

**Experimentelle Untersuchungen der  
Laserionisierung bei Atmosphärendruck  
mittels vergleichenden Messungen an  
Ionenmobilitätsspektrometern**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Vorgelegt von  
Marvin Ihlenborg  
Kiel, 2016



Erstgutachter: Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Gernot Friedrichs

Tag der mündlichen Prüfung: 18.07.2016  
Zum Druck genehmigt: Kiel, 18.07.2016

gez. Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin



Der Weg auf dem wir das Ziel zu erreichen suchen, der muss realistisch sein, der darf nicht illusionär sein. Aber was auch immer wir tun, vergessen dürfen wir nicht, dass wer ein fernes Ziel erreichen will, der muss sehr viele kleine Schritte tun.

*Bundeskanzler a. D. Dr. h.c. mult. Helmut Schmidt*



# Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Ionisierungsmethoden bei Atmosphärendruck an zwei verschiedenen Ionenmobilitätsspektrometern (IMS) untersucht. An einem Eigenbau-IMS konnten die Methoden der chemischen Ionisierung (APCI) mit einer  $^3\text{H}$ -Quelle, der Laserionisierung (APLI) mit 266 nm und einer variablen Wellenlänge sowie einer Ionisierung mittels einem Niedrigtemperaturplasma (LTP) zum ersten Mal direkt verglichen werden.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen starke Signalverbreiterungen bei der Verwendung der APLI. Eine Erklärung dazu kann mit Hilfe theoretischer Überlegungen und der Literatur nicht gefunden werden.

Um diesen Effekt näher zu untersuchen, wurde ein kommerzielles *IMS5000* der *Dräger Safety AG & Co. KGaA* modifiziert um bei gleichen experimentellen Bedingungen Driftzeitspektren der APCI und APLI aufnehmen zu können.

Bei Gebrauch der APLI und gleichzeitiger Variation des Driftgasflusses, der Intensität des Lasers und einem verzögerten Abzug der Ionen nach der Ionisierung konnte die Signalverbreiterung auf drei Effekte zurückgeführt werden.

Bei der APLI wird:

1. eine breite Verteilung an zum Teil labilen unterschiedlichen ionischen Spezies erhalten, die geringe Unterschiede im Stoßquerschnitt zeigen.
2. ein Effekt beobachtet, der in der Spektroskopie mit *Power Broadening* bezeichnet wird.
3. durch interionische Abstoßungen der Ionen direkt nach der Ionisierung eine Vergrößerung der Ionenwolke um das Zwei- bis Dreifache erhalten.

Um die Art der erhaltenen ionischen Spezies bestimmen zu können, wurde weiterhin eine APLI-IMS-ToF-MS Kopplung bestehend aus dem angepassten *IMS5000* und einem *API-HTOF* der *Tofwerk AG* aufgebaut. Vergleichbare Aufbauten, die eine APLI und ein IMS bei Atmosphärendruck gekoppelt an ein ToF-MS benutzen, sind bisher nicht gezeigt worden.

Die erhaltenen Massenspektren zeigen, dass eine Vielzahl an Molekilion-Neutral-fragment-Cluster des Analyten erhalten werden, welche geringe Unterschiede im Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) aufweisen. Diese Beobachtung kann direkt mit den geringen Stoßquerschnittunterschieden korreliert werden.



# Abstract

In the presented work different ionisation techniques at atmospheric pressure are studied with two different ion mobility spectrometers (IMS). Investigations with a home-build setup were carried out using chemical ionisation (APCI) with a  $^3\text{H}$ -source, laser ionisation (APLI) with 266 nm and a variable wavelength and an ionisation technique using a low temperature plasma (LTP). For the first time all three ionisation methods were studied with the same setup and thus the obtained spectra are directly comparable.

When APLI is used the results show an unexpected peak broadening. Neither theoretical considerations nor literature explains this behaviour. With a commercially available and modified *IMS5000* from *Dräger Safety AG & Co. KGaA* comparable studies for APCI and APLI are carried out to study the observed peak broadening in more detail.

With changing the driftgas flow, the intensity of the laser and a delayed extraction of the ions after ionisation into the drift region the peak broadening can be assigned to three different effects.

1. A various number of different partly unstable ionic species with similar collision cross sections are obtained.
2. An effect known from spectroscopy called *Power Broadening* is obtained.
3. Due to inter ionic repulsion the ion cloud expands around the two- to threefold directly after the ionisation.

To study the observed ionic species in more detail an APLI-IMS-ToF-MS experiment consisting of the modified *IMS5000* and an *API-HTOF* from *Tofwerk AG* was established. Comparable setups using an APLI and an IMS at atmospheric pressure connected with a ToF-MS are not shown elsewhere so far.

The resulting mass spectra reveal a broad range of clusters consisting of molecular ions and neutral fragments of the analyte. This observation can directly be correlated to the small differences in the cross section obtained in the drift time spectra.



# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	XV
Tabellenverzeichnis	XIX
Abkürzungsverzeichnis	XXI
<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische &amp; experimentelle Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1. APCI . . . . .	9
2.1.1. Der Ionisierungsmechanismus . . . . .	9
2.1.2. Tritium als radioaktives Präparat in der APCI . . . . .	12
2.1.2.1. Ionenausbeute . . . . .	13
2.2. LTP . . . . .	15
2.2.1. Dielektrische Barriereentladung . . . . .	15
2.2.1.1. Ionisierungsmechanismus . . . . .	16
2.2.1.2. Temperatur . . . . .	18
2.2.2. Einordnung eines Niedrigtemperaturplasmas . . . . .	20
2.3. APLI . . . . .	22
2.3.1. Multiphotonen-Ionisation aus klassischer Sicht . . . . .	22
2.3.1.1. Resonanzverstärkte Multiphotonen-Ionisation . . . . .	23
2.3.1.2. Leiter-Wechsel-Mechanismus . . . . .	25
2.3.2. Multiphotonen-Ionisation bei Atmosphärenbedingungen . . . . .	27
2.3.2.1. Stoßhäufigkeit . . . . .	31
2.4. Trennmechanismus . . . . .	33
2.4.1. Diffusion von Ionen in der Gasphase . . . . .	34
2.4.2. Ionenbewegung in elektrischen Feldern . . . . .	35

2.4.3. Wechselwirkung der Ionen mit dem Driftgas . . . . .	35
2.4.4. Wechselwirkung der Ionen untereinander . . . . .	37
2.5. Auflösungsvermögen . . . . .	39
2.5.1. Der Einfluss ionischer Wechselwirkungen . . . . .	43
2.6. Detektion der Ionen . . . . .	44
<b>3. Eigenbau-IMS</b>	<b>47</b>
3.1. Experimenteller Aufbau . . . . .	48
3.2. APCI . . . . .	50
3.2.1. Der experimentelle Aufbau . . . . .	50
3.2.2. Messergebnisse . . . . .	53
3.2.2.1. Auswirkung der Änderung des elektrischen Feldes . . . . .	54
3.3. APLI . . . . .	61
3.3.1. Der experimentelle Aufbau . . . . .	61
3.3.2. Messergebnisse . . . . .	65
3.3.2.1. Mobilität der dominierenden ionischen Spezies . . . . .	67
3.3.2.2. Auswertung der Signalbreite . . . . .	71
3.3.2.3. Wellenlängenabhängigkeit . . . . .	75
3.4. LTP . . . . .	78
3.4.1. Messergebnisse . . . . .	79
3.5. Zusammenfassung . . . . .	86
<b>4. IMS5000</b>	<b>89</b>
4.1. Vergleichsmessungen . . . . .	91
4.1.1. Messungen der APCI . . . . .	95
4.1.2. Messungen der APLI . . . . .	97
4.1.3. Zusammenfassender Vergleich . . . . .	99
4.2. Abhängigkeit von ausgewählten Parametern . . . . .	102
4.2.1. Abhängigkeit vom Driftgasfluss . . . . .	103
4.2.2. Abhängigkeit von der Intensität eines Laserpulses . . . . .	105
4.2.3. Abhängigkeit vom Abzugspuls . . . . .	108
4.2.3.1. Experiment und Theorie . . . . .	108
4.2.3.2. Variation der zeitlichen Verzögerung $t_{A \rightarrow B}$ . . . . .	112
4.2.3.3. Variation des elektrischen Feldes $E_{Ionenquelle}$ . . . . .	118

## Inhaltsverzeichnis

---

4.3. Zusammenfassung . . . . .	126
<b>5. Massenspektrometrische Untersuchung</b>	<b>129</b>
5.1. Grundlagen . . . . .	130
5.1.1. Theoretische Grundlagen . . . . .	130
5.1.2. Experiment APLI-IMS-ToF-MS . . . . .	133
5.2. Toluol . . . . .	135
5.3. Anisol . . . . .	146
5.4. Diskussion . . . . .	152
<b>6. Übergreifende Zusammenfassung</b>	<b>157</b>
<b>7. Ausblick</b>	<b>163</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XXV</b>
<b>A. Relativkonzentrationen</b>	<b>XXXIX</b>
A.1. APCI-Messungen am Eigenbau-IMS . . . . .	XLI
<b>B. Auswertungen zum Eigenbau-IMS</b>	<b>XLIII</b>
<b>C. Signalauswertung APCI am Eigenbau-IMS</b>	<b>XLV</b>
<b>D. Konstruktion und Modifikation des <i>IMS5000</i></b>	<b>LI</b>
<b>E. <i>IMS5000</i>-Spektren und Auswertungen</b>	<b>LVII</b>
E.1. Signalanpassung Anisol(APCI) . . . . .	LVII
E.2. $l_{\text{Expansion}}$ . . . . .	LVIII
E.2.1. Variation $t_{A \cap B}$ . . . . .	LIX
E.2.2. Variation $E_{\text{Ionenquelle}}$ . . . . .	LXXIX
<b>F. Informationen zum ToF-MS</b>	<b>CI</b>
F.1. Massenkaliibration mit BTX . . . . .	CI
F.2. Spannungen und Einstellungen . . . . .	CII
F.3. Aufnahme IMS zum ToF-MS . . . . .	CIII
<b>G. Entwicklung eines neuen IMS</b>	<b>CV</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Darstellung eines IMS . . . . .	7
2.2. LTP im Vergleich . . . . .	20
2.3. Absorptionsschemata verschiedener Photoionisationsmethoden . . . .	24
2.4. Der Leiter-Wechsel-Mechanismus . . . . .	26
2.5. Effekte auf die Absorptionsbandenbreite . . . . .	27
2.6. Der Trennmechanismus im IMS . . . . .	33
2.7. Definition des Auflösungsvermögens . . . . .	40
2.8. Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von der Abzugspulslänge . .	41
2.9. Detektion von Ionen . . . . .	44
3.1. Aufbau eines Eigenbau-IMS . . . . .	48
3.2. Aufbau, Schaltung und Gaszuführung des Eigenbau-IMS mit APCI .	50
3.3. Vergleichende Ergebnisse der APCI am Eigenbau-IMS . . . . .	53
3.4. Aufbau, Schaltung und Gaszuführung des Eigenbau-IMS zur APLI .	62
3.5. Vergleichende Ergebnisse der APLI im Eigenbau-IMS . . . . .	65
3.6. Wellenlängenabhängigkeit von p-Xylol und Anisol bei der APLI am Eigenbau-IMS . . . . .	76
3.7. Aufbau, Schaltung und Gaszuführung des Eigenbau-IMS mit LTP .	78
3.8. Vergleichende Ergebnisse der LTP-Methode am Eigenbau-IMS . . . .	81
4.1. Aufbau eines <i>IMS5000</i> mit APCI . . . . .	91
4.2. APCI Spektrum gemessen am <i>IMS5000</i> . . . . .	95
4.3. Vergleich der APCI zur APLI am <i>IMS5000</i> . . . . .	97
4.4. Signalabhängigkeit vom Driftgasfluss . . . . .	103
4.5. Graphische Darstellung der Signalparameter in Abhängigkeit vom Driftgasfluss . . . . .	104
4.6. Signalabhängigkeit von der eingestrahlten Intensität des Laserpulses	106

## Abbildungsverzeichnis

---

4.7. Graphische Darstellung der Signalparameter in Abhängigkeit der eingestärkten Intensität des Laser . . . . .	107
4.8. Aufbau zum gepulsten Abzug der Ionen . . . . .	109
4.9. Graphische Darstellung der verzögerten Extraktion . . . . .	110
4.10. Signalverhalten bei Variation des Extraktionspulses . . . . .	113
4.11. Expansion der Ionenwolke nach Ionisierung mittels APLI, Beispiel- auswertung . . . . .	114
4.12. Expansion der Ionenwolke in Abhängigkeit des Abzugspulses . . . . .	117
4.13. Expansion der Ionenwolke nach direkter und graphischer Auswertung	119
4.14. Expansion der Ionenwolke in Abhängigkeit des elektrischen Feldes .	122
5.1. Schematischer Aufbau TOF-MS . . . . .	131
5.2. Schematische Darstellung APLI-IMS-ToF-MS . . . . .	134
5.3. Driftzeitspektrum am ToF-MS . . . . .	136
5.4. Massenspektren von Toluol . . . . .	139
5.5. Signalverhalten von Toluol bei Driftgasflussänderung . . . . .	140
5.6. Massenspektren von Anisol . . . . .	147
5.7. Signalverhalten von Anisol bei Driftgasflussänderung . . . . .	148
C.1. Fitfunktionen Anisol bei 266 nm . . . . .	XLVI
C.2. Fitfunktionen Anisol bei 274,44 nm . . . . .	XLVI
C.3. Fitfunktionen BA bei 266 nm . . . . .	XLVII
C.4. Fitfunktionen Mesitylen bei 266 nm . . . . .	XLVII
C.5. Fitfunktionen Mesitylen bei 272,74 nm . . . . .	XLVIII
C.6. Fitfunktionen Toluol bei 266 nm . . . . .	XLVIII
C.7. Fitfunktionen Toluol bei 266,83 nm . . . . .	XLIX
C.8. Fitfunktionen p-Xylol bei 266 nm . . . . .	XLIX
C.9. Fitfunktionen p-Xylol bei 272,19 nm . . . . .	L
C.10. Fitfunktionen p-Xylol bei 273,19 nm . . . . .	L
D.1. <i>IMS5000</i> in Bild und Zeichnung . . . . .	LI
D.2. Modifizierter Korpus des <i>IMS5000</i> . . . . .	LII
D.3. Ionenquelle der APLI . . . . .	LIII
D.4. Pusher der APLI-Quelle . . . . .	LIV
D.5. Aufnahme des APLI-Quelle . . . . .	LV



## Abbildungsverzeichnis

---

E.1. Fitfunktionen Anisol unter APCI am <i>IMS5000</i> . . . . .	LVII
E.2. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 444 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 60 mL/min . . . . .	LIX
E.3. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 444 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 300 mL/min . . . . .	LX
E.4. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 444 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 600 mL/min . . . . .	LXI
E.5. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 444 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 950 mL/min . . . . .	LXII
E.6. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 333 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 60 mL/min . . . . .	LXIV
E.7. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 333 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 300 mL/min . . . . .	LXV
E.8. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 333 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 600 mL/min . . . . .	LXVI
E.9. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 333 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 950 mL/min . . . . .	LXVII
E.10. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 222 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 60 mL/min . . . . .	LXIX
E.11. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 222 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 300 mL/min . . . . .	LXX
E.12. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 222 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 600 mL/min . . . . .	LXXI
E.13. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 222 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 950 mL/min . . . . .	LXXII
E.14. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 111 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 60 mL/min . . . . .	LXXIV
E.15. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 111 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 300 mL/min . . . . .	LXXV
E.16. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 111 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 600 mL/min . . . . .	LXXVI
E.17. $t_{A\cap B}$ mit $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 111 V/cm; $Q_{\text{Drift}}$ : 950 mL/min . . . . .	LXXVII
F.1. Bezeichnung der Potentiale des ToF-MS . . . . .	CII
F.2. Gefertigte Aufnahmen des IMS zum ToF-MS . . . . .	CIII
G.1. Vergleich <i>IMS10000</i> zu <i>IMS5000</i> . . . . .	CV
G.2. Korpus des <i>IMS10000</i> . . . . .	CVI
G.3. Spannring des <i>IMS10000</i> . . . . .	CVII
G.4. Ionenquelle des <i>IMS10000</i> . . . . .	CVIII



# Tabellenverzeichnis

3.1. Experimentelle Parameter für APCI Messungen am Eigenbau-IMS . . . . .	51
3.2. Messergebnisse für APCI Messungen am Eigenbau-IMS . . . . .	56
3.3. Experimentelle Parameter für APLI Messungen am Eigenbau-IMS . . . . .	63
3.4. Messergebnisse für APLI Messungen am Eigenbau-IMS . . . . .	70
3.5. Auflösungsvermögen der APLI Messungen am Eigenbau-IMS . . . . .	72
3.6. Experimentelle Parameter für LTP Messungen am Eigenbau-IMS . . . . .	80
3.7. Auflösungsvermögen der LTP Messungen am Eigenbau-IMS . . . . .	82
3.8. Bestimmung der Driftzeit des RIPS über die angelegte Spannung über der Driftstrecke . . . . .	83
3.9. Vergleich der (reduzierten) Mobilitäten der APCI-, APLI- und LTP- Messungen . . . . .	85
4.1. Experimentelle Parameter für vergleichende Messungen am <i>IMS5000</i> . . . . .	92
4.2. Messergebnisse der APCI und APLI Messungen am <i>IMS500</i> . . . . .	100
5.1. Experimentelle Parameter für APLI-IMS-ToF-MS Messungen . . . . .	135
5.2. Messergebnisse am Faraday-Becher des IMS-ToF-MS . . . . .	137
5.3. Massenzuordnung von Toluol . . . . .	141
5.4. Massenzuordnung von Anisol . . . . .	149
A.1. Relativkonzentrationen bei Laborbedingungen . . . . .	XL
A.2. Relativkonzentrationen Eigenbau-IMS . . . . .	XLI
B.1. Signalparameter für APCI, LTP und APLI Messungen am Eigenbau IMS . . . . .	XLIV
E.1. $l_{\text{Expansion}}$ bei $E_{\text{Ionenquelle}}: 444 \text{ V/cm}$ . . . . .	LXIII
E.2. $l_{\text{Expansion}}$ bei $E_{\text{Ionenquelle}}: 333 \text{ V/cm}$ . . . . .	LXVIII

## Tabellenverzeichnis

---

E.3. $l_{\text{Expansion}}$ bei $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 222 V/cm . . . . .	LXXIII
E.4. $l_{\text{Expansion}}$ bei $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 111 V/cm . . . . .	LXXVIII
F.1. Massenkalisierung des ToF-MS . . . . .	CI
F.2. Einstellungen der TPS . . . . .	CII

# Abkürzungsverzeichnis

1c2p-ReMPI .....	1 <i>color</i> 2 <i>photon</i> -ReMPI
2c2p-ReMPI .....	2 <i>color</i> 2 <i>photon</i> -ReMPI
APCI .....	<i>A</i> tmospheric <i>P</i> ressure <i>C</i> hemical <i>I</i> onisation
APLI .....	<i>A</i> tmospheric <i>P</i> ressure <i>L</i> aser <i>I</i> onisation
APPI .....	<i>A</i> tmospheric <i>P</i> ressure <i>P</i> hoto <i>I</i> onisation
AUC .....	<i>A</i> rea <i>U</i> nder the <i>C</i> urve
BA .....	<b>B</b> enzaldehyd
BAM .....	<b>B</b> undesanstalt für <b>M</b> aterialforschung
CD .....	<i>C</i> orona <i>D</i> ischarge
DBD .....	<i>D</i> ielectric <i>B</i> arrier <i>D</i> ischarge
DPSS .....	<i>D</i> iode <i>P</i> umped <i>S</i> olid <i>S</i> tate
EEVF .....	<b>E</b> lektronenenergie - <b>V</b> erteilungsfunktion
EI .....	<b>E</b> lektronen <b>I</b> onisation
ESI .....	<b>E</b> lektrospray <b>I</b> onisation
FC .....	<i>F</i> araday <i>C</i> up
FWHM .....	<i>F</i> ull <i>W</i> idth at <i>H</i> alf <i>M</i> aximum

## Abkürzungsverzeichnis

---

ICP .....	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
IE .....	Ionisationsenergie
IMS .....	Ionenmobilitätsspektrometrie
LTP .....	<i>Low Temperature Plasma</i>
m/z .....	Masse-zu-Ladungsverhältnis
MALDI .....	<i>Matrix-assisted Laser Desorption/Ionisation</i>
MFC .....	<i>Mass Flow Controller</i>
MOPO .....	Master Oszillator Power Oszillator
MPI .....	Multiphotonen-Ionisation
MS .....	Massenspektrometrie
Nd:YAG-Laser .....	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
OP .....	Operationsverstärker
OPO .....	Optisch-Parametrische Oszillatoren
PA .....	Protonenaffinität
PI .....	Photoionisation
QMS .....	Quadrupol-Massenspektrometer
ReMPI .....	<i>Resonance enhanced Multi Photon Ionisation</i>
rh .....	<i>relative humidity</i>
RIP .....	Reaktantionenpeak
RT .....	Raumtemperatur

## Abkürzungsverzeichnis

---

SPI ..... *Single Photon Ionisation*

TIC ..... *Total Ion Count*

ToF-MS ..... *Time-of-Flight Mass Spectrometer*

TTL Signal ..... **T**ransistor-**T**ransistor-**L**ogik Signal





# 1. Einleitung und Motivation

Die Untersuchung und Trennung von Ionen nach ihrem Stoßquerschnitt und damit ihrer Größe ist Aufgabe der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS). Dabei werden die Ionen über ein elektrisches Feld gegen einen Gasfluss beschleunigt. Anwendungen sind im Druckbereich von wenigen mbar<sup>1</sup> bis zu erhöhten Drücken um 1,5 bar<sup>2</sup> bekannt. Für diese Arbeit soll jedoch nur eine Betrachtung bei Atmosphärendruck von 1 bar erfolgen. Erste Anwendungen gehen auf Cohen und Karasek<sup>3</sup> aus dem Jahr 1970 zurück. Damals unter dem Begriff der *Plasma Chromatography* eingeführt, wurde IMS unter Verwendung eines radioaktiven <sup>63</sup>Ni-Präparats für eine chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck (APCI, *Atmospheric Pressure Chemical Ionisation*) betrieben.

Heute sind Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) bei Atmosphärendruck mit Verwendung einer APCI weit verbreitet, zum Beispiel werden solche Aufbauten zur Detektion von Gefahrstoffen, wie chemischen Kampfstoffen oder Sprengstoff, verwendet.<sup>4</sup> Der Ionisationsprozess der APCI erfolgt in der Regel über eine Protonentransferreaktion von protonierten Wasserclustern unterschiedlicher Größe auf den Analyten. Weitere mögliche Spezies zur Protonierung sind Ammonium-Wasser- und Stickstoffoxid-Wasser-Cluster. Die beobachtete Größe dieser Cluster hängt von der Temperatur und der Feuchtigkeit des Trägergases ab. Zur Ionisierung muss nun gemäß der thermodynamischen Bedingungen der Protonendonator eine geringere Protonenaffinität (PA) als der Analyt aufweisen.<sup>5</sup>

Im Allgemeinen verlangt die Protonierung eines Analyten, dass dieser eine polare Gruppe aufweist, um das Proton zu übernehmen. Das wiederum bedeutet, dass unpolare Verbindungen sich relativ schlecht zur Protonierung eignen. Um derartige Verbindungen nachweisen zu können, sind alternative Methoden notwendig. Eine vielfach verwendete Methode dazu ist die Photoionisation (PI), die, wenn sie unter

## 1. Einleitung und Motivation

---

Atmosphärendruck eingesetzt wird, als APPI (*Atmospheric Pressure Photo Ionisation*) bezeichnet wird.<sup>6,7</sup> Um auch unter der APPI eine Protonierung des Analyten zu erhalten, kann ein geeignetes Trägergas oder eine Dotierungsverbindung benutzt werden, um einen Protonenübertrag auf den Analyten auszulösen. Eine entsprechende vergleichende Untersuchung der APPI zur APCI ohne Verwendung eines IMS haben Fredenhagen *et al.* 2014 vorgelegt.<sup>8</sup>

Die Ionisierung bei der APPI erfolgt über die Absorption eines oder mehrerer Photonen im Analyten, was im Allgemeinen zur Bildung von Radikal-Kationen führt. Dabei werden in der Regel Gasentladungslampen mit Krypton verwendet, die Photonen im Bereich des Vakuum-UVs (10 eV oder 124 nm beziehungsweise 10,6 eV oder 117 nm) emittieren.<sup>9</sup>

In dieser Arbeit wird ein alternativer Ansatz der Photoionisation unter Verwendung eines Lasers verfolgt. Durch Verwendung von wellenlängenabhängigen Farbstoff- oder Festkörperlaser kann der Einfluß der Anregungswellenlänge auf die erhaltenen Driftzeitspektren untersucht werden. Eine erste Anwendung auf mehrere Analyten konnte durch Löhmannsröben *et al.* gezeigt werden.<sup>10</sup> Ein vergleichbarer Prozess zu der resonanzverstärkten Multi Photonen Ionisierung (ReMPI, *Resonance enhanced Multi Photon Ionisation*) in der Massenspektrometrie (MS)<sup>11</sup> kann auch in der IMS beobachtet werden. Wenn die eingestrahlte Wellenlänge des verwendeten Lasers der Energie eines Übergangs zu einem elektronisch angeregten Zustand des Analyten entspricht, kann eine Intensitätszunahme des erhaltenen Signals beobachtet werden, was als Resonanzverstärkung bezeichnet wird.

Neben der Wellenlängenabhängigkeit und der damit verbundenen Selektion durch die chromophoren Gruppen eines Analyten bietet die ReMPI-Methode im Vergleich zur APPI einen weiteren Vorteil, der durch die photophysikalischen Prozesse gegeben ist. Ionen, die über eine ReMPI gebildet werden, weisen im Allgemeinen nur geringe Überschussenergien auf, so dass dieses Verfahren als weiche Ionisierungsmethode bezeichnet werden kann.

Erste Untersuchungen einer laserbasierten Ionisationsmethode in der IMS gehen auf Lubman *et al.*<sup>12,13,14,15</sup> und später auf Eiceman *et al.*<sup>16</sup> zurück. In diesen Arbeiten konnte bei der Verwendung der APLI gegenüber einer APCI bei vergleichbaren Bedingungen ein signalverbreitender Prozess bei der APLI beobachtet werden.

## 1. Einleitung und Motivation

---

Während Lubman diese Beobachtung auf eine geänderte Ionenquelle und damit auf eine längere Driftstrecke der Ionen zurückführte, begründete Eiceman *et al.* diese Beobachtung mit möglichen interionischen Wechselwirkungen. Ein entsprechender Nachweis konnte jedoch weder von Lubman noch von Eiceman experimentell erbracht werden.

Heute werden Untersuchungen mit einer laserbasierten Ionisationsmethode in der Gasphase, wie sie bei Lubman *et al.*, Eiceman *et al.* und Löhmannsröben *et al.* gefunden werden, unter dem Begriff der Laserionisierung bei Atmosphärendruck (APLI, *Atmospheric Pressure Laser Ionisation*)<sup>17</sup> zusammengefasst.

Ausgehend von den ersten vergleichenden Studien zur APCI und APLI von Lubman *et al.* und Eiceman *et al.* wird deren Ansatz hier erneut aufgegriffen und vertieft. Zunächst wird an einem Eigenbau-IMS erneut der Vergleich zwischen APCI und APLI bei gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Zusätzlich soll ein Vergleich zu einer Ionisierung unter Verwendung eines Niedertemperaturplasmas (LTP, *Low Temperature Plasma*) erfolgen, welches sowohl Ionisierungseigenschaften der APCI als auch der APLI zeigt. So kann ein erster Einblick in die auftretenden Effekte während der Ionisierung erhalten werden. Weiterhin werden so auch Rückschlüsse auf die Signalverbreiterung bei der APLI möglich sein. Werden ähnliche Verbreiterungen auch bei der Verwendung der LTP beobachtet, so kann eine Begründung nicht alleine im Ionisierungsmechanismus gesucht werden.

Um die beobachtete Signalverbreiterung bei Verwendung der APLI näher zu untersuchen, werden weitere vergleichende Studien an einem kommerziell erworbenen und für eine APLI modifiziertem *IMS5000* der *Dräger Safety AG & Co. KGaA* durchgeführt. Dabei werden vor allem die Abhängigkeiten der erhaltenen Driftzeitspektren unter Verwendung einer APLI von einem veränderten Driftgasfluss und Leistungen des eingestrahnten Lasers im Fokus stehen. Weiterhin wird die Größe der erhaltenen Ionenwolke durch einen gepulsten verzögerten Abzug der Ionen nach Ionisierung mittels APLI untersucht.

Aus den Untersuchungen an einem IMS und den erhaltenen Driftzeitspektren können die Stoßquerschnitte und damit die Größen der erhaltenen Ionen bestimmt werden. Eine Information über die Masse eines Ions, die einen direkten Aufschluss auf die Elementarzusammensetzung geben kann, werden auf Grund eines sehr geringen

## 1. Einleitung und Motivation

---

Auflösungsvermögens im Vergleich zu einem MS nicht erhalten. So wird hier ein weiteres Experiment zu einer Kopplung des für APLI modifizierten *IMS5000* an ein Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS, *Time-of-Flight Mass Spectrometer*) vorgestellt. Folglich können die am Detektor des IMS erhaltenen Ionen zusätzlich über deren Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) untersucht werden.

Es lassen sich Kopplungen eines IMS an Massenspektrometer (MS) in unterschiedlicher Kombination von Ionisationsmethoden, IMS und Massenanalysatoren finden.<sup>18</sup> Ein Beispiel ist die Gruppe um Bowers.<sup>19,20</sup> Die dort benutzten selbst entwickelten Aufbauten werden bei niedrigen Drücken ( $< 500$  Torr) und mit einer Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI, *Matrix-assisted Laser Desorption/Ionisation*) sowie einer Elektrosprayionisation (ESI) betrieben. Als Massenanalysatoren dienen Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) oder ToF-MS. Ursprünglich lag der Forschungsschwerpunkt in der Aufklärung von Graphit- und Fullerenisomeren.<sup>19</sup> Heutzutage steht die Untersuchung struktureller Merkmale von Peptiden und Nukleodiden im Forschungsmittelpunkt.<sup>19,20</sup>

In gleicherweise sind kommerzielle Aufbauten bekannt. Als ein prominentes Beispiel ist das *Synap HDMS*<sup>21</sup> und dessen späteren Nachfolger<sup>1</sup> der *Waters Corporation, USA* zu nennen, welches ein IMS bei reduzierten Drücken (0,5 mbar) verwendet. Als Massenanalysator dient ein ToF-MS.

Eine Kombination eines bei Atmosphärendruck arbeitenden IMS mit einer APCI ist in der Kombination mit einem QMS aus dem eigenen Arbeitskreis von Karsten Rowold bekannt.<sup>22</sup>

Vergleichbare Aufbauten einer Kopplung eines IMS mit APLI an ein MS ist bis jetzt in jedweder Kombination nicht bekannt. Es lassen sich jedoch in der Literatur Untersuchungen einer APLI an einem MS mit Atmosphärendruckeinlass finden.<sup>23</sup> Zusätzlich sind indirekte Untersuchungen der Gruppe um Löhmannsröben bekannt, die APLI Untersuchungen an einem IMS durchführten und zusätzlich eine Gaszelle zur Simulation der Ionenquelle des IMS an ein ToF-MS koppelten. Allen Untersuchungen gemein ist, dass die Effekte des Driftes auf die bei der APLI erhaltenen Ionen unberücksichtigt bleiben. Diese sind aber durchaus von großem Interesse. Auch für die korrelierenden Massenspektren zu den Driftzeitspektren können erhebliche Abhängigkeiten vom angelegten Driftgasfluss beobachtet werden.

## 1. Einleitung und Motivation

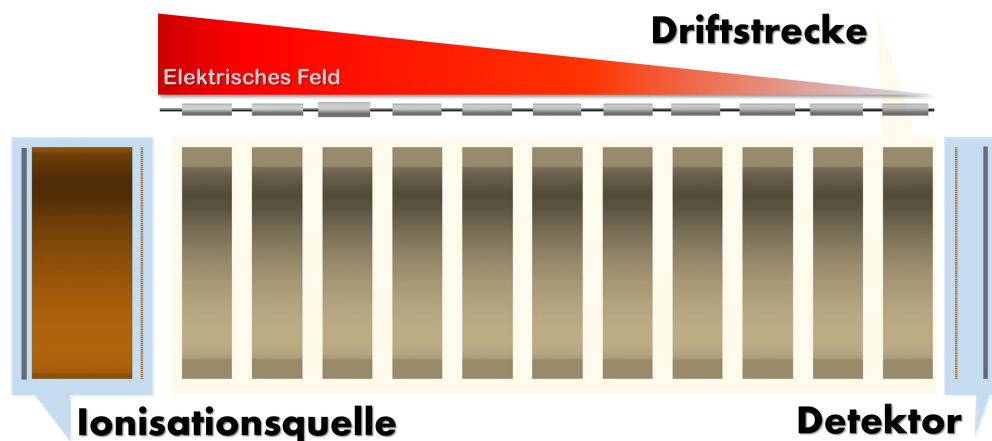
---

Beginnen wird diese Arbeit mit einer Einführung in die theoretischen Grundlagen der Experimente dieser Arbeit, bevor diese jeweils in eigenen Kapiteln beschrieben werden. Um das übergreifende Ziel dieser Arbeit, die Aufklärung der ablaufenden Prozesse bei Verwendung der APLI, zu erreichen, werden drei Experimente aufgebaut. Im Einzelnen sind diese, vergleichende Untersuchungen unterschiedlicher Ionisierungsmethoden (APCI, APLI und LTP) am Eigenbau-IMS, weiterführende experimentelle Untersuchung der APLI am *IMS5000* und eine APLI-IMS-ToF-MS Kopplung. Im Fokus sollen dabei zwei Aspekte stehen. Zum einen die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der APLI zu Vakuumexperimenten, welche sich der ReMPI-Methode bedienen und aus früheren Arbeiten des Arbeitskreises bekannt sind. Zum anderen soll die Signalverbreiterung der erhaltenen Driftzeitspektren bei Verwendung der APLI gegenüber der APCI untersucht und diskutiert werden.



## 2. Theoretische & experimentelle Grundlagen

Als Trenn- und Analysemethode von Ionen unterschiedlicher Größe bei Atmosphärenbedingungen ist die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) lange etabliert und wird heute als Routineanalysemethode zum Nachweis von z.B. Sprengstoffen oder Drogen an Flughäfen benutzt.<sup>4</sup> Seit den Anschlägen auf das World Trade Center im Jahr 2001 erfährt die IMS daher ein neues Revival.<sup>24</sup> Seitdem sind vor allem die Chancen der Strukturaufklärung von Ionen sowie die Möglichkeit einfacher Detektion bei Atmosphärenbedingungen von Interesse. Erste Arbeiten zur IMS wurden jedoch bereits ab 1970 durchgeführt. Damals noch bekannt unter dem Begriff *Plasma Chromatography*.<sup>3</sup>



**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellung eines einfachen IMS bestehend aus drei Bereichen. 1) Ionisationsraum mit Einlassgitter, 2) Driftstrecke aus Ringelectroden Anordnung und Potentialgefälle durch Widerstandskaskade sowie 3) Detektor mit Apperturgitter.

## 2. Theoretische & experimentelle Grundlagen

---

Ausgehend von einem einfachen Aufbau eines IMS (vgl. Abbildung 2.1) sollen hier die für diese Arbeit verwendeten Ionisationsmethoden, die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI), Laserionisation bei Atmosphärendruck (APLI) und das Niedertemperatur Plasma (LTP) eingeführt und erklärt werden.

Anschließend wird der Trennmechanismus auf der Driftstrecke eines sogenannten und hier verwendeten Drift-Tube IMS<sup>I</sup> betrachtet. Daneben gibt es die Differential IMS, die von Buryakov *et al.*<sup>25</sup> vorgestellt wurde. Eine genaue Beschreibung kann der Literatur<sup>5</sup> entnommen werden und soll an dieser Stelle auf Grund fehlenden Bezugs zur Arbeit nicht betrachtet werden.

Die Einflüsse auf das detektierte Signal und die Detektion werden am Ende des Kapitels beschrieben.

---

<sup>I</sup>Im Weiteren wird der Begriff IMS für die Bezeichnung eines Drift-Tube IMS verwendet.



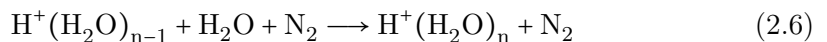
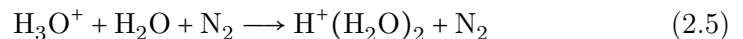
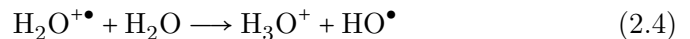
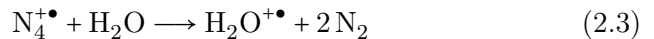
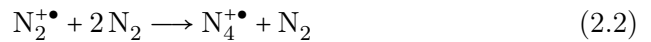
## 2.1. Die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck

Eine der weitverbreitetsten Ionisationsmethoden unter Atmosphärenbedingungen ist die chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck (APCI). Dabei werden in der Regel Aufbauten mit einer Koronaentladung (CD, *Corona Discharge*) oder einem radiokativen Präparat bestehend aus  $^{63}\text{Ni}$  oder Tritium ( $^3\text{H}$ ) verwendet. Gemein ist den unterschiedlichen Quellen zur Ionisierung nach der APCI die Emission von Elektronen mit hoher kinetischer Energie, die über mehrere Reaktionsschritte zu reaktiven Spezies, vorallem protonierte Wassercluster unterschiedlicher Zusammensetzung und Größe, führen.<sup>26</sup>

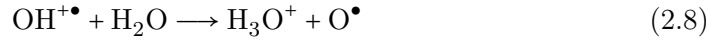
Daher wird im Folgenden Abschnitt zunächst auf die Bildung der reaktiven Spezies im Ionisationsprozess eingegangen, bevor eine detaillierte Erläuterung der hier verwendeten Ionenquelle erfolgt.

### 2.1.1. Der Ionisierungsmechanismus

Unter Verwendung von Stickstoff oder Luft als Trägergas mit geringen Anteilen an Wasser kann eine Abfolge von Reaktionen hin zu reaktiven Spezies beobachtet werden. Dabei ist die Bildung von drei Spezies, protonierte Wassercluster, Wasser-Stickstoffoxid-Cluster und Ammonium-Wassercluster, zu nennen.<sup>27,28,29,30</sup> Ausgehend von Stickstoff ist der ablaufende Prozess exemplarisch im Reaktionsschema 2.1 bis 2.6 gezeigt.

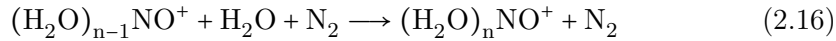
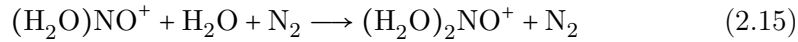
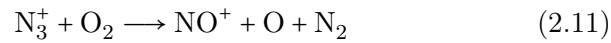


Aus der Reaktion 2.6 geht eine reaktive Spezies, der protonierte Wassercluster  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , hervor. Alternativ ist zur Bildung von protonierten Wasserclustern auch eine Reaktion über ein Hydroxidion bekannt.<sup>30,31</sup>



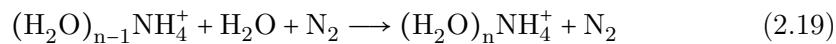
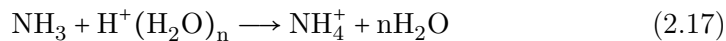
Dabei kann das erhaltene  $\text{H}_3\text{O}^+$  erneut weiter nach Reaktion 2.5 und 2.6 zu einer reaktiven Wassercluster Spezies reagieren.

Die Bildung von Stickstoffoxidkationen und die folgende Reaktion zu Wasser-Stickstoffoxid-Clustern kann alternativ ab Reaktion 2.1 über die Reaktion mit atomarem Sauerstoff, zum Beispiel aus Reaktion 2.8, ablaufen.<sup>30</sup>



Die so erhaltenen Spezies  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}^+$  können weiterhin als Reaktantionen für spätere Protonierungsreaktionen zur Verfügung stehen.

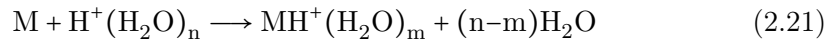
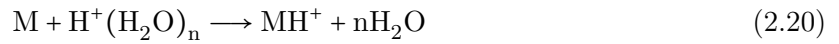
Durch Verunreinigungen von Ammoniak in den verwendeten Trägergasen, z.B. bei der Verwendung von Stickstoff, ist weiterhin die Bildung von Ammonium-Wasserclustern zu berücksichtigen.<sup>32</sup>



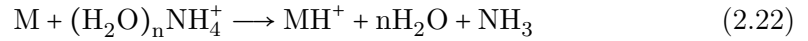
Allen entstehenden Wasserclustern der Zusammensetzung  $H^+(H_2O)_n$ ,  $(H_2O)_n NO^+$  und  $(H_2O)_n NH_4^+$  werden im sogenannten Reaktantionenpeak (RIP) zusammengefasst. Der RIP bezeichnet dabei in der IMS das Signal, das durch alle drei genannten reaktiven Spezies entstehen kann, wobei die genaue Zusammensetzung eine Funktion der Luftfeuchte ist.<sup>5</sup>

Durch den RIP kann eine Ionisierung über Protonentransferreaktionen erfolgen. Damit ist eine Protonierung und folglich die Beobachtung von Ionen eines Analyten nur möglich, wenn dieser eine höhere Protonenaffinität (PA) als die im RIP enthaltenen reaktiven Spezies aufweist.

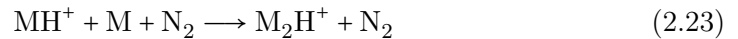
In Abhängigkeit eines Analytmoleküls  $M$  mit entsprechenden Eigenschaften können folgende Reaktionen formuliert werden.<sup>5,22,33,34</sup>



Analog zu einer Wassercluster Spezies kann eine Formulierung der Protonierung über Ammonium-Wassercluster gefunden werden.

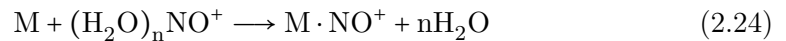


Die so entstandenen protonierten Analytmoleküle  $MH^+$  können weiter zu einem Molekülcluster  $M_2H^+$  reagieren. Das in dieser Arbeit verwendete Aceton ist ein prominenter Vertreter dieser Reaktion.<sup>35,36</sup>



Es sind auch Cluster mit höherer Anzahl an Analytmolekülen möglich. Diese sind jedoch sehr labil und dissoziieren auf der Driftstrecke schon bei Temperaturen um 263 K.<sup>5</sup>

Bei der Verwendung von Luft kann auch eine assoziative Reaktion des Stickstoffmonooxidkations nach



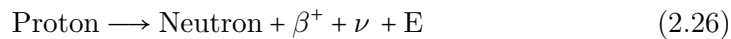
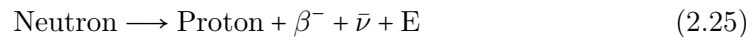
beobachtet werden.<sup>36</sup>

Dieser Mechanismus wird eigentlich bei der Verwendung hochenergetischer Elektronen zur Reaktantionenbildung, wie bei der zuvor erwähnten CD beobachtet, kann für die hier verwendete  ${}^3\text{H}$ -Quelle aber nicht ausgeschlossen werden.

Weiterhin können auch negative Ionen gebildet werden. Da in dieser Arbeit lediglich positive Ionen gemessen werden, soll auf die Beschreibung des Bildungsprozesses von negativen Ionen unter Atmosphärenbedingungen bei Verwendung der APCI verzichtet werden.

### 2.1.2. Tritium als radioaktives Präparat in der APCI

Bei Tritium handelt es sich um einen  $\beta$ -Strahler.<sup>37</sup> Es können allgemeine zwei Arten von  $\beta$ -Strahlern unterschieden werden.<sup>38</sup>



Im Falle des Zerfalls eines Neutrons nach Gleichung 2.25 entstehen ein Proton, ein Antineutrino  $\bar{\nu}$ , Energie E und ein Elektron  $\beta^-$ . Bei dem Zerfall eines Protons nach Gleichung 2.26 entstehen neben Energie, ein Neutrino, ein Neutron und ein Positron  $\beta^+$ .

Im Falle des Tritium handelt es sich um eine  $\beta^-$ -Umwandlung nach Gleichung 2.25, da dieses einen Neutronenüberschuss gegenüber stabilen Isotopen hat. Für den Zerfall des Tritiums gilt daher



und somit zerfällt das Tritium in ein stabiles Helium Atom. Die Halbwertszeit dieses Zerfalls liegt bei rund 12 Jahren und liefert bei dem hier verwendeten Präparat eine durchschnittliche Energie von  $\varepsilon = 5,68 \text{ keV}$ .<sup>22</sup>

Die maximale Energie  $\varepsilon_{max}$  eines frei werdenden Elektrons kann diesen Wert jedoch übersteigen und mit der Einsteinbeziehung (vgl. Gleichung 2.28) bestimmt werden.<sup>38</sup>

$$\varepsilon_{max} = \Delta E = \Delta m \cdot c^2 \quad (2.28)$$

$$= 18,591 \text{ keV} \quad (2.29)$$

Es folgt, dass  $\varepsilon_{max}$  nur von dem Massenunterschied  $\Delta m$  der Isotope abhängig ist. Weiterhin geht das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit  $c^2$  als konstanter Faktor ein.

### 2.1.2.1. Erwartungswert der Ionenausbeute des verwendeten Tritiumpräparats

An dieser Stelle wird eine Abschätzung der erwarteten Anzahl an erzeugten Ionen eines radioaktiven Zerfalls  $\langle w \rangle$  exemplarisch durchgeführt.

Das verwendete Präparat stammt aus dem Jahr 2004 und hatte eine ursprüngliche Aktivität  $A_0$  von 50 MBq.<sup>22</sup> Mit einer Halbwertszeit  $t_{1/2}$  von 12,32 Jahren ergibt sich eine mittlere Aktivität  $\bar{A}$  für die Zeit der experimentellen Durchführung der APCI-Messungen (2011 bis 2014) von:<sup>39</sup>

$$\bar{A} = \frac{1}{2}(A_{2011} + A_{2014}) \quad (2.30)$$

$$= \frac{1}{2}(A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot 7a} + A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot 10a}) \quad (2.31)$$

$$\text{mit } \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}, \quad (2.32)$$

$$\text{folgt } \bar{A} = \frac{1}{2} 50 \text{ MBq} \left( e^{-0,0563 \text{ a}^{-1} \cdot 7 \text{ a}} + e^{-0,0563 \text{ a}^{-1} \cdot 10 \text{ a}} \right) \quad (2.33)$$

$$\approx 31,1 \text{ MBq} . \quad (2.34)$$

Über die so erhaltene Aktivität kann die Ionenausbeute  $q(z)$  der verwendeten Quelle mit

$$q(z) = \bar{A} \frac{\Delta\varepsilon}{w} = \bar{A} \cdot \langle w \rangle \quad (2.35)$$

bestimmt werden, wobei  $w$  die Energie der Bildung eines Ionenpaares in der Gasphase, bei der ein positiv und negative geladenes Fragment erhalten wird, beschreibt. Die Energie der Quelle ( $\Delta\varepsilon$ ) in Abhängigkeit der Entfernung ( $\Delta z$ ) kann näherungsweise über die Bethe-Bloch-Gleichung<sup>40</sup>, die nach Leonhardt<sup>37,41</sup> für den nicht relativistischen Fall mit

$$-\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta z} = 0,3\rho \frac{Z}{m_{Atom}} \cdot \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon(z)} \cdot \ln \frac{1,16 \cdot \varepsilon(z)}{I} \quad (2.36)$$

beschrieben werden kann. Die Änderung der Energie eines Elektrons mit der Entfernung zum radioaktiven Präparat durch  $\beta$ -Zerfall ist folglich abhängig von der Dichte  $\rho$  des Mediums, der Kernladungszahl  $Z$ , der Atommasse  $m_{Atom}$  und einem mittleren Ionisierungsenergie  $I$ . Dieses kann mit 94,5 eV angenommen werden.<sup>41</sup> Die mittlere Bildungsrate  $\langle w \rangle$  eines Stickstoff-Ionenpaares nach 2.35 bei einem  $\beta$ -Zerfall kann zu

$$\langle w \rangle = \frac{\varepsilon}{w_{N_2}} = 163 \quad (2.37)$$

bestimmt werden, wobei in guter Übereinstimmung mit Weiss *et al.*<sup>42</sup> und Jesse *et al.*<sup>43</sup> eine Ionenpaarbildungsenergie  $w_{N_2}$  von 34,7 eV verwendet werden kann. Es werden folglich 163 Stickstoffionenpaare bei einem radioaktiven Zerfall erwartet.

## 2.2. Das Niedrigtemperaturplasma als Ionisierungsmethode

Das LTP<sup>44</sup> gehört, wie dem Namen zu entnehmen ist, zu den Plasmen und wurde erstmals von Jafari<sup>45</sup> in der IMS eingesetzt. Eine zweite Anwendung ist bisher nur in der Arbeit von Björn Raupers<sup>46,II</sup> zu finden.

Allgemein wird als Plasma der Zustand eines quasineutralen ionisierten Gases bezeichnet, bei dem geladene und ungeladene Teilchen kollektives Verhalten zeigen.<sup>47</sup> Die Namensgebung geht dabei auf Langmuir zurück.<sup>48</sup> Um allgemein ein Plasma zu erhalten, muss den im Gas enthaltenen Ladungsträgern Energie zugeführt werden. Die dabei auftretenden ungeordneten Teilchenkollisionen führen zu einer anhaltenden Neubildung von geladenen Teilchen. Die notwendige Energie kann dem System über magnetische oder elektrische Felder zugeführt werden.<sup>49</sup>

Genau genommen gehört das LTP zu den nicht-thermischen Plasmen und ist eine Form der dielektrischen Barriereentladung (DBD, *Dielectric Barrier Discharge*)<sup>50</sup>, worauf im Folgenden näher eingegangen wird.

### 2.2.1. Dielektrische Barriereentladung

Bei der DBD handelt es sich um ein nicht-thermisches Gasentladungsplasma bei Atmosphärendruck. Dieses wird durch eine hochfrequente Wechselspannung generiert und aufrecht erhalten. Erste Beobachtungen und entsprechende Beschreibungen gehen auf Ernst Werner Siemens<sup>51</sup> im Jahr 1857 zurück. Diese Entladung zeichnet sich durch milde Bedingungen, geringe Baugröße und stabilen Betriebsbedingungen unter Atmosphärendruck aus.<sup>50</sup>

---

<sup>II</sup>Betreute Masterarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Mittlerweile wurden verschiedene Bauarten zur Erzeugung einer DBD realisiert. Gemein ist allen, dass die Erdungselektrode und eine Elektrode mit Wechselspannung hoher Frequenz durch eine dielektrische Barriere getrennt sind.<sup>50</sup> In dieser Arbeit wird die Bauart von Harper *et al.*<sup>44</sup> verwendet. Bei dieser befindet sich im Inneren eines Glasrohrs, welches als dielektrische Barriere fungiert, eine geerdete Gegenelektrode. Um das Glasrohr herum ist eine Kupferelektrode befestigt, an welche die Wechselspannung angelegt wird.

### 2.2.1.1. Ionisierungsmechanismus

Ausgehend von dem Betrieb einer LTP mit Edelgasen (Argon oder Helium) sollen hier die auftretenden Ionisierungsmechanismen aufgezeigt werden. Untersuchungen von Chan *et al.*<sup>52</sup> zeigten bei Versuchen mit Helium, dass die Ionisierung unter anderem auf die Reaktionen im Bereich des Nachglühens des Plasmas (engl. *after glow reaction*) zurückzuführen sind. Es wird zunächst ein Heliumdimerkation über die drei folgenden Reaktionen gebildet.

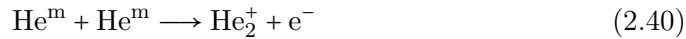
1) Umwandlung eines Heliumkations unter Beteiligung dreier Stoßpartner.<sup>53</sup>



2) Assoziative Ionisierung unter Beteiligung eines hochangeregten Heliumatoms  $\text{He}^*$  nach dem Hornbeck-Molnar Prozess.<sup>54</sup>



3) Assoziative Ionisierung zweier metastabiler Heliumatome  $\text{He}^m$ .<sup>55</sup>



Das erhaltene Heliumdimerkation kann nun dissoziativ wieder in zwei Heliumatome zerfallen:

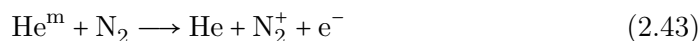


oder über einen Ladungstransfer atmosphärischen Stickstoff ionisieren.<sup>52</sup>

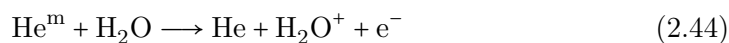




Die bereits aus der APCI bekannte und hier unter Ladungstransfer von einem Heliumdimerkation erhaltene reaktive Stickstoffspezies kann in der LTP auch über eine Penningionisation generiert werden. Dabei wechselwirken hochangeregte metastabile Heliumatome mit molekularem Stickstoff.<sup>56</sup>



Sind Spuren von Wasser in der Luft enthalten, kann dieser Mechanismus auch zur Bildung von Wasserkationen führen.

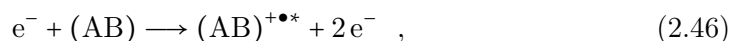


Die erhaltene reaktive Stickstoffspezies  $\text{N}_2^+$  aus dem Mechanismus der Ladungstransferreaktion 2.42 und der Penningionisation 2.43 kann nun nach den bekannten Reaktionsmechanismen der APCI (vgl. Abschnitt 2.1.1) weiter reagieren und die Ionisierung des Analyten über einen Protonentransfer einleiten.

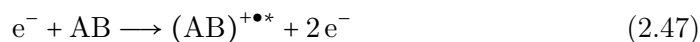
Da der Analyt (AB) in dieser Arbeit<sup>III</sup> direkt mit dem Plasmagas in das LTP geleitet wird, kann auch eine direkte Ionisation über einen Penning-Mechanismus<sup>57</sup>



oder über freie Elektronen



welche in den Regionen des Nachglühens eines Plasmas vorhanden sind, erfolgen.<sup>47</sup> Dabei werden schwingungsangeregte Molekül-Radikalkationen erhalten. Eine Relaxation der Atomrümpfe im Molekül ist während der Anregung auf Grund des Frank-Condon-Prinzips nicht möglich. Überschreitet die Schwingungsanregung die Dissoziationsenergie des Moleküls, so kann auch eine Fragmentierung des Analyten nach



<sup>III</sup>Bei üblichen Anwendungen wird die LTP zur Desorption des Analyten von einer Trägerplatte benutzt.

beobachtet werden, wobei ein Neutralteilchen und ein neues Radikalkation oder ein Radikal und ein Kation erhalten werden kann.<sup>9</sup> Die Position der Ladung und des Radikals soll hier unberücksichtigt bleiben.

### 2.2.1.2. Die Temperatur einer dielektrischen Barriereentladung

Einige Atmosphärenplasmen zeichnen sich durch eine hohe Gastemperatur aus, was von destruktiven Eigenschaften, meist in Form von Atomisierung der zu untersuchenden Substanzen, begleitet wird. So kann zum Beispiel das induktiv gekoppelte Plasma (ICP, *Inductively Coupled Plasma*) eine Gastemperatur zwischen 6000 und 8000 °C<sup>49,58</sup> oder Lichtbögen eine Gastemperatur um 10000 K erreichen.<sup>47</sup>

Anders hingegen das LTP, welches auf dem DBD Mechanismus beruht. In ersten Arbeiten mit dem hier verwendeten Aufbau eines LTPs wurde die Temperatur bereits mit 303 K angegeben.<sup>44,59</sup> In diesen Arbeiten konnte ebenfalls gezeigt werden, dass eine Anwendung der LTP für Desorptionsexperimente auf menschlicher Haut ohne Verletzungen geeignet ist. Heute sind LTPs mit Gastemperaturen bis zu 2500 K verfügbar.<sup>50</sup> Ausgehend von den Absolutwerten aus den zitierten Experimenten soll hier weiterhin kurz der experimentelle und theoretische Nachweis der Temperatur einer LTP beschrieben werden, auch um eine Vergleichbarkeit zu einer APCI-Quelle zu schaffen.

Auf Grund der geringen Masse und hohen Beweglichkeit erhalten Elektronen zuerst Energie aus dem elektrischen Feld. Das hochfrequente elektrische Feld ist von einer geerdeten Gegenelektrode durch eine dielektrische Barriere getrennt. Bei der LTP umfließt der Plasmagasstrom die Gegenelektrode und das elektrische Feld wird außerhalb der dielektrischen Barriere angelegt.

Die erhaltene Energie übertragen die Elektronen auf Gasteilchen im Plasma und leiten dadurch Ionisationsprozesse ein. Die Anzahl der eingeleiteten Prozesse hängt von der Anzahl der Elektronen mit ausreichender Energie ab. Mathematisch kann dieser Sachverhalt als Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f(\epsilon)$  der Elektronen mit der Energie  $\epsilon$  dargestellt werden.<sup>47</sup>

$$f(\epsilon) = 2\sqrt{\frac{\epsilon}{\pi(kT_e)^3}} e^{\left(\frac{-\epsilon}{kT_e}\right)} \quad (2.50)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion beschreibt die Elektronenenergie - Verteilungsfunktion (EEVF) mit der Boltzmann-Konstante  $k$  und der Elektronentemperatur  $T_e$ . Der hier gezeigte Fall der EEVF ist eine Näherung über eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung und soll für die weitere Diskussion genügen. Als mittlere Elektronenenergie gilt demnach

$$\langle \epsilon \rangle = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) d\epsilon = \frac{3}{2} k T_e . \quad (2.51)$$

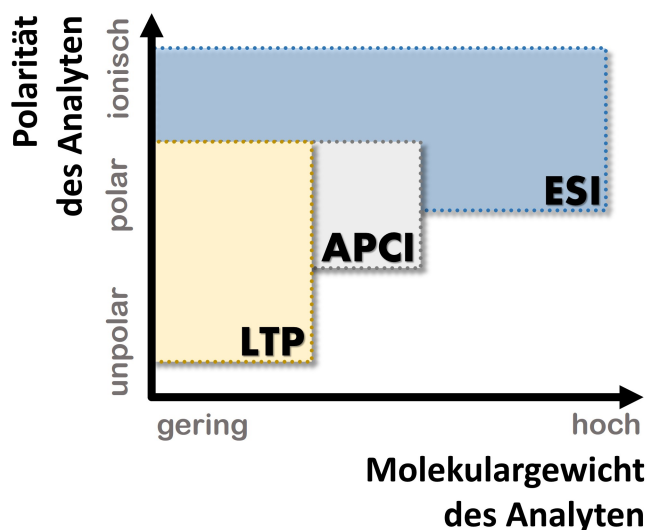
Die Elektronentemperatur in einer DBD wurde von Taghizadeh *et al.*<sup>60</sup> experimentell zu 1,27 eV in der Zone zwischen den beiden Elektroden und zu 0,88 eV am Ausgang der Glaskapillare bestimmt. Bauliche Unterschiede zu dem hier verwendeten LTP Aufbau sollten keine Effekte haben.<sup>50</sup> Diese Werte sind vergleichbar zu üblichen nicht-thermischen Plasmen, die eine Elektronentemperatur von 1 eV (ca. 10000 K) bei einer Gastemperatur im Bereich der Raumtemperatur haben.<sup>47</sup>

Zurückzuführen ist der Temperaturunterschied zwischen den Elektronen und dem Gas auf den nötigen Energieaustausch zwischen Elektronen und neutralen Gasteilchen, der nur durch Stöße stattfinden kann. Dabei wird zwischen elastischen und inelastischen Stößen unterschieden. Bei elastischen Stößen bleibt die gesamte kinetische Energie beider beteiligter Stoßpartner erhalten. Es findet lediglich eine Energieumverteilung und ggf. eine Richtungsänderung der Bewegung der Stoßpartner statt. Bei den inelastischen Stößen, wie sie bei einem Ionisationsvorgang stattfinden, wird die kinetische Energie auf die innere Energie eines Stoßpartners übertragen.<sup>47</sup> Als Folge dessen müssen Elektronen auf Grund ihrer geringer Masse mit hoher Energie vorliegen um einen Ionisationsprozess bei im Vergleich sehr schweren Molekülen einzuleiten.

Folglich kann das LTP als nicht-thermisches Plasma bezeichnet werden, welches auf Grund der Abwesenheit eines thermischen Gleichgewichtes Elektronen hoher Temperatur, ionische Spezies bei nahezu Raumtemperatur und angeregte Neutralteilchen vereint.<sup>59</sup>

### 2.2.2. Einordnung eines Niedrigtemperaturplasmas

Die in den Abschnitten 2.2.1.1 und 2.2.1.2 eingeführten Grundlagen können nun zur Einordnung der LTP im Vergleich zu anderen Ionisierungsmethoden dienen. Weiterhin wurde ein experimenteller Vergleich von Albert *et al.* zur Elektrospray Ionisation (ESI) und APCI unter Verwendung einer CD durchgeführt. Die Abbildung 2.2 zeigt anschaulich, dass die LTP für unpolare Substanzen als die APCI geeignet ist. Als Grund kann die direkte Ionisierung über einen Penning-Mechanismus nach Reaktion 2.43 angenommen werden. Jedoch lassen sich mit dieser Methode Analyten mit höherem Molekulargewicht nicht effektiv nachweisen. Zwei Begründungen lassen sich anführen. Zum einen neigen große und damit schwere organische Moleküle dazu während der Ionisierung mittels LTP fragmentiert zu werden. Zum anderen besitzen solche Moleküle eine geringe Flüchtigkeit, was eine Desorption durch das Plasma erschwert. Die angeführten Begründungen beziehen sich auf Untersuchungen, die an organischen Säuren, Aldehyden, Alkoholen, Aminen, Iminen und aromatischen funktionalisierten Verbindungen erfolgten.<sup>61</sup>



**Abbildung 2.2.:** Darstellung des Ionisierungsvermögens einer Ionenquelle nach LTP Bauweise im Vergleich zu ESI- und APCI-Methoden.<sup>61</sup>

Aus diesen Eigenschaften ergeben sich für diese Arbeit Überschneidungen zu den weiteren Ionisationsmethoden. Sowohl Moleküle der klassischen APCI als auch Moleküle, die nur über eine APPI oder APLI zugänglich sind, können mit einem LTP ionisiert und nachgewiesen werden. So kann ein direkter Vergleich über die LTP zur APCI und APLI unter gleichen experimentellen Bedingungen geschlossen werden. Ebenfalls zeigt die LTP, wie die APCI, weiche Ionisationseigenschaften, so dass vorwiegend protonierte Analytkationen, Analyt-Radikalkation sowie geringe Fragmentierungen des Analyten erhalten werden.<sup>61,62</sup>

## 2.3. Die Laserionisation unter Atmosphärendruck

Erste Untersuchungen mit der Verwendung eines Lasers zur Ionisation von aromatischen Verbindungen in der IMS wurden bereits zu Beginn der 80iger Jahre von Lubman *et al.*<sup>12,13,14</sup> und später von Eiceman<sup>16</sup> durchgeführt. Anfang des jetzigen Jahrtausends haben Löhmannsröben *et al.*<sup>10</sup> die ersten wellenlängenabhängigen Messungen nach der ReMPI-Methode um diverse weitere einfache aromatische Moleküle erweitert. Der Begriff APLI hat sich unabhängig davon in der Massenspektrometrie etabliert und bezeichnet meist die Verwendung eines festfrequenten Lasers zur PI bei Atmosphärendruck und erhöhten Temperaturen.<sup>17</sup>

In dem folgenden Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen der ReMPI-Methode zunächst aus der Perspektive der Massenspektrometrie erläutert, bevor eine Erweiterung hin zur APLI erfolgt. In dieser Arbeit wird der Begriff APLI verwendet, auch wenn dieser Begriff in der IMS noch nicht etabliert ist.

### 2.3.1. Multiphotonen-Ionisation aus klassischer Sicht

Neben den etablierten Ionisationsmethoden über elektrisch beschleunigte Elektronen, wie bei der Elektronenionisation (EI), oder über eine Protonierungsreaktion, wie sie in der APCI oder bei der ESI-Methode<sup>9</sup> erfolgt, kann die benötigte Energie zur Ionisierung (IE) eines Moleküls über elektromagnetische Strahlung bereitgestellt werden.

Organische Moleküle haben im Allgemeinen Ionisationsenergien zwischen 7 und 11 eV. Hierbei zeigen aromatische Systeme typischerweise Werte der IE zwischen 8 und 10 eV.<sup>63</sup> Soll eine Ionisierung über einen Ein-Photonen-Prozess erfolgen, so wird Licht einer Wellenlänge von weniger als 150 nm benötigt, was im Vakuum-UV Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt. Dementsprechend müssen experimentell aufwendige Vorkehrungen getroffen werden, um eine Absorption der Strahlung durch Sauerstoff und Stickstoff der Luft zu vermeiden.

Alternativ kann die benötigte IE über mehrere gleichzeitig absorbierte Photonen bereit gestellt werden. Dieser Prozess wird in der Literatur als Multiphotonen-Ionisation (MPI) beschrieben.<sup>64</sup> Die Bereitstellung dieser Photonen erfolgt über die Verwendung von gepulsten Laserquellen. Diese sind in der Lage, kohärente

Lichtimpulse von wenigen Nanosekunden mit hoher Energiedichte zu liefern. In der Regel werden wellenlängenveränderliche Lasersysteme, zum Beispiel Farbstoff-Laser oder Optisch-Parametrische Oszillatoren (OPO), verwendet. Die erhaltene Laserstrahlung wird in die Ionenquelle eines Massenspektrometers, vornehmlich eines Flugzeit-Massenspektrometers, eingekoppelt. Eine derartige Einkopplung ist (selbstverständlich) auch bei Atmosphärendruck in die Ionenquelle eines IMS möglich.<sup>12</sup>

Durch die Verwendung wellenlängenveränderlicher Laser kann ein zweidimensionales Spektrum erzeugt werden, indem Massenspektren oder für diese Arbeit analog Driftzeitspektren<sup>IV</sup> in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge aufgenommen werden.<sup>65</sup>

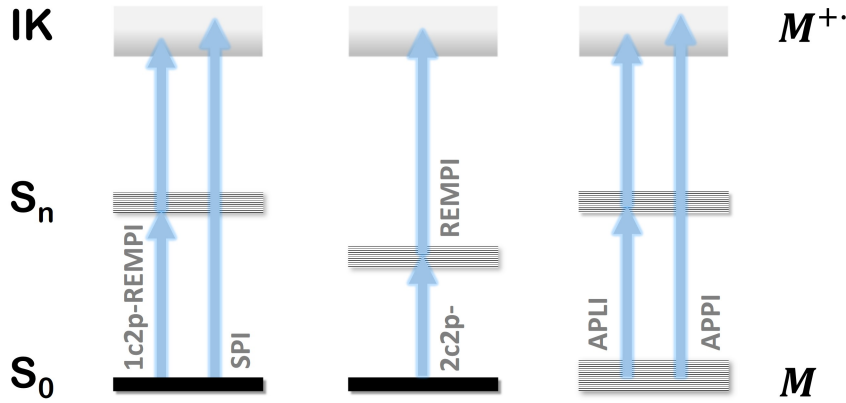
Aus technischen Gründen ist eine gleichzeitige Aufnahme eines vollständigen Massenspektrums in Abhängigkeit jeder verwendeten Wellenlänge nur bedingt möglich, da die erhaltene Datenmenge übliche Speicherkapazitäten überschreiten würde. Um diese zu umgehen, werden daher zwei verschiedene Konfigurationen verwendet. Einerseits können spektroskopische Informationen erhalten werden, indem bei konstantem Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) oder bei einem konstanten Driftzeitabschnitt die Wellenlänge variiert wird. In diesem Fall wird im gewählten Zeitabschnitt das detektierte Signal integriert und die so bestimmte Signalfläche (AUC; *Area Under the Curve*) in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge gespeichert. Andererseits kann Massenspektrometrie betrieben werden, indem Flugzeitspektren bei konstanter Wellenlänge aufgenommen werden.

### 2.3.1.1. Resonanzverstärkte Multiphotonen-Ionisation

Die Entwicklung der ReMPI wurde 1978 erstmals von Boesl *et al.*<sup>66</sup> und Zandee *et al.*<sup>67</sup> vorgestellt. Im Gegensatz zu anderen Ionisationsmethoden, wie zum Beispiel der EI oder der Ein-Photonen-Ionisation (SPI, *Single Photon Ionisation*), bei der die benötigte Ionisationsenergie in einem Schritt auf das Molekül übertragen

---

<sup>IV</sup>Im Folgenden soll der Begriff Massenspektrum auch analog als Driftzeitspektrum für die Anwendung in der IMS gesehen werden können. Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll dieser Zusammenhang nicht explizit erwähnt werden.



**Abbildung 2.3.:** Darstellung verschiedener Photoionisationsmethoden unter Berücksichtigung von Ein- und Mehrphotonen-Prozessen ausgehend vom elektronischen Grundzustand  $S_0$  über einen erlaubten Zwischenzustand  $S_n$  beziehungsweise einem virtuellen Zwischenzustand (VZ) in das entsprechende Ionisationskontinuum (IK).

wird, werden bei der MPI Photonen mit einer Energie kleiner der Ionisationsenergie eingestrahlt. Im Allgemeinen werden Photonen von Molekülen nur mit geringer Wahrscheinlichkeit absorbiert. Entspricht jedoch die Energie  $h\nu$  der eingestrahlt Photonen der Energiedifferenz  $\Delta E$  zweier energetischer Zustände eines Moleküls, so steigt der Absorptionskoeffizient um mehrere Größenordnungen (Resonanzverstärkungsprinzip).<sup>64</sup> Es kann nun über die Absorption zweier Photonen der gleichen Wellenlänge eine Ionisierung des Moleküls erreicht werden (Abbildung 2.3 1c2p-ReMPI), wenn

$$2h\nu \geq IE \quad (2.52)$$

gilt. Diese Anregung wird mit 1-Farben-2-Photonen-ReMPI (1c2p-ReMPI, *1 color 2 photon*-ReMPI) bezeichnet. Daneben gibt es weitere Möglichkeiten zum Erreichen der Ionisierungsenergie (IE), wie mittig in Abbildung 2.3 gezeigt ist. Neben der Verwendung von Photonen gleicher Energie ist es weiterhin möglich über einen zweiten Laser Photonen anderer Wellenlängen einzukoppeln (Abbildung 2.3 2c2p-ReMPI). So kann eine 2-Farben-2Photonen-ReMPI (2c2p-ReMPI, *2 color 2 photon*-ReMPI) stattfinden.



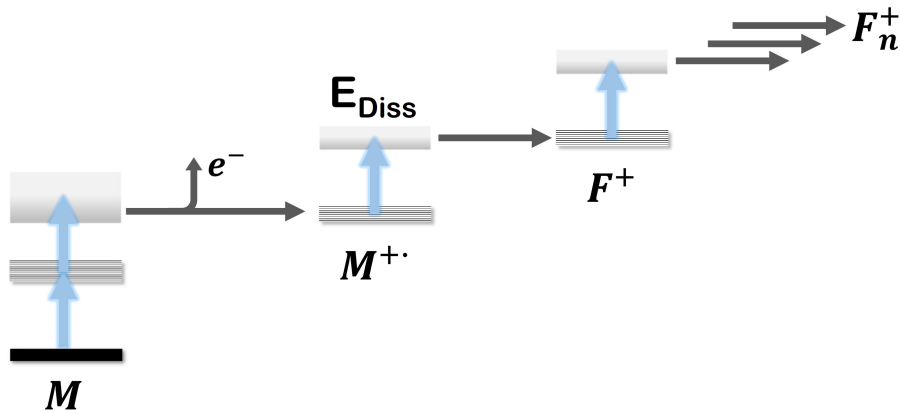
Notwendig ist die Technik der 2c2p-ReMPI, wenn die Energie des ersten Photons ausreicht, einen angeregten Zustand zu erreichen, jedoch die Wellenlänge unterhalb des halben Ionisierungspotenzials liegt. Demnach populierte der erste Laser den angeregten Zustand und der zweite Laser induziert die Ionisierung aus diesem Zustand mit Photonen geeigneter Energie.

Die durch den ReMPI-Prozess erhaltenen Massenspektren weisen mit steigender Laserleistung Fragmentationen auf. Bei geringer Laserleistung wird eine geringe Fragmentierung erhalten. Durch Erhöhung der Laserintensität ist es möglich ein spezifisches Fragmentierungsmuster des Analytens zu erhalten. Dieses Verhalten kann mit dem Leiter-Wechsel-Mechanismus erklärt werden.<sup>64</sup>

#### 2.3.1.2. Leiter-Wechsel-Mechanismus

Die Methode der ReMPI ist für geringe Laserleistungen eine weiche Ionisationsmethode. Es tritt in der Regel eine geringe Fragmentierung des Analytens auf. Wird die Leistung des eingestrahlten Lasers jedoch erhöht und somit die Photonendichte in der Ionenquelle, so kann eine gezielte Fragmentierung des Analyten erreicht werden. Die Fragmentierung erfolgt nach dem Leiter-Wechsel-Mechanismus, welcher experimentell von Boesl *et al.*<sup>68</sup> nachgewiesen und theoretisch von Dietz *et al.*<sup>69</sup> beschrieben werden konnte. Abbildung 2.4 stellt diesen Prozess schematisch dar.

Wird der Fall einer 1c2p-ReMPI für kleine Moleküle betrachtet, so wird der Analyt M zunächst ins Ionisationskontinuum (IK) angeregt und ionisiert. Eine Anregung des resultierenden Analyt-Radikalkations  $M^{+\bullet}$  kann durch Absorption weiterer Photonen erfolgen. Wird die Energie erreicht, die zur weiteren Dissoziation (Verlust eines Neutralfragments) des  $M^{+\bullet}$  benötigt wird, so wird das Fragment  $F^+$  erhalten. Aus diesem Zustand kann erneut eine Absorption stattfinden. Eine Wiederholung kann über die gesamte Einstrahlzeit eines Laserpulses stattfinden. Voraussetzung für die dargestellte Abfolge aus Absorption, Dissoziation und erneuter Anregung des erhaltenen Dissoziationsprodukts ( $M^{+\bullet}$ ,  $F^+$  oder  $F_n^+$ ) ist eine genügend hohe Laserintensität und dass die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation höher ist, als die weitere Absorption eines Photons.[Wei96]



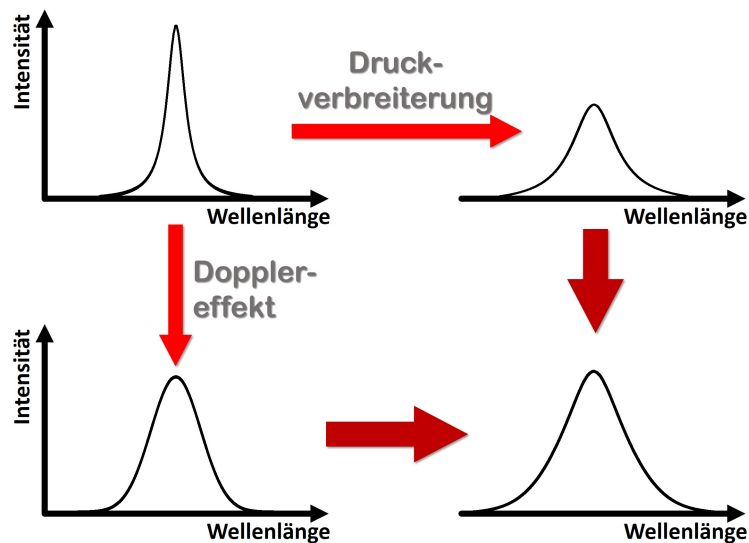
**Abbildung 2.4.:** Ausgehend von einem 1c2p-ReMPI Prozess kann die Fragmentierung eines Analytradikalkations  $M^{+\bullet}$  nach dem Leiter-Wechsel-Mechanismus zu höheren Fragmenten  $F_n^+$  erfolgen.

Für die in dieser Arbeit verwendeten ns-Laser und einfach substituierten Benzolmoleküle ist der Leiter-Wechsel-Mechanismus vielfach nachgewiesen<sup>70,71</sup> und wird daher hier für spätere Interpretationen Anwendung finden. Durch die Wahl der Laserintensität kann ein gezielter Fragmentierungsgrad erhalten werden. Es können sowohl weiche als auch harte Ionisationsbedingungen mit Hilfe der ReMPI-Technik erzeugt werden. Wird bei der Ionisierung nur das Molekülion erhalten, so wird von weicher Ionisierung gesprochen. Werden hingegen viele Fragmente durch eine hohe Lichtintensität erzeugt, wird von harter Ionisation gesprochen.<sup>64</sup>

### 2.3.2. Multiphotonen-Ionisation bei Atmosphärenbedingungen

Die Grundlagen, die in Abschnitt 2.3.1 beschrieben wurden, sind auch bei Atmosphärenbedingungen gültig. Jedoch müssen Einschränkungen hinsichtlich der spektroskopischen Auflösung gemacht werden. Während bei der klassischen ReMPI Moleküle im Vibrations- und Rotationsgrundzustand durch eine Überschallgasexpansion im Molekularstrahlexperiment präpariert werden<sup>72</sup>, sind bei der APLI von Beginn an angeregte Moleküle durch thermische Anregung und auf Grund der Druckverhältnisse vorhanden.<sup>17</sup> Dazu sei auch auf den Vergleich in Abbildung 2.3 verwiesen.

Daher werden an dieser Stelle zunächst die Einflüsse der Temperatur und Druckverhältnisse auf die Spektroskopie und die damit einhergehende Absorptionsbandenverbreiterung beschrieben.<sup>73</sup> Eine entsprechende schematische Aufarbeitung ist der Abbildung 2.5 zu entnehmen.



**Abbildung 2.5.:** Ausgehend von der natürlichen Linienbreite (links oben) sind die Effekte auf die Absorptionsbande bei den im Experiment zu erwartenden Bedingungen dargestellt. Dabei wird das Lorentz-Profil bei gleicher Fläche unter Druck verbreitert, während der Doppler-Effekt in einem Gauss-Profil endet.

Die Boltzmann-Verteilung<sup>74</sup> gibt einen ersten Hinweis über die Anzahl an angeregten Zuständen eines Teilchens. Wird die Besetzungszahl  $N$  zweier Zustände

$$\frac{N_n}{N_m} = e^{\frac{-\Delta E_{n \leftarrow m}}{kT}} \quad (2.53)$$

mit  $n > m$  betrachtet, folgt, dass die Besetzung des Gleichgewichtszustandes  $N_m$  mit steigender Energie auf Kosten einer Erhöhung angeregter Zustände  $N_n$  abnimmt.

Die Zeit, die ein angeregtes Molekül  $N_n$  zur Relaxation in seinen nach Boltzmann beschriebenen Gleichgewichtszustand  $N_m$  benötigt, wird über die natürliche Linienebreite<sup>75</sup> beschrieben. Dabei folgt die Relaxation, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung in Abhängigkeit der Lebensdauer eines Zustandes  $\tau$  und der Geschwindigkeitskonstante  $k$ .

$$N_n(t) = N_n(0) \cdot e^{-kt} \quad (2.54)$$

$$\text{mit } \tau = \frac{1}{k} \quad (2.55)$$

Aus der Unbestimmtheitsrelation von Heisenberg<sup>76</sup> folgt, dass die natürliche Linienebreite zu

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.56)$$

bestimmt werden kann.

Die Doppler-Verbreiterung<sup>77</sup> beschreibt die Frequenzänderung einer Resonanz  $\nu_{res}$  als Folge des Doppler-Effekts. Bewegt sich ein anzuregendes Teilchen (Atom oder Molekül) mit der Geschwindigkeit  $v_a$  von einer Anregungsquelle weg, so ändert sich die Anregungsfrequenz bezogen auf ein stationäres Teilchen auf:

$$\nu_a = \frac{\nu_{res}}{a - \frac{v_a}{c}} \quad (2.57)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen in der Gasphase wird von Maxwell<sup>78</sup> beschrieben und führt zu einer Bandenverbreiterung bezogen auf die Halbwertsbreite (FWHM, **F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum):

$$\Delta\nu = \frac{\nu}{c} \left( \frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2}, \quad (2.58)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$ , der Boltzmann-Konstante  $k$ , der Temperatur  $T$  und der Masse des Teilchens  $m$ .

Weiterhin liefert die Druckverbreiterung einen Anteil zur Absorptionsbandenverbreiterung. Ausgehend von der Heisenberg'schen Unbestimmtheitsrelation<sup>76</sup> in der Form

$$\tau \Delta E \geq \hbar \quad (2.59)$$

mit der Unbestimmtheit eines Zustandes  $\Delta E$  mit der Lebenszeit  $\tau$  kann die Bandenverbreiterung zu

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.60)$$

bestimmt werden.

Da nun durch jeden Stoß der Zustand eines Teilchen geändert wird, ist dementsprechend auch die Lebenszeit gering. Daher steigt die Bandenbreite mit steigender Anzahl an Stößen, also mit dem Druck. Eine theoretische Berechnung der zu erwartenden Anzahl an Stößen wird im folgenden Abschnitt 2.3.2.1 erfolgen.

In den Arbeiten von Lubman *et al.*<sup>12,13,14</sup> und später von Löhmannsröben *et al.*<sup>10</sup> konnte eindeutig gezeigt werden, dass trotz eines spektroskopischen Auflösungsvermögens<sup>79</sup> (bezogen auf die FWHM) von weniger als 100 die ortho- und para-Isomere des Xylols durch die Wahl geeigneter Wellenlänge in der IMS getrennt werden können. Dieses ist mit konventionellen Ionisationsmethoden durch das geringe Auflösungsvermögen eines IMS (vgl. Abschnitt 2.5) bei fast gleichem Stoßquerschnitt (vgl. Abschnitt 2.4.3 und Gleichung 2.76) der Isomere nicht möglich. Weiterhin konnte Löhmannsröben die spektroskopische Methode der ReMPI auch mit einem IMS adaptieren und für ausgewählte aromatische Verbindungen wellenlängenabhängige Driftzeitspektren aufnehmen.<sup>10</sup>

Neben der möglichen Trennung von Isomeren nahezu gleicher Größe bei Verwendung der ReMPI in der IMS können weitere Vorteile der APLI gegenüber APCI (vgl. Abschnitt 2.1.1) und auch APPI (vgl. Abbildung 2.3 und Seite 21) genannt werden. Als APPI bezeichnet man eine Ionisationsmethode, bei der eine Vakuum-UV Lampe zur Ionisierung eines Analyten über einen 1-Photonen-Prozess verwendet wird (vgl. Abbildung 2.3 APPI). Dabei kann eine direkte oder über einen Dopant

vermittelte Ionisierung erfolgen.<sup>9</sup>

In der Literatur sind wenige vergleichende Arbeiten zwischen den drei genannten Methoden, APPI, APCI und APLI, zu finden. Bei diesen Studien wird die APLI mit einem festfrequenten Laser einer Wellenlänge von 266 nm verwendet.<sup>80</sup>

Daraus ergeben sich für die APLI zu meist schlechtere Ionenausbeuten und weniger ionisierbare Spezies gegenüber der APPI als Folge von schlechten 2-Photonen-Absorptionsquerschnitten. Für die Autoren ergab sich daraus direkt eine Einschränkung in der Analytauswahl und Anwendbarkeit der APLI.

Dieser Ansatz steht jedoch im Widerspruch zu den Grundlagen, die aus der konventionellen Massenspektrometrie bei Vakuumbedingungen, wie Steigerung der Ionenausbeute bei ReMPI durch Einstrahlung einer Resonanzwellenlänge des Moleküls (vgl. Abschnitt 2.3.1.1), bekannt und auch auf Atmosphärenbedingungen erweiterbar sind, wie in den vorangehenden Absätzen gezeigt.

Für die hier vorgestellte Arbeit hat die APLI in Bezug auf die untersuchten aromatischen Systeme erhebliche Vorteile gegenüber der APPI. So weist die APLI sehr sanfte Ionisationsbedingungen auf und durch die Verwendung einer Wellenlänge oberhalb von 193 nm können Absorptionseffekte der verwendeten Trägergase, vor allem Sauerstoff, ausgeschlossen werden.

Weiterhin wird durch die Verwendung von Lasern gegenüber einer Gasentladungslampe bei der APPI die Photonendichte in der Ionenquelle gesteigert, was eine Steigerung der Sensitivität zur Folge hat. Beide Effekte, die Verwendung von gepulsten Lasern und die Absorption von Sauerstoff bei Verwendung von Licht im Vakuum-UV-Bedingungen, wie bei der APPI, hat eine Steigerung der Photonendichte in der Ionenquelle bei der APLI zur Folge und damit eine gesteigerte Sensitivität und ein geringeres Rauschen.<sup>62</sup> Zusätzlich kann durch die Verwendung geeigneter durchstimmbarer Laser eine weitere Trennstufe im Ionisationsprozess eingefügt werden. An dieser Stelle sei erneut auf die Ausführungen zu Beginn des Absatzes verwiesen.<sup>10</sup>

Während die ReMPI unter Vakuumbedingungen als sehr selektiv und sanft aufgefasst werden kann. Mögliche Fragmentierungen können über einen Leiter-Wechsel-Mechanismus (vgl. Abschnitt 2.3.1.2) erklärt und erst ab höheren Laserenergien oder durch eine Anpassung der Wellenlänge an den entsprechenden Übergang erreicht werden.<sup>70</sup>

Für Atmosphärenbedingungen steht ein solcher Nachweis zu diesem Zeitpunkt noch aus. Bis jetzt sind Untersuchungen zu den entstehenden Ionen bei der APLI nur massenspektrometrisch durchgeführt worden. Ein direkter Rückschluss der im Vakuum erhaltenen Massenspektren auf die bei der Ionisierung ablaufenden Prozesse ist nicht möglich. Effekte des Transfers von Atmosphärendruck ins Vakuum können so nicht erfasst und berücksichtigt werden.

### 2.3.2.1. Stoßhäufigkeit

Bereits in Abschnitt 2.3.2 wurde auf die Abhängigkeit des spektralen Auflösungsvermögens beziehungsweise der Abhängigkeit der Absorptionsbandenbreite von der Stoßhäufigkeit  $f_{Sto}$  hingewiesen. So soll an dieser Stelle eine Abschätzung selbiger an Hand der aus dem Experiment bekannten Parameter durchgeführt werden. Zusätzlich ist der so erhaltene Wert der mittleren freien Weglänge  $\langle l \rangle$  auch für spätere Interpretationen bezüglich der unter APLI erhaltenen Driftzeitspektren (vgl. Abschnitt 4.2.3) von Interesse.

Ausgehend von der mittleren freien Weglänge  $\langle l \rangle$  eines Moleküls in Luft nach Jennings<sup>81</sup> kann unter Verwendung der mittleren Geschwindigkeit eines Teilchens  $\langle v \rangle$  in Gasen die Stoßhäufigkeit berechnet werden.

Die hier gemachten Berechnungen beziehen sich auf Toluolmoleküle bei Atmosphärendruck bei einer Temperatur von 20 °C in trockener Luft. Es ergibt sich für die mittlere freie Weglänge<sup>81</sup>

$$\langle l \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{8}} \cdot \frac{\mu}{u} \cdot \frac{1}{\sqrt{\rho p}} \quad (2.61)$$

$$= 65,4 \text{ nm} \quad (2.62)$$

mit einem konstanten Faktor  $u$ , der Viskosität  $\mu_{Luft}$ , der Dichte  $\rho_{Luft}$  und dem Druck  $p_{Luft}$  des verwendeten Gases.

Über die mittlere Geschwindigkeit<sup>82</sup> von Toluol bei gegebenen Bedingungen

$$\langle v_{Toluol} \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{Toluol}}} \quad (2.63)$$

$$= 259,69 \text{ m/s} \quad (2.64)$$

kann eine Aussage über die Häufigkeit  $f_{Sto}$  eines Stoßevents

$$f_{Sto} = \frac{1}{t_{Sto}} = \frac{\langle v_{Toluol} \rangle}{\langle l \rangle} \quad (2.65)$$

$$= 3,9 \cdot 10^9 \text{ Hz} \quad (2.66)$$

getroffen werden.



## 2.4. Der Trennmechanismus in der Ionenmobilitätsspektrometrie

Die Trennung der Ionen unterschiedlicher Größe ist maßgeblich abhängig von deren Mobilität  $K$ . Diese wird wiederum von der Bewegung der Ionen in einem schwachen elektrischen Feld durch ein neutrales Gas definiert. Für eine nähere Betrachtung müssen daher unterschiedliche Kräfte, die auf das Ion wirken, berücksichtigt werden. Zunächst soll die Diffusion der Ionen im neutralen Gas beschrieben werden. Anschließend wird der Effekt des elektrischen Feldes auf die Ionen betrachtet, bevor ein Ausdruck für die Mobilität in Abhängigkeit des Stoßquerschnittes eines Ions näher betrachtet wird.

In weiten Teilen dieses Abschnitts wird ohne weiteren Vermerk auf die Grundlagen aus der Literatur von Eiceman<sup>5</sup> und Revercomb *et al.*<sup>83</sup> zurückgegriffen.

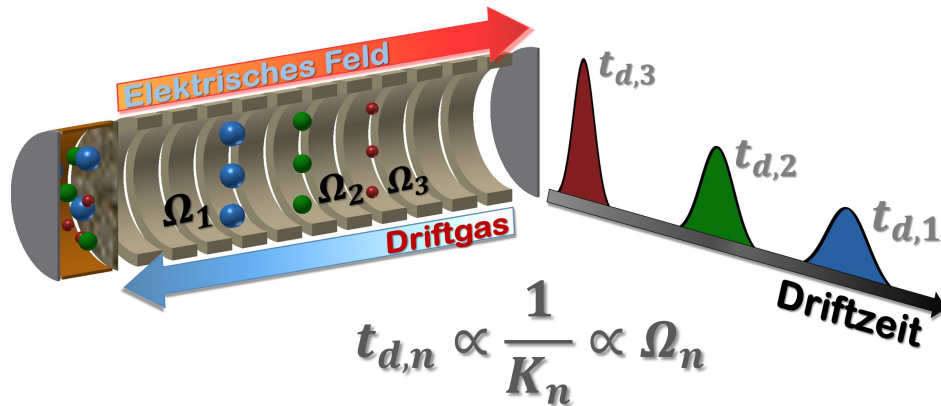


Abbildung 2.6.: Mechanismus der Trennung unterschiedlich großer Ionen in der IMS.

## 2.4. Trennmechanismus 2. Theoretische & experimentelle Grundlagen

---

### 2.4.1. Diffusion von Ionen in der Gasphase

Unter der Annahme, dass kein Temperaturgradient und kein elektrisches oder magnetisches Feld wirkt, sowie Coulomb-Abstoßungen vernachlässigbar sind, wird die Verteilung der Ionen einen Konzentrationsgradienten  $\nabla_c$  erzeugen. Folgend diesem Gradienten werden sich die Ionen von Regionen mit hoher Konzentration zu Regionen niedriger Konzentration bewegen. Diese Bewegung ist abhängig von dem Konzentrationsgefälle und wird mit dem Fick'schen Gesetz 2.67 beschrieben.

$$\vec{J} = -D\nabla_c \quad (2.67)$$

Der Vektor  $\vec{J}$  beschreibt die Ionenstromdichte entlang der Bewegungsrichtung, abhängig von einer Konstanten  $D$ , dem Diffusionskoeffizienten, sowie dem Konzentrationsgradienten, und kann als Produkt der Geschwindigkeit der Ionen  $v$  mit der Dichte der Ionen  $\rho_{\text{Ion}}$  angesehen werden.

$$\vec{J} = v \cdot \rho_{\text{Ion}} \quad (2.68)$$

Aus Gleichung 2.67 und 2.68 kann nun die Geschwindigkeit der Ionen in Abhängigkeit des Konzentrationsgradienten erhalten werden.

$$v = -\frac{D}{\rho_{\text{Ion}}}\nabla_c \quad (2.69)$$

Die Bewegung der Ionen erfolgt bis eine gleichmäßige Ionenverteilung vorliegt und demnach der Konzentrationsgradient den Wert Null annimmt.

### 2.4.2. Ionenbewegung in elektrischen Feldern

Wirkt ein schwaches gleichförmiges elektrisches Feld  $E = l_D/U_{\text{Drift}}$  abhängig von der Länge der Driftstrecke und dem angelegten Potential auf ein Ionenpaket, so wird dieses den Feldlinien folgen. Diese Bewegung überlagert die im vorherigen Abschnitt 2.4.1 dargestellte Diffusionsbewegung und hat eine Geschwindigkeit  $v_D = l_D/t_D$  abhängig vom angelegten elektrischen Feld.

$$v_D = KE \iff t_D = \frac{l_D^2}{KU_{\text{Drift}}} \quad (2.70)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $K$  wird Mobilitätskoeffizient genannt und ist abhängig von dem untersuchten Ion, dem verwendeten Gas und der Temperatur. Der Zusammenhang zwischen dem Mobilitätskoeffizient und dem Diffusionskoeffizienten ist durch die Einstein-Gleichung

$$K = \frac{q \cdot D}{kT} \quad (2.71)$$

mit der ionischen Ladung  $q = z \cdot e$ , Anzahl  $z$  der elektronischen Elementarladung  $e$ , und der Gastemperatur  $T$  definiert. Da beide Koeffizienten, Diffusionskoeffizient  $D$  und Ionenmobilität  $K^V$ , den Widerstand der neutralen Gasatmosphäre gegen die Bewegung der Ionen darstellen, sind beide Koeffizienten auch direkt proportional von einander abhängig.

### 2.4.3. Wechselwirkung der Ionen mit dem Driftgas

Bis zu diesem Zeitpunkt wurden die Wechselwirkungen der Ionen mit dem Driftgas vernachlässigt. Vor allem Stöße zwischen den Ionen mit dem neutralen Driftgas spielen eine große Rolle in der IMS. Bei jedem Stoß werden die Ionen von ihrer Flugbahn abgelenkt und Energie wird übertragen.

---

<sup>V</sup>Im weiteren Verlauf wird der Begriff Mobilität gleichbedeutend mit Ionenmobilität verwendet.

## 2.4. Trennmechanismus 2. Theoretische & experimentelle Grundlagen

Aus dieser Annahme heraus ist schon ersichtlich, dass die Größe der untersuchten Ionen und die Größe des verwendeten Gases einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Ionen haben werden. Revercomb *et al.* formulierte diesen Zusammenhang für Ionen im thermischen Gleichgewicht über die Mobilität  $K$ , die bei konstantem elektrischem Feld nach Gleichung 2.70 direkt proportional zur Geschwindigkeit des Ions  $v_d$  ist.

$$K = \frac{3q}{16N} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k T_{eff}}} \frac{1 + \alpha}{\Omega_D(T_{eff})} \quad (2.72)$$

Direkten Einfluss auf die Mobilität haben neben der effektiven Temperatur  $T_{eff}$  auch die reduzierte Masse  $\mu$  vom untersuchten Ion und verwendeten Driftgas sowie der Stoßquerschnitt in Abhängigkeit der effektiven Temperatur  $\Omega_D(T_{eff})$ .

Werden nun alle möglichen Ionen-Neutral-Kollisionen in Abhängigkeit der möglichen Ablenkungswinkel und Stoßenergien berücksichtigt, so kann nach dem Harte-Kugel-Modell der Stoßquerschnitt als Stoßintegral

$$\Omega_D(T_{eff}) = \frac{1}{2(kT_{eff})^3} \int_0^\infty e^{-E/kT_{eff}} E^2 Q_D(E) dE \quad (2.73)$$

$$\text{mit } Q_D(E) = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \Theta) I(\Theta) \sin \Theta d\Theta \quad (2.74)$$

beschrieben werden und analytisch zu

$$\Omega_D = \pi \cdot d^2 \quad (2.75)$$

gelöst werden. In dieser einfachen Annahme ist der Stoßquerschnitt von den Radien der Stoßpartner  $d$  abhängig und unabhängig von der Temperatur.<sup>84</sup>

Der Korrekturfaktor  $\alpha$  in Gleichung 2.72 kann nach Mason<sup>85</sup> als kleiner 0,02 angenommen werden. Im Experiment kann weiterhin die effektive Temperatur  $T_{eff}$  als Umgebungstemperatur genähert werden. Somit ergibt sich die Mobilität nach Gleichung 2.72 unter den gezeigten Annahmen vereinfacht zu:

$$K = \frac{3q}{16N} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k T}} \frac{1}{\Omega_D} \quad (2.76)$$

## 2. Theoretische & experimentelle Grundlagen 2.4. Trennmechanismus

---

Mit Gleichung 2.69 kann nun aus dem Experiment über die erhaltene Driftzeit  $t_D$  der Stoßquerschnitt  $\Omega_D$  und damit eine Aussage über die Größe der untersuchten ionischen Spezies gemacht werden. Trotz geringer Abweichungen von experimentellen Werten und der Vernachlässigung der Polarisierbarkeit des neutralen Driftgases, wird die Gleichung 2.76 überwiegend in der Literatur<sup>86,87</sup> und zur qualitativen Beschreibung der Ergebnisse verwendet, so auch in dieser Arbeit.

Um eine Vergleichbarkeit von Experimenten bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen zu schaffen wurde der Begriff der reduzierten Mobilität  $K_0$  eingeführt wobei die im Experiment erhaltene Mobilität auf Atmosphärendruck (in Torr) und 0 °C kalibriert wird:

$$K_0 = K \left( \frac{p}{760 \text{ Torr}} \right) \left( \frac{273,15 \text{ K}}{T} \right) . \quad (2.77)$$

### 2.4.4. Wechselwirkung der Ionen untereinander

In vielen Anwendungen und Lehrbüchern zur IMS werden die Ion-Ion Wechselwirkungen auf Grund von geringer Konzentration von  $\sim 10^5$  Ionen/cm<sup>3</sup> vernachlässigt.<sup>5,88,89</sup> Wird jedoch eine hohe Ionenkonzentration oder besser ein hoher Raumladungseffekt erwartet, so sind die Coulomb-Wechselwirkungen der Ionen nicht mehr vernachlässigbar. Eine erste Beschreibung lieferten bereits Mason und McDaniel<sup>88</sup> sowie Spangler<sup>90</sup> um 1990. Später beschäftigte sich Tolmachev *et al.*<sup>91</sup> mit einer mathematischen Beschreibung und einem experimentellem Nachweis.

Zur Beschreibung der ionischen Wechselwirkungen kann das Gauss'sche Gesetz der Elektrostatik herangezogen werden. Es beschreibt das elektrische Feld  $E_C$  induziert durch Raumladungseffekte am Rand einer radialen Ionenverteilung zu

$$E_C = \frac{qn_{ion}}{4\pi\epsilon_0 R_q^2} \quad (2.78)$$

## 2.4. Trennmechanismus 2. Theoretische & experimentelle Grundlagen

---

mit der Ionenkonzentration  $n_{ion}$  bei einem Radius  $R_q$  der Ionenwolke und der Vakuumpermittivität  $\epsilon_0$ . Die Veränderung des Radius mit der Zeit kann über das Differential

$$\frac{dR_q}{dt} = K \cdot E_c \quad (2.79)$$

zu

$$R_q(t) = \sqrt[3]{\frac{qn_{ion}K}{4\pi\epsilon_0} (t + t_0)} \quad (2.80)$$

mit der Integrationskonstante  $t_0$  ermittelt werden. Der Anfangsradius  $R_0$  zum Zeitpunkt  $t_0$  ist mit

$$t_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 R_0^3}{3qn_{ion}K} \quad (2.81)$$

gegeben.<sup>91</sup>

Zur Vernachlässigung der ionischen Wechselwirkung in Form von Abstoßungseffekten muss nun die durch das elektrische Feld  $E_C$  bedingte Geschwindigkeit der Ionen mit  $|v_{DC}|$  kleiner als die Diffusionsausbreitung mit der Zeit sein.<sup>90</sup>

$$KE_C \ll \frac{d\sqrt{2Dt}}{dt} \quad (2.82)$$

Spangler<sup>90</sup> zeigte an einer planaren Ionenwolke, dass der unter normalen IMS Bedingungen am Detektor gemessene Strom niedriger ist, als der theoretisch erwartete Wert, wenn Raumladungseffekte zu ionischen Wechselwirkungen in Form von Coulomb-Abstoßungen führen.

Ein weiterer Hinweis zur Vernachlässigung von Ion-Ion Abstoßungen bei normalen IMS Bedingungen wird im folgenden Abschnitt 2.5.1 nach der Einführung des Auflösungsvermögens dargestellt.

### 2.5. Das Auflösungsvermögen

Zur Bestimmung und theoretischen Vorhersage des Auflösungsvermögens  $R$  in der IMS gibt es mehrere Ansätze. Dabei kann ein chromatographischer oder ein massenspektrometrischer Ansatz gewählt werden.<sup>86</sup>

In diesem Abschnitt soll daher ausgehend von der anfänglichen Definition von Rokushika *et al.*<sup>86</sup> die späteren Erweiterungen von Watts und Wilders<sup>92</sup>, Spangler<sup>93</sup> und Kanu *et al.*<sup>94</sup> das Auflösungsvermögen dargestellt und die Einflussfaktoren beschrieben werden.

Bei der IMS handelt es sich um eine Trennmethode für Ionen unterschiedlicher Stoßquerschnitte.<sup>3</sup> Demnach kann zunächst zur Beschreibung der Güte eines Trennexperimentes ein chromatographischer Ansatz zur Beschreibung des Auflösungsvermögens  $R$  verwendet werden.<sup>86</sup> In Analogie zur theoretischen Bodenhöhe einer Chromatographiesäule bei einem longitudinalen Fluss kann zur Trennung zweier Signale das Auflösungsvermögen

$$R_{PP} = 2 \frac{t_{D2} - t_{D1}}{\omega_{H2} - \omega_{H1}} \quad (2.83)$$

mit der Differenz der Driftzeiten  $t_D$  und der FWHM  $\omega_H$  beschrieben werden.<sup>95</sup> Vorausgesetzt es bleibt eine Gauss-Signalförmigkeit erhalten. Sofern keine zwei gleichzeitig untersuchten Ionen zur Verfügung stehen, versagt jedoch der Ansatz aus Gleichung 2.83. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.7a gezeigt.

In der Massenspektrometrie kann das Auflösungsvermögen (vgl. Abbildung 2.7b) eines Signals mit<sup>86,95</sup>

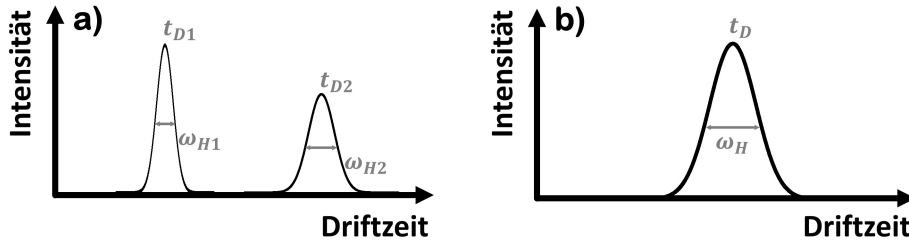
$$R = \frac{t_D}{\omega_H} \quad (2.84)$$

bestimmt werden. In der IMS wird die zuletzt definierte Version bevorzugt, auch wenn Gleichung 2.83 sich mit einem Proportionalitätsfaktor unter Verwendung einiger Annahmen in Gleichung 2.84 überführen lässt.

Es ist ersichtlich, dass das Auflösungsvermögen  $R$  unter Verwendung der Geschwindigkeit der Ionen nach Gleichung 2.69 auch von der Länge der Driftstrecke, dem angelegten Potential und der Mobilität nach

$$R = \frac{l_D^2}{\omega_H K U} \quad (2.85)$$

## 2.5. Auflösungsvermögen 2. Theoretische & experimentelle Grundlagen



**Abbildung 2.7.:** Darstellung der unterschiedlichen Definition des Auflösungsvermögens in Abhängigkeit der messbaren Parameter. a) Ansatz aus der Chromatographie nach theoretischer Bodenhöhe und b) Ansatz der Massenspektrometrie.

abhängig ist. Weiterhin ist ersichtlich, dass das Auflösungsvermögen mit einer Zunahme der Länge der Driftstrecke gesteigert werden kann. Im Umkehrschluss sollte das Auflösungsvermögen mit steigendem Potential über die Driftstrecke abnehmen. Diese Annahme ist jedoch falsch, da auch die FWHM stark vom Potential abhängig ist. Über einen gewissen Bereich kann sogar gesagt werden, dass das Auflösungsvermögen mit steigender Spannung steigt.<sup>94,96</sup>

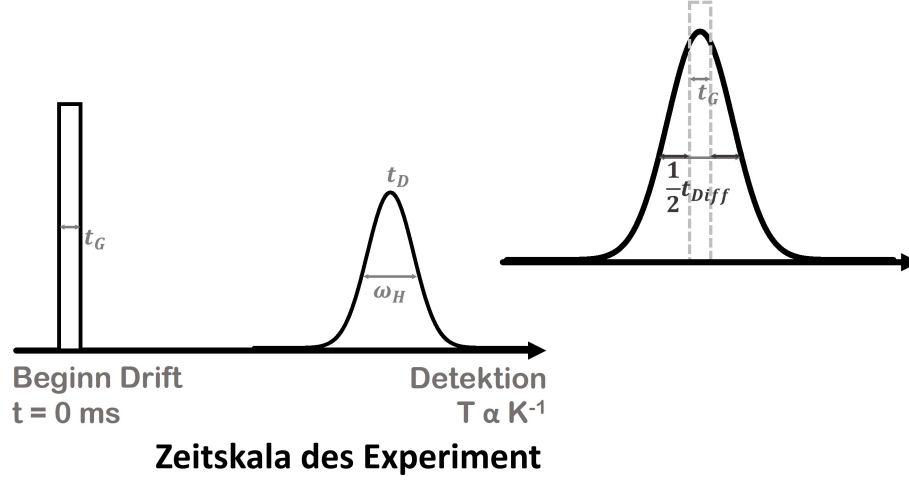
Bei konstanten experimentellen Bedingungen kann das Auflösungsvermögen nach Gleichung 2.85 nur von der FWHM abhängen. Mit steigender Signalbreite wird folglich das Auflösungsvermögen herabgesetzt.

Die resultierende Signalform am Detektor in Abhängigkeit der FWHM  $\omega_H$  unterliegt zwei Einflussfaktoren. Zum einen von der anfänglichen Peakform mit der FWHM  $t_G$  abhängig von der Zeit und Funktion, mit der die Ionen ins IMS überführt werden, zum anderen von dem angelegten Potential über dem Ionsationsraum sowie dessen Größe. Diese anfängliche Ionenwolke mit der zeitlichen Ausdehnung von  $t_G$  unterliegt des Weiteren nun der Diffusionsverbreiterung über die Driftstrecke mit der FWHM  $t_{Diff}$ .<sup>96</sup> Eine schematische Darstellung in Abhängigkeit der Zeitskala des Experiments ist in Abbildung 2.8 wiedergegeben.

$$\omega_H = \sqrt{t_G^2 + t_{Diff}^2} \quad (2.86)$$



## 2. Theoretische & experimentelle Grundlagen 2.5. Auflösungsvermögen



**Abbildung 2.8.:** Darstellung des zeitlichen Verlauf der Ausbreitung der Ionenwolke verdeutlicht am messbaren Signal in der IMS. Rechts dargestellt ist der Einfluss der einzelnen Faktoren auf die Signallbreite  $\omega_H$  von der zeitlichen Überführung der Ionen in IMS mit einer Zeit  $t_G$  und der Diffusion  $t_{Diff}$ .

Ausgehend von diesem Zusammenhang können einfache Verbesserungen gemacht werden um weitere räumliche, zeitliche und elektronische Effekte auf die Ionenwolke und damit auf das detektierte Signal zu berücksichtigen.

Wird eine infinitesimal schmale Ionenwolke zu Beginn der Driftstrecke betrachtet, so wird diese eine räumliche Ausbreitung  $\sigma_{Ort}$  in Abhängigkeit der Diffusionskonstante  $D$  unterliegen.

$$\sigma_{Ort} = \sqrt{2Dt_D} \quad (2.87)$$

In Abhängigkeit von  $\sigma_{Ort}$  kann nun ein Ausdruck für  $t_{Diff}$  formuliert werden. Unter Verwendung der Gleichungen 2.71 und 2.70 ergibt sich die räumliche Ausbreitung in Abhängigkeit von experimentellen Parametern zu

$$\sigma_{Ort} = \sqrt{\frac{2kT}{qV}} l_D \quad (2.88)$$

Als einfacher Zusammenhang zwischen der örtlichen und zeitlichen Ausbreitung der Ionenwolke gilt<sup>83</sup>

$$\frac{\sigma_{Ort}}{l_D} = \frac{\sigma_{Zeit}}{t_D} \quad (2.89)$$

## 2.5. Auflösungsvermögen 2. Theoretische & experimentelle Grundlagen

---

Für die Diffusionsverbreiterung kann unter Verwendung des einfachen Zusammenhangs zwischen Standardabweichung  $\sigma_{Zeit}$  und Halbwertsbreite  $t_{Diff}$  von

$$t_{Diff} = \sqrt{8 \ln 2} \sigma_{Zeit} \quad (2.90)$$

aus Gleichung 2.89

$$t_{Diff} = \sqrt{\frac{16 \ln 2}{qV} kT} t_D \quad (2.91)$$

erhalten werden. Als resultierender Modelausdruck für die gemessene FWHM kann Gleichung 2.86 in quadratischer Form

$$\omega_H^2 = t_G^2 + \frac{16 \ln 2}{qV} kT t_D^2 \quad (2.92)$$

direkt in Abhängigkeit der Driftzeit formuliert werden.<sup>83,86,95</sup>

Weitere Effekte auf das Auflösungsvermögen können ein inhomogenes elektrisches Feld, undefinierte Gasströme und Ion-Ion-Abstoßung während des Drifts der Ionen zum Detektor haben. Da alle vorgestellten Messungen in dieser Arbeit vergleichend an einem Aufbau durchgeführt werden, sind diese Effekte jedoch als konstant anzunehmen und demnach kann sich an dieser Stelle auf weitere Verbesserungen von Gleichung 2.92 verzichtet werden, so dass sich das Auflösungsvermögen zu

$$R = \frac{t_D}{\sqrt{t_G^2 + \frac{16 \ln 2}{qV} kT t_D^2}} \quad (2.93)$$

ergibt.<sup>94</sup>

## 2. Theoretische & experimentelle Grundlagen 2.5. Auflösungsvermögen

### 2.5.1. Der Einfluss ionischer Wechselwirkungen

Bereits in Abschnitt 2.4.4 und Gleichung 2.82 wurde der Einfluss der ionischen Wechselwirkungen und die resultierende Auswirkung auf die Ionenverteilung gegen die Diffusionsverbreiterung dargestellt. Bezogen auf das Auflösungsvermögen, eine direkt aus den Driftspektren ablesbare Größe, kann analog

$$R_{Coul} > R_{Diff} \quad (2.94)$$

mit dem Auflösungsvermögen bedingt durch ionische Wechselwirkungen  $R_{Coul}$  und dem diffusionskontrollierten Auflösungsvermögen  $R_{Diff}$  nach Gleichung 2.91 formuliert werden.<sup>92</sup>

Das Auflösungsvermögen in Abhängigkeit der ionischen Wechselwirkung kann aus dem Verhältnis

$$R_{Coul} = \frac{L}{2C_S R_q(t)} = \frac{L}{C_S} \left( \frac{\pi \epsilon_0}{6q n_{ion} K t} \right)^{1/3} \quad (2.95)$$

mit dem Faktor  $C_S = 2^{-0,5}$  als FWHM der radialen Verteilungsfunktion formuliert werden. Dabei kann  $t_0$  aus Gleichung 2.80 bei kleinen Ionisationszeiten im Vergleich zur Driftzeit vernachlässigt werden.<sup>91</sup>

Unter Verwendung der Einstein-Beziehung 2.71 kann das Auflösungsvermögen  $R_{Coul}$  aus experimentellen Parametern theoretisch bestimmt werden.

$$R_{Coul} = \frac{1}{C_S} \left( \frac{\pi \epsilon_0 L U}{6q n_{ion}} \right)^{1/3} \quad (2.96)$$

Für typische Parameter in der IMS mit einem elektrischen Feld über die Driftstrecke von 250 V/cm mit einer Temperatur von 298 K und 10000 Elementarladungen, durch einfach geladene Ionen verursacht, ergibt sich

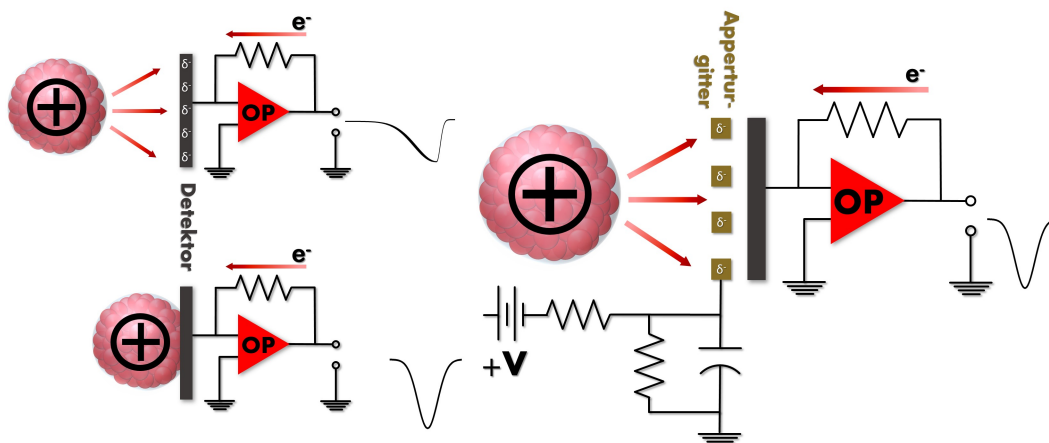
$$R_{Coul} \approx 126 \quad \text{und} \quad (2.97)$$

$$R_{Diff} \approx 93 \quad . \quad (2.98)$$

Somit gilt die Ungleichung 2.94. Es wird so ein zusätzlicher Hinweis zu den in Abschnitt 2.4.4 gemachten Aussagen zur Vernachlässigung der Coulomb-Abstoßung der Ionen beim Drift durch das IMS gefunden.

### 2.6. Detektion der Ionen

Bei Atmosphärenbedingungen werden in der Regel zum Nachweis von elektrischen Ladungen Faraday-Detektoren (FC, *Faraday Cup*) eingesetzt, wobei der gemessene Strom mit einem Operationsverstärker verstärkt wird.<sup>22</sup> Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.9 mit einer sich nähernden Ionenwolke positiver Ladung gezeigt. In diesem Abschnitt soll der Prozess der Signalerzeugung erklärt werden, um mögliche Einflüsse auf das Auflösungsvermögen und die Empfindlichkeit für die hier vorgestellten Experimente zu erörtern. Der in diesem Abschnitt vorgestellte Sachverhalt bezieht sich im Wesentlichen auf theoretische Untersuchungen von Spangler.<sup>93</sup>



**Abbildung 2.9.:** Ankunft einer Ionenwolke am Detektor ohne Aperturgitter (links) und das erhaltene Signal. Rechts die Auswirkung eines Aperturgitters auf die Detektion.<sup>93</sup>

Erreicht eine Ionenwolke den FC so induziert bereits das elektrostatische Feld einen imaginären messbaren Strom  $\delta^-$  (Abbildung 2.9 links) am Detektor. Erreicht nun die Ionenwolke den FC so wird ein zusätzlicher Strom gemessen, der den induzierten Strom überlagert. Auf der Zeitachse des Experiments sollte so ein asymmetrisches Gaussprofil zu kurzen Driftzeiten, auch Fronting genannt, als Messsignal beobachtet werden.

## 2. Theoretische & experimentelle Grundlagen 2.6. Detektion der Ionen

Wird nun ein sogenanntes Aperturgitter mit einem kapazitiven Widerstand dem FC vorgeschaltet (Abbildung 2.9 rechts), kann die ankommende Ionenwolke keinen Strom am FC induzieren. Der vorgeschaltete kapazitative Widerstand wird auch als Hochpassfilter (gegen Erde) bezeichnet. Folglich wird am FC und dem OP nur die ankommende Ionenwolke als Strom gemessen.

Der am FC gemessene Strom ist direkt abhängig von der Ionenkonzentration  $n(r, l, t)$ , die durch die Driftröhre transmittiert wird. Für die Ausbreitung der Ionenwolke entlang der Achse des IMS ( $r = 0$ ) wird

$$n(0, l, t) = \mp \frac{n_0}{2} e^{(\langle \alpha \rangle - k_1^-)t} \left( 1 - e^{-\frac{r_0^2}{4D_T t}} \right) \left( \operatorname{erf} \left( \frac{l - v_d t}{2\sqrt{D_L t}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{l - v_d t \mp v_d t g}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right) \quad (2.99)$$

erhalten. Die Ionenkonzentration bezogen auf den Ort  $l$  und der Zeit  $t$ , gemessen ab der Driftzeit vom Einlassgitter der Ionenquelle (vgl. Abbildung 2.1 und die entsprechenden experimentellen Abschnitte) mit  $l = 0$ , ist abhängig von der Anfangskonzentration  $n_0$  sowie der Pulsbreite des Extraktionspulses in der Ionenquelle  $t_g$ . Weiterhin gehen die Driftgeschwindigkeit der Ionen  $v_d$ , der longitudinale und transversale Diffusionskoeffizient  $D_L$  und  $D_T$ , der Radius des Driftrohrs  $r_0$  und die Bildungs- sowie Abklingratenkonstante  $\langle \alpha \rangle$  bzw.  $k_1^-$  der Ionenspezies während des Drifts ein. Das Vorzeichen  $\mp$  ist abhängig von der gewählten Flanke des Triggersignals zur Synchronisierung der Extraktion und Datenaufzeichnung.

Unter der Annahme, dass während des Weges der Ionen durch die Driftstrecke keine Umwandlung oder Verluste der untersuchten Ionenspezies stattfinden und damit einen direkten Einfluss auf die Form der Ionenwolke hätte sowie die Driftzeit bis zum FC mit  $t_{max}$  beschrieben wird, kann die Ionenkonzentration am Detektor zu

$$n_{max}(0, l, t) \simeq n_0 \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{v_d t g}{4\sqrt{D_L t_{max}}} \right) \quad (2.100)$$

$$\text{mit } t_{max} \simeq q \frac{l}{v_d} \pm \frac{t_g}{2} \quad (2.101)$$

bestimmt werden. Es ist eine Abhängigkeit von der Anfangskonzentration und der Extraktionspulslänge für Ionen gleicher Spezies bei gleichen experimentellen Bedingungen gegeben. Kanu *et al.*<sup>94</sup> konnte dies experimentell nachweisen.



### 3. Untersuchungen an einem Eigenbau-IMS

Für einen Vergleich der drei beschriebenen Ionisationsmethoden APCI, APLI und LTP wurde ein am Institut gefertigtes IMS<sup>VI</sup> verwendet, welches zum Teil schon in Arbeiten des Arbeitskreises bei Rowold und Raupers vorgestellt wurde.<sup>22,46</sup>

In diesem Teil wird zunächst das verwendete IMS allgemein eingeführt, bevor eine Beschreibung der Aufbauten der verwendeten Quellen mit gleichzeitiger Darstellung der erhaltenen Driftzeitspektren folgt. Im Anschluss werden die Ergebnisse mit Bezug zur Theorie der Ionisationsmethoden und der IMS diskutiert.

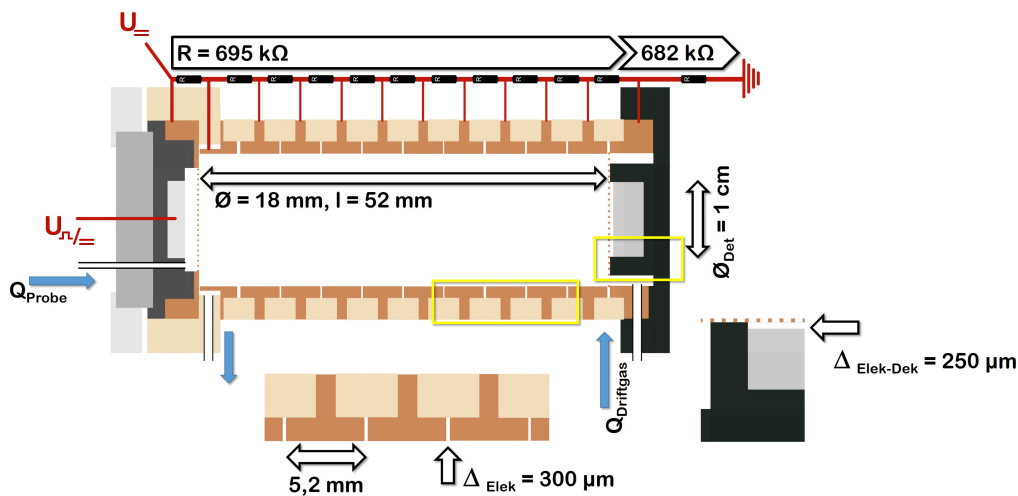
---

<sup>VI</sup>Institut für Physikalischen Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Feinmechaniker Werkstatt, Leitung Herr Claus-Dieter Will

### 3.1. Allgemeiner Aufbau des Experiments

Das verwendete IMS ist schematisch in Abbildung 3.1 gezeigt und wurde am Institut gefertigt. Es besteht aus 11 ringförmigen Kupferelektroden einer Breite von 5,2 mm mit einem Innendurchmesser von 18 mm und einem Abstand von 0,3 mm zueinander. Der Abstand der letzten Elektrode zum Detektor beträgt 0,25 mm. Es ergibt sich eine Driftstrecke von 52 mm. Das Potentialgefälle wird über eine Anordnung von Widerständen erreicht, wobei der letzte Widerstand mit einem etwas geringeren Widerstand gegen Erde geschaltet wird.

Zwischen den Elektroden 1 bis 11 (gezählt von der Ionenquelle) liegt ein Widerstand von jeweils 695 kOhm an. Das Potential der letzten Elektrode fließt über einen Widerstand von 682 kOhm ab. In Kombination mit den T-förmigen Kupferelektroden kann durch die Widerstandskaskade von einem homogenen elektrischen Feld innerhalb des IMS ausgegangen werden.



**Abbildung 3.1.:** Schematischer Aufbau des verwendeten selbst gebauten IMS mit der später beschriebenen APCI Quelle. Die einzelnen Spezifikationen können der Abbildung entnommen werden.



Eine genaue Beschreibung der Ionenquellen für APCI, APLI und Ionisierung mittels LTP sowie die entsprechende Gaszuführung wird in drei separaten Abschnitten im Anschluss erfolgen (siehe Abschnitt 3.2, 3.3 und 3.4).

Für erste APCI Messungen werden alle Spannungen über eine *IMS5000* Steuereinheit (*Dräger Safety AG & Co. KGaA*, Deutschland) erhalten (in Abbildung 3.2 in roter Farbe links vom Detektor und in den Spektren mit "IMS5000" markiert).

Für weiterführende Messungen unter APCI-, APLI- und LTP-Bedingungen wird die *IMS5000*-Einheit gegen 3 Netzteile getauscht, wobei gleichförmige und gepulste Potentiale realisiert werden können. Das Potential der Ionenquelle wird über zwei Netzteile (*FuG HCN 140-3500* und *HCN 140-6500*, *FuG Elektronik GmbH*, Deutschland) verbunden mit einem Hochspannungsschalter (*HTS 41-06-GSM*, *Behlke Power Electronics GmbH*, Deutschland) und zeitlicher Steuerung über einen *Delaygenerator* (*DG535*, *Stanford Research Systems, Inc.*, USA) bereitgestellt. Dabei wird eine zeitliche Synchronisation des Experiments jeweils über Transistor-Transistor-Logik Signale (TTL Signal) realisiert.

Ein weiteres Netzteil (*FuG HCP 140-3500*, *FuG Elektronik GmbH*, Deutschland) kontrolliert das Potential über die Driftstrecke (Für APCI in Abbildung 3.2 in roter Farbe rechts vom Detektor und im Spektrum mit "Extern" bezeichnet). Die genaue Realisierung der zeitlichen und elektronischen Ansteuerung kann den Abbildungen der einzelnen Ionenquelle in roter Farbe entnommen werden.

Die erzeugten und durch das IMS separierten Ionen werden über einen Faraday-Becher mit einem Durchmesser von 1 cm detektiert und mit einem Verstärker (Operationsverstärker, OP; *FEMTO Messtechnik GmbH*, Deutschland), der *IMS5000*-Steuereinheit vorgeschaltet, über ein Speicheroszilloskop (*Waverunner 6051*, *LE-CROY*, USA) aufgenommen. In der Regel werden 57 bis 101 Einzelspektren intern im Speicheroszilloskop gemittelt und als Spektrum zur späteren Auswertung mit *Origin* (*Origin 9.0*, *OriginLab Corporation*, USA) als Text-Datei gespeichert.

## 3.2. APCI

Ausgehend vom experimentellen Aufbau und dessen Beschreibung sollen anschließend die mit dieser Technik erhaltenen Messergebnisse vorgestellt werden.

## 3.2.1. Der experimentelle Aufbau

Zur Ionisierung dient eine  $^3\text{H}$ -Quelle ( $\varnothing = 10 \text{ mm}$ ) mit 50 MBq bezogen auf das Jahr 2004. Die Aktivität während des Messzeitraums ergibt sich nach Abschnitt 2.1.2.1 mit Gleichung 2.30 zu 31,1 MBq.

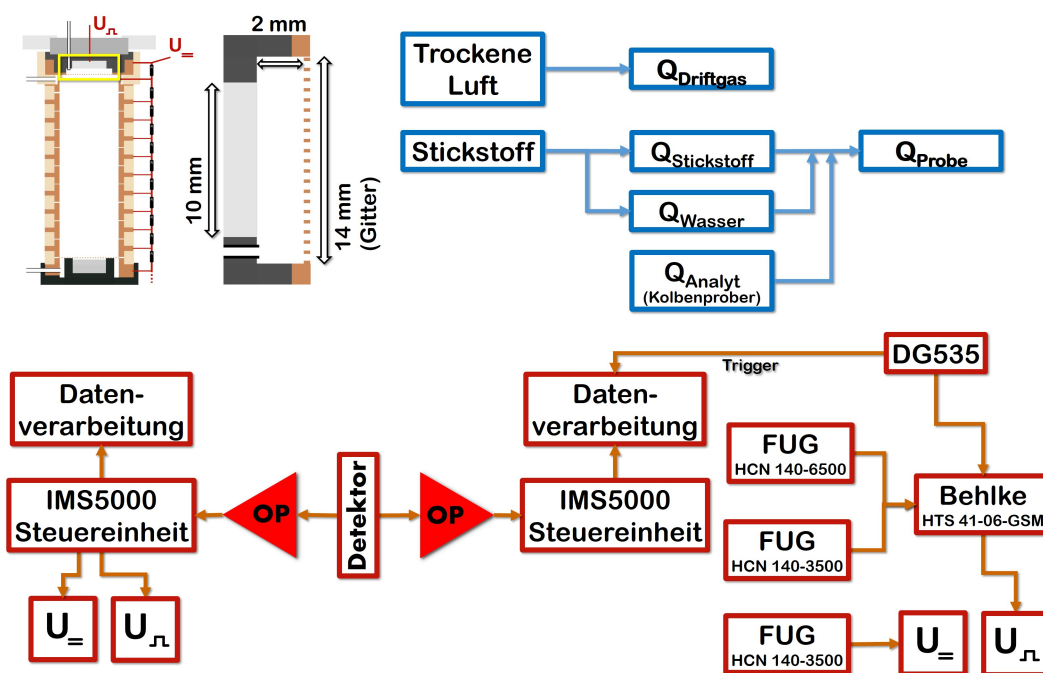


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau der Ionenquelle (oben links), der Gaszufuhr (oben rechts in blauer Farbe) und ausgehend vom Detektor die unterschiedliche Realisierung der elektronischen und zeitlichen Ansteuerung (unten in roter Farbe).

Das Ionisationsvolumen kann über einen Zylinder ( $r = 10 \text{ mm}$ ,  $h = 2 \text{ mm}$ ) mit einem Volumen von  $307,88 \text{ mm}^3$  beschrieben werden und ist schematisch in Abbildung 3.2 oben links dargestellt.

Die Probenzufuhr kann der Abbildung 3.2 (in blauer Farbe) entnommen werden und erfolgt über zwei Massenflussregler (MFC, *Mass Flow Controller*; *MF1*, *MKS Instruments, Inc.*, USA) sowie einer Spritzenpumpe (*KDS-100-CE*, *kdScientific*, USA). Es wird ein feuchter Stickstoffgasstrom erzeugt, dem eine flüssige Probe beigemischt wird. Das Driftgas wird über einen weiteren MFC (*MF1*, *MKS Instruments, Inc.*, USA) mit trockener Luft bereit gestellt. Für die hier vorgestellten Messungen werden die in Tabelle 3.1 angegebenen Einstellungen gewählt.

**Tabelle 3.1.:** Experimentelle Parameter für die in Abbildung 3.3 dargestellten Ergebnisse gemessen am Eigenbau-IMS unter APCI Bedingungen.

	IMS5000	Extern
$U_{\text{Ionenquelle(Accu)}} / \text{V}$	2000	3347
$U_{\text{Ionenquelle(Puls)}} / \text{V}$	2400	3500
$\vec{E}_{\text{Ionenquelle}} / \text{V/cm}$	2000	750
$t_{\text{G}} / \mu\text{s}$	72	400
$f / \text{Hz}$	20	20
$U_{\text{Drift}} / \text{V}$	2000	3350
$\vec{E}_{\text{Drift}} / \text{V/cm}$	385	664
$Q_{\text{N}_2} / \text{mL/min}$	50	50
$Q_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mL/min}$	25	25
$Q_{\text{Analyt}}^a / \mu\text{L/h}$	125	125
$Q_{\text{Drift}} / \text{mL/min}$	75	75

<sup>a</sup> Eine Angabe der Konzentrationen der Analyten kann dem Anhang A.2 entnommen werden.

Die verwendeten Chemikalien (Aceton, Anisol und Benzaldehyd<sup>VII</sup>) wurden von *Sigma-Aldrich* mit einer Reinheit von 95 bis 99 % bezogen und werden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Vor jeder Messung wird die Spritzenpumpe 3-mal mit Aceton und anschließend 3-mal mit dem zu vermessenden Analyten gespült.

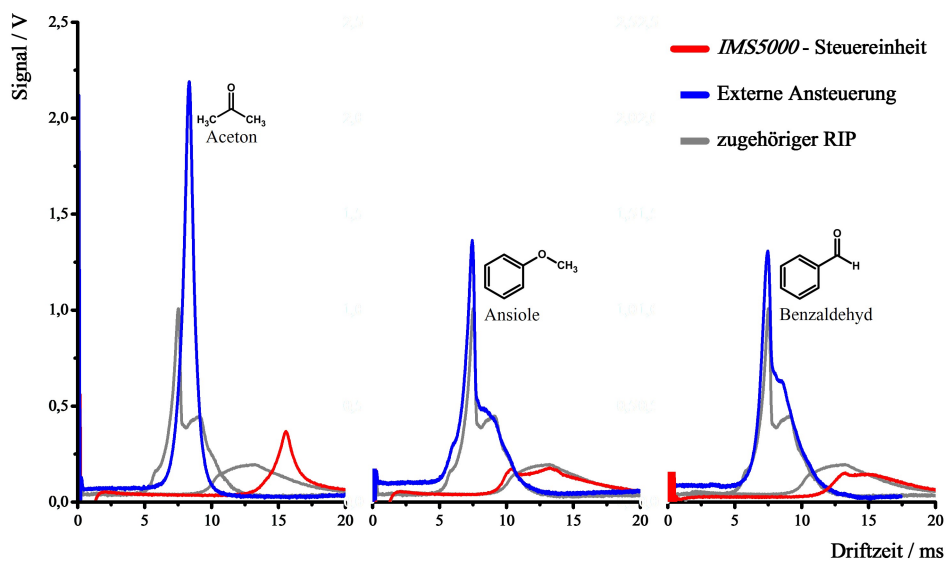
Vor der Aufnahme eines Spektrums wird das System bei Messbedingungen 5 bis 10 min betrieben. Jedes Spektrum besteht aus 57 Einzelmessungen und wird als gemittelttes Spektrum vom Speicheroszilloskop ausgegeben.

---

<sup>VII</sup>Im Weiteren soll Benzaldehyd mit BA abgekürzt werden.

## 3.2.2. Messergebnisse

Die erhaltenen und in Abbildung 3.3 dargestellten Spektren zeigen ein der Theorie folgendes Verhalten. So lassen sich Zusammenhänge zwischen Driftzeit einer ionischen Spezies und angelegtem elektrischen Feld nach Gleichung 2.70 und die daraus resultierenden Effekte auf Messgrößen wie Mobilität und Auflösungsvermögen nachvollziehen und diskutieren. Eine genauere Betrachtung dazu wird im Abschnitt 3.2.2.1 erfolgen, bevor die Effekte der Probenzufuhr und weitere experimentelle Fehlerquellen am Ende des Abschnittes diskutiert werden.



**Abbildung 3.3.:** Experimentelle Ergebnisse der APCI Messungen am Eigenbau-IMS. Vergleichend sind die Driftzeitspektren bei unterschiedlicher Ansteuerung mit *IMS5000*-Steereinheit und über eine Schaltung nach 3.2 mit "Externe Ansteuerung" bezeichnet dargestellt. Eine genaue Beschreibung wird auf Seite 49 gegeben. Die experimentellen Parameter können Tabelle 3.1 entnommen werden.

### 3.2.2.1. Auswirkung der Änderung des elektrischen Feldes

Die dargestellten vergleichenden Messungen wurden zum einen mit der Ansteuerung über die *IMS5000*-Steuereinheit realisiert, die ein Ausgangspotential für die Driftstrecke von 2000 V bereitstellt. Zum anderen wurde die selbst aufgebaute Ansteuerung für das Experiment mit einem hier angelegtem Potential von 3350 V an der Driftstrecke verwendet (in Abbildungen, Tabellen und Formeln mit "Extern" bezeichnet). Eine Änderung der Spannung über die Driftstrecke von 2000 V auf 3350 V wurde vorgenommen, um Signale mit einer möglichst geringen FWHM unberücksichtigt des Auflösungsvermögens und einer hohen Intensität zu erhalten. Der eintretende Effekt kann Abbildung 3.3 entnommen werden.

Bei gleichen experimentellen Bedingungen, wie Länge des verwendeten IMS, Analyt, Temperatur und Druck, ist die Driftzeit  $t_D$  antiproportional abhängig zur angelegten Spannung (vgl. Gleichung 2.70).

Die Berechnung der Mobilitäten aus den erhaltenen Driftzeitspektren in Abbildung 3.3 sollen exemplarisch für Aceton durchgeführt werden. Eine Zusammenfassung aller bestimmten Werte findet sich im Anschluss in Tabelle 3.2.

Die Mobilität kann ausgehend von Gleichung 2.70 umgestellt zu  $K$  unter Verwendung der experimentellen Parameter aus Tabelle 3.1 berechnet werden.

$$K_{\text{Aceton}}(\text{IMS5000}) = \frac{(5,2 \text{ cm})^2}{15,56 \text{ ms} \cdot 2000 \text{ V}} = 0,87 \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}} \quad (3.1)$$

$$K_{\text{Aceton}}(\text{Extern}) = \frac{(5,2 \text{ cm})^2}{8,33 \text{ ms} \cdot 3350 \text{ V}} = 0,97 \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}} \quad (3.2)$$

Die reduzierten Mobilitäten berechnen sich nach Gleichung 2.77 für Atmosphärendruck von 760 Torr und einer Temperatur von 20 °C und sollen weiterhin exemplarisch für Aceton<sub>Extern</sub> in Gleichung 3.3 berechnet werden.

$$K_{0, \text{Aceton}}^*(\text{Extern}) = 0,97 \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}} \left( \frac{760 \text{ Torr}}{760 \text{ Torr}} \right) \left( \frac{273,15 \text{ K}}{293,15 \text{ K}} \right) = 0,9 \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}} \quad (3.3)$$

Die direkt aus Gleichung 2.77 bestimmten reduzierten Mobilitäten werden im Verlauf dieser Arbeit mit  $K_0^*$  gekennzeichnet.

Ein Vergleich zu den in der Literatur wiedergegebenen Daten ist schwierig, denn die Mobilität von Aceton ändert sich stark mit der vorgegebenen Konzentration.<sup>97</sup> So

kann auch hier der gemessene Unterschied der Mobilität von ~10% bei unterschiedlicher Ansteuerung des IMS auf diesen Sachverhalt bezogen werden. Zusätzlich sind Einflüsse des verwendeten Aufbaus (IMS-Design und Probenzufuhr) sowie das verminderte Auflösungsvermögen bedingt durch die längere Extraktionszeit  $t_G$  der Ionen aus der Ionenquelle nicht auszuschließen.

Unter Berücksichtigung dieser experimentellen Mängel bietet sich zum Vergleich der erhaltenen Werte mit der Literatur eine alternative übliche Bestimmung der reduzierten Mobilitäten nach Eiceman und Karpas<sup>5</sup> an. Ausgehend von Gleichung 2.70 ist das Produkt der (reduzierten) Mobilität  $K$  und der Driftzeit der Ionen  $t_D$  konstant, beziehungsweise nur von den veränderlichen experimentellen Parametern (Länge und Spannung über der Driftstrecke) abhängig. Werden diese Parameter beibehalten, muss für jedes Produkt aus Driftzeit und Mobilität der gleiche Wert erhalten werden. So kann für jede erhaltene Driftzeit eines Analyten die Mobilität bezogen auf den RIP angegeben werden.

$$K_{0, \text{Analyt}} \cdot t_{D, \text{Analyt}} = \frac{l_D^2}{V} = K_{0, \text{RIP}} \cdot t_{D, \text{RIP}} \quad (3.4)$$

$$K_{0, \text{Analyt}} = \frac{K_{0, \text{RIP}} \cdot t_{D, \text{RIP}}}{t_{D, \text{Analyt}}} \quad (3.5)$$

Als entsprechender Wert für die reduzierte Mobilität wird hier der literaturbekannte Wert bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen, einschließlich Temperatur, Druck und Länge des IMS, von  $2,07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  verwendet.<sup>98</sup> Exemplarisch soll hier wieder eine Bestimmung für Aceton bei Verwendung von 3350 V über der Driftstrecke stattfinden. Alle so bestimmten Werte werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit  $K_{0, \text{Analyt}}$  angegeben. Weitere Werte sind Tabelle 3.2 zu entnehmen.

$$K_{0, \text{Aceton (Extern)}} = \frac{t_{D, \text{RIP}}}{t_{D, \text{Analyt}}} \cdot K_{0, \text{RIP}} \quad (3.6)$$

$$K_{0, \text{Aceton (Extern)}} = \frac{7,44 \text{ ms}}{8,33 \text{ ms}} \cdot 2,07 \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}} = 1,85 \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}} \quad (3.7)$$

Unter Ausschluss experimenteller Fehler auf die Driftzeiten (zum Beispiel eine Inhomogenität des elektrischen Feldes oder turbulente Driftgasflüsse) und die Abhängigkeit der Zusammensetzung des RIPs von Feuchte, Temperatur und Druck können hier Werte für die reduzierte Mobilität erhalten werden, die nahe der Literatur liegen. Die Abweichungen von den Literaturwerten liegen für alle Substanzen unter 5 %.

**Tabelle 3.2.:** Messergebnisse für die in Abbildung 3.3 dargestellten Driftzeitspektren unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 3.1.

	$t_D$ [ms]	$K$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}\right]$	$K_0^*$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}\right]$	$K_0$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}\right]$	$K_{0, Lit}$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}\right]$	$\Delta(K_0)$ [%]
RIP <sub>IMS5000</sub>	13,22	1,02	0,95		2,07 (Luft, RT) <sup>a,98</sup>	
RIP <sub>Extern</sub>	7,52	1,07	1,00		2,07	
Aceton <sub>IMS5000</sub>	15,56	0,87	0,81	1,76	1,79 (Luft, RT) <sup>a,98</sup>	1,14
Aceton <sub>Extern</sub>	8,33	0,97	0,90	1,85	1,79	3,24
Anisol <sub>IMS5000</sub>	10,36	1,31	1,22	2,64	n. V.	
	13,28	1,02	0,95	2,06	n.V.	
Anisol <sub>Extern</sub>	7,44	1,08	1,01	2,09	n.V.	
	8,66	0,93	0,87	1,79		
BA <sub>IMS5000</sub>	13,15	1,03	0,96	2,08	2,03 (N <sub>2</sub> , 150 °C) <sup>99</sup>	2,40
	15,22	0,89	0,83	1,79	1,84	2,79
BA <sub>Extern</sub>	7,47	1,08	1,01	2,08	2,03 (N <sub>2</sub> , 150 °C) <sup>30</sup>	2,40
	8,41	0,96	0,89	1,85	1,84	0,54

<sup>a</sup> RT: Raumtemperatur, der Quelle ist keine Temperaturangabe zu entnehmen.

Zusätzlich kann festgestellt werden, dass die nach Gleichung 2.77 bestimmten Werte der reduzierten Mobilität  $K_0^*$  um ca. das Zweifache von dem Wert  $K_0$ , der nach interner Kalibrierung auf den RIP nach Eiceman und Karpas<sup>5</sup> erhalten wurde, abweichen. Eine Erklärung für dieses Verhalten des Experiments kann in den wirkenden elektrischen Feldern gesucht werden. Das von außen angelegte Feld muss nicht dem im Inneren der Driftröhre entsprechen, was nicht in Gleichung 2.77 berücksichtigt wird und von außen nicht bestimmt werden kann. Weiterhin sind fehlerhafte Lötstellen und Widerstände bei diesem Aufbau nicht auszuschließen, was weiterhin einen negativen Effekt auf die Ionenwolke und damit die Driftzeit durch ein inhomogenes elektrischen Feld haben kann.



Trotz all dieser experimentellen Unsicherheiten ergeben sich für alle auf den RIP kalibrierten reduzierte Mobilität  $K_0$  Werte, die im Bereich der Literatur liegen. Für weitere Experimente ist daher von einer Vergleichbarkeit zur Literatur auszugehen.

Weiterhin sei noch der Einfluss der Abzugspulslänge  $t_G$  auf das erhaltene Driftzeitpektrum gezeigt. Dazu sei an dieser Stelle erneut das Auflösungsvermögen  $R$  aus den experimentellen Daten des Acetons nach Gleichung 2.84 bestimmt.

$$R_{\text{Aceton}}(\text{IMS5000}) = \frac{15,56 \text{ ms}}{1,34 \text{ ms}} = 11,61 \quad (3.8)$$

$$R_{\text{Aceton}}(\text{Extern}) = \frac{8,33 \text{ ms}}{0,84 \text{ ms}} = 9,92 \quad (3.9)$$

Die erhaltenen Werte entsprechen der Erwartung nach Gleichung 2.93 und den Beschreibungen von Kanu *et al.*<sup>94</sup>. Mit steigender Abzugspulslänge sinkt das Auflösungsvermögen. Bei den Messungen mit der *IMS5000*-Steuereinheit wird eine Abzugspulslänge von 72  $\mu\text{s}$  verwendet, während bei der externen Ansteuerung eine Zeit von 400  $\mu\text{s}$  verwendet wird. Die erhaltenen Werte für das Auflösungsvermögen sinken dementsprechend von 11,61 für die unter der *IMS5000*-Steuereinheit erhaltenen Spektren auf 9,92.

Für die aromatischen Verbindungen ist eine vergleichbare Bestimmung nicht ohne Weiteres möglich, da mehrere ionische Spezies, mindestens zwei, erhalten werden. Vor allem für die unter Verwendung der *IMS5000*-Steuereinheit erhaltenen Driftzeitpektren kann diese Beobachtung belegt werden. Diese Spektren weisen eine Struktur auf, die nur durch ionische Spezies mit unterschiedlicher Driftzeit und somit durch unterschiedliche Mobilitäten beziehungsweise Stoßquerschnitte zustande kommen kann. Als eine mögliche Ursache können sowohl stabile Ion-Molekül- als auch Ion-Ion-Cluster der aromatischen Systeme untereinander angeführt werden. Weiterhin wäre auch eine nicht vollständige Umsetzung des RIP möglich, wodurch ein Summensignal erzeugt aus dem Signal des Analyten und des RIP erhalten wird. Eine genaue Erklärung kann zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht gegeben werden. Durch die Erhöhung des elektrischen Feldes über die Driftstrecke ändert sich die Struktur der deutlich erkennbaren Signale. Das zu späteren Driftzeiten beobachtete Signal im Driftzeitpektrum geht über in die Flanke des Hauptsignals, welches

nun deutlich bei der externen Ansteuerung erkennbar ist. So kann das ausgeprägte Tailing der Signale der Driftzeitspektren von Anisol und BA erklärt werden. Da der zweite Peak in das Tailing übergeht ist eine Berechnung der zugehörigen Mobilität erschwert. Die entsprechenden Werte sind daher in grauer Farbe in Tabelle 3.2 wiedergeben. Die ähnlichen Mobilitäten von Anisol und BA können auf vergleichbar große Strukturen und damit auf vergleichbare Stoßquerschnitte zurück geführt werden. Auch eine Verunreinigung untereinander ist nicht auszuschließen.

Der Vollständigkeit halber soll hier noch das Auflösungsvermögen der dominierenden ionischen Spezies direkt aus den Driftzeitspektren bestimmt werden. Die entsprechenden Parameter können Tabelle B.1 entnommen werden. Die angegebenen Werte beziehen sich auf das im Spektrum sichtbare Signal. Einflüsse auf dessen Form durch weitere ionische Spezies sind erst unterhalb der FWHM zu beobachten.

$$R_{\text{Anisol}}(\text{Extern}) = \frac{7,44 \text{ ms}}{0,71 \text{ ms}} = 10,48 \quad (3.10)$$

$$R_{\text{BA}}(\text{Extern}) = \frac{7,47 \text{ ms}}{0,86 \text{ ms}} = 8,69 \quad (3.11)$$

Der hier verwendete experimentelle Aufbau zeigt im Vergleich zu den in der Literatur bekannten und kommerziell erwerblichen IMS Aufbauten einige Schwächen, die nicht unerwähnt bleiben sollen.

Die Probenzufuhr mit der Verwendung einer Spritzenpumpe ist für schwerflüchtige Proben, wie Anisol oder BA, nicht geeignet, da die zugeführte Probenmenge im Bezug auf die Durchführung des Experiments nicht vollständig verdampfen kann. So können Feedbackeffekte unter den Messungen auftreten. Dadurch können auch die vermuteten Signalähnlichkeiten von Anisol und BA erklärt werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich um eine experimentelle Durchführung und fortschreitende instrumentelle Entwicklung handelt.

Reinigungseffekte durch Unterdruck, wie bei evakuierten Massenspektrometern oder bei vermindertem Druck arbeitenden kommerzielle oder evakuierbaren IMS, sind nicht vorhanden. So können sich zum Beispiel Analytmoleküle und sonstige Verunreinigungen in der Apparatur absetzen und nur schwer entfernt werden.

Die Konstruktionsweise des Eigenbau-IMS ist einfach gestaltet und besteht aus einzelnen Elektroden und Abstandshaltern, dadurch weist der Aufbau viele Leckagen auf, die einen turbulenten Driftgasfluss und ungewollte Strömungen im IMS verursachen können. Die Signalform und eine effektive IM-Spektrometrie ist weiterhin von dem elektrischen Feld über der Driftstrecke abhängig. In diesem Aufbau sind zwei Faktoren zu nennen, die die Homogenität des elektrischen Feldes beeinflussen können. Zum einen ist eine gelötete Widerstandskaskade verbaut, folglich sind schlechte Lötstellen nicht auszuschließenden. Zum anderen sind die Widerstände an Kupferstäben, die senkrecht zur Driftstrecke gearbeitet sind, angebracht, dadurch kann ein Einfluss der asymmetrischen Bauform der Elektroden auf die Homogenität des elektrischen Feldes im Inneren des IMS vermutet werden.

Beide beschriebenen Effekte können zu einer Inhomogenität des elektrischen Feldes führen, was wiederum einen Einfluss auf die Ionenwolke im Inneren des IMS hat und damit direkt das detektierte Signal negativ beeinflussen kann. Bei höheren angelegten elektrischen Feldern kann so das Auflösungsvermögen beeinflusst und erniedrigt werden. Weiterhin kann es zu Signalveränderungen in Form von Fronting und Tailing führen.

In den beschriebenen Gründen können auch die Abweichungen um ca. das Zweifache zwischen den bestimmten Werten der reduzierten Mobilitäten  $K_0^*$  nach Gleichung 2.77 und  $K_0$  nach etablierter interner Kalibrierung auf den RIP, wie auf Seite 57 ausführlich beschrieben, gefunden werden.

Trotz der im letzten Absatz formulierten experimentellen Fehlbarkeiten und Unsicherheiten des selbstgebauten IMS, werden über eine etablierte Auswertung von Eiceman und Karpas<sup>5</sup> jedoch literaturbekannte Werte für die reduzierte Mobilität mit Abweichungen von unter 5 % reproduziert und ein sich nach der Erwartung verhaltenes IMS betrieben.

So weist der hier gewählte Aufbau im Vergleich zu kommerziellen Aufbauten für die hier vorgestellten Versuche einen entschiedenen Vorteil auf. Anpassungen an eine weitere Ionisationsmethode abweichend von der APCI sind leicht realisierbar. So kann die Ionenquelle durch den einfachen Aufbau leicht modifiziert und an unterschiedliche Experimente angepasst werden.

Erste Einflüsse auf das Signal können direkt im Vergleich zur etablierten APCI durchgeführt und untersucht werden, bevor teure Ressourcen in einen aufwendigen IMS Aufbau investiert werden.

Insbesondere der Vorteil einer einfachen Ionenquellenanpassung wird in den folgenden Abschnitten für die APLI und LTP als Ionisationsmethode durchgeführt und für vergleichende experimentelle Bedingungen zur APCI gezeigt.

### 3.3. APLI

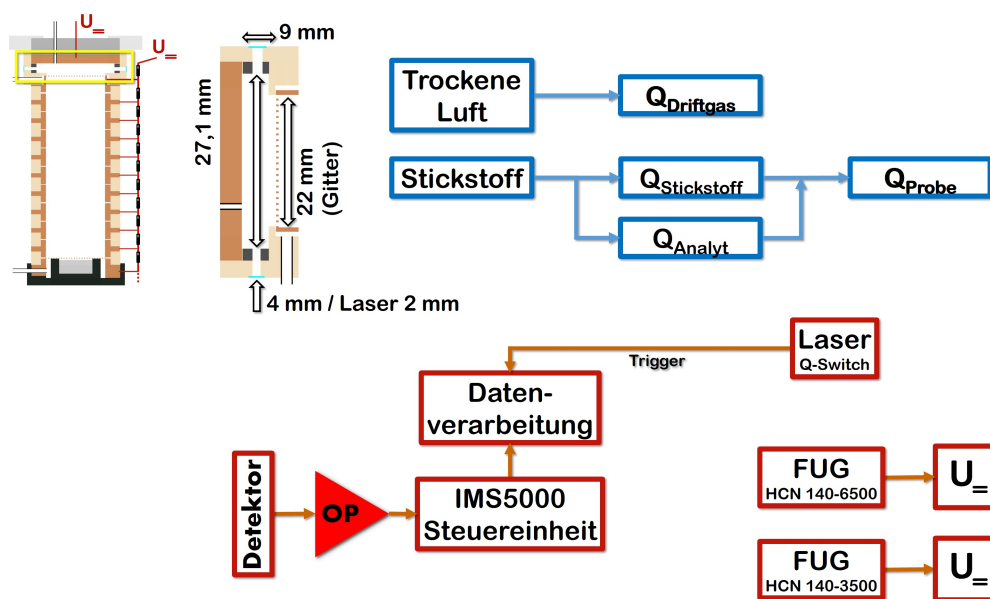
Ausgehend von den Änderungen am Ionisationsquellenaufbau zur Einkopplung zweier Laser unterschiedlicher Wellenlänge sollen die erhaltenen Driftzeitspektren am Eigenbau-IMS dargestellt werden. Für die APLI stehen Wellenlängen von 266 nm und eine variable Wellenlänge, abhängig vom  $0_0^0$ -Übergang des Analyten zur Verfügung. Die auftretenden Effekte werden einzeln untersucht und in Bezug zu den Beobachtungen der etablierten APCI sowie den theoretischen Grundlagen dargestellt.

#### 3.3.1. Der experimentelle Aufbau

Der bereits beschriebene Aufbau (vgl. Abschnitt 3.2.1 sowie die entsprechenden Abbildungen 3.1 und 3.2) wurde für die Messungen unter APLI Bedingungen angepasst und ist schematisch in Abbildung 3.4 gezeigt. Um vergleichbare Bedingungen zu den APCI Messungen zu gewährleisten, wurde das IMS und die Detektion unverändert beibehalten. Eine detaillierte Beschreibung der Änderungen kann den folgenden Absätzen entnommen werden.

Zur Erzeugung der Ionen stehen zwei Lasersysteme zur Verfügung. Zum einen ein frequenzvierfacher Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG-Laser; 20 Hz, *Surelite I*, Surelite I, Deutschland), resultierend in 266 nm, und ein wellenlängenvariables *Master Oscillator Power Oscillator* System (MOPO; *MOPO 730*, *Spectra Physics*, USA), gepumpt von der dritten Harmonischen eines Nd:YAG-Laser (20 Hz, 355 nm, *Pro 230*, *Spectra Physics*, USA).

Zur Einkopplung der erhaltenen Laserstrahlung wurden in die Halterung des IMS zwei Bohrungen rechtwinklig zur Driftstrecke eingefügt, welche jeweils mit Suprasilfenstern abgedichtet wurden. So kann im Quellraum ein vergleichbarer Gasfluss der Proben- und Driftgasströme zur APCI gewährleistet werden. Zum Transfer der erzeugten Ionen aus der Ionenquelle in die Driftröhre wurde das  $^3\text{H}$ -Präperat und die entsprechende Halterung des APCI-Aufbaus durch eine Kupferplatte, dem sogenannten Pusher, ersetzt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.4 gezeigt.



**Abbildung 3.4.:** Schematischer Aufbau der Ionenquelle (oben links), der Gaszufuhr (oben rechts in blauer Farbe) und die zeitliche und elektronische Ansteuerung des Repellers und Einlassgitters (unten in roter Farbe).

Für die Ionenquelle ergibt sich eine zylindrische Form mit einem Radius von 2 mm (bedingt durch den Querschnitt des Laserstrahls), einer Länge von 27,1 mm und somit einem Volumen von 85,1 mm<sup>3</sup>.

Die Probenzuführung erfolgt über zwei MFC, wobei einer zur Anreicherung eines Stickstoffgasstroms mit dem entsprechenden Analyten dient. Hier wird ein Gasstrom durch ein mit Analyt gefülltes Reservoir geleitet, was eine Verwendung eines Kolbenprobers unnötig macht. Für alle vorgestellten Messungen werden die in Tabelle 3.3 angegebenen Einstellungen gewählt.

Die elektronische Ansteuerung gegenüber der APCI ändert sich dahingehend, dass ein kontinuierliches Potential über die Ionenquelle verwendet werden kann. Während die APCI eine kontinuierliche Ionisationsmethode ist, also jedes in die Ionenquelle gelangende Analytmolekül sofort ionisiert wird und durch die anliegenden

Felder gespeichert werden kann, handelt es sich bei der APLI um eine gepulste Ionengenerierung. Eine Ionisierung erfolgt nur, solange der Laser in die Ionenquelle eingestrahlt wird und die übertragene Energie des Lichts auf die Moleküle zur Ionisierung ausreichend hoch ist.<sup>11</sup> Folglich werden alle Analytmoleküle, die nach einem Laserpuls in die Ionenquelle gelangen, erst mit dem nächsten Laserpuls ionisiert. Somit können durch das kontinuierliche Potential über der Quelle nur Ionen in die Driftstrecke nach der Einstrahlung des Laser gelangen; eine zusätzliche Pulsung der Potentiale ist nicht notwendig.

**Tabelle 3.3.:** Experimentelle Parameter für die in Abbildung 3.5 dargestellten Ergebnisse gemessen unter APLI Bedingungen am Eigenbau-IMS.

	$\lambda(\text{Nd:YAG})$	$\lambda(\text{MOPO})$
$U_{\text{Ionenquelle}}(\text{Puls}) / \text{V}$	3750	3750
$\vec{E}_{\text{Ionenquelle}} / \text{V/cm}$	444	444
$t_{\text{G}} / \text{ns}$	$\sim 10$	$\sim 10$
$f / \text{Hz}$	20	20
$U_{\text{Drift}} / \text{V}$	3350	3350
$\vec{E}_{\text{Drift}} / \text{V/cm}$	644	644
$Q_{\text{N}_2} / \text{mL/min}$	50	50
$Q_{\text{Analyt}}^a / \text{mL/min}$	25	25
$Q_{\text{Drift}} / \text{mL/min}$	75	75

<sup>a</sup> Eine Angabe der Konzentrationen der Analyten kann dem Anhang A.2 entnommen werden.

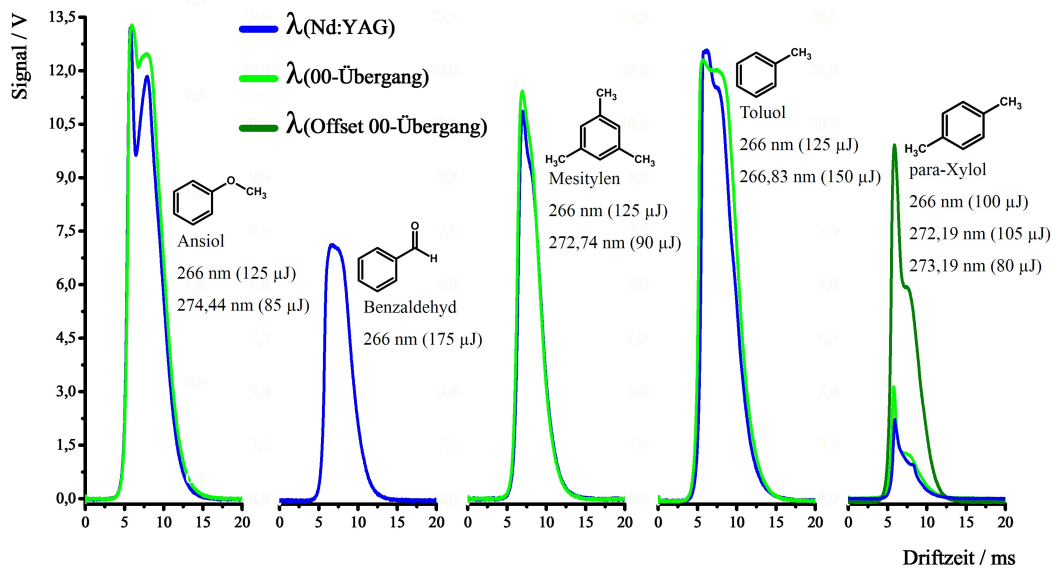
Die verwendeten Chemikalien (Toluol, Benzaldehyd, Anisol, Mesitylen und p-Xylol) wurden von *Sigma Aldrich* mit einer Reinheit von 95 bis 99% bezogen und werden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Vor der Aufnahme eines Spektrums wird das System bei Messbedingungen 5 bis 10 min betrieben. Jedes Spektrum besteht aus 57 Einzelmessungen für die Verwendung des frequenzvervierfachen Nd:YAG-Laser und 101 Einzelmessungen bei der Verwendung des frequenzvariablen MOPO-

Systems. Es werden jeweils die Summenspektren vom Speicheroszilloskop ausgegeben und zur weiteren Auswertung verwendet.



## 3.3.2. Messergebnisse

Die mit dem unter Abschnitt 3.3.1 beschriebenen experimentellen Aufbau erhaltenen Driftzeitspektren der vergleichenden Messungen für einige kleine aromatische Systeme sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Es wurden zunächst Spektren unter Verwendung des frequenzvervierten Nd:YAG-Laser bei 266 nm erzeugt (vgl. Spektren in blauer Farbe). Für weitere Untersuchungen wurde weiterhin jeweils die Wellenlänge des  $0_0^0$ -Übergangs des verwendeten Analyten (bekannt aus Vakuumexperimenten durchgeführt im Arbeitskreis von Gunzer<sup>100</sup> und Thurn<sup>101</sup>) mit Hilfe eines MOPO-Systems eingestrahlt. Der Einfluss der Druckänderung von Vakuum zu Atmosphärenbedingungen auf die Wellenlängenabhängigkeit der Driftzeitspektren wird in einem späteren Abschnitt (vgl. Abschnitt 3.3.2.3) diskutiert. Erste theoretische Überlegungen können dem Abschnitt 2.3.2 entnommen werden. Die entsprechenden Driftzeitspektren werden in grüner Farbe dargestellt.



**Abbildung 3.5.:** Experimentelle Ergebnisse der APLI-Messungen am Eigenbau-IMS. Vergleichend die Driftzeitspektren bei unterschiedlicher Wellenlänge mit Schaltung nach Abbildung 3.4. Die experimentellen Parameter können Tabelle 3.3 entnommen werden.

Bereits ohne detaillierte Auswertung lassen sich erste Beobachtungen beschreiben. Für alle vermessenen Substanzen steigt die Signalintensität im Vergleich zu Aceton aus den APCI-Messungen ungefähr um das Vier- bis Fünffache. Die eingestrahlten Intensitäten der Laser liegen im Bereich zwischen 100 und 150  $\mu\text{J}$  und damit am unteren Ende der möglichen zur Verfügung stehenden Intensität der verwendeten Laser. Auch im Vergleich zu ReMPI-Experimenten im Vakuum sind die hier verwendeten Intensitäten um mehr als das Vierfache geringer.

Für Anisol und BA ist ein direkter Vergleich möglich. Hier sind Steigerungen um das Fünffache für BA beziehungsweise um das Neunfache für Anisol zu beobachten. Für die AUC und damit für die Anzahl an detektierten Ladungen sind Steigerungen um das 34-fache für Anisol und 13-fache für BA zu beobachten. Wird ein Vergleich zu Aceton, welches unter APCI die höchste detektierte Ladungsmenge zeigt, durchgeführt, so kann eine Steigerung von mindestens 1300 % für p-Xylol bei 273,19 nm bis zu  $\sim 3000$  % für Toluol bei 266,83 nm bei geringen Intensitäten des Laser mit einer gleichzeitigen Verringerung des Ionisationsvolumens von  $\sim 308 \text{ mm}^3$  auf  $\sim 85 \text{ mm}^3$  erhalten werden. Dieser Effekt geht jedoch einher mit einem signalverbreiternden Prozess, welcher negative Einflüsse auf das Auflösungsvermögen hat. Eine genauere Betrachtung dazu wird im Abschnitt 3.3.2.2 erfolgen.

Weiterhin lässt sich eine Wellenlängenabhängigkeit der Driftzeitspektren (vgl. Abschnitt 3.3.2.3) beobachten. Bevor dieser Effekt näher betrachtet wird, wird jedoch zuerst die Mobilitätsbestimmung im nächsten Abschnitt behandelt.

### 3.3.2.1. Mobilität der dominierenden ionischen Spezies

Auch die erhaltenen Driftzeitspektren der einfachen kleinen aromatischen Systeme zeigen, wie bereits Anisol und BA unter APCI Bedingungen (vgl. Abschnitt 3.2.2.1), verbreiterte Signale. Dieses kann analog auf die Beobachtung verschiedener ionischer Spezies zurückgeführt werden. Eine Bestimmung der Mobilitäten kann über die Zuordnung der Signalmaxima durchgeführt werden, welche in Tabelle B.1 zusammengefasst sind. Analog zu den Werten in Tabelle 3.2 sind auch hier die nicht eindeutig zuzuordnen Maxima in der Flanke des Signals in grauer Farbe dargestellt.

Die Auswertung der erhaltenen Driftzeitspektren von Toluol soll unter Vorbehalt erfolgen, da die Signalform an den Maxima abgeflacht ist, was auf eine Sättigung des verwendeten Verstärkers zurückgeführt werden kann. Eine genaue Auswertung und Betrachtung zu den verbreiterten Signalen soll im folgenden Abschnitt 3.3.2.2 erfolgen.

Im Vergleich zu den unter APCI bestimmten reduzierten Mobilitäten  $K_0$  für Anisol und BA ergeben sich abweichende Werte. So kann für Anisol eine deutliche Aufspaltung des Signals mit sowohl einem höheren Wert von  $2,08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf  $2,71 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  als auch eine Erniedrigung auf  $1,98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beobachtet werden. Für BA erfolgt eine Erhöhung der beobachteten reduzierten Mobilität von  $2,08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf  $2,28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Für die Bestimmung dieser Werte sei erneut auf Seite 57 und die dort gemachten Aussagen verwiesen.

Eine höhere reduzierte Mobilität spricht für einen kleineren Stoßquerschnitt und somit für kleinere ionische Spezies. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens kann in den Ionisationsmechanismen gesucht werden. Während die Ionisierung bei APCI über protonierte Wassercluster und eine mögliche Ionen-Molekülcluster-Bildung zur Folge haben kann, kann dieser Effekt bei der APLI zunächst ausgeschlossen werden. Die Ionisierung erfolgt aus dem Molekül und liefert zunächst ein Molekülradikalkation, das in diesem Fall die dominierende Spezies bilden sollte. Eine genauere Betrachtung und Diskussion der möglichen ionischen Spezies, die bei diesen Experimenten erhalten werden, erfolgt im anschließenden Abschnitt 3.3.2.2.

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt auf den ersten Blick zum Teil deutliche Abweichungen aller Substanzen und deren intensivstes Signal von den bekannten Werten der reduzierten Mobilität. Jedoch müssen die einzelnen untersuchten Analyten für sich betrachtet werden.

In der Arbeit von Lohmannsröben *et al.*<sup>10</sup> sind unter hier vergleichbaren Bedingungen (als Driftgas wurde jedoch Helium verwendet) Driftzeitspektren für Anisol unter Verwendung einer APLI dargestellt.<sup>VIII</sup> Der in der Tabelle 3.3 angegebene Wert für die reduzierte Mobilität wurde aus den abgebildeten Spektren und den gemachten Informationen zu Driftstreckenlänge  $l_D$  sowie dem angelegten elektrischen Feld  $E$  nach Gleichung 2.72 und 2.76 bestimmt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der so erhaltene Wert nicht repräsentativ ist. Ein Wert für die reduzierte Mobilität von weit über 2 wird nur für sehr kleine Moleküle beobachtet. Ein Wert von sogar  $< 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  wurde in der Literatur noch nicht angegeben und entspricht weiterhin auch nicht den Werten vergleichbar großer Substanzen, die ebenfalls hier dargestellt sind. Folglich kann die hohe Abweichung des hier bestimmten Werts für die reduzierte Mobilität von 400 bis 550 % auf eine vermeintlich fehlerhafte Literaturquelle zurückgeführt werden. Die in dieser Arbeit bestimmten Werte entsprechen im Vergleich zu anderen vergleichbar großen Molekülen, wie Toluol oder BA, der Erwartung.

Für BA können keine reduzierten Mobilitäten unter Verwendung einer Photoionisation (PI) oder APLI gefunden werden. Daher müssen auf die Werte aus Tabelle 3.2 zurück gegriffen werden. Da hier zwei unterschiedliche Ionisationsmethoden verglichen werden, können die erhaltenen Abweichungen erklärt werden. Bei einer APCI werden in der Regel protonierte Molekül-Wassercluster erhalten, wobei hier Radikalkationen zu erwarten sind. Eine detaillierte Beschreibung ist weiter oben in diesem Abschnitt auf Seite 67 zu finden.

Für Toluol wurden vergleichbare Messungen von Lubmen<sup>15</sup>, der seine Experimente jedoch bei 220 °C durchführte, erfolgreich durchgeführt. In der Temperatur kann durchaus der Grund für die Abweichungen des intensivsten Signals im Driftzeitspektrum in Abbildung 3.5 vom literaturbekannten Wert gesucht werden. Es ist davon auszugehen, dass die um 200 °C erhöhte Temperatur zu einer größeren io-

<sup>VIII</sup>weitere Literaturstellen sind nicht bekannt

nischen Spezies führt, als die hier bevorzugte und beobachtete. Auch können die beschriebenen experimentellen Voraussetzungen, wie turbulente Driftgasflüsse, zu einem Abbau einer größeren ionischen Spezies hin zu einer kleineren hier beobachteten Spezies führen. Die bei Lubmen beobachtete ionische Spezies mit einer reduzierten Mobilität von  $2,17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  kann jedoch auch in diesen Experimenten mit einem Fehler zwischen 3 bis 7 % als zweit intensivstes Signal beobachtet werden.

Für Mesitylen und p-Xylol finden sich unter Verwendung einer APPI Werte für die reduzierte Mobilität bei Borsdorf *et al.*<sup>6</sup> Die Abweichungen des intensivsten Signals liegen in einem Bereich von 20 bis 25 %. Eine Erklärung kann analog zu den Aussagen für Toluol getroffen werden. Weiterhin sind in den hier gezeigten Experimenten erneut die zweit intensivsten Signale vergleichbar zur Literatur.

Es ist davon auszugehen, dass für Toluol, Mesitylen und p-Xylol in dieser Arbeit neben den literaturbekannten Spezies jeweils eine weitere kleinere ionische Spezies (bedingt durch die größere reduzierte Mobilität) beobachtet werden. Die Abweichungen im Bereich von 20 % können nicht mehr alleine auf experimentelle Fehler zurückgeführt werden, weil für alle drei Substanzen ein vergleichbares Verhalten beobachtet wird.

**Tabelle 3.4.:** Messergebnisse für die in Abbildung 3.5 dargestellten Driftzeitspektren unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 3.3.

+: vgl. Tab 3.2 #: ReMPI / APLI †: APPI / PI

	$t_D$ [ms]	$K_0$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}\right]$	$K_{0, Lit}$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}\right]$	$\Delta(K_0)$ [%]
Anisol <sub>266nm</sub>	5,74	2,71	10,82 <sup>#, a</sup> (He, 20 °C) <sup>10</sup>	399,26
	7,86	1,98		546,46
Anisol <sub>274,44nm</sub>	5,96	2,61		414,56
	7,82	1,99		543,72
BA <sub>266nm</sub> <sup>b</sup>	6,82	2,28	2,03 <sup>+</sup>	10,96
	7,31	2,13		4,59
Mesitylen <sub>266nm</sub>	6,97	2,23	1,82 <sup>†</sup> (Luft, 50 °C) <sup>6</sup>	18,39
	8,07	1,93		5,70
Mesitylen <sub>272,74nm</sub>	6,92	2,25		19,11
	8,16	1,91		4,71
Toluol <sub>266nm</sub>	6,17	2,52	2,17 <sup>#</sup> (N <sub>2</sub> , 220 °C) <sup>15</sup>	13,89
	7,68	2,03		6,90
Toluol <sub>274,44nm</sub>	5,68	2,74		20,80
	7,42	2,10		3,33
p-Xylol <sub>266nm</sub>	5,93	2,63	1,94 <sup>†</sup> (Luft, 50 °C) <sup>6</sup>	26,24
	8,20	1,90		2,11
p-Xylol <sub>272,19nm</sub>	5,79	2,69		27,88
	7,61	2,05		5,37
p-Xylol <sub>273,19nm</sub>	5,87	2,65		26,79
	7,54	2,06		5,83

<sup>a</sup> Bestimmung der reduzierten Mobilität direkt aus den Spektren der Literatur und den darin gemachten Angaben. Weitere Werte sind nicht verfügbar.<sup>b</sup> Für die Messung von BA bei nur einer Wellenlänge sei auf den Abschnitt 3.3.2.3 verwiesen.

### 3.3.2.2. Auswertung der Signalbreite

Alle dargestellten Signale deuten auf die Zusammensetzung der erhaltenen Driftzeit-spektren von mehreren ionischen Spezies mit ähnlicher Driftzeit hin. Eine direkte Aussage kann folglich nicht über das Auflösungsvermögen nach Gleichung 2.84 gemacht werden, da die erhaltenen Signale sich aus mehreren Gaussprofilen zusammensetzen können. Ein bestimmender Anteil des Signals, wie eindeutig zuzuordnende Peaks mit einer Trennung unterhalb der FWHM (vgl. APCI Messungen 3.2.2 und Abbildung 3.3), kann nicht ausgemacht werden.

Um dennoch einen ersten Ansatz über die Güte der Messungen im Bezug auf das Auflösungsvermögen erhalten zu können, ist eine Reproduktion der Signale über die Addition von Gaussfunktionen mit *fityk*<sup>102</sup> durchgeführt worden. Die resultierenden Summenfunktionen zur Anpassung sind im Vergleich zu den Messsignalen im Anhang C dargestellt. Für die weitere Betrachtung soll das Auflösungsvermögen anhand des signalbestimmenden Anteils durchgeführt werden. Dabei ist davon auszugehen, dass jene aller gefitteten Gaussfunktion um das Messsignal reproduzieren zu können mit dem größten Flächenanteil (vgl. Tabellen E.1 bis C.10) als dominierender Faktor des Messsignals anzusehen ist. So kann von dieser Gaussfunktion die Lage  $t_D$  und FWHM zur Bestimmung des Auflösungsvermögens entnommen werden. Die entsprechenden Parameter sind in den einzelnen Tabellen im Anhang C jeweils in grauer Farbe hinterlegt.

Im Vergleich zu dem Auflösungsvermögen von Aceton aus den APCI Messungen unter den hier verwendeten Potentialen ergibt sich eine Verringerung des Auflösungsvermögens um weit mehr als 50 % und bei einem direkten Vergleich von Anisol sowie BA von mindestens 73 %, beziehungsweise ~63 %.

Diese Beobachtung erscheint nach den theoretischen Überlegungen aus Abschnitt 2.5 und den experimentellen Ergebnissen von Kanu *et al.*<sup>94</sup> nicht sinnvoll. Denn das Auflösungsvermögen ist direkt abhängig von der Zeit  $t_G$ , mit der die Ionen ins IMS überführt werden. Für die vorgestellten Untersuchungen mit der APCI-Methode und mit den folgenden Untersuchungen mit der LTP befindet sich  $t_G$  im Bereich von 400 bis 500  $\mu$ s.

**Tabelle 3.5.:** Bestimmung des Auflösungsvermögens unter Verwendung der signalbestimmenden Anteile eines Driftzeitspektrums nach Anhang C für die gezeigten APLI Messungen.

	$t_{\text{Center}}$ [ms]	FWHM [ms]	R
Anisol <sub>266 nm</sub>	8,23	2,89	2,85
Anisol <sub>274,44 nm</sub>	8,75	3,44	2,54
BA <sub>266 nm</sub>	7,77	2,31	3,36
Mesitylen <sub>266 nm</sub>	8,29	2,53	3,28
Mesitylen <sub>272,74 nm</sub>	8,11	2,44	3,32
Toluol <sub>266 nm</sub> <sup>a</sup>	7,40	3,52	2,10
Toluol <sub>266,83 nm</sub>	8,42	3,12	2,70
p-Xylol <sub>266 nm</sub>	6,28	1,32	4,76
	7,74	2,04	3,79
p-Xylol <sub>272,19 nm</sub>	7,3	2,64	2,77
	8,35	4,37	1,91
p-Xylol <sub>273,19 nm</sub>	8,75	3,12	2,80

<sup>a</sup> Siehe Anmerkung zu Tabelle C.6; Es kann nur eine Funktion angepasst werden, da das Maximum durch eine Sättigung des Verstärkers nicht aufgelöst werden kann.

Bei der APLI hingegen wird ein kontinuierliches Potential auf dem Repeller benutzt, daher ist eine Aussage über die Extraktionszeit nicht möglich. Ausgehend von dem angelegten elektrischen Feld über der Ionenquelle von  $\sim 500$  V/cm kann eine Driftgeschwindigkeit der Ionen von 1000 cm/s angenommen werden. Demnach sollte eine Ionenwolke von 0,2 cm im Durchmesser eine Extraktionszeit von  $\sim 200$   $\mu$ s aufweisen. Hier werden die Entstehungszeit der Ionen mit 10 ns, entsprechend einer Pulslänge der hier verwendeten Laser, und der Weg vom Ort der Ionisierung zum Einlassgitter mit weniger als 5 mm (weniger als 10 % der Driftstrecke) vernachlässigt.



Die in den Experimenten einstellbare Extraktionszeit  $t_G$  bei den APCI- und LTP-Messungen von 400 bis 500  $\mu\text{s}$  und dem hier bestimmten Wert für die APLI von 200  $\mu\text{s}$  würden nun ein gesteigertes Auflösungsvermögen für die APLI nach der Theorie erwarten lassen. Jedoch wird ein deutlich reduziertes Auflösungsvermögen beobachtet.

Eine Reflexion des Laserstrahls an den verbauten Fenstern kann nicht ausgeschlossen werden, wodurch eine verspätete Ionisierung des Analyten stattfinden kann und folglich eine Verbreiterung des Signals die Folge wäre. Dieser Effekt ist an dieser Stelle jedoch vernachlässigbar, da die entsprechenden Reflexionen im (sub) ns-Bereich ablaufen, während das Experiment im ms-Bereich abläuft und die beobachteten Signale eine Breite von mehreren 100  $\mu\text{s}$  bis ms haben.

Auch bezogen auf die Laserintensität kann gezeigt werden, dass Reflexionen an den verbauten Suprasil Fenstern vernachlässigt werden können. So kann ausgehend von der Fresnel-Formel<sup>79</sup> die Abnahme der Intensität von Licht bei der Reflexion bestimmt werden.

$$R = r^2 = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (3.12)$$

Dabei ist die Reflexion  $R$  gleich dem Quadrat des Reflexionsfaktors  $r$  und abhängig von den Brechzahlen  $n_i$  der beteiligten Grenzflächen. Mit den Brechzahlen von Suprasil  $n_{\text{Suprasil}} = 1,45$  und Luft  $n_{\text{Luft}} = 1$  kann die Reflexion zu

$$R = \left( \frac{n_{\text{Suprasil}} - n_{\text{Luft}}}{n_{\text{Suprasil}} + n_{\text{Luft}}} \right)^2 \quad (3.13)$$

$$R = \left( \frac{1,45 - 1}{1,45 + 1} \right)^2 = 0,03 \quad (3.14)$$

berechnen werden. Bei jeder Reflexion wird die eingestrahlte Intensität des Lichts folglich um 3 % reflektiert. Mit der hier eingestrahnten Intensität von  $\sim 150 \mu\text{J}$  und weniger werden somit 5  $\mu\text{J}$  reflektiert. Diese Intensität reicht nach den gemachten Beobachtungen nicht aus um ein erkennbares Signal am Detektor hervorzurufen. Weiterhin würde die Zeit für zwei komplette Durchgänge des Lichts (eine Reflexion) durch die Ionenquelle mit einer Länge von 27,1 mm lediglich 90 ps dauern. Demnach kann die Reflexion als Ursache für die Signalverbreiterung durch eine zeitlich verzögerte Ionisierung auf Grund der zu geringen Intensität des Lichtes nach der Reflexion und der unterschiedlichen Zeitskalen von Experiment (ms-Bereich) und Reflexion (ps-Bereich) ausgeschlossen werden.

Mögliche Effekte einer Änderung des kontinuierlichen Potentials auf ein gepulstes Potential über der Ionenquelle werden zu einem späteren Zeitpunkt (vgl. Abschnitt 4.2.3) dargestellt.

Eine erste Erklärung kann an dieser Stelle ausgehend von der Signalform und Überlegungen zu der Theorie der APLI (vgl. Abschnitt 2.3) gegeben werden. Durch das geringe Auflösungsvermögen des hier verwendeten IMS können Signale, welche durch geringe Unterschiede im Stoßquerschnitt zustande kommen, nicht aufgelöst werden. Eine Erklärung für die Entstehung diverser ionischer Spezies mit ähnlichem Stoßquerschnitt kann der Leiter-Wechsel-Mechanismus (vgl. Abschnitt 2.3.1.2) liefern. Durch Fragmentierungsprozesse der Analyten können Fragmentionen mit vergleichbarem Stoßquerschnitt erhalten werden. Zusätzlich muss eine Vielzahl an unterschiedlichen angeregten Schwingungszuständen der Analyten im elektronischen Grundzustand (vgl. Abschnitt 2.3.2) und analog in ionischen Zuständen bei Normalbedingungen berücksichtigt werden.

Die Entstehung möglicher Ion-Ion- und Ion-Molekülcluster kann ebenfalls durch die hohe Teilchendichte bei atmosphärischen Bedingungen zum Erhalt verschiedener gleichartig großer Ionen führen. Eine abschließende Erklärung kann an dieser Stelle noch nicht vorgelegt werden. Es sei auf die Betrachtungen zum *IMS5000* im folgenden Kapitel 4 hingewiesen.

Nicht auszuschließen sind weiterhin Effekte langsamerer Ionen, die durch eine zeitliche, energetische und räumliche Verteilung der Moleküle vor dem Pusher entstehen können. Dieses Verhalten kann analog mit den beobachteten Prozessen in der Ionenquelle eines Massenspektrometers erklärt werden.<sup>103</sup>

### 3.3.2.3. Wellenlängenabhängigkeit

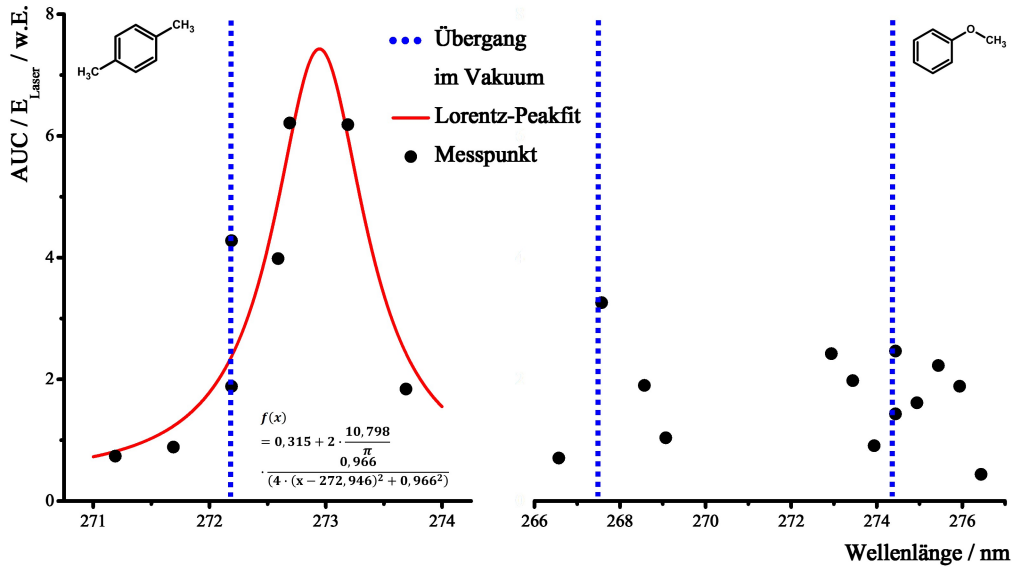
Ein Wechsel der verwendeten Wellenlänge zu den entsprechenden  $0_0^0$ -Übergängen der Moleküle im Vakuum<sup>IX</sup> zeigt eine weitere Abhängigkeit der erhaltenen Driftzeitspektren. Es wird eine weitere Dimension, die Wellenlängenabhängigkeit der elektronischen Anregung, zugänglich. Im Vergleich zu den unter der Verwendung von 266 nm erhaltenen Spektren kann beobachtet werden, dass eine gleichbleibende Signalintensität bei geringerer Laserenergie erhalten werden kann. Für Toluol ist dieser Effekt nicht stark ausgeprägt, da der entsprechende Übergang mit 266,83 nm nur geringfügig von der vorher verwendeten Wellenlänge abweicht. Es ist davon auszugehen, dass bedingt durch die atmosphärischen Bedingungen (vgl. Abschnitt 2.3.2) der Grundzustand stark angeregt ist, was bei beiden Wellenlängen zu vergleichbaren Absorptionseigenschaften nach der klassischen ReMPI (vgl. Abschnitt 2.3.1.1) führen kann. Für die weiteren untersuchten aromatischen Systeme kann eine vergleichbare Aussage an dieser Stelle in dieser Eindeutigkeit nicht getroffen werden, da in der Regel Driftzeitspektren bei 266 nm und bei der Wellenlänge des  $0_0^0$ -Übergangs aufgenommen wurden. Es konnten lediglich für Anisol und p-Xylol Driftzeitspektren bei zusätzlichen Wellenlängen, neben 266 nm und der Wellenlänge des  $0_0^0$ -Übergangs im Vakuum, aufgenommen werden. Deren Darstellung und Beschreibung soll in den nächsten zwei Absätzen erfolgen.

Für p-Xylol ist eine entsprechende Abhängigkeit der Signalintensität von der Wellenlänge in der Abbildung 3.6 auf der linken Seite dargestellt. Auffällig bei der wellenlängenabhängigen Messung zu p-Xylol ist eine vermutete Rotverschiebung des Absorptionsmaximums, wie durch den gezeigten Lorentz-Fit mit einem Maximum bei 272,95 nm angedeutet. Dies entspricht einer Abweichung vom  $0_0^0$ -Übergang um 0,8 nm.

Für Anisol konnten mehrere Messpunkte sowohl um den  $0_0^0$ -Übergang bei 274,44 nm als auch im Bereich der Bande 9a<sup>104</sup> bei 267,92 nm aufgenommen werden und sind ebenfalls in Abbildung 3.6 auf der rechten Seite gezeigt. Die starke Streuung der Messwerte im Bereich des  $0_0^0$ -Übergang weisen darauf hin, dass dieser einer starken Verbreiterung unterliegt, wie es auch die Theorie der Spektroskopie bei

<sup>IX</sup>Entsprechende Untersuchungen wurden in den Dissertationen von F. Gunzer<sup>100</sup> und H. Thurn<sup>101</sup> durchgeführt.

Atmosphärendruck und Raumtemperatur (vgl. Abschnitt 2.3) erwarten lässt. Der



**Abbildung 3.6.:** Wellenlängenabhängige Messungen von p-Xylol auf der linken Seite und von Anisol auf der rechten Seite. Jeweils in blauer Farbe sind elektronische Übergänge des Vakuums angedeutet.

9a-Übergang kann auch ansatzweise in dieser Arbeit beobachtet werden. Im Bereich von 268 nm kann eine signifikante Steigerung des erhaltenen Signals gegenüber den benachbarten Messpunkten beobachtet werden. Ob in beiden gezeigten Übergängen eine Rotverschiebung, wie deutlich bei p-Xylol zu erkennen, beobachtet wird, kann an dieser Stelle auf Grund der Datenlage nicht beurteilt werden.

Dennoch sind zwei Überlegungen ausgehend von den theoretischen Grundlagen für die beobachtete veränderte Lage des Absorptionsmaximums, im Fall des p-Xylols, denkbar. Zunächst finden die Messungen bei Atmosphärendruck statt, wodurch eine Kühlung der Schwingungsfreiheitsgrade durch eine Überschallexpansion nicht gegeben ist. Als Folge kann eine Rotverschiebung durch bereits angeregte Schwingungszustände des Grundzustandes angenommen werden (vgl. Abschnitt 2.3.2).

Des Weiteren ist denkbar, dass es sich um Ion-Ion- oder Molekül-Ion-Komplexe handelt, welche auf Grund ihrer Größe und der geänderten elektronischen Struktur zu einer Rotverschiebung des beobachteten Driftzeitspektrums führen können. Diese Vermutung würde auch die im vorherigen Abschnitt beschriebene Signalverbreiterung erklären können.

Eine vergleichbare Beobachtung ist bei Löhmannsröben *et al.*<sup>10</sup> jedoch nicht zu finden. Als mögliche Erklärung können die unterschiedlichen Aufbauten des IMS und Laserintensitäten angenommen werden. In der Literatur ist ebenfalls keine Angabe über eine Kalibrierung der Spektren nach Wellenlänge oder eingestrahelter Intensität zu finden. Weiterhin sind die Probenzufuhr und verwendeten Gasflüsse sowie Konzentrationen der Analyten stark abweichend zu den hier gezeigten Messungen. Hinzu kommt eine unterschiedliche Probenvorbereitung. In den hier gezeigten Messungen wird die Probe über ihren Dampfdruck mit einem Gasstrom verdünnt in die Ionenquelle geleitet. Stattdessen ist bei Löhmannsröben *et al.* der Analyt über Permeationsöfen dem Probengas beigefügt worden. Aus diesen Gründen ist eine direkte Vergleichbarkeit der Messungen nicht gegeben.

Weitere Messungen zu diesem Themengebiet wurden nicht durchgeführt, da die erhaltenen verbreiternden Effekte bei der Verwendung der APLI gegenüber der APCI und LTP von vorrangigem Interesse sind.

## 3.4. LTP

Um eine übergreifende Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander zu erhalten, muss eine Ionisationsmethode verwendet werden, die sowohl die Charakteristiken einer APCI als auch die einer APLI aufweist. Dazu eignet sich die LTP, welche an dem hier verwendeten Aufbau in der betreuten Masterarbeit von Björn Raupers realisiert werden konnte.<sup>46</sup>

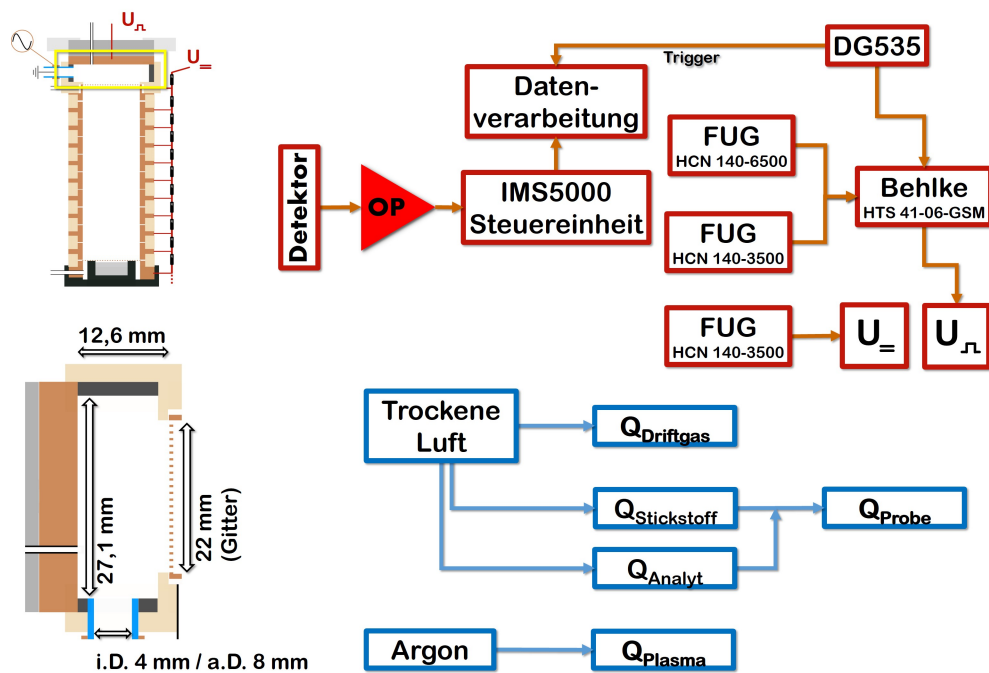


Abbildung 3.7.: Schematischer Aufbau der Ionenquelle (links), der Gaszufuhr (oben rechts in blauer Farbe) und die zeitliche und elektronische Ansteuerung des Pushers und Einlassgitters (unten rechts in roter Farbe).

Der Abbildung 3.7 können die Maße der Quelle und die elektronische Ansteuerung sowie Gaszufuhr entnommen werden. Die elektronische Ansteuerung ist analog zu dem Aufbau, der auch unter APCI-Bedingungen verwendet wurde (vgl. Abschnitt 3.2.1 und Abbildung 3.2). Auch bei der LTP handelt es sich um eine kontinuierliche Ionengenerierung, so dass ein gepulstes Potential über der Ionenquelle zum Transfer der Ionen in die Driftstrecke verwendet werden muss. Die Gaszufuhr ist vergleichbar zur Entwicklung aus der APLI. Zusätzlich muss ein weiter MFC für die Zuleitung des Plasmagases eingebaut werden. Der Plasmagasstrom muss weiterhin bei der Vergleichbarkeit der Ergebnisse berücksichtigt werden. Eine ausführliche Erklärung dazu findet sich weiter.

Für eine detaillierte Beschreibung des Experiments sowie die einzelnen Abhängigkeiten des Signals von den einzelnen Parametern sei an dieser Stelle auf die Masterarbeit von B. Raupers verwiesen.<sup>46</sup> Hier sollen nur die Ergebnisse wiedergegeben werden, die in direktem Bezug zu den APLI- und APCI-Messungen der vorherigen Abschnitte 3.2.2 und 3.3.2 stehen. Eine Zusammenfassung der experimentellen Parameter kann vergleichend zur APCI Tabelle 3.6 entnommen werden.

### 3.4.1. Messergebnisse

Ausgewählte Messungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

Ein Vergleich der Einstellungen zeigt, dass sich die verwendeten Driftgasflüsse stark unterscheiden. Ein höherer Driftgasfluss führt zu einem Abbau von ionischen Spezies durch Stöße, was sich durch eine geringere AUC und schmalere Signale bemerkbar macht. Für den Vergleich der FWHM beziehungsweise das damit bestimmbare Auflösungsvermögen sind diese Unterschiede von untergeordneter Bedeutung. Der Arbeit von Raupers ist zu entnehmen, dass die Auflösungsvermögen der für diese Arbeit vergleichbaren Einstellungen vom Driftgasfluss um  $400 \text{ mL/min}^X$  zu den hier gezeigten Spektren bei  $900 \text{ mL/min}$  lediglich eine Abweichung von 7 % aufweisen.

<sup>X</sup>Bei den gezeigten Spektren in den Abschnitten 3.2 und 3.3 entspricht der Driftgasfluss dem Gesamtprobenfluss. Hier muss zusätzlich der Plasmagasfluss berücksichtigt werden.

**Tabelle 3.6.:** Experimentelle Parameter für die in Abbildung 3.8 dargestellten Ergebnisse, gemessen unter Verwendung eines LTP am Eigenbau-IMS.

	LTP	APCI <sub>Extern</sub>
$U_{\text{Ionenquelle(Accu)}} / \text{V}$	3180	3347
$U_{\text{Ionenquelle(Puls)}} / \text{V}$	4670	3500
$\vec{E}_{\text{Ionenquelle}}$	1064	765
$t_{\text{G}} / \mu\text{s}$	500	400
$f / \text{Hz}$	20	20
$U_{\text{Plasma}} / \text{V}$	12,5	
$Q_{\text{Pasmagas}} / \text{mL/min}$	200	
$U_{\text{Drift}} / \text{V}$	3180	3350
$\vec{E}_{\text{Drift}}$	612	644
$Q_{\text{Luft,N}_2} / \text{mL/min}$	90	50
$Q_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mL/min}$		25
$Q_{\text{Analyt}}^a / \mu\text{L/h}$		125
$Q_{\text{Analyt}}^{a,b} / \text{mL/min}$	10	
$Q_{\text{Drift}} / \text{mL/min}$	900	75

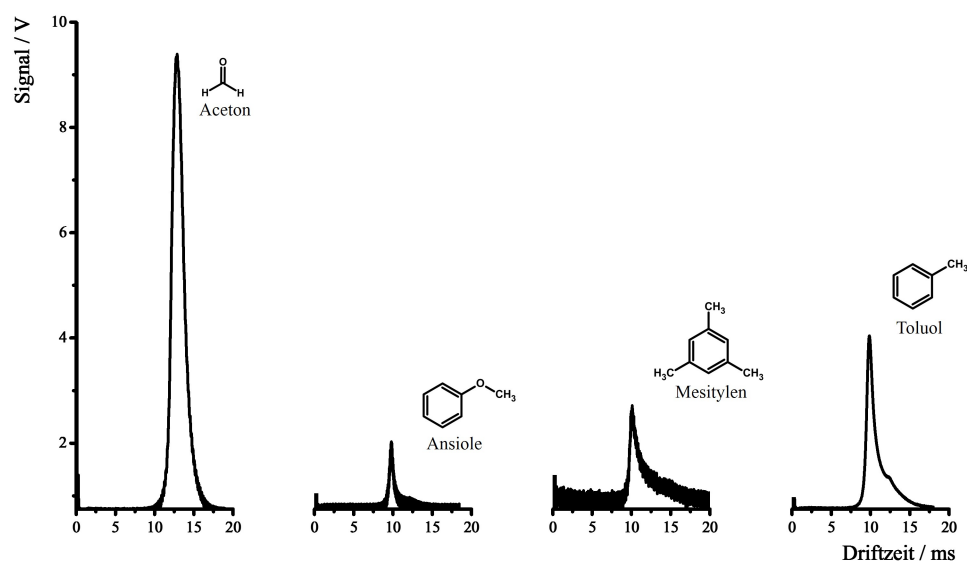
<sup>a</sup> Eine Angabe der Konzentrationen der Analyten kann dem Anhang A.2 entnommen werden.

<sup>b</sup> Abweichend für Mesitylen:  $Q_{\text{Luft}} = 0 \text{ mL/min}$  und  $Q_{\text{Analyt}} = 100 \text{ mL/min}$ .

Unter Berücksichtigung dieses Fehlers kann eine direkte Vergleichbarkeit der Signalformen und dem daraus resultierenden Auflösungsvermögen vorausgesetzt werden. Eine entsprechende Auflistung kann Tabelle 3.7 entnommen werden.

Für das Auflösungsvermögen ergeben sich vergleichbare Werte zur APCI. Abweichungen für Aceton können auf eine erhöhte Extraktionszeit der Ionen in das IMS ( $t_{\text{G}}$ ) und ein geringeres elektrisches Feld über der Driftstrecke ( $\vec{E}_{\text{Drift}}$ ) zurückgeführt werden. Bis auf Anisol liegen alle erhaltenen Werte im Bereich zwischen 7 bis 10. Damit ist das Auflösungsvermögen für diese Substanzen deutlich größer als die





**Abbildung 3.8.:** Experimentelle Ergebnisse der LTP-Messungen am Eigenbau-IMS unter Verwendung der Einstellungen aus Tabelle 3.6.

Werte, die unter APLI-Bedingungen bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen erhalten werden.

Die erhaltenen Signalintensitäten sind für die schwerflüchtigeren Substanzen, wie Anisol und Mesitylen, vergleichbar zur APCI. Für Aceton kann mit der LTP, bedingt durch die hohe Flüchtigkeit und die fehlende Limitierung der Aktivität des radioaktiven Präparats, ein sehr viel intensiveres Signal im Vergleich zur APCI erhalten werden. Die Anzahl der erzeugten Ionen ist sowohl von der Konzentration des Analytmoleküles, die in die Ionenquelle gelangen, eine direkte Folge des Dampfdrucks, abhängig als auch von der Energie / Aktivität der Ionisationsmethode. Während die Anzahl an erhaltenen Ionen bei der APCI von der Aktivität des radioaktiven Präparats abhängt (vgl. Abschnitt 2.1.2.1), kann bei der Ionisierung über ein LTP die Plasmaspannung variiert werden um die Anzahl an erhaltenen Ionen zu beeinflussen.

Die hier erhaltenen Intensitäten und AUC bei Verwendung eines LTP zur Ionisierung sind vergleichbar zu den Werten von p-Xylol bei 273,19 nm mit der APLI. Folglich kann eine direkte Vergleichbarkeit der Prozesse auf der Driftstrecke bei ähnlichen detektierten Ladungsmengen angenommen werden. Vergleichbare große La-

dungsmengen unterliegen auf der Driftstrecke ähnlichen starken Wechselwirkungsprozessen in Form von Coulomb-Abstoßungen. Da nun Aceton bei der Ionisierung mit der LTP als ein Vergleichssystem für die bei den APLI Messungen erhaltenen Driftzeitspektren der aromatischen Systeme bei vergleichbaren experimentellen Parametern dienen kann, kann auch der Einfluss der Effekte auf der Driftstrecke auf die Ionenwolke bestimmt werden. Sollte nun durch die erhöhte Ladungsmenge das Auflösungsvermögen durch Coulomb-Effekte nach Abschnitt 2.5.1 beeinflusst werden, so müsste auch für die vergleichenden Messungen für Aceton bei Verwendung der LTP als Ionisationsmethode eine deutliche Herabsetzung des Auflösungsvermögens zur APCI beobachtet werden. Unter den gezeigten Umständen ist dieses jedoch nicht der Fall.

Es ist also anzunehmen, dass bei der APLI im Vergleich zur APCI und LTP während der Ionisierung unterschiedliche Prozesse ablaufen, die zu einer Signalverbreiterung führen. Dieser Effekt ist nicht auf die erhöhte Ladungsmenge zurückzuführen, ansonsten müssten signalverbreiternde Effekte auch bei der LTP im Vergleich mit der APCI erkennbar sein. Diese Beobachtung konnte aber am Beispiel des Acetons nicht gemacht werden und daher ist ein Effekt der erhöhten Ladungsmenge auf das detektierte Signal auszuschließen.

**Tabelle 3.7.:** Bestimmung des Auflösungsvermögens der LTP-Messungen im Vergleich zu den Messungen unter APCI- und APLI-Bedingungen (vgl. Gleichungen 3.9 und 3.10 bis bzw. Tabelle 3.5) am Eigenbau-IMS.

	$t_D$ [ms]	FWHM [ms]	$R_{LTP}$	$R_{APCI_{\text{Extern}}}$	$R_{APLI_{266\text{nm}}}$
Aceton	12,87	1,7	7,57	9,92	
Anisol	9,79	0,66	14,83	10,48	2,85
Mesitylen	10,17	1,49	6,83		3,1
Toluol	9,85	1,01	9,75		2,1

Weitere Aussagen können aus den dargestellten Ergebnissen aus Abbildung 3.8 abgeleitet werden.

Die Bestimmung der reduzierten Mobilität  $K_{0, \text{Analyt}}$  nach Gleichung 3.4, wie in Abschnitt 3.2.2.1 und indirekt in Abschnitt 3.3.2 durchgeführt, ist hier durch das geänderte elektrische Feld über der Driftstrecke von 3350 V auf 3180 V nicht ohne Weiteres möglich. Da keine vergleichenden Driftzeitspektren für den RIP bei den Einstellungen aus Tabelle 3.6 für die Ionisierung mit der LTP vorhanden sind, muss eine Abschätzung der Driftzeit des RIP über Gleichung 2.70 durchgeführt werden.

Ausgehend davon, dass die Mobilität des RIP als nahezu unabhängig vom Driftgasfluss angenommen werden soll, kann über die erhaltenen Driftzeiten des RIPs bei zwei verschiedenen angelegten Spannungen über der Driftstrecke aus Abschnitt 3.2.2.1 mit Gleichung 2.70 eine Korrelation zwischen Driftzeit und Spannung gefunden werden.

**Tabelle 3.8.:** Bestimmung der Driftzeit des RIPs über die angelegte Spannung über der Driftstrecke

$U_{\text{Drift}}$ [V]	2000	3350	3180
$t_{\text{D}}$ [ms]	13,22	7,52	8,12 ± 0,2

Die Driftzeit des RIPs kann somit unter den hier verwendeten Bedingungen (veränderte Driftspannung) mit einer Ungewissheit von ~2 % mit 8,12 ms angegeben werden.

Ausgehend von der so bestimmten erwarteten Driftzeit des RIPs kann nun eine Kalibrierung der reduzierten Mobilitäten  $K_{0, \text{Analyt}}$  mit Gleichung 3.4 durchgeführt werden. Alle erhaltenen Werte sind im Vergleich zur APCI und APLI in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Die ermittelten reduzierten Mobilitäten zeigen alle eine deutliche Abnahme. Somit haben die erhaltenen detektierten ionischen Spezies einen größeren Stoßquerschnitt als bei der APCI und APLI.

Für Aceton kann davon ausgegangen werden, dass ein Ion mit einer Größe aus mindestens drei Acetonmolekülen erhalten werden muss. Sofern die unter APCI Bedingungen erhaltene Spezies mit einer Mobilität von  $1,78 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  nach der Literatur einem Dimer zugeordnet werden kann.

Für die untersuchten aromatischen Systeme kann eine ähnliche Annahme getroffen werden. Jedoch fehlt hier die Vergleichbarkeit zur Literatur und massenspektrometrische Informationen liegen zu diesem Zeitpunkt weder für APLI-IMS noch LTP-IMS Experimente vor. Diese Arbeit wird im Folgenden an diesem Punkt ansetzen. Für entsprechende Untersuchungen und Ergebnisse sei hier auf Kapitel 5 verwiesen.

**Tabelle 3.9.:** Vergleich der (reduzierten) Mobilitäten der ACPI-, APLI- und LTP- Messungen mit einer Anpassung auf die Driftzeit des RIP nach Gleichung 3.4.

	$t_D$ [ms]	$K_0$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}\right]$	$K_{0, Lit}$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}\right]$	$\Delta(K_0)$ %	$K_{0, APCI_{\text{Extern}}}$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}\right]$	$K_{0, APLI_{266\text{nm}}}$ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}\right]$
Aceton	12,87	1,31	1,31 - 1,35(DMS, Luft, RT) <sup>a 97</sup>	<3	1,85	
Anisol	9,79	1,72	10,82 <sup>b</sup> (He, 20 °C) <sup>10</sup>	629,07	2,09	2,71
Mesitylen	10,17	1,65	1,82 (Luft, 50 °C, PI) <sup>6</sup>	9,34		2,23
Toluol	9,85	1,71	2,08 (N <sub>2</sub> , 85 °C, PI) <sup>15</sup>		17,79	2,52

<sup>a</sup> Werte sind aus konzentrationsabhängigen Messungen der Literatur an einem DMS entnommen. Es werden keine expliziten Angaben über die Temperatur gemacht.

<sup>b</sup> Bestimmung der reduzierten Mobilität direkt aus den Spektren der Literatur und den darin gemachten Angaben. Weitere Werte sind nicht verfügbar.

### 3.5. Zusammenfassende Darstellung der Untersuchungen am Eigenbau-IMS

In diesem Kapitel wurden vergleichende Messungen von Aceton und einfachen aromatischen Verbindungen an einem Eigenbau-IMS mit der Verwendung unterschiedlicher Ionisationsmethoden gezeigt. Ausschlaggebend für die Vergleichbarkeit der erhaltenen Driftzeitspektren ist ein gleichbleibendes experimentelles Umfeld. Durch die Verwendung unterschiedlicher Ionisationsmethoden an dem selben IMS bei ähnlichen Parametern der durchgeführten Messungen, wie Driftgasfluss oder elektrische Felder, wurde dieser Notwendigkeit nachgekommen. Zum ersten Mal konnten so Driftzeitspektren mit der APCI, APLI und einer Ionisierung mittels LTP aufgenommen und untereinander direkt verglichen werden.

Mittels APCI konnten reduzierte Mobilitäten  $K_0$  der untersuchten Analyten mit einer Abweichung zur Literatur von unter 5 % ermittelt werden. So kann gezeigt werden, dass die hier verwendete Methode und die resultierenden Ergebnisse im Einklang mit der Literatur und der Erwartung an das Experiment stehen.

Abweichungen der reduzierten Mobilitäten  $K_0$  bei der Verwendung der APLI und Ionisierung mittels LTP weisen deutlich größere Fehler zur Literatur auf. Dazu sei darauf hingewiesen, dass die beiden Ionisierungsmethoden in der IMS nicht verbreitet sind und die Datenlage dementsprechend praktisch nicht vorhanden ist. Zum Teil vermutete fehlerhafte Literaturwerte lassen sich ebenfalls finden. So muss unter anderem ein Vergleich zu anderen Ionisationsmethoden durchgeführt werden, was einen Fehler, auf Grund von unterschiedlich erwarteten ionischen Spezies, mit sich bringen kann. Für eine genauere Beschreibung sei auf die entsprechenden Abschnitte 3.2.2.1 und 3.4.1 sowie die dort gemachten Aussagen verwiesen.

Nach der Theorie zu den einzelnen Ionisationsmechanismen nach APCI, APLI und LTP sind unterschiedliche ionische Spezies zu erwarten. Die Ionisierung mittels LTP kann dabei als ein Hybrid der APLI und APCI angesehen werden, da sowohl eine Protonierung des Analyten als auch eine direkte Ionisierung zum Radikalkation möglich ist. Somit sollten für die LTP-Methode Driftzeitspektren mit Charakteris-

tika der Messungen zur APCI und APLI erhalten werden. Diese These wird jedoch mit diesen Experimenten nicht unterstützt. Während die APLI die kleinsten ionischen Spezies liefert, liefert die LTP die größten. Diese Beobachtung war so nicht zu erwarten. Driftzeitspektren mit Mobilitäten der Ionen im Bereich und unterhalb der APCI wären erwartbar gewesen, da die Ionen vergleichbar lange in der Ionenquelle verweilen, bevor sie auf der Driftstrecke getrennt werden. So sollten vergleichbare Reaktionsbedingungen vorliegen.

Es ist daher davon auszugehen, dass für die APCI und LTP deutlich unterschiedliche Mechanismen zur Ionisierung führen, wobei die LTP eine Bildung größerer Ion-Ion- oder Ion-Neutral-Cluster bei diesem Aufbau begünstigt. In dieser Arbeit sollte dieser Fragestellung jedoch nicht weiter nachgegangen werden.

Für den Vergleich der APLI zur APCI und Ionisierung mittels LTP wird weiterhin ein nicht erwartetes Verhalten beobachtet. Wird das aus den Driftzeitspektren erhaltene Auflösungsvermögen der einzelnen Methoden betrachtet, so weisen die Messungen mit der APLI die kleinsten Werte auf.

Nach der Theorie ist das Auflösungsvermögen direkt an die Extraktionszeit  $t_G$  der Ionen in die Driftstrecke gekoppelt. Da nun die APLI ein kontinuierliches Potential über der Ionenquelle verwendet, ist  $t_G$  abhängig von der Zeit, die die generierte Ionenwolke braucht, um in die Driftstrecke zu gelangen. Typisch für die hier verwendeten Laserquerschnitte und damit einer erwarteten korrelierender Ausdehnung der Ionenwolke von 2 mm sind Zeiten um 200  $\mu\text{s}$  zu erwarten. Für die APCI beträgt  $t_G$  400  $\mu\text{s}$  sowie für die Verwendung der LTP 500  $\mu\text{s}$ . Somit wäre ein umgekehrtes Verhalten der Auflösungsvermögen zu erwarten.

Aus Gleichung 2.86 und folgenden kann entnommen werden, dass die FWHM direkt von der Extraktionszeit abhängig ist. Sofern alle weiteren experimentellen Parameter und Effekte während der Diffusion der Ionen durch die Driftstrecke als konstant angenommen werden, so steigt das Auflösungsvermögen nach Gleichung 2.84, wenn die Extraktionszeit abnimmt. Experimentell konnte dieser Zusammenhang bereits von Kanu *et al.*<sup>94</sup> gezeigt werden.

Eine erste Begründung für das umgekehrte Verhalten des Experiments bei der Änderung der Ionisationsmethode von der APCI und Ionisierung mittels LTP zur APLI kann eine detaillierte Auswertung der erhaltenen Signale der Driftzeitspek-

tren liefern. Diese zeigen eine Zusammensetzung aus diversen ionischen Spezies ähnlicher Stoßquerschnitte und somit ähnlichen Mobilitäten, so dass eine Trennung mit dem verwendeten IMS nicht möglich ist. Dazu sei auf Abschnitt 3.3.2.2 verwiesen.

Im Folgenden werden daher die signalverbreiternden Effekte bei der Verwendung einer APLI im Vergleich zu einer APCI näher untersucht. Dazu wird ein kommerziell erworbenes IMS benutzt. So ist eine direkte Vergleichbarkeit zur Literatur, welche den gleichen Aufbau verwendet, gegeben. Weiterhin lassen sich apparative Fehler eines Eigenbaus ausschließen.

Bei dem hier verwendeten Eigenbau-IMS können Fehler durch turbulente Strömungen auf Grund der offenen Bauweise und Störungen des elektrischen Feldes durch schadhafte Lötstellen an den Verbindungsstellen der Widerstandskaskade nicht ausgeschlossen werden. Zudem fehlt ein direkter Bezug zu möglichen literaturbekannten Messungen ähnlicher Experimente.

Bei den anschließenden Messungen wurde weiterhin eine geänderte Probenzuführung für die APCI gewählt, um Feedbackeffekte bei der Verwendung einer Spritzenpumpe ausschließen zu können.



## 4. Messungen an einem *IMS5000* der *Dräger Safety AG & Co. KGaA*

Im vorangegangenen Kapitel 3 wurde ein einfaches IMS beschrieben und dieses in seinen wesentlichen Parametern untersucht. Es wurden drei unterschiedliche Ionisierungsmethoden, APCI, APLI und Ionisierung mittels LTP, bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz zu theoretischen Überlegungen<sup>92,93</sup> und experimentellen Daten aus der Literatur<sup>94</sup> signalverbreitende Effekte für die Verwendung einer APLI beobachtet werden konnten.

Zu diesem Zeitpunkt können mögliche Einflüsse des Eigenbau-IMS auf die experimentellen Beobachtungen nicht ausgeschlossen werden. So kann der Aufbau zu inhomogen elektrischen Feldern innerhalb der Driftstrecke und turbulenten Driftgasströmen führen.

In diesem Kapitel sollen die signalverbreiternden Effekte näher untersucht werden. Dazu wird ein kommerziell erworbenes *IMS5000* (*Dräger Safety AG & Co. KGaA*, Deutschland) verwendet werden. Kommerzielle Geräte wurden hinsichtlich diskontinuierlicher elektrischer Felder und turbulenten Gasflüssen optimiert und haben sich in der Routineanalytik bewährt. Somit können spezielle instrumentelle Einflüsse auf die erhaltenen Ergebnisse vernachlässigt werden. Weiterhin sind Vergleiche zur Literatur möglich, sofern dort ebenfalls dieser Typ von IMS verwendet wurde. Als entsprechendes Beispiel wären die Messungen von Gunzer *et al.*<sup>98</sup> aus den letzten Jahren zu nennen.

Im folgenden Abschnitt 4.1 werden zunächst vergleichende Messungen der APCI und APLI mit Anisol vorgestellt, um eine erste Aussage über das verwendete IMS hinsichtlich der erhaltenen Driftzeitspektren und deren Qualität zu bekommen. Im weiteren Verlauf werde einzelne experimentelle Parameter, wie Driftgasfluss oder die Intensität der verwendeten Laserstrahlung, variiert, um Einflüsse dieser auf das Signalverhalten untersuchen zu können.

4.1. APCI und APLI im Vergleich am *IMS5000*

Das *IMS5000* ist originalgetreu schematisch in Abbildung 4.1 auf der linken Seite mit der vorgesehenen APCI Quelle dargestellt. Zusätzlich zeigt die Abbildung alle notwendigen Änderungen und Anpassungen hin zur APLI. Eine detaillierte Angabe aller nötigen Umbauten wird im Anhang D.1 verdeutlicht. Die Proben- und Driftgaszufuhr ist rechts in Abbildung 4.1 dargestellt. Die elektronische Ansteuerung und Datenerfassung erfolgt analog zu den Messungen bei der Verwendung des Eigenbau-IMS (vgl. Abschnitt 3.2.1), daher wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet.

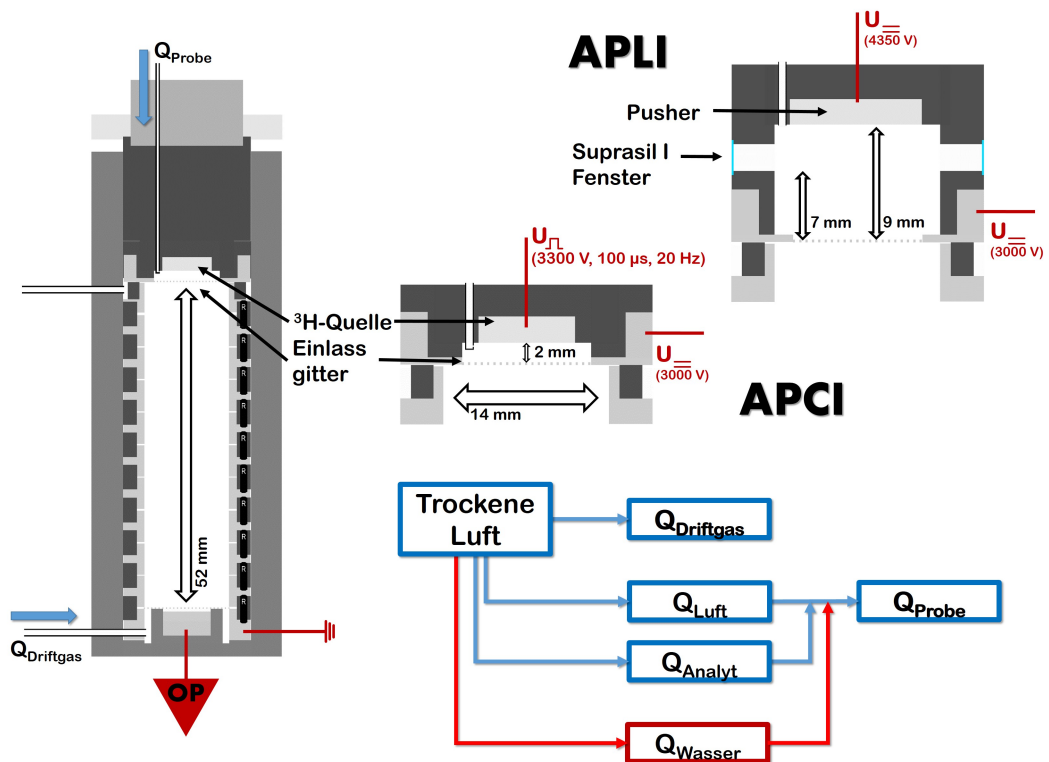


Abbildung 4.1.: Originalgetreue schematische Darstellung des verwendeten *IMS5000* mit entsprechenden Änderungen der Ionenquelle zur APLI auf der rechten oberen Seite. Unten rechts: Proben- und Driftgaszufuhr mit Änderungen für die APCI in roter Farbe.

**Tabelle 4.1.:** Experimentelle Parameter für vergleichende Messungen von Anisol an einem *IMS5000* unter Verwendung der APCI und APLI.

	APCI	APLI
$U_{\text{Ionenquelle(Accu)}} / \text{V}$	2997	
$U_{\text{Ionenquelle(Puls)}} / \text{V}$	3300	4350
$\vec{E}_{\text{Ionenquelle}} / \text{V/cm}$	1500	1500
$V_{\text{Ionenquelle}} / \text{mm}^3$	308	44 / 11 <sup>a</sup>
$t_{\text{G}} / \mu\text{s}$	100	$\sim 67$ <sup>b</sup>
$f / \text{Hz}$	20	20
$E_{\text{Laser(266 nm)}} / \mu\text{J}$		850
$U_{\text{Drift}} / \text{V}$	3000	3000
$\vec{E}_{\text{Drift}} / \text{V/cm}$	577	577
$Q_{\text{Luft}} / \text{mL/min}$	20	20
$Q_{\text{Wasser}} / \text{mL/min}$	20	20
$Q_{\text{Analyt}} / \text{mL/min}$	20	20
$c_{\text{Rel. Analyt}}^c / \text{\%o}$	1,05	1,05 <sup>d</sup>
$Q_{\text{Drift}} / \text{mL/min}$	15	15

<sup>a</sup> Es werden unterschiedliche Laserquerschnitte in einzelnen Abschnitten verwendet:  
 $\varnothing$  2 mm in Abschnitt 4.1.2 zur Vergleichbarkeit mit APCI und  
 $\varnothing$  1 mm in den Abschnitten 4.2.1, 4.2.2 sowie 4.2.3 für detaillierte Untersuchungen.

<sup>b</sup> Zur Bestimmung siehe Seite 72.

<sup>c</sup> Eine entsprechende Bestimmung kann dem Anhang A entnommen werden.

<sup>d</sup> Für Toluol ergibt sich eine Konzentration von 9,31 ‰.

Die Probenzufuhr wurde dahingehend geändert, dass nun vier Massenflussregler (MFC) verwendet werden. Einer dient zur Erzeugung eines konstanten Driftgasflusses. Drei weitere MFC erzeugen einen konstanten Analytgasstrom mit kontrollierter Analyt- und Wasserkonzentration. Dabei wird ein Gasstrom aus trockener Luft mit dem Analyten angereichert und mit trockener Luft gemischt. Diesem so erhaltenen und mit dem verwendeten Analyten angereichertem Gasstrom wird mit

Wasser gesättigte Luft beigemischt. So wird ein Gesamtgasfluss  $Q_{\text{Probe}}$  erhalten, der ins IMS geleitet wird. Die verwendete trockene Luft hat eine Wasserkonzentration von weniger als 90 ppbv. Für die Anreicherung mit dem Analyten ergeben sich vor weiterer Verdünnung relative Konzentrationen von 28 ‰ für Toluol und 3 ‰ für Anisol. Eine entsprechende Berechnung ist im Anhang A gezeigt.

Bereits bei der Verwendung des Eigenbau-IMS wurde darauf verwiesen, dass die verwendete Substanz zum Vergleich der Ionisationsmethoden strukturelle Merkmale aufweisen muss, die eine Ionisierung sowohl über APCI als auch APLI begünstigen. In diesem Fall bietet sich erneut Anisol an, da eine Ionisierung über APCI auf Grund der hohen PA von 839,6 kJ/mol möglich ist und gleichzeitig kann eine Absorption von UV-Strahlung durch das aromatische System erfolgen, womit eine Ionisierung unter Verwendung der APLI ermöglicht wird.

Die verwendete Tritiumquelle für die APCI wurde bereits in Abschnitt 3.2 beschrieben. Die Aktivität kann hier auf die Jahre 2014 und 2015 bezogen werden, so dass sich eine mittlere Aktivität  $\bar{A}$  von 26,92 MBq ergibt.<sup>XI</sup> Das Ionenquellenvolumen kann erneut aus der geometrischen Form eines Zylinders mit den aus Abbildung 4.1 entnommenen Werten bestimmt werden.

Für die Messungen zur APLI wird mit diesem Aufbau der vervierfachte Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 266$  nm, *Surelite I, Continuum*, Deutschland; vgl. Abschnitt 3.3.1) mit einem Laserquerschnitt von 2 mm für die Messungen in Abschnitt 4.1.2 und 1 mm für die Messungen in den Abschnitten 4.2.1, 4.2.2 sowie 4.2.3 verwendet. Dieser zeigte bereits für die im vorherigen Abschnitt 3.3.2 verwendeten Substanzen (Anisol und Toluol) eine hohe Ionenausbeute bei geringen Intensitäten des Lasers. Des Weiteren ist der hier verwendete festfrequente Laser in der Handhabung einfacher und unterliegt geringeren Intensitätsschwankungen zwischen zwei Laserpulsen, als es für das im vorherigen Abschnitt verwendete MOPO-System der Fall ist.

Im Gegensatz zu dem Eigenbau-IMS wird hier eine nichtlineare Widerstandsabfolge zur Erzeugung des Potentialabfalls über der Driftstrecke gewählt. Durch Versuche

---

<sup>XI</sup>Die entsprechenden Messungen wurden im angegebenen Zeitraum durchgeführt, während die Messungen aus Kapitel 3 über den gesamten Zeitraum der Promotion durchgeführt wurden.

hat sich gezeigt, dass die Widerstände 1-9 vom Einlassgitter aus gesehen, einen Wert von  $680 \text{ k}\Omega$  besitzen sollen, während der Widerstand 10 einen Wert von  $820 \text{ k}\Omega$  haben soll. Das Potential auf dem Apperturgitter wird gegen Erde geschaltet. So wird eine Sättigung des Detektors vermieden, da nur ein Teil der Ionen zum FC gelangen kann, jene, die die potentialfreie Strecke von  $250 \text{ }\mu\text{m}$  zwischen Apperturgitter und Detektor überwinden.<sup>XII</sup> Folglich kann keine direkte Aussage über die absolute Anzahl an erhaltener Ladungsmenge am Detektor vorgenommen werden, eine Vergleichbarkeit unter den Ionisationsmethoden bleibt jedoch erhalten.

Soweit nicht anders angegeben besteht jedes Spektrum aus 67 Einzelmessungen und es sind jeweils die vom Speicheroszilloskop erhaltenen gemittelten Spektren ohne weitere Bearbeitung abgebildet.

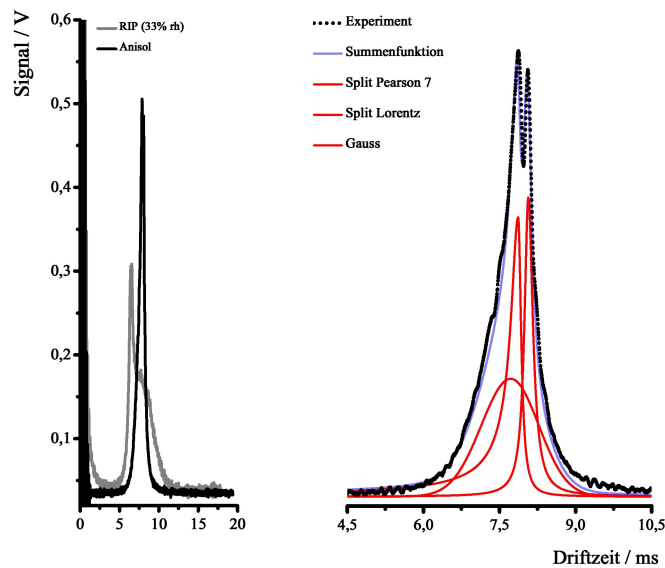
---

<sup>XII</sup>Dieser Anteil beträgt  $\sim 75 \%$  der zuvor registrierten Ladungsmenge.

## 4.1.1. Messungen der APCI

In Abbildung 4.2 auf der linken Seite sind Driftzeitspektren für den RIP und das darauffolgend gemessene Anisol gezeigt. Dabei wurde die relative Feuchte (rh, *relative humidity*) in den einzelnen Messungen bei gleichbleibenden  $Q_{\text{Probe}}$  konstant gehalten. Auf Grund der höheren PA von Anisol als die im RIP enthaltenen protonierten Wassercluster ist eine deutliche Änderung des Signals zu beobachten. Dabei verschiebt sich das Maximum des Signal zu späteren Driftzeiten begleitet von einem gleichzeitigen Anstieg der Intensität.

Das Driftzeitspektrum von Anisol weist zwei ionische Spezies mit geringen Unterschieden in ihrer Driftzeit und damit ihrer Größe auf. Aus dem Spektrum ergeben sich die reduzierten Mobilitäten zu  $1,72 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beziehungsweise  $1,68 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , diese sind um ungefähr 18 % vom Hauptsignal der Messungen am Eigenbau-IMS zu kleineren Werten verschoben.



**Abbildung 4.2.:** APCI Messungen am *IMS5000* für Anisol. Änderung des Driftzeitspektrums vom RIP zum Analytsignal auf der linken Seite. Rechts ist eine Vergrößerung und Auswertung zur Bestimmung des Auflösungsvermögens gezeigt.

Demnach sollten hier größere ionische Spezies als am Eigenbau-IMS erhalten werden. Eine ausführliche Erklärung dieser und weiter folgender Beobachtungen im Vergleich zum Eigenbau-IMS sollen in einem gesonderten Abschnitt 4.1.3 folgen.

Um das Auflösungsvermögen bestimmen zu können, muss erneut eine Auswertung mit *fityk* durchgeführt werden, da das Signal keine Trennung unterhalb der FWHM aufweist. Eine entsprechende Darstellung der Reproduktion des Signals mit der Summation mehrerer Lorentz- und Gaussprofile ist in Abbildung 4.2 auf der rechten Seite zu finden. Es ergeben sich Werte für das Auflösungsvermögen von 34,1 und 40,5. Eine detaillierte Auflistung der verwendeten Funktionen ist im Anhang E gezeigt. Für die Auswertung kann in diesem Fall auf eine Verwendung des flächen größten Anteils bei den angepassten Funktionen verzichtet werden, da eine Zuordnung direkt über die in den Spektren enthalten Intensitätsmaxima möglich ist.

Es wird eine deutliche Steigerung des Auflösungsvermögens gegenüber der Experimente am Eigenbau-IMS erhalten. Eine Zusammenfassung aller erhaltenen Parameter aus dem Spektrum ist in Tabelle 4.2 wiedergegeben.

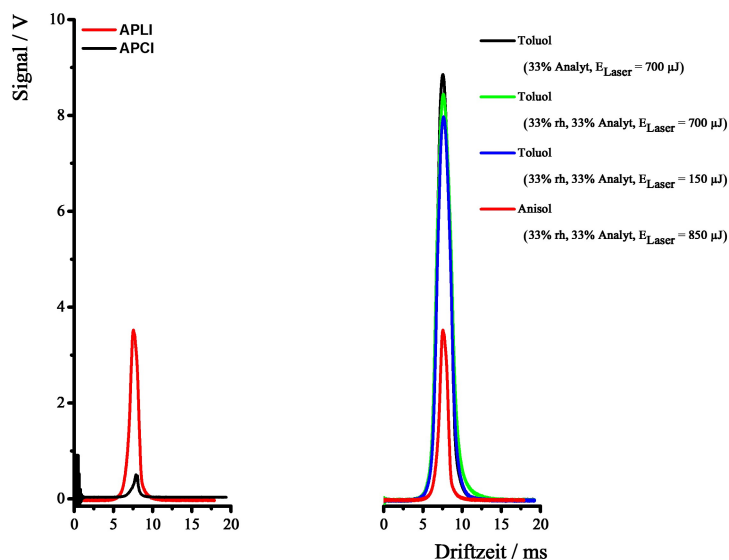


## 4.1.2. Messungen der APLI

Wird bei gleichbleibenden experimentellen Bedingungen die APCI-Quelle gegen eine APLI-Quelle nach Abbildung 4.1 getauscht, kann erneut ein Driftzeitspektrum für Anisol erhalten werden. Eine vergleichende Darstellung beider Messungen ist in Abbildung 4.3 auf der linken Seite gegeben.

Zwei Effekte können aus den Driftzeitspektren bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen entnommen werden. Erneut wird eine deutliche Steigerung der Signalintensität und AUC erhalten. Weiterhin ist eine Verbreiterung der FWHM zu beobachten. Folglich wird das Auflösungsvermögen stark herabgesetzt.

Zusätzlich wird geprüft, ob es sich um ein substanzspezifisches Verhalten handelt oder ein allgemeines Verhalten vorliegt.



**Abbildung 4.3.:** Am *IMS5000* erhaltene Driftzeitspektren zum Vergleich der APCI zur APLI mit Anisol (links) und der Vergleich von Anisol und Toluol unter APLI-Bedingungen bei verschiedenen Feuchten (rh) des Probengases (rechts).

Bei der Verwendung von Toluol als Analyten wurden bei gleichbleibenden experimentellen Parametern die Messungen wiederholt (vgl. Abbildung 4.3 rechte Seite). Neben einer weiteren Steigerung der Signalintensität und AUC zwischen Anisol und Toluol ist erneut eine Verbreiterung der FWHM zu beobachten, wodurch das Auflösungsvermögen herabgesetzt wird. Diese Beobachtungen decken sich mit den am Eigenbau-IMS gemachten Ergebnissen. Somit kann die Signalverbreiterung bei APLI-Bedingungen nicht auf experimentelle Fehler des Eigenbau-IMS oder die Methodik zurückgeführt werden.

Weiterhin bleibt das erhaltene Driftzeitspektrum auch für geringe Laserintensitäten erhalten, wie in blauer Farbe in Abbildung 4.3 auf der rechten Seite zu erkennen ist. Eine Erklärung kann analog zu den Messungen am Eigenbau-IMS und den wellenlängenabhängigen Messungen in Abschnitt 3.3.2.3 gegeben werden. Während der Vakuum  $0_0^0$ -Übergang des Anisols um mehrere nm rotverschoben von der eingestrahlten Wellenlänge von 266 nm ist, liegt dieser Übergang für Toluol weniger als 1 nm entfernt.

Bei diesen Experimenten können Sättigungseffekte, wie noch bei den Messungen am Eigenbau-IMS vorhanden, des Detektors ausgeschlossen werden, wie die erhaltene Signalform (keine plateauartigen Maxima) und Signalintensitäten unter 10 V belegen.

### 4.1.3. Zusammenfassender Vergleich der Messungen am *IMS5000* und zum Eigenbau-IMS

Der Vergleich (vgl. Tabelle 4.2) der erhaltenen reduzierten Mobilitäten von Anisol und Toluol der beiden Aufbauten zeigt eine Abnahme der Werte für das *IMS5000*. Diese Beobachtung ist gleichbedeutend mit der Zunahme der Größe der erhaltenen ionischen Spezies für diesen Aufbau. Die Driftzeit einer Ionenwolke und damit direkt die (reduzierte) Mobilität ist massgeblich von dem elektrischen Feld (vgl. Gleichung 2.70) und von den Driftgasströmen abhängig. So können sich die beschriebenen Nachteile des Eigenbau-IMS direkt auf die beobachtete Driftzeit auswirken. Turbulente Driftgasströme durch Leckagen können zu einem Abbau von größeren ionischen Spezies hin zu kleineren Clustern und Fragmenten führen. Verstärkt werden kann dieser Effekt durch inhomogene elektrische Felder, die durch schadhafte Widerstände und Lötstellen sowie der Bauart der Elektroden, zustande kommen können. Bestätigt wird diese Begründung durch die Beobachtung von jeweils zwei ionischen Spezies, bei der Verwendung von Toluol und Anisol als Analyt, am Eigenbau-IMS, wohingegen hier am *IMS5000* zunächst nur eine Spezies bei diesen Bedingungen beobachtet werden kann. Die erhaltene reduzierte Mobilität ist vergleichbar zu der am Eigenbau-IMS zu späteren Driftzeiten beobachteten Spezies, was weiterhin für einen Abbau von größeren ionischen Spezies hin zu kleineren Clustern und Fragmenten dieser am Eigenbau-IMS spricht.

Dennoch werden alle weiteren am Eigenbau-IMS gemachten Beobachtungen durch die am *IMS5000* gemachten Messungen reproduziert und bestätigt, was für das Potential des Eigenbau-IMS zum Vergleich unterschiedlicher Ionisationsmethoden spricht.

Erneut wird für den Vergleich der reduzierten Mobilitäten von den APCI- zu den APLI-Messungen ein erhöhter Wert für letztere Methode erhalten. Weiterhin wird auch an diesem Aufbau eine deutliche Steigerung der Intensität von der APCI zur APLI beobachtet. Dieser Effekt geht erneut einher mit einem signalverbreitenden Effekt. Demnach kann die beobachtete Verbreiterung nicht auf experimentelle oder methodische Fehler zurück geführt werden und soll im Anschluss in den Abschnitten 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.3 näher untersucht werden.

**Tabelle 4.2.:** Messergebnisse der vergleichenden Messungen von Anisol unter APCI- und APLI- Bedingungen am *IMS5000* unter Verwendung der Einstellungen aus Tabelle 4.1. Weiterhin ist der Vergleich von Anisol zu den Messergebnissen des Toluols bei der Verwendung der APLI dargestellt. In Klammern dargestellte Werte sind zum besseren Vergleich aus Kapitel 3 entnommen.

	<b>Anisol</b>		<b>Toluol</b>
	APCI	APLI	APLI
$t_D / \text{ms}$	7,87 8,06	7,55	7,62
$K_0 / \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}} \right)$	1,72 (2,09) 1,68 (1,79)	1,79 (1,98)	1,78 (2,03)
FWHM / ms	0,27 <sup>a</sup> 0,20	1,19	1,64
R	34,10 40,05	6,30	3,90
AUC / w.E.	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,81 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-2}$

<sup>a</sup> Die Werte wurden mit *fityk*<sup>102</sup> bestimmt. Eine ausführliche Darstellung der erhaltenen Fitfunktionen kann dem Anhang E entnommen werden.

Bei der Verwendung von Toluol gegenüber Anisol als Analyt kann eine weitere Steigerung der Signalintensität erhalten werden. Eine Erklärung kann analog mit der Lage des Vakuum  $0_0^0$ -Übergangs gegeben werden, wie am Ende von Abschnitt 4.1.2 und am Eigenbau-IMS in Abschnitt 3.3.2.3 gezeigt und erklärt.

Für weitere Untersuchungen zur Aufklärung der signalverbreiternden Effekte wird daher Toluol bei einer relativen Feuchte von 0 % und einer Wellenlänge des eingestrahnten Laser von 266 nm verwendet.

Alle Spektren zeigen, dass Toluol unter diesen Bedingungen eine hohe Ionenausbeute zeigt und eine indirekte Vergleichbarkeit sowie ein Rückschluss auf die vorherigen APCI Messungen mit Anisol möglich ist.

## 4.2. Abhängigkeit der erhaltenen Driftzeitspektren von ausgewählten experimentellen Parametern

In Kapitel 3 und im vorherigen Abschnitt 4.1 konnte bei der Verwendung einer APLI eine Signalverbreiterung beobachtet werden. Ausgehend von theoretischen Überlegungen und experimentellen Befunden, dass die FWHM eines Signals im Driftzeitspektrum abhängig von der Einlasszeit der Ionen in die Driftstrecke  $t_G$  ist, kann in diesen Versuchen nicht belegt werden. Die Einlasszeiten der APLI liegen  $\sim 50\%$  unterhalb derer der APCI und folglich wäre eine geringere FWHM zu erwarten. Genau der umgekehrte Fall ist zu beobachten.

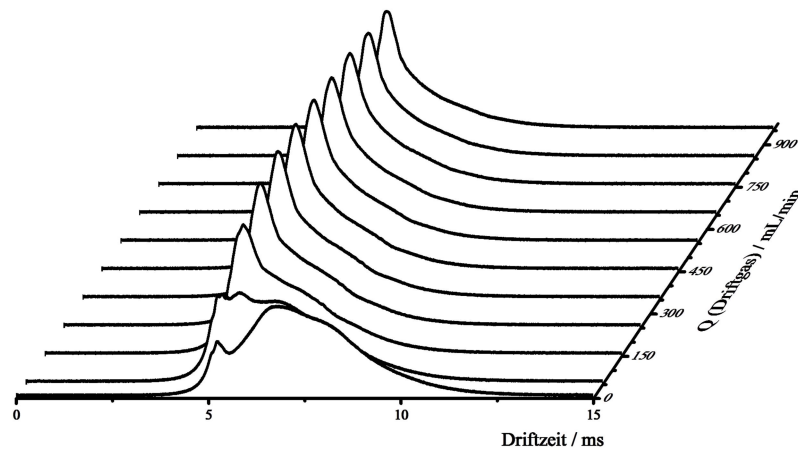
Um nun die wiederholt belegte Signalverbreiterung im Driftzeitspektrum bei der Verwendung einer APLI näher zu untersuchen, sollen drei Parameter des Experiments nacheinander bei ansonsten unveränderten Einstellungen variiert werden. Über die Änderung des Driftgasflusses in Abschnitt 4.2.1 können Aussagen über die Stabilität der erhaltenen ionischen Spezies durch eine geänderte Anzahl an Stößen getroffen werden. Bis jetzt konnten in den Spektren am Eigenbau-IMS in Abschnitt 3.3 mehrere ionische Spezies beobachtet werden, eine Aussage über deren Stabilität konnte noch nicht getroffen werden.

Weiterhin sollen die Einflüsse der eingestrahlteten Intensität eines Laserpulses und damit die Anzahl an Photonen in Abschnitt 4.2.2 variiert werden. Auch durch eine Erhöhung an Photonen in der Ionenquelle kann es zu stärkeren Fragmentierungsprozessen und damit zu unterschiedlich großen Ionen-Neutralfragment-Clustern kommen, die durch geringe Unterschiede in der Mobilität und damit in der Driftzeit  $t_D$  nicht aufgelöst werden können.

Schließlich soll der Abzug der Ionen aus der Ionenquelle nach Lasereinstrahlung zeitlich verzögert werden. Durch eine gleichzeitige Beschleunigung der Ionen in Richtung des Pushers können sowohl Aussagen über die Breite der Ionenwolke als auch über die nach der Ionisierung ablaufenden Prozesse gemacht werden. Eine ausführliche Erklärung zu diesem Vorgehen findet sich in Abschnitt 4.2.3.

## 4.2.1. Abhängigkeit des Signals vom Driftgasfluss

Für geringe Driftgasflüsse (0 - 100 mL/min) kann eine breite Verteilung von ionischen Spezies über die Driftzeit beobachtet werden. Mit steigendem Driftgasfluss wird ein Anstieg des Signalmaximums bei gleichzeitiger Verringerung der FWHM erhalten.



**Abbildung 4.4.:** Abhängigkeit des beobachteten Driftzeitspektrums vom verwendeten Driftgasfluss von vorne nach hinten mit steigendem Fluss dargestellt an Hand der beobachteten Driftzeitspektren.

$$Q_{\text{Probe}} = 60 \text{ mL/min (4,65 \% Toluol)}, \quad \varnothing_{\text{Laser}} = 1 \text{ mm}, \\ E_{\text{Laser}} < 70 \text{ }\mu\text{J}, \quad \vec{E}_{\text{Ionenquelle}} = 1500 \text{ V/cm und } \vec{E}_{\text{Drift}} = 577 \text{ V/cm}.$$

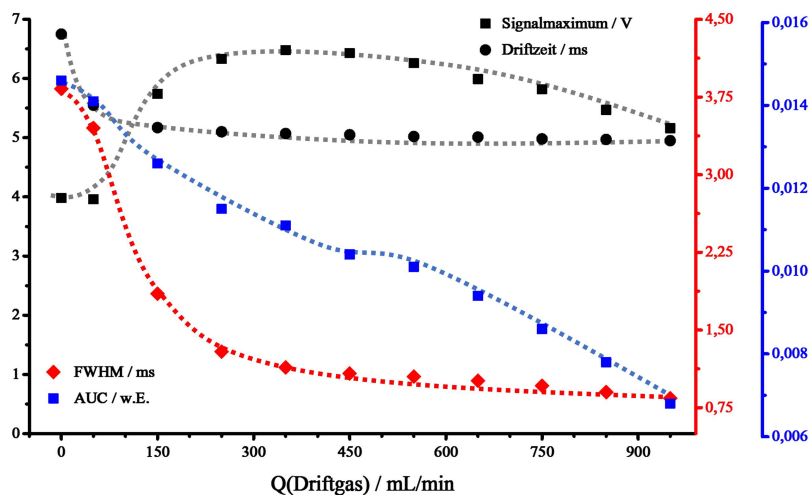
Ausgehend von diesen Beobachtungen kann die Aussage aus Abschnitt 3.3.2.2 erneut aufgegriffen werden und ein Beleg für die Entstehung von unterschiedlichen vergleichbar großen Ion-Neutralfragment- und Ion-Molekül-Clustern erbracht werden.

Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung kann der Leiter-Wechsel-Mechanismus (vgl. Abschnitt 2.3.1.2) liefern. Zwei wichtige Voraussetzungen, substituierte Benzolderivate und ns-Laser<sup>64</sup>, sind hier vorhanden. Für die Beobachtung von Fragmentierungsprozessen im Vakuum sind steigende Intensitäten des Laser notwendig.

Hingegen kann bei Atmosphärenbedingungen dieser Beitrag über Stöße der erhaltenen Ionen mit dem Träger- und Driftgas sowie über thermische Anregung erhalten werden.

Ein alternativer Erklärungsansatz über eine zeitlich verzögerten Ionisierung des Analyten durch Reflexion der Laserstrahlung an den verbauten Fenstern wurde bereits auf Seite 73 in Abschnitt 3.3.2.2 eingegangen. Dort konnte eine solche Vermutung bereits auf Grund der unterschiedlichen Zeitskalen zwischen der verzögerten Ionisierung (ps-Bereich) und der Messung (ms-Bereich) ausgeschlossen werden.

Die erhaltenen ionischen Spezies weisen untereinander labile Komplexbindungen auf. Durch einen Anstieg des Driftgasflusses über 100 mL/min kann keine Struktur der erhaltenen Signale bestehend aus mehreren Maxima im Driftzeitspektrum beobachtet werden. Folglich werden die bei geringen Driftgasflüssen beobachteten Spezies durch einen Anstieg des Driftgasflusses und damit einer Erhöhung der Anzahl an Stößen abgebaut. So kann am Detektor nur eine stabile ionische Spezies für Driftgasflüsse über 100 mL/min erhalten werden. Eine detaillierte Auftragung der Signalbreiten, Flächen und Intensitäten ist in Abbildung 4.5 gezeigt.



**Abbildung 4.5.:** Graphische Darstellung der Driftzeit, Signalintensitätsmaximum (Werte und Ordinate in Schwarz), FWHM (Werte und Ordinate in Rot) in und AUC (Werte und Ordinate in Blau) der Driftzeitspektren aus Abbildung 4.4.



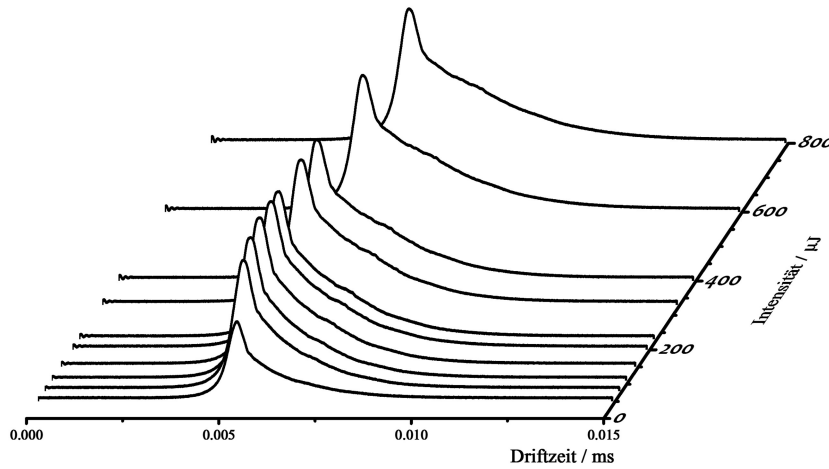
### 4.2.2. Abhängigkeit des Signals von der eingestrahlten Intensität eines Laserpulses

Durch die Variation der eingestrahlten Intensität eines Laserpulses  $E_{\text{Laser}}$  kann die Photonendichte in der Ionenquelle erhöht und damit die Wahrscheinlichkeit von Mehrphotonenprozessen der Analytmoleküle erhöht werden, wodurch ein sich veränderndes Verhalten der Driftzeitspektren erwartet wird.

Für die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen wurde eine bikonvexe Fokulinse mit einer Brennweite  $f = 10$  cm verwendet. Der Fokuspunkt wurde in die Mitte der Ionenquelle gelegt. Anschließend wurden Driftzeitspektren bei konstanter Zusammensetzung des Probegasstromes und gleichbleibendem Driftgasstrom in Abhängigkeit der eingestrahlten Intensität eines Laserpulses gemessen. Dazu wurde die Blitzlampenspannung variiert und die erhaltene Intensität im unfokussierten Strahlprofil mit einem Querschnitt von 1 mm mit einem thermischen Leistungssensor (*PE25-BB*, *OPHIR Spiricon Europa GmbH*, Deutschland) bestimmt. Die erhaltenen Driftzeitspektren sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Eine graphische Darstellung der ermittelten Signalparameter hinsichtlich AUC, FWHM sowie Intensität des Signalmaximums in Abhängigkeit der eingestrahlten Intensität sind in Abbildung 4.7 zu finden.

Aus den Spektren wird ersichtlich, dass mit steigender Intensität die Lage des Signalmaximums in der Driftzeit konstant bleibt, während alle weiteren Parameter eine deutliche Abhängigkeit von der Laserintensität zeigen. Somit muss bei allen eingestrahlten Intensitäten die dominierende ionische Spezies gleich bleiben. Schwankungen um mehrere  $\mu\text{s}$  lassen sich durch den experimentellen Aufbau und Schwankungen innerhalb der Messungen erklären. Die Signalintensität, AUC und FWHM steigen zunächst an. Während die Intensität bei einer Driftzeit von 5,16 ms ein Maximum bei 200  $\mu\text{J}$  erreicht und dann wieder abfällt, steigen die AUC und FWHM bis 400  $\mu\text{J}$  an und verlaufen anschließend konstant.

Dieser Effekt einer abfallenden Signalintensität, während AUC und FWHM gleichbleiben, wird in der Spektroskopie *Power Broadening* genannt.<sup>105</sup> Eine entsprechende Beschreibung existiert in der IM-Spektrometrie nicht und daher soll dieser Begriff hier analog benutzt werden. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die zu Grunde liegenden Prozesse unterschiedlich sind.



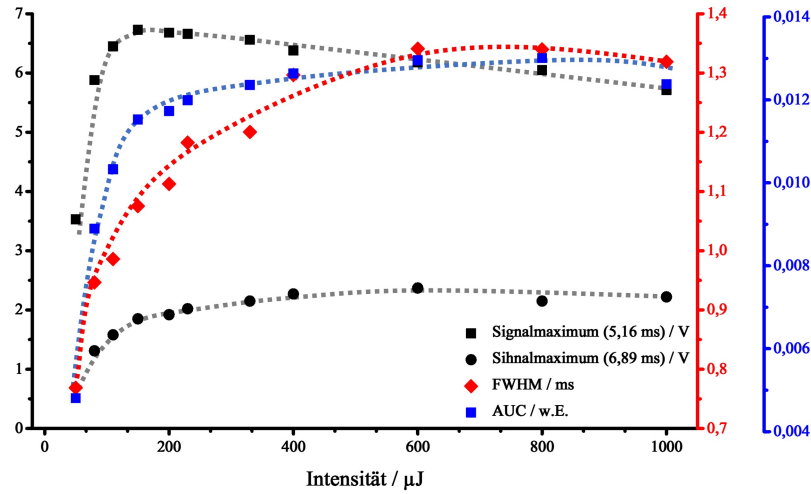
**Abbildung 4.6.:** Abhängigkeit des beobachteten Driftzeitspektrums von der verwendeten Intensität eines Laserpulses.

$Q_{\text{Drift}} = 950 \text{ mL/min}$ ,  $Q_{\text{Probe}} = 60 \text{ mL/min}$  (4,65 ‰ Toluol),  
 $\varnothing_{\text{Laser}} = 1 \text{ mm}$ , Linse mit  $f = 10 \text{ cm}$ ,  $\vec{E}_{\text{Ionenquelle}} = 1500 \text{ V/cm}$   
 und  $\vec{E}_{\text{Drift}} = 577 \text{ V/cm}$ .

In der Spektroskopie wird mit der Leistungsverbreiterung eine spektrale Verbreiterung bezüglich der minimalen und maximalen Wellenlänge eines Signals beschrieben, während es sich hier um eine zeitliche Verbreiterung handelt.

An dieser Stelle kann keine abschließende Aussage über die Effekte gemacht werden, die zum *Power Broadening* führen. Eine sich anbietende Vermutung, dass bei steigender Intensität mehr Ionen gebildet werden und eine Coulomb-Abstoßung der Ionen untereinander zu der zeitlichen Verbreiterung führt, kann hier zunächst nicht gefolgert werden, denn sowohl die AUC, ein direktes Maß für die Anzahl an detektierten Ladungen, als auch die FWHM bleiben nahezu konstant.

Eine weitere Vermutung und ein bereits beschriebener Effekt kann hier jedoch wieder aufgegriffen werden. So ist eine weitere Ausprägung des Tailings der Driftzeitspektren mit steigender Intensität zu beobachten, so dass mit steigender Intensität eine Umlagerung oder Anlagerung hin zu weiteren stabilen größeren ionischen Spezies zu späteren Driftzeiten erhalten wird. Anschaulich ist dieses Verhalten ebenfalls in Abbildung 4.7 zu finden. Dort steigt die Intensität bei einer zweiten vermuteten Spezies in der Flanke des Signals mit einer Driftzeit von 6,89 ms bis zu einer



**Abbildung 4.7.:** Graphische Darstellung der Signalparameter Signalintensitätsmaximum für zwei verschiedene Driftzeiten (Werte und Ordinate in Schwarz), FWHM (Werte und Achse in Rot) und AUC (Werte und Ordinate in Blau) der Driftzeitspektren aus Abbildung 4.6.

Intensität von 300  $\mu\text{J}$  an und verläuft anschließend konstant weiter. Ein späteres Abfallen der Intensität, wie für die Intensität des Maximums bei 5,16 ms wird nicht beobachtet. Somit kann hier möglicherweise eine zweite stabile ionische Spezies auf Grund der Erhöhung der eingestrahlichten Intensität des Laser beobachtet werden.

In allen Messungen konnte das *Power Broadening* bereits bei geringen Laserintensitäten beobachtet werden, so dass abschließend zusammengefasst gilt:

Sobald ein Signal mit der APLI in der IM-Spektrometrie erzeugt wird, unterliegt es einer Verbreiterung nach dem *Power Broadening*.

Mit steigender Intensität wird dieser Effekt ein bestimmender im Driftzeitspektrum. Eine genaue Ursache dafür kann in diesem Experiment nicht gefunden werden. Es ist aber davon auszugehen, dass Fragmentierungen und Umlagerungen mit steigender Intensität eines Laserpulses zunehmen und Ion-Neutralfragment- oder Ion-Molekül-Cluster weitere stabile Spezies bilden können, sodass diese nicht, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, bei hohen Driftgasflüssen abgebaut werden.

### 4.2.3. Abhängigkeit des Signals vom Abzug der Ionen

Die bereits bei Eiceman<sup>16</sup> aufgeworfene Vermutung, dass die beobachtete Signalverbreiterung bei der Verwendung einer APLI in der IMS auf Coulomb-Abstoßungen der erzeugten Ionen untereinander zurückzuführen sei, konnte bei den bisher gezeigten Experimenten und in der Literatur nicht nachgewiesen werden.

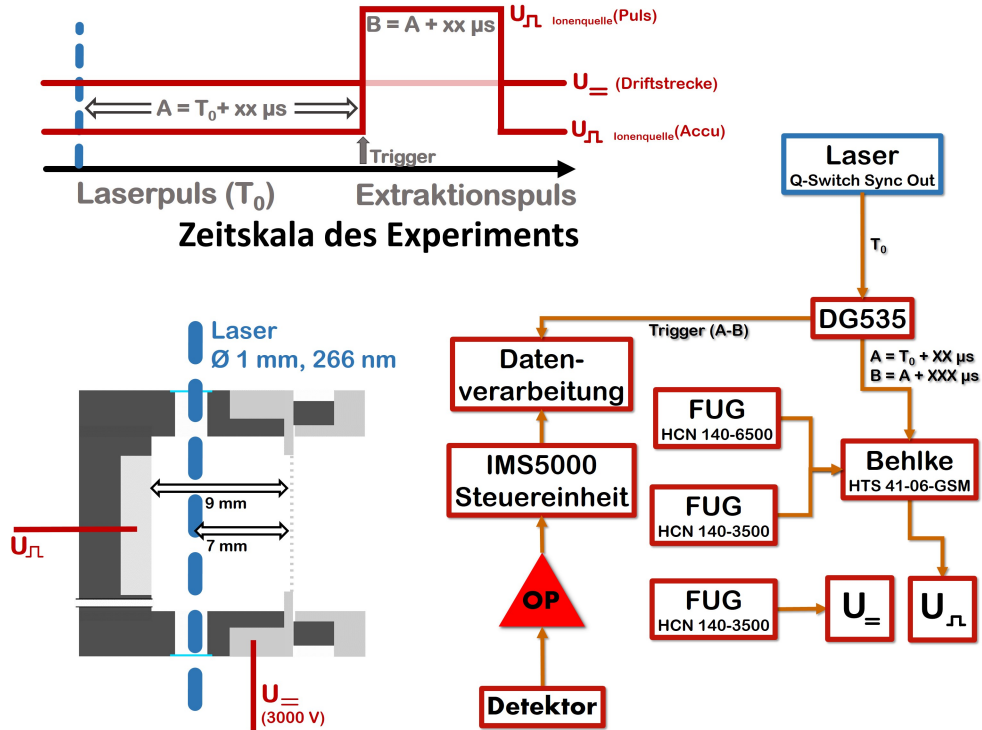
Um einen Einblick in die in der Ionenquelle ablaufenden Prozesse nach der Ionisierung mittels APLI zu bekommen, wird in diesem Abschnitt ein Experiment vorgestellt, bei dem das kontinuierliche Potential der APLI am Pusher durch ein gepulstes Potential ersetzt wird und so der Abzug der Ionen zeitlich zur Lasereinstrahlung variiert werden kann.

Ausgehend davon, dass die erzeugte Ionenwolke bei der APLI einem Zylinder mit der Länge der Ionenquelle und dem Durchmesser des Laser entspricht, sollte diese Form nach der Ionisierung erhalten bleiben. Dieser Annahme liegt die geringe mittlere freie Weglänge  $\langle l \rangle$  von Toluol in Luft unter Standardbedingungen mit 65,4 nm zu Grunde (vgl. Abschnitt 2.3.2.1). Eine detaillierte Berechnung findet sich in Abschnitt 2.3.2.1. Sollten keine weiteren Kräfte auf die Ionen in der Ionenquelle wirken, Einflüsse des Driftgases seien an dieser Stelle zu vernachlässigen, so sollte der Durchmesser der Ionenwolke nach Ionisierung sich nur geringfügig durch Diffusion ändern. Üblicherweise werden Diffusionseffekte im IMS erst nach mehreren ms signifikant.

#### 4.2.3.1. Experimenteller Aufbau und theoretischer Hintergrund

Um einen zeitlichen verzögerten Abzug der Ionen aus der Ionenquelle zu realisieren, wurde ein weiteres Experiment aufgebaut, welches schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt ist. Dabei wird die bereits beschriebene und gezeigte Ionenquelle der APLI aus Abbildung 4.1.2 übernommen und eine elektronische Ansteuerung vergleichbar zur APCI-Methode verwendet. Die Gaszuführung bleibt unverändert. Weiterhin kann der Abbildung 4.8 der zeitliche Verlauf der verwendeten Potentiale entnommen werden.

Die zeitliche Variation des Abzugspulses der Ionen am Pusher kann durch einen *Delaygenerator* (*DG535*, *Stanford Research System Inc.*, USA) der durch den  $Q$ -

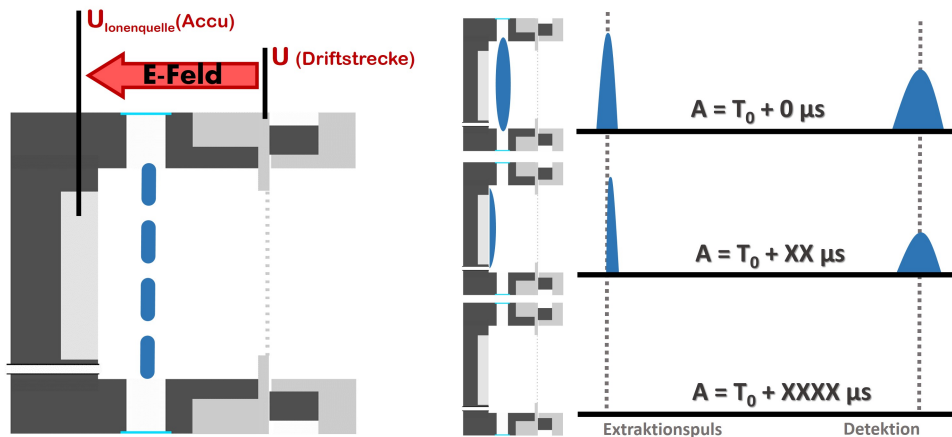


**Abbildung 4.8.:** Ausschnitt der Ionenquelle aus Abbildung 4.1 angepasst an einen gepulsten Abzug der Ionen. Weiterhin gezeigt ist die elektronische Ansteuerung in roter Farbe und ein zeitlicher Verlauf der anliegenden Potentiale.

*Switch*-Pulses des Lasers getriggert wird. So kann eine zeitliche Verzögerung gegenüber des Laserpulses (in Abbildung 4.8 mit  $A$  bezeichnet) und eine frei wählbare Länge des Abzugspulses (in Abbildung 4.8 mit  $B$  bezeichnet) für den nötigen Hochspannungspuls erhalten werden. Die Datenaufzeichnung am Oszilloskop (*Waverunner*, *LeCroy*, USA) beginnt mit der steigenden Flanke des vom *Delaygenerator* ausgegebenen TTL-Signals (positives Rechtecksignal  $A \cap B$ ). In allen vorgestellten Messungen wird eine Länge des Abzugspulses von  $700 \mu\text{s}$  verwendet. Somit hat der Abzugspuls eine entsprechende zeitliche Länge von  $700 \mu\text{s}$ .

Zum Betrieb des Experiments sind drei unterschiedliche Potentiale notwendig. An der Driftstrecke liegt, vergleichbar zu den vorherigen Messungen, ein kontinuierliches Potential  $U_{\text{Drift}}$  von  $3000 \text{ V}$  an, womit ein elektrisches Feld von  $577 \text{ V/cm}$

erhalten wird. Am Pusher liegen zwei unterschiedliche Potentiale an. Bevor der Abzugspuls mit der Spannung  $U_{\text{Ionenquelle}}(\text{Puls})$  die Ionen aus der Quelle beschleunigt, liegt ein Potential  $U_{\text{Ionenquelle}}(\text{Accu})$ , welches kleiner ist, als das Potential an der Driftstrecke  $U_{\text{Drift}}$ , an. Dadurch werden die Ionen, bevor sie in die Driftstrecke gepulst werden, zum Pusher hin beschleunigt und dort neutralisiert. Je länger der Abzug der Ionen aus der Ionenquelle verzögert wird, desto mehr Ionen werden Richtung Pusher beschleunigt und neutralisiert. Folglich werden immer weniger Ionen nach einer länger werdenden Verzögerungszeit durch den Abzugspuls in die Driftstrecke überführt und können am Detektor beobachtet werden. Sobald keine Ionen mehr beobachtet werden, kann davon ausgegangen werden, dass alle erzeugten Ionen am Pusher neutralisiert wurden.



**Abbildung 4.9.:** Graphische Darstellung der verzögerten Extraktion beziehungsweise erwartetes Verhalten der erhaltenen Ionenwolke nach Ionisierung mittels APLI bei einem verzögerten Abzug der Ionen und des erhaltenen erwarteten Signals am Detektor.

Aus dem angelegten elektrischem Feld über der Ionenquelle, welches parallele Feldlinien durch die Fläche des Pushers und des gegenüberliegenden Einlassgitters aufweist, hin zum Pusher und der Verzögerung des Abzugspulses der Ionen kann die Entfernung der Ionen vom Pusher nach Gleichung 2.70 berechnet werden.

$$v_D = K \cdot \vec{E} = \frac{l}{t} \quad (4.1)$$

$$\Rightarrow l_{\text{Expansion}} = K \cdot \vec{E}_{\text{Ionenquelle}} \cdot t_{A \cap B} \quad (4.2)$$

$$\text{mit } \vec{E}_{\text{Ionenquelle}} = \frac{U_{\text{Drift}} - U_{\text{Ionenquelle}}(\text{Accu})}{l_{\text{Ionenquelle}}} \quad (4.3)$$

Folglich kann die Entfernung der Ionenwolke vom Pusher  $l_{\text{Expansion}}$  direkt in Abhängigkeit der Verzögerung des Abzugspulses von der Einstrahlung des Laserpulses  $t_{A \cap B}$  (vgl. Abschnitt 4.2.3.2) und des elektrischen Feldes über der Ionenquelle  $E_{\text{Ionenquelle}}$  (vgl. Abschnitt 4.2.3.3) bestimmt werden.

Eine entsprechende graphische Darstellung der erwarteten Beobachtung und der theoretischen Grundlage findet sich in Abbildung 4.9.

4.2.3.2. Variation der zeitlichen Verzögerung  $t_{A \cap B}$ 

Bei der Variation der Zeit  $t_{A \cap B}$  bis die Ionen aus der Ionenquelle in die Driftstrecke nach Lasereinstrahlung überführt werden, müssen alle anderen Parameter während einer Messreihe konstant gehalten werden. Bei den hier gezeigten Messungen wurden weiterhin Abhängigkeiten bei variierten Driftgasflüssen, Intensität der Laserstrahlung und elektrischen Feldern über der Ionenquelle durchgeführt.

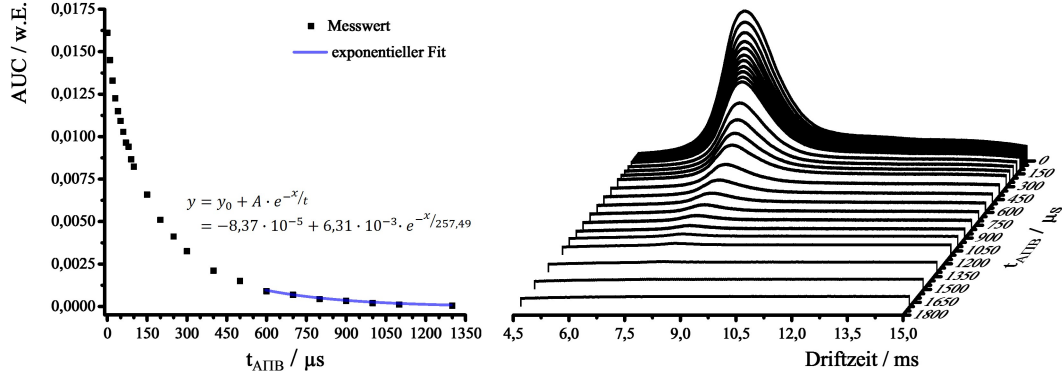
Folglich kann die Ausbreitung der Ionenwolke in Abhängigkeit von vier Parametern untersucht werden, wobei die Bestimmung der Expansion  $l_{\text{Expansion}}$  nach Gleichung 4.2 erfolgt. Exemplarisch werden hier die erhaltenen Driftzeitspektren für die zeitliche Variation des Extraktionspulses bei einem Driftgasfluss von 600 mL/min, einer Intensität des Laser von 110  $\mu\text{J}$  und einem elektrischen Feld über der Ionenquelle von 222 V/cm (entspricht einer Spannung  $U_{\text{Ionenquelle(Accu)}}$  von 2800 V) dargestellt. Alle weiteren Werte zur Bestimmung von  $l_{\text{Expansion}}$  finden sich im Anhang E.

Die bei der Verzögerung des Extraktionspulses gegenüber der Lasereinstrahlung erhaltenen Driftzeitspektren sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Der Erwartung nach zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der detektierten Ionenmenge, erkennbar an der Abnahme der AUC in Abbildung 4.10 auf der linken Seite und den Intensitätsverhältnissen der Driftzeitspektren auf der rechten Seite. Durch eine exponentielle Anpassung der bestimmten Werte in Abbildung 4.10 kann die Nullstelle der erhaltenen Funktion bestimmt werden. Die Nullstelle entspricht der gesuchten Zeit  $t_{A \cap B}$ , ab der keine Ionen mehr am Detektor erhalten werden, da alle Ionen bereits vor der Extraktion am Pusher neutralisiert worden sind. Voraussetzung dafür ist, dass die bestimmte exponentielle Funktion einen negativen  $y_0$ -Wert aufweist. Ansonsten wäre eine Umstellung zur Bestimmung der Nullstelle der verwendeten exponentiellen Funktion der Form

$$y = y_0 + A \cdot \exp\left(-\frac{x}{t}\right) \quad (4.4)$$

auf Grund eines unlösbaren negativen natürlichen Logarithmus nicht möglich. Die in Abbildung 4.10 auf der linken Seite angegebene Funktion erfüllt diese Eigenschaft. Weiterhin wurde bei der Bestimmung der jeweiligen exponentiellen Anpassungsfunktionen darauf geachtet, dass eine möglichst hohe Anzahl an Datenpunkten berücksichtigt wurde.





**Abbildung 4.10.:** Erhaltene Driftzeitspektren einer verzögerten Extraktion der Ionen nach Ionisierung mittels APLI auf der rechten Seite. Links ist die Abnahme der AUC und damit erhaltenen Ionen gegen die Zeit dargestellt.

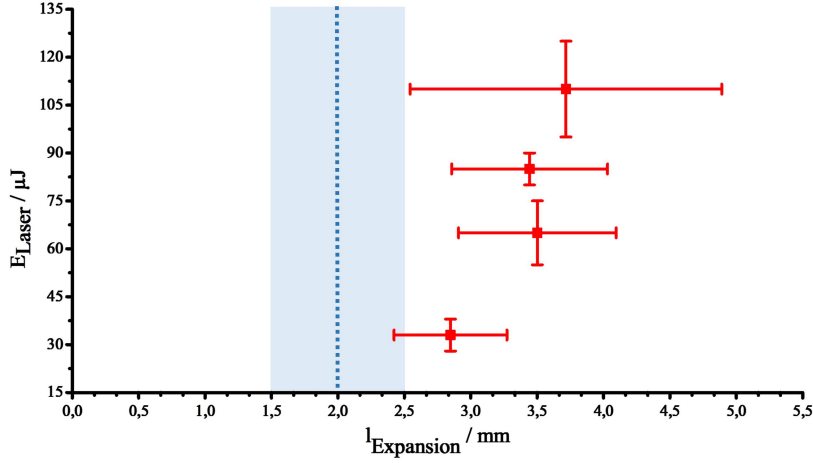
Pulslänge 700  $\mu\text{s}$ ,  $Q_{\text{Drift}} = 600 \text{ mL/min}$ ,  $Q_{\text{Probe}} = 60 \text{ mL/min}$  (4,65 % Toluol),  $\varnothing_{\text{Laser}} = 1 \text{ mm}$ ,  $E_{\text{Laser}} = 110 \mu\text{J}$ ,  
 $\vec{E}_{\text{Ionenquelle}} = 222 \text{ V/cm}$  und  $\vec{E}_{\text{Drift}} = 577 \text{ V/cm}$ .

Mit den in Abbildung 4.10 gegebenen Werten ergibt sich für die Zeit  $t_{A\Gamma B}$ , ab der keine Ionen mehr zum Detektor beschleunigt werden, von

$$t_{A\Gamma B} = -\ln\left(-\frac{8,37 \cdot 10^{-5}}{6,31 \cdot 10^{-3}}\right) \cdot 325 \mu\text{s} \quad (4.5)$$

$$= 1405,68 \mu\text{s} \quad (4.6)$$

Ausgehend von Gleichung 4.2 kann nun die Ausbreitung der Ionenwolke in der Entfernung vom Pusher bestimmt werden. Dazu wird die direkt aus den Driftzeitspektren erhaltene Mobilität verwendet. Die so erhaltene Mobilität von  $1,19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  weicht stark von den vorher bestimmten Werten ab, was auf die geänderte Versuchsführung und die nicht vorhersehbaren Effekte innerhalb der Ionenquelle durch die Verweilzeit der Ionen zurück geführt werden kann. Es sei darauf hingewiesen, dass dieses Experiment lediglich zur Bestimmung der Zeit  $t_{A\Gamma B}$ , ab der keine Ionen mehr am Detektor detektiert werden können, gedacht ist, nicht um IMS im eigentlichen Sinne durchzuführen.



**Abbildung 4.11.:** Ermittelte Expansion der Ionenwolke nach Ionisierung mittels APLI vom Pusher (0 mm) aus gesehen. In blauer Farbe ist der Ort und Querschnitt des verwendeten Laser angedeutet.

Pulslänge 700  $\mu\text{s}$ ,  $Q_{\text{Drift}} = 600 \text{ mL/min}$ ,  $Q_{\text{Probe}} = 60 \text{ mL/min}$  (4,65 % Toluol),  $\varnothing_{\text{Laser}} = 1 \text{ mm}$ ,  $\vec{E}_{\text{Ionenquelle}} = 222 \text{ V/cm}$  und  $\vec{E}_{\text{Drift}} = 577 \text{ V/cm}$ .

Der so erhaltene Wert für die Mobilität ist weitaus geringer, als der vorher bestimmte Wert von  $1,78 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Folglich unterschätzen die hier angegebenen Werte die zu erwartende Ausbreitung der Ionenwolke.

$$l_{\text{Expansion}} = \frac{l_{\text{Drift}}^2}{t_{\text{D}} \cdot U_{\text{Drift}}} \cdot \vec{E}_{\text{Ionenquelle}} \cdot t_{\text{A}\cap\text{B}} \quad (4.7)$$

$$= 1,19 \frac{\text{cm}^2}{\text{s} \cdot \text{V}} \cdot \frac{200 \text{ V}}{0,9 \text{ cm}} \cdot 1405,68 \cdot 10^{-6} \text{ s} \quad (4.8)$$

$$= 0,33 \text{ cm} \quad (4.9)$$

Für das hier vorgestellte Beispiel sind alle Werte der erhaltenen Ausbreitung der Ionenwolke nach Ionisierung mittels APLI in Abhängigkeit von der eingestrahnten Intensität des Laser in Abbildung 4.11 dargestellt.

Die großen Fehler können auf die Methodik der Auswertung zurück geführt werden. So muss bei der Anpassung der exponentiellen Funktion darauf geachtet werden, dass immer ein negativer  $y_0$ -Wert erhalten wird, damit eine Bestimmung der Null-

stelle möglich bleibt. Dadurch können nicht alle Messpunkte in die Bestimmung mit aufgenommen werden. Die Fehler sind eine direkte Folge des Fehlers des  $y_0$ -Wertes. Trotz der zum Teil großen Fehler ist eine deutliche Ausbreitung über den Querschnitt des Laser erkennbar und nachweisbar.

Für alle weiteren dargestellten Messungen in Abbildung 4.12 am Ende dieses Abschnitts werden die Angaben der Fehler der Ausbreitung vom Pusher nicht mit angegeben. In weiteren Experimenten in Abschnitt 4.2.3.3 kann gezeigt werden, dass die über eine graphische Auswertung erhaltenen Werte für die Ausbreitung der Ionenwolke  $l_{\text{Expansion}}$  den Werten entsprechen, die über eine direkte Bestimmung aus dem Experiment erhalten werden. Gleiches Verhalten kann folglich auch hier vorausgesetzt werden.

Die Fehler der Intensitätsschwankung aufeinander folgender Laserpulse werden weiterhin angegeben, da dieser Fehler direkt aus dem Experiment resultiert und auf die üblichen Schwankungen eines Nd:YAG-Laser zurückzuführen ist. Entsprechende Angaben sind in den Abbildungen als vertikale Fehlerbalken dargestellt.

Abzüglich der Geometrie der Ionenquelle mit einem mittleren Abstand des Entstehungsortes der Ionen  $l_{\text{Pusher-Laser}}$ , der Mittelpunkt des Laserspots, von 2 mm vom Pusher entfernt, ergibt sich eine Vergrößerung der Ionenwolke von 1 mm Laserquerschnitt auf:

$$\varnothing_{\text{Ionenwolke}} = 2 \cdot (l_{\text{Expansion}} - l_{\text{Pusher-Laser}}) \quad (4.10)$$

$$= 2 \cdot (0,33 \text{ cm} - 0,2 \text{ cm}) \quad (4.11)$$

$$= 0,26 \text{ cm} \quad . \quad (4.12)$$

Alle weiteren bestimmten Werte der Expansion der erzeugten Ionenwolke  $l_{\text{Expansion}}$  in Abhängigkeit der eingestrahnten Intensität des verwendeten Laser, des Driftgasflusses und des elektrischen Feldes über die Ionenquelle sind zusammenfassend graphisch in Abbildung 4.12 dargestellt.

Es lässt sich den erhaltenen Ergebnissen entnehmen, dass für alle untersuchten Abhängigkeiten eine deutliche Verbreiterung der Ionenwolke über den Querschnitt des Laser (in den Abbildungen 4.11 und 4.12 jeweils in blauer Farbe angedeutet) hinaus ab einer Laserintensität von über 30  $\mu\text{J}$  beobachtet werden kann.

Unterhalb von 30  $\mu\text{J}$  und bei hohen elektrischen Felder über der Ionenquelle werden kaum Steigerungen gegenüber dem Laserquerschnitt beobachtet.

Mit steigender eingestrahelter Intensität des Laser, in Abbildung 4.12 als Ordinate abgebildet, ist auch eine weitere Ausbreitung der Ionenwolke  $l_{\text{Expansion}}$  gegenüber dem Pusher zu beobachten. Die erhaltenen Werte sind im Bereich um 3 mm bis 3,5 mm, was einer Verdoppelung bis Verdreifachung des Querschnitts der Ionenwolke  $\varnothing_{\text{Ionenwolke}}$  gegenüber des Laserquerschnittes von 1 mm auf 2 mm beziehungsweise 3 mm entspricht (zur Berechnung sei auf Gleichung 4.10 verwiesen). Für erhöhte hier verwendete Intensitäten des Laser um 110  $\mu\text{J}$  kann eine Vervierfachung des Querschnitts der Ionenwolke gegenüber dem Querschnitt des Laserquerschnittes beobachtet werden.

Änderungen des Driftgasflusses, jeweils dem Farbcode in Abbildung 4.12 zu entnehmen, scheinen bei diesen Untersuchungen keine großen Unterschiede in der Ausbreitung der Ionenwolke zu bewirken. Auch eine Änderung des elektrischen Feldes, in Abbildung 4.12 ist ein steigendes elektrisches Feld über der Ionenquelle von unten nach oben aufgetragen, über der Ionenquelle haben keinen merklichen Einflüsse auf die Ausbreitung der Ionenwolke. Diese Beobachtung entspricht zunächst nicht der Erwartung. Ein geändertes höheres elektrisches Feld sollte die entstehenden Ionen schneller Richtung Pusher beschleunigen, wodurch eine kürzere Ausbreitungslänge  $l_{\text{Expansion}}$  der Ionenwolke im Vergleich zu kleineren elektrischen Feldern über der Ionenquelle zu erwarten gewesen wäre.

Es ist an dieser Stelle daher davon auszugehen, dass die bei der Ionisierung mittels APLI auftretenden Effekte, vorwiegend eine interionische Wechselwirkung in Form von Coulomb-Abstoßungen (eine genaue Betrachtung erfolgt im Anschluss ab Seite 121), eine übergeordnete Rolle gegenüber allen anderen Parametern und wirkenden Kräften (Stöße durch erhöhte Driftgasflüsse und elektrisches Feld) des Experiments spielen.

Die hier bestimmten Werte der Ausbreitung der Ionenwolke nach Lasereinstrahlung  $l_{\text{Expansion}}$  lassen sich nicht über experimentelle Fehler erklären und weisen auf eine Abstoßung der erzeugten Ionen untereinander hin. Für eine endgültige Klärung soll das Experiment bei veränderlichen Spannungen und konstanten verzögerten Abzugszeiten  $t_{\text{A}\Gamma\text{B}}$  wiederholt werden.

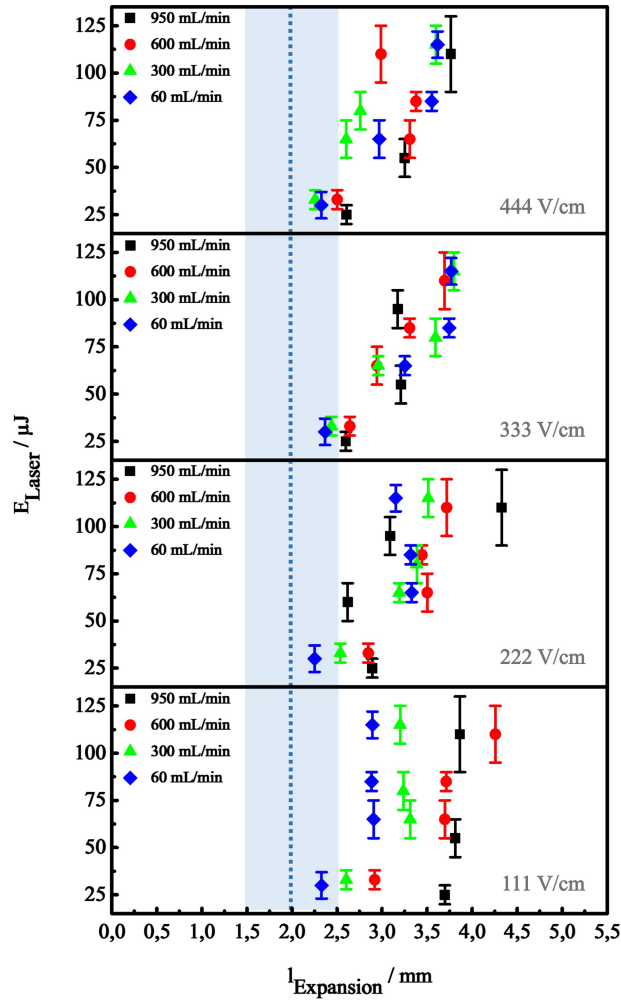


Abbildung 4.12.: Expansion der Ionenwolke ermittelt durch Variation der Verzögerung des Abzugspulses der Ionen  $t_{\text{A} \cap \text{B}}$  in Abhängigkeit von der eingestrahlteten Intensität eines Laserpulses (mit entsprechenden Fehlern der Intensität, Ordinate) und des Driftgasflusses (Farbcode). In blauer Farbe ist der Ort und Querschnitt des verwendeten Laser angedeutet.

Steigendes elektrisches Feld über der Ionenquelle von unten nach oben (Wert in grauer Farbe).

**4.2.3.3. Variation des elektrischen Feldes  $E_{\text{Ionenquelle}}$  der Ionenquelle**

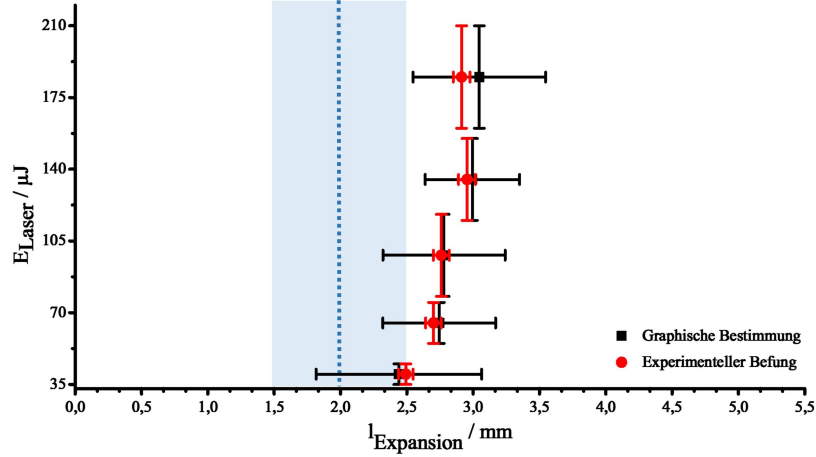
Im vorherigen Abschnitt 4.2.3.2 konnte gezeigt werden, dass ein verzögerter Abzug der Ionen aus der Ionenquelle nach Ionisierung mittels APLI zur Bestimmung der Größe der erhaltenen Ionenwolke genutzt werden kann. Um nun diese Ergebnisse zu reproduzieren und zu belegen, sollen in diesem Abschnitt Messungen vorgestellt werden, bei denen die Verzögerung des Abzugspulses zum eingestrahlt Laserpuls konstant gehalten wird und das elektrische Feld  $\vec{E}_{\text{Ionenquelle}}$  variiert wird, während im vorherigen Abschnitt 4.2.3 das elektrische Feld über der Ionenquelle  $\vec{E}_{\text{Ionenquelle}}$  bei der zeitlichen Variation des Abzugspulses konstant gehalten wurde. Hier soll weiterhin erneut die Abhängigkeit von weiteren experimentellen Parametern, wie eingestrahlt Intensität des Laser ( $E_{\text{Laser}}$ ) und Driftgasfluss, untersucht werden.<sup>XIII</sup>

Zunächst soll in diesem Experiment untersucht werden, wie die vorgestellte Auswertungsmethode einer exponentiellen Anpassung der erhaltenen Messwerte die experimentelle Wirklichkeit wiedergegeben kann. In Abschnitt 4.2.3 wurde bereits auf die Einschränkung der Auswertung auf Grund der Verwendung einer exponentiellen Funktion und die damit einhergehenden mathematischen Bedingungen hingewiesen (vgl. Seite 115).

Exemplarisch sind in Abbildung 4.13 die erhaltenen Ausbreitungslängen  $l_{\text{Expansion}}$  der Ionenwolke in Abhängigkeit der eingestrahlt Intensität des Laser nach Ionisierung mittels APLI bei einem Driftgasfluss von 100 mL/min und einer konstanten Verzögerung des Abzugspulses von 700  $\mu\text{s}$  dargestellt.

Die in schwarz dargestellten Werte repräsentieren die über eine graphische Auswertung nach Abschnitt 4.2.3 erhaltenen Werte der Ausbreitung der Ionenwolke. Aus der exponentiellen Funktion wird der Wert für das elektrische Feld erhalten, ab dem keine Ionen mehr erhalten werden, womit eine Bestimmung der Ausbreitung  $l_{\text{Expansion}}$  analog nach Gleichung 4.2 erfolgen kann. Dazu wurde in äquidistanten Schritten das angelegte elektrische Feld über der Ionenquelle in Richtung des Pushers erhöht, bis keine Ionen mehr detektiert werden konnten.

<sup>XIII</sup>Teile dieses Abschnittes sind in der Betreuung der Bachelorarbeit von Ann-Katrin Schuster<sup>106</sup> entstanden.



**Abbildung 4.13.:** Ermittelte Expansion der Ionenwolke nach Ionisierung mittels APLI vom Pusher (0 mm) aus gesehen. In blauer Farbe ist der Ort und Querschnitt des verwendeten Laser angedeutet. Vergleich einer direkten und graphischen Bestimmung unter Anpassung einer exponentiellen Funktion an die Messwerte. Pulslänge 700  $\mu\text{s}$ ,  $Q_{\text{Probe}} = 60 \text{ mL/min}$  (4,65 % Toluol),  $Q_{\text{Drift}} = 100 \text{ mL/min}$ ,  $\varnothing_{\text{Laser}} = 1 \text{ mm}$ ,  $t_{\text{A} \cap \text{B}} = 700 \mu\text{s}$  und  $E_{\text{Drift}} = 577 \text{ V/cm}$ .

In roter Farbe sind die experimentellen Befunde der Ausbreitung  $l_{\text{Expansion}}$  dargestellt. Dazu wurde das elektrische Feld über der Ionenquelle erhöht, bis kein Signal mehr am Detektor erhalten wurde. Der so bestimmte Wert wurde in Gleichung 4.2 eingesetzt. Neben geringeren Fehlern für die zweite Variante kann beobachtet werden, dass die graphisch bestimmten Werte der  $l_{\text{Expansion}}$  den Werten der experimentellen Methode entsprechen. Somit kann belegt werden, dass für beide Bestimmungsmethoden vergleichbare Werte erhalten werden. So rechtfertigt sich rückwirkend die Vernachlässigung der Fehler in Abschnitt 4.2.3 (Seite 115). Weiterhin werden auch in diesem Abschnitt folgend keine Fehler für die Ausbreitung  $l_{\text{Expansion}}$  angeben. Zusätzlich werden die Fehler der Intensität zwischen den Laserpulsen als vertikale Balken dargestellt.

Als Nachteil einer direkten Bestimmung des elektrischen Feldes, ab dem kein Ionen-signal am Detektor aufgezeichnet werden kann, kann angeführt werden, dass weitere wichtige Parameter der Signalform im Verlauf der Messreihe nicht bestimmt werden können. Denn auch die in den erhaltenen Driftzeitspektren ablesbare Signallage hinsichtlich Intensität, FWHM und Driftzeit können Aufschlüsse über die ablaufenden Prozesse während der Ionsierung liefern.

Die Abbildung 4.14 zeigt in geschlossener Weise alle Ergebnisse der Messungen bei konstanten Abzugszeiten  $t_{A \cap B}$  und einem variablem elektrischem Feld über der Ionenquelle  $\vec{E}_{\text{Ionenquelle}}$  in Abhängigkeit vom Driftgasfluss und der eingestrahnten Intensität des Laser.

Auch diese Werte für die erhaltene Ausbreitung der Ionenwolke  $l_{\text{Expansion}}$  zeigen eine deutliche Korrelation zwischen den direkt aus dem Experiment bestimmten Werten und jenen, die über eine exponentielle Funktion erhalten werden. Einzelne Abweichungen innerhalb eines Wertepaares können auf die notwendigen Randbedingung zur Anpassung einer exponentiellen Funktion, negativer  $y_0$ -Wert, zurückgeführt werden.

Weiterhin zeigen die Daten einen Zusammenhang zwischen der Ausbreitung der Ionenwolke und der Zeit  $t_{A \cap B}$  zur Verzögerung des Abzugs der Ionen aus der Ionenquelle sowie der eingestrahnten Intensität des Laser.

Mit steigender Zeit  $t_{A \cap B}$  der Verzögerung des Abzugspulses der Ionen nach Lasereinstrahlung kann eine deutliche Zunahme der Ausbreitung der Ionenwolke beobachtet werden. Ab 700  $\mu\text{s}$  werden vergleichbare Werte zu den in Abschnitt 4.2.3 gefundenen  $l_{\text{Expansion}}$  erhalten. Zu kürzeren Zeiten  $t_{A \cap B}$  werden Werte erhalten, die zum Teil deutlich in Bereich des Laserquerschnittes und unterhalb des Mittelpunkt dessen liegen. Gerade im Bereich von 100 bis 300  $\mu\text{s}$  kann diese Beobachtung gemacht werden. Eine erste Erklärung kann analog Seite 116 erfolgen. Ein hohes elektrisches Feld kann dafür sorgen, dass die bei der Ionisierung auftretenden Kräfte geringer sind, als jene, die durch das elektrische Feld zur Beschleunigung der Ionen in Richtung Pusher wirken. So wird eine Expansion der Ionen behindert, was zu einer verringerten bestimmten Ausbreitung  $l_{\text{Expansion}}$  der Ionen führt. Es sei erneut auf den Zusammenhang aus Gleichung 4.2 hingewiesen, aus der deutlich hervorgeht, dass mit sinkender Verzögerung des Abzugs der Ionen  $t_{A \cap B}$  das elektrische Feld über der Ionenquelle  $\vec{E}_{\text{Ionenquelle}}$  steigen muss um eine konstante  $l_{\text{Expansion}}$  zu er-



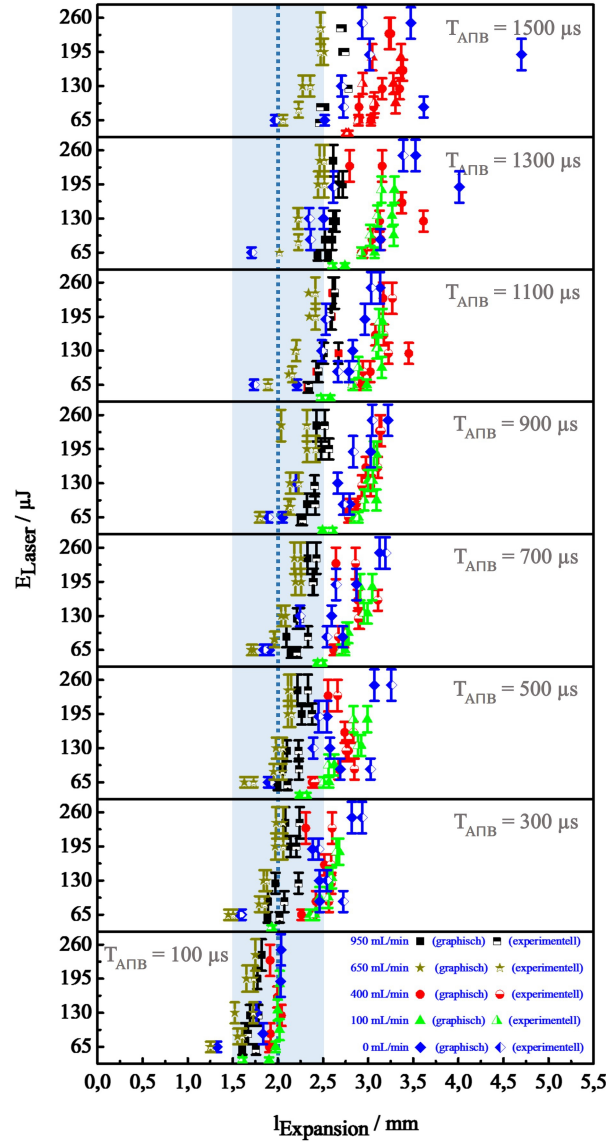
halten. Weiterhin sind bei diesen Einstellungen große Änderungen des elektrischen Feldes zur Extraktion der Ionen aus der Ionenquelle nötig, wodurch die in Richtung Pusher beschleunigten Ionen eine hohe Feldänderung durchlaufen. Diese sorgt zunächst dafür, dass die Ionen abgebremst und dann in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt werden. Dabei können durch Stöße der Ionen untereinander und mit dem neutralen Hintergrundgas Neutralisierungseffekte der Ionen bereits innerhalb der Ionenquelle auftreten. So kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen Werte für Verzögerungen zwischen 100 bis 300  $\mu\text{s}$  auf Grund der hohen notwendigen elektrischen Felder und dem daraus folgenden erwarteten Effekt der Neutralisation sowie der Behinderung der Ausbreitung durch entgegengerichtete Kräfte verfälscht werden.

Für Verzögerungen ab 500  $\mu\text{s}$  werden Werte für das elektrische Feld  $E_{\text{Ionenquelle}}$  im Bereich von den Messungen aus Abschnitt 4.2.3 erhalten. Folglich werden auch vergleichbare Längen  $l_{\text{Expansion}}$  der Ausbreitung erhalten.

Weiterhin werden keine konsistenten Abhängigkeiten vom Driftgasfluss beobachtet. Vergleichbar zu den Aussagen in Abschnitt 4.2.3 kann auch hier kein direkter Zusammenhang zwischen der Ausbreitung der Ionenwolke  $l_{\text{Expansion}}$  und dem herrschenden Driftgasfluss gefunden werden. Eine entsprechende Erklärung kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Es kann jedoch angenommen werden, dass die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte weitaus größer sind, als dass die hier verwendeten Driftgasflüsse einen merklichen Unterschied in der Ausbreitung der Ionenwolke zur Folge hätte.

Erneut kann mit steigender Intensität eines Laserpulses eine steigende Ausbreitung der Ionenwolke  $l_{\text{Expansion}}$  ermittelt werden. Dieser Befund deckt sich weiterhin mit den in Abschnitt 4.2.3 gemachten Beobachtungen.

Folglich kann ein direkter Zusammenhang zwischen eingestrahelter Intensität eines Laserpulses und der Ausbreitung der Ionenwolke erhalten werden. Bereits in Abschnitt 4.2.2 auf Seite 105 wurde auf den Zusammenhang zwischen Intensität eines Laserpulses und den möglichen auftretenden Effekten durch die erhöhte Photonendichte in der Ionenquelle hingewiesen. Bereits bei Eiceman *et al.*<sup>16</sup> wurde ein ähnlicher Zusammenhang angenommen und als Ursache wurden ionische Wechselwirkungen in Form einer Coulomb-Abstoßung angenommen. Ein direkter Beweis wurde jedoch nicht geliefert.



**Abbildung 4.14.:** Expansion der Ionenwolke ermittelt durch Variation des anliegenden elektrischen Feldes  $\vec{E}_{\text{Ionenquelle}}$  in Abhängigkeit von der eingestrahelten Intensität eines Laserpulses (mit entsprechenden Fehlern der Intensität, Ordinate) und des Driftgasflusses (Farbcode).

Steigende Zeit der Verzögerung  $t_{A\Gamma B}$  der Ionen nach Ionisierung mittels APLI von unten nach oben (Wert in grauer Farbe).

An dieser Stelle kann nun zum ersten Mal diese erste Vermutung wieder aufgegriffen und belegt werden. Bei allen durchgeführten Versuchen kann eine Steigerung der AUC und damit die Anzahl an detektierten Ionen mit steigender eingestrahelter Intensität eines Laserpulses beobachtet werden, bis ein Maximalwert bei  $\sim 400 \mu\text{J}$  (vgl. Abbildung 4.7) erhalten wird. Gleichzeitig werden bei allen Messungen vergleichbare FWHM und damit vergleichbare Auflösungsvermögen erhalten (für anschauliche Graphen sei auf den Anhang E und auf Abschnitt 4.2.2 verwiesen).

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nur über die beschriebene Coulomb-Abstoßung der Ionen untereinander erfolgen. Die dabei auftretenden interionischen Abstoßungskräfte führen zu einer deutlichen Zunahme der Ausbreitung der Ionenwolke  $l_{\text{Expansion}}$ , als es die mittlere freie Weglänge von Molekülen bei Atmosphärenbedingungen von  $\sim 65 \text{ nm}$  (vgl. Abschnitt 2.3.2.1) erwarten lassen würde.

Werden nun beide Versuche zur Verzögerung des Abzugs der Ionen nach Ionisierung mittels APLI zusammenfassend verglichen, können gemeinsame Beobachtungen beider Versuche gefunden und erklärt werden.

Bei der Bestimmung der Länge der Ausbreitung der Ionenwolke  $l_{\text{Expansion}}$  wurden zwei verschiedene Bestimmungsmethoden verwendet. Dazu erfolgte die Bestimmung der Zeit  $t_{A \cap B}$ , ab der keine Ionen mehr am Detektor registriert werden bei konstanten elektrischen Feldern  $\vec{E}_{\text{Ionenquelle}}$  über der Ionenquelle, graphisch über die Anpassung einer exponentiellen Funktion an die Messwerte. Für weitere Versuche, bei denen eine konstante Zeit  $t_{A \cap B}$  und eine Variation des elektrischen Feldes  $\vec{E}_{\text{Ionenquelle}}$  vorgenommen wurde, erfolgte eine Bestimmung ebenfalls über eine exponentielle Funktion und über die Einstellung des elektrischen Feldes. In Letzterem konnte gezeigt werden, dass beide Methoden zu vergleichbaren Ergebnissen in der Ausbreitung der Expansion führt. Daher soll im folgenden zwischen beiden Methoden der Bestimmung nicht weiter unterschieden werden. Die entsprechend hohen gezeigten Fehler der Ausbreitung bei Anpassung einer exponentiellen Funktion an die Messdaten sind auf die Randbedingung eines negativen  $y_0$ -Wertes zurückzuführen, ohne dessen eine Lösung zur Nullstelle auf Grund eines negativen Wertes innerhalb des natürlichen Logarithmus nicht möglich wäre.

Übergreifend über alle Messungen kann beobachtet werden, dass mit steigender Intensität eines Laserpulses eine Zunahme in der Länge der Ausbreitung der Ionenwolke  $l_{\text{Expansion}}$  beobachtet werden kann. Dabei werden im Schnitt Werte für die Länge der Expansion um 0,5 bis 1 mm über dem Querschnitts des Laser hinaus beobachtet. In Einzelfällen kann eine Steigerung bis 1,5 mm erhalten werden. Das entspricht einer Vergrößerung des Querschnitts vom Laser zur erhaltenen Ionenwolke von 1 mm auf 2 mm bis 3 mm beziehungsweise 4 mm. Diese Beobachtung lässt sich nicht über die mittlere freie Weglänge von Toluol bei Atmosphärenbedingungen von 65,4 nm (dazu sei auf Abschnitt 2.3.2.1 verwiesen) erklären und wird auf interionische Wechselwirkungen in Form von Coulomb-Abstoßungen zurückgeführt.

Die abweichenden Ergebnisse für die Messungen bei konstanten kurzen Verzögerungen des Abzugspulses gegenüber des Laserpulses  $t_{A \cap B}$  von 100 bis 300  $\mu\text{s}$  lassen sich auf die hohen wirkenden elektrischen Felder zurückführen, durch deren Kräfte eine geringere Ausbreitung der Ionenwolke durch hohe entgegengerichtete Kräfte vermutet wird. Als Folgen können die Ionen bereits in der Ionenquelle durch Stöße neutralisiert werden und somit wird bereits zu niedrigeren elektrischen Feldern kein Ionensignal mehr detektiert. Folglich wird die bestimmte Länge der Ausbreitung zu kleineren Werten verschoben. Um dieser Fragestellung nachzugehen sind jedoch komplexe Simulationen und weitere Experimente notwendig, was nicht Teil dieser Arbeit sein soll.

Wird nun für die erhaltene Ionenwolke eine Steigerung des Querschnitt gegenüber des Laser um das 2,5-fache auf 2,5 mm angenommen (zum Beispiel zu entnehmen aus Abbildung 4.12 und Gleichung 4.10), dann ergibt sich auch für den zum Vergleich der Auflösungsvermögen wichtigen Parameter der Extraktionszeit  $t_G$  eine vergleichbare Steigerung. Bezogen auf die Parameter aus Tabelle 4.1 ergibt sich somit eine Extraktionszeit für die Ionen von  $\sim 200 \mu\text{s}$  (zur Berechnung sei auf Seite 72 und die entsprechenden Anmerkungen dort verwiesen). Der so erhaltene Wert entspricht einer Verdoppelung der Zeit  $t_G$  gegenüber den APCI-Messungen in diesem Kapitel (vgl. Tabelle 4.1). Ausgehend von den Beobachtungen der vergleichenden Experimente am Eigenbau-IMS unter Verwendung einer APLI (vgl. Abschnitt 3.3) zur Ionisierung mittels LTP (vgl. Abschnitt 3.4) können signalverbreitende Effekte während des Driftes der Ionen ausgeschlossen werden. Bei der Verwendung beider Methoden können vergleichbare Ladungsmengen detektiert werden. Sollte nun der

Drift einen merklichen Einfluss auf die Signalbreite durch Coulomb-Abstoßungen während des Driftes haben, müssten auch für die Messungen der LTP gegenüber der APCI verbreiterte Signale erhalten werden. Eine entsprechende Beobachtung kann jedoch nicht gemacht werden. Auch die Theorie belegt diese Beobachtung, so konnte in Abschnitt 2.5.1 gezeigt werden, dass das Auflösungsvermögen nicht von Coulomb-Effekten während des Driftes bestimmt wird.

Folglich kann eine Abnahme des Auflösungsvermögens der APLI gegenüber der APCI auf Grund der gesteigerten Extraktionszeit  $t_G$  unter Vernachlässigung der Effekte des Driftes belegt werden. Ausgehend von Gleichung 2.93 unter der Annahme, dass der Drift keinen signifikanten Einfluss auf die FWHM hat, ist nach diesen Beobachtungen eine Abnahme des Auflösungsvermögens um das 1,5- bis Zweifache zu erwarten und würde bereits Werte von  $\sim 17$  liefern (vgl. Tabelle 4.2).

Weiterhin zeigen die Messungen keinen übereinstimmenden Zusammenhang zwischen dem herrschenden Driftgasfluss und der Ausbreitung der Ionenwolke. Zu diesem Zeitpunkt ist davon auszugehen, dass die verwendeten Driftgasflüsse nicht ausreichen um die Ausbreitung der Ionenwolke signifikant zu beeinflussen. Die herrschenden Kräfte während der Ausbreitung scheinen größer zu sein, als die Kräfte, die auf die Ionen bei einem Stoß mit dem Driftgas in der Ionenquelle wirken. Hier konnten lediglich Driftgasflüsse bis 950 mL/min verwendet werden. Es bleibt zu untersuchen, wie sie die Ausbreitung der Ionenwolke nach Ionisierung mittels APLI bei erhöhten Driftgasflüssen um 1500 bis 2000 mL/min verhält.

Abschließend sei noch erwähnt, dass die Bestimmung aller Werte mit einer Mobilität, die direkt aus den erhaltenen Driftzeitspektren ermittelt wurde, erfolgte. Die so erhaltenen Werte von 1,1 bis 1,2  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  weichen deutlich von dem bestimmten Wert der reduzierten Mobilität für diese Experimente für Toluol von 1,78  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  aus Tabelle 4.2 beziehungsweise von der Literatur mit 2,09  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  ab. Als Grund sei erneut auf die Versuchsdurchführung und die damit einhergehenden Einschränkungen der eigentlichen IMS verwiesen.

Folglich unterschätzen die hier angegebenen Werte die Expansion der Ionenwolke. Die Ausbreitung  $l_{\text{Expansion}}$  und die Mobilität  $K$  sind proportional nach Gleichung 4.2 verknüpft. Somit sollte die Ausbreitung der Ionenwolke über den hier gegebenen Werten liegen, was weiterhin die Begründung über eine Coulomb-Abstoßung zur Ausbreitung der Ionenwolke nach Ionisierung mittels APLI stützt.

### 4.3. Zusammenfassende Betrachtung der signalverbreiternden Prozesse

In den Abschnitten 4.1 bis 4.2.3 wurden die bereits im Kapitel 3 beobachteten Signalverbreiterungen bei der Verwendung der APLI gegenüber einer APCI weiter untersucht. Dazu konnte zunächst auch an einem kommerziellen IMS erneut eine Signalverbreiterung bei der APLI beobachtet werden. Während beim Eigenbau-IMS apparative Effekte auf das beobachtete Signal in Form von inhomogenen elektrischen Feldern und turbulenten Driftgasströmungen nicht ausgeschlossen werden konnten, können bei dem in diesem Kapitel verwendeten *IMS5000* der *Dräger Safety AG & Co. KGaA* entsprechende Effekte ausgeschlossen werden. So kann ein diskontinuierliches elektrisches Feldes auf Grund fehlender Lötstellen ausgeschlossen werden. Weiterhin sind turbulente Gasflüssen durch die geschlossene Bauform nicht zu erwarten.

Die auch am *IMS5000* erhaltene Signalverbreiterung lässt sich auf drei Effekte zurückführen.

1) Durch Variation des Driftgasflusses bei konstanten experimentellen Parametern konnte in Abschnitt 4.2.1 ein direkter Zusammenhang zur Signalform ermittelt werden. Für Driftgasflüsse zwischen 0 und 100 mL/min wird ein breites Signal über die Driftzeit beobachtet. Die Struktur des Signal zeigt eine breite Verteilung von unterschiedlichen ionischen Spezies über die Driftzeit mit geringen Unterschieden in deren Größe. Dazu sei auf den Zusammenhang aus den Gleichungen 2.72 und 2.77 hingewiesen, nach denen bei gleichen experimentellen Bedingungen die Driftzeit direkt mit der Mobilität und somit zum Stoßquerschnitt korreliert werden kann.

Mit steigendem Driftgasfluss kann eine Abnahme der FWHM und damit der breiten Verteilung von unterschiedlich großen ionischen Spezies bei gleichzeitigem Anstieg der Signalintensität beobachtet werden. Folglich werden bei der APLI labile Ion-Neutralfragment- und Ion-Molekül-Cluster gebildet, die durch einen erhöhten Driftgasfluss und damit einem Anstieg der Anzahl an Stößen abgebaut werden hin zu einer stabilen Verbindung.

2) Wird nun ein hoher Driftgasfluss verwendet und die eingestrahlte Intensität eines Laserpulses unter Verwendung einer Fokusslinse variiert, kann erneut ein Einfluss auf die erhaltenen Driftzeitspektren in Abschnitt 4.2.2 beobachtet werden. Während die Driftzeit in allen Messungen unverändert bleibt, kann für die Intensität des Signalmaximums der bestimmenden Spezies im Driftzeitspektrum ein Anstieg bis 200  $\mu\text{J}$  erhalten werden. Ab höheren Intensitäten kann ein Abfall beobachtet werden. Für die FWHM und AUC wird ein Anstieg bis 400  $\mu\text{J}$  beobachtet und für höhere Intensitäten bleiben die Werte konstant. Dieses Verhalten ist in der IMS nicht bekannt und soll daher hier mit dem Begriff der Spektroskopie als *Power Broadening* bezeichnet werden, auch wenn die zu Grunde liegenden Prozesse unterschiedliche sind.

Weiterhin kann bei steigenden Intensitäten des Laser eine Zunahme an Intensität einer zweiten ionischen Spezies in der Flanke des Signals der Driftzeitspektren aus Abbildung 4.6 bei 6,89 ms beobachtet werden. Demnach wird durch eine höhere Intensität eine zweite stabile ionische Spezies größer als der signalbestimmenden Spezies erhalten. Eine analoge Beobachtung kann in den Spektren der Abbildung 4.4 bei einem Driftgasfluss 950 mL/min nicht gemacht werden.

3) Um die Ausbreitung der Ionenwolke nach Ionisierung zu bestimmen, wurde der Abzug der Ionen aus der Ionenquelle zeitlich zum Laserpuls variiert. Dabei konnte eine Vergrößerung des Ionenwolkenquerschnitts im Verhältnis zum Laser um das Zwei- bis Dreifache in Abschnitt 4.2.3 beobachtet werden. Eine Erklärung für eine solche starke Vergrößerung der Ionenwolke gegenüber der Annahme, dass sich Ionen nur im Querschnitt des Laser bilden können, kann das Modell der Coulomb-Abstoßung liefern. Die dabei auftretenden interionischen Kräfte überwiegen die durch Erhöhung der Anzahl an Stößen entgegengerichteten Kräfte, da keine signifikante Abhängigkeit vom Driftgasfluss beobachtet werden kann.

Der so bestimmbare Querschnitt der Ionenwolke führt zu einer Extraktionszeit  $t_G$  der Ionen aus der Ionenquelle in die Driftstrecke von  $\sim 200 \mu\text{s}$ , was einer Verdoppelung gegenüber der APCI entspricht. Da die vergleichenden Experimente bei gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, kann aus diesem Befund der Einfluss auf das Auflösungsvermögen bestimmt werden. Im Verhältnis zur APCI wird so eine Verringerung des Auflösungsvermögens um die Hälfte erwartet.

Mit allen drei beschriebenen Effekten, die bereits in der Ionenquelle auftreten, von mehreren ionischen Spezies mit geringen Unterschieden im Stoßquerschnitt, *Power Broadening* und Coulomb-Abstoßung resultierend in einer Vergrößerung der Ionenwolke um das Zwei- bis Dreifache gegenüber das Laserquerschnitts kann die Signalverbreiterung und damit eine Abnahme des Auflösungsvermögens der APLI gegenüber der APCI erklärt werden.

Ausgehend vom Auflösungsvermögen bei APCI Messungen von 34 (vgl. Tabelle 4.2) kann bereits aus der Ionenwolkenbreite bei gleichen Bedingungen eine Halbierung des Auflösungsvermögens angenommen werden. Hinzu kommen die verbreiternden Effekte mehrerer ionischer Spezies ähnlicher Stoßquerschnitte und damit ähnlichen Driftzeiten sowie der Effekt des *Power Broadening*. Folglich kann das erhaltene geringe Auflösungsvermögens der APLI zwischen 4 bis 6 erklärt werden.

Die Verringerung des Auflösungsvermögens ist direkt auf die Effekte in der Ionenquelle zurückzuführen. Verbreiternde Einflüsse des Drifts durch eine gesteigerte Anzahl an Ionen kann durch Beobachtungen der vergleichenden Messungen zur APLI und Ionisierung mittels LTP aus den Abschnitten 3.3, 3.4 sowie 3.5 vernachlässigt werden. Dort wurde für ähnliche detektierte Ladungsmengen keine Verbreiterung der Signale im Driftzeitspektrum für die Messungen mit Verwendung einer LTP beobachtet. Sollte nun der Drift einen merklichen Einfluss auf die Signalbreite durch Coulomb-Abstoßungen während des Driftes haben, müssten auch für die Messungen der LTP gegenüber der APCI (vgl. Abschnitt 3.2 und 3.5) verbreiterte Signale erhalten werden. Eine entsprechende Beobachtung kann jedoch nicht gemacht werden. Auch die Theorie belegt diese Beobachtung, so konnte in Abschnitt 2.5.1 gezeigt werden, dass das Auflösungsvermögen nicht von Coulomb-Effekten während des Driftes bestimmt wird.



## 5. Massenspektrometrische Untersuchung der erhaltenen Driftzeitspektren bei Verwendung einer APLI

In diesem Kapitel soll ein Experiment vorgestellt werden, mit dem massenspektrometrische Aussagen über die erhaltenen ionischen Spezies am Faraday-Becher erhalten werden. So wird die zuvor (vgl. unter anderem Abschnitt 4.2.1) aufgeführte Interpretation, die Beobachtung einer breiten Verteilung an ionischen Spezies bei der Verwendung einer APLI in der IMS, weiter untersucht und belegt.

Für entsprechende Untersuchungen soll eine Kopplung des verwendeten modifizierten *IMS5000* mit APLI an ein kommerzielles Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) vorgestellt werden. Ein entsprechender oder vergleichbarer Aufbau, die Kombination eines APLI-IMS betrieben bei Atmosphärendruck mit einem Massenspektrometer, ist in der Literatur bisher nicht vorgestellt worden. Zusätzlich ist es die erste bekannte Kopplung eines *IMS5000* an ein ToF-MS.

## 5.1. Theoretische und experimentelle Grundlagen

In diesem Abschnitt soll zunächst auf die theoretische Grundlage der Massenspektrometrie und hier besonders die Flugzeitmassenspektrometrie eingegangen werden. Anschließend erfolgt eine genaue Beschreibung des APLI-IMS-ToF-MS Aufbaus. In den darauffolgenden Abschnitten 5.2 und 5.3 werden die erhaltenen Ergebnisse des Experiments präsentiert.

### 5.1.1. Theoretische Grundlagen

Die Flugzeitmassenspektrometrie geht auf erste Überlegungen von Stephens aus dem Jahr 1946 zurück.<sup>107</sup> In seiner Ausführung stellt er das Konzept einer gepulsten Ionenquelle gekoppelt an ein Flugrohr vor. Durch unterschiedliche Verhältnisse von Masse-zu-Ladung ( $m/z$ ) besitzen die Ionen bei gleicher Beschleunigung unterschiedliche Geschwindigkeiten im Vakuum, wodurch eine massenselektive Trennung erreicht werden kann. Die über die Flugzeiten getrennten Ionen sollten in einem Faraday'schen Käfig gesammelt und über den auftretenden Strom detektiert werden. Ausgehend von dieser ersten Überlegung zu einem linearen ToF-MS sollen die Grundprinzipien der Massenspektrometrie an einem einfachen Flugrohr eingeführt und erklärt werden. Eine entsprechende Darstellung zeigt Abbildung 5.1.

Nach der Darstellung eines linearen ToF-MS aus Abbildung 5.1 werden die Ionen aus einer kurzen Ionenquelle mit Hilfe einer angelegten Spannung  $U$  in ein feldfreies Flugrohr der Länge  $D$  beschleunigt. Idealerweise erhalten alle Ionen einen gleichen Energieübertrag und sollten somit die gleiche kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = zeU \quad (5.1)$$

erhalten. Demnach ist die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  proportional zu der Masse  $m$  der Ionen, beziehungsweise die Geschwindigkeit  $v$  proportional der Wurzel aus Anzahl der Ladungen  $z$ , der angelegten Spannung  $U$  und der Masse  $m$ :

$$v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}} \quad (5.2)$$

Die Zeit, die die Ionen von der Ionenquelle bis zum Erreichen des Detektors benötigen, setzt sich zusammen aus ihrer Aufenthaltszeit in der Ionenquelle  $t_s$  und

der Zeit im Flugrohr  $t_F$ . Da die Länge der Ionenquelle im Vergleich zur Länge des Flugrohrs  $D$  vernachlässigbar gering ist, ist auch die Aufenthaltszeit der Ionen in der Ionenquelle in erster Näherung vernachlässigbar gering.

$$t = t_s + t_F \cong t_F \quad (5.3)$$

Somit ergibt sich die Zeit  $t$ , die die Ionen benötigen, bis sie den Detektor erreichen, zu:

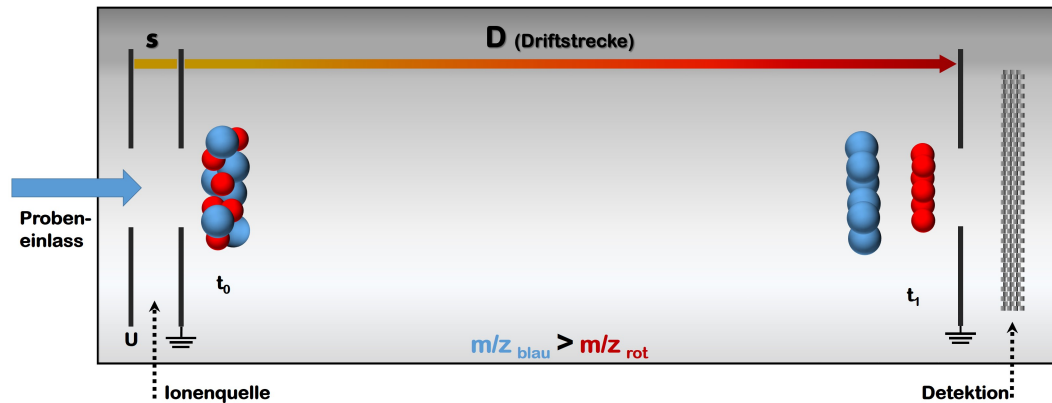
$$t = \sqrt{\frac{m}{2zeU}} D \quad (5.4)$$

Durch eine weitere Umformung kann aus diesem Zusammenhang ein  $m/z$ -Spektrum in Abhängigkeit der Flugzeit  $t$  der Ionen erhalten werden.

$$\frac{m}{z} = 2eU \left( \frac{t}{D} \right)^2 \quad (5.5)$$

Die Kalibrierung der  $m/z$ -Skala erfolgt in der Praxis über die Messung der Flugzeiten von zwei bekannten Verbindungen und eine anschließende Berechnung der numerischen Koeffizienten der quadratischen Gleichung:

$$\frac{m}{z} = am^2 + b \quad (5.6)$$



**Abbildung 5.1.:** Schematische Darstellung eines linearen Flugzeitmassenspektrometers. Gezeigt sind die Probenezufuhr zur Ionenquelle der Länge  $s$ , die feldfreie Driftstrecke der Länge  $D$  und ein Detektor. Angedeutet ist des Weiteren die Separation der unterschiedlich schweren Ionen auf der Driftstrecke.

Die Leistungsfähigkeit eines Massenspektrometers, vergleichbar mit der Güte der Messungen an einem IMS, wird mit dem Massenaufklärungsvermögen  $R_{\text{Masse}}$  angegeben.

$$R_{\text{Masse}} = \frac{\bar{m}}{\Delta m} = \frac{\bar{t}}{2\Delta t} \quad (5.7)$$

Das Massenaufklärungsvermögen  $R_{\text{Masse}}$  ist definiert als Quotient aus den gemittelten benachbarten Massenzahlen  $\bar{m}$  zu dem noch sichtbaren Masseninkrement  $\Delta m$ . Da die Masse nach Gleichung (5.4) proportional zur Flugzeit ist, kann analog das Auflösungsvermögen  $R_{\text{Masse}}$  in Abhängigkeit der Zeit ausgedrückt werden. Dabei wird das benötigte Auflösungsvermögen für Signale gleicher Intensität und Halbwertsbreite definiert.

Die hier aufgeführten Grundlagen sind für das Verständnis der in den folgenden Abschnitten folgenden Massenspektren ausreichend und eine weitere Vertiefung weiterer Grundlagen der Massenspektrometrie sollen an dieser Stelle nicht vorgenommen werden. Für weitere Informationen, Hintergründe und theoretische Grundlagen der Massenspektrometrie sei auf die Literatur, zum Beispiel auf Gross<sup>9</sup> oder Cotter<sup>108</sup>, verwiesen.

### 5.1.2. Experimentelle Realisierung einer APLI-IMS-ToF-MS Kopplung

Das bereits in Kapitel 4 eingeführte und zur Verwendung einer APLI erweiterte *IMS5000* der *Dräger Safety AG & Co. KGaA* wurde weitergehend modifiziert, um eine Kopplung an ein kommerzielles API-HTOF (*Tofwerk AG*, Schweiz) zu realisieren.<sup>XIV</sup>

Um einen Transfer der Ionen vom Faraday-Becher des IMS in das ToF-MS zu ermöglichen, sind Modifizierungen am ToF-MS und IMS notwendig. So wurde eine spezielle Aufnahme für das IMS gefertigt, die die Frontplatte des ToF-MS ersetzen kann. Eine entsprechende Abbildung ist im Anhang F.3 gezeigt. Weiterhin wurde der Faraday-Becher mit einem Pinhole (englisch für Nadelloch) versehen. Durch beide Erweiterungen, Aufnahme für das IMS als Ersatz der Frontplatte des ToF-MS und Pinhole, wurde eine Zentrierung des IMS vor der Ionenoptik des ToF-MS sichergestellt. Dabei entspricht die Größe von 250  $\mu\text{m}$  des eingearbeiteten Pinholes dem Querschnitt der Öffnung der Frontplatte des ToF-MS, so dass Modifikationen des Vakuumsystems nicht notwendig sind.

Zusätzlich kann der Verstärker des Faraday-Bechers durch eine Spannungsquelle ersetzt werden, so dass das Anlegen von Potentialen zur eventuellen Steigerung des Ionentransfers ins ToF-MS möglich sind.

Die verwendete Probenzufuhr wurde bereits ausführlich in Abschnitt 4.1 vorgestellt. In diesen Experimenten wird Stickstoff (Hausgas, ohne weitere Aufreinigung) als Drift- und Probengas verwendet. Die Analyten (Toluol und Anisol) werden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die eingesetzten Konzentrationen sind analog zu den bereits vorgestellten Messungen in Abschnitt 4.1 gewählt worden.

Die elektronische Ansteuerung des IMS ist ebenfalls in 4.1 zu finden. Hier werden vergleichbare elektrische Felder am IMS verwendet. Die verwendeten Einstellungen des ToF-MS sind dem Anhang F.2 zu entnehmen. Es wurden Standardeinstellungen der BAM verwendet, wobei das ToF-MS mit 20 kHz arbeitet.

---

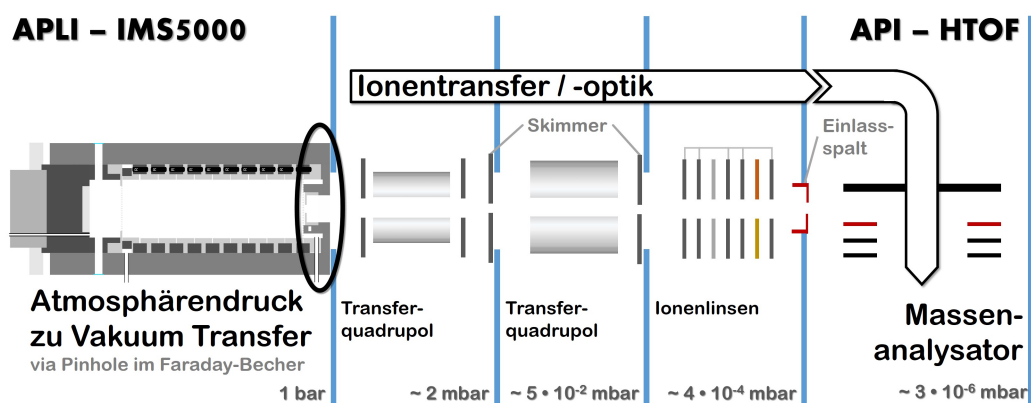
<sup>XIV</sup>Das in diesem Abschnitt vorgestellte Experiment wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Jens Riedel und Dipl.-Chem. Aleksandra Michalik-Onichimowska an der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) aufgebaut.

Eine detaillierte Anpassung aller Parameter wurde für die hier gezeigten Messungen aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

Während das ToF-MS bei 20 kHz und einer Akkumulationszeit eines ausgegebenen Summenspektrums von 60 s arbeitet, wurde ein Lasersystem mit variablen Frequenzen verwendet. Alle hier gezeigten Spektren werden bei einer Repetitionsrate des Lasers von 50 Hz erhalten. Dabei wird ein Diodengepumpter Festkörperlaser (DPSS, *Diode Pumped Solid State*) von *ib-Lasers* (*Titan AC 30 mm*, Deutschland) mit einer Energie bei 266 nm von weniger als 200  $\mu\text{J}$  verwendet.

Alle dargestellten Driftzeitspektren entsprechen einem Summenspektrum von 64 Mittlungen und wurden zur Darstellung mit einer Savitzky-Golay-Glättung (*Origin 9*, *OriginLab Corporation*, USA) mit 76 Datenpunkten und einem Polynom zweiter Ordnung angepasst.

Alle gezeigten Massenspektren sind auf eine Mischung aus Benzol, Toluol und die drei Stereoisomere des Xylols (BTX-Mischung) kalibriert. Die Parameter der Kalibrierung werden im Anhang F.1 wiedergegeben.



**Abbildung 5.2.:** Schematische Darstellung (nicht maßstabsgetreu) des APLI-IMS-ToF-MS Experiments. Die verwendeten Einstellungen des ToF-MS können dem Anhang F.2 entnommen werden. Die am IMS anliegenden Potentiale sind in Tabelle 5.1 gegeben.

## 5.2. Toluol im IMS und ToF-MS

Dem Kapitel 4 folgend sollen zunächst erste Messungen an dem neu aufgebauten Experiment mit Toluol durchgeführt werden. Die erneute Verwendung von Toluol ist auf eine hohe Ionenausbeute bei der Verwendung eines festfrequenten Lasers mit 266 nm, wie bereits in den Abschnitten 4.1.2 und 3.3.2.3 gezeigt, zurückzuführen.

**Tabelle 5.1.:** Experimentelle Parameter des IMS für Messungen am IMS-ToF-MS unter Verwendung einer APLI.

$U_{\text{Ionenquelle}} / \text{V}$	4350
$\vec{E}_{\text{Ionenquelle}} / \text{V/cm}$	1500
$V_{\text{Ionenquelle}} / \text{mm}^3$	44 <sup>a</sup>
$f_{\text{Laser}} / \text{Hz}$	50
$E_{\text{Laser}}(266 \text{ nm}) / \mu\text{J}$	$\leq 200$
$U_{\text{Drift}} / \text{V}$	3000
$\vec{E}_{\text{Drift}} / \text{V/cm}$	577
$U_{\text{Pinhole}} / \text{V}$	0 <sup>b</sup>
$Q_{\text{N}_2} / \text{mL/min}$	50
$Q_{\text{Analyt}} / \text{mL/min}$	10 <sup>c</sup>
$c_{\text{Rel. Analyt}}^d / \%$	4,65 <sup>c</sup>

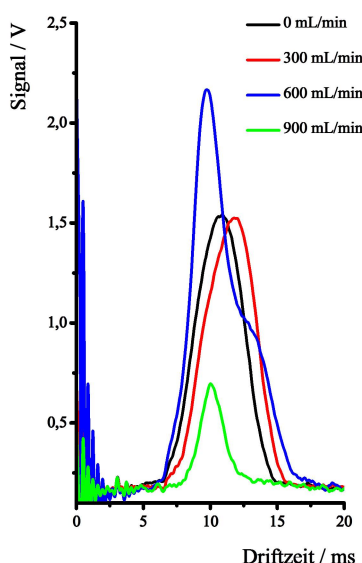
<sup>a</sup>  $\varnothing_{\text{Laser}}$ : 2 mm

<sup>b</sup> Der Faraday-Becher mit Pinhole ist bei IMS-ToF-MS Messungen ohne angelegtem Potential.

<sup>c</sup> Für Anisol in Abschnitt 5.3 wird ein Verhältnis von 40 mL/min zu 20 mL/min verwendet.

<sup>d</sup> Für Anisol in Abschnitt 5.3 wird eine Konzentration von 1,05 %o erhalten. Eine entsprechende Berechnung kann dem Anhang A entnommen werden.

Zunächst wurden bei den bekannten Messparametern aus den vorherigen Experimenten (vgl. Abschnitte 4.1 und 4.1.2) Driftzeitspektren am Faraday-Becher unter Verwendung eines Verstärkers (*FEMTO Messtechnik GmbH*, Deutschland) aufgenommen. So kann eine direkte Vergleichbarkeit zu den vorherigen Messungen erhalten werden. Entsprechende Driftzeitspektren bei unterschiedlichen Driftgasflüssen sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Alle weiteren Parameter für die hier vorgestellten Messungen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Eine entsprechende Zusammenfassung al-



**Abbildung 5.3.:** Am Faraday-Becher des IMS erhaltene Driftzeitspektren für den Aufbau des APLI-IMS-ToF-MS Experiments. Die ermittelten Parameter können Tabelle 5.2 entnommen werden.

ler wichtigen ermittelten Signalparameter der Driftzeitspektren wird in Tabelle 5.2 wiedergegeben. Es zeigt sich, wie bereits in den beiden vorherigen Kapiteln für die Verwendung einer APLI in der IMS, dass mit steigendem Driftgasfluss die FWHM sinkt. Diese Beobachtung lässt sich erneut über den Abbau von labilen ionischen Spezies mit steigendem Driftgasfluss erklären (vgl. Abschnitt 4.2.1). Als Folge kann im Driftzeitspektrum nur eine stabile ionische Spezies beobachtet werden.

Für das Spektrum bei einem Driftgasfluss von 900 mL/min wird eine deutliche Abnahme sowohl in der Intensität als auch in der AUC beobachtet. Eine mögliche Erklärung kann einen gesteigerten Transfer der Ionen in das ToF-MS liefern. Dazu



sei auf den erhöhten Totalionenstrom (TIC, *Total Ion Count*) in Abbildung 5.5 hingewiesen. Eine mögliche Erklärung, die sich aus den beobachteten AUC am Faraday-Becher und der TIC im ToF-MS ergibt, ist, dass ein Sog des Vakuums hinter dem Pinhole einen Transfer der Ionen begünstigt. Das Driftgas wird am Ende der Driftstrecke angelegt, dort, wo auch der Faraday-Becher mit dem Pinhole zu finden ist. Mit gesteigertem Driftgasfluss ist nun davon auszugehen, dass durch den erhöhten Druckunterschied ein zunehmender Gasfluss Richtung Pinhole vorliegt, der die Ionenwolke in das Pinhole und damit ins ToF-MS leitet.<sup>109</sup> Folglich sollte bei hohen Driftgasflüssen eine geringere Ladungsmenge (erkennbar an der ermittelten AUC) am Faraday-Becher detektiert werden, während der TIC im ToF-MS (vgl. Abbildung 5.5) zunimmt.

**Tabelle 5.2.:** Messergebnisse der vergleichenden Messungen von Toluol unter APLI- Bedingungen am Faraday-Becher des IMS-ToF-MS Experiments bei variierten Driftgasflüssen zu den Driftzeitspektren in Abbildung 5.3 unter Verwendung der Einstellungen aus Tabelle 5.1.

$Q_{\text{Driftgas}} / \text{mL/min}$	0	300	600	900
$t_D / \text{ms}$	10,9	11,8	9,73 13,11 <sup>a</sup>	10,02
FWHM / ms	4,18	4,5	3,09	1,65
R	2,61	2,62	3,15	6,07
AUC / w.E.	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

<sup>a</sup> Wert des in der Flanke erkennbaren Signals.

Abgesehen von dem Vergleich der absoluten Werte kann hier ein qualitativer Zusammenhang zu den vorherigen gezeigten Messungen gefunden werden. Ein Vergleich der absoluten Werte bietet sich aus einer geänderten Versuchsführung nicht an. So sind die Druckverhältnisse durch das vorhandene Pinhole im Faraday-Becher und dem bereits dahinter anliegendem reduzierten Druck im Bereich von wenigen mbar nicht bekannt. Daraus kann ein direkter Einfluss auf die herrschenden Driftgasflüs-

se vermutet werden. So können turbulente Driftgasflüsse erhalten werden, was eine Erklärung für die zu späteren Zeiten beobachteten Signale im Vergleich zu den Messungen in Abschnitt 4.1.2 liefern kann. Weiterhin können die geänderten Drücke einen Einfluss auf die Probenzusammensetzung ausüben, was sich in der geringeren Intensität der Signale widerspiegelt.

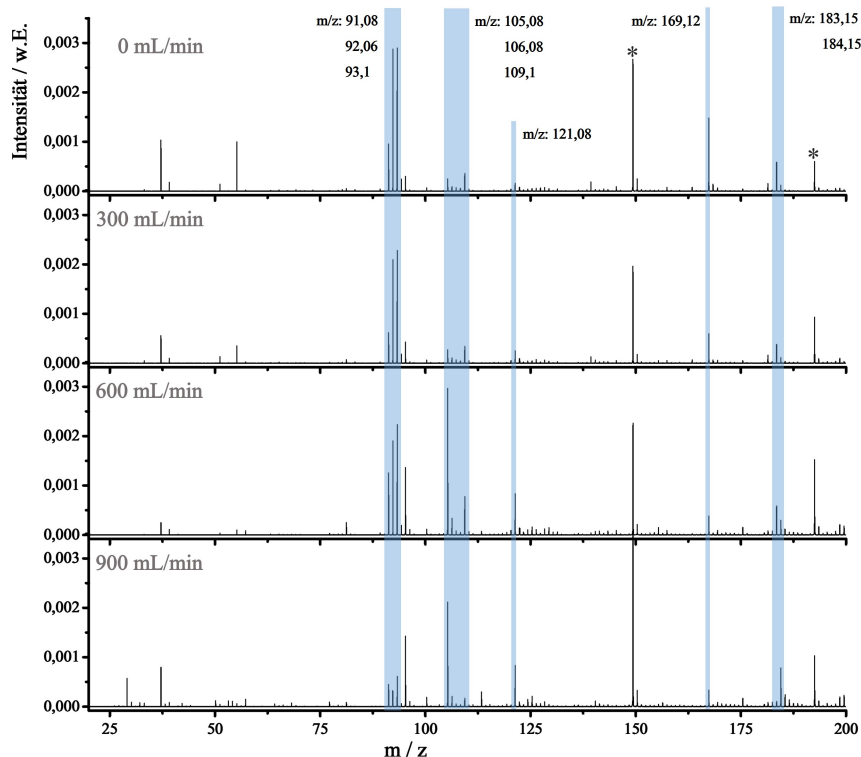
Die beobachteten Verhältnisse innerhalb der gezeigten Messreihe mit variiertem Driftgasfluss bleiben jedoch qualitativ zu allen vorher gezeigten Messungen vergleichbar. So kann auch an dieser Stelle bei geringen Driftgasflüssen ein breites Signal im Driftzeitspektrum, wie auch detailliert in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, beobachtet werden. Mit steigendem Driftgasfluss wird erneut eine Abnahme der Signalbreite beobachtet. Weiterhin zeigen die Signale, bei einem Driftgasfluss von 0 mL/min beziehungsweise 300 mL/min nicht sehr ausgeprägt, eine Struktur, die auf mehrere ionische Spezies hindeutet. Zur Erklärung sein auf die Abschnitte 3.3.2 und 4.2.1 hingewiesen.

Auf Grund der qualitativen Vergleichbarkeit der Driftzeitspektren zu allen vorher gemachten Beobachtungen bei der Verwendung einer APLI, ist ein späterer Rückschluss der erhaltenen Messungen am ToF-MS auf die Driftzeitspektren, auch zu den in Kapitel 3 und 4 vorgestellten Messungen, zulässig.

Wird nun der Verstärker des Faraday-Bechers durch eine Spannungsquelle ersetzt und ein geringes Potential von wenigen Volt angelegt, können die in Abbildung 5.4 gezeigten Massenspektren erhalten werden. Es sei darauf hingewiesen, dass keine zeitliche Synchronisation zwischen dem IMS und dem ToF-MS vorlag. Eine entsprechende Ansteuerung war zum Zeitpunkt der Messungen am ToF-MS nicht vorgesehen. Jedes erhaltene Massenspektrum setzt sich demnach aus Anteilen des Signals am Faraday-Becher und der Leerzeit zusammen. Auf die Aussagekraft der Messungen hat diese experimentelle Schwäche jedoch keinen Einfluss, lediglich das Signal-zu-Rausch Verhältnis sollte davon beeinflusst werden. Weiterhin ist es so nicht möglich, einzelne ionische Spezies an Hand der beobachteten Masse im zeitlichen Verlauf zu beobachten.

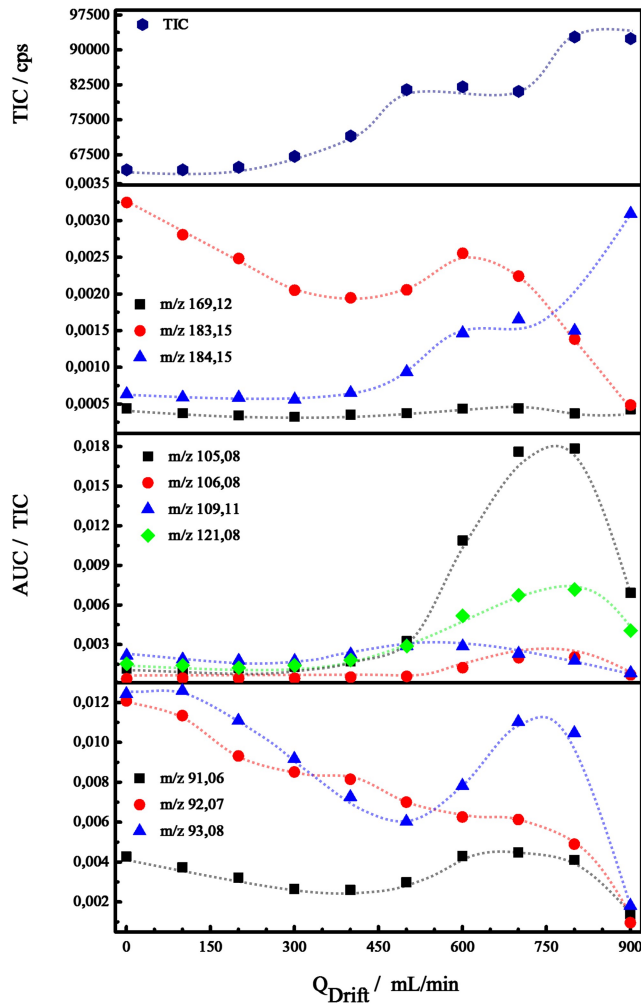
Den in Abbildung 5.4 gezeigten Massenspektren ist eine Abhängigkeit vom Driftgasfluss zu entnehmen. Eine entsprechende Auswertung aller zuzuordnenden und

vom Driftgasfluss abhängigen  $m/z$  ist in Abbildung 5.5 auf der folgenden Seite dargestellt.



**Abbildung 5.4.:** Massenspektren von Toluol in Abhängigkeit eines variierten Driftgasflusses. Alle  $m/z$ , die eine Veränderung mit dem Driftgasfluss zeigen, sind in blauer Farbe hinterlegt. Mit \* markierte Signale können Toluol nicht zugeordnet werden.

Eine Zuordnung, der in der Abbildung 5.4 mit blauer Farbe hinterlegten und in Abhängigkeit des Driftgasflusses in Abbildung 5.5 dargestellten  $m/z$ , wird in Tabelle 5.3 gezeigt. Alle beobachteten  $m/z$  setzen sich demnach aus bis zu zwei Toluolmolekülen oder einem Toluolmolekül und Fragmenten eines weiteren Toluolmoleküls zusammen. Bis auf  $m/z$  105 und  $m/z$  106 sind die entsprechenden zusätzlichen Fragmente auch in den EI-Spektren im Vakuum<sup>110</sup> zu finden. Fragmente kleiner des Molekülions werden hier nicht betrachtet. Diese sollten keinen Einfluss im Driftzeitspektrum auf Grund ihrer zu geringen Größe haben.



**Abbildung 5.5.:** Verhalten der einzelnen zugeordneten  $m/z$  des Toluols aus Abbildung 5.4 in Abhängigkeit eines steigenden Driftgasflusses von oben nach unten.

Alle Werte sind über die bestimmte AUC und den erhaltenen TIC korreliert.

Weiterhin kann eine korrelierende Beobachtung von Signalen im Driftzeitspektrum zu früheren Driftzeiten nicht gemacht werden.

Die Vielzahl an unterschiedlichen Zusammensetzungen an detektierten Ionen deckt sich mit den bereits in den Abschnitten 3.3.2 sowie 3.3.2.2 und in Abschnitt 4.2.1 deutlich belegten Vermutung. Bei der Verwendung einer APLI in der IMS kann eine Vielzahl an unterschiedlichen ionischen Spezies ähnlicher Stoßquerschnitte und damit ähnlichen Driftzeiten, die auf Grund des geringen Auflösungsvermögens eines IMS nicht getrennt werden können, erhalten.

Analog den vorherigen Beobachtungen kann auch in den Massenspektren mit steigendem Driftgasfluss eine Abnahme diverser  $m/z$  beobachtet werden, wie die entsprechenden Abhängigkeiten in Abbildung 5.5 zeigen.

**Tabelle 5.3.:** Zuordnung der vom Driftgasfluss abhängigen  $m/z$  mit entsprechenden Summenformeln und möglicher Struktur/ Fragmentzuordnungen des Toluols nach den Massenspektren aus Abbildung 5.4.

Summenformel	Fragment	$m/z$ Theo.	$m/z$ Spek.	$\pm$	$R_{\text{Masse}}$
$C_7H_7$	$[M-H]^+$	91,08	91,06	0,03	3634
$C_7H_8$	$M^{+\bullet}$	92,06	92,07	0,02	3871
$C_7H_9$	$[M+H]^+$	93,10	93,08	0,02	3830
$C_8H_9$	$[\text{ung. Ring}]^+$	105,07	105,08	0,03	3435
$C_7H_7N$	$[M-H + N]^+$	105,06			
$C_8H_{10}$	$[\text{ung. Ring}]^+$	106,08	106,08	0,03	3557
$C_7H_8N$	$[M + N]^{+\bullet}$	106,07			
$C_8H_{13}$	$[\text{ung. Ring}]^+$	109,10	109,11	0,05	2286
	$[M+CH_4]^+$				
$C_7H_{11}N$	$[M + NH_3]^{+\bullet}$	109,09			
$C_9H_{13}$	$[M+H + C_2H_4]^+$	121,10	121,08	0,04	2903
$C_{13}H_{12}$	$[M-H + M-CH_3]^+$	169,10	169,12	0,07	2424
	$[M_2-CH_4]^+$				
$C_{14}H_{15}$	$[M_2-H]^+$	183,12	183,15	0,05	3919
$C_{14}H_{16}$	$M_2^{+\bullet}$	184,13	184,15	0,05	3808

Als schwerstes Ion im Massenspektrum kann ein Cluster mit 184,15 Da beobachtet werden. Dieser lässt sich einem Molekül-Molekülion-Cluster bestehend aus einem Molekülion und einem Molekül zuordnen. Das Signal mit  $m/z$  183,15 entspricht gleichem Cluster, der um ein Wasserstoff reduziert ist. Entsprechende Molekülionen können mit  $m/z$  91,06 und 92,07 beobachtet werden. Während nun  $[M_2-H]^+$  mit steigendem Driftgasfluss eine fallende Tendenz zeigt, wird für  $[M_2]^{+\bullet}$  eine steigende Tendenz beobachtet. Es ist daher davon auszugehen, dass mit erhöhten Driftgasflüssen ab 500 mL/min dieser Cluster einen der stabilen ionischen Spezies bilden kann.

Dem Signal mit  $m/z$  169,12 lässt sich einem Cluster zuordnen, der sich formal aus einem  $[M-H]$  und einem Phenylfragment  $[M-CH_3]$  zusammensetzt und in Summe  $[M-H + M-CH_3]^+$  bildet. Ein entsprechendes Phenylion kann mit sehr geringer Intensität bei 77 Da beobachtet werden. Dieses ist für die Betrachtung an dieser Stelle und zur Interpretation der erhaltenen Driftzeitspektren nicht von Interesse, da es als ein Fragment aus dem Transfer vermutet wird. Eine entsprechende Erklärung erfolgt weiter unten.

Der Molekülion-Neutralfragment-Cluster  $[M-H + M-CH_3]^+$  zeigt keine signifikante Abhängigkeit vom Driftgasfluss. Einzelne Ausreißer einer erkennbaren Tendenz sollen hier auf experimentelle Ausreißer zurückgeführt werden.

Dem Ion mit einem  $m/z$  121,08 kann ein Molekülion-Neutralfragment-Cluster bestehend aus dem  $[M+H]^+$  und einem Ethen-Fragment zugeordnet werden. Es ist davon auszugehen, dass das Ethen aus einem Fragment höherer Masse, welches innerhalb des Clusters weiter zerfällt, stammt. Für eine detaillierte Untersuchung dieses Fragments sind weitere Messungen entweder an einem hochauflösenden Massenspektrometer zur Ermittlung der Elementarzusammensetzung oder einem Massenspektrometer mit einer weiteren Fragmentationsmethode nötig. Durch letzteres Experiment könnte an Hand des beobachteten Zerfalls des Ions und den dabei auftretenden Fragmenten ein direkter Rückschluss auf den untersuchten Cluster gemacht werden.

Ein beobachteter Cluster der Zusammensetzung  $[M+H + C_2H_4]^+$  zeigt mit steigendem Driftgasfluss eine Intensitätszunahme mit fallender Tendenz ab 800 mL/min.

Wird letzter Messwert als experimenteller Ausreißer betrachtet, so kann dieser Cluster eine mögliche stabile Spezies des Toluols bei APLI und steigenden Driftgasflüssen darstellen.

Die beobachteten Massen 105,08 Da, 106,08 Da und 109,11 Da lassen sich einem Cluster des Molekülions und eines Neutralfragmentes eines nicht vollständig oder nicht protonierten Kohlenstoffs aus einem höheren Fragment zu ordnen. Es ist davon auszugehen, dass dieses Fragment einer Zerfallsreihe vom  $[M-CH_3]^+$  aus dem beobachteten Cluster mit 169,12 Da über das Ethen-Fragment des Clusters mit 121,08 Da entstammt. Auch an dieser Stelle sind weiterführende Untersuchungen notwendig (vgl. die Ausführungen weiter oben).

Die Zusammensetzung eines Clusters aus einem Molekülion und einem nicht vollständig protonierten Kohlenstoff scheint nicht wahrscheinlich, daher ist davon auszugehen, dass eine vorherige Erweiterung des aromatischen Systems zu einem achtegliedrigen teilweise konjugierten Ring erfolgt, aus dem weitere Abspaltungen hin zu dem beobachteten Cluster erfolgen.

Es ist eine Intensitätszunahme des Clusters mit einem  $m/z$  105,08 mit steigendem Driftgasfluss ab 400 mL/min zu entnehmen. Es lässt sich somit ein weiterer Rückschluss auf eine stabile ionische Spezies bei erhöhten Driftgasflüssen finden. Die weiteren beschriebenen Cluster zeigen hingegen keine signifikante Abhängigkeit vom Driftgasfluss.

Alternativ können den Ionen der Masse 121,08 Da, 109,11 Da 106,08 Da und 105,08 Da Cluster des Molekülions mit Stickstoff zugeordnet werden. So kann  $m/z$  121,08 einer Clusterzusammensetzung aus  $[M+H]^+$  und  $N_2$  aus dem Drift- oder Probengas folgen. Einen entsprechenden Hinweis kann die geringere Abweichung des theoretischen  $m/z_{\text{Theo.}}$  und dem gemessenen  $m/z_{\text{Spektrum}}$  gegenüber der Kohlenwasserstoffspezies mit  $[M+H + C_2H_4]^+$  liefern.

Auch wenn eine Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung bei den experimentellen Bedingungen nicht stattfinden sollte, können mögliche weitere Cluster mit einem Stickstoff-Atom formal zugeordnet werden. Das  $m/z$  109,11 kann alternativ gegenüber  $[M+CH_4]^+$  aus einem Molekülion und Ammoniak zu  $[M + NH_3]^+$  zusammengesetzt werden. Ein Vergleich der theoretischen und experimentell bestimmten  $m/z$  scheint diese Annahme auf Grund einer höheren Abweichung im Gegensatz zu dem Cluster  $[M + CH_4]^+$  nicht zu unterstützen.

Eine analoge Überlegung kann für die  $m/z$  105,08 und 106,08 durchgeführt werden. Auch hier sind Cluster bestehen aus einem Molekülion und einem Stickstoff-Atom mit  $[M-H + N]^+$  beziehungsweise  $[M + N]^{+\bullet}$  möglich. Größere Abweichungen der theoretisch bestimmten  $m/z_{\text{Theo.}}$  zu dem im Experiment bestimmten  $m/z_{\text{Spektrum}}$  sowie eine nicht zu erwartende Stickstoff-Stickstoff-Bindungsspaltung bei Atmosphärenbedingungen unterstützen diese Vermutung jedoch nicht.

Eine abschließende Klärung, ob es sich bei den Massen mit 121,08 Da, 109,11 Da, 106,08 Da und 105,08 Da um Cluster mit einer Beteiligung von Stickstoff oder Cluster einer reinen Kohlenwasserstoffzusammensetzung handelt, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Um diese Fragestellung näher zu untersuchen, sind weiterführende Experimente an hochauflösenden Massenspektrometern mit der Möglichkeit einer weiteren Fragmentationsmethode, zum Beispiel der CID oder Photodissoziation, notwendig. Mit solchen zusätzlichen Fragmentationsmethoden könnten die erhaltenen Cluster gezielt fragmentiert werden und aus den erhaltenen Abspaltungen könnten Rückschlüsse auf die ursprüngliche Zusammensetzung des untersuchten Clusters gemacht werden.

Im  $m/z$ -Bereich des Molekülions mit 91,06 Da, 92,07 Da und 93,08 Da kann ein nahezu konstanter Verlauf für das  $[M-H]^+$  beobachtet werden, während für das  $M^{+\bullet}$  eine Abnahme hin zu höheren Driftgasflüssen erhalten wird. Das  $[M+H]^+$  wird zunächst analog dem  $M^{+\bullet}$  eine Abnahme bis zu einem Driftgasfluss von 500 mL/min und anschließend ein Anstieg bis 800 mL/min beobachtet. Der erhaltene Wert bei 900 mL/min soll als experimenteller Ausreißer behandelt werden. Der spätere erneute Anstieg ab 500 mL/min kann über einen Protonentransfer aus einem Molekülion-Neutralfragment-Cluster erfolgen. So vermindert sich die Intensität des  $M^{+\bullet}$  auf Kosten des Intensitätszugewinns des  $[M+H]^+$ . Die Summe aller ionischer Spezies, die dem Molekülion zugeordnet werden können, bleiben nahezu konstant über den gesamten Bereich der untersuchten Driftgasflüsse.

Wird zusätzlich zu den beschriebenen Abhängigkeiten der Spektren vom Driftgasfluss, das Driftzeitspektrum und dazugehörige Massenspektrum bei 600 mL/min einzeln betrachtet, so werden im Driftzeitspektrum zwei Signale beobachtet. Diese können einem Molekülion und einem entsprechenden Dimer mit einem Analytmolekül zugeordnet werden.



Zusammenfassend lassen sich mit steigendem Driftgasfluss zwei Abhängigkeiten in den Massenspektren der Abbildung 5.4 und den Intensitätsverläufen in Abbildung 5.5 entnehmen.

Aus den Massenspektren in Abbildung 5.4 bei 4 ausgewählten Driftgasflüssen ist eine generelle Tendenz zur Abnahme unterschiedlicher ionischer Spezies in ihrer Intensität zu erkennen. Dabei sei darauf hingewiesen, dass die Massenspektren bei 0 mL/min und 300 mL/min bei einem sehr viel geringeren Ionensignal (vgl. TIC in Abbildung 5.5) aufgenommen wurden. Diese Beobachtung deckt sich mit den bereits vorher getroffenen Aussagen in Abschnitt 4.2.1. Hier konnte bereits in Messungen in Abhängigkeit des Driftgasflusses gezeigt werden, dass mit der APLI eine Vielzahl an labilen ionischen Spezies gebildet werden, die mit steigendem Driftgasfluss abgebaut werden und sich zu einer stabilen Spezies umlagern.

Der Darstellung der normierten Signalintensitäten gegen den Driftgasfluss in Abbildung 5.5 lassen sich weiterhin Hinweise auf die möglichen stabilen ionischen Spezies finden, die bei erhöhten Driftgasflüssen erhalten werden.

Während der Cluster der Masse 183,15 Da und das Molekülion mit 92,07 Da einen Intensitätsverlust mit steigendem Driftgasfluss aufweisen, zeigen die Cluster mit einer Masse von 105,08 Da, 121,08 Da und 184,15 Da eine zunehmende Tendenz. Werte bei 900 mL/min sollen hier als experimentelle Ausreißer behandelt werden. Im Vergleich zu den Driftzeitspektren des Abschnittes 4.2.1 ist davon auszugehen, dass eine ionische Spezies erhalten wird. Demnach kann daher hier davon ausgegangen werden, dass die Effekte des Transfers einen Einfluss auf diese stabile ionische Spezies hat, die zuvor mit einer reduzierten Mobilität von  $1,78 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beobachtet wurde. Dieser Wert liegt im Vergleich zu weiteren literaturbekanntem im IMS und MS bestimmten Spezies im Bereich des Anthracens ( $1,75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) und Phenanthrens ( $1,76 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).<sup>111</sup>

Für die Messungen des Toluols bei einer APLI-IMS-ToF-MS Kopplung ist daher davon auszugehen, dass ein Cluster bestehend aus einem Molekül und Molekülion der Form  $[\text{M}_2]^+\bullet$  erhalten wird. Dieses kann nun durch den nicht optimierten Transfer von der Atmosphärendruckseite zu Vakuumbedingungen durch Stöße während dessen weiter zerfallen. Als ionische Spezies dieser Stöße werden dann die Cluster mit 121,08 Da sowie 105,08 Da und das protonierte Molekülion mit 93,08 Da detektiert.

### 5.3. Anisol im IMS und ToF-MS

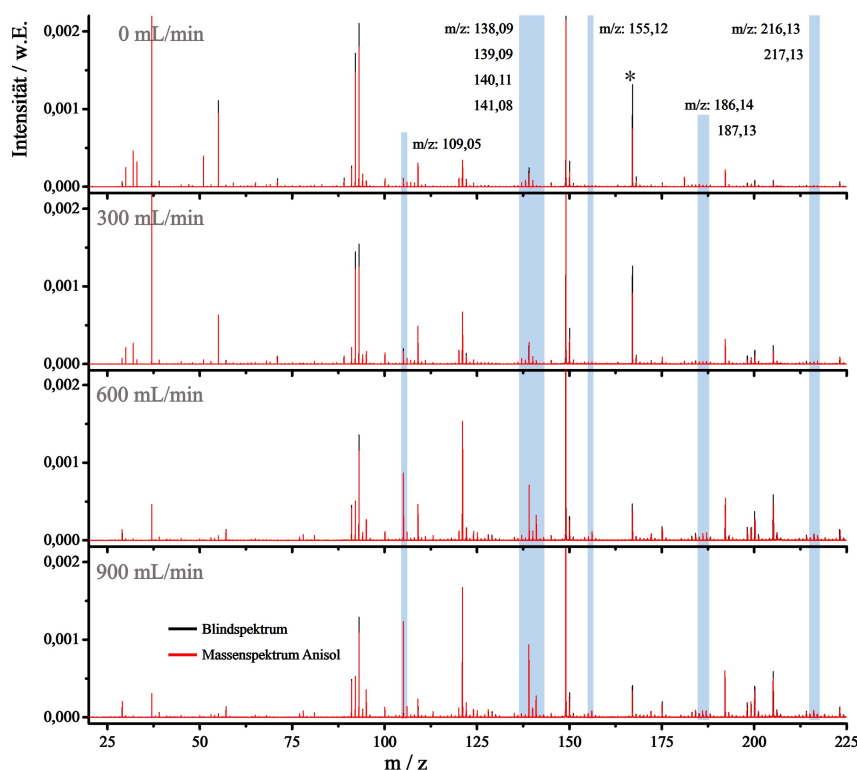
Bereits bei den Messungen am Eigenbau-IMS in Abschnitt 3.3.2 konnte für Anisol eine deutliche Aufspaltung des erhaltenen Signals im Driftzeitspektrum, vergleichbar zu Toluol bei gleichen Bedingungen, beobachtet werden. Eine entsprechende Begründung konnte an Hand von Toluol durch die Entstehung mehrerer ionischer Spezies geliefert werden. Dazu sei erneut auf den Abschnitt 4.2.1 zur Variation des Driftgasflusses zum Nachweis mehrerer ionischer Spezies hingewiesen.

Nach dem erfolgreichen hier erstmals vorgestellten APLI-IMS-ToF-MS Aufbaus zum Nachweis der erhaltenen ionischen Spezies in Abhängigkeit des Driftgasflusses für Toluol, sollen weitergehend massenspektrometrische Untersuchungen des Anisols folgen.

Für die hier vorgestellten Ergebnisse wurde die Probengaszusammensetzung im Vergleich zum Toluol geändert. Der Gasfluss  $Q_{N_2}$  beträgt 40 mL/min beziehungsweise 20 mL/min für  $Q_{Analyt}$ . So wird für Anisol eine Konzentration um 1,05 ‰ erhalten.

Eine erste Darstellung ausgewählter Massenspektren in Abhängigkeit eines sich ändernden Driftgasflusses sind in Abbildung 5.6 zu finden. Dabei beschreiben die Spektren in schwarzer Farbe ein jeweils vor dem Experiment gemessenes Blindspektrum bei konstanten experimentellen Bedingungen unter Verwendung gleicher Gasflüsse, elektrischer Felder und Intensität des Lasers. Spektren in roter Farbe sind bei weiterer Zugabe von Anisol aufgenommen worden. Eine entsprechende Auswertung der Abhängigkeiten vom Driftgasfluss zeigt Abbildung 5.7. Dabei sind jeweils die Differenzen der Signalfächen des Analytspektrums und des vorher bei gleichen Bedingungen erhaltenen Blindspektrums aufgetragen. Jedes Spektrum wurde auf den jeweils gemessenen TIC kalibriert. Alle in Abbildung 5.7 dargestellten  $m/z$  sind in Abbildung 5.6 in blauer Farbe hinterlegt.

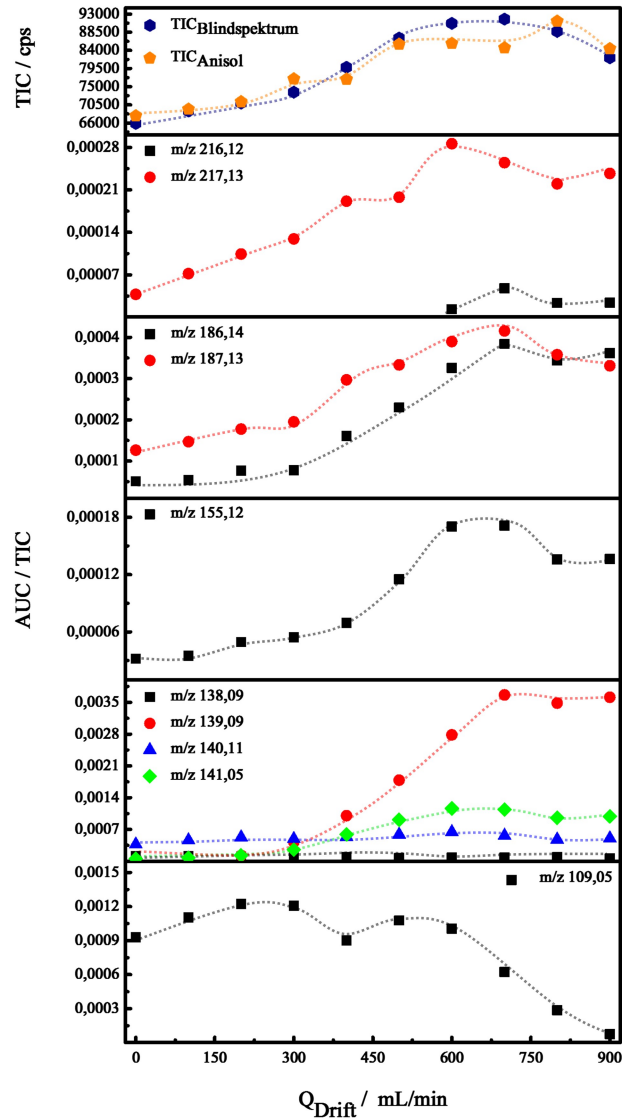
Eine entsprechende Zuordnung der erhaltenen  $m/z$  kann Tabelle 5.4 entnommen werden. Es erfolgt analog zu Abschnitt 5.2 ein Vergleich zum theoretisch erwarteten  $m/z$  und ein entsprechender Strukturvorschlag ausgehend von möglichen Fragmenten des Analyten und Molekülions.



**Abbildung 5.6.:** Massenspektren von Anisol in Abhängigkeit eines variierten Driftgasflusses. Alle  $m/z$ , die eine Veränderung mit dem Driftgasfluss zeigen, sind in blauer Farbe hinterlegt. Mit \* markierte Signale können Anisol nicht zugeordnet werden.

Vergleichbar zu den in Abhängigkeit vom Driftgasfluss erhaltenen Spektren des Toluols in Abschnitt 5.2 können auch für Anisol entsprechende Beobachtungen gemacht werden.

Ausgehend von einem (protonierten) Molekül-Molekülon-Cluster mit  $m/z$  216,12 beziehungsweise  $m/z$  217,13 bestehend aus einem neutralen Molekül und einem Molekülon können weitere (Molekül)Ion-Neutralfragment-Cluster beobachtet werden. Unter Verlust eines Methoxyrestes aus einem protonierten Molekülon kann Benzol erhalten werden, welches wiederum ein Molekülon-Neutralfragment-Cluster mit einem (protonierten) Molekülon der Zusammensetzung  $[M+H + \text{Benzol}]^+$  beziehungsweise ein entsprechendes Analogon  $[M + \text{Benzol}]^{+\bullet}$  bilden kann. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich um eine formale Zuordnung handelt. Die Position



**Abbildung 5.7.:** Verhalten der einzelnen zugeordneten  $m/z$  des Anisols aus Abbildung 5.6 in Abhängigkeit eines steigenden Driftgasflusses von oben nach unten. Alle Werte sind über die bestimmte AUC und den erhaltenen TIC korreliert.

des Protons kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Für  $m/z$  186,14 ist auch eine entsprechende Zusammensetzung eines protonierten Moleküliions und einem Neutralfragment eines radikalischen Phenylrestes nach  $[M+H + \text{Phenyl}]^{+\bullet}$  denkbar.

Um einen näheren Einblick in die beobachtete Spezies zu bekommen, sind weitere Untersuchungen mit einer zusätzlichen Fragmentationsmethode, wie zum Beispiel einer CID, nötig.

Ausgehend von dem Molekilion-Neutralfragment-Cluster der Zusammensetzung  $[M + \text{Benzol}]^{+\bullet}$  beziehungsweise  $[M + \text{H} + \text{Benzol}]^+$  kann das  $m/z$  155,12 durch weitere Abspaltung eines Methoxyrestes des Molekillions erklärt werden, so dass  $[\text{Phenyl}_2 + \text{H}]^+$  erhalten wird.

**Tabelle 5.4.:** Zuordnung der vom Driftgasfluss abhängigen  $m/z$  mit entsprechenden Summenformeln und möglicher Struktur / Fragmentzuordnungen des Anisols nach den Massenspektren aus Abbildung 5.6.

Summenformel	Fragment	$m/z$ Theo.	$m/z$ Spekt.	$\pm$	$R_{\text{Masse}}$
$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$	$[\text{M} + \text{H}]^+$	109,06	109,05	0,04	2924
$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	$[\text{M} + \text{Ethan}]^{+\bullet}$	138,10	138,09	0,06	2186
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	$[\text{M} + \text{Formaldehyd}]^{+\bullet}$	138,07			
$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}$	$[\text{M} + \text{H} + \text{Ethan}]^+$	139,11	139,09	0,04	3443
$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$	$[\text{M} + \text{Methoxy}]^+$	139,08			
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$	$[\text{M} + \text{H} + \text{Methoxy}]^+$ $[\text{M} + \text{Methanol}]^{+\bullet}$	140,08	140,11	0,06	2402
$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3$	$[\text{M} + \text{H} + \text{O}_2]^+$	141,06	141,08	0,04	3628
$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2$	$[\text{M} + \text{H} + \text{Methanol}]^+$	141,09			
$\text{C}_{12}\text{H}_{11}$	$[2(\text{M} - \text{OCH}_3) + \text{H}]^+$ $[\text{Phenyl}_2 + \text{H}]^+$	155,09	155,12	0,07	2069
$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$	$[\text{M} + \text{Benzol}]^{+\bullet}$ $[\text{M} + \text{H} + \text{Phenyl}]^{+\bullet}$	186,10	186,14	0,07	2676
$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}$	$[\text{M} + \text{H} + \text{Benzol}]^+$	187,11	187,13	0,09	2023
$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{M}_2^{+\bullet}$	216,12	216,12	0,07	2997
$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2$	$[\text{M}_2 + \text{H}]^+$	217,12	217,13	0,08	2766

Als komplementäre Cluster zu den  $[M+H + Benzol]^+$ ,  $[M + Benzol]^{+\bullet}$  und  $[Phenyl_2 + H]^+$  können auch Cluster des (protonierten) Moleküliions mit einem weiteren Methoxyrest bei  $m/z$  140,11 und  $m/z$  139,09 Da beobachtet werden. Für  $m/z$  139,09 ist zusätzlich eine formale Zuordnung eines protonierten Moleküliions mit Ethan, welches aus höheren Fragmenten eines Anisolemoleküls entstehen könnte, zu  $[M+H + Ethan]^+$  möglich. Diese zweite Variante scheint unwahrscheinlich, kann aber auch mit Blick auf literaturbekannte EI-Massenspektren im Vakuum<sup>110</sup> nicht ausgeschlossen werden. Eine eindeutige Aufklärung ist auf Grund des Auflösungsvermögens eines ToF-MS nicht möglich.

Ähnlich verhält es sich mit dem beobachteten Ion bei  $m/z$  138,09. Auch hier sind zwei Zusammensetzungen nach dem theoretischen  $m/z_{\text{Theo}}$  möglich. Ausgehend vom  $m/z$  139,09 kann für  $[M+H + Ethan]^+$  unter Verlust eines Protons  $[M + Ethan]^{+\bullet}$  erhalten werden. Wahrscheinlicher scheint jedoch ein Moleküliion-Neutralfragment-Cluster mit Formaldehyd der Form  $[M + Formaldehyd]^{+\bullet}$ .

Dem  $m/z$  109,05 kann ein protoniertes Moleküliion  $[M+H]^+$  zugeordnet werden, ein Molekülradikalkation wird hingegen nicht beobachtet.

Während  $[M+H]^+$  mit steigendem Driftgasfluss an Intensität verliert, wird für alle beschriebenen Cluster eine Intensitätszunahme beobachtet. Mit Bezug auf die am Eigenbau-IMS in Abschnitt 3.3.2 dargestellten Driftzeitspektren, kann die Signalaufspaltung einem protonierten Moleküliion  $[M+H]^+$  und einem protonierten Dimer  $[M_2+H]^+$  zugeordnet werden. Der Anstieg der Cluster zwischen 138,09 Da und 187,13 Da ist direkt an die Intensitätszunahme des  $[M_2+H]^+$  und  $[M+H]^+$  gekoppelt.

Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküliion-Neutralfragment-Cluster eine Folge des Transfers sind und durch zusätzliche Stöße während des Transfers von der Atmosphärendruckseite zu Vakuumbedingungen entstehen. Es sei darauf hingewiesen, dass dieses Experiment hier zum ersten Mal erfolgreich aufgebaut und betrieben werden konnte. Effekte des Transfers konnten zu diesem Zeitpunkt noch nicht untersucht werden. Die Massenspektren des Anisols mit steigendem Driftgasfluss lassen jedoch einen deutlichen Effekt in Form einer Erhöhung der Stöße während des Transfers zu weiteren Fragmentationsprozessen vermuten.

Weiterhin ist für Anisol, vergleichbar zu Aceton unter APCI (vgl. Abschnitt 3.2.2 und 3.4.1 sowie den dort gemachten Literaturangaben und Verweisen), ein (protonierter) Molekülion-Molekül-Cluster (Dimer) der Form  $[M_2+H]^+$  beziehungsweise  $M_2^+$  die stabilere Form bei erhöhten Driftgasflüssen, da diese Spezies gegenüber dem protonierten Molekülion an Intensität gewinnt.

Während alle Neutralfragmente der gezeigten (Molekül)Ion-Neutralfragment-Cluster auch in den Vakuum EI-Massenspektren zu beobachten sind, kann im Gegensatz zu APLI-MS Untersuchungen<sup>23</sup> hier ein unterschiedliches Verhalten beobachtet werden. Bei einer fehlenden IMS Einheit zwischen der Ionisierung mittels APLI und einem ToF-MS werden lediglich Radikalkationen des Moleküls und des Dimers beobachtet. Hier kann nur das entsprechende protonierte Analogon detektiert werden. Weiterhin sind im Gegensatz zu APLI-ToF-MS Messungen eine Vielzahl an ionischen Clustern unterschiedlicher Zusammensetzung, vor allem bei geringen Driftgasflüssen, zu beobachten.

Demnach kann eine erste Vermutung erneut aufgegriffen werden, dass die APLI bei der IMS eine breite Verteilung an Ionen ähnlichem Stoßquerschnittes liefert, die auf Grund des geringen Auflösungsvermögens eines IMS nicht getrennt werden können. Diese Beobachtungen folgt den Abschnitten 3.3.2 und 4.1.2 bereits vorgestellten Ergebnisse, dass bei geringen Driftgasflüssen bei der APLI unterschiedliche ionische Spezies erhalten werden.

## 5.4. Diskussion der Untersuchungen am APLI-IMS-ToF-MS

In den vorherigen Kapiteln 3 und 4 wurde bereits darauf hingewiesen, dass die beobachtete Signalverbreiterung des erhaltenen Driftzeitspektrums bei Verwendung einer APLI gegenüber einer APCI unter anderem durch die Zusammensetzung des Signals aus mehreren ionischen Spezies erfolgen kann. Mit Hilfe der Variation des Driftgasflusses konnte zusätzlich in Abschnitt 4.2.1 gezeigt werden, dass bei der APLI viele labile ionische Spezies erhalten werden, die bei Erhöhung des Driftgasflusses und damit der Anzahl an Stöße während des Driftes, zu einer stabilen Spezies abgebaut werden.

Um dieser Beobachtung weiter nachzugehen, konnte in diesem Kapitel ein APLI-IMS-ToF-MS für weitere Untersuchungen der erhaltenen ionischen Spezies am Ende der Driftstrecke erfolgreich vorgestellt werden. Somit ist es möglich eine Aussage über die  $m/z$  der am Faraday-Becher erhaltenen ionischen Spezies zu treffen.

Für dieses Experiment wurde eine neue Frontplatte für das ToF-MS angefertigt, welche das IMS aufnehmen und vor der Ionenoptik des ToF-MS fixieren kann. Für den Transfer der Ionen in das ToF-MS wurde der Faraday-Becher mit einem Pinhole versehen.

Alle Untersuchungen des hier neu vorgestellten Aufbaus wurden mit Toluol (vgl. Abschnitt 5.2) und Anisol (vgl. Abschnitt 5.3) durchgeführt um eine Vergleichbarkeit zu den Untersuchungen am *IMS5000* in Kapitel 4 zu gewährleisten. Weiterhin wurden für das Experiment vergleichbare experimentelle Parameter des IMS gewählt.

Für Toluol konnten zunächst Driftzeitspektren am Faraday-Becher (vgl. Abbildung 5.3) aufgenommen werden. Durch veränderte Driftgasverhältnisse innerhalb des IMS durch das hinter dem Pinhole im Detektor wirkende Vakuum von wenigen mbar sind vergleichende quantitative Aussagen zu den Beobachtungen in Abschnitt 4.2.1 nicht möglich. Eine qualitative Vergleichbarkeit bleibt jedoch erhalten. Mit steigendem Driftgasfluss ist eine Abnahme der FWHM zu beobachten. Diese Beobachtung deckt sich mit den driftgasabhängigen Untersuchungen des Abschnitts 4.2.1. Auch an dieser Stelle kann diese Beobachtung mit der Abnahme an erhalte-



nen ionischen Spezies erklärt werden. Diese Erklärung kann nun mit den erhaltenen Massenspektren in Abhängigkeit des Driftgasflusses unterstützt werden.

Den Massenspektren in Abbildung 5.4 und den auf den TIC kalibrierten Intensitäten in Abbildung 5.5 lassen sich bei geringen Driftgasflüssen eine Vielzahl an Signalen beobachten. Mit steigendem Driftgasfluss zeigen die Massenspektren deutlich weniger Signale und analog dazu kann für einige Signale auch in Abbildung 5.4 eine Intensitätsabnahme beobachtet werden.

So zeigen  $M^{+\bullet}$  und  $[M_2-H]^+$  eine abnehmende Tendenz, während das Dimer  $M_2^{+\bullet}$  eine Intensitätszunahme zeigt. Weitere Molekülion-Neutralfragment-Cluster mit  $m/z$  121,08 und  $m/z$  105,08 zeigen weiterhin eine Intensitätszunahme mit steigendem Driftgasfluss. Hier ist davon auszugehen, dass diese Spezies während des Transfers durch eine erhöhte Anzahl an Stößen aus dem Dimer  $M_2^{+\bullet}$  entstehen und keinen Beitrag zum Driftzeitspektrum der Abbildung 5.3 liefern.

Folglich ist davon auszugehen, dass die stabile ionische Spezies, die bei erhöhten Driftgasflüssen im Driftzeitspektrum beobachtet werden kann, ein Dimer des Toluols  $M_2^{+\bullet}$  ist.

Weiterhin lassen sich alle in Tabelle 5.3 zugeordneten Massen auf Cluster eines Molekülions und Neutralfragmente zurückführen. Dabei sind alle zugeordneten Neutralfragmente auch in EI-Spektren bei Vakuumbedingungen zu beobachten.<sup>110</sup> Eine direkte Vergleichbarkeit zu diesen Messungen ist nicht vorhanden. Untersuchungen der APLI an einem ToF-MS sind jedoch von Klee *et al.* bekannt.<sup>23</sup> Diese zeigen das Molekülion und ein Dimer eines Molekülions. Molekülion-Neutralfragment-Cluster und protonierte Spezies, wie in diesen Experimenten, können dort nicht beobachtet werden. Demnach liefert das IMS und der anliegende Driftgasfluss einen entscheidenden Beitrag zu den beobachteten ionischen Spezies.

Der so aufgestellte Vergleich zwischen dem in der Literatur gezeigten APLI-ToF-MS Aufbau<sup>23</sup> und dem hier vorgestellten APLI-IMS-ToF-MS Experiment kann zusätzlich die bereits vorgestellte Beobachtung von diversen ionischen Spezies bei der Verwendung einer APLI in der IMS stützen. Dazu sei erneut auf Abschnitt 4.2.1 und die dort gemachten Anmerkungen verwiesen.

Für Anisol konnten ebenfalls Massenspektren am APLI-IMS-ToF-MS in Abhängigkeit des Driftgasflusses erhalten werden. Analog zu den Beobachtungen des Toluols kann auch für Anisol eine Abnahme der Intensität des  $[M+H]^+$  zu Gunsten einer Intensitätszunahme des Dimers  $[M_2+H]^+$  und weiterer Molekilion-Neutralfragment-Cluster erhalten werden.

Der Argumentation zu Toluol folgend, sind auch die Intensitätszunahmen der Molekilion-Neutralfragment-Cluster auf den Transfer zurückzuführen. Die stabile ionische Spezies des Anisols kann bei erhöhten Driftgasflüssen dem Dimer  $[M_2+H]^+$  zugeordnet werden.

Auch für Anisol lassen sich alle in Tabelle 5.4 gemachten Zuordnungen der Molekilion-Neutralfragment-Cluster in den EI-Massenspektren im Vakuum finden.<sup>110</sup> Spektren eines APLI-ToF-MS Aufbaus<sup>23</sup> zeigen erneut ein unterschiedliches Verhalten zu den hier gemachten Beobachtungen. Während bei den APLI-ToF-MS Messungen das Radikalkation  $M^{+\bullet}$  des Anisols und des Dimers  $M_2^{+\bullet}$  erhalten wird, kann hier lediglich das protonierte Molekül  $[M+H]^+$  und überwiegend das protonierte Dimer  $[M_2+H]^+$  erhalten werden. Der umgekehrte Sachverhalt sollte folglich dem zwischen APLI und ToF-MS geschalteten IMS und dem resultierenden Drift der Ionen zuzuschreiben sein.

Für eine detailliertere Aufklärung der erhaltenen ionischen Spezies den Massenspektren für Toluol ( $m/z$  121,08,  $m/z$  109,11,  $m/z$  106,08 und  $m/z$  105,08) sowie für Anisol ( $m/z$  139,09,  $m/z$  138,09,  $m/z$  140,11 und  $m/z$  141,11), sind weitere Untersuchungen an einem hochauflösenden Massenspektrometer notwendig. Das Auflösungsvermögen  $R_{\text{Masse}}$  eines Flugzeitmassenspektrometers ist mit bis zu 5000 nicht ausreichend um Elementarzusammensetzungen zu unterscheiden. Auf Grund fehlenden entgültigen Strukturaufklärungen mittels eines hochauflösenden Massenspektrometers oder einer weiteren Fragmentationsmethode (vgl. Anmerkung auf Seite 142), sind unterschiedliche Strukturvorschläge in den Tabellen 5.3 und 5.4 dargestellt worden. Alle hier gemachten Strukturvorschläge stimmen jedoch mit den an diesem Experiment erhaltenen Daten überein.

Weiterhin sollten zusätzliche Untersuchungen mit einer weiteren Fragmentationsmethode innerhalb des Massenspektrometers durchgeführt werden, um die Molekulation-Neutralfragment-Cluster näher untersuchen zu können. So sollte eine weitere Fragmentationsmethode zu einem Verlust des Neutralfragments aus dem Cluster führen, so dass über den erhaltenen Massenverlust ein direkter Rückschluss auf den zuvor untersuchten Cluster gemacht werden kann.



## 6. Übergreifende Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse

Im Verlauf dieser Arbeit wurden drei Experimente vorgestellt. Ausgehend von einem Eigenbau-IMS, welches am Institut für physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel gefertigt wurde, konnten drei unterschiedliche Ionisationsmethoden, die APCI, APLI und Ionisierung mittels LTP, bei gleichen experimentellen Bedingungen verglichen werden. Die dort beobachtete und bereits in der Literatur<sup>12,16</sup> beschriebene Signalverbreiterung bei Verwendung einer APLI wurde zusätzlich näher an einem kommerziell erworbenen *IMS5000* der *Dräger Safety AG & Co. KGaA* untersucht. Um auch eine Aussage über die Art, der am Faraday-Becher detektierten Ionen zu bekommen, wurde eine erstmals gezeigte APLI-IMS-ToF-MS Kopplung aufgebaut und verwendet.

Durch Versuche am Eigenbau-IMS konnten erstmals drei unterschiedliche Ionisationsmethoden mit einander bei gleichen experimentellen Bedingungen verglichen werden. Bis zu diesem Zeitpunkt waren solche Messungen nur für den Vergleich einer APCI mit einer APLI am IMS, zum Beispiel bei Lubman *et al.*<sup>12</sup>, möglich. Vergleiche einer Ionisierung mit einem LTP zu anderen Methoden sind nicht bekannt. Zuvor konnte neben dieser Arbeit und der betreuten Masterarbeit von B. Raupers<sup>46</sup> nur einmal von Jafari eine Anwendung der LTP in der IMS gezeigt werden.<sup>45</sup>

In diesen Messungen konnte gezeigt werden, dass die beobachtete Signalverbreiterung bei Verwendung einer APLI nicht auf ionische Wechselwirkungen während des Driftes beruht. Diese Vermutung wurde noch bei Eiceman *et al.* als mögliche Ursache der Signalverbreiterung genannt. Bei Verwendung der LTP wird für Aceton eine vergleichbare Ladungsmenge, wie bei der APLI für BA, erhalten. Dennoch zeigt das BA Driftzeitspektrum ein deutlich geringeres Auflösungsvermögen.

## 6. Übergreifende Zusammenfassung

---

Sollten nun interionische Wechselwirkungen während des Driftes für die Signalverbreiterung verantwortlich sein, so müsste gleicher Effekt auch bei Verwendung der LTP zur Ionisierung beobachtet werden.

Eine weitere Erklärung über eine theoretische Überlegungen kann nicht gefunden werden. Wird die Extraktionszeit  $t_G$  der Ionen aus der Ionenquelle in die Driftstrecke als direkter Einfluss auf das Auflösungsvermögen herangezogen, so wäre ein umgekehrtes Verhalten zu den Beobachtungen in dieser Arbeit zu erwarten. Die Extraktionszeit der APLI ist gegenüber den Extraktionszeiten der APCI und Ionisierung mittels LTP halb so groß. Der Theorie nach wäre folglich ein gesteigertes Auflösungsvermögen der APLI gegenüber der APCI und Ionisierung mittels LTP zu erwarten.<sup>94</sup> Der umgekehrte Fall wird stattdessen beobachtet.

Eine detaillierte Auswertung der am Eigenbau-IMS erhaltenen Driftzeitspektren bei Verwendung einer APLI zeigt deutlich die Zusammensetzung der erhaltenen Signale aus mehreren ionischen Spezies. Da für das Eigenbau-IMS turbulente Driftgasflüsse und inhomogene elektrische Felder innerhalb der Driftstrecke auf Grund einer offenen Bauform und asymmetrisch gearbeiteten Elektroden nicht ausgeschlossen werden können, wurden weiterhin vergleichende Untersuchungen der APLI zur APCI an einem kommerziell erworbenen *IMS5000* wiederholt.

Erneut konnte für die Verwendung der APLI gegenüber der APCI eine signifikante Signalverbreiterung beobachtet werden. Für eine detaillierte Aufklärung der zu Grunde liegenden signalverbreiternden Prozesse wurden am *IMS5000* die Intensität des eingestrahnten Lasers und der Driftgasfluss variiert. Weiterhin wurde ein verzögerter Abzug der Ionen aus der Ionenquelle nach Lasereinstrahlung aufgebaut um die Ausbreitung der Ionenwolke zu untersuchen.

In letzterem Versuch konnte deutlich gezeigt werden, dass nach der Einstrahlung des Lasers eine Verdopplung bis Vervierfachung der Ionenwolke gegenüber dem Laserquerschnitt erhalten wird. Diffusionsprozesse der Ionen bei Atmosphärenbedingungen können diese Beobachtung nicht erklären. Ionen bei diesen Bedingungen besitzen eine mittlere freie Weglänge von unter 100 nm. Folglich sollte die erhaltene Ionenwolke bei der APLI dem Laserquerschnitt, dem Bereich in dem die Ionisierung durch Wechselwirkung der Moleküle mit Photonen stattfinden kann, entsprechen.

## 6. Übergreifende Zusammenfassung

---

Als Ursache kann eine Coulomb-Abstoßung der Ionen direkt nach der Ionisierung genannt werden, wobei die auftretenden Kräfte unter den Ionen größer sind als jene, die durch einen entgegen gerichteten Driftgasfluss auf die Ionenwolke ausgeübt werden.

Ein weiterer Effekt, der zur Signalverbreiterung bei Verwendung der APLI führt, kann auf ein *Power Broadening*, einem Begriff der Spektroskopie, zurück geführt werden. Wird der verwendete Laser in die Ionenquelle mit einer Linse fokussiert, können mehrere Effekte der erhaltenen Signale im Driftzeitspektrum mit steigender Laserintensität beobachtet werden. Während die Signalintensität des signalbestimmenden Maximums bis zu einer Energie von 200  $\mu\text{J}$  steigt und anschließend wieder an Intensität verliert, kann für die AUC und die FWHM ein Anstieg bis 400  $\mu\text{J}$  gefolgt von einem konstanten Verlauf beobachtet werden. Zusätzlich kann ein zweites Signal in der Flanke des Driftzeitspektrums beobachtet werden, welches an Intensität bis 200  $\mu\text{J}$  zunimmt und anschließend weiter konstant verläuft.

Das beschriebene Signalverhalten einer Intensitätsabnahme kombiniert mit einem konstanten Verlauf der AUC und FWHM wird in der Spektroskopie *Power Broadening* genannt.<sup>105</sup>

Bereits am Eigenbau-IMS konnten mehrere ionische Spezies bei Verwendung einer APLI beobachtet werden. Erhaltene Abhängigkeiten der Driftzeitspektren am *IMS5000* unterstützen diese Beobachtung.

Bei geringen Driftgasflüssen kann eine breite Verteilung des Signals im Driftzeitspektrum beobachtet werden. Diese Beobachtung kann mit der Detektion unterschiedlicher ionischer Spezies ähnlicher Stoßquerschnitte und damit Größe zugeordnet werden. Mit steigendem Driftgasfluss wird eine Abnahme in der FWHM und zunächst ein Intensitätsanstieg beobachtet. Folglich werden die zuvor beobachteten ionischen Spezies hin zu einer stabilen abgebaut oder umgelagert.

Bei der APLI wird folglich eine Vielzahl an labilen ionischen Spezies erhalten, welche mit steigendem Driftgasfluss zu einer stabilen Spezies umgelagert werden. Diese Beobachtung lässt sich zusätzlich mit dem hier zum ersten Mal vorgestellten APLI-IMS-ToF-MS Aufbau unterstützen.

Mit entsprechendem Aufbau ist es möglich Massenspektren in Abhängigkeit des angelegten Driftgasflusses zu erhalten. Für niedrige Driftgasflüsse kann sowohl für

## 6. Übergreifende Zusammenfassung

---

Anisol als auch für Toluol eine große Anzahl an unterschiedlichen Massesignalen beobachtet werden, was sich mit den Beobachtungen der driftgasabhängigen Messungen des APLI-IMS deckt. Mit steigendem Driftgasfluss kann ein Abnahme unterschiedlicher Massen beobachtet werden. Dabei gewinnt das Dimer  $M_2^{+\bullet}$  an Intensität, während das Monomer  $M^{+\bullet}$  an Intensität verliert. Alle weiteren Signale, die mit steigendem Driftgasfluss eine Zunahme der Intensität zeigen, sind Molekülion-Neutralfragment-Cluster, die durch zusätzliche Stöße während des Transfers entstehen. Folglich bildet das Dimer  $M_2^{+\bullet}$  des verwendeten Analyten die stabilere Form, welche auch rückwirkend in den Driftzeitspektren beobachtet werden kann.

Weiterhin haben die Effekte innerhalb des IMS einen Effekt auf die beobachteten Massenspektren. Während APLI-ToF-MS Spektren<sup>23</sup> für Anisol lediglich das Molekülradikalkation und ein Dimer dessen zeigen, kann bei Untersuchungen der APLI-IMS-ToF-MS Spektren nur das protonierte Molekülion  $[M+H]^+$  und im großen Überschuss das protonierte Dimer  $[M_2+H]^+$  beobachtet werden.

Zusätzlich wird für Toluol hier eine Vielzahl an Molekülion-Neutralfragment-Cluster beobachtet, die so in APLI-ToF-MS Messungen nicht zu finden sind. Als Ursache für die unterschiedlichen Beobachtungen kann das zwischengeschaltete IMS genannt werden.

Zusammenfassend kann die Signalverbreiterung bei Verwendung der APLI in der IMS erstmals über unterschiedliche Experimente beobachtet und erklärt werden. Es lassen sich drei Gründe für diese Beobachtung anführen.

Bei der Ionisierung wird eine breite Verteilung an ionischen Spezies ähnlicher Stoßquerschnitte und damit ähnlichen Driftzeiten erhalten. Auf Grund des geringen Auflösungsvermögens eines IMS können diese nicht getrennt werden. Im Vergleich zur APCI und Ionisierung mittels LTP wird ein Signal, welches alle diese ionischen Spezies einschließt, mit großer FWHM erhalten.

Zusätzlich findet ein *Power Broadening* statt. Dieser Effekt wirkt bereits ab geringen eingestrahlenen Laserintensitäten.

Einen weiteren großen Anteil hat die Coulomb-Abstoßung der erhaltenen Ionen direkt nach der Ionisierung durch einen Laserpuls. Diese ist so groß, dass eine Ionenwolke von bis zu vierfacher Ausdehnung des Laserquerschnitts erhalten wird.



## 6. Übergreifende Zusammenfassung

---

Neben der Aufklärung der beobachteten Signalverbreiterung bei Verwendung einer APLI gegenüber einer APCI oder Ionisierung mittels LTP konnten in dieser Arbeit weitere Ergebnisse erzielt werden. Alle erhaltenen reduzierten Mobilitäten zeigen geringe Abweichungen für die APCI Messungen sowohl am Eigenbau-IMS als auch *IMS5000*. Für Messungen der APLI und Ionisierung mittels LTP gibt es in der Literatur keine beziehungsweise fehlerhafte reduzierte Mobilitäten, was einen Vergleich erschwert. So können für Anisole unter APLI Bedingungen hier reduzierte Mobilitäten erhalten werden, die im Vergleich zu Toluol und Aceton als sinnvoll anzusehen sind.

Weiterhin war es möglich am Eigenbau-IMS wellenlängenabhängige Messungen des p-Xylols durchzuführen. Hier konnte eine Rotverschiebung des  $0_0^0$ -Übergangs gegenüber ReMPI-Messungen im Vakuum beobachtet werden. Als mögliche Erklärung kann ein angeregter elektronischer Grundzustand bei Atmosphärenbedingungen vermutet werden.



## 7. Ausblick auf sich ergebende Fragestellungen

Ausgehend von den erzielten Ergebnissen in dieser Arbeit ergeben sich weitere spannende Fragestellungen für zukünftige Projekte.

Um die bei der APLI beobachteten ionischen Spezies auch im IMS trennen zu können, muss das Auflösungsvermögen des verwendeten IMS erhöht werden. Das Auflösungsvermögen eines IMS ist nach Gleichung 2.85 direkt abhängig von der Länge der Driftstrecke. Folglich sollte für weitere Untersuchungen ein IMS mit längerer Driftstrecke verwendet werden. Ein erster Entwurf und Aufbau eines solchen IMS, das sowohl eine längere Driftstrecke gegenüber dem verwendeten *IMS5000* und eine austauschbare und modifizierbare Ionenquelle aufweist, ist im Anhang G dargestellt.

Zusätzlich sollten die zur Einkopplung des Lasers notwendigen Öffnungen in der Ionenquelle kleiner als der Querschnitt des verwendeten Lasers sein. So kann immer ein zentrierter Durchgang des Laserstrahls durch die Ionenquelle erhalten werden und Fehler durch die Lage des Laserstrahls werden minimiert.

Zur Bestimmung der erhaltenen Größe der Ionenwolke direkt nach der Ionisierung mittels APLI konnten bis jetzt nur von Toluol bei 266 nm gezeigt werden. Es ist nachzuprüfen, ob auch die Ausbreitung der Ionenwolke einer Wellenlängenabhängigkeit folgt. Es wird erwarten, dass die beobachtete Ausbreitung abnimmt, sobald eine nicht resonante Wellenlänge des Lasers zu einem elektronischen Übergang des verwendeten Analyten eingestrahlt wird.

Dem anschließend sollten weitere wellenlängenabhängige Untersuchungen der Driftzeitspektren durchgeführt werden. Es ist davon auszugehen, dass nicht nur p-Xylol eine Rotverschiebung des  $0_0^0$ -Übergangs bei Atmosphärenbedingungen gegenüber dem Vakuum zeigt.

Um weitere Untersuchungen der Ausbreitung der Ionenwolke durchzuführen sind zunächst die Effekte des sich schnell ändernden elektrischen Feldes über der Ionenquelle zu untersuchen. Vor allem für hohe Unterschiede der verwendeten elektrischen Felder wird die Größe der erhaltenen Ionenwolke unterschätzt. Es ist daher sowohl experimentell als auch theoretisch, in Form von Simulationen, zu klären, welchen Effekt sich schnell ändernde elektrische Felder auf die Ionenwolke in der Ionenquelle haben. Bis jetzt ist davon auszugehen, dass durch eine Vielzahl an zusätzlichen Stößen eine geringere Ladungsmenge am Detektor beobachtet werden kann, wodurch eine geringe Ausbreitung der Ionenwolke suggeriert wird.

Nach der erfolgreichen Einführung eines APLI-IMS-ToF-MS Aufbaus und den damit beobachteten Massenspektren ergeben sich weitere Fragestellungen, die weiter apparativ untersucht werden müssen.

In den Massenspektren lassen sich diverse Signale mehreren Elementarzusammensetzungen zuordnen. Hier müssen Untersuchungen an einem hochauflösenden Massenspektrometer erfolgen um eine genaue Zuordnung vornehmen zu können.

Gleiches gilt für die beobachteten Molekülion-Neutralfragment-Cluster. Auch hier lassen sich mehrere Kombinationen einer Masse zuordnen. Folglich sind weitere Untersuchungen mit Verwendung einer weiteren Fragmentationsmethode nötig, um über den Verlust aus dem untersuchten Cluster Hinweise auf die Zusammensetzung dessen zu erhalten.

Zusätzlich sollten vergleichende Untersuchungen an einem Aufbau durchgeführt werden, der sowohl eine APLI-IMS-ToF-MS- als auch APLI-ToF-MS-Kopplung gleicher Ionenquellen zulässt. So können Aussagen über die Effekte des Driftes auf die Massenspektren getroffen werden, sofern alle weiteren Parameter und damit Effekte des Transfers zwischen beiden Aufbauten gleich bleiben.

# Literaturverzeichnis

- [1] K. Giles, J. P. Williams, I. Campuzano, Enhancements in travelling wave ion mobility resolution, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2011**, *25*(11), 1559.
- [2] R. Knochenmuss, S. Graf, K. Fuhrer, M. Gonin, Multiplexed High Pressure Ion Mobility-TOFMS: High Resolution, Sensitivity and Structural Information in One Package, in *61nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, **2013**, .
- [3] M. J. Cohen, F. W. Karasek, Plasma Chromatography TM - A New Dimension for Gas Chromatography and Mass Spectrometry, *Journal of Chromatographic Science* **1970**, *8*, 330 .
- [4] M. A. Mäkinen, O. A. Anttalainen, M. E. T. Sillanpää, Ion Mobility Spectrometry and Its Applications in Detection of Chemical Warfare Agents, *Analytical Chemistry* **2010**, *82*(23), 9594.
- [5] G. A. Eiceman, Z. Karpas, Ion Mobility Spectrometry, 2 . Auflage, CRC Press, **2005**.
- [6] H. Borsdorf, E. Nazarov, R. Miller, Atmospheric-pressure ionization studies and field dependence of ion mobilities of isomeric hydrocarbons using a miniature differential mobility spectrometer, *Analytica Chimica Acta* **2006**, *575*(1), 76 .
- [7] J. Laakia, A. Adamov, M. Jussila, C. S. Pedersen, A. A. Sysoev, T. Kotiaho, Separation of Different Ion Structures in Atmospheric Pressure Photoionization-Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry (APPI-IMS-MS), *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2010**, *21*(9), 1565 .

- [8] A. Fredenhagen, J. Kühnöl, Evaluation of the optimization space for atmospheric pressure photoionization (APPI) in comparison with APCI, *Journal of Mass Spectrometry* **2014**, *49*(8), 727.
- [9] J. H. Gross, *Mass Spectrometry*, Springer, **2004**.
- [10] H.-G. Löhmannsröben, T. Beitz, R. Laudien, R. Schultze, Laser-based ion mobility spectrometry for sensing of aromatic compounds, *Postprints der Universität Potsdam: Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe* **2007**, *3*.
- [11] C. Weickhardt, F. Moritz, J. Grotemeyer, Multiphoton ionization mass spectrometry: principles and fields of application, *European Mass Spectrometry* **1996**, *2*, 151.
- [12] D. M. Lubman, M. N. Kronick, Plasma Chromatography with Laser-Produced Ions, *Analytical Chemistry* **1982**, *54*(9), 1546.
- [13] D. M. Lubman, M. N. Kronick, Discrimination of Isomers of Xylene by Resonance Enhanced Two-Photon Ionization, *Analytical Chemistry* **1982**, *54*(13), 2289.
- [14] D. M. Lubman, M. N. Kronick, Resonance-Enhanced Two-Photon Ionisation Spectroscopy in Plasma Chromatography, *Analytical Chemistry* **1983**, *55*(9), 1486.
- [15] D. M. Lubman, Temperature dependence of plasma chromatography of aromatic hydrocarbons, *Analytical Chemistry* **1984**, *56*(8), 1298.
- [16] G. A. Eiceman, V. J. Vandiver, C. S. Leasure, G. K. Anderson, J. J. Tiee, W. C. Danen, Effects of laser beam parameters in laser-ion mobility spectrometry, *Analytical Chemistry* **1986**, *58*(8), 1690.
- [17] M. Constapel, M. Schellenträger, O. J. Schmitz, S. Gäb, K. J. B. R. Giese, T. Benter, Atmospheric-pressure laser ionization: a novel ionisation method for liquid chromatography/mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2005**, *19*, 326.
- [18] A. B. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz, H. H. Hill Jr., Ion mobility-mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry* **2008**, *43*, 1.

- [19] M. T. Bowers, Ion mobility spectrometry: A personal view of its development at UCSB, *International Journal of Mass Spectrometry* **2014**, 370, 75.
- [20] P. R. Kemper, N. F. Dupuis, M. T. Bowers, A new, higher resolution, ion mobility mass spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry* **2009**, 287, 46 .
- [21] S. D. Pringle, K. Giles, J. L. Wildgoose, J. P. Williams, S. E. Slade, K. Thalassinou, R. H. Bateman, M. T. Bowers, J. H. Scrivens, An investigation of the mobility separation of some peptide and protein ions using a new hybrid quadrupole/travelling wave IMS/oa-ToF instrument, *International Journal of Mass Spectrometry* **2007**, 261(1), 1 .
- [22] K. Rowold, Entwicklung, Simulation, Aufbau und Test von Ionenmobilitätsspektrometer-Massenspektrometer-Kopplungen, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2006**.
- [23] S. Klee, S. Albrecht, V. Derpmann, H. Kersten, T. Benter, Generation of ion-bound solvent clusters as reactant ions in dopant-assisted APPI and APLI, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2013**, 405(22), 6933.
- [24] K. Cottingham, Product Review: Ion mobility spectrometry rediscovered, *Analytical Chemistry* **2003**, 75(19), 435 A.
- [25] I. Buryakov, E. Krylov, E. Nazarov, U. Rasulev, A new method of separation of multi-atomic ions by mobility at atmospheric pressure using a high-frequency amplitude-asymmetric strong electric field, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1993**, 128(3), 143 .
- [26] I. Dzidic, D. I. Carroll, R. N. Stillwell, E. C. Horning, Comparison of positive ions formed in nickel-63 and corona discharge ion sources using nitrogen, argon, isobutane, ammonia and nitric oxide as reagents in atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry* **1976**, 48(12), 1763.
- [27] D. I. Carroll, I. Dzidic, E. C. Horning, R. N. Stillwell, Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry, *Applied Spectroscopy Reviews* **1981**, 17(3), 337.

- [28] D. I. Carroll, I. Dzidic, R. N. Stillwell, E. C. Horning, Identification of Positive Reactant Ions Observed for Nitrogen Carrier Gas in Plasma Chromatography Mobility Studies, *Analytical Chemistry* **1975**, *47*(12), 1956.
- [29] A. Good, D. A. Durden, P. Kebarle, Ion-Molecule Reactions in Pure Nitrogen and Nitrogen Containing Traces of Water at Total Pressures 0.5-4 torr. Kinetics of Clustering Reactions Forming  $H^+(H_2O)_n$ , *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*(1), 212.
- [30] F. W. Karasek, D. W. Denney, Role of nitric oxide in positive reactant ions in plasma chromatography, *Analytical Chemistry* **1974**, *46*(6), 633.
- [31] J. Morrison, J. Traeger, Ionization and dissociation by electron impact: I.  $\{H_2O\}$  and  $\{H_2S\}$ , *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1973**, *11*(2), 77 .
- [32] 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, *Analytical Chemistry* **1978**, *50*(14), 2006.
- [33] A. Dono, C. Paradisi, G. Scorrano, Abatement of volatile organic compounds by corona discharge. A study of the reactivity of trichloroethylene under atmospheric pressure ionization conditions, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1997**, *11*(15), 1687.
- [34] A. M. Ellis, C. A. Mayhew, Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry, John Wiley & Sons Ltd, **2014**.
- [35] E. Jazan, M. Tabrizchi, Kinetic study of proton-bound dimer formation using ion mobility spectrometry, *Chemical Physics* **2009**, *355*(1), 37 .
- [36] M. Sabo, S. Matejcek, Corona Discharge Ion Mobility Spectrometry with Orthogonal Acceleration Time of Flight Mass Spectrometry for Monitoring of Volatile Organic Compounds, *Analytical Chemistry* **2012**, *84*(12), 5327.
- [37] J. Leonhardt, New detectors in environmental monitoring using tritium sources, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1996**, *206*(2), 333.



- [38] H. Krieger, Grundlagen der Strahlenphysik und des Strahlenschutzes, überarbeitete und erweiterte auflage, 2 . Auflage, B. G. Teubner Verlag, **2007**.
- [39] G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, völlig überarbeitete und erweiterte, 4 . Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1997**.
- [40] H. Bethe, Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie, *Annalen der Physik* **1930**, 397(3), 325.
- [41] J. Leonhardt, W. Rohrbeck, H. Bensch, A high resolution IMS for environmental studies, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2000**, 3(1), 43,49.
- [42] J. Weiss, W. Bernstein, Energy Required to Produce One Ion Pair in Several Noble Gases, *Phys. Rev.* **1956**, 103, 1253.
- [43] W. P. Jesse, J. Sadauskis, Ionization in Pure Gases and the Average Energy to Make an Ion Pair for Alpha and Beta Particles, *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1668.
- [44] J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. Zhang, R. G. Cooks, Z. Ouyang, Low-Temperature Plasma Probe for Ambient Desorption Ionization, *Analytical Chemistry* **2008**, 80(23), 9097.
- [45] M. T. Jafari, Low-Temperature Plasma Ionization Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry* **2011**, 83(3), 797.
- [46] B. Raupers, Entwicklung und Aufbau einer Niedertemperatur-Plasma- (LTP) Quelle zur Ionengenerierung, Masterarbeit, Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2015**.
- [47] A. Fridman, Plasma Chemistry, Cambridge University Press, **2008**.
- [48] I. Langmuir, OSCILLATIONS IN IONIZED GASES, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1928**, 14, 627.
- [49] K. Cammann, Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung, Spektrum Akademischer Verlag, **2000**.
- [50] C. Guo, F. Tang, J. Chen, X. Wang, S. Zhang, X. Zhang, Development of dielectric-barrier-discharge ionization, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2015**, 407(9), 2345.

- [51] E. W. Siemens, Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen, *Annalen der Physik* **1857**, 178(9), 66.
- [52] G. C.-Y. Chan, J. T. Shelley, J. S. Wiley, C. Engelhard, A. U. Jackson, R. G. Cooks, G. M. Hieftje, Elucidation of Reaction Mechanisms Responsible for Afterglow and Reagent-Ion Formation in the Low-Temperature Plasma Probe Ambient Ionization Source, *Analytical Chemistry* **2011**, 83(10), 3675.
- [53] T. Martens, D. Mihailova, J. van Dijk, A. Bogaerts, Theoretical Characterization of an Atmospheric Pressure Glow Discharge Used for Analytical Spectrometry, *Analytical Chemistry* **2009**, 81(21), 9096.
- [54] J. A. Hornbeck, J. P. Molnar, Mass Spectrometric Studies of Molecular Ions in the Noble Gases, *Physical Review* **1951**, 84(4), 621.
- [55] L. L. Alves, G. Gousset, C. M. Ferreira, A collisional-radiative model for microwave discharges in helium at low and intermediate pressures, *Journal of Physics D: Applied Physics* **1992**, 25(12), 1713.
- [56] J. T. Shelley, J. S. Wiley, G. C. Chan, G. D. Schilling, S. J. Ray, G. M. Hieftje, Characterization of Direct-Current Atmospheric-Pressure Discharges Useful for Ambient Desorption/Ionization Mass Spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2009**, 20(5), 837 .
- [57] R. B. Cody, J. A. Laramee, , H. D. Durst, Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions, *Analytical Chemistry* **2005**, 77(8), 2297.
- [58] R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, C. E. Taylor, Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, *Analytical Chemistry* **1980**, 52(14), 2283.
- [59] J. D. Harper, Characterization and Design of Low-Temperature Plasma Based Probe for Ambient Sampling of Chemicals, Masterarbeit, Purdue University Graduate School, **2009**.
- [60] L. Taghizadeh, A. Nikiforov, R. Morent, J. van der Mullen, C. Leys, Determination of the Electron Temperature of Atmospheric Pressure Argon Plasmas

- by Absolute Line Intensities and a Collisional Radiative Model, *Plasma Processes and Polymers* **2014**, *11*(8), 777.
- [61] A. Albert, C. Engelhard, Characteristics of Low-Temperature Plasma Ionization for Ambient Mass Spectrometry Compared to Electrospray Ionization and Atmospheric Pressure Chemical Ionization, *Analytical Chemistry* **2012**, *84*(24), 10657.
- [62] D.-X. Li, L. Gan, A. Bronja, O. J. Schmitz, Gas chromatography coupled to atmospheric pressure ionization mass spectrometry (GC-API-MS): Review, *Analytica Chimica Acta* **2015**, *891*, 43 .
- [63] R. C. Weast (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc., **1974**.
- [64] J. Grotemeyer und E. W. Schlag, Die Multiphotonen-Ionisations(MUPI)-Massenspektrometrie, *Angewandte Chemie* **1988**, *100*, 461.
- [65] D. L. Andrews, Laser in Chemistry, Springer, **1997**.
- [66] U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, Two-photon ionization of polyatomic molecules in a mass spectrometer, *Zeitschrift für Naturforschung* **1978**, *33A*, 1546.
- [67] L. Zandee, R.B. Bernstein, and D.A. Lichtin, Vibronic/mass spectroscopy via multiphoton ionization of a molecular beam: the  $I_2$  molecule, *Journal of Chemical Physics* **1978**, *69*, 3427.
- [68] U. Boesl, H.J. Neusser, and E.W. Schlag, Visible and UV multiphoton ionization and fragmentation of polyatomic molecules, *Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 4327.
- [69] W. Dietz, H.J. Neusser, U. Boesl, E.W. Schlag, and S.H. Lin, A Model for Multiphoton Ionisation Mass Spectrometry with Application to Benzene, *Chemical Physics* **1982**, *66*, 105.
- [70] U. Boesl, R. Weinkauff, K. Walter, C. Weickhardt, and E. W. Schlag, Tandem Time of Flight Techniques and Multiphoton Mass Spectrometry: The Ladder Switching in Benzene, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 8567.

- [71] X. Zhu, V. V. Lozovoy, J. D. Shah, M. Dantus, Photodissociation Dynamics of Acetophenone and Its Derivatives with Intense Nonresonant Femtosecond Pulses, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115(8), 1305.
- [72] W. Demtröder, Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken, Springer-Verlag, **1993**.
- [73] Prof. Dr. J. Grotemeyer, Vorlesungsskript: Molekülspektroskopie - PC IV (Chem 1003), **2014**.
- [74] Wolfgang Göpel und Hans-Dieter Wiemhöfer, Statistische Thermodynamik, Spektrum Akademischer Verlag, **2000**.
- [75] J. M. Hollas, High Resolution Spectroscopy, Butterworth & Co, **1982**.
- [76] W. Heisenberg, Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik, *Zeitschrift für Physik* **1927**, 43(3-4), 172.
- [77] C. Doppler, F. J. Studnicka, Ueber das farbige Licht der Doppelsterne und einiger anderer gestirne des Himmels. Versuch einer das Bradley'sche Aberrationstheorem als integrierenden Theil in sich schliessenden allgemeineren Theorie. Zur Feier seines hundertsten Geburtstages als erste Veröffentlichung des nach ihm benannten physikalischen Princips. Neu hrsg. von F.J. Studnicka, Prag K. Böhm, **1903**.
- [78] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, Wiley-VCH, **2004**.
- [79] W. Demtröder, Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik, überarbeitete und erweiterte auflage, 4 . Auflage, Springer, **2006**.
- [80] T. Kauppila, H. Kersten, T. Benter, The Ionization Mechanisms in Direct and Dopant-Assisted Atmospheric Pressure Photoionization and Atmospheric Pressure Laser Ionization, *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* **2014**, 25(11), 1870.
- [81] S. Jennings, The mean free path in air, *Journal of Aerosol Science* **1988**, 19(2), 159 .
- [82] B. N. Roy, Fundamentals of Classical and Statistical Thermodynamics, John Wiley & Sons Ltd, **2002**.

- [83] H. E. Revercomb, E. A. Mason, Theory of plasma chromatography/gaseous electrophoresis. Review, *Analytical Chemistry* **1975**, 47(7), 970.
- [84] G. R. Asbury, J. Herbert H. Hill, Using Different Drift Gases To Change Separation Factors ( $\alpha$ ) in Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry* **2000**, 72(3), 580.
- [85] E. Mason, Plasma Chromatography, Plenum Press New York-London, **1984**.
- [86] S. Rokushika, M. A. B. Hiroyuki Hiroyuki, J. Herbert H. Hill, Resolution Measurement for Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry* **1985**, 57(9), 1902.
- [87] C. Laphorn, F. Pullen, B. Z. Chowdhry, Ion mobility spectrometry-mass spectrometry (IMS-MS) of small molecules: Separating and assigning structures to ions, *Mass Spectrometry Reviews* **2013**, 32(1), 43.
- [88] E. A. Mason, E. W. McDaniel, Transport Properties of Ions in Gases, John Wiley & Sons, Inc, **1988**.
- [89] R. H. S. Louis, H. H. Hill, G. A. Eiceman, Ion Mobility Spectrometry in Analytical Chemistry, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1990**, 21(5), 321.
- [90] G. E. Spangler, Space charge effects in ion mobility spectrometry, *Analytical Chemistry* **1992**, 64(11), 1312.
- [91] A. V. Tolmachev, B. H. Clowers, M. E. Belov, R. D. Smith, Coulombic Effects in Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry* **2009**, 81(12), 4778.
- [92] P. Watts, A. Wilders, On the resolution obtainable in particular ion mobility systems, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1992**, 112, 179.
- [93] G. E. Spangler, Expanded theory for the resolving power of a linear ion mobility spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry* **2002**, 220(3), 399 .

- 
- [94] A. B. Kanu, M. M. Gribb, H. H. Hill, Predicting Optimal Resolving Power for Ambient Pressure Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry* **2008**, *80*(17), 6610.
- [95] G. E. Spangler, C. I. Collins, Peak shape analysis and plate theory for plasma chromatography, *Analytical Chemistry* **1975**, *47*(3), 403.
- [96] W. F. Siems, C. Wu, E. E. Tarver, H. H. J. Hill, P. R. Larsen, D. G. McMinn, Measuring the Resolving Power of Ion Mobility Spectrometers, *Analytical Chemistry* **1994**, *66*(23), 4195.
- [97] J. M. Mäkelä, V. Jokinen, T. Mattila, A. Ukkonen, J. Keskinen, Mobility distribution of acetone cluster ions, *Journal of Aerosol Science* **1996**, *27*(2), 175 .
- [98] F. Gunzer, S. Zimmermann, W. Baether, Application of a Nonradioactive Pulsed Electron Source for Ion Mobility Spectrometry, *Analytical Chemistry* **2010**, *82*, 3756.
- [99] F. Karasek, S. Kim, The plasma chromatograph as a qualitative detector for gas chromatography, *Journal of Chromatography A* **1974**, *99*, 257 .
- [100] F. Gunzer, Aufbau eines MATI-Spektrometers und Messung an Alkyl-Benzolen mit Hilfe von MATI-Spektroskopie, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2002**.
- [101] H. V. Thurn, Struktur und Wechselwirkungen von unterschiedlichen Anisol-Clustern, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2016**.
- [102] M. Wojdyr, *Fityk*: a general-purpose peak fitting program, *Journal of Applied Crystallography* **2010**, *43*(5 Part 1), 1126.
- [103] R. J. Cotter, Time-of-Flight Mass Spectrometry for the Structural Analysis of Biological Molecules, *Analytical Chemistry* **1992**, *64*, 1027 A .
- [104] C. G. Eisenhardt, G. Pietraprazia, M. Becucci, The high resolution spectrum of the S1←S0 transition of anisole, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1407.

- [105] N. Vitanov, B. Shore, L. Yatsenko, K. Böhmer, T. Halfmann, T. Rickes, K. Bergmann, Power broadening revisited: theory and experiment, *Optics Communications* **2001**, *199*, 117 .
- [106] A.-K. Schuster, Untersuchungen zum Ionisationsprozess unter APLI-Bedingungen, *Bachelorarbeit* am Institut für Physikalische Chemie der CAU Kiel, April 2016.
- [107] W. E. Stephens, A Pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion, *Physical Review* **1946**, *11-12*, 691.
- [108] R. J. Cotter, Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research, American Chemical Society, **1997**.
- [109] P. Jurcicek, L. Liu, H. Zou, Z. An, H. Xiao, Design, simulation and evaluation of improved air amplifier incorporating an ion funnel for nano-ESI MS, *European Journal of Mass Spectrometry* **2014**, *20(2)*, 143.
- [110] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, "Mass Spectra" in **Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (**retrieved May 13, 2016**).
- [111] C. Shumate, R. S. Louis, H. Hill, Table of reduced mobility values from ambient pressure ion mobility spectrometry, *Journal of Chromatography A* **1986**, *373*, 141 .
- [112] <http://gestismobil-de.itrust.de/#dasInfoDiv>, abgerufen am 24.05.2016.





# Danksagung

Mein Dank richtet sich zu erst an meine Eltern Monika und Wolfgang, die mir während meiner gesamten akademischen Ausbildung immer zur Seite standen. So konnte ich mich während der Promotion auf das Wesentliche, die Forschung und das studentische Leben, konzentrieren.

Gleicher Dank richtet sich auch an meine gesamte Familie, deren Rückhalt ich immer genießen durfte.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Jürgen Grottemeyer, der es mir ermöglichte dieses sehr interessante und für mich zur Herzenssache gewordene, auch wenn herausfordernde, Projekt bearbeiten zu dürfen. Dank Herrn Prof. Dr. Grottemeyer war es mir während der gesamten Zeit am Institut möglich, mich meiner Forschung widmen zu können. Darüber hinaus konnte er durch den ein oder anderen Ratschlag die Arbeit zum Positiven befruchten. Zusätzlich ermöglichte es mir Herr Prof. Dr. Grottemeyer durch finanzielle Unterstützung an Auslandstagungen teilzunehmen und zwei Forschungsaufenthalte an der BAM in Berlin durchführen zu können.

Gleichzeitig möchte ich auch Frau Kutscha danken, die mir gerade bei organisatorischen Aufgaben rund um die Lehre unterstützend mit Rat und Tat zur Seite stand.

Für die teilweise sehr herausfordernde technische Unterstützung möchte ich Uwe Eggers, Michael Karstens, Klaus Warns sowie der gesamten Werkstatt danken. Besonders Herrn Karstens gilt mein Dank, der es erst durch seine technischen Zeichnungen und Erfahrung der Materialbearbeitung ermöglichte, dass diese Arbeit einen positiven Abschluss findet.

Für die wissenschaftliche Zusammenarbeit möchte ich mich bei meinem F3- und Masterstudenten Björn Raupers sowie bei meiner Bachelorstudentin Ann-Katrin Schuster bedanken. Beide trugen zum Erkenntnisgewinn dieser Arbeit bei und konnten auch meine persönlichen Erfahrungen bereichern.

Für sehr fruchtbare wissenschaftliche Gespräche und Diskussionen möchte ich ao. Prof. Dr. Frank Gunzer danken. Überdies half er mir mit seinen hilfreichen Anmerkungen und kritischen Fragen während der Fertigstellung dieser Arbeit sehr. Zusätzlich soll auch die Zusammenarbeit mit der BAM hier lobend und dankend erwähnt werden. Namentlich richte ich meinen Dank an Dr. Jens Riedel und Aleksandra Michalik-Onichimowska. Mit deren Hilfe es mir erst möglich war die IMS-ToF-MS Kopplung erfolgreich aufzubauen und gezeigte Untersuchungen durchführen zu können.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für die sehr aufregende und schönen Jahre in Kiel danken. Gerade durch spannende Diskussionen, auch abends bei dem ein oder anderen Bier, konnten so Momente des Frusts durch Rückschläge im Labor überwunden werden und durch Gespräche ein weitere neuer Fokus in der wissenschaftliche Arbeit gefunden werden.

Dabei gilt ein Dank Dr. Tassilo Muskat, der durch seine Kenntnisse in Laboraustattung und Erfahrung als Experimentator immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Einen besonderen Dank möchte ich auch an meine Büronachbarn Martin Clemen und Sascha Krüger richten, die die Zeit am Institut und am Schreibtisch zu einer immer witzigen Angelegenheit werden ließen.

Leider zu letzt aber dennoch nicht unvergessen werden sollen hier alle meine Freunde quer durch Deutschland Erwähnung finden. Euch allen danke ich für die schöne Zeit abseits der Universität und des Labors. Ohne euch wäre ein Abschalten von der Forschung nicht möglich gewesen. So konnte ich immer neue Motivation für weitere anstehende Aufgaben während der Promotion finden.

Auch wenn der persönliche Austausch durch die zeitraubende Arbeit an der Promotion mal ausblieb, so wusste ich stets, dass ich auf eure Unterstützung zählen konnte.

# A. Bestimmung der Relativkonzentrationen der verwendeten Analyten

Zur Angabe der erhaltenen Konzentrationen in den einzelnen Experimenten am Eigenbau-IMS, *IMS5000* und am APLI-IMS-ToF-MS sollen hier die entsprechenden Relativkonzentrationen  $c_{\text{Rel}}$  in ‰ ermittelt und angegeben werden. Für Analyten, die über den Gasfluss  $Q_{\text{Analyt}}$ , zugeführt werden, gilt

$$c_{\text{Rel}} = \frac{p_{\text{Analyt}}}{p_0 + p_{\text{Analyt}}} \cdot 1000 \quad . \quad (\text{A.1})$$

Ohne weitere Verdünnung kann die Relativkonzentration in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks  $p_0$  und dem Partialdruck des Analyten  $p_{\text{Analyt}}$  bestimmt werden. Als Umgebungsdruck soll hier ausgehend von Standardbedingungen 1013 mbar bei einer Labortemperatur von 293 K angenommen werden. Eine Zusammenfassung aller Werte für die in dieser Arbeit verwendeten Analyten findet sich in Tabelle A.1. Eine entsprechende Angabe unter Berücksichtigung einer Verdünnung mit  $Q_{\text{N}_2}$  beziehungsweise  $Q_{\text{Luft}}$  kann direkt den Werten in den Kapiteln 4 und 5 entnommen werden. Zur besseren Übersicht sind die benötigten Werte für die Messungen am Eigenbau-IMS in Tabelle A.1 in Abschnitt A.1 dargestellt.

Abweichungen von der Relativkonzentration beziehen sich auf Druckschwankungen von 10 mbar. Auf Grund eines klimatisierten Labors sollen Temperaturschwankungen vernachlässigt werden.

## A. Relativkonzentrationen

---

**Tabelle A.1.:** Relativkonzentration der verwendeten Analyten bei Laborbedingungen ausgehend vom Partialdruck.

Analyt	$p_{\text{Analyt}}^a$ mbar	$c_{\text{Rel.}}$ ‰	$\pm$ ‰
Wasser	23,00	22,20	0,21
Aceton	246,00	195,39	1,55
Anisol	3,20	3,15	0,03
Benzaldehyd	1,26	1,24	0,01
Mesitylen	2,69	2,65	0,03
Toluol	29,10	27,92	0,27
<i>para</i> -Xylol	8,89	8,70	0,09

<sup>a</sup> Alle Werte sind der Online Version der GESTIS- Stoffdatenbank entnommen.<sup>112</sup>

## A.1. APCI-Messungen am Eigenbau-IMS

Der Tabelle A.2 können die Relativkonzentrationen ausgehend von den Werten aus Tabelle A.1 für die verwendeten Flüsse entnommen werden. Dabei erfolgt für APLI und Messungen zur Ionisierung mittels LTP eine Verdünnung entsprechend den verwendeten Flüssen aus Tabelle 3.3 und 3.6. Für APCI wird der Analyt direkt dem Gasstrom über einen Kolbenprober beigefügt, so dass keine weitere Verdünnung stattfinden kann.

**Tabelle A.2.:** Relativkonzentration der verwendeten Analyten bei Messungen am Eigenbau-IMS. Angabe erfolgt in ‰.

Analyt	$c_{\text{Rel., APCI}}^a$ ‰	$c_{\text{Rel., APLI}}$ ‰	$c_{\text{Rel., LTP}}$ ‰
Aceton	195,39	65,13	19,54
Anisol	3,15	1,05	0,31
Benzaldehyd	1,24	0,41	0,12
Mesitylen	2,65	0,88	2,65
Toluol	27,92	9,31	2,79
<i>para</i> -Xylol	8,70	2,90	0,87

<sup>a</sup> Für Messungen mit dem Kolbenprober erfolgt keine weitere Verdünnung der erhaltenen Analytmenge, da der Analyt direkt dem Probengasstrom über den Dampfdruck hinzugefügt wird.



## B. Auswertungen zum Eigenbau-IMS

Tabellarische Auflistung aller ablesbarer Parameter der erhaltenen Driftzeitspektren, die mit dem Eigenbau-IMS erhalten und in Kapitel 3 vorgestellt wurden.

## B. Auswertungen zum Eigenbau-IMS

**Tabelle B.1.:** Signalparameter für APCI, LTP und APLI Messungen aus den Abschnitten 3.2.2, 3.4.1 und 3.3.2.

		Aceton	Anisol	BA	Mesitylen	Toluol	Xylol
<b>APCI</b>	AUC / w.E.	0,0023	0,0019	0,0021			
	Int(Max) / V	2,12	1,25	1,22			
	t <sub>D</sub> / ms	8,33	7,44	7,47			
	FWHM / ms	0,84	0,71	0,86			
<b>APLI</b> 266 nm	AUC / w.E.		0,0564	0,0282	0,0346	0,0571	0,005
	Int(Max) / V		13,24	7,19	10,87	12,66	2,23
	t <sub>D</sub> / ms		5,74	6,82	6,97	6,17	5,93
	FWHM / ms		4,38	3,63	3,01	4,26	1,61
<b>APLI</b> 0 <sub>0</sub> -Üg <sup>a</sup>	AUC / w.E.		0,0637		0,0365	0,0675	0,0067
	Int(Max) / V		13,28		11,43	12,40	3,14
	t <sub>D</sub> / ms		5,96		6,92	5,68	5,79
	FWHM / ms		4,63		2,99	5,14	0,85
<b>APLI</b> 0 <sub>0</sub> -Üg Shift	AUC / w.E.						0,0299
	Int(Max) / V						10,01
	t <sub>D</sub> / ms						5,87
	FWHM / ms						3,02
<b>LTP</b>	AUC / w.E.	0,0172	0,0014		0,0037	0,0056	
	Int(Max) / V	8,72	1,15		1,49	3,27	
	t <sub>D</sub> / ms	12,87	9,79		10,17	9,85	
	t <sub>D</sub> / ms				14,43	12,45	
	FWHM / ms	1,7	0,66		1,49	1,01	
	Datei	BR063	BR071		BR085	BR064	

<sup>a</sup> Übergang (Üg)



## C. Signalanpassung zu den APLI Messungen unter der Verwendung eines Eigenbau-IMS

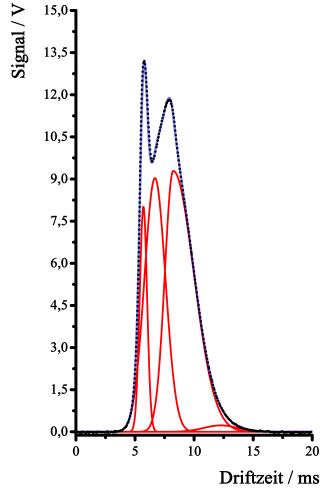
In diesem Abschnitt soll die für die Auswertung zur APLI am Eigenbau-IMS (vgl. Abschnitt 3.3) wichtige Analyse der erhaltenen Driftzeitspektren vorgenommen werden. Dazu wird jedes erhaltene Signal durch eine möglichst geringe Anzahl an Gauss- und Splitgauss-Funktionen mit der Software `fityk`<sup>102</sup> reproduziert bis die Summenfunktion aller eingeschlossener Funktionen gerade dem experimentellen Signal entspricht.

Es handelt sich lediglich um eine mathematische Betrachtung der Signale. Es ist nicht zwangsweise davon auszugehen, dass jede gefittete Funktion einer ionischen Spezies im Experiment entspricht. Deutlich wird jedoch durch die experimentelle Daten und die hier gezeigte Auswertung, dass jedes erhaltene Driftzeitspektrum bei der APLI am Eigenbau-IMS aus mehr als einer ionischen Spezies bestehen muss.

Für eine spätere Betrachtung der FWHM wird jeweils die Funktion verwendet, die den größten Flächenanteil zur Summenfunktion liefert (in grauer Farbe hinterlegt). Der so bestimmte FWHM wird hier vermutlich leicht unterschätzt, da nicht davon auszugehen ist, dass gerade jede gefittete Funktion einer im Experiment vorhandenen ionischen Spezies entspricht. Es ist eher von weniger als hier angedeuteten Anzahl auszugehen.

**Legende:** In jeder gezeigten Auswertung wird das experimentelle Driftzeitspektrum in schwarzen Punkten dargestellt. Die einzelnen Gauss- und Splitgaussfunktionen sind in roter Farbe und die Summenfunktion in hellblauer Farbe dargestellt.

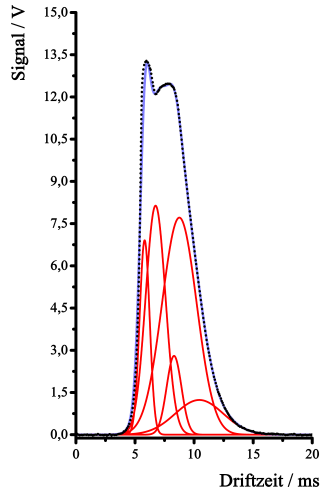
### C. Signalauswertung APCI am Eigenbau-IMS



Peakform	$t_{\text{Center}}$ [ms]	Höhe [V]	AUC [w.E.]	FWHM [ms]
Gaussian	5,71	8,01	0,006	0,73
Gaussian	6,69	9,03	0,02	2,09
SplitGauss	8,23	9,29	0,029	2,89
Gaussian	12,26	0,23	0,001	3,39

**Abbildung C.1.:** Fitfunktionen zur Darstellung des erhaltenen Driftzeitspektrums für Messungen von Anisole bei 266 nm nach Abbildung 3.5.

Datei: F112.08.14\_Anisol00000.txt

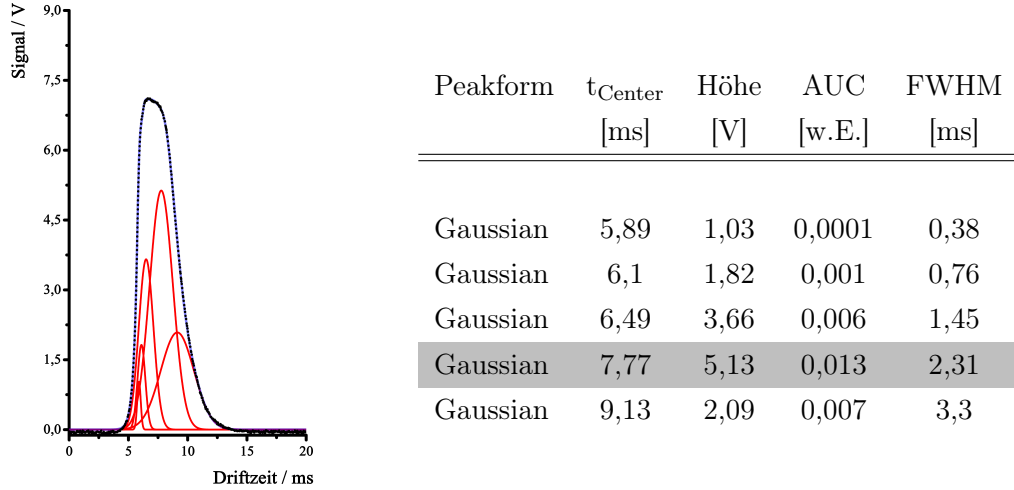


Peakform	$t_{\text{Center}}$ [ms]	Höhe [V]	AUC [w.E.]	FWHM [ms]
Gaussian	5,81	6,91	0,0073	0,99
Gaussian	6,74	8,14	0,0171	1,97
Gaussian	8,3	2,8	0,0044	1,48
Gaussian	8,75	7,71	0,0283	3,44
Gaussian	10,44	1,23	0,0063	4,79

**Abbildung C.2.:** Fitfunktionen zur Darstellung des erhaltenen Driftzeitspektrums für Messungen von Anisole bei 274,44 nm nach Abbildung 3.5.

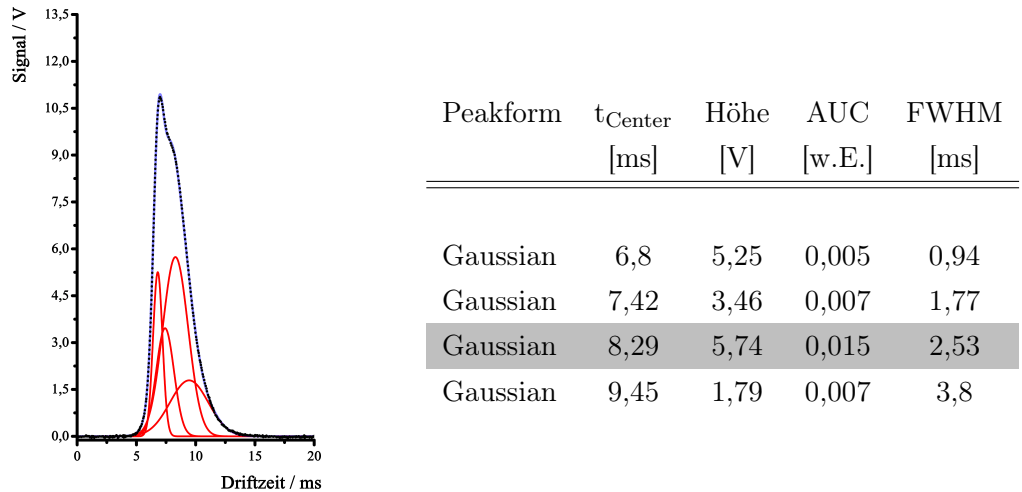
Datei: F112.08.14\_Anisol00001.txt

### C. Signalauswertung APCI am Eigenbau-IMS



**Abbildung C.3.:** Fitfunktionen zur Darstellung des erhaltenen Driftzeitspektrums für Messungen von Benzaldehyd bei 274,44 nm nach Abbildung 3.5.

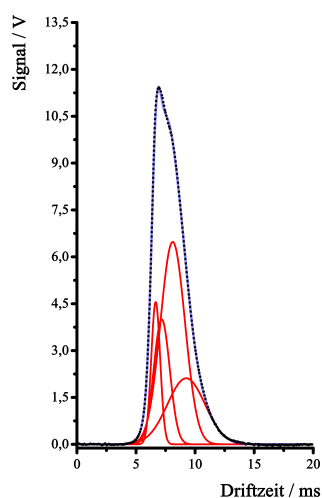
Datei: F105.08.14\_BA00002.txt



**Abbildung C.4.:** Fitfunktionen zur Darstellung des erhaltenen Driftzeitspektrums für Messungen von Mesitylen bei 266 nm nach Abbildung 3.5.

Datei: F108.08.14\_Mesitylen00002.txt

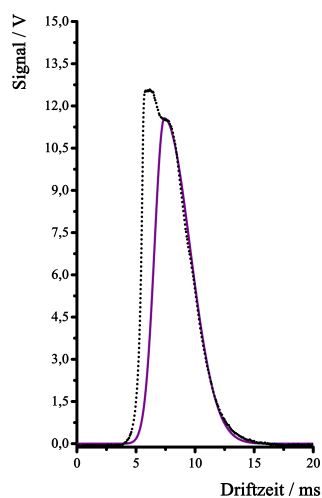
### C. Signalauswertung APCI am Eigenbau-IMS



Peakform	$t_{\text{Center}}$ [ms]	Höhe [V]	AUC [w.E.]	FWHM [ms]
Gaussian	6,67	4,55	0,004	0,89
Gaussian	7,18	3,99	0,007	1,59
Gaussian	8,11	6,48	0,017	2,44
Gaussian	9,25	2,11	0,008	3,74

**Abbildung C.5.:** Fitfunktionen zur Darstellung des erhaltenen Driftzeitenspektrums für Messungen von Mesitylen bei 272,74 nm nach Abbildung 3.5.

Datei: F108.08.14\_Mesitylen00007.txt

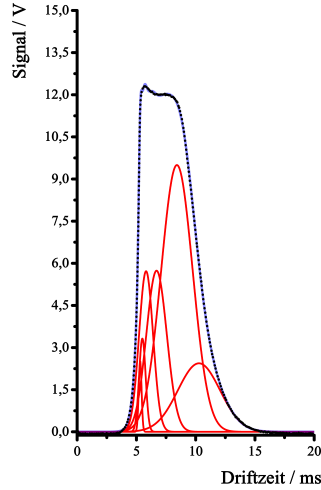


Peakform	$t_{\text{Center}}$ [ms]	Höhe [V]	AUC [w.E.]	FWHM [ms]
SplitGauss	7,4	11,56	0,043	3,52

**Abbildung C.6.:** Fitfunktionen zur Darstellung des erhaltenen Driftzeitenspektrums für Messungen von Toluol bei 266 nm nach Abbildung 3.5. Die Angabe weiterer Fit Funktionen kann nicht durchgeführt werden, da das zweite vermutete Maximum auf Grund einer Sättigung des Detektors nicht aufgelöst werden kann.

Datei: F112.08.14\_Toluol00004.txt

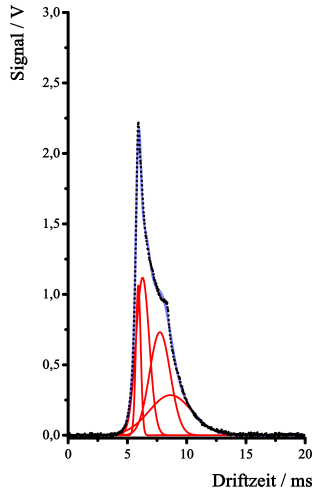
### C. Signalauswertung APCI am Eigenbau-IMS



Peakform	$t_{\text{Center}}$ [ms]	Höhe [V]	AUC [w.E.]	FWHM [ms]
Gaussian	5,31	2,51	0,001	0,28
Gaussian	5,5	3,32	0,002	0,65
Gaussian	5,81	5,72	0,008	1,39
Gaussian	6,7	5,74	0,012	0,2
Gaussian	8,42	9,5	0,032	3,12
Gaussian	10,28	2,44	0,011	4,2

Abbildung C.7.: Fitfunktionen zur Darstellung des erhaltenen Driftzeitpektrums für Messungen von Toluol bei 266,83 nm nach Abbildung 3.5.

Datei: F112.08.14\_Toluol00001.txt

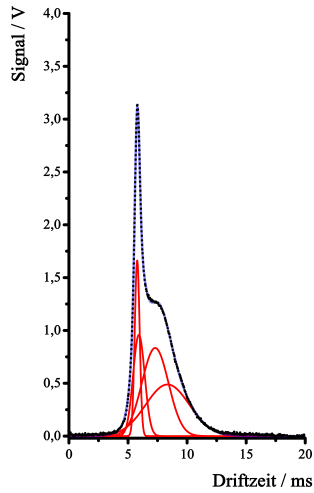


Peakform	$t_{\text{Center}}$ [ms]	Höhe [V]	AUC [w.E.]	FWHM [ms]
Gaussian	5,92	1,06	0,001	0,48
Gaussian	6,28	1,12	0,002	1,32
Gaussian	7,74	0,73	0,002	2,06
Gaussian	8,64	0,28	0,001	4,25

Abbildung C.8.: Fitfunktionen zur Darstellung des erhaltenen Driftzeitpektrums für Messungen von p-Xylol bei 266 nm nach Abbildung 3.5.

Datei: F105.08.14\_Xylol00001.txt

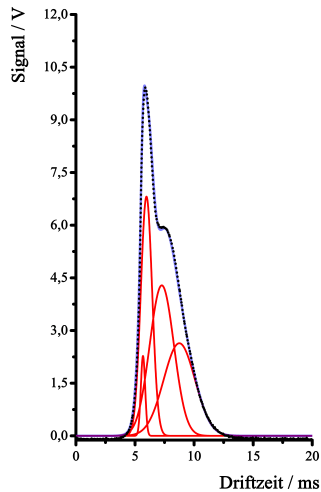
### C. Signalauswertung APCI am Eigenbau-IMS



Peakform	$t_{\text{Center}}$ [ms]	Höhe [V]	AUC [w.E.]	FWHM [ms]
Gaussian	5,78	1,66	0,001	0,49
Gaussian	5,92	0,96	0,001	1,16
Gaussian	7,3	0,83	0,0023	2,64
Gaussian	8,35	0,49	0,0023	4,37

**Abbildung C.9.:** Fitfunktionen zur Darstellung des erhaltenen Driftzeitenspektrums für Messungen von p-Xylol bei 272,19 nm nach Abbildung 3.5.

Datei: F112.08.14\_Xylol00004.txt



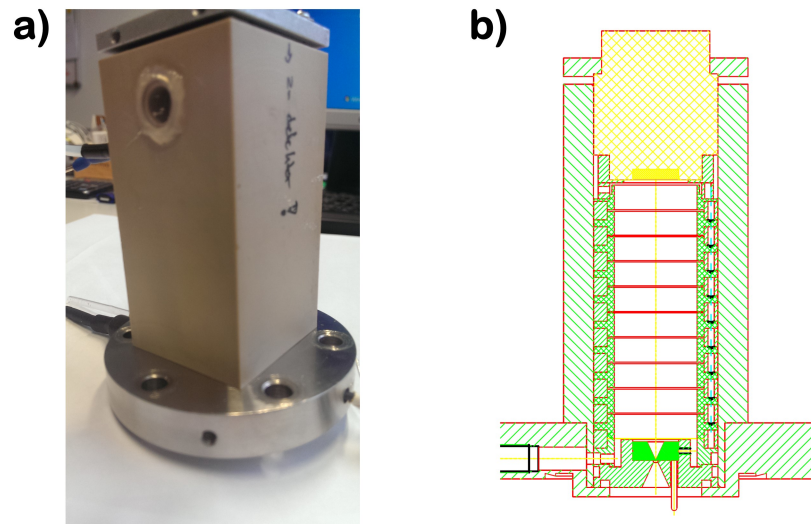
Peakform	$t_{\text{Center}}$ [ms]	Höhe [V]	AUC [w.E.]	FWHM [ms]
Gaussian	5,68	2,28	0,001	0,43
Gaussian	5,97	6,81	0,008	1,13
Gaussian	7,27	4,29	0,011	2,41
Gaussian	8,75	2,64	0,009	3,12

**Abbildung C.10.:** Fitfunktionen zur Darstellung des erhaltenen Driftzeitenspektrums für Messungen von p-Xylol bei 273,19 nm nach Abbildung 3.5.

Datei: F112.08.14\_Xylol00003.txt

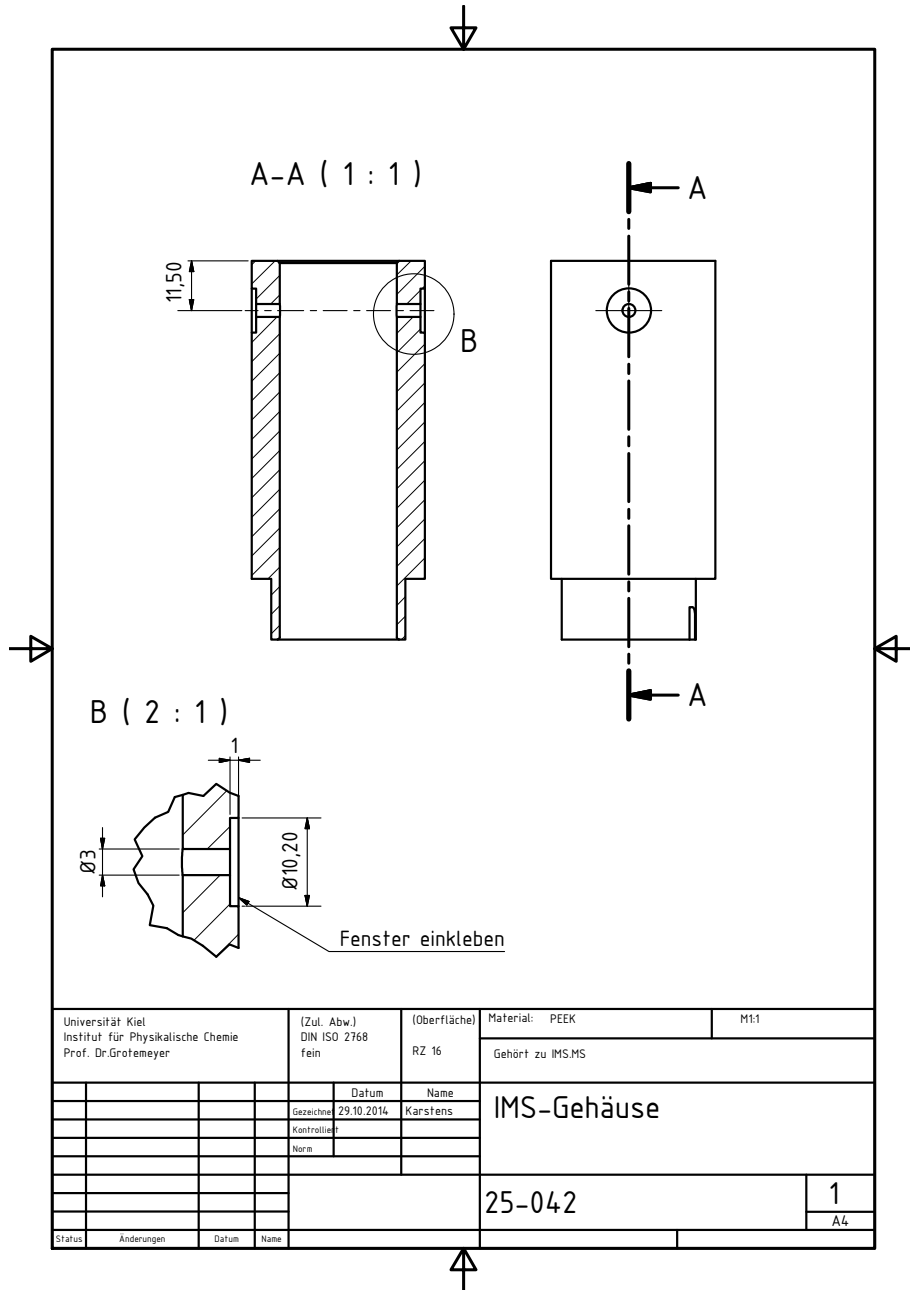
## D. Konstruktion und Modifikation des *IMS5000*

Veränderungen an der Konstruktion des *IMS5000* der *Dräger Safety AG & Co. KGaA* zur Durchführung von APLI-Experimenten. Ein Wechsel unter den Ionisierungsmethoden APLI und APCI ist durch ein Zerlegen und erneutes Zusammensetzen jederzeit möglich. Abbildung D.1 zeigt ein Foto des *IMS5000* mit APLI-Quelle auf der linken Seite. Rechts der gleichen Abbildung ist ein CAD-Schema des *IMS5000* mit APCI-Quelle dargestellt. Die folgenden Abbildungen D.2 bis D.5 zeigen detailliert die notwendigen Modifikationen.



**Abbildung D.1.:** a) Foto des modifizierten *IMS5000* mit APLI-Quelle; b) CAD-Zeichnung des *IMS5000* mit APCI-Quelle.

## D. Konstruktion und Modifikation des *IMS5000*



**Abbildung D.2.:** Modifikationen am Korpus des *IMS5000* zur Aufnahme benötigter Fenster um einen Laser in die Ionenquelle einkoppeln zu können.



D. Konstruktion und Modifikation des *IMS5000*

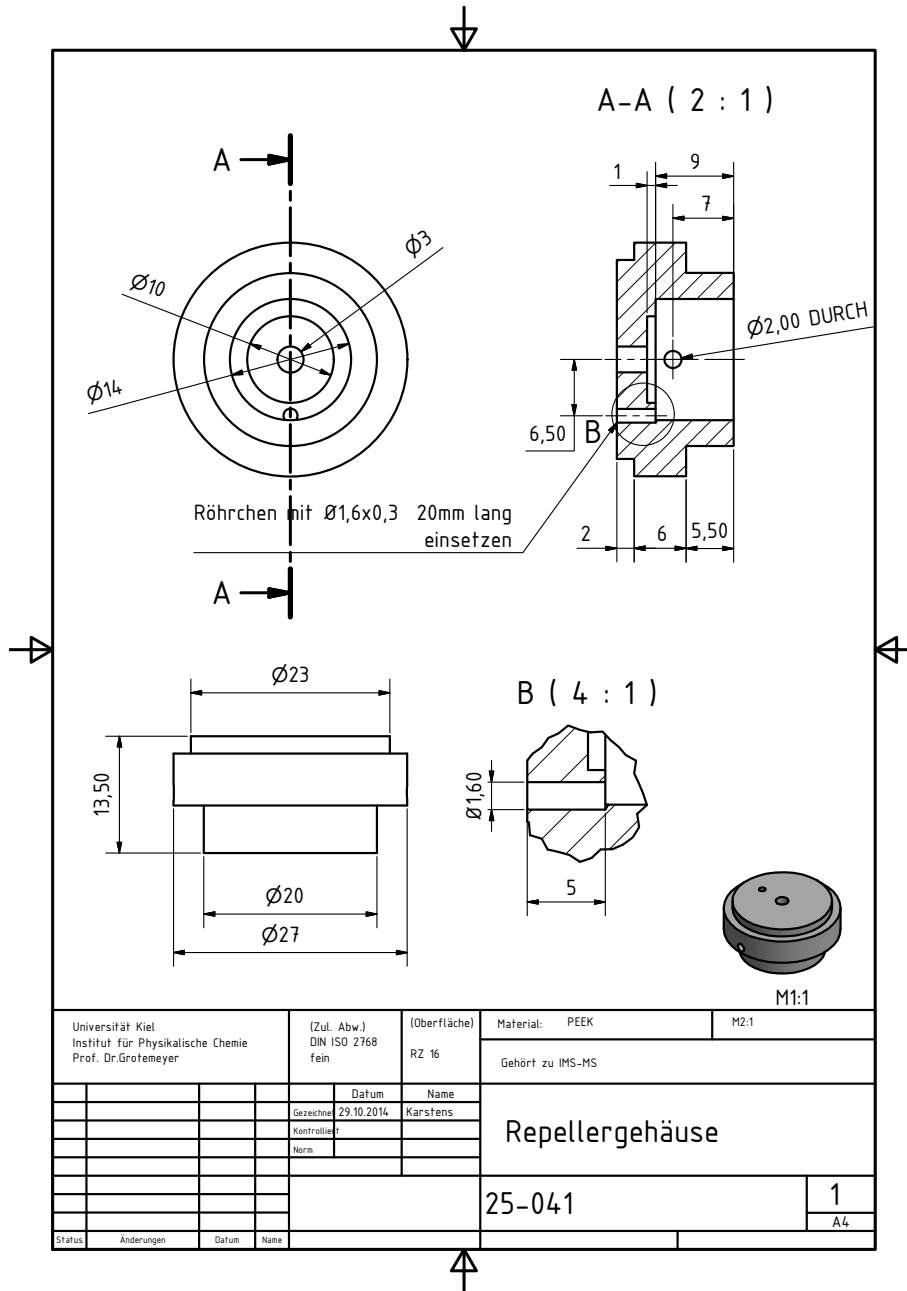


Abbildung D.3.: Geänderte Ionenquelle zur APLI mit Pusheraufnahme.

## D. Konstruktion und Modifikation des *IMS5000*

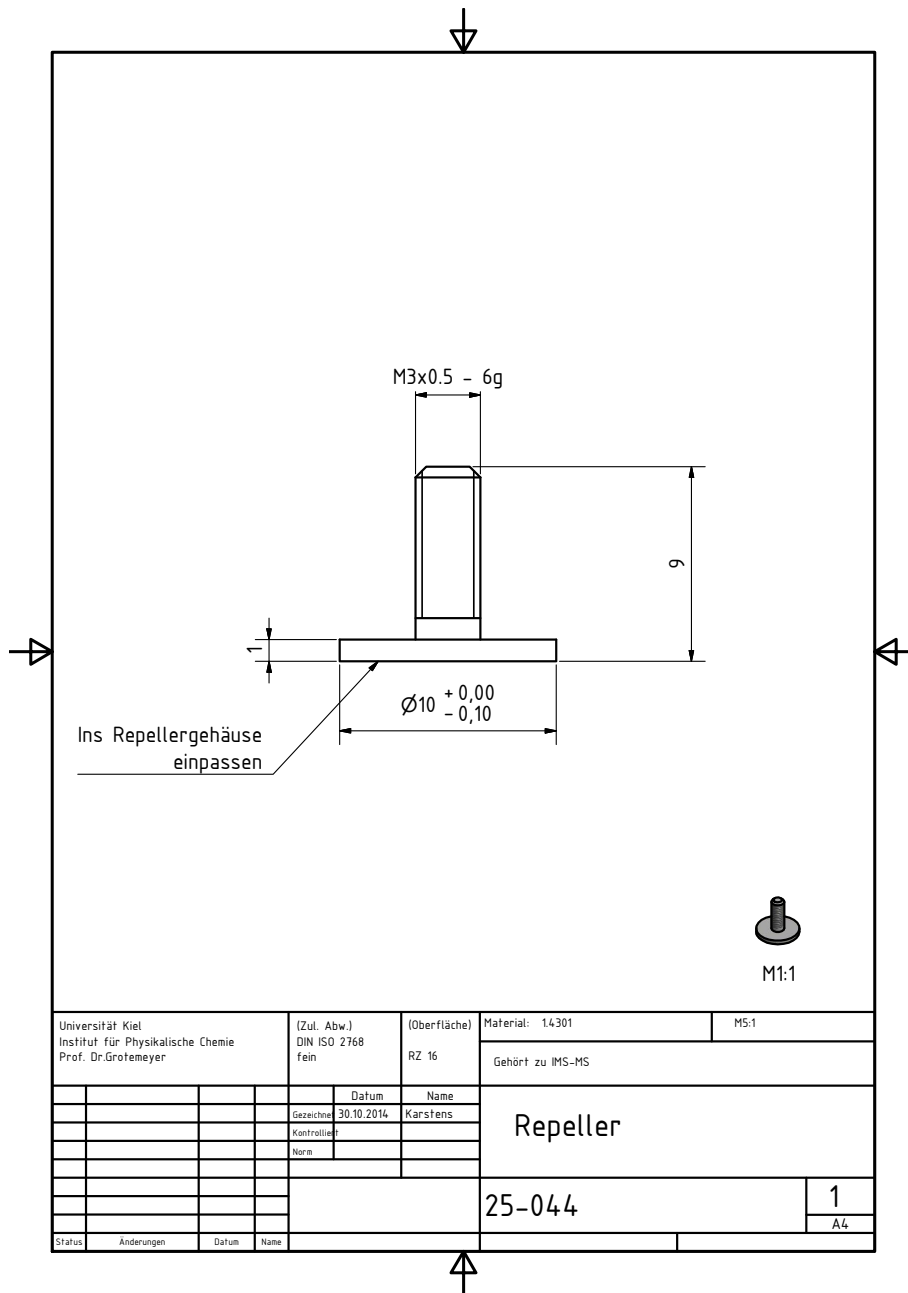


Abbildung D.4.: Pusher der APLI-Quelle.

## D. Konstruktion und Modifikation des *IMS5000*

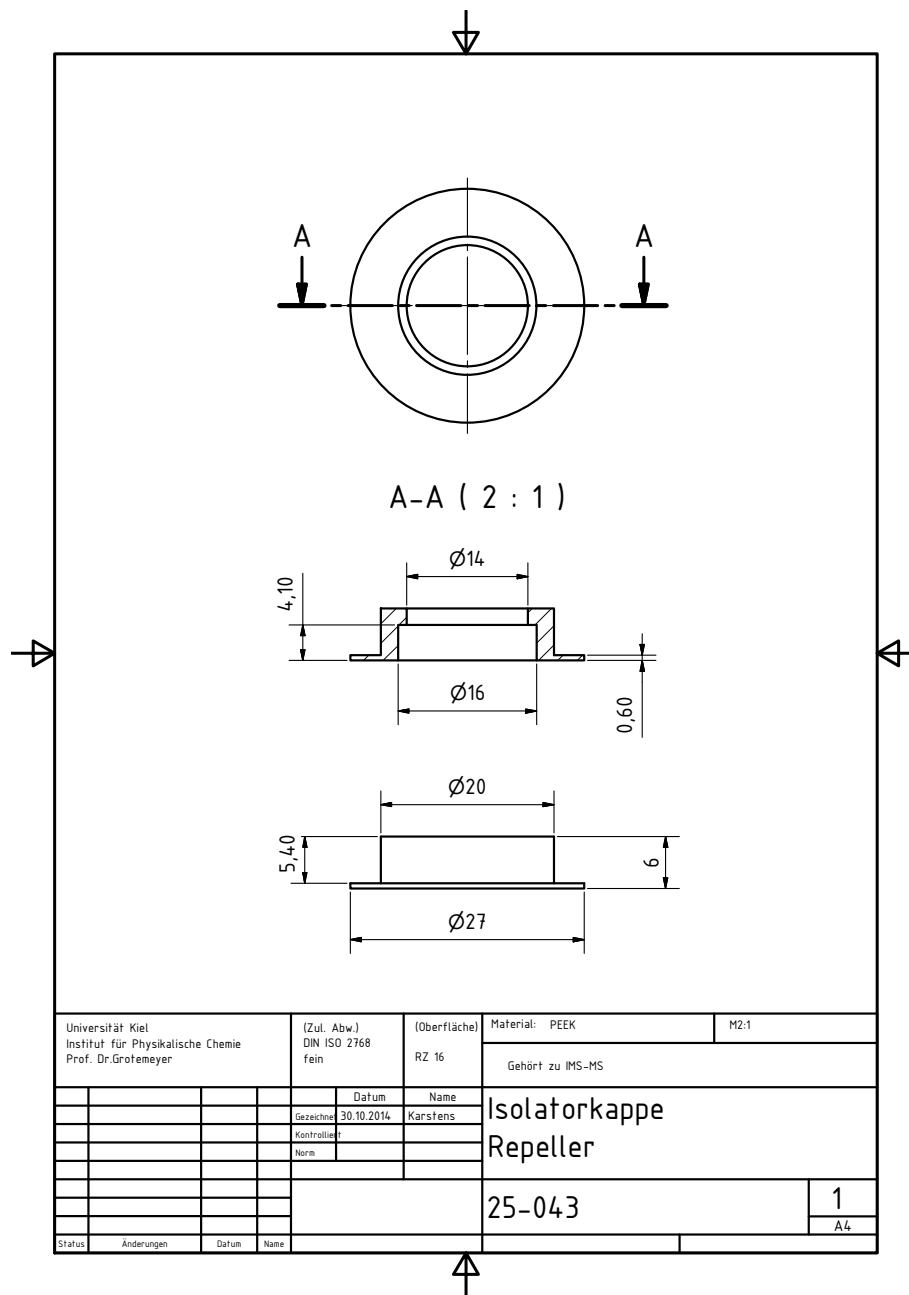


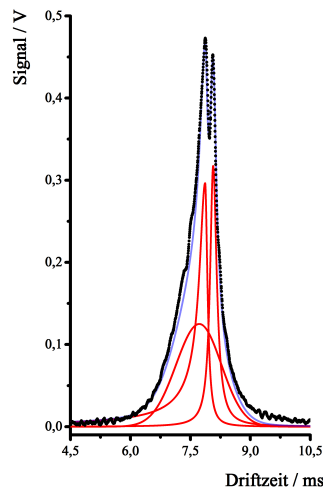
Abbildung D.5.: Aufnahme und Fixierung der APLI-Quelle im *IMS5000* über der Driftstrecke.



# E. Spektren und Auswertungen zu den Messungen am *IMS5000*

## E.1. Signalanpassung zu der APCI Messungen von Anisol

**Legende:** Darstellung des experimentellen Driftzeitspektrums in schwarzen Punkten. Die einzelnen Gauss- sowie Splitgaussfunktionen sind in roter Farbe und die Summenfunktion in hellblauer Farbe dargestellt.



Peakform	$t_{\text{Center}}$ [ms]	Höhe [V]	AUC [w.E.]	FWHM [ms]
Sp.Pearson7 <sup>a</sup>	7,88	0,3	$1,47 \cdot 10^{-4}$	0,26
Gaussian	7,72	0,13	$1,77 \cdot 10^{-4}$	1,33
Sp.Lorentz	8,07	0,32	$0,98 \cdot 10^{-4}$	0,2

**Abbildung E.1.:** Fitfunktionen zur Darstellung des erhaltenen Driftzeitspektrums für Messungen von Anisol unter APCI-Bedingungen am *IMS5000* nach Abbildung 4.2.

Datei: F1\_20150312\_Anisol\_APCI\_00005.txt

## E.2. Auswertungen zur Bestimmung der Ausbreitung der Ionenwolke $l_{\text{Expansion}}$

In diesem Abschnitt sollen die entsprechenden Spektren und Auswertungen der in den Abschnitten 4.2.3.2 und 4.2.3.3 verwendeten Daten zur Ermittlung der Ausbreitung der Ionenwolke bei der APLI dargestellt werden.

Zur Auswertung der Daten wurden die erhaltenen Driftzeitspektren mit *Origin 9.0* sowie einer dort implementierten Glättung nach Savitzky-Golay über 586 Datenpunkte angepasst und über das erhaltene Signal integriert.

### Legende:

- Signalmaximum / V
- Driftzeit / ms
- ◆ FWHM / ms
- AUC / w.E.

E.2.1. Variation der zeitlichen Verzögerung  $t_{\text{AIB}}$ 

$E_{\text{Ionenquelle}}: 444 \text{ V/cm}; Q_{\text{Drift}}: 60 \text{ mL/min}$

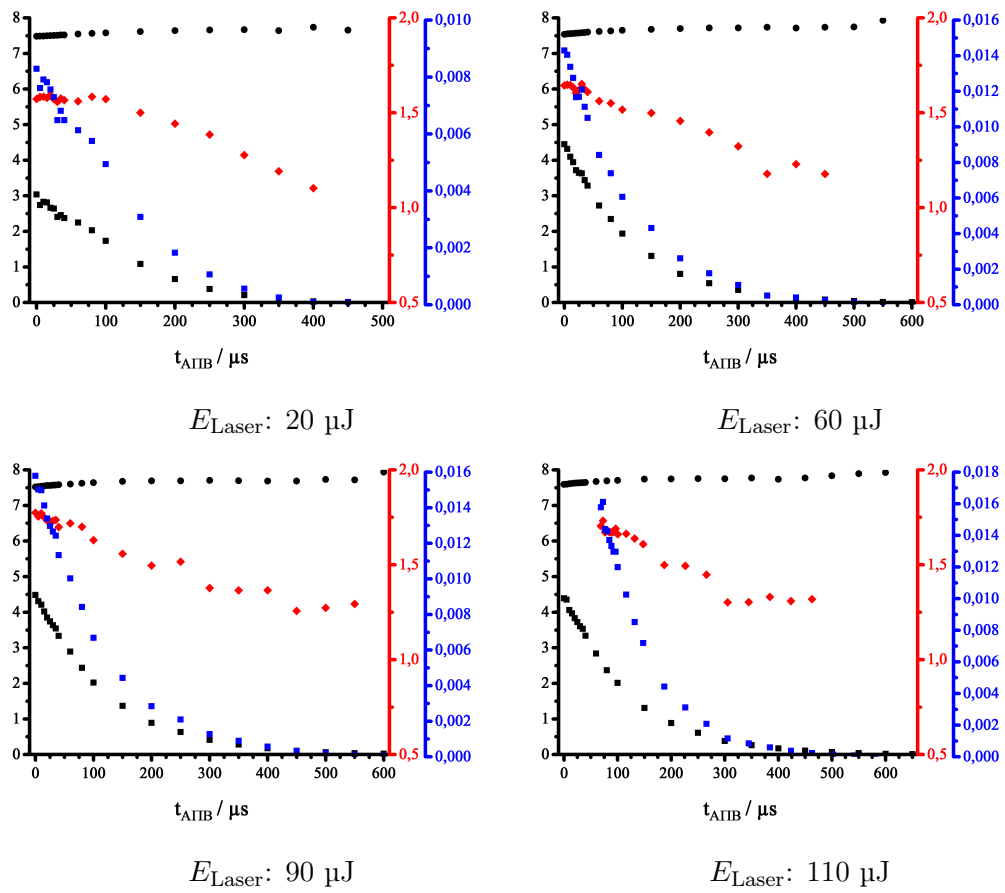


Abbildung E.2.

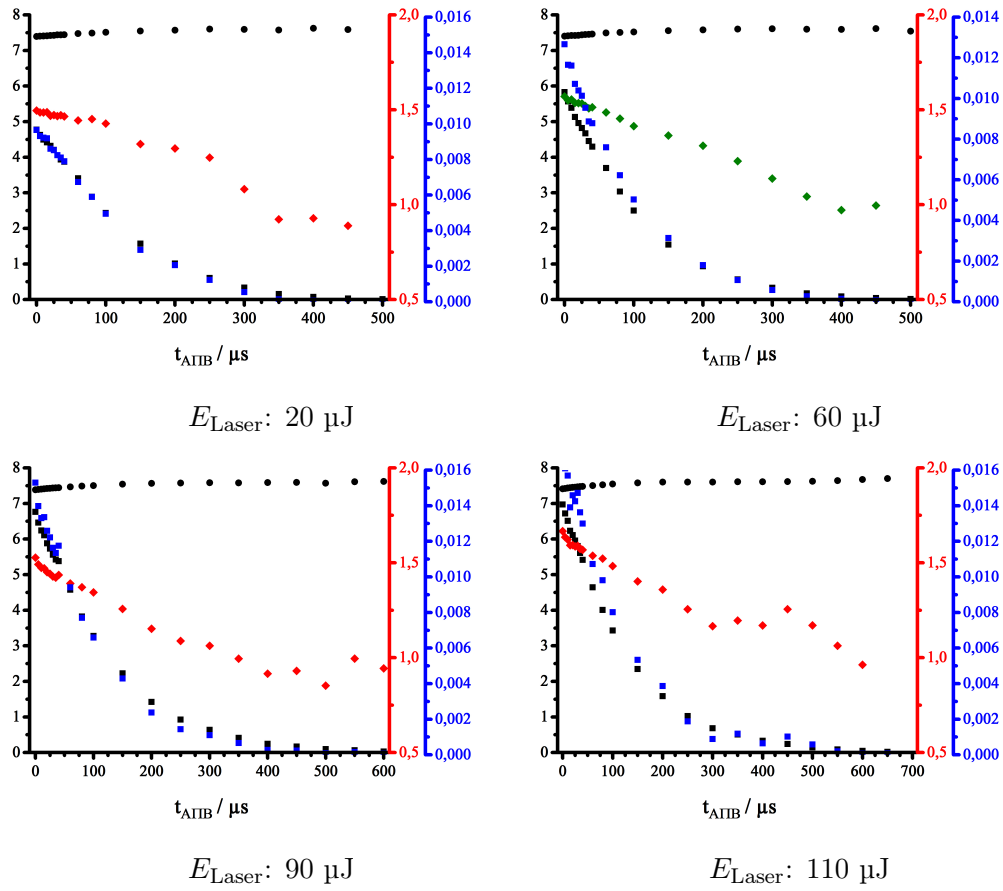
$E_{\text{Ionenquelle}}: 444 \text{ V/cm}; Q_{\text{Drift}}: 300 \text{ mL/min}$ 

Abbildung E.3.



$E_{\text{Ionenquelle}}: 444 \text{ V/cm}; Q_{\text{Drift}}: 600 \text{ mL/min}$

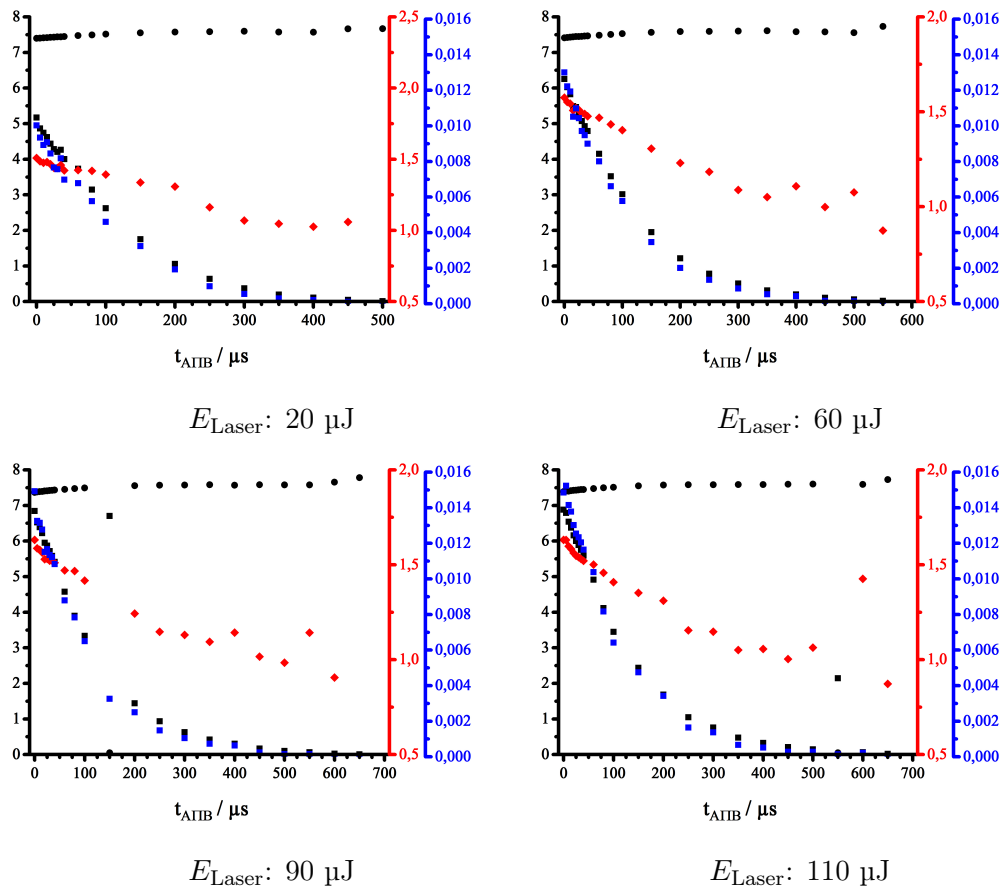


Abbildung E.4.

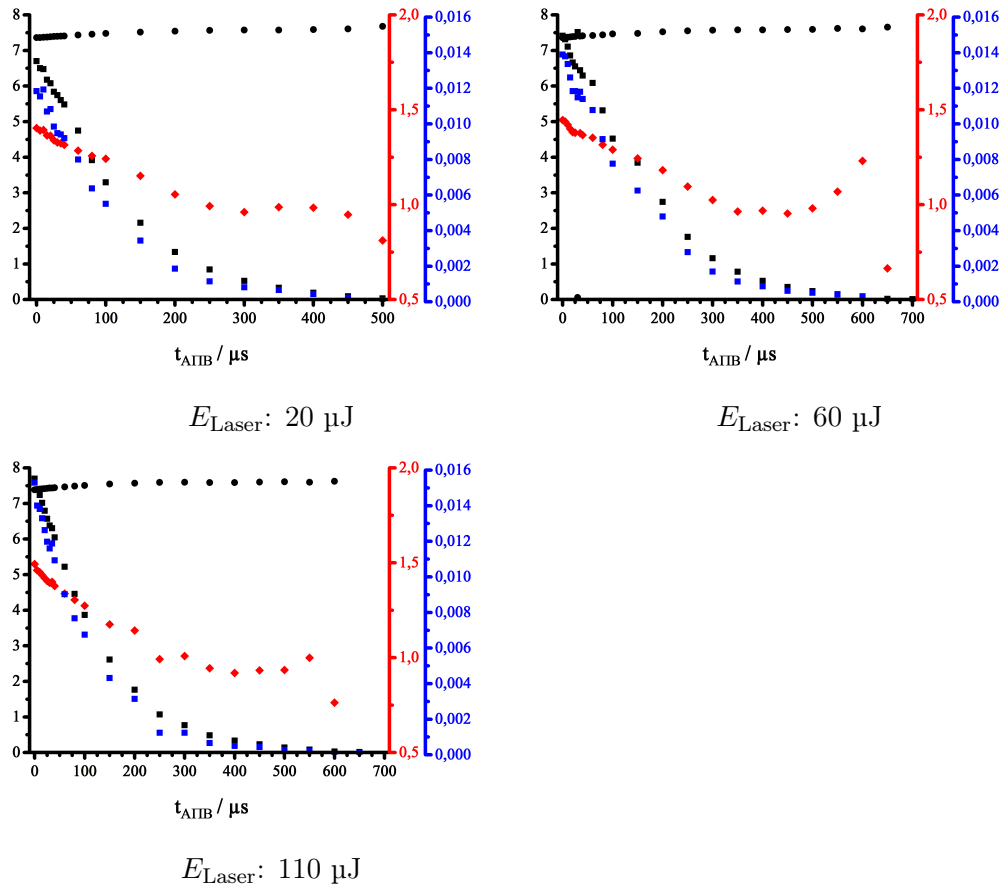
$E_{\text{Ionenquelle}}: 444 \text{ V/cm}; Q_{\text{Drift}}: 950 \text{ mL/min}$ 

Abbildung E.5.

**Tabelle E.1.:**  $l_{\text{Expansion}}$  bei  $E_{\text{Ionenquelle}}: 444 \text{ V/cm}$ 

$Q_{\text{Drift}}$ [ml/min]	$E_{\text{Laser}}$ $\mu\text{J}$	$\pm$	$y_0$ [ $10^{-4}$ ]	$\pm$ w.E.]	$A$ [ $10^{-2}$ ]	$\pm$ w.E.]	$t$ $\mu\text{s}$	$\pm$	$x_0$ $\mu\text{s}$	$\pm$	$l_{\text{Expansion}}$ mm	$\pm$
950	110	20	-2,58	3,39	0,32	0,13	283,97	169,66	711,66	914,92	3,764	4,839
	55	10	-5,06	2,33	1,45	0,02	183,14	10,02	614,73	121,08	3,251	0,640
	25	5	-2,50	2,01	1,26	0,02	125,66	6,79	492,58	129,95	2,605	0,687
600	110	15	-1,95	1,89	1,57	0,02	128,67	5,97	565,03	152,61	2,988	0,807
	85	5	-1,63	1,08	0,73	0,16	168,05	28,55	638,65	256,82	3,378	1,358
	65	10	-0,71	0,56	1,02	0,12	125,82	9,76	625,47	162,54	3,308	0,860
	33	5	-1,92	1,03	1,18	0,04	114,87	6,13	473,05	90,14	2,502	0,477
300	115	10	-1,00	2,62	1,73	0,03	132,01	7,89	680,36	389,23	3,598	2,059
	80	10	-2,23	1,62	1,52	0,02	123,52	5,07	521,73	112,45	2,759	0,595
	65	10	-1,07	0,31	1,40	0,01	101,07	1,63	491,88	38,35	2,601	0,203
	33	5	-3,14	1,38	1,24	0,05	116,24	8,20	426,95	86,51	2,258	0,458
60	115	7	-1,18	0,34	0,84	0,09	160,43	10,31	683,76	107,04	3,616	0,566
	85	5	-0,76	0,57	1,45	0,07	128,05	5,60	671,40	131,66	3,551	0,696
	65	10	-1,63	0,76	1,40	0,03	126,20	4,33	561,50	80,10	2,970	0,424
	30	7	-2,51	0,77	1,24	0,03	112,86	4,60	439,77	55,41	2,326	0,293

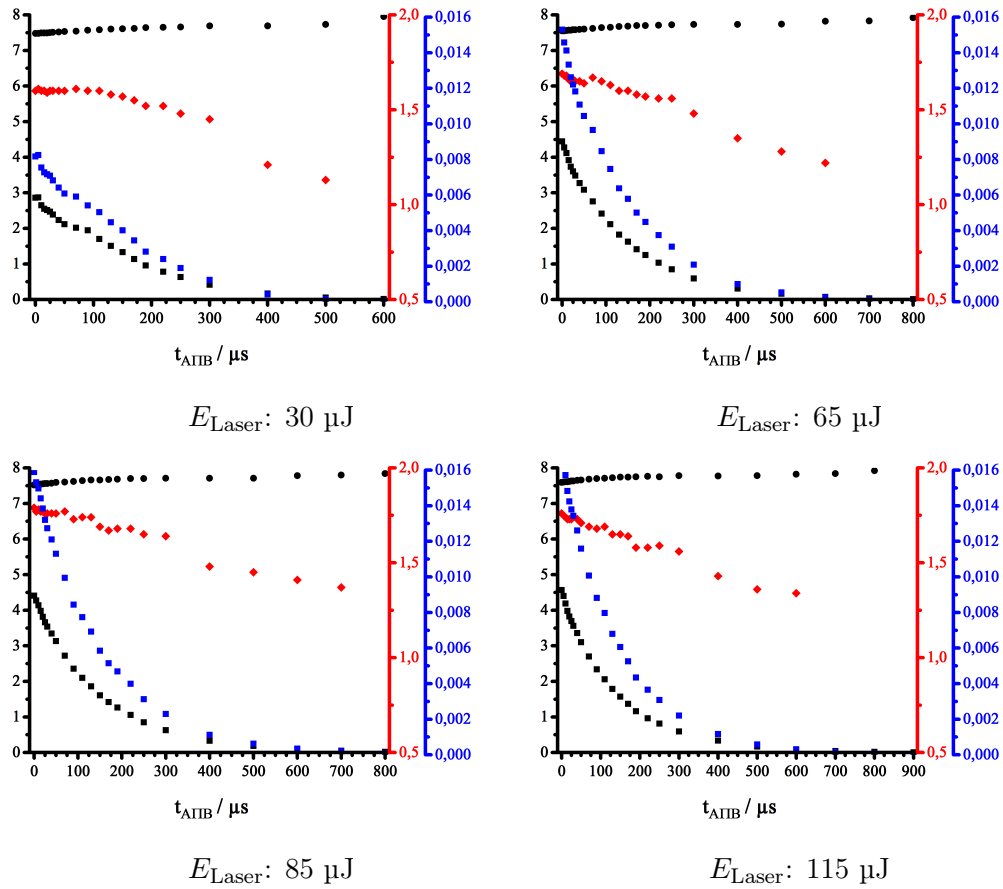
$E_{\text{Ionenquelle}}: 333 \text{ V/cm}; Q_{\text{Drift}}: 60 \text{ mL/min}$ 

Abbildung E.6.

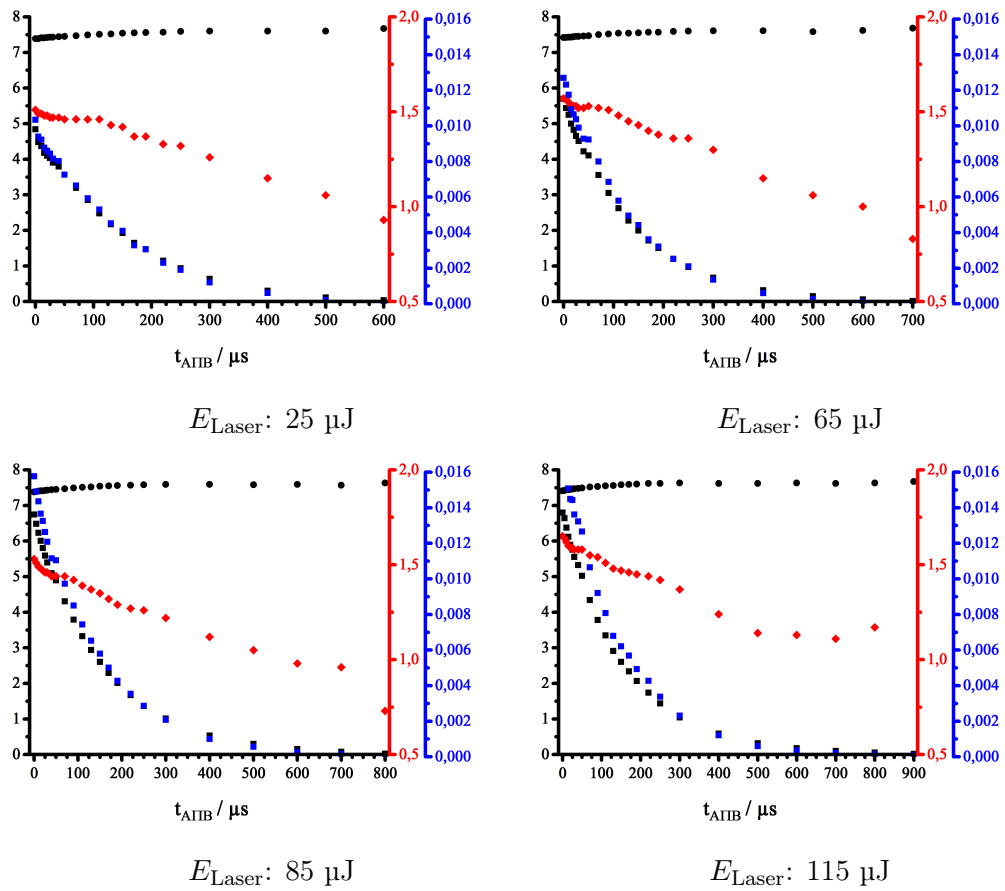
$E_{\text{Ionenquelle}}: 333 \text{ V/cm}; Q_{\text{Drift}}: 300 \text{ mL/min}$ 

Abbildung E.7.

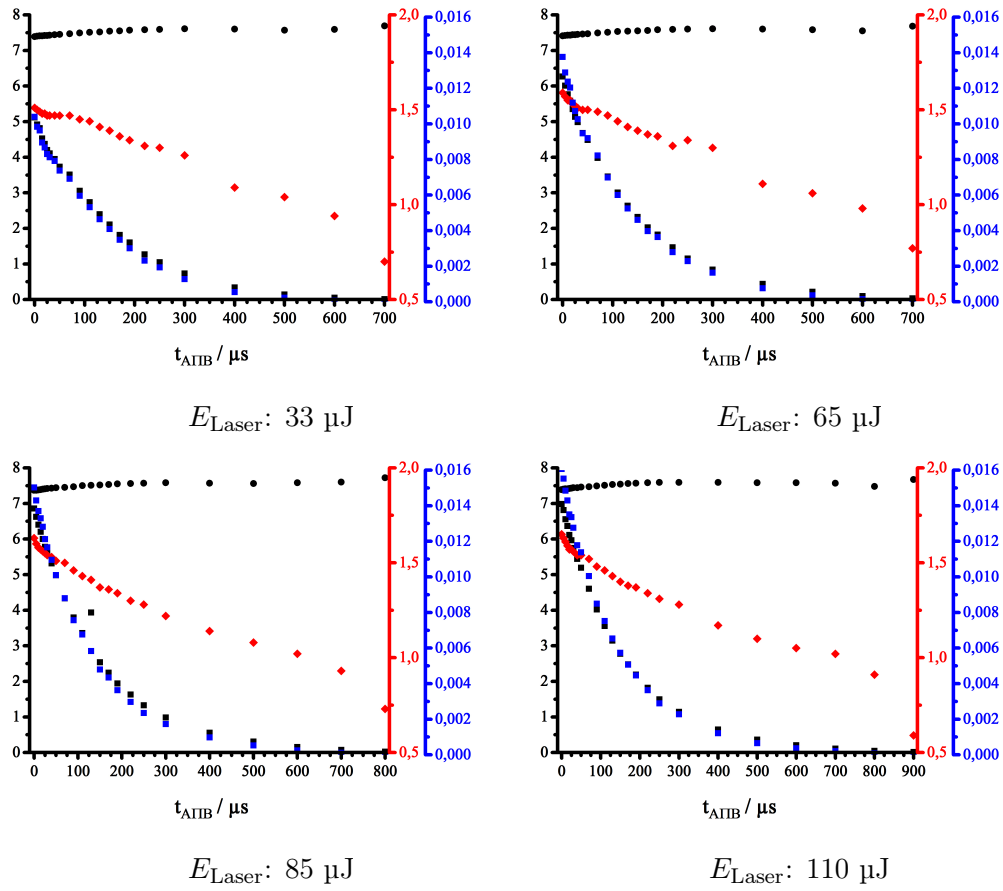
$E_{\text{Ionenquelle}}$ : 333 V/cm;  $Q_{\text{Drift}}$ : 600 mL/min

Abbildung E.8.

$E_{\text{Ionenquelle}}$ : 333 V/cm;  $Q_{\text{Drift}}$ : 950 mL/min

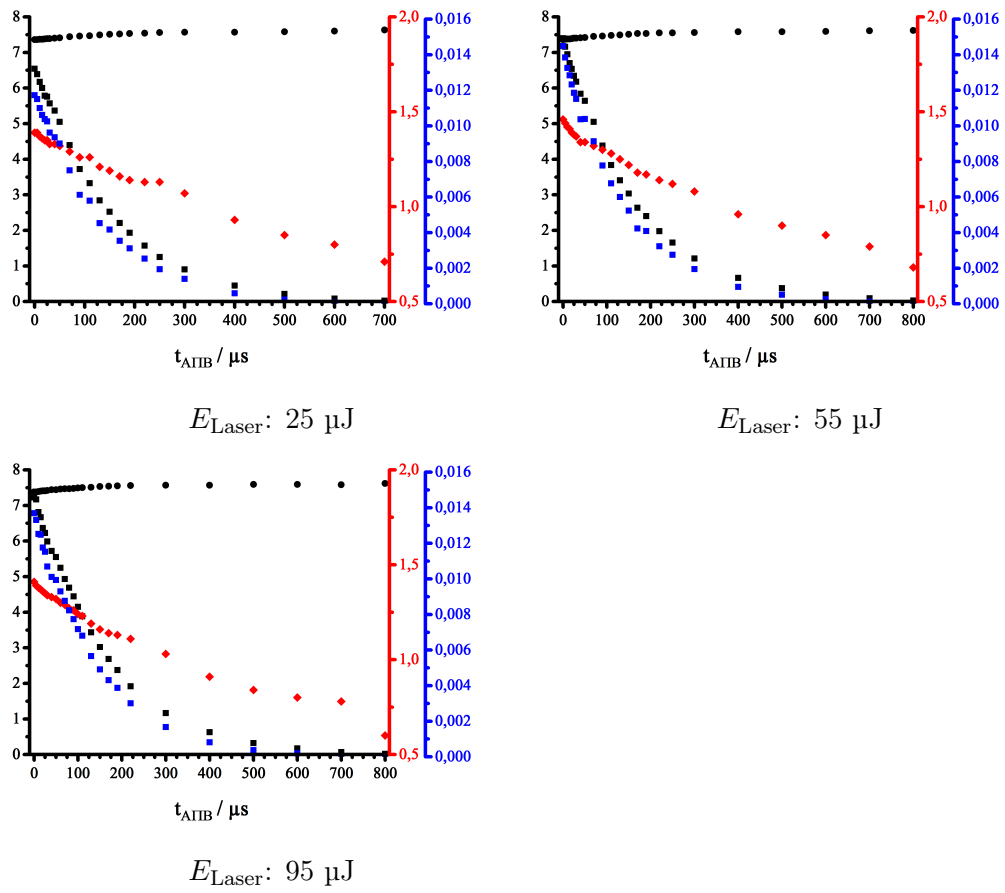


Abbildung E.9.

**Tabelle E.2.:**  $l_{\text{Expansion}}$  bei  $E_{\text{Ionenquelle}}: 333 \text{ V/cm}$ 

$Q_{\text{Drift}}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$	$x_0$	$\pm$	$l_{\text{Expansion}}$	$\pm$
[ml/min]	$\mu\text{J}$		$[10^{-4}]$	w.E.]	$[10^{-2}]$	w.E.]	$\mu\text{s}$		$\mu\text{s}$		mm	
950	95	10	-0,56	0,36	1,41	0,03	144,88	3,56	800,30	116,93	3,175	0,464
	55	10	-0,98	0,90	1,25	0,08	167,13	11,44	808,96	219,83	3,209	0,872
	25	5	-1,45	0,63	1,14	0,04	150,13	6,34	654,88	98,59	2,598	0,391
600	110	15	-0,69	0,36	1,19	0,07	180,94	7,50	931,56	142,00	3,695	0,563
	85	5	-0,98	0,17	0,96	0,03	181,65	3,99	833,28	55,54	3,305	0,220
	65	10	-0,87	0,43	1,29	0,02	148,43	2,85	741,83	89,21	2,943	0,354
	33	5	-1,01	0,33	1,20	0,02	139,41	2,77	666,20	61,40	2,643	0,244
300	115	10	-0,47	0,88	1,55	0,06	165,33	7,74	957,25	359,57	3,797	1,426
	80	10	-0,38	0,29	1,55	0,01	150,49	1,31	906,14	123,37	3,594	0,489
	65	5	-0,50	0,43	1,34	0,02	133,49	2,72	745,82	129,97	2,958	0,516
	33	5	-1,72	0,91	1,14	0,03	146,38	6,13	614,75	107,49	2,438	0,426
60	115	7	-0,42	0,24	1,42	0,04	162,98	3,43	949,62	117,30	3,767	0,465
	85	5	-0,45	0,68	1,50	0,05	162,26	6,42	944,22	290,97	3,745	1,154
	65	5	-0,81	0,48	1,52	0,01	156,72	2,63	819,90	108,98	3,252	0,432
	30	7	-1,54	0,81	1,25	0,07	135,80	7,77	597,12	112,99	2,369	0,448



$E_{\text{Ionenquelle}}$ : 222 V/cm;  $Q_{\text{Drift}}$ : 60 mL/min

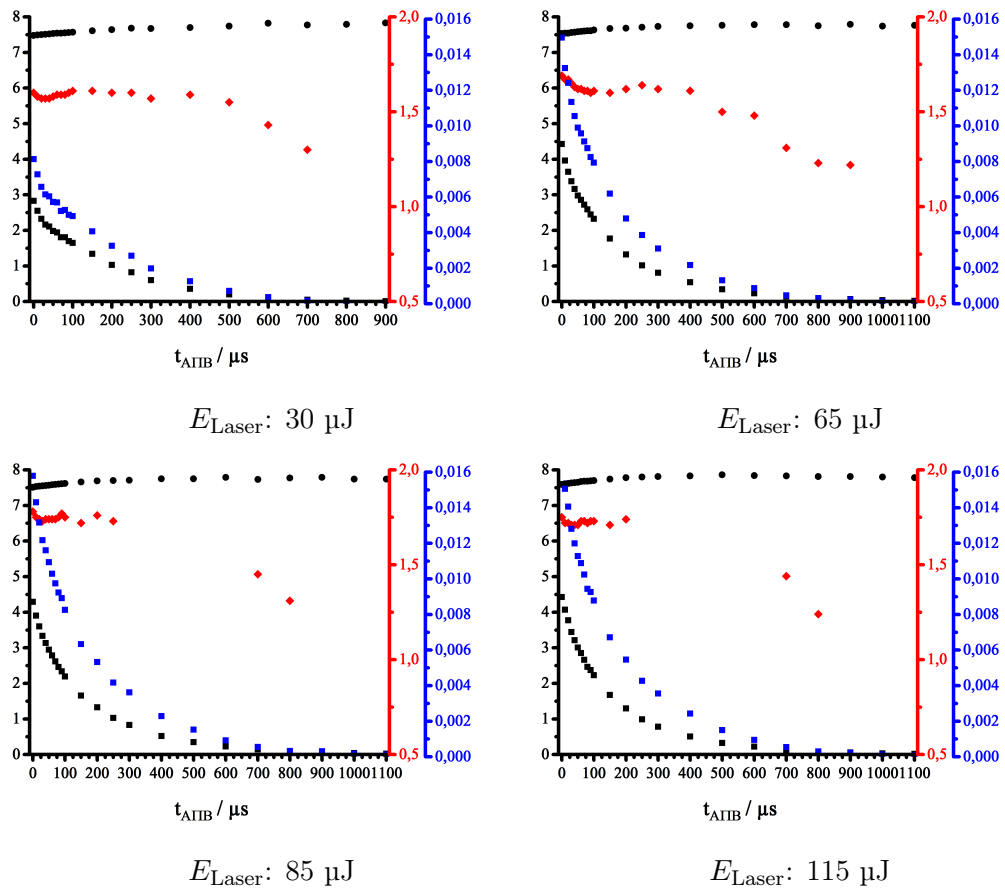


Abbildung E.10.

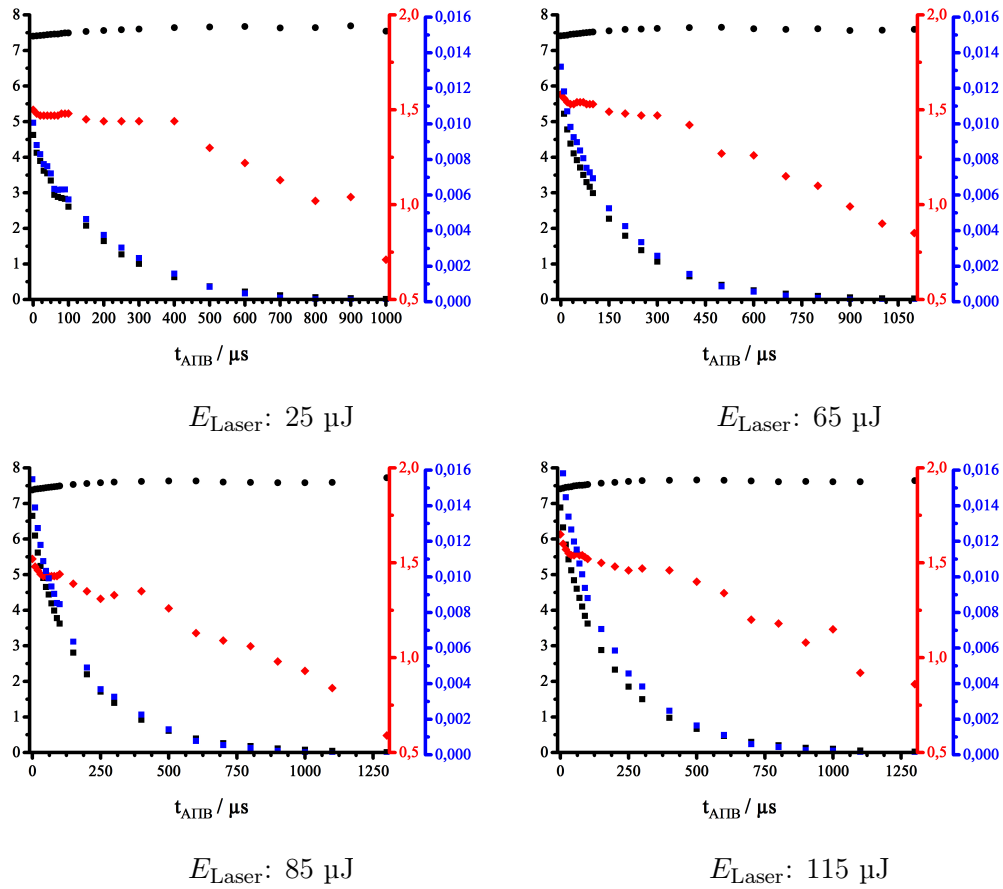
$E_{\text{Ionenquelle}}$ : 222 V/cm;  $Q_{\text{Drift}}$ : 300 mL/min

Abbildung E.11.

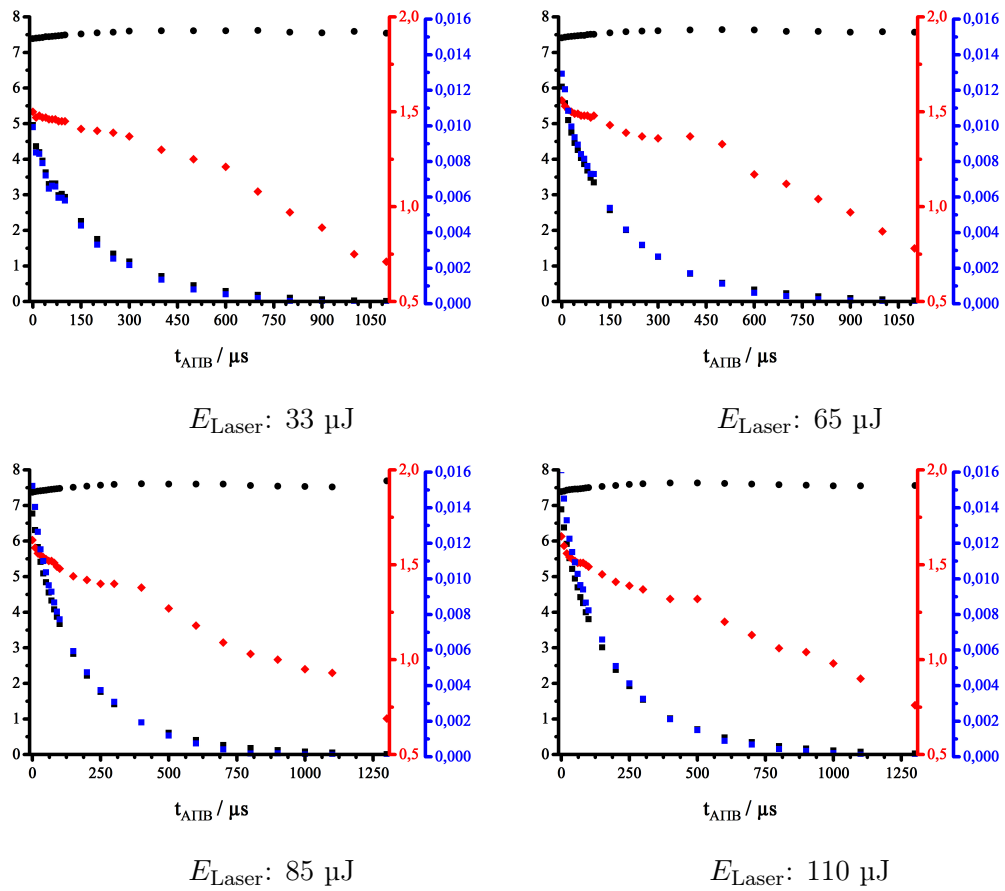
$E_{\text{Ionenquelle}}: 222 \text{ V/cm}; Q_{\text{Drift}}: 600 \text{ mL/min}$ 

Abbildung E.12.

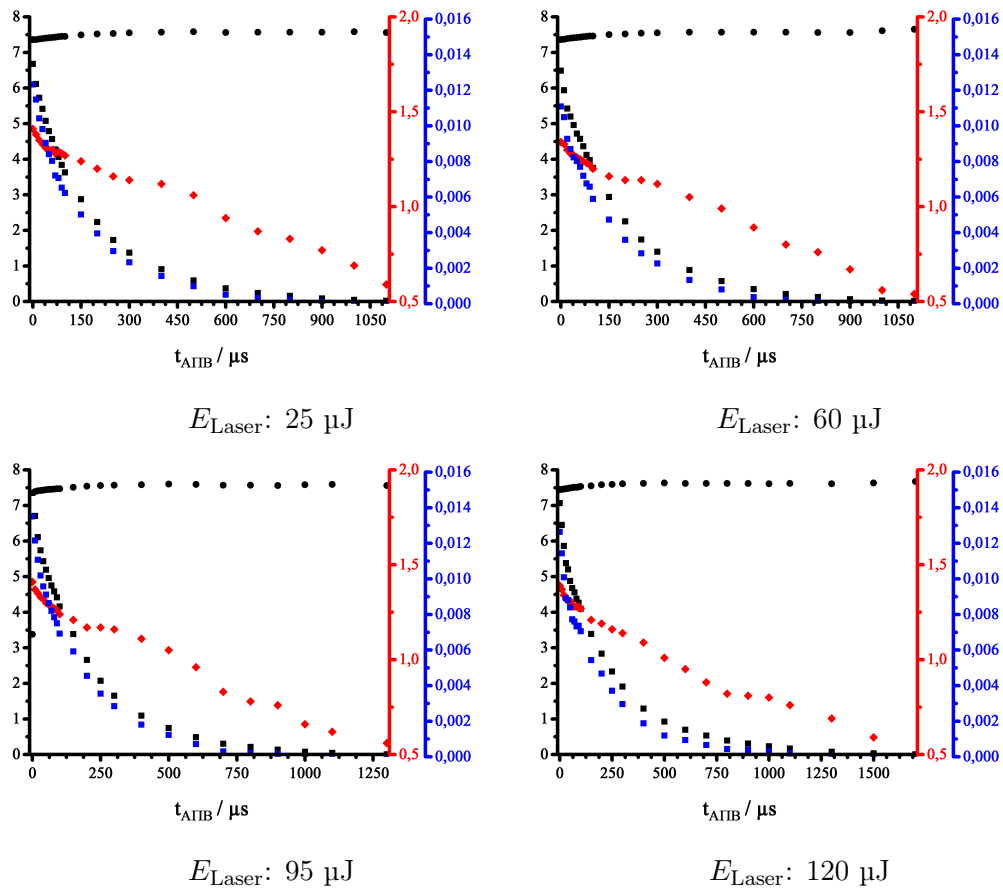
$E_{\text{Ionenquelle}}$ : 222 V/cm;  $Q_{\text{Drift}}$ : 950 mL/min

Abbildung E.13.

Tabelle E.3.:  $l_{\text{Expansion}}$  bei  $E_{\text{Ionenquelle}}: 222 \text{ V/cm}$ 

$Q_{\text{Drift}}$ [ml/min]	$E_{\text{Laser}}$ $\mu\text{J}$	$\pm$	$y_0$ [ $10^{-4}$ ]	$\pm$ w.E.]	$A$ [ $10^{-2}$ ]	$\pm$ w.E.]	$t$ $\mu\text{s}$	$\pm$	$x_0$ $\mu\text{s}$	$\pm$	$l_{\text{Expansion}}$ mm	$\pm$
950	110	20	-0,55	0,34	0,50	0,05	362,80	28,91	1636,54	392,96	4,328	1,039
	95	10	-0,60	0,43	1,13	0,01	222,91	4,81	1168,29	186,50	3,089	0,493
	60	10	-0,83	0,29	0,98	0,01	207,57	4,01	990,01	93,35	2,618	0,247
	25	5	-0,79	0,36	0,89	0,04	231,33	9,80	1093,18	163,09	2,891	0,431
600	110	15	-0,84	0,54	0,63	0,12	325,20	39,89	1405,68	443,73	3,717	1,173
	85	5	-0,33	0,29	1,18	0,02	222,17	4,49	1302,19	221,89	3,444	0,587
	65	10	-0,29	0,24	1,02	0,02	225,94	4,94	1324,17	224,50	3,502	0,594
	33	5	-0,75	0,36	0,80	0,03	230,36	9,06	1076,94	160,71	2,848	0,425
300	115	10	-0,58	0,42	1,30	0,04	245,67	8,06	1328,14	228,15	3,512	0,603
	80	10	-0,55	0,49	1,18	0,08	238,27	12,54	1280,26	294,99	3,386	0,780
	65	5	-0,34	0,33	1,10	0,02	208,16	5,23	1206,42	241,29	3,190	0,638
	33	5	-1,40	0,61	0,95	0,04	227,58	11,94	959,43	158,80	2,537	0,420
60	115	7	-0,89	0,47	1,27	0,02	240,09	6,15	1192,14	162,43	3,153	0,430
	85	5	-0,77	0,65	1,18	0,03	249,14	8,94	1254,42	259,47	3,317	0,686
	65	5	-0,62	0,45	1,10	0,03	242,79	7,95	1258,63	222,64	3,328	0,589
	30	7	-2,35	0,66	0,79	0,01	242,11	9,67	851,37	106,31	2,251	0,281

$E_{\text{Ionenquelle}}$ : 111 V/cm;  $Q_{\text{Drift}}$ : 60 mL/min

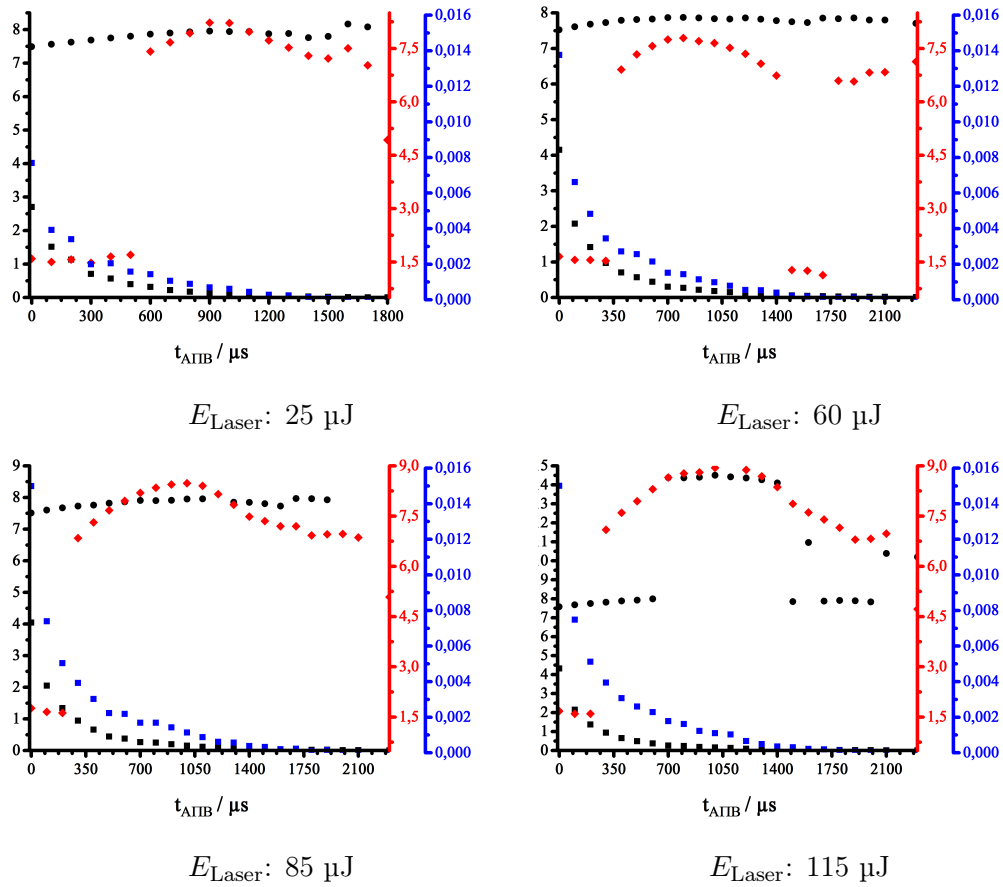


Abbildung E.14.

$E_{\text{Ionenquelle}}$ : 111 V/cm;  $Q_{\text{Drift}}$ : 300 mL/min

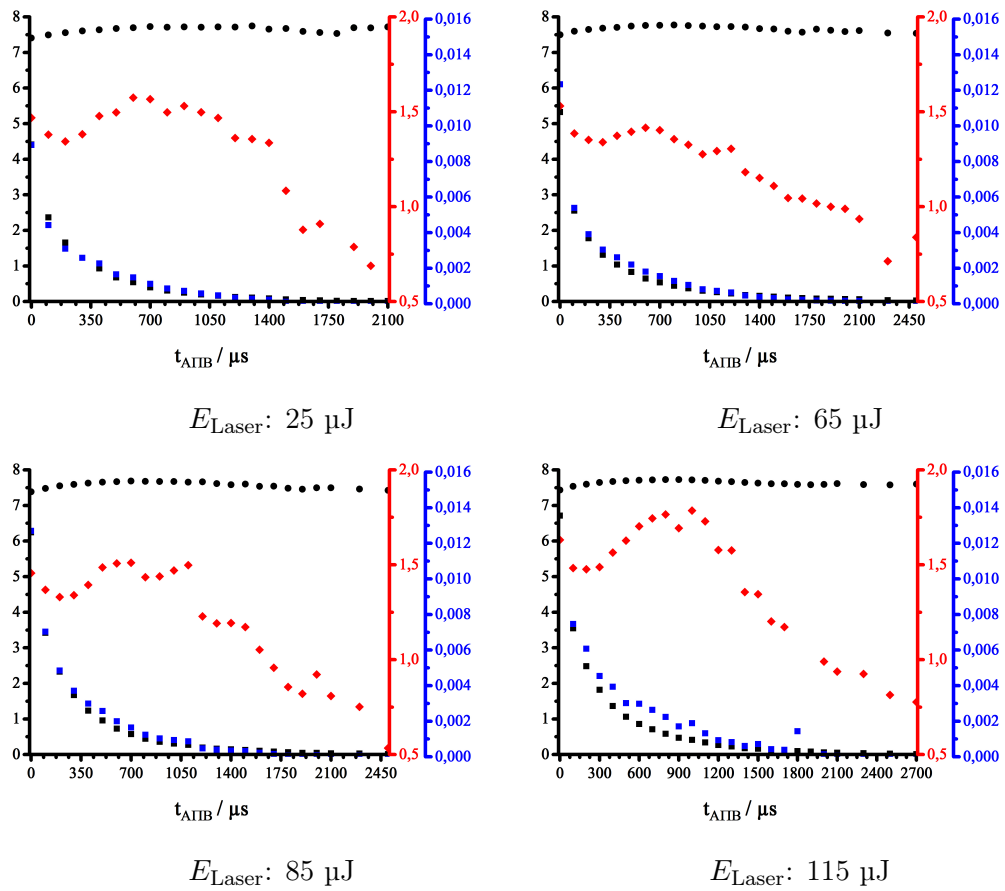


Abbildung E.15.

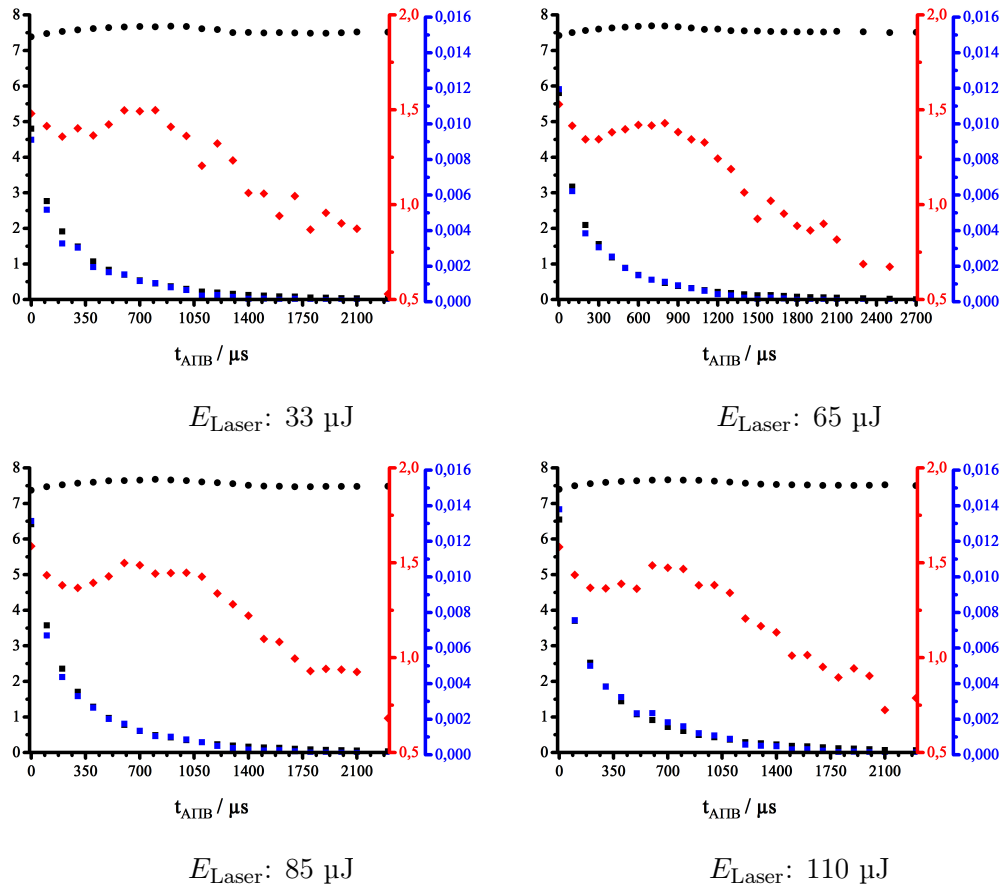
$E_{\text{Ionenquelle}}: 111 \text{ V/cm}; Q_{\text{Drift}}: 600 \text{ mL/min}$ 

Abbildung E.16.



$E_{\text{Ionenquelle}}$ : 111 V/cm;  $Q_{\text{Drift}}$ : 950 mL/min

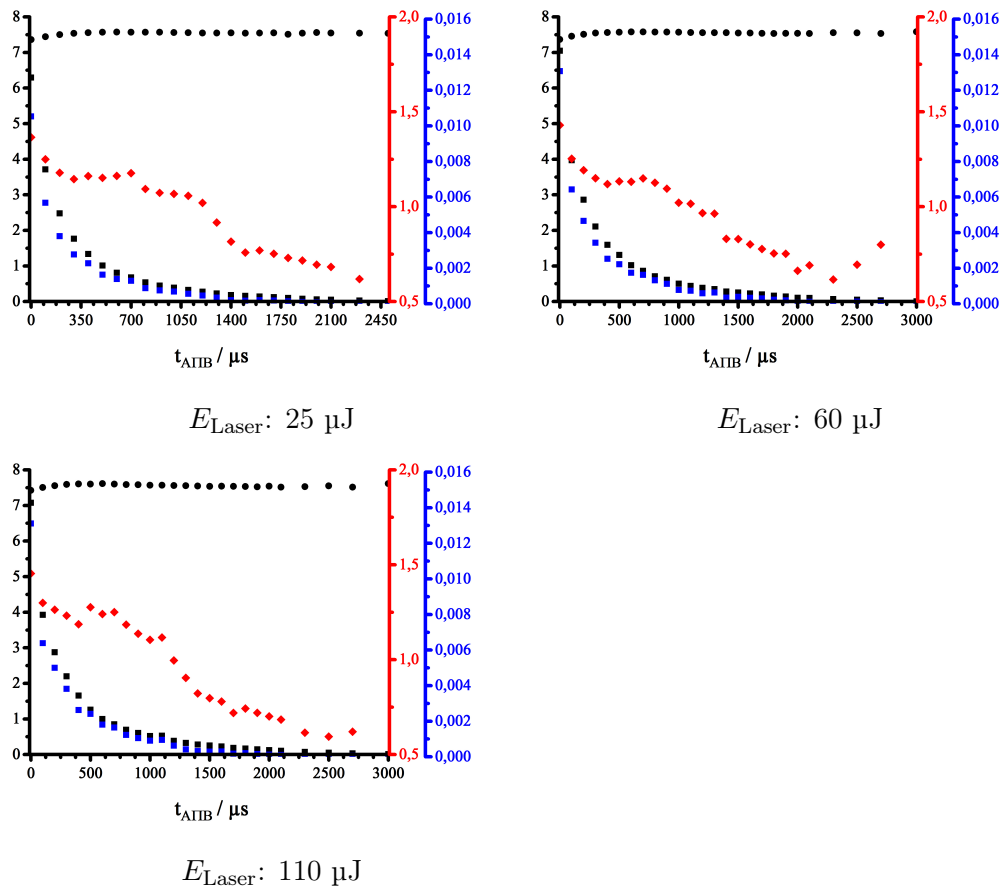


Abbildung E.17.

**Tabelle E.4.:**  $l_{\text{Expansion}}$  bei  $E_{\text{Ionenquelle}}$ : 111 V/cm

$Q_{\text{Drift}}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$	$x_0$	$\pm$	$l_{\text{Expansion}}$	$\pm$
[ml/min]	$\mu\text{J}$		$[10^{-4}]$	w.E.]	$[10^{-2}]$	w.E.]	$\mu\text{s}$		$\mu\text{s}$		mm	
950	110	20	-0,23	0,59	0,61	0,05	524,78	43,32	2922,83	1600,60	3,865	2,116
	55	10	-0,39	0,65	0,51	0,05	589,54	60,07	2884,11	1343,51	3,813	1,776
	25	5	-0,25	0,37	0,40	0,07	548,72	64,32	2795,97	1241,93	3,697	1,642
600	110	15	-0,10	0,41	0,81	0,06	484,05	28,44	3219,60	2115,30	4,257	2,797
	85	5	-0,26	0,39	0,53	0,03	529,04	33,19	2807,33	994,89	3,712	1,315
	65	10	-0,22	0,30	0,50	0,03	515,15	30,16	2795,64	895,04	3,696	1,183
	33	5	-0,77	0,54	0,44	0,03	545,69	47,24	2207,07	610,98	2,918	0,808
300	115	10	-2,56	2,50	0,72	0,06	726,34	118,69	2421,02	1159,67	3,201	1,533
	80	10	-0,49	0,37	0,70	0,03	493,22	22,77	2447,66	513,46	3,236	0,679
	65	10	-0,38	0,20	0,64	0,04	487,07	21,09	2504,66	392,68	3,312	0,519
	33	5	-0,96	0,37	0,49	0,03	499,13	33,15	1968,14	355,02	2,602	0,469
60	115	7	-1,51	0,55	0,67	0,02	576,89	26,62	2187,90	324,37	2,893	0,429
	85	5	-1,77	0,89	0,64	0,06	607,34	64,79	2181,38	597,94	2,884	0,791
	65	10	-1,38	0,61	0,60	0,02	582,61	33,40	2197,40	404,12	2,905	0,534
	30	7	-1,88	0,51	0,46	0,02	551,84	34,99	1761,35	283,68	2,329	0,375

**E.2.2. Variation des elektrischen Feldes  $E_{\text{Ionenquelle}}$  der Ionenquelle**

Die Werte der Tabelle sind in der Auswertung der Bachelorarbeit von A.K. Schuster zu finden.<sup>106</sup> Die Auswertung erfolgte analog zu den bereits gezeigten Auswertungen zum verzögerten Abzug der Ionen nach einem Laserpuls. An dieser Stelle soll daher auf die ausführliche Darstellung verzichtet werden.

Das zur Berechnung notwendige elektrische Feld  $E_{\text{Ionenquelle}}$  ergibt sich aus der Differenz von den  $x_0$ -Werten und dem am Einlassgitter anliegenden Potential von 3000 V.

Tabellarische Auswertung zu  $l_{\text{Expansion}}$  bei  $Q_{\text{Drift}}: 0 \text{ mL/min}$ 

$t_{A \cap B}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$
[ $\mu\text{s}$ ]	[ $\mu\text{J}$ ]		[ $10^{-4}$ ]	[w.E.]	[w.E.]		[V]	
100	250	30	-253,20	107,70	16,4E-3	9,3E-3	-3,11	107,51
300			-14,20	2,55	3,4E-6	2,1E-6	-0,37	2,95
500			-6,51	0,96	3,7E-9	3,0E-9	-0,21	1,18
700			-4,84	0,44	17,9E-12	12,4E-12	-0,15	0,56
900			-3,64	0,53	63,5E-15	81,5E-15	-0,12	0,63
1100			-5,78	1,21	1,3E-12	3,1E-12	-0,14	1,47
1300			-2,08	0,22	2,3E-18	2,9E-18	-0,09	0,32
1500			-3,30	0,46	376,9E-18	709,3E-18	-0,10	0,66
100	190	25	-83,20	23,20	3,1E-3	1,3E-3	-1,36	23,19
300			-25,30	4,49	13,0E-6	8,6E-6	-0,44	4,23
500			-13,40	2,68	44,5E-9	52,7E-9	-0,25	2,45
700			-5,73	0,65	14,7E-12	11,8E-12	-0,15	0,63
900			-4,12	0,68	70,9E-15	102,6E-15	-0,12	0,71
1100			-4,25	1,08	1,2E-15	3,4E-15	-0,10	1,02
1300			-0,46	0,98	261,0E-27	2,0E-24	-0,06	0,89
1500			-0,22	0,31	1,0E-27	4,0E-27	-0,05	0,37
100	130	20	-80,40	20,90	3,0E-3	1,2E-3	-1,39	21,86
300			-9,91	1,85	700,5E-9	389,9E-9	-0,31	1,81
500			-7,73	1,53	4,2E-9	4,1E-9	-0,21	1,42
700			-7,06	1,95	44,2E-12	82,7E-12	-0,16	1,60
900			-5,91	1,85	421,3E-15	1,1E-12	-0,13	1,46
1100			-3,54	0,97	184,7E-18	482,9E-18	-0,10	0,84
1300			-4,75	1,69	12,5E-18	59,3E-18	-0,09	1,28
1500			-2,49	0,55	62,7E-24	220,0E-24	-0,07	0,52

$x_0$	$\pm$	$K_0$	$l_{\text{Exp.,Graph}}$	$\pm$	$U_{\text{low}}$	$l_{\text{Exp.,Exper.}}$	$\pm$	$\Delta l_{\text{Exp.}}$
V		cm <sup>2</sup> /V s	cm		V	cm		%
1355	-3563	1,11	0,203	0,004				
2250	-478	1,13	0,282	0,005	2220	0,293	0,000	3,90
2510	-340	1,13	0,307	0,006	2480	0,326	0,002	5,80
2644	-216	1,13	0,313	0,006	2636	0,319	0,002	2,08
2715	-315	1,13	0,322	0,006	2730	0,305	0,002	5,71
2773	-641	1,13	0,313	0,006	2780	0,303	-0,002	3,25
2784	-223	1,13	0,353	0,006	2792	0,339	0,003	4,04
2815	-388	1,13	0,347	0,006	2844	0,293	0,000	18,45
1322	-1183	1,09	0,203	0,004				
2344	-595	1,09	0,238	0,004	2325	0,245	-0,004	2,81
2580	-599	1,09	0,255	0,005	2595	0,245	-0,003	3,82
2661	-249	1,09	0,287	0,005	2688	0,264	0,000	8,51
2722	-356	1,09	0,303	0,006	2740	0,283	0,001	6,97
2778	-590	1,09	0,296	0,005	2810	0,253	0,000	17,05
2745	-992	1,09	0,401	0,007	2834	0,261	0,004	53,49
2741	-472	1,09	0,470	0,009	2834	0,302	0,005	55,90
1378	-1128	0,98	0,176	0,003				
2245	-361	0,98	0,246	0,005	2220	0,254	0,005	3,26
2526	-417	0,98	0,258	0,005	2560	0,239	0,004	7,77
2659	-610	0,98	0,259	0,005	2705	0,224	0,004	15,61
2728	-686	0,98	0,266	0,005	2775	0,220	0,004	20,95
2763	-519	0,98	0,283	0,005	2792	0,249	0,005	13,76
2823	-860	0,98	0,251	0,005	2834	0,235	0,004	6,88
2834	-468	0,98	0,270	0,005	2834	0,271	0,005	0,12

$t_{A \cap B}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$
[ $\mu\text{s}$ ]	[ $\mu\text{J}$ ]		[ $10^{-4}$ ]	[w.E.]	[w.E.]		[V]	
100	90	20	-123,50	43,80	5,7E-3	3,1E-3	-1,83	47,87
300			-11,10	2,37	787,3E-9	697,9E-9	-0,32	3,07
500			-6,38	1,27	2,6E-9	3,3E-9	-0,20	1,76
700			-12,90	3,89	73,5E-9	159,0E-9	-0,27	5,25
900			-1374,60	465,40	16,2E-9	55,9E-9	-0,17	3,37
1100			-3,48	1,02	16,7E-15	58,6E-15	-0,12	1,61
1300			-1,06	0,76	185,1E-24	1,3E-21	-0,07	1,12
1500			-0,41	0,34	553,0E-30	3,3E-27	-0,05	0,57
100	65	10	-32,00	20,00	461,3E-6	618,4E-6	-0,87	33,98
300			-20,50	12,60	2,9E-6	9,3E-6	-0,38	14,97
500			-11,70	8,05	29,9E-9	144,7E-9	-0,25	9,88
700			-5,49	2,29	2,4E-12	10,2E-12	-0,14	2,87
900			-1,42	0,55	24,2E-24	111,8E-24	-0,06	0,65
1100			-2,07	1,84	155,6E-21	1,6E-18	-0,08	2,19
1300								
1500			-0,97	1,22	21,5E-27	345,2E-27	-0,06	1,74

**E. IMS5000-Spektren und Auswertungen**

**E.2.  $l_{\text{Expansion}}$**

$x_0$	$\pm$	$K_0$	$l_{\text{Exp.,Graph}}$	$\pm$	$U_{\text{low}}$	$l_{\text{Exp.,Exper.}}$	$\pm$	$\Delta l_{\text{Exp.}}$
V		$\text{cm}^2/\text{V s}$	cm		V	cm		%
1424	-2024	1,05	0,183	0,003				
2295	-570	1,05	0,246	0,005	2220	0,272	0,005	9,59
2538	-511	1,05	0,269	0,005	2480	0,303	0,006	11,09
2666	-1185	1,05	0,272	0,005	2688	0,254	0,005	7,02
2733	-1186	1,05	0,280	0,005	2740	0,272	0,005	2,63
2782	-828	1,05	0,279	0,005	2792	0,266	0,005	4,61
2793	-991	1,05	0,313	0,006	2844	0,236	0,004	32,73
2793	-656	1,05	0,362	0,007	2844	0,272	0,005	32,73
1688	-2371	0,91	0,133	0,002				
2473	-2414	0,91	0,160	0,003	2480	0,158	0,003	1,37
2626	-2416	0,91	0,189	0,003	2622	0,191	0,004	1,01
2730	-1215	0,91	0,191	0,004	2740	0,184	0,003	3,72
2774	-603	0,91	0,205	0,004	2792	0,189	0,003	8,44
2801	-1646	0,91	0,221	0,004	2844	0,173	0,003	27,50
					2870	0,171	0,003	
2834	-1854	0,91	0,252	0,005	2870	0,197	0,004	27,78

Tabellarische Auswertung zu  $l_{\text{Expansion}}$  bei  $Q_{\text{Drift}}: 100 \text{ mL/min}$ 

$t_{A \cap B}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$
[ $\mu\text{s}$ ]	[ $\mu\text{J}$ ]		[ $10^{-4}$ ]	[w.E.]	[w.E.]		[V]	
100	185	25	-229,00	117,60	14,0E-3	10,0E-3	-2,85	118,63
300			-15,60	3,14	3,6E-6	2,9E-6	-0,38	3,78
500			-10,00	1,70	36,8E-9	38,2E-9	-0,25	2,15
700			-5,91	1,00	91,8E-12	130,2E-12	-0,17	1,37
900			-5,04	0,52	1,3E-12	1,3E-12	-0,14	0,66
1100			-3,95	0,21	5,5E-15	3,7E-15	-0,11	0,28
1300			-3,72	0,55	1,5E-15	3,1E-15	-0,11	0,80
1500			-3,72	0,52	563,0E-18	1,2E-15	-0,10	0,77
100	135	20	-115,80	46,00	5,2E-3	3,2E-3	-1,75	50,43
300			-15,50	3,24	2,5E-6	2,1E-6	-0,36	3,79
500			-7,94	1,62	9,9E-9	12,4E-9	-0,22	2,13
700			-6,37	0,82	78,6E-12	85,1E-12	-0,17	1,02
900			-7,52	1,51	26,8E-12	52,7E-12	-0,16	1,66
1100			-5,93	1,05	286,4E-15	614,6E-15	-0,13	1,20
1300			-4,24	0,78	957,8E-18	2,3E-15	-0,10	0,89
1500			-5,26	1,08	5,9E-15	17,1E-15	-0,11	1,21
100	98	20	-117,40	46,70	5,3E-3	3,3E-3	-1,78	51,57
300			-27,40	7,35	19,8E-6	20,6E-6	-0,48	7,68
500			-11,50	1,88	16,1E-9	16,7E-9	-0,23	1,85
700			-8,47	1,44	180,7E-12	253,2E-12	-0,17	1,43
900			-3,33	0,23	2,1E-15	1,4E-15	-0,11	0,25
1100			-2,79	0,37	3,1E-18	4,7E-18	-0,09	0,38
1300			-2,49	0,43	72,1E-21	160,1E-21	-0,08	0,46
1500			-3,20	0,57	1,0E-18	2,8E-18	-0,08	0,65



$x_0$	$\pm$	$K_0$	$l_{\text{Exp.,Graph}}$	$\pm$	$U_{\text{low}}$	$l_{\text{Exp.,Exper.}}$	$\pm$	$\Delta l_{\text{Exp.}}$
V		$\text{cm}^2/\text{V s}$	cm		V	cm		%
1398	-4072	1,13	0,202	0,004				
2291	-602	1,14	0,268	0,005	2300	0,265	0,005	1,22
2526	-518	1,14	0,299	0,005	2550	0,284	0,005	5,39
2655	-484	1,14	0,305	0,006	2670	0,291	0,005	4,59
2727	-286	1,14	0,310	0,006	2730	0,306	0,006	1,05
2772	-149	1,14	0,316	0,006	2775	0,312	0,006	1,24
2799	-450	1,14	0,329	0,006	2808	0,315	0,006	4,57
2822	-446	1,14	0,336	0,006	2839	0,305	0,006	10,46
1410	-2180	1,13	0,200	0,004				
2316	-629	1,13	0,258	0,005	2310	0,260	0,005	0,94
2535	-566	1,13	0,292	0,005	2540	0,289	0,005	1,18
2659	-365	1,13	0,299	0,005	2664	0,295	0,005	1,36
2735	-629	1,13	0,300	0,005	2730	0,305	0,006	1,78
2776	-558	1,13	0,309	0,006	2775	0,311	0,006	0,47
2800	-514	1,13	0,326	0,006	2810	0,310	0,006	5,23
2826	-651	1,13	0,328	0,006	2844	0,294	0,005	11,62
1403	-2209	1,14	0,202	0,004				
2351	-1004	1,14	0,246	0,004	2325	0,256	0,005	3,88
2584	-483	1,14	0,263	0,005	2595	0,256	0,005	2,59
2686	-494	1,14	0,278	0,005	2688	0,276	0,005	0,75
2728	-142	1,14	0,309	0,006	2740	0,296	0,005	4,58
2773	-266	1,14	0,315	0,006	2792	0,289	0,005	9,01
2800	-351	1,14	0,328	0,006	2816	0,302	0,006	8,63
2826	-459	1,14	0,330	0,006	2838	0,307	0,006	7,59

$t_{A \cap B}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$
[ $\mu\text{s}$ ]	[ $\mu\text{J}$ ]		[ $10^{-4}$ ]	[w.E.]	[w.E.]		[V]	
100	65	10	-56,50	16,00	1,6E-3	746,4E-6	-1,10	18,40
300			-20,30	3,95	5,2E-6	4,3E-6	-0,40	4,33
500			-9,21	1,15	3,5E-9	3,0E-9	-0,21	1,26
700			-7,68	1,19	172,6E-12	227,1E-12	-0,18	1,35
900			-5,48	0,78	655,4E-15	1,0E-12	-0,13	0,93
1100			-4,42	0,80	14,9E-15	33,5E-15	-0,12	1,00
1300			-2,88	0,64	1,5E-18	5,0E-18	-0,09	0,83
1500			-3,40	0,97	594,6E-21	3,0E-18	-0,08	1,17
100	40	5	-32,90	13,60	796,9E-6	588,3E-6	-1,03	25,82
300			-22,10	7,57	2,9E-6	5,2E-6	-0,37	8,30
500			-8,65	2,16	1,3E-9	2,6E-9	-0,20	2,69
700			-4,17	1,12	88,7E-15	268,9E-15	-0,12	1,53
900			-7,31	1,87	21,7E-12	66,5E-12	-0,16	2,61
1100			-2,87	0,83	112,9E-21	561,3E-21	-0,08	1,06
1300			-2,77	0,50	63,8E-21	208,8E-21	-0,08	0,68
1500			-3,61	0,68	2,1E-18	8,0E-18	-0,09	0,95

$x_0$	$\pm$	$K_0$	$l_{\text{Exp.,Graph}}$	$\pm$	$U_{\text{low}}$	$l_{\text{Exp.,Exper.}}$	$\pm$	$\Delta l_{\text{Exp.}}$
V		$\text{cm}^2/\text{V s}$	cm		V	cm		%
1404	-1067	1,11	0,197	0,004				
2365	-664	1,11	0,235	0,004	2350	0,241	0,004	2,36
2585	-363	1,11	0,257	0,005	2595	0,250	0,005	2,54
2683	-465	1,11	0,274	0,005	2688	0,270	0,005	1,63
2744	-418	1,11	0,285	0,005	2740	0,289	0,005	1,65
2781	-521	1,11	0,299	0,005	2792	0,283	0,005	5,52
2809	-581	1,11	0,307	0,006	2818	0,293	0,005	5,02
2837	-837	1,11	0,303	0,006	2844	0,289	0,005	4,74
1462	-1553	1,11	0,190	0,003	1700	0,161	0,003	18,31
2479	-1351	1,11	0,193	0,004	2480	0,193	0,004	0,24
2638	-815	1,11	0,224	0,004	2625	0,232	0,004	3,35
2718	-745	1,11	0,244	0,004	2712	0,249	0,005	2,11
2776	-986	1,11	0,249	0,005	2766	0,260	0,005	4,22
2810	-791	1,11	0,258	0,005	2818	0,248	0,005	4,23
2829	-516	1,11	0,274	0,005	2838	0,260	0,005	5,33
2851	-654	1,11	0,276	0,005	2850	0,278	0,005	0,97

Tabellarische Auswertung zu  $l_{\text{Expansion}}$  bei  $Q_{\text{Drift}}: 400 \text{ mL/min}$ 

$t_{A \cap B}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$
[ $\mu\text{s}$ ]	[ $\mu\text{J}$ ]		[ $10^{-4}$ ]	[w.E.]	[w.E.]		[V]	
100	125	20	-138,40	39,10	6,7E-3	2,9E-3	-1,89	40,26
300			-12,20	1,97	820,7E-9	563,0E-9	-0,32	2,37
500			-10,10	1,82	28,8E-9	32,3E-9	-0,24	2,24
700			-6,70	0,96	135,1E-12	164,6E-12	-0,17	1,23
900			-4,51	0,47	137,1E-15	148,3E-15	-0,12	0,57
1100			-5,45	0,48	2,3E-12	2,2E-12	-0,14	0,65
1300			-5,21	0,56	629,6E-15	837,1E-15	-0,14	0,81
1500			-1,98	0,32	3,8E-24	12,0E-24	-0,06	0,42
100	90	20	-136,30	42,60	6,2E-3	3,1E-3	-1,85	43,77
300			-23,40	5,21	10,1E-6	9,4E-6	-0,43	5,74
500			-11,10	2,17	27,4E-9	35,7E-9	-0,24	2,57
700			-12,60	2,33	15,1E-9	22,2E-9	-0,24	2,72
900			-8,02	0,88	38,8E-12	45,6E-12	-0,16	1,04
1100			-5,39	0,97	90,3E-15	207,1E-15	-0,12	1,17
1300			-4,94	1,17	7,3E-15	24,8E-15	-0,11	1,43
1500			-7,01	2,54	109,6E-15	610,8E-15	-0,13	2,91
100	65	10	-68,90	18,60	2,0E-3	933,6E-6	-1,16	20,31
300			-25,80	5,76	9,5E-6	9,5E-6	-0,43	5,98
500			-21,90	5,84	1,3E-6	2,1E-6	-0,35	6,39
700			-6,66	1,28	21,0E-12	40,3E-12	-0,16	1,58
900			-7,26	1,91	32,2E-12	86,2E-12	-0,16	2,34
1100			-5,34	1,46	197,1E-15	668,8E-15	-0,13	1,86
1300			-6,12	0,72	90,5E-15	162,4E-15	-0,12	0,93
1500			-7,79	2,06	1,8E-12	7,0E-12	-0,14	2,57

$x_0$	$\pm$	$K_0$	$l_{\text{Exp.,Graph}}$	$\pm$	$U_{\text{low}}$	$l_{\text{Exp.,Exper.}}$	$\pm$	$\Delta l_{\text{Exp.}}$
V		$\text{cm}^2/\text{V s}$	cm		V	cm		%
1372	-1640	1,13	0,204	0,004				
2312	-441	1,13	0,259	0,005	2310	0,259	0,005	0,28
2556	-552	1,13	0,278	0,005	2560	0,276	0,005	0,99
2668	-425	1,13	0,291	0,005	2670	0,289	0,005	0,52
2731	-272	1,13	0,303	0,006	2740	0,293	0,005	3,31
2750	-276	1,13	0,345	0,006	2766	0,322	0,006	7,05
2778	-361	1,13	0,361	0,007	2808	0,313	0,006	15,63
2822	-396	1,13	0,335	0,006	2832	0,316	0,006	6,12
1453	-1829	1,11	0,192	0,004				
2348	-810	1,11	0,242	0,004	2310	0,256	0,005	5,49
2569	-635	1,11	0,267	0,005	2540	0,285	0,005	6,20
2685	-701	1,11	0,273	0,005	2692	0,267	0,005	2,38
2743	-384	1,11	0,287	0,005	2750	0,279	0,005	2,95
2778	-568	1,11	0,302	0,006	2784	0,294	0,005	2,77
2805	-764	1,11	0,314	0,006	2811	0,304	0,006	3,23
2835	-1402	1,11	0,306	0,006	2844	0,290	0,005	5,62
1459	-1122	1,11	0,191	0,003				
2390	-855	1,11	0,226	0,004	2350	0,241	0,004	6,20
2615	-1131	1,11	0,238	0,004	2610	0,241	0,004	1,26
2697	-602	1,11	0,262	0,005	2688	0,270	0,005	3,01
2749	-873	1,11	0,280	0,005	2750	0,278	0,005	0,56
2785	-874	1,11	0,293	0,005	2792	0,283	0,005	3,59
2817	-448	1,11	0,295	0,005	2818	0,293	0,005	0,72
2837	-1095	1,11	0,303	0,006	2844	0,289	0,005	4,78

E.2.  $l_{\text{Expansion}}$ E. *IMS5000*-Spektren und Auswertungen

$t_{A \cap B}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$
[ $\mu\text{s}$ ]	[ $\mu\text{J}$ ]		[ $10^{-4}$ ]	[w.E.]	[w.E.]		[V]	
100	160	20	-188,40	78,60	10,6E-3	6,3E-3	-2,41	78,74
300			-32,60	6,32	43,6E-6	30,5E-6	-0,54	6,45
500			-13,40	2,03	92,5E-9	84,2E-9	-0,27	2,16
700			-10,10	1,47	2,7E-9	3,1E-9	-0,21	1,65
900			-10,20	1,90	1,0E-9	1,8E-9	-0,20	2,18
1100			-8,17	1,28	31,3E-12	55,9E-12	-0,16	1,56
1300			-5,65	3,31	2,9E-12	20,9E-12	-0,15	5,14
1500			-5,51	2,59	808,1E-15	5,2E-12	-0,14	4,11
100	230	30	-180,50	65,60	9,9E-3	5,3E-3	-2,43	69,77
300			-32,00	6,39	31,2E-6	24,1E-6	-0,51	6,48
500			-11,20	2,35	13,7E-9	18,8E-9	-0,23	2,41
700			-11,50	2,59	2,3E-9	4,4E-9	-0,21	2,61
900			-7,28	2,42	30,6E-12	116,1E-12	-0,16	3,28
1100			-6,06	1,49	2,5E-12	7,6E-12	-0,14	2,11
1300			-6,22	2,18	58,8E-15	314,3E-15	-0,12	2,66
1500			-8,09	2,29	13,7E-12	53,1E-12	-0,16	3,17

**E. IMS5000-Spektren und Auswertungen**

**E.2.  $l_{\text{Expansion}}$**

$x_0$	$\pm$	$K_0$	$l_{\text{Exp.,Graph}}$	$\pm$	$U_{\text{low}}$	$l_{\text{Exp.,Exper.}}$	$\pm$	$\Delta l_{\text{Exp.}}$
V		$\text{cm}^2/\text{V s}$	cm		V	cm		%
1383	-2894	1,11	0,199	0,004				
2320	-758	1,11	0,252	0,005	2300	0,259	0,005	2,85
2556	-490	1,11	0,274	0,005	2540	0,284	0,005	3,39
2666	-480	1,11	0,289	0,005	2640	0,311	0,006	7,10
2732	-673	1,11	0,297	0,005	2720	0,311	0,006	4,30
2773	-582	1,11	0,308	0,006	2766	0,317	0,006	2,93
2789	-2128	1,11	0,338	0,006	2790	0,337	0,006	0,26
2817	-1799	1,11	0,339	0,006	2818	0,337	0,006	0,59
1455	-2586	1,11	0,191	0,003				
2379	-799	1,11	0,231	0,004	2300	0,260	0,005	11,24
2587	-635	1,11	0,256	0,005	2570	0,266	0,005	3,97
2695	-773	1,11	0,264	0,005	2670	0,286	0,005	7,62
2719	-1217	1,11	0,313	0,006	2718	0,314	0,006	0,51
2768	-883	1,11	0,317	0,006	2760	0,327	0,006	3,19
2826	-1313	1,11	0,280	0,005	2804	0,316	0,006	11,43
2826	-1223	1,11	0,323	0,006	2825	0,325	0,006	0,65

Tabellarische Auswertung zu  $l_{\text{Expansion}}$  bei  $Q_{\text{Drift}}: 650 \text{ mL/min}$ 

$t_{A \cap B}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$
[ $\mu\text{s}$ ]	[ $\mu\text{J}$ ]		[ $10^{-4}$ ]	[w.E.]	[w.E.]		[V]	
100	240	30	-20,90	3,74	231,2E-6	77,7E-6	-0,70	5,79
300			-16,30	2,60	2,0E-6	1,5E-6	-0,37	3,29
500			-9,15	0,68	2,6E-9	1,5E-9	-0,21	0,81
700			-7,40	1,01	23,9E-12	33,2E-12	-0,16	1,17
900			-4,53	0,46	101,2E-18	166,5E-18	-0,10	0,52
1100			-4,34	0,65	113,2E-18	279,9E-18	-0,10	0,79
1300			-3,17	0,63	64,1E-21	239,3E-21	-0,08	0,78
1500			-2,20	0,26	48,7E-27	147,0E-27	-0,06	0,34
100	195	30	-43,40	8,63	939,3E-6	337,9E-6	-1,06	12,22
300			-15,00	2,24	1,4E-6	1,0E-6	-0,35	2,92
500			-7,70	0,82	718,8E-12	619,3E-12	-0,19	1,05
700			-6,54	0,74	10,0E-12	12,3E-12	-0,15	0,95
900			-4,96	0,46	76,9E-15	93,9E-15	-0,12	0,62
1100			-4,14	0,62	155,6E-18	397,8E-18	-0,10	0,83
1300			-2,72	0,40	2,7E-21	8,4E-21	-0,07	0,55
1500			-2,65	0,63	446,1E-24	2,3E-21	-0,07	0,86
100	130	20	-76,30	20,40	2,6E-3	1,2E-3	-1,59	31,12
300			-12,10	1,76	428,8E-9	346,2E-9	-0,31	2,65
500			-6,84	1,06	779,3E-12	1,0E-9	-0,19	1,70
700			-4,40	0,54	142,4E-15	223,2E-15	-0,13	0,84
900			-3,24	0,61	138,0E-18	415,0E-18	-0,10	0,98
1100			-3,02	0,33	1,2E-18	2,7E-18	-0,09	0,57
1300			-3,59	0,40	4,7E-18	11,6E-18	-0,09	0,66
1500			-2,02	0,39	91,2E-27	532,3E-27	-0,06	0,67



$x_0$	$\pm$	$K_0$	$l_{\text{Exp.,Graph}}$	$\pm$	$U_{\text{low}}$	$l_{\text{Exp.,Exper.}}$	$\pm$	$\Delta l_{\text{Exp.}}$
V		$\text{cm}^2/\text{V s}$	cm		V	cm		%
1533	-486	1,07	0,175	0,003				
2447	-552	1,07	0,198	0,004	2425	0,206	0,004	3,80
2646	-237	1,07	0,211	0,004	2640	0,215	0,004	1,61
2739	-443	1,07	0,218	0,004	2730	0,225	0,004	3,24
2810	-319	1,07	0,204	0,004	2784	0,232	0,004	12,23
2822	-483	1,07	0,234	0,004	2816	0,241	0,004	3,10
2841	-589	1,07	0,246	0,005	2838	0,251	0,005	1,95
2862	-348	1,07	0,248	0,005	2862	0,247	0,005	0,25
1618	-778	1,08	0,165	0,003	1550	0,173	0,003	4,72
2451	-507	1,08	0,197	0,004	2425	0,206	0,004	4,45
2647	-331	1,08	0,211	0,004	2640	0,215	0,004	1,92
2737	-375	1,08	0,220	0,004	2730	0,226	0,004	2,77
2784	-302	1,08	0,232	0,004	2775	0,242	0,004	4,00
2821	-506	1,08	0,235	0,004	2816	0,242	0,004	2,88
2843	-449	1,08	0,244	0,004	2838	0,252	0,005	2,84
2860	-738	1,08	0,251	0,005	2862	0,247	0,005	1,54
1723	-1514	1,07	0,152	0,003	1550	0,173	0,003	11,94
2485	-508	1,07	0,184	0,003	2475	0,188	0,003	1,91
2668	-523	1,07	0,198	0,004	2655	0,206	0,004	3,78
2756	-397	1,07	0,204	0,004	2750	0,209	0,004	2,31
2801	-593	1,07	0,213	0,004	2792	0,223	0,004	4,40
2833	-397	1,07	0,219	0,004	2832	0,220	0,004	0,63
2857	-441	1,07	0,222	0,004	2856	0,223	0,004	0,66
2873	-683	1,07	0,227	0,004	2868	0,236	0,004	3,66

$t_{A \cap B}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$
[ $\mu\text{s}$ ]	[ $\mu\text{J}$ ]		[ $10^{-4}$ ]	[w.E.]	[w.E.]		[V]	
100	85	15	-26,70	5,72	340,4E-6	148,6E-6	-0,82	9,71
300			-8,86	1,66	64,8E-9	71,5E-9	-0,26	2,58
500			-3,87	0,76	1,8E-12	3,4E-12	-0,14	1,27
700			-3,45	0,90	6,9E-15	23,4E-15	-0,11	1,45
900			-2,16	0,51	406,7E-21	1,5E-18	-0,08	0,86
1100			-2,66	0,54	533,8E-21	2,2E-18	-0,08	0,99
1300			-6,07	2,12	6,1E-12	31,6E-12	-0,16	4,11
1500								
100	65	10	-8,35	3,57	4,3E-6	4,9E-6	-0,37	5,82
300			-16,60	8,47	546,5E-9	1,8E-6	-0,32	11,30
500			-7,77	3,69	155,9E-12	769,0E-12	-0,18	5,15
700			-3,69	0,76	87,3E-18	318,3E-18	-0,10	1,14
900			-2,93	1,17	5,2E-21	43,9E-21	-0,07	1,55
1100								
1300								
1500								

**E. IMS5000-Spektren und Auswertungen**

**E.2.  $l_{\text{Expansion}}$**

$x_0$	$\pm$	$K_0$	$l_{\text{Exp.,Graph}}$	$\pm$	$U_{\text{low}}$	$l_{\text{Exp.,Exper.}}$	$\pm$	$\Delta l_{\text{Exp.}}$
V		cm <sup>2</sup> /V s	cm		V	cm		%
1696	-736	1,07	0,155	0,003	1650	0,161	0,003	3,39
2498	-584	1,07	0,179	0,003	2480	0,186	0,003	3,50
2672	-538	1,07	0,195	0,004	2655	0,205	0,004	4,87
2764	-767	1,07	0,197	0,004	2765	0,196	0,004	0,59
2802	-621	1,07	0,211	0,004	2800	0,214	0,004	1,20
2838	-702	1,07	0,212	0,004	2835	0,216	0,004	1,80
2856	-1620	1,07	0,223	0,004	2856	0,223	0,004	0,00
		1,07			2875	0,223	0,004	
1954	-895	1,07	0,125	0,002	1950	0,125	0,002	0,34
2595	-2136	1,07	0,145	0,003	2580	0,150	0,003	3,59
2727	-1750	1,07	0,163	0,003	2710	0,173	0,003	5,96
2796	-703	1,07	0,170	0,003	2793	0,173	0,003	1,55
2833	-1253	1,07	0,179	0,003	2832	0,180	0,003	0,81
		1,07			2856	0,189	0,003	
		1,07			2870	0,202	0,004	
		1,07			2885	0,206	0,004	

Tabellarische Auswertung zu  $l_{\text{Expansion}}$  bei  $Q_{\text{Drift}}: 950 \text{ mL/min}$ 

$t_{A \cap B}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$
[ $\mu\text{s}$ ]	[ $\mu\text{J}$ ]		[ $10^{-4}$ ]	[w.E.]	[w.E.]		[V]	
100	240	30	-52,80	11,40	1,4E-3	521,2E-6	-1,13	14,31
300			-14,80	2,60	766,9E-9	615,6E-9	-0,32	2,75
500			-8,05	1,32	345,0E-12	413,5E-12	-0,18	1,30
700			-5,67	0,95	373,6E-15	626,0E-15	-0,13	0,94
900			-5,50	0,97	48,3E-15	105,6E-15	-0,12	1,05
1100			-3,03	0,43	2,1E-18	4,6E-18	-0,09	0,54
1300			-3,73	0,79	7,1E-18	26,2E-18	-0,09	1,00
1500			-2,61	0,47	368,8E-24	1,4E-21	-0,07	0,63
100	195	30	-49,80	11,00	1,1E-3	433,4E-6	-0,99	12,51
300			-11,70	1,65	292,2E-9	187,1E-9	-0,29	1,81
500			-7,27	0,94	360,9E-12	341,6E-12	-0,18	1,04
700			-4,61	0,53	198,1E-15	220,9E-15	-0,13	0,60
900			-4,41	0,82	13,6E-15	31,5E-15	-0,11	1,02
1100			-3,64	0,43	87,1E-18	158,7E-18	-0,10	0,57
1300			-2,98	0,55	875,4E-21	2,7E-18	-0,08	0,73
1500			-5,03	0,61	2,9E-15	6,2E-15	-0,11	0,88
100	125	20	-66,80	17,80	1,8E-3	881,8E-6	-1,21	21,57
300			-22,90	5,19	5,2E-6	5,6E-6	-0,40	5,65
500			-13,40	3,12	21,9E-9	38,6E-9	-0,24	3,37
700			-7,03	0,87	3,5E-12	4,8E-12	-0,14	0,93
900			-4,36	0,80	3,8E-15	9,0E-15	-0,11	0,94
1100			-1,69	0,53	698,2E-24	3,1E-21	-0,07	0,72
1300			-2,25	0,66	423,3E-24	2,3E-21	-0,07	0,89
1500								

$x_0$	$\pm$	$K_0$	$l_{\text{Exp.,Graph}}$	$\pm$	$U_{\text{low}}$	$l_{\text{Exp.,Exper.}}$	$\pm$	$\Delta l_{\text{Exp.}}$
V		$\text{cm}^2/\text{V s}$	cm		V	cm		%
1479	-844	1,08	0,182	0,003				
2420	-521	1,08	0,208	0,004	2375	0,224	0,004	7,14
2629	-435	1,08	0,222	0,004	2610	0,233	0,004	4,82
2722	-435	1,08	0,233	0,004	2710	0,243	0,004	4,16
2775	-527	1,08	0,243	0,004	2766	0,252	0,005	3,69
2802	-376	1,08	0,261	0,005	2800	0,263	0,005	0,96
2832	-666	1,08	0,262	0,005	2832	0,261	0,005	0,19
2848	-538	1,08	0,272	0,005	2850	0,269	0,005	1,07
1492	-795	1,06	0,177	0,003				
2393	-376	1,06	0,214	0,004	2375	0,220	0,004	2,88
2615	-345	1,06	0,226	0,004	2595	0,238	0,004	4,88
2709	-283	1,06	0,240	0,004	2710	0,238	0,004	0,51
2765	-532	1,06	0,248	0,005	2757	0,257	0,005	3,47
2799	-353	1,06	0,260	0,005	2800	0,258	0,005	0,44
2822	-517	1,06	0,272	0,005	2825	0,267	0,005	1,78
2846	-481	1,06	0,271	0,005	2844	0,275	0,005	1,31
1579	-1192	1,07	0,169	0,003	1500	0,178	0,003	5,25
2447	-864	1,07	0,197	0,004	2375	0,223	0,004	11,48
2647	-850	1,07	0,210	0,004	2625	0,223	0,004	5,83
2734	-389	1,07	0,221	0,004	2730	0,225	0,004	1,52
2775	-513	1,07	0,240	0,004	2775	0,241	0,004	0,19
2796	-618	1,07	0,267	0,005	2808	0,251	0,005	6,39
2829	-762	1,07	0,264	0,005	2831	0,261	0,005	1,11
					2844	0,278	0,005	

$t_{A \cap B}$	$E_{\text{Laser}}$	$\pm$	$y_0$	$\pm$	$A$	$\pm$	$t$	$\pm$
[ $\mu\text{s}$ ]	[ $\mu\text{J}$ ]		[ $10^{-4}$ ]	w.E.]	w.E.		V	
100	90	20	-81,20	20,60	2,4E-3	1,1E-3	-1,35	24,30
300			-31,90	6,01	19,9E-6	16,9E-6	-0,49	6,39
500			-16,40	4,22	110,0E-9	203,3E-9	-0,28	4,61
700			-9,09	2,91	20,1E-12	73,5E-12	-0,16	2,97
900			-4,09	0,89	629,9E-18	2,0E-15	-0,10	1,14
1100			-2,80	0,66	46,7E-21	205,8E-21	-0,08	0,90
1300			-2,49	0,65	854,9E-24	4,7E-21	-0,07	0,93
1500			-1,99	0,95	13,2E-27	153,6E-27	-0,06	1,24
100	60	10	-77,00	27,20	2,4E-3	1,5E-3	-1,41	35,72
300			-18,80	3,78	2,4E-6	2,4E-6	-0,37	4,61
500			-14,70	3,80	82,5E-9	156,4E-9	-0,27	4,58
700			-4,87	0,73	242,5E-15	420,1E-15	-0,13	0,96
900			-4,31	1,13	7,2E-15	25,4E-15	-0,11	1,50
1100			-2,27	0,55	676,4E-24	3,1E-21	-0,07	0,76
1300			-2,46	0,81	4,4E-21	32,0E-21	-0,07	1,32
1500			-2,71	1,31	7,9E-21	81,2E-21	-0,08	1,95

**E. IMS5000-Spektren und Auswertungen**

**E.2.  $l_{\text{Expansion}}$**

$x_0$	$\pm$	$K_0$	$l_{\text{Exp.,Graph}}$	$\pm$	$U_{\text{low}}$	$l_{\text{Exp.,Exper.}}$	$\pm$	$\Delta l_{\text{Exp.}}$
V		$\text{cm}^2/\text{V s}$	cm		V	cm		%
1627	-1262	1,07	0,164	0,003	1600	0,167	0,003	1,90
2471	-828	1,07	0,189	0,003	2420	0,207	0,004	8,85
2655	-1024	1,07	0,206	0,004	2625	0,223	0,004	7,93
2749	-1142	1,07	0,209	0,004	2720	0,233	0,004	10,37
2783	-662	1,07	0,232	0,004	2775	0,241	0,004	3,68
2815	-685	1,07	0,243	0,004	2813	0,245	0,004	0,98
2837	-782	1,07	0,252	0,005	2832	0,260	0,005	3,04
2859	-1311	1,07	0,253	0,005	2862	0,247	0,005	2,53
1628	-1805	1,05	0,161	0,003	1500	0,176	0,003	8,51
2463	-760	1,05	0,189	0,003	2425	0,202	0,004	6,63
2659	-1034	1,05	0,200	0,004	2640	0,211	0,004	5,24
2738	-445	1,05	0,214	0,004	2730	0,221	0,004	3,12
2786	-800	1,05	0,225	0,004	2784	0,228	0,004	1,03
2819	-648	1,05	0,233	0,004	2818	0,234	0,004	0,62
2840	-1067	1,05	0,244	0,004	2832	0,256	0,005	4,54
2858	-1553	1,05	0,249	0,005	2860	0,246	0,005	1,32





## F. Informationen zum ToF-MS

### F.1. Massenkaliertion mit BTX

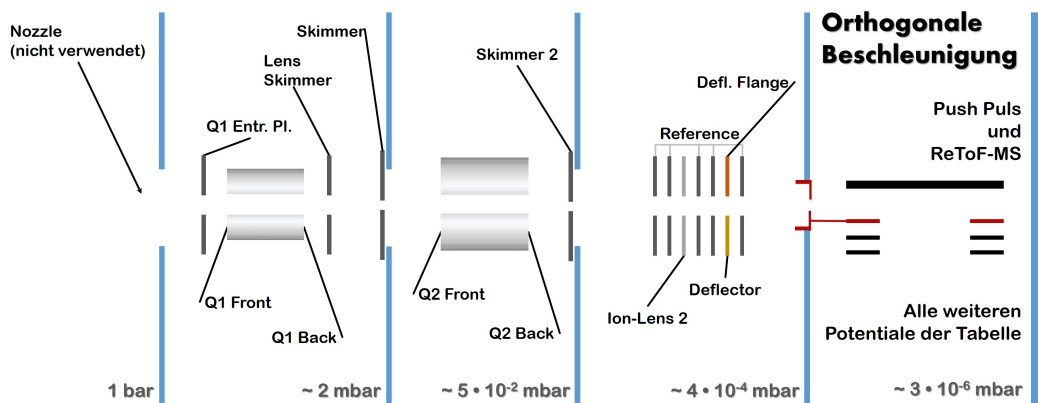
**Tabelle F.1.:** Kalibrierung der Flugzeiten zu den entsprechenden  $m/z$  nach Zuordnung am BTX-Kalibrationsspektrum.

$m/z$	$t_{\text{Masse}}$ $\mu\text{s}$
37,0290	52904,6034
55,0395	64524,0000
93,0704	83930,0000
107,0861	90021,0301
119,0815	94935,5566
183,1339	117745,0366
197,1501	122169,3000

## F.2. Spannungen und Einstellungen

**Tabelle F.2.:** Verwendeten Einstellungen der TPS zu den Messungen am APLI-IMS-ToF-MS. Die Bezeichnungen können der Abbildung F.1 entnommen werden.

Nozzle	0 V	Reference	-28 V	U+low	37 V
Q1 Entr. Pl.	20 V	Ion-Lens 2	-105 V	U+high	800 V
Q1 Front	3 V	Defl. Flange	-40 V	U-low	780 V
Q1 Back	15 V	Defletor	-41 V	U-high	60 V
Lens Skimmer	16 V			Lens	700 V
Skimmer	3 V			Drift	3000 V
				Refl. Grid	584,4 V
		RF Ampl. 1	1	Refl. Backplane	800 V
Q2 Front	-0,3 V	RF 1	5100000	Hardmirror	0 V
Q2 Back	-2,7 V	RF Ampl 2	2	Post Acc.	4200 V
Skimmer 2	-8,2	RF 2	4600000	MCP	2400 V



**Abbildung F.1.:** Bezeichnung der Potentiale des ToF-MS

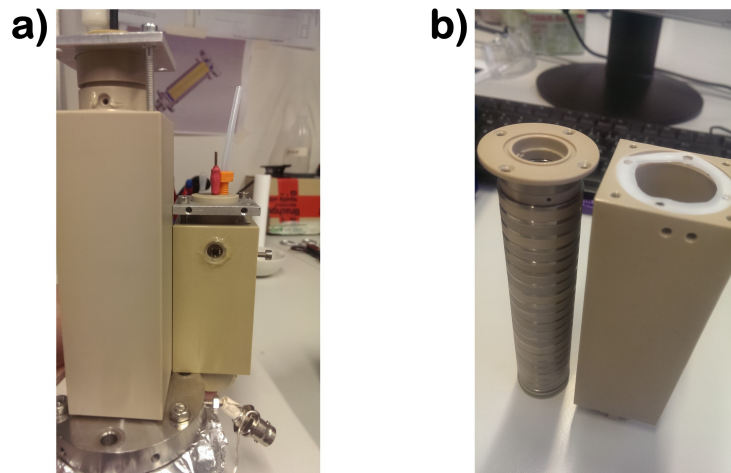




## G. Entwicklung eines neuen IMS

Konstruktion und Aufbau eines IMS, welches mit *IMS10000* bezeichnet wird, nach der Vorlage des *IMS5000* der *Dräger Safety AG & Co. KGaA* und während dieser Arbeit gefundenen Verbesserungsmöglichkeiten. Es wurde eine verlängerte Driftstrecke und ein einfacher Ionenquellenaustausch berücksichtigt. Zur Änderung der Ionisierungsmethode muss nun lediglich der Quellenbereich getauscht werden. Ein Zerlegen des kompletten Aufbaus entfällt. Abbildung G.1 a) zeigt das *IMS10000* im Vergleich zum *IMS5000*, welches in dieser Arbeit verwendet wurde, jeweils mit einer APLI-Quelle.

Folgende Abbildung G.2 bis G.4 zeigen den detaillierten Bauplan. Alle nicht gezeigten Komponenten sind vergleichbar zu dem *IMS5000* der *Dräger Safety AG & Co. KGaA*.



**Abbildung G.1.:** a) Ein Vergleich des neu entwickelten *IMS10000* zu dem in dieser Arbeit verwendeten *IMS5000*, b) Der Elektrodenstack des *IMS10000*, der in dem Korpus fixiert wird.

## G. Entwicklung eines neuen IMS

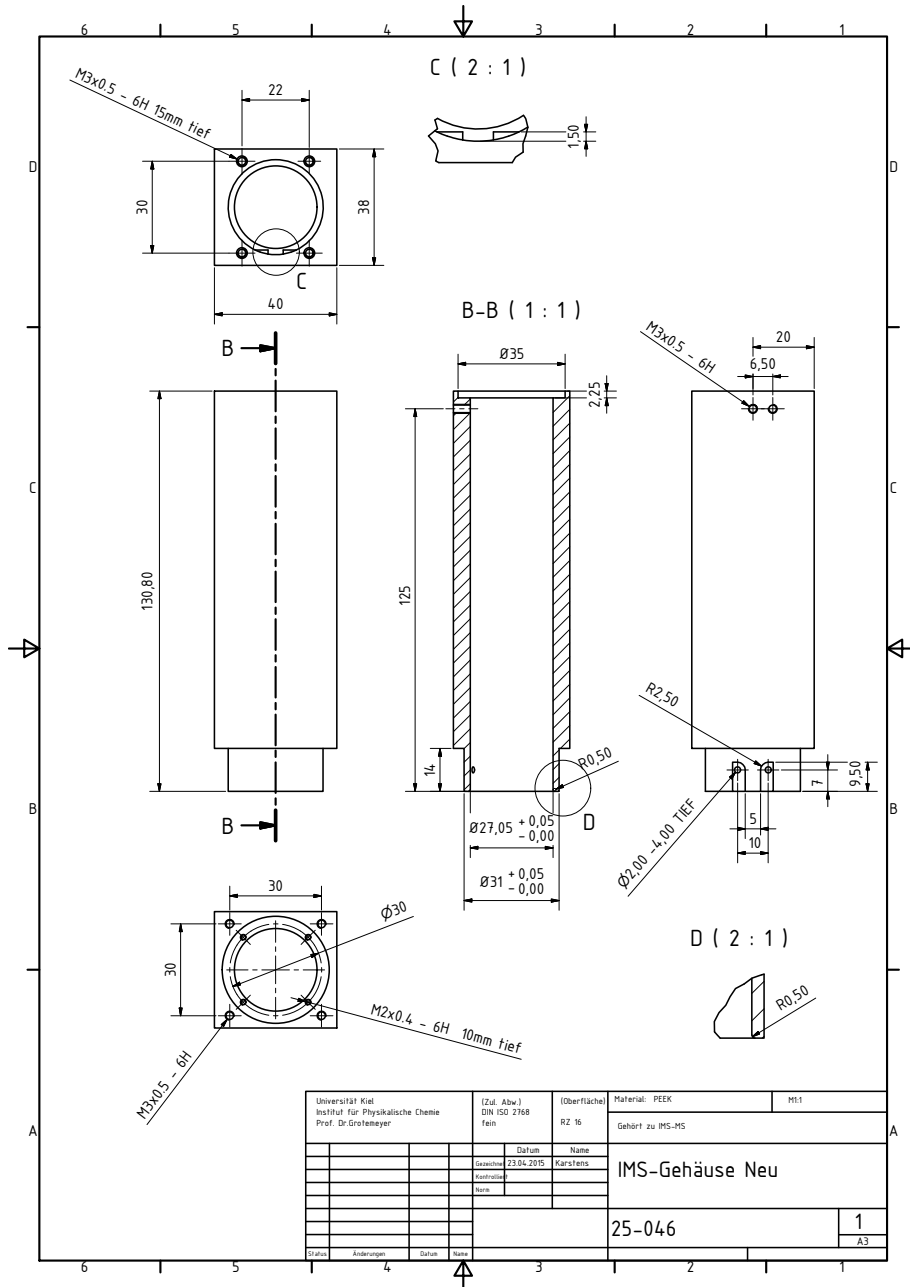


Abbildung G.2.: Korpus des *IMS10000* zur Aufnahme der Elektroden und einer separaten Befestigung der Ionenquelle.



G. Entwicklung eines neuen IMS

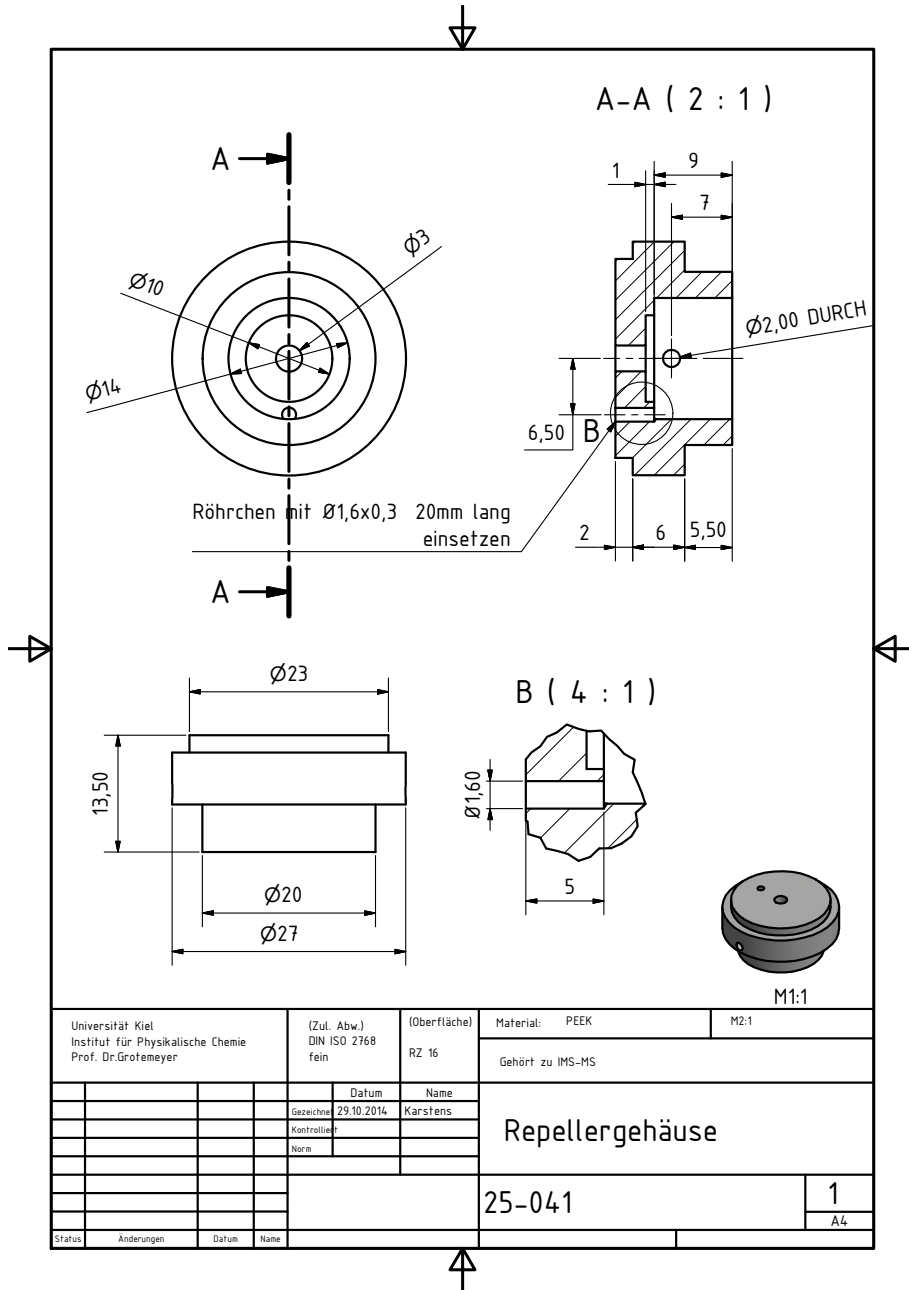


Abbildung G.4.: Rohling einer Ionenquelle für das *IMS10000*. Hier bereits mit Durchbrüchen für eine APLI und entsprechender Pusher-Aufnahme.



# Erklärung der Urheberschaft

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form in keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

Unterschrift