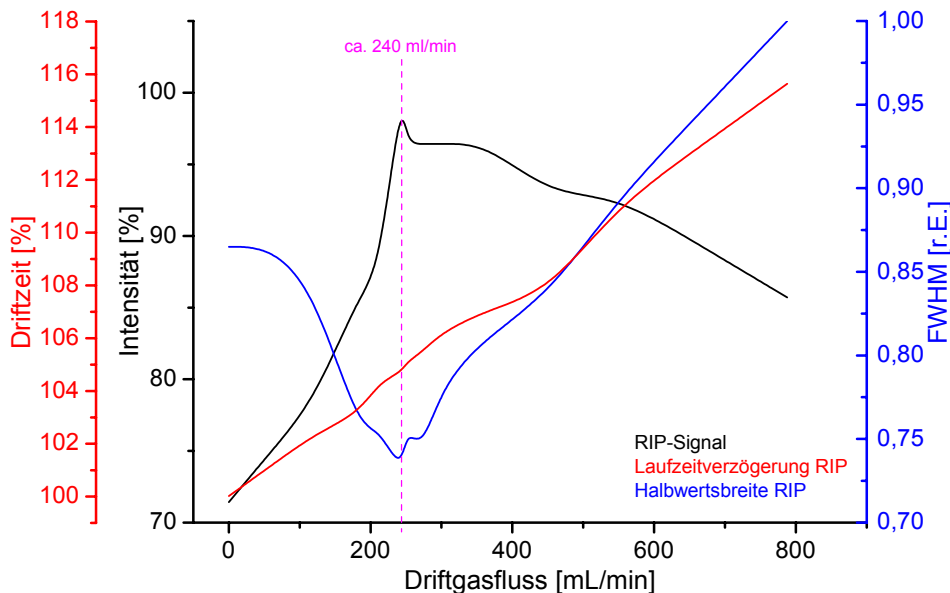


Abbildung 6.2: Am IMS-Detektor gemessene IMS-Driftgasfluss-abhängige Signalintensität bei $T=60^{\circ}\text{C}$

Die Abbildung selber zeigt das Ergebnis von 14 Einzelmessungen [ROW05].

Da das Driftgas dem Ionenstrom im IMS entgegengerichtet ist, kann, wie zu erwarten, eine Verlängerung der Ionendriftzeit mit der Erhöhung des Volumenstromes erkannt werden. Der RIP wird in seiner Laufzeit verlängert (rote Kurve). Die Signalintensität des RIP selber verändert sich ebenfalls innerhalb eines kleinen prozentualen Bereiches (schwarze Kurve), was sich invers auch in der Signal-Halbwertsbreite (FWHM) widerspiegelt (blaue Kurve). Im Bereich des Signalintensitätsmaximums kann der optimale Driftgasfluss gefunden werden. Eine Veränderung des RIP kann bei herkömmlichem Betrieb des IMS ohne Pinhole aber nicht so ausgeprägt beobachtet werden. Da die Messreihe jedoch mit einem angeschlossenen Quadrupol und im Betrieb der Vakuumpumpen aufgenommen wurde, deutet das Verhalten stark auf eine Einflussnahme des Vakuums hinter dem Pinhole auf den Driftgasfluss innerhalb des IMS hin.

Die in Abbildung 6.3 gezeigten Kurvenverläufe wurden im Gegensatz zu der vorherigen Abbildung nicht am IMS-Detektor gemessen, sondern am Quadrupol-Detektor bei fest eingestelltem m/z -Verhältnis =45.

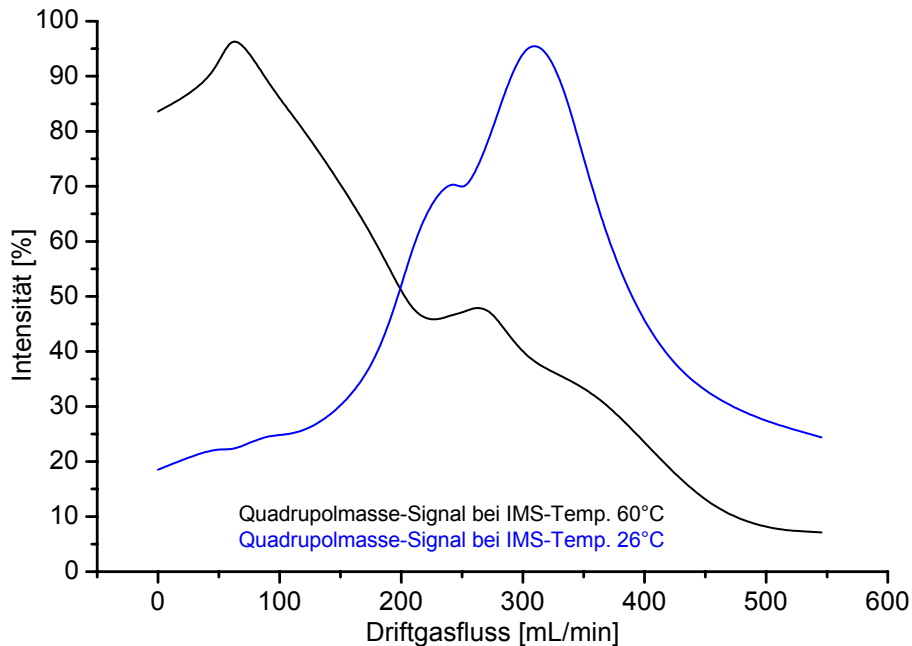


Abbildung 6.3: IMS-Temperatur-abhängiges Quadrupol-Detektorsignal gemessen bei $m/z=45$

Die Messkurve bei Raumtemperatur (in „blau“ dargestellt) hat ein Signalintensitätsmaximum bei einem Driftgasfluss von ca. $310^{ml}/_{min}$. Vergleicht man diesen Wert mit dem in Kapitel 3.2.5 berechneten Wert für den Volumenstrom im Pinhole, so fällt auf, dass beide Werte annähernd gleich sind. Ferner wurde über eine Differenzdruckmessung mit einem Volumenstrommessgerät (DryCal/DC-Lite, Bios International Corp., NJ, USA) der Gasfluss durch das Pinhole in der gleichen Größe festgestellt. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass das am Quadrupol-Detektor gemessene Ionensignal in optimaler Weise aufgenommen werden kann, wenn der Driftgas-Volumenstrom im Gleichgewicht mit dem Volumenstrom steht, der durch das Pinhole strömt. Auch hier lässt sich der Einfluss des Vakuums durch das Pinhole hindurch in das IMS feststellen. Bei der Temperatur $T=60^{\circ}C$ stellt sich das Intensitätsmaximum bei konstantem Driftgasfluss stark erniedrigt dar (schwarze Kurve). Bei kleiner werdendem Driftgasfluss steigt die Signalintensität am Quadrupol-Detektor

wieder an. Bei konstantem Volumenstrom durch das Pinhole resultiert daher ein Unterdruck im IMS. Vergleicht man nun die Abbildungen 6.2 und 6.3, so zeigt sich ein eindeutiger Unterschied darin, wo das Messsignal detektiert werden soll. Im hier gegebenen Experiment ist, wie oben erwähnt, nur das IMS geheizt, was zu einer thermisch bedingten Veränderung der Geschwindigkeit der Ionen führt. Bei Durchgang durch das Pinhole und der Expansion in das Vakuum werden die Ionen abgekühlt und weiter zum Quadrupol geführt. Die Temperaturerhöhung des IMS beeinflusst daher maßgeblich die Ionen innerhalb des IMS und führt zu einer Verringerung des Quadrupol-Signals. Ionen mit hohen thermischen Energien, die den Quadrupol erreichen sollen, können daher nur vom IMS in das Vakuum überführt werden, wenn im IMS ein Unterdruck herrscht. Diese Aussage steht in guter Übereinstimmung mit der in Gleichung 2.13 gezeigten Theorie nach Wannier. Sie lässt den Rückschluss zu, dass im Bereich von 60°C bei dem hier verwendeten fokussierenden IMS die thermische Energie der Ionen bereits größer oder gleich der Beschleunigung und der daraus resultierenden mittleren Geschwindigkeit der Ionen durch das angelegte elektrische Potentialgefälle ist.

6.2 Quadrupol-Messungen unterschiedlicher Driftgase

Es sollen nun die Spektren zweier häufig als Driftgas im IMS eingesetzten Gase, synthetische Luft und Argon 4.6, untersucht werden. Abbildung 6.4 zeigt ein Spektrum über alle Ionen, die im Reaktionsraum des IMS generiert wurden. Als Driftgas im IMS diente in diesem Fall synthetische Luft, als Probengas trockene Druckluft. Die Feuchte der über ein 3Å Molekularsieb geführten trockenen Druckluft wurde nicht exakt bestimmt, ergibt sich aber qualitativ aus den folgenden Auswertungen.

Die Bildungsreaktionen für Hydroniumionen sind in Kapitel 2.1.3.1 beschrieben. Innerhalb des Reaktionsraumes im IMS bilden sich auf diese Weise Wassercluster mit angelagertem Stickstoff von mehr als 50 Molekülen und einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) von >3000 . Die durch den hohen elektrischen Puls vom Reaktionsraum in den Driftraum des IMS transferierten Ionen sind durch diesen Puls stoßaktivierte Fragmente des Clusters. Dieser Ablauf konnte von Bähler experimentell bestimmt werden [BAE06]. Die Wassermolekülionen sind von der Art $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n=2-5$ und einem m/z -Verhältnis von 55, 73, 91 und 109, sowie mit $n=0$ auch $m/z=19$. Hingegen konnte in der Literatur zusätzlich $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ mit $m/z=37$ bei einem Wassergehalt von 1,06ppm gefunden werden [SPA83], [SPA95], [SPA01]. Dieses Signal ist im hier gezeigten Spektrum nicht mehr sichtbar. Der intensivste Peak ist der bei einem m/z -Verhältnis von 73, wobei $m/z=55 < 73 > 91 > 109$ ist. Stickstoffaddukte an den Hydroniumionen sind von der Art $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{N}_2)$ mit $n=0-3$ und haben somit die m/z -Verhältnisse 47, 65, 83 und 101. Ebenso sind Ionen mit vier oder sechs Stickstoffatomen zu finden. Sie haben die allgemeine Form $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{N}_2)_2$ mit $n=1-3$ und einem m/z -Verhältnis von 93, 111 und 129, oder $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N}_2)_3$ mit $m/z=139$. Diese, wie auch die folgenden Zuweisungen der beiden Spektren (Abb. 6.4 und 6.5) sind farblich gekennzeichnet in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Im Theorieteil wurde bereits beschrieben, dass es, z. B. hervorgerufen durch Verunreinigungen mit Ammoniak, zur Bildung von Ammoniumionen kommen kann. Keine der Literaturstellen kann bisher beschreiben, woher das Ammoniak kommt. Messungen jedoch haben ergeben, dass unter Zugabe von Ammoniak alle Signale, die vor der Zugabe als mögliche Ammoniumionen identifiziert wurden, in exakt gleichen Verhältnissen steigen. Kim et al. fand für alle $(\text{NH}_4^+ + \text{M})$ -Ionen die gleichen Driftzeiten

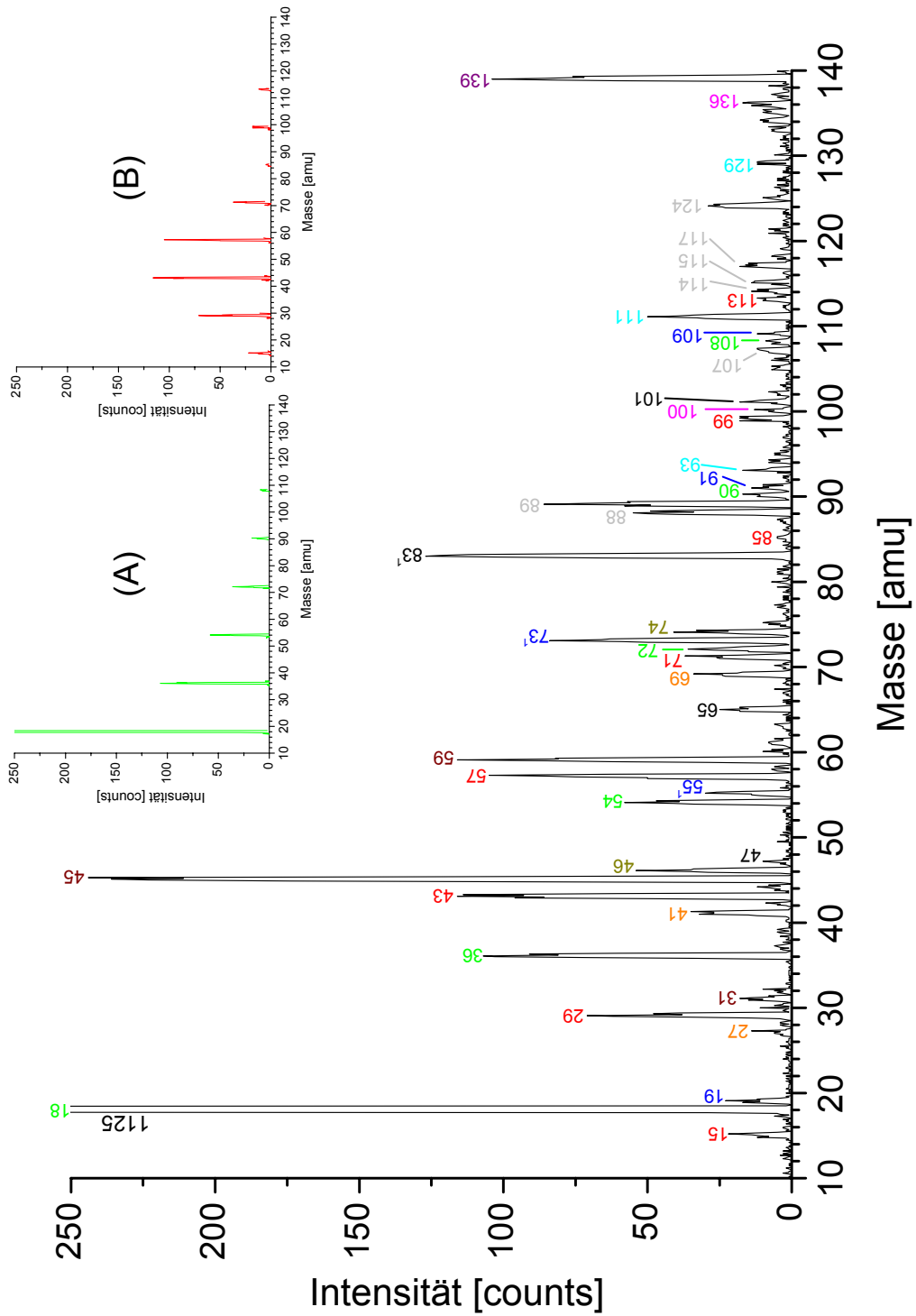


Abbildung 6.4: Quadrupol-Spektrum von im IMS ionisierter Probe: trockene Druckluft / Driftgas: synthetische Luft

im IMS mit gleichzeitig sinkender Intensität zu steigenden m/z -Verhältnissen hin [KIM78b]. Bei der Betrachtung des Spektrums in Abbildung 6.4 (Bild (A)) korrelieren die dargestellten Ergebnisse stark mit denen der Literatur.

So finden sich z. B. Ammoniumionen der Art $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n=1-5$ und m/z -Verhältnissen von 36, 54, 72, 90 und 108 sowie NH_4^+ mit $m/z=18$. Carroll et al. berichtet in einem ausführlichen Aufsatz, unterstützt von der Messung der Reaktionsratenkonstante der nicht-reversiblen Entstehung von H_3O^+ aus H_2O^+ , darüber, dass H_2O^+ -Ionen im IMS nicht messbar seien. Somit muss $m/z=18$ zunächst dem NH_4^+ -Ion zugeschrieben werden [CAR75]. Bis dato gibt es keine andere Aussage über die Zuweisung der m/z -Verhältnisse 18 und 19.

Betrachtet man nun wieder die Abbildung 6.4, so findet man in $m/z=18$ den Beginn einer Abklingfunktion, das heißt einer Intensitätsverteilung mit sich verringernder Signalintensität zu größeren Molekülonen hin (siehe separierte Darstellung (A) in der Abbildung). Dieser Umstand muss als ergänzende Bestätigung der Zugehörigkeit des m/z -Verhältnisses 18 zu den $m/z=36, 54, 72, 90$ und 108 gewertet werden. Hierzu jedoch später eine weitere Aussage. Weitere Ammoniumionen finden sich mit Stickstoffaddukten in der Art $\text{NH}_4^+(\text{N}_2)_n$ mit $n=1$ und 2 mit den $m/z=46$ und 74 . $n=3$ mit dem m/z -Verhältnis 102 ist nur sehr schwach sichtbar. Aber auch $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{N}_2)$ mit $n=3$ und 5 mit $m/z=100$ und 136 kann gefunden werden, wohingegen $n=4$ mit $m/z=118$ nicht sichtbar ist. Alle bis hier besprochenen Signalpeaks sind mit der Literatur vereinbar. Spangler fand jedoch noch weitere Ammoniumionen der Art $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N}_2)_m$ mit $m=1-3$ und $m/z=82, 110$ und 138 [SPA01]. Diese können in der vorliegenden Messung, wie auch in diversen Vergleichsmessungen die hier nicht abgebildet sind, nicht gesehen und somit auch nicht bestätigt werden.

Zu der dritten in der Theorie beschriebenen Gruppe von Ionen, den Nitrosylionen, konnte kein m/z -Verhältnis gefunden und zugeordnet werden. Nitrosyl ist in dem gegebenen Spektrum nicht existent.

| identifizierte m/z | Hydronium- ionen | Ammonium- ionen | Kohlenstoff- verbindungen | nichtidenti- fizierte m/z |
|--------------------|--|---|------------------------------------|------------------------------|
| 15 | | | CH_3^+ | |
| 18 | | NH_4^+ | | |
| 19 | H_3O^+ | | | |
| 27 | | | $(\text{C}_2\text{H}_3)^+$ | |
| 29 | | | $\text{CH}_3^+(\text{CH}_2)$ | |
| 31 | | | $(\text{CH}_3\text{O})^+$ | |
| 36 | | $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})$ | | |
| 41 | | | $(\text{C}_3\text{H}_5)^+$ | |
| 43 | | | $\text{CH}_3^+(\text{CH}_2)_2$ | |
| 45 | | | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^+$ | |
| 46 | | $\text{NH}_4^+(\text{N}_2)$ | | |
| 47 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{N}_2)$ | | | |
| 54 | | $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_2$ | | |
| 55 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ | | $(\text{C}_4\text{H}_7)^+$ | |
| 57 | | | $\text{CH}_3^+(\text{CH}_2)_3$ | |
| 59 | | | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})^+$ | |
| 65 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_2)$ | | | |
| 69 | | | $(\text{C}_5\text{H}_9)^+$ | |
| 71 | | | $\text{CH}_3^+(\text{CH}_2)_4$ | |
| 72 | | $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_3$ | | |
| 73 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ | | $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})^+$ | |
| 74 | | $\text{NH}_4^+(\text{N}_2)_2$ | | |
| 83 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N}_2)$ | | $(\text{C}_6\text{H}_{11})^+ *$ | |
| 85 | | | $\text{CH}_3^+(\text{CH}_2)_5$ | |
| | | | | 88 |
| | | | | 89 |
| 90 | | $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_4$ | | |
| 91 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ | | | |
| 93 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_2)_2$ | | | |
| 99 | | | $\text{CH}_3^+(\text{CH}_2)_6$ | |
| 100 | | $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{N}_2)$ | | |
| 101 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{N}_2)$ | | | |
| | | | | 107 |
| 108 | | $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_5$ | | |
| 109 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ | | | |
| 111 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N}_2)_2$ | | | |
| 113 | | | $\text{CH}_3^+(\text{CH}_2)_7$ | |
| | | | | 114 |
| | | | | 115 |
| | | | | 117 |
| | | | | 124 |
| 129 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{N}_2)_2$ | | | |
| 136 | | $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_5(\text{N}_2)$ | | |
| 139 | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N}_2)_3$ | | | |

Tabelle 6.1: Zuweisung der Signalpeaks zu den Molekülionen

Eine Reihe von Kohlenstoffverbindungen ist zusätzlich zu den erwarteten Ionen zu detektieren. Hierunter fallen die Kohlenwasserstoffe der Form $\text{CH}_3^+(\text{CH}_2)_n$ mit $n=0-7$ mit den m/z -Verhältnissen 15, 29, 43, 57, 71, 85, 99 und 113. Diese sind in Abbildung 6.4 separiert in Bild (B) dargestellt und entsprechen einem Kurvenverlauf, wie er für $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})^+$ -Serien nach McLafferty und Tureček [LAF95] üblich ist. Des Weiteren konnten Reste in der Form $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})^+$ mit $n=2-6$ und dem m/z -Verhältnis von 27, 41, 55, 69 und 83 gefunden werden. Innerhalb dieser Reihe tauchen Ionen der m/z -Verhältnisse 55 und 83 auf, die mit einem Hydroniumion bzw. im Fall von $m/z=83$ mit einem Hydroniumion mit Stickstoffaddukt überlagern, was zu einer Erhöhung des Signalpeaks führen kann. Diese beiden Peaks sind mit dem Indize „¹“ gekennzeichnet. Auch Ether in der Form $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})^+$ mit $n=1-4$ und $m/z=31, 45, 59$ und 73 konnte mit Hilfe von McLafferty zugeordnet werden. Hier überschneidet wiederum ein Hydroniumion mit $m/z=73$. So ist auch dieser Peak mit dem Indize „¹“ gekennzeichnet. Der Grund dieser Kohlenstoffverbindungen im Spektrum wird darin vermutet, dass die Probe, also die trockene Druckluft eben nur in ihrem Wasseranteil reduziert wird, Öldämpfe aber nicht vollständig herausgefiltert werden. Auch die „saubere“ synthetische Luft, d. h. das Driftgas, enthält einen Anteil von $\leq 0,5\text{ppm}$ Kohlenwasserstoff. An sämtlichen durchgeführten Messungen, auch den hier nicht dargestellten, sind diese Signalpeaks zu beobachten. Einige der nicht-identifizierten Substanzen ($m/z=88, 98$ aber auch 139) zählt man zu den wichtigsten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), die ihrerseits auf Öldampf hinweisen.

In dem in Abbildung 6.5 dargestellten Spektrum wurde Argon 4.6 als Driftgas verwendet. Alle anderen Parameter entsprechen denen von Abbildung 6.4. Bei den Hydroniumionen kann im direkten Vergleich nahezu keine Änderung, d. h. keine Verringerung oder Erhöhung der Signale beobachtet werden, mit Ausnahme der Ionen mit $m/z=83, 93, 101$ und 139 . Der Grund dafür liegt darin, dass sowohl synthetische Luft als auch Argon 4.6 den gleichen Anteil von Wasser ($\leq 10\text{ppm}$) enthalten. Es kann aber auch ebenso darauf schließen lassen, dass der Hauptanteil des Wassers aus der Probe kommt. Anderes ist bei den Ammoniumionen zu beobachten. Hier wird die gesamte $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ - Serie sehr stark in ihrer Intensität reduziert.

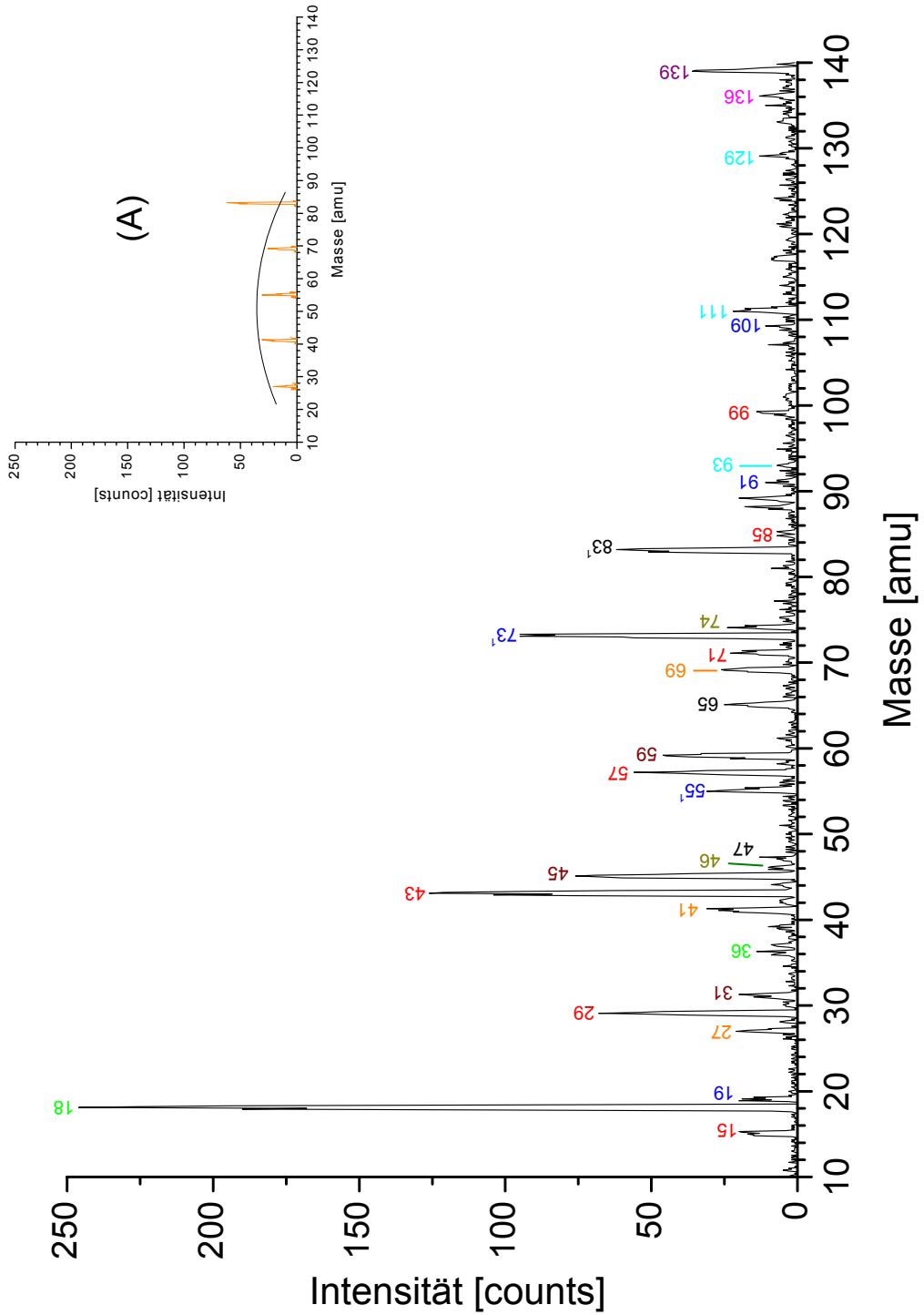


Abbildung 6.5: Quadrupol-Spektrum von im IMS ionisierter Probe: trockene Druckluft / Driftgas: Argon

Im Fall des m/z -Verhältnisses 18 fällt die Intensität von 1125 counts auf 246 counts und damit um ca. 78%. Gleiches kann bei $m/z=36$ beobachtet werden. Die Intensität fällt von 107 counts auf 14 counts. Das entspricht einem Intensitätsverlust von 87%. Alle anderen Ionen dieser Reihe sind nicht mehr detektierbar. Nahezu alle Ammoniumionen, die Stickstoffaddukte aufweisen, sind ebenfalls stark in ihrer Intensität reduziert, jedoch noch existent.

Bei den Kohlenwasserstoffketten der Form $\text{CH}_3^+(\text{CH}_2)_n$ kann zunächst eine stabile Signalintensität beobachtet werden, die aber ab $m/z=57$ abnimmt und bei $m/z=113$ gar nicht mehr zu beobachten ist. Eine sehr interessante Reihe ist die $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})^+$ -Serie, die bis auf $m/z=83$ in allen Ionensignalen, bezogen auf die Messungen mit synthetischer Luft als Driftgas, konstant ist. Das m/z -Verhältnis 83 wird ebenfalls durch ein Hydroniumion mit einem N_2 -Addukt erreicht. Dieses ist der Art $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N}_2)$. Das Nächstfolgende mit $m/z=101$ ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{N}_2)$) ist nicht mehr sichtbar. Der Peak mit $m/z=83$ verringert sich aber nur um ca. 50% und zwar aufgrund der Reduzierung des Signals des Hydroniumions, nicht wegen des Kohlenwasserstoffes. In Abbildung 6.5 ist im separierten Bild (A) der Verlauf der $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})^+$ -Serie aufgetragen. Die m/z -Verhältnisse 27, 41, 55 und 69 sind im Vergleich zu der Messung mit synthetischer Luft unverändert. Die bei der Argon-Messung bereits stark reduzierte Signalintensität von $m/z=83$ ist aber noch immer auf einem zu hohen Niveau, als das es sich um den verbleibenden Anteil von $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ handeln könnte (wie man an der schematisch dargestellten „Einhüllenden“ im Bild (A) erkennen kann). Hieraus kann geschlossen werden, dass es sich bei $m/z=83$ nicht nur um ein $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ -Ion, sondern überwiegend um das Hydroniumion handelt. Das $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ -Ion ist daher in Tabelle 6.1 mit einem „*“ gekennzeichnet.

Des Weiteren reduzieren sich auch die drei anderen, bereits erwähnten, Hydroniumionen-Signale mit $m/z=93$, 111 und 139 sehr stark in ihrer Intensität. Sie alle tragen Stickstoffaddukte, die im Argon-Driftgas nicht enthalten sind, aber eventuell in geringer Konzentration vom Probengas mit eingebracht werden. Bei dem Signal des m/z -Verhältnisses 129 kann aus dem eben Diskutierten geschlossen werden, dass das Signal bei der Messung mit synthetischer Luft inkorrekt dargestellt wurde, es sich folgerichtig um ein Signal höherer Intensität handeln muss. Bei der Messung mit Argon als Driftgas ist das $m/z=129$ in seiner Signalform wesentlich schärfer ausgeprägt und ist

hier daher mit hoher Wahrscheinlichkeit richtig dargestellt. Die Reduktion der m/z -Verhältnisse 88, 89 und 139 lässt zusätzlich auf eine Verringerung des Öldampfgehaltes im System durch die Verwendung von Argon als Driftgas schließen.

In der letzten Kohlenstoffreihe, der $(C_nH_{2n+1}O)^+$ -Reihe, ist nur der erste Peak bei $m/z=31$ konstant. Die Reihe fällt dann mit steigendem „n“ ab, was wesentlich daran liegt, dass der im Argongas zur Verfügung stehende Sauerstoffanteil im Gegensatz zum Anteil in synthetischer Luft nur einen geringen Bruchteil ausmacht. Auch in dieser Reihe ist interessant zu beobachten, dass gerade am Ende der Serie das $(C_4H_9O)^+$ -Ion mit $m/z=73$ wieder die gleiche Intensität zu haben scheint, die es mit synthetischer Luft hatte. Hingegen sollte es eigentlich die geringste Intensität innerhalb seiner Serie haben. Auch hierfür ist der Grund die Überschneidung des gleichen m/z -Verhältnisses mit reinen Hydroniumionen der Art $H_3O^+(H_2O)_n$. Innerhalb dieser Reihe sind alle Peaks stabil geblieben. Daher lässt sich für $m/z=73$ zusammenfassen, dass es hauptsächlich auf dem Hydroniumion basiert, nicht aber auf der Kohlenstoffverbindung. Eine Abschätzung auf Grundlage der Intensitätsverluste der anderen m/z -Verhältnisse dieser $(C_nH_{2n+1}O)^+$ -Reihe ergibt eine Reduktion der Intensität für $(C_4H_9O)^+$ um ca. (35-40)%.

6.3 Quadrupol-Messungen einiger Probensubstanzen

Im Nachfolgenden sollen die Spektren von drei Probensubstanzen diskutiert werden. Die Grundlagen, auf denen diese Spektren erstellt und ausgewertet wurden, sind:

- Die Ionisationsquelle ist ein 3H - β -Strahler. Es handelt sich daher um eine „weiche“ und „indirekte“ Ionisationsmethode.
- Das verwendete Driftgas aller Messungen ist Argon.
- Vor den jeweiligen Messungen der Proben wurde jeweils ein Untergrundspektrum erstellt. Die unten dargestellten Spektren sind daher bereits vom Untergrund separiert.
- Das Spektrum einer Substanz entspricht dem Mittelwert dreier aufeinander folgender Massenscans über den gesamten Massebereich des Spektrums.

a) Ethanol:

Ethanol hat das m/z -Verhältnis 46 und die Summenformel C_2H_6O . Seine Strukturformel lautet CH_3-CH_2-OH . Die Struktur als auch das entsprechende Spektrum von Ethanol ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Der Hauptpeak im Spektrum ist der Peak mit dem m/z -Verhältnis 45. Es handelt sich bei diesem Peak um das Moleküllion $m/z=46$ mit einer Wasserstoff-Abspaltung. Eine Abspaltung der CH_3 -Gruppe ($m/z=31$) oder der OH -Gruppe ($m/z=29$), wie sie in EI-Spektren [NIST06] zu sehen ist, ist hier nicht zu beobachten.

Man kann trotz Subtraktion des Untergrundspektrums ein Signal bei $m/z=18$ sehen. Die Intensität dieser Ionen ist aber, im Vergleich zu der Intensität in den vorherigen Abbildungen, mit nur 10 counts (in Abbildung 6.6 entsprechend 30%) sehr gering. Es lässt jedoch immer noch auf eine schwache Verunreinigung mit Ammoniumionen schließen. Basierend auf den Messungen der Spektren in Abbildung 6.4 und 6.5 wird hier dieses Signal also dem NH_4^+ -Ion zugeordnet. Der nächstfolgende Peak, d. h. $NH_4^+(H_2O)$ mit $m/z=36$, kann aufgrund des schwachen Signals von $m/z=18$ nicht mehr in diesem Spektrum gesehen werden (siehe Kapitel 6.2).

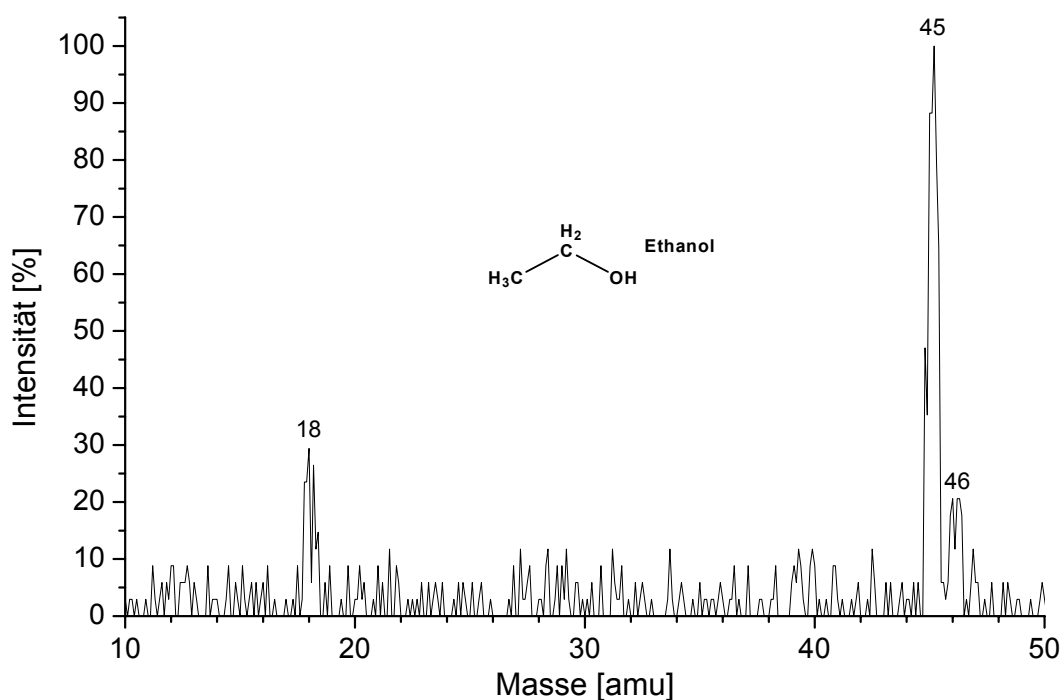


Abbildung 6.6: Quadrupol-Spektrum von im IMS ionisierter Probe: Ethanol / Driftgas: Argon

b) Isopropanol:

Isopropanol hat das m/z -Verhältnis 60 und die Summenformel C_3H_8O . Seine Struktur als auch das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Das m/z -Verhältnis 60 lässt sich hier, wie auch im EI-Spektrum [NIST06] nicht nachweisen. Jedoch kommt es auch in diesem Spektrum, wie schon beim Ethanol, zu einer Wasserstoff-Abspaltung ($m/z=59$). Das Signal tritt aber nur in sehr schwacher Intensität auf. Der Hauptpeak hat das m/z -Verhältnis 45 und entspricht einer CH_3 -Abspaltung. Aufgrund der Möglichkeit beide CH_3 -Gruppen des Moleküls abzuspalten, ist die statistische Wahrscheinlichkeit für eine solche Abspaltung höher als bei nur einer CH_3 -Gruppe, was sich auch in der Signalhöhe ausdrückt. Das wesentlich kleinere m/z -Verhältnis 46 könnte auf einer Protonen-Anlagerung an der $CH_3-CH-OH$ -Gruppe beruhen. Das m/z -Verhältnis 27 lässt sich durch Abspaltung von OH und CH_3 vom Isopropanol zu einer Vinyl-Verbindung (Vinyl $\Rightarrow H_2C=CH$) erklären.

Auch in diesem Massenspektrum ist $m/z=18$ deutlich erkennbar.

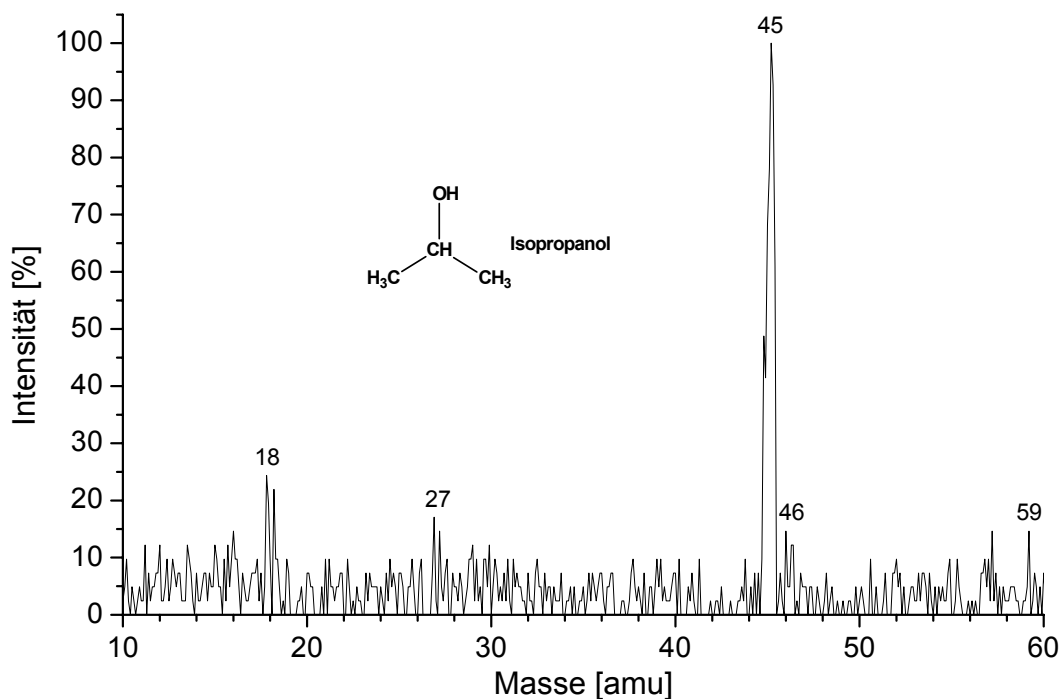


Abbildung 6.7: Quadrupol-Spektrum von im IMS ionisierter Probe: Isopropanol / Driftgas: Argon

c) Pyridin:

Pyridin hat das m/z -Verhältnis 79 und die Summenformel C_5H_5N . Es handelt sich um einen Heteroaromaten. Sein Spektrum wird in Abbildung 6.8 dargestellt. Der Hauptpeak im Spektrum ist $m/z=80$. Er beinhaltet eine Protonen-Anlagerung an das Pyridin in der Form $[M+H]^+$. Betrachtet man die Abspaltung eines C_2H_2 ($m/z=26$) mit anschließender Anlagerung eines Protons an diese Abspaltung, so erhält man das m/z -Verhältnis 27 (z. B. eine Vinyl-Verbindung). Zusammen mit der C_3H_3N -Gruppe (Propennitril), also dem $m/z=53$, erhält man C_5H_6N , d. h. Pyridin mit einer Protonen-Anlagerung. Eine weitere Möglichkeit für $m/z=27$ ist jedoch auch eine Nitril-Verbindung plus Proton ($CN + H^+$), z. B. Hydrogen Cyanid oder Hydrogen Isocyanid. In diesem Fall entspricht eine C_4H_5 -Gruppe dem m/z -Verhältnis 53. Der bei $m/z=46$ zu erkennende Peak kann CH_6N_2 , einem Methylhydrazin, entsprechen.

Der Peak mit dem m/z -Verhältnis 18 ist in diesem Spektrum nicht existent. Man kann aber einen deutlichen Peak bei $m/z=28$ erkennen. Es handelt sich offensichtlich um ein N_2^+ -Ion aus dem Ammonium und dem Pyridin.

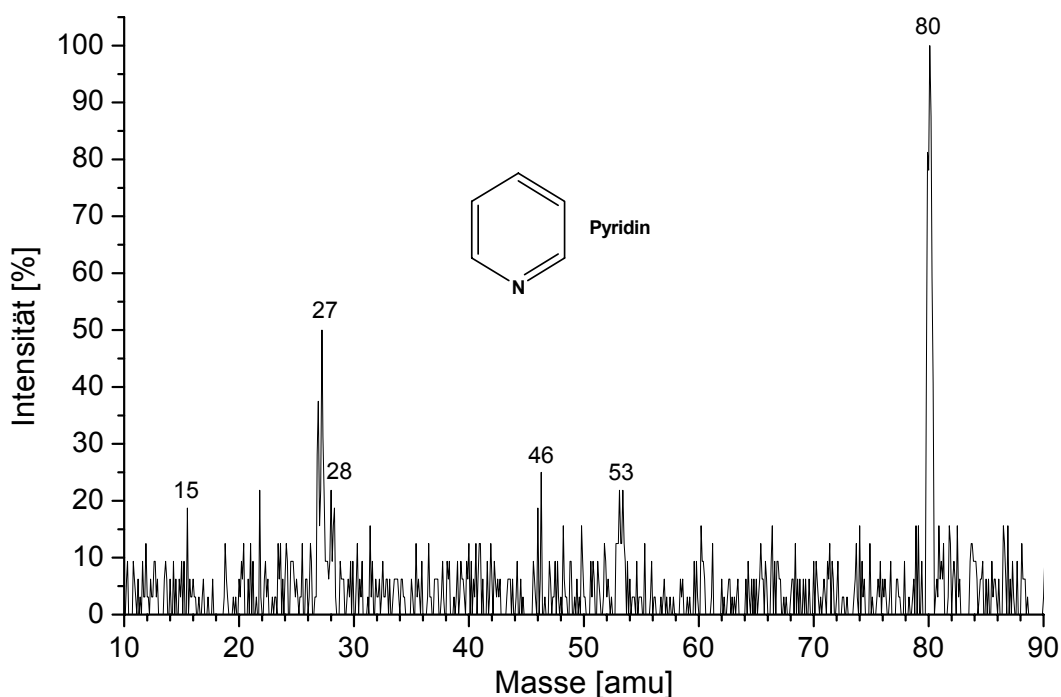


Abbildung 6.8: Quadrupol-Spektrum von im IMS ionisierter Probe: Pyridin / Driftgas: Argon

Kurzzusammenfassung für das m/z-Verhältnis 18 (Kapitel 6.2 und 6.3):

Eine wirklich eindeutige Zuweisung eines Ions zum m/z-Verhältnis 18 bei Atmosphärendruckionisation ist in der Literatur bis heute nicht erfolgt.

In den Spektren der Abbildungen 6.4 und 6.5 wurde das Ammoniumion NH_4^+ für das m/z=18 angenommen. In Abbildung 6.5 konnte eine stark reduzierte Intensität von m/z=18 und 36 (NH_4^+ und $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ mit n=1-5) erkannt werden. Die m/z-Verhältnisse der Ammoniumionen ab m/z=54 sind nicht mehr sichtbar. In den Spektren der Abbildungen 6.6 und 6.7 ist der Peak von NH_4^+ mit 10 counts nur noch schwach gegenüber 1125 counts bzw. 246 counts in den Spektren der Abbildungen 6.4 und 6.5 zu erkennen. Es gibt keinen Hinweis auf eine sinnvolle Kombination für m/z=18, die aus den Analytmolekülen der letztgenannten Spektren (Ethanol und Isopropanol) resultiert. Hierfür müssten sonst ebenfalls die restlichen Fragmente sichtbar sein. Das in Abbildung 6.8 gezeigte Spektrum für Pyridin liefert jedoch eine mögliche Bestätigung für das Vorhandensein von NH_4^+ -Ionen. In diesem Spektrum ist m/z=18 nicht zu sehen. Es bildet sich aber ein sehr deutliches m/z-Verhältnis 28 heraus, bei dem es sich um ein Stickstoff-Ionenpaar (N_2^+) handeln kann. Dieses N_2^+ -Ion erhält dann die Stickstoff-Anteile sowohl vom Ammonium als auch vom Pyridin. Unterstützt wird diese Aussage mit dem ebenfalls auftretenden Peak des m/z-Verhältnisses 15, der dann dem CH_3^+ -Ion entspricht. Das Vorhandensein von Ammoniumionen durch Verunreinigungen kann durch diese Ergebnisse bestätigt werden.

Kapitel 7

7 Kopplung des Ionenmobilitätsspektrometers mit einem Flugzeit-Massenspektrometer (IMS-ToF-MS)

Wesentlich jünger als die Verbindung eines Ionenmobilitätsspektrometers mit einem Quadrupol-MS ist die IMS-Flugzeit-MS-Kopplung mit einem orthogonalen Time-of-Flight-Massenspektrometer (o-ToF-MS).

1989 berichtete Dawson et al. von einem der ersten orthogonalen Flugzeit-Massenspektrometer überhaupt [DAW89]. Ein lineares ToF-MS wurde 1997 von Guevremont et al. mit einem Ionenmobilitätsspektrometer zu einem ESI-IMS-Lin-ToF-MS gekoppelt [GUE97]. Das dafür speziell entwickelte ESI-IMS wurde bei einer sehr hohen Betriebstemperatur von bis zu 200°C betrieben. Die Auflösung des IMS war < 10 . Erst vor wenigen Jahren wurden orthogonale Flugzeit-Massenspektrometer mit IMS-Geräten gekoppelt. So entstand ein MALDI-IMS-o-ToF-MS mit Stickstoff-Laser mit einem nur zweistufigen Pumpsystem. Das IMS arbeitet in diesem Messsystem jedoch im Niederdruckbereich bei < 8 mbar [GIL00]. Weitere Anstrengungen von Gillig et al. wurden im Bereich der Optimierung des IMS für den Betrieb am o-ToF unternommen. Hierbei kam ein spezieller Keramik-Teflon-Verbundwerkstoff (Rulon) für den Bau des IMS zum Einsatz. Weiterhin wurde der IMS-Innendurchmesser verringert und der Abstand zwischen den Potentialringen für eine inhomogene Ausbildung der Ionen-Trajektorien vergrößert [GIL04]. Sehr umfangreiche Forschungen auf dem Gebiet der Kopplungen mit Ionenmobilitätsspektrometern im Allgemeinen betreibt seit langem die Gruppe um Hill et al.. Auch sie präsentierte 2001 einen Aufsatz zu einer ESI-IMS-o-ToF-Kopplung. Das hierbei verwendete IMS arbeitet bereits nahe dem Atmosphärendruck (930 mbar) [STE01]. In vielen Fällen, in denen Arbeitsgruppen sowohl IMS- als auch ToF-MS-Spektren von IMS-ToF-MS-

Kopplungen präsentieren, die über ein Pinhole-Interface verfügen, sind die IMS-Messungen jedoch mit einem Parallel-IMS aufgenommen worden. Der Grund dafür ist einerseits das geringe Auflösungsvermögen eines IMS am Vakuumsystem. Des Weiteren wird der durchbohrte IMS-Detektor für die Ionentransmission in das Vakuum zumeist mit einem elektrischen Potential versehen und steht somit der Detektion von Ionen nicht mehr zur Verfügung [HIL05]. Eine im Jahr 2002 von Li et al. veröffentlichte IMS-o-ToF-MS-Kopplung mit einer UV-Ionisationsquelle erreichte gerade ein Vakuum von (10^{-3} - 10^{-4})mbar im ToF in Abhängigkeit von den Pinhole-Skimmer-Abständen. Es wurden keine Flugzeit-Spektren gezeigt [LI02]. Bei der Weiterentwicklung derselben Anlage wurde die Ionisationsquelle direkt, ohne Driftstrecke des IMS, an das Pinhole der Kopplung gebracht, um Ionenverluste zu vermeiden [LI05].

Die genannten Punkte beschreiben nur einige der Probleme der Kopplung eines IMS mit einem orthogonalen ToF.

In den nun folgenden Unterkapiteln wird die kontinuierliche Simulation und experimentelle Umsetzung einer IMS-ToF-MS-Kopplung in drei diskreten Entwicklungsschritten beschrieben.

Bei dem Time-of-Flight-Massenspektrometer handelt es sich jedoch nicht, wie beim Quadrupol-Massenspektrometer, um ein kommerziell erhältliches Gerät, sondern um eine ebenfalls im Zuge dieser Arbeit mitentwickelte Komponente.

Das grundsätzliche Augenmerk auf die hier anschließenden Simulationen und den experimentellen Aufbau gilt der Ionenausbeute im Flugzeit-Massenspektrometer.

7.1 Simulation

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit werden zunächst die Simulationen der drei Entwicklungsschritte gezeigt und beschrieben. Es muss dennoch beachtet werden, dass jedem Entwicklungsschritt der Simulation ein experimenteller Schritt im Kapitel 7.2.3 zugehörig ist. Auch handelt es sich hierbei nicht nur um eine chronologische

Entwicklung, sondern auch um einen Überblick unterschiedlicher Pinhole-Kopplungskonzepte.

Im Anschluss an die Simulation der Kopplung wird eine Simulation des orthogonalen Flugzeit-Massenspektrometers beschrieben.

Bei all diesen Simulationen wird jedoch darauf verzichtet, Graphen mit Abhängigkeiten aus den Simulationsdaten darzustellen. Diese lassen eine Vielzahl von Schlussfolgerungen zu, ohne experimentelle Parameter, die die Ionen-Trajektorien beeinflussen, gänzlich zu berücksichtigen. Solche Parameter sind der Materietransport aufgrund von Druckgradienten sowie der exakte rotationssymmetrische und parallele Aufbau aller Komponenten bezüglich der idealen Ionen-Flugbahnen. Ebenso ist eine genaue quantitative Simulation speziell für die erste Vakuumstufe, also das Vorvakuum, aufgrund der starken Einflüsse des Neutralmolekülstroms, hervorgerufen durch den hohen Druckgradienten, zum heutigen Stand nicht möglich. Bei den nachfolgend genannten Werten handelt es sich daher um, auf den Simulationen basierenden, Abschätzungen.

7.1.1 LORENTZ-3D-Simulation der IMS-ToF-MS-Kopplung

Im Gegensatz zu der beschriebenen IMS-QP-MS-Kopplung wird bei der IMS-ToF-MS-Kopplung die Verwendung einer zweistufigen Turbomolekularpumpe, einer so genannten Split-Flow-Turbomolekularpumpe, für die gleichzeitige Erzeugung des Zwischen- und des Hochvakuums bevorzugt. Vor- und Nachteile der Verwendung dieses Pumpentyps werden in Kapitel 7.2.1 genau beschrieben. Bei der hier verwendeten Split-Flow-Turbopumpe beträgt der Nenndurchmesser jeder der beiden Pumpstufen-Anschlüsse 100mm. Der Abstand der Stufen zueinander, gemessen von der Lochmitte der Anschlüsse, beträgt 120mm. Damit ist die räumliche Größe der Vakuumstufen zunächst in ihren Abmaßen festgelegt.

7.1.1.1 Entwicklungsstufe 1: Skimmer - / Linsensystem

Mit der Festlegung der Einbaupositionen der Skimmer 1 und 2 wird auch die kürzeste Wegstrecke der Ionen durch das Zwischenvakuum zwischen den beiden Skimmern festgelegt. Die Simulation mit Hilfe der Simulationssoftware LORENTZ-3EM-3D

ermöglicht die Einstellung und Zuordnung von elektrischen Spannungsbereichen zu den einzelnen Komponenten, in diesem Fall Skimmer und Linsen. In Kombination mit einer Anzahl von Ionen, die zwar vom gleichen Ort, aber in unterschiedlichen Winkeln starten, ergibt sich so ein mehr oder minder gut fokussierter Strahl aus unterschiedlichen Ionen-Trajektorien in Abhängigkeit von den angelegten elektrischen Potentialen. Die unterschiedlichen Startwinkel tragen auch hier wieder zu der Beurteilung der Fokussiereigenschaften der unterschiedlichen Skimmer- und Linsen-Potentialkombinationen bei. Die Variation des Potentials am Skimmer 1 ist nur eingeschränkt möglich, da dieses sehr stark vom am Pinhole angelegten Potential abhängig ist. Jedoch ist auch das Potential des Pinholes selber in einem kleinen Bereich variabel. Somit resultieren alleine bei der Pinhole-Skimmer-Kombination eine Reihe von möglichen Potentialeinstellungen. Die Aufgabe der Linsen ist, wie auch schon bei der IMS-QP-MS-Kopplung, die Fokussierung der Ionen auf den Skimmer 2 in der Art, dass die Ionen-Flugbahnen über eine möglichst weite Distanz fokussiert und parallel verlaufen. In Abbildung 7.1 ist der $1/8$ -Schnitt einer 3-dimensionalen Simulation dargestellt, die diese Kriterien nur sehr eingeschränkt erfüllen kann, obwohl es sich bereits um die beste der simulierten elektrischen Potentialkombinationen für die Linsen 1 – 3 und den Skimmer 2 handelt.

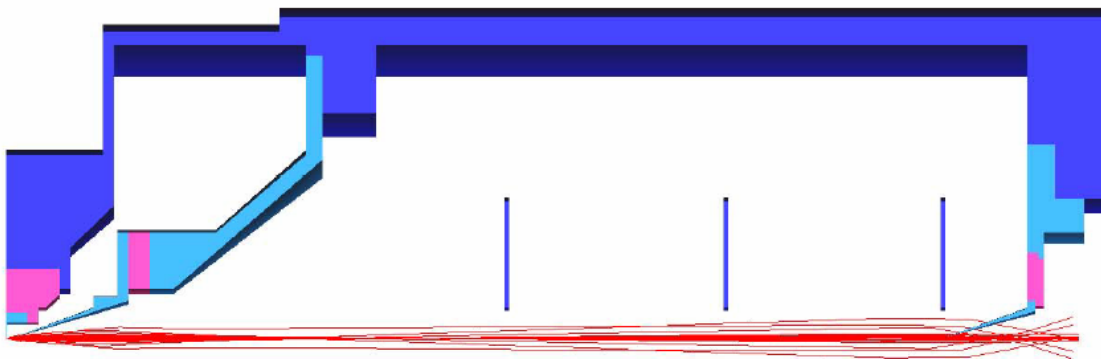


Abbildung 7.1: Simulation der Kopplung mittels LORENTZ; Darstellung (3D im $1/8$ -Schnitt) des Pinholes, der drei Linsen und der beiden Skimmer (Sk1 und Sk2) mit Ionenstrahl; Entwicklungsstufe 1

Eine eigenständige iterative Verschiebung der Linsen in einem vorher gewählten Bereich und einer ebenso vorher gewählten Anzahl von Verschiebeschritten ist eine weitere Funktion, die die Simulationssoftware LORENTZ zur Verfügung stellt. Die

iterative Verschiebung der Linsen in zu vielen Schritten in Verbindung mit der Simulation aller vorgegebenen Spannungskombinationen für mehrere in unterschiedlichen Winkeln startenden Ionen bei einstellbar hoher Rechengenauigkeit hat aber eine erhebliche Rechenleistung des Computers zur Folge. Hinzu kommt, dass die Ionen-Trajektorien jeweils für einen 3-dimensionalen Raum gerechnet werden, was zu erheblichen Datenmengen führt. Um beides, also Rechenleistung und Datenmenge, zu reduzieren, ermöglicht LORENTZ die Simulation eines beliebigen Ausschnittes der Volldarstellung eines Objektes. Für die korrekte Berechnung des gesamten Objektes wird dann zusätzlich die gesamte Anzahl der winkel-periodischen „Bruchstücke“ vom Benutzer angegeben. LORENTZ berechnet nun unter der Voraussetzung in allen Bruchstücken gleiche Gegebenheiten, wie Geometrie und elektrische Felder, vorzufinden, nur den einen Anteil und kann damit das Ergebnis in reduzierter Datenmenge wesentlich früher darstellen. Die beiden Abbildungen 7.1 und 7.2 sind daher als $1/8$ -Schnitt gerechnet.

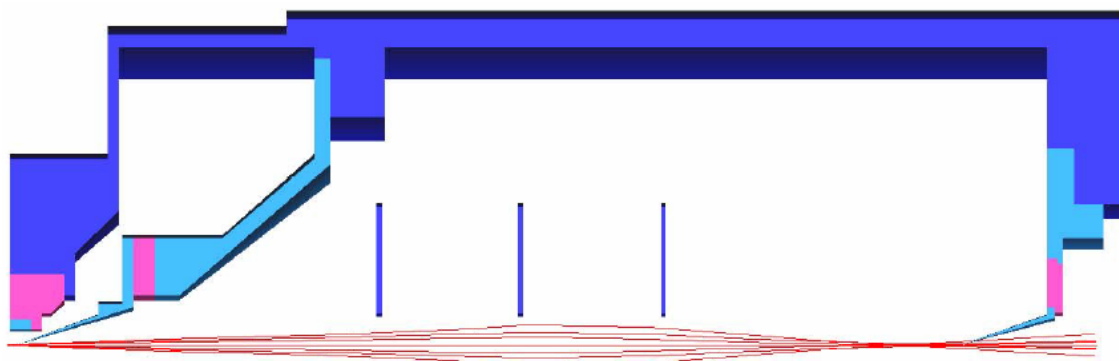


Abbildung 7.2: Simulation der Kopplung mittels LORENTZ; Darstellung (3D im $1/8$ -Schnitt) des Pinholes, der drei Linsen in veränderter Position, und der beiden Skimmer (Sk1 und Sk2) mit Ionenstrahl; Entwicklungsstufe 1

Abbildung 7.2 ist ferner das Ergebnis der iterativen Verschiebung des Linsensystems bei gleichzeitiger Änderung der Linsenspannungen. Dargestellt ist die Kombination mit der höchsten Ionenausbeute hinter dem Skimmer 1, wobei gleiche Ionenausbeuten auch bei anderen Linsenpositionen und -potentialen zu finden waren. Das abgebildete System (Abb. 7.2) wurde experimentell umgesetzt.

7.1.1.2 Entwicklungsstufe 2: Skimmer- / Linsensystem mit x/y-Ablenkung

In dieser zweiten Entwicklungsstufe wurde, zur Verkürzung der Ionen-Trajektorien durch das Zwischenvakuum, der Skimmer 2 und damit auch das Linsenspaket wesentlich näher an den Skimmer 1 herangeführt. Die hierbei realisierten Abstände entsprechen exakt den Abständen der IMS-Quadrupol-MS-Kopplung. Sie sind der Tabelle 5.1 zu entnehmen. Aus Gründen der besseren Ablenkung der Ionen auf den Skimmer 2 wurden x/y-Ablenkplatten in das Zwischenvakuum integriert. Das Röhrchen hinter dem Skimmer 2 hat einen Innendurchmesser von 10mm und ist mit einem konstanten Potential über seine gesamte Länge versehen. Es dient der Ionenführung über die Distanz, die durch die Verschiebung des Skimmers 2 im Hochvakuum entstanden ist (siehe Abbildung 7.3).

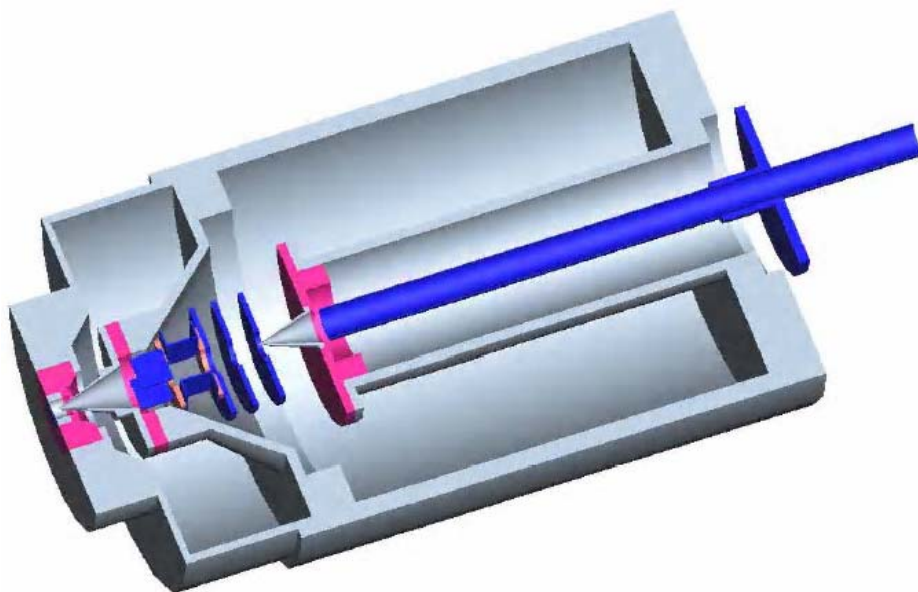


Abbildung 7.3: Simulation der Kopplung mittels LORENTZ; Darstellung (3D im $1/2$ -Schnitt) des Pinholes, einer x/y-Ablenkung, der drei Linsen, der beiden Skimmer (Sk1 und Sk2) und einer Ionenführung; Entwicklungsstufe 2

Bereits 1985 nutzte Olivares et al. ein solches Röhrchen zur Ionenführung, jedoch in einem anderen System [OLI85]. Solche Röhrchen sind unter dem Namen Wehnelt-Zylinder auch in der Elektronen-Mikroskopie bekannt.

Durch die spezielle Integration des Röhrchens in das System herrschen überall innerhalb und außerhalb des Röhrchens die gleichen Vakuumbedingungen. In

Abbildung 7.4 ist die Simulation der Ionen-Trajektorien dargestellt, die die höchste Transmissionsrate durch den Skimmer 2 aufweist. Hierbei wurden zuvor simulativ die Linsen aufgrund der eingeschränkten räumlichen Möglichkeiten nur wenig verschoben. Das Optimum für diesen Fall ergab sich jedoch bei den in der IMS-QP-MS-Kopplung gefundenen Werten. Anschließend wurden bezogen auf diese Geometrie die Linsenpotentiale separat optimiert. Die Potentiale der IMS-Quadrupol-MS-Kopplung waren wegen der zusätzlichen Integration der x/y-Ablenkung in das System nicht wirksam. Der auf der Linse 1 montierte Isolator für die x/y-Ablenkplatten und die Platten selber schirmen das Feld der Linse 1 zu sehr ab, als das die gleichen Linsenpotentiale weiter verwendet werden könnten.

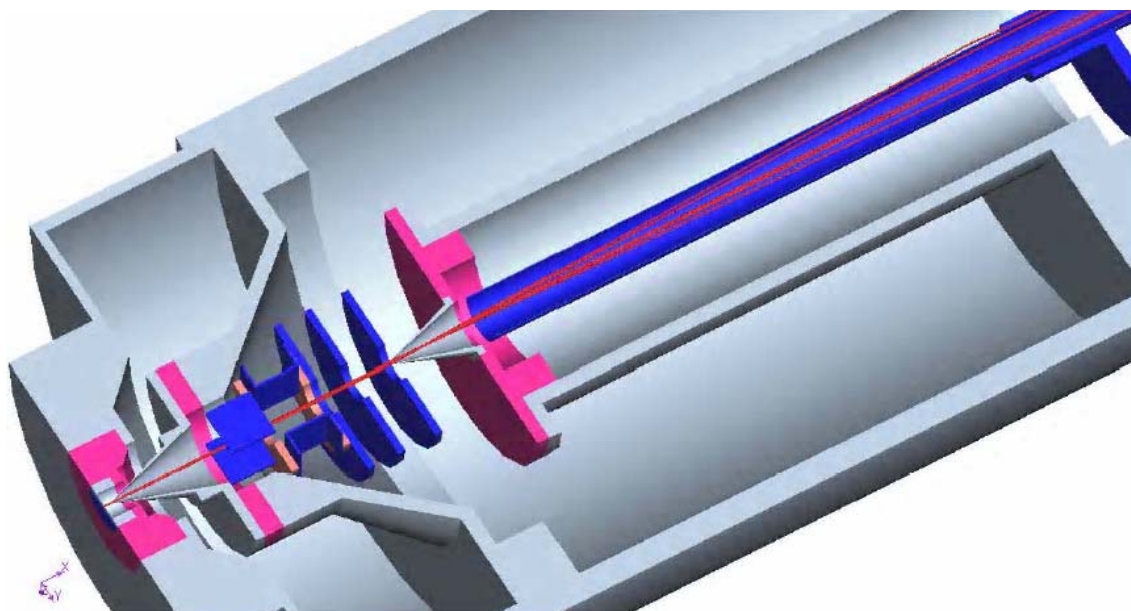


Abbildung 7.4: Simulation der Kopplung mittels LORENTZ mit sechs Ionen-Trajektorien; Darstellung (3D im $1/2$ -Schnitt) des Pinholes, einer x/y-Ablenkung, der drei Linsen, der beiden Skimmer (Sk1 und Sk2) und einer Ionenführung; Entwicklungsstufe 2

7.1.1.3 Entwicklungsstufe 3: Skimmer - System

Eine erhebliche Vereinfachung des Aufbaus ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Hierbei entfallen die elektrostatischen Linsen gänzlich, der Skimmer 2 wurde nochmals in Richtung Skimmer 1 verschoben. In der Konsequenz musste der Wehnelt-Zylinder verlängert werden. Mit diesem Aufbau reduziert sich zum einen mit dem Wegfall der Linsen 1 – 3 eine Vielzahl zu suchender Potentialkombinationen. Zum anderen verkürzt

sich die Wegstrecke zwischen den Skimmern 1 und 2. Damit verkürzen sich die Ionen-Trajektorien im Zwischenvakuum ebenfalls erheblich. Die jeweiligen Vakuumvolumina, bis auf das Volumen des Hochvakuumraumes, werden reduziert. Die Anordnung dieses Skimmer-in-Skimmer-Systems wurde auch von Olivares et al. und von Hieftje et al. [RAY01] verwendet. Beide Arbeitsgruppen verfügten jedoch aufgrund ihrer andersartigen Messsysteme über wesentlich mehr zu detektierende Ionen. Der Aufbau des Skimmer-in-Skimmer-Systems innerhalb der in dieser Arbeit beschriebenen IMS-ToF-MS-Kopplung, sowie das zusätzliche heranführen des Skimmers 1 an das Pinhole soll primär zu einer wesentlichen Reduktion des Ionenverlustes im Vorvakuum und im Zwischenvakuum beitragen.

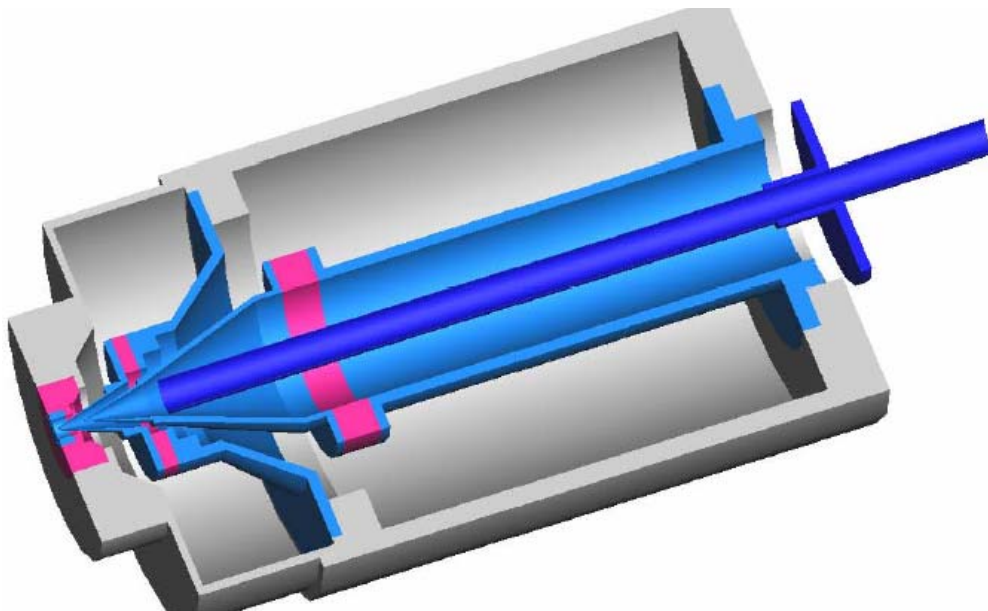


Abbildung 7.5: Simulation der Kopplung mittels LORENTZ; Darstellung (3D im $1/2$ -Schnitt) des Pinholes, der beiden Skimmer (Sk1 und Sk2) und einer Ionenführung; Entwicklungsstufe 3

Abbildung 7.6 zeigt eine vergrößerte Darstellung mit dem Aperturgitter im IMS, dem IMS-Detektor und zugleich Pinhole sowie den Skimmern 1 und 2 mit nachfolgendem Wehnelt-Zylinder. Des Weiteren wird der Ionenstrahl bestehend aus elf Ionen-Trajektorien bei guter Potentialeinstellung dargestellt. Generell gilt es bei diesen Simulationen zu beachten, dass nicht jede geometrische Veränderung und möglicherweise simulierte Verbesserung auch zwangsläufig zu experimentellen Verbesserungen führt. So kann sich die Verkürzung des Skimmer-Skimmer-Abstandes

oder die Verkürzung des Pinhole-Skimmer-Abstandes als auch die beliebige Vergrößerung der Skimmer-Bohrungsdurchmesser nachteilig für die Vakua im Experiment auswirken.

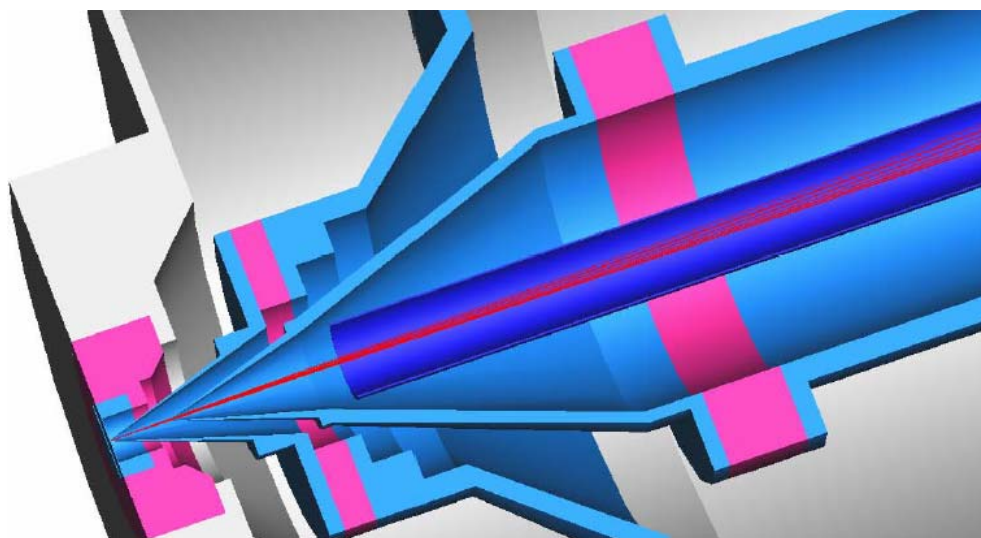


Abbildung 7.6: Simulation der Kopplung mittels LORENTZ mit elf Ionen-Trajektorien; Darstellung (3D im $1/2$ -Schnitt) des Pinholes, der beiden Skimmer (Sk1 und Sk2) und einer Ionenführung; Entwicklungsstufe 3

Innerhalb der Simulationen der Entwicklungsstufen 1 - 3 können folgende Vergleiche angestellt werden:

| | Stufe 1 | Stufe 2 | Stufe 3 |
|---|---------|---------|---------|
| - am Pinhole gestartete Ionen: | 100% | 100% | 100% |
| - durch Skimmer 1 transmittierte Ionen: | 68% | 100% | 100% |
| - durch Skimmer 2 transmittierte Ionen: | 16% | 71,4% | 100% |

Die angegebenen prozentualen Werte beziehen sich auf die Gesamtzahl gestarteter Ionen.

7.1.2 SIMION-Simulation des ToF-MS

In diesem Kapitel erfolgt die Beschreibung des Time-of-Flight-Massenspektrometers der IMS-ToF-MS-Kopplung in drei Teilbereichen.

a) Der Repeller:

Hierbei handelt es sich um eine zweistufige Ionenquelle. Der Begriff „Quelle“ soll jedoch nicht als Ort der Ionisation von Neutralmolekülen verstanden werden. Vielmehr ist diese Quelle der Startort der im IMS generierten Ionen innerhalb des Flugzeit-Massenspektrometers.

Die erste Stufe der Quelle hat eine Länge von 10mm. Die zweite Stufe hat eine Länge von 20mm. In den Stufen sind Feldringe in Abständen von 5mm angeordnet. Beide Stufen sind durch ein Gitter voneinander getrennt, um Felddurchgriffe zu vermeiden. Des Weiteren befindet sich ein Gitter am Ende der zweiten Stufe, welches diese vom feldfreien Raum des ToF separiert. Alle Feldringe haben einen Innendurchmesser von 70mm. Einzig der letzte Ring vor dem feldfreien Raum hat zur Verbesserung des Auflösungsvermögens einen Durchmesser von 20mm. Einen ähnlichen Aufbau der Quelle zeigte Dawson et al. [DAW89].

b) Das Reflektron:

Es wurde ein zweistufiges Reflektron simuliert. Die erste Stufe hat eine Länge von 30mm, die Zweite hat eine Länge von 190mm. Auch hier dienen Gitter zur Trennung der zweiten von der ersten Stufe als auch des feldfreien Raumes von der ersten Stufe. Die Feldringe im Reflektron haben einen Abstand von 10mm voneinander.

c) Die Simulation:

Die in Abbildung 7.7 dargestellte SIMION-Simulation eines orthogonalen Reflektron-Time-of-Flight-Massenspektrometers zeigt den Flug zweier Ionenpakete [RIE04b]. Das in „schwarz“ dargestellte Ionenpaket wurde im Abstand von 1mm von der Repeller-Platte gestartet. Es hat somit eine höhere kinetische Energie - infolgedessen auch eine größere Eindringtiefe in den Reflektor - als das im Abstand von 3mm von der Repeller-Platte gestartete Ionenpaket (in „blau“ dargestellt).

Abbildung 7.7 stellt wieder eine Kombination der für das höchste Auflösungsvermögen gefundenen Parameter dar. Die Simulation erfolgte auf zwei

Grundparametern: Der kinetischen Energie $V_1=2\text{eV}$ der Ionen in y-Richtung und ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis $m/z=100$. Variiert wurde die Länge der feldfreien Strecke, die Potentialgradienten der beiden Stufen des Repellers und die Potentialgradienten der beiden Stufen des Reflektrons. Die in dieser Simulation für das ToF-MS gefundene Auflösung beträgt ca. 150000. Die dafür angenommene feldfreie Flugstrecke hat eine Länge von 630mm. Das Potentialgefälle der ersten Stufe des Repellers sinkt ausgehend von der Repeller-Platte (V_2) von 700V über einen Zwischenring auf 300V am ersten Gitter. Innerhalb der zweiten Stufe fällt das Potential von diesen 300V über drei Zwischenringe auf 0V am zweiten und damit letzten Gitter.

Der Ionenpaket-Austrittswinkel φ aus dem Repeller ergibt sich mit

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 7.1$$

zu ca. $\varphi \sim 87^\circ$ [GUI97].

Das Eintrittsgitter in das Reflektron hat ein elektrisches Potential von 0V. Das zweite, durch zwei Zwischenringe vom ersten Gitter getrennte Gitter hat in dieser Simulation ein Potential von 405V. Die Eindringtiefe des Ionenpaketes mit der höheren kinetischen Energie beträgt dabei 115mm.

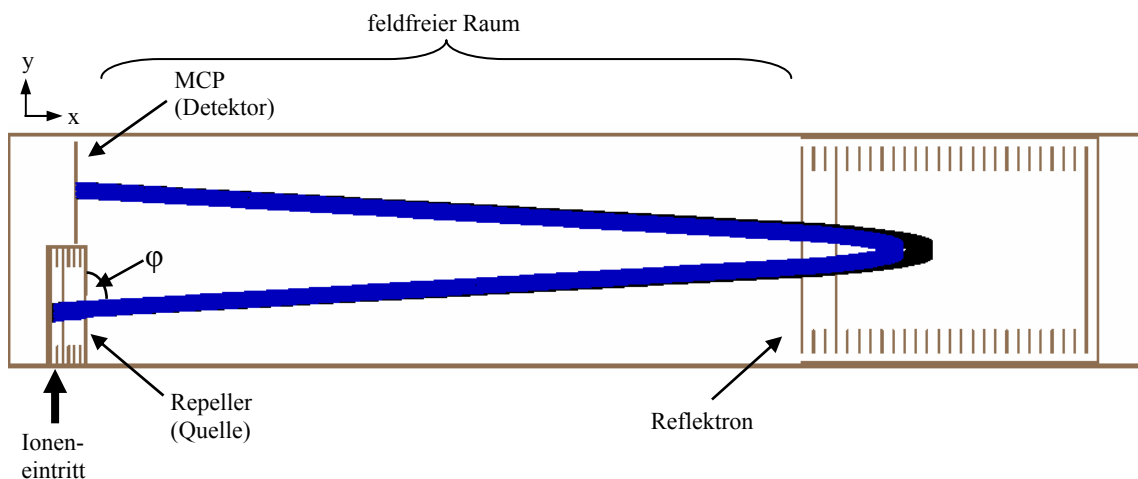


Abbildung 7.7: Simulation des o-Re-ToF-MS mittels SIMION mit zwei an unterschiedlichen Orten gestarteten Ionenpaketen

Wie sich bei der Simulation zeigte, ist es sehr wichtig, die Ionen mittig im Repeller starten zu lassen. Dieses kann in einem gewissen Rahmen durch die Variation der

Repeller-Spannung erreicht werden. Einen weiteren erheblichen Einfluss hat die kinetische Energie der im Repeller ankommenden Ionen. Auch hierbei kann durch geeignete Variation der Repeller-Spannung die Auflösung beeinflusst werden.

7.2 Experimenteller Aufbau der IMS-ToF-MS-Kopplung

7.2.1 Vakuumsystem und Schwingungsentkopplung der dreistufigen IMS-ToF-MS-Kopplung

Der bauformkleine Aufbau der Kopplung des Ionenmobilitätsspektrometers mit dem Flugzeit-Massenspektrometer macht konstruktiv bedingt den Einsatz einer mehrstufigen Turbomolekularpumpe – im Gegensatz zu zwei einzelnen Turbomolekularpumpen – notwendig [ROW06]. Hierbei fällt die Wahl auf die Split-Flow-Turbomolekularpumpe der Firma Pfeiffer Vacuum. Durch ihre kompakte Bauform und ihre Pumpleistung von 210 ltr/s bei einer Drehfrequenz von $f_{\text{max}}=1000\text{Hz}$ entspricht sie in geeigneter Weise dem Gesamtkonzept des IMS-ToF-MS-Messsystems. Sie macht aber den Einsatz eines Schwingungsdämpfungssystems notwendig.

Der Grund für den Einsatz eines solchen Schwingungsdämpfungssystems ist die Übertragung hochfrequenter Störsignale von der Split-Flow-Pumpe, die mit der Anlage resonant in Wechselwirkung stehen. Resonante Wechselwirkungen wurden bereits bei der IMS-QP-MS-Kopplung bemerkt, konnten dort aber durch separate Drehfrequenzeinstellung der Turbomolekularpumpen reduziert werden.

Die aus der Resonanz resultierenden Amplituden sind ein Vielfaches größer als die eigentlichen Messsignale. Zunächst sollen nun diese „Resonanzstörsignalintensitäten“ quantifiziert werden.

Das Vakuumsystem besteht aus zwei Drehschieberpumpen und der Split-Flow-Turbomolekularpumpe. Hierbei wird die eine Drehschieberpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums und die Zweite als Vorpumpe für die Split-Flow-Turbomolekularpumpe verwendet. Die Split-Flow-Pumpe verfügt über zwei Anschlüsse und erzeugt gleichzeitig das Zwischen- und das Hochvakuum – daher der Name. Das Messsignal,

gemessen am Skimmer 1, hatte bereits ohne Einschalten der Ionisationsquelle mit Betrieb aller Pumpen eine Amplitude von (300-450)mV. Nachfolgend sind einige Messsignale unter verschiedenen Einschaltzuständen der Anlage wiedergegeben.

Nebenbedingung: keine Mittelwertbildung

- alle Pumpen aus, nur das IMS eingeschaltet (eigener IMS-Driftgaskreislauf):
~ 68mV
- beide Drehschieberpumpen und das IMS eingeschaltet: ~ (75-80)mV
- beide Drehschieberpumpen, die Split-Flow-Turbopumpe (930Hz) und das IMS eingeschaltet: ~ (380-450)mV
- beide Drehschieberpumpen, die Split-Flow-Turbopumpe (900Hz) und das IMS eingeschaltet: ~ 320mV
- beide Drehschieberpumpen, die Split-Flow-Turbopumpe ((1000 und 953)Hz) und das IMS eingeschaltet:~ 300mV

Die „besten“ Messwerte ließen sich bei Drehfrequenzen von 1000Hz und 953Hz realisieren. Auch Messungen unterhalb 900Hz wurden, allerdings ohne Erfolg, durchgeführt. Sie wurden aufgrund des zu schlecht werdenden Vakuums auch nicht weiter verfolgt.

Im nun Folgenden sollen die in Abbildung 7.8 dargestellten Messergebnisse besprochen werden.

Alle Messungen, mit Ausnahme der in „rot“ dargestellten Nutzsignalmessung, sind ohne Mittelwertbildung, also als Sample aufgenommen worden.

Der Graph zeigt die Amplitude, also die Signalintensität mit willkürlich gewählter Nulllinie über einer Zeitachse. Der bereits erwähnte „rote“ Kurvenverlauf entspricht dem Nutzsignal. Dieses ist der von der Ionisationsquelle erzeugte Ionenstrom, der von einem Detektor detektiert wird. Sein Intensitätsmaximum liegt in diesem Fall bei ca. 7mV bei einer Ionendriftzeit von ca. 8,8ms. Das Signal ist 512-mal gemittelt. Bei Aufnahme dieser Messung sind die Drehschieberpumpen eingeschaltet, die Turbomolekularpumpe ist ausgeschaltet.

Das gleiche Signal, also das Nutzsignal, ist ohne Mittelung, also als Sample-Messung auch in „grün“ dargestellt. Ein Rauschen von fast 50mV liegt auf dem Signal, wobei sich aber ansatzweise der Messpeak noch erkennen lässt. Wieder sind die Drehschieberpumpen eingeschaltet, die Turbomolekularpumpe ist ausgeschaltet.

Schaltet man nun die Turbomolekularpumpe dazu, so erhält man den „grauen“ Messverlauf mit einer Signalamplitude von minimal 300mV. Die Frequenz der „grauen“ Messkurve entspricht mit 1000Hz genau der Drehfrequenz der Split-Flow-Turbomolekularpumpe.

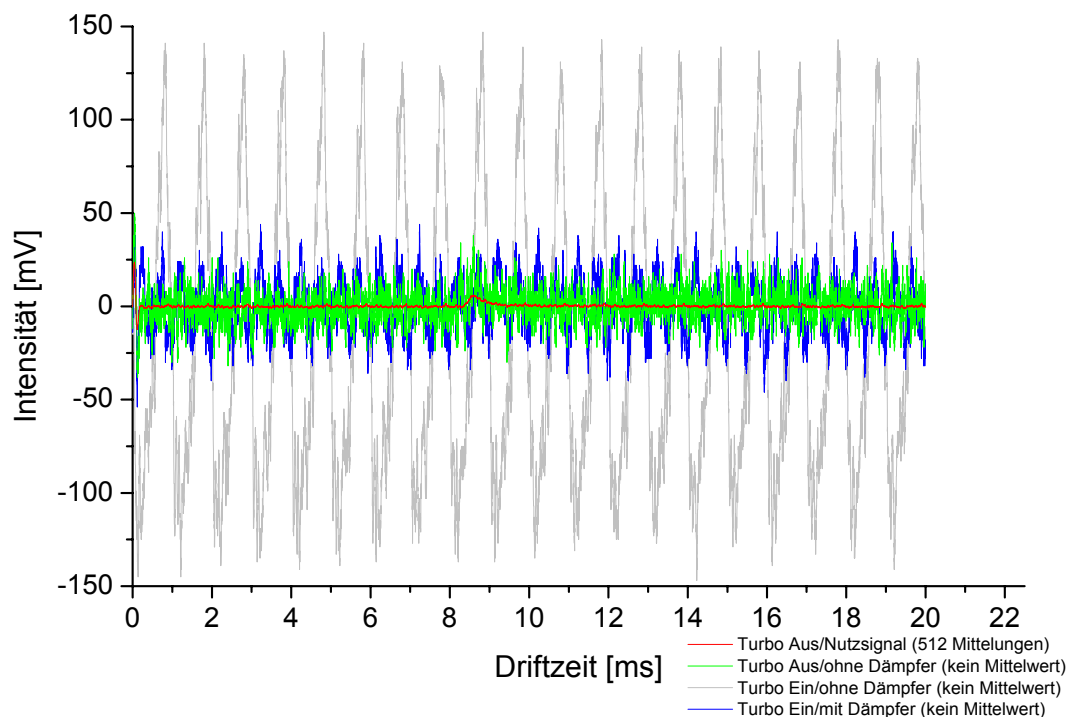


Abbildung 7.8: Vergleich des Ionen-Messsignals am Skimmer 1 mit und ohne Schwingungsdämpfer für die Turbomolekularpumpe

Alle drei bisher beschriebenen Messungen wurden ohne Schwingungsdämpferelemente aufgenommen und es ist leicht erkennbar, dass der Betrieb der Turbomolekularpumpe einen nicht annehmbaren Einfluss auf die Messung ausübt.

Werden nun die Schwingungsdämpferelemente zwischen der Split-Flow-Turbomolekularpumpe und dem Messsystem montiert, ergibt sich ein Messsignal (hier in „blau“ dargestellt), das einerseits mit einer Amplitude von ca. 70mV wesentlich kleiner ist, als ohne Schwingungsdämpfer. Andererseits ist es größer als mit ausgeschalteter Turbomolekularpumpe. Ein weiterer ungünstiger Effekt ist aber die im Graphen ersichtliche jetzt mit ca. 2000Hz schwingende Amplitude der „blauen“ Messkurve, die das Nutzsignal überlagern kann und je nach Driftzeit möglicherweise

konstruktiv oder destruktiv beeinflusst. Es handelt sich hier nicht um ein „Rauschen“. Eine Mittelung über mehrere Messungen lässt aber ebenfalls ein Nutzsignal erkennen. Würde man das Nutzsignal bezogen auf eine zu untersuchende Molekülspezies jedoch bei verschiedenen langen Ionen-Driftzeiten messen können, so wäre der Einfluss der Interferenz des Messsystem-Resonanzsignals mit dem Nutzsignal quantifizierbar. Eine solche Messreihe bedarf sehr umfangreicher Umbauarbeiten der Anlage und wird hier nicht weiter verfolgt.

Der Aufbau der IMS-ToF-MS-Kopplung mit der Split-Flow-Turbomolekularpumpe ist mit der Standardverbindungstechnik nicht zu realisieren. Erst durch die hier erstmals eingeführte Schwingungsdämpfung einer Split-Flow-Turbomolekularpumpe ist eine entscheidende Verbesserung des Nutzsignals eingetreten.

7.2.2 Das Pinhole

Neben dem im Kapitel 5.2.2 ausführlich beschriebenen Pinhole mit einer in Kegelform ausgeführten Vakuumseite, wurde eine zweite Variante im Theorieteil im Kapitel 3.2.3 bereits ebenfalls angesprochen. Bei dieser zweiten Version handelt es sich um eine auf der Vakuumseite zylindrisch ausgearbeitete Variante eines Pinholes. Das Pinhole selber sollte danach ein Längen- / Durchmesser-Verhältnis $(L/D) \geq 2$ aufweisen. Das für die IMS-ToF-MS-Kopplung genutzte Pinhole hat einen Durchmesser von $200\mu\text{m}$ und eine Kanallänge von $0,4\text{mm}$.

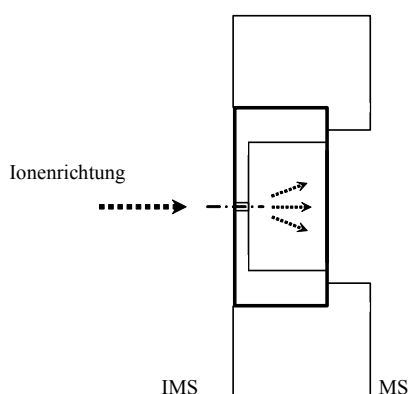


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung eines Pinholes zur Trennung von Druck- und Vakuumseite (Unterschiedliche Bauform zum verwendeten Pinhole in der IMS-QP-MS-Kopplung)

Eine schematische Darstellung dieses Pinholes zeigt die Abbildung 7.9.

Neben der von Campargue gemessenen günstigen Geometrie des kurzen Kanals des Pinholes, weist die Zylinderform hinter dem Pinhole weitere Vorteile auf. So kann zum Beispiel der Skimmer 1 deutlich näher an das Pinhole herangebracht werden, ohne es zu „verstopfen“. Das effektive seitliche Abpumpen von Neutralkmolekülen ist also weiterhin gewährleistet, was sich experimentell durch konstante Werte des Vor-, Zwischen- und des Hochvakuums bestätigen lässt. Der Skimmer 1 hat in der IMS-ToF-MS-Kopplung einen Abstand von (0,3-0,4)mm zum Pinhole, ohne dass sich die Vakua verschlechtern haben.

Führt man Skimmer 1 jedoch noch näher an das Pinhole, so verbessert sich das Vorvakuum und als Resultat verschlechtern sich das Zwischen- und das Hochvakuum. Dies entspricht dem Übergang von einem dreistufigen zu einem zweistufigen Pumpsystem. Eine im Gegensatz dazu größere Entfernung des ersten Skimmers vom Pinhole führt zu Ionenverlusten in der Vorvakuumstufe. Beide Fälle wurden in mehreren Schritten experimentell evaluiert.

Auch für diese hier beschriebene Pinhole-Geometrie behält die Beschreibung der Entfernung der Mach disk X_M vom Pinhole nach Gleichung 3.4 ihre Gültigkeit. Der Skimmer 1 befindet sich mit dem oben angegebenen Abstand innerhalb der „zone of silence“. Die Ionen-Transmissionsrate durch den ersten Skimmer zeigt sich qualitativ, im Gegensatz zu dem im Kapitel 5.2.2 beschriebenen Pinhole-Konzept, als stark erhöht. Wichtig für die Gesamtzahl der Ionen im Hochvakuum und somit im Flugzeit-MS ist jedoch die Ionenführung in dieses Hochvakuum. Die Ionen hinter dem Skimmer 1 mit dem hier vorgestellten Pinhole-Skimmer-Abstand divergieren stärker, als bei der Pinhole-Skimmer-Kombination aus Kapitel 5.2.2. Dieser Problematik tragen die drei Entwicklungsstufen der IMS-ToF-MS-Kopplung Rechenschaft.

7.2.3 Beschreibung der Umsetzung der Entwicklungsstufen 1-3 im Detail

Auf die spezielle Funktionsweise der Kopplung, d. h. die Transmission der Molekülionen aus dem IMS in die unterschiedlichen Vakuumstufen, soll an dieser Stelle nicht mehr eingegangen werden. Sie kann ausführlich dem Kapitel 5 entnommen werden.

Entwicklungsstufe 1:

Die in Abbildung 7.10 dargestellte Entwicklungsstufe 1 der IMS-ToF-MS-Kopplung zeigt eine Teilschnitt-Zeichnung des Gesamt-Messsystems ohne Flugrohr und Reflektoren. Von links nach rechts sind das IMS und die Vakuumstufen dargestellt.

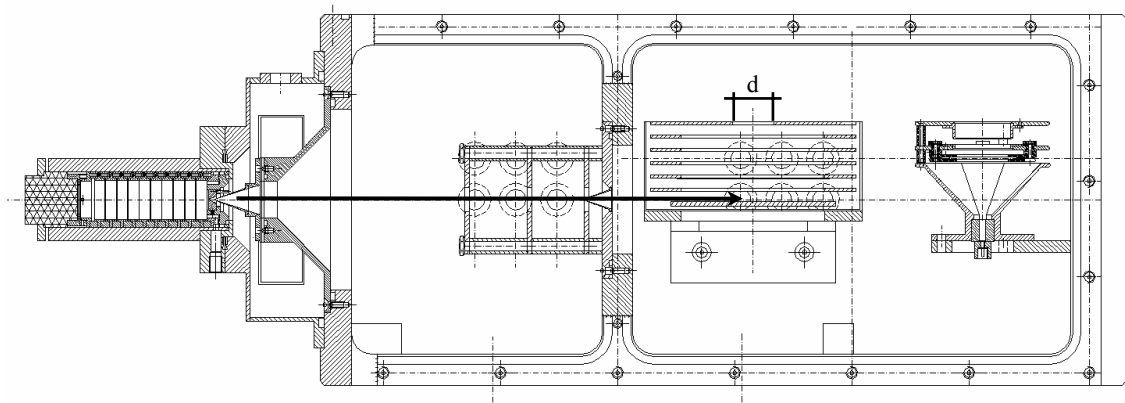


Abbildung 7.10: Schnitt-Darstellung des Pinholes, der drei Linen und der beiden Skimmer (SK1 und SK2); Im Hochvakuum ist der Repeller und der MCP-Detektor zu sehen; Entwicklungsstufe 1

Der Abstand des IMS-Detektors, also ebenfalls des Pinholes, zum Skimmer 1 beträgt (3,0-0,3)mm. Zwischen den beiden Komponenten befindet sich der Bereich des Vorvakuums. Die Distanz zwischen Skimmer 1 und 2 beträgt 179,5mm. In diesem Bereich herrscht das Zwischenvakuum. Die elektrischen Linen haben einen Innendurchmesser von 12mm und eine Stärke von 1,0mm. Im Anschluss an den Skimmer 2, d. h. im Hochvakuum, sind der zweistufige Repeller und der MCP-Detektor abgebildet.

Das Pinhole hat in dieser Abbildung auf der Vorvakuumseite zunächst noch die Kegelform-Geometrie, wie sie in der IMS-QP-MS-Kopplung verwendet wurde. Die

elektrischen Linsen haben einen willkürlichen Abstand vom Skimmer 2. Der letzte Stand der Entwicklungsstufe 1 ist aber bereits mit dem Pinhole nach Abbildung 7.9 und den Linsenabständen nach Abbildung 7.2 ausgestattet.

Ein Ionensignal konnte hinter dem Skimmer 1, nicht aber hinter dem Skimmer 2, bei einer Vielzahl unterschiedlicher elektrischer Potential- und geometrischer Abstandskombinationen detektiert werden.

Entwicklungsstufe 2:

In Abbildung 7.11 ist die Verkürzung der Distanz der beiden Skimmer zueinander dargestellt. Es wird also zum einen die Flugstrecke der Ionen durch das Zwischenvakuum verkürzt. Zum anderen sind die elektrischen Linsen auf dieser kurzen Distanz effektiver positionierbar. Die Verkürzung des Skimmer1-Skimmer2-Abstandes erfolgte in mehreren Schritten, von denen zwei Varianten (Abbildung 7.12 und 7.13) diskutiert werden sollen.

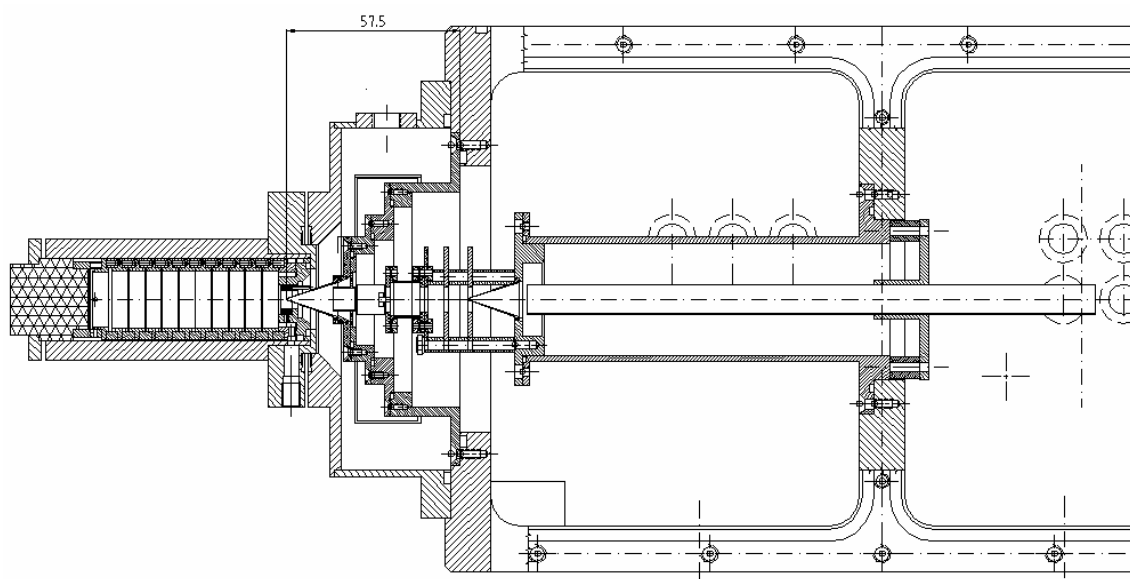


Abbildung 7.11: Schnitt-Darstellung des Pinholes, einer x/y-Ablenkung, der drei Linsen, der beiden Skimmer (Sk1 und Sk2) und einer Ionenführung; Entwicklungsstufe 2

Eine frühe Version dieser Abstandsverringering, siehe Abbildung 7.12, zeigt einen Skimmer 2 -Träger aus PEEK mit drei vorgelagerten Linsen. Nach dem Einbau dieser Einheit wurde das Ionensignal hinter dem Skimmer 1 und dann hinter dem Skimmer 2

gemessen. Erst die nachträgliche Anbringung eines Wehnelt-Zylinders an Linse 1 erhöhte das am Skimmer 2 gemessene Ionensignal. Die Linse 1 selber hatte jedoch keine fokussierende Funktion mehr. Hinter dem Skimmer 2 waren jetzt, wenn auch wenige und zeitlich unkorrelierte, Ionen detektierbar. In annähernd gleichem Maßstab wie Abbildung 7.12 zeigt sich Abbildung 7.13. Die Änderungen sind leicht ersichtlich. In Abbildung 7.13 wurde der Abstand zwischen Sk1 und Sk2 nochmals verringert.



Abbildung 7.12: (Bild links) Aufbau einer Wehnelt-Zylinder- Linsen- Sk2-Kombination für verkürzte Ionen-Flugbahnen im Zwischenvakuum



Abbildung 7.13: (Bild rechts) Aufbau einer x/x-Ablenkung- Linsen- Sk2-Kombination für verkürzte Ionen-Flugbahnen im Zwischenvakuum

Die Abmaße und Abstände der Skimmer und Linsen zueinander sind nun gleich denen, die für die IMS-QP-MS-Kopplung verwendet wurden. Ein Anstieg der Anzahl zeitlich unkorrelierter Ionen war erkennbar. In den nächsten Schritten wurde eine x/y-Ablenkeinheit sowie ein hinter dem Skimmer 1 positionierter Wehnelt-Zylinder in das Messsystem integriert. Dies entspricht dem in Abbildung 7.11 dargestellten Zeichnungsstand. Die Anzahl der veränderbaren und sich unmittelbar gegenseitig beeinflussenden elektrischen Potentiale stieg nun vom IMS-Pinhole bis zur

Ionenführung hinter dem Skimmer 2 auf 11 einstellbare Potentiale. Hierbei sind alleine bei der x/y-Ablenkung neben x und y und dem ebenfalls einzustellenden Grundpotential 3 Potentiale veränderlich.

Zur Detektion des Ionensignals wurde der MCP-Detektor linear hinter dem Skimmer 2 am Ende des Hochvakuums montiert. Bei abgeschalteter Ionenquelle detektierte die MCP null Ereignisse pro Sekunde, d. h. weder Ionen noch Neutralmoleküle. Nach sehr zeitintensiven Messreihen bezüglich der Findung geeigneter elektrischer Potentialparameter wurde das maximale Ionensignal mit einer Zählrate von ca. 3800 Ionen/s an der MCP gemessen. Grundlage dieser Bestimmung ist die Mittelwertbildung aus 58 Messungen, in denen die Anzahl der Ionen über ein Zeitintervall von $\Delta t=2\text{ms}$ gezählt wurde. Dieser Mittelwert wurde auf eine Sekunde bezogen. Als Probengas wurde Aceton verwendet. Bei diesen Messungen an der MCP bildete sich bereits ein eindeutiger Signalpeak heraus, dessen Laufzeit $t_2=8,26\text{ms}$ betrug. Das entsprechende Messsignal am IMS-Detektor hatte in diesem Fall eine Laufzeit von $t_1=6,64\text{ms}$. Daraus folgt mit der Laufzeitdifferenz $\Delta t_{21}=t_2-t_1=1,62\text{ms}$ und dem Abstand zwischen Skimmer 1 und der MCP $\Delta x=0,25\text{m}$ eine mittlere Molekülonen-Geschwindigkeit von $v_m=\Delta x/\Delta t_{21}=154,3\text{m/s}$. Bezieht man diese Angaben auf den orthogonalen Austritt des Repellers mit einem Durchmesser von $d=20\text{mm}$, so erhält man das Zeitfenster von $\Delta t_{\text{Rep}}=d/v_m\sim 130\mu\text{s}$. Dies bedeutet, dass ein nicht vom Repeller gepulstes Ion (mit einer mittleren Geschwindigkeit v_m) den Bereich des Repeller-Austrittsfensters (mit einem Durchmesser d) parallel zu diesem Fenster in $130\mu\text{s}$ durchfliegt (siehe auch Abbildung 7.10). Die Abschätzung ergibt bei einer Gesamt-Ionenzahl von ca. 3800 Ionen/s die Anzahl von $<0,5$ Ionen, die pro Repeller-Puls in das o-ToF abgelenkt werden. Mit dieser Ionenausbeute ist im o-ToF keine Aufnahme von Spektren möglich. Hinzu kommt, dass die Abschätzung der mittleren Ionen-Geschwindigkeit auf der gesamten Strecke zwischen Skimmer 1 und MCP beruht. Innerhalb dieser Strecke durchläuft ein Ion aber sowohl das Zwischen- als auch das Hochvakuum. Dies bedeutet eine wesentlich höhere effektive Ionen-Geschwindigkeit im Hochvakuum durch geringere Stoßhäufigkeit, als die, die vom Mittelwert der Geschwindigkeit beschrieben wird. Daraus resultiert eine wiederum noch geringere Aufenthaltsdauer der Ionen im Bereich des Repeller-Austrittsfensters.

Entwicklungsstufe 3:

In den Abbildungen 7.14 und 7.15 ist die Entwicklungsstufe 3 einmal als zweidimensionale Teilschnitt-Zeichnung und einmal, zur besseren Veranschaulichung, mit Hilfe der Konstruktionszeichnungs-Software INVENTOR als 3D-Version dargestellt. Diese Entwicklungsstufe stellt eine sehr stark vereinfachte Kopplungsvariante dar. So entfallen bei dieser Variante im Vergleich zur Entwicklungsstufe 2 sieben elektrisch einstellbare Potentiale. Die Gesamtzahl zu variierender Potentiale verringert sich auf vier. Die Gesamtzahl möglicher Potentialkombinationen ist aber dennoch ausreichend hoch.

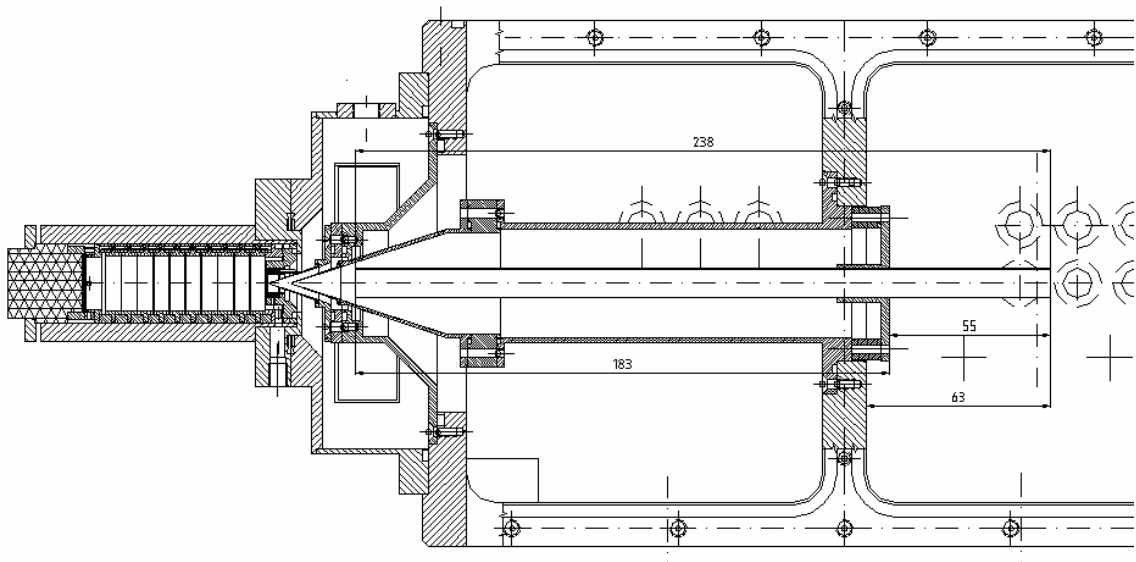


Abbildung 7.14: Schnitt-Darstellung des Pinholes, der beiden Skimmer (Sk1 und Sk2) und einer Ionenführung; Entwicklungsstufe 3

Der Abstand des Skimmers 1 zum Pinhole beträgt in dieser Entwicklungsstufe ca. (0,3-0,4)mm. Der Abstand der beiden Skimmer zueinander beträgt 7,5mm. Das Röhrcchen zur Ionenführung hinter dem Skimmer 2 wurde entsprechend verlängert. Die simulierten und experimentell erhaltenen Daten der elektrischen Potentiale, Abstände und Vakua der Entwicklungsstufe 3 sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Trotz der reduzierten Anzahl von elektrischen Potentialen bedurfte es einer umfangreichen Messreihe unterschiedlichster Potentialkombinationen zur Auffindung des maximalen Ionensignals mit einer Zählrate von ca. 18530 Ionen/s (Probengas: Aceton). Auch hier wurde der Mittelwert aus 58 Messungen gebildet, wobei die entsprechenden Zeitintervalle der Zählungen der Ionen nur $\Delta t=0,2\text{ms}$ betragen. Die Ionen wurden wiederum am MCP-Detektor gemessen, der in dieser Entwicklungsstufe zwar noch immer linear, aber in einem größeren Abstand hinter dem Skimmer 2 montiert wurde. Die Distanz zwischen Skimmer 1 und dem MCP-Detektor beträgt nun $\Delta x=0,7\text{m}$. Der gemessene Laufzeitunterschied eines Aceton-Signals zwischen dem IMS-Detektor und der MCP beträgt $\Delta t_{21}=680\mu\text{s}$ (siehe Kapitel 8.2). Daraus resultiert eine mittlere Ionen-Geschwindigkeit $v_m=\Delta x/\Delta t_{21}\sim 1029\text{m/s}$. Diese Werte werden wieder auf den orthogonalen Austritt des Repellers (in das ToF) mit dem Durchmesser von $d=20\text{mm}$ bezogen. Es ergibt sich eine Dauer von $\Delta t_{\text{Rep}}=d/v_m\sim 19,4\mu\text{s}$, die ein Ion benötigt um parallel an diesem Fenster vorbeizufiegen (siehe auch Abbildung 7.10). Mit der Zählrate von 18530 Ionen/s entspricht die Anzahl der Ionen, die pro Repeller-Puls in das orthogonale ToF beschleunigt werden, $\sim 0,36$ Ionen. Hierbei ist die mittlere Ionen-Geschwindigkeit zu berücksichtigen, die real und in dieser Entwicklungsstufe 3 wesentlich höher ist, als mit den Daten der Entwicklungsstufe 2 abgeschätzt wurde.

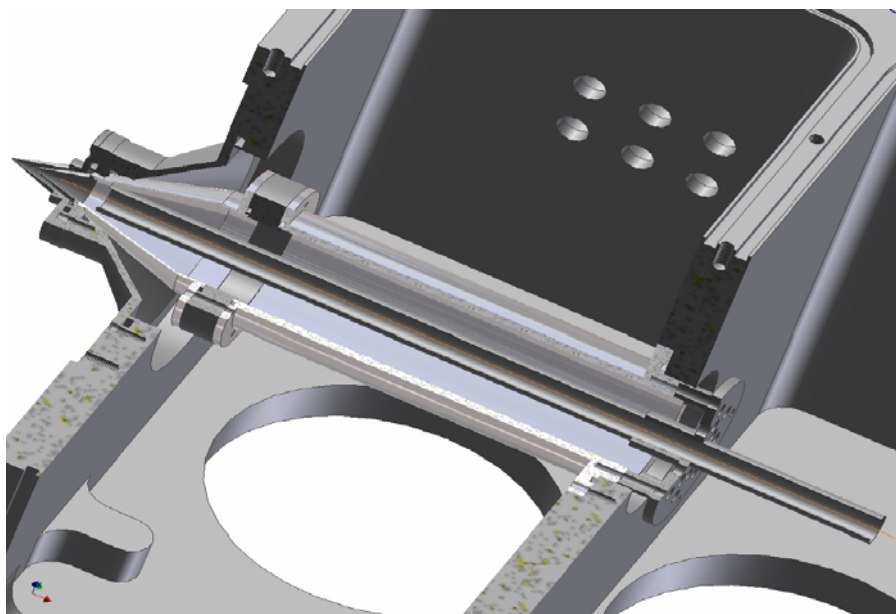


Abbildung 7.15: INVENTOR 3D-CAD-Zeichnung des aufgebauten Skimmer- Systems; Entwicklungsstufe 3

Auf Basis der gezählten 3800 Ionen/s aus Stufe 2 und den Daten aus Stufe 3 ist die Anzahl der Ionen, die in der Entwicklungsstufe 2 pro Repeller-Puls in das orthogonale ToF beschleunigt werden $<0,08$ Ionen. Dieses Ergebnis entspricht, vereinfacht ausgedrückt, dem Verhältnis und damit der Verbesserung der Ionen-Zählrate zwischen den Stufen 2 und 3 von 1:4,9.

| | Simulationswerte | Experimentelle Werte |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Aperturgitter im IMS | | 197V |
| IMS-Pinhole Durchmesser | 200 μ m | 200μm |
| IMS-Pinhole Potential | 203V | 203V |
| Abstand zum Skimmer 1 | 0,4mm | (0,3-0,4)mm |
| Skimmer 1 Durchmesser | 400 μ m | 400μm |
| Skimmer 1 Potential | 180V | 203V |
| Abstand zu Skimmer 2 | 7,5mm | 7,5mm |
| Skimmer 2 Durchmesser | 300 μ m | 300μm |
| Skimmer 2 Potential | -300V | -300V |
| Ionenführung | 0V | (55 bzw. 70)V |
| Vorvakuum | | 5*10⁻¹mbar |
| Zwischenvakuum | | 8*10⁻⁵mbar |
| Hochvakuum | | 2*10⁻⁶mbar |

Tabelle 7.1: Skimmer- und Linsenparameter der LORENTZ-Simulation vs. experimentell ermittelte Daten; Entwicklungsstufe 3

Wie auch schon für die IMS-Quadrupol-MS-Kopplung ist auch hier in den Abbildungen 7.16 und 7.17 schematisch die IMS-ToF-MS-Kopplung der Entwicklungsstufe 3 bis zum Wehnelt-Zylinder dargestellt. Die Zeichnung (Abb. 7.16) wurde so platziert, dass die Abstände der Teilkomponenten mit der auf der Abszisse gezeigten Längenskala der darunter befindlichen Grafik (Abb. 7.17) übereinstimmt. In dieser Grafik ist in „schwarz“ der elektrische Potentialverlauf und in „grau“ das Druckgefälle des Gesamtsystems dargestellt.

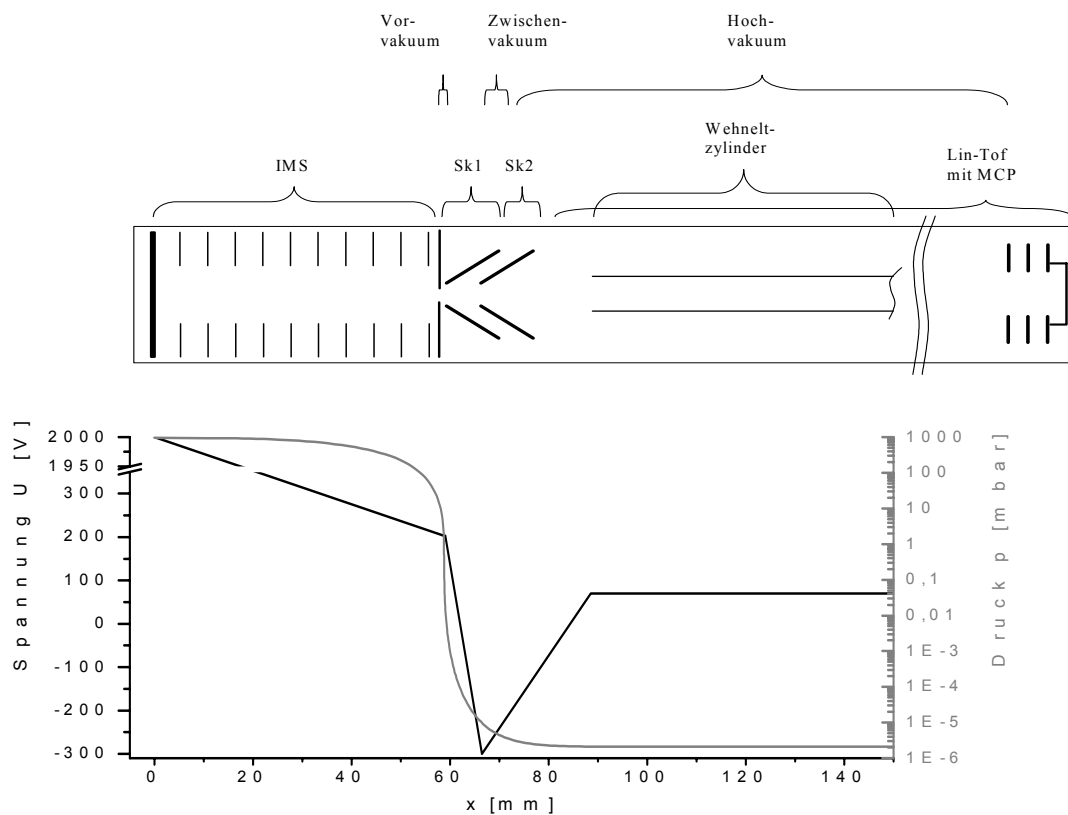


Abbildung 7.16 und 7.17: Schematische Darstellung der IMS-Lin-ToF-MS-Kopplung (oben) mit dem zugehörigen elektrischen Potentialverlauf und den Druckverhältnissen in der Kopplung (letzter Stand = Entwicklungsstufe 3)

Kapitel 8

8 Messungen und Diskussion an der IMS-ToF-MS-Kopplung

Messungen von Substanzen an IMS-ToF-MS-Kopplungen sind in der Literatur nur unter neuem Datum zu finden. Das liegt im Wesentlichen an dem sehr hohen Aufwand, der betrieben werden muss, um ein IMS mit einem Flugzeit-Massenspektrometer, bei ausreichender Ionenausbeute im ToF, zu verbinden (vergl. Kapitel 7).

Die Hauptanwendung dieser Kopplungen besteht in der Untersuchung von Peptiden und Proteinen [SRE02], [VER02], [THA04], [WOO04] und [MCL05]. Alle Geräte dieser Arbeitsgruppen basieren wahlweise auf einer ESI- oder MALDI-Quelle (ESI - Elektrospray Ionisation, MALDI - Matrix-unterstützte-Laser-Desorption/Ionisation) und einem kommerziellen Massenspektrometer, wobei die Ionenmobilitätsspektrometer typischerweise im Druckbereich von (1-15)mbar mit Einlassgitter-Öffnungszeiten von (50-300) μ s betrieben werden.

Untersuchungen unterschiedlicher Probensubstanzen an IMS-ToF-MS-Eigenentwicklungen zeigen Steiner und Hill et al., die in ihren Aufsätzen auch zusätzlich auf die schwache Ionenausbeute am ToF-Detektor hinweisen. Messdauern von > 15min. sind die Regel. Die von ihnen untersuchten Substanzen sind chemische Kampfstoffe [STE02], [STE06b], Amine und Dipeptide [STE04], [STE06]. Auch sie nutzen ESI- und MALDI-Quellen, betreiben das IMS jedoch bereits bei Drücken \leq 930mbar.

In den nun folgenden Abschnitten werden unterschiedliche Messungen präsentiert, die die Abhängigkeiten der Ionen-Signalintensitäten zum Beispiel vom Driftgasfluss, vom Vorvakuum und von den unterschiedlichen elektrischen Potentialen der IMS-ToF-MS-

Kopplung zeigen. Es wird ein Vergleich zweier Tritium-Quellen unterschiedlicher Aktivitäten angestellt sowie das Ionen-Signalverhalten bei Änderung der Einlasspulsdauer der Ionen vom Reaktionsraum in den Driftraum des IMS untersucht. Ferner werden einige IMS-Lin-ToF-MS-Messungen gezeigt und das IMS-Re-ToF-MS diskutiert.

8.1 Ausgewählte Messungen zum Einfluss systemspezifischer Parameter

Zunächst sollen die Ionen-Signalintensität und die Ionendriftzeit untersucht werden, wenn sich der Driftgasflow ändert. Hierzu wurde ein Ionenmobilitätsspektrometer mit Fokussiereigenschaften (nach Tabelle 4.1) und einem 200µm Pinhole an eine Vakuumzelle gekoppelt, die von einer Membranpumpe evakuiert wurde. Bei dem Vakuum handelt es sich um ein Grobvakuum mit einem Druck von 3,4mbar. Dieses entspricht dem Vorvakuum der IMS-ToF-MS-Kopplung. Eine Kupferplatte mit dem Durchmesser von 20mm und einem Abstand von 10mm hinter dem Pinhole dient als Faraday-Detektor, wobei der Verstärker der des IMS ist. Als Driftgas wird synthetische Luft genutzt.

In Abbildung 8.1 ist der nicht-lineare Anstieg der Ionen-Driftzeit mit der kontinuierlichen Erhöhung des Driftgasflows dargestellt („roter“ Kurvenverlauf). Der Driftgasflow ist dem Ionenstrom entgegengerichtet. Der zunächst flache Verlauf ohne Driftgas bzw. geringem Driftgasflow und kurzer Driftzeit der Ionen basiert auf den Kollisionen der Ionen mit den Neutralgasmolekülen bei Atmosphärendruck. Bei geringer Erhöhung des Driftgasflows erhöht sich die Driftzeit schon stärker – bis zu dem Bereich des stärksten Anstieges der Kurve. Hier variiert die Ionen-Driftzeit am wenigsten, was durch die Stärke des elektrischen Feldes innerhalb der Driftregion erklärt werden kann. Betrachtet man in gleicher Weise die Signalintensität der Ionen („blauer“ Kurvenverlauf), so fällt auf, dass schon eine aus geringer Driftgasflow-Erhöhung resultierende Driftzeit-Erhöpfung zur Reduktion der Ionen-Signalintensität führt. Jedoch verändert sich diese Signalintensität im mittleren Bereich des Kurvenverlaufes nicht merklich bei stark steigendem Driftgasflow. Dieser mittlere

Bereich der beiden dargestellten Kurvenverläufe stellt den relativ konstanten Arbeitsbereich des IMS bei konstanter Temperatur (vgl. Abbildung 6.3) dar. Innerhalb dieses Bereiches führen größere Driftgasflow-Änderungen zwar zu Änderungen der Ionen-Driftzeit, nicht aber zum Ionen-Intensitätsverlust. Bei noch weiter steigendem Driftgasflow reduziert sich das Ionensignal bis zum Verlust aller Ionen aufgrund dessen, dass das angelegte elektrische Feld gegen die steigende Anzahl der Kollisionen der Ionen mit Neutralgasmolekülen nicht mehr ausreicht, um die Ionen zum Detektor zu führen.

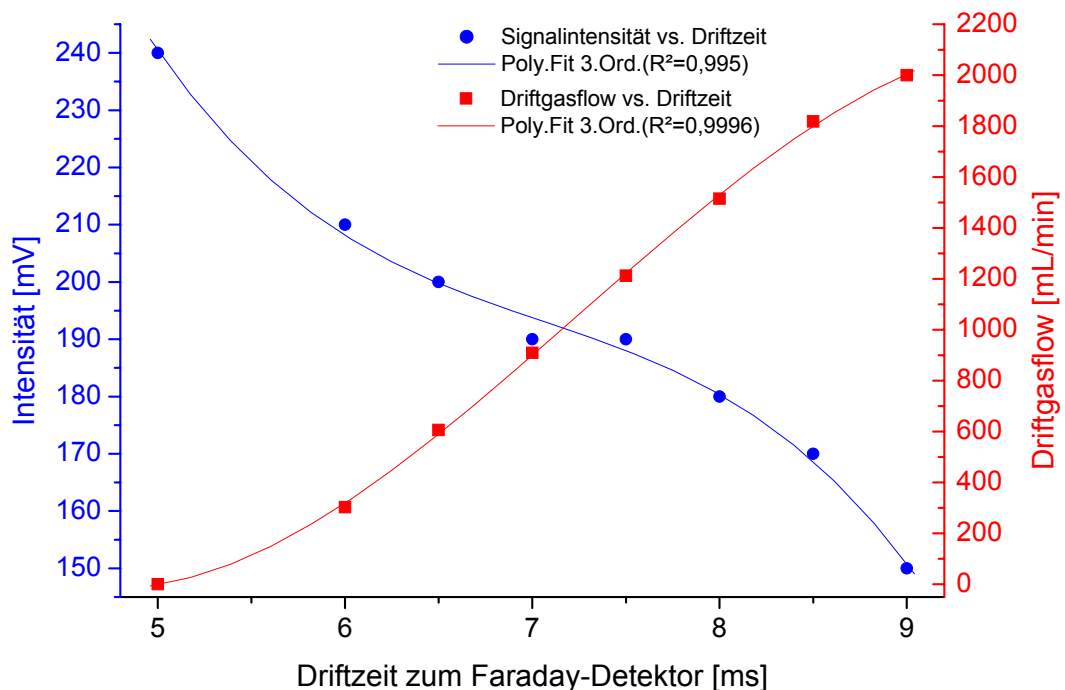


Abbildung 8.1: Messung des Ionen-Signalintensität- und Driftzeit- beeinflussenden Driftgasflows gemessen an einem Faraday-Detektor im Vorvakuum

In Abbildung 8.2 entspricht der „rote“ Kurvenverlauf dem des Driftgasflows bezogen auf die Ionen-Driftzeit und somit dem bereits in Abbildung 8.1 erwähnten Verlauf. Betrachtet man ferner den „grün“ dargestellten Kurvenverlauf, so lässt sich leicht erkennen, dass mit der Erhöhung des Driftgasflows auch eine Verschlechterung der

Vorvakuumbedingungen eintritt. Der zunächst flache Kurvenverlauf bei geringer Driftgasflow-Erhöhung und starkem Anstieg des Druckes im Vorvakuum ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Bereich der Volumenstrom durch das Pinhole noch nicht dem maximalen Volumenstrom entspricht.

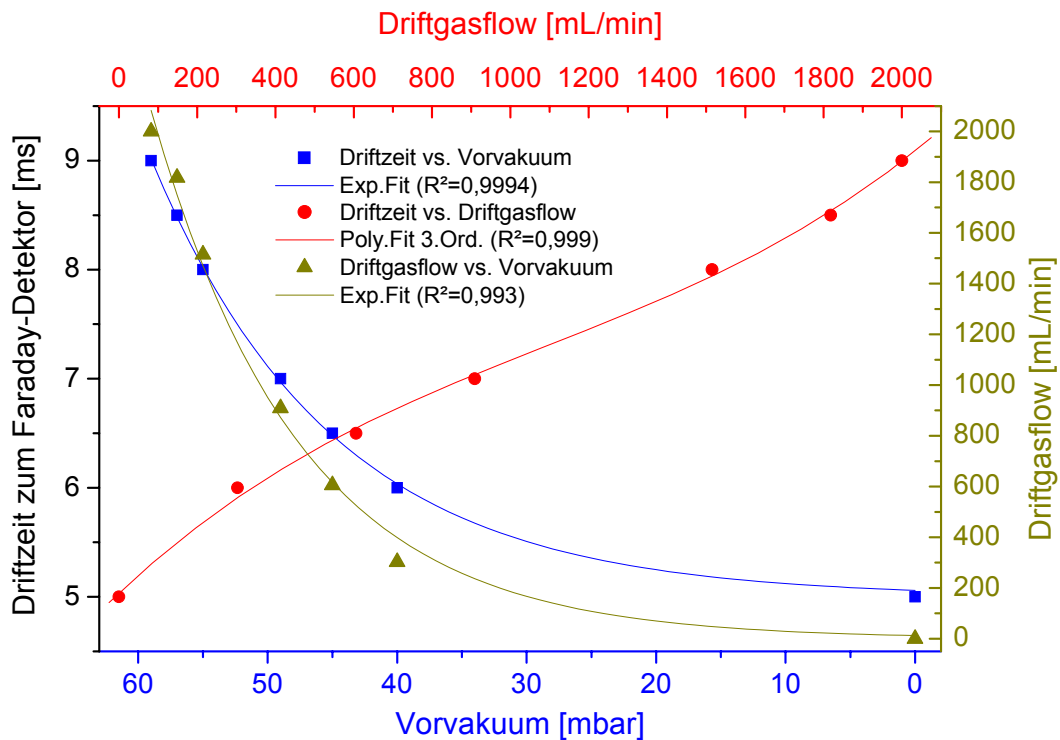


Abbildung 8.2: Messung des Ionen-Driftzeit- und Vorvakuum- beeinflussenden Driftgasflows gemessen an einem Faraday-Detektor im Vorvakuum

Erst bei weiter steigendem Driftgasflow innerhalb des IMS strebt der Kurvenverlauf gegen einen maximalen Volumenstrom im Pinhole und somit gegen den maximal ungünstigen Vorvakuum-Druck (bei konstantem Pinhole-Durchmesser und konstanter Pumpleistung). Der Vorvakuum-Druck würde erst bei Überdruck im IMS weiter ansteigen, sich also weiter verschlechtern. Ebenfalls ist aus dieser Abbildung der Zusammenhang der Ionen-Driftzeit mit den Vorvakuumbedingungen zu erkennen („blauer“ Kurvenverlauf), da beide Parameter unmittelbar mit dem Driftgasflow zusammenhängen. Eine Verbesserung des Vorvakuums resultiert in einer Verkürzung der Ionen-Driftzeit aufgrund des Einflusses des Vorvakuums durch das Pinhole in das IMS.

Die Messwerte der in Abbildung 8.3 gezeigten Messreihen sind im IMS generierte und am Skimmer 1 detektierte Ionen. Der Spannungsabfall vom Aperturgitter gegen Masse vor dem Detektor im IMS entspricht der letzten Stufe des Spannungspotentialgefälles über das gesamte IMS. Wie sich in Abbildung 8.3 sehr gut zeigen lässt, steigt die Ionen-Driftzeit mit der Erhöhung des Potentialgefälles über dieser letzten Stufe linear an (durchgezogener Kurvenverlauf). Die Begründung für diese Tatsache liegt darin, dass eine Erhöhung des Potentialgefälles des Aperturgitters gegen Masse bei einem konstanten elektrischen Potential (hier 2000V) zu einer Verringerung des Potentialgefälles über der gesamten übrigen Driftstrecke führt. Das elektrische Feld, also die Spannung pro Wegeinheit wird reduziert, die Ionen-Driftgeschwindigkeit verringert sich. Für einen konstanten Driftgasflow und somit ein konstantes Vorvakuum findet sich jedoch auch ein Maximum an Ionen, das am Skimmer 1 detektiert werden kann.

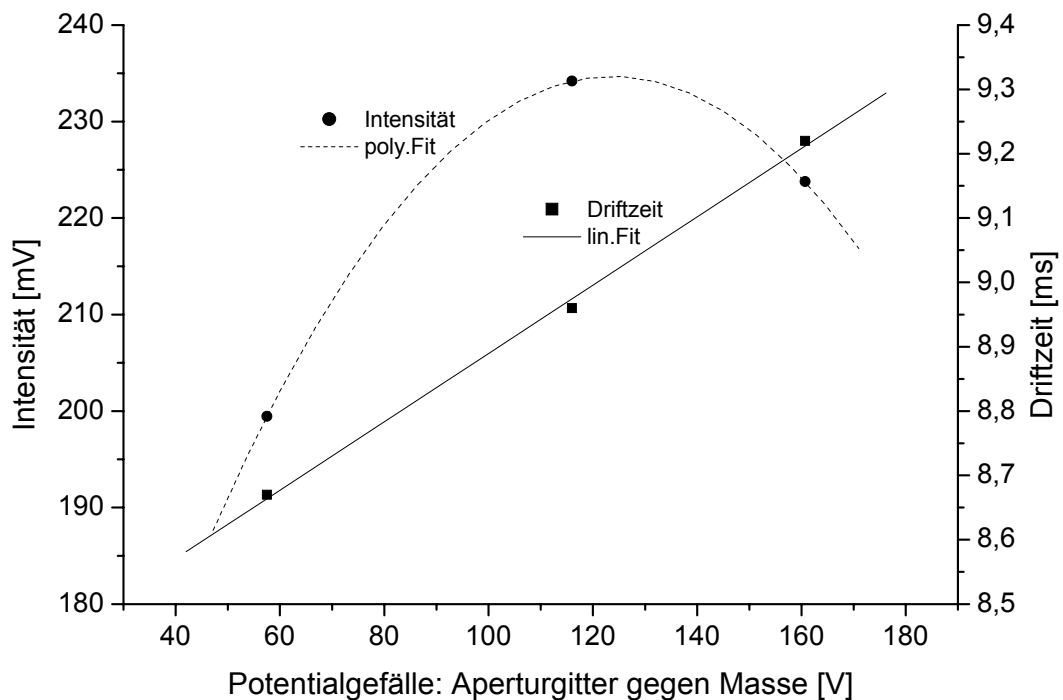


Abbildung 8.3: Messung des Ionen-Signalintensität- und Driftzeit- beeinflussenden Potentialgefälles vom IMS-Aperturgitter gegen Masse gemessen am Skimmer 1

Die Messungen mit zu kleinem oder zu großem Potentialgefälle am Aperturgitter gegen Masse zeigen weniger Signalintensität am Skimmer 1. Die „runden“ Messpunkte zeigen die experimentell ermittelten Daten des Ionensignals bezogen auf das Aperturgitter-Potential. Die gestrichelte Linie hingegen zeigt einen möglichen Abhängigkeitsverlauf des Signals vom Potentialgefälle. Aus diesem Kurvenverlauf und seinem Intensitätsmaximum bei der zweiten Messung kann jedoch noch keine Aussage über die tatsächliche Ionen-Transmissionsrate durch den Skimmer 1 getroffen werden. Es kann nur die Ionen-Signalintensität am Skimmer 1 beschrieben werden.

In Abbildung 8.4 ist daher diese Signalintensität an unterschiedlichen Messorten dargestellt. Außerdem wurden zwei unterschiedliche Skimmer1-Durchmesser verglichen.

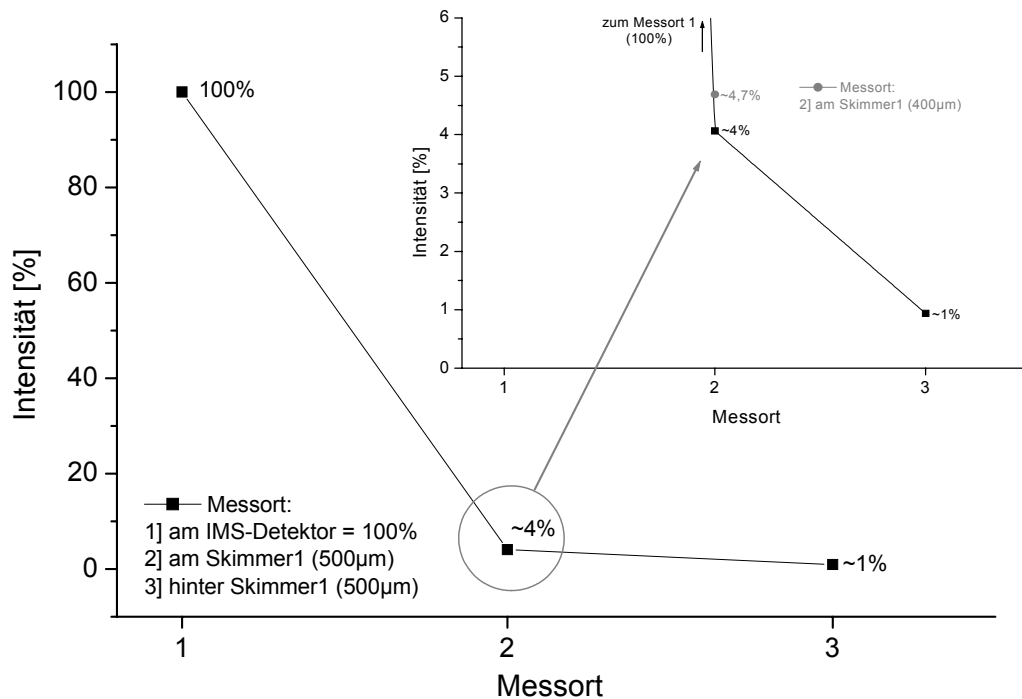


Abbildung 8.4: Messung der Ionen-Signalintensität an unterschiedlichen Messorten und mit unterschiedlichen Skimmer1-Durchmessern

Auf der Abszisse sind die drei Messorte aufgetragen, an denen die Ionen-Signalintensität gemessen wurde. Hierbei entspricht der erste Messort dem IMS-Detektor selber, die an ihm gemessene Signalintensität ist die Referenz (100%). Der zweite Messort ist der Skimmer 1. Die an ihm gemessene Intensität beträgt ca. 4% des am IMS-Detektor gemessenen Signals unter Verwendung des gleichen Signalverstärkers. Der dritte Messort liegt hinter dem Skimmer 1 (Durchmesser 500 μ m). Auch hier wurde für die Messung der gleiche Signalverstärker verwendet. Das Messsignal beträgt ca. 1% des am IMS-Detektor gemessenen Signals und ca. 23% des am Skimmer 1 gemessenen Signals.

Der im Vergleich verwendete Skimmer 1 mit einem Öffnungsdurchmesser von 400 μ m führte zu einer wesentlichen Verbesserung der Vakua. Die am Messort 2 gemessene Ionen-Signalintensität ergab eine Erhöhung des Signals am Skimmer 1 auf ca. 4,7%. Das hinter dem Skimmer detektierte Signal (Messort 3) blieb jedoch gleich.

Die hier dargestellte Messreihe wurde mit der IMS-ToF-MS-Kopplung nach der Entwicklungsstufe 1 bei einem Pinhole-Skimmer-Abstand von 3mm aufgenommen. Nach der Änderung zur letzten Entwicklungsstufe 3 wurde diese Vergleichsmessung nochmals durchgeführt. In dieser Stufe beträgt der Abstand zwischen Pinhole und Detektor nur 0,3mm. Am Skimmer 1 konnten keine Ionen mehr detektiert werden.

Die Abbildung 8.5 zeigt verschiedene Messreihen, die alle auf der Veränderung des Substanz-Volumenstromes basieren. Auf der Ordinate sind die entsprechenden Messwerte dargestellt, deren Einheiten im Textfeld den jeweiligen Messreihen zugeordnet sind. Für diese Messreihen wurde nicht das gesamte IMS mit der Kopplung des Lin-ToF-MS verbunden, sondern nur die Tritium-Quelle selber. Somit handelt es sich um ein lineares ToF-Massenspektrometer mit chemischer Ionisation (CI). Die verwendete Probensubstanz ist Aceton. Die Messungen wurden an der Entwicklungsstufe 3 der Kopplung durchgeführt. Gemessen wurden die Molekülionen am MCP-Detektor des Lin-ToF-MS als Mittelung von 300 Messungen.

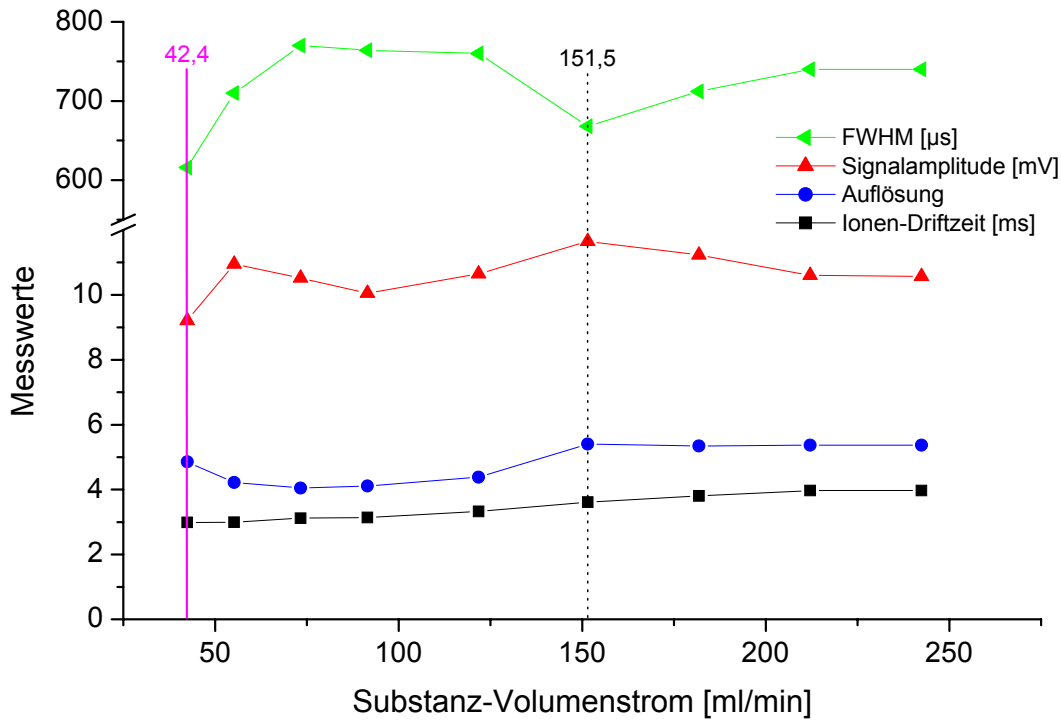


Abbildung 8.5: CI-Lin-ToF-MS-Messungen unterschiedlicher Abhängigkeiten vom Substanz-Volumenstrom gemessen am MCP-Detektor; Probe: Aceton

Betrachtet man nun die Ionen-Driftzeit („schwarze“ Messreihe), so fällt auf, dass sich diese mit steigendem Volumenstrom ebenfalls erhöht. Dieses Verhalten ist auf den Druckanstieg vor dem Pinhole (also auf der IMS-Seite) und die daraus resultierende steigende Anzahl von Stößen zurückzuführen, wie auch schon zu Abbildung 8.1 beschrieben. Die sehr kurze Strecke zwischen der Ionenquelle, bzw. dem Reaktionsraum und dem Pinhole ist aber auch der Grund dafür, dass die Driftzeit nur in sehr geringem Maße steigt und bei höheren Volumenströmen einem Maximum zustrebt. Die Ionen-Signalamplitude am MCP-Detektor („rote“ Messreihe) steigt zunächst mit dem Volumenstrom der Substanz und sinkt dann wieder ab. Zugleich, also mit fallender Ionen-Signalamplitude, steigt die Halbwertsbreite (FWHM) des Ionensignals („grüne“ Messreihe). Die daraus resultierende Signalauflösung („blaue“ Messreihe) verschlechtert sich also in einem Bereich mit steigendem Substanz-Volumenstrom. Eine gute Signalauflösung bei hoher Signalamplitude und geringer Halbwertsbreite des Ionensignals kann bei einem Volumenstrom von ca. $151 \text{ ml}/_{\text{min}}$ gemessen werden. Der

Startwert der Messreihen mit ca. $42^{\text{ml}}/\text{min}$ ergab eine annähernd gute Auflösung bei ebenfalls guter Signal-Halbwertsbreite, aber sehr geringer Ionen-Signalamplitude.

Ein geringerer Volumenstrom war nicht einstellbar, deutet jedoch auch sichtbar in Richtung noch kleinerer Signalamplituden und ist damit für die Notwendigkeit einer hohen Ionen-Anzahl im Flugzeit-Massenspektrometer für spätere orthogonale Ablenkung dieser Ionen ungeeignet.

Eine generelle Erhöhung des Volumenstromes der Substanz führt nicht zu einer wesentlichen Erhöhung der Signalamplitude, jedoch zu einer Verschlechterung der Halbwertsbreite des Signals und somit der Auflösung.

Im gleichen Aufbau der CI-Lin-ToF-MS-Kopplung, wie er schon für die Messungen aus Abbildung 8.5 genutzt wurde, werden nun Tritium-Ionisationsquellen zweier unterschiedlicher Aktivitäten (50MBq und 500MBq) miteinander verglichen. Dieser Vergleich bezieht sich auf die Anzahl der Ionen pro Zeiteinheit, die am MCP-Detektor für jede der beiden Quellen detektiert wurde. Der Volumenstrom ist hierbei konstant. Die entsprechenden Messergebnisse sind in Abbildung 8.6 dargestellt.

Die Ionen-Driftzeit („schwarze“ Messreihe) zeigt sich unabhängig von der Aktivität der Quelle als konstant. Die Signalamplitude („rote“ Messreihe) steigt, genau wie die gesamte Anzahl an Ionen um ca. 87% bei einer zehnfachen Aktivität. Auch die Signal-Halbwertsbreite („grüne“ Messreihe) steigt um ca. 25%, was zu einer Verringerung der Signalauflösung („blaue“ Messreihe) um ca. 23% führt.

Eine beliebige Erhöhung der Aktivität der radioaktiven Ionenquelle stellt innerhalb dieser Messungen keine in gleichen Maßen Erhöhung der Ionenausbeute am MCP-Detektor dar und verschlechtert darüber hinaus das Auflösungsvermögen.

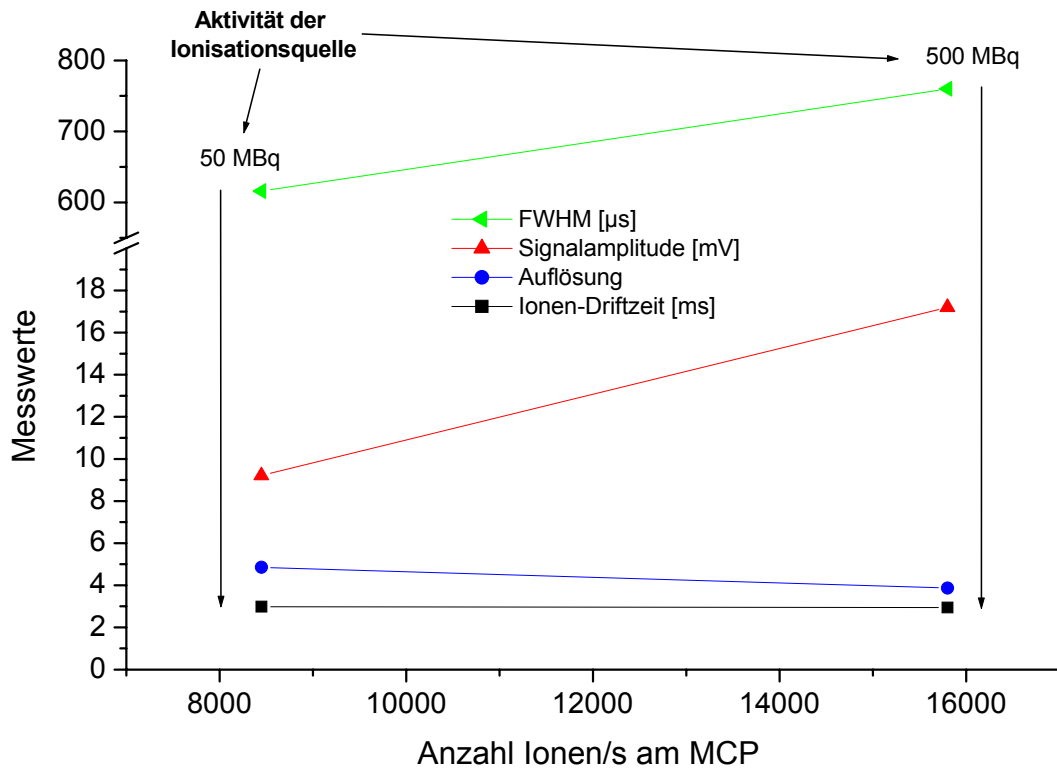


Abbildung 8.6: Vergleich der unterschiedlichen Mess-Abhängigkeiten bei Nutzung zweier Tritium-Strahleraktivitäten in der CI-Lin-ToF-MS-Messung gemessen am MCP-Detektor; Probe: Aceton

Die Grundlage der in Abbildung 8.7 gezeigten Messreihe ist die gesamte IMS-Lin-ToF-MS-Kopplung. Sie besteht aus dem IMS mit vier untersuchten Pinholes, der Kopplung in der Entwicklungsstufe 3 sowie dem linearen ToF mit einem Abstand zwischen dem Skimmer 1 und dem MCP-Detektor von 700mm. Das IMS wurde im unfokussierten Originalzustand und mit der Ionenfokussierung nach Tabelle 4.1 betrieben.

Abbildung 8.7 besteht aus drei Feldern, abgegrenzt durch die gestrichelten Linien. Das innere Feld zeigt die namentlich aufgeführten elektrischen Linsen auf der Abszisse, angefangen am Aperturgitter im IMS bis zum Röhrchen für die Ionenführung hinter dem Skimmer 2. Im linken Feld sind die zu jeder Messreihe zugehörigen Pinhole-Durchmesser abzulesen. Im rechten oberen Feld ist die Anzahl der Ionen pro Zeiteinheit

für jede Messreihe, gemessen am MCP-Detektor, angegeben. Betrachtet man dieses rechte obere Feld, so wird schnell deutlich, dass die unteren vier Messergebnisse (der „türkise“ und der „grüne“ Messpunkt überlagern einander) eine eher geringe Anzahl von Ionen pro Sekunde am Detektor ergibt. Die Messungen entsprechen Messreihen bei Pinhole-Durchmessern von (300, 400 und 500) μm im fokussierenden sowie dem Pinhole-Durchmesser von 200 μm im nicht-fokussierenden IMS. Die Potentialkombinationen an den Linsen entsprechen den besten gefundenen Kombinationen. Die Vakuumbedingungen bei den größeren Pinholes verschlechterten sich ebenfalls enorm bis hin zum Grenzbereich des Betriebes des MCP-Detektors bei $\sim 10^{-5}$ mbar. Im Gegensatz dazu konnte die Ionenausbeute im Betrieb eines fokussierenden IMS mit einem 200 μm Pinhole durch Variation der Linsen-Potentialkombinationen auf den letztlich maximalen Wert von ca. 18500 Ionen/s eingestellt werden.

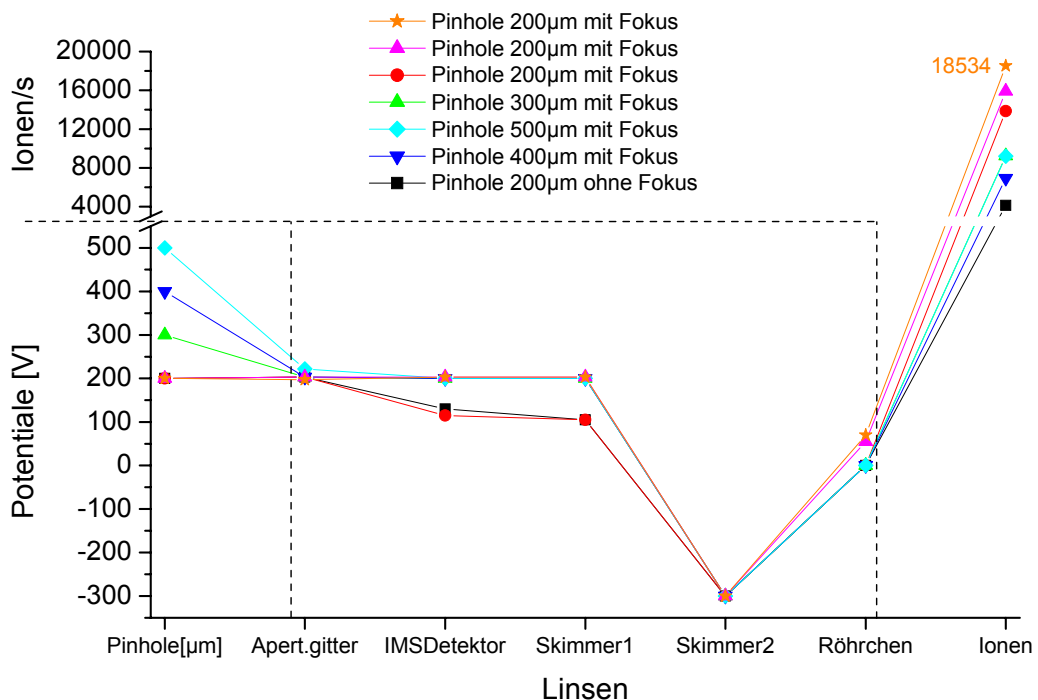


Abbildung 8.7: Vergleich unterschiedlicher Pinholes und Potentialkombinationen in der IMS-Lin-ToF-MS-Kopplung (Entwicklungsstufe 3) gemessen am MCP-Detektor; Probe: Aceton

Einen besonderen Einfluss auf das Signalaufklärungsvermögen hat auch die Einlasspulsdauer, über dessen Zeitraum Ionen aus dem Reaktionsraum in den Driftraum des IMS überführt werden. Die Auflösung und die Intensität des Ionenpaketes bei unterschiedlichen Einlasspulsdauern sind in Abbildung 8.8 dargestellt.

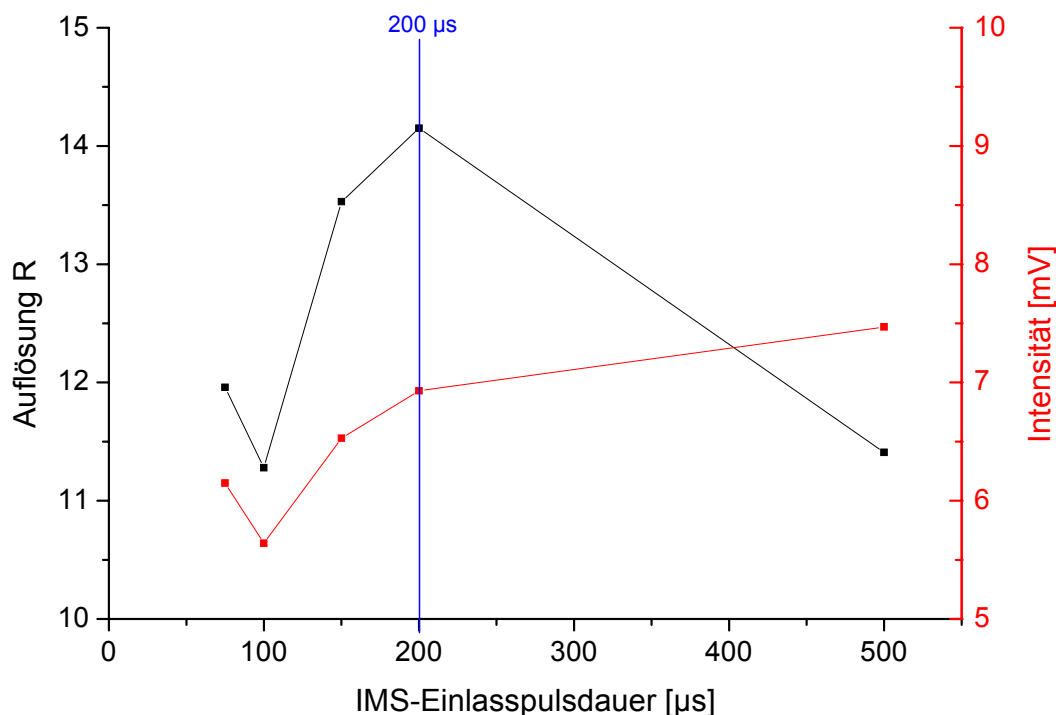


Abbildung 8.8: Messung der Ionen-Signalintensität- und Auflösungs- beeinflussenden Einlasspulsdauer der Ionen vom Reaktionsraum in den Driftraum des IMS, gemessen am MCP-Detektor der IMS-Lin-ToF-MS-Kopplung (Entwicklungsstufe 3); Probe: Luft

Die Probensubstanz ist Luft. Die Messreihen wurden am MCP-Detektor des IMS-Lin-ToF-MS gemessen. Die Einlasspulsdauer wurde über eine spezielle Beschaltung des IMS und mit Hilfe eines Behlke - Push/Pull - Hochspannungsschalters variabel realisiert.

Ausgehend von 75 μs Einlasspulsdauer sinkt die Signalintensität („rote“ Kurve) zunächst geringfügig und mit ihr die Auflösung des Ionensignals („schwarze“ Kurve). Zu längeren Einlasspulsdauern hin steigt das Ionensignal, bis es in einen Bereich der abflachenden Steigung übergeht und schließlich einem Maximum zustrebt. Dieser zu langen Pulsdauern hin abflachende Verlauf der Ionen-Intensität kann mit der maximalen

Anzahl gebildeter Ionen im Reaktionsraum des IMS während einer Periodendauer T_D und mit der während der Pulsdauer T_P in den Driftraum eingebrachten Ionen beschrieben werden. Beide Angaben können der Ionenbilanzrechnung in Kapitel 3.2.5 entnommen werden. Das Verhältnis der gebildeten zu den in den Driftraum eingebrachten Ionen beträgt ca. 3:1. Grundsätzlich können jedoch nicht mehr Ionen in den Driftraum überführt werden, als pro Periode gebildet wurden, wobei Effekte wie z. B. die Einlassgitter-Transmissionsrate noch zusätzlich berücksichtigt werden müssen. Mit dem Anstieg der Ionen-Signalintensität steigt zunächst auch die Auflösung des Signalpeaks an und findet bei ca. $200\mu\text{s}$ Einlasspulsdauer ein Maximum. Danach verbreitert sich das Signal im Wesentlichen nur noch, was eben genau aus dieser Einlasspulslänge resultiert. Die Auflösung des Ionensignals am MCP-Detektor sinkt.

Die gleiche Messreihe, wie schon in Abbildung 8.8 gezeigt, wurde anstatt mit der Probensubstanz Luft mit Aceton durchgeführt und ist im Ergebnis in Abbildung 8.9 dargestellt. Auch hier steigt das Ionensignal am MCP-Detektor mit steigender, von $75\mu\text{s}$ ausgehender Einlasspulsdauer zunächst an. Die für die Kombination aus guter Signalauflösung und hoher Signalintensität gefundene Einlasspulsdauer für Aceton beträgt ca. $125\mu\text{s}$. Bei diesem Wert sinkt die Signalintensität bereits wieder, was auf der Gesamtzahl der zur Ionisation zur Verfügung stehenden Aceton-Moleküle beruhen kann. Auch in dieser Messreihe strebt das Ionensignal am Detektor bei ausreichend langer Ionen-Einlasspulsdauer einem konstanten Wert zu, der von der Aceton-Molekül-Konzentration abhängig ist. Als Folge muss auch hier die Signalauflösung sinken. Der Kurvenverlauf der Auflösung in den Abbildungen 8.8 und 8.9 entspricht dem bereits von Watts et al. gefundenen Verlauf für die Signalauflösung [WAT92]. Der mit dem „Stern“ gekennzeichnete Messpunkt entspricht der Dräger-Konfiguration.

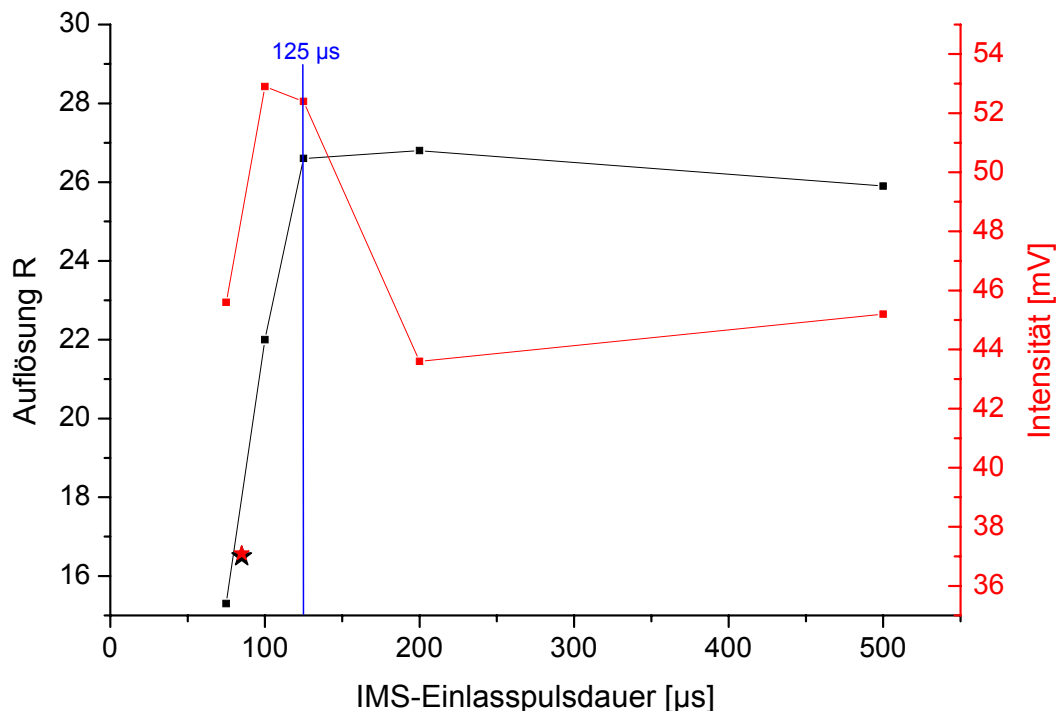


Abbildung 8.9: Messung der Ionen-Signalintensität- und Auflösungs- beeinflussenden Einlasspulsdauer der Ionen vom Reaktionsraum in den Driftraum des IMS, gemessen am MCP-Detektor der IMS-Lin-ToF-MS-Kopplung (Entwicklungsstufe 3); Probe: Aceton

8.2 Flugzeit-Messungen einiger Probensubstanzen im IMS-Lin-ToF-MS

Um Probensubstanzen geeignet vergleichen zu können, wurden die gewählten Proben zuerst am IMS-Detektor und im darauf folgenden Schritt am MCP-Detektor des IMS-Lin-ToF-MS gemessen. Auch in diesen Messreihen betrug der Abstand zwischen dem Skimmer 1 und der MCP 700mm. Bei allen Messungen wurde das Ergebnis des Mittelwertes aus 300 Messungen dargestellt. Bei den Probensubstanzen handelt es sich um Luft, Aceton und Methanol. Die Messungen dieser drei Substanzen am IMS-Detektor sind in Abbildung 8.10 dargestellt. Die Messungen wurden hier ohne Driftgas und bei einer IMS-Einlasspulsdauer von $125\mu\text{s}$ durchgeführt. Die Darstellung erfolgt, wie auch in der nachfolgenden Abbildung 8.11, nach Farbzweisung für die einzelnen Substanzen und den separat dargestellten Drift- und Flugzeiten zur besseren Vergleichbarkeit.

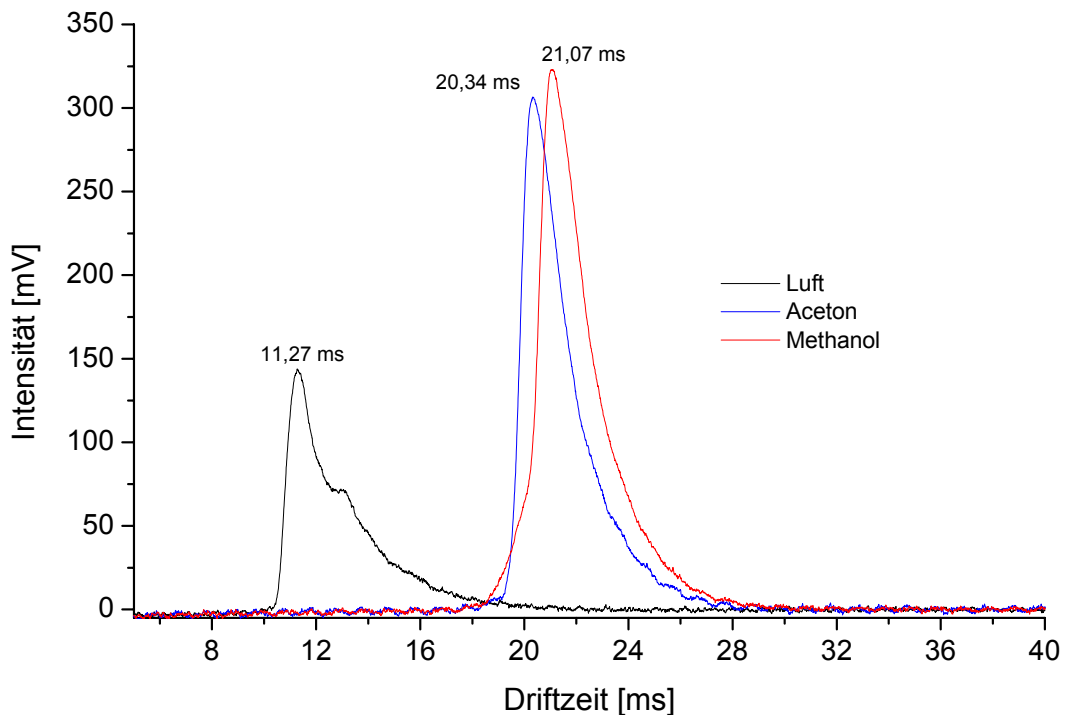


Abbildung 8.10: Vergleichsmessung von Luft, Aceton und Methanol bei einer IMS-Einlasspulsdauer von $125\mu\text{s}$, ohne Driftgas (DG), gemessen am IMS-Detektor

In Abbildung 8.11 sind die Messungen der Substanzen Luft, Aceton und Methanol am MCP-Detektor des IMS-Lin-ToF-MS, mit und ohne Driftgas im IMS, als Strichspektrum dargestellt. Die noch nicht optimale IMS-Auflösung von $R \sim 28$ kann in einem linearen ToF nicht verbessert werden. Sie hat sich aber in diesem Messsystem auch nicht verschlechtert. Die Einlasspulsdauer des IMS beträgt ebenfalls $125\mu\text{s}$, das gezeigte Ergebnis stellt den Mittelwert aus 300 Messungen dar.

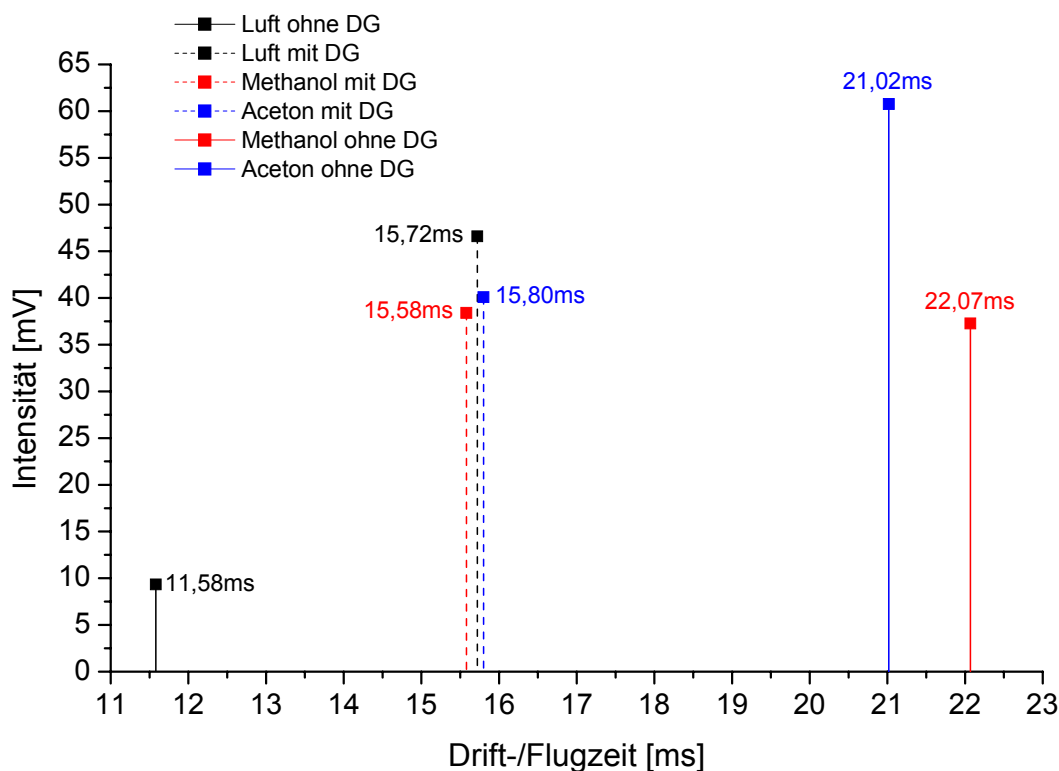


Abbildung 8.11: Vergleichsmessung von Luft, Aceton und Methanol bei einer IMS-Einlasspulsdauer von $125\mu\text{s}$, mit und ohne Driftgas (DG), gemessen am MCP-Detektor der IMS-Lin-ToF-MS-Kopplung (Entwicklungsstufe 3)

Vergleicht man nun zunächst die Messergebnisse ohne Driftgas aus den Abbildungen 8.10 und 8.11, d. h. die Werte des IMS-Detektors und des MCP-Detektors, so ergeben sich die in Tabelle 8.1 gezeigten Werte.

Aufbauend auf dem intensivsten Signal der IMS-Quadrupol-MS-Messungen in Abbildung 6.4 bei der Messung von Luft, soll hier dem Messpeak Luft vorerst das m/z -Verhältnis 18 zugeordnet werden. Aus Gleichung 2.58 ergibt sich die Proportionalität

des m/z -Verhältnisses mit dem Quadrat der Flugzeit im feldfreien Raum ($m/z \sim t^2$ bzw. $m/z \cdot 1/t^2 = \text{konstant}$).

| Substanz | Signallaufzeit IMS [ms] | Signallaufzeit MCP [ms] | Differenz t [ms] |
|----------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Luft | 11,27 | 11,58 | 0,31 |
| Aceton | 20,34 | 21,02 | 0,68 |
| Methanol | 21,07 | 22,07 | 1,00 |

Tabelle 8.1: Vergleich der Drift-/Flugzeiten unterschiedlicher Substanzen am IMS-Detektor bzw. am MCP-Detektor des IMS-Lin-ToF-MS

Die Differenzlaufzeit t in Tabelle 8.1 entspricht in grober Näherung der Flugzeit der Molekülonen im Flugzeit-Massenspektrometer. Durch Gleichsetzung der obigen Gleichung für Substanz 1 mit derselben Gleichung für Substanz 2 erhält man z. B. mit Luft ($t=0,31\text{ms}$, $m/z=18$) für Aceton ($t=0,68\text{ms}$) ein m/z -Verhältnis von ca. 87. Für Methanol würde sich ein theoretisches m/z -Verhältnis von 187 ergeben. Bei diesen Werten handelt es sich um eine erste Abschätzung bezogen auf die Tatsache, dass der eigentliche Startort der Ionen im Hochvakuum des linearen ToF-MS nicht gemessen werden kann und es daher keine exakte Aussage über die genaue Ionen-Flugzeit gibt.

Weiterhin in Abbildung 8.11 ersichtlich sind die Messungen der drei Substanzen mit Driftgas (mittlerer Bereich der Abbildung). Diese werden in Tabelle 8.2 mit den Substanzen verglichen, die ohne Driftgas im IMS, am MCP-Detektor gemessen wurden.

| Substanz | ohne Driftgas [ms] | mit Driftgas [ms] | Differenz t [ms] |
|----------|--------------------|-------------------|------------------|
| Luft | 11,58 | 15,72 | 4,14 |
| Aceton | 21,02 | 15,80 | - 5,22 |
| Methanol | 22,07 | 15,58 | - 6,49 |

Tabelle 8.2: Vergleich der Drift-/Flugzeiten unterschiedlicher Substanzen ohne bzw. mit Driftgas im IMS, gemessen am MCP-Detektor des IMS-Lin-ToF-MS

Bei diesem Vergleich fällt sofort auf, dass sich die Driftzeit der Molekülonen von Luft mit Driftgas im IMS verlängert (im Gegensatz zu der Driftzeit ohne Driftgas im IMS). Bei Aceton und Methanol verkürzt sich die Driftzeit jedoch bei Einsatz von Driftgas. Da es sich um reproduzierbare Ergebnisse handelt, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten

mehrfach wiederholt wurden, können grobe Fehlmessungen ausgeschlossen werden. Dieses Verhalten sei wie folgt beschrieben:

Während das kleinere Signal von Luft mit einer Flugzeit von 11,58ms primär auf Ammoniumionen beruht, besteht das größere Signal mit der Flugzeit von 15,72ms durch die Verwendung von Driftgas zusätzlich aus Hydroniumionen der m/z -Verhältnisse 55 und 73, wie in Kapitel 6.2 genau beschrieben wurde. Aufgrund ihrer geringen Mobilität verschiebt sich die Driftphase der Hydroniumionen hin zu längeren Zeiten, wenn Driftgas verwendet wird (vergl. Gleichung 2.5).

Aceton hat in der Abbildung 8.11 ohne Verwendung von Driftgas längere Driftzeiten, als mit Driftgas im IMS. In früheren IMS-QP-MS-Messungen konnte beobachtet werden, dass Aceton in diesem Messsystem wenig fragmentiert, jedoch Wasser an das Aceton anlagert. Berücksichtigt man die grobe Abschätzung für das m/z -Verhältnis von Aceton, die mit Hilfe von Tabelle 8.1 erstellt wurde, so deutet diese der Größenordnung nach auf eine Wasseranlagerung an das Aceton hin. Eine genaue Größe des Clusters kann jedoch noch nicht angegeben werden.

Wird das IMS nun mit Driftgas betrieben, so wird ein Teil der Wasser-Moleküle am Aceton durch zahlreiche Kollisionen mit Neutralköpfen im IMS abgespalten. Die Mobilität des Aceton-Moleküls erhöht sich, die Driftzeit verkürzt sich. Das gleiche Verhalten, wie das des Aceton-Moleküls, zeigt auch das Methanol. Die Besonderheit hier ist, dass der Driftzeitunterschied des Methanols noch wesentlich höher ist als beim Aceton, wenn man das Messsystem wahlweise mit und ohne Driftgas betreibt. Auch hierfür kann eine Erklärung gegeben werden.

Methanol hat eine stärkere Eigenschaft Wasser an sich zu binden als Aceton. Diese resultiert daraus, dass das Sauerstoffatom des Methanols aufgrund der Einfachbindung zum Kohlenstoff stärker negativ polarisiert ist, als das des Acetons und daher eher Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Zusätzlich kann das Wasserstoffatom der Hydroxyl-Gruppe des Methanols eine weitere Wasserstoffbrückenbindung ausbilden. Das Verhalten dieser unterschiedlichen Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen wurde für Aceton von Aviyente et al. [AVI91] experimentell und für das Methanol von Gonzalez et al. [GON98] theoretisch beschrieben.

Der für das Methanol grob abgeschätzte Wert des m/z -Verhältnisses mit Hilfe der Tabelle 8.1 entspricht nicht dem wahren Wert, zeigt aber grundlegende

Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten des Betriebes mit Driftgas im IMS im Vergleich ohne Driftgas.

Hierbei kann aus den Driftzeiten, also aus der Position der Peaks zueinander, für die drei Substanzen, im Betrieb des Messsystems mit Driftgas, darauf geschlossen werden, dass es sich um einen geringen Massenunterschied zwischen den Substanzen handeln muss. Eine mögliche Zuordnung ist bei $t = 15,58\text{ms} \rightarrow \text{Methanol} + \text{H}_2\text{O}$, $t = 15,72\text{ms} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ sowie $t = 15,80\text{ms} \rightarrow \text{Aceton}$. Für die Signalpeaks bei $t = 21,02\text{ms}$ kann $\text{Aceton} + \text{H}_2\text{O}$ und bei $t = 22,07\text{ms} \rightarrow \text{Methanol} + (\text{H}_2\text{O})_3$ resultieren, wobei hierzu keine gesicherte Aussage möglich ist.

Ausgehend von den bereits beschriebenen Einflüssen der Ionentransmission durch das Pinhole und nachfolgend durch die Vakuumstufen zeigen die oben beschriebenen Messungen jedoch erste sehr gute Resultate für eine lineare IMS-ToF-Kopplung.

8.3 Diskussion des IMS-o-Re-ToF-MS

Ein Teilziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines IMS-orthogonal-Reflectron-Time-of-Flight-MS. Hierbei ist zu beachten, dass das IMS in weitgehend unverändertem Zustand verbleibt. Mit diesem IMS sollen jedoch so viele Ionen in den Repeller des o-Re-ToF-MS überführt werden, dass ein geeignet kurzer Puls des Repellers genügend Ionen für ein ganzes Massenspektrum in dieses MS ablenkt.

Aus den Berechnungen und Messungen der Kapitel 7.2.3 und 8.2 geht eine Flugzeit für z. B. Aceton zwischen dem Skimmer 1 und dem 700mm entfernt positionierten MCP-Detektor des linearen ToF-MS hervor. Ausgehend von der Entwicklung des IMS-QP-MS über die drei Entwicklungsstufen des IMS-ToF-MS konnten zunächst überhaupt Ionen definiert mit reproduzierbaren Signalen in die Massenspektrometer überführt werden. In der Entwicklungsstufe 3 des IMS-Lin-ToF-MS konnte letztlich die Ionenausbeute am MCP-Detektor in Schritten insgesamt um den Faktor 60 erhöht werden. Die Ergebnisse dazu wurden in den oben genannten Kapiteln gezeigt. Die in Kapitel 7.2.3 berechnete Ionen-Anzahl von <1 Ion pro Repeller-Puls (bei $19,4\mu\text{s}$ Pulsbreite) ist für den Betrieb eines orthogonalen ToF jedoch noch nicht ausreichend.

Der von vielen Arbeitsgruppen favorisierte Weg zur Abhilfe dieses Problems ist ein speziell entwickeltes fokussierendes „Quasi“-IMS, das nur als Ionenquelle dient, sowie die Nutzung alternativer Ionisationsverfahren (siehe hierzu Kapitel 3.2.4 und 7). Beide Vorgehensweisen sind hier nicht Teil der Zielsetzung. Eine mögliche, wenn auch aufwändige, Art mehr Ionen pro Repeller-Puls in das Re-ToF-MS zu überführen bedeutet, die Ionen vor oder in dem Repeller zu speichern oder zu sammeln.

Ein wichtiger und interessanter Teilaspekt der Kopplung eines Ionenmobilitätsspektrometers mit einem orthogonalen Flugzeit-Massenspektrometer ist die Untersuchung der chemischen Reaktionsabläufe im IMS, insbesondere die Untersuchung des Reaktantenpeaks (RIP). Um eine Untersuchung dieses RIP zu realisieren, muss das Ionenpaket, das in den Repeller hineindriftet, mittels sehr kurzer Pulse des Repellers in das ToF beschleunigt werden. Hierbei sollen die Pulslängen einen Bruchteil der Breite des RIP betragen. Pro Repeller-Puls entsteht ein Massenspektrum.

Das Speichern oder Sammeln der Ionen führt aber zu einer weitgehenden Vermischung aller Ionensignale, die pro IMS-Puls generiert und am IMS-Detektor detektiert wurden. Eine zeitaufgelöste Untersuchung von Ionen, bezogen auf ihre Driftzeiten im IMS, kann daher mit Hilfe von gesammelten Ionen im ToF nicht erfolgen.

Zusätzlich zu den in Kapitel 3.2.4 genannten IONENTRANSMISSIONSKONZEPTEN kann aber auch eine Miniaturisierung, insbesondere der Kopplung zwischen IMS und ToF, zu einer erheblichen Erhöhung der Ionenausbeute im Hochvakuum führen. In der Gesamtheit aller in dieser Arbeit aufgeführten Entwicklungsschritte haben die Reduzierungen von Abmaßen, unter Aufrechterhaltung der optimalen Vakua, zu deutlichen Transmissionserhöhungen geführt, was hauptsächlich auf weniger Ionenverlusten basiert. Zusätzlich zu einer Verbesserung der IONENTRANSMISSIONSRATE ergibt sich durch die Miniaturisierung ein wesentlich geringerer Aufwand zur Erzeugung der Vakua.

Kapitel 9

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird erstmals die Kopplung eines kommerziell erhältlichen Ionenmobilitätsspektrometers (IMS) mit Tritium-Quelle und im Atmosphärendruck-Betrieb sowohl mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QP-MS) als auch mit einem Flugzeit-Massenspektrometer (ToF-MS) beschrieben.

Für die Entwicklung eines IMS-QP-MS bzw. eines IMS-ToF-MS ist im Besonderen eine hohe Transmissionsrate der Ionen aus dem IMS in das jeweilige Massenspektrometer notwendig. Für den Übergang der Ionen vom IMS in das Vorvakuum des Massenspektrometers wurden unterschiedliche Transmissionskonzepte vorgestellt. In der hier vorliegenden Arbeit wurden für den Übergang Pinholes genutzt, wobei auch diese in ihrer Geometrie verändert wurden. Sie wurden den einzelnen Kopplungen zugehörig beschrieben.

Einen wichtigen Anteil bei der Entwicklung der Kopplung, insbesondere bei der Suche nach hohen Ionen-Transmissionsraten, hat die Simulation dieser Kopplungen. Zur Simulation der IMS-QP-MS-Kopplung wurde die Software SIMON 3D V7.0 verwendet. Die Simulation des IMS wurde mit Hilfe der Software SIMION und erstmals mit Hilfe der Simulationssoftware LORENTZ-3EM-3D-V6.2 erstellt. Das ToF-MS wurde ebenfalls mittels SIMION simuliert. Die IMS-ToF-MS-Kopplung wurde dann vollständig mittels LORENTZ simuliert. Der wichtigste, auch in dieser Arbeit herausgestellte, Unterschied der beiden Simulationsprogramme ist die Möglichkeit der Simulation unterschiedlicher Drücke mit LORENTZ im Gegensatz zu SIMION. Dieser Unterschied ist bei der Simulation des IMS entscheidend.

Die Realisation der Simulation als IMS-QP-MS erfolgte mittels eines dreistufigen Pumpsystems bestehend aus Vor-, Zwischen- und Hochvakuum. Für die Ionenführung durch dieses Pumpsystem sorgte eine Kombination aus elektrischen Linsen und Skimmern, deren Anordnung genau beschrieben ist.

Um experimentell die optimalen Linsenpotentialparameter zu finden, wurden Messreihen für diese Potentiale aufgenommen. Weiterhin wurden auch solche Messreihen aufgenommen, die die Abhängigkeit der Signalintensität des Ionensignals vom Driftgasfluss im IMS und der IMS-Temperatur wiedergeben. Schließlich wurden Quadrupol-Spektren für trockene Luft mit den IMS-Driftgasen „synthetische Luft“ und „Argon“ gezeigt und diskutiert. Weitere gezeigte Spektren mit Argon als Driftgas sind die für Ethanol, Isopropanol und Pyridin.

Die Umsetzung der Simulation der IMS-ToF-MS-Kopplung wurde in drei Entwicklungsstufen unterteilt. Die erste Entwicklungsstufe besteht weitgehend auf der Grundlage der Linsen-Skimmer-Kombination der IMS-QP-MS-Kopplung. Die sich aufgrund der Nutzung einer neuen Split-Flow-Turbomolekularpumpe geänderten Gerätedimensionen machten jedoch den Einsatz von Wehnelt-Zylindern und x/y-Ablenkungen notwendig (Stufe 2). Der hierfür notwendige Aufwand an elektrischen Potentialen und die daraus resultierende Anzahl möglicher Potentialkombinationen ergab als Konsequenz die Entwicklungsstufe 3. Innerhalb dieser dritten Stufe wurde ganz auf den Einsatz elektrischer Linsen verzichtet. Beide Skimmer wurden sehr nahe aneinandergerückt und damit die Vielfalt an Potentialkombinationen stark verringert. Die drei Entwicklungsstufen sind sowohl in Simulation als auch experimentell einzeln dargestellt und wurden detailliert beschrieben.

Auch für die IMS-ToF-MS-Kopplung wurden systemspezifische Messreihen, z. B. der Einfluss der Potentialgradienten des Aperturgitters gegen Masse im IMS und Messungen von Signalintensitäten an unterschiedlichen Positionen innerhalb der Kopplung, erstellt. Die Abhängigkeit der Ionen-Signalintensität am MCP-Detektor im linearen ToF-MS, bezogen auf den Substanz-Volumenstrom, wurde genauso untersucht, wie der Einsatz radioaktiver Ionisationsquellen des gleichen Radioisotops aber unterschiedlicher Aktivität. Des Weiteren wurden verschiedene Pinhole-Durchmesser und unterschiedliche Einlasspulsdauern in ihrem Einfluss auf die Ionenausbeute am

MCP-Detektor aber auch auf das Auflösungsvermögen hin untersucht. Schließlich wurden Luft, Aceton und Methanol am IMS-Detektor und am MCP-Detektor gemessen und bezogen auf ihre Ionendrift- bzw. Flugzeiten untersucht sowie in ersten Abschätzungen ihren Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen zugeordnet.

Eine gute Übereinstimmung konnte bei einer Reihe von Messungen mit den Werten erzielt werden, die innerhalb einer ebenfalls in dieser Arbeit erstellten Ionenbilanzrechnung theoretisch ermittelt wurden.

Ist die Aufnahme von Spektren von im Atmosphärendruck-IMS generierten Ionen im Quadrupol-MS bereits möglich, so ist für die Kopplung des IMS mit dem orthogonalen ToF-MS eine wesentliche Erhöhung der Ionen-Transmissionsrate durch die Kopplung notwendig, um diese betreiben zu können. Eine sehr große Steigerung der Ionenausbeute, gemessen am linear positionierten MCP-Detektor im Hochvakuum, um den Faktor 60 konnte allein in der Entwicklungsstufe 3 der IMS-ToF-MS-Kopplung zusätzlich erreicht werden. Trotzdem kann das Messsystem noch nicht im orthogonalen ToF-Betrieb eingesetzt werden. Eine detaillierte Beschreibung und die notwendigen Maßnahmen, um Abhilfe zu schaffen, wurden gegeben.

Die IMS-o-ToF-MS-Kopplung befindet sich noch immer in einem Stadium mit grundlegendem Entwicklungsbedarf. Die dargestellten Ergebnisse zeigen aber bereits jetzt substanzielles Potential zur Messung eines m/z -Verhältnisses mit geeigneter Auflösung.

Anhang

a) Grundeinstellung der Quadrupol-Software

Global RGA

| | |
|------------------|-------|
| Multiplier | 2000V |
| Resolution | 0 |
| Delta-m | 0 |
| Discriminator | -3 |
| Mass | |
| Emission | |
| Electron-energy | |
| Cage | 0 |
| Focus | -28 |
| Mode-change-del. | 1000 |

Raw-counts

| | |
|-------------|---------------------------|
| Start | $\times 10^3 \text{ c/s}$ |
| Dwell time | 1000ms |
| Settle time | 1ms |

Scan mass

| | | |
|-----------|-------------|----------------|
| Start | amu | (Bsp.: 10amu) |
| Stop | max. 300amu | (Bsp.: 150amu) |
| Increment | 0,1 | |

Wichtig: Die hier angegebenen Werte sind nur Beispielwerte, die sich jedoch am Besten für oben gezeigte Messungen eignen. Bei Änderungen bzw. grundsätzlichen Einstellungen ist jedoch unbedingt das Handbuch der Firma Hiden Analytical ausschlaggebend.

b) Reduzierte Stückliste für das IMS-QP-MS

| Pos. | Anzahl/Stück | Komponente | Typ |
|------|--------------|--|--|
| 1 | 1 | Drehschieberpumpe 10m ³ /h | Pfeiffer DUO 10 |
| 2 | 1 | Pirani-Vakuummesskopf | Pfeiffer TPR 261 |
| 3 | 1 | Drehschieberpumpe 5m ³ /h | Pfeiffer DUO 5 |
| 4 | 1 | Turbomolekularpumpe 60l/s mit Luftkühlung und Belüftungsventil | Pfeiffer TMU 071-003P |
| 5 | 1 | Pirani-Vakuummesskopf | Pfeiffer TPR 261 |
| 6 | 1 | Drehschieberpumpe 5m ³ /h | Pfeiffer DUO 5 |
| 7 | 1 | Turbomolekularpumpe 60l/s mit Luftkühlung und Belüftungsventil | Pfeiffer TMU 071-003P |
| 8 | 1 | Kaltkathoden-Vakuummesskopf | Pfeiffer IKR 251 |
| 9 | 1 | Steuerung für Turbomolekularpumpe | Peiffer DCU 100 |
| 10 | 1 | Steuerung für Turbomolekularpumpe | Peiffer DCU 100 |
| 11 | 1 | Druckmessanzeige | Pfeiffer MaxiGauge TPG 256A |
| 12 | 3 | Schwingungsdämpfer für Drehschieberpumpe | Eigenbau |
| 13 | div. | Montagematerial | |
| 14 | 1 | Quadrupol-Messkopf | Hiden Analytical HAL P/A |
| 15 | 1 | Quadrupol | Hiden Analytical HAL F/A |
| 16 | 1 | Quadrupol-Frequenzgenerator | Hiden Analytical HAL 301(12) |
| 17 | 1 | Quadrupol-Steuergerät | Hiden Analytical Interface HAC IV RC 301 |
| 18 | 1 | Standard-PC mit Mouse und Tastatur | Prisma |
| 19 | 1 | TFT-Monitor | NEC LCD1701 |
| 20 | 1 | PC-Software | Hiden Analytical MA-Soft |
| 21 | 1 | Ionenoptik-Netzteil | Eigenbau 5 Potentiale +/- 300V |
| 22 | 1 | IMS mit Heizung und Verstärker (Typ V-B-03-AI) | Dräger mit Tritium (³ H)-Quelle |
| 23 | 1 | IMS-Steuereinschub mit internem Driftgassystem | Dräger |
| 24 | 1 | Differentielle Pumpstufe | Eigenbau |

Tabelle b.1: Reduzierte Stückliste IMS-QP-MS

c) Reduzierte Stückliste für das IMS-ToF-MS

| Pos. | Anzahl/Stück | Komponente | Hersteller/Typ |
|------|--------------|---|--|
| 1 | 1 | Drehschieberpumpe 16m ³ /h | Leybold Heraeus TRIVAC D16B |
| 2 | 1 | Drehschieberpumpe 35m ³ /h | Pfeiffer DUO 35 |
| 3 | 1 | Turbomolekular-Drag-Pumpe 210l/s / Split-Flow-Ausführung mit Wasserkühlung und Belüftungsventil | Pfeiffer TMH-261 |
| 4 | 1 | Steuerung für Turbomolekularpumpe | Peiffer DCU 100 |
| 5 | 3 | Vorvakuummesskopf Pirani | Pfeiffer TPR 010 |
| 6 | 2 | Hochvakuummesskopf | Pfeiffer |
| 7 | | entspr. Druckanzeigegerät | Pfeiffer |
| 8 | 1 | MCP-Detektor an CF 100 Dichtflansch | Eigenbau |
| 9 | 1 | Reflektron an CF 200 mit Übergangstück auf CF 100 | Eigenbau |
| 10 | 1 | Repeller | Eigenbau |
| 11 | 1 | Behlke-Schalter HTS 41-06-GSM MOSFET Push-Pull Switch | Behlke |
| 12 | 1 | Stanfort DG 535 | www.TTI-test.com/products-resale/srs/srs-main.htm |
| 13 | div. | Netzteil HCN 35-3500 (10mA) + Polarisationsumschaltung | FUG-Elektronik |
| 14 | 10 | Spannungsquellen für Linsen und Potentiale min./max.-Bereich +/- 300V | Eigenbau |
| 15 | 1 | IMS mit Heizung und Verstärker (Typ V-B-03-AI) | Dräger mit Tritium (³ H)-Quelle |
| 16 | 1 | IMS-Steuereinschub mit internem Driftgassystem | Dräger |
| 17 | 1 | Rechnergestützte Visualisierung oder Oszilloskop | |
| 18 | 1 | Differentielle Pumpstufe | Eigenbau |
| 19 | 2 | Zylindrische Schwingungsdämpfer 150mm x DN150mm (mit DN 25KF-Anschlüssen) | Eigenbau |
| 20 | div. | Montagematerial | |

Tabelle c.1: Reduzierte Stückliste IMS-ToF-MS

d) Elektrische Beschaltung des IMS-Detektors

Um am IMS-Detektor das Ionensignal messbar zu machen und gleichzeitig den Detektor mit einer Spannung zur Ionenführung durch das Pinhole zu versehen, kann der Detektor wie in Abbildung d.1 beschaltet werden [HIL05].

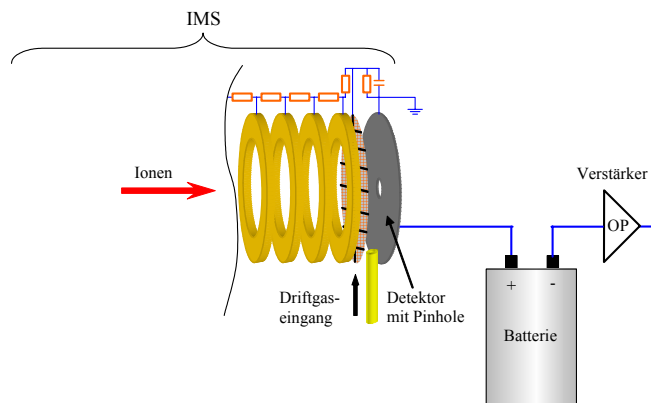


Abbildung d.1: Elektrische Beschaltung des IMS-Detektors zur Messung des Ionensignals, wenn am Detektor eine Spannung angelegt werden soll

Da die Batterie niederohmig ist, ist der Detektorstrom weiterhin am Messverstärker (OP) messbar, ohne ihn zu zerstören. Die benötigte Detektorspannung kann über eine Reihenschaltung von gleichen Batterien eingestellt werden. Zwei weitere Vorteile sind:

- Es fließt kein Batteriestrom, somit ist die Batterie sehr lange haltbar.
- Batterien sind rauschfrei.

Literaturverzeichnis

- 1) [BRO51] A.R. Brosi, C.J. Borkowski, E.E. Conn, J.C. Griess: *Characteristics of Ni59 and Ni63*; Phys.Rev. 81(3); 391-395, **1951**.
- 2) [WIL55] W.C. Wiley, I.H. McLaren: *Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution*; Rev.Sci.Instrum. 26(12); 1150-1157, **1955**.
- 3) [MAS58] E.A. Mason, H.W. Schamp: *Mobility of gaseous ions in weak electric fields*; Ann.Phys. 4(3); 233-270, **1958**.
- 4) [AND65] J.B. Anderson, J.B. Fenn: *Velocity distributions in molecular beams from nozzle sources*; Phys.Fluids, 8(5); 780-787, **1965**.
- 5) [COH70] M.J. Cohen, F.W. Karasek: *Plasma chromatography - A new dimension for gas chromatography and mass spectrometry*; J.Chromat.Sci. 8; 330-337, **1970**.
- 6) [KAR70] F.W. Karasek: *The plasma chromatograph: A new instrument and a new technique make direct measurement of organic compounds possible at concentrations below 0.1 parts per billion*; Res./Dev. 3; 34-37, **1970**.
- 7) [YOU70] C.E. Young, D. Edelson, W.E. Falconer: *Water cluster ions: Rates of formation and decomposition of hydrates of the hydronium ion*; J.Chem.Phys. 53(11); 4295-4302, **1970**.
- 8) [KAR71] F.W. Karasek, M.J. Cohen, D.I. Carroll: *Trace studies of alcohols in the plasma chromatograph-mass spectrometer*; J.Chromat.Sci. 9; 390-392, **1971**.
- 9) [FRI72] J. Fricke, W.M. Jackson, W.L. Fite: *Mass and phase spectrometry of a water vapor jet*; J.Chem.Phys. 57(1); 580-582, **1972**.
- 10) [GRI73] G.W. Griffin, I. Dzidic, D.I. Carroll, R.N. Stillwell, E.C. Horning: *Ion mass assignments based on mobility measurements*; Anal.Chem. 45(7); 1204-1209, **1973**.

- 11) [HOR73] E.C. Horning, M.G. Horning, D.I. Carroll, I. Dzidic, R.N. Stillwell: *New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure*; Anal.Chem. 45(6); 936-943, **1973**.
- 12) [KAR74] F.W. Karasek: *Plasma chromatography*; Anal.Chem. 46(8); 710A-720A, **1974**.
- 13) [PEL74] E.D. Pellizzari: *Electron capture detection in gas chromatography*; J.Chromat. 98; 323-361, **1974**.
- 14) [CAR75] D.I. Carroll, I. Dzidic, R.N. Stillwell, E.C. Horning: *Identification of positive reactant ions observed for nitrogen carrier gas in plasma chromatograph mobility studies*; Anal.Chem. 47(12); 1956-1959, **1975**.
- 15) [REV75] H.E. Revercomb, E.A. Mason: *Theory of plasma chromatography/gaseous electrophoresis - A review*; Anal.Chem. 47(7); 970-983, **1975**.
- 16) [KAR76] F.W. Karasek, H.H. Hill, S.H. Kim: *Plasma chromatography of heroin and cocaine with massidentified mobility spectra*; J.Chromat. 117; 327-336, **1976**.
- 17) [KAM77] H. Kambara, I. Kanomata: *Collision-induced dissociation of water cluster ions at high pressure*; I.J.Mass Spectrom. Ion Phys. 25; 129-136, **1977**.
- 18) [KAR78] F.W. Karasek, S.H. Kim, S. Rokushika: *Plasma chromatography of alkyl amines*; Anal.Chem. 50(14); 2013-206, **1978**.
- 19) [KIM78b] S.H. Kim, K.R. Betty, F.W. Karasek: *Mobility behavior and composition of hydrated positive reactant ions in plasma chromatography with nitrogen carrier gas*; Anal.Chem. 50(14); 2006-2012, **1978**.
- 20) [ICRU 79] International Commission on Radiation Units and Measurements: *Average energy required to produce one ion pair*; 1st reprint July 1993; ICRU Report; 31; 27-32, **1979**.

- 21) [BEI81] H.C.W. Beijerinck, N.F. Versters: *Absolute intensities and perpendicular temperatures of supersonic beams of polyatomic gases*; Physica C; 111; 327-352, **1981**.
- 22) [CAL83] V.J. Caldecourt, D. Zakett, J.C. Tou: *An atmospheric-pressure ionization mass spectrometer/mass spectrometer*; I.J.Mass Spectrom. Ion Phys. 49; 233-251, **1983**.
- 23) [SPA83] G.E. Spangler, J.P. Carrico: *Membrane inlet for ion mobility spectrometry (plasma chromatography)*; I.J.Mass Spectrom. Ion Phys. 52; 267-287, **1983**.
- 24) [CAM84] R. Campargue: *Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence*; J.Phys.Chem. 88(20); 4466-4474, **1984**.
- 25) [MUR84] H.R. Murphy, D.R. Miller: *Effects of nozzle geometry on kinetics in free-jet expansions*; J.Phys.Chem. 88(20); 4474-4478, **1984**.
- 26) [PRO84] C.J. Proctor, J.F.J. Todd, R.B. Turner: *Mass-analysed ion mobility studies of nitrobenzene*; I.J.Mass Spectrom. Ion Proces. 60; 137-145, **1984**.
- 27) [YAM84] M. Yamashita, J.B. Fenn: *Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme*; J.Phys.Chem. 88(20); 4451-4459, **1984**.
- 28) [DIN85] Normausschuß Radiologie im Deutschen Institut für Normung: *Begriffe und Benennungen in der radiologischen Technik*; Deutsches Institut für Normung e.V. DIN 6814 (Teil 3); 1-12, **1985**.
- 29) [FEN85] J.B. Fenn, M. Yamashita, C. Whitehouse: *Process and apparatus for changing the energy of charged particles contained in a gaseous medium*; US Patent No. 4,542,293; **1985**.
- 30) [OLI85] J.A. Olivares, R.S. Houk: *Ion sampling for inductively coupled plasma mass spectrometry*; Anal.Chem. 57(13); 2674-2679, **1985**.
- 31) [ROK85] S. Rokushika, H. Hatano, M.A. Baim, H.H. Hill: *Resolution measurement for ion mobility spectrometry*; Anal.Chem. 57(9); 1902-1907, **1985**.

- 32) [WHI85] C.M. Whitehouse, R.N. Dreyer, M. Yamashita, J.B. Fenn: *Electrospray interface for liquid chromatographs and mass spectrometers*; Anal.Chem. 57(3); 675-679, **1985**.
- 33) [SUN88] J. Sunner, G. Nicol, P. Kebarle: *Factors determinig relative sensitivity of analytes in positive mode atmospheric pressure ionization mass spectrometry*; Anal.Chem. 60(13); 1300-1307, **1988**.
- 34) [TAN88] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida: *Protein and polymer analyses up Time-of-Flight-Massenspektrometer m/z 100000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry*; Rapid Commun.Mass Spectrom. 2(8); 151-153, **1988**.
- 35) [DAW89] J.H.J. Dawson, M. Guilhaus: *Orthogonal - acceleration time-of-flight mass spectrometer*; Rapid Commun.Mass Spectrom. 3(5); 155-159, **1989**.
- 36) [MAR89] R.E. March, R.J. Hughes: *Quadrupole storage mass spectrometry*; Mon.Anal.Chem. 102; 31-34, **1989**.
- 37) [HIL90] H.H. Hill, W.F. Siems, R.H.S. Louis, D.G. McMinn: *Ion mobility spectrometry, report*; Anal.Chem. 62(23); 1201A-1209A, **1990**.
- 38) [KAP90] Z. Karpas, Z. Berant, R.M. Stimac: *An ion mobility spectrometry/mass spectrometry (IMS/MS) study of the site of protontion in anilines*; Struct.Chem. 1; 201-204, **1990**.
- 39) [AVI91] V. Aviyente, M. Iraqi, T. Peres, C. Lifshitz: *Tandem mass spectrometry studies of acetone and acetone/water cluster ions*; J.Am.Soc.Mass Spectrom. 2; 113-119, **1991**.
- 40) [BRU91] A.P. Bruins: *Mass spectrometry with ion sources operating at atmospheric pressure*; Mass Spectr.Rev. 10; 53-77, **1991**.
- 41) [HED91] D.W.O. Heddle: *Electrostatic lens systems*; Adam Hilger, Bristol, Philadelphia, New York, **1991**.
- 42) [BER92] Bergmann, Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 4 - Teilchen*; deGruyter-Verlag, Berlin FRG, 537-540, **1992**.
- 43) [HER92] L. Herforth, H. Koch: *Praktikum der Radioaktivität und der Radiochemie*; Barth Verlagsgesellschaft mbH, FRG, **1992**.

- 44) [IRI92] T. Irie, Y. Mitsui, K. Hasumi: *A drift tube for monitoring ppb trace water*; Jpn.J.Appl.Phys. 31(8); 2610-2615, **1992**.
- 45) [MYL92] I.C. Mylchreest, M.E. Hail, J.R. Herron: *Method and apparatus for focusing ions in viscous flow jet expansion region of an electrospray apparatus*; US Patent No. 5,157,260; **1992**.
- 46) [WAT92] P. Watts, A. Wilders: *On the resolution obtainable in practical ion mobility systems*; I.J.Mass Spectrom. Ion Proces. 112; 179-190, **1992**.
- 47) [SIE94] W.F. Siems, C. Wu, E.E. Tarver, H.H. Hill: *Measuring the resolving power of ion mobility spectrometers*; Anal.Chem. 66(23); 4195-4201, **1994**.
- 48) [LAF95] F.W. McLafferty, F. Turecek: *Interpretation von Massenspektren*; Spektrum, Akad. Verlag, FRG, **1995**.
- 49) [SPA95] G.E. Spangler: *The pinhole interface for IMS/MS*; 3rd IMS Workshop; 115-133, **1995**.
- 50) [LEO96] J.W. Leonhardt: *New detectors in environmental monitoring using tritium sources*; J.Radioanal.Nucl. Chem. 206(2); 333-339, **1996**.
- 51) [COT97] R.J. Cotter: *Time-of-flight mass spectrometry*; ACS Professional Reference Books, Washington,DC, **1997**.
- 52) [DUG97] P. Dugourd, R.R. Hudgins, D.E. Clemmer, M.F. Jarrold: *High-resolution ion mobility measurements*; Rev.Sci.Instrum. 68(2); 1122-1129, **1997**.
- 53) [GUE97] R. Guevremont, K.W.M. Siu, J. Wang, L. Ding: *Combined ion mobility/time-of-flight mass spectrometry study of electrospray-generated ions*; Anal.Chem. 69(19); 3959-3965, **1997**.
- 54) [GUI97] M. Guilhaus, V. Mlynski, D. Selby: *Perfect timing: time-of-flight mass spectrometry*; Rapid Commun.Mass Spectrom. 11; 951-962, **1997**.
- 55) [HOA97] C.S. Hoaglund, S.J. Valentine, D.E. Clemmer: *An ion trap interface for ESI-ion mobility experiments*; Anal.Chem. 69(20); 4156-4161, **1997**.

- 56) [LIU97] Y. Liu, D.E. Clemmer: *Characterizing oligosaccharides using injected-ion mobility/mass spectrometry*; Anal.Chem. 69(13); 2504-2509, **1997**.
- 57) [SHA97] S.A. Shaffer, K. Tang, G. A. Anderson, D.C. Prior, H.R. Udseth, R.D. Smith: *A novel ion funnel for focusing ions at elevated pressure using electrospray ionization mass spectrometry*; Rapid Commun.Mass Spectrom. 11; 1813-1817, **1997**.
- 58) [BOL98] H.R. Bollan, D.J. West, J.L. Brokenshire: *Assessment of ion mobility spectrometry for monitoring monoethanolamine in recycled atmospheres*; IJIMS 1(1); 48-53, **1998**.
- 59) [BRI98] M. Brix: *Messung von Elektronentemperatur und -dichte mittels Heliumstrahldiagnostik im Randschichtplasma eines Tokamaks*; Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1998**.
- 60) [BUD98] H. Budzikiewicz: *Massenspektrometrie; 4.Aufl.*; WILEY-VCH Verlag, Weinheim, FRG, **1998**.
- 61) [EIC98] G.A. Eiceman, E.G. Nazarov, J.E. Rodriguez, J.F. Bergloff: *Positive reactant ion chemistry for analytical, high temperature ion mobility spectrometry (IMS): Effects of electric field of the drift tube and moisture, temperature, and flow of the drift gas*; IJIMS 1(1); 28-37, **1998**.
- 62) [GON98] L. Gonzalez, O. Mo, M. Yanez: *High level ab initio and density functional theory studies on methanol-water dimers and cyclic methanol(water)₂ trimer*; J.Chem.Phys. 109(1); 139-150, **1998**.
- 63) [KEL98] T. Keller, A. Miki, M. Tatsuno, M. Katagi, M. Nishikawa, H. Tsuchihashi, P. Regenscheit, R. Dirnhofer: *Detection of Methamphetamine, MDMA and MDEA in human hair by means of ion mobility spectrometry (IMS)*; IJIMS 1(1); 38-42, **1998**.
- 64) [LIN98] W. Lindinger, A. Hansel, A. Jordan: *On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research*; I.J.Mass Spectrom. Ion Proces. 173; 191-241, **1998**.

- 65) [NAG98] K. Nagato, T. Ogawa: *Evolution of tropospheric ions observed by an ion mobility spectrometer with a drift tube*; J.Geophys.Res. 103(D12); 13,917-13,925, **1998**.
- 66) [NYH98] S. Nyholm, G. Olofsson, L. Rittfeld: *IMS - detection problems related to VX impurities*; IJIMS 1(1); 54-57, **1998**.
- 67) [ROC98] T. Roch, J.I. Baumbach: *Laser-based ion mobility spectrometry as an analytical tool for soil analysis*; IJIMS 1(1); 43-47, **1998**.
- 68) [SOH98] H. Sohn, J. Steinhanses: *Use of ion mobility spectrometry for the preliminary evaluation of hazardous military waste sites - opportunities and limitations-*; IJIMS 1(1); 1-14, **1998**.
- 69) [STÖ98] H. Stöcker: *Taschenbuch der Physik; 3.Aufl.*; Verlag Harri Deutsch, FRG, 859ff, 870f, **1998**.
- 70) [SU98] C.W. Su, K. Babcock, S. Rigdon: *The detection of cocaine and petroleum contaminated samples utilizing ion mobility spectrometry*; IJIMS 1(1); 15-27, **1998**.
- 71) [TAY98] S.J. Taylor, L.J. Piper, J.A. Connor, J. FitzGerald, J.H. Adams, C.S. Harden, D.B. Shoff, D.M. Davis, R.G. Ewing: *Design aspects and operation characteristics of the lightweight chemical detector*; IJIMS 1(1); 58-63, **1998**.
- 72) [WU98] C. Wu, W.F. Siems, G.R. Asbury, H.H. Hill: *Electrospray ionisation high-resolution ion mobility spectrometry-mass spectrometry*; Anal.Chem. 70(23); 4929-4938, **1998**.
- 73) [KEL99] T. Keller, A. Schneider, E. Tutsch-Bauer, J. Jaspers, R. Aderjan, G. Skopp: *Ion mobility spectrometry for the detection of drugs in the cases of forensic and criminalistic relevance*; IJIMS 2(1); 22-34, **1999**.
- 74) [SCH99] J. Schreiner, U. Schild, C. Voigt, K. Mauersberger: *Focusing of aerosols into a particle beam at pressures from 10 to 150 torr*; Aerosol Sci.Technol. 31(5); 373-382, **1999**.

- 75) [SHA99] S.A. Shaffer, A. Tolmachev, D.C. Prior, G. A. Anderson, H.R. Udseth, R.D. Smith: *Characterization of an improved electrodynamic ion funnel interface for electrospray ionization mass spectrometry*; Anal.Chem. 71(15); 2957-2964, **1999**.
- 76) [SIE99] S. Sielemann: *Detektion flüchtiger organischer Verbindungen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie und deren Kopplung mit Multi-Kapillar-Gas-Chromatographie*; Dissertation, Universität Dortmund, **1999**.
- 77) [ASB00] G.R. Asbury, H.H. Hill: *Using different drift gases to change separation factors (α) in ion mobility spectrometry*; Anal.Chem. 72(3); 580-584, **2000**.
- 78) [ASB00b] G.R. Asbury, H.H. Hill: *Evaluation of ultrahigh resolution ion mobility spectrometry as an analytical separation device in chromatographic terms*; J.Microcol.Separa. 12(3); 172-178, **2000**.
- 79) [BOR00] H. Borsdorf, M. Rudolph: *Comparative ion mobility measurements of isomeric nitrogenous aromatics using different ionisation techniques*; IJIMS 3(1); 1-7, **2000**.
- 80) [GIL00] K.J. Gillig, B.T. Ruotolo, E.G. Stone, D.H. Russell, K. Fuhrer, M. Gonin, A.J. Schultz: *Coupling high-pressure MALDI with ion mobility/orthogonal time-of-flight mass spectrometry*; Anal.Chem. 72(17); 3965-3971, **2000**.
- 81) [KIM00] T. Kim, A.V. Tolmachev, R. Harkewicz, D.C. Prior, G. Anderson, H.R. Udseth, R.D. Smith: *Design and implementation of a new electrodynamic ion funnel*; Anal.Chem. 72(10); 2247-2255, **2000**.
- 82) [LEO00] J.W. Leonhardt, W. Rohrbeck, H. Bensch: *A high resolution IMS for environmental studies*; IJIMS 3(1); 43-49, **2000**.
- 83) [SIM00] D.A. Dahl: *SIMION 3D V7.0 user's manual*; Bechtel BWXT Idaho, USA Rev.5 **2000**.
- 84) [KAN01] W.J. Kang, M. Teepe, A. Neyer, J.I. Baumbach, H. Schmidt, S. Sielemann: *Miniaturized ion mobility spectrometer (μ IMS) with UV-lamp as a photoionisation source*; IJIMS 4(2); 108-111, **2001**.

- 85) [LI01b] F. Li, S. Sielemann, H. Schmidt, J.I. Baumbach: *A novel ionisation source for ion mobility spectrometer: Flashlamp IMS*; IJIMS 4(2); 132-135, **2001**.
- 86) [RAY01] S.J. Ray, G.M.Hieftje: *Mass analyzers for inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry*; J.Anal.At.Spectrom. 16; 1206-1216, **2001**.
- 87) [SIE01] S. Sielemann, F. Li, H. Schmidt, J.I. Baumbach: *Ion mobility spectrometer with UV-ionization for the determination of chemical warfare agent simulants*; IJIMS 4(2); 81-84, **2001**.
- 88) [SPA01] G.E. Spangler: *Characterization of the ion-sampling pinhole interface for an ion mobility spectrometer/mass spectrometer system*; Int.J.Mass Spectrom. 208; 169-191, **2001**.
- 89) [STE01] W.E. Steiner, B.H. Clowers, K. Fuhrer, M. Gonin, L.M. Matz, W.F. Siems, A.J. Schultz, H.H. Hill: *Electrospray ionisation with ambient pressure ion mobility separation and mass analysis by orthogonal time-of-flight mass spectrometry*; Rapid Commun.Mass Spectrom. 15; 2221-2226, **2001**.
- 90) [TEE01] M. Teepe, J.I. Baumbach, A. Neyer, H. Schmidt, P. Pilzecker: *Miniaturized ion mobility spectrometer*; IJIMS 4(1); 60-64, **2001**.
- 91) [COL02] D.C. Collins, M.L. Lee: *Developments in ion mobility spectrometry-mass spectrometry*; Anal.Bioanal.Chem. 372; 66-73, **2002**.
- 92) [LI02] F. Li, T. Horvath, H. Schmidt, S. Sielemann, J.I. Baumbach: *The interface between a mobility spectrometer and a time-of-flight mass spectrometer: concept and first results*; IJIMS 5(3); 149-153, **2002**.
- 93) [MAT02b] L.M. Matz, H.H. Hill, L.W. Beegle, I. Kanik: *Investigation of drift gas selectivity in high resolution ion mobility spectrometry with mass spectrometry detection*; J.Am.Soc.Mass Spectrom. 13(4); 300-307, **2002**.

- 94) [SCH02] B.B. Schneider, D.J. Douglas, D.D.Y. Chen: *An atmospheric pressure ion lens that improves nebulizer assisted electrospray ion sources*; J.Am.Soc.Mass Spectrom. 13; 906-913, **2002**.
- 95) [SIE02b] S. Sielemann, J.I. Baumbach, H. Schmidt: *IMS with non radioactive ionisation sources suitable to detect chemical warfare agent simulation substances*; IJIMS 5(3); 143-148, **2002**.
- 96) [SRE02] C.A. Srebalus, A.E. Hilderbrand, S.J. Valentine, D.E. Clemmer: *Resolving isomeric peptide mixtures: a combined HPLC/ion mobility-TOFMS analysis of a 4000-component combinatorial library*; Anal.Chem. 74(1); 26-36, **2002**.
- 97) [STE02] W.E. Steiner, B.H. Clowers, L.M. Matz, W.F. Siems, H.H. Hill: *Rapid sceening of aqueous chemical warfare agent degradation products: ambient pressure ion mobility mass spectrometry*; Anal.Chem. 74(17); 4343-4352, **2002**.
- 98) [STO02] J.A. Stone: *The kinetics and thermodynamics of ion solvation applicable to ion mobility spectrometry*; IJIMS 5(2); 19-41, **2002**.
- 99) [UPH02] A. Uphoff: *Planung und Aufbau von Flugzeit Massenspektrometern und Verwendung der Massenspektrometrie zur Konformationsanalyse*; Dissertation, Universität Kiel, **2002**.
- 100) [VER02] G.F. Verbeck, B.T. Ruotolo, H.A. Sawyer, K.J. Gillig, D.H. Russell: *A fundamental introduction to ion mobility mass spectrometry applied to the analysis of biomolecules*; J.Biomolec.Techn. 13(2); 56-61, **2002**.
- 101) [VIN02] R.T. Vinopal, J.R. Jadamec, P. deFur, A.L. Demars, S. Jakubielski, C. Green, C.P. Anderson, J.E. Dugas, R.F. DeBono: *Fingerpinting bacterial strains using ion mobility spectrometry*; Anal.Chim.Acta 21745; 1-13, **2002**.
- 102) [DRA03] Draeger Safety: *Draeger IMS 5000-1.00d Bedienungsanleitung*; Draeger Safety, Berlin, FRG **2003**.

- 103) [EHL03] M. Ehlers: *Entwicklung und Optimierung einer externen Ionenquelle in Kombination mit einem Quadrupolionenfallen - Hybridmassenspektrometer und erste Untersuchungen zur Fragmentierung sowie Photoionisationseffizienz*; Dissertation, Universität Kiel, **2003**.
- 104) [KUN03] R.R. Kunz, W.F. Dinatale, P.B. Haigh: *Comparison of detection selectivity in ion mobility spectrometry: proton-attachment versus electron exchange ionization*; Int.J.Mass Spectrom. 226; 379-395, **2003**.
- 105) [LOR03] Integrated Engineering Software: *Lorentz-3EM 3D V6.1 user's manual*; IES Sales Inc. Winnipeg, Manitoba, Canada, **2003**.
- 106) [PLU03] D.G. Plumlee, M. Tam, P. Dwivedi, H.H. Hill, J. Hartman, A.J. Moll: *Ion mobility spectrometer (IMS) fabricated in low temperature cofire ceramic (LTCC)*; IMAPS, **2003**.
- 107) [RUS03] M.J. Rusyniak, Y.M. Ibrahim, D.L. Wright, S.N. Khanna, M.S. El-Shall: *Gas-phase ion mobilities and structures of benzene cluster cations (C₆H₆)_n⁺, n = 2-6*; J.Am.Chem.Soc. 125(39); 12001-12013, **2003**.
- 108) [EIC04] G.A. Eiceman, J.A. Stone: *Ion mobility spectrometers in national defense*; Anal.Chem. 391A-397A, **2004**.
- 109) [GIL04] K.J. Gillig, B.T. Ruotolo, E.G. Stone, D.H. Russell: *An electrostatic focusing ion guide for ion mobility-mass spectrometry*; Int.J.Mass Spectrom. 239; 43-49, **2004**.
- 110) [GRO04] J.H. Gross: *Mass Spectrometry*; Springer-Verlag, FRG, **2004**.
- 111) [JOH04] P.V. Johnson, H.I. Kim, L.W. Beegle, I. Kanik: *Electrospray ionization ion mobility spectrometry of amino acids: ion mobilities and a mass-mobility correlation*; J.Phys.Chem.A. 108(27); 5785-5792, **2004**.
- 112) [KAN04] A.B. Kanu, H.H. Hill: *Ion mobility spectrometry: recent developments and novel applications*; LabPlus intern. 20-26, **2004**.

- 113) [RIE04] M. Riese, K. Rowold: *Erstellung von Hilfsprogrammen unter SIMION*; AK J. Grotemeyer, Universität Kiel, **2004**.
- 114) [RIE04b] M. Riese: *Erstellung der ToF-Simulation unter SIMION*; AK J. Grotemeyer, Universität Kiel, **2004**.
- 115) [SMI04] R.D. Smith, K. Tang, A.A. Shvartsburg: *High performance ion mobility spectrometry using hourglass electrodynamic funnel and internal ion funnel*; US Patent No. 6,818,890 B1; **2004**.
- 116) [STE04] W.E. Steiner, B.H. Clowers, W.A. English, H.H. Hill: *Atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization with analysis by ion mobility time-of-flight mass spectrometry*; Rapid Commun.Mass Spectrom. 18; 882-888, **2004**.
- 117) [SYS04] A. Sysoev, A. Adamov, J. Viidanoja, R.A. Ketola, R. Kostianen, T. Kotiaho: *Development of an ion mobility spectrometer for use in an atmospheric pressure ion mobility spectrometer/mass spectrometer instrument for fast sceening analysis*; Rapid Commun.Mass Spectrom. 18; 3131-3139, **2004**.
- 118) [THA04] K. Thalassinos, S.E. Slade, K.R. Jennings, J.H. Scrivens, K. Giles, J. Wildgoose, J. Hoyes, R.H. Bateman, M.T. Bowers: *Ion mobility mass spectrometry of proteins in a modified commercial mass spectrometer*; Int.J.Mass Spectrom. 236; 55-63, **2004**.
- 119) [WOO04] A.S. Woods: *Lipid/Peptide/Nucleotide separation with MALDI-Ion Mobility-TOF MS*; Anal.Chem. 76(8); 2187-2195, **2004**.
- 120) [APP05] A.D. Appelhans, D.A. Dahl: *SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure*; Int.J.Mass Spectrom. 244; 1-14, **2005**.
- 121) [BOR05] H. Borsdorf, J.A. Stone, G.A. Eiceman: *Gas phase studies on terpenes by ion mobility spectrometry using different atmospheric pressure chemical ionization techniques*; Int.J.Mass Spectrom. 246; 19-28, **2005**.
- 122) [EIC05] G.A. Eiceman, Z. Karpas: *Ion mobility spectrometry; 2nd ed.*; CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- 123) [HIL05] H.H. Hill: *Information aus einer privaten Konversation, ISIMS / Frankreich*; **2005**.

- 124) [LAU05] B.C. Laughlin, C.C. Mulligan, R.G. Cooks: *Atmospheric pressure ionization in a miniature mass spectrometer*; Anal.Chem. 77(9); 2928-2939, **2005**.
- 125) [LI05] F. Li: *Interpretation of UV ion mobility spectra by coupling to time-of-flight mass spectrometry*; Dissertation, Universität Dortmund, **2005**.
- 126) [MCL05] J.A. McLean, B.T. Ruotolo, K.J. Gillig, D.H. Russell: *Ion mobility-mass spectrometry: a new paradigm for proteomics*; Int.J.Mass Spectrom. 240; 301-315, **2005**.
- 127) [NAZ05] E.G. Nazarov, R.A. Miller, E.V. Krylov, S.L. Coy, G.A. Eiceman: *Variation of sensor pressure to enhance the resolution of differential mobility spectrometry (DMS)*; Vortrag, Jahrestagung, ICIMS, Maffliers, France; **2005**.
- 128) [PIT05] J.L. Pittman, P.B. O'Connor: *A minimum thickness gate valve with integrated ion optics for mass spectrometry*; J.Am.Soc.Mass Spectrom. 16; 441-445, **2005**.
- 129) [ROW05] K. Rowold, M. Riese, U. Eggers, M. Karstens, J. Grotemeyer: *Kopplung eines Ionenmobilitätspektrometers (IMS) an ein Quadrupol-Massenspektrometer (Q-MS) mittels eines Interface zur Reduktion von Atmosphärendruck zum Hochvakuum*; Poster, Jahrestagung DGMS, Rostock; **2005**.
- 130) [WEI05] P. Weis: *Structure determination of gaseous metal and semi-metal cluster ions by ion mobility spectrometry*; Int.J.Mass Spectrom. 245; 1-13, **2005**.
- 131) [BAE06] W. Bäter: *Information aus einer privaten Konversation*; Drägerwerk AG / Lübeck / FRG; **2006**.
- 132) [BAU06] J.I. Baumbach: *Process analysis using ion mobility spectrometry*; Anal.Bioanal.Chem. 384; 1059-1070, **2006**.
- 133) [BEI06] T. Beitz, R. Laudien, H.-G. Löhmannsröben, B. Kallies: *Ion mobility spectrometric investigation of aromatic cations in the gas phase*; J.Phys.Chem.A. 110(10); 3514-3520, **2006**.

- 134) [KOE06] S.L. Koeniger, S.I. Merenbloom, S.J. Valentine, M.F. Jarrold, H.R. Udseth, R.D. Smith, D.E. Clemmer: *An IMS-IMS analogue of MS-MS*; Anal.Chem. 78(12); 4161-4174, **2006**.
- 135) [KUL06] A.E. Kulle: *Untersuchung zur Freisetzung kinetischer Energie bei Dissoziationsreaktionen multifunktionaler Systeme*; Dissertation, Universität Kiel, **2006**.
- 136) [NIST06] NIST: National Institute of Standards and Technology <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>, **2006**.
- 137) [PAG06] J.S. Page, A.V. Tolmachev, K. Tang, R.D. Smith: *Theoretical and experimental evaluation of the low m/z transmission of an electrodynamic ion funnel*; J.Am.Soc.Mass Spectrom. 17; 586-592, **2006**.
- 138) [ROW06] K. Rowold, M. Riese, U. Eggers, M. Karstens, J. Grotemeyer: *Entwicklung eines Interface zur Kopplung eines Ionen-Mobilitäts-Spektrometers (IMS) an ein Reflektor-Time-of-Flight Massenspektrometer (Re-ToF-MS)*; Poster, Jahrestagung DGMS, Mainz; **2006**.
- 139) [STE06] W.E. Steiner, W.A. English, H.H. Hill: *Ion-neutral potential models in atmospheric pressure ion mobility time-of-flight mass spectrometry IM(tof)MS*; J.Phys.Chem.A. 110(5); 1836-1844, **2006**.
- 140) [STE06b] W.E. Steiner, C.S. Harden, F. Hong, S.J. Klopsch, H.H. Hill, V.M. McHugh: *Detection of aqueous phase chemical warfare agent degradation products by negative mode ion mobility time-of-flight mass spectrometry [IM(tof)MS]*; J.Am.Soc.Mass Spectrom. 17; 241-245, **2006**.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation

Entwicklung, Simulation, Aufbau und Test

von

Ionenmobilitätsspektrometer-Massenspektrometer-Kopplungen

selbstständig erstellt habe. Sie wurde unter Anregung und Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Grotemeyer am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt. Wörtlich oder sinngemäß entnommene Stellen anderer Quellen sind durch Angabe dieser Quellen kenntlich gemacht.

Diese Arbeit war bisher weder teilweise noch im Ganzen Gegenstand eines Prüfungsverfahrens.

Kiel, den 12.12.2006

(Karsten Rowold)



Danksagung

Es ist für mich eine sehr große Freude, auf diesem Wege nun allen denen danken zu können, die mich auf meinem bisherigen Lebensweg und insbesondere in der Zeit an der Universität Kiel unterschiedlich unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer und Betreuer Herrn Prof. Dr. J. Grotemeyer für das mir übertragene sehr schöne und umfangreiche Thema sowie die freundliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Erstellung dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei den Kooperationspartnern dieser Arbeit, dem Wehrwissenschaftlichen Institut für Schutztechnologien der Bundeswehr, vertreten durch Herr J. Ringer sowie der Drägerwerk AG. Für sie war Herr Dr. W. Bäther der für mich zuständige Projektpartner. Herr Dr. Bäther unterstützte mich nicht nur mit Instrumenten und Apparaturen, sondern vor allem mit nicht endender Diskussions- und Erklärungsbereitschaft im Bereich der Ionenmobilitätsspektrometrie und weit darüber hinaus auf eine mir sehr angenehme Weise. Dafür kann ich mich nur herzlichst bedanken.

Die gesamte Bandbreite der für die Arbeit notwendigen wissenschaftlichen und technischen Wissensbereiche sowie dessen instrumentelle Umsetzung sind ohne die Unterstützung von freundlichen Kollegen nicht zu erarbeiten. So war z. B. Herr Uwe Eggers als Universallexikon für Elektronik, instrumentelle Massenspektrometrie, Spektroskopie und Computertechnik immer ein kompetenter und hilfsbereiter Ansprechpartner zu fast Allem – ganz abgesehen von seinen begnadeten „Justierfingern“, wenn sich schon fast keine Verbesserung mehr finden ließ. Mit Herrn Michael Karstens wurden mechanische Konstruktionen diskutiert, er setzte sie in Zeichnungen um und änderte diese auf meinen Wunsch nahezu unendlich häufig. Er ist zudem ein Vakuumspezialist, von dem ich ebenfalls viel lernen durfte. Der Leiter der mechanischen Werkstatt, Herr Klaus-Dieter Will und seine Mitarbeiter waren die geduldigen Leidtragenden der Vielzahl der in dieser Arbeit diskutierten kleinen und großen Entwicklungen. Ihre Arbeiten erhielt ich stets prompt und in bestmöglicher Qualität. Für sämtliche elektrischen und elektronischen Komponenten, vom Spezialkabel über Verstärker, Regler und Spannungspotentialeinschübe bis zu

speziellen Beschaltungen von Hochspannungskomponenten war Herr Klaus Warns zuständig. Nach sehr unkomplizierten Vorgesprächen entwickelte er ausgesprochen kurzfristig und mit seinem eigenen hohen Anspruch die notwendigen Geräte. Herrn Eggers, Herrn Karstens, Herrn Will und Herrn Warns möchte ich herzlichst für ihre Unterstützung auch bei Problemen und Aufgaben, die den Umfang dieser Arbeit überstiegen sowie für die nette miteinander verbrachte Zeit danken. Ohne sie wäre das Ergebnis dieser Arbeit innerhalb dieses Zeitrahmens nicht möglich gewesen.

Herrn Dr. Zekeriya Altuğ danke ich für die überaus freundliche Aufnahme in „seinem“ Büro und die vielen, gerne auch lange geführten, interessanten Diskussionen. Frau Angela Gaber danke ich für ihr stets sonniges Gemüt und ihre aufmunternden Worte in Zeiten, in denen die Ionen nicht so wollten, wie ich. Ihr und Frau Dr. Alexandra E. Kulle danke ich zum anderen für ihre große Ausdauer bei meinen häufig gestellten chemischen Fragen sowie allgemein für die sehr nette Zeit. Herrn Dr. Mikko Riese möchte ich für seine stete Bereitschaft, mir bei Simulationen zu helfen und diese Arbeit zu korrigieren, sehr gerne danken. Herrn Dirk Walbrodt gebührt mein herzlichster Dank für seine Hilfsbereitschaft und seine Freundlichkeit im Allgemeinen angefangen mit meinem Umzug nach Kiel und von da an nicht endend. Herrn Dr. Tassilo Muskat danke ich für die freundliche Einführung in das Institut und die stete Betreuung. Auch die Kollegen Marco Michel und Rainer Westphal waren immer sehr nette und interessierte Diskussionspartner. Herrn Carsten Grun danke ich für die dauerhafte Funktion meines Computers sowie die sehr gute Versorgung mit Software und Updates.

Mein ebenfalls besonderer Dank gilt Frau Kutscha, die mich nicht nur in universitären Verwaltungsfragen entlastet hat, sondern auch sonst mit ausgesprochen vielen nützlichen Tipps und Hilfestellungen aushelfen konnte.

Danken möchte ich auch allen Professoren des Institutes, die mich – als „Externen“ – sehr freundlich aufgenommen und behandelt haben.

Mein größter Dank von ganzem Herzen gilt jedoch meinen Eltern und insbesondere meiner lieben Freundin Maike Scharte für ihr großes Verständnis und ihre übermenschliche Geduld mit mir.