

---

# Entwicklung, Aufbau und Charakterisierung eines neuartigen Ionenfallen-Massenspektrometers für Aerosolpartikel (AIMS)

Dissertation zur Erlangung des Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"  
am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik  
der Johannes Gutenberg - Universität Mainz

Christoph Andreas Kürten  
geboren in Mainz

---

Mainz, Januar 2007



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
1.1	Motivation . . . . .	6
1.2	Prinzip der Ionenfallen-Massenspektrometrie . . . . .	13
1.3	Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometrie - Stand des methodischen Wissens	14
1.4	Das Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometer (AIMS) . . . . .	17
1.5	Ziele und Inhalte dieser Arbeit . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Theoretische Betrachtungen zur Ionenfalle</b>	<b>23</b>
2.1	Ideales Quadrupolfeld . . . . .	24
2.2	Bewegungsgleichungen im Quadrupolfeld . . . . .	27
2.3	Die Ionenfalle als Massenspektrometer . . . . .	32
2.4	Die Methode der resonanten Anregung . . . . .	36
2.5	MS/MS - Studien . . . . .	40
2.6	Reales Quadrupolfeld und nichtlineare Resonanzen . . . . .	42
2.7	Berechnete Kenngrößen des AIMS . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Der Aufbau und die Steuerung des Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometers (AIMS)</b>	<b>47</b>
3.1	Der mechanische Aufbau des AIMS . . . . .	48
3.1.1	Partikeleinlass . . . . .	49
3.1.2	Verdampfer und Ionenquelle . . . . .	50
3.1.3	Rezipient, Ionenfalle und Ionenoptik . . . . .	53
3.1.4	Ionendetektion . . . . .	58
3.2	Die Steuerung und die Elektronik des AIMS . . . . .	59
3.2.1	Zeitlicher Ablauf der Steuerung . . . . .	60
3.2.2	Elektronikkomponenten . . . . .	65
3.3	Das Steuerungsprogramm . . . . .	69
3.3.1	Spannungsausgaben . . . . .	71
3.3.2	Verarbeitung der Detektorsignale und Massenkalkulation . . . . .	73
<b>4</b>	<b>Simulationsstudien mit Simion 7.0</b>	<b>77</b>
4.1	Simulation der Ionenquelle . . . . .	78
4.2	Simulation des Ionentransfers . . . . .	80
4.3	Vergleich zwischen simulierten und eingestellten Spannungen . . . . .	88
4.4	Bestimmung der Sammeleffizienz . . . . .	90

<b>5</b>	<b>Experimentelle Charakterisierung des AIMS anhand von Ionen aus Restgas</b>	<b>95</b>
5.1	Restgas-Massenspektrum . . . . .	95
5.2	Peakform und Massenauflösungsvermögen . . . . .	100
5.3	Bestimmung der Sammeleffizienz . . . . .	108
5.4	Anwendung von Frequenzbändern . . . . .	113
5.5	Massenbereichserweiterung . . . . .	115
<b>6</b>	<b>Messungen mit Aerosolpartikeln</b>	<b>119</b>
6.1	Transmission der aerodynamischen Linse . . . . .	121
6.2	Quantifizierung verschiedener Substanzen . . . . .	123
6.3	Bestimmung von Nachweisgrenzen . . . . .	130
6.4	Vergleichsmessung mit dem Q-AMS für atmosphärisches Nitrat . . . . .	133
6.5	Anwendung verschiedener Ionisierungsenergien . . . . .	135
6.6	MS/MS-Studie am Beispiel von Polystyren-Latex-Aerosol . . . . .	137
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>141</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Dateien zur Erzeugung der Geometrien in Simion 7.0</b>	<b>169</b>
<b>B</b>	<b>Vorzunehmende Totzeitkorrektur</b>	<b>175</b>
<b>C</b>	<b>Verschaltung der Signale im Steuerungsprogramm</b>	<b>179</b>
<b>D</b>	<b>Technische Zeichnungen</b>	<b>181</b>

# 1 Einleitung

Als Aerosolpartikel werden alle festen oder flüssigen Teilchen bezeichnet, die in einem Gas suspendiert sind. Die Quellen von Aerosolteilchen sind vielfältig. Sie können durch natürliche Prozesse oder durch anthropogene Aktivitäten in die Atmosphäre eingebracht werden. Dort findet man Mineralstaub, Seesalz, Vulkanasche, Pollen, Bakterien und Ruß neben vielen weiteren Typen von Partikeln ([Hinds, 1999], [Seinfeld and Pandis, 2006]). Die Größe dieser Teilchen kann je nach Art ihrer Entstehung zwischen etwa  $0.003 \mu\text{m}$  und  $100 \mu\text{m}$  liegen. Atmosphärische Partikel nehmen in vielerlei Hinsicht Einfluss auf den Menschen und seine Umwelt. Sie beeinflussen das Klima der Erde, die Wolkenbildung, die Sichtweite, das Wetter, die Chemie der Atmosphäre und die Gesundheit des Menschen.

Der Gesundheitseffekt wird unter anderem durch die Feinstaubdebatte beleuchtet. Eine Studie der Europäischen Union (EU) kommt beispielsweise zu dem Ergebnis, dass innerhalb der EU im Jahr 2000 etwa 370000 vorzeitige Todesfälle auf Feinstaub (und Ozon) zurückzuführen sind ([EU-Studie, 2005]). Die Gesundheitsrisiken durch die Teilchen werden durch ihre Anzahl, Größe, Oberfläche und chemische Zusammensetzung beeinflusst ([Harrison and Yin, 2000], [Nel, 2005]).

Atmosphärische Aerosolteilchen beeinflussen den Strahlungshaushalt und das Klima der Erde. Durch Streuung von einfallendem Sonnenlicht können die Partikel einen abkühlenden Effekt haben oder durch Absorption und Abgabe von Wärme an ihre Umgebung zu einer Erwärmung führen. Welches Verhalten überwiegt, wird von der chemischen Zusammensetzung der Teilchen bestimmt. Dieser direkte Klimaeffekt ([Bellouin et al., 2005], [Yu et al., 2006]) wird durch anthropogen erzeugte Partikel beeinflusst ([Andreae et al., 2005]). Da Wasserdampf in der Erdatmosphäre nur dann zu Tropfen kondensiert, wenn Aerosolteilchen als Wolkenkondensationskeime (CCN, engl. *Cloud Condensation Nuclei*) vorhanden sind, beeinflusst die Aerosol-Konzentration die Entstehung und die Lebensdauer von Wolken. Die daraus resultierende Wirkung auf das Klima wird als indirekter Klimaeffekt bezeichnet ([Lohmann and Feichter, 2005]). Die Fähigkeit eines Teilchens als Kondensationskeim zu wirken, hängt von dessen Größe und chemischer Zusammensetzung ab. Neuere Untersuchungen zeigen, dass die Größe der Partikel bei deren Aktivierung zu Wolkentropfen eine entscheidendere Rolle spielt als deren chemische Zusammensetzung ([Dusek et al., 2006]). Je nach Anzahlkonzentration der Teilchen können Wolken entstehen, deren Tropfengrößen unterschiedlich ausfallen. Dies beeinflusst wesentlich die Strahlungseigenschaften einer Wolke und es können sich Änderungen in den regionalen Niederschlagsverhältnissen ergeben ([Rosenfeld, 2000], [Ramanathan et al., 2001], [Andreae et al., 2004]). Die Kenntnis der quantitativen Effekte von anthropogen erzeugten Aerosolpartikeln auf das Klima ist allerdings immer noch limitiert ([Anderson et al., 2003]).

## 1.1 Motivation

Um die Effekte von Aerosolpartikeln auf das Klima in Modellrechnungen zu berücksichtigen, müssen die Quellen von sowohl anthropogenem als auch von natürlichem Aerosol gut charakterisiert sein. Partikel können auf zwei verschiedene Arten produziert werden: durch direkte Abgabe von festen oder flüssigen Teilchen (primäres Aerosol oder *bulk-to-particle conversion*), oder durch Kondensation von gasförmigen Vorläufersubstanzen (sekundäres Aerosol oder *gas-to-particle conversion*). Der Begriff des sekundären Aerosols umfasst sowohl die Bildung von neuen Aerosolpartikeln aus der Gasphase (Nukleation) als auch die Kondensation von gasförmigen Vorläufersubstanzen auf den Oberflächen bereits vorhandener Partikel ([Seinfeld and Pandis, 2006]). Neu gebildete Teilchen können durch weiteres Anwachsen Größen erreichen, in denen sie als CCN wirksam sind. Dadurch kann das sekundäre Aerosol die Eigenschaften von Wolken und das Klima beeinflussen ([Spracklen et al., 2006]). Die genauen Mechanismen, die zur Bildung und zum Wachstum der Teilchen führen, sind derzeit allerdings noch weitgehend unverstanden.

### Nukleation (Partikelneubildung aus der Gasphase)

Zur Nukleation ([Curtius, 2006]) ist es zunächst nötig, dass thermodynamisch stabile Cluster mit Größen zwischen etwa einem und drei Nanometern aus der Koaleszenz eines Vorläufergases entstehen. Diese Cluster müssen durch weitere Aufnahme von Substanzen aus der Gasphase oder durch Koagulation schnell genug anwachsen, bevor sie an vorhandenen Teilchen verloren gehen ([Kulmala et al., 2000]). Die Bildung von Partikeln wurde an einer Vielzahl von Orten in der Atmosphäre beobachtet: in der freien Troposphäre ([Brock et al., 1995], [de Reus et al., 2000]), in Wäldern ([Kulmala et al., 2001], [Mäkelä et al., 1997]), in Küstengebieten ([O’Dowd et al., 1999]), in Städten ([Stanier et al., 2004]) und in Abgaswolken (*pollution plumes*) ([Brock et al., 2002]). Kulmala et al. ([Kulmala et al., 2004]) beschreiben die Beobachtung von mehr als 100 Nukleationsereignissen (engl. *nucleation events* oder *nucleation bursts*) in der Atmosphäre. Die wahrscheinlich wichtigsten Mechanismen, die in der Atmosphäre zur Nukleation führen, lassen sich folgendermaßen unterteilen ([Kulmala, 2003]):

- homogene Nukleation einer binären Mischung aus Wasser und Schwefelsäure,
- homogene Nukleation einer ternären Mischung aus Schwefelsäure, Wasser und Ammoniak,
- Ionen-induzierte Nukleation von Schwefelsäure und Wasser, gegebenenfalls im Zusammenspiel mit Ammoniak oder organischen Dämpfen und
- homogene Nukleation von iodhaltigen Dämpfen.

Modellrechnungen zeigen allerdings, dass die für die binäre homogene Nukleation benötigten Schwefelsäure-Konzentrationen in der Atmosphäre meist zu gering sind. Hingegen

können Simulationsstudien die Nukleation bei atmosphärischen Schwefelsäure-Konzentrationen durch den ternären Mechanismus von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$  erklären ([Pirjola et al., 2000]). Die dazu benötigte Konzentration von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liegt etwa drei Größenordnungen unterhalb der für die binäre Nukleation benötigten ([Kulmala et al., 2000]). Die Konzentrationen von Schwefelsäure sind bei Nukleation in der Grenzschicht allgemein allerdings meist zu gering, um das zur Partikelneubildung nötige Anwachsen der Cluster zu Teilchen mit einem Durchmesser  $> 3$  nm zu erklären.

Die Aussagen, ob bestimmte Substanzen zu Nukleation führen oder nicht, basieren meist auf der klassischen Nukleationstheorie, die durch die Kelvingleichung beschrieben wird. Diese behandelt die nukleierenden Cluster allerdings als makroskopische Tröpfchen, indem Größen wie die Oberflächenspannung und die Dichte verwendet werden. Für Cluster, die nur wenige Moleküle enthalten, ist die Gültigkeit solcher Größen allerdings fraglich. Ein Hinweis darauf, dass die Bildung von Partikeln durch das Vorhandensein von Ionen beeinflusst sein könnte, ist durch den beobachteten Zusammenhang zwischen der Intensität der galaktischen kosmischen Strahlung und des Bedeckungsgrades durch niedrige Wolken gegeben ([Carslaw et al., 2002]). Dieser Zusammenhang könnte durch verstärkt auftretende Nukleationsereignisse und die dadurch erhöhten CCN-Konzentrationen während Phasen erhöhter galaktischer Strahlungsintensität hervorgerufen werden. Modellrechnungen für Partikelgrößenverteilungen, die Ionen-induzierte Nukleation berücksichtigen ([Lovejoy et al., 2004]), führen zu einer guten Übereinstimmung mit Beobachtungen in der Atmosphäre in Höhen zwischen 7 und 21 km ([Lee et al., 2003]). Ein Vorteil des Modells ist, dass die zur Berechnung benötigten Daten aus Messungen und quantenchemischen Rechnungen stammen ([Curtius et al., 2006]). Dadurch ergibt sich, vor allem für die ersten Schritte (das heißt, für die Anlagerung der ersten Moleküle), eine erhebliche Abweichung zur klassischen Theorie (siehe oben). Meistens betragen die Nukleationsraten in der Atmosphäre 0.01 bis  $10 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  ([Curtius, 2006]) und könnten durch einen Ionen-induzierten Mechanismus erklärt werden. Die Produktionsrate von Ionenpaaren, die hauptsächlich durch galaktische kosmische Strahlung gebildet werden, liegt bei etwa  $2 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  (nahe am Erdboden) und  $40 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  (am oberen Ende der Troposphäre); die Ionenkonzentration liegt, abhängig von der Höhe und der geografischen Breite, bei etwa 500 bis  $3000 \text{ cm}^{-3}$  ([Carslaw et al., 2002]). Andererseits werden in der Atmosphäre aber gelegentlich Nukleationsraten von bis zu  $10^5 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  beobachtet ([Kulmala et al., 2004]), die nicht durch Ionen-induzierte Nukleation erklärt werden können.

Ein Mechanismus für die Bildung von Partikeln in anthropogen verschmutzten Umgebungen ist das Zusammenwirken von Schwefelsäure und organischen Säuren (und eventuell Wasser). Laborexperimente und quantenchemische Rechnungen zeigen, dass durch die organischen Säuren, ähnlich wie beim Schwefelsäure-Wasser-Ammoniak-System, die Nukleationsbarriere im Vergleich zur binären Nukleation herabgesetzt wird ([Zhang et al., 2004a]).

Ein weiteres System, über das relativ wenig bekannt ist, das aber beim Partikelneubildungsprozess eine entscheidende Rolle spielt, ist das Iodsystem in der maritimen Umgebung. Da

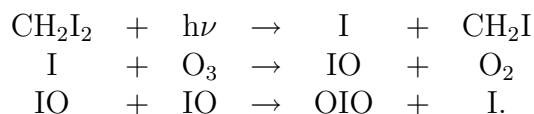
das Iodsystem in Zukunft mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Instrument untersucht werden soll, wird im Folgenden ausführlich auf den Stand der Forschung eingegangen.

## Iod in der Partikelphase in der maritimen Umgebung

Aerosolmessungen an der Westküste Irlands (Forschungsstation Mace Head) zeigten ein häufiges Auftreten von sehr hohen Konzentrationen an Teilchen mit Größen zwischen 3 und 10 nm ([O’Dowd et al., 1998], [O’Dowd et al., 2002a]). Die gemessenen Konzentrationen erreichten Maximalwerte von bis zu  $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  ([O’Dowd et al., 2002b]). Für das Auftreten der Nukleationsereignisse sind zwei Bedingungen notwendig: Ebbe und Sonneneinstrahlung. Die Vermutung, dass kondensierbare Ioddämpfe (CIVs, engl. *Condensable Iodine Vapors*) von exponierten Algen durch Fotolyse und weitere Reaktionen in die Partikelphase übergehen, ist auf eine Vielzahl von Untersuchungen zurückzuführen. Diese werden im Folgenden zusammengefasst.

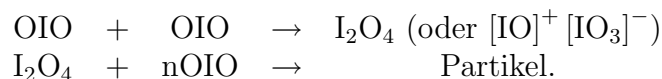
Der Versuch, die beobachtete Partikelproduktion für das ternäre System Schwefelsäure-Wasser-Ammonium zu modellieren, zeigte, dass eine zusätzliche Substanz nötig ist, die das Anwachsen der Teilchen zu detektierbaren Größen erlaubt ([O’Dowd et al., 1999]). Messungen zur Hygroskopizität der Teilchen ergaben außerdem nur geringe Wachstumsfaktoren, wenn sie in eine Umgebung mit 90% relativer Feuchte gebracht wurden ([Väkevä et al., 2002]). Dies spricht gegen Schwefelsäure als Hauptbestandteil der Partikel, was dadurch bestätigt wurde, dass die Partikelproduktion unabhängig von der maximalen Gasphasenkonzentration von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist ([Berresheim et al., 2002]). Die chemische Analyse von gesammelten nanometergroßen Teilchen mit EDX-TEM (*Energy-Dispersive X Ray-Transmission Electron Microscopy*) ergab stattdessen, dass Iod der wesentliche Bestandteil der Teilchen ist ([Mäkelä et al., 2002]). In dieser Studie wurde außerdem gezeigt, dass Diiodmethan ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) die am häufigsten vorkommende Iodspezies ist, die von Makroalgen an der Küste von Mace Head abgegeben wird.

Hoffmann et al. ([Hoffmann et al., 2001]) führten Laborexperimente an einer Aerosolkammer durch und zeigten, dass  $\text{CH}_2\text{I}_2$  zusammen mit Ozon und künstlichem Licht (Wellenlänge 300 bis 400 nm) zur Partikelneubildung führt. Diese Partikel wurden mit Hilfe einer online massenspektrometrischen Methode untersucht, mit dem Ergebnis, dass das intensivste Ionensignal bei  $m/z$  175 auftritt, wahrscheinlich hervorgerufen durch  $\text{IO}_3^-$ -Ionen. Basierend auf den Messergebnissen und Literaturdaten wurde von den Autoren folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:





Die Kondensation von OIO auf Partikeln wurde bereits von Cox et al. ([Cox et al., 1999]) vermutet, was zum Beispiel durch das Auffinden von Iod in der feinen Fraktion von maritimen Aerosolteilchen bestätigt wird ([Wimschneider and Heumann, 1995]). Abgesehen von der heterogenen Kondensation könnte OIO aber auch zur Nukleation von Partikeln durch Selbstreaktion und sukzessives Anlagern von weiteren OIO-Molekülen führen ([Hoffmann et al., 2001]):



Weitere Labormessungen mit  $\text{CH}_2\text{I}_2$  als Vorläufersubstanz sowie Modellrechnungen bestätigten, dass OIO sowohl für das Partikelwachstum als auch für die Partikelneubildung die wahrscheinlichste Substanz ist ([Jimenez et al., 2003a]). Das verwendete Modell berücksichtigte neben dem Übergang von OIO in die Partikelphase auch die Aufnahme von  $\text{I}_2\text{O}_4$ , HOI und HI. Messungen zeigen allerdings, dass die Lebensdauer des OIO-Radikals aufgrund rascher Photolyse nur etwa 1 Sekunde beträgt ([Ashworth et al., 2002]), weswegen die Partikelneubildung aus OIO unwahrscheinlich wird ([Chen, 2005]).

Burkholder et al. ([Burkholder et al., 2004]) unternahmen erstmals den Versuch, das Iodsystem von der Fotolyse zur Iodoxid-Nukleation und dem Partikelwachstum komplett zu simulieren. Die Ergebnisse zeigen, dass Partikel aus OIO-Clustern in Küstengebieten und auch auf dem offenen Meer gebildet werden können. Allerdings sind die dazu notwendigen Konzentrationen von IO und OIO bedeutend höher als die gemessenen Werte. Da die Konzentrationsmessungen allerdings mit DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*) über eine Wegstrecke von 15 km entlang der Küste von Mace Head unternommen wurden, die biologisch aktive Zone aber auf weitaus kürzere Abschnitte beschränkt ist, könnten sogenannte *Hot Spots*, also kleinere Flächen hoher Emissivität, von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  das System antreiben.

In jüngerer Zeit zeigt sich, dass vermutlich molekulares Iod  $\text{I}_2$  der wichtigste Vorläufer für die I-Atome ist und nicht  $\text{CH}_2\text{I}_2$  ([McFiggans et al., 2004], [Saiz-Lopez et al., 2006]). Experimente mit Algen von Mace Head in einer Reaktionskammer führten unter Zugabe von Ozon bei Sonneneinstrahlung zu Partikelneubildung ([McFiggans et al., 2004]). Die mit einem Aerosol-Massenspektrometer (Q-AMS, Aerodyne Research, Inc., USA) beobachtete Partikelzusammensetzung ist der Zusammensetzung von Teilchen, die aus Diiodmethan und molekularem Iod entstehen, sehr ähnlich. Des Weiteren wurde in den Studien eine Produktionsrate von Iod aus molekularem Iod beobachtet, die drei Größenordnungen über derjenigen für die Entstehung aus Diiodmethan liegt. Dies könnte bedeuten, dass molekulares Iod die fehlende Quelle für CIVs ist, die notwendig ist, die Partikelbildung zu erklären ([O'Dowd and Hoffmann, 2005]).

Trotz der Vielzahl an Untersuchungen in den letzten Jahren ist noch ungeklärt, welche Mechanismen letztendlich zum Partikelbildungsprozess und zur heterogenen Kondensation von Iodsubstanzen führen. Ungeklärt ist ferner, ob das Auftreten von massiver Partikelbildung nur an den Küsten auftritt, wo bei Ebbe große Flächen Algen exponiert sind, oder ob das Phänomen auch auf dem offenen Meer auftritt. Wegen der großen Flächen, die die Meeresgebiete einnehmen, könnten diese Teilchen dann einen nicht zu vernachlässigenden Klimaeffekt besitzen ([Kolb, 2002]).

### **Kondensation (Partikelwachstum)**

Neben den Partikelbildungsmechanismen ist auch von Interesse, welche Spezies zum Partikelwachstum führen, das heißt, welche Substanzen auf den Oberflächen vorhandener Teilchen kondensieren. Obwohl Nukleation und Partikelwachstum wahrscheinlich bei den meisten atmosphärischen Bedingungen entkoppelt sind ([Kulmala et al., 2000]), ist das Wachstum ein wichtiger Prozess. Durch ihn wird die Partikelgröße verändert und die chemische Zusammensetzung der Teilchen modifiziert. Durch die Änderung der Größe wird zusätzlich die Aufenthaltszeit der Partikel in der Atmosphäre verändert. Diese Prozesse haben einen wesentlichen Einfluss auf den direkten und indirekten Strahlungseffekt. Zudem kann auch die Gesundheitswirkung der Teilchen beeinflusst werden. Wie schon zuvor erwähnt, reichen die atmosphärischen Konzentrationen von Gasphasen-Schwefelsäure in der Regel nicht aus, um das Wachstum der frisch gebildeten Partikel zu erklären ([Held et al., 2004], [Fiedler et al., 2005]). Messungen zeigen beispielsweise, dass während Nukleationsereignissen in Waldgebieten organische Substanzen auf den Partikeln kondensieren und diese für das Wachstum der Teilchen, zumindest bei Größen oberhalb von etwa 20 nm, verantwortlich sein können ([Allan et al., 2006], [Curtius et al., 2007]). Dabei kommen vor allem organische Substanzen, die durch Gasphasenoxidation von Monoterpenen biogenen Ursprungs gebildet werden, in Frage. Die genauen Mechanismen, die zur Kondensation führen, sind jedoch noch nicht vollständig bekannt; genauso ist noch offen, ob und wenn ja, welche dieser Substanzen zur Nukleation führen ([Fuzzi et al. 2006]).

### **Aerosol-Massenspektrometrie**

Mit Hilfe der Aerosol-Massenspektrometrie können Aerosolpartikel nach ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert werden. Durch solche Untersuchungen können Hinweise gewonnen werden, wie die Partikel in die Atmosphäre gelangt sind, beziehungsweise welche chemischen Änderungen sie während ihres Aufenthalts in der Atmosphäre erfahren haben. Je nach Art der Analyse kann diese Bestimmung quantitativ sein, wenn die Partikel zum Beispiel auf einer beheizten Oberfläche verdampft werden und der Dampf durch Elektronenstoß ionisiert wird, oder semi-quantitativ, zum Beispiel bei Verdampfung und Ionisation durch einen hochenergetischen Laserpuls. Des Weiteren werden online massenspektrometrische Methoden und Offline-Methoden unterschieden. Online-Methoden erlauben eine direkte Analyse der Teilchen ([Jayne et al., 2000], [Sullivan and Prather, 2005], [Nash et al., 2006], [Canagaratna et al., 2006]), bei den Offline-Methoden hingegen wer-

den die Partikel zunächst auf einem Substrat gesammelt und zu einem späteren Zeitpunkt analysiert ([Kalberer et al., 2004], [Ferge et al., 2005]). Weitere Unterscheidungskriterien sind die verschiedenen Arten der chemischen Analyse. Die Ionen können zum Beispiel mit einem Flugzeit-Massenspektrometer oder mit einem Quadrupol-Massenfilter getrennt werden. Bei Online-Instrumenten werden die Partikel meist mit Hilfe einer sogenannten aerodynamischen Linse in das Vakuum überführt. Diese trennt effektiv die Gasphase von den Partikeln und fokussiert diese gleichzeitig auf eine Stelle im Instrument, an der die Verdampfung und die Ionisation stattfindet. Ein weit verbreitetes kommerzielles Aerosol-Massenspektrometer, das AMS (Aerosol Mass Spectrometer) der Firma Aerodyne (Aerodyne, Inc., USA), verwendet ein Einlasssystem, das eine Transmission von nahezu 100% für Partikel mit einem Durchmesser zwischen 30 und 500 nm besitzt ([Zhang et al., 2004b]). Für große Partikel (Durchmesser > 2500 nm) sinkt die Transmission auf 40% ab, für kleine Partikel (Durchmesser < 15 nm) geht die Transmission auf nahezu null zurück ([Zhang et al., 2004b]).

Vorteile der Aerosol-Massenspektrometrie sind die geringen Nachweisgrenzen sowie die Möglichkeit, in Echtzeit eine quantitative Analyse der Teilchen zu erhalten. Zudem bieten die meisten Instrumente die zusätzliche Möglichkeit der Größenbestimmung der Partikel, das heißt, die chemische Zusammensetzung lässt sich größen aufgelöst bestimmen. Dies ist wünschenswert, da die Teilchen, je nach ihrer Größe, meist eine unterschiedliche Herkunft besitzen. Massenspektrometrische Untersuchungen könnten in Zukunft weitere Einsicht in die Bildung des sekundären Aerosols geben ([Sullivan and Prather, 2005]). Für die Studie von Kondensationsprozessen und zukünftige Geräteentwicklungen sind dabei folgende Punkte von Bedeutung:

- Die Analyse soll online erfolgen.
- Die Art der Massenanalyse soll derart beschaffen sein, dass Informationen über die chemische Struktur der Ionen gewonnen werden können. Dazu bieten sich MS/MS-Studien und die Verwendung einer dreidimensionalen Ionenfalle an.
- Um eine Information über die molekulare Struktur der Substanzen in den Teilchen zu bekommen, muss eine möglichst sanfte Ionisationsmethode angewendet werden.

Für die Studie von Nukleationsprozessen kommen folgende Anforderungen hinzu:

- Die frisch gebildeten Partikel mit einer Größe zwischen etwa 3 und 10 nm müssen zur Untersuchung effektiv ins Vakuum überführt werden. Da sich die kleinen Partikel allerdings ähnlich wie Gasmoleküle verhalten, gestaltet sich die Fokussierung als schwierig (siehe oben). Simulationsstudien für ein gegenüber dem Einlasssystem des AMS leicht verändertes System zeigen allerdings, dass die Fokussierung von sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von 5 nm möglich ist ([Wang et al., 2005a], [Wang et al., 2005b]).

- Bei der Analyse von Teilchen im Bereich kleiner als 10 nm steht nur eine extrem geringe Masse zur Verfügung. So beträgt die Masse eines einzelnen Teilchens mit einem Durchmesser von 5 nm und einer Dichte von  $1 \text{ g/cm}^3$  lediglich  $6.5 \cdot 10^{-20} \text{ g}$ .

Diese Bedingungen stellen gewaltige Herausforderungen an die Entwicklung von Messinstrumenten dar. Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometer (AIMS) ermöglicht die online quantitative chemische Analyse der verdampfbaren Komponente (bei  $600^\circ\text{C}$ ) von Aerosolpartikeln. Das AIMS kann sowohl als Laborinstrument als auch als Feldinstrument eingesetzt werden. Es arbeitet mit einer aerodynamischen Linse, die identisch mit der im AMS verwendeten ist und erlaubt die Analyse von Partikeln ab einer Größe von etwa 20 nm (wenn auch nicht mit einer Effizienz von 100%, siehe weiter oben). Allerdings unterscheidet es sich von anderen Aerosol-Massenspektrometern dahingehend, dass eine dreidimensionale Ionenfalle als Massenanalysator verwendet wird. Diese hat insbesondere den Vorteil, dass MS/MS-Studien ermöglicht werden, wodurch die Identifikation der in den Aerosolpartikeln enthaltenen Substanzen ermöglicht wird. Aufgrund des derzeit auf etwa 20 nm (zu den kleinen Durchmessern hin) begrenzten Nachweisbereichs wird damit die direkte Studie von Nukleationsprozessen nicht möglich. Allerdings steht mit dem AIMS ein weltweit einmaliges Instrument zur Verfügung, mit dem MS/MS-Studien in Echtzeit für atmosphärische Aerosolpartikel ermöglicht werden und (neben der allgemeinen chemischen Charakterisierung der Partikel) vor allem Kondensationsprozesse studiert werden können. Die Instrumentenentwicklung wird in Zukunft durch eine sanftere Ionisierungsmethode ergänzt werden. An Stelle der Elektronenstoß-Ionisation soll dann Fotoionisation verwendet werden. Mit dem AIMS sollen unter anderem organische Komponenten im Aerosol identifiziert werden. Ein weiteres System, das für das Partikelwachstum (und wahrscheinlich auch für die Nukleation) verantwortlich ist, ist das Iodsystem in der maritimen Umgebung (siehe oben). Mit dem AIMS sollen deshalb in Zukunft sowohl Laborexperimente als auch Feldexperimente zur Iodspeziation unternommen werden. Die Durchführung von MS/MS-Experimenten in dieser Form ist derzeit mit keiner vergleichbaren Methode möglich. Der Einsatz einer modifizierten aerodynamischen Linse zur Analyse von Partikeln im Größenbereich  $< 10 \text{ nm}$  wäre ebenfalls denkbar. Allerdings liegen für eine solche Anwendung derzeit noch keine konkreten Pläne vor, da die Nachweisgrenzen für Aerosolpartikel zunächst noch erheblich gesteigert werden müssen, bevor die Analyse von frisch nukleierten Partikeln möglich wird.

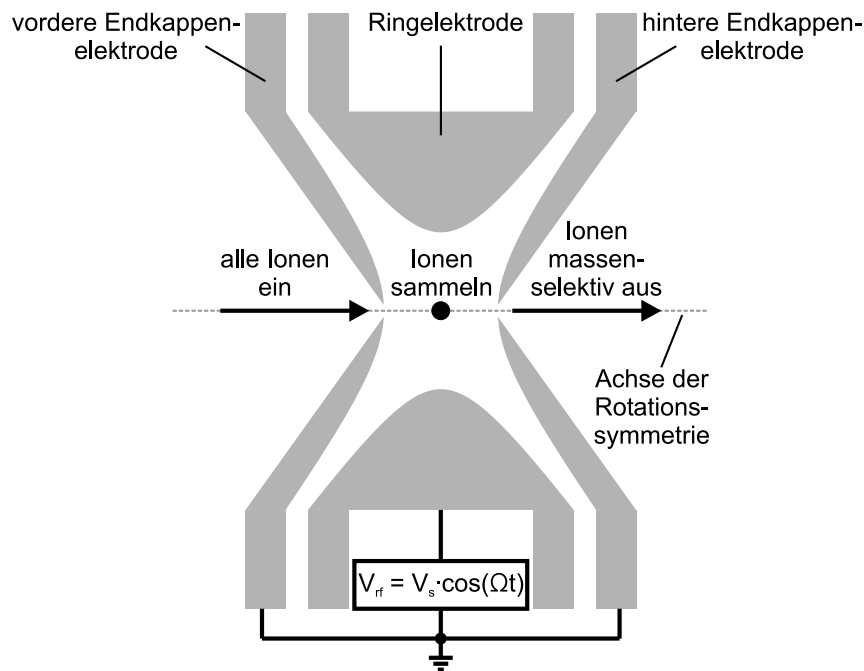
## 1.2 Prinzip der Ionenfallen-Massenspektrometrie

Die Entwicklung der Ionenfalle geht auf Wolfgang Paul zurück. Im Jahr 1989 wurde ihm zusammen mit Hans Dehmelt der Nobelpreis für Physik für die Entwicklung des "Ionenkäfigs"<sup>1</sup> verliehen. Das Prinzip der Ionenfallen-Massenspektrometrie, so wie sie für das AIMS angewendet wird, ist in Abbildung 1.1 verdeutlicht. Ionen werden der Falle von außen durch eine Öffnung in einer der Elektroden zugeführt (vordere Endkappenelektrode). Die Oberflächen der drei Elektroden besitzen an ihrer Innenseite eine hyperbolische Form. Die dreidimensionale Geometrie der Elektroden kommt durch Rotation der Profile um die ionenoptische Achse zu Stande. Gespeichert werden die Ionen durch Anwendung eines elektrischen Wechselfeldes an der mittleren Elektrode (Ringelektrode). Ionen, die in einem Bereich bestimmter Masse-zu-Ladungsverhältnisse ( $m/z$ ) liegen, können bei konstanter Wechselfeldamplitude gespeichert werden. Durch anschließendes schrittweises Erhöhen der Amplitude werden die Ionen durch eine weitere Öffnung in der hinteren Elektrode (hintere Endkappenelektrode) massenselektiv aus der Ionenfalle ausgeworfen. Auf diese Art entsteht ein Massenspektrum.

Üblicherweise sind die beiden äußeren Elektroden geerdet. Für bestimmte Operationen wird aber auch dort eine Wechselfeldspannung angelegt, die allerdings eine geringere Amplitude als die Spannung an der mittleren Elektrode besitzt. Mit dieser Wechselfeldspannung lassen sich bestimmte  $m/z$ -Werte resonant anregen, wodurch beispielsweise unerwünschte Ionen aus der Ionenfalle vor Aufnahme des Massenspektrums entfernt, der Massenbereich erweitert und  $MS^n$ -Studien durchgeführt werden können. Mit  $MS^n$  bezeichnet man die Durchführung mehrerer massenselektiver Prozesse hintereinander, was zur Auflösung der molekularen Struktur der Ionen dient. Konkret heißt dies, dass zum Beispiel Ionen eines bestimmten  $m/z$ -Wertes zunächst isoliert und anschließend zu Schwingungen und Stößen mit einem Neutralgas angeregt werden, wodurch sie fragmentieren und dann für die Fragmentationen ein Massenspektrum aufgenommen wird. Da sich auch die Fragmentationen unter Umständen weiter fragmentieren lassen, lässt sich dieser Prozess in weiteren Stufen fortsetzen. Der Grad der Massenanalyse wird durch die Größe  $n$  beschrieben. Eine Ionenfalle eignet sich besonders gut zur Durchführung von  $MS^n$ -Studien, weil sie mit einem einzigen Massenspektrometer durchgeführt werden können. Die  $MS^n$ -Studie erfolgt nämlich nicht räumlich durch die Hintereinanderschaltung mehrere Massenseparatoren, sondern durch eine zeitlich genau festgelegte Abfolge der angelegten Spannungen an den drei Elektroden. Da  $MS^n$ -Studien auch als Tandem-Massenspektrometrie bezeichnet werden, gibt es auch den Begriff *tandem in-time*. Die Elektroden der Ionenfalle haben im allgemeinen nur eine Ausdehnung von einigen Zentimetern. Deshalb lässt sich so ein sehr kompaktes und für den Feldeinsatz praktikables Massenspektrometer mit der Fähigkeit zur Durchführung von  $MS^n$ -Studien realisieren.

---

<sup>1</sup>Wolfgang Paul bezeichnete seine Entwicklung als Ionenkäfig, im Folgenden wird aber der gebräuchlichere Begriff Ionenfalle verwendet.



**Abbildung 1.1:** Prinzipielle Funktionsweise eines Ionenfallen-Massenspektrometers mit externer Ionenzufuhr. Die drei Elektroden sind zylindersymmetrisch zur ionenoptischen Achse. Durch die Öffnung auf der linken Seite gelangen die Ionen in die Falle hinein. Sie werden in einem elektrischen Wechselspannungsfeld, das durch die Spannung  $V_{rf}$  (mit der Kreisfrequenz  $\Omega$ ) erzeugt wird eingefangen und über einen bestimmten Zeitraum akkumuliert. Durch Variation der Amplitude  $V_s$  werden die Ionen massenselektiv aus der Falle geworfen und anschließend detektiert.

### 1.3 Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometrie - Stand des methodischen Wissens

Für die Analyse von Gasphasenkomponenten ist die Ionenfalle ein Standard-Messinstrument, das in vielfältiger Form kommerziell erhältlich ist. Für die online chemische Analyse von Aerosolpartikeln sind allerdings noch keine kommerziellen Ionenfallen-Massenspektrometer erhältlich. Die in der Literatur zu findenden Beiträge, die sich mit der Analyse der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln mit einer dreidimensionalen Ionenfalle befassen, sollen hier kurz zusammengefasst werden. Im wesentlichen unterscheiden sich die Experimente durch die Art der Partikelzufuhr und in der Verdampfungs- und Ionisationsmethode. In der Literatur findet man zahlreiche allgemeine Zusammenfassungen über Aerosol-Massenspektrometrie (zum Beispiel [Sullivan and Prather, 2005], [Noble and Prather, 2000], [Nash et al., 2006]), oder einen Vergleich verschiedener Typen von Aerosol-Massenspektrometern ([Middlebrook et al., 2003]).

Insbesondere die Abteilung für Analytische Chemie des Oak Ridge National Laboratory (Oak Ridge, USA) beschäftigt sich mit der chemischen Analyse von Aerosolpartikeln

mit Hilfe von Ionenfallen. Die dort angewandten Methoden verwenden zum Verdampfen und Ionisieren von Partikeln hochenergetische Laserpulse und wenden diese auf Einzelpartikel an. Das Verdampfen und Ionisieren geschieht im Zentrum der Ionenfalle. Die Partikel werden auf verschiedene Arten von außen zugeführt. Dies geschieht zum Beispiel durch Fallenlassen der Teilchen durch eine Öffnung in einer der Elektroden ([Dale et al., 1994]); das fallende Teilchen streut Licht von einem kontinuierlichen Laser kurz bevor es das Zentrum erreicht. Das detektierte Streulicht wird dazu verwendet, einen weiteren Laser zur Partikeldesorption zu triggern. In einem anderen Aufbau wird das Teilchen senkrecht nach oben geschleudert und das Triggersignal aus der Abwurfgeschwindigkeit berechnet ([Yang et al., 1995a]). Mit dieser Methode wurden zum ersten Mal MS/MS-Studien von beschichteten Silikonkarbid-Partikeln durchgeführt. Allerdings wurde dies nur für große Partikel (Durchmesser  $d \approx 100 \mu\text{m}$ ) demonstriert. Nicht nur Ionen, sondern auch geladene Aerosolteilchen wurden in einer Ionenfalle eingefangen, verdampft und ionisiert ([Yang et al., 1995b]). Aufgrund der extremen Massenunterschiede sind dazu aber unterschiedliche Frequenzen der Wechselspannung nötig, je nachdem, ob Teilchen oder Ionen stabil gehalten werden sollen. Nach dem Einbringen von Partikeln durch zwei Skimmer in das Vakuum lassen sich mit Hilfe zweier kontinuierlicher Laserstrahlen die Flugzeiten von einzelnen Partikeln bestimmen ([Yang et al., 1996]). Die Partikel fliegen durch eine Bohrung in der Ringelektrode in die Ionenfalle hinein. Senkrecht zur Flugbahn der Teilchen befinden sich zwei weitere Bohrungen in der Ringelektrode, durch die ein Laserpuls ein- und austreten kann. Aus den Abständen der ersten beiden Laserstrahlen, der gemessenen Flugzeit und aus der Distanz zum Zentrum der Ionenfalle lässt sich die Zeit berechnen, zu der ein XeCl-Laser gefeuert wird, um ein Partikel zu verdampfen und zu ionisieren. Mit dieser Methode ließen sich Teilchen ab einem Durchmesser von  $0.8 \mu\text{m}$  detektieren und es wurden ebenfalls MS/MS-Studien durchgeführt ([Reilly et al., 1997]). Zudem wurden einzelne Bakterien ([Gieray et al., 1997]) und PAHs (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) in Dieselabgasen untersucht ([Reilly et al., 1998]), Uran in Einzelpartikeln detektiert ([Gieray et al., 1998]) und Matrixeffekte durch Ladungstransfer bei der Laserdesorption/-ionisation untersucht ([Reilly et al., 2000]).

Auch von Harris et al. ([Harris et al., 2005a]) wurden Einzelpartikel durch Ermittlung der Flugzeit der Teilchen mit zwei kontinuierlichen Laserstrahlen und anschließender Verdampfung und Ionisation durch einen Laserpuls analysiert. Die Partikel werden hier allerdings mit Hilfe einer aerodynamischen Linse ins Vakuum überführt, wodurch eine gesteigerte Transmission erzielt wird. Da zur Analyse der Partikel das gemessene Streulicht der kontinuierlichen Laser benötigt wird, ist diese Methode auf Partikeldurchmesser von etwa  $d > 200 \text{ nm}$  limitiert. Das Instrument ist transportabel und es wurden  $\text{MS}^n$ -Studien bis  $n = 4$  für laborgenerierte Einzelpartikel durchgeführt. Der gleiche Aufbau wird auch für MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization*) verwendet ([Harris et al., 2005b], [Harris et al., 2006]). Dazu wird zunächst Aerosol durch einen Vernebler erzeugt (siehe zum Beispiel [Hinds, 1999]) und anschließend in eine Umgebung gebracht, die mit dem Dampf der Matrixmoleküle gesättigt ist und danach abgekühlt. Dadurch entsteht Übersättigung und der Matrixdampf kondensiert auf den Partikeln.

Eine völlig andere Methode wird am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS, Dortmund) eingesetzt. Die Partikel werden zunächst in einem beheizten Gasstrom verdampft, ohne dass Kontakt mit Oberflächen auftritt, und bei Atmosphärendruck chemisch ionisiert (APCI, engl. *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*). Durch eine Koronaentladung werden Primärionen, wie zum Beispiel  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$ , aber auch  $\text{O}_2^-$  gebildet. Diese Primärionen reagieren mit den Molekülen der verdampften Teilchen und bilden molekulare Ionen. Fragmentierung spielt eine untergeordnete Rolle, weshalb hier von einer sanften Ionisationsmethode gesprochen wird. Es wurden vor allem Aerosolkomponenten untersucht, die aus gasförmigen organischen Vorläufersubstanzen gebildet wurden ([Hoffmann et al., 1998], [Warscheid and Hoffmann, 2001], [Warscheid and Hoffmann, 2002]). Die Primärionen lassen sich alternativ auch durch Fotoionisation erzeugen. Die Effizienz wird dadurch verstärkt, dass den Proben ein Dotiermittel zugegeben wird, dessen Primärionen für anschließende chemische Ionisation sorgen ([Hoffmann et al., 2002]). In einer weiteren Veröffentlichung wird APCI durch Zugabe eines Standards auch als quantitative Methode eingesetzt ([Warscheid et al., 2003]).

Eine Glimmentladung wird von Dalton et al. ([Dalton et al., 2005]) als Ionenquelle verwendet (GDI, engl. *Glow Discharge Ionization*), um sowohl Gasphasenprodukte als auch Partikelprodukte von Reaktionen zu untersuchen. Ionen werden in einem Plasma gebildet. Zunächst entstehen  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen aus dem Trägergas durch Elektronenstoß, Ladungstransfer und Protonentransferreaktionen. Die Ionisierung von Analytmolekülen erfolgt durch Ladungstransfer, Protonenaustausch mit den Trägergasionen und Elektronenstoß-Ionisation.

Durch das Einfangen kompletter Partikel in einer Ionenfalle wird es möglich, einzelne Teilchen und große Moleküle mit einem Durchmesser von  $d < 10$  nm chemisch zu analysieren ([Wang et al., 2006]). Diese können mit der Laserdetektion (siehe oben) aufgrund ihrer extrem kleinen Streuquerschnittsflächen nicht nachgewiesen werden. Ein eingefangenes Teilchen wird im Zentrum der Ionenfalle durch einen hochenergetischen Laserpuls verdampft. Dadurch entsteht ein Plasma und es können nur atomare Fragmentationen analysiert werden. Die Ionen werden durch Gleichspannungspulse an den Endkappenelektroden aus der Ionenfalle ausgeworfen (dies geschieht nicht massenselektiv) und anschließend mit einem Flugzeit-Massenspektrometer analysiert. Eine solche Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die elektrische Wechselspannung an der Ringelektrode nur auf das Einfangen von Partikeln abgestimmt werden muss und nicht wie bei Yang et al. ([Yang et al., 1995b]) (siehe oben) zwischen zwei Frequenzen hin und hergeschaltet wird, um auch die entstandenen Ionen zu speichern. Mit diesem Massenspektrometer lassen sich einzelne große organische Moleküle beziehungsweise Nanometer-Partikel mit einer Masse von etwa  $10^{-19}$  g analysieren. Die Methode erfordert allerdings eine hohe Ausgangskonzentration an Partikeln, da die Teilchen eine Ladung tragen müssen und bei den geringen Größen die Effizienz zum



Laden eines Teilchens im Prozentbereich liegt<sup>2</sup>. Hinzu kommt die geringe Effizienz, mit der ein Teilchen in der Ionenfalle eingefangen werden kann, so dass die Methode bislang nur im Labor bei sehr hohen Konzentrationen einsetzbar ist. Nanopartikel lassen sich auch in einer sogenannten digitalen Ionenfalle einfangen. Dabei wird an die Ringelektrode an Stelle einer Sinusspannung eine Rechtecksspannung angelegt ([Wang and Johnston, 2006]).

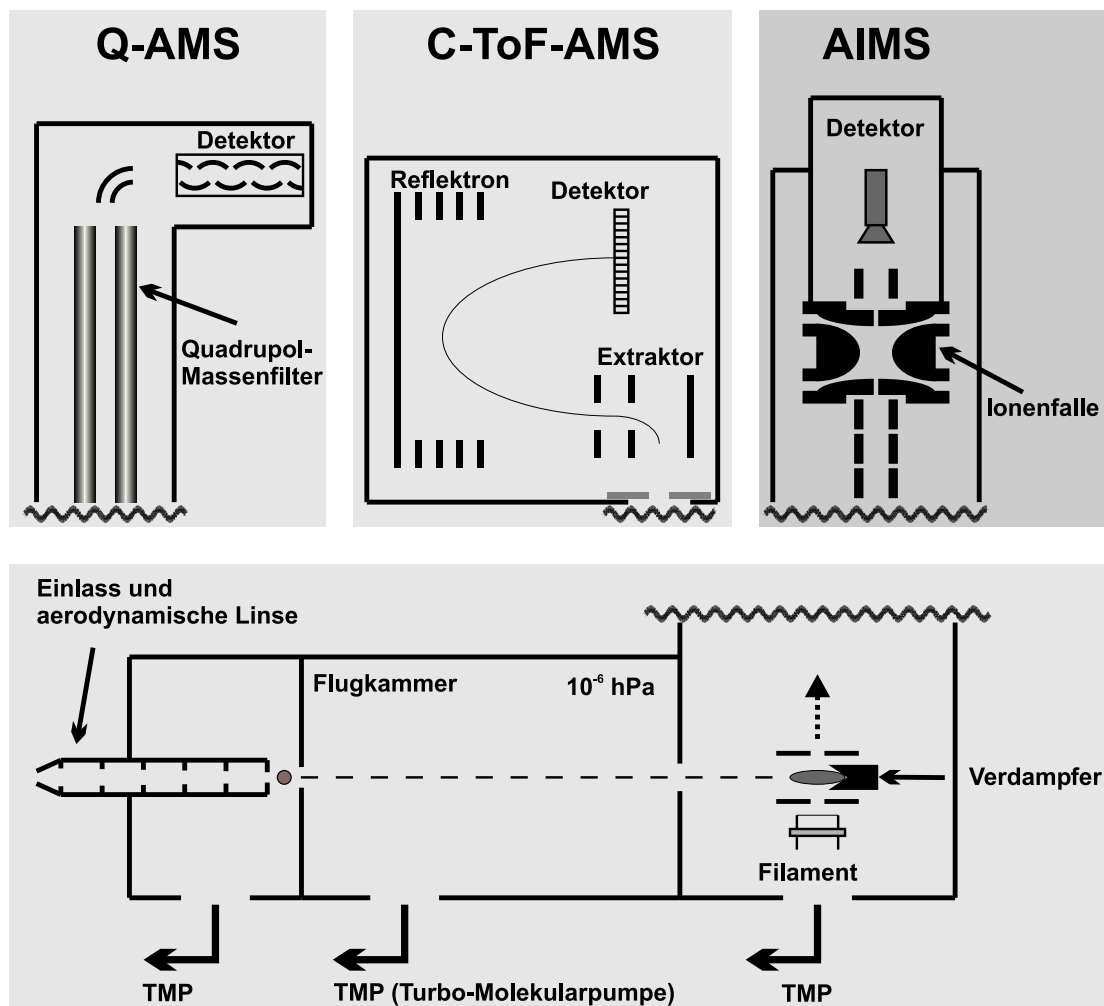
Die hier vorgestellten Methoden, mit denen die chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln mit Hilfe einer Ionenfalle bestimmt wurde, sind nicht kommerziell erhältlich, sondern individuelle Entwicklungen von Forschungslaboratorien im experimentellen Stadium. Die Entwicklung bezieht sich dabei in keiner der genannten Veröffentlichungen auf die Ionenfalle selbst, denn diese wurde von kommerziellen Geräten übernommen. Im Falle des AIMS wurde ein kommerzielles Einlasssystem mit aerodynamischer Linse und Ionenquelle verwendet und eine Ionenfalle neu aufgebaut.

## 1.4 Das Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometer (AIMS)

Das Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometer (AIMS) stellt eine Neuentwicklung auf dem Gebiet der Aerosol-Massenspektrometrie dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Massenanalysator in Form einer dreidimensionalen Ionenfalle neu aufgebaut und mit einem Aerosol-Einlasssystem kombiniert. Dieses Einlasssystem wurde durch die Firma Aerodyne (Aerodyne Research, Inc., USA) konstruiert und aufgebaut. Auch die zugehörigen Massenanalysatoren sind von Aerodyne erhältlich. Diese liegen entweder in Form eines linearen Quadrupol-Massenfilters ([Jayne et al., 2000], [Weimer, 2003], [Hock, 2005]) oder eines Flugzeit-Massenspektrometers vor. Diese Aerosol-Massenspektrometer werden allgemein mit AMS (Aerosol Mass Spectrometer) bezeichnet, die Abkürzung Q-AMS bezieht sich auf das Aerosol-Massenspektrometer mit dem linearen Quadrupol-Massenfilter und die Bezeichnung ToF-AMS (ToF, engl. *Time-of-Flight*) auf die Flugzeit-Massenspektrometer. Von diesen letzteren existieren verschiedene Varianten, die entweder mit einem Reflektron arbeiten (C-ToF-AMS, siehe [Drewnick et al., 2005]) oder mit mehreren Reflektrons zur weiteren Erhöhung des Massenaufhebungsvermögens (W-ToF-AMS, siehe [DeCarlo et al., 2006], [Hings, 2006]). In Abbildung 1.2 ist eine Übersicht zu den drei verschiedenen Typen von Aerosol-Massenspektrometern gezeigt, die alle das gleiche Einlasssystem verwenden. Dieses enthält eine kritische Düse zur Kontrolle des Volumenflusses in die Flugkammer und eine aerodynamische Linse, die zur Fokussierung der Aerosolpartikel auf die Zentralachse dient. Durch eine geeignete Anordnung von mehreren Blenden mit unterschiedlichen Öffnungsdurchmessern gelingt es damit, Partikel zu einem eng begrenzten Strahl zu fokussieren, aber gleichzeitig die mit den Partikeln einströmende Luft hinter der Linse effektiv abzapfen ([Zhang et al., 2002], [Zhang et al., 2004b]). Dadurch kommt es zu einer Anreicherung der Partikelphase gegenüber der Gasphase, was erheblich zur Sensitivität bei der späteren Analyse beiträgt. Die Teilchen treffen nach einer Flugstrecke von etwa 45 cm

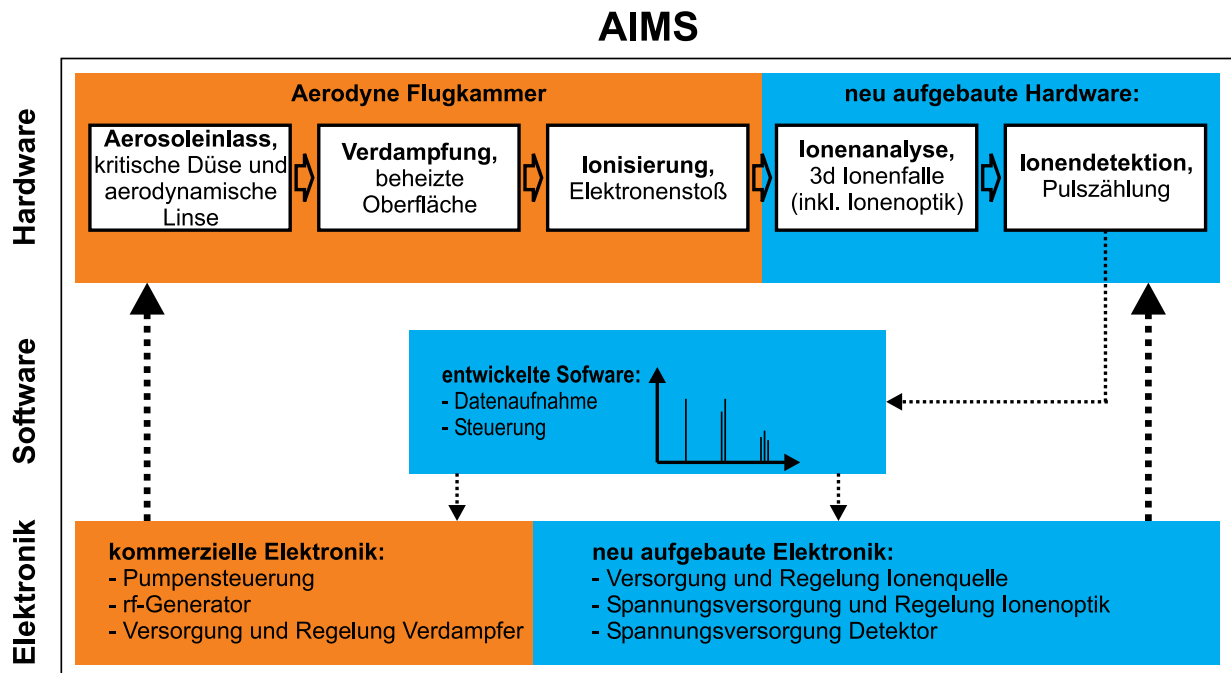
---

<sup>2</sup>Dies gilt für eine bipolare Ladungsquelle; für eine unipolare Ladungsquelle kann im Nanometerbereich eine etwa zehnfach höhere Ladungseffizienz erzielt werden ([Chen and Pui, 1999]).



**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung der beiden kommerziellen Aerosol-Massenspektrometer (Q-AMS und C-ToF-AMS) und des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten AIMS. Alle drei Massenspektrometer verwenden das gleiche Einlasssystem und die gleiche Methode zur Verdampfung und Ionisation der Partikel.

auf eine beheizte Oberfläche (etwa 550 bis 600°C) und werden dort schlagartig verdampft (engl. *flash-vaporization*). Anschließend werden die Moleküle durch Elektronenstoß ionisiert. In den kommerziellen Geräten befindet sich in der Flugkammer ferner eine Metallscheibe mit zwei Schlitzen (engl. *Chopper*), die sich bei einer bestimmten Frequenz dreht und dadurch den Partikelstrahl nur zu bestimmten Zeiten zum Verdampfer lässt ([Jayne et al., 2000]). Durch diese Modulation gelingt es, größen aufgelöste Massenspektren aufzunehmen, da die Partikel nach dem Eintritt ins Vakuum aufgrund ihrer unterschiedlichen Größe, Form und Dichte unterschiedliche Geschwindigkeiten besitzen und somit zu unterschiedlichen Zeiten am Verdampfer und damit auch am Detektor eintreffen. Da diese Methode beim AIMS derzeit noch nicht eingesetzt wird, ist die Metallscheibe in



**Abbildung 1.3:** Vereinfachte Darstellung des Ablaufs der Aerosol-Massenspektrometrie mit dem AIMS und dessen wichtigsten Komponenten. Die orange hinterlegten Bausteine sind kommerziell erworbene Komponenten, die blauen Teile wurden im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaut.

Abbildung 1.2 nicht eingezeichnet. Das bedeutet, dass mit dem AIMS die chemische Zusammensetzung der Teilchen derzeit nur integral über einen bestimmten Größenbereich bestimmt werden kann. Der Größenbereich wird durch die Transmission der kritischen Düse und der aerodynamischen Linse festgelegt und liegt bei Durchmessern von etwa 30 bis 500 nm. Dieser Bereich ist allerdings nur unscharf definiert, denn es werden auch größere und kleinere Teilchen mit geringerer Effizienz analysiert (siehe Abschnitte 1.1 und 6.1). Um eine Hintergrundmessung durchzuführen, die zur Quantifizierung der Aerosolbestandteile notwendig ist, muss deshalb der Einlass derzeit per Hand geschlossen werden. In Zukunft soll diese Funktion sowie eine Größenklassifizierung durch die Verwendung von zwei Choppern ermöglicht werden. Auf dieses Vorhaben wird im Ausblick in Kapitel 7 näher eingegangen. Nach der Ionisation werden die positiven Ionen im AIMS mit Hilfe einer Ionenoptik in die Ionenfalle hineinfokussiert, dort gespeichert und anschließend masseselektiv detektiert. Die Verwendung einer dreidimensionalen Ionenfalle im AIMS hat einige Vorteile gegenüber einem linearen Quadrupol-Massenfilter (Q-AMS):

- lange Sammelzeiten von Ionen können mit einer schnellen Analyse kombiniert werden, wodurch ein hoher *duty-cycle*<sup>3</sup> resultiert,
- ein größerer Massenbereich kann analysiert werden; für das Q-AMS ist dieser auf 300 amu begrenzt, für eine dreidimensionale Ionenfalle durch Anwendung resonanter Anregung ist er nahezu unbegrenzt,
- unerwünschte Ionen, zum Beispiel Restgasionen, können durch Anwendung sogenannter Frequenzbänder eliminiert werden,
- nach dem Sammeln der Ionen können vor der Analyse unterschiedliche Reaktionszeiten eingestellt werden, wodurch chemische Reaktionen beobachtet werden können und
- es können MS<sup>n</sup>-Studien mit einem einzigen Massenspektrometer durchgeführt werden, wodurch Informationen über die molekulare Struktur der Ionen gewonnen werden können.

Die letzten beiden Punkte stellen zudem Vorteile gegenüber dem ToF-AMS dar und sind besonders entscheidend bei der Identifikation von bislang unbekanntem Spezies im atmosphärischen Aerosol. Um das Einlasssystem optimal an eine Ionenfalle zu koppeln, wurde die Ionenfalle in Eigenentwicklung am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz (MPI-C) aufgebaut. Das Prinzip der Funktionsweise und die Zusammensetzung der einzelnen Komponenten sind in Abbildung 1.3 verdeutlicht.

## 1.5 Ziele und Inhalte dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung, der Aufbau und die Charakterisierung eines Aerosol-Massenspektrometers, das zur chemischen Analyse der Aerosol-Bestandteile eine dreidimensionale Ionenfalle verwendet (AIMS). Zur optimalen Kopplung an ein bereits vorhandenes Einlasssystem wurden sowohl der Massenanalysator (die Elektroden der Ionenfalle), die Ionenoptik, die Detektoreinheit wie auch ein Rezipient für die Ionenfalle und den Detektor neu konstruiert und aufgebaut. Die Planung dieser Komponenten sowie auch die Herstellung erfolgte am MPI-C. Die Anordnung der Elektroden und die angelegten Spannungen basieren auf Berechnungen mit der Software Simion 7.0. Mit dieser Software wurde das komplette System bestehend aus Ionenquelle, Ionenoptik und Ionenfalle dreidimensional simuliert. Die Simulation beinhaltet Studien zur Abschätzung des Anteils der Ionen, die in der Falle gespeichert werden können. Diese Simulation wird durch ein Benutzerprogramm realisiert, das sowohl das elektrische Wechselfeld als auch Stöße mit einem Puffergas berücksichtigt. Neben dem Aufbau der Hardware umfasst die Arbeit auch die Modifizierung einer Software zur Steuerung des AIMS. Diese Software in der Programmiersprache LabVIEW wurde bereits zur Steuerung einer anderen Ionenfalle eingesetzt, im

---

<sup>3</sup>Als *duty-cycle* wird der Anteil der Zeit zur Messung eines  $m/z$ -Wertes bezeichnet.

Rahmen der Arbeit aber modifiziert, so dass sie auch für das AIMS verwendet werden kann. Eine weitere vorgenommene Entwicklung bezieht sich auf wesentliche Teile der Elektronik, die, wie die Hardware, größtenteils am MPI-C hergestellt wurde. Neben dem Aufbau des Massenspektrometers wurden detaillierte Charakterisierungsstudien durchgeführt. Diese beinhalten Gasphasenmessungen zur Beschreibung einiger prinzipieller Eigenschaften des AIMS und Messungen mit Aerosolpartikeln im Labor und der freien Atmosphäre.

Neben der Einleitung in **Kapitel 1**, die einige aktuelle Fragestellungen der Aerosolanalytik, einen kurzen Abriss zur Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometrie in der Literatur und eine kurze Beschreibung des AIMS darstellt, umfasst die Arbeit folgende Inhalte:

**Kapitel 2** beinhaltet theoretische Betrachtungen zur Ionenfalle. Das Prinzip der Ionenfallen-Massenspektrometrie wird allgemein erläutert und zudem werden spezifische Operationen, wie zum Beispiel die Massenbereichserweiterung oder die Durchführung von  $MS^n$ -Studien erklärt. Aus den größtenteils hergeleiteten mathematischen Ausdrücken werden am Ende des Kapitels einige Kenngrößen des AIMS berechnet.

**Kapitel 3** dient zur Beschreibung der wesentlichen Komponenten des AIMS. Das Kapitel gliedert sich in drei Teile, in denen jeweils der mechanische Aufbau, die elektronischen Komponenten und die Software beschrieben werden.

**Kapitel 4** stellt die vorgenommenen Simulationsrechnungen mit der Software Simion 7.0 dar. Die vorgenommenen Untersuchungen beziehen sich auf die modifizierte Geometrie der verwendeten Elektronenstoß-Ionenquelle, die Fokussierung und die Sammeleffizienz der Ionen.

**Kapitel 5** diskutiert Charakterisierungsstudien für Messungen von Restgasionen. Es wird ein typisches Massenspektrum gezeigt, anhand dessen Reaktionen der gespeicherten Ionen erläutert werden und das Massenaufhebungsvermögen ermittelt wird. Eine experimentelle Studie zur Sammeleffizienz dient als Vergleich zu den in Kapitel 4 vorgenommenen Simulationen. Außerdem wird jeweils ein Beispiel zur Eliminierung von unerwünschten Ionen und zur Massenbereichserweiterung gezeigt.

**Kapitel 6** zeigt Ergebnisse von Messungen mit Aerosolpartikeln. Diese Messungen demonstrieren, dass mit dem AIMS quantitative Messungen von atmosphärischen Partikeln durchgeführt werden können. Dazu dienen Kalibrationsmessungen mit verschiedenen laborgenerierten Partikeln zur Quantifizierung und zur Abschätzung von Nachweisgrenzen. Eine Vergleichsmessung für die atmosphärische Nitrat-Konzentration mit dem Q-AMS ist ebenfalls dargestellt. Ferner werden eine  $MS/MS$ -Studie von laborgenerierten Polystyren-Latexpartikeln und die Auswirkung einer veränderten Ionisierungsenergie gezeigt.

In **Kapitel 7** sind die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst. In einem Ausblick werden außerdem mögliche Verbesserungen für das AIMS vorgeschlagen.

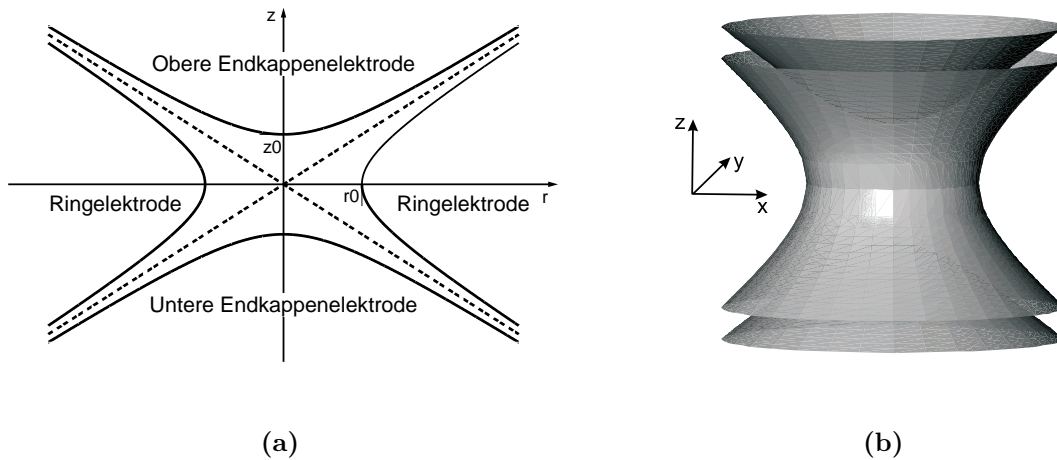


## 2 Theoretische Betrachtungen zur Ionenfalle

In den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelte Wolfgang Paul (1913-1993) die Idee, geladene Teilchen mit Hilfe von elektrischen und magnetischen Multipolfeldern in zwei Dimensionen zu fokussieren. Seine Arbeiten führten zur Entwicklung des Quadrupol-Massenfilters ([Paul and Steinwedel, 1953], [Paul and Raether, 1955], [Paul et al., 1958]) und später zur Entwicklung der dreidimensionalen Ionenfalle ([Fischer, 1959]).

Die dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle (engl. *quadrupole ion trap*) ist ein Instrument, in dem die Stabilität der Bewegungsbahnen von Teilchen dazu ausgenutzt wird, um sie nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) zu trennen. Eine Ionenfalle, die ausschließlich elektrische Felder zur Speicherung von geladenen Teilchen verwendet, wird auch als Paul-falle bezeichnet. Ein anderer Fallentyp ist die Penningfalle, die zusätzlich ein magnetisches Feld verwendet; sie wird hier nicht besprochen. Quadrupol-Massenspektrometer gehören zur Familie der dynamischen Massenseparatoren und nicht zu den statischen Instrumenten. In den letzteren werden beispielsweise elektrische oder magnetische Felder angewendet, durch die eine konstante Kraft auf die zu untersuchenden Ionen wirkt. Im Falle der dynamischen Instrumente werden die Flugbahnen von Ionen durch zeitlich veränderliche Kräfte beeinflusst. Ionen in einem Quadrupolfeld (Vierpolfeld) erfahren eine starke Fokussierung, bei der die rücktreibende Kraft in das Zentrum der Ionenfalle linear mit dem Abstand der Ionen vom Zentrum ansteigt.

Eine Quadrupol-Ionenfalle besteht aus einer Anordnung von drei Elektroden. Durch das Anlegen von elektrischen Feldern an diese Elektroden ist es möglich, Ionen zu speichern. Abbildung 2.1 (a) zeigt schematisch einen Querschnitt durch diese drei Elektroden, deren Oberflächen hyperbolische Form besitzen. Die dreidimensionale Form der Ionenfalle kommt durch Rotation dieser Profile um die  $z$ -Achse zu Stande (b), wodurch Zylindersymmetrie entsteht. Aus diesem Grund werden bei der Beschreibung der Ionenfalle die beiden Koordinaten  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  für die radiale Komponente und  $z$  für die axiale Komponente verwendet. Ein ideales Quadrupolfeld lässt sich nur durch unendlich ausgedehnte Elektroden mit perfekter Geometrie und Anordnung erzielen. In der Praxis besitzen die Elektroden allerdings eine endliche Ausdehnung. Ferner kommt es zu Ungenauigkeiten bei der Herstellung der Oberfläche und bei der Ausrichtung der Elektroden zueinander. Außerdem enthalten die Elektroden Öffnungen zum Einbringen und zum Herausführen der Ionen. Durch diese Fehler entstehen Störfelder und das elektrische Feld im Inneren der Ionenfalle entspricht nicht mehr exakt dem reinen Quadrupolfeld.



**Abbildung 2.1:** Hyperbolische Profile der Elektroden nach Gleichung (2.6) mit  $r_0 = 1$  cm und  $z_0 = 0.707$  cm. Die beiden Diagonalen in (a) stellen die gemeinsamen Asymptoten der Elektroden dar. Durch Rotation der Profile aus (a) um die  $z$ -Achse entsteht die dreidimensionale Geometrie (b). Die Koordinaten  $x$  und  $y$  werden zu  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  zusammengefasst.

In diesem Kapitel wird zunächst ausführlich das ideale Quadrupolfeld betrachtet. Für dieses wird die Bewegungsgleichung der Ionen hergeleitet und es erfolgen Betrachtungen zur Stabilität der Ionentrajektorien. Anschließend werden die Verwendung der Ionenfalle als Massenspektrometer sowie verschiedene Ansteuermöglichkeiten erklärt. Zudem erfolgt eine kurze Betrachtung der sogenannten nichtlinearen Ionenfalle. Mit Hilfe der Gleichungen werden gegen Ende des Kapitels einige Geräteparameter des AIMS abgeleitet.

## 2.1 Ideales Quadrupolfeld

Das ideale Quadrupolfeld zeichnet sich dadurch aus, dass auf ein Ion, das sich im Inneren dieses Feldes befindet, eine Kraft  $F$  einwirkt, deren Betrag linear mit dem Abstand  $u$  zum Zentrum des Feldes anwächst:

$$|F| \propto u. \quad (2.1)$$

Dabei steht  $u$  für eine der beiden Komponenten  $r$  oder  $z$ . Das Feld  $\Phi$  im Inneren der Ionenfalle ist eine Lösung der Laplace-Gleichung

$$\Delta\Phi = 0, \quad (2.2)$$

wenn Raumladungseffekte vernachlässigt werden. In Kugelkoordinaten  $(\rho, \Theta, \phi)$  hat ein



Potenzialfeld, das Symmetrie um die  $z$ -Achse besitzt, die allgemeine Lösung

$$\Phi(\rho, \Theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \rho^n P_n(\cos \Theta), \quad (2.3)$$

mit den Legendrepolyomen  $P_n$  der Ordnung  $n$  und den Koeffizienten  $A_n$ . Diese Gleichung kann umformuliert werden, indem die Polynome  $\rho^n P_n(\cos \Theta)$  mit  $\rho = \sqrt{r^2 + z^2}$  und  $\cos \Theta = z/\rho = z/\sqrt{r^2 + z^2}$  in Zylinderkoordinaten  $(r, \phi, z)$  ausgedrückt werden. Daraus folgt als Ausdruck für die ersten fünf Summanden mit den ausgeschriebenen Legendrepolyomen

$$\Phi(r, z) = A_0 + A_1 z + A_2 \left( \frac{1}{2} r^2 - z^2 \right) + A_3 z \left( \frac{3}{2} r^2 - z^2 \right) + A_4 \left( \frac{3}{8} r^4 - 3r^2 z^2 + z^4 \right) + \dots, \quad (2.4)$$

der durch die Zylindersymmetrie unabhängig von  $\phi$  ist. Die einzelnen Terme entsprechen der Monopol-, Dipol-, Quadrupol-, Hexapol- und Oktopolkomponente des Potenzialfeldes. Ein Feld, das die Gleichung (2.1) erfüllt, darf nur einen Quadrupolanteil und eine konstante Monopolkomponente besitzen und hat deswegen die Form

$$\Phi(r, z) = A_0 + \frac{A_2}{2} (r^2 - 2z^2). \quad (2.5)$$

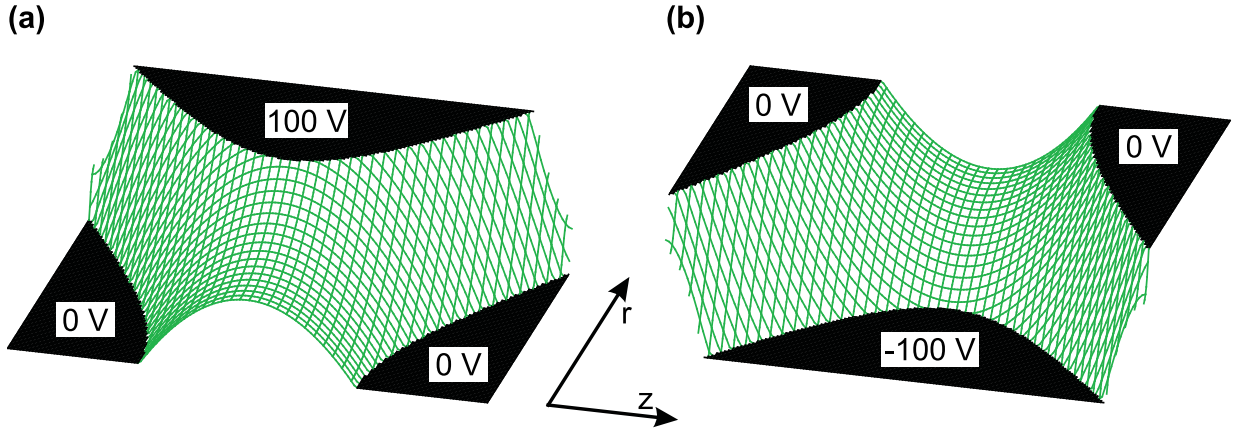
Ein solches elektrisches Feld wird durch die Verwendung von drei hyperbolisch geformten Elektroden erzeugt (Abbildung 2.1), deren Oberflächen mit den folgenden Gleichungen berechnet werden ([Knight, 1983]):

$$\begin{aligned} \frac{r^2}{r_0^2} - \frac{2z^2}{r_0^2} &= 1 && \text{(Ringelektrode),} \\ \frac{r^2}{2z_0^2} - \frac{z^2}{z_0^2} &= -1 && \text{(Endkappenelektroden).} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Die Größen  $r_0$  und  $z_0$  sind jeweils die Schnittpunkte der Kurven mit der  $r$ -Achse und der  $z$ -Achse und bestimmen den Abstand vom Mittelpunkt der Ionenfalle zur Ringelektrode (engl. *ring electrode*) und zu den Endkappenelektroden (engl. *end-cap electrodes*). Zwischen  $r_0$  und  $z_0$  muss kein Zusammenhang existieren, denn unabhängig vom Betrag dieser beiden Größen besitzen Ringelektrode und Endkappenelektroden die gleichen Asymptoten, die in Abbildung 2.1 (a) durch die beiden diagonalen Linien dargestellt sind. Der Winkel, den die Asymptoten der Elektrodenprofile gegenüber der  $r$ -Achse annehmen liegt bei  $\arctan(1/\sqrt{2}) = 35.26^\circ$ . Durch Rechnung kann gezeigt werden, dass bei einem Verhältnis von

$$r_0 = \sqrt{2} z_0 \quad (2.7)$$

die Asymptoten den Abstand zwischen Ringelektrode und Endkappenelektroden genau halbieren ([Knight, 1983]). In der Literatur und bei den meisten kommerziellen Ionenfallen



**Abbildung 2.2:** Potenzialverlauf im Inneren einer Ionenfalle. Die Elektrodenoberflächen sind mit ihren Spannungswerten gekennzeichnet und schwarz dargestellt. Zur besseren Übersicht ist nur jeweils eine Hälfte des in Abbildung 2.1 (a) gezeigten Querschnitts gezeichnet.

wird oft dieser Zusammenhang verwendet, der jedoch zur Erzeugung eines idealen Quadrupolfeldes nicht erforderlich ist ([Knight, 1983]). Die Elektroden des AIMS besitzen eine etwas andere Form, die in Abschnitt 2.6 vorgestellt ist. Da das in Gleichung (2.7) genannte Verhältnis das gebräuchlichste ist, soll dieses für die folgenden Herleitungen verwendet werden und später abgewichen werden. Wenn an die Ringelektrode ein Potenzial  $\Phi_{Ring}$  und an die Endkappenelektroden  $\Phi_{End}$  angelegt wird, dann führt dies zu den folgenden Randbedingungen für Gleichung (2.5):

$$\Phi(r = r_0, z = 0) = \Phi_{Ring} \quad \text{und} \quad \Phi(r = 0, z = z_0) = \Phi_{End}. \quad (2.8)$$

Daraus erhält man die allgemeine Form des Potentials im Inneren der Ionenfalle zu

$$\Phi(r, z) = \frac{\Phi_{Ring} - \Phi_{End}}{r_0^2 + 2z_0^2} (r^2 - 2z^2) + \frac{2z_0^2\Phi_{Ring} + r_0^2\Phi_{End}}{r_0^2 + 2z_0^2}. \quad (2.9)$$

Abbildung 2.2 zeigt die Potentiale im Inneren einer Ionenfalle für die Fälle  $\Phi_{Ring} = 100$  V in (a) und  $\Phi_{Ring} = -100$  V in (b). Die Endkappenelektroden sind geerdet. Der Geometrie liegt das Verhältnis (2.7) zu Grunde. Das Potenzial beträgt in diesem Fall im Mittelpunkt der Falle  $\Phi_{Ring}/2$ . In Teil (a) der Abbildung steigt das Potenzial vom Zentrum aus in Richtung der Ringelektrode quadratisch an, wohingegen es in Richtung der Endkappenelektroden quadratisch abnimmt. Die Kraft auf ein positiv geladenes Ion ist in radialer Richtung fokussierend und in axialer Richtung defokussierend. In Teil (b) der Abbildung ist das Gegenteil der Fall. Es liegt radiale Defokussierung und axiale Fokussierung vor. Das bedeutet, dass beim Anlegen von Gleichspannungen an die Elektroden immer in einer Richtung defokussierende Kräfte wirken, die zum Verlust der Ionen führen. Dieses Verhalten kann durch eine periodische Wechselspannung verhindert werden. Durch die Feldumkehr wirkt im Wechsel jeweils in eine Richtung eine fokussierende und eine defokussierende

Kraft. Bei geeigneter Frequenz und Amplitude der Wechselspannung führt dies zu einer stabilen Ionenbahn. Für das ideale Quadrupolfeld folgt mit  $\Phi_{Ring} = U + V \cos(\Omega t)$ , wenn die Endkappenelektroden geerdet sind:

$$\Phi(r, z) = (U + V \cos(\Omega t)) \frac{r^2 - 2z^2}{r_0^2 + 2z_0^2} + (U + V \cos(\Omega t)) \frac{2z_0^2}{r_0^2 + 2z_0^2}. \quad (2.10)$$

Mit:  $U$  = Gleichspannungsanteil an der Ringelektrode in V,  
 $V$  = Wechselspannungsamplitude an der Ringelektrode in V,  
 $\Omega$  =  $2\pi f$ , Kreisfrequenz mit der Frequenz der Wechselspannung  $f$  in  $s^{-1}$ ,  
 $t$  = Zeit in s.

Dies ist die Form des Potentials, wie es im Folgenden verwendet wird. Das AIMS wird zwar mit einem Gleichspannungsanteil  $U = 0$  V bedient, doch für die theoretischen Betrachtungen soll auch dieser Anteil mitberücksichtigt werden.

## 2.2 Bewegungsgleichungen im Quadrupolfeld

Die Bewegungsgleichung eines Ions mit der Ladung  $ze$ <sup>4</sup> und der Masse  $m$  in einem elektrischen Feld lautet

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} + ze \frac{\partial \Phi}{\partial u} = 0, \quad \text{für } u = r, z. \quad (2.11)$$

Durch Einsetzen des Potentials aus Gleichung (2.10) folgen daraus die beiden Bewegungsgleichungen in  $r$ - und in  $z$ -Richtung zu

$$\begin{aligned} \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{2ze}{m(r_0^2 + 2z_0^2)} (U + V \cos(\Omega t)) r &= 0, \\ \frac{d^2 z}{dt^2} - \frac{4ze}{m(r_0^2 + 2z_0^2)} (U + V \cos(\Omega t)) z &= 0, \end{aligned} \quad (2.12)$$

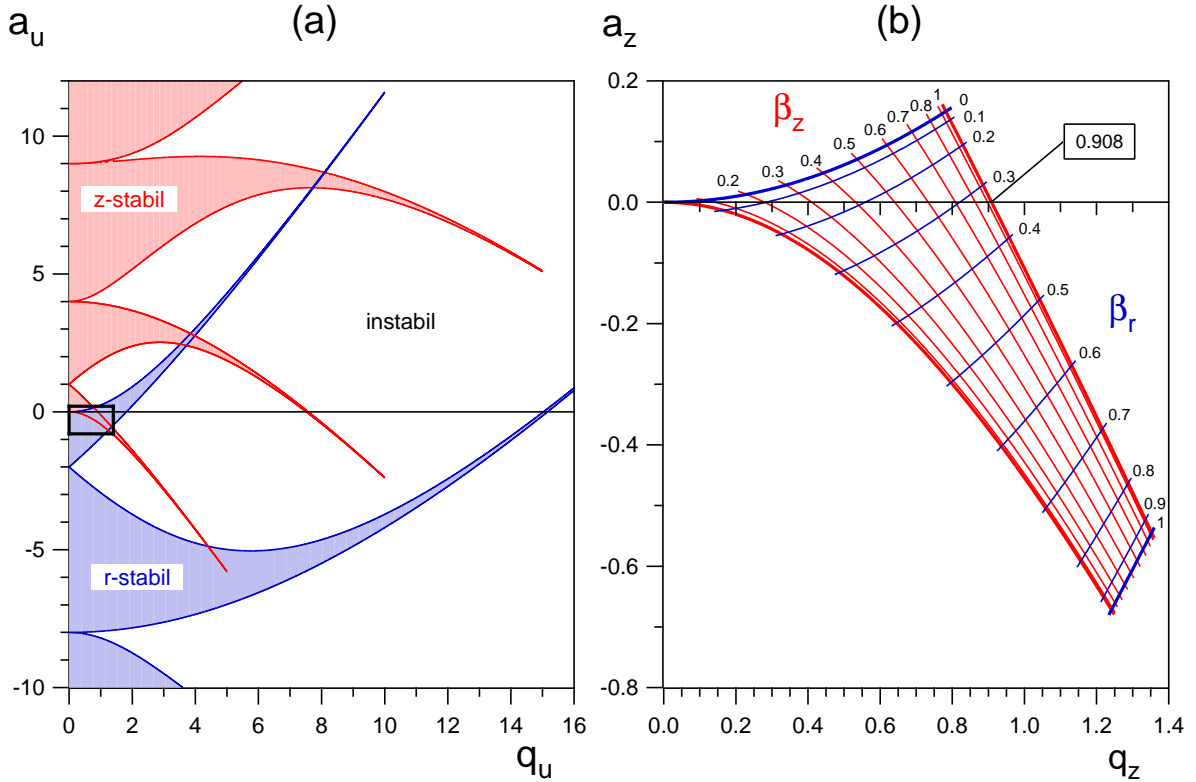
wenn durch  $m$  dividiert wird. Diese Gleichungen können mit der Substitution  $\xi = \Omega t/2$  in die Form der Mathieu'schen Differentialgleichung

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi) u = 0 \quad (2.13)$$

gebracht werden. Die Parameter  $a_u$  und  $q_u$  sind die Mathieu'schen Stabilitätsparameter, die aus einem Vergleich der Koeffizienten von (2.12) und (2.13) gewonnen werden:

---

<sup>4</sup> $z$  beschreibt hier die Anzahl der Elementarladungen  $e$  und darf nicht verwechselt werden mit der Koordinate, die die gleiche Bezeichnung besitzt. Wegen der stehenden Ausdrücke, wie beispielsweise  $m/z$  wird deshalb an diesem Buchstaben festgehalten.



**Abbildung 2.3:** Diagramm der Mathieu'schen-Stabilitätsparameter. Die Trajektorien von Ionen sind in (a) innerhalb der rot markierten Flächen in  $z$ -Richtung stabil und innerhalb der blau markierten Bereiche in  $r$ -Richtung. Die Stabilitätsbereiche sind symmetrisch zur Achse  $a_u$ . Die Grenzen der Stabilitätsbereiche sind durch ganzzahlige Werte von  $\beta_u$  gegeben. In den Gebieten, in denen sich Bereiche für  $r$ - und  $z$ -Stabilität überlappen, bewegen sich Ionen auf stabilen Bahnen in der Ionenfalle. In (a) ist der für die Praxis bedeutendste Bereich durch ein schwarzes Rechteck gekennzeichnet, in (b) ist dieser Ausschnitt vergrößert dargestellt. Da  $u = r, z$  gilt, sind die Darstellungen  $a_u$  gegen  $q_u$  und  $a_z$  gegen  $q_z$  äquivalent.

$$\begin{aligned}
 a_z &= -2a_r = -\frac{16zeU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}, \\
 q_z &= -2q_r = \frac{8zeV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}.
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Eine allgemeine Lösung der Mathieu'schen Differentialgleichung ist gegeben durch ([March and Londry, 1995]):

$$u(t) = A_u \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n,u} \cos\left((2n + \beta_u) \frac{\Omega}{2} t\right) + B_u \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n,u} \sin\left((2n + \beta_u) \frac{\Omega}{2} t\right), \tag{2.15}$$

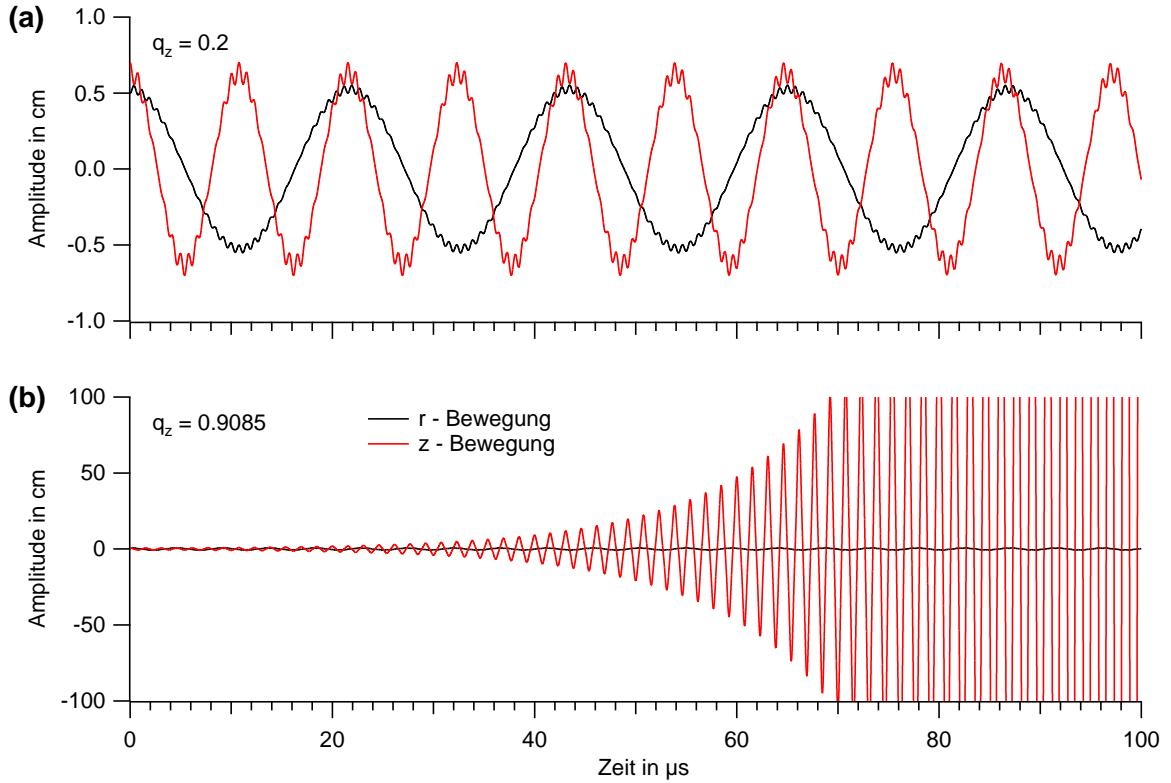
mit den Koeffizienten  $A_u$  und  $B_u$ , die durch die Anfangsbedingungen  $u(t=0)$  und  $\dot{u}(t=0)$  gegeben sind. Die Größen  $C_{2n,u}$  hängen nur von  $a_u$  und  $q_u$  ab und können durch Rekursionsformeln bestimmt werden ([March and Londry, 1995]). Die Konstante  $\beta_u$  ist ebenfalls durch die Parameter  $a_u$  und  $q_u$  festgelegt:

$$\beta_u^2 = a_u + \frac{q_u^2}{(2 + \beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(4 + \beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(6 + \beta_u)^2 - a_u - \dots}}} + \frac{q_u^2}{(\beta_u - 2)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u - 4)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(\beta_u - 6)^2 - a_u - \dots}}}. \quad (2.16)$$

Ob die Trajektorien von Ionen stabil sind, hängt vom Typ der Lösungen der Mathieu'schen Gleichung ab, von denen es zwei Arten gibt:

- i periodische, aber instabile Lösungen und
- ii periodische und stabile Lösungen.

Bei Lösungen vom Typ i wachsen die Amplituden der Bewegung in  $r$ - oder in  $z$ -Richtung exponentiell an. Die Größe  $u(t)$  wächst für  $t \rightarrow \infty$  über alle Grenzen, wodurch ein Ion irgendwann auf eine Elektrode trifft und verloren geht. Bei Lösungen vom Typ ii sind die Schwingungen in  $r$ - und in  $z$ -Richtung begrenzt. Die Ionen bewegen sich auf stabilen Bahnen in der Ionenfalle. Der Lösungstyp ist durch Gleichung (2.15) eindeutig durch den Parameter  $\beta$  beziehungsweise durch die Parameter  $a_u$  und  $q_u$  bestimmt. Der Lösungstyp hängt also nicht von den Anfangsbedingungen ab. Die Grenzen zwischen Stabilität und Instabilität werden durch ganzzahlige Werte  $\beta_u = 0, 1, 2, 3, \dots$  gebildet. Die Bereiche stabiler und instabiler Lösungen sind in Abbildung 2.3 für  $a_u$  und  $q_u$  eingetragen. Sie wurden durch die numerische Lösung von Gleichung (2.16) bestimmt. Die Bereiche für Stabilität in  $r$ -Richtung sind blau gefärbt, die Bereiche für Stabilität in  $z$ -Richtung sind rot dargestellt. Ein Ion bewegt sich nur dann auf einer stabilen Bahn in einer Ionenfalle, wenn in beiden Richtungen Stabilität vorliegt, das heißt, wenn sich Flächen für  $r$ - und für  $z$ -Stabilität überschneiden. Der für die Praxis relevante Bereich  $0 \leq \beta_u \leq 1$  ist in Abbildung 2.3 (a) durch ein schwarzes Rechteck hervorgehoben und in Abbildung 2.3 (b) vergrößert dargestellt. Die Stabilitätsgrenze der Linie  $\beta_z = 1$  schneidet die  $q_z$ -Achse bei einem Wert von ungefähr 0.908. Diese Grenze muss allerdings nicht exakt der tatsächlichen Stabilitätsgrenze entsprechen. Die Bewegungsamplitude muss in der Praxis nämlich nicht  $< \infty$  sein, sondern kleiner als die Abstände vom Zentrum zu den Elektroden.



**Abbildung 2.4:** Variation der Amplituden in  $r$ - und in  $z$ -Richtung. In (a) für einen  $q_z$ -Wert, bei dem die Bewegungen in beiden Richtungen stabil sind. In (b) für einen  $q_z$ -Wert größer 0.908. Die Bewegung wird dadurch in  $z$ -Richtung instabil, bleibt aber noch stabil in  $r$ -Richtung. Die Kurven wurden durch numerische Integration der Gleichungen (2.12) gewonnen.

Aus Gleichung (2.15) folgt, dass die Bewegung aller Ionen sich nur in den Anfangsbedingungen entsprechend  $A_u$  und  $B_u$  unterscheidet. Beim Anlegen einer Wechselspannung mit der Kreisfrequenz  $\Omega$  bewegen sich die Ionen nicht mit dieser Frequenz, es gibt stattdessen ein Frequenzspektrum

$$\omega_{u,n} = \left| n + \frac{1}{2}\beta_u \right| \Omega, \quad -\infty < n < +\infty. \quad (2.17)$$

Für  $n = 0$  ergibt sich die sogenannte Säkularfrequenz (engl. *secular frequency*) oder Grundfrequenz

$$\omega_{u,0} = \frac{1}{2}\beta_u \Omega. \quad (2.18)$$

Da der Maximalwert bei stabilen Bedingungen  $\beta_u = 1$  ist, ist die größte Säkularfrequenz gerade halb so groß wie die Anregungsfrequenz  $\Omega$ . Aufgrund des inversen Verhältnisses von

$a_u$  und  $q_u$  und damit auch von  $\beta_u$  zu  $m$  ist die Säkularfrequenz für schwere Ionen kleiner als für leichte Ionen. Die Größen  $C_{2n,u}$  aus Gleichung (2.15) geben die Amplituden des Frequenzspektrums an. Da der Betrag der Koeffizienten für wachsende  $n$  rasch abnimmt, sind die Frequenzen höherer Ordnung in der Praxis nur für  $n = \pm 1, \pm 2$  von Bedeutung ([March and Londry, 1995]). Abbildung 2.4 zeigt die Verläufe der Amplituden in  $r$ - und in  $z$ -Richtung für einen niedrigen und einen hohen  $q_z$ -Wert für eine numerische Integration der Gleichungen (2.12).

## Raumladungseffekte und das Pseudopotenzial der Ionenfalle

Die Anzahl der Ionen, die maximal in einer Ionenfalle gespeichert werden können, ist durch Raumladungseffekte limitiert. Mit dem Modell des Pseudopotenzials (engl. *pseudopotential well*) wird eine Basis geschaffen, mit der eine obere Grenze dieser Anzahl abgeschätzt werden kann. Des weiteren dient es auch dazu, die mittlere kinetische Energie von Ionen abzuschätzen, die diese aufgrund ihre Schwingung mit der Grundfrequenz nach Gleichung (2.18) besitzen. Die Herleitung der Gleichung ist in den Büchern von Dawson ([Todd et al., 1995]) und March ([March and Londry, 1995]) aufgeführt. Dabei wird angenommen, dass die Amplitude  $u$  aus Gleichung (2.15) aus der Kombination einer langsamen Schwingung mit großer Amplitude bei der Säkularfrequenz und einer schnellen Bewegung mit kleiner Amplitude ( $n = 1$  in Gleichung (2.17)) angenähert werden kann. Die schnelle Mikrobewegung besitzt für kleine  $q_u$  ungefähr die Anregungsfrequenz  $\Omega$ . Die überlagerte schnelle Schwingung ist in Teil (a) der Abbildung 2.4 gut zu erkennen. Mit diesen Annahmen und der Näherung

$$\beta_u = \sqrt{a_u + \frac{1}{2}q_u^2} \quad (2.19)$$

wird durch Mittelung über eine Periode der Anregungsfrequenz ein Ausdruck für die Tiefe der Potenzialtöpfe abgeleitet:

$$\bar{D}_u = \frac{mq_u^2\Omega^2u_0^2}{16ze}, \quad (2.20)$$

wobei  $u_0$  entweder für  $z_0$  oder für  $r_0$  steht. Gleichung (2.19) wird auch als adiabatische Näherung bezeichnet und wurde für  $q_z < 0.4$  auf eine Genauigkeit von 1% verifiziert ([Wurker et al., 1959]). Die maximale Anzahl der speicherbaren Ionen  $N_{max}$  ist ([Dehmelt, 1967]):

$$N_{max} = 2.8 \cdot 10^7 \bar{D}_z z_0. \quad (2.21)$$

Das Pseudopotenzial  $\bar{D}_z$  wird in V und der Abstand  $z_0$  in cm eingesetzt. Hierbei handelt es sich jedoch ausdrücklich um die maximale Anzahl an Ionen die gespeichert werden können. Die maximale Anzahl der Ionen, die noch ein Massenspektrum mit akzeptabler Auflösung und Massenzuordnung erzeugen, kann bedeutend geringer sein ([Schwartz et al., 2002]).

## 2.3 Die Ionenfalle als Massenspektrometer

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, lassen sich geladene Teilchen in einer Ionenfalle durch Anwendung eines Wechselfeldes speichern. Dies gilt nicht nur für Ionen mit einem bestimmten  $m/z$ , sondern es kann ein ganzer Bereich von Ionen mit verschiedenen Masse-zu-Ladungsverhältnissen auf stabilen Bahnen gehalten werden. Wenn die Endkappenelektroden geerdet sind und an die Ringelektrode nur eine Wechselspannung ohne Gleichspannungsanteil ( $U = 0$  V) angelegt wird, dann ist  $a_u$  in Gleichung (2.14) gleich null. Das bedeutet, alle Massen  $m$  liegen im Stabilitätsdiagramm auf der  $q_z$ -Achse und die Grenze zur Instabilität ist durch  $q_z = 0.908$  gegeben, so dass die Bedingung für Stabilität durch

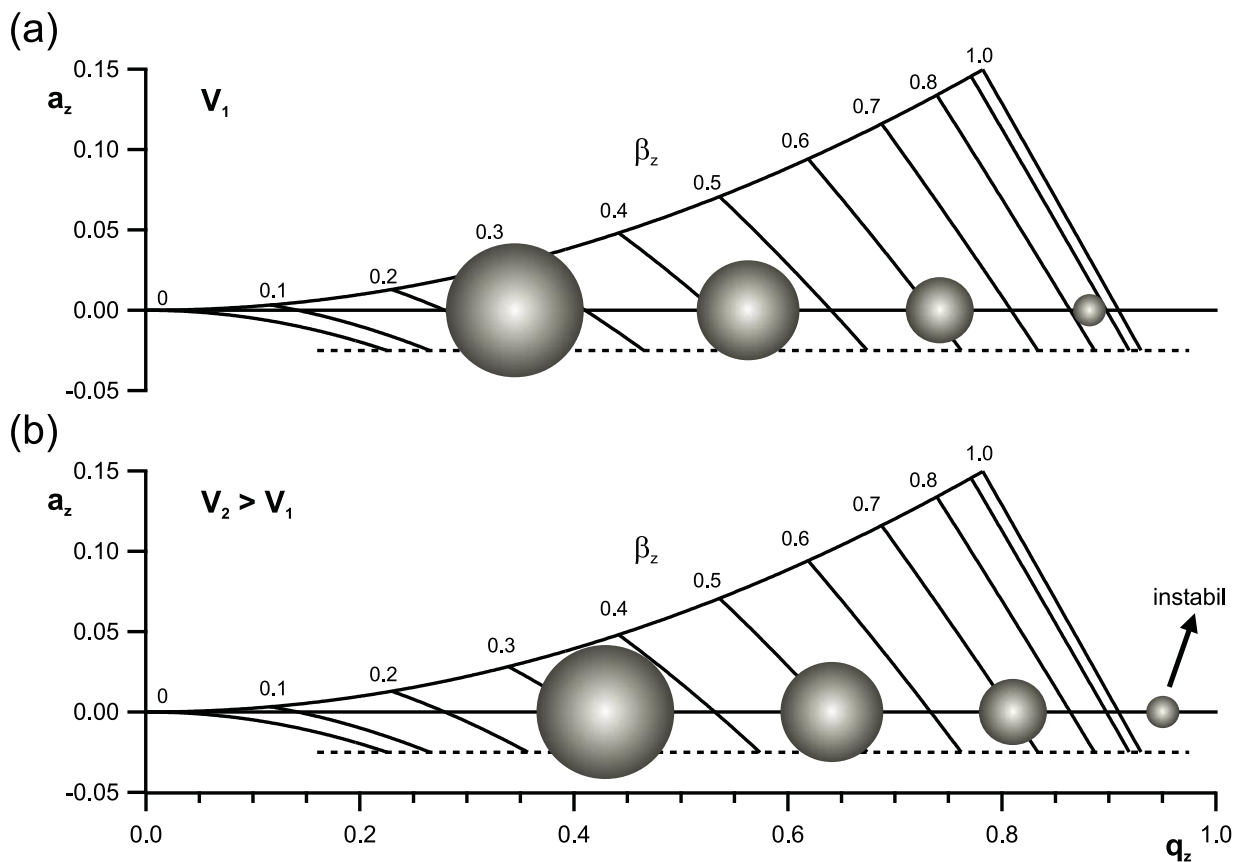
$$q_z = \frac{8zeV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} < 0.908 \quad (2.22)$$

definiert wird. Bei gegebener Geometrie und für festes  $\Omega$  ist das Kriterium für die Stabilität eines Ions mit der Masse  $m$  nur durch den Betrag der Wechselfeldamplitude  $V$  gegeben. In Abbildung 2.5 ist gezeigt, welchen Einfluss  $V$  auf gespeicherte Ionen hat. Bei einer Amplitude  $V_1$  bewegen sich die skizzierten Ionen verschiedener Massen alle auf stabilen Bahnen. Die schwersten Ionen im Stabilitätsdiagramm besitzen den kleinsten  $q_z$ -Wert und die leichtesten Ionen den größten Wert. Wird die Spannungsamplitude auf einen Wert  $V_2 > V_1$  erhöht, dann wandern alle Ionen im Stabilitätsdiagramm nach rechts. Im dargestellten Fall überschreitet das leichteste Ion den Wert  $q_z = 0.908$ , seine Bewegung wird instabil in  $z$ -Richtung und es kann die Falle durch eine Öffnung in der Endkappenelektrode verlassen.

Bei der Analyse der Ionen ist die obere Grenze für den zugänglichen Massenbereich durch die maximal mögliche Spannungsamplitude<sup>5</sup>  $V_{max}$  gegeben. Der zeitliche Ablauf zur Aufnahme eines Massenspektrums ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Das Sammeln der Ionen erfolgt bei einer konstanten Wechselfeldamplitude  $V_s$ , so dass alle Ionen innerhalb eines bestimmten Massenbereichs im Quadrupolfeld gefangen sind. Die Höhe der Amplitude während der Sammelzeit definiert eine untere Grenze für den zu analysierenden Massenbereich (engl. *low-mass cut-off*)  $m_{min}$ , der sich durch Einsetzen des Spannungswertes in Gleichung (2.22) bestimmen lässt. Ionen mit geringeren Massen können nicht gespeichert werden. Nach der Sammelzeit wird die Amplitude erhöht, so dass die Ionen massenselektiv aus der Ionenfalle ausgeworfen werden (engl. *mass selective instability mode*) ([Stafford et al., 1984]). Allerdings dürfen während dieser Zeit keine neuen Ionen der Falle zugeführt werden. Da Ionen nur zu einem geringen Teil eingefangen werden, würden nicht-gespeicherte Ionen zu einer Überlagerung mit dem Massenspektrum der vorher gespeicherten Ionen führen. Wie sich die Ionenzufuhr regeln lässt, ist in Abschnitt 3.2.1 ausführlich diskutiert. Diese Phase, während derer die Amplitude erhöht wird, wird auch als Rampe bezeichnet. Die Trajektorien der Ionen mit den kleinsten Massen werden zuerst instabil, die schweren

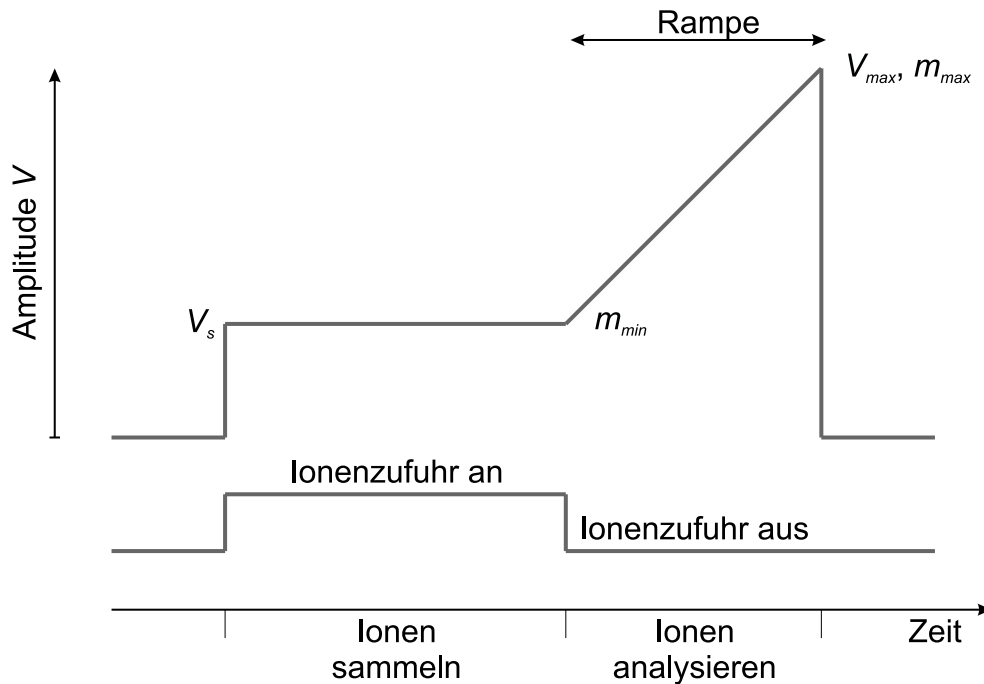
<sup>5</sup>Die Wechselfeldamplitude ist hier die Spannung zwischen Erddpotenzial und dem Maximum einer Periode (engl. *zero to peak*). Dies steht im Gegensatz zur teilweise gebräuchlichen Angabe für den Betrag zwischen Minimum und Maximum (engl. *peak to peak*).





**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung von Ionen mit unterschiedlichen Massen im Stabilitätsdiagramm. Bei der Wechsellspannungsamplitude  $V_1$  bewegen sich alle Ionen auf stabilen Trajektorien (a). Wird die Amplitude auf eine Spannung  $V_2 > V_1$  erhöht, dann wird die Bahn der leichtesten Ionen instabil (b). Diese Ionen verlassen die Falle in  $z$ -Richtung.

Ionen bei höheren Spannungsamplituden. Der maximal erreichbare Spannungswert  $V_{max}$  definiert, welche Ionenmasse  $m_{max}$  gerade noch analysiert werden kann. Es können allerdings durchaus noch schwerere Ionen in der Falle gespeichert sein. Wenn jedoch der Spannungswert nicht weiter erhöht werden kann, ist es mit der bislang vorgestellten Methode nicht möglich, diese Ionen die Grenze im Stabilitätsdiagramm überschreiten zu lassen. Wie der Massenbereich dennoch erweitert werden kann, ist in Abschnitt 2.4 gezeigt. Der Begriff der Analyserate (engl. *scan rate*) gibt die Steigung der Rampe in Abbildung 2.6 an. Diese wird aus der Differenz von  $m_{max}$  und  $m_{min}$ , dividiert durch die Zeit, die zum Durchlaufen der Rampe benötigt wird, ermittelt.



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung des Verlaufs der Wechsellspannungsamplitude  $V$  an der Ringelektrode. Ionen werden zunächst bei einer konstanten Amplitude gesammelt. Danach wird die Amplitude kontinuierlich erhöht, bis alle Ionen in einem bestimmten Bereich, der durch die Amplituden  $V_s$  und  $V_{max}$  definiert ist, analysiert wurden.

### Verwendung eines Puffergases

Durch Stafford et al. ([Stafford et al., 1984]) wurde erstmals gezeigt, dass durch die Verwendung eines Puffergases bei einem Druck von etwa 1 mTorr ( $\approx 1.33 \cdot 10^{-3}$  hPa) sowohl die Massenauflösung als auch die Sensitivität einer Ionenfalle erheblich verbessert wird. Damit ein Ion gesammelt wird, muss seine kinetische Energie kleiner sein als die Tiefe des Potenzialtopfs (siehe Gleichung (2.20)), der durch das Fallenpotenzial erzeugt wird. Durch das Puffergas werden die Bewegungsamplituden der oszillierenden Ionen gedämpft, wodurch sie sich in das Minimum des Potenzialtopfs, und damit auch in das Zentrum der Ionenfalle, hineinbewegen. Durch die Dämpfung wird die Variabilität der kinetischen Energien  $E_{kin}$  der Ionen reduziert und dadurch ein höheres Massenauflösungsvermögen erreicht. Die Stöße zwischen Ionen und Puffergas werden aufgrund der Beziehung

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \quad (2.23)$$

auch als Ionenkühlung (engl. *ion cooling* oder *buffer gas cooling*) bezeichnet. Die Stöße zwischen dem Neutralgas und den Ionen können inelastisch oder elastisch sein. Inelastische Stöße führen zur Erhöhung der inneren Energie der Ionen und zu einer möglichen Fragmentierung, wodurch MS/MS-Studien ermöglicht werden (siehe Abschnitt 2.5). Durch einen

elastischen Stoß nimmt das Puffergas kinetische Energie auf und die kinetische Energie des Ions wird um die gleiche Menge reduziert. Dadurch ist es möglich, die Energie von Ionenstrahlen (engl. *ion beams*) bis auf eine Temperatur zu kühlen, die nahe an der Temperatur des Puffergases liegt ([Kim, 1997]). Der Parameter, der die Häufigkeit von Stößen beschreibt, ist die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  (engl. *mean free path*):

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma}. \quad (2.24)$$

Mit:  $\lambda$  = mittlere freie Weglänge in m,  
 $T$  = Gastemperatur in K,  
 $p$  = Druck des Puffergases in N m<sup>-2</sup>,  
 $\sigma$  =  $(d_1 + d_2)^2 \pi/4$ , Stoßquerschnitt für Kugeln  
mit den Durchmessern  $d_1$  und  $d_2$  in m<sup>2</sup>,  
 $k$  =  $1.38066 \cdot 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>, Boltzmannkonstante,  
 $v$  = Geschwindigkeit in m s<sup>-1</sup> (siehe Gleichung (2.23)).

Als Puffergas wird meist Helium verwendet. Vorteile von Helium sind seine geringe Masse, wodurch der Impulsübertrag auf die Ionen nur gering ist und ihre Trajektorien deshalb nur schwach abgelenkt werden, ebenso seine hohe Ionisierungsenergie, so dass bei Ionenquellen mit geringen Ionisierungsenergien durch das Puffergas die Hintergrundionen nicht zunehmen, sowie seine Reaktionsträgheit. Es wird allerdings auch die Verwendung von Luft als Puffergas diskutiert ([Lammert and Wells, 1996]). Zudem wurden auch Vergleiche zwischen der Verwendung von Argon und Helium durchgeführt ([Danell et al., 2003]). Neben der kontinuierlichen Zugabe von Puffergas wird auch eine gepulste Zugabe diskutiert ([Williams et al., 1997]), wobei der Druck auf bestimmte Phasen bei der Analyse abgestimmt wurde.

Im AIMS wird als Puffergas Helium verwendet, das kontinuierlich zugeführt wird. In der Literatur wird für Helium  $d_1 = 2.15 \cdot 10^{-10}$  m und für Stickstoff ( $N_2$ )  $d_2 = 3.70 \cdot 10^{-10}$  m angegeben ([CRC, 2005-2006]). Dies führt zu einem Stoßquerschnitt von  $\sigma = 2.69 \cdot 10^{-19}$  m<sup>2</sup>. Der Heliumdruck beträgt im AIMS etwa  $1 \cdot 10^{-4}$  hPa, wodurch sich für diese Substanzen eine mittlere freie Weglänge von etwa 100 cm ergibt.

### Einbringen der Ionen in die Ionenfalle

Das Einbringen der Ionen in die Ionenfalle kann prinzipiell auf zwei Arten geschehen. Zum einen kann zunächst der Analyt als Neutralgas in die Falle eingelassen und anschließend im Inneren der Ionenfalle ionisiert werden. Dies kann zum Beispiel durch Elektronenstoß geschehen, wobei die Elektronen von außen durch Öffnungen in den Endkappenelektroden hinzugegeben werden. Eine zweite Möglichkeit ist das Zuführen der Ionen von einer externen Quelle (engl. *external ion injection*) ([Louris et al., 1989]). Diese Methode hat allerdings den Nachteil, dass die Ionen mit einer geringeren Effizienz eingefangen werden. Zudem hängt die Effizienz von der Masse der Ionen ab, deren kinetischen Energie, vom

Druck des Puffergases und von der Amplitude der Wechselspannung an der Ringelektrode ([Weil et al., 1996], [He and Lubman, 1997], [Steiner et al., 1999]). Die Effizienz ist zudem stark abhängig von der Phase der Wechselspannung an der Ringelektrode zum Zeitpunkt des Eintritts der Ionen in die Falle ([Quarmby and Yost, 1999]). Durch Abstimmung der Ankunftszeit der Ionen auf die Wechselspannungsphase lassen sich für gepulste Ionenquellen weit höhere Effizienzen als für kontinuierliche Quellen erzielen. Eine Zusammenfassung über den Einfluss der Parameter auf die Sammeleffizienz ist durch Robb und Blades ([Robb and Blades, 1999]) gegeben.

Im AIMS wird eine kontinuierliche Quelle verwendet und die Ionen werden der Ionenfalle von außen zugeführt. Dies ist nötig, da die Teilchen zunächst außerhalb der Ionenfalle verdampft und an gleicher Stelle ionisiert werden. Für diese Art der Zuführung finden sich in der Literatur Effizienzen im Prozentbereich, die durch Messungen und Simulationen gewonnen wurden ([Appelhans and Dahl, 2002]). Dies wird auch in dieser Arbeit in den nachfolgenden Kapiteln sowohl durch Simulation als auch durch ein Experiment bestätigt.

## 2.4 Die Methode der resonanten Anregung

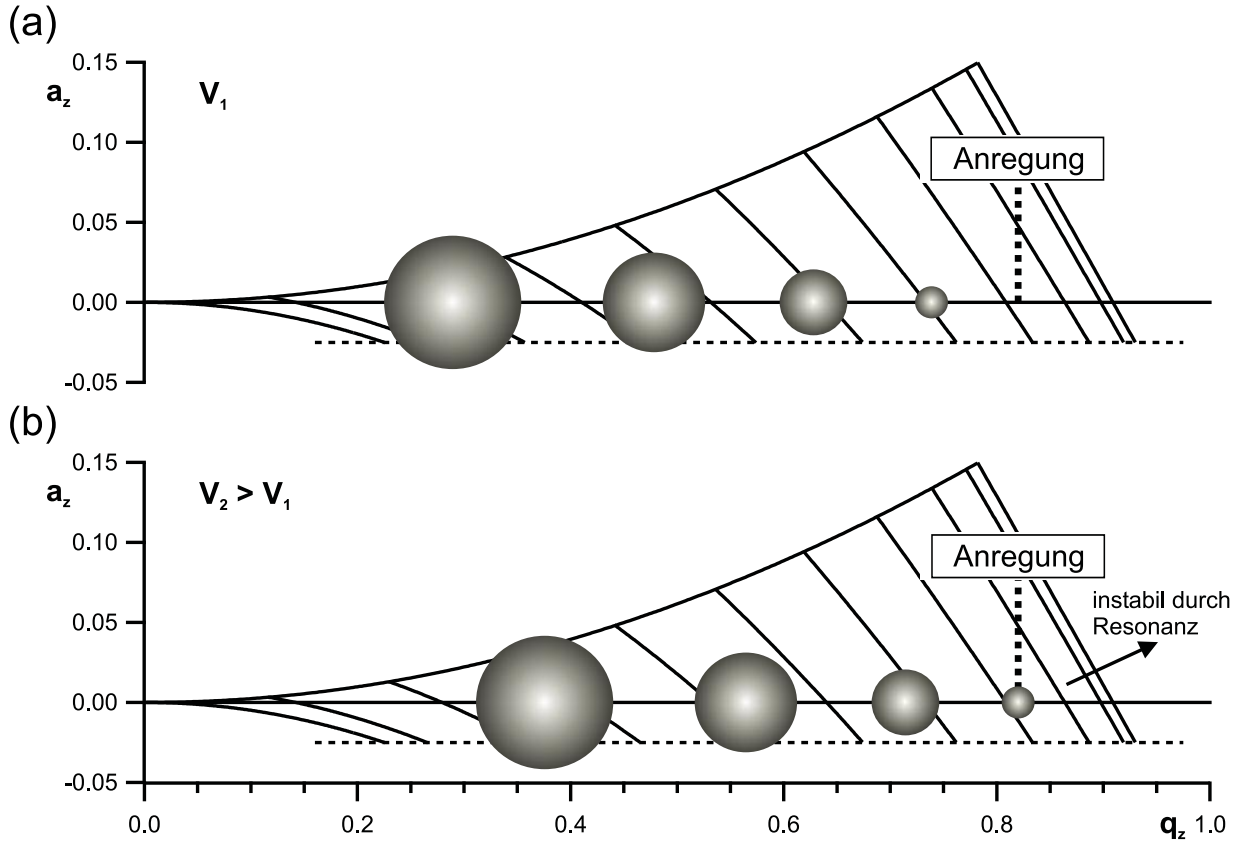
Resonante Anregung wird im AIMS zur Erweiterung des Massenbereichs (engl. *mass range extension*) und zur Beseitigung von unerwünschten Ionen durch sogenannte Frequenzbänder (FNF, engl. *filtered noise fields*) verwendet. Die Anwendung für MS/MS-Studien wird gesondert im nächsten Unterkapitel erläutert.

### Massenbereichserweiterung

Ein Vorteil einer Ionenfalle gegenüber einem linearen Quadrupol-Massenfilter ist, dass damit auch sehr hohe Massen analysiert werden können. In Abschnitt 2.7 zeigt sich, dass die maximale Masse, die mit dem AIMS analysiert werden kann, bei etwa 195 atomaren Masseneinheiten (amu)<sup>6</sup> liegt. Diesen Wert erhält man durch das Einsetzen der Größen für das AIMS und der maximal möglichen Spannung an der Ringelektrode. Wenn zum Beispiel große organische Moleküle analysiert werden sollen, reicht dieser Massenbereich nicht aus. Deshalb wird die Methode der resonanten Anregung angewendet ([Kaiser et al., 1989a], [Kaiser et al., 1989b]). Dazu wird nicht nur an die Ringelektrode eine Wechselspannung angelegt, sondern auch eine sinusförmige Hilfsspannung an die beiden Endkappenelektroden. Die Amplitude dieser Spannung ist allerdings deutlich geringer als die Spannung an der Ringelektrode und liegt bei einigen Volt. Sie ist für die beiden Endkappenelektroden um 180° phasenverschoben und besitzt eine konstante Frequenz. Durch diese Spannung ist es möglich, die Ionen gezielt zu Schwingungen entlang der  $z$ -Achse anzuregen. Alle Ionen

---

<sup>6</sup>Ein amu (engl. *atomic mass unit*) entspricht einem Zwölftel der Masse des Kohlenstoff-Isotops <sup>12</sup>C,  $1 \text{ amu} = 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .



**Abbildung 2.7:** Veranschaulichung der resonanten Anregung. In der Ionenfalle sind bei der Spannungsamplitude  $V_1$  alle Ionen stabil (a). An den beiden Endkappenelektroden ist eine zusätzliche Wechselspannung angelegt. Wenn die Wechselspannung an der Ringelektrode auf  $V_2 > V_1$  erhöht wird, dann erreichen die Ionen nach und nach den  $q_z$ -Wert, bei dem ihre Säkularfrequenz der Anregungsfrequenz entspricht und werden dadurch aus der Falle entfernt.

bewegen sich im Inneren der Falle mit ihrer Säkularfrequenz nach Gleichung (2.18)

$$\omega_{z,0} = \frac{1}{2}\beta_z\Omega. \quad (2.25)$$

Da diese Frequenz vom  $\beta_z$ -Wert der Ionen abhängt und damit auch von  $q_z$ , ändert sich die Säkularfrequenz eines bestimmten Ions ständig, wenn die Wechselspannungsamplitude an der Ringelektrode erhöht wird. Das bedeutet, wenn die Säkularfrequenz des Ions der konstanten Anregungsfrequenz an den Endkappenelektroden entspricht, kommt es zur resonanten Anregung, das Ion kann Energie aufnehmen, vergrößert seine Schwingungsamplitude und verlässt schließlich die Ionenfalle. Bei Anwendung der massenselektiven Instabilitätsanalyse (Abschnitt 2.3) werden die Ionentrajektorien instabil, wenn sie im Stabilitätsdiagramm den Wert  $q_z = 0,908$  beziehungsweise  $\beta_z = 1$  überschreiten. Dort beträgt die Säkularfrequenz genau  $\Omega/2$ . Für die Anregungsfrequenz muss eine geringere Frequenz gewählt werden, denn dann können die Trajektorien der Ionen schon bei Werten  $q_z < 0,908$

vergrößert werden, wodurch es den Ionen gelingen kann, dem Potenzialtopf zu entfliehen. Dadurch wird es möglich, auch schwere Ionen bei kleinen  $q_z$ -Werten zu analysieren. Der neue maximale Massenbereich kann dann über den neuen Wert  $q_{z,neu}$  berechnet werden:

$$m_{max,neu} = \frac{0.908}{q_{z,neu}} m_{max,alt}. \quad (2.26)$$

In Abbildung 2.7 ist das Prinzip der Massenbereichserweiterung schematisch dargestellt. Da sich diese Methode bei nahezu beliebig kleinen Frequenzen und damit  $q_z$ -Werten durchführen lässt, kann der Massenbereich sehr stark vergrößert werden. Mit dieser Art der Massenbereichserweiterung wurden Ionen mit mehr als 70000 amu untersucht ([Kaiser et al., 1991]).

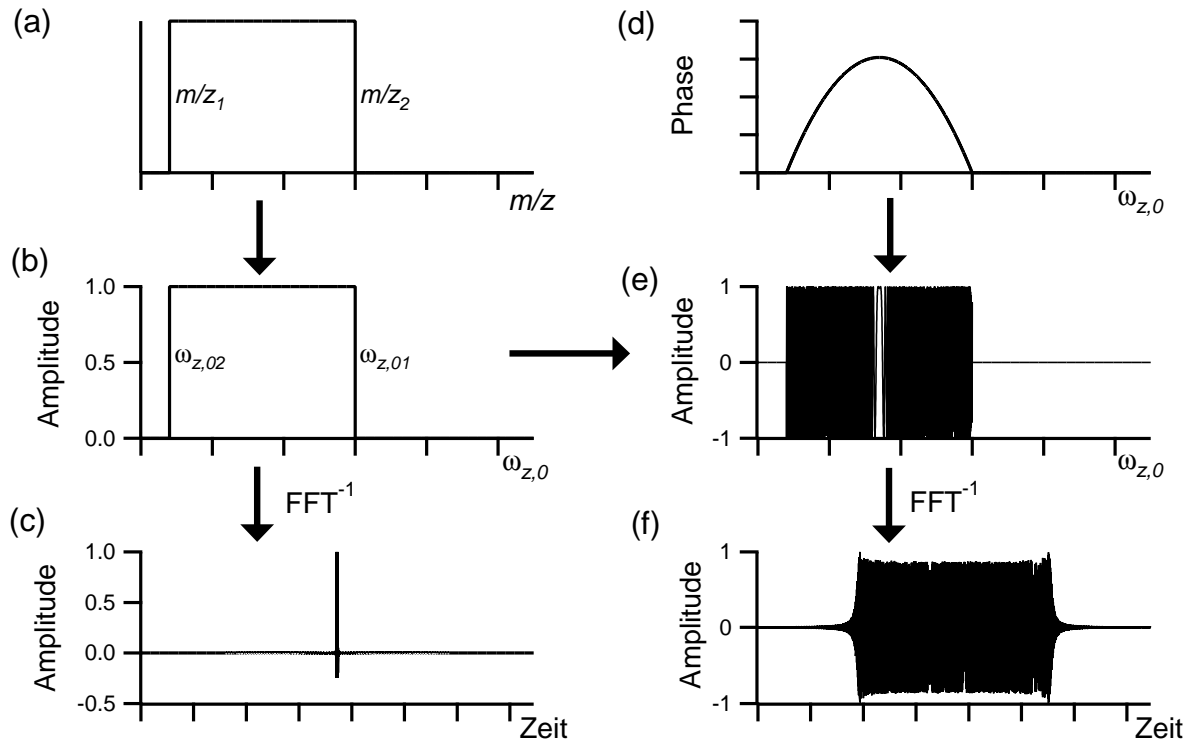
## Frequenzbänder

Es ist ebenfalls möglich nicht nur einen  $m/z$ -Wert resonant anzuregen, sondern über ein breitbandiges Frequenzspektrum ganze Bereiche von Masse-zu-Ladungsverhältnissen. Das kann zum Beispiel während der Sammelphase geschehen, wenn nur bestimmte Ionen gesammelt werden sollen und andere, wie Restgasionen, gezielt unterdrückt werden sollen. Wenn nur geringe Mengen eines zu analysierenden Stoffes zur Verfügung stehen, aber eine große Anzahl an Matrixionen vorhanden ist, wird die Sensitivität der Ionenfalle herabgesetzt, da die maximale Anzahl der Ionen, die in einer Ionenfalle eingefangen werden können, durch Raumladungseffekte limitiert ist ([Dehmelt, 1967]).

Diese Frequenzbänder werden ebenfalls an den beiden Endkappenelektroden mit einer Phasenverschiebung von  $180^\circ$  angelegt. In Abbildung 2.8 (a) ist ein Bereich ( $m/z_1$  bis  $m/z_2$ ) gekennzeichnet, der aus der Ionenfalle ausgeworfen werden soll. Für diesen Bereich lassen sich bei gegebener Wechselspannungsamplitude  $V$  aus Gleichung (2.22) die entsprechenden  $q_z$ -Werte bestimmen. Aus diesen können über die Beziehungen (2.16) und (2.25) die zugehörigen Resonanzfrequenzen berechnet werden. Der Bereich der Frequenzen ist in Abbildung 2.8 (b) von  $\omega_{z,02}$  bis  $\omega_{z,01}$  dargestellt. Es ist zu beachten, dass die leichten Massen größere Resonanzfrequenzen besitzen als die schweren Massen, weshalb die Indizes hier vertauscht sind. Aus dem Frequenzspektrum lässt sich über eine inverse Fouriertransformation das zeitliche Signal errechnen, das an die Endkappenelektroden angelegt werden muss. Es ist allerdings erkennbar, dass sich das Signal nur auf einen kurzen Zeitraum beschränkt (c), wodurch es zur Anregung in einem Massenspektrometer ungeeignet ist. Eine hohe Amplitude wäre nötig, um eine geeignete hohe Energie zur Anregung mit diesem Puls zu erhalten ([Julian and Cooks, 1993]). Es wird deshalb vorgeschlagen, das Frequenzspektrum in Abbildung 2.8 (b) in ein komplexes, phasenmoduliertes Signal umzuwandeln, was zu folgender Gleichung führt ([Chen et al., 1987]):

$$\text{phasenmoduliertes Frequenzspektrum} = M(\omega_{z,0}) \cdot [\cos(\phi_i) + \sin(\phi_i) \cdot j]. \quad (2.27)$$

Hierbei ist  $j = \sqrt{-1}$  und  $M(\omega_{z,0})$  die Amplitude im Frequenzbereich, die zwischen  $\omega_{z,02}$  und  $\omega_{z,01}$  den Wert eins hat und ansonsten null ist.



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung der Berechnung der Frequenzbänder. Ionen mit Masse-zu-Ladungsverhältnissen zwischen  $m/z_1$  und  $m/z_2$  sollen aus der Falle entfernt werden (a). Mit den Gleichungen (2.22), (2.16) und (2.25) lassen sich diesen Werten Säkularfrequenzen zuordnen (b). Die Bildung der schnellen Fouriertransformation führt zu einem zeitlichen Signal, das auf einen kurzen Zeitraum begrenzt und deshalb ungeeignet ist (c). Phasenmodulation des Frequenzspektrums mit der Phase (d) führt zu Kurve (e). Das daraus resultierende zeitliche Signal (f) ist auf einen längeren Zeitraum verteilt.

Moduliert wird das Amplitudenspektrum über die Phase  $\phi_i$ . Die Phase darf allerdings nicht konstant sein, da dies nur zu einer Skalierung des Amplitudenspektrums führen würde. Eine lineare Variation der Phase kommt auch nicht in Frage, weil diese lediglich zu einer Verschiebung im Zeitbereich führt. Deshalb schlagen Chen et al. ([Chen et al., 1987]) eine quadratische Phasenmodulation vor:

$$\phi_i = \phi_0 + A \cdot i + (B/2) \cdot i^2, \quad (2.28)$$

mit den Konstanten  $\phi_0$ ,  $A = 0.5\pi$  und  $B = -\pi/N_0$ .  $N_0$  ist die Anzahl der Datenpunkte, deren Amplitude von null verschieden ist. Der Index  $i$  in der Gleichung bezieht sich auf den Index eines Datenpunktes. In der Praxis sind die Kurven in Abbildung 2.8 nämlich keine kontinuierlichen Kurven, sondern sowohl im Frequenzbereich als auch im Zeitbereich

aus einer bestimmten Anzahl von Datenpunkten zusammengesetzt. In Gleichung (2.28) läuft  $i$  von 1 bis  $N_0$ , woraus die in Abbildung 2.8 (d) dargestellte Kurve resultiert. Aus Gleichung (2.27) folgt die Kurve im Teil (e) der Abbildung. Dies ist das phasenmodulierte Amplitudenspektrum, aus dem sich durch eine inverse schnelle Fouriertransformation (FFT, engl. *Fast Fourier Transformation*) das zeitliche Signal errechnen lässt. In Abbildung 2.8 (f) ist der Realteil des Ergebnisses dargestellt, wobei das Signal bei der Hälfte der Datenpunkte gespiegelt ist. Die Amplitude wurde auf den Wert eins normiert. Diese Methode der resonanten Anregung wird auch als SWIFT (engl. *Stored Waveform Inverse Fourier Transform*) bezeichnet ([Guan and Marshall, 1993]). Im Folgenden wird hier aber der Begriff Frequenzband verwendet.

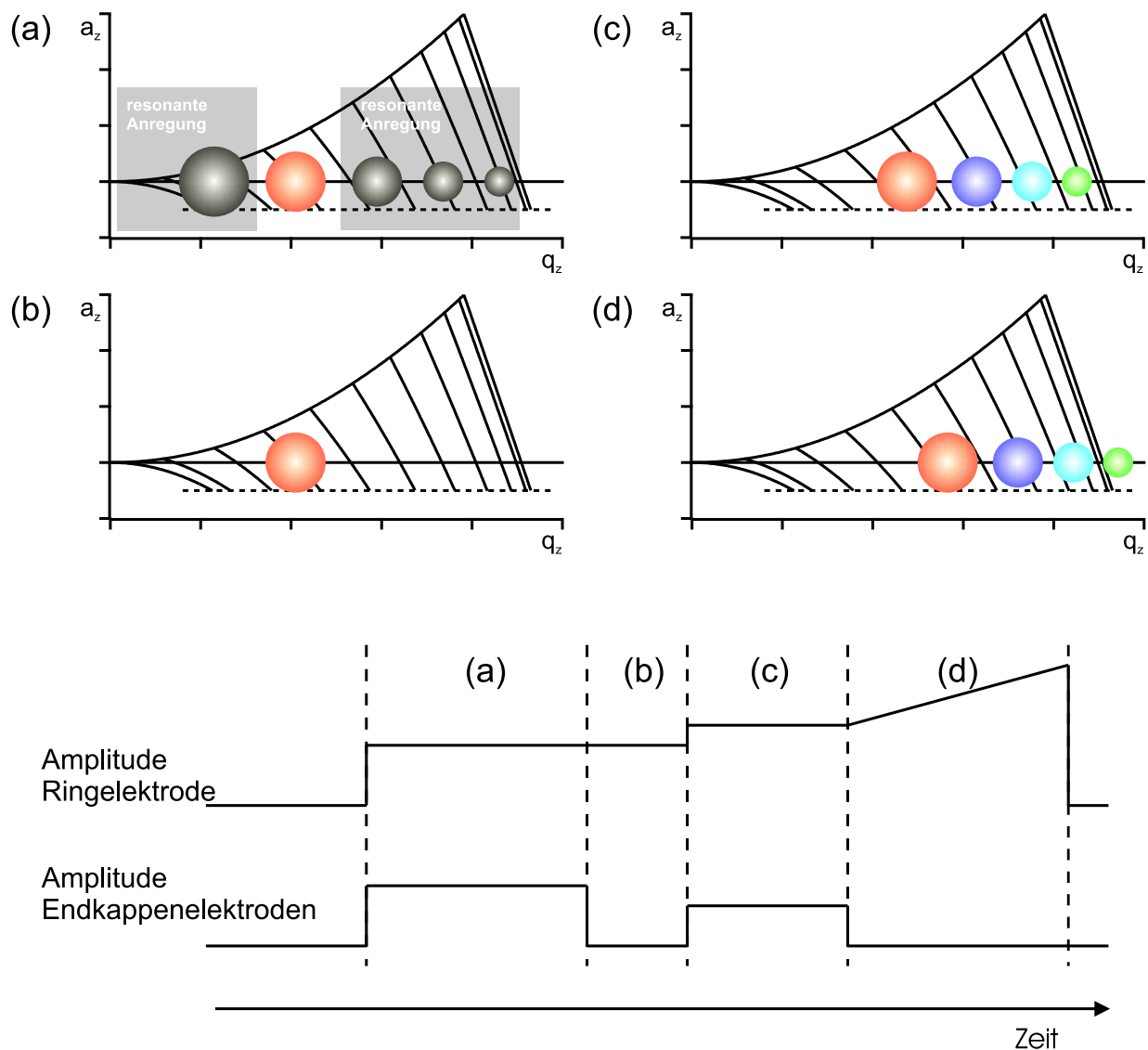
Das anzuwendende Signal wird in der Steuerungssoftware des AIMS berechnet und von einem Funktionsgenerator ausgegeben. Das Signal kann verstärkt oder abgeschwächt werden, je nachdem, welche Energien den gespeicherten Ionen zugeführt werden sollen. In Abschnitt 5.4 ist ein Beispiel für die Anwendung der Frequenzbänder mit dem AIMS gezeigt.

## 2.5 MS/MS - Studien

Mehrere massenselektive Prozesse, entweder zeitlich oder räumlich hintereinander ausgeführt, werden als MS/MS-Studie oder auch als Tandem-Massenspektrometrie (engl. *tandem mass spectrometry*) bezeichnet. Wenn mehr als zwei solcher Prozesse hintereinander ausgeführt werden, wird dies als  $MS^n$ -Studien bezeichnet. Ziel solcher Studien ist es neben der Massenzuordnung der Ionen auch weiterführende Informationen über deren molekulare Struktur zu gewinnen. Eine Ionenfalle eignet sich besonders zur Durchführung solcher Operationen, da die einzelnen massenselektiven Prozesse nicht räumlich voneinander getrennt sind.  $MS^n$ -Studien können alleine durch Anwendung von geeigneten Wechselspannungen an der Ringelektrode und an den Endkappenelektroden durchgeführt werden, indem die in Abschnitt 2.4 vorgestellte resonante Anregung verwendet wird. Der Ablauf von MS/MS-Studien mit Hilfe von Ionenfallen ist in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben (zum Beispiel in [Louris et al., 1987], [Johnson et al., 1990], [Johnson et al., 1991]). In Abbildung 2.9 ist der Ablauf einer MS/MS-Studie, so wie sie für das AIMS angewendet wird, schematisch dargestellt.

- Die zu untersuchenden Ionen werden isoliert. Dazu werden alle Ionen mit größeren und kleineren  $m/z$ -Werten durch Frequenzbänder an den Endkappenelektroden entfernt.
- Die Ionen werden gezielt zu Schwingungen angeregt. Dies geschieht bei einer Amplitude, die zwar groß genug ist, die Ionen anzuregen, aber nicht ausreichend ist, die Ionentrajektorien instabil werden zu lassen. Die Schwingungen führen zu energiereicheren Stößen mit dem Puffergas, wodurch die Ionen dissoziieren können (CID, engl. *collision induced dissociation*).





**Abbildung 2.9:** Darstellung des Ablaufs einer MS/MS-Studie. Ionen, die schwerer oder leichter sind als das zu isolierende Ion werden resonant angeregt (a), wodurch Ionen einer Masse isoliert werden (b). Diese Ionen werden mit einer geringeren Energie ebenfalls angeregt und dissoziieren teilweise (c). Die Fragmenten und Analytationen werden anschließend analysiert (d).

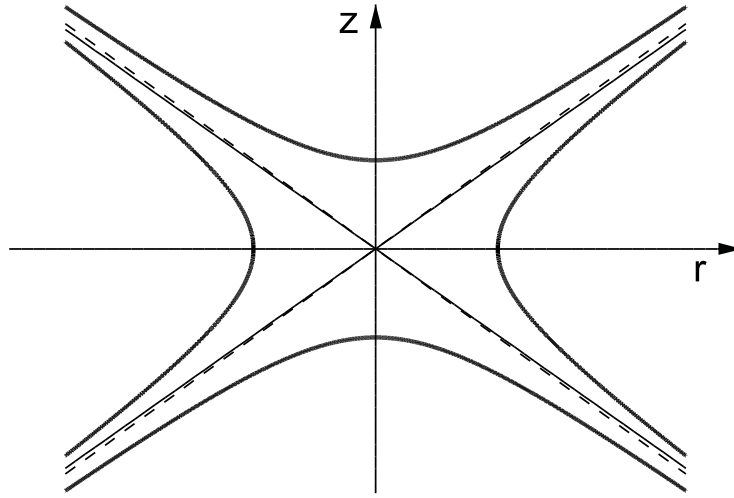
- Die Fragment- oder Produktionen werden in der Ionenfalle gespeichert und anschließend analysiert.
- Alternativ können Fragmentionen als neue Ausgangsionen gewählt und eine weitere Fragmentierung vorgenommen werden. Dieses Verfahren kann fortgesetzt werden, um  $MS^n$ -Studien durchzuführen.

Die Anregung der Ionen zur Dissoziation kann entweder über einen Bereich von Massen erfolgen oder nur für eine einzige Masse. In beiden Fällen lassen sich die entsprechenden Anregungsfrequenzen wie in Abschnitt 2.4 gezeigt bestimmen. Allerdings muss beachtet werden, dass die Spannungsamplituden im allgemeinen deutlich geringer sind, da die Analytione nicht aus der Falle entfernt werden sollen. Bei der Anregung der isolierten Ionen kann es nötig sein, die Wechsellspannungsamplitude an der Ringelektrode, wie in Abbildung 2.9 dargestellt, zu erhöhen. Dadurch können die Fragmentionen effektiver gespeichert werden, weil sich die Potenzialtiefe gemäß Gleichung (2.20) erhöht ([Johnson et al., 1991]). Der Nachteil ist dann allerdings, dass die Grenze des unteren analysierbaren Massenbereichs zu größeren Werten hin verschoben wird und Fragmentionen mit geringer Masse nicht gespeichert werden. Die Parameter, die bei der Durchführung von MS/MS-Studien nach dem hier gezeigten Prinzip relevant sind, sind der  $q_z$ -Wert der Analytione, die Anregungsamplitude und die Zeitdauer der Anregung. Je nachdem welche Substanz untersucht werden soll, können diese Größen sehr unterschiedlich sein. Die Effizienz einer MS/MS-Studie lässt sich als Verhältnis aus der Summe der Fragmentionen und der Summe der Analytione ausdrücken. Es können Effizienzen von nahezu 100% erreicht werden ([McLucky et al., 1991]).

## 2.6 Reales Quadrupolfeld und nichtlineare Resonanzen

Die in den vorherigen Abschnitten gezeigten Eigenschaften des Quadrupolfeldes in einer Ionenfalle gelten streng genommen nur für ein ideales Quadrupolfeld, in dem die rücktreibende Kraft auf ein Teilchen gemäß Gleichung (2.1) linear mit dem Abstand des Teilchens vom Zentrum der Ionenfalle anwächst. Deswegen wird in diesem Zusammenhang auch von einer linearen Ionenfalle gesprochen.

In der Praxis gibt es jedoch keine idealen Ionenfallen wegen der räumlich begrenzten Elektrodengeometrie, Ungenauigkeiten bei der Fertigung und bei der Ausrichtung der Elektroden und den Bohrungen in den Endkappenelektroden, durch die die Ionen ein- und austreten. Bei Ionenfallen, deren Elektrodenoberflächen nach Gleichung (2.6) und (2.7) geformt sind, die aber endliche Geometrie besitzen und in deren Endkappenelektroden Bohrungen sind, wurden Massenverschiebungen (engl. *chemical mass shifts*) bei bestimmten Substanzen beobachtet ([Syka, 1995], [Plass et al., 2003]). Das bedeutet, dass das Signal einer bekannten Substanz nicht exakt bei der erwarteten Masse auftaucht, sondern etwas verschoben. Diese Massenverschiebung ist nicht alleine von der Masse des Ions abhängig, sondern auch von seiner chemischen Struktur. Dieser Effekt wurde kurz vor der Einführung der ersten kommerziellen Ionenfallen durch die Firma Finnigan beobachtet. Durch Syka ([Syka, 1995]) wurde beschrieben, dass dieses Problem durch eine Vergrößerung des Abstandes zwischen den beiden Endkappenelektroden beseitigt werden konnte. In den Geräten von Finnigan beträgt  $r_0 = 1$  cm und  $z_0 = 0.707$  cm für die Berechnung der Elektrodenoberflächen nach Gleichung (2.6). Ohne die Oberflächen zu verändern, wurde in den Geräten von Finnigan allerdings die Distanz zwischen Zentrum und Endkappenelektroden um



**Abbildung 2.10:** Profile einer Ionenfalle mit verändertem Winkel. Die Geometrien wurden durch Gleichung (2.29) mit  $r_0 = 1$  cm und  $z_0 = 0.725$  cm erzeugt. Die gestrichelten Diagonalen sind die Asymptoten der Ionenfalle aus Abbildung 2.1, die durchgezogenen die der dargestellten Profile.

etwa 10.7% auf 0.783 cm erhöht. Die Geometrie dieses Typs der Ionenfalle wird als auseinandergezogene Endkappengeometrie (engl. *stretched end-cap geometry*) bezeichnet. Durch die Vergrößerung des Abstandes werden dem elektrischen Feld in der Ionenfalle gezielt höhere Multipolterme gemäß Gleichung (2.4) hinzugefügt, die Störungen des elektrischen Feldes durch die Bohrungen in den Endkappen kompensieren sollen. Messungen für verschiedene Abstände der Endkappenelektroden ergaben, dass eine Vergrößerung um 9% (gegenüber dem Wert aus Gleichung (2.7)) zu einer Verbesserung der Auflösung und der Signalintensität führt ([Gill et al., 1999]). Aus diesem Grund haben alle kommerziell erhältlichen Ionenfallen-Massenspektrometer eine veränderte Elektrodengeometrie. Allerdings lassen sich die Massenverschiebungen auch gezielt ausnutzen. Da sie nicht vom  $m/z$ -Wert abhängen, sondern eine Funktion der chemischen Struktur der Ionen sind, lassen sich mit deren Hilfe auch isomere Strukturen voneinander unterscheiden ([Gill et al., 1998]). Die Vergrößerung des Abstands zwischen den beiden Endkappenelektroden ist jedoch nicht die einzige Lösung, um das Problem der Massenverschiebung zu beseitigen. Denn auch durch eine Veränderung des Winkels der Asymptoten zwischen Endkappenelektroden und Ringelektrode können negative Effekte kompensiert werden. Bei dieser Geometrie, die auch für die Elektroden des AIMS verwendet wurde, haben die Gleichungen für die Elektroden folgende Form:

$$\begin{aligned} \frac{r^2}{r_0^2} - \frac{1.9z^2}{r_0^2} &= 1 \quad (\text{Ringelektrode}), \\ \frac{r^2}{1.9z_0^2} - \frac{z^2}{z_0^2} &= -1 \quad (\text{Endkappenelektrode}). \end{aligned} \quad (2.29)$$

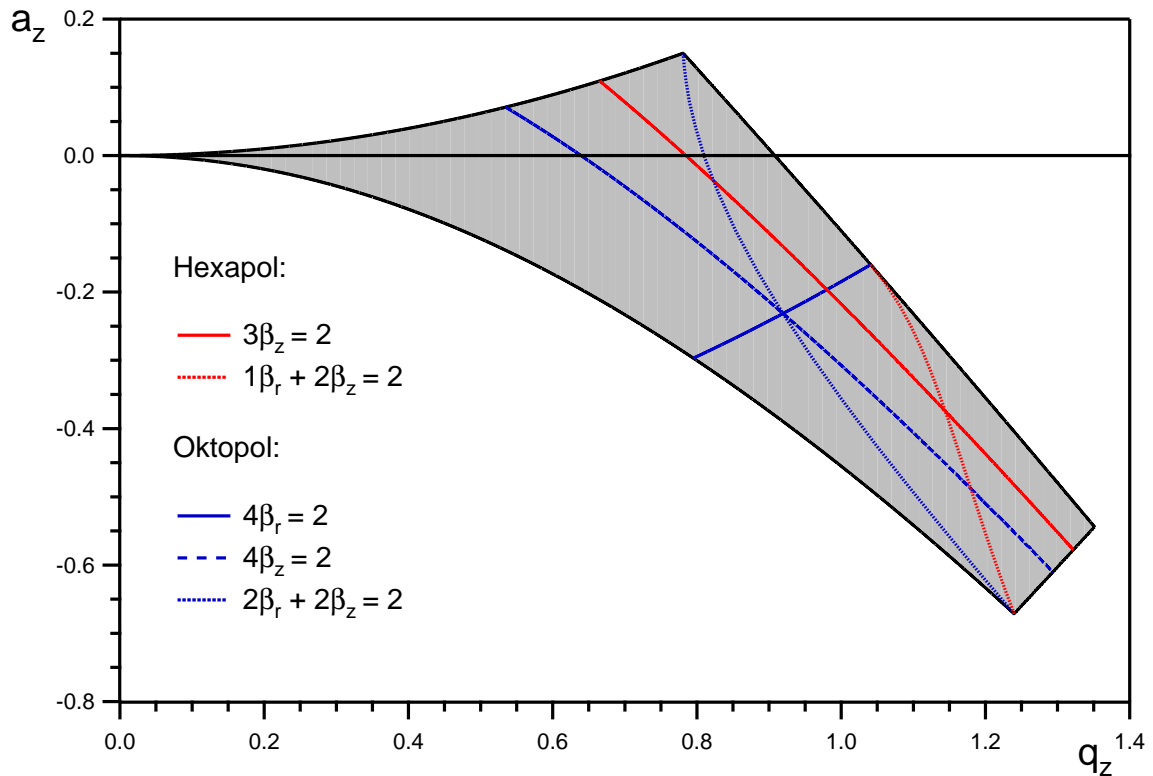
Diese Form wird als Geometrie mit verändertem Winkel (engl. *modified angle trap*) bezeichnet und entsteht dadurch, dass in Gleichung (2.6) an Stelle des Faktors 2, der zur Erzeugung eines idealen Quadrupolfeldes nötig ist, ein Wert von 1.9 eingesetzt wird. Wird für  $r_0 = 1$  cm gewählt, dann bestimmt sich  $z_0$  aus der Bedingung  $z_0 = r_0/\sqrt{1.9}$  zu 0.725 cm. Mit diesen Dimensionen besitzen sowohl die Endkappenelektroden als auch die Ringelektrode die gleiche Asymptote. Die Profile, die mit diesen Größen berechnet werden, sind in Abbildung 2.10 zu sehen. Zu erkennen ist, dass der Winkel der Asymptoten (durchgezogene Linien) gegenüber der Asymptoten der Geometrie aus Abbildung 2.1 etwas verändert ist (gestrichelte Linien). Durch die veränderte Form folgt das elektrische Feld im Inneren der Falle nicht mehr dem idealen Quadrupolfeld. Wang und Franzen ([Wang and Franzen, 1994]) führten theoretische Berechnungen der Multipolkomponenten für die drei hier vorgestellten Geometrien durch. Es zeigt sich dabei, dass alle drei Typen hauptsächlich ein Quadrupolfeld mit der Überlagerung von multipolaren Feldern höherer Ordnung besitzen und deshalb zur Kategorie der nichtlinearen Ionenfallen gehören. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen ferner, dass die Massenverschiebungen bei der Falle mit verändertem Winkel geringer sind als bei auseinandergezogener Endkappengeometrie. Ebenso ist die Effizienz der Ionenspeicherung bei der Falle mit verändertem Winkel besser ([Franzen et al. 1995], [Wang and Franzen, 1994]).

## Nichtlineare Resonanzen

Da es in der Realität keine idealen Quadrupolfelder gibt, setzt sich das Potenzial nicht ausschließlich aus den Komponenten der Gleichung (2.5) zusammen, sondern es treten Multipolkomponenten aus Gleichung (2.4) auf, die als Störfelder zum reinen Quadrupolfeld mitberücksichtigt werden müssen. Das heißt, dass die rücktreibenden Kräfte auf die Ionen nicht mehr rein linear mit dem Abstand vom Zentrum anwachsen, sondern es je nach Position der Ionen zu Abweichungen vom linearen Feldverlauf kommt. Diese Abweichungen sind umso größer, je größer der Abstand zum Zentrum ist. Des weiteren ist die Bewegung in  $r$ - und in  $z$ -Richtung nicht mehr entkoppelt, wodurch es zu einer Übertragung von kinetischer Energie bei bestimmten Verhältnissen der Säkularfrequenzen zwischen radialer und axialer Bewegung kommen kann. Für jeden Multipolterm aus Gleichung (2.5) treten sogenannte nichtlineare Resonanzbedingungen (engl. *nonlinear resonances*) auf, die Kurven durch die Stabilitätsregion aus Abbildung 2.3 (b) schneiden. Die Bedingung für Resonanz kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden ([Franzen et al. 1995]):

$$n_r \omega_{r,0} + n_z \omega_{z,0} = k\Omega, \quad n_r, n_z, k = 1, 2, 3, \dots \quad (2.30)$$

Die Stärke dieser Resonanzen nimmt mit hohen Werten für  $n_r$ ,  $n_z$  und  $k$  stark ab. Es existieren verschiedene Typen von nichtlinearen Resonanzen, die danach klassifiziert werden, ob sie Energie vom Anregungsfeld der Ringelektrode aufnehmen ( $k = 1$ ) oder nicht ( $k = 0$ ). In Abbildung 2.11 sind die wichtigsten nichtlinearen Resonanzen für die Hexapol- und die Oktopolkomponente dargestellt ([Franzen et al. 1995]). Diese und weitere Resonanzlinien wurden durch Experimente bestätigt ([Alheit et al., 1996a], [Alheit et al., 1996b]).



**Abbildung 2.11:** Resonanzbedingungen im Stabilitätsdiagramm für die Hexapol- und die Oktopolkomponente.

## Schwarze Löcher und Canyons

Die Effekte von Multipolkomponenten höherer Ordnung und damit auch die der nichtlinearen Resonanzen wachsen mit dem Abstand der Ionen vom Zentrum der Ionenfalle, denn in erster Näherung wirkt in der Nähe des Zentrums das reine Quadrupolfeld. Deshalb sind die Effekte der nichtlinearen Resonanzen auf die Phasen starker Oszillationen der Ionen beschränkt. Diese treten zum Beispiel während der externen Injektion der Ionen auf oder bei resonanter Anregung durch eine Wechselspannung an den Endkappenelektroden. Sogenannte Schwarze Löcher (engl. *black holes*) wurden erstmals bei der Aufnahme von MS/MS-Studien beobachtet ([Guidugli and Traldi, 1991]). Wenn die aus der Fragmentierung entstandenen Ionen einen  $q_z$ -Wert nahe 0.78 hatten (bei  $a_z = 0$ ), wurde ihre Signalintensität sehr klein. Dieser  $q_z$ -Wert entspricht genau dem Schnittpunkt der Resonanzlinie  $3\beta_z = 2$  (siehe Abbildung 2.11) mit der  $q_z$ -Achse. Schwarze Canyons (engl. *black canyons*) entstehen, wenn nicht nur für  $a_z = 0$  Verluste an Ionen durch nichtlineare Resonanzen auftreten, sondern entlang von Linien im Stabilitätsbereich ([Eades and Yost, 1992]). Solche Effekte werden allerdings in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt, da sie während den bisher gemachten Untersuchungen nicht beobachtet wurden.

## 2.7 Berechnete Kenngrößen des AIMS

Mit den Gleichungen aus den vorangegangenen Abschnitten lassen sich einige Kenngrößen für das AIMS berechnen. Die dazu benötigten Angaben sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Bis auf die Angabe der Wechselspannungsamplitude beim Sammeln der Ionen sind diese Größen konstant. Die Angabe von  $V_s$  entspricht der beim Sammeln typischerweise gewählten Amplitude.

Bezeichnung	Variable	Wert
Abstand Zentrum-Ringelektrode	$r_0$	1.0 cm
Abstand Zentrum-Endkappenelektrode	$z_0$	0.725 cm
Wechselspannungsamplitude beim Sammeln der Ionen	$V_s$	156.5 V
maximale Wechselspannungsamplitude	$V_{max}$	3130 V
Frequenz der Wechselspannung	$f = \Omega / (2\pi)$	1.3 MHz
Gleichspannungsanteil der Ionenfalle	$U$	0 V

**Tabelle 2.1:** Angabe der Parameter des AIMS, die durch die Geometrie und die Ansteuerung vorgegeben sind. Nur die Wechselspannungsamplitude beim Sammeln der Ionen kann frei gewählt werden, hier ist ein typischer Wert angegeben.

Mit Hilfe der Werte aus Tabelle 2.1 lassen sich die in Tabelle 2.2 aufgeführten Größen berechnen. Die jeweils verwendete Formel ist angegeben. Da sich die Werte von  $q_z$ ,  $\bar{D}_z$  und  $N_{max}$  auf einen bestimmten Wert  $m$  beziehen, wurde zur Berechnung 46 amu gewählt, da dies der Masse von  $\text{NO}_2^+$  entspricht.  $\text{NO}_2^+$ -Ionen werden aus Nitrat gebildet, das ein häufig vorkommender Bestandteil des atmosphärischen Aerosols ist.

Bezeichnung	Variable	Wert
unterer Massenbereich beim Sammeln der Ionen (2.22)	$m_{min}$	10 amu
maximaler Massenbereich ohne resonante Anregung (2.22)	$m_{max}$	195 amu
$q_z$ -Wert für $m = 46$ amu (2.22)	$q_z$	0.192
Pseudopotenzial in $z$ -Richtung für $m = 46$ amu (2.20)	$\bar{D}_z$	3.85 V
maximale Anzahl speicherbarer Ionen für $m = 46$ amu (2.21)	$N_{max}$	$7.8 \cdot 10^7$

**Tabelle 2.2:** Größen, die sich mit den Angaben aus Tabelle 2.1 berechnen lassen. Die verwendeten Gleichungen sind angegeben. Es wurde für alle Berechnungen angenommen, dass die Ionen einfach geladen sind ( $z = 1$ ).

Wird resonante Anregung zur Massenbereichserweiterung angewendet, dann werden die Ionen, wenn die Anregungsfrequenz 81.25 kHz beträgt, nach Gleichung (2.25) bei einem Wert von  $\beta_z = 0.125$  ausgeworfen. Der  $q_z$ -Wert beträgt dann nach Gleichung (2.16) 0.176 und der Massenbereich erweitert sich von den ursprünglichen 195 amu auf etwa 1006 amu (siehe Gleichung (2.26)).

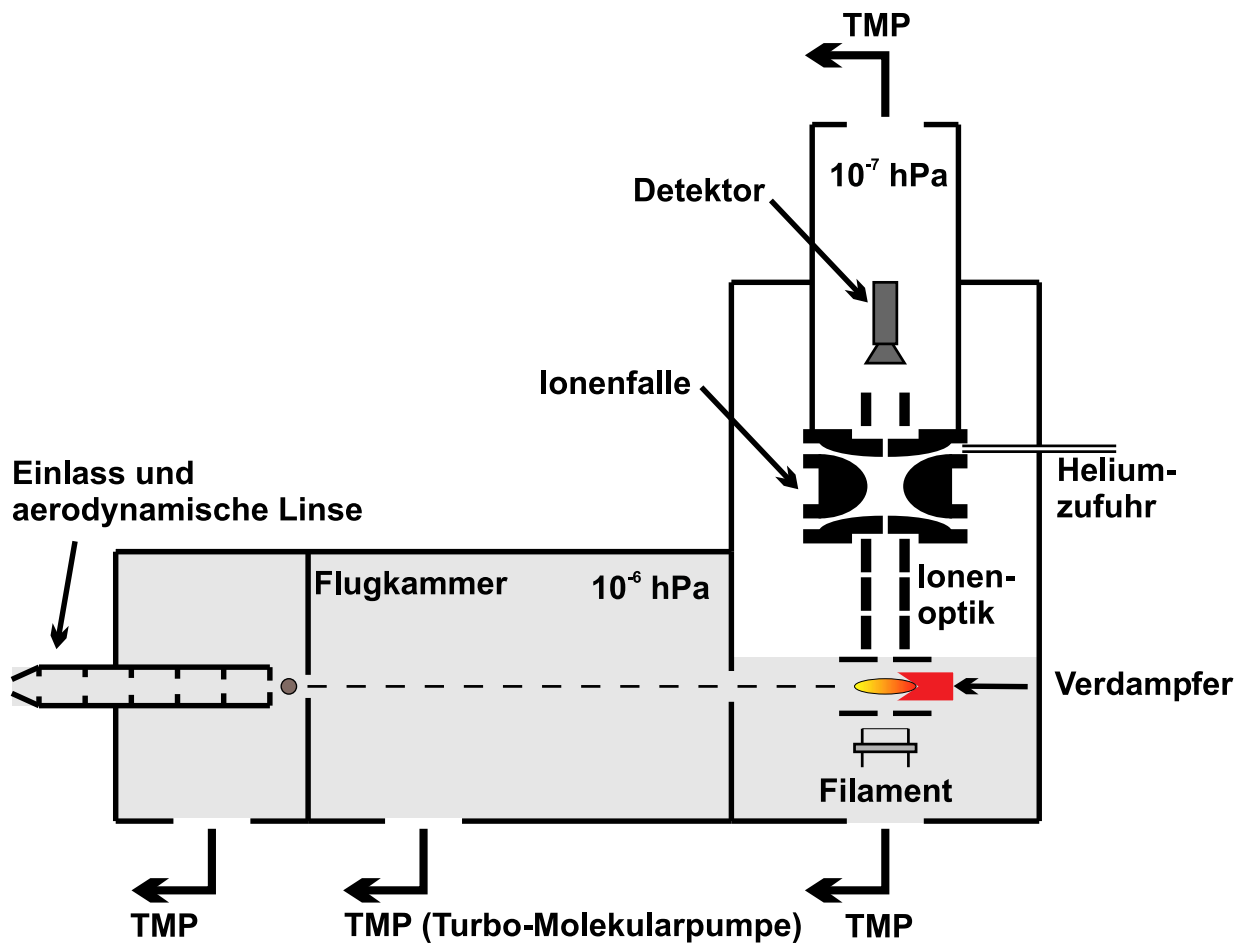
### **3 Der Aufbau und die Steuerung des Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometers (AIMS)**

Das Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometer (AIMS) stellt eine Neuentwicklung auf dem Gebiet der Aerosol-Massenspektrometrie dar. Das Einlasssystem mit einem Partikelverdampfer und der Ionenquelle wurde von der Firma Aerodyne (Aerodyne Research, Inc., USA) erworben und ist identisch mit den Systemen der bereits in Kapitel 1 kurz vorgestellten Aerosol-Massenspektrometern Q-AMS und ToF-AMS. Dies hat den Vorteil, dass bereits auf ein gut charakterisiertes System zurückgegriffen werden kann. Da das AIMS zudem die Partikel mit der gleichen Methode verdampft und ionisiert, kommen eventuelle Unterschiede in den Messergebnissen hauptsächlich durch die Verwendung einer Ionenfalle an Stelle eines linearen Quadrupol-Massenfilters oder eines Flugzeit-Massenspektrometers zu Stande.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst detailliert auf den mechanischen Aufbau des AIMS eingegangen. Dabei werden auch die Komponenten, die vom AMS übernommen wurden, beschrieben. Der Schwerpunkt wird jedoch auf die Beschreibung des Ionenfallen-Massenspektrometers gelegt, dessen Aufbau neu konzipiert wurde und dessen Bestandteile, zum Beispiel die Ionenfallenelektroden, größtenteils in den Werkstätten des Max-Planck-Instituts für Chemie (MPI-C) in Mainz angefertigt wurden.

Die Entwicklung des AIMS umfasst neben dem eigentlichen mechanischen Aufbau auch die Entwicklung von elektronischen Komponenten zur Steuerung des Geräts. Um eine individuelle Anpassung und eine kompakte Bauweise zu erreichen, wurden auch in diesem Bereich wesentliche Teile von der elektronischen Werkstatt des MPI-C angefertigt. Die elektronischen Komponenten werden im zweiten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellt.

Der dritte Teil des Kapitels beschreibt die wesentlichen Teile der Software zur Steuerung des AIMS und zur Datenaufzeichnung. Diese Software ist in der Programmiersprache LabVIEW verfasst. Sie wurde in ihrer Ursprungsversion am NOAA Aeronomy Laboratory (National Oceanic and Atmospheric Administration, Boulder, USA) von Dr. XXXXX entwickelt und im Rahmen dieser Arbeit für das AIMS angepasst und modifiziert.



**Abbildung 3.1:** Schemazeichnung des Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometers (AIMS). Der hinterlegte Teil kennzeichnet das Einlasssystem (Flugkammer) des Aerodyne Aerosol-Massenspektrometers (AMS). An Stelle des im AMS verwendeten linearen Quadrupol-Massenfilters oder des Flugzeit-Massenspektrometers wurde im Rahmen der Doktorarbeit die neu konzipierte dreidimensionale Ionenfalle mit Ionenoptik und Channeltron-Detektor angebracht (nicht hinterlegter Teil).

### 3.1 Der mechanische Aufbau des AIMS

Der Aufbau des AIMS setzt sich aus zwei Hauptkomponenten zusammen. Die erste Komponente bildet das Einlasssystem des kommerziellen AMS. Dieser Teil beinhaltet neben dem Einlass mit einer aerodynamischen Linse zur Fokussierung der Aerosolpartikel auch ein System zur Verdampfung der Partikel und der anschließenden Ionisierung des Partikeldampfes. Der zweite Teil des AIMS stellt die Neuentwicklung dar. Zur Analyse der entstandenen Ionen wird eine dreidimensionale Ionenfalle verwendet. Dieser Teil beinhaltet ein System aus elektrostatischen Linsen zur Fokussierung der Ionen, die Ionenfalle selbst und



einen differentiell bepumpten Raum in dem die Ionendetektion stattfindet. In Abbildung 3.1 ist der Gesamtaufbau des AIMS schematisch dargestellt. Der grau hinterlegte Teil der Abbildung kennzeichnet die vom AMS übernommenen Komponenten. Der nicht hinterlegte Teil zeigt die Ionenfalle mit den elektrostatischen Linsen und den Detektorraum.

### 3.1.1 Partikeleinlass

Das Einlasssystem des AIMS besteht aus der Kombination einer kritischen Düse, die den Volumenfluss in das Instrument festlegt, und einer aerodynamischen Linse zur Fokussierung der Aerosolpartikel zu einem engen Strahl. Die kritische Düse besteht aus einer Scheibe, die in ihrem Zentrum eine Bohrung mit einem Durchmesser von etwa  $120\ \mu\text{m}$  besitzt. Stromabwärts der Blende befindet sich eine Zuleitung zu einem Druckmessgerät (Baratron Pressure Transducer Typ 722, MKS Instruments, USA). Ist der Einlass geöffnet, wird ein Druck von etwa 1 hPa gemessen. Dieser Druck ist innerhalb der gesamten aerodynamischen Linse nahezu konstant. Aus der Druckdifferenz vor und hinter der kritischen Düse und dem Öffnungsdurchmesser lässt sich die Flussrate zu etwa  $2\ \text{cm}^3/\text{s}$  berechnen ([Chen and John, 2001]). Dieser Wert lässt sich durch eine präzise Messung mit einem Flussmessgerät (Gilian, Gilibrator 2, Sensidyne, USA) bestätigen. Das System mit dieser Flussrate wird von der Firma Aerodyne als "High Throughput Lens" vertrieben, da der Volumenfluss etwas höher ist als bei dem Standard-System mit einer Düse von  $100\ \mu\text{m}$  Durchmesser.

Die aerodynamische Linse besteht aus einer Anordnung von Metallblenden, deren Öffnungsdurchmesser stromabwärts kleiner wird. Die kleinste Öffnung befindet sich vor dem Eintritt in die Flugkammer. Aerosolteilchen fliegen in der Linse zunächst parallel zu den Stromlinien der Luft. Kurz vor einer Blende werden sie radial nach innen beschleunigt und schießen über die Stromlinie des Gases hinaus. Hinter der Blende bewegt sich das Partikel wieder nach außen. Der Abstand von der Zentralachse der aerodynamischen Linse ist nun aber geringer als vor der Blende. Durch geeignete Dimensionierung und Anordnung der Blenden können so Aerosolpartikel zu einem engen Strahl fokussiert werden. Wenn das Aerosol hinter der aerodynamischen Linse in die Flugkammer expandiert, wird die Gasphase effektiv abgepumpt, ohne dass es zu einem nennenswerten Verlust an Partikeln kommt. Auf diese Art wird die Partikelphase gegenüber der Gasphase sehr effektiv angereichert, wodurch eine hohe Sensitivität erzielt wird. Der Größenbereich der Teilchen, die am Verdampfer in einer Entfernung von etwa 45 cm ankommen, ist allerdings begrenzt. Große Partikel prallen aufgrund ihrer hohen Trägheit auf die Blenden und gehen dadurch verloren. Nur solche Teilchen, die sich zufällig im Zentrum des Luftstroms befinden, passieren die Linse. Kleine Partikel gehen entweder im Inneren der aerodynamischen Linse durch Diffusion verloren oder sie besitzen, dadurch, dass sie sich ähnlich wie Luftmoleküle verhalten, eine zu große Streuung nach der Expansion ins Vakuum, so dass sie nicht mehr auf den Verdampfer treffen. Dennoch werden nahezu 100% der Partikel mit Durchmessern zwischen etwa 30 und 500 nm so fokussiert, dass sie verdampft werden können ([Jayne et al., 2000]). An den Rändern dieses Größenbereichs fällt die Transmissionseffizienz jedoch aus den genannten Gründen stark ab. Der Größenbereich der Transmission kann theoretisch

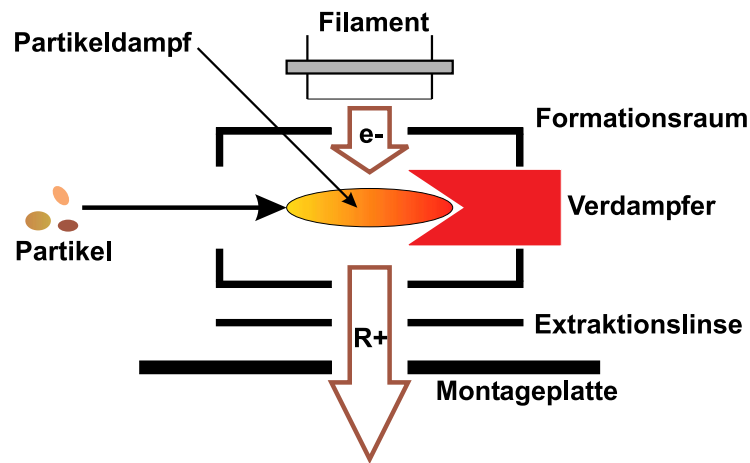
([Zhang et al., 2002], [Zhang et al., 2004b]) oder auch mit einer speziellen Testapparatur experimentell ermittelt werden ([Schreiner et al., 1999]). Die genannten Durchmesser der Transmission beziehen sich allerdings auf theoretische Berechnungen und auf das Standard-Einlasssystem mit einer kritischen Düse von 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Aus Messungen, die in dieser Arbeit für die "High Throughput Lens" (siehe oben) gemacht wurden, zeigt sich allerdings, dass die Transmissionskurve weitaus schlechter ist als angenommen (siehe Abschnitt 6.1).

Das in den kommerziellen Massenspektrometern (Q-AMS und ToF-AMS) verwendete Chopper-Rad, mit dem die Aufnahme größen aufgelöster Massenspektren ermöglicht wird (siehe zum Beispiel [Jayne et al., 2000]), wird im AIMS bisher nicht verwendet. Deshalb können derzeit mit dem AIMS nur integrale Messungen durchgeführt werden. Dies bedeutet, dass das aufgenommene Massenspektrum ein über den gesamten Größenbereich der Aerosolpartikel (die durch die aerodynamische Linse hindurchgelassen werden) gemittelt Spektrum darstellt. Für zukünftige Messungen ist aber geplant, auch den Chopper zu verwenden. Auf diese Pläne wird im Ausblick in Kapitel 7 näher eingegangen.

### 3.1.2 Verdampfer und Ionenquelle

In Abbildung 3.2 ist die Elektronenstoß-Ionenquelle zusammen mit dem Verdampfer schematisch dargestellt. Die ankommenden Partikel werden von der aerodynamischen Linse so fokussiert, dass sie auf den Verdampfer treffen und dort schlagartig verdampft werden (engl. *flash-vaporization*). Dieser hat einen Durchmesser von 3.8 mm und besteht aus porösem Wolfram mit Porengrößen von etwa 100 bis 200  $\mu\text{m}$ , die ungefähr 20% seines Volumens ausmachen ([Drewnick et al., 2005]). Die Oberfläche des Verdampfers ist dort, wo die Partikel auftreffen, kegelförmig nach innen geneigt. Diese spezielle Form und seine Porosität sollen den Verlust von Partikeln minimieren, die vom Verdampfer abprallen und nicht verdampft werden (engl. *particle bounce*). Der Verdampfer heizt sich durch Stromfluss nach Anlegen einer elektrischen Spannung auf. Durch Regelung der Stromstärke kann eine bestimmte Temperatur eingestellt werden, die mit Hilfe eines Thermoelements an der Vorderseite des Verdampfers gemessen wird. Typischerweise wird eine Temperatur von etwa 600°C gewählt. Das heißt allerdings, dass nur solche Komponenten analysiert werden können, die auch bei dieser Temperatur verdampft werden können. Die Analyse von Seesalz-Aerosol, Ruß oder Mineralstaub ist deshalb nicht möglich. Allerdings könnten verdampfbare Beschichtungen, die sich auf diesen Teilchen befinden, erfasst werden.

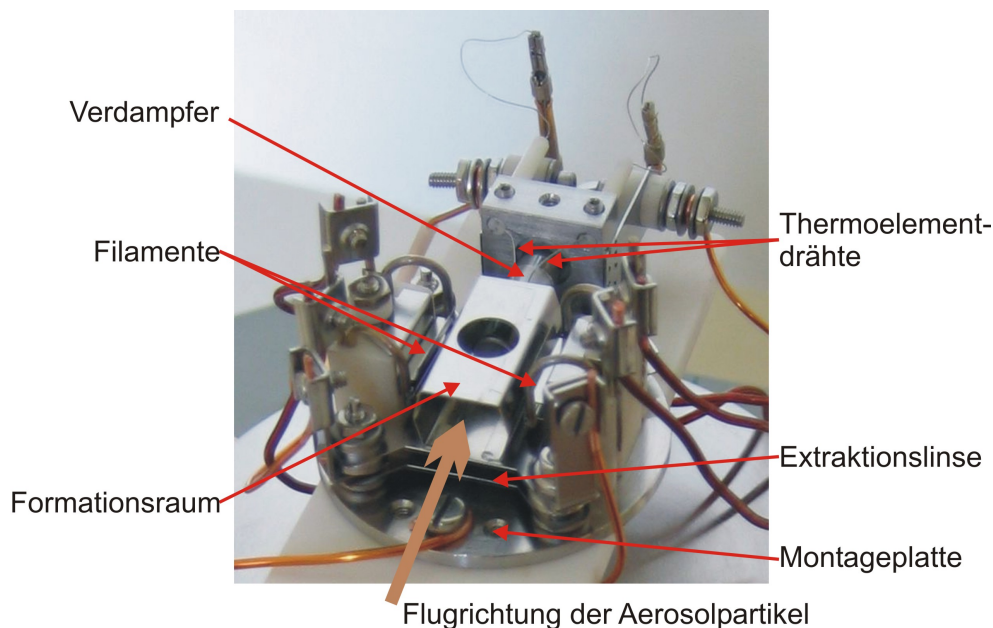
Die Geometrie des Systems aus Verdampfer und Ionenquelle ist so angeordnet, dass die Aerosolpartikel im Inneren der Ionenquelle verdampft werden. Ein Teil des Partikeldampfs wird durch Elektronenstoß ionisiert. Der Formationsraum besitzt dazu an zwei gegenüberliegenden Seiten kleine Schlitze, hinter denen sich jeweils ein dünner Wolframdraht befindet. Durch die Potenzialdifferenz zwischen den Filamenten und dem Formationsraum werden die Elektronen üblicherweise auf 70 eV beschleunigt. Der Verdampfer lässt sich so positionieren, dass das abdampfende Aerosolmaterial möglichst komplett den Elektronen



**Abbildung 3.2:** Darstellung der Ionenquelle und des Verdampfers. Aerosolpartikel treffen auf die beheizte Oberfläche, werden schlagartig verdampft und anschließend durch Elektronenstoß ionisiert. Positive Ionen werden durch die Extraktionslinse in Richtung der Ionenfalle beschleunigt. Das Filament ist so angebracht, dass die Elektronen senkrecht zur Flugbahn der Partikel und der Ionen fliegen (siehe Abbildung 3.3), weshalb die Ionenquelle auch als Crossbeam-Ionenquelle bezeichnet wird. Aufgrund der Übersichtlichkeit ist das Filament aber oberhalb des Formationsraumes eingezeichnet.

ausgesetzt ist. Nach der Ionisation lassen sich die positiven Ionen durch ein stark negatives Potenzial an der Extraktionslinse aus dem Formationsraum in Richtung der Ionenfalle beschleunigen. Hinter der Extraktionslinse befindet sich noch eine weitere Elektrode (mit Montageplatte bezeichnet), die zur Halterung der Ionenquelle dient.

Durch die Anwesenheit des Verdampfers im Inneren des Formationsraums wird die Symmetrie des elektrischen Feldes in der Ionenquelle gestört. Um die entstandene Asymmetrie weitgehend auszugleichen, lässt sich deshalb das Potenzial des Verdampfers variieren. Der Verdampfer mitsamt seiner Ansteuerungselektronik zur Kontrolle des Heizstroms, der Temperaturmessung und der Spannungseinstellung wird von der Firma Aerodyne vertrieben. Die Ionenquelle ist unter der Bezeichnung Crossbeam-Ionenquelle (Crossbeam-Ionenquelle für QMA 400 W-Filament, Pfeiffer Vacuum GmbH, Deutschland) erhältlich. Die Elektronik zur Ansteuerung der Ionenquelle wurde von der elektronischen Werkstatt des MPI-C angefertigt. Neben den Spannungsversorgungen enthält sie eine Emissionsstromregelung. Die Filamente werden mit einem Strom von etwa 2.9 A versorgt, wodurch sich diese aufheizen und Elektronen emittieren. Die Elektronik registriert den Verlust an Ladungsträgern und erhöht den Heizstrom genau soweit, bis der nachgelieferte Strom einem eingestellten Sollwert entspricht. Der Emissionsstrom wurde bei den durchgeführten Messungen auf Werte zwischen 100 und 250  $\mu\text{A}$  eingestellt.



**Abbildung 3.3:** Foto der Ionenquelle. An beiden Seiten des Formationsraums sind Wolfram-Filamente angebracht, die jeweils zwischen den beiden U-förmigen Halterungen gespannt sind. Die emittierten Elektronen gelangen durch kleine Schlitze in den Formationsraum. Zu erkennen sind auch der zylinderförmige Verdampfer und die feinen Drähte, die am Ende des Verdampfers das Thermoelment bilden. In dieser Abbildung ist die Öffnung an der Oberseite noch nicht verschlossen. In Abbildung 3.7 erkennt man hingegen das angeschweißte Metallblech.

In Abbildung 3.3 ist ein Foto der aufgebauten Ionenquelle mit dem Verdampfer gezeigt. Die Flugrichtung der Partikel ist angegeben. Die entstandenen positiven Ionen werden durch die Extraktionslinse in Richtung der Ionenfalle beschleunigt (im Bild nach unten). Es ist zu erkennen, dass sich am oberen Ende der Ionenquelle eine Öffnung mit einem Durchmesser von 5 mm befindet. Diese Öffnung wird nicht benötigt, da die Partikel in der Abbildung von vorne in den Formationsraum fliegen und die entstandenen Ionen nach unten durch eine weitere Öffnung im Formationsraum zur Ionenfalle gebracht werden. Da die Anzahl der sich bildenden Ionen proportional zur Anzahldichte der Moleküle ist, ist es von Vorteil, den Druck im Inneren des Formationsraums zu erhöhen. Dieser Versuch wurde durch Verschweißen der Öffnung mit einem 0.1 mm dünnen rechteckigen Edelstahlblech auf der äußeren Seite des Formationsraums unternommen. Ein weiterer Vorteil dieser Änderung könnte sein, dass dadurch im Inneren des Formationsraums ein homogeneres elektrisches Feld erzeugt wird, weil Störeinflüsse von außen abgeschirmt werden. Das Verschließen dieser Öffnung geschah aufgrund von positiven Erfahrungen, die mit dieser Änderung beim AMS gemacht wurden ([Jayne, 2002]). Dort wurde von einer Steigerung der Ionisierungseffizienz von 50% berichtet. Dieser Wert bezieht sich allerdings auf ein älteres Modell der Ionenquelle, deren Volumen größer ist als das der beim AIMS verwendeten. Der Durchmesser der Öffnung beträgt allerdings bei beiden Modellen 5 mm. Der Gewinn an Ionisierungseffizi-

enz könnte demnach aufgrund des flächenmäßig größeren Anteils der Öffnung beim neuen Modell noch größer sein. In dieser Arbeit wurde der positive Effekt durch diese Maßnahme qualitativ durch Simulationsstudien in Abschnitt 4.1 bestätigt.

Bei der Ausrichtung des Verdampfers innerhalb des Formationsraums wurde festgestellt, dass dessen Position sehr entscheidend für die Sensitivität ist. Einerseits ist dies naheliegend, weil durch die Anwesenheit des Verdampfers das elektrische Feld massiv gestört wird. Andererseits soll dieser negative Effekt durch das veränderliche Potenzial des Verdampfers ausgeglichen werden. Dies ist allerdings nur bedingt möglich, da bereits geringe Änderungen der Verdampfer-Position (etwa 0.5 mm) zu einer Änderung der Sensitivität von mehr als einer Größenordnung führen kann, auch wenn die Verdampferspannung mit angepasst wird. Dies gilt aber nur für Ionen, die aus Aerosolpartikeln gebildet werden. Bei Restgasionen ist kaum eine Änderung der Signalstärke festzustellen. Im Q-AMS und ToF-AMS scheint die Position des Verdampfers weitaus weniger kritisch zu sein. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Ionen im AIMS sehr viel exakter fokussiert werden müssen, um überhaupt durch die kleine Öffnung in der vorderen Endkappenelektrode in das Massenspektrometer zu gelangen.

### 3.1.3 Rezipient, Ionenfalle und Ionenoptik

Zur Verbindung der Ionenfalle und des Detektors mit der Flugkammer wurde zunächst ein geeigneter Rezipient entworfen, der es ermöglicht, die beiden Komponenten aus Einlasssystem und Analysator miteinander zu verbinden. Die Anforderungen an den Rezipienten sind folgende:

- es werden zahlreiche Durchführungen für Spannungsversorgungen, Heliumzufuhr und für Druckmessungen benötigt,
- der Aufbau soll modular sein, so dass Teile erneuerbar sind, ohne dass der gesamte Rezipient geändert werden muss und
- der Rezipient soll leicht mit der Flugkammer kombinierbar sein, da insbesondere während der Entwicklungsphase ein häufiger Auf- und Abbau erfolgt.

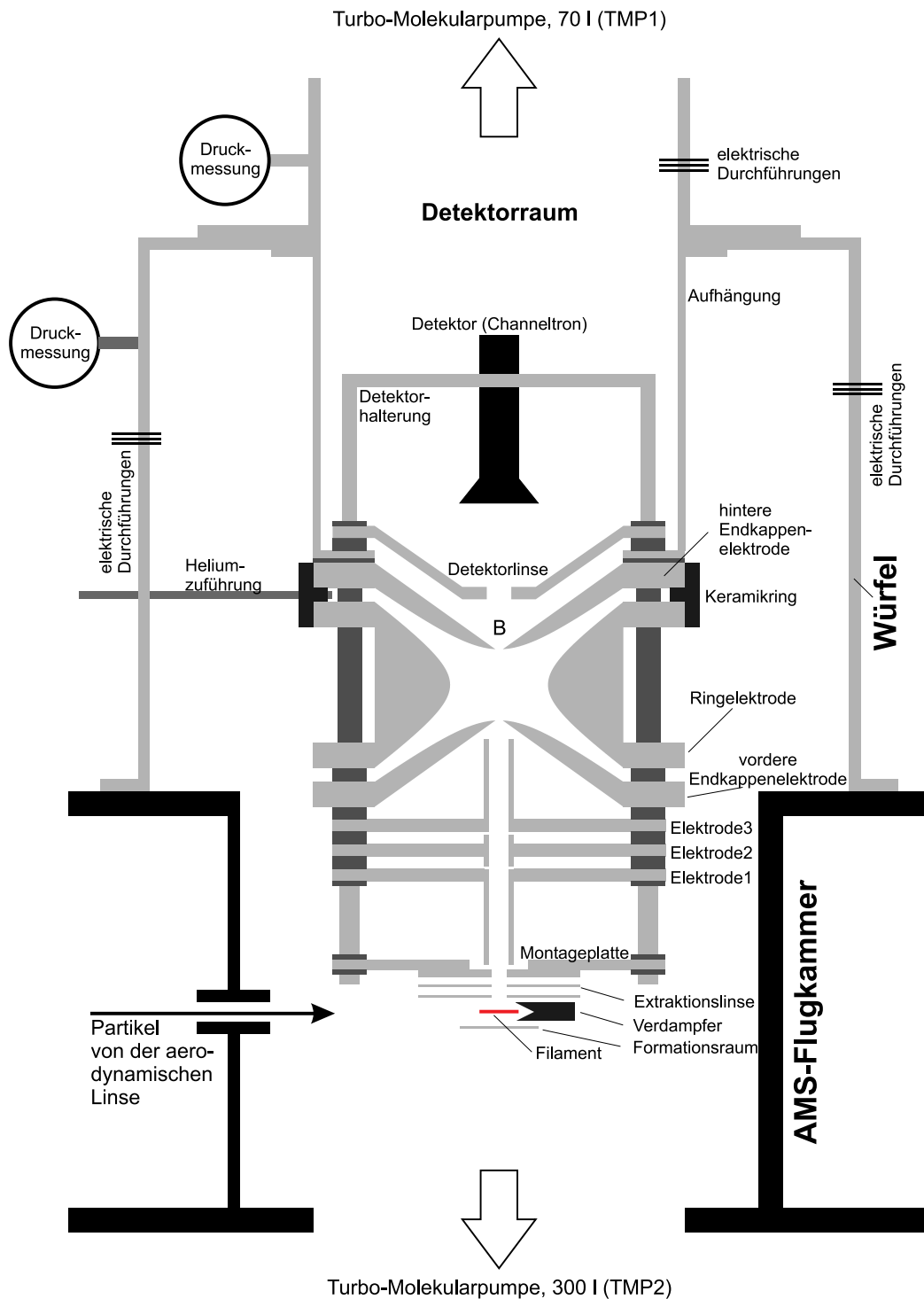
Diese Anforderungen werden von einem würfelförmigen Rezipienten erfüllt, an dessen Seiten ISO-K 100-Flansche angebracht werden können. Der Aufbau ist so konzipiert, dass die Ionenfalle mitsamt der elektrostatischen Linsen und der Ionenquelle am oberen Ende des Würfels befestigt sind. Ein Querschnitt des gesamten Systems zeigt Abbildung 3.4. An der unteren Seite des Rezipienten ragt die Ionenquelle hinaus und wird in die Öffnung der Flugkammer eingelassen. Die Aufhängung ist in ihrer Länge so abgestimmt, dass der Verdampfer sich nach dem Verbinden der beiden Kammern genau auf Höhe der anfliegenden Partikel befindet. Die Aufhängung ist zylinderförmig und die Elektroden sind mit Gewindestangen befestigt. Der Detektorraum ist nur durch die Bohrung (B) in der hinteren Endkappenelektrode mit dem restlichen Raum verbunden und wird differentiell mit einer

70 l Turbo-Molekularpumpe (Varian Inc., USA) bepumpt. Der Detektorraum besteht aus einem ISO-K 63-Rohradapter, dessen unteres Ende einen ISO-K 100 Flansch besitzt und mit dem Würfel verbunden ist. Am oberen Ende ist die Turbo-Molekularpumpe angebracht (TMP1). An den Detektorraum ist zusätzlich ein Druckmessgerät angeschlossen (SKY<sup>tm</sup> IR090 Hot Ion Combi Gauge, Inficon, Inc., USA) und es sind elektrische Durchführungen für die Detektorlinse und den Detektor angebracht. Der Raum, in dem sich Ionenfalle und Ionenquelle befinden, wird durch eine 300 l Turbo-Molekularpumpe bepumpt (Varian Inc., USA), die unterhalb der Ionenquelle an der Flugkammer befestigt ist (TMP2).

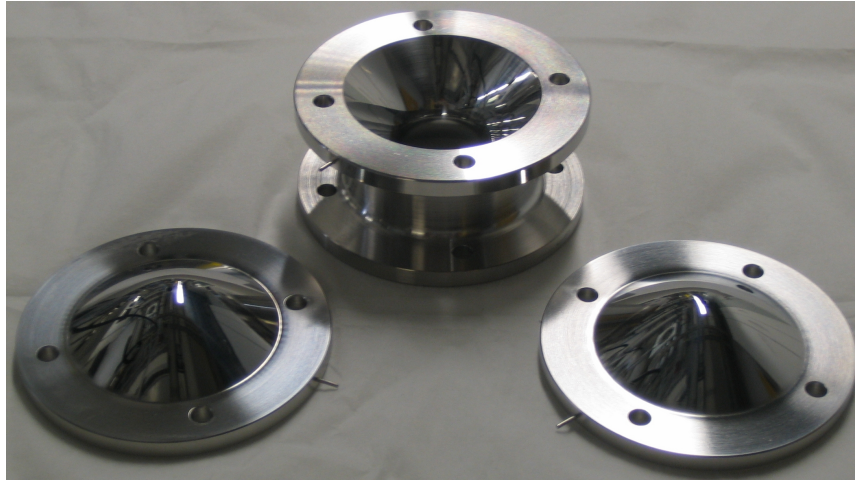
An den vier Seiten des Würfels befinden sich ISO-K 100-Flansche mit Durchführungen. Diese beinhalten die elektrischen Durchführungen für die Ionenquelle, den Verdampfer, die elektrostatischen Linsen und die Ionenfalle. Des weiteren sind ein Anschluss für die Heliumzufuhr und zwei KF-25 Verbindungen vorhanden, von denen eine zur Druckmessung (SKY<sup>tm</sup> IR090 Hot Ion Combi Gauge, Inficon, Inc., USA) verwendet wird und die andere derzeit ungenutzt ist. Diese könnte zum Beispiel als Zuleitung für die Studie von Ionen-Molekülreaktionen genutzt werden. Ein Großteil der in Abbildung 3.4 dargestellten Komponenten wurde in der mechanischen Werkstatt des MPI-C angefertigt. Die Herstellung der Komponenten umfasst:

- die Elektroden der Ionenfalle,
- die elektrostatischen Linsen (abgesehen von denen der Ionenquelle),
- den würfelförmigen Rezipienten,
- die Detektorhalterung,
- die Halterungen der Ionenfalle, der elektrostatischen Linsen und der Ionenquelle,
- einen Großteil der keramischen Abstandhalter und Isolatoren aus MACOR oder Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und
- die Flansche mit den eingeschweißten Durchführungen.

Die technischen Zeichnungen einiger dieser Komponenten befinden sich in Anhang D. Aus diesen sind die genauen Größen der Teile ersichtlich. Die Ionenquelle ist auf einer Montageplatte befestigt. Die Montageplatte und alle Elektroden werden von Gewindestangen gehalten, die in die Aufhängung eingeschraubt sind.



**Abbildung 3.4:** Querschnitt durch den Aufbau des AIMS. Die Ionenfalle mit Ionenoptik und der Ionenquelle ist an der Oberseite des Rezipienten verschraubt. Dieser wird auf die Flugkammer gesetzt, so dass sich der Verdampfer auf Höhe der Partikelflugbahn befindet.

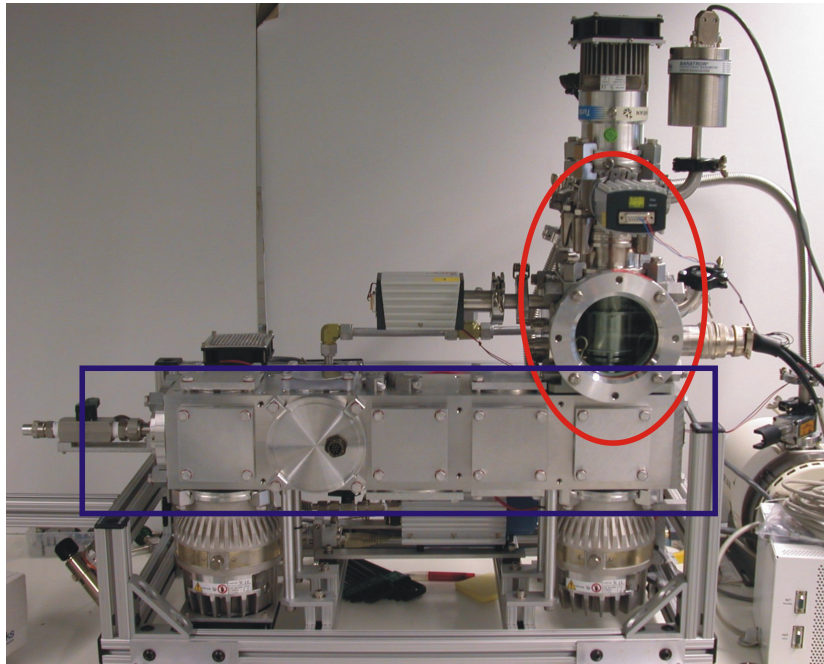


**Abbildung 3.5:** Elektroden der Ionenfalle aus Edelstahl. In der Mitte ist die Ringelektrode zu sehen. Die beiden äußeren Elektroden zeigen die Endkappenelektroden. Die Fertigungstoleranzen liegen bei etwa  $\pm 0.025$  mm.

Damit die Elektroden elektrisch isoliert sind, sind die Gewindestangen mit keramischen Hülsen ummantelt. Die Einzellinse ([Wollnik, 1999]) zur Fokussierung der Ionen in die Ionenfalle besteht aus den drei Elektroden mit der Bezeichnung Elektrode1, Elektrode2 und Elektrode3. Die Ionenfalle wird gebildet aus der vorderen und der hinteren Endkappenelektrode sowie der Ringelektrode. Die hyperbolischen Oberflächen sind nach den Gleichungen (2.29) angefertigt. In Abbildung 3.5 ist ein Foto der Elektroden zu sehen. Der Abstand vom Zentrum zum nächsten Punkt der Ringelektrode beträgt  $r_0 = 1$  cm. Der Abstand zu den Endkappenelektroden beträgt jeweils  $z_0 = 0.725$  cm. In den Endkappenelektroden befindet sich im Zentrum jeweils eine Bohrung mit einem Durchmesser von 1.5 mm. Die hyperbolischen Profile erstrecken sich bis zu einem radialen Abstand von 25.4 mm von der ionenoptischen Achse. Daraus ergibt sich der Abstand zwischen der Ringelektrode zu den Endkappenelektroden zu jeweils 2.87 mm. Zunächst wurden Elektroden mit einem Öffnungsdurchmesser von 1.22 mm getestet. Mit dem größeren Durchmesser (1.5 mm) ließ sich allerdings die Transmission der Ionen in die Falle hinein steigern, ohne dass es zu einer messbaren Verringerung der Speichereffizienz kam. Ob sich durch eine weitere Vergrößerung der Öffnung auch weitere positive Effekte erzielen lassen, wurde nicht getestet. Es ist allerdings zu erwarten, dass bei einer zu großen Bohrung das elektrische Feld erheblich gestört wird und die Ionen wahrscheinlich schlechter eingefangen werden.

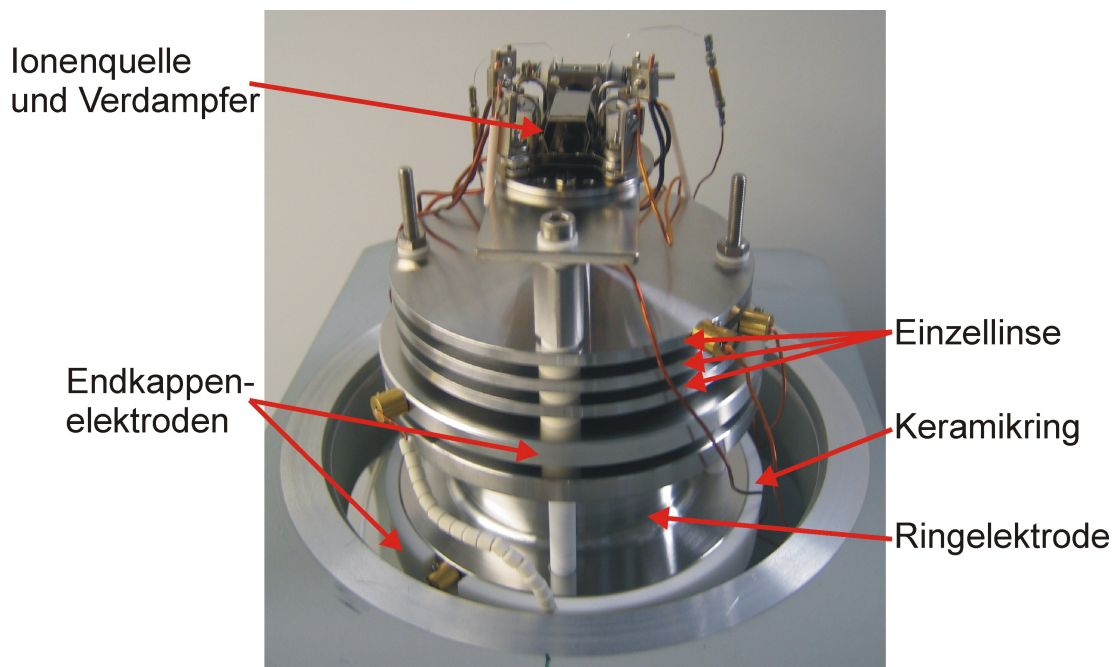
Auf eine Besonderheit des Aufbaus soll hier noch eingegangen werden, nämlich auf die Heliumzufuhr. Das Puffergas wird nicht direkt in den gesamten Rezipienten hineingegeben, sondern gezielt in die Ionenfalle (siehe Abbildung 3.4). Dies geschieht durch einen dünnen Teflonschlauch, der an seinem Ende von einem keramischen Ring gehalten wird. Dieser Ring sitzt zwischen der Ringelektrode und der hinteren Endkappenelektrode. Er





**Abbildung 3.6:** Foto des AIMS im Labor. Die Flugkammer ist blau gekennzeichnet. Der neu konzipierte Rezipient mit Ionenfalle und Detektor ist rot hervorgehoben.

dient einerseits als Abstandhalter und andererseits dazu, das Helium in der Ionenfalle zu halten. Der Ring besitzt eine Bohrung, in die der Teflonschlauch hineingeschoben und mit Teflonband abgedichtet wird. Angefertigt wurde der Ring aus MACOR, einer Keramik, die einen hohen Anteil an Aluminiumoxid enthält, aber mechanisch leichter zu bearbeiten ist. Der Ring wurde im Rahmen dieser Arbeit konzipiert und von der Firma Präzisions Glas & Optik (Präzisions Glas & Optik GmbH, Deutschland) angefertigt. Damit ein gewisser Austausch zwischen dem Gas in der Ionenfalle und außerhalb gewährleistet ist, enthält der Ring zusätzlich einige Bohrungen. Durch den Ring soll das Helium gezielt in die Ionenfalle gegeben werden. Ziel ist, dass so weniger Helium verbraucht wird, die Leistung zum Abpumpen des Heliums reduziert wird und der Druck im übrigen Rezipienten geringer ist, wodurch es zu weniger Verlusten an Ionen beim Transfer von der Ionenquelle in die Falle hinein kommt. Zunächst wurden Versuche mit zwei Keramikringen gemacht, so dass das Helium nur über die beiden Öffnungen in den Endkappenelektroden und die Bohrungen im Ring entweichen kann. Mit diesem Aufbau war die Sensitivität aber deutlich schlechter als bei dem jetzigen Aufbau mit nur einem Keramikring. Anscheinend muss zum Funktionieren der Ionenfalle ein hinreichender Austausch zwischen dem Gas in der Falle und dem Gas außerhalb gewährleistet sein. Der Aufbau der Ionenfalle des AIMS mit einem Keramikring ist damit ähnlich dem einer kommerziellen Ionenfalle der Firma Jordan TOF Products (Jordan TOF Products, Inc., USA). Das verwendete Helium ist ultra-hochrein (Helium 6.0). Der Druck wird zunächst mit einem Druckminderer Modell 5114B der



**Abbildung 3.7:** Foto des Systems bestehend aus Ionenquelle, elektrostatischen Linsen und Ionenfalle. Die hintere Endkappenelektrode ist vom Keramikring verdeckt.

Firma Scott (SCOTT Speciality Gases, The Netherlands) reduziert. Die Feinregulierung des Heliumdrucks geschieht mit Hilfe zweier 1/8-Zoll Dosierventile (Modell SS-ORS2-A und SS-SS2-D, B.E.S.T. Fluidsysteme GmbH Frankfurt, Deutschland).

Das Foto 3.6 zeigt das AIMS im Labor und hebt noch einmal die beiden Hauptkomponenten hervor aus denen sich das Instrument zusammensetzt. In Abbildung 3.7 ist der in der oberen Abbildung rot hervorgehobene Teil im ausgebauten Zustand gezeigt. Hier ist die Ionenquelle mit der angeschweißten Metallblende am oberen Ende zu erkennen (vergleiche mit Abbildung 3.3). Des Weiteren sind die Elektroden der Einzellinse, die obere Endkappenelektrode und die Ringelektrode zu erkennen. Die untere Ringelektrode ist durch den weißen MACOR-Isolator verdeckt.

### 3.1.4 Ionendetektion

Der Ionennachweis erfolgt mit einem Kanal-Elektronenvervielfacher der Firma Sjuts (Modell KBL510, Sjuts, Deutschland), im Folgenden mit Channeltron (engl. *Channel Electron Multiplier*) bezeichnet. An dessen vorderen Ende wird eine negative Hochspannung angelegt. Diese sorgt dafür, dass positive Ionen angezogen und beschleunigt werden. Die Oberfläche des Channeltrons ist an der Stelle der auftreffenden Ionen mit einem Halbleitermaterial beschichtet, und aus diesem werden durch ein Ion Elektronen herausgelöst. Aufgrund der gekrümmten Form und des Spannungsabfalls entlang des Kanals wirkt das

Channeltron als Sekundär-Elektronenvervielfacher. In einer Kaskade werden die herausgelösten Elektronen vervielfacht und typische Verstärkungsfaktoren von etwa  $10^7$  erzielt. Die angelegte Hochspannung beträgt üblicherweise zwischen -2 und -3 kV. Am Ende des Kanals treffen die Elektronen auf die Anode und erzeugen einen Strom, der durch Spannungsabfall an einem Widerstand gemessen werden kann.

Wie in Abbildung 3.4 erkennbar ist, befindet sich das Channeltron in einem separat be-pumpten Raum (Detektorraum). Nur in Form der Öffnung in der hinteren Endkappen-elektrode (B) existiert eine Verbindung zur Ionenfalle und zum übrigen System. Der Detektor ist so angebracht, dass er sich genau auf Höhe der ionenoptischen Achse befindet (engl. *on-axis*). Eine Besonderheit ist die Verwendung einer zusätzlichen Linse vor dem Detektor. Diese dient nicht zur Fokussierung der Ionen, denn die ausgeworfenen Ionen aus der Falle besitzen ohnehin fast ausschließlich eine Geschwindigkeitskomponente entlang der ionenoptischen Achse und würden von der negativen Hochspannung an der Vorderseite des Channeltrons zwangsläufig angezogen werden. Die Bedeutung der Linse liegt darin, den Ionenstrom zum Channeltron zeitweise abzublocken. Während Ionen in der Falle gesammelt werden, fliegt nämlich ein Großteil der Ionen durch die Falle hindurch. Das liegt an der Effizienz mit der Ionen eingefangen werden, die nur einige Prozent beträgt (siehe Abschnitt 2.3). Das bedeutet, dass ein sehr hoher Anteil der Ionen die Falle durchquert und auf das Channeltron trifft, wodurch seine Lebensdauer deutlich reduziert wird. Deshalb wird während des Sammelns eine positive Spannung von 200 V an die Detektorlinse angelegt, um diese Ionen vom Channeltron abzublocken. Während des Auslesens der Ionen wird die Spannung auf null zurückgesetzt und die Ionen können unbeeinflusst zum Detektor durchfliegen.

## 3.2 Die Steuerung und die Elektronik des AIMS

Auch die Elektronik des AIMS lässt sich in zwei Teile gliedern. Das Aerodyne Einlasssystem beinhaltet auch die benötigten Turbo-Molekularpumpen zur Erzeugung des Vakuums und deren zugehörige Ansteuerelektronik. Auf die Beschreibung dieser Komponenten soll hier aber nicht eingegangen werden, da sie nicht unmittelbar mit der spezifischen Funktion des AIMS verbunden sind. Der übrige Teil der Elektronik wurde größtenteils an der elektronischen Werkstatt des MPI-C entwickelt und aufgebaut. Der Vorteil dieser Eigenanfertigungen ist eine weitaus kompaktere Bauweise, die beim Einsatz des AIMS als Feldinstrument in Zukunft von Vorteil sein wird. Aber auch Kostenersparnis und eine geringere Leistungsaufnahme gegenüber kommerziellen Geräten sind weitere Argumente. Außerdem erhält man die Möglichkeit auf Variablen zuzugreifen, die bei kommerziellen Instrumenten nicht (oder nur schwer) zugänglich sind. Zunächst soll hier ein Überblick gegeben werden, welche Operationen von der Steuerungselektronik übernommen werden. Danach werden die wichtigsten Komponenten detaillierter beschrieben.

### 3.2.1 Zeitlicher Ablauf der Steuerung

Die zeitliche Abfolge der Steuerung wird von einem PC und einer in LabVIEW verfassten Software vorgegeben. Diese Software wird in Abschnitt 3.3 beschrieben. Zunächst ist von Bedeutung, welche Operationen durchgeführt werden müssen, um den korrekten Ablauf einer Messung mit dem AIMS zu gewährleisten. Die zeitliche Abfolge der Steuerung des AIMS ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Der Ablauf orientiert sich an der Wechselspannungsamplitude der Ringelektrode. Ein Messzyklus besteht aus vier Phasen, in denen jeweils unterschiedliche Operationen durchgeführt werden.

i Ionenfalle leeren:

Die Amplitude der Wechselspannung an der Ringelektrode beträgt null Volt. Die Trajektorien von eventuell noch vorhandenen Ionen vom vorhergehenden Zyklus sind daher instabil und die Falle wird geleert. Während dieser Zeit sollen keine neuen Ionen zur Ionenfalle gelangen.

ii Ionen sammeln:

Durch eine konstante Wechselspannungsamplitude an der Ringelektrode werden Ionen auf stabile Bahnen in der Ionenfalle gebracht. Die Ionen können in die Falle hineinfliegen, sollen aber nicht durch die Ionenfalle hindurchfliegen können und das Channeltron belasten. Mit Hilfe von Frequenzbändern (siehe Abschnitt 2.4) an den Endkappenelektroden lassen sich während dieser Phase unerwünschte Ionen aus der Falle entfernen.

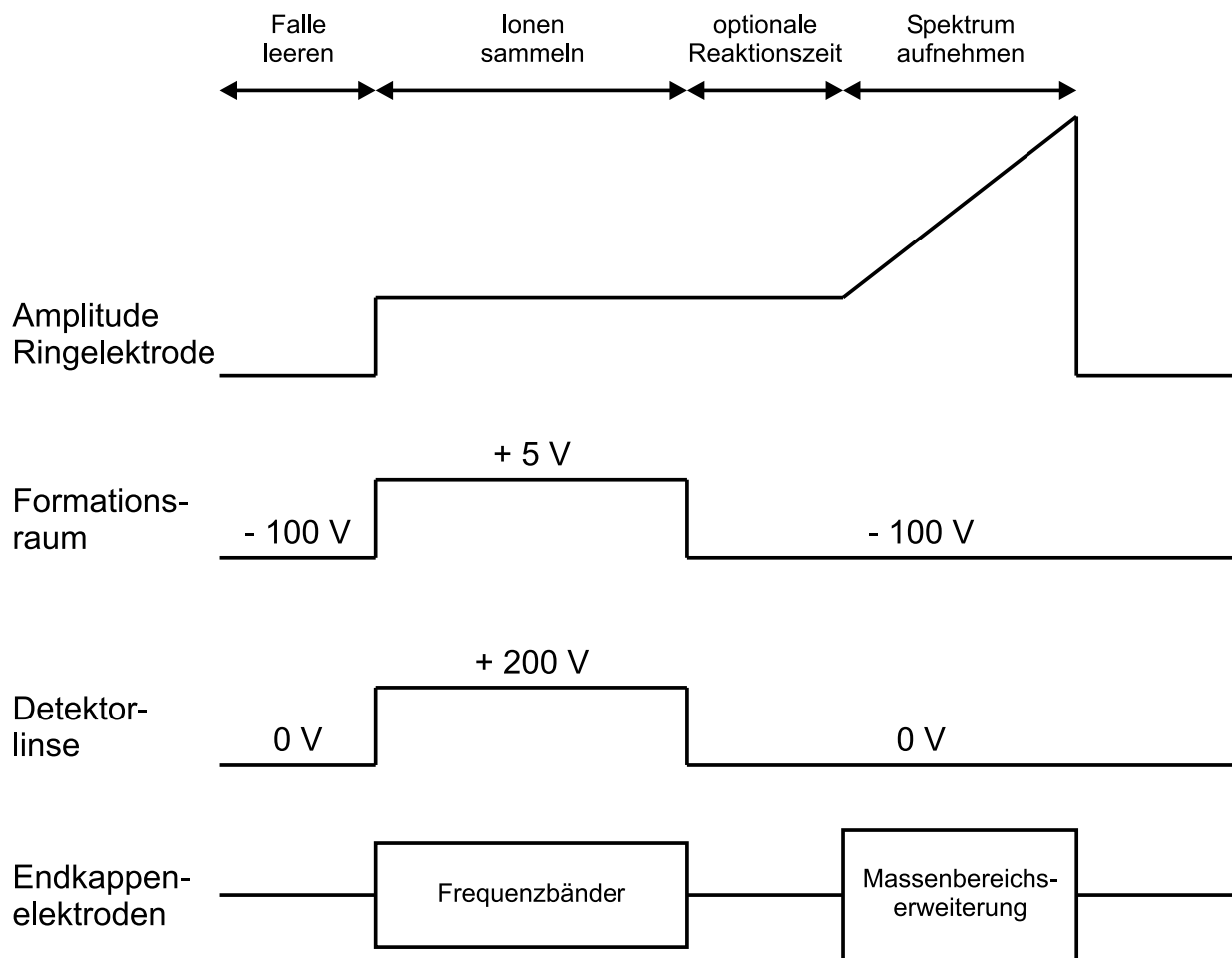
iii Reaktionszeit:

Gegebenenfalls kann eine Reaktionszeit eingestellt werden, während derer Ionen-Molekülreaktionen stattfinden können. Die Amplitude an der Ringelektrode bleibt unverändert, es gelangen aber keine neuen Ionen mehr in die Falle.

iv Massenspektrum aufnehmen:

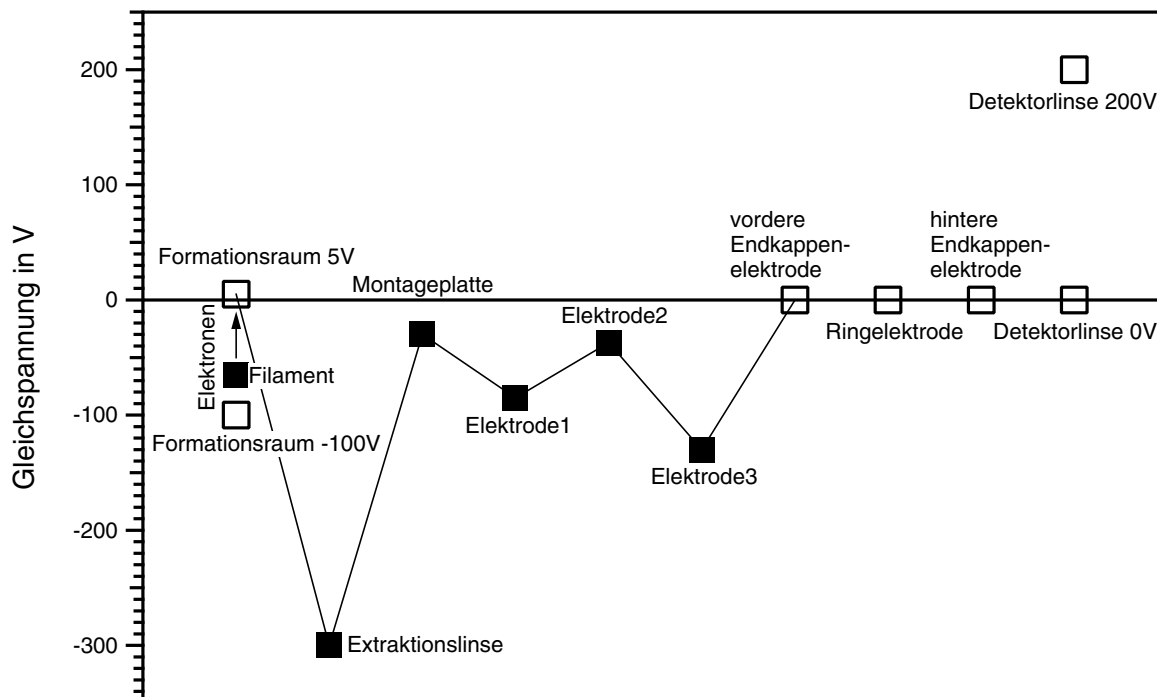
Die Amplitude an der Ringelektrode wird erhöht, so dass Ionentrajektorien nach und nach instabil werden. Die Ionen können zum Detektor fliegen, es dürfen aber keine neuen Ionen mehr in die Falle gelangen. Zur Massenbereichserweiterung kann eine Wechselspannung an den Endkappenelektroden angelegt werden (siehe Abschnitt 2.4).

Man erkennt hier, dass im Gegensatz zu dem bereits dargestellten Ablauf der Ansteuerung in Abschnitt 2.3 noch einige weitere Funktionen und Besonderheiten hinzukommen. Unter anderem ist eine optionale Reaktionszeit möglich während der keine Ionen gesammelt werden, aber auch kein Massenspektrum aufgenommen wird.



**Abbildung 3.8:** Spannungszustände des Formationsraums und der Detektorlinse. Die zeitliche Abfolge wird durch die Spannung an der Ringelektrode vorgegeben. Ionen werden im Formationsraum nur dann gebildet, wenn sie auch in der Ionenfalle gesammelt werden. Dann sperrt die Detektorlinse den Weg der positiven Ionen zum Detektor. Wenn das Massenspektrum aufgenommen wird und während die Ionenfalle geleert wird, werden keine Ionen neu gebildet. Die Ionen aus der Falle sind aber in der Lage zum Detektor zu gelangen. Die Zeitdauer eines Zyklus beträgt, je nach den gewählten Einstellungen für die Sammelzeit, Reaktionszeit und Analysezeit etwa 50 bis 500 ms.

Dies kann zur Studie von Ionen-Molekülreaktionen hilfreich sein. All diese Operationen werden zu exakt aufeinander abgestimmten Zeiten durchgeführt. Damit die Ionen überhaupt in die Ionenfalle hineingelangen, sind außerdem noch weitere Spannungen an den elektrostatischen Linsen notwendig. Die Werte dieser Spannungen sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Bezeichnungen der Elektroden sind identisch mit denen der Schemazeichnung des Linsensystems in Abbildung 3.4. Die Werte der Spannungen stammen aus Berechnungen mit Simion (siehe Abschnitt 4.2). Die dynamischen Spannungen entsprechen den in Abbildung 3.8 aufgeführten Größen.



**Abbildung 3.9:** Angabe der Spannungswerte für die Ionenquelle, die Einzellinse, die Ionenfalle und die Detektorlinse. Statische Spannungen sind mit ausgefüllten Symbolen markiert. Spannungen, die nicht konstant sind, sind durch offene Symbole gekennzeichnet. Die exakten Werte sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Eine besondere Bedeutung kommt der Variation der Spannung am Formationsraum zu. Wenn Ionen gesammelt werden sollen, wird diese Spannung auf 5 V geschaltet. Dann werden vom Filament emittierte Elektronen in den Formationsraum hineinbeschleunigt. Da die Spannung des Filaments immer -65 V beträgt, erreichen die Elektronen eine Energie von 70 eV. Für das Betreiben einer Ionenfalle ist aber entscheidend, dass die Zufuhr von Ionen von Zeit zu Zeit unterbunden wird. Dies ist dann erforderlich, wenn das Massenspektrum aufgenommen wird. Wenn während dieser Zeit noch Ionen in die Ionenfalle hineinfliegen, können sie den Untergrund im Massenspektrum enorm erhöhen. Die von außen ankommenden Ionen werden nämlich nur zu einem geringen Prozentsatz (< 5%) eingefangen. Der Rest der Ionen trifft auf die Elektroden oder gelangt zum Detektor. Letzteres führt zu einer Überlagerung des Massenspektrums (aus den vorher gespeicherten Ionen) mit den durchfliegenden Ionen, wodurch der Untergrund wesentlich erhöht und die Nachweisgrenze verschlechtert wird.

Zum Abschalten des Ionenstroms wurden verschiedene Versuche unternommen. Der erste Versuch bestand darin, eine elektrostatische Linse der Einzellinse zwischen einem geeigneten Wert zur Ionenfokussierung und einem hohen Potenzial zu variieren (siehe zum Beispiel [Louris et al., 1989]). Der Formationsraum, in dem die Ionen entstehen, liegt auf einem Potenzial von 5 V und die Ionenfalle besitzt ein Gleichspannungspotenzial von 0 V. Demnach dürften beim Schalten einer elektrostatischen Linse auf einen Wert der höher als 5 V liegt, keine positiven Ionen mehr zur Ionenfalle gelangen. Es lässt sich auch zeigen, dass sich damit ein Großteil der Ionen abblocken lässt. Ein geringer Anteil scheint dennoch am Detektor anzukommen, was an einem relativ hohen Untergrundsignal im Massenspektrum erkennbar ist. Auch beim Schalten auf sehr hohe Werte (über 100 V) ließen sich diese störenden Ionen nicht vollständig unterdrücken.

Ein weiterer Versuch bestand darin, das Referenzpotenzial, auf das sich alle Spannungen vor der Ionenfalle beziehen, zu verändern. Das heißt, alle Spannungen von Elektroden, die in Abbildung 3.9 links von der vorderen Endkappenelektrode liegen, wurden um 200 V gegenüber dem Gleichspannungsanteil der Ionenfalle reduziert. Dann laufen die Ionen ähnlich wie beim ersten Versuch gegen einen Potenzialberg an, der sich diesmal an der vorderen Endkappenelektrode befindet. Diese Variante führte nur zu einem etwas geringeren Untergrundsignal als die erste Methode. Da es einem positiven Ion mit einer kinetischen Energie von 5 eV unmöglich ist, einen Potenzialberg von 200 V zu überwinden, können nur Elektronen für den erhöhten Untergrund verantwortlich sein, die auf der Transferstrecke zur Ionenfalle positive Ionen erzeugen. Das würde die leichte Verbesserung erklären, die durch die zweite Methode zu Stande kam. Denn dort laufen die Ionen unmittelbar vor der Falle gegen ein hohes Sperrpotenzial an. Ein Elektron müsste also hinter der vorderen Endkappenelektrode ein Molekül ionisieren, damit das entstandene Ion noch zum Detektor gelangen kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist allerdings geringer, da die Wegstrecke kürzer ist, als bei der ersten Methode. Wenn nämlich zum Beispiel die Elektrode 1 zum Sperren verwendet wird, werden nur Ionen, die vor dieser Linse entstanden sind, geblockt. Die nachfolgende Wegstrecke steht Elektronen dann zur Ionisation zur Verfügung. Entstandene Ionen können nicht mehr geblockt werden und werden aufgrund der langen Wegstrecke mit einer höheren Effizienz erzeugt.

Doch ist unklar, wie Elektronen das stark negative Potenzial der Extraktionslinse überwinden können. Abgesehen vom direkten Weg entlang der ionenoptischen Achse ist aufgrund der abgeschirmten Konstruktion der Transferstrecke kaum ein anderer Weg denkbar. Allerdings können schon wenige positive Ionen den Untergrund des Massenspektrums erheblich verschlechtern. Diese müssen nämlich nicht in der Ionenfalle eingefangen werden, sondern nur durch die Ionenfalle fliegen. Außerdem legen Elektronen in der Transferstrecke zwischen Ionenquelle und Ionenfalle eine Wegstrecke von nahezu 10 cm zurück, was zu einer höheren Ionisierungseffizienz pro Elektron als in der Ionenquelle führt. Ferner ist zu bedenken, dass vor allem Heliumionen zum Untergrund beitragen. Der Restgasdruck ohne Helium liegt bei etwa  $5 \cdot 10^{-7}$  hPa und mit Helium (korrigiert) bei etwa  $1 \cdot 10^{-4}$  hPa. Der Heliumdruck ist damit 200 mal größer als der des Restgases und ungleich höher als für Partikelmoleküle.

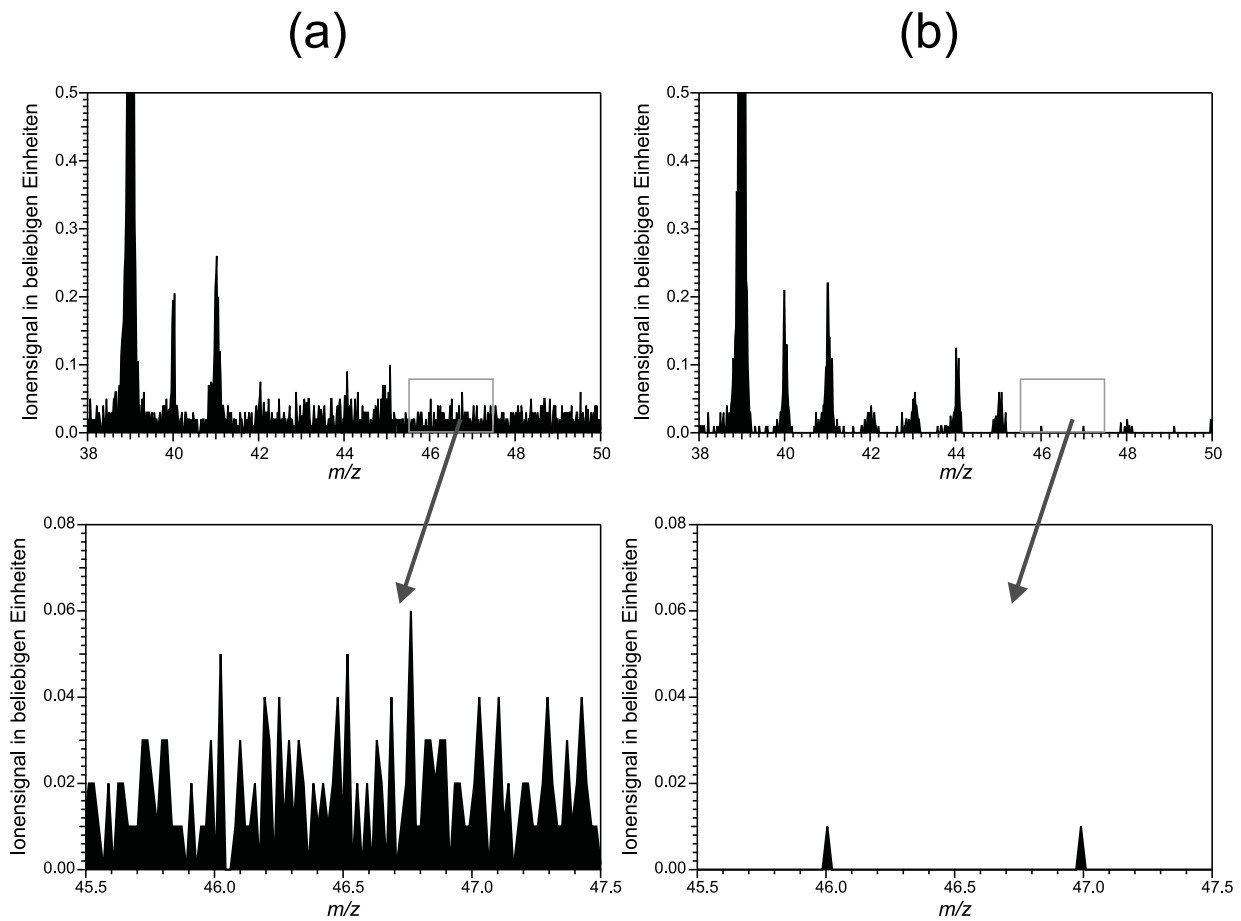
Trotz der hohen Ionisierungsenergie von 24.6 eV ist die totale Ionisierungswahrscheinlichkeit für Helium damit wahrscheinlich höher als für andere Substanzen. Aufgrund dieser Argumente könnte schon ein geringer Anteil der Elektronen aus den Filamenten für die Untergrundionen verantwortlich sein.

Basierend auf der Vermutung, dass Elektronen für den hohen Untergrund verantwortlich sein könnten, wurde die oben genannte Methode der Variation der Spannung am Formationsraum verwirklicht. Die Elektronen werden durch Schalten der Spannung auf -100 V daran gehindert, überhaupt in den Formationsraum zu gelangen, das heißt, es entstehen weder positive Ionen noch Elektronen. Jedoch stellt diese Art der Schaltung höhere Anforderungen an die elektronische Regelung der Filamente. Denn der Filamentstrom muss innerhalb einer Zeit von weniger als einer Millisekunde abgeschaltet werden können. Wenn keine Elektronen mehr vom Filament in den Formationsraum abgezogen werden, dann kann das Filament, bei der hier verwendeten Ionenquelle, die Elektronen nicht mehr abgeben. Die Regelung würde also einen sehr geringen Emissionsstrom registrieren und versuchen, den eingestellten Wert für den Emissionsstrom aufrechtzuerhalten und demzufolge den Betriebsstrom schlagartig erhöhen. Dies würde erstens zu einem unruhigen Betrieb der Filamente führen, da die Regelung praktisch nie den Sollwert erreicht (man sieht das Filament mal mehr und mal weniger hell leuchten), und zweitens könnte das Filament durch den hohen Strom durchbrennen. Aus diesem Grund darf die Regelung nur aktiv sein, wenn die Elektronen in den Formationsraum transportiert werden können. Dies wird durch eine spezielle elektronische Schaltung erreicht.

In Abbildung 3.10 ist der Ausschnitt eines typischen Restgas-Massenspektrums gezeigt. In Teil (a) der Abbildung wird der Ionenstrom während der Aufnahme des Massenspektrums durch Variation der Bezugsspannung der elektrostatischen Linsen um -200 V abgeschaltet. Erkennbar ist ein deutliches Rauschen zwischen ganzzahligen  $m/z$ -Werten im Vergleich zu Teil (b) der Abbildung. Dort wird der Ionenstrom durch Veränderung der Spannung am Formationsraum von +5 V auf -100 V abgeschaltet. Auf diese Art lässt sich das Rauschen durch nicht-gespeicherte Ionen so gut wie vollständig unterdrücken.

Das Abblocken von Ionen vor dem Channeltron ist weniger problematisch. Diese sollen während der Sammelphase vom Detektor ferngehalten werden, um dessen Lebensdauer zu erhöhen. Deswegen wird die Detektorlinse während der Sammelphase auf 200 V geschaltet und ansonsten auf 0 V gelegt. Die 200 V sind die mit der verwendeten Elektronik maximal mögliche Spannung. Allerdings ist auch hier zu beobachten, dass mit dieser Methode nicht alle Ionen abgeblockt werden können.





**Abbildung 3.10:** Ausschnitt aus einem typischen Restgas-Massenspektrum. In (a) wird zum Abschalten des Ionenstroms während der Aufnahme des Massenspektrums die Bezugsspannung der elektrostatischen Linsen um  $-200$  V reduziert. In (b) wird der Ionenstrom durch Variation der Spannung am Formationsraum von  $+5$  V auf  $-100$  V abgeschaltet. Ansonsten sind die Parameter für beide Messungen identisch. Für die beiden oberen Abbildungen sind zusätzlich jeweils vergrößerte Ausschnitte mitangegeben.

### 3.2.2 Elektronikkomponenten

Die Abbildung 3.11 stellt einen schematischen Gesamtüberblick der Elektronik dar, die das Bindeglied zwischen dem mechanischen Aufbau und dem PC darstellt. Die Komponenten, die am MPI-C angefertigt wurden, sind dunkelgrau hinterlegt, die kommerziellen Komponenten in der Abbildung sind hellgrau hinterlegt. Dies sind zum einen drei Datenerfassungskarten der Firma National Instruments (National Instruments, USA). Diese Karten sind für die Steuerung der dynamischen Spannungen, wie sie in Abbildung 3.8 dargestellt sind, verantwortlich und übernehmen das Zählen der Ionenpulse. Diese Karten werden hier kurz vorgestellt, da dies zum Verständnis der übrigen Funktionen erforderlich ist. In Abschnitt 3.3 wird noch einmal detaillierter auf die einzelnen Funktionen eingegan-

gen.

Die Karte PCI-MIO-16XE-10 gibt den Sollwert für die Amplitude an der Ringelektrode in Form einer Gleichspannung zwischen 0 und 10 V an den Wechselspannungsgenerator (QMH 410-2, Pfeiffer Vacuum GmbH, Deutschland). Dieser Wert wird zur Skalierung einer Wechselspannung mit einer Amplitude zwischen 0 und 3130 V verwendet. Die Frequenz der Wechselspannung beträgt 1.3 MHz. Aus diesen Angaben und aus der Dimension der Ionenfalle lässt sich der in Abschnitt 2.7 berechnete maximale Massenbereich des AIMS bestimmen.

Wie in Abschnitt 2.4 gezeigt wurde, lässt sich dieser Massenbereich erweitern, indem eine zusätzliche Wechselspannung an die beiden Endkappenelektroden angelegt wird. Diese Wechselspannung besitzt eine Amplitude von nur einigen Volt und kann deswegen ohne Verstärkung direkt von einer National Instruments Karte erzeugt werden (NI 5411). Um die Ionen in Resonanz zu bringen, muss die Wechselspannung an den Endkappenelektroden gegenphasig angelegt werden. Deswegen wird die von der Karte ausgegebene Wechselspannung einmal unverändert an eine Elektrode gegeben und an der anderen Elektrode um 180° phasenverschoben angelegt. Das gleiche gilt für die Frequenzbänder zum Entfernen unerwünschter Ionen. Diese kommen ebenfalls mit einer geringen Amplitude aus und können direkt von der Karte erzeugt werden.

Die Variation der am Formationsraum und an der Detektorlinse anliegenden Spannungen wird von der PCI-6711 Karte gesteuert. Wenn die Ionenquelle Ionen produzieren soll, beträgt die Spannung am Formationsraum 5 V. Während dieser Phase sollen allerdings keine Ionen zum Detektor gelangen können; die Spannung an der Detektorlinse beträgt dann 200 V. Im umgekehrten Fall, wenn das Massenspektrum aufgenommen wird, ist die Detektorlinse auf 0 V geschaltet und für Ionen durchlässig. Die Spannung am Formationsraum beträgt dann -100 V, wodurch die Produktion der Ionen unterbunden wird. Diese beiden Zustände werden über ein einziges Signal geschaltet. Dazu gibt die Karte eine Spannung von 0 oder 5 V aus. Die Spannungsausgabe an die Elektroden erfolgt in Abhängigkeit dieses Signals. Eine weitere Aufgabe der PCI-6711-Karte ist das Zählen der Ionenpulse, die vom Vorverstärker ausgegeben werden (WMT PAD06, WMT-Elektronik, Deutschland).

Die am MPI-C angefertigten Elektronikteile sind in einem 19-Zoll-Einschubkasten untergebracht (Abbildung 3.12). Sie werden dort von einer zentralen Recheneinheit, einem V25-Controller, gesteuert. Der Controller arbeitet mit einem Betriebssystem, das von Dr. XXXXX am MPI-C entwickelt wurde. Das Programm, das die Kommunikation zwischen der Hardware und dem Benutzer gewährleistet, ist in einem Pascal-ähnlichen Code verfasst und wird über eine serielle Schnittstelle auf den V25-Controller kopiert. Das System ist modular aufgebaut und einzelne Komponenten können über ein Eingabefeld ein- und ausgeschaltet werden. Zudem lassen sich die zu erzeugenden Spannungen über das Bedienfeld verändern. Die Elektronik im 19-Zoll-Einschubkasten wird extern mit 28 V Gleichspannung versorgt.

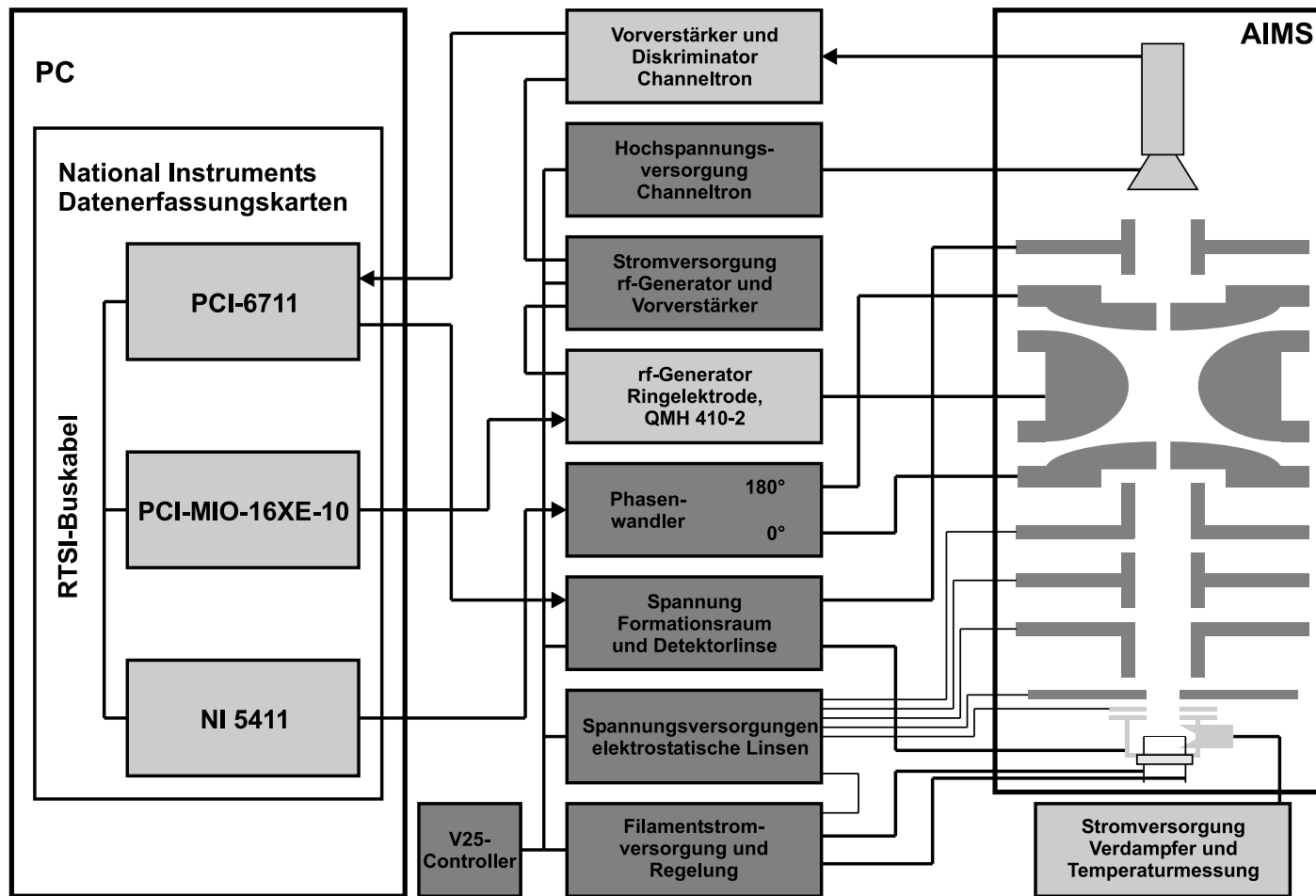


Abbildung 3.11: Übersichtsskizze des AIMS mit PC, Elektronik und mechanischem Aufbau

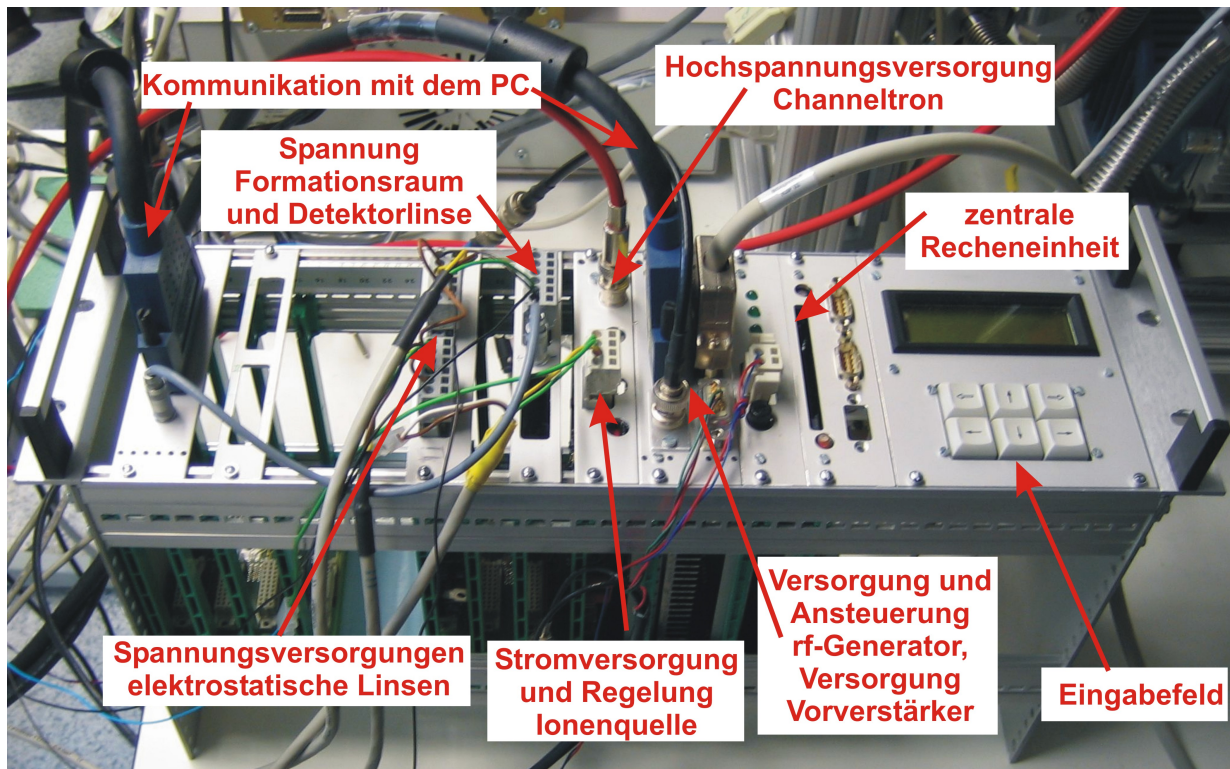
Die einzelnen Module, so wie sie in Abbildung 3.12 bezeichnet sind, beinhalten:

- die Erzeugung einer negativen Hochspannung für den Channeltron-Detektor, deren Wert etwa zwischen -1500 und -3400 V variiert werden kann,
- sechs statische Spannungen für die Einzellinse (3 Stück), die Montageplatte, die Filamente und die Extraktionslinse, diese Spannungen können in einem Bereich von 400 V variiert werden,
- die dynamischen Spannungsversorgungen für den Formationsraum und die Detektorlinse, die durch die PCI-6711-Karte jeweils zwischen zwei Zuständen geschaltet werden können,
- die Stromversorgung für die Filamente,
- die Versorgungsspannung für den Wechselspannungsgenerator von  $\pm 24$  V,
- die Versorgungsspannung für den Vorverstärker mit  $\pm 6$  V und
- den Phasenwandler für die Spannungen an den Endkappenelektroden (nicht auf dem Foto zu sehen).

Die eigentliche Steuerung des AIMS geschieht über eine Steuerungssoftware in LabVIEW und drei Datenerfassungskarten von National Instruments im PC. Diese Karten sind über die Kabel mit den blauen Steckern in Abbildung 3.12 mit dem 19-Zoll-Einschubkasten verbunden. Darüber werden die Pulse vom Vorverstärker übertragen, ferner der Sollwert zum Wechselspannungsgenerator und das Signal zum Schalten der Spannungen am Formationsraum und der Detektorlinse.

### **Abstimmung des Wechselspannungsgenerators**

Bei der Herstellung der Verbindung zwischen dem Wechselspannungsgenerator und der Ringelektrode gilt es darauf zu achten, dass die Toleranz der Kapazität eingehalten wird. Der Sollwert der Kapazität, mit der der Ausgang des Generators QMH 410-2 belastet werden darf, beträgt 29.5 pF. Die Abweichung von diesem Wert soll maximal  $\pm 0.5$  pF betragen, um einen einwandfreien Betrieb zu gewährleisten. Die Ringelektrode selbst besitzt eine Kapazität, die durch ihre Oberfläche und ihre Anordnung relativ zu den anderen Elektroden und Isolatoren vorgegeben ist. Die Abstimmung des Systems erfolgt also durch Anpassung der Länge des Kabels, das die Ringelektrode und den Generator verbindet. Da das Modell QMH 410-2 eigentlich für den Betrieb eines linearen Quadrupol-Stabsystems konzipiert ist, sind zwei Ausgänge vorhanden, die eine gegenphasige Wechselspannung erzeugen. Um ein Betreiben des Generators zu ermöglichen, muss auch der zweite Ausgang auf eine Kapazität von 29.5 pF abgestimmt werden. Dies geschieht durch ein Hochspannungskabel mit geeigneter Länge.



**Abbildung 3.12:** Am MPI-C angefertigte Elektronik. Die modularen Elemente befinden sich in einem 19-Zoll-Einschubkasten und werden von einer zentralen Recheneinheit kontrolliert. Über ein Bedienfeld können die Einheiten ein- und ausgeschaltet werden und die auszugebenden Spannungen variiert werden. Das gesamte System wird mit 28 Volt versorgt. Die Steuerung des AIMS geschieht über einen PC und National Instruments-Datenerfassungskarten, die über die Kabel mit den blauen Steckern verbunden sind.

### 3.3 Das Steuerungsprogramm

Das Steuerungsprogramm wurde in der Programmiersprache LabVIEW (**L**aboratory **V**irtual **I**nstrument **E**ngineering **W**orkbench) erstellt, einem grafischen Programmiersystem der Firma National Instruments (National Instruments, USA). Durch die grafische Programmierung eignet sich die Sprache zur Realisierung der Datenerfassung und -verarbeitung. Grafische Programmierung bedeutet, dass der Datenfluss über Verbindungslinien (Drähte) erfolgt, die vom Benutzer zwischen verschiedenen Bausteinen der Programmiersprache gespannt werden. Die Bausteine sind Symbole für verschiedene Operationen. Es gibt diese für einfache Aktionen wie Addition oder Multiplikation, aber auch für komplexere Operationen, wie zum Beispiel dem Abfragen eines analogen Signaleingangs einer Datenerfassungskarte. Diese letzteren Funktionen werden von Gerätetreibern zur Verfügung gestellt, die mit der entsprechenden Hardware ausgeliefert werden. Diese liegt für das AIMS in

Form von drei PCI-Steckkarten (PCI, *Peripheral Component Interconnect*) vor (PCI-6711, NI 5411 und PCI-MIO-16XE-10), die jeweils bestimmte Aufgaben bei der Steuerung und Datenaufnahme erfüllen. Da die Karten untereinander mit einem speziellen Kabel über ihren RTSI-Bus (*Real-Time Synchronization Interface*) miteinander verbunden sind, lassen sich damit zeitlich sehr exakt aufeinander abgestimmte Operationen durchführen, die weitgehend unabhängig von der Verwaltung des Betriebssystems des PC sein sollen. Dadurch wird die Synchronisation der Abläufe realisierbar.

Das Steuerungsprogramm wurde in der LabVIEW-Version 6.0 erstellt und in seiner ersten Version von Dr. XXXXX am NOAA Aeronomy Laboratory (National Oceanic and Atmospheric Administration, USA) angefertigt. Dort existiert eine ähnliche Ionenfalle zur Untersuchung von Gasphasenreaktionskinetik ([Lovejoy and Wilson, 1998], [Lovejoy and Bianco, 2000]); die Software wurde allerdings erst bei späteren Messungen eingesetzt ([Rosén et al., 2004]). Dieses Programm wurde für das AIMS in einigen Punkten verändert. Zunächst wird kurz auf die Funktionsweise der einzelnen PCI-Karten eingegangen. Anschließend werden die wesentlichen Schritte im Programmablauf erläutert. Um die Wiederholung der nicht eingängigen technischen Bezeichnungen der Karten zu vermeiden, sind in Klammern alternative Namen angegeben, die die Funktion der jeweiligen Karte beschreiben sollen und im Folgenden verwendet werden.

**PCI-MIO-16XE-10** (rf-Karte):

Diese Karte gibt den Sollwert der Wechselspannungsamplitude für die Ringelektrode als analoges Gleichspannungssignal zwischen 0 und 10 V an den Eingang des Hochspannungsgenerators aus. Der Hochspannungsgenerator kann eine maximale Spannungsamplitude von 3130 V erzeugen. Die Spannung von der rf-Karte skaliert linear die auszugebende Wechselspannung (siehe Gleichung (3.1)). Ferner erzeugen zwei Zähler auf der Karte die Trigger für den gesamten Ablauf der Steuerung (siehe Anhang C).

**PCI-6711** (Detektor-Karte):

Die Detektor-Karte hat zwei Funktionen. Sie gibt ein analoges Signal für das Schalten der Spannungen am Formationsraum und an der Detektorlinse aus. Das Ausgangssignal entspricht entweder 0 oder 5 V. Wenn 5 V ausgegeben werden, dann werden Ionen produziert, können aber nicht zum Detektor gelangen. Wenn 0 V ausgegeben werden, tritt der entgegengesetzte Zustand ein. Es werden keine Ionen produziert, aber die vorher gespeicherten Ionen werden zum Detektor durchgelassen und erzeugen ein Massenspektrum. Die zweite Funktion der Karte ist das Zählen der Ionenpulse. Während die Rampenspannung an den Hochspannungsgenerator gegeben wird, werden gleichzeitig die Ionenpulse vom Vorverstärker des Detektors in kurzen Zeitintervallen von üblicherweise 4 bis 10  $\mu\text{s}$  gezählt.

**NI 5411** (Funktionsgenerator-Karte):

Die Ausgabe des Spannungssignals, das an die beiden Endkappenelektroden gegeben wird, wird durch die Funktionsgenerator-Karte erzeugt. Es können Frequenzbänder während des Sammelns der Ionen ausgegeben werden oder eine Wechselspannung bei konstanter Fre-

quenz zur Massenbereichserweiterung und zur Fragmentierung von Ionen während MS/MS-Studien.

### 3.3.1 Spannungsausgaben

Durch das Steuerungsprogramm werden die Sollwerte der Wechsellspannungsamplitude an der Ringelektrode ausgegeben. Dazu wird eine Spannung zwischen 0 und 10 V von der rf-Karte bereitgestellt. Diese Gleichspannung wird vom Wechsellspannungsgenerator als Sollwert für die auszugebende Amplitude verwendet. Das Modell QMH 410-2 kann eine maximale Spannungsamplitude von 3130 V erzeugen. Der von der Karte ausgegebene Wert skaliert die auszugebende Amplitude folgendermaßen:

$$\text{Amplitude Ringelektrode} = \frac{\text{Spannung von rf-Karte}}{10 \text{ V}} \cdot 3130 \text{ V}. \quad (3.1)$$

Im Programm können vier Spannungen angegeben werden, die in Abbildung 3.13 verdeutlicht sind:

- $V_0$ , die Spannung während des Leerens der Ionenfalle, üblicherweise 0 V,
- $V_s$ , die Spannung bei der Ionen gesammelt werden,
- $V_r$ , die Spannung während der Reaktionszeit, sie entspricht üblicherweise der Spannung  $V_s$ , kann aber auch auf andere Werte eingestellt werden und
- $V_a$ , die maximale Rampenspannung bei der Aufnahme des Massenspektrums.

Zusätzlich müssen im Programm noch die Zeiten angegeben werden, die festlegen, wie lange die unterschiedlichen Spannungen konstant ausgegeben werden. Diese Zeiten können für die Phase des Leerens der Ionenfalle  $dt_0$  und für das Sammeln der Ionen  $dt_s$  vom Benutzer angegeben werden. Wenn allerdings Frequenzbänder während des Sammelns angewendet werden, ist unter Umständen eine zusätzliche Zeit  $dt_{r0}$  nötig, die sich allerdings nicht direkt auswählen lässt. Sie kommt dadurch zu Stande, dass die Frequenzbänder immer nur für ein Zeitintervall, das einem ganzzahligen Vielfachen einer Basiszeit  $dt_{\text{FNF}}$  entspricht, angewendet werden können. Wenn zum Beispiel zur Abarbeitung der resonanten Anregung aller Ionen zwischen  $m/z$  19 und  $m/z$  40 genau 30 ms benötigt werden, der Benutzer aber eine Sammelzeit von  $dt_s = 100$  ms angegeben hat, dann werden insgesamt vier Zyklen abgearbeitet, was eine Zeit von 120 ms beansprucht. Demnach muss eine Wartezeit von  $dt_{r0} = 20$  ms eingehalten werden, bevor die nächste Operation stattfindet. Während dieser Zeit werden allerdings keine Ionen mehr gesammelt, es wird lediglich der letzte Zyklus des Frequenzbandes komplettiert. Es können allerdings auch noch weitere Zyklen der Anregung angehängt werden. Dies kann eventuell nötig sein, um Signale vollständig zu unterdrücken. Werden keine Frequenzbänder angewendet, dann wird die Zeit  $dt_{r0}$  auf null gesetzt. Die Reaktionszeit  $dt_{r1}$  kann wiederum vom Benutzer angegeben werden.

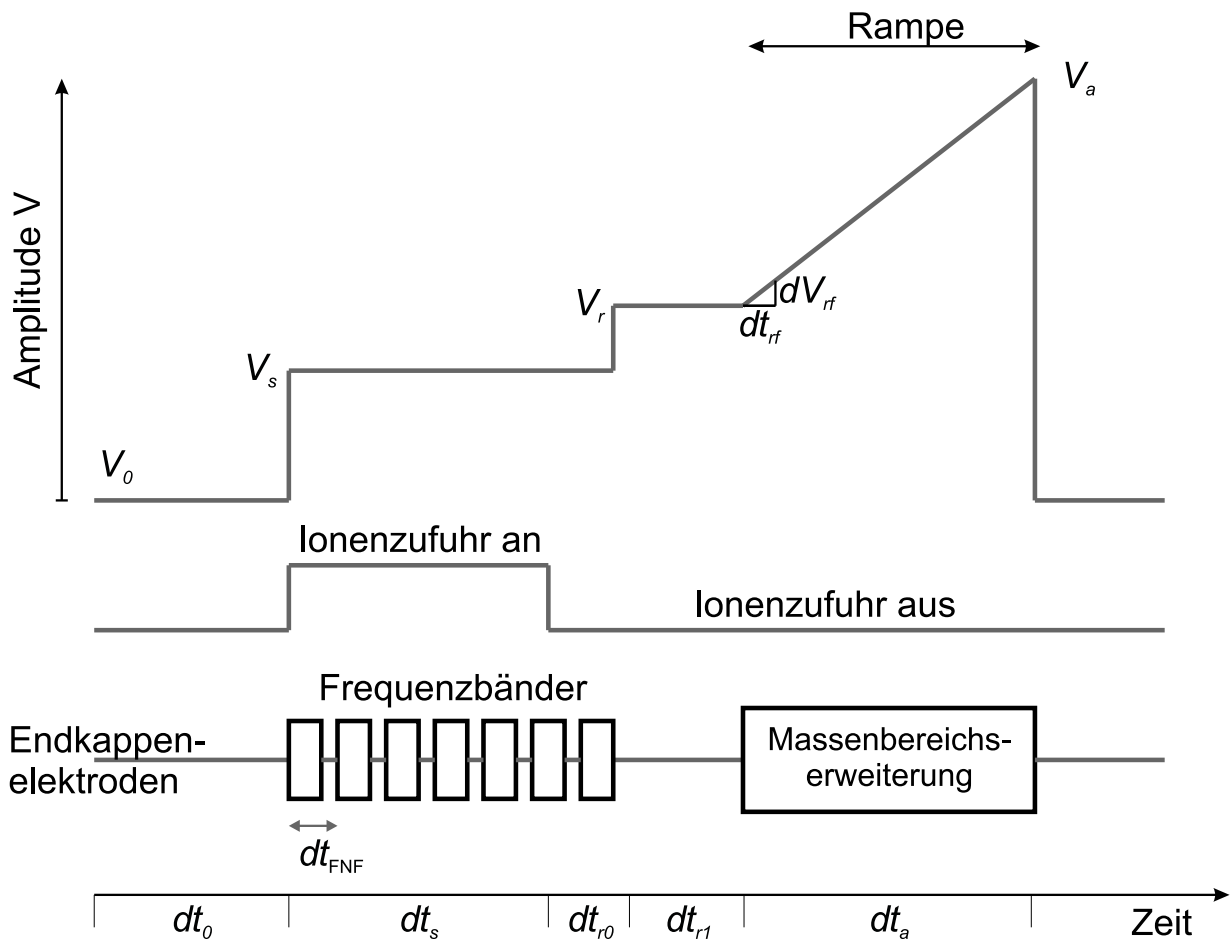


Abbildung 3.13: Darstellung der Spannungszustände bei der Steuerung des AIMS mit dem PC.

Anders sieht es bei der Dauer der Analyse  $dt_a$  aus. Hier muss nämlich der auszugebende Wert der Rampenspannung ständig aktualisiert werden. Genau genommen besteht die Rampe nämlich nicht aus einer kontinuierlichen Kurve, sondern der Ausgabewert wird in regelmäßigen Zeitintervallen  $dt_{rf}$  um den Wert  $dV_{rf}$  erhöht. Dadurch ergibt sich eine Stufenform. Die Werte  $dt_{rf}$  und  $dV_{rf}$  können vom Benutzer angegeben werden. Daraus lässt sich dann die Zeit  $dt_a$  zu:

$$dt_a = \frac{V_a - V_r}{dV_{rf}} dt_{rf} \quad (3.2)$$

errechnen. Aus den Größen  $dV_{rf}$  und  $dt_{rf}$  lässt sich auch direkt die Analyserate bilden. Üblicherweise beträgt  $dV_{rf} = 0.918 \text{ mV}$ , woraus sich mit Gleichung (3.1) eine tatsächliche Änderung der Spannungsamplitude von  $0.287 \text{ V}$  errechnen lässt. Diese kann mit Gleichung (2.22) in einen Wert  $m$  von  $0.0178 \text{ amu}$  umgerechnet werden. Das Zeitintervall  $dt_{rf}$  beträgt meistens  $10 \mu\text{s}$ , wodurch sich eine Rate von  $1780 \text{ amu/s}$  ergibt.



Diese Berechnung gilt allerdings nicht, wenn zusätzlich die Massenbereichserweiterung angewendet wird. Diese kann genauso wie die Frequenzbänder optional bei einer Messung aktiviert werden. Für die Massenbereichserweiterung wird eine Amplitude und eine Frequenz ausgewählt, die kleiner sein muss als die Hälfte der Frequenz des Wechselspannungsgenerators (siehe Abschnitt 2.4), also kleiner als 650 kHz.

Weitere Einstellmöglichkeiten kommen hinzu, wenn MS/MS-Studien durchgeführt werden sollen. Dann werden zwischen den Zeitabschnitten  $dt_{r1}$  und  $dt_a$  noch zwei Phasen eingefügt. Während der ersten hinzugefügten Phase wird an den Endkappenelektroden eine Wechselspannung angelegt, wodurch die Ionen zur Fragmentierung angeregt werden. Die zweite Phase ist eine zusätzliche Wartezeit, bevor die Rampe durchlaufen wird. Die Dauer der resonanten Anregung und die Amplitude müssen für MS/MS-Studien sehr genau abgestimmt sein (siehe Abschnitt 2.5).

### 3.3.2 Verarbeitung der Detektorsignale und Massenkalkulation

Die vom Vorverstärker ausgegebenen Spannungspulse werden von einem Zähler der Detektor-Karte registriert, während die Rampe durchlaufen wird. Die Anzahl der Pulse  $N'_{rf}$  wird innerhalb jedes Intervalls  $dt_{rf}$  bestimmt und lässt sich in eine Ionenrate umrechnen. Dabei muss allerdings zwischen zwei Raten unterschieden werden:

- i die Rate  $R_a$ , mit der die Ionen gezählt werden, und
- ii die Rate  $R_s$ , mit der die Ionen gesammelt werden.

Die Rate  $R_a$  ist die Zählrate am Detektor. Da bei Zählereignissen, vor allem bei hohen Raten, immer Totzeiten auftreten, muss zwischen der wahren Zählrate  $R_a$  und der gemessenen Zählrate  $R'_a$  unterschieden werden. Zunächst liegt nur die gemessene Zählrate  $R'_a$  mit

$$R'_a = \frac{N'_{rf}}{dt_{rf}} \quad (3.3)$$

vor, wobei  $N'_{rf}$  die unkorrigierte Zahl der registrierten Ionen während des Intervalls  $dt_{rf}$  ist. Da  $dt_{rf}$  üblicherweise  $10 \mu\text{s}$  beträgt, ergibt sich beispielsweise bei einer Anzahl von 10 Ionen in dieser Zeit eine Zählrate von  $10^6$  Hz. Dieser Wert liegt schon in einem Bereich, in dem eine Totzeitkorrektur durchgeführt werden muss. Dabei gilt es drei Totzeiten zu berücksichtigen: die Totzeit des Channeltrons, die des Vorverstärkers und die der Detektor-Karte. Die Ableitung zur Korrektur der Zählraten befindet sich in Anhang B. Sie kann angegeben werden mit:

$$R'_a = \frac{1 - \exp\left(-\frac{(\tau_{Ni} - \tau_{Vor} - \tau_{Ch}) R_a}{(\tau_{Vor} - \tau_{Ch}) R_a + \exp(\tau_{Ch} \cdot R_a)}\right)}{\tau_{Ni} - \tau_{Vor} - \tau_{Ch}}. \quad (3.4)$$

Die Totzeiten des Channeltrons  $\tau_{Ch}$ , des Vorverstärkers  $\tau_{Vor}$  und der Counter-Karte  $\tau_{Ni}$  lassen sich mit jeweils 10 ns, 30 ns und 60 ns angeben. Die Korrektur lässt sich aufgrund der impliziten Form der Gleichung nur numerisch durchführen. Sie ist im Datenaufnahmeprogramm implementiert. Um Rechenzeit zu sparen, wird sie allerdings nur für gemessene Zählraten  $> 2 \cdot 10^5$  Hz durchgeführt. Für kleinere Zählraten beträgt die Korrektur weniger als 1% und kann deswegen vernachlässigt werden. Mit der Kenntnis der wahren Zählrate kann dann auf die wahre Anzahl der Ionen  $N_{rf}$  geschlossen werden, die im Intervall  $dt_{rf}$  am Detektor angekommen sind:

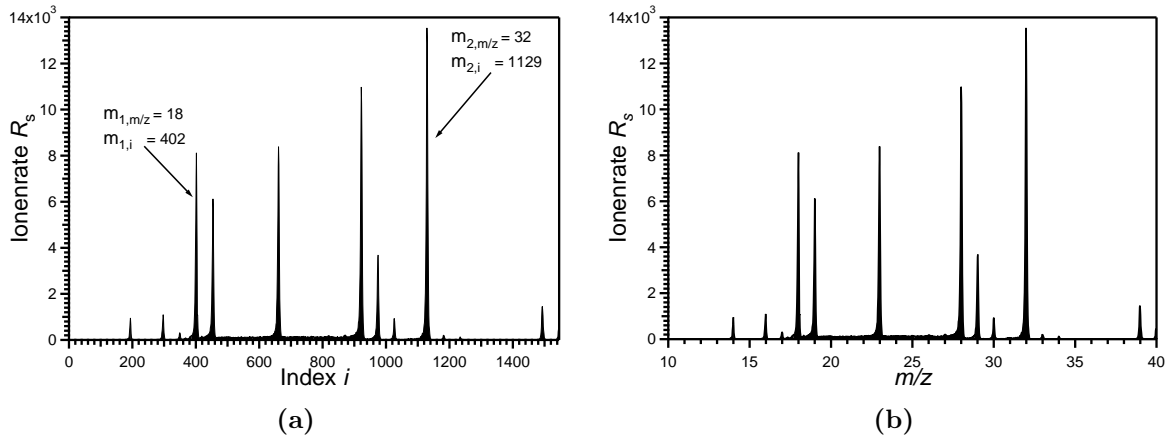
$$N_{rf} = R_a \cdot dt_{rf}. \quad (3.5)$$

Die zweite Rate  $R_s$  ist die Rate, mit der Ionen in der Ionenfalle gespeichert werden. Die Anzahl der akkumulierten Ionen steigt linear mit der Sammelzeit an, sofern Raumladungseffekte nicht zu einer Verschlechterung der Effizienz führen. Eine Quantifizierung der Konzentrationen von Aerosol-Bestandteilen muss aber unabhängig von der Sammelzeit sein. Eine Verlängerung der Sammelzeit hat nämlich lediglich den Zweck, die Zählstatistik zu verbessern, so dass sich auch sehr geringe Konzentrationen noch quantitativ nachweisen lassen. Die Rate  $R_s$  setzt sich aus dem Quotienten der in jedem Intervall gezählten Ionen (nach der Durchführung der Totzeitkorrektur) und der Sammelzeit zusammen:

$$R_s = \frac{2 \cdot N_{rf}}{dt_s}. \quad (3.6)$$

Der Faktor zwei kommt dadurch zu Stande, dass im Mittel nur die Hälfte der Ionen zum Detektor gelangt und die andere Hälfte nicht registriert wird, weil sie die Ionenfalle durch die vordere Endkappenelektrode verlässt. Mit Hilfe einer Wechselspannung an den beiden Endkappenelektroden, die die gleiche Frequenz wie die Spannung an der Ringelektrode besitzt, aber zu dieser phasenverschoben ist, lässt sich dem Ionenfallenpotenzial eine Dipolkomponente hinzufügen, so dass die Ionen nicht um das geometrische Zentrum oszillieren, sondern um einen Punkt, der axial in Richtung einer der beiden Endkappenelektroden verschoben ist ([Splendore et al., 1999]). Auf diese Art lassen sich nahezu alle gesammelten Ionen analysieren. Da die Phasen der dazu verwendeten Wechselspannungen exakt aufeinander abgestimmt sein müssen und dies mit der derzeit verwendeten Elektronik des AIMS nicht möglich ist, konnte diese Operation bislang noch nicht realisiert werden.

Die Rate  $R_s$  wird im Programm grafisch angezeigt. Dabei lassen sich aber die Datenpunkte zunächst noch keinem  $m/z$ -Wert zuordnen, sondern nur einem Index, der der Reihenfolge der aufgenommenen Werte entspricht. Neben der Steuerung und der Datenaufnahme bietet das LabVIEW-Programm deshalb die Möglichkeit, die  $x$ -Achse der grafischen Anzeige in  $m/z$ -Werte umzurechnen. Da während der Aufnahme des Massenspektrums die Wechselspannung an der Ringelektrode linear mit der Zeit erhöht wird, erhöhen sich auch die  $m/z$ -Werte linear mit der Zeit. Deshalb kann die Massenkaliibration aus der Kenntnis der Lage von zwei  $m/z$ -Werten und deren zugehörigen Indizes durchgeführt werden. Abbildung 3.14 (a) zeigt die aufgenommenen Ionenraten für ein typisches Restgas-Massenspektrum,



**Abbildung 3.14:** Beispiel einer Massenkali- bration für ein typisches Restgas-Massenspektrum. In (a) sind die Ionenraten gegen ihren Index aufgetragen. Aus der Kenntnis der Lage zweier Massenlinien können die Indizes in eine Massenskala ( $m/z$ ) umgerechnet werden (b).

dargestellt gegen den Index der Datenpunkte. Gekennzeichnet sind zwei Signale bei  $m/z$  18 ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) und  $m/z$  32 ( $\text{O}_2^+$ ) mit den zugehörigen Indizes. Ein ähnliches Massenspek- trum ist zum Beispiel auch in Abschnitt 5.1 gezeigt, deshalb wird hier nicht näher auf die einzelnen Peaks eingegangen. Mit den Bezeichnungen aus der Abbildung lässt sich jeder Index in einen (nicht notwendigerweise ganzzahligen)  $m/z$ -Wert durch folgende Gleichung umrechnen:

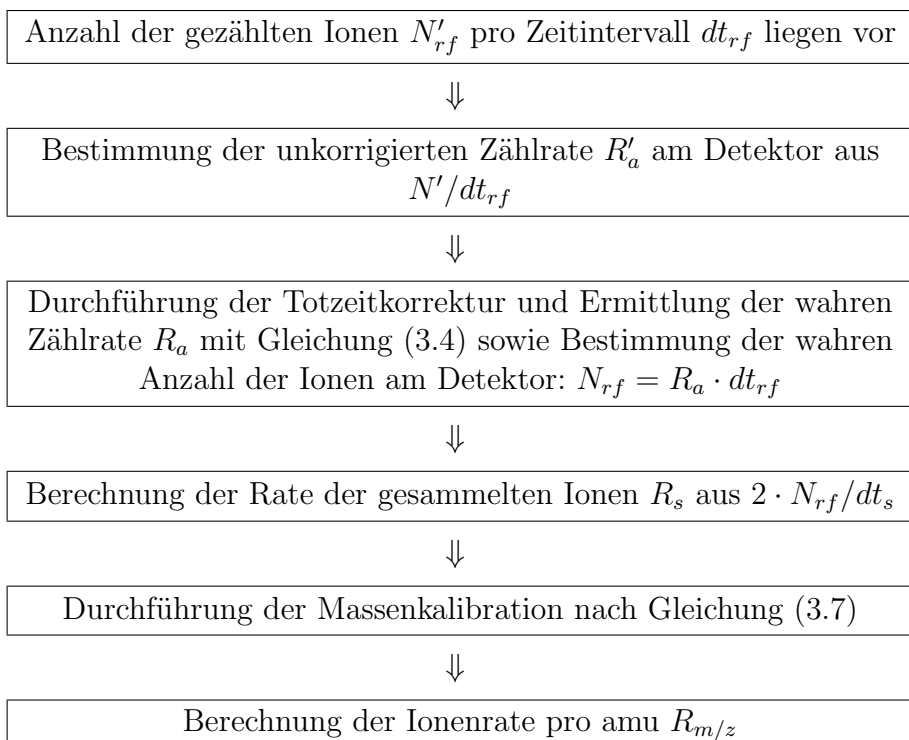
$$m/z_i = \left( \frac{m_{2,m/z} - m_{1,m/z}}{m_{2,i} - m_{1,i}} \right) \cdot (i + m_{1,i}) - m_{1,m/z}. \quad (3.7)$$

Theoretisch könnte die Massenkali- bration auch über Gleichung (2.22) durchgeführt wer- den. Da zu jedem Zeitpunkt bekannt ist, welche Spannung an die Ringelektrode angelegt wird, ist auch der  $m/z$ -Wert bekannt, der bei dieser Spannung instabil und analysiert wird. Allerdings ist nur der Sollwert der Spannung bekannt und nicht die tatsächlich anliegen- de Spannung. Diese beiden Größen können geringfügig voneinander abweichen, wenn der Wechselspannungsgenerator nicht optimal auf die Kapazität der Ionenfalle abgestimmt ist. Außerdem müsste auch noch die Flugzeit der Ionen zum Detektor miteinbezogen werden. Aus diesen Gründen wird die oben genannte Massenkali- bration durchgeführt. Vor allem für große  $m/z$  treten teilweise Abweichungen von den tatsächlichen Werten auf. Verschie- bungen werden insbesondere dann beobachtet, wenn zwei relativ kleine und nah beieinan- derliegende  $m/z$ -Werte zur Kalibration herangezogen werden und hohe Werte extrapoliert werden. Andere Gründe für Abweichungen könnten auch Raumladungseffekte sein. Wenn die Massenkali- bration anhand von Signalen der Restgasionen, die sich in großer Anzahl in der Ionenfalle befinden, durchgeführt wird, dann können die wirkenden Raumladungsef- fekte die eigentliche Auswurfzeit der Ionen beeinflussen. Bei höheren Massen würden diese Raumladungseffekte dann weniger stark wirken, da die Restgasionen nicht mehr in der

Ionenfalle vorhanden sind. Solche Abweichungen könnten zum Beispiel durch Anwendung von Polynomen höherer Ordnung für die Kalibration an Stelle einer Geradengleichung verringert werden. Eine solche Kalibration setzt allerdings die Kenntnis von mehr als zwei bekannten Signalen voraus und ist im Steuerungsprogramm bislang nicht implementiert. Auch die in Abschnitt 2.6 genannten Massenverschiebungen könnten ein Grund für Fehler der Massenskala sein. Solche Effekte wurden allerdings im Rahmen der Arbeit nicht untersucht. Um eine exakte Massenzuordnung für eine bestimmte Substanz zu gewährleisten, müssen deshalb zunächst Massenspektren mit Referenzmaterialien aufgenommen werden.

Nach der Massenkalkulation lässt sich noch die Rate  $R_{m/z}$  bestimmen, die die Zählrate innerhalb eines Intervalls von einem amu Breite angibt. Dazu werden alle Zählraten  $R_s$  innerhalb eines Intervalls  $[m/z - 0.5, m/z + 0.5[$  addiert. Dies ist dann die Zählrate, die zur Quantifizierung in Abschnitt 6.2 verwendet wird. Die hier dargestellte Art der Datenverarbeitung weicht erheblich von der Methodik beim kommerziellen Quadrupol-AMS ab. Bei Verwendung eines Quadrupol-Massenfilters sind die beiden Raten  $R_s$  und  $R_a$  identisch, da es keine Zwischenspeicherung der Ionen gibt.

Zusammenfassend beinhaltet die Datenverarbeitung von der Datenaufnahme bis zur Ermittlung der Ionenrate pro amu folgende Schritte:



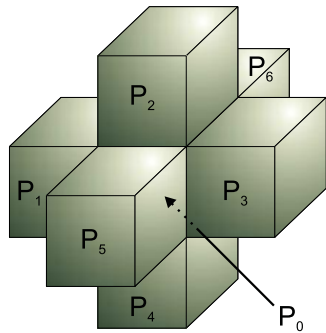
## 4 Simulationsstudien mit Simion 7.0

Die Software Simion 7.0 dient zur Simulation von Trajektorien elektrisch geladener Teilchen in elektrischen und/oder magnetischen Feldern ([Dahl, 2000a], [Dahl, 2000b]). Durch Benutzer-Programme können zeitlich veränderliche Felder und auch Stoßprozesse mit einem Neutralgas simuliert werden. Aus diesem Grund eignet sich die Software sehr zur Simulation einer Ionenfalle. Es kann nicht nur der Transfer der Ionen von der Quelle in die Ionenfalle simuliert werden (zum Beispiel zur Optimierung der fokussierenden Wirkung einer Einzellinse), sondern auch das "Einfangen" innerhalb der Ionenfalle, indem das Wechselfeld an der Ringelektrode und die Reduktion der kinetischen Energie der Ionen durch Stoßprozesse mit einem Neutralgas berücksichtigt werden.

In der Software lässt sich zunächst die Geometrie durch Hinzufügen von Elektroden festlegen. Dadurch werden in einem Gitter an definierten Stellen Elektrodenpunkte mit einem bestimmten Potenzial definiert. An Stellen, wo kein fest vorgegebenes Potenzial festgelegt ist, sogenannten Nicht-Elektrodenpunkten (engl. *non-electrode points*), ist zunächst das Potenzial überall gleich null. Das Programm berechnet dann die Potenziale an diesen Punkten durch das numerische Lösen der Laplace-Gleichung unter den eingegebenen Randbedingungen:

$$\Delta\Phi = 0. \tag{4.1}$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn keine Raumladungseffekte auftreten. Solche Effekte entstehen bei hohen Ionenströmen. Dann müsste an Stelle der Laplace-Gleichung die Poisson-Gleichung gelöst werden. Raumladungseffekte wurden für die hier gezeigten Berechnungen jedoch nicht berücksichtigt. Numerisch wird die Laplace-Gleichung durch finite Differenzen gelöst. Dabei wird für jeden Punkt ein neues Potenzial aus den benachbarten Werten ermittelt. Handelt es sich um ein zweidimensionales (2d) Gitter, dann wird der Wert des zu betrachtenden Punktes als Mittelwert aus den vier nächsten Nachbarwerten gebildet und bei einem dreidimensionalen (3d) Gitter aus den sechs nächsten Nachbarwerten. Zur Veranschaulichung dient das folgende Schema:



$$2d: P_{0,\text{neu}} = (P_1 + P_2 + P_3 + P_4)/4$$

$$3d: P_{0,\text{neu}} = (P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6)/6$$

Nachdem diese Operation für jeden Gitterpunkt durchgeführt wurde (außer für Elektrodenpunkte deren Werte fest sind), ist eine Iteration beendet. Mit jeder weiteren Iteration werden Änderungen aus den vorangegangenen Iterationen weiter durch das Gitter transportiert. Das heißt, es sind viele Schritte notwendig, bis alle Nicht-Elektrodenpunkte von null verschieden sind. Dann werden die Änderungen bei aufeinanderfolgenden Iterationen immer kleiner, bis irgendwann ein Abbruchkriterium erreicht wird. Trajektorien von Ionen werden durch eine Standard Runge-Kutta-Methode vierter Ordnung berechnet. Der Algorithmus beinhaltet eine Methode zur Variation des Zeitschrittes bei der Integration, so dass ein großer Zeitschritt in Bereichen gewählt wird, wenn geringe Feldstärken durchlaufen werden und kleine Zeitschritte bei hohen Gradienten. Auf diese Art wird Rechenzeit eingespart.

Geometrien können in Simion auf zwei verschiedene Arten eingegeben werden. Entweder direkt in der Programmumgebung durch Zeichnen der Elektroden oder über eine Datei mit der Endung ".gem", die in Simion importiert werden kann. Die Syntax zur Eingabe verschiedener geometrischer Elemente findet man im Handbuch ([Dahl, 2000a]). Die Geometrien, die hier gezeigt werden, wurden per Datei in Simion importiert und finden sich im Anhang A wieder.

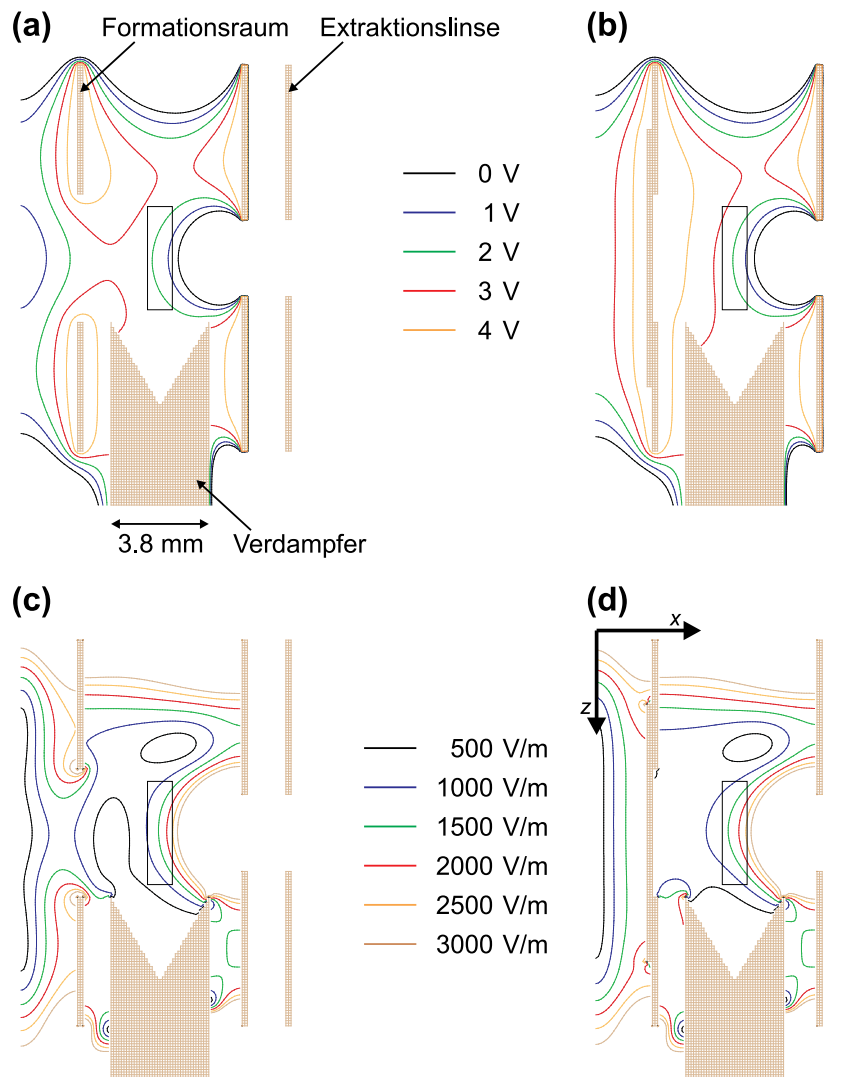
## 4.1 Simulation der Ionenquelle

Wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt ist, wurde die Ionenquelle durch Verschließen einer Öffnung an ihrer Oberseite modifiziert. Die Auswirkungen dieser Veränderung sollen hier theoretisch untersucht werden, da die Simulation der Ionenquelle für die nachfolgenden Studien ohnehin erforderlich ist. Bei der Eingabe der Geometrie in Simion lassen sich Symmetrieeigenschaften ausnutzen, so dass die Rechenzeit erheblich verkürzt werden kann. Die meisten Elektroden (Elektroden der Einzellinse und der Ionenfalle) sind zwar rotations-symmetrisch, so dass sich dafür eine zweidimensionale Rechnung durchführen ließe, die Ionenquelle besitzt aber keine Rotationssymmetrie, so dass dreidimensional gerechnet werden muss. Zur Verkürzung der Rechenzeit lässt sich nur eine Spiegelsymmetrie zur  $xz$ -Ebene bei  $y$  gleich null (im von Simion verwendeten Koordinatensystem) ausnutzen. Da

die erforderliche Auflösung 0.1 mm beträgt, um die Geometrie der dünnen Metallbleche der Ionenquelle korrekt wiederzugeben, steigt die Anzahl der benötigten Gitterpunkte sehr schnell an. Um die erforderlichen 1.3 cm x 4 cm x 6.6 cm ( $x, y, z$ ) der Ionenquelle mit- samt Montageplatte zu simulieren, benötigt man über 17 Millionen Gitterpunkte, wobei die Spiegelsymmetrie zur  $xz$ -Ebene mitberücksichtigt ist, so dass die Ausdehnung in  $y$ -Richtung eigentlich nur 2 cm beträgt. Die Datei mit den genauen Angaben der Geometrie befindet sich in Anhang A<sup>7</sup>. Ein Querschnitt der beiden Geometrien durch die  $xz$ -Ebene bei  $y$  gleich null ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die beiden Abbildungen auf der linken Seite (Teil (a) und (c)) zeigen die offene Geometrie, die beiden Abbildungen rechts (Teil (b) und (d)) die geschlossene. Die Spannungen betragen 5 V am Formationsraum, -300 V an der Extraktionslinse und 3 V am Verdampfer. Nicht zu sehen sind in diesem Ausschnitt die Filamente (-65 V) und die Montageplatte (-30 V). In den beiden oberen Abbildungen sind die Iso-Linien der Potenziale zu sehen und in den beiden unteren die Linien für verschiedene Feldstärken. Die schwarzen Rechtecke stellen jeweils die Öffnung im Formationsraum dar, durch die die Elektronen eintreten. In diesen Bereichen werden die Ionen vermutlich hauptsächlich gebildet. In den Abbildungen ist zu erkennen, dass der Durchgriff der Extraktionslinse in den Formationsraum so stark ist, dass sich die Ionen im Bereich der Iso-Linie von 2 V bilden. Das bedeutet, dass die Ionen beim Hineinfliegen in die Ionenfalle, deren Gleichspannungspotenzial auf 0 V liegt, eine kinetische Energie von nur etwa 2 eV besitzen und nicht 5 eV, wie man aufgrund des Potentials von 5 V am Formationsraum erwarten könnte. Bei Betrachtung der oberen Abbildungen fällt auf, dass die 3 V- und die 4 V-Linie in (b) im Inneren des Formationsraums näher am Zentrum liegen als in (a). Der Vergleich von (c) und (d) zeigt, dass dadurch für den geschlossenen Fall an jedem Punkt im Rechteck eine etwas größere Feldstärke resultiert und die Ionen eventuell effektiver in Richtung Massenspektrometer gezogen werden können. Ein weiterer Vorteil der verschlossenen Öffnung könnte durch die Erhöhung des Drucks im Inneren der Ionenquelle zu Stande kommen. In jedem Fall ist aber durch die Änderung der Geometrie ein positiver Effekt zu erwarten, der mit den hier gezeigten Berechnungen durch das veränderte elektrische Feld erklärt werden kann.

---

<sup>7</sup>Ob die Geometrie der Ionenquelle an ihrer Oberseite offen oder geschlossen ist, liegt daran, ob die Zeile, die dem Kommentar ”; Zugpunktete Platte:” folgt, auskommentiert ist oder aktiv ist.



**Abbildung 4.1:** Querschnitt der Geometrie der Ionenquelle in Simion 7.0. In (a) und (b) sind Iso-Linien des elektrischen Potentials dargestellt. In (c) und (d) Linien konstanter Feldstärke. Die beiden Teile der Abbildung auf der linken Seite zeigen die offene Geometrie, auf der rechten Seite ist die Öffnung jeweils verschlossen.

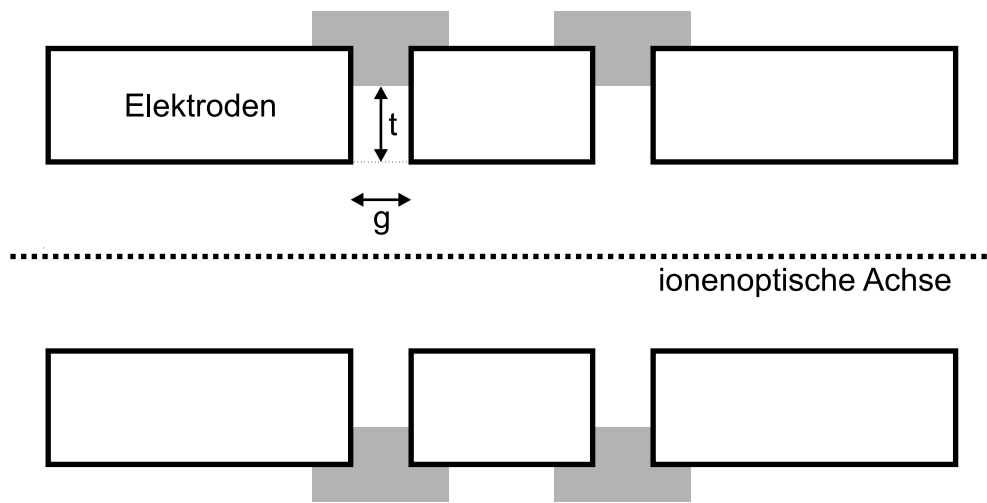
## 4.2 Simulation des Ionentransfers

Neben der Simulation der Ionenquelle wurde auch das gesamte System mit Ionenquelle, Einzellinse und Ionenfalle untersucht. Diese Simulation wurde zur Ermittlung eines geeigneten Spannungssatzes durchgeführt, der eine möglichst hohe Transmission der Ionen von dem Ort ihrer Entstehung in die Ionenfalle gewährleisten soll. Dazu wurde die bereits beschriebene Geometrie der Ionenquelle verwendet. Die Ionenquelle muss dreidimensional simuliert



werden (siehe Abschnitt 4.1), wofür wegen der notwendigen hohen Auflösung bereits nahezu 20 Millionen Gitterpunkte benötigt werden. Da die maximal mögliche Anzahl bei 50 Millionen Gitterpunkten liegt und die restliche Geometrie eine weit größere Ausdehnung hat als die Ionenquelle, lässt sie sich nicht dreidimensional hinzufügen. In Simion lassen sich allerdings mehrere getrennt erstellte Geometrien kombinieren. Zudem ist es möglich, verschiedene Arten von Geometrien zusammenzufügen, zum Beispiel eine dreidimensionale Geometrie und eine zweidimensionale zylindersymmetrische Geometrie. Diese Eigenschaft wurde ausgenutzt, um die dreidimensionale Ionenquelle mit den elektrostatischen Linsen und der Ionenfalle zu kombinieren. Dadurch lässt sich auch die hohe Auflösung von 0.1 mm pro Gitterpunkt beibehalten. Das Problem besteht aber darin, die beiden Teile der Geometrie geeignet miteinander zu verbinden. Beide Geometrien sind nämlich durch eine sie umgebende Box begrenzt. Wenn Ionen von einer Box in die nächste fliegen und den Zwischenraum erreichen, wird dort ein feldfreier Raum angenommen, das heißt, die Ionen driften durch diesen Raum und erfahren keinerlei Richtungs- beziehungsweise Geschwindigkeitsänderung. Ein feldfreier Raum existiert streng genommen nicht bei der vorhandenen Geometrie. Er existiert jedoch näherungsweise im Inneren der langgestreckten Elektroden der Einzellinse. Aus diesem Grund wurde für die Erstellung der kombinierten Geometrien zunächst die dreidimensionale Geometrie der Ionenquelle erstellt und diese um die Hälfte der Länge der ersten Elektrode der Einzellinse (Elektrode1) ergänzt. Die zweite Geometrie enthält die Ionenfalle und die Einzellinse. Die erste Elektrode der Einzellinse ist aber nur um den fehlenden Teil der ersten Geometrie enthalten. Die beiden Teile werden später in Simion so gegeneinander verschoben, dass sie aneinander liegen. Da beide Geometrien die gleiche Auflösung besitzen, lassen sie sich perfekt aneinanderfügen. Wenn beide Teile der ersten Elektrode der Einzellinse auf das gleiche Potenzial gelegt werden, dann entsteht im Bereich der Nahtstelle nur eine geringe Diskontinuität. In Abbildung 4.3 ist die dreidimensionale Darstellung der gesamten Geometrie gezeigt. Der Ursprung des eingezeichneten Koordinatensystems entspricht dem in Simion verwendeten. Die Geometrie ist im Bereich der Ionenquelle symmetrisch zur  $xz$ -Ebene bei  $y$  gleich null, die restlichen Elektroden sind rotationssymmetrisch. In Abbildung 4.4 ist der Querschnitt der Geometrie bei  $y$  gleich null gezeigt. Die beiden Rechtecke markieren die einzelnen Anteile, von denen der linke dreidimensional und der rechte zweidimensional mit Zylindersymmetrie erstellt wurde.

In der Simulation sind die Gewindestangen und Keramikkomponenten nicht mitberücksichtigt. Bei der Planung der Geometrie wurde darauf geachtet, dass das elektrische Feld entlang der ionenoptischen Achse weitgehend unbeeinflusst von äußeren Feldern ist. Die Zwischenräume der verschiedenen Elektroden sind deshalb möglichst klein. Untersuchungen zum Einfluss von Isolatoren auf das elektrische Feld in zylindrischen Elektroden mit Simion zeigen, dass der Einfluss vernachlässigbar ist, wenn das Verhältnis  $t/g$  größer als 3.5 ist (siehe zur Veranschaulichung Abbildung 4.2) ([Anderson et al., 2001]). Die Geometrie der Elektroden im AIMS ist zwar etwas anders als bei dieser Studie, doch ist das Verhältnis  $t/g$  im AIMS erheblich größer als der Wert von 3.5, weshalb der Einfluss der Isolatoren vernachlässigt werden kann.



**Abbildung 4.2:** Darstellung der drei zylindrischen Elektroden einer Einzellenlinse im Querschnitt. Der Abstand zwischen den Elektroden ist  $g$  und der Abstand des Isolators zur Innenkante der Elektroden beträgt  $t$ .

Die Simulation dient dazu, den idealen Spannungssatz zu finden, um aus einem möglichst großen Volumen im Formationsraum die Ionen durch die Öffnung in der vorderen Endkappenelektrode zu leiten. Das Potenzial an den Endkappenelektroden beträgt bei diesen Rechnungen 0 V. Während des Sammelns liegt an der Ringelektrode eine Wechselspannung an, doch diese hat zunächst keinen Einfluss darauf, ob die Ionen auf die Öffnung in der vorderen Endkappenelektrode zufliegen. Sie könnte die Ionen höchstens, je nach Phase, daran hindern, durch die Öffnung hindurchzukommen. Um allerdings einen definierten Zustand zu haben, wird die Ringelektrode ebenfalls auf 0 V gelegt, genauso wie die Spannung an der Aufhängung. Die Spannung an der Detektorlinse beträgt 200 V, wie während der Sammelphase. Insgesamt können acht Elektroden Spannungen variiert werden (zur Bezeichnung siehe Abbildung 3.4):

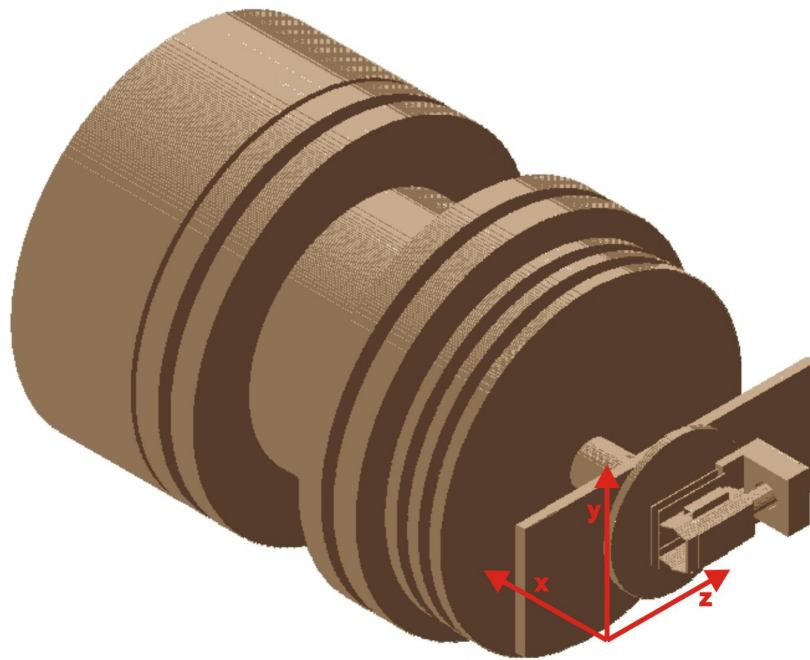
- die drei Elektroden der Einzellenlinse (Elektrode1, Elektrode2, Elektrode3),
- der Formationsraum,
- die Filamente,
- die Extraktionslinse,
- die Montageplatte und
- der Verdampfer.

Es gibt dabei aber einige Voraussetzungen, wodurch die möglichen Variationen etwas eingeschränkt werden:

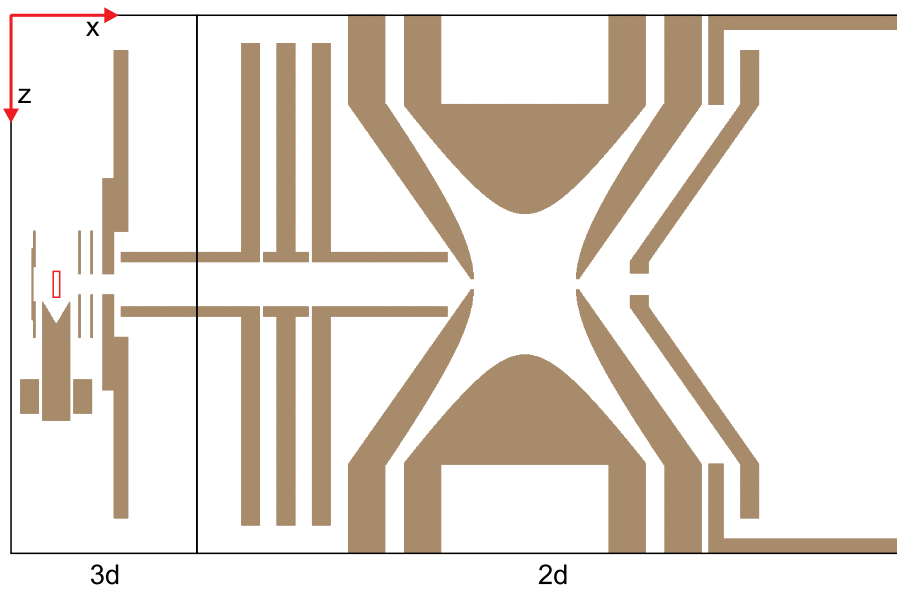
- Die Spannung des Formationsraums wird auf 5 V festgelegt. Die kinetische Energie der Ionen soll nämlich möglichst niedrig sein, so dass sie mit maximaler Effizienz eingefangen werden können. Andererseits soll aber eine gewisse Beschleunigung durch die Spannungsdifferenz des Formationsraumes und des Gleichspannungsanteils der Ionenfalle hervorgerufen werden, damit die Ionen effektiv in die Falle gelangen. Da der Verdampfer sich mit der bisherigen Regelung nur auf positive Werte stellen lässt und einige Volt niedriger sein muss als die Spannung am Formationsraum, ist dies ungefähr die minimal mögliche Spannung. Anhand von Abbildung 4.1 ist zu erkennen, dass das effektive Potenzial für den Startpunkt der Ionen bei etwa 2 V liegt.
- Da die kinetische Energie der Elektronen üblicherweise 70 eV betragen soll, muss die Filamentspannung -65 V betragen.
- Der Verdampfer befindet sich im elektrischen Feld der Ionenquelle. Da er das elektrische Feld möglichst wenig stören soll, muss seine Spannung unterhalb der 5 V des Formationsraumes liegen. Aufgrund der Regelungselektronik muss die Spannung aber positiv sein.
- Die Extraktionslinse soll die positiven Ionen möglichst verlustarm aus dem Formationsraum herausziehen, so dass ihre Spannung im negativen Bereich liegen muss.
- Die Spannung der mittleren Elektrode der Einzellinse muss positiver sein als die Spannungen der äußeren beiden Elektroden. Dadurch gelingt es, positiv geladene Ionen zu fokussieren ([Wollnik, 1999]).

Zudem sind die Spannungen durch die verwendeten Elektronikkomponenten auf einen Bereich von etwa 400 V limitiert, so dass zum Beispiel ein Bereich von -300 bis 100 V oder -200 bis 200 V gegenüber dem Erdpotenzial eingestellt werden kann.

Nach dem Einbinden der Geometrie in Simion lassen sich in der Software zusätzlich Ionen definieren. Mit Hilfe der Flugbahnen der Ionen werden dann die Einstellungen der elektrischen Felder getestet. Da die Ionen nicht nur an einem Punkt im Formationsraum entstehen, muss ein bestimmtes Volumen festgelegt werden, aus dem die Ionen von verschiedenen Positionen starten. Durch Raumladungseffekte verteilen sich die Elektronen zwar im kompletten Formationsraum, doch wird die höchste Ionisierungseffizienz wahrscheinlich im Bereich der Öffnungen des Formationsraums, durch die die Elektronen eintreten, erreicht. Aus diesem Grund wird das Volumen, das durch die Schlitze im Formationsraum definiert ist, als Startbereich für die simulierten Ionen gewählt. Die beiden Öffnungen von 4 mm Länge mal 1 mm Breite sind in Abbildung 4.4 durch das rote Rechteck repräsentiert. Ein Volumen wird festgelegt, wenn dieser Querschnitt sich in  $y$ -Richtung (senkrecht zur Ebene der Abbildung) über 4 mm hin erstreckt und so die gesamte Breite des Verdampfers (dieser hat einen Durchmesser von 3.8 mm) abdeckt. In diesem Volumen werden an verschiedenen Punkten die Ionen gestartet. Werden die Startpunkte in  $x$ -Richtung um 0.25 mm und in  $y$ - und in  $z$ -Richtung jeweils um 0.5 mm variiert, dann werden insgesamt 405 Ionen erzeugt. Die folgende Tabelle fasst die Initialisierung der Koordinaten zusammen:



**Abbildung 4.3:** Dreidimensionale Darstellung der Geometrie in Simion. Das nachträglich eingezeichnete Koordinatensystem entspricht dem in Simion verwendeten.



**Abbildung 4.4:** Querschnitt der Geometrie in der  $xz$ -Ebene bei  $y = 0$ . Die Geometrie setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Das Rechteck links markiert die dreidimensionale Ionenquelle mit einem Teil der ersten Elektrode der Einzellinse. Das Rechteck rechts umrandet den Rest der Einzellinse, die Ionenfalle, einen Teil der Aufhängung und die Elektrode vor dem Channeltron. Diese Geometrie ist zweidimensional und besitzt Zylindersymmetrie. Das rote Rechteck stellt den Bereich in der  $xz$ -Ebene dar, durch den die Elektronen in den Formationsraum eintreten.

Koordinate	Startpunkt in mm	Endpunkt in mm	Inkrement in mm
$x$	4.9	5.9	0.25
$y$	-2.0	2.0	0.50
$z$	31.0	35.0	0.50

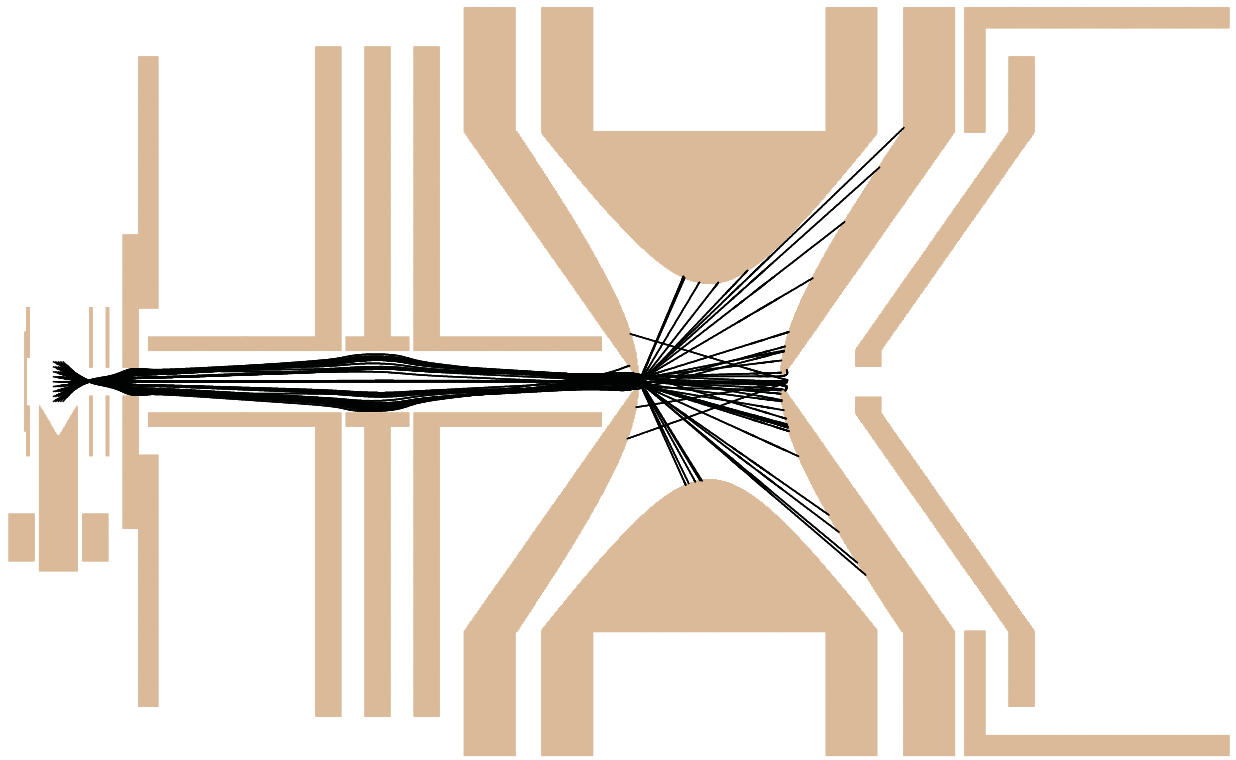
**Tabelle 4.1:** Werte zur Initialisierung der Ionenparameter in Simion.

Da die Masse der Ionen keine Auswirkung auf die Flugbahnen in statischen elektrischen Feldern hat, ist sie hier nicht von Bedeutung. Um die geeigneten Spannungen zu finden, werden alle Ionen zunächst mit einer Anfangsenergie von 0 eV gestartet. Dies ist streng genommen nicht richtig, denn die Ionen besitzen zumindest eine thermische Energieverteilung. Diese wird aber erst im nächsten Schritt berücksichtigt. In Abbildung 4.5 sind die Trajektorien aller Ionen gezeigt, die bei  $y = 0$  gestartet wurden. Die dazu verwendeten Spannungen, die als ideal angesehen werden, sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Elektrode	Spannung in V
Formationsraum	<b>5</b>
Filament	<b>-65</b>
Verdampfer	3.35
Extraktionslinse	<b>-300</b>
Montageplatte	-30
Elektrode1	-85
Elektrode2	-37
Elektrode3	-130

**Tabelle 4.2:** Mit Simion ermittelte Spannungen zum optimalen Transfer der Ionen von der Ionenquelle in die Ionenfalle. Die Spannungen des Formationsraums, der Filamente und der Extraktionslinse wurden mit einem festen Wert angenommen. Die anderen Spannungen wurden unter den oben angegebenen Voraussetzungen variiert, so dass der Anteil der in die Falle einfliegenden Ionen maximal wird.

Zu erkennen ist, dass die Detektorlinse die Ionen am Durchqueren der Ionenfalle hindert und die Ionen sogar teilweise wieder in die Falle zurückgelenkt werden. Außerdem ist festzustellen, dass das leicht asymmetrische Feld in der Ionenquelle durch die Anwesenheit des Verdampfers mit den gewählten Spannungen in Tabelle 4.2 kaum einen negativen Einfluss auf die Fokussierung der Ionen hat, denn die Trajektorien sind nahezu symmetrisch zur ionenoptischen Achse. Das Problem bei der Fokussierung ist, dass die Einzellinse die Ionen zu unterschiedlichen Punkten entlang der Achse fokussiert. Der Punkt hängt vom Startpunkt der Ionen in der Ionenquelle ab. Ein Ion, das weit entfernt vom Zentrum startet, fliegt sehr nahe an der Oberfläche der mittleren Elektrode der Einzellinse vorbei und erfährt deswegen stark fokussierende Kräfte. Es besitzt demnach einen Fokus bei geringeren Abständen. Ein Ion, das in einer geringeren Entfernung vom Zentrum der Ionenquelle startet, fliegt nahe



**Abbildung 4.5:** Flugbahnen der Ionen von der Quelle in die Ionenfalle. Die Spannungen an der Ringelektrode und an den Endkappenelektroden betragen 0 V. Die übrigen Spannungen sind gemäß Tabelle 4.2 eingestellt. Die kinetische Anfangsenergie der Ionen beträgt 0 eV.

der ionenoptischen Achse entlang und erfährt nur schwach fokussierende Kräfte, deshalb ist der Fokus weiter entfernt. Der Anteil der Ionen, die in die Ionenfalle hineingelangen, beträgt bei der durchgeführten Rechnung 79.3%. Wie auch bei den nachfolgenden Berechnungen muss allerdings beachtet werden, dass dieser Wert stark von den Positionen der startenden Ionen abhängt. Bei einem kleineren Startvolumen (und in der Nähe des Zentrums gelegen) würden höhere Werte erzielt. Würde ein größeres Startvolumen betrachtet werden, dann würde sich der oben genannte Wert verschlechtern, weil die Ionen zu unterschiedlichen Punkten fokussiert würden. Eine Möglichkeit, die Transmission in Zukunft zu verbessern wäre, an Stelle von einer Öffnung in der vorderen Endkappenelektrode mehrere kleine Bohrungen anzubringen, die über eine größere Fläche verteilt sind. Durch das Anbringen eines Netzes über eine große Fläche könnte der Durchsatz eventuell noch weiter erhöht werden. Allerdings müsste dieses eine hyperbolisch geformte Oberfläche besitzen und möglichst nahtlos in die vordere Endkappenelektrode integriert werden, so dass das elektrische Feld so wenig wie möglich gestört würde. Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit wäre die Anbringung eines Oktopols zur Fokussierung der Ionen. Dieser könnte die drei Elektroden der Einzellinse ersetzen.

Da die Ionen nach ihrer Entstehung immer eine gewisse kinetische Energie besitzen, muss diese auch in der Simulation berücksichtigt werden. Die kinetische Energie der Ionen setzt sich zusammen aus ihrer thermischen Energie und der kinetischen Energie, die durch den Elektronenstoß zu Stande kommt. Die thermische Energie ist durch die Beziehung (2.23) gegeben und beträgt für eine Temperatur von 550°C (dies ist die Verdampferemperatur und deswegen auch ungefähr die Temperatur der abdampfenden Moleküle vor der Ionisation) etwa 0.1 eV. Für die translatorische Energie der Fragmentionen nach Elektronenstoß-Ionisation findet man in der Literatur im allgemeinen Werte, die nicht signifikant von denen der rein thermischen Energie abweichen ([Stanton and Monahan, 1964], [Clampitt and Dunning, 1967]). Aus diesem Grund wird für die kinetische Anfangsenergie ein Wert von 0.1 eV angenommen. Der Einfachheit halber wird ein konstanter Wert gewählt, obwohl die Energien eher einer Boltzmannverteilung folgen. Die Richtung, in der die Ionen bei ihrer Entstehung starten ist zufallsverteilt. Dies kann allerdings nicht direkt bei der Definition der Ionen in Simion berücksichtigt werden, sondern nur über ein Benutzerprogramm realisiert werden. Ein solches Benutzerprogramm ist eine ASCII-Datei, die den gleichen Namen besitzt wie die Datei, in der das Simion-Potenzial definiert ist. Die Programme haben die Endung ".prg" und werden kompiliert, sobald der Flug der Ionen gestartet wird. Das Benutzerprogramm ist in verschiedene Segmente unterteilt, die zu verschiedenen Zeitpunkten während des Ionenflugs aufgerufen werden. Die Programmiersprache ist relativ umständlich zu handhaben und der Programmcode lässt sich intuitiv kaum verstehen. Deshalb wird ein Compiler (The Simple SIMION Language (SL), Scientific Instruments, USA) verwendet, mit dem sich ein Programmcode entwickeln lässt, der dem einer Hochsprache ähnelt und gut lesbar ist. Dieser Code lässt sich von dem Compiler und Toolkit in die Simion-Sprache übersetzen. Auf diese Art können Benutzerprogramme sehr viel schneller entwickelt werden und sind weitaus verständlicher. Im Programm, das für die Initialisierung der Ionen benutzt wurde, werden der Polarwinkel und der Azimuthalwinkel der Ionen durch eine Zufallszahl festgelegt, so dass der Azimuthalwinkel Werte zwischen 0° und 180° und der Polarwinkel Werte zwischen -180° und 180° annehmen kann. Dadurch können die Ionen mit einer kinetischen Energie von 0.1 eV nach ihrer Entstehung in jede beliebige Richtung starten. Der Anteil der Ionen, die in die Ionenfalle hineinfliegen, kann dadurch ermittelt werden, ob sie einen gewissen  $x$ -Wert (64.3 mm), der die Öffnung in der vorderen Endkappenelektrode markiert, überschreiten oder nicht. Da bei der Simulation die Startrichtungen zufällig festgelegt werden, muss die Simulation oft durchgeführt werden, um einen repräsentativen Mittelwert zu erhalten. Mit den oben genannten Limitierungen (Annahme einer konstanten kinetischen Energie und der Definition der Startpositionen) wird der Anteil der in die Falle einfliegenden Ionen zu  $41 \pm 5\%$  abgeschätzt, wobei der Fehler lediglich die Standardabweichung der Simulationen beschreibt. Dieser Wert ist fast um einen Faktor zwei schlechter als der Wert, der mit einer kinetischen Energie von 0 eV ermittelt wurde, entspricht aber eher der Realität, da die Ionen immer eine thermische Energie besitzen. Deshalb hat die hier ermittelte Fokussierungseffizienz einen Wert von

$$E_f = 41 \pm 5\%.$$

### 4.3 Vergleich zwischen simulierten und eingestellten Spannungen

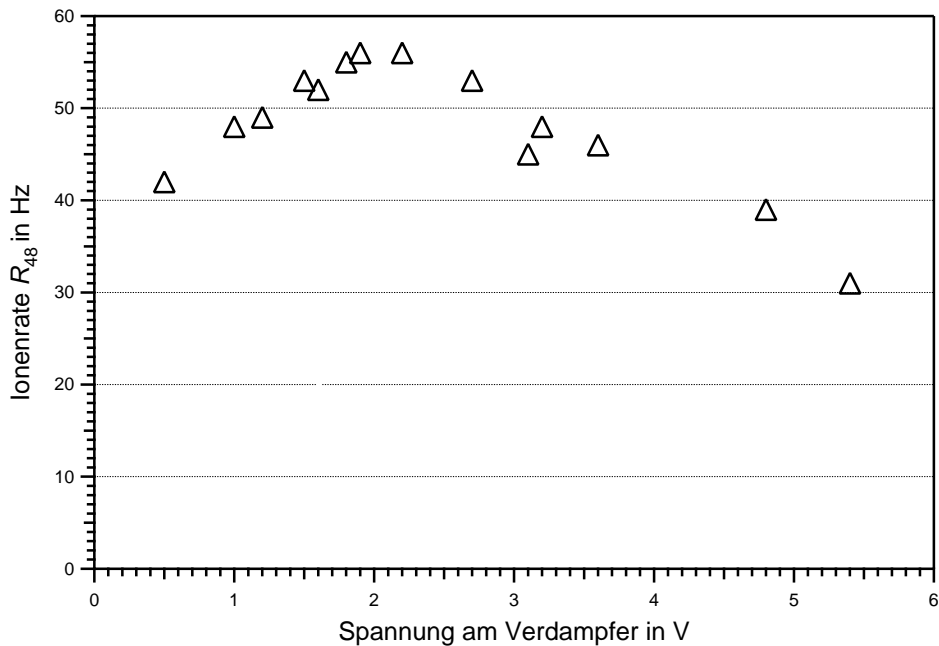
Zum Vergleich der Bedingungen in der Simulation und der Realität, wurden die Spannungen der Hardware zunächst gemäß Tabelle 4.2 eingestellt. Aufgrund der Tatsache, dass sich die Verdampfer-Spannung nur auf eine Nachkommastelle regeln lässt, wurden 3.3 V gewählt. Da die Spannungen für Ionen von Aerosolpartikeln optimiert sein sollen, wurden Partikel einer bekannten Substanz (Ammoniumsulfat) mit einer Größe und relativ konstanter Anzahlkonzentration erzeugt. Der genaue Versuchsaufbau und die verwendeten Geräte sind in Kapitel 6 beschrieben. Bei Verwendung von Ammoniumsulfat beobachtet man im Massenspektrum ein deutliches Signal bei  $m/z$  48 ( $\text{SO}^+$ ). Die Signalstärke kann nun in Abhängigkeit der eingestellten Spannungen betrachtet werden. Dies geschieht allerdings nur qualitativ, das heißt, die zunächst eingestellten Spannungen wurden variiert, um die Auswirkung auf die Signalstärke zu ermitteln. Es ist zu erwarten, dass die Abweichung insbesondere bei der Verdampferspannung zwischen errechneter und tatsächlich ermittelter idealer Spannung am größten sein könnte, weil im Inneren der Ionenquelle Raumladungseffekte den größten Einfluss besitzen und diese in der Simulation nicht berücksichtigt wurden. In Abbildung 4.6 ist die Ionenrate bei  $m/z$  48 in Abhängigkeit der Verdampfer-Spannung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das maximale Signal bei einer Spannung von etwa 2 V erzielt wird und nicht bei 3.3 V. Nach der Ermittlung der idealen Verdampferspannung wurden auch die Spannungen der Montageplatte und der drei Elektroden der Einzellinse variiert. Die ermittelten Spannungen sind in Tabelle 4.3 angegeben. Diese Werte wurden in allen nachfolgenden Messungen gewählt.

Elektrode	Werte aus der Simulation in V	Werte aus dem Experiment in V
Formationsraum	5	5
Filament	-65	-65
Verdampfer	3.35	2.0
Extraktionslinse	-300	-300
Montageplatte	-30	-24.5
Elektrode1	-85	-131.5
Elektrode2	-37	-37.5
Elektrode3	-130	-95.5

**Tabelle 4.3:** Experimentell ermittelte Spannungen für ein maximales Ionensignal in den Massenspektren. Zum Vergleich sind die aus der Simulation gewonnenen Spannungen aus Tabelle 4.2 mit angegeben.

Die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment können durch eine Vielzahl an Unsicherheiten erklärt werden:





**Abbildung 4.6:** Ionensignal bei  $m/z$  48 bei konstanter Aerosolzufuhr (Ammoniumsulfat) in Abhängigkeit der Spannung am Verdampfer.

- Raumladungseffekte wurden in der Simulation nicht berücksichtigt,
- die Abstände und die Dimensionen, vor allem die der Ionenquelle, lassen sich nur sehr schwer messen,
- die Genauigkeit in der Simulation ist trotz der relativ hohen Auflösung von 0.1 mm pro Gitterpunkt limitiert,
- die Elektroden sind in der Realität nicht exakt parallel angeordnet,
- Störfelder durch die Halterungen und Isolatoren sind in der Simulation nicht mitberücksichtigt,
- Unebenheiten und Ablagerungen an den Oberflächen der Elektroden können die elektrischen Felder stören,
- die genauen Entstehungsorte und die kinetischen Energien der Ionen sind nicht bekannt und
- die eingestellten Spannungen unterliegen leichten Schwankungen und sind nicht beliebig genau.

Die generelle Schwierigkeit, die sowohl bei der Simulation als auch bei der experimentellen Ermittlung besteht, ist die Vielzahl der existierenden Möglichkeiten an Einstellungen. Es zeigt sich beispielsweise, dass schon eine Änderung der Spannung um 1 V an Elektrode2 eine große Änderung im Signal bewirken kann. Das heißt, dass theoretisch schon bei nur vier einzustellenden Spannungen im Bereich von -300 bis 100 V in 1 V Schritten  $2.56 \cdot 10^{10}$  verschiedene Möglichkeiten existieren (auch wenn nicht alle Kombinationen physikalisch sinnvoll sind). Aus diesem Grund sind die ermittelten Spannungen nicht zwingend tatsächlich die optimalen Spannungen, sondern könnten auch nur ein Nebenmaximum darstellen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich auch mit den theoretisch ermittelten Spannungen ein deutliches Ionensignal erzeugen lässt, die Signale mit den Werten aus Tabelle 4.3 aber noch höhere Werte annehmen. Die Berechnungen ergeben sehr gute Hinweise auf die einzustellenden Spannungen und grenzen die Vielfalt der Möglichkeiten stark ein. Letztendlich müssen die Spannungen aber aus den oben genannten Gründen nachjustiert werden.

#### 4.4 Bestimmung der Sammeleffizienz

Um aus den Intensitäten der gemessenen Signale im Massenspektrum Rückschlüsse auf die ursprünglich vorhandene Aerosol-Massenkonzentration zu schließen, ist es nötig, die Transmission der Ionen zu kennen. Diese Größe ist von zwei Faktoren abhängig: von der Effizienz, mit der Ionen von der Ionenquelle bis zur Ionenfalle gelenkt werden, und der Effizienz, mit der die ankommenden Ionen in der Ionenfalle eingefangen werden. Die erste genannte Größe wurde in Abschnitt 4.2 zu etwa 40% ermittelt und ist konstant für alle  $m/z$ -Werte. Die zweite genannte Größe ist abhängig vom  $m/z$ -Wert der Ionen und soll hier näher betrachtet werden. Die Sammeleffizienz lässt sich ebenfalls mit Simion berechnen. Der Unterschied zu den Berechnungen in Abschnitt 4.2 besteht allerdings darin, dass nun zu den statisch eingestellten Spannungen eine zeitlich veränderliche hinzukommt, nämlich die Wechselspannung an der Ringelektrode. Dies lässt sich, wie die Initialisierung der Startrichtungen der Ionen, ebenfalls durch ein Benutzerprogramm verwirklichen. In Abhängigkeit der vergangenen Zeit lässt sich die Wechselspannungsamplitude berechnen:

$$V = V_s \cdot \cos((\text{Ion\_Time\_of\_Flight} \cdot \Omega) + d\Omega). \quad (4.2)$$

Die aktuelle Spannung an der Ringelektrode  $V$  errechnet sich aus der maximalen Amplitude  $V_s$  und der Kreisfrequenz  $\Omega$  mit der in Simion reservierten Variable für die Flugzeit der Ionen (`Ion_Time_of_Flight`). Die Phase der Spannung kann über die Variable  $d\Omega$  definiert werden. Diese Variable ist erforderlich, um das Einfangen der Ionen einer kontinuierlichen Ionenquelle zu simulieren (siehe unten).

Neben der Wechselspannung müssen in Simion auch noch Stöße zwischen Ionen und Heliumatomen simuliert werden. Dies erfolgt durch eine Monte-Carlo-Methode. Dieser Pro-

grammabschnitt stammt von XXXXX<sup>8</sup> und basiert auf einer Reihe von vorhergehenden Modellen für die Simulation von Stößen in Simion ([He and Lubman, 1997], [Appelhans and Dahl, 2002], [Ding et al., 2002]). Die Annahmen des Modells (engl. *hard-sphere collision model*) sind unter anderem folgende:

- die Stöße sind elastisch,
- das Hintergrundgas ist elektrisch neutral,
- das Hintergrundgas besitzt eine Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung,
- das Hintergrundgas bleibt durch die Stöße unbeeinflusst und
- Stöße können kinetisches Abkühlen und Aufheizen simulieren.

Eine detaillierte Beschreibung aller Berechnungen, die in diesem Programm vorgenommen werden, soll hier nicht erfolgen. Diese findet sich zum Teil in den oben genannten Referenzen wieder, oder ist auf der Internetseite gegeben. Im Programm wird zunächst überprüft, ob während eines Integrationsschrittes ein Stoß mit einem Heliumatom stattfindet. Dies geschieht über den Vergleich mit einer Zufallszahl  $r$ , die einen Wert zwischen 0 und 1 besitzt. Die Wahrscheinlichkeit ist abhängig vom Produkt aus der Geschwindigkeit des Ions  $v_{ion}$ , dem Zeitschritt für eine Integration der Trajektorie `ion.time_step` (reservierte Variable in Simion) und der mittleren freien Weglänge  $\lambda$ :

$$r \leq 1 - \exp\left(-\frac{v_{ion} \cdot \text{ion.time\_step}}{\lambda}\right). \quad (4.3)$$

Dieser Ausdruck beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass seit dem letzten Integrationsschritt ein Stoß aufgetreten ist. Wenn die Zufallszahl kleiner ist als die rechte Seite, dann ist das Kriterium dafür erfüllt. Dies ist umso wahrscheinlicher (das heißt, die rechte Seite wird größer), wenn eine große Strecke zurückgelegt wurde (Produkt aus Geschwindigkeit und Zeit ist groß), oder wenn die mittlere freie Weglänge klein ist. Tritt eine Kollision auf, dann werden über weitere Zufallszahlen Stoßwinkel und eine Geschwindigkeit des stoßenden Heliumatoms aufgrund einer Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung bestimmt. Aus diesen Größen und aus den Ausgangsparametern des stoßenden Ions lassen sich dann neue Geschwindigkeitskomponenten für das Ion berechnen. Da dieser Algorithmus mit einer Reihe von Zufallszahlen arbeitet, müssen die Flüge der Ionen oft durchgeführt werden, um eine repräsentative Statistik zu bekommen. Allerdings darf das Programm dabei nicht immer mit der gleichen Initialisierung der Parameter gestartet werden. Da die Ionen immer zum Zeitpunkt null starten, würden sie bei mehreren Flügen hintereinander beim Eintritt in die Ionenfalle immer die gleiche Phase der Wechselspannung wahrnehmen. Bei einer Ionenquelle, die kontinuierlich Ionen erzeugt, ist das allerdings nicht der Fall. Vielmehr treffen die Ionen im zeitlichen Mittel zu allen Phasen der Wechselspannung an der Ionenfalle ein.

---

<sup>8</sup>Quelle: [http://www.simion.com/info/images/f/f1/Collision\\_hs1.sl](http://www.simion.com/info/images/f/f1/Collision_hs1.sl), Stand: 13.11.2006

Da die Sammeleffizienz  $E_{s,m/z}$  je nach Phase unterschiedlich ist, können sich dadurch erhebliche Unterschiede in den Effizienzen ergeben. Deshalb werden die Berechnungen über verschiedene Phasen gemittelt:

$$E_{s,m/z} = \frac{1}{N_{phase}} \sum_{d\Omega=0}^{2\pi} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\text{Anzahl gesammelter Ionen}_i}{\text{Anzahl in die Falle hineinfliegender Ionen}_i} \right). \quad (4.4)$$

Eine volle Periode wurde in  $N_{phase} = 180$  verschiedene Phasen unterteilt. Für jede gewählte Phase werden außerdem  $N = 25$  Rechnungen durchgeführt, um für jeweils eine Initialisierung eine gute Statistik zu bekommen. Wenn, wie in Abschnitt 4.2, 405 Ionen gestartet werden, dann ergibt sich daraus, dass in die Berechnung der Sammeleffizienz für einen  $m/z$ -Wert fast zwei Millionen Trajektorien berücksichtigt werden. Die Initialisierung der Ionen für die durchgeführten Rechnungen ist identisch mit der in Abschnitt 4.2. Die Berechnung wird hier nur für Natriumionen durchgeführt, da die Sammeleffizienz für diese Ionen auch experimentell bestimmt wurde (siehe Abschnitt 5.3) und mit diesem Wert verglichen werden soll. Zur Ermittlung der Effizienz ist die Kenntnis der mittleren freien Weglänge von zentraler Bedeutung, da dadurch die Häufigkeit von Stößen festgelegt wird. In Abbildung 4.7 tritt in (a) ein Ion in die Ionenfalle ein, führt einige Bewegungen aus und verlässt die Falle wieder. In (b) hingegen tritt im Inneren der Falle ein Stoß auf (markiert mit einem roten Quadrat), das Ion verliert kinetische Energie und wird endgültig eingefangen. Zur Ermittlung der mittleren freien Weglänge nach Gleichung (2.24) werden die Durchmesser der beiden stoßenden Teilchen benötigt. Für diese Größen existiert allerdings eine relativ große Unsicherheit ([Appelhans and Dahl, 2002]). Mit dem von Bondi ([Bondi, 1964]) angegebenen Durchmesser für Natrium von 0.454 nm lässt sich die mittlere freie Weglänge bei einem Heliumdruck von  $8.9 \cdot 10^{-5}$  hPa nach Gleichung (2.24) zu 94 cm bestimmen. Mit diesem Wert wurde die Sammeleffizienz zu

$$E_{s,23} = 0.71\%$$

ermittelt. Dieser Wert wird in Abschnitt 5.3 mit dem experimentell ermittelten Ergebnis von 0.78 bis 1.0% verglichen. Theoretisch können durch Rechnung für alle  $m/z$ -Werte die Sammeleffizienzen ermittelt werden. Allerdings muss dazu die mittlere freie Weglänge bekannt sein. Dies gestaltet sich aber als relativ schwierig, da diese Werte nicht nur vom  $m/z$ -Wert abhängen, sondern auch von der chemischen Struktur. Auf diese Problematik und auf einen möglichen Lösungsansatz wird allerdings noch einmal in Abschnitt 5.3 eingegangen.



**Abbildung 4.7:** Beispiel für die Relevanz von Puffergasmolekülen zum Einfangen der Ionen. In (a) findet kein Stoß innerhalb der Falle statt. Das eingeflogene Ion verlässt die Falle wieder. In (b) ist ein Stoß mit einem roten Quadrat markiert. Durch die Kollision verliert das Ion Energie und wird endgültig eingefangen. Die Parameter sind in beiden Simulationen identisch. Die zurückgelegte Wegstrecke des Ions im Inneren der Falle beträgt in (a) etwa 20 cm. Die mittlere freie Weglänge liegt hingegen bei 94 cm.



## 5 Experimentelle Charakterisierung des AIMS anhand von Ionen aus Restgas

In diesem Kapitel werden zunächst einige allgemeine Ergebnisse der experimentellen Charakterisierung des AIMS gezeigt. Diese beziehen sich zunächst nicht auf Messungen mit Aerosolpartikeln, welche gesondert in Kapitel 6 vorgestellt werden. Anhand dieser Messungen wird unter anderem ein typisches Restgas-Massenspektrum gezeigt und der Einfluss des Heliumdrucks auf die Massenspektren diskutiert. Eine Abschätzung der Effizienz, mit der Ionen im AIMS gesammelt werden, zeigt, dass mit der neu aufgebauten Ionenfalle ähnliche Effizienzen erreicht werden, wie in der Literatur angegeben.

### 5.1 Restgas-Massenspektrum

In Abbildung 5.1 ist ein typisches Restgas-Massenspektrum zu sehen. Das Spektrum wurde bei geschlossenem Einlass mit dem AIMS aufgenommen und stellt einen Mittelwert aus 200 Einzelspektren dar. Die Sammelzeit  $dt_s$  betrug 10 ms bei einer Wechselspannungsamplitude von  $V_s = 156.5$  V. Die Darstellung zeigt die Ionenrate  $R_s$ , die durch die in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten Schritte der Datenverarbeitung gewonnen wurde. Das Massenspektrum wurde mit einer Analyserate von 1780 amu/s aufgenommen.

Anhand des Spektrums sollen einige für das AIMS typische Merkmale aufgezeigt werden. Aufgrund der relativ langen Sammel- und Analysezeiten kommt es beispielsweise zu Reaktionen der Ionen. Das Spektrum zeigt sowohl Signale durch das Restgas als auch Ionensignale, die vom Verdampfer abgegeben werden. Der Verdampfer besteht zwar hauptsächlich aus Wolfram, enthält aber auch geringe Mengen an Natrium und Kalium. Diese Elemente werden bei hohen Temperaturen leicht oberflächenionisiert und sind deshalb etwa ab einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  in den Massenspektren sichtbar. Da das  $^{41}\text{K}^+$ -Signal aufgrund des natürlichen Isotopenverhältnisses nur etwa 7% des  $^{39}\text{K}^+$ -Signals betragen sollte, gibt es bei  $m/z$  41 vermutlich noch einen Beitrag durch ein organisches Ionenfragment; deshalb ist die Beschriftung mit einem Fragezeichen gekennzeichnet. Wenn ein Massenspektrum nur bei eingeschaltetem Verdampfer aufgenommen wird, dann wird das natürliche Isotopenverhältnis von Kalium gut wiedergegeben.

Eine Auffälligkeit in Abbildung 5.1 ist der stark ausgeprägte Untergrund zwischen  $m/z$  19 und  $m/z$  28. Dies ist in der logarithmischen Darstellung des gleichen Spektrums in Abbildung 5.2 noch besser zu erkennen. Der Untergrund im genannten Bereich ist ungleich höher als im übrigen Spektrum. Wenn es sich um elektronisches Rauschen handeln würde, dann müsste der Untergrund überall nahezu gleich sein. Es muss sich daher um Ionen

handeln, deren Bahnen in der Ionenfalle in diesem Bereich instabil werden und die Falle verlassen, obwohl sie den Stabilitätsbereich aufgrund ihres  $q_z$ -Wertes noch nicht überschritten haben. In Abbildung 5.2 ist auf der rechten Seite die Ionenrate  $R_{m/z}$  dargestellt, das heißt die aufsummierten Raten  $R_s$  innerhalb der Breite von einem amu (siehe Abschnitt 3.3.2). Anhand dieser Werte ist zu erkennen, dass der Untergrund im Bereich  $m/z$  19 bis  $m/z$  28 um mindestens einen Faktor 100 höher ist als in anderen Bereichen des Spektrums. Zudem ist es schwer, überhaupt einen Untergrund in diesem Spektrum zu definieren. Werden die Signale bei  $m/z$  46 und  $m/z$  47 betrachtet, die zu den kleinsten zählen, dann sind auch dort noch klare Signale zu erkennen; denn zwischen den Spitzen sinkt das Signal teilweise bis auf den Wert null ab (was in der logarithmischen Darstellung nicht erkennbar ist). Dies ist ein Beleg dafür, dass es sich um Ionen und nicht um elektronisches Rauschen handelt.

Die Messungen für die Abbildungen 5.3 und 5.4 wurden mit den gleichen Einstellungen wie das Spektrum aus Abbildung 5.1 aufgenommen, jedoch wurde eine zusätzliche Reaktionszeit  $dt_{r1}$  von 50 ms beziehungsweise 100 ms hinzugefügt. Nachdem die Ionen über einen Zeitraum von 10 ms gesammelt wurden, wurde also nicht sofort das Massenspektrum aufgenommen, sondern eine Wartezeit eingehalten. Während dieser Zeit gelangen keine neuen Ionen mehr in die Falle und auch sonst werden keinerlei Operationen durchgeführt. Man erkennt, dass das Plateau zwischen  $m/z$  19 und  $m/z$  28 bei einer Reaktionszeit von 50 ms schon deutlich kleiner und bei einer Reaktionszeit von 100 ms gar nicht mehr vorhanden ist. Das bedeutet, dass im Vergleich zu dem Spektrum mit 0 ms Reaktionszeit, bei dem nur das Signal bei  $m/z$  23 ( $\text{Na}^+$ ) aus dem Plateau hervorgetreten ist, die Ionenraten bei Anwendung von längeren Reaktionszeiten klare Peaks ausbilden. Zwischen diesen Peaks gehen die Ionenraten teilweise auf den Wert null zurück; es liegt demnach kein kontinuierliches Untergrundsignal mehr vor. Eine Erklärung für das Zurückgehen des Untergrundsignals ist, dass die Ionen eine zusätzliche Zeit brauchen, um durch Stöße mit den Heliumatomen in das Fallenzentrum gebracht zu werden. Wenn die Ionen eingefangen werden, befinden sie sich zunächst auf Trajektorien mit relativ großen Amplituden, die erst durch die Stöße und den Verlust an kinetischer Energie reduziert werden. Wu und Brodbelt ([Wu and Brodbelt, 1992]) geben an, dass die Anzahl der analysierten Ionen durch Einhalten einer Reaktionszeit erhöht werden kann. Der Heliumdruck betrug bei deren Messungen 0.1 mTorr (=  $1.33 \cdot 10^{-4}$  hPa), was auch ungefähr dem Druck bei den hier gezeigten Messungen mit dem AIMS entspricht<sup>9</sup>. Die Erhöhung der Ionenanzahl zeigt sich auch hier, wenn man zum Beispiel die Ionenraten  $R_{23}$  von Natrium betrachtet. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass das Plateau nur bei eingeschalteter Elektronenstoß-Ionenquelle zu erkennen ist und nicht, wenn ausschließlich Ionen vom Verdampfer abgegeben werden. Die Werte der Ionenraten von  $m/z$  23 sind 59.5 kHz, 66.2 kHz und 66.4 kHz bei jeweils 0 ms, 50 ms und 100 ms Reaktionszeit. Vor allem zum ersten Wert trägt allerdings noch der erhöhte Untergrund

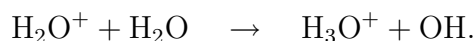
---

<sup>9</sup>Der Heliumdruck ist der in der Vakuumkammer gemessene (siehe Abbildung 3.4) und für Helium korrigierte Druck. Da das Helium direkt in die Ionenfalle hineingegeben wird, könnte der effektive Druck unter Umständen höher sein, dies wird aber in den Angaben nicht berücksichtigt.

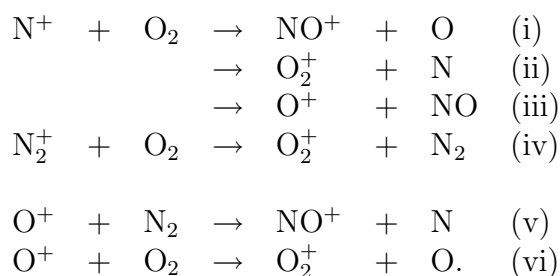


bei, der bei den Nachbarmassen einen Wert von etwa 6 kHz annimmt. Der gleiche Effekt lässt sich auch bei  $^{39}\text{K}^+$  beobachten, die Raten  $R_{39}$  betragen dort jeweils 9.5 kHz, 11.5 kHz und 11.9 kHz. Dies sind zwar nicht so große Änderungen wie in der Literatur ([Wu and Brodbelt, 1992]), zeigt aber, dass die Zeit zur Kühlung der Ionen durchaus einen Einfluss hat. Der Grund, warum die Wartezeit gerade auf den Bereich zwischen  $m/z$  19 und  $m/z$  28 eine so große Auswirkung hat, könnte eventuell an exothermen Reaktionen liegen, die in diesem Massenbereich zu einer erhöhten kinetischen Energie der Ionen und zu einer Aufweitung der Flugbahnen führen.

In den Abbildungen 5.2 bis 5.4 ist erkennbar, dass es zu Verschiebungen in den Signalverhältnissen bei unterschiedlichen Reaktionszeiten kommt. Die größten Signale in Abbildung 5.1 aus der Gasphase umfassen hauptsächlich  $\text{N}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  und  $^{40}\text{Ar}^+$  und sind in der Abbildung hervorgehoben. Das Oxoniumion entsteht aus der Reaktion ([Cole et al., 2004])



Das Verhältnis zwischen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}^+$  verschiebt sich für längere Reaktionszeiten immer mehr zu Gunsten des Oxoniumions. Ebenso wie das  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Signal nehmen mit der Zeit die Signale von  $\text{N}^+$ ,  $\text{O}^+$  und  $\text{N}_2^+$  ab und die Signale von  $\text{NO}^+$  und  $\text{O}_2^+$  zu. Dies ist bei einem Vergleich von 5.2 und 5.4 gut zu erkennen. Ein ähnliches Zeitverhalten der Signale ist in der Literatur zu finden ([Ottens et al., 2005]). Ebenso entspricht ein von Dalton et al. ([Dalton et al., 2005]) gezeigtes Restgas-Massenspektrum dem in Abbildung 5.1 dargestellten. Die Reaktionsmechanismen, die zum Verlust von  $\text{N}^+$ ,  $\text{O}^+$  und  $\text{N}_2^+$  führen, können durch folgende Reaktionen erklärt werden ([Dotan et al., 1997], [Hierl et al., 1997]):



Durch den Reaktionsmechanismus (iv) wird eine Energie von 3.5 eV freigesetzt. Diese Energie könnte für die oben genannte Aufweitung der Ionentrajektorien verantwortlich sein. Denn nachdem die Ionen bei  $m/z$  28 aus der Falle entfernt sind, ist kaum noch ein erhöhter Untergrund erkennbar (auch bei 0 ms Reaktionszeit nicht). Warum sich das Plateau allerdings erst ab  $m/z$  19 bemerkbar macht, ist unklar.

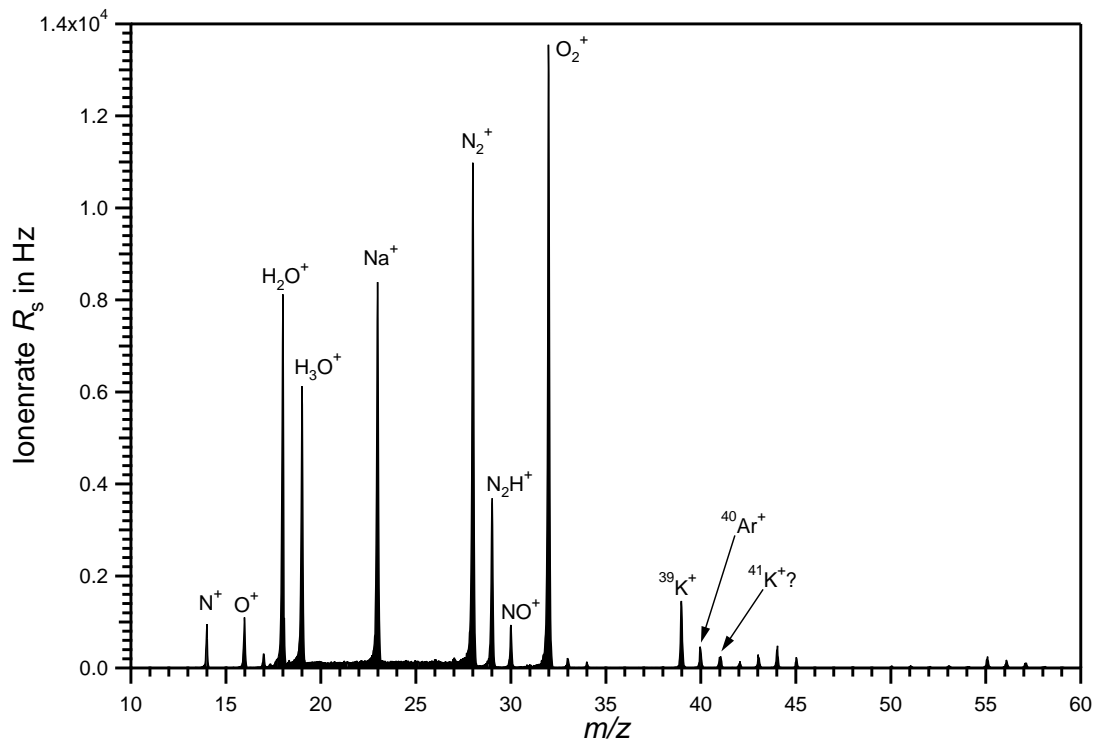


Abbildung 5.1: Typisches Restgas-Massenspektrum in linearer Darstellung ohne Reaktionszeit. Natrium- und Kaliumionen werden vom Verdampfer abgegeben.

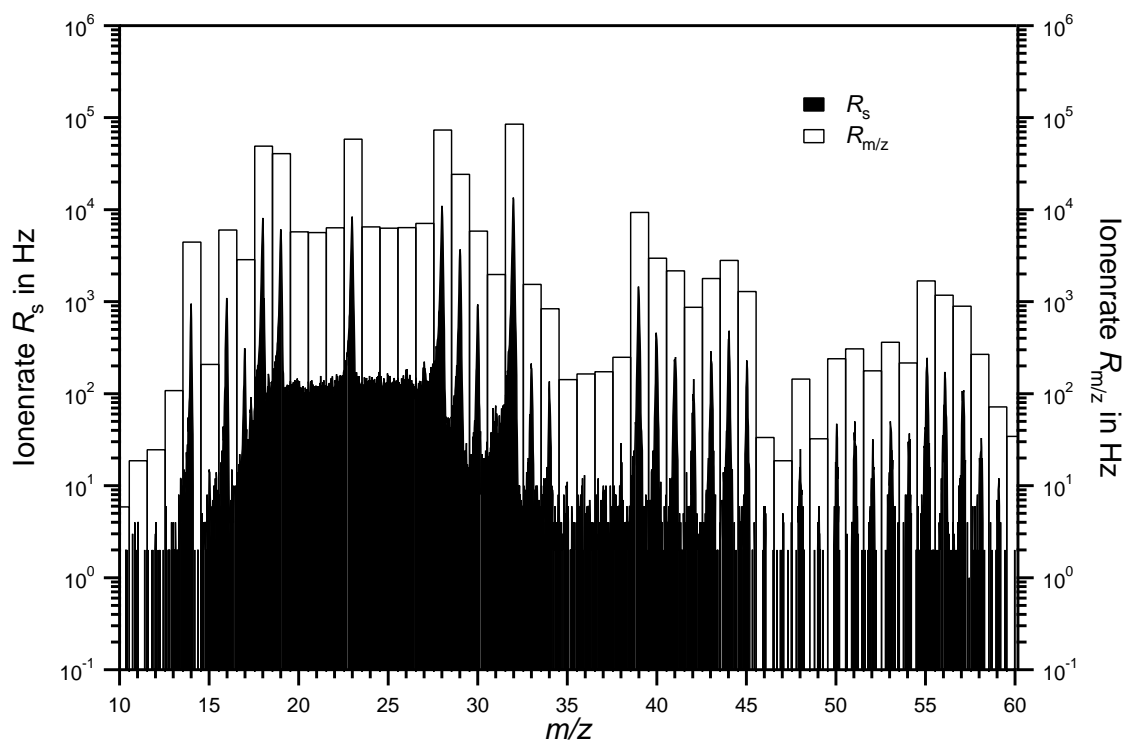


Abbildung 5.2: Restgas-Massenspektrum in logarithmischer Darstellung ohne Reaktionszeit.

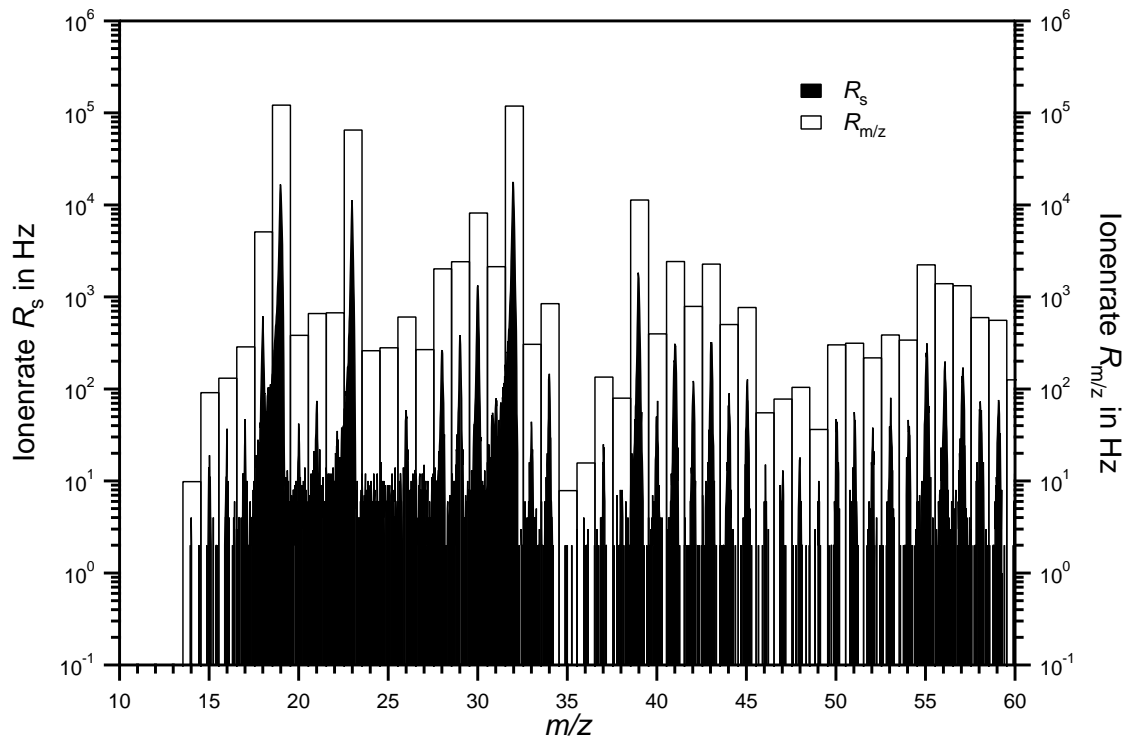


Abbildung 5.3: Restgas-Massenspektrum in logarithmischer Darstellung mit 50 ms Reaktionszeit.

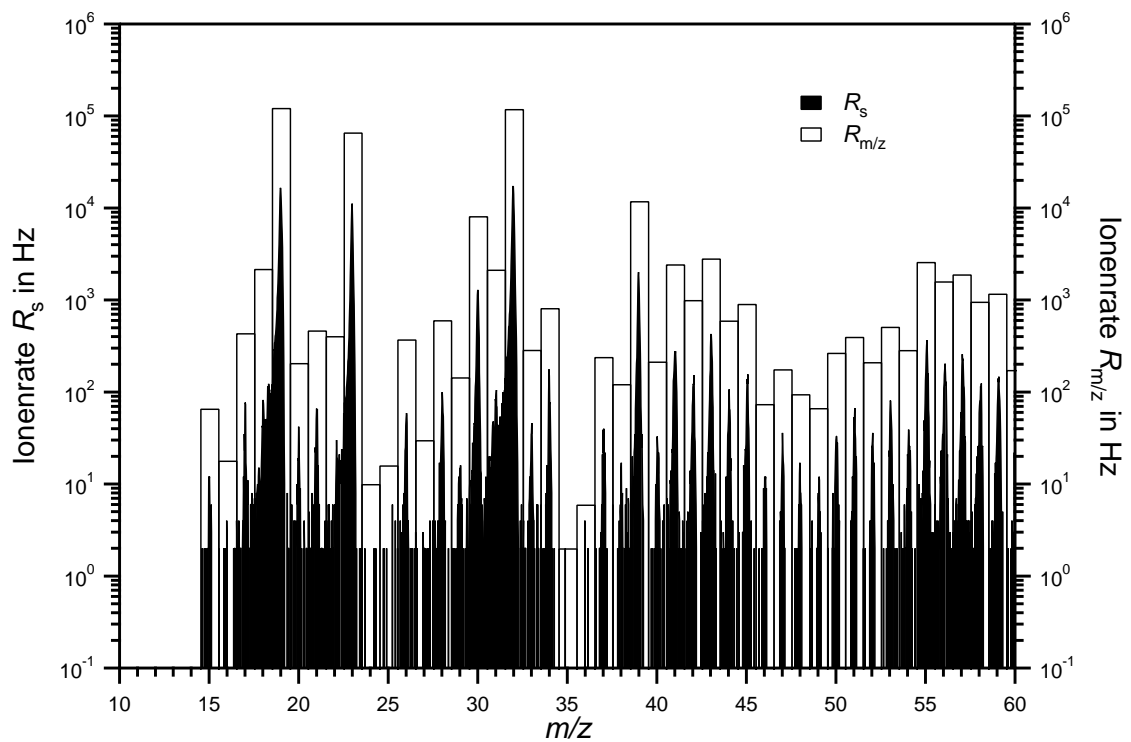


Abbildung 5.4: Restgas-Massenspektrum in logarithmischer Darstellung mit 100 ms Reaktionszeit.

Wie den Abbildungen 5.1 bis 5.4 zu entnehmen ist, stellen die Ionen von  $m/z$  19 bis  $m/z$  39 den größten Anteil der Restgasionen dar. Addiert man alle Ionenraten  $R_{m/z}$ , dann ergibt sich ein Wert von etwa 450 kHz. Somit würden innerhalb einer Sekunde  $4.5 \cdot 10^5$  Ionen gesammelt. Dies trifft allerdings nur dann zu, wenn die Effizienz mit der Ionen gesammelt werden, über den Zeitraum von einer Sekunde konstant bleibt. Es lässt sich allerdings feststellen, dass dies nicht der Fall ist, obwohl man mit der oben angegebenen Zahl noch weit von der maximalen Anzahl der speicherbaren Ionen von  $7.8 \cdot 10^7$  aus Tabelle 2.2 entfernt ist. Deshalb werden bei den Messungen zur Quantifizierung von Aerosol-Bestandteilen Frequenzbänder angewendet, die die Restgasionen aus der Falle entfernen, so dass eine nahezu gleichbleibende Sammeleffizienz gewährleistet wird (siehe Abschnitt 5.4).

## 5.2 Peakform und Massenaufklärungsvermögen

Die Effizienz, mit der extern generierte Ionen gesammelt werden können, hängt stark vom vorhandenen Druck des Puffergases ab. Da die Stoßrate zwischen Ionen und Heliumatomen mit deren Druck zunimmt, verlieren die Ionen innerhalb kürzerer Zeit ihre kinetische Energie und können effizienter eingefangen werden. Im Prinzip ist es deshalb ratsam, bei einem möglichst hohen Heliumdruck zu arbeiten, doch ergeben sich daraus auch Nachteile. In Abbildung 5.5 ist ein Ausschnitt aus einem Restgas-Massenspektrum in der Nähe des  $O_2^+$ -Signals für einen Druck von  $1.8 \cdot 10^{-4}$  hPa gezeigt. In Abbildung 5.6 ist der gleiche Ausschnitt bei einem Heliumdruck von  $8.9 \cdot 10^{-5}$  hPa dargestellt. Zusätzlich zu den Ionenraten  $R_s$  und  $R_{m/z}$  sind Näherungskurven angegeben, die zur Ermittlung des Massenaufklärungsvermögens (engl. *mass resolving power*) dienen. Um die Peakformen in Massenspektren zu beschreiben werden üblicherweise entweder Gaußkurven oder Lorentzkurven verwendet. Diese Näherungskurven berücksichtigen alle Datenpunkte  $R_s$  innerhalb des Intervalls [31.5, 32.5]. Die gewonnenen Daten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Das Massenaufklärungsvermögen  $\mathfrak{R}$  ist definiert als der  $m/z$ -Wert, dividiert durch die volle Breite bei der Hälfte des Maximums des Signals (FWHM, engl. *Full Width Half Maximum*)  $dm/z_{50\%}$ :

$$\mathfrak{R} = \frac{m/z}{dm/z_{50\%}}. \quad (5.1)$$

Die in Tabelle 5.1 angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf die Gaußkurve und die Lorentzkurve. Es zeigt sich, dass das Auflösungsvermögen bei geringerem Druck nahezu um einen Faktor zwei gesteigert ist. Des weiteren fällt auf, dass die Form der Peaks, vor allem an deren Basis, asymmetrisch ist. Die linke Flanke des Signals wird besser durch die Lorentzkurve angenähert, was auch für die maximale Signalthöhe gilt. Die rechte Flanke wird hingegen besser durch die Gaußkurve wiedergegeben. Vor allem in Abbildung 5.5 liegt ein deutlicher Beitrag des  $m/z$  32 Signals zum Signal von  $m/z$  31 vor. Das Verhältnis aus  $R_{31}$  und  $R_{32}$  ergibt für den hohen Druck 6.3% und für den niedrigen Druck 2.3%. Um zu überprüfen, ob dieser Effekt durch den höheren Druck verursacht wird, oder durch das generell höhere Signal bei höherem Druck, wurden Massenspektren bei höherem Druck aufgenommen, aber bei kürzeren Sammelzeiten. Die Sammelzeit wurde dabei so eingestellt,

dass die Ionenrate  $R_{32}$  nahezu identisch mit der Ionenrate bei niedrigem Druck war. Auch dann war aber ein höherer Beitrag zur Nachbarmasse bei höherem Druck zu erkennen, ebenso wie eine schlechtere Auflösung.

	hoher Druck ( $1.8 \cdot 10^{-4}$ hPa)	geringer Druck ( $8.9 \cdot 10^{-5}$ hPa)
$d32_{50\%,\text{Gauß}}$	0.204 amu	0.111 amu
$d32_{50\%,\text{Lorentz}}$	0.164 amu	0.089 amu
$\mathfrak{R}_{\text{Gauß}}$	157	288
$\mathfrak{R}_{\text{Lorentz}}$	195	360
$R_{31}$	11.7 kHz	2.0 kHz
$R_{32}$	186.0 kHz	86.5 kHz

**Tabelle 5.1:** Signalbreite, Auflösungsvermögen bei  $m/z$  32 und Ionenraten für zwei verschiedene Puffergasdrücke.

In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind zwei weitere Signale mit angepassten Gauß- und Lorentzkurven zu sehen. Die Signale sind bei dem geringen Druck von  $8.9 \cdot 10^{-5}$  hPa aufgenommen, um die Variation des Massenauflösungsvermögens mit dem  $m/z$ -Wert zu überprüfen. Die Signale sind im Vergleich zum  $\text{O}_2^+$ -Signal im selben Spektrum um etwa einen Faktor 100 geringer. Es handelt sich bei  $m/z$  55 und  $m/z$  121 vermutlich um organische Fragmente. Es ist auch hier zu erkennen, dass das Maximum der Datenpunkte besser durch die Lorentzkurve beschrieben wird.

Die ermittelten Auflösungen betragen für  $m/z$  55:

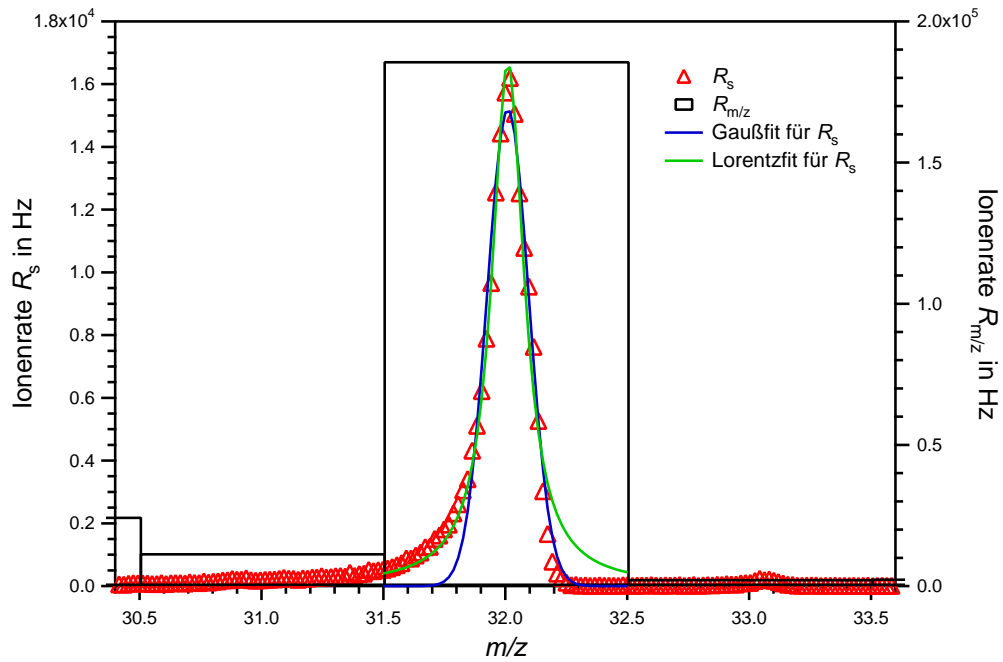
$$\mathfrak{R}_{\text{Gauß}} = 385 \quad (dm/z_{50\%} = 0.143 \text{ amu}) \quad \text{und} \quad \mathfrak{R}_{\text{Lorentz}} = 495 \quad (dm/z_{50\%} = 0.111 \text{ amu}).$$

Für  $m/z$  121 werden noch höhere Werte erzielt mit:

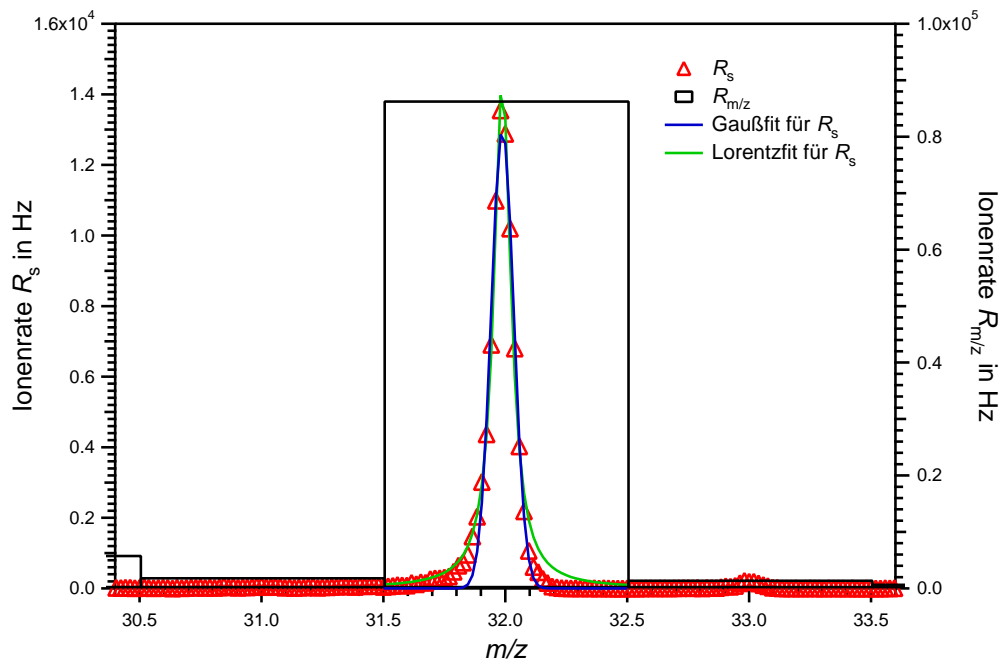
$$\mathfrak{R}_{\text{Gauß}} = 637 \quad (dm/z_{50\%} = 0.19 \text{ amu}) \quad \text{und} \quad \mathfrak{R}_{\text{Lorentz}} = 807 \quad (dm/z_{50\%} = 0.15 \text{ amu}).$$

Das Massenauflösungsvermögen steigt demnach für höhere  $m/z$ -Werte an. Dies soll durch eine theoretische Betrachtung des Massenauflösungsvermögens untersucht werden. Durch Umstellung von Gleichung (2.22) nach  $m$  und Bildung des vollständigen Differentials  $dm$  folgt:

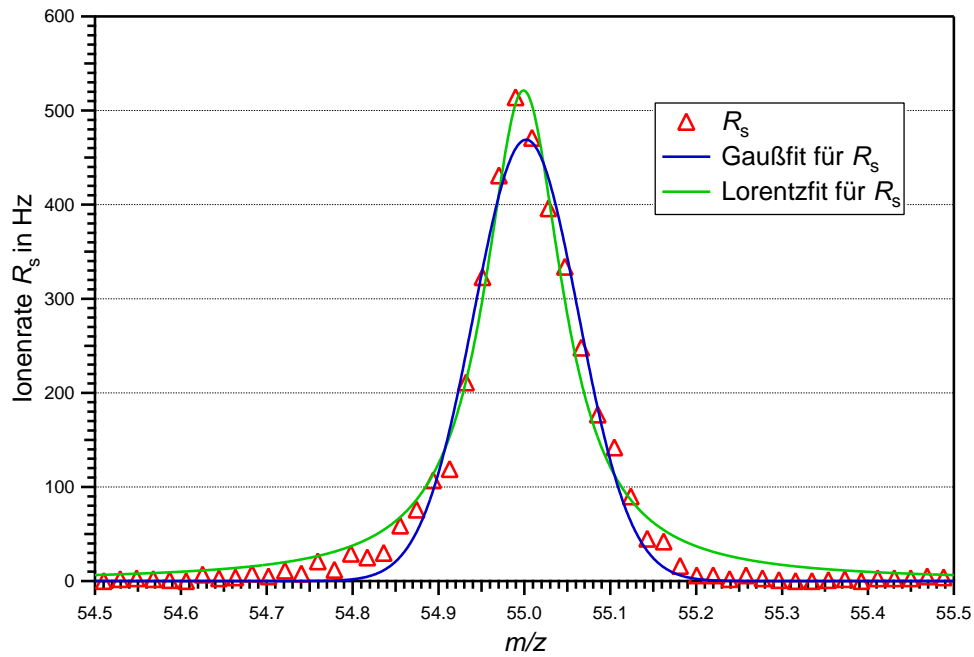
$$\begin{aligned}
 dm &= \sqrt{\left(\frac{\partial m}{\partial V} dV\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial r_0} dr_0\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial z_0} dz_0\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial \Omega} d\Omega\right)^2} \\
 &= m \sqrt{\left(\frac{dV}{V}\right)^2 + \left(\frac{2r_0}{r_0^2 + 2z_0^2} dr_0\right)^2 + \left(\frac{4z_0}{r_0^2 + 2z_0^2} dz_0\right)^2 + \left(\frac{2}{\Omega} d\Omega\right)^2} \quad (5.2)
 \end{aligned}$$



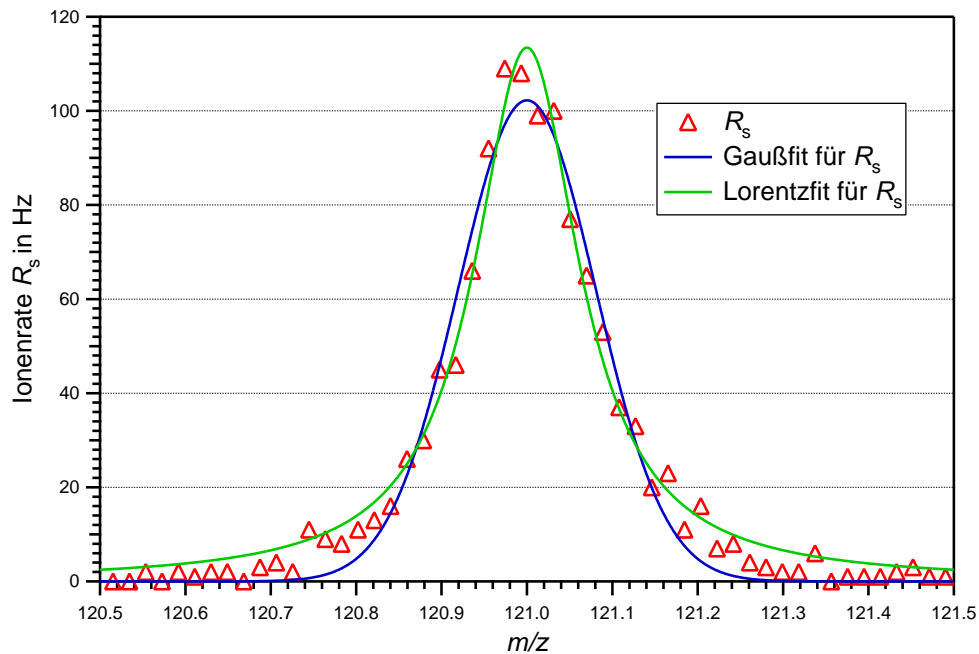
**Abbildung 5.5:** Ionenraten bei  $m/z$  31 bis  $m/z$  33 aus einem Restgas-Massenspektrum mit Angabe von Näherungskurven für das  $O_2^+$ -Signal. Der Heliumdruck beträgt  $1.8 \cdot 10^{-4}$  hPa, die aufgenommenen Raten sind Mittelwerte aus 200 Spektren.



**Abbildung 5.6:** Ionenraten bei  $m/z$  31 bis  $m/z$  33 aus einem Restgas-Massenspektrum mit Angabe von Näherungskurven für das  $O_2^+$ -Signal. Der Heliumdruck beträgt  $8.9 \cdot 10^{-5}$  hPa, die aufgenommenen Raten sind Mittelwerte aus 200 Spektren.



**Abbildung 5.7:** Signal bei  $m/z$  55 im Restgas-Massenspektrum mit Näherungskurven zur Bestimmung des Massenaufösungsvermögens. Der Heliumdruck beträgt  $8.9 \cdot 10^{-5}$  hPa, die aufgenommenen Raten sind Mittelwerte aus 200 Spektren.



**Abbildung 5.8:** Signal bei  $m/z$  121 im Restgas-Massenspektrum mit Näherungskurven zur Bestimmung des Massenaufösungsvermögens. Der Heliumdruck beträgt  $8.9 \cdot 10^{-5}$  hPa, die aufgenommenen Raten sind Mittelwerte aus 200 Spektren.

Für das Massenaufhebungsvermögen erhält man daraus:

$$\mathfrak{R} = \frac{m}{dm} = \left\{ \left( \frac{dV}{V} \right)^2 + \left( \frac{2r_0}{r_0^2 + 2z_0^2} dr_0 \right)^2 + \left( \frac{4z_0}{r_0^2 + 2z_0^2} dz_0 \right)^2 + \left( \frac{2}{\Omega} d\Omega \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.3)$$

Da das Massenaufhebungsvermögen nicht konstant ist, kann auch die rechte Seite dieser Gleichung nicht konstant sein. Daraus folgt, dass sich entweder  $dV$  oder  $d\Omega$  mit der Wechselspannungsamplitude ändern müssen, wenn das Massenspektrum aufgenommen wird, da sich  $dr_0$  und  $dz_0$  währenddessen nicht verändern. Erklärbar wäre ein solches Verhalten, wenn  $dV$  sich aus einem konstanten Anteil und einem zur Amplitude proportionalen Anteil zusammensetzen würde. Dann würde bei kleinen Massen der konstante Anteil des Rauschens überwiegen und bei höheren Massen der Anteil des Rauschens, der zur Amplitude proportional ist. Dieses Verhalten würde zu einem massenabhängigen Auflösungsvermögen führen. Das Messen des Rauschens der Wechselspannungsamplitude war allerdings mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht durchführbar, so dass diese Theorie durch Messungen nicht zu belegen ist. Stöße mit Heliumatomen könnten die ausfliegenden Ionen ebenfalls beeinflussen. Dadurch würden leichte Ionen stärker beeinflusst und es käme dort eher zu einer Linienverbreiterung. Allerdings betragen die mittleren freien Weglängen etwa 100 cm, die Flugstrecke zum Channeltron hingegen ist kürzer als 10 cm. Es ist also fraglich, ob dieser Effekt alleine für die unterschiedlichen Auflösungen verantwortlich sein kann.

Eine andere Erklärung für die Massenabhängigkeit des Auflösungsvermögens könnte die Anordnung der Ionen mit verschiedenen  $m/z$ -Werten im Inneren der Ionenfalle sein. Nach March ([March, 1997]) sind die verschiedenen  $m/z$ -Werte in Form von Zwiebelschalen um das Zentrum der Ionenfalle angeordnet, so dass sich die kleinsten  $m/z$ -Werte in der innersten Schale befinden. Das bedeutet, dass es schwieriger ist, die leichten Ionen, die zuerst ausgeworfen werden, herauszulösen und von den störenden Einflüssen der schwereren Ionen zu entfernen. Die Raumladungseffekte führen zu einer größeren Streuung der Energie und der Position der leichten Ionen und deshalb zu einer schlechteren Auflösung. Aus diesem Grund ist es hilfreich, die Ionen resonant aus der Ionenfalle auszuwerfen, zum Beispiel bei einer Resonanzfrequenz, die einem  $q_z$ -Wert entspricht der etwas geringer als 0.908 ist. Dadurch werden die Ionen kurz vor Erreichen der Stabilitätsgrenze in Resonanz gebracht (engl. *axial modulation*) und entgehen den störenden Raumladungseffekten der schwereren Ionen, die noch nicht angeregt werden. Das Prinzip der Anregung ist das gleiche wie das in Abschnitt 2.4 vorgestellte zur Massenbereichserweiterung. Der Unterschied liegt in der Wahl der Anregungsfrequenz und der Spannungsamplitude.

Zusammenfassend lässt sich allerdings sagen, dass das Massenaufhebungsvermögen, vor allem für den geringen Heliumdruck ( $8.9 \cdot 10^{-5}$  hPa) mit Werten von bis zu  $\mathfrak{R} > 800$ , mehr als zufriedenstellend ist. In der Literatur wird zum Beispiel für eine Paulfalle eine Auflösung von 324 angegeben, die über einen weiten Massenbereich konstant ist ([Orient and Chutjian, 2002]). In dem verwendeten Instrument werden allerdings die Ionen im Inneren der



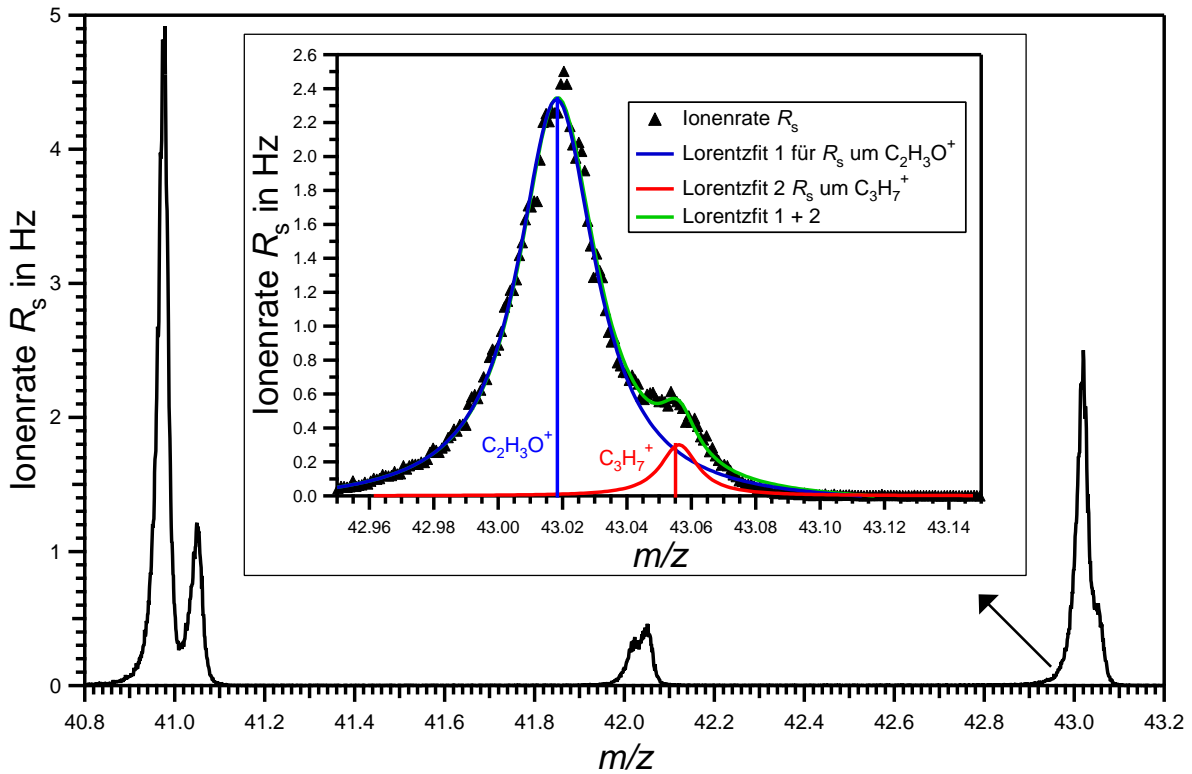
Ionenfalle erzeugt und kein Puffergas hinzugegeben.

Ein weiteres Ergebnis der Untersuchungen ist, dass bei der Einstellung des Heliumdrucks zwei gegenläufige Effekte beachtet werden müssen. Bei dem gewählten niedrigem Heliumdruck erhält man ein höheres Massenauflösungsvermögen und geringe Nachbarmassenunterdrückung, aber eine niedrigere Sammeleffizienz der Ionen. Bei hohem Heliumdruck wird das Massenauflösungsvermögen schlechter und die Nachbarmassenunterdrückung ausgeprägter, dafür erhöht sich die Sammeleffizienz. Relativ geringe Änderungen im Heliumdruck können bereits zu erheblichen Effekten führen. In den gezeigten Beispielen führte eine Erhöhung des Heliumdrucks um den Faktor zwei nahezu zu einer Halbierung der Auflösung. Bei Messungen sollte also darauf geachtet werden, dass die Heliumzufuhr zeitlich stabil ist.

### **Einfluss einer verringerten Analyserate und resonanter Anregung auf das Massenauflösungsvermögen**

Bei der bisher beschriebenen Operation des AIMS wurden die Ionen bei  $q_z = 0.908$  (beziehungsweise  $\beta_z = 1$ ) aus der Ionenfalle geworfen. Dies geschieht ohne die Anwendung einer Wechselspannung an den Endkappenelektroden. Die Instabilität der Ionen resultiert dabei alleine aus der Erhöhung der Spannungsamplitude an der Ringelektrode. Durch resonante Anregung lassen sich die Ionen allerdings auch bei geringeren  $q_z$ -Werten aus der Falle entfernen (engl. *axial modulation* oder *resonant ejection*). Dies kann, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, zur Erweiterung des Massenbereichs verwendet werden, aber auch zur Erhöhung des Massenauflösungsvermögens.

Dazu muss zunächst ein geeigneter  $q_z$ -Wert gefunden werden. Eine theoretische Betrachtung der Effekte, die zu einer erhöhten Auflösung durch resonante Anregung führen, zeigt, dass bei hohen  $q_z$ -Werten bessere Resultate zu erwarten sind ([Goeringer et al., 1992]). Allerdings können keine hochaufgelösten Massenspektren bei  $\beta_z = 1$  gewonnen werden ([Londry and March, 1995]). In der Literatur wurden Frequenzen zur resonanten Anregung verwendet, die zur Instabilität der Ionentrajektorien bei einem  $q_z$ -Wert von 0.860 führten ([Londry et al., 1993]). Einen Einfluss auf das Massenauflösungsvermögen besitzt auch die Phasendifferenz zwischen den Wechselspannungen an der Ringelektrode und an den Endkappenelektroden. Dieser wurde in der Literatur ausgiebig sowohl durch Experimente als auch durch Simulationsstudien untersucht ([Londry and March, 1995]). Dort wird zudem auch der Einfluss der Analyserate/Scanrate diskutiert. Bei langsamerem Scan lässt sich das Massenauflösungsvermögen erheblich steigern. Ein anderes Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass durch das exakte Abstimmen der Phasen der beiden Wechselspannungen (engl. *phase locking*) bei bestimmten Phasendifferenzen das Massenauflösungsvermögen wesentlich erhöht und bei ungeeigneten Phasenunterschieden auch verschlechtert werden kann. Der Phasenunterschied muss für die optimale Auflösung allerdings sehr genau gewählt werden. Damit sich das *phase locking* überhaupt anwenden lässt, muss die Frequenz der Spannung an der Ringelektrode  $\Omega$  ein ganzzahliges Vielfaches der Frequenz der



**Abbildung 5.9:** Massenspektrum von Restgas bei verminderter Analyserate (223 amu/s). Das Massenaufklärungsvermögen beträgt bei  $m/z$  43 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ) 1542. Bei dieser Auflösung gelingt es die beiden Spezies  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  ( $m/z$  43.0184) und  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  ( $m/z$  43.0548) zu identifizieren. Es handelt sich hier um ein gemitteltes Spektrum von 10000 Einzelspektren.

Endkappenspannung  $\omega_0$  sein. Londry und March ([Londry and March, 1995]) geben an, dass sich die höchsten Auflösungen erzielen lassen, wenn dieses Verhältnis kleine Werte (zum Beispiel 3 oder 4) annimmt. Bei Verhältnissen, die nicht ganzzahlig sind, lassen sich Anregungsfrequenzen finden, die kaum von der anfänglichen Phasendifferenz abhängen. Allerdings sind die maximalen Auflösungsvermögen dann nicht ganz so hoch.

Beim AIMS lässt sich *phase locking* mit der derzeit verwendeten Elektronik nicht realisieren. Dadurch lassen sich bei einem  $m/z$ -Wert keine definierten Phasenunterschiede zwischen  $\Omega$  und  $\omega_0$  festlegen. Daraus ergibt sich unter anderem, dass die Ionen bei mehreren aufeinanderfolgenden Analysen nicht immer zum gleichen Zeitpunkt während des Durchlaufes der Rampe aus der Falle geworfen werden. Die Peaks tauchen also nicht immer beim gleichen  $m/z$ -Wert auf. Werden sehr viele Einzelspektren gemittelt, beinhaltet demnach das resultierende Gesamtsignal diese Streuung. Dennoch wurde mit dem AIMS der Versuch unternommen das Massenaufklärungsvermögen gegenüber den im vorherigen Abschnitt gewonnenen Werten zu steigern. Dazu wurde die Scanrate erheblich verlangsamt und verschiedene Anregungsfrequenzen bei verschiedenen Amplituden ausprobiert. Die geeignetste

Frequenz, die gefunden wurde, liegt bei  $\omega_0 = 540$  kHz, was bedeutet, dass die Ionen bei einem  $q_z$ -Wert von 0.876 ausgeworfen werden ( $\beta_z = 0.831$ ). Dieser Wert liegt in der Nähe des oben genannten Literaturwertes von  $q_z = 0.860$ . Es wurde bei den Experimenten die Beobachtung gemacht, dass schon eine Veränderung der Frequenz um 5 kHz zu wesentlich schlechteren Ergebnissen führt, auch wenn die Anregungsamplitude mit angepasst wird. Die üblicherweise verwendete Analyserate beträgt 1780 amu/s. Diese Rate wurde schrittweise bis auf etwa 223 amu/s reduziert. Dazu wurde der Zeitschritt  $dt_{r,f}$  auf 4  $\mu$ s und das Spannungsinkrement  $dV_{r,f}$  auf 0.0458 mV reduziert (siehe Abschnitt 3.3.1). In Abbildung 5.9 ist der Ausschnitt eines Massenspektrums von Restgas gezeigt, das bei dieser Rate aufgenommen wurde. Die Anregungsfrequenz lag bei 540 kHz, die Anregungsamplitude bei 190 mV. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei  $m/z$  41 sowohl ein Beitrag von  $^{41}\text{K}^+$ , als auch von einer organischen Substanz zu finden ist. Der vergrößerte Bereich der Abbildung stellt zudem den Bereich von  $m/z$  43 dar. Auch hier erkennt man aus den aufgenommenen Datenpunkten deutlich, dass ein Beitrag von zwei organischen Spezies vorliegt. Die eingezeichneten  $m/z$ -Werte bei 43.0184 und 43.0548 zeigen, dass es sich bei den Signalen wahrscheinlich um  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  handelt. Das Massenaufklärungsvermögen bestimmt sich aus der Lorentzkurve für  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  zu einem Wert von 1542. Eine Trennung dieser beiden Signale mit einem Echtzeit-Aerosol-Massenspektrometer ist bislang nur mit dem hochauflösenden (HR, engl. *high resolution*) Aerosol-Massenspektrometer der Firma Aerodyne (HR-ToF-AMS) möglich gewesen ([DeCarlo et al., 2006]). Das Massenaufklärungsvermögen des HR-ToF-AMS ist zwar noch um einen Faktor von zwei bis drei höher als das des AIMS, doch kann das Auflösungsvermögen in Zukunft sicher noch gesteigert werden. Zudem bietet das AIMS neben der sehr hohen Auflösung zusätzlich den Vorteil der Durchführbarkeit von MS/MS-Studien (siehe Abschnitt 6.6). Dadurch ist im Gegensatz zum HR-ToF-AMS auch eine Identifikation von Ionen mit sehr hohen  $m/z$ -Werten prinzipiell möglich.

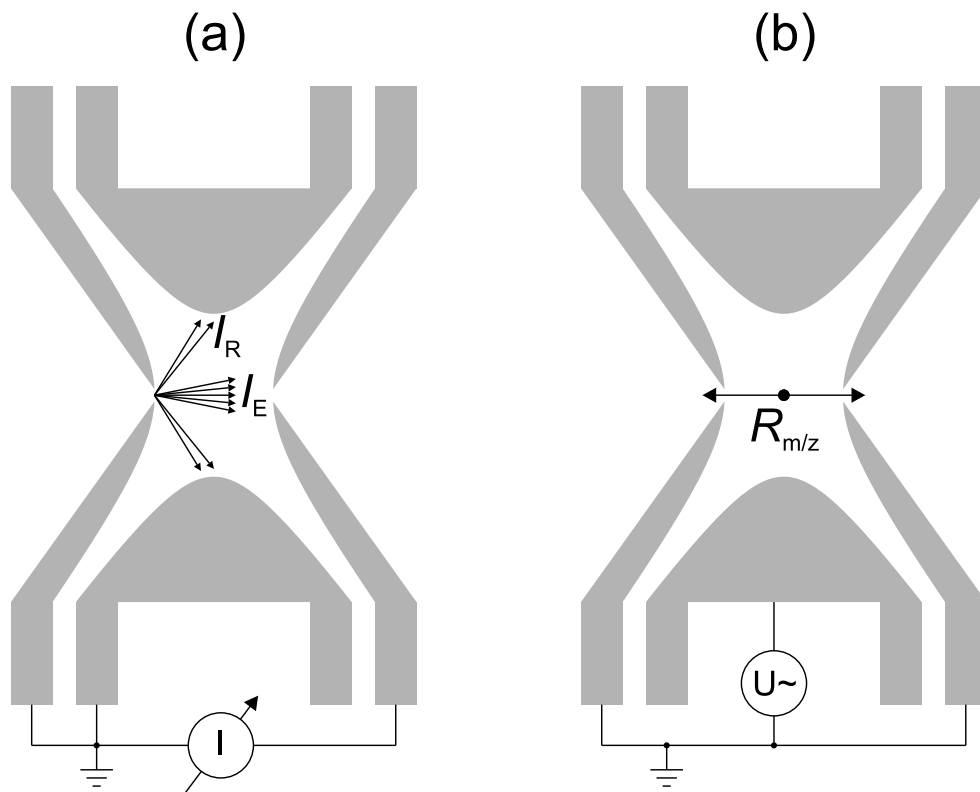
Es ist davon auszugehen, dass sich das Auflösungsvermögen durch weitere Versuche und eventuelle Änderungen an der Elektronik weiter verbessern lässt. Durch Reduktion der Scanrate, *phase locking* und resonante Anregung wurden in der Literatur Werte über 50000 erreicht ([Londry and March, 1995]). Zur Steigerung der Werte mit dem AIMS ist es sehr wahrscheinlich nötig, die Phasen der Wechselspannungen auf definierte Werte abzustimmen (*phase locking*, siehe oben). Es ist allerdings auch nicht auszuschließen, dass bereits mit dem bestehenden Aufbau höhere Werte gefunden werden können, da bereits sehr kleine Änderungen der Anregungsfrequenz/-amplitude und der Scanrate teilweise große Auswirkungen haben können. Denkbar ist auch das Steuerungsprogramm des AIMS zu modifizieren, so dass die verlangsamte Scanrate nur bei einem bestimmten  $m/z$ -Wert angewendet wird, der von besonderem Interesse ist, und der Rest des Spektrums bei normaler Scangeschwindigkeit durchlaufen wird. So ließen sich für bestimmte Ionen weitere Informationen gewinnen, ohne dass der *duty-cycle* nennenswert verschlechtert würde.

### 5.3 Bestimmung der Sammeleffizienz

Eine wichtige charakteristische Größe einer Ionenfalle ist die Effizienz, mit der extern generierte Ionen gesammelt werden können. Diese Effizienz wird bei der Umrechnung einer Ionenrate in eine Massenkonzentration der Aerosol-Bestandteile in der Umgebungsluft benötigt. In der Literatur werden Maximalwerte um 5% angegeben ([Appelhans and Dahl, 2002]). Dieser relativ niedrige Wert kommt dadurch zu Stande, dass die Ionen kontinuierlich über einen längeren Zeitraum gesammelt werden. Dadurch gelangen die Ionen zu jeder Phase der Wechselspannungsamplitude an der Ringelektrode in die Ionenfalle. Die Ionen werden allerdings nur während eines relativ eng begrenzten Bereichs von Phasen auf stabile Bahnen gezwungen, während der übrigen Zeit geht der große Rest der Ionen verloren (siehe auch Abschnitte 2.3 und 4.4). Im Falle der im AIMS verwendeten Elektronenstoß-Ionenquelle, die kontinuierlich Ionen erzeugt, ist die Sammeleffizienz das Resultat aus einem zeitlichen Mittel über alle Phasen.

Zur experimentellen Bestimmung der Effizienz muss zunächst eine integrale Messung der in die Falle einfliegenden Ionen vorgenommen werden. Die ermittelte Anzahl über ein bestimmtes Zeitintervall wird dann mit der Anzahl der gesammelten Ionen über die gleiche Zeit verglichen. Für die Messung der einfliegenden Ionen müssen die Elektroden der Ionenfalle geerdet sein. Ansonsten müssen alle Einstellungen identisch sein, so dass angenommen werden kann, dass während der beiden Messungen von der Ionenquelle die gleiche Anzahl an Ionen produziert wird und diese mit der gleichen Effizienz in die Ionenfalle hineinfliegen. Da die Ionen im allgemeinen nicht entlang der ionenoptischen Achse durch die Falle hindurchfliegen, ist die integrale Messung mit dem Channeltron nicht möglich. Mit einem Elektrometer können allerdings die Ströme, die durch die auftreffenden Ionen an den Elektroden entstehen, gemessen werden.

Die Sammeleffizienz  $E_{s,m/z}$  hängt von der kinetischen Energie der Ionen ab, vom vorhandenen Heliumdruck, von der Fallengeometrie und vom  $q_z$ -Wert der Ionen. Da die Wechselspannungsamplitude während des Sammelns konstant gehalten wird, ist der  $q_z$ -Wert abhängig vom  $m/z$ -Wert. Unterschiedliche Ionen werden demnach mit unterschiedlicher Effizienz gesammelt. Daraus folgt auch, dass die Bestimmung der Effizienz nur mit einer Ionenmasse möglich ist. Bei Verwendung der Elektronenstoß-Ionenquelle ist dies aber nicht möglich, da diese aus dem Restgas nicht nur einen  $m/z$ -Wert erzeugt, sondern einen weiten Bereich von  $m/z$ -Werten. Allerdings lassen sich die Ionen vom Verdampfer zur Bestimmung der Sammeleffizienz nutzen. Der Verdampfer gibt mit  $\text{Na}^+$  und  $^{39}\text{K}^+$  zwar ebenfalls zwei verschiedene Ionenmassen ab (wenn man den geringen Anteil von  $^{41}\text{K}^+$  vernachlässigt), dennoch lässt sich mit diesen Ionen eine Sammeleffizienz abschätzen. Das Prinzip ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Zunächst wird mit einem Elektrometer (Keithley 6517 Electrometer/High Resistance System, Keithley Instruments, Inc., USA) jeweils der positive Strom durch die Verdampferionen an der hinteren Endkappenelektrode  $I_E$  (Teil (a) der Abbildung) und an der Ringelektrode  $I_R$  gemessen. Die beiden anderen Elektroden sind bei den Messungen jeweils geerdet. Wenn die Detektorlinse auf 200 V geschaltet ist, dann

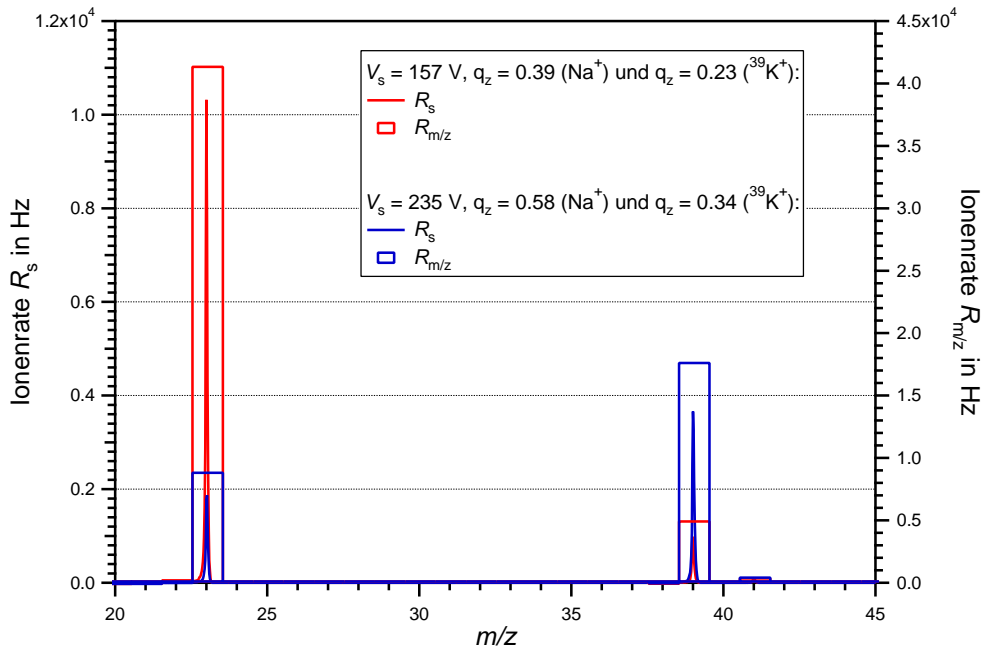


**Abbildung 5.10:** Aufbau zur Bestimmung der Sammeleffizienz. Zunächst wird jeweils der Ionenstrom  $I_E$  an der hinteren Endkappenelektrode (a) und an der Ringelektrode  $I_R$  gemessen (ohne Abbildung), wenn die restlichen Elektroden geerdet sind. Durch Ermittlung der Ionenrate der gespeicherten Ionen  $R_{m/z}$  (b) kann auf die Sammeleffizienz geschlossen werden.

kann man annehmen, dass der größte Teil der Ionen, die in die Ionenfalle hineinfliegen, auf eine der beiden Elektroden trifft (siehe Abbildung 4.5). Die bei den beiden Messungen ermittelten Werte betragen:

$$\begin{aligned}
 I_E &= (1.35 \pm 0.10) \text{ pA} = (8.39 \pm 0.62) \cdot 10^6 \text{ Ionen/s,} \\
 I_R &= (0.19 \pm 0.05) \text{ pA} = (1.18 \pm 0.31) \cdot 10^6 \text{ Ionen/s.}
 \end{aligned}$$

Das verwendete Elektrometer hat einen Messbereich ab 0.001 pA, das Rauschen wird im Handbuch mit einem Wert von  $\pm 0.00075$  pA angegeben. Der Fehler bei den Messungen beinhaltet hier eine Abschätzung der Schwankung des Ionenstroms, die bei etwa 0.1 pA für  $I_E$  und bei etwa 0.05 pA für  $I_R$  lag. Dagegen ist die Unsicherheit des Elektrometers vernachlässigbar.



**Abbildung 5.11:** Massenspektren bei eingeschaltetem Verdampfer (ohne Elektronenstoß-Ionenquelle). Die Amplituden an der Ringelektrode wurden jeweils so gewählt, dass sich ein maximales Signal bei  $m/z$  23 (rote Kurven) oder bei  $m/z$  39 ergibt (blaue Kurven).

Bei Aufnahme eines Massenspektrums lässt sich die Ionenrate ermitteln. Dabei gilt es allerdings zu beachten, dass die Effizienzen für Natrium und Kalium aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse verschieden sind. Deshalb wurden verschiedene Wechselspannungsamplituden getestet, um herauszufinden, bei welchen Einstellungen die Anzahl der Natriumbeziehungsweise der Kaliumionen maximal wird. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Man erkennt, dass sich die Höhe der Signale bei den verschiedenen Einstellungen stark unterscheidet. Nimmt man nun an, dass die Effizienz, mit der Natriumionen bei der geringen Spannung eingefangen werden, gleich der Effizienz ist, bei der Kalium bei der hohen Spannung eingefangen wird, dann lässt sich die maximale Sammeleffizienz abschätzen:

$$E_{s,23} = E_{s,39} = \frac{R_{23} + R_{39}}{I_E + I_R} = 0.62\%. \quad (5.4)$$

- Mit:  $E_{s,23}$  = Sammeleffizienz der Natriumionen,  
 $E_{s,39}$  = Sammeleffizienz der Kaliumionen,  
 $R_{23}$  = 41.43 kHz, Ionenrate der  $\text{Na}^+$ -Ionen,  
 $R_{39}$  = 17.72 kHz, Ionenrate der  $^{39}\text{K}^+$ -Ionen,  
 $I_E$  = 8390 kHz, Ionenrate an der hinteren Endkappenelektrode,  
 $I_R$  = 1180 kHz, Ionenrate an der Ringelektrode.

Wird ein Fehler für die im Massenspektrum aufgenommenen Ionenraten von 10% angenommen, dann lässt sich der Gesamtfehler der Sammeleffizienz über eine Gauß'sche Fehlerfortpflanzung zu

$$\Delta E_{s,23} = \Delta E_{s,39} = \sqrt{\frac{\Delta R_{23}^2 + \Delta R_{39}^2}{(I_E + I_R)^2} + \frac{(R_{23} + R_{39})^2 \cdot (\Delta I_E^2 + \Delta I_R^2)}{(I_E + I_R)^4}} = 0.06\% \quad (5.5)$$

abschätzen. Bei der Bestimmung der Effizienz müsste eigentlich noch die Effizienz des Channeltrons mitberücksichtigt werden, die als Wahrscheinlichkeit definiert ist, dass ein eintreffendes Ion auch einen Puls erzeugt. Im Datenblatt des Channeltrons werden dazu keine genauen Werte angegeben, weil diese Größe sehr schwierig zu bestimmen ist. Aus einer Grafik im Datenblatt lässt sich aber für positive Ionen bei einer kinetischen Energie von etwa 2.5 keV ein Wert von 60 bis 80% ablesen. Wird dieser Wert miteinbezogen, dann erhöht sich  $E_{s,23} = E_{s,39}$  auf 0.78 bis 1.0%. Der kleinere dieser beiden Werte stimmt mit dem Wert von 0.71% aus der Simulation in Abschnitt 4.4 im Rahmen des Fehlers gut überein. Die leichte Diskrepanz könnte dadurch erklärt werden, dass der im AIMS gemessene Druck nicht exakt der Heliumdruck ist, der im Inneren der Ionenfalle vorliegt. Durch den Keramikring wird das Helium nämlich direkt in die Falle gegeben und der Druck könnte in Wirklichkeit höher sein als der gemessene Wert. Dadurch wird für die Simulation ein etwas zu geringer Druck angenommen (aus dem Messwert), wodurch sich die mittlere freie Weglänge vergrößert und dadurch die Sammeleffizienz unterschätzt wird.

Bei der Angabe der Sammeleffizienz muss auch der vorliegende Heliumdruck angegeben werden. Bei der hier gezeigten Messung betrug der außerhalb der Ionenfalle gemessene Druck  $8.9 \cdot 10^{-5}$  hPa ( $\approx 0.07$  mTorr). Dies entspricht einer mittleren freien Weglänge nach Gleichung (2.24) von 94 cm für Natrium (für einen van der Waals Durchmesser von 0.454 nm ([Bondi, 1964])) und von 72 cm für Kalium (van der Waals Durchmesser 0.550 nm ([Bondi, 1964])). Ein gemessener Maximalwert der Sammeleffizienz von etwa 5% in der Literatur wurde allerdings bei einer deutlich geringeren mittleren freien Weglänge von 4 cm ermittelt ([Appelhans and Dahl, 2002]). Dies zeigt, dass Werte nur schwer zu vergleichen sind, da zudem die Geometrie der Ionenfalle einen entscheidenden Einfluss haben kann. Doch liegt die hier ermittelte Sammeleffizienz für den vorliegenden Druck durchaus im Bereich der Literaturwerte für ähnliche mittlere freie Weglängen ([Appelhans and Dahl, 2002]). Ein möglicher Fehler der hier durchgeführten Abschätzung ist die Annahme der identischen Sammeleffizienz für Natrium und Kalium. Durch die Unterschiede der mittleren freien Weglänge bei diesen Ionen ist dies streng genommen nicht der Fall, jedoch sind die Unterschiede hier wahrscheinlich nur gering. Aufgrund der kürzeren mittleren freien Weglänge ist davon auszugehen, dass Kaliumionen etwas effektiver eingefangen werden, da sie häufiger Stöße durchführen. Dadurch ergibt sich auch direkt eine entscheidende Schwierigkeit bei der Quantifizierung von Substanzen aus den Ionensignalen. Eine ermittelte Effizienz für einen  $m/z$ -Wert muss nicht unbedingt auf alle Ionen mit dem gleichen Wert übertragbar sein. Da die Größe eines schweren Atoms sich sehr von der Größe eines organi-

schen Moleküls mit der gleichen Masse unterscheiden kann, können sich für die Ionen unterschiedliche Effizienzen ergeben, obwohl sie den gleichen  $m/z$ -Wert besitzen. Das heißt, dass zur Bestimmung der Sammeleffizienzen mit theoretischen Methoden, so wie in Abschnitt 4.4, die Kenntnis der Stoßquerschnitte der Ionen von elementarer Bedeutung ist. In der Literatur findet man für organische Moleküle experimentell ermittelte Stoßquerschnitte. Die Daten wurden mit einem doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer ([Roussis, 1995]) oder einem Flugzeit-Massenspektrometer ([Ring et al., 1999]) gewonnen, indem die Abschwächung des Signals für einzelne Spezies in Abhängigkeit des Puffergasdrucks aufgenommen wurde. Durch Roussis ([Roussis, 1995]) wird basierend auf den durchgeführten Messungen eine lineare Regressionsformel angegeben, die den Zusammenhang zwischen den Anzahlen der in einem Molekül vorkommenden Atome und dem Stoßquerschnitt angibt. Mit Hilfe einer solchen Formel könnten beispielsweise die Stoßquerschnitte von wichtigen Fragmenten aus dem organischen Aerosol berechnet und anhand dieser Werte durch Simulationsrechnungen die Sammeleffizienzen bestimmt werden.

Die Abhängigkeit der Sammeleffizienz von der Masse der Ionen und deren Struktur ist ein entscheidender Nachteil. Deswegen wird vorgeschlagen, die Wechsellspannungsamplitude während des Sammelns nicht konstant zu halten, sondern sie von hohen Werten zu niedrigen Werten hin zu variieren ([Yoshinari, 2000]). Dadurch würden alle Ionenmassen in einem bestimmten Bereich, zumindest für einen kurzen Zeitraum, den zum Sammeln idealen  $q_z$ -Wert annehmen und bei geeigneter Wahl des Verlaufs der Amplitude nahezu konstante Effizienzen über einen weiten Massenbereich erzielt werden. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, dass sich damit während des Sammelns keine Frequenzbänder mehr anwenden lassen, da sich der  $q_z$ -Wert für einen bestimmten  $m/z$ -Wert ständig ändert.

Aus den hier gewonnenen Ergebnissen zeigt sich aber, dass die Ionenfalle mit einer Effizienz arbeitet, die mit anderen Fallen vergleichbar ist. Die  $q_z$ -Werte von ungefähr 0.4, bei denen die Effizienzen maximal sind, sind zudem in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten ([Robb and Blades, 1999] und den darin enthaltenen Referenzen).



## 5.4 Anwendung von Frequenzbändern

Für MS/MS-Studien müssen die zu untersuchenden Ionen zunächst isoliert werden. Dies geschieht durch Anwendung der Frequenzbänder (siehe Abschnitt 2.4) an den Endkappenelektroden. Durch geeignete Wahl der Anregungsfrequenzen können idealerweise alle ausgewählten  $m/z$ -Werte resonant angeregt und aus der Ionenfalle geworfen werden.

Ein Frequenzband lässt sich nicht nur für MS/MS-Studien anwenden, sondern auch dazu, Restgasionen während des Sammelns in regelmäßigen Abständen aus der Ionenfalle zu entfernen. Bei geringen Mengen von Ionen aus der Partikelphase werden längere Zeiträume zum Sammeln der Ionen gewählt. Dabei füllt sich aber die Ionenfalle hauptsächlich mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{O}_2^+$ -Ionen (siehe Abschnitt 5.1). Das Sammeln dieser Ionen kann zu Raumladungseffekten führen, wodurch sich die Sammeleffizienz für Partikelionen verschlechtert. Deshalb kann es hilfreich sein, während des Sammelns gleichzeitig Frequenzbänder anzuwenden, um diese Ionen zu eliminieren. In Abbildung 5.12 ist ein Restgas-Massenspektrum ohne Anwendung von Frequenzbändern gezeigt. In Abbildung 5.13 hingegen wurden Frequenzbänder angewendet, die die Sauerstoffionen entfernen sollten.

Die Ionen wurden bei einer Wechselspannungsamplitude von  $V_s = 156.5$  V gesammelt. Daraus lassen sich die Frequenzen zur Anregung der Ionen zwischen  $m/z$  31 und  $m/z$  33 ermitteln. Mit Gleichung (2.14) werden zunächst die  $q_z$ -Werte zu 0.285 und 0.267 bestimmt. Über Gleichung (2.18) mit (2.16) lassen sich die zugehörigen Säkularfrequenzen der Ionen zu 125 kHz und 133 kHz berechnen. Durch Anlegen einer Wechselspannung, die das Frequenzspektrum von 125 bis 133 kHz umfasst, lassen sich alle Ionen von  $m/z$  31 bis  $m/z$  33 anregen. Ist die Amplitude der Anregung groß genug, werden diese Ionen aus der Falle geworfen. Im Steuerungsprogramm ist diese Funktion durch Anwendung der Gleichungen (2.27) und (2.28) realisiert. Die Amplitude betrug bei der hier durchgeführten Anregung 1 V und zusätzlich wurde nach dem Beenden der Sammelzeit noch für einen zusätzlichen Zyklus  $dt_{\text{FNF}}$  die Anregung durchlaufen.

In Abbildung 5.13 ist das  $m/z$  32 Signal nur noch schwach erkennbar. Die Signale von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{Na}^+$  sind nur wenig verändert, wohingegen das Signal von  $\text{NO}^+$  merkbar abgenommen hat, wahrscheinlich weil dessen Säkularfrequenz in der Nähe der Anregungsfrequenzen liegt.

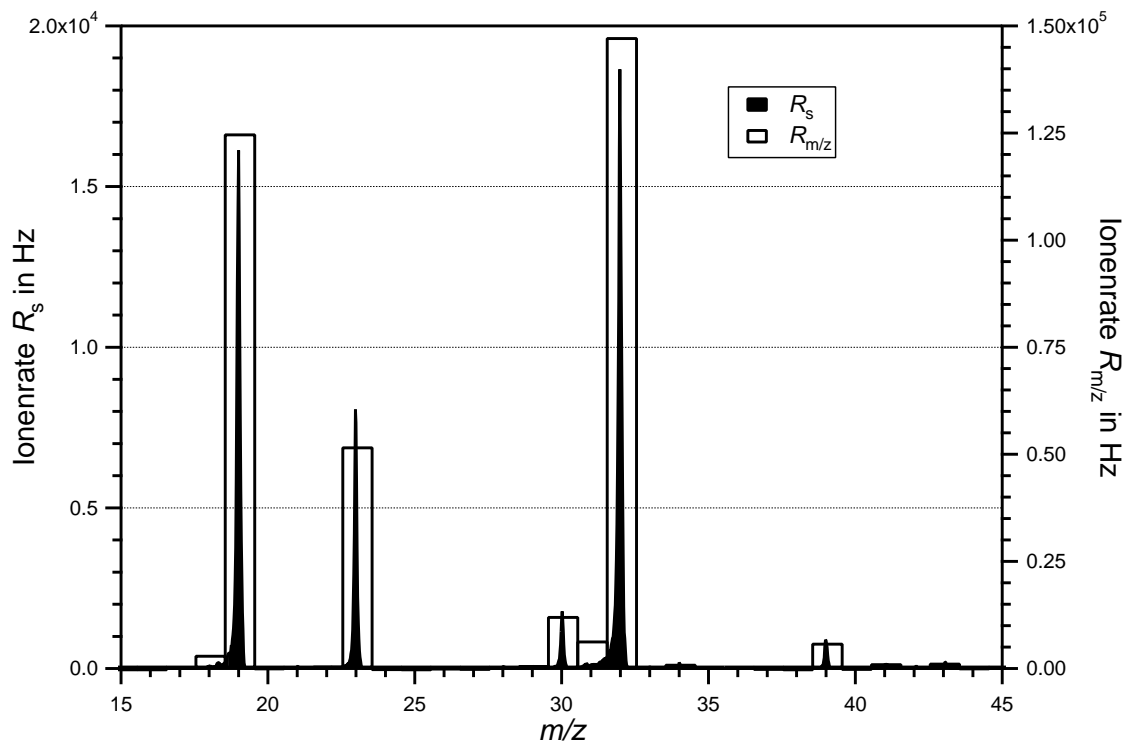


Abbildung 5.12: Restgas-Massenspektrum ohne resonante Anregung.

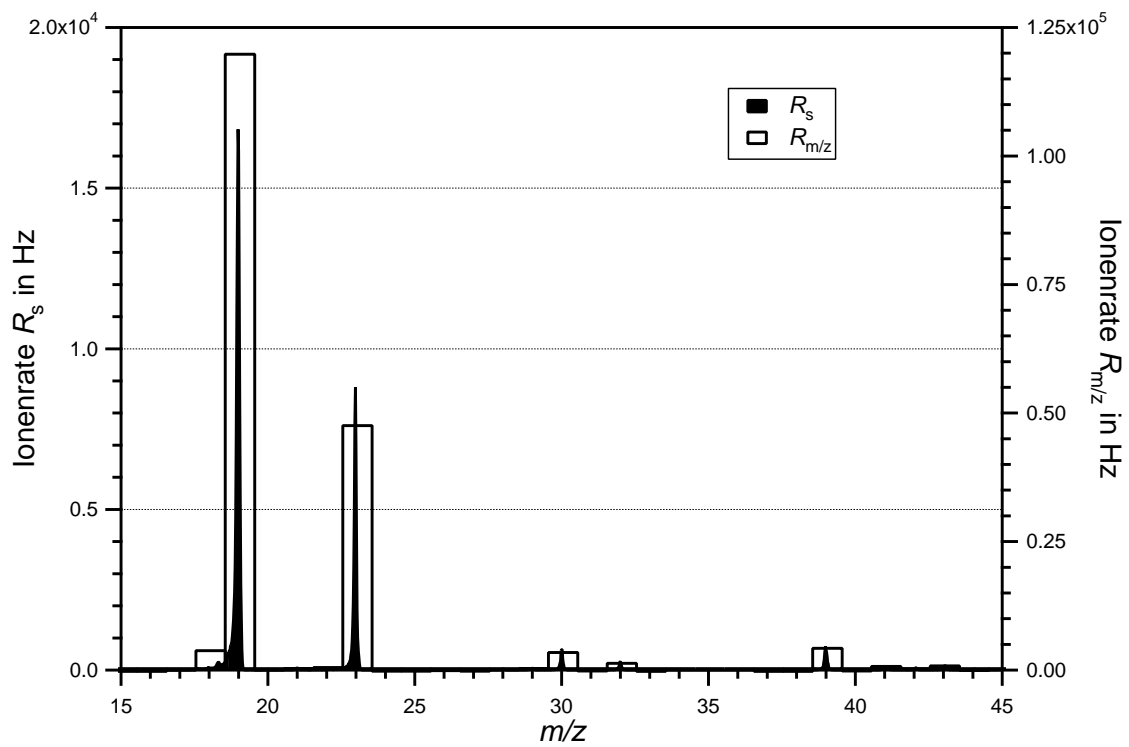
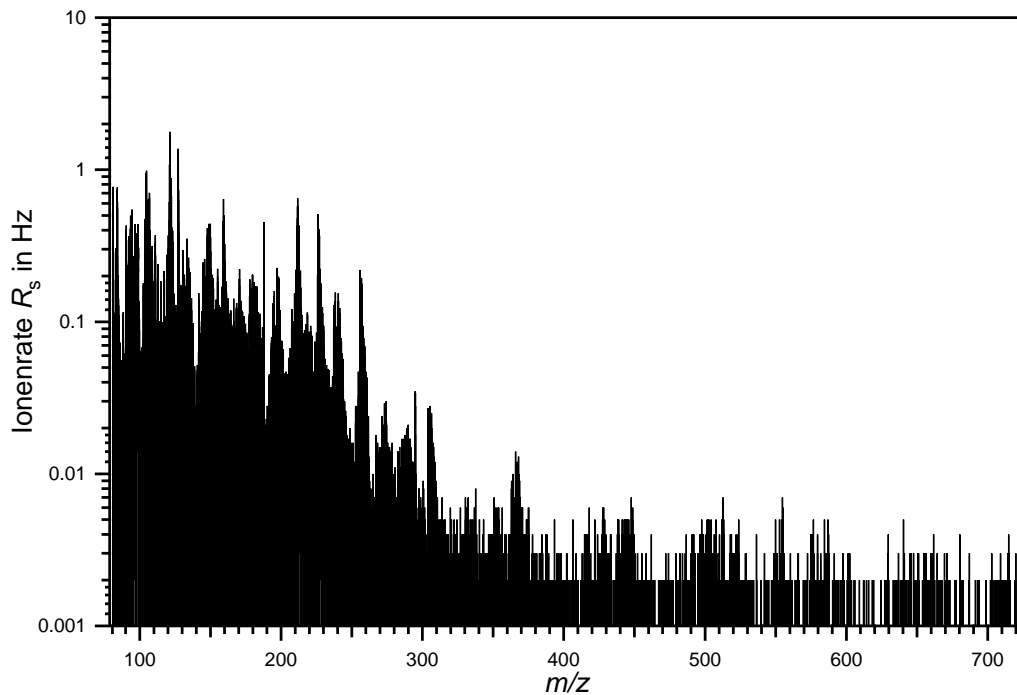


Abbildung 5.13: Restgas-Massenspektrum im Vergleich zu Abbildung 5.12 mit resonanter Anregung der  $m/z$ -Werte 31 bis 33.

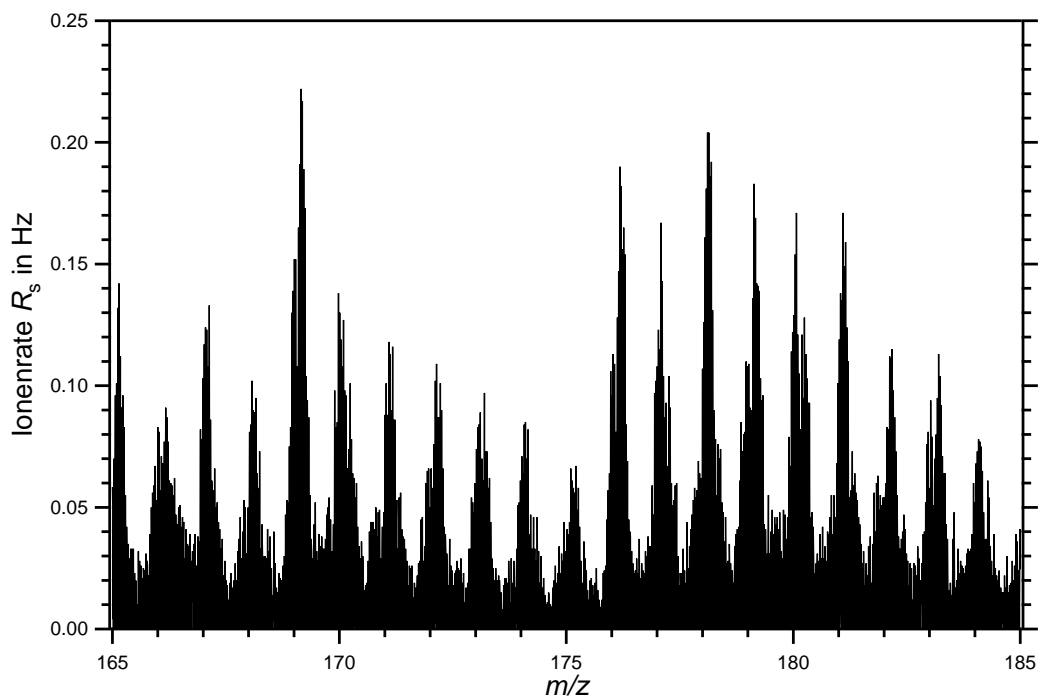
## 5.5 Massenbereichserweiterung

Der maximale  $m/z$ -Wert, der alleine durch das Erhöhen der Ringelektrodenspannung mit dem AIMS erzielt werden kann, liegt bei etwa 195 (siehe Abschnitt 2.7). Dieser Massenbereich kann allerdings durch Anwendung der resonanten Anregung erweitert werden (siehe Abschnitt 2.4). Dazu wird während des Durchlaufens der Rampe eine Sinusspannung an die beiden Endkappenelektroden angelegt und die Ionen werden nicht bei  $q_z = 0.908$  ( $\beta_z = 1$ ) aus der Ionenfalle geworfen, sondern bei einem niedrigeren  $q_z$ -Wert.

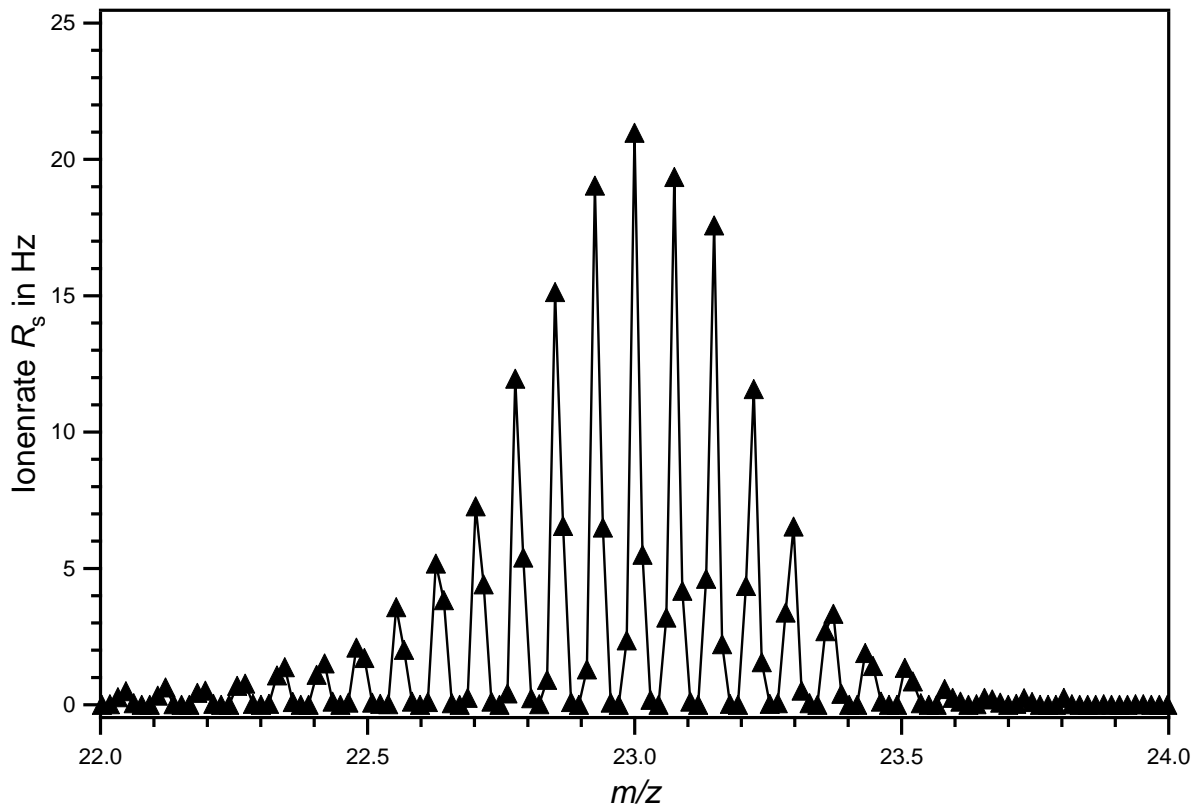
Wird eine Anregungsfrequenz von 81.25 kHz gewählt, dann lässt sich über die Gleichungen (2.25) und (2.16) berechnen, dass die Ionentrajektorien bereits bei  $\beta_z = 0.125$  beziehungsweise  $q_z = 0.176$  instabil werden. Der maximal analysierbare  $m/z$ -Wert erhöht sich dadurch nach Gleichung (2.26) auf 1006. In Abbildung 5.14 ist ein Restgas-Massenspektrum dargestellt, das unter Zuhilfenahme dieser Anregungsfrequenz aufgenommen wurde. Die Anregungsamplitude betrug 400 mV. Es ist zu erkennen, dass im Restgas oberhalb von einem  $m/z$ -Wert von 300 nur noch sehr schwache Signale auftreten. Da bei der Aufnahme des Spektrums nicht die maximale Amplitude der Ringelektrodenspannung angelegt wurde, ist der obere Massenbereich nicht bei  $m/z$  1006, wie oben angegeben, sondern nur bei etwa 720. Außerdem ist zu beachten, dass das Spektrum erst bei etwa  $m/z$  80 beginnt. Dies ist dadurch bedingt, dass gespeicherte leichte Ionen teilweise schon einen  $q_z$ -Wert besitzen, der größer als 0.176 ist. Im gezeigten Beispiel wurden die Ionen bei einer Ringelektrodenamplitude von 250.4 V gesammelt. Daraus lässt sich mit dem gegebenen  $q_z$ -Wert von 0.176 und Gleichung (2.22) ein  $m/z$ -Wert von 80 ermitteln. Dies bedeutet, dass alle leichteren Ionen bereits über dem Limit von  $q_z = 0.176$  liegen. Diese müssen vor der Aufnahme des Massenspektrums durch die Anwendung von Frequenzbändern aus der Falle geworfen werden. Ansonsten käme es zu einer Überlagerung von Signalen durch Ionen mit  $m/z > 80$ , die resonant die Falle bei  $q_z = 0.176$  verlassen und Ionen mit  $m/z < 80$ , die die Falle bei  $q_z = 0.908$  verlassen. Deswegen werden während des Sammelns und vor dem Scan durch Frequenzbänder alle Ionen mit  $m/z < 80$  entfernt. Dies kann über einen Anregungsfrequenzbereich von 81.25 bis 650 kHz realisiert werden. Eine Beobachtung, die bei der Anwendung der Massenbereichserweiterung gemacht wurde, ist, dass die Nachweiseffizienz bei geringerer Scanrate erheblich gesteigert wird. An Stelle der normalerweise verwendeten Scanrate von 1780 amu/s wurde zur Aufnahme des gezeigten Spektrums eine Rate von 445 amu/s verwendet. Die Reduktion ist wahrscheinlich notwendig, damit die Ionen vor dem Erreichen der Instabilitätsgrenze mehr Zeit haben in Resonanz zu geraten. Sie können dann mehrere Schwingungszyklen durchlaufen, mehr kinetische Energie gewinnen und effektiver ausgeworfen werden. Ein vergrößerter Ausschnitt des Spektrums aus Abbildung 5.14 ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Man erkennt, dass das Massenaufklärungsvermögen durch die Anwendung der Massenbereichserweiterung gegenüber den Werten aus Abschnitt 5.2 kaum verändert ist. Die Halbwertsbreiten der gezeigten Signale liegen bei etwa 0.2 bis 0.3, was bei diesen  $m/z$ -Werten einem Massenaufklärungsvermögen von etwa 600 bis 900 entspricht.



**Abbildung 5.14:** Restgas-Massenspektrum aufgenommen bei einer resonanten Anregungsfrequenz von 81.25 kHz ( $\beta_z = 0.125$ ,  $q_z = 0.176$ ) zur Massenbereichserweiterung.



**Abbildung 5.15:** Ausschnitt aus dem Massenspektrum aus Abbildung 5.14 in linearer Darstellung.



**Abbildung 5.16:** Ausschnitt eines Massenspektrums bei eingeschaltetem Verdampfer für Natriumionen. Das Spektrum wurde unter Anwendung einer Anregungsfrequenz von 50 kHz aufgenommen. Der Zeitschritt bei der Datenaufzeichnung beträgt  $4 \mu\text{s}$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ionen in zeitlichen Abständen von  $20 \mu\text{s}$  entsprechend ihrer Säkularfrequenz aus der Falle geworfen werden.

Die Massenbereichserweiterung wurde unter anderem auch für eine Anregungsfrequenz von 50 kHz getestet ( $\beta_z = 0.077$ ,  $q_z = 0.109$ ). Die Abbildung 5.16 zeigt das Signal im Bereich von  $m/z$  23, hervorgerufen durch Natriumionen vom Verdampfer. Das Spektrum wurde mit einem Zeitschritt von  $4 \mu\text{s}$  aufgenommen, bei einer Scanrate von 445 amu/s. Deutlich zu erkennen ist, dass das Signal aus mehreren kleineren Peaks besteht, deren Maxima bei jedem fünften Datenpunkt auftreten. Dieser Abstand entspricht beim gewählten Zeitschritt von  $4 \mu\text{s}$  (von Messpunkt zu Messpunkt) genau einer Frequenz von 50 kHz, entspricht also der Säkular- oder Anregungsfrequenz. Das bedeutet, die Ionen werden bei resonanter Anregung in Paketen aus der Ionenfalle geworfen (engl. *bunching*). Daraus ergibt sich allerdings, dass die gespeicherten Ionen bei dieser Art der Analyse in sehr kurzen Zeiträumen zum Channeltron gelangen und es dadurch eher zu Koinzidenzproblemen kommen kann. Das heißt, schon bei einer relativ geringen Anzahl von Ionen kommen diese innerhalb sehr kurzer zeitlicher Abstände am Channeltron an und können aufgrund der Totzeit nicht mehr als Einzelpulse detektiert werden. Dieses Problem könnte bei höheren Anregungs-

frequenzen noch gravierender sein, da die Ionen dann schnellere Schwingungen (aufgrund der größeren Säkularfrequenzen) ausführen. In diesem Fall sind die zeitlichen Abstände zwischen der Ankunft von Ionen am Channeltron noch geringer. Bei Anregungsfrequenzen in der Nähe von 650 kHz, so wie sie zur Erhöhung des Massenauflösungsvermögens in Abschnitt 5.2 angewendet wurden, wäre dieses Problem also unter Umständen gravierender. Das *bunching* kann dann allerdings nicht beobachtet werden, da der minimal erreichbare Zeitschritt mit der momentan verwendeten Elektronik bei  $4 \mu\text{s}$  liegt. Es könnten also nur Säkularfrequenzen bis maximal 125 kHz identifiziert werden. Bei höheren Frequenzen gehen die Zyklen innerhalb eines Messpunktes unter und eine Totzeitkorrektur ist nicht mehr sinnvoll. Dies könnte bedeuten, dass der ermittelte Wert von 1542 für das Massenauflösungsvermögen in Abschnitt 5.2 tatsächlich noch höher ist, da das Maximum der Signale unterschätzt wird. In Zukunft sollte deshalb die Hardware so umgerüstet werden, dass die effektive Totzeit verkürzt wird. In Anhang B ist angegeben, dass die maximal verarbeitbare Zählrate hauptsächlich durch die PCI-6711-Datenerfassungskarte limitiert ist. Diese Karte sollte deswegen in Zukunft durch eine schnellere Datenerfassungskarte ersetzt werden. Dies gilt generell, aber insbesondere dann, wenn resonante Anregung bei hohen Frequenzen angewendet werden soll.

## 6 Messungen mit Aerosolpartikeln

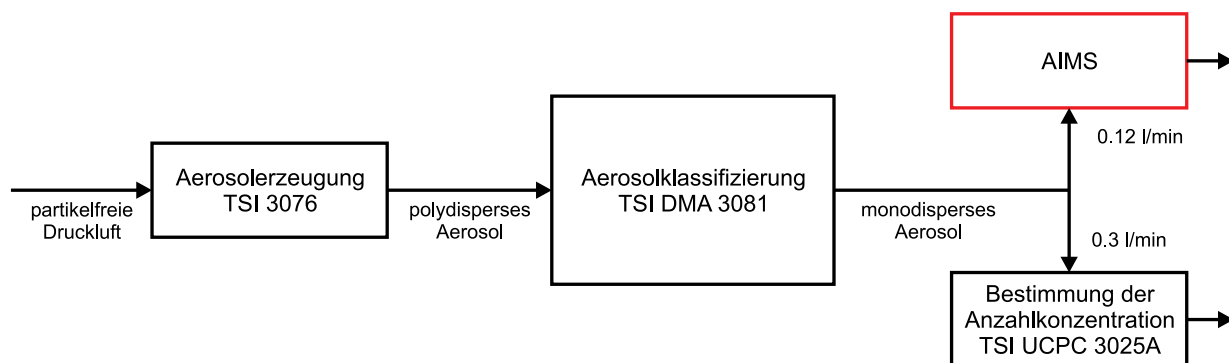
In diesem Kapitel werden Massenspektren von Messungen mit Aerosolpartikeln gezeigt. Diese Partikel wurden, abgesehen von der Vergleichsmessung mit dem Q-AMS, im Labor mit speziellen Instrumenten zur Aerosolerzeugung und Größenklassifizierung bereitgestellt. Da natürliches Aerosol fast immer aus einer Mischung von verschiedenen chemischen Spezies besteht, was die Interpretation der Massenspektren erschwert, ist es zunächst von Vorteil, dass man die Zusammensetzung der Partikel kennt und dadurch erfährt, welche charakteristischen Signale bei Messungen von natürlichen Substanzen zu erwarten sind. Außerdem lässt sich nicht nur die chemische Zusammensetzung durch laborgenerierte Partikel kontrollieren, sondern auch deren Anzahlkonzentration und damit ihre Massenkonzentration. Dies dient zur Aufnahme von Kalibrationsgeraden, die ermöglichen, aus einem gemessenen Signal auf die ursprüngliche Aerosol-Massenkonzentration zu schließen. Auf diese Art lässt sich zudem die Nachweisgrenze für eine reine Substanz bestimmen.

### Allgemeiner Messaufbau

Die Bereitstellung von laborgenerierten Aerosolpartikeln erfolgt nach dem in Abbildung 6.1 gezeigten Aufbau. Neben dem AIMS werden Instrumente der Firma TSI (TSI Inc., USA) verwendet, deren Funktionsweisen in Büchern (zum Beispiel in [Hinds, 1999]) und in den zugehörigen Manuals beschrieben sind. Ferner wurden die Geräte in verschiedenen Arbeiten charakterisiert ([Böttger, 2000], [Fritschi, 2006]). Zunächst werden mit einem Vernebler (Constant Output Atomizer, Modell 3076) polydisperse Aerosolpartikel erzeugt ([TSI Atomizer Manual]). Aus den polydispersen Teilchen werden mit einem elektrostatischen Klassifizierer (Differential Mobility Analyzer, Modell DMA 3081) Partikel einer Größe selektiert ([TSI DMA Manual]). Das monodisperse Aerosol wird in das AIMS hineingegeben und gleichzeitig wird die Anzahlkonzentration der Partikel mit einem Kondensationskernzähler (Ultrafine Condensation Particle Counter, Modell UCPC 3025A) bestimmt ([TSI UCPC Manual]). Die Partikelmasse lässt sich durch folgende Gleichung aus der gemessenen Aerosol-Anzahlkonzentration  $N$  errechnen:

$$M = N \cdot \rho \cdot \frac{\pi}{6} d^3 \cdot 10^{-9}. \quad (6.1)$$

Der Faktor  $10^{-9}$  dient dazu die Partikelmasse  $M$  in der üblichen Einheit  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  zu erhalten, wenn die Anzahlkonzentration  $N$  in  $\text{cm}^{-3}$ , die Dichte  $\rho$  in  $\text{g}/\text{cm}^3$  und der Partikeldurchmesser  $d$  in nm eingesetzt werden. Der Durchmesser der Partikel lässt sich am elektrostatischen Klassifizierer einstellen. Wenn die relative Feuchte in den Leitungen unterhalb der Effloreszenzfeuchte liegt, liegen die Partikel kristallin vor und ihre Dichte ist aus der Verwendung der gelösten Substanz im Vernebler bekannt. Die Anzahlkonzentration der Teilchen wird



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung des Aufbaus bei Messungen mit Aerosolpartikeln.

vom Kondensationskernzähler gemessen. Der Fehler der Massenkonzentration bestimmt sich prinzipiell über den Fehler der Anzahlkonzentrationsmessung mit dem UCPC, wenn die Dichte und der Durchmesser mit einem vernachlässigbaren Fehler angenommen werden. Da allerdings der Wert der Massenkonzentration aus einem Mittelwert über relativ lange Zeiträume von 5 bis 10 Minuten bestimmt wurde, ist der statistische Zählfehler bei einer Zeitauflösung der Anzahlkonzentrationsmessung von 1 Sekunde vernachlässigbar. Der Fehler der Flussregelung des UCPC wurde ebenfalls nicht mitberücksichtigt, da beobachtet wurde, dass der Fluss um seinen Sollwert schwankt und der dadurch resultierende Fehler im zeitlichen Mittel bei länger andauernden Messungen sehr klein wird. Die gemessene Anzahlkonzentration muss lediglich in Bezug auf Koinzidenz aufgrund der Totzeit der Streulichtmessung des UCPC korrigiert werden (siehe dazu zum Beispiel [Kürten, 2003]).

Da die Verwendung des Choppers im AIMS noch nicht implementiert ist (siehe Abschnitte 1.4 und 3.1.1), ist es nicht möglich, mit dem AIMS alleine eine Größeninformation über die Partikel zu erhalten. Das bedeutet auch, dass bei quantitativen Messungen mit dem Aufbau gemäß Abbildung 6.1 darauf geachtet werden muss, dass keine mehrfach geladenen Teilchen durch den DMA zum Massenspektrometer gelangen. Die eingestellte Spannung und der dadurch selektierte Durchmesser, der am DMA angezeigt wird, bezieht sich nämlich auf die Annahme, dass die Teilchen alle einfach geladen sind. Der DMA selektiert die Teilchen aber gemäß ihrer elektrischen Mobilität und diese hängt nicht alleine von der Partikelgröße ab, sondern auch von der Anzahl der Elementarladungen, die ein Teilchen trägt. Je größer die Teilchen sind, desto häufiger treten Mehrfachladungen auf. Das bedeutet, dass der DMA streng genommen nicht nur eine Teilchengröße selektiert, sondern unter Umständen auch weitaus größere Teilchen, die mehrfach geladen sind. Auch wenn die Anzahlkonzentration dieser mehrfach geladenen Partikel im Vergleich zu den einfach geladenen meist klein ist, kann der Einfluss auf die Massenkonzentration erheblich sein, da ein Faktor zwei im Durchmesser eine Vergrößerung der Masse um den Faktor acht bedeutet. Deshalb muss darauf geachtet werden, solche Mehrfachladungen entweder auszuschließen, oder deren Einfluss zu korrigieren. Die Zufuhr von mehrfach geladenen Teilchen bei den Messungen kann durch Verwendung eines Impaktors (siehe zum Beispiel [Hinds, 1999]) ausgeschlossen werden, der



die Partikel ab einem bestimmten Durchmesser daran hindert, in den DMA zu gelangen. Eine Korrektur kann durchgeführt werden, indem auch die Konzentration der Teilchen bei den Durchmessern, die bei Mehrfachladung selektiert würden, gemessen wird und daraus die zusätzliche Aerosol-Massenkonzentration errechnet wird. Dazu wird die Formel im Handbuch des elektrostatischen Klassifizierers verwendet, die den Prozentsatz der Teilchen in Abhängigkeit des Durchmessers angibt, die eine bestimmte Ladungszahl besitzen ([TSI DMA Manual], [Wiedensohler, 1988]).

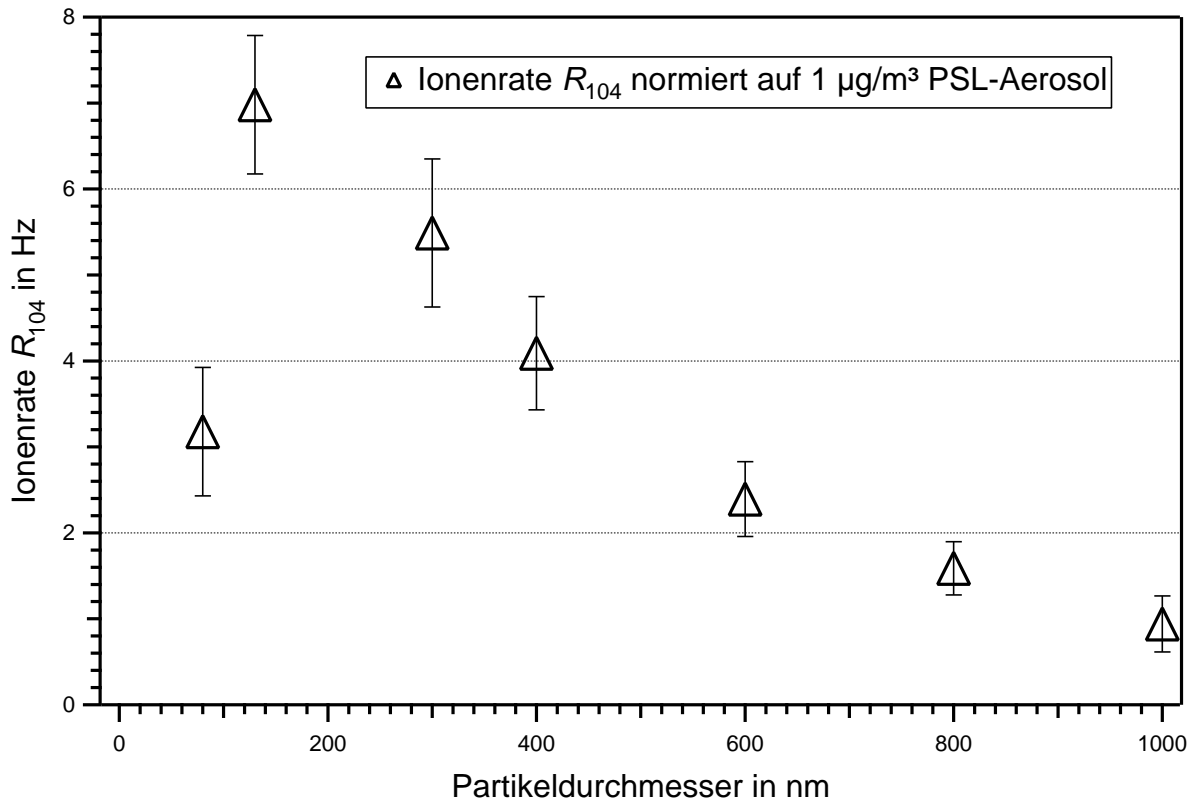
## 6.1 Transmission der aerodynamischen Linse

Zunächst wurde die Transmission der aerodynamischen Linse bestimmt. Dazu wurden Polystyren-Latex-Partikel (PSL-Partikel,  $(C_8H_8)_n$ ) verwendet. Diese Partikel sind nahezu monodispers und in einer Vielzahl von Größen erhältlich. Die Partikel wurden vernebelt und anschließend anhand ihrer zertifizierten Größen klassifiziert. Obwohl die Partikel monodispers sind, muss auch hier der Einfluss mehrfach geladener Teilchen berücksichtigt werden, da die Teilchen teilweise verkleben und so auch größere Durchmesser annehmen können. Bei Größen oberhalb von 300 nm wurde deren Einfluss durch Wahl eines geeigneten Impaktors und passende Wahl der Flussraten ausgeschlossen. Bei geringeren Größen war dies nicht möglich, so dass im Anschluss an die eigentliche Messung auch die Konzentration der mehrfach geladenen Teilchen gemessen wurde und so die Massenkonzentration korrigiert wurde. Dieser Einfluss war zwar nur gering, wurde aber dennoch berücksichtigt.

Als Kriterium für die Effizienz der aerodynamischen Linse wurde das Signal bei  $m/z$  104 gewählt. Dieses Signal entspricht dem Ion des Monomers von PSL  $C_8H_8^+$ . Die gewählten Einstellungen des AIMS sind in Tabelle 6.1 angegeben.

Sammelzeit $dt_s$	200 ms
gemittelte Spektren	200
Analyserate	1780 amu/s
Heliumdruck	$9.85 \cdot 10^{-5}$ hPa
Spannungsamplitude $V_s$ beim Sammeln der Ionen	156.5 V
Frequenzband-Bereich	97 bis 224 kHz ( $m/z$ 19 bis 42)
Frequenzband-Amplitude	1 V
Frequenzband-Dauer $dt_{\text{FNF}}$	26 ms
Verdampfertemperatur	550°C
Spannung am Channeltron	-2.5 kV
Emissionsstrom Ionenquelle	105 $\mu\text{A}$

**Tabelle 6.1:** Parametereinstellungen bei Messungen zur Transmission der aerodynamischen Linse.



**Abbildung 6.2:** Anzahl der registrierten Ionen bei  $m/z$  104 durch PSL-Partikel, normiert auf  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  produziertes Aerosol für verschiedene Partikeldurchmesser.

In Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Auf der y-Achse ist die gemessene Signalintensität bei  $m/z$  104, normiert auf  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  PSL-Aerosol aufgetragen. Die Normierung auf die "Einheitsmasse" ist nötig, da für die verschiedenen Partikelgrößen jeweils unterschiedliche Massenkonzentrationen an Aerosol erzeugt wurden. Die gemessenen Werte lassen sich nur relativ zueinander vergleichen, da sich aus den gemessenen Signalen  $R_{104}$  des AIMS noch keine absoluten Massenkonzentrationen ableiten lassen. Durch den Vergleich untereinander ist allerdings zu erkennen, dass die Effizienzen nicht über einen weiten Bereich konstant sind. Idealerweise sollten diese zwischen etwa 30 und 500 nm ein Plateau bilden und erst an den Rändern zu geringeren Werten abfallen. Die hier verwendete "High Throughput Lens" (siehe Abschnitt 3.1.1) ist demnach weniger zur Fokussierung der Teilchen über einen weiten Größenbereich geeignet als die Standard-aerodynamische Linse der Firma Aerodyne. Für zukünftige Messungen ist deshalb ein Austausch der aerodynamischen Linse zu empfehlen.

## 6.2 Quantifizierung verschiedener Substanzen

Die Signale, die mit dem AIMS aufgenommen werden, können in Massenkonzentrationen einzelner Aerosolspezies umgerechnet werden. Das heißt, aus einer gemessenen Ionenrate in Hz bei einem bestimmten  $m/z$ -Wert wird die Massenkonzentration in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  einer Substanz, der der  $m/z$ -Wert zugeordnet werden kann, errechnet. Dies kann auf zwei Arten geschehen:

- Es werden Kalibrationsgeraden aufgenommen. Das heißt, Aerosol aus einer bekannten Substanz (zum Beispiel Ammoniumnitrat oder -sulfat) wird erzeugt und ein Signal bei einem  $m/z$ -Wert, der dieser Substanz zugeordnet werden kann, wird in Abhängigkeit der erzeugten Aerosol-Massenkonzentration betrachtet. Aus der resultierenden Geradengleichung kann bei späteren atmosphärischen Messungen auf die Konzentration dieser Substanz geschlossen werden.
- Die gemessenen Ionenraten werden in eine Massenkonzentration umgerechnet, wie es beim AMS geschieht (siehe zum Beispiel [Jimenez et al., 2003b]). Beim AIMS kommt dabei allerdings die Schwierigkeit hinzu, die Transmission und die Sammeleffizienz miteinzubeziehen. Insbesondere die Sammeleffizienz ist schwierig zu ermitteln, zudem ist sie abhängig vom  $m/z$ -Wert und von der Struktur der Ionen (aufgrund der Änderung der mittleren freien Weglänge, siehe Abschnitt 5.3).

Aufgrund der Schwierigkeit der zweiten Methode, wird hier zunächst der erste Ansatz verfolgt. Dabei wird gezeigt, dass die Messungen mit dem AIMS eine ausgezeichnete Linearität aufweisen. Am Ende des Abschnitts wird dann die Strategie erläutert, mit der in Zukunft durch die zweite Methode Massenkonzentrationen ermittelt werden können.

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, die durch das AIMS erfolgt, ist eine quantitative Methode, da die Anzahl an produzierten Ionen in der Ionenquelle direkt proportional zum Partialdruck der zu untersuchenden Substanz ist. Des Weiteren ist die Anzahl der Ionen, die in der Ionenfalle gespeichert werden, proportional zur Anzahl der produzierten Ionen, wenn Raumladungseffekte vernachlässigt werden.

Messungen wurden für Ammoniumsulfat-Aerosol ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) und für Ammoniumnitrat-Aerosol ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) durchgeführt. Diese Substanzen sind beide wichtige Bestandteile des atmosphärischen Aerosols. Die Einstellungen für die beiden Messungen waren identisch mit den in Tabelle 6.1 angegebenen. In Abbildung 6.3 ist ein Spektrum für eine Ammoniumsulfat-Aerosol-Massenkonzentration von etwa  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gezeigt. Es handelt sich um ein Rohdaten-Massenspektrum, ohne dass ein Hintergrund-Massenspektrum abgezogen wurde. Gut zu erkennen ist die Lücke zwischen  $m/z$  19 und 43 durch die Anwendung der Frequenzbänder. Lediglich das Signal von  $\text{O}_2^+$  ist in diesem Bereich noch sichtbar, die Intensität des Signals ist aber deutlich reduziert. In Abbildung 6.4 ist ein Hintergrund-Massenspektrum abgezogen. Dargestellt ist hier die Ionenrate  $R_{m/z}$ , das heißt die Ionenrate ist über eine Breite von einem amu integriert. Die Signale bei  $m/z$  17 ( $\text{NH}_3^+$ ) und  $m/z$  48 ( $\text{SO}^+$ ) sind deutlich

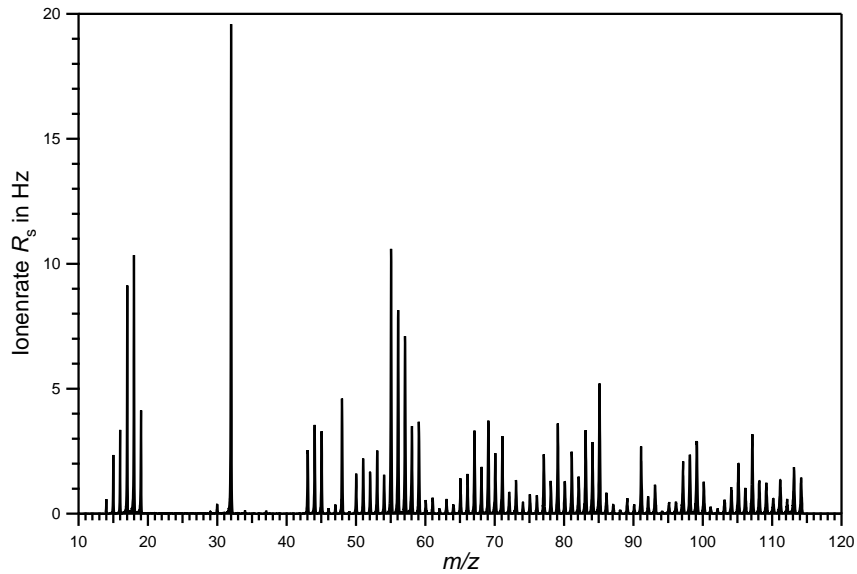
sichtbar. Die schwachen Signale bei anderen  $m/z$ -Werten sind wahrscheinlich lediglich auf Schwankungen der Untergrundionen zurückzuführen. In den Massenspektren des Q- und des ToF-AMS findet man für Sulfat-Aerosol hauptsächlich Signale bei  $m/z$  48 ( $\text{SO}^+$ ),  $m/z$  64 ( $\text{SO}_2^+$ ) und  $m/z$  81 ( $\text{HSO}_3^+$ ). Die unterschiedlichen Signale sind wahrscheinlich auf die lange Sammelzeit der Ionen beim AIMS von 200 ms zurückzuführen und der während dieser Zeit stattfindenden Ionen-Molekülreaktionen.

In den Spektren mit Ammoniumnitrat-Aerosol (Abbildungen 6.5 und 6.6) ist ein Signal bei  $m/z$  46 ( $\text{NO}_2^+$ ) sichtbar. Dieses Signal und das Signal bei  $m/z$  48 wird für die Quantifizierung von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat gewählt. Dazu wurden verschiedene Anzahlkonzentrationen des entsprechenden Aerosols erzeugt und die Signale  $R_{46}$  und  $R_{48}$  aufgenommen (Abbildung 6.7 und 6.8). Durch die Messpunkte wurden Näherungsgeraden gelegt, deren y-Achsenabschnitt auf den Wert null festgelegt ist. Vor allem für die Messung von Ammoniumnitrat-Aerosol erhält man eine hervorragende Korrelation ( $R^2 = 0.9998$ ). Aus den hier gezeigten Messungen folgt zudem, dass atmosphärische Messungen dieser Substanzen möglich sind, da die Messungen für beide Substanzen eine minimale Konzentration von etwa  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  beinhalten. Auf die Nachweisgrenzen wird aber noch gesondert in Abschnitt 6.3 eingegangen. Aus den Näherungsgeraden lassen sich folgende Zusammenhänge zwischen den Aerosol-Massenkonzentrationen und den gemessenen Signalen ableiten:

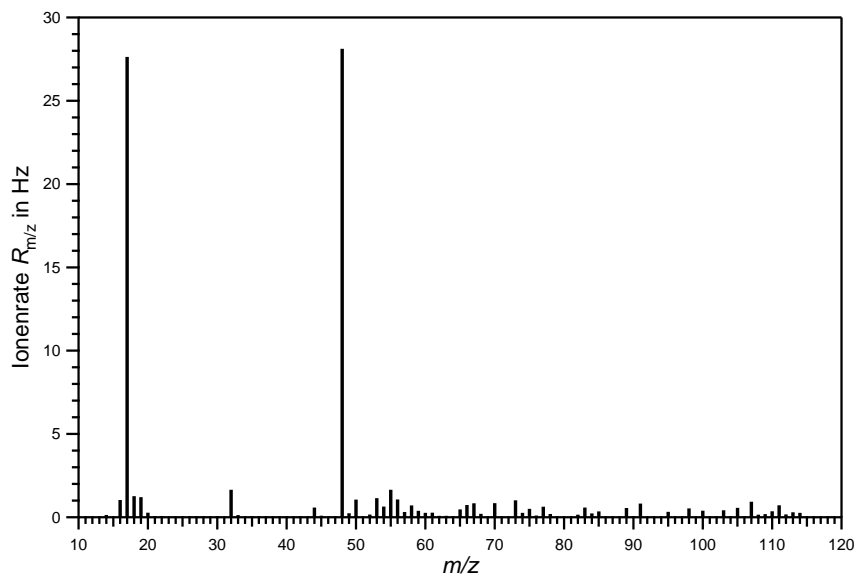
$$M_{\text{NO}_3} = 0.222 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{Hz}} \cdot R_{46}, \quad (6.2)$$

$$M_{\text{SO}_4} = 0.637 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{Hz}} \cdot R_{48}. \quad (6.3)$$

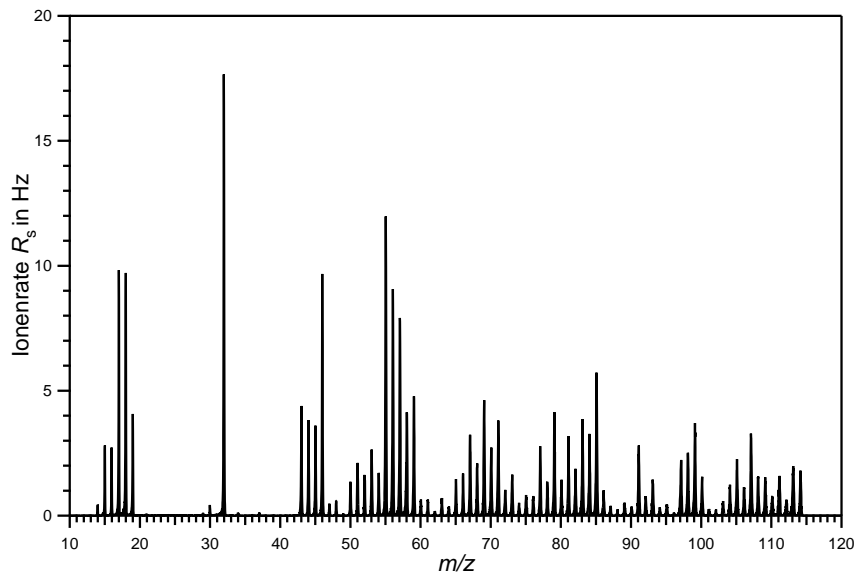
Solche Gleichungen können und müssen noch für eine Vielzahl von bekannten Substanzen aufgenommen werden. Anhand der Signale können dann die Aerosol-Massenkonzentrationen bestimmt werden. Allerdings wird damit die Quantifizierung der organischen Substanzen nicht möglich. Diese können bei nahezu beliebigen  $m/z$ -Werten Signale erzeugen. Deshalb wäre es hilfreich, auch für Signale bei  $m/z$ -Werten, die den organischen Substanzen zugeordnet werden, eine Massenkonzentration errechnen zu können. Eine solche Methodik, die in der Zukunft angewandt werden könnte, soll hier diskutiert werden.



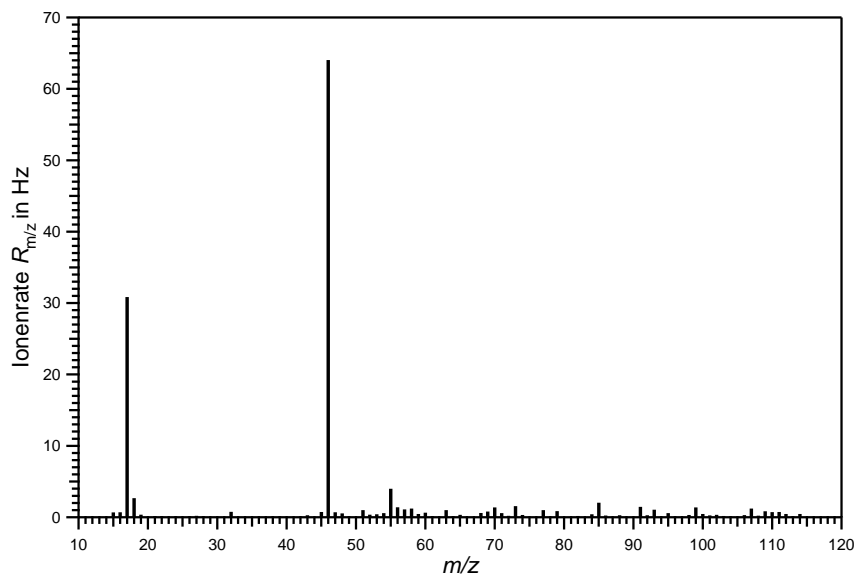
**Abbildung 6.3:** Massenspektrum von Ammoniumsulfat-Aerosol mit einer Massenkonzentration von  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Das Spektrum ist ein Mittelwert aus 200 Massenspektren, die innerhalb einer Minute aufgenommen wurden. Die Ionen wurden pro Spektrum über einen Zeitraum von 200 ms gesammelt. FNF wurde angewendet, um Ionen zwischen  $m/z$  19 und  $m/z$  43 zu entfernen.



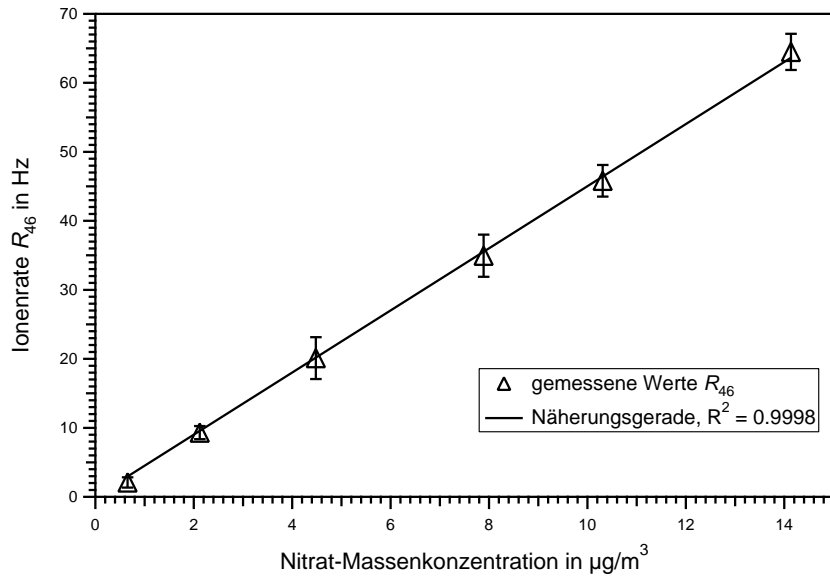
**Abbildung 6.4:** Massenspektrum von Ammoniumsulfat-Aerosol aufgenommen mit den gleichen Parametern wie in Abbildung 6.3. Hier ist ein Hintergrund-Massenspektrum abgezogen, bei dessen Aufnahme ein Aerosolfilter vor dem Einlass des AIMS angebracht war.



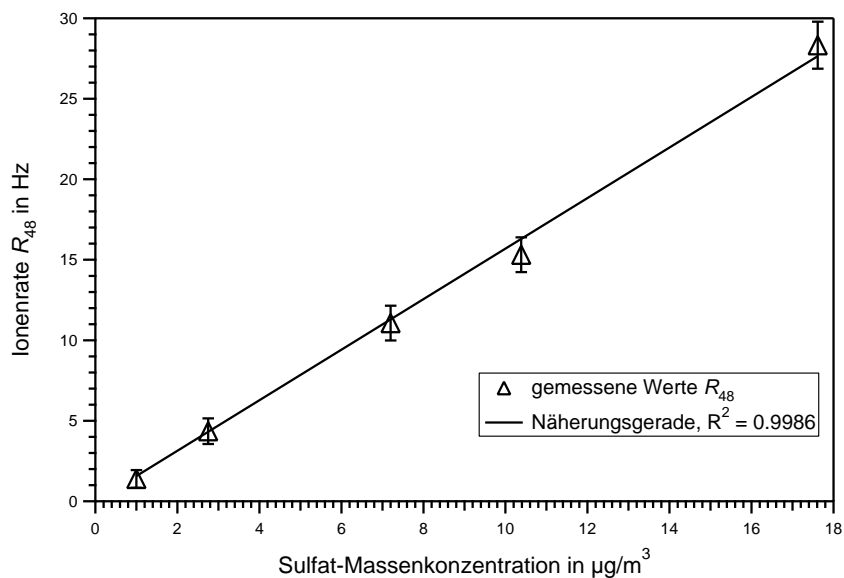
**Abbildung 6.5:** Massenspektrum von Ammoniumnitrat-Aerosol mit einer Massenkonzentration von  $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Das Spektrum ist ein Mittelwert aus 200 Massenspektren, die innerhalb einer Minute aufgenommen wurden. Die Ionen wurden pro Spektrum über einen Zeitraum von 200 ms gesammelt. FNF wurde angewendet, um Ionen zwischen  $m/z$  19 und  $m/z$  43 zu entfernen.



**Abbildung 6.6:** Massenspektrum von Ammoniumnitrat-Aerosol aufgenommen mit den gleichen Parametern wie in Abbildung 6.5. Hier ist ein Hintergrund-Massenspektrum abgezogen, bei dessen Aufnahme ein Aerosolfilter vor dem Einlass des AIMS angebracht war.



**Abbildung 6.7:** Ionenrate  $R_{46}$  für verschiedene Massenkonzentrationen von Nitrat-Aerosol. Die Massenkonzentration wurde aus Anzahlkonzentration, Dichte und Durchmesser der Teilchen errechnet. Die Fehlerbalken der Ionenrate kommen durch die Standardabweichung für mehrere aufgenommene Datenpunkte zu Stande.



**Abbildung 6.8:** Ionenrate  $R_{48}$  für verschiedene Massenkonzentrationen von Sulfat-Aerosol. Die Massenkonzentration wurde aus Anzahlkonzentration, Dichte und Durchmesser der Teilchen errechnet. Die Fehlerbalken der Ionenrate kommen durch die Standardabweichung für mehrere aufgenommene Datenpunkte zu Stande.

Die Quantifizierung der Substanzen im AMS erfolgt nach der Gleichung ([Jimenez et al., 2003b]):

$$C_s = \frac{I_{sf}^c}{N_A \cdot Q \cdot X_{sf}} \frac{MW_s}{IE_s}. \quad (6.4)$$

Mit:  $C_s$  = Massenkonzentration der Spezies  $s$  im Aerosol in  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,  
 $I_{sf}^c$  = gemessene und korrigierte (siehe unten) Ionenrate  
des  $f$ -ten Fragments der Spezies  $s$  in Hz,  
 $N_A$  =  $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , Avogadrozahl,  
 $Q$  = Flussrate in  $\text{cm}^3/\text{s}$ ,  
 $X_{sf}$  = Anteil der Ionen, die beim  $f$ -ten Fragment detektiert werden,  
 $MW_s$  = Molekulargewicht in  $\text{g}/\text{mol}$ ,  
 $IE_s$  = Ionisierungseffizienz.

Diese Gleichung beinhaltet die Annahme, dass nur eine Spezies bei dem gewählten  $m/z$ -Wert zum Signal beiträgt. Für Laborexperimente mit bekannten Substanzen ist  $MW_s$  gegeben,  $IE_s$  und  $X_{sf}$  können durch Kalibrationsmessungen bestimmt werden. Dazu werden monodisperse Partikel erzeugt und deren Massenkonzentration mit einem Kondensationskernzähler bestimmt. Daraus lässt sich die Anzahl der Moleküle bestimmen, die pro Zeiteinheit in das AMS gelangen. Das Verhältnis aus detektierten Ionen zu den produzierten Molekülen liefert die Ionisierungseffizienz. Allerdings muss die gemessene Ionenrate noch korrigiert werden:

$$I_{sf}^c = \frac{I_{sf}^m}{T_{m/z} \cdot G}. \quad (6.5)$$

Die Transmissionseffizienz  $T_{m/z}$  gibt an, mit welcher Effizienz Ionen eines bestimmten  $m/z$ -Wertes durch das Quadrupol-Massenfilter geleitet werden. Dieser Wert wird beim 18 mm-Stabsystem mit 1 angenommen ([Jimenez et al., 2003b]). Die Größe  $G$  berücksichtigt die Effizienz des Detektors. Für diesen werden regelmäßige Kalibrationen durchgeführt, die zum Beispiel durch Hock ([Hock, 2005]) beschrieben sind.

Die Kalibrationsmessungen werden üblicherweise mit Nitrat  $\text{NO}_3$  durchgeführt. Für andere Substanzen müssen entweder zusätzliche Messungen gemacht werden, oder für unbekannte Substanzen werden die gewonnenen Daten aus der Messung von Nitrat herangezogen. Dazu wird folgende Relation benutzt:

$$\frac{IE_s}{MW_s} = \frac{CE_s}{RIE_s} \frac{IE_{\text{NO}_3}}{MW_{\text{NO}_3}}, \quad (6.6)$$

wobei zwei Korrekturfaktoren eingeführt werden. Vergleiche zwischen AMS-Daten und anderen Instrumenten zeigen beispielsweise, dass die mit dem AMS gemessenen Sulfat-Massenkonzentrationen um einen Faktor 2 unterschätzt werden. Diese Ergebnisse und weitere Labor- und Feldmessungen ([Allan et al., 2004]) legen nahe, dass nicht alle Partikel mit



gleicher Effizienz auf den Verdampfer gebracht werden, beziehungsweise die Partikel vom Verdampfer wieder abprallen, ohne zu verdampfen. Dies kann zum Beispiel an der nicht-sphärischen Form der Partikel liegen ([Alfarra et al., 2004]). Diese Effizienz wird durch den Faktor  $CE_s$  (engl. *collection efficiency*) berücksichtigt. Die unterschiedliche Ionisierungseffizienz wird durch die Größe  $RIE_s$  (engl. *relative ionization efficiency*) miteinbezogen.

Wenn eine Aerosolsubstanz bei mehreren  $m/z$ -Werten ein Signal erzeugt, dann wird für die Ionenrate in Gleichung (6.4) die Summe aller Raten verwendet:

$$\frac{I_{sf}^c}{X_{sf}} \rightarrow \sum_f I_{sf}^c. \quad (6.7)$$

Tritt der Fall ein, dass bei einem  $m/z$ -Wert Signale von verschiedenen Substanzen überlagert sind, dann erfolgt die entsprechende Zuordnung nach Fragmentierungstabellen (siehe zum Beispiel [Allan, 2004]).

Diese Prozedur zur Berechnung der Aerosol-Massenkonzentrationen kann prinzipiell ebenfalls für das AIMS verwendet werden. Allerdings gibt es zusätzliche Faktoren, die die Berechnung erschweren. Dies ist die Transmissionseffizienz  $T_{m/z}$  in Gleichung (6.5), für die beim AMS für alle  $m/z$ -Werte der Wert eins angenommen wird. Für das AIMS setzt sich diese Transmission aus zwei Faktoren zusammen:

$$T_{m/z} = E_f \cdot E_{s,m/z}. \quad (6.8)$$

Der erste Faktor beschreibt die Effizienz, mit der die Ionen fokussiert werden ( $E_f$ ); diese Effizienz ist für alle  $m/z$ -Werte konstant, da statische elektrische Felder, wie die Ionenlinsen, Ionen nur in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie fokussieren. Der zweite Faktor gibt die Effizienz an, mit der Ionen gesammelt werden ( $E_{s,m/z}$ ). Diese Effizienz ist relativ stark abhängig vom  $m/z$ -Wert der Ionen (siehe Abschnitt 4.4 und 5.3).  $E_f$  konnte hingegen für alle  $m/z$ -Werte aus den in Abschnitt 4.2 vorgenommenen Rechnungen zu etwa 40% abgeschätzt werden. Da aber  $E_{s,m/z}$  unbekannt ist, lässt sich mit der oben genannten Methode nicht ohne weiteres die Ionisierungseffizienz, zum Beispiel von Nitrat, bestimmen, da mehrere Unbekannte in der Gleichung vorkommen. Eine Möglichkeit wäre, eine Transmissionskurve für unterschiedliche  $m/z$ -Werte aus theoretischen Berechnungen mit Simion zu erstellen. Dies lässt sich für bekannte anorganische Substanzen relativ leicht durchführen, für unbekannte organische Moleküle ist es allerdings schwierig, die für die Berechnung notwendige mittlere freie Weglänge zu definieren. Da es in der Literatur allerdings Ansätze gibt die Streuquerschnitte anhand der in einem Molekül vorkommenden Anzahl an Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoffatomen, etc. zu parametrisieren ([Roussis, 1995]), könnten solche Gleichungen gewählt werden und für ausgewählte organische Fragmente, die im organischen Aerosol identifiziert wurden, die Sammeleffizienzen berechnet werden. Daraus ließen sich dann leicht die Faktoren  $T_{m/z}$  erzeugen und Gleichung (6.4) könnte angewendet werden.

### 6.3 Bestimmung von Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze ist als der Messwert definiert, ab dem ein vorgegebenes statistisches Konfidenzintervall überschritten wird. Dies bedeutet, dass der Wert um ein bestimmtes Maß vom Blindwert abweicht. Als Blindwert wird hier der Durchschnittswert  $\mu_B$  der Ionenrate  $R_{m/z}$  bei geöffnetem Einlass mit angebrachtem Aerosolfilter gewählt. Aus mehreren Messwerten lässt sich die Standardabweichung des Blindwertes  $\sigma_B$  berechnen. Die Nachweisgrenze (engl. *limit of detection*), im Folgenden mit LOD bezeichnet, ist allgemein definiert als:

$$\text{LOD} = \mu_B + 3 \cdot \sigma_B. \quad (6.9)$$

Wenn die Messwerte einer Gaußverteilung folgen, dann liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von 99.73% die Blindwerte (beziehungsweise die Messwerte ohne vorhandenes Aerosol) innerhalb des Intervalls  $[\mu_B - 3\sigma_B, \mu_B + 3\sigma_B]$ . Liegt ein Wert unterhalb der Nachweisgrenze, kann innerhalb des Intervalls nicht mehr gesagt werden, ob sich der Wert vom Rauschen unterscheidet. Da bei jeder quantitativen Messung mit dem AIMS allerdings der Hintergrund bei einem  $m/z$ -Wert abgezogen wird, der der Größe  $\mu_B$  entspricht, kann die Nachweisgrenze direkt über die Schwankung der Ionenrate bestimmt werden. Für Nitrat und Sulfat werden dazu einfach die Ionenraten  $3 \cdot \sigma_B$  bei jeweils  $m/z$  46 und 48 bestimmt und in die Gleichungen (6.2) und (6.3) eingesetzt. Ganz allgemein erhält man für die Nachweisgrenze:

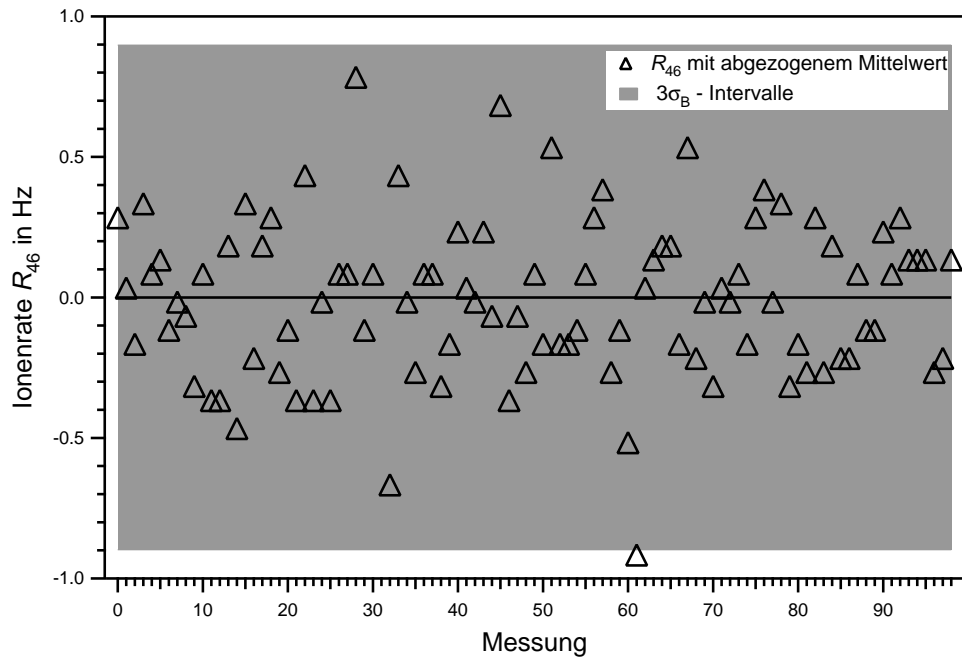
$$\text{LOD}_{m/z} = (3 \cdot \sigma_{B,m/z}) \cdot K. \quad (6.10)$$

Das heißt, die Schwankungsbreite der Ionenrate, multipliziert mit einem Kalibrationsfaktor  $K$  zur Umrechnung der Raten in eine Massenkonzentration, bestimmt die Nachweisgrenze. In den Abbildung 6.9 und 6.10 sind die Messreihen dargestellt, anhand derer die Schwankungsbreiten  $R_{46}$  (für Nitrat-Aerosol) und  $R_{48}$  (für Sulfat-Aerosol) bestimmt wurden. Die Messungen wurden mit einem vor dem Einlass angebrachten Aerosolfilter durchgeführt. Die Messpunkte sind durch die Symbole angegeben, die Konfidenzintervalle  $[-3\sigma_B, +3\sigma_B]$  durch die grau hinterlegten Bereiche.

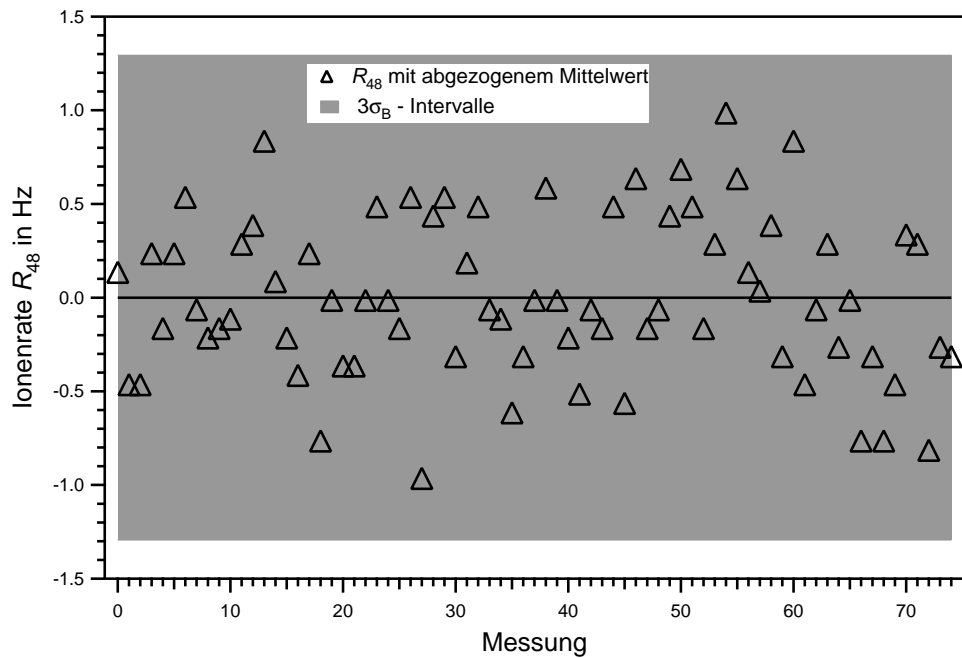
Für Polystyren-Latex-Aerosol wurde ebenfalls die Nachweisgrenze anhand der Ionenraten bei  $m/z$  104 bestimmt. Da für dieses Aerosol keine Kalibrationsgerade existiert, wurde nach der Ermittlung der Schwankungsbreite des Blindwertes eine geringe Menge Aerosol eingelassen, um daraus die Nachweisgrenze zu ermitteln. Die Daten sind in Abbildung 6.11 gezeigt. Die Nachweisgrenze lässt sich hier über folgende Formel abschätzen:

$$\text{LOD}_{m/z} = \frac{3 \cdot \sigma_B}{\mu_A} \cdot M. \quad (6.11)$$

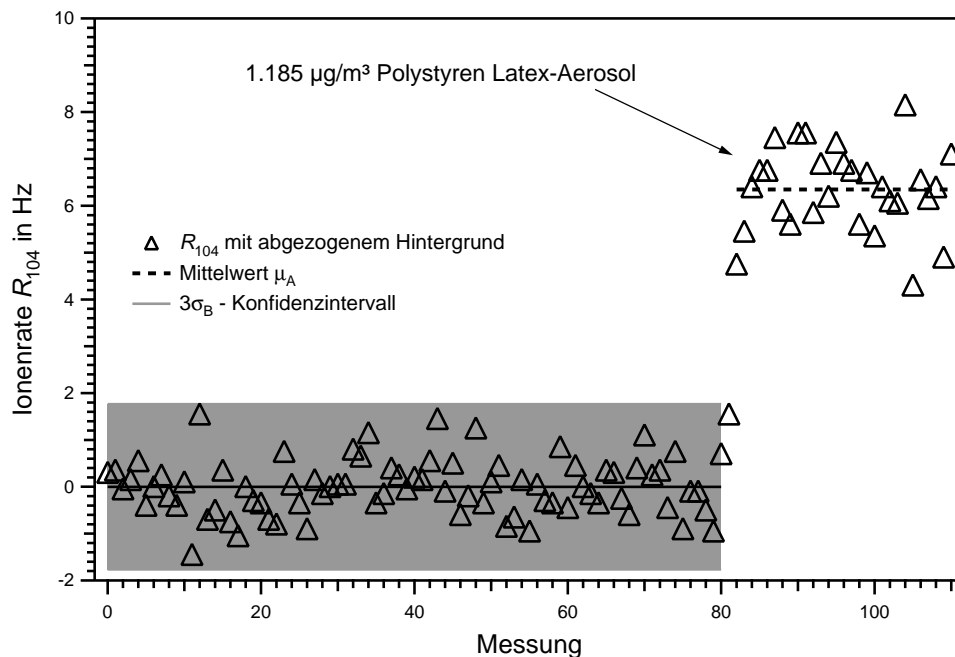
Hier ist  $M$  die Massenkonzentration an Aerosol, die den Mittelwert  $\mu_A$  der Ionenrate  $R_{104}$  erzeugt. Mit den ermittelten Werten lassen sich daraus die Nachweisgrenzen für die drei Aerosolkomponenten angeben. Die Werte sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Da die Messungen mit Partikeldurchmessern von 300 nm durchgeführt wurden, die Transmission



**Abbildung 6.9:** Bestimmung der Nachweisgrenze von Nitrat-Aerosol anhand der Schwankungsbreite der Ionenrate  $R_{46}$  bei angebrachtem Aerosolfilter.



**Abbildung 6.10:** Bestimmung der Nachweisgrenze von Sulfat-Aerosol anhand der Schwankungsbreite der Ionenrate  $R_{48}$  bei angebrachtem Aerosolfilter.



**Abbildung 6.11:** Bestimmung der Nachweisgrenze von Polystyren-Latex-Aerosol anhand der Ionenrate  $R_{104}$ .

der aerodynamischen Linse bei dieser Größe aber bereits deutlich schlechter ist als bei  $d = 130$  nm (siehe Abbildung 6.2), können die ermittelten Nachweisgrenzen auf diese für die Linse optimale Größe umgerechnet werden. Dazu werden die ermittelten Nachweisgrenzen durch einen Wert von 1.27 dividiert. Dieser Faktor entspricht der Zunahme des Signals aufgrund der besseren Transmission durch die aerodynamische Linse. Dadurch verbessern sich die Nachweisgrenzen noch einmal erheblich.

Aerosol	$m/z$ -Wert	LOD in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei $d = 300$ nm	LOD in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei $d = 130$ nm
Nitrat	46	0.20	0.16
Sulfat	48	0.82	0.65
Polystyren-Latex	104	0.33	0.26

**Tabelle 6.2:** Ermittelte Nachweisgrenzen für verschiedene  $m/z$ -Werte. Da die Transmission der aerodynamischen Linse von der Partikelgröße abhängig ist (ermitteltes Optimum bei  $d = 130$  nm), ergeben sich unterschiedliche Werte für verschiedene Partikeldurchmesser.

Die ermittelten Werte liegen, vor allem für Nitrat, deutlich unter den Konzentrationen, die in typischer kontinentaler Luft in Bodennähe gemessen werden. Die Nachweisgrenzen sind für Nitrat etwa um einen Faktor 10 und für Sulfat um etwa einen Faktor 25 schlechter als die Werte des Q-AMS, wie sie von Hings et al. ([Hings et al., 2006]) gefunden wur-

den. DeCarlo et al. ([DeCarlo et al., 2006]) geben allerdings für die Nachweisgrenzen des Q-AMS höhere Werte an. Wenn diese Werte zu einem Vergleich herangezogen werden, betragen die Faktoren nur 5 und 4 für den Unterschied zu Nitrat und Sulfat. Die Sensitivität des AIMS kann in Zukunft sicher noch gesteigert werden, so dass eventuell die Werte des Q-AMS erreicht werden. Die Regelung der Filamente zum Ein- und Ausschalten des Ionenstroms könnte eventuell noch verbessert werden, so dass der Schwankungsbereich der Hintergrundionen noch geringer würde. Zudem wäre eine Verbesserung der Transmission der Ionen in die Ionenquelle hinein denkbar (siehe Abschnitt 4.2). Auch könnten verschiedene Heliumdrücke ausprobiert werden, um herauszufinden, ob die daraus resultierende erhöhte Sammeleffizienz zu einer Verbesserung führen würde.

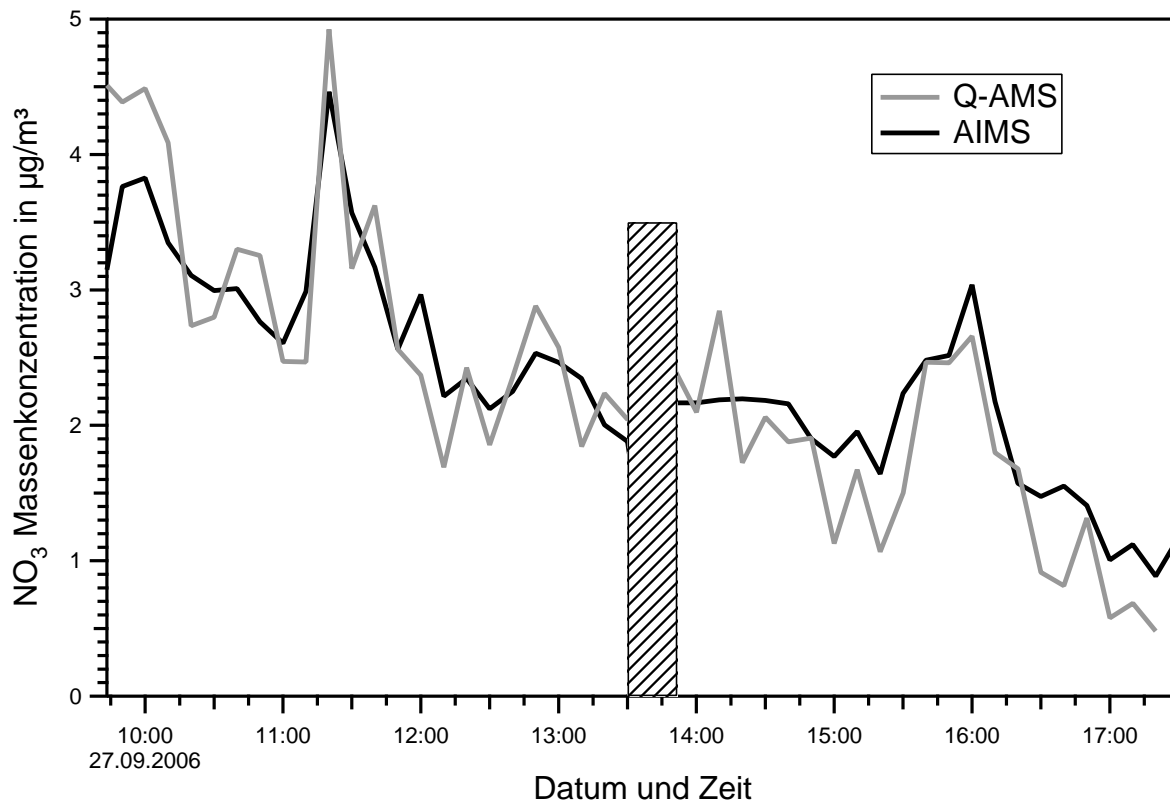
Welchen Einfluss die Position des Verdampfers hat, wurde nur qualitativ untersucht. Es wurde beobachtet, dass ein Verschieben des Verdampfers von seiner derzeitigen Position um weniger als 1 mm zu einer erheblichen Verschlechterung der Nachweisgrenzen führt (siehe Abschnitt 3.1.2). Ob sich die Nachweisgrenzen eventuell durch eine nur minimal veränderte Positionierung noch steigern lassen, wurde bislang allerdings nicht untersucht.

Mit den vorliegenden Nachweisgrenzen wurde gezeigt, dass die quantitative Messung des atmosphärischen Aerosols mit dem AIMS gut möglich ist. Dies wird auch im folgenden Abschnitt durch eine Vergleichsmessung mit dem Q-AMS belegt.

## 6.4 Vergleichsmessung mit dem Q-AMS für atmosphärisches Nitrat

Um die Einsatzmöglichkeit des AIMS für atmosphärische Messungen zu testen, wurde eine Vergleichsmessung mit dem Q-AMS durchgeführt. Dazu wurden die Einlässe beider Geräte an die gleiche Zuleitung der Außenluft angeschlossen. Die Messung fand im Labor des Max-Planck-Instituts in Mainz statt. Die Einlassleitung (etwa 5 m) war für beide Geräte gleich lang. Um die Flussrate zu erhöhen und Verluste in der Zuleitung zu verringern, wurde eine zusätzliche Pumpe verwendet. Korrekturen für die Verluste in der Leitung wurden nicht verwendet, da lediglich ein Vergleich der beiden Geräte untereinander erfolgen sollte und diese mit nahezu gleichen Flussraten arbeiten.

Abbildung 6.12 zeigt das Ergebnis dieser Messung. Die graue Kurve zeigt die mit dem Q-AMS ermittelte Nitrat-Konzentration ( $\text{NO}_3$ ) im Aerosol mit einer Zeitauflösung von zehn Minuten. Die mit dem AIMS ermittelte Konzentration in schwarz wurde aus Gleichung (6.2) abgeleitet. Allerdings mussten die Werte mit einem Faktor 2 multipliziert werden, um die gezeigte Übereinstimmung zu erreichen. Die Existenz eines Korrekturfaktors lässt sich zum einen durch die schlechtere Transmission der aerodynamischen Linse im AIMS erklären. Zum anderen wurde nach der Messung festgestellt, dass sich die Kurve aus Abbildung 6.7 nicht mehr verifizieren ließ. Dies lag daran, dass sich die Sammeleffizienz des AIMS erheblich verschlechtert hatte. Ein solcher Effekt wurde schon vorher beobachtet nachdem Aerosolmessungen mit hohen Massenkonzentrationen durchgeführt wurden. Anscheinend



**Abbildung 6.12:** Vergleichsmessung für die Nitrat-Konzentration in Außenluft zwischen AIMS und Q-AMS. Die Datenpunkte des AIMS sind mit einem Faktor 2 multipliziert. Die zeitliche Auflösung beträgt zehn Minuten. Zwischendurch wurde für das AIMS eine Hintergrundmessung durchgeführt (schwarzer Balken).

führt dies zu Ablagerungen auf den Elektroden der Ionenfalle, wodurch sich die Effizienz verschlechtert. Durch Reinigen der Elektroden lässt sich die vorherige Effizienz allerdings wiederherstellen. Ob ein solcher Effekt auch bei geringeren atmosphärischen Konzentrationen auftritt, ist unklar. Es sei hier auch angemerkt, dass die Effizienz des Channeltrons mit der Zeit nachlässt. Auch dieser Effekt kann bei der Änderung der Steigung der Kalibrationsgeraden eine Rolle spielen.

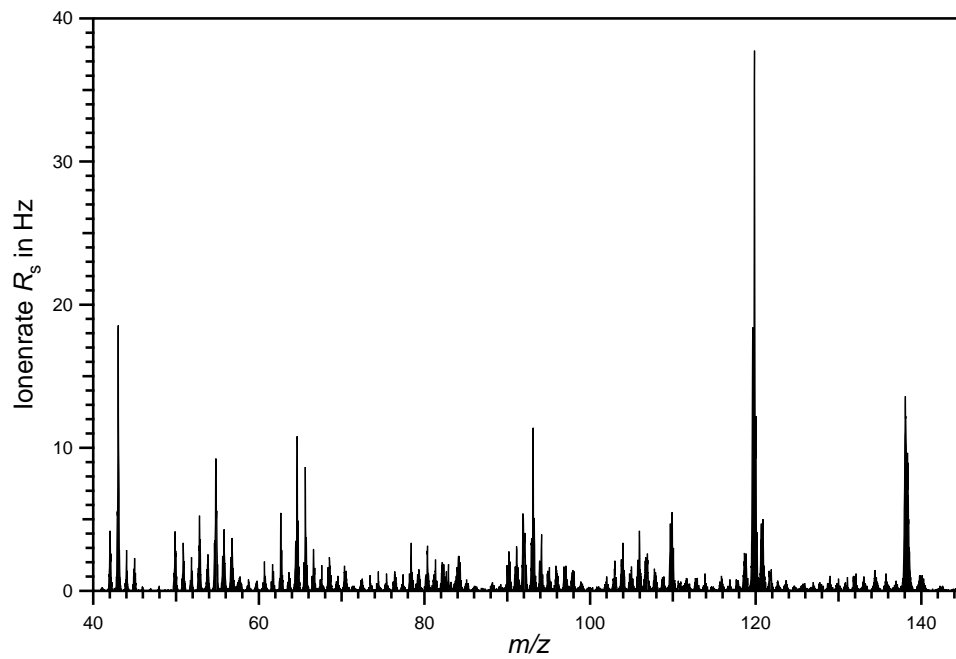
Trotz des Korrekturfaktors wird aber deutlich, dass das AIMS qualitativ mit dem Q-AMS vergleichbare Daten liefert. Die beiden Kurven zeigen einen nahezu parallelen Verlauf. Dies ist ein weiterer positiver Beleg dafür, dass mit dem AIMS sehr gut atmosphärische Messungen durchgeführt werden können.

## 6.5 Anwendung verschiedener Ionisierungsenergien

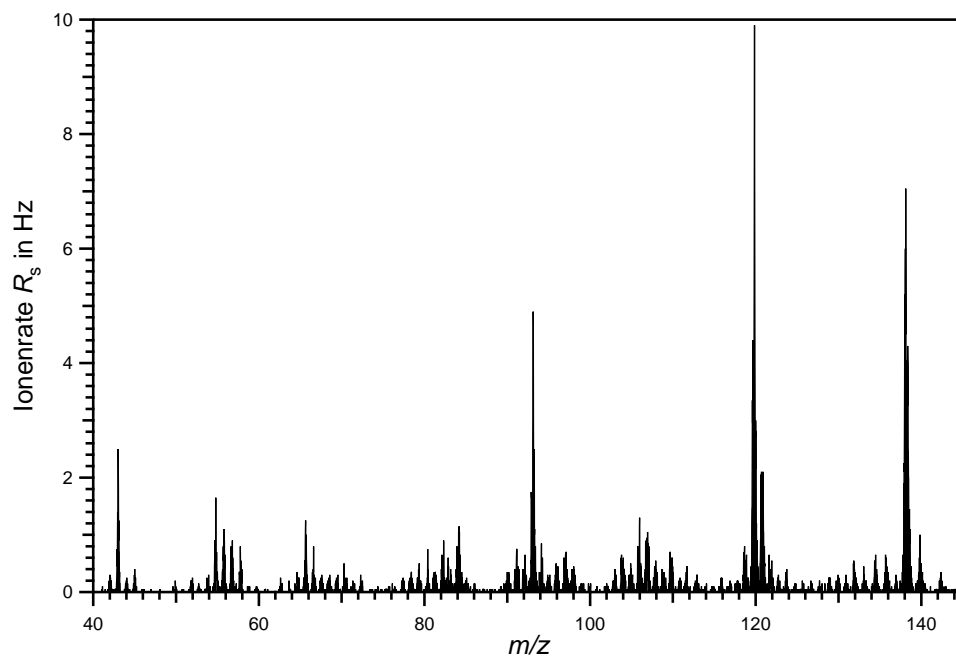
Mit dem AIMS sollen in Zukunft unter anderem organische Komponenten im atmosphärischen Aerosol untersucht werden. Aufgrund seiner hervorragenden Eignung zur Durchführung von MS/MS-Studien (siehe Abschnitt 6.6) ist die Möglichkeit gegeben, die molekulare Struktur der Ionen zu untersuchen. In Zukunft soll deswegen die Elektronenstoß-Ionenquelle mit einer Vakuum-UV-Lampe (VUV-Lampe) kombiniert werden. Diese ermöglicht eine sanftere Ionisierung, also eine geringere Fragmentierung der Aerosol-Bestandteile. Aber auch mit der hier verwendeten Elektronenstoß-Ionenquelle lassen sich geringere Ionisierungsenergien verwirklichen, indem die Spannungsdifferenz zwischen den Filamenten und dem Formationsraum reduziert wird. Für die hier gezeigten Messungen wurde die Filamentspannung, an Stelle der üblichen -65 V, auf -10 V eingestellt. Mit den 5 V am Formationsraum ergibt sich damit eine Ionisierungsenergie von 15 eV.

Messungen wurden durchgeführt für vernebeltes Aerosol aus gelöster 4-Hydroxy-Benzoesäure ( $C_7H_6O_3$ ). Massenspektren wurden für Partikel mit einem Durchmesser von 300 nm und für eine nahezu konstante Massenkonzentration dieser Substanz aufgenommen. In Abbildung 6.13 ist das Ergebnis der Messung für eine kinetische Energie der Elektronen von 70 eV gezeigt und in Abbildung 6.14 für eine Energie von 15 eV. Es fällt auf, dass die Signale bei der geringeren Ionisierungsenergie insgesamt zurückgehen, da die Stoßquerschnitte und damit auch die Ionisierungswahrscheinlichkeit abnimmt. Jedoch wird der Molekülpeak bei  $m/z$  138 im Vergleich zu den anderen Signalen verhältnismäßig größer, was verdeutlicht, dass weniger Fragmentierung auftritt.

Mit der zukünftigen Verwendung einer VUV-Lampe, die eine Ionisierungsenergie von etwa 10.5 eV erzeugt, wird eine weitaus geringere Fragmentierung der Ionen zu erwarten sein. Allerdings wird auch die Ionenausbeute zurückgehen, was sich negativ auf die Nachweisgrenzen auswirken könnte. Allerdings hat die Verwendung der VUV-Lampe vor allem für das AIMS einige entscheidende Vorteile. Aufgrund der geringen Ionisierungsenergie wird das Puffergas nicht mehr ionisiert, wodurch das Rauschen möglicherweise weiter unterdrückt wird. Zudem lassen sich die Probleme beim Abschalten des Ionenstroms eventuell vermeiden (siehe Abschnitt 3.2.1), wenn keine Elektronen (beziehungsweise weitaus weniger) erzeugt werden, die zu einer Erhöhung des Untergrundes führen können. Dadurch entfällt auch die aufwändige Regelung des Emissionsstroms der Filamente. Aufgrund dieser Vorteile könnte die negative Auswirkung, die durch die Verwendung der Lampe in Bezug auf die Nachweisgrenze zu erwarten ist, zumindest teilweise kompensiert werden.



**Abbildung 6.13:** Massenspektrum von 4-Hydroxy-Benzoessäure, aufgenommen bei 70 eV Ionisierungsenergie.



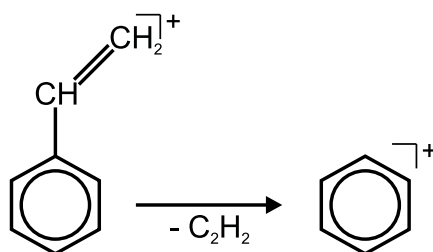
**Abbildung 6.14:** Massenspektrum von 4-Hydroxy-Benzoessäure, aufgenommen bei 15 eV Ionisierungsenergie.

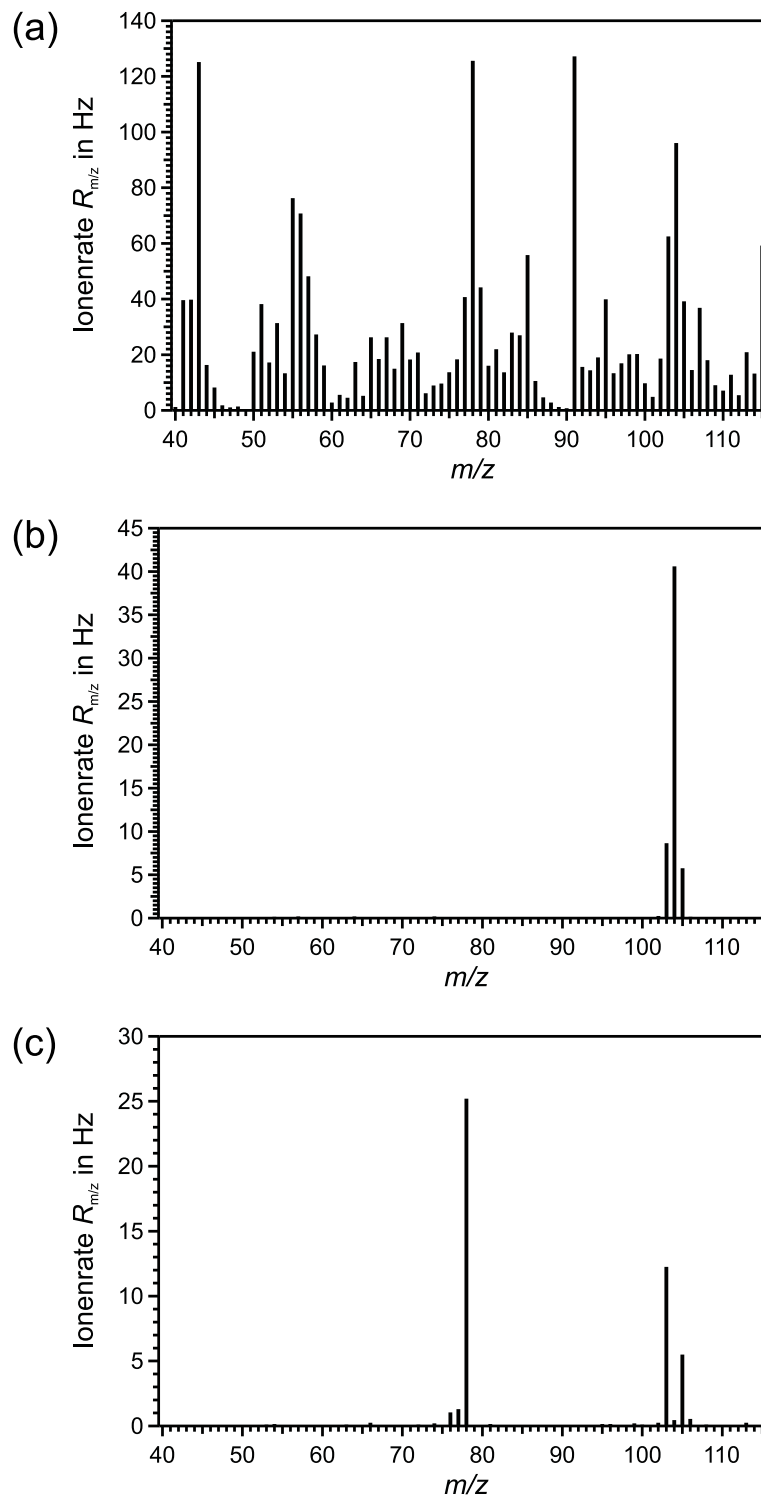


## 6.6 MS/MS-Studie am Beispiel von Polystyren-Latex-Aerosol

Das Prinzip von MS/MS-Studien wurde ausführlich in Abschnitt 2.5 vorgestellt. Zur Verwirklichung eines Spannungsverlaufs gemäß Abbildung 2.9 muss die Steuerung des AIMS teilweise geändert werden, da eine zusätzliche Phase für die resonante Anregung des zu untersuchenden  $m/z$ -Wertes benötigt wird. Dies lässt sich aber allein durch eine Anpassung der in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Steuerungs-Software verwirklichen. Für diesen Programmmodus kann der Benutzer eine zusätzliche Zeitdauer der resonanten Anregung eingeben. Die Anregungsfrequenz und -amplitude sind zusätzlich auswählbare Parameter. Eine weitere Besonderheit gilt es allerdings zu beachten. Fragmentationen lassen sich wesentlich effizienter nachweisen, wenn die resonante Anregung bei einem hohen  $q_z$ -Wert durchgeführt wird ([Johnson et al., 1991]). Die ausgewählten Ionen müssen nämlich mit einer hinreichend großen Amplitude an den Endkappenelektroden angeregt werden, damit sie genügend kinetische Energie gewinnen, um durch Kollisionen mit den Heliumatomen zu dissoziieren. Dadurch kann es aber leicht zu Verlusten der angeregten Ionen kommen. Wenn allerdings die Anregung bei einem höheren  $q_z$ -Wert durchgeführt wird, ist der Potenzialtopf, in dem sich die Ionen befinden, tiefer und sie können wesentlich stärker angeregt werden, ohne dass ihre Trajektorien instabil werden.

Die hier gezeigte MS/MS-Studie wurde für Ionen aus PSL-Partikeln  $(C_8H_8)_n$  mit einem Durchmesser von 300 nm durchgeführt. Abbildung 6.15 (a) zeigt das Massenspektrum für eine Partikelkonzentration von etwa  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Das Signal bei  $m/z$  104 kommt durch das Monomer ( $n = 1$ ) von PSL zu Stande. Um die Möglichkeiten des AIMS zu demonstrieren, wurde zunächst das Signal bei  $m/z$  104 durch Frequenzbänder isoliert. Dies geschieht durch einen Frequenzbereich, der so gewählt ist, dass alle  $m/z$ -Werte, bis auf den zu untersuchenden, angeregt werden. In Abbildung 6.15 (b) ist das Resultat dieser Anregungen gezeigt. Man erkennt, dass die Signalstärke des eigentlich zu isolierenden  $m/z$ -Wertes beeinträchtigt wird und um etwa 60% zurückgeht. Die beiden Signale in unmittelbarer Nachbarschaft werden jedoch wesentlich stärker reduziert und alle übrigen Signale nehmen Werte in der Nähe von null an. In Teil (c) der Abbildung 6.15 ist das MS/MS-Spektrum nach gezielter Anregung von  $m/z$  104 gezeigt. Die Signalstärke der angeregten Ionen geht auf null zurück, wohingegen bei  $m/z$  78 ein deutliches Signal sichtbar wird. Dieses Signal kommt durch den Verlust von  $C_2H_2$  vom Ion des Monomers zu Stande, wobei der wesentlich stabilere Benzolring übrig bleibt:





**Abbildung 6.15:** Sequenz einer mit dem AIMS durchgeführten MS/MS-Studie für Polystyren-Latex-Aerosol. In (a) ist das Rohspektrum gezeigt. In (b) wurden Frequenzbänder angewendet, um das Monomer bei  $m/z$  104 zu isolieren. Resonante Anregung von  $m/z$  104 (bei einem  $q_z$ -Wert von 0.34) über einen Zeitraum von 100 ms bei einer Amplitude von 80 mV führt zu Dissoziation und einem Signal bei  $m/z$  78. Aus den Signalhöhen lässt sich eine Effizienz von mehr als 60% abschätzen.

Vergleicht man die Signalhöhen aus Teil (b) bei  $m/z$  104 ( $R_{104} = 40.6$  Hz) mit der Signalhöhe von  $m/z$  78 aus (c) ( $R_{78} = 25.2$  Hz), dann kann die Effizienz der Dissoziation zu einem Wert von etwa 62% abgeschätzt werden.

Die hier gezeigten Ergebnisse zeigen, dass sich MS/MS-Studien für eine Aerosol-Konzentration von  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  mit hoher Effizienz durchführen lassen. Bei dieser Aerosol-Konzentration sind sehr deutliche Signal zu erkennen, so dass diese Untersuchungen auch bei wesentlich geringeren Konzentrationen durchführbar sind und auch auf atmosphärisches Aerosol angewendet werden können. Dazu trägt vor allem die hohe Effizienz bei, im gezeigten Beispiel mehr als 60%, mit der aus einem ausgewählten Ion Fragmentationen gewonnen werden können. Die Durchführung einer MS/MS-Studie muss sich nicht auf die Anregung eines einzigen  $m/z$ -Wertes beschränken. Es können stattdessen auch, ähnlich wie bei den Frequenzbändern, ganze Bereiche von  $m/z$ -Werten angeregt werden. Beispielsweise könnte für unbekannte Aerosolpartikel der Anteil abgeschätzt werden, der aus Benzolringen besteht, indem ein Bereich von  $m/z$ -Werten angeregt wird und der Zuwachs des Signals bei  $m/z$  78 bestimmt wird.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde ein neuartiges **Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometer** (AIMS) aufgebaut und umfassend charakterisiert. Mit dem AIMS kann die chemische Zusammensetzung der verdampfbaren Komponente (bei etwa 600°C) von Aerosolpartikeln quantitativ und online bestimmt werden.

Das AIMS setzt sich aus einem kommerziellen Einlasssystem und einem neu konzipierten Ionenfallen-Massenspektrometer zusammen. Das Einlasssystem des Aerodyne AMS beinhaltet eine aerodynamische Linse zur Überführung der Aerosolpartikel ins Vakuum, einen Verdampfer für die Aerosolteilchen und eine Elektronenstoß-Ionenquelle. Durch die Kopplung einer dreidimensionalen Ionenfalle mit dem Einlasssystem entsteht ein einzigartiges Instrument, wodurch unter anderem MS/MS-Studien ermöglicht werden, was mit kommerziellen Aerosol-Massenspektrometern bislang nicht realisierbar ist. Dadurch werden neue Perspektiven für die Speziation von Aerosolkomponenten eröffnet.

Die durchgeführten Arbeiten und erzielten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- **Geräteaufbau und Steuerung**

Wesentliche Teile der Hardware wurden entworfen und am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz (MPI-C) hergestellt. Dabei sind vor allem die Elektroden der Ionenfalle, die Ionenoptik und der Rezipient des Massenspektrometers zu nennen.

Ebenso wurden geeignete Elektronikkomponenten zur Steuerung des AIMS am MPI-C entwickelt und angefertigt. Hierbei wurde insbesondere eine geeignete Methode ermittelt, die erlaubt, den Ionenstrom zur Ionenfalle zeitweise abzuschalten. Die Effektivität dieses Prozesses ist entscheidend für das Signal-zu-Rauschverhältnis in den Massenspektren und hat dadurch einen direkten Einfluss auf die Nachweisgrenzen. Die eingesetzte Methode, bei der die Ionenquelle zwischen zwei Spannungszuständen geschaltet wird, gewährleistet das nahezu vollständige Abschalten des Ionenstroms, wodurch eine wesentliche Voraussetzung für geringe Nachweisgrenzen ermöglicht wird.

Eine bereits vorab existierende Software zur Steuerung einer ähnlichen Ionenfalle für Gasphasenmessungen wurde für das AIMS angepasst und in einigen Teilen modi-

fiziert. Eine wesentliche Änderung der Software beinhaltet die Art der Datenaufzeichnung. Diese wurde von der analogen Aufzeichnung der Ionensignale hin zur digitalen Pulszählung verändert, was zu einer Vergrößerung des dynamischen Bereichs beitrug.

- **Simulationsstudien zu den Ionentrajektorien im AIMS**

Mit Hilfe der Software Simion 7.0 zur Berechnung der Ionenbewegung in elektrischen Feldern wurden umfassende Studien durchgeführt. Dazu wurde das komplette System, bestehend aus Ionenquelle, Ionenoptik und Ionenfalle, simuliert. Eine dreidimensionale Darstellung des elektrischen Feldes im Inneren der Ionenquelle zeigt die möglichen Vorteile einer veränderten Geometrie der Quelle auf. Diese Modifikation wurde für das AIMS realisiert und bestand im Verschließen einer Öffnung in einer Elektrode der Ionenquelle mit dem Erfolg, dass ein homogeneres elektrisches Feld entsteht und die Ionen eventuell effektiver extrahiert werden können.

Die für den Ionentransfer optimalen Spannungseinstellungen wurden ermittelt. Diese Spannungen bildeten die Basis für die tatsächlich eingestellten Potenziale. Es zeigte sich, dass unter Berücksichtigung der limitierenden Faktoren nur eine relativ geringe Abweichung zwischen Simulation und Realität besteht.

Im Hinblick auf eine spätere experimentelle Bestimmung der Sammeleffizienz von Ionen wurde diese auch durch eine Simulation bestimmt. Dazu wurde sowohl die anliegende Wechselspannung an der Ringelektrode, wie auch das Stoßen der Ionen mit Heliumatomen berücksichtigt. Das Ergebnis von 0.71% bei einer mittleren freien Weglänge von 84 cm wird durch Angaben in der Literatur bestätigt und stimmt auch mit einer durchgeführten experimentellen Bestimmung der Effizienz gut überein. Die Simulation der Sammeleffizienz ist entscheidend für eine zukünftige absolute Quantifizierung der Aerosol-Bestandteile und durch das hier exemplarisch gezeigte Resultat wurde gezeigt, dass das Konzept vielversprechend ist.

- **Charakterisierungsstudien anhand von Messungen mit Restgas**

Charakterisierungsstudien wurden zunächst mit Restgasionen durchgeführt, um die grundlegenden Eigenschaften des AIMS zu demonstrieren. Dabei wurden Ionen-Molekülreaktionen, bei Einhaltung von Reaktionszeiten zwischen der Sammelphase und der Aufnahme des Massenspektrums, beobachtet und beschrieben. Es wurde gezeigt, dass die Einhaltung solcher Reaktionszeiten unter Umständen das Signal-zu-Rauschverhältnis verbessern kann.

Ferner wurde das Massenaufhebungsvermögen ermittelt. Die gefundenen Werte liegen zwischen 350 bei  $m/z$  32 und 807 bei  $m/z$  121. Diese Ergebnisse zeigen bereits, dass sich mit dem AIMS Massenlinien bis hin zu hohen  $m/z$ -Werten sehr gut voneinander trennen lassen. Dabei wurde eine Analyserate von 1780 amu/s verwendet und

die Ionen wurden bei einem  $q_z$ -Wert von 0.908 ohne zusätzliche resonante Anregung analysiert. Wenn hingegen die Analyse bei  $q_z = 0.876$  durchgeführt und die Rate bis auf einen Wert von 223 amu/s verringert wird, dann lässt sich das Massenauflösungsvermögen bis auf einen Wert  $> 1500$  steigern. Dieser Wert ist ausreichend um die beiden Ionenspezies  $C_2H_3O^+$  ( $m/z$  43.0184) und  $C_3H_7^+$  ( $m/z$  43.0548) bei  $m/z$  43 voneinander zu trennen. Dies war für die Echtzeitanalyse von Aerosolpartikeln bislang nur mit dem hochauflösenden Flugzeit-Aerosol-Massenspektrometer (HR-ToF-AMS) der Firma Aerodyne möglich ([DeCarlo et al., 2006]).

Die Sammeleffizienz für Natrium- und Kaliumionen wurde experimentell zu einem Wert von 0.78 bis 1.0% bestimmt. Dieser Wert stimmt sowohl mit den ebenfalls in dieser Arbeit durchgeführten Simulationsrechnungen als auch mit Werten aus der Literatur gut überein ([Appelhans and Dahl, 2002]).

Der maximal analysierbare  $m/z$ -Wert beträgt etwa 195, wenn die Ionen ohne die Anwendung der resonanten Anregung bei  $\beta_z = 1$  analysiert werden. Durch Anwendung der resonanten Anregung und Analyse der Ionen bei  $\beta_z = 0.125$  ließ sich der Massenbereich bis auf einen  $m/z$ -Wert  $> 1000$  steigern, ohne dass es zu einem nennenswerten Verlust des Auflösungsvermögens kam.

#### • Charakterisierungsstudien anhand von Messungen mit Aerosolpartikeln

Die Ermittlung der Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse für monodisperse Partikel mit Durchmessern zwischen 80 und 1000 nm zeigte, dass entgegen der eigentlichen Anforderung an das Einlasssystem die Effizienz nicht über einen weiten Größenbereich als konstant angenommen werden kann. Dies ist der Fall für die im AIMS verwendete "High Throughput Lens" der Firma Aerodyne. Die Transmission erreichte bei den Messungen ein Maximum bei einem Durchmesser von 130 nm und fällt dann zu größeren und kleineren Durchmessern ab, so dass bei etwa 80 nm und 500 nm nur noch 50% der maximalen Transmission erreicht werden.

Kalibrationsgeraden für Ammoniumnitrat- und Ammoniumsulfat-Aerosol wurden aufgenommen. Dazu wurden verschiedene Massenkonzentrationen von monodispersen Partikeln einer Substanz erzeugt und die Signalintensität bei verschiedenen  $m/z$  in Abhängigkeit der Konzentration aufgenommen. Die aufgenommenen Daten zeigen eine exzellente lineare Abhängigkeit zwischen Signalintensität und Aerosol-Massenkonzentration. Hierdurch wird die Eignung des AIMS für quantitative Messungen belegt. Ferner wurde ein Konzept vorgeschlagen, mit dem in Zukunft quantitative Messungen auch für  $m/z$ -Werte, für die keine Kalibration durchgeführt wurde, ermöglicht wird. Dies kann durch eine Bestimmung der Sammeleffizienzen mit Simion für verschiedene  $m/z$ -Werte erfolgen. Mit Hilfe der daraus resultierenden Faktoren kann aus der gemessenen Ionenrate durch Rechnung, wie beim Q- und beim ToF-AMS, auf die Aerosol-Massenkonzentration geschlossen werden.

Eine Vergleichsmessung mit dem kommerziellen Q-AMS für die atmosphärische Nitrat-Konzentration bestätigt zusätzlich die Eignung des AIMS zur Durchführung von quantitativen Messungen. Der konstante Faktor, der nötig ist um die Übereinstimmung herbeizuführen, kann durch die lange vor der Messung zurückliegende Kalibration des AIMS erklärt werden.

Abschätzungen der Nachweisgrenzen ergeben für Nitrat einen Wert von  $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , für Sulfat  $0.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und für Polystyren-Latex-Aerosol, das als Beispiel für eine organische Aerosolkomponente dient,  $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Diese Werte liegen meist unterhalb der typischen bodennahen Konzentrationen in der Atmosphäre.

Die Elektronenstoß-Ionenquelle wurde exemplarisch mit 15 eV Ionisierungsenergie an Stelle der standardmäßig verwendeten 70 eV betrieben. Die Änderung der Energie lässt sich für das AIMS leicht vornehmen und die gezeigten Massenspektren demonstrieren die anteilmäßig geringere Fragmentierung der Molekülionen von Partikeln aus 4-Hydroxy-Benzoesäure.

Für Polystyren-Latex-Aerosol wurde eine MS/MS-Studie durchgeführt. Diese ergab einen Wert von 60% für das Verhältnis aus Fragmentionen zu den Analytionen. Dieser Wert und das hervorragende Signal-zu-Rauschverhältnis belegen die Eignung des AIMS, solche Studien auch auf atmosphärisches Aerosol anzuwenden.



## Ausblick

Mit dem AIMS können Messungen bei atmosphärischen Aerosol-Konzentrationen bereits durchgeführt werden. Ebenso wurde demonstriert, dass MS/MS-Studien mit hoher Effizienz möglich sind. Daraus ergeben sich bereits vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.

Für einige beabsichtigte Messungen ist es aber wünschenswert, und teilweise auch nötig, Verbesserungen am bestehenden System vorzunehmen. In Zukunft sind insbesondere Messungen zur Speziation von Iod und von organischen Bestandteilen im natürlichen atmosphärischen Aerosol geplant. Dazu sollen sowohl Labor- als auch Feldmessungen durchgeführt werden. Die geplanten Verbesserungen und Erweiterungen orientieren sich deshalb größtenteils an den sich daraus ergebenden Anforderungen. So ist es nötig, ein möglichst sensitives und für den Feldeinsatz geeignetes Gerät zur Verfügung zu haben, das mit einer sanften Ionisationsmethode arbeitet.

Es ergeben sich folgende Vorschläge und Pläne für zukünftige Änderungen:

- **Verbesserung der Nachweisgrenzen**

Obwohl bereits bei typischen atmosphärischen Konzentrationen Messungen durchgeführt werden können, reichen die Nachweisgrenzen an die Werte der kommerziellen Aerodyne Geräte noch nicht heran (vor allem im Vergleich zu den Werten des ToF-AMS, siehe [DeCarlo et al., 2006] und [Hings et al., 2006]). Für Messungen in abgelegenen Gebieten und eventuell auch für zukünftige Flugzeugmessungen ist es erforderlich, die Nachweisgrenzen zu verbessern. Aufgrund des deutlich höheren *duty-cycles* im AIMS (im Vergleich zu dem des Q-AMS) besteht die Möglichkeit, die Werte der Aerodyne Geräte zu erreichen. Dazu muss die Schwankungsbreite der Hintergrundionen reduziert werden. Dies lässt sich wahrscheinlich durch eine Verbesserung der Regelung der Ionenquelle realisieren. Da sich der Ionenstrom in die Ionenfalle während der Aufnahme des Massenspektrums bislang nur effektiv ausschalten lässt, wenn eine Spannung unmittelbar an der Ionenquelle variiert wird, führt dies bei der verwendeten Ionenquelle zwangsläufig zu einer Beeinflussung des Emissionsstroms. Die Reduktion der daraus resultierenden Schwankungen würde direkt die Schwankungsbreite des Hintergrundsignals verringern und dadurch auch die Nachweisgrenzen steigern.

Auch eine andere Art des Abschaltens des Ionenstroms könnte erfolgversprechend sein. Dies könnte beispielsweise durch eine in zwei Hälften geteilte Fokussierelektrode realisiert werden. Wenn Ionen eingelassen werden sollen, liegen beide Hälften auf dem gleichen Potenzial; zum Abschalten würde das Potenzial an einer Hälfte hingegen stark verändert. Auf diese Art könnten sowohl Ionen als auch Elektronen abgelenkt und eventuell so stark defokussiert werden, dass sie nicht mehr in die Falle hineingelangen. Dadurch würde keine Beeinflussung auf den Emissionsstrom entste-

hen. Es ist allerdings fraglich, ob diese Methode sich mit der gleichen Effizienz, wie die derzeit angewandte, realisieren lässt.

Durch den Einbau eines Oktopols (an Stelle der Einzellinse) zur Ionenfokussierung könnte der Ionen transfer in die Falle wahrscheinlich verbessert und so ein höherer Prozentsatz der Ionen aus Aerosolpartikeln analysiert werden. Dies würde alleine durch die Verbesserung der Zählstatistik zu einer gesteigerten Nachweisgrenze beitragen. Der Oktopol ließe sich zudem so einstellen, dass weder Elektronen noch Heliumionen zur Ionenfalle gelangen würden. Hierdurch könnte das Signal-zu-Rauschverhältnis und die Nachweisgrenze zusätzlich verbessert werden.

- **Steigerung des Massenauflösungsvermögens**

Eine Steigerung des Massenauflösungsvermögens ist wünschenswert. Zwar lassen sich mit dem bereits erzielten Wert von etwa 1500 bereits verschiedene Spezies bei  $m/z$  43 trennen, doch reicht das Massenauflösungsvermögen nicht aus, um zum Beispiel auch für höhere Massen eine Trennung zu gewährleisten. Werte für Ionenfallen, von denen in der Literatur berichtet wird, liegen weit über den mit dem AIMS erreichten. Um das Massenauflösungsvermögen zu steigern, müssen weitere Versuche mit noch geringeren Analyseraten vorgenommen und verschiedene  $q_z$ -Werte ausprobiert werden, bei denen die Ionen aus der Falle geworfen werden. Ferner müssen die Wechselspannungen an der Ringelektrode und an den Endkappenektroden auf konstante Phasenbeziehungen gelegt werden (*phase locking*). Hierzu sind Änderungen an der Elektronik des AIMS erforderlich, da sich beispielsweise *phase locking* derzeit nicht realisieren lässt.

- **Verwendung einer schnelleren Datenerfassungskarte**

Derzeit ist die Geschwindigkeit der Pulszählung durch die PCI-6711 National Instruments-Karte limitiert. Diese Karte arbeitet mit einer Frequenz von 20 MHz. Durch die Verwendung einer schnelleren Karte könnte der dynamische Bereich erhöht werden, da dann auch höhere Ionenraten noch verarbeitet werden könnten. Bei der Anwendung der resonanten Anregung zur Massenbereichserweiterung wurde außerdem beobachtet, dass die Ionen in Paketen gemäß ihrer Säkularfrequenzen ausgeworfen werden. Dadurch können sich auch für wenige Ionen hohe Zählraten ergeben. Dieser Effekt spielt möglicherweise auch bei der Steigerung des Massenauflösungsvermögens eine Rolle. Es ist deshalb nötig, dass möglichst hohe Zählraten korrekt verarbeitet werden können.

- **Implementierung eines Choppers**

Zurzeit wird der Chopper im Einlasssystem nicht verwendet. Dadurch ist es nicht möglich, die einströmenden Partikel zeitweise auszublenden, um zum Beispiel eine

Hintergrundmessung durchzuführen, ohne dass der Einlass per Hand geschlossen werden muss oder ein Partikelfilter vor dem Einlass angebracht wird. Der Chopper ließe sich durch eine automatisierte Softwaresteuerung bedienen und könnte regelmäßig zur Hintergrundmessung aktiviert werden, was insbesondere für den Feldeinsatz sehr hilfreich wäre.

Durch die Verwendung von zwei Chopper-Rädern wird die Möglichkeit eröffnet, größen aufgelöste Massenspektren aufzunehmen. Die Öffnung im ersten Chopper würden alle Partikel mit verschiedenen Größen zu einem definierten Zeitpunkt passieren. Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten erreichen sie das zweite Chopper-Rad allerdings zu unterschiedlichen Zeiten. Durch geeignete Abstimmung der Drehfrequenzen könnten so durch das zweite Rad nur bestimmte Größenbereiche durchgelassen werden, die dann auch analysiert würden. Durch Variation der Drehfrequenz des zweiten Rades könnte ein weiterer Größenbereich durchlaufen werden.

- **Absolute Quantifizierung der Aerosol-Bestandteile**

Wie in Abschnitt 6.2 vorgeschlagen wurde, könnte die Quantifizierung der Aerosol-Bestandteile in Zukunft durchgeführt werden, ohne dass eine Kalibration für jede Aerosolspezies erfolgt. Dazu müsste die Effizienz, mit der produzierte Ionen gesammelt werden, für alle  $m/z$ -Werte von Interesse bekannt sein. Dann könnte die gleiche Prozedur zur Quantifizierung wie beim AMS verwendet werden, mit einem vom Wert eins verschiedenen Faktor, der die Transmission der Ionen berücksichtigt. Die Transmission kann, wie in Abschnitt 4.4 gezeigt, mit der Software Simion 7.0 bestimmt werden. Allerdings besteht das Problem, dass die Effizienz für identische  $m/z$ -Werte unterschiedlich ausfallen kann. Dies tritt dann ein, wenn die Struktur der Ionen verschieden ist und die mittlere freie Weglänge deshalb unterschiedliche Werte annimmt. Eine Quantifizierung ist also auch dann nur für bekannte Moleküle möglich und kann für unbekannte Bestandteile nur eine Abschätzung sein.

- **Austausch der aerodynamischen Linse**

Wie in Abschnitt 6.1 gezeigt wurde, ist die Transmission der aerodynamischen Linse nicht über einen weiten Größenbereich konstant. Dadurch wird die Quantifizierung der Aerosol-Bestandteile von der Größe der Partikel abhängig. Die Linse sollte deshalb durch die Standard aerodynamische Linse des AMS ersetzt werden.

- **Kopplung einer VUV-Lampe**

Die Verwendung einer VUV-Lampe als alternative Ionisierungsmethode ist geplant. Sie soll zusätzlich zur Elektronenstoß-Ionenquelle verwendet und zur sanften Ionisierung eingesetzt werden ([Mühlberger et al., 2005], [Zimmermann, 2005]). Obwohl auch mit dem Q-AMS und mit Elektronenstoß-Ionisation eine Speziation der organischen Komponenten im Aerosol teilweise möglich ist ([Schneider et al., 2006]), wird

die Kombination aus einer VUV-Lampe und der MS/MS-Fähigkeit des AIMS neue Möglichkeiten für die Speziation eröffnen. Allerdings ist bei Verwendung der VUV-Lampe mit einer Verschlechterung der Nachweisgrenzen zu rechnen, da die Ionisierungseffizienz wahrscheinlich wesentlich geringer ausfällt. Dieser Nachteil kann aber eventuell dadurch kompensiert werden, dass sich der Ionenstrom effektiver abschalten lässt und die Veränderung der Spannung an den Elektroden keine Auswirkung auf die Produktionsrate der Ionen hat. Voraussetzung ist allerdings dass die Lampe zeitlich stabil läuft und deshalb die Schwankungsbreite der Untergrundionen gering ist.

Neben diesen Vorschlägen, die sich auf die Änderung oder das Hinzufügen von einzelnen Komponenten beziehen, sind zudem auch grundlegende Änderungen im Aufbau denkbar. Ein wesentlicher Nachteil im derzeitigen Aufbau ist die geringen Sammeleffizienz der Ionen von etwa 1%. Der Anteil der von außen zugeführten Ionen, der letztendlich eingefangen und analysiert wird, ließe sich durch die Verwendung einer linearen zweidimensionalen Ionenfalle erheblich steigern ([Schwartz et al., 2002]). Eine solche Falle besteht aus einem segmentierten Quadrupol-Massenfilter, an dem durch die Segmentierung ein zusätzliches Gleichspannungspotenzial zum Speichern der Ionen angelegt werden kann. In der Literatur wird von einer Sammeleffizienz nahe 100% mit einer linearen Ionenfalle berichtet ([Hager, 2002]). Der Nachteil einer solchen Falle ist allerdings, dass die Ansteuerung wesentlich komplizierter wird, da nicht nur an eine Elektrode eine Wechselspannung angelegt werden muss, sondern insgesamt an zwölf Elektroden, die zudem noch ein überlagertes Gleichspannungspotenzial besitzen. Dennoch könnte durch einen solchen Aufbau, aufgrund der höheren Sammeleffizienz, die Nachweisgrenze des AIMS wahrscheinlich erheblich gesteigert werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Sammeleffizienz zu erhöhen, könnte darin bestehen, die Partikel innerhalb der Ionenfalle zu verdampfen und zu ionisieren. Die Partikel könnten durch eine Bohrung in der Ringelektrode in die Falle gebracht werden und beim Auftreffen an der gegenüberliegenden Seite verdampft werden, wenn die Ringelektrode beheizt wird. Der Dampf ließe sich dann durch Elektronen ionisieren, die durch die Bohrung in einer der Endkappenelektroden in die Falle gelangen. Es ist allerdings fraglich, wie sich durch die verdampfenden Partikel entstandene Ablagerungen auf der Ringelektrode auf das elektrische Feld auswirken würden und ob dadurch schon nach kurzen Zeiträumen der Gewinn an Sammeleffizienz wieder verloren ginge.

## Literaturverzeichnis

- [Alfarra et al., 2004] Alfarra, M. R., Coe, H., Allan, J. D., Bower, K. N., Boudries, H., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Garforth, A. A., Li, S.-M., and Worsnop, D. R.  
Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers, *Atmos. Environ.* 2004, 38, 5745 - 5758.
- [Alheit et al., 1996a] Alheit, R., Gudjons, T., Kleineidam, S., and Werth G.  
Some Observations on Higher-order Non-linear Resonances in a Paul Trap, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1996, 10, 583 - 590.
- [Alheit et al., 1996b] Alheit, R., Kleineidam, S., Vedel, F., Vedel, M., and Werth, G.  
Higher order non-linear resonances in a Paul Trap, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1996, 154, 155 - 169.
- [Allan, 2004] Allan, J. D.  
An Aerosol Mass Spectrometer: Instrument Development, Data Analysis Techniques and Quantitative Atmospheric Particulate Measurements, *Dissertation an der Universität Manchester, UK* 2004.
- [Allan et al., 2004] Allan, J. D., Bower, K. N., Coe, H., Boudries, H., Jayne, J. T., Canagaratna, M. R., Millet, D. B., Goldstein, A. H., Quinn, P. K., Weber, R. J., and Worsnop, D. R.  
Submicron aerosol composition at Trinidad Head, California, during ITCT 2K2: Its relationship with gas phase volatile organic carbon and assessment of instrument performance, *J. Geophys. Res. Atmos.* 2004, Vol. 109, No. D23, D23S24.
- [Allan et al., 2006] Allan, J. D., Alfarra, M. R., Bower, K. N., Coe, H., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Aalto, P. P., Kulmala, M., Hyötyläinen, T., Cavalli, F., and Laaksonen, A.  
Size and composition measurements of background aerosol and new particle growth in a Finnish forest during QUEST 2 using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.* 2006, 6, 315 - 327.
- [Anderson et al., 2001] Anderson, T. G., Birdsey, B. G., Woehner, S. M., Rosenberry, M. A., and Gay T. J.  
A theoretical study of the effects of insulators on electron transport through electrostatic tube lenses, *Rev. Sci. Instrum.* 2001, 72, 2923 - 2925.

- [Anderson et al., 2003] Anderson, T. L., Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Knutti, R., Boucher, O., Rodhe, H., and Heintzenberg, J.  
Climate Forcing by Aerosols - a Hazy Picture, *Science* 2003, 300, 1103 - 1104.
- [Andreae et al., 2004] Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A. A., Frank, G. P., Longo, K. M., and Silva-Dias, M. A. F.  
Smoking Rain Clouds over the Amazon, *Science* 2004, 303, 1337 - 1342.
- [Andreae et al., 2005] Andreae, M. O., Jones, C. D., and Cox, P. M.  
Strong present-day aerosol cooling implies a hot future, *Nature* 2005, 435, 1187 - 1190.
- [Appelhans and Dahl, 2002] Appelhans, A. D., and Dahl, D. A.  
Measurement of external ion injection and trapping efficiency in the ion trap mass spectrometer and comparison with a predictive model, *Int. J. Mass Spectrom.* 2002, 216, 269 - 284.
- [Ashworth et al., 2002] Ashworth, S. H., Allan, B. J., and Plane, J. M. C.  
High resolution spectroscopy of the OIO radical: Implications for the ozone-depleting potential of iodine, *Geophys. Res. Lett.* 2002, 29(10), 1456.
- [Bellouin et al., 2005] Bellouin, N., Boucher, O., Haywood, J., and Reddy, M. S.  
Global estimate of aerosol direct radiative forcing from satellite measurements, *Nature* 2005, 438, 1138 - 1141.
- [Berresheim et al., 2002] Berresheim, H., Elste, T., Tremmel, H. G., Allen, A. G., Hansson, H.-C., Rosman, K., Dal Maso, M., Kulmala, M., and O'Dowd, C. D.  
Gas-aerosol relationships of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MSA, and OH: Observations in the coastal marine boundary layer at Mace Head, Ireland, *J. Geophys. Res.* 2002, Vol. 107, No. D19, 8100, doi:10.1029/2000JD000229.
- [Böttger, 2000] Böttger, T.  
Aufbau einer Anlage zur Beschichtung luftgetragener Aerosolpartikel mit H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Diplomarbeit an der Fachhochschule Aachen* 2000.
- [Bondi, 1964] Bondi, A.  
Van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 441 - 451.
- [Brock et al., 1995] Brock, C. A., Hamill, P., Wilson, J. C., Jonsson, H. H., and Chan, K. R.  
Particle Formation in the Upper Tropical Troposphere - a Source of Nuclei for the Stratospheric Aerosol, *Science* 1995, 270, 1650 - 1653.
- [Brock et al., 2002] Brock, C. A., Washenfelder, R. A., Trainer, M., Ryerson, T. B., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Huey, L. G., Holloway, J. S., Parrish, D. D., Hubler, G., and Fehsenfeld, F. C.  
Particle growth in the plumes of coal-fired power plants, *J. Geophys. Res.* 2002, 107, 4155, doi:10.1029/2001JD001062.

- [Burkholder et al., 2004] Burkholder, J. B., Curtius, J., Ravishankara, A. R., and Lovejoy, E. R.  
Laboratory Studies of the Homogenous Nucleation of Iodine Oxides, *Atmos. Chem. Phys.* 2004, 4, 19 - 34.
- [Canagaratna et al., 2006] Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., Kolb, C. E., Davidovits, P., and Worsnop, D. R.  
Chemical and Microphysical Characterization of Ambient Aerosols with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Mass Spectrom. Rev.* 2006, in press.
- [Carslaw et al., 2002] Carslaw, K. S., Harrison, R. G., and Kirkby, J.  
Cosmic Rays, Clouds, and Climate, *Science* 2002, 298, 1733 - 1737.
- [Chen and John, 2001] Chen, B., T., and John, W.  
Chapter 21: Instrument Calibration, in Baron, P. A., and Willeke, K. (Editors)  
Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, *John Wiley & Sons, Inc.* 2001, second Edition, 603 - 625.
- [Chen and Pui, 1999] Chen, D.-R., and Pui, D. Y. H.  
A high efficiency, high throughput unipolar aerosol charger for nanoparticles, *J. Nanopart. Res.* 1999, 1, 115 - 126.
- [Chen, 2005] Chen, H.  
Development of analytical methodologies for iodine species in gaseous and particulate phases of the coastal atmosphere, *Dissertation an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* 2005.
- [Chen et al., 1987] Chen, L., Wang, T.-C. L., Ricca, T. L., and Marshall, A. G.  
Phase-Modulated Stored Waveform Inverse Fourier Transform Excitation for Trapped Ion Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 1987, 59, 449 - 454.
- [Clampitt and Dunning, 1967] Clampitt, R., and Dunning, W. J.  
The kinetic energy of fragment ions produced by electron impact, *J. Sci. Instrum.* 1967, 44, 336 - 342.
- [Cole et al., 2004] Cole, C. R., Outlaw, R. A., Champion, R. L., Baker, D. H., and Holloway, B. C.  
Contribution and origin of  $\text{H}_3\text{O}^+$  in the mass spectral peak at 19 amu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2004, 22, 2056 - 2060.
- [Cox et al., 1999] Cox, R. A., Bloss, W. J., Jones, R. L., and Rowley, D. M.  
OIO and the Atmospheric Cycle of Iodine, *Geophys. Res. Lett.* 1999, 26(13), 1857 - 1860, doi:10.1029/1999GL900439.

- [CRC, 2005-2006] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition, 2005.
- [Curtius, 2006] Curtius, J.  
Nucleation of Atmospheric Aerosol Particles, *C. R. Physique* 2006, 7, 1027 - 1045.
- [Curtius et al., 2006] Curtius, J., Lovejoy, E. R., and Froyd, K. D.  
Atmospheric Ion-induced Aerosol Nucleation, *Space Sci. Rev.*, published online December 2006.
- [Curtius et al., 2007] Curtius, J., Schneider, J., Kürten, A., Jung, D., Kandler, K., Walter, S., Nillius, B., Drewnick, F., Frank, G. P., Winterhalter, R., Moortgat, G. K., Wernli, H., Borrmann, S., and Andreae, M. O.  
Analysis of Aerosol Nucleation Events observed at Mt. Kleiner Feldberg in Germany, *in preparation for Atmos. Chem. Phys.* 2007.
- [Dahl, 2000a] Dahl, D. A.  
Simion 3D, Version 7.0, User's Manual, *Idaho National Engineering and Environmental Laboratory* 2000.
- [Dahl, 2000b] Dahl, D. A.  
SIMION for the personal computer in reflection, *Int. J. Mass Spectrom.* 2000, 200, 3 - 25.
- [Dale et al., 1994] Dale, J. M., Yang, M., Whitten, W. B., and Ramsey, J. M.  
Chemical Characterization of Single Particles by Laser Ablation/Desorption in a Quadrupole Ion-Trap Mass-Spectrometer, *Anal. Chem.* 1994, 66, 3431 - 3435.
- [Dalton et al., 2005] Dalton, C. N., Jaoui, M., Kamens, R. M., and Glish, G. L.  
Continuous Real-Time Analysis of Products from the Reaction of Some Monoterpenes with Ozone Using Atmospheric Sampling Glow Discharge Ionization Coupled to a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 2005, 77, 3156 - 3163.
- [Danell et al., 2003] Danell, R. M., Danell, A. S., Glish, G. L., and Vachet, R. W.  
The Use of Static Pressures of Heavy Gases Within a Quadrupole Ion Trap, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2003, 14, 1099 - 1109.
- [DeCarlo et al., 2006] DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.  
Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Anal. Chem.*, published on the web, Nov. 2006.
- [Dehmelt, 1967] Dehmelt, H. G.  
Radiofrequency Spectroscopy of Stored Ions I: Storage, *Adv. Mol. Phys.* 1967, 3, 53 - 72.



- [de Reus et al., 2000] de Reus, M., Strom, J., Curtius, J., Pirjola, L., Vignati, E., Arnold, F., Hansson, H. C., Kulmala, M., Lelieveld, J., and Raes, F.  
Aerosol production and growth in the upper free troposphere, *J. Geophys. Res.* 2000, 105, 24751 - 24762.
- [Ding et al., 2002] Ding, L., Sudakov, M., and Kumashiro, S.  
A simulation study of the digital ion trap mass spectrometer, *Int. J. Mass Spectrom.* 2002, 221, 117 - 138.
- [Dotan et al., 1997] Dotan, I., Hierl, P. M., Morris, R. A., and Viggiano, A. A.  
Rate constants for the reactions of  $N^+$  and  $N_2^+$  with  $O_2$  as a function of temperature (300 - 1800 K), *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1997, 167/168, 223 - 230.
- [Drewnick et al., 2005] Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., Jayne, J. T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J. L., Demerjian, K. L., Borrmann, S., and Worsnop, D. R.  
A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS) - Instrument Description and First Field Deployment, *Aerosol Sci. Technol.* 2005, 39, 637 - 658.
- [Dusek et al., 2006] Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S., and Andreae, M. O.  
Size Matters More Than Chemistry for Cloud-Nucleating Ability of Aerosol Particles, *Science* 2006, 312, 1375 - 1378.
- [Eades and Yost, 1992] Eades, D. M., and Yost, R. A.  
Black Canyons for Ions Stored in an Ion-trap Mass Spectrometer, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.* 1992, 6, 573 - 578.
- [EU-Studie, 2005] Commission Staff working paper  
Annex to: The Communication on Thematic Strategy on Air Pollution and The Directive on "Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe", Impact Assessment, *Commission of the European Communities* 2005.
- [Ferge et al., 2005] Ferge, T., Mühlberger, F., and Zimmermann, R.  
Application of Infrared Laser Desorption Vacuum-UV Single-Photon Ionization Mass Spectrometry for Analysis of Organic Compounds from Particulate Matter Filter Samples, *Anal. Chem.* 2005, 77, 4528 - 4538.
- [Fiedler et al., 2005] Fiedler, V., Dal Maso, M., Boy, M., Aufimhoff, H., Hoffmann, J., Schuck, T., Birmili, W., Hanke, M., Uecker, J., Arnold, F., and Kulmala, M.  
The contribution of sulphuric acid to atmospheric particle formation and growth: a comparison between boundary layers in Northern and Central Europe, *Atmos. Chem. Phys.* 2005, 5, 1773 - 1785.

- [Fischer, 1959] Fischer, E.  
Die dreidimensionale Stabilisierung von Ladungsträgern in einem Vierpolfeld, *Zeitschrift für Physik* 1959, 156, 1 - 26.
- [Franzen et al. 1995] Franzen, J., Gabling, R.-H., Schubert, M., and Wang, Y.  
Chapter 3: Nonlinear Ion Traps, in: March, R. E., and Todd, J. F. J. (Editors)  
Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry. Volume 1: Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry, *CRC Press, Inc.* 1995, 49 - 167.
- [Fritschi, 2006] Fritschi, S.  
Aufbau und Charakterisierung eines Aerosolerzeugungssystems, *Diplomarbeit an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* 2006.
- [Fuzzi et al. 2006] Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.-M., Lohmann, U., Russell, L. M., and Pöschl, U.  
Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, *Atmos. Chem. Phys.* 2006, 6, 2017 - 2038.
- [Gieray et al., 1997] Gieray, R. A., Reilly, P. T. A., Yang, M., Whitten, W. B., and Ramsey, J. M.  
Real-time detection of individual airborne bacteria, *J. Microbiol. Methods* 1997, 29, 191 - 199.
- [Gieray et al., 1998] Gieray, R. A., Reilly, P. T. A., Yang, M., Whitten, W. B., and Ramsey, J. M.  
Tandem Mass Spectrometry of Uranium and Uranium Oxides in Airborne Particulates, *Anal. Chem.* 1998, 70, 117 - 120.
- [Gill et al., 1998] Gill, L. A., Wells, J. M., Patterson, G. E., Amy, J. W., and Cooks, R. G.  
Resolution of Isobaric and Isomeric Ions Using Chemical Shifts in an Ion Trap Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 1998, 70, 4448 - 4452.
- [Gill et al., 1999] Gill, L. A., Amy, J. W., Vaughn, W. E., and Cooks, R. G.  
In situ optimization of the electrode geometry of the quadrupole ion trap, *Int. J. Mass Spectrom.* 1999, 188, 87 - 93.
- [Goeringer et al., 1992] Goeringer, D. E., Whitten, W. B., Ramsey, J. M., McLuckey, S. A., and Glish, G. L.  
Theory of High-Resolution Mass Spectrometry Achieved via Resonance Ejection in the Quadrupole Ion Trap, *Anal. Chem.* 1992, 64, 1434 - 1439.

- [Guan and Marshall, 1993] Guan, S., and Marshall, A. G.  
Stored Waveform Inverse Fourier Transform Axial Excitation/Ejection for Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 1993, 65, 1288 - 1294.
- [Guidugli and Traldi, 1991] Guidugli, F., and Traldi, P.  
A Phenomenological Description of a Black Hole for Collisionally Induced Decomposition Products in Ion-trap Mass Spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1991, 5, 343 - 348.
- [Hager, 2002] Hager, J. W.  
A new linear ion trap mass spectrometer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2002, 16, 512 - 526.
- [Harris et al., 2005a] Harris, W. A., Reilly, P. T. A., Whitten, W. B., and Ramsey, J. M.  
Transportable real-time single-particle ion trap mass spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.* 2005, 76, 064102.
- [Harris et al., 2005b] Harris, W. A., Reilly, P. T. A., and Whitten, W. B.  
MALDI of Individual Biomolecule-Containing Airborne Particles in an Ion Trap Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 2005, 77, 4042 - 4050.
- [Harris et al., 2006] Harris, W. A., Reilly, P. T. A., and Whitten, W. B.  
Aerosol MALDI of peptides and proteins in an ion trap mass spectrometer: Trapping, resolution and signal-to-noise, *Int. J. Mass. Spectrom.* 2006, 258, 113 - 119.
- [Harrison and Yin, 2000] Harrison, R. M., and Yin, J.  
Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?, *Sci. Total Environ.* 2000, 249, 85 - 101.
- [Hasegawa et al., 2004] Hasegawa, T., Yoshida E., Yamaya, T., Maruyama, K., and Murayama, H.  
On-clock non-paralyzable count-loss model, *Phys. Med. Biol.* 2004, 49, 547 - 555.
- [He and Lubman, 1997] He, L., and Lubman, D. M.  
Simulation of External Ion Injection, Cooling and Extraction Processes with SIMION 6.0 for the Ion Trap/Reflectron Time-of-flight Mass Spectrometer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1997, 11, 1467 - 1477.
- [Held et al., 2004] Held, A., Nowak, A., Birmili, W., Wiedensohler, A., Forkel, R., and Klemm, O.  
Observations of particle formation and growth in a mountainous forest region in central Europe, *J. Geophys. Res.* 2004, Vol. 109, D23204, doi:10.1029/2004JD005346.
- [Hierl et al., 1997] Hierl, P. M., Dotan, I., Seeley, J. V., Van Doren, J. M., Morris, R. A., and Viggiano, A. A.  
Rate constants for the reactions of  $O^+$  with  $N_2$  and  $O_2$  as a function of temperature (300 - 1800 K), *J. Chem. Phys.* 1997, 106, 3540 - 3544.

- [Hinds, 1999] Hinds, W. C.  
Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, *John Wiley & Sons, Inc.* 1999, second Edition.
- [Hings, 2006] Hings, S. S.  
Characterisation and Field Deployment of a Novel Quantitative Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS), *Dissertation an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* 2006.
- [Hings et al., 2006] Hings, S. S., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Borrmann, S., and Drewnick, F.  
Characterization of Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer Mass Concentration Detection Limits. Part 1: LOD of the Analyzers, *submitted to Aerosol Sci. Technol.*, Nov. 2006.
- [Hock, 2005] Hock, B. N.  
Massenspektrometrische in-situ Messungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von natürlichem und anthropogenem Aerosol, *Dissertation an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* 2005.
- [Hoffmann et al., 1998] Hoffmann, T., Bandur, R., Marggraf, U., and Linscheid, M.  
Molecular Composition of organic aerosols formed in the  $\alpha$ -pinene/O<sub>3</sub> reaction: Implications for new particle formation processes, *J. Geophys. Res.* 1998, Vol. 103, D19, 25569 - 25578.
- [Hoffmann et al., 2001] Hoffmann, T., O'Dowd, C. D., and Seinfeld, J. H.  
Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production, *Geophys. Res. Letters* 2001, Vol. 28, No. 10, 1949 - 1952.
- [Hoffmann et al., 2002] Hoffmann, T., Bandur, R., Hoffmann, S., and Warscheid, B.  
On-line characterization of gaseous and particulate organic analytes using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 2002, 57, 1635 - 1647.
- [Jayne et al., 2000] Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., and Worsnop, D. R.  
Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Sci. Technol.* 2000, 33, 49 - 70.
- [Jayne, 2002] Jayne, J. T.  
AMS Hardware: Recent and In-Progress Improvements, and Summary of Hardware Failures, *Oral presentation at the Third AMS Users' Meeting* 13th - 15th October 2002, Aerodyne.
- [Jimenez et al., 2003a] Jimenez, J. L., Bahreini, R., Cocker III, D. R., Zhuang, H., Varutbangkul, V., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., O'Dowd, C. D., and Hoffmann, T.

- New particle formation from photooxidation of diiodomethane ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ), *J. Geophys. Res.* 2003, 108(D10), 4318, doi:10.1029/2001JD001213.
- [Jimenez et al., 2003b] Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Shi, Q., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Yourshaw, I., Seinfeld, J. H., Flagan, R. C., Zhang, X., Smith, K. A., Morris, J. W., and Davidovits, P.  
Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *J. Geophys. Res.* 2003, 108(D7), 8425, doi:10.1029/2001JD001213.
- [Johnson et al., 1990] Johnson, J. V., Yost, R. A., Kelley, P. E., and Bradford, D. C.  
Tandem-in-Space and Tandem-in-Time Mass Spectrometry: Triple Quadrupoles and Quadrupole Ion Traps, *Anal. Chem.* 1990, 62, 2162 - 2172.
- [Johnson et al., 1991] Johnson, J. V., Pedder, R. E., and Yost, R. A.  
MS-MS Parent Scans on a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer by Simultaneous Resonant Excitation of Multiple Ions, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1991, 106, 197 - 212.
- [Julian and Cooks, 1993] Julian Jr., R. K., and Cooks, R. G.  
Broad-Band Excitation in the Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer Using Shaped Pulses Created with the Inverse Fourier Transform, *Anal. Chem.* 1993, 65, 1827 - 1833.
- [Kaiser et al., 1989a] Kaiser Jr., R. E., Cooks, R. G., Moss, J., and Hemberger, P. H.  
Mass Range Extension in a Quadrupole Ion-trap Mass Spectrometer, *Rapid Commun. Mass Sp.* 1989, Vol. 3, No. 2, 50 - 53.
- [Kaiser et al., 1989b] Kaiser Jr., R. E., Louris, J. N., Amy, J. W., and Cooks, R. G.  
Extending the Mass Range of the Quadrupole Ion Trap Using Axial Modulation, *Rapid Commun. Mass Sp.* 1989, Vol. 3, No. 7, 225 - 229.
- [Kaiser et al., 1991] Kaiser Jr., R. E., Cooks, R. G., Stafford Jr., G. C., Syka, J. E. P., and Hemberger, P. H.  
Operation of a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer to Achieve High Mass/Charge Ratios, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1991, 106, 79 - 115.
- [Kalberer et al., 2004] Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., Baltensberger, U.  
Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols, *Science* 2004, 303, 1659 - 1662.
- [Kim, 1997] Kim, T.  
Buffer Gas Cooling of Ions in a Radio Frequency Quadrupole Ion Guide: A study of the cooling process and cooled beam properties, *Dissertation an der McGill Universität, Montreal, Canada* 1997.

- [Knight, 1983] Knight, R. D.  
The General Form of the Quadrupole Ion Trap Potential, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1983, 51, 127 - 131.
- [Kolb, 2002] Kolb, R. C.  
Iodine's air of importance, *Nature* 2002, 417, 597 - 598.
- [Kürten, 2003] Kürten, A.  
Aufbau und Charakterisierung eines Expansions-Kernzählers für ultrafeine Aerosolpartikel, *Diplomarbeit an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* 2003.
- [Kulmala et al., 2000] Kulmala, M., Pirjola, L., and Mäkelä, J. M.  
Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature* 2000, 404, 66 - 69.
- [Kulmala et al., 2001] Kulmala, M., Hämeri, K., Aalto, P. P., Mäkelä, J. M., Pirjola, L., Nilsson, E. D., Buzorius, G., Rannik, U., Dal Maso, M., Seidl, W., Hoffman, T., Janson, R., Hansson, H. C., Viisanen, Y., Laaksonen, A., and O'Dowd, C. D.  
Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR), *Tellus B* 2001, 53, 324 - 343.
- [Kulmala, 2003] Kulmala, M.  
How Particles Nucleate and Grow, *Science* 2003, 302, 1000 - 1001.
- [Kulmala et al., 2004] Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., and McMurry, P. H.  
Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations, *J. Aerosol Sci.* 2004, 35, 143 - 176.
- [Lammert and Wells, 1996] Lammert, S. A., and Wells, J. M.  
Experimental Investigation into the Performance of Ion Traps Using Air versus Helium as the Buffer Gas, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1996, 10, 361 - 371.
- [Lampton and Bixler, 1985] Lampton, M., and Bixler, J.  
Counting efficiency of systems having both paralyzable and nonparalyzable elements, *Rev. Sci. Instrum.* 1985, 56, 164 - 165.
- [Lee et al., 2003] Lee, S.-H., Reeves, J. M., Wilson, J. C., Hunton, D. E., Viggiano, A. A., Miller, T. M., Ballenthin, J. O., and Lait, L. R.  
Particle Formation by Ion Nucleation in the Upper Troposphere and Lower Stratosphere, *Science* 2003, 301, 1886 - 1889.
- [Lohmann and Feichter, 2005] Lohmann, U., and Feichter, J.  
Global indirect aerosol effects: a review, *Atmos. Chem. Phys.* 2005, 5, 715 - 737.

- [Londry et al., 1993] Londry, F. A., Wells, G. J., and March, R. E.  
High mass resolution chemical analysis with Paul traps, *Hyperfine Interact.* 1993, 81, 179 - 187.
- [Londry and March, 1995] Londry, F. A., and March, R. E.  
Systematic factors affecting high mass-resolution and accurate mass assignment in a quadrupole ion trap, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1995, 144, 87 - 103.
- [Louris et al., 1987] Louris, J. N., Cooks, R. G., Syka, J. E. P., Kelley, P. E., Stafford Jr., G. C., and Todd J. F. J.  
Instrumentation, Applications, and Energy Deposition in Quadrupole Ion-Trap Tandem Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 1987, 59, 1677 - 1685.
- [Louris et al., 1989] Louris, J. N., Amy, J. W., Ridley, T. Y., and Cooks, R. G.  
Injection of Ions into a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1989, 88, 97 - 111.
- [Lovejoy and Wilson, 1998] Lovejoy, E. R., and Wilson, R. R.  
Kinetic Studies of Negative Ion Reactions in a Quadrupole Ion Trap: Absolute Rate Coefficients and Ion Energies, *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 2309 - 2315.
- [Lovejoy and Bianco, 2000] Lovejoy, E. R., and Bianco, R.  
Temperature Dependence of Cluster Ion Decomposition in a Quadrupole Ion Trap, *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 10280 - 10287.
- [Lovejoy et al., 2004] Lovejoy, E. R., Curtius, J., and Froyd, K. D.  
Atmospheric ion-induced nucleation of sulfuric acid and water, *J. Geophys. Res.* 2004, 109, D08204.
- [Mäkelä et al., 1997] Mäkelä, J. M., Aalto, P., Jokinen, V., Pohja, T., Nissinen, A., Palmroth, S., Markkanen, T., Seitsonen, K., Lihavainen, H., and Kulmala, M.  
Observations of Ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest, *Geophys. Res. Lett.* 1997, 24, 1219 - 1222.
- [Mäkelä et al., 2002] Mäkelä, J. M., Hoffmann, T., Holzke, C., Väkevä, M., Suni, T., Mattila, T., Aalto, P. P., Tapper, U., Kauppinen, E. I., and O'Dowd, C. D.  
Biogenic iodine emissions and identification of end-products in coastal ultrafine particles during nucleation bursts, *J. Geophys. Res.* 2002, Vol. 107, No. D19, 8110, doi:10.1029/2001JD000580.
- [March and Londry, 1995] March, R. E., and Londry, F. A.  
Chapter 2: Theory of Quadrupole Mass Spectrometry, in: March, R. E., and Todd, J. F. J. (Editors)  
Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry. Volume 1: Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry, *CRC Press, Inc.* 1995, 25 - 48.

- [March, 1997] March, R. E.  
An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry, *J. Mass Spectrom.* 1997, 32, 351 - 369.
- [McFiggans et al., 2004] McFiggans, G., Coe, H., Burgess, R., Allan, J., Cubison, M., Alfarra, M. R., Saunders, R., Saiz-Lopez, A., Plane, J. M. C., Wevill, D. J., Carpenter, L. J., Rickard, A. R., and Monks, P. S.  
Direct evidence for coastal iodine particles from *Laminaria* macroalgae - linkage to emissions of molecular iodine, *Atmos. Chem. Phys.* 2004, 4, 701 - 713.
- [McLuckey et al., 1991] McLuckey, S. A., Glish, G. L., and van Berkel, G. J.  
Multiple stages of mass spectrometry in a quadrupole ion trap mass spectrometer: prerequisites, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1991, 106, 213 - 235.
- [Middlebrook et al., 2003] Middlebrook, A. M., Murphy, D. M., Lee, S.-H., Thomson, D. S., Prather, K. A., Wenzel, R. J., Liu, D.-Y., Phares, D. J., Rhoads, K. P., Wexler, A. S., Johnston, M. V., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Yourshaw, I., Seinfeld, J. H., and Flagan, R. C.  
A comparison of particle mass spectrometers during the 1999 Atlanta Supersite Project, *J. Geophys. Res.* 2003, Vol. 108, No. D7, 8424, doi:10.1029/2001JD000660.
- [Mühlberger et al., 2005] Mühlberger, F., Streibel, T., Wieser, J., Ulrich, A., and Zimmermann, R.  
Single Photon Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry with a Pulsed Electron Beam Pumped Excimer VUV Lamp for On-Line Gas Analysis: Setup and First Results on Cigarette Smoke and Human Breath, *Anal. Chem.* 2005, 77, 7408 - 7414.
- [Nash et al., 2006] Nash, D. G., Baer, T., and Johnston, M. V.  
Aerosol mass spectrometry: An introductory review, *Int. J. Mass Spectrom.* 2006, 258, 2 - 12.
- [Nel, 2005] Nel, A.  
Air Pollution-Related Illness: Effects of Particles, *Science* 2005, 308, 804 - 806.
- [Noble and Prather, 2000] Noble, C. A., and Prather, K. A.  
Real-Time Single Particle Mass Spectrometry: A Historical Review of a Quarter Century of the Chemical Analysis of Aerosols, *Mass Spectrom. Rev.* 2000, 19, 248 - 274.
- [O'Dowd et al., 1998] O'Dowd, C. D., Geever, M., Hill, M. K., Smith, M. H., and Jennings, S. G.  
New particle formation: Nucleation rates and spatial scales in the clean marine coastal environment, *Geophys. Res. Lett.* 1998, Vol. 25, No. 10, 1661 - 1664.
- [O'Dowd et al., 1999] O'Dowd, C. D., McFiggans, G., Creasey, D. J., Pirjola, L., Hoell, C., Smith, M. H., Allan, B. J., Plane, J. M. C., Heard, D. E., Lee, J. D., Pilling, M. J., and Kulmala, M.



- On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer, *Geophys. Res. Lett.* 1999, Vol. 26, No. 12, 1707 - 1710.
- [O'Dowd et al., 2002a] O'Dowd, C. D., Jimenez, J. L., Bahreini, R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Hämeri, K., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S. G., and Hoffmann, T.  
Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions, *Nature* 2002, 417, 632 - 636.
- [O'Dowd et al., 2002b] O'Dowd, C. D., Hämeri, K., Mäkelä, J., Väkeva, M., Aalto, P., de Leeuw, G., Kunz, G. J., Becker, E., Hansson, H.-C., Allen, A. G., Harrison, R. M., Berresheim, H., Kleefeld, C., Geever, M., Jennings, G., and Kulmala, M.  
Coastal new particle formation: Environmental conditions and aerosol physicochemical characteristics during nucleation bursts, *J. Geophys. Res.* 2002, Vol. 107, No. D19, 8107, doi:10.1029/2000JD000206.
- [O'Dowd and Hoffmann, 2005] O'Dowd, C. D., and Hoffmann, T.  
Coastal New Particle Formation: A Review of the Current State-Of-The-Art, *Environ. Chem.* 2005, 2, 245 - 255.
- [Orient and Chutjian, 2002] Orient, O. J., and Chutjian, A.  
A compact, high-resolution Paul ion trap mass spectrometer with electron-impact ionization, *Rev. Sci. Instrum.* 2002, 73, 2157 - 2160.
- [Ottens et al., 2005] Ottens, A. K., Arkin, C. R., Griffin, T. P., Palmer, P. T., and Harrison, W. W.  
Ion-molecule reactions in quadrupole ion trap mass spectrometry: implications for lightweight gas analysis, *Int. J. Mass Spectrom.* 2005, 243, 31 - 39.
- [Paul and Steinwedel, 1953] Paul, W., and Steinwedel, H.  
Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld, *Z. Naturforsch. A* 1953, 8, 448 - 450.
- [Paul and Raether, 1955] Paul, W., and Raether, M.  
Das elektrische Massenfilter, *Zeitschrift für Physik* 1955, 140, 262 - 273.
- [Paul et al., 1958] Paul, W., Reinhard, H. P., and von Zahn, U.  
Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner, *Zeitschrift für Physik* 1958, 152, 143 - 182.
- [Pirjola et al., 2000] Pirjola, L., O'Dowd, C. D., Brooks, I. M., and Kulmala, M.  
Can new particle formation occur in the clean marine boundary layer?, *J. Geophys. Res.* 2000, 105, 26531 - 26546.
- [Plass et al., 2003] Plass, W. R., Li, H., and Cooks, R. G.  
Theory, simulation and measurement of chemical mass shifts in RF quadrupole ion traps, *Int. J. Mass Spectrom.* 2003, 228, 237 - 267.

- [Quarmby and Yost, 1999] Quarmby, S. T., and Yost, R. A.  
Fundamental studies of ion injection and trapping of electrosprayed ions on a quadrupole ion trap, *Int. J. Mass Spectrom.* 1999, 190/191, 81 - 102.
- [Ramanathan et al., 2001] Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T., and Rosenfeld, D.  
Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle, *Science* 2001, 294, 2119 - 2124.
- [Reilly et al., 1997] Reilly, P. T. A., Gieray, R. A., Yang, M., Whitten, W. B., and Ramsey, J. M.  
Tandem Mass Spectrometry of Individual Airborne Microparticles, *Anal. Chem.* 1997, 69, 36 - 39.
- [Reilly et al., 1998] Reilly, P. T. A., Gieray, R. A., Whitten, W. B., and Ramsey, J. M.  
Real-Time Characterization of the Organic Composition and Size of Individual Diesel Engine Smoke Particles, *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 2672 - 2679.
- [Reilly et al., 2000] Reilly, P. T. A., Lazar, A. C., Gieray, R. A., Whitten, W. B., and Ramsey, J. M.  
The Elucidation of Charge-Transfer-Induced Matrix Effects in Environmental Aerosols Via Real-Time Aerosol Mass Spectral Analysis of Individual Airborne Particles, *Aerosol. Sci. Technol.* 2000, 33, 135 - 152.
- [Ring et al., 1999] Ring, S., Naaman, R., and Rudich, Y.  
Mass and Collision Cross-Section Determination Using a Low-Vacuum Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 1999, 71, 648 - 651.
- [Robb and Blades, 1999] Robb, D. B., and Blades, M. W.  
A Critical Investigation of the Effects of the Radio Frequency Potential on the Trapping of Externally Injected Ions in Ion Trap Mass Spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1999, 13, 1079 - 1087.
- [Rosén et al., 2004] Rosén, S., Froyd, K. D., Curtius, J., and Lovejoy, E. R.  
Kinetics, thermodynamics, and ab initio calculations of  $\text{HS}_2\text{O}_7^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_x$  ( $x = 1 - 3$ ) cluster ions, *Int. J. Mass Spectrom.* 2004, 232, 9 - 15.
- [Rosenfeld, 2000] Rosenfeld, D.  
Suppression of Rain and Snow by Urban and Industrial Air Pollution, *Science* 2000, 287, 1793 - 1796.
- [Roussis, 1995] Roussis, S. G.  
Relative Collision Cross Sections of Organic Ions, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1995, 6, 803 - 811.
- [Saiz-Lopez et al., 2006] Saiz-Lopez, A., Plane, J. M. C., McFiggans, G., Williams, P. I., Ball, S. M., Bitter, M., Jones, R. L., Hongwei, C., and Hoffmann, T.

- Modelling molecular iodine emissions in a coastal marine environment: the link to new particle formation, *Atmos. Chem. Phys.* 2006, 6, 883 - 895.
- [Schneider et al., 2006] Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M. O., and Kirchner, U.  
Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, *Int. J. Mass Spectrom.* 2006, 258, 37 - 49.
- [Schreiner et al., 1999] Schreiner, J., Schild, U., Voigt, C., and Mauersberger, K.  
Focusing of Aerosols into a Particle Beam at Pressures from 10 to 150 Torr, *Aerosol Sci. Technol.* 1999, 31, 373 - 382.
- [Schwartz et al., 2002] Schwartz, J. C., Senko, M. W., and Syka, J. E. P.  
A Two-Dimensional Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2002, 13, 659 - 669.
- [Seinfeld and Pandis, 2006] Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N.  
Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, *John Wiley & Sons, Inc.* 2006, second Edition.
- [Splendore et al., 1999] Splendore, M., Marquette, E., Oppenheimer, J., Huston, C., and Wells, G.  
A new ion ejection method employing an asymmetric trapping field to improve the mass scanning performance of an electrodynamic ion trap, *Int. J. Mass Spectrom.* 1999, 190/191, 129 - 143.
- [Spracklen et al., 2006] Spracklen, D. V., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Mann, G. W., and Sihto, S.-L.  
The contribution of boundary layer nucleation events to total particle concentrations on regional and global scales, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2006, 6, 7323 - 7368.
- [Stafford et al., 1984] Stafford Jr., G. C., Kelley, P. E., Syka, J. E. P., Reynolds, W. E., and Todd, J. F. J.  
Recent Improvements in and Analytical Applications of Advanced Ion Trap Technology, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1984, 60, 85 - 98.
- [Stanier et al., 2004] Stanier, C. O., Khlystov, A. Y., and Pandis, S. N.  
Nucleation events during the Pittsburgh air quality study: Description and relation to key meteorological, gas phase, and aerosol parameters, *Aerosol Sci. Technol.* 2004, 38, 253 - 264.
- [Stanton and Monahan, 1964] Stanton, H. E., and Monahan, J. E.  
On the Kinetic-Energy Distribution of Fragment Ions Produced by Electron Impact in a Mass Spectrometer, *J. Chem. Phys.* 1964, Vol. 41, No. 12, 3694 - 3702.

- [Steiner et al., 1999] Steiner, V., Beaugrand, C., Liere, P., and Tabet, J.-C.  
Influence of Trapping Parameters on Ion Injection and Dissociation Efficiencies in a Quadrupole Mass Filter/Ion Trap Tandem Instrument, *J. Mass Spectrom.* 1999, 34, 511 - 520.
- [Sullivan and Prather, 2005] Sullivan, R. C., and Prather, K. A.  
Recent Advances in Our Understanding of Atmospheric Chemistry and Climate Made Possible by On-Line Aerosol Analysis Instrumentation, *Anal. Chem.* 2005, 77, 3861 - 3886.
- [Syka, 1995] Syka, J. E. P.  
Chapter 4: Commercialization of the Quadrupole Ion Trap, in: March, R. E., and Todd, J. F. J. (Editors)  
Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry. Volume 1: Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry, *CRC Press, Inc.* 1995, 169 - 205.
- [Todd et al., 1995] Todd, J. F. J., Lawson, G., and Bonner, R. F.  
Chapter VIII: Quadrupole Ion Traps, in: Dawson, P. H. (Editor)  
Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications, *AIP Press* 1995, 181 - 224.
- [TSI Atomizer Manual] TSI Incorporated  
Instruction Manual, Model 3076 Constant Output Atomizer, Revision J, 2005.
- [TSI DMA Manual] TSI Incorporated  
Instruction Manual, Model 3080 Electrostatic Classifier, Revision E, 2002.
- [TSI UCPC Manual] TSI Incorporated  
Instruction Manual, Model 3025A Ultrafine Condensation Particle Counter, Revision I, 2002.
- [Väkevä et al., 2002] Väkevä, M., Hämeri, K., and Aalto, P. P.  
Hygroscopic properties of nucleation mode and Aitken mode particles during nucleation bursts and in background air on the west coast of Ireland, *J. Geophys. Res.* 2002, Vol. 107, No. D19, 8104, doi:10.1029/2000JD000176.
- [Wang and Johnston, 2006] Wang, S., and Johnston, M. V.  
Airborne nanoparticle characterization with a digital ion trap-reflectron time of flight mass spectrometer, *Int. J. Mass Spectrom.* 2006, 258, 50 - 57.
- [Wang et al., 2006] Wang, S., Zordan, C. A., and Johnston, M. V.  
Chemical Characterization of Individual, Airborne Sub-10-nm Particles and Molecules, *Anal. Chem.* 2006, 78, 1750 - 1754.
- [Wang et al., 2005a] Wang, X., Kruis, F. E., and McMurry, P. H.  
Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: I. Guidelines for Designing Aerodynamic Lenses for Nanoparticles, *Aerosol Sci. Technol.* 2005, 39, 611 - 623.

- [Wang et al., 2005b] Wang, X., Gidwani, A., Girshick, S. L., and McMurry, P. H. Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: II. Numerical Simulation of Particle Motion Through Aerodynamic Lenses, *Aerosol Sci. Technol.* 2005, 39, 624 - 636.
- [Wang and Franzen, 1994] Wang, Y., and Franzen J. The non-linear ion trap. Part 3. Multipole components in three types of practical ion trap, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1994, 132, 155 - 172.
- [Warscheid and Hoffmann, 2001] Warscheid, B., and Hoffmann, T. Structural elucidation of monoterpene oxidation products by ion trap fragmentation using on-line atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry in the negative ion mode, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001, 15, 2259 - 2272.
- [Warscheid and Hoffmann, 2002] Warscheid, B., and Hoffmann, T. Direct analysis of highly oxidised organic aerosol constituents by on-line ion trap mass spectrometry in the negative-ion mode, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2002, 16, 496 - 504.
- [Warscheid et al., 2003] Warscheid, B., Kückelmann, U., and Hoffmann, T. Direct Quantitative Analysis of Organic Compounds in the Gas and Particle Phase Using a Modified Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source in Combination with Ion Trap Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 2003, 75, 1410 - 1417.
- [Weil et al., 1996] Weil, C., Nappi, M., Cleven, C. D., Wollnik, H., and Cooks, R. G. Multiparticle Simulation of Ion Injection into the Quadrupole Ion Trap Under the Influence of Helium Buffer Gas Using Short Injection Times and DC Pulse Potentials, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1996, 10, 742 - 750.
- [Weimer, 2003] Weimer, S. Untersuchungen zum Nachweis von Ruß- und Dieselabgaspartikeln mit dem Aerosolmassenspektrometer AMS, *Diplomarbeit an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz* 2003.
- [Wiedensohler, 1988] Wiedensohler, A. An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Size Range, *J. Aerosol Sci.* 1988, 19, 387 - 389.
- [Williams et al., 1997] Williams, T. L., Stephenson Jr., J. L., and Yost, R. A. The Effects of Pulsed Introduction of Buffer Gas on Ion Storage and Detection Efficiencies in a Quadrupole Ion Trap, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1997, 8, 532 - 538.
- [Wimschneider and Heumann, 1995] Wimschneider, A., and Heumann, K. G. Iodine speciation in size fractionated atmospheric particles by isotope dilution mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1995, 353, 191 - 196.

- [Wollnik, 1999] Wollnik, H.  
Ion Optics in Mass Spectrometers, *J. Mass Spectrom.* 1999, 34, 991 - 1006.
- [Wu and Brodbelt, 1992] Wu, H.-F., and Brodbelt, J. S.  
Effects of collisional cooling on ion detection in a quadrupole ion trap mass spectrometer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1992, 115, 67 - 81.
- [Wuerker et al., 1959] Wuerker, R. F., Shelton, H., and Langmuir R. V.  
Electrodynamic Containment of Charged Particles, *J. Appl. Phys.* 1959, 30, 342 - 349.
- [Yang et al., 1995a] Yang, M., Dale, J. M., Whitten, W. B., and Ramsey, J. M.  
Laser Desorption Mass Spectrometry of a Levitated Single Microparticle in a Quadrupole Ion Trap, *Anal. Chem.* 1995, 67, 1021 - 1025.
- [Yang et al., 1995b] Yang, M., Dale, J. M., Whitten, W. B., and Ramsey, J. M.  
Laser Desorption Tandem Mass Spectrometry of Individual Microparticles in an Ion Trap Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* 1995, 67, 4330 - 4334.
- [Yang et al., 1996] Yang, M., Reilly, P. T. A., Boraas, K. B., Whitten, W. B., and Ramsey, J. M.  
Real-time Chemical Analysis of Aerosol Particles Using an Ion Trap Mass Spectrometer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1996, 10, 347 - 351.
- [Yoshinari, 2000] Yoshinari, K.  
Theoretical and numerical analysis of the behavior of ions injected into a quadrupole ion trap mass spectrometer, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 2000, 14, 215 - 223.
- [Yu et al., 2006] Yu, H., Kaufman, Y. J., Chin, M., Feingold, G., Remer, L. A., Anderson, T. L., Balkanski, Y., Bellouin, N., Boucher, O., Christopher, S., DeCola, P., Kahn, R., Koch, D., Loeb, N., Reddy, M. S., Schulz, M., Takemura, T., and Zhou, M.  
A review of measurement-based assessments of the aerosol direct radiative effect and forcing, *Atmos. Chem. Phys.* 2006, 6, 613 - 666.
- [Zhang et al., 2002] Zhang, X., Smith, K. A., Worsnop, D. R., Jimenez, J., Jayne, J. T., and Kolb, C. E.  
A Numerical Characterization of Particle Beam Collimation by an Aerodynamic Lens-Nozzle System: Part I. An Individual Lens or Nozzle, *Aerosol Sci. Technol.* 2002, 36, 617 - 631.
- [Zhang et al., 2004a] Zhang, R., Suh, I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E. C., Tie, X., Molina, L. T., and Molina, M. J.  
Atmospheric New Particle Formation Enhanced by Organic Acids, *Science* 2004, 304, 1487 - 1490.
- [Zhang et al., 2004b] Zhang, X., Smith, K. A., Worsnop, D. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Morris, J., and Davidovits, P.

Numerical Characterization of Particle Beam Collimation: Part II Integrated Aerodynamic-Lens-Nozzle-System, *Aerosol Sci. Technol.* 2004, 38, 619 - 638.

[Zimmermann, 2005] Zimmermann, R.

Laser ionisation mass spectrometry for on-line analysis of complex gas mixtures and combustion effluents, *Anal. Bioanal. Chem.* 2005, 381, 57 - 60.





## A Dateien zur Erzeugung der Geometrien in Simion 7.0

Neben der Möglichkeit die Elektrodengeometrien direkt in der Programmumgebung zu erzeugen, bietet Simion 7.0 die Möglichkeit die Geometrien in Form einer Datei zu importieren.

Diese Dateien können mit einem Standard-Texteditor erzeugt werden und müssen mit der Endung ".gem" abgespeichert werden. Die erste Zeile definiert die Anzahl der Gitterpunkte in  $x$ -,  $y$ - und in  $z$ -Richtung und legt Symmetrien fest. Die einzelnen Elektrodendefinitionen werden durch die Kommandos  $e(n)\{\dots\}$  definiert. Dabei ist auf eine strenge Einhaltung der Nummerierung zu achten, das heißt,  $n$  muss mit 1 beginnen und dann für jede neue Elektrode um 1 inkrementiert werden. Kommentare werden mit einem Semikolon eingeleitet. Hinter den Kommandos zur Erzeugung einer neuen Elektrode sind in den hier gezeigten Listings die Bezeichnungen der Elektroden als Kommentar angegeben, so wie sie in dieser Arbeit verwendet werden. Da die Elektroden sich meist aus mehreren Einzelteilen zusammensetzen, sind diese Teile zusätzlich mit kurzen Kommentaren versehen. Die genaue Nomenklatur zur Erzeugung der Geometrien mit Hilfe solcher Dateien ist im Handbuch von Simion beschrieben ([Dahl, 2000a]).

Die erste Datei erzeugt die dreidimensionale Geometrie der Ionenquelle mit einem Teil der ersten Elektrode der Einzellinse (Elektrode1). Diese Geometrie besitzt Spiegelsymmetrie zur  $xz$ -Ebene. Die zweite Datei erzeugt die Geometrie des übrigen Teils der Elektrode1, die anderen beiden Elektroden der Einzellinse, sowie die Ionenfalle mit der Detektorlinse und der Aufhängung. Hier wird die Geometrie mit Zylindersymmetrie erzeugt, da sich die komplette Geometrie mit der erforderlichen Auflösung nicht komplett dreidimensional erzeugen lässt. Die beiden Geometrien lassen sich aber in Simion miteinander verbinden. Die Nahtstelle liegt im Bereich der langgestreckten zylindrischen Elektrode1, in deren Mitte ein nahezu feldfreier Raum vorliegt (siehe dazu auch Abschnitt 4.2). Dadurch wird der Einfluss der Diskontinuität durch das Zusammensetzen der Geometrien klein.

## Listing 1:

```
PA_Define(246, 198, 661, p) ; Spiegelsymmetrie zur xz-Ebene
; verwendete Aufloesung: 0.1 mm / Gitterpunkt

locate(22, 0, 330)
{
  e(1) ; Formationsraum
  {
    Fill
    {
      ; Zugepunktete Platte:
      Within{Polyline(-2,0, -2,32, -1,32, -1,0, -2,0)
        Box3d(-2, 0, -50, -1, 32, 50)}
      ; eigentlicher Formationsraum:
      Within{Polyline(0,0, 0,32, 32,41, 64,32, 64,57, 66,57, 66,0,
        64,0, 64,16, 62,16, 62,31, 32,39, 2,31, 2,0, 0,0)
        Box3d(0, 0, -75, 66, 75, 75)}
      ; Oeffnung unten:
      Notin{Locate(0, 0, 0, 1, -90, 0, 0){Circle(0, 0, 14)}
        Box3d(64, 0, -75, 66, 41, 75)}
      ; Oeffnung oben:
      Notin{Locate(0, 0, 0, 1, -90, 0, 0){Circle(0, 0, 24)}
        Box3d(0, 0, -75, 3, 41, 75)}
      ; Filamentschlitz:
      Notin{Locate(32, 0, 0, 1, 0, 0, 90)
        {Polyline(4,-19, 4,19, -4,19, -4,-19, 4,-19)}}}
    }
  }

  e(2) ; Extraktionslinse
  {
    Fill
    {
      ; Elektrode
      Within{Locate(81){Box3d(0, -57, -75, 2, 57, 75)}}
      ; Oeffnung:
      Notin{Locate(0, 0, 0, 1, 90, 0, 0){Circle(0, 0, 14)}
        Box3d(81,0,-75, 83,41,75)}
    }
  }

  e(3) ; Montageplatte
  {
```

```

Fill
{
; Montageplatte
Within{Locate(114){Box3d(0, -125, -340, 19, 125, 340)}}
; Oeffnung
Notin{Locate(114, 0, 0, 1, 90, 0, 0){Circle(0, 0, 74)}}
; Halterung Verdampfer
Within{Locate(32, 0, 135){Box3d(-50,0,0, 50,55,47)}}
Notin{Locate(32, 0, 135, 1, 0, 0, 0){Circle(0, 0, 24)}}
Within{Locate(32, 0, 182){Box3d(50,25,0, 66,55,-95)}}
}
Rotate_Fill(360)
{
; 30 mm Durchmesser Elektrode von Ionenquelle (auf Montageplatte)
Within{Locate(98, 0, 0, 1, 90, 0, 0){Circle(0, 0, 149)}
Box3d(98,-149,-149, 113, 149, 149)}
; 3 mm Durchmesser Oeffnung in Elektrode
Notin{Locate(98, 0, 0, 1, 90, 0, 0){Circle(0, 0, 14)}
Box3d(98,-100,-100, 113, 100, 100)}
}
}

e(4) ; Verdampfer
{
Fill
{
Within{Locate(32, 0, 0, 1, 0, 90, 0){Circle(0, 0, 19)}
Box3d(0, -20,22, 20,20,192)}}
}
}

e(5) ; Filament
{
Fill
{
; Heizdraht
Within_Inside{Locate(32){Box3d(-1,48, -40, 1,46,40)}}
; Wehnelt
Within{Polyline(9,41, 22,44, 22,59, 42,59, 42,44, 55,41, 42,44,
42,59, 22, 59, 22,44, 9,41)Box3d(0, 0, -40, 66, 75, 40)}
}
}
}

e(6) ; Teilstueck der Elektrode1
{

```

```

    Rotate_Fill(360)
    {
      Within{Locate(124){Box(0,45, 99,32)}}
    }
  }

n(1) ; Kegelfoermige Einbuchtung im Verdampfer
{
  Locate(32, 0, 22, 1, 90, 0, 0)
  {
    Rotate_Fill(360)
    {
      Within{Polyline(0,0, 0,20, -34,0, 0,0)}
    }
  }
}
}
}

```

## Listing 2:

PA\_Define(1000, 381, 1, C, Y) ; Zylindersymmetrie  
; verwendete Aufloesung: 0.1 mm / Gitterpunkt

```

locate(471)
{
  e(1) ; vordere Endkappenelektrode
  {
    fill
    {
      Within{Locate(,,,,,90){Hyperbola(0, 0, -100, 72.55)}
      Box(0, 0, -249, 254)}
      Notin{Polyline(-250,254, -250,0, -77,0, -77,8, -250,254)}
      Notin{Box(-77,0, -73, 7)}
      Within{Box(-249,255, -198,380)}
    }
  }
}

e(2) ; hintere Endkappenelektrode
{
  fill
  {

```

```

    Within{Locate(,,,,,90){Hyperbola(0,0,100,72.55)}
      Box(0,0,249,254)}
    Notin{Polyline(250,254,250,0,77,0,77,8,250,254)}
    Notin{Box(77,0,73,7)}
    Within{Box(249,255,198,380)}
  }
}

e(3) ; Ringelektrode
{
  fill
  {
    Within{Hyperbola(0,0,72.55,100)Box(-170,0,170,254)}
    Within{Box(-170,255,-119,380)}
    Within{Box(170,255,119,380)}
  }
}

e(4) ; Aufhaengung
{
  fill
  {
    within{Locate(259){Polyline(0,254,0,380,268,380,
      268,360,20,360,20,254,0,254)}}
  }
}

e(5) ; Detektorlinse
{
  fill
  {
    within{Locate(305){Polyline(0,330,25,330,25,254,-131,32,
      -131,16,-156,16,-156,32,0,254,0,330)}}
  }
}

locate(0)
{
  e(6) ; Rest von Elektrode1 (siehe oben)
  {
    fill
    {
      Within{Locate(96){Polyline(0,340,0,32,-96,32,-96,45,
        -25,45,-25,340,0,340)}}
    }
  }
}

```

```

    }
  }

e(7) ; Elektrode2
{
  fill
  {
    Within{Locate(121){Polyline(0,340, 0,45, -19,45, -19,32,
      44,32, 44,45, 25,45, 25,340, 0,340)}}
  }
}

e(8) ; Elektrode3
{
  fill
  {
    Within{Locate(171){Polyline(0,340, 25,340, 25,45,
      190,45, 190,32, 0,32, 0,340)}}
  }
}
}

```

## B Vorzunehmende Totzeitkorrektur

Bei der Totzeitkorrektur müssen zwei Effekte berücksichtigt werden. Zum einen die Totzeit der Elektronik und zum anderen die Totzeit des Channeltrons. Unter der Totzeit versteht man die Zeit, in der ein System ein Ereignis verarbeitet und nicht in der Lage ist, ein neues Ereignis zu registrieren. Es wird zwischen sogenannten retriggerbaren und nicht-retriggerbaren Systemen unterschieden.

Ein Channeltron stellt ein retriggerbares System dar. Wenn während der Verarbeitungszeit eines Ionensignals ein weiteres Ion eintrifft, dann wird die Verarbeitungszeit verlängert. Bei sehr hohen Zählraten kann der Verarbeitungsprozess nicht mehr beendet werden und die Zählrate geht gegen null. Der Zusammenhang zwischen der beobachteten Zählrate  $R'$  und der tatsächlichen Zählrate  $R$  ist gegeben durch

$$R' = R \cdot \exp(-R \cdot \tau). \quad (\text{B.1})$$

Die Zählraten besitzen die Einheit  $\text{s}^{-1}$ , die Totzeit wird mit  $\tau$  bezeichnet und hat die Einheit s. Diese Gleichung lässt sich für bekanntes  $\tau$  und  $R'$  nur numerisch lösen.

Ein nicht-retriggerbares System wird nach Eintreffen eines Signals für eine feste Zeit blockiert, so dass keine neuen Ereignisse verarbeitet werden können. Für Zählraten unterhalb der Sättigung kann die Korrektur mit folgender Gleichung durchgeführt werden:

$$R' = \frac{R}{1 + R \cdot \tau}. \quad (\text{B.2})$$

Der Vorverstärker des AIMS stellt ein nicht-retriggerbares System dar; es lassen sich verschiedene feste Totzeiten für die Verarbeitung des Signals einstellen. In Abbildung B.1 ist das gesamte System zur Pulsverarbeitung im AIMS gezeigt. Mit den Bezeichnungen der Abbildung lassen sich die Totzeitkorrekturen für das Channeltron und den Vorverstärker als alleinstehende Systeme folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} R'_{Ch} &= R_{Ch} \cdot \exp(-R_{Ch} \cdot \tau_{Ch}), \\ R'_{Vor} &= \frac{R_{Vor}}{1 + R_{Vor} \cdot \tau_{Vor}}. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$



**Abbildung B.1:** Veranschaulichung der vorzunehmenden Totzeitkorrekturen. Mit  $R$  bezeichnete Zählraten stellen die wahren Zählraten dar, mit  $R'$  bezeichnete die gemessenen Zählraten. Die Totzeiten sind mit den Parametern  $\tau$  angegeben.

Für die Kombination aus einem retriggerbaren System und einem nicht-retriggerbaren lässt sich folgende Beziehung herleiten ([Lampton and Bixler, 1985]):

$$R'_{Vor} = \frac{R_{Ch}}{(\tau_{Vor} - \tau_{Ch}) R_{Ch} + \exp(R_{Ch} \cdot \tau_{Ch})}. \quad (\text{B.4})$$

Diese Gleichung folgt, wenn für  $R_{Vor} = R'_{Ch}$  in (B.3) eingesetzt wird, da der tatsächliche Input in den Vorverstärker der beobachtete Output des Channeltrons ist. Allerdings muss für die Totzeit des Vorverstärkers dann nur der Wert  $\tau_{Vor} - \tau_{Ch}$  eingesetzt werden, da während  $\tau_{Ch}$  sowieso keine neuen Pulse vom Channeltron ausgegeben werden und diese Totzeit schon durch das Einsetzen von  $R'_{Ch}$  in die Gleichung berücksichtigt wird. Die kombinierte Gleichung gilt allerdings nur, wenn die Totzeit des Vorverstärkers größer ist als die des Channeltrons. Im umgekehrten Fall wäre nämlich sichergestellt, dass jede Verarbeitung im Vorverstärker bereits abgeschlossen ist, bevor ein neues Ereignis vom Channeltron ausgegeben werden könnte.

Die Korrektur für das Zählen der Pulse durch die Datenerfassungskarte muss ebenfalls berücksichtigt werden. Bei dem Zähler, der mit regelmäßigen Taktzeiten von  $\tau_{Ni}$  arbeitet, handelt es sich ebenfalls um ein nicht-retriggerbares System. Von Hasegawa et al. ([Hasegawa et al., 2004]) wird dafür jedoch im Vergleich zu (B.2) eine andere Korrekturformel angegeben:

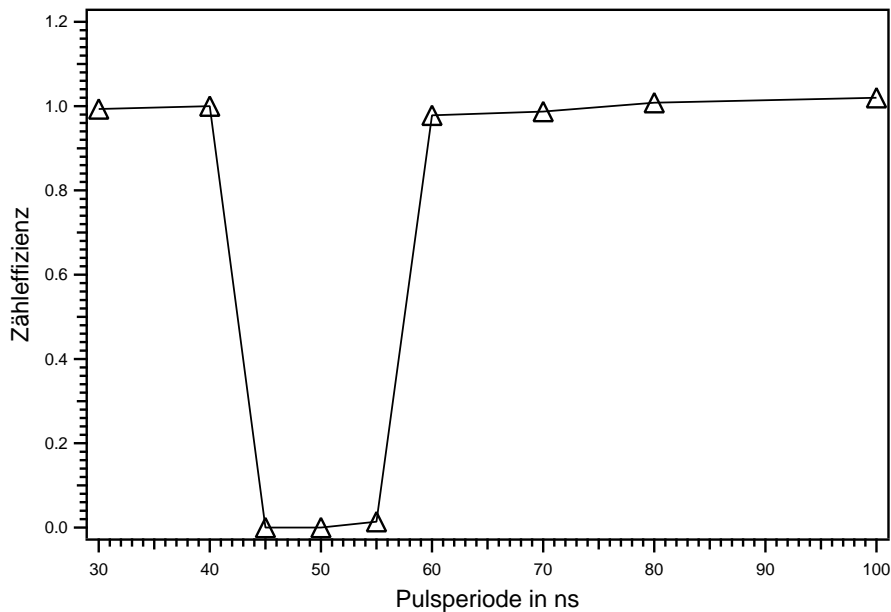
$$R'_{Ni} = \frac{1 - \exp(-\tau_{Ni} \cdot R_{Ni})}{\tau_{Ni}}. \quad (\text{B.5})$$

In diese Gleichung kann  $R'_{Vor}$  aus (B.4) an Stelle von  $R_{Ni}$  eingesetzt werden, so dass man eine Korrekturformel für alle drei Systeme erhält:

$$R'_{Ni} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{(\tau_{Ni} - \tau_{Vor} - \tau_{Ch}) R_{Ch}}{(\tau_{Vor} - \tau_{Ch}) R_{Ch} + \exp(\tau_{Ch} \cdot R_{Ch})}\right)}{\tau_{Ni} - \tau_{Vor} - \tau_{Ch}}. \quad (\text{B.6})$$

Auch hier muss allerdings beachtet werden, dass sich die effektive Totzeit der Datenerfassungskarte von  $\tau_{Ni}$  auf  $\tau_{Ni} - \tau_{Vor} - \tau_{Ch}$  verkürzt, da die Totzeiten des Vorverstärkers und des Channeltrons bereits vorher berücksichtigt wurden. Mit dieser Gleichung lässt sich ein

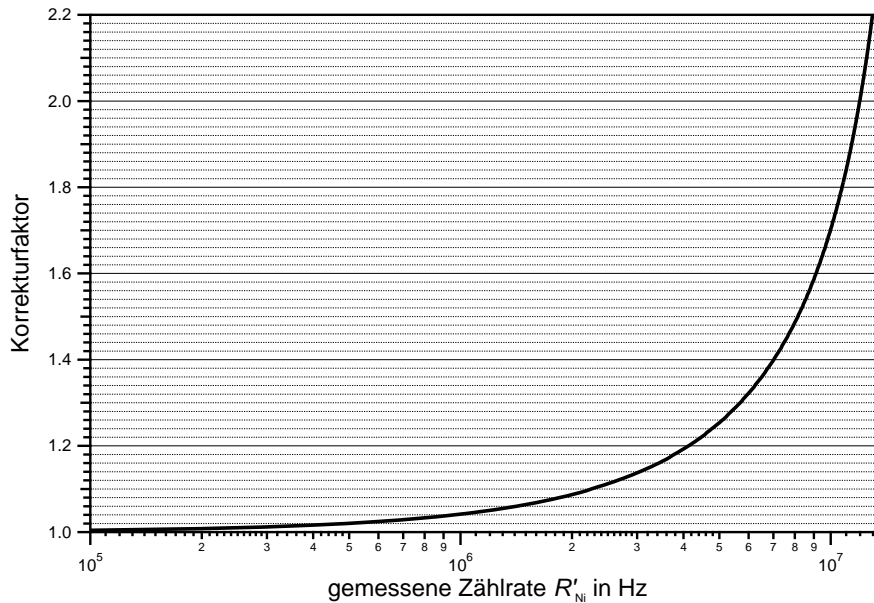




**Abbildung B.2:** Zähleffizienz der National Instruments Datenerfassungskarte PCI-6711 für verschiedene Pulsperioden.

Zusammenhang zwischen der gemessenen Zählrate  $R'_{Ni}$  aus den Massenspektren und der tatsächlichen Anzahl der Ionen  $R_{Ch}$  herstellen. Im Datenblatt des Channeltrons wird die typische Pulsbreite mit etwa 8 ns angegeben, was auch ungefähr der Totzeit entspricht. Da die Totzeit des Channeltrons die kleinste der drei Komponenten ist, ist der Fehler bei Annahme einer Totzeit von  $\tau_{Ch} = 10$  ns nur gering. Die Totzeit des Vorverstärkers lässt sich am Gerät in 10 ns-Schritten einstellen, so dass eine definierte Zeit für die elektronische Verarbeitung der Signale resultiert. Im Datenblatt wird angegeben, dass die vom Vorverstärker ausgegebenen Pulse eine Breite besitzen, die etwa der Hälfte der Totzeit entspricht. Da die Datenerfassungskarte aber erst Pulse ab einer Breite von 10 ns zählt, muss dies bei der Einstellung der Totzeit des Vorverstärkers berücksichtigt werden. Bei zu kleinen Werten wäre die Pulsbreite zu gering, und die Pulse würden nicht gezählt. Dies wurde auch im Experiment bestätigt. Zu große Werte würden die Totzeit nur unnötig erhöhen, deshalb wird  $\tau_{Vor}$  auf 30 ns eingestellt. Die Totzeit der Datenerfassungskarte lässt sich experimentell bestimmen. Die Zählfrequenz wird zwar im Datenblatt mit 20 MHz angegeben, doch handelt es sich dabei um den Wert bei dem noch kein Aliasing<sup>10</sup> auftritt, so dass die tatsächliche maximale Frequenz bei etwa 40 MHz liegt. Deswegen wurden mit einem Pulsgenerator 5-Volt-Pulse mit einer Halbwertsbreite von etwa 15 ns mit verschiedenen Frequenzen erzeugt und mit der Datenerfassungskarte gezählt. Das Ergebnis ist in Abbildung B.2 dargestellt. Man erkennt, dass bei großen Pulsabständen das Verhältnis zwischen den gezählten und

<sup>10</sup>Vereinfacht kann gesagt werden, dass Aliasing einen Fehler bezeichnet, der bei Nichtbeachtung des Abtasttheorems auftritt. Das Abtasttheorem besagt, dass die Abtastfrequenz mindestens zweimal so groß sein muss, wie die höchste vorkommende Frequenz (beziehungsweise die Bandbreite) im Signal.



**Abbildung B.3:** Korrekturfaktor ( $R_{Ch}/R'_{Ni}$ ) in Abhängigkeit der gemessenen Zählrate nach Gleichung (B.6) mit  $\tau_{Ch} = 10$  ns,  $\tau_{Vor} = 30$  ns und  $\tau_{Ni} = 60$  ns.

den erzeugten Pulsen ungefähr bei 1 liegt. Bei Pulsperioden, die kleiner als 60 ns sind, nimmt die Effizienz stark ab. Das Minimum liegt bei 50 ns, was genau der Zählfrequenz der Karte entspricht. Werden Pulse in der Nähe dieser Frequenz auf die Karte gegeben, dann kann eine hohe Effizienz nicht mehr garantiert werden. Bei noch kleineren Perioden werden die Pulse wieder korrekt gezählt. Die Karte besitzt eine höhere Frequenz als angegeben, um Aliasing zu unterdrücken. In diesem Bereich ist allerdings kein verlässliches Zählen mehr möglich. Aus der Abbildung kann deswegen abgelesen werden, dass die Totzeit  $\tau_{Ni}$  etwa 60 ns beträgt.

Hohe Zählraten aus dem Massenspektrum werden gemäß Gleichung (B.6) korrigiert. Abbildung B.3 zeigt den Korrekturfaktor in Abhängigkeit der gemessenen Zählrate. Für Zählraten von  $1.2 \cdot 10^7$  Hz ist der tatsächliche Wert doppelt so groß, wie die gemessene Rate. Um Rechenzeit zu sparen, wird die Korrektur allerdings nur für gemessene Zählraten  $> 2 \cdot 10^5$  Hz durchgeführt. Für kleinere Zählraten beträgt die Korrektur weniger als 1% und kann deswegen vernachlässigt werden.

Auch wenn in der Ionenfalle, je nach Sammelzeit, teilweise weniger als  $10^4$  Ionen gespeichert sind, können hohe Zählraten auftreten. Wenn man beispielsweise annimmt, dass bei einem  $m/z$ -Wert 1000 Ionen gespeichert sind, diese aber alle innerhalb von 0.5 ms aus der Falle geworfen werden, dann entsteht bereits eine Rate von  $1000/0.5 \text{ ms} = 2 \cdot 10^6$  Hz, was eine Korrektur erfordert.

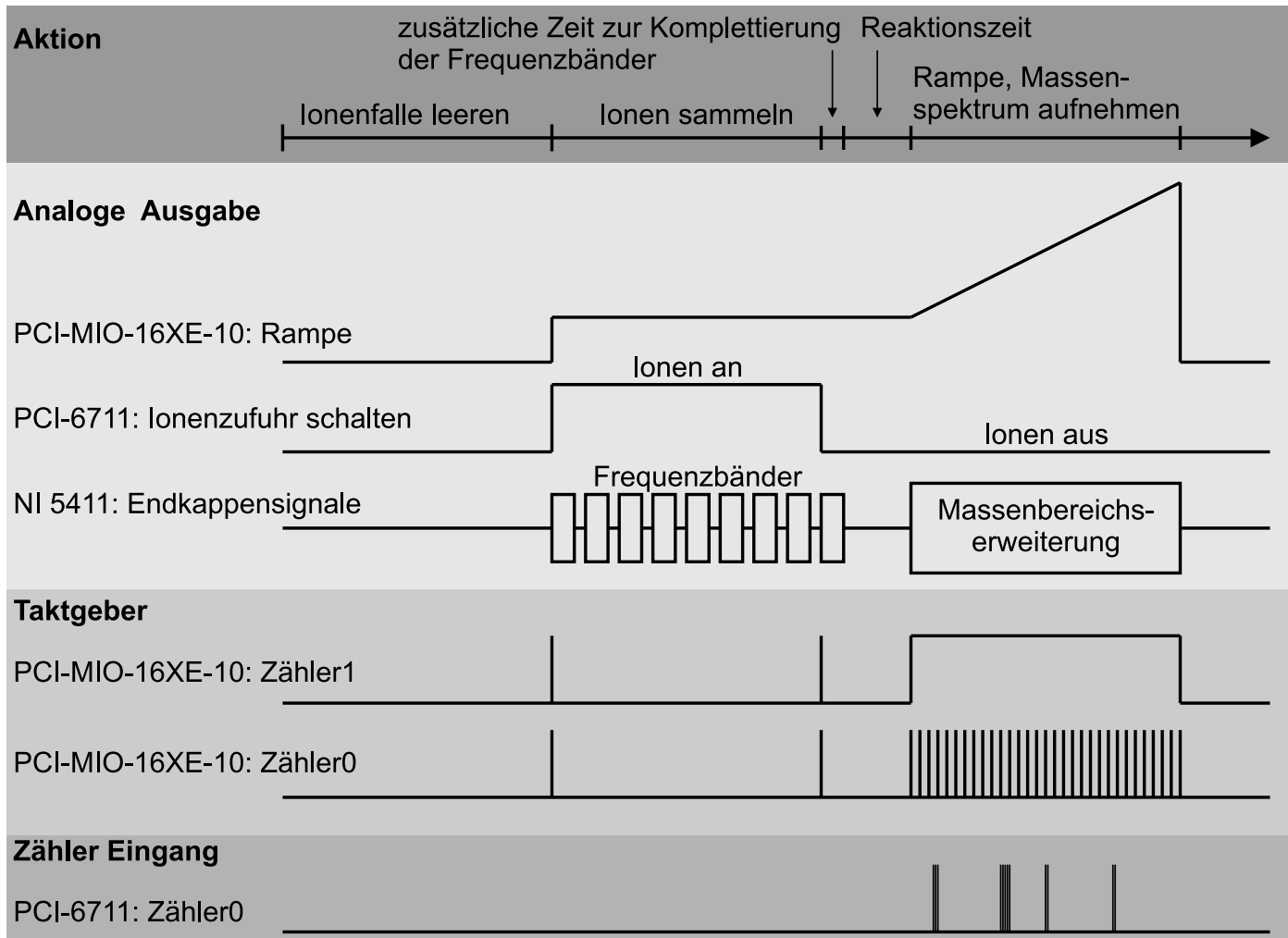
## C Verschaltung der Signale im Steuerungsprogramm

Ein entscheidender Punkt bei der Erstellung des Steuerungsprogramms für das AIMS ist die Synchronisation der Operationen, so dass die Aufgaben zu exakt aufeinander abgestimmten Zeitpunkten abgearbeitet werden. Dazu sind die drei Karten mit einem speziellen Kabel über ihre RTSI-Schnittstelle (**R**ead-**T**ime **S**ynchronization **I**nterface) miteinander verbunden. Sie können dann in der Software so konfiguriert werden, dass Operationen erst dann ausgeführt werden, wenn ein Trigger-Signal über den RTSI-Bus registriert wird. Die beiden Zähler auf der PCI-MIO-16XE-10-Karte dienen als Taktgeber für die Prozesse.

Das Prinzip dieser Vorgänge ist in Abbildung C.1 schematisch dargestellt. Der Zähler 1 der PCI-MIO-16XE-10-Karte generiert TTL-Pulse, die an den Zähler 0 der gleichen Karte gegeben werden.

Dies bedeutet, dass jedes Mal, wenn der Zähler 1 den logischen Zustand "high" annimmt, dies auch bei Zähler 0 der Fall ist. Die Zeiten, für die der Zustand bei den beiden Zählern auf "high" bleibt, sind allerdings unterschiedlich. Bei Zähler 1 entspricht diese Dauer dem Zeitschritt der Rampe  $dt_{r,f}$  (im allgemeinen sind dies  $10 \mu s$ , siehe Abschnitt 3.3.1), bei Zähler 0 ist die Dauer nur halb so groß.

Die ersten beiden Pulse durch den Zähler 1 erzeugen auch bei Zähler 0 nur einzelne Pulse. Wenn diese Pulse ausgegeben werden, wird der auszugebende analoge Spannungswert an die Ringelektrode aktualisiert. Da die ersten beiden auszugebenden Spannungswerte über einen längeren Zeitraum konstant sind, genügen hier einzelne Pulse. Zur Realisation der Rampe muss der Spannungswert allerdings sehr oft aktualisiert werden. Deshalb ist der Zustand des Zählers 1 während dieser Zeit durchgängig auf logisch "high". Durch die geeignete Wahl der Pulsdauern (siehe oben) wird dadurch erreicht, dass vom Zähler 0 ständig Pulse erzeugt werden und der Spannungswert somit in regelmäßigen Abständen  $dt_{r,f}$  aktualisiert wird. Das heißt, jedes mal, wenn ein Puls ausgegeben wird, wird das analoge Signal für die Rampenspannung aktualisiert. Gleichzeitig geben diese Pulse dem Zähler der PCI-6711-Karte die Intervalle vor, in denen die Ionenpulse gezählt werden.



**Abbildung C.1:** Darstellung der einzelnen Operationen, die durch die drei National Instruments Datenerfassungskarten ausgeführt werden. Die beiden Zähler der PCI-MIO-16XE-10-Karte geben Pulse an die übrigen Karten weiter, wodurch der zeitliche Ablauf festgelegt wird und die Operationen synchronisiert werden.

## D Technische Zeichnungen

In Abbildung 3.4 ist der komplette Massenanalysator des AIMS mit Rezipient, Ionenquelle, Ionenoptik, Ionenfalle und Ionendetektion gezeigt. Die hier gezeigten technischen Zeichnungen beinhalten nur die Angaben zu den wichtigsten Komponenten. Weitere Zeichnungen, die zum Beispiel die Maße der keramischen Abstandhalter und der Detektorhalterung beschreiben, sind hier nicht mit angegeben.

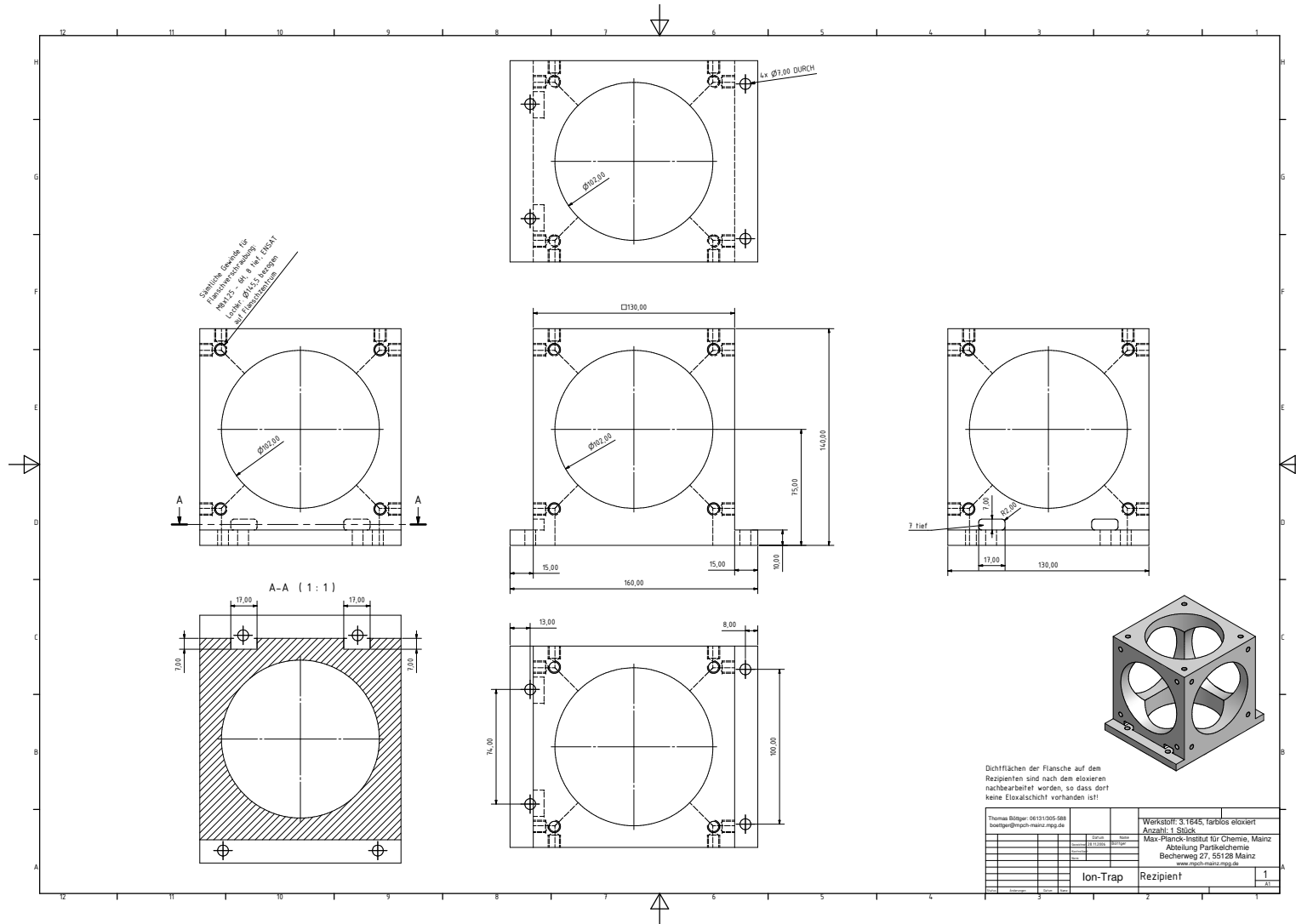


Abbildung D.1: Technische Zeichnung des Rezipienten.

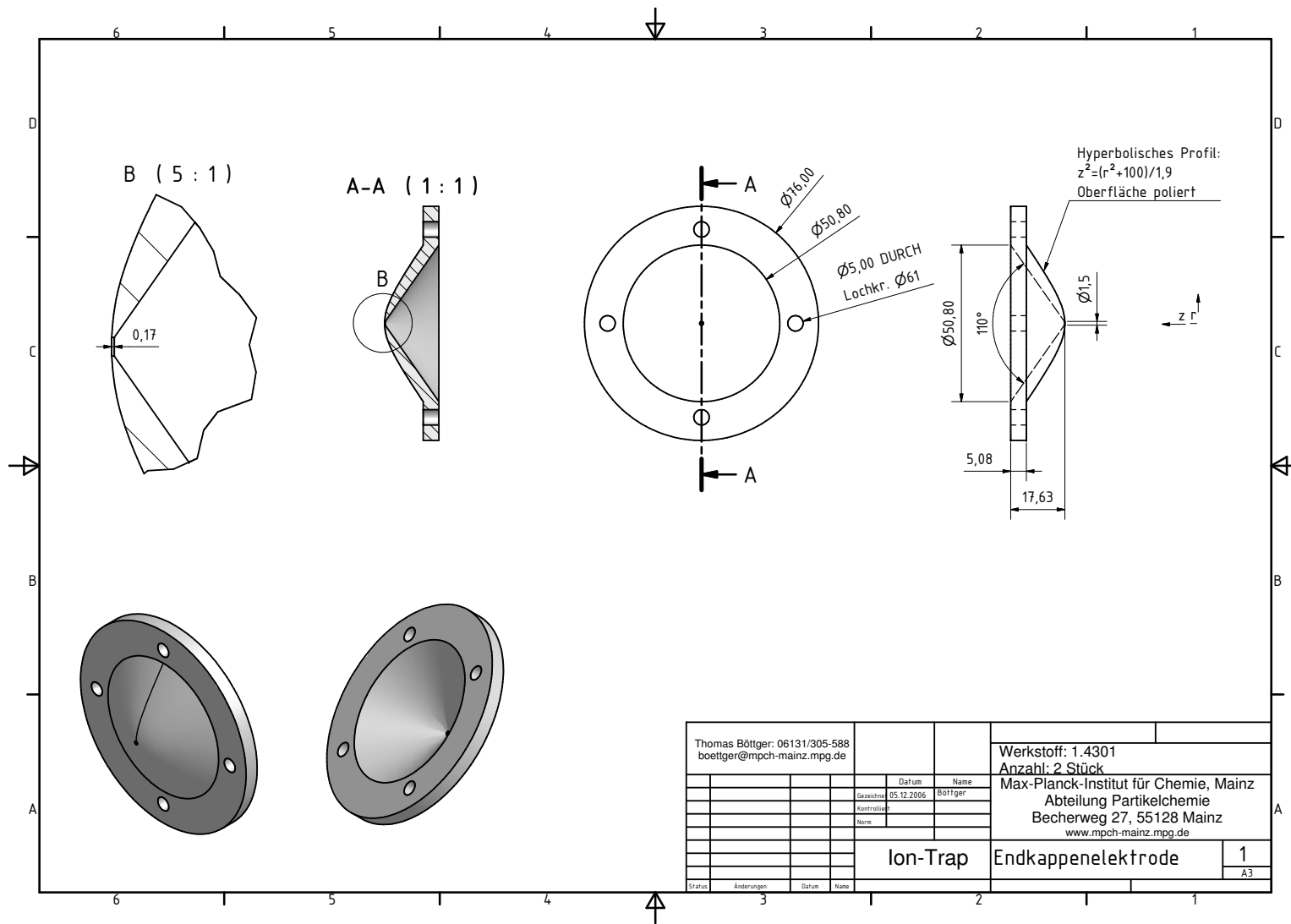


Abbildung D.2: Technische Zeichnung der Endkappenelektroden.

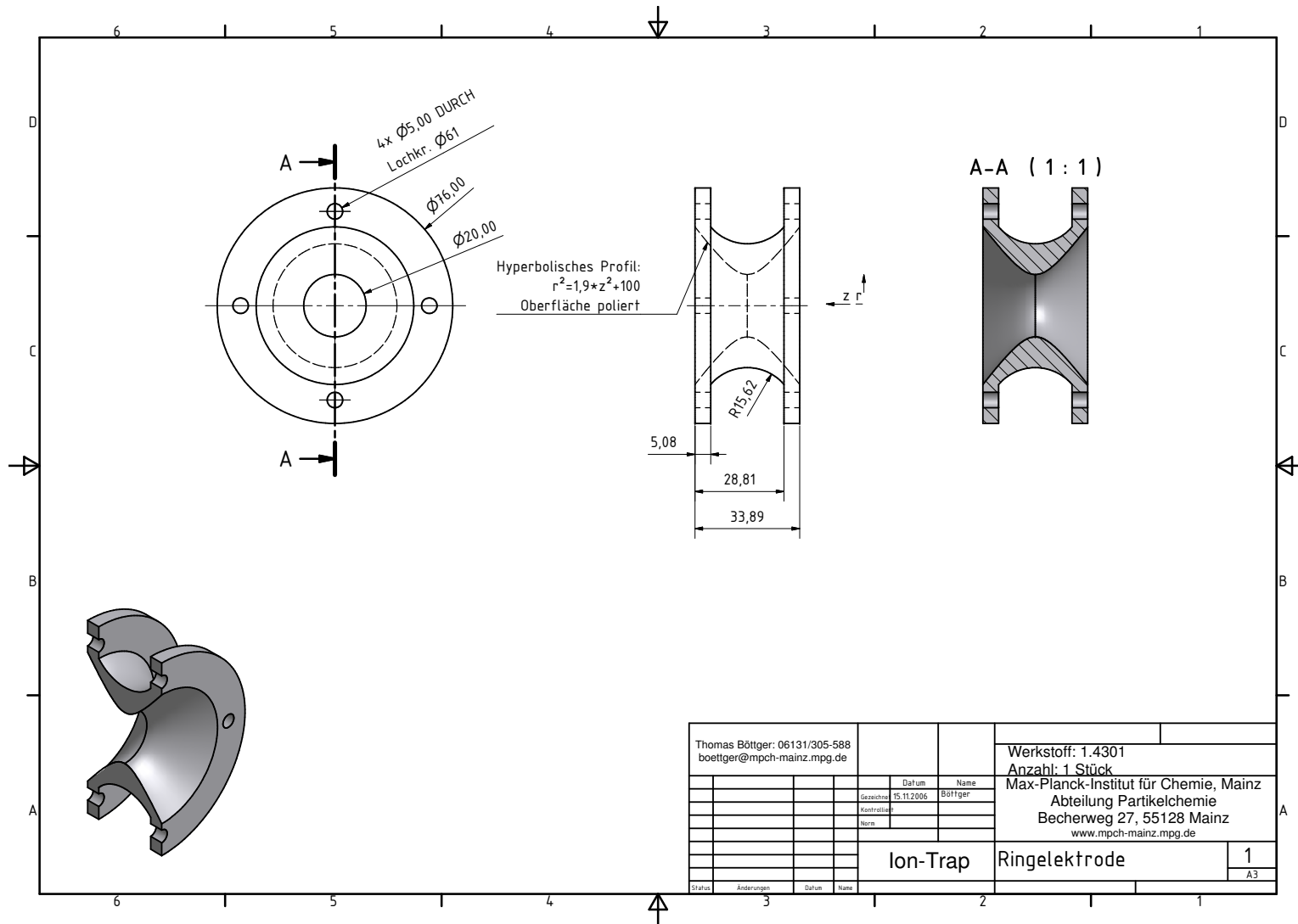
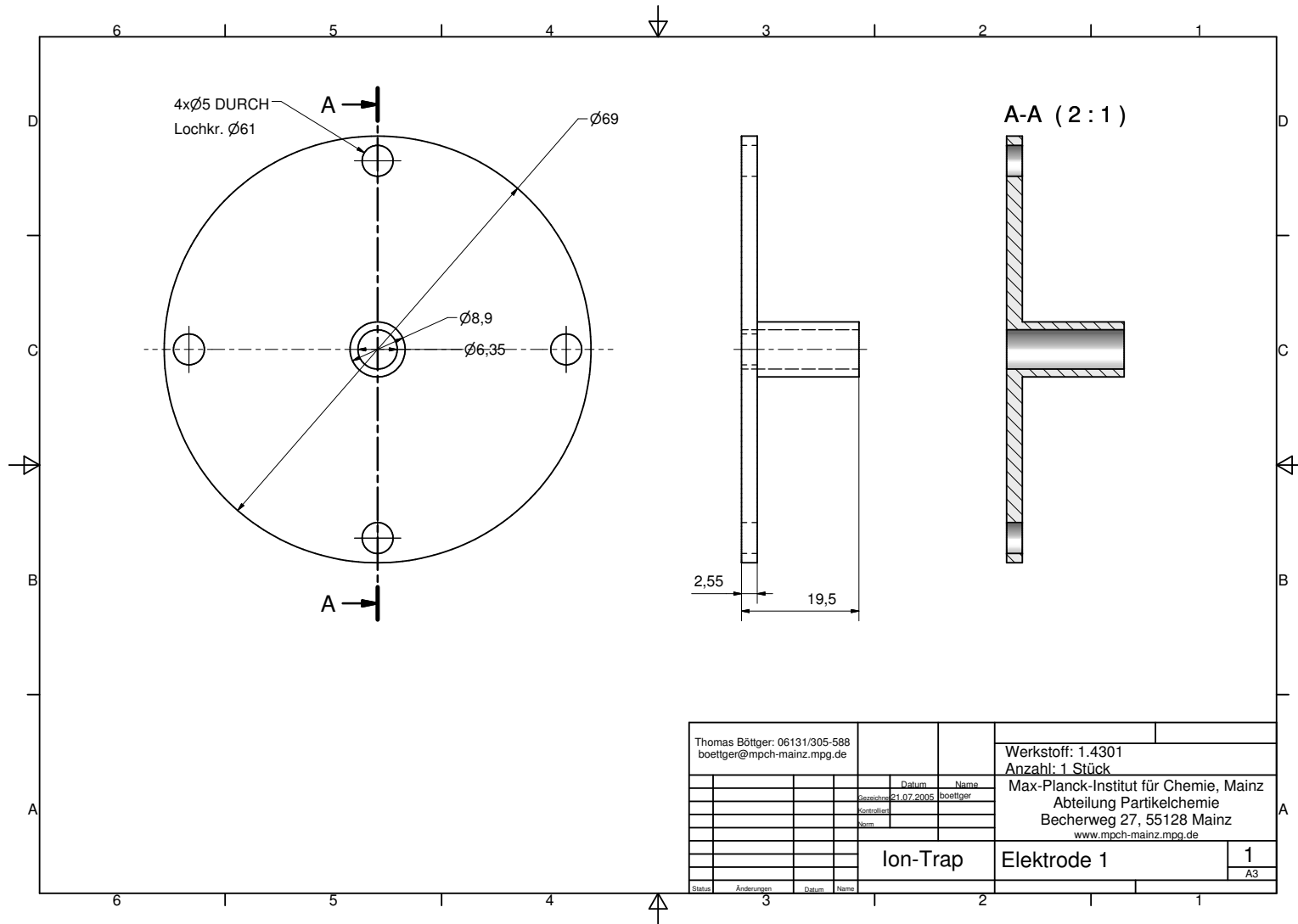


Abbildung D.3: Technische Zeichnung der Ringelektrode.





Thomas Böttger: 06131/305-588 boettger@mpch-mainz.mpg.de				Werkstoff: 1.4301 Anzahl: 1 Stück	
		Datum: 21.07.2005 Name: boettger		Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz Abteilung Partikelchemie Becherweg 27, 55128 Mainz www.mpch-mainz.mpg.de	
		Ion-Trap		Elektrode 1	
				1	
				A3	

Abbildung D.4: Technische Zeichnung der ersten Elektrode der Einzellinse (in der Arbeit mit Elektrode1 bezeichnet).

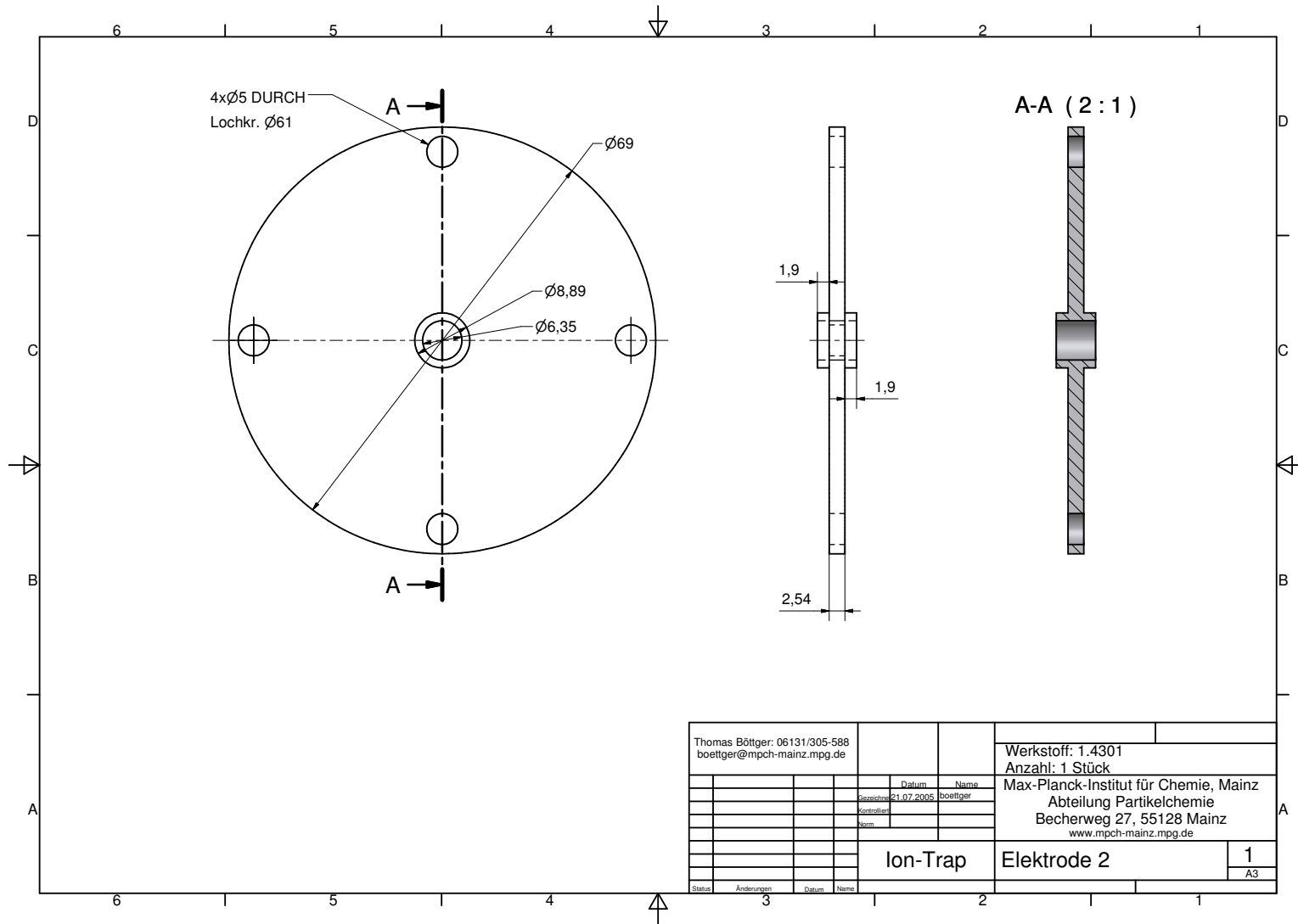


Abbildung D.5: Technische Zeichnung der zweiten Elektrode der Einzellinse (in der Arbeit mit Elektrode2 bezeichnet).

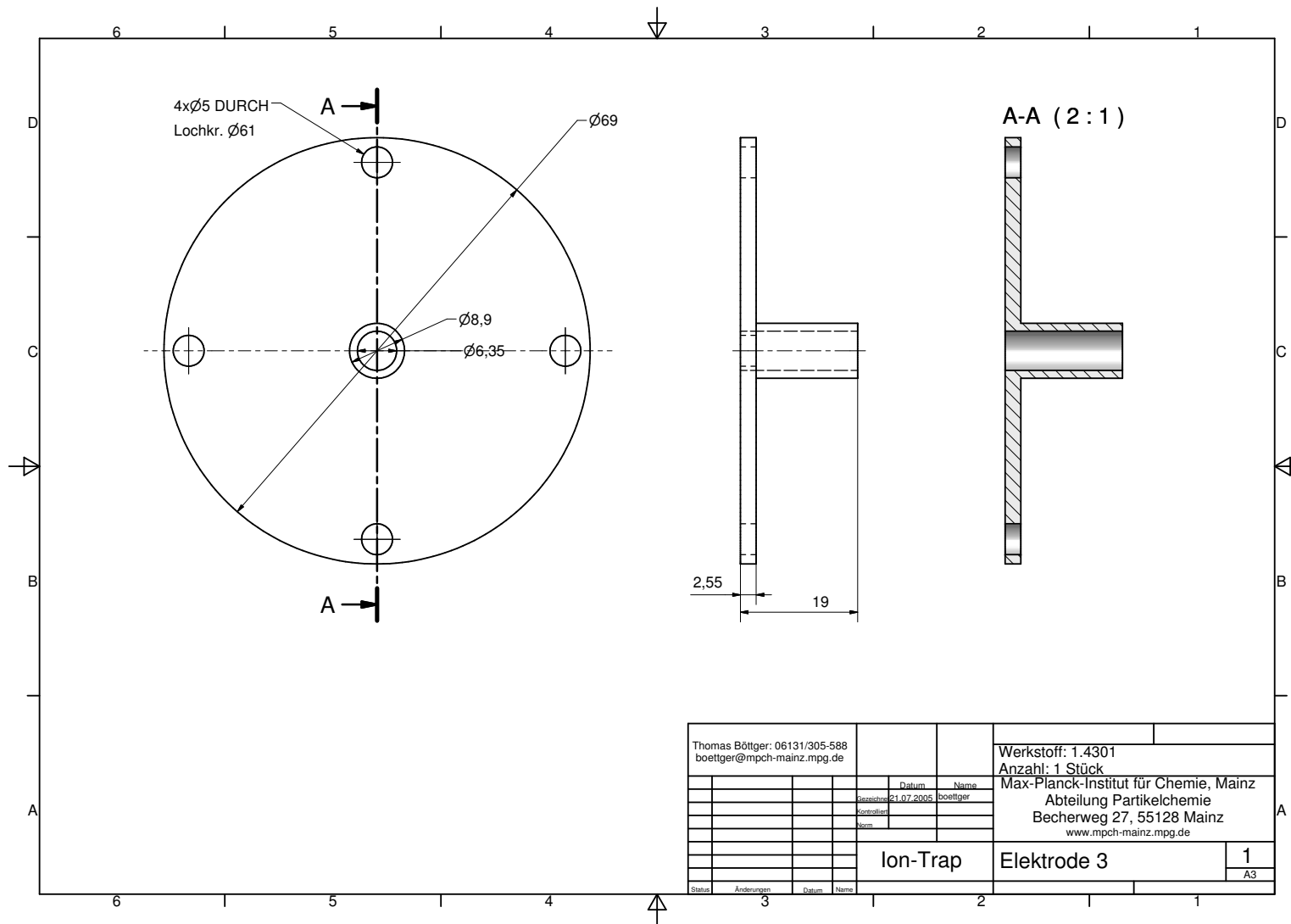
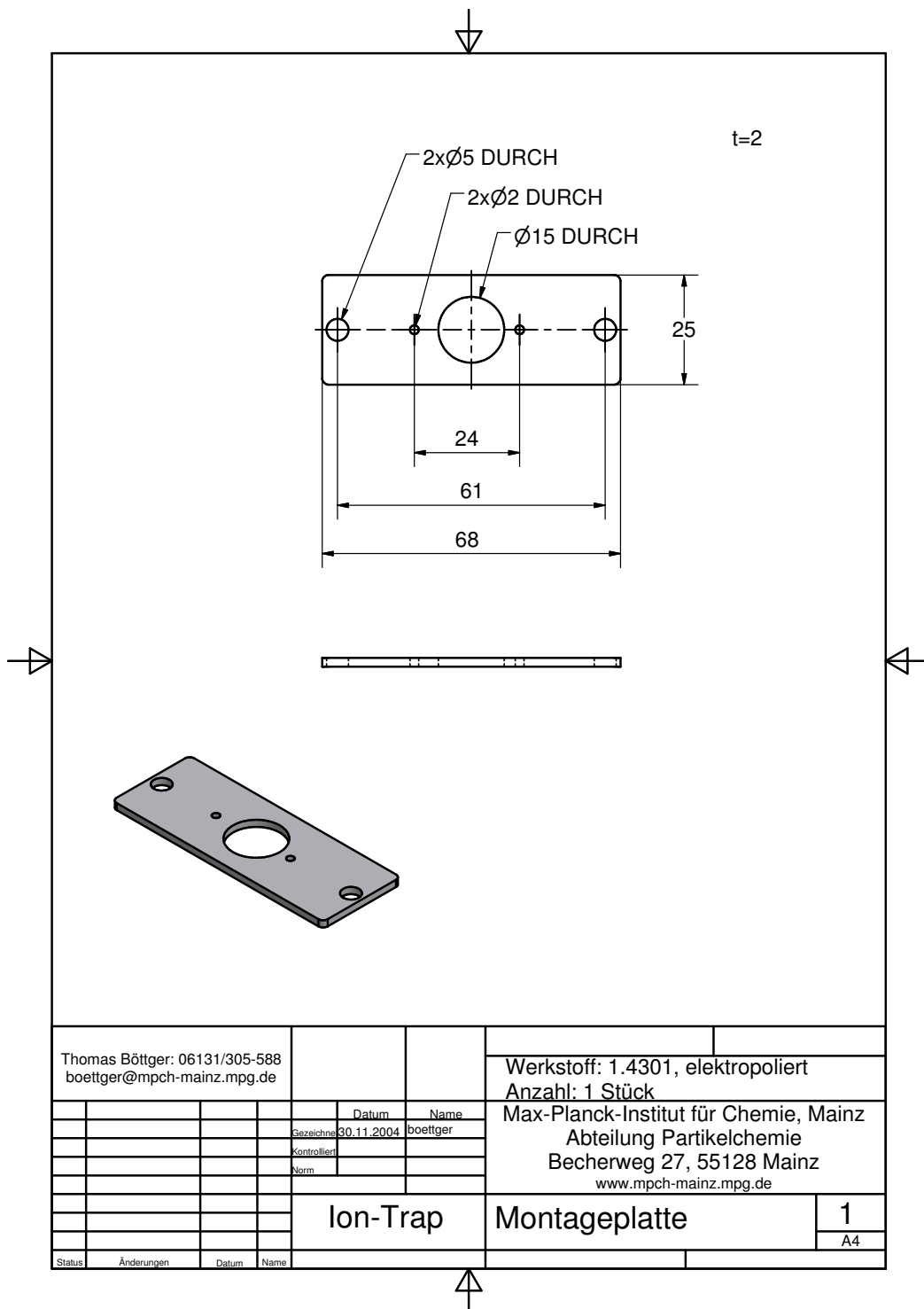


Abbildung D.6: Technische Zeichnung der dritten Elektrode der Einzellinse (in der Arbeit mit Elektrode3 bezeichnet).



**Abbildung D.7:** Technische Zeichnung der Ionenquellenhalterung (in der Arbeit mit Montageplatte bezeichnet).

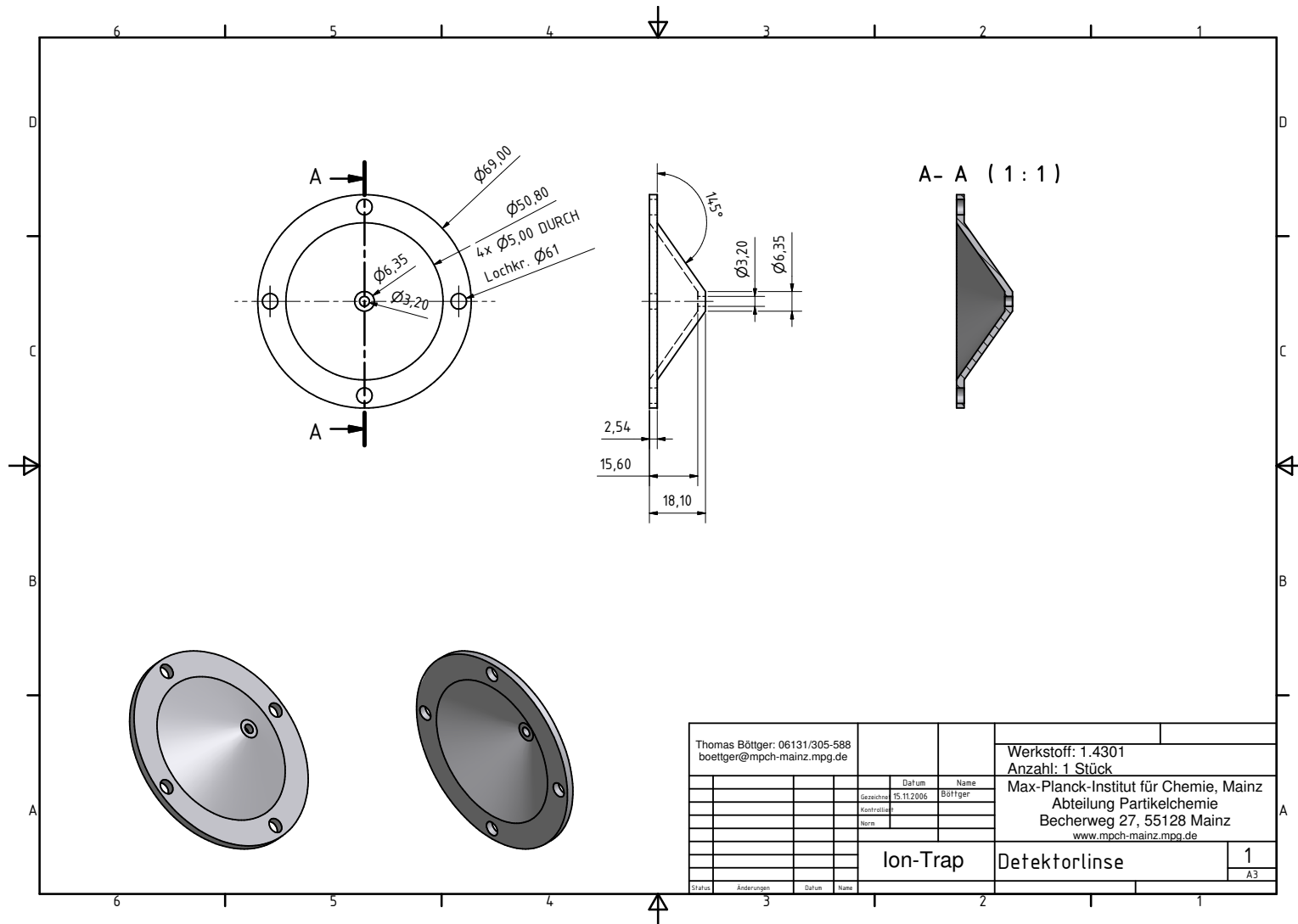


Abbildung D.8: Technische Zeichnung der Detektorlinse.



## Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip der Ionenfallen-Massenspektrometrie . . . . .	14
1.2	Übersichtsskizze der Massenspektrometer mit dem AMS-Einlasssystem . .	18
1.3	Übersicht der wichtigsten Komponenten des AIMS . . . . .	19
2.1	Hyperbolische Profile einer Ionenfalle . . . . .	24
2.2	Potenzialverlauf im Inneren einer Ionenfalle . . . . .	26
2.3	Diagramm der Mathieu'schen-Stabilitätsparameter . . . . .	28
2.4	Numerisch berechnete Ionentrajektorien . . . . .	30
2.5	Ionen im Stabilitätsdiagramm bei unterschiedlichen Spannungsamplituden	33
2.6	Schematische Darstellung des massenselektiven Instabilitätsmodus . . . . .	34
2.7	Massenbereichserweiterung durch resonante Anregung . . . . .	37
2.8	Schematische Darstellung der Berechnung von Frequenzbändern . . . . .	39
2.9	Ablauf von MS/MS-Studien anhand des Stabilitätsdiagramms . . . . .	41
2.10	Hyperbolische Profile einer Ionenfalle mit verändertem Winkel . . . . .	43
2.11	Resonanzbedingungen für die Hexapol- und die Oktopolkomponente . . . .	45
3.1	Schemazeichnung des Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometers (AIMS) . .	48
3.2	Schematische Darstellung der Ionenquelle . . . . .	51
3.3	Foto der Ionenquelle . . . . .	52
3.4	Querschnitt durch den Aufbau des AIMS . . . . .	55
3.5	Foto der Ionenfallenelektroden . . . . .	56
3.6	Foto des AIMS . . . . .	57
3.7	Foto der Ionenfalle, der Ionenoptik und der Ionenquelle . . . . .	58
3.8	Zeitliche Variation der Spannungen zur Aufnahme eines Massenspektrums	61
3.9	Spannungsverlauf von der Ionenquelle bis zur Detektorlinse . . . . .	62
3.10	Beispiel-Massenspektren bei verschiedenen Arten des Abschaltens des Ionenstroms . . . . .	65
3.11	Übersichtsskizze des AIMS mit PC, Elektronik und mechanischem Aufbau	67
3.12	Foto einiger angefertigter Elektronikkomponenten . . . . .	69
3.13	Spannungszustände und zeitliche Abfolge im Steuerungsprogramm . . . . .	72
3.14	Beispiel einer Massenkalkulation . . . . .	75
4.1	Querschnitt der Ionenquellen-Geometrie in Simion 7.0 . . . . .	80
4.2	Schemazeichnung einer Einzellinse mit Isolatoren . . . . .	82
4.3	Dreidimensionale Darstellung der Geometrie in Simion . . . . .	84
4.4	Querschnitt der Geometrie in Simion . . . . .	84

4.5	Mit Simion berechnete Ionentrajektorien . . . . .	86
4.6	Ionensignal in Abhängigkeit der Spannung am Verdampfer . . . . .	89
4.7	Beispiel für die Relevanz von Puffergasmolekülen zum Einfangen der Ionen	93
5.1	Restgas-Massenspektrum in linearer Darstellung (0 ms Reaktionszeit) . . .	98
5.2	Restgas-Massenspektrum in logarithmischer Darstellung (0 ms Reaktionszeit)	98
5.3	Restgas-Massenspektrum in logarithmischer Darstellung (50 ms Reaktionszeit)	99
5.4	Restgas-Massenspektrum in logarithmischer Darstellung (100 ms Reaktionszeit) . . . . .	99
5.5	Signal bei $m/z$ 32 für einen hohen Heliumdruck . . . . .	102
5.6	Signal bei $m/z$ 32 für einen geringen Heliumdruck . . . . .	102
5.7	Signal bei $m/z$ 55 für einen geringen Heliumdruck . . . . .	103
5.8	Signal bei $m/z$ 121 für einen geringen Heliumdruck . . . . .	103
5.9	Massenspektrum von Restgas bei verminderter Analyserate . . . . .	106
5.10	Aufbau zur Messung der Sammeleffizienz . . . . .	109
5.11	Ionenraten für unterschiedliche $q_z$ -Werte . . . . .	110
5.12	Restgas-Massenspektrum ohne Anwendung von Frequenzbändern . . . . .	114
5.13	Restgas-Massenspektrum mit Anwendung von Frequenzbändern . . . . .	114
5.14	Restgas-Massenspektrum mit Massenbereichserweiterung in logarithmischer Darstellung . . . . .	116
5.15	Restgas-Massenspektrum mit Massenbereichserweiterung in linearer Darstellung . . . . .	116
5.16	Veranschaulichung der Säkularfrequenz in einem Massenspektrum . . . . .	117
6.1	Aufbau bei Messungen mit Aerosolpartikeln . . . . .	120
6.2	Transmissionskurve der aerodynamischen Linse . . . . .	122
6.3	Massenspektrum von Ammoniumsulfat-Aerosol . . . . .	125
6.4	Massenspektrum von Ammoniumsulfat-Aerosol mit abgezogenem Hintergrund-Massenspektrum . . . . .	125
6.5	Massenspektrum von Ammoniumnitrat-Aerosol . . . . .	126
6.6	Massenspektrum von Ammoniumnitrat-Aerosol mit abgezogenem Hintergrund-Massenspektrum . . . . .	126
6.7	Kalibrationsgerade für Nitrat-Aerosol . . . . .	127
6.8	Kalibrationsgerade für Sulfat-Aerosol . . . . .	127
6.9	Variabilität bei $m/z$ 46 zur Bestimmung der Nachweisgrenze von Nitrat . .	131
6.10	Variabilität bei $m/z$ 48 zur Bestimmung der Nachweisgrenze von Sulfat . .	131
6.11	Variabilität bei $m/z$ 104 zur Bestimmung der Nachweisgrenze von PSL . .	132
6.12	Vergleichsmessung zwischen AIMS und Q-AMS für atmosphärisches Nitrat	134
6.13	Massenspektrum von 4-Hydroxy-Benzoesäure bei 70 eV Ionisierungsenergie	136
6.14	Massenspektrum von 4-Hydroxy-Benzoesäure bei 15 eV Ionisierungsenergie	136
6.15	Sequenz einer MS/MS-Studie für PSL-Partikel . . . . .	138
B.1	Veranschaulichung der vorzunehmenden Totzeitkorrekturen . . . . .	176



B.2	Zähleffizienz der Datenerfassungskarte PCI-6711 . . . . .	177
B.3	Korrekturfaktor in Abhängigkeit der gemessenen Zählrate . . . . .	178
C.1	Synchronisation der Operationen im Steuerungsprogramm . . . . .	180
D.1	Technische Zeichnung des Rezipienten . . . . .	182
D.2	Technische Zeichnung der Endkappenelektroden . . . . .	183
D.3	Technische Zeichnung der Ringelektrode . . . . .	184
D.4	Technische Zeichnung der ersten Elektrode der Einzellinse . . . . .	185
D.5	Technische Zeichnung der zweiten Elektrode der Einzellinse . . . . .	186
D.6	Technische Zeichnung der dritten Elektrode der Einzellinse . . . . .	187
D.7	Technische Zeichnung der Ionenquellenhalterung . . . . .	188
D.8	Technische Zeichnung der Detektorlinse . . . . .	189



## Tabellenverzeichnis

2.1	Durch Aufbau und Elektronik vorgegebene Parameter des AIMS . . . . .	46
2.2	Errechnete Parameter des AIMS . . . . .	46
4.1	Werte zur Initialisierung der Ionenparameter in Simion . . . . .	85
4.2	Mit Simion ermittelte Spannungen für einen optimalen Iontentransfer . . .	85
4.3	Experimentell ermittelte Spannungen für ein maximales Ionensignal . . . .	88
5.1	Massenaufklärungsvermögen bei $m/z$ 32 für zwei unterschiedliche Heliumdrücke	101
6.1	Parametereinstellungen bei Messungen zur Transmission der aerodynamischen Linse . . . . .	121
6.2	Ermittelte Nachweisgrenzen . . . . .	132

# Verwendete Abkürzungen und Akronyme

AIMS	Aerosol Ion Trap Mass Spectrometer Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometer
AMS	Aerosol Mass Spectrometer Aerosol-Massenspektrometer
amu	atomic mass unit
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
CCN	Cloud Condensation Nuclei
CID	Collision Induced Dissociation
CIV	Condensable Iodine Vapour
DMA	Differential Mobility Analyzer
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
EDX	Energy-Dispersive X Ray
EI	Electron Ionization
EU	Europäische Union
FFT	Fast Fourier Transform
FNF	Filtered Noise Field FNF wird auch als Abkürzung für den Begriff Frequenzbänder verwendet
FWHM	Full Width Half Maximum
GDI	Glow Discharge Ionization
ISAS	Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie
LOD	Limit Of Detection
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization
MPI-C	Max-Planck-Institut für Chemie
NI	National Instruments
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PCI	Periphral Component Interconnect
PSL	Polystyren-Latex
Q-AMS	Quadrupole-Aerosol Mass Spectrometer Quadrupol-Aerosol-Massenspektrometer
rf	radio frequency
RTSI	Real-Time Synchronization Interface
SWIFT	Stored Waveform Inverse Fourier Transform
TEM	Transmission Electron Microscopy
ToF-AMS	Time-of-Flight-Aerosol Mass Spectrometer Flugzeit-Aerosol-Massenspektrometer
UCPC	Ultrafine Condensation Particle Counter
VUV	Vakuum-Ultraviolet