

**Eine schalt- und verstimmbare  
dielektrisch behinderte  
Entladung als weiche  
Ionisierungsquelle für die  
Analytik**

**Dissertation**  
zur Erlangung des akademischen Grades  
*doctor rerum naturalium*  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Alexander Schütz, M. Sc.  
geboren in Herdecke

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Joachim Franzke (ISAS, Miniaturisierung)
  2. Gutachter: Prof. Dr. Manfred Bayer (TU Dortmund, Lehrstuhl E2)
- Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Heinz Hövel (TU Dortmund, Lehrstuhl E1)  
Vertreter der wissenschaftlichen Mitarbeiter: Dr. Michael Paulus (TU Dortmund, Lehrstuhl E1)

Datum des Einreichens der Arbeit: 27.02.2018

Datum der mündlichen Prüfung: 25.05.2018

Eingereicht bei der Fakultät für Physik der Technischen Universität Dortmund.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2. Physikalische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1. Die Physik der Plasmen und Entladungen . . . . .	7
2.1.1. Grundlagen der Plasmaphysik . . . . .	8
2.1.2. Grundlegende Ionisierungsprozesse . . . . .	11
2.2. Optische Plasmaspektroskopie . . . . .	14
2.2.1. Plasmaerzeugung mittels Gasentladung . . . . .	16
2.2.2. Zündmechanismen und Miniaturisierung von Plasmen . . . . .	19
2.3. Die dielektrisch behinderte Entladung . . . . .	22
2.3.1. Theoretischer Hintergrund der dielektrisch behinderten Entladung . . . . .	22
2.3.2. Aufbau der DBDI Quelle . . . . .	28
2.3.3. Die dielektrisch behinderte Entladungen als Ionenquelle bei Umgebungsbedingungen . . . . .	28
2.4. Die Grundlagen der Massenspektrometrie . . . . .	32
2.4.1. Funktionsweise eines Ionenfallenmassenspektrometers . . . . .	33
2.4.1.1. Linearer Quadrupol . . . . .	33
2.4.1.2. Dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle . . . . .	36
2.4.2. Funktionsweise eines Flugzeitmassenspektrometers . . . . .	38
2.4.3. Elektronische Datenverarbeitung in der Massenspektrometrie . . . . .	40
2.5. Die Grundlagen analytischer Trennmethode n . . . . .	41
2.6. Der Laser in der Analytik . . . . .	43
2.6.1. Geschichte des Laser . . . . .	43
2.6.2. Die Physik des Lasers . . . . .	44
2.6.3. Laserinduzierte Desorption . . . . .	46
<b>3. DBDI-MS für die Detektion von Perfluorcarbonen</b>	<b>53</b>
3.1. ESI-MS Vergleichsmessungen der PFC . . . . .	54

3.2.	DBDI-MS Messungen der PFC . . . . .	56
3.2.1.	CFD Simulation . . . . .	62
3.2.2.	Kalibration der PFC mittels DBDI-MS . . . . .	64
3.3.	Kurzzusammenfassung . . . . .	65
<b>4.</b>	<b>Optimierung der weichen Ionisierung für die organische Massenspektrometrie</b>	<b>69</b>
4.1.	Charakterisierung einer dielektrisch behinderten Entladung . . . . .	69
4.2.	Anpassen der weichen Ionisierungseffizienz für die organische Massenspektrometrie . . . . .	72
4.3.	Rechteckhochspannung als Grundlage der Optimierung . . . . .	73
4.4.	Headspace-Analyse mit DBDI-MS . . . . .	77
4.4.1.	DBDI Optimierung im positiven MS Modus . . . . .	80
4.4.2.	DBDI Optimierung im negativen MS Modus . . . . .	84
4.5.	Automatisierte Optimierung . . . . .	85
4.6.	Kurzzusammenfassung . . . . .	87
<b>5.</b>	<b>Entwicklung eines neuartigen Gasgemisches für die weiche Ionisierung</b>	<b>91</b>
5.1.	Die Rolle der Verunreinigung für die Zündung von Plasmen . . . . .	91
5.1.1.	Grundlagen der Argon-Propan DBD . . . . .	93
5.1.2.	Optische Emissionsspektrometrie . . . . .	97
5.2.	Argon-Propan DBD für die Massenspektrometrie . . . . .	99
5.2.1.	Reaktantionen von Argon-Propan . . . . .	104
5.2.2.	Verifizierung der analytischen Performance mittels LC/TOF-MS . . . . .	105
5.2.2.1.	Analytische Trennmethode mit einer Argon-Propan DBDI . . . . .	105
5.2.2.2.	Argon-Propan DBDI und Helium DBDI Kalibrierungen im Vergleich . . . . .	108
5.2.2.3.	Einfluss der Ionisierungsparameter auf die Sensitivität . . . . .	109
5.2.2.4.	Die Argon-Propan DBDI im Vergleich mit APCI und ESI . . . . .	111
5.2.3.	Geschlossenes Argon-Propan System . . . . .	112
5.2.4.	Einfluss einer Argon-Propan DBDI auf die Vakuumpumpen	114
5.3.	Kurzzusammenfassung . . . . .	115
<b>6.</b>	<b>Laserdesorption als Probenezufuhr für DBDI-MS</b>	<b>119</b>
6.1.	Modulare Laser Desorption mit DBDI Nachionisierung . . . . .	120
6.1.1.	Laser Desorption mit Chlorophyll und $\beta$ -Karatoln . . . . .	121
6.1.2.	Kurzzusammenfassung . . . . .	125

<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>129</b>
A.1. Publikationsverzeichnis . . . . .	129
A.2. Patentschriften . . . . .	130
A.3. Konferenzverzeichnis . . . . .	131
A.4. Forschungsaufenthalte . . . . .	131
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>132</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>139</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>



# Abkürzungsverzeichnis

MS	Massenspektrometer
TOF-MS	<i>time-of-flight mass spectrometer</i>
GC	Gaschromatograph
LC	<i>Liquid Chromatographie</i>
HPLC	<i>High Pressure Liquid Chromatographie</i>
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
AGC	<i>Automatic Gain Controll</i>
AC	<i>Alternating Current</i>
DC	<i>Direct Current</i>
PWM	<i>Pulsweiten Modulation</i>
API	<i>Atmospheric Pressure Ionization</i>
APPI	<i>Atmospheric Pressure Photo Ionization</i>
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>
CI	<i>Chemical Ionization</i>
ECI	<i>Electron Capture Ionization</i>
DART	<i>Direct Analysis in Real Time</i>
DBD	<i>Dielectric Barrier Discharge</i>
DBDI	<i>Dielectric Barrier Discharge Ionization</i>
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
ESI-MS	<i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i>
FAPA	<i>Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow</i>
MALDI	<i>Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization</i>

<b>SALDI</b>	<i>surface-assisted laser desorption/ionization</i>
<b>LTP</b>	<i>Low Temperature Plasma</i>
<b>DBDI-MS</b>	<i>Dielectric Barrier Discharge Ionization Mass Spectrometry</i>
<b>GC-DBDI-MS</b>	<i>Gas-Chromatography Dielectric Barrier Discharge Ionization Mass Spectrometry</i>
<b>LD-DBDI-MS</b>	<i>Laser Desorption Dielectric Barrier Discharge Ionization Mass Spectrometry</i>
<b>EI</b>	Elektronenstoß-Ionisierung
<b>PI</b>	Penning-Ionisierung
<b>AAS</b>	Atomabsorptionsspektrometrie
<b>OES</b>	optische Emissionsspektrometrie
<b>VIS</b>	<i>Visible Spectrum Spectrum</i>
<b>TIC</b>	<i>Total Ion Chromatogram</i>
<b>XIC</b>	<i>Extracted Ion Chromatogram</i>
<b>RT</b>	<i>Retention Time</i>
<b>LOD</b>	<i>Limit Of Detection</i>
<b>LOQ</b>	<i>Limit Of Quantifikation</i>
<b>SNR</b>	<i>signal-to-noise ratio</i>
<b>PFC</b>	Perfluorcarbone
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>cw</b>	<i>continuous wave</i>
<b>CFD</b>	<i>Computational Fluid Dynamics</i>



Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe Miniaturisierung am Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e. V. Dortmund angefertigt.

[alexander.schuetz@tu-dortmund.de](mailto:alexander.schuetz@tu-dortmund.de)



# 1. Einleitung

Die Massenspektrometrie ist eine der bedeutendsten Techniken der analytischen Chemie. Hiermit können bekannte und unbekannte Substanzen, die als Analyten bezeichnet werden, identifiziert und quantifiziert werden. Der Einsatzbereich deckt ein weites Feld, wie die Umweltbeobachtung, die Forensik, die Lebensmittelüberwachung, die Sprengstoffanalyse bis hin zur Grundlagenforschung der bioanalytischen Wissenschaften ab. Dabei geht die Evolution der Massenspektrometrie mit der Entwicklung neuer Ionisierungsquellen einher. Genauer gesagt ist die Ionisierung der Analyten die entscheidende Voraussetzung, um diese nachfolgend mit einem Massenspektrometer messbar zu machen.

Bis heute wurden verschiedene Stufen durchlaufen: Zuerst wurde die Ionisierung der Analyten im Hochvakuum durch Elektronenstoß-Ionisierung oder chemische Ionisierung ermöglicht. Die hohen Energien führen jedoch zur Dissoziation von Molekülen, die somit in ihre atomaren Bestandteile zerlegt werden. Des Weiteren bringt die chemische Ionisierung einige Nachteile mit sich, so dass nur eine eingeschränkte Auswahl an Analyten verwendet werden kann. Mit diesen Methoden können zwar sehr gut Elemente gemessen werden, jedoch keine intakten Moleküle, wie es zum Beispiel für die bioanalytische Forschung notwendig ist. Für biologische Systeme ist die aber die Komposition der unterschiedlichen Atome, also der Moleküle, entscheidend. Ein großer Fortschritt gelang durch die Entwicklung der Ionisierungsquellen bei Atmosphärendruck, die auch als *Atmospheric Pressure Ionization* (API) Quellen bezeichnet werden. Während im Hochvakuum große freie Weglängen vorteilhaft genutzt werden, ist der Betrieb bei Normaldruck auf den ersten Blick aufwändiger. Eine genauere Betrachtung der physikalischen Grundlagen der Plasmaphysik zeigt die Zusammenhänge und ermöglicht die Miniaturisierung von Plasmen. Diese lassen sich somit ohne zusätzliche Vakuumausrüstung, wie Pumpen und geschlossene Kammern, viel einfacher bei Umgebungsbedingungen betreiben. Zu den kommerziell erfolgreichen Ionisierungsquellen bei Normaldruck zählen die Elektrospray-Ionisierung und die chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck, die für sehr viele Anwendungen eingesetzt werden. Bei der Elektrospray-Ionisierung handelt es sich um eine Entladung, die Analytionen aus der Flüssigphase erzeugt. Im Gegensatz zum Elektrospray sind viele Entladungen jedoch plasmabasiert. Dies liegt daran, dass Plasmen per Definition unter Anderem geladene Spezies enthalten, die für die Ionisierung notwendig sind.

Die Analytik ist eine interdisziplinäre Wissenschaft und vereint Methoden aus der Physik, Chemie und Biologie. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung, Charakterisierung und der Anwendungsentwicklung für die *Dielectric Barrier Discharge* (DBD) in der analytischen Chemie. Dafür ist nicht nur ein umfangreiches physikalisches Verständnis für die Grundlagen, sondern auch ein Grundverständnis für die analytische Chemie notwendig. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit beruht auf der Idee, dass sorgfältige Grundlagenforschung zu einer Verbesserung einer Anwendung führen kann.

Plasmen werden von verschiedenen Forschungsgruppen in der Analytik eingesetzt. Dabei steht häufig nur die Anwendung an sich im Vordergrund und der physikalisch-chemische Mechanismus wird vernachlässigt. Daher werden in dieser Arbeit physikalische Untersuchungen angestellt, um darauf basierend Optimierungen durchzuführen. Den Kern dieser Arbeit bildet dabei die dielektrisch behinderte Entladung, die auch als DBD bezeichnet wird. Ihr Alleinstellungsmerkmal ist das Dielektrikum, das die Elektroden umgibt und somit einen direkten Kontakt zwischen dem Plasmagas, den Analyten und den Elektroden verhindert. Diese Schicht und der gepulste Entladungscharakter führen zu einem kalten Plasma mit Gastemperaturen nah an der Raumtemperatur. Zahlreiche Publikationen haben sich mit dem Einsatz der DBD in der Analytik beschäftigt, die sich entweder als weiche Ionisierungstechnik für die Massenspektrometrie oder zum ionisieren, dissoziieren und anregen von Elementen für die optische Spektroskopie verwenden lässt. Die in dieser Arbeit vorgestellte schalt- und verstimmbare DBD erweitert die Vorstellung, dass die DBD nur in den jeweiligen Grenzfällen einer "weichen" und "harten" Entladung betrieben werden muss. Vielmehr ist dies eine Frage der detaillierten Betrachtung der DBD mit Hilfe von zeitaufgelöster optischer Emissionsspektroskopie, die zeigt, dass sich das Plasma der DBD aus verschiedenen Komponenten mit unterschiedlichen Wirkungen zusammensetzt. Durch die Möglichkeit, die entsprechenden Eigenschaften der DBD zu kontrollieren, werden neue Anwendungen erschlossen und grundlegende Plasmaprozesse untersucht.

Das notwendige Hintergrundwissen zur Physik der Entladungen und Plasmen sowie speziell der DBD wird zu Beginn dieser Arbeit in Kapitel 2 behandelt. Weiterhin wird auf die in dieser Arbeit verwendete Technik der Massenspektrometrie eingegangen und schließlich die Grundlagen des Lasers bezüglich der Desorption von Proben erläutert, die eine wichtige Rolle in der gesamten Analytik spielen.

---

Die Arbeit gliedert sich inhaltlich in vier Teilbereiche, die unterschiedliche, aber miteinander verknüpfte Themen behandeln:

- Teil I:  
Kapitel 3 befasst sich mit der Detektion von Perfluorcarbonen. Es handelt sich hierbei um vermutlich toxische Substanzen, die keinen natürlichen Ursprung haben. Dabei wird eine neue Detektionsmethode für die Massenspektrometrie vorgestellt, die es erlaubt die messbaren Substanzklassen zu erweitern. Hierbei wird zum ersten Mal eine ortsabhängige Probenzufuhr untersucht. Dadurch wird begonnen die unterschiedliche Wirkung des Plasmas auf verschiedene Analyten zu untersuchen.
- Teil 2:  
Kapitel 4 behandelt die Optimierung der weichen Ionisierung für die organische Massenspektrometrie. Während im vorherigen Kapitel die Wirkung des Plasmas phänomenologisch betrachtet wurde, wird zeitaufgelöste Spektroskopie zur Charakterisierung der unterschiedlichen Plasmakomponenten eingesetzt. Aus der spektroskopischen Beobachtung wird dann ein analytisches Verfahren für die organische Massenspektrometrie entwickelt.
- Teil 3:  
In Kapitel 5 werden die physikalischen Prozesse der DBD bei Atmosphärendruck erklärt, die auf dem Zusammenspiel von Stickstoff und Helium basieren, um damit ein analoges System mit einem neuartigen Gasgemisch aus Argon und Propan zu realisieren. Für eine Anwendung in der Analytik wird das Argon-Propan Plasma mit gängigen Ionisierungsmethoden verglichen.
- Teil 4:  
Das letzte Kapitel 6 zeigt den Einsatz einer Laserdiode für die direkte Analyse von Pestiziden auf biologischen Oberflächen. Mit Hilfe von physikalischen Überlegungen lassen sich Oberflächen ohne zusätzliche Manipulation für die Laser Desorption verwenden. Für den Einsatz am Massenspektrometer wird ein Transportsystem verwendet, das auf dem in Kapitel 5 vorgestellten Argon-Propan Gasgemisch basiert.



## 2. Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen eingeführt werden, auf denen diese Arbeit basiert. Zuerst wird in Kapitel 2.1 die Physik der Plasmen und Entladungen theoretisch behandelt und wichtige Mechanismen und Eigenschaften werden erklärt. Die folgenden Kapitel befassen sich mit der Plasmaerzeugung mittels Gasentladung, den grundlegenden Ionisierungsprozessen, der Plasmazündung, der Miniaturisierung von Plasmen, der Ionenerzeugung unter Umgebungsbedingungen und schließlich der optischen Plasmaspektroskopie. Danach wird in Kapitel 2.3 die Funktionsweise der dielektrisch behinderten Entladung erläutert, die das wichtigste Element dieser Arbeit bildet. Da diese Arbeit in einem interdisziplinären Forschungsgebiet angesiedelt ist, werden in Kapitel 2.4 die Funktionsweise eines Massenspektrometers und in Kapitel 2.5 wichtige analytische Trenntechniken vorgestellt. Der letzte Abschnitt 2.6 beschäftigt sich mit den physikalischen Grundlagen und Anwendung des Lasers, der eine wichtige Rolle in der Physik und Analytik spielt.

### 2.1. Die Physik der Plasmen und Entladungen

In dieser Arbeit stellt “das Plasma” das Kernthema dar. Doch bereits dieser Begriff kann auch in wissenschaftlichen Kreisen zu Verwirrung führen: Sowohl die Biologie, als auch die Physik kennt den Begriff des Plasmas. Jedoch wird diesem eine unterschiedliche Bedeutung zugeteilt. Während in der Biologie der Begriff “Blutplasma” oder “Zytoplasma” Verwendung findet, ist in der Physik etwas anderes gemeint. 1928 schreibt Irvine Langmuir in einer Veröffentlichung über die Oszillation in ionisierten Gasen<sup>1</sup> und führt damit den Begriff des Plasmas in der Physik ein [1]. Der Begriff “Plasma” kommt eigentlich aus dem Griechischen und bedeutet “Gebilde”. Alleine durch die Wahl des Namens charakterisiert Langmuir bereits das Plasma, denn dieses besteht aus einem Gemisch aus Ionen, Elektronen und neutralen Teilchen. Häufig wird das Plasma auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet. Diese Zustände, die abhängig vom Druck und der Temperatur sind,

---

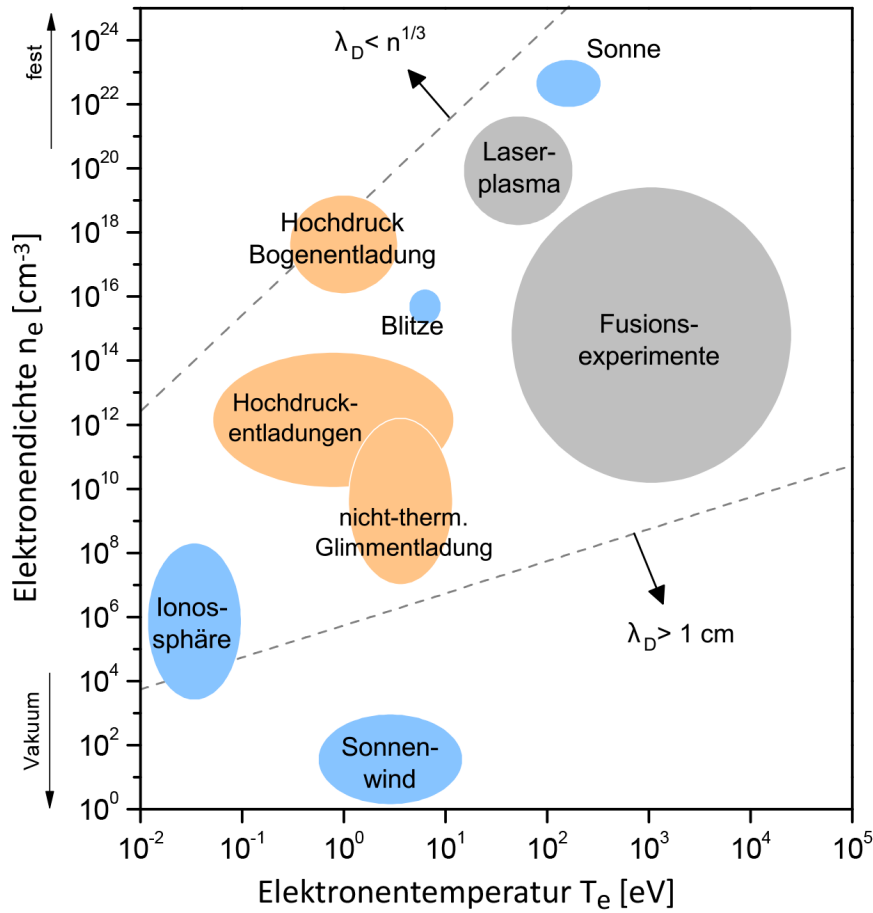
<sup>1</sup>engl., “*We shall use the name plasma to describe this region containing balanced charges of ions and electrons*”

werden in der Physik üblicherweise als Phasen bezeichnet. Neben der festen, flüssigen und gasförmigen Phase existieren weitere Zustände, zu dem unter anderem das Plasma gezählt werden kann [2]. Um die Phasenübergänge anzuregen, kann hierfür sowohl der Druck, als auch die Temperatur geändert werden. Für eine abstrakte Betrachtung stelle man sich, im Falle eines konstanten Atmosphärendrucks und einer Temperaturänderung, einen festen Eiswürfel vor, der zuerst schmilzt und dann verdampft. Würde man weiterhin Energie zuführen, könnte man das Wasser somit in einen Plasmazustand bringen. Physikalisch betrachtet erreicht man nach dem Dissoziieren von Molekülen, also dem Auftrennen der Bindungen zwischen Atomen, bei hohen Energien nahe der Ionisierungsgrenze die Ionisierung der Atome. Für das so erzeugte Gas aus Ionen und Elektronen gelten nun andere Regeln als bisher. Die freien Ladungsträger erzeugen ein elektromagnetisches Feld, das wiederum auf die Ladungsträger wirkt. Jedoch zeigt, im Gegensatz zu einem normalen Gas, das Plasma ein kollektives Verhalten. Wegen der, verglichen zu einem Gas, unterschiedlichen Physik wird deshalb dieser Zustand unter dem Begriff Plasma zusammengefasst [2].

### 2.1.1. Grundlagen der Plasmaphysik

Plasmen umgeben uns in verschiedenen Formen ständig in der Natur. Die bekanntesten Vertreter sind hierfür Blitze, Flammen, Funken und Nordlichter. Aber auch von Menschen erzeugte Plasmen, wie etwa Glimmentladungen, sind stets im Alltag anzutreffen. In Abbildung 2.1 sind einige Plasmen, entsprechend der Elektronendichte  $n_e$  und Elektronentemperatur  $T_e$  dargestellt. Dabei sind die natürlich vorkommenden blau und die von Menschen erzeugten Plasmen orange hinterlegt. Um jedoch eine genauere Charakterisierung von Plasmen zu ermöglichen, sind weitere Grundlagen aus der Plasmaphysik notwendig. Dafür eignen sich der Ionisierungsgrad  $X$ , die Debye-Abschirmlänge  $\lambda_D$ , die Quasineutralität und die Plasmafrequenz  $\nu_P$ , die in den nächsten Abschnitten genauer erläutert werden. Wie bereits am Anfang dieses Kapitels beschrieben, besteht ein Plasma aus drei Komponenten, die den Unterschied zu einem Gas ausmachen: Den Ionen, den Elektronen und den neutralen Atomen. Bereits in einem Gas können geringste Mengen an geladenen Teilchen vorkommen, die durch hochenergetische Strahlung oder Stöße durch schnelle Teilchen, die aus der maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung resultieren, erzeugt werden und durch Rekombination abgeregt werden. Im Jahr 1920 stellte der indische Physiker Meghnad Saha die Saha-Gleichung auf, mit Hilfe derer ein Plasma mathematisch definiert werden kann. Die Saha-Gleichung 2.1 gibt im thermodynamischen Gleichgewicht die Abhängigkeit des Ionisierungsgrads von der Temperatur  $T$  an. Dadurch kann ein





**Abbildung 2.1.:** Natürliche Plasmen (blau) und Laborplasmen (orange) in Abhängigkeiten der Elektronentemperatur  $T_e$  und Elektronendichte  $n_e$ . [3]

Gas als Plasma definiert werden, wenn ein Grenzwert überschritten wird:

$$\frac{n_e \cdot n_{i+1}}{n_i} = \frac{2}{\lambda^3} \cdot \frac{Z_{i+1}}{Z_i} \cdot \exp\left(-\frac{(\epsilon_{i+1} - \epsilon_i)}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

Die Saha-Gleichung setzt sich aus der Elektronendichte  $n_e$ , der Teilchendichte  $n_i$  ( $i$  entspricht der Anzahl der fehlenden Elektronen und ist daher die Ionisierungsstufe), der Zustandssumme  $Z_i$  des Atoms oder Ions und der Ionisierungsenergie, die notwendig ist ein weiteres Elektron aus einem Ion zu entfernen  $\epsilon_{i+1}$  sowie der thermischen Wellenlänge eines Elektrons  $\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T}}$  zusammen. Die Saha-Gleichung wird zum Beispiel für Simulationen von thermischen Plasmen verwendet, wenn ein hoher Ionisierungsgrad zu erwarten ist.

**Ionisierungsgrad:** Wie bereits erwähnt, kann jedes Gas einen geringen Teil an geladenen Teilchen enthalten und muss sich trotzdem von einem Plasma unterscheiden lassen. Dafür kann als erste Abschätzung bei Plasmen bei Atmosphärendruck der Ionisierungsgrad verwendet werden, der sich aus der Saha-Gleichung 2.1 herleiten lässt. Dadurch lässt sich Materie mit einem ausreichend großen Anteil an freien Ionen und Elektronen als Plasma charakterisieren. Der Ionisierungsgrad ist aber nur als erste Abgrenzung und notwendiges Kriterium zu verstehen. Die genauen physikalischen Parameter, die ein Plasma erfüllen müssen, werden nun im Folgenden definiert. Außerdem sei erwähnt, dass der Übergang in den Plasmazustand kein Phasenübergang, sondern fließend ist [2].

**Debye-Abschirmlänge  $\lambda_D$ :** Die im Plasma befindlichen freien Ladungsträger können zur Abschirmung von elektrischen Feldern führen. Daher wird die Fernwirkung des Coulomb-Potentials auf einen engen Raum begrenzt. Stroth [2] leitet in seinem Lehrbuch mathematisch die Ladungsabschirmung her und zeigt den exponentiellen Potentialabfall innerhalb einer Debye-Länge  $\lambda_D$ . Dabei wird  $\lambda_D$  aus der Teilchendichte im potentialfreien Raum  $n_0$ , der Elementarladung  $e$ , der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$  und der Temperatur  $T$  berechnet:

$$\lambda_D = \frac{\epsilon_0 T}{e^2 n_0} \quad (2.2)$$

Mit den Konstanten  $\epsilon_0$  und  $e$  lässt sich nun die Debye-Länge abschätzen:

$$\lambda_D \approx 7,43 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{T}{n}} \quad (2.3)$$

Die Gleichung 2.3 kann nun verwendet werden, um Materie als Plasma zu charakterisieren, wenn die räumliche Abmessung  $L$  deutlich größer als die Debye-Länge  $\lambda_D$  ist:

$$L \gg \lambda_D \quad (2.4)$$

**Quasineutralität:** Eine weitere wichtige Eigenschaft eines Plasmas ist die Quasineutralität. Dafür stelle man sich eine sogenannte Debye-Kugel mit dem Radius  $\lambda_D$  vor, in der sich alle Plasmateilchen mit der Anzahl  $N_D$  befinden [2]:

$$N_D = \frac{4}{3} n \pi \lambda_D^3 \quad (2.5)$$

Mit der Abschätzung der Debye-Länge aus Gleichung 2.3 ergibt sich für den Plasmaparameter  $N_D$ :

$$N_D = 1,72 \cdot 10^{12} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{n}} \quad (2.6)$$

Mit Hilfe der Anzahl der Teilchen  $N_D$  lässt sich nun eine weitere Bedingung für ein Plasma konstruieren. Danach kann man Materie als Plasma bezeichnen, wenn die Zahl der Teilchen in der Debye-Kugel sehr groß gegen 1 ist:

$$N_D \gg 1 \quad (2.7)$$

Die nun vorherrschende sehr große Teilchenzahl begründet eine weitere wichtige Eigenschaft, die als Quasineutralität bezeichnet wird. Die eingebrachten Ladungen werden von dem Plasma vollständig nach außen abgeschirmt, wenn der Ladungsüberschuss des Plasmas den eingebrachten Ladungen entspricht. Schließlich können bei einem Plasma in sehr guter Näherung die Dichten der Elektronen  $n_e$ , das Produkt aus Ionenladung  $Z_i$  und die Ionendichte  $n_i$  als gleich angesehen werden:

$$n_e = Z_i n_i \quad (2.8)$$

Gleichung 2.8 wird auch als Plasmanäherung bezeichnet, da das Plasma quasi neutral ist.

**Plasmafrequenz  $\omega_p$ :** Die bisherigen Eigenschaften haben eine stationäre Betrachtung vorausgesetzt. Jedoch kann das Plasma auch zeitlich veränderliche äußere elektrische Felder bis zu einer bestimmten Frequenz abschirmen. Dies basiert auf der Physik der schnellen und leichten Elektronen mit der Masse  $m_e$ , die durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen beschrieben werden können. Die entstehenden Differentialgleichungen eines harmonischen Oszillators werden von Stroth gelöst und führen zu einer Eigenfrequenz  $\omega_p$ , die als Plasmafrequenz bezeichnet wird: [2]

$$\omega_p = \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e} \quad (2.9)$$

Aus Gleichung 2.9 lässt sich ableiten, dass einfallende Wellen mit einer Frequenz  $\omega < \omega_p$  an einem Plasma reflektiert werden.

### 2.1.2. Grundlegende Ionisierungsprozesse

Die Zündung und der Betrieb eines Plasmas basiert auf den geladenen Teilchen und ihren Wechselwirkungen im Gasvolumen. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, können dabei erste geladene Teilchen unabhängig von einer externen Quelle erzeugt werden. Da für Laborplasmen ein zuverlässiger Betrieb notwendig ist, sind externe Quellen für geladene Teilchen für die Zündung und den Betrieb einer eigentlich unselbständigen Entladung unabdingbar. Die Initialladungsträger

können zum Beispiel durch thermische Elektronenemission einer Glühkathode, radioaktive Quellen, kosmische Hintergrundstrahlung oder Felderhöhung erzeugt werden. Hierbei treten unterschiedliche Ionisierungsprozesse im Plasma auf, die nun folgend erläutert werden sollen. Allgemein bezeichnet die Ionisierung einen Vorgang, bei dem aus einem Atom oder Molekül ein oder mehrere Elektronen entfernt werden und somit ein positiv geladenes Ion zurückbleibt. Dabei kann zwischen Prozessen im Plasmavolumen selbst und an den Grenzflächen unterschieden werden.

Der Hauptteil der Ladungsträger im Gasvolumen wird durch elastische und inelastische Stöße von neutralen Gasatomen und Molekülen erzeugt. Die elastischen Stöße sind für eine Verteilung der kinetischen Energie verantwortlich, während die inelastischen Stöße die Energiezustände von Atomen und Molekülen anregen. Dabei sind die Prozesse abhängig vom Gasdruck  $p$  [4]. Die freien Initialladungsträger werden durch das elektrische Feld beschleunigt und nehmen genügend Energie auf, um eine erneute Elektronenstoß-Ionisierung (EI) auszuführen. Dadurch wird schließlich ein weiteres Ladungsträgerpaar erzeugt. Dieser inelastische Stoß eines Elektrons  $e^-$  im elektrischen Feld erzeugt aus einem neutralen Gasatom  $A$  das ionisierte Gasatom  $A^+$ :



Der Prozess in Gleichung 2.10 wird als EI bezeichnet. Dabei muss das Elektron mindestens die kinetische Energie der Ionisierungsgrenze besitzen [5]. Bei ausreichender Energiezufuhr kann eine Elektronenlawine erzeugt werden, wenn die primären Ladungsträger wiederum durch das elektrische Feld beschleunigt werden. Die Elektronenlawinen werden durch die Anzahl der ausgelösten Elektronen  $n_e$ , die Anzahl der Elektronen vor der Lawine  $n_0$ , dem Elektrodenabstand  $d$  und dem 1. Townsendschen Ionisierungskoeffizienten  $\alpha$  beschrieben [6]:

$$n_e = n_0 e^{\alpha d} \quad (2.11)$$

Der Ionisierungskoeffizient  $\alpha$  repräsentiert hierbei die Anzahl der Ionisierungsergebnisse eines beschleunigten Elektrons über eine Strecke von 1 cm im Gasvolumen. Berechnet wird  $\alpha$  mit Hilfe des Gasdrucks  $p$ , dem elektrischen Feld  $E$  und zwei empirischen Gasparametern  $\mathfrak{A}$ ,  $\mathfrak{B}$  [2, 7]:

$$\alpha = p \cdot \mathfrak{A} \cdot e^{-\frac{p \cdot \mathfrak{B}}{E}} \quad (2.12)$$

Neben den Ionisierungsprozessen im Gasvolumen treten weitere Prozesse an den Grenzflächen, wie den Elektroden auf. Durch das Überwinden der Austrittsarbeit können Primärteilchen aus dem Plasma, wie etwa positive Ionen oder angeregte Atome, Elektronen aus der Kathode auslösen. Diese Prozesse werden Sekundärelektronenemission genannt und durch den 2. Townsendschen Koeffizienten  $\gamma$

beschrieben, der die Anzahl der emittierten Teilchen pro einfallendem Primärteilchen beschreibt. Dabei ist der gesamte Prozess vom Gasdruck  $p$ , dem elektrischen Feld  $E$  und dem Elektrodenmaterial abhängig [7, 8].

Ein weiterer Ionisierungsprozess ist für die Theorie dieser Arbeit von großer Bedeutung: Die Anregung von neutralen Atomen und Molekülen während der Entladung durch inelastischen Stöße. Dieser Prozess wird als Penning-Ionisierung (PI) bezeichnet und wurde 1927 durch den niederländischen Wissenschaftler F. M. Penning beschrieben [9]. Beim Übergang eines angeregten Atoms  $A^*$  in einen energetisch niedrigeren Zustand können metastabile Zustände  $A^M$  erreicht werden. Die metastabilen Zustände (kurz Metastabile) erreichen vergleichsweise hohe Lebenszeiten, da der Übergang in den Grundzustand durch die Auswahlregeln<sup>2</sup> verboten sind. Der Penning-Prozess wird in Gleichung 2.13 mathematisch beschrieben [7]:



Prinzipiell ist bei der PI auch eine mehrfache Ionisierung möglich, die jedoch durch eine geringe Stoßwahrscheinlichkeit verhindert wird. Es existieren weitere Stoßprozesse in Plasmen, wie die Photoionisierung, assoziative Ionisierung und Ladungs- und Energietransferprozesse, die in dieser Arbeit nicht behandelt werden[7].

Im nächsten Kapitel wird die optische Plasmaspektroskopie und wichtige Grundlagen der Atomphysik vorgestellt.

---

<sup>2</sup>vgl. Kapitel 2.2

## 2.2. Optische Plasmaspektroskopie

Optische Methoden eignen sich sowohl zur Charakterisierung von Plasmen als auch als Werkzeug für die Analytik selbst. Dabei bieten die optischen Methoden einige Vorteile gegenüber invasiven Methoden wie Sonden, da diese nicht in miniaturisierten Größen zur Verfügung stehen oder durch die Messung an sich das Ergebnis zu stark beeinflussen. Bei Plasmen wird gleichermaßen sowohl die Emission des Plasmas, als auch die Absorption zum Beispiel mit einer Laserdiode eingesetzt. Dabei ist die optische Emissionsspektrometrie (OES) eine nicht-invasive Methode, die vergleichsweise mit wenig Aufwand durchgeführt werden kann. Mit dieser Methode werden mit einem Spektrometer über einen Lichtwellenleiter Wellenlängen im Bereich von 200 - 900 nm untersucht. Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist ein analytisches Verfahren, das auf den charakteristischen Linienspektren einzelner Elemente beruht.

Für die Darstellung von atomaren Energiezuständen wird ein sogenanntes Term-schemata verwendet, das die gequantelten Energieniveaus  $E_n$  darstellt. Atome besitzen zahlreiche diskrete Energieniveaus, die durch den energetisch niedrigsten Zustand, den Grundzustand und den Zustand der Ionisierung begrenzt werden. Mittels Anregungsprozessen durch thermische Energie und Abregungsprozessen, wie inelastischen Stößen, können andere diskrete Energieniveaus erreicht werden. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  muss hinzugefügt werden, um einen Zustand in einen höheren Niveaus anzuregen. Dementsprechend werden Photonen mit der Wellenlänge  $\lambda = \Delta E$  emittiert, wenn ein Übergang von einem energetisch höheren in einen energetisch niedrigeren Zustand erfolgt.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (2.14)$$

Die Darstellung von atomaren Zuständen erfolgt gemäß den Quantenzahlen, die bereits zur Beschreibung des Wasserstoff-Atoms gebraucht werden. Die Quantenzahlen unterliegen dabei dem Pauli-Prinzip, so dass keine zwei Elektronen eines Atoms in allen vier Quantenzahlen identisch sein dürfen. Die Hauptquantenzahl  $n$ , die Nebenquantenzahl  $l$ , die magnetische Drehimpulsquantenzahl  $m_l$  und die magnetische Spinquantenzahl  $m_s$  können folgende Werte annehmen:

$$n \in \{1, 2, 3, \dots\} \quad (2.15)$$

$$l \in \{0, 1, 2, \dots, n - 1\} \quad (2.16)$$

$$m_l \in \{-l, \dots, l\} \quad (2.17)$$

$$m_s \in \left\{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\} \quad (2.18)$$

Der Atomzustand wird über die folgende Notation aus Gleichung 2.19 dargestellt. Dabei ist  $n$  die Hauptquantenzahl und  $L$  der Gesamtdrehimpuls der Elektronen:

$$n^{2s+1} L_J \quad (2.19)$$

Zusätzlich beschreibt die Multiplizität  $2S + 1$  den Gesamtspin  $S$  im Magnetfeld entsprechend den Singulett- und Triplet-Zuständen. Der Gesamtdrehimpuls wird dabei über  $J = L + S$  ausgedrückt. Aus historischen Gründen wird die Nebenquantenzahl  $l$  auch als  $L$  mit den entsprechenden Orbitalen angegeben:

$$L \in \{S, P, D, F, \dots\} \hat{=} \{0, 1, 2, \dots, n - 1\} \quad (2.20)$$

Für Moleküle wird eine analoge Nomenklatur verwendet, da auch diese beim Übergang von einem energetisch höheren in einen energetisch niedrigeren Zustand elektromagnetische Strahlung emittieren. Für zweiatomige Moleküle tritt die Energie als elektronische Anregung, als Atomschwingung oder als Molekülrotation um den eigenen Mittelpunkt auf. Bei Molekülen bilden sich aus den Valenzelektronen die Molekülorbitale aus. Die Projektion des Drehimpulses auf die Molekülverbindungsachse wird durch die Quantenzahl  $m_l$  beschrieben. Wie für die atomare Notation aus Gleichung 2.19 kann  $m_l$  nur diskrete Werte annehmen. Für das Molekülorbital werden griechische Buchstaben verwendet:

$${}^{2s+1}\Lambda_{g,u}^{\pm} \quad (2.21)$$

Mit Hilfe der quantenmechanischen Notation können nun Auswahlregeln definiert werden, um zu entscheiden, ob ein Übergang zwischen zwei Zuständen erlaubt ist. Dabei wird näherungsweise davon ausgegangen, dass “verbotene Übergänge” eine minimale Übergangswahrscheinlichkeit haben, während “erlaubte Übergänge” eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit aufweisen. Für elektronische Übergänge in den Orbitalen ist elektronische Dipolstrahlung verantwortlich. Bei vernachlässigtem Elektronenspin für Einelektronenübergänge können Auswahlregeln mittels der Quantenzahlen aus 2.16 und 2.17 definiert werden:

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2.22)$$

$$\Delta m = 0, \pm 1 \quad (2.23)$$

Bei Absorption und Emission muss wegen des Spins des Photons auch ein Drehimpuls übertragen werden, um der Drehimpulserhaltung zu genügen.

Die Auswahlregeln sind direkt mit der Plasmaphysik verknüpft, da sie die theoretische Grundlage für die Existenz der metastabilen Zustände bilden. Die metastabilen Zustände haben keinen optischen Übergang in den Grundzustand und müssen somit ihre Energie über die langsameren Stöße, wie die PI abgeben. Die metastabilen Energieniveaus bei Helium werden, entsprechend der spektrometrischen Notation, als  $2^1S_0$  und  $2^3S_0$  bezeichnet [10]. Der Einfachheit halber werden in dieser Arbeit Energieniveaus anhand der abgekürzten Nomenklatur aus Tabelle 2.1 bezeichnet.

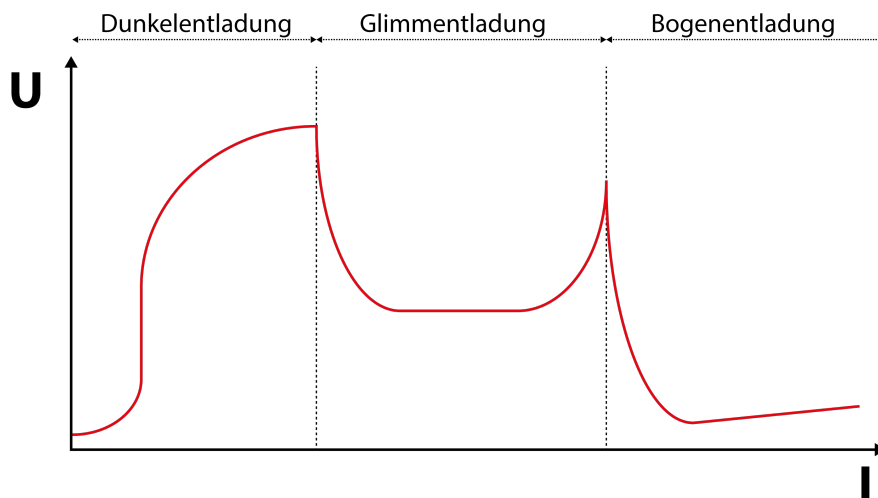
Im nächsten Abschnitt wird nun die Plasmaerzeugung mittels einer Gasentladung vorgestellt, die eine wichtige historische Rolle in der Plasmaphysik einnimmt und mit Hilfe derer weitere Grundlagen erläutert werden können.

Formel	Bezeichnung
$A^*$	Angeregter Zustand
$A^M$	Metastabiler Zustand
$A^+$	Ionisierter Zustand

**Tabelle 2.1.:** Nomenklatur für atomare Zustände des beispielhaften Atoms “A”.

### 2.2.1. Plasmaerzeugung mittels Gasentladung

Bereits Anfang des 19. Jahrhunderts wurden schon Gasentladungen verwendet, um Laborplasmen zu erzeugen. Dabei entdeckte 1802 der russische Wissenschaftler V. V. Petrov [11] die Bogenentladung, während 1839 die Glimmentladung von M. Faraday beschrieben wurde [12]. Dabei wird die Art der Entladung nicht nur durch die angelegte Spannung  $U$ , sondern auch durch die Art des Gases, den Gasdruck  $p$ , den Elektrodenabstand  $d$ , dem Material sowie der Geometrie der Elektroden und nicht zuletzt durch das Dielektrikum definiert. Eine Charakterisierung einer Gasentladung kann durch den Stromfluss und den Potentialverlauf vollzogen werden. Je nach Gas und Druck erhält man einen charakteristischen Verlauf, wie beispielhaft für eine Niederdruckentladung in Abbildung 2.2 gezeigt ist. Gene-



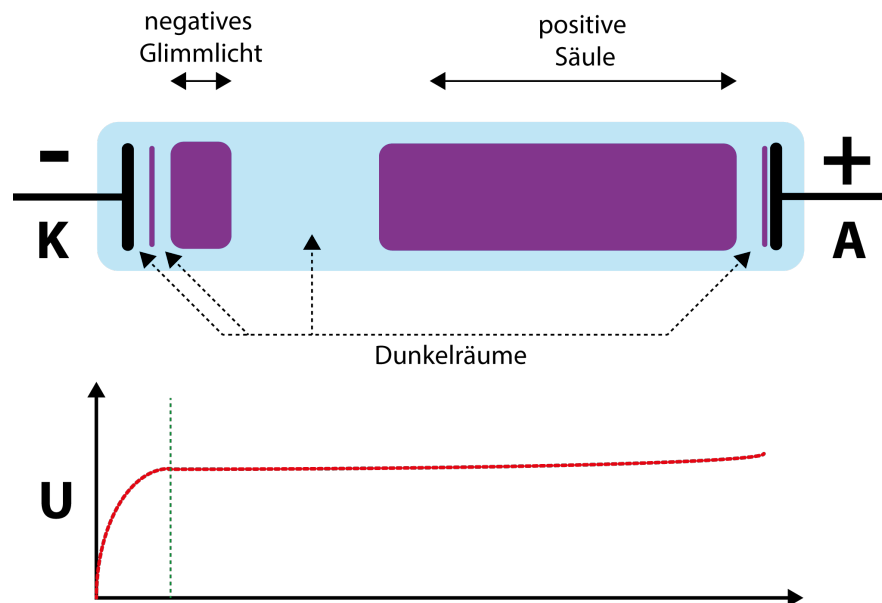
**Abbildung 2.2.:** Schematischer Strom-Spannungs-Verlauf einer Gleichspannungsentladung bei Niederdruck. Dabei werden drei grundlegende Entladungstypen definiert: Die Dunkelentladung, die Glimmentladung und die Bogenentladung.

rell lassen sich die Entladungen in drei Teile gliedern: Der Dunkelentladung, der Glimmentladung und der Bogenentladung. Geringste Entladungsströme im pA bis nA Bereich können mit einer externen Quelle erzeugt werden. Für eine selbstständige Entladung sind jedoch ausreichende Ladungsträgerdichten notwendig.



So findet im Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-5}$  A die Townsend-Entladung statt. Hierbei wird eine geringe Anzahl an Elektronen beschleunigt und ermöglichen durch Lawinenbildung eine geringe Leitfähigkeit im Gasvolumen. Daraus resultiert nur eine äußerst schwache Lichtemission, so dass dieser Bereich als Dunkelentladung bezeichnet wird. Werden Stromstärken von mA erreicht, kommt es zu Sekundärelektronenemission durch die auf die Kathode beschleunigten Ionen. Wird der Strom weiter erhöht, fällt die Spannung an einem gewissen Punkt stark ab. Dabei geht das Plasma in einen leitenden Zustand über, der durch ein charakteristisches Leuchten gekennzeichnet ist. Dieser Bereich wird als Glimmentladung bezeichnet. Wenn die gesamte Elektrodenfläche der Kathode durch das Erhöhen des Stroms bedeckt ist, führt dies zu einer erhöhten Stromdichte. Diese hat zur Folge, dass sich die Kathode stark aufheizt und zu thermischer Elektronenemission führt. Da die Leitfähigkeit des Plasmas weiter ansteigt, sinkt die Spannung stark ab. Der Lichtbogen ist hierbei die charakteristische Leuchterscheinung in diesem Regime der Bogenentladung.

Für weitere plasmaphysikalische Grundlagen soll nun detaillierter auf die Glimmentladung am Beispiel einer Niederdruckentladung genauer betrachtet werden. Dafür ist in Abbildung 2.3 eine schematische Darstellung einer Gasentladung bei Niederdruck zu finden.



**Abbildung 2.3.:** Oben: Schematische Darstellung einer Gasentladungsröhre mit Kathode K und Anode A, charakteristischer Schichtstruktur mit negativem Glimmlicht, positiver Säule und Dunkelräumen. Unten: Räumlicher Potentialverlauf mit Kathodenfall.

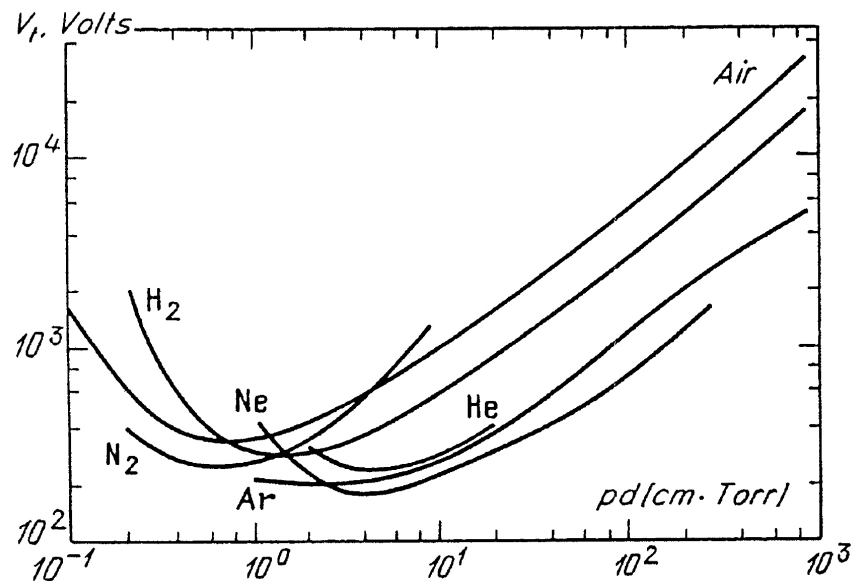
Hierbei befinden sich in einem Glasrohr zwei Elektroden, die zusätzlich mit einem Dielektrikum beschichtet sein können, wodurch eine direkte Wechselwirkung freier Ladungsträger mit den Elektroden verhindert wird. Das Glasrohr wird evakuiert und vorzugsweise mit einem Edelgas bei einem eingestellten Druck  $p$  befüllt. Beim Anlegen einer Gleichspannung  $U$  wird bei einer bestimmten Spannung eine Entladung zwischen der negativen Kathode und der positiven Anode gezündet. Zusätzlich wird eine Strombegrenzung eingesetzt, um den fließenden Strom zu begrenzen. Die schematische Glimmentladung aus Abbildung 2.3 ist in Abbildung 2.2 im mittleren Bereich zu finden. Die Glimmentladung setzt sich aus drei großen Bestandteilen zusammen: Das negative Glimmlicht, der intensive Leuchtbereich der positiven Säule und den Bereich um die Anode. Direkt an der Kathode befindet sich der Astonische Dunkelraum, in welchem ein hohes elektrisches Feld vorliegt, so dass Elektronen von der Kathode wegbewegt werden. Die Anzahl der Elektronen ist größer als die der Ionen, so dass der Bereich negativ geladen ist. Wegen der zu geringen Elektronendichte und Elektronenenergie kann das Gas nicht angeregt und zum Leuchten gebracht werden. Im Gegensatz dazu haben die Elektronen in der Kathodenglimmhaut genügend Energie, um neutrale Atome durch Stöße anzuregen. Dadurch entsteht eine hohe Ionendichte. Danach folgt der Kathodendunkelraum, der durch ein starkes elektrisches Feld, hohe Ionendichten und insgesamt eine positive Ladung gekennzeichnet ist. Hierdurch werden Elektronen beschleunigt und die positiven Ionen bewegen sich zur Kathode. Dadurch kommt es zu Sekundärelektronenemission und die Sekundärelektronen werden erneut beschleunigt, bis sie mit neutralen Atomen stoßen und weitere Ionen bilden. Der größte Spannungsabfall befindet sich zwischen dem negativem Glimmlicht und der Kathode, so dass dieser Bereich als Kathodenfall bezeichnet wird. Dieser ist im Potentialverlauf (unterer Bereich von Abbildung 2.3) durch eine gestrichelte Linie hervorgehoben. Das negative Glimmlicht ist durch seine höchste Lichtintensität gekennzeichnet. In Richtung der positiven Säule nimmt die Lichtintensität zur Anode hin ab, da die Elektronen ihre Energie durch Stoßprozesse nahezu abgegeben haben. Das negative Glimmlicht wird durch den Faradayschen Dunkelraum abgegrenzt, der diese von der positiven Säule trennt. Zwischen der positiven Säule und der Anode befindet sich der Anodendunkelraum. Dieser ist negativ geladen und das elektrische Feld ist stärker als das der positiven Säule. Bei verkleinerten Elektrodenabständen kann die positive Säule verkürzt werden. Dabei kann minimal der Elektrodenabstand so gewählt werden, dass dieser mindestens dem Kathodenfall entspricht. Dieser Zusammenhang wird im nächsten Abschnitt über die Zündung und die Miniaturisierung von Plasmen nochmal aufgegriffen.

### 2.2.2. Zündmechanismen und Miniaturisierung von Plasmen

Die Zündung der in Abbildung 2.3 vorgestellte Niederdruckglimmentladung basiert auf beiden Townsendschen Koeffizienten, so dass die mathematische Beschreibung des Zündkriteriums sich hieraus herleiten lässt. Die Zündspannung  $U_Z$  ist daher eine vom Druck  $p$ , dem Elektrodenabstand  $d$ , den empirischen Gasparametern  $\mathfrak{A}$ ,  $\mathfrak{B}$  und einer von der Materialkonstante  $\gamma$  abhängigen Größe. Die resultierende Gleichung ist als Paschen-Gesetz bekannt:

$$U_Z = \frac{\mathfrak{B} \cdot pd}{\ln(\mathfrak{A} \cdot pd) - \ln[\ln(1 + \gamma^{-1})]} \quad (2.24)$$

In der Abbildung 2.4 sind die Paschen-Kurven verschiedener Gase dargestellt. Dabei besitzt jedes Gas ein Minimum, das die Zündspannung  $U_Z$  abhängig vom  $pd$  Produkt und der angelegten Spannung  $V$  repräsentiert.



**Abbildung 2.4.:** Paschenkurven einer Niederdruckentladung für ausgewählte Gase: Die Minima repräsentieren die Zündspannung  $U_{\text{Min}}$ , die von dem Produkt aus Druck  $p$  und Elektrodenabstand  $d$  abhängig ist. [7, 8]

In der Analytik spielen die Dimensionen der verwendeten Entladung eine große Rolle. Im Gegensatz zur Fusionsphysik, bei der Plasmen mit großen Abmessungen, hohen Drücken und hohe Temperaturen eine große Rolle spielen, ist dies für die Analytik nicht der Fall. Hier zählt es, möglichst kleine Abmessungen und kleinste Gasflüsse verwenden zu können. Dadurch kann eine erhöhte Effektivität

## 2. Physikalische Grundlagen

---

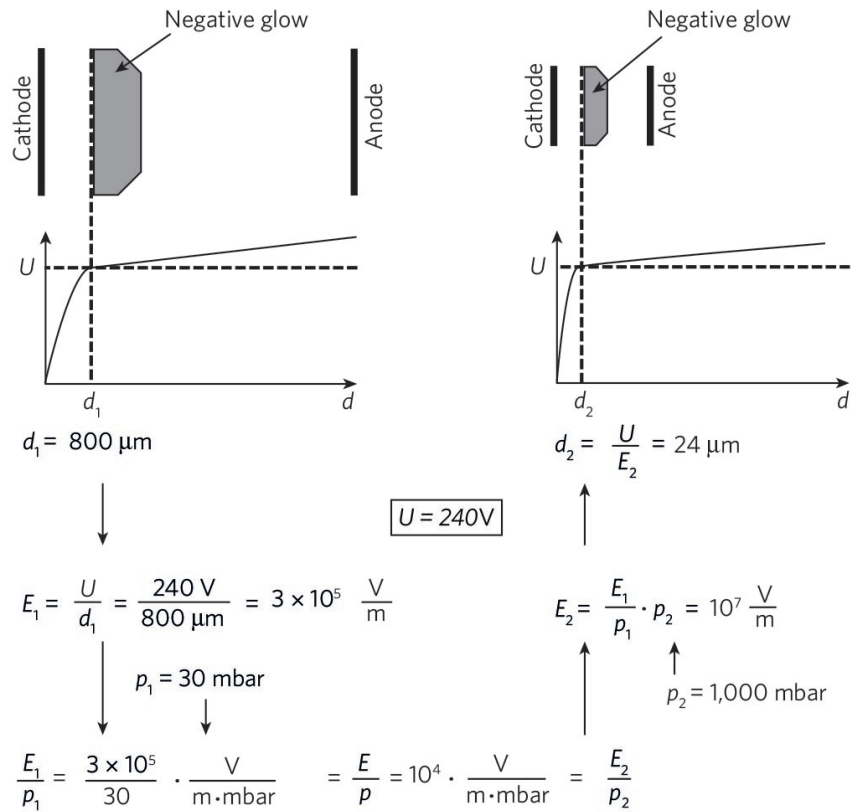
erzielt werden, da nur geringste Mengen der zu untersuchenden Analyten notwendig sind. Zusätzlich sind mobile analytische Instrumente sehr gefragt, so dass auch weiter in die Richtung *lab-on-a-chip* geforscht und entwickelt wird.

Betrachtet man nun die Paschen-Kurve in Abbildung 2.4 erneut, lässt sich erkennen, dass die minimale Zündspannung vom Druck  $p$  und Elektrodenabstand  $d$  abhängt. Bei zu kleinen Drücken oder Elektrodenabständen können nicht genügend Elektronenlawinen erzeugt werden, um ein Plasma zu zünden. Bei großen Werten für den Druck und den Elektrodenabstand steigt die Zündspannung mit dem wachsenden  $pd$  Produkt linear an. Somit ermöglicht diese Abhängigkeit die Konstanzhaltung von  $U_z$ , während beide Größen verändert werden können. Daraus folgt, dass eine "Niederdruck"-Entladung bei Atmosphärendruck zündbar ist, wenn der Elektrodenabstand  $d$  klein genug gewählt wird. Auf dieser Idee basiert die Entwicklung der Plasmen bei Atmosphärendruck, die einige wichtige Vorteile gegenüber der Niederdruckentladungen aufweisen. Der Betrieb unter Umgebungsbedingungen vereinfacht die experimentellen Aufbauten ungemein, da das Vakuumequipment entfällt. Um abschließend verschiedene Plasmen miteinander zu vergleichen, können die Ähnlichkeitsgesetze herangezogen werden. Mit Hilfe dimensionsloser Skalierungsfaktoren können physikalische Größen miteinander verknüpft werden [13, 14]. Im Fall einer Gasentladung entspricht der linearen

Physikalische Größe	Original	Miniaturisiert
lineare Dimension	$x$	$c \cdot x$
Gasdruck	$p$	$p/c$
Spannung	$U$	$U$
elektrisches Feld	$E$	$E/c$

**Tabelle 2.2.:** Die Skalierung physikalischer Größen einer Glimmentladung unter Beachtung des Ähnlichkeitsgesetzes, die durch einen Skalierungsfaktor  $c$  verknüpft sind [15, 14].

Dimension der Kathodenfall  $D$ , der in Abbildung 2.3 im räumlichen Potentialverlauf angegeben ist. Der Kathodenfall  $D$  ist nicht mit dem Elektrodenabstand  $d$  zu verwechseln und bezeichnet den Abstand zwischen der Kathode und dem negativen Glimmlicht. Dieser spiegelt den Abfall des elektrischen Feldes wieder, der entscheidend für die Existenz der Glimmentladung ist. Verringert man bei einer gezündeten Gasentladung den Druck kontinuierlich, vergrößert sich ebenfalls der Kathodenfall. Die Existenz der positiven Säule ist im Gegensatz zum Kathodenfall nicht essentiell für eine Glimmentladung. Das bereits eingeführte Paschen-Gesetz kann somit an dieser Stelle als Sonderfall der Skalierungsgesetze gedeutet werden. Janasek et al. [13] haben das Potential der Miniaturisierung für die Analytik insbesondere für Entladungen bei Atmosphärendruck untersucht. In Abbildung 2.5 ist anhand eines Beispiels die Miniaturisierung einer Glimm-



**Abbildung 2.5.:** Die Miniaturisierung einer Glimmentladung entsprechend des Ähnlichkeitsgesetzes [13].

entladung gezeigt. Basierend auf diesen Erkenntnissen wird nun die dielektrisch behinderte Entladung vorgestellt. Mit Hilfe der Plasmagrundlagen und den Ähnlichkeitsgesetz wird eine miniaturisierte Bauform bei Atmosphärendruck für die Analytik eingeführt.

## 2.3. Die dielektrisch behinderte Entladung

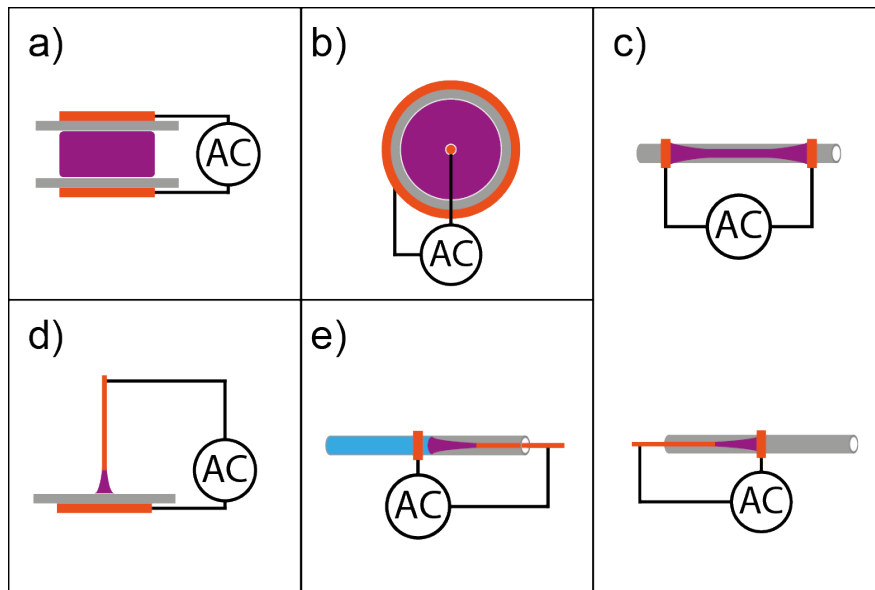
Die dielektrisch behinderte Entladung, im Englischen als *Dielectric Barrier Discharge* (DBD) oder historisch auch als stille Entladung bezeichnet, ist eine Gasentladung, bei der mindestens eine Elektrode von einem Dielektrikum umgeben ist [16, 17]. Obwohl die ersten Experimente mit einer DBD von G. C. Lichtenberg bereits 1778 durchgeführt wurden [18], ist der Begriff durch Werner Siemens erst im Jahre 1857 geprägt worden. Siemens verwendete eine DBD zur Erzeugung von Ozon aus Luft [19, 20]. Seit den 1970-iger Jahren wurde die DBD von unterschiedlichen Forschungsgruppen untersucht und erste zusätzliche Anwendungen sind entstanden. Bekannt sind die DBD für den Einsatz für Plasmabildschirme, Oberflächenbehandlung oder Excimer-Lasern [16]. Für die Analytik werden DBDs sowohl für die Emissions- oder Absorptionsspektroskopie, als auch für die Massenspektrometrie als Ionisierungsquelle eingesetzt. Für die optischen Messungen von Elementen nutzt man die Möglichkeit, die Moleküle zu dissoziieren, um die angeregten Atome somit unter Emission oder mittels Absorption zu untersuchen [21]. Unter dem Dissoziieren von Molekülen versteht man die Auflösung der Bindung des Moleküls in die atomaren Bestandteile, die dann durch das Plasma angeregt werden können. Im nächsten Abschnitt werden nun die theoretischen Hintergründe der DBD erläutert.

### 2.3.1. Theoretischer Hintergrund der dielektrisch behinderten Entladung

Elektrische Entladungen basieren auf einer Vielzahl von physikalischen Phänomenen. Dabei haben alle das Vorkommen eines ionisierten Gases, dem Plasma, gemeinsam. Wie bereits erläutert, basieren ein Plasma und die notwendigen Ionisierungsprozesse auf dem Vorhandensein eines elektrischen Feldes. Das durch das Anlegen einer Spannung  $U$  an einer Elektrode erzeugte elektrische Feld und der fließende Strom  $I$  sind hierbei wichtige Merkmale einer Entladung. Darauf basierend können Entladungen grob in zwei Arten unterteilt werden: Zum Einen die direkten Entladungen, bei denen ein Ladungstransfer von Elektronen und Ionen bedingt durch ein elektrisches Feld in Leitern stattfinden. Zum Anderen Entladungen, die auf einem Verschiebungsstrom<sup>3</sup> basieren, der aus einer Änderung des elektrischen Feldes generiert wird. Diese Entladungen sind nicht auf die Existenz eines Leiters angewiesen und können mit einem Dielektrikum realisiert werden. Der Effekt des Verschiebungsstroms ist bereits bei einem einfachen Plattenkondensator, bei welchem sich ein Dielektrikum zwischen den Kondensatorplatten

---

<sup>3</sup>engl. *displacement current*



**Abbildung 2.6.:** Schematische Darstellung von typischen Bauformen der DBD [16].

befindet, beobachtet worden und wurde als Zusatz zum Ohmschen Gesetz mathematisch definiert. Die Verwendung einer DBD setzt den Einsatz einer Sinus- oder Rechteckwechselfspannung<sup>4</sup> voraus. Das Anlegen einer Gleichspannung<sup>5</sup> würde nur zu einer einmaligen Zündung führen, da der Verschiebungsstrom durch die Änderung der Polarisierung des Dielektrikums hervorgerufen wird. Weitere Merkmale der DBD, die zu den nicht-thermischen Plasmen<sup>6</sup> gehören, sind der Betrieb unter Umgebungsbedingungen, also bei Atmosphärendruck und der Betrieb in Frequenzbereichen von etwa 500 Hz bis zu 500 kHz [22]. In der Abbildung 2.6 sind unterschiedliche Bauformen einer DBD gezeigt. Wie bereits erwähnt, haben alle Bauformen gemein, dass mindestens eine Elektrode durch ein Dielektrikum abgeschirmt wird. In Abbildung 2.6 (a) ist eine planparallele DBD gezeigt, bei welcher zwei Elektroden außerhalb zweier Glasplatten, welche einen festen Zwischenraum besitzen, angebracht sind. In dem Zwischenraum kann ein Plasma gezündet werden. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 2.6 (b) ein zylindrischer Aufbau dargestellt, bei dem entweder beide oder eine Elektrode durch ein Dielektrikum vom Gasraum getrennt sind. Eine weitere Bauform ist in Abbildung 2.6 (c) zu finden, in der eine Glaskapillare (vorzugsweise Quarzglas) mit entweder zwei Ringelektroden (*ring-ring*) oder einer Ring- und einer Stiftelektrode (*pin-ring*) verwendet wird. Wird an die Elektrode, die sich am Kapillarausgang befindet Hochspannung angelegt, kann ein Plasma zwischen den Elektroden und

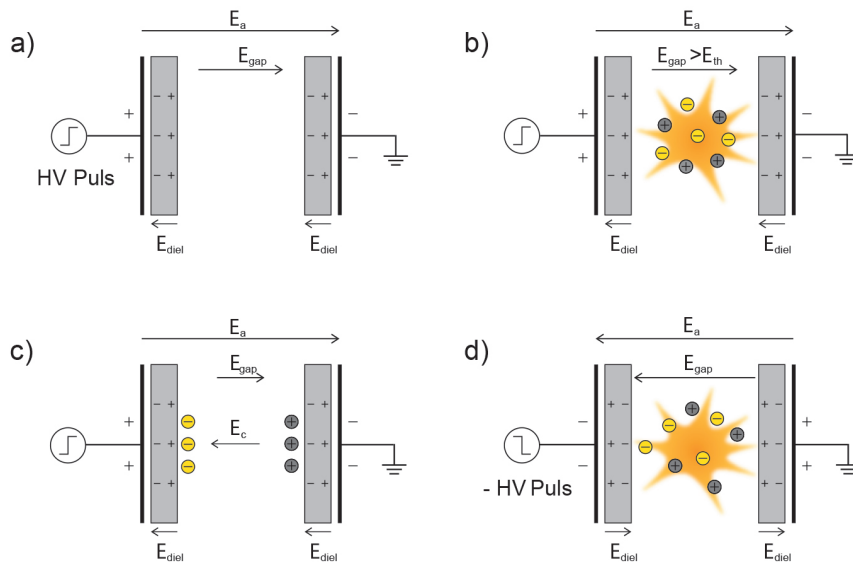
<sup>4</sup> *Alternating Current* (AC)

<sup>5</sup> *Direct Current* (DC)

<sup>6</sup> alternativ: engl. *non-equilibrium plasma*

## 2. Physikalische Grundlagen

außerhalb der Kapillare gezündet werden. Die *ring-ring* Bauart der DBD wird in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet. Die *pin-ring* Bauart wird häufig eingesetzt und üblicherweise wird für die innere Elektrode ein Draht oder Stab verwendet, an welchen die Hochspannung angelegt wird, während außen eine dielektrisch behinderte Ringelektrode als Masse verwendet wird. Eine Version, bei der an der äußere Elektrode die Hochspannung angelegt wird, ist häufig unter dem Synonym *Low Temperature Plasma* (LTP) zu finden. Außerdem kann eine DBD mittels der Nadel-Platte (*needle-plate*) Bauart realisiert werden, wie es in Abbildung 2.6 (d) gezeigt ist. Dabei kann das Gas durch die Nadel fließen, während an diese die Hochspannung angelegt wird. Weiterhin befindet sich eine Glasplatte zwischen der Nadel und der Elektrodenplatte. Während die Bauarten (a) bis (d) auf einem Gasfluss, wie etwa Helium basieren, ist die Bauart aus Abbildung 2.6 (e) abweichend. Neben der Ringelektrode handelt es sich bei der zweiten Elektrode um eine Flüssigkeit. Dabei wird das Plasma zwischen der Ringelektrode und dem Miniskus der Flüssigkeit gezündet, so dass weitere Flüssigkeit verdampft wird. Danach wird ein neuer Miniskus gebildet und der Prozess wiederholt sich. Die



**Abbildung 2.7.:** Schematische Darstellung der Prozesse einer planaren dielektrisch behinderten Entladung.[23]

DBD basiert auf einer alternierenden Anregungsspannung, deren resultierenden elektrischen Felder in Abbildung 2.7 illustriert sind. Das externe elektrische Feld  $E_a$ , welches durch die beiden Elektroden generiert wird, hängt von der Dicke  $d_d$  und der Permittivität  $\epsilon$  des Dielektrikums ab. Aus Abbildung 2.7 (a) ist erkennbar, dass das elektrische Feld des Gasvolumens  $E_g$  das elektrische Feld  $E_A$



abschwächt:

$$E_g = E_a - E_d \quad (2.25)$$

Diese Abschwächung ist durch Polarisierungseffekte bedingt, die auf das äußere Feld wirken. Letztlich führt dies zu einer verringerten Beschleunigung der Elektronen und somit zu keiner weiteren Ionisierung von Gasteilchen im Plasmavolumen. Somit erlischt das Plasma nach einem Zyklus. Die Verwendung einer Wechselspannung ermöglicht den Prozess umzukehren. Die Entladung zündet, sobald der notwendige Schwellwert  $E_t$  erreicht wird, wie es in Abbildung 2.7 (b) zu sehen ist. Nun kommt es zur Erzeugung der notwendigen freien Ladungsträger durch Elektronenstoß, Penning-Ionisierung und Sekundärelektronenemission. Vernachlässigt man die unterschiedliche Mobilität der Elektronen und Ionen, führt die Akkumulation an den Wänden des Dielektrikums zu einer Erzeugung eines Gegenfeldes  $E_c$ . Somit erlischt die Entladung in Abbildung 2.7 (c), weil das Feld  $E_g$  abgeschwächt wird bis die Entladung erlischt und dadurch die notwendige Spannung unterschritten wird.

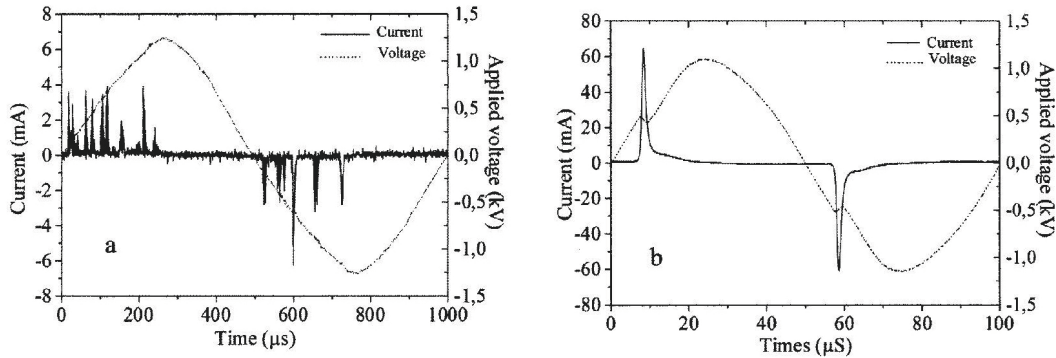
$$E_g = E_a - 2E_d - E_c \quad (2.26)$$

Mit dem nächsten Halbzyklus wird die Polarisierung umgekehrt, so dass eine erneute Plasmazündung erfolgt. Dabei befinden sich weiterhin Restladungen auf den Oberflächen des Dielektrikums, die die erneute Zündung unterstützen. Dieser Effekt wird als Memory-Effekt einer DBD bezeichnet und ist in Abbildung 2.7 (d) abgebildet. Dabei ist die Rekombination von freien Ladungsträger abhängig von der verwendeten Wechselspannungsfrequenz. Hierfür muss eine gewisse Anzahl an freien Ladungsträger zwischen zwei Polaritätswechseln rekombinieren [24].

Für den Betrieb einer DBD werden neben der hier verwendeten Rechteckhochspannung häufig eine sinusförmige Hochspannung eingesetzt. Dafür wird üblicherweise eine Sinusspannung über einen resonanten Schwingkreis verstärkt. Durch diesen vergleichsweise simplen Aufbau entstehen auch Nachteile für die DBD: Bei einem Rechtecksignal wird bei der ansteigenden Flanke die Polarisierung geändert, so dass es zu der Zündung des Plasmas kommt. Wegen des Rechtecksignals kann die ansteigende Flanke als Trigger gewählt werden, so dass sich das Event genau bestimmen lässt. Die Anregung durch eine Sinushochspannung zeigt ein Stromsignal, das sich schwerer triggern lässt. Zusätzlich können hohe Spannungen und unsaubere Sinusfunktionen zu der Ausbildung von Filamenten im Plasma führen.[15] Dabei wird generell zwischen zwei Endladungsmodi unterschieden: Der homogenen und der filamentären Entladung.

**Filamentärer Modus:** Für den filamentären Modus ist die Ausbildung von Streamern charakteristisch. Dabei handelt es sich um Entladungen mit einer hohen Dichte an freien Ladungsträgern, die wiederum ein lokales elektrisches Feld

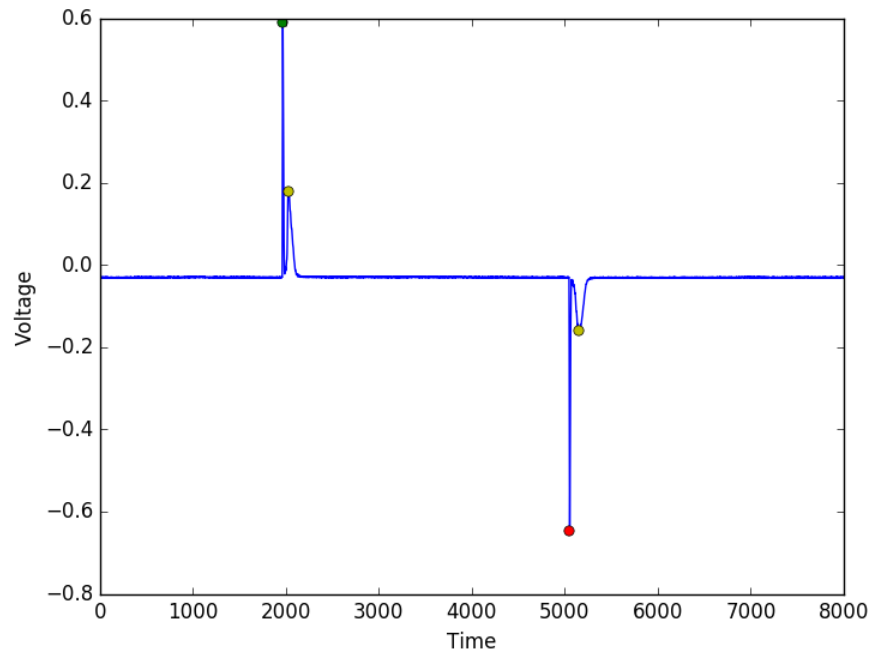
## 2. Physikalische Grundlagen



**Abbildung 2.8.:** Zeitlicher Verlauf einer sinusförmigen Hochspannung und Plasmaströme (a) im filamentären und (b) im homogenen Modus.[25]

erzeugen. Die Anzahl der ausgelösten Elektronen  $n_e$  lassen sich nach Gleichung 2.11 berechnen. Diese beinhaltet das Produkt aus dem Elektrodenabstand  $d$  mit dem 1. Townsendschen Ionisierungskoeffizienten  $\alpha$ . Wird ein kritischer Wert für  $d \cdot \alpha$  von 20 überschritten, bilden sich erste Streamer aus [26]. Das lokale elektrische Feld verstärkt dann die Ausbreitung des Streamers bis eine leitende Verbindung zwischen den dielektrisch behinderten Elektroden besteht. Für nur wenige ns existiert somit eine etwa  $100 \mu\text{m}$  breite Entladung [24]. Werden weitere Streamer erzeugt entsteht somit ein filamentäres Plasma. Die freien Elektronen bewegen sich wegen der angelegten Wechselspannung im Entladungsvolumen zwischen den Elektroden hin und her. Dabei bewegen sie sich auf die positive Elektrode zu und lagern sich dort an. Die trägen Ionen befinden sich noch im Bereich zwischen den Elektroden und erzeugen somit einen positiven Ladungskanal. Bei geänderter Polarisierung bilden sich erneut Streamer ausgehend von den angelagerten Elektronen bis hin zum anderen Dielektrikum aus. Dadurch fließen hohe Ströme durch die Streamer, die durch weitere Elektronenlawinen begründet sind. Dadurch entsteht ein typischer Stromverlauf mit einer Vielzahl an Strompeaks, die für die filamentäre Entladung charakteristisch sind und Abbildung 2.8 (a) beispielhaft abgebildet ist.

**Homogener Modus:** Bleibt das Produkt  $d \cdot \alpha$  unterhalb der kritischen Grenze, stellt sich ein Modus ein, der vergleichbar mit einer Glimmentladung ist. Dieser wird als homogener Modus bezeichnet und liegt bei einer geringen Spannung und einem schwächeren elektrischen Feld vor. Dieses reicht jedoch aus, um genügend Elektronenlawinen auszulösen, um nach dem Polarisierungswechsel ausreichend Ladungsträger für die Sekundärelektronenemission zu erzeugen. Somit bildet sich ein homogenes Plasma aus, das durch den charakteristischen Stromverlauf in Abbildung 2.8 (b) gekennzeichnet ist.



**Abbildung 2.9.:** Zeitlicher Stromverlauf einer homogenen DBD bei Rechteckspannungsbetrieb. Der positive (grüner Punkt) und der negative Verschiebungsstrom (roter Punkt) werden durch Polarisierung des Dielektrikums erzeugt. Der Plasmapeak (gelber Punkt) entspricht einer vollständigen gezündeten DBD. Die Zeitachse entspricht bei einer Samplerate von 125 MS/s und 16384 Speicherplätzen maximal 131  $\mu$ s.

Gase und Gasgemische mit geringen Energielücken des Edelgases und den Ionen-Zuständen es Gases verhindern das Auftreten einer filamentären DBD. Bei deutlich höheren Spannungen um die 10 kV<sub>pp</sub> kann zum Beispiel in Argon eine filamentäre DBD gezündet werden. Der homogene Modus ist ausschlaggebend für die Effizienz der weichen Ionisierung, die für die Ionisierung für die organische Molekülmassenspektrometrie notwendig ist [27]. Diese Arbeit verwendet für die DBD ausschließlich die Rechteckspannung mit maximal 3,5 kV<sub>pp</sub> und ermöglicht somit keine Ausbildung einer filamentären DBD. Ein typischer Stromverlauf für eine DBD ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Der positive Verschiebungsstrom ist durch einen grünen Punkt und der negative Verschiebungsstrom durch einen roten Punkt markiert. Der Plasmapeak wird jeweils durch einen gelben Punkt hervorgehoben.

### 2.3.2. Aufbau der DBDI Quelle

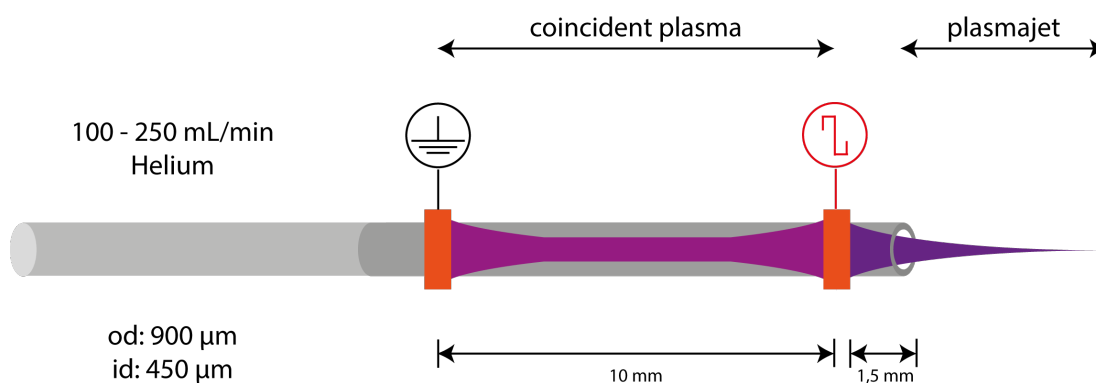


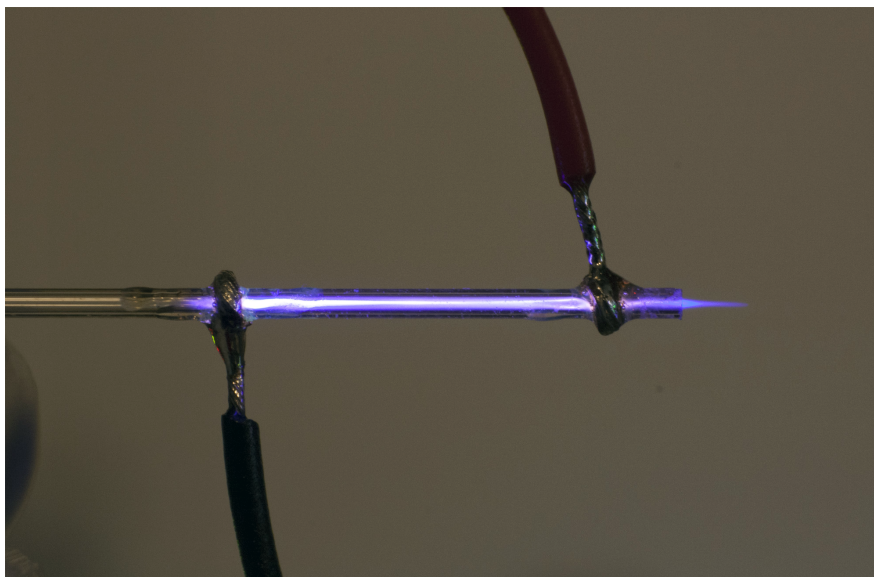
Abbildung 2.10.: Skizze einer Kapillar-DBD mit Ringelektroden.[28]

In dieser Arbeit wird eine *Dielectric Barrier Discharge Ionization* (DBDI) Quelle für die weiche Ionisierung eingesetzt, die bereits in der Abbildung 2.6 (c) vorgestellt wurde. Dafür ist eine Kapillar-DBD mit Ringelektroden schematisch in Abbildung 2.10 und als Fotografie in Abbildung 2.11 dargestellt. Die beiden Ringelektroden sind in einem Abstand von 10 mm voneinander angebracht, während der Abstand der Hochspannungselektrode zur Kapillaröffnung etwa 1,5 mm beträgt. Die Elektroden sind in dieser Arbeit entweder direkt auf das Glas gelötet oder mittels Sputtern auf die Glasoberfläche gebracht worden. Die Form, die Beschaffenheit und die Elektrodenabstände untereinander sowie zum Ausgang der Kapillare sind kritische Parameter für die Eigenschaften einer Entladung. Daher sind auch DBD mit Hilfe eines 3D-Druckers als Prototypen gefertigt worden. Die Quarzglas kapillare hat einen äußeren Durchmesser (od) von  $900\ \mu\text{m}$  und einen inneren Durchmesser (id) von  $450\ \mu\text{m}$ . Die Gasflussrate beträgt bei Helium etwa 100 bis 250 mL/Min und wird mittels eine Massenflussreglers<sup>7</sup> gesteuert. Diese Art der DBDI kann bei Umgebungsbedingungen, das heißt bei Normaldruck und in Luft betrieben werden. Damit zählt sie zu den API Quellen, die vor einem Massenspektrometer als Ionenquelle eingesetzt werden kann. Im nächsten Abschnitt wird dieses Thema detailliert aufgegriffen.

### 2.3.3. Die dielektrisch behinderte Entladungen als Ionenquelle bei Umgebungsbedingungen

Bisher wurden verschiedene Einsatzmöglichkeiten der DBD aufgezeigt. Eine der häufigsten Anwendung der DBD ist hierbei der Einsatz als weiche Ionenquelle für

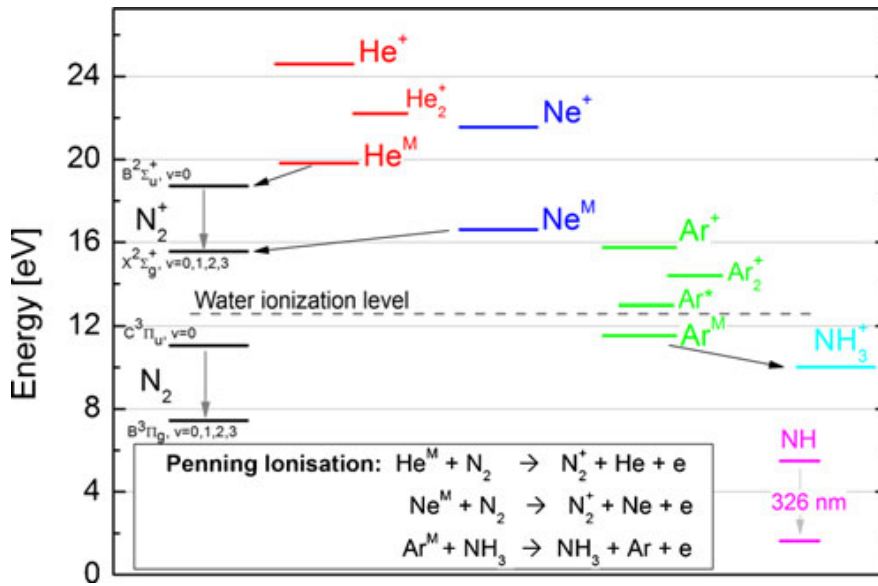
<sup>7</sup>engl. *mass flow controller (MFC)*



**Abbildung 2.11.:** Fotografie einer Kapillar-DBD mit gelöteten Ringelectroden (Masse in schwarz, Hochspannung in rot) und Helium als Plasmagas, die der schematischen Darstellung aus Abbildung 2.10 entspricht.[29]

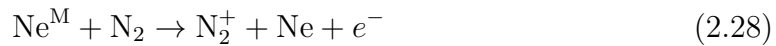
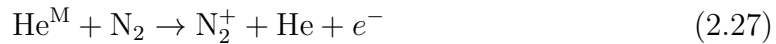
die organische Molekülmassenspektrometrie, der als DBDI bezeichnet wird. Solche Experimente werden häufig als *Dielectric Barrier Discharge Ionization Mass Spectrometry* (DBDI-MS) abgekürzt. Für eine analytische Anwendung wird auch eine Kopplung mit einem Gaschromatograph (GC) verwendet, die als GC-DBDI-MS<sup>8</sup> bezeichnet werden [30]. In Abbildung 2.12 sind die Energieniveaus für die Edelgase Helium (He), Neon (Ne) und Argon (Ar), sowie für Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Ammoniak (NH<sub>3</sub>) illustriert. Neben der EI ist die PI von N<sub>2</sub><sup>+</sup> durch He<sup>M</sup> und Ne<sup>M</sup> elementar für die Zündung einer DBD bei Normaldruck in Umgebungsluft. Der Anregungsprozess soll anhand von Helium exemplarisch beschrieben werden und wird detailliert in Kapitel 5 nochmals aufgegriffen. Grundlegend sind durch das elektrische Feld beschleunigte Elektronen, die Helium aus dem Grundzustand durch Stöße anregen. Dabei werden jedoch keine Heliumionen (He<sup>+</sup>) erzeugt, sondern angeregte Zustände des Heliums (He<sup>\*</sup>). Entsprechend den Übergangswahrscheinlichkeit gehen die angeregten Heliumzustände in einen metastabilen Zustand (He<sup>M</sup>) unter Emission von Photonen über, der eine vergleichsweise hohe Lebensdauer  $\tau$  besitzt. Dies ist durch die Auswahlregeln begründet, die einen optischen Übergang in den Grundzustand verbieten [14]. Die Erzeugung von N<sub>2</sub><sup>+</sup> erfolgt mittels PI von N<sub>2</sub> aus dem Grundzustand. Somit lässt sich mit der Glei-

<sup>8</sup>*Gas-Chromatography Dielectric Barrier Discharge Ionization Mass Spectrometry* (GC-DBDI-MS)

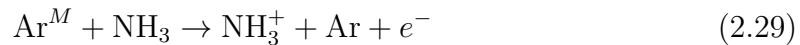


**Abbildung 2.12.:** Termschema für die DBD Prozesse mit Helium (He), Neon (Ne) und einer Argon-Ammoniak (Ar + NH<sub>3</sub>) Mischung. Zusätzlich sind die Penning-Prozesse der genannten Plasmagase angegeben [15].

chung 2.13 die PI für die entsprechenden Edelgase aufstellen:



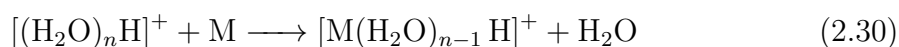
Weil der Mechanismus nicht direkt auf Argon übertragen werden kann, haben Meyer et al. [15] 2013 einen Mechanismus vorgestellt, um eine DBD mit einem Argon-Ammoniak Gasmischung mit einer verringerten Zündspannung zu betreiben. Diese führt zu folgender Gleichung:



Da in dieser Arbeit in Kapitel 5 eine neuartige Gasmischung für eine Argon DBD vorgestellt und untersucht wird, soll an dieser Stelle nur kurz auf den Ionisierungsmechanismus eingegangen werden. Ähnlich wie der Stickstoff bei Helium und Neon, wird ein anderer *dopant* verwendet, um ein analoges System künstlich zu erzeugen. Ohne den zusätzlichen Stoffpartner kann keine PI und ionisiert wie in Gleichung 2.30 dargestellt erfolgen.

Das Termschema aus Abbildung 2.12 kann zur Erklärung der Plasmaprozesse herangezogen werden. Die optische Plasmaspektroskopie ermöglicht die Übergänge anhand der Emission oder mittels Absorption zu verifizieren. Da in dieser Arbeit jedoch die optische Plasmaspektroskopie eine untergeordnete Rolle spielt, soll als

nächstes auf die Plasmaionisierung eingegangen werden. Um neutrale Moleküle mit einem Massenspektrometer messen zu können, werden die Analyten ionisiert. Dabei treten bei plasmabasierten Ionenquellen bei einem Molekül  $M$  im positiven Modus am häufigsten die protonierten Spezies  $[M + H]^+$  auf. Der genaue Ablauf der Reaktion ist zurzeit ein aktuelles Forschungsthema, während die Standarderklärung auf einem Mechanismus der *Atmospheric Pressure Chemical Ionization* (APCI) basiert. Die Bildung von sogenannten protonierten Wasserclustern, die auch Hydroxonium Cluster genannt werden<sup>9</sup>, ermöglichen eine Reaktion mit ungeladenen Molekülionen. 1972 veröffentlichten Cunningham et al. einen Artikel über die Erzeugung dieser reaktiven Spezies, welche durch Gleichung 2.30 beschrieben werden [31]:



Danach durchlaufen die Cluster einen Desolvatisierungsprozess, um die typischen  $[M+H]^+$  Ionen zu bilden. In den plasmabasierten Ionenquellen bilden sich die Hydronium Cluster aus angeregten und ionisierten Gasmolekülen. Daher wird diese Art von Ionen in allen plasmabasierten Ionenquellen, wie *Low Temperature Plasma* (LTP), *Atmospheric Pressure Chemical Ionization* (APCI) oder *Direct Analysis in Real Time* (DART) gefunden. Neben diesen Mechanismus existieren noch die direkte Ionisierung des Analytmoleküls durch Elektronenstoß-Ionisierung (EI) oder durch die Kombination einer Ladungsübertragung von einem ionisiertem Gas und Austausch eines Wasserstoffatoms aus einem Lösungsmittel. Diese Erklärungsansätze beziehen sich üblicherweise auf die *Atmospheric Pressure Photo Ionization* (APPI). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Erklärung des Ionisierungsprozesses bisher noch nicht ausreichend verstanden ist. Daher wird in dieser Arbeit das aktuelle Standardmodell aus Gleichung 2.30 verwendet und bei Bedarf ein neuer Erklärungsversuch angeschnitten. Eine kurze Übersicht über die bisher beobachteten Ionen mit den dazugehörigen Referenzen ist in Tabelle 2.3 zu finden. Das nächste Kapitel behandelt die Grundlagen der Massenspektrometrie, die ebenfalls eine wichtige Rolle in der Analytik und in dieser Arbeit spielt.

---

<sup>9</sup>engl. *hydronium cluster*

Bezeichnung	Reaktion	MS Modus	Referenz
Direkte Ionisierung	$M^+$	+	[32]
Protonierung	$[M + H]^+$	+	[33, 32]
Deprotonierung	$[M - H]^-$	-	[32]
Austausch von Cl	$[M - Ch + O]^-$	-	[32]
Austausch von F	$[M - F + O]^-$	-	[30]
Generieren von Radikale	OH	-	[34]
	$CO_3^-$	-	[34]
	$HCO_3^-$	-	[34]
	$NO_3^-$	-	[34]
	$NO_3^-$	-	[34]

**Tabelle 2.3.:** Übersicht über bekannte Reaktantionen bei einem Analytmolekül M im positiven (+) und negativen (-) Modus bei DBDI-MS Experimenten.

## 2.4. Die Grundlagen der Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie basiert auf einem physikalischen Verfahren, das Ionen im Vakuum nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung auftrennt. Bereits Ende der 1880-Jahre hatte die Massenspektrometrie ihren Anfang, als man entdeckte, dass Atome eine spezifische Masse besitzen [35, 36]. Später fand man heraus, dass zwischen unterschiedlichen Atomen Bindungen entstehen [37]. Diese mehratomigen Teilchen werden auch Moleküle genannt. Prinzipiell lassen sich Massenspektrometer (MS) in Geräte für Element- oder Molekülanalyse einteilen. Dabei ist der Messbereich bzw. Massenbereich<sup>10</sup> ausschlaggebend, der bei Elementmassenspektrometer entsprechend kleiner als für Molekülmassenspektrometer ist. Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie, bei der zum Beispiel Photonen nach Energie und Wellenlänge selektiert werden, bietet die Massenspektrometrie eine Methode um eine Substanz anhand des Masse zu Ladungsverhältnisses zu unterscheiden. Hierbei sind, je nach Ionisierungsart, Mehrfachladungen möglich. Dieses Verhalten ist insbesondere für sehr große Moleküle notwendig, um das  $m/z$ -Verhältnis detektieren zu können. Solche Mehrfachladungen sind normalerweise für *Electrospray Ionization* (ESI) [38] oder *Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization* (MALDI)[39] üblich.

Heutzutage ist die Massenspektrometrie eines der bedeutendsten analytische Verfahren, welches die Bestimmung einer Atom- oder Molekülmasse freier Ionen im Hochvakuum erlaubt. Dabei wird im Massenspektrum das Verhältnis der Molekülmasse  $m$  zu ihrer Ladung  $z$  dargestellt. Dieses Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $\frac{m}{z}$ ) oder kurz  $m/z$  wird häufig umgangssprachlich als "Masse" bezeichnet, da

---

<sup>10</sup>engl., *mass range*



vor allem bei plasmabasierten Ionisierungstechniken nur eine Ladung aufgebracht werden kann. Die Ladung  $z$  ist hierbei nicht mit der Elementarladung  $q$  zu verwechseln. Historisch bedingt wird in Massenspektren auf der x-Achse das  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis einheitenlos angegeben, während auf der y-Achse die relative oder absolute Intensität angezeigt wird. Der Einsatz von MS für die Forschung erstreckt sich von medizinischer Forschung bis hin zur Grundlagenforschung. Hierbei sei vor allem die sogenannten “-omics”, wie *Proteomics* und *Metabolomics* zu nennen, die vermutlich als Antriebsmotor für die Entwicklung neuer Geräte und Technologien zu nennen sind [40]. Die Auswahl an MS ist groß, da unterschiedliche Trennungs-, Analyse- und Detektionsverfahren genutzt und miteinander kombiniert werden. Allgemein lässt sich die Iontrennung in vier unterschiedliche Techniken kategorisieren:

- Sektorinstrumente: Kombination aus Magnet- und elektrischem Feld
- Quadrupolinstrumente: Quadrupol-Stabsystem mit Hochfrequenzfeld
- Flugzeitinstrumente: Flugzeitmessung in einem langen Messrohr
- Ionenfalle: Trennung durch eine magnetische<sup>11</sup> oder elektrische Ionenfalle

In dieser Arbeit kommen überwiegend Ionenfallenmassenspektrometer<sup>12</sup> und seltener Flugzeitmassenspektrometer<sup>13</sup> zum Einsatz. Auf die grundlegenden Funktionsweisen soll nun im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

### 2.4.1. Funktionsweise eines Ionenfallenmassenspektrometers

Um die Funktionsweise eines Ionenfallenmassenspektrometers zu verstehen, ist es sinnvoll zuerst auf die Funktionsweise eines Quadrupols einzugehen, da dieser für Ionenfallenmassenspektrometer als n-fach Pole verwendet werden. Der Einsatz von elektrodynamischen Quadrupolfeldern als Filter für die Massentrennung wurde bereits 1953 von Wolfgang Paul veröffentlicht und patentiert [41, 42].

#### 2.4.1.1. Linearer Quadrupol

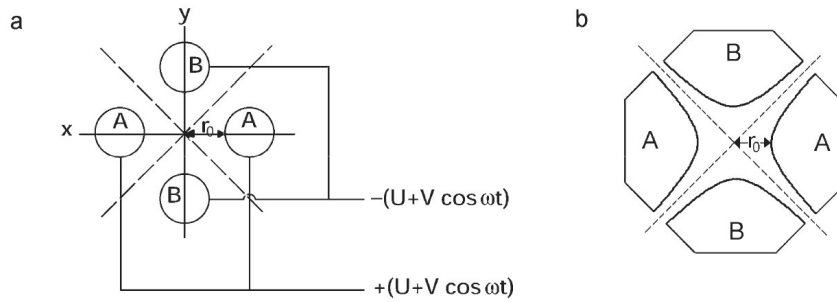
Die Quadrupolfilter bestehen dabei aus vier konzentrisch parallel zueinander angeordneter Stabelektroden, die paarweise mit gegenüberliegender variablen, entgegengesetzten Gleichspannungsquellen verbunden sind [43]. Somit besitzen

---

<sup>11</sup>engl., *ion cyclotron resonance*

<sup>12</sup>engl., *ion-trap mass spectrometer*

<sup>13</sup>engl., *time-of-flight (TOF) mass spectrometer*



**Abbildung 2.13.:** Schematische Darstellung eines Quadrupols (a) bei einer zylindrischen Näherung und (b) bei hyperbolischem Querschnitt. Das elektrische Feld ist entlang der gestrichelten Linie gleich Null.[44]

nächste Nachbarstäbe eine Phasenverschiebung von  $\phi = \pi$ . In Abbildung 2.13 ist ein solcher Quadrupol-Massenfilter gezeigt, der aus vier hyperbolisch geformten, stabförmigen Elektroden besteht. Der Zwischenraum zwischen den Elektroden kann vereinfacht durch einen Zylinder dargestellt werden, dessen Grundfläche einen Kreis mit dem Radius  $r_0$  bildet. Auf Ionen, die sich in z-Richtung durch den Quadrupol bewegen, wirkt eine anziehende Kraft ausgehend von einem der Stäbe mit entgegengesetzter Ladung. Durch die periodische Spannungsänderung wechseln sich die Anziehungs- und Abstoßungskraft sowohl in x- als auch in y-Richtung zeitlich ab. Dies liegt am Vorzeichenwechsel der elektrischen Kraft, die sich ebenfalls periodisch mit der Zeit ändert. Da die angelegte Spannung aus einer Gleichspannung  $U$  und Wechselspannung im RF-Bereich<sup>14</sup>  $V$  besteht, ergibt sich folgendes für das Gesamtpotential  $\phi_0$  mit der Frequenz  $\omega$ :

$$\phi_0 = U + V \cdot \cos(\omega t) = U + V \cdot (\cos 2\pi f t) \quad (2.31)$$

Mittels dieser Modulation können nur Ionen gleicher Masse auf stabilen Bahnen den Bereich zwischen den Stabelektroden passieren. Ionen auf instabilen Bahnen kollidieren mit den Metallstäbchen und werden somit "aussortiert". Die Bewegungsgleichungen haben somit folgende Form:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{e}{m_i r_0^2} (U + V \cos \omega t) x = 0 \quad (2.32)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{e}{m_i r_0^2} (U + V \cos \omega t) y = 0 \quad (2.33)$$

Da das elektrische Feld entlang der gestrichelten Linien Null ist, können somit Ionen den Quadrupol durchqueren. Dafür muss aber die Bewegung um die z-Achse,

<sup>14</sup>Radiofrequenz: 1 - 4 MHz

bei begrenzter Amplitude in x-y-Richtung, stabil sein. Diese Bedingungen werden durch die Mathieu-Gleichungen beschrieben, die ursprünglich vom französischen Mathematiker Émil Léonard Mathieu aufgestellt wurden. In dimensionsloser Form lassen sich die Gleichungen 2.32 und 2.33 mit dem Parameter  $\tau = \frac{1}{2}\omega t$  wie folgt aufstellen:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + (a_x + 2q_x \cos 2\tau)x = 0 \quad (2.34)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + (a_y + 2q_y \cos 2\tau)y = 0 \quad (2.35)$$

Durch einen Koeffizientenvergleich mit den Gleichungen 2.32 und 2.33 lassen sich die Parameter  $a$  und  $q$  bestimmen

$$a = \frac{2zeU}{m(\pi fr)^2} \quad (2.36)$$

$$q = \frac{zeV}{m(\pi fr)^2} \quad (2.37)$$

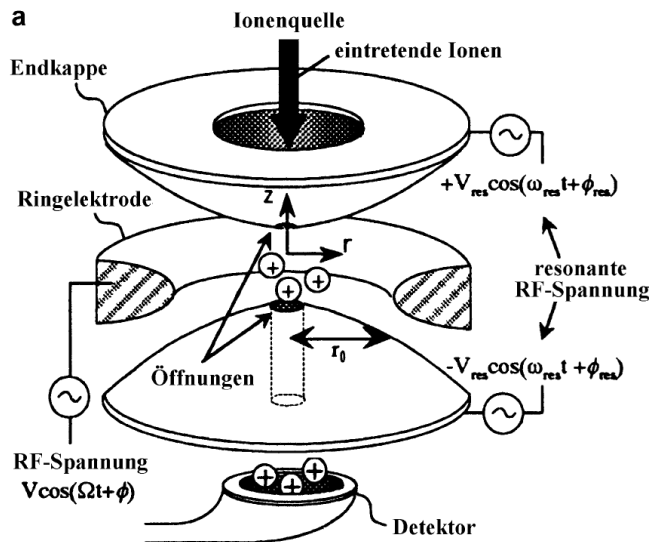
Bei bekanntem  $U$ ,  $V$  und  $\omega$  kann die Gesamtbewegung eines Ions auf einer stabilen Trajektorie erfolgen, auf welcher ein bestimmtes  $\frac{m}{z}$  Verhältnis des Ions stabil ist. Dabei wird die Stabilität durch die RF-Spannung  $V$  und durch das Verhältnis von  $U$  und  $V$  definiert. Da die Mathieu-Gleichungen zwei Arten von Lösungen liefern, kann auf eine numerische Betrachtung zurückgegriffen werden. Das Auftragen des Parameters  $a$  gegen  $q$  erzeugt ein Stabilitätsdiagramm eines zweidimensionalen Quadrupolfeldes. Bildet man den Quotienten aus den Parametern  $a$  und  $q$  kann daraus eine Stabilitätsbedingung abgeleitet werden:

$$\frac{a}{q} = \frac{2U}{V} \quad (2.38)$$

Es lässt sich erkennen, dass bei gleichem  $z$  alle Massen auf der Geraden  $a/q = \text{const.}$  liegen. Diese Gerade wird auch als Arbeitsgerade bezeichnet. Verschiebt man das ganze Stabilitätsdiagramm entlang der Arbeitsgerade wird dies als “scannen” bezeichnet. Dafür werden sowohl die Gleichspannung  $U$ , als auch die Amplitude des Wechselfeldes  $V$  erhöht, während das Verhältnis der beiden Spannungen  $U/V$ , das Verhältnis der Parameter  $a/q$  und die Frequenz  $f$  konstant bleibt. Dadurch werden verschiedene Massen nacheinander in den stabilen Bereich des Quadrupolfeldes geleitet und “unerwünschte” Massen durch eine instabile Flugbahn herausgefiltert. Wegen der Proportionalität von der Masse  $m$  zu den Spannungen  $U$  und  $V$  kann durch die Veränderung ein lineares Massenspektrum generiert werden. Die Massenauflösung des Quadrupols wird aus dem Verhältnis  $U = V$  gebildet und erreicht üblicherweise eine Auflösung von 500 bis 5000 bei einem maximalen Massenbereich von etwa  $m/z$  4000.

### 2.4.1.2. Dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle

Die Überlegungen einer dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfalle<sup>15</sup> stammen ebenfalls von Wolfgang Paul et al. aus dem Jahr 1953. Die Idee ist es, ein dreidimensionales RF-Quadrupolfeld mit Rotationssymmetrie für die Speicherung von Ionen zu verwenden.[41, 42, 45] Jedoch konnte dies erst in der Mitte der 1990er-Jahre realisiert werden[44]. Eine schematische Darstellung befindet sich in Abbildung 2.14. Die dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfalle setzt sich aus zwei hyperbolisch



**Abbildung 2.14.:** Schematische Abbildung einer dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfalle (QIT). [44]

geformten Elektroden und einer Ringelektroden zusammen. Der Querschnitt hat große Ähnlichkeit mit dem bereits vorgestellten linearen Quadrupol mit hyperbolischen Stäben. Die beiden Endkappen sind miteinander verbunden und zwischen der Ringelektrode und den Endkappen liegt ein DC- und RF-Potential an. Erneut basiert die Funktionsweise auf dem Generieren von stabilen Trajektorien für bestimmte  $\frac{m}{z}$  Verhältnisse. Ionen auf instabilen Trajektorien kollidieren entweder mit den Wänden oder werden aus der Falle geworfen [44].

Für eine mathematische Beschreibung muss die Dreidimensionalität der Falle beachtet werden. Wird ein Potential  $\phi_0$  an der Ringelektrode angelegt und die Endkappen geerdet, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\phi_0 = U + V \cos \Omega t \quad (2.39)$$

<sup>15</sup>engl., *quadrupol ion trap* (QIT)

Die Verwendung von zylindrischen Koordinaten transformiert die Gleichung unter Verwendung von  $x = r \cos \theta$ ,  $y = r \sin \theta$ ,  $z = z$  und  $\cos^2 + \sin^2 = 1$  wie folgt:

$$\phi_{r,z} = \frac{\phi_0}{r_0^2}(r^2 - 2z^2) \quad (2.40)$$

Die Bewegungsgleichungen eines Ions im Feld können folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} - \frac{4e}{m_i(r_0^2 + 2z_0^2)}(U - V \cos \Omega t)z = 0 \quad (2.41)$$

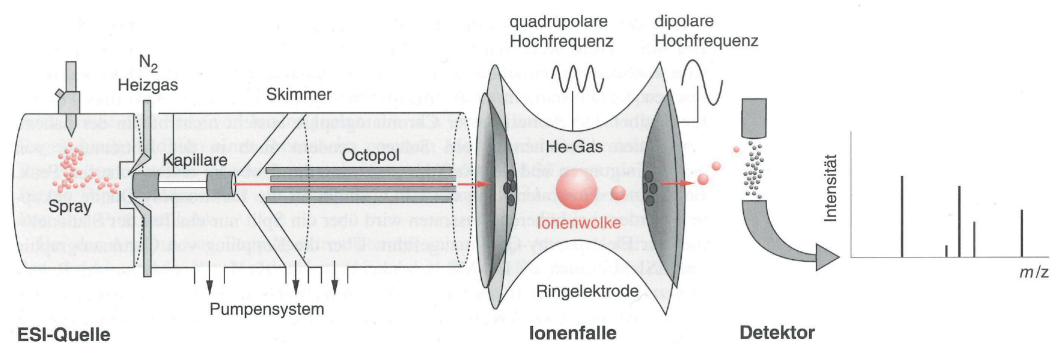
$$\frac{d^2 r}{dt^2} - \frac{2e}{m_i(r_0^2 + 2z_0^2)}(U - V \cos \Omega t)r = 0 \quad (2.42)$$

Da es sich ebenfalls um eine Mathieu-Gleichung handelt, werden erneut die Parameter  $a_z$  und  $q_z$  mit  $\Omega = 2\pi f$  für diesen Fall bestimmt:

$$a_z = -2a_r = -\frac{16eU}{m_i(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (2.43)$$

$$q_z = -2q_r = -\frac{8eU}{m_i(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (2.44)$$

Die Frequenz  $f$  entspricht dabei der fundamentalen RF-Frequenz der Falle und beträgt etwa 1 MHz. Ein gefangenes Ion muss gleichzeitig in r- und z-Richtung stabile Trajektorien aufweisen. Dies wird durch die Stabilitätsparameter  $\beta_r, \beta_z$  ausgedrückt. Die Stabilitätsregion wird durch  $0 < \beta_r, \beta_z < 1$  ausgedrückt [46, 44]. Analog zur zweidimensionalen Quadrupol-Ionenfalle, kann auch hier ein Stabilitätsdiagramm erzeugt werden. Eine weitere wichtige Komponente für die Ionenfalle ist die Stoßkühlung, die durch eine hohe Anzahl an sanften Stößen in der Falle das Auflösungsvermögen und die Empfindlichkeit verbessern. Üblicherweise wird dazu Helium verwendet, um die Bewegungen der Ionen zum Zentrum der Falle hin abzubremesen. Dadurch werden die Ionen von den Oberflächen der Elektroden und den durch die Ein- und Austrittsöffnung erzeugten Inhomogenitäten ferngehalten. Zum Auswerfen der Ionen aus der Falle wird im einfachsten Fall an einer Endkappe ein negativer Spannungspuls angelegt. Jedoch kommen bei modernen Geräten deutlich komplexere Techniken zum Einsatz, die eine bessere Empfindlichkeit und Ionenausbeuten garantieren [44]. An dieser Stelle sei auf den gepulsten Charakter der Ionenfallenmassenspektrometer hingewiesen, die dadurch schnelle zeitabhängige Messungen erschweren oder unmöglich machen. Moderne Ionenfallenmassenspektrometer verwenden einen *Automatic Gain Control* (AGC), um die Zeit, in der die Ionen in der Falle gehalten werden, optimal zu nutzen. Als obere Schranke kann hier entweder der Ionenstrom oder eine maximale Zeit in ms verwendet werden. Typischerweise schwanken die Zeiten im



**Abbildung 2.15.:** Schematischer Aufbau eines Ionenfallen-Massenspektrometers mit ESI. Die Ionenfalle und der Detektor befinden sich im Hochvakuum.[47]

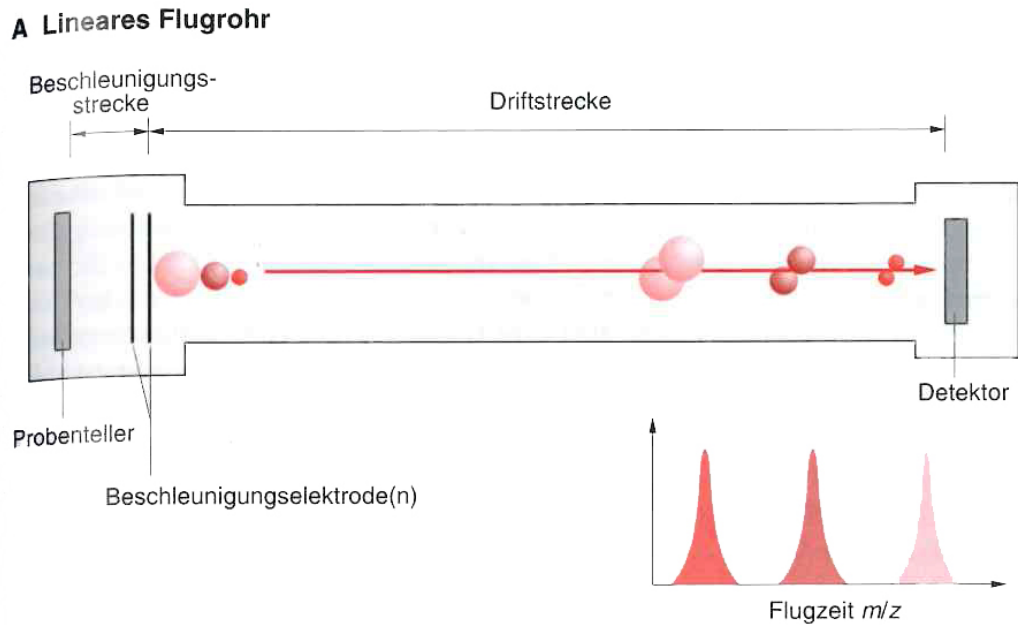
Bereich von unter 1 ms bis hin zu 50 ms. Dies hat zur Folge, dass für zeitkritische Kopplungen ein Triggersignal notwendig wird [48].

Nachdem die Ionen die Falle verlassen, werden diese mittels verschiedener Detektoren registriert. Zu den einfachsten Detektoren zählt eine becherförmige Elektrode, die auch als *Faraday Cup* bezeichnet wird. Dort geben die Ionen ihre Ladung ab, so dass über einen hochohmigen Widerstand eine Spannung gemessen werden kann. Häufiger wird jedoch ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) eingesetzt, bei welchem das Auftreffen von hochenergetischen Ionen Sekundärelektronen von der Oberfläche auslösen. Das Auslösen von Sekundärelektronen hängt dabei stark von der Elektronenaustrittsarbeit des Materials ab. Zusätzlich wird eine, dem SEV gegenüberliegende Elektrode, auf einem positiven Potential gehalten, um alle emittierten Elektronen in diese Richtung zu beschleunigen. Durch mehrstufige diskrete Dynodenstufen wird schließlich eine Elektronenlawine erzeugt, die wiederum einen elektrischen Strom generiert, so dass dieser mit einem empfindlichen Vorverstärker detektiert werden kann. Der ganze Prozess läuft dabei im Hochvakuum ab und der analoge Ionenstrom wird digitalisiert, bevor er von einem Computer verarbeitet werden kann.

### 2.4.2. Funktionsweise eines Flugzeitmassenspektrometers

Die Funktionsweise eines Flugzeitmassenspektrometers oder *time-of-flight mass spectrometer* (TOF-MS) ist verglichen mit den vorher beschriebenen Funktionsprinzipien deutlich einfacher. Die durch eine Ionenquelle quasi simultan erzeugten Ionen werden durch einen kurzen Beschleunigungsspannungspuls von einigen

kV beschleunigt. Danach fliegen die Ionen über eine Flugstrecke von 0,1 bis 4 Meter mit jeweils massenabhängigen Flugzeiten. Das Prinzip beruht dabei darauf, dass sich schwere Ionen bei gegebener Feldstärke langsamer beschleunigen lassen, als leichtere Ionen. Die elektrische Ladung eines Ions  $q$  mit der Masse  $m$  setzt



**Abbildung 2.16.:** Funktionsweise eines TOF-MS, bei dem die unterschiedlichen Flugzeiten der Ionen auf die Massen geschlossen werden kann.

sich aus ganzzahligen Vielfachen  $z$  der Elementarladung  $q$  zusammen.

$$q = e \cdot z \quad (2.45)$$

Das Ion bewegt sich durch ein Potential und nimmt somit Energie auf:

$$E_{\text{elektrisch}} = qU = ezU \quad (2.46)$$

Die potentielle Energie wird somit in kinetische Energie umgewandelt:

$$E_{\text{elektrisch}} = E_{\text{potentiell}} \quad (2.47)$$

$$ezU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.48)$$

Mit der Annahme, dass das Ion sich ursprünglich in Ruhe befand, kann die Geschwindigkeit  $v$  des Ions angegeben werden:

$$v = \frac{2ezU}{m} \quad (2.49)$$

Mit der bekannten Flugstrecke  $s$  wird nun die Zeit gestoppt und die Geschwindigkeit gemäß Formel 2.49 berechnet. Dadurch lässt sich folgender Ausdruck herleiten:

$$\frac{m}{z} = \frac{2eUt^2}{s^2} \quad (2.50)$$

Die Flugzeiten liegen in Bereichen von etwa 1 bis 100  $\mu\text{s}$ . Die Ionenmasse  $m$  ist dabei proportional zum Quadrat der Flugzeit  $t$  und abhängig von der Flugstrecke  $s$  und Beschleunigungsspannung  $U$ :

$$t = \frac{s}{\sqrt{2eU}} \cdot \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (2.51)$$

Das Verhältnis  $\frac{m}{z}$  entspricht hier nicht der Angabe auf der Abszisse eines Massenspektrums, sondern die Ionenmasse pro Anzahl Elektronenladungen.

Da die Flugzeit  $t$  sich aus der zeitlichen Differenz der Ionenbildung und der Detektion des Ionenstroms berechnet, werden gepulste Ionisierungstechniken eingesetzt. Je höher die Zeitauflösung, desto besser die Massenauflösung eines TOF-MS. Die Flugzeit kann durch eine längere Flugstrecke oder geringere Beschleunigungsspannung verlängert werden. Zu einem funktionierendem TOF-MS gehören noch elektrostatische Ionenlinsen und Ablenkplatten. Zusätzlich werden die Ionen vor Erreichen des Detektor nochmals mittels einer Hochspannung nachbeschleunigt. Heutzutage sind kommerzielle TOF-MS mit einer Massenauflösung von  $R = 3000$  verfügbar. Dabei berechnet sich hier die Auflösung  $R$  mittels der Impulslänge  $\Delta t$ , der Flugzeit  $t$  und der Flugstrecke  $L$ :

$$R = \frac{\bar{m}}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} = \frac{L}{2\Delta L} \quad (2.52)$$

Neben den hier vorgestellten Massenspektrometern existieren viele weitere Gerätetypen und Hybride, die neue Möglichkeiten und Vorteile bieten können. Ein Nebenaspekt ist die elektronische Datenverarbeitung moderner massenspektrometrischer Daten, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

### 2.4.3. Elektronische Datenverarbeitung in der Massenspektrometrie

Allgemein besteht jedes Messgerät aus mindestens einem Detektor und muss über eine Schnittstelle für die Datenausgabe verfügen. Die Anfänge der Massenspektrometrie beruhen auf den Entdeckungen verschiedener Wissenschaftler, wobei Thomson die erste Trennung nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $\frac{m}{z}$ )



gelang[49, 50]. Dabei wurden in einer Vakuumröhre Kathodenstrahlen bzw. Elektronenstrahlen durch elektromagnetischen Felder abgelenkt und mittels einer Fotoplatte detektiert. Somit konnte erstmals ein in die Röhre zugefügtes Gas qualitativ und quantitativ untersucht werden [50]. Moderne MS wandeln die detektierten Signale direkt in digitale Daten um. Zusätzlich werden weitere wichtige Daten wie die Spannungen an den Linsen, Temperaturen, Drücke mitgespeichert. Eine gesamte Messung besteht somit aus einer Vielzahl an Einzelspektren zum jeweiligen Zeitpunkt mit entsprechenden Parametern, die in einem Chromatogramm dargestellt werden können. Das Chromatogramm zeigt zum Beispiel für jede Retentionszeit<sup>16</sup> die Summe des Gesamtionenstroms, den sogenannten Gesamtionenstrom<sup>17</sup> oder eine extrahierte Massenspur<sup>18</sup>. Die Daten werden dann, je nach Hersteller, in unterschiedlichen Dateiformaten gespeichert. Hierbei lassen sich diese in freie und proprietäre Formate einteilen. Thermo-Fisher verwendet ausschließlich das eigene Dateiformat “RAW”, das sich ohne mitgelieferte Software nicht ohne Weiteres auslesen und analysieren lässt. Hierfür stehen jedoch zwei offizielle Programmbibliotheken wie “MSFileReader” und “RawFileReader” zur Verfügung. Mit Hilfe dieser Bibliotheken lassen sich die Dateien auch mit selbst entwickelter Software auslesen, um zum Beispiel Analysen oder Optimierung in Echtzeit vorzunehmen.

Der nächste Abschnitt befasst sich mit einer kurzen Einführung in die analytischen Trennmethode, die in dieser Arbeit verwendet und häufig mit der Massenspektrometrie gekoppelt werden.

## 2.5. Die Grundlagen analytischer Trennmethode

Neben der Probenvorbereitung und Detektion sind analytische Trennverfahren essentiell für die meisten Anwendungen. Dabei kann eine analytische Trennung sowohl als Vortrennung als auch als Detektion selbst verwendet werden. Grundsätzlich lassen sich die analytischen Trennmethode grob in die Gas- und Flüssigkeitschromatographie aufteilen. Häufig werden analytische Trennmethode wie die Gaschromatographie (GC)<sup>19</sup> und *Liquid Chromatographie* (LC) sowie die *High Pressure Liquid Chromatographie* (HPLC) mit der Massenspektrometrie gekoppelt. Diese Kopplungen werden in der Literatur häufig mit Abkürzungen wie GC-MS oder LC-MS bzw. HPLC-MS bezeichnet. Bei der üblichen GC-MS

---

<sup>16</sup>Retention Time (RT)

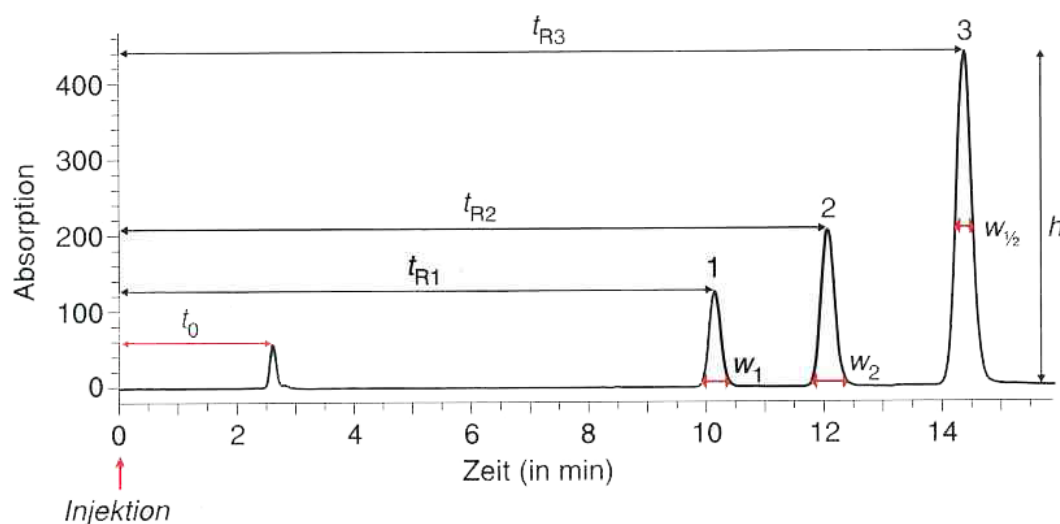
<sup>17</sup>Total Ion Chromatogram (TIC)

<sup>18</sup>Extracted Ion Chromatogram (XIC)

<sup>19</sup>vgl. Gaschromatograph (GC)

## 2. Physikalische Grundlagen

wird normalerweise keine Ionisierung unter Umgebungsbedingungen<sup>20</sup>, sondern Elektronenstoß-Ionisierung (EI) oder *Electron Capture Ionization* (ECI) bei Niederdruck eingesetzt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit die analytischen Trennverfahren, die Ionenquellen und die MS miteinander gekoppelt wurden, so dass eine Ionisierung bei Umgebungsbedingungen oder zumindest unter Normaldruck durchgeführt werden konnte. Die Abbildung 2.17



**Abbildung 2.17.:** Schematische Darstellung der Funktionsweise der Chromatographie. Unterschiedliche Retentionszeiten  $t_R$  repräsentieren unterschiedliche chemische Komponenten. Dabei können die  $t_R$  sowohl als Trennung als auch zur Identifizierung verwendet werden.[51]

beinhaltet eine schematische Darstellung eines Chromatogramms, anhand dessen die chromatographische Theorie erläutert werden kann. Bei der Chromatographie wechselwirkt eine gelöste Substanzmischung mit einer stationären und einer mobilen Phase. Dazu entsteht eine für den Analyten charakteristische *Retention Time* (RT)  $t_R$ . Die Zeit, die vergeht, bis eine Komponente mit der stationären Phase wechselwirkt, wird als Totzeit  $t_0$  bezeichnet. Bei der GC besteht die stationäre Phase aus einer Flüssigkeit oder einem Gel mit dem die Innenseite der Trennsäule beschichtet ist. Im Gegensatz dazu wird bei der LC ein Feststoff als stationäre Phase verwendet. Die Theorie und die Anwendung der Chromatographie ist ein extrem komplexes Thema der analytischen Chemie und soll in dieser Arbeit nur am Rande erwähnt werden. Dennoch zählen die unterschiedlichen chromatographischen Trennmethoden zu wichtigen Bestandteilen kompletter chemischer Analysen, wie sie später in Kapitel 5 durchgeführt werden.

<sup>20</sup>vgl. *Atmospheric Pressure Ionization* (API)

## 2.6. Der Laser in der Analytik

Laser sind aus Wissenschaft, Forschung, Industrie und Telekommunikation nicht mehr wegzudenken. Auch in dieser Arbeit nimmt der Laser als Technik für die orts aufgelöste Probenzufuhr einen wichtigen Stellenwert ein. Daher soll kurz auf die Geschichte und die physikalischen Grundlagen eingegangen werden, um die Grundlagen für die Experimente in Kapitel 6 zu schaffen.

### 2.6.1. Geschichte des Laser

Bereits 1917 beschreibt Albert Einstein die stimulierte Emission als Umkehrung zur Absorption theoretisch [52], während der experimentelle Beweis durch Rudolf Ladenburg einige Jahr später erfolgte [53]. Dadurch wurden die Überlegungen angestoßen, ob der Effekt für eine Verstärkung eines Lichtfeldes geeignet sei. Für die theoretische Betrachtung müssen jedoch grundlegende quantenmechanische Effekte betrachtet werden. Aus dem Franck-Hertz-Versuch zwischen 1911 bis 1914 ging die Erkenntnis der Energiequantelung hervor [54]. Somit wurde die Existenz von diskreten Energieniveaus von Atomen bewiesen und die Entdeckung 1925 mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichnet. Die wichtigste physikalische Voraussetzung ist die Lichtverstärkung durch stimulierte Emission, für die eine Besetzungsinversion notwendig ist. Dies bedeutet, dass sich mehr Teilchen in einem energetisch höherem Niveau  $E_2$ , als in einem energetisch niedrigeren Niveau  $E_1$  befinden müssen. Eine Besetzungsinversion für ein Zwei-Niveau-System ist im Experiment jedoch unmöglich zu realisieren, da das Energiepumpen schneller als der energetische Übergang von höheren in den niedrigen Zustand ablaufen muss. Daher wurde zunächst ein Drei-Niveau-System in Betracht gezogen. Die erste Ausführung wurde als *Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Maser) realisiert. Durch die Verringerung der Wellenlänge der Anregungsstrahlung, konnte schließlich ein Drei-Niveau-System konzipiert und gebaut werden. Somit gilt der von Theodore Maiman entwickelte Rubin-Festkörper-Laser als erster funktionierender Laser der Welt [55]. Das Akronym *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Laser) bedeutet übersetzt "Lichtverstärkung durch stimulierte Strahlungsemission". Später folgten Gaslaser und Farbstofflaser. Die fortgeschrittene Entwicklung auf dem Bereich der Halbleitertechnik ermöglichte schließlich den Bau von Halbleiter-Diodenlasern, die eine große Rolle in der Analytik spielen.

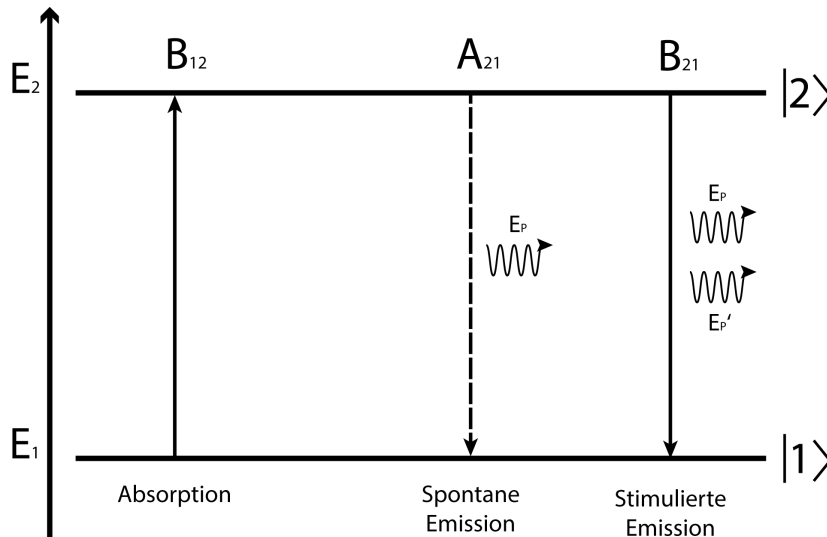
### 2.6.2. Die Physik des Lasers

Die Grundlagen des Lasers beruhen auf der Absorption und der induzierten Emission von Photonen. Durch Wechselwirkung von Photonen und Materie kann es zur Absorption kommen. Dabei werden Energieniveaus aus dem Grundzustand  $|1\rangle$  in einen höheren Zustand  $|2\rangle$  um die Energie  $\Delta E$  angeregt. Die Energie der Photonen  $E_p$  ist hierbei durch ihre Frequenz  $\nu$  und das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  gegeben:

$$E_p = h \cdot \nu \quad (2.53)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (2.54)$$

Der inverse Prozess wird als Emission bezeichnet und ist durch den Übergang von einem energetisch höheren in einen energetisch niedrigeren Zustand gekennzeichnet. Es muss jedoch zwischen zwei unterschiedlichen Formen der Emission unterschieden werden: der spontanen und der induzierten Emission. Die spontane Emission tritt ohne äußere Anregung nach einer gewissen Zeit ein. Dabei wird die Energiedifferenz  $\Delta E$  als Photon mit der Energie  $E_p$  emittiert. Im Gegensatz dazu basiert die stimulierte Emission auf einem einfallendem Photon mit der passenden Energie, die genau der Energiedifferenz  $\Delta E$  der beiden Zustände entspricht. In diesem Fall wird ein weiteres Photon  $E'_p$  emittiert, das dem einfallendem Photon in Bewegungsrichtung und Energie entspricht. Für die Berechnung der



**Abbildung 2.18.:** Einsteinkoeffizienten für Absorption  $B_{12}$ , spontane  $A_{21}$  und induzierte Emission  $B_{21}$  anhand eines Zwei-Niveau-Systems.

energetischen Übergänge werden die Einsteinkoeffizienten genutzt. Für eine anschauliche Definition werden die unterschiedlichen Übergangsarten anhand eines

vereinfachtem Zwei-Niveau-Systems in Abbildung 2.18 dargestellt: Die resonante Absorption wird durch  $B_{12}$ , die spontane Emission durch  $A_{21}$  und die stimulierte (induzierte) Emission durch  $B_{21}$  beschrieben. Ob die stimulierte Emission oder Absorption dominiert wird durch die Besetzung der Zustände beeinflusst. Somit ist im thermischen Gleichgewicht die stimulierte Emission zu vernachlässigen, da hier die spontane Emission überwiegt. Dabei bietet die Boltzmann-Verteilung eine Möglichkeit, das Verhältnis der Übergangsmöglichkeiten für die Emission mathematisch zu beschreiben [56]. Hierfür werden die Teilchendichten im jeweiligem Zustand  $N_{1,2}$ , die statistischen Gewichte  $g_{1,2}$  und die Boltzmann-Konstante  $K_B$  verwendet:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{\frac{E_2 - E_1}{K_B T}} \quad (2.55)$$

Die für einen Laser notwendige Besetzungsinversion kann also nicht im thermischen Gleichgewicht erzeugt werden. Betrachtet man nun den einfachsten Fall eines Zwei-Niveau-System, lässt sich die Besetzungsinversion wie folgt ausdrücken:

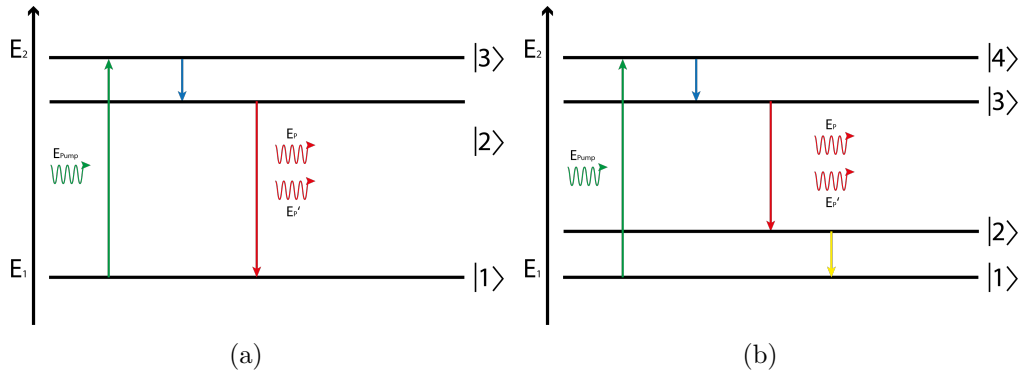
$$\hat{n} |2\rangle \gg \hat{n} |1\rangle \quad (2.56)$$

$$\frac{N_2}{N_1} > \frac{g_2}{g_1} \quad (2.57)$$

Eine Abweichung vom lokalen thermischen Gleichgewicht setzt ein stetiges Energiepumpen für die Aufrechterhaltung der Besetzungsinversion voraus. Wird die Energiepumpe abgeschaltet, wird die Besetzungsinversion über Emission und Stöße von Atomen und Molekülen entvölkert, bis das thermische Gleichgewicht wiederhergestellt ist. Typische Energiepumpen sind optische Pumpen wie Blitzlampen und andere Laser oder basieren auf Stöße in Gasentladungen. Da für eine Besetzungsinversion ein Zwei-Niveau-System nicht ausreichend ist, basieren Laser auf Drei-Niveau- oder Vier-Niveau-System, wie sie in Abbildung 2.19 illustriert sind. Die Strahlungslosenübergänge ermöglichen die Erzeugung einer Besetzungsinversion. Neben den physikalischen Grundlagen, werden unterschiedliche Bestandteile benötigt, um einen Laser zu realisieren. Ein Laser basiert dabei auf drei grundlegenden Bestandteilen: Dem verstärkenden Medium, dem Resonator und der Energiepumpe. Für die Besetzungsinversion wird in das aktive Medium Energie eingekoppelt. Dabei wird im Resonator die Energie als elektromagnetische Welle zwischen zwei Spiegeln in den Resonatormoden gespeichert. Hierfür ist es notwendig, die Resonanzbedingung zu erfüllen, die von der Resonatorlänge  $l$ , der Anzahl der Schwingungsbäuche des elektrischen Feldes  $n$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  abhängt:

$$\nu = \frac{nc}{2L} \quad (2.58)$$

Die konstruktive Interferenz an den Spiegeln mit einer sehr hohen Reflexivität ermöglicht dem Licht im Resonator das aktive Medium wiederholt zu durchlaufen



**Abbildung 2.19.:** Schematische Darstellung von (a) einem Drei-Niveau-System und (b) einem Vier-Niveau-System. Die strahlungslosen Übergänge (blau, gelb) laufen schneller ab, als das Emittieren von Photonen (rot).

bis eine Besetzungsinversion erreicht wird. Zusätzlich muss die Güte  $Q$ , also das Verhältnis der gespeicherten und der ausgekoppelten Strahlung aus dem Resonator, folgender Bedingung genügen:

$$Q \ll 1 \tag{2.59}$$

Bei genügend Durchläufen durch das aktive Medium wird ausreichend induzierte Emission erzeugt. Die Intensität der elektromagnetischen Welle in  $z$ -Richtung  $I(\omega, z)$  mit ihrer Strahlungsdichte  $\rho(\omega)$ , der Frequenz  $\omega$  und den Besetzungsdichten  $N_{1,2}$  der beiden Energieniveaus  $E_{1,2}$  ist wie folgt definiert [57]:

$$I(\omega, z) = I_0 \cdot e^{-\left[N_1 - \left(\frac{g_1}{g_2}\right)N_2\right]\rho(\omega)z} \tag{2.60}$$

Eine Verstärkung der elektromagnetische Welle ist nur möglich, wenn der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  negativ wird. Dabei können Verluste mit der Rate  $\gamma$  auftreten, die durch Absorption, Streuung und Beugung an den Resonatorspiegeln bedingt sind. In Gleichung 2.60 können diese Verluste durch einen zusätzlichen Faktor  $e^{-\gamma}$  korrigiert werden. Daraus folgt, dass die Verstärkung eintritt und die Laserschwelle erreicht wird, wenn der Term  $\alpha + \gamma$  negativ wird [57].

### 2.6.3. Laserinduzierte Desorption

Die Ionisierung von Probenmolekülen erfolgt in der Gasphase, so dass feste oder flüssige Proben verdampft werden müssen. Dies kann durch unterschiedliche Methoden durchgeführt werden, wie zum Beispiel mittels eines thermisch-pneumatischer

Verdampfers (*thermo spray*), Ultraschallverneblers oder sogar durch ein Elektrospray<sup>21</sup>. Dabei können unter bestimmten Umständen bereits eine gewisse Anzahl von Ionen gebildet werden. Einige Ionenquellen bei Atmosphärendruck eignen sich hervorragend für sowohl die Desorption als auch die Ionisierung (engl., *desorption/ionization*). Ein gutes Beispiel stellt das *Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow* (FAPA) dar, das auf einer DC-Entladung unter Atmosphärendruck basiert und mittels hoher Gastemperaturen für die *desorption/ionization* geeignet ist [58, 59]. Im Gegensatz dazu ist die Desorption beim DBDI wegen der geringen Gastemperatur nicht effizient. Weiterhin ist zu beachten, dass die Kombination aus Desorption und Ionisierung eine gegenseitige Wechselwirkung erzeugt, die nicht hinreichend verstanden ist. Daher ist es sinnvoll, die beiden Effekte für eine detaillierte Studie voneinander zu trennen. Deshalb wird in dieser Arbeit die Laserdesorption verwendet, um Proben in die Gasphase zu bringen. Im vorherigen Kapitel wurden bereits die Grundlagen des Laser erklärt. Basierend auf diesem Wissen, soll nun die laserinduzierte Desorption eingeführt werden. Die Theorie aus beiden Abschnitten bilden die Basis für das Kapitel 6.

Physikalisch betrachtet kommt es bei der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit einer Oberfläche zu elastischer und inelastischer Streuung. Im Fall der inelastischen Streuung wird dabei kinetische Energie an die Oberfläche übertragen, die abhängig von der Energie zur Anregung von Phononen oder elektronischer Anregung führen kann. Ab einem kritischer Energieverlust  $\Delta E_{\text{Kritisch}}$  des einfallenden Teilchens kann dieses die auftretenden Bindungskräfte der Oberfläche nicht mehr überwinden. Das Verweilen auf der Oberfläche wird schließlich als Adsorption bezeichnet, während die Desorption die Umkehrung dieses Prozesses bedeutet. Bei der Desorption werden Atome oder Moleküle von einer Oberfläche abgelöst. Hierfür ist mindestens die Bindungsenergie notwendig, um die Atome oder Moleküle zu desorbieren. Mathematisch lässt sich die Wahrscheinlichkeit  $W_{\text{Desorption}}$  pro Sekunde, ein adsorbiertes Teilchen mit dem Bindungspotential  $E$ , der Schwingungsfrequenz  $\nu$  und der Boltzmann-Konstante  $K_B$  von einer Oberfläche zu desorbieren wie folgt ausdrücken:

$$W_{\text{Desorption}} = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E}{K_B T}} \quad (2.61)$$

Neben weiteren Parametern hat die Temperatur  $T$  einen Einfluss auf die Verweildauer  $\tau_a$ , die in der Desorptionsrate  $R_{\text{Desorption}}$  zu finden ist. Weiterhin hängt die Desorptionsrate von der Anzahl der Adsorbattteilchen pro Fläche  $n_a$  und ihrer mittleren Verweildauer  $\tau_a$  ab [60, 61]:

$$\tau_r = (W_{\text{Desorption}})^{-1} = \frac{1}{\nu_0} \cdot \frac{E}{K_B T} \quad (2.62)$$

<sup>21</sup>vgl. *Electrospray Ionization* (ESI)

Damit lässt sich nun die Desorptionsrate beschreiben:

$$R_{\text{Desorption}} = \frac{n_a}{\tau_a} \quad (2.63)$$

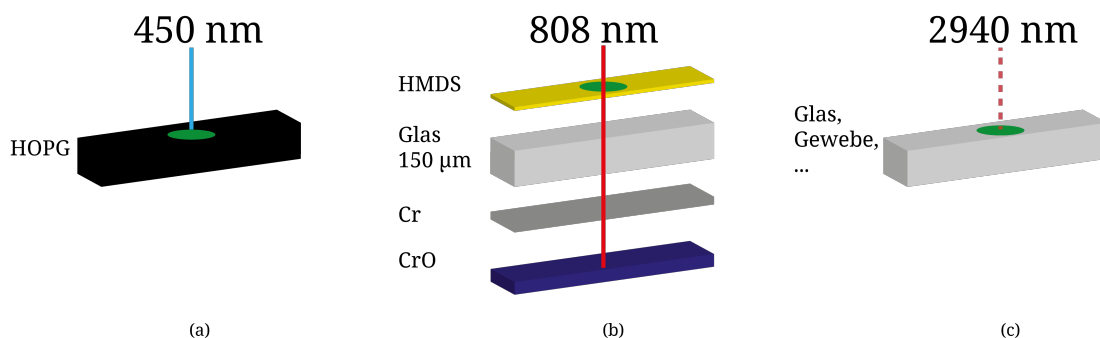
Da nach Gleichung 2.62 die Verweildauer  $\tau_a$  auf einer Oberfläche temperaturabhängig ist, ist das Einbringen von thermischer Energie für die Desorption notwendig. Diese Abhängigkeit wird auch für den Transport von Molekülen in einem Trägergas verwendet, um die Adsorptionsraten gering zu halten. Da sich die Desorption und Ablation auf den ersten Blick sehr ähnlich zu sein scheinen, soll an dieser Stelle die Desorption als Abgrenzung zur Ablation definiert werden. Beide Begriffe beschreiben zwar das laserinduzierte Ablösen von Partikeln von einer Oberfläche unterscheiden sich jedoch in ihrer Wirkung auf der Oberfläche. Während die Ablation einen massiven Anteil der Oberfläche erodiert, ist der Anteil bei der Desorption vernachlässigbar [62]. Zwischen diesen beiden Extrema liegen möglicherweise Mischformen vor und es lassen sich nicht beide Prozesse ohne großen Aufwand klar trennen.

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitel beschrieben, kann es bei Wechselwirkungen von Photonen mit einer Oberfläche zu Absorption kommen. Dabei spielt die Wellenlänge des Lasers  $\lambda$  eine große Rolle. Bei einer resonanten Anregung durch Photonen kann die Energie zum Beispiel als Wärme zur Desorption führen. Dabei ermöglicht ein Laser sowohl eine monochromatische Anregung, als auch eine definierte Ortsauflösung. Im Gegensatz zu Atomabsorptionsspektrometrie müssen bei der Desorption von Molekülen nicht die schmalbandigen atomaren Energieniveaus betrachtet werden, sondern ein Absorptionsintervall. Dieses Intervall wird als Absorptionsbande bezeichnet und entsteht durch die Kopplung von elektrischer Schwingungs- und Rotations-Anregung der Moleküle. Um einen Analyten zu desorbieren, muss zunächst die dazu nötige Energie einkoppelt werden. Dazu müssen zwei Fälle unterschieden werden: Sind die Absorptionsbanden bekannt, kann passende Strahlung mit der resonanten Wellenlänge eingesetzt werden. Kann die Wellenlänge nicht verändert werden, kann auch die Wahl der Matrix verändert werden, um die gegebene Wellenlänge zu nutzen. Dabei kann die Wahl der Wellenlänge des Lasers kritisch sein. Für organische Substanzen sollten Wellenlängen im ultravioletten<sup>22</sup> vermieden werden, da große Energien oder Leistungen diese organische Analyten verändern oder zerstören können [63]. Es gibt ein großes Spektrum an verwendbaren Wellenlängen. Dabei liegt in dieser Arbeit der Hauptaugenmerk auf Wellenlängen bei 445 - 450 nm. Die jeweilige Möglichkeit, die Analyten zu desorbieren unterscheidet sich dabei grundlegend, wie es in Abbildung 2.20 dargestellt ist. Eine direkte Anregung des Analyten ist mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{Er:YAG}} = 2940$  nm möglich, da dies dem Maximum der OH-Banden entspricht. Die Art der Desorption wird

---

<sup>22</sup>Ultraviolett (UV)





**Abbildung 2.20.:** Experimentelle Aufbauten für die Laserdesorption: (a) 445-450 nm auf HOPG Oberfläche, (b) 808 nm auf Glasplatte mit hydrophoben HMDS Beschichtung auf der Vorderseite und Chromoxidbeschichtung auf der Rückseite, (c) 2940 nm für die direkte Anregung von OH-Banden.

häufig eingesetzt und mit der Nachionisierung mittels ESI oder plasmabasierter Ionisierungquelle gekoppelt.[64, 61] Ein Nachteil ist hier die Größe und der Preis des Festkörperlaser. Daher gibt es verschiedene alternative Ansätze, um zum Beispiel Laserdioden im *Visible Spectrum Spectrum* (VIS) einzusetzen. Bei den Wellenlängen im VIS und nahem Infrarot wird die Absorption des Laserlichts mittels einer schwarzen Oberflächen verwendet. Diese Art der Desorption findet man häufig unter dem Begriff *surface-assisted laser desorption/ionization* (SALDI) zusammengefasst, wobei hierbei erneut nicht zwischen Desorption und Ionisierung getrennt wird [65, 66, 67, 68]. Typischerweise werden gepulste Laser mit einer Wellenlänge  $\lambda = 337 \text{ nm}$  mit Pulsen im ns-Bereich verwendet. Im Gegensatz dazu werden in dieser Arbeit Dauerstrich-Laserdioden<sup>23</sup> verwendet. Trotzdem bleibt die Verwendung verschiedener Oberfläche zur Unterstützung der Desorption ein interessantes Werkzeug. Ein einfaches Beispiel für stark absorbierende Oberflächen bildet Glas, das mittels Chrom eine Chromoxid-Schicht bildet oder Kohlenstoff, der in einer speziellen Form angeordnet wird und als HOPG<sup>24</sup> bezeichnet wird. Bei der entsprechenden Wahl der Wellenlänge können auch natürliche oder zusätzliche chemische Matrices verwendet werden. Durch die Kombination von Strukturen, Beschichtungen und Zusatzstoffen in den Lösungsmitteln lassen sich typische Oberflächeneffekte, wie der Kaffeeing-Effekt [69, 70] manipulieren. Ebenfalls kann durch das Hydrophobisieren einer Oberfläche, zum Beispiel mittels HMDS<sup>25</sup>-Beschichtung, der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Oberfläche vergrößert werden, so dass Proben auf kleineren Flächen getrocknet werden können. Die Desorption erfolgt hierbei indirekt, da in die Oberfläche mittels Absorption Energie eingekoppelt werden kann. Da nach Gleichung 2.62

<sup>23</sup>engl., *continuous wave* (cw)

<sup>24</sup>engl., *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*

<sup>25</sup>Hexamethyldisilazan

## 2. Physikalische Grundlagen

---

die Desorption temperaturabhängig ist, kann somit eine thermische Desorption induziert werden. Im Gegensatz zu einer indirekten thermischen Desorption kann auch eine direkte Anregung erfolgen. Dies ist beispielsweise mit einem gepulstem Er:YAG-Laser<sup>26</sup> möglich, der bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 2940$  nm dem Absorptionsmaximum von Wasser entspricht. Durch die Anregung von OH-Banden kann somit effektiv und direkt die Energie in die Proben eingekoppelt werden.

---

<sup>26</sup>Bei dem aktivem Medium handelt es sich um Erbium dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat.

# Teil I.



### 3. DBDI-MS für die Detektion von Perfluorcarbonen

Bei Perfluorcarbonen (PFC) handelt es sich um Kohlenwasserstoffe, deren Wasserstoffatome vollständig durch Fluor substituiert sind. Besonders die Perfluorierten Tenside, zu denen die perfluorierten Carbonsäuren gehören, sind häufig Gegenstand wissenschaftlicher und journalistischer Beiträge.<sup>1</sup> Dabei sind Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonat (PFOS) für die unmögliche biologische Abbaubarkeit, die Anreicherung in Pflanzen sowie menschlichem Gewebe und letztlich eine mögliche Ursache für Krebserkrankung ein häufig diskutiertes Thema. Obwohl allgemein vor PFC und speziell vor den Perfluorierten Carbonsäuren in der Stockholm Convention on *Persistent Organic Pollutants* (POPs) gewarnt werden, sind die Substanzen wie Perfluorooctan, Perfluornonan, Perfluorhexan und Perfluorheptan nicht aufgeführt.<sup>2</sup> Diese speziellen PFC bestehen nur aus Kohlenstoff-Fluor und Kohlenstoff-Kohlenstoff und nicht etwa aus Kohlenstoff-Wasserstoff Verbindungen. Eine Auswahl an unterschiedlichen PFC findet sich in Tabelle 3.1, während sich die chemischen Strukturen in Abbildung 3.1 befinden. Die Perfluorierten Carbonsäuren werden mit *Electrospray Ionization* (ESI) basierten Methoden gemessen, während diese Technik für die zuvor genannten Substanzen keine Signale liefern. Aus Veröffentlichungen ist bekannt, dass möglicherweise eine toxische Wirkung dieser Substanzen auf die Umwelt und Menschen bestehen könnte. Weiterhin liegt der Verdacht nahe, dass das Fehlen einer analytischer Methode das Untersuchen und Erforschen dieser Stoffe behindert. Im Kapitel 3.1 wird der Einsatz von *Dielectric Barrier Discharge Ionization Mass Spectrometry* (DBDI-MS) und *Gas-Chromatography Dielectric Barrier Discharge Ionization Mass Spectrometry* (GC-DBDI-MS) für die Detektion von PFC vorgestellt und untersucht, die eine Möglichkeit darstellt das Spektrum an messbaren PFC zu vergrößern.

---

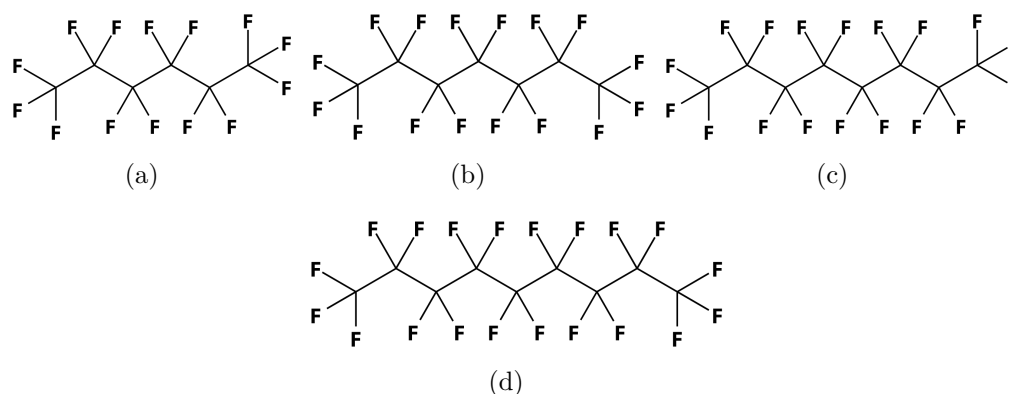
<sup>1</sup><https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-reach/stoffgruppen/per-polyfluorierte-chemikalien-pfc>

<sup>2</sup><http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx>

### 3. DBDI-MS für die Detektion von Perfluorcarbonen

Substanz	Bezeichnung	Formel	Masse [g/mol]
Perfluorhexan	PFHex	$C_6F_{14}$	338,04
Perfluorheptan	PFHep	$C_7F_{16}$	388,05
Perfluoroctan	PFO	$C_8F_{18}$	438,06
Perfluornonan	PFN	$C_9F_{20}$	488,07
Perfluoro(methylcyclohexane)	PFMCH	$C_6F_{11}CF_3$	350,05
Perfluoro-2-methyl-2-pentene	PFMP	$C_2F_5CF=C(CF_3)_2$	488,07
Perfluoroctansäure	PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	414,07
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	$C_8HF_{17}O_3S$	500,13

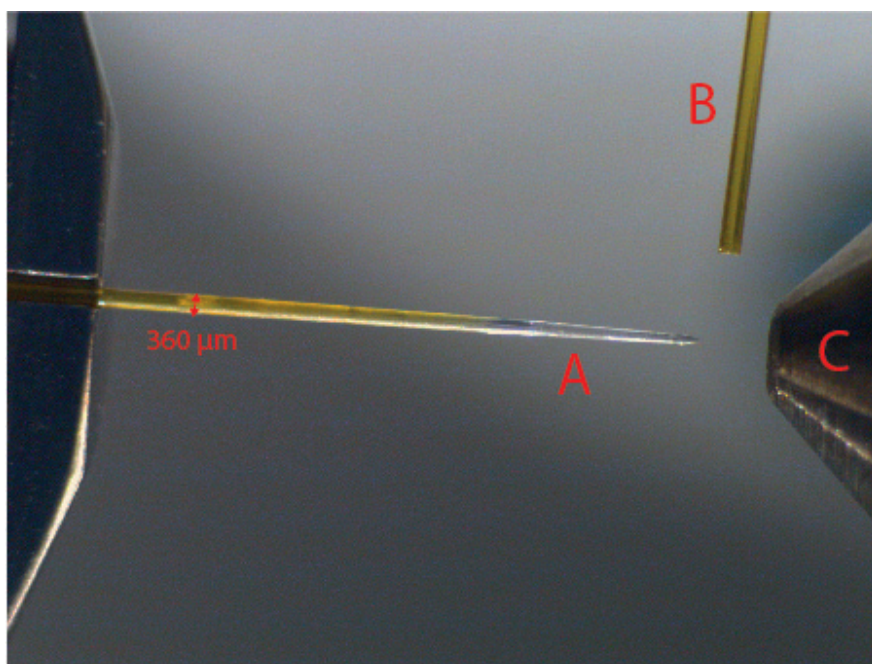
**Tabelle 3.1.:** Auswahl an Perfluorierten Substanzen mit abgekürzten Bezeichnungen, chemischen Formeln und Molekülmassen.[30]



**Abbildung 3.1.:** Chemische Strukturen der PFC aus Tabelle 3.1: (a) Perfluorhexan; (b) Perfluorheptan; (c) Perfluoroctan; (d) Perfluornonan

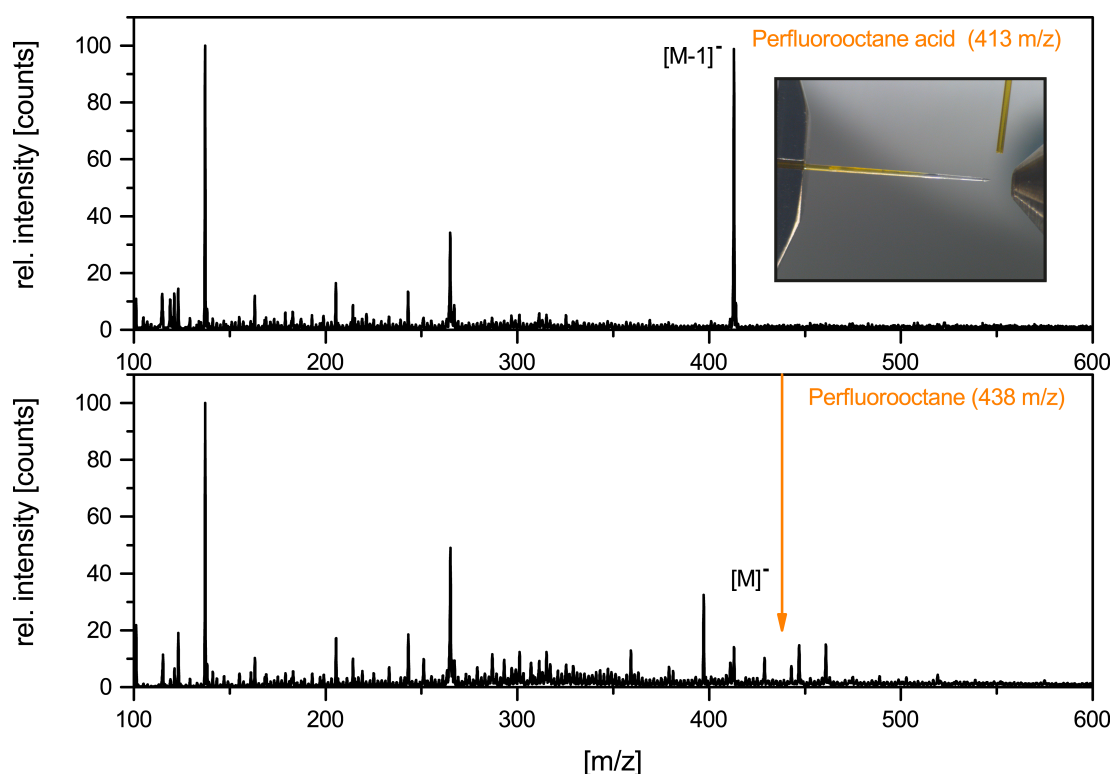
## 3.1. ESI-MS Vergleichsmessungen der PFC

Da sich für die Detektion Perfluorierter Carbonsäuren die *Electrospray Ionization Mass Spectrometry* (ESI-MS) etabliert hat [71], wird zuerst überprüft, ob die Methode auch für die bisher vernachlässigten PFC anwendbar ist. Da üblicherweise die Analyten bei ESI-MS in der Flüssigkeit gelöst vorliegen, jedoch für die weiteren Messungen der Analyt in der Gasphase zugeführt wird, wird der Analyt auch hier per *head-space* hinzugegeben. Dafür wird ein ESI mit einer Lösung aus 50:50 destilliertem Wasser ( $H_2O$ ) und Methanol ( $CH_4O$ ) sowie 1% Essigsäure ( $C_2H_4O_2$ ) vorbereitet. Die PFC können mittels *head-space* eingetragen werden, da sie einen relativ hohen Dampfdruck aufweisen. Dabei wird 10 mL/min  $N_2$  als Transportgas verwendet. Durch die ESI wird ein *taylor conus* gebildet, in dem das Lösungsmittel verdunstet und sich Ladungen auf der Oberfläche der Tröpfchen befinden. Durch die abstoßenden Kräfte der gleichen



**Abbildung 3.2.:** ESI-MS Experiment: Electrospray-Emitter (A) mit externen Analyt-zufuhr über *head-space* (B) aus einer *fused silica* Kapillare (id: 20 µm, od: 360 µm) vor dem Einlass des Massenspektrometers (C).

Ladungen (Coulomb-Explosionen) werden somit einzelne Ladungen gebildet, die nun mit den Analytmolekülen ein Molekülion bilden. Schließlich können diese mittels MS detektiert werden [38, 51]. Im oberen Teil von Abbildung 3.3 ist das ESI-MS Spektrum von Perfluorooctansäure (PFOA) gezeigt. Im negativen Modus ist PFOA im Massenspektrum als  $[M-1]^- = m/z 413$  zu finden. Im unteren Teil von Abbildung 3.3 ist das Massenspektrum für Perfluorooctan (PFO) gezeigt. Hier wurden weder die zu erwartenden  $[M-1]^- = m/z 437$ , noch  $[M]^- = m/z 438$  detektiert. Da die Detektion von PFOA mittels ESI-MS funktioniert, jedoch keine Resultate für PFO liefert, ist davon auszugehen, dass diese Substanzen nicht per ESI ionisiert werden können. Daher soll nun anstelle der ESI die plasmabasierte DBDI verwendet werden.

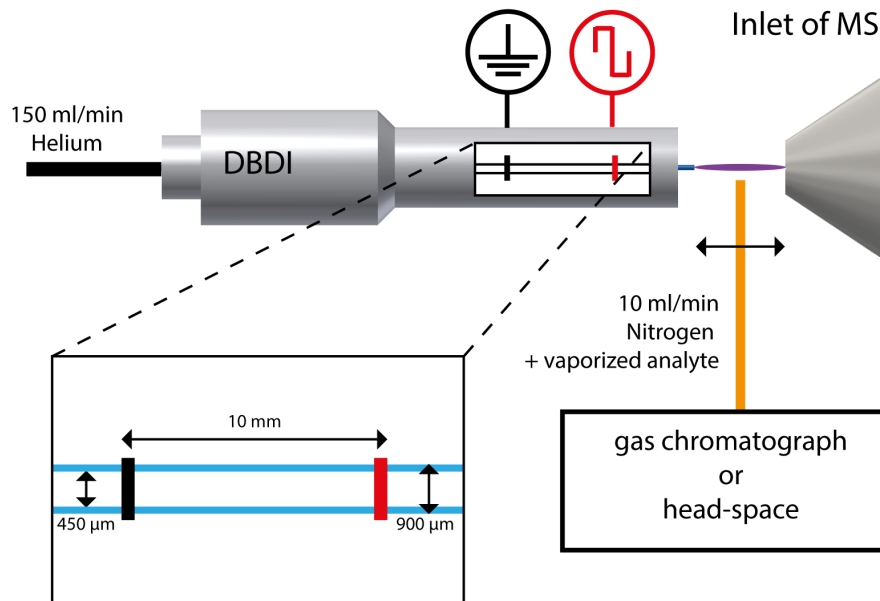


**Abbildung 3.3.:** ESI-MS Spektrum von Perfluorooctansäure (PFOA; 5,74  $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) und Perfluorooctan (PFO; 4,16  $\mu\text{L}/\text{mL}$ ). Während PFOA messbar ist, konnte PFO mittels ESI-MS nicht detektiert werden.

## 3.2. DBDI-MS Messungen der PFC

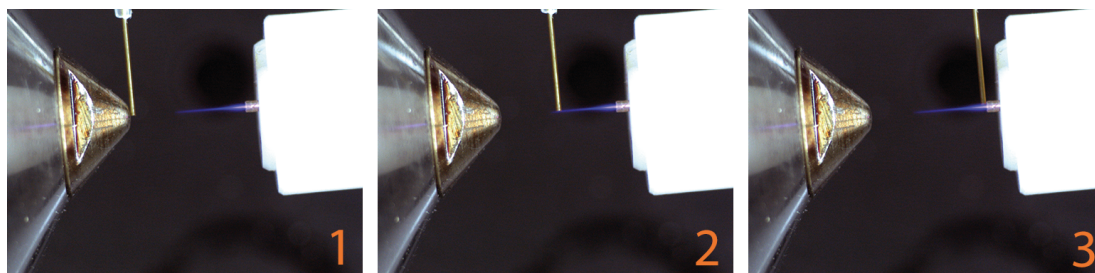
Seit nunmehr 10 Jahren werden DBDI-MS und ähnliche Methoden in der Analytik eingesetzt, wobei das Hauptaugenmerk auf die Erzeugung von protonierten, deprotonierten und direkt ionisierten Molekülen liegt [33, 72, 73]. Der experimentelle Aufbau aus Abbildung 3.2 wird verändert und das ESI durch ein DBDI ersetzt. Wahlweise kann der Analyt über *head-space* oder eine GC zugeführt werden. Ein typischer Aufbau für ein DBDI-MS Experiment ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Die zuvor durchgeführte Messung mittels ESI zeigt, dass sich einige PFC nicht durch diese Technik ionisieren lassen. Zuerst wurde daher versucht die Perfluorierten Substanzen im positiven Modus mit DBDI-MS zu messen, wobei jedoch keine Molekülonen detektiert werden konnten. Ähnlich wie bei der vorherigen Messung wurden weitere Untersuchungen der PFC im negativen Modus des MS durchgeführt. Dabei konnten dann zum ersten Mal Ionen von PFO durch ein DBDI ionisiert und gemessen werden. Eine Zeichnung des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Dabei befindet sich das DBDI vor der Einlasskapillare des Massenspektrometers bei Atmosphärenbe-





**Abbildung 3.4.:** Schematischer Aufbau eines typischen DBDI-MS Experiments mit *head-space* oder GC [30].

dingung in Umgebungsluft. Der Analyt wird wahlweise über *head-space* or eine GC direkt in den Plasmajet eingekoppelt. Der Unterdruck und das elektrische Feld des MS ziehen die geladenen Molekülonen und die ungeladenen Moleküle durch die geheizte Transferkapillare in das MS. Die Kapillare für die Probenzufuhr kann mittels eines x-y-z-Verschiebeeinheit frei bewegt werden, um den Einfluss der ortsabhängigen Einkopplung zu untersuchen. Dabei wurde zuerst die Kapillare, aus der der verdampfte Analyt mittels Stickstoff mit einem Fluss von 10 mL/min transportiert wird, am Einlass des MS platziert. In Abbildung 3.6 ist das zugehörige Massenspektrum ganz oben gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich bei  $m/z$  435 ein Peak befindet. Die molare Masse von Perfluorooctan beträgt 438,06 g/mol. Die Variation der Position der Einkopplung des Analyten in das Plasma zeigt eine Ortsabhängigkeit. Wird die Kapillare in Richtung der Entladungskapillare bewegt, steigt das Signal bei  $m/z$  435 markant an, das in den beiden nächsten Bildern gezeigt wird. Die beste Intensität wird erreicht, wenn die Kapillare am Ende der Entladungskapillare platziert wird. Je nach Flussrate der Helium DBDI (25 - 500 mL/min) und des Transportgases (25 mL/min) lässt sich jedoch eine starke Wechselwirkung erkennen, die später mittels numerischer Strömungsmechanik untersucht werden wird.

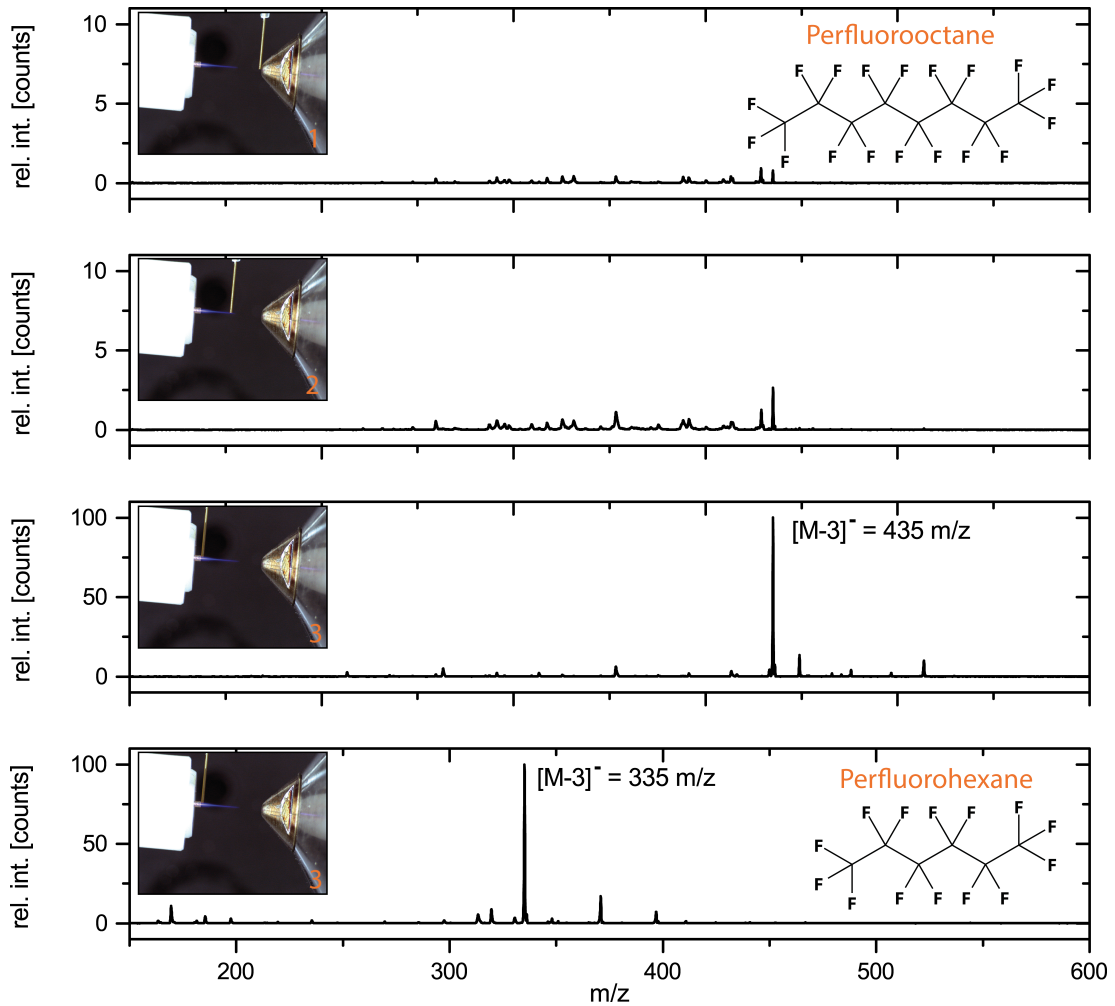


**Abbildung 3.5.:** Für die DBDI-MS Messungen wurden drei unterschiedliche Positionen für die Analyteinkopplung verwendet. Position 1: Kapillare nah am Einlass zum MS; Position 2: Kapillare auf halber Strecke zwischen Einlass zum MS und Entladungskapillare; Position 3: Kapillare nah an Entladungskapillare und Plasmajet.[30]

Bei den Messungen ließen sich drei wichtige Positionen feststellen, die auf den Fotos in Abbildung 3.5 gezeigt sind. Die drei Positionen wurden durch das Bewegen der Kapillare für die Analyteinkopplung bei festen Abständen, Spannungen und Gasflüssen mit Hilfe des Massenspektrums ermittelt. Die Positionen lassen sich wie folgt beschreiben:

- Position 1: Kapillare nah an Einlass zum MS.
- Position 2: Kapillare auf halber Strecke zwischen Einlass zum MS und Entladungskapillare.
- Position 3: Kapillare nah an Entladungskapillare und Plasmajet.

Für die nachfolgenden Messungen ist es wichtig die Position der Kapillare zu kennen, da sie einen großen Einfluss auf die resultierenden Massenspektren hat. Daher werden in Abbildung 3.6 die Messungen positionsabhängig dargestellt und mit den entsprechenden Fotos der Anordnung und Nummern gekennzeichnet. Dabei wird für die Substanzen Perfluorhexan, Perfluorheptan und Perfluorononan ein äquivalentes ortsabhängiges Verhalten registriert. In Abbildung 3.6 wird exemplarisch anhand der Messung von PFO gezeigt, dass das resultierende Massenspektrum abhängig vom Ort der Analytzufuhr ist. Im obersten Spektrum, bei dem sich die Kapillare direkt vor dem Einlass des MS befindet, ist ein Peak mit geringer Intensität messbar (Position 1). Bewegt man die Kapillare vom Einlass des MS in Richtung des Plasmajets (Position 2) steigt die Intensität an und erreicht ihr Maximum, wenn sich die Kapillare direkt im Bereich der Entladungskapillare und Plasmajet befindet (Position 3). Dieses Verhalten ist für die ersten vier PFC aus Tabelle 3.1 identisch. Allgemein auffallend ist hier, dass in allen Fällen nicht die zu erwartenden Spezies  $[M-1]^-$  oder  $[M]^-$  auftreten, sondern jeweils  $[M-3]^-$ . Da die Messungen mit einer LCQ Deca XP aufgenommen wurden, ist die Genauigkeit nicht ausreichend, um die Auftretenden  $m/z$  mit simulierten  $m/z$  zu



**Abbildung 3.6.:** Positionsabhängigkeit der Probenzufuhr am Beispiel von Perfluorooctan (PFO) und als Vergleich von Perfluorhexan (PFHex). Die Bilder neben den Spektren zeigen die wichtigsten Positionen der Probenzufuhr.

vergleichen. Jedoch kann die Spezies anhand einer einfache Überlegung am Beispiel von Perfluorooctan bestimmt werden, indem zuerst die Masse des Moleküls  $m_{\text{PFO}}$  berechnet wird [74]:

$$m_{\text{PFO}} = 8 \cdot C + 18 \cdot F = 438,052 \text{ u} \quad (3.1)$$

Da sich die Perfluorierten Substanzen aus Kohlenstoffketten mit Fluor zusammensetzen und die gemessenen Massen eine Verringerung von  $\Delta m/z = 3$  aufweisen, ist nur ein Austausch von einem Fluoratom möglich. Entfernt man rechnerisch eine Masse eines Fluoratoms  $m_{\text{Fluor}} = 18,998 \text{ u}$  vom Molekül und berechnet die Differenz zum gemessenen  $m/z$ , erhält man rechnerisch die Masse des Austausch-

### 3. DBDI-MS für die Detektion von Perfluorcarbonen

chatoms:

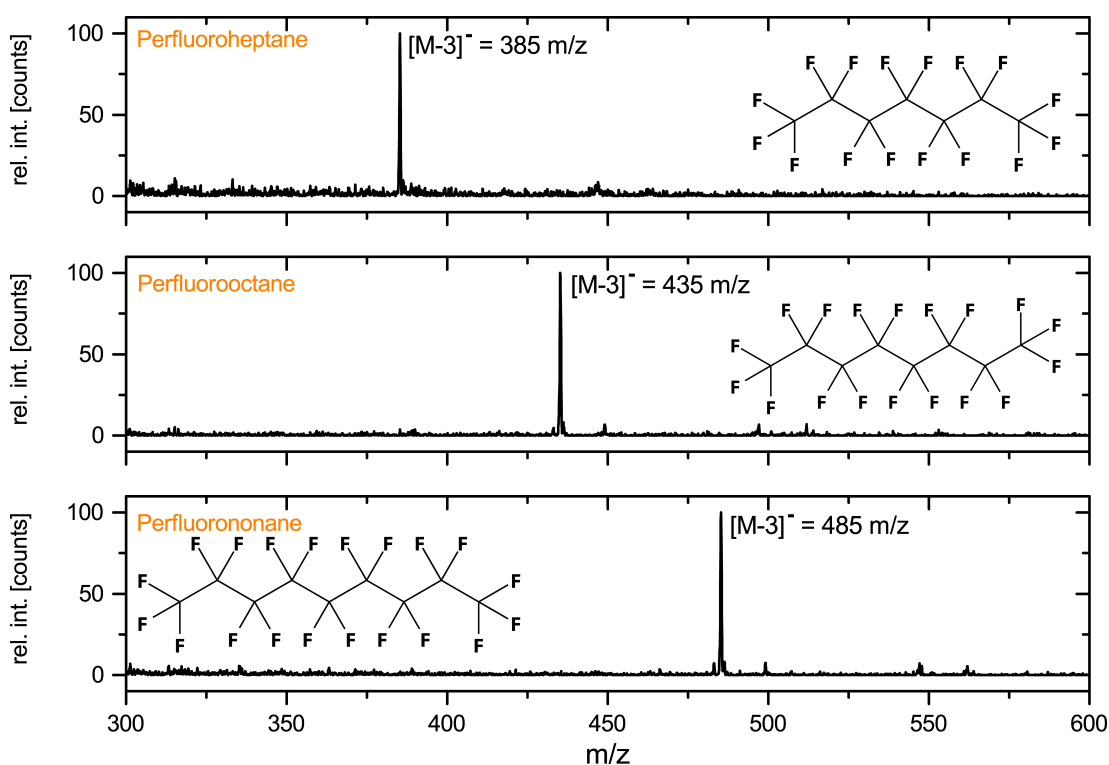
$$m_{\text{Austausch}} = m_{\text{Signal}} - (m_{\text{PFO}} - m_{\text{Fluor}}) \quad (3.2)$$

$$= 435 \text{ u} - (438.052 \text{ u} - 18,998 \text{ u}) = 15,928 \text{ u} \quad (3.3)$$

Die abgeschätzte Atommasse aus Gleichung 3.3 lässt somit auf einen Austausch von Fluor durch Sauerstoff ( $m_{\text{O}} = 15,999 \text{ u}$ ) schließen.

$$m_{\text{M-3}} = [\text{M} - \text{F} + \text{O}]^- \quad (3.4)$$

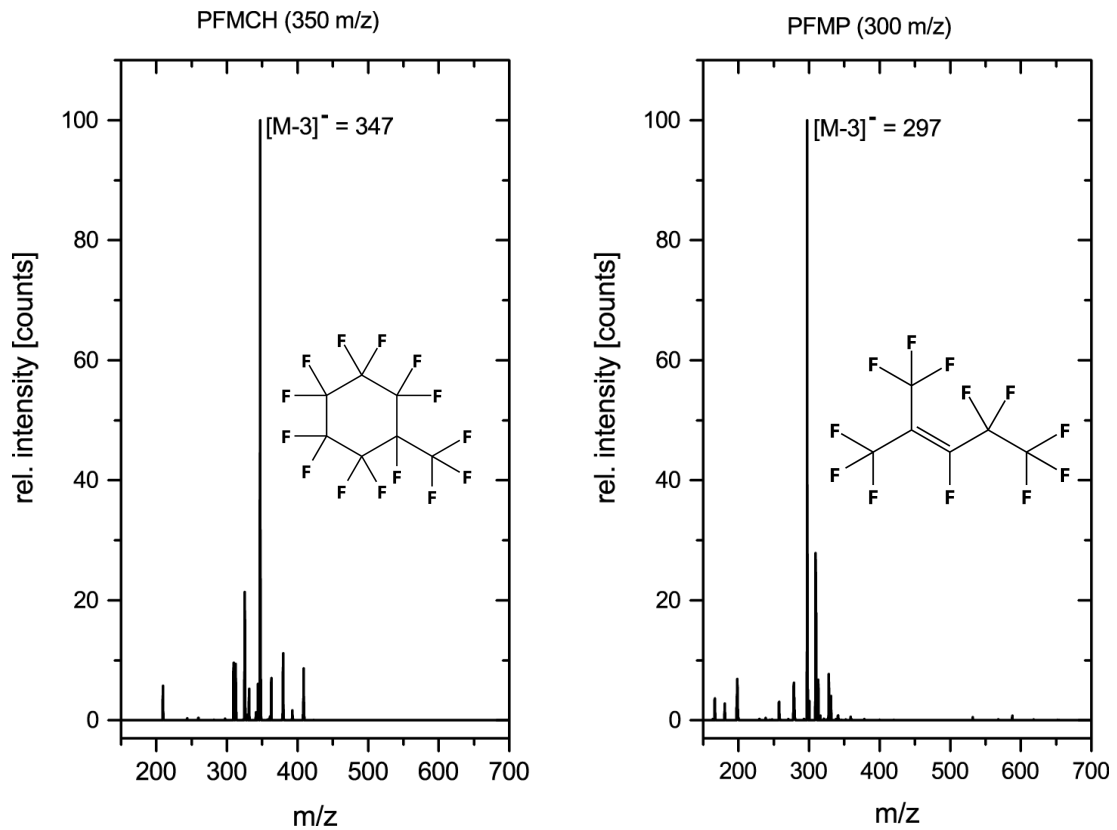
Betrachtet man nun die weiteren Massenspektren für die Substanzen in Abbildung 3.7, die für die optimale Position 3 gemessen wurden, lässt sich erkennen, dass erneut nur die Spezies  $[\text{M}-3]^-$  auftritt. Damit wurde gezeigt, dass sich die Klasse der PFC mittels DBDI-MS nachweisen lassen. Neben den bis-



**Abbildung 3.7.:** DBDI-MS Massenspektren und chemische Strukturen von Perfluorheptan, Perfluorooctan und Perfluorononan (Position 3). Alle Substanzen werden als  $[\text{M}-3]^-$  detektiert.[30]

her gezeigten Substanzen PFHex, PFHep, PFO und PFN wurden weitere PFC untersucht. Die bisherigen Substanzen basieren jeweils auf einer Kette von Kohlenstoffatomen, die vollkommen von Fluor umschlossen sind. Die Substanzen Perfluoro(methylcyclohexane) (PFMCH) und Perfluoro-2-methyl-2-pentene (PFMP)

haben eine abweichende Struktur. Während für PFMCH eine C=C Doppelbindung charakteristisch ist, ist die nicht symmetrische Struktur von PFMP das Alleinstellungsmerkmal. Die zugehörigen Massenspektren und chemischen Struk-

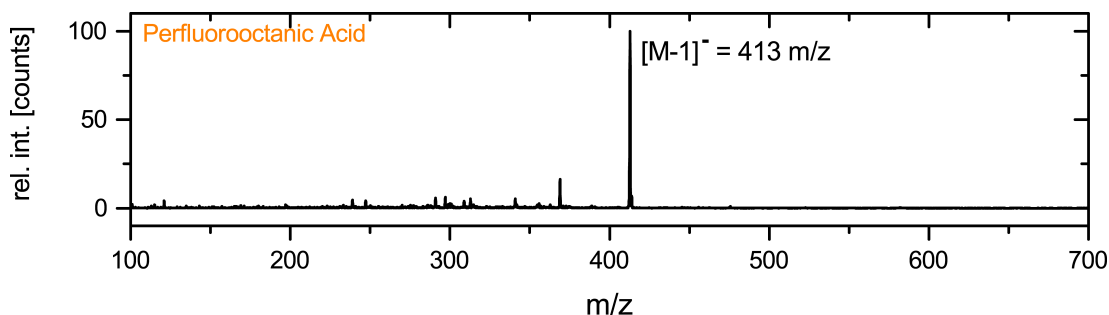


**Abbildung 3.8.:** Massenspektren von Perfluoro(methylcyclohexane) (PFMCH, 4,07  $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) und Perfluoro-2-methyl-2-pentene (PFMP, 2,20  $\mu\text{L}/\text{mL}$ ).[30]

turen sind in Abbildung 3.8 zu finden. Die resultierenden Spezies entsprechen den bereits zuvor gemessenen  $[M-3]^-$  für andere PFC. Dennoch unterscheiden sich PFMCH und PFMP von den restlichen PFC, da hierbei keine Ortsabhängigkeit des Analyteintrags festgestellt wurde (vgl. Abbildung 3.6). Betrachtet man nun erneut die chemischen Strukturen, lassen sich mögliche Gründe für das Verhalten ausfindig machen. Wegen der C=C Doppelbindung des PFMP liegt eine hohe Affinität vor, um Sauerstoff zu binden. Daraus könnte folgen, dass dieses Molekül die Reaktion  $[M - F + O]^-$  mit einer höheren Wahrscheinlichkeit durchläuft und somit nicht die gleiche Wegstrecke, wie die zu Anfang vorgestellten PFC benötigt. In ähnlicher Weise führt das freiliegende Fluoratom zu einem einfacherem Austausch von Fluor durch Sauerstoff.

Zu Anfang des Kapitels wurde darauf verwiesen, dass üblicherweise polare PFC mittels ESI-MS untersucht werden. Bei den Experimenten für die DBDI-MS han-

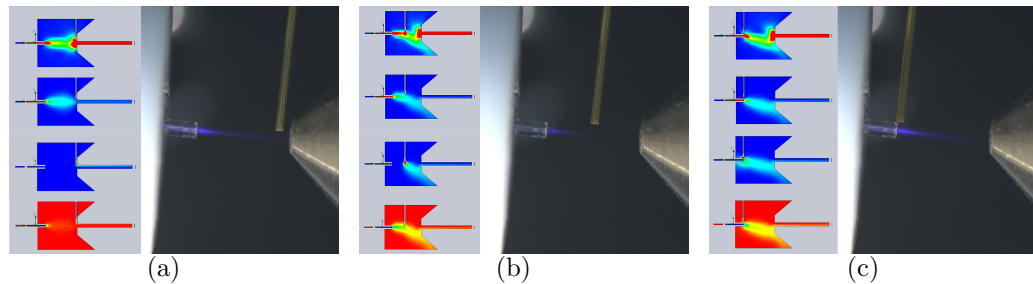
delt es sich um unpolare PFC, die nicht mit ESI ionisiert werden können. Trotzdem ermöglicht auch das DBDI die Detektion von polaren Substanzen, wie es mittels PFOA in Abbildung 3.9 gezeigt wird. Der zugehörige Peak entspricht  $[M-1]^- = m/z$  413. Dabei wird jedoch kein Austausch von Fluor durch Sauerstoff gemessen, sondern eine Deprotonierung durch die Anlagerung von  $H^-$  eines OH-Radikal. Dies ist ein wichtiger Hinweis, da normalerweise die plasmabasierten Ionisierungsquellen für unpolare Substanzen eingesetzt werden [73].



**Abbildung 3.9.:** DBDI-MS Massenspektrum von Perfluorooctansäure, die als  $[M-1]^-$  detektiert wird (PFOA; 5,74  $\mu\text{L}/\text{mL}$ ).[30]

#### 3.2.1. CFD Simulation

In den vorherigen Messungen wurde eine Wechselwirkung zwischen dem DBDI und der Probenezufuhr festgestellt. Die DBDI basiert auf einem Gas, das durch die Glaskapillare strömt und aus der Öffnung austritt. Da die Analyten hier nicht in dem Plasmagas selbst enthalten sind und extern durch einen zweiten Gasfluss zugeführt werden, entstehen Wechselwirkungen zwischen den beiden Gasflüssen. Diese Strömungsdynamik kann mittels *Computational Fluid Dynamics* (CFD) am Computer untersucht werden. Dafür wird das Experiment als dreidimensionale Zeichnung mit den bekannten Parametern wie Dimensionen, Gasen und Materialien am Computer erstellt. Für die Simulation wird nur eine zweidimensionale Berechnung verwendet, da eine Rotationssymmetrie angenommen wird, um Rechenzeit zu sparen. Die CFD basiert dabei auf numerischer Strömungsmechanik und betrachtet keine elektrodynamischen Effekte. Dennoch kann die CFD als erste Näherung verwendet werden, da hier die Wechselwirkung zwischen den ungeladenen Analytmolekülen und dem Plasmajet untersucht werden soll. Der Plasmajet basiert auf einem optimalen Gemisch aus Helium und Stickstoff der Umgebungsluft. In dieser Näherung wird der Plasmajet nur wie ein Gas anstatt als Plasma betrachtet. Aus den Simulationen lässt sich erkennen, dass ungünstige Positionen dazu führen, dass der Analyt nicht ausreichend mit dem reaktiven

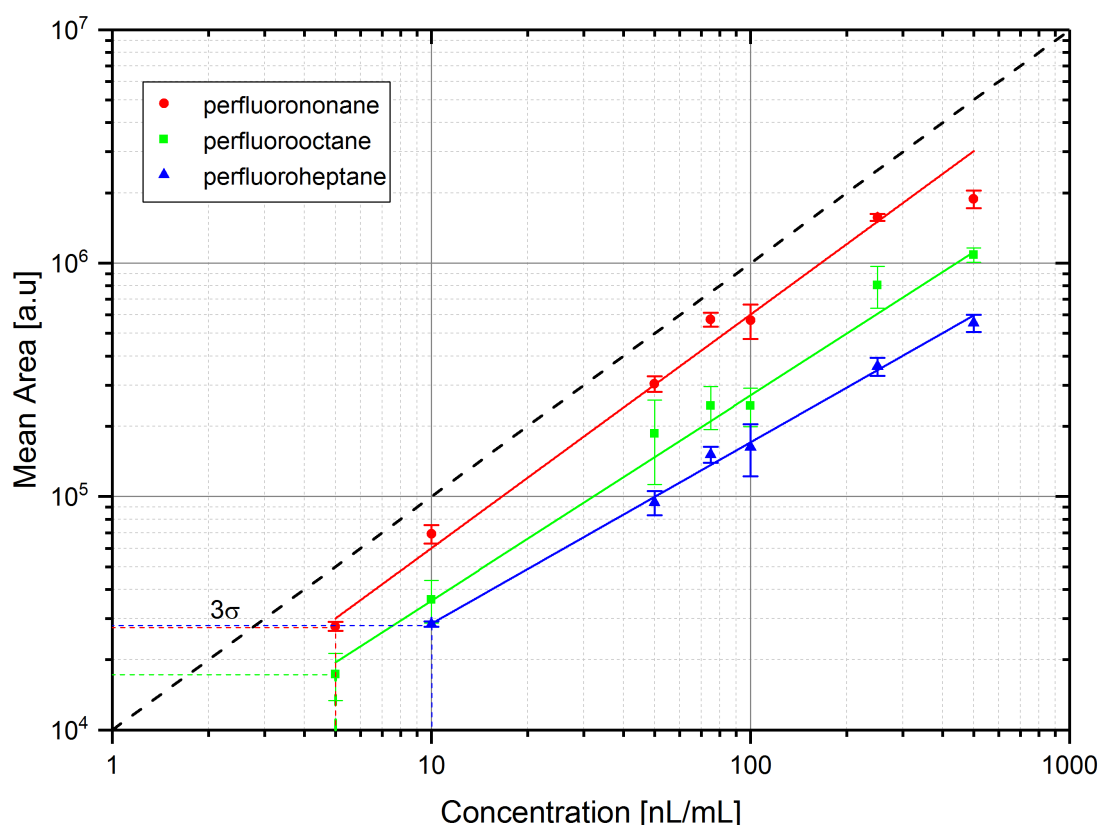


**Abbildung 3.10.:** Foto des Experiments und CFD Simulationen für drei Positionen der *head-space* Kapillare zwischen dem Einlass des Massenspektrometers und DBDI: (a) Position 1, (b) Position 2, (c) Position 3. Die Simulation zeigt (von oben nach unten) der Anteil an Umgebungsluft, den Volumenanteil an  $N_2$ , den Volumenanteil an He und die Geschwindigkeit der Gase.

Plasmajet wechselwirken kann. In Abbildung 3.10(a) ist die Position 3 dargestellt, bei welcher sich die Probenkapillare direkt am Einlass des MS befindet. Hier wird der Analyt direkt durch das Vakuum in das MS gesaugt und nur ein minimaler Anteil kann auf der kurzen Distanz und ausreichend Zeit ionisiert werden. Dies deckt sich mit dem ersten Massenspektrum aus Abbildung 3.6. Wird der Analyt in der Position 2 eingekoppelt (Abbildung 3.10(b)), wird die Zeit und Strecke für die Wechselwirkung von diesem mit dem Plasmajet vergrößert. Dies führt bei dem zugehörigen Massenspektrum aus Abbildung 3.6 zu einem Signalanstieg. Wird nun die Einkopplung in Position 3 durchgeführt (Abbildung 3.10(c)), wird die Zeit und Strecke für die Wechselwirkung maximiert, so dass daraus die größte Signalausbeute gewonnen wird. Es lässt sich trotzdem erkennen, dass eine starke Wechselwirkung der Gasflüsse vorliegt. Das Helium und der Stickstoff werden zu einem geringen Anteil von dem MS eingesaugt. In dieser Simulation werden jedoch nicht die geladenen Spezies betrachtet, die unabhängig vom Gasfluss vom elektrischen Feld in das MS gezogen werden. Trotzdem lässt sich erkennen, dass man durch Gasflüsse die resultierenden Massenspektren manipulieren kann. Somit bleibt zu überlegen, ob in Zukunft anstelle eines offenen Systems, eine geschlossene Kammer verwendet werden sollte, um die Wechselwirkung zwischen den reaktiven Spezies aus dem Plasma und den ungeladenen Molekülen zu erhöhen.

### 3.2.2. Kalibration der PFC mittels DBDI-MS

Für eine analytische Anwendung ist eine Trennung notwendig, damit auch Realproben und Gemische gemessen werden können. Im Fall der PFC kann dazu eine GC verwendet werden. Mit Hilfe einer GC können Lösungen verschiedener Konzentrationen angesetzt werden, um eine Kalibrationskurve für die GC-DBDI-MS Methode aufzunehmen. Dafür werden sieben verschiedene Konzentrationen angemischt, die den Konzentrationsbereich von 1 nL/mL bis 1000 nL/mL abdecken. In Abbildung 3.11 ist die Kalibration für eine Auswahl an PFC gezeigt. Mehrfach gemittelte integrierten Peak-Flächen und ihre Standardabweichung werden dafür gegen die angemischte Konzentration aufgetragen. Die Nachweisgrenze *Limit Of Detection* (LOD) von Perfluorooctan und Perfluorononan liegt bei 5 nL/mL, während das LOD für Perfluorheptan bei 10 nL/mL bestimmt wurde. Die LOD ist dadurch gekennzeichnet, dass die Signalhöhe das Hintergrundrauschen nicht um das Dreifache übertrifft.



**Abbildung 3.11.:** Kalibration mittels GC und DBDI-MS (GC-DBDI-MS) für Perfluorononan, Perfluorooctan und Perfluorheptan. Das LOD wurde über  $3\sigma$  abgeschätzt, wobei das Signal mindestens 3mal größer, als das gemittelte Hintergrundsignal  $\sigma$  ist. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine lineare Funktion mit der Steigung  $m = 1$  [30].



### 3.3. Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass PFC mittels DBDI-MS und GC-DBDI-MS detektiert werden können. Während ESI nur für die perfluorierten Tenside, wie etwa PFOA, geeignet sind, können diese polaren Substanzen auch mittels DBDI ionisiert werden. Dabei ist der Hauptaugenmerk auf die auftretende Spezies  $[M - F + O]^-$  zu legen, die in allen Fällen auftritt. Der physikalische Erklärungsversuch beruht auf zeitaufgelöster OES [75]. Die Untersuchungen einer Helium DBD haben gezeigt, dass das Plasma aus zwei zeitlich getrennten Plasmen besteht. Zuerst der Plasmajet und das *earlyplasma* und zweitens das Plasma zwischen den Elektroden in der Kapillare. Dabei wird der Plasmajet nur während der positiven Halbperiode der angelegten Rechteckspannung gezündet. Sowohl für das *earlyplasma*, als auch den Plasmajet gilt, dass sich die Anregung der Heliumatome vom Bereich der Hochspannungselektrode beginnend ausbreitet und sich in beide Richtungen mit einer Geschwindigkeitsverteilung von 1 bis 50 km/s ausbreitet. Die Anregung erfolgt dabei durch Elektronen, die durch die positive Elektrode angezogen werden. Kurz nachdem die Metastabilen  $\text{He}^M$  erzeugt werden, bilden sich  $\text{N}_2^+$ . Entsprechend dem elektrischen Feld zwischen den Elektroden, werden die  $\text{N}_2^+$  in beide Richtungen entgegen der Ausbreitungsrichtung der Elektronen beschleunigt. Dafür kann durch Stöße von Elektronen,  $\text{He}^M$  oder  $\text{N}_2^+$  mit den PFC Molekülen der Verlust von Fluor initialisiert werden. Schließlich wird der Austausch durch das Binden von Sauerstoff abgeschlossen. Weiterhin wurde in einem Vorversuch überprüft, ob sich PFC mittels einer Elektronen-Kanone ionisieren<sup>3</sup>. Da dies negativ ausfiel, lässt darauf schließen, dass Elektronen alleine nicht als Stoßpartner zur Erzeugung von  $[M-F+O]^-$  ausreichen. Des Weiteren reicht das Helium um den Plasmajet nicht aus, um nur über die  $\text{He}^M$  die PFC zu ionisieren. Letztlich bleiben somit nur die  $\text{N}_2^+$  als Stoßpartner und Erzeuger der  $[M-F+O]^-$  Spezies übrig.

Da sich PFC in realen Wasserproben befinden, soll abschließend der mögliche Einsatz der DBDI-MS und GC-DBDI-MS Methoden diskutiert werden. Beispielhaft sei hier die Konzentration von PFOA in der Ostsee genannt, die etwa 30 bis 5900 pg/L beträgt. Aus der Kalibration ist bekannt, dass das beste bestimmte LOD 5  $\mu\text{L}/\text{mL}$  beträgt. Somit ist das LOD vergleichbar mit gängigen ESI-MS Methoden und DBDI-MS für PFOA. Daher wäre für Realproben eine Anreicherung um den Faktor  $3 \cdot 10^5$  notwendig. Dabei muss beachtet werden, dass ein Vorkonzentrationsfaktor von 32000 nicht unüblich ist [77]. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die hier entwickelten Methoden zur PFC-Detektion an Realproben verwendet werden könnten. Eine aktuelle Publikation von Gyr et al. [78] zeigt, dass die Detektion von PFC auch in einer weiteren Fallstudie verwendet wird und weiterhin Gegenstand aktueller Forschungsthemen ist.

---

<sup>3</sup>vgl. Quelle [76]

### 3. *DBDI-MS für die Detektion von Perfluorcarbonen*

---

## Teil II.



## 4. Optimierung der weichen Ionisierung für die organische Massenspektrometrie

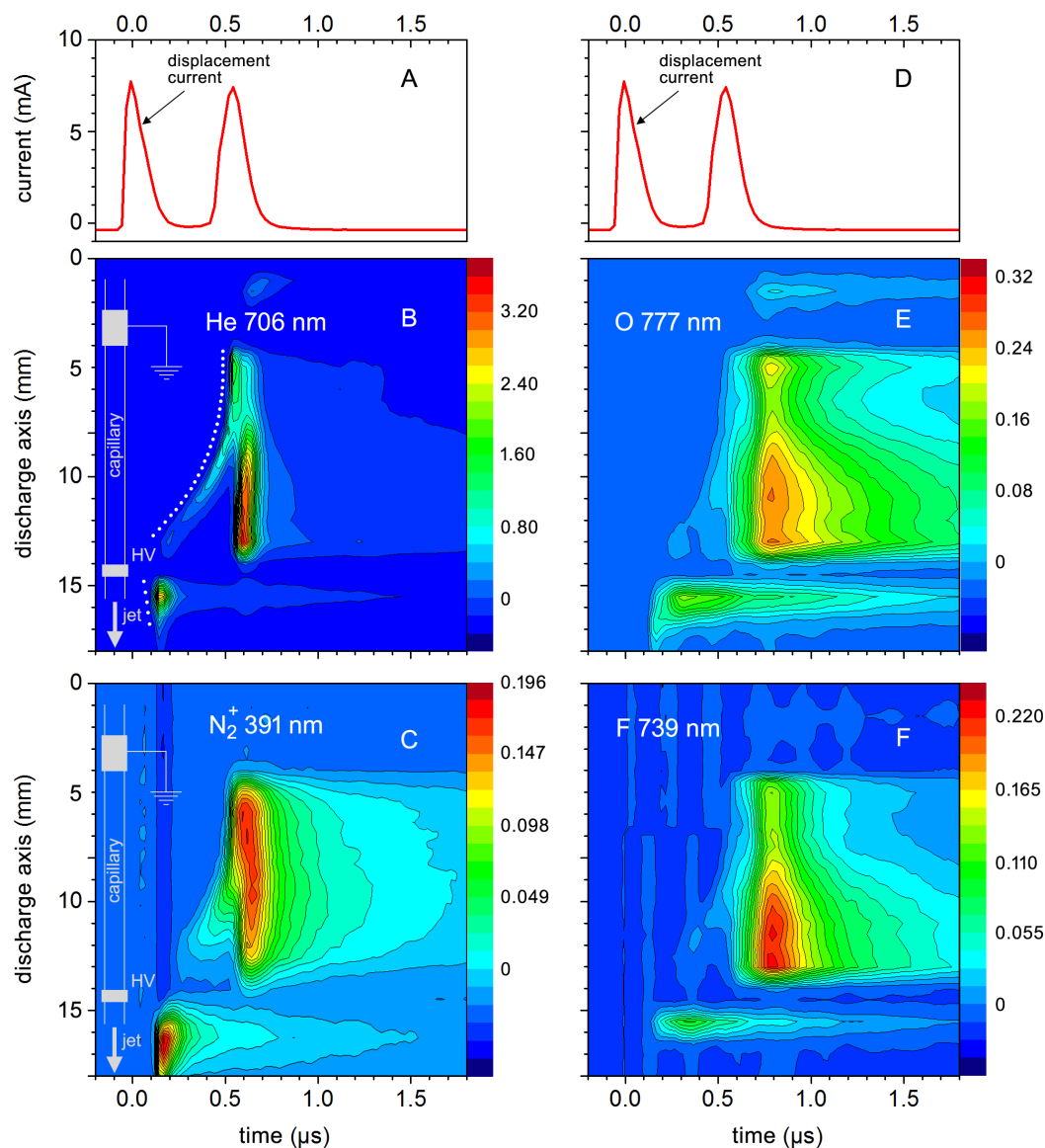
Für eine umfangreiche Untersuchung einer *Dielectric Barrier Discharge* (DBD) werden verschiedene Methoden eingesetzt. Prinzipiell lassen sich dafür besonders gut die optische Lichtemission (vgl. OES), die resonante Absorption von Licht (vgl. AAS), Strom- und Spannungscharakteristika, sowie massenspektrometrische Messmethoden verwenden. Vor allem bietet die Kombination aus unterschiedlichen Messtechniken die Möglichkeit, Rückschlüsse und Vorhersagen über das Plasma und seine Wirkung zu ziehen. Während die optoelektronischen Verfahren vor allem die physikalischen Hintergründe beleuchten, ermöglicht die Massenspektrometrie die Chemie des Plasmas und der Analyten zu verstehen.

### 4.1. Charakterisierung einer dielektrisch behinderten Entladung

Die Untersuchung der DBD mittels OES ist ein etabliertes und häufig verwendetes Werkzeug [75]. Dabei kann die Emission von Licht untersucht werden, das durch Strahlungsübergänge von höheren auf niedrigere Energieniveaus emittiert wird. Je nach verwendetem Plasmagas sind hier markante Übergänge messbar. Die Grundlagen dafür sind bereits in Kapitel 2.2 eingeführt worden. Klute et al. haben gezeigt, dass das Plasma der DBD aus einer makroskopischen Überlagerung von zeitlich und örtlich getrennten Ereignissen zusammengesetzt ist [79]. Dafür wurde das Fluorchlorkohlenwasserstoff Chlordifluormethan  $\text{CHClF}_2$ , auch bekannt als R22, im Plasmagas durch die Plasmakapillare transportiert, um die Moleküle zu dissoziieren und anzuregen. Somit können unter Umgebungsbedingungen die Übergänge von 706 nm (He), 777 nm (O), 391 nm ( $\text{N}_2^+$ ) und 739 nm (F) mittels OES gemessen werden. Simultan wird der zeitabhängige Plasmastrom gemessen. Mit Hilfe einer Verschiebeeinheit für den Lichtwellenleiter kann die Emission der Entladung auch orts aufgelöst vermessen werden, um die Ergebnisse zu korrelieren

#### 4. Optimierung der weichen Ionisierung für die organische Massenspektrometrie

[80, 81, 82]. Aus den gewonnenen Daten können somit 2-dimensionale Orts-Zeit-Intensitäts Plots erstellt werden. Für eine typische Helium DBD ist ein solcher Plot in Abbildung 4.1 dargestellt.

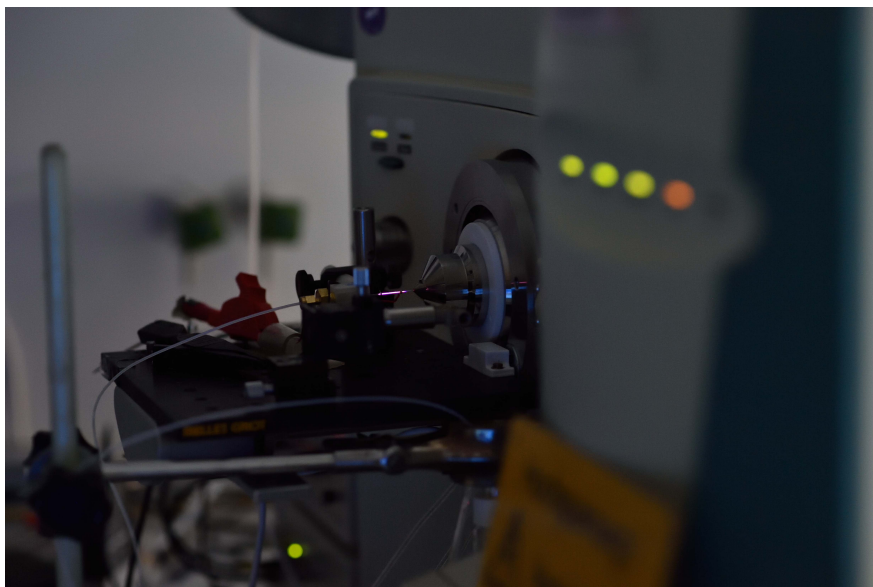


**Abbildung 4.1.:** Oben: Zeitaufgelöste Strommessung (A, B) mit dem Verschiebungsstrom (*displacement current*) und dem darauffolgenden Plasmapeak mit  $U = 4$  kV bei  $f = 20$  kHz. Unten: Zugehörige Orts-Zeit-Intensitäts OES-Messung der Elemente Sauerstoff O und Fluor F sowie dem Molekül N<sub>2</sub> Molekül bei einer Helium DBD im positiven Zyklus [79].

Die Aufnahmen wurde bei einer Helium DBD (250 ml/min) mit Spannung  $U = 4$  kV, einer Frequenz von  $f = 20$  kHz und einem *duty cycle* von 50/50 über eine Zeitspanne von  $\Delta t = 25$  ns aufgenommen. Mit Hilfe von Abbildung 4.1 kann die zeitlich-räumliche Entwicklung der DBD im positiven Zyklus erläutert werden. In den Abbildungen 4.1 A und D ist der gemessene Strom gegen die Zeit aufgetragen. Dabei wird zum Zeitpunkt  $t_0$  das Maximum des Verschiebungsstroms gemessen (*displacement current*). Der Strom, der das gezündete Plasma repräsentiert, ist bei  $t_{\text{plasma}} = 0,51 \mu\text{s}$  zu finden. Die zugehörige zeitliche und örtliche Entwicklung der Emission von He (706 nm) und  $\text{N}_2^+$  (391 nm) ist in Abbildung 4.1 B und C dargestellt. Beide zeigen das *early plasma*, das durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet ist und in der Zeit von  $t_0$  und  $t_{\text{plasma}} = 0,51 \mu\text{s}$  zündet. Nach dem Zeitpunkt  $t_{\text{plasma}} > 0,51 \mu\text{s}$  zündet das *coincident plasma*, das gleichzeitig mit dem Plasmapeak auftritt. Betrachtet man die Emission in Abbildung 4.1 E und F, beginnt die Dissoziation der Analyten im Plasma, die zum Zeitpunkt  $t_{\text{plasma}} > 0,51 \mu\text{s}$  aufgenommen wurde. Dies ist in diesem Fall durch das angeregte Fluor in Abbildung 4.1 F erkennbar, das zuvor nur molekular vorlag. Diese dissoziativen Anteile des DBD könnten analytisch für die Anregung von Analyten und ihre optische Untersuchung in Emission oder Absorption verwendet werden. Der Plasmajet zündet ab dem Zeitpunkt  $t_{\text{Jet}} = 0,1 \mu\text{s}$  und ist durch die Emission von 706 nm (He) und 391 nm ( $\text{N}_2^+$  in der Abbildung 4.1 (B) und (C)) zu erkennen. Der Plasmajet zeigt eine deutlich verringerte Dissoziation von  $\text{F}_2$ , wie aus Abbildung 4.1(F) entnommen werden kann. Gleiches gilt für Abbildung 4.1(E), da zunächst  $\text{O}_2$  in  $2\text{O}$  dissoziiert wird, bevor O angeregt werden kann und die Emission gemessen werden kann. Diese Eigenschaft wird als "weich" bezeichnet, da hier die Analytmoleküle nicht dissoziiert werden. Die optischen und elektronischen Untersuchungen an den DBD werden stark von der Geometrie beeinflusst. Abbildung 4.1 stellt eine exemplarische Entladung dar, anhand derer die Prinzipien erklärt werden können. Die Beschaffenheit der Glaskapillare (innerer und äußerer Durchmesser, Material), der Elektroden (Abstand zur Kapillaröffnung, Abstand der Elektroden zueinander, Elektrodenform, Elektrodenmaterial) haben komplexe Einflüsse, die aktuelle Forschungsschwerpunkte sind [83]. Trotzdem bildet dieser Abschnitt die Grundlage für spätere Kapitel. Die Untersuchung und Optimierung der weichen Ionisierungseffizienz ist besonders für die organische Massenspektrometrie von großen Interesse. Daher widmet sich das folgende Kapitel diesem Thema.

## 4.2. Anpassen der weichen Ionisierungseffizienz für die organische Massenspektrometrie

Heutzutage sind die MS die am häufigsten eingesetzten analytischen Instrumente, die für unterschiedliche Analysen eingesetzt werden können. Sie werden üblicherweise mit Trenntechniken wie GC oder LC bzw. HPLC gekoppelt. Dadurch sind die MS-Kopplungen die wichtigsten Instrumente der “omics” Wissenschaften, zu denen zum Beispiel die Proteomics, Metabolomics oder Lipidomics sowie andere Grundlagenforschungsbereiche zählen. Während die Entwicklung neuer MS hauptsächlich durch die führenden Unternehmen durchgeführt werden, wird die Weiterentwicklung und der Stellenwert der Ionisierungstechnik häufig vernachlässigt. Die meisten der heute eingesetzten Ionisierungstechniken, wie ESI, APCI und MALDI wurden bereits vor mehr als 30 Jahren entwickelt [84]. Daher ist die Optimierung und Entwicklung neuer Ionisierungstechniken wichtig, um auch neue Forschungsbereiche erschließen zu können. Bereits im vorherigen Kapitel 3 wurde die DBDI-MS und GC-DBDI-MS als neuartige Detektionsmethode für PFC vorgestellt, die mit gängigen kommerziellen Ionenquellen in dieser Art gar nicht möglich wären [30].



**Abbildung 4.2.:** Ein typischer DBDI-MS Aufbau vor einem LCQ Deca XP Massenspektrometer als weiche Ionierungsquelle. Die Entladung wird mit Helium betrieben und ist in der Bildmitte zu erkennen. Die DBDI ist deutlich kleiner als die kommerziellen APCI Quellen.



Seitdem die orts- und zeitaufgelösten Untersuchungen der DBD mittels OES durchgeführt wurden, kann das Plasma in räumlich und zeitlich unterschiedliche Ereignisse unterteilt werden [81, 80, 82]. Neben den grundlegenden Untersuchungen zu den Anregungsmechanismen können aus den Erkenntnissen direkte Anwendungen für die analytische Chemie gewonnen werden [40]. In diesem Kapitel wird erklärt, welchen Einfluss die unterschiedlichen Ereignisse auf die weiche Ionisierung von Molekülen hat und wie daraus Nutzen für die organische Massenspektrometrie gezogen werden kann.

### 4.3. Rechteckhochspannung als Grundlage der Optimierung

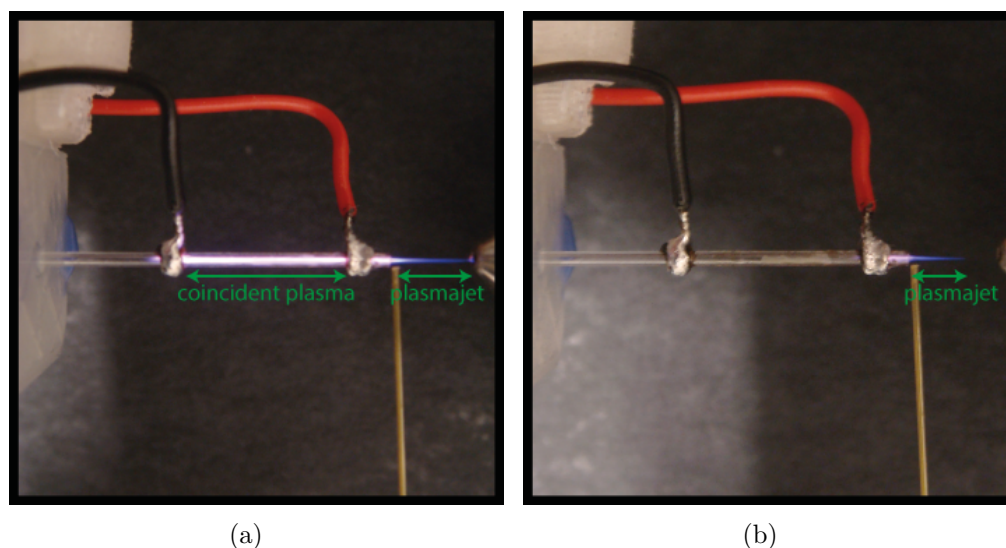
Die wichtigste Voraussetzung für die Untersuchung und Durchführung der Optimierung der DBDI für die organische Massenspektrometrie ist die Tatsache, dass für die Anregung ein Rechteckpuls verwendet wird. Dieser erlaubt es, die Ereignisse zeitlich klar voneinander zu trennen, wie dies bereits anhand Abbildung 4.1 erläutert wurde. Da die Entladung mit Frequenzen zwischen 5-100 kHz betrieben werden kann, ist der gepulste Betrieb mit dem menschlichen Augen nicht erkennbar. Die örtliche Trennung der Plasmen ist jedoch sehr einfach zu erkennen und ist in Abbildung 4.3 dargestellt<sup>1</sup>. Abbildung 4.3(a) zeigt sowohl das Elektrodenplasma (*electrode plasma*), das sich zwischen den Elektroden innerhalb der Kapillare befindet, als auch den Plasmajet. Das Elektrodenplasma entspricht in der zeitlichen Domäne dem *coincident plasma*. Dieser Modus entspricht dem bereits bekannten Betrieb der DBD aus früheren Veröffentlichungen [30]. Hierfür wird die DBD häufig bei einer maximalen Spannung von 3.5 kV und Frequenz von 20 kHz mit einem *duty cycle* von 50/50 betrieben.

In Abbildung 4.4 sind oben das TTL-Signal für die Rechteckhochspannung (schwarz), das Stromsignal (rot) und unten die zugehörigen OES Messungen dargestellt. Das TTL-Signal wird mit einem externen Funktionsgenerator erzeugt. Mit Hilfe der *Pulsweiten Modulation* (PWM) können somit unterschiedliche *duty cycle* erzeugt werden. Die Amplitude der Hochspannung wird nicht über das TTL-Signal gesteuert, sondern entweder über ein Potentiometer oder über eine Steuerspannung. Die erste Strommessung repräsentiert den "etablierten" Betrieb einer DBD mit einer Rechteckhochspannung der Frequenz  $f = 50$  kHz und einem *duty cycle* von 50/50 [30]. Aus der Frequenz  $f = 20$  kHz ergibt sich die Periodenlänge  $T = \frac{1}{f} = 50 \mu\text{s}$ , so dass sich daraus  $25 \mu\text{s high}$  und  $25 \mu\text{s low}$  ergeben. Bei der Verwendung von Helium erzeugt dieser Betriebsmodus ein homogenes Plasma, wie es für die weiche Ionisierung notwendig ist [27, 79, 40]. Da jeweils zu einer steigen-

---

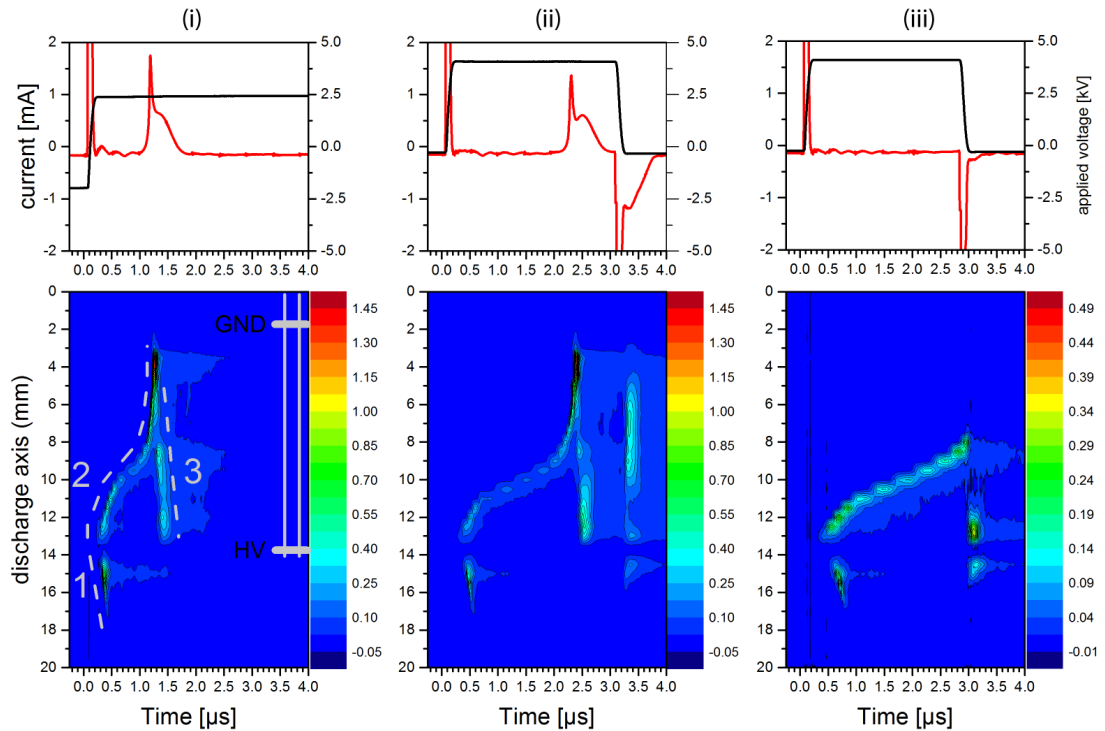
<sup>1</sup>vgl. Abbildung 2.10

#### 4. Optimierung der weichen Ionisierung für die organische Massenspektrometrie



**Abbildung 4.3.:** Die ortsabhängigen Plasmen: (a) das Elektrodenplasma innerhalb der Kapillare (in der zeitlichen Domäne als *coincident plasma* bezeichnet und (b) der Plasmajet außerhalb der Kapillare vor einem LCQ Deca XP Massenspektrometer mit einer GC-Kapillare als Probenzufuhr (gelb).[40]

den und fallenden Flanke des TTL-Signal die Polung geändert wird, kommt es zu einer geänderte Polarisierung des Glases der Entladungskapillare. Der dadurch induzierte Verschiebungsstrom kann mit einer Verzögerung als roter Strompeak identifiziert werden. Der später folgende Peak ist der eigentliche Plasmapeak, der das *coincident plasma* repräsentiert. Diese grundsätzliche Verzögerung ist durch den Anregungsmechanismus zu erklären. Da beschleunigte geladene Teilchen im elektrischen Feld eine gewisse Zeit benötigen, um genügend kinetische Energie zu erreichen, und Stoßanregungen durchführen zu können, ist eine Verzögerung in der Zündung des *coincident plasma* messbar. Mit einem programmierbaren Funktionsgenerator kann das TTL-Signal verändert werden, um dadurch das Plasma in der zeitlichen Dimension zu ändern. Im zweiten Bild der Strommessung wurde bei gleicher Frequenz der *duty cycle* von 50/50 auf 6/94 verändert. Dadurch beträgt der Zeitabstand zwischen steigender und fallender Flanke  $3 \mu\text{s}$ . Der negative Verschiebungsstrom ist in dieser Darstellung bei der fallenden TTL-Flanke zu erkennen. Besonders wichtig ist der, mit der vorherigen Messung vergleichbare, spätere Zündzeitpunkt des *coincident plasma* und die niedrigere Intensität des Plasmapeaks. Verringert man den *duty cycle* erneut bis zu einem Wert 5,5/94,5 verschwindet der Plasmapeak, da er weiter nach "rechts" zu einem späteren Zeitpunkt verschoben wird. Da jedoch nach  $2,75 \mu\text{s}$  der negative Verschiebungsstrom auftritt, wird dem *coincident plasma* nicht mehr genügend Zeit zur Zündung zur Verfügung gestellt. Dadurch wird die Entwicklung des *coincident plasma* zeitlich



**Abbildung 4.4.:** Oben: Anregung durch Rechteckhochspannung bei 20 kHz mit (i) einem *duty cycle* 50/50 aus dem 25  $\mu\text{s}$  *high* und 25  $\mu\text{s}$  *low* resultieren. (ii) Aus einem *duty cycle* von 6/94 folgt 3/97  $\mu\text{s}$ , während in (iii) mit einem *duty cycle* von 5,5/94,5 die Zeiten 2,75/97,25  $\mu\text{s}$  resultieren. Unten: Zeitlich und örtlich aufgelöste OES-Messungen entsprechend den dargestellten Strom-Spannung Verläufen (vgl. Kapitel 4.1). Die Plasmen sind durch eine gestrichelte Linien hervorgehoben und wie folgt bezeichnet: (1) Plasmajet, (2) *early plasma* und (3) *coincident plasma*. Im dritten Bild (rechts) ist das *coincident plasma* zeitlich unterdrückt. [40]

unterdrückt. Obwohl die Strommessung nur noch den Verschiebestrom zeigt, ist das Plasma nicht erloschen. Bereits im vorherigen Kapitel wurde erklärt, dass sich das Plasma der DBD aus zeitlich und örtlich differenzierten Plasmen zusammensetzt. Das Unterdrücken des *coincident plasma* ist in Abbildung 4.3(b) erkennbar, während der Plasmajet in beiden Fällen präsent ist.

Da die Strommessung nur die notwendige, aber keine hinreichenden Bedingungen für die Charakterisierung einer DBD darstellt, ist mindestens ein weiterer Messparameter notwendig. Ohne diesen könnte man ein unterdrücktes *coincident plasma* nicht von einer nicht-gezündeten Entladung nicht unterscheiden, da nur der Verschiebungsstrom sichtbar ist. Daher wurden die Strommessungen stets mit synchronen OES oder MS Daten aufgezeichnet. In Abbildung 4.4 sind im unten Teil die synchronisierten OES Plots dargestellt. Diese Messungen beinhalten zur

#### 4. Optimierung der weichen Ionisierung für die organische Massenspektrometrie

---

$f$ [kHz]	$T$ [ $\mu$ s]	<i>duty cycle</i>	$t_{\text{high}}$ [ $\mu$ s]	$t_{\text{low}}$ [ $\mu$ s]
20	50	50/50	25	25
20	50	40/60	20	30
20	50	30/70	15	35
20	50	20/80	10	40
20	50	15/85	7,5	42,5
20	50	10/90	5	45
20	50	5/95	2,5	47,5
20	50	2/98	1	48
20	50	1/99	0,5	49,5

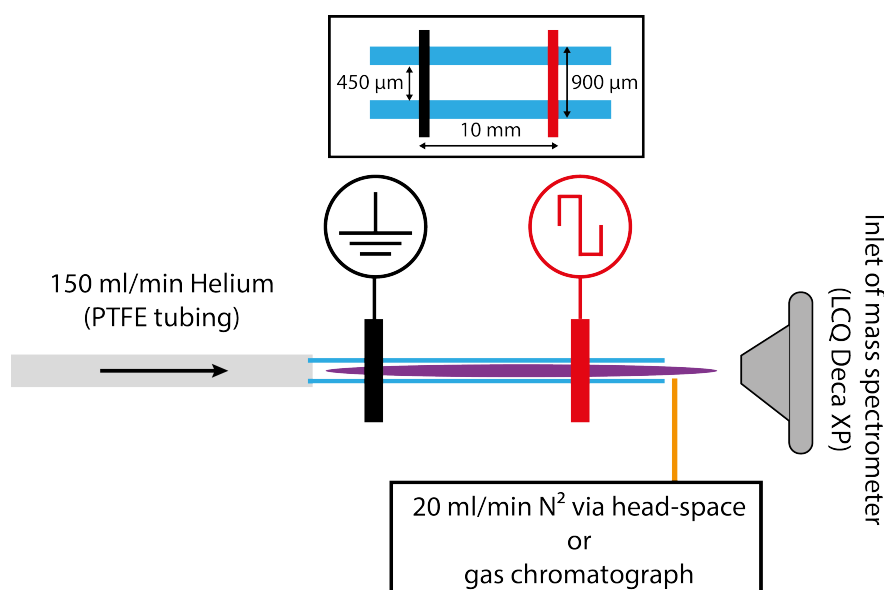
**Tabelle 4.1.:** Übersicht mit häufig verwendeten DBDI Parameter: Frequenz des Rechtecksignals  $f$ , zugehörige Zeitbasis  $T$ , *duty cycle* des Rechtecksignals, Anteile der Hochpegel *high* und Tiefpegel *low* in  $\mu$ s.

Orientierung eine schematische Zeichnung der Entladungskapillare mit der Hochspannungselektrode (HV) und der Massenelektrode (GND). Auf der x-Achse ist dieselbe Zeitskala wie für die Strommessungen aufgetragen, während die y-Achse die Position der Entladung darstellt, an welcher die Glasfaser des Spektrometers positioniert wurde. Weiterhin sind die unterschiedlichen Plasmen durchnummeriert, die bereits in Kapitel 4.1 eingeführt wurden: (1) *plasmajet*, (2) *early plasma* und (3) *coincident plasma*. Vergleicht man nun die Ergebnisse der OES mit den Strommessungen, kann man das bereits beschriebene Unterdrücken des *coincident plasma* an der Emission erkennen. Während sich der Plasmapeak und das zugehörige *coincident plasma* verschiebt, wird im letzten Bild keine Emission vom unterdrückten Teil der Entladung gemessen.

Nachdem nun die Grundlagen und Ausführung der Charakterisierung einer DBD erläutert wurden, stellt sich die Frage, ob die verschiedenen Plasmen für die Analytik anwendbar sind. Klute et al. haben gezeigt, dass sich ein und die selbe Entladung nur durch unterschiedliche Anregung sowohl für die Element-, als auch für die Molekülspektrometrie verwenden lassen [79]. Während das *coincident plasma* Moleküle fragmentiert, dissoziiert und anregt und nützlich für die OES ist, ist der Plasmajet als weiche Ionierungsquelle für die Molekülmassenspektrometrie verwendbar [81, 79]. Der Einsatz der DBD für die DBDI-MS ist in unzähligen Publikationen [73, 85, 86] gezeigt worden. Jedoch wurde nie systematisch die Anregung studiert und auf spezielle Anforderungen zugeschnitten.

## 4.4. Headspace-Analyse mit DBDI-MS

Für die Experimente wird ein Aufbau verwendet, der auf dem Foto in Abbildung 4.3 und der Skizze in Abbildung 4.5 abgebildet ist. Dafür wird ein gasförmiger Analyt mit hohem Dampfdruck mittels Stickstoff mit einem konstanten Fluss von 20 ml/min durch eine *fused silica* Kapillare direkt in den Plasmajet eingekoppelt (Dampfdruckanalyse<sup>2</sup>). Das DBDI wird mit einem Gasfluss von 150 ml/min Helium betrieben, während die asymmetrische Hochspannung für dieses Experiment variiert wird. Die Detektion des Analyten erfolgt mit einer LCQ Deca XP. Bisher

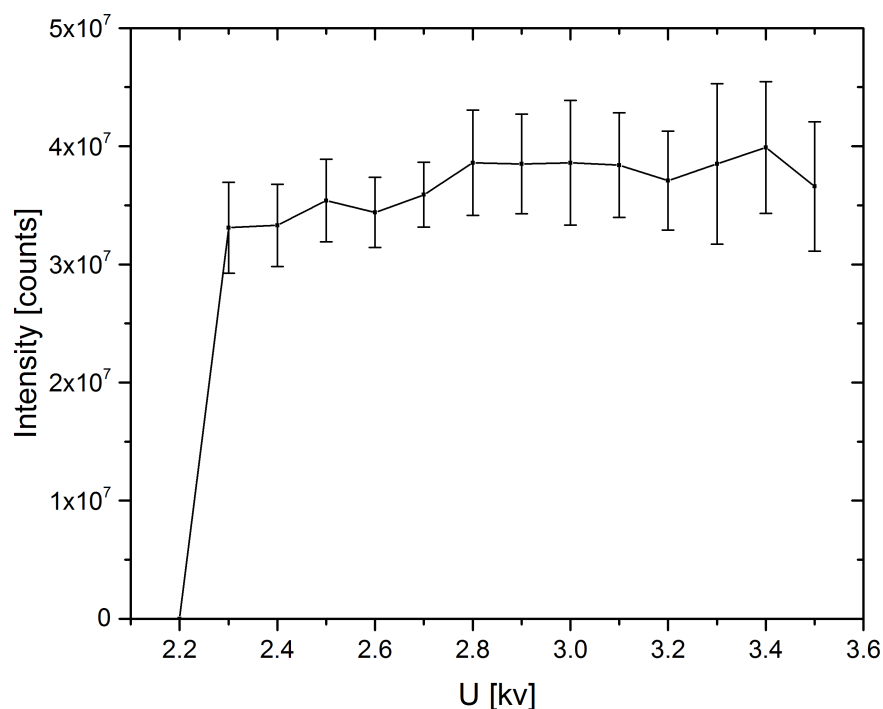


**Abbildung 4.5.:** Schematischer experimenteller Aufbau, wie auf dem Foto in Abbildung 4.3 abgebildet. Der Analyt wird über eine *fused silica* Kapillare mittel *head-space* oder einer GC in den Plasmajet eingekoppelt.[40]

wurde die Hochspannung der DBDI zwischen 2,7 und 3,5 kV bei einer Frequenz von 20 kHz mit einem festen *duty cycle* von 50/50 ( $25 \mu\text{s} / 26 \mu\text{s}$ ) variiert. Ein typischer Verlauf einer spannungsabhängigen DBDI-MS Messung ist in Abbildung 4.6 wiedergegeben. Das DBDI wird hier zwischen 2,3 und 3,5 kV betrieben und gleichzeitig wird die Massenspur von Aceton ausgelesen und über einen längeren Zeitraum gemittelt. Es ist zu erkennen, dass die Intensität etwa einen Wert von  $3,5 \cdot 10^{-7}$  counts hat und der Einfluss der Spannung sehr gering ausfällt. Der große Fehler entsteht durch die Wechselwirkung des Plasmagases und des *head-space* Gases. Dies konnte bereits durch die Simulation in Kapitel 3.2.1 identifiziert werden. Dieses Verhalten ist typisch für Entladungen mit hohen Gasflüssen. Die

<sup>2</sup>engl., *head-space*

#### 4. Optimierung der weichen Ionisierung für die organische Massenspektrometrie



**Abbildung 4.6.:** Der Verlauf von protoniertem Aceton ( $C_3H_6O$ )  $[M^+H]^+ = 155 m/z$  in Abhängigkeit der angelegten DBDI Spannung  $U$ . [40]

Verringerung der Flüsse oder die Optimierung der Geometrien kann zu stabileren Bedingungen führen. Besonders große Mengen von Helium führen zu starken Schwankungen, da es sich hierbei um ein, verglichen mit der Umgebungsluft, sehr leichtes Gas handelt.

Bisher wird das Unterdrücken des *coincident plasma* nur für OES Experimente zur Charakterisierung der DBD eingesetzt. Da jedoch die Hypothese besteht, dass die Ionisierungseffizienz durch einen asynchronen Rechteckpuls zu verändern sei, soll als nächstes eine analytische Anwendung für die Massenspektrometrie untersucht werden. Um zu überprüfen, ob ein unterdrücktes *coincident plasma* zu einer verbesserten weichen Ionisierung führt, sollen nun verschiedene Analyten untersucht werden. Für dieses Experiment werden verschiedene chemische Substanzen als Modellanalyten verwendet, die unterschiedliche Reaktionen repräsentieren und in Tabelle 4.2 aufgelistet sind. Dabei hat sich gezeigt, dass sich die Resultate in verschiedene Klassen unterteilen lassen. Bisher konnten vier verschiedene Verhalten beobachtet werden: (1) kein bemerkenswerter Einfluss auf das Massenspektrum, (2) Verschlechterung der Intensität oder *signal-to-noise ratio* (SNR), (3) Verringerung der Fragmentierung, (4) Verringerung des Hintergrundsignals ("störende Ionen") mit (a) einer Zunahme oder (b) einer Abnahme der Intensität. Somit lässt sich der Tabelle 4.2 entnehmen, dass der Einfluss des dissoziativen

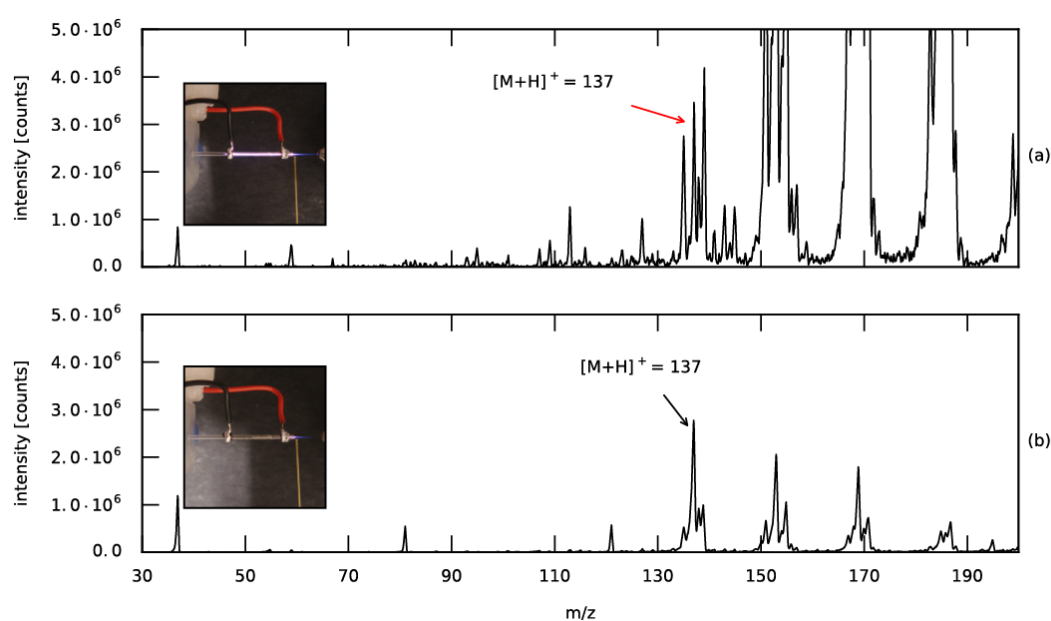
Substanz	Formel	Ion	CP an	CP aus
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	59	4a	2
3-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	87	4a	2
Acetophenon	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	121	4a	2
Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	107	4a	2
Camphen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	137	kein Signal	4b
DIMP	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> P	97, 139, 181	2	3, 4a
PFN	C <sub>9</sub> F <sub>20</sub>	485	1	3, 4a
PFMCH	C <sub>7</sub> F <sub>14</sub>	347	1	3, 4a

**Tabelle 4.2.:** Übersicht der verwendeten Modellanalyten mit aktiven (“an”) oder unterdrücktem (“aus”) *coincident plasma* (CP). Vier verschiedene Verhalten sind identifiziert worden, die mit folgenden Abkürzungen versehen werden: (1) kein bemerkenswerter Einfluss auf das Massenspektrum, (2) Verschlechterung der Intensität oder SNR, (3) Verringerung der Fragmentierung, (4) Verringerung des Hintergrundsignals (“störende Ionen”) mit (a) einer Zunahme oder (b) einer Abnahme der Intensität. Folgende Abkürzungen werden verwendet: Diisopropyl methylphosphonate (DIMP), Perfluorononan (PFN) und Perfluoro(methylcyclohexane) (PFMCH).[40]

Anteils des Plasmas in der Entladungskapillare zu weich für das Fragmentieren von Aceton, 3-Pentanol, Acetophenon oder Benzaldehyd ist. Bisher wurde die Plasmaentladung üblicherweise an der maximalen Hochspannung von 3,5 kV betrieben, da bisher von einem proportionalen Zusammenhang zwischen Intensität und Rechteckhochspannung ausgegangen wurde. Bereits Abbildung 4.6 zeigt jedoch, dass der Einfluss der Spannung in diesem Beispiel minimal ist. Im nächsten Abschnitt werden spezielle Analyten untersucht, die im Vergleich zu Aceton ein anderes Verhalten aufweisen.

#### 4.4.1. DBDI Optimierung im positiven MS Modus

In diesem Abschnitt werden die Analyten Camphene und Diisopropyl methylphosphonate (DIMP,  $C_7H_{17}O_3P$ ) im positiven MS Modus untersucht. Dabei repräsentieren sie jeweils eine Klasse bestimmter Analyten in Bezug auf die Optimierung eines DBDI-MS Experiments. Es werden jeweils unterschiedliche DBDI Einstellungen miteinander verglichen. Die Fotos neben den Massenspektren zeigen das Plasma, bei dem entweder der Plasmajet und das Elektrodenplasma oder nur der Plasmajet gezündet sind. Die Abbildung 4.7 (a) zeigt ein DBDI-MS Expe-

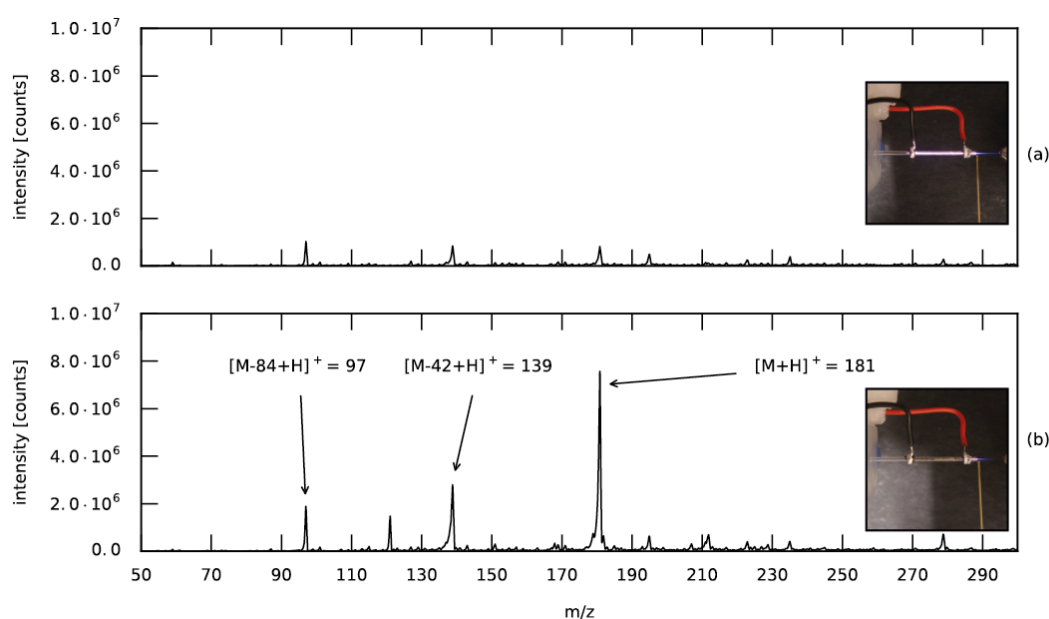


**Abbildung 4.7.:** DBDI-MS von Camphen: (a) 3500 V; 20 kHz; 50/50 und (b) 2500 V; 20 kHz; 10/90 ohne *coincident plasma*. [40]

periment (3500 V, 20 kHz, 50/50) mit Camphen, in dem hohe Intensitäten von  $10^7$  counts gemessen wurden. Das protonierte Camphen  $[M + H]^+ = m/z$  137 ist von verschiedenen anderen Peaks überlagert. Die Masse  $m/z$  137 ist durch einen roten Pfeil markiert. Im Gegensatz dazu lässt sich das protonierte Camphen in Abbildung 4.7 (b), das durch einen schwarzen Pfeil gekennzeichnet ist, direkt erkennen. Die Änderung liegt nur an den geänderten DBDI Parametern: Während in dem Massenspektrum (a) eine Hochspannung von 3,5 kV mit einem *duty cycle* von 50/50 verwendet wurde, zeigt das Massenspektrum (b) das Ergebnis mit 2,5 kV und einem *duty cycle* von 10/90. Die Optimierung führt zu einer deutlichen Verbesserung des Massenspektrums, wobei sich jedoch die gemessene Intensität



des gesuchten Ions nicht großartig verändert (vorher:  $3,46 \cdot 10^6$  counts; hinterher:  $2,77 \cdot 10^6$  counts). Die Verteilung der gemessenen Ionen ist deutlich unterschiedlich und es kann ein "sauberes" Massenspektrum erzeugt werden. Es wurde jedoch keine Intensitätszunahme detektiert, während "störende" Hintergrundionen unterdrückt werden. Weiterhin kann angenommen werden, dass eine hohe Plasmaenergie zu komplexen chemischen Reaktionen führt, die durch die Optimierung unterdrückt werden können. In diesem Fall könnte die Anlagerung von Sauerstoff, Radikalen oder  $\text{OH}^-$  aus dem *coincident plasma* zu den Signalen um das protonierte Molekül und den Strukturen bei  $m/z$  153 und  $m/z$  169 führen. Neben der Unterdrückung und gegebenenfalls daraus resultierenden Steuerung



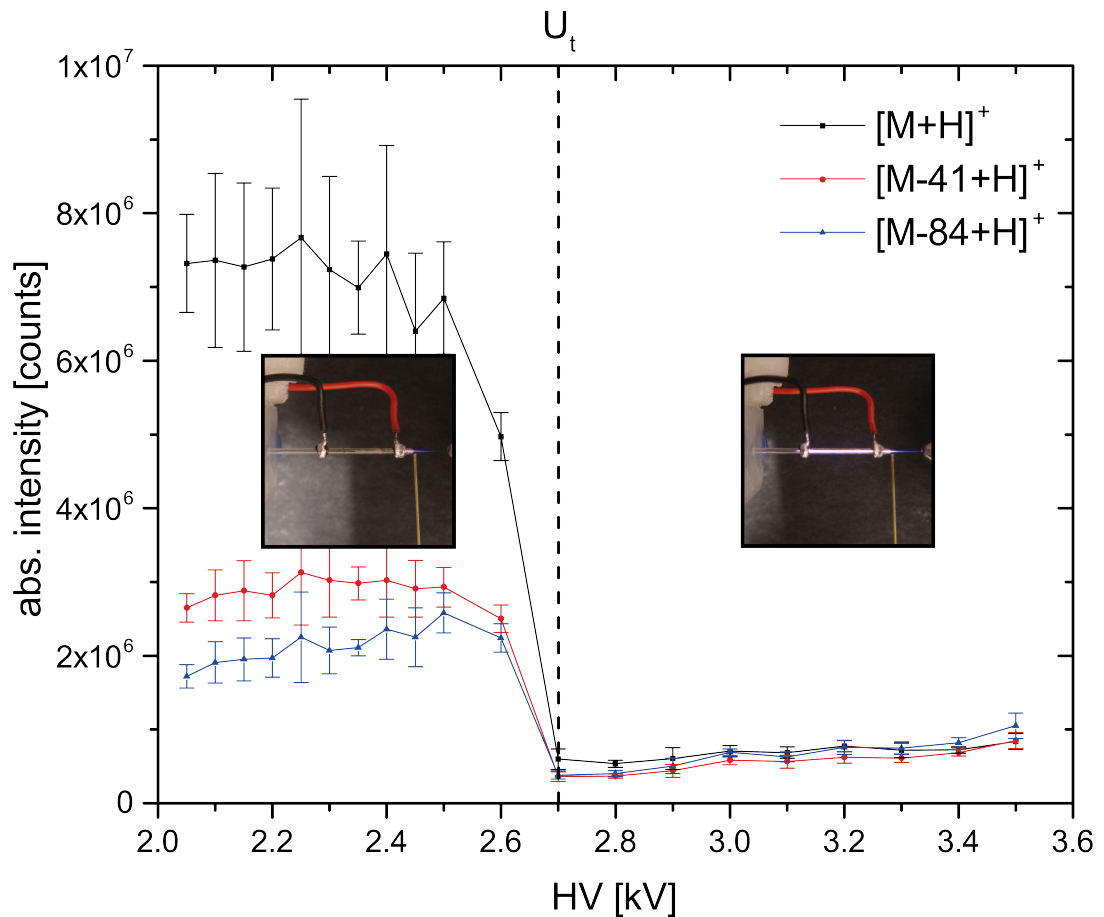
**Abbildung 4.8.:** DBDI-MS von DIMP: (a) 3500 V; 20 kHz; 50/50 und (b) 2250 V; 20 kHz; 2,5/47,5 ohne *coincident plasma*. [40]

von chemischen Reaktionen, ist die Effizienz der weichen Ionisierung für die Massenspektrometrie von größter Wichtigkeit. Dabei sollte die Fragmentierung von Molekülen verringert oder ganz zu unterdrückt werden. Für die Untersuchung der schaltbaren Ionisierungseffizienz zwischen "hartem" und "weichem" Plasma wird daher der Analyt DIMP verwendet, der leicht fragmentiert werden kann. Die Fragmente  $[\text{M}-42+\text{H}]^+ = m/z$  139 und  $[\text{M}-84+\text{H}]^+ = m/z$  97 sind aus der Literatur bekannt [87, 88, 89]. In Abbildung 4.8 sind Massenspektren von DIMP für zwei unterschiedliche Plasmabedingungen dargestellt. Das Massenspektrum (a) wurde mit einem aktivem *coincident plasma* aufgenommen, während bei (b) dieses unterdrückt wurde und nur der Plasmajet präsent ist. In beiden Fällen

#### 4. Optimierung der weichen Ionisierung für die organische Massenspektrometrie

---

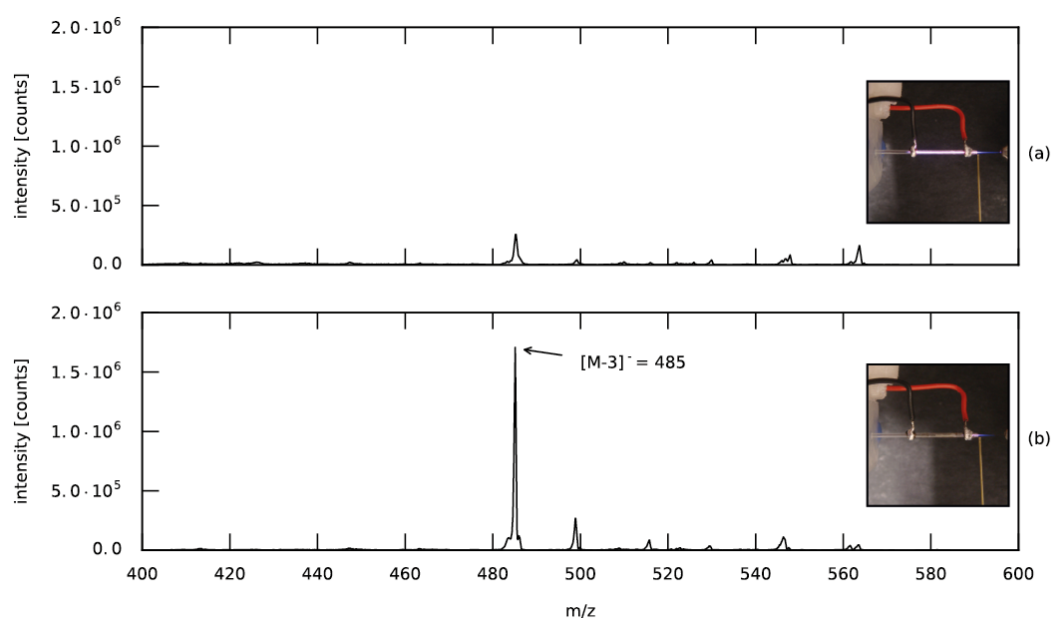
kann das protonierte Molekül  $[M + H]^+ = m/z$  181 und die Fragmente  $m/z$  139 und  $m/z$  97 detektiert werden. Wird das *coincident plasma* unterdrückt, ist eine deutlich höhere Intensität des Moleküls messbar. Für alle Modellanalyten wurden spannungs- und *duty cycle*-abhängige Messungen durchgeführt. Dabei repräsentiert Abbildung 4.9 den Analyten DIMP, bei dem mit einem festen *duty cycle* 5/95 und einer variablen Spannung gemessen wird. Die Datenpunkte setzen sich aus über einen gemittelten Zeitraum  $t_{\text{Ave}}$  und der daraus bestimmten absoluten Standardabweichung zusammen, die durch die Fehlerbalken dargestellt sind. Während höhere Intensitäten zu größeren absoluten Fehlern führen, sind jedoch die relativen Fehler in beiden Regimes vergleichbar. Gemessen werden jeweils für unterschiedliche Spannungen die Intensitäten des protonierten Moleküls und beider Fragmente. Aus der Grafik lässt sich ablesen, dass ein Schwellwert für die Hochspannung  $U_t = 2,7$  kV bei einem festen *duty cycle* existiert. Für Spannung  $U > U_t$  gilt, dass das *coincident plasma* aktiv ist und der Einfluss der Hochspannung nur einen geringen Effekt aufweist. Vergleicht man nun die Messung von Aceton aus Abbildung 4.6 mit der Messung aus Abbildung 4.9 zeigt sich, dass oberhalb des Schwellwerts  $U_t$  kein Einfluss der Spannung zu beobachten ist. Dies ist vergleichbar mit den Messungen für Aceton, die in Abbildung 4.6 dargestellt sind. Da der Schwellwert abhängig vom Analyten ist, wurde er im Fall von Aceton nicht erreicht und das *coincident plasma* wird nicht unterdrückt. Für Spannungen  $U < U_t$  gilt jedoch, dass das *coincident plasma* unterdrückt wird und die Intensität des protonierten Moleküls ansteigt. Somit lässt sich der Betrieb der DBDI in zwei Regimes unterteilen, die abhängig von der Elektrodenkonfiguration, der Hochspannung und Signalform sowie vom Analyten sind.



**Abbildung 4.9.:** Charakterisierung der Regime der DBDI anhand von DIMP: Die Messung wird mit einem festen *duty cycle* 5/95 und einer variablen Spannung durchgeführt. Der Schwellwert für die Spannung  $U_t$  trennt die beiden Regime  $U > U_t$  (*coincident plasma an*) und  $U < U_t$  (*coincident plasma aus*) voneinander.[40]

#### 4.4.2. DBDI Optimierung im negativen MS Modus

Durch die neuen Erkenntnisse aus dem vorherigen Kapitel 4.4.1 soll die Optimierung der DBDI auch für den negativen MS Modus getestet werden. Bereits in Kapitel 3 wurde die Detektion von perfluorierten Substanzen mittels DBDI-MS vorgestellt, die im negativen Modus des MS gemessen wurden. Als Modellsubstanz soll an dieser Stelle Perfluornonan (PFN) dienen, dessen Massenspektrum in Abbildung 4.10 abgebildet ist. In Abbildung 4.10 (a) ist das Massenspektrum mit einer Spannung von 3500 V und einem *duty cycle* von 50/50 dargestellt. Die Optimierung der Parameter in Abbildung 4.10 (b) führt zu einem deutlich besseren Massenspektrum. Das auf SNR optimierte Massenspektrum wird bei 2,07 kV und einem *duty cycle* von 2/98 erreicht. Der Einsatz der optimierten Ionisie-

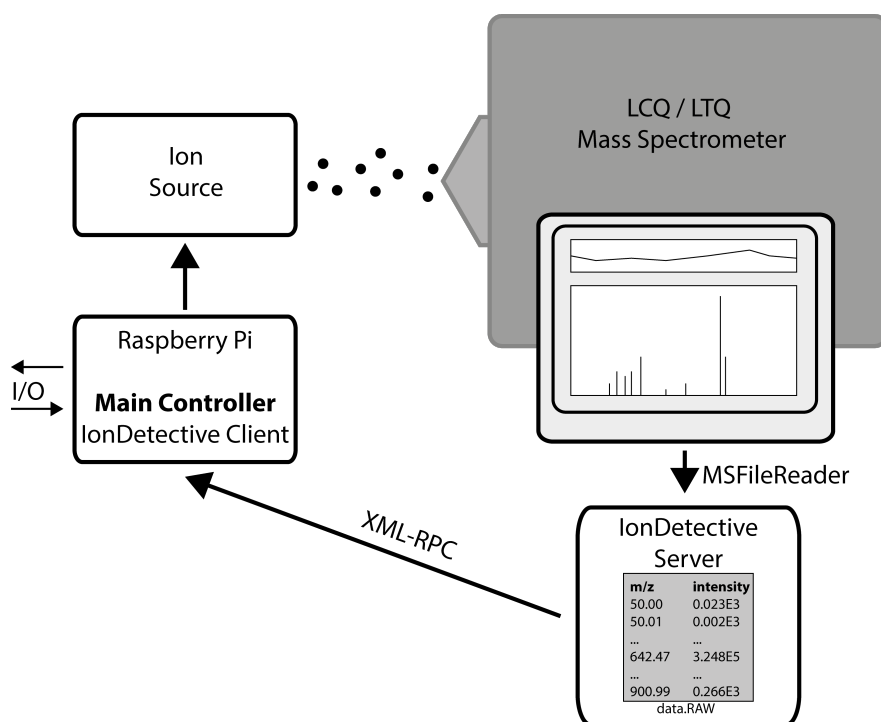


**Abbildung 4.10.:** DBDI-MS von PFN: (a) 3500 V; 20 kHz; 50/50 und (b) 2700 V; 20 kHz; 2/98 ohne *coincident plasma*. [40]

rungseffizienz kann somit zu einem besseren SNR und schließlich LOD für alle DBDI-MS basierten Methoden führen. Dies ist sehr interessant, da für die Detektion von Realproben deutlich verbesserte LOD und *Limit Of Quantifikation* (LOQ) notwendig sind und dadurch aufwändige Anreicherungsprozesse vermieden werden könnten.

## 4.5. Automatisierte Optimierung

Da die Optimierung der DBDI Parameter abhängig von verschiedenen Faktoren (Geometrie der Entladung, Elektrodenkonfiguration, etc.) und dem zu untersuchenden Analyten ist, kann eine automatisierte Optimierung als Problemlösung herangezogen werden. Dafür ist jedoch eine Analyse des Massenspektrums und des XIC in Echtzeit notwendig, die in den "RAW files" des Massenspektrometers gespeichert werden. Das XIC enthält dabei das zeitabhängige Signal für ein definiertes  $m/z$  Verhältnis mit einer Fehlertoleranz  $\Delta$ . Somit kann der zeitliche Verlauf für eine bestimmte Substanz mit einer Zeitauflösung von einigen Millisekunden verfolgt werden. Dies wird mittels eines *file parser* (MSFileReader) realisiert, der mit einer festen Abtastrate die Datei öffnet und die Daten ausliest. Diese Software, die als Server die Daten bereitstellt, hat den Arbeitsnamen "IonDetective" und läuft auf dem Messrechner des MS. Danach können entweder die Daten lokal verarbeitet oder über das Netzwerk an einen entfernten Rechner gesendet werden. In Abbildung 4.11 ist ein typischer Aufbau des Experiments skizziert. Auf einem Einplatinen-Computer wie dem "Raspberry Pi"<sup>3</sup> oder "Red



**Abbildung 4.11.:** Schematischer Aufbau für die automatisierte Optimierung eines DBDI-MS Experiments auf Basis einer Echtzeitdatenanalyse.

<sup>3</sup><https://www.raspberrypi.org/>

#### 4. Optimierung der weichen Ionisierung für die organische Massenspektrometrie

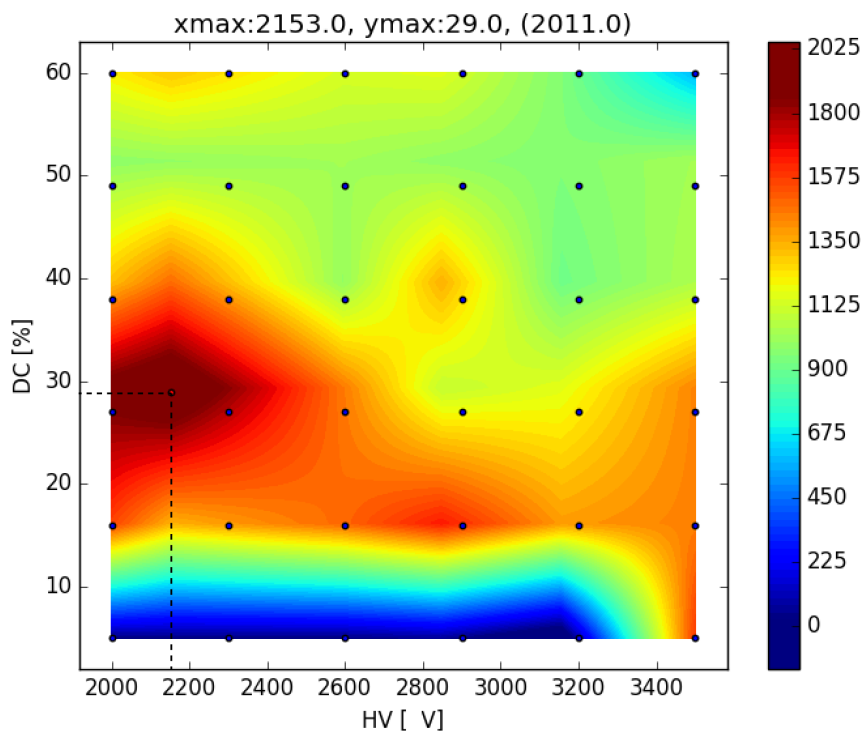
---

Pitaya<sup>4</sup>, der als Client fungiert, werden die Steuersignale des Server entweder per XML-RPC oder TCP/IP empfangen und verarbeitet. Der Red Pitaya ist ein Einplatinencomputer, welcher zugleich ein vollwertiges Oszilloskop darstellt. Der Einsatz fördert auch internationale Kooperationen, da über das Internet die Messungen online betrachtet werden können. Dadurch lassen sich Fehler gemeinsam beheben und neue Messdaten schnell miteinander teilen. Außerdem können die massenspektrometrischen Daten mit weiteren Daten aus unterschiedlichen Quellen korreliert werden. Weitere Sensoren und Aktuatoren können über die Ein- und Ausgänge (I/O) angesteuert werden.

In Kapitel 4.1 wurde die Strommessung als weiterer wichtiger Baustein für die Optimierung von DBDI-MS Experimenten vorgestellt. Mit Hilfe eines solchen kombinierten Aufbaus können die richtigen Parameter, wie die Hochspannung und der *duty cycle* auf die jeweilige Entladung und Analyten so abgestimmt werden, dass eine resultierende Größe, wie z.B. das SNR optimiert wird. Eine einfache Form einer solchen mehrdimensionalen Optimierung ist in Abbildung 4.12 abgebildet. Hier werden die beiden Parameter Hochspannung (HV) und der *duty cycle* bei einer festen Frequenz von 20 kHz variiert. Jeder blaue Punkte stellt dabei einen mehrfach gemittelten Messpunkt dar, der das aktuelle SNR einer Masse im Massenspektrum repräsentiert. Somit ergibt sich eine Matrix mit 6x6 Elementen. Mit Hilfe einer zweidimensionalen Interpolation ergibt sich eine *heat map*, bei der die Farbe Rot das höchste SNR und die Farbe Blau das kleinste SNR darstellt. Nun können die Extrema numerisch berechnet werden, wobei das gesuchte Maximum durch einen roten Punkt markiert ist. Durch Ablesen der x- und y-Achse werden die optimalen Werte für die Hochspannung 2153 V mit einem *duty cycle* 29/71 bestimmt. Das interpolierte SNR hat den Wert 2011. Diese Optimierung kann für unterschiedliche Kombinationen aus abhängigen Größen, wie der Spannung, der Frequenz, dem *duty cycle*, der Gasflussrate oder weiteren Größen durchgeführt werden. Dadurch ergibt sich eine schnelle und einfach zu bedienende Möglichkeit, ohne großes Hintergrundwissen das DBDI für die organische Massenspektrometrie zu optimieren. Der Quelltext der Software befindet sich in der Versionsverwaltung des ISAS und ist unter <https://gitlab.isas.de/miniaturisation> aufrufbar.

---

<sup>4</sup><https://www.redpitaya.com/>



**Abbildung 4.12.:** *Heatmap* einer 2-dimensionalen Optimierung: Die Messpunkte (blau) entsprechen dem errechneten SNR eines Analyten abhängig von den Parameter der Spannung HV und dem *duty cycle*. Zwischen den Messpunkten wird der Zwischenraum interpoliert, um danach numerisch ein globales Maximum bei der Koordinate [2153, 29] zu finden.

## 4.6. Kurzzusammenfassung

Für die Analytik ermöglicht die maßgeschneiderte Ionisierung von Analyten, dass neue Bereiche erschlossen werden können. Wie bereits anhand der PFC gezeigt wurde, sind oftmals zu geringe Nachweisgrenzen oder fehlende Techniken für den Einsatz an Realproben ausschlaggebend. Zusammengefasst lässt sich aus den Ergebnissen der untersuchten Modellanalyten ableiten, dass die Optimierung einer DBDI gemeinsam mit einer analytischen Trennmethode zu einer Verbesserung des SNR, LOD und LOQ führen kann. Dabei spielen sowohl die Geometrie der Entladung, die Elektrodenkonfiguration und vor allem der zu untersuchende Analyt eine große Rolle. Somit ergibt sich keine einfache Regel, um optimale Messergebnisse zu erhalten. Um dieses Problem anzugehen, kann eine automatisierte Optimierung angewendet werden, die schnell und reproduzierbar mit einem Computer durchgeführt werden kann. Durch die Möglichkeit einer automatisierten Optimierung ist sogar eine zukünftige industrielle Anwendung in der chemischen Industrie denkbar.

#### 4. Optimierung der weichen Ionisierung für die organische Massenspektrometrie



## Teil III.



## 5. Entwicklung eines neuartigen Gasgemisches für die weiche Ionisierung

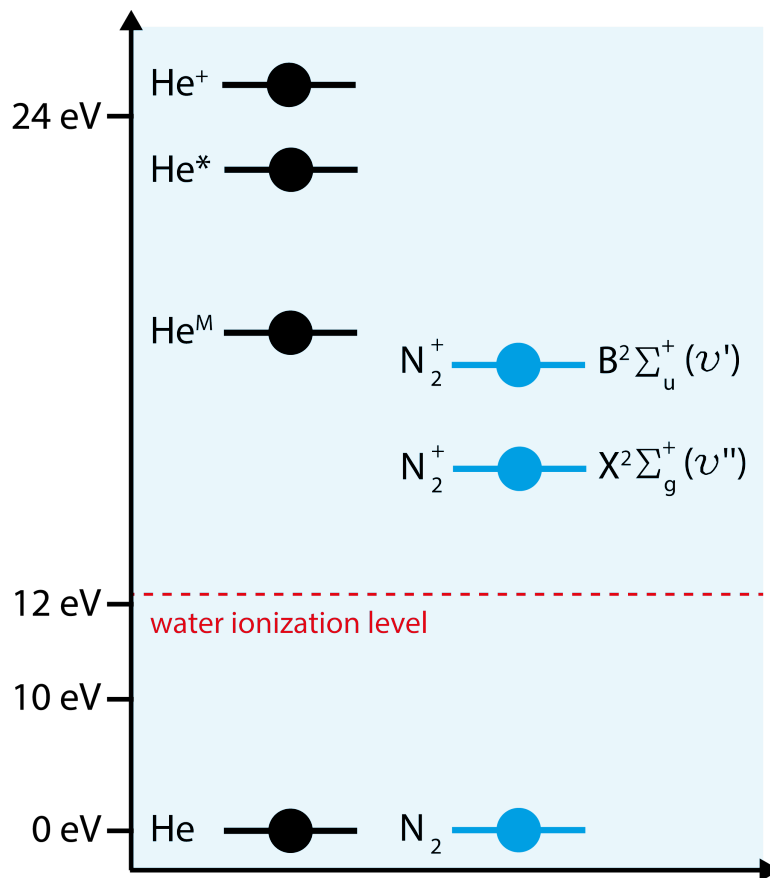
In der Einführung in die Plasmaphysik in Kapitel 2 wurde erläutert, dass üblicherweise für Entladungen Edelgase wie Helium, Neon oder Argon verwendet werden. Für den Einsatz in der Analytik müssen zwei Aspekte betrachtet werden: Zum einen die Bedingungen zum Zünden einer Entladung, zum anderen die Anregungsmöglichkeit der Analyten. Für die weiche Ionisierung spielt hierbei die Ionisierungsgrenze von Wassermolekülen eine große Rolle, da häufig protonierte und deprotonierte Spezies gemessen werden. Trotzdem ist es von zusätzlichem wissenschaftlichen Interesse, weitere Ionisierungsmechanismen zu finden und zu untersuchen. Dabei vermischen sich physikalische Prozesse, wie etwa die Stoßionisierung mit komplexen chemischen Reaktionen. Die chemischen Reaktionen werden hierbei häufig als *Chemical Ionization* (CI) bezeichnet. Es ist davon auszugehen, dass der reale Ionisierungsmechanismus sowohl auf physikalischen Prozessen als auch auf chemischen Reaktionen basiert. Diese Prozesse zu identifizieren, zu charakterisieren und zu verstehen ist ein weites und interdisziplinäres Forschungsgebiet. In diesem Kapitel wird, basierend auf einem etablierten Ionisierungsmechanismus, ein neuartiges Gasgemisch entwickelt und untersucht.

### 5.1. Die Rolle der Verunreinigung für die Zündung von Plasmen

Der Einsatz von Stickstoff als Plasmagas wäre für viele Anwendungen wünschenswert, da dieser den größten Teil der Umgebungsluft ausmacht und somit kein Edelgas mehr aus einer Leitung oder Gasflasche notwendig wäre. Dafür sind jedoch entsprechend niedrige Drücke, hohe Spannungen oder kleine Elektrodenabstände notwendig, die nicht immer realisiert werden können. Bei der DBD liegt dies darin begründet, dass Stickstoff sehr viele Zustände unterhalb der notwendigen  $N_2^+$  besitzt. Daher werden die Edelgase wie Helium, Argon und Neon häufig

## 5. Entwicklung eines neuartigen Gasgemisches für die weiche Ionisierung

für die *Dielectric Barrier Discharge* (DBD) verwendet [17], während sich stickstoffbasierte Entladungen eher selten finden [89]. Das häufigste Plasmagas für die *Dielectric Barrier Discharge Ionization* (DBDI) ist vermutlich Helium, da die Entladung bei Normaldruck vergleichsweise einfach zu zünden ist. In Kapitel 2.3 wurde bereits detailliert der Mechanismus der Helium DBD erläutert. Typischerweise werden hochreine Gase wie Helium 5.0 (Reinheitsgrad 99,999%) verwendet. Aus den Datenblättern lässt sich entnehmen, dass sich 4 ppm<sub>v</sub> N<sub>2</sub> in Helium 5.0 befinden [90]. Das Termschema in Abbildung 5.1 illustriert den Mechanismus einer Helium DBD, die auf einer Verunreinigung von Stickstoff beruht. Die



**Abbildung 5.1.:** Energieniveaus für eine Helium DBD, die auf der Verunreinigung mit Stickstoff beruht.[40]

Hochspannung, die an der vorderen Ringelektrode der Kapillare angelegt wird, erzeugt ein elektrisch Feld, das geladene Teilchen beschleunigen kann. Somit werden Elektronen in Richtung der vorderen Elektrode beschleunigt, die sich in der Nähe des Ausgangs der Glaskapillare befindet. Aus der Glaskapillare strömt Helium, das sich außerhalb mit dem Stickstoff der Umgebungsluft vermischt. Die beschleunigten Elektronen stoßen mit Helium-Atomen zusammen und erzeugen

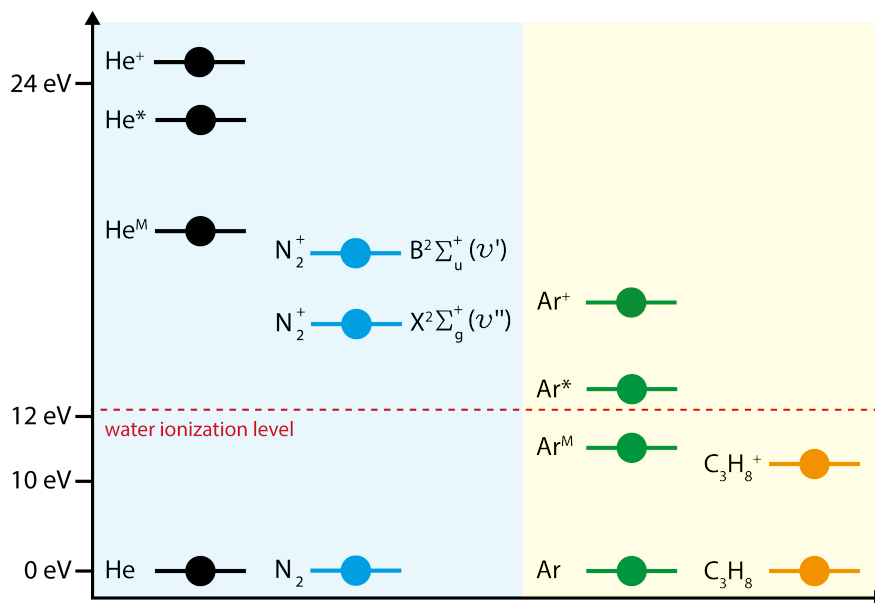
somit die angeregten Zustände  $\text{He}^*$ , da die kinetische Energie zur Erzeugung von Heliumionen  $\text{He}^+$  nicht ausreichend ist. Die angeregten Zustände können unter Emission von Photonen der Wellenlänge 706 nm, 667 nm und 587 nm in den metastabilen Zustand  $\text{He}^{\text{M}}$  übergehen, der eine höhere Lebensdauer besitzt. Das liegt daran, dass die optischen Übergänge von metastabilen Zuständen in den Grundzustand durch die Auswahlregeln verboten sind (vgl. Kapitel 2.2). Somit kommt es zu der vergleichsweise langsameren PI, die  $\text{N}_2$  aus dem Grundzustand zu  $\text{N}_2^+$  anregt. Der optische Übergang von  $\text{N}_2^+(B^2 \Sigma_u^+(\nu'))$  zu  $\text{N}_2^+(X^2 \Sigma_g^+(\nu''))$  emittiert Photonen der Wellenlängen 470 nm, 427 nm und 391 nm. Vor allem das Licht mit der Wellenlänge 391 nm ist charakteristisch für das blau-violette Erscheinungsbild einer Helium DBD. Die relative Nähe des  $\text{N}_2^+$  Zustands zu der Wasserionisierungsgrenze ermöglicht nach Gleichung 2.30 geladene Wassercluster zu bilden, die sich an Analytmoleküle anlagern können. Dies wird allgemein als Protonierung  $[\text{M} + \text{H}]^+$  des Moleküls M verstanden und wurde bereits in Kapitel 2.3.3 behandelt.

### 5.1.1. Grundlagen der Argon-Propan DBD

Im vorherigen Kapitel wurde beschrieben, dass die Helium DBD auf der Verunreinigung von Stickstoff in Helium und der Mischung aus Helium und Stickstoff aus der Umgebungsluft basiert. Neben der einfachen Zündung und der hohen Ionisierungseffizienz einer Helium DBDI gibt es auch Nachteile bedingt durch das leichte Edelgas. Diese Aspekte sollen in diesem Kapitel aufgegriffen werden und als Lösung soll ein neuartiges Gasgemisch aus Argon und einem *dopant* vorgestellt werden: Argon ist als Alternative zu Helium aus vielerlei Gründen interessant. Zum Beispiel ist der Anteil an Argon in der Luft vergleichsweise hoch (1,2 %) und Luftverflüssigung im Linde-Verfahren gewonnen werden. Der deutlich geringere Preis und die größere Verfügbarkeit wären ein wirtschaftlicher Aspekt, der an dieser Stelle genannt werden sollte. Aus wissenschaftlicher Sicht bietet die Verwendung unterschiedlicher Gase und Gasmischungen den Vorteil, die Anregungsmechanismen zu studieren und mögliche neue Anregungsarten zu finden. Dadurch könnten sowohl gewünschte, als auch unerwünschte Reaktionen gesteuert werden. Vergleicht man nun die notwendige Zündspannung bei einer unveränderten Entladungsgeometrie von Helium und Argon bei Atmosphärendruck, dann lässt sich erkennen, dass die Zündspannung für Argon  $U_{\text{Ar}}$  deutlich über der Zündspannung von Helium  $U_{\text{He}}$  liegt. Im Grunde entstehen dadurch zwei Probleme: Zum Ersten benötigt man einen entsprechend leistungsfähigen Hochspannungsgenerator und Zweitens können höhere Spannung zu veränderten Plasmabedingungen führen. Für die weiche Ionisierung wird ein homogenes Plasma benötigt, wie eine es eine Helium DBDI liefert [15, 40]. Die homogene Entladung ist durch ihr, aus makroskopischer Sicht, gleichmäßig aufgebautes Plasma gekennzeichnet, während sich

## 5. Entwicklung eines neuartigen Gasgemisches für die weiche Ionisierung

der filamentäre Modus durch sichtbare Filamente davon abhebt. Die hohen Zündspannungen, die für eine Zündung eines Argonplasmas nötig sind, resultieren so in einem filamentären Plasmamodus, welcher zu einer sehr starken Fragmentierung der Analytmolekülen führen kann [27]. Somit stellt sich die Frage, ob man mit ein und der selben Entladungsgeometrie sowohl Helium, als auch Argon als Plasmagas verwenden kann. Eine mögliche Anwendung hätte eine solche Entladung für die Ionisierung von ablatierten oder desorbierten Analyten, die häufig durch ein Transportsystem zu einem Massenspektrometer gelangen. Dabei wird meistens Stickstoff oder auch Edelgase wie Argon oder Helium als Transportgas verwendet. Zu Beginn und im vorherigen Kapitel 5.1 wurde der Anregungsmecha-



**Abbildung 5.2.:** Energieniveaus für ein Helium-Stickstoff (links, blau hinterlegt) und einem Argon-Propan System (rechts, gelb hinterlegt).

nismus einer Helium DBD besprochen. Betrachtet man nun die Energieniveaus von Argon, ist zu erkennen, dass alle Niveaus deutlich unterhalb der He<sup>M</sup> liegen. Eine Argon DBD kann mittels einer entsprechend hohen Zünd- und Betriebsspannung  $U_{Z, \text{Argon}}$ , die etwa das zwei- bis dreifache der Zünd- und Betriebsspannung  $U_{Z, \text{Helium}}$  beträgt, durch die Erzeugung von Argonionen Ar<sup>+</sup> realisiert werden. Dieser Teil der Arbeit befasst sich nun mit der Möglichkeit, eine Argon DBD mit einer Zünd- und Betriebsspannung zu betreiben, wie sie für eine Helium DBD verwendet wird. Da jedoch nicht genug Ar<sup>+</sup> Ionen erzeugt werden können, um ein Plasma zu zünden, spielen die angeregten Zustände (Ar<sup>\*</sup>) eine große Rolle. Dafür soll an dieser Stelle daran erinnert werden, dass für die Helium DBD keine Heliumionen He<sup>+</sup> erzeugt werden und nur die angeregten Heliumzustände (He<sup>\*</sup>) notwendig sind. Die Anregung von Ar<sup>\*</sup> kann bei geringeren Spannungen erfolgen,

die etwa der Zünd- und Betriebsspannung der Helium DBD entspricht. Die angeregten  $\text{Ar}^*$  gehen unter Emission von Photonen in den Metastabilen Zustand  $\text{Ar}^M$  über. Da aus dem Metastabilen Zustand ein optischer Übergang verboten ist, kann die Energie nur mittels Penning-Ionisierung übertragen werden. Da die  $\text{Ar}^M$  deutlich unter der Wasserionisierungsgrenze liegen, können Wassermoleküle aus der Umgebungsluft nicht ionisiert werden. Des Weiteren steht kein Stoßpartner, wie etwa  $\text{N}_2$  bei Helium, für die PI zur Verfügung. Genau aus diesem Grund wird nur ein zusätzlicher Stoßpartner als Zündhilfe für das Plasma notwendig. Mögliche Kandidaten mit passenden Ionisierungsgrenzen sind Ammoniak ( $\text{NH}^+$ ) [3] und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) [29]. Das Propan im Argon agiert nun als Stoßpartner und kann über PI ionisiert werden. Somit stehen die für ein Plasma notwendigen Ionen zur Verfügung. In der folgenden Tabelle 5.1 sind ausgewählte atomare Energieniveaus von Ionen, angeregten und metastabilen Zuständen mit Referenzen angegeben, während diese Informationen über Moleküle in Tabelle 5.2 zu finden sind. Die Umrechnung zwischen den Einheiten Wellenzahl  $\bar{\nu}$  und Energie  $E$  erfolgt nach Gleichung 5.5 mit der berechneten Wellenlänge  $\lambda$  und den physikalischen Konstanten der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und dem Plankschen Wirkungsquantum  $h$ :

$$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad (5.1)$$

$$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (5.2)$$

$$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (5.3)$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} \quad (5.4)$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (5.5)$$

Element	Bezeichnung	Zustand	Energie [eV]	Referenz
Argon	$\text{Ar}^M$	Metastabil	11,55..11,72	[10]
Argon	$\text{Ar}^*$	Angeregt	12,91..13,48	[10]
Argon	$\text{Ar}^+$	Ion	15,76	[10, 91]
Helium	$\text{He}^M$	Metastabil	19,82..20,61	[10]
Helium	$\text{He}^*$	Angeregt	20,96..23,80	[10]
Helium	$\text{He}^+$	Ion	24,58	[10, 92]

**Tabelle 5.1.:** Atomare Energieniveaus für Ionen, angeregte und metastabile Zustände für Argon und Helium.

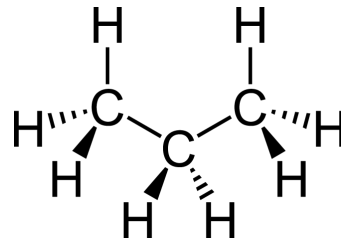
Analog zum Helium-Stickstoff System wird nun künstlich ein zusätzlicher Stoßpartner in das System eingebracht. Dafür wird ein Molekül benötigt, das die entsprechende Ionisierungsgrenze besitzt, um die Penning-Ionisierung (PI) zu ermöglichen. Aus früheren Publikationen ist bekannt, dass sich Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )

## 5. Entwicklung eines neuartigen Gasgemisches für die weiche Ionisierung

Molekül	Formel	Zustand	Energie [eV]	Referenz
Wasser	$\text{NH}_3^+$	Ion	10,07	[93]
Propan	$\text{C}_3\text{H}_8^+$	Ion	10,94	[93]
Wasser	$\text{H}_2\text{O}^+$	Ion	12,62	[93]
Methan	$\text{CH}_4^+$	Ion	12,61	[93]
Ethan	$\text{C}_2\text{H}_6^+$	Ion	11,52	[93]
Stickstoff	$\text{N}_2^+(B^2 \Sigma_u^+(\nu'))$	Ion	18,75	[10]
Stickstoff	$\text{N}_2^+(X^2 \Sigma_g^+(\nu''))$	Ion	15,58	[10]

**Tabelle 5.2.:** Energieniveaus für Molekülionen von Kohlenwasserstoffen, Ammoniak, Stickstoff und Wasser.

eignen kann [94, 3]. Dabei hat Ammoniak den Nachteil, dass dieser die Instrumente stark angreift und somit nicht als Dauerlösung für analytische Methoden eingesetzt werden kann. Als Alternative kann Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) eingesetzt werden, um über Penning-Ionisierung (PI) Propanionen ( $\text{C}_3\text{H}_8^+$ ) zu erzeugen. In Abbildung 5.3 ist die chemische Struktur des Propan dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass sich das Propan auch als Protonenlieferant von  $\text{H}^+$  nutzen lässt, wenn nur eine geringfügige Anzahl an Propanmolekülen dissoziiert würde. Klute



**Abbildung 5.3.:** Strukturformel für Propan.

et al. haben mit ersten empirischen Versuchen gezeigt, dass Propan als Zündhilfe eingesetzt werden kann [29]. Da es für einige Ionisierungstechniken üblich ist ein chemischen Ionisator hinzuzufügen, soll nun weiter untersucht werden, wie sich das Argon-Propan DBDI im Vergleich zur herkömmlichen Helium DBDI verhält. Für die Verwendung in der Massenspektrometrie ist es wichtig, dass das Propan zu keinen Störungen führt, da dadurch dieser Ansatz unbrauchbar wäre.



### 5.1.2. Optische Emissionsspektrometrie

Nachdem im Labor gezeigt wurde, dass mit einer empirisch bestimmten Mischung aus Argon und Propan die Zünd- und Betriebsspannung verringert werden kann, soll zunächst diese DBD optisch charakterisiert werden. Dafür eignet sich bei einem lichtstarken Plasma die optische Emissionsspektrometrie (OES). Für eine erste Übersicht kann dafür ein Ocean Optics 2000 Spektrometer verwendet werden. Der Lichtwellenleiter wird auf einem Verschiebetisch befestigt, so dass die Emission der Entladung entlang einer Achse gemessen werden kann. Die Resultate der Messung sind in Abbildung 5.4 gezeigt, bei der den wichtigsten Peaks die entsprechenden Banden zugeordnet sind. Die atomaren Bestandteile des in Abbildung 5.3 dargestellten Propan finden sich in dem optischen Spektrum in Abbildung 5.4 wieder. Dabei dominieren die CH- und  $C_2$ -Banden des Spektrums. Ferner sind die  $C_2$ -Banden unter dem Namen *swan bands* aus der Literatur bekannt [95]. Das Kapitel 4.1 beschreibt, dass das Plasma der DBD

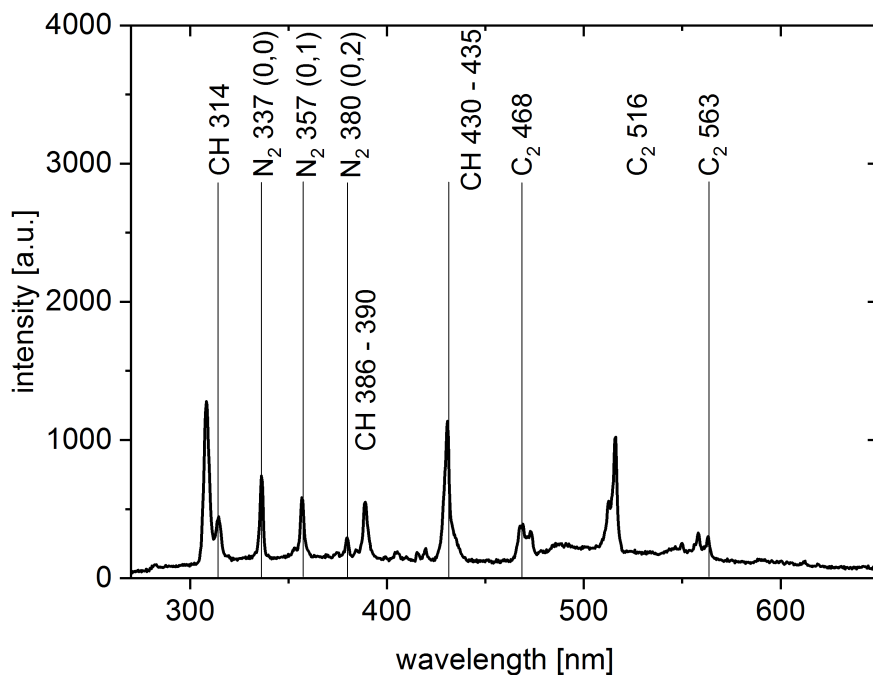


Abbildung 5.4.: OES des Elektrodenplasmas einer Argon-Propan DBD.

aus zeitlich und räumlich unterschiedlichen Bestandteilen zusammengesetzt ist [79, 40]. Daher lässt sich das Dissoziieren und die Anregung auf das *coincident plasma* zurückführen. Das Propanmolekül wird hierbei teilweise ionisiert, aber auch angeregt. Die Emission des Plasmas zwischen den Elektroden ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Einige Molekülfragmente mit Kohlenstoff C und Wasserstoff H sind in Tabelle 5.3 mit den entsprechenden Massen aufgelistet: Das erfolgreiche

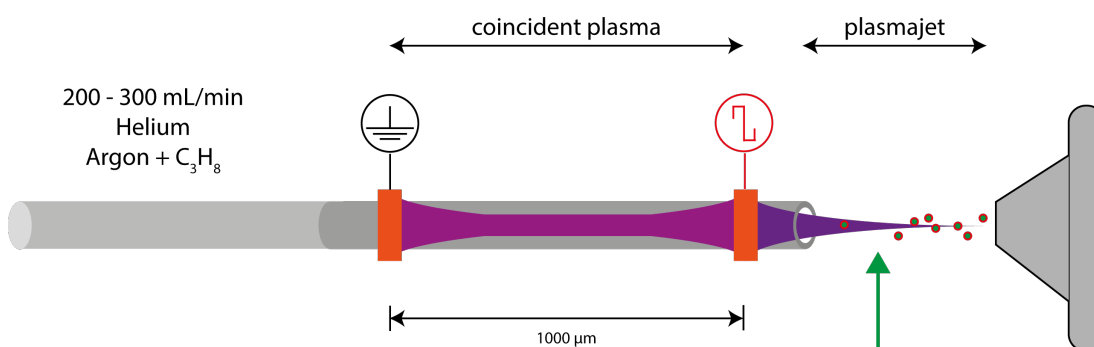
Formel	$\lambda_{\text{OES}}$ [nm]	Masse [u]
CH	314	13,007
CH	386 - 390	13,077
CH	430 - 435	13,077
C <sub>2</sub>	468	24,002
C <sub>2</sub>	516	24,002
C <sub>2</sub>	593	24,002

**Tabelle 5.3.:** Molekülfragmente aus Kohlenstoff und Wasserstoff von Propan, bestimmt durch OES Experimente mit den entsprechenden Massen.

Zünden und die Ergebnisse der OES zeigen, dass eine künstlich erzeugte Verunreinigung in Argon die notwendige Zündspannung verringern kann. Da auch die Helium DBD auf der Verunreinigung durch Stickstoff und Stickstoff aus der Umgebungsluft basiert, müsste man diese korrekterweise als Helium-Stickstoff DBD bezeichnen. Die Argon-Propan DBD basiert somit auf einem analog aufgebautem Mechanismus: Bei einer Helium DBD muss die Ionisierungsenergie von  $\text{He}^+$  nicht erreicht werden. Das gleiche gilt bei Argon-Propan, da hier die bisher notwendige Erzeugung von  $\text{Ar}^+$  nicht mehr erreicht werden muss. Die Erzeugung von niederenergetisch angeregten Zuständen  $\text{He}^*$  und  $\text{Ar}^*$  ist ausreichend. Diese angeregten Zustände gehen in die metastabilen Zustände über, die wiederum über Penning-Ionisierung (PI) die Verunreinigungen anregen. Dadurch können in der Helium DBD die Stickstoff  $\text{N}_2^+$  und in der Argon-Propan DBD die Propan-Ionen  $\text{C}_3\text{H}_8^+$  erzeugt werden. Trotzdem haben die OES Messungen auch gezeigt, dass das Plasma das Propanmolekül dissoziieren kann. Dies stellt möglicherweise ein Problem für den Einsatz der Argon-Propan DBD für die weiche Ionisierung am MS dar. Dieses Problem und eine Lösung wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

## 5.2. Argon-Propan DBD für die Massenspektrometrie

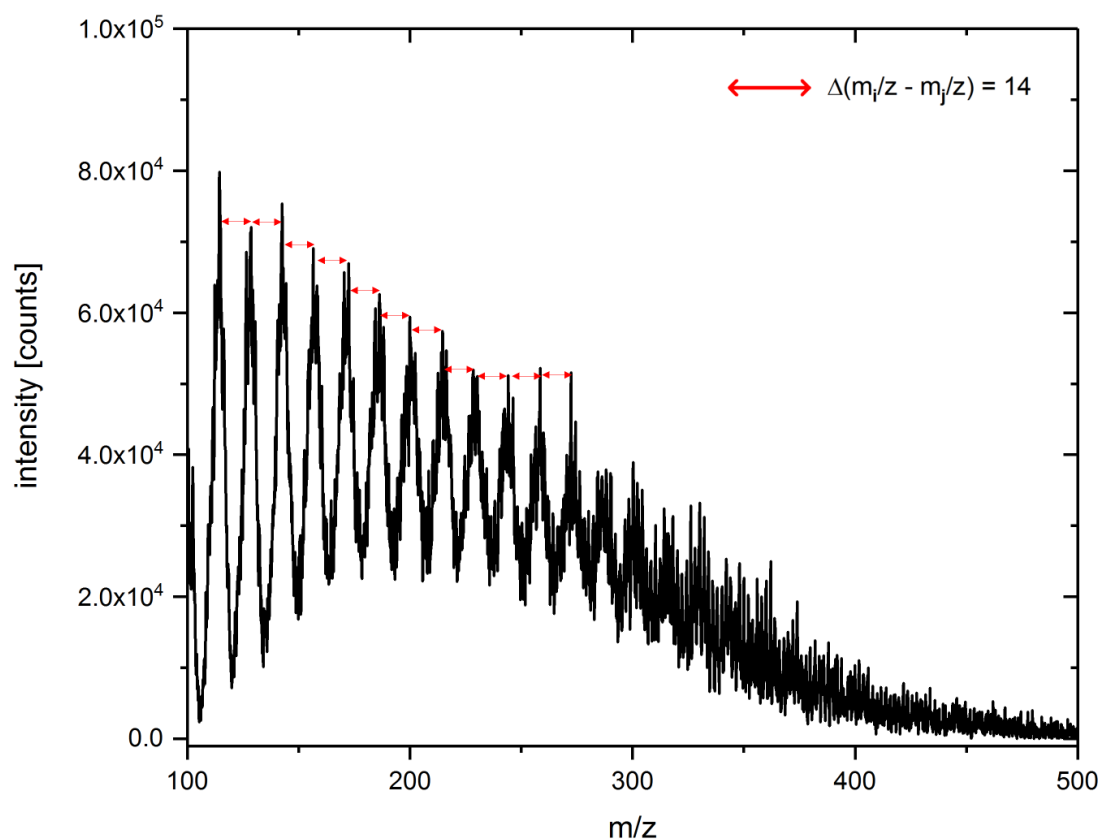
Während der Nachweis über OES auf der Dissoziation und der Anregung von Elementen sowie Molekülfragmenten basiert, ist dies für die organische Massenspektrometrie nicht erwünscht. Vielmehr soll hier das Molekül intakt detektiert werden, das nur durch eine weiche Ionisierung erreicht wird. Dabei wird vorzugsweise ein Analytmolekül durch ein Wassercluster protoniert. Die DBDI wird hierbei als weiche Ionierungsquelle eingesetzt. Der Einsatz von einer argonbasierten DBDI für die Massenspektrometrie wäre eine interessante Einsatzmöglichkeit: Argon ist verglichen mit Helium deutlich günstiger und einfacher zu gewinnen. Bisher waren für die Zündung und Betrieb der Argon DBDI deutlich höhere Hochspannungen notwendig, die wiederum zu filamentären Entladungen führen können. In Abbildung 5.5 ist der experimentelle Aufbau der DBDI vor einem Massenspektrometer schematisch dargestellt. Die Glaskapillare wird von



**Abbildung 5.5.:** Schematischer Aufbau des DBDI-MS Experiments vor einem Massenspektrometer. Der gasförmige Analyt wird via *head-space* oder GC in den Plasmajet gebracht (grüner Pfeil).

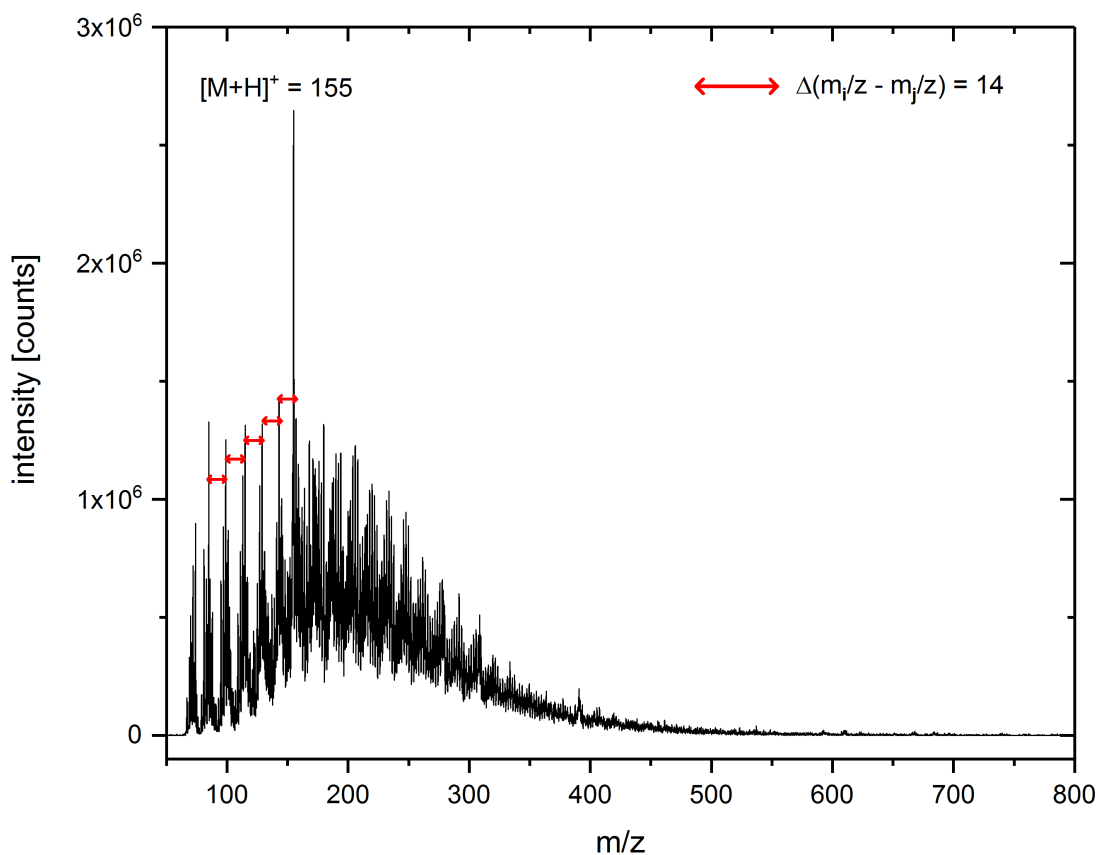
einem Gemisch aus Argon und Propan mit einem Fluss zwischen 200 bis 300 mL/min durchflossen und befindet sich mit einem Abstand von 1 cm zum Einlass des Massenspektrometers. Der generelle Aufbau und die Geometrie bleibt identisch zu den Experimenten mit Helium als Plasmagas. Auch die Probenzufuhr erfolgt an dieser Stelle mittels einer *fused silica* Kapillare in den Plasmajet (grüner Pfeil). Die gasförmigen Analyten können somit via *head-space* oder GC in das Plasma eingebracht und ionisiert werden. Erste Messungen an einem Ionenfallenmassenspektrometer (Thermo-Fisher LCQ Deca XP) führten zu einem in Abbildung 5.6 dargestellten Massenspektrum. Die Ionenfalle scheint überladen zu sein und zwischen den Massen  $m/z$  100 bis  $m/z$  400 wurden besonders viele Ionen detektiert. Ein Vergleich mit typischen Hintergrundmassenspektren für DBDI-MS aus

## 5. Entwicklung eines neuartigen Gasgemisches für die weiche Ionisierung



**Abbildung 5.6.:** Argon-Propan DBDI ohne zugeführtem Analyten mit typischer Clusterbildung von Hintergrundionen und teilweise fragmentiertem Propan.

Abbildung 4.4.1 macht den Unterschied deutlich erkennbar. Auffallend ist außerdem das Muster der Peaks mit einem Peakabstand von  $\Delta(m_i/z - m_j/z) = m/z$  14, der sich vermutlich aus Propanfragmenten und Substanzen aus der Umgebungsluft bildet. Das Spektrum der OES zeigt, dass sich möglicherweise CH- und C<sub>2</sub>-Cluster mit neutralen Molekülen verbinden und ionisiert werden. Dennoch könnte der aus dem Propan stammende Wasserstoff als Protonenlieferant für die weiche Ionisierung fungieren. Die mittels OES bestimmten Molekülfragmente aus Tabelle 5.3 könnten mitverantwortlich für die Bildung der Cluster im Massenspektrum aus 5.6 sein. Bereits das Hintergrundspektrum aus Abbildung 5.6 zeigt die Unzulänglichkeit von Argon-Propan als Plasmagas für die DBDI-MS, da somit vermutlich die meisten Signale überlagert werden würden. Zusätzlich können weitere Reaktionen durch die große Anzahl an reaktiven Spezies zu störenden Clustern führen. Dennoch soll als nächster Schritt ein gasförmiger Analyt in den Plasmajet eingebracht werden, um die Ionisierungsfähigkeit zu überprüfen. Als Modellanalyt eignet sich erneut Menthon (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O), das wie in Abbildung 5.5 gezeigt in das Plasma via *head-space* mit 10 ml/min injiziert wird. Das resultie-

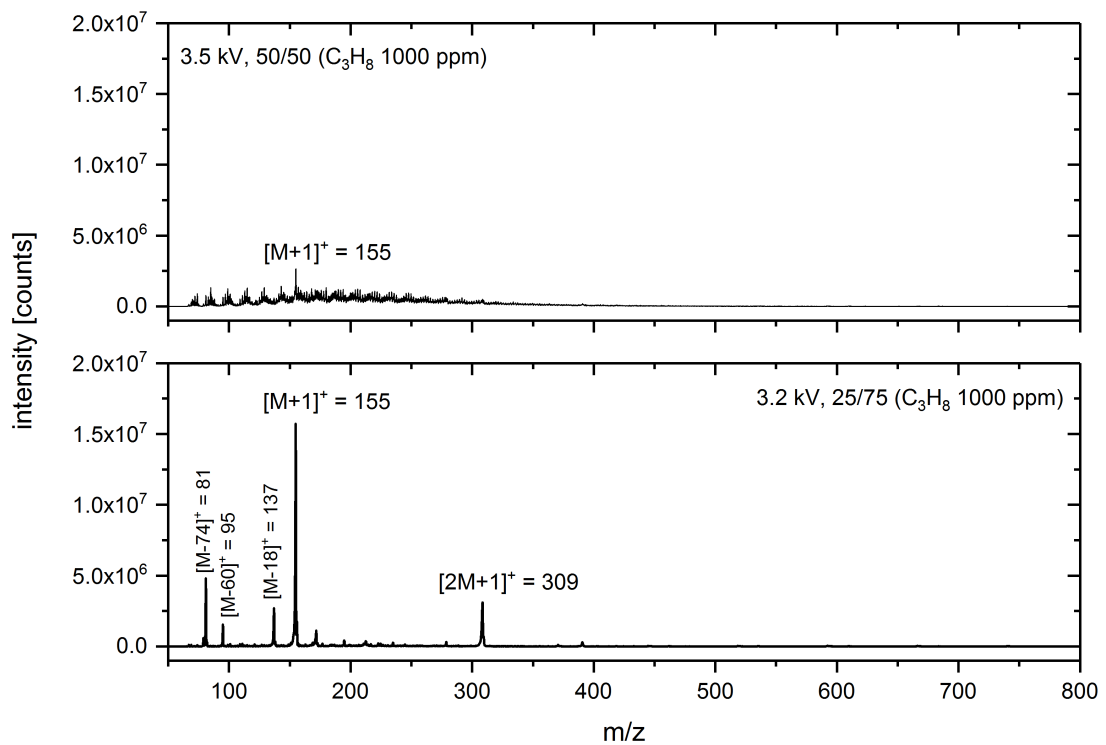


**Abbildung 5.7.:** Argon-Propan DBDI (1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> in Ar 5.0) mit zugeführtem Menthon (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O) bei 3.5 kV mit einem *duty cycle* 50/50 bei 20 KHz mit typischer Clusterbildung von Hintergrundionen und teilweise fragmentiertem Propan.[28]

rende Massenspektrum ist in Abbildung 5.7 zu finden. In dieser Abbildung ist der Messbereich von  $m/z$  50 bis  $m/z$  800 vergrößert worden. Erneut ist das aus Abbildung 5.6 bereits bekannte *Pattern* mit den Propan-Clustern zu erkennen, das sich vorzugsweise im Massenbereichen bis  $m/z$  300 finden lässt. Hierbei ist das protonierte Menthonmolekül  $[M + H]^+$  deutlich bei  $m/z$  155 zu erkennen. Somit wurde gezeigt, dass sich prinzipiell ein Argon-Propan DBDI als weiche Ionisierungsquelle nutzen lässt. Dennoch ermöglichen die Massenspektren in Abbildung 5.6 und 5.7 keinerlei Verwendung für die Analytik. Daher soll als Nächstes eine Optimierung der Argon-Propan DBDI erfolgen, um diese für analytische Zwecke verwendbar zu machen und mit etablierten Methoden zu vergleichen.

Bereits im Kapitel 4.1 wurde erklärt, dass sich das DBDI aus zeitlich- und örtlich getrennten Plasmen zusammensetzt. Es wurde bereits gezeigt, dass sich den unterschiedlichen Plasmen bestimmte Eigenschaften zuordnen lassen, die häufig als "hart" und "weich" bezeichnet werden. Die Plasmaeigenschaften lassen

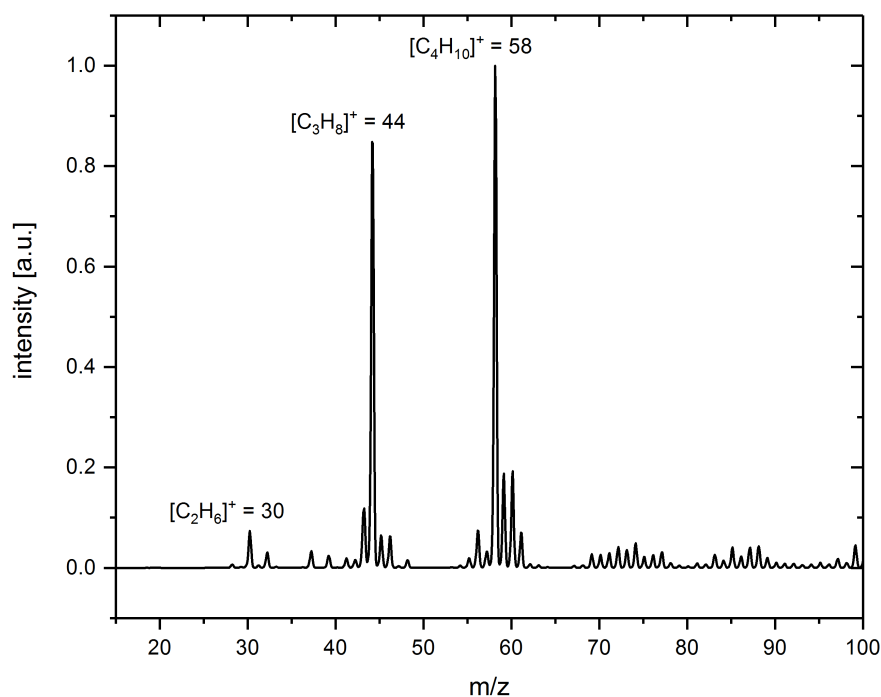
sich über die asymmetrischen Wechselfeldanregung manipulieren, so dass das resultierende Massenspektrum sich verändert [40]. Für die weiche Ionisierung sollte der Analyt ausschließlich in den Plasmajet gebracht werden, um ein Fragmentieren zu verhindern [40, 79]. An dieser Stelle wird diese Eigenschaft erneut verwendet, um das Argon-Propan DBDI für die Massenspektrometrie nutzbar zu machen. Dadurch kann die ungewollte Fragmentierung und Dissoziieren sowie die Clusterbildung unterdrückt werden. Im oberen Teil der Abbildung 5.8 ist die gleiche Messung wie in Abbildung 5.7 in einer anderen Skalierung dargestellt. Hierfür wird eine Mischung aus 1000 ppm  $C_3H_8$  in Argon 5.0 verwendet und das Plasma wird mit 3.5 kV bei der Frequenz 20 kHz mit einem *duty cycle* von 50/50 verwendet. Bei dem unteren Massenspektrum in Abbildung 5.8 handelt es sich um ein Massenspektrum mit bereits optimierten Parametern. Eine niedrigere Spannung von 3.2 kV mit einem *duty cycle* von 25/75 führt zu einem deutlich unterschiedlichen Massenspektrum. Die starke Clusterbildung verschwindet und das protonierte Menthon sowie bekannte Fragmente sind erkennbar. Zusätzlich ist ein Dimer bei  $m/z$  309 zu erkennen. Anhand dieses Experiments lässt sich erkennen, dass durch das *plasma tuning* eine Argon-Propan DBDI für die Massenspektrometrie verwendbar sein kann. Während das harte Plasma weitestgehend unterdrückt wird und die weiche Ionisierungseffizienz dominiert, reicht ein winziger Anteil an dissoziierten Propan, um genügend  $H^+$  bereitzustellen. Im nächsten Abschnitt sollen nun die Reaktantionen untersucht werden, die im *low mass* Bereich gemessen werden.



**Abbildung 5.8.:** Massenspektrum von Menthon (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O) mit einer Argon DBDI mit 1000 ppm Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). **Oben:** Das Massenspektrum weist eine starke Fragmentierung und Clusterbildung auf. **Unten:** Die Optimierung der Spannung auf 3,2 kV und einem *duty cycle* von 25/75 führt zu einem signifikant verbessertem Signal-zu-Rausch Verhältnis.[28]

### 5.2.1. Reaktantionen von Argon-Propan

Eine Möglichkeit den Ionisierungsmechanismus zu untersuchen, besteht darin die Reaktantionen zu betrachten. Diese Spezies werden im Plasma erzeugt und sind abhängig vom Entladungstyp (zum Beispiel DBDI, LTP, FAPA, DART) und den Parametern wie der Hochspannung und dem Plasmagas. Die Reaktantionen sind wichtig für die Ionisierung der Analyten, da es neben der Protonierung auch komplexe Austauschreaktionen geben kann. Im Gegensatz zu einer Helium DBDI lassen sich bei einer Argon-Propan DBDI die Reaktantionen besonders im positiven Modus des MS messen. Das Zumischen von Propan in Argon vereint zwei Effekte: Zum Einen wird die Zündspannung verringert, zum Anderen wirkt das Propan wie ein *dopant* bei der CI. Wegen der weichen und harten Anteile des Plasmas des DBDI wird sowohl das Propanmolekül ionisiert, als auch dissoziiert. Die Propanionen  $[\text{C}_3\text{H}_8]^+$  sind in Abbildung 5.9 zu finden. Zusätzlich



**Abbildung 5.9.:** Positive Reaktantionen von Argon-Propan (1000 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$  in Argon).

wurden Ethanionen  $[\text{C}_2\text{H}_6]^+$  und Butanionen  $[\text{C}_4\text{H}_{10}]^+$  detektiert. Hierbei stellt sich die Frage, ob Ethan und Butan als Verunreinigung in Propan 3.5 existieren. Die Überprüfung des Datenblattes ergibt, dass sich neben  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  nur 50 ppm<sub>v</sub>  $\text{C}_3\text{H}_6$  befinden. Andere Kohlenwasserstoffe werden vernachlässigbar zusammen angegeben.



Name	Formel	detektierte $m/z$	theoretische $m/z$	Ionisierungsgrenze [eV]
Ethan	$C_2H_6^+$	30	30,07	11,52
Propan	$C_3H_8^+$	44	44,10	10,94
Butan	$C_4H_{10}^+$	58	58,12	10,53

Tabelle 5.4.: Positive Reaktantionen der Argon-Propan DBDI.

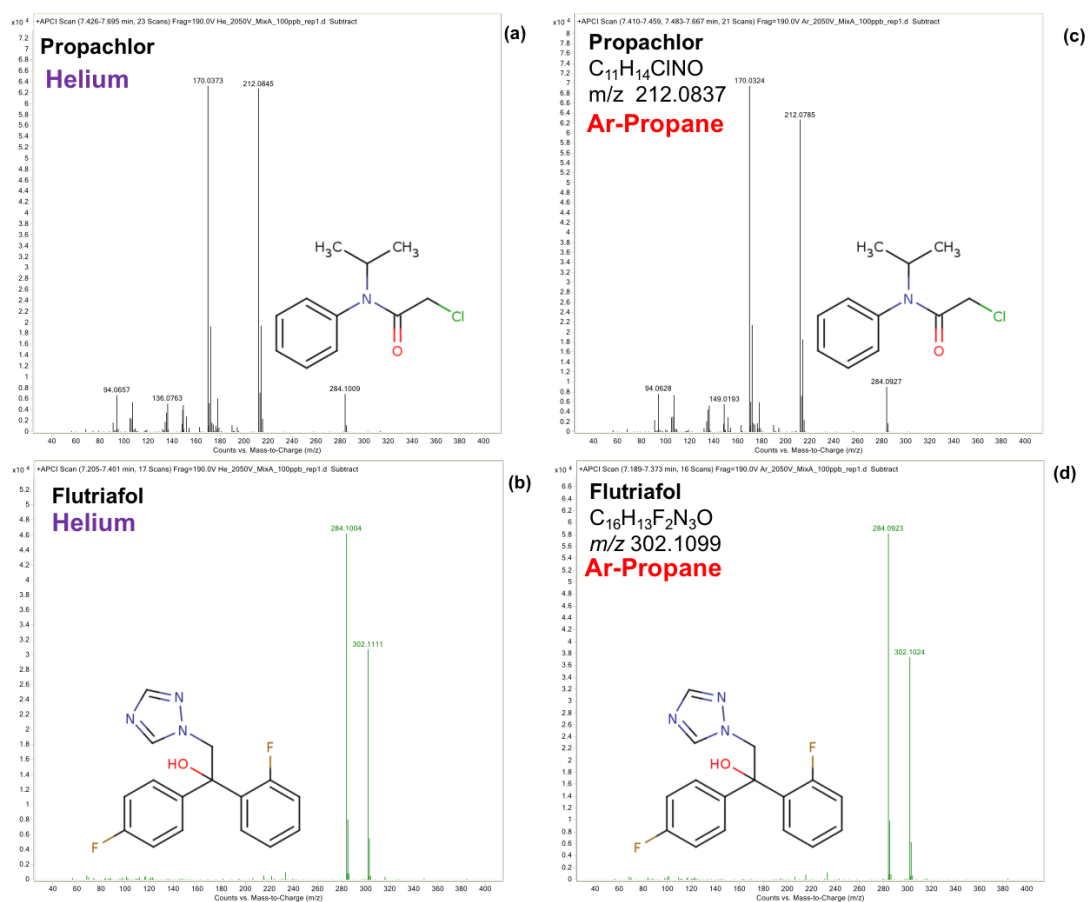
### 5.2.2. Verifizierung der analytischen Performance mittels LC/TOF-MS

In diesem Abschnitt soll die analytische Performance der Argon-Propan DBDI verifiziert und im Kontext aktueller Forschungsergebnisse eingeordnet werden. Als erstes sollen anhand von zwei Modellanalyten die Massenspektren bei den unterschiedlichen Plasmagasen verglichen werden. Dafür sind in Abbildung 5.10 jeweils das Massenspektrum mit einer Helium DBDI (links) und mit einer Argon-Propan DBDI (rechts) dargestellt. Das DBDI wird hierbei bei 2,05 kV, 20 kHz mit einem *duty cycle* von 3/97 betrieben. Es lässt sich ablesen, dass die resultierenden Massenspektren für Propachlor und Flutriafol nahezu identisch sind. Es wurden sowohl mit der Helium DBDI, als auch mit der Argon-Propan DBDI die gleichen Spezies gemessen. Die leicht unterschiedlichen Intensitäten und Massenunterschiede lassen sich durch eine übliche Messungenauigkeit erklären. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse soll nun die analytische Performance für weitere unterschiedliche Analyten verglichen werden. Dafür wurden zusätzliche Experimente an der Universidad de Jaén in Spanien durchgeführt. Mit Hilfe eines Red Pitayas und der entsprechenden selbst entwickelten Software konnten die Experimente zu großen Teilen online über das Internet durchgeführt und ausgewertet werden.

#### 5.2.2.1. Analytische Trennmethoden mit einer Argon-Propan DBDI

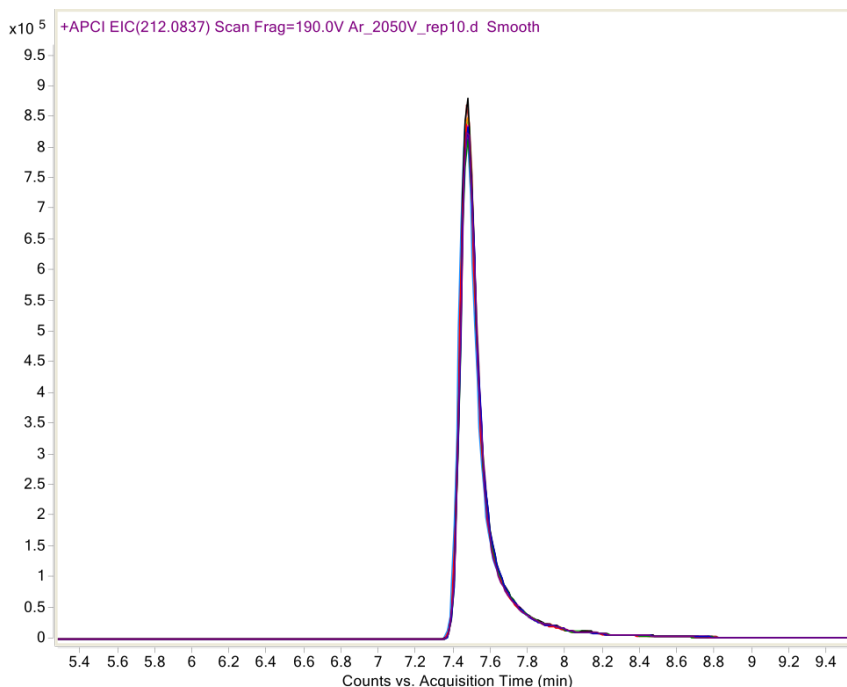
Neben der Ionisierung und Detektion ist die Trennung von Proben eine analytische Kernkompetenz. Je nach Aggregatzustand der Probe kann die Trennung mittels Gaschromatographie (GC) oder basierend auf der *Liquid Chromatographie* (LC) bzw. *High Pressure Liquid Chromatographie* (HPLC) erfolgen. In diesem Kapitel wird die analytische Performance mit einer HPLC und einem TOF-MS verifiziert. Für die Experimente werden Mischungen verschiedener Analyte und Konzentrationen hergestellt, die zuerst mittels HPLC getrennt und durch einen thermischen Verdampfer in die Gasphase gebracht werden. In Abbildung 5.11 ist ein Ausschnitt aus dem Chromatogramm von Propachlor gezeigt, bei dem acht Trennungsläufe übereinander gelegt wurden. Sowohl die Peak-Fläche, als auch die Intensitäten, sind im Rahmen der natürlichen Messungenauigkeit, mit

## 5. Entwicklung eines neuartigen Gasgemisches für die weiche Ionisierung



**Abbildung 5.10.:** Vergleich von Massenspektren gemessen mit einer Helium DBDI (links) und Argon-Propan DBDI (rechts) unter Verwendung von zwei Modellanalyten: Propachlor und Flutriafol (jeweils  $100 \text{ pg}/\mu\text{L}^{-1}$ ). Die Ionisierung erfolgt mittels Helium und Argon-Propan DBDI bei 2.05 kV, 20 kHz und einem *duty cycle* von 5/95.

einer durchschnittlichen Abweichung von 5% deckungsgleich. Unter Zuhilfenahme einer größeren Anzahl von Replikaten lassen sich die Stabilität und Reproduzierbarkeit der Trennmethode abschätzen. In diesem Fall ist die Reproduzierbarkeit gegeben, so dass für das Experiment eine stabile Trennung vorausgesetzt werden kann. Tabelle 5.5 beinhaltet die Namen und Formeln der verwendeten Substanzen sowie die theoretisch berechneten Molekülmassen  $m/z_{\text{Theoretisch}}$  und im Experiment detektierten Massen  $m/z_{\text{Experiment}}$ , die gemittelte Retentionszeiten  $RT$  mit ihrer Standardabweichung  $\sigma$ .



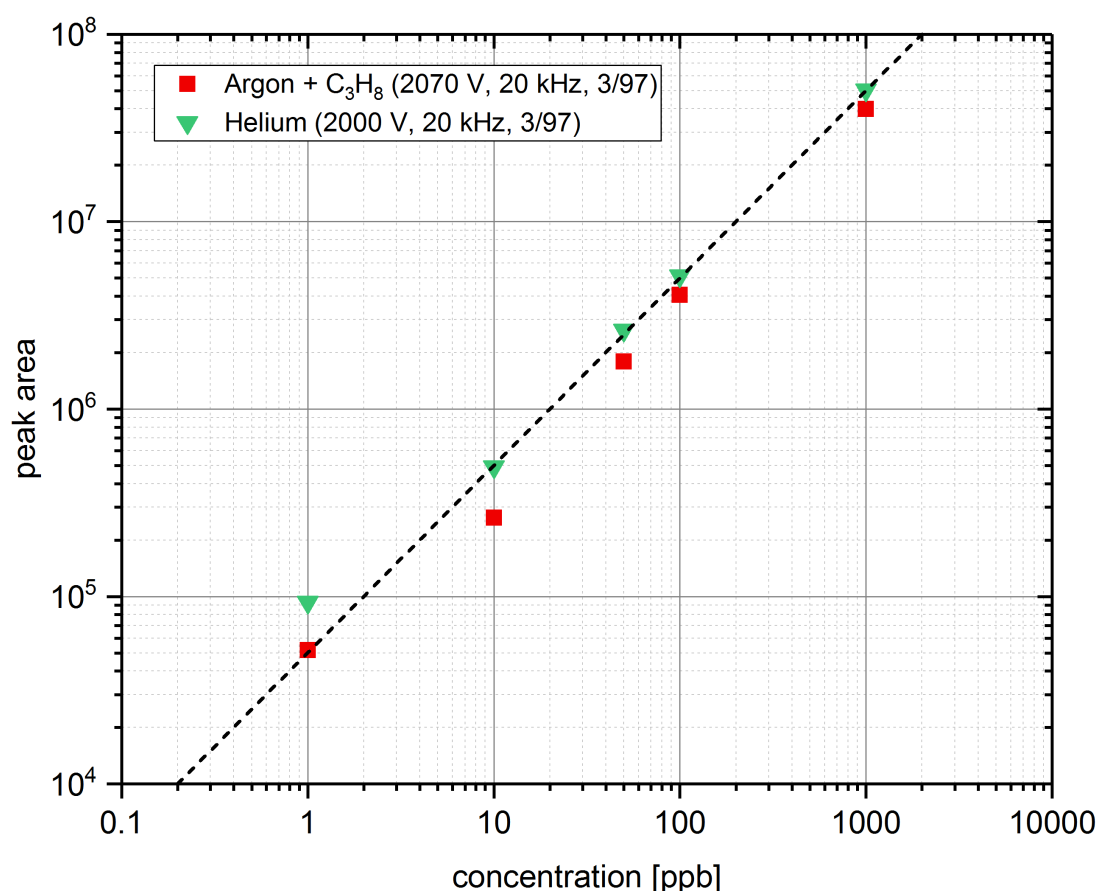
**Abbildung 5.11.:** Auszug aus dem Chromatogramm mit überlappenden Replikaten ( $n=8$ ) der Trennung von Propachlor ( $100 \text{ pg}/\mu\text{L}^{-1}$ ) mittels TOF-MS. Die Ionisierung erfolgt mittels Argon-Propan DBDI bei 2,05 kV, 20 kHz mit einem *duty cycle* von 3/97.

Name	Formel	$m/z_{\text{Experiment}}$	$m/z_{\text{Theoretisch}}$	RT	$\sigma(\%)$
Aflatoxin G1	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_7$	$[\text{M}^+\text{H}]^+$	329,0660	6,45	6,3
Atrazine	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$	$[\text{M}^+\text{H}]^+$	216,1010	7,52	5,9
Cocaine	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$	$[\text{M}^+\text{H}]^+$	304,1540	5,90	9,9
Diazinon	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$	$[\text{M}^+\text{H}]^+$	305,1083	9,89	6,7
Ergocornine	$\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_5$	$[\text{M}^+\text{H}]^+$	562,3020	6,28	8,2
Flusilazole	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{N}_3\text{Si}$	$[\text{M}^+\text{H}]^+$	316,1076	9,16	5,3
Mepanipyrim	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$	$[\text{M}^+\text{H}]^+$	224,1182	8,88	5,3
Propachlor	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClNO}$	$[\text{M}^+\text{H}]^+$	212,0837	7,47	5,5
Simazine	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ClN}_5$	$[\text{M}^+\text{H}]^+$	202,0854	6,95	9,2
Tebufenpyrad	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}$	$[\text{M}^+\text{H}]^+$	334,1681	11,52	5,0
Terbuthylazine	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClN}_5$	$[\text{M}^+\text{H}]^+$	230,1167	8,29	4,3

**Tabelle 5.5.:** Übersicht aus dem TOF-MS Experiment mit hochaufgelösten Molekülmassen und ihren theoretischen und gemessenen Massen sowie gemittelter Retentionszeit  $RT$  und ihrer Standardabweichung  $\sigma$ .

### 5.2.2.2. Argon-Propan DBDI und Helium DBDI Kalibrierungen im Vergleich

Für eine analytische Anwendung ist die Kalibrierung von höchster Wichtigkeit: Hierbei wird die Konzentration gegen die gemessene Peak-Fläche aufgetragen. Die Abbildung 5.12 beinhaltet eine exemplarische Kalibrationskurve der LC/TOF-MS Experimente. Hierfür wurde der Analyt Atrazin ( $C_8H_{14}ClN_5$ ) mit Konzentrationen zwischen 1 und 1000 ppm jeweils mit einer Helium DBDI und einer Argon-Propan DBDI gemessen. Die Ergebnisse sind als doppellogarithmischer Plot dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert hierbei eine lineare Funktion (Steigung  $m = 1$ ).



**Abbildung 5.12.:** Kalibrierung des LC-TOF/MS Experiments für Atrazine ( $C_8H_{14}ClN_5$ ) mit Helium (grün) und Argon-Propan (rot). Die Messwerte sind auf einer doppeltlogarithmischen Skala aufgetragen, wobei die gestrichelte Linie einer linearen Funktion entspricht.[28]

Schließlich lässt sich anhand der gewonnenen Daten und des Vergleichs der Helium DBDI mit der Argon-Propan DBDI erkennen, dass beide eine vergleichbare Sensitivität ermöglichen. Dies hängt jedoch stark von den verwendeten Parametern ab, die durchaus analytabhängig sein können (vgl. [40]). Daher soll als nächstes der Einfluss der Parameter auf die Sensitivität betrachtet werden.

### 5.2.2.3. Einfluss der Ionisierungsparameter auf die Sensitivität

Die bisherigen Experimente und Ergebnisse haben gezeigt, dass sich das Argon-Propan Gasgemisch als Plasmagas für die DBDI-MS eignen kann. Da unterschiedliche Parameter der DBDI einen Einfluss auf die resultierenden Massenspektren haben, sind die hier verwendeten Einstellungen in Tabelle 5.6 angegeben und mit entsprechenden Bezeichnungen eindeutig verknüpft. In den Tabellen 5.7 und 5.8

Abkürzung	Gas	$U$ [V]	Duty Cycle	$f$ [kHz]	CP
<i>he1</i>	He	3500	50/50	20	An
<i>he2</i>	He	2500	50/50	20	An
<i>he3</i>	He	2000	3/97	20	Aus
<i>ar1</i>	Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3500	50/50	20	An
<i>ar2</i>	Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2500	50/50	20	An
<i>ar3</i>	Ar + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2070	3/97	20	Aus

**Tabelle 5.6.:** Übersicht mit den verwendeten Spannung  $U$ , der Frequenz  $f$  und dem *duty cycle* des Hochspannungsgenerator für den Betrieb der DBDI für Helium 5.0 und 3000 ppm Propan in Argon und dem Zustand des *coincident plasma* (CP).

werden für jeden gemessenen Analyten die verwendeten Parameter und die resultierende Steigung aus den Kalibrierungskurven für das entsprechende Plasmagas angegeben. Für Argon-Propan lässt sich aus Tabelle 5.7 entnehmen, dass die Steigung stark von der angelegten Spannung und dem *duty cycle* abhängt. Wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, kommt es bei nicht optimierten Parametern der DBDI zu einer starken Clusterbildung, die einen negativen Einfluss auf die Sensitivität hat. Betrachtet man beispielhaft Propachlor, so erkennt man, dass die Verringerung der Spannung von 3500 auf 2500 V die Sensitivität von 13401 auf 24661 um einen Faktor 1,84 vergrößert. Verwendet man das DBDI ohne *coincident plasma*, dann erhöht sich die Sensitivität um den Faktor 2,89 auf 38742. In Tabelle 5.8 wird die Helium DBDI als Vergleich dargestellt. Für Helium zeigt sich, dass der Einfluss der DBDI Parameter geringer ausfällt. Betrachtet man erneut beispielhaft Propachlor, so führt die kleine Spannung von 2500 V zu einer geringfügig kleineren Sensitivität, die jedoch vergleichbar mit derjenigen bei 3500 V ist. Jedoch zeigt sich, dass das Unterdrücken des *coincident plasma* zu einer leicht erhöhten Sensitivität von 41549, also einem Faktor von 1,20 führt.

## 5. Entwicklung eines neuartigen Gasgemisches für die weiche Ionisierung

Name	Argon-Propan ( <i>ar1</i> )	Argon-Propan ( <i>ar2</i> )	Argon-Propan ( <i>ar3</i> )
Duty Cycle	50/50	50/50	3/97
Voltage	3500 V	2500 V	2050 V
Aflatoxin G1	273,11	418,58	1459,2
Atrazine	21979	24223	39893
Cocaine	29,118	36,207	167,12
Diazinon	12229	15700	37385
Ergocornine	488,87	680,71	3323,7
Flusilazole	8315,4	9912,6	26069
Mepanipyrim	16746	17218	38200
Propachlor	13401	24661	38742
Simazine	5055,2	6105	18689
Tebufenpyrad	10186	12380	27992
Terbutylazine	13124	16687	36036

**Tabelle 5.7.:** Optimierung der Hauptparameter der Argon-Propan DBDI anhand multivariater Analyten. Die Steigungen entstammen der Kalibrierungskurven mit Konzentrationen von 1 bis 1000 ppb.

Name	Helium 5.0 ( <i>he1</i> )	Helium 5.0 ( <i>he2</i> )	Helium 5.0 ( <i>he3</i> )
Duty Cycle	50/50	50/50	3/97
Voltage	3500 V	2500 V	2000 V
Aflatoxin G1	1288,9	1581,1	3938,2
Atrazine	34702	35673	51449
Cocaine	1574	2084,2	3288,9
Diazinon	33357	33703	35880
Ergocornine	1716,8	1769,7	5152,4
Flusilazole	19176	14314	31349
Mepanipyrim	28567	32547	40399
Propachlor	34580	34133	41549
Simazine	12473	16042	20562
Tebufenpyrad	25304	28239	30222
Terbutylazine	30396	33236	51717

**Tabelle 5.8.:** Optimierung der Hauptparameter der Helium DBDI anhand multivariater Analyten. Die Steigungen entstammen der Kalibrierungskurven mit Konzentrationen von 1 bis 1000 ppb.

## 5.2.2.4. Die Argon-Propan DBDI im Vergleich mit APCI und ESI

Für eine abschließende Beurteilung und Einordnung in die Analytik ist eine Verifizierung der analytischen Effizienz und ein Vergleich mit Standardtechniken wie ESI und APCI unbedingt erforderlich. Dafür sind in Tabelle 5.9 die Steigungen der optimierten Messungen mit der Argon-Propan DBDI und Helium DBDI aus den Tabellen 5.7 und 5.8 gegen die Ergebnisse mit APCI und ESI aufgetragen. Generell entsprechen die Ergebnisse der Kalibrierung den vorherigen Ergebnissen:

Name	DBDI ar3	APCI	ESI	DBDI he3
Duty Cycle	3/97	-	-	3/97
Voltage	2050	-	-	2000
Aflatoxin G1	1459,2	142,12	1134,9	3938,2
Atrazine	39893	8308	63779	51449
Diazinon	37385	4925	87121	35880
Ergocornine	3323,7	321,93	13828	5152,4
Flusilazole	26069	3814,2	41474	31349
Ibuprofen	38,945	23,468	52,258	42,907
Mepanipyrin	38200	7881,2	77640	40399
Propachlor	38742	6981,6	20431	41549
Simazine	18689	1688,5	24076	20562
Tebufenpyrad	27992	6558,7	5773,3	30222
Terbutylazine	36036	4410,7	61628	51717

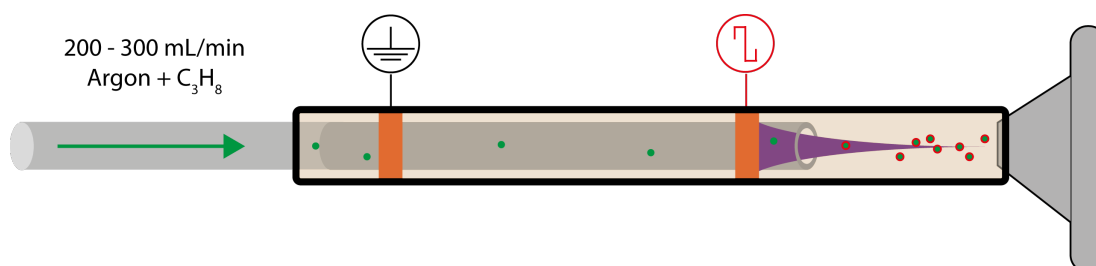
**Tabelle 5.9.:** Steigungen der LC-TOF-MS Experimente. Es wird die analytischen Effizienz der optimierten Argon-Propan DBDI mit den Standardtechniken ESI, APCI und einer Helium DBDI verglichen.

Das Unterdrücken des *coincident plasma* (*he3*, *ar3*) führt zu höheren Peakflächen im Chromatogramm verglichen mit den Messungen der Einstellungen *he1*, *he2*, *ar1*, *ar2*. Zusätzlich sind die Werte der Flächen mit den Parametern aus *ar3* sogar größer als die Vergleichswerte gemessen mit APCI. Die Steigungen der Kalibrationskurven von Aflatoxin ( $C_{17}H_{12}O_7$ ) und Propachlor ( $C_{11}H_{14}ClNO$ ) sind verglichen mit ESI höher, woraus sich eine bessere Sensitivität ableiten lässt. In den meisten Fällen führt das optimierte Argon-Propan DBDI zu nur geringfügig kleineren Steigungen als das optimierte Helium DBDI (*he3*). Jedoch ist das optimierte Argon-Propan DBDI verglichen mit der Helium DBDI *he1*, *he2* sensitiver, wenn das *coincident plasma* unterdrückt ist.

Weiterhin bietet der Einsatz von Argon-Propan einen weiteren Vorteil gegenüber der Helium DBDI, der im nächsten Abschnitt behandelt wird: Ein geschlossenes DBDI-MS System.

### 5.2.3. Geschlossenes Argon-Propan System

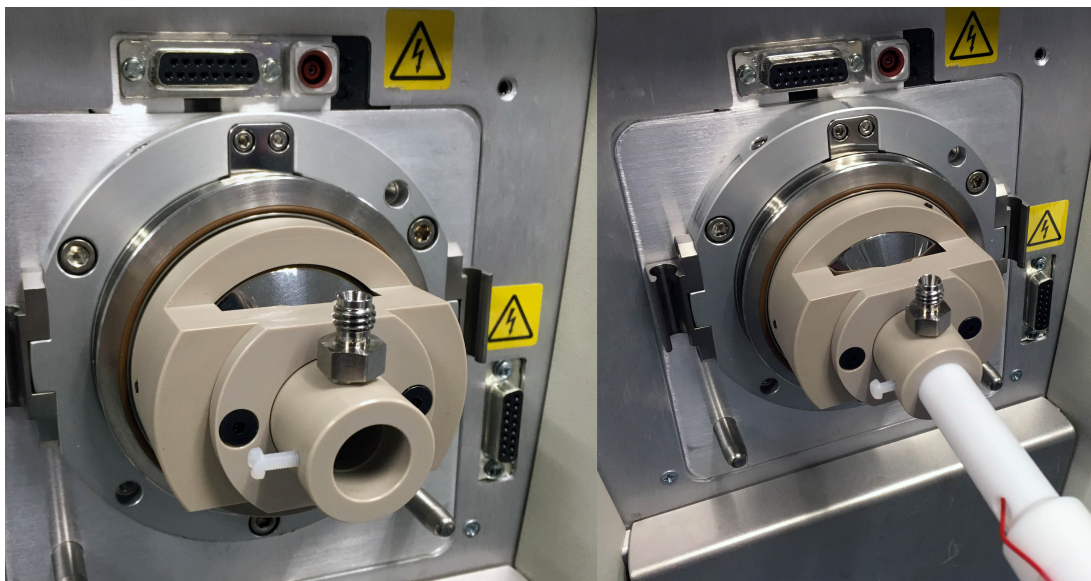
Betrachtet man den Ionisierungsmechanismus aus Abbildung 5.2 erneut, lässt sich daraus erkennen, dass der Stickstoff bei der Argon-Propan DBDI im Vergleich zu der Helium DBDI keine entschiedene Rolle spielt. Üblicherweise wird die DBD als Entladung unter Umgebungsbedingungen, also Atmosphärendruck in Umgebungsluft betrieben. Da jedoch kein Stickstoff notwendig ist, könnte die Argon-Propan DBD in einem geschlossenem System gezündet verwendet werden. Bei der Helium DBDI ist neben dem Stickstoff die Bildung von Wasserclustern, die als Protonenlieferant für die weiche Ionisierung fungieren, notwendig. Im Gegensatz dazu kann bei der Argon-Propan DBDI das Propan diese Rolle übernehmen, da sich das Molekül aus Wasserstoff und Kohlenstoff zusammensetzt. Bereits die OES Ergebnisse aus Abbildung 5.4 haben gezeigt, dass das Plasma das Propanmolekül zumindest teilweise dissoziiert und somit  $H^+$  liefern kann. Gleichzeitig bleibt auch eine gewisse Menge an Propan in Form von Propanionen erhalten. Somit kann die Entladung, wie in Abbildung 5.13 und 5.14 dargestellt, direkt an



**Abbildung 5.13.:** Schematischer Aufbau des DBDI-MS Experiments vor einem Massenspektrometer in einer abgeschlossenen Kammer. Die Entladung wird direkt an dem Einlass zum Massenspektrometer gasdicht montiert. Der gasförmige Analyt (grüne Punkte) wird entweder via *head-space* oder im Plasmagas selbst direkt durch die Entladung eingeleitet (grüner Pfeil).

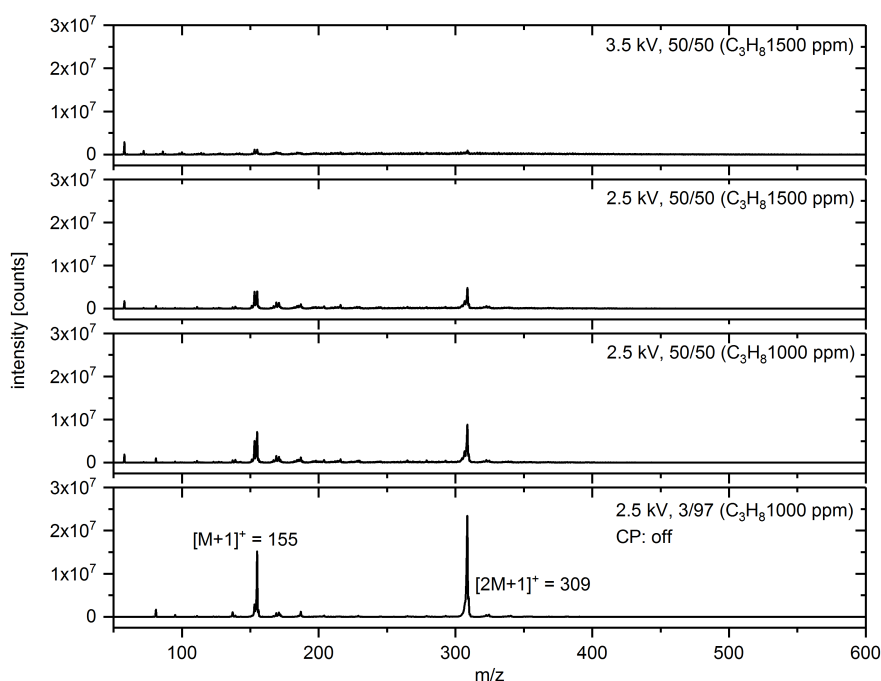
dem Einlass zum MS gasdicht montiert werden. Der gasförmige Analyt (grüne Punkte) wird entweder via *head-space* oder im Plasmagas selbst direkt durch die Entladung eingeleitet. Anhand von Abbildung 5.15 kann der Einfluss der DBDI Parameter in einem geschlossenem System erklärt werden. Dafür wird als Modellanalyt erneut Menthon verwendet. Im obersten Massenspektrum wird das Menthon im Plasmagas Argon-Propan (1500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> in Ar) direkt durch die Entladung geleitet, während das DBDI mit 3500 V bei einer Frequenz von 20 kHz mit einem *duty cycle* betrieben. Es lassen sich die protonierten Spezies des Monomers  $[M + H]^+ = m/z 155$  und des Dimers  $[2M + H]^+ = m/z 309$  erkennen. Bei dem zweiten Massenspektrum wird die Spannung auf 2500 V verringert. Es zeigt sich, dass die Peak-Intensitäten steigen. Im dritten Massenspektrum wurde die Propankonzentration von 1500 ppm auf 1000 ppm verringert, wodurch die





**Abbildung 5.14.:** Adapter für ein geschlossenes Argon-Propan DBDI, das direkt am Einlass des Massenspektrometers (Thermo Fisher LTQ XL) montiert werden kann.

Intensitäten leicht erhöht werden. Das unterste Massenspektrum wurde mit einem unterdrücktem *coincident plasma* aufgezeichnet, bei welchem die höchsten Intensitäten für den Monomer und Dimer detektiert wurden. Im Vergleich zu den Messungen in einer offenen Umgebung mit gleicher Analytkonzentration fällt auf, dass die Dimerintensitäten größer als die Monomerintensitäten sind. Dies lässt die Vermutung zu, dass durch die geschlossene Kammer die Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen den Reaktantionen und Molekülen erhöht und zusätzlich der Verlust an ungeladenen Molekülonen verringert wurde, die in das MS gezogen und gepumpt werden. Dieses Ergebnisse haben einen möglichen Mehrwert für Anwendungen einer geschlossenen Argon-Propan DBDI. Vor allem bei der Kopplung von analytischen Geräten für die Trennung und einem MS könnte eine geschlossene Kammer wichtige Vorteile liefern, um die Sensitivität und schließlich das *Limit Of Detection* (LOD) and *Limit Of Quantifikation* (LOQ) zu verbessern. Als konkretes Beispiel wird diese Technik für die Kopplung der Laser Desorption mit der Massenspektrometrie mit DBDI als Ionisierungsquelle im nächsten Kapitel 6 aufgegriffen.



**Abbildung 5.15.:** Massenspektren von Menthon  $C_{10}H_{18}O$  in einem geschlossenem System, bei welchem der Analyt direkt in das Plasmagas gegeben wird. Im obersten Spektrum sind die Parameter für die weiche Ionisierung nicht optimiert. Im zweiten und dritten Spektrum führt eine verringerte Spannung zu höheren Signalintensitäten. Im vierten Spektrum zeigen die optimierten Parameter (Hochspannung, *duty cycle* und Propankonzentration in Argon) zu einem verbessertem Massenspektrum. Zusätzlich zeigt das Spektrum hier neben dem Monomer noch einen Dimer. Die Markierung “CP” zeigt an, ob das *coincident plasma* unterdrückt oder existent ist.

### 5.2.4. Einfluss einer Argon-Propan DBDI auf die Vakuumpumpen

Die Verwendung eines Argon-Propan Gasgemisches für den Betrieb einer DBDI hat noch weitere technische Vorteile. Im vorherigen Kapitel wurde eine direkte Kopplung eines geschlossenen Systems an ein MS vorgestellt. Dabei muss beachtet werden, dass diese Geräte normalerweise für eine Probenezufuhr und Ionisierung (APCI oder ESI) bei Atmosphärendruck für Luft optimiert sind. Hohe Heliumgasflüsse, die auf den Einlass eines Massenspektrometers gerichtet werden, können den Betrieb des Geräts beeinträchtigen. Aus Sicherheitsgründen schalten sich die Geräte gegebenenfalls sogar selbst ab, um die Vakuumpumpen zu schützen. Dies liegt in der Funktionsweise eines MS begründet, die auf dem Vorhandensein eines Vor- und Hochvakuums beruht. Dafür wird über die Transferkapillare Luft angesaugt, in der sich dann auch die Analyten befinden. Im Fall eines LCQ

Deca XP Ionenfallenmassenspektrometers erfolgt das Ansaugen mit einem relativ konstanten Volumenstrom von 860 ml/min. Eine schnelle Überlegung zeigt den Unterschied zwischen normaler Umgebungsluft und Helium mit der Masse  $m_{\text{He}} = 4,003$  u. Luft setzt sich aus etwa 80% Stickstoff ( $m_{\text{N}_2} = 14,007$  u) und 20% Sauerstoff ( $m_{\text{O}_2} = 15,999$  u) zusammen, während die restlichen Bestandteile für diese Abschätzung vernachlässigbar sind. Somit ergibt ein gewichtetes arithmetisches Mittel die molekulare Masse von Luft  $m_{\text{Luft}}$ :

$$m_{\text{Luft}} = \frac{0,8 \cdot m_{\text{N}_2} + 0,2 \cdot m_{\text{O}_2}}{0,8 + 0,2} = 28,81 \text{ u} \quad (5.6)$$

Als weitere Näherung ist der Anteil an Propan (im ppm Bereich) in Argon vernachlässigbar. Daher kann hier die Masse von purem Argon  $m_{\text{Ar}} = 39,984$  u verwendet werden. Die Masse von Argon ist somit 1,39 mal größer als die von Luft und 9,98 mal größer als von Helium. Dies hat einen großen Einfluss auf die Hochvakuumtechnik der Massenspektrometer. Die Turbopumpe des MS beruht auf dem Prinzip des Impulsübertrags der Rotorblätter auf die Gasmoleküle. Da der Impuls  $\vec{p} = m \cdot \vec{v}$  von der Masse abhängig ist, kann die Pumpe nicht entsprechend effizient arbeiten. Das veränderte Vakuum hat einen direkten Einfluss auf die Messungen mit dem MS. Bei der Verwendung von hohen Heliumflüssen zeigen die Vakuumsensoren des MS einen höheren Druck an. Dies könnte an der unzureichenden Pumpleistung liegen. Eine andere Erklärung ist, dass die Sensoren für Luft kalibriert sind und somit fehlerhafte Werte bei zu hohen Heliumkonzentrationen liefern. Die Wirkung in beiden Fällen ist jedoch nachteilig für ein gut aufgelöstes Massenspektrum. Im Gegensatz dazu zeigt sich dieses Verhalten nicht beim Einsatz einer Argon-Propan DBDI mit einem geschlossenen Aufsatz, der direkt am Einlass des MS montiert wird.

Dieser technische Vorteil ist nicht zu vernachlässigen, wenn Ionisierungstechniken mit hohen Gasflussraten mittels einer geschlossenen Kopplung an einem MS eingesetzt werden sollen.

### 5.3. Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich die Analogie der Verunreinigung einer Helium DBD auf eine Argon DBD übertragen lässt. Dazu wurde der Mechanismus theoretisch und durch die OES charakterisiert. Durch die Zugabe des Propans wird die Penning-Ionisierung (PI) ermöglicht und die Zündspannung drastisch gesenkt. Somit lässt sich ein und dieselbe Entladung sowohl für Helium, als auch für das Argon-Propan Gemisch verwenden. Zusätzlich bietet das Gemisch einen weiteren Vorteil, da keine Abhängigkeit von der Umgebungsluft

## *5. Entwicklung eines neuartigen Gasgemisches für die weiche Ionisierung*

---

besteht. Dadurch wird es ermöglicht die Entladung in einer geschlossenen Kammer zu betreiben. Dies hat einen wichtigen Stellenwert, da dadurch eine gute Kopplungsmöglichkeit geschaffen wird. Vor allem die Kopplung der Laser Desorption mit einem entsprechenden Transportssystem für neutrale Moleküle, ist stark von einer effizienten Ionierungsquelle und Kopplung mit dem MS abhängig. Deshalb behandelt das folgende Kapitel die Kopplung der Laser Desorption mit einer Argon-Propan DBDI.

## Teil IV.



## 6. Laserdesorption als Probenzufuhr für DBDI-MS

Die bisherigen Experimente haben vorausgesetzt, dass sich die Analyten bereits in der Gasphase befinden. Die meisten Analyten liegen jedoch normalerweise als Feststoff oder als Flüssigkeit vor, so dass zum Beispiel als Vortrennung und Verdampfen eine GC eingesetzt wird. Kommerzielle Ionisierungstechniken wie APCI setzen dabei auf thermische Hochleistungsverdampfer<sup>1</sup>, die eine große Menge an Lösungsmittel und Analyt versprühen, während nur ein geringer Anteil ionisiert und detektiert wird<sup>2</sup>. Hierbei ist keine ortsabhängige Messung von Realproben möglich, da zuvor eine aufwändige Probenvorbereitung notwendig ist. Eine andere Möglichkeit ist die Desorption mittels einer Plasmaquelle selbst. Der Begriff *ambient ionization* fasst die Desorption und Ionisierung der Proben mit derselben Quelle zusammen. Das auf einer Glimmentladung bei Atmosphärendruck basierende FAPA besitzt, im Gegensatz zum DBDI, eine hohe Gastemperatur, so dass Proben direkt von einer Oberfläche thermisch desorbiert werden können [58, 59]. Ein Nachteil ist jedoch die fehlende Ortsauflösung und der Fakt, dass die Desorption und Ionisierung nicht als individueller Prozess, sondern als ein überlagerte Ereignisse betrachtet werden müssen.

In dieser Arbeit wird die Idee verfolgt, dass der Prozess der Desorption und der Ionisierung getrennt sein sollten. Dadurch kann jeder Prozess für sich studiert und optimiert werden. Außerdem bietet diese Vorgehensweise weitere Vorteile: Die Probennahme, als der Ort der Desorption, muss nicht an dem Ort erfolgen, an dem die Probe ionisiert wird. Dadurch können die neutralen Analytmoleküle mit einem Transportsystem über eine Distanz transportiert werden. Dafür müssen jedoch das Transportsystem und die Ionierungsquelle am MS entsprechend gekoppelt werden. Im vorherigen Kapitel wurde ein geschlossenes System mit einem Argon-Propan DBDI vorgestellt, das Vorteile gegenüber anderen offenen Kopplungen bietet. Dabei kann wahlweise der Analyt direkt im verwendeten Plasmagas oder über ein zusätzliches Gas transportiert werden. Das nächste Kapitel stellt nun ein solches System vor.

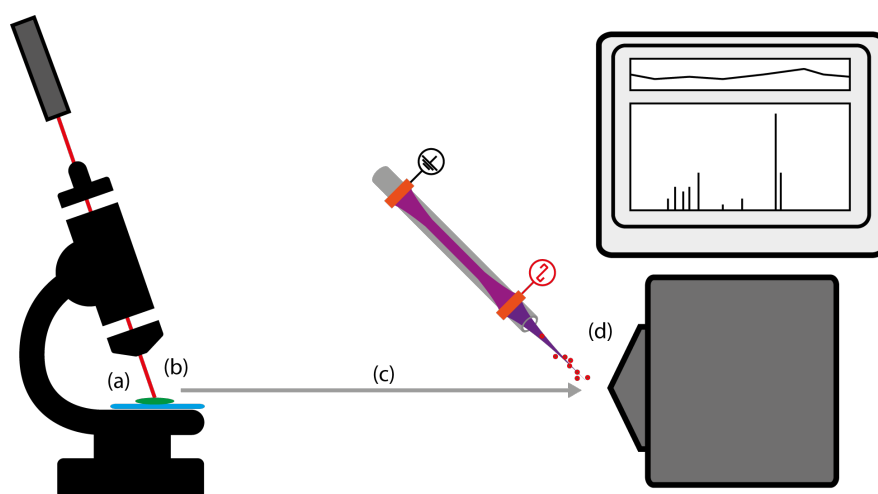
---

<sup>1</sup>engl. *thermo spray*

<sup>2</sup>vgl. Kapitel 5.2.2

## 6.1. Modulare Laser Desorption mit DBDI Nachionisierung

In Abbildung 6.1 ist ein modulares System illustriert, wie es für die Desorptionsexperimente verwendet wird. Für eine hochgenaue Positionierung der Proben wird ein Auflichtmikroskop verwendet (Kern OKM-1), so dass zwischen dem Objektiv und dem Probenstück eine Venturidüse eingesetzt werden kann. Dieser Aufbau ermöglicht das Desorbat mit höchster Effizienz abzusaugen und dabei die Probe frei zu bewegen. Durch den Transportgasfluss und dem Prinzip der Venturi-Düse wird ein Unterdruck erzeugt, der das Adsorbat in den Gasfluss bringt. Dabei ist die Absaugvorrichtung und der Transportschlauch durchgängig geheizt, um das Adsorbieren und Kondensieren der Proben zu verhindern. Eine DBDI wird am MS für die Ionisierung der neutralen Analytmoleküle eingesetzt, bevor diese detektiert werden können. Dafür wird ein speziell entwickelter Aufsatz verwendet, der im vorherigen Kapitel in Abbildung 5.14 zu sehen ist. Es kann daher entweder eine DBDI mit Argon-Propan oder mit Helium und zusätzlichem Stickstoff verwendet werden. In Abbildung 6.2 ist der Aluminiumblock gezeigt, in welchem

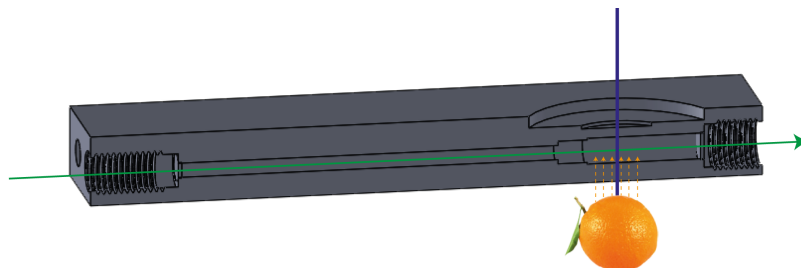


**Abbildung 6.1.:** Experimenteller Aufbau eines modularen Laser Desorption DBDI-MS Experiments: (a) Mikroskop für eine genaue Positionierung der Proben, (b) Venturi-Kammer zum Absaugen der gasförmigen Proben, (c) geheizte Transportstrecke zum Massenspektrometer, (d) Ionisierung für die Massenspektrometrie mittels DBDI bei Atmosphärendruck in Umgebungsluft oder geschlossener Kammer.

die Venturi-Düse eingelassen ist. Durch diesen strömt ein Gas (grüner Pfeil) und erzeugt in der Verjüngung der Venturi-Düse einen Unterdruck. In diesem Bereich befindet sich ein Fenster, um das Laserlicht (blaue Linie) in die Probe (z.B. eine Orange) einzukoppeln, die sich unter dem Aluminiumblock befindet. Durch den



Unterdruck wird das Desorbat in den Transportgasfluss gebracht und zum MS transportiert.

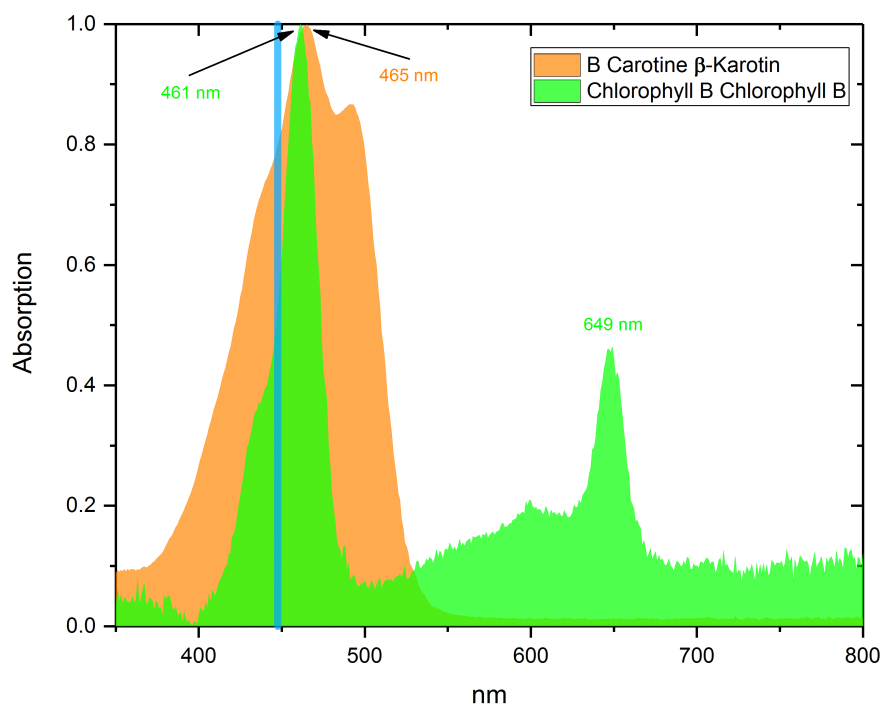


**Abbildung 6.2.:** Venturikammer zum Transport des Desorbats von einer Orangenschale: Das Transportgas (grün) erzeugt einen Unterdruck durch den Venturi-Effekt. Die Laserdiode desorbiert einen Analyten von der Orangenschale, der durch die Venturi-Düse zum Massenspektrometer transportiert wird.

### 6.1.1. Laser Desorption mit Chlorophyll und $\beta$ -Karin

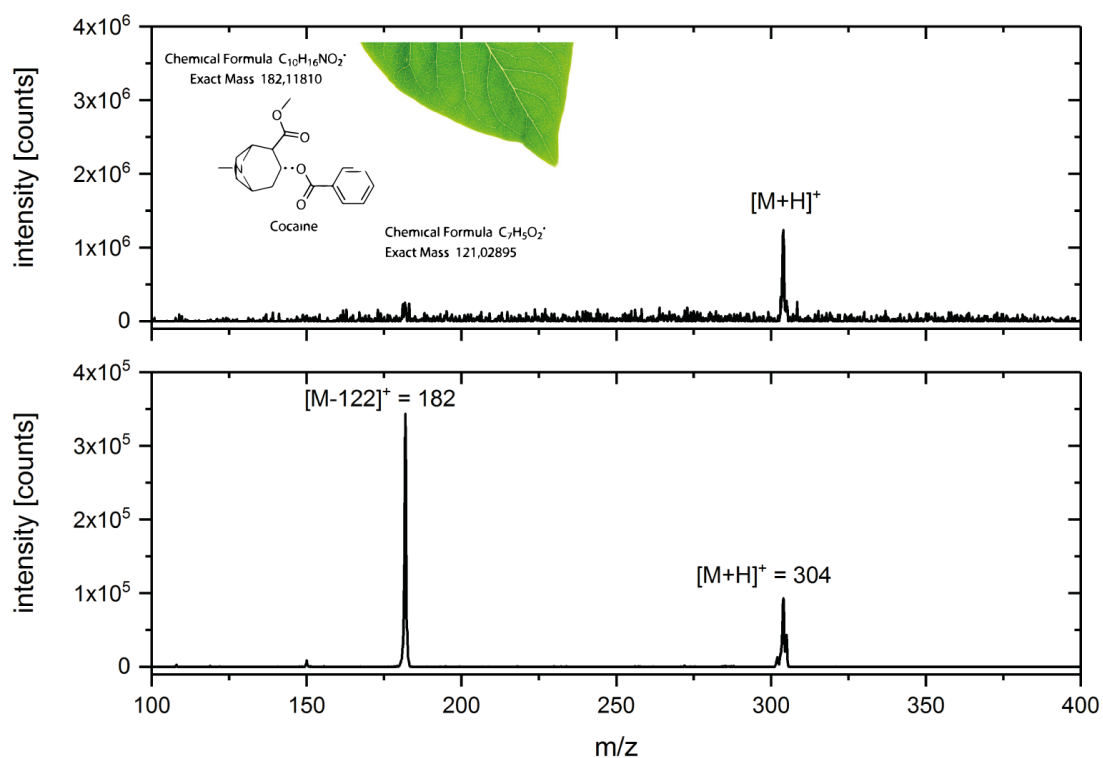
Im Kapitel über die Grundlagen der Desorption 2.6.3 wurde erklärt, dass für die Wechselwirkung von Photonen mit Materie resonante Absorption notwendig ist. Bei einer Laserdiode mit einer Wellenlänge im VIS kann daher eine schwarze Oberfläche eingesetzt werden, auf welche eine Probe als Feststoff oder Flüssigkeit aufgebracht wird, die danach desorbiert und ionisiert werden kann [85]. Dabei hat sich gezeigt, dass sich DBDI-MS für den Nachweis von Pestiziden eignen kann. Meistens ist dafür dennoch eine Probenvorbereitung, wie Extraktion, notwendig [32, 85]. Der Einsatz einer blauen Laserdiode bietet bei der Qualitätskontrolle von Pflanzen, Früchten oder Obst einen entscheidenden Vorteil. Pflanzen, die Photosynthese betreiben, verwenden dafür den Farbstoff Chlorophyll und  $\beta$ -Karin. In Abbildung 6.3 ist das Absorptionsspektrum von Chlorophyll B (Grün) und  $\beta$ -Karin (Orange) gezeigt. Die Absorptionsspektren sind dabei abhängig vom verwendeten Lösungsmittel und pH-Wert. Für diese Messung wurde Chlorophyll in Ethanol und  $\beta$ -Karin in Chloroform gelöst und danach mit einer Auflösung von 1 nm gescannt. Dabei sind die Absorptionsbanden von Chlorophyll B bei 600 bis 700 nm und 400 bis 500 nm, die als *Soret-Banden* bezeichnet werden, erkennbar. Das Maximum bei Chlorophyll B  $\lambda_{\text{Chlorophyll B, max}}$  beträgt 461 nm, das Nebenmaximum  $\lambda_{\text{Chlorophyll B}} = 649$  nm. Das  $\beta$ -Karin hat das Maximum der Absorption bei  $\lambda_{\beta\text{-Karin, max}} = 465$  nm und ist somit nur um 4 nm zu  $\lambda_{\text{Chlorophyll B, max}}$  verschoben.

Für die Versuche wurde eine blaue Laserdiode verwendet, die abhängig vom Strom Licht mit der Wellenlänge  $\lambda_{\text{BLD}}$  zwischen 445 und 450 nm emittiert. In Abbildung



**Abbildung 6.3.:** Normierte Absorption von Chlorophyll B (gelöst in Ethanol) und  $\beta$ -Karotin (gelöst in Chloroform) sowie die Emission einer blauen Laserdiode (qualitativ).

6.3 ist qualitativ die Emission der Laserdiode eingetragen (blaue Linie). Es ist zu erkennen, dass  $\lambda_{\text{BLD}}$  etwa 11 bis 20 nm unterhalb der entsprechenden Maxima liegt. Da es sich um breite Absorptionsbanden handelt und nicht um diskrete Atomabsorptionslinien, kann somit ein großer Anteil an Energie über resonante Absorption eingekoppelt werden. Für einen ersten Versuch wurden grüne Blätter verwendet. Diese werden im Labor gereinigt und durch *spiken* werden die Analyten mit einer Präzisionspipette aufgetragen. Das *spiken* bezeichnet dabei ein Standard-Additionsverfahren, bei dem ein Standard mit bekannter Konzentration auf eine reale Probe aufgebracht wird. Dadurch wird eine Kalibrierung von Substanzen in Verbindung mit Realproben ermöglicht. Danach werden die flüssigen Proben getrocknet und markiert, um diese leichter mit dem Mikroskop auffindbar zu machen. In Abbildung 6.4 ist eine *Laser Desorption Dielectric Barrier Discharge Ionization Mass Spectrometry* (LD-DBDI-MS) Messung von Kokain abgebildet. Dazu wurde Kokain mit einer Konzentration von 1000 ppb verwendet. Das obere Massenspektrum zeigt einen protonierten Peak bei  $[M + H]^+ = m/z$  304 und ein kleines Fragment bei  $m/z$  182. Im unteren Massenspektrum wurde das Experiment wiederholt und mittels MS/MS das Kokainmolekül fragmentiert. Die simulierte Fragmentierung mittels "ChemDraw Professional 16" im



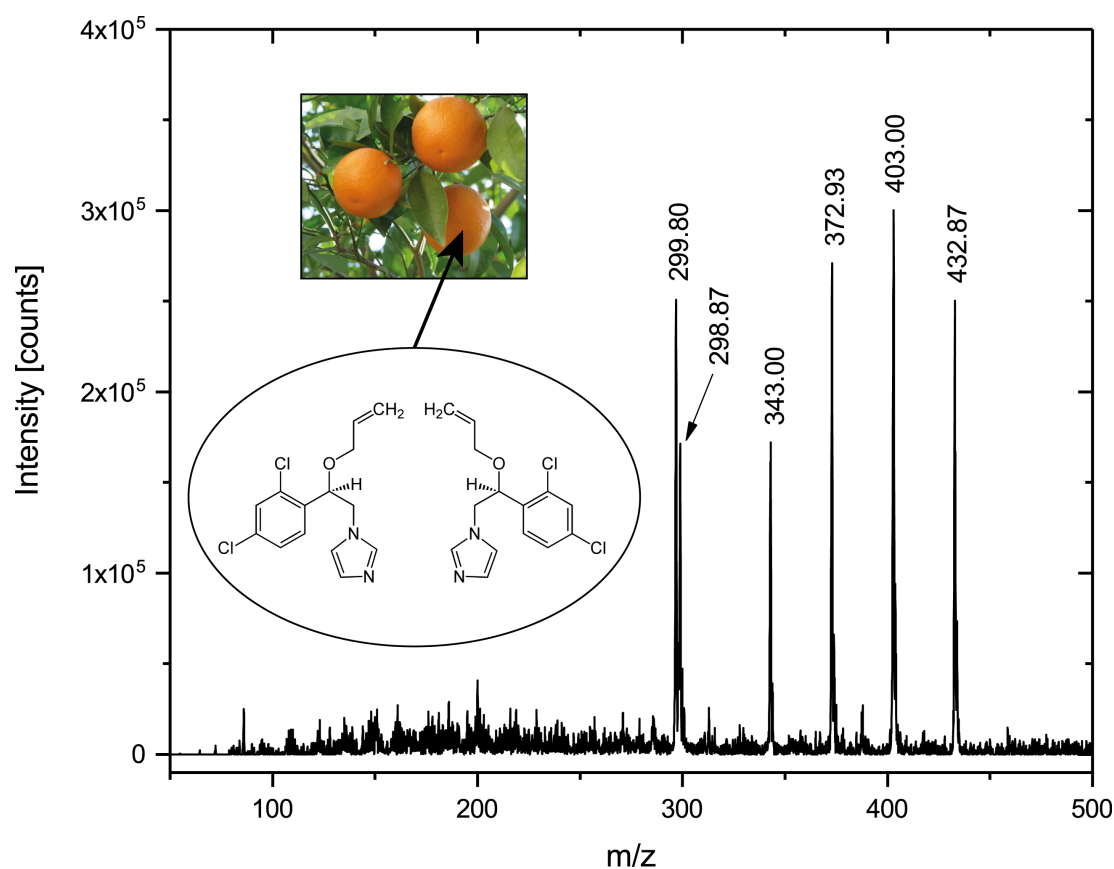
**Abbildung 6.4.:** **Oben:** LD-DBDI-MS Experiment mit Kokain ( $C_{17}H_{21}NO_4$ ) von einem grünen Blatt. Die simulierte Fragmentierung wurde mit ChemDraw Professional 16 an der chemischen Struktur durchgeführt. **Unten:** MS/MS von einer Wiederholungsmessung zur Identifizierung des Kokains, die dem simulierten Fragment entspricht.

oberen Bereich von Abildung 6.4 stimmt mit der Messung überein. In der Tabelle 6.1 finden sich weitere Analyten, die von Blättern desorbiert werden konnten. Dadurch ist gezeigt, dass prinzipiell natürliche Matrices, wie Chlorophyll oder  $\beta$ -Karotin mit der entsprechenden Wellenlänge verwendet werden können. Dadurch

Analyt	Formel	Masse [g/mol]	Detektiertes Ion
Roxithromycin	$C_{41}H_{76}N_2O_{15}$	837,047	$[M + H]^+$
Kokain	$C_{17}H_{21}NO_4$	303,30	$[M + H]^+$
Propazin	$C_9H_{16}ClN_5$	229,71	$[M + H]^+$
Thiabendazol	$C_{10}H_7N_3S$	201,24	$[M + H]^+$

**Tabelle 6.1.:** Übersicht mit Analyten, die nach dem *spiken* von einem Blatt desorbiert wurden.

können die bisherigen Messungen als *proof-of-concept* verstanden werden. Für eine echte analytische Anwendung kann jedoch entweder die entsprechende Matrix auf die zu untersuchende Probe aufgetragen werden oder die zu untersuchende



**Abbildung 6.5.:** Massenspektrum von Imazalil ( $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$ ) von einer Orangenoberfläche mittels LD-DBDI-MS.

Probe enthält direkt die entsprechende Matrix.

Bei der Analyse von Pestiziden wäre dies ein großer Vorteil, da zusätzliche Arbeitsschritte entfallen würden. Daher wird als nächster Schritt mit einer Realprobe gearbeitet. In Abbildung 6.5 ist ein Massenspektrum aus einem LD-DBDI-MS Experiment gezeigt, bei welchem das Pestizid Imazalil von einer Orangenschale direkt desorbiert werden konnte. Dafür wird eine Orange aus biologischem Anbau verwendet, die laut Hersteller keinen Pestiziden ausgesetzt wurde. Durch *spiken* wird der Analyt mit einer Konzentration von 1000 ppb auf der Orangenoberfläche aufgebracht. Das Chlorophyll und vor allem das  $\beta$ -Karatol absorbiert die resonanten Photonen, so dass durch Desorption der Analyt in die Gasphase gebracht werden kann. Bei einem Punktdurchmesser von  $500 \mu m$  und einer Leistung von etwa 300 mW setzt die Desorption ein. Das Massenspektrum zeigt neben dem Pestizid Imazalil bei  $[M + H]^+ = m/z$  298 die typischen Chlorisotope anhand derer sich organische Chlorverbindungen identifizieren lassen.

### 6.1.2. Kurzzusammenfassung

Mit Hilfe der Laser Desorption kann gezeigt werden, dass bei bekannter Absorption die richtige Wahl der Wellenlänge die Desorption von Analyten von biologischen Oberflächen ermöglicht. Dazu kann eine Laserdiode im Dauerstrichbetrieb im VIS verwendet werden. Während das monochromatische Licht der Laserdiode nur einen geringen Teil der möglichen Absorption ausnutzt, führt eine hohe Energiedichte bei kleinen Punktdurchmessern zu der gewünschten Desorption. Ebenfalls kann durch den Laser eine Ortsauflösung erreicht werden, um in Zukunft *imaging* durchzuführen. Dabei wird eine Probe oder der Laser bewegt, so dass ein Massenspektrum für jede Position einer Probe aufgezeichnet werden kann. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Kopplung der LD-DBDI-MS mit anderen optischen Methoden. Prinzipiell ist eine Kopplung mit der Raman-Spektroskopie denkbar. Diese beruht auf der inelastischen Streuung von Licht an Materie. Diese nicht-invasive Methode ist äußerst interessant, wenn damit Gewebeproben untersucht werden. Mit Hilfe der optischen Methoden können somit bestimmte *point of interest* oder *region of interest* identifiziert werden. Die LD-DBDI-MS bietet danach die Möglichkeit das Gewebe und darin enthaltene Substanzen, wie etwa Lipide, mit einem MS qualitativ und quantitativ zu untersuchen.

Da jedoch für die Detektion von Pestizide von biologischen Oberflächen keine Ortsauflösung notwendig ist, könnte die Laserdiode durch LEDs ersetzt werden. Blaue LEDs haben eine spektrale Breite von etwa 20 nm und könnten somit ebenfalls eingesetzt werden. Dafür sind jedoch blaue LEDs mit einer entsprechenden hohen Leistung notwendig, da diese nicht wie eine Laserdiode fokussiert werden können. Dieser Ansatz ist für eine kompakte und kostengünstige Kopplungsmethode interessant.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit zeigt den gezielten Einsatz einer schalt- und verstimmbaren DBD zur weichen Ionisierung für die analytische Chemie. Dafür wurde sie mit der Gaschromatographie, der Flüssigkeitschromatographie und der Laser Desorption gekoppelt. Ergänzend zu den Kurzzusammenfassungen der einzelnen Kapitel, soll diese Zusammenfassung die Verknüpfung der einzelnen Teile untereinander nochmals aufgreifen.

Die Detektion der Perfluorcarbonen mittels DBDI-MS hat gezeigt, dass sich die vermutlich toxische Substanzen ohne weitere Probenvorbereitung im negativen Modus des MS messen lassen. Durch die Kopplung einer GC mit einem DBDI-MS Experiment steht nun ein System zur Verfügung, das den Ansprüchen für eine analytische Technik genügt. Aktuelle Publikationen, die das Thema der PFC erneut aufgreifen, zeugen von dem hohen Stellenwert dieser Möglichkeit. Aus physikalischer Sicht wurde das erste Mal eine Ortsabhängigkeit der Probenzufuhr identifiziert und untersucht. Daraus lässt sich bereits erkennen, dass das Plasma auf verschiedene Analyten eine unterschiedliche Wirkung haben kann. Dieser Punkt wird detailliert im Kapitel über die Optimierung der weichen Ionisierungseffizienz für die Massenspektrometrie aufgegriffen. Durch zeitaufgelöste optische Emissionsspektroskopie war es möglich, das Plasma der DBD in verschiedene Komponenten aufzuteilen. Durch weiterführende Experimente konnte gezeigt werden, dass diese einzelnen Plasmen unterschiedliche Wirkungen haben können. Mit Hilfe der gezielten Ansteuerbarkeit konnte ein analytisches Verfahren entwickelt werden, um die Ionisierungseffizienz entsprechend anzupassen. Dadurch erhält man die Möglichkeit mit ein und der selben Entladungsgeometrie sowohl weiche Ionisierung für die Massenspektrometrie oder OES durchzuführen, für die die Analyten ionisiert, dissoziiert und angeregt werden müssen. Die Untersuchungen an einer Helium DBD haben den Entladungsmechanismus verständlich gemacht, der durch eine Transferleistung auf ein analoges System übertragen werden konnte. Während bei einem Helium Plasma der Stickstoff aus der Umgebungsluft eine tragende Rolle spielt, kann ein Argon-Propan Gasgemisch verwendet werden, um einen analogen Effekt erneut auszunutzen. Es wurde gezeigt, dass sich dadurch die Zündspannung drastisch reduzieren lässt. Für die Massenspektrometrie wurde

auf die Technik des Unterdrückens des dissoziativen *coincident plasma* zurückgreifen, mit Hilfe derer man die Bildung von CH-Clustern unterdrücken kann. Für einen Vergleich wurde diese neue weiche Ionisierungsquelle mit gängigen Techniken wie der APCI, ESI und der etablierten Helium DBD verglichen. Es stellt sich heraus, dass eine optimierte Argon-Propan DBDI eine gute Alternative darstellt und neue Vorteile bieten kann. Die Verwendung eines geschlossenen Systems basierend auf der Argon-Propan DBDI wird im letzten Kapitel verwendet, um die Laser Desorption mit der DBDI-MS zu koppeln. Dadurch wird eine hoch effektive Einkopplung bei Verminderung störender Hintergrundsignale und Erhöhung der Signalintensitäten gewährleistet. In Hinblick auf den Einsatz der DBD im Bereich der medizinischen Forschung wird die Laser Desorption in Zukunft auch für biologische Proben eingesetzt werden. Zusätzlich kann das System so erweitert werden, dass auch die Raman-Spektroskopie integriert werden kann. Somit ergänzt sich die nicht-invasive Raman-Spektroskopie mit der hochsensiblen Massenspektrometrie.

Es ist davon auszugehen, dass die DBD auch weiterhin ein wichtiger Bestandteil der analytischen Chemie bleibt. Ihre vergleichsweise einfache Bauweise, Robustheit und Effizienz ermöglicht bereits den kommerziellen Einsatz der DBD auf verschiedene Art und Weise. Vor allem die medizinische Anwendung der DBD macht weitere wissenschaftliche Untersuchungen notwendig. Schon heute wird sie zur Behandlung von Wunden eingesetzt und könnte in Zukunft noch weiteren medizinischen Nutzen offenbaren.



# A. Anhang

## A.1. Publikationsverzeichnis

Im Laufe meiner Forschungsarbeit sind folgende Publikationen entstanden, die auch über die ORCID gefunden werden können:

<http://orcid.org/0000-0002-2741-7397>

**Dielectric Barrier Discharge Ionization of Perfluorinated Compounds**

*Alexander Schütz, Sebastian Brandt, Sascha Liedtke, Daniel Foest, Ulrich Marggraf, and Joachim Franzke*

Analytical Chemistry, 2015, 87 (22), 11415-11419

DOI: 10.1021/acs.analchem.5b03538

**Medium Vacuum Electron Emitter as Soft Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source for Organic Molecules**

*Sascha Liedtke, Norman Ahlmann, Ulrich Marggraf, Alexander Schütz, Wolfgang Vautz, and Joachim Franzke*

Analytical Chemistry 2016 88 (9), 5003-5008

DOI: 10.1021/acs.analchem.6b01164

**Capillary Dielectric Barrier Discharge: Transition from Soft Ionization to Dissociative Plasma**

*Felix David Klute, Antje Michels, Alexander Schütz, Cedomil Vadla, Vlasta Horvatic, and Joachim Franzke*

Analytical Chemistry 2016 88 (9), 4701-4705

DOI: 10.1021/acs.analchem.5b04605

**Tuning Soft Ionization Strength for Organic Mass Spectrometry**

*Alexander Schütz, Felix David Klute, Sebastian Brandt, Sascha Liedtke, Günter Jestel, and Joachim Franzke*

Analytical Chemistry 2016 88 (10), 5538-5541

DOI: 10.1021/acs.analchem.6b01131

**An experimental study on the influence of trace impurities on ionization of atmospheric noble gas dielectric barrier discharges**

*Felix David Klute, Alexander Schütz, Antje Michels, Cedomil Vadla, Damir Veza, Vlasta Horvatic and Joachim Franzke*

Analyst 2016 141 (20), 5842-5848

DOI: 10.1039/C6AN01352J

**Dielectric barrier discharges applied for optical spectrometry**

*Sebastian Brandt, Alexander Schütz, Felix David Klute, Jan Kratzer, Joachim Franzke*

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2016 123, 6-32

DOI: 10.1016/j.sab.2016.07.001

**Dielectric barrier discharges applied for soft ionization and their mechanism**

*Sebastian Brandt, Felix David Klute, Alexander Schütz, Joachim Franzke*

Analytica Chimica Acta 2017 951, 16-31

DOI: 10.1016/j.aca.2016.10.037

**Soft argon-propane dielectric barrier discharge ionization**

*Alexander Schütz, Felipe J Lara-Ortega, Felix David Klute, Sebastian Brandt, Michael Schilling, Antje Michels, Damir Veza, Vlasta Horvatic, Juan F Garcia-Reyes, and Joachim Franzke*

Analytical Chemistry Just Accepted Manuscript

DOI: 10.1021/acs.analchem.7b05390

## A.2. Patentschriften

**Verfahren zur Analyse von Gasen mittels der Gaschromatographie**

*Franzke, J., Klute, D., Michels, A. & Schütz, A.*

**Verfahren zur Ionisierung von gasförmigen Proben mittels dielektrisch behinderter Entladung und zur nachfolgenden Analyse der erzeugten Probenionen in einem Analysegerät**

*Brandt, S., Franzke, J., Jestel, G., Klute, D. & Schütz, A.*

### A.3. Konferenzverzeichnis

**Dielectric barrier discharge ionization for perfluorinated compounds?**

*Alexander Schütz, Sebastian Brandt, Daniel Foest, Uli Marggraf, Joachim Franzke*  
IPOIMS 2015, Longyearbyen, Svalbard, Norway

**Tuning soft ionization strength for organic mass spectrometry**

*Schütz, A., Brandt, S., Klute, D. & Franzke, J.* SciX 2016, Minneapolis, USA

**Argonpropane plasma for ionization of laser desorbed molecules**

*Schütz, A., Klute, D., Brandt, S. & Franzke, J.* EWCPs 2017, St. Anton am Arlberg, Österreich

**Soft argon-propane dielectric barrier discharge for mass spectrometry**

*Schütz, A., Klute, D., Brandt, S. & Franzke, J.* SciX 2017, Reno, USA

### A.4. Forschungsaufenthalte

Zusätzlich zu meiner Tätigkeit am Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften - ISAS e.V. - in Dortmund, hatte ich die Möglichkeit internationale Forschungsgruppen zu besuchen, um vor Ort mit ihnen zusammenzuarbeiten.

**Rensselaer Polytechnic Institute** in Troy, New York (Vereinigte Staaten von Amerika)

Prof. Dr. Jacob T. Shelley

Department of Chemistry and Chemical Biology

**Universidad de Jaén** in Jaén (Spanien)

Prof. Dr. Juan F. García Reyes

Química Física y Analítica



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Natürliche Plasmen (blau) und Laborplasmen (orange) in Abhängigkeiten der Elektronentemperatur $T_e$ und Elektronendichte $n_e$ . [3] . . . . .	9
2.2. Schematischer Strom-Spannungs-Verlauf einer Gleichspannungsentladung bei Niederdruck. Dabei werden drei grundlegende Entladungstypen definiert: Die Dunkelentladung, die Glimmentladung und die Bogenentladung. . . . .	16
2.3. <b>Oben:</b> Schematische Darstellung einer Gasentladungsröhre mit Kathode K und Anode A, charakteristischer Schichtstruktur mit negativem Glimmlicht, positiver Säule und Dunkelräumen. <b>Unten:</b> Räumlicher Potentialverlauf mit Kathodenfall. . . . .	17
2.4. Paschenkurven einer Niederdruckentladung für ausgewählte Gase: Die Minima repräsentieren die Zündspannung $U_{\text{Min}}$ , die von dem Produkt aus Druck $p$ und Elektrodenabstand $d$ abhängig ist. [7, 8]	19
2.5. Die Miniaturisierung einer Glimmentladung entsprechend des Ähnlichkeitsgesetzes [13]. . . . .	21
2.6. Schematische Darstellung von typischen Bauformen der DBD [16].	23
2.7. Schematische Darstellung der Prozesse einer planaren dielektrisch behinderten Entladung.[23] . . . . .	24
2.8. Zeitlicher Verlauf einer sinusförmigen Hochspannung und Plasmastroms (a) im filamentären und (b) im homogenen Modus.[25] . . . . .	26
2.9. Zeitlicher Stromverlauf einer homogenen DBD bei Rechteckspannungsbetrieb. Der positive (grüner Punkt) und der negative Verschiebungsstrom (roter Punkt) werden durch Polarisierung des Dielektrikums erzeugt. Der Plasmapeak (gelber Punkt) entspricht einer vollständigen gezündeten DBD. Die Zeitachse entspricht bei einer Samplerate von 125 MS/s und 16384 Speicherplätzen maximal 131 $\mu\text{s}$ . . . . .	27
2.10. Skizze einer Kapillar-DBD mit Ringelektroden.[28] . . . . .	28
2.11. Fotografie einer Kapillar-DBD mit gelöteten Ringelektroden (Masse in schwarz, Hochspannung in rot) und Helium als Plasmagas, die der schematischen Darstellung aus Abbildung 2.10 entspricht.[29]	29

2.12.	Termschema für die DBD Prozesse mit Helium (He), Neon (Ne) und einer Argon-Ammoniak (Ar + NH <sub>3</sub> ) Mischung. Zusätzlich sind die Penning-Prozesse der genannten Plasmagase angegeben [15]. . . . .	30
2.13.	Schematische Darstellung eines Quadrupols (a) bei einer zylindrischen Näherung und (b) bei hyperbolischem Querschnitt. Das elektrische Feld ist entlang der gestrichelten Linie gleich Null.[44] . . . . .	34
2.14.	Schematische Abbildung einer dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfalle (QIT). [44] . . . . .	36
2.15.	Schematischer Aufbau eines Ionenfallen-Massenspektrometers mit ESI. Die Ionenfalle und der Detektor befinden sich im Hochvakuum.[47]	38
2.16.	Funktionsweise eines TOF-MS, bei dem die unterschiedlichen Flugzeiten der Ionen auf die Massen geschlossen werden kann. . . . .	39
2.17.	Schematische Darstellung der Funktionsweise der Chromatographie. Unterschiedliche Retentionszeiten $t_R$ repräsentieren unterschiedliche chemische Komponenten. Dabei können die $t_R$ sowohl als Trennung als auch zur Identifizierung verwendet werden.[51] . . . . .	42
2.18.	Einsteinkoeffizienten für Absorption $B_{12}$ , spontane $A_{21}$ und induzierte Emission $B_{21}$ anhand eines Zwei-Niveau-Systems. . . . .	44
2.19.	Schematische Darstellung von (a) einem Drei-Niveau-System und (b) einem Vier-Niveau-System. Die strahlungslosen Übergänge (blau, gelb) laufen schneller ab, als das Emittieren von Photonen (rot). . . . .	46
2.20.	Experimentelle Aufbauten für die Laserdesorption: (a) 445-450 nm auf HOPG Oberfläche, (b) 808 nm auf Glasplatte mit hydrophoben HMDS Beschichtung auf der Vorderseite und Chromoxidbeschichtung auf der Rückseite, (c) 2940 nm für die direkte Anregung von OH-Banden. . . . .	49
3.1.	Chemische Strukturen der PFC aus Tabelle 3.1: (a) Perfluorhexan; (b) Perfluorheptan; (c) Perfluoroctan; (d) Perfluornonan . . . . .	54
3.2.	ESI-MS Experiment: Electrospray-Emitter (A) mit externer Analytzufuhr über <i>head-space</i> (B) aus einer <i>fused silica</i> Kapillare (id: 20 $\mu\text{m}$ , od: 360 $\mu\text{m}$ ) vor dem Einlass des Massenspektrometers (C). . . . .	55
3.3.	ESI-MS Spektrum von Perfluoroctansäure (PFOA; 5,74 $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) und Perfluoroctan (PFO; 4,16 $\mu\text{L}/\text{mL}$ ). Während PFOA messbar ist, konnte PFO mittels ESI-MS nicht detektiert werden. . . . .	56
3.4.	Schematischer Aufbau eines typischen DBDI-MS Experiments mit <i>head-space</i> oder GC [30]. . . . .	57
3.5.	Für die DBDI-MS Messungen wurden drei unterschiedliche Positionen für die Analyteinkopplung verwendet. Position 1: Kapillare nah am Einlass zum MS; Position 2: Kapillare auf halber Strecke zwischen Einlass zum MS und Entladungskapillare; Position 3: Kapillare nah an Entladungskapillare und Plasmajet.[30] . . . . .	58

3.6. Postionsabhängigkeit der Probenzufuhr am Beispiel von Perfluorooctan (PFO) und als Vergleich von Perfluorhexan (PFHex). Die Bilder neben den Spektren zeigen die wichtigsten Positionen der Probenzufuhr. . . . .	59
3.7. DBDI-MS Massenspektren und chemische Strukturen von Perfluorooctan, Perfluorooctan und Perfluorooctan (Position 3). Alle Substanzen werden als $[M-3]^-$ detektiert.[30] . . . . .	60
3.8. Massenspektren von Perfluoro(methylcyclohexane) (PFMCH, 4,07 $\mu\text{L}/\text{mL}$ ) und Perfluoro-2-methyl-2-pentene (PFMP, 2,20 $\mu\text{L}/\text{mL}$ ).[30]	61
3.9. DBDI-MS Massenspektrum von Perfluorooctansäure, die als $[M-1]^-$ detektiert wird (PFOA; 5,74 $\mu\text{L}/\text{mL}$ ).[30] . . . . .	62
3.10. Foto des Experiments und CFD Simulationen für drei Positionen der <i>head-space</i> Kapillare zwischen dem Einlass des Massenspektrometers und DBDI: (a) Position 1, (b) Position 2, (c) Position 3. Die Simulation zeigt (von oben nach unten) der Anteil an Umgebungsluft, den Volumenanteil an $\text{N}_2$ , den Volumenanteil an He und die Geschwindigkeit der Gase. . . . .	63
3.11. Kalibration mittels GC und DBDI-MS (GC-DBDI-MS) für Perfluornonan, Perfluorooctan und Perfluorheptan. Das LOD wurde über $3\sigma$ abgeschätzt, wobei das Signal mindestens 3mal größer, als das gemittelte Hintergrundsignal $\sigma$ ist. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine lineare Funktion mit der Steigung $m = 1$ [30]. . . . .	64
4.1. <b>Oben:</b> Zeitaufgelöste Strommessung (A, B) mit dem Verschiebungsstrom ( <i>displacement current</i> ) und dem darauffolgenden Plasmapeak mit $U = 4 \text{ kV}$ bei $f = 20 \text{ kHz}$ . <b>Unten:</b> Zugehörige Orts-Zeit-Intensitäts OES-Messung der Elemente Sauerstoff O und Fluor F sowie dem Molekül $\text{N}_2$ Molekül bei einer Helium DBD im positiven Zyklus [79]. . . . .	70
4.2. Ein typischer DBDI-MS Aufbau vor einem LCQ Deca XP Massenspektrometer als weiche Ionisierungsquelle. Die Entladung wird mit Helium betrieben und ist in der Bildmitte zu erkennen. Die DBDI ist deutlich kleiner als die kommerziellen APCI Quellen. . . . .	72
4.3. Die ortsabhängigen Plasmen: (a) das Elektrodenplasma innerhalb der Kapillare (in der zeitlichen Domäne als <i>coincident plasma</i> bezeichnet und (b) der Plasmajet außerhalb der Kapillare vor einem LCQ Deca XP Massenspektrometer mit einer GC-Kapillare als Probenzufuhr (gelb).[40] . . . . .	74

4.4. <b>Oben:</b> Anregung durch Rechteckhochspannung bei 20 kHz mit (i) einem <i>duty cycle</i> 50/50 aus dem 25 $\mu\text{s}$ <i>high</i> und 25 $\mu\text{s}$ <i>low</i> resultieren. (ii) Aus einem <i>duty cycle</i> von 6/94 folgt 3/97 $\mu\text{s}$ , während in (iii) mit einem <i>duty cycle</i> von 5,5/94,5 die Zeiten 2,75/97,25 $\mu\text{s}$ resultieren. <b>Unten:</b> Zeitlich und örtlich aufgelöste OES-Messungen entsprechend den dargestellten Strom-Spannung Verläufen (vgl. Kapitel 4.1). Die Plasmen sind durch eine gestrichelte Linien hervorgehoben und wie folgt bezeichnet: (1) Plasmajet, (2) <i>early plasma</i> und (3) <i>coincident plasma</i> . Im dritten Bild (rechts) ist das <i>coincident plasma</i> zeitlich unterdrückt. [40] . . . . .	75
4.5. Schematischer experimenteller Aufbau, wie auf dem Foto in Abbildung 4.3 abgebildet. Der Analyt wird über eine <i>fused silica</i> Kapillare mittel <i>head-space</i> oder einer GC in den Plasmajet eingekoppelt.[40]	77
4.6. Der Verlauf von protoniertem Aceton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) $[\text{M}^+\text{H}]^+ = 155\ m/z$ in Abhängigkeit der angelegten DBDI Spannung $U$ . [40] . . . . .	78
4.7. DBDI-MS von Camphen: (a) 3500 V; 20 kHz; 50/50 und (b) 2500 V; 20 kHz; 10/90 ohne <i>coincident plasma</i> . [40] . . . . .	80
4.8. DBDI-MS von DIMP: (a) 3500 V; 20 kHz; 50/50 und (b) 2250 V; 20 kHz; 2,5/47,5 ohne <i>coincident plasma</i> . [40] . . . . .	81
4.9. Charakterisierung der Regime der DBDI anhand von DIMP: Die Messung wird mit einem festen <i>duty cycle</i> 5/95 und einer variablen Spannung durchgeführt. Der Schwellwert für die Spannung $U_t$ trennt die beiden Regime $U > U_t$ ( <i>coincident plasma</i> an) und $U < U_t$ ( <i>coincident plasma</i> aus) voneinander. [40] . . . . .	83
4.10. DBDI-MS von PFN: (a) 3500 V; 20 kHz; 50/50 und (b) 2700 V; 20 kHz; 2/98 ohne <i>coincident plasma</i> . [40] . . . . .	84
4.11. Schematischer Aufbau für die automatisierte Optimierung eines DBDI-MS Experiments auf Basis einer Echtzeitdatenanalyse. . . .	85
4.12. <i>Heatmap</i> einer 2-dimensionalen Optimierung: Die Messpunkte (blau) entsprechen dem errechneten SNR eines Analyten abhängig von den Parameter der Spannung HV und dem <i>duty cycle</i> . Zwischen den Messpunkten wird der Zwischenraum interpoliert, um danach numerisch ein globales Maximum bei der Koordinate [2153, 29] zu finden. . . . .	87
5.1. Energieniveaus für eine Helium DBD, die auf der Verunreinigung mit Stickstoff beruht. [40] . . . . .	92
5.2. Energieniveaus für ein Helium-Stickstoff (links, blau hinterlegt) und einem Argon-Propan System (rechts, gelb hinterlegt). . . . .	94
5.3. Strukturformel für Propan. . . . .	96
5.4. OES des Elektrodenplasmas einer Argon-Propan DBD. . . . .	97



---

5.5. Schematischer Aufbau des DBDI-MS Experiments vor einem Massenspektrometer. Der gasförmige Analyt wird via <i>head-space</i> oder GC in den Plasmajet gebracht (grüner Pfeil). . . . .	99
5.6. Argon-Propan DBDI ohne zugeführtem Analyten mit typischer Clusterbildung von Hintergrundionen und teilweise fragmentiertem Propan. . . . .	100
5.7. Argon-Propan DBDI (1000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> in Ar 5.0) mit zugeführtem Menthon (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O) bei 3.5 kV mit einem <i>duty cycle</i> 50/50 bei 20 KHz mit typischer Clusterbildung von Hintergrundionen und teilweise fragmentiertem Propan.[28] . . . . .	101
5.8. Massenspektrum von Menthon (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O) mit einer Argon DBDI mit 1000 ppm Propan (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ). <b>Oben:</b> Das Massenspektrum weist eine starke Fragmentierung und Clusterbildung auf. <b>Unten:</b> Die Optimierung der Spannung auf 3,2 kV und einem <i>duty cycle</i> von 25/75 führt zu einem signifikant verbessertem Signal-zu-Rausch Verhältnis.[28] . . . . .	103
5.9. Positive Reaktantionen von Argon-Propan (1000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> in Argon). . . . .	104
5.10. Vergleich von Massenspektren gemessen mit einer Helium DBDI (links) und Argon-Propan DBDI (rechts) unter Verwendung von zwei Modellanalyten: Propachlor und Flutriafol (jeweils 100 pg/ $\mu$ L <sup>-1</sup> ). Die Ionisierung erfolgt mittels Helium und Argon-Propan DBDI bei 2.05 kV, 20 kHz und einem <i>duty cycle</i> von 5/95. . . . .	106
5.11. Auszug aus dem Chromatogram mit überlappenden Replikaten (n=8) der Trennung von Propachlor (100 pg/ $\mu$ L <sup>-1</sup> ) mittels TOF-MS. Die Ionisierung erfolgt mittels Argon-Propan DBDI bei 2,05 kV, 20 kHz mit einem <i>duty cycle</i> von 3/97. . . . .	107
5.12. Kalibrierung des LC-TOF/MS Experiments für Atrazine (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub> ) mit Helium (grün) und Argon-Propan (rot). Die Messwerte sind auf einer doppeltlogarithmischen Skala aufgetragen, wobei die gestrichelte Linie einer linearen Funktion entspricht.[28] . . . . .	108
5.13. Schematischer Aufbau des DBDI-MS Experiments vor einem Massenspektrometer in einer abgeschlossenen Kammer. Die Entladung wird direkt an dem Einlass zum Massenspektrometer gasdicht montiert. Der gasförmige Analyt (grüne Punkte) wird entweder via <i>head-space</i> oder im Plasmagas selbst direkt durch die Entladung eingeleitet (grüner Pfeil). . . . .	112
5.14. Adapter für ein geschlossenes Argon-Propan DBDI, das direkt am Einlass des Massenspektrometers (Thermo Fisher LTQ XL) montiert werden kann. . . . .	113

5.15.	Massenspektren von Menthon $C_{10}H_{18}O$ in einem geschlossenem System, bei welchem der Analyt direkt in das Plasmagas gegeben wird. Im obersten Spektrum sind die Parameter für die weiche Ionisierung nicht optimiert. Im zweiten und dritten Spektrum führt eine verringerte Spannung zu höheren Signalintensitäten. Im vierten Spektrum zeigen die optimierten Parameter (Hochspannung, <i>duty cycle</i> und Propankonzentration in Argon) zu einem verbesserten Massenspektrum. Zusätzlich zeigt das Spektrum hier neben dem Monomer noch einen Dimer. Die Markierung "CP" zeigt an, ob das <i>coincident plasma</i> unterdrückt oder existent ist. . . . .	114
6.1.	Experimenteller Aufbau eines modularen Laser Desorption DBDI-MS Experiments: (a) Mikroskop für eine genaue Positionierung der Proben, (b) Venturi-Kammer zum Absaugen der gasförmigen Proben, (c) geheizte Transportstrecke zum Massenspektrometer, (d) Ionisierung für die Massenspektrometrie mittels DBDI bei Atmosphärendruck in Umgebungsluft oder geschlossener Kammer. . . .	120
6.2.	Venturikammer zum Transport des Desorbats von einer Orangenschale: Das Transportgas (grün) erzeugt einen Unterdruck durch den Venturi-Effekt. Die Laserdiode desorbiert einen Ananalyten von der Orangenschale, der durch die Venturi-Düse zum Massenspektrometer transportiert wird. . . . .	121
6.3.	Normierte Absorption von Chlorophyll B (gelöst in Ethanol) und $\beta$ -Karotin (gelöst in Chloroform) sowie die Emission einer blauen Laserdiode (qualitativ). . . . .	122
6.4.	<b>Oben:</b> LD-DBDI-MS Experiment mit Kokain ( $C_{17}H_{21}NO_4$ ) von einem grünen Blatt. Die simulierte Fragmentierung wurde mit Chem-Draw Professional 16 an der chemischen Struktur durchgeführt. <b>Unten:</b> MS/MS von einer Wiederholungsmessung zur Identifizierung des Kokains, die dem simulierten Fragment entspricht. . . .	123
6.5.	Massenspektrum von Imazalil ( $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$ ) von einer Orangenoberfläche mittels LD-DBDI-MS. . . . .	124

# Tabellenverzeichnis

2.1.	Nomenklatur für atomare Zustände des beispielhaften Atoms “A”.	16
2.2.	Die Skalierung physikalischer Größen einer Glimmentladung unter Beachtung des Ähnlichkeitsgesetzes, die durch einen Skalierungsfaktor $c$ verknüpft sind [15, 14]. . . . .	20
2.3.	Übersicht über bekannte Reaktantionen bei einem Analytmolekül M im positiven (+) und negativen (-) Modus bei DBDI-MS Experimenten. . . . .	32
3.1.	Auswahl an Perfluorierten Substanzen mit abgekürzten Bezeichnungen, chemischen Formeln und Molekülmassen.[30] . . . . .	54
4.1.	Übersicht mit häufig verwendeten DBDI Parameter: Frequenz des Rechtecksignals $f$ , zugehörige Zeitbasis $T$ , <i>duty cycle</i> des Rechtecksignals, Anteile der Hochpegel <i>high</i> und Tiefpegel <i>low</i> in $\mu\text{s}$ . . .	76
4.2.	Übersicht der verwendeten Modellanalyten mit aktiven (“an”) oder unterdrücktem (“aus”) <i>coincident plasma</i> (CP). Vier verschiedene Verhalten sind identifiziert worden, die mit folgenden Abkürzungen versehen werden: (1) kein bemerkenswerter Einfluss auf das Massenspektrum, (2) Verschlechterung der Intensität oder SNR, (3) Verringerung der Fragmentierung, (4) Verringerung des Hintergrundsignals (“störende Ionen”) mit (a) einer Zunahme oder (b) einer Abnahme der Intensität. Folgende Abkürzungen werden verwendet: Diisopropyl methylphosphonate (DIMP), Perfluornonan (PFN) und Perfluoro(methylcyclohexane) (PFMCH).[40] . . .	79
5.1.	Atomare Energieniveaus für Ionen, angeregte und metastabile Zustände für Argon und Helium. . . . .	95
5.2.	Energieniveaus für Molekülionen von Kohlenwasserstoffen, Ammoniak, Stickstoff und Wasser. . . . .	96
5.3.	Molekülfragmente aus Kohlenstoff und Wasserstoff von Propan, bestimmt durch OES Experimente mit den entsprechenden Massen.	98
5.4.	Positive Reaktantionen der Argon-Propan DBDI. . . . .	105

5.5. Übersicht aus dem TOF-MS Experiment mit hochaufgelösten Molekülmassen und ihren theoretischen und gemessenen Massen sowie gemittelter Retentionszeit $RT$ und ihrer Standardabweichung $\sigma$ . .	107
5.6. Übersicht mit den verwendeten Spannung $U$ , der Frequenz $f$ und dem <i>duty cycle</i> des Hochspannungsgenerator für den Betrieb der DBDI für Helium 5.0 und 3000 ppm Propan in Argon und dem Zustand des <i>coincident plasma</i> (CP). . . . .	109
5.7. Optimierung der Hauptparameter der Argon-Propan DBDI anhand multivariater Analyten. Die Steigungen entstammen der Kalibrierungskurven mit Konzentrationen von 1 bis 1000 ppb. . . . .	110
5.8. Optimierung der Hauptparameter der Helium DBDI anhand multivariater Analyten. Die Steigungen entstammen der Kalibrierungskurven mit Konzentrationen von 1 bis 1000 ppb. . . . .	110
5.9. Steigungen der LC-TOF-MS Experimente. Es wird die analytischen Effizienz der optimierten Argon-Propan DBDI mit den Standardtechniken ESI, APCI und einer Helium DBDI verglichen. . .	111
6.1. Übersicht mit Analyten, die nach dem <i>spiken</i> von einem Blatt desorbiert wurden. . . . .	123

# Literaturverzeichnis

- [1] I Langmuir. Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 14:627–637, August 1928.
- [2] Ulrich Stroth. *Plasmaphysik - Phänomene, Grundlagen, Anwendungen*. 2011.
- [3] Cordula Meyer. *Miniaturisierte Entladungen in der instrumentellen Analytik mit Fokus auf der Entwicklung einer dielektrisch behinderten Mikrohohlkathodenentladung*. PhD thesis, TU Dortmund, 2012.
- [4] A. Piel. *Vorlesungsskript: Einführung in die Plasmaphysik*. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1999.
- [5] A. Fridman. *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008.
- [6] J. S. Townsend. *The Theory of Ionization of Gases By Collision*. Constable and Company, 1910.
- [7] Y. P. Raizer. *Gas Discharge Physics*. Springer Verlag, 1991.
- [8] Michael A. Lieberman and Allan J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [9] F. M. Penning. Über ionisation durch metastabile atome. *Naturwissenschaften*, 15(40):818–818, Oct 1927.
- [10] Charlotte E. Moore. *Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra*, volume 1. US Government Printing Office, 1949.
- [11] V. P. Kartsev. *V. V. Petrov's Hypothetical Experiment and Electrical Experiments of the 18th Century*, pages 279–289. Springer Netherlands, Dordrecht, 1983.
- [12] M Faraday. Dreizehnhnte reihe von experimetal-untersuchungen über elektrizität. *Annalen der Physik und Chemie*, pages 424–461, 1839.
- [13] Dirk Janasek, Joachim Franzke, and Andreas Manz. Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems. *Nature*, 442:374, July 2006.

- [14] G. Francis. *Encyclopedia Of Physics - Gas Discharges II*, volume 22. S. Flügge, 1956.
- [15] Cordula Meyer, Saskia Müller, Bienvenida Gilbert-Lopez, and Joachim Franzke. Impact of homogeneous and filamentary discharge modes on the efficiency of dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 405(14):4729–4735, 2013.
- [16] S. Brandt, A. Schütz, F. D. Klute, J. Kratzer, and J. Franzke. Dielectric barrier discharges applied for optical spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 123:6–32, September 2016.
- [17] Sebastian Brandt, Felix David Klute, Alexander Schütz, and Joachim Franzke. Dielectric barrier discharges applied for soft ionization and their mechanism. *Analytica Chimica Acta*, 951:16–31, January 2017.
- [18] G.C. Lichtenberg. Novi commentari societatis regiae scientiarum gottingensis, kap., de nova methodo naturam ac motum fluidi electrici investigandi. *Commentationes physicae et mathematicae classis, 8, Joann. Christian Dieterich, Gottingae*, page 168–180, 1778.
- [19] Werner von Siemens. Über die elektrostatische induction und die verzögerung des stroms in flaschendrähnen. *Poggendorfs Ann. Phys. Chem*, 102:66–122, 1857.
- [20] U. Kogelschatz and B. Eliasson. Die renaissance der stillen elektrischen entladung. *Phys. Bl.*, 52(4):360–362, 1996.
- [21] Joachim Franzke. Microdischarges for analytical applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(3):547–548, 2009.
- [22] Kogelschatz, U., Eliasson, B., and Egli, W. Dielectric-barrier discharges. principle and applications. *J. Phys. IV France*, 07:C4–47–C4–66, 1997.
- [23] C. Meyer, S. Müller, E. L. Gurevich, and J. Franzke. Dielectric barrier discharges in analytical chemistry. *Analyst*, 136(12):2427–2440, 2011.
- [24] U. Kogelschatz. Fundamentals and applications of dielectrc-barrier discharges. *International Symposium On High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry*, 2000.
- [25] F Massines and G Gouda. A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(24):3411, 1998.
- [26] J. M. Meek and J. D. Craggs. *Electrical Breakdown of Gases*. Oxford At The Clarendon Press, 1953.

- 
- [27] Saskia Müller, Tobias Krähling, D Veza, V Horvatic, C Vadla, and Joachim Franzke. Operation modes of the helium dielectric barrier discharge for soft ionization. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 85:104–111, 2013.
- [28] Alexander Schütz, Felipe J Lara-Ortega, Felix David Klute, Sebastian Brandt, Michael Schilling, Antje Michels, Damir Veza, Vlasta Horvatic, Juan F Garcia-Reyes, and Joachim Franzke. Soft argon-propane dielectric barrier discharge ionization. *Analytical Chemistry*, 2018.
- [29] F. D. Klute, A. Schutz, A. Michels, C. Vadla, D. Veza, V. Horvatic, and J. Franzke. An experimental study on the influence of trace impurities on ionization of atmospheric noble gas dielectric barrier discharges. *Analyst*, 2016.
- [30] Alexander Schütz, Sebastian Brandt, Sascha Liedtke, Daniel Foest, Ulrich Marggraf, and Joachim Franzke. Dielectric barrier discharge ionization of perfluorinated compounds. *Analytical chemistry*, 87(22):11415–11419, 2015.
- [31] A. J. Cunningham, J. D. Payzant, and P. Kebarle. Kinetic study of the proton hydrate  $h+(h_2o)_n$  equilibriums in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society*, 94(22):7627–7632, 1972.
- [32] B. Gilbert-López, J. F. Garcia-Reyes, C. Meyer, A. Michels, J. Franzke, A. Molina-Diaz, and H. Hayen. Simultaneous testing of multiclass organic contaminants in food and environment by liquid chromatography/dielectric barrier discharge ionization-mass spectrometry. *Analyst*, 137(22):5403–5410, 2012.
- [33] N. Na, M. X. Zhao, S. C. Zhang, C. D. Yang, and X. R. Zhang. Development of a dielectric barrier discharge ion source for ambient mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18(10):1859–1862, 2007.
- [34] Jan-Christoph Wolf, Luzia Gyr, Mario F. Mirabelli, Martin Schaer, Peter Siegenthaler, and Renato Zenobi. A radical-mediated pathway for the formation of  $[m + h]^+$  in dielectric barrier discharge ionization. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 27(9):1468, September 2016.
- [35] William Prout and Thomas Thomson. *On the relation between the specific gravities of bodies in their gaseous state and the weights of their atoms*. 1815.
- [36] William Prout. Correction of a mistake in the essay on the relation between the specific gravities of bodies in their gaseous state and the weights of their atoms. *Annals of philosophy*, 7:111–113, 1816.

- [37] Friedrich Hund. Frühgeschichte der quantenmechanischen behandlung der chemischen bindung. *Angewandte Chemie*, 89(2):89–94, 1977.
- [38] Paul Kebarle and Udo H Verkerk. Electrospray: from ions in solution to ions in the gas phase, what we know now. *Mass spectrometry reviews*, 28(6):898–917, 2009.
- [39] Franz Hillenkamp, Michael Karas, Ronald C. Beavis, and Brian T. Chait. Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of biopolymers. *Analytical Chemistry*, 63(24):1193A–1203A, 1991. PMID: 1789447.
- [40] Alexander Schütz, Felix David Klute, Sebastian Brandt, Sascha Liedtke, Günter Jestel, and Joachim Franzke. Tuning soft ionization strength for organic mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 88(10):5538–5541, 2016.
- [41] W Paul and H Steinwedel. Ein neues massenspektrometer ohne magnetfeld. *Zeitschrift für Naturforschung Section A-A Journal Of Physical Sciences*, 8(7):448–450, 1953.
- [42] Wolfgang Paul and Helmut Steinwedel. Verfahren zur trennung bzw. zum getrennten nachweis von ionen verschiedener spezifischer ladung, 1956.
- [43] Karl Cammann. *Instrumentelle Analytische Chemie*. Springer Spektrum, 1 edition, 2001.
- [44] Jürgen H Gross. *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*. Springer-Verlag, 2012.
- [45] Wolfgang Paul. Elektromagnetische käfige für geladene und neutrale teilchen (nobel-vortrag). *Angewandte Chemie*, 102(7):780–789, 1990.
- [46] Alheit R, Kleinadam S, Vedel F, Vedel M, and Werth G. Higher order non-linear resonances in a paul trap. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, (154):155–169, 1996.
- [47] Friedrich Lottspeich and Haralabos Zorbas. *Bioanalytik*. Spektrum Akademischer Verlag, 1998.
- [48] I. Reginskaya, A. K. Stark, M. Schilling, D. Janasek, and J. Franzke. Dielectric barrier electrospray-polarity cycle and trigger. *Analytical Chemistry*, 85(22):10738–10744, 2013.
- [49] Sir J.J. Thomson M.A. F.R.S. Xlii. rays of positive electricity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 19(111):424–435, 1910.
- [50] J. J. Thomson. Bakerian lecture: Rays of positive electricity. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 89(607):1–20, 1913.



- [51] Friedrich Lottspeich. *Bioanalytik*. Joachim Engels, 3 edition, 2012.
- [52] Albert Einstein. Zur quantentheorie der strahlung. *Physikalische Zeitschrift*, 18, 1917.
- [53] Markus Werner Sigrist and Fritz Kurt Kneubühl. *Laser*. Vieweg + Teubner, 2008.
- [54] James Franck and Gustav Hertz. Über zusammenstöße zwischen elektronen und molekülen des quecksilberdampfes und die ionisierungsspannung desselben. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, (16):457–467, 1914.
- [55] Theodore Harold Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 8, 1960.
- [56] Geoffrey V. Marr. *Plasma Spectroscopy*. 1968.
- [57] Wolfgang Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer, 1993.
- [58] J. T. Shelley and G. M. Hieftje. Ambient mass spectrometry: Approaching the chemical analysis of things as they are. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(11):2153–2159, 2011.
- [59] Jacob T Shelley, George C-Y Chan, and Gary M Hieftje. Understanding the flowing atmospheric-pressure afterglow (fapa) ambient ionization source through optical means. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 23(2):407–417, 2012.
- [60] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, 2005.
- [61] A. Schütz. Desorption, ionisierung und transport von molekülen. mathesis, TU Dortmund, 2014.
- [62] John C. Miller and Richard Haglund. *Laser Ablation and Desorption*, volume 30 of *Experimental Methods in the Physical Sciences*. Academic Press, 1998.
- [63] Michael Karas, Doris Bachmann, and Franz Hillenkamp. Influence of the wavelength in high-irradiance ultraviolet laser desorption mass spectrometry of organic molecules. *Anal. Chem.*, 57:2935–2939, 1985.
- [64] Peter Nemes and Akos Vertes. Laser ablation electrospray ionization for atmospheric pressure, in vivo, and imaging mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 79(21):8098–8106, 2007. PMID: 17900146.

- [65] Harald Sonderegger, Christoph Rameshan, Harald Lorenz, Frederik Klauser, Mariska Klerks, Matthias Rainer, Rania Bakry, Christian W Huck, and Günther K Bonn. Surface-assisted laser desorption/ionization-mass spectrometry using tio<sub>2</sub>-coated steel targets for the analysis of small molecules. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 401:1963–1974, October 2011.
- [66] Gaëlle Piret, Doohun Kim, Hervé Drobecq, Yannick Coffinier, Oleg Melnyk, Patrik Schmuki, and Rabah Boukherroub. Surface-assisted laser desorption-ionization mass spectrometry on titanium dioxide (tio<sub>2</sub>) nanotube layers. *The Analyst*, 137:3058–3063, July 2012.
- [67] Taryn Guinan, Paul Kirkbride, Paul E Pigou, Maurizio Ronci, Hilton Kobus, and Nicolas H Voelcker. Surface-assisted laser desorption ionization mass spectrometry techniques for application in forensics. *Mass spectrometry reviews*, 34:627–640, 2015.
- [68] N. Amini, M. Shariatgorji, and G. Thorsen. Saldi-ms signal enhancement using oxidized graphitized carbon black nanoparticles. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 20(6):1207–1213, 2009.
- [69] Changdeok Seo, Daeho Jang, Jongjin Chae, and Sehyun Shin. Altering the coffee-ring effect by adding a surfactant-like viscous polymer solution. *Scientific reports*, 7:500, March 2017.
- [70] Manos Anyfantakis and Damien Baigl. Dynamic photocontrol of the coffee-ring effect with optically tunable particle stickiness. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 53:14077–14081, December 2014.
- [71] European Food Safety Authority (EFSA). Perfluorooctane sulfonate (pfos), perfluorooctanoic acid (pfoa) and their salts scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. *EFSA Journal*, 6(7):653–n/a, 2008. 653.
- [72] W. Vautz, A. Michels, and J. Franzke. Micro-plasma: a novel ionisation source for ion mobility spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391(7):2609–2615, 2008.
- [73] Heiko Hayen, Antje Michels, and Joachim Franzke. Dielectric barrier discharge ionization for liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 81(24):10239–10245, 2009.
- [74] NIST. Periodensystem.
- [75] S.B. Olenici-Craciunescu, A. Michels, C. Meyer, R. Heming, S. Tombrink, W. Vautz, and J. Franzke. Characterization of a capillary dielectric barrier plasma jet for use as a soft ionization source by optical emission and ion mobility spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(11):1253 – 1258, 2009.

- [76] Sascha Liedtke, Norman Ahlmann, Ulrich Marggraf, Alexander Schütz, Wolfgang Vautz, and Joachim Franzke. Medium vacuum electron emitter as soft atmospheric pressure chemical ionization source for organic molecules. *Analytical Chemistry*, 88(9):5003–5008, 2016. PMID: 27046293.
- [77] Umweltbundesamt. *Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota; Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee*. Dessau: Umweltbundesamt, number 07/41, 2007.
- [78] Luzia Gyr, Jan-Christoph Wolf, Joachim Franzke, and Renato Zenobi. Mechanistic understanding leads to increased ionization efficiency and selectivity in dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry—a case study with perfluorinated compounds. *Analytical Chemistry*, 2018.
- [79] Felix David Klute, Antje Michels, Alexander Schütz, Cedomil Vadla, Vlasta Horvatic, and Joachim Franzke. Capillary dielectric barrier discharge: Transition from soft ionization to dissociative plasma. *Analytical chemistry*, 88(9):4701–4705, 2016.
- [80] Vlasta Horvatic, Antje Michels, Norman Ahlmann, Günter Jestel, Damir Veza, Cedomil Vadla, and Joachim Franzke. Time- and spatially resolved emission spectroscopy of the dielectric barrier discharge for soft ionization sustained by a quasi-sinusoidal high voltage. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(22):6689, September 2015.
- [81] Vlasta Horvatic, Antje Michels, Norman Ahlmann, Günter Jestel, Damir Veza, Cedomil Vadla, and Joachim Franzke. Time-resolved spectroscopy of a homogeneous dielectric barrier discharge for soft ionization driven by square wave high voltage. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(26):7973, October 2015.
- [82] V. Horvatic, A. Michels, N. Ahlmann, G. Jestel, C. Vadla, and J. Franzke. Time-resolved line emission spectroscopy and the electrical currents in the plasma jet generated by dielectric barrier discharge for soft ionization. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 113:152–157, 2015.
- [83] Felix D Klute, Sebastian Brandt, Pascal Vogel, Beatrix Biskup, Charlotte Reininger, Vlasta Horvatic, Cedomil Vadla, Paul B Farnsworth, and Joachim Franzke. Systematic comparison between half and full dielectric barrier discharges based on the low temperature plasma probe (ltp) and dielectric barrier discharge for soft ionization (dbdi) configurations. *Analytical chemistry*, 89(17):9368–9374, 2017.

- [84] Xuelu Ding and Yixiang Duan. Plasma-based ambient mass spectrometry techniques: the current status and future prospective. *Mass spectrometry reviews*, 34(4):449–473, 2015.
- [85] Bienvenida Gilbert-López, Michael Schilling, Norman Ahlmann, Antje Michels, Heiko Hayen, Antonio Molina-Díaz, Juan F García-Reyes, and Joachim Franzke. Ambient diode laser desorption dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry of nonvolatile chemicals. *Analytical chemistry*, 85(6):3174–3182, 2013.
- [86] S. Hagenhoff, J. Franzke, and H. Hayen. Determination of peroxide explosive tatp and related compounds by dielectric barrier discharge ionization-mass spectrometry (dbdi-ms). *Anal Chem*, 2017.
- [87] A Peter Snyder and Charles S Harden. Determination of the fragmentation mechanisms of organophosphorus ions by h<sub>2</sub>o and d<sub>2</sub>o atmospheric-pressure ionization tandem mass spectrometry ii—dialkyl alkylphosphonate ions. *Journal of Mass Spectrometry*, 25(6):301–308, 1990.
- [88] AL Makas, ML Troshkov, AS Kudryavtsev, and VM Lunin. Miniaturized mass-selective detector with atmospheric pressure chemical ionization. *Journal of Chromatography B*, 800(1):63–67, 2004.
- [89] Jan-Christoph Wolf, Martin Schaer, Peter Siegenthaler, and Renato Zenobi. Direct quantification of chemical warfare agents and related compounds at low ppt levels: comparing active capillary dielectric barrier discharge plasma ionization and secondary electrospray ionization mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 87:723–729, January 2015.
- [90] Messer. *Datenblatt Helium*.
- [91] I. Velchev, W. Hogervorst, and W. Ubachs. Precision vuv spectroscopy of ar i at 105 nm. *J. Phys. B*, 32:L511–L516, 1999.
- [92] D. Z. Kandula, C. Gohle, T. J. Pinkert, W. Ubachs, and K. S. E. Eikema. Extreme ultraviolet frequency comb metrology. *Phys. Rev. Lett.*, 105(063001), 2010.
- [93] NIST. Nist chemistry webbook.
- [94] P. Kloc, H. E. Wagner, D. Trunec, Z. Navratil, and G. Fedoseev. An investigation of dielectric barrier discharge in ar and ar/nh<sub>3</sub> mixture using cross-correlation spectroscopy. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 43(34), 2010.

- [95] R. C. Johnson. The structure and origin of the swan band spectrum of carbon. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 226(636-646):157–230, 1927.



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich auf unterschiedlicher Art und Weise beim Gelingen dieser Arbeit unterstützt haben.

Zuerst bedanke ich mich bei Herrn PD Dr. Joachim Franzke, der mir als Doktorvater die Möglichkeit zur Promotion gegeben hat. Ich hatte daher die Möglichkeit mich in den letzten Jahren intensiv mit meiner Forschung für diese Arbeit zu beschäftigen. Dabei wurde mir genügend Freiheit und Unterstützung gewährt, um meine eigenen Ideen zu verwirklichen und erfolgreiche Ergebnisse zu erzielen. Mindestens genauso wichtig waren für mich die regelmäßigen Diskussionen, die Möglichkeit der Teilnahme an internationalen Konferenzen und die Besuche der Kooperationspartner. Vielen Dank für alles! Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Professor Dr. Manfred Bayer für die Übernahme des zweiten Gutachtens und das Interesse an meiner Forschungsarbeit.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern am ISAS, die ihren Anteil zu dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt meinen Kollegen aus der Abteilung Miniaturisierung. Wegen euch bin ich jeden Tag gerne zur Arbeit gefahren! Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn Professor Dr. Juan F. García Reyes und Dr. Felipe Jesús Lara Ortega von der Universidad de Jaén in Spanien für die schöne internationale Zusammenarbeit und der Hilfe. Ich bedanke mich bei allen meinen Kommilitonen und Weggefährten, die auch meine Freunde geblieben sind.

Mein größter Dank gilt schließlich meiner ganzen Familie, die mich immer unterstützt hat. Vor allem meine Eltern und meine Frau geben mir Kraft und Stärke, um alles zu schaffen, das ich mir vorgenommen habe. Danke, dass ihr immer für mich da seid!

# Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel "Eine schalt- und verstimmbare dielektrisch behinderte Entladung als weiche Ionisierungsquelle für die Analytik" selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

## Belehrung

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden (§ 63 Abs. 5 Hochschulgesetz - HG - ).

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt wird mit Freiheitsstrafe bis zu 3 Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

Die Technische Universität Dortmund wird ggf. elektronische Vergleichswerkzeuge (wie z.B. die Software "turnitin") zur Überprüfung von Ordnungswidrigkeiten in Prüfungsverfahren nutzen.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift