

Institut für Physikalische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

Massenspektrometrische Untersuchungen
und Simulationen zur
Verbesserung des Auflösungsvermögens
und der Weiterentwicklung
einer *Cassini*-Ionenfalle

Dissertation

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

vorgelegt von
Björn Raupers

Kiel, 2021

Erster Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Andres Tholey

Tag der mündlichen Prüfung: 20.01.2021

Zum Druck genehmigt: 20.01.2021

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan

If you base medicine on science you cure
people,
if you base the design of planes on science
they fly,
if you base the design of rockets on science
they reach the moon.
It works, bitches!

(Richard Dawkins)

Kurzzusammenfassung

Das Auflösungsvermögen ist eine der am häufigsten aufgeführten Kenngrößen zur qualitativen Bewertung eines Massenspektrometers. Kern dieser Arbeit ist die Steigerung des Auflösungsvermögens einer *Cassini*-Ionenfalle.

Ein bestehendes System zu verbessern setzt voraus, dass es vorher vollständig charakterisiert und verstanden worden ist. Die *Cassini*-Falle ist im Rahmen dieser Arbeit in ein so genanntes *Twin Trap*-Experiment, bestehend aus einer *Paul*-Ionenfalle und der *Cassini*-Falle, integriert. Da bis zu diesem Zeitpunkt nur wenige Arbeiten zu Ionenfallenexperimenten dieses Typs vorliegen, nimmt die Charakterisierung einen großen Teil dieser Arbeit ein.

Theoretische Berechnungen und die Entwicklung eines Computermodells, unter Verwendung von *SimIon*, *COMSOL* und *Inventor* wurden durchgeführt, um die bestehende Geometrie der *Cassini*-Falle zu simulieren. Im Anschluss kann das theoretische Signal eines beliebigen Masse-zu-Ladungs-Verhältnis berechnet werden. Dies geschah auf Basis des *Shockley-Ramo*-Theorems und *Green's* Reziprozitäts-Theorems. Mit diesen Simulationen konnte das Signal und die zugehörige Intensität, eines oder mehrerer Ionen innerhalb der *Cassini*-Falle berechnet und bewertet werden. Anschließend wurden die erhaltenen Daten genutzt, um iterativ eine optimierte Geometrie der *Cassini*-Falle zu bestimmen, die ein besseres Auflösungsvermögen besitzt. Dieses verbesserte Design wurde, aufgrund seiner Form und seiner optimalen Betriebsspannung, *High-Field-Cassini*-Falle genannt.

Die Ergebnisse all dieser Voruntersuchungen wurden genutzt, um die neue *High-Field-Cassini*-Falle erfolgreich zu fertigen und in Betrieb zu nehmen. Es wurden die ersten charakterisierenden Untersuchungen durchgeführt. Das Auflösungsvermögen dieser verbesserten Ionenfalle konnte, im Vergleich zum ursprünglichen Design, um 29,1% (bei m/z 443) gesteigert werden. Die entwickelten Computermodelle bieten die Grundlegende Möglichkeit, jede berechenbare Ionenfalle zu verbessern oder zu analysieren.

Abstract

In modern mass spectrometry ion traps are very popular. Due to their construction and the use of high performance vacuum equipment, ion traps like the *Orbitrap* or the FT-ICR-experiment yield us very highly resolved mass spectra. Besides these popular ion traps, more traps can be realized using the same mathematical expression. One of them is the *Cassinian* ion trap.

The aim of this work is to present a way of taking one of the only existing and working *Cassinian* ion traps and increasing its resolving power. To achieve this goal the capabilities and characteristics of the existing design need to be evaluated. The first part of this work presents the results of this characterization by determining the ideal setup and by giving examples for different experimental analytical problems.

After characterization the limits of this first design were quite obvious. Apparently a redesign of the *Cassinian* ion trap's geometry was necessary. For this purpose computer models using *SimIon*, *COMSOL* and *Inventor* were created. A way was developed to calculate the mass spectrum of an ionic species inside the ion trap. By using the *Shockley-Ramo* theorem and the *Green's* reciprocity theorem we computed an algorithm to calculate the induced signal inside the measuring electrodes of the ion trap. Utilizing this algorithm the resolving power of any trap geometry can be calculated. Weighting the quality of the new trap designs by their theoretical resolving power, more efficient versions of the *Cassinian* trap were determined.

Subsequently, the most promising design was manufactured. Finally, this work presents the first measurements on the new so called *High-Field-Cassinian* ion trap and its characteristics. The resolving power was increased by 29.1% (at m/z 443) with this new setup.

This presented way of redesigning and optimizing a mass spectrometer can now be adopted to improve any given mass spectrometer in the future.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. J. Grotemeyer dafür bedanken, dass er mir ermöglicht hat diese Arbeit, in seinem Arbeitskreis am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, durchzuführen. Insbesondere möchte ich ihm danken, dass er mich jedes meiner Ziele hat frei verfolgen lassen, sollten es anfänglich auch noch so fern gewirkt haben.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Frank Gunzer und Dr. Wolfgang Bäther dafür danken, dass sie mir zu einer Promotion in diesem Arbeitskreis geraten haben. Frank möchte ich zusätzlich für seine Unterstützung während meiner gesamten Arbeit und die zahllosen fachlichen und fachfremden Diskussionen danken.

Ein besonderer Dank gilt Uwe Eggers, der mich zum einen durch seine fachkundige Beratung im Bereich Elektrotechnik unterstützt hat. Zum anderen danke ich ihm aber auch dafür, dass er mit mir, trotz nicht immer vorliegender adäquater Dokumentation, die vielen anfänglichen Fehler des Experimentes ausgemerzt hat und mir immer wieder durch seine Art gezeigt hat, dass jedes Problem bewältigt werden kann, wenn die Schritte der Lösung nur klein genug gewählt werden.

Ebenfalls möchte ich mich bei Michael Karstens und Henrik Gross bedanken, die mich viel über Vakuumtechnik und ihre praktische Umsetzung gelehrt haben und mir bei körperlich schweren Arbeiten im Labor oft eine Hilfe waren.

Ich möchte mich bei der gesamten Belegschaft der Werkstatt des Institutes, für ihre Unterstützung bei der Fertigung einer Vielzahl an erfolgreichen und weniger erfolgreichen Bauteilen, bedanken. Ein besonderer Dank gilt hierbei Frank Laasch, der oft unkomplizierte Lösungen für meine komplizierten Ideen parat hatte.

Aus dem Arbeitskreis möchte ich allen Mitgliedern danken. Sie waren einer der Hauptgründe weshalb ich mich für die Promotion an diesem Institut entschieden habe. Ein besonderer Dank gilt Niklas und Volker.

Insbesondere möchte ich meiner Frau Sandra und meinem Sohn Alexander danken. Ich danke ihnen dafür, dass sie mich immer wieder aufgemuntert haben, wenn es im Labor mal wieder zu Komplikationen kam.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	XIII
Abbildungsverzeichnis.....	XVII
Tabellenverzeichnis.....	XXI
Abkürzungsverzeichnis.....	XXIII
1. Einleitung.....	27
2. Darstellung der theoretischen Grundlagen und experimentellen Prinzipien.....	29
2.1. Allgemeine Grundlagen der Massenspektrometrie.....	29
2.1.1. Das Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers.....	29
2.1.2. Ionisation.....	30
2.1.3. Analysatoren.....	32
2.1.4. Detektion.....	42
2.2. Ionenfallen als Massenanalysator.....	45
2.2.1. <i>Kingdon</i> -Ionenfallen und <i>Orbitrap</i>	45
2.2.2. Die <i>Paul</i> -Falle.....	50
2.2.3. Die <i>Cassini</i> -Falle.....	53
2.2.4. Das <i>Twin Trap</i> -Experiment.....	56
2.3. Elektrospray-Ionisation.....	64
2.4. Ionentransfer.....	68
2.5. Datenakquisition.....	69
2.5.1. <i>Broadband</i> - vs. <i>Narrowband</i> -Messungen.....	69
2.5.2. Konversion der Messdaten in <i>MATLAB</i>	74
3. Theoretische Grundlagen.....	76
3.1. Simulation von elektrischen Potentialen und Ionenflugbahnen - <i>SimIon</i> -Simulationen.....	76
3.2. Finite Elemente basierte Simulationen - <i>COMSOL</i> -Simulationen.....	78
3.3. CAD-Zeichnungen und Fertigung.....	81
4. Verwendete Chemikalien.....	84

5.	Charakterisierung des klassischen <i>Twin Trap</i> -Experimentes	86
5.1.	Charakterisierung der Parameter der <i>Paul</i> -Falle	86
5.1.1.	Verzögerte Extraktion der Ionen - <i>Ejection Delay</i>	86
5.1.2.	Implementierung neuer <i>Handshake</i> -Frequenzen	87
5.1.3.	Akkumulationszeit	90
5.1.4.	Ionenzahl in der <i>Paul</i> -Falle.....	93
5.1.5.	Isolationsexperimente	95
5.2.	Bestimmung des Einflusses der <i>Trap Door</i> -Einstellungen	96
5.2.1.	Einfluss der Einstellungen einer geschlossenen <i>Trap Door</i>	97
5.2.2.	Die geöffnete <i>Trap Door</i>	99
5.3.	Variation der Parameter der <i>Cassini</i> -Falle	101
5.3.1.	Kalibration des m/z -Signals der <i>Cassini</i> -Falle	101
5.3.2.	Bestimmung der benötigten Ionenmenge	104
5.3.3.	Einfluss des Druckes in der <i>Cassini</i> -Falle	106
5.3.4.	Einfluss der Spannung an den inneren Elektroden	107
5.3.5.	Einfluss der Transientenlänge	110
5.3.6.	Einfluss unterschiedlich großer Ionenwolken.....	113
5.3.7.	Auflösungsvermögen	114
5.3.8.	Nachweisgrenze und linearer Konzentrationsbereich.....	118
5.3.9.	Die Vermessung von Realproben	120
6.	Entwicklung einer <i>High-Field-Cassini</i> -Falle	122
6.1.	Simulation des Einflusses der Fallenlänge auf das Signal einer <i>Cassini</i> -Falle zweiter Ordnung.....	122
6.2.	Nummerische Analyse der Trajektorien in einer <i>Cassini</i> -Falle zweiter Ordnung	125
6.3.	Theoretische Optimierung der <i>Trap Door</i> -Einlassspannung	128
7.	Charakterisierung der <i>High-Field-Cassini</i> -Falle im <i>Twin Trap</i> -Experiment	130
7.1.	Qualitative Bewertung der Fertigungsgüte der <i>Trap Door</i>	130
7.2.	Variation der Spannung an den inneren Elektroden.....	131

7.3. Steigerung des Auflösungsvermögens.....	133
8. Zusammenfassung und Ausblick	136
Literaturverzeichnis.....	CXXXIX
A. Anhang	CXLVII
A.1. <i>SimIon</i> LUA-Skript zur Berechnung der klassischen <i>Cassini</i> -Falle	CXLVII
A.2. <i>MATLAB</i> -Skript zur Datenauswertung.....	CL
B. Tabellenanhang	CLXIII

Abbildungsverzeichnis

Nummer	Beschreibung	Seitenzahl
Abbildung 1	Vergleich verschiedener Ionisationsverfahren	31
Abbildung 2	ToF-MS	33
Abbildung 3	90° Magnetsektorfeldgerät	35
Abbildung 4	Quadrupol-MS	36
Abbildung 5	Stabilitätsdiagramme Quadrupol-MS	38
Abbildung 6	Lineare Quadrupol-Ionenfalle	39
Abbildung 7	Zyklotronbewegung	40
Abbildung 8	FT-ICR-MS	41
Abbildung 9	<i>Bruker Infinity-Cell</i> -Differenzverstärker	44
Abbildung 10	<i>Kingdon</i> -Ionenfalle	46
Abbildung 11	<i>Orbitrap</i>	47
Abbildung 12	<i>Paul</i> -Ionenfalle	51
Abbildung 13	Stabilitätsdiagramm <i>Paul</i> -Ionenfalle	52
Abbildung 14	Ionenbewegungen in der <i>Cassini</i> -Falle	54
Abbildung 15	Foto des gesamten <i>Twin Trap</i> -Experiments	57
Abbildung 16	Halbschnitt des TWT-Experiments	58
Abbildung 17	Das <i>Paul</i> -Fallen-Experiment in der TWT	60
Abbildung 18	Das TWT-Monitor-Experiment	61
Abbildung 19	Der <i>Handshake</i> -Puls	62
Abbildung 20	Vergrößerung des <i>Handshake</i> -Pulses	63
Abbildung 21	Funktionsprinzip der ESI-Quelle	65
Abbildung 22	Mögliche ESI-Prozesse	66
Abbildung 23	TWT-Ionenoptiken	68
Abbildung 24	IQ-Datenaufzeichnung	70
Abbildung 25	Breitbandtransient von Rhodamin B	71
Abbildung 26	Breitbandmassenspektrum Rhodamin B	71
Abbildung 27	Transient und Massenspektrum von Rhodamin B im Schmalbandmodus	72
Abbildung 28	Frequenzspektren von Rhodamin B im Schmalbandmodus	73
Abbildung 29	Das Auflösungsvermögen in Abhängigkeit von der Datenpunktanzahl	74

Abbildung 30	<i>SimIon</i> -Simulation der Ionenbewegung innerhalb der <i>Cassini</i> -Falle	77
Abbildung 31	Ionenflugbahn im vereinfachten TWT-Experiment	78
Abbildung 32	Simulierter Transient und Frequenzspektrum von Rhodamin B	80
Abbildung 33	CAD-Zeichnung der <i>Cassini</i> -Falle	81
Abbildung 34	Foto verschiedener gefertigter <i>Cassini</i> -Fallen	82
Abbildung 35	Auflösungsvermögen vs. <i>Ejection Delay</i>	87
Abbildung 36	Variation der <i>Handshake</i> -Frequenzen	88
Abbildung 37	Auflösungsvermögen vs. <i>Handshake</i> -Frequenz	88
Abbildung 38	Detaillierte Auftragung von Auflösungsvermögen vs. <i>Handshake</i> -Frequenz	89
Abbildung 39	Intensität vs. Akkumulationszeit	91
Abbildung 40	Optimierte Akkumulationszeit für verschiedenen m/z -Verhältnisse	92
Abbildung 41	Massenspektren von Natriumiodid bei verschiedenen Akkumulationszeiten	93
Abbildung 42	ICC-Wert vs. Akkumulationszeit	94
Abbildung 43	MS^n -Spektren	95
Abbildung 44	Vergrößertes MS^3 -Spektrum	96
Abbildung 45	Signalfläche vs. Spannung der geschlossenen TD	97
Abbildung 46	TDC-Timing	98
Abbildung 47	TDO-Spannung	100
Abbildung 48	TDO-Timing	101
Abbildung 49	NaI-Massenspektrum im <i>amaZon</i> und FT-ICR-MS	103
Abbildung 50	NaI-Massenspektrum im <i>amaZon</i> und <i>Cassini</i> -MS	103
Abbildung 51	Kalibrationsgerade <i>Cassini</i> -Falle	104
Abbildung 52	Signalintensität vs. Ionenanzahl	105
Abbildung 53	Einfluss des Druckes in der <i>Cassini</i> -Falle	106
Abbildung 54	Batterie vs. externe Stromquelle	108
Abbildung 55	Spannungseinfluss auf das <i>Cassini</i> -Signal	109
Abbildung 56	m/z vs. Spannung	109
Abbildung 57	Optimale Betriebsspannung der <i>Cassini</i> -Falle	110
Abbildung 58	Einfluss der Transientenlänge auf das <i>Cassini</i> -Signal	112

Abbildung 59	NaI-Massenspektrum bei verschiedenen Verschlusszeiten der <i>Trap Door</i>	113
Abbildung 60	Breitbandmassenspektren von Rhodamin B (128k bis 1M Datenpunkte)	115
Abbildung 61	Breitbandmassenspektren von Rhodamin B (1M bis 8M Datenpunkte)	116
Abbildung 62	Harmonische Signale	118
Abbildung 63	Konzentrationsarbeitsbereich der <i>Cassini</i> -Falle	119
Abbildung 64	Massenspektrum von <i>Krombacher Pils</i>	120
Abbildung 65	Simulierte x-z-Ebene der <i>Cassini</i> -Falle	123
Abbildung 66	Mittlere z-Position der Ionenwolke bei verschiedenen Fallenlängen	124
Abbildung 67	Logarithmen der einhüllenden Kurven der simulierten FID's	125
Abbildung 68	Stabilitätsdiagramm der klassischen <i>Cassini</i> -Falle	126
Abbildung 69	Stabilitätsdiagramm der neuen <i>High-Field-Cassini</i> -Falle	127
Abbildung 70	Geschwindigkeiten der Ionen innerhalb der <i>High-Field-Cassini</i> -Falle	128
Abbildung 71	Die geschlossene TD im <i>High-Field-Cassini</i> -Experiment	131
Abbildung 72	Optimalen Betriebsspannung der <i>High-Field-Cassini</i> -Falle	132
Abbildung 73	Verschiebung des m/z-Signals durch Variation der Spannung an den inneren Elektroden der <i>High-Field-Cassini</i> -Falle	133
Abbildung 74	Unkalibriertes Rhodamin B Signal, gemessen mit der neuen <i>High-Field-Cassini</i> -Falle	134
Abbildung 75	Vergleich des Auflösungsvermögens: <i>High-Field-Cassini</i> -Falle vs. <i>Cassini</i> -Falle	135

Tabellenverzeichnis

Nummer	Beschreibung	Seitenzahl
Tabelle 1	Auflistung der exakten m/z -Signale und der gemessenen Signale für diverse Natriumiodid-Cluster.	CLXIII
Tabelle 2	Auflistung aller identifizierten Signale im Massenspektrum von Bier.	CLXIV

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
B	Magnetfeldstärke
E_{el}	Elektrische Energie
E_{kin}	Kinetische Energie
F_L	Lorentzkraft
F_Z	Zentrifugalkraft
R_m	Charakteristischer Radius in der Ionenfalle
U_i	Spannung der inneren <i>Cassini</i> -Elektroden
U_{ln}	Logarithmische Komponente der Spannung einer Ionenfalle
U_o	Spannung der äußeren <i>Cassini</i> -Elektroden
U_{off}	Offset-Komponente der Spannung einer Ionenfalle
U_{quad}	Quadratische Komponente der Spannung einer Ionenfalle
d_m	Moleküldurchmesser
\bar{l}	Mittlere freie Weglänge
$\lambda_{de\ Broglie}$	<i>De Broglie</i> -Wellenlänge
ω_r	Radialer Teil der Kreisfrequenz der Ionenfalle
ω_φ	Rotationsanteil der Kreisfrequenz der Ionenfalle
ADC	Analog-zu-Digital-Wandler (<i>Analog to digital converter</i>)
APCI	<i>Atmospheric pressure chemical ionization</i>
APPI	<i>Atmospheric pressure photo ionization</i>
BB	Breitband (<i>Broadband</i>)
CAD	<i>Computer assisted design</i>
CEM	<i>Chain ejection model</i>
CRM	<i>Charge residue model</i>
DFT	Diskrete <i>Fourier</i> -Transformation
DGL	Differenzialgleichung
EI	Elektronen-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESI-LM	ESI-Lösemittel
eV	Elektronenvolt
FEM	Finite-Elemente-Methode
FFT	Schnelle <i>Fourier</i> -Transformation (<i>Fast Fourier transformation</i>)

FID	Freier Induktionszerfall (<i>Free induction decay</i>)
F_{in}	Bruchteil des logarithmischen Potentials der <i>Cassini</i> -Falle
FT	<i>Fourier</i> -Transformation
FT-ICR	<i>Fourier-transform ion cyclotron resonance</i>
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
h	<i>Planck</i> 'sches Wirkungsquantum
ICC	<i>Ion charge control</i>
ICP	<i>Inductive coupled plasma</i>
IEM	<i>Ion evaporation model</i>
LOD	Nachweisgrenze (<i>Limit of detection</i>)
m/z -Verhältnis	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
MALDI	<i>Matrix assisted laser desorption ionization</i>
MS	Massenspektrometrie / Massenspektrometer
NB	Schmalband (<i>Narrowband</i>)
R	Auflösung
RF	Radiofrequenz
SWH	Nutzband (<i>Sweep width in Hertz</i>)
TD	<i>Trap Door</i>
TDCD	<i>Trap Door close delay</i>
TDO(D)	<i>Trap Door open (delay)</i>
TFA	Trifluoressigsäure
ToF	Flugzeitmassenspektrometer (<i>Time of Flight-MS</i>)
TWT	<i>Twin Trap</i>
Λ	Bruchteil des logarithmischen <i>Cassini</i> -Potentials
Φ	Potential
Ω	Frequenz des Hochfrequenzfeldes der <i>Paul</i> -Falle
A	Konstante
B	(<i>Cassini</i> -)Konstante
L	Länge der Driftstrecke
U	Elektrisches Gleichspannungsfeld
V	Elektrisches Wechselfeld
a_i	Radius der inneren <i>Cassini</i> -Elektrode
a_o	Radius der äußeren <i>Cassini</i> -Elektrode
b	Fokuspunkt der <i>Cassini</i> -Falle

e	Elementarladung
k	<i>Boltzmann</i> -Konstante
m	Masse
p	Impuls
q	Ladung eines Ions
r	Radius
v	Geschwindigkeit
z	Ladungszahl
φ	Drehwinkel in Polarkoordinaten
ω	Kreisfrequenz

1. Einleitung

Die Massenspektrometrie ist ein etabliertes Verfahren in der modernen Routineanalytik. Seit seiner Entwicklung wurde eine Vielzahl an verschiedenen Messmethoden und Geräte entwickelt. Die Bandbreite reicht hierbei von der Elementaranalytik einer Probe bis hin zur Vermessung intakter Makromoleküle. Die Wahl des Massenspektrometers hängt hierbei stark von der Fragestellung ab. Für einen hohen Durchsatz an Proben kann zum Beispiel eine kurze Messzeit von entscheidender Bedeutung sein. Für die Aufklärung von intramolekularen Reaktionen können besonders präzise Messungen mit isotopenreinen Signalen erstrebenswert sein. Eine Kenngröße, anhand derer die meisten Massenspektrometer bewertet werden, ist ihr Auflösungsvermögen. Es definiert die Güte mit der zwei Signale noch voneinander getrennt werden können.

Eine Bauform der Massenspektrometer, die sich durch besonders hohe Auflösungsvermögen auszeichnet, sind die Ionenfallen. Der Grundstein für die Entwicklung von Ionenfallen wurde 1923 von K. H. Kingdon gelegt. Seine Arbeit wurde in den nachfolgenden Jahren weiterentwickelt bis W. Paul und seine Kollegen 1953 einen Entwurf für das erste funktionstüchtige Massenspektrometer, basierend auf diesem Design, lieferten. In den folgenden Jahren wurde das Verfahren des Fangens von Ionen immer weiter entwickelt. Hieraus taten sich die *Orbitrap* und das FT-ICR-Massenspektrometer als heutzutage am meisten genutzte Typen hervor. Beide Verfahren zeichnen sich durch ein sehr hohes Auflösungsvermögen aus, da die Ionen lange auf einer theoretisch endlosen Flugbahn gehalten werden und so über einen langen Zeitraum gemessen werden können. Die gemessenen Signale werden mit zunehmender Messzeit immer schmaler und das Grundrauschen der Messung kann durch Mittelung immer weiter reduziert werden.

Allerdings ist die *Orbitrap* nur eine spezielle Bauform einer ganzen Klasse von Ionenfallen, die sogenannten harmonisierten *Kingdon*-Ionenfallen. Zu dieser Gruppe zählt auch die *Cassini*-Falle. Eine theoretische Betrachtung zur dieser Falle wurde 2008 von C. Köster erstmals veröffentlicht. Im Jahr 2015 wurde der erste funktionierende Prototyp dieser Entwicklung präsentiert.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, einen Weg vorzustellen, wie das Auflösungsvermögen einer solchen *Cassini*-Ionenfalle systematisch verbessert werden kann. Gezeigt wird eine umfangreiche Analyse des genannten Prototyps. Es zeigte sich, dass dieser Prototyp erhebliche Limitationen besitzt, wenn das Ziel die Steigerung des Auflö-

sungsvermögens ist. Aus diesem Grund wird ein Verfahren präsentiert, wie die *Cassini*-Ionenfalle auf Basis von Computersimulationen neu designt und optimiert werden kann. Zusätzlich werden erste Messungen mit dieser neuen Ionenfalle vorgestellt und die Auflösungsvermögensverbesserung im Vergleich zur ursprünglichen *Cassini*-Falle, aber auch im Vergleich zu den Simulationen, diskutiert.

2. Darstellung der theoretischen Grundlagen und experimentellen Prinzipien

Die Messungen dieser Arbeit wurden hauptsächlich an einem Massenspektrometer durchgeführt. Bei diesem handelte es sich um ein so genanntes *Twin Trap*-Experiment, einem Hybridmassenspektrometer bestehend aus einer *Paul'schen*-Falle und einer *Cassini*-Falle. Die einzelnen Komponenten werden in den nachfolgenden Kapiteln im Detail vorgestellt. Da das Hauptaugenmerk auf der Charakterisierung und Verbesserung einer solchen *Twin Trap* liegt, sollen die nachfolgenden Kapitel zuerst eine kurze allgemeine Einführung in die Massenspektrometrie (MS) geben. Hierbei wird der Fokus auf Ionenfallenexperimenten liegen. Im Anschluss wird detailliert auf das Konzept und die Funktionsweise des *Twin Trap*-Experimentes eingegangen und die dafür zugrundeliegenden experimentellen Grundlagen genannt.

2.1. Allgemeine Grundlagen der Massenspektrometrie

Ein massenspektrometrisches Experiment gliedert sich immer in drei Teilschritte. Zuerst erfolgt die Ionisation der Analyten, dann die Analyse bzw. Trennung nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z -Verhältnis) und zuletzt die Detektion. Massenspektrometer können nach mehreren Kenngrößen unterteilt werden, da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit unter anderem darauf liegt das Auflösungsvermögen des *Twin Trap*-Experimentes zu verbessern, wird diese Kenngröße vorab näher erläutert

2.1.1. Das Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers

Das Massenauflösungsvermögen (kurz: Auflösung; R) eines Massenspektrometers beschreibt die Fähigkeit des Spektrometers zwei Signale voneinander zu trennen. Die Auflösung definiert sich als kleinster Unterschied $\Delta m/z$ zweier Signale, die an der Position m/z voneinander getrennt werden können. Dies gilt analog für die Frequenzen der Signale. [1]

$$R = \frac{m/z}{\Delta m/z} = \frac{f}{2 \cdot \Delta f} \quad (1)$$

Da die Definition der Trennung zweier Signale stark subjektiv behaftet sein kann, wurde die Auflösung für verschiedene Signalhöhen festgelegt. Die gebräuchlichsten sind die Auflösungen $R_{50\%}$ bzw. R_{FWHM} , also bei halber Höhe (FWHM, *full width at half maximum*) des Signals, und $R_{10\%}$ bei einer Höhe von 10% der Gesamthöhe. Auf die Prozentangaben wird häufig verzichtet, weswegen sich für einen allgemeinen Vergleich R_{FWHM} anbietet. Eine Auflösung von $R > 5000$ ist als hoch festgelegt worden. Alle massenspektrometrischen Methoden mit einem höheren Auflösungsvermögen werden als hochauflösend bezeichnet. [1] Eine hohe Auflösung ist insbesondere dann wichtig, wenn Moleküle mit einer großen Molekülmasse, wie Proteine, betrachtet und beispielsweise deren Fragmentierungsverhalten innerhalb eines Massenspektrometers untersucht werden soll, um Rückschlüsse über den strukturellen Aufbau der Moleküle zu erhalten.

2.1.2. Ionisation

Die Schlüsselvoraussetzung, um einen Analyten mittels MS untersuchen zu können, ist, dass das Vorhandensein einer Nettoladung im Molekül. Solange die Ladung eines Ions $z = 1$ ist, entspricht die m/z -Skala also der Molekülmasse. Höher geladenen Ionen mit $z > 1$ führen demnach zu einer Signalverschiebung bei einem Bruchteil der Molekülmasse. [1] Seit Beginn der MS sind eine Vielzahl an Ionisationsverfahren entwickelt worden, die nach ihrer Härte geordnet werden können. Die Härte ist hierbei ein Maß dafür, wie stark ein Molekül bei der Ionisation fragmentiert. Dies wird beeinflusst durch die Überschussenergie, die bei der Ionisation auf das Molekül übertragen wird und durch die Ionen-Molekül-Reaktionen, die während der Ionisation ablaufen.

Bei einem harten Verfahren finden Zerfallsreaktionen statt oder es wird viel Energie auf das Analytmolekül übertragen. Es ist auch beides gleichzeitig möglich. Dies führt oft zu einer teilweisen oder vollständigen Zersetzung des Moleküls. Das mit Abstand härteste Ionisationsverfahren ist das induktiv gekoppelte Plasma (ICP). Bei der ICP-Ionisation wird so viel Energie auf den Analyten übertragen, dass dieser in seine Elemente zerfällt. [2] Allerdings geht hierbei jegliche Strukturinformation verloren. Der Vorteil ist, dass präzise Informationen über die Elementarzusammensetzung erhalten werden.

Um möglichst intensive Molekülionensignale zu erhalten wurde eine große Zahl an weichen Ionisationsverfahren entwickelt. Bei diesen wird weniger Energie auf den Analyten übertragen, die Zahl der Zerfallsreaktionen ist geringer, die Molekülionen fragmentieren weniger oder gar nicht und die resultierenden m/z -Signale enthalten folglich mehr strukturelle Informationen. Hierfür ist jedoch notwendig einen größeren m/z -Bereich abbilden zu

können. Abbildung 1 zeigt die gängigsten weichen Ionisationsmethoden und eine Einteilung nach ihrem Einsatzbereich.

Gezeigt sind als Verfahren, die im Vakuum durchgeführt werden, die *matrix assisted laser desorption/ionization* (MALDI) und die Elektronenionisation (EI). Bei Atmosphärendruck gibt es unter anderem die Ionisationsmethoden *atmospheric pressure chemical ionisation* (APCI), die chemische Ionisation unter Atmosphärendruck, und die *atmospheric pressure photo ionisation* (APPI), die Photoionisation unter Atmosphärendruck. Beide eignen sich, wenn die Pyrolyse der Probe vernachlässigt wird, auch für flüchtigere, kleine Moleküle. Ebenfalls unter Atmosphärenbedingungen arbeitet die *Elektrospray-Ionisation* (ESI). [4] Historisch gesehen wurden zuerst die härteren Techniken entwickelt und anschließend die weicheren Verfahren wie die ESI und MALDI. [54]

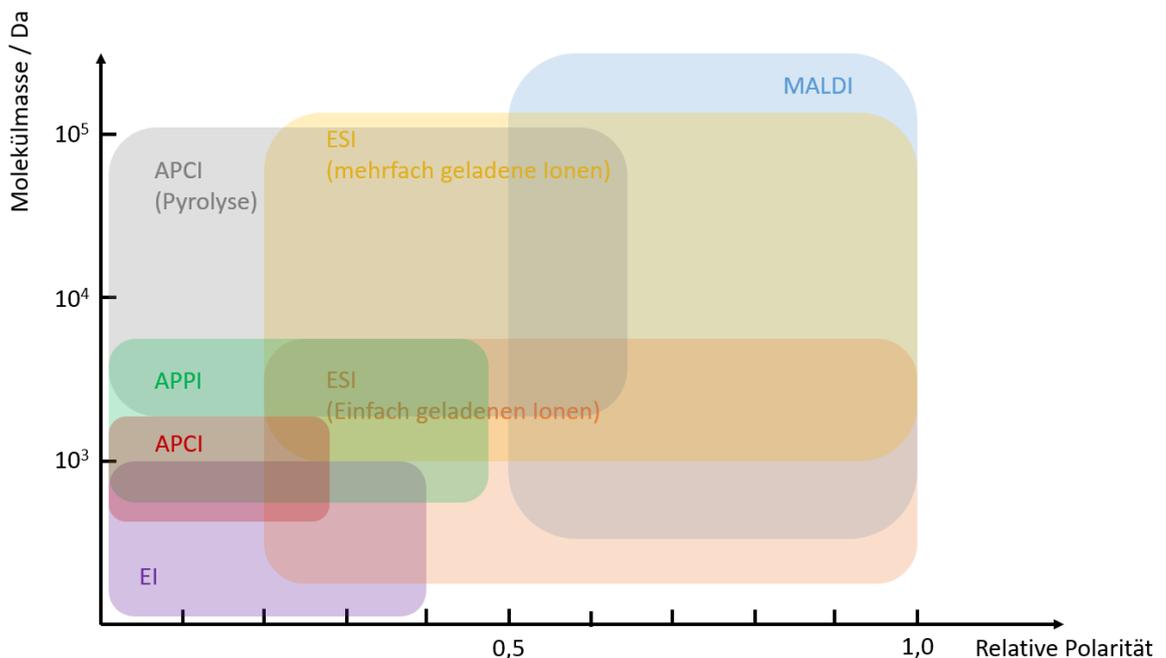


Abbildung 1: Auftragung der Molekülionenmasse gegen die relative Polarität. Gezeigt sind diverse weiche Ionisationsverfahren. Die Abbildung gibt einen Überblick über den Einsatzbereich und die Schnittmengen der einzelnen Verfahren. [In Anlehnung an [3]]

In Abbildung 1 ist ein Vergleich der vorgestellten weichen Ionisationsverfahren dargestellt. Die Verfahren sind dabei nach der relativen Polarität des Analyten geordnet. Die relative Polarität ist ein Maß dafür wie stark eine Ladungstrennung im Molekül vorliegt. Ein Wert von eins ist hierbei eine ionische Verbindung. Es ist deutlich zu erkennen, dass das ESI-Verfahren den größten Bereich abdeckt. Auf eine detaillierte Beschreibung der ESI wird an dieser Stelle verzichtet, da im Rahmen dieser Arbeit nur die ESI verwendet worden ist, und sie deshalb ausführlich in Kapitel 2.3 behandelt wird.

Bei der MALDI wird die Probe in eine Matrix eingebracht, deren Hauptaufgaben die Absorption des Laserlichtes, wobei diese ionisiert wird, und der anschließende Übertrag ihrer Ladung auf den Analyten sind. Der Analyt selber absorbiert das Laserlicht meistens nicht. Aus diesem Grund wird die MALDI für feste Proben sehr großer Molekülmasse verwendet.

Die EI basiert auf der Interaktion von Elektronen mit dem Analyten und eignet sich am besten für die Ionisation von gasförmigen oder leicht flüchtigen Proben. [4] Die Elektronen werden hierbei üblicherweise mit einer Anfangsenergie von 70 eV (Elektronenvolt) in Richtung Probe beschleunigt und interagieren dort mit dieser. Eine Energie von 70 eV wird genutzt, weil das Plateau der Ionisations-Effizienz-Kurve für die allermeisten Verbindungen bei diesem Wert liegt. [1] Gleichung (2) zeigt den mathematischen Zusammenhang zwischen der de-Broglie-Wellenlänge eines Elektrons mit der Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C, seiner Masse $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg, und dem Planck'schen Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js.

$$\lambda_{de\ Broglie} = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{m_e \cdot v_e} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot e \cdot U_b}} \quad (2)$$

Daraus ergibt sich für ein Elektron, das mit einer Spannung U_b von 70 eV beschleunigt wird, eine *de-Broglie*-Wellenlänge von 1,46 Å. Die häufigsten Kohlenstoffbindungen (C-H = 1,09 Å; C-C = 1,54 Å; C=C = 1,35 Å; C≡C = 1,21 Å; C=C_{Benzol} = 1,39 Å) [5] liegen alle in diesem Bereich.

2.1.3. Analysatoren

Für die Trennung der Ionen nach ihrem m/z -Verhältnis wurden seit Beginn der Massenspektrometrie unterschiedlichste Arten entwickelt. Diese Massenanalysatoren können grundlegend in zwei Systeme unterteilt werden.

Dies sind zum einen Systeme, bei denen die Ionen entlang einer definierten Flugstrecke aufgetrennt werden und zum anderen Fallen-Massenspektrometer. Entscheidend für die Güte eines Massenspektrometers sind eine kurze Analysezeit und ein hohes Auflösungsvermögen. Für alle Massenspektrometer gilt, da es sich um Messverfahren, die im Vakuum durchgeführt werden, handelt, dass ein geringerer Druck die Auflösung verbessert, weil die Ionen weniger Stöße mit Fremtteilchen erfahren. Die Diffusion der Ionenwolke aus Analytionen wird durch einen geringeren Druck somit geringer gehalten. Eine gute Kenngröße zur Bewertung des Druckes innerhalb eines Massenspektrometers ist die mittlere freie Weglänge \bar{l} . Diese ist definier als

$$\bar{l} = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot d_m^2} \quad (3)$$

mit der Boltzmann-Konstante k , der Temperatur T , dem Druck p und dem Moleküldurchmesser d_m . [6]

Zu ersterer Gruppe zählen Massenspektrometer wie das Flugzeitmassenspektrometer (*time of flight*, ToF), das Sektorfeldgerät oder das Quadrupolmassenspektrometer. Die zweite Gruppe setzt sich aus den Quadrupol-Ionenfallen, dem Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer und den *Kingdon*-Ionenfallen zusammen.

Alle Spektromertypen werden nachfolgend kurz beschrieben und ihre Funktionsweise erläutert. Die Vertreter der *Kingdon*-Fallen werden aufgrund ihrer Bedeutung für diese Arbeit in Kapitel 2.2 separat beschrieben.

Das Flugzeitmassenspektrometer

Das ToF ist eines der einfachsten Massenspektrometer. Es wurde 1946 [7] entwickelt und basiert auf dem Prinzip, dass Ionen nach ihren Flugzeiten getrennt werden. Ein Ion ist ein geladenes Teilchen, mit der Ladung q . Die Ladung ist das Produkt aus Ladungszahl z und Elementarladung e .

$$q = e \cdot z \quad (4)$$

Die Ionen werden in einem ToF durch eine elektrische Energie E_{el} auf eine feldfreie Flugstrecke beschleunigt und auf einem Detektor nachgewiesen. Abbildung 2 zeigt den einfachsten Aufbau eines ToF-MS.

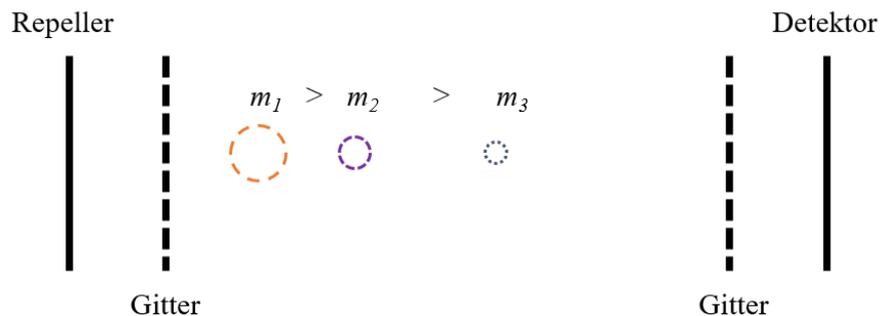


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines ToF-MS. Gezeigt ist ein Repeller, an dem ein, die Ionen abstoßendes, elektrisches Potential angelegt wird. Die Ionen (gestrichelt Kreise) mit den Massen m_1 , m_2 und m_3 trennen sich entlang der feldfreien Flugstrecke, der Strecke zwischen den Gittern, die auf Massepotential liegen, auf und treffen auf den Detektor. [In Anlehnung an [1]]

Die kinetische Energie E_{kin} , die die Ionen hierfür erhalten, entspricht der elektrischen Energie. Wie in Gleichung (5) gezeigt, können diese gleichgesetzt und nach der Geschwindigkeit v gelöst werden. [1]

$$E_{el} = q \cdot U = e \cdot z \cdot U = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = E_{kin} \quad (5)$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot z \cdot U}{m}} \quad (6)$$

Hieraus ergibt sich ein Ausdruck für die Geschwindigkeit eines Ions. Wird die Geschwindigkeit als Quotient aus Driftstrecke L und Flugzeit t ausgedrückt, so wird nach Umstellen und Auflösen Gleichung (7) erhalten. Da alle Ionen im Idealfall zur exakt selben Zeit, mit demselben Potential U gestartet werden und ihre Flugzeiten proportional zur Wurzel ihres m/z -Verhältnisses sind, trennt sich die Ionenwolke entlang der Driftstrecke auf. [1]

$$t = \sqrt{m/z \left(\frac{L^2}{2 \cdot e \cdot U} \right)} \quad (7)$$

Die Auflösung, die mit einem solchen Aufbau erzielt werden kann, liegt bei ca. $R = 500$. Um die Auflösung eines ToF's weiter zu verbessern muss die Flugstrecke verlängert werden. Eine elegante Lösung hierfür ist ein Reflektor. Dieser verlängert nicht nur die Wegstrecke, sondern gleicht zusätzlich noch eine mögliche Geschwindigkeitsdispersion, von Teilchen mit gleichen m/z -Verhältnissen, aus. Mit einem Reflektor-ToF-MS kann ein Auflösungsvermögen von ca. $R = 22\,000$ [8] erreicht werden. [1;4]

Das Sektorfeldgerät

Das Sektorfeldgerät ist eine weitere, relativ einfache, Bauweise eines Massenspektrometers. Die Auftrennung der Ionen erfolgt, indem sie durch ein hohes elektrisches Potential von mehreren Kilovolt beschleunigt werden und durch ein Magnetfeld geleitet werden. Die Lorentzkraft F_L , die dabei auf die Ionen wirkt, ist der Zentrifugalkraft F_Z entgegengerichtet. [9]

$$\vec{F}_L = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (8)$$

$$\vec{F}_Z = \frac{m \cdot \vec{v}^2}{r_m} \quad (9)$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung (8) und (9) wird ersichtlich, dass Ionen mit größeren m/z -Verhältnissen bei konstanter Magnetfeldstärke \vec{B} auf einen größeren Radius r gezwungen werden.

$$\frac{m \cdot \vec{v}^2}{r_m} = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \rightarrow r_m = \frac{m \cdot \vec{v}^2}{q \cdot \vec{B}} \quad (10)$$

Das Magnetsektorfeldgerät ist folglich ein Impulsanalysator anstelle eines Massenanalysators. Wird v in Gleichung (10) mit dem Ausdruck aus Gleichung (6) substituiert und wird nach m/z aufgelöst, so wird Gleichung (11) erhalten. Diese zeigt, dass die Flugbahn von Ionen unterschiedlicher m/z -Verhältnisses durch Variation von Magnetfeld und Beschleunigungsspannung verändert werden kann. Der schematische Aufbau eines 90° Sektorfeldes ist in Abbildung 3 gezeigt.

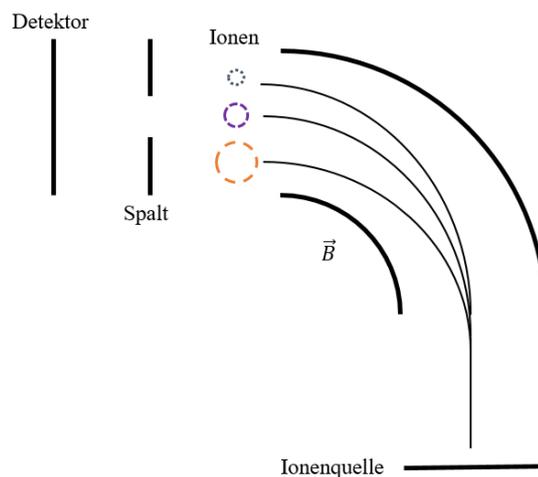


Abbildung 3: Ein 90° Magnetsektorfeldgerät. Die Ionen (gestrichelte Kreise) werden in der Quelle erzeugt und entlang ihres Fluges durch den Magneten, mit dem Feld \vec{B} , aufgetrennt. Ein Spalt wird verwendet um nur Ionen eines m/z -Verhältnisses zu detektieren. [In Anlehnung an [1]]

Unter Verwendung eines Detektorspaltes wird durch Durchstimmen des Magnetfeldes der gewünschte m/z -Bereich gescannt. [1;9]

$$\frac{m}{z} = \frac{r_m^2 \cdot e \cdot \vec{B}^2}{2 \cdot U} \quad (11)$$

Ein einfaches Sektorfeldgerät besitzt, je nach Bauform, ein Auflösungsvermögen von $R = 2000 - 7000$. [1] Durch Hinzufügen eines zusätzlichen elektrischen Sektors, eines Geschwindigkeitsfilters, können die Ionen weiter selektiert werden. Es wird das sogenannte

Doppelfokussierende-Sektorfeldgerät erhalten, das durch den zweiten Sektor ein Auflösungsvermögen von $R = 150\,000$ [10] erreichen kann. [1]

Das Quadrupolmassenspektrometer

Das letzte Massenspektrometer in dieser Reihe ist das Quadrupolmassenspektrometer. Es besteht aus vier rechteckig angeordneten Metallstäben, die als Elektroden dienen. Die Skizze eines Quadrupols ist in Abbildung 4 dargestellt.

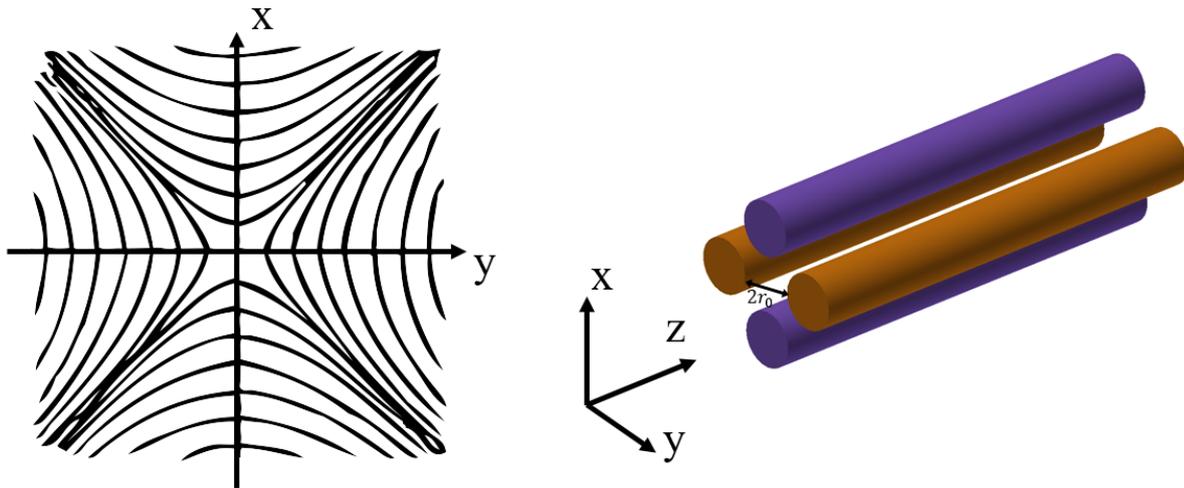


Abbildung 4: Skizze der Feldlinien (links) eines Quadrupolmassenspektrometers (rechts). Die Elektroden haben einen Abstand, der dem zweifachen ihres Radius r_0 entspricht. Die entgegengesetzt gepolten elektrischen Felder sind durch $\pm\Phi_0$ gekennzeichnet. Die Flugrichtung der Ionen ist in z-Richtung. [In Anlehnung an [11]]

An den Elektroden wird ein statisches elektrisches Feld U angelegt, das von einem Wechselfeld V im Radiofrequenzbereich (RF) mit der Kreisfrequenz ω überlagert wird. Die Felder der Elektrodenpaare sind um 180° phasenverschoben. Der Ionenstrom fließt auf zirkularen Trajektorien durch diese hindurch. Das Gesamtpotential Φ_0 wird durch Gleichung (12) beschrieben. [1;9]

$$\Phi_0 = U + V \cdot \cos(\omega t) \quad (12)$$

Ionen mit stabilen Trajektorien wandern, entlang der z-Achse, durch das Massenspektrometer hindurch und verlassen dieses am Ende wieder. Alle Ionen, die in den Quadrupol beschleunigt werden, erfahren weitere Kräfte F in x- und y-Richtung. [12,4] Entsprechend dem *Lagrange*-Formalismus $F = ma$ ergibt sich für die beiden Raumrichtungen.

$$F_x = m \frac{d^2x}{dt^2} = -q \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (13)$$

$$F_y = m \frac{d^2y}{dt^2} = -q \frac{\partial \Phi}{\partial y} \quad (14)$$

Φ ist eine Funktion von Φ_0 :

$$\Phi_{(x,y)} = \Phi_0(x^2 - y^2) = (x^2 - y^2)(U - V \cdot \cos(\omega t)) \frac{1}{r_0^2} \quad (15)$$

r_0 ist hierbei der Radius der Elektroden. Durch Differenzieren und Umstellen werden die *Paul*-Bewegungsgleichungen erhalten. [4]

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2q}{mr_0^2}(U - V \cdot \cos(\omega t)) \cdot x = 0 \quad (16)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{2q}{mr_0^2}(U - V \cdot \cos(\omega t)) \cdot y = 0 \quad (17)$$

In einem homogenen Feld würde erwartet werden, dass die Kräfte sich im zeitlichen Mittel neutralisieren. Das Quadrupolfeld ist jedoch inhomogen, da die Elektroden sich nicht überlappen. Die Folge ist, dass eine kleine mittlere Kraft verbleibt, welche die Ionen in Richtung der Elektroden zieht. [13] Ein Ion besitzt eine stabile Trajektorie, wenn seine x - und y -Werte niemals r_0 einnehmen und sie somit nicht mit den Elektroden kollidieren.

1866 stellte der Physiker Émile Léonard Mathieu erstmals die nachfolgende Differentialgleichung auf und nutzte sie, um die Ausbreitung von Wellen in Membranen zu beschreiben. [4]

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cdot \cos(2\xi))u = 0 \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{\omega t}{2} \quad \text{bzw.} \quad \xi^2 = \frac{\omega^2 t^2}{4} \quad (18)$$

Durch den Vergleich von Formel (16) und (17) mit Formel (18) ergeben sich Terme für a_u und q_u mit u als Variable für die Raumrichtung. [1] Diese lauten:

$$a_x = -a_y = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2} \quad \text{und} \quad q_x = -q_y = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2} \quad (19)$$

Werden U , V und ω konstant gehalten, so können Ionen auf einer stabilen Trajektorie den Quadrupol passieren. Wie stabil ein Ion den Quadrupol passiert, ist abhängig von seinem

m/z -Verhältnis sowie von V und dem Verhältnis von U zu V ab. Wird a_u gegen q_u in einem Diagramm aufgetragen (vgl. Abbildung 5), so wird ein Stabilitätsdiagramm erhalten. [1]

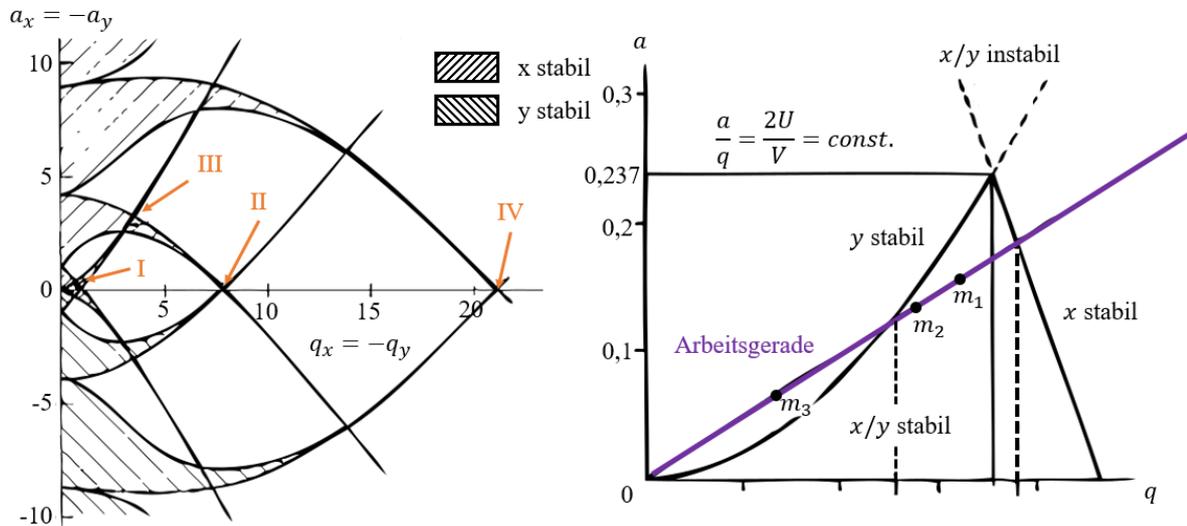


Abbildung 5: Stabilitätsdiagramm (links) eines linearen Quadrupolmassenspektrometers. Gezeigt sind die Stabilitätsregionen für x - und y -Bewegungen. Die Schnittflächen (I - IV) beider Regionen markieren die Stabilitätsregionen. Der Bereich I ist vergrößert dargestellt (rechts). Die Arbeitsgerade repräsentiert alle m/z -Werte ($m_1 < m_2$), die bei konstanten Geräteeinstellungen, stabile Trajektorien besitzen. [In Anlehnung an [14]]

Wird beispielsweise U relativ zu V verringert, so kann eine zunehmend größerer m/z -Bereich den Analysator passieren. Durch ein entgegengesetztes Vorgehen wird eine höhere Auflösung erreicht, da weniger Teilchen gleichzeitig den Quadrupol passieren. Werden nun U und V durchgestimmt und dabei U/V konstant gehalten, so können mit steigender Spannung immer höhere m/z -Verhältnisse zum Detektor weitergeleitet werden. Die maximale Auflösung eines linearen Quadrupols liegt bei $R = 2000$. [1,15]

Das Quadrupolmassenspektrometer ist nur der einfachste Fall eines Multipolmassenspektrometers. Jede gerade Anzahl an symmetrisch angeordneten Metallstäben kann als Multipol eingesetzt werden. Vorteil dieses Typs ist die gute Verträglichkeit mit einer großen Zahl an Ionen. Aufgrund ihrer einfachen Bauweise und ihrer Funktionsweise, werden Multipole in modernen Geräten oft als Vorfilter innerhalb der Transferoptiken eines Ionenfallenspektrometers verwendet. Hierzu wird U auf einen Wert von 0 gesetzt und das Massenspektrometer nur im RF-Modus betrieben. [1] Es fungiert so als Bandpassfilter über einen weiten m/z -Bereich, wie auch in dieser Arbeit. Allerdings wird in dem in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Aufbau ein Oktopol als Transmissionszelle verwendet.

Quadrupol-Ionenfallen

Wie in Abbildung 4 ersichtlich ist, handelt es sich bei den in einem Quadrupol verwendeten Stäben nicht zwangsweise um perfekte Zylinder. Für die Feldlinien innerhalb der Falle ist es von Vorteil hyperbolische Flächen zu konstruieren, da die Feldlinien so weniger stark gekrümmt sind und an den Schnittflächen weicher zusammen laufen. [14] Da jedoch zylindrische Stäbe einfacher zu fertigen sind, werden in der Praxis häufig zylindrische Stäbe verwendet. Soll das Konzept hingegen erweitert und eine Quadrupol-Ionenfalle gefertigt werden, so ist ein hyperbolischer Verlauf der Elektrodenoberfläche erstrebenswert. Dies ist darin begründet, dass die Ionen bei einer Falle eine höhere Verweilzeit innerhalb des Massenspektrometers haben und somit wären die Verluste bei stärker gekrümmten Feldlinien höher. Abbildung 6 zeigt den einfachsten Fall einer linear angeordneten Quadrupol-Ionenfalle. Das Konzept des Quadrupols wird hierbei um zwei weitere Elektroden ergänzt, die Endkappen. Diese werden auf ein höheres Potential als die mittlere Region gelegt. Das Grundprinzip hierbei ist, dass das Potential ein harmonischer Potentialtopf sein soll. Für den Einlass wird eine Seite des Potentialtopfes erniedrigt. Sobald die Ionen in der Falle sind, werden die Potentiale an den Endkappen auf den gleichen Wert angehoben. Die Ionen werden so innerhalb der Falle gefangen und bei idealem Druck nahezu verlustfrei gespeichert. Aufgrund ihrer der Trajektorien, die die Ionen in der Quadrupol-Ionenfalle vollziehen, wird diese auch als linear, zweidimensionale Falle bezeichnet. [16]

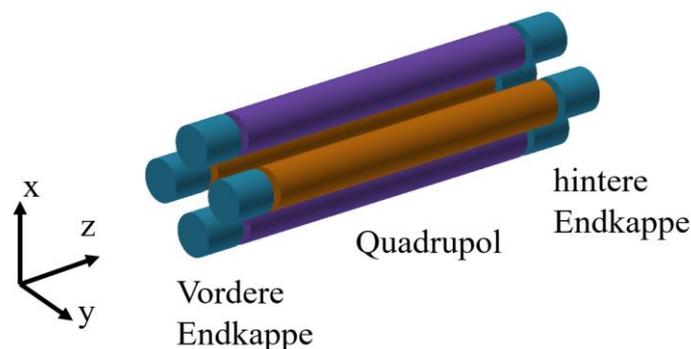


Abbildung 6: Darstellung einer linearen Quadrupol-Ionenfalle. Die Enden der Falle (hintere und vordere Endkappe) liegen auf einem höheren schaltbaren Potential der mittlere Quadrupol, wodurch die Ionen reflektiert und somit gefangen werden. [In Anlehnung an [16]]

Durch Norman Foster Ramsey, Hans Georg Dehmelt und Wolfgang Paul wurde dieser lineare Aufbau noch verbessert. An den Enden verwendeten sie, anstelle weiterer Quadrupole, hyperbolische Endkappen. Alle drei erhielten 1989 für ihre Entwicklung den Nobel-

preis für Physik. Ein hyperbolisch geformter dreidimensionaler Ionenkäfig wird umgangssprachlich seither als „Paul-Falle“ bezeichnet. Da die Paul-Falle für die hier vorliegende Arbeit von essentieller Bedeutung ist, wird auf die zugehörigen theoretischen Grundlagen, ihre Funktion und ihre Anwendung detaillierter im Abschnitt 2.2.2 eingegangen.

Fourier-Transform Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer

Eines der komplexesten massenspektrometrischen Verfahren ist das *Fourier-Transform Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer* (FT-ICR-MS). Die ICR-Technik basiert auf dem Prinzip der Lorentz-Kraft (Gleichung (8)). Die Ionen werden über Ionenoptiken gebündelt in die ICR-Zelle (Abbildung 8 (b)) entlang der z-Achse beschleunigt. Im einfachsten Fall ist eine ICR-Zelle ein Würfel. Die gegenüberliegenden Seiten dienen hierbei jeweils einer Aufgabe. Die drei Aufgaben der Plattenpaare sind das Fangen, die Anregung und die Detektion der Ionen. Um die Zelle liegt ein permanentes Ringmagnetfeld mit longitudinaler Ausrichtung in z-Richtung an. Das Magnetfeld zwingt die Ionen auf eine Kreisbahn innerhalb der Zelle (Abbildung 7). [17]

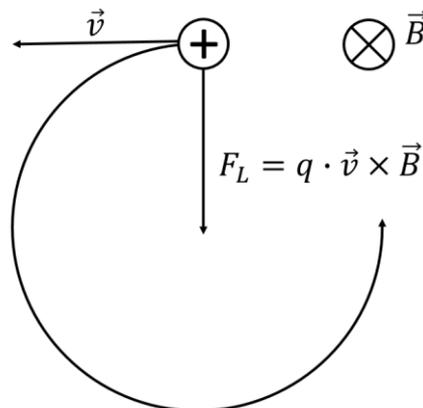


Abbildung 7: Gezeigt ist wie ein positives Ion mit der Geschwindigkeit \vec{v} in einem statischen Magnetfeld \vec{B} (senkrecht zur Papierebene) auf eine Kreisbahn gezwungen wird. Die Lorentzkraft F_L ist hierbei das Kreuzprodukt beider Größen und der Ladung q . Negativ geladenen Ionen kreisen in entgegengesetzter Richtung. [In Anlehnung an [17]]

Mathematisch kann dieser Zusammenhang hergeleitet werden, indem die Winkelbeschleunigung $\left| \frac{dv}{dt} \right| = \frac{v_{xy}^2}{r}$ und die Lorentzkraft gleichgesetzt werden.

$$\frac{m \cdot v_{xy}^2}{r} = q \cdot \vec{v}_{xy} \times \vec{B} \quad \text{mit} \quad \omega = \frac{v_{xy}}{r} \quad (20)$$

Die Kreisfrequenz ω der Partikelbewegung entlang der z-Achse ist hierbei unabhängig vom Radius, auf dem sich die Ionen bewegen. [17]

$$\omega = \frac{q \cdot \vec{B}}{m} \quad (21)$$

Die zugehörige Gleichung (21) wurde 1932 erstmals von E. O. Lawrence und S. M. Livingston aufgestellt und wird Zyklotron-Gleichung genannt. Lawrence zeigte ebenfalls, dass die Ionen mittels relativ schwacher, transversaler elektrischer Wechselfelder auf einen größeren Orbit gezwungen werden können, ohne eine Frequenzänderung zu erfahren. Die Frequenz des Feldes muss hierbei der Zyklotron-Frequenz entsprechen. Dieser Effekt kann in abgewandelter Form auch zur Beschleunigung von Ionen genutzt werden und findet in modernen Teilchenbeschleunigern Anwendung. Lawrence erhielt 1939 für seine Forschung den Nobelpreis für Physik. [18]

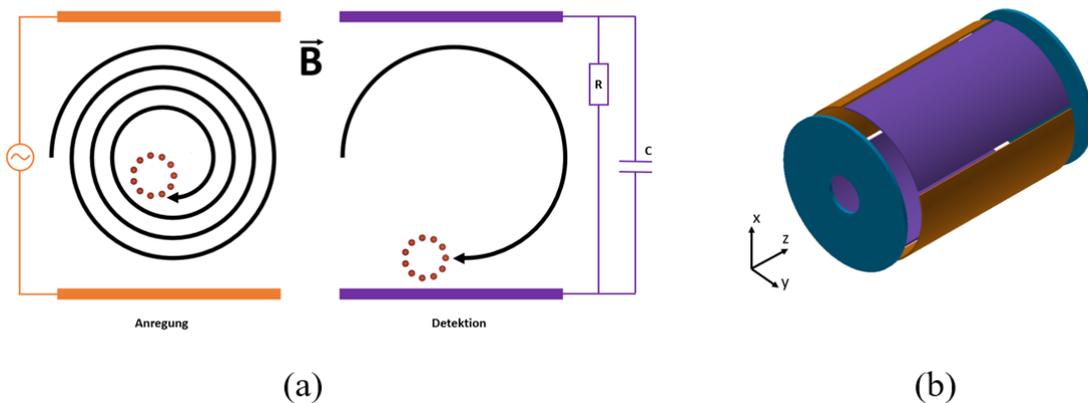


Abbildung 8: Skizze des ICR Prinzips (a). Gezeigt ist die Anregung der Ionen (links) bei der ein Ionenpaket mittels eines Elektrischen Pulses von seinem stabilen Orbit ausgelenkt wird und die Detektion bei der mittels eines Differenzverstärkers der in die Elektroden induzierte Strom gemessen wird. Schematische Darstellung der einfachsten, zylindrischen ICR-Zelle (b). Die Endplatten (blau) dienen zum Fangen der Ionen. Die konzentrisch angeordneten Außenelektroden dienen zum einen der Anregung (orange) und zum anderen der Detektion (violett). [In Anlehnung an [18]]

Wie in Abbildung 8 gezeigt, finden Anregung und Detektion der Ionen innerhalb der Zelle über unterschiedliche Plattenpaare statt. Dies ermöglicht eine Vielzahl an verschiedenen Betriebsmodi. So ist es möglich, Ionen bestimmter m/z -Verhältnisse durch gezielte Anregung aus der Zelle zu entfernen und beispielsweise den Analyten isotonenrein zu isolieren. Weiterhin können durch gezieltes Beschleunigen von Ionen Stoßexperimente innerhalb der Zelle durchgeführt werden. Es sind also MS^n Experimente innerhalb einer Zelle möglich.

Da alle Ionen zum selben Zeitpunkt in der Zelle detektiert werden, ist der resultierende Transient, der während der Relaxation der Ionen aufgezeichnet werden kann, relativ komplex. Man spricht in bei diesem Signal von einem freien Induktionszerfall (FID, *free induction decay*). Das Signal wird meistens über den in die Elektroden induzierten Strom gemessen. Es kann in Ausnahmefällen auch das Verhältnis Leistungsabsorptionstiefe gegen die Magnetfeldstärke bestimmt werden. [17] Das so aufgezeichnete Summensignal, die Summe aller gleichzeitig gemessenen m/z -Verhältnisse, kann mittels *Fourier-Transformation* (FT) in seine einzelnen Frequenzen zerlegt werden. Die Intensität nach der Transformation ist gewichtet nach der Anzahl der Spezies innerhalb der Falle.

Die ICR-Technik zeichnet sich durch ihr besonders hohes Auflösungsvermögen aus. Die Auflösung eines FT-ICR-MS ist von der Anzahl der verwendeten Detektionsplatten abhängig. Diese müssen allerdings nach aktuellem Stand der Technik in gleicher Zahl vorliegen, genauso wie die der Anregungsplatten. Ebenfalls können die Detektionszeit verlängert oder die Druckverhältnisse verbessert werden. Der Druck spielt jedoch nur bis zu einem gewissen Limit eine Rolle, da sich die Signalform bei Drücken nahe Null der Sinus-Cardinalis-Form annähert. [17] Die Auflösung des Signals ist für diesen Fall stärker von der Verbreiterung durch die *Fourier-Transformation*, als vom Druck, abhängig. Außerdem wird die Auflösung direkt durch die Stärke des Magnetfeldes beeinflusst. Ein stärkeres Magnetfeld erhöht die Auflösung. Aktuell gibt es Massenspektrometer mit bis zu 21 T starken Magnetfeldern und einem Auflösungsvermögen von 2 700 000 bei m/z 400. [19,20]

2.1.4. Detektion

In diesem Kapitel wird auf die zwei für diese Arbeit wichtigsten Arten der Detektion von Ionen eingegangen. Zuerst wird ein dynodenbasierter *Daly*-Detektor vorgestellt. Im Anschluss wird das Prinzip des Differenzverstärkers erläutert.

Der *Daly*-Detektor ist eine spezielle Bauform eines Photoelektronenvervielfachers. Diese Art der Detektion wird in der MS häufig verwendet, wenn die Ionen zur Detektion auf einen Detektor hin beschleunigt werden können. Die Ionen werden hierbei zerstört. Diese Art von Detektor findet sich häufig in ToF-MS, Quadrupol-MS, Sektorfeldgeräten oder *Paul*-Fallen. Der Differenzverstärker hingegen ist ein zerstörungsfreier Detektor, die Ionen werden durch den Detektionsprozess nicht beeinflusst. Differenzverstärker werden hauptsächlich in FT-ICR Geräten und *Orbitrap* ähnlichen MS verwendet. Das in dieser Arbeit vorgestellte *Twin Trap*-MS verwendet beide Systeme zur Beantwortung unterschiedlicher Fragestellungen.

Da es sich bei den Prinzipien dieser beiden Verfahren aber um die am häufigsten verwen-

deten in der MS handelt, wird im Rahmen dieser Arbeit auf die Vorstellung anderer Verfahren verzichtet.

***Daly*-Detektor**

Der *Daly*-Detektor ist eine spezielle Bauform eines Photoelektronenvervielfachers. Grundsätzlich besteht dieser aus drei Komponenten. Einer Aluminiumoberfläche, einem Szintillatorschirm und einem Photoelektronenvervielfacher.

Die Aluminiumoberfläche dient zum einen dazu, die restlichen Komponenten vor den auftreffenden Ionen zu schützen. Zum anderen schlagen Ionen, die mit einer Spannung von mehreren keV auf die Detektoroberfläche beschleunigt werden, Sekundärelektronen aus dieser heraus. Diese Sekundärelektronen werden durch dasselbe elektrische Feld weiter auf den Szintillator beschleunigt. Das Licht, das der phosphoreszierende Szintillatorschirm aussendet, wird anschließend von dem Photoelektronenvervielfacher detektiert. Dieser Aufbau hat einige Vorteile gegenüber einem alleine betriebenen Photoelektronenvervielfacher. Der Hauptvorteil ist, dass die beschleunigten Ionen nie direkt auf den Szintillator oder den Photoelektronenvervielfacher treffen. Dies erhöht die Lebensdauer beider Komponenten. Ein anderer Vorteil ist, dass eine hohe Nachbeschleunigung, zuzüglich der Quellspannung des MS, eine hohe Konversionsrate an der Aluminiumoberfläche zur Folge hat. Weiterhin ist die Quantenausbeute eines Elektrons, das auf den Szintillator trifft, zehnmal höher, als bei dem Auftreffen eines Ions. [21]

Der *Daly*-Detektor wird in der *Twin Trap* (vgl. Kapitel 2.2.4) verwendet, um die korrekte Funktion der Ionenoptiken der *amaZon*-Einheit sicher zu stellen. Hierzu werden die Ionen mit einem Startpotential von 150 V aus der *Paul*-Falle herausbeschleunigt. Damit die Ionen auf den Detektor treffen, werden sie mit einer Spannung von 4950 V nachbeschleunigt. Im Detail handelt es sich um einen Konversionsdynoden basierten *Daly*-Detektor mit vorgeschaltetem *ion gate*. Das *ion gate* sorgt dafür, dass Ionen, die während eines Isolations-schrittes im *amaZon* oder während eines Fragmentierungsexperimentes die *Paul*-Falle verlassen, den Detektor nicht erreichen können. Dies verlängert die Lebensdauer des Detektors, da ein Altern des Detektors durch einschlagenden Ionen verlangsamt wird. Der Alterungsprozess ist insbesondere von der Gesamtladung der auftreffenden Ionen abhängig. Vorteil eines *Daly*-Detektors ist seine hohe Sensitivität gegenüber sowohl positive als auch negative Ionen. [22]

Differenzverstärker

Der Differenzverstärker ist ein elektronisches Messprinzip, bei dem der in zwei unterschiedliche Elektroden induzierte Strom verstärkt wird. Das Grundprinzip ist in Abbildung 9 gezeigt.

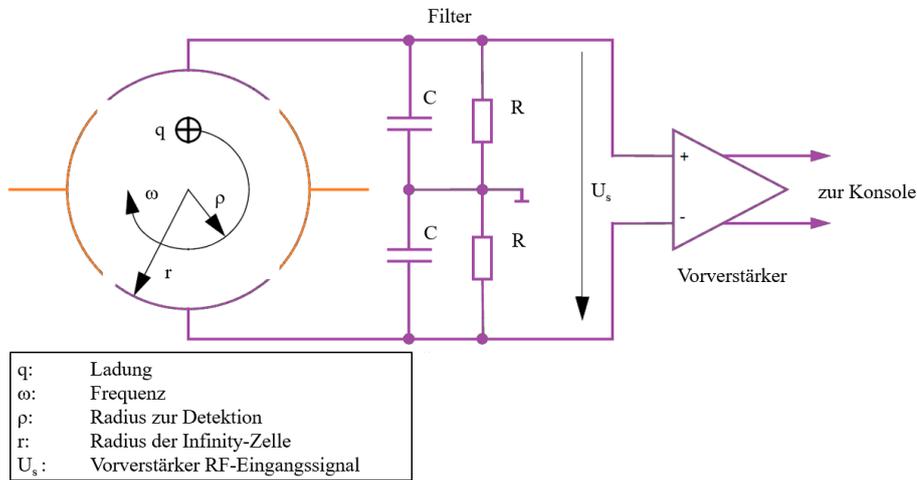


Abbildung 9: Blockdiagramm eines *Bruker Infinity-Cell*-Differenzverstärkers, entworfen für ein FT-ICR-MS. Das an den violett markierten Elektroden induzierte Differenzsignal wird vom Vorverstärker verstärkt und an die Konsole weitergegeben. Die Kondensatoren C und die Widerstände R dienen als Filter vor dem Verstärker. Dieses Prinzip ist auch auf andere Massenspektrometer übertragbar. [23]

Grundvoraussetzung für die Verwendung eines Differenzverstärkers ist das Vorliegen eines Differenzstromes. Werden Ladungen betrachtet, die sich auf einer geschlossenen Trajektorie an einer Elektrode vorbei bewegen, so induziert diese bewegte Ladung den Faraday'schen Gesetzen nach einen Strom in die Elektroden.

Das induzierte Signal kann mithilfe Shockley-Ramo-Theorems [24;25] berechnet werden. Grundlage hierfür ist *Green's* Reziprozitäts Theorem.

$$Q_A = -q \cdot V^* \quad (22)$$

$$i_A = \frac{dQ_A}{dt} = -\vec{q} \cdot \frac{\partial V^*}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} = -q \cdot \vec{E}^* \times \vec{v} \quad (23)$$

Eine Punktladung q induziert eine Ladung Q_A in einer Elektrode A . Der Abstand zur Elektrode ist \vec{r} . Das sogenannte gewichtete Potential V^* wird berechnet, indem alle übrigen Elektroden auf ein Potential von Null gesetzt werden und nur das Potential von A auf eins angehoben wird. Der induzierte Strom i_A ist proportional zur Ladungsänderung pro Zeitintervall. Da es sich bei q , \vec{E}^* und \vec{v} um Vektorgrößen handelt, kann der induzierte Strom zum Beispiel über die Geschwindigkeitsänderung der Teilchen berechnet werden. [26;27]

Für eine Ionenwolke, die sich in einer der in Kapitel 2.2 beschriebenen Ionenfallen bewegt, ist der Bildstrom die Summe der Einzelströme. Wird eine, entlang der z-Achse, oszillierende Ionenwolke aus N Ionen, mit der Frequenz ω und einer Amplitude Δz , betrachtet, so gilt für den Ionenstrom $I(t)$ als Funktion der Zeit t folgende Proportionalität. [33]

$$I(t) \approx -q \cdot N \cdot \omega \cdot \frac{\Delta z}{\lambda} \cdot \sin(\omega t) \quad (24)$$

Die Variable λ beschreibt den effektiven Abstand der Messelektroden. Es ist klar ersichtlich, dass für ein möglichst gutes Signal ein kleiner Abstand zwischen den Elektroden erstrebenswert ist.

2.2. Ionenfallen als Massenanalysator

Das in dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer ist eine Kombination aus einer Vielzahl der oben beschriebenen Verfahren mit Ausnahmen der magnetischen Trennverfahren. In den kommenden Kapiteln wird zuerst auf das grundlegende Prinzip der *Kingdon*-Ionenfallen eingegangen. Dies beinhaltet auch die *Orbitrap*, seinen aktuell berühmtesten Vertreter. Anschließend werden die in dieser Arbeit verwendeten Fallensysteme näher erläutert.

Die *Kingdon*-Ionenfalle ist das einfachste Design einer Vielzahl wesentlich komplizierter konstruierter Ionenfallen. Die häufigsten Vertreter dieser Ionenfallen sind die *Paul*-Falle, die *Orbitrap* und die *Cassini*-Falle. Alle diese Systeme werden im Folgenden näher erläutert. Die *Paul*-Falle und die *Cassini*-Falle werden in den Kapiteln 2.2.2 und 2.2.3 separat vorgestellt.

2.2.1. *Kingdon*-Ionenfallen und *Orbitrap*

Die *Kingdon*-Falle (Abbildung 10 (a)), benannt nach ihrem Erfinder K.H. Kingdon im Jahr 1923, ist vereinfacht dargestellt ein Wolframdraht (Kathode), der zentrisch in einem Rohr aus Molybdän (Anode) montiert ist. An den Enden des Rohres befinden sich zwei weitere Elektroden, die zum Fangen der Ionen dienen. Die Elektroden sind speichenförmig, im Kreis angeordnet und bestehen aus Wolframdraht. Im Rahmen seiner Arbeit zeigt Kingdon, wie es durch Anlegen einer positiven Spannung an die Endelektroden und an das äußere Rohr möglich ist, die Raumladung um die zentrale, beheizte Kathode, zu neutralisieren. [28] Die *Kingdon*-Falle verwendet nur statische Potentiale. Das resultierende elektrische Feld hat einen logarithmischen Charakter und folgt der in Gleichung (25) gezeigten Beziehung, dargestellt in Polarkoordinaten.

$$\Phi = A \cdot \ln(r) + B \quad (25)$$

Hierbei ist r die radiale Komponente und A und B sind Konstanten, die von den Abmessungen der Falle und den Spannungen abhängig sind. Für einfach geladene Ionen ist eine Speicherung von wenigen Sekunden möglich. [29] Wenn U_{off} die Spannung der inneren Elektrode ist und die Spannung der Außenelektrode $U_{ln} + U_{off}$ und definiert wird, dass $2r_i$ dem Durchmesser der inneren Elektrode entsprechen soll und $2r_o$ dem Durchmesser des Rohres, so wird für das Potential der Ausdruck [30]

$$\Phi(r) = \frac{\ln \frac{r}{r_i}}{R_{ln}} \cdot U_{ln} + U_{off} \quad (26)$$

erhalten. Mit der Vereinfachung $R_{ln} = \ln(\frac{r_o}{r_i})$ und durch Quotientenvergleich wird ersichtlich was, die Konstanten A und B sind.

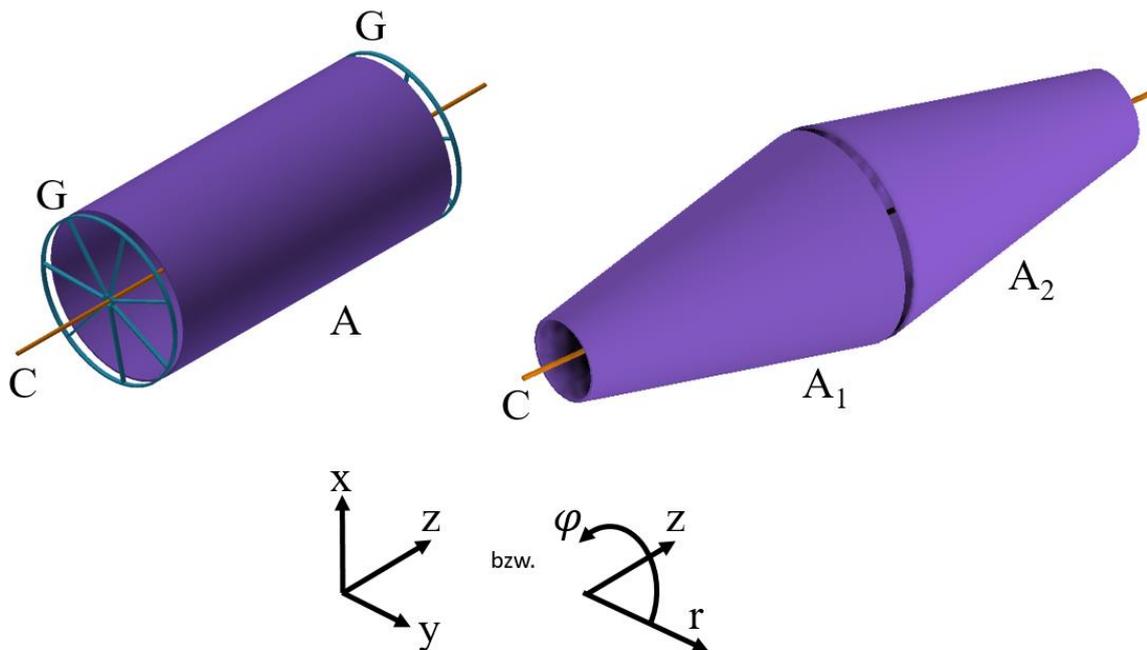


Abbildung 10: Gezeigt sind die schematischen Skizzen der *Kingdon*-Falle (a) und einer Variation der *Kingdon*-Falle nach Knight (b). Die *Kingdon*-Falle besteht aus einer inneren Elektrode C, einer äußeren Elektrode A und den Gegenelektroden/Endkappen G. Die Falle nach Knight besteht ebenfalls aus einer inneren Elektrode C. Aufgrund der abgeänderten Äußeren Elektroden A kann, beim Design nach Knight auf den Einsatz von Gegenelektroden verzichtet werden. [In Anlehnung an [28;31]]

Eine Abwandlung dieser Falle wurde 1981 von R. D. Knight vorgestellt (Abbildung 10 (b)). Durch Änderung der zylindrischen Außenelektrode war es bei diesem Design möglich, auf die Endkappen zu verzichten. Durch Anlegen einer Spannung wird bei der

Kingdon-Knight-Falle ein harmonisches, axiales Potential (Gleichung (27)) generiert. Dieses ähnelt dem Potential in einer Quadrupolfalle. [31]

$$\Phi = A(z^2 - r^2/2) \quad (27)$$

Die Variablen r und z entsprechen wieder den Polarkoordinaten und A ist weiterhin eine systemabhängige Konstante. Die Erweiterung von Knight hat zur Folge, dass das Quadrupolpotential um einen logarithmischen Term erweitert wird.

$$\Phi = A(z^2 - r^2/2 + B \cdot \ln(r)) \quad (28)$$

Die Symmetrieebene liegt in diesem Fall bei $z = 0$. A und B sind analog zu oben Größen, die vom Aufbau jeder einzelnen Falle abhängig sind. Der aus der *Kingdon*-Falle übernommene logarithmische Term beschreibt hierbei dem Fangen der Ionen auf einem Orbit um die innere Elektrode. Der Quadrupolanteil stellt das Fangen der Ionen entlang der inneren Elektrode, das heißt der z -Achse, sicher. Das axiale Potential ist harmonisch. Durch Anlegen eines Wechselfeldes an die äußeren Elektroden sollte es demnach möglich sein resonante Frequenzen der Ionen zu bestimmen. Die Bestimmung des Ionenstroms innerhalb der Falle ist jedoch nie gelungen. Knight selber schlug vor, dass möglicherweise die innere Elektrode das sich ausbildende Feld stört. [29,31]

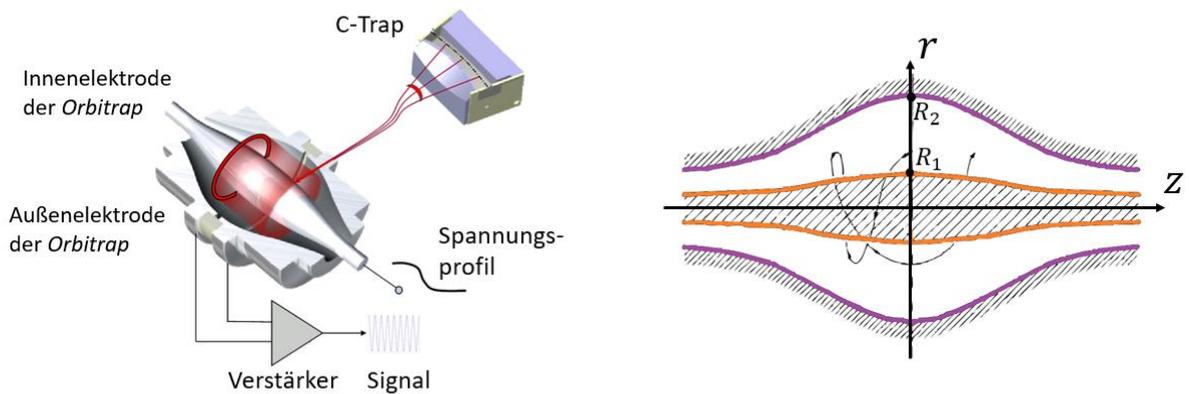


Abbildung 11: Gezeigt sind eine *Orbitrap* mit einer C-Trap (links) und die schematische Zeichnung einer *Orbitrap* (rechts). Die Ionen (rot) werden in der C-Trap gesammelt und als kohärentes Paket mit einer von der Geometrie bestimmten kinetischen Energie in die *Orbitrap* übergeben. Die Oszillation entlang der z -Achse der Falle ist als roter Zylinder dargestellt. Nach dem Einschleusen der Ionen wird das Potential an der inneren Elektrode herabgesetzt um die Oszillation einzuleiten. In der rechten Abbildung ist die Bewegung eines Ions dargestellt. R_1 ist der Radius der inneren Elektrode und R_2 der Radius der äußeren Elektrode an der breitesten Stelle. [In Anlehnung an [32;33]]

Das Problem, die Ionen für eine längere Zeit zu fangen, wurde 1999 von A. Makarov [34] durch Erfindung der in Abbildung 11 dargestellten Falle, eine sogenannte *Orbitrap*, gelöst. Die innere Elektrode ist erweitert worden und weist ein spindelförmiges Aussehen auf. Die Außenelektrode ist in eine fassähnliche Form verändert. Auf die Elektroden an den Enden der Falle kann aufgrund der speziellen Form verzichtet werden.

Wird eine Spannung zwischen der inneren Elektrode und den beiden äußeren Elektroden angelegt, so bildet sich ein vollkommen lineares Feld aus. Dies ermöglicht eine rein harmonische Ionenbewegung. Die Ionen werden über eine kleine Öffnung in einer der äußeren Elektrode, die zusätzlich mit einer Kompensationselektrode ausgestattet ist, um die kinetische Energie der Teilchen exakt regulieren zu können, in die *Orbitrap* eingeschleust. Die Ionen gelangen tangential zur inneren Elektrode, also der z -Achse, in die Falle. Im positiven Betriebsmodus wird eine Spannung von ca. -3500 V an die innere Elektrode angelegt. Diese zwingt die Ionen auf eine Trajektorie in Richtung der inneren Elektrode. Die Zentrifugalkraft beschleunigt die Ionen nach außen. Werden die Parameter für das Einfangen und Speichern korrekt gewählt, so bewegen sich die Ionen auf einer Spirale um die innere Elektrode. Die Form der äußeren Elektroden sorgt dafür, dass die Ionen entlang der z -Achse der inneren Elektrode zu oszillieren beginnen. Analog zum Detektionsmodus des in Kapitel 2.1.3 beschriebenen FT-ICR-MS, induziert diese Oszillation abwechselnd einen Strom in die beiden äußeren Elektroden. Der Stromfluss kann mittels eines Differenzverstärkers ausgelesen werden. Anschließend kann das Signal unter Anwendung einer *Fourier*-Transformation von der Zeitdomäne in eine Frequenzdomäne umgerechnet werden. [35]

Mathematisch lässt sich das Potential der *Orbitrap* durch

$$\Phi(r, z) = \frac{\ln \frac{r}{r_i}}{R_{ln}} \cdot U_{ln} + U_{off} + \frac{2 \cdot z^2 - r^2 - c^2}{R_{quad}} \cdot U_{quad} \quad (29)$$

beschreiben, [30] mit $R_{quad} = r_o^2 - r_i^2$ und $c = r_i$. Für die *Orbitrap* ist U_{off} ebenfalls das Potential der inneren Elektrode. Das Potential der äußeren Elektrode bei $z = 0$ ist gegeben durch $U_{ln} + U_{off} - U_{quad}$. Durch Betrachten des in Formel (29) eingerahmten quadratischen Potentialteils wird offensichtlich, wie sich das Potential der *Orbitrap* von dem der *Kingdon*-Falle in Gleichung (26) unterscheidet. Dieser quadratische Term ist der Grund dafür, dass die Speicherung von Ionen, im Potentialtopf der *Orbitrap* besser gelingt. Alternativ lässt sich die Geometrie einer *Orbitrap* beschreiben durch

$$z(r) = \sqrt{\frac{r^2}{2} - \frac{(R_{1,2})^2}{2} + (R_m)^2 \cdot \ln \left[\frac{R_{1,2}}{r} \right]}. \quad [33] \quad (30)$$

Hierbei sind R_1 und R_2 die maximalen Radien der entsprechenden Elektrode und R_m ist der charakteristische Radius eines jeden Ions. Die Falle ist rotationssymmetrisch um $z = 0$. Zur Berechnung der Ionen-Trajektorien ist es nötig, das Potential in Polarkoordinaten aus Gleichung (29) unter Verwendung der *Newton'schen* Bewegungsgleichungen zu lösen. Dies soll in Kapitel 2.2.3 am Beispiel der *Cassini-Falle* gezeigt werden. Wird diese jedoch für die *Orbitrap* gelöst, so werden folgende Ausdrücke erhalten. [33]

$$\frac{d^2 r}{dt^2} - r \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 = -\frac{q}{m} \frac{k}{2} \left[\frac{R_m^2}{r} - r \right] \quad (31)$$

$$\frac{d}{dt} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dt} \right) = 0 \quad (32)$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = -\frac{q}{m} \cdot k \cdot z \quad (33)$$

Aus Gleichung (31), in der m die Masse des Teilchens, q die Ladung und k die Krümmungen des Feldes ist, wird ersichtlich, wie sich der charakteristische Radius R_m , bei unterschiedlichen Werten für r , aus der radialen Komponente der Bewegung, ergibt. Ist $r < R_m$, das heißt die Ionen bewegen sich auf einem Radius, der kleiner ist als der für das m/z -Verhältnis ideale, so werden die Ionen vom elektrischen Feld angezogen. Andernfalls werden die Ionen abgestoßen. Zum Einfangen von Ionen müssen demnach Radien kleiner R_m erzielt werden, da die Ionen sich sonst in jedem Fall an der Außenelektrode entladen. Aus Gleichung (32) ist ersichtlich, dass die Bewegung der Ionen in der x - y -Ebene unabhängig von z ist. Bei der Bewegung entlang der z -Achse handelt es sich um die Bewegung, die proportional zu m/z ist. Gleichung (31) und (32) können analytisch so nicht gelöst werden. Die Lösung von Gleichung (33) entspricht der einfachen Gleichung eines harmonischen Oszillators, mit der genauen Lösung [33]

$$z(t) = z_0 \cdot \cos(\omega t) + \sqrt{\left(2 \cdot \frac{E_z}{k} \right)} \cdot \sin(\omega t) \quad (34)$$

mit

$$\omega = \sqrt{(q/m) \cdot k}. \quad (35)$$

Für die kinetische Energie der Teilchen gilt, dass sie sich aus der Summe der Teilenergien zusammensetzt. Der Ausdruck für die Energien in jede der Raumrichtungen lautet

$$q \cdot E_r = \frac{m}{2} \cdot \dot{r}_0^2 \quad , \quad q \cdot E_\varphi = \frac{m}{2} \cdot r_0 \cdot \dot{\varphi}_0^2 \quad \text{und} \quad q \cdot E_z = \frac{m}{2} \cdot \dot{z}_0^2 \quad . \quad (36)$$

Die generelle Trajektorie der Ionen entspricht der Form einer Ellipse. Um den Einfluss von Defekten im Feld zu kompensieren, ist es besser die Ellipse so nah wie möglich an die Form eines Kreises mit dem Radius R heran zu bringen. Dies kann für $E_r = 0$ und $E_\varphi = \tilde{E}_\varphi$ mit [33]

$$\tilde{E}_\varphi = (k/4)((R_m)^2 - R^2) \quad (37)$$

erreicht werden. Gleichung (37) kann mit den Nebenbedingungen $\frac{dr}{dt} = \frac{d^2r}{dt^2} = 0$ aus Gleichung (31) erhalten werden. Die τ -Methode [36], ein numerisches Verfahren zum Lösen von Differentialgleichungen, kann genutzt werden um die Bewegungsgleichungen für Trajektorien zu lösen, deren Formen nahe der eines Kreises sind. Die Lösungen sind die radiale Frequenz ω_r der Ionen und die Rotationsfrequenz ω_φ . [33]

$$\omega_r = \omega \sqrt{\left(\frac{R_m}{R}\right)^2 - 2} \quad (38)$$

$$\omega_\varphi = \omega \sqrt{\frac{\left(\frac{R_m}{R}\right)^2 - 2}{2}} \quad (39)$$

Aus den obigen Gleichungen wird ersichtlich, dass nur die axiale Frequenz ω vollständig unabhängig von der Energie der Ionen und ihrer Position in der Falle ist und somit die Frequenz ist, die für die Bestimmung von m/z genutzt werden kann. [33]

Das aktuell beste Auflösungsvermögen einer kommerziell erhältlichen *Orbitrap* liegt bei $R = 240\,000$ bei m/z 400 und einer Transientenlänge von 768 ms. [37] Mit Hilfe spezieller Modifikationen ist es auch möglich, eine Auflösung von 1 000 000 bei m/z 400 und einer Detektionszeit von 3 s zu erreichen. [38]

2.2.2. Die *Paul*-Falle

In Kapitel 2.1.3 wurde bereits auf die lineare, zweidimensionale Quadrupol-Ionenfalle eingegangen. Das Potential Φ einer derartigen Falle lässt sich mathematisch in der einfachsten Form beschreiben durch

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{2 \cdot r_0^2} \cdot (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (40)$$

mit $\alpha = -\gamma = 1$ und $\beta = 0$. Die *Paul*-Falle ist vereinfacht gesagt die nichtlineare, dreidimensional Ausführung einer Quadrupol-Ionenfalle. r_0 beschreibt, wie bei der Quadrupol-Ionenfalle, den inneren Radius der Falle. Das zugehörige Potential in Zylinderkoordinaten

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \frac{r^2 - 2z^2}{r_0^2 + 2z_0^2} \quad (41)$$

Ergibt sich mit $\alpha = \beta = 1$ und $\gamma = -2$. [13] Der Aufbau einer *Paul*-Falle ist in Abbildung 12 gezeigt. Eine *Paul*-Falle besteht immer aus einem hyperbolisch geformten Ring und zwei hyperbolischen Schalen, die die Endkappen darstellen. Die z-Achse befindet sich hierbei entlang der Kappenmittelpunkte.

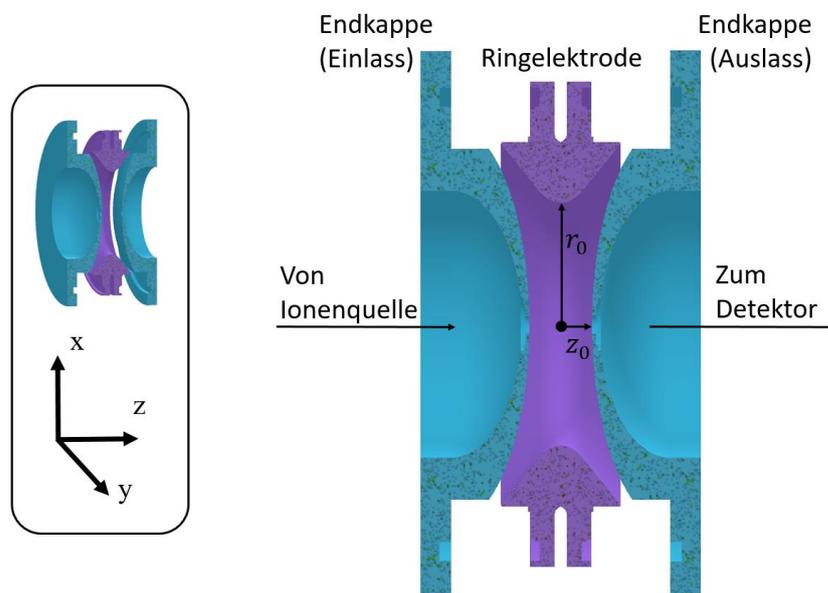


Abbildung 12: Schematischer Halbschnitt 3D (links) und 2D (rechts) einer *Paul*-Falle. Gezeigt ist eine hyperbolische Ringelektrode (violett) mit zwei hyperbolischen Endkappen (türkis). Einlass und Auslass liegen entlang der z-Achse. [In Anlehnung an [4]]

Aufgrund ihrer Ähnlichkeit zum Quadrupol-MS, führen Ionen in der *Paul*-Falle dieselben Schwingungen aus, wie in einem Quadrupol-MS, wenn die in Gleichung (12) genannte Kombination aus Gleich- und Wechselspannung angelegt wird. Die Bewegungsgleichungen können demnach durch dieselben Mathieu-Differentialgleichungen (Gleichung (18)) gelöst werden. Die Parameter der Bewegung in r-Richtung entsprechen hierbei denen der Bewegung in x-Richtung des zweidimensionalen Falls. Die z-Parameter ändern sich allerdings um den Faktor 2, da das Feld in z-Richtung um diesen Faktor stärker ist. Der Stabilitätsbereich einer *Paul*-Falle ist in Abbildung 13 als a-q-Diagramm (Gleichung (19)) gezeigt. [13]

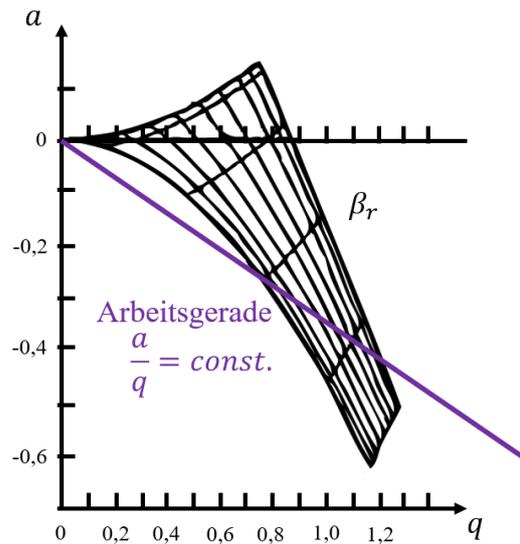


Abbildung 13: Stabilitätsbereich I einer *Paul-Falle*. Dargestellt sind die Linien mit gleichem frequenzbestimmendem Faktor β_r . Die Arbeitsgerade stellt das exemplarische Fangen einer Ionenspezies dar. Ein Erniedrigen der Gleichspannung U nähert die Gerade an die q -Achse an. Nahe der q -Achse ist die Ionenbewegung stabiler [11]

Nähert sich die in Abbildung 13 gezeigte Arbeitsgerade der q -Achse an, so wird die Ionenbewegung stabiler. Dies kann durch eine Reduktion der Gleichspannung U erzielt werden. Zum erfolgreichen Fangen von Ionen ist es hilfreich die Resonanzfrequenz der Ionen zu kennen. Diese setzt sich aus einer langsamen Säkularschwingung und einer schnellen Mikrobewegung zusammen. Formal wird diese beschrieben als $\omega_{r,z} = \beta_{r,z} \cdot \omega/z$. Hierbei ist ω die Frequenz der angelegten Wechselspannung V und z die Raumrichtung. [11]

Soll eine *Paul-Falle* als Massenspektrometer verwendet werden, so ist es notwendig, an die Endkappen ein Hochfrequenzkreis mit der Frequenz Ω anzulegen. Für den Fall, dass die Resonanzbedingung ($\Omega = \omega_z$) erfüllt ist, steigt die Amplitude der Schwingung mit der Zeit an. Die Ionen können auf diese Weise die Falle durch Bohrungen in den Endkappen wieder verlassen oder entladen sich an der Oberfläche der Elektroden. Durch Sägezahnmodulation der Wechselspannung V können Ionen unterschiedlicher m/z -Verhältnisse nacheinander in Resonanz gebracht werden. [13;39] Der Nachweis der Ionen kann anschließend über einen wie in Kapitel 2.1.4 beschriebenen Elektronenvervielfacher erfolgen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete *Paul-Falle* kann auf zwei Arten betrieben werden. Zum einen kann sie „klassisch“ als Massenspektrometer betrieben werden, zum anderen als Sammeleinheit im Twin-Trap-Betrieb. Auf beide Modi wird im Detail in Kapitel 2.2.4 eingegangen. Für den klassischen *Paul-Fallen*betrieb wird ein Hochfrequenzfeld von 781 kHz mit 1200 V_{p-p} angelegt.

2.2.3. Die Cassini-Falle

In Kapitel 2.2.1 wurde das Potential der *Orbitrap* (Gleichung (29)) eingeführt. Im nachfolgenden wird schrittweise gezeigt, wie aus der Gleichung, die das Potential der *Orbitrap* beschreibt, das Potential der *Cassini-Falle* erhalten wird.

Wird dieses Potential um einen r^4 Term erweitert, so erhält man

$$\Phi(r, z) = \frac{\ln \frac{r^4}{r_i^4}}{\ln \frac{r_o^4}{r_i^4}} \cdot U_{ln} + U_{off} + \frac{2 \cdot z^2 - r^2 - r_i^2}{R_{quad}} \cdot U_{quad}. \quad (42)$$

Diese Erweiterung ändert nichts an dem eigentlichen Potentialausdruck. Durch Transformation des Potentials in kartesische Koordinaten, erhält man folgenden Ausdruck. [30]

$$\Phi(x, y, z) = \frac{\ln \frac{(x^2 + y^2)^2}{r_i^4}}{\ln \frac{r_o^4}{r_i^4}} \cdot U_{ln} + U_{off} + \frac{2 \cdot z^2 - (x^2 + y^2)^2 - c^2}{R_{quad}} \cdot U_{quad} \quad (43)$$

Wird der Nenner des logarithmischen Terms nun um $-2 \cdot b^2(x^2 - y^2) + b^4$ ergänzt und der quadratischen Term um eine Konstante B , so ergibt sich ein verändertes harmonisches Potential, da die Anwendung des *Laplace*-Operators weiterhin null ergibt. Dieses Potential kann ebenfalls zum Einfangen von Ionen genutzt werden kann.

$$\begin{aligned} \Phi(x, y, z) = & \frac{\ln \frac{(x^2 + y^2)^2 - 2 \cdot b^2(x^2 - y^2) + b^4}{r_i^4}}{\ln \frac{r_o^4}{r_i^4}} \cdot U_{ln} + U_{off} \\ & + \frac{2 \cdot z^2 - ((2 - B) \cdot x^2 + B \cdot y^2)^2 - c^2}{R_{quad}} \cdot U_{quad} \end{aligned} \quad (44)$$

Das Potential (44) enthält eine in der Mathematik bekannte gut bekannte Funktion. Die *Cassini-Funktion*.

$$(x^2 + y^2)^2 - 2 \cdot b^2(x^2 - y^2) + b^4 = a^4 \quad (45)$$

Aus diesem Grund wird B als *Cassini-Konstante* bezeichnet und b entspricht dem Fokuspunkt der *Cassini-Falle*. Ursprünglich wurde der Verlauf dieser Kurven von Giovanni Domenico Cassini vorgeschlagen, um Planetenbewegungen zu beschreiben. Das Massenspektrometer, welches das in Gleichung (44) beschriebene Potential und damit auch die *Cassini-Funktion* nutzt, wurde daher vom Erfinder *Cassini-Falle* getauft. [30]

Die cassinische Funktion lässt sich mathematisch leicht auf beliebig viele Ebenen mit a^n erweitern. Hierbei ist n die Ordnung der *Cassini*-Funktion und entspricht einer Rotation um die z -Achse. Die *Orbitrap* stellt hierbei den Sonderfall für eine *Cassini*-Funktion 0. Ordnung dar. Die in dieser Arbeit analysierte *Cassini*-Falle entspricht einer *Cassini*-Funktion 1. Ordnung. Es ist jedoch theoretisch jede ganzzahlige Ordnung möglich. Fertigungstechnisch ist es derzeit gelungen *Cassini*-Fallen oder auch andere Mehrfach-Elektroden harmonisierte *Kingdon*-Fallen, bis zu einer Ordnung von $n = 2$, herzustellen. [30;40]

Ionen, die sich in einer *Cassini*-Falle bewegen, vollführen oszillierende Bewegungen in alle drei Raumrichtungen. Abbildung 14 zeigt die denkbaren Ionenbewegungen. Alle Ionenbewegungen, die innerhalb einer harmonischen Ionenfalle um eine oder mehrere Elektroden vollführt werden, sind patentrechtlich zum aktuellen Zeitpunkt jedoch durch das Patent der *Orbitrap* geschützt. [34;41] Die Bewegung, die demnach für die Analyse der Ionen in einer *Cassini*-Falle in Frage kommt, ist folglich die 1D-Bewegung. [42]

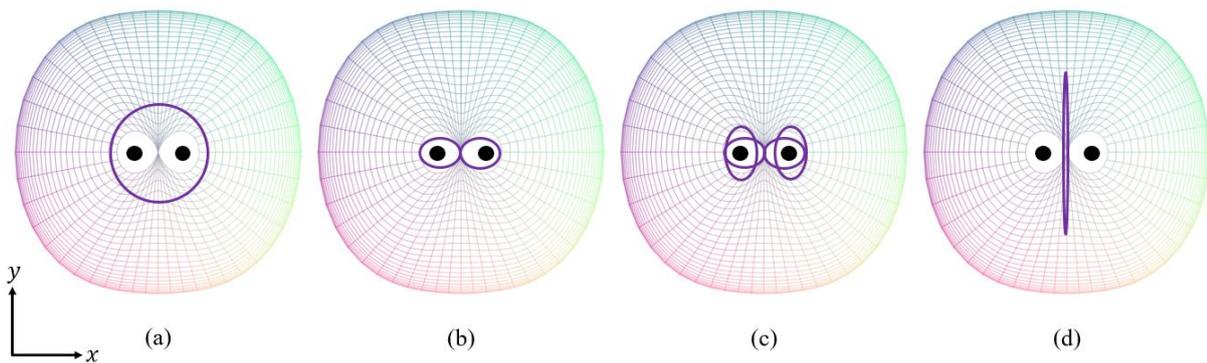


Abbildung 14: Gezeigt sind die vier möglichen Bewegungen von Ionen in einer *Cassini*-Falle entlang der x - y -Ebene. (a) Der Orbit (b) Eine Nephroide (c) Eine Lemniskate (d) Der eindimensionale Fall. Die inneren Elektroden sind der nicht schraffierte Bereich im Zentrum. [In Anlehnung an [30]]

Um die Ionenbewegung innerhalb der Falle zu berechnen, kann wieder der *Lagrange*-Formalismus angewendet werden. Die Kraft F entlang einer Raumrichtung ist proportional zu $F = ma$. Die entgegengesetzte Kraft ist $F = -qE$. Hierbei ist q die Ladung und E das elektrische Feld. Die Beschleunigung a kann erhalten werden, indem der Weg in eine Raumrichtung zweimal abgeleitet wird.

$$\frac{d^2}{dt^2}(x, y, z) = a_{x,y,z} \quad (46)$$

Um das elektrische Feld zu erhalten, muss das Potential $\Phi(x, y, z)$ (Gleichung (44)) in alle drei Raumrichtungen abgeleitet werden $\vec{\nabla}\Phi(x, y, z) = E$. Die beiden oben formulierten Kräfte können folglich gleichgesetzt werden und der Ausdruck für die Energie sowie der Ausdruck für die Beschleunigung einsetzen werden. Für die einzelnen Richtungen werden die nachfolgenden Ausdrücke erhalten. [30]

$$m \cdot \frac{d^2}{dt^2} x = -q \left[\frac{4 \cdot (x^2 + y^2) - 4 \cdot b^2}{(x^2 + y^2)^2 - 2 \cdot b^2 \cdot (x^2 - y^2) + b^4} \cdot \frac{U_{ln}}{\ln \frac{r_o^4}{r_i^4}} - 2 \cdot (2 - B) \cdot \frac{U_{quad}}{r_o^2 - r_i^2} \right] \cdot x \quad (47)$$

$$m \cdot \frac{d^2}{dt^2} y = -q \left[\frac{4 \cdot (x^2 + y^2) + 4 \cdot b^2}{(x^2 + y^2)^2 - 2 \cdot b^2 \cdot (x^2 - y^2) + b^4} \cdot \frac{U_{ln}}{\ln \frac{r_o^4}{r_i^4}} - 2 \cdot B \cdot \frac{U_{quad}}{r_o^2 - r_i^2} \right] \cdot y \quad (48)$$

$$m \cdot \frac{d^2}{dt^2} z = -q \cdot 4 \cdot \frac{U_{quad}}{r_o^2 - r_i^2} \cdot z \quad (49)$$

Die Bewegungen in x -Richtung und in y -Richtung sind im Verhältnis zur Oszillation in z -Richtung eher gering. Zusätzlich sind sie rein statistisch und geben keine weitere Information über die Beschaffenheit der gefangenen Ionen (vgl. Gleichung (47) und (48)). Aufgrund ihres statistischen Charakters heben sie sich bei längeren Messzeiten gegenseitig auf. [42] Die Bewegung entlang der z -Achse ist die Größe, die zur Bestimmung des m/z -Verhältnisses von Ionen genutzt werden kann. Gleichung (49) zeigt, dass es sich bei dieser Bewegung um einen harmonischen Oszillator handelt. [43]

Die vollständige Lösung der Differentialgleichung liefert für die Frequenz die nachfolgende Gleichung. [30]

$$f_z = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{\sqrt{2 \cdot e \cdot \frac{U_{quad}}{R_{quad}}}}{\sqrt{\frac{m}{q}}} \quad (50)$$

Mit der Kenntnis, dass U_{quad} der Spannung an den inneren Elektroden (*Cassini*-Spannung) der *Cassini*-Falle entspricht, wird hieraus ersichtlich, dass die Frequenz der Ionen nur noch von der *Cassini*-Spannung und ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis abhängig ist.

Die größte Schwäche der *Orbitrap* ist, dass sie keine Ionen fangen kann, die in ihrem Inneren erzeugt werden. Die Ionen müssen immer aus einer zweiten Falle (*C-Trap*) in die *Orbitrap* übergeben werden, sodass die Ionen ein gewisses Startpotential besitzen. [44] Dieses Problem haben die *Cassini*-Fallen höherer Ordnung nicht mehr, da die Ionen nicht um die innere Elektrode, sondern, im Falle der 1D-Bewegung, zwischen den inneren Elektroden oszillieren. Die Ionen benötigen folglich keine kinetische Energie, um gefangen zu werden. Dies ermöglicht Experimente, bei denen die Ionen innerhalb der *Cassini*-Falle erzeugt und studiert werden. Da die Messgenauigkeit aller Fallensysteme jedoch stark von der Güte des Vakuums abhängig ist, hat es sich als zweckmäßig erwiesen auch bei der *Cassini*-Falle ein Einlasssystem über eine zweite Falle, analog zur *C-Trap* der *Orbitrap*, zu verwenden. Ein solches Setup wird im nachfolgenden Kapitel 2.2.4 näher beschrieben.

2.2.4. Das *Twin Trap*-Experiment

Wie in Kapitel 2.2.3 bereits beschrieben, ist einer der Vorteile der *Cassini*-Fallen im Vergleich zur *Orbitrap*, dass die Ionen auch innerhalb der Falle erzeugt und vermessen werden können. Allerdings setzt dies voraus, dass der zu untersuchende Analyt eine gasförmige Probe ist und in ausreichender Menge vorliegt, um das Volumen innerhalb der Falle und um die Falle herum vollständig zu fluten. Beides ist in der alltäglichen Routineanalytik nicht immer gegeben. Aus diesem Grund wurde von der Firma *Bruker* die so genannte *Twin Trap* (TWT) [45] entwickelt. Hierbei handelt es sich um die Kopplung eines klassischen *amaZon*-Experiments [22], einer *Paul*-Falle, und einer *Cassini*-Falle [30]. Abbildung 15 zeigt ein Foto des experimentellen Aufbaus im Labor. Daneben dargestellt ist eine überlagerte Darstellung, die der Zuordnung der einzelnen Komponenten im Foto dient. Die Komplexität des Aufbaus ist deutlich zu erkennen. Um eine bessere Wartung der einzelnen Einheiten durchführen zu können und um eine bessere Kühlung zu gewährleisten, wurden Bauteile wie die Netzteile zur Spannungsversorgung außerhalb des Massenspektrometers montiert.

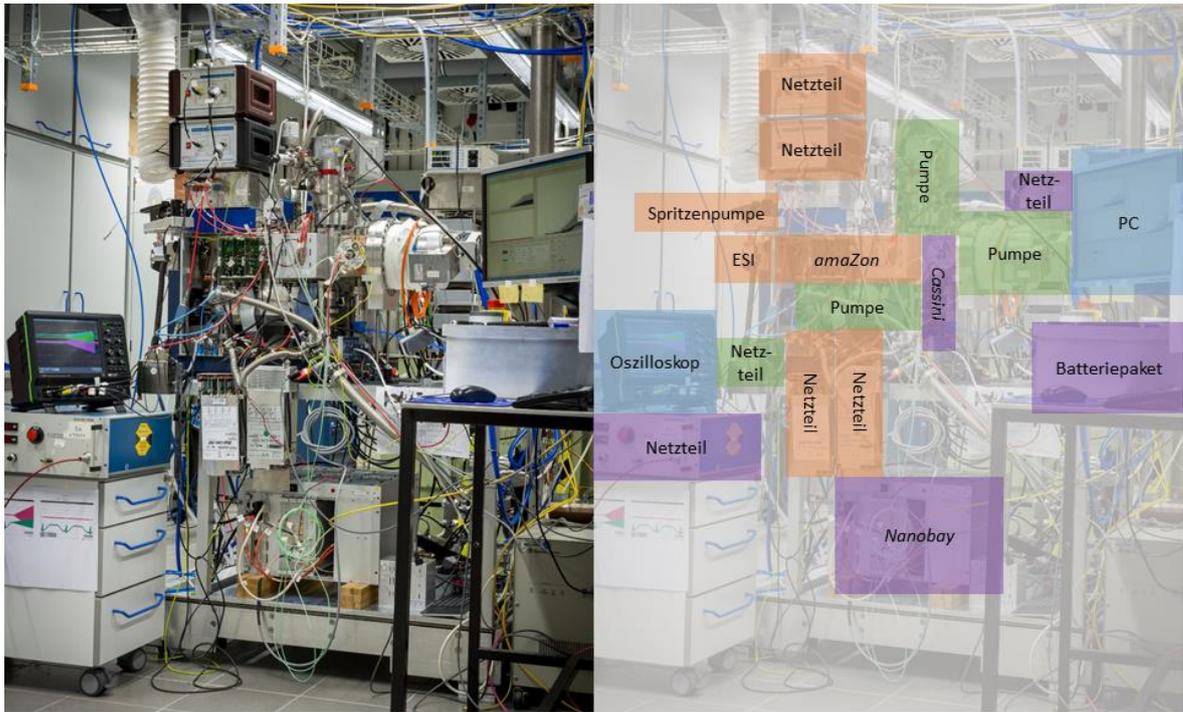


Abbildung 15: Foto des gesamten TWT-Massenspektrometers (links). Die überlagerte Darstellung (rechts) ordnet die einzelnen Komponenten den jeweiligen Experimenten zu. Komponenten zur Steuerung des *amaZon* sind in orangener Farbe, die Komponenten der *Cassini*-Falle in violetter Farbe, die Vakuumpumpe ist in grüner Farbe und die restliche Peripherie in blauer Farbe dargestellt. Nicht abgebildet sind die Vorvakuumumpumpe und das zusätzlich installierte Mainboard, zur kombinierten Steuerung von *Paul*- und *Cassini*-Falle, da sich diese auf der Rückseite des Massenspektrometers befinden.

Das TWT-Experiment kann in drei unterschiedliche Betriebsmodi unterteilt werden. Diese sind der klassische *Paul*-Fallen-Modus, ein *Twin Trap*-Monitor-Modus (TWT-Monitor) und der TWT-Modus. Nachfolgend werden die einzelnen Modi im Detail beschrieben. Grundlegend unterscheiden sich die drei Modi nur in der Ansteuerung der *Paul*-Falle. Die *Cassini*-Falle wird nur beim TWT-Experiment hinzugeschaltet. Die anderen beiden kommen ohne eine *Cassini*-Falle aus.

Abbildung 16 zeigt den schematischen Aufbau des gesamten Experiments. Das *amaZon* ist mit einer ESI-Ionenquelle ausgestattet. Diese ermöglicht die Analyse flüssiger oder gelöster Proben. Die ESI-Quelle wird in Kapitel 2.3 näher beschrieben. Nach der Quelle folgt ein gestufter Ionen-Trichter, um den Ionenstrom von den übrigen Neutralteilchen zu trennen. Dieser ist in Abbildung 16 nicht gezeigt. Im Anschluss gelangen die Ionen in die *Paul*-Falle (Abbildung 16, links). Als nächstes folgt eine elektrische Linse, welche die Ionen in den Detektor-Bereich fokussiert. Im TWT-Monitor-Modus werden die Ionen dort von einer Dynode auf einen orthogonal angebrachten *Daly*-Detektor beschleunigt. Die Dynode liegt dabei auf einem Potential von 4950 V im TWT-Monitor Modus und der äußere

Bereich des Detektors auf -5000 V. Im TWT-Modus passieren die Ionen den äußeren Bereich des Detektors durch Umkehren der Dynodenspannung ungehindert. Anschließend erfahren die Ionen durch drei weitere Linsen erst eine Nachbeschleunigung von -7000 V und ein anschließendes stufenweises Abbremsen von -3000 V und -1900 V. Dann gelangen die Ionen zur *Trap Door* [45]. Die *Trap Door* (TD) dient dem Einschleusen oder Ausschleusen der Ionen in bzw. aus der *Cassini-Falle* (Abbildung 16, rechts).

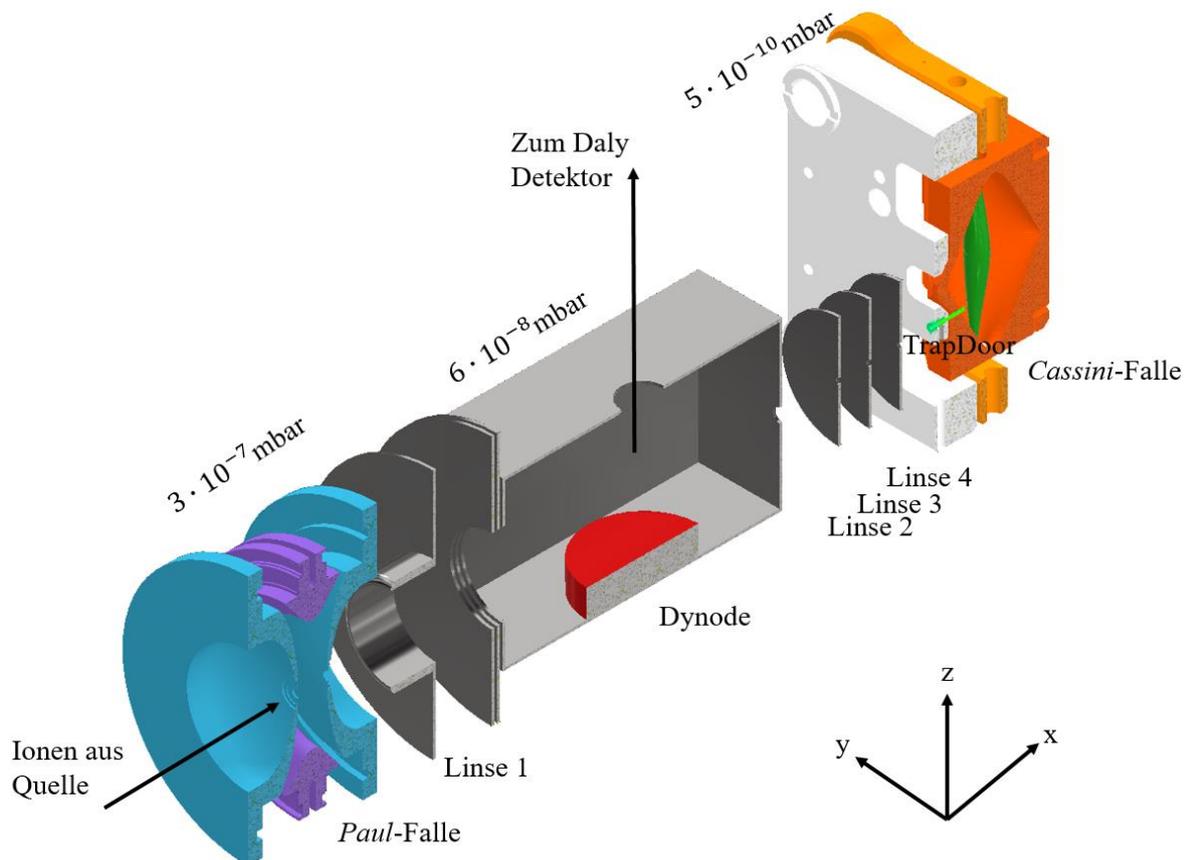


Abbildung 16: Querschnitt des TWT-Experiments. Die Hauptkomponenten sind (von links) die *Paul-Falle*, die *Linse1*, *Dynode* zur Kontrolle der Ionenoptiken, die *Linsen 2-4*, die *Trap Door* und die *Cassini-Falle*. Mittels der *Dynode* kann der Ionenstrom auf einen separaten *Daly*-Detektor gelenkt werden. Die angelegten Spannungen im TWT-Modus sind: *Paul-Falle* Eingangskappe (+150 V), *Paul-Falle* Endkappe (-150 V / -450 V), *Linse 1* (-1400 V), *Dynodenverkleidung* (-5000 V), *Dynode* (-4959 V), *Linse 2* (-7640 V), *Linse 3* (-3000 V), *Linse 4* (-1900 V), *Trap Door* (-800 V / -11V), *Cassini*-Außenelektroden (0 V) und *Cassini*-Innenelektroden (-4560 V, Batterie).

Liegt die TD-Spannung auf -800 V, so können Ionen in die *Cassini-Falle* gelangen. Bei einer Spannung von -11 V ist die *Trap Door* geschlossen und es können keine weiteren Ionen in die Falle gelangen. Gleichzeitig gleicht eine Spannung von -11 V den Defekt, den die TD im Feld der *Cassini*-Außenhülle hervorruft, aus. Dies sorgt dafür, dass die Ionen im Inneren die Position der *Trap Door* passieren können ohne abgelenkt zu werden. Die TD dient zusätzlich dem Abbremsen der Ionen sowie dem Reinigen der Falle. Bei der Reini-

gung wird das Potential der TD auf -800 V gesetzt, um alle Ionen im Inneren der *Cassini*-Falle an die Wandung zu lenken, wo diese sich entladen. Innerhalb der *Cassini*-Falle liegt im normalen Betrieb eine Spannung von -4560 V an den inneren Elektroden an. Das Gehäuse liegt auf Massepotential. Die Spannung von -4560 V resultiert aus der Verwendung von in Reihe geschalteten Batterien als Spannungsquelle. Diese Spannungsversorgung wurde gewählt um Spannungsschwankungen zu minimieren.

In der *Paul*-Falle können die Ionen im *Paul*-Fallen-Modus gespeichert und vermessen werden. Die Ionenmenge, die eine *Paul*-Falle aufnehmen kann, bevor sie statisch überladen ist, ist jedoch sehr gering. Um diese Überladung zu kontrollieren, bietet das *amaZon* die *ion-charge-control*-Funktion (Ionenladungskontrolle, ICC-Funktion). Die ICC bestimmt die Gesamtladung aller Ionen in der Falle und beginnt mit der Messung sobald ein Schwellwert erreicht ist. Der ICC-Wert ist in der Betriebssoftware einheitenlos. Standardmäßig ist die ICC auf einen Wert von 200 000 gesetzt. Dies sollte unter der Annahme, dass alle Ionen einfach geladen sind, 200 000 Ionen entsprechen. Da in den nachfolgenden Kapiteln auch oft die Sammelzeit als Synonym verwendet wird, sei an dieser Stelle erwähnt, dass ein ICC von 200 000 etwa einer Sammelzeit von 0,2 ms entspricht bei einer Probenkonzentration von 10 pmol/ μ L.

Bei einem klassischen *Paul*-Fallen-Experiment wird die *Paul*-Falle entsprechend Abbildung 17 angesteuert. Zu erkennen ist der Anstieg der Spannungen an den Kappen und an der inneren Elektrode analog zu der in 2.2.2 beschriebenen Sägezahnmodulation. Die überlagerte Radiofrequenz ist resonant gewählt und besitzt eine Frequenz von 781 kHz mit 1200 V_{p-p}. Das Experiment beginnt mit dem Ansteigen der in Trigger-Flanke (C1) und wiederholt sich anschließend mit der gewünschten Repetitionsrate. Die Repetition ist bei Verwendung des ICC von der Ionenmenge abhängig und variiert ständig. Das erhaltene Detektorsignal kann anschließend gemittelt und gespeichert werden.

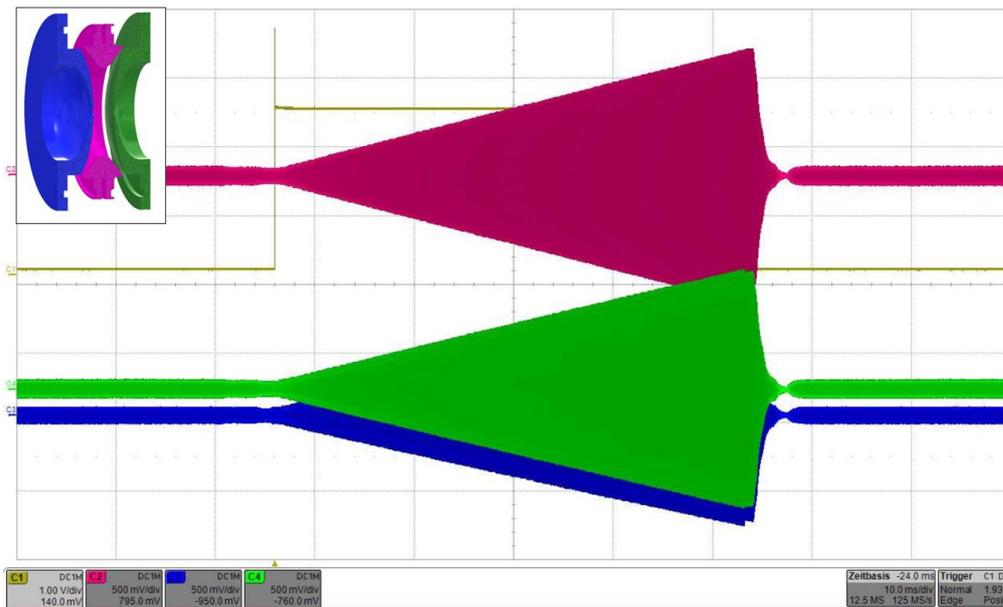


Abbildung 17: Gezeigt ist der Potentialverlauf während eines *Paul*-Fallen-Experiments. In Grün und Blau ist das Potential der Endkappen dargestellt und in Rot das Potential der Ringelektrode. Das gelbe Signal ist der Trigger zum Beginn eines jeden Experimentes. Zu erkennen ist der Anstieg der Amplituden für den resonanten Fall mit einer Frequenz 781 kHz und 1200 V_{p-p} (Die abgebildeten Spannungen sind durch entsprechende Tastköpfe auf messbare Spannungen herabgesetzt.).

Wird das Experiment im TWT-Monitor-Modus betrieben, so wird dem klassischen *Paul*-Fallen-Pulsprogramm ein weiterer Puls hinzugefügt. Abbildung 18 zeigt diesen zusätzlichen Puls, der *Handshake* [45] genannt wird. Bei diesem wird das Potential der Ringelektrode linear auf 0 V abgesenkt und die Spannung der Endkappen auf 150 V_{p-p} erhöht. Überlagert ist eine frei programmierbare (vgl. Kapitel 5.1.2) Radiofrequenz. Durch diese Modulation werden die Ionen über die gesamte Dauer der RF akkumuliert. Die Radiofrequenz bestimmt hierbei das m/z -Verhältnis der gespeicherten Ionen. Anschließend werden, da es sich bei dem TWT-Monitor-Modus nur um einen Testmodus handelt, die Spannung wieder analog in ihren Ausgangswerte versetzt und die Ionen nacheinander aus der *Paul*-Falle extrahiert und detektiert.

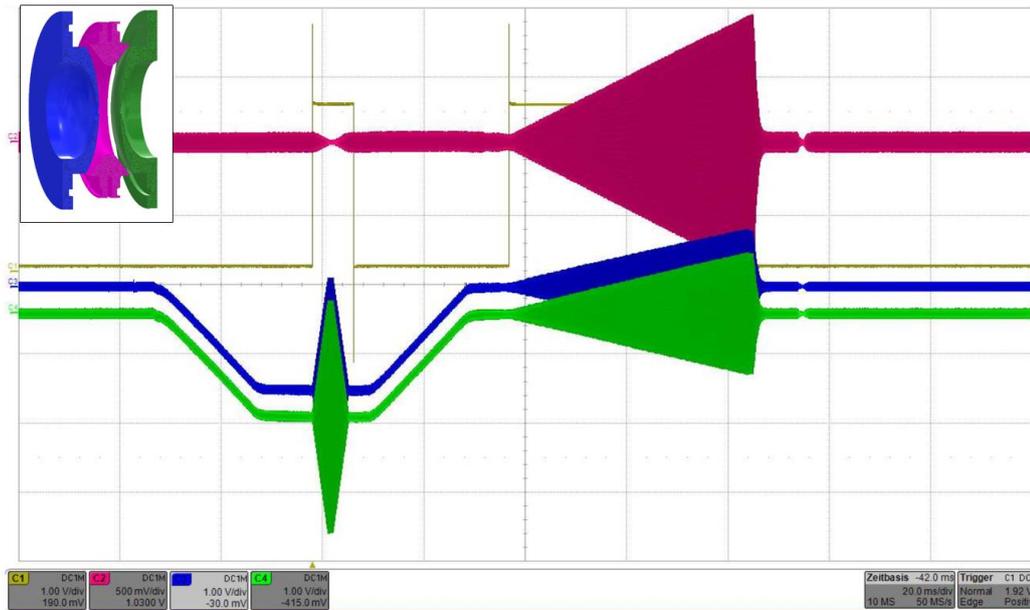


Abbildung 18: Potentialverlauf während eines TWT-Monitor-Experiments. In Grün und Blau ist das Potential der Endkappen dargestellt und in Rot das Potential der Ringelektrode. Hinzu zum klassischen *Paul*-Fallen-Experiment kommt das systematische hoch- bzw. runtersetzen der Spannungen an den Elektroden der *Paul*-Falle, um eine Weitergabe der Ionen zu simulieren. Die Spannung an den Endkappen wird sanft herunter gefahren. (Die abgebildeten Spannungen sind durch entsprechende Tastköpfe auf messbare Spannungen herabgesetzt.)

Der in Abbildung 19 dargestellte TWT-Modus enthält nun keine resonante Modulation der *Paul*-Falle mehr. Die *Paul*-Falle dient in diesem Modus nur noch als Ionenspeicher. Das Pulsprogramm beschränkt sich folglich auf den *Handshake*-Puls. Aus diesem Grund kann die Falle nicht resonant betrieben werden, da für eine Weitergabe der Ionen das Potential der Endkappen schlagartig herab bzw. herauf gesetzt werden muss. Resonant betrieben wäre die gespeicherte Energie zu groß und die *Paul*-Falle könnte Schäden nehmen. Dies limitiert die RF auf Werte unterschiedlich von 781 kHz. Im Rahmen der Untersuchungen in dieser Arbeit wurden Speicherfrequenzen zwischen 200 kHz und 600 kHz untersucht.

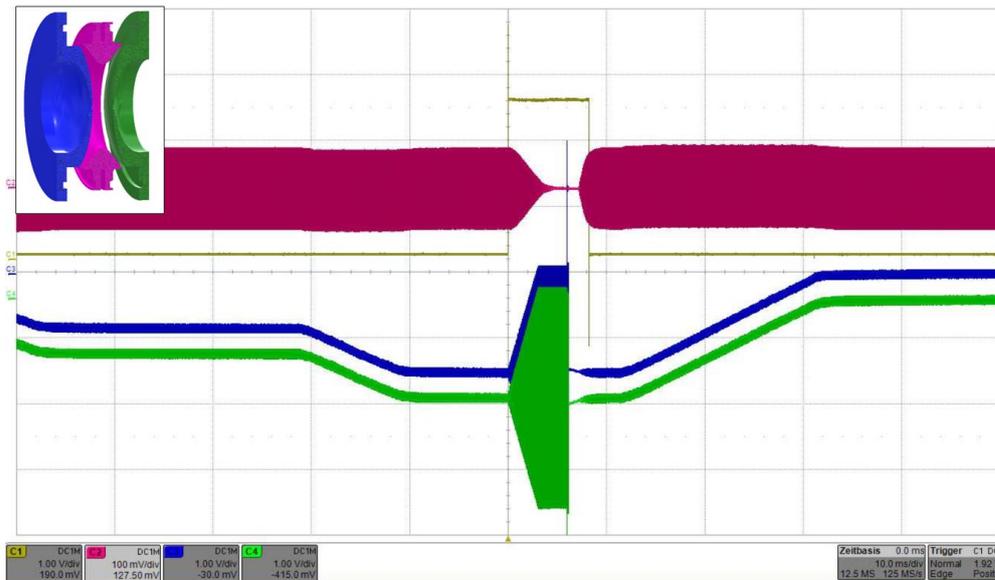


Abbildung 19: Zeigt den so genannten *Handshake* der beiden Fallen. Dargestellt sind der Spannungsverlauf an den Endkappen (Grün und Blau) und der Ringelektrode (Rot) der *Paul*-Falle während eines TWT-Experiments. Das schlagartige Schalten der Spannung an den Endkappen schließt die Verwendung einer resonanten Frequenz aus. Gezeigt ist der Fall für einen 400 kHz *Handshake*. (Die abgebildeten Spannungen sind durch entsprechende Tastköpfe auf messbare Spannungen herabgesetzt.)

Ein detaillierter Ausschnitt des *Handshakes* ist in Abbildung 20 gezeigt. Zu erkennen ist in diesem Beispiel eine *Handshake*-Frequenz von 400 kHz mit 150 V_{p-p}. Anschließend folgt ein hoch- bzw. herabsetzen der Endkappenspannung auf 300 V_{p-p} bzw. -300 V_{p-p}. Die Spannung der Eingangskappe wird, im Falle von positiv geladenen Analytione, hochgesetzt und die Spannung der Endkappe wird herabgesetzt. Dies beschleunigt die gespeicherten Ionen als kompaktes Ionenpaket in Richtung der *Cassini*-Falle. Die Übergabe der Ionen ist durch das sogenannte *Ejection Delay* (vgl. Kapitel 5.1.1) verzögert. Durch dieses kann der Extraktionspuls so gewählt werden, dass das Signal eines gewünschten *m/z*-Verhältnisses maximiert wird und andere *m/z*-Verhältnisse ausgeschlossen werden. In der *Cassini*-Falle findet die Detektion der Ionen statt.

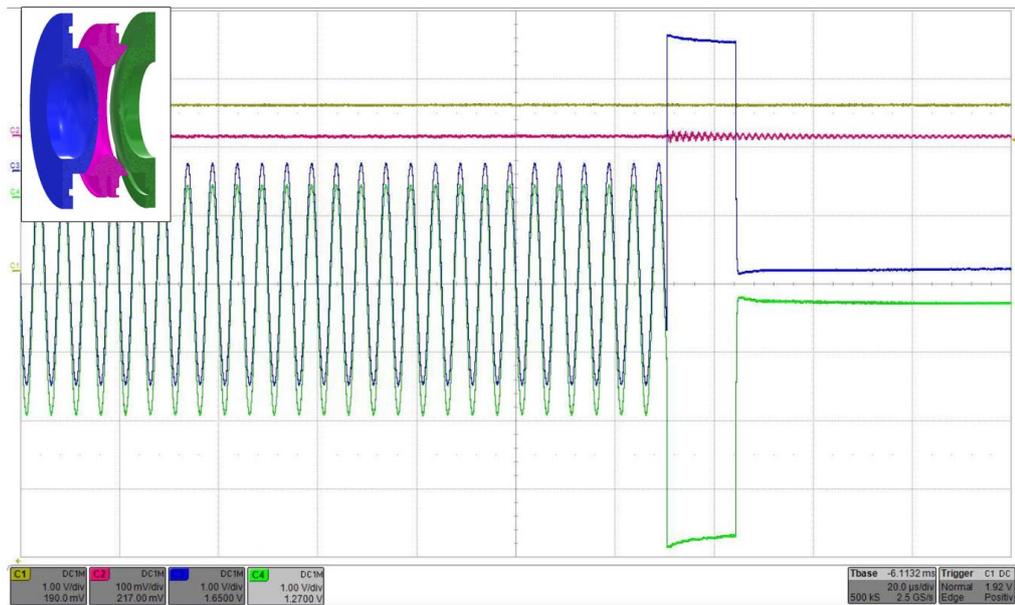


Abbildung 20: Vergrößerung des Endes eines *Handshake*-Pulses. Zu sehen ist das Ende einer 400 kHz Speicherfrequenz. Am Ende des Speicherns wird das Potential der Eingangskappe (Blau) hochgesetzt und das der Ausgangskappe (Grün) herabgesetzt, um die Ionen in Richtung der *Cassini*-Falle zu beschleunigen. (Die abgebildeten Spannungen sind durch entsprechende Tastköpfe auf messbare Spannungen herabgesetzt.)

2.3. Elektrospray-Ionisation

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, ist es für die massenspektrometrische Untersuchung von Analyten notwendig, diese in ionischer Form in die Gasphase zu überführen. In den meisten Fällen ist es erwünscht, dass die Ionen im Vergleich zum Ausgangsmolekül noch intakt sind. Hierfür bietet sich, unter anderem, die Elektrospray-Ionisation (ESI) an.

Dieses Verfahren wurde erstmals im Jahre 1937 von Seville Chapman bei der Untersuchung der Bildung von Ionen unter ESI-ähnlichen Bedingungen mittels Ionenmobilitäts-Experimenten verwendet. [46] Dreißig Jahre später gelang es erstmals Makromoleküle mit diesem Verfahren in die Gasphase zu überführen. [47] Im Rahmen dieser Arbeit wird das Verfahren ebenfalls als Elektrospray-Ionisation bezeichnet. Allerdings dauerte es bis zur Adaption und Anwendung in der MS noch weitere fünfzehn Jahre. [48] Seit dieser Zeit wurde die ESI ständig weiterentwickelt und ist mittlerweile einer der n kommerziell am meisten verwendeten Ionenquellen in der MS. [1] Dies ist auch daran zu erkennen, dass die ESI mittlerweile als ein Standardverfahren herangezogen wird, wenn neue Ionisationstechniken charakterisiert werden. [49;50]. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass nachfolgend nur auf die klassische ESI-Methode eingegangen wird. Andere Variationen, wie nano-ESI oder das Desorptionsverfahren DESI, sollen hier nicht weiter erläutert werden. [51;52;53]

Die ESI ist ein sehr schonendes Ionisationsverfahren, bei dem die anfangs gebildeten Ionen weitestgehend intakt bleiben. Das erklärt sich dadurch, dass bei der ESI nur wenig Energie auf das Molekül übertragen wird. Berechnungen haben ergeben, dass die interne Energie der gebildeten Ionen initial, abhängig vom Druck, zwischen 1,5 und 2 eV liegt. [54] Wird dies mit beispielsweise der Elektronen-Ionisation verglichen, bei der die anfängliche Elektronenenergie bei 70 eV liegt und die Ionisationsenergie für ein gängiges Molekül wie Nitromethan $11,21 \pm 0,04$ eV [55] beträgt, so ergibt sich bei einer harten Ionisationsmethoden, wie der EI, ein erheblichen Energieüberschuss. Aus diesem Grund wird die ESI häufig bei der Ionisation von Makromolekülen, wie z.B. Proteinen, angewendet und die EI bei kleineren Molekülen. Generell kann aber jedes Molekül mittels ESI in das Massenspektrometer überführt werden, solange es in Lösung gebracht werden kann und bereits geladen ist oder einer Ladung aufnehmen kann.

Abbildung 21 zeigt den schematischen Aufbau einer ESI-Quelle. Im Wesentlichen besteht eine ESI-Quelle aus zwei Bauelementen. Dies ist zum einen die ESI-Kapillare und zum anderen der Einlass in das MS.

Die Kapillare besteht aus Metall, ist mehrere Zentimeter lang und hat im Regelfall einen inneren Durchmesser von wenigen 100 μm . Durch die Kapillare wird die flüssige Probe mit einem Volumenstrom von 1-100 $\mu\text{l}/\text{min}$ zugeführt. Die Kapillare wird von einem Stickstoffstrom umspült, der zum Zerstäuben der Probe dient. In modernen Massenspektrometern ist diesem Strom häufig ein weiterer Stickstoffstrom entgegengerichtet, um eine effizienteren Trocknung der Probe zu erreichen.

Bei dem Einlass in das Massenspektrometer handelt es sich meistens um eine weitere Kapillare aus konduktiv beschichtetem Glas. Die Durchmesser dieser Kapillaröffnung variieren zwischen 0,75 mm und 1 mm und die Glaskapillare ist wenige Zentimeter lang. [56] Entscheidend für den ESI-Prozess ist ein Spannungsgradient zwischen der ESI-Kapillare und dem Einlass zum Massenspektrometer. Die Spannung liegt im Bereich von 1 – 5 kV und ihre Polarität richtet sich nach dem Betriebsmodus der Quelle. Im positiven Betriebsmodus ist das Potential am Einlass geringer, sodass die Kationen in dessen Richtung beschleunigt werden. [3] Für einen effizienteren Transfer in das Massenspektrometer können elektronische Linsen hinzugefügt werden.

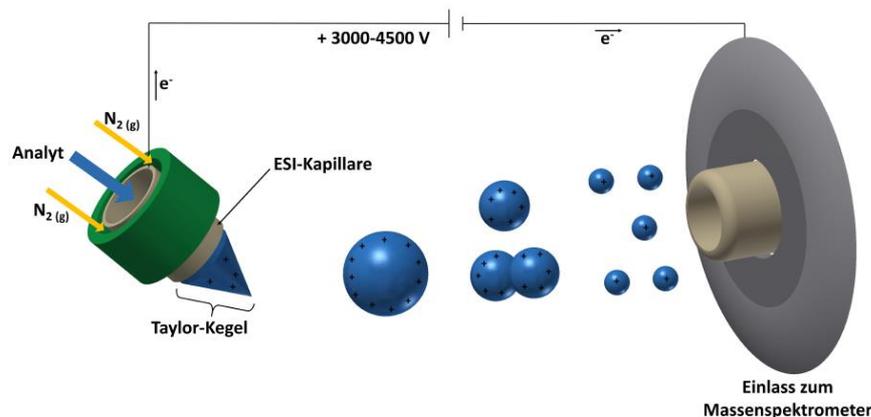


Abbildung 21: Funktionsprinzip einer ESI-Quelle im positiven Betriebsmodus [57]

Generell kann der ESI-Prozess in mehrere Teilschritte gegliedert werden. Diese sind das Formen des Sprays, die Ionisation der Moleküle und die Migration der Ionen von Atmosphärenbedingungen hin zum Hochvakuum.

Zum Formen des Sprays wird eine Elektrolytlösung, die auch den Analyten enthält, durch die ESI-Kapillare gepresst. Durch den anliegenden Potentialunterschied erfährt die austretende Lösung eine Aufladung. Der Meniskus verformt sich dabei zu einem Konus. Bei Überschreiten der kritischen Feldstärke entsteht der so genannte *Taylor-Konus*. [58] Aus der Spitze des *Taylor-Konus* bildet sich ein Flüssigkeitsstrahl, der aufgrund seiner hohen Ladungsdichte zur Gegenelektrode, dem Einlass des Massenspektrometers, wandert. Ein

Strahl mit einer derartig hohen Ladungsdichte ist jedoch nicht stabil. Aufgrund von Coulomb-Abstoßungen driften die vielen kleinen Tröpfchen auseinander und formen ein feines Spray. Dieses wird Elektrospray genannt. [1;59]

Nach aktuellem Stand der Wissenschaft kann der Ionisationsprozess bei der ESI in drei grundlegende Mechanismen unterteilt werden. Die Mechanismen werden *charge residue model* (CRM), *ion evaporation model* (IEM) und *chain ejection model* (CEM) genannt. [60] Die Wahl des Mechanismus richtet sich nach der Fragestellung und dem System, das betrachtet wird. Am Beispiel der Untersuchung von Proteinen lassen sich die drei Mechanismen gut beschreiben. [61]

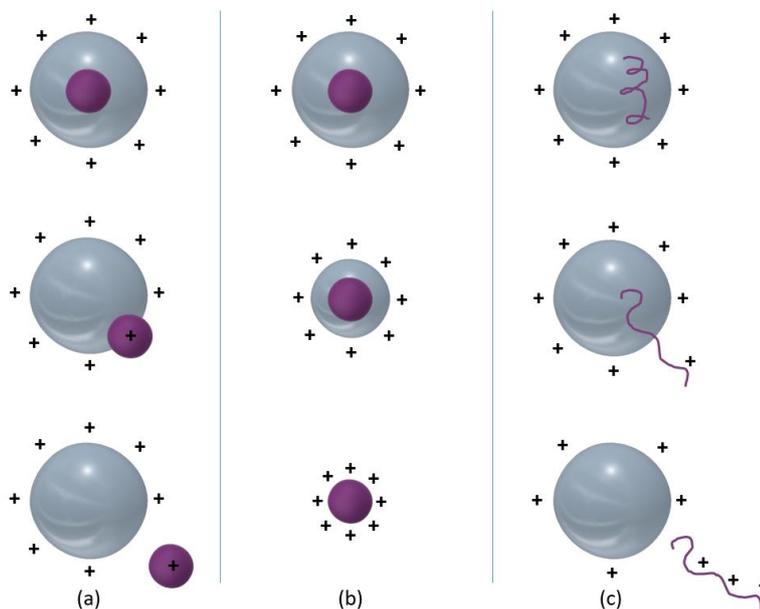


Abbildung 22: Skizze der drei möglichen ESI-Prozesse. (a): Der IEM Prozess, bei dem eine Ion aus dem Lösemitteltropfen austritt. Das gebildete Ion ist schwach geladen. (b): Das CRM, bei dem das Lösemittel um den Analyten verdampft. Es resultiert ein hoch geladenes Ion. (c): Der CEM-Prozess, bei dem ein entfaltetes Analytprotein den Tropfen erst partiell verlässt und aufgrund seiner zunehmenden Ladung, bei Erreichen eines kritischen Wertes, ausgestoßen wird. Das Ergebnis ist ein Ion mittlerer Ladung. [In Anlehnung an 62;63]

Für die Ionisation kleiner Ionen aus wässriger Lösung kann der IEM-Prozess (Abbildung 22, (a)) angenommen werden. Bei dem IEM-Prozess bleibt der Lösemitteltropfen nahe dem *Rayleigh-Limit*. Das heißt, dass seine Ladung während des Schrumpfens als konstant angenommen wird. Die steigende Ladungsdichte lässt diesen, aufgrund der abstoßenden Ladungseffekte, instabil werden. Das Limit für die Tropfengröße liegt bei einem Radius von 10 nm. Ein energetisch bevorzugter Zustand wird durch Abspalten von Ionen aus dem Tropfen erreicht. Die so emittierten Ionen weisen geringe Massen (wenige 100 Da) und niedrige Ladungen auf. [64;65;66]

In wässriger Lösung oder unter physiologischen Bedingungen liegen Proteine gefaltet vor. Um den Prozess der Bildung dieser „nativen“ Proteine während des ESI-Prozesses zu beschreiben, kann das CRM-Konzept (Abbildung 22, (b)) verwendet werden. Es wird dabei angenommen, dass das Lösungsmittel vollständig verdampft. Die im Tropfen vorliegende Ladung, zum Beispiel in Form von H^+ -, Na^+ - oder NH_4^+ -Ionen für den Fall des positiven ESI-Betriebsmodus, wird vollständig auf den Analyten übertragen. Das Ergebnis sind gefaltete Proteinstrukturen, die an den meisten aktiven Stellen protoniert sind bzw. Kationen koordinieren. Das CRM ist folglich für Ionen hoher Molekülmasse (mehrere kDa) entwickelt worden. [67;68]

Das CEM (Abbildung 22, (c)), geht von in Lösung denaturierten Proteinen aus. Diese liegen entfaltet vor, wenn das nach außen hin hydrophobe Protein, in weniger polaren Lösungsmitteln vorliegt. Beim CEM entfaltet sich das Protein partiell und tritt teilweise aus dem Tropfen aus. Hierbei wird ein Teil der Ladung des Tropfens auf die Akzeptorstellen des Proteins übertragen. Die so zunehmende Coulomb-Abstoßung verstärkt diesen Effekt, bis das entfaltete Protein vollständig abstrahiert ist. Die gebildeten Ionen besitzen also ebenfalls eine große Molekülmasse (vgl. CRM) und eine mittlere Ladung. [63;69]

Der Transfer der Ionen hin zum Hochvakuum erfolgt durch die oben beschriebenen elektrostatischen Linsen, gefolgt von der Einlasskapillare des MS. Nachdem die Ionen diese passiert haben, expandiert die Ionenwolke in einer Überschallexpansion in die erste Pumpstufe. [1] Der weitere Verlauf ist abhängig vom gewählten Massenanalysator.

Im Rahmen dieser Arbeit war die ESI das bevorzugte Ionisationsverfahren. Das verwendete System war eine *Apollo II ESI*-Quelle der Firma *Bruker Daltonik GmbH* (Bremen, Deutschland) ausgestattet mit einem *dual funnel transfer* (vgl. Kapitel 2.4). Alle Messungen wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt. Gemessen wurde ausschließlich im ESI-positiv-Modus. Die Spannungsdifferenz zwischen ESI-Kapillare und MS-Einlass betrug -4500 V. Die vorgeschaltete Endplatte hatte einen Offset, der 500 V geringer war als der Einlass des MS. Das Trockengas N_2 wurde mit einer Flussrate von 4 l/min hinzugefügt. Die Flussrate des Analyten betrug 3 – 30 μ L/min. Ziel war es, die Flussrate so einzustellen, dass der Kapillarstrom ungefähr 100 nA betrug. Als Analytmedium wurde eine Lösung, bestehend aus dem Analyten in der gewünschten Konzentration, gelöst in einer Lösung aus Methanol und Wasser (50:50) mit einem Zusatz von 0,1 % Trifluoressigsäure (TFA), verwendet. Zur Probenaufgabe wurden je nach Probenbedarf, gasdichte Spritzen der Firma *Hamilton* (Reno, USA) mit einem Fassungsvermögen von 250 μ L bzw. 2,5 mL

verwendet. Zerstäubt wurde die Probe durch einen N_2 -Strom mit einem Druck von 7,3 psi (0,5 bar). Der Einlass des MS wurde konstant auf 220 °C geheizt.

2.4. Ionentransfer

In diesem Kapitel wird der Transfer der Ionen von der ESI-Quelle hin zur *Paul*-Falle beschrieben. Bei den Transferoptiken handelt es sich um eine Kombination aus Ionentrichtern, Linsen und Oktopolen. Eine skizzierte Darstellung der Optiken ist in Abbildung 23 dargestellt.

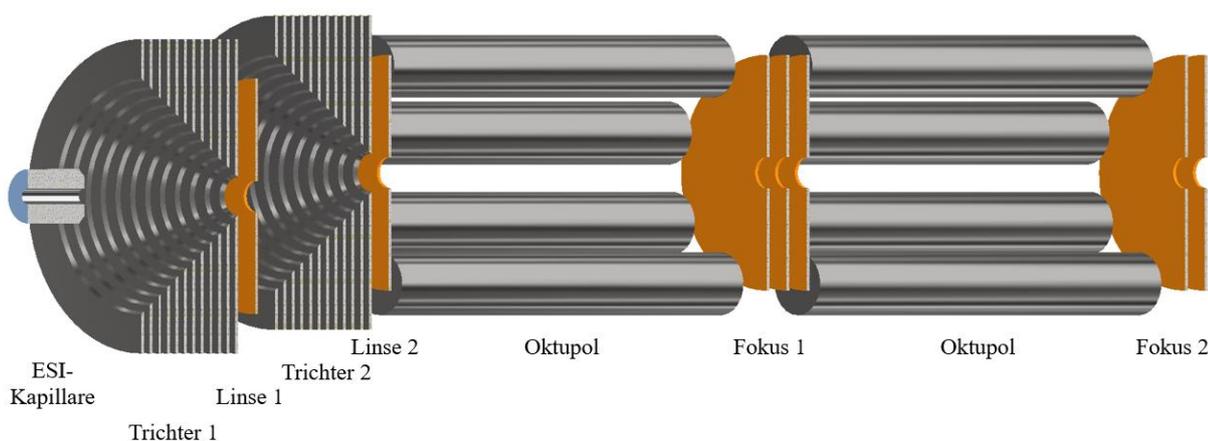


Abbildung 23: Querschnitt der in der Twin-Trap verbauten Ionentransferoptiken. Die Teilchen durchwandern die Optiken in dieser Darstellung von links nach rechts. Neutrale Teilchen werden an der Stufe des doppelten Trichters (*dual funnel*) von den Ionen getrennt. Im Anschluss an die Optiken folgt die *Paul*-Falle.

Das Analytgemisch verlässt die ESI-Kapillare mit einem Potential von 140 V. Darauf folgt der erste Trichter des *dual funnel*-Systems. Die Eingangsspannung des Trichters liegt auf 100 V und die Ausgangsspannung 35 V. Als Abschluss des Trichters folgt eine Einzellinse, die auf einer Spannung von 25 V liegt. Es folgt eine Stufe, um bis hier hin noch nicht abgetrennte, neutrale Teilchen abzutrennen. Der resultierende Ionenstrom gelangt in den zweiten Trichter, an dem eine Eingangsspannung von 12 V und eine Ausgangsspannung von 10 V anliegt. An beiden Trichtern ist eine RF-Spannung überlagert, um die Ionen durch den Trichter zu leiten. Auch der zweite Trichter besitzt eine Einzellinse, die auf 3,3 V liegt, als Abschluss. Die Ionen werden durch einen Oktopol, an dem 2,3 V und 1,1 V anliegen, weitergeleitet. Es folgen drei Linsen, die zur Fokussierung der Ionen dienen. Die drei Linsen liegen dabei auf 0,5 V, -20 V und -6 V. Ein weiterer Multipol, mit einem Potential von -4 V, lenkt die die Ionen in die letzte Fokussierungseinheit, deren Linsen auf -5 V und -75 V liegen. Anschließend gelangen die Ionen in die *Paul*-Falle.

2.5. Datenakquisition

Das TWT-Experiment liefert, wie oben bereits angedeutet, keine standardisierte Möglichkeit die aufgezeichneten Messdaten auszuwerten. Die Rohdaten werden in binärer Form gespeichert. Dies ist unabhängig davon, ob die Messungen im Schmalbandmodus oder im Breitbandmodus aufgezeichnet wurden. In den nachfolgenden Kapiteln wird nun der Unterschied der beiden Messmodi beschrieben und wie eine Skript für das Programm *MATLAB* entworfen wurde, um die großen Datenmengen zu konvertieren und auszuwerten.

2.5.1. *Broadband-* vs. *Narrowband*-Messungen

Beim Aufzeichnen der Messdaten kann zwischen zwei Messmodi unterschieden werden. Der erste ist der Breitband-Modus (*Broadband*, BB), bei dem immer das gesamte Frequenzspektrum aufgezeichnet wird. Aufgezeichnet wird immer ein Frequenzbereich von 0 Hz bis 2 000 000 Hz. Dies entspricht einem Bereich für das Masse-zu-Ladungsverhältnis von 0 bis 18 000. Der zweite Messmodus ist der Schmalband-Modus (*Narrowband*, NB), bei dem ein schmales Frequenzband ausgewählt und dadurch mit höherer Genauigkeit gemessen wird.

Um den Unterschied der beiden Modi zu verstehen, ist es nötig die Funktionsweise der Hardware in der Detektoreinheit und der Steuerkonsole (*Nanobay*, *Bruker Daltonik*) des TWT-Experimentes zu verstehen. Bei dem verwendeten Detektor handelt es sich um einen direkten Empfänger. Es liegt kein analoger Abwärtswandler vor. Die Daten werden also nicht heterodyn gemischt. Das heißt, sie werden nicht mit einer vorgegebenen Frequenz L_0 überlagert, um besser detektiert werden zu können. Alle gemessenen Daten werden nur durch einen Analog-zu-Digital-Wandler (ADC, *Analog to digital converter*) in realer Form gespeichert.

Anstelle eines analogen Abwärtswandler wird jedoch ein digitaler Abwärtswandler verwendet, was einige Vorteile bietet. Ein Vorteil ist, dass die L_0 Frequenz immer exakt ist, da sie digital vorgegeben wird. Es treten keine verfälschenden Effekte, wie Phasenverschiebung, Verstärkungseffekte, Mischerleckage oder Temperaturdrift, auf. Außerdem findet keine Rauschfaltung um 0 Hz statt und es gibt keine Faltung aus dem negativen Frequenzband in das Nutzband (SWH, *Sweep width in Hertz*). Auch beim digitalen Abwärtswandeln wird also eine Frequenz vorgegeben. In dem verwendeten Empfänger wird diese dann mit 0° und 90° Phasenverschiebung überlagert. Es folgt eine digitale Quadraturstufe,

die in der *Nanobay* verbaut ist. Dabei handelt es sich um eine nachgeschaltete, digitale Filterstufe. Anschließend wird der FID im Format [I Q I Q] binär gespeichert. Das bedeutet, dass die Daten mit Real- und Imaginäranteil aufgezeichnet und gespeichert werden. Werden die Daten als eine Sinusfunktion der Form

$$A \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot f \cdot t + \phi) \quad (51)$$

mit der Amplitude A , der Frequenz f und der Phase ϕ betrachtet, so können die Datenpunkte wie folgt grafisch dargestellt werden.

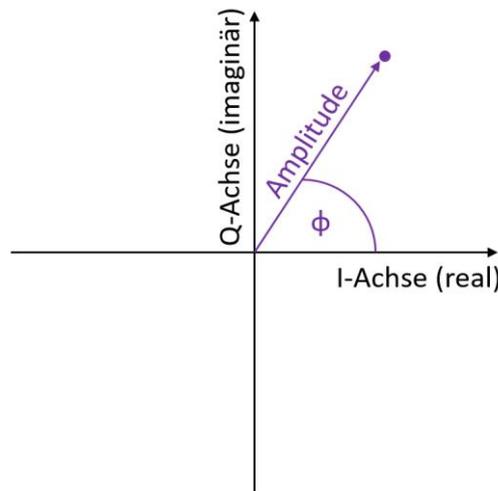


Abbildung 24: Schematische Darstellung zur Erklärung der IQ-Datenaufzeichnung. Gezeigt ist exemplarisch ein Datenpunkt mit seinem Real- und Imaginäranteil nach angewandeter heterodyner Modulation.

Danach kann der aufgezeichnete FID mittelst diskreter *Fourier-Transformation* (DFT) aus der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne abgebildet werden. Anstelle einer DFT kann auch die zeitsparendere FFT (*Fast Fourier transformation*) verwendet werden.

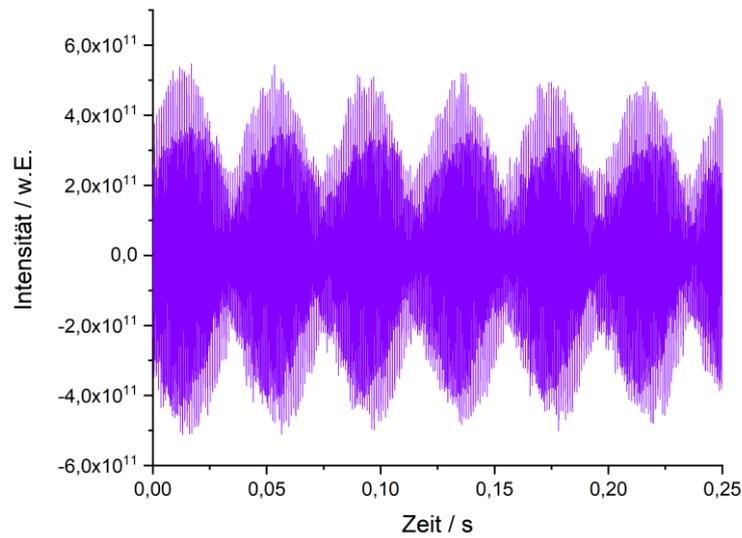


Abbildung 25: Ausschnitt eines transienten Breitbandsignals einer Rhodamin B Probe aufgezeichnet mit 1M Datenpunkten.

Wie bereits mehrfach erwähnt gibt es den BB-Modus und den NB-Modus. Im BB-Modus werden nur die Realdaten akquiriert. Das heißt, wenn die FFT auf den gesamten Datensatz des FID (Abbildung 25) angewendet wird muss das obere oder untere Halbband ausgeschnitten werden, da es faktisch doppelt aufgezeichnet wird. Das Band ist die Faltung des Nutzspektrums um die *Dwell*-Frequenz. Die Hälfte der aufgezeichneten Datenpunkte wird somit verworfen. Ein Beispiel für das vollständig berechnete Massenspektrum, des oben dargestellten BB-FID, findet sich in Abbildung 26.

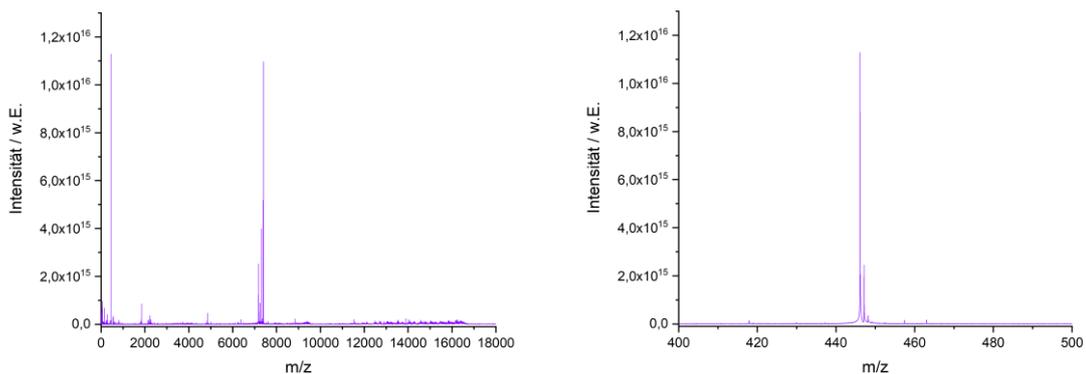


Abbildung 26: Gezeigt ist das m/z -Signal, das aus einem Breitbandtransienten mit 1M Datenpunkten errechnet wurde. Links ist der gesamten aufgezeichnete Datenbereich und rechts der vergrößerte relevante Ausschnitt mit dem Hauptsignal des untersuchten Rhodamin B dargestellt.

Im NB-Modus sind die Daten im Vorfeld bereits digital gefiltert. Die *Nanobay* arbeitet hierbei mit einer konstanten Konversionstaktrate von 20 MHz. Das entspricht einer Aufzeichnungsrate von 20 Megasamples pro Sekunde. Abhängig von dem gewählten SWH werden Dezimationsfilter hinzugeschaltet. Diese Filter wirken als Bandpass. Ohne diese Filter gäbe es Faltungen von Rauschen und Signal und die oben beschriebenen Vorteile des digitalen Abwärtswandeln wären vergeblich. Das SWH kann zu jeder Messung frei gewählt werden. Ein kleineres Nutzband sollte dabei besser aufgelöste Signale liefern. Wird Abbildung 27 betrachtet, so ist im Vergleich mit dem in Abbildung 25 dargestellten FID deutlich zu erkennen, dass der Transient besser gefiltert dargestellt wird.

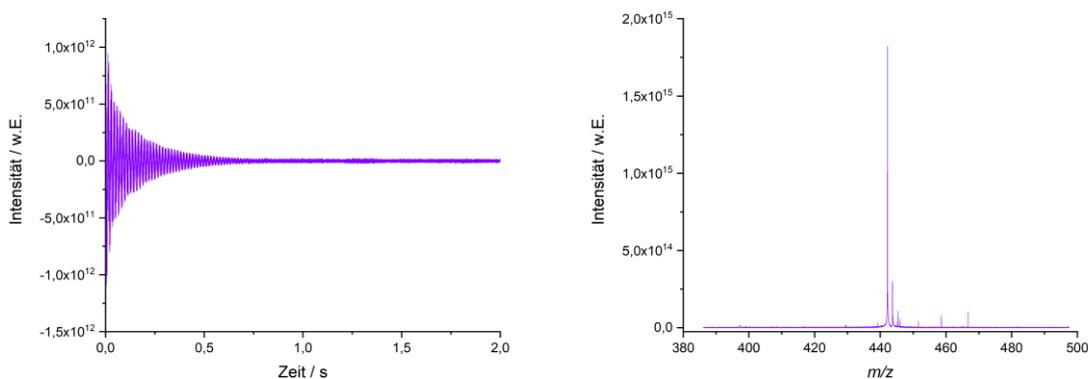


Abbildung 27: Abgebildet ist das transiente Signal eines Rhodamin B Moleküls (links), aufgezeichnet im Schmalbandmodus, und das errechnete m/z -Signal (rechts).

Es werden im Schmalbandmodus also die oben beschriebenen heterodyn gemischten Daten gespeichert. Die digitale L0 Frequenz liegt hierbei genau in der Mitte des Spektrums. Nach dem Anwenden der FFT werden die in Abbildung 28 dargestellten Frequenzspektren erhalten. Das linke Spektrum stellt hierbei das Frequenzspektrum dar, das erhalten wird, wenn kein Shift der in Abbildung 24 gezeigten vier Quadranten durchgeführt wird. Bei dem rechten Spektrum hingegen wurde ein diagonaler Shift durchgeführt, um den vollständigen Datensatz nutzen zu können. Der Vorteil ist offensichtlich, dass kein Datenpunkt verworfen und das gesamte Nutzband verwendet wird.

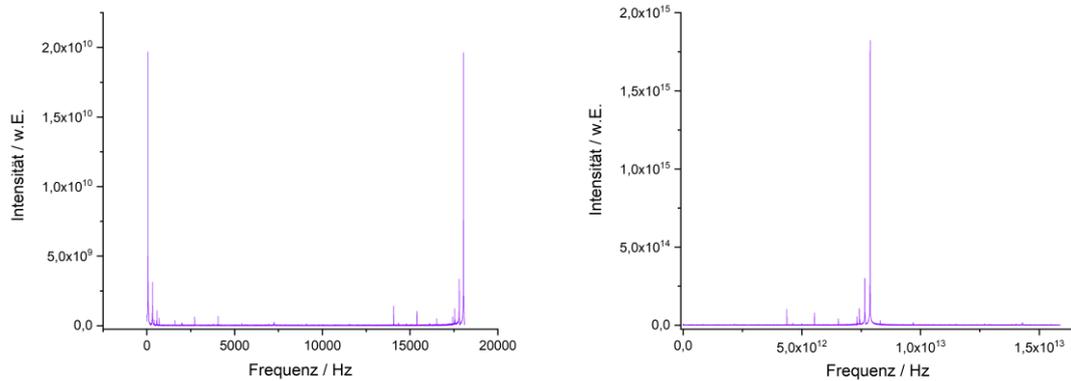


Abbildung 28: Dargestellt sind Frequenzspektren, die aus einem Schmalbandsignal von Rhodamin B mit 128k Datenpunkten errechnet wurden. Das Spektrum auf der linken Seite ist mit einer herkömmlichen FFT-Funktion berechnet worden. Zur Berechnung des Spektrums auf der rechten Seite wurde eine geschiftete FFT-Funktion angewendet, um beide Hälften des Signals um den wahren Ursprung zu falten.

Der Breitband-Modus eignet sich folglich ideal zum Aufzeichnen von Übersichtsspektren, da keine Signale verloren gehen. Sind die zu untersuchenden Signale und ihre Position im Frequenz- bzw. Massenspektrum bekannt, so bietet sich der Schmalbandmodus an, da mit wesentlich kürzeren Messzeiten und wesentlich geringerer Datenmenge vergleichbare Auflösungen erzielt werden können. Wird Abbildung 29 betrachtet, so ist deutlich zu erkennen, dass das maximale Auflösungsvermögen im BB-Modus bei einer Datenpunktanzahl von 8M Datenpunkten höher ist als das des NB-Modus. Im *Narrowband*-Modus reichen jedoch bereits 32K Datenpunkte aus, um eine Auflösung von 23 000 zu erzielen. Für eine solche Auflösung müssen im Breitbandmodus mindestens 4M Datenpunkte aufgezeichnet werden. Dies kostet wesentlich mehr Zeit. Weiterhin ist beim Vergleich beider Kurven zu erkennen, dass das Auflösungsvermögen im BB-Modus, mit steigender Datenpunktzahl, stetig zunimmt. Im NB-Modus hingegen zeigt sich ein sprunghafter Anstieg beim Übergang von 16K zu 32K Datenpunkten.

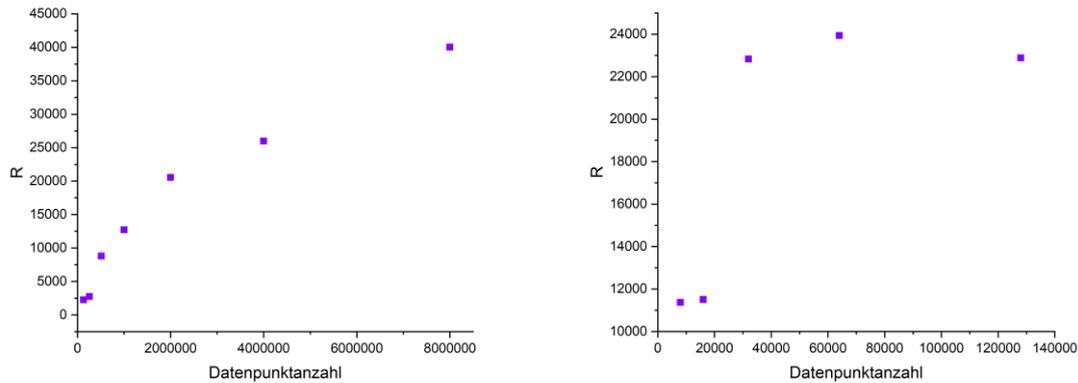


Abbildung 29: Abhängigkeit der Auflösung von der Anzahl der aufgezeichneten Datenpunkte. Gezeigt sind die Ergebnisse eine Rhodamin B Messung bei einem Druck von $1,3 \cdot 10^{-9}$ mbar, aufgezeichnet im Breitbandmodus (links) und im Schmalbandmodus (rechts).

2.5.2. Konversion der Messdaten in *MATLAB*

Wie im vorangegangenen Kapitel vorgestellt, bietet die korrekte Konversion der Messdaten, in ein verwertbares Format sowie die Auswertung der Messdaten, einige Herausforderungen. In diesem Kapitel sollen nun die wichtigsten Schritte beschrieben und erläutert werden. Der vollständige, kommentierte Quellcode findet sich in Anhang A.2.

Die erste Wahl, die getroffen werden musste, war die Wahl einer geeigneten Software. Wie in Kapitel 2.5.1 erwähnt, liegen die Messdaten nach dem Aufzeichnen in binärer Form vor. Aus diesem Grund fiel die Wahl recht schnell auf die Mathematiksoftware *MATLAB* (Version: R2016a) der Firma *MathWorks* (Natick, USA). *MATLAB* bietet neben der einfachen Verrechnung und grafischen Darstellung großer Datensätze, im Vergleich zu anderen Programmen, den Vorteil, dass binäre Daten direkt importiert werden können. Allerdings ist ein Nachteil von *MATLAB*, dass die Arbeit mit Matrizen und Vektoren komplizierter ist, da in der Skriptsprache von *MATLAB* ein Matrixelement nie den Index 0 annehmen kann. Bei der Verarbeitung großer, binärer Datensätze muss entsprechend immer ein Offset von eins beachtet werden. Entsprechende Passagen sind im Quellcode gekennzeichnet.

In Bezug auf die Auswertung der BB-Datensätze, bot *MATLAB*, gegenüber anderen Mathematikprogrammen, keinen herausstellbaren Vorteil. Die Daten konnten entsprechend der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Vorgehensweise verarbeitet werden.

Hingegen zeigte sich im NB-Modus ein weiterer Vorteil der Nutzung von *MATLAB*. Der zwingend benötigte FFT-Shift lässt sich in *MATLAB* als einfache Befehlszeile realisieren. Werden, wie im Anhang gezeigt, keine Vorgaben gemacht, so findet immer ein vollständiger Shift statt.

Die Verwendung von *MATLAB* hatte folglich zwei ausschlaggebende Vorteile gegenüber anderen Programmen. Aus diesem Grund wurde ausschließlich *MATLAB* zur Konversion der Daten verwendet. Anschließend konnten die in *MATLAB* gespeicherten xy-Datensätze mit jedem beliebigen Tabellenkalkulationsprogramm weiter verarbeitet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden *Excel* (Version: 2013) von *Microsoft* (Redmond, USA) und *Origin* (Version: 9.6.0.172) von *OriginLab Corporation* (Northampton, USA) verwendet.

3. Theoretische Grundlagen

Für die Verbesserung der *Cassini*-Falle ist es von essentieller Bedeutung, geeignete simulierte Modelle zu besitzen. Die komplizierte mathematische Funktion, die die Oberfläche der *Cassini*-Falle beschreibt, macht es nahezu unmöglich eine solche Falle ohne Computer in ausreichender Genauigkeit und angemessener Zeit zu berechnen. Aus diesem Grund wurden zuerst *SimIon*-Modelle der *Cassini*-Falle und der wichtigsten Ionenoptiken der TWT erstellt, um das Verhalten der Ionen bei unterschiedlichen Parametern besser abschätzen zu können. *SimIon* ist ein Programm, um Ionenbewegung, beeinflusst durch elektrische Felder, zu simulieren. Im Anschluss konnten die simulierten Fallen in das Programm *COMSOL* übertragen werden. Hierbei handelt es sich um eine Software zur finiten Elementen basierten Simulation diverser physikalischer Größen. Durch iterativer Änderung von verschiedenen Ionenfallenparametern und der anschließenden Analyse des simulierten, induzierten Ionenstroms konnten verbesserte Falldesigns bestimmt werden. Anschließend wurde diese neuartigen Geometrien in ein CAD-Programm (*computer assisted design*) übertragen und für die Fertigung in einer Fünf-Achsen-CNC-Fräse (*computerized numerical control*) vorbereitet.

3.1. Simulation von elektrischen Potentialen und Ionenflugbahnen - *SimIon*-Simulationen

Die *SimIon*-Simulationen wurden mit der Version *SimIon 8.1.1.32* von *Scientific Instrument Services, Inc.* (Palmer, USA) durchgeführt. Es wurden Simulationen für diverse Fragestellungen erstellt. Dies war zum einen, wie die Ionen innerhalb der *Cassini*-Falle oszillieren, und zum anderen die Adaption von Ionenquellen oder Studien zum Einschleusen der Ionenpakete in die *Cassini*-Falle.

Zur Modellierung der *Cassini*-Falle wurde das im Anhang A.1 gezeigte LUA-Skript verwendet. LUA ist eine Skriptsprache, die von verschiedenen Programmen interpretiert werden kann. Der Vorteil des Verwendens eines solchen Skriptes ist es, dass leicht Änderungen vorgenommen werden können, die anschließend als neues Projekt gespeichert werden können. Das unten gezeigte Skript wurde dankenderweise von *Bruker* zur Verfügung gestellt. Die *Cassini*-Falle wurde immer mit einer Genauigkeit von zehn Datenpunkten pro Gittereinheit berechnet. Die Ausgangsgeometrieparameter waren $b = 7$ mm, $a_o = 12$ mm, für die Außenfläche, und $a_i = 6,5$ mm, für die Innenflächen. Die übrigen Parameter waren die Größen $B = 1,75$ und $F_{in} = 0,9$. F_{in} ist ein Bruchteil des logarithmischen Potentials.

Beide sind einheitenlose Größen. In Abbildung 30 (links) ist die Ionenflugbahn von sechs Gramacidin D (m/z 1882) Ionen innerhalb der *Cassini*-Falle dargestellt. Zur Simulation wurde auf sämtliche Ionenoptiken verzichtet. Es wurde nur ein Repeller und eine Abzugsline modelliert. Diese Lagen auf einem Potential von 150 V beziehungsweise -150 V, um den Extraktionsschritt aus der *Paul*-Falle zu simulieren. Bei genauer Betrachtung der Potentialkontur (Abbildung 30, rechts) ist deutlich zu erkennen, dass das Ionenpaket drei Oszillationen, vollzieht bevor die Teilchen die *Trap Door* wieder erreichen und die Ionenfalle verlassen. Das Verlassen ist ein Zufall dieser Simulation. Wahrscheinlicher ist, dass die Ionen beim Erreichen der TD einfach abgelenkt werden und sich an der Außenhülle neutralisiert werden. Diese drei Oszillationen decken sich mit den 2015 von *Braker* [45] postulierten Ionenbewegungen.

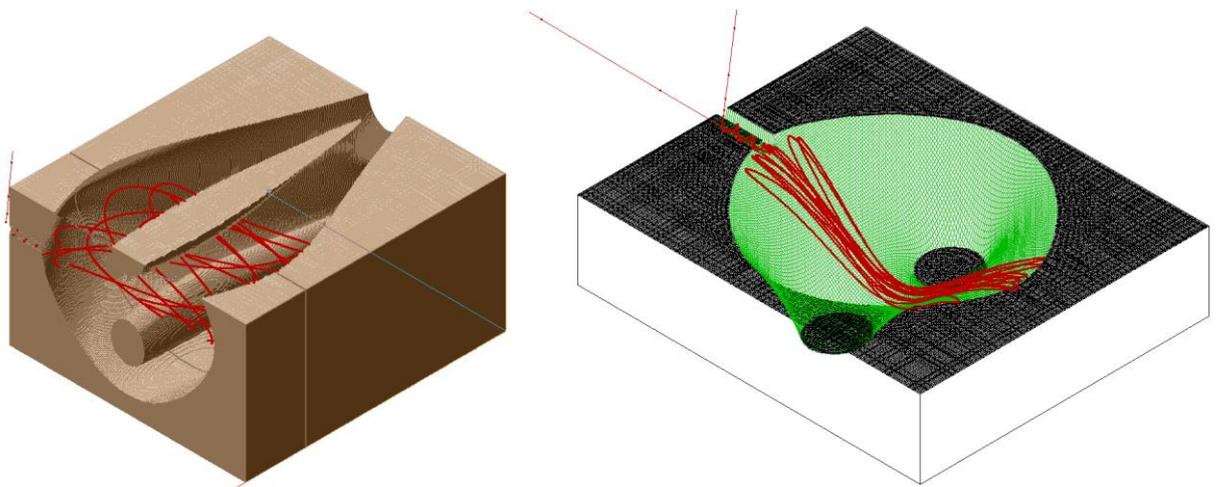


Abbildung 30: Halbschnitt der simulierten *Cassini*-Falle (links) und der Potentialverlauf innerhalb der *Cassini*-Falle (rechts). Die Ionenbewegung von sechs gleichzeitig gestarteten Ionen eines Gramacidin D Moleküls ist in roter Farbe dargestellt.

Die *Cassini*-Falle wurde mit relativ hoher Gitterpunktdichte simuliert. Alle übrigen simulierten Geometrien wurden mit einem Zehntel der Datenpunkte je Gittereinheit berechnet. Außerdem wurden, um den Programmieraufwand gering zu halten, die einzelnen Komponenten nicht mehr als LUA-Skript entworfen. Stattdessen wurden die Einzelteile in *Inventor 2018* von *Autodesk* (San Rafael, USA) kreiert, anschließend exportiert und in *SimIon* wieder importiert. In Abbildung 31 ist exemplarisch für die übrigen Simulationen eine vereinfachte Darstellung der TWT-gezeigt. Die *Paul*-Falle wurde wieder durch eine einfache Repeller/Linsen-Kombination ersetzt. Die komplexeren Ionenoptiken um die Dynode herum wurden durch ein einfaches Rohr ersetzt. Es folgen vier Linsen, die in die *Trap Door* münden. Ziel dieser speziellen Simulation war es, die Einstellungen der bestehenden Ionenoptiken zu optimieren. Da es beim Variieren der einzelnen Spannungen am experimen-

tellen Aufbau, aufgrund der Abhängigkeit der Spannungen untereinander, leicht geschehen kann, dass das Signal vollständig verschwindet, erleichtert die Simulation das Wiederfinden des Signals. Die Spannungen in Abbildung 31 wurden analog zu dem in Kapitel 2.2.4 vorgestellten Aufbau eingestellt. Lediglich die Spannung der drittletzten Linse musste, aufgrund der gewählten Vereinfachungen, zum Nachfokussieren angepasst werden.

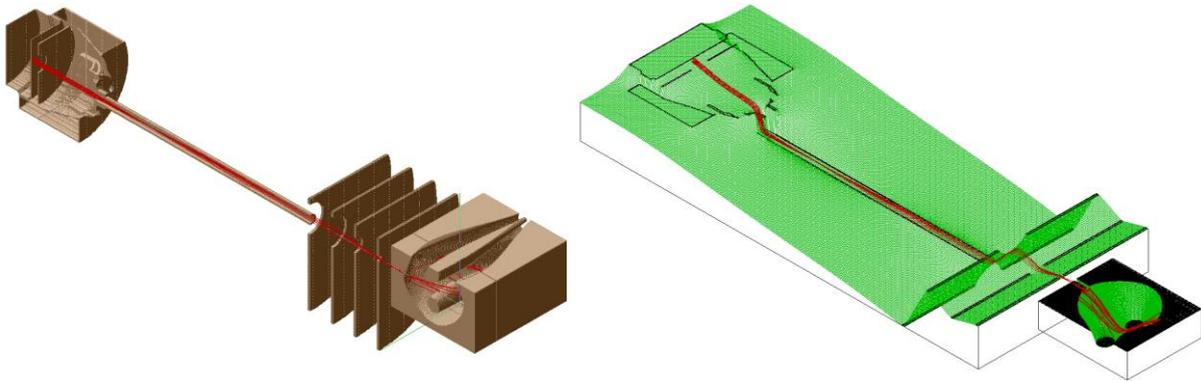


Abbildung 31: Exemplarische Darstellung einer Ionenflugbahn entlang einer vereinfachten TWT-Simulation. Gezeigt ist eine Ionenquelle in Form eines Repellers, stellvertretend für die Extraktion aus der *Paul*-Falle mit konstantem Potential, und die wichtigsten Linsen des Aufbaus. Auf der linken Seite findet sich der Halbschnitt als Übersicht und auf der rechten Seite ist der Potentialverlauf dargestellt.

Für die Simulationen wurde immer eine Zahl von sechs Ionen simuliert. Die Partikel besaßen keine Startenergie und wurden im Mittelpunkt des Repellers erzeugt. Die Wolke der Teilchen wurde auf einen Durchmesser von 2 mm gesetzt. Es wurden immer einfach geladenen Teilchen angenommen. Für das m/z -Verhältnis der Ionen wurden meistens die Hauptsignale von Rhodamin B (m/z 443) oder Gramacidin D (m/z 1882) simuliert.

3.2. Finite Elemente basierte Simulationen - *COMSOL*-Simulationen

Die größte Herausforderung bei der Entwicklung einer besseren *Cassini*-Falle war es, einen geeigneten Algorithmus zu entwickeln, nach dem die zahllosen möglichen neuen Fallen sortiert und bewertet werden konnten. Zu diesem Zweck wurde mittels der Software *COMSOL* v. 4.3b (Burlington, USA) ein Verfahren entwickelt, um das Messsignal einer *Cassini*-Falle zu simulieren. *COMSOL* basiert auf der Finite-Elemente-Methode (FEM). Das heißt, dass die oft komplexen physikalischen Probleme, wie in diesem Fall die Bewegung von Ionen in einem gekrümmten, harmonischen, statischen, elektrischen Feld, die auf dem Lösen vieler Differenzialgleichungen (DGL) basieren, werden vereinfacht, indem die

zu berechnende Geometrie in viele kleine, einfache geometrische Formen umgewandelt wird. Diese einfachen Formen, die sogenannten finiten Elemente, lassen sich oft einfacher numerisch lösen. Aufgrund des Umfangs dieser Aufgabe wurden die *COMSOL*-Simulationen in Kooperation mit Prof. Dr. Frank Gunzer von der *German University in Cairo* (Ägypten) durchgeführt.

Die Simulationen können in verschiedene Teilschritte gegliedert werden. Zuerst wurde die bestehende *Cassini*-Falle modelliert und die berechneten Signale mit realen Messergebnissen verglichen. Dieser Schritt diente der qualitativen Bewertung des entworfenen Algorithmus. Anschließend wurden verschiedene Fallenlängen mit dem gleichen Ziel simuliert (Kapitel 6.1). Diesen folgte eine numerische Analyse der Ionentrajektorien innerhalb der *Cassini*-Falle (Kapitel 6.2). Zuletzt wurden verschiedenen *Trap Door*-Längen, -Durchmesser und -Einlassspannungen (Kapitel 6.3) untersucht.

Grundlage der Simulationen war die Oszillation der Ionen entlang der *z*-Achse der Ionenfalle. Diese Bewegung wurde bereits in Kapitel 2.2.3 durch Gleichung (49) eingeführt. Durch Differenzierung dieses Potentials kann die *Newton'sche*-Bewegungsgleichung erhalten werden.

$$m \cdot \frac{d^2}{dt^2} z = -q \cdot \frac{2 \cdot (1 - \Lambda) \cdot (U_o - U_i)}{a_o^2 - a_i^2} \cdot z = -q \cdot C \cdot z \quad (52)$$

$$\rightarrow z(t) = z_0 \cdot \cos\left(\sqrt{\left(\frac{q}{m} \cdot C\right)} \cdot t\right) + v_{0,z} \cdot \sqrt{\frac{m}{q \cdot C}} \cdot \sin\left(\sqrt{\left(\frac{q}{m} \cdot C\right)} \cdot t\right) \quad (53)$$

In den obigen Gleichungen sind *a_o* und *a_i* wieder die Durchmesser der äußeren und der inneren Elektroden. *U_o* und *U_i* sind entsprechend die Spannung an den äußeren und inneren Elektroden. Die Größe *Λ* entspricht einem Bruchteil des logarithmischen Potentials der *Cassini*-Falle. Wird die obige Gleichung (54) mit dem *Green's* Reziprozitäts- und dem *Shockley-Ramo*-Theorem (Gleichung (22) und Gleichung (23)) kombiniert, so ist es möglich den induzierten Strom der Ionen in Abhängigkeit ihrer Entfernung zur äußeren Elektrode zu berechnen. Hierbei ist zu beachten, dass alle Elektroden für die Berechnung auf Massepotential (0 V) gesetzt werden müssen. Nur die Elektrode, in der der Strom induziert werden soll, wird auf 1 V gesetzt. In Abbildung 32 ist exemplarisch das Ergebnis einer solchen Simulation abgebildet. Neben dem Hauptsignal (ca. 200 kHz) der simulierten Rhodamin B Probe sind deutlich die dritte harmonische (ca. 600 kHz) und die fünfte harmonische (ca. 1000 kHz) Frequenz zu erkennen.

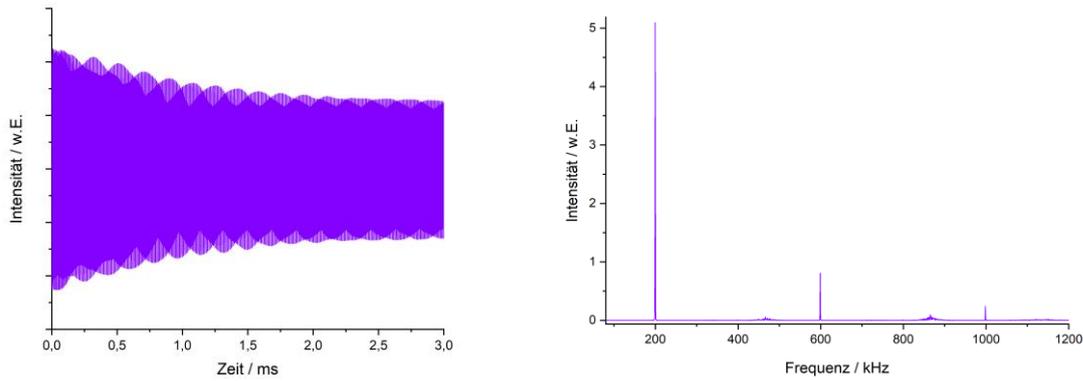


Abbildung 32: Mit *COMSOL* simuliertes Signal von 1000 Rhodamin B-Ionen innerhalb der *Cassini*-Falle. Gezeigt ist das transiente FID-Signal (links) und das daraus nach FFT resultierende Frequenzsignal. Das Frequenzspektrum zeigt ebenfalls die harmonischen Vielfachen des Hauptsignals bei ca. 200 kHz. Die siebte und neunte harmonische Schwingung sind hier nicht abgebildet, können aber bei höheren Frequenzen gefunden werden. *Coulomb*-Wechselwirkungen und Stöße mit Fremdteilchen wurden vernachlässigt.

Für die Simulation der ursprünglichen *Cassini*-Falle wurden die Parameter wie folgt gewählt: $a_o = 12$ mm, $a_i = 6,5$ mm, $\Lambda = 0,9$, $b = 7$ mm und $B = 1,75$. Die Spannung der inneren und äußeren Elektroden wurden auf -4000 V und 0 V festgelegt. Für die Simulationen wurde eine Gittergröße von $0,0001$ mm, in der Nähe der Elektroden, für die finiten Elemente gewählt und eine Gittergröße von $0,4$ mm in den restlichen Bereichen. Dies führte zu einer Gesamtzahl von ca. $3\,000\,000$ Elementen. Für die Elementform wurde eine quadratische Funktion angenommen. Dies erleichterte zum einen das Lösen der DGL's, zum anderen passt dies gut zur mathematischen Beschreibung des *Cassini*-Potentials. Als Zeitschritte für die Simulationen wurde 1 ns gewählt mit einer gesamten Simulationsdauer von 3 ms. Das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der betrachteten Ionen wurde den Vergleichsmessungen am realen Experiment angepasst. Es wurden immer 1000 Teilchen gleichzeitig simuliert. Das bedeutet, dass für jedes berechnete Teilchen drei Millionen Datenpunkte je Freiheitsgrad gespeichert werden mussten. Dies entspricht einer sehr großen Datenmenge, die selbst auf modernen Computersystemen nur schwer zu handhaben ist. Aus diesem Grund wurde nur jeder 25 . Zeitschritt gespeichert. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass diese Kürzungen zu keiner Verfälschung der Ergebnisse führen, und dass die Genauigkeit in der Nähe der Elektroden ausreichend für die Simulation des induzierten Stromes ist. Auf die Simulation von Stößen mit Hintergrundgasteilchen oder auf *Coulomb*-Kräfte wurde verzichtet, da diese die Simulationszeit, von einigen Tagen, auf einige Wochen verlängert hätte.

Die finale Form der *High-Field-Cassini-Falle* wurde mit $a_o = 11$ mm, $a_i = 6,5$ mm und einer Spannung von -8000 V berechnet. Alle übrigen Geometrieparameter wurden konstant gehalten. Die Fähigkeit, besser mit höheren Spannungen zu arbeiten als das Original, hat zu dem Namen „*High-Field-Cassini-Falle*“ geführt. Diese Bezeichnung wurde analog zur ähnlichen *High-Field-Orbitrap* [37] gewählt.

3.3. CAD-Zeichnungen und Fertigung

Die optimierte Geometrie der *Cassini-Falle* wurde zur anschließenden Fertigung als STL-Datei aus *COMSOL* exportiert. Aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften konnte der Datensatz auf ein Viertel seiner Größe reduziert werden. Diese Daten wurden nun einzeln in das Programm *Inventor* importiert.

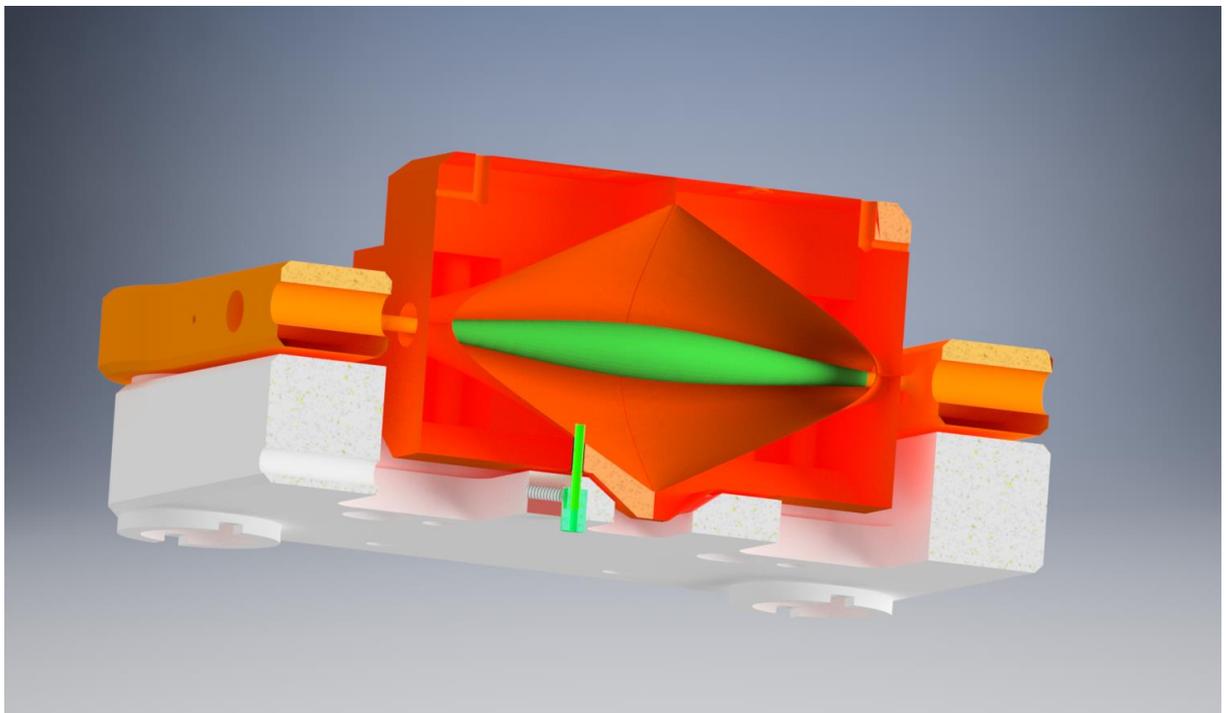


Abbildung 33: Gezeigt ist der Halbschnitt des zusammengesetzten CAD-Modells der simulierten *High-Field-Cassini-Falle*. In der Mitte der Grafik ist in Grün eine der zwei inneren Elektroden dargestellt. Diese sind über den orangenen Rahmen kontaktiert. Ebenfalls in Grün findet sich in der unteren Hälfte die *Trap Door*. Die äußeren Elektroden sind in Rot abgebildet. Das weiße Bauteil ist die Unterkonstruktion, auf der die gesamte Falle befestigt ist. Diese Unterkonstruktion dient gleichzeitig auch der korrekten Ausrichtung der Falle.

In *Inventor* wurde zuerst die Halteplatte aus Keramik (Abbildung 33, weiß), auf der die *Cassini-Falle* befestigt und indiziert wird, modelliert. Anschließend wurde der Rahmen der inneren Elektroden (Abbildung 33, orange) erstellt und die inneren Elektroden (Abbildung 33, grün) eingepasst. Nun konnte die Hülle der äußeren Elektroden gezeichnet werden, um

im Anschluss die Form der *Cassini-Falle* im Inneren (Abbildung 33, rot) zu subtrahieren. Zuletzt musste noch die *Trap Door* (Abbildung 33, grün), in Form einer Röhre, angepasst werden. Alle Komponenten wurden nun zu einer einzelnen Datei zusammengefügt, um das Design besser auf seine Korrektheit überprüfen zu können.

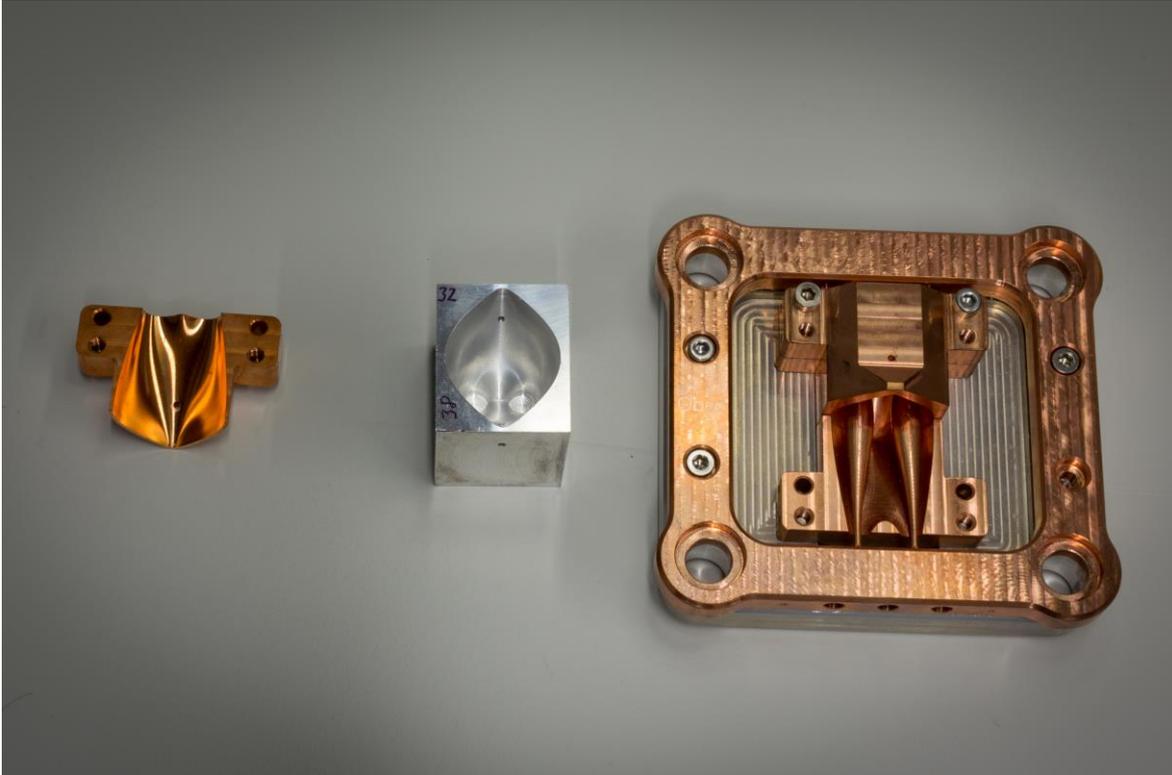


Abbildung 34: Entwicklung und Fertigung einer neuen *Cassini-Falle*. Auf der linken Seite ist eine Viertel-schale der originalen *Cassini-Falle* zu sehen. In der Mitte befindet sich der erste Prototyp einer Hälfte der *Cassini-Falle* gefertigt aus Aluminium. Auf der rechten Seite ist das Endprodukt des Fertigungsprozesses zu sehen.

Im Anschluss an die Modellierungsarbeiten wurden die konstruierten Komponenten an einer 5-Achsen-CNC-Fräse der Baureihe *DMU 50* von *DMG Mori* (Bielefeld, Deutschland) gefräst. Ausgewählte Fertigungsschritte sind in Abbildung 34 gezeigt. Der erste Prototyp wurde aus Kostengründen aus Aluminium gefertigt. Nachdem auf diese Weise die Umsetzbarkeit des geplanten Fertigungsprozesses sichergestellt worden ist, wurden die Einzelteile der *Cassini-Falle* aus Kupfer gefertigt, um eine möglichst hohe Leitfähigkeit der Bauteile zu gewährleisten. Außerdem ist die ursprüngliche *Cassini-Falle* ebenfalls aus Kupfer gefertigt. Es wurde somit sichergestellt, dass dieser Parameter konstant gehalten wurde, da es im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit noch nicht möglich war, den Effekt der Leitfähigkeit zu studieren. Allerdings müsste eine höhere Leitfähigkeit das detektierte Signal verbessern, da die detektierten Ströme sehr gering sind. Die *Trap Door* wurde in allen Versionen der *Cassini-Falle* aus einem dünnen Metallrohr, bestehend aus Nickel oder

Edelstahl, gefertigt, in die Halterung eingepasst und anschließend mittels Handarbeit auf die nötige Länge gestutzt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die TD niemals in das Innere der *Cassini*-Falle hinein stand, um eine zu große Störung in dem Potential der Außenhülle zu vermeiden. Eine zu kurze *Trap Door* kann immer durch ein entsprechendes Anpassen der TDC-Spannung korrigiert werden.

4. Verwendete Chemikalien

In diesem Kapitel sind alle verwendeten Gase, Lösemittel, Chemikalien und Proben aufgelistet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich zwei Gase verwendet. Das erste Gas war Stickstoff. Stickstoff wurde verwendet, um in der ESI-Quelle den Probenstrom zu zerstäuben und im Gegenstrom zu trocknen. Erworben wurde er von *Linde* (Dublin, Irland) in flüssiger Form. Es wurde die Gasphase über der Flüssigphase entnommen, um konstante Reinheit zu gewährleisten.

Das zweite Gas war Helium, das in der *Paul*-Falle als Puffergas verwendet worden ist. Es wurde als *Alphagaz 1 He*, mit einer Reinheit von 99,999%, von *Air Liquide* (Paris, Frankreich) erworben.

Die verwendeten Lösemittel waren Wasser, Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Acetonitril und Ameisensäure. Das Wasser war zweifach destilliert mit einer Leitfähigkeit von $\leq 2,0$ $\mu\text{S}/\text{cm}$. und Ethanol (99,8%) sowie Acetonitril ($\geq 99,95\%$) wurden von *Carl Roth* (Karlsruhe, Deutschland) erworben.

Methanol ($\geq 99,9\%$) und 2-Propanol ($\geq 99,5\%$) stammten von *Sigma-Aldrich* (Steinheim, Deutschland). Die verwendete Ameisensäure (98%) stammte von *Fluka* (Schwerte, Deutschland). Aus den genannten Lösemitteln wurde das standardmäßig verwendete ESI-Lösemittelgemisch (ESI-LM) aus gleichen Teilen Wasser und Methanol, versetzt mit 0,1% Ameisensäure, präpariert. Dieses wurde zum Verdünnen der wässrigen Analytlösungen verwendet.

Die zwei standardmäßig verwendeten Analyte waren die Rhodaminfarbstoffe Rhodamin B und Rhodamin 19. Rhodamin B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$; $m_{\text{mono}} = 478,202$ Da) wurden in der Qualität *Lamdachrome* von *Lambda Physik AG* (Göttingen, Deutschland) und Rhodamin 19 ($>97\%$; $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$; $m_{\text{mono}} = 414,194$ Da) von *TCI* (Tokio, Japan) erstanden. Beide wurden ausschließlich in Ethanol gelöst.

Weitere Laserfarbstoffe, die für diverse Analysen verwendet worden sind, waren Oxazin 4 ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_5$; $m_{\text{mono}} = 395,125$ Da), Oxazin 170 ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_5$; $m_{\text{mono}} = 431,125$ Da), Methylgelb ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$; $m_{\text{mono}} = 225,127$ Da), Coumarin 47 ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$; $m_{\text{mono}} = 231,126$ Da), und Coumarin 153 ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{F}_3$; $m_{\text{mono}} = 309,098$ Da). Alle diese Farbstoffe, mit Ausnahme von Methylgelb, wurden bei *Radiant Dyes* (Wermelskirchen, Deutschland) erstanden. Methylgelb stammte von *TCI* (Tokio, Japan).

Als ein Analyt mit einem geringeren Masse-zu-Ladungs-Verhältnis wurde der Phenoxazin-Farbstoff Nilblau (85%; $C_{20}H_{20}ClN_3O$; $m_{mono} = 353,129$ Da), von *Sigma-Aldrich* (Steinheim, Deutschland), als ethanolische Lösung, verwendet.

Eine weitere Verbindung, die für einige Analysen verwendet worden ist, ist das Indolalkaloid Reserpin ($\geq 99\%$; $C_{33}H_{40}N_2O_9$; $m_{mono} = 608,273$ Da). Reserpin wurde bezogen von *Fluka* (Schwerte, Deutschland).

Zur Kalibration des *Paul*-Fallenexperiments wurde der *Low concentration tune mix* von *Agilent* (Santa Clara, USA). Der Tune-Mix besteht aus Hexakis(1H,1H,9H-perfluorononyloxy)phosphazen (7,48 $\mu\text{g/mL}$), Hexakis(1H,1H,7H-perfluoroheptoxy)phosphazen (2,33 $\mu\text{g/mL}$), 2,4,6-Tris(heptafluoropropyl)-1,3,5-triazin (1,23 $\mu\text{g/mL}$), Hexakis(1H,1H,3H-tetrafluoropropoxy)phosphazen (0,55 $\mu\text{g/mL}$), Hexamethoxyphosphazen (0,16 $\mu\text{g/mL}$), Hexakis(1H,1H,8H-tetradecafluorooxyloxy)phosphazin (3,63 $\mu\text{g/mL}$), 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)-1,3,5-triazine (1,43 $\mu\text{g/mL}$), Hexakis(1H,1H,5H-octafluoropentoxy)phosphazen (1,06 $\mu\text{g/mL}$), Purine (0,38 $\mu\text{g/mL}$), Ammoniumtrifluoroacetat (26,21 $\mu\text{g/mL}$), Hexakis(1H,1H,6H-decafluorohexyloxy)phosphazin (1,37 $\mu\text{g/mL}$), Hexakis(1H,1H,4H-butyloxy)phosphazin (0,61 $\mu\text{g/mL}$) und Hexakis(1H,1H,2H-difluoroethoxy)phosphazen (0,31 $\mu\text{g/mL}$) gelöst in Acetonitril.

Zur Kalibration der *Twin-Trap* wurde eine Natriumiodid-Lösung verwendet. Natriumiodid ($>99\%$; NaI; $m_{mono} = 149,894$ Da), von *Sigma-Aldrich* (Steinheim, Deutschland), wurde erst in 2-Propanol gelöst und anschließend mit ESI-LM auf die gewünschte Konzentration verdünnt.

Für die externe Kalibration des Experimentes wurden Vergleichsmessungen an einem 7T FT-ICR-MS *Bruker Daltonik GmbH* (Bremen, Deutschland) durchgeführt. Zur Kalibration der ICR-Messungen wurde eine wässrige L-Arginin-Lösung verwendet. Das L-Arginin (98+%; $C_6H_{14}N_4O_2$; $m_{mono} = 174,112$ Da) und die beiden nachfolgenden Peptide wurden von *Sigma-Aldrich* (Steinheim, Deutschland) erworben. Weitere Peptide, die für die Analyse größerer m/z -Verhältnisse verwendet worden sind, waren Angiotensin 4 (98,9%; $C_{40}H_{54}N_8O_8$; $m_{mono} = 774,406$ Da) und Gramicidin D ($C_{99}H_{140}N_{20}O_{17}$; $m_{mono} = 1881,071$ Da).

Als Realprobe (vgl. Kapitel 5.3.8) wurde eine Probe handelsüblichen *Krombacher Pils* vermessen. Die Probe wurde als 0,33 mL Flasche im Einzelhandel erworben.

5. Charakterisierung des klassischen *Twin Trap*-Experimentes

Die nachfolgenden Kapitel stellen dar, anhand welcher Parameter das klassische *Twin Trap*-Experiment charakterisiert werden kann. Das Kapitel ist in drei Abschnitte unterteilt, die in ihrer Reihenfolge der Flugbahn der Ionen entsprechen. Es beginnt mit der Bestimmung des Einflusses der wichtigsten *Paul*-Fallenparameter. Im Anschluss werden verschiedene *Trap Door*-Einstellungen vorgestellt und analysiert. Zum Schluss wird der Einfluss der variablen *Cassini*-Parameter beleuchtet.

5.1. Charakterisierung der Parameter der *Paul*-Falle

In diesem Abschnitt werden diverse Einstellungen der *Paul*-Falle dargestellt und analysiert. Dies dient der Charakterisierung des Experimentes und einer Optimierung der Falleneinstellungen. Es werden die Einflüsse des Extraktionspulses, die Programmierung neuer *Handshake*-Frequenzen, der Einfluss verschiedener Akkumulationszeiten und die damit verbundenen Ionenanzahl in der *Paul*-Falle sowie die Möglichkeit Ionen zu isolieren vorgestellt. Auf Grundlage dieser verbesserten Einstellungen basiert die in dieser Arbeit folgende Optimierung der *Cassini*-Falle.

5.1.1. Verzögerte Extraktion der Ionen - *Ejection Delay*

Die verzögerte Extraktion der Ionen, das sogenannte *Ejection Delay*, bezieht sich auf die Position des in Kapitel 2.2.4 (vgl. Abbildung 20) beschriebenen Extraktionspulses. Die Lage des Extraktionspulses im Anschluss an die *Handshake*-Frequenzen hat einen entscheidenden Einfluss auf die Intensität des resultierenden Signals in der *Cassini*-Falle. Zur besseren Analyse dieses Einflusses sind in Abbildung 35 die berechnete Spannung des *Handshake*-Pulses und die Fläche des bestimmten *m/z*-Signals, verschiedener Messungen von Rhodamin B, gegen den Extraktionszeitpunkt bzw. das Auflösungsvermögen aufgetragen. Die Position der Flächeninhalte in Relation zur Spannungskurve spiegelt hierbei die direkte Lage in Relation zum *Handshake* wieder.

Wird als erstes der Flächeninhalt und das Auflösungsvermögen miteinander verglichen, so

ist klar zu erkennen, dass beide Größen die gleiche Abhängigkeit vom Extraktionspuls zeigen. Beide Größen nehmen zu, je näher sich der Extraktionspuls seinem Spannungsmaximum annähert. Das intensivste Signal wird kurz vor Erreichen des Maximums erhalten. Die wichtigste Erklärung für dieses Phänomen ist, dass der Extraktionspuls auf den *Handshake*-Puls addiert wird. Das Ionenpaket wird also geringfügig stärker aus der Falle beschleunigt und kommt somit etwas gestauchter in der *Cassini*-Falle an. Am Minimum des *Handshakes* werden die Ionen entsprechend gebremst.

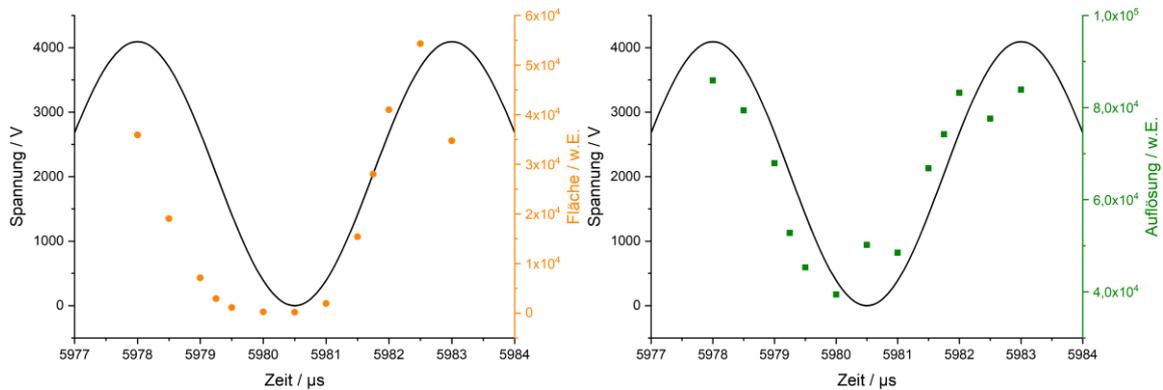


Abbildung 35: Auftragung der Fläche des Signals (links) und der Auflösung des Signals gegen das *Ejection Delay*. Überlagert ist die Sinus-Schwingung des Pulses dargestellt, um zu beschreiben, an welcher Position der Sinuskurve das Signal aufgezeichnet wurde.

5.1.2. Implementierung neuer *Handshake*-Frequenzen

Die Art, wie die Ionen gespeichert werden, hat einen starken Einfluss auf das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der Ionen. Die *Handshake*-Frequenzen haben den größten Einfluss auf das m/z -Verhältnis. Bei der Entwicklung der TWT wurde eine willkürliche Frequenz von 200 kHz festgelegt, da das resultierende Signal ausreichend großer Moleküle, augenscheinlich am größten wirkte. Nachfolgend wird anhand detaillierter Analysen gezeigt, wie die Frequenz systematisch optimiert werden kann.

Der Haupteinfluss der *Handshake*-Frequenzen ist, dass Ionen kleiner m/z -Verhältnisses diskriminiert werden. Dieser Effekt kann einerseits genutzt werden, um das Signal in der *Cassini*-Falle zu verbessern, da das m/z -Verhältnis des kleinsten, in der *Cassini*-Falle gefangene, Ions indirekt das m/z -Verhältnis des größten Ions bestimmt (vgl. Kapitel 3.1). Andererseits reduziert es die Möglichkeit Realproben auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen.

Die Untersuchungen, dargestellt in Abbildung 36, haben gezeigt, dass bei 200 kHz ein *Mass-Cut-Off* bei 400 m/z vorliegt. Das bedeutet, es können keine Massen kleiner als 400 Da bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden neue *Handshake*-Frequenzen programmiert, um das Messen leichter, geringer geladener Ionen zu realisieren. Ein kleines Ion oszilliert in der *Paul*-Falle mit einer höheren Frequenz. Um es zu fangen, muss die *Handshake*-Frequenz entsprechend erhöht werden.

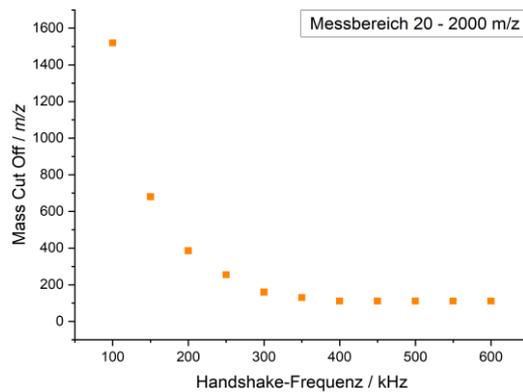


Abbildung 36: Gemessen wurden m/z -Verhältnisse in einem Bereich von 20-2000. Die *Handshake*-Frequenzen wurden von 100 kHz bis 600 kHz variiert. Eine höhere Frequenz wird benötigt, um kleinere, schneller oszillierende Ionen zu fangen. Der zugehörige *Mass-Cut-Off* kann entsprechend abgelesen werden.

Zur Programmierung neuer Frequenzen wurden in *Microsoft Excel* Sinusschwingungen mit entsprechenden Frequenzen und den benötigten Spannungen berechnet. Anschließend konnten die erhaltene Wertetabelle in die xml-Datei des *Twin Trap*-Pulsprogramms integriert werden. Für jede neue Spannung wurde somit ein separates Pulsprogramm erstellt und geladen.

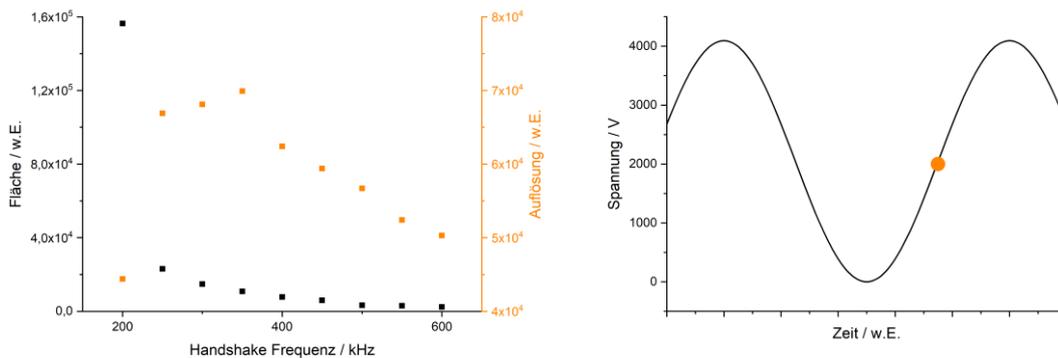


Abbildung 37: Auftragung zur Analyse des Einflusses der *Handshake*-Frequenz. Analyt: Rhodamin B, 25 addierte Spektren. Die Auftragung der Fläche und der Auflösung zur Festlegung der Güte des Signals (links). Bei allen Messungen wurde sichergestellt, dass die Position des *Ejection Delay* an derselben Position der Sinus-Flanke (rechts) lag.

Eine geänderte *Handshake*-Frequenz kann jedoch, wie zu Beginn erwähnt, auch einen Einfluss auf die Signalintensität haben. In Abbildung 37 (links) sind die Signalfläche und das Auflösungsvermögen gegen die verschiedenen *Handshake*-Frequenzen aufgetragen. Es wurde bei allen Messungen darauf geachtet, dass der Extraktionspuls an derselben Position der *Handshake*-Frequenz geschieht (Abbildung 37 (rechts)), um die Intensitäten nicht zu verfälschen. Es wurde gezielt die mittlere Position auf der ansteigenden Flanke gewählt, um mögliche Effekte durch extremes Verhalten beim Umschalten der Spannung zu minimieren. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Intensität des Signals bei 200 kHz ein Maximum zu erreichen scheint. Die Auflösung hingegen weist ein Maximum bei 350 kHz auf.

Um zu überprüfen ob bei einer Frequenz von 200 kHz wirklich ein Maximum vorliegt, wurden die Messungen entsprechend für Frequenzen von 186 kHz bis 220 kHz, mit kleinerem Intervall, wiederholt. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 38. Die Messungen legen nahe dass die Intensität ein Plateau erreicht in einem Bereich von 190 kHz bis 200 kHz. Im Bereich von 200 kHz sind die Schwankungen der einzelnen Werte zwar größer, was durch einen entsprechenden Fehlerbalken repräsentiert wird. Jedoch läuft das gesamte System stabiler bei dieser Frequenz, weshalb in den nachfolgenden Messungen für die Vermessung großer m/z -Verhältnisse eine Frequenz von 200 kHz gewählt worden ist. Moleküle kleiner m/z -Werte und Realproben wurden mit einer Frequenz von 400 kHz gefangen.

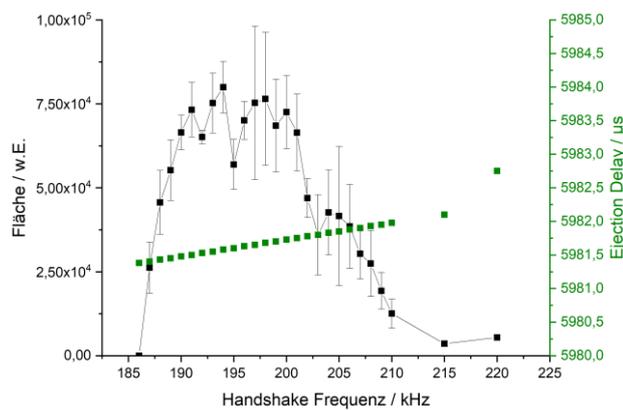


Abbildung 38: Detaillierte Auftragung des Frequenzbereiches der *Handshake*-Frequenz um 200 kHz. Gezeigt ist die Veränderung des Flächensignals (links) bei konstanter Anpassung des *Ejection-Delay* (rechts), sodass die Aufzeichnung an einer konstanten Position der Sinusflanke geschieht.

5.1.3. Akkumulationszeit

Die Hauptaufgabe der *Paul*-Falle im TWT-Modus ist das Sammeln von Analytationen. In diesem Kapitel soll beleuchtet werden, welchen Einfluss unterschiedliche Akkumulationszeiten auf das resultierende *Cassini*-Signal haben. Hierzu wird zuerst eine Vielzahl an einzeln durchgeführten Messungen verglichen. Im Anschluss folgt die Diskussion simultan durchgeführter Messungen.

Eine Variation der Akkumulationszeiten sollte einen direkten Einfluss auf die Signalintensität haben, da mehr Ionen gefangen werden. Limitierende Faktoren könnten Überladungseffekte der *Paul*-Falle als auch der *Cassini*-Falle sein. In Abbildung 39 sind die Signalintensitäten, der stärksten Signale, verschiedener Verbindungen gezeigt. Auffällig ist, dass alle Substanzen, die in ionischer Form vorliegen, wie Oxazin 4, Oxazin 170 und Rhodamin B, einen ähnlichen Verlauf zeigen. Insbesondere die hohe Intensität bei geringen Akkumulationszeiten und der starke Abfall bei größer werdenden Akkumulationszeiten sind hierbei auffällig. Alle übrigen, nicht-ionischen Verbindungen zeigen zwar einen Anstieg zu Beginn, aber einen geringeren Abfall bei längeren Akkumulationszeiten. Die einzige Ausnahme zeigt das Coumarin 153.

Eine Begründung für diese Verläufe ist wahrscheinlich die gesamte Raumladung innerhalb der *Paul*-Falle. Die Ionen gelangen zwar alle zu Beginn in ionischer Form in die Falle, jedoch sind die nicht von Natur aus ionischen Verbindungen leichter in der Lage, ihre Ladung auch wieder abzugeben. Das Erreichen eines Plateaus ab einer gewissen Akkumulationszeit ist ein Hinweis darauf, dass die *Paul*-Falle ein Maximum der aufzunehmenden Ladung erreicht hat.

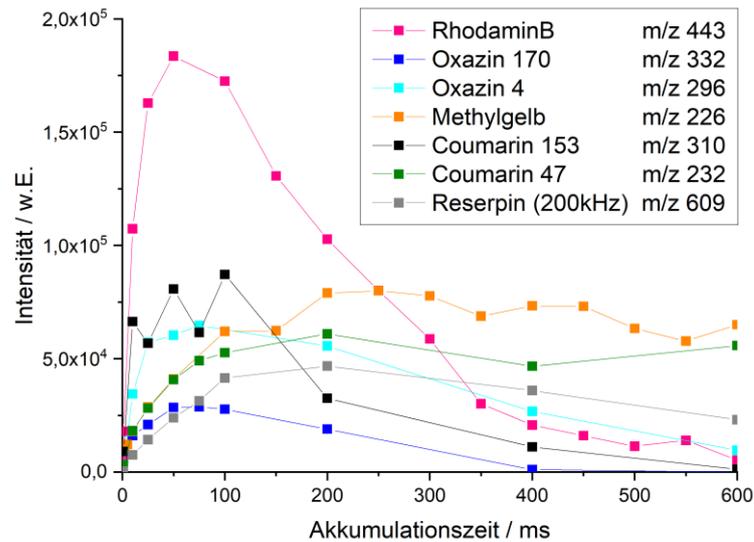


Abbildung 39: Auftragung der Signalintensität für verschiedene Analyte bei Akkumulationszeiten zwischen 0,1 ms und 600 ms. Alle Spektren wurden bei 400 kHz gemessen, mit Ausnahme des Reserpins. Das Maximum der Intensität scheint sich bei größer werdenden m/z -Verhältnissen zu kleineren Sammelzeiten zu verschieben. Das Rhodamin B Signal zeigt das intensivste Signal. Aus diesem Grund wurde es bei vielen Analysen als Standardanalyt gewählt. Das Reserpin-Signal wird bei dieser Analyse vernachlässigt, da es nur exemplarisch für die geringere Speicherfrequenz abgebildet ist.

Weiterhin ist auffällig, dass ein Maximum, soweit denn eines vorliegt, bei umso kürzeren Akkumulationszeiten auftritt je schwerer das Analytation ist. Die oben gezeigten Messungen wurden zum großen Teil mit Molekülen einer Masse kleiner als 400 Da durchgeführt. Aus diesem Grund wurde eine Speicherfrequenz von 400 kHz verwendet. Um diesen Effekt weiter überprüfen zu können, war es nötig auch schwerere Ionen zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden die in Abbildung 40 gezeigte Analyse mit einer *Handshake*-Frequenz von 200 kHz durchgeführt. Es wurden für jeden Analyten mehrere Messungen gemittelt, um Abweichungen zu minimieren. Anschließend wurde die beste Akkumulationszeit für den entsprechenden Analyten anhand einer Abbildung 39 ähnlichen Auftragung abgeschätzt und gegen das m/z -Verhältnis aufgetragen.

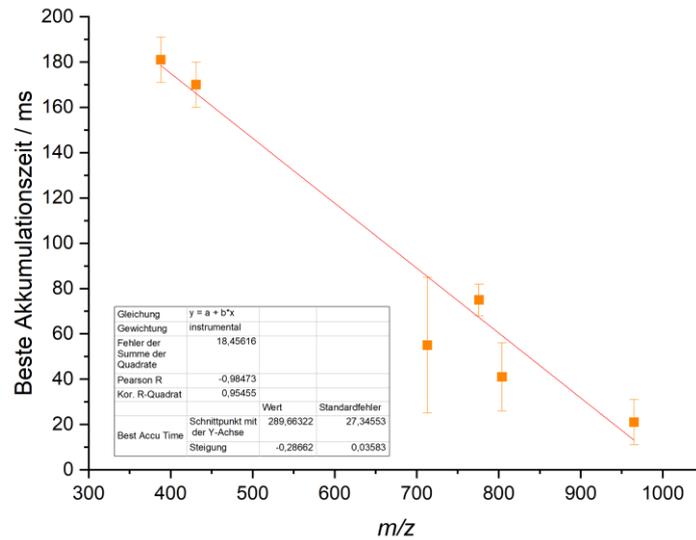


Abbildung 40: Bestimmt wurde die beste Akkumulationszeit für schwerere Analyte bei einer Speicherfrequenz von 200 kHz anhand des jeweils intensivsten Signals. Die Voruntersuchungen haben eine konstante Verschiebung des Optimums gezeigt. Aufgetragen sind die Hauptsignale von Rhodamin B, Angiotensin 4 und Gramomicin D. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine kürzere Akkumulationszeit bei größer werdenden m/z -Verhältnissen von Vorteil ist.

In Abbildung 40 ist ein klarer Trend zu erkennen. Wie bereits vermutet, setzt sich das Verhalten fort, dass für größere m/z -Werte eine kürzere Akkumulationszeit von Vorteil ist. Um dies auch für weitere Untersuchungen abschätzen zu können, wurde die oben gezeigt Ausgleichsgerade durch die Punkte gelegt.

Bis zu diesem Punkt wurden nur Messungen betrachtet, die unabhängig voneinander, also unter idealisierten Bedingungen, durchgeführt worden sind. Nachdem Voruntersuchen gezeigt haben, dass eine Lösung aus Natriumiodid in Isopropanol und ESI-LM (vgl. Kapitel 5.3.1) als Analysematrix gut geeignet ist und einen großen Bereich an m/z -Verhältnissen abdeckt, konnten die in Abbildung 41 gezeigten Messungen durchgeführt werden. Gezeigt sind die Clustersignale in einem Massenfenster von 100-1600. Bei geringen Sammelzeiten von unter 1000 ms sind alle Cluster-Signale von NaI zu erkennen. Mit zunehmenden Akkumulationszeiten nehmen die Signale der größeren Cluster ab und die der leichteren Cluster zu. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich die Cluster ausschließlich während des ESI-Prozesses bilden und nicht noch innerhalb der Ionenoptiken oder innerhalb der *Paul*-Falle. Weiterhin ist ein Grund für diese Diskriminierung, eine die oben beschriebene Charakteristik der *Cassini*-Falle, sein, dass leichte Ionen das Signal der größeren bestimmen und sogar vollständig unterdrücken können.

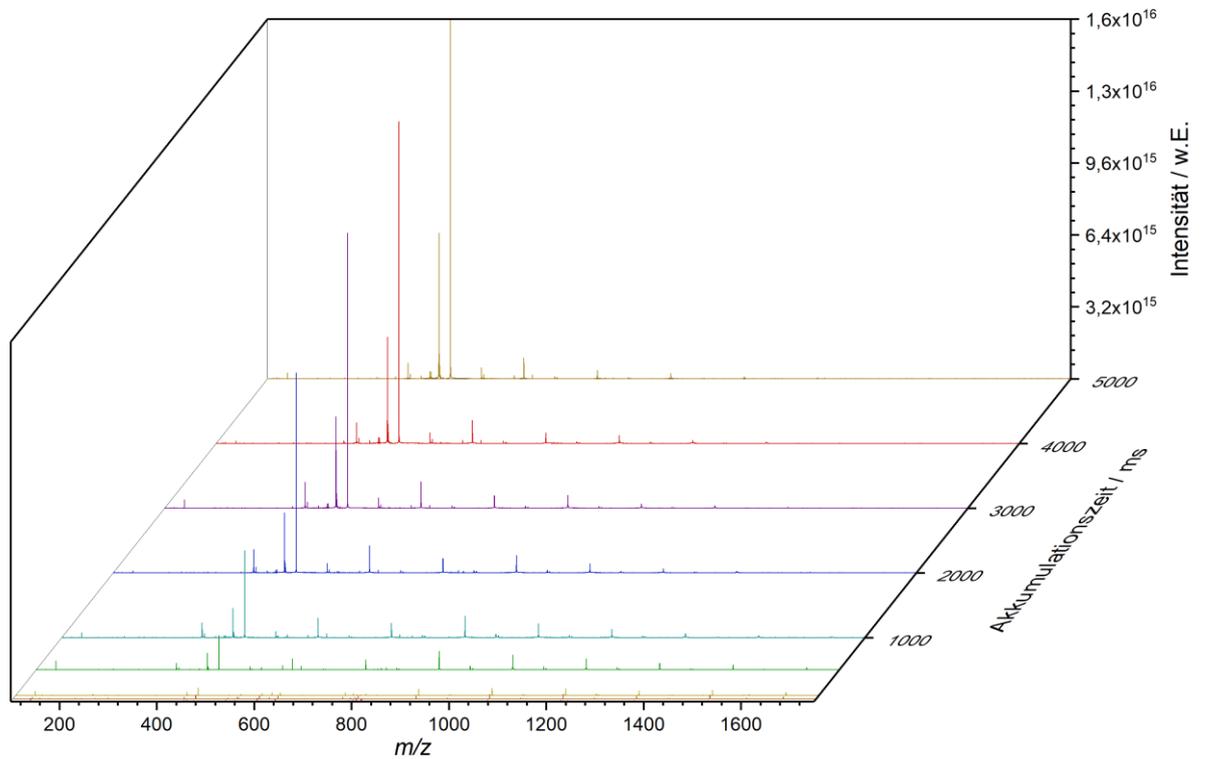


Abbildung 41: Die oben gezeigten Messungen zeigen Natriumiodid und seine Cluster. Die Messungen wurden vollzogen, da bisher nur Einzelmessungen isolierter Moleküle präsentiert wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Akkumulationszeit und Signalintensität kleiner Moleküle die Intensität der größeren Cluster gegen Null geht.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Akkumulationszeit immer der Fragestellung, dem aktuellen Messproblem oder dem Zielanalyten angepasst werden muss. Eine ideale Lösung für alle Bedingungen lässt sich so nicht ermitteln. Es kann jedoch versucht werden durch grundlegende technische Änderungen im Pulsprogramm oder im Timing der *Paul*-Falle beziehungsweise der *Cassini*-Falle, die Akkumulationszeit zu verlängern. Alternativ ist auch eine Vergrößerung der *Paul*-Falle denkbar.

5.1.4. Ionenzahl in der *Paul*-Falle

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, ist die Ionenzahl in der *Paul*-Falle von kritischer Bedeutung für die Messung in der *Cassini*-Falle. Da diese aber nicht exakt bestimmt werden kann, wurde alternativ der ICC (vgl. Kapitel 2.2.4) bestimmt. In Abbildung 42 wurde die Akkumulationszeit in der *Paul*-Falle zwischen 0 ms und 5000 ms variiert. Eine

Zeitspanne größer als 5000 ms war aufgrund vorgegebener Zeitspannen innerhalb der Pulsfolge der *Paul*-Falle nicht möglich.

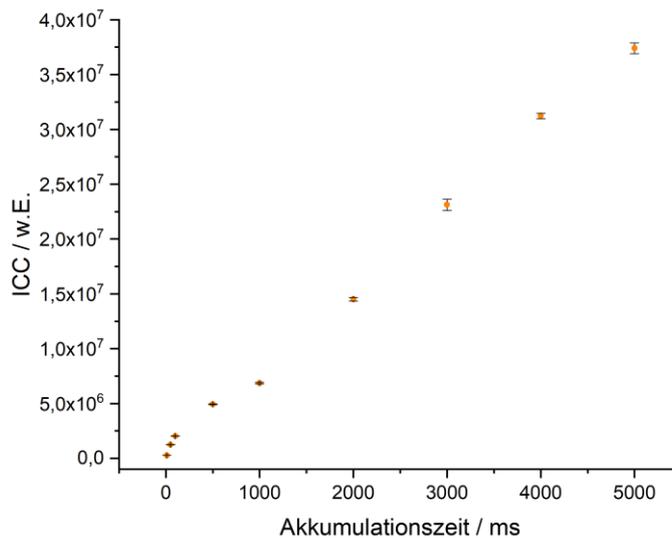


Abbildung 42: Gezeigt ist die Änderung der Ionenanzahl in der *Paul*-Falle, deren Wert relativ über den *Ion-Charge-Control*-Wert abgeschätzt werden kann. Durch Variation der Akkumulationszeit wurden unterschiedliche Mengen an Ionen in der *Paul*-Falle gespeichert. Es sind nur Fehler für die ICC-Werte angegeben, da die Zeit vorgegeben und mit einer Genauigkeit im Nanosekundenbereich ausgeführt worden ist.

Bei Betrachtung der obigen Abbildung wird deutlich, dass kein linearer Zusammenhang zwischen Akkumulationszeit und resultierender Ionenanzahl besteht. Im Bereich kleiner Akkumulationszeiten, die für die meisten Messungen dieser Arbeit verwendet wurden, steigt die Ionenanzahl zu Beginn stark an und scheint bei 1000 ms gegen einen Grenzwert zu laufen. Allerdings zeigt sich bei noch höheren Akkumulationszeiten kein asymptotisches Verhalten, sondern ein konstanter Anstieg der Ionenanzahl. Offensichtlich kann in dem einstellbaren Zeitbereich keine Sättigung der *Paul*-Falle erreicht werden, wodurch theoretisch bei allen zur Verfügung stehenden Akkumulationszeiten gearbeitet werden könnte. Allerdings haben Untersuchungen gezeigt, dass in den meisten Fällen eine Akkumulationszeit kleiner 200 ms eine zu geringe Ionenanzahl in der *Cassini*-Falle zur Folge hat. Akkumulationszeiten größer 1000 ms liefern zwar zuverlässig ausreichend Ionen, haben aber zur Folge, dass die Pulsfolge so stark verzögert wird und es bei ungünstig gewählten *Cassini*-Einstellungen zu Problemen bei der Messung kommen kann. In den meisten Fällen äußern sich diese durch ein abruptes Stoppen der Pulsfolge.

5.1.5. Isolationsexperimente

Mit der *Paul*-Falle sind, wie mit den meisten Ionenfallen, Isolationsexperimente möglich. Das heißt, ein und dieselbe Probe kann nach einmaliger Injektion in die Falle mehrfach vermessen werden. Zwischen den einzelnen Messungen können, durch gezielte elektrische Pulse, Ionenpakete aus der Falle entfernt werden. Die einzelnen Isolationsschritte werden dabei durch MS^1 , MS^2 oder MS^3 indiziert. Das Ergebnis sind weniger verunreinigte Spektren zur einfacheren Untersuchung von Proben oder zur Durchführung von gezielten Reaktionen in der Gasphase durch Stoßgasexperimente.

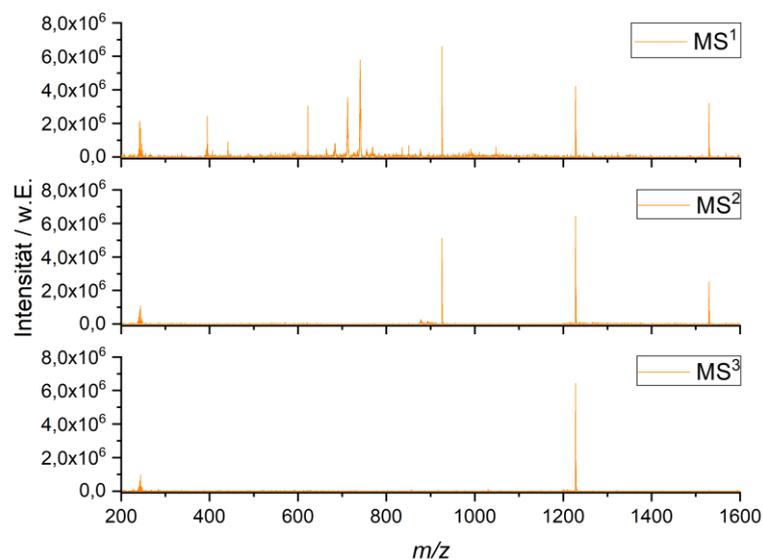


Abbildung 43: Darstellung der Massenspektren einer *Agilent Low concentration tune mix*-Probe. Gezeigt ist das vollständige Massenspektrum (MS^1) mit den Hauptsignalen bei m/z 322, 622, 922, 1322 und 1522 sowie einigen Zerfallsprodukten bei m/z 716, 745 und 1228. Außerdem sind die gezielte Isolation der Signale bei m/z 922, 1228 und 1522 im MS^2 -Spektrum und das MS^3 -Spektrum des Signals bei m/z 1228 dargestellt.

Die in Abbildung 43 gezeigten Massenspektren zeigen die Isolationsexperimente einer *Agilent Low concentration tune mix*-Probe. Der Fokus der *Paul*-Falle wurde willkürlich auf den Wert m/z 922 gesetzt. Dies erklärt die Intensitätsverteilung, die nicht der realen Konzentrationsverteilung entspricht. Im MS^1 -Spektrum (oben) sind alle Hauptsignale der im *Low concentration tune mix* enthaltenen Substanzen zu erkennen. Dies sind die Signale bei m/z 322, 622, 922, 1322 und 1522. Hinzu kommen Signale von Zersetzungsprodukten bei m/z 716, 745 und 1228, Verunreinigungen sowie elektronische Störungen. Im mittleren Spektrum wurden die drei Signale bei m/z 922, 1228 und 1522 gezielt, inklusive ihrer Isotope, isoliert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die restlichen Signale gut unterdrückt worden sind.

Im unteren Spektrum ist eine weitere Isolation, als MS^3 -Spektrum, durchgeführt worden, um das Signal bei m/z 1229 zu isolieren. Die Isolation des Signals ist gut gelungen. Eine isotopenreine Isolation konnte, wie in Abbildung 44 zu erkennen ist, leider nicht realisiert werden. Unabhängig davon heben die drei oben dargestellten Grafiken eine der großen Stärken der *Paul*-Falle hervor. Die gezielte Extraktion von Ionen aus der Zelle hat kaum einen Einfluss auf die Intensität der isolierten Signale.

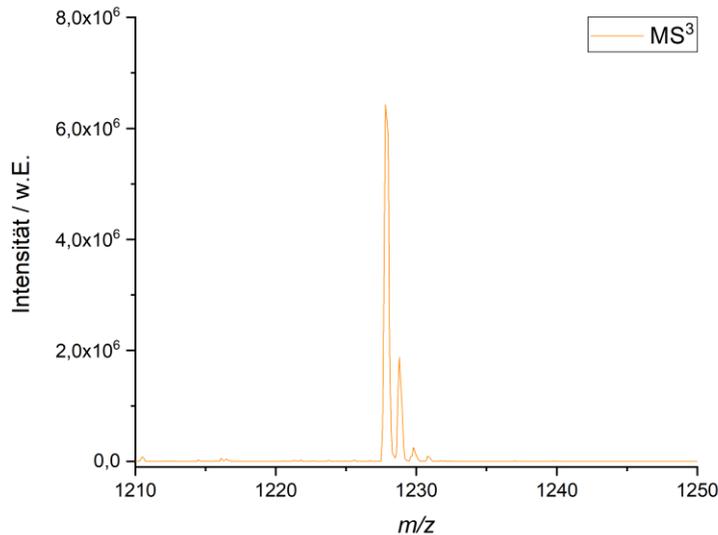


Abbildung 44: Vergrößerung des MS^3 -Spektrums der *Low concentration tune mix*-Probe zur besseren Untersuchung der Signale um m/z 1228.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Isolation im Rahmen dieser Arbeit keine weitere Anwendung gefunden hat. Grund hierfür ist hauptsächlich, dass der Fokus dieser Arbeit auf der *Cassini*-Falle liegt und ein Herausstellen einzelner Signale einfacher über Variation der *Trap Door*-Parameter erzielt werden kann. Diese werden im nachfolgenden Kapitel näher erläutert.

5.2. Bestimmung des Einflusses der *Trap Door*-Einstellungen

In den nachfolgenden zwei Kapiteln werden die verschiedenen *Trap Door*-Einstellungen diskutiert werden. Die TD kann bildlich gesprochen, wie eine wirkliche Tür geöffnet, geschlossen oder angelehnt sein. Diese Zustände werden durch die unterschiedlichen Spannungseinstellungen repräsentiert. Hinzu kommt das Timing der *Trap Door*, also das zeitliche Verhältnis des Öffnen und Schließen der TD im Verhältnis zum Extraktionszeitpunkt aus der Ionen aus der *Paul*-Falle.

5.2.1. Einfluss der Einstellungen einer geschlossenen *Trap Door*

In diesem Kapitel werden die zwei Einstellungen der geschlossenen *Trap Door* diskutiert. Dies ist zum einen die Spannung, die an der geschlossenen TD anliegt. In einer makellosen *Cassini*-Falle, bei der die *Trap Door* keinen Defekt in der Außenhülle erzeugt, wäre die optimale Spannung, die der Außenhülle, und somit 0 V. Da dies in der Realität aber nicht möglich ist, muss der Defekt in der Außenhülle und somit auch im Potentialfeld kompensiert werden. Eine negativere Spannung entspricht hierbei einer längeren TD-Röhre. Zum anderen wird das Timing bzw. die Verzögerung der geschlossenen *Trap Door* (TDCD, *Trap Door close delay*) untersucht.

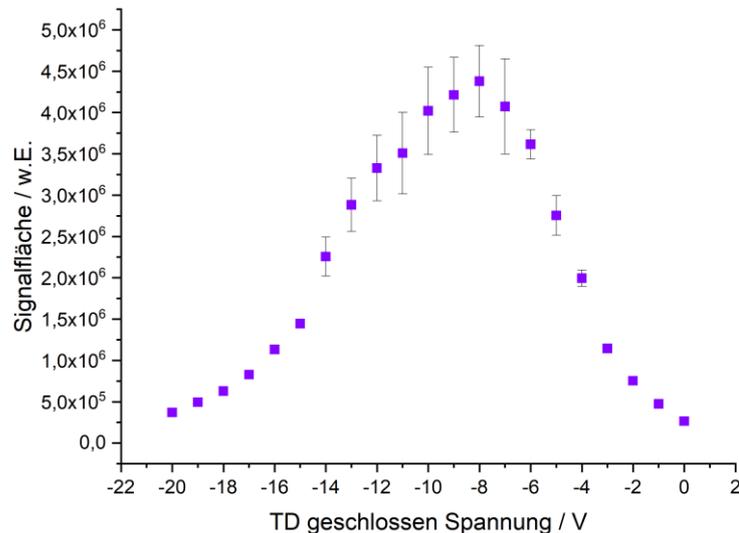


Abbildung 45: Abhängigkeit der Signalfäche des Rhodamin B Hauptsignals, in der *Cassini*-Falle, von der angelegten Spannung an der geschlossenen *Trap Door*. Eine höhere Spannung simuliert ein weiter in die *Cassini*-Falle hereinreichendes Rohr der TD.

In Abbildung 45 sind *Trap Door*-Spannungen von 0 V bis -20 V aufgetragen. Untersucht wurde das Hauptsignal einer Rhodamin B Probe. Bei Betrachtung der Datenpunkte ist ein Gauß-förmiger Verlauf zu erkennen. Die größere Schwankungsbreite der Datenpunkte mit hoher Intensität ist dem Detektionsverfahren geschuldet. Das Optimum der Spannung, für die in der Messreihe verwendeten *Trap Door*, scheint bei -8 V zu liegen. Dieser Wert muss für jede TD neu bestimmt werden, da die *Trap Door* zum aktuellen Zeitpunkt immer noch durch Handarbeit angepasst wird.

Die Verzögerung des Schließens der *Trap Door* kann zur Selektion bestimmter Ionen genutzt werden. Wie in Kapitel 3.1 bereit erklärt, hat das schwerste Ion exakt drei Oszillationen des leichtesten zu untersuchenden Ions Zeit die *Cassini*-Falle zu erreichen, um noch auf einen stabilen Orbit gelenkt zu werden. Die Ionen erreichen nach drei Oszillationen wieder die Position der *Trap Door*-Öffnung. Wird die TD also verzögert geschlossen, so werden leichtere Ionen aus der Messung diskriminiert, da diese von der noch geöffneten *Trap Door* abgelenkt werden. In Abbildung 46 ist dies deutlich zu erkennen. Untersucht wurde eine NaI-Probe. Das TDCD wurde von 12 μs bis auf 40 μs erhöht. In der Messung bei 12 μs sind noch alle Signale des Natriumiodids deutlich zu erkennen. Wie bereits vermutet, werden die Signale kleiner m/z -Werte nach und nach aus der Messung entfernt. Ab einer Verzögerung von 35 μs sind die meisten Signale fast vollständig entfernt.

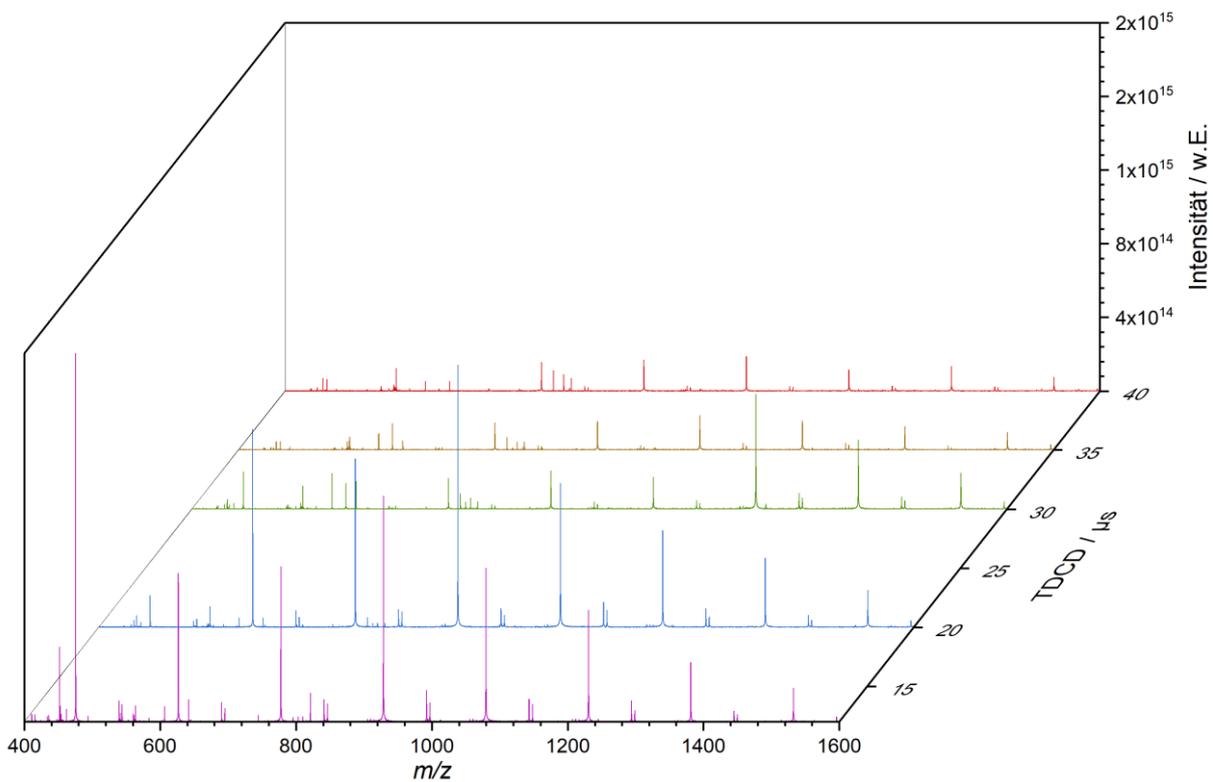


Abbildung 46: Dargestellt ist der Einfluss des TD-Timings auf die Signale einer Natriumiodid-Probe, gemessen in der *Cassini*-Falle.

5.2.2. Die geöffnete *Trap Door*

Die geöffnete *Trap Door* (TDO, *Trap Door open*) hat als Aufgabe, die Ionen ein letztes Mal abzubremesen, bevor sie in die *Cassini*-Falle gelangen. Außerdem kann ein verzögertes Öffnen und Schließen der TD genutzt werden, um gezielt m/z -Verhältnisse von der Messung auszuschließen. Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits betrachtet, wie die Ionenbewegung innerhalb der *Cassini*-Falle von einer geöffneten bzw. geschlossenen *Trap Door* beeinflusst wird. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel nur die Exklusion von Ionen aus der Messung vor Erreichen der Falle betrachtet.

Zuerst soll jedoch wieder der Einfluss der Spannung betrachtet werden. In Abbildung 47 ist die Variation der TD-Spannung gegen die Signalintensität und die Ejektionsspannung aus der *Paul*-Falle aufgetragen. Die Betrachtung beider Spannungen ist nötig, da die Qualität, mit der die Ionen gefangen werden, direkt von dem Verhältnis aus Startpotential (Ejektionsspannung) und Endpotential (TDO-Spannung) abhängt. Betrachtet werden die gleichzeitig aufgezeichneten Signale von Nilblau und Rhodamin 19. Die Intensität ist auf das höchste gemessene Signal normiert. Aus technischen Gründen ließen sich leider keine Ejektionsspannungen größer -150 V einstellen. Ebenso musste die TDO-Spannung kleiner -800 V gehalten werden, um Spannungsüberschläge, aufgrund der geringen Abstände innerhalb der Falle, zu vermeiden.

Werden die beiden abgebildeten Grafiken verglichen, so ist deutlich zu erkennen, dass das leichtere Molekül durchgehend die höheren Intensitäten aufweist. Es gibt demnach kein Spannungsverhältnis, bei dem schwere m/z -Verhältnisse besser gefangen werden als leichter m/z -Verhältnisse. Im Gegensatz dazu ist deutlich zu erkennen, dass kleinere Moleküle auch bei kleineren TDO-Spannungen noch gefangen werden können. Dies ist direkt auf ihre geringere Trägheit zurück zu führen. Die Ionen werden beim Einschleusen in die *Cassini*-Falle über eine sehr scharfe Kurve auf ihre Flugbahn gelenkt. Schwere Ionen können diese Kurve bei zu geringer Abbremsung nicht mehr vollführen und werden an der Außenhülle neutralisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die meiste Zeit bei einem Spannungsverhältnis von -150 V zu -800 V gearbeitet. Allerdings konnte im Rahmen der Arbeit gezeigt werden, dass auch das Verhältnis von -130 V zu -500 V einen guten Stabilitätsbereich für beide Ionengrößen darstellt.

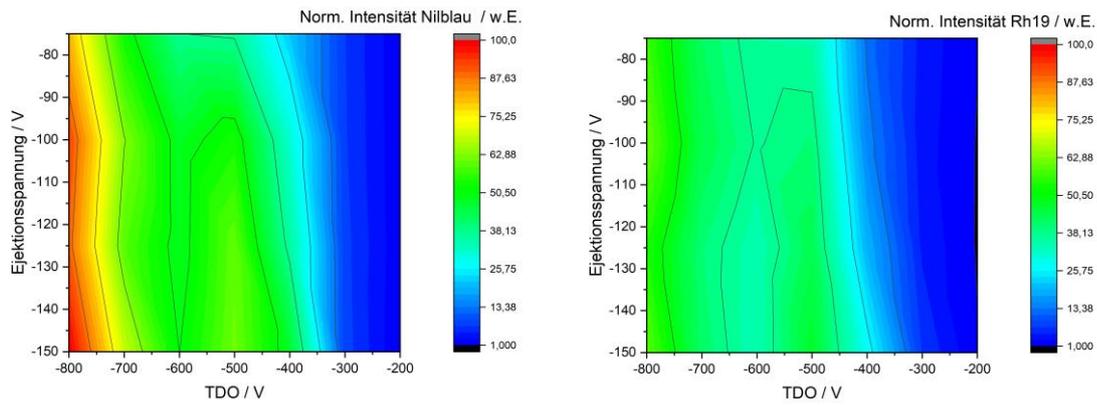


Abbildung 47: Gezeigt ist der Einfluss der *Trap Door*-Open-Spannung auf die Signalintensität, bei verschiedenen *Eject*-Potentialen aus der *Paul*-Falle. Aufgezeichnet wurden die Signale eines Lösungsgemisches aus Nilblau (links) und Rhodamin 19 (rechts), um gleichzeitige Diskriminierungseffekte zu untersuchen. Die Signalintensität ist normiert auf das größte Signal des Nilblau.

Wird das Timing der offenen *Trap Door*, am Beispiel derselben Analyten (Abbildung 48), betrachtet, so ist zu erkennen wie sich das Molekülion mit dem kleineren m/z -Verhältnis, effizient, durch Verzögerungen (TDOD, *Trap Door open delay*) größer $3,0 \mu\text{s}$, aus der Falle ausschließen lässt. Mit kleiner werdenden Verschlusszeiten steigt die Intensität des Signals an, bis es bei $2,3 \mu\text{s}$ einen konstanten Wert erreicht hat. Grund für dieses Verhalten ist, die Flugstrecke zwischen *Paul*-Falle und *Cassini*-Falle. Das Massenspektrometer ist in diesem Abschnitt wie ein ToF-MS zu behandeln. Da das Ionenpaket eine gewisse räumliche Ausdehnung besitzt und alle Teilchen mit derselben Energie aus der *Paul*-Falle herausbeschleunigt werden, findet eine weitere Auftrennung der Ionenwolke entsprechend der ToF-Formel (Kapitel 2.1.3) statt. Die Flugstrecke ist in dem aktuellen Aufbau der TWT 200 mm lang. In Kombination mit dem bereits erläuterten Vorwissen über die drei Oszillationen des kleinsten m/z -Verhältnisses und der Limitierung der Spannungen, aufgrund der Bauweise der Fallen, ergibt sich ein Limit für den in der *Cassini*-Falle messbaren Massenbereich. Die in Kapitel 5.3.1 folgenden Untersuchungen werden zeigen, dass dieses Massenfenster etwa 1650 Da groß ist.

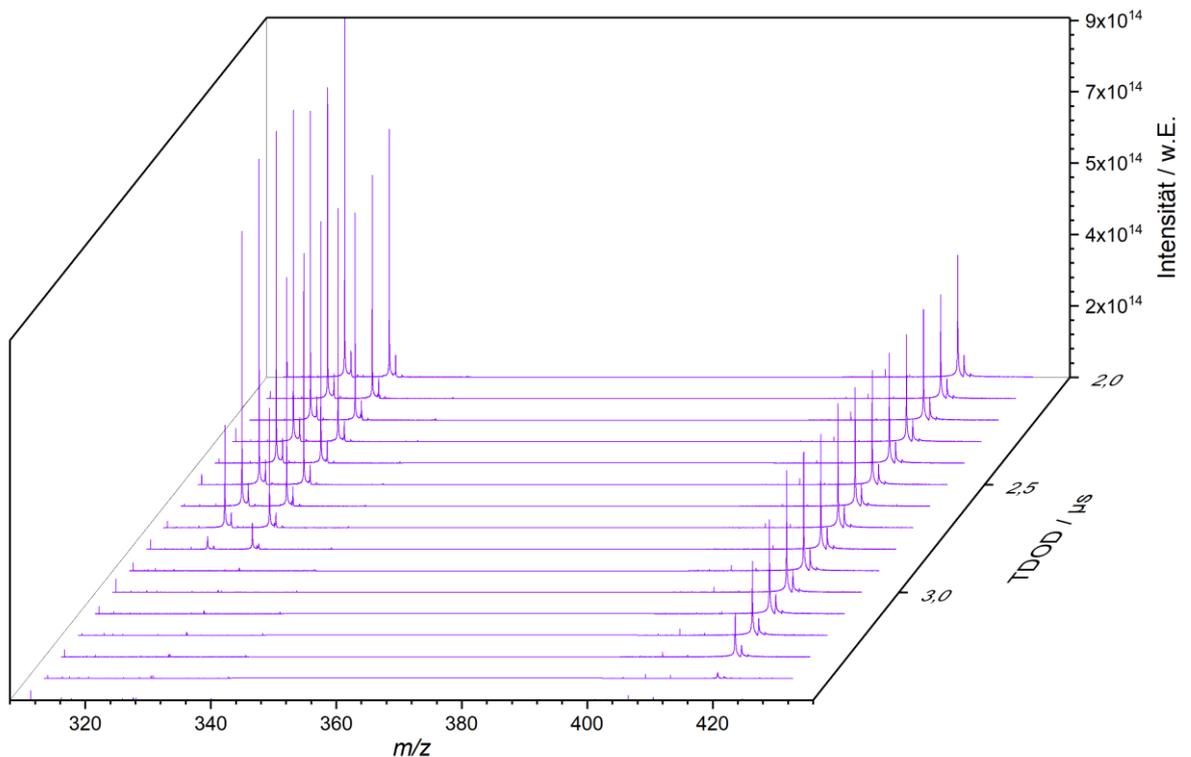


Abbildung 48: Massenspektren von gleichzeitig gemessenem Nilblau (318,161 Da) und Rhodamin 19 (414,194 Da) bei verschiedenen *Trap Door-Open-Delay*-Zeiten.

5.3. Variation der Parameter der *Cassini*-Falle

Auch die Einstellungen der *Cassini*-Falle haben einen großen Einfluss auf die erhaltenen Massenspektren. In den folgenden Kapiteln wird zuerst beschrieben, wie bei der Kalibration der erhaltenen Spektren vorgegangen wurde. Im Anschluss wird erläutert, welchen Einfluss die wichtigsten Parameter auf die Massenspektren haben. Zusätzlich wird die Optimierung des Auflösungsvermögens beschrieben. Zuletzt wird eine exemplarische Vermessung einer Realprobe beschrieben.

5.3.1. Kalibration des m/z -Signals der *Cassini*-Falle

Bei der *Cassini*-Falle bzw. der *Twin Trap* handelt es sich um einen Prototypen für den es bis zu dieser Arbeit keine geeignete Auswertesoftware gab. Folglich gab es auch keine implementierte Kalibrationsmöglichkeit der Signale. In Kapitel 2.5 wurde bereits beschrieben, wie, aufgrund dieser Tatsache, bei der Datenakquisition vorgegangen werden musste.

In diesem Kapitel wird nun beschrieben, wie eine externe Kalibration der Daten vorgenommen wurde, um die erhaltenen Massenspektren mit denen anderer Massenspektrometer vergleichen zu können und um Proben unbekannter Zusammensetzung analysieren zu können. Die erhaltenen Spektren werden mit Spektren, die an einem FT-ICR-MS aufgezeichnet wurden, verglichen.

Für jede Kalibration gilt, dass Signale benötigt werden, die den Bereich abdecken, in dem sich die m/z - Signale der zu untersuchenden Analyten befinden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hauptsächlich im Massenbereich von 100 – 2200 gearbeitet. Eine Kalibrationssubstanz, die sich für diesen Bereich besonders gut eignet, ist Natriumiodid (NaI). Natriumiodid formt innerhalb der ESI-Quelle Cluster der nachfolgenden Zusammensetzung.



Für die Kalibrationen in dieser Arbeit wurden nur einfach geladenen Cluster mit $x = 1$ verwendet. Mehrfach geladenen Cluster wurden vernachlässigt. Der leichteste Cluster mit $n = 1$ muss entsprechend der oben angegebenen Formel, eine monoisotopische Masse von 172,884 Da aufweisen. Der schwerste gemessene Cluster, bei dem verwendeten ESI-Setup, war der für $n = 14$ mit einer Masse von 2121,509 Da. Dieser konnte allerdings nur im Übersichtsspektrum des *amaZon*-MS (Abbildung 49, rechts) detektiert werden. Im Rahmen der Untersuchungen zeigte sich, dass der optimale Massenbereich zur Kalibration der *Cassini*-Falle zwischen 172,884 und 1821,696 ($n = 12$) liegt. Der *mass cut off* bei einer Speicherfrequenz von 200 kHz ist bei m/z 386. Das erste Signal oberhalb von 386, ist das bei 472,672 ($n = 3$). Aus praktischen Gründen wurde in diesem Bereich gearbeitet. Aus der Theorie (Kapitel 2.2.3, Gleichung (50)) wird ersichtlich, dass dies zu keinen Problemen führen sollte, da die Kalibration nur von dem *Offset* der *Cassini*-Spannung abhängig sein sollte. Wird die *Cassini*-Spannung, wie über das Batteriepaket, konstant gehalten, so ist die Spannung selbst über Jahre nahezu konstant. Dies haben Stichprobenmessungen ergeben. Es muss demnach nur die geringe Abweichung von Startwert des Batteriepaketes korrigiert werden.

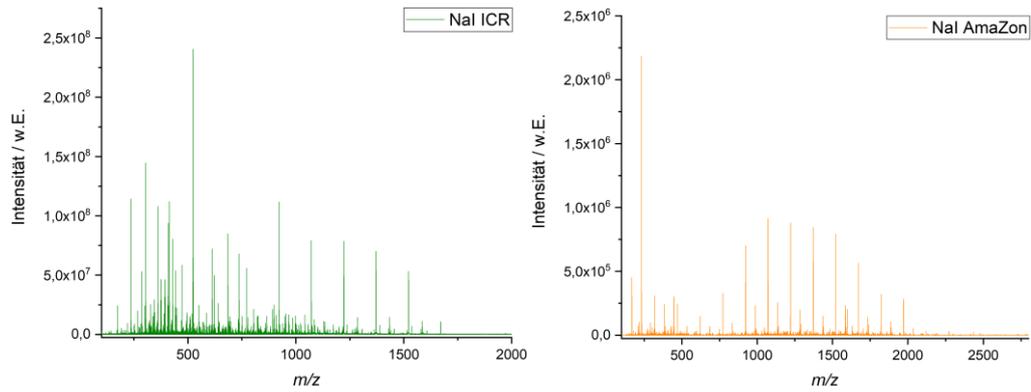


Abbildung 49: Massenspektrum von NaI, aufgezeichnet an einem *Bruker 7T FT-ICR-MS* (links) im direkten Vergleich zu einem Spektrum, aufgezeichnet mit dem *amaZon* (rechts) der TWT. Beide Proben wurden in Isopropanol präpariert und aus ESI-LM gesprüht. Die Konzentration bei der ICR-Messung betrug 500 pmol/ μ L und bei der *amaZon* 60 pmol/ μ L.

Bevor jedoch eine korrekte Kalibration vorgenommen werden konnte, mussten die erhaltenen Signale bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde die NaI-Probe an einem FT-ICR-Massenspektrometer mit analoger ESI-Quelle vermessen (Abbildung 49, links). Das FT-ICR erlaubt aufgrund seines hohen Auflösungsvermögens eine präzise, isotoopenreine Massenzuordnung. Die Cluster konnten, durch einen einfachen Vergleich des Signalmusters, den entsprechenden m/z -Signalen des *amaZon*-Gerätes zugeordnet werden. Dieser Schritt war notwendig, da auch das *amaZon* keine kalibrierten Spektren liefert, es jedoch auch keine bekannten Diskriminierungseffekte, analog zur *Cassini*-Falle, zeigt.

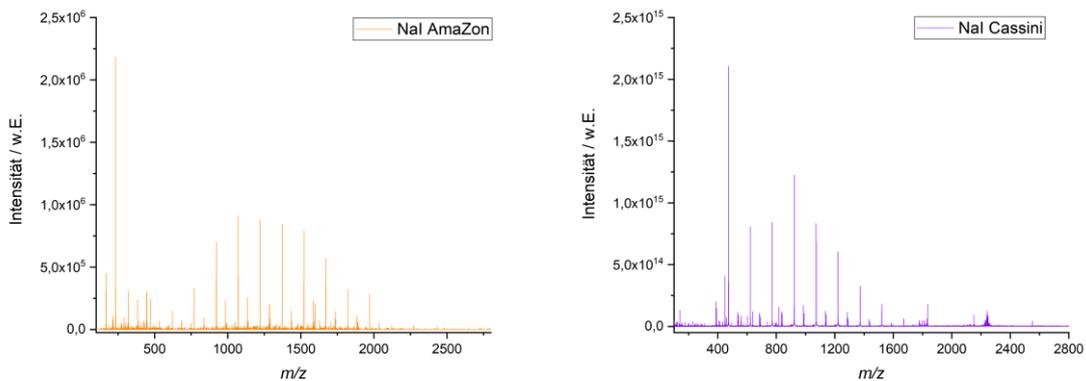


Abbildung 50: Direkter Vergleich eines *amaZon*-Massenspektrums (links) und eines *Cassini*-Massenspektrums (rechts). Beide Spektren wurden aus derselben Probe generiert, mit einer Konzentration von 60 pmol/ μ L (*Handshake* 200 kHz, Akkumulationszeit 1000 ms, TDCD 12 μ s). Es ist klar zu erkennen wie die größeren m/z -Verhältnisse im *Cassini*-Spektrum diskriminiert werden.

Die Ionen wurden anschließend im TWT-Modus weiter in die *Cassini*-Falle geleitet. Dort traten die üblichen Diskriminierungseffekte auf, wie in Abbildung 50 deutlich zu erkennen

ist. Alle Signale mit einer Intensität größer als dem dreifachen Grundrauschen wurden zugeordnet. In Abbildung 51 ist die Auftragung des gemessenen Signals gegen die Abweichung zu dem berechneten Signal zu sehen. Die exakten Werte finden sich im Anhang B in Tabelle 1. Wird durch alle Punkte eine Gerade gelegt, so kann mit der resultierenden Funktion jedes Spektrum, das bei identischer *Cassini*-Spannung aufgezeichnet worden ist, kalibriert werden.

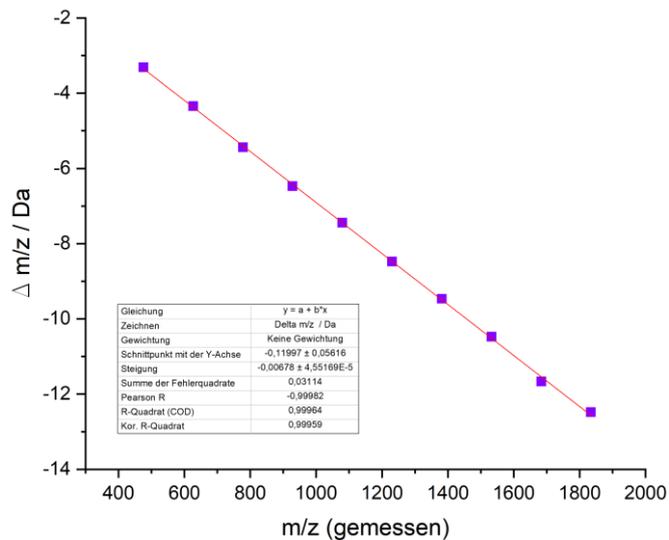


Abbildung 51: Gezeigt ist die Kalibrationsgerade der Signale der *Cassini*-Falle zur Kompensation des *Offset* der Spannung an den inneren Elektroden. Aufgetragen ist der m/z -Wert des gemessenen Signals gegen die Abweichung vom berechneten m/z -Wert. Die Fehlerbalken der einzelnen Messwerte sind in dieser Darstellung aufgrund ihrer geringen Abweichung, von im Mittel wenigen mDa je Einzelsignal, nicht zu erkennen.

5.3.2. Bestimmung der benötigten Ionenmenge

Die Menge der Ionen innerhalb einer Ionenfalle kann mehrere Effekte auf die Messungen haben. Zum einen muss je nach Fallentyp ein gewisser Schwellenwert erreicht werden um einen detektierbaren Ionenstrom generieren zu können. Zum anderen kann eine zu große Ionenmenge Diskriminierungseffekte zur Folge haben, da beispielsweise die groß werdende Raumladung, den Verlust von Ionen zur Folge haben kann.

Die *Paul*-Falle benötigt, da sie keinen Differenzverstärker verwendet, nur sehr wenige Ionen. Ein ausgezeichnetes Signal wird im Normalfall bei einem ICC von 200 000 erreicht. Testmessungen haben gezeigt, dass selbst 2000 Ionen für ein Signal ausreichen würden. Steigt die Gesamtladung der Ionen über einen Wert von 200 000, so ist die *Paul*-Falle jedoch schnell überladen. Die Folgen sind stark verbreiterte Signale, aufgrund der Ionenwolkenaufspaltung, und verschobenen m/z -Werte.

Die Ionenmenge innerhalb der *Cassini*-Falle konnte bedingt, durch die Bauweise der *Twin Trap*, nur abgeschätzt werden. Hierzu wurde zur Vereinfachung eine verlustfreie Transmission der Ionen von der *Paul*-Falle in die *Cassini*-Falle angenommen. Weiterhin wird in der nachfolgenden Analyse die Vereinfachung getroffen, dass nur einfach geladenen Ionen vorlagen. Die Gesamtladung würde somit der Ionenzahl entsprechen. In Abbildung 52 wurde die gesamte Ionenladung über den ICC innerhalb der *Paul*-Falle bestimmt und gegen die gesamte Signalfäche aller Signale der *Cassini*-Falle aufgetragen. Als Analyt wurde Natriumiodid gewählt.

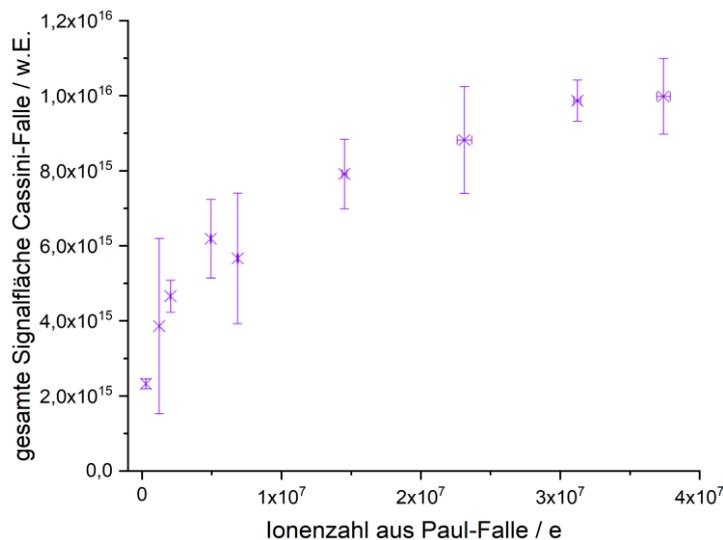


Abbildung 52: Gezeigt ist die Ionenzahl, bestimmt durch den ICC, auf der x-Achse vs. die gesamte Signalfäche aller NaI-Signale. Je Datenpunkt wurden sieben Messwerte bestimmt.

In der obigen Abbildung repräsentiert das erste Signal (von links) die Ionenmenge, bei der das erste Mal ein Signal in der *Cassini*-Falle detektiert werden konnte, das dem dreifachen Rauschen entsprach. Der Mittelwert für den ICC lag für diesen Punkt bei 279 489 Ionen. Die mindestens benötigte Ionenmenge muss folglich im Bereich dieser Größenordnung liegen. Dieser Wert entspricht somit dem Detektionslimit der *Cassini*-Falle.

Wird der Verlauf der Punkte weiter betrachtet, so ist zu erkennen, dass die Signalintensität ab einem Wert von $3 \cdot 10^7$ Ionen, nicht weiter zunimmt. Es kann demnach angenommen werden, dass das Maximum der Ionen erreicht worden ist. Zusätzlich konnte während der Messungen beobachtet werden, dass die größeren Ionen, wie bereits in Abbildung 41 gezeigt, ab einer Ionenzahl von 685 694 stark unterdrückt werden und nicht mehr detektiert werden können.

5.3.3. Einfluss des Druckes in der *Cassini*-Falle

Bei allen hochauflösenden massenspektrometrische Verfahren, die ein Fallensystem verwenden, ist eine niedriger Druck bzw. ein gutes Vakuum, erstrebenswert, um Stöße der Ionen mit Fremdteilchen zu minimieren und somit eine möglichst langes transientes Signal zu erhalten. In diesem Kapitel wird untersucht, wie sich unterschiedliche Druckverhältnisse auf die Signalintensität, das Auflösungsvermögen, die Signalbreite und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der *Cassini*-Falle auswirken.

Zur Analyse der vier genannten Kenngrößen, wurde das Hauptsignal einer Rhodamin B Probe bei konstanter Sammelzeit von 500 ms und einer Speicherfrequenz von 200 kHz, untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 dargestellt.

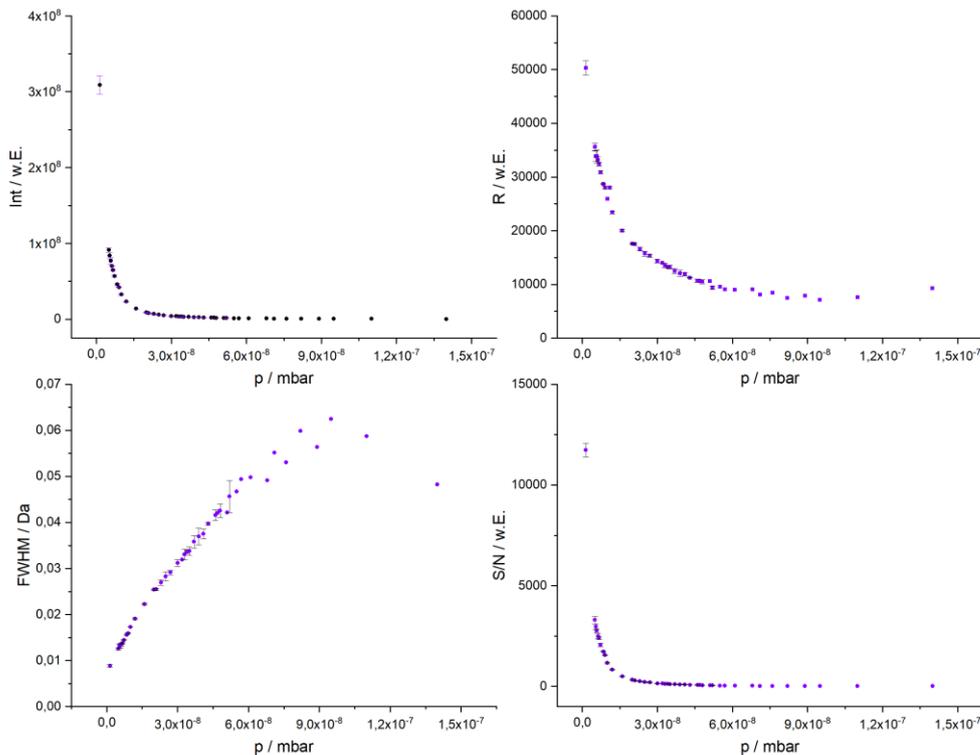


Abbildung 53: Dargestellt ist die Abhängigkeit der Signalintensität (oben links), der Auflösung (oben rechts), der FWHM (unten links) und des Signal-Rausch-Verhältnisses (unten rechts) vom Druck innerhalb der *Cassini*-Falle. Der Fehler ist als Standardabweichung für jeden einzelnen Punkt angegeben. Betrachtet wurde die Veränderung von 25 addierten Rhodamin B Signalen bei konstanten Einstellungen.

Wird zuerst die Signalintensität betrachtet, so ist anzumerken, dass die gezeigten Punkte mit einem Druck größer $6 \cdot 10^{-8}$ mbar nur unter der Kenntnis, wo sich das Signal befinden

muss, aufgezeichnet werden konnten. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis dieser Signale war kleiner als das dreifache Grundrauschen. Das Hauptziel dieser Auftragung war es, zu ermitteln ab welchen Druckverhältnissen adäquate Signale für eine Messung erzielt werden können. Ein gut detektierbares Signal ist ab einem Druck von $9 \cdot 10^{-9}$ mbar vorhanden. Ausgehend von einer Stickstoffatmosphäre im Gerät mit $p = 1$ atm ist dieser Druck nach frühestens einer Woche erreicht. Die mittlere freie Weglänge (Gleichung (3)) eines Rhodamin B-Ions, mit einem Durchmesser von 16 \AA [70], entspricht $0,687$ m. Unter der Vereinfachung, dass die Ionen den ihnen gegebenen Raum, vollständig zum Oszillieren nutzen, entspräche dieses mindestens zehn vollständigen Oszillationen.

Die nächsten zwei Größen, das Auflösungsvermögen und die FWHM, hängen direkt voneinander ab (vgl. Kapitel 2.1.1). Die Halbwertsbreite wird bei kleiner werdendem Druck dabei sukzessive besser. Ein schmaleres Signal verbessert direkt das Auflösungsvermögen. Da das Hauptziel dieser Arbeit die Verbesserung des Auflösungsvermögens der *Cassini*-Falle ist, handelt es sich bei der zugehörigen Auftragung um eine wichtige Kennlinie für spätere Optimierungen. Die Auflösung wird bei kleiner werdendem Druck exponentiell besser.

Als letzte Kenngröße soll das S/N-Verhältnis betrachtet werden. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zeigt die mit die stärkste Abhängigkeit vom Druck. Grund hierfür ist, dass die drei bereits vorgestellten Größen alle in dieses mit einwirken. Die Intensität scheint rein optisch allerdings den größten Einfluss auf das S/N-Verhältnis zu haben, da beide Größen bei identischen Druckverhältnissen besser werden.

5.3.4. Einfluss der Spannung an den inneren Elektroden

Eine der wichtigsten und einflussreichsten Größen, sowohl beim Design als auch beim Betrieb einer *Cassini*-Falle, ist die Spannung an den inneren Elektroden. Wie bereits in Kapitel 2.2.4 erwähnt, wird im normalen Betrieb eine Batterie als Stromquelle für die inneren Elektroden verwendet. Da an den Elektroden nur eine statische Spannung anliegt und somit wenig Strom fließt, entladen sich die Batterien im normalen Betrieb kaum. Ein weiterer Vorteil von Batterien als Spannungsquelle ist zudem, dass es keinerlei Spannungsspitzen geben kann. Da die Batterie seit Beginn der Entwicklung der *Cassini*-Falle verwendet worden ist, war es interessant zu testen, ob die Verwendung von herkömmlichen Labornetzteilen einen besonderen Nachteil zur Folge hat. Ein solches Netzgerät hat bei der Entwicklung und Optimierung neuer Fallen den Vorteil, dass die Spannung sich schneller

anpassen lässt und somit beispielsweise extreme geometrische Veränderungen leicht, durch höhere oder niedrigere Spannung, ausgeglichen werden können. Das verwendete Netzteil war ein FUG HCP 140-6500. Das Netzteil wurde aus einer Vielzahl an Netzteilen ausgewählt, da es die wenigsten elektronischen Störungen zur Folge hatte.

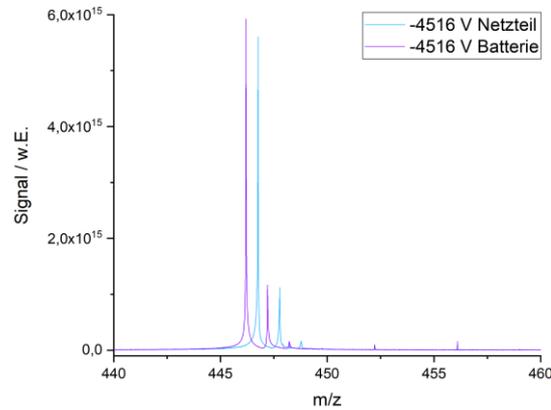


Abbildung 54: Direkter Vergleich zweier Rhodamin B Signale. Eines (violett) aufgezeichnet mit einem Batteriepaket als Stromquelle und eines (blau) aufgezeichnet unter exakt gleichen Einstellungen mit einem FUG HCP 140-6500 Labornetzteil.

Der oben gezeigte direkte Vergleich von zwei Rhodamin B Signalen wurde einmal mit dem Batteriepaket aufgezeichnet (violett) und einmal mit dem oben genannten Netzteil (blau). Es ist deutlich zu sehen, dass die Signale nicht deckungsgleich sind. Da die Spannung der Batterie mit einem Oszilloskop, ausgestattet mit einem Reduktionstastkopf, bestimmt worden ist, ist anzunehmen, dass dieser Messwert korrekt ist. Vermutlich weißt das Voltmeter am Netzgerät leichte Ungenauigkeiten auf. Bei den unten gezeigten Messungen wurde für den Vergleich die Spannung anhand des bekannten m/z -Signals eingestellt.

In Abbildung 55 sind die Signale einer Rhodamin B Probe aufgetragen. Das Signal bei 4516 V entspricht hierbei dem Signal bei Verwendung des Batteriepaketes. Das Spektrum ist nur für diese Einstellung kalibriert, um die Verschiebung des Signals bei höher werdender Spannung zu zeigen. Es ist deutlich zu erkennen wie eine höhere Spannung das Signal zu kleineren m/z -Werten hin verschiebt. Grund hierfür ist, dass die Ionen schneller oszillieren, je größer die Spannung an den inneren Elektroden ist, da sie schneller in Richtung Fallenmitte beschleunigt werden. Ebenfalls ist zu erkennen, dass die Signale mit geringer werdender Spannung an Intensität abnehmen. Die Hauptursache hierfür ist, dass die Ionen nicht mehr so effektiv gefangen werden können und ihre Gesamtzahl somit abnimmt.

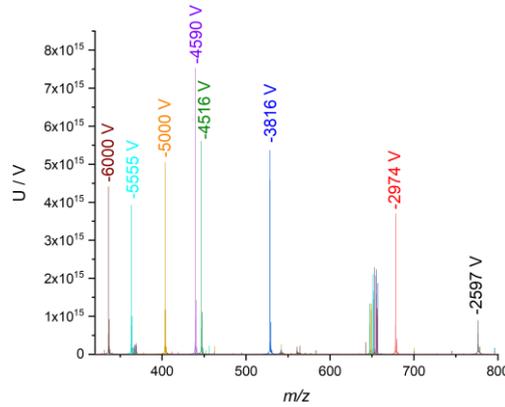


Abbildung 55: Einfluss einer höheren, negativen Spannung an den inneren Elektroden. Hervorgehoben ist das Molekülionensignal eines Rhodamin B (m/z 443,233). Es ist klar zu erkennen, dass das Signal bei höherer Spannung zu kleineren m/z -Werten verschoben wird. Die Standardeinstellung ist eine Spannung von -4516 V.

Ein anderer Effekt, der bereits angedeutet worden ist, ist das Auftreten zusätzlicher elektronischer Störungen. Der verwendete Differenzverstärker verstärkt jedes Frequenzsignal, das er detektieren kann. Da es unmöglich ist, die Verkabelung der Falle im inneren des Hochvakuums ausreichend zu schirmen, wird eine Vielzahl an zusätzlichen Signalen erhalten, die durch das Netzteil hervorgerufen werden. Diese können aus dem Stromnetz stammen oder von dem Netzgerät generiert werden. Ein Beispiel für eine solche Störung ist bei einem m/z -Wert von 645 bis 660 zu erkennen. Für die Verwendung einer Falle bedeutet dies, dass kaum ein Analytsignal in diesem Bereich detektiert werden kann. Die Intensität solcher Störungen nimmt mit größerem m/z -Verhältnis bzw. abnehmender Frequenz zu. In Abbildung 55 sind diese nicht gezeigt, da die relevanten Signale sonst zu schwer zu erkennen wären. Ein weiterer Effekt, der auftreten kann, ist eine Signalverbreiterung, da die verwendeten Netzteile die Spannung nicht so exakt halten können wie eine Batterie.

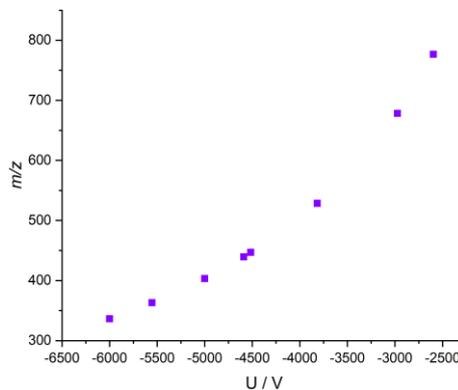


Abbildung 56: Detaildarstellung der m/z -Position des Rhodamin B Signals bei variierender Spannung an den inneren Elektroden.

Wird die Spannung an den inneren Elektroden gegen die Position des Rhodamin B Signals aufgetragen (vgl. Abbildung 56), so wird eine Kurve, aus der sich die Kalibration aus Kapitel 5.3.1 für die entsprechende Spannung anpassen lässt, erhalten. Dies ist ebenfalls hilfreich, insbesondere bei der in Kapitel 6 vorgestellten Entwicklung einer *High-Field*-Variante der *Cassini*-Falle. Weiterhin kann, wie in Abbildung 57 gezeigt, durch Variation der Spannung an den inneren Elektroden leicht der ideale Arbeitsbereich der *Cassini*-Falle bestimmt werden. Dieser scheint, gemessen an der Intensität des Signals im Bereich von -3500 V zu liegen.

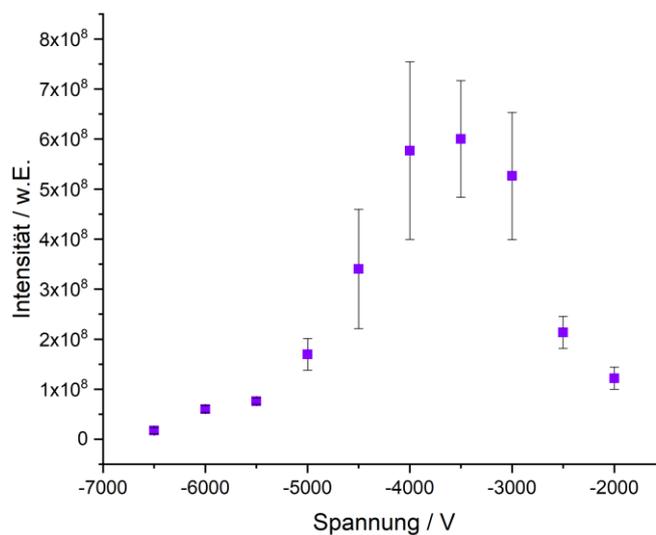


Abbildung 57: Ermittlung der idealen Betriebsspannung für die inneren Elektroden der *Cassini*-Falle.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein Batteriepaket, aus in Reihe geschalteten Batterien die besseren Messergebnisse liefert, da das resultierende Signal wesentlich störungsfreier ist. Allerdings ist ein Labornetzgerät nicht so kontraproduktiv wie anfänglich vermutet. In einem konstruierten Testszenario liefert es einige Vorteile auf Kosten von Präzision der einzelnen Signale.

5.3.5. Einfluss der Transientenlänge

Wie in den Kapiteln 2.1.3 und 5.3.3 bereits erläutert ist es erstrebenswert, bei Druckverhältnissen im Ultrahochvakuumbereich, einen möglichst langen FID zu generieren. In diesem Abschnitt soll nun analysiert werden welchen Einfluss unterschiedliche lange Transienten auf das Signal der *Cassini*-Falle haben.

Zu diesem Zweck wurde bei einem konstanten Druck von $5,1 \cdot 10^{-10}$ mbar gearbeitet. Über die Anpassung der Größe des Massenfensters kann indirekt die Transientenlänge in

Schrittweiten von 0,2 s variiert werden. Untersucht wurde das Hauptsignal eines Rhodamin B Spektrums im *Narrowband*-Modus. Unter anderem kann durch diese Untersuchung der Einfluss der *Fourier*-Transformation auf die Signalbreite untersucht werden. Aus diesem Grund ist parallel zu den Messungen die Halbwertsbreite des Signals simuliert worden. Hierzu wurde die Oszillationsfrequenz des Rhodamin B Signals unter identischen Parametern berechnet. Anschließend wurde eine FFT auf die Schwingung angewendet um das m/z -Signal zu erhalten. Die Transientenlänge wurde den Einstellungen während der Messung angepasst.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 58 dargestellt. Betrachtet man zuerst die Intensitätsänderung (Abbildung 58, unten links und rechts). Es ist deutlich zu erkennen, dass das Signal mit zunehmender Transientenlänge geringer wird. Der Kurvenverlauf in der linken Grafik lässt vermuten, dass es möglicherweise ein Optimum für die Transientenlänge gibt. Aus diesem Grund wurde die Vergrößerung auf der rechten Seite erstellt. Bei genauer Betrachtung ist ein Maximum bei 0,4 s zu erkennen. Die Standardabweichung der Intensität in diesem Bereich ist jedoch relativ groß. Es wurden 4 Messreihen gemittelt. Möglicherweise liegt auch, bei häufigerer Wiederholung, ein Plateau vor. Der verwendete Differenzverstärker, weißt im normalen Betrieb bereits eine Intensitätsvariation von 10% auf. Bei geringeren Intensitäten nimmt auch die Abweichung stark ab.

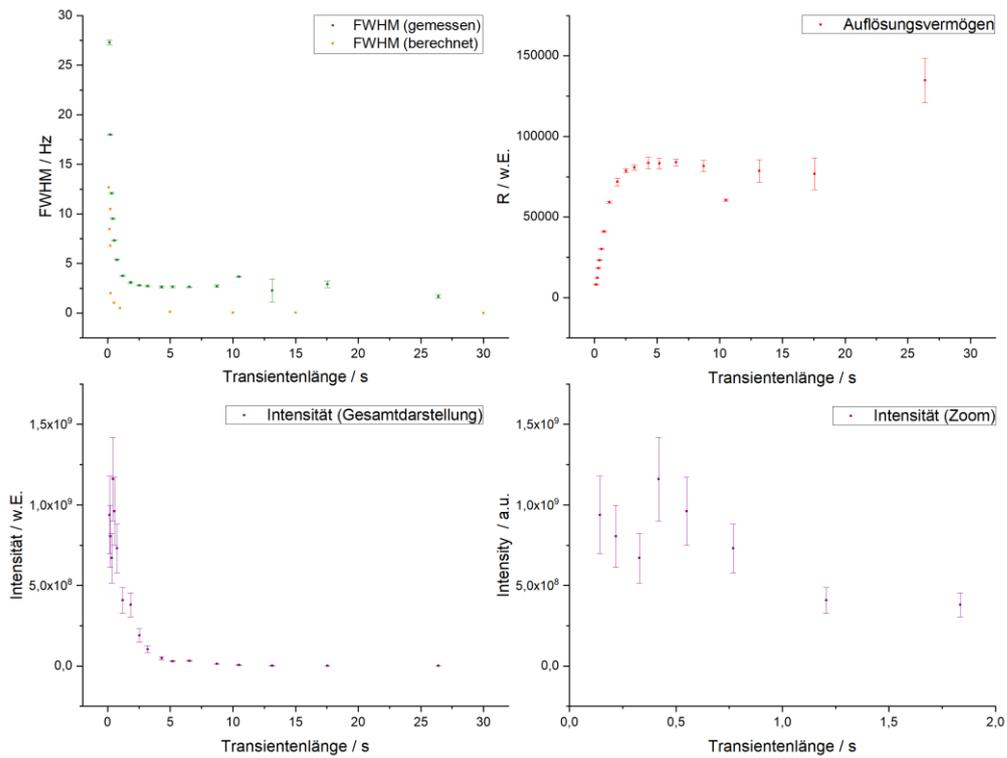


Abbildung 58: Variation der Transientenlänge zur Bestimmung des Einflusses auf die Halbwertsbreite, das Auflösungsvermögen und die Signalintensität. Zusätzlich dargestellt ist die simulierte Halbwertsbreite (oben links, orange) bei identischen Einstellungen.

Betrachtet man das Auflösungsvermögen so ist zu erkennen, dass es mit kürzer werdender Messzeit geringer wird. Der Messwert bei 26,4 s ist als Ausreißer zu betrachten, da die Intensität an dieser Stelle bereits fast zu gering war um zuverlässig die Auflösung zu bestimmen. Dass das Auflösungsvermögen bei kürzerer Zeit abnimmt ist damit zu begründen, dass die Signale bei kurzen Messzeiten im Verhältnis zu ihrer Höhe relativ breit werden.

Kombiniert man die Ergebnisse von Auflösungsvermögen- und Intensitätsbestimmung so lässt sich feststellen, dass eine Transientenlänge zwischen 1,5 s und 3,0 s die präzisesten Ergebnisse liefern sollte.

Zuletzt wird nun die Änderung der Halbwertsbreite der Signale betrachtet. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass sich die Halbwertsbreite mit steigender Intensität des Signals zunimmt. Anhand des Wertes der Auflösung kann jedoch leicht abgelesen werden, dass die FWHM schneller zunimmt als die Intensität des Signals ansteigt.

Vergleicht man das gemessene Signal mit dem simulierten Signal, so ist zu erkennen, dass

beide Kurven erst bei geringen Transientenzeiten deckungsgleich werden. Außerdem ist ab ca. 1 s Messzeit deutlich die Signalverbreiterung durch die FFT zu erkennen. Theoretisch müsste die FWHM bei steigender Messzeit immer kleiner werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Weiterhin repräsentiert der Unterschied bei längeren Messzeiten hauptsächlich die Signalverbreiterung, durch nicht ideale Druckverhältnisse und Verbreiterungen durch ausgedehnte Ionenwolken.

5.3.6. Einfluss unterschiedlich großer Ionenwolken

Die *Paul*-Falle beginnt, wie in Kapitel 2.2.4 bereits erwähnt, ab einem ICC von 200 000 Überladungseffekte zu zeigen. Für die *Cassini*-Falle konnte bestimmt werden, dass für ein Signal ein ICC von mindestens 1 300 000 vorliegen muss. Überladungseffekte konnten bei der *Cassini*-Falle bisher nicht beobachtet werden. Dennoch könnten unterschiedlich große Ionenwolken einen Einfluss auf das Signal in der Falle haben. Um dies zu untersuchen wurden die in Abbildung 59 gezeigten Massenspektren aufgezeichnet. Untersucht wurde eine Natriumiodid-Probe. Die Öffnungsdauer der *Trap Door* wurde konstant auf 20 μ s gesetzt. Das heißt TDOD und TDCD wurden entsprechend angepasst (z.B.: 2/22 = TDOD/TDCD in μ s).

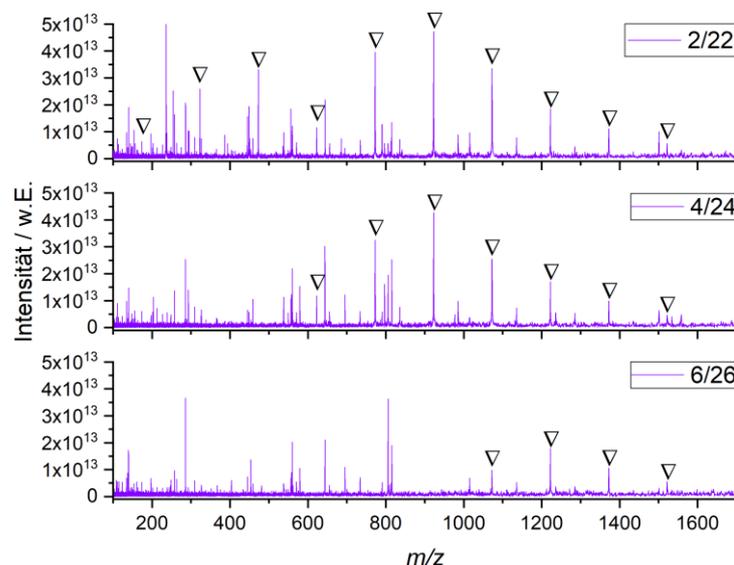


Abbildung 59: Massenspektren einer NaI-Probe bei verschiedenen Verschlusszeiten der *Trap Door*. Die Zeitspanne, die die *Cassini*-Falle offen gehalten wurde, ist konstant 20 μ s lang. Die Verschlusszeiten sind angegeben als TDOD/TDCD. Alle identifizierten NaI-Signale sind durch einen Nabla-Operator gekennzeichnet.

Bei Betrachtung der Abbildung wird ersichtlich, wie die Ionenwolke durch das Verschieben des Zeitfensters beschnitten wird. Bei einem Verhältnis von $2/22$ sind noch alle Cluster-Signale (∇) zu erkennen. Bei Verschieben des Zeitfensters verschwinden die Signale entsprechend der in Kapitel 5.2 erläuterten Effekte. Die Intensität der Signale scheint jedoch vollständig unabhängig von der Größe der Ionenwolke zu sein. Lediglich bei der Messung $6/26$ ist das kleinste m/z -Verhältnis geringer in seiner Intensität. Dies ist jedoch darauf zurück zu führen, dass zufälliger Weise nur ein Teil der Ionen dieses Verhältnisses eingeschleust werden.

5.3.7. Auflösungsvermögen

In diesem Kapitel soll herausgestellt werden, wie sich über Einstellungen das Auflösungsvermögen verbessern lässt. Unabhängig von den Messeinstellungen lässt sich das Auflösungsvermögen immer durch einen niedrigeren Druck und den damit längeren Transienten oder eine höhere Spannung an den inneren Elektroden erhöhen. Auf den Druck ist bereits in Kapitel 5.3.3 eingegangen worden und die Spannungserhöhung wird in Kapitel 6 diskutiert.

Die erste Möglichkeit, die Auflösung des Signals zu erhöhen, ist die aufgezeichnete Datenpunktmenge zu erhöhen. Die Messungen zu dieser Studie sind in Abbildung 60 und Abbildung 61 gezeigt. Systematisch wurde die Datenpunktzahl, beginnend bei 128 000, für jede nachfolgende Messung verdoppelt. Die Notation in den Grafiken enthält zur Vereinfachung jedoch nur einen gerundeten Wert als Beschriftung. Alle Signale sind identisch skaliert, um die Intensitätsänderung der Signale besser bewerten zu können.

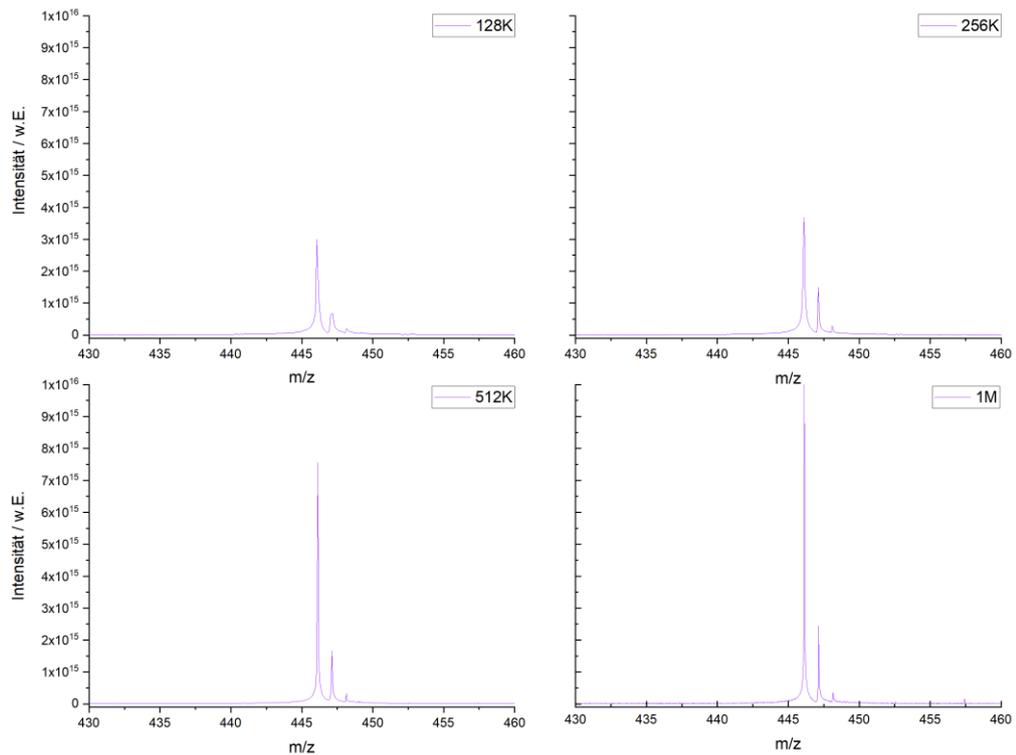


Abbildung 60: Auftragung eines Rhodamin B-Signals, aufgezeichnet bei identischen Einstellungen. Variiert wurde nur die Zahl der aufgezeichneten Datenpunkte. Vom ersten Spektrum, mit 128 000 Datenpunkten bis zum letzten Spektrum mit 1 000 000 Datenpunkten ist ein deutlicher Anstieg der Signalintensität zu erkennen.

Werden die ersten vier Auftragungen (Abbildung 60) betrachtet, so ist eine sukzessive Zunahme der Intensität deutlich zu erkennen. Dies gilt ebenfalls für das Auflösungsvermögen. Dieses beginnt bei 2 272 (128k), steigt auf 2 760 (256k) und auf 8 787 (512k) und endet bei einem Wert von 12 733 (1M). In der unten gezeigten Abbildung ist zum besseren Vergleich das Spektrum für 1M Datenpunkte erneut dargestellt. Auf den ersten Blick fällt die entscheidende Änderung auf. Die Intensität der Signale steigt nicht weiter mit zunehmender Datenpunktanzahl. Im Gegensatz dazu steigt aber das Auflösungsvermögen konstant weiter an auf 20 546 (2M), 25 983 (4M) und 40 005 (8M). Es zeigt sich demnach, dass es nicht ratsam ist bei einer Datenpunktzahl von über 1M zu arbeiten, da wenig intensive Signal leicht übersehen werden können und die Auswertung somit verfälscht werden kann. Hinzu kommt, dass die gesamte Messzeit proportional zur Datenpunktmenge verlängert wird. Das Aufzeichnen eines Spektrums mit 8M Datenpunkten dauert entsprechend 64-mal so lange wie eine Spektrum aufgezeichnet mit 128k Datenpunkten. Für den Fall,

dass ein spezielles Trennproblem zweier dicht beieinanderliegender Signale vorliegt, kann jedoch auf dieses Hilfsmittel zurückgegriffen werden. Weiterhin ist hervorzuheben, dass bei unbekanntem Proben eine geringere Datenpunktzahl oft von Vorteil ist.

Charakteristisch für die *Cassini*-Falle in ihrem aktuellen Entwicklungszustand sind zahlreiche elektrische Störungen. Diese können oft zu Schwierigkeiten führen, wenn unbekannte Signale identifiziert werden sollen, die womöglich noch eine geringe Intensität aufweisen. Eine Verringerung der Datenpunktmenge reduziert, in Kombination mit einer Mittelung mehrerer Spektren, diese Störungen, da diese nicht mehr dargestellt werden können. Grund hierfür ist, dass die Störungen meist elektronischer Natur und somit sehr schmal sind. Außerdem besitzen sie oft einen leichten Jitter, das heißt, dass hier die Frequenz und somit Massensignal schwanken.

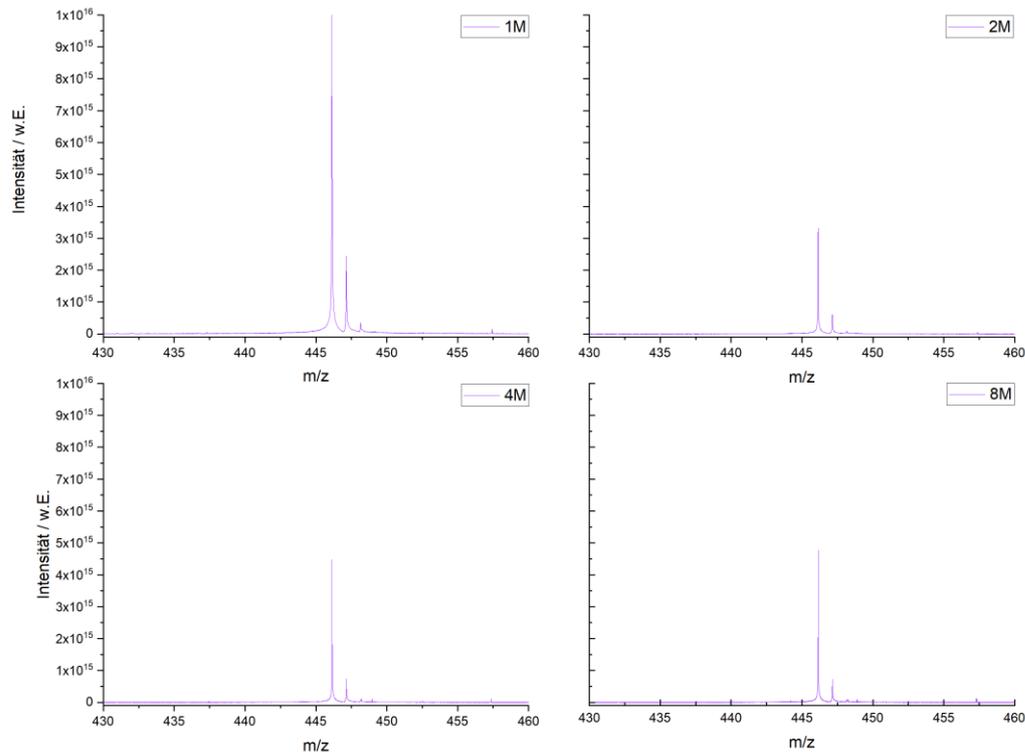


Abbildung 61: Fortsetzung der Auftragung aus Abbildung 60. Variiert wurde die Zahl der Datenpunkte vom ersten Spektrum, mit 1 000 000 Datenpunkten, bis zum letzten Spektrum, mit 8 000 000 Datenpunkten. Es ist ein deutlicher Abfall der Signalintensität zu erkennen.

Die zweite Möglichkeit, die Auflösung zu verbessern, ist in Abbildung 62 dargestellt. Hierbei handelt es sich um einen Trick und keine echte Auflösungsverbesserung. Grundlage hierfür ist, dass die Schwingung der Ionen keiner exakten Sinusfunktion entspricht. Aus

diesem Grund treten harmonische Vielfache der Frequenzen auf. Untersuchungen aus dem Jahr 2014 an dem vorliegenden Experiment haben bereits vermuten lassen, dass nur ungerade, harmonische Vielfache der Grundfrequenz auftreten. [45] Da jedoch nie mehr als die dritte harmonische beobachtet werden konnte, handelte es sich bis zu diesem Zeitpunkt nur um eine Hypothese. Wie in der unten abgebildeten Grafik deutlich zu erkennen ist, konnten im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit, harmonische Vielfache bis hin zur siebten Ordnung beobachtet werden. Geradzahlige harmonische Frequenzen blieben nach wie vor unbeobachtet. Entsprechend der Beziehung in Formel (1) müsste sich das Auflösungsvermögen mit jeder harmonischen Frequenzsteigerung verdoppeln. Da in der unten gezeigten Abbildung Massenspektren dargestellt sind, ist zu erwähnen, dass sich das zugehörige m/z -Signal, entsprechend Formel (50), mit dem Quadrat der Harmonischen verschiebt. Es ist zu erkennen, dass die Auflösungssteigerung annähernd erfüllt wird. Die Intensität der Signale nimmt jedoch mit jeder Harmonischen ab. Die in den Kapiteln 3.2 und 6 gezeigten Simulationen bestätigen sowohl die Existenz der ungeraden harmonischen, vielfachen Frequenzen und deren Eigenschaften.

Werden unabhängig von diesem Trick alle Messungen betrachtet, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind, so liegt das maximale Auflösungsvermögen der *Cassini*-Falle aktuell bei 118 000 (m/z 443, $p = 5 \cdot 10^{-10}$ mbar).

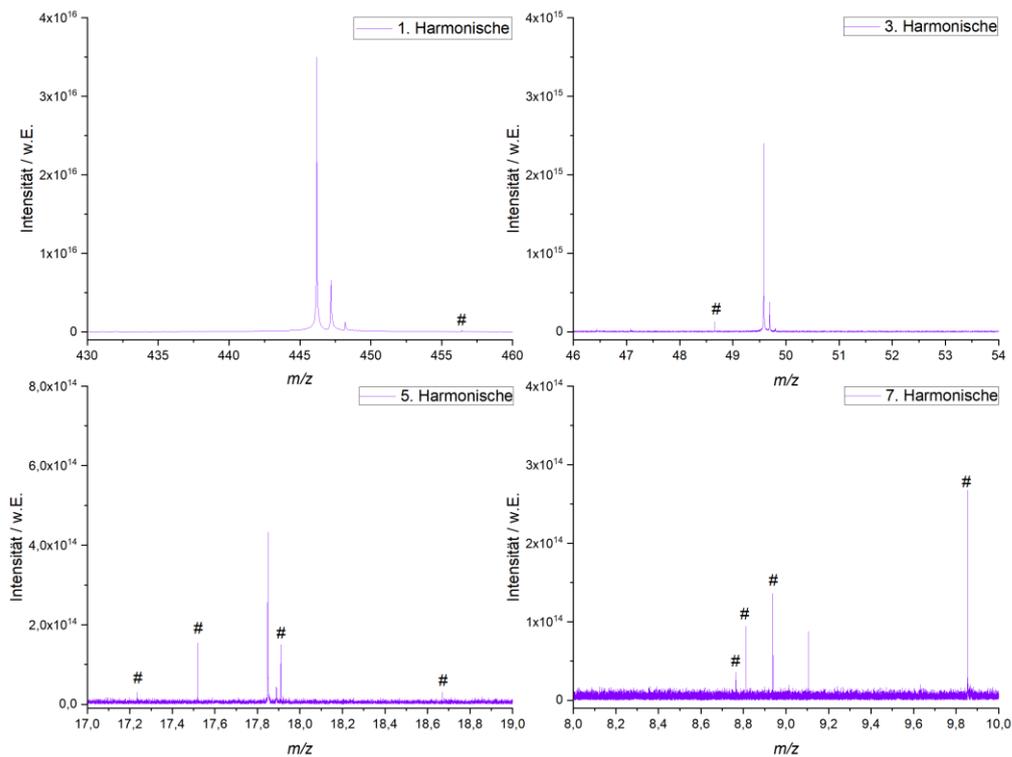


Abbildung 62: Darstellung der harmonischen Signale von Rhodamin B bei identischen Einstellungen. Es treten nur ungerade Vielfache der harmonischen Frequenzen auf. Die Grundschwingung entspricht einem m/z -Verhältnis von 446,317 ($R = 7340$). Die harmonischen Vielfachen finden sich bei 49,591 (3. Harmonische; $R = 21500$), bei 17,853 (5. Harmonische; $R = 36300$) und bei 9,109 (7. Harmonische; $R = 64413$).

5.3.8. Nachweisgrenze und linearer Konzentrationsbereich

In diesem Kapitel soll beleuchtet werden wie sich unterschiedliche Analytkonzentrationen auf das Messsignal auswirken. Die klassische Auftragung der Konzentration gegen die Signalintensität zeigt bei einem herkömmlichen Analyseverfahren in dem meisten Fällen einen sigmoidalen Verlauf mit einem linearen Abschnitt im mittleren Konzentrationsbereich. In niedrigen Konzentrationsbereichen ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu gering und in hohen Konzentrationsbereichen führt eine weitere Konzentrationserhöhung nicht mehr zu einer Steigerung der Signalintensität, weil der Detektor einen Sättigungszustand erreicht hat.

Für das *Twin Trap*-Experiment ist dieses Konzept jedoch nur begrenzt anwendbar. Zum einen ist eine große Schwäche des ESI-Ionisationsverfahrens, dass der größte Anteil der eingesprühten Probe nicht für die Analyse verwendet wird, da ein großer Teil nicht in das Massenspektrometer eingesogen wird. Entlang der Ionenoptiken kommt es ebenfalls zu Verlusten. Da im Rahmen der nachfolgenden Messungen mit konstanten Parametern gearbeitet worden ist, wird für alle Messungen von einer konstanten Verlustrate ausgegangen.

Eine weitere Schwachstelle existiert bei allen Fallenexperimenten, die mit einem Differenzverstärker arbeiten, da bei diesen das Signal nicht direkt proportional zur Anzahl der Ionen ist. Wie in den Kapitel 5.2.2 bereits gezeigt, diskriminiert beispielsweise eine große Anzahl an Ionen mit geringe m/z -Verhältnis die Intensität von Ionen mit größeren m/z -Verhältnisses.

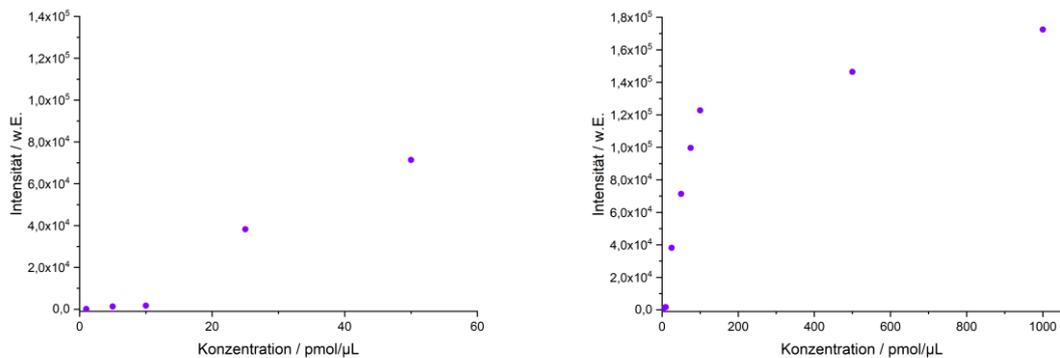


Abbildung 63: Analysen zur Bestimmung des Detektionslimits und des linearen Messbereichs der *Cassini*-Falle. Dargestellt sind ein vergrößerter Anfangsbereich (links) und der gesamte Messbereich (rechts). Bei klassischen Analyseverfahren weist die Konzentration/Signal-Kurve einen S-förmigen Verlauf, mit einem linearen Abschnitt, auf. Es ist deutlich zu erkennen, dass dies für die *Cassini*-Falle, aufgrund der vielen Einflussfaktoren, nur bedingt gilt.

Trotz der oben beschriebenen Effekte wurde versucht, äquivalent die Nachweisgrenze (*limit of detection*, LOD) zu bestimmen. Ebenfalls wurde untersucht, ob ein linearer Konzentrationsbereich vorliegt. In Abbildung 63 (links) sind die Messwerte zur Bestimmung des LOD dargestellt. Allgemein ist die Nachweisgrenze als die Signalthöhe definiert, bei der die Intensität des Signals das Dreifache des Grundrauschens unterschreitet. Dieser Wert war für eine anfängliche Analytkonzentration von 100 fmol/µL erreicht.

In Abbildung 63 (rechts) ist der gesamte vermessene Konzentrationsbereich, von 100 fmol/µL bis 1 nmol/µL, zu erkennen. Es sind zwei starke Steigungsänderungen der Kurve zu beobachten. Die eine Änderung liegt bei 10 pmol/µL und die andere bei 100 pmol/µL. Der Bereich zwischen diesen beiden Punkten wirkt auf den ersten Blick linear.

Bei genauer Analyse dieses Konzentrationsbereiches konnte dies aber nicht bestätigt werden. Trotz dieser Abweichung zeigt sich bei hohen Konzentrationen ein asymptotisches Verhalten, wie es auch für einen sigmoidalen Verlauf typisch wäre.

Anschließend wurde bei allen Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde anschließend darauf geachtet, dass in dem Bereich zwischen 10 und 100 pmol/ μ L gearbeitet wurde.

5.3.9. Die Vermessung von Realproben

Das übergeordnete Ziel eines jeden kommerziell produzierten Massenspektrometers ist die zuverlässige Identifikation von Bestandteilen in Realproben. Wurde das Experiment nicht entwickelt, um grundlegende physikalische Fragestellungen zu beantworten, so wird das MS ausschließlich für Analysezwecke verwendet. Eine gute Testsubstanz, um die Fähigkeit eines Massenspektrometers zur Vermessung einer komplexen Analysematrix zu überprüfen, ist herkömmliches Bier. Bier besteht neben Ethanol und Wasser aus einer Vielzahl an Duftstoffen, Zuckern sowie Kalium- und Natriumsalzen. Der große Vorteil von Bier ist, dass die meisten Bestandteile sich, mit Ausnahme von Ethanol und Wasser, in einer sehr geringen Konzentration, im mikromolaren Bereich, vorliegen. Zusätzlich liegen viele Verbindungen bereits in ionischer Form vor, was den ESI-Prozess erleichtert. Das bedeutet, dass eine Probe aus Bier unverdünnt mittels ESI vermessen werden kann.

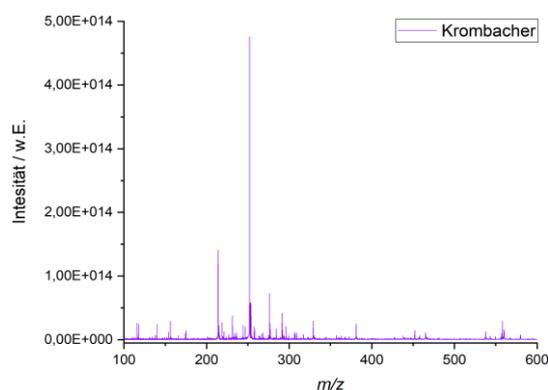


Abbildung 64: Vermessung einer Realprobe bestehend aus unverdünntem, entgastem *Krombacher* Pils (*Handshake* 400 kHz, Akkumulationszeit 1000 ms, TDCD 12 μ s). Gezeigt ist das *Cassini*-Massenspektrum.

In der obigen Abbildung 64, ist das ESI-Massenspektrum von Bier, abgebildet. Gezeigt ist nur der Bereich von 100 Da bis 600 Da. Grund hierfür ist, dass Bier, wie oben bereits erwähnt, aus einer Vielzahl an Verbindungen besteht. Viele von diesen sind allerdings leichter als 100 Da. Dieser Massenbereich kann mit der *Twin Trap* leider nicht adäquat untersucht werden. Das größte detektierte Signal hatte den m/z -Wert von 465,176 Da. Folglich war es nicht nötig, den Massenbereich wesentlich weiter abzubilden. Eine Auflistung aller

detektierten Signale findet sich in Tabelle 2 im Anhang. Bei der Zuordnung wurde zur Orientierung die Analyse von Haeflinger und Jeckelmann aus dem Jahr 2013 herangezogen. [71]

Die Hauptsignale bei 214,045, 236,045 und 252,024 stammen alle von Oxidationsprodukten des Humulen (α -Caryophyllen). Humulen ist der Hauptaromastoff, der in Hopfen enthalten ist. Ein weiteres Terpen, das in Hopfen vorkommt, ist Terpeneol. Das zugehörige Massensignal liegt bei 155,989. Die restlichen Signale, bei denen eine Identifikation möglich war, gehören alle zu Zuckern und deren Kaliumsalzen. Das Signal bei 218,998 wurde dem Kaliumsalz der Glukose zugeordnet. Bei 276,132 ist das Signal einer zweifach geladenen Triose zu erkennen. Das zugehörige Kaliumsalz findet sich bei 291,151. Das letzte markante Signal liegt bei 381,111 und kann dem Kaliumsalz einer Diose zugeordnet werden. Es ist anzunehmen, dass es sich bei der Diose um Maltose handelt, da dies, aufgrund der Verwendung von Gerstenmalz im Brauprozess, der Hauptzucker in Bier ist.

Das Signal bei 115,995 könnte ein Abbauprodukt des Vitamin C sein. Vitamin C wird in der Brauerei als Stabilisator eingesetzt. Auf die Isotopensignale der einzelnen Verbindung soll an dieser Stelle nur soweit eingegangen werden, dass die Ladungszuordnung über diese geschehen ist.

Aufgrund der Komplexität des Massenspektrums von Bier, war es nicht möglich alle Signale ohne weitere Analyse oder Trennmethode, wie zum Beispiel HPLC, zuzuordnen.

6. Entwicklung einer *High-Field-Cassini-Falle*

In den nachfolgenden drei Kapiteln werden die Ergebnisse zu den *COMSOL*-Simulationen präsentiert. Das übergeordnete Ziel dieser theoretischen Berechnung ist die Entwicklung einer neuen *Cassini*-Falle mit höherem Auflösungsvermögen. Die ersten Ergebnisse wurden bereits 2019 in Kooperation mit Prof. Dr. Frank Gunzer und seiner Mitarbeiterin veröffentlicht [42] und befassen sich mit dem Einfluss der grundlegenden Geometrie der *Cassini*-Falle auf das resultierende Signal. Hierbei liegt das Hauptaugenmerk auf dem Einfluss der Fallenlänge. Die folgenden zwei Kapitel beziehen sich auf aktuelle Forschungsergebnisse. Es wird die numerische Analyse von Trajektorien innerhalb der *Cassini*-Falle, zur Entwicklung einer verbesserten Geometrie der Ionenfalle, präsentiert. Anschließend werden erste Ergebnisse zur Optimierung der *Trap Door*-Spannung gezeigt.

6.1. Simulation des Einflusses der Fallenlänge auf das Signal einer *Cassini*-Falle zweiter Ordnung

Die *Cassini*-Funktion ist in ihrer mathematischen Form eine stetige Funktion, die sich bis ins Unendliche erstreckt. Da eine unendlich lange Falle offensichtlich nicht gefertigt werden kann, muss die Falle in ihrer Länge beschnitten werden. Die grundlegende Frage, die sich hierbei stellt, ist, ob und welchen Einfluss diese Beschneidung auf das resultierende transiente Signal und somit auch auf das m/z -Signal hat. Das beschnittene Feld sollte sich negativ auf die Auflösung auswirken, da es zu einem stärkeren Auseinanderlaufen des Ionenpaketes kommt.

In Abbildung 65 ist ein Schnitt der *Cassini*-Falle durch die x - z -Ebene gezeigt. Hervorgehoben sind Schnitte bei 17 mm und bei 32 mm, ausgehend vom Zentrum der Falle. Die gesamte dargestellte Falle besitzt eine halbe Länge von 47 mm. Die Länge von 32 mm entspricht hierbei der klassischen *Cassini*-Falle, die auch im Experiment verwendet wird. Ebenfalls gezeigt ist die Position der *Trap Door*, an der die Ionen eingeschleust werden. Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse der simulierten Signale einer Wolke aus Rhodamin B-Ionen gezeigt. Die drei exemplarischen Simulationen wurden für die oben genannten Beschneidungen durchgeführt.

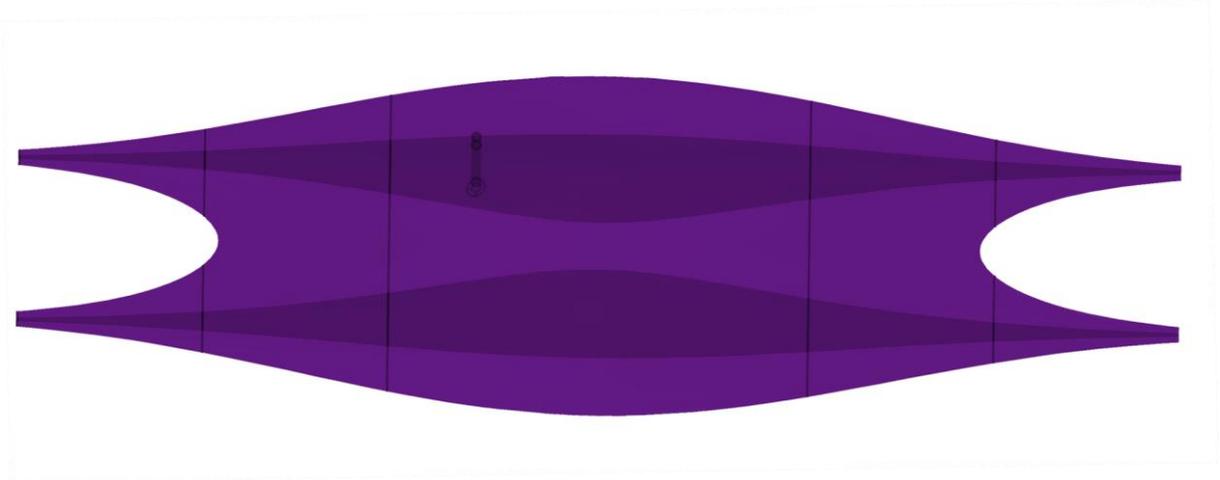


Abbildung 65: Gezeigt ist die x-z-Ebene der *Cassini*-Falle mit einer Gesamtlänge von 94 mm. Hervorgehoben sind die Positionen der Beschneidungen bei 17 mm und 32 mm, gemessen vom Mittelpunkt der Falle in beide Richtungen. Ebenfalls eingezeichnet ist die Position der *Trap Door*. In dunklerer Farbe sind die Inneren Elektroden dargestellt.

In Abbildung 66 ist die mittlere z-Position der Ionen über die gesamte Messdauer von 3 ms abgebildet. Für alle drei Messungen ist deutlich zu erkennen, dass die Amplitude nicht konstant ist. Die Kurven für 32 mm und 47 mm verhalten sich jedoch relativ ähnlich. Der konstant hohe Wert deutet auf eine stabile Oszillation der Ionenwolke hin. Die Simulation für die bei 17 mm beschnittene Falle hingegen zeigt nach kurzer Simulationsdauer bereits einen starken Abfall der Kurve. Die Kurve fällt jedoch nicht auf einen Wert von Null ab, sondern oszilliert um 0,25 mm herum. Da der Mittelwert der Wolke betrachtet wird, kann dies zum einen bedeuten, dass die Wolke über einen sehr großen Raum innerhalb der Falle verteilt ist, oder zum anderen, dass die Wolke komprimiert im Zentrum der Falle schwach oszilliert. Um diese Frage eindeutig zu beantworten, kann die Standardabweichung der Messdaten für die einzelnen Messkurven entlang der Simulationsdauer betrachtet werden. Für die Beschneidung bei 32 mm und die gesamte Länge nimmt die Standardabweichung über die gesamte Messung nur schwach, aber stetig, zu. Sie beginnt bei 0,1 mm und endet bei 1,2 mm. Für die 17 mm Falle zeigt die Standardabweichung einen sprunghaften Anstieg entsprechend dem Abfall der mittleren Position. Die Standardabweichung erreicht schnell einen Endwert von 7,5 mm. Die oben gestellte Frage kann demnach eindeutig mit einem starken Ausdehnen der Ionenwolke beantwortet werden. Dies lässt sich, bei erneuter Betrachtung der Schnittebenen, zusätzlich dadurch erklären, dass den Ionen ab dem Punkt, ab dem die Außenhülle nicht mehr zweigeteilt ist, ein abstoßendes Potential fehlt, um in der Falle komprimiert zu werden.

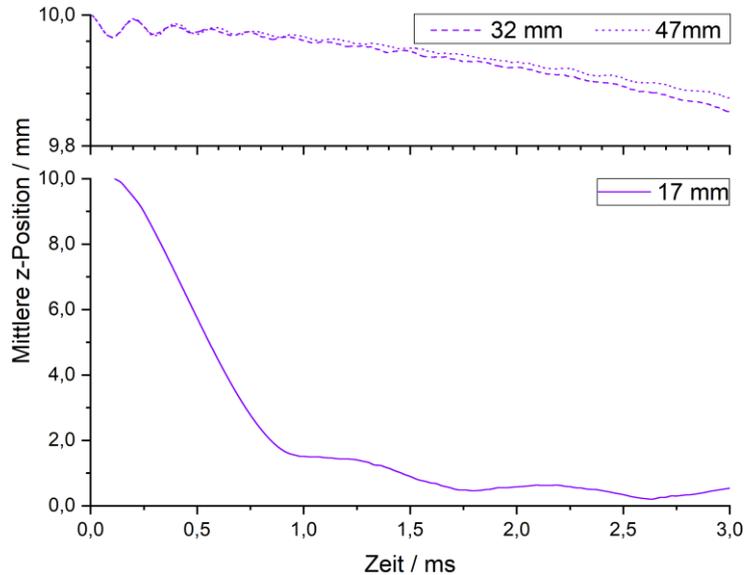


Abbildung 66: Gezeigt ist die mittlere z-Position der Ionenwolke bei verschiedenen Fallenlängen. Bei starker Beschneidung der Fallenlänge (17 mm) ist eine deutliche Änderung der Ionenflugbahn vom klassischen Verhalten (32 mm) zu erkennen. Das bedeutet, dass die Ionen keine stabile Flugbahn mehr besitzen.

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde noch nicht geklärt, wie sich die Beschneidung auf den transienten FID der Messung auswirkt. Dies soll mit den in Abbildung 67 gezeigten Messungen beantwortet werden. Dargestellt ist die logarithmische Auftragung der oberen Einhüllenden des transienten Signals. Angepasst an den Verlauf jeder Kurve ist überlagert ein exponentieller Abfall dargestellt. Alle Simulationen starten bei demselben Wert von $z = 10$ mm. Über die gesamte Simulationsdauer weist die längste *Cassini*-Falle den geringsten Abfall auf. Das bedeutet, der Transient würde, wären längere Simulationszeiten möglich, auch das beste m/z -Signal liefern. Die 32 mm Falle zeigt ein ähnlich gutes Signal mit einem geringfügig stärkeren Abfall. Ausgehend von den oben bereits diskutierten Untersuchungen zur Ausbreitung der Ionenwolke, kann angenommen werden, dass das Signal für die 17 mm Falle, erneut die stärksten Abweichungen zeigt. Der Transient unterliegt nicht nur starken Schwankungen, sondern zeigt auch den stärksten Abfall. Das Ergebnis ist das schlechteste der drei m/z -Signale.

Zusammenfassend kann demnach gesagt werden, dass die Berechnungen nahelegen eine möglichst lange *Cassini*-Falle zu entwerfen. Da eine längere Falle auch eine geringere Abweichung von der theoretisch unendlich langen Falle bedeutet, zeigen die Simulationen hier den erwarteten Verlauf. FEM-Simulationen in der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Art und Weise sind damit in der Lage, auch diesen relativ geringen Effekt in seinen Auswirkungen auf das detektierte Signal zu berechnen. Damit sollten sie auch in der Lage

sein, weitere Geometrieänderungen und deren induzierte Massensignale zu simulieren. Daher wurde dieser Ansatz im Folgenden für die Verbesserung des Auflösungsvermögens benutzt.

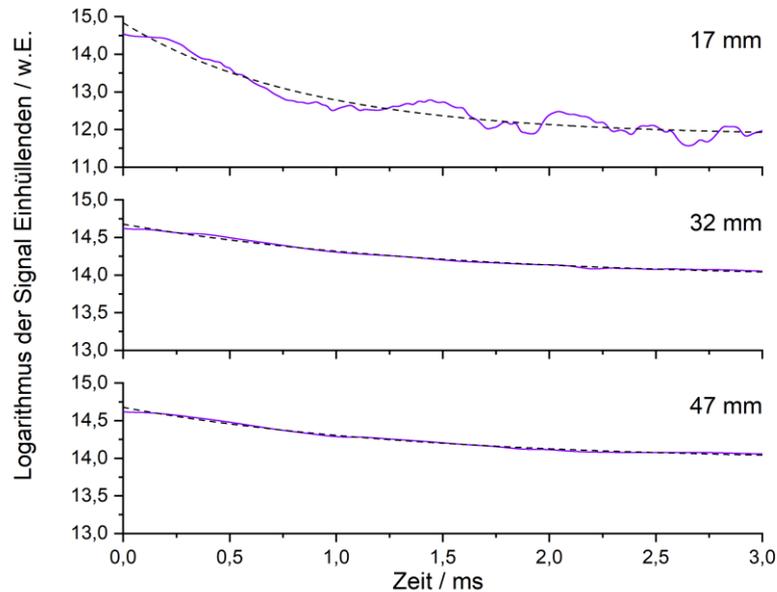


Abbildung 67: In violett sind die Logarithmen der einhüllenden Kurven der simulierten FID's abgebildet. Untersucht wurden die Fallenlängen gemessen in beide Richtungen, vom Zentrum der *Cassini*-Falle aus. Die gestrichelte Linie stellt den exponentiellen Fit an die Datenpunkte dar.

6.2. Numerische Analyse der Trajektorien in einer *Cassini*-Falle zweiter Ordnung

Nachdem der Einfluss der Länge der *Cassini*-Falle betrachtet worden ist, folgt nun der eigentliche Optimierungsprozess der *Cassini*-Falle. Hierzu wurden numerische Analysen der Trajektorien durchgeführt. Es wurden die *Laplace*-Gleichungen zwischen der äußeren und inneren Elektrode gelöst. Zur Lösung der DGL's für die Stabilitätsdiagramme wurde das numerische *Runge-Kutta*-Verfahren angewendet. Für die Simulationen der ursprünglichen *Cassini*-Falle wurde die *Trap Door* auf bekannte Einstellungen gesetzt. Im geöffneten Zustand wurde eine Spannung von -800 V angelegt. Das Startpotential wurde auf -150 V gesetzt, da dies der Standardeinstellung der *Paul*-Falle entspricht.

Die Stabilitätsdiagramme der klassischen *Cassini*-Falle sind in Abbildung 68 gezeigt. Die Hauptparameter waren $a_o = 12$ mm, $a_i = 6,5$ mm, $U = -4000$ V und $B = 1,75$. Betrachtet wird immer die anfängliche y -Position in Abhängigkeit von der anfänglichen Geschwindigkeit in y - oder x -Richtung. Aus der Bildebene hinaus dargestellt (farbig oder farbig mit

Muster) ist die Ausbreitung der Ionenwolke in x-Richtung. Die Weißbereiche in der Auftragung kennzeichnen Einstellungen, bei denen die Ionenwolke eine Ausdehnung kleiner 1 mm besitzt. Da die *Cassini*-Falle an ihrer engsten Stelle, zwischen den beiden inneren Elektroden in der x-y-Ebene, einen Abstand von 2 mm besitzt, sollten in diesem Bereich die Ionen stabil oszillieren. Der gestreifte Bereich stellt die Einstellungen dar, bei denen die Ionen eine Amplitude von 2 mm bis 3 mm aufweisen. In diesem Bereich kann es folglich zu Kollisionen der Ionen mit der *Cassini*-Falle kommen. Während der Simulationen wurde jedoch festgestellt, dass sich die Wolke so langsam ausbreitet, dass es innerhalb der kurzen Simulationsdauer kaum zu Kollisionen kommt. Der dunkelviolettfarbene Bereich repräsentiert Einstellungen, bei denen die Ionen nicht mehr gefangen werden können.

Dieses Verfahren zur Berechnung der Stabilitätsdiagramme ist etwas schneller als die vollständige FEM-Simulation der ganzen Falle, da nur die ersten 100 μ s berechnet worden sind. Voruntersuchungen zeigten, dass diese Zeitspanne für eine gute Bewertung der Ergebnisse ausreichend ist. Außerdem reduzierte es die benötigte Rechenleistung der Computertechnik.

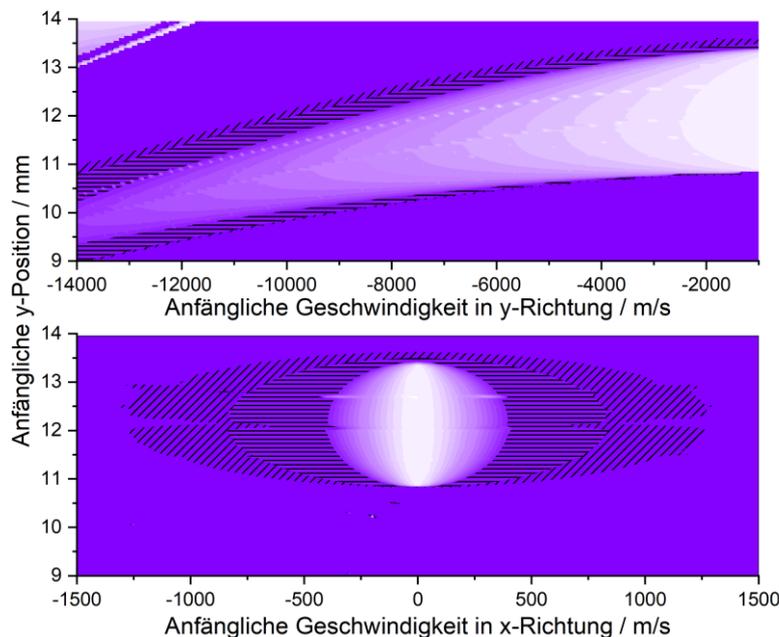


Abbildung 68: Stabilitätsdiagramm der klassischen *Cassini*-Falle. Berechnet wurde die Geometrie der Falle mit einer Spannung von -4000 V an den inneren Elektroden, einem a_0 von 12 mm und einem Wert für B von 1,75. Simuliert wurden die ersten 100 μ s der Oszillation. Von hell nach dunkel nimmt der Maximalwert der x-Koordinate zu (weiß: ≤ 1 mm, schraffiert: 1 mm - 2 mm, gestreift: 2 mm - 3 mm, violett: ≥ 3 mm).

Für die neue *High-Field-Cassini*-Falle wurden diverse Einstellungen ausprobiert. Allen gemeinsam war, dass sie besser bei höheren Spannungen arbeiten sollten, da dies, wie in

dieser Arbeit mehrfach erwähnt, der einfachste Weg ist, das Auflösungsvermögen und die Leistungsfähigkeit der Falle zu verbessern. Die Einstellungen, die letzten Endes die besten Ergebnisse geliefert haben, sind $a_o = 11 \text{ mm}$ $a_i = 6,5 \text{ mm}$, $U = -8000 \text{ V}$ und $B = 1,975$. Alle übrigen Parameter wurden konstant gehalten. In Abbildung 69 sind die Stabilitätsdiagramme für die *High-Field-Cassini-Falle* dargestellt. Die Darstellungsweise ist identisch zu Abbildung 68. Es ist deutlich zu erkennen, dass die *High-Field-Cassini-Falle* höhere Anfangsgeschwindigkeiten in x-Richtung toleriert. Die anfängliche y-Position lässt vermuten, dass kleinere Startpotentiale erstrebenswert sein sollten. Diese Beobachtung steht in guter Korrespondenz mit der Geometrie der beiden Ionenfallen. Werden die klassische und die neue Falle verglichen, so ist deutlich zu erkennen, dass der schmalere äußere Radius die neue Falle erheblich kompakter wirken lässt. Ionen haben demnach weniger Raum, um in der Falle abgebremst und auf eine geeignete Trajektorie gelenkt zu werden. Sobald sie jedoch in der Falle gefangen sind sollten sie aufgrund der höheren Potentiale schneller oszillieren.

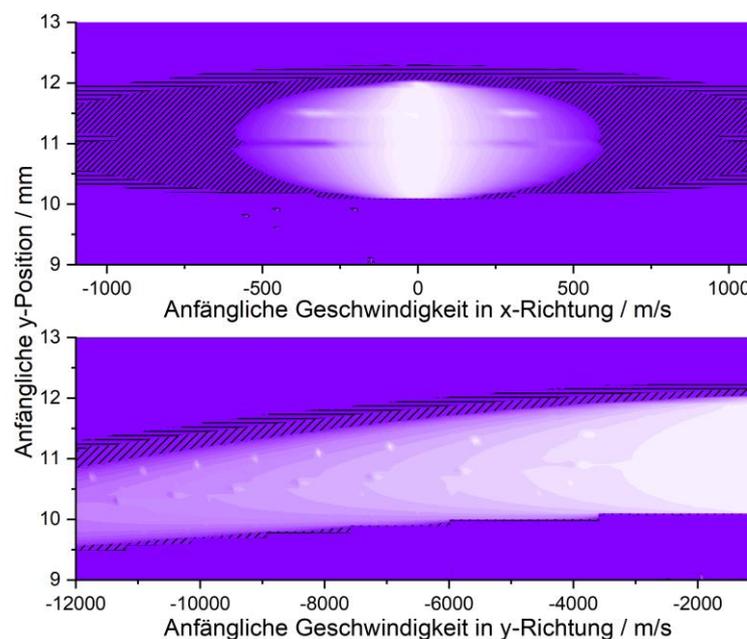


Abbildung 69: Stabilitätsdiagramm der neuen *High-Field-Cassini-Falle*. Berechnet wurde die Geometrie der Falle mit einer Spannung von -8000 V an den inneren Elektroden, einem a_o von 11 mm und einem Wert für B von $1,975$. Simuliert wurden die ersten $100 \mu\text{s}$ der Oszillation. Von hell nach dunkel nimmt der Maximalwert der x-Koordinate zu (weiß: $\leq 1 \text{ mm}$, schraffiert: $1 \text{ mm} - 2 \text{ mm}$, gestreift: $2 \text{ mm} - 3 \text{ mm}$, violett: $\geq 3 \text{ mm}$).

Wird die theoretisch maximale Auflösungsverbesserung für diese neue Falle mit den oben genannten Parametern berechnet, so verbessert die Radiusänderung das Auflösungsvermö-

gen um + 14% und die Spannungsänderung um + 41%. Das Produkt beider Werte liefert eine maximale Verbesserung von 60,75% des Auflösungsvermögens.

6.3. Theoretische Optimierung der *Trap Door*-Einlassspannung

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, ist die Fangqualität in der *Cassini*-Falle bzw. *High-Field-Cassini*-Falle stark von dem Startpotential der Ionen abhängig. Zusätzlich hat noch die Spannung an der geöffneten *Trap Door*, da diese die Ionen beim Einlass in die Falle geringfügig abbremst, einen Einfluss. Ein weitaus größerer Einfluss ist die Ausdehnung des *Cassini*-Potentials in die *Trap Door* hinein. Die ist an der verfrühten Beschleunigung in z-Richtung in Abbildung 70 zu erkennen. Dieser Einfluss kann ein wenig durch Anpassen der Spannung an der geschlossenen *Trap Door* kompensiert werden. Dadurch werden simultan Defekte im äußeren Feld der Falle kompensiert. Abbildung 70 zeigt ebenfalls den Beginn der Ausbreitung der Ionen entlang der y-Achse sowie den Beginn der Oszillation entlang der z-Achse.

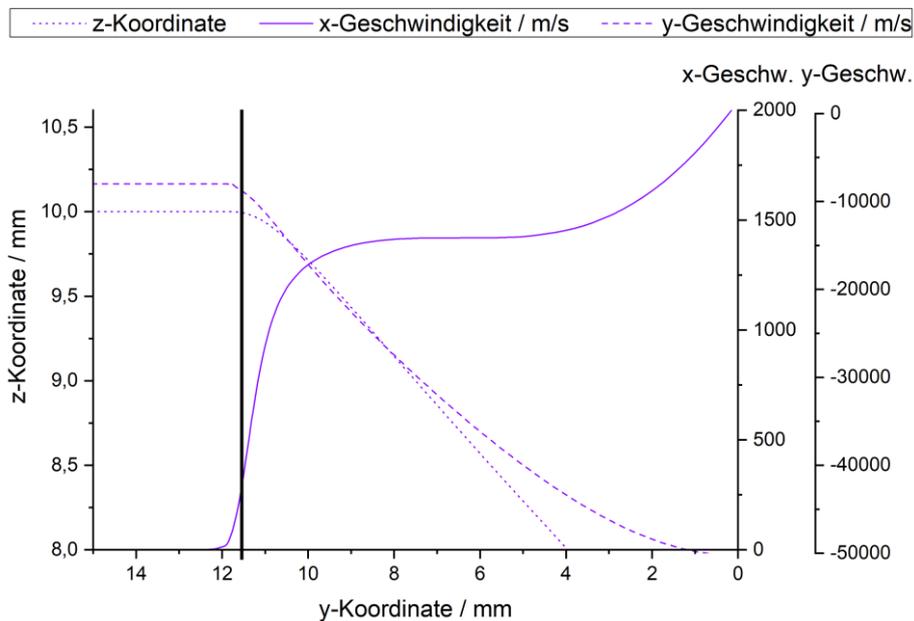


Abbildung 70: Darstellung der Geschwindigkeiten der Ionen innerhalb der *High-Field-Cassini*-Falle. Die Position der *Trap Door* (11,6 mm) ist durch die vertikale Linie gekennzeichnet. Bildlich gesprochen befinden sich die Ionen nach Überschreiten dieser Linie in der Falle. Das in die *Trap Door* hereinragende *Cassini*-Potential ist deutlich anhand der ab 12,2 mm zunehmenden x-Geschwindigkeit zu erkennen. Die y-Achse zeigt in dieser Abbildung weg vom Zentrum der Falle.

Um die Ionen besser in der neuen Falle am besten fangen zu können, wurde das Startpotential in den Simulationen auf einen Wert von -80 V herabgesetzt und die *Trap Door*-Spannung auf -240 V reduziert. Das Ergebnis ist eine anfängliche Geschwindigkeit von -8000 m/s .

Es sei an dieser Stelle aber noch hervorgehoben, dass die Simulationen auch nahelegen, dass die *High-Field-Cassini-Falle* mit den exakten ursprünglichen Spannungseinstellungen der *Cassini-Falle* funktionieren müsste.

7. Charakterisierung der High-Field-*Cassini*-Falle im *Twin Trap*-Experiment

Die Erkenntnisse der vorangegangenen Kapitel ermöglichten die Fertigung der neuen *High-Field-Cassini*-Falle. Die nachfolgenden Kapitel stellen nun die Ergebnisse der ersten Messungen mit dieser neuen Ionenfalle dar. Zuerst soll qualitativ ermittelt werden, wie sich die handgefertigte *Trap Door* im Bezug zur *Cassini*-Falle verhält. Anschließend wird der Arbeitsbereich der Spannung der inneren Elektroden bestimmt, der ideal für diese neue Ionenfalle ist. Die letzte präsentierte Untersuchung zeigt die Steigerung des Auflösungsvermögens.

7.1. Qualitative Bewertung der Fertigungsgüte der *Trap Door*

Die Spannung, die an der geschlossenen *Trap Door* anliegt, entspricht, wie bereits in Kapitel 5.2.1 erläutert, dem Maß, wie weit das Feld der Röhre elektronisch verlängert wird. Wird die Signalfläche gegen die TDC-Spannung, wie in Abbildung 71 gezeigt, grafisch aufgetragen, so ergibt sich eine Kurve mit *Gauß*-förmigem Verlauf. Der Scheitelpunkt dieser Kurve ist direkt proportional zu der Länge, wie weit die TD von der inneren Oberfläche der Außenhülle der *Cassini*-Falle entfernt ist. Bei der ursprüngliche *Cassini*-Falle, die in den Kapiteln 5.2 und 5.3 vorgestellt wurde, lag das Optimum der TDC-Spannung bei -8,0 V. Mit diesem Wert konnten sehr gute Messergebnisse erzielt werden. Da die *Trap Door* jedoch aus fertigungstechnischen Gründen aktuell noch das einzige Bauteil ist, das von Hand angepasst wird, liegt die Annahme nahe, dass sich hier eine Hauptfehlerquelle vorliegt. Die unten gezeigten Ergebnisse zeigen ein Maximum der Signalfläche bei -5,5 V. Das bedeutet, dass die TD bei der neuen *High-Field-Cassini*-Falle in Relation zur Innenfläche der Falle etwas länger als bei dem ursprünglichen Design ist. Wie in den nachfolgenden Kapiteln noch gezeigt werden wird, ist das aktuell erhaltene Signal der neuen Falle noch ein wenig gestört. Grund für diese Störung könnte sein, dass die *Trap Door*-Länge noch weiter optimiert werden muss. Da es sich bei diesem Prozess jedoch um eine Arbeit handelt die, jedes Mal eine Verzögerung von mindestens einem Monat zur Folge hat, wurde im Folgenden mit der aktuellen *Trap Door* weiter gearbeitet.

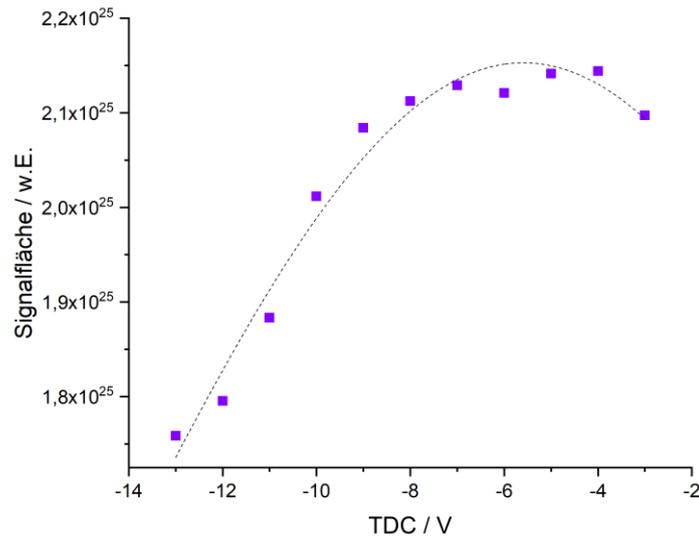


Abbildung 71: Qualitative Betrachtung der Spannung der geschlossenen TD und ihrem Einfluss auf die Signalfäche eines Rhodamin B-Signals. Zur leichteren Identifikation des Maximums ist eine *Gauß*-Kurve (gestrichelte Linie) überlagert dargestellt.

7.2. Variation der Spannung an den inneren Elektroden

Die Spannung an den inneren Elektroden der *Cassini*-Falle ist einer der Hauptparameter, der zur Steigerung des Auflösungsvermögens genutzt werden kann. Wie in Kapitel 6 beschrieben, wurde das Design der neuen *High-Field*-Geometrie gewählt, um eine Steigerung des Auflösungsvermögens durch Spannungs- und Geometrieoptimierung zu erreichen. Allerdings hat jede neue Geometrie, in Abhängigkeit aller übrigen TWT-Parameter, eine optimale Spannung. In Abbildung 72 ist die Auftragung der Signalfäche gegen die Spannung an den inneren Elektroden gezeigt. Die beste Betriebsspannung scheint bei -4750 V zu liegen. Simuliert wurde die Falle für eine Betriebsspannung von -8000 V. Für das ursprüngliche Design wurde in Abbildung 57 bereits gezeigt, dass die ideale Spannung bei -3500 V liegt. Designt wurde diese Falle für eine Spannung von -4000 V. Beide Fallen scheinen demnach, integriert in die *Twin Trap*, dasselbe Verhalten zu zeigen. Die stärkere Abweichung vom berechneten Optimum bei der *High-Fiel-Cassini*-Falle könnte ein weiterer Hinweis darauf sein, dass das Startpotential oder die Spannungen der übrigen Ionenoptiken weiter angepasst werden müssen. Zusätzlich könnte es ebenfalls auf Fertigungsfehler in der Außenhülle oder der *Trap Door* hindeuten.

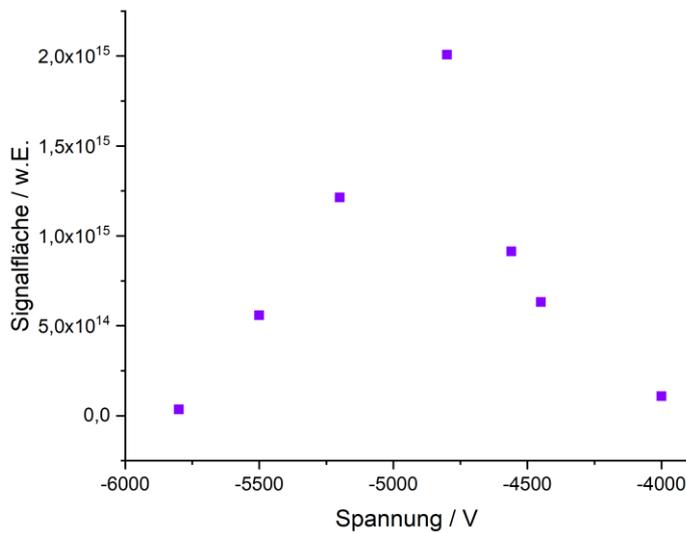


Abbildung 72: Bestimmung der optimalen Betriebsspannung der *High-Field-Cassini-Falle* im TWT-Experiment.

Eine neue optimale Spannung ist nicht die einzige Veränderung der neuen Geometrie. Der gesamte Arbeitsbereich der *High-Field-Cassini-Falle* ist im Vergleich zum original verschoben. Aktuell lässt sich die neue Falle, integriert in die TWT, nur in einem Bereich zwischen -4000 V und -5800 V betreiben. Andere Spannungswerte sind aufgrund der möglichen Einstellung der *Paul-Falle*, der Ionenoptiken und der *Trap Door* nicht möglich. Die Simulationen haben gezeigt, dass die neue Geometrie am besten arbeiten sollte, wenn das Ionenstartpotential einen Wert von -80 V annimmt. Allerdings lässt die Elektronik, die in der *Paul-Falle* verbaut ist, nur ein Startpotential von -110 V zu. Für die TDO-Spannung wurde im Rahmen der Simulationen ein Optimum von -240 V ermittelt. Hierfür wäre jedoch eine Anpassung der Spannung an den Ionenoptiken notwendig. Eine solche Anpassung kann nur iterativ geschehen und bedarf aus diesem Grund eine sehr lange Zeit. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet.

Außerdem war die Signalbestimmung erschwert, da zur besseren Durchstimbarkeit kein Batteriepaket sondern eine Labornetzgerät verwendet wurde. Aus diesem Grund weisen die Signale einen Jitter auf, der zu einer Peakverbreiterung führt und somit insbesondere die Identifikation niederintensiver Signale erschwert.

Die Verschiebung der Signale steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Simulationen. Dies wiederum hat die Identifikation der Signale erheblich vereinfacht.

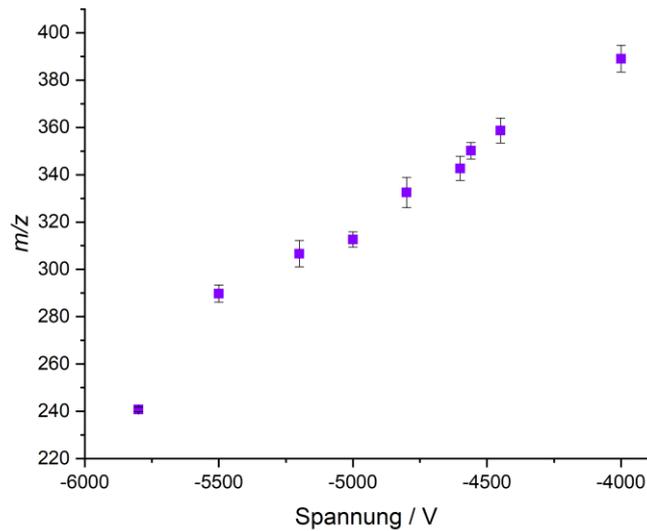


Abbildung 73: Verschiebung des m/z -Signals durch Variation der Spannung an den inneren Elektroden der *High-Field-Cassini*-Falle. Gezeigt ist das Hauptsignal eines Rhodamin B Moleküls. Dieses Signal erscheint im klassischen Design bei einer Spannung von -4560 V bei m/z 443. Aufgrund der neuen Geometrie ist die Frequenz der Oszillation erhöht und das Signal zu kleineren m/z verschoben.

7.3. Steigerung des Auflösungsvermögens

Die Hauptmotivation für die Optimierung der ursprünglichen *Cassini*-Falle war die Steigerung des Auflösungsvermögens. In Abbildung 74 ist das Hauptsignal des Rhodamin B, gemessen im Breitbandmodus mit einer Datenpunktzahl von 64K und 250 Mittelungen, dargestellt. Alle Messungen, die in diesem Abschnitt verglichen werden, wurden bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-9}$ mbar durchgeführt. Höhere Datenpunktzahlen waren nicht sinnvoll, da die neue *High-Field-Cassini*-Falle, wie bereits angesprochen, eine erhebliche Zahl an Stör-signalen aufweist. Eine Erhöhung der Datenpunktanzahl hebt hierbei die Intensität der Störungen hervor und minimiert das Analytsignal in seiner Intensität. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Signal, wie bereits beschrieben, zu kleineren m/z -Werten verschoben ist. Ebenfalls wandern aufgrund der höheren Frequenz die Isotopensignale dichter an das Hauptsignal heran. Folglich entspricht der Abstand nicht mehr dem Unterschied von 1 Da. Deutlich zu erkennen ist auch, dass das Signal wesentlich verrauschter ist als die Aufnahmen mit der originalen *Cassini*-Falle. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis betrug im Mittel bei einer Messung, mit identischen Einstellungen und identischem Analyt, an der alten *Cassini*-Falle einem Wert von 567. Das neue Design erreicht lediglich ein mittleres S/N von 194. Hinzu kommt, dass die Intensität der Signale aktuell nur einem Zehntel der Inten-

sität des alten Aufbaus entspricht. Dies kann durch weitere Optimierungen möglicherweise in späteren Untersuchungen behoben werden.

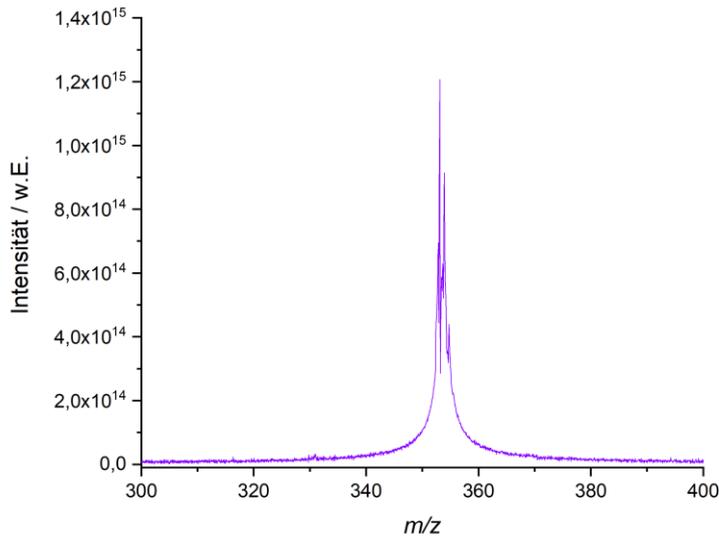


Abbildung 74: Unkalibriertes Rhodamin B Signal, gemessen mit der neuen *High-Field*-Falle. Das Signal müsste bei einer kalibrierten Falle bei m/z 443 liegen. Da die *High-Field-Cassini*-Falle in dem bestehenden Aufbau, ohne Veränderung des Aufbaus oder der Programmierung, integriert wurde, erscheint das Signal bei m/z 353. Grund hierfür ist die andere Oszillationsfrequenz in der neuen Falle.

Wird das mittlere Auflösungsvermögen über mehrere Messungen, mit der zugehörigen Standardabweichung, für beide Fallen bestimmt, so wird die in Abbildung 75 gezeigte Darstellung erhalten. Es wurden identische Einstellungen sowie Analytlösungen für alle Messungen verwendet. Es ist jedoch zu erwähnen, dass bei dieser Analyse lediglich die Verbesserung des Auflösungsvermögens durch Geometrieoptimierung betrachtet wird, da vorerst keine weiteren Batteriepakete konstruiert wurden, um eine stabile Spannung für höhere Bereiche bereit zu stellen.

Das klassische Design der *Cassini*-Falle zeigt ein mittleres Auflösungsvermögen von 3910 ± 276 . Im direkten Vergleich dazu weist die *High-Field-Cassini*-Falle ein mittleres Auflösungsvermögen von 5048 ± 701 . Die Standardabweichung der neuen Falle ist mit 14% damit doppelt so groß wie beim ursprünglichen Design. Dies ist wahrscheinlich den oben bereits beschriebenen Problemen geschuldet. Entscheidend ist jedoch, dass das Auflösungsvermögen mittels Geometrieoptimierung um einen Wert von 29,1% gesteigert werden konnte. Gemessen an der simulierten, maximalen Steigerung von 60,75%, bestehend aus 41% durch Spannungsverdopplung und 14% durch Geometrieoptimierung, scheint

dieser Wert durchaus realistisch zu sein, da im Vergleich zur Simulation beide *Cassini*-Fallen mit einer höheren Spannung als berechnet betrieben werden.

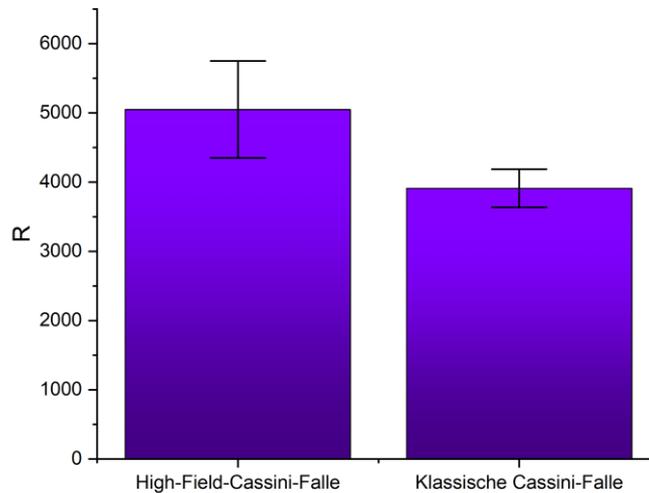


Abbildung 75: Vergleich des Auflösungsvermögens der neuen *High-Field-Cassini*-Falle (links) und der ursprünglichen *Cassini*-Falle (rechts). Untersucht wurde nur die durch die neue Geometrie bedingte Auflösungsverbesserung. Alle übrigen Parameter wurden konstant gehalten. Für die Analyse wurde das Hauptsignal des Rhodamin B, bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-9}$ mbar, untersucht. In beiden Fällen wurden die Messungen im BB-Modus mit 64k Datenpunkten verwendet.

Die theoretisch berechneten Werte konnten damit experimentell nachvollzogen werden. Eine endgültige erfolgreiche Steigerung des Auflösungsvermögens muss, neben der Erhöhung der Grundfrequenz der Ionenoszillation, auch die Breite der Frequenzverteilung berücksichtigen. Diese ist wiederum abhängig von der Messdauer und der Kompaktheit des Ionenpaketes. Beide konnten mit der Simulation nur im Ansatz gezeigt werden, da aufgrund der aktuell computerseitigen Kapazitäten nur eine Simulation von maximal $3 \mu\text{s}$ möglich ist. Der experimentelle Aufbau muss dahingehend noch optimiert werden, dass übliche Ionenoszillationen von ca. 1 Sekunde Dauer erreicht werden können. Das Ziel ist hierbei, dass sehr schmale Frequenzverteilungen bzw. Peakbreiten erreicht werden. Die bisherigen Ergebnisse zeigen jedoch bereits, dass Theorie und Messergebnis, in Bezug auf die simulierten Zentralfrequenzen, sehr gut übereinstimmen. Mit guter Zuversicht kann erwartet werden, dass die Auflösung mit Hilfe der hier berechneten Fallengeometrie auf das zuvor beschriebene Niveau erhöht werden kann.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Charakterisierung einer *Cassini*-Falle zweiter Ordnung, integriert in das ursprüngliche *Twin Trap*-Experiment, vorgestellt. Ziel war es ein Abbild des *Status Quo* zu erstellen, um die darauffolgenden Weiterentwicklungen bewerten zu können.

Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Charakterisierung waren zum einen, dass die *Cassini*-Falle weitaus mehr Ionen benötigt um vernünftige Signale zu liefern als andere Ionenfallenexperimente. Das Limit hierfür wurde, bei Vorliegen nur einer einzigen Spezies, auf etwa 1,3 Millionen bestimmt, bei diesem Wert ist die zum Sammeln verwendete *Paul*-Falle vollständig überladen. Eine Sättigung der *Cassini*-Falle konnte mit dem aktuellen Aufbau nicht erreicht werden. Dieser Wert für die Ionenzahl ist besonders wichtig, wenn es um Kopplung neuer Ionisationsverfahren an die *Cassini*-Falle, geht. Außerdem ist er von essentieller Bedeutung, wenn keine Mittelung mehrerer Analysen durchgeführt werden soll.

Zum anderen wurde der Druckbereich ermittelt, in dem die *Cassini*-Falle arbeitet. Ist der Hintergrunddruck zu hoch, so ist die Zahl der Kollisionen mit Fremdteilchen zu hoch, wodurch das transiente Signal nicht lange genug zum erfolgreichen Messen ist. Für die in dieser Arbeit standardisierte Messung eines Rhodamin B-Moleküls wurde ein nötiger Druck von $9 \cdot 10^{-9}$ mbar als ausreichend bestimmt. Dies entspricht einer mittleren freien Weglänge der Ionen von 0,687 m. Dieser Wert ist von essentieller Bedeutung bei der Entwicklung und dem Test neuer Bauteile, da die Installation jedes Mal eine entsprechende Wartezeit zur Folge hat.

Das maximale Auflösungsvermögen der *Cassini*-Falle, das im Rahmen dieser Arbeit bestimmt werden konnte, liegt aktuell bei 118 000 (m/z 443) und einem Druck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Dies entspricht etwa einem Zehntel der aktuellen Bestleistung einer *Orbitrap*.

Zusätzlich zur Charakterisierung wurde ein neu entwickelter Weg zur Verbesserung der *Cassini*-Falle vorgestellt. Dieser beinhaltet die Modellierung neuer Fallengeometrien und deren Bewertung anhand der simulierten transienten Signalen bzw. Frequenz- oder Massenspektren. Großer Vorteil dieser neu entwickelten Methode ist ihre Übertragbarkeit auf jedes beliebige andere Fallen-Massenspektrometer, das mit einer ähnlichen Detektion arbeitet.

Die optimierte Ionenfalle konnte erfolgreich gefertigt werden und lieferte eine Verbesserung des Auflösungsvermögens von 29,1%. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung

mit der theoretisch ermittelten maximalen Auflösungssteigerung. Er zeigt jedoch auch auf, dass noch weitere Möglichkeiten zur Verbesserung des Systems bestehen.

In zukünftigen Arbeiten wäre es aufgrund der hier gesammelten Erkenntnisse zum Beispiel ratsam, die Toleranz der *Paul*-Falle gegen Verunreinigungen zu verbessern oder die *Paul*-Falle ganz zu ersetzen. Ein Verzicht des Sammelvorgangs ist nicht praktikabel. Hauptgrund für diesen Vorschlag ist, dass die *Paul*-Falle aufgrund ihrer Konstruktion bei intensiver Nutzung nach wenigen Tagen zur Reinigung geöffnet werden muss. Dies verhindert das Erreichen eines sehr niedrigen Druckes zum Betrieb der *Cassini*-Falle. Eine weitere Möglichkeit wäre die Installation einer Schleuse oder eines Schieber zur separaten Belüftung beider Systeme.

Eine weitere Verbesserung des Systems könnte erzielt werden, wenn das Startpotential der Ionen weiter herab gesetzt werden könnte. Integriert in die TWT, lässt sich mit den aktuell verbauten Komponenten lediglich ein Startpotential von -115 V erzielen. Wie in dem Kapitel zur Entwicklung der *High-Field-Cassini*-Falle jedoch gezeigt werden konnte, sollten positivere Startpotentiale die Funktionsweise der Falle erheblich verbessern.

In Bezug auf die *High-Field-Cassini*-Falle lassen sich weitere potenzielle Ansatzpunkte nennen. Zum einen könnte die *Trap Door* weiter angepasst werden. Eventuell sollte bei der Fertigung der TD in Zukunft auch auf ein CAD-basiertes Verfahren zurückgegriffen werden. Möglicherweise muss auch der Fertigungsprozess der *High-Field-Cassini*-Falle noch weiter verbessert werden. Die hier vorgestellten Spektren weisen starke Störungen auf und der Transient erreicht noch nicht die Längen, die mit dem Original erreicht werden konnten. In diesen Prozess integriert werden könnte eine neue Definition der Spaltmaße innerhalb der Falle, sodass noch höhere Spannungsunterschiede untersucht werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] J. H. Gross, Massenspektrometrie, 1. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**;
DOI: 10.1007/978-3-8274-2981-0.
- [2] C. Engelhard, Inductively coupled plasma mass spectrometry: recent trends and developments, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, 399, 213-219;
DOI 10.1007/s00216-010-4299-y.
- [3] W. M. A. Niessen, R. A. Correa, Interpretation of MS-MS Mass Spectra of Drugs and Pesticides, 1. Auflage, Wiley-Verlag Weinheim, **2017**;
DOI: 10.1002/9781119294269.
- [4] E. D. Hoffmann, V. Stroobant, Mass Spectrometry, Principles and Applications, 3. Auflage, Wiley-Verlag Weinheim, **2007**.
- [5] H. P. Latscha, H. A. Klein, M. Mutz, Allgemeine Chemie, Chemie-Basiswissen I, 10. Auflage, Springer-Verlag Heidelberg Dordrecht London New York, **2011**;
DOI: 10.1007/978-3-642-17523-7.
- [6] Christian Edelmann, Vakuumphysik, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg/Berlin **1988**.
- [7] W.E. Stephens, A Pulsed Mass Spectrometer With Time Dispersion, *Phys. Rev.* **1946**, 69, 691;
DOI: 10.1063/1.1770801.
- [8] U. Boesl, Time-of-flight mass spectrometry: Introduction to the basics, *Mass Spectrometry Reviews* **2017**, 36, 86–109;
DOI: 10.1002/mas.21520.
- [9] M. H. Gey, Instrumentelle Analytik und Bioanalytik, 3. Auflage, Springer-Verlag Heidelberg Dordrecht London New York, **2015**;
DOI:10.1007/978-3-662-46255-3.
- [10] H. Bannick, Fragmentierungsreaktionen von Xanthenfarbstoffen und funktionalisierten Anthracenen, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2015**.
- [11] Paul W: Electromagnetic Traps for Charged and Neutral Particles, Nobel Prize Lectures in Physics 1981-1990, *World Scientific Publishing: Singapore* **1993**, 601-622;
DOI: 10.1002/anie.199007391.

- [12] W. Paul, H. Steinwedel, Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1953**, 8 (7), 448-450;
DOI: 10.1515/zna-1953-0710.
- [13] Paul W: Elektromagnetische Käfige Für Neutrale Und Geladene Teilchen (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* **1990**, 102, 780-789;
DOI: 10.1002/ange.19901020709.
- [14] P. H. Dawson, Quadrupole Mass Analyzers: Performance, Design and Some Recent Applications, *Mass Spectrom. Rev.* **1986**, 5, 1-37;
DOI: 10.1002/mas.1280050102.
- [16] J. C. Schwartz, M. W. Senko, J. E. P. Syka, A two-dimensional quadrupole ion trap mass spectrometer, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2002**, 13, 659-669,
DOI: 10.1016/S1044-0305(02)00384-7.
- [17] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, 17 (1), 1-35;
DOI: 10.1002/(SICI)1098-2787(1998)17:1%3C1::AID-MAS1%3E3.0.CO;2-K.
- [18] A. G. Marshall, M. B. Comisarow, The Early Development of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Spectroscopy, *Journal of Mass Spectrometry* 1996, 31 (6), 581-585;
DOI: 10.1002/(SICI)1096-9888(199606)31:6<581::AID-JMS369>3.0.CO;2-1.
- [19] C. L. Hendrickson, J. P. Quinn, N K. Kaiser, D. F. Smith, G. T. Blakney, T. Chen, A. G. Marshall, C. R. Weisbrod, S. C. Beu, 21 Tesla Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer: A National Resource for Ultrahigh Resolution Mass Analysis, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2015**, 26, 1626-1632
DOI: 10.1007/s13361-015-1182-2
- [20] D. F. Smith, D. C. Podgorski, R. P. Rodgers, G. T. Blakney, C. L. Hendrickson, 21 Tesla FT-ICR Mass Spectrometer for Ultrahigh-Resolution Analysis of Complex Organic Mixtures, *Anal. Chem.* **2018**, 90 (3), 2041-2047;
DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04159.
- [21] N. R. Daly, Scintillation Type Mass Spectrometer Ion Detector, *Review of Scientific Instruments* **1960**, 31, 264;
DOI: 10.1063/1.1716953.
- [22] AmaZon User Manual, Revision 1, *Bruker Daltonik* **2009**.
- [23] Infinity Cell Operational Manual - Z103345 Preamplifier/2 and Z20028 Power Splitter, Revision 4, *Bruker Daltonik* **2009**.

- [24] W. Shockley, Currents to Conductors Induced by a Moving Point Charge, *Journal of Applied Physics* **1938**, *9*, 635;
DOI: 10.1063/1.1710367.
- [25] M. D. Sirkis, N. Holonyak Jr., Currents Induced by Moving Charges, *American Journal of Physics* **1966**, *34*, 943;
DOI: 10.1119/1.1972306.
- [28] K. H. Kingdon, A Method for the Neutralization of Electron Space Charge by Positive Ionization at Very Low Gas Pressures, *Phys. Rev.* **1923**, *21*, 408;
DOI: 10.1103/PhysRev.21.408.
- [29] Q. Hu, R. J. Noll, H. Li, A. Makarov, M. Hardmanc, R. G. Cooks, The Orbitrap: a new mass spectrometer, *Journal of Mass Spectrometry* **2005**, *40*, 430–443;
DOI: 10.1002/jms.856.
- [30] C. Köster, The concept of electrostatic non-orbital harmonic ion trapping, *International Journal of Mass Spectrometry* **2009**, *287*, 114–118;
DOI: 10.1016/j.ijms.2009.01.014.
- [31] R. D. Knight, Storage of ions from laser-produced plasmas, *Appl. Phys. Lett.* **1981**, *38*, 221;
DOI: 10.1063/1.92315.
- [32] R. A. Zubarev, A. Makarov, Orbitrap Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **2013**, *85* (11), 5288-5296;
DOI: 10.1021/ac4001223.
- [33] A. Makarov, Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1156-1162;
DOI: 10.1021/ac991131p.
- [34] A. Makarov, Mass spectrometer, U.S. Patent 5,886,346, **1999**.
- [36] S. V. Kolesnikov, M. A. Monastyrskii, *Sov. Phys. Technol. Phys.* **1988**, *33*, 1-11.
- [37] A. Michalski, E. Damoc, O. Lange, E. Denisov, D. Nolting, M. Müller, R. Viner, J. Schwartz, P. Remes, M. Belford, J.-J. Dunyach, J. Cox, S. Horning, M. Mann, A. Makarov, Ultra High Resolution Linear Ion Trap Orbitrap Mass Spectrometer (Orbitrap Elite) Facilitates Top Down LC MS/MS and Versatile Peptide Fragmentation Modes, *Molecular & Cellular Proteomics* **2012**, *11* (3);
DOI: 10.1074/mcp.O111.013698.

- [38] E. Denisov, E. Damoc, O. Lange, A. Makarov, Orbitrap mass spectrometry with resolving powers above 1,000,000, *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, 325 (27), 80–85; DOI: 10.1016/j.ijms.2012.06.009.
- [39] J. Franzen, The non-linear ion trap. Part 5. Nature of non-linear resonances and resonant ion ejection, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1994**, 130, 15-40; DOI: 10.1016/0168-1176(93)03907-4.
- [41] A. Makarov, E. V. Denisov, G. Jung, W. Balschun, S. R. Horning, Electrostatic Trap, US Patent 7,714,283 B2 **2010**.
- [42] B. Raupers, H. Medhat, F. Gunzer, J. Grotemeyer, Influence of the trap length on the performance of Cassinian ion traps: A simulation study, *International Journal of Mass Spectrometry* **2019**, 438, 55–62; DOI: 10.1016/j.ijms.2018.12.017.
- [44] E. Nikolaev, M. Sudakov, G. Vladimirov, L. F. Velásquez-García, P. Borisovets, A. Fursova, Multi-electrode Harmonized Kingdon Traps, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, 29, 2173-2181; DOI: 10.1007/s13361-018-2032-9.
- [45] C. Köster, Twin Trap or Hyphenation of a 3D Paul- and a Cassinian Ion Trap, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2015**, 26, 390-396; DOI: 10.1007/s13361-014-1050-5
- [46] S. Chapman, Carrier Mobility Spectra of Spray Electrified Liquids, *Phys. Rev.* **1937**, 52, 184; DOI: 10.1103/PhysRev.52.184.
- [47] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, Molecular Beams of Macroions, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 2240. DOI: 10.1063/1.1670391.
- [48] M. Yamashita, J. B. Fenn, Electrospray Ion Source. Another Variation on the Free-Jet Theme, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4451; DOI: 10.1021/j150664a002.
- [49] C. Petucci, J. Diffendal, D. Kaufman, B. Mekonnen, G. Terefenko, B. Musselman, Direct Analysis in Real Time for Reaction Monitoring in Drug Discovery, *Anal. Chem.* **2007**, 79 (13), 5064-5070; DOI: 10.1021/ac070443m.

- [50] A. Albert, C. Engelhard, Characteristics of Low-Temperature Plasma Ionization for Ambient Mass Spectrometry Compared to Electrospray Ionization and Atmospheric Pressure Chemical Ionization, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 10657-10664;
DOI: 10.1021/ac302287x.
- [51] M. Karas, U. Bahr, T. Dülcks, Nano-electrospray ionization mass spectrometry: addressing analytical problems beyond routine. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**; *366*, 669–676;
DOI: 10.1007/s002160051561.
- [52] A. Schmidt, M. Karas, T. Dülcks, Effect of Different Solution Flow Rates on Analyte Ion Signals in Nano-ESI MS, or: When Does ESI Turn into Nano-ESI?, *J Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 492–500;
DOI: 10.1016/S1044-0305(03)00128-4.
- [53] M. Nefliu, J. N. Smith, A. Venter, R. G. Cooks, Internal Energy Distributions in Desorption Electrospray Ionization (DESI), *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2008**, *19*, 420–427;
DOI: 10.1016/j.jasms.2007.11.019.
- [54] V. Gabelica, E. De Pauw, Internal energy and fragmentation of ions produced in electrospray sources, *Mass Spectrometry Reviews* **2005**, *24*, 566-587;
DOI: 10.1002/mas.20027.
- [55] T. Kobayashi, S. Nagakura, Photoelectron spectra of Nitro-compounds, *Chemistry Letters* **1972**, *1* (10), 903-907;
DOI: 10.1246/cl.1972.903.
- [56] L. Bernier, H. Pinfeld, M. Pauly, S. Rauschenbach, J. Reiss, Gas Flow and Ion Transfer in Heated ESI Capillary Interfaces, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, *29*, 761-773;
DOI: 10.1007/s13361-018-1895-0.
- [57] C. Gernert, Zum massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten von substituierten Xanthenen, Anilinen und Coumarinen unter PD und Stoßbedingungen, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2015**.
- [58] G. I. Taylor. Disintegration of Water Drops in an Electric Field., *Proc. Royal Soc. London A* **1964**, *280*, 383-397;
DOI: 10.1098/rspa.1964.0151.
- [59] P. Nemes, I. Marginean, A. Vertes, Spraying Mode Effect on Droplet Formation and Ion Chemistry in Electrosprays, *Anal. Chem.* **2007**, *79* (8), 3105-3116;
DOI: 10.1021/ac062382i.

- [60] I. Peters, H. Metwally, L. Konermann, Mechanism of Electrospray Supercharging for Unfolded Proteins: Solvent-Mediated Stabilization of Protonated Sites During Chain Ejection, *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 6943-6952;
DOI: 10.1021/acs.analchem.9b01470.
- [61] H. Metwally, Q. Duez, L. Konermann, Chain Ejection Model for Electrospray Ionization of Unfolded Proteins: Evidence from Atomistic Simulations and Ion Mobility Spectrometry, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 10069-10077;
DOI: 10.1021/acs.analchem.8b02926.
- [62] S. Crotti, R. Seraglia, P. Traldi, Some Thoughts on Electrospray Ionization Mechanisms, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2011**, *17* (2), 85-99;
DOI: 10.1255/ejms.1129.
- [63] L. Konermann, E. Ahadi, A. D. Rodriguez, S. Vahidi, Unraveling the Mechanism of Electrospray Ionization, *Anal. Chem.* **2013**, *85* (1), 2-9;
DOI: 10.1021/ac302789c.
- [64] S. Consta, Fragmentation reactions of charged aqueous clusters, *Journal of Molecular Structure* **2002**, *591*, 131-140;
DOI: 10.1016/S0166-1280(02)00216-6.
- [65] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, On the evaporation of small ions from charged droplets, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2287;
DOI: 10.1063/1.432536.
- [66] R. L. Grimm, J. L. Beauchamp, Evaporation and Discharge Dynamics of Highly Charged Droplets of Heptane, Octane, and p-Xylene Generated by Electrospray Ionization, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 6291-6297;
DOI: 10.1021/ac025889b.
- [67] R. G. McAllister, H. Metwally, Y. Sun, L. Konermann, Release of Native-like Gaseous Proteins from Electrospray Droplets via the Charged Residue Mechanism: Insights from Molecular Dynamics Simulations, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12667-12676;
DOI: 10.1021/jacs.5b07913.
- [68] P. Kebarle, U. H. Verkerk, Electrospray: From ions in Solution to ions in the gas phase, what we know now, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28* (6), 898-917;
DOI: 10.1002/mas.20247.
- [69] S. Mehmood, T. M. Allison, C. V. Robinson, Mass Spectrometry of Protein Complexes: From Origins to Applications, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2015**, *66*, 453-74;
DOI: 10.1146/annurev-physchem-040214-121732.

- [70] Fumiaki Tsunomori, Hideharu Ushiki, Pore size effect on diffusion coefficient of rhodamine B in PNIPA gel, *Physics Letters A* **1999**, 258, 171–176;
DOI: 10.1016/S0375-9601(99)00346-1.
- [71] O. P. Haefliger, N. Jeckelmann, Stripping of aroma compounds during beer fermentation monitored in real-time using an automatic cryotrapping sampling system and fast gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Methods* **2013**, 5, 4409;
DOI: 10.1039/c3ay40647d.

A. Anhang

Im nachfolgenden Anhang sind das ursprüngliche LUA-Skript, das als Ausgangspunkt für die Simulationen verwendet wurde, und das *MATLAB*-Skript zur Messdatenumwandlung sowie Auswertung präsentiert.

A.1. *SimIon* LUA-Skript zur Berechnung der klassischen *Cassini*-Falle

In diesem Anhang ist das von *Bruker Daltonik* zur Verfügung gestellte originale LUA-Skript abgedruckt. LUA ist eine Skriptsprache zum Einbetten in andere Computerprogramme. Dieses Skript wurde verwendet, um die ersten Prototypen der *Cassini*-Falle zu entwickeln und zu fertigen.

Das Skript beginnt mit der Definition der einzelnen *Cassini*-Parameter und der Festlegung des Simulationsrasters, die für dieses Design gewählt wurden. Anschließend werden die Symmetrieparameter definiert. Dies erspart einiges an Rechenzeit, da die *Cassini*-Falle entlang der z-Achse symmetrisch ist. Zusätzlich besitzt sie eine Spiegelebene in der Mitte der Falle. Es folgt die iterative Berechnung der einzelnen Punkte der Falle. Zuerst wird die *Trap Door* berechnet. Im Anschluss werden die inneren Elektroden berechnet und dann die linke und die rechte äußere Elektrode. Das Grundkonzept der Iteration ist, dass ein Maximalwert festgelegt wird. Danach wird ein Datenpunkt berechnet. Ist dieser Datenpunkt im Wert kleiner als der Maximalwert, so wird er gespeichert, die Laufzahl erhöht und der nächste Punkt berechnet. Dieses Verfahren wird fortgesetzt bis das Maximum erreicht ist. Das Ergebnis ist ein Array mit allen berechneten Datenpunkten.

Funktionen sind in blauer Farbe, Werte zur Definition in orangener Farbe und Kommentare in grüner Farbe dargestellt. Das Speichern von Datenpunkten ist in Hellblau und grau abgebildet. Der restliche Quellcode ist schwarz gefärbt.

```

function main()
n = 10 --Datenpunkte/gu
b = 7 -- in mm
aa = 12 -- in mm
ai = 6.5 -- in mm
Fln = 0.9 --
B = 1.75 --
zoff = 10 -- in mm
xoff = 0 -- in mm
Test = calculate_pa(n,b,aa,ai,Fln,B) -- Generiert trap.pa* und eine Kopie von trap.pa*
end
function calculate_pa(n,b,aa,ai,Fln,B) -- Berechnet trap.pa* und eine Kopie von trap.pa*
local pa = simion.pas:open()
local Ua = 4000
local Ui = 0
local xsize_n = 16*n
local ysize_n = 19*n
local zsize_n = 32*n
print("xsize",xsize_n)
print("ysize",ysize_n)
print("zsize",zsize_n)
pa:size(2*xsize_n+1,2*ysize_n+1,2*zsize_n+1) -- definiert die pa Dimensionen
pa.symmetry = '3dplanar' -- definiert die pa Symmetrie
local b = b *n
local aa = aa *n
local ai = ai *n
local zoff = zoff*n
local xoff = xoff*n

for x,y,z in pa:points() do -- für alle Punkte in pa
x = x - xsize_n
y = y - ysize_n

```

```

z = z - zsize_n

local U = (ln(((x^2 + y^2)^2 - 2 * b^2 * (x^2 - y^2) + b^4) / ai^4) / ln(aa^4 / ai^4) * Fln + (-1 * (1 - B
)*x^2 - B *y^2 + z^2 - ai^2) / (aa^2 - ai^2) * (1 - Fln)) * (Ua - Ui) + Ui

-- Trap Door
if U >= Ua and z > 0 and (z-zoff)^2 + (x-xoff)^2 >= (0.4*n)^2 and (z-zoff)^2 + (x-xoff)^2 <= (0.5*n)^2
and y > 0 then

    pa:point(x+xsize_n,y+ysize_n,z+zsize_n, 4,true)

end

-- Innere Elektrode
if U <= Ui then

    pa:point(x+xsize_n,y+ysize_n,z+zsize_n, 1,true)

end

-- Linke äußere Elektrode
if U >= Ua and (z-zoff)^2 + (x-xoff)^2 > (0.6*n)^2 and z > 0.2*n then

    pa:point(x+xsize_n,y+ysize_n,z+zsize_n, 2,true)

end

if U >= Ua and z > 0.2*n and y < 0 then

    pa:point(x+xsize_n,y+ysize_n,z+zsize_n, 2,true)

end

-- Rechte äußere Elektrode
if U >= Ua and z < 0.2*n then

    pa:point(x+xsize_n,y+ysize_n,z+zsize_n, 3,true)

end

end

pa:save 'cassini.pa#' -- Speichert cassini.pa#
--pa:refine() -- Verfeinert pa und generiert cassini.pa0, cassini.pa1, cassini.pa2, usw.
--pa:close() -- entfernt alle pa Dateien aus dem Speicher
print("Done")
return "Done"

end

main() -- Startet Hauptfunktion

```

A.2. *MATLAB*-Skript zur Datenauswertung

Nachfolgend ist der Quellcode des speziell für die *Cassini*-Falle entworfenen *MATLAB*-Skriptes abgebildet. Es wurde immer zwischen Schmalbandmodus und Breitbandmodus unterschieden. Es wurde ein Code für das Einlesen der binären Rohdaten und Speichern als xy-Datei verfasst. Hieraus konnte der FID bestimmt werden. Anschließend wurde aus den gewonnenen FID-Daten das Frequenzspektrum erstellt. Im Falle des Breitbandmodus wurde anschließend noch das Massenspektrum berechnet. Für den Schmalbandmodus war es einfacher, das Massenspektrum, falls benötigt, individuell zu berechnen.

Funktionen sind in blauer Farbe, Werte zur Definition in orangener Farbe und Kommentare in grüner Farbe dargestellt. Das Speichern von Datenpunkten ist in Hellblau und grau abgebildet. Der restliche Quellcode ist schwarz gefärbt.

```

close all;
clear all;
clc;

%Cassini Grundparameter Beginn
q=9.64845627*10^7;
qq=sprintf('Charge q: %d',q);
disp(qq)

aa=0.012;
aaaa=sprintf('Äußerer Cassini-Durchmesser aa [m]: %d',aa);
disp(aaaa)

ai=0.0065;
aiai=sprintf('Innerer Cassini-Durchmesser ai [m]: %d',ai);
disp(aiai)

b=0.007;
bb=sprintf('Cassini-Parameter b [m]: %d',b);
disp(bb)

F_In=0.9;
F_InF_In=sprintf('Cassini-Parameter F_In [m]: %d',F_In);
disp(F_InF_In)

C=(1/(2*pi))*(((2/(aa^2-ai^2))*(1-F_In))*q)^0.5;
CC=sprintf('Cassini-Konstante C: %d',C);
disp(CC)

%Cassini Grundparameter Ende

```

%Import Messparameter Beginn

X='20200312_RhB_HighField_Test_000012';

D='.d';

XD=[X D];

%Einlesen der XML-Datei, die die Messparameter enthält

file = fileread(fullfile('D:\', 'Promotion', 'Messungen', 'Rohdaten Cassini Falle', 'Cassini
Rohdaten', XD, 'ESI_pos_Chevron_September2007.m', 'apexAcquisition.method')); %Liest die
apexAcquisition.method Datei im Ordner c:\Users\raupers\Desktop\ ein

file(strfind(file, '=') = []) = []; %Löscht alle Gleichheitszeichen

%Einlesen der einzelnen Parameter

Key1='<param name"SW_h"><value>'; %Definiert Suchbegriff

%ACHTUNG alle '='-Zeichen müssen logischer Weise entfernt werden

Index1=strfind(file,Key1); %Definiert index über den Key

SW_h=sscanf(file(Index1(1)+length(Key1):end),'%g',1); %Entnimmt den ersten

%Zahlenwert nach den Index // Index(1) verhindert Probleme bei

%mehrfachen auftreten des Index // %g format scans in a floating point

%number

Key2='<param name"TD"><value>';

Index2=strfind(file,Key2);

TD=sscanf(file(Index2(1)+length(Key2):end),'%g',1);

Key3='<param name"FR_low"><value>';

Index3=strfind(file,Key3);

FR_low=sscanf(file(Index3(1)+length(Key3):end),'%g',1);

```
Key4='<param name"ML1"><value>';
Index4=strfind(file,Key4);
ML1=sscanf(file(Index4(1)+length(Key4):end),'%g',1);

Key5='<param name"ML2"><value>';
Index5=strfind(file,Key5);
ML2=sscanf(file(Index5(1)+length(Key5):end),'%g',1);

Key6='<param name"TD_Broadband"><value>';
Index6=strfind(file,Key6);
TD_Broadband=sscanf(file(Index6(1)+length(Key6):end),'%g',1);

Key7='<param name"TD_Narrowband"><value>';
Index7=strfind(file,Key7);
TD_Narrowband=sscanf(file(Index7(1)+length(Key7):end),'%g',1);

Key8='<param name"MW_cent"><value>';
Index7=strfind(file,Key8);
MW_cent=sscanf(file(Index7(1)+length(Key8):end),'%g',1);

Key9='<param name"MW_high"><value>';
Index7=strfind(file,Key9);
MW_high=sscanf(file(Index7(1)+length(Key9):end),'%g',1);

Key10='<param name"MW_low"><value>';
Index7=strfind(file,Key10);
MW_low=sscanf(file(Index7(1)+length(Key10):end),'%g',1);

Key11='<param name"MW_range"><value>';
Index7=strfind(file,Key11);
MW_range=sscanf(file(Index7(1)+length(Key11):end),'%g',1);
```

```
Key12='<param name"SW_h_Narrowband"><value>';
Index7=strfind(file,Key12);
SW_h_Narrowband=sscanf(file(Index7(1)+length(Key12):end),'%g',1);
```

```
Key13='<param name"FidSum"><value>';
Index7=strfind(file,Key13);
FidSum=sscanf(file(Index7(1)+length(Key13):end),'%g',1);
```

```
Key14='<param name"NS"><value>';
Index7=strfind(file,Key14);
NS=sscanf(file(Index7(1)+length(Key14):end),'%g',1);
```

%Ende Einlesen der einzelnen Paramter

%Bestimmung ob im Breitband- oder Schmalbandmodus gemessen wurde

```
if TD==TD_Narrowband;
    FR_low=FR_low;
```

else

```
    FR_low=0;
```

end

%Ausgabe der Messparameter zur Kontrolle

%Sweep Width

```
SW_hSW_h=sprintf('Durchlauf Dauer / Sweep Width (SW_h): %d',SW_h);
```

```
disp(SW_hSW_h)
```

%Niedrigste Frequenz

```
FR_lowFR_low=sprintf('Niedrigste Frequenz (FR_low): %d',FR_low);
```

```
disp(FR_lowFR_low)
```

%Messwert zur bestimmung der Cassini-Spannung

```
ML1ML1=sprintf('Messwert zur bestimmung der Cassini-Spannung (ML1): %d'...  
    ,ML1);  
disp(ML1ML1)
```

%Messwert zur Bestimmung von f0

```
ML2ML2=sprintf('Messwert zur Bestimmung von f0 (ML2): %d',ML2);  
disp(ML2ML2)
```

%Number of points acquired im Broadband

```
TD_BroadbandTD_Broadband=sprintf ...  
    ('Number of points acquired im Broadband (TD_Broadband): %d',TD_Broadband);  
disp(TD_BroadbandTD_Broadband)
```

%Number of points acquired im Narrowband

```
TD_NarrowbandTD_Narrowband=sprintf ...  
    ('Number of points acquired im Narrowband (TD_Narrowband): %d',TD_Narrowband);  
disp(TD_NarrowbandTD_Narrowband)
```

%Number of points acquired

```
TDTD=sprintf('Number of points acquired (TD): %d',TD);  
disp(TDTD)
```

%Center Mass Window (MW_cent)

```
MW_centMW_cent=sprintf('Center Mass Window (MW_cent): %d',MW_cent);  
disp(MW_centMW_cent)
```

%Highest value of Masswindow (MW_high)

```
MW_highMW_high=sprintf('Highest value of Masswindow (MW_high): %d'...  
    ,MW_high);  
disp(MW_highMW_high)
```

`%Lowest value of Masswindow (MW_low)`

```
MW_lowMW_low=sprintf('Lowest value of Masswindow (MW_low): %d',MW_low);
```

```
disp(MW_lowMW_low)
```

`%Range of Masswindow (MW_range)`

```
MW_rangeMW_range=sprintf('Range of Masswindow (MW_range): %d',MW_range);
```

```
disp(MW_rangeMW_range)
```

`%SweepWidth Narrowband (SW_h_Narrowband)`

```
SW_h_NarrowbandSW_h_Narrowband=sprintf('SweepWidth Narrowband (SW_h_Narrowband): %d',SW_h_Narrowband);
```

```
disp(SW_h_NarrowbandSW_h_Narrowband)
```

`%Points to sum in FID (FID_sum)`

```
FidSumFidSum=sprintf('Points to sum in FID (FidSum): %d',FidSum);
```

```
disp(FidSumFidSum)
```

`%Number of Scans (FID_sum)`

```
NSNS=sprintf('Number of scans (NS): %d',NS);
```

```
disp(NSNS)
```

`%Import Messparameter Ende`

`%Berechnen der Cassini-Spannung`

```
U_cassini=(ML1/C)^2; %Bestimmung der Cassini-Spannung
```

```
    %Spannung des Batteriepaketes
```

```
U_cassiniU_cassini=sprintf('Cassini-Spannung U_cassini [V]: %d',U_cassini);
```

```
disp(U_cassiniU_cassini)
```

```
%Auswertung Beginn
```

```
%Aktueller Ordner
```

```
file = fopen(fullfile('D:\', 'Promotion', 'Messungen', 'Rohdaten Cassini Falle', 'Cassini  
Rohdaten', 'XD', 'fid'), 'rb'); %Liest die fid-Datei im Ordner c:\Users\raupers\Desktop\ ein
```

```
%file = fopen('fid', 'rb'); %Sucht die fid-Datei im Ordner der
```

```
% Berechnung des FID - Zeit Domäne
```

```
if TD==TD_Narrowband; % Narrowband
```

```
dt=1/(2*SW_h);
```

```
d32 = fread(file, 'int32');
```

```
timax=TD;
```

```
ti=0:(timax-1);
```

```
tonne=dt*ti;
```

```
td32=transpose(d32);
```

```
else % Broadband
```

```
dt=1/(2*SW_h); % Im Broadband ist SW_h nicht die Sweeprate sondern nur die halbe Nyquist  
Frequenz
```

```
d32 = fread(file, 'int32');
```

```
timax=TD;
```

```
ti=0:(timax-1);
```

```
tonne=dt*ti;
```

```
td32=transpose(d32);
```

```
end
```

```
figure(1)
```

```
plot(tonne,td32)
```

% Berechnung des Frequenzspektrums - Frequenz Domäne

```
if TD==TD_Narrowband; % Narrowband
```

```
fimax=timax;
```

```
fi=0:(fimax/2)-1; % Start bei 0
```

```
f=(SW_h/TD)*fi*175.5551258-1689; % 42.07627119 Kalibrationsfaktor über Messrechner  
bestimmt
```

```
fid=d32(1:2:length(d32))-1i*(d32(2:2:length(d32))); % Erzeugt komplexen FID
```

```
signal=fftshift(abs(fft(fid))); % FFT Umwandlung und FFT Shift für den Narrowband-Modus
```

```
figure(2) % Plotten der Daten in Graph Nummer 2
```

```
plot(f,signal)
```

```
set(gca,'xdir','reverse')
```

```
else % Broadband
```

```
fimax=timax/2; % halbes Nutzband für Broadbandmodus
```

```
fi=0:(fimax-1); % Start bei 0 bis fimax-1 als Array
```

```
f=2*(SW_h/TD)*fi; % Berechnen der Schrittweite der FFT
```

```
signal=abs(fft(td32)); % FFT Umwandlung der Daten für den Broadband Mode
```

```
signal=signal(1:length(signal)/2); % entnimmt nur die Realteile des FID
```

```
figure(2) % Plotten der Daten in Graph Nummer 2
```

```
plot(f,signal)
```

```
set(gca,'xdir','reverse')
```

```
end
```

%Berechnung des Massenspektrums - m/z Domain

% Broadband

```
Mode=1;
mtarget=MW_cent;
f0=ML2;
mfi=U_cassini.*(C./((f-f0)/Mode)).^2;
dm=MW_range;
fi_low=floor((f0+C*(U_cassini/(mtarget-dm))^0.5)*TD/(2*SW_h));
fi_high=floor((f0+C*(U_cassini/(mtarget+dm))^0.5)*TD/(2*SW_h));
k=0:fi_low-fi_high;
FFTnew=signal(fi_low-fi_high:end); % y Werte
spec_mw=mfi(fi_low-fi_high:end); % x Werte

figure(3) %Plotten in m/z
plot(spec_mw,FFTnew)
axis([MW_low MW_high 0 inf])

end
```

%Speichern der konvertierten Messdaten

```
if TD==TD_Narrowband;
Raw_d32=[d32]; %Speichert d32 als CSV ohne Inkrementierung
save('Raw_d32.csv','Raw_d32','-ASCII','-tabs');

Raw_fid=[fid]; %Speichert den komplexen fid als CSV ohne Inkrementierung
csvwrite('Raw_fid.csv',Raw_fid)
%save('Raw_fid.csv','Raw_fid','-ASCII','-tabs');

f=transpose(f);
```

```
RawData_fr=[f signal];  
  
save(fullfile('D:\', 'Promotion', 'Messungen', 'Rohdaten Cassini Falle', 'Cassini  
Rohdaten', XD, 'SpectrumF.csv'), 'RawData_fr', '-ASCII', '-tabs');
```

else

```
f=transpose(f);  
signal=transpose(signal);  
f=f/10000000;  
RawData_fr=[f signal];  
  
pname3='D:\Promotion\Messungen\Rohdaten Cassini Falle\Cassini Rohdaten';  
dname3='\SpectrumF_';  
dname3=[dname3 X];  
Y='.csv';  
dname3=[dname3 Y];  
filename3=fullfile(pname3, XD, dname3);  
save(filename3, 'RawData_fr', '-ASCII', '-tabs');
```

end

%Speichern der Messeinstellungen

```
E1={'U_Cassini_in_V' 'Charge_q' 'Aussen_Cassini_Durchmesser_aa_in_m'  
'Innerer_Cassini_Durchmesser_ai_in_m' 'Cassini_Parameter_bin_m'...  
  
'Cassini_Parameter_F_In_in_m' 'Cassini_Konstante_C' 'Durchlauf_Dauer_Sweep_Width_SW_h'  
'Number_of_point_sacquired_TD'...  
  
'Niedrigste_Frequenz_FR_low' 'Messwert_zur_Bestimmung_der_Cassini_Spannung_ML1'  
'Messwert_zur_Bestimmung_von_f0_ML2'...  
  
'Number_of_points_acquired_im_Broadband_TD_Broadband'  
'Number_of_points_acquired_im_Narrowband_TD_Narrowband'...  
  
'Center_Mass_Window_MW_cent' 'Highest_value_of_Masswindow_MW_high'  
'Lowest_value_of_Masswindow_MW_low' 'Range_of_Masswindow_MW_range'};  
  
E2={U_cassini q aa ai b F_In C SW_h TD FR_low ML1 ML2 TD_Broadband TD_Narrowband MW_cent  
MW_high MW_low MW_range};  
  
E=[E1; E2];
```

`% Konvertierung der Zellen in eine Tabelle mit der ersten Reihe als Beschriftung`

```
T=cell2table(E(2:end,:), 'VariableNames', E(1,:));
```

```
Ordner='D:\Promotion\Messungen\Rohdaten Cassini Falle\Cassini Rohdaten\';
```

```
Speicherort=[Ordner XD '\Einstellungen_ ' X '.csv'];
```

`% Schreibe Tabell als CSV-Datei`

```
writetable(T, Speicherort);
```

```
if TD==TD_Narrowband;
```

`% Speichert NB FID`

```
Y='.csv';
```

```
tonne=transpose(tonne);
```

```
td32=transpose(td32);
```

```
tonne=tonne/10000000;
```

```
FIDRawData=[tonne td32];
```

```
pname2='D:\Promotion\Messungen\Rohdaten Cassini Falle\Cassini Rohdaten';
```

```
dname2='\FID_';
```

```
dname2=[dname2 X];
```

```
dname2=[dname2 Y];
```

```
filename2=fullfile(pname2, XD, dname2);
```

```
save(filename2, 'FIDRawData', '-ASCII', '-tabs');
```

```
else
```

```
spec_mw=transpose(spec_mw); %Erstellt die transponierte Matrix
```

```
    %der spec_mw-Matrix
```

```
FFTnew=transpose(FFTnew); %Erstellt die transponierte Matrix
```

```
    %der FFTnew-Matrix
```

```
f=transpose(f);
```

```
spec_mw=spec_mw/10000000;
```

```
RawData=[spec_mw FFTnew]; %Fasst alle Datenpunkte in einem Array zusammen
```

```
pname1='D:\Promotion\Messungen\Rohdaten Cassini Falle\Cassini Rohdaten';
```

```
dname1='\SpectrumMZ_';
```

```
dname1=[dname1 X];
```

```
dname1=[dname1 Y];
```

```
filename1=fullfile(pname1,XD,dname1);
```

```
save(filename1,'RawData','-ASCII','-tabs');
```

```
%Speichert die einzelpunkte des Spektrums als ASCII in einer CSV-Datei
```

```
%(spec_mw_SPECTRUM.csv) im selben Ordner
```

```
% Speichert FID
```

```
tonne=transpose(tonne);
```

```
td32=transpose(td32);
```

```
tonne=tonne/10000000;
```

```
FIDRawData=[tonne td32];
```

```
pname2='D:\Promotion\Messungen\Rohdaten Cassini Falle\Cassini Rohdaten';
```

```
dname2='\FID_';
```

```
dname2=[dname2 X];
```

```
dname2=[dname2 Y];
```

```
filename2=fullfile(pname2,XD,dname2);
```

```
save(filename2,'FIDRawData','-ASCII','-tabs');
```

```
fclose(file) %Schließt die FID-Datei
```

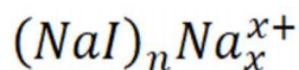
```
%Auswertung Ende
```

```
end
```

```
fclose('all'); %Schließt alle offenen Files
```

B. Tabellenanhang

Tabelle 1: Auflistung der exakten m/z -Signale und der gemessenen Signale für diverse Natriumiodid-Cluster, erhalten aus einem ESI-Ionisationsprozess. Die Daten wurden zur Kalibration der *Cassini*-Massenspektren verwendet.



Masse Natrium	22,98977	Da
Masse Iod	126,90447	Da

Komplexgröße n	Ladung x	Signal Exakt m/z	Signal Gemessen m/z	Delta Da
1	1	172,88401		
2	1	322,77825		
3	1	472,67250	475,98	-3,31
4	1	622,56674	626,91	-4,35
5	1	772,46098	777,90	-5,44
6	1	922,35522	928,82	-6,47
7	1	1072,24946	1079,69	-7,45
8	1	1222,14371	1230,62	-8,48
9	1	1372,03795	1381,50	-9,46
10	1	1521,93219	1532,41	-10,47
11	1	1671,82643	1683,49	-11,66
12	1	1821,72067	1834,20	-12,48
13	1	1971,61492		
14	1	2121,50916		
15	1	2271,40340		
16	1	2421,29764		
17	1	2571,19188		
18	1	2721,08613		
19	1	2870,98037		
20	1	3020,87461		

Tabelle 2: Auflistung aller identifizierten Signale im Massenspektrum von Bier. Gemessen wurde *Krombacher Pils* im positiven ESI-Modus. Die Ladung der vorgeschlagenen Ionen ist hochgestellt.

m/z Da	ID
115,995	Abbauprodukt Vitamin C ¹⁺
118,011	
155,989	Terpineol ¹⁺
175,080	
214,045	
215,053	Isotop ¹⁺
216,068	Isotop ¹⁺
218,998	(Glukose+K) ¹⁺
220,001	
221,011	Humulenoxid ¹⁺
224,082	
231,070	
232,070	
233,120	
234,089	
236,045	Humulendioxid ¹⁺
252,024	Humulentrioxid ¹⁺
253,014	Isotop ¹⁺
254,010	Isotop ¹⁺
276,132	Triose ²⁺
276,642	Isotop ²⁺
277,154	Isotop ²⁺
291,151	(Triose+2K) ²⁺
291,642	Isotop ²⁺
296,053	
306,169	Unbekannt ²⁺
306,633	Isotop ²⁺
317,161	
329,124	
330,157	Isotop ¹⁺
357,161	
372,187	
381,111	(Diose+K) ¹⁺
465,176	

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.

Lübeck, 21.01.2021

Ort, Datum

Unterschrift