

Das Aerosol-Ionenfallen- Massenspektrometer (AIMS): Aufbau, Charakterisierung und Feldeinsatz

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

vorgelegt von

Johannes Richard Werner Fachinger
geboren in Bingen

Mainz, September 2012

Tag der mündlichen Prüfung: 16.11.2012

Zusammenfassung

Um die in der Atmosphäre ablaufenden Prozesse besser verstehen zu können, ist es wichtig dort vorhandene Partikel gut charakterisieren zu können. Dazu gehört unter anderem die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Partikel. Zur Analyse insbesondere organischer Partikel wurde dazu in einer früheren Promotion das Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometer (AIMS) entwickelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Entwicklungsarbeiten durchgeführt, um die Charakteristiken des Prototypen zu verbessern sowie es für den Feldeinsatz tauglich zu machen. Die durchgeführten Veränderungen betreffen mechanische und elektrische Komponenten sowie das LabView Steuerungsprogramm. So wurde z.B. die Ionenquelle derart modifiziert, dass die Ionen nicht mehr permanent erzeugt werden, sondern nur innerhalb des Zeitraums wenn sie auch in der Ionenfalle gespeichert werden können. Durch diese Modifikation konnte das Signal-zu-Rausch Verhältnis deutlich verbessert werden.

Nach Beendigung der Umbauten wurden in ausführlichen Laborstudien die einzelnen Instrumentenparameter detailliert charakterisiert. Neben den Spannungen die zur Fokussierung oder zur Speicherung der Ionen in der Ionenfalle dienen, wurden die unterschiedlichen Arten der resonanten Anregung, mittels der die Ionen in der Ionenfalle gezielt zu Schwingungen angeregt werden können, sehr genau untersucht. Durch eine gezielte Kombination der unterschiedlichen Arten der resonanten Anregung ist es möglich MS^n -Studien durchzuführen.

Nach erfolgreicher Charakterisierung konnte in weiteren Laborstudien die MS^n -Fähigkeit des AIMS demonstriert werden. Für Tryptophan ($C_{11}H_{12}N_2O_2$) wurde anhand von MS^4 -Studien ausgehend von m/z 130 ein möglicher Fragmentierungsweg identifiziert. Für die einzelnen Stufen der MS^4 -Studien wurden die Nachweisgrenzen abgeschätzt.

Im Rahmen der PARADE (PARTicles and RADicals: Diel observations of the impact of urban and biogenic Emissions) Messkampagne im August/September 2011 auf dem kleinen Feldberg in der Nähe von Frankfurt am Main, wurde die Feldtauglichkeit des AIMS demonstriert. Die Nachweisgrenzen liegen für eine Mittelungszeit von 60 Minuten für Organik bei $1,4 \mu\text{g m}^{-3}$, für Nitrat bei $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ und für Sulfat bei $0,7 \mu\text{g m}^{-3}$, was ausreichend ist um atmosphärisches Aerosol messen zu können. Dies ist ein signifikanter Fortschritt im Vergleich zum Prototypen, der aufgrund schlechter Reproduzierbarkeit und Robustheit noch nicht feldtauglich war. Im Vergleich zum HR-ToF-AMS, einem Standard-Aerosolmassenspektrometer, zeigte sich, dass beide Instrumente vergleichbare Trends für die Spezies Nitrat, Sulfat und Organik messen.

Abstract

For a better understanding of atmospheric aerosol processes, a more detailed characterization, in particular of the chemical composition, is necessary. Therefore in the context of a former PhD thesis the Aerosol Ion-trap Mass Spectrometer (AIMS) has been developed.

This thesis focuses on modifications to improve the characteristics of the prototype and to bring it into the field for the first time. These modifications include improvements of the mechanical and electrical components of the AIMS as well as of the home-written LabView software which controls the measurement cycle. A modification of the ion source allows producing ions during the ion collection phase of the measurement cycle only, instead of permanently generating ions during the complete measurement cycle. With this modification the signal-to-noise ratio was significantly improved.

After completion of the modifications, extensive lab studies for a detailed characterization of the different instrumental parameters were performed. In these studies different voltages for focusing the ion beam or for trapping the ions inside the ion-trap as well as the different applications of resonant ion excitation were characterized. Combinations of resonant excitation processes can be used for a specific manipulation of ions inside the ion-trap and allow the performance of MS^n -studies.

With laboratory-generated aerosol particles the MS^n capability of the AIMS was demonstrated. For tryptophane ($C_{11}H_{12}N_2O_2$) as a test substance MS^4 -studies of m/z 130 were achieved. As a result of these studies a possible fragmentation pathway was identified. For each step of the MS^4 -Studies the detection limits of the needed tryptophane concentration was estimated.

Within the PARADE (PARTicles and RADicals: Diel observations of the impact of urban and biogenic Emissions) campaign in August/September 2011 at Mt. "kleiner Feldberg" near Frankfurt am Main, the AIMS was operated for the first time in the field to measure ambient aerosol. Detection limits were calculated for an averaging time of 60 minutes for organic to $1.4 \mu\text{g m}^{-3}$, nitrate to $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ and sulfate to $0.7 \mu\text{g m}^{-3}$, which is sufficient for measuring atmospheric aerosol. This is a significant improvement of the instrument compared to the prototype which was not usable in the field because of poor reproducibility and robustness. Compared to the ToF-AMS, a standard aerosol mass spectrometer, the AIMS showed similar temporal trends for the species nitrate, sulfate, and organics.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	5
Abstract	7
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Aerosol-Massenspektrometrie	3
1.3 Einordnung des AIMS im Vergleich zu anderen Ionenfallen- Massenspektrometern	5
1.4 Ziele der Arbeit.....	6
2 Theorie	9
2.1 Aufbau des AIMS	9
2.1.1 Mechanischer Aufbau	10
2.1.2 Steuerungselektronik	13
2.1.3 Software zur Prozesssteuerung.....	14
2.2 Speicherung von Ionen mittels elektrischer Felder	15
2.2.1 Verwendung von Puffergas	19
2.2.2 Anwendung der Ionenfalle als Massenspektrometer	20
2.3 Zeitlicher Ablauf eines Ionenfallen Massenspektrum Messzyklusses	20
2.4 Die Methode der resonanten Anregung.....	22
2.4.1 Massenbereichserweiterung (MRE)	23
2.4.2 (Stoß)induzierte Fragmentierung (CID)	25
2.4.3 Selektive Entfernung (FNF).....	26
2.5 MS/MS-Studien.....	27
3 Weiterentwicklung des AIMS	31
3.1 Mechanik.....	32
3.1.1 Halterung der Ionenfalle, -optik und -quelle	32
3.1.2 Heliumeinlass	33
3.1.3 Elektronen-Filament.....	35
3.2 Elektrik/Elektronik.....	38
3.2.1 Sicherheitsabschaltung.....	39

3.2.2	Transformatorbox und kapazitive Kopplung.....	39
3.2.3	„Adapter-Box“	43
3.3	Software	44
3.3.1	Datenspeicherung.....	44
3.3.2	Kopplung und Einbindung des V25-Controllers	45
3.3.3	„Autotune“	45
3.3.4	Choppersteuerung	46
3.3.5	MS ⁿ -Fähigkeit.....	46
4	Experimentelle Charakterisierung der instrumentellen Eigenschaften	49
4.1	Parameterstabilität.....	49
4.2	Reproduzierbarkeit der Massenspektren	50
4.3	Einflüsse von Geräteparametern auf die Signalintensität	52
4.3.1	Einfluss der Extraktions- und Fokussierungsspannungen	52
4.3.2	Einfluss der Verdampfer-Korrekturspannung	54
4.3.3	Einfluss der Speicherspannung	55
4.3.4	Einfluss von Speicher- und Reaktionszeit	56
4.3.5	Einfluss des Heliumdrucks	58
4.3.6	Kalibration des RF-Generators	59
4.4	Charakterisierung des Partikeleinlasses	61
4.4.1	Partikelerzeugung.....	61
4.4.2	Aerodynamische Linse.....	62
4.5	Anwendung der resonanten Anregung.....	66
4.5.1	Massenbereichserweiterung (MRE).....	67
4.5.2	Selektive Entfernung (FNF).....	70
4.5.3	(Stoß)induzierte Fragmentierung (CID)	73
4.6	MS ⁿ -Studien	77
4.6.1	MS ² -Studien: Untersuchung der Fragmentprodukte von Glutathion und Tryptophan	78
4.6.2	Anwendung der MS ² -Fähigkeit zur Unterscheidung von Substanzklassen die Ionen bei der gleichen exakten Masse erzeugen	85
4.6.3	MS ⁿ -Studien	88
4.6.4	Abschätzung von Nachweisgrenzen	95

5	Anwendung zur Messung des atmosphärischen Aerosols	99
5.1	Messaufbau und Datenaufbereitung	99
5.1.1	Datenaufnahme und -aufbereitung	102
5.2	Langzeitvergleich AIMS - AMS	104
5.3	Betrachtung von Fallbeispielen	114
5.3.1	Einteilung der Luftmassen	114
5.3.2	Fallbeispiel: Luftmassenwechsel - Umpartitionierung - Regen	121
5.3.3	Fallbeispiel: Partikelneubildung und -wachstum	124
6	Zusammenfassung und Ausblick	129
	Anhang A - Datenformat der abgespeicherten Massenspektren	137
	Anhang B - Vergleich HYSPLIT Trajektorien mit den Modellen des DWD	143
	Anhang C - Weitere Messwerte zur Einteilung der Luftmassen anhand unterschiedlicher Methoden	145
	Literaturverzeichnis	149
	Abbildungsverzeichnis	159
	Tabellenverzeichnis	171
	Abkürzungsverzeichnis	173

1 Einleitung

1.1 Motivation

Atmosphärische Aerosolpartikel sind in der Erdatmosphäre allgegenwärtig. Bei Aerosolen handelt es sich um ein Gasmedium mit darin suspendierten Teilchen. Diese Teilchen erstrecken sich über einen Größenbereich von wenigen Nanometern (nm) bis zu einigen 10 Mikrometern (μm) und können sowohl in fester (Partikel) als auch flüssiger Form (Lösungströpfchen) vorliegen (Baron und Willeke, 2005). Sie können entweder direkt in die Atmosphäre emittiert werden, dann handelt es sich um primäre Aerosole. Oder sie werden in der Atmosphäre als neue Partikel gebildet. Dies geschieht durch Oxidation von Vorläufergasen deren Reaktionsprodukte neue Partikel oder Partikelmasse bilden, die dann als sekundäre Aerosole bezeichnet werden. Typische atmosphärische Aerosole sind z.B. biologische Partikel, Seesalz, Mineralstaub und Rußpartikel (primär) oder nitrat-, sulfat- oder organikhaltige Partikel die aus Vorläufergasen entstanden sind (sekundär). Entfernt werden Aerosolpartikel aus der Atmosphäre entweder durch Deposition an der Erdoberfläche, bei Wolkenbildung, durch Auswaschung während eines Regens oder durch Koagulation und Impaktion an Oberflächen (z.B. an Pflanzen). Die Lebensdauern von atmosphärischen Spurengasen liegen im Bereich von einigen Sekunden bis zu mehreren Jahrhunderten, wohingegen sie für Partikel in der Troposphäre im Bereich von wenigen Tagen bis maximal einige Wochen liegen (Seinfeld und Pandis, 2006).

Atmosphärische Aerosole haben einen wissenschaftlich bestätigten Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde und somit auf das Klima (Buseck und Posfai, 1999; Maria et al., 2004). Dabei wird unterschieden zwischen dem direkten Effekt, durch Rückstreuung und Absorption des Sonnenlichts und dem indirekten, durch Beeinflussung der Wolkenbildung und deren Eigenschaften. Neben dem Effekt auf das Klima haben Aerosole auch einen Einfluss auf die menschliche Gesundheit (Samet et al., 2000; Kappos et al., 2004). Die in der Atmosphäre aufgrund der vorhandenen Aerosole ablaufenden Prozesse und Eigenschaften sind allerdings bei weitem noch nicht ausreichend verstanden.

1 Einleitung

Um all diese Effekte atmosphärischen Aerosols besser quantifizieren zu können, ist eine bessere Kenntnis der in der Atmosphäre ablaufenden Prozesse (z.B. Partikelneubildung, -alterung und -chemie) sowie über die Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols notwendig. Neben physikalischen Parametern wie Partikelgröße, -masse oder -volumen, die relativ genau gemessen werden können, spielt die chemische Zusammensetzung der Partikel ebenfalls eine entscheidende Rolle.

Atmosphärisches Aerosol besteht in der Regel aus einer Mischung unterschiedlicher Substanzen aus verschiedenen Quellen. Typischerweise findet man in Aerosolen folgende Substanzen die in unterschiedlichen Anteilen vorkommen: Sulfat, Nitrat, Ammonium, Chlorid, Wasser und kohlenstoffhaltiges Material. Das kohlenstoffhaltige Material unterteilt sich hauptsächlich in zwei Gruppen: in elementarem Kohlenstoff (Ruß) und in organischen Kohlenstoff. Die Schwierigkeit besteht darin den organischen Kohlenstoff hinsichtlich seiner Verbindungen zuzuordnen.

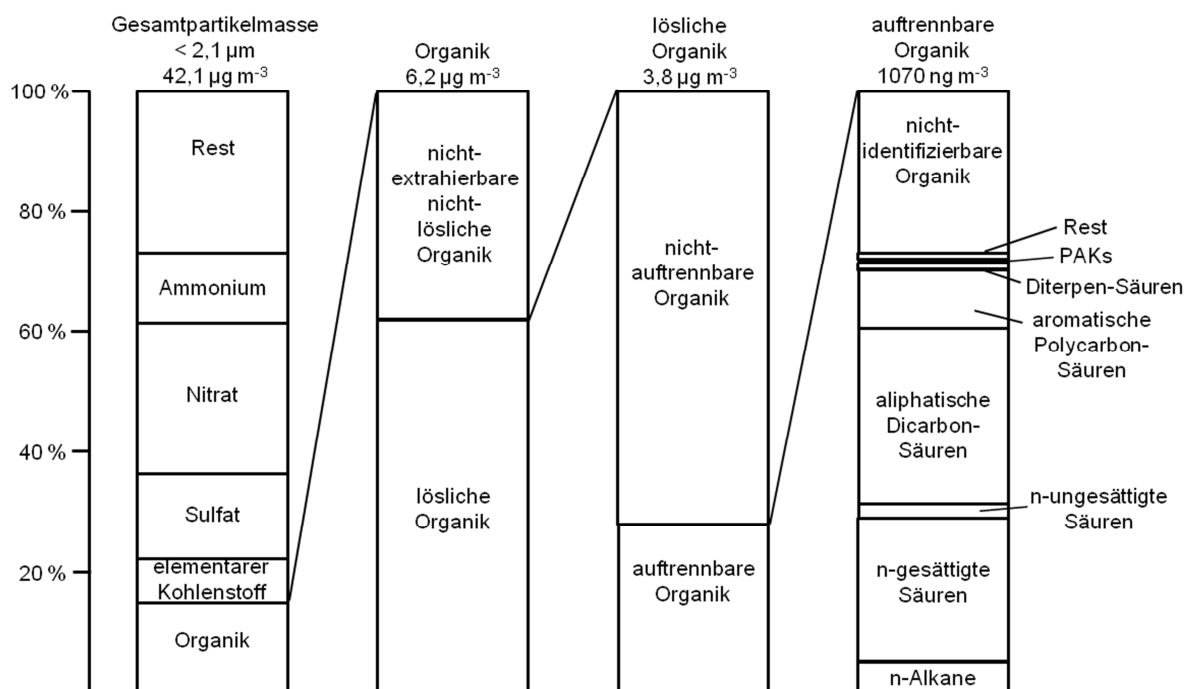


Abbildung 1.1: Darstellung der mittleren Gesamtpartikelmasse < 2,1 µm, nach Rogge et al. (1993).

Abbildung 1.1 zeigt eine mittlere Zusammensetzung von atmosphärischem Aerosol wie sie von Rogge et al. (1993) gemessen wurde. Es ist sehr deutlich zu erkennen, dass der gemessene Organikanteil zu einem Großteil nicht in einzelne Verbindungen oder Typen differenzierbar ist. Dies hat mehrere Gründe. Ein beträchtlicher Anteil lässt sich erst gar nicht extrahieren bzw. lösen und kann somit nicht analysiert werden. Weiter lässt sich nahezu die gleiche Men-

ge durch die verwendeten analytischen Methoden nicht auftrennen. Dies kann als Begründung für die Entwicklung neuer Analysemethoden gesehen werden, denn die Kenntnis der Zusammensetzung von atmosphärischem Aerosol sowie die Identifizierung der Quellen spielt eine entscheidende Rolle um den Einfluss auf das Klima oder die Gesundheit zu untersuchen und um eventuelle Vorhersagen über die weitere Entwicklung der Luftqualität machen zu können. Dabei stellen die sehr vielen und sich ständig ändernden Quellen eine sehr große Herausforderung an die Analytik dar, da die Organik dadurch sehr viele verschiedene Substanzen enthält.

Das „ideale“ Messinstrument für atmosphärische Aerosolpartikel sollte mobil, robust und verlässlich sein. Die Messungen sollten in Echtzeit mit einer hohen zeitlichen Auflösung (in der Größenordnung von wenigen Sekunden bis Minuten) sowie einer geringen Nachweisgrenze (unterhalb von $1 \mu\text{g m}^{-3}$) und sowohl kontakt- als auch kontaminationsfrei durchführbar sein. Es sollten physikalische Parameter wie die Anzahl- und Massenkonzentration sowie die Größenverteilung und die chemische Zusammensetzung messbar sein. Informationen zu biologischen Eigenschaften wären ebenfalls von Interesse. Die gesamte Aufzählung lässt schon darauf schließen, dass es aktuell kein einzelnes Messinstrument gibt und wahrscheinlich auch nie geben wird, mit welchem all dies gleichzeitig realisierbar sein wird. Vielmehr gibt es eine Vielzahl von Messinstrumenten die zusammengenommen das Aerosol recht gut beschreiben. Für die Messung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolpartikeln hat sich über die letzten 20 Jahre die Aerosol-Massenspektrometrie als sehr hilfreich erwiesen und ist mittlerweile als anerkannte Methode etabliert.

1.2 Aerosol-Massenspektrometrie

Bei der Aerosol-Massenspektrometrie handelt es sich um eine Analysemethode mit der die chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln untersucht werden kann. Abhängig von der Art der Analyse kann die Bestimmung quantitativ sein, wenn die Partikel z.B. auf einer beheizten Oberfläche verdampft und der Dampf anschließend mittels Elektronenstoß ionisiert wird, oder qualitativ, wenn die Verdampfung und Ionisation mittels eines hochenergetischen Laserpulses geschieht. Der Vorteil der Massenspektrometrie im Vergleich zu anderen quantitativen Analysemethoden ist, dass es sich hierbei um eine sogenannte „on-line“-Messmethode mit einer hohen zeitlichen Auflösung handelt, im Gegensatz zu „off-line“ Methoden, bei denen die Proben beispielsweise auf Filtern gesammelt werden, die dann später im Labor

1 Einleitung

analysiert werden müssen. In der Aerosol-Massenspektrometrie gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen Messinstrumenten. Das Prinzip der Aerosol-Massenspektrometrie beruht bei allen Geräten darauf, die Partikel in das Instrument zu überführen, sie zu verdampfen, zu ionisieren und die Ionen zu analysieren. Die verschiedenen Instrumente sind meist aus fünf unterschiedlichen Einheiten, die von Gerät zu Gerät verschieden realisiert wurden, aufgebaut. In Tabelle 1.1 sind die Bestandteile mit den unterschiedlichen Realisierungsmöglichkeiten schematisch dargestellt. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Messinstrument handelt es sich um das Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometer (AIMS) von welchem ein Prototyp von Andreas Kürten im Rahmen seiner Promotion aufgebaut wurde (Kürten, 2007; Kürten et al., 2007). Die bei dem AIMS verwendeten Bestandteile sind in Tabelle 1.1 rot umrandet: Die Partikel werden mittels einer aerodynamischen Linse in das Instrument überführt, thermisch verdampft, die Partikelwolke per Elektronenstoß ionisiert und mittels einer Ionenfalle analysiert. Im Vergleich zu anderen Konfigurationen findet keine Partikelgrößenmessung statt.

Tabelle 1.1: Konzeptionelle Darstellung der Hauptbestandteile eines Aerosol Massenspektrometers mit den jeweiligen Realisierungsmöglichkeiten, nach Jimenez (2010).

	Aerosol Einlass	Größenmessung	Verdampfung	Ionisierung	Massen Analysator
Realisierungen	Düse	Lichtstreuung	Laser Desorption / Ionisation		Flugzeit-Massenspektrometer
	Größen-selektiver Einlass	Flugzeitmessung mittels Lichtstreuung	IR-Laser Desorption	UV-Laser Ionisation	Quadrupol-MS
	Kapillare	Flugzeitmessung im MS	thermische Verdampfung	Elektronenstoß-Ionisation	Ionenfallen-MS
	aerodynamische Linse		Sammlung + langsame Verdampfung	chemische Ionisation	

Bei dem Analysator in dem hier benutzten Instrument handelt es sich um eine dreidimensionale Paulfalle. Diese wurde als Analysator ausgewählt, da mit einem Ionenfallen-Massenspektrometer im Vergleich zu einem Flugzeit-Massenspektrometer (engl. *Time of Flight Mass Spectrometer*, ToF-MS) zusätzliche Informationen zur Struktur der analysierten Moleküle gewonnen werden können. Nachdem die Ionen erzeugt und in die Ionenfalle überführt wurden, können sie dort für eine bestimmte Zeit gespeichert werden. Während dieser Zeit können

die in der Ionenfalle gespeicherten Ionen gezielt zu Schwingungen angeregt werden. Je nach Stärke, Dauer und Art der Anregung werden so „unerwünschte“ Ionen aus der Ionenfalle entfernt oder einzelne Ionen werden durch energiereiche Stöße mit Puffergasatomen fragmentiert. Bei dem Puffergas handelt es sich um ein extra in die Ionenfalle eingeleitetes Neutralgas (z.B. Helium) welches mit den in der Ionenfalle befindlichen Ionen durch Stöße wechselwirkt.

Diese besondere Eigenschaft zur selektiven Anregung der Ionen in einer Ionenfalle erlaubt es MS^n -Studien zur Strukturaufklärung durchzuführen. Bei MS^n -Studien wird ausgehend von einem Ion mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnis, dieses in mehreren Schritten (n-mal) in immer kleinere Bruchstücke fragmentiert. Bei dem im nächsten Schritt benutzten Analyt handelt es sich dann um ein Fragmentation der vorherigen Stufe. Anhand der entstehenden Fragmentationen lassen sich so Rückschlüsse auf die Struktur des ursprünglichen Analytens ziehen. Diese Fähigkeit unterscheidet ein Ionenfallen-Massenspektrometer von einem Flugzeit-Massenspektrometer.

1.3 Einordnung des AIMS im Vergleich zu anderen Ionenfallen-Massenspektrometern

Aufgrund der Vielfältigkeit der unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten der einzelnen Bestandteile der Massenspektrometer (Tabelle 1.1) lassen sich die verschiedenen Instrumente aufgrund der unterschiedlichen Charakteristiken der einzelnen Realisierungen nur schwer miteinander vergleichen. Für verschiedene Ionenfallen-Massenspektrometer wurde dies versucht, um das AIMS im direkten Vergleich zu ähnlichen Geräten zu positionieren (Tabelle 1.2). Verglichen wird für die unterschiedlichen Instrumente der Aerosol Einlass, die Verdampfungs- sowie Ionisationsmethode, der Ionisationsort (innerhalb oder außerhalb der Ionenfalle) und die Analyseeinheit. Werden die Instrumente miteinander verglichen zeigt sich, dass eine Aufteilung in zwei Gruppen durchgeführt werden kann. Die eine Gruppe (rote Umrandung) besitzt als Aerosol Einlass eine aerodynamische Linse, für die Verdampfung einen Laser und die Ionisation findet innerhalb der Ionenfalle statt. Während die zweite Gruppe (blaue Umrandung) sich durch einen thermischen Verdampfer sowie einer Ionisation außerhalb der Ionenfalle auszeichnet. Wenn das AIMS nun im Vergleich zu den verschiedenen existierenden Instrumenten positioniert werden soll, wirkt es als eine Art Bindeglied zwischen den beiden Gruppen. Der Aerosol Einlass ist eine aerodynamische Linse wie ihn Gruppe 1

1 Einleitung

besitzt mit einem thermischen Verdampfer und einer externen Ionisation wie es in Gruppe 2 benutzt wird. Es handelt sich bei dem AIMS somit um ein Instrument, welches sich aufgrund der verschiedenen Komponenten aus beiden Gruppen, nur schwer mit den genannten Instrumenten vergleichen lässt. Der Aufbau von Harris et al. (2007) ist dem des AIMS sehr ähnlich, anstelle einer Elektronenstoß-Ionisation werden dort die Ionen mittels chemischer Ionisation erzeugt.

Tabelle 1.2 Einordnung des AIMS im Vergleich zu andern Ionenfallen-Massenspektrometern. Aufteilung aufgrund der Komponenten in zwei mögliche Gruppen.

Messinstrument	Aerosol Einlass	Verdampfung	Ionisation	Ionisationsort	Analysator	Referenz
IR-VUV-IT-MS	aerodynamische Linse	Laser	VUV Lampe	innerhalb	Ionenfalle	(Hanna et al., 2009)
LD-EI-IT-MS	aerodynamische Linse	Laser	EI	innerhalb	Ionenfalle	(Simpson et al., 2009)
IT-ToF-MS	aerodynamische Linse	Laser	VUV Lampe	innerhalb	Ionenfalle + ToF	(Lloyd und Johnston, 2009)
LDI-IT-MS	aerodynamische Linse	LDI		innerhalb	Ionenfalle	(Harris et al., 2005)
CI-IT-MS	aerodynamische Linse	Verdampfer	CI	außerhalb	Ionenfalle	(Harris et al., 2007)
AIMS	aerodynamische Linse	Verdampfer	EI	außerhalb	Ionenfalle	(Kürten et al., 2007)
TD-PTR-IT-MS	elektrostatische Impaktion	Verdampfer	PTR-CI	außerhalb	Ionenfalle	(Thornberry et al., 2009)
TD-CI-MS	elektrostatische Sammlung	Verdampfer	CI	außerhalb	Ionenfalle	(Held et al., 2009)
APCI/APPI-MS	Kapillare (über Gasphase)	Verdampfer	APCI/APPI	außerhalb	Ionenfalle	(Hoffmann et al., 2002)

1.4 Ziele der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist den Prototypen des bereits im Rahmen der Doktorarbeit (Kürten, 2007) aufgebauten Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometers (AIMS) zu optimieren, weiter zu entwickeln, detailliert zu charakterisieren, auf einen Feldeinsatz vorzubereiten und diesen durchzuführen. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der automatischen Rasterung der Instrumentenparameter zur Signaloptimierung sowie der Möglichkeit MS^n -Studien durchzuführen.

Dazu wird zu Beginn der mechanische Aufbau des AIMS erklärt sowie kurz die wesentliche Theorie zur Speicherung von Ionen innerhalb einer Ionenfalle eingeführt. Dabei wird speziell auf die verschiedenen Arten der resonanten Anregung zu Ionenmanipulation innerhalb der Ionenfalle, die die MS^n -Studien erst ermöglichen, eingegangen (Kapitel 2). Erste Testmessungen zeigten, dass Modifikationen am Aufbau durchgeführt werden müssen um das AIMS robuster, reproduzierbarer und benutzerfreundlicher zu machen. Aus diesem Grund werden umfangreiche Modifikationen an diversen mechanischen Bauteilen, elektronischen Komponenten sowie des Steuerungsprogramms durchgeführt (Kapitel 3). Im Anschluss an die Modifikationen werden verschiedenste Charakterisierungsmessungen an sämtlichen Instrumentenparametern durchgeführt sowie die selektive Anregung der Ionen in der Ionenfalle charakterisiert und optimiert. Anschließend werden die Möglichkeiten und Grenzen der Analytik mittels AIMS bestimmt. Es wird gezeigt, dass die selektive Anregung der Ionen in der Ionenfalle funktionsfähig ist, was es ermöglicht MS^2 -Studien durchzuführen. Nachdem die Machbarkeit solcher Studien gezeigt wurde, werden MS^n -Studien sukzessive bis zu MS^5 gesteigert (Kapitel 4). An die durchgeführten Laborstudien schließt sich der erste Feldeinsatz des AIMS im Rahmen der PARADE Kampagne an, bei der das AIMS atmosphärisches Aerosol beprobt hat (Kapitel 5).

2 Theorie

Im folgenden Kapitel wird das Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometer (AIMS) mit seinen Komponenten vorgestellt, die Theorie zur Speicherung von Ionen mittels elektrischen Feldern kurz angeschnitten sowie der zeitliche Ablauf eines Ionenfallen-Messzyklusses beschrieben.

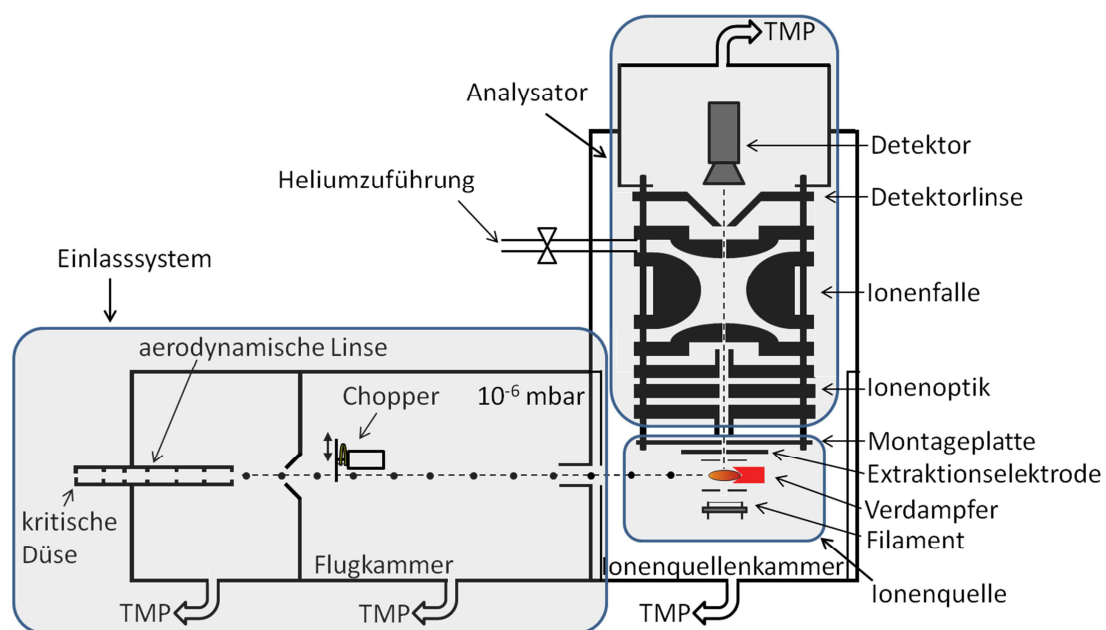


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometers (AIMS), grau hinterlegt sind die drei Hauptkomponenten des mechanischen Aufbaus: das Einlasssystem, die Ionenquelle sowie der Analysator, nach Kürten (2007). TMP: Turbo Molekular Pumpe

2.1 Aufbau des AIMS

Das Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometer (AIMS) wurde als Neuentwicklung in der Aerosol-Massenspektrometrie von Andreas Kürten am MPI für Chemie (MPI-C) in Mainz aufgebaut (Kürten et al., 2007; Kürten, 2007). Dazu wurde eine im Haus entwickelte und gefertigte dreidimensionale Ionenfalle als Massenanalysator mit einem kommerziell verfügbaren Aerosol-Einlasssystem kombiniert. Im Folgenden werden der mechanische Aufbau des AIMS, die elektronischen Komponenten sowie die verwendete Software beschrieben.

2.1.1 Mechanischer Aufbau

Der mechanische Aufbau des AIMS setzt sich aus drei einzelnen Hauptkomponenten zusammen (siehe Abbildung 2.1): dem Einlasssystem, der Ionenquelle und dem Analysator. Die ersten beiden Komponenten sind kommerziell von der Firma Aerodyne Research, Inc. (USA) erhältlich, während die Ionenfalle am MPI-C entwickelt wurde.

Zu Beginn des Einlasssystems befindet sich eine kritische Düse (Lochdurchmesser 120 μm), die den Volumenfluss auf $0,12 \text{ l min}^{-1}$ ins AIMS begrenzt sowie eine Druckreduzierung auf etwa 2 mbar zu Beginn der aerodynamischen Linse hervorruft, die für die Fokussierungseigenschaften der aerodynamischen Linse entscheidend ist. Die Linse besteht aus einer Anordnung von mehreren Blenden mit unterschiedlichen Öffnungsdurchmessern (siehe Tabelle 2.1), durch die es gelingt die Partikel zu einem sehr schmalen Strahl in der Zentralachse zu fokussieren. Vor der Blende folgen die Partikel den Stromlinien und werden radial zur Mittelachse hin beschleunigt. Hinter der Blende folgen die Partikel aufgrund ihrer Trägheit nicht genau den Stromlinien, somit werden die Partikel von Blende zu Blende näher an die Zentralachse fokussiert (Klimach, 2012). Mittels eines *Skimmers* hinter der aerodynamischen Linse wird die Luft vom Partikelstrahl getrennt wodurch eine Anreicherung der Partikelphase im Vergleich zur Gasphase erreicht wird (Jayne et al., 2000; Zhang et al., 2002; Zhang et al., 2004). Hinter der aerodynamischen Linse befindet sich der sogenannte *Chopper*. Dieser kann mittels eines Stellmotors periodisch in und aus dem Partikelstrahl bewegt werden, um die Messung von einströmenden Partikeln bzw. vom instrumentellen Hintergrund zu ermöglichen. Im ursprünglichen Aufbau des AIMS (Kürten, 2007) wurde dieser nicht benutzt. Er sei aber bereits hier erwähnt, da er in dieser Arbeit genutzt wird um Hintergrundmessungen durchzuführen.

Tabelle 2.1: Auflistung der Blendendurchmesser und der Gesamtlänge der verwendeten aerodynamischen Linse (Williams, 2011).

Blende	A / mm	B / mm	C / mm	D / mm	E / mm	F / mm	Gesamtlänge / mm
„High Throughput Lens“	8,1	7,5	6,8	6,2	5,7	4,9	177,8

Hinter dem Einlasssystem befindet sich die Ionenquelle. Dabei handelt es sich um ein System zur Partikelverdampfung und anschließenden Ionisierung des Partikeldampfes mittels Elektronenstoß-Ionisation. Nach der Fokussierung durch die aerodynamische Linse und Durchfliegen der Flugkammer treffen die Partikel auf den Verdampfer (Partikelstrahldurchmesser etwa 1,5 mm) wo sie innerhalb von weniger als 100 μs (Drewnick et al., 2005) verdampft werden (engl. *flash-vaporization*). Der Verdampfer welcher einen Durchmesser von 4 mm

sowie eine Länge von 17 mm hat, besteht aus porösem Wolfram und besitzt eine kegelförmig nach innen gerichtete Front. Diese Beschaffenheit und Form sind gewählt um Partikelverluste durch Abprallen und daraus resultierendem Nicht-Verdampfen der Partikel zu minimieren. Die Temperatur des Verdampfers wird durch Regelung eines Stroms nach Anlegen einer Spannung eingestellt. Typischerweise wird für den Verdampfer eine Temperatur von etwa 600 °C eingestellt, gemessen mittels eines Temperaturfühlers der sich am Verdampfer befindet. Folglich können auch nur solche Substanzen analysiert werden, deren Siedepunkt niedrig genug ist um bei diesen Temperaturen ausreichend schnell im Vakuum zu verdampfen und sich bei der Verdampfung nicht thermisch zersetzen. Durch die Position des Verdampfers sowie die an diesem anliegende Spannung wird das elektrische Feld innerhalb der Ionenquelle gestört. Um diese Störung auszugleichen kann das Potenzial des Verdampfers verändert werden. Nach der Verdampfung wird ein Teil des Partikeldampfes durch Elektronenstoß ionisiert. Dazu wird der Partikeldampf mit Elektronen die von einem Filament emittiert werden und auf 70 eV beschleunigt wurden, beschossen. Die Beschleunigung erfolgt durch eine Potenzialdifferenz von 70 V zwischen dem Formationsraum und dem Filament (Abbildung 2.2). Durch

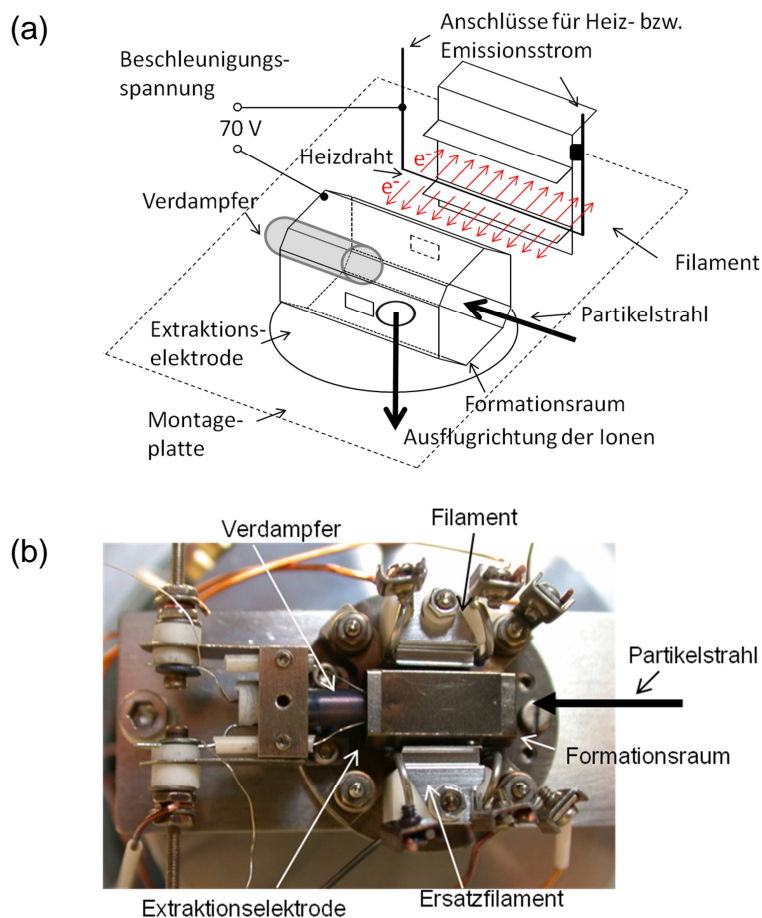


Abbildung 2.2: Darstellung der Anordnung des Filaments, des Formationsraumes und des Verdampfers a) schematisch und b) als Foto.

zwei kleine Schlitze im Blech des Formationsraumes können die beschleunigten Elektronen in diesen gelangen wo sie auf den Partikeldampf treffen um diesen zu ionisieren. Im Anschluss an die Ionisation werden die positiven Ionen mittels eines stark negativen Potentials an der Extraktionselektrode aus dem Formationsraum heraus in Richtung der Ionenfalle beschleunigt. Hinter der Extraktionselektrode befindet sich die Montageplatte, an welcher ebenfalls ein negatives Potenzial anliegt und die zur Halterung der Ionenquelle dient. Die Montageplatte ist bereits kein Bestandteil des kommerziellen Einlasssystems mehr, sondern ein Eigenbau des MPI-C.

Bei der letzten Hauptkomponente des mechanischen Aufbaus handelt es sich um den Analyser, bestehend aus Ionenoptik, Ionenfalle, welches Eigenbauten des MPI-C sind und dem Detektor. Nach der Erzeugung der Ionen werden diese mittels der Extraktionselektrode aus dem Formationsraum hinaus beschleunigt und in der Ionenoptik zu einem dünnen Strahl fokussiert. Die Fokussierung des Ionenstrahls ist notwendig um die Ionen durch das Loch in der Endkappen-Elektrode in die Ionenfalle einbringen zu können. Der Durchmesser des Lochs in der Endkappen-Elektrode, durch welches die Ionen in die Ionenfalle eingebracht werden, beträgt 1,5 mm, weshalb die Fokussierung des Ionenstrahls sehr effektiv sein muss. Die Ionenoptik besteht aus einem Satz von drei Elektroden mit den Bezeichnungen Elektrode 1, Elektrode 2 und Elektrode 3. Hinter diesen drei Fokussierungselektroden befindet sich die Ionenfalle. Diese besteht aus der vorderen und der hinteren Endkappen-Elektrode, durch die die Ionen in die Ionenfalle eingebracht und wieder entfernt werden, sowie der Ring-Elektrode. Die hyperbolischen Oberflächen der drei Fallenelektroden sind nach folgenden Gleichungen angefertigt:

$$\frac{r^2}{r_0^2} - \frac{1,9z^2}{r_0^2} = 1, \text{ Ring-Elektrode}$$
$$\frac{r^2}{1,9z_0^2} - \frac{z^2}{z_0^2} = -1, \text{ Endkappen-Elektroden} \quad (2.1)$$

wobei r_0 den Abstand vom Fallenzentrum zum nächstgelegenen Punkt an der Ring-Elektrode und z_0 den kürzesten Abstand vom Fallenzentrum jeweils zu den Endkappen-Elektroden darstellt (siehe Abbildung 2.4). Die beiden Endkappen-Elektroden besitzen die gleiche hyperbolische Form. Die mittels Gleichung 2.1 beschriebene Form der Elektroden wird als Geometrie mit verändertem Winkel (engl. *modified angle trap*) bezeichnet und entsteht dadurch, dass in Gleichung (2.1) anstelle eines Faktors 2, der für die Erzeugung eines idealen Quadrupolfeldes nötig wäre, der Faktor 1,9 steht. Diese Geometrie der Ionenfalle wurde für das AIMS

ausgewählt, da die Effizienz der Ionenspeicherung für diese Geometrie höher ist (Wang und Franzen, 1994). Für die aufgebaute Ionenfalle betragen die beiden Werte: $r_0 = 1$ cm und $z_0 = 0,725$ cm. Hinter der Ionenfalle, durch die Detektorlinse getrennt, ist der Detektorraum, in dem sich ein Einkanalelektronenvervielfacher (engl. *channeltron*) als Detektor befindet. Zwischen der Ionenfalle und dem Detektor befindet sich die Detektorlinse, sie dient dazu die Ionenzufuhr zum Detektor zu regeln, um diesen vor Beschädigungen zu schützen. Nur während der Auslesephase sollen Ionen zum Detektor gelangen können, während sie in den übrigen Phasen eines Messzyklusses von der Linse daran gehindert werden. Als Puffergas in der Ionenfalle dient Helium. Dieses wird nicht in den Außenraum um die Ionenfalle geleitet, sondern mittels eines dünnen Teflonschlauchs direkt in die Ionenfalle eingeleitet. Da es nicht möglich ist den Druck in der Ionenfalle direkt zu messen, wird im Folgenden immer der Druck in der Ionenquellenkammer als Referenz betrachtet. Der im Außenraum um die Ionenfalle gemessene Druck wird immer etwas geringer sein als der tatsächlich in der Falle herrschende. Die Einleitung und Regulierung des Heliums erfolgt über ein ausreichend fein regelbares Nadelventil.

2.1.2 Steuerungselektronik

Die elektronische Steuerung des AIMS erfolgt über den sogenannten V25-Controller, eine Eigenentwicklung der Elektronik-Abteilung des MPI-C. Diese Steuerung kann als modulares System betrachtet werden, das an die jeweiligen individuellen Anforderungen unterschiedlicher Messgeräte angepasst werden kann. Die Grundeinheit dieses Systems enthält einen Prozessor, der die Steuerung z.B. von verschiedenen Spannungen des Messinstrumentes übernimmt und die Kommunikation mit dem PC herstellt. Abbildung 2.3 zeigt den V25-Controller mit den für das AIMS notwendigen Anschlüssen. Über diese Einheit werden alle Elektroden

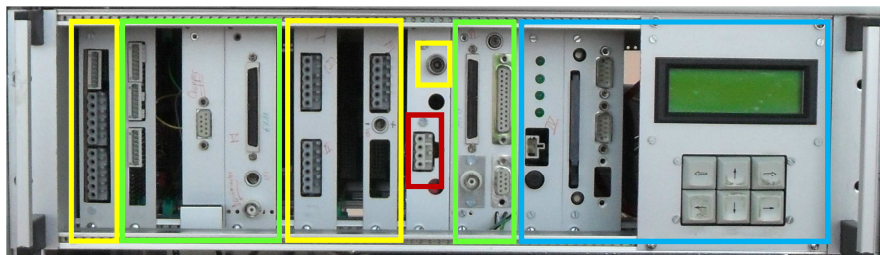


Abbildung 2.3: Foto des V25-Controllers zur Steuerung des AIMS, Eigenentwicklung am MPI-C. Farblich markiert sind die verschiedenen verbauten Module in dem V25-Controller: Die Spannungsversorgungen der Elektroden und des Detektors (gelb), die Stromversorgung des Filaments (rot), das Netzteil des V25-Controllers mit der Proessoreinheit und dem Bedienfeld (blau) und die Module zum Auslesen des Detektors bzw. die Steuerung des RF-Generators sowie die Anschlüsse für die Kopplung mit dem LabView Steuerungsprogramm (grün).

mit Gleichspannung sowie der Detektor mit Hochspannung versorgt und der Heizstrom des Filaments geregelt. In Tabelle 2.2 sind die von dem V25-Controller gesteuerten Parameter mit dem einstellbaren Wertebereich zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Auflistung der mit dem V25-Controller geregelten Parameter und den einstellbaren Wertebereichen.

Parameter	Wertebereich
Formationsraum	-300 – + 300 V
Extraktionselektrode	-300 – + 300 V
Montageplatte	-300 – + 300 V
Elektrode1	-300 – + 300 V
Elektrode 2	-300 – + 300 V
Elektrode 3	-300 – + 300 V
Detektorlinse	0 – 200 V
Hochspannung für Detektor	0 – 4000 V
Filament Heizstrom	0 – 4000 mA
Filament Emissionsstrom	0 – 900 μ A

Für die Erzeugung des Wechselfeldes zur Speicherung der Ionen in der Ionenfalle wird ein kommerzieller RF-Generator (Balzers, QMH-410-2) verwendet. Die Regelung der Wechselspannungsamplitude erfolgt über das im nächsten Abschnitt beschriebene LabView-Steuerungsprogramm.

2.1.3 Software zur Prozesssteuerung

Ein weiterer sehr entscheidender Bestandteil des AIMS ist die Software mit der die Messabläufe gesteuert werden, es handelt sich dabei um ein in LabView (National Instruments, Version 8.5) entwickeltes Programm. Dieses Programm erlaubt es sämtliche Parameter die zur Definition einer Messprozedur benötigt werden einzustellen und an den V25-Controller weiterzugeben. Weiterhin besteht im Gegensatz zu einer kommerziell erworbenen Software die Möglichkeit dieses Programm zu modifizieren und an spezielle Fragestellungen anzupassen, z.B. Erweiterung der MS² zur MS³-Fähigkeit. Neben der Steuerung der Parameter regelt dieses Programm außerdem die Datenaufnahme. Das Programm steuert die zeitliche Koordination für den Ablauf einer Messung und kontrolliert die Parameterwerte.

2.2 Speicherung von Ionen mittels elektrischer Felder

Die ursprüngliche Idee geladene Teilchen mit Hilfe von elektrischen und magnetischen Multipolfeldern in zwei Dimensionen zu fokussieren kam Mitte des vergangenen Jahrhunderts von Wolfgang Paul. Aus dieser Idee entwickelte sich zuerst der Quadrupolmassenfilter (engl. *quadrupole mass filter*) (Paul und Raether, 1955; Paul et al., 1958) und später die dreidimensionale Ionenfalle (engl. *ion-trap*) (Fischer, 1959).

Die Ionenfalle beruht auf dem Prinzip, dass die Bewegungsbahnen von Ionen in elektrischen Wechselfeldern für bestimmte Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z) stabil sind und die Ionen somit nach ihrem m/z -Verhältnis voneinander getrennt werden können. Während der Quadrupolmassenfilter dies lediglich für ein Masse-zu-Ladungsverhältnis erlaubt, kann mit der Ionenfalle gleichzeitig ein Bereich (abhängig von den eingestellten Spannungen oder den Dimensionen der Ionenfalle) analysiert werden. Die im AIMS verwendete Ionenfalle ist eine Paulfalle, bei der ausschließlich elektrische Wechselfelder genutzt werden, um die Ionen zu speichern. Im Gegensatz dazu gibt es noch sogenannte Penningfallen, bei denen zusätzlich zu dem elektrischen Feld auch noch ein magnetisches Feld zur Speicherung der Ionen verwendet wird (Blaum, 2006).

Die dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle ist aus einer Anordnung von drei hyperbolisch geformten Elektroden aufgebaut. Abbildung 2.4 zeigt schematisch einen Querschnitt durch den Aufbau der Ionenfalle. Die Zylindersymmetrie erfolgt durch Rotation um die z -Achse. Aus diesem Grund wird für die Beschreibung der Ionenfalle die radiale Komponente $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ und die z -Achse als axiale Komponente verwendet. Durch das Anlegen von

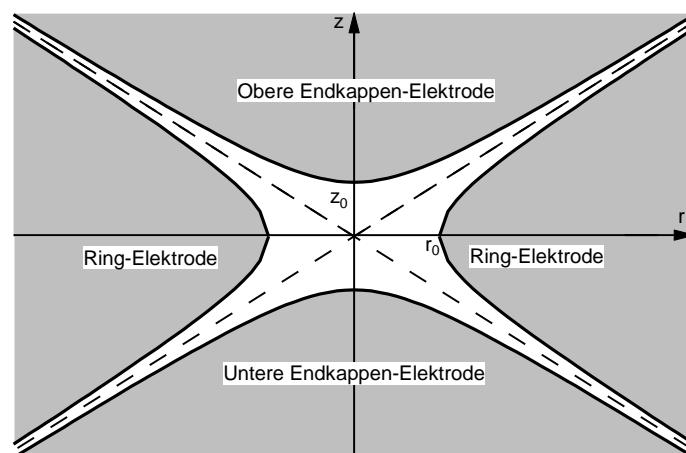


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der hyperbolischen Profile der Ionenfallen Elektroden nach Gleichung (2.1) mit $r_0 = 1$ cm und $z_0 = 0,725$ cm. Die beiden Diagonalen stellen die gemeinsamen Asymptoten der Elektroden dar. Die weiße Fläche stellt den Innenraum der Ionenfalle dar in dem die Ionen gespeichert werden.

elektrischen Wechselfeldern an die Elektroden ist es möglich Ionen innerhalb der Ionenfalle zu speichern, d.h. auf stabilen Bahnen zu halten. Typische Speicherzeiten liegen für das AIMS bei 50 ms.

Grundlage dafür ist das durch die Wechselfelder erzeugte Quadrupolfeld im Inneren der Ionenfalle, welches auf ein in der Ionenfalle befindliches Ion eine Kraft ausübt. Die Bewegungsgleichungen der Ionen innerhalb der Ionenfalle können auf die Form der Mathieu'schen Differentialgleichung gebracht werden. Aus einem Koeffizientenvergleich können dann die beiden Stabilitätsparameter $a_{z,r}$ und $q_{z,r}$ definiert werden (March und Londry, 1995):

$$a_z = -2a_r = -\frac{16zeU}{m^*(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

$$q_z = -2q_r = \frac{8zeV}{m^*(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (2.2)$$

- Mit: z = Anzahl¹ an Elementarladungen e ,
 e = Elementarladung in C,
 m^* = $m \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg, Masse in kg,
 m = Masse in amu^2 ,
 U = Gleichspannungsanteil an der Ring-Elektrode in V,
 V = Wechselfeldamplitude³ an der Ring-Elektrode in V,
 Ω = $2\pi f$, Kreisfrequenz mit der Frequenz der Wechselfeldung f in s^{-1} ,
 r_0 = radialer Abstand der Ring-Elektrode zum Fallenzentrum in cm,
 z_0 = axialer Abstand der Endkappen-Elektrode zum Fallenzentrum in cm.

Mittels dieser beiden Stabilitätsparameter kann ein weiterer Parameter zur Aussage über die Stabilität der Ionenbewegungen definiert werden:

$$\beta_{r,z}^2 = a_{r,z} + \frac{q_{r,z}^2}{(2 + \beta_{r,z})^2 - a_{r,z} - \frac{q_{r,z}^2}{(4 + \beta_{r,z})^2 - a_{r,z} - \frac{q_{r,z}^2}{(6 + \beta_{r,z})^2 - a_{r,z} - \dots}}$$

$$+ \frac{q_{r,z}^2}{(\beta_{r,z} - 2)^2 - a_{r,z} - \frac{q_{r,z}^2}{(\beta_{r,z} - 4)^2 - a_{r,z} - \frac{q_{r,z}^2}{(\beta_{r,z} - 6)^2 - a_{r,z} - \dots}} \quad (2.3)$$

¹ z beschreibt die Anzahl an Elementarladungen und darf nicht mit der Koordinate verwechselt werden, die ebenfalls diese Bezeichnung besitzt. Aufgrund der in der Literatur verwendeten Bezeichnungen wie beispielsweise m/z für das Masse-zu-Ladungsverhältnis, wird an diesem Formelzeichen festgehalten.

² Ein amu entspricht $1/12$ der Masse des Kohlenstoff-Isotops $^{12}C = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg.

³ Mit Wechselfeldamplitude wird hier die Spannung zwischen Erdpotential und dem Maximum einer Periode (engl. *zero-to-Peak*) bezeichnet.

Ob die Ionenbewegungen innerhalb der Ionenfalle stabil sind oder nicht, hängt von der Art der Lösung der Mathieu'schen Differentialgleichung ab. Prinzipiell werden zwei Arten unterschieden: stabile und instabile Lösungen.

Bei den instabilen Lösungen wächst die Bewegungsamplitude in r- oder in z-Richtung sehr schnell an, wodurch die Ionen nach einer gewissen Zeit auf die Elektroden treffen und so verloren gehen. Bei den stabilen Lösungen hingegen vollziehen die Ionen sowohl in r- als auch in z-Richtung räumlich begrenzte periodische Schwingungen und können so in der Ionenfalle gespeichert werden. Der Lösungstyp ist eindeutig durch die Parameter $a_{r,z}$ und $q_{r,z}$ bzw. $\beta_{r,z}$ definiert und unabhängig davon wie effizient die Ionen in die Ionenfalle gebracht werden. Die Grenzen zwischen stabilen und instabilen Lösungen werden durch ganzzahlige Vielfache von $\beta_{r,z}$ ($\beta_{r,z} = 0, 1, 2, 3, \dots$) (March und Londry, 1995) definiert. In Abbildung 2.5a sind die Bereiche stabiler und instabiler Lösungen für $a_{r,z}$ und $q_{r,z}$ dargestellt, sie können durch Berechnung von Gleichung (2.3) bestimmt werden. In rot sind die Bereiche markiert in denen die Bewegung in z-Richtung stabil ist, in blau die Bereiche in denen die Bewegung in r-Richtung stabil ist. Um Ionen in der Ionenfalle speichern zu können müssen die Bewegungen in beiden Richtungen stabil sein. Bereiche für die das gilt, sind die, bei denen sich die Flächen für r- und z-Stabilität überschneiden. Es zeigt sich, dass es mehrere Bereiche gibt in denen sich die Bereiche für Stabilität für beide Richtungen überschneiden, somit also Ionen gespeichert werden können. Der in der Praxis relevante Bereich ist der Bereich A, für den $0 \leq \beta_{r,z} \leq 1$, gilt, er ist in Abbildung 2.5b vergrößert dargestellt. Das AIMS wird mit einem Gleichspannungsanteil $U = 0$ V an der Ring-Elektrode betrieben, wodurch sich wegen Gleichung (2.2) für den Parameter $a_{r,z} = 0$ ergibt. Die Fläche, die die Stabilitätsbedingung festlegt, reduziert sich somit zu einer Linie die entlang der q_z Achse verläuft. Die Stabilitätsgrenze kann mittels des Schnittpunkts der $\beta_z = 1$ Linie und der q_z Achse bestimmt werden, sie liegt bei $q_z = 0,908$.

Diese Stabilitätsbedingung gilt nicht nur für Ionen mit einem speziellen Masse-zu-Ladungsverhältnis, sondern es kann gleichzeitig ein Bereich an Ionen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen innerhalb der Ionenfalle gespeichert werden. Aus der vorher bestimmten Stabilitätsgrenze folgt die Stabilitätsbedingung

$$q_z = \frac{8zeV}{m^*(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} < 0,908 \quad (2.4)$$

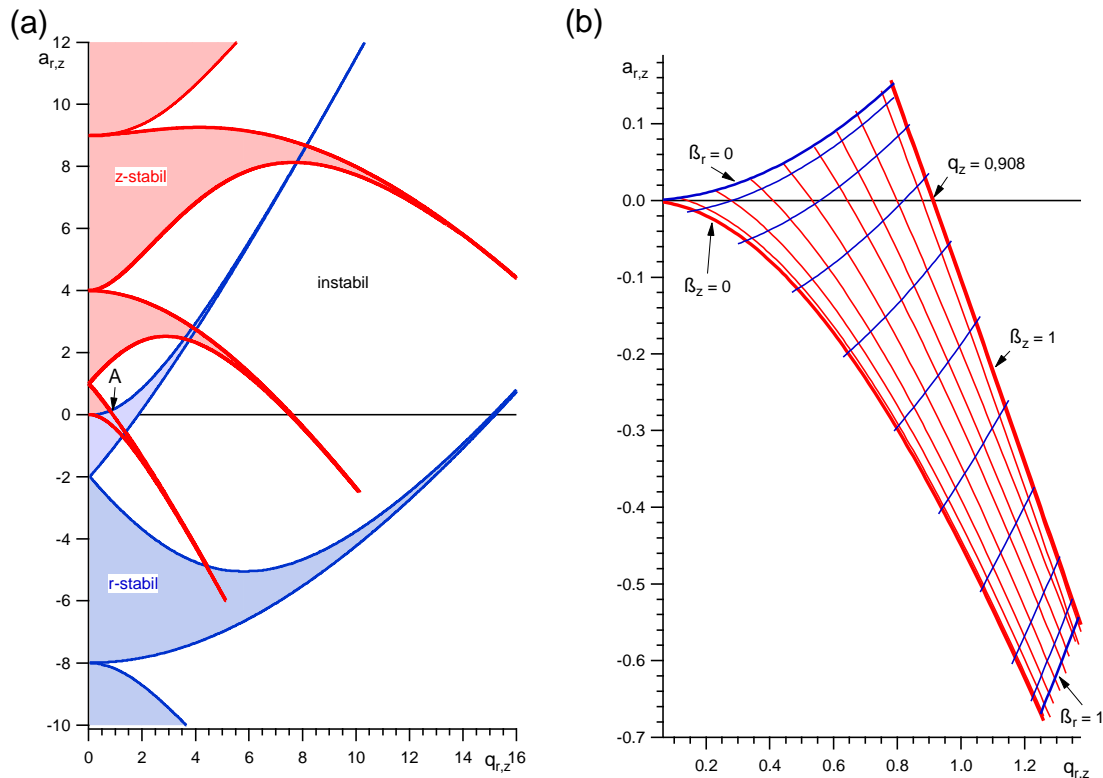


Abbildung 2.5: Darstellung der Stabilitätsbereiche in Abhängigkeit der Mathieu'schen Stabilitätsparameter. Die Bewegungen der Ionen innerhalb der Ionenfalle sind in (a) innerhalb der rot markierten Bereiche in z-Richtung stabil und innerhalb der blau markierten Bereiche in r-Richtung. Die Stabilitätsbereiche sind zur $a_{r,z}$ -Achse symmetrisch. Die Grenzen der Stabilitätsbereiche sind durch ganzzahlige Vielfache der Werte von $\beta_{r,z}$ gegeben. In den Gebieten, in denen sich die Bereiche für r- und z-Stabilität überlappen, bewegen sich die Ionen auf stabilen Bahnen in der Ionenfalle. Der in der Praxis relevanteste Bereich ist mit A gekennzeichnet, dieser ist in (b) vergrößert dargestellt. Markiert ist in (b) die für das AIMS relevante Stabilitätsbedingung $q_z = 0,908$, nach Kürten (2007).

um Ionen in der Ionenfalle zu speichern. Bei bekannter Geometrie der Ionenfalle, fester Kreisfrequenz Ω und konstanter Amplitude V der Wechselspannung wird das Kriterium für Stabilität lediglich durch das Masse-zu-Ladungsverhältnis der Ionen bestimmt. Für einfach geladene Ionen ($z = 1$) bestimmt allein die Masse der Ionen die Stabilitätsbedingung. In Abbildung 2.6 ist dargestellt, wie sich die Wechselspannungsamplitude V auf den gespeicherten m/z -Bereich auswirkt. Für eine angelegte Amplitude V_1 bewegen sich entsprechend der Stabilitätsbedingung Ionen eines bestimmten Massenbereichs auf stabilen Bahnen (grüne Punkte). Aufgrund des antiproportionalen Zusammenhangs zwischen der Stabilitätsbedingung für q_z und der Ionenmasse besitzen schwere Ionen im Stabilitätsdiagramm einen geringeren q_z -Wert als leichtere Ionen. Wird nun die Wechselspannungsamplitude von V_1 auf einen Wert V_2 erhöht, so verschieben sich im Stabilitätsdiagramm die q_z -Werte aller Ionen entlang der q_z -Achse zu größeren Werten. Im gezeigten Beispiel überschreitet das leichteste Ion die Stabilitätsgrenze $q_z = 0,908$, seine Bewegung in z-Richtung wird instabil und das Ion kann die Ionenfalle durch eine der Endkappen-Elektroden verlassen. Diese Reaktion der Ionen auf die Veränderung der

Wechselspannungsamplitude wird in der Anwendung der Ionenfalle als Massenspektrometer gezielt ausgenutzt.

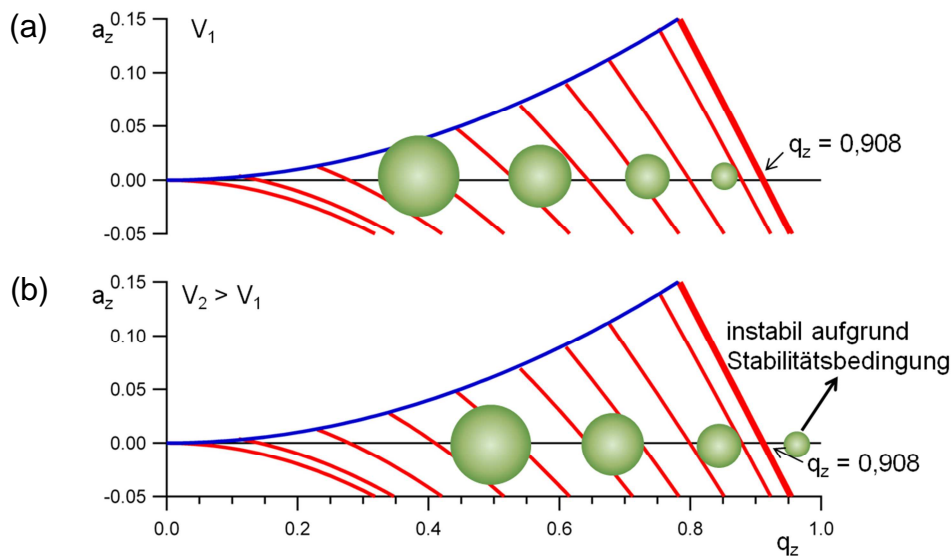


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Prinzips der Speicherung von Ionen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen im Stabilitätsdiagramm. Bei der Wechselspannungsamplitude V_1 bewegen sich alle Ionen auf stabilen Bahnen (a). Wird die Amplitude von V_1 auf V_2 erhöht, verschieben sich die Ionen entlang der q_z -Achse und die Bahn der leichtesten Ionen wird instabil und diese verlassen die Ionenfalle entlang der z -Achse (b), nach Kürten (2007).

2.2.1 Verwendung von Puffergas

Um ein Ion in der Ionenfalle speichern zu können, muss dessen kinetische Energie geringer sein als die Tiefe des Potenzialtopfs, der durch die Wechselspannungsamplitude definiert wird (Kürten, 2007). Durch die Verwendung eines Puffergases in der Ionenfalle werden die Bewegungsamplituden der Ionen gedämpft, was mit einer Reduzierung der kinetischen Energie E_{kin} der Ionen einhergeht. Aufgrund dieser Reduzierung bewegen sich die Ionen in das Fallenzentrum hinein. Die Reduzierung der kinetischen Energie der Ionen durch Stöße wird aufgrund der Beziehung

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT \quad (2.5)$$

auch als Ionenkühlung bezeichnet. Es können zwei Arten von Stößen unterschieden werden, elastische und inelastische Stöße. Inelastische Stöße führen zu einer Erhöhung der inneren Energie der Ionen und begünstigen somit das Fragmentierungsverhalten, wodurch MS/MS-Studien ermöglicht werden. Elastische Stöße hingegen führen zu einer Verringerung der kinetischen Energie der Ionen, wodurch die Speicherung der Ionen erreicht wird.

2.2.2 Anwendung der Ionenfalle als Massenspektrometer

Bei einer definierten Spannungsamplitude V_{Sammel} werden Ionen zunächst in die Ionenfalle eingebracht und dort gespeichert. Diese Spannungsamplitude definiert die untere Grenze m_{min} des analysierbaren Massenbereichs, dieser kann durch Einsetzen der Spannungsamplitude in Gleichung (2.4) bestimmt werden. Nachdem die Ionen für eine gewisse Zeit (z.B. für das AIMS etwa 50 ms) in der Ionenfalle gespeichert wurden, wird die Ionenzufuhr beendet und die Wechsellspannungsamplitude Stück für Stück erhöht. Dadurch erreichen Ionen mit unterschiedlicher Masse nacheinander die Stabilitätsgrenze und verlassen die Ionenfalle (Stafford et al., 1984). Die durch diese Methode zu erreichende Obergrenze für die zu analysierende Masse m_{max} ist durch die maximal erreichbare Spannungsamplitude V_{max} definiert und kann ebenfalls mittels Gleichung (2.4) berechnet werden. Ionen deren Massen höher sind als m_{max} werden zwar in der Ionenfalle gespeichert, sie werden jedoch nicht aus der Ionenfalle entfernt da sie die Stabilitätsbedingung auch bei der höchsten erreichbaren Wechsellspannungsamplitude noch erfüllen. Eine Methode auch solche Ionen zu analysieren wird in Abschnitt 2.4 vorgestellt. Bei den hier durchgeführten Betrachtungen wurde immer angenommen, dass es sich bei den Ionen um einfach geladene Ionen ($z = 1$) handelt.

2.3 Zeitlicher Ablauf eines Ionenfallen Massenspektrum Messzyklus

Im Gegensatz zu einem Flugzeit-Massenspektrometer (ToF-MS), bei dem die erzeugten Ionen in die Flugkammer gepulst werden und die Dauer zwischen dem Einbringen der Ionen in die Flugkammer und dem Auftreffen auf dem Detektor gemessen wird, ist die Aufnahme eines Massenspektrums mittels einer Ionenfalle grundsätzlich unterschiedlich. Bei einem Ionenfallen-Massenspektrometer gliedert sich eine Messung, im Folgenden immer als Messzyklus bezeichnet, in vier Phasen: Leerphase, Sammelphase, Reaktionsphase und Auslesephase.

Jede dieser vier Phasen, in denen unterschiedliche Operationen durchgeführt werden, ist durch ihre zeitliche Länge und die Wechsellspannungsamplitude an der Ring-Elektrode definiert. Abbildung 2.7 zeigt schematisch die zeitliche Abfolge der einzelnen Phasen während eines Messzyklus mit der in den Phasen an der Ring-Elektrode anliegenden Wechsellspannungsamplitude sowie die typischen Dauern der Phasen im AIMS.

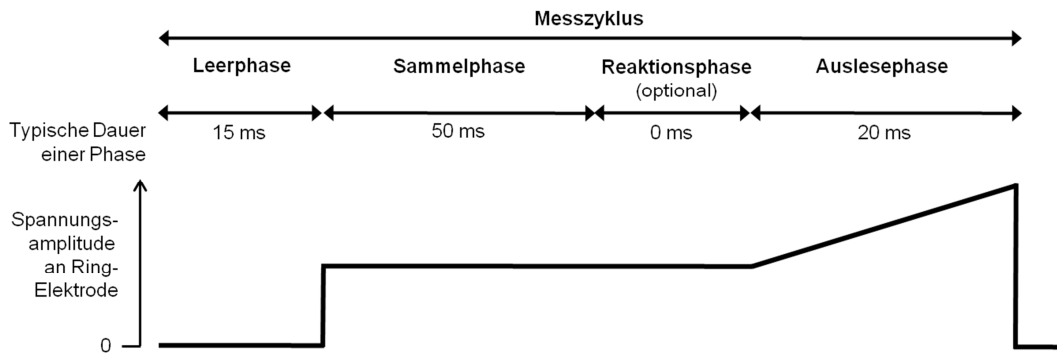


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Verlaufs der Wechsellspannungsamplitude an der Ring-Elektrode während der vier unterschiedlichen Phasen eines Messzyklus sowie den typischen zeitlichen Dauern der einzelnen Phasen für das AIMS.

Während der **Leerphase** beträgt die Wechsellspannungsamplitude an der Ring-Elektrode null Volt. Dadurch wird die Ionenbewegung von noch aus früheren Zyklen in der Ionenfalle vorhandenen Ionen instabil und die Ionenfalle wird geleert. Während dieser Phase dürfen keine neuen Ionen in die Falle gelangen.

In der **Sammelphase** hat die Wechsellspannungsamplitude an der Ring-Elektrode einen konstanten Wert ungleich null, wodurch die Ionen auf stabilen Bahnen innerhalb der Ionenfalle gehalten werden können. In dieser Phase werden Ionen aus der Ionenquelle in die Ionenfalle transferiert, sollten jedoch nicht durch die Ionenfalle hindurchfliegen und den Detektor belasten, was durch die Detektorlinse verhindert wird. Mit Hilfe der resonanten Anregung (siehe Abschnitt 2.4) können unerwünschte Ionen aus der Falle entfernt werden.

Die **Reaktionsphase** ist eine optionale Phase während der die Wechsellspannungsamplitude an der Ring-Elektrode konstant bleibt. In dieser Zeit können Ionen-Molekülreaktionen (z.B. Fragmentierung) stattfinden, es dürfen jedoch keine neuen Ionen in die Ionenfalle gelangen.

Während der **Auslesephase** wird das Massenspektrum aufgenommen. Dazu wird die Wechsellspannungsamplitude an der Ring-Elektrode schrittweise erhöht, die Ionenbahnen für ausreichend niedrige m/z werden instabil und die entsprechenden Ionen verlassen die Ionenfalle und fliegen zum Detektor. Auch während dieser Phase dürfen keine neuen Ionen in die Ionenfalle gelangen.

Damit ein „herkömmliches“ Massenspektrum (ein Massenspektrum vergleichbar z.B. einem mittels ToF-Massenspektrometrie gemessenen) aufgenommen werden kann, sind die Leer-, Sammel- und Auslesephase notwendig. Die Reaktionsphase stellt eine optionale Phase dar,

die für die Aufnahme eines herkömmlichen Massenspektrums nicht benötigt wird. Für MS^n -Studien hingegen spielt die Reaktionsphase die entscheidende Rolle. Ohne diese Phase wären solche Studien nicht möglich, was den entscheidenden Unterschied zu einem ToF-MS darstellt. Ein weiterer wichtiger Baustein für die Durchführung von MS^n -Studien (siehe Abschnitt 4.6) sind die im folgenden Abschnitt beschriebenen Methoden der resonanten Anregung.

2.4 Die Methode der resonanten Anregung

In Abschnitt 2.2 wurde gezeigt, dass sich Ionen durch das Anlegen eines geeigneten Wechselspannungsfeldes in einer Ionenfalle speichern lassen. Die Bewegungen der gespeicherten Ionen innerhalb der Ionenfalle erfolgen jedoch nicht mit der Frequenz f der angelegten Wechselspannung, sondern in einem breiteren Frequenzspektrum $\omega_{r,z;n}$:

$$\omega_{r,z;n} = \left| n + \frac{1}{2} \beta_{r,z} \right| \Omega, \quad -\infty < n < +\infty \quad (2.6)$$

mit der Kreisfrequenz $\Omega = 2\pi f$. Für $n = 0$ ergibt sich die sogenannte Säkularfrequenz oder Grundfrequenz

$$\omega_{r,z;0} = \frac{1}{2} \beta_{r,z} \Omega \quad (2.7)$$

Diese entspricht bei dem Maximalwert für stabile Bedingungen $\beta_{r,z} = 1$ gerade der halben Kreisfrequenz. Durch den antiproportionalen Zusammenhang des Masse-zu-Ladungsverhältnisses mit $a_{r,z}$ und $q_{r,z}$ und damit auch in $\beta_{r,z}$ ist die Säkularfrequenz ebenfalls antiproportional zur Masse des Ions. Leichtere Ionen haben somit eine höhere Säkularfrequenz als schwerere.

Die Schwingungen der in der Falle gespeicherten Ionen werden bei der Methode der resonanten Anregung gezielt ausgenutzt. Dabei wird zusätzlich zu der an der Ring-Elektrode anliegenden Wechselspannung eine Hilfsspannung an die beiden Endkappen-Elektroden angelegt. Diese Hilfsspannung ist für die beiden Endkappen-Elektroden um 180° phasenverschoben und besitzt eine deutlich geringere Amplitude als die Spannung an der Ring-Elektrode. Sie liegt je nach Anwendung zwischen 80 mV und 1 V, während an der Ring-Elektrode während der Sammelphase eine Spannung von ca. 250 V anliegt. Je nach Charakteristik der Hilfsspannung und Zeitpunkt des Anlegens innerhalb eines Messzyklusses hat die resonante Anregung

unterschiedliche Effekte auf die in der Falle gespeicherten Ionen. Mit einer konstanten sinusförmigen Hilfsspannung ist es möglich den Massenbereich der analysiert werden kann zu erweitern (engl. *mass range extension*, MRE) oder die Ionen zu Stößen anzuregen um Fragmentierung hervorzurufen (engl. *collision induced dissociation*, CID). Werden breite Frequenzbänder als Hilfsspannung benutzt, können unerwünschte Ionen aus der Falle entfernt werden, so dass lediglich Ionen eines Masse-zu-Ladungsverhältnisses in der Ionenfalle gespeichert sind (engl. *filtered noise fields*, FNF).

2.4.1 Massenbereichserweiterung (MRE)

Das mit dem AIMS maximal analysierbare m/z liegt aufgrund der maximal möglichen Wechselspannungsamplitude etwa bei 110, dies reicht jedoch nicht aus um z.B. große organische Moleküle zu untersuchen. Um dies zu ermöglichen bedient man sich der Methode der resonanten Anregung um den Massenbereich zu erweitern (Kaiser et al., 1989a; Kaiser et al., 1989b). Dazu wird während der Auslesephase eine sinusförmige Hilfsspannung um 180° phasenverschoben an die beiden Endkappen-Elektroden angelegt. Die Amplitude liegt zwischen 0,3 – 1 V. Mittels dieser Hilfsspannung ist es möglich, Ionen gezielt zu Schwingungen entlang der z -Achse anzuregen. Ionen im Inneren der Falle bewegen sich nach Gleichung (2.7) mit ihrer Säkularfrequenz

$$\omega_{z,0} = \frac{1}{2} \beta_z \Omega \quad (2.8)$$

in der Ionenfalle. Durch die Abhängigkeit dieser Frequenz vom β_z -Wert und somit auch von q_z ändert sich die Säkularfrequenz eines bestimmten Ions direkt, sobald die Wechselspannungsamplitude an der Ring-Elektrode verändert wird. Sobald die Säkularfrequenz eines Ions der konstanten Anregungsfrequenz der Hilfsspannung entspricht, kommt es zur resonanten Anregung. Das Ion kann Energie aufnehmen, wodurch es seine Schwingungsamplitude vergrößert und die Ionenfalle verlässt. Während der Auslesephase verlassen die Ionen die Ionenfalle, wenn sie die Stabilitätsbedingung $q_z = 0,908$ beziehungsweise $\beta_z = 1$ überschreiten. Die Säkularfrequenz $\omega_{z,0}$ für die Ionen beträgt dann genau $\Omega/2$. Wird für die Anregungsfrequenz eine geringere Frequenz als die halbe Kreisfrequenz gewählt, werden die Ionenbewegungen bereits bei q_z -Werten $< 0,908$ instabil und die Ionen verlassen die Falle. Dadurch, dass die Ionen die Falle bereits bei geringeren q_z -Werten verlassen, ist es so möglich auch schwere Ionen, die die Instabilitätsgrenze durch die Limitierung der maximalen Wechselspannungsamplitude an der Ring-Elektrode sonst nicht erreichen würden, zu analysieren. Mittels

Gleichung (2.8) kann ein neuer $q_{z,\text{neu}}$ -Wert berechnet werden, bei dem die Ionen die Ionenfalle verlassen. Die neue Obergrenze des analysierbaren Massenbereichs kann wiederum mittels des neuen Wertes für $q_{z,\text{neu}}$ berechnet werden (Kaiser et al., 1991):

$$m_{\text{max,neu}} = \frac{0,908}{q_{z,\text{neu}}} m_{\text{max,alt}} \quad (2.9)$$

Die für diese Anwendung benutzte Frequenz kann nahezu beliebig klein gewählt werden, um den Massenbereich nach oben erheblich zu vergrößern. Als Folge ergibt sich daraus jedoch, dass sich auch die nutzbare Untergrenze des Massenbereichs zu größeren m/z verschiebt, da es sonst zu unerwünschten Überlagerungen im Massenspektrum kommt (dies wird in Abschnitt 4.5 an einem Beispiel genauer diskutiert). Abbildung 2.8 zeigt schematisch das Prinzip der Massenbereichserweiterung. Während ohne resonante Anregung zur Massenbereichserweiterung sich alle in der Ionenfalle gespeicherten Ionen auf stabilen Bahnen bewegen (Abbildung 2.8a), werden die Bewegungsbahnen der leichtesten Ionen nach Anlegen der

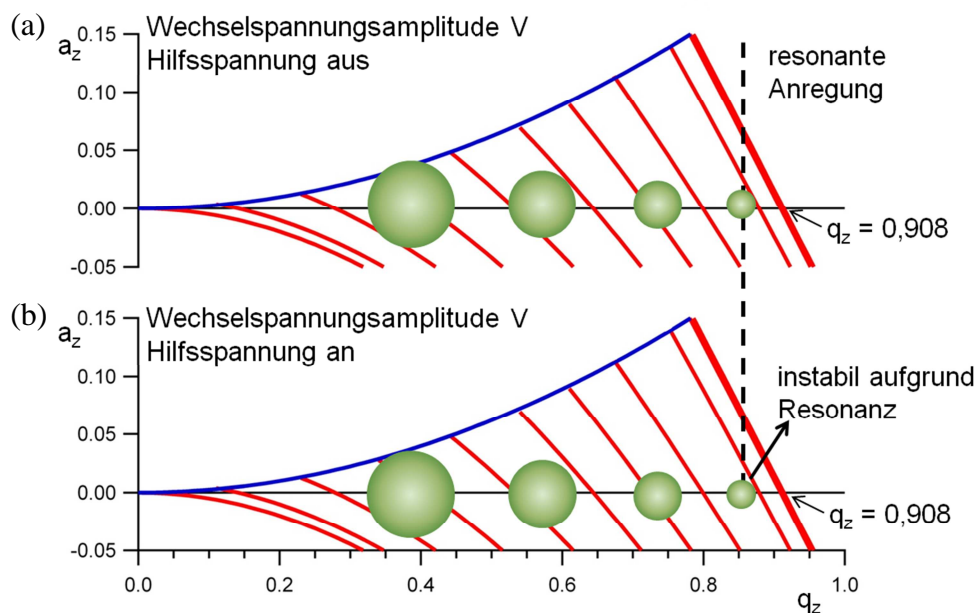


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Einflusses der MRE auf die in der Ionenfalle gespeicherten Ionen. Für die Wechselspannungsbahn V_1 bewegen sich alle Ionen auf stabilen Bahnen (a). Wird die Amplitude von V_1 auf V_2 erhöht, verschieben sich die Ionen entlang der q_z -Achse, allerdings bewegen sich die Ionen noch immer auf stabilen Bahnen. Wird zusätzlich eine sinusförmige Hilfsspannung an die Endkappen-Elektroden angelegt, beginnen die Ionen resonant zu schwingen und sie verlassen aufgrund der zusätzlichen Schwingungsbewegung die Ionenfalle (b), nach Kürten (2007).

Hilfsspannung aufgrund ihrer zusätzlichen Schwingung in z -Richtung instabil und sie verlassen die Ionenfalle (Abbildung 2.8b). Mit dieser Art der Massenbereichserweiterung konnte der Massenbereich für ein Ionenfallen-Massenspektrometer von 950 amu auf über 70.000 amu vergrößert werden (Kaiser et al., 1991).

2.4.2 (Stoß)induzierte Fragmentierung (CID)

Ähnlich wie bei der Massenbereichserweiterung wird für die (Stoß)induzierte Fragmentierung ebenfalls eine sinusförmige Hilfsspannung an die beiden Endkappen-Elektroden angelegt. Der Unterschied zur MRE liegt in der Amplitude der Hilfsspannung und darin, in welcher Phase des Messzyklusses diese angelegt wird. Während die Ionen für die MRE bei einem geringeren q_z -Wert ($q_z < 0,908$) aus der Falle entfernt werden sollen, dürfen sie dies für die CID nicht tun. Auch bei dieser Methode werden sie resonant zu Schwingungen entlang der z-Achse angeregt, allerdings darf ihre Bewegungsamplitude nicht so groß werden, dass sie die Ionenfalle verlassen. Aus diesem Grund werden sie mit einer geringeren Wechselspannungsamplitude als bei der MRE von typischerweise nur ca. 100 mV angeregt. Durch die Schwingungen zu denen die Ionen hiermit angeregt werden, kommt es zu energiereichen Stößen mit den Puffergasatomen, wodurch sie, sofern es ihnen aufgrund ihrer chemischen Struktur möglich ist,

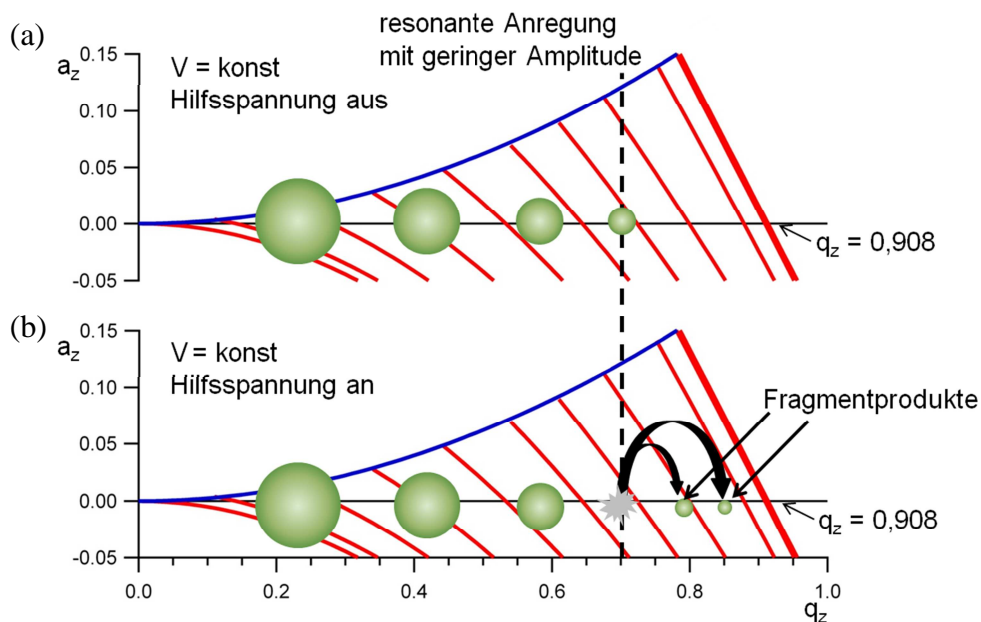


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Einflusses der CID auf die in der Ionenfalle gespeicherten Ionen. Bei der Wechselspannungsamplitude V bewegen sich alle Ionen auf stabilen Bahnen (a). Wird eine zusätzliche Reaktionsphase eingeführt, während der eine sinusförmige Hilfsspannung an die Endkappen-Elektroden angelegt ist, beginnen Ionen einer Masse resonant zu schwingen. Diese Ionen stoßen daraufhin miteinander und mit dem Helium Puffergas, wodurch sie in kleiner Bruchstücke fragmentieren (b), nach Kürten (2007).

fragmentieren. Die Anregung geschieht innerhalb der Reaktionsphase, während der die Wechselspannungsamplitude an der Ring-Elektrode konstant ist. Somit besitzen Ionen jedes einzelnen m/z jeweils eine bestimmte und konstante Säkularfrequenz für eine bestimmte Wechselspannungsamplitude, was es ermöglicht mittels Anregung mit einer bestimmten Frequenz selektiv nur Ionen eines Masse-zu-Ladungsverhältnisses zu Schwingungen anzuregen. Die Frequenz für die resonante Anregung eines festgelegten m/z kann mit Kenntnis der

Wechselspannungsamplitude V an der Ring-Elektrode während der Reaktionsphase mittels Gleichungen (2.2), (2.3) und (2.8) berechnet werden. Abbildung 2.9 zeigt schematisch das Prinzip der induzierten Fragmentierung. Durch die zusätzliche Hilfsspannung werden gezielt Ionen zu zusätzlichen Schwingungen angeregt (Abbildung 2.9a), die aufgrund der energiereicheren Stöße mit den Puffergasatomen in kleinere Bruchstücke fragmentiert werden (Abbildung 2.9b).

2.4.3 Selektive Entfernung (FNF)

Neben der resonanten Anregung von Ionen einzelner m/z besteht ebenfalls die Möglichkeit Ionen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen gleichzeitig anzuregen. Dies kann dazu genutzt werden, um nur bestimmte Ionen in der Falle zu sammeln, während andere wie z.B. unerwünschte Restgasionen gezielt unterdrückt werden. Dazu reicht es nun aber nicht mehr aus eine sinusförmige Hilfsspannung an die Endkappen-Elektroden anzulegen. Da die Anregung nicht mehr nur auf einzelne Masse-zu-Ladungsverhältnisse wirken soll, sondern auf einen ganzen Bereich muss ein breitbandiges Frequenzspektrum benutzt werden. Aus der während der Sammelphase konstanten Wechselspannungsamplitude an der Ring-Elektrode lässt sich mittels Gleichung (2.4) der zu einem m/z gehörende q_z -Wert berechnen. Für einen Bereich an unterschiedlichen m/z die unterdrückt werden sollen, lässt sich somit für jedes m/z der dazugehörige q_z -Wert ermitteln. Über Gleichung (2.3) und (2.8) lassen sich die dazugehörigen Resonanzfrequenzen berechnen. Mittels einer Phasenmodulation dieses Frequenzspektrums mit einer anschließenden inversen Fouriertransformation (Julian und Cooks, 1993; Chen et al., 1987) lässt sich der zeitliche Verlauf der Spannung, welche an die beiden Endkappen angelegt werden muss, berechnen. Die Amplitude der Hilfsspannung zur selektiven Entfernung der Ionen liegt ähnlich wie für die CID bei etwa 100 mV. In Abbildung 2.10 ist schematisch der Effekt der resonanten Anregung mittels der Frequenzbänder für die selektive Entfernung gezeigt. Während der Sammelphase gelangen Ionen unterschiedlichster Masse-zu-Ladungsverhältnisse in die Ionenfalle (Abbildung 2.10a), diese werden jedoch nicht alle gespeichert, sondern mittels resonanter Anregung werden selektiv Ionen zu Schwingungen angeregt, dass sie die Ionenfalle wieder verlassen, so dass nur Ionen eines Masse-zu-Ladungsverhältnisses oder ein Bereich an Ionen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen in der Ionenfalle gespeichert werden (Abbildung 2.10b). Beim AIMS wird die benötigte Hilfsspannung mittels einer Routine direkt in dem LabView-Steuerungsprogramm berechnet und von einem Funktionsgenerator erzeugt (Kürten, 2007).

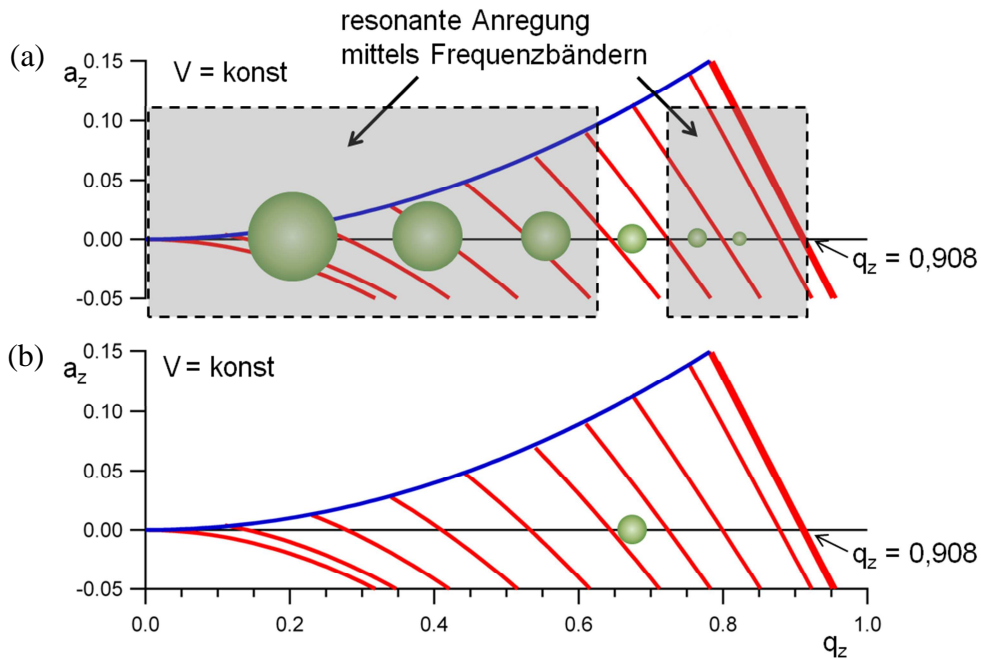


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Einflusses der FNF auf die in der Ionenfalle gespeicherten Ionen. Bei der Wechselspannungsamplitude V bewegen sich alle Ionen auf stabilen Bahnen (a). Wird während der Sammelzeit eine Hilfsspannung an die Endkappen-Elektroden angelegt, beginnen ausgewählte Ionen zusätzlich in z -Richtung zu schwingen. Die Bewegungsamplitude dieser Ionen wird so groß, dass sie die Ionenfalle verlassen (b). Es können nicht nur Ionen einzelner Masse-zu-Ladungsverhältnisse angeregt werden, sondern auch ganze Bereiche an Ionen mit verschiedenen Masse-zu-Ladungsverhältnissen, wie dies in der Darstellung angedeutet ist, nach Kürten (2007).

2.5 MS/MS-Studien

Die Durchführung von mehreren massenselektiven Prozesszyklen nacheinander wird als MS/MS-Studie bezeichnet. Als ein besonders geeignetes Mittel dazu haben sich Ionenfallen-Massenspektrometer erwiesen. In solchen Massenspektrometern können Ionen für eine gewisse Zeit gesammelt, gezielt zur Fragmentierung angeregt und danach analysiert werden. Findet zwischen dem Sammeln der Ionen und der Analyse mehrfach (n -fach) Anregung verbunden mit weiterer Fragmentierung der Ionen statt, wird dies allgemein als MS^n -Studie bezeichnet. Neben der Massenzuordnung in einem herkömmlichen Massenspektrum haben MS/MS-Studien das Ziel aufgrund der Fragmentierungsmuster der Ionen weiterführende Informationen zur molekularen Struktur der Ionen zu liefern. Für die Durchführung solcher Studien werden die im vorherigen Abschnitt beschriebenen unterschiedlichen Arten der resonanten Anregung benutzt. Abbildung 2.11 zeigt schematisch den Ablauf einer MS/MS-Studie wie er im AIMS aufgebaut ist.

In Abbildung 2.11a sind die vier Phasen des Messzyklus mit der Veränderung der Wechselspannungsamplitude an der Ring-Elektrode dargestellt.

Während der **Sammelphase** (Abbildung 2.11b) werden mittels der selektiven Entfernung (FNF) die zu untersuchenden Ionen (Analytionen) von den restlichen Ionen getrennt. Dies geschieht durch das Anlegen von Frequenzbändern an die beiden Endkappen-Elektroden wodurch die übrigen Ionen aus der Falle entfernt werden.

In der anschließenden **Reaktionsphase** (Abbildung 2.11c und d) werden die gespeicherten Ionen mittels einer sinusförmigen Hilfsspannung mit geringer Amplitude gezielt zu Schwingungen angeregt. Durch die dabei hervorgerufenen Stöße mit dem Puffergas können die Ionen fragmentieren (CID). Die entstehenden Fragmentionen werden in der Falle gespeichert

Die dabei erzeugten, sowie die restlichen in der Falle befindlichen Ionen werden anschließend in der **Auslesephase** (Abbildung 2.11e) analysiert. Sind die Masse-zu-Ladungsverhältnisse der zu analysierenden Ionen größer als das maximale m/z des analysierbaren Bereichs, kann mittels resonanter Anregung der Massenbereich erweitert werden (MRE).

Ein Messzyklus mit Durchführung einer solchen MS/MS-Studie dauert mit dem AIMS etwa 250 ms.

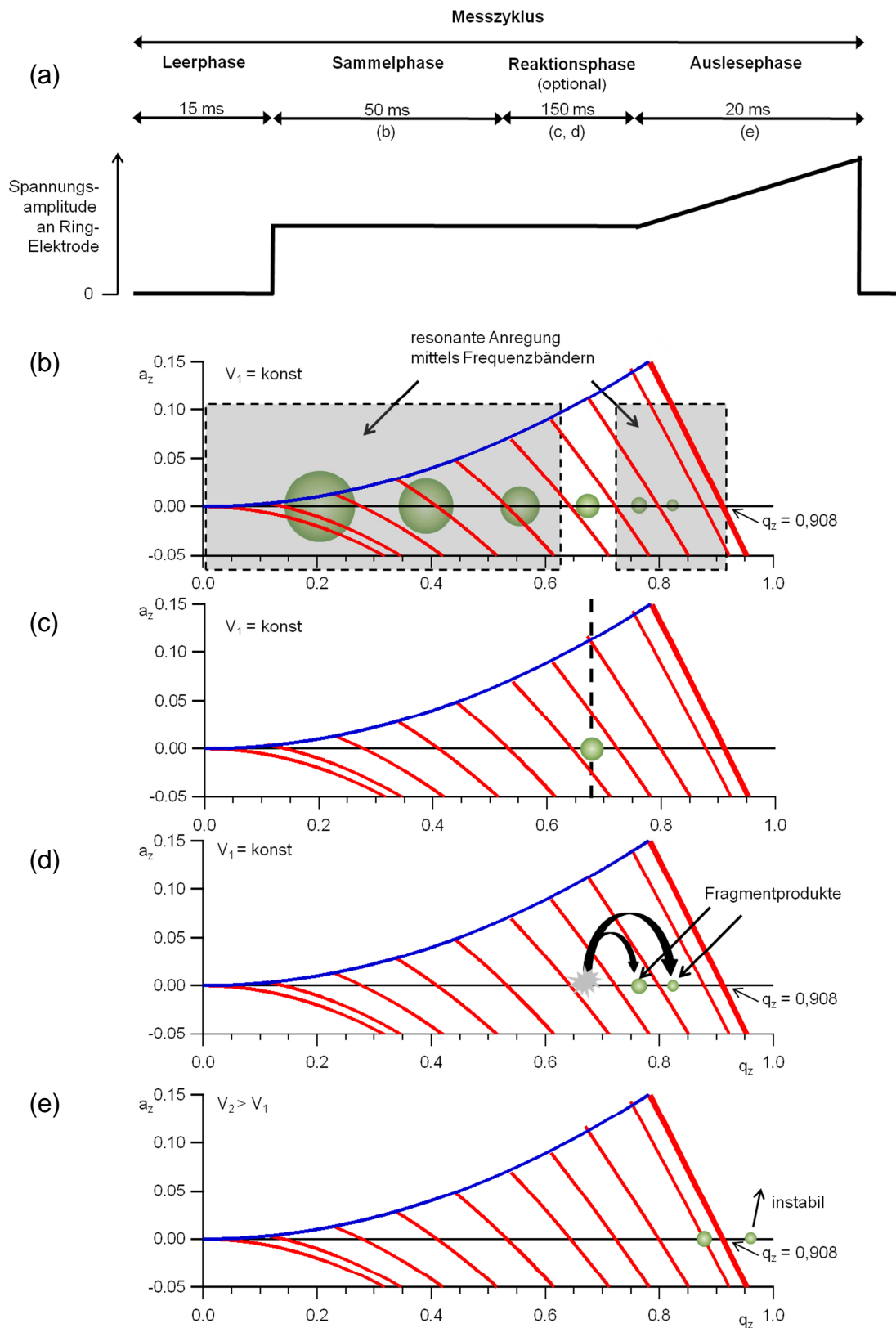


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Abläufe einer MS/MS-Studie im AIMS. Gezeigt ist der Verlauf der Wechsellspannungsamplitude an der Ring-Elektrode (a), der Einfluss der FNF während der Sammelphase um Ionen zu entfernen (b), die Reaktionsphase (c), der Effekt der CID während der Reaktionsphase (d), sowie die Aufnahme eines Massenspektrums während der Auslesephase (e). Das aufeinander folgende Ausführen dieser Manipulationen erlaubt es MS/MS-Studien durchzuführen, nach Kürten (2007).

Schließt sich der Reaktionsphase nicht direkt die Auslesephase an, sondern eine weitere Reaktionsphase, in der die zuvor erzeugten Fragmentionen dann als Analytionen dienen die wiederum fragmentiert werden, können MS^3 -Studien durchgeführt werden. Werden weitere Wiederholungen durchgeführt, lassen sich MS^n -Studien durchführen. Abbildung 2.12 zeigt schematisch den Ablauf der Prozesse an den Endkappen-Elektroden während der verlängerten Reaktionsphase für MS^n -Studien.

Über das Verhältnis der Anzahl aller Fragmentionen zu der der Analytionen lässt sich die Effizienz einer MS/MS-Studie berechnen. Nach McLuckey et al. (1991) können Effizienzen von nahezu 100 % erreicht werden, das Verfahren kann also nahezu verlustfrei durchgeführt werden.

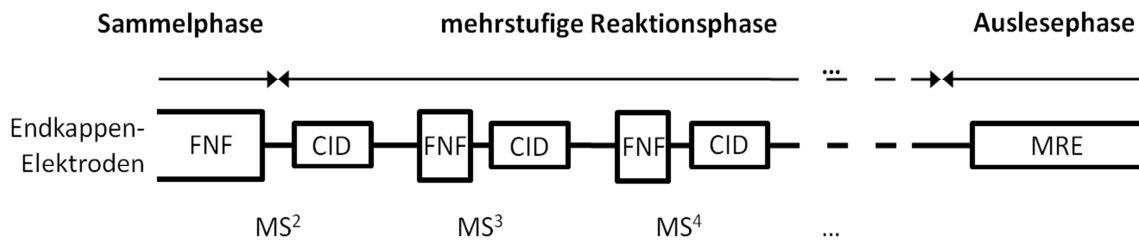


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Reaktionsphase um MS^n -Studien durchführen zu können.

3 Weiterentwicklung des AIMS

Das AIMS in seinem Ausgangszustand, wie von Kürten (2007) beschrieben, war in der Lage Massenspektren von Aerosolpartikeln aufzunehmen. Die Grundfähigkeiten einer Ionenfalle als Analysator wurden in ersten Laborversuchen anhand von MS^2 -Studien gezeigt. Erste Labormessungen zu Beginn dieser Arbeit zeigten jedoch, dass noch erheblicher Weiterentwicklungsbedarf bestand, um das AIMS für den routinemäßigen Laboreinsatz sowie den Feldeinsatz tauglich zu machen. Hierfür mussten Modifikationen in verschiedenen Bereichen des Gerätes durchgeführt werden, die in diesem Kapitel in die drei Bereiche Mechanik, Elektrik/Elektronik und Software untergliedert werden. In Abbildung 3.1 ist eine Übersicht der unterschiedlichen durchgeführten Modifikationen dargestellt. Die unterschiedlichen Farben spiegeln die verschiedenen Bereiche wider. Die Modifikationen betreffen zum einen Veränderungen, die das AIMS „transportabler“ und leichter handhabbar machen, also z.B.

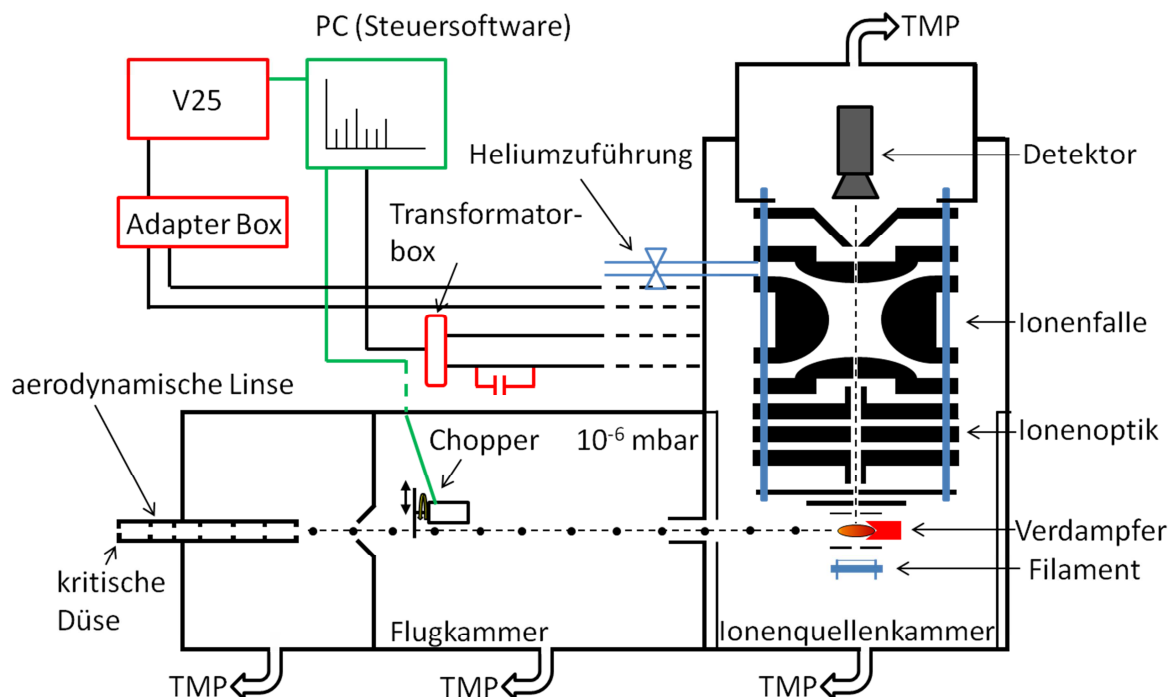


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der am AIMS durchgeführten Modifikationen. Farblich gekennzeichnet sind die drei unterschiedlichen Bereiche, in denen Änderungen vorgenommen wurden. Änderungen an mechanischen Komponenten sind blau markiert, rot sind Modifikationen die mit der Elektrik/Elektronik in Verbindung gebracht werden können und in grün sind die Softwareänderungen dargestellt.

mechanische Modifikationen der Halterung der Ionenfalle oder Modifikationen der Verkabelung („Adapter Box“). Auch die Einführung einer Sicherheitsabschaltung bei zu hohem Druck in der Vakuumkammer sowie diverse Modifikationen des Steuerungsprogramms dienten vor allem der Optimierung der Bedienung des Gerätes im täglichen Gebrauch. Weitere Modifikationen, wie z.B. die Verbesserung des Heliumeinlasses oder der kapazitiven Kopplung der Ionenfalle dienten vor allem der Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Messungen, und letzten Endes somit auch der erstmaligen Ermöglichung wiederholbar quantitativer Messungen. Zuletzt wurden außerdem Modifikationen durchgeführt, die eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses zum Ziel hatten, um das AIMS nicht nur tauglich für Labormessungen mit unrealistisch hohen Massenkonzentrationen einer Substanz zu machen, sondern auch für weitaus niedrigere Massenkonzentrationen, wie sie bei Außenluftexperimenten im Feldeinsatz vorliegen.

Im Folgenden werden für die drei definierten Bereiche, die durchgeführten Modifikationen sowie deren Effekte genauer beschrieben. Mit Ausnahme der Änderungen am Elektronen-Filament sind alle Modifikationen mit Hilfe der mechanischen Werkstätten am MPIC umgesetzt worden.

3.1 Mechanik

Im Bereich der „Mechanik“ sind alle Modifikationen, die eine Veränderung an einzelnen Bauteilen oder am Gesamtaufbau zur Folge hatten, zusammengefasst. Es wurden drei erhebliche Modifikationen am AIMS durchgeführt, diese betreffen die folgenden Punkte:

- Halterung der Ionenfalle, -optik und -quelle,
- Heliumeinlass,
- Filament.

3.1.1 Halterung der Ionenfalle, -optik und -quelle

Bei dem routinemäßigen Zerlegen und der anschließenden Montage der Ionenfalle sowie der Ionenoptik fiel auf, dass die Positionierung bzw. das Ausrichten der Fallenelektroden zueinander nicht reproduzierbar durchgeführt werden konnte. Die Halterung der Fallenelektroden war so aufgebaut, dass der Elektrodensatz mittels vier durch MARCOR-Hülsen isolierter Gewindestäbe gehalten wurde. Der Außendurchmesser dieser Hülsen war ca. 0,5 mm kleiner als

der Innendurchmesser der Bohrungen in den Fallenelektroden. Aufgrund dieses Spiels konnten die Fallenelektroden nicht reproduzierbar positioniert werden.

Um eine reproduzierbare Montage der Fallenelektroden zu gewährleisten, wurden diese mit vier definierten Senkungen ($1,3 \text{ mm} \pm 10 \mu\text{m}$) versehen, in welche Rubinkugeln ($6 \text{ mm} \pm 0,635 \mu\text{m}$) eingelegt werden (Abbildung 3.2a). Diese Kugeln verhindern zum einen eine Verdrehung der Fallenelektroden zueinander, zum anderen definiert die Tiefe der Senkung und der Kugeldurchmesser den Abstand der Fallenelektroden zueinander, was vorher über weitere MARCOR-Distanz-Ringe ($2,87 \text{ mm} \pm 25 \mu\text{m}$) erreicht werden musste (Abbildung 3.2b). Schließlich werden nun auch die Muttern, mit welchen die Elektroden am Ende der Gewindestäbe fixiert werden, mit einem definierten Drehmoment angezogen. Durch diese Modifikationen ist eine deutlich genauere Wiedermontage des gesamten Elektrodensatzes (Fallenelektroden, Ionenoptik und Ionenquelle) möglich. Dadurch auftretende Unterschiede in den Massenspektren vor dem Zerlegen und nach der Wiedermontage aufgrund einer leichten Verdrehung der Elektroden zueinander reduziert werden.

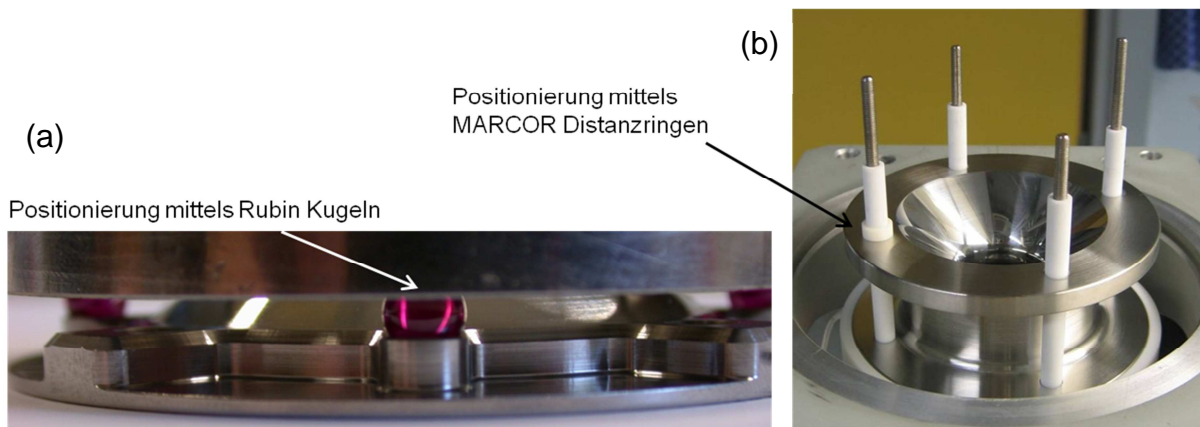


Abbildung 3.2: Foto der unterschiedlichen Methoden der Positionierung mittels Rubin Kugeln (a) und MARCOR Distanzringen (b) der Fallenelektroden zueinander.

3.1.2 Heliumeinlass

Bei den Reproduzierbarkeitsversuchen, bei denen Raumluft gemessen wurde, zeigte sich von Tag zu Tag eine starke Variation der Signalintensität von N_2^+ und O_2^+ Ionen. Diese Variation konnte nach ausführlichen Experimenten mit der Zuführung von Helium in das Messgerät in Verbindung gebracht werden. Im ursprünglichen Aufbau wurde während der Messungen das Puffergas Helium über ein fein regelbares Nadelventil in das Instrument eingeleitet. Die Durchflussmenge wurde dabei jeweils mit Hilfe des Drucks eines in der Nähe der Ionenquelle

befindlichen Drucksensoren in der Ionenquellenkammer reguliert. Das Helium wurde jedoch nur während der Messungen eingeleitet, d.h. bei längeren Messpausen wie z.B. über Nacht wurde die Heliumzufuhr unterbrochen und das sich in der Vakuumkammer befindliche Helium vollständig abgepumpt. Erst unmittelbar vor Beginn der nächsten Messung wurde wieder mit der Heliumzufuhr in das Gerät begonnen. Damit hing die tatsächlich in der Ionenfalle befindliche Menge an Puffergas stark vom vorher herrschenden Restgasdruck im System und der seit Messbeginn erfolgten Heliumzufuhr ab. Somit war der Heliumpartialdruck in der Ionenfalle nicht exakt kontrollierbar, was zu Schwankungen der gemessenen Ionenintensitäten bei gleichem nominalen Druck am Drucksensor führte. Des Weiteren wurde eine deutliche Variation des Heliumdrucks in der Vakuumkammer in Abhängigkeit von der Labortemperatur beobachtet. Eine Erhöhung der Labortemperatur von 23 auf 26°C führte zu einer Druckreduzierung in der Vakuumkammer von $3,6 \cdot 10^{-5}$ auf $3,1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

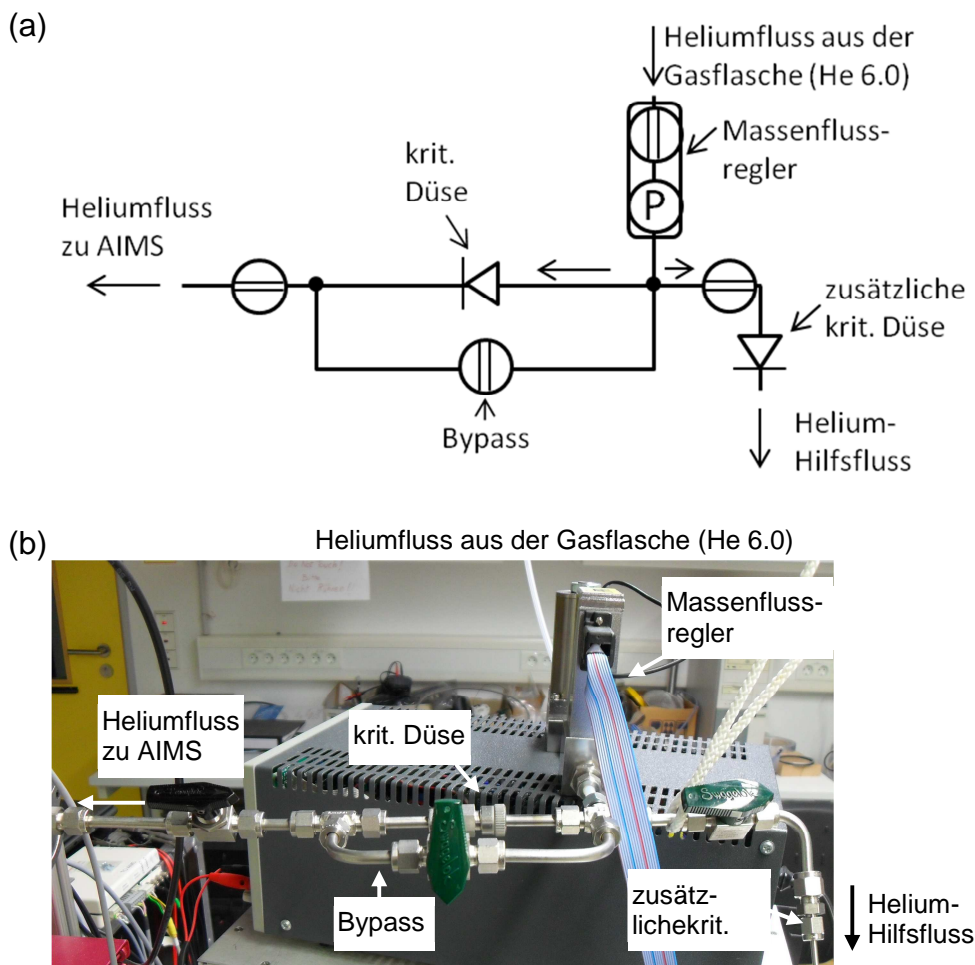


Abbildung 3.3: Aufbau des modifizierten Heliumeinlasses. Helium fließt permanent in Form eines Hilfsflusses durch eine bepumpte Kammer, der Druck in dieser Kammer wird mittels eines Massenflussreglers konstant gehalten. Über eine kritische Düse wird das Helium in das AIMS eingeleitet. In schematische Darstellung (a), sowie als Foto (b).

Um den Druck in der Vakuumkammer möglichst stabil zu halten und somit die daraus resultierende Variation der Signalintensität zu minimieren, wurde der Heliumeinlass sowie dessen Handhabung modifiziert. Statt Helium nur während der Messungen über ein Nadelventil einzuleiten, erfolgt im modifizierten Aufbau nun ein permanenter Heliumfluss durch eine kritische Düse (Lochdurchmesser 30 μm) in die Vakuumkammer (konstanter Massenfluss). Ein Massenflussregler dient dazu, den Druck vor der kritischen Düse konstant zu halten. Da der vorhandene Massenflussregler die notwendigen minimalen Mengen an Helium ($< 2 \text{ ml min}^{-1}$) nicht ausreichend exakt regulieren kann, wird mittels einer zweiten kritischen Düse (Lochdurchmesser 150 μm) und einer weiteren Pumpe ein konstanter zusätzlicher Helium-Hilfsfluss erzeugt. Abbildung 3.3 zeigt den veränderten Aufbau zur Heliumeinleitung. Mit Hilfe dieser neuen Regelung wurde eine verbesserte Druckstabilität ($1,2 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) im Vergleich zu vorher ($1,0 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) erreicht.

3.1.3 Elektronen-Filament

Bei der in der ursprünglichen Version des AIMS verwendeten Ionenquelle handelte es sich um eine sogenannte „*Crossbeam*“-Ionenquelle der Firma Pfeiffer Vacuum, welche kontinuierlich Elektronen und somit Ionen erzeugt. Dies ist jedoch bei Verwendung einer Ionenfalle als Analysator unpraktikabel, da hierdurch während aller vier Phasen eines Messzyklusses (Leer-, Sammel-, Reaktions- und Auslesephase) Elektronen erzeugt, in Richtung der Ionenquelle beschleunigt und dadurch Ionen produziert werden, was zu einem erhöhten Rauschen am Detektor während der Auslesephase führt. Um zu gewährleisten, dass Ionen nur während der Sammelphase in die Falle gelangen, müssen die Ionen durch eine Art „Tor“ (engl. *Gating*) am Eingang der Ionenfalle während der restlichen Phasen des Messzyklus aufgehalten werden. Dieses *Gating* wurde mittels einer der drei Fokussierungselektroden (Elektrode 1, 2 oder 3), die sich zwischen der Ionenquelle und der Ionenfalle befinden, realisiert (*Blockage Gating*). Das Ablenken bzw. Blockieren der Ionen erfolgte jedoch nicht besonders effizient, so dass Ionen auch während der Auslesephase in die Ionenfalle eintraten und ein erhöhtes Grundrauschen am Detektor erzeugten (Abbildung 3.6a). Bei der als *Blockage Gating* bezeichneten Methode handelt es sich bereits nicht mehr um die Originalmethode wie sie von Kürten (2007) aufgebaut wurde. Bei der dort beschriebenen Methode wurde das Potenzial des Formationsraumes innerhalb eines Messzyklusses verändert, sodass während der Sammelphase die Elektronen in den Formationsraum beschleunigt und in den restlichen Phasen die Elektronen nicht in Richtung Formationsraum beschleunigt wurden. Diese Methode hatte einen sehr instabilen Emissionsstrom innerhalb der ersten 10 ms Sekunden der Sammelphase zur Folge.

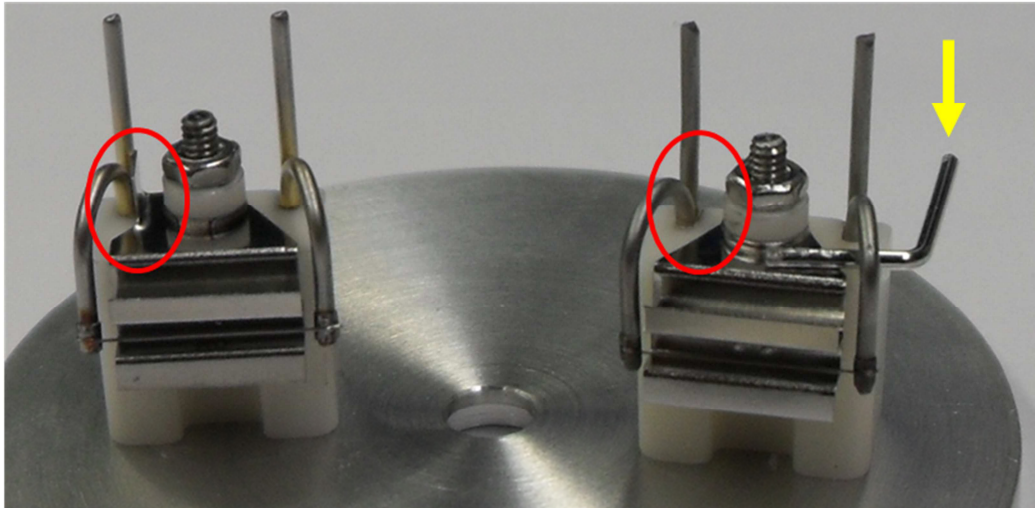


Abbildung 3.4: Foto der Filamente mit Halterung. Links ist der ursprüngliche Aufbau zu sehen, bei dem das „Ablenk-Blech“ und der Filamentdraht leitend verbunden sind (roter Kreis). Rechts ist das modifizierte Filament zu sehen, bei dem diese leitende Verbindung entfernt wurde (roter Kreis) und ein zusätzlicher Anschluss am „Ablenk-Blech“ (gelber Pfeil) angebracht ist.

Weiter könnten die vom Formationsraum wegbeschleunigten Elektronen während der Auslesephase Störionen produziert und somit das Rauschen erhöht haben. Aus diesem Grund wurde diese Methode sehr früh zu Beginn dieser Arbeit zu der als *Blockage Gating* bezeichneten Methode abgeändert.

Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messungen zu verbessern, sollten die Ionen idealerweise ausschließlich während der Sammelphase, wenn sie benötigt werden (geregeltes *Gating*) erzeugt werden. Um dies umzusetzen, wurde das Filament zur Elektronenerzeugung für die Ionisation so modifiziert, dass die Emissions-Richtung der erzeugten Elektronen beeinflusst werden kann und somit eine gepulste Ionisation ermöglicht wird. Abbildung 3.4 zeigt zwei Filamente, ein herkömmliches (links) und ein modifiziertes (rechts). Die Modifikationen wurden an dem bestehenden Filamenttyp durchgeführt (Firma DNU-MS, Berlin), um den weiteren Aufbau des Gerätes nicht verändern zu müssen aufgrund des beengten Platzes in der Vakuumkammer. Das modifizierte Filament-Modul hat im Vergleich zu dem herkömmlichen einen zusätzlichen Anschluss (gelber Pfeil), wohingegen diesem Filament-Modul die leitende Verbindung zwischen dem „Ablenk-Blech“ und der Stromversorgung des Filaments fehlt (rote Kreise). Durch diese beiden Veränderungen an dem herkömmlichen Filament-Modul ist es möglich, die Ablenkrichtung der erzeugten Elektronen gepulst zu beeinflussen, da das Potenzial des „Ablenk-Blechs“ nun unabhängig von dem des Filaments ist. Die Beeinflussung der Flugrichtung der Elektronen geschieht durch eine jeweils geeignete Wahl der

Potenziale am „Ablenk-Blech“ und dem Formationsraum während der verschiedenen Phasen eines Messzyklusses.

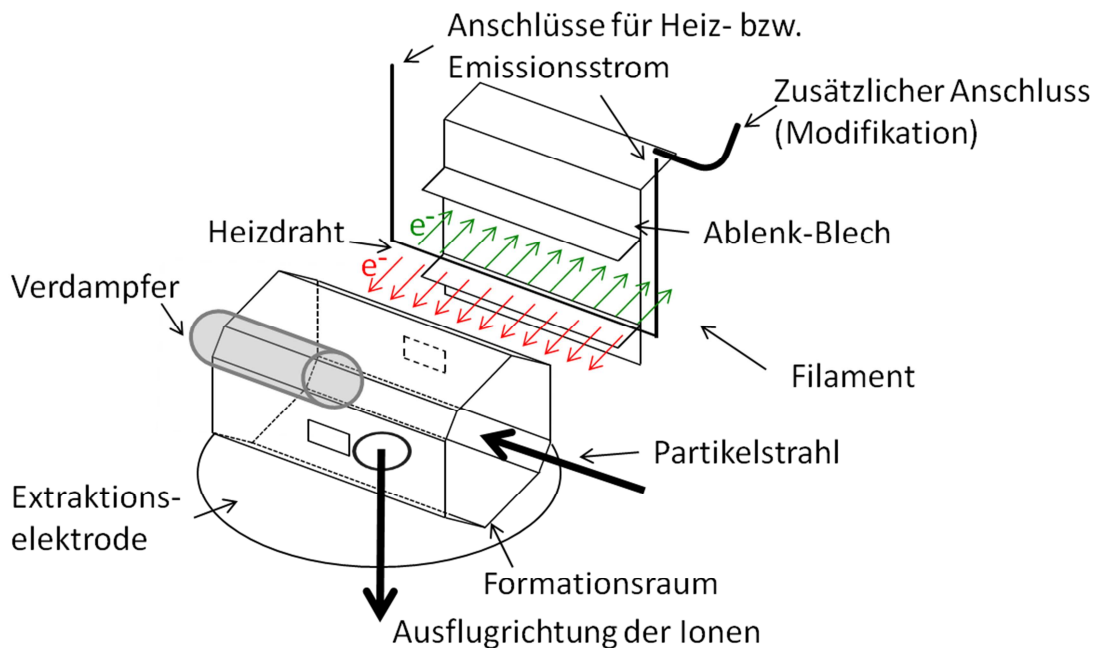


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Funktionsweise des modifizierten Filaments. Es werden wie bei dem ursprünglichen Filament während des gesamten Messzyklus Elektronen produziert, allerdings wird im modifizierten Aufbau die Richtung der Elektronen je nach Messzyklus-Phase verändert. Während der Sammelphase werden die Elektronen in Richtung Formationsraum beschleunigt (rote Pfeile), während den restlichen Phasen werden sie in Richtung „Ablenk-Blech“ beschleunigt (grüne Pfeile) wodurch die Ionenerzeugung unterbrochen wird.

Abbildung 3.5 soll das Prinzip schematisch verdeutlichen. Während der Sammelphase sind die Potenziale am Formationsraum und am „Ablenk-Blech“ so gewählt, dass die Elektronen in Richtung Formationsraum beschleunigt werden (rote Pfeile). Dort treffen diese dann auf die Molekülwolke, die sich nach der Partikelverdampfung gebildet hat und können Ionen erzeugen. Während der Reaktions-, Auslese- und Leerphase werden die Potenziale so angelegt, dass die Elektronen in Richtung des „Ablenk-Blechs“ beschleunigt und von diesem absorbiert werden (grüne Pfeile). In diesem Fall treffen sie nicht auf die Molekülwolke und es werden keine Ionen erzeugt.

In Abbildung 3.6 sind drei unterschiedliche Restgas-Messungen dargestellt die alle auf das jeweils höchste Signal (m/z 32) normiert sind. In Abbildung 3.6a ist eine Messung mit dem herkömmlichen Filament und dem Blockage *Gating* gezeigt, Abbildung 3.6b und c zeigen Messungen mit dem modifizierten Filament mit dem Blockage bzw. geregelter *Gating*. Es wurde jeweils bei $80 \mu\text{A}$ Filament-Emissionsstrom gemessen und über 20 Massenspektren gemittelt.

Während bei der Messung mit modifiziertem Filament und Blockage *Gating* das Signal-zu-Rausch-Verhältnis gegenüber der mit dem ursprünglichen Filament von der Größenordnung her etwa gleich bleibt (5,9 zu 9 für m/z 32), wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei Messung mit modifiziertem Filament und geregelter *Gating* erheblich verbessert: Es beträgt nun etwa 46 für m/z 32, was eine Verbesserung von etwa einer Größenordnung gegenüber der ursprünglichen Konfiguration des AIMS entspricht. Somit zeigt sich deutlich, dass durch das gezielte Schalten der Flugrichtung der Elektronen während der unterschiedlichen Phasen eines Messzyklusses das Signal zu Rausch-Verhältnis erheblich verbessert werden konnte. Des Weiteren fällt auf, dass bei der Methode mit dem geregelten *Gating* ein zusätzliches Signal bei m/z 39 im Spektrum zu erkennen ist.

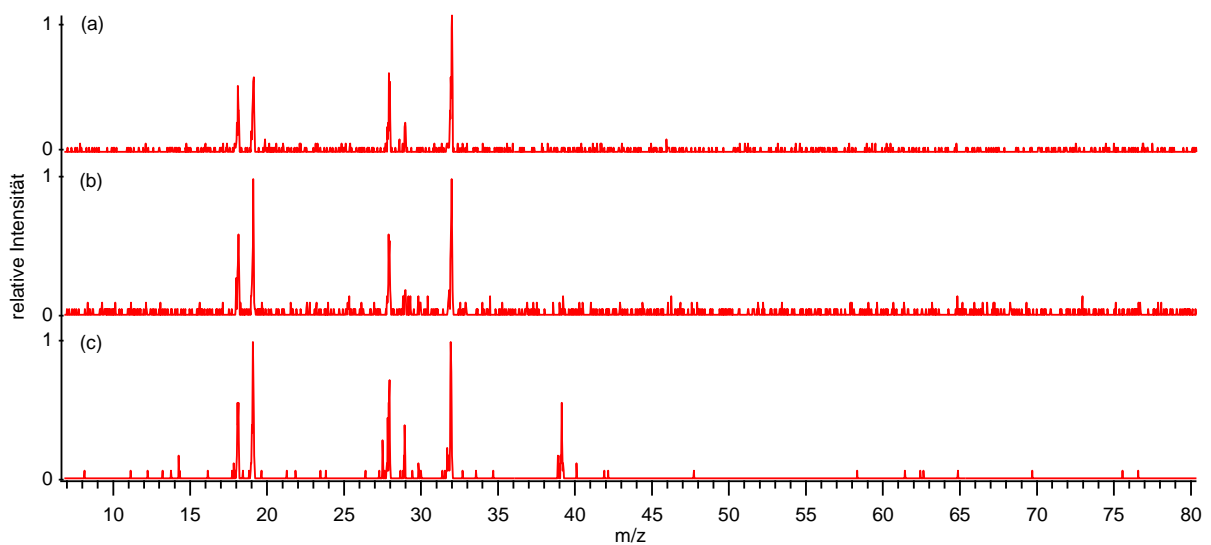


Abbildung 3.6: Massenspektren von Restgas aufgenommen mit der ursprüngliche Konfiguration (a), dem modifizierten Filament und dem Blockage *Gating* (b) sowie dem modifizierten Filament und dem geregelten *Gating*. Dargestellt ist jeweils der Mittelwert aus 20 Massenspektren die mit einem Filament-Emissionsstrom von etwa $80 \mu\text{A}$ aufgenommen wurden.

3.2 Elektrik/Elektronik

Neben den mechanischen Modifikationen wurden auch einige Veränderungen an der elektrischen Verkabelung und der Kopplung der Fallenelektroden untereinander durchgeführt.

3.2.1 Sicherheitsabschaltung

Einige Bauteile des AIMS wie der Detektor, der Verdampfer oder das Heizfilament der Ionenquelle dürfen nur im Vakuum betrieben werden, da es ansonsten zu Beschädigungen oder gar einem Defekt dieser Teile kommen kann. Bei einem Druck $> 10^{-3}$ mbar sollte das Gerät deshalb nicht mehr betrieben werden. Die Regelung der zugehörigen Versorgungsspannungen und des Filamentstroms erfolgt wie in Abschnitt 2.1 beschrieben über den V25-Controller. Um die Bauteile zu schützen, wurde in die Steuersoftware des V25-Controllers eine Sicherheitsabfrage integriert: Liegt der Druck in der Ionenquellenkammer über einem bestimmten Grenzwert, werden alle durch den V25-Controller geregelten Spannungen und Ströme abgeschaltet und lassen sich erst wieder aktivieren, wenn die Sicherheitsabfrage positiv ausfällt. Damit werden z.B. bei einem plötzlichen Ausfall einer Turbopumpe und dem damit verbundenen Anstieg des Drucks alle anliegenden Spannungen und Ströme abgeschaltet und eine Beschädigung der empfindlichen Bauteile verhindert. Eine solche Sicherheitsabschaltung wurde nötig, da das AIMS im Weiteren sowohl im Labor als auch bei dem anstehenden Feldeinsatz unbeaufsichtigt genutzt werden soll.

3.2.2 Transformatorbox und kapazitive Kopplung

Während eines Messzyklusses sollte das elektrische Potenzial der beiden Endkappen-Elektroden in gleichem Maße von der Wechselfspannung an der Ring-Elektrode zu Schwingungen angeregt werden, sodass die Differenz dieser Schwingungen verschwinden müsste. Beobachtet wurde jedoch, dass die Potenziale der beiden Endkappen-Elektroden unterschied-

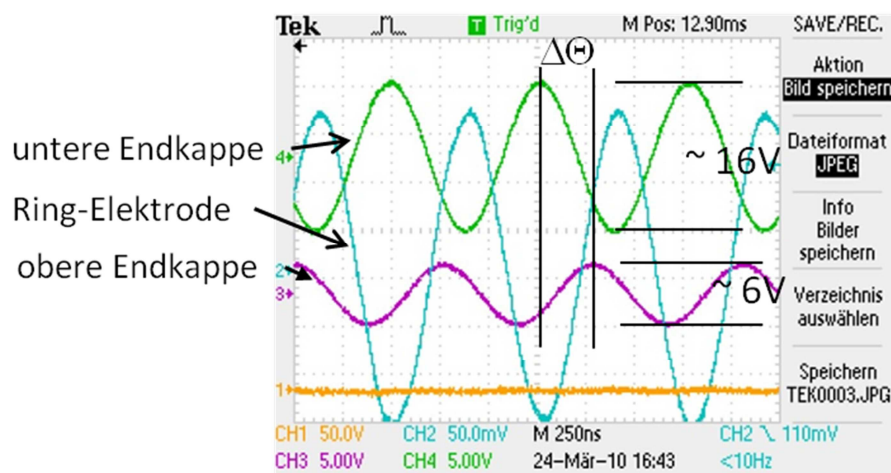


Abbildung 3.7: Darstellung der unterschiedlichen Beeinflussung der beiden Endkappen-Elektroden Potenziale durch die Ring-Elektrode vor der Kopplung, ohne Benutzung der resonanten Anregung. Die Schwingungen an beiden Endkappen-Elektroden sollten destruktiv interferieren, sodass keine Resultierende übrig bleibt.

lich stark, sowohl in der Amplitude als auch in der Phase, von der Ring-Elektrode beeinflusst wurden. Der Unterschied in der Amplitude (*Peak-to-Peak*) beträgt etwa 10 V und für die Phase circa 120° (Abbildung 3.7). Es bleibt somit eine resultierende Schwingungskomponente übrig. Dies bedeutet, dass die in der Ionenfalle gespeicherten Ionen eine zusätzliche, unerwünschte Anregung erfahren, durch die sie auf eine undefinierte Art zu Schwingungen angeregt werden können. Diese undefinierte Manipulation der Ionen während der Sammelphase könnte ebenfalls ein Grund für die während der ersten Messungen mit dem AIMS beobachtete schlechte Reproduzierbarkeit sein. Des Weiteren beeinflusst diese undefinierte Schwingung alle Messmodi der Ionenfalle, bei der gezielt Schwingungen an die beiden Endkappen-Elektroden angelegt werden müssen, wie etwa bei CID, MRE, oder FNF.

Diese Beeinflussung der Hilfsspannung kam zum Vorschein, als die Massenbereichserweiterung eine Schwingung mit einer Frequenz von 650 kHz über die Transformatorbox an die beiden Endkappen-Elektroden angelegt wurde. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, muss die Hilfsspannung für die resonanten Anregungen um 180° phasenverschoben an den beiden Endkappen-Elektroden angelegt werden. Diese Phasendrehung wird mittels der Transformatorbox erreicht. In Abbildung 3.8 sind die gemessenen Schwingungen der Spannungen an der Ring-Elektrode, der oberen und unteren Endkappen-Elektrode sowie die Differenz der beiden letztgenannten dargestellt. Es ist sehr deutlich zu erkennen, dass die beiden Endkappen-Elektroden deutlich unterschiedlich beeinflusst sind und die Differenz der beiden nicht der gewünschten Schwingung für die resonante Anregung mit 650 kHz entspricht. Diese

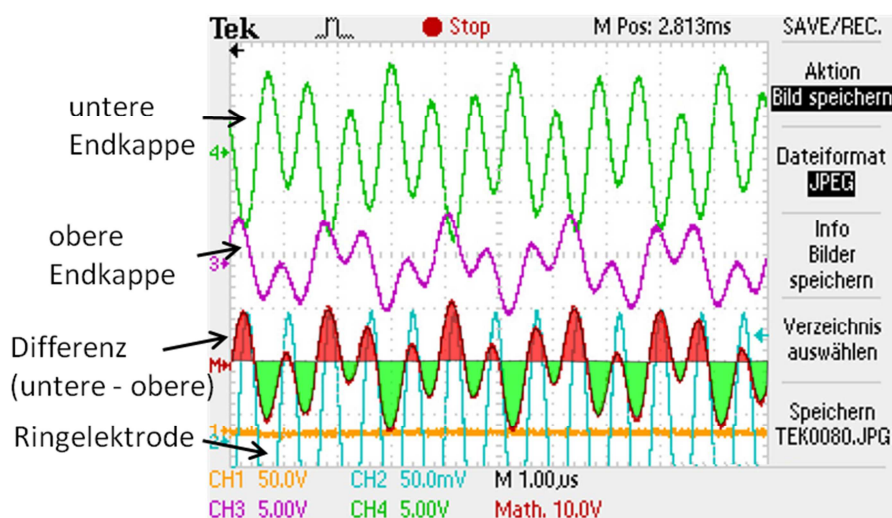


Abbildung 3.8: Darstellung der unterschiedlichen Beeinflussung der beiden Endkappen-Elektroden Potenziale durch die Ring-Elektrode vor der Kopplung, bei Benutzung der resonanten Anregung (MRE mit einer Frequenz von 650 kHz): Die Differenz der Schwingungen an den beiden Endkappen-Elektroden sollte eine Schwingung mit einer Frequenz von 650 kHz sein.

Verschiebung kann einen Einfluss auf die Massenbereichserweiterung oder allgemein auf die Einflüsse der resonanten Anregungen in der Ionenfalle haben. Aus diesem Grund wurde versucht die unterschiedliche Beeinflussung der beiden Endkappen-Elektroden einander anzugleichen.

Durch Messung der kapazitiven Kopplung der einzelnen Fallenkomponenten zueinander zeigte sich, dass die unterschiedliche Beeinflussung der beiden Endkappen-Elektroden zwei Gründe hatte. Zum einen war dies die unterschiedliche kapazitive Kopplung der beiden Endkappen-Elektroden zur Ring-Elektrode. Den weitaus größeren Effekt trug jedoch der Unterschied der Kopplung der einzelnen Endkappen-Elektroden gegen die Gehäusewand und somit gegen Erdpotenzial bei. Diese extremen Unterschiede in den kapazitiven Kopplungen sind auf den unsymmetrischen Einbau der Ionenfalle und -optik in die Vakuumkammer zurückzuführen. Die Anpassung der Kapazitäten wurde durch Hinzufügen weiterer Kapazitäten außerhalb der Vakuumkammer in Form von BNC-Kabeln und eines Drehkondensators erreicht. In Tabelle 3.1 sind die gemessenen Kapazitäten zwischen den beteiligten Elementen vor und nach der verbesserten Kopplung aufgelistet. Es zeigt sich deutlich, dass nach der verbesserten Kopplung die Kapazitäten im Rahmen der Messgenauigkeit gut übereinstimmen. Die Kapazitäten wurden mittels eines LCR-Meters (Votcraft, Modell LCR 4080) mit einer speziellen Messspitze, die selbst eine sehr geringe Kapazität (49 pF) besitzt durchgeführt.

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Kapazitäten zwischen Elektroden und Gehäusewand vor und nach den durchgeführten Kopplungen.

	ursprüngliche Kopplung	verbesserte Kopplung
obere Endkappe zu Gehäusewand	$94,0 \pm 0,5 \text{ pF}$	$94,5 \pm 0,5 \text{ pF}$
untere Endkappe zu Gehäusewand	$58,1 \pm 0,5 \text{ pF}$	$94,2 \pm 0,5 \text{ pF}$

Im Zuge dieser Anpassung wurde außerdem die sich in der Transformatorbox, welche die Phasendrehung der beiden Spannungen an den Endkappen-Elektroden erzeugt, befindliche asymmetrisch gewickelte Spule neu gewickelt. Diese Asymmetrie hat signifikant zu der inkorrekten Phasenbeziehung zwischen den beiden Endkappen-Elektroden beigetragen. In Abbildung 3.9 sind die Veränderungen, die durchgeführt wurden um die externe kapazitive Kopplung zu erreichen (links) sowie der Blick in die Transformatorbox (rechts) gezeigt.

3 Weiterentwicklung des AIMS

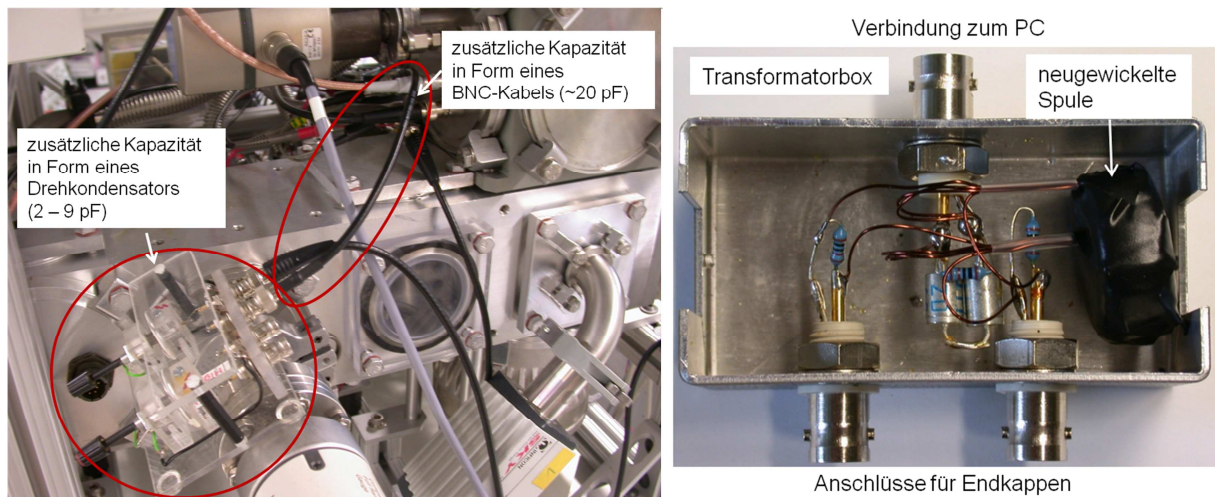


Abbildung 3.9: Fotos von der externen Kapazitätsanpassung (links) und der Transformatorbox (rechts).

Abbildung 3.10 zeigt analog zu Abbildung 3.8 die Spannungen der Ring-Elektrode, der oberen und unteren Endkappen-Elektrode sowie die Differenz aus den letzteren beiden, gemessen nach den durchgeführten Modifikationen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Spannungen an den beiden Endkappen-Elektroden mit gleicher Amplitude und nahezu gegenphasig zueinander schwingen. Die Differenz ist eine gut definierte Schwingung, die nun eine gezielte Manipulation der in der Falle gespeicherten Ionen mittels resonanter Anregung ermöglicht. Die Frequenz dieser Schwingung entspricht der Frequenz der benutzten Hilfsspannung, in diesem Fall: $f = 650 \text{ kHz}$.

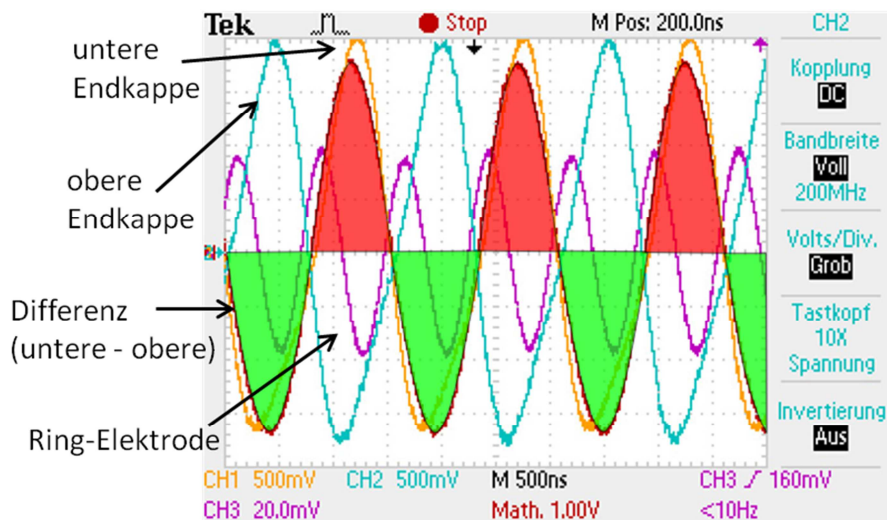


Abbildung 3.10: Darstellung der unterschiedlichen Beeinflussung der beiden Endkappen-Elektroden Spannungen durch die Ring-Elektrode nach der verbesserten Kopplung, bei Benutzung der resonanten Anregung (MRE mit einer Frequenz von 650 kHz). Die Schwingungen an beiden Endkappen-Elektroden überlagern sich konstruktiv, sodass eine Differenzschwingung, die ebenfalls mit einer Frequenz von 650 kHz schwingt, übrig bleibt.

3.2.3 „Adapter-Box“

In der ursprünglichen Version des AIMS erfolgte die Verdrahtung zwischen dem V25-Controller und dem AIMS über Lüsterklemmen direkt am V25-Controller. Mit dieser Art der Verkabelung wurde eine hohe Flexibilität für eventuelle Veränderungen in der Verkabelung erreicht. Allerdings war diese Methode nicht besonders robust, was des Öfteren zu Kontaktproblemen an den Kabelanschlüssen führte und somit den routinemäßigen Einsatz des AIMS erschwerte. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine sogenannte „Adapter-Box“ entwickelt, die als Bindeglied zwischen V25-Controller und AIMS dient. Diese Schnittstelle gewährleistet eine möglichst sichere Verkabelung, lässt jedoch gleichzeitig den größtmöglichen Freiraum für Modifikationen offen. Erreicht wird dies, indem die Verkabelung vom V25-Controller zur „Adapter-Box“ sowie von der „Adapter-Box“ zum AIMS jeweils über fest verbundene Kabelverbindungen realisiert ist. Die geforderte Flexibilität der Verkabelung liegt in der „Adapter-Box“ selbst, in der alle Verbindungen über Steckverbindungen erfolgen, und somit für eine Veränderung einfach umgesteckt werden können. Mit der so modifizierten Verkabelung konnte die Fehleranfälligkeit des Gerätes deutlich reduziert werden, wodurch nun ein routinemäßiger Einsatz des AIMS mit geringerem Aufwand möglich ist. Mit Ausnahme der Hochspannungsversorgung des Detektors werden alle anderen Spannungen über die „Adapter-Box“ auf die unterschiedlichen Elektroden verteilt. Abbildung 3.11 zeigt die alte Verkabelung mittels Lüsterklemmen direkt am V25-Controller sowie die veränderte über die „Adapter-Box“.

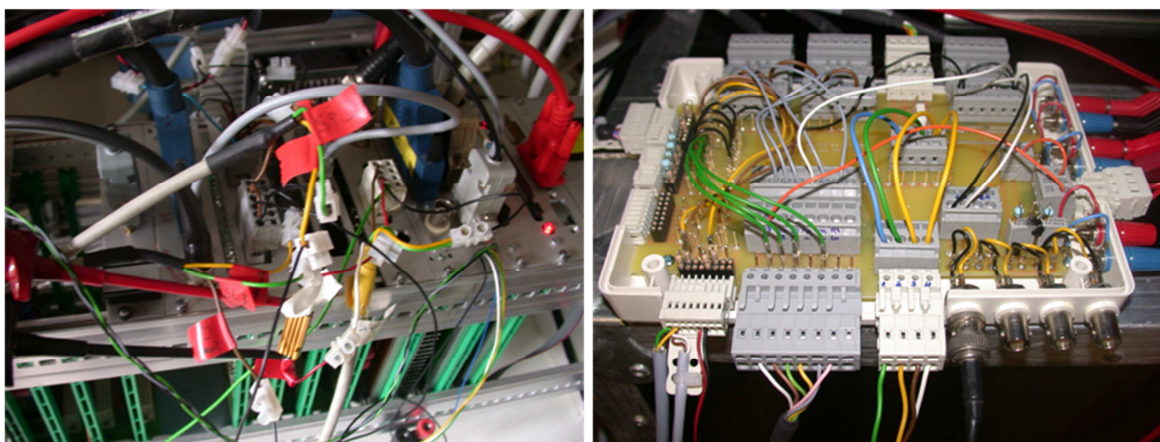


Abbildung 3.11: Foto der ursprünglichen Verkabelung mittels Lüsterklemmen direkt an dem V25-Controller (links) und der Modifikation mit der entwickelten „Adapter-Box“ bei der die Verbindungen über Steckverbindungen erfolgt (rechts).

3.3 Software

Mit dem zu Beginn vorhandenen LabView-Steuerungsprogramm, welches zur Steuerung des AIMS benutzt wurde, konnte einmalig vor jeder Messung der Messzyklus definiert werden. Während des Programmlaufs waren keine Änderungen an den Einstellungen mehr möglich. Eine Abspeicherung der verwendeten Messparameter oder ein automatisches Rastern von Parametern war nicht vorgesehen. Aus diesem Grund wurde das Steuerungsprogramm modifiziert, so dass es hinsichtlich der Datenspeicherung und der Veränderung von Parametern während eines Laufs mehr Freiheiten bietet. Dies ist im Folgenden beschrieben.

3.3.1 Datenspeicherung

In der bisherigen Version des LabView-Steuerungsprogramms auf dem Messrechner wurden die aufgenommenen Massenspektren im Arbeitsspeicher des Computers zwischengespeichert und erst nach Beendigung der Messung in einer Messdatei abgelegt. Diese Variante hat den Vorteil, dass der Rechner während der Messung neben der Datenaufnahme und Regelung der messphasenabhängigen Einstellungen keine weitere Aktion (Speichern) durchführen muss. Diese Methode hat jedoch den entscheidenden Nachteil, dass, wenn ein Fehler im Messprogramm auftritt oder der Computer abstürzt, alle Daten der Messung verloren sind. Um die Gefahr des Datenverlusts zu minimieren, wurde das Programm derart abgeändert, dass die Massenspektren unmittelbar nach der Messung in einer Messdatei abgespeichert werden. Des Weiteren wurde das Datenformat der Messdatei für eine leichtere Auswertung der Messdaten verändert. Bislang wurden lediglich die auf Hertz (Ionen pro Sekunde) umgerechneten Rohdaten pro Kanal abgespeichert. Weitere Instrumentenparameter wie Speicherzeit und Speicherspannung oder der Heliumdruck im AIMS mussten von Hand im Laborbuch notiert werden. Wurde dies vergessen oder ein Wert falsch notiert, war eine weitere bzw. nachträgliche Auswertung der Messdaten unter Betrachtung eines speziellen Parameters sehr schwierig bis unmöglich. Aus diesem Grund wurde die zu speichernde Messdatei in drei Teile gegliedert, die durch eindeutige Trennzeichen voneinander entkoppelt sind. Im ersten Teil befinden sich Informationen allgemeiner Art, wie z.B. das Datum und eine kurze Beschreibung der durchgeführten Messung. Dieser Teil wird einmalig nach dem Starten des Steuerungsprogramms in die Messdatei geschrieben. Der zweite Teil beinhaltet alle Instrumenten- und Softwareparameter, die eingestellt wurden und während des Programmlaufs verändert werden können, z.B. Speicherzeit und Speicherspannung oder die Elektrodenspannungen. Diese werden für jede einzelne Messung abgespeichert. Wobei eine Messung durch eine definierte Anzahl an gemit-

telten Massenspektren festgelegt wird. Der letzte Abschnitt beginnt mit der genauen Uhrzeit der Aufnahme der einzelnen Spektren, dem dabei herrschenden Druck in der Ionenquellenkammer und schließlich dem gemessenen Massenspektrum. Bei den gespeicherten Daten handelt es sich um die tatsächlich von dem Detektor gemessenen Zählereignisse, sie werden nicht mehr in Zählraten umgerechnet oder normiert. Dies kann dadurch, dass alle Parameter für jede Messung abgespeichert werden, im Nachhinein durchgeführt werden. In Anhang A befindet sich eine Auflistung aller in der Messdatei abgespeicherten Parameter.

3.3.2 Kopplung und Einbindung des V25-Controllers

Das Anlegen der Spannungen an den Fokussierungselektroden, sowie die Regelung des Filamentstroms geschieht nicht direkt über den Messrechner, sondern über den V25-Controller. Zwischen dem V25-Controller und dem Messrechner bestand in der ursprünglichen Version des AIMS keine direkte Verbindung, sodass Geräteparameter am V25-Controller nicht vom Steuerungsprogramm aus gesetzt und die anliegenden Sollwerte vom Messrechner nicht ausgelesen werden konnten. Um wie im vorigen Abschnitt beschrieben alle Geräteparameter speichern zu können, sowie um das im folgenden Abschnitt beschriebene automatische Rastern der Messparameter („*autotune*“) zu ermöglichen, ist eine direkte Verbindung zwischen diesen beiden Komponenten des AIMS notwendig. Diese wurde über eine serielle Schnittstelle hergestellt, und die Steuerungsprogramme auf dem Messrechner wie auch auf dem V25-Controller entsprechend modifiziert. Über diese Verbindung ist es nun möglich z.B. die Elektrodenspannungen über den Messrechner zu verändern oder die angelegten Sollwerte auszulesen. Die Geräteparameter sind auch weiterhin direkt am V25-Controller einstellbar, werden aber nun durch die Kopplung mit dem Messrechner direkt an diesen übertragen und in der Messdatei abgespeichert.

3.3.3 „Autotune“

Softwareparameter, die einen Messzyklus definieren, konnten in der ursprünglichen Programm-Version nur zu Beginn der Messung eingestellt werden und waren während einer Messung nicht mehr veränderbar. Um den Einfluss eines Software- bzw. Geräteparameters auf die Massenspektren zu untersuchen, oder um z.B. für MS/MS-Studien die optimalen Einstellungen der Geräteparameter zu finden, mussten diese von Hand gerastert werden. Dies ist aufgrund der Anzahl an unterschiedlichen Parametern sehr aufwändig und kann effektiver von dem Messrechner automatisch durchgeführt werden. Bei der Suche nach einem idealen Satz

an Spannungen zur Fokussierung, müssen fünf Spannungen (Extraktionselektrode, Formationsraum, Elektrode 1-3) gerastert werden, für MS/MS-Studien sind es neun unterschiedliche Parameterwerte die variiert werden müssen.

Dazu wurde als Grundlage ein Programm in LabView entwickelt, in dem umfangreiche Messzyklen (z.B. Rastern eines Geräteparameters) definiert werden können und das alle, für die Definition des Messzyklus benötigten Instrumentenparameter automatisch in einer Textdatei abspeichert. Zusätzlich wurde das AIMS LabView-Steuerungsprogramm so modifiziert, dass diese erzeugte Textdatei geladen werden kann und die darin festgelegten Parameter während der Messung automatisch nacheinander übernommen, in den Messungen angewandt und in der Messdatei abgespeichert werden. Somit kann mittels einer vorher erstellten Datei ein komplexer Messablauf definiert werden, der dann z.B. über Nacht automatisch abgearbeitet werden kann. Mit Hilfe der so erzeugten Messdaten lassen sich anschließend die geeignetsten Einstellungen für die jeweilige Anwendung identifizieren oder Abhängigkeiten der Güte der Messungen von verschiedenen Messparametern untersuchen.

3.3.4 Choppersteuerung

Die Steuerung des Schrittmotors für den im Einlass montierten *Chopper* wurde ebenfalls in das LabView-Steuerungsprogramm implementiert. Dieser kann nun automatisch in und aus dem Partikelstrahl bewegt werden, um im Wechsel das durch den Einlass eintretende Aerosol (*Chopper* aus dem Partikelstrahl) und den Gerätehintergrund (*Chopper* im Partikelstrahl) messen zu können. Dies wird benötigt, um bei der Messung zwischen Gerätehintergrund und tatsächlich eintretendem Aerosol unterscheiden zu können. Die Bildung der Differenzspektren aus den entsprechenden nacheinander aufgenommenen Massenspektren ermöglicht so die Quantifizierung des eintretenden Aerosols.

3.3.5 MSⁿ-Fähigkeit

In dem vorhandenen LabView-Steuerungsprogramm bestand die Möglichkeit, während der Reaktionsphase Ionen resonant anzuregen um MS/MS-Studien betreiben zu können. In Abschnitt 4.6 wird gezeigt, dass solche MS/MS-Studien mit dem AIMS erfolgreich durchgeführt werden können. Es war in der Software jedoch nicht vorgesehen, die Reaktionsphase darüber hinaus zu modifizieren um mit weiteren Anregungen MSⁿ-Studien durchzuführen. Damit diese Studien durchgeführt werden können, muss die Reaktionsphase derart modifizierbar sein

wie es in Abschnitt 2.4 beschrieben ist. Aus diesem Grund wurde das Steuerungsprogramm im Laufe der durchgeführten MS^n -Studien (siehe Abschnitt 4.6) bis zur MS^5 -Fähigkeit modifiziert.

4 Experimentelle Charakterisierung der instrumentellen Eigenschaften

Im folgenden Kapitel wird das AIMS anhand von Laborstudien charakterisiert. Dabei wird die Parameterstabilität sowie die Reproduzierbarkeit anhand von Restgasmessungen betrachtet. Im Anschluss werden die Einflüsse verschiedener Geräteparameter untersucht sowie die verschiedenen Arten der resonanten Anregung einzeln charakterisiert, bevor sie in Kombination miteinander benutzt werden um MS^n -Studien durchzuführen.

4.1 Parameterstabilität

Damit die Reproduzierbarkeit der Messungen überhaupt gewährleistet werden kann, müssen alle Geräteparameter sowie sämtliche Zeiten eines Messzyklus reproduzierbar einstellbar und über die Dauer einer Messung stabil sein. Dies gilt für alle Ströme und Spannungen die von dem V25-Controller erzeugt werden, sowie für die Zeiträume der einzelnen Phasen eines Messzyklus oder die Formen und den zeitlichen Verlauf der Hilfsspannungen für die resonanten Anregungen. All diese Parameter wurden mehrfach mittels eines Multimeters (Fluke, Modell 179 True RMS Multimeter) oder eines Oszilloskops (Picoscope, Modell 4001) überprüft. Im Normalbetrieb konnten keine signifikanten Abweichungen von den eingestellten Werten beobachtet werden. Die Spannungen sind auf 0,1 V stabil sowie reproduzierbar und die eingestellten Frequenzen zeigen keine Abweichung vom Sollwert, soweit dies mit dem Oszilloskop untersucht werden kann. Diese sehr gute Stabilität und Reproduzierbarkeit der eingestellten Parameter kann sich für Diagnosezwecke zu Nutze gemacht werden, um Probleme im Aufbau festzustellen. Wenn z.B. eine interne Entladung aufgrund eines Kurzschlusses auftritt, weicht die Spannung der dazugehörenden Elektrode deutlich von ihrem Sollwert ab.

Ein weiterer Parameter der ebenfalls sehr genau kontrollierbar und stabil sein muss ist der Heliumdruck im Inneren des Systems. Um dies zu erreichen wurde die Heliumzuführung wie in Abschnitt 3.1 beschrieben modifiziert. Anstelle der Einleitung bei Bedarf über ein Leckventil wird Helium nun kontinuierlich über eine vordruckgeregelte kritische Düse eingeleitet. Durch diese Modifikation ist der Heliumdruck im Inneren der Falle nun auf etwa

$1,2 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-7}$ mbar konstant, wobei noch immer eine geringe Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur vorhanden ist.

4.2 Reproduzierbarkeit der Massenspektren

Nachdem, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, überprüft wurde, dass die an den Elektroden angelegten Spannungen stabil und reproduzierbar sind, wurden Messungen durchgeführt um die Reproduzierbarkeit der Massenspektren zu untersuchen.

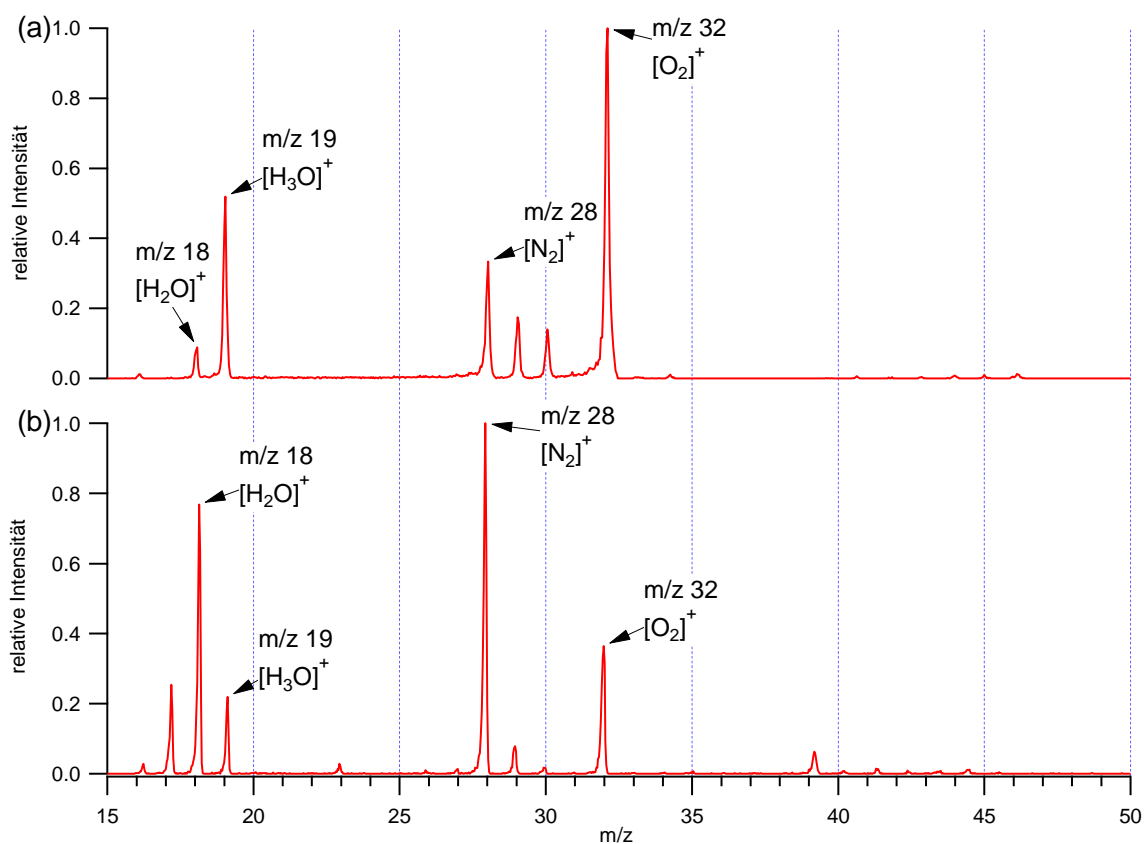


Abbildung 4.1: Vergleich zweier Restgas Massenspektren, aufgenommen mit dem AIMS im Ausgangszustand (a) und im aktuellen Ist-Zustand (b). Die Spektren wurden jeweils auf das Maximum normiert.

In Abbildung 4.1 sind zwei mittlere Massenspektren von Restgas (d.h. des noch vorhandenen Hintergrundes insbesondere an Sauerstoff und Stickstoff bei geschlossenem Instrumenteneinlass) gezeigt; beide sind auf die jeweils höchste Signalintensität normiert. Beide Messungen wurden mit denselben Messparametern, sofern dies nach den Modifikationen möglich war, durchgeführt. Abbildung 4.1a zeigt ein Massenspektrum welches vor sämtlichen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modifikationen (siehe Kapitel 3) aufgenommen wurde, es

spiegelt den Ausgangszustand des AIMS wider, während Abbildung 4.1b ein nach den Modifikationen aufgenommenes Massenspektrum zeigt, welches den Ist-Zustand des Gerätes reflektiert. Beim Vergleich der beiden Spektren zeigt sich recht deutlich, dass zum einen durch die Modifikationen zusätzliche Signale im Spektrum sichtbar sind (m/z 17, 23, 39), was auf eine erhöhte Empfindlichkeit des Gerätes im Vergleich zu vorher hindeutet. Des Weiteren ändert sich ganz deutlich das Verhältnis der Intensitäten einzelner Massenlinien wie z.B. von Stickstoff (m/z 28) zu Sauerstoff (m/z 32) von 0,5 zu etwa 2,5. Dies entspricht zwar noch immer nicht dem tatsächlich in der Atmosphäre vorkommenden Verhältnis von etwa 3,7 (Liljequist und Cehak, 1984), kommt dem wahren Wert aber schon deutlich näher. Ein Grund dafür, dass das gemessene Verhältnis nicht mit dem erwarteten übereinstimmt, könnte an den eingestellten Messparametern liegen. Der Einfluss der Messparameter auf die Massenspektren wird in Abschnitt 4.3 eingehend untersucht. Dabei wird sich zeigen, dass u.a. die Sammelzeit einen erheblichen Einfluss auf die Verhältnisse der Signalintensitäten hat.

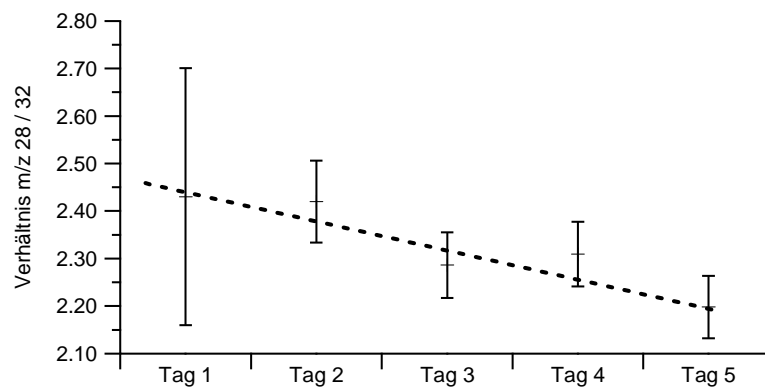


Abbildung 4.2: Darstellung des Signal Verhältnisses von m/z 28 zu 32 über verschiedene Tage, gemessen nach den durchgeführten Modifikationen. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich jeweils um die Standardabweichung der Messungen. Die große Variation am ersten Tag im Vergleich zu den restlichen Tagen, liegt an der geringeren Anzahl an Massenspektren über die gemittelt wird. Für diesen Tag betrug die Anzahl 100 während an den restlichen Tagen über 1000 Spektren gemittelt wurde.

Bei Messungen mit dem AIMS im Ausgangszustand wies das Verhältnis der Signale von m/z 28 zu denen bei m/z 32 an fünf aufeinanderfolgenden Tagen Variationen von bis zu einem Faktor fünf auf. Für das modifizierte AIMS dagegen sind diese Variationen deutlich kleiner. Abbildung 4.2 zeigt das Verhältnis der Signale von m/z 28 zu 32 gemessen mit dem AIMS im modifizierten Zustand an fünf aufeinanderfolgenden Tagen.

Bei den Messungen fällt auf, dass sie über die fünf Tage einen leicht abfallenden Trend des N_2/O_2 -Signal Verhältnisses zeigen. Woher diese Tendenz kommt kann nicht erklärt werden. Die auffallend große Variation des Verhältnisses am ersten Tag kann durch die Anzahl an

Massenspektren, über die gemittelt wurde, erklärt werden. Während am ersten Tag lediglich über 100 Massenspektren gemittelt wurde, wurde an den restlichen Tagen jeweils über 1000 Spektren gemittelt. Durch den Faktor 10 in der Anzahl über die gemittelt wird, reduziert sich die Variation des Signals um den Faktor $1/\sqrt{10}$ da es sich bei Zählereignissen um Poissonereignisse handelt.

In folgender Tabelle ist die Variation des Mittelwertes bezogen auf die Standardabweichung der Mittelwerte für jeweils fünf aufeinanderfolgende Messtage für beide Zustände des AIMS aufgeführt. Während im Ausgangszustand das Verhältnis von m/z 28 zu 32 eine Variation von etwa 70 % aufwies, liegt diese mit dem AIMS im Ist-Zustand lediglich bei noch etwa 12 %. Ebenso konnte die Variation der Ionensignale von m/z 28 und 32 im Vergleich zu dem Gesamtionensignal deutlich verbessert werden. Die durchgeführten Modifikationen scheinen somit einen deutlichen Beitrag auf die Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Massenspektren zu haben.

Tabelle 4.1: Auflistung der Variationen von Signalintensitäten im Ausgangszustand sowie im Ist-Zustand des AIMS.

Variation	Ausgangszustand	Ist-Zustand
m/z 28/Gesamtintensität	66,6 %	8,6 %
m/z 32/Gesamtintensität	28,2 %	13,3 %
m/z 28/32	69,1 %	12,1 %

4.3 Einflüsse von Geräteparametern auf die Signalintensität

Nachdem Messungen zur Stabilität und der Reproduzierbarkeit bei konstanten Parametern gemacht wurden, sollen im Folgenden die Einflüsse der Geräteparameter auf die Signalintensität untersucht werden. Dazu wurde mittels des „autotune“ (Abschnitt 3.3) jeweils ein Parameter gerastert, während die übrigen konstant gehalten wurden. Gerastert wurden sowohl die Spannungen für die Ionenoptik als auch Parameter die die Speicherung der Ionen in der Ionenfalle beeinflussen. Die hierfür notwendigen Messungen wurden alle mit Restgas durchgeführt.

4.3.1 Einfluss der Extraktions- und Fokussierungsspannungen

Abbildung 4.3 zeigt für die fünf Elektroden (Extraktionslinse, Montageplatte sowie Elektrode 1-3) zwischen Ionenquelle und Ionenfalle den Einfluss der anliegenden Spannung auf das

4.3 Einflüsse von Geräteparametern auf die Signalintensität

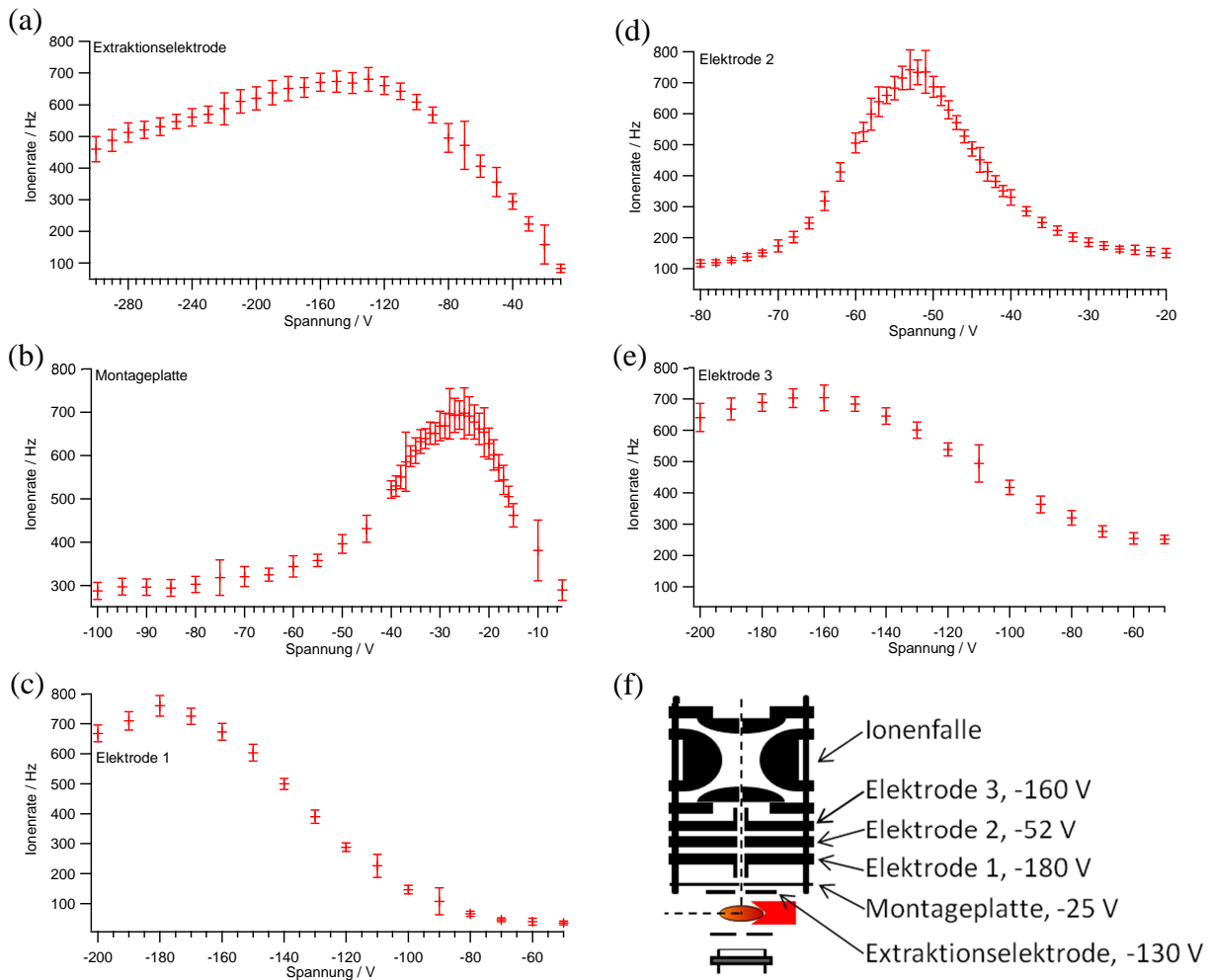


Abbildung 4.3: Einflüsse der Spannungen an den verschiedenen Elektroden der Ionenoptik auf die Gesamtsignalintensität. Bei den untersuchten Elektroden handelt es sich um die beiden Elektroden, die die Ionen aus der Ionenquelle zu extrahieren: Extraktionselektrode (a) und Montageplatte (b), sowie die drei Fokussierungselektroden der Ionenoptik: Elektrode 1 (c), Elektrode 2 (d) sowie Elektrode 3 (e). Für eine Verdampfer Korrekturspannung von 10,1 V sowie eine Spannung von 14 V am Formationsraum. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren. Ein Schaltbild mit den Elektroden sowie den optimalen Spannungen ist in (f) dargestellt.

Gesamtionensignal. Anhand dieser Abbildung lässt sich für jede Elektrode die Spannung ablesen, für die das Ionensignal am stärksten ist. Es zeigt sich, dass die Montageplatte und die Elektrode 2 die beiden Elektroden sind, die bei geringen Veränderungen die deutlichsten Einflüsse auf das Ionensignal haben. Erkennbar ist dies daran, dass die beiden Kurven schmal sind. Eine Veränderung der Spannung um ± 5 V (d.h. 10 bzw. 20 % vom idealen Wert) an einer dieser Elektroden hat eine Signalverringerng von etwa 20 – 25 % zur Folge, während eine solche Spannungsänderung an den übrigen Elektroden (etwa 2 – 5 % vom idealen Wert) kaum zu Änderungen in der Signalintensität führt, da die Kurven erheblich flacher verlaufen. Dieses Resultat macht sehr deutlich, dass die an den Elektroden angelegten Spannungen sehr präzise regelbar und stabil sein müssen. Aus den in Abbildung 4.3 gezeigten Messungen ergeben sich die in Tabelle 4.2 aufgeführten Spannungswerte als ein Satz an Parametern für eine optimierte Signalstärke. Bei den angegebenen Spannungen handelt es sich um einen von

mehreren möglichen Sätzen an Spannungen, da es mehr als eine Kombination von Spannungswerten gibt, für die die Extraktion und Fokussierung optimal ist. Die beschriebene Messprozedur wurde in regelmäßigen Abständen wiederholt, um die Stabilität des als „optimal“ gefundenen Satzes an Spannungen zu überprüfen. Dabei zeigte sich, dass diese Spannungswerte für eine möglichst hohe Signalintensität sich nicht änderten.

Tabelle 4.2: Beispiel eines optimierten Satzes an Spannungen für die Elektroden der Ionenoptik, für eine Verdampfer-Korrekturspannung von 10,1 V sowie eine Spannung von 14 V am Formationsraum.

Elektrode	Spannung
Extraktionslinse	-130 V
Montageplatte	-25 V
Elektrode 1	-180 V
Elektrode 2	-52 V
Elektrode 3	-160 V

4.3.2 Einfluss der Verdampfer-Korrekturspannung

Durch den Einbau des Verdampfers innerhalb des Formationsraumes wird das elektrische Feld gestört, wodurch eine effiziente Extraktion der Ionen aus dem Formationsraum behindert wird. Diese Störung des Feldes wird durch eine zusätzliche Korrekturspannung am Verdampfer versucht so gut es geht auszugleichen. In Abbildung 4.4 ist der Effekt dieser Spannung auf das Gesamtionensignal sowie auf das Signal für m/z 39 (Kalium) dargestellt. Der Einfluss der

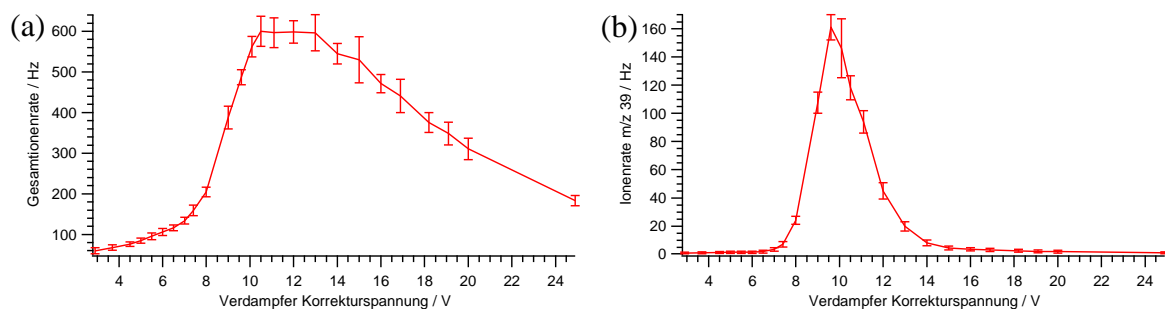


Abbildung 4.4: Darstellung des Einflusses der Verdampfer-Korrekturspannung auf das Gesamtionensignal (a) und auf das Kaliumsignal (m/z 39). Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren.

Korrekturspannung auf die Signalintensität ist deutlich zu erkennen. Wird nur das Gesamtionensignal betrachtet (Abbildung 4.4a), scheint es so, als ob es zwischen 10,5 und 13 V eine Art Plateau gibt, in dem der Einfluss der Spannung nur geringfügig variiert. Wird dagegen

anstelle des Gesamtionensignals, das sehr stark von Restgasionen beeinflusst ist, die Signalintensität von z.B. Kaliumionen (m/z 39), welche durch Oberflächenionisation auf dem Verdampfer entstehen, betrachtet (Abbildung 4.4b), ist dieses Plateau nicht zu erkennen. Anstelle des Plateaus ist dort ein relativ scharfes Maximum bei einer Korrekturspannung von etwa 9,5 V zu finden. Aufgrund des sehr starken Einflusses der Verdampfer-Korrekturspannung auf die Signalintensität für Partikel, sollten bei einer Optimierung dieser Spannung Partikel verwendet werden und die Messung nicht mit Restgasionen durchgeführt werden.

4.3.3 Einfluss der Speicherspannung

Neben den Spannungen der Elektroden der Ionenoptik für die Fokussierung der erzeugten Ionen, kann auch die Wechselspannungsamplitude an der Ring-Elektrode während der Sammelphase (engl. *trapping voltage*) verändert werden, um unterschiedliche Speicherbedingungen zu erreichen. Nach Gleichung (2.2) definiert die Amplitude an der Ring-Elektrode das minimal zu speichernde Masse-zu-Ladungsverhältnis. In Abbildung 4.5 ist der Einfluss der Speicherspannung auf die Signalintensität für verschiedene Masse-zu-Ladungsverhältnisse dargestellt. Die Kurven wurden jeweils auf ihr Maximum normiert. Es sind zwei Effekte zu beobachten: Zum einen, wird wie erwartet für steigende Speicherspannungen das geringste analysierbare Masse-zu-Ladungsverhältnis zu größeren m/z verschoben. Für 260 V Speicherspannung beginnt der analysierbare Massenbereich ungefähr bei m/z 14, für etwa 320 V liegt

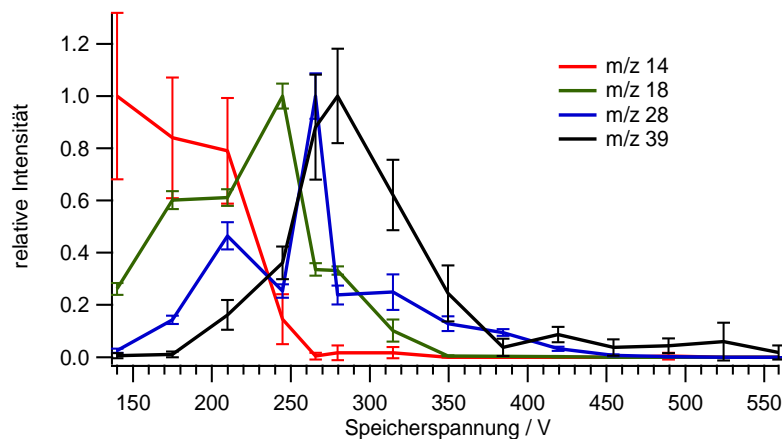


Abbildung 4.5: Darstellung des Einflusses der Speicherspannung auf die Signalintensitäten für Ionen unterschiedlicher Masse-zu-Ladungsverhältnisse. Die Intensitäten wurden jeweils auf das Maximum jeder Kurve normiert. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren.

die Grenze m/z 18. Des Weiteren fällt anhand der Verschiebung der Maxima in Abbildung 4.5 auf, dass die Effizienz mit der Ionen eines bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnisses in der Ionenfalle gespeichert werden können ebenfalls von der Speicherspannung abhängig ist.

Die Festlegung der Speicherspannung scheint somit ebenfalls ein sehr wichtiger Parameter für die Aufnahme der Massenspektren zu sein. Die Wahl der Speicherspannung definiert, das in der Ionenfalle minimal zu speichernde Masse-zu-Ladungsverhältnis. Weiter kann mit dieser Wahl auch die Speichereffizienz einzelner Masse-zu-Ladungsverhältnisse beeinflusst werden.

4.3.4 Einfluss von Speicher- und Reaktionszeit

Ein weiterer Parameter, der für die Speicherung der Ionen in der Falle von Bedeutung ist, ist die Speicherzeit (engl. *trapping time*). Sie legt fest, wie lange die Phase ist in der Ionen in die Ionenfalle eingebracht werden können. Abbildung 4.6 zeigt den Einfluss der Speicherzeit auf die Ionenraten von zwei Restgasionen (m/z 28 und 32) sowie auf die von Kaliumionen (m/z 39). Die gemessenen Signalintensitäten wurden auf Ionenraten umgerechnet um sie miteinander vergleichen zu können. Bis zu einer Speicherzeit von etwa 50 ms steigen die Signalintensitäten aller drei Ionen an. Längere Speicherzeiten führen für m/z 28 zu einer Verringerung der Signalintensität. Diese Reduzierung kann eventuell durch Stöße mit in der Ionenfalle vorkommenden Gasatomen erklärt werden, wodurch die Ionen nicht mehr in der Falle gespeichert werden können. Der gleiche Trend (Reduzierung der Signalintensität) ist für m/z 28 bei einer Verlängerung der Reaktionszeit zu beobachten, wie in Abbildung 4.7 zu sehen. Für Kalium (m/z 39) ist ebenfalls ein abfallender Trend zu erkennen. Eventuell nehmen die Ionen bei

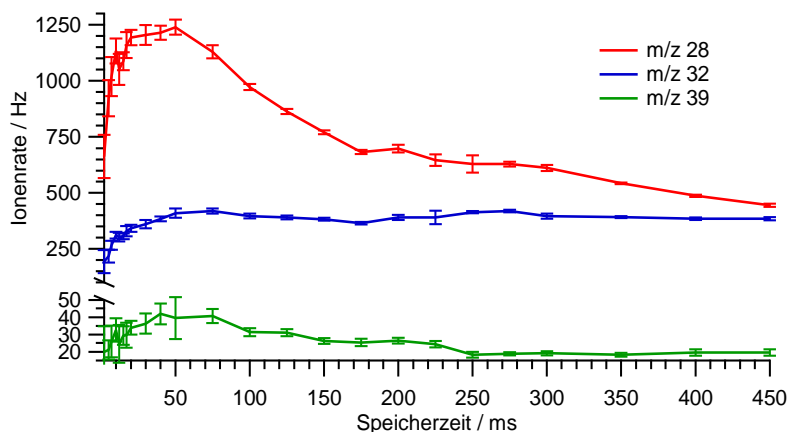


Abbildung 4.6: Darstellung des Einflusses der Speicherzeit auf die Signalintensität bei unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen. Die Messungen wurden wie bei allen bisherigen Charakterisierungsmessungen mit einer Reaktionszeit von 0,01 ms durchgeführt. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren.

den Bewegungen innerhalb der Ionenfalle immer mehr Energie auf wodurch sie diese dann bei überschreiten eines Wertes verlassen. Eine Veränderung der Reaktionszeit im untersuchten Bereich weist keinen solchen Effekt auf. Das Signal bei m/z 32 zeigt für Sammelzeiten

größer 50 ms keine Veränderung der Intensität und auch hier scheint die Reaktionszeit nur einen sehr geringen Einfluss auf die Signalintensität zu haben.

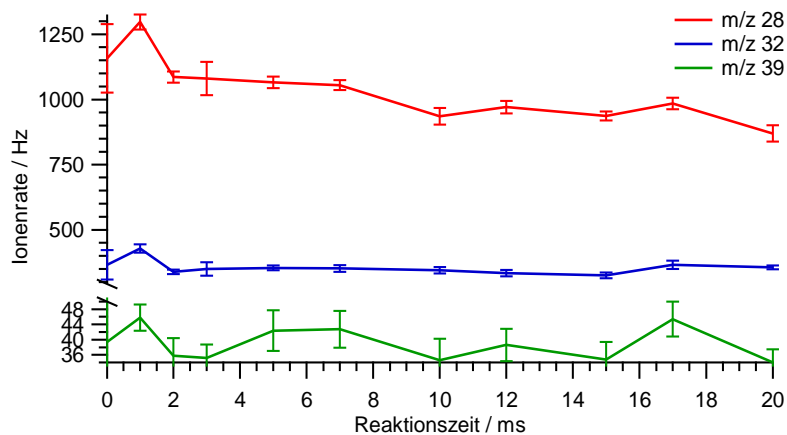
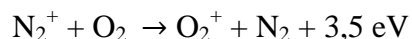


Abbildung 4.7: Darstellung des Einflusses der Reaktionszeit auf die Signalintensitäten für Ionen unterschiedlicher Masse-zu-Ladungsverhältnisse. Die Messungen wurden wie bei allen bisherigen Charakterisierungsmessungen mit einer Speicherzeit von 50 ms durchgeführt. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren.

Dieser Effekt des Einflusses der Speicher- und Reaktionszeit auf die Signalintensität wurde von Andreas Kürten (2007) bei seinen Charakterisierungsstudien am nicht modifizierten AIMS ebenfalls beobachtet. Es scheint sich dabei jedoch nicht um ein Problem des AIMS zu handeln, sondern um eine generelle Charakteristik der Ionenfallen-Massenspektrometrie. Diese Zeitabhängigkeit der Intensitäten ist ähnlich in der Literatur (Ottens et al., 2005) zu finden. Es wird vermutet, dass die Ursache für dieses Verhalten der Ionen unterschiedlicher m/z Wechselwirkungen und Reaktionen der Ionen mit Restgasmolekülen innerhalb der Ionenfalle sind. Der Verlust von N_2^+ (m/z 28) kann z.B. durch folgende Reaktion erklärt werden (Dotan et al., 1997):



Demnach müsste ebenfalls ein deutlicher Anstieg des Ionensignals bei m/z 32 (O_2^+) zu sehen sein. Mit ansteigenden Zeiten findet zwar eine Erhöhung der Signalintensität statt, allerdings nur recht schwach.

Die Festlegung der beiden Zeiten (Sammelzeit und Reaktionszeit) für einen Messzyklus sollte demnach so sein, dass sie möglichst kurz gehalten werden, um Wechselwirkungen innerhalb der Ionenfalle zu verringern. Der geringste einstellbare Wert der Reaktionszeit liegt softwarebedingt bei 0,01 ms. Die Zeit für die Sammelphase kann nicht auf so kleine Werte eingestellt

werden, da sonst zu wenige Ionen in der Ionenfalle gespeichert werden. Für die durchgeführten Messungen wurde daher, um ein möglichst intensives Signal zu erhalten, eine Speicherzeit von 50 ms gewählt.

4.3.5 Einfluss des Heliumdrucks

Neben den charakterisierten Spannungen und den für einen Messzyklus einstellbaren Zeiten spielt der im Inneren der Ionenfalle herrschende Heliumdruck ebenfalls eine entscheidende Rolle für die Signalintensität. Abbildung 4.8 zeigt die Signalintensität für Restgasionen (m/z 28, 32) sowie für Kaliumionen (m/z 39) in Abhängigkeit des Heliumdrucks in der Io-

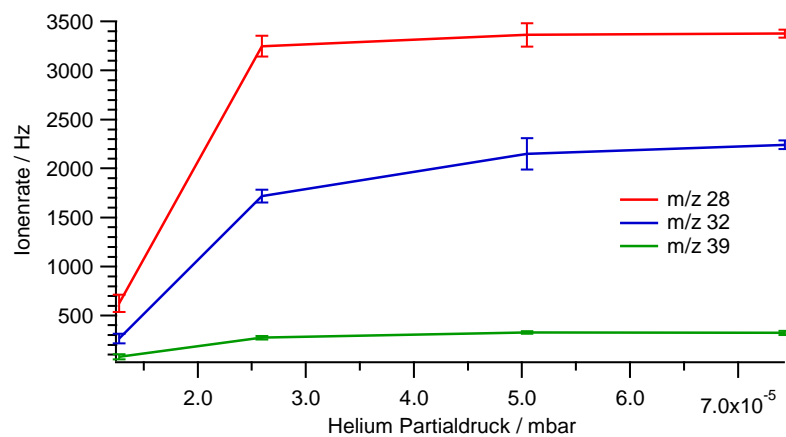


Abbildung 4.8: Darstellung des Einflusses des Heliumdrucks auf die Signalintensitäten bei unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren.

nenquellenkammer. Je mehr Helium, welches als Puffergas für die Ionen wirkt, in der Ionenkammer ist, umso intensiver werden die Signale, da aufgrund der größeren Zahl an Heliumatomen mehr Stöße stattfinden und die Ionen so effizienter abgebremst und gespeichert werden können. Diese Steigerung in der Signalintensität ist jedoch mit einer Verschlechterung des Massenaufklärungsvermögens verbunden. Dadurch dass aufgrund des höheren Heliumdrucks mehr Ionen in der Ionenfalle gespeichert werden, können diese offenbar nicht mehr so definiert aus der Ionenfalle entfernt werden, weshalb sich die Massenlinien verbreitern und teilweise ineinander übergehen. Dieser Effekt kann durch eine Verlängerung der Auslesephase, indem die Erhöhung der Wechselspannungsamplitude langsamer geschieht, korrigiert werden. Dadurch haben die Ionen mehr Zeit um aus der Ionenfalle entfernt zu werden (Kürten, 2007). In Tabelle 4.3 sind beispielhaft die Massenaufösungen (m/z dividiert durch das *Full Width Half Maximum* FWHM, Kürten 2007) für einige ausgewählte m/z bei verschiedenen Heliumdrücken gezeigt. Ein höherer Heliumdruck führt demnach zwar zu einer

erhöhten Signalintensität um etwa einen Faktor 5 (z.B. von 620 auf 3380 Hz für m/z 28 für eine Helium-Druckveränderung von $1,27 \cdot 10^{-5}$ auf $7,43 \cdot 10^{-5}$ mbar), aber auch zu einem schlechteren Auflösungsvermögen um etwa einen Faktor 2 (von 242 auf 115 für m/z 28). Da bei diesem Auflösungsvermögen die Trennung der einzelnen Massenlinien im Massenspektrum nur sehr schlecht möglich war, wurden die weiteren Messungen mit einem Heliumdruck von etwa $1,27 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt.

Tabelle 4.3: Auflistung der berechneten Massenauflösungsvermögen für verschiedene Heliumdrücke in der Ionenquellenkammer.

Heliumdruck	m/z 18	m/z 28	m/z 32
$1,27 \cdot 10^{-5}$ mbar	184	242	276
$2,59 \cdot 10^{-5}$ mbar	147	204	236
$5,05 \cdot 10^{-5}$ mbar	128	197	195
$7,43 \cdot 10^{-5}$ mbar	123	115	158

4.3.6 Kalibration des RF-Generators

Mittels des LabView-Steuerungsprogramms wird über Steuerspannungen die Wechselspannungsamplitude für die Ring-Elektrode geregelt, die durch den RF-Generator erzeugt wird. Laut Spezifikation (Pfeiffer, 2001) ist mit dem verwendeten RF-Generator eine maximale Wechselspannungsamplitude von 3130 V (*zero-to-Peak*) erreichbar, woraus sich nach Gleichung (2.4) theoretisch ein maximal zu analysierendes m/z von 195 ergibt. Dies konnte in der Praxis jedoch bei weitem nicht erreicht werden. Ohne die Verwendung der resonanten Anregung zur Massenbereichserweiterung liegt das maximal zu analysierende m/z bei nur etwa 120. Aus diesem Grund wurde die Kalibration des RF-Generators überprüft. Die korrekte Durchführung dieser Prüfung ist allerdings aufgrund der sehr engen Spezifikation der kapazitiven Last ($51,5 \pm 0,5$ pF) des RF-Generators nicht einfach. Wird eine Oszilloskop-Messspitze, die eine kapazitive Last von 8 pF und einen Eingangswiderstand von 10 M Ω besitzt, für die Messung verwendet, stört diese den RF-Generator bereits so stark, dass dieser nicht mehr in seinem Idealbereich arbeitet. Um die Kalibrierung dennoch durchführen zu können musste daher eine Messmethode entwickelt werden, die den RF-Generator nicht beeinflusst. Für Steuerspannungen zwischen 0 und 0,3 V (Wechselspannungsamplituden zwischen 0 und 200 V) wurde, trotz der Störung, mit der Oszilloskop-Messspitze die Spannung direkt am RF-Generator gemessen. Parallel zu dieser direkten Messung wurde eine weitere, indirekte Spannungsmessung durchgeführt. Dazu wurde eine Oszilloskop-Messspitze kapazitiv mit dem RF-Generator gekoppelt. Für die Kalibrierung wurde bei beiden Messmethoden die

Steuerspannung schrittweise erhöht und jeweils die Wechselspannungsamplitude mit dem Oszilloskop bestimmt. Da durch die Messung mit der kapazitiven Kopplung keinerlei Beeinflussung des RF-Generators bestand, konnte die Steuerspannung auf Werte deutlich über 0,3 V gesetzt werden. Bei 3,7 V musste die Messung jedoch abgebrochen werden, da es zu Überschlägen an der Hochspannungsdurchführung in die Vakuumkammer kam. Diese Überschläge waren reproduzierbar und konnten durch Austausch der Durchführung oder durch externe Anpassung der kapazitiven Last nicht beseitigt werden.

Abbildung 4.9 zeigt den Zusammenhang zwischen der Steuerspannung und der direkt (schwarz) sowie über die kapazitive Kopplung (rot) gemessenen Wechselspannungsamplitude am RF-Generator. Die gestrichelten Linien stellen jeweils eine Extra- bzw. eine Interpolation für die Messungen dar.

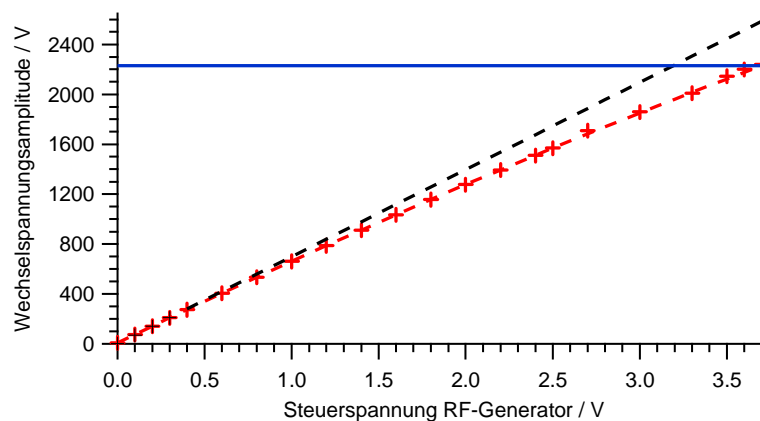


Abbildung 4.9: Darstellung der Kalibration des RF-Generators mittels einer direkten Messung (schwarz) und einer indirekten Messung (rot). Die gestrichelten Linien stellen Extra- bzw. Interpolationen für die Messpunkte dar. Die blauen Linien markieren die maximal erreichte Steuerspannung (3,7 V) und die dazugehörige Wechselspannungsamplitude (2230 V).

Für die direkte Messung wurde eine lineare Extrapolation, die den Verlauf sehr gut repräsentiert, durchgeführt. Bei der indirekten Messung hingegen kann der Verlauf mittels eines Polynoms zweiten Grades deutlich besser als mit einer linearen Interpolation wiedergegeben werden. Anhand der mathematischen Beschreibung der beiden Kurven kann für jede Steuerspannung die anliegende Wechselspannungsamplitude berechnet werden. Mit der so durchgeführten Kalibrierung kann der tatsächliche Wert der Wechselspannungsamplitude recht gut abgeschätzt werden. Für die maximal nutzbare Steuerspannung von 3,7 V ergibt sich aus der indirekten Messung eine tatsächliche Wechselspannungsamplitude von 2230 V. Wird diese in Gleichung (2.4) eingesetzt, lässt sich ein maximal analysierbares m/z von 125 berechnen.

Dieser Wert passt recht gut mit dem experimentell ermittelten maximalen m/z von 120 überein. Der Unterschied zu dem aus der Spezifikation des RF-Generators berechneten Wert eines maximal erreichbaren m/z von 195 lässt sich dadurch erklären, dass es ab einer Steuerspannung von 3,7 V zu Überschlügen kommt und die Spannungsamplitude deshalb nicht weiter erhöht werden kann. Das Massenspektrum endet dadurch etwa bei m/z 120. Die Tatsache, dass zwischen der Steuerspannung und der realen Spannungsamplitude kein linearer Zusammenhang vorliegt und dass die Amplitude bei einer Steuerspannung von 3,7 V bereits 2230 V (anstelle von 1160 V laut Spezifikation (Pfeiffer, 2001)) an der Ring-Elektrode beträgt, lässt darauf schließen, dass die Steuerung des verwendeten RF-Generators dejustiert ist. Da der Zusammenhang zwischen Steuerspannung und Wechselspannungsamplitude immer sehr reproduzierbar war, konnte mittels der nach der Aufnahme der Massenspektren durchgeführten Massenkalkulation dies korrigiert werden.

4.4 Charakterisierung des Partikeleinlasses

4.4.1 Partikelerzeugung

Die zuvor beschriebenen Messungen wurden alle mit Restgas durchgeführt. Für die folgenden Messungen mussten jedoch Partikel erzeugt werden. Dies geschah mit dem in Abbildung 4.10 schematisch dargestellten Versuchsaufbau. Mittels eines Druckluft-Verneblers (engl. *atomizer*) von TSI (Modell 3076) wurde polydisperses Aerosol erzeugt, welches anschließend beim Durchgang durch eine Diffusionstrockenstrecke getrocknet wurde. Nach der Trocknung des Aerosols wird dieses in das AIMS eingeleitet. Mittels des Druckluft-Verneblers können Partikel im Größenbereich zwischen 20 und 600 nm erzeugt werden (Fritschi, 2006).

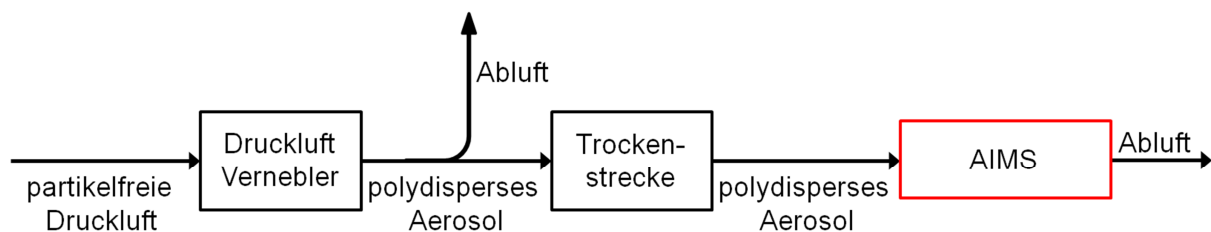


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Partikelerzeugung.

Für die Charakterisierung der Transmission der aerodynamischen Linse und die Bestimmung der Nachweisgrenzen in Abschnitt 4.6 muss der in Abbildung 4.10 gezeigte Versuchsaufbau modifiziert werden, da die ins AIMS eingeleitete Partikel-Anzahlkonzentration sowie die

Partikelgröße bekannt sein musste. Dazu wird zwischen der Trockenstrecke und dem AIMS ein elektrostatischer Klassierer (engl. *differential mobility analyzer*, DMA) (Modell DMA 3081, TSI Inc.) sowie ein Kondensationskernzähler (engl. *ultrafine condensation particle counter*, UCPC) (Modell UCPC 3025A, TSI Inc.) eingebaut (Abbildung 4.11). Mittels des Klassierers wird aus dem polydispersen Aerosol eine Partikelgröße selektiert und anschließend der Fluss des monodispersen Aerosols auf das AIMS sowie den UCPC aufgeteilt. Mit Hilfe der gemessenen Anzahlkonzentration und der selektierten Partikelgröße kann die Transmissionseffizienz oder die Nachweisgrenze berechnet werden.

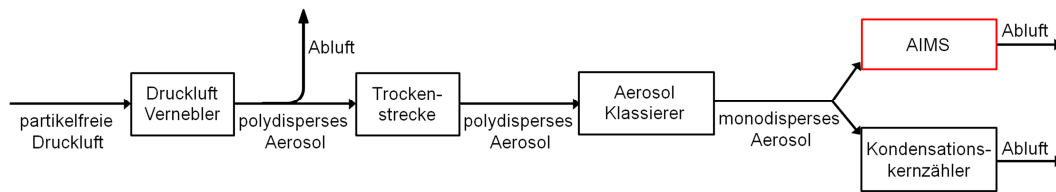


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Partikelerzeugung, mit Aerosol-Klassierer und Partikelzähler zur Bestimmung der Nachweisgrenze.

4.4.2 Aerodynamische Linse

Das Einlasssystem besteht wie in Abschnitt 2.1 beschrieben aus einer kritischen Düse mit einer sich anschließenden aerodynamischen Linse. Bei der im AIMS verwendeten Kombination aus kritischer Düse und aerodynamischen Linse handelt es sich um die „*High Throughput Lens*“ der Firma Aerodyne (Aerodyne, Inc.). Diese besitzt im Vergleich zum Standardeinlass des AMS eine größere kritische Düse mit 120 anstelle von 100 μm Lochdurchmesser, wodurch der Volumenfluss ins Gerät größer ist. Bei der sich anschließenden aerodynamischen Linse handelt es sich ebenfalls nicht um die AMS-Standardlinse die in (Jayne et al., 2000) beschrieben ist. Die hier verwendete Linse hat im Vergleich zu dieser Standardlinse größere Blenden- und Außendurchmesser. In Tabelle 4.4 sind die Blendendurchmesser für die beiden Linsen aufgelistet (Liu et al., 2007; Williams, 2011).

Tabelle 4.4: Auflistung der Blendendurchmesser der aerodynamischen Linse.

Blende	A / mm	B / mm	C / mm	D / mm	E / mm	F / mm
AMS-Standardlinse	5,0	4,8	4,5	4,3	4,0	3,0
„High Throughput Lens“	8,1	7,5	6,8	6,2	5,7	4,9

Durch diese Unterschiede der Blendendurchmesser sind die Fokussierungs- und Transmissionseigenschaften der beiden Linsen unterschiedlich. Während die AMS-Standardlinse in einem Größenbereich von 40 – 600 nm (vakuum-aerodynamischer Durchmesser) eine Transmissionseffizienz von etwa 100 % hat (Hings, 2006) ist dies für die verwendete „High Throughput Lens“ nicht der Fall. Nach Hildebrandt et al. (2010) liegt bei dieser Linse die Transmissionsobergrenze bei einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser von etwa 400 nm. Im Folgenden wird der Einfluss der kritischen Düse auf die Fokussiereigenschaften der Linse sowie die Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse für verschiedene Partikeldurchmesser untersucht, mit dem Ziel die beste Partikelfokussierung zu erhalten.

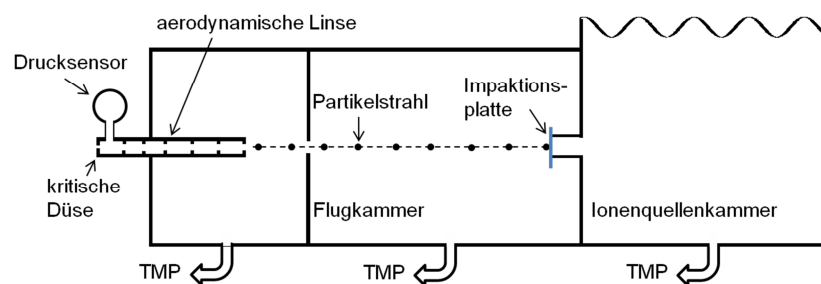


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus um die Fokussierung der aerodynamischen Linse zu untersuchen. Nachdem die Partikel mittels der aerodynamischen Linse fokussiert und ins Vakuum überführt wurden, treffen sie auf die Impaktionsplatte und hinterlassen dort ein charakteristisches Muster.

Die Fokussierung der Partikel durch die aerodynamische Linse hängt unter anderem von dem Druckunterschied zwischen vor und hinter der Linse ab. Mittels der kritischen Düse kann der Druck vor der Linse verändert werden. Durch Verwendung mehrerer kritischer Düsen unterschiedlichen Durchmessers wurden die Fokussierungseigenschaften der aerodynamischen Linse in Abhängigkeit der Flussrate ins Gerät charakterisiert. Dazu wurde die Spektromereinheit samt Ionenquelle entfernt und vor der Durchführung zwischen Flugkammer und Ionenquellenkammer eine Impaktionsfläche befestigt (siehe Abbildung 4.12). Auf dieser Platte wurden die eingeleiteten Partikel (polydisperses NH_4NO_3 Aerosol das mittels eines Druckluft Verneblers erzeugt wurde, siehe Abbildung 4.10) abgeschieden, um anhand der Struktur des Abscheidemusters Aussagen über die Fokussierung der Linse machen zu können, mit dem Ziel diese zu optimieren. In Tabelle 4.5 sind die vier verwendeten kritischen Düsen mit der jeweiligen gemessenen Flussrate ins AIMS, sowie dem in der aerodynamischen Linse gemessenen Druck zusammengefasst.

4 Experimentelle Charakterisierung der instrumentellen Eigenschaften

Tabelle 4.5: Auflistung der für die unterschiedlichen kritischen Düsen gemessenen Einlassflussraten und die in der aerodynamischen Linse herrschenden Drücke. Die angegebene Fehler sind jeweils aus den Handbüchern entnommen (TSI, 2003; MKS, 1997).

kritische Düse / μm	gemessene Flussrate / ml min^{-1}	gemessener Druck / mbar
200	300 ± 6	$2,07 \pm 0,07$
150	192 ± 5	$1,45 \pm 0,07$
120	115 ± 5	$0,98 \pm 0,07$
100	80 ± 5	$0,73 \pm 0,07$

In Abbildung 4.13 sind die Abscheidemuster für die vier verschiedenen kritischen Düsen gezeigt. Die Position der Durchführung von der Flugkammer in die Ionenquelle (welche der Partikelstrahl möglichst mittig erreichen sollte) ist jeweils schematisch durch den grauen Ring angedeutet. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich für unterschiedliche Düsendurchmesser das Fokussierungsverhalten der Linse deutlich unterscheidet. Mit der kritischen Düse mit 200 μm

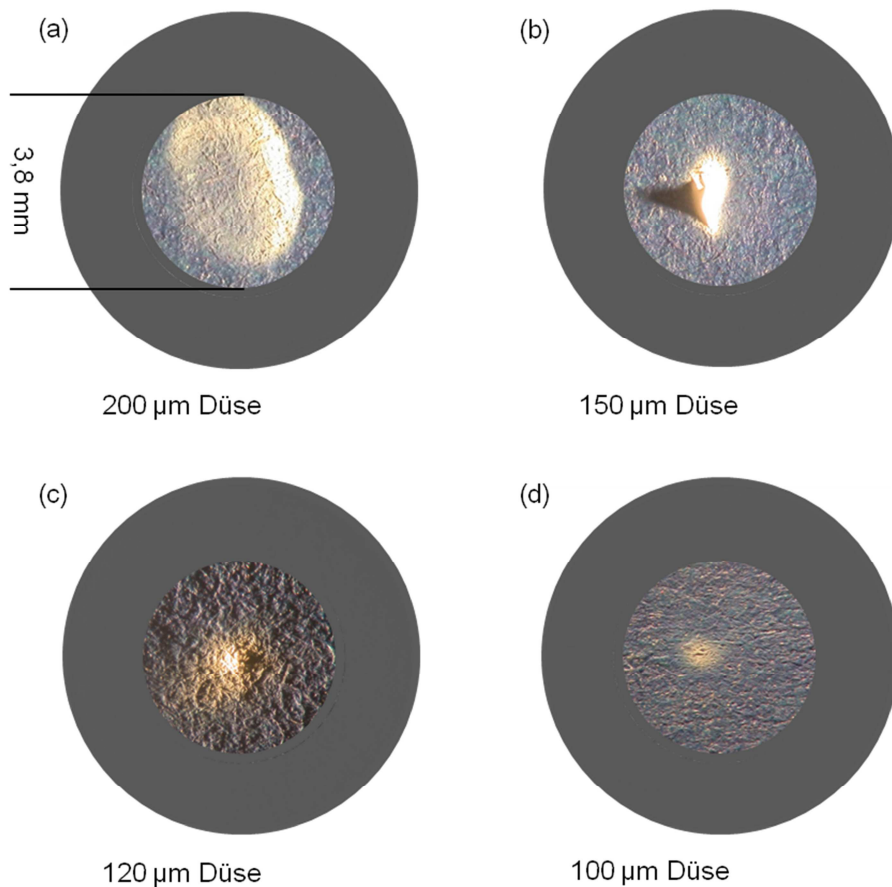


Abbildung 4.13: Foto der Abscheidemuster der auf der Impaktionsplatte abgeschiedenen Partikel für die unterschiedlichen Durchmesser der kritischen Düsen: 200 μm (a), 150 μm (b), 120 μm (c) und 100 μm (d).

Lochdurchmesser (a) findet fast keine Fokussierung mehr statt, anstelle dessen ist eine ovale Struktur mit einer Ausdehnung von etwa 3 mm deutlich außerhalb der Mittelachse zu erkennen. Mit der kritischen Düse mit 150 µm Lochdurchmesser (b) findet eine deutlich bessere Fokussierung nahe der Mittelachse statt. Aufgrund der Struktur die sich ausbildet, scheint die Fokussierung auf einer eng begrenzten Fläche zu passieren. Bei Verwendung der kritischen Düse mit einem Lochdurchmesser von 120 µm (c) findet eine sehr scharfe Fokussierung nahe der Mittelachse statt (Durchmesser < 0,4 mm). Diese Fokussierung nahe der Mittelachse ist mit der kritischen Düse mit 100 µm Lochdurchmesser (d) auch zu beobachten, allerdings scheint sie nicht so punktuell zu sein, sondern eher gleichmäßig über eine Fläche von ungefähr 0,6 mm Durchmesser verteilt. Aufgrund der Fokussierungseigenschaften könnten die weiteren Versuche sowohl mit der kritischen Düse mit 120 als auch mit 150 µm Lochdurchmesser durchgeführt werden, da für beide Düsen der Partikelstrahl den Verdampfer erreicht. Allerdings stieg der Pumpenstrom durch die TMP in der ersten Flugkammer bei Verwendung der 150 µm Düse sehr stark an, weshalb für die weiteren Versuche die kritische Düse mit 120 µm Lochdurchmesser verwendet wurde um die Pumpe zu schonen.

Um die Transmissionseigenschaften der aerodynamischen Linse zu charakterisieren, wurde die vorher entfernte Spektrometereinheit samt Ionenquelle wieder montiert, der in Abbildung 4.11 dargestellte Versuchsaufbau zur Partikelerzeugung genutzt und mittels des Verneblers Ammoniumsulfat Partikel erzeugt. Diese Charakterisierung wurde mit der ebenfalls in den weiteren Versuchen benutzten kritischen Düse mit einem Lochdurchmesser von 120 µm durchgeführt.

In Abbildung 4.14 ist die relative Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse dargestellt. Dazu wurde das Verhältnis (V) der mit dem AIMS gemessenen Signalintensität bei m/z 48 (R_{48}) und der in das AIMS eingeleiteten Massenkonzentration (M) berechnet. Die verwendete Massenkonzentration wurde mittels der mit dem UCPC gemessenen Partikel Anzahlkonzentration (N), der mit dem Klassierer selektierten Partikelgröße (d_p) sowie der Dichte für Ammoniumsulfat ($\rho_{AS} = 1,77 \text{ g cm}^{-3}$) berechnet:

$$V = \frac{R_{48}}{M} = \frac{R_{48}}{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{d_p}{2}\right)^3 \cdot \rho_{AS}}$$

Die auf diese Weise berechneten Verhältnisse für die unterschiedlichen Partikelgrößen wurden danach auf das Maximum normiert um die dargestellte relative Transmissionseffizienz zu erhalten.

Bei den mit dem Klassierer ausgewählten Partikeldurchmessern handelt es sich um den Mobilitätswert d_{mob} der über folgende Beziehung in den vakuumaerodynamischen Durchmesser d_{va} , der für das AIMS der relevante ist, umgerechnet werden kann (DeCarlo et al., 2004): $d_{\text{va}} = d_{\text{mob}} \cdot \rho_{\text{AS}} \cdot \chi$. Mit der Dichte $\rho_{\text{AS}} = 1,77 \text{ g cm}^{-3}$ und einem *shape factor* $\chi = 1$ für die verwendeten Ammoniumsulfat-Partikel. Es ist deutlich zu erkennen, dass die aerodynamische Linse ein Maximum in der Transmission bei etwa 210 nm d_{va} besitzt, diese aber zu kleineren Partikeln und größeren Partikeln deutlich abnimmt. Für Partikel mit einem vakuumaerodynamischen Durchmesser von 400 nm beträgt die Transmission weniger als 50 % der 120 nm Partikel, im Gegensatz zur Standard aerodynamischen Linse des AMS, die im Bereich zwischen 30 und 500 nm nahezu 100 % der Partikel transmittiert (Jayne et al., 2000). Die gemessene Transmissionskurve ist sehr gut vergleichbar mit den Messungen von Kürten (2007).

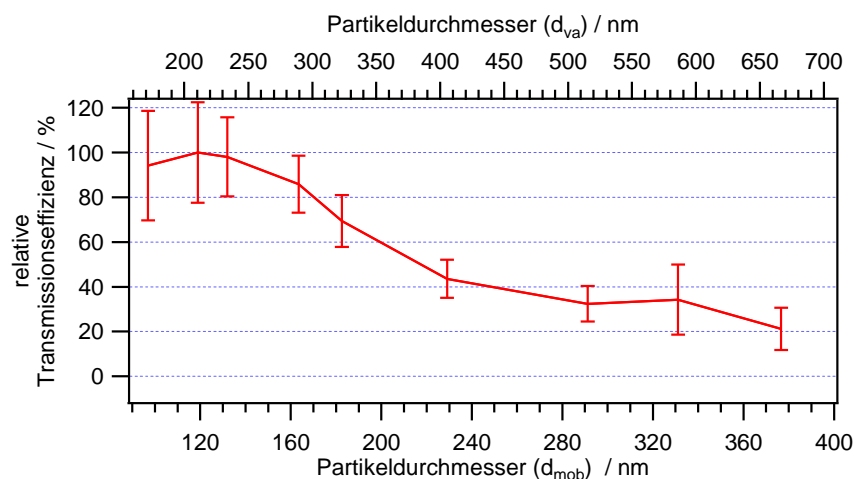


Abbildung 4.14: Darstellung der Transmissionscharakteristik der aerodynamischen Linse mit einer kritischen Düse mit 120 μm Lochdurchmesser. Verwendet wurden monodisperse Ammoniumsulfat-Partikel.

4.5 Anwendung der resonanten Anregung

Der Vorteil einer Ionenfalle als Analysator gegenüber anderen Massenspektrometern ist die Möglichkeit der resonanten Anregung der in der Ionenfalle gespeicherten Ionen. Abhängig davon, wann und wie diese Anregung im Ablauf eines Messzyklus durchgeführt wird, ist der Effekt auf die Ionen unterschiedlich. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, gibt es drei Anwendungen der resonanten Anregung: die Massenbereichserweiterung (MRE), die selektive Anregung zur Entfernung von Ionen (FNF) sowie die Anregung zur Stoß-induzierten Fragmentierung (CID). Diese verschiedenen Arten der Anregung werden im Folgenden einzeln

untersucht und charakterisiert, bevor sie im nächsten Abschnitt zur Durchführung von MS^2 - und MS^n -Studien kombiniert angewandt werden.

4.5.1 Massenbereichserweiterung (MRE)

Der Massenbereich den das Massenspektrum abdeckt ist durch die Geometrie der Falle, die Speicherspannung, die Frequenz des Wechselfeldes an der Ring-Elektrode sowie die maximale Wechselfeldamplitude definiert. Dieser Massenbereich kann jedoch durch Anwendung der resonanten Anregung (siehe Abschnitt 2.4) zu größeren m/z hin verschoben werden. Dazu wird an die beiden Endkappen-Elektroden während der Auslesephase der Ionenfalle eine zusätzliche sinusförmige Hilfsspannung angelegt. Diese Spannung bewirkt, dass sich die Stabilitätsbedingung für die Speicherung der Ionen in der Ionenfalle verändert. Die Ionen werden nicht erst bei einem $q_z = 0,908$, sondern schon bei einem geringeren q_z -Wert aus der Ionenfalle entfernt.

Die benutzte Hilfsspannung wird durch ihre beiden Parameter Frequenz und Amplitude vollständig beschrieben. Im Folgenden wird der Einfluss dieser beiden Parameter auf die Effektivität der Massenbereichserweiterung untersucht. Für diese Experimente wurden Tryptophan ($C_{11}H_{12}N_2O_2$, $MW = 204,23 \text{ g mol}^{-1}$) Partikel im Größenbereich zwischen 20 – 600 nm verwendet (Fritsch, 2006), die mittels des in Abbildung 4.10 dargestellten Versuchsaufbau generiert wurden. Tryptophan weist in seinem Massenspektrum Signale bei größeren m/z auf (z.B. m/z 130) als mit dem AIMS im „klassischen“ Betriebsmodus aufgenommen werden können. Abbildung 4.15a zeigt ein mit dem AIMS aufgenommenes Massenspektrum von Tryptophan im „klassischen“ Betriebsmodus ohne Hilfsspannung: das maximal detektierbare m/z liegt bei 112.

Aus Gleichung (2.7) ist bekannt, dass die maximale Säkularfrequenz gerade der halben Anregungsfrequenz der Wechselfeldspannung an der Ring-Elektrode entspricht. Die Frequenz des verwendeten Hochspannungsgenerators beträgt $f = 1,3 \text{ MHz}$. Aus diesem Grund wurden die Versuche zur resonanten Anregung für die Massenbereichserweiterung mit einer Anregungsfrequenz von $f = 650 \text{ kHz}$ begonnen. In Abbildung 4.15 sind verschiedene Massenspektren von Tryptophan gezeigt, bei denen unterschiedliche Frequenzen der Hilfsspannung eingesetzt wurden. Alle anderen Parameter blieben unverändert, die Amplitude der Hilfsspannung betrug 800 mV. Bei einer Frequenz der Hilfsspannung von $f = 650 \text{ kHz}$, der halben Frequenz der Wechselfeldspannung an der Ring-Elektrode, lässt sich keine Verschiebung der Kanäle

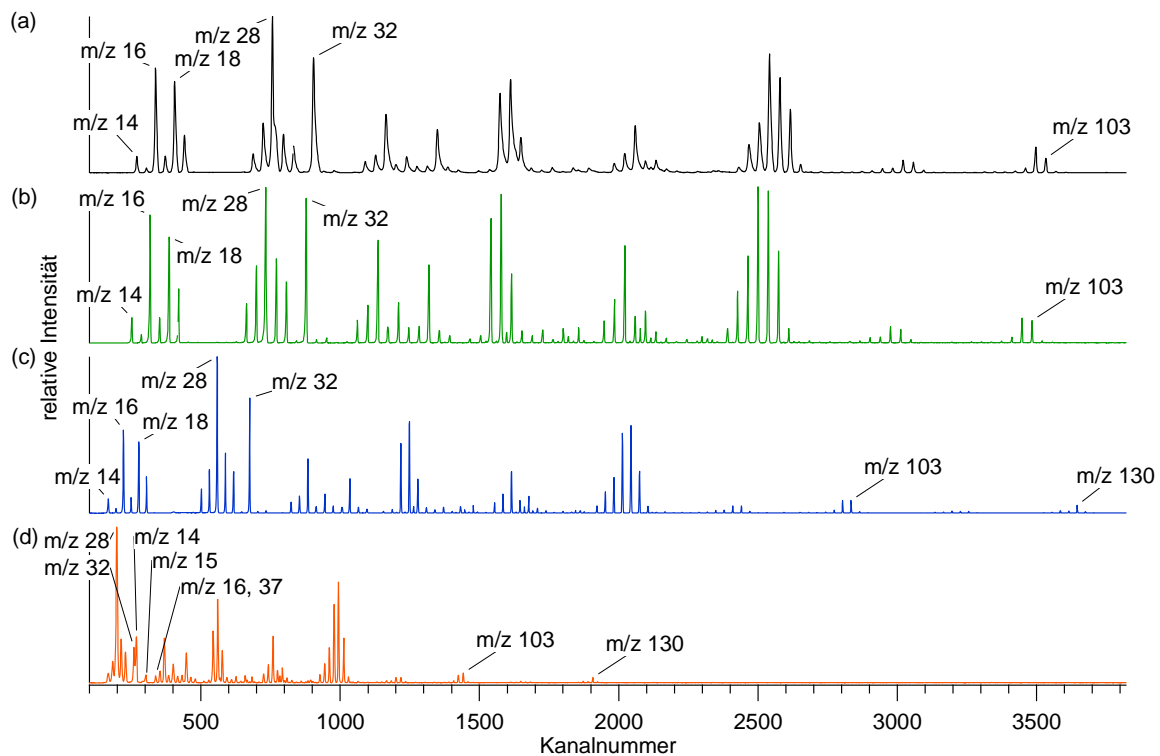


Abbildung 4.15: Darstellung des Einflusses der Hilfsspannungs-Frequenz für die resonante Anregung zur Anwendung der Massenbereichserweiterung (MRE). Gezeigt ist ein Massenspektrum im „klassischen“ Betriebsmodus ohne resonante Anregung (a), sowie drei Massenspektren für unterschiedliche Frequenzen der Hilfsspannung $f = 600$ kHz (b), 400 kHz (c) und 200 kHz (d). Gemittelt wurden jeweils 1000 Massenspektren.

beobachten. Bei einer Frequenz von $f = 600$ kHz lässt sich bereits ein geringer Effekt beobachten (Abbildung 4.15b). Die Signale sind im Vergleich zu dem im „klassischen“ Betriebsmodus aufgenommenen Spektrum, ohne Anlegen einer Hilfsspannung, zu kleineren Kanalnummern hin verschoben. Das maximal analysierbare Masse-zu-Ladungsverhältnis bei dem für diesen Versuch verwendeten Parameter für V_{Max} liegt nach Gleichung (2.4) bei $m/z 112$. Eine Verringerung der Anregungsfrequenz auf $f = 400$ kHz bewirkt eine Vergrößerung des analysierbaren Massenbereichs bis auf $m/z 136$. Im Spektrum ist bei $m/z 130$ das erwartete Signal nun deutlich zu erkennen (Abbildung 4.15c). Durch weitere Verringerung der Frequenz werden die Signale zu immer geringeren Kanalnummern verschoben, wodurch der Massenbereich nach oben hin erweitert wird. Allerdings wandern die Signale unterschiedlicher m/z auch immer dichter zusammen, was es teilweise schwierig macht diese voneinander zu trennen und zu identifizieren.

Durch die Anwendung der resonanten Anregung für die MRE werden die Ionen nicht erst bei $q_z = 0,908$, sondern bereits bei geringeren q_z -Werten resonant aus der Ionenfalle entfernt. Dadurch kommt es im Massenspektrum zu Überlagerungen mit Ionen, die bei $q_z = 0,908$ regulär aus der Ionenfalle entfernt werden. Dies ist bei einer Frequenz von 200 kHz

(Abbildung 4.15d) sehr deutlich im Spektrum zu erkennen. Für eine Anregungsfrequenz von 200 kHz lässt sich mit Hilfe der Gleichungen (2.7) und (2.3) berechnen, dass die Ionenbewegungen in der Ionenfalle bereits bei $\beta_z = 0,308$ beziehungsweise $q_z = 0,42$ instabil werden. Für die in diesem Beispiel benutzte Ring-Elektrodenspannung von 265 V während der Sammelphase und dem vorher berechneten q_z -Wert lässt sich durch Gleichung (2.1) ein m/z -Wert von 36 ermitteln. Dies bedeutet, dass alle leichteren Ionen einen q_z -Wert über dem berechneten $q_z = 0,42$ haben, weshalb diese vor der Auslesephase ebenfalls mittels resonanter Anregung aus der Ionenfalle entfernt werden müssen. Geschieht dies nicht, kommt es zu Überlagerungen von Signalen durch Ionen mit $m/z > 36$, die bei $q_z = 0,42$ resonant aus der Ionenfalle entfernt werden, und Ionen mit $m/z < 36$, die bei $q_z = 0,908$ die Falle verlassen.

Weiter fällt auf, dass durch Anwendung der resonanten Anregung zur Massenbereichserweiterung das Massenaufklärungsvermögen (ähnlich wie durch den Heliumdruck in der Ionenquellenkammer) beeinflusst werden kann. Für den hier betrachteten Massenbereich (m/z 14 – 110) kann eine Steigerung des Massenaufklärungsvermögens von 200 – 500 (im „klassischen“ Betriebsmodus) auf 600 – 1000 (bei einer resonanten Anregung mit einer Frequenz von $f = 200$ kHz) beobachtet werden. Aus diesem Grund wird die zusätzliche Hilfsspannung häufig dazu genutzt, um mit dieser gezielt das Auflösungsvermögen zu steigern und nicht um den Massenbereich zu erweitern.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Amplitude der Hilfsspannung bei konstanter Frequenz ($f = 400$ kHz) untersucht. Dazu wurde die Amplitude zwischen 0 und 800 mV variiert. Abbildung 4.16 zeigt für drei ausgewählte m/z , wie sich die Kanalnummern in Abhängigkeit der

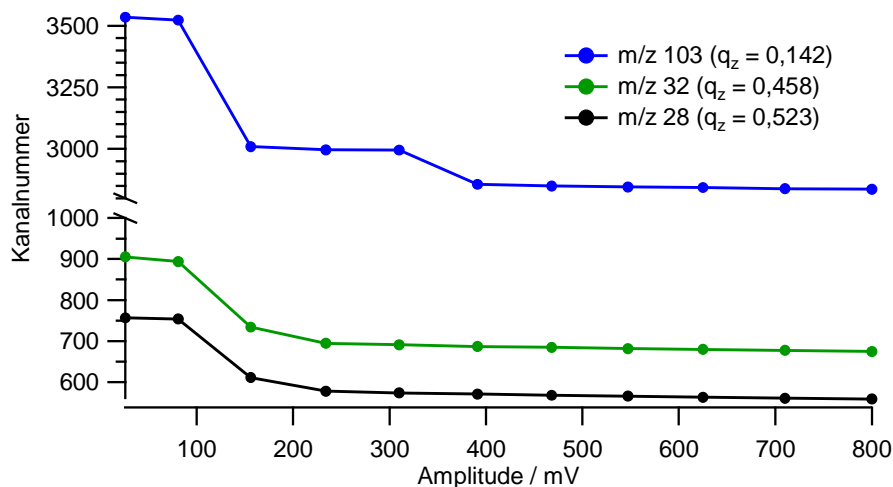


Abbildung 4.16: Darstellung des Effekts der Amplitude der resonanten Anregung für die Massenbereichserweiterung (MRE) für drei unterschiedliche Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z 103, 32 und 28). Fehler wurden nicht eingezeichnet, da die Variation bei allen Messungen bei ± 3 Kanälen lag.

Amplitude verschieben. Amplituden bis 80 mV scheinen nur einen sehr schwachen Einfluss auf die MRE zu haben. Werden größere Amplituden benutzt, findet eine deutliche Verschiebung der Kanäle statt. Der Effekt scheint für unterschiedliche m/z - Bereiche unterschiedlich stark ausgeprägt zu sein. Bei kleinen m/z tritt eine Verschiebung der Kanäle hauptsächlich bei kleinen Amplituden (bis ca. 250 mV) auf. Eine weitere Erhöhung der Amplitude bis auf 800 mV bringt nur noch eine geringfügige Verschiebung von etwa 15 Kanälen. Für große m/z scheint die Amplitude der Hilfsspannung die Verschiebung etwas anders zu beeinflussen, sie geschieht dort über einen größeren Bereich bis ca. 400 mV. Wie in Abbildung 4.16 exemplarisch für m/z 103 gezeigt, hat eine Amplitude von circa 160 mV eine Verschiebung von etwa 500 Kanälen zur Folge. Eine weitere Erhöhung bis auf etwa 310 mV verschiebt die Kanäle nur minimal, während eine Amplitude von 390 mV die Signale um etwa 300 weitere Kanäle verschiebt. Dies bedeutet, dass die Amplitude um eine effiziente Massenbereichserweiterung zu realisieren im Bereich von etwa 400 mV liegen sollte. Geringere Werte haben nur einen sehr schwachen Einfluss auf die resonante Anregung, während größere Amplituden keine weitere Verschiebung der Kanäle bewirken.

Durch die Anwendung der Massenbereichserweiterung werden die Kanäle, bei denen die Signale im Massenspektrum auftreten, verschoben, weshalb nach Festlegung der Frequenz und Amplitude der Hilfsspannung eine entsprechende Massenkalibration durchgeführt werden muss.

4.5.2 Selektive Entfernung (FNF)

Mittels der resonanten Anregung können Ionen, die nicht in der Ionenfalle gespeichert werden sollen, aus ihr entfernt werden. Dazu wird im Gegensatz zur MRE nicht eine bestimmte Frequenz während der Auslesephase, sondern ein breiteres Frequenzspektrum während der Sammelphase an die beiden Endkappen-Elektroden angelegt (siehe Abschnitt 2.4). Für die Charakterisierung der einzelnen Parameter für die selektive Entfernung (FNF) wurden Restgasionen verwendet, die im Massenbereich zwischen m/z 16 und 35 aus der Ionenfalle entfernt werden sollten.

Analog zur Massenbereichserweiterung kann für das selektive Entfernen der Ionen die Amplitude der Hilfsspannung für die resonante Anregung verändert werden. In Abbildung 4.17 ist

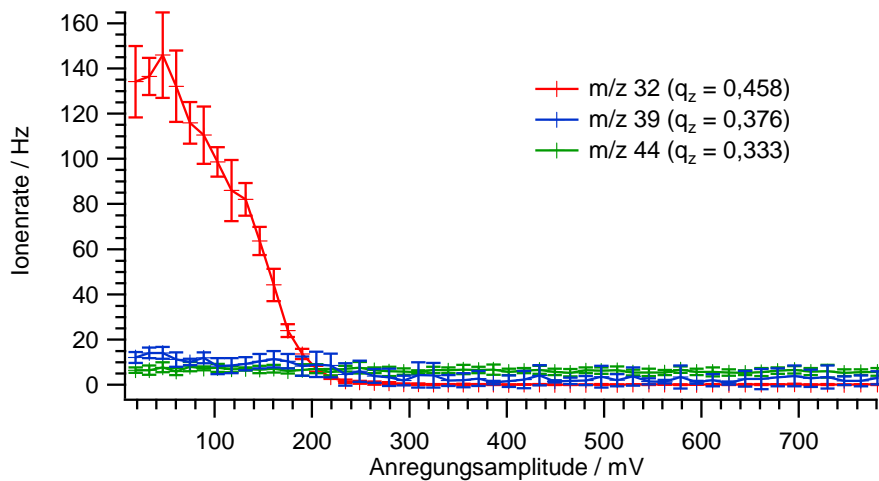


Abbildung 4.17: Darstellung des Effekts der Amplitude der resonanten Anregung zur selektiven Entfernung (FNF) von Ionen aus der Ionenfalle für drei unterschiedliche Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z 32, 39 und 44). Mittels FNF sollten Ionen zwischen m/z 16 und 35 aus der Ionenfalle entfernt werden. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren. (restliche Parameter: Anz. Stützpunkte: 16; Anz. Wiederholungen: 6)

die Ionenrate für Ionen von ausgewählten m/z (32, 39 und 44) dargestellt wie sie in Abhängigkeit der Anregungsamplitude aus der Ionenfalle entfernt werden. Im Amplitudenbereich zwischen 60 und 250 mV für die Hilfsspannung findet eine deutliche Reduzierung des Ionensignals für m/z 32 statt. Geringere Amplituden als 60 mV scheinen keinen Einfluss auf die Ionen zu haben, wohingegen bei 250 mV die resonante Anregung bereits das Maximum der Effizienz erreicht zu haben scheint. Wird der Bereich, in dem die Hilfsspannung noch keinen Effekt hat (0 – 60 mV), mit dem verglichen, in dem der Effekt der Hilfsspannung konstant ist (250 – 800 mV), so zeigt sich, dass das Ionensignal für m/z 32 fast zu 100 % reduziert werden kann. Allerdings findet auch eine Reduzierung des Signals von weiteren m/z statt, die außerhalb des eigentlich angeregten Massenbereichs liegen (z.B. m/z 39 und 44). Der Effekt auf diese Ionen ist jedoch bei weitem nicht so groß wie bei Ionen in dem Massenbereich, der entfernt werden soll. So werden die Ionenraten von m/z 39 auf etwa 80 % und von m/z 44 nur noch auf ca. 90 % des Ursprungssignals reduziert.

Ein weiterer Parameter für das selektive Entfernen von ausgewählten Ionen aus der Ionenfalle ist die Anzahl an zusätzlichen Wiederholungen des angelegten Anregungssignals nach Beendigung der Sammelphase. Dabei werden keine weiteren Ionen mehr in der Ionenfalle gespeichert, sondern nochmal der berechnete Hilfsspannungsverlauf zur selektiven Entfernung angelegt. In Abbildung 4.18 zeigt sich recht deutlich, dass die Anzahl an Wiederholungen der Anregung einen Effekt auf das Entfernen von Ionen mit ausgewählten m/z hat. Ab einer

Anzahl von 10 Wiederholungen wird der Effekt der resonanten Anregung durch weitere Anwendungen nicht zusätzlich vergrößert. Die größten Effekte sind im Bereich zwischen einer und sieben Wiederholungen zu erkennen. Das Ionensignal von m/z 32 kann dadurch um weitere 90 % gegenüber der einmaligen Anwendung reduziert werden, während das Signal von m/z 44 nur unwesentlich beeinflusst wird.

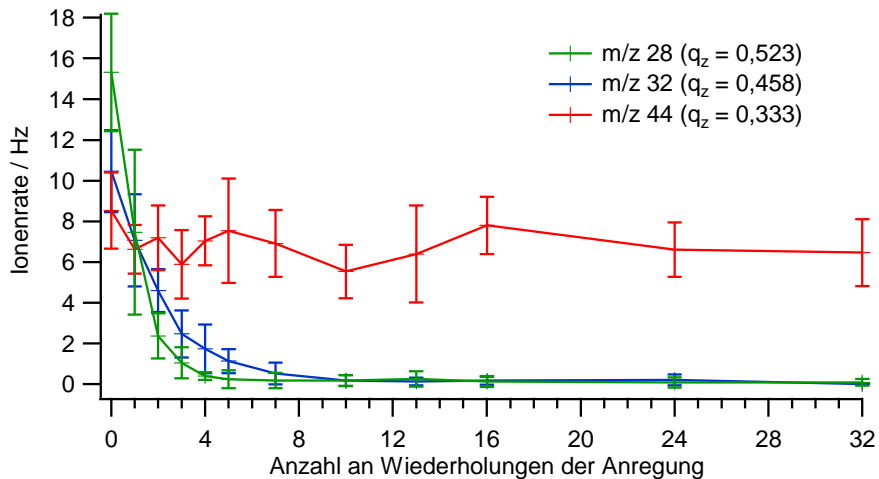


Abbildung 4.18: Darstellung des Effekts der Anzahl an Wiederholungen der resonanten Anregung zur selektiven Entfernung (FNF) von Ionen aus der Ionenfalle für drei unterschiedliche Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z 28, 32 und 44). Mittels FNF sollten Ionen zwischen m/z 16 und 35 aus der Ionenfalle entfernt werden. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren. (restliche Parameter: Anz. Stützpunkte: 16; Amplitude: 400 mV)

Im Gegensatz zur resonanten Anregung für die Massenbereichserweiterung oder die induzierte Fragmentierung wird für das selektive Entfernen der Ionen nicht nur eine einzelne Frequenz für die Hilfsspannung benutzt, sondern ein Frequenzbereich. Dieser wird mittels der in Abschnitt 2.4 beschriebenen Transformation in den anzulegenden Spannungsverlauf umgerechnet. Diese Umrechnungen geschehen mit einer endlichen Genauigkeit, je nachdem wie fein aufgelöst der anzulegende Spannungsverlauf berechnet werden soll. Dies wird über die Anzahl an Stützpunkten, die in die Rechnung eingehen, bestimmt. In Abbildung 4.19 ist dargestellt, wie sich diese Anzahl an Stützpunkten auf das selektive Entfernen der Ionen auswirkt. Es zeigt sich, dass durch eine Verfeinerung der Berechnung (Erhöhung der Stützpunkte) der Effekt der Hilfsspannung verbessert werden kann. Ab einer Anzahl von 18 Stützpunkten zur Berechnung des Hilfsspannungssignals scheint der maximal erzielbare Effekt für die zu entfernenden Ionen erreicht zu sein, während keine Veränderung für Ionen außerhalb des zu entfernenden Massenbereichs (m/z 44) beobachtet wurde.

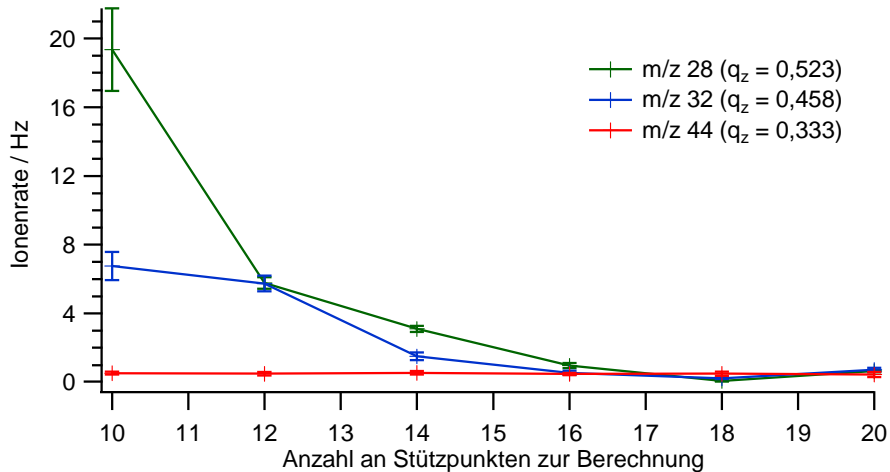


Abbildung 4.19: Darstellung des Effekts der Anzahl an Stützpunkten, die in die Berechnung des anzulegenden Spannungsverlaufs eingehen, auf die resonante Anregung zur selektiven Entfernung (FNF) von Ionen aus der Ionenfalle für drei unterschiedliche Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z 28, 32 und 44). Mittels FNF sollte der Bereich zwischen m/z 16 und 35 aus der Ionenfalle entfernt werden. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren. (restliche Parameter: Amplitude: 400 mV, Anz. Wiederholungen: 6)

Die Messungen zur Charakterisierung der einzelnen Parameter wurden jeweils in verschiedenen Kombinationen miteinander durchgeführt und zeigten beim Rastern die gleichen Tendenzen wie in den dargestellten Beispielen, weshalb sich hier auf die Darstellung eines Parameters beschränkt wird. Somit kann darauf geschlossen werden, dass sich die verschiedenen Parameter gegenseitig nicht beeinflussen.

4.5.3 (Stoß)induzierte Fragmentierung (CID)

Eine weitere Anwendung der resonanten Anregung ist die (Stoß)induzierte Fragmentierung der in der Ionenfalle gespeicherten Ionen. Dazu wird wie für die MRE eine zusätzliche sinusförmige Hilfsspannung an die Endkappen-Elektroden angelegt. Der Unterschied zur MRE besteht im Zeitpunkt wann die Hilfsspannung angelegt wird. Für die MRE geschieht dies während der Auslesephase, wohingegen die Hilfsspannung für die CID während der Reaktionsphase angelegt werden muss. Neben den beiden Charakterisierungsparametern Frequenz und Amplitude kann zusätzlich die Länge der Reaktionsphase und somit die Anregungsdauer verändert werden.

Für die Charakterisierung wurden (wie schon für die Charakterisierung der MRE) Tryptophan Partikel benutzt, welches größere Molekülfragmente liefert, die hier weiter fragmentiert werden sollen.

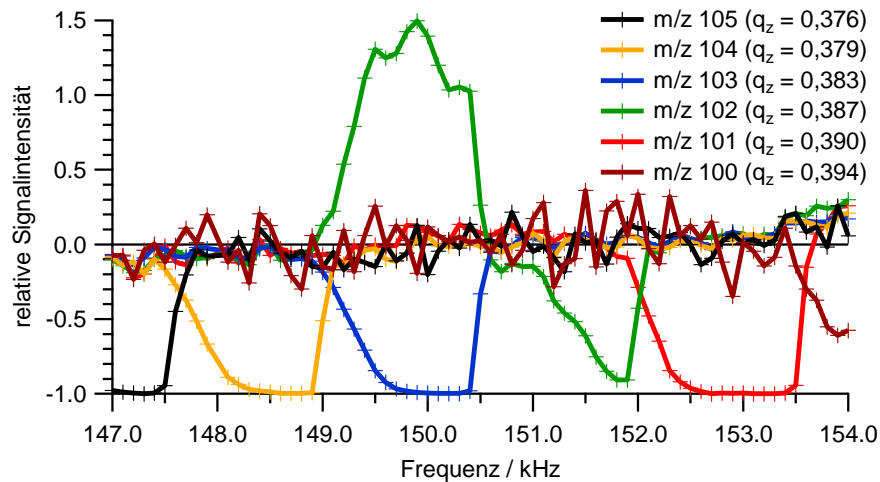


Abbildung 4.20: Darstellung des Effekts der Frequenz der resonanten Anregung auf die induzierte Fragmentierung (CID) von Ionen in der Ionenfalle. Betrachtet werden Signale von m/z im Bereich von 100 - 105 für Tryptophan Partikel. (restliche Parameter: Amplitude: 100 mV; Anregungsdauer: 100 ms)

In Abbildung 4.20 ist für ausgewählte m/z -Werte der relative Anteil von Signalen verschiedener m/z in Abhängigkeit der Frequenz der Hilfsspannung dargestellt. Diese wurden jeweils auf Signalintensitäten normiert, in denen kein Einfluss der benutzten Frequenz der Hilfsspannung beobachtet wurde. Es zeigt sich deutlich, dass in jedem Frequenzbereich sehr selektiv nur Ionen eines m/z angeregt werden. Die Breite dieses Frequenzbereichs liegt bei etwa 1 kHz, was es sehr aufwändig macht eine geeignete Frequenz zu finden, da die Anregungsfrequenz dazu sehr eng gerastert werden muss. Mit einer geeigneten Frequenz lassen sich dann die Ionen des gewünschten Masse-zu-Ladungsverhältnisses nahezu vollständig entfernen, während Ionen benachbarter m/z nicht beeinflusst werden. Um eine geeignete Frequenz zu finden um die Ionen zu Schwingungen anzuregen, kann das modifizierte LabView-Steuerungsprogramm genutzt werden. Mit diesem kann mittels der *autotune* Funktion die Frequenz für die Hilfsspannung automatisch gerastert werden. Dabei wird die Frequenz der sinusförmigen Hilfsspannung während der Reaktionsphase systematisch in einem vorgegebenen Frequenzbereich verändert. Ob die benutzte Hilfsspannung einen Effekt auf Ionen mit einem speziellen Masse-zu-Ladungsverhältnis hat, lässt sich direkt an den Ionenraten beim Rastern der Frequenz feststellen.

Auffällig ist die Zunahme des Signals bei m/z 102 in dem Frequenzbereich zwischen 149 – 150,5 kHz bei gleichzeitiger Verringerung des Signals m/z 103. Dies zeigt, dass die Ionen durch die angelegte Hilfsspannung nicht nur zu resonanten Schwingungen angeregt werden und die Falle verlassen, sondern tatsächlich fragmentieren. Das Signal bei m/z 102 scheint somit ein Fragment des Ions mit m/z 103 zu sein.

Neben der Frequenz wurde auch der Einfluss der Amplitude der Anregungsspannung untersucht. In Abbildung 4.21 ist recht gut zu erkennen, dass die Anregungsamplitude einen sehr starken Einfluss auf die Wirkung der Anregung hat. Gezeigt sind Messungen bei einer konstanten Frequenz von 150 kHz, die aus der Rasterung der Frequenzen als ideal für die Fragmentierung des Ions bei m/z 103 gefunden wurde. Für Amplituden der Hilfsspannung bis etwa 160 mV wirkt die Anregung wie gewünscht sehr selektiv auf m/z 103. Für größere Amplituden findet zwar weiterhin eine Anregung statt, allerdings ist diese nicht mehr selektiv. Der angeregte Massenbereich, wird für ansteigende Amplituden immer breiter. Bei der Anregung mit einer Amplitude von 710 mV werden bereits Massen ab m/z 78 aus der Falle entfernt. Die Ionen werden bei diesen Amplituden offenbar so stark zu Schwingungen angeregt, dass auch Ionen die eigentlich nicht angeregt werden sollten die Falle verlassen können. Wie anhand der Gesamtsignalintensität zu erkennen ist findet keine Fragmentierung durch Stöße statt, sondern die Ionen werden tatsächlich aus der Falle entfernt. Für die Fragmentierung muss demnach die Amplitude ebenfalls sorgfältig gewählt werden. Ist sie zu gering findet keine Anregung und somit keine Fragmentierung statt. Wird sie allerdings zu groß gewählt, werden Ionen in einem breiten Massenbereich aus der Falle entfernt und es kommt ebenfalls zu keiner Fragmentierung. Eine Amplitude von etwa 80 mV scheint sehr effizient für die Fragmentierung zu

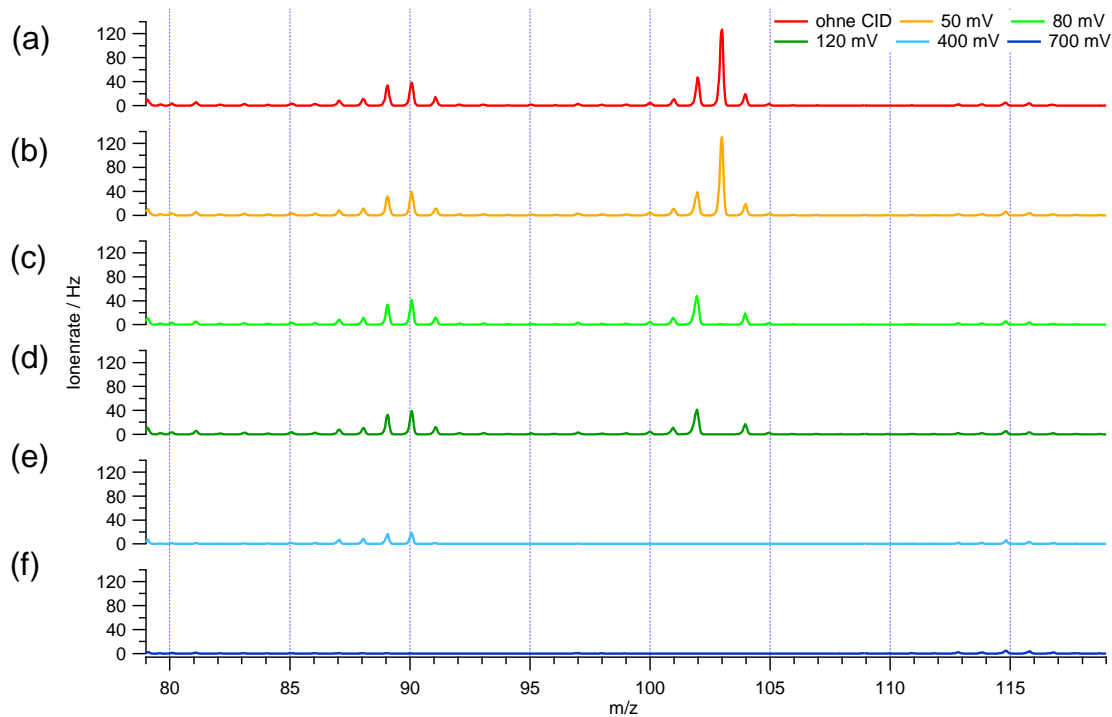


Abbildung 4.21: Darstellung des Effekts der Amplitude der resonanten Anregung zur induzierten Fragmentierung (CID) von Ionen in der Ionenfalle. Betrachtet werden die Masse-zu-Ladungsverhältnisse im Bereich von 80 - 118 für Tryptophan Massenspektren. Die benutzte Frequenz für die CID betrug 150 kHz, womit m/z 103 selektiv angeregt werden sollte. Dargestellt sind Massenspektren einiger beispielhafter Amplituden. (Anregungsdauer: 100 ms)

sein. Wie in Abbildung 4.22 zu sehen, wird für diese Amplitude nur m/z 103 durch Fragmentierung aus dem Spektrum entfernt und der Anteil von m/z 102 als ein mögliches Produkt der Fragmentierung von m/z 103 leicht erhöht.

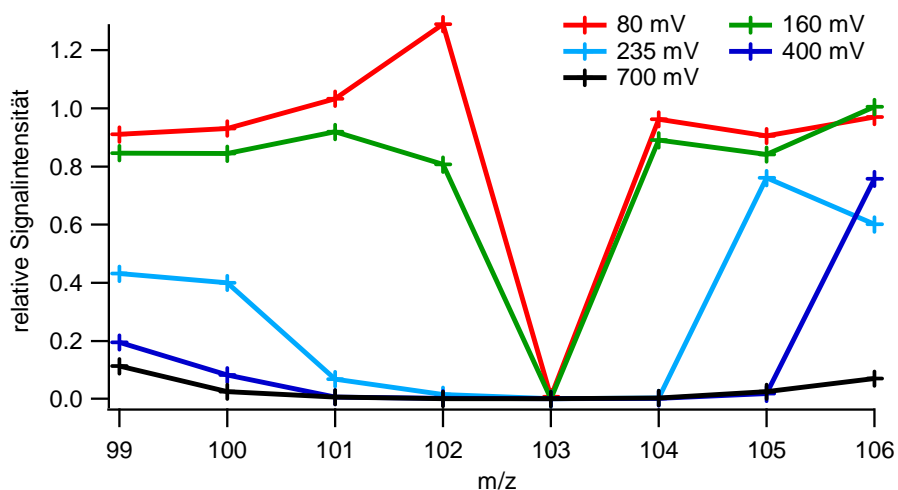


Abbildung 4.22: Darstellung des Effekts der Frequenz und der Amplitude der resonanten Anregung zur induzierten Fragmentierung (CID) von Ionen in der Ionenfalle. Betrachtet werden die Masse-zu-Ladungsverhältnisse im Bereich von 99 - 106 für Tryptophan Massenspektren. Die benutzte Frequenz für die CID betrug 150 kHz, womit m/z 103 selektiv angeregt werden sollte. Eine Amplitude von 80 mV scheint die Anregung am effizientesten zu ermöglichen: m/z 103 wird aufgrund der Fragmentierung reduziert, während der Anteil von m/z 102, ein Fragmentprodukt von m/z 103 leicht erhöht wird. (Anregungsdauer: 100 ms)

Der dritte Parameter, der bei der CID eine Rolle spielt, ist die Dauer über die die Hilfsspannung anliegt um die Ionen anzuregen. Dieses Zeitintervall wurde in Abschnitt 2.3 eingeführt und als Reaktionsphase bezeichnet. Abbildung 4.23 zeigt den Einfluss der Reaktionszeit auf die resonante Anregung. Innerhalb der ersten 40 ms der Anregung nimmt der Anteil an Ionen mit m/z 103 auf unter 5 % des ursprünglichen Signals ab. Nach 80 ms liegt der Anteil bereits unter 1 % und ist nicht weiter reduzierbar. Um eine nahezu vollständige Fragmentierung der Ionen zu gewährleisten sollten die für MS/MS-Studien verwendeten Anregungsdauern daher in einem Bereich von etwa 100 ms liegen. Deutlich längere Zeiten machen keinen Sinn, da der Einfluss nur noch minimal ist und sich somit nur der Zeitaufwand für diesen Analysenschritt unnötig vergrößern würde.

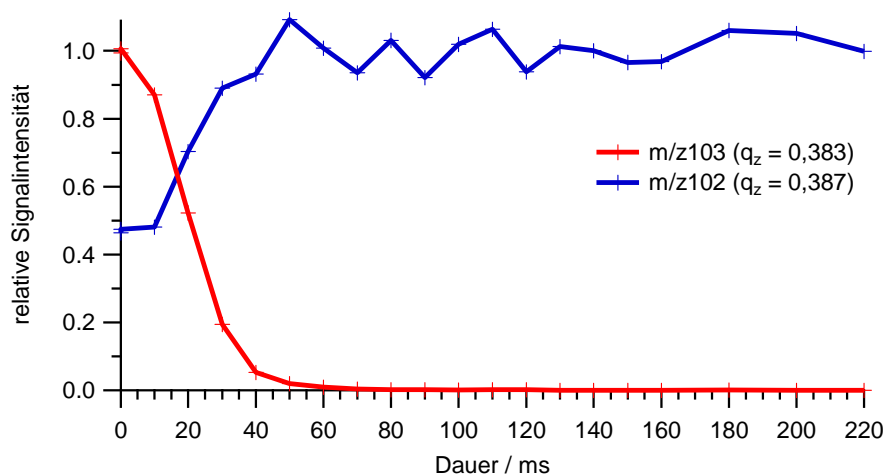


Abbildung 4.23: Darstellung des Effekts der Dauer der resonanten Anregung zur induzierten Fragmentierung (CID) von Ionen in der Ionenfalle. Betrachtet wird die relative Signalintensität bei dem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z 103 als zu fragmentierendes Ion und m/z 102 als ein mögliches Fragmentprodukt von m/z 103. (restliche Parameter: Anregungsfrequenz: 150 kHz; Anregungsamplitude: 80 mV)

In diesem Kapitel wurden die Möglichkeiten der resonanten Anregung einzeln getestet und die Einflüsse der Parameter untersucht. Im folgenden Abschnitt soll nun das Zusammenspiel dieser drei unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten der resonanten Anregung zur Durchführung von MSⁿ-Studien untersucht werden.

4.6 MSⁿ-Studien

Das Prinzip von MSⁿ-Studien durch Aneinanderreihen von mehreren Anregungen während der Reaktionsphase ist in Abschnitt 2.5 beschrieben. Grundlage für solche Studien sind die unterschiedlichen Anwendungen der resonanten Anregung, deren Auswirkungen auf die in der Ionenfalle gespeicherten Ionen im vorhergehenden Abschnitt eingehend charakterisiert wurden. Auf dieser Basis konnten nun erste MS²-Studien unter Laborbedingungen durchgeführt werden. Hierfür wurden exemplarisch zwei Substanzen ausgewählt: Tryptophan und Glutathion. Für beide wurden von Freutel (2009) Fragmentierungswege vorgeschlagen, welche nun mittels dieser MS²-Experimente überprüft werden sollten.

4.6.1 MS²-Studien: Untersuchung der Fragmentprodukte von Glutathion und Tryptophan

Bei Glutathion handelt es sich um ein Tripeptid, welches aus den drei Aminosäuren Glutaminsäure, Cystein und Glycin gebildet wird. Glutathion hat die Summenformel $C_{10}H_{17}N_3O_6S$ und besitzt ein Molekulargewicht von $307,33 \text{ g mol}^{-1}$. Bei Tryptophan handelt es sich um eine α -Aminosäure mit einem aromatischen Ringsystem. Es hat die Summenformel $C_{11}H_{12}N_2O_2$ und ein Molekulargewicht von $204,23 \text{ g mol}^{-1}$.

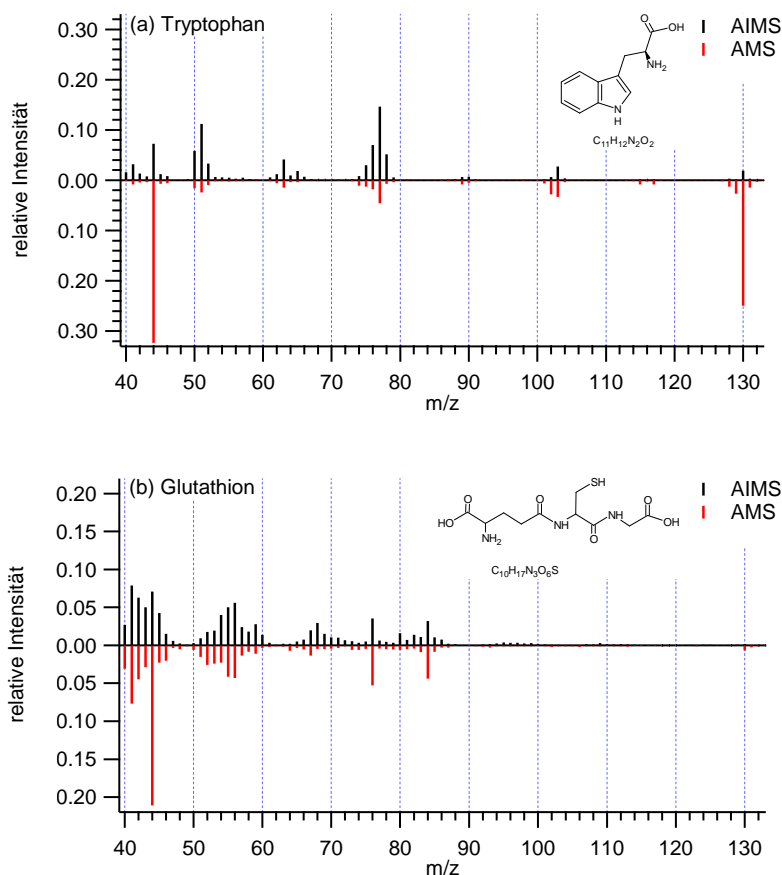


Abbildung 4.24: Darstellung der Massenspektren von Tryptophan (a) und Glutathion (b) wie sie mit dem AMS und dem AIMS aufgenommen wurden. Die AMS Messungen sind entnommen aus (Freutel, 2009).

In Abbildung 4.24 sind Massenspektren für beide Substanzen gezeigt, wie sie mit dem AMS (Freutel, 2009) und dem AIMS aufgenommen wurden. Die x-Achse wurde auf den mit dem AIMS analysierbaren m/z-Bereich angepasst. Aufgrund der Verwendung der resonanten Anregung zur Massenbereichserweiterung erhöhte sich das kleinste messbare Masse-zu-Ladungsverhältnis auf m/z 40, die Obergrenze lag bei m/z 133. Die Spektren wurden jeweils auf die Summe der Signalintensitäten des betrachteten m/z-Bereichs normiert. In den mit dem AMS gemessenen Spektren ist das Signal bei Ionen mit m/z 44 (eventuell CO_2^+ aus der Luft und nicht von den Partikeln) als das intensivste Signal zu erkennen, während in den mit dem

AIMS gemessenen Massenspektren m/z 77 bei Tryptophan bzw. m/z 41 bei Glutathion dominiert. Es ist zu beachten, dass die gezeigten AMS-Spektren durch Messung von partikel-freier Außenluft für den Beitrag mit der analysierten Luft („*beam*“) korrigiert sind, während für die AIMS-Spektren keine solche Korrektur durchgeführt wurde, was im AIMS zu einem erhöhten Signal für CO_2 (m/z 44) und Argon (m/z 40) führen könnte.

In beiden Spektren sind die gleichen Liniengruppen zu erkennen, allerdings weisen sie deutliche Unterschiede in den relativen Signalintensitäten auf. Für Tryptophan sind die Unterschiede deutlicher erkennbar als für Glutathion. Während das AMS (abgesehen von m/z 44) bei m/z 130 die größte Signalintensität aufweist, ist diese Linie beim AIMS nur relativ schwach ausgeprägt (weniger als 2 % des Gesamtsignals). Für m/z 50, 51 und die Gruppe um m/z 77 jedoch weisen die Signale im AIMS deutlich höhere relative Intensitäten auf als im AMS. Ein möglicher Grund für diese Unterschiede in den beobachteten relativen Signalintensitäten könnte in den unterschiedlichen Analysemethoden der beiden Instrumente liegen. Beim AMS werden die Ionen direkt nach der Erzeugung in den Analysator überführt und analysiert. Beim AIMS werden die Ionen, bevor sie analysiert werden, während der Sammelphase in der Ionenfalle gespeichert (siehe Abschnitt 2.2). Innerhalb dieser Sammelphase können die Ionen aufgrund ihrer Bewegung in der Ionenfalle miteinander stoßen und dadurch fragmentieren. Aufgrund dieser Fragmentierung erhöht sich der Anteil an geringeren Masse-zu-Ladungsverhältnissen im AIMS verglichen zum AMS. Daher lässt sich hier bereits vermuten, dass es sich bei m/z 50, 51 und 77 um Fragmentprodukte von m/z 130 handeln könnte. Dies wird in der MS^2 -Studie von Tryptophan genauer untersucht werden. Ein weiterer Grund für die Unterschiede in den Massenspektren könnte auf die Speicherspannung während der Sammelphase zurückzuführen sein.

Sowohl Glutathion als auch Tryptophan weisen ein Fragment bei m/z 130 auf. Folgt man den von Freutel (2009) vorgeschlagenen Fragmentierungswegen für diese Ionen, so sollten diese Fragmentionen jedoch strukturell unterschiedlich sein (Summenformeln $[\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}]^+$ für m/z 84 bzw. $[\text{C}_8\text{H}_7]^+$ für m/z 107), was mittels einer MS^2 -Studie experimentell überprüft werden kann. Weitere dominierende Signale in den Massenspektren sind für Glutathion bei m/z 76 (vorgeschlagene Summenformeln der Fragmente: $[\text{CH}_2\text{S}]^+$ für m/z 46 sowie $[\text{CH}_4\text{N}]^+$ für m/z 30) und für Tryptophan bei m/z 130 (vorgeschlagene Summenformel der Fragmente: $[\text{C}_8\text{H}_7]^+$ für m/z 103 sowie $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ für m/z 77) zu finden. In den folgenden MS^2 -Studien soll überprüft werden, ob diese vorgeschlagenen Summenformeln der Fragmentionen experimentell bestätigt werden können.

Hierfür müssen zunächst geeignete Parameter zur resonanten Anregung der zu untersuchenden Analytionen gefunden werden. Diese wurden mittels der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Möglichkeit der automatischen Rasterung bestimmt. Für Glutathion wurden für die zwei zu untersuchenden Analytionen (m/z 130 und 76) die in Tabelle 4.6 angegebenen Parameter gefunden, für Tryptophan wurden die in Tabelle 4.7 angegebenen Parameter (Analytionen m/z 130 und 103) verwendet.

Tabelle 4.6: Auflistung der Messparameter für MS^2 -Studien von Glutathion, durchgeführt bei einer Wechselspannungsamplitude von etwa 700 V.

Analytion	selektive Entfernung (FNF)	Induzierte Fragmentierung (CID)
m/z 130 ($q_z = 0,303$)	Anzahl Stützpunkte: 16 Amplitude: 200 mV entfernte m/z : 25 - 125 137 - 300 Anzahl Wiederholungen: 20	Frequenz: 118,5 kHz Amplitude: 80 mV Dauer: 150 ms
m/z 76 ($q_z = 0,519$)	Anzahl Stützpunkte: 16 Amplitude: 160 mV entfernte m/z : 25 - 72 80 - 300 Anzahl Wiederholungen: 30	Frequenz: 137 kHz Amplitude: 80 mV Dauer: 200 ms

Tabelle 4.7: Auflistung der Messparameter für MS^2 -Studien von Tryptophan, durchgeführt bei einer Wechselspannungsamplitude von 700 V.

Analytion	selektive Entfernung (FNF)	Induzierte Fragmentierung (CID)
m/z 130 ($q_z = 0,303$)	Anzahl Stützpunkte: 16 Amplitude: 200 mV entfernte m/z : 25 - 130,5 137 - 300 Anzahl Wiederholungen: 20	Frequenz: 118,5 kHz Amplitude: 80 mV Dauer: 150 ms
m/z 103 ($q_z = 0,383$)	Anzahl Stützpunkte: 16 Amplitude: 160 mV entfernte m/z : 25 - 100 110 - 300 Anzahl Wiederholungen: 40	Frequenz: 150 kHz Amplitude: 80 mV Dauer: 150 ms

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der MS²-Studien von Glutathion für die Analytionen m/z 76 ($q_z = 0,519$; Abbildung 4.25) und m/z 130 ($q_z = 0,303$; Abbildung 4.26). Dargestellt sind jeweils drei Massenspektren, die die einzelnen Schritte einer MS²-Studie widerspiegeln. Abbildung 4.25a und Abbildung 4.26a zeigt ein „normales“ Massenspektrum ohne Manipulation der gespeicherten Ionen. Im Anschluss wird das Analytion (sowie ein kleiner m/z-Bereich darum) mittels resonanter Anregung isoliert (Abbildung 4.25b und Abbildung 4.26b). Es zeigt sich, dass bei dieser Manipulation neben den zu entfernenden

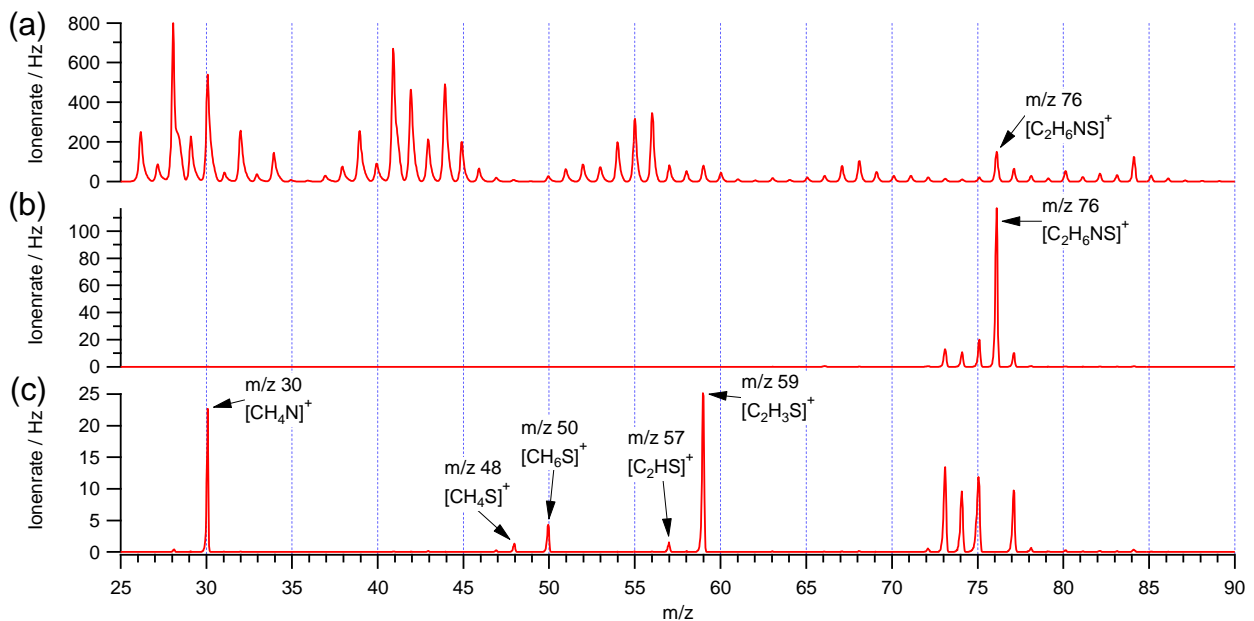


Abbildung 4.25: Massenspektren der MS²-Studie von Glutathion, als Analytion wurde m/z 76 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a), nachdem m/z 76 mittels resonanter Anregung (FNF) in der Ionenfalle isoliert wurde (b) sowie Fragmentationen nach der resonanten Anregung (CID) von m/z 76 (c).

Ionen auch das Analytion beeinflusst wird: In den untersuchten Beispielen reduzierte sich die Signalintensität des Analytions um 25 bzw. 65 %. Die restlichen m/z werden jedoch deutlich stärker unterdrückt, bis hin zu einer kompletten Entfernung aus der Ionenfalle. Abbildung 4.25c und Abbildung 4.26c schließlich zeigen das MS²-Spektrum mit dem Fragment des Analytions nach dessen gezielter Anregung des isolierten Analytions.

Für die beiden untersuchten Fragmente des Glutathion lassen sich so die in Abbildung 4.27 gezeigten Fragmentierungswege identifizieren. Für das Ion bei m/z 76 lässt sich nur eines (m/z 30) der beiden von Freutel (2009) vermuteten Fragmentprodukte im Spektrum finden: $[\text{CH}_4\text{N}]^+$. Dafür sind weitere Signale bei m/z 48, 50, 57 und 59 im Spektrum erkennbar. Für m/z 130 wurde das in Freutel (2009) vorgeschlagene Fragmentprodukt bei m/z 84 gefunden, allerdings nicht als einziges Fragmentprodukt. Nahezu mit gleicher Signalintensität ist m/z 83

4 Experimentelle Charakterisierung der instrumentellen Eigenschaften

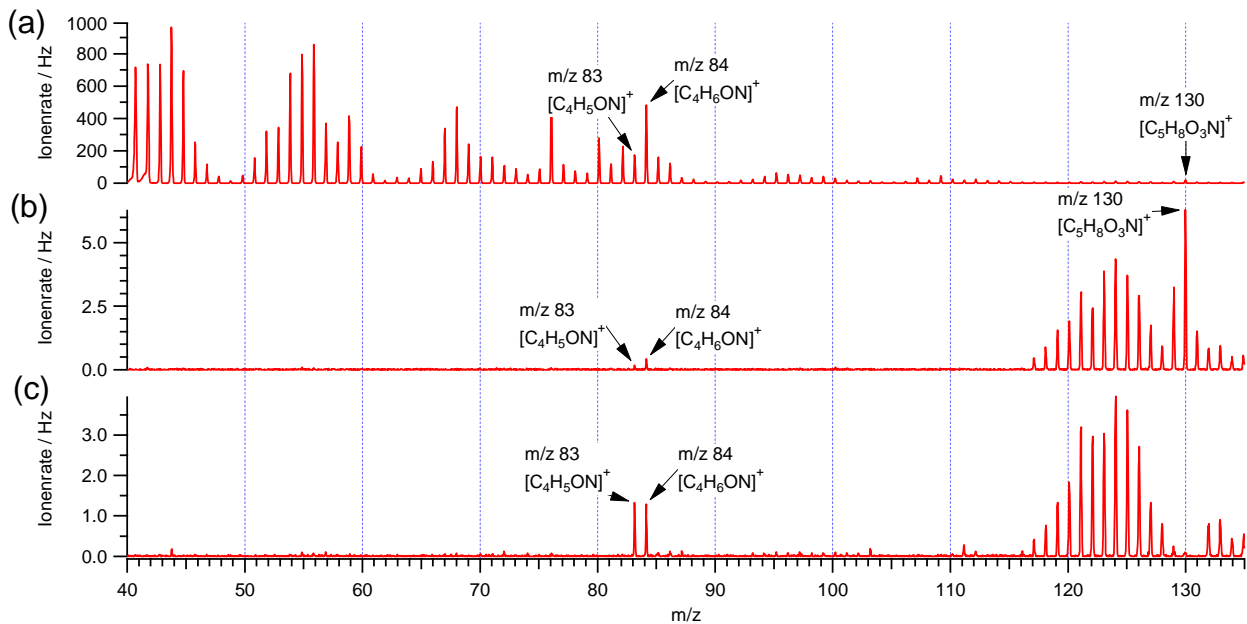


Abbildung 4.26: Massenspektren der MS²-Studie von Glutathion, als Analytion wurde m/z 130 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a), nachdem m/z 130 mittels resonanter Anregung (FNF) in der Ionenfalle isoliert wurde (b) sowie Fragmentationen nach der resonanten Anregung (CID) von m/z 130 (c)

im Spektrum sichtbar. Auch zu erkennen, wenn auch mit deutlich geringerer Signalintensität, sind m/z 44, 103 und 111. Somit lassen sich die von Freutel (2009) vorgeschlagenen möglichen Fragmentierungswege prinzipiell finden, allerdings mit einigen zusätzlich gefundenen m/z.

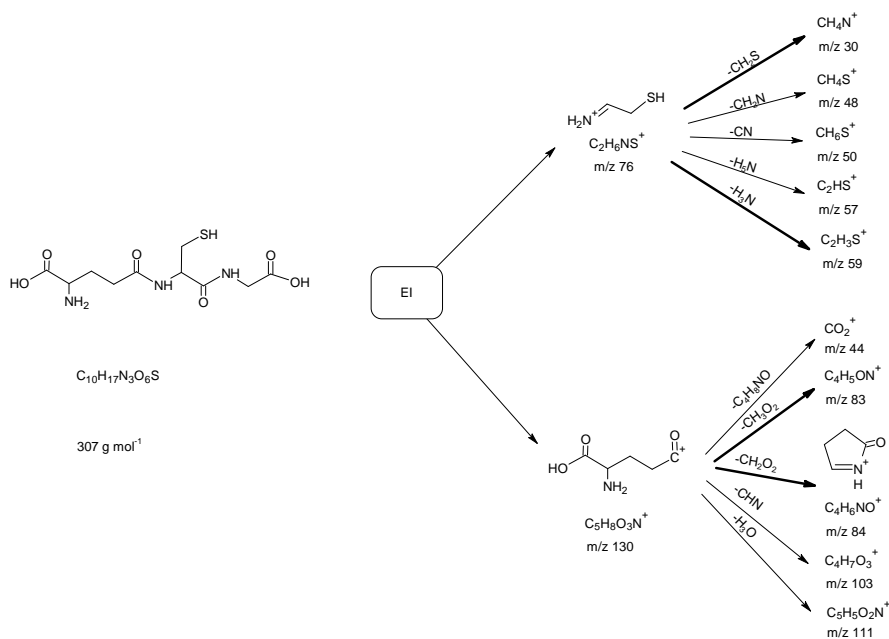


Abbildung 4.27: Vorschlag möglicher Fragmentierungswege des Glutathion, erstellt anhand der MS²-Studien von m/z 76 und 130 welche im EI-Spektrum zu finden sind. Die dominierenden Fragmentierungswege sind fett dargestellt.

Analog zu den MS²-Studien für Glutathion wurden ebensolche auch für die beiden erwähnten Fragmentionen von Tryptophan durchgeführt. In den Abbildungen 4.28 und 4.29 sind die Ergebnisse dieser Studien für die beiden Analytionen m/z 103 ($q_z = 0,383$) und 130 ($q_z = 0,303$)

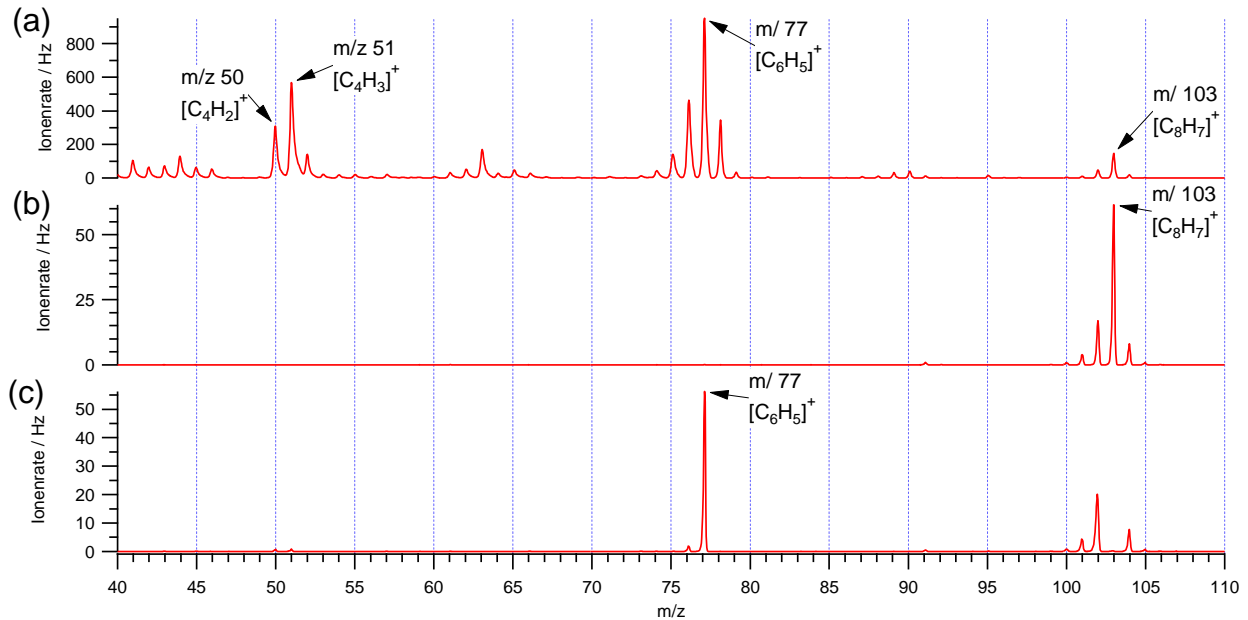


Abbildung 4.28: Massenspektren der MS²-Studie von Tryptophan, als Analytion wurde m/z 103 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a), nachdem m/z 103 mittels resonanter Anregung (FNF) in der Ionenfalle isoliert wurde (b) sowie Fragmentionen nach der resonanten Anregung (CID) von m/z 103 (c).

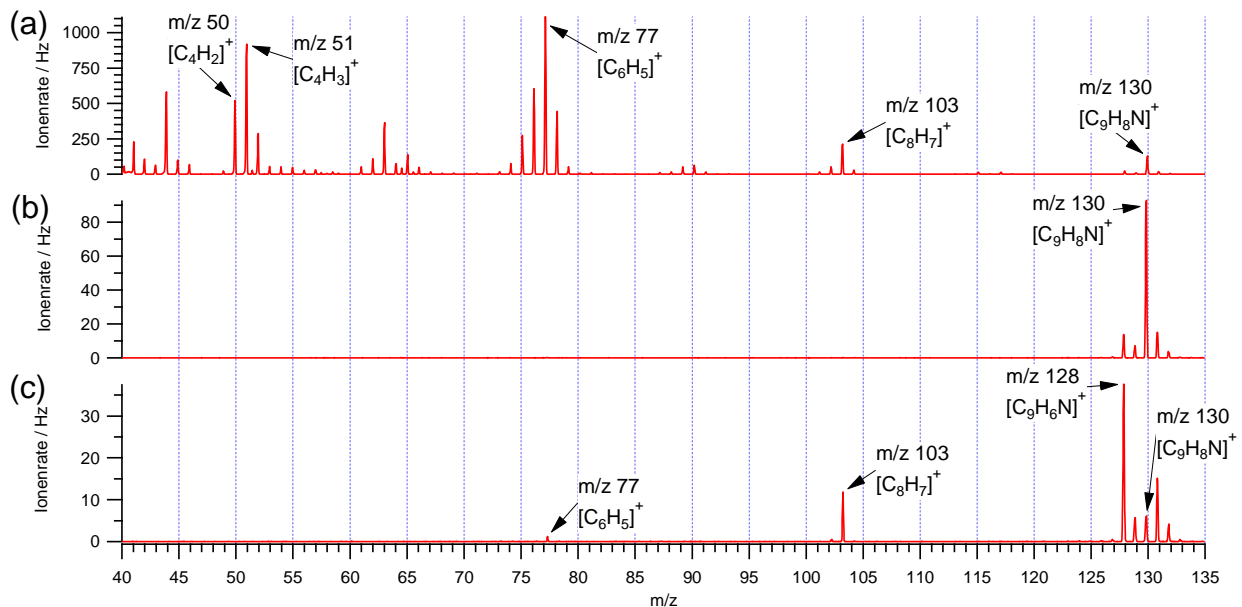


Abbildung 4.29: Massenspektren der MS²-Studie von Tryptophan, als Analytion wurde m/z 130 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a), nachdem m/z 130 mittels resonanter Anregung (FNF) in der Ionenfalle isoliert wurde (b) sowie Fragmentionen nach der resonanten Anregung (CID) von m/z 130 (c).

dargestellt. Diese sind ebenfalls unterteilt in ein „normales“ Massenspektrum (a), das Massenspektrum nach Isolierung des Analytiums (b) und das resultierende MS²-Spektrum nach Fragmentierung des Analytiums (c). Durch die Anwendung der resonanten Anregung zur Isolierung der Analytione findet eine Unterdrückung dieser um 60 bzw. 30 % statt. Die Signale der Nachbarionen (± 3 m/z) werden deutlich stärker reduziert, während Ionen aus dem restlichen Massenbereich fast vollständig aus der Ionenfalle entfernt werden. Aus diesen beiden MS²-Studien können die in Abbildung 4.30 gezeigten Fragmentierungswege für die beiden Analytione m/z 103 und 130 identifiziert werden.

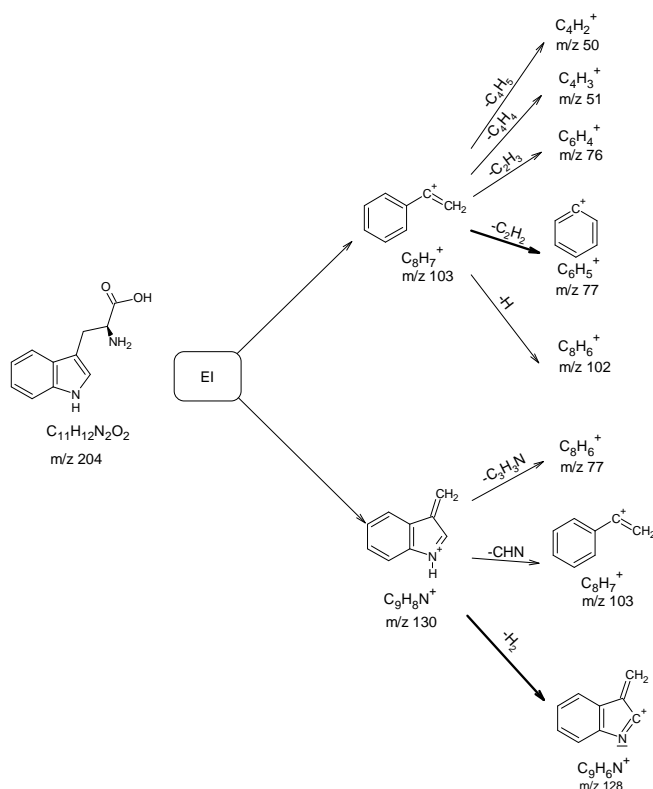


Abbildung 4.30: Vorschlag möglicher Fragmentierungswege des Tryptophan, erstellt anhand der MS²-Studien der Ionen m/z 103 und 130 welche im EI-Spektrum zu finden sind. Die dominierenden Fragmentierungswege sind fett dargestellt.

Damit können die in Freutel (2009) vorgeschlagenen Fragmentionen von Tryptophan bei m/z 77 und 103 prinzipiell bestätigt werden. Allerdings tritt ein Fragment bei m/z 128 auf, was in dem vorgeschlagenen Fragmentierungsweg nicht erwähnt wird. Anhand der MS²-Studie des Analytiums m/z 130 zeigt sich, dass m/z 128 das stärkste Fragmention bildet, während ein geringer Anteil zu m/z 77 und 103 fragmentiert wird. Bei der MS²-Studie des Ions m/z 103 ergibt sich, dass m/z 77 das stärkste Fragmention bildet während ein geringer Anteil zu m/z 50, 51, 76 und 102 fragmentiert. Aus dem Vergleich der Ionenraten des Analytiums

und der entstandenen Fragmentprodukte lässt sich Effizienz der Dissoziation abschätzen. Für das Analyt m/z 130 von Tryptophan ist dies beispielhaft berechnet:

Analyt:	m/z 130: 92 Hz
Fragmentprodukt:	m/z 128: 38 Hz
	m/z 103: 12 Hz
	m/z 77: 1 Hz

Aus diesen Ionenraten kann die Effizienz der Dissoziation zu etwa 55 % abgeschätzt werden. Anhand der durchgeführten Messungen konnte gezeigt werden, dass MS^2 -Studien mit dem AIMS effizient durchgeführt werden können. Bei den Messungen von Tryptophan wurde beobachtet, dass m/z 77 hauptsächlich als Fragment aus m/z 103 entsteht, wohingegen dies wiederum ein wesentliches Fragment von m/z 130 zu sein scheint. Diese Fragmentierungsreihe wirft die Frage auf, ob dieser Fragmentierungsschritt bei MS^3 -Studien von m/z 130 ebenfalls beobachtet werden kann und wenn ja, ob die daraus resultierenden Fragmentprodukte eventuell noch weiter fragmentiert werden können.

Eine Unterscheidung dieser beiden Substanzen anhand der Ionen mit nominalem m/z 130 ist mit dem AIMS im „klassischen“ Betriebsmodus, ohne Verwendung der resonanten Anregung, nicht möglich. Werden jedoch MS^2 -Studien von den Ionen mit m/z 130 durchgeführt, lassen sich die beiden Substanzen anhand der verschiedenen Fragmentprodukte unterscheiden.

4.6.2 Anwendung der MS^2 -Fähigkeit zur Unterscheidung von Substanzklassen die Ionen bei der gleichen exakten Masse erzeugen

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass mit dem AIMS die beiden Substanzen Tryptophan und Glutathion aufgrund des unterschiedlichen Fragmentierungsverhaltens der Ionen bei m/z 130 unterschieden werden können. In diesem Abschnitt wird die Anwendbarkeit der MS^2 -Fähigkeit des AIMS auf Stoffe untersucht, die Signale im Massenspektrum erzeugen, die von Ionen mit derselben Summenformel erzeugt wurden. Eine Unterscheidung dieser Ionen ist aufgrund der gleichen exakten Massen mit dem hochauflösenden ToF-AMS nicht möglich. Sollten diese Stoffe anhand verschiedener Fragmentprodukte in MS^2 -Studien unterscheidbar sein, können durch solche Studien die Substanzen im Aerosol eindeutig bestimmt werden. Bei den hier präsentierten Untersuchungen, wurden verschiedene Stoffe zweier Substanzklassen (Zucker und Carbonsäuren) ausgewählt, die alle Signale im

Massenspektrum bei Ionen mit m/z 73 ($[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$, exakte Masse: 73,0289) erzeugen. Bei diesem Masse-zu-Ladungsverhältnis handelt es sich mit m/z 60 um einen typischen Marker für Levoglucosan (Zucker) (Schneider et al., 2006). Ein Signal bei diesem m/z kann jedoch auch durch im Aerosol vorhandene Carbonsäuren erzeugt werden, wobei eine Unterscheidung aufgrund der gleichen exakten Massen nicht möglich ist.

Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse stammen aus aktuellen Studien, die von S. Gallavardin mit dem im Rahmen dieser Arbeit modifizierten AIMS und den erstellten Prozeduren für MS^2 -Studien durchgeführt wurden. Sie werden hier gezeigt um eine weitere Anwendungsmöglichkeit des AIMS aufzuzeigen. In Tabelle 4.8 sind die mittels der *autotune* Funktion des Steuerungsprogramms gefundenen Parameter für die resonanten Anregungen der MS^2 -Studien aufgelistet.

Tabelle 4.8: Auflistung der bei den MS^2 -Studien benutzten Parameter für die resonanten Anregungen, durchgeführt bei einer Wechsellspannungsamplitude von 700 V während der Sammelphase, sowie 980 V während der Reaktionsphase.

Analytion	selektive Entfernung (FNF)	Induzierte Fragmentierung (CID)
m/z 73 ($q_z = 0,54$)	Anzahl Stützpunkte: 16 Amplitude: 310 mV entfernte m/z : 20 - 71 74 - 120 Anzahl Wiederholungen: 16	Frequenz: 152,75 kHz Amplitude: 60 mV Dauer: 100 ms

In Abbildung 4.31a und 4.32a sind beispielhaft für einen Zucker (Levoglucosan) sowie eine Carbonsäure (Glutarsäure) Massenspektren dargestellt, die im „klassischen“ Betriebsmodus aufgenommen wurden. Für beide Substanzen ist, wenn auch nur mit geringer Intensität, ein

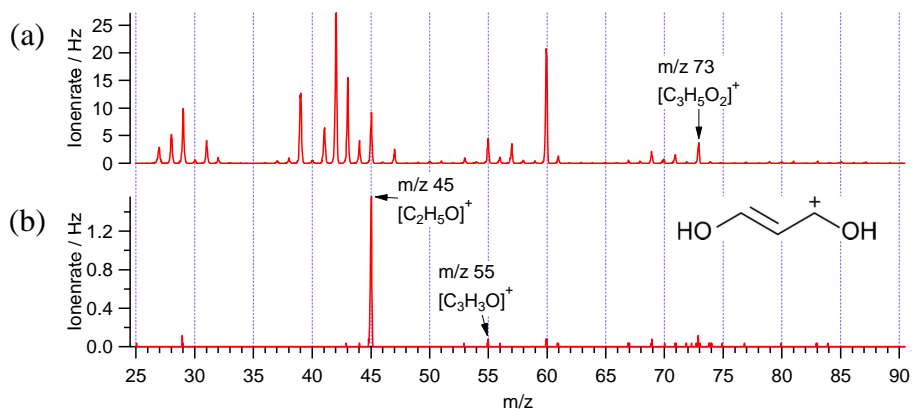


Abbildung 4.31: Massenspektren der MS^2 -Studie von Levoglucosan, als Analytion wurde m/z 73 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a) sowie die Fragmentationen nach der resonanten Anregung (CID) von Ionen mit m/z 73. (S. Gallavardin, unveröffentlichte Daten)

Signal für Ionen mit m/z 73 im Massenspektrum zu erkennen. In Abbildung 4.31b und 4.32b sind die Massenspektren der MS^2 -Studien des Analytens m/z 73 dargestellt.

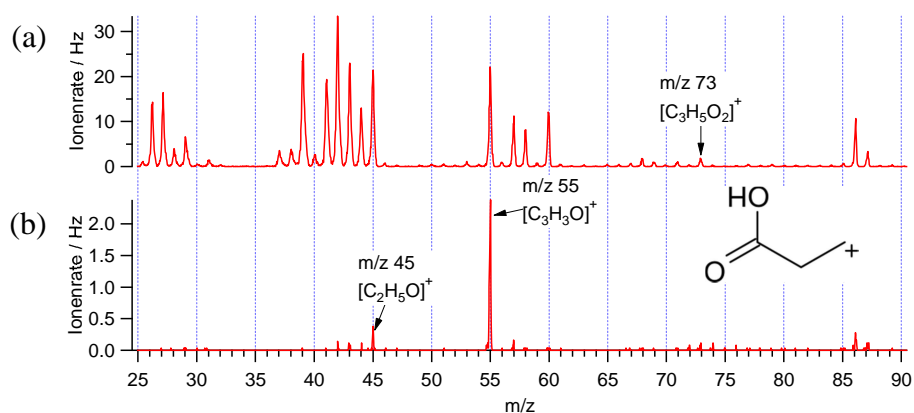


Abbildung 4.32: Massenspektren der MS^2 -Studie von Glutarsäure, als Analyt wurde m/z 73 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a) sowie die Fragmentationen nach der resonanten Anregung (CID) von m/z 73. (S. Gallavardin, unveröffentlichte Daten)

Anhand der Fragmentprodukte der durchgeführten MS^2 -Studien der beiden Substanzen, kann zwischen Levoglucosan und Glutarsäure unterschieden werden. Während für Levoglucosan hauptsächlich Ionen mit m/z 45 und einem geringen Anteil Ionen mit m/z 55 als Fragmentprodukte erzeugt werden (Abbildung 4.31b), entstehen bei der Fragmentierung von Glutarsäure hauptsächlich Ionen mit m/z 55 und ein geringer Anteil Ionen mit m/z 45 (Abbildung 4.32b).

Durch weitere Untersuchungen von zusätzlichen Zuckern und Carbonsäuren wurde festgestellt, dass das oben beobachtete Fragmentierungsverhalten typisch für die beiden betrachteten Substanzklassen ist. In Abbildung 4.33 sind die Verhältnisse der beiden Fragmentprodukte der Ionen bei m/z 55 und m/z 45 für die verschiedenen untersuchten Stoffe der beiden Substanzklassen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die untersuchten Zucker von den Carbonsäuren aufgrund der Verhältnisse der Fragmentprodukte des Ions bei m/z 73 eindeutig voneinander unterschieden werden können.

Eine Differenzierung der verschiedenen Zucker und Carbonsäuren mittels des Verhältnisses der beiden Fragmentprodukte (m/z 55 und 45) könnte eventuell möglich sein. Um dies jedoch definitiv bestätigen zu können, müssen zusätzliche Versuche auch mit weiteren Substanzen sowie einer genaueren Kontrolle der Messbedingungen durchgeführt werden.

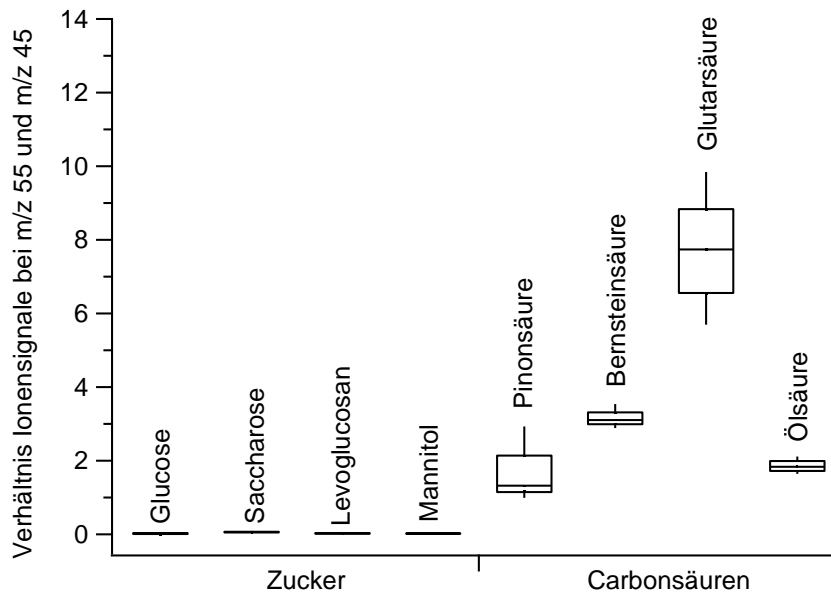


Abbildung 4.33: Darstellung der Verhältnisse der Intensitäten der beiden Fragmentprodukte bei m/z 55 zu 45 bei den MS²-Studien von verschiedenen Zuckern und Carbonsäuren. (S. Gallavardin, unveröffentlichte Daten)

4.6.3 MSⁿ-Studien

Zur Durchführung von MSⁿ-Studien wurde die Definition der Reaktionsphase im LabView-Steuerungsprogramm wie in Abbildung 2.12 beschrieben modifiziert. Anstelle einer einzigen resonanten Anregung für eine induzierte Fragmentierung während der Reaktionsphase, können nun mehrere resonante Anregungen zur Fragmentierung der Ionen mit jeweils unterschiedlichen Parametern in Folge durchgeführt werden. Zwischen den verschiedenen Anregungen zur Fragmentation (CID) können die jeweiligen Analytionen durch das Anlegen von Frequenzbändern (FNF) isoliert werden.

Mit der so modifizierten Software wurden MSⁿ-Studien von Tryptophan mit sukzessive zunehmender Anzahl an CID-Anregungen durchgeführt. Begonnen wurde mit dem Analytion m/z 130, da es sich bei diesem um den intensivsten Peak im oberen Massenbereich des Massenspektrums von Tryptophan handelte. Nachdem das Analytion isoliert und fragmentiert wurde, diente die entstandene Fragmentation bei m/z 103 im nächsten Schritt als neues Analytion. Mittels der Möglichkeit der automatischen Rasterung der Parameter wurden die für eine effiziente Anregung notwendigen Parameter für jede weitere MS-Stufe bestimmt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis im Massenspektrum die Signale vom Rauschen unterschieden werden konnten. Auf diese Weise konnten, beginnend bei m/z 130, Studien bis zu MS⁴ für Tryptophan durchgeführt werden. In Abbildung 4.34 sind die Massenspektren für die verschiedenen MSⁿ-Stufen dargestellt. Die im MS⁴-Massenspektrum deutlich erkennbaren

Massenlinien (m/z 50 und 51) konnten mittels der resonanten Anregung nicht weiter fragmentiert werden, weshalb die Studie dort beendet wurde. Die bei diesen Messungen benutzten Parameter für die resonanten Anregungen sind in Tabelle 4.9 aufgeführt.

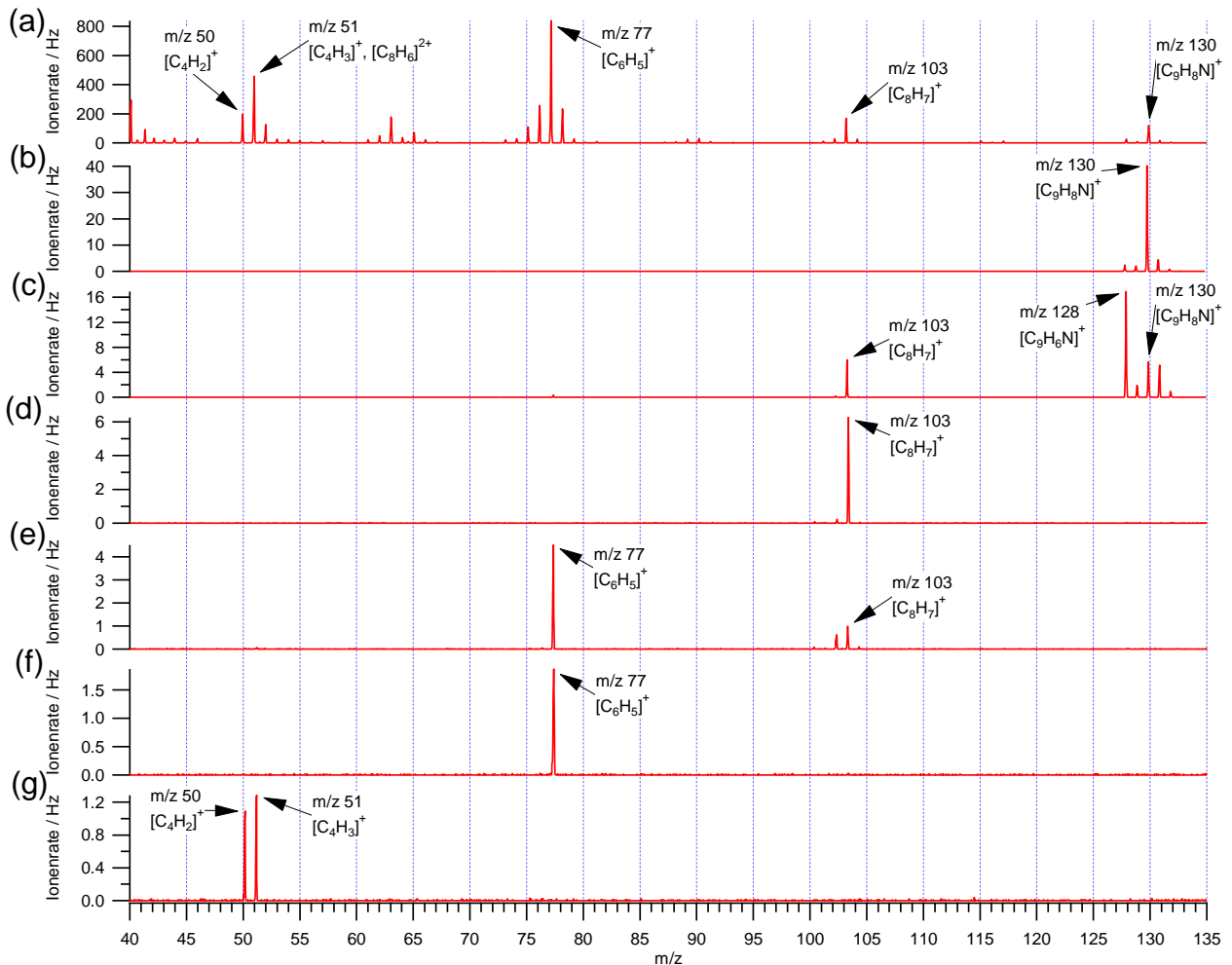


Abbildung 4.34: Darstellung der Massenspektren der MS^4 -Studie von Tryptophan mit m/z 130 aus dem EI-Spektrum als Analytion. Gezeigt ist ein „herkömmliches“ Massenspektrum mit Massenbereichserweiterung (a), ein Massenspektrum nach der Isolierung von m/z 130 (b), die Fragmentprodukte von m/z 130 (c) (MS^2 -Studie), ein Massenspektrum nach der Isolierung des neuen Analytions m/z 103 (d), sowie das Fragmentprodukt (m/z 77) nach der resonanten Anregung (e) (MS^3 -Studie). Dieses m/z wurde als neues Analytion isoliert (f) und ebenfalls fragmentiert (g) (MS^4 -Studie).

Tabelle 4.9: Auflistung der bei den MS⁴-Studien benutzten Parameter für die einzelnen resonanten Anregungen, durchgeführt bei einer Wechsellspannungsamplitude von 700 V.

Analytikon	selektive Entfernung (FNF)	Induzierte Fragmentierung (CID)
m/z 130 (q _z = 0,303)	Anzahl Stützpunkte: 16 Amplitude: 200 mV entfernte m/z: 25 - 130,5 137 - 300 Anzahl Wiederholungen: 20	Frequenz: 118,5 kHz Amplitude: 80 mV Dauer: 150 ms
m/z 103 (q _z = 0,383)	Anzahl Stützpunkte: 16 Amplitude: 160 mV entfernte m/z: 25 - 100 110 - 300 Anzahl Wiederholungen: 40	Frequenz: 150 kHz Amplitude: 80 mV Dauer: 150 ms
m/z 77 (q _z = 0,512)	Anzahl Stützpunkte: 16 Amplitude: 120 mV entfernte m/z: 25 - 69 80 - 300 Anzahl Wiederholungen: 20	Frequenz: 202 kHz Amplitude: 120 mV Dauer: 100 ms

Nachdem ein möglicher Fragmentierungsweg von m/z 130 gefunden wurde, sollten die Ionen die darin als Fragmentprodukte vorkommen im EI-Massenspektrum untersucht werden. Dazu wurden MS²-Studien dieser Ionen direkt aus dem Ursprungsmassenspektrum durchgeführt. Über ein eventuell unterschiedliches Fragmentierungsverhalten der Ionen im Vergleich der MS²- mit der MS⁴-Studie lässt sich eine Aussage darüber treffen, ob es sich bei den durch Elektronenstoß-Ionisation erzeugten Ionen um die gleichen Ionen handelt wie die, die durch die Stoßinduzierte Fragmentierung in der MS⁴-Studie erzeugt wurden. Bei den durchgeführten MS²-Studien an den Ionen mit m/z 50, 77 und 103 direkt aus dem Ursprungsmassenspektrum entstanden die gleichen Fragmentprodukte wie bei den einzelnen Zwischenschritten der MS⁴-Studie von m/z 130. Aus diesem Ergebnis lässt sich schließen, dass es sich bei den Ionen mit m/z 50, 77 und 103 im Ursprungsmassenspektrum, welches durch Elektronenstoß-Ionisation erzeugt wird, um die gleichen Ionen handelt wie bei den nach und nach erzeugten Fragmentprodukten des Ions m/z 130. Bei dem Ion m/z 51 hingegen treten bei den MS²-Studien direkt aus dem Ursprungsmassenspektrum deutliche Unterschiede zu der MS⁴-Studie auf. Abbildung 4.35 zeigt die Massenspektren der MS²-Studie des Ions m/z 51 direkt aus dem

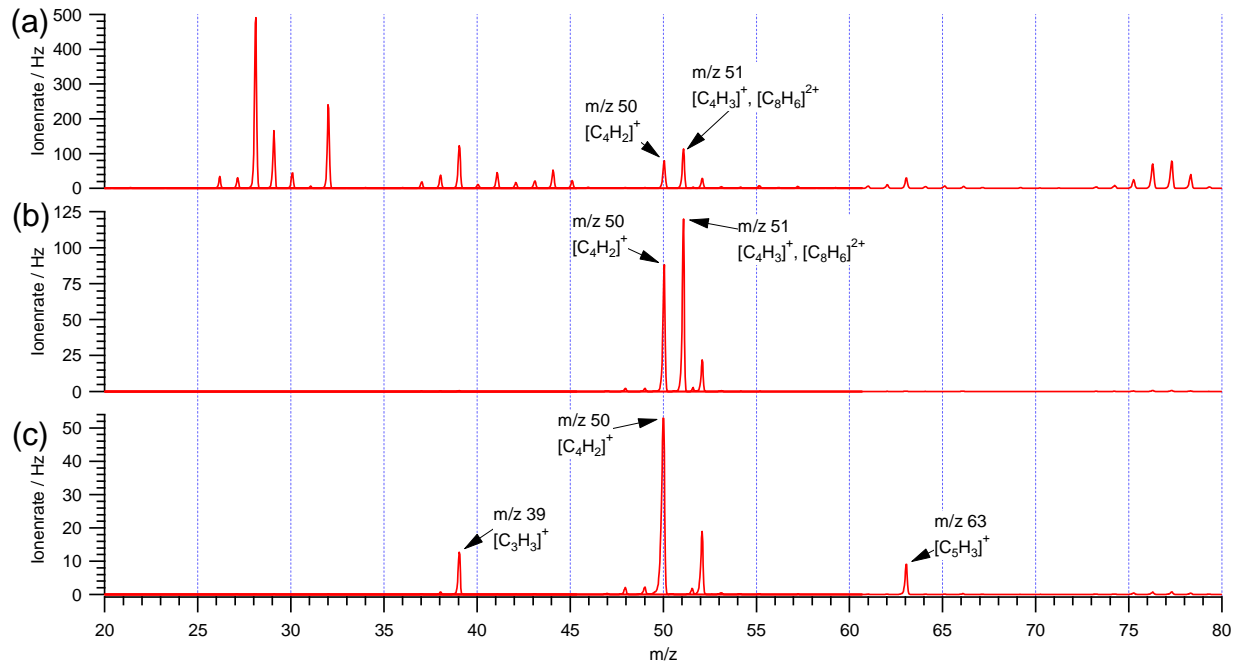
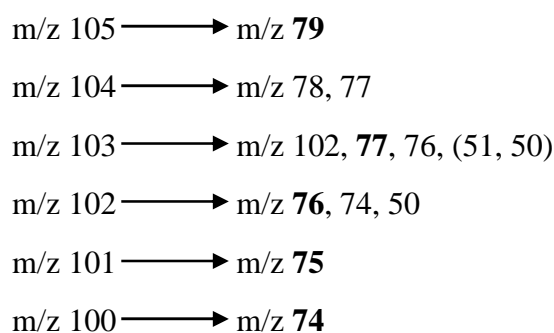


Abbildung 4.35: Darstellung der Massenspektren der MS²-Studien der Ionen von m/z 51 von Tryptophan aus dem EI-Spektrum. Gezeigt ist das Massenspektrum im Bereich bis m/z 80 ohne resonante Anregung (a), aus diesem wurde das Analyt m/z 51 mittels resonanter Anregung isoliert (b) und mittels CID fragmentiert (c). Die dabei entstandenen Fragmentprodukte m/z 39 und 63 sind deutlich erkennbar.

Ursprungmassenspektrum. Es ist deutlich zu erkennen, dass nach der Isolierung von m/z 51 (Abbildung 4.35b) dieses mittels CID zur Fragmentierung angeregt werden kann (Abbildung 4.35c). Bei den entstehenden Fragmentprodukten handelt es sich um m/z 39 und 63, was auch in mehrfachen Wiederholungen der Messungen bestätigt wurde und somit kein Messartefakt darstellt. Aufgrund des gefundenen Unterschieds der Fragmentierbarkeit von m/z 51 lässt sich darauf schließen, dass es sich bei dem Ion bei m/z 51 im EI-Spektrum zu einem gewissen Anteil um ein anderes Ion handelt als das, welches durch die Fragmentierung von m/z 77 entsteht. Aufgrund des entstandenen Fragments m/z 63 wird vermutet, dass es sich bei dem unbekanntem Anteil von m/z 51 um ein zweifach geladenes ($z = 2$) Ion mit der Masse $m = 102$ amu handeln könnte. Im Massenspektrum würde ein solches Ion bei m/z 51 sichtbar sein. Ein weiteres Indiz für diese Vermutung ist, dass die Summe der Massen der beiden Fragmentprodukte, unter der Annahme, dass es sich dabei jeweils um einfach geladene Ionen handelt, gerade 102 amu ergibt. Wird das Massenspektrum in Abbildung 4.35 genauer betrachtet, fällt auf, dass auch ein sehr geringes Signal bei m/z 51,5 vorhanden ist. Dieses konnte aber aufgrund der relativ schwachen Intensität nicht weiter untersucht werden. Bei diesem Fragment könnte es sich ebenfalls um ein zweifach geladenes Ion der Masse $m = 103$ amu handeln. Die Erzeugung der zweifach geladenen Ionen kann auf die recht harte Elektronenstoß-Ionisation zurückgeführt werden (Dorman und Morrison, 1961). Die beiden

Fragmentprodukte der MS²-Studie von m/z 51 aus dem Ursprungsspektrum sind neben dem Fragmentierungsweg von m/z 130 ebenfalls in Abbildung 4.36 dargestellt.

Bei den CID-Charakterisierungsmessungen im vorherigen Abschnitt wurde die Frequenz als ein Parameter für die resonante Anregung gerastert. Dabei zeigte sich, dass die Ionen sehr selektiv bei einer bestimmten Frequenz angeregt werden (siehe Abbildung 4.22), es wurden dabei folgende Fragmentprodukte identifiziert:



Fragmentiert ein Ion in mehrere Produktionen, wurde das jeweils dominante Fragment fett gekennzeichnet. Diese Analytionen mit den dazugehörigen Fragmentionen sind in Abbildung 4.36 dargestellt.

Anhand der durchgeführten MS¹⁻⁴-Studien lässt sich für m/z 130 als Startanalytion der in Abbildung 4.36 dargestellte Fragmentierungsweg vorschlagen. Das aus dem Molekül durch die recht harte Elektronenstoß-Ionisation entstandene m/z 130 ([C₁₀H₈N]⁺) lässt sich hauptsächlich in die beiden Bruchstücke m/z 128 ([C₁₀H₆N]⁺) und 103 ([C₈H₇]⁺) fragmentieren. Aufgrund der zuvor beschriebenen Vermutung, dass es sich im Ursprungsspektrum bei den Ionen m/z 50,51 und 77 um Fragmentprodukte von m/z 130 handeln könnte und da bei den MS²-Studien bereits festgestellt wurde, dass m/z 77 ein Fragmentprodukt von m/z 103 ist, wurde sich für die weiteren MSⁿ-Studien auf m/z 103 fokussiert. Im nächsten Schritt (MS³) wurde m/z 103 als Analytion zu m/z 76 ([C₆H₄]⁺), 77 ([C₆H₅]⁺) sowie 102 ([C₈H₆]⁺) fragmentiert. Das stärkste Fragmention ist m/z 77, welches im folgenden Schritt (MS⁴) als Analytion diente und zu m/z 50 ([C₄H₂]⁺) und 51 ([C₄H₃]⁺) fragmentiert wurde. Bei der Wahl eines dieser beiden Ionen als neues Analytion konnte keine weitere Fragmentierung beobachtet werden.

Selbst bei geringen Amplituden für die resonante Anregung wurden die Ionen nicht weiter fragmentiert, sondern aus der Ionenfalle entfernt. Dies kann mehrere Gründe haben: Entweder sind die Ionen aufgrund ihrer Struktur so stabil, dass sie sich nicht weiter fragmentieren lassen, bevor sie aus der Ionenfalle entfernt werden oder die Fragmentprodukte sind so klein, dass sie unterhalb der Grenze des analysierbaren Massenbereichs (m/z 20) liegen.

Ausgeschlossen werden kann, dass die Ionenrate der Fragmentprodukte zu gering war, um sie im Spektrum als Signal sehen zu können, da die MS⁵-Studie mehrfach mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen im Druckluft Vernebler durchgeführt wurde und es sich bei m/z 77 in allen Versuchen um das letzte noch fragmentierbare Analytation innerhalb dieser Fragmentierungskette handelte. Weiter sind im oberen Teil der Abbildung 4.36 die Ergebnisse von MS²-Studien verschiedener Analytionen direkt aus dem EI-Spektrum dargestellt. Anhand der Fragmentprodukte können Rückschlüsse darauf gezogen werden, ob es sich bei den Massenslinien im EI-Spektrum um die gleichen Ionen handelt, wie jene, die als Produkt einer Stoßinduzierten Fragmentierung entstehen.

Werden alle mit Glutathion und Tryptophan durchgeführten Messungen betrachtet, lassen sich die in Freutel (2009) vorgeschlagenen möglichen Fragmentierungswege sehr gut bestätigen. Für Tryptophan lässt sich der vorgeschlagene Fragmentierungsweg von m/z 130 aufgrund der durchgeführten MS⁴-Studie sogar um 2 Schritte erweitern.

4 Experimentelle Charakterisierung der instrumentellen Eigenschaften

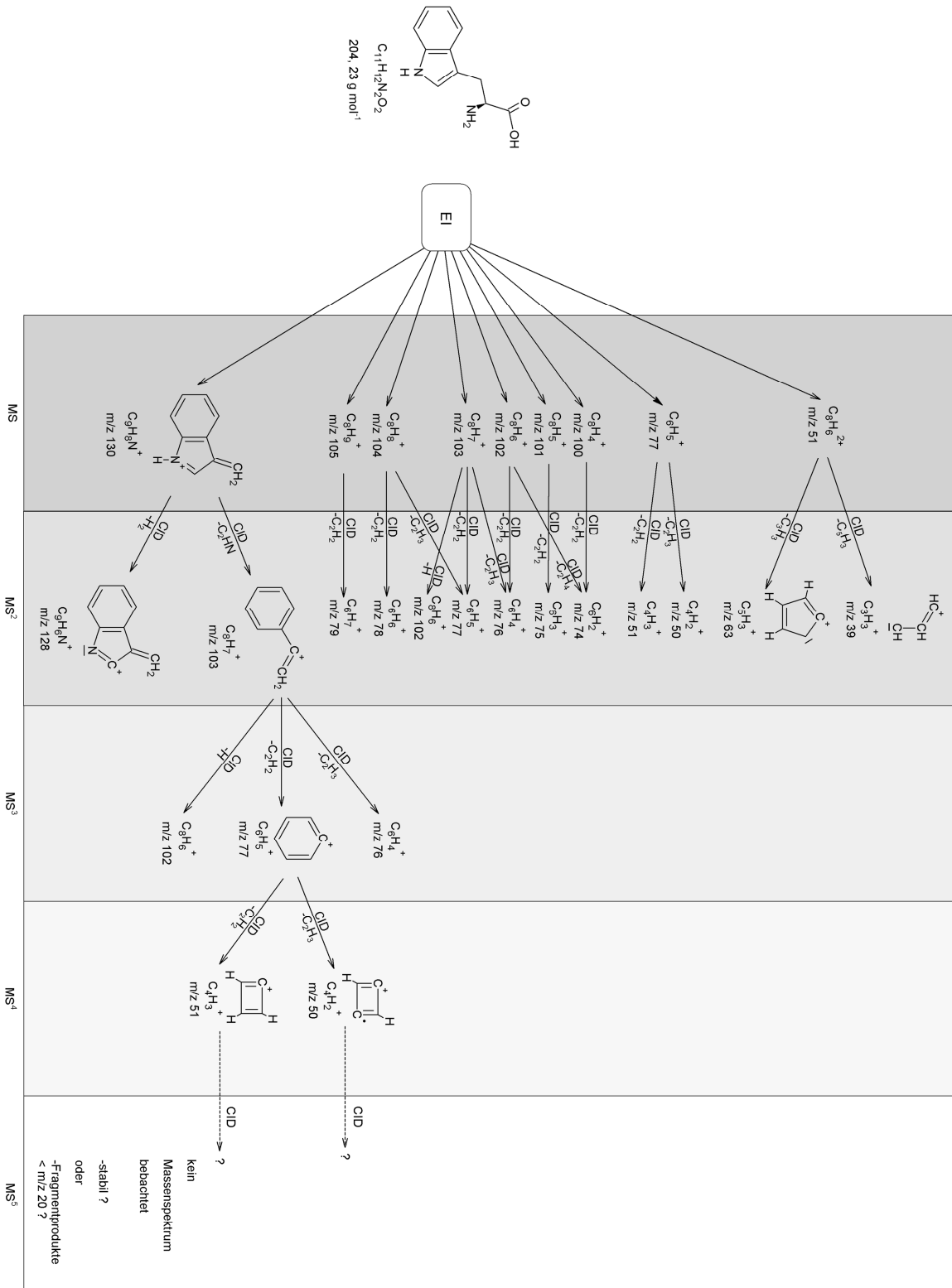


Abbildung 4.36: Vorschlag eines Fragmentierungsbaums von Tryptophan für unterschiedliche Startanlytionen aus dem EI-Spektrum anhand als Zusammenfassung aller durchgeführten MSⁿ-Studien.

4.6.4 Abschätzung von Nachweisgrenzen

Für die Durchführung der MSⁿ-Studien wurden sehr große Tryptophan-Partikelkonzentrationen benutzt. Für eine Aussage, ob solche Studien auch mit Konzentrationen wie sie in atmosphärischem Aerosol vorkommen möglich sind, wurden Abschätzungen der Nachweisgrenzen (engl. *limit of detection*, LOD) für die verschiedenen MSⁿ-Stufen gemacht.

Unter der Nachweisgrenze einer Substanz wird die Konzentration verstanden, ab dem die betrachtete Substanz zuverlässig nachgewiesen werden kann. Ab dieser Konzentration sind die Messwerte innerhalb eines vorgegebenen Vertrauensintervalls größer null oder größer als der Blindwert. Kleinere Messwerte dagegen weichen dementsprechend nicht signifikant vom Blindwert ab. Die Nachweisgrenze wird üblicherweise definiert als (Kellner et al., 2004):

$$\text{LOD} = \mu_B + 3 \cdot \sigma_B, \quad (4.1)$$

mit μ_B dem Mittelwert und σ_B der Standardabweichung einer Blindwertmessung. Aufgrund der Tatsache, dass keine Blindwertmessung durchgeführt wurde, erfolgt die LOD Berechnung für das AIMS nach der von Drewnick et al. (2009) vorgeschlagenen Methode:

$$\text{LOD}_{\text{AIMS}} = 3 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_H, \quad (4.2)$$

mit σ_H der sich aus mehreren Wiederholungen der Hintergrundmessung ergebenden Standardabweichung. Um die in Ionenraten berechnete Nachweisgrenze auf Massenkonzentrationen umrechnen zu können, wird der in Abbildung 4.12 dargestellte Versuchsaufbau benutzt. Die vorhandene Massenkonzentration lässt sich über folgende Gleichung aus der gemessenen Anzahlkonzentration berechnen:

$$C = N \cdot \rho \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot 10^{-9} \quad (4.3)$$

Mit: C = Massenkonzentration in $\mu\text{g m}^{-3}$,
 N = Partikel-Anzahlkonzentration in cm^{-3} ,
 ρ = Dichte der Partikel in g cm^{-3} ,
 d = Partikeldurchmesser in nm.

(Der Faktor 10^{-9} wird benötigt, um die angegebenen Einheiten ineinander umzurechnen.) Der in der Gleichung verwendete Partikeldurchmesser entspricht dem durch den Klassierer selektierten Durchmesser. Bei der Dichte der Partikel handelt es sich um die Dichte der vernebelten Substanz. Der Fehler der berechneten Massenkonzentration ergibt sich hauptsächlich aus der

Variation der Anzahlkonzentrationsmessung des UCPC, gegen den die Fehler der Dichte und des Partikeldurchmessers als vernachlässigbar angenommen werden. Mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung kann der Fehler der berechneten Massenkonzentration ΔC über folgende Formel abgeschätzt werden:

$$\Delta C = \rho \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta N, \quad (4.4)$$

wobei ΔN den zählstatistischen Fehler des UCPC darstellt.

Für eine Abschätzung der Nachweisgrenzen wurden mittels des Klassierers Partikel mit einem Durchmesser von 130 nm selektiert und parallel mit dem UCPC und dem AIMS gemessen. Aus der gemessenen Anzahlkonzentration ($N = 12954 \pm 759 \text{ cm}^{-3}$) sowie der Dichte von Tryptophan ($\rho = 1,34 \text{ g cm}^{-3}$) lässt sich über Gleichung (4.3) und (4.4) die Massenkonzentration der Partikel berechnen:

$$M = 20,0 \pm 1,2 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$$

Unter der Annahme, dass die Ionenrate der mit AIMS gemessenen Signalintensitäten linear mit der Massenkonzentration skaliert, kann aus dem Verhältnis von Signalintensität zu Nachweisgrenze, welches angibt um wie viel das Signal über der Nachweisgrenze liegt, und der berechneten Massenkonzentration die Nachweisgrenze in $\mu\text{g m}^{-3}$ für jedes m/z abgeschätzt werden. In Tabelle 4.10 sind die auf diese Art abgeschätzten Nachweisgrenzen für die Fragmentprodukte der jeweiligen MSⁿ-Stufe aufgelistet. Es fällt deutlich auf, dass für jede weitere MS-Stufe die benötigte Massenkonzentration deutlich ansteigt: Während die

Tabelle 4.10: Auflistung der abgeschätzten Nachweisgrenzen für die durchgeführten MS⁴-Studien.

	m/z 130	m/z 103	m/z 77	m/z 51	m/z 50	Zeitaufl.
MS	0,4 $\mu\text{g m}^{-3}$	0,4 $\mu\text{g m}^{-3}$	0,3 $\mu\text{g m}^{-3}$	0,5 $\mu\text{g m}^{-3}$	1,4 $\mu\text{g m}^{-3}$	6 Min
MS ²		6,6 $\mu\text{g m}^{-3}$				16 Min
MS ³			12,7 $\mu\text{g m}^{-3}$			28 Min
MS ⁴				28,5 $\mu\text{g m}^{-3}$	36,9 $\mu\text{g m}^{-3}$	46 Min

Nachweisgrenzen im „normalen“ MS für die meisten Fragmente unter $1 \mu\text{g m}^{-3}$ liegt, steigt sie für MS⁴ Studien auf ca. $30 \mu\text{g m}^{-3}$ an. In Abbildung 4.37 ist das Gesamtionensignal sowie die abgeschätzte Nachweisgrenze in Abhängigkeit der angewandten resonanten Anregungen

dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass das Gesamtionensignal bei der Isolierung eines einzelnen Masse-zu-Ladungsverhältnisses (FNF) stark reduziert wird. Diese Reduzierung des Ionensignals führt zu der Erhöhung der Nachweisgrenzen für die anschließenden MSⁿ-Stufen.

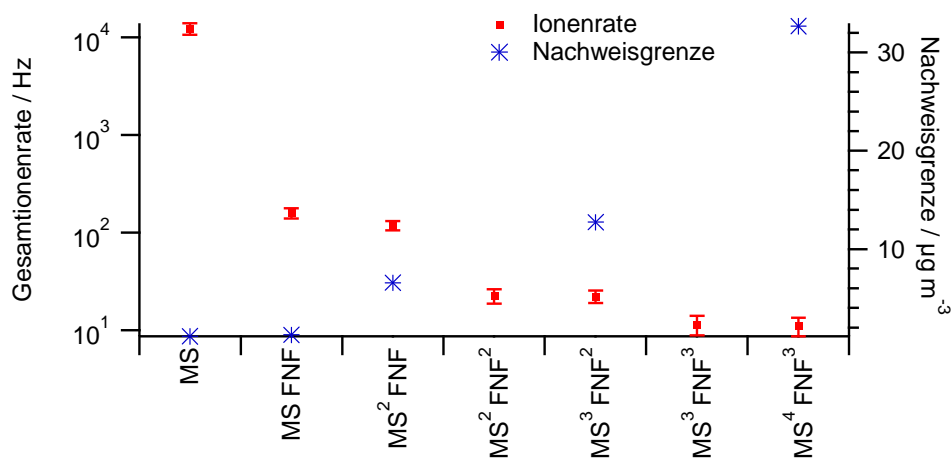


Abbildung 4.37: Darstellung der Gesamtionenraten sowie der Nachweisgrenzen in Abhängigkeit der verwendeten resonanten Anregungen. Bei den eingezeichneten Fehlern der Ionenraten handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 3.000 Massenspektren.

Die Abschätzung der Nachweisgrenzen zeigt, dass MS²-Studien für atmosphärisches Aerosol nur bei hohen Massenkonzentrationen anwendbar sind, während MS³ und MS⁴ Studien auf atmosphärisches Aerosol direkt nicht angewandt werden können. Eine Anwendung ist jedoch zur Strukturaufklärung in Laborexperimenten, z.B. für Kammerexperimente, oder nach entsprechender Anreicherung des Aerosols denkbar.

Bei den für die Nachweisgrenzen durchgeführten Messungen wurde jeweils über 3.000 einzelne Massenspektren gemittelt, was bei den MS⁴-Studien einer Zeitauflösung von etwa 45 Minuten entspricht.

5 Anwendung zur Messung des atmosphärischen Aerosols

5.1 Messaufbau und Datenaufbereitung

Nachdem das AIMS, wie in Kapitel 3 beschrieben, modifiziert wurde und in Laborexperimenten gezeigt werden konnte, dass es nun deutlich robuster ist (Kapitel 4), wurde es für einen ersten Feldeinsatz zur Messung atmosphärischen Aerosols eingesetzt.

Im Rahmen der PARADE (*P*Articles and *R*Adicals: *D*iel observations of the impact of urban and biogenic Emissions) Kampagne 2011 wurde das AIMS zum ersten Mal im Feldeinsatz betrieben. Ziel dieser Kampagne war es, die Einflüsse von Partikeln und Radikalen aus urbanen und biogenen Emissionen auf die Luftqualität zu charakterisieren. Zu diesem Zweck wurde im August und September 2011 (08.08. – 09.09.2011) eine großangelegte Messkampagne auf dem kleinen Feldberg bei Frankfurt durchgeführt. Neben diversen Gasphasenmessgeräten waren auch das AIMS und das Mobile Labor (MoLa) des MPIC an den Messungen beteiligt.

MoLa ist ausgestattet mit einer Vielzahl an Messinstrumenten, die Informationen sowohl zu physikalischen (Anzahl- und Massenkonzentrationen in $PM_{1/2,5/10}$, Größenverteilungen im Bereich zwischen 6 nm und 32 μm) als auch zu chemischen Parametern (chemische Zusammensetzung (Organik, Sulfat, Nitrat, Ammonium und Rußkonzentration) im Partikelgrößenbereich $< 1 \mu\text{m}$) der Aerosol-Partikel liefern. Des Weiteren können diverse Spurengase (O_3 , SO_2 , CO , CO_2 , NO und NO_2), sowie Wasserdampf und eine Vielzahl meteorologischer Parameter gemessen werden. Das Einlasssystem ist optimiert und charakterisiert bezüglich Partikelverlusten während Probenahme und Transport. Eine umfassende Beschreibung des Mobilen Labors ist in Drewnick et al. (2012) zu finden. In Tabelle 5.1 sind die betrachteten Messgrößen sowie wichtige Instrumentenparameter aufgeführt. Neben dem Vergleich zwischen AIMS und AMS im folgenden Abschnitt, schließen sich einige Beispiele von interessanten Beobachtungen, die im Laufe der Messkampagne gemacht wurden, an.

5 Anwendung zur Messung des atmosphärischen Aerosols

Tabelle 5.1 Zusammenfassung der in MoLa befindlichen Messinstrumente die für die Auswertung benutzt wurden, nach Drewnick et. al (2012).

Aerosol-Messinstrumente

Messgröße	Instrument	Zeitauflösung	Größenbereich	Nachweisgrenze ^a
Chemische Zusammensetzung (Nitrat, Sulfat, Organik)	AMS ^b	1 Minute	40 nm - 600 nm	SO ₄ : 0,04 µg m ⁻³ NO ₃ : 0,02 µg m ⁻³ NH ₄ : 0,05 µg m ⁻³ Org: 0,09 µg m ⁻³
Rußkonzentration	MAAP ^c	1 Minute	10 nm - 1µm	0,1 µg m ⁻³
PM ₁ ; PM _{2,5} ; PM ₁₀ basierend auf optischer Partikelgrößenmessung	EDM ^d	6 Sekunden	250 nm - 32 µm	Bereich: 0,1 - 1500 µg m ⁻³ Reproduzierbarkeit: 5 %
Partikelanzahlkonzentration	CPC ^e	1 Sekunde	2,5 nm - 1 µm	N / A
Partikelgrößenverteilung (Mobilitätsdurchmesser)	FMPS ^f	1 Sekunde	5,6 nm - 560 nm	N / A
Partikelgrößenverteilung (optischer Durchmesser)	OPC ^g	6 Sekunden	250 nm - 32 µm	N / A
Massenkonzentration für Polyaromatische Kohlenwasserstoffe	PAS ^h	12 Sekunden	10 nm - 1 µm	0,1 µg m ⁻³

Nicht Aerosol-Messinstrumente

Messgröße	Instrument	Zeitauflösung	Nachweisgrenze
O ₃ , SO ₂ , CO, NO, NO ₂ Mischungsverhältnis	AirPointer ⁱ	4 Sekunden	O ₃ : < 1,0 nmol mol ⁻¹ SO ₂ : < 1,0 nmol mol ⁻¹ CO: < 0,2 nmol mol ⁻¹ NO _x : < 1,0 nmol mol ⁻¹
Mischungsverhältnis CO ₂ , H ₂ O	LICOR ^j	1 Sekunde	CO ₂ : 1 µmol mol ⁻¹ H ₂ O: 0,01 pmol mol ⁻¹
Windgeschw., Windrichtung, Temperatur, rel. Feuchte, Regenintensität, Druck	Wetterstation ^k	1 Sekunde	N / A

^aBerechnet mit der in Drewnick et al. (2009) beschriebenen Methode. ^bHR-ToF-AMS, *Aerosol Mass Spectrometer*, Aerodyne Res., Inc., USA. ^c*Multi-Angle Absorption Photometer*, Thermo Electron Corp., USA. ^d*Environmental Dust Monitor EDM180*, Grimm Aerosoltechnik, Deutschland. ^e*Condensation Particle Counter* Modell 3786, TSI, Inc., USA. ^f*Fast Mobility Particle Sizer* Spektrometer Modell 3091, TSI, Inc., USA. ^g*Optical Particle Counter* Modell 1.109, Grimm Aerosoltechnik, Deutschland. ^h*Poly Aromatic hydrocarbon Sensor PAS2000*, Ansynco, Deutschland. ⁱ*AirPointer*, Recordum Messtechnik GmbH, Österreich. ^jLI840, Licor, USA. ^kWXT520, Vaisala, Finnland.

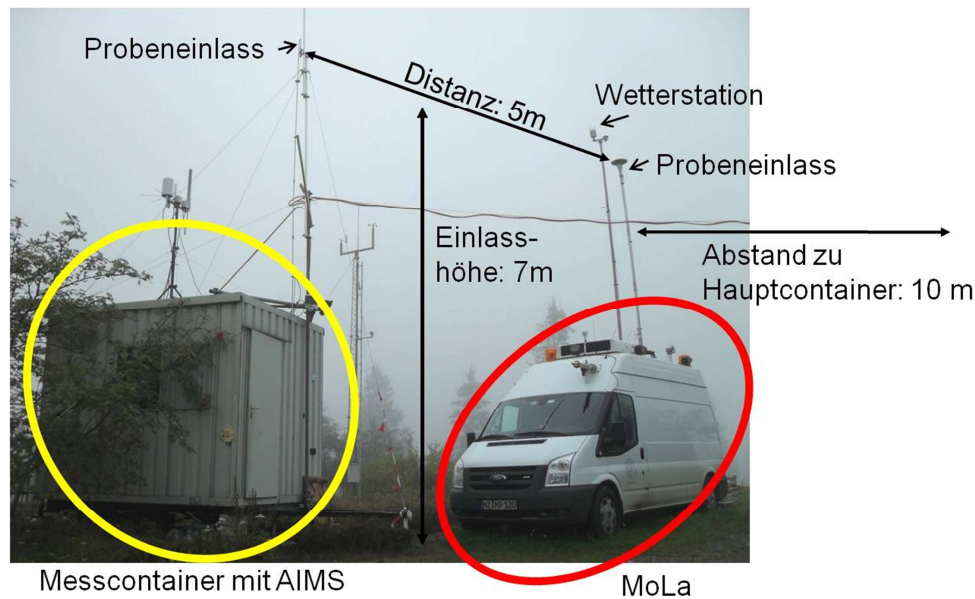


Abbildung 5.1: Foto der beiden Messpositionen während der Messkampagne PARADE auf dem kleinen Feldberg.

Das AIMS sowie ein OPC befanden sich in einem separaten Messcontainer. Abbildung 5.1 zeigt ein Foto, auf dem das MoLa sowie der Container in dem sich das AIMS während der Kampagne befand, zu sehen ist. Die Probeneinlässe befanden sich beide in etwa 7 m Höhe über Grund und hatten eine Distanz von circa 5 m zueinander, sodass davon ausgegangen werden kann, dass von beiden die gleiche Luft beprobt wurde. Der Abstand von MoLa zu den Hauptcontainern der Messstation betrug etwa 10 m in südlicher Richtung und in einem Radius von etwa 25 - 30 m befanden sich keine Bäume, sodass beide Probeneinlässe ungestört vom Wind angeströmt werden konnten. Neben dem Probeneinlass befand sich auf MoLa noch eine Wetterstation ebenfalls in etwa 7 m Höhe. Der Probeneinlass für das AIMS war mit einem PM_{10} -Zyklon ausgestattet, welches mit einer Flussrate von $16,6 \text{ l min}^{-1}$ betrieben wurde. Dieser Luftstrom wurde durch eine kritische Düse und eine Scroll-Pumpe erzeugt. Die Teilstromentnahme des Probenvolumens für das AIMS erfolgte isokinetisch etwa 70 cm vor der kritischen Düse des AIMS Einlasses. Bei dem AMS in MoLa findet ebenfalls eine isokinetische Probenentnahme im Einlasssystem statt. Das gesamte Probenahmesystem von MoLa ist ausführlich in von-der-Weiden (2008) charakterisiert.

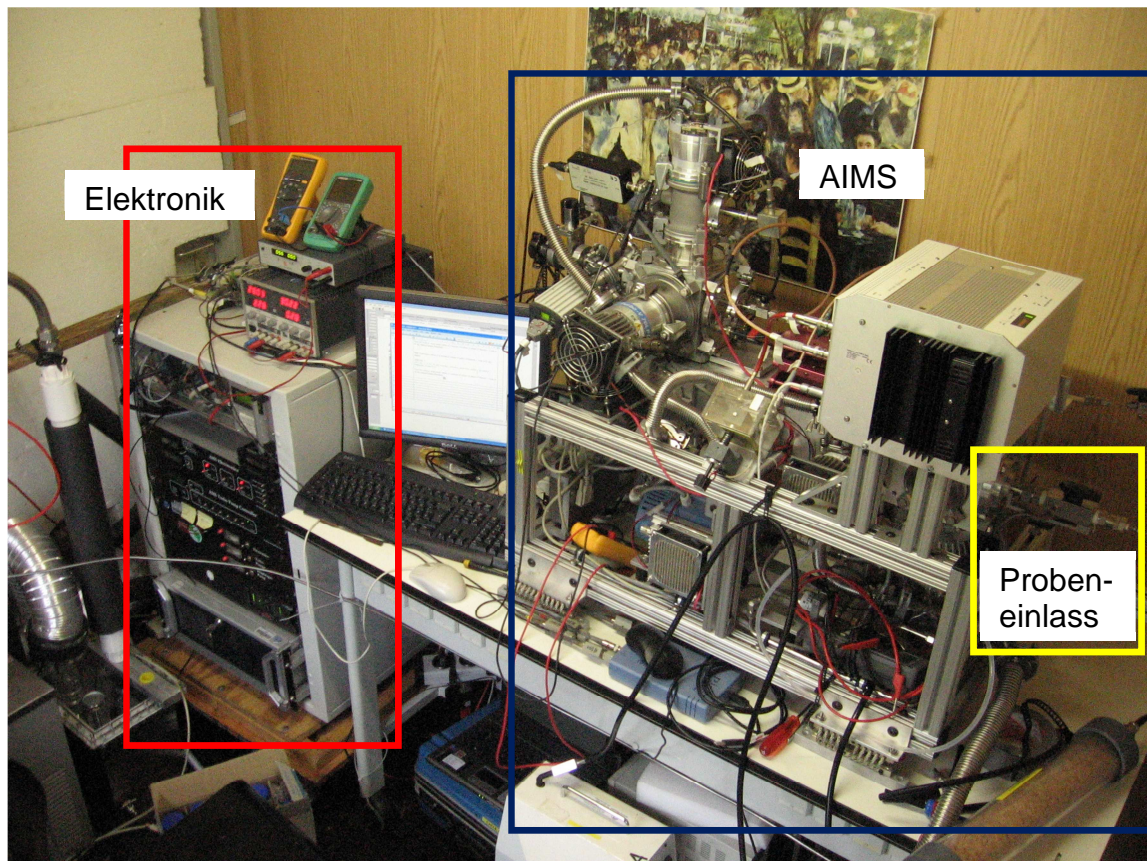


Abbildung 5.2: Foto des AIMS im Messcontainer während der PARADE Messkampagne. Zu sehen ist das Rack mit der kompletten Elektronik (rote Umrandung) sowie das Messinstrument (blaue Umrandung) mit Probeneinlass (gelbe Umrandung).

In Abbildung 5.2 ist das AIMS im Messcontainer während der Kampagne zu sehen. In der linken Ecke des Bildes sieht man das Rack mit der gesamten Elektronik sowie den Messrechner. Rechts daneben auf dem Tisch befindet sich das Instrument mit dem Probeneinlass.

5.1.1 Datenaufnahme und -aufbereitung

Alle beschriebenen Messinstrumente lieferten – von kleineren Unterbrechungen abgesehen – Daten über den gesamten Messzeitraum vom 08.08. bis zum 09.09.2011. Lediglich das AMS hatte während der letzten Kampagnenwoche häufige, zum Teil länger andauernde Geräteausfälle, weshalb für dieses Instrument nur Daten von ca. 80 % des gesamten Messzeitraums zur Verfügung stehen.

Während den ersten beiden Wochen der Kampagne wurden mit dem AIMS noch einige Versuche durchgeführt, um die Messparameter für den ersten Feldeinsatz zu optimieren bzw. um zu überprüfen, ob sich durch den Transport die im Labor gefundenen optimalen Messparameter verändert haben. In den folgenden drei Wochen wurden keine Veränderungen mehr

vorgenommen und das AIMS führte durchgängig parallel zum AMS Messungen durch. Das AIMS arbeitete über die gesamten fünf Wochen der Kampagne sehr stabil und hatte keine längeren instrumentenbedingte Ausfälle. Die Messungen wurden bei einer Verdampfer-temperatur von etwa 600 °C und einer Ionisierungsenergie von 70 eV im „klassischen“ Betriebsmodus ohne Verwendung der resonanten Anregung (MRE, FNF oder CID) durchgeführt. Die Speicherzeit betrug pro Messzyklus 50 ms, wobei für jeden Lauf über 100 solcher Messzyklen gemittelt wurde. Um analog zum AMS Differenzspektren bilden zu können, wurde nach jedem Lauf der *Chopper* mittels des LabView-Steuerungsprogramms automatisch bewegt, entweder in den Partikelstrahl um eine Hintergrundmessung durchzuführen, oder aus dem Partikelstrahl heraus um das Aerosol zu beproben. Insgesamt betrug die zeitliche Auflösung einer Messung (Mittelung über 100 einzelne Messzyklen) circa 10 Sekunden. Anschließend wurde der *Chopper* bewegt und eine neue Messung gestartet, dies wurde periodisch durchgeführt. Für die Auswertung wurden die aufgenommenen Messdaten in IGOR Pro, einem Datenauswerteprogramm von Wavemetrics, mittels einer selbst entwickelten Routine geladen und bearbeitet. Dabei wurden die aufgenommenen Ionensignale in Ionenraten umgerechnet, eine Massenkalkulation durchgeführt, Stickspektren (Zusammenfassung der Messdaten zu ganzzahligen Masse-zu-Ladungsverhältnissen) berechnet sowie die Differenzspektren gebildet. Am Ende der Datenaufbereitung lag eine Zeitreihe der Differenzstickspektren über die komplette Dauer der Messkampagne vor.

Das in MoLa eingebaute AMS besitzt ein hochauflösendes Flugzeitmassenspektrometer (engl.: *High-Resolution Time-of-Flight-Aerosol Mass Spectrometer*, HR-ToF-AMS) (De Carlo et al., 2006). Dieses AMS wurde im „V-Modus“ mit einer mittleren Massenauflösung betrieben. Wie das AIMS wurde auch das AMS mit 70 eV Ionisierungsenergie und einer Verdampfer-temperatur von etwa 600 °C betrieben. Zu Beginn der Messkampagne wurde eine Einlassflusskalibration durchgeführt, um eine korrekte Messung des Einlassflusses bei dem (aufgrund der Höhe des kleinen Feldbergs) verhältnismäßig geringen Umgebungsdruck an der Messstation zu gewährleisten. Des Weiteren wurde eine Messung von Ammoniumnitrat-Partikeln (NH_4NO_3) mit 400 nm Mobilitätswert zur Bestimmung der Ionisationseffizienz (engl. *ionisation efficiency*, IE) des AMS durchgeführt. Einmal pro Woche wurde für etwa 30 Minuten eine Messung gefilterter Luft (Filtermessung) durchgeführt, um Hintergrundeffekte im Gerät korrigieren zu können. Für die Sammel-Effizienz (engl. *collection efficiency*, CE) wurde ein typischer Wert von 0,5 für neutralisierte Aerosolpartikel mit geringem Nitratgehalt angenommen (Matthew et al., 2008). Anhand der NH_4NO_3 -Messung wurde die relative Ionisationseffizienz (engl.: *relative ionisation efficiency*, RIE) für Ammonium von

dem Standardwert 4 auf 3,65 korrigiert. Die restlichen relativen Ionisationseffizienzen (Organik: 1,4; Nitrat: 1,1; Sulfat: 1,2) wurden bei den Standardwerten belassen. Diese Annahmen konnten durch den Vergleich zwischen der Summe der Massenkonzentration der AMS-Spezies und Ruß mit der mit dem EDM gemessenen Massenkonzentration in PM_1 validiert werden (Steigung bei linearer Korrelation durch den Nullpunkt: 1,11, mit $R^2 = 0,91$ für 1 Min Mittelwerte), dies ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Datenanalyse wurde mit SQUIRREL (Version 1.51H; <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/>) unter Anwendung der Standardfragmentierungsmuster-Tabelle (Allan et al., 2004) durchgeführt. Diese Tabelle wurde mit Hilfe der Filtermessungen entsprechend der Standard-Analysemethoden angepasst. Die AMS Daten wurden einer Standardauswertung unterzogen, um die Zeitreihen einzelner m/z oder definierter Spezies (Organik, Nitrat, Sulfat) zu erhalten.

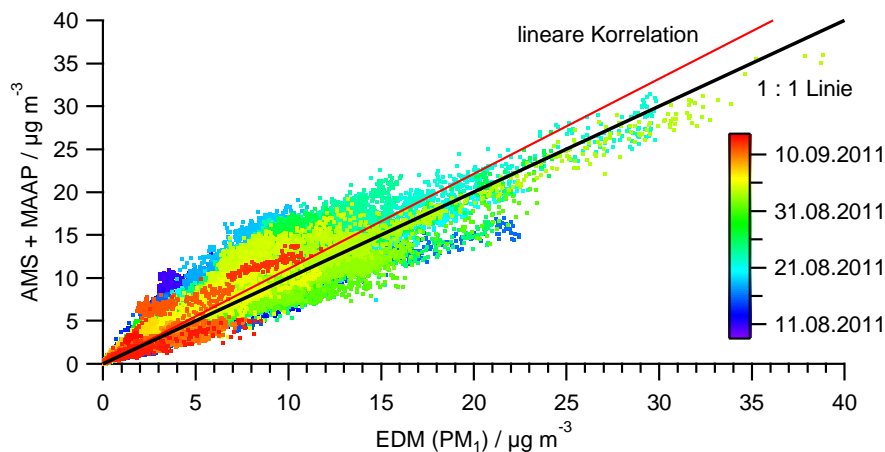


Abbildung 5.3: Vergleich der Summe aus den AMS Spezies (Organik, Nitrat und Sulfat) und des MAAP mit dem PM_1 -Wert des EDM.

5.2 Langzeitvergleich AIMS - AMS

Im folgenden Abschnitt werden Zeitreihen des AIMS mit denen des AMS, welches als Messinstrument in der Aerosolanalytik etabliert ist, miteinander verglichen. Dieser Vergleich der beiden Messinstrumente soll dazu dienen die Anwendbarkeit des AIMS zur Messung von Umgebungsaerosolen zu untersuchen.

In Abbildung 5.4 sind die mittleren Massenspektren von AIMS und AMS über die knapp dreiwöchige Vergleichsmessung dargestellt. Allgemein betrachtet fällt auf, dass die Ionenraten im AMS deutlich höher sind als im AIMS. In beiden Spektren lassen sich grob die gleichen Strukturen (Liniengruppen im Abstand von 14 Masseneinheiten (CH_2)_n) erkennen. Es

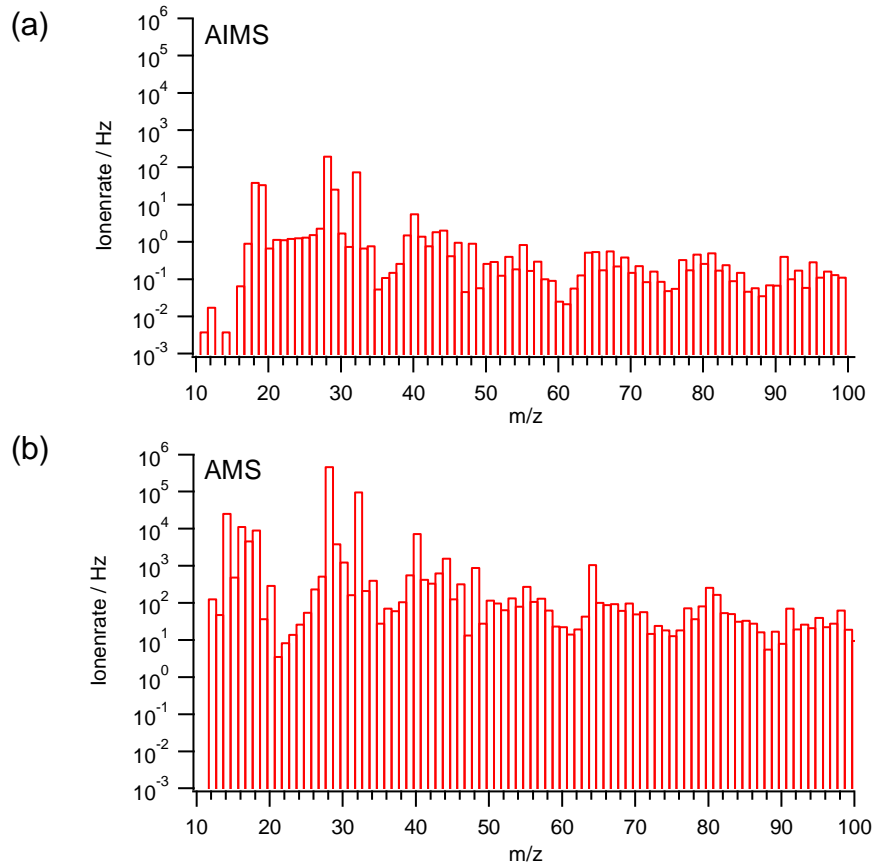
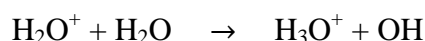


Abbildung 5.4: Darstellung der mittleren Massenspektren über die dreiwöchige Vergleichsmessung während der PARADE Messkampagne gemessen mit dem AIMS (a) und dem AMS (b).

fallen allerdings auch deutliche Unterschiede auf. Im Bereich von m/z 20 - 26 ist im Massenspektrum des AIMS ein Plateau zu sehen, während sich in dem des AMS eine klare Struktur ausbildet. Dieses Plateau scheint für das AIMS in diesem m/z -Bereich den Hintergrund darzustellen. Eine solche Erhöhung des Hintergrundes in diesem m/z -Bereich wurde ebenfalls von Andreas Kürten (2007) bei seinen Messungen von Restgas gefunden. Er vermutet, dass es sich dabei um tatsächliche Ionensignale und nicht um elektronisches Rauschen handelt, da es sonst gleichmäßig über den gesamten m/z -Bereich zu sehen sein müsste. Mittels einer zusätzlichen Reaktionszeit nach der Sammelphase konnte dieser erhöhte Hintergrund deutlich reduziert werden. Es wird vermutet, dass diese zusätzliche Reaktionszeit zur Kühlung der Ionen durch Stöße genutzt wird und dadurch einen Einfluss auf den Hintergrund hat (Wu und Brodbelt, 1992). Dieser Instrumenten-Artefakt kann jedoch im Nachhinein nicht korrigiert werden, und da während der PARADE Kampagne durchgehend ohne eine solche zusätzliche Reaktionszeit gemessen wurde, kann auch nicht überprüft werden, ob das Massenspektrum des AIMS durch diese sich dem Massenspektrum des AMS in diesem m/z -Bereich annähern würde.

Weiter sticht beim Vergleich der Spektren heraus, dass sich das gemessene Verhältnis der Ionen von m/z 18 zu 19 zwischen den beiden Instrumenten unterscheidet. Während im AMS das Signal für m/z 19 etwa zwei Größenordnungen geringer ist als das für m/z 18, sind die Ionenraten im AIMS beide in der gleichen Größenordnung. Auch dies wurde von Kürten (2007) beobachtet und durch die folgende Reaktion in der Ionenfalle erklärt (Cole et al., 2004):



Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit konnte Kürten (2007) das Verhältnis von H_2O^+ und H_3O^+ immer stärker zu Gunsten des Oxoniumions verschieben. Dass eine Veränderung des Verhältnisses zwischen m/z 18 und 19 auch bei den Messungen, die ohne Reaktionszeit durchgeführt wurde, erkennbar ist, lässt darauf schließen, dass diese Reaktion auch schon während der Sammelphase abläuft. In Abschnitt 4.2 wurde der Einfluss der Sammel- und der Reaktionszeit auf das Ionensignal untersucht, dabei wurde festgestellt, dass sich das Ionensig-

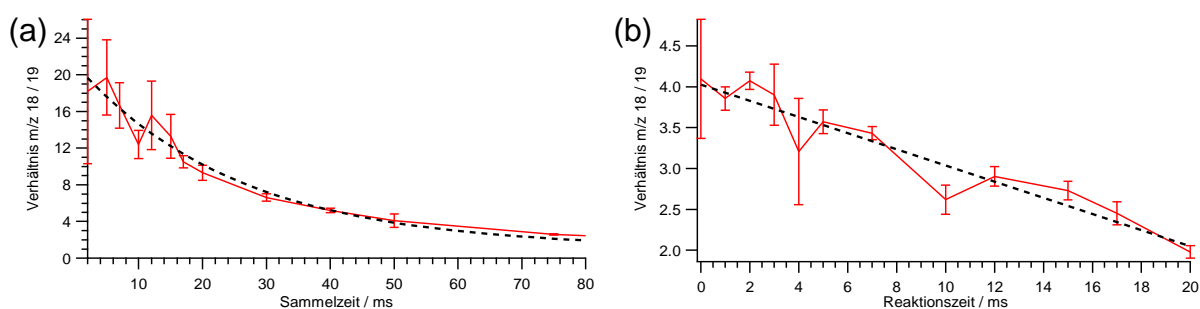


Abbildung 5.5: Darstellung des Verhältnisses der Ionensignale von m/z 18 und 19 bei konstanter Reaktionszeit (0 ms) und unterschiedlichen Sammelzeiten (a) sowie für eine konstante Sammelzeit (50 ms) und verschiedenen Reaktionszeiten (b). Die eingezeichneten Fehler wurden mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung aus der Variation des Signals bei m/z 18 und 19 berechnet.

nal in Abhängigkeit der Dauer von Sammel- oder Reaktionszeit verändert. In Abbildung 5.5 ist das Verhältnis der Signale von m/z 18 und 19 bei konstanter Reaktionszeit (0,01 ms) und unterschiedlichen Sammelzeiten (a) sowie für eine konstante Sammelzeit (50 ms) und verschiedenen Reaktionszeiten (b) aus Labormessungen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass für ansteigende Sammel- und Reaktionszeiten das Verhältnis der Ionen von m/z 18 und 19 sinkt. Somit lässt sich der beobachtete Unterschied zwischen AIMS und AMS tatsächlich durch die oben genannte Reaktion erklären, die für längere Zeiten immer mehr das Oxoniumion begünstigt. Bei dieser Beobachtung handelt es sich nicht um eine Besonderheit des AIMS, sie wurde auch bei anderen Ionenfallenmassenspektrometern gemacht (Cole et al., 2004).

Weiter fällt auf, dass die im AMS-Spektrum markanten Massenspektrenlinien der Sulfat-Spezies (m/z 48, 64, 80 und 81) im AIMS-Spektrum nicht so klar zum Vorschein kommen, sondern eher dem Trend der allgemeinen Liniengruppen-Struktur folgen. Warum diese Markerlinien im mittleren Massenspektrum des AIMS nicht deutlicher herausstechen, ist nicht ganz klar. Dass die Signalintensitäten zu gering sind und im Rauschen untergehen, kann ausgeschlossen werden, da in dem betrachteten m/z -Bereich noch deutlich eine Struktur im Massenspektrum erkannt werden kann. Von Hings (2006) wurde gezeigt, dass bei einer Verdampfer Temperatur von etwa 600 °C Nitrat und Sulfat innerhalb von wenigen ms nach Auftreffen auf dem Verdampfer komplett verdampft sind. Da das AIMS mit einer Sammelzeit von 50 ms betrieben wurde und das AMS kontinuierlich Ionen in die Flugkammer gepulst hat, sollte diese geringe Verzögerung keinen Einfluss auf die Massenspektren haben. Deshalb können Unterschiede aufgrund verschiedener Verdampfungseigenschaften ausgeschlossen werden.

Im Folgenden werden die Zeitreihen der beiden Instrumente für die Spezies Nitrat, Sulfat und Organik verglichen. Diese Spezies werden für das AMS routinemäßig mittels der Fragmentierungsmuster-Tabelle (Allan et al., 2004) aus den gemessenen Massenspektren extrahiert. Um diese Spezies auch mit dem AIMS zu erhalten, wurde eine vereinfachte Methode, nämlich die Summierung der Signale der wichtigsten m/z der entsprechenden Spezies, verwendet. Die hierfür verwendeten m/z sind in Tabelle 5.2 angegeben.

Tabelle 5.2: Auflistung der für die Definition der drei Spezies benutzten Massenspektrenlinien

Spezies	m/z
Nitrat	30, 46
Sulfat	48, 64, 80, 81, 98
Organik	31 - 106, ohne: 32, 39, 40, 46, 48, 64, 80, 81, 98

In Abbildung 5.6 sind die Zeitreihen dieser drei Spezies gemessen mit AIMS und AMS jeweils gemittelt über eine Mittelungsdauer von 60 Minuten dargestellt. Nach Canagaratna et al. (2007) beträgt die Unsicherheit für Messungen mit dem AMS etwa $\pm 25\%$. In diese Unsicherheit gehen sowohl systematische Fehler (durch die Kalibration oder den CE-Wert) als auch statische Fehler (Zählfehler am Detektor oder Einlassflussmessung) ein. Da für den Vergleich der beiden Instrumente nur der relative Verlauf der Spezies betrachtet wird, kann die Unsicherheit etwas geringer auf etwa $\pm 10\%$ abgeschätzt werden. Diese sind ebenfalls in den Diagrammen als rote Bereiche eingezeichnet.

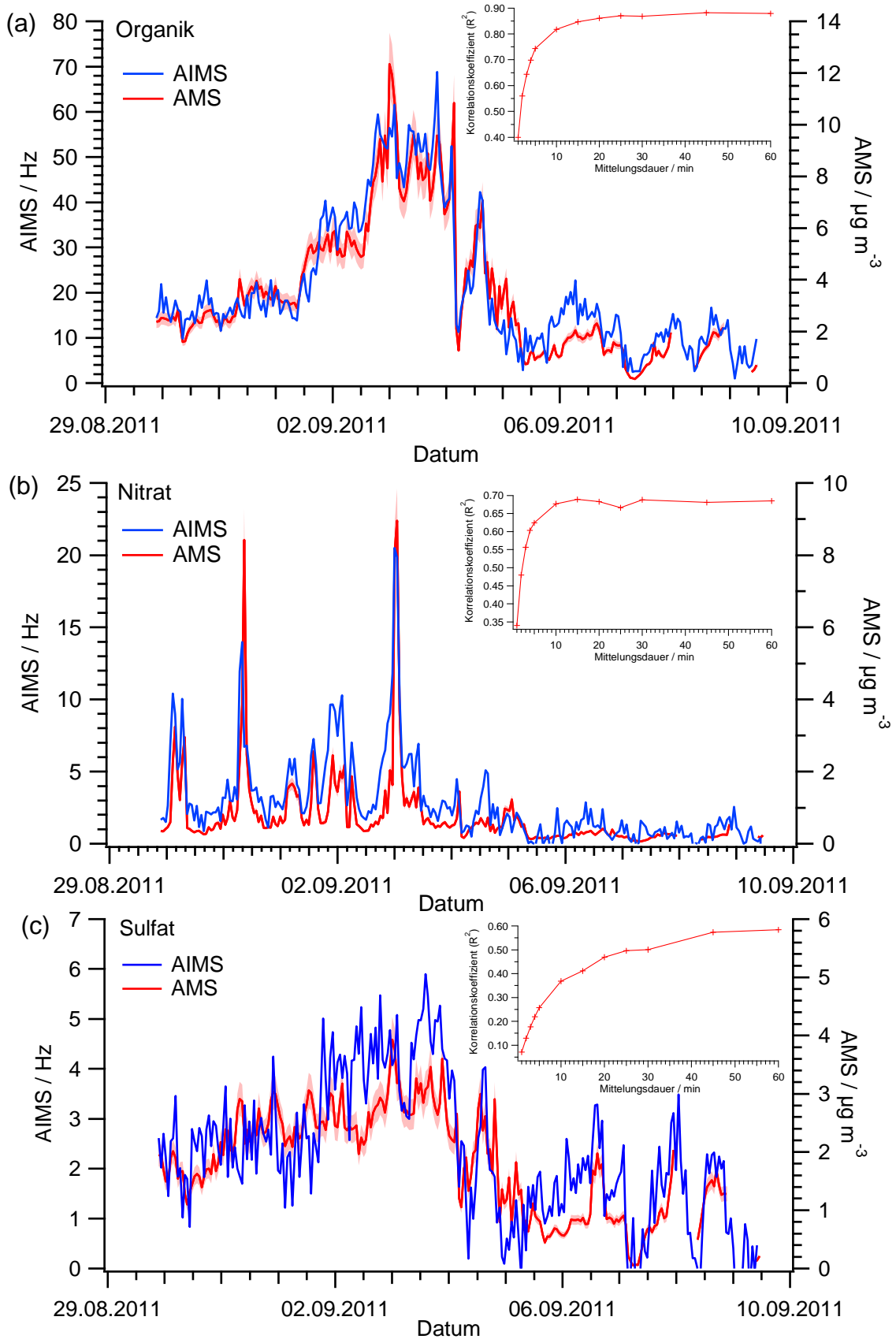


Abbildung 5.6: Darstellung der Zeitreihen von AIMS und AMS für die drei definierten Spezies Organik (a), Nitrat (b) und Sulfat (c). Gemittelt wurden alle Ionenraten über ein Zeitintervall von 60 Minuten. Für das AMS wurden noch die abgeschätzten Variationen ($\pm 10\%$) eingezeichnet. Jeweils oben rechts in den Diagrammen sind die Korrelationskoeffizienten (R^2) für unterschiedliche Mittelungszeiten berechnet.

Es lässt sich recht deutlich für alle drei Spezies erkennen, dass beide Instrumente die gleichen zeitlichen Entwicklungen aufweisen. Für die beiden Spezies Organik und Nitrat ist die Korrelation recht gut (Pearson's R^2 von 0,85 bzw. 0,65), während sie für Sulfat geringer ist (R^2 von 0,53). Diese schlechtere Übereinstimmung des Sulfats ist auch dann vorhanden, wenn die Berechnung der AMS-Sulfat-Zeitreihen analog zur Berechnung der AIMS-Zeitreihen über die in Tabelle 5.2 angegebenen Summen der Signale mehrerer m/z erfolgt. Wie zuvor erwähnt, stechen im AMS-Massenspektrum die Massenlinien der Sulfat-Spezies weit stärker heraus als im mit dem AIMS gemessenen Massenspektrum. Da diese Massenlinien zur Bildung der Zeitreihen einfach aufsummiert werden, bedeutet eine solche relative Verringerung des Signals im Vergleich zu den anderen Spezies eine Verschlechterung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, wodurch die schlechtere Übereinstimmung der Zeitreihen dieser Spezies mit der der AMS-Messung im Vergleich zu den anderen Spezies erklärt werden kann. Diese Annahme wird unterstützt durch die Werte der Korrelationskoeffizienten der Zeitreihen bei Anwendung verschiedener Mittelungszeiträume (1 bis 60 Minuten). Diese sind jeweils rechts oben in den Spektren mit dargestellt. Es zeigt sich, dass für längere Mittelungszeiten die Korrelation zwischen den Zeitreihen der beiden Messinstrumente verbessert werden kann.

Für die beiden Mittelungszeiten 10 und 60 Minuten wurde eine Abschätzung für die Nachweisgrenzen durchgeführt. Diese Abschätzung erfolgte mit der in Abschnitt 4.6 verwendeten von Drewnick et al. (2009) beschriebenen Methode. Im Unterschied zu der in Abschnitt 4.6 beschriebenen Messung wurde hier jedoch das AIMS auf das AMS kalibriert. Es ergeben sich die in Tabelle 5.3 aufgeführten Werte.

Tabelle 5.3: Berechnete Nachweisgrenzen des AIMS für die drei Spezies Nitrat, Sulfat und Organik für Mittelungszeiten von 10 und 60 Minuten.

Mittelungs- Spezies \ zeit	10 Minuten	60 Minuten
Nitrat	1,3 $\mu\text{g m}^{-3}$	0,5 $\mu\text{g m}^{-3}$
Sulfat	1,3 $\mu\text{g m}^{-3}$	0,7 $\mu\text{g m}^{-3}$
Organik	3,7 $\mu\text{g m}^{-3}$	1,4 $\mu\text{g m}^{-3}$

Die hier abgeschätzten Nachweisgrenzen werden für längere Mittelungszeiten aufgrund der Skalierung mit $1/\sqrt{T_{\text{Mittelungsdauer}}}$ immer geringer, allerdings sind sie etwa zwei Größenordnungen höher als die des ToF-AMS (Hings, 2006). Die Nachweisgrenzen sind für Nitrat und Sulfat in der gleichen Größenordnung, während sie für die Organik um einiges höher ist. Dies

hängt vor allem damit zusammen, dass sich das Organik-Signal aus erheblich mehr Massenlinien zusammensetzt als das Sulfat- und Nitrat-Signal und somit eine höhere Variabilität aufweist. Ein weiterer Grund für die höhere Nachweisgrenze der Organik wird die in Abschnitt 4.3 gezeigte Abhängigkeit der Sammelspannung auf die Speichereffizienz von Ionen mit höherem Masse-zu-Ladungsverhältnis sein. Die durchgeführten Messungen zeigen, dass mit dem AIMS atmosphärisches Aerosol gemessen werden kann, dass hierzu aber speziell für die Organik lange Mittelungszeiträume (60 Minuten) notwendig sind. Anstelle der längeren Mittelungszeiträume könnte der Messzyklus in mehrere kleinere Teilbereiche unterteilt werden, um Ionen mit höheren Masse-zu-Ladungsverhältnissen effizienter in der Ionenfalle speichern zu können. Dies würde jedoch den Messzyklus erheblich verlängern, was zu einer geringeren zeitlichen Auflösung der Messungen führt.

Die abgeschätzten Nachweisgrenzen zeigen, dass diese zu hoch sind um mit dem AIMS MSⁿ-Studien von atmosphärischem Aerosol, welches der Vorteil eines Ionenfallenmassenspektrometers im Vergleich zu einem Flugzeitmassenspektrometer ist, durchführen zu können. Damit solche Messungen machbar werden, müsste entweder die Effizienz jeder einzelnen Komponente bzw. das Zusammenspiel der verschiedenen Komponenten des AIMS deutlich verbessert werden, oder es müsste eine Anreicherung der Aerosolpartikel und damit eine Erhöhung der Partikelkonzentration vor der Messung durchgeführt werden. Eine Anreicherung kann z.B. durch das VACES (*Versatile Aerosol Concentrator System*) durchgeführt werden. Dabei handelt es sich um ein System welches Umgebungsluft mit einer hohen Flussrate (110 l min⁻¹) ansaugt, die Partikel in übersättigtem Wasserdampf anwachsen lässt, sie mittels virtueller Trägheitsabscheidung aufkonzentriert, anschließend wieder trocknet und mit einer deutlich geringeren Flussrate (3 - 5 l min⁻¹) an die Messinstrumente übergibt (Jung et al., 2010; Kim et al., 2001). Während der letzten 3 Tage der Messkampagne wurde ein solches VACES in das Einlasssystem vor das AIMS und den im Container befindlichen OPC eingebaut, und zwischen der Messung mit ein- und ausgeschaltetem VACES hin und her geschaltet.

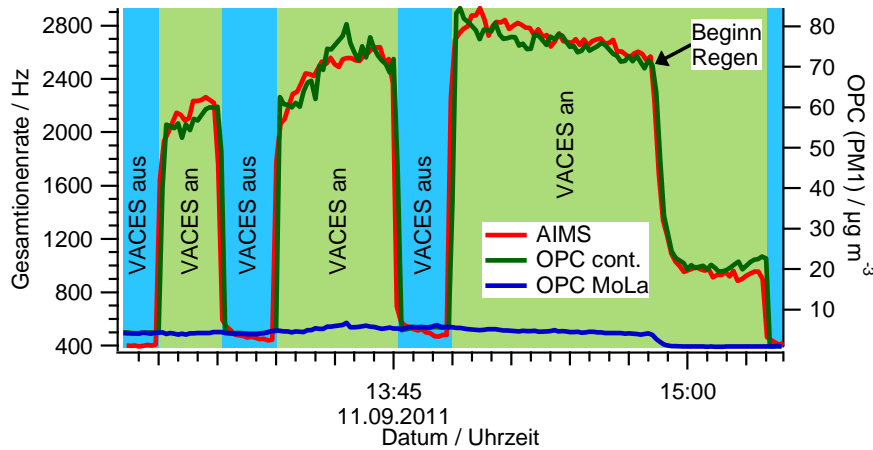


Abbildung 5.7: Darstellung des Effekts des VACES Aerosol-Konzentrators auf die AIMS Signalintensität sowie den PM_{1-} Wert der beiden OPCs.

In Abbildung 5.7 ist der Effekt des VACES auf das Gesamtionsensignal des AIMS sowie den im Container platzierten OPC (Grimm OPC, Modell 1.109) dargestellt. Des Weiteren ist die Messung des OPCs der in MoLa verbaut ist (gleiches Modell) als Referenz für die Außenluft ohne Anreicherung dargestellt. Es zeigt sich sehr deutlich eine Veränderung sowohl im AIMS Signal als auch in dem des OPCs, wenn das VACES ein- bzw. ausgeschaltet wird, während der OPC in MoLa, der nicht beeinflusst wird, keine Veränderung zeigt. Der Abfall der Konzentrationen im dritten Zeitintervall in dem das VACES eingeschaltet ist, ist kein Artefakt bedingt durch das VACES oder das AIMS. Aufgrund eintretenden Regens sank die Partikelkonzentration in der Außenluft schnell ab, was auch deutlich in der Zeitreihe des OPC, der in MoLa eingebaut ist, erkennbar ist (blaue Kurve in Abbildung 5.7). Es sei hier jedoch angemerkt, dass, um eine möglichst konstante Anreicherung der Partikel zu gewährleisten, die Parameter bei denen das VACES betrieben wird sehr genau kontrolliert werden müssen, was in dem aktuellen Aufbau des VACES nur sehr bedingt machbar ist.

Nach dem Ein- bzw. Ausschalten des VACES wird eine bestimmte Zeit (circa 3 - 6 Minuten) benötigt bis sich das System stabilisiert hat, dies ist in Abbildung 5.8 dargestellt. In dieser Abbildung können mehrere Bereiche unterschieden werden: blau hinterlegt sind die Zeiträume, in denen das VACES abgeschaltet war, grün hinterlegt, wenn es eingeschaltet war. Des Weiteren können die Übergangsbereiche identifiziert werden (blaue Kreise) in denen das VACES noch nicht bzw. nicht mehr stabil arbeitet. AIMS und OPC scheinen gleichermaßen auf die Anreicherung durch das VACES zu reagieren, es kann ein linearer Fit durch die beiden stabilen Bereiche gelegt werden und ein Korrelationskoeffizient von $R^2 = 0,98$ bestimmt werden.

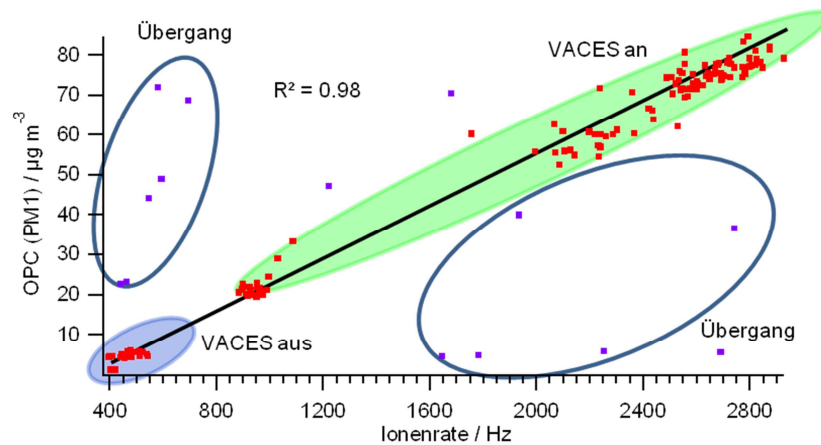


Abbildung 5.8: Darstellung der Korrelation zwischen OPC und AIMS während das VACES an- bzw. abgeschaltet ist.

Durch Vergleich der Zeiträume von ein- und ausgeschaltetem VACES kann für die drei aus der AIMS-Messung erhaltenen Spezies der Anreicherungsfaktor berechnet werden (Tabelle 5.4). Während der für Nitrat und Sulfat gefundene Anreicherungsfaktor bei etwa 4 liegt, ist der für die Organik gefundene Faktor deutlich höher (5 - 6). Da die insgesamt gemessene Masse aller Spezies im gegebenen Messzeitraum durch Organik dominiert wurde, liegt auch der Gesamt-Anreicherungsfaktor für alle Spezies zusammen über 5. Der Unterschied in der Anreicherung der verschiedenen Spezies könnte dadurch bedingt sein, dass Partikel verschiedener Partikelgrößen unterschiedlich stark angereichert werden, wodurch die Organik eventuell stärker beeinflusst wird als Nitrat oder Sulfat.

Tabelle 5.4: Berechnete Anreicherungsfaktoren der einzelnen AIMS Spezies durch das VACES

Spezies	Anreicherungsfaktor
Nitrat	$3,8 \pm 0,1$
Sulfat	$3,9 \pm 0,3$
Organik	$5,5 \pm 0,2$
Total	$5,4 \pm 0,2$

Es zeigt sich demnach, dass durch Anwendung des VACES Aerosolkonzentrators die Partikelphase angereichert und dies mit dem AIMS deutlich beobachtet werden kann. Durch diese Art der Anreicherung könnten MSⁿ-Studien an atmosphärischem Aerosol durchführbar werden. Allerdings konnte dies während der Messkampagne aufgrund eines technischen Problems mit einer der Datenaufnahme-Karten nicht getestet werden.

Analog zum AIMS kann ebenfalls der Anreicherungsfaktor für den OPC berechnet werden. Als Anreicherungsfaktor für die Partikelkonzentration ergibt sich kein einheitlicher Wert,

sondern ein Wertebereich zwischen 9 und 18, abhängig von der Partikelgröße, wie in Abbildung 5.9 zu erkennen ist. Demnach scheint das VACES die Anreicherung nicht über den kompletten OPC-Größenbereich gleichermaßen, sondern für kleinere Partikelgrößen nur eine geringere Anreicherung zu erreichen.

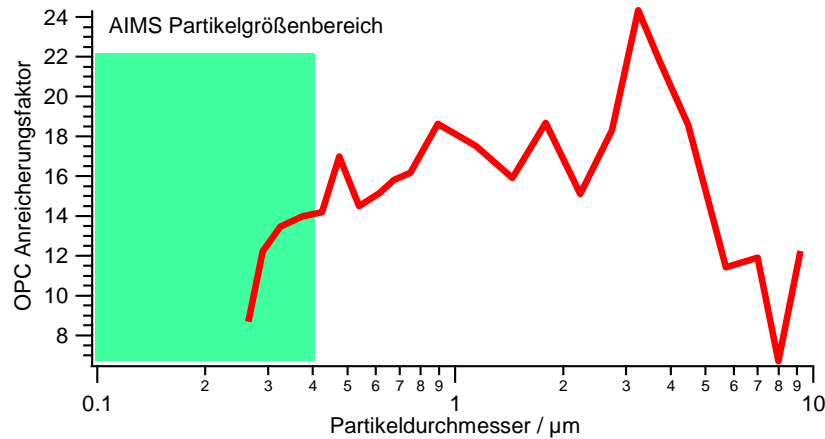


Abbildung 5.9: Darstellung der Größenabhängigkeit des Anreicherungsfaktors des OPCs bei Verwendung des VACES. Farblich hinterlegt ist der für das AIMS relevante Größenbereich.

Die für das AIMS berechnete Anreicherung ist um etwa einen Faktor 2 - 3 geringer, als die für den OPC berechnete. Diese Beobachtung ist wie vorher schon vermutet durch die größenabhängige Anreicherung des VACES erklärbar. Hierzu wurde in Abbildung 5.9 der für das AIMS relevante Größenbereich farblich markiert. Es ist zu erkennen, dass der Anreicherungsfaktor für diesen Partikelgrößenbereich zwischen 9 und 15 liegt. Für Partikel zwischen 320 und 260 nm sinkt der Faktor sehr stark ab, es kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden wie die Anreicherung für kleinere Partikel (< 260 nm) ist. Da jedoch zu erwarten ist, dass sie noch weiter abfällt, erklärt dies die unterschiedlichen Anreicherungsfaktoren der beiden Messinstrumente. Da hier lediglich eine Abschätzung vorgenommen werden sollte, wurde keine Umrechnung zwischen dem optischen Durchmesser, welcher vom OPC gemessen wird und dem vakuumaerodynamischen Durchmesser der für das AIMS relevant ist, durchgeführt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das AIMS und das AMS für die drei definierten Spezies Nitrat, Sulfat und Organik vergleichbare Entwicklungen im Zeitverlauf zeigen. Für längere Mittelungszeiten (60 Minuten) kann die Korrelation der beiden Instrumente verbessert werden. Mit den in der Umgebungsluft vorkommenden Aerosolkonzentrationen lassen sich jedoch mit dem AIMS aufgrund der relativ hohen Nachweisgrenzen keine MS^1 -Studien durchführen. Dazu müssten entweder die Effizienzen der einzelnen Komponenten des AIMS verbessert oder die Partikelphase aufkonzentriert werden. Letzteres kann durch den VACES

Aerosolkonzentrator erreicht werden, womit MSⁿ-Studien möglich sein sollten. Dies konnte jedoch aufgrund eines technischen Problems während der Messkampagne nicht überprüft werden.

5.3 Betrachtung von Fallbeispielen

Im Folgenden werden beispielhaft einige Ereignisse betrachtet, die während der PARADE Messkampagne mit den in MoLa befindlichen Messinstrumenten aufgenommen wurden. Dazu mussten zu Beginn die Messdaten geladen und für jedes Messinstrument eine zusammenhängende Zeitreihe erstellt werden. Danach wurden die Zeitreihen um Kalibrationszeiten bereinigt und Daten entfernt, in denen vom Messinstrument ein Fehler ausgegeben wurde. Schließlich wurden Korrekturen aufgrund der Verweildauer im Einlass durchgeführt und 1-Minuten Mittelwerte gebildet. Die durchgeführten Korrekturen liegen im Bereich zwischen 5 und 51 Sekunden (Drewnick et al., 2012).

5.3.1 Einteilung der Luftmassen

Zur Luftmasseneinteilung wurden verschiedene Methoden genutzt und verglichen. Eine Möglichkeit die beprobten Luftmassen einzuteilen kann über die Berechnung von sogenannten Rückwärtstrajektorien erfolgen. Eine andere Methode nutzt die lokal gemessene Windrichtung aus, während bei der dritten Möglichkeit die Rückwärtstrajektorien und die lokal gemessene Windrichtung miteinander kombiniert werden. Mittels solcher Einteilungen können Informationen sowohl zu einem kontinentalen (über die Trajektorien) als auch zu einem regionalen (durch die Windrichtung) Einfluss auf die Luftqualität erarbeitet werden.

Dateneinteilung mittels Rückwärtstrajektorien

Mittels einer Trajektorie lässt sich die Bewegung eines Luftpakets durch die Atmosphäre beschreiben. Diese ermöglicht es, Aussagen über den Transportweg, z.B. von Partikeln die in ein Luftpaket eingebracht wurden, zu machen. Es können sowohl Vorwärtstrajektorien, die angeben wohin sich ein Luftpaket wahrscheinlich bewegen wird, als auch Rückwärtstrajektorien, die angeben woher ein Luftpaket vermutlich kommt, berechnet werden. Für die folgende Einteilung der Luftmassen wurden ausschließlich Rückwärtstrajektorien betrachtet, d.h. ausgehend vom Zielort (der Messstation) wurde berechnet, welchen Weg die Luftmassen zu

diesem genommen haben. Für die Einteilung der Luftmassen standen verschiedene Modelle zur Trajektorienberechnung zur Verfügung. Dies waren zwei Modelle (COSMO-EU und COSMO-DE) (COSMO, 1998; DWD, 2012) vom Deutschen Wetterdienst (DWD, 2012) sowie das *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HYSPLIT) Modell vom *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOOA), der Wetter- und Ozeanografiebehörde der Vereinigten Staaten (NOOA, 2012). Die DWD-Modelltrajektorien lagen fertig berechnet mit einer zeitlichen Auflösung von 24 Stunden für unterschiedliche Druckniveaus in der PARADE Datenbank vor. Die HYSPLIT Trajektorien hingegen sind im Internet unter <http://ready.arl.noaa.gov/hysplit-bin/trajtype.pl?runtype=archive> berechenbar (Draxler und Rolph, 2012; Rolph, 2012). Letztere sind mit einer höheren zeitlichen Auflösung von einer Stunde sowie für selbst definierte Ankunftsorte und Höhenniveaus verfügbar. Bevor eine Einteilung von Luftmassen auf der Basis eines Modells durchgeführt wurde, wurden die Ergebnisse der drei Modelle miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Trajektorien der unterschiedlichen Modelle im Rahmen der für die Einteilung erforderlichen Genauigkeit recht gut miteinander übereinstimmten (siehe Anhang B). Aufgrund der besseren zeitlichen Auflösung wurden für die Einteilung der Luftmassen die HYSPLIT Trajektorien benutzt. Für die Berechnung der Trajektorien wurde der NCEP GDAS-Datensatz, der eine zeitliche Auflösung von drei Stunden besitzt, genutzt. Die Gitterauflösung bei diesem Datensatz ist 1° auf 1° mit 23 Höhenniveaus. Zur automatisierten Berechnung der Trajektorien über den gesamten Zeitraum der Messkampagne wurde eine von Thomas Klimach im Zuge seiner Dissertation angefertigte Igor-Routine benutzt (Klimach, 2012). Diese Routine nutzt ebenfalls die oben genannte Internetseite zur Berechnung der Trajektorien. Vor der Einteilung wurde die Igor-Routine validiert. Dazu wurden die darin berechneten Trajektorien mit denen verglichen, die manuell mit Hilfe der Website erzeugt wurden. Es zeigte sich, dass beide Ansätze die gleichen Trajektorien liefern. Des Weiteren wurden die Startkoordinaten sowie die Starthöhe der Rückwärtstrajektorien variiert. Dabei zeigte sich, dass eine Variation der Anfangskoordinaten (Länge und Breite) im durchgeführten Bereich von $\pm 0,2^\circ$, was etwa einer Variation von 22 km entspricht, keine für die Einteilung der Luftmassen erheblichen Veränderungen zur Folge hatte. Anders sah es dagegen bei der Variation der Ankunftshöhe aus. Für das betrachtete Beispiel hatte eine Variation von 0 – 1000 m über Grundniveau eine Veränderung der Richtung von Süden (Spanien) nach Norden (England) zur Folge. Demnach muss die Starthöhe der Rückwärtstrajektorien überlegt gewählt sein. Bei diesen Betrachtungen fiel auf, dass die Gitterzelle, in der der kleine Feldberg liegt, mit einer Höhe von 264 m über Normal Null parametrisiert ist, tatsächlich besitzt der Berg jedoch eine Höhe von 811 m über Normal Null (HLUG,

2012). Um die tatsächliche Höhe des kleinen Feldbergs zu berücksichtigen, wurden die Trajektorien mit einer Starthöhe von 820 m über Normal Null gestartet, also der Höhe des kleinen Feldberg plus der Einlasshöhe. Diese Starthöhe kommt den in ähnlichen Studien gewählten, z.B. der in der Bachelorarbeit von Rebecca Kohl (2012) benutzten Höhe von 850 m (950 hPa), recht nah. Die Berechnung der Trajektorien wurde mit folgenden Parametern durchgeführt:

Ankunftsort, Länge	8,4462 ° O
Ankunftsort, Breite	50,2220 ° N
Ankunftshöhe	820 m über NN
Zeitliche Auflösung	1 Stunde
Rückrechnungsdauer	48 Stunden
Zeitraum	08.08.2011 20:00 – 09.09.2011 10:00

Da die Zeitauflösung des GDAS Datensatzes drei Stunden ist, werden für eine höhere zeitliche Auflösung die Zwischenpunkte durch lineare Interpolation der Wetterdaten erhalten.

In Abbildung 5.10 sind die für den Kampagnenzeitraum berechneten Trajektorien dargestellt. Die unterschiedlichen Farben stellen die Einteilung in vier verschiedene Luftmassen-Kategorien dar. Für eine erste Klassifizierung wurden die Luftmassen in die vier Kategorien *England* (rot), *lokal/stillstehend* (gelb), *Südeuropa* (grün) und *Westeuropa* (schwarz) unterteilt. Deutlich zu erkennen sind in Abbildung 5.10 die Unterschiede bei den Bewegungen der

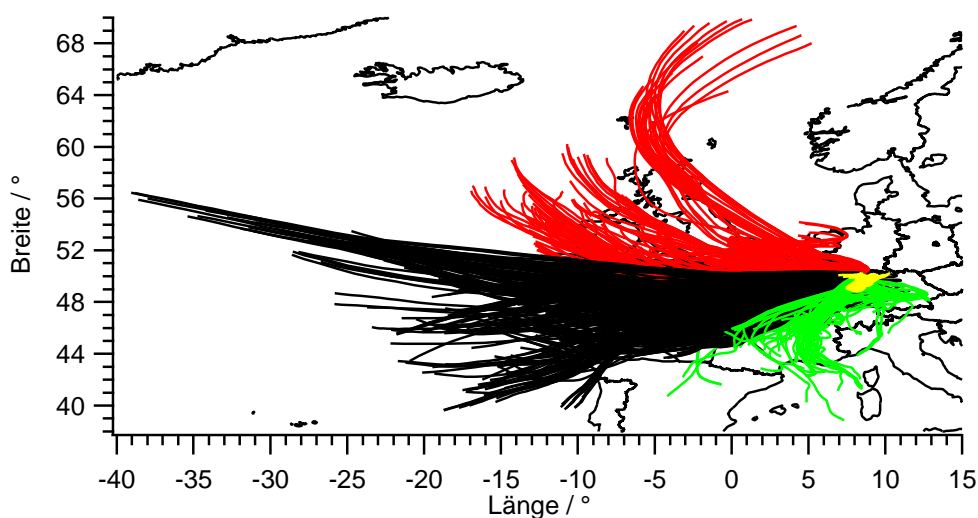


Abbildung 5.10: Darstellung der mittels HYSPLIT berechneten Rückwärtstrajektorien für den kompletten Kampagnenzeitraum. Die Farben stellen die vier Luftmassen-Kategorien *England* (rot), *lokal/stagnierend* (gelb), *Südeuropa* (grün) sowie *Westeuropa* (schwarz) dar. Rückrechnung für 48 Stunden.

Luftmassen. Während die Luftmassen die über England und Westeuropa antransportiert wurden innerhalb der letzten 48 Stunden vor Erreichen des kleinen Feldbergs circa 2000 km zurückgelegt haben, haben sich die Luftmassen der Kategorie *lokal/stillstehend* identifiziert nur um etwa 200 km bewegt. Die Luftmassen die aus Richtung Südeuropa angeweht wurden haben eine Strecke von etwa 1000 km innerhalb dieser Zeit zurückgelegt. Somit sind die Verweildauern der einzelnen Luftmassen z.B. über Wasser oder Land vollkommen unterschiedlich.

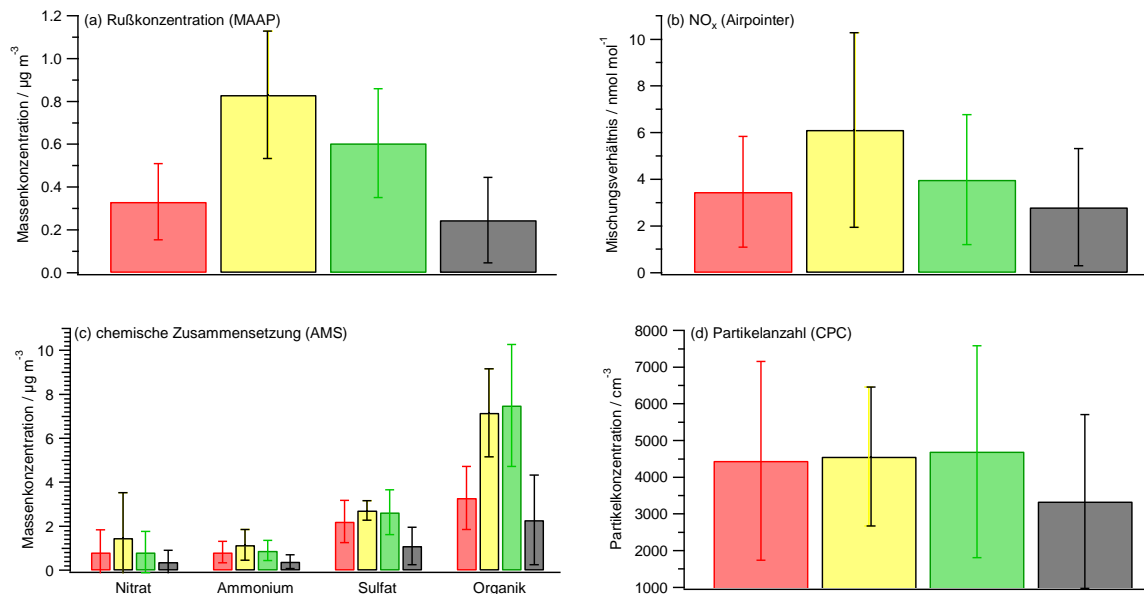


Abbildung 5.11: Darstellung der Rußkonzentration (a), der Stickoxid-Mischungsverhältnisse (b), der chemischen Zusammensetzung (c) sowie der Partikelanzahlkonzentration (d) in den vier Luftmassen aufgrund der Einteilung mittels der berechneten Rückwärtstrajektorien.

Anhand der durchgeführten Einteilung wurden mittlere Konzentrationen für die vier Kategorien über die gesamte Kampagne sowie deren Standardabweichungen berechnet. Beispielfhaft sind in Abbildung 5.11 die Ruß-, die Stickoxidkonzentration und die vom AMS gemessenen Spezies (Nitrat, Sulfat, Organik und Ammonium) dargestellt. Im Vergleich sticht die *lokal/stillstehende* Luftmassenkategorie bei der Rußkonzentration und den Stickoxiden etwas heraus. Diese scheint im Vergleich zu den übrigen Klassen „am meisten belastetsten“ zu sein. Ein Grund dafür könnte die relativ lange Verweildauer, im Vergleich zu den übrigen Klassen, der Luftmasse über stark besiedeltem, industriell genutztem Gebiet und einer verkehrsreichen Region sein. Die Luftmassen die aus *Südeuropa* antransportiert wurden, weisen ebenfalls eine höhere Rußkonzentration sowie eine leicht erhöhte Menge an Stickoxiden auf. Auch hier könnte es daran liegen, dass sich die betrachtete Luftmasse lange über besiedeltem Gebiet bewegt hat. Beide Luftmassen weisen eine deutlich größere Konzentration an organischem

Material auf, wobei es sich sowohl um primäre Emissionen als auch um sekundäres organisches Aerosol, das bei der langen Aufenthaltsdauer über Land aufgenommen wurde, handeln könnte. Bei den anorganischen Partikelbestandteilen zeigen sich leichte Unterschiede für Sulfat. Während die Kategorien *England*, *lokal/stagnierend* und *Südeuropa* recht ähnliche Konzentrationen aufweisen, ist die Konzentration der Luftmassen aus *Westeuropa* etwa um einen Faktor zwei geringer. Bei Nitrat sticht die *lokale/stagnierende* Luftmasse wieder etwas heraus, während die übrigen Luftmassen recht ähnliche Konzentrationen aufweisen.

Einteilung aufgrund der lokalen Windrichtung

Mittels einer Einteilung der Luftmassen auf Basis der lokal gemessenen Windrichtung lassen sich lokale Beeinflussungen der Luftqualität erkennen. Dazu wurde folgende Einteilung vorgenommen:

Kategorie	Windrichtung
<i>Wald-Westen</i>	240° – 286°
<i>Wald-Norden</i>	286° – 45°
<i>Frankfurt</i>	100° – 165°
<i>Wiesbaden</i>	175° – 230°

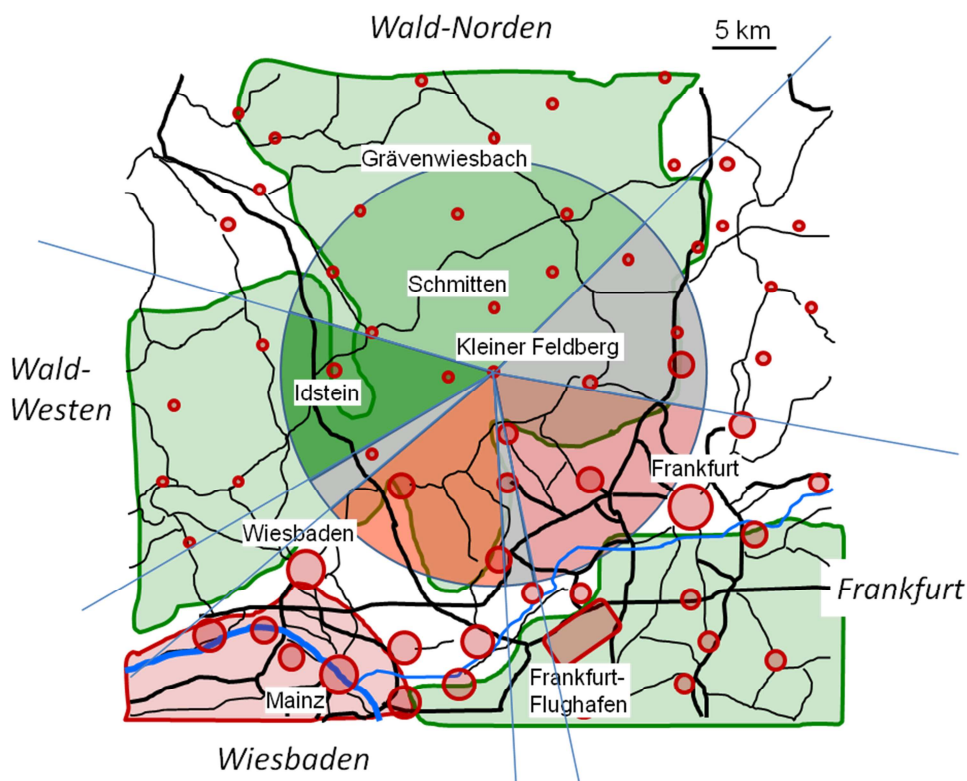


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der Einteilung der Messdaten anhand der lokalen Windrichtung.

In Abbildung 5.12 ist die Einteilung auf einer Landkarte dargestellt. Bei den beiden Kategorien *Wald-Norden* und *Wald-Westen* handelt es sich um dünn besiedelte und hauptsächlich bewaldete Gebiete. Die Kategorie *Frankfurt* soll das Ballungsgebiet um Frankfurt inklusive des Flughafens repräsentieren, während die Kategorie *Wiesbaden* das Rhein-Main Gebiet mit dem Rheintal beinhaltet. Die Zwischenbereiche (grau hinterlegt in Abbildung 5.12) wurden für die Einteilung nicht berücksichtigt, da es schwierig war diese der einen oder der anderen Kategorien zuzuordnen. Anhand dieser Einteilung wurden ebenfalls mittlere Konzentrationen über den kompletten Kampagnenzeitraum berechnet.

In Abbildung 5.13 sind beispielhaft die Ruß-, die Partikelanzahl- sowie die Stickoxidkonzentration und die Konzentrationen der AMS Spezies dargestellt. Die beiden Kategorien die über städtisches Gebiet antransportiert werden (*Frankfurt* und *Wiesbaden*) weisen eine höhere Rußkonzentration sowie eine höhere Partikelanzahlkonzentration im Vergleich zu den beiden anderen Kategorien (*Wald-Norden* und *Wald-Westen*) auf. Ebenso ist die Menge an Stickoxiden wie auch die mit dem AMS gemessene Organik Konzentration erhöht. Diese erhöhten Konzentrationen für die beiden Luftmassen, die über städtisches Gebiet antransportiert wurden, lässt die Vermutung zu, dass es sich dabei um Luftbelastungen aus urbanen Quellen handeln könnte, im Gegensatz zu den Luftmassen der beiden anderen Kategorien, die über bewaldetes Gebiet antransportiert wurden und geringere Konzentrationen aufweisen und somit weniger „belastet“ sind.

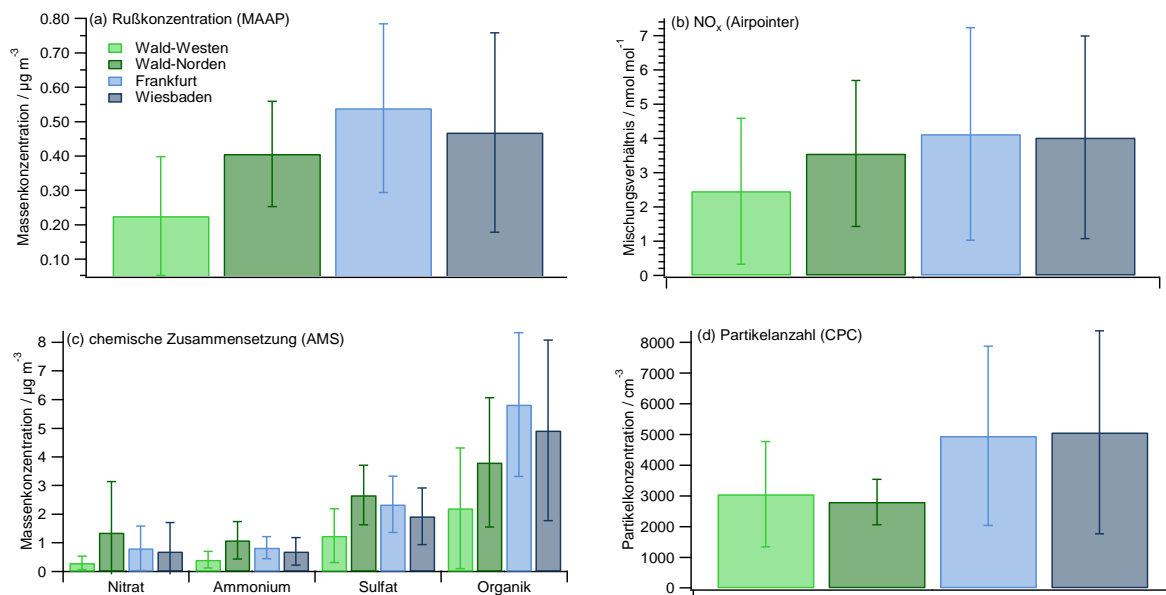


Abbildung 5.13: Darstellung der Rußkonzentration (a), der Stickoxide (b), der chemischen Zusammensetzung (c) sowie der Partikelanzahlkonzentration (d) der mittels der lokal gemessenen Windrichtung eingeteilten Luftmassen.

Einteilung mittels Kombination aus beidem

Für die dritte Möglichkeit der Einteilung der Luftmassen wird eine Kombination aus den beiden zuvor besprochenen benutzt. Mittels der Trajektorien wird die „langfristige“ Herkunft der Luftmasse klassifiziert, um dann durch eine weitere Einteilung anhand der lokalen Windrichtung die regionale Anströmrichtung zu berücksichtigen. Für die einzelnen Luftmassen wurden wieder mittlere Konzentrationen sowie die Variation über den kompletten betrachteten Kampagnenzeitraum berechnet. Im Folgenden wird diese Klassifizierung beispielhaft für die Trajektorien, die über *Westeuropa* antransportiert wurden und lokal betrachtet entweder über *Wald-Norden* oder *Frankfurt* den kleinen Feldberg erreichen, betrachtet. In Abbildung 5.14 sind die Ruß-, die Partikel- sowie die Stickoxidkonzentrationen und die Massenkonzentrationen der vier AMS Spezies dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Luftmasse die lokal über *Frankfurt* den kleinen Feldberg erreicht, höhere Rußkonzentrationen sowie mehr organisches Material (etwa um einen Faktor zwei erhöht) sowie höhere Partikelanzahlkonzentrationen aufweist. Hierbei könnte es sich wiederum um primäre Emissionen aus urbanen Quellen handeln. Weiterhin ist zu erkennen, dass die sekundären Spezies im AMS (Nitrat, Ammonium und Sulfat) für beide Klassifizierungen nahezu identisch sind, wodurch darauf geschlossen werden kann, dass in beiden Fällen die gleichen Luftmassen gemessen wurden. Dies bedeutet, dass die gemessenen Luftmassen überregional betrachtet den gleichen Ursprung haben (sekundäre Spezies sind gleich), während sie aufgrund der lokalen

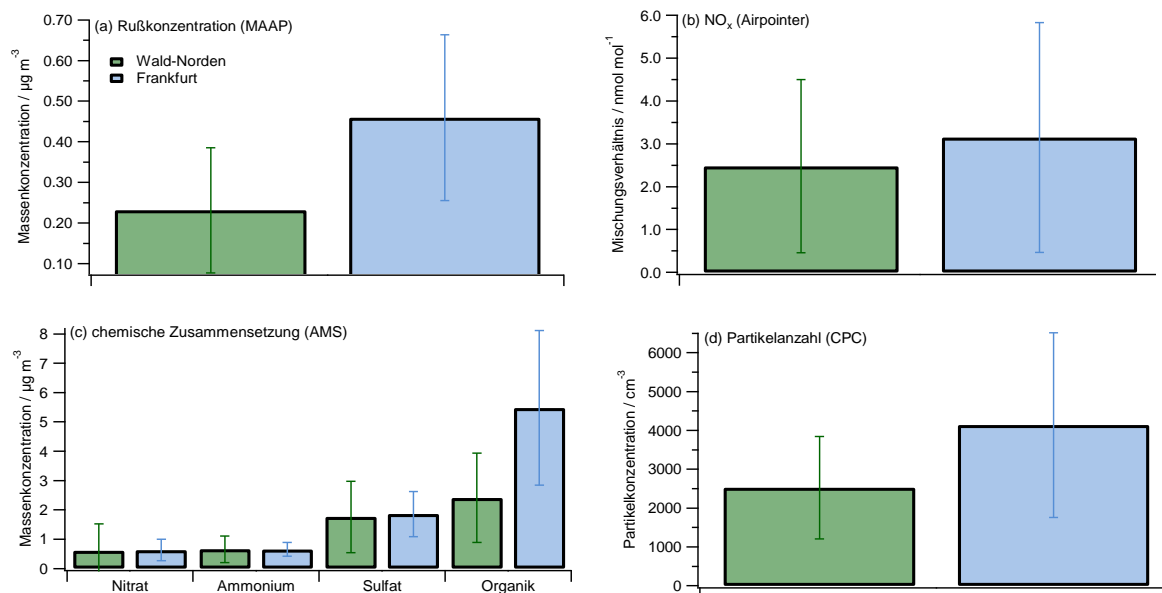


Abbildung 5.14: Darstellung der Rußkonzentration (a), der Stickoxid-Mischungsverhältnisse (b), der chemischen Zusammensetzung (c) sowie der Partikelanzahlkonzentration (d) der mittels der Kombination der Rückwärtstrajektorien und der lokal gemessenen Windrichtung. Es wurde die Trajektorienklasse *Westeuropa* und die beiden lokalen Windrichtungs Kategorien *Wald-Norden* und *Frankfurt* betrachtet.

Windrichtungsklassifizierung Unterschiede (primäre Emissionen) aufgrund kurz vor der Ankunft überströmter urbaner Gebiete aufweisen.

Während die Einteilung in verschiedene Luftmassenherkünfte und Mittelung der Daten für die gesamte Kampagne Aussagen über Quellen von Luftbeimengungen erlaubten, sollen im Folgenden zwei Beispiele interessanter Einzelereignisse gezeigt werden, die aufgrund der hohen Zeitauflösung der „on-line“ Messungen registriert werden konnten.

5.3.2 Fallbeispiel: Luftmassenwechsel - Umpartitionierung - Regen

Anhand des folgenden Beispiels soll gezeigt werden wie die Veränderung eines meteorologischen Parameters (Wechsel der Luftmasse) als Auslöser für weitere Ereignisse wirken kann. In Abbildung 5.15 ist ein Ausschnitt aus den während der Messkampagne gemessenen Zeitreihen verschiedener Messgrößen gezeigt. Dargestellt sind meteorologische Parameter, Gesamtmassenkonzentrationen in PM_{10} , sowie die Massenkonzentrationen einiger mit dem AMS gemessenen Spezies. Zusätzlich ist in diesem Diagramm die Luftmasseneinteilung die anhand der Rückwärtstrajektorien durchgeführt wurde dargestellt. Die Rückwärtstrajektorien beginnen jeweils zu einer vollen Stunde. Findet ein Luftmassenwechsel innerhalb einer Stunde

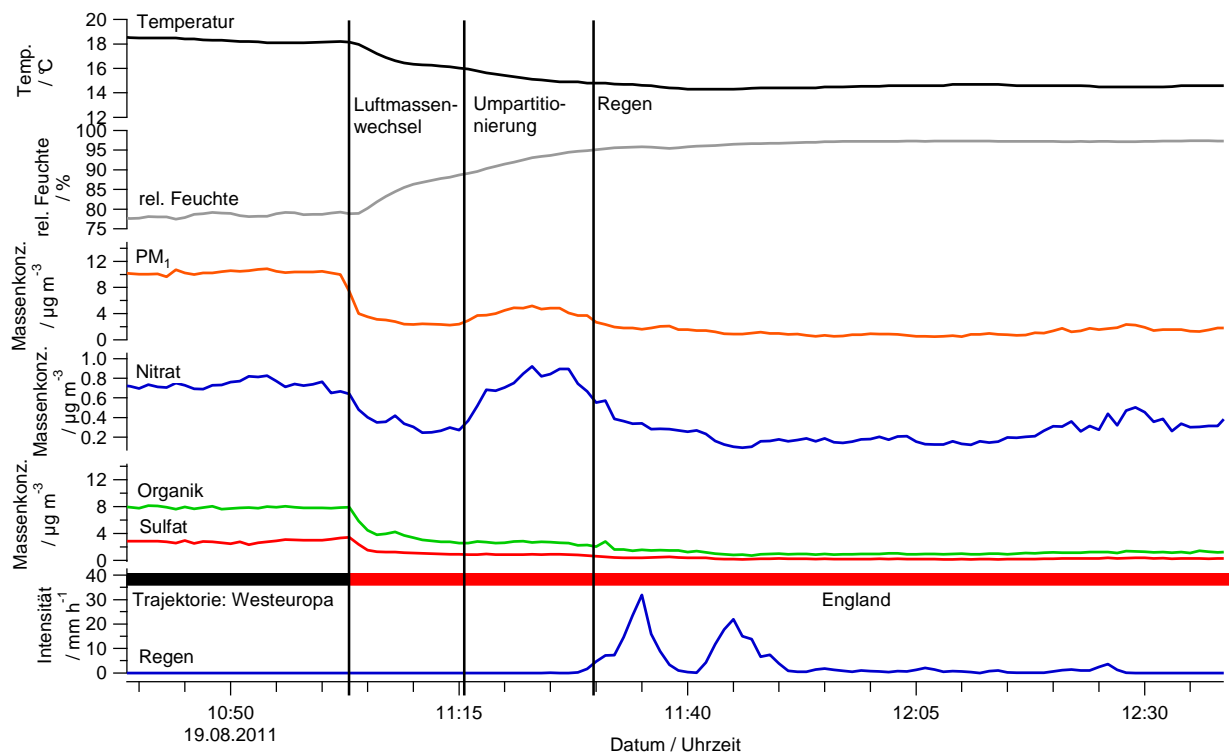


Abbildung 5.15: Ausschnitt aus der Zeitreihe für verschiedene Messgrößen. Bedingt durch einen Luftmassenwechsel werden verschiedene Prozesse im Aerosol ausgelöst.

statt, kann der Zeitpunkt aufgrund der zeitlichen Auflösung der Trajektorien nicht genauer bestimmt werden. Im gezeigten Beispiel kann der Wechsel der Luftmassenkategorie auf kurz nach 11 Uhr definiert werden. Diese Festlegung geschieht aufgrund des raschen Einbruchs des mit dem EDM gemessenen PM_{10} -Werts sowie der mit dem AMS gemessenen Spezieskonzentrationen. Gleichzeitig hierzu beginnt durch diesen Luftmassenwechsel die Umgebungstemperatur abzusinken und dadurch die relative Feuchte zu steigen. Als Folge daraus findet eine Umpartitionierung von gasförmiger Salpetersäure und Ammoniak zu Ammoniumnitrat-Partikeln statt. Dieser Prozess ist sehr stark von der Umgebungstemperatur und -feuchte abhängig (Seinfeld und Pandis, 2006) und würde bei dem weiteren Anstieg der relativen Feuchte und Absinken der Temperatur vermutlich andauern. Allerdings wird dieser Vorgang aufgrund des eintretenden Regens (etwa gegen 11:30 Uhr) unterbrochen und die Nitrat-Partikel (sowie alle anderen vorhandenen Partikel) werden zum Teil ausgewaschen.

In Abbildung 5.16 sind die mit dem FMPS gemessenen mittleren Größenverteilungen für einen zehnminütigen Zeitraum beginnend etwa elf Minuten vor dem Regen sowie einen zehnminütigen Zeitraum etwa fünf Minuten nach dem Regen dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass sich die Größenverteilung für Partikel >30 nm nach dem Regen zu kleineren Partikeln verschoben hat. Dies ist vor allem dadurch zu erklären, dass die größeren Partikel sehr effektiv durch nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden, während die Verteilung der kleineren Partikel durch den Regen offenbar nicht beeinflusst wird.

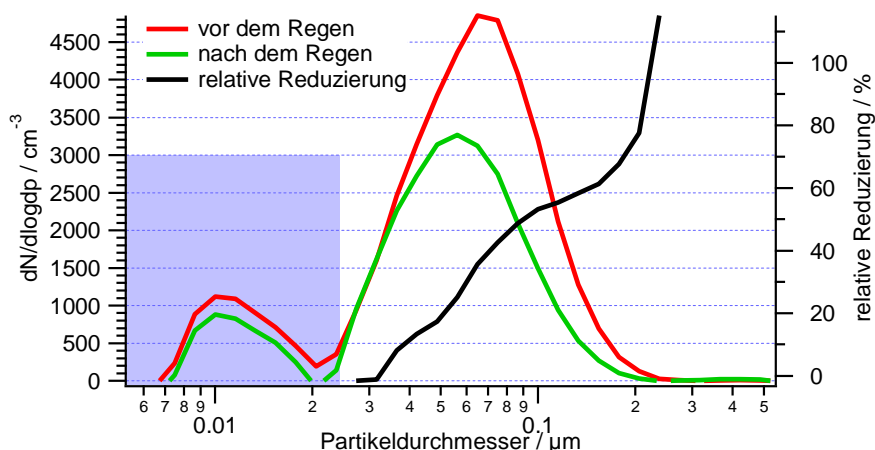


Abbildung 5.16: Darstellung des Effekts des Regens auf die Partikelgrößenverteilung, gemessen mit dem FMPS, kurz vor dem Regen (rot) sowie kurz danach (grün). Dargestellt ist ebenfalls die relative Reduzierung der Partikel (schwarz).

Für die beiden zehnminütigen Zeitintervalle vor und nach dem Regen wurden die mittleren chemischen Zusammensetzungen (Nitrat, Sulfat, Organik, Ammonium und Ruß) des feinen

Aerosolanteils (PM_{10}) für das AMS berechnet, diese sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Wie erwartet sinkt die Gesamtmassenkonzentration der Partikel durch den Regen ab, von etwa 5 auf $1,8 \mu\text{g m}^{-3}$. Werden die relativen Anteile der einzelnen Spezies verglichen, fällt auf, dass sie sich für Nitrat, Sulfat, Ammonium und Organik nur geringfügig ändern, während für Ruß eine Verdopplung des Anteils im Vergleich zwischen vor und nach dem Regen auftritt. Der Grund hierfür ist vermutlich die geringe Hygroskopizität des Rußes, aufgrund derer er durch den Regen weniger stark beeinflusst wird als die übrigen Spezies und sich somit im Vergleich zu den anderen Spezies anreichert.

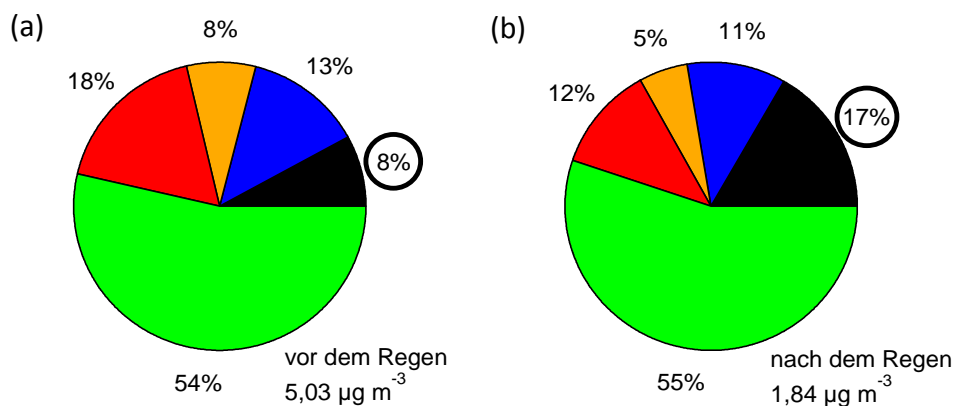


Abbildung 5.17: Darstellung der mittleren chemischen Zusammensetzung der Partikel vor (a) und nach (b) dem Regen. Die verschiedenen Farben stehen für die unterschiedlichen AMS Spezies Nitrat (blau), Ammonium (orange), Sulfat (rot) und Organik (grün) sowie für die Rußkonzentration (schwarz).

Nachdem mit dem AMS eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung durch den Regen festgestellt werden konnte, wurde überprüft, ob dies mit dem AIMS auch beobachtet werden kann. Da die Ionisationseffizienzen der einzelnen Substanzen für das AIMS nicht bekannt sind, konnten jedoch nicht (wie beim AMS) die relativen Massenkonzentrationen der einzelnen Substanzen berechnet werden. Aus diesem Grund wurden für das AIMS stattdessen die Anteile der Signalintensitäten der definierten Spezies (Nitrat, Sulfat und Organik) am Gesamtsignal berechnet. Als Mittelungsintervalle wurden die gleichen Zeiten wie für das AMS gewählt. In Abbildung 5.18 sind die so berechneten relativen Signalintensitäten dargestellt. Es zeigt sich, dass im Rahmen der Variationen die gleichen Trends wie mit dem AMS (keine signifikante Änderung der relativen Signalintensitäten von Nitrat, Sulfat und Organik durch den Regen) erkennbar sind. Dass die Variationen der einzelnen Spezies so groß sind, liegt daran, dass die Konzentrationen sehr gering sind und deutlich unterhalb der in Abschnitt 5.2

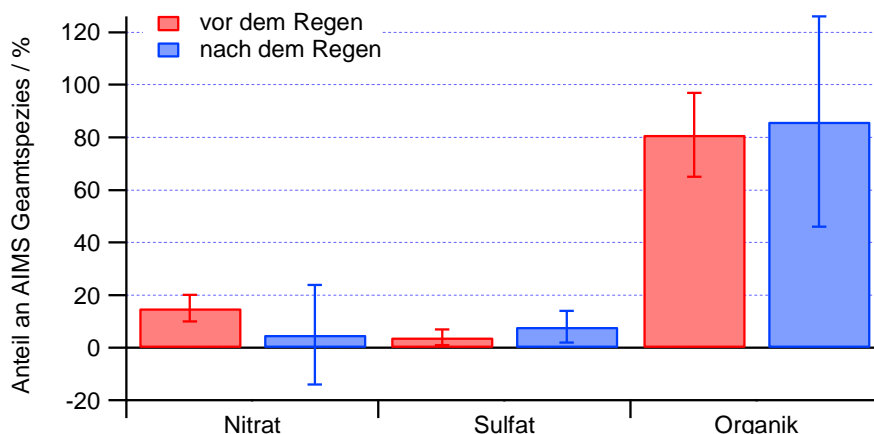


Abbildung 5.18: Darstellung der relativen Signalintensitäten der definierten Spezies in Bezug auf das Ionensignal der Summe der Spezies vor und nach dem Regenereignis.

abgeschätzten Nachweisgrenzen für eine Mittelungsdauer von 10 Minuten liegen. Des Weiteren wurde das Verhältnis der Rußkonzentration zu dem Gesamtionensignal des AIMS berechnet, dies ist in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Auch hier lässt sich die gleiche Tendenz wie beim AMS beobachten, dass die Rußkonzentration nach dem Regen leicht erhöht ist im Vergleich zu den restlichen Spezies. Werden jedoch die Variationen der berechneten Werte mit berücksichtigt, ist der Trend nicht mehr so eindeutig sichtbar.

Tabelle 5.5: Auflistung des Verhältnisses von MAAP zu AIMS vor und nach dem Regenereignis.

	vor dem Regen	nach dem Regen
Verhältnis MAAP zu AIMS	$0,024 \pm 0,011 \mu\text{g m}^{-3} \text{ Hz}^{-1}$	$0,036 \pm 0,019 \mu\text{g m}^{-3} \text{ Hz}^{-1}$

Der Vergleich der definierten Spezies zwischen vor und nach dem Regen ist mit dem AIMS im aktuellen Zustand nur sehr bedingt möglich. Um aussagekräftige Informationen zu erhalten, muss eine Verbesserung der Nachweisgrenzen erreicht werden. Um das Ionensignal auf Massenkonzentrationen umrechnen zu können, müssten die verschiedenen Ionisations-effizienzen des AIMS für die Substanzen bestimmt werden. Damit wäre dann auch ein direkter Vergleich mit dem AMS möglich.

5.3.3 Fallbeispiel: Partikelneubildung und -wachstum

Im Folgenden wird beispielhaft ein Partikelneubildungsereignis betrachtet. Im Laufe der Messkampagne wurden 12 solcher Ereignisse in unterschiedlichen Ausprägungen beobachtet, bei denen neue Aerosolpartikel durch Nukleation von kondensierbaren Substanzen gebildet werden. Abbildung 5.19a zeigt einen Ausschnitt aus der Zeitreihe der Partikel-Anzahl-

verteilung die mit dem FMPS gemessen wurde. Es ist über mehrere Stunden (zwischen 12:00 und 23:00 Uhr) ein Anwachsen der Partikel zu beobachten. Gegen 18.30 Uhr beginnt es leicht zu regnen, wodurch Partikel ausgewaschen werden. Das Anwachsen der Partikel scheint aber weiterhin stattzufinden, erkennbar in der Anzahlverteilung ab 20:00 Uhr. Die Luft die ab diesem Zeitpunkt angeweht wurde, ist somit vermutlich nicht durch Regen beeinflusst worden.

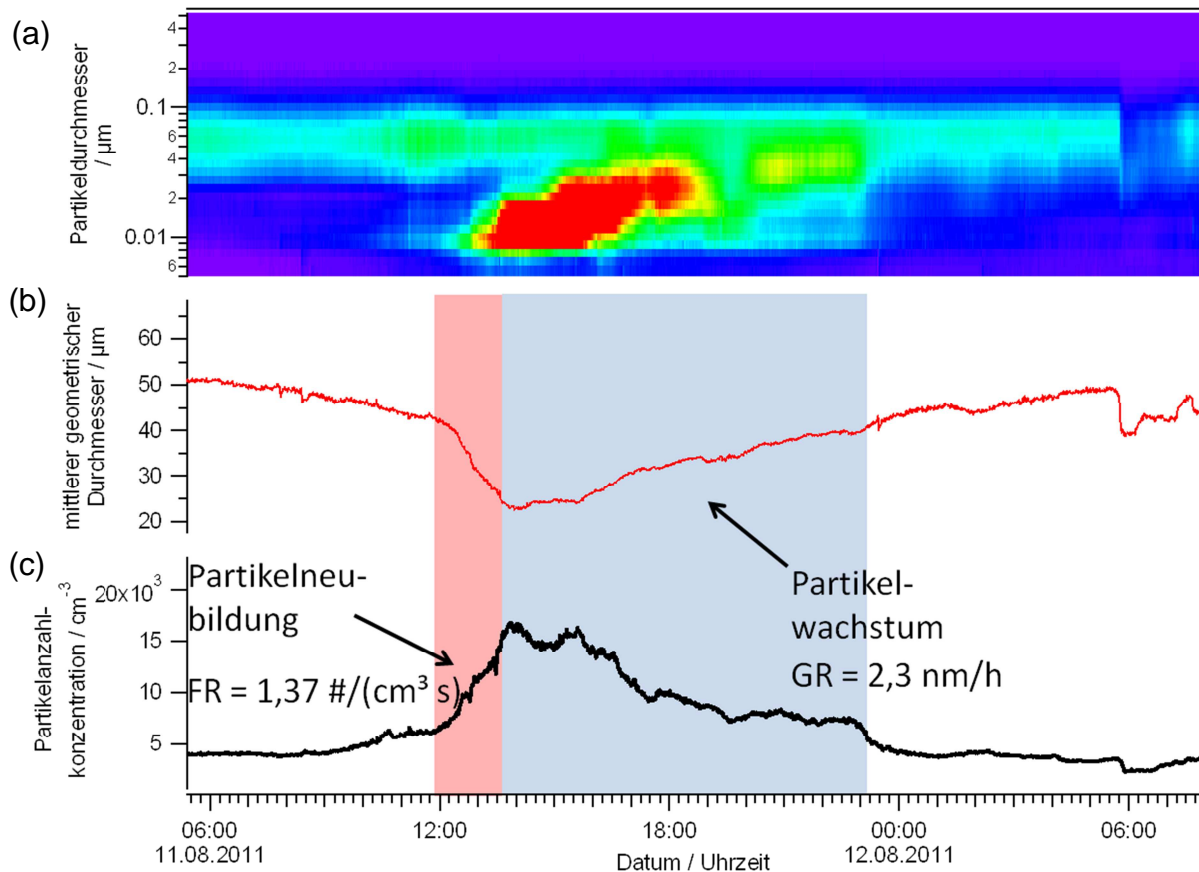


Abbildung 5.19: Ausschnitt aus der Zeitreihe, dargestellt ist eine Anzahlverteilung die mittels des FMPS gemessen wurde (a), der mittlere geometrische Partikeldurchmesser (b) sowie die Partikelanzahlkonzentration (c) gemessen mit dem CPC.

Es lässt sich recht gut der typische Verlauf einer Anzahlverteilung für ein solches Ereignis in Form einer „Banane“ erkennen. Weiter ist der mittlere geometrische Partikeldurchmesser (engl. *geometric mean diameter*, GMD), berechnet aus den FMPS Daten sowie die Partikelanzahlkonzentration gemessen mit dem CPC dargestellt. Anhand dieser beiden Diagramme lässt sich das Ereignis recht klar in zwei Phasen aufteilen. Die erste ist die Partikelneubildung, sie ist anhand eines abrupten Anstiegs der Partikelanzahlkonzentration im CPC und dem Absinken des GMD zu erkennen (rot markierter Bereich in Abbildung 5.19b und c). Als charakteristischer Parameter kann die Partikelneubildungsrate (engl. *formation rate*, FR) berechnet werden:

$$FR = \frac{N_{7-20, Ende} - N_{7-20, Anfang}}{t_{Ende} - t_{Anfang}} \quad (5.1)$$

Wobei die Anfangszeit t_{Anfang} der Zeitpunkt ist, wenn die Partikelanzahl N_{Anfang} beginnt zu steigen und die Endzeit t_{Ende} die Zeit wenn das Maximum des Anstiegs N_{Ende} erreicht ist.

Die zweite Phase ist das Zeitintervall in dem die Partikel anwachsen (blau markierter Bereich in Abbildung 5.19b und c). Diese Phase kann aufgrund des Anstiegs des GMDs identifiziert werden. Als charakteristischer Parameter lässt sich die Partikelwachstumsrate (engl. *particle growth rate*, *GR*) berechnen (Jeong et al., 2010):

$$GR = \frac{GMD_{Ende} - GMD_{Anfang}}{t_{Ende} - t_{Anfang}} \quad (5.2)$$

Hier wurde als Startzeitpunkt t_{Anfang} der Zeitpunkt gewählt wird, wenn der GMD den geringsten Wert annimmt GMD_{Anfang} . Für den Endzeitpunkt t_{Ende} wurde der starke Einbruch der Partikelanzahlkonzentration gegen 23:00 Uhr gewählt. Für das gezeigte Beispiel liegt die FR bei etwa $1,4 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und die GR bei $2,3 \text{ nm h}^{-1}$. In Tabelle 5.6 sind für unterschiedliche Messorte in der Literatur gefundene Neubildungs- und Wachstumsraten aufgelistet. Es zeigt sich, dass die Werte für die Partikelneubildungsrate im Bereich von 0,8 (für bewaldetes Gebiet) bis zu $200.000 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (für den Küstenbereich) liegen. Für die Wachstumsrate sind Werte im Bereich von 0,04 (für ländliches Gebiet) bis zu $19,8 \text{ nm h}^{-1}$ (in küstennahem Gebiet) gefunden worden. Die für den betrachteten Fall berechneten Werte der Neubildungs- und Wachstumsrate passen recht gut zu den in der Literatur gefundenen für ländliches und bewaldetes Gebiet.

Tabelle 5.6: Zusammenstellung von Partikelbildungs- und -wachstumsraten aus der Literatur. k.A.: keine Angabe.

Messort	FR / $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	GR / nm h^{-1}	Referenz
Land	k.A.	0,04 - 1	(Weber et al., 1997)
Land	1,4	~ 4,5	(Paasonen et al., 2009)
Wald	0,8	0,6 - 5	(Dal Maso et al., 2005)
Stadt	26.000	3,6 - 4,9	(Alam et al., 2003)
Stadt	k.A.	~ 1	(Wehner et al., 2004)
Küste	0,5 – 5,2	2,2 - 19,8	(Liu et al., 2008)
Küste	100.000 - 200.000	0,1 - 0,35	(O'Dowd et al., 2002)
Wald	1,4	2,3	PARADE 2011

Daten vom AIMS können bei der Betrachtung dieses Fallbeispiels nicht betrachtet werden, da mit dem AIMS keine größen aufgelösten Messungen durchgeführt werden können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Prototyp des Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometers (AIMS) (Kürten, 2007) umgebaut, erweitert, ausgiebig charakterisiert und für den Feldeinsatz optimiert. Mit dem AIMS kann wie mit dem Aerosol-Massenspektrometer (AMS) die chemische Zusammensetzung der verdampfenden Komponente von Aerosolpartikeln quantitativ und „on-line“ bestimmt werden. Dadurch dass bei dem AIMS als Analysator eine Ionenfalle verwendet wird, lassen sich MS^n -Studien durchführen, was mit dem AMS nicht möglich ist.

Das AIMS besteht aus einem kommerziell erhältlichen Aerosol-Einlasssystem, einer kommerziell erhältlichen Ionenquelle, einer in der Werkstatt des MPI-C gebauten dreidimensionalen Ionenfalle und einem kommerziell verfügbaren Detektor.

Erste Charakterisierungsmessungen des Prototypen zeigten, dass das AIMS aufgrund der sehr begrenzten Reproduzierbarkeit und Signalstabilität nicht routinemäßig einsetzbar war. Aus diesem Grund wurden diverse Modifikationen am Gerät durchgeführt. Die durchgeführten Modifikationen sowie deren Effekte lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Umbau der Halterung der Ionenfalle, -optik und -quelle: Anstelle von MARCOR-Distanzringen werden nun vier Rubin-Kugeln in definierte Senkungen an den Elektroden eingelegt die den Abstand und die Position der Elektroden besser definieren. Durch diese Art der Montage konnte eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit der Montage der Ionenfalle, -optik und -quelle erreicht werden.
- Änderung der Heliumzuführung: Das Helium wird nun kontinuierlich über eine kritische Düse ins AIMS eingeleitet, wodurch der Druck im Inneren des Instruments stabiler gehalten werden kann ($1,2 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-7}$ mbar).
- Umbau des Filamenthalters: Anstelle einer permanenten Erzeugung von Ionen, werden nun durch gezieltes Steuern des Elektronenstroms Ionen nur während der Sam-

melphase erzeugt, wodurch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Ionensignale um etwa einen Faktor 10 verbessert werden konnte.

- Implementierung einer Sicherheitsabschaltung: Um Beschädigungen aufgrund von Überschlägen bei zu hohem Druck im Inneren des Instruments zu vermeiden, wurde eine Sicherheitsabschaltung implementiert, die alle Spannungen und Ströme abschaltet, wenn ein definierter Druck in der Vakuumkammer überschritten wird.
- Anpassung der kapazitiven Kopplung: Nach dem Angleichen der kapazitiven Kopplung der beiden Endkappen-Elektroden sind die unterschiedlichen Arten der resonanten Anregungen (MRE, FNF und CID) gezielter durchführbar.
- Konzipierung und Aufbau der „Adapter-Box“: Durch den Einbau dieser Box für die Verkabelung konnten Probleme aufgrund gelöster oder fehlender Verbindungen minimiert werden.
- Modifizierung der Software: In dem LabView-Steuerungsprogramm wurden diverse Veränderungen durchgeführt, um eine effektivere Steuerung des AIMS zu ermöglichen. Z.B. werden nun die aufgezeichneten Massenspektren regelmäßig abgespeichert und nicht erst nach Beendigung der Messung, so gehen keine Daten durch Programmabstürze verloren. Der *Chopper* kann nun mittels des Steuerungsprogramms bewegt werden, um Differenzspektren bilden zu können. Der Messrechner wurde mit dem V25-Controller verbunden, was eine Steuerung der durch den Controller geregelten Parameter erlaubt. Es besteht nun die Möglichkeit der automatischen Rasterung der verschiedenen Parameter, was es erleichtert einen Satz an optimalen Parametern zu finden. Das Datenformat der abgespeicherten Daten wurde geändert, so dass nun alle gerätespezifischen Parameter mit abgespeichert werden. Damit wird eine spätere Auswertung der Daten erleichtert. Neben der Fähigkeit MS^2 -Studien durchzuführen wurde das Programm soweit abgeändert, dass bis zu MS^5 -Studien durchgeführt werden können.

Nach den genannten Modifikationen wurden Charakterisierungsmessungen durchgeführt und der Einfluss sämtlicher Elektrodenspannungen der Ionenoptik sowie der Ionenfalle auf die Signalintensität bestimmt.

Weiter wurden die unterschiedlichen Anwendungen der resonanten Anregung (MRE, FNF und CID) getestet sowie die Einflüsse der Parameter untersucht die die Hilfsspannungen defi-

nieren. Nachdem festgestellt wurde, dass die verschiedenen Anwendungen getrennt voneinander funktionsfähig sind, wurden diese in Kombination miteinander anhand von MS^2 -Studien als Anwendung erfolgreich getestet. Mittels der MS^2 -Studien konnte anhand des unterschiedlichen Fragmentierungsverhaltens von Ionen mit dem gleichen nominalen m/z 130 die beiden Substanzen Tryptophan und Glutathion voneinander unterschieden werden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die beiden Substanzklassen Zucker und Carbonsäuren, die Ionen für die Summenformel $C_3H_5O_2$ und somit für die gleiche exakte Masse erzeugen, ebenfalls aufgrund des unterschiedlichen Fragmentierungsverhaltens voneinander unterschieden werden können.

Mit Tryptophan als Probensubstanz konnten, ausgehend von m/z 130 als Analytion aus dem EI-Spektrum, MS^n -Studien bis zu MS^4 durchgeführt und aufgrund dieser ein schrittweiser Fragmentierungsweg für dieses Ion identifiziert werden. Mittels dieser Messungen wurden Nachweisgrenzen für die einzelnen Stufen der MS^4 -Studien mit Tryptophan abgeschätzt zu: MS : $< 1 \mu\text{g m}^{-3}$, MS^2 : $\sim 7 \mu\text{g m}^{-3}$, MS^3 : $\sim 12 \mu\text{g m}^{-3}$ sowie für MS^4 : $\sim 30 \mu\text{g m}^{-3}$. Die abgeschätzten Nachweisgrenzen lassen darauf schließen, dass MS^n -Studien mit dem AIMS im aktuellen Aufbau lediglich als Labor- oder Kammerexperimente durchführbar sind.

Im Rahmen der PARADE Messkampagne konnte das AIMS zum ersten Mal außerhalb des Labors erfolgreich seine Feldtauglichkeit unter Beweis stellen. Die Messdaten zeigten für die Spezies Nitrat, Sulfat und Organik nahezu den gleichen Verlauf wie das parallel messende ToF-AMS bei welchem es sich um ein etabliertes Messinstrument in der Aerosolanalytik handelt. Die für eine Mittelungszeit von 60 Minuten abgeschätzten Nachweisgrenzen für das AIMS ließen wieder darauf schließen, dass mit dem aktuellen Aufbau des AIMS keine MS^n -Studien von atmosphärischem Aerosol durchführbar sind.

Um eventuell doch MS^2 -Studien von atmosphärischem Aerosol durchführen zu können wurde der VACES-Aerosolkonzentrator vor das AIMS geschaltet. Mit diesem Instrument konnte die Partikelkonzentration im Aerosol um etwa eine Größenordnung erhöht werden, was vermutlich MS^2 -Studien von atmosphärischem Aerosol erlauben würde. Allerdings konnte dies aufgrund eines Geräteproblems während der Messkampagne nicht untersucht werden.

Neben dem Vergleich der beiden Massenspektrometer wurden einige Fallbeispiele der mit MoLa aufgenommen Messdaten während der Messkampagne betrachtet. Dazu wurde zunächst eine Einteilung der Luftmassen nach unterschiedlichen Kriterien vorgenommen:

- Die Luftmassen wurden anhand von Rückwärtstrajektorien eingeteilt, dabei konnten Unterschiede in den „Belastungen“ der Luftmassen festgestellt werden, abhängig davon ob sie sich die letzten 48 Stunden über dichtbesiedeltem Gebiet aufgehalten haben oder eher nicht („kontinentale“ Beeinflussung der Luftmassen).
- Die Luftmassen wurden anhand der an MoLa befindlichen Wetterstation nach der lokalen Windrichtung eingeteilt. Mittels dieser Einteilung konnten Unterschiede beobachtet werden, je nachdem ob die Luftmassen über bewaldetes Gebiet oder über urbanes beeinflusstes Gebiet antransportiert wurden („regionale“ Beeinflussung der Luftmasse)
- Die dritte Einteilung wurde als Kombination der beiden vorherigen durchgeführt. Dabei konnte beobachtet werden, dass wenn die gleiche Luftmasse beprobt wird, sie jedoch lokal betrachtet aus unterschiedlichen Richtungen zur Messstation antransportiert wird zwischen bewaldetem Gebiet und urban beeinflusstem unterschieden werden kann.

Anhand der Einteilung mittels der Trajektorien wurde ein Ereignis untersucht, bei dem ein Luftmassenwechsel zu einer Veränderung des Aerosols und der gemessenen Eigenschaften führte. Nachdem die Luftmasse wechselte, fand eine Erhöhung der rel. Feuchte sowie eine Reduzierung der Temperatur statt aufgrund dessen es zu einer Umpartitionierung von Nitrat aus der Gasphase in die Partikelphase kommt. Dieser Prozess wird aufgrund der weiter ansteigenden rel. Feuchte und das weitere Absinken der Temperatur sowie den einsetzenden Regen unterbrochen.

Des Weiteren wurde Partikelneubildung sowie sich anschließendes Partikelwachstum beobachtet. Während der Messkampagne wurden etwa 12 solcher Ereignisse in unterschiedlichen Ausprägungen identifiziert, von denen im Rahmen dieser Arbeit eines näher untersucht wurde. Anhand der Größenverteilungen des FMPS sowie der Anzahlkonzentration, gemessen mit dem CPC konnten die für ein solches Ereignis typischen Parameter Partikelbildungs- und -wachstumsrate berechnet und mit Literaturwerten verglichen werden. Es zeigte sich, dass die Werte für städtisches und bewaldetes Gebiet recht gut mit den in der Literatur genannten übereinstimmen.

Ausblick

Es wurde gezeigt, dass mit dem AIMS Massenspektren bei atmosphärischen Aerosolkonzentrationen gemessen werden können. Ebenso konnte im Labor gezeigt werden, dass MS⁴-Studien mit hoher Effizienz bei ausreichenden Partikelkonzentrationen möglich sind.

Allerdings zeigten diese Messungen auch, dass es für einige Fragestellungen erforderlich ist, am bestehenden Aufbau weitere Veränderungen vorzunehmen.

- Verbesserung der Nachweisgrenzen

Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wurde, sind mit dem AIMS Messungen von atmosphärischem Aerosol möglich, allerdings sind die Nachweisgrenzen recht hoch und reichen nicht an die Werte der kommerziellen Aerodyne Geräte heran.

Zur Reduzierung der Nachweisgrenzen wird eine Erhöhung des Emissionstroms, wodurch mehr Ionen produziert werden, beitragen. Dazu sind Veränderungen in der Stromregelung, die durch den V25-Controller erreicht wird, nötig. Durch den Austausch der Elektroden der Ionenoptik zu einem Oktopol zur Ionenfokussierung kann der Ionen transfer in die Ionenfalle wahrscheinlich verbessert werden. Durch den Einbau von kleinen Magneten in die Ionenquelle, wird den Elektronen die das Filament verlassen eine Zirkulationsbewegung aufgeprägt. Durch diese Zirkulation verlängert sich die Wegstrecke der Elektronen und somit wird sich auch die Stoßwahrscheinlichkeit der Elektronen mit dem Partikeldampf erhöhen.

Eine Erhöhung der Sammeleffizienz der Ionenfalle wird ebenfalls dazu beitragen die Nachweisgrenzen zu reduzieren. Dies könnte durch eine Partikelverdampfung und Ionisation innerhalb der Ionenfalle erreicht werden. Dazu müsste allerdings der mechanische Aufbau erheblich modifiziert werden.

- Austausch der aerodynamischen Linse

Der Partikelgrößenbereich in dem die Transmission der aerodynamischen Linse am effizientesten ist, ist nur sehr schmal (100 – 150 nm). Damit ist die Quantifizierung der Aerosol Bestandteile sehr stark abhängig von der Partikelgröße. Aus diesem Grund sollte die Linse z.B. gegen die Standard aerodynamische Linse des AMS, welche über einen deutlich größeren Partikelgrößenbereich sehr effizient ist, ausgetauscht werden. Diese Veränderung wird ebenfalls die Nachweisgrenze aufgrund der besseren Transmission erhöhen.

- Implementierung einer sanfteren Ionisationsmethode
Anstelle der recht harten Elektronenstoß-Ionisation könnte eine sanftere Ionisationsmethode verwendet werden. Diese hätte den Vorteil, dass die Moleküle durch den Ionisationsprozess nicht so stark fragmentieren würden. Durch die Verbindung mit MS^n -Studien könnten mehr Informationen zur Struktur der Moleküle gewonnen werden. Eine Möglichkeit für eine sanftere Ionisationsmethode wäre eine VUV-Lichtquelle. Allerdings ist aufgrund der geringeren Ionisationseffizienz dieser Methode mit einer Verschlechterung der Nachweisgrenzen zu rechnen (Northway et al., 2007; Robinson et al., 2011).
- Veränderung des mechanischen Aufbaus
Die Charakterisierungsmessungen haben gezeigt, dass es einige grundlegende Probleme mit dem aktuellen Aufbau gibt, wodurch z.B. die Kopplung mittels externen Kapazitäten nötig wird. Diese Kopplung könnte mit einem neu konzipierten Rezipienten der die Ionenfalle symmetrisch umschließt und sie somit gleichmäßig beeinflusst dauerhaft und besser erreicht werden. Weiter könnten die elektrischen Durchführungen anders platziert werden um Beeinflussungen der Endkappen-Elektroden oder der Elektroden der Ionenoptik durch die Ring-Elektrode zu reduzieren.

Im momentanen Zustand könnten mit dem AIMS bereits einige Fragestellungen untersucht werden:

- Durchführung von Kammerexperimenten
Anstelle von Laborstudien könnten in Kammerexperimente, bei denen die vorliegenden Partikelkonzentrationen über denen im atmosphärischen Aerosol liegen, die MS^n -Fähigkeit des AIMS ausgenutzt werden. Mittels solcher Experimente könnten Strukturaufklärungen von Substanzen, die sich in der Kammer befinden, durchgeführt werden.
- Messung von atmosphärischem Aerosol
Im Rahmen der PARADE-Messkampagne wurde gezeigt, dass mittels des VACES Aerosolkonzentrators die Partikelphase angereichert werden kann. Mit dem AIMS könnten nach der Anreicherung MS^2 -Studien durchgeführt werden. Dabei könnten mittels MS^2 -Studien von Ionen spezieller Masse-zu-Ladungsverhältnisse, hinter denen sich mehrere Substanzen verbergen und nur mittels eines hochauflösenden Massen-

spektrums voneinander getrennt werden können, untersucht werden, ob sie anhand der Fragmentationen voneinander unterschieden werden können.

- Unterscheidung von Substanzen anhand der Fragmentationen

Die begonnenen MS²-Studien zur Unterscheidung der Zucker und Carbonsäuren könnten systematisch fortgesetzt werden, um herauszufinden, ob die verschiedenen Zucker und Säuren aufgrund unterschiedlicher Signalintensitäten der Fragmentprodukte (m/z 55 und 45) des Analytens m/z 73 eventuell voneinander unterschieden werden können.

In weiteren Laborstudien und mittels Literaturrecherche könnten Masse-zu-Ladungsverhältnisse betrachtet werden, die häufig in Massenspektren vom AMS von atmosphärischem Aerosol vorkommen. In entsprechenden Datenbanken und anhand der typischen Massenspektrometer Interpretationsregeln könnte geschaut werden, ob Substanzen gefunden werden können, die diese Signale in den Massenspektren erzeugen. Anhand der gefundenen Substanzen müsste betrachtet werden, ob Ionen identifiziert werden können die die gleichen exakten Massen haben, wodurch sie mit dem ToF-AMS nicht unterscheidbar sind. Mit diesen Ionen könnten systematische MSⁿ-Studien durchgeführt werden, um eventuell ein Unterscheidungskriterium für die Substanzen aufgrund unterschiedlicher Fragmentprodukte zu identifizieren, ähnlich zu m/z 73 für Zucker und Carbonsäuren. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen könnten spezifische Messzyklen für das AIMS konzipiert werden, um atmosphärisches Aerosol besser charakterisieren zu können.

Anhang A - Datenformat der abgespeicherten Massenspektren

In der folgenden Tabelle sind alle in einer Messdatei abgespeicherten Parameter aufgeführt. Die Bezeichnungen sind so, wie sie auch im LabView-Steuerungsprogramm verwendet werden und können von den in der Arbeit verwendeten Bezeichnungen abweichen. Ohne auf die genaue Bedeutung der einzelnen Parameter einzugehen, soll hier lediglich dokumentiert werden, wie aufwändig die Kontrolle des AIMS sein muss, um verwertbare Messungen zu erhalten.

	Parameter	Bedeutung	autom. setzbar	auslesbar	geregelt von
1	Date	Datum der Messung		X	PC
2	Measurement-Description	ausführliche Beschreibung der Messung			PC
3	Keyword	kurzes Stichwort zur Messabsicht			PC
4	FileName	Dateiname der Messdatei			PC
5	AutotuneFileName	Dateiname der benutzten "autotune"-Datei		X	PC
6	CycleFileName	Dateiname der benutzten Datei für die Messzyklen		X	PC
7	FileStructure	Angabe der Dateistruktur			PC
8	Separator[-2222]	Trennzeichen			
9	TimeEmpty[ms]	eingestellte Dauer der Leerphase	X	X	PC
10	TimeTrapping[ms]	eingestellte Dauer der Sammelphase	X	X	PC
11	TimeReact-BeforeCID[ms]	eingestellte Dauer zwischen Sammel- und Reaktionsphase	X	X	PC
12	TimeReact-AfterCID[ms]	eingestellte Dauer zwischen Reaktions- und Auslesephase	X	X	PC
13	VoltageEmpty-Set	eingestellte Ring-Elektroden-Spannung während Leerphase	X	X	PC
14	VoltageTrappin-Set	eingestellte Ring-Elektroden-Spannung während Sammelphase	X	X	PC
15	VoltageReactSet	eingestellte Ring-Elektroden-Spannung während Reaktionsphase	X	X	PC
16	VoltageRampingSetInitial	eingestellte Ring-Elektroden-Spannung zu Beginn der Auslesephase	X	X	PC
17	VoltageRampin-SetFinal	eingestellte Ring-Elektroden-Spannung am Ende der Auslesephase	X	X	PC

	Parameter	Bedeutung	autom. setzbar	auslesbar	geregelt von
18	RampTimeStep[10 μ s]	eingestellte Dauer eines Spannungsschritts innerhalb der Auslesephase	X	X	PC
19	RampVoltageStep[0.153mV]	eingestellte Erhöhung der Ring-Elektroden-Spannung pro Schritt während Auslesephase	X	X	PC
20	RampingTime[ms]	berechnete Dauer der Auslesephase		X	PC
21	TotalNumberOfDataPointsPerSpectrum	Berechnete Anzahl an Datenpunkten der Massenspektren		X	PC
22	V25BaseSet[V]	eingestellte Referenzspannung	X	X	V25
23	V25IASet[V]	eingestellte Spannung am Formationsraum	X	X	V25
24	V25ExSet[V]	eingestellte Spannung an Extraktionslinse	X	X	V25
25	V25CathSet[V]	eingestellte Spannung an Kathode	X	X	V25
26	V25EI1Set[V]	eingestellte Spannung an Elektrode 1	X	X	V25
27	V25EI2Set[V]	eingestellte Spannung an Elektrode 2	X	X	V25
28	V25EI3Set[V]	eingestellte Spannung an Elektrode 3	X	X	V25
29	V25SPLSet[V]	eingestellte Spannung an Montageplatte	X	X	V25
30	V25PMTSet[V]	eingestellte Detektorspannung	X	X	V25
31	V25G11Set[V]	eingestellte Spannung am Formationsraum während Sammelphase	X	X	V25
32	V25G12Set[V]	eingestellte Spannungsdifferenz an Formationsraum außerhalb Sammelphase	X	X	V25
33	V25G21Set[V]	eingestellte Spannung an Detektorlinse während Auslesephase	X	X	V25
34	V25G22Set[V]	eingestellte Spannungsdifferenz an Detektorlinse außerhalb Sammelphase	X	X	V25
35	V25FilamentSet[mA]	eingestellte Heizstrom des Filaments	X	X	V25
36	V25EmissionSet[mA]	eingestellte Emissionsstrom des Filaments	X	X	V25
37	IonizationEnergy[eV]	eingestellte Ionisationsenergie der Ionenquelle			extern
38	HeaterCurrent[A]	eingestellte Heizstrom für Verdampfer			extern
39	HeaterBias[V]	eingestellte Verdampfer Korrekturspannung			extern
40	CIDFrequency[kHz]	eingestellte Frequenz für resonante Anregung (CID)	X	X	PC
41	CIDAmplitude	eingestellte Amplitude für resonante Anregung (CID)	X	X	PC
42	CIDPhase	eingestellte Phasenverschiebung für resonante Anregung (CID)	X	X	PC
43	CIDDuration[ms]	eingestellte Dauer für resonante Anregung (CID)	X	X	PC

	Parameter	Bedeutung	autom. setz- bar	aus- les- bar	gere- gelt von
44	MREFrequency-[kHz]	eingestellte Frequenz für resonante Anregung (MRE)	X	X	PC
45	MREAmplitude	eingestellte Amplitude für resonante Anregung (MRE)	X	X	PC
46	MREPhase	eingestellte Phasenverschiebung für resonante Anregung (MRE)	X	X	PC
47	RENumberOf-Points	Anzahl an benutzten Stützpunkten zur Berechnung für FNF-Spannung	X	X	PC
48	REAmplitude	eingestellte Amplitude für resonante Anregung (FNF)	X	X	PC
49	REPhase	eingestellte Phasenverschiebung für resonante Anregung (FNF)	X	X	PC
50	RENumberOf-MassRanges	Anzahl an verschiedenen Massenbereichen für resonanten Anregung (FNF)	X	X	PC
51	REMZ11	Bereich 1 m_{\min} die entfernt werden soll	X	X	PC
52	REMZ12	Bereich 1 m_{\max} die entfernt werden soll	X	X	PC
53	REMZ21	Bereich 2 m_{\min} die entfernt werden soll	X	X	PC
54	REMZ22	Bereich 2 m_{\max} die entfernt werden soll	X	X	PC
55	REMZ31	Bereich 3 m_{\min} die entfernt werden soll	X	X	PC
56	REMZ32	Bereich 3 m_{\max} die entfernt werden soll	X	X	PC
57	REMZ41	Bereich 4 m_{\min} die entfernt werden soll	X	X	PC
58	REMZ42	Bereich 4 m_{\max} die entfernt werden soll	X	X	PC
59	RESampleRate-[1/s]	Rate für FNF-Spannungsverlauf		X	PC
60	RENumberOf-extraLoops	eing. Anzahl an Wiederholungen	X	X	PC
61	RETotalNumbe-OfLoops	berechnete Anzahl an Anregungen während Sammelphase		X	PC
62	REDuration[ms]	Dauer der resonanten Anregung (FNF)		X	PC
63	Chopper	Position des <i>Choppers</i> festlegen	X	X	PC
64	V_ramp	eingestellte Steuerspannung zu Beginn der Auslesephase	X	X	PC
65	V_max_RF-generator	eingestellte maximal erreichbare Ring-Elektroden-Spannung am RF-Generator	X	X	PC
66	V_max_Labview	eingestellte maximal Steuerspannung	X	X	PC
67	Separator[-3333]	Trennzeichen			
68	V25Base-Measured[V]	gemessene Base-Spannung		X	V25
69	V25IA-Measured[V]	gemessene Formationsraum-Spannung		X	V25
70	V25Ex-Measured[V]	gemessene Extraktionselektroden-Spannung		X	V25
71	V25Cath-Measured[V]	gemessene Kathoden-Spannung		X	V25

	Parameter	Bedeutung	autom. setzbar	auslesbar	geregelt von
72	V25E11-Measured[V]	gemessene Spannung an Elektrode 1		X	V25
73	V25E12-Measured[V]	gemessene Spannung an Elektrode 2		X	V25
74	V25E13-Measured[V]	gemessene Spannung an Elektrode 3		X	V25
75	V25SPL-Measured[V]	gemessene Spannung an Montageplatte		X	V25
76	V25Filament-Measured[V]	gemessene Heiz-Spannung am Filament		X	V25
77	V25Emission-Measured[V]	gemessene. Emissions-Spannung am Filament		X	V25
78	V25HeaterTem-Voltage-Measured[V]	gemessene Verdampfer-Temperatur-Spannung		X	V25
79	V25PMTRReg	eingestellte Detektorspannung	X	X	V25
80	V25BitSet	Status des V25-Controllers	X	X	V25
81	PressureScroll-Pump[mbar]	gemessener Druck an der Vorpumpe		X	PC
82	Pressure-Lens[mbar]	gemessener Druck vor der aerodynamischen Linse		X	
83	PressureChopper Chamber[mbar]	gemessener Druck in der Flugkammer		X	PC
84	PressureFore-Chamber[mbar]	gemessener Druck in der Außenkammer		X	PC
85	PressureIon-Source[mbar]	gemessener Druck in der Ionenquellenkammer		X	PC
86	Free[-11]	Reserve			
87	Free[-11]	Reserve			
88	Free[-11]	Reserve			
89	Free[-11]	Reserve			
90	Free[-11]	Reserve			
91	Free[-11]	Reserve			
92	Free[-11]	Reserve			
93	Free[-11]	Reserve			
94	Free[-11]	Reserve			
95	Free[-11]	Reserve			
96	Separator[-9999]	Trennzeichen			
97	YYYY	Jahr			PC
98	MM	Monat			PC
99	DD	Tag			PC
100	HH	Stunde			PC
101	MM	Minute			PC
102	SS	Sekunde			PC

	Parameter	Bedeutung	autom. setzbar	auslesbar	geregelt von
103	Fractional-Seconds	Millisekunde			PC
105	SingleCycle-Time[ms]	Dauer für einen Messzyklus			PC
106	OverallCycle-Time[ms]	Dauer einer Messung			PC
107	MassSpectra-DataPressure	gemessener Druck in Ionenquellenkammer während der Messung			PC
108	MassSpectra-Signal	gemitteltes Massenspektrum			PC

Anhang B - Vergleich HYSPLIT Trajektorien mit den Modellen des DWD

Im Folgenden werden drei Modelle zur Berechnung von Rückwärtstrajektorien miteinander verglichen. Dabei handelt es sich um zwei Modelle des DWD (COSMO-EU und COSMO-DE) sowie das HYSPLIT Modell. Für die Modelle des DWD lagen die Rückwärtstrajektorien fertig berechnet vor, wohingegen sie für HYSPLIT über eine Internetseite nach Vorgabe von Parametern berechnet wurden. Verglichen werden beispielhaft Trajektorien für drei beliebige Tage, einen am Anfang (08.08.) und einen am Ende (07.09.) der Messkampagne sowie einen in der Mitte (21.08.).

Der Vergleich zeigt, dass am 08.08. und am 21.08. die Trajektorien aller drei Modelle in recht guter Übereinstimmung miteinander sind. Am 07.09. passen die von HYSPLIT berechneten Trajektorien sehr gut mit dem COSMO-EU Modell des DWD zusammen, allerdings zeigen sich deutliche Unterschiede zum COSMO-DE Modell. Dieser Vergleich zeigt, dass die Berechnung solcher Trajektorien sehr stark von dem benutzten Modell abhängig sein kann, weshalb solche Trajektorien auch immer kritisch zu betrachten sind.

Aufgrund der Tatsache, dass die drei Modelle zumeist doch recht gut zusammenpassen, wurde entschieden die von HYSPLIT berechneten Trajektorien zu nutzen, da diese mit einer wesentlich höheren zeitlichen Auflösung zur Verfügung standen.

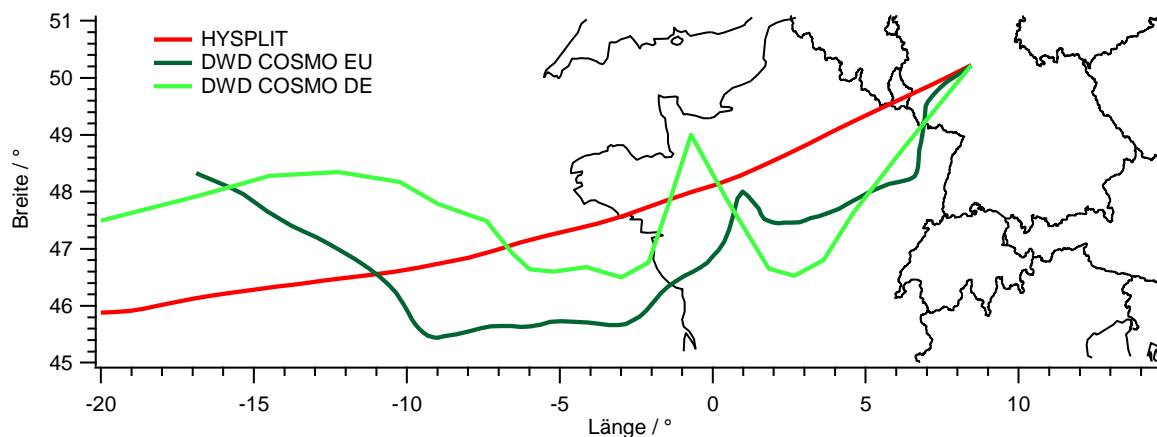


Abbildung B.0.1: Vergleich verschiedener Trajektorienmodelle, für den 08.08.2011.

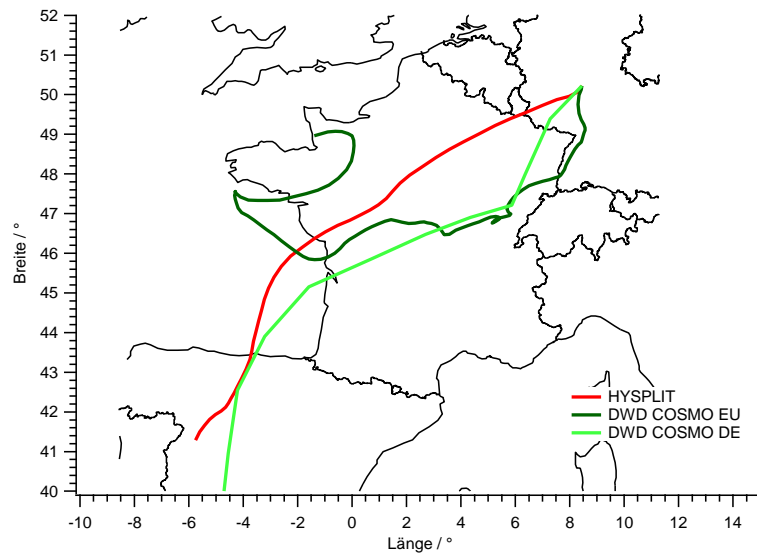


Abbildung B.0.2: Vergleich verschiedener Trajektorienmodelle, für den 21.08.2011.

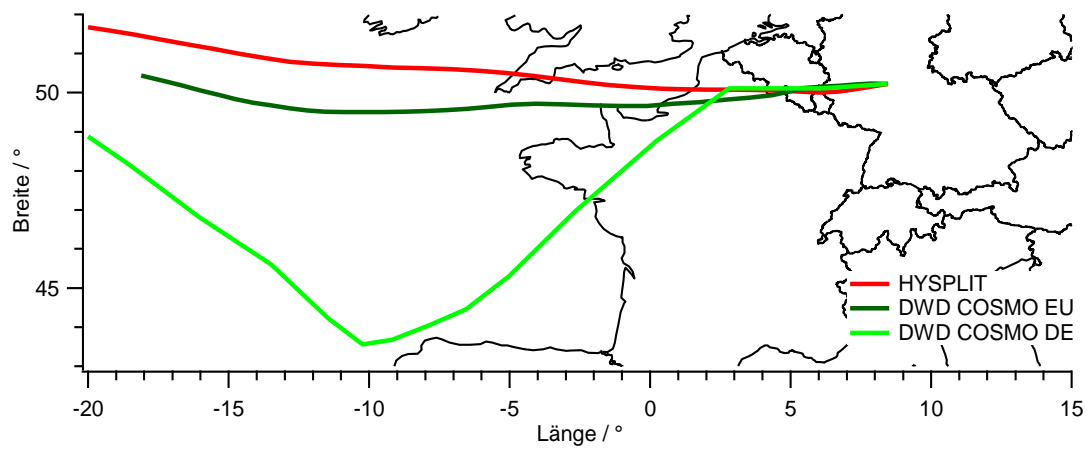


Abbildung B.0.3: Vergleich verschiedener Trajektorienmodelle, für den 07.09.2011.

Anhang C - Weitere Messwerte zur Einteilung der Luftmassen anhand unterschiedlicher Methoden

In den folgenden drei Grafiken sind Mittelwerte für weitere Messwerte die mit MoLa während der PARADE Kampagne aufgezeichnet wurden für die verschiedenen Luftmassenkategorien dargestellt. Die Einteilung erfolgte analog zu den in Abschnitt 5.3.1 vorgestellten drei Methoden, anhand von Rückwärtstrajektorien (Abbildung B.1), der lokal gemessenen Windrichtung (Abbildung B.2) und der Kombination aus den beiden Methoden (Abbildung B.3). Diese Messdaten wurden bei der Betrachtung der Einteilungen nicht weiter berücksichtigt, werden aber der Vollständigkeit halber gezeigt.

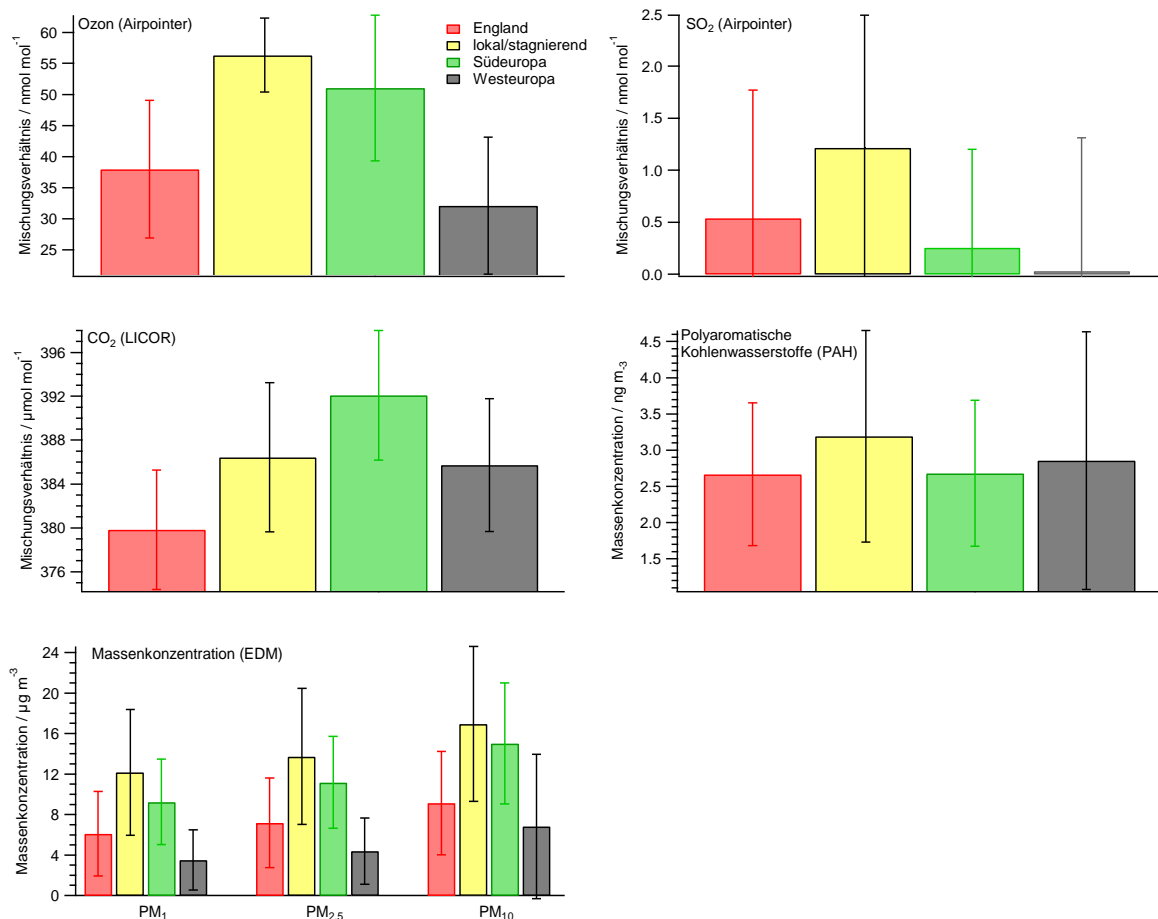


Abbildung C.0.1: Mittelwerte für Luftmassen nach Klassifizierung anhand von Rückwärtstrajektorien.

Anhang C - Weitere Messwerte zur Einteilung der Luftmassen anhand unterschiedlicher Methoden

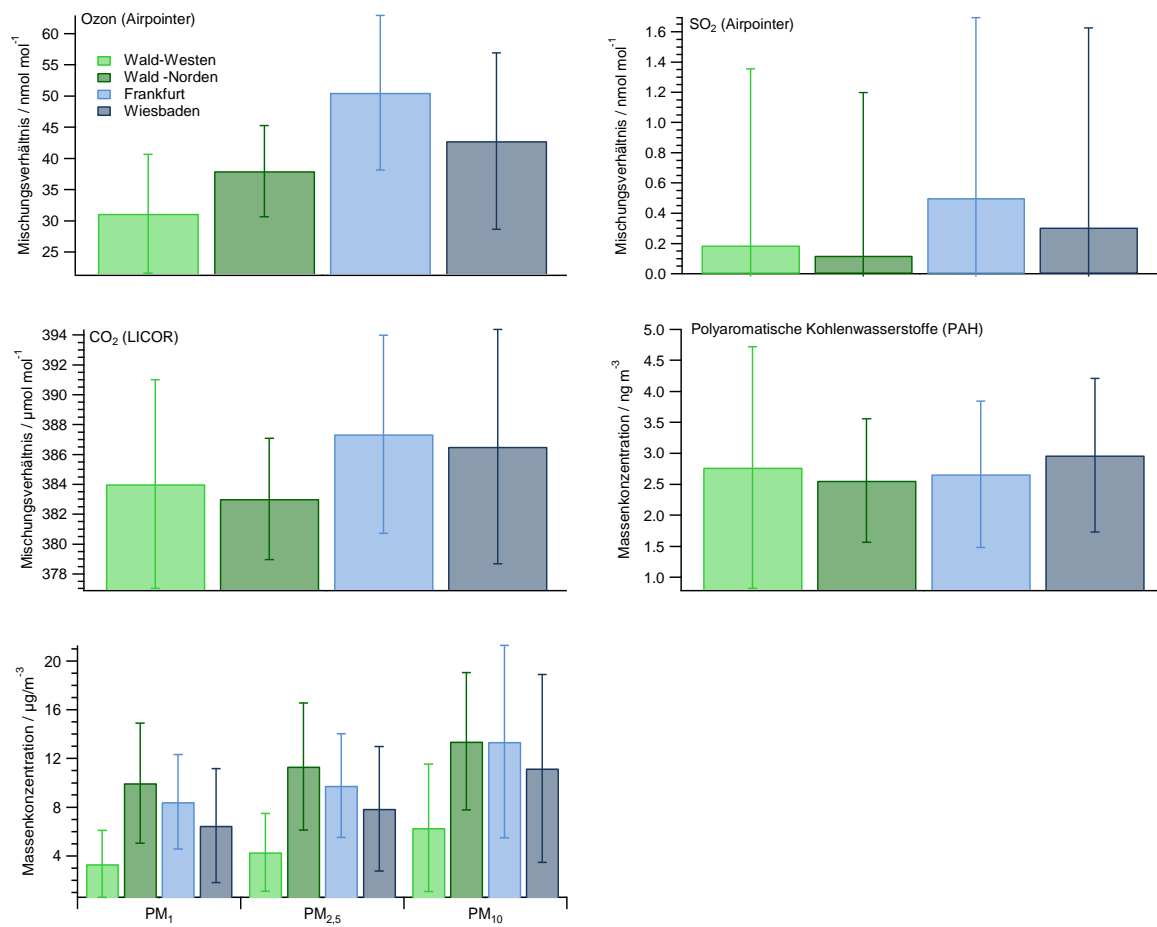


Abbildung C.0.2: Mittelwerte für Luftmassen nach Klassifizierung anhand der lokalen Windrichtung.

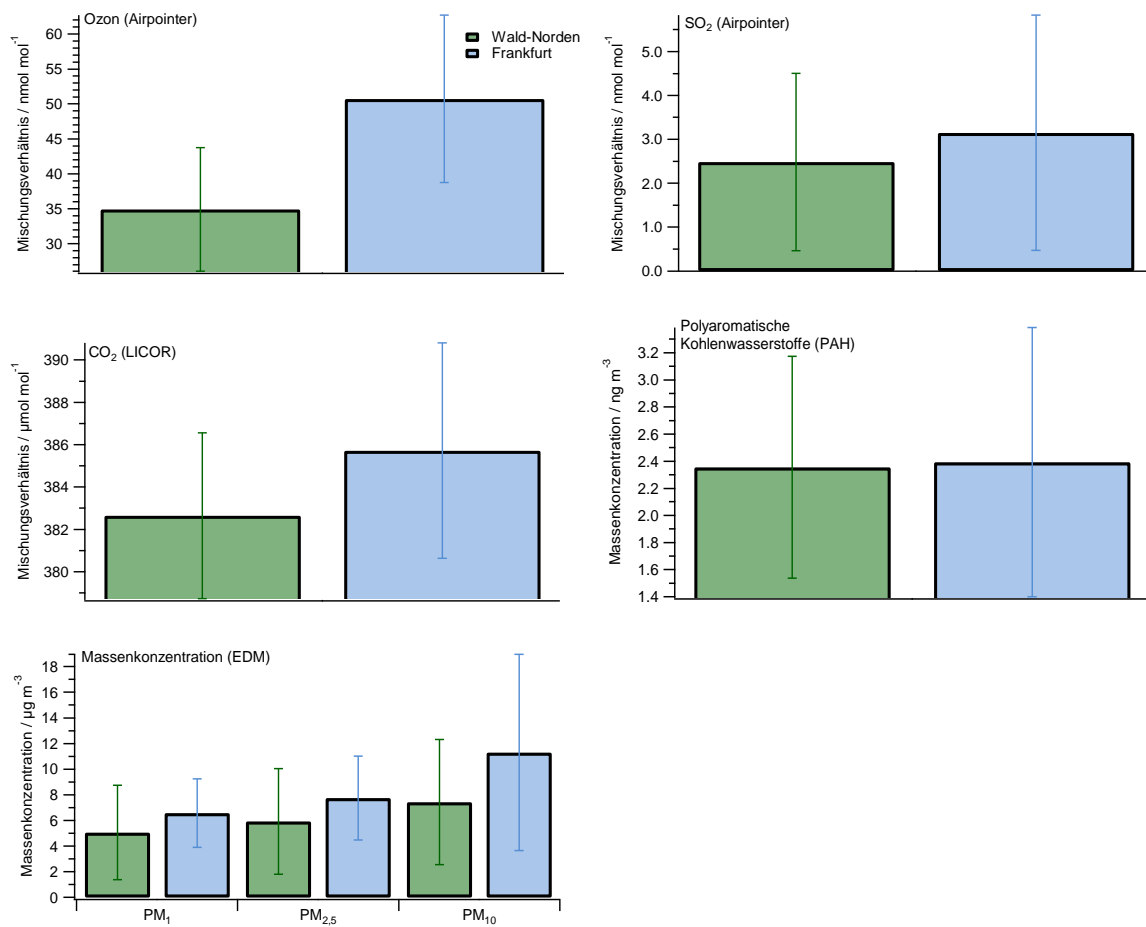


Abbildung C.0.3: Mittelwerte für Luftmassen nach Klassifizierung mittels Kombination aus Rückwärtstrajektorien und der lokal gemessenen Windrichtung.

Literaturverzeichnis

- Alam, A., Shi, J. P., und Harrison, R. M.: Observations of new particle formation in urban air, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 4093 10.1029/2001jd001417, 2003.
- Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., Bower, K. N., Alfarra, M. R., Jimenez, J. L., Middlebrook, A. M., Drewnick, F., Onasch, T. B., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., und Worsnopf, D. R.: A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from aerodyne aerosol mass spectrometer data, *Journal of Aerosol Science*, 35, 909-922, 10.1016/j.jaerosci.2004.02.007, 2004.
- Baron, P. A., und Willeke, K.: *Aerosol Measurement - Principles, Techniques, and Applications*, zweite Ausgabe, Wiley & Sons, Inc., Wiley Interscience, 2005.
- Blaum, K.: High-accuracy mass spectrometry with stored ions, *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 425, 1-78, 10.1016/j.physrep.2005.10.011, 2006.
- Buseck, P. R., und Posfai, M.: Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, 3372-3379, 10.1073/pnas.96.7.3372, 1999.
- 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., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P., und Worsnop, D. R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass Spectrometry Reviews*, 26, 185-222, 10.1002/mas.20115, 2007.
- Chen, L., Wang, T. C. L., Ricca, T. L., und Marshall, A. G.: Phase-modulated stored waveform inverse fourier transform excitation for trapped ion mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 59, 449-454, 1987.
- Cole, C. R., Outlaw, R. A., Champion, R. L., Baker, D. H., und Holloway, B. C.: Contribution and origin of H₃O⁺ in the mass spectral peak at 19 amu, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 22, 2056-2060, 10.1116/1.1784827, 2004.

- CONsortium for Small-scale Modelling (COSMO): <http://www.cosmo-model.org/>, letzter Zugriff: 30.07.2012.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P., und Lehtinen, K. E. J.: Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland, *Boreal Environment Research*, 10, 323-336, 2005.
- DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P., und Jimenez, J. L.: Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory, *Aerosol Science and Technology*, 38, 1185-1205, 10.1080/027868290903907, 2004.
- Dorman, F. H., und Morrison, J. D.: Double and Tripple Ionization in Molecules Induced by Electron Impact, *Journal of Chemical Physics*, 35, 575-&, 10.1063/1.1731972, 1961.
- Dotan, I., Hierl, P. M., Morris, R. A., und Viggiano, A. A.: Rate constants for the reactions of N^+ and $N-2(+)$ with $O-2$ as a function of temperature (300-1800 K), *International Journal of Mass Spectrometry*, 167, 223-230, 10.1016/s0168-1176(97)00077-3, 1997.
- Draxler, R. R., und Rolph, G. D.: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2012.
- Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., Jayne, J. T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J. L., Demerjian, K. L., Borrmann, S., und Worsnop, D. R.: A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) - Instrument description and first field deployment, *Aerosol Science and Technology*, 39, 637-658, 10.1080/02786820500182040, 2005.
- Drewnick, F., Hings, S. S., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., und Borrmann, S.: Aerosol quantification with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer: detection limits and ionizer background effects, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2, 33-46, 2009.
- Drewnick, F., Böttger, T., von der Weiden-Reinmüller, S. L., Zorn, S. R., Klimach, T., Schneider, J., und Borrmann, S.: Design of a mobile aerosol research laboratory and data

- processing tools for effective stationary and mobile field measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 1443-1457, 10.5194/amt-5-1443-2012, 2012.
- DWD: <http://www.dwd.de/modellierung/>, letzter Zugriff: 10.01.2012.
- Fischer, E.: Die dreidimensionale Stabilisierung von Ladungsträgern in einem Vierpolfeld, *Zeitschrift Fur Physik*, 156, 1-26, 10.1007/bf01332512, 1959.
- Freutel, F.: Identifizierung charakteristischer massenspektrometrischer Marker für primäre biologische Aerosolpartikel, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2009.
- Fritschi, S.: Aufbau und Charakterisierung eines Aerosolerzeugungssystems, Diplomarbeit, Institut für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2006.
- Hanna, S. J., Campuzano-Jost, P., Simpson, E. A., Robb, D. B., Burak, I., Blades, M. W., Hepburn, J. W., und Bertram, A. K.: A new broadly tunable (7.4-10.2 eV) laser based VUV light source and its first application to aerosol mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*, 279, 134-146, 10.1016/j.ijms.2008.10.024, 2009.
- Harris, W. A., Reilly, P. T. A., Whitten, W. B., und Ramsey, J. M.: Transportable real-time single-particle ion trap mass spectrometer, *Review of Scientific Instruments*, 76, 06410210.1063/1.1938607, 2005.
- Harris, W. A., Reilly, P. T. A., und Whitten, W. B.: Detection of chemical warfare-related species on complex aerosol particles deposited on surfaces using an ion trap-based aerosol mass spectrometer, *Analytical Chemistry*, 79, 2354-2358, 10.1021/ac0620664, 2007.
- Held, A., Rathbone, G. J., und Smith, J. N.: A Thermal Desorption Chemical Ionization Ion Trap Mass Spectrometer for the Chemical Characterization of Ultrafine Aerosol Particles, *Aerosol Science and Technology*, 43, 264-272, 10.1080/02786820802603792, 2009.
- Hildebrandt, L., Engelhart, G. J., Mohr, C., Kostenidou, E., Lanz, V. A., Bougiatioti, A., DeCarlo, P. F., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Mihalopoulos, N., Donahue, N. M., und Pandis, S. N.: Aged organic aerosol in the Eastern Mediterranean: the Finokalia Aerosol Measurement Experiment-2008, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 4167-4186, 10.5194/acp-10-4167-2010, 2010.

- Hings, S.: Characterisation and Field Deployment of a Novel Quantitative Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS), Dissertation, Institut für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2006.
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG): <http://www.hlug.de/fileadmin/scripts/recherche/info/KleinerFeldberg.pdf>, letzter Zugriff: 30.07.2012.
- Hoffmann, T., Bandur, R., Hoffmann, S., und Warscheid, B.: On-line characterization of gaseous and particulate organic analytes using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 57, 1635-1647, 2002.
- Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X. F., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., und Worsnop, D. R.: Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles, *Aerosol Science and Technology*, 33, 49-70, 10.1080/027868200410840, 2000.
- Jeong, C. H., Evans, G. J., McGuire, M. L., Chang, R. Y. W., Abbatt, J. P. D., Zeromskiene, K., Mozurkewich, M., Li, S. M., und Leitch, A. R.: Particle formation and growth at five rural and urban sites, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7979-7995, 10.5194/acp-10-7979-2010, 2010.
- Jimenez, J. L.: Real-Time Aerosol Mass Spectrometry, International Aerosol Conference, Helsinki, Finland, 2010,
- Julian, R. K., und Cooks, R. G.: Broad-band excitation in the quadrupole ion-trap mass spectrometer using shaped pulses with the inverse Fourier-transform, *Analytical Chemistry*, 65, 1827-1833, 1993.
- Jung, H., Arellanes, C., Zhao, Y., Paulson, S., Anastasio, C., und Wexler, A.: Impact of the Versatile Aerosol Concentration Enrichment System (VACES) on Gas Phase Species, *Aerosol Science and Technology*, 44, 1113-1121, 10.1080/02786826.2010.512028, 2010.
- Kaiser, R. E., Cooks, R. G., Moss, J., und Hemberger, P. H.: Mass range extension in a quadrupole ion-trap mass spectrometer, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 3, 50-53, 10.1002/rcm.1290030213, 1989a.

- Kaiser, R. E., Louris, J. N., Amy, J. W., Cooks, R. G., und Hunt, D. F.: Extending the mass range of the quadrupole ion trap using axial modulation, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 3, 225-229, 10.1002/rcm.1290030706, 1989b.
- Kaiser, R. E., Cooks, R. G., Stafford, G. C., Syka, J. E. P., und Hemberger, P. H.: Operation of a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer to Achieve High Mass/Charge Ratios, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 106, 79-115, 1991.
- Kappos, A. D., Bruckmann, P., Eikmann, T., Englert, N., Heinrich, U., Höpfe, P., Koch, E., Krause, G. H. M., Kreyling, W. G., Rauchfuss, K., Rombout, P., Schulz-Klemp, V., Thiel, W. R., und Wichmann, H. E.: Health effects of particles in ambient air, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 207, 399-407, 2004.
- Kellner, R., Mermet, J.-M., Otto, M., Valcarcel, M., und Widmer, H. M.: Analytical chemistry - A Modern Approach to Analytical Science, zweite Ausgabe, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2004.
- Kim, S., Jaques, P. A., Chang, M., Froines, J. R., und Sioutas, C.: Versatile aerosol concentration enrichment system (VACES) for simultaneous in vivo and in vitro evaluation of toxic effects of ultrafine, fine and coarse ambient particles Part I: Development and laboratory characterization, *Journal of Aerosol Science*, 32, 1281-1297, 2001.
- Klimach, T.: Chemische Zusammensetzung der Aerosole, Design und Datenauswertung eines Einzelpartikel-Laserablationsmassenspektrometers, Dissertation, Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2012.
- Kohl, R.: Untersuchung der Wolkenkeime am kleinen Feldberg, Bachelorarbeit, Institut für Atmosphäre und Umwelt, Goethe-Universität, Frankfurt, 2012.
- Kürten, A.: Entwicklung, Aufbau und Charakterisierung eines neuartigen Ionenfallen-Massenspektrometers für Aerosolpartikel (AIMS), Institut für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2007.
- Kürten, A., Curtius, J., Helleis, F., Lovejoy, E. R., und Borrmann, S.: Development and characterization of an ion trap mass spectrometer for the on-line chemical analysis of

- atmospheric aerosol particles, *International Journal of Mass Spectrometry*, 265, 30-39, 10.1016/j.ijms.2007.05.007, 2007.
- Liljequist, G. H., und Cehak, K.: *Allgemeine Meteorologie*, Vieweg, 3.Auflage, 1984.
- Liu, P. S. K., Deng, R., Smith, K. A., Williams, L. R., Jayne, J. T., Canagaratna, M. R., Moore, K., Onasch, T. B., Worsnop, D. R., und Deshler, T.: Transmission efficiency of an aerodynamic focusing lens system: Comparison of model calculations and laboratory measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, 41, 721-733, 10.1080/02786820701422278, 2007.
- Liu, S., Hu, M., Wu, Z., Wehner, B., Wiedensohler, A., und Cheng, Y.: Aerosol number size distribution and new particle formation at a rural/coastal site in Pearl River Delta (PRD) of China, *Atmospheric Environment*, 42, 6275-6283, 10.1016/j.atmosenv.2008.01.063, 2008.
- Lloyd, J. A., und Johnston, M. V.: An IT-TOF mass spectrometer for the analysis of organic aerosol, *International Journal of Mass Spectrometry*, 281, 8-14, DOI 10.1016/j.ijms.2008.11.001, 2009.
- March, R. E., und Londry, F. A.: Kapitel 2: Theory of Quadrupole Mass Spectrometry, in: *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry. Volume 1: Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry*, March, R. E., und Todd, J. F. J. (Hrsg.), 1995.
- Maria, S. F., Russell, L. M., Gilles, M. K., und Myneni, S. C. B.: Organic aerosol growth mechanisms and their climate-forcing implications, *Science*, 306, 1921-1924, 10.1126/science.1103491, 2004.
- Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., und Onasch, T. B.: Collection efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a function of particle phase for laboratory generated aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 42, 884-898, 10.1080/02786820802356797, 2008.
- McLuckey, S. A., Glish, G. L., und Vanberkel, G. J.: Multiple stages of mass spectrometry in a quadrupole ion-trap mass-spectrometer: prerequisites, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 106, 213-235, 10.1016/0168-1176(91)85020-m, 1991.
- MKS Instruments Deutschland GmbH, Absolutdruckaufnehmer, MKS Baratron Typ 722A, Ausgabe 3/97, 1997.

- Air Resources Laboratory (ARL): <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, letzter Zugriff: 30.07.2012.
- Northway, M. J., Jayne, J. T., Toohey, D. W., Canagaratna, M. R., Trimborn, A., Akiyama, K. I., Shimojo, A., Jimenez, J. L., DeCarlo, P. F., Wilson, K. R., und Worsnop, D. R.: Demonstration of a VUV lamp photoionization source for improved organic speciation in an aerosol mass spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, 41, 828-839, 10.1080/02786820701496587, 2007.
- O'Dowd, C. D., Hameri, K., Makela, J., Vakeva, M., Aalto, P., de Leeuw, G., Kunz, G. J., Becker, E., Hansson, H. C., Allen, A. G., Harrison, R. M., Berresheim, H., Geever, M., Jennings, S. G., und Kulmala, M.: Coastal new particle formation: Environmental conditions and aerosol physicochemical characteristics during nucleation bursts, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 8107 10.1029/2000jd000206, 2002.
- Ottens, A. K., Arkin, C. R., Griffin, T. P., Palmer, P. T., und Harrison, W. W.: Ion-molecule reactions in quadrupole ion trap mass spectrometry: implications for lightweight gas analysis, *International Journal of Mass Spectrometry*, 243, 31-39, 10.1016/j.ijms.2004.12.005, 2005.
- Paasonen, P., Sihto, S.-L., Nieminen, T., Vuollekoski, H., Riipinen, I., Plass-Dulmer, C., Berresheim, H., Birmili, W., und Kulmala, M.: Connection between new particle formation and sulphuric acid at Hohenpeissenberg (Germany) including the influence of organic compounds, *Boreal Environment Research*, 14, 616-629, 2009.
- Paul, W., und Raether, M.: Das elektrische Massenfilter, *Zeitschrift Fur Physik*, 140, 262-273, 10.1007/bf01328923, 1955.
- Paul, W., Reinhard, H. P., und Vonzahn, U.: Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner, *Zeitschrift Fur Physik*, 152, 143-182, 10.1007/bf01327353, 1958.
- Pfeiffer Vacuum, Operating manual, High frequency generators QMH 410-2, 2001.
- Robinson, C. B., Kimmel, J. R., David, D. E., Jayne, J. T., Trimborn, A., Worsnop, D. R., und Jimenez, J. L.: Thermal desorption metastable atom bombardment ionization aerosol mass

- spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry*, 303, 164-172, 10.1016/j.ijms.2011.01.027, 2011.
- Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R., und Simoneit, B. R. T.: Quantification of Urban Organic Aerosols at a Molecular-Level: Identification, Abundance and Seasonal Variation, *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 27, 1309-1330, 10.1016/0960-1686(93)90257-y, 1993.
- Rolph, G. D.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2012.
- Samet, J. M., Dominici, F., Curriero, F. C., Coursac, I., und Zeger, S. L.: Fine particulate air pollution and mortality in 20 US Cities, 1987-1994, *New England Journal of Medicine*, 343, 1742-1749, 10.1056/nejm200012143432401, 2000.
- Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M. O., und Kirchner, U.: Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, *International Journal of Mass Spectrometry*, 258, 37-49, 10.1016/j.ijms.2006.07.008, 2006.
- Seinfeld, J. H., und Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, zweite Ausgabe, Wiley & Sons, Inc., 2006.
- Simpson, E. A., Campuzano-Jost, P., Hanna, S. J., Robb, D. B., Hepburn, J. H., Blades, M. W., und Bertram, A. K.: A laser desorption-electron impact ionization ion trap mass spectrometer for real-time analysis of single atmospheric particles, *International Journal of Mass Spectrometry*, 281, 140-149, 10.1016/j.ijms.2009.01.013, 2009.
- Stafford, G. C., Kelley, P. E., Syka, J. E. P., Reynolds, W. E., und Todd, J. F. J.: Recent Improvements in and Analytical Applications of Advanced Ion Trap Technology, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 60, 85-98, 1984.
- Thornberry, T., Murphy, D. M., Thomson, D. S., de Gouw, J., Warneke, C., Bates, T. S., Quinn, P. K., und Coffman, D.: Measurement of Aerosol Organic Compounds Using a Novel Collection/Thermal-Desorption PTR-ITMS Instrument, *Aerosol Science and Technology*, 43, 486-501, Doi 10.1080/02786820902763132, 2009.

- TSI Incorporated, Mass Flowmeter, Model 4140/4143 General Purpose Thermal Mass Flowmeter Operation and Service Manual, Revision C, 2003.
- von-der-Weiden, S.-L.: Development and Characterization of the Aerosol Inlet System for the Mobile Laboratory 'MoLa', Diplomarbeit, Institut für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2008.
- Wang, Y., und Franzen, J.: The non-linear ion trap. Part 3. Multipole components in three types of practical ion trap, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 132, 155-172, 10.1016/0168-1176(93)03939-j, 1994.
- Weber, R. J., Marti, J. J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., und Jefferson, A.: Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 4375-4385, 10.1029/96jd03656, 1997.
- Wehner, B., Wiedensohler, A., Tuch, T. M., Wu, Z. J., Hu, M., Slanina, J., und Kiang, C. S.: Variability of the aerosol number size distribution in Beijing, China: New particle formation, dust storms, and high continental background, *Geophysical Research Letters*, 31, L22108 10.1029/2004gl021596, 2004.
- Williams, L.: Information High Throughput Lens, persönliche Mitteilung, 2011.
- Wu, H. F., und Brodbelt, J. S.: Effects of collisional cooling on ion detection in a quadrupole ion trap mass spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 115, 67-81, 10.1016/0168-1176(92)85032-u, 1992.
- Zhang, X. F., Smith, K. A., Worsnop, D. R., Jimenez, J., Jayne, J. T., und Kolb, C. E.: A numerical characterization of particle beam collimation by an aerodynamic lens-nozzle system: Part I. An individual lens or nozzle, *Aerosol Science and Technology*, 36, 617-631, 10.1080/02786820252883856, 2002.
- Zhang, X. F., Smith, K. A., Worsnop, D. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Morris, J., und Davidovits, P.: Numerical characterization of particle beam collimation: Part II - Integrated aerodynamic-lens-nozzle system, *Aerosol Science and Technology*, 38, 619-638, 10.1080/02786820490479833, 2004.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Darstellung der mittleren Gesamtpartikelmasse $< 2,1 \mu\text{m}$, nach Rogge et al. (1993).	2
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aerosol-Ionenfallen-Massenspektrometers (AIMS), grau hinterlegt sind die drei Hauptkomponenten des mechanischen Aufbaus: das Einlasssystem, die Ionenquelle sowie der Analysator, nach Kürten (2007). TMP: Turbo Molekular Pumpe	9
Abbildung 2.2: Darstellung der Anordnung des Filaments, des Formationsraumes und des Verdampfers a) schematisch und b) als Foto.....	11
Abbildung 2.3: Foto des V25-Controllers zur Steuerung des AIMS, Eigenentwicklung am MPI-C. Farblich markiert sind die verschiedenen verbauten Module in dem V25-Controller: Die Spannungsversorgungen der Elektroden und des Detektors (gelb), die Stromversorgung des Filaments (rot), das Netzteil des V25-Controllers mit der Prozessoreinheit und dem Bedienfeld (blau) und die Module zum Auslesen des Detektors bzw. die Steuerung des RF-Generators sowie die Anschlüsse für die Kopplung mit dem LabView Steuerungsprogramm (grün).....	13
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der hyperbolischen Profile der Ionenfallen Elektroden nach Gleichung (2.1) mit $r_0 = 1 \text{ cm}$ und $z_0 = 0,725 \text{ cm}$. Die beiden Diagonalen stellen die gemeinsamen Asymptoten der Elektroden dar. Die weiße Fläche stellt den Innenraum der Ionenfalle dar in dem die Ionen gespeichert werden.	15
Abbildung 2.5: Darstellung der Stabilitätsbereiche in Abhängigkeit der Mathieu'schen Stabilitätsparameter. Die Bewegungen der Ionen innerhalb der Ionenfalle sind in (a) innerhalb der rot markierten Bereiche in z-Richtung stabil und innerhalb der blau markierten Bereiche in r-Richtung. Die Stabilitätsbereiche sind zur $a_{r,z}$ -Achse symmetrisch. Die Grenzen der Stabilitätsbereiche sind durch ganzzahlige Vielfache der Werte von $\beta_{r,z}$ gegeben. In den Gebieten, in denen sich die Bereiche für r- und z-Stabilität überlappen, bewegen sich die Ionen auf stabilen Bahnen in der Ionenfalle. Der in der Praxis relevanteste Bereich ist mit A gekennzeichnet, dieser ist in (b) vergrößert dargestellt. Markiert ist in (b) die für das AIMS relevante Stabilitätsbedingung $q_z = 0,908$, nach Kürten (2007).	18

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Prinzips der Speicherung von Ionen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen im Stabilitätsdiagramm. Bei der Wechselspannungsamplitude V_1 bewegen sich alle Ionen auf stabilen Bahnen (a). Wird die Amplitude von V_1 auf V_2 erhöht, verschieben sich die Ionen entlang der q_z -Achse und die Bahn der leichtesten Ionen wird instabil und diese verlassen die Ionenfalle entlang der z -Achse (b), nach Kürten (2007). 19

Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Verlaufs der Wechselspannungsamplitude an der Ring-Elektrode während der vier unterschiedlichen Phasen eines Messzyklus sowie den typischen zeitlichen Dauern der einzelnen Phasen für das AIMS..... 21

Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Einflusses der MRE auf die in der Ionenfalle gespeicherten Ionen. Für die Wechselspannungsamplitude V_1 bewegen sich alle Ionen auf stabilen Bahnen (a). Wird die Amplitude von V_1 auf V_2 erhöht, verschieben sich die Ionen entlang der q_z -Achse, allerdings bewegen sich die Ionen noch immer auf stabilen Bahnen. Wird zusätzlich eine sinusförmige Hilfsspannung an die Endkappen-Elektroden angelegt, beginnen die Ionen resonant zu schwingen und sie verlassen aufgrund der zusätzlichen Schwingungsbewegung die Ionenfalle (b), nach Kürten (2007). 24

Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Einflusses der CID auf die in der Ionenfalle gespeicherten Ionen. Bei der Wechselspannungsamplitude V bewegen sich alle Ionen auf stabilen Bahnen (a). Wird eine zusätzlich Reaktionsphase eingeführt, während der eine sinusförmige Hilfsspannung an die Endkappen-Elektroden angelegt ist, beginnen Ionen einer Masse resonant zu schwingen. Diese Ionen stoßen daraufhin miteinander und mit dem Helium Puffergas, wodurch sie in kleiner Bruchstücke fragmentieren (b), nach Kürten (2007). 25

Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Einflusses der FNF auf die in der Ionenfalle gespeicherten Ionen. Bei der Wechselspannungsamplitude V bewegen sich alle Ionen auf stabilen Bahnen (a). Wird während der Sammelzeit eine Hilfsspannung an die Endkappen-Elektroden angelegt, beginnen ausgewählte Ionen zusätzlich in z -Richtung zu schwingen. Die Bewegungsamplitude dieser Ionen wird so groß, dass sie die Ionenfalle verlassen (b). Es können nicht nur Ionen einzelner Masse-zu-Ladungsverhältnisse angeregt werden, sondern auch ganze Bereiche an Ionen mit verschiedenen Masse-zu-Ladungsverhältnissen, wie dies in der Darstellung angedeutet ist, nach Kürten (2007)..... 27

Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Abläufe einer MS/MS-Studie im AIMS. Gezeigt ist der Verlauf der Wechselspannungsamplitude an der Ring-Elektrode (a), der Einfluss der FNF während der Sammelphase um Ionen zu entfernen (b), die

Reaktionsphase (c), der Effekt der CID während der Reaktionsphase (d), sowie die Aufnahme eines Massenspektrums während der Auslesephase (e). Das aufeinander folgende Ausführen dieser Manipulationen erlaubt es MS/MS-Studien durchzuführen, nach Kürten (2007).	29
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Reaktionsphase um MS ⁿ -Studien durchführen zu können.....	30
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der am AIMS durchgeführten Modifikationen. Farblich gekennzeichnet sind die drei unterschiedlichen Bereiche, in denen Änderungen vorgenommen wurden. Änderungen an mechanischen Komponenten sind blau markiert, rot sind Modifikationen die mit der Elektrik/Elektronik in Verbindung gebracht werden können und in grün sind die Softwareänderungen dargestellt.....	31
Abbildung 3.2: Foto der unterschiedlichen Methoden der Positionierung mittels Rubin Kugeln (a) und MARCOR Distanzringen (b) der Fallenelektroden zueinander.....	33
Abbildung 3.3: Aufbau des modifizierten Heliumeinlasses. Helium fließt permanent in Form eines Hilfsflusses durch eine bepumpte Kammer, der Druck in dieser Kammer wird mittels eines Massenflussreglers konstant gehalten. Über eine kritische Düse wird das Helium in das AIMS eingeleitet. In schematische Darstellung (a), sowie als Foto (b).....	34
Abbildung 3.4: Foto der Filamente mit Halterung. Links ist der ursprüngliche Aufbau zu sehen, bei dem das „Ablenk-Blech“ und der Filamentdraht leitend verbunden sind (roter Kreis). Rechts ist das modifizierte Filament zu sehen, bei dem diese leitende Verbindung entfernt wurde (roter Kreis) und ein zusätzlicher Anschluss am „Ablenk-Blech“ (gelber Pfeil) angebracht ist.	36
Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Funktionsweise des modifizierten Filaments. Es werden wie bei dem ursprünglichen Filament während des gesamten Messzyklus Elektronen produziert, allerdings wird im modifizierten Aufbau die Richtung der Elektronen je nach Messzyklus-Phase verändert. Während der Sammelphase werden die Elektronen in Richtung Formationsraum beschleunigt (rote Pfeile), während den restlichen Phasen werden sie in Richtung „Ablenk-Blech“ beschleunigt (grüne Pfeile) wodurch die Ionenerzeugung unterbrochen wird.	37
Abbildung 3.6: Massenspektren von Restgas aufgenommen mit der ursprüngliche Konfiguration (a), dem modifizierten Filament und dem Blockage <i>Gating</i> (b) sowie dem modifizierten Filament und dem geregelten <i>Gating</i> . Dargestellt ist jeweils der Mittelwert	

aus 20 Massenspektren die mit einem Filament-Emissionsstrom von etwa 80 μA aufgenommen wurden.	38
Abbildung 3.7: Darstellung der unterschiedlichen Beeinflussung der beiden Endkappen-Elektroden Potenziale durch die Ring-Elektrode vor der Kopplung, ohne Benutzung der resonanten Anregung. Die Schwingungen an beiden Endkappen-Elektroden sollten destruktiv interferieren, sodass keine Resultierende übrig bleibt.	39
Abbildung 3.8: Darstellung der unterschiedlichen Beeinflussung der beiden Endkappen-Elektroden Potenziale durch die Ring-Elektrode vor der Kopplung, bei Benutzung der resonanten Anregung (MRE mit einer Frequenz von 650 kHz): Die Differenz der Schwingungen an den beiden Endkappen-Elektroden sollte eine Schwingung mit einer Frequenz von 650 kHz sein.	40
Abbildung 3.9: Fotos von der externen Kapazitätsanpassung (links) und der Transformatorbox (rechts).	42
Abbildung 3.10: Darstellung der unterschiedlichen Beeinflussung der beiden Endkappen-Elektroden Spannungen durch die Ring-Elektrode nach der verbesserten Kopplung, bei Benutzung der resonanten Anregung (MRE mit einer Frequenz von 650 kHz). Die Schwingungen an beiden Endkappen-Elektroden überlagern sich konstruktiv, sodass eine Differenzschwingung, die ebenfalls mit einer Frequenz von 650 kHz schwingt, übrig bleibt.	42
Abbildung 3.11: Foto der ursprünglichen Verkabelung mittels Lüsterklemmen direkt an dem V25-Controller (links) und der Modifikation mit der entwickelten „Adapter-Box“ bei der die Verbindungen über Steckverbindungen erfolgt (rechts).	43
Abbildung 4.1: Vergleich zweier Restgas Massenspektren, aufgenommen mit dem AIMS im Ausgangszustand (a) und im aktuellen Ist-Zustand (b). Die Spektren wurden jeweils auf das Maximum normiert.	50
Abbildung 4.2: Darstellung des Signal Verhältnisses von m/z 28 zu 32 über verschiedene Tage, gemessen nach den durchgeführten Modifikationen. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich jeweils um die Standardabweichung der Messungen. Die große Variation am ersten Tag im Vergleich zu den restlichen Tagen, liegt an der geringeren Anzahl an Massenspektren über die gemittelt wird. Für diesen Tag betrug die Anzahl 100 während an den restlichen Tagen über 1000 Spektren gemittelt wurde.	51
Abbildung 4.3: Einflüsse der Spannungen an den verschiedenen Elektroden der Ionenoptik auf die Gesamtsignalintensität. Bei den untersuchten Elektroden handelt es sich um die	

beiden Elektroden, die die Ionen aus der Ionenquelle zu extrahieren: Extraktionselektrode (a) und Montageplatte (b), sowie die drei Fokussierungs Elektroden der Ionenoptik: Elektrode 1 (c), Elektrode 2 (d) sowie Elektrode 3 (e). Für eine Verdampfer Korrekturspannung von 10,1 V sowie eine Spannung von 14 V am Formationsraum. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren. Ein Schaltbild mit den Elektroden sowie den optimalen Spannungen ist in (f) dargestellt.....	53
Abbildung 4.4: Darstellung des Einflusses der Verdampfer-Korrekturspannung auf das Gesamtionensignal (a) und auf das Kaliumsignal (m/z 39). Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren...	54
Abbildung 4.5: Darstellung des Einflusses der Speicherspannung auf die Signalintensitäten für Ionen unterschiedlicher Masse-zu-Ladungsverhältnisse. Die Intensitäten wurden jeweils auf das Maximum jeder Kurve normiert. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren.....	55
Abbildung 4.6: Darstellung des Einflusses der Speicherzeit auf die Signalintensität bei unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen. Die Messungen wurden wie bei allen bisherigen Charakterisierungsmessungen mit einer Reaktionszeit von 0,01 ms durchgeführt. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren.	56
Abbildung 4.7: Darstellung des Einflusses der Reaktionszeit auf die Signalintensitäten für Ionen unterschiedlicher Masse-zu-Ladungsverhältnisse. Die Messungen wurden wie bei allen bisherigen Charakterisierungsmessungen mit einer Speicherzeit von 50 ms durchgeführt. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren.	57
Abbildung 4.8: Darstellung des Einflusses des Heliumdrucks auf die Signalintensitäten bei unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren.....	58
Abbildung 4.9: Darstellung der Kalibration des RF-Generators mittels einer direkten Messung (schwarz) und einer indirekten Messung (rot). Die gestrichelten Linien stellen Extra- bzw. Interpolationen für die Messpunkte dar. Die blauen Linien markieren die maximal erreichte Steuerspannung (3,7 V) und die dazugehörige Wechselspannungsamplitude (2230 V). ...	60
Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Partikelerzeugung.....	61
Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Partikelerzeugung, mit Aerosol-Klassierer und Partikelzähler zur Bestimmung der Nachweisgrenze.....	62

- Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus um die Fokussierung der aerodynamischen Linse zu untersuchen. Nachdem die Partikel mittels der aerodynamischen Linse fokussiert und ins Vakuum überführt wurden, treffen sie auf die Impaktionsplatte und hinterlassen dort ein charakteristisches Muster. 63
- Abbildung 4.13: Foto der Abscheidemuster der auf der Impaktionsplatte abgeschiedenen Partikel für die unterschiedlichen Durchmesser der kritischen Düsen: 200 μm (a), 150 μm (b), 120 μm (c) und 100 μm (d). 64
- Abbildung 4.14: Darstellung der Transmissionscharakteristik der aerodynamischen Linse mit einer kritischen Düse mit 120 μm Lochdurchmesser. Verwendet wurden monodisperse Ammoniumsulfat-Partikel. 66
- Abbildung 4.15: Darstellung des Einflusses der Hilfsspannungs-Frequenz für die resonante Anregung zur Anwendung der Massenbereichserweiterung (MRE). Gezeigt ist ein Massenspektrum im „klassischen“ Betriebsmodus ohne resonante Anregung (a), sowie drei Massenspektren für unterschiedliche Frequenzen der Hilfsspannung $f = 200 \text{ kHz}$ (b), 400 kHz (c) und 600 kHz (d). Gemittelt wurden jeweils 1000 Massenspektren. 68
- Abbildung 4.16: Darstellung des Effekts der Amplitude der resonanten Anregung für die Massenbereichserweiterung (MRE) für drei unterschiedliche Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z 103, 32 und 28). Fehler wurden nicht eingezeichnet, da die Variation bei allen Messungen bei ± 3 Kanälen lag. 69
- Abbildung 4.17: Darstellung des Effekts der Amplitude der resonanten Anregung zur selektiven Entfernung (FNF) von Ionen aus der Ionenfalle für drei unterschiedliche Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z 32, 39 und 44). Mittels FNF sollten Ionen zwischen m/z 16 und 35 aus der Ionenfalle entfernt werden. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren. (restliche Parameter: Anz. Stützpunkte: 16; Anz. Wiederholungen: 6) 71
- Abbildung 4.18: Darstellung des Effekts der Anzahl an Wiederholungen der resonanten Anregung zur selektiven Entfernung (FNF) von Ionen aus der Ionenfalle für drei unterschiedliche Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z 28, 32 und 44). Mittels FNF sollten Ionen zwischen m/z 16 und 35 aus der Ionenfalle entfernt werden. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren. (restliche Parameter: Anz. Stützpunkte: 16; Amplitude: 400 mV) 72
- Abbildung 4.19: Darstellung des Effekts der Anzahl an Stützpunkten, die in die Berechnung des anzulegenden Spannungsverlaufs eingehen, auf die resonante Anregung zur selektiven Entfernung (FNF) von Ionen aus der Ionenfalle für drei unterschiedliche Masse-zu-

Ladungsverhältnisse (m/z 28, 32 und 44). Mittels FNF sollte der Bereich zwischen m/z 16 und 35 aus der Ionenfalle entfernt werden. Bei den eingezeichneten Fehlern handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 1000 Massenspektren. (restliche Parameter: Amplitude: 400 mV, Anz. Wiederholungen: 6)	73
Abbildung 4.20: Darstellung des Effekts der Frequenz der resonanten Anregung auf die induzierte Fragmentierung (CID) von Ionen in der Ionenfalle. Betrachtet werden Signale von m/z im Bereich von 100 - 105 für Tryptophan Partikel. (restliche Parameter: Amplitude: 100 mV; Anregungsdauer: 100 ms)	74
Abbildung 4.21: Darstellung des Effekts der Amplitude der resonanten Anregung zur induzierten Fragmentierung (CID) von Ionen in der Ionenfalle. Betrachtet werden die Masse-zu-Ladungsverhältnisse im Bereich von 80 - 118 für Tryptophan Massenspektren. Die benutzte Frequenz für die CID betrug 150 kHz, womit m/z 103 selektiv angeregt werden sollte. Dargestellt sind Massenspektren einiger beispielhafter Amplituden. (Anregungsdauer: 100 ms)	75
Abbildung 4.22: Darstellung des Effekts der Frequenz und der Amplitude der resonanten Anregung zur induzierten Fragmentierung (CID) von Ionen in der Ionenfalle. Betrachtet werden die Masse-zu-Ladungsverhältnisse im Bereich von 99 - 106 für Tryptophan Massenspektren. Die benutzte Frequenz für die CID betrug 150 kHz, womit m/z 103 selektiv angeregt werden sollte. Eine Amplitude von 80 mV scheint die Anregung am effizientesten zu ermöglichen: m/z 103 wird aufgrund der Fragmentierung reduziert, während der Anteil von m/z 102, ein Fragmentprodukt von m/z 103 leicht erhöht wird. (Anregungsdauer: 100 ms)	76
Abbildung 4.23: Darstellung des Effekts der Dauer der resonanten Anregung zur induzierten Fragmentierung (CID) von Ionen in der Ionenfalle. Betrachtet wird die relative Signalintensität bei dem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z 103 als zu fragmentierendes Ion und m/z 102 als ein mögliches Fragmentprodukt von m/z 103. (restliche Parameter: Anregungsfrequenz: 150 kHz; Anregungsamplitude: 80 mV).....	77
Abbildung 4.24: Darstellung der Massenspektren von Tryptophan (a) und Glutathion (b) wie sie mit dem AMS und dem AIMS aufgenommen wurden. Die AMS Messungen sind entnommen aus (Freutel, 2009).	78
Abbildung 4.25: Massenspektren der MS^2 -Studie von Glutathion, als Analytion wurde m/z 76 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a), nachdem m/z 76 mittels resonanter Anregung (FNF) in der Ionenfalle	

isoliert wurde (b) sowie Fragmentionen nach der resonanten Anregung (CID) von m/z 76 (c).....	81
Abbildung 4.26: Massenspektren der MS ² -Studie von Glutathion, als Analytion wurde m/z 130 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a), nachdem m/z 130 mittels resonanter Anregung (FNF) in der Ionenfalle isoliert wurde (b) sowie Fragmentionen nach der resonanten Anregung (CID) von m/z 130 (c).....	82
Abbildung 4.27: Vorschlag möglicher Fragmentierungswege des Glutathion, erstellt anhand der MS ² -Studien von m/z 76 und 130 welche im EI-Spektrum zu finden sind. Die dominierenden Fragmentierungswege sind fett dargestellt.	82
Abbildung 4.28: Massenspektren der MS ² -Studie von Tryptophan, als Analytion wurde m/z 103 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a), nachdem m/z 103 mittels resonanter Anregung (FNF) in der Ionenfalle isoliert wurde (b) sowie Fragmentionen nach der resonanten Anregung (CID) von m/z 103 (c).....	83
Abbildung 4.29: Massenspektren der MS ² -Studie von Tryptophan, als Analytion wurde m/z 130 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a), nachdem m/z 130 mittels resonanter Anregung (FNF) in der Ionenfalle isoliert wurde (b) sowie Fragmentionen nach der resonanten Anregung (CID) von m/z 130 (c).....	83
Abbildung 4.30: Vorschlag möglicher Fragmentierungswege des Tryptophan, erstellt anhand der MS ² -Studien der Ionen m/z 103 und 130 welche im EI-Spektrum zu finden sind. Die dominierenden Fragmentierungswege sind fett dargestellt.	84
Abbildung 4.31: Massenspektren der MS ² -Studie von Levoglucosan, als Analytion wurde m/z 73 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a) sowie die Fragmentionen nach der resonanten Anregung (CID) von Ionen mit m/z 73. (S. Gallavardin, unveröffentlichte Daten).....	86
Abbildung 4.32: Massenspektren der MS ² -Studie von Glutarsäure, als Analytion wurde m/z 73 verwendet. Dargestellt ist ein Massenspektrum ohne Verwendung der resonanten Anregung (a) sowie die Fragmentionen nach der resonanten Anregung (CID) von m/z 73. (S. Gallavardin, unveröffentlichte Daten)	87
Abbildung 4.33: Darstellung der Verhältnisse der Intensitäten der beiden Fragmentprodukte bei m/z 55 zu 45 bei den MS ² -Studien von verschiedenen Zuckern und Carbonsäuren. (S. Gallavardin, unveröffentlichte Daten).....	88

- Abbildung 4.34: Darstellung der Massenspektren der MS⁴-Studie von Tryptophan mit m/z 130 aus dem EI-Spektrum als Analytion. Gezeigt ist ein „herkömmliches“ Massenspektrum mit Massenbereichserweiterung (a), ein Massenspektrum nach der Isolierung von m/z 130 (b), die Fragmentprodukte von m/z 130 (c) (MS²-Studie), ein Massenspektrum nach der Isolierung des neuen Analytions m/z 103 (d), sowie das Fragmentprodukt (m/z 77) nach der resonanten Anregung (e) (MS³-Studie). Dieses m/z wurde als neues Analytion isoliert (f) und ebenfalls fragmentiert (g) (MS⁴-Studie). 89
- Abbildung 4.35: Darstellung der Massenspektren der MS²-Studien der Ionen von m/z 51 von Tryptophan aus dem EI-Spektrum. Gezeigt ist das Massenspektrum im Bereich bis m/z 80 ohne resonante Anregung (a), aus diesem wurde das Analytion m/z 51 mittels resonanter Anregung isoliert (b) und mittels CID fragmentiert (c). Die dabei entstandenen Fragmentprodukte m/z 39 und 63 sind deutlich erkennbar. 91
- Abbildung 4.36: Vorschlag eines Fragmentierungsbaums von Tryptophan für unterschiedliche Startanalytionen aus dem EI-Spektrum anhand als Zusammenfassung aller durchgeführten MSⁿ-Studien. 94
- Abbildung 4.37: Darstellung der Gesamtionenraten sowie der Nachweisgrenzen in Abhängigkeit der verwendeten resonanten Anregungen. Bei den eingezeichneten Fehler der Ionenrate handelt es sich um die Standardabweichung von jeweils 3.000 Massenspektren. 97
- Abbildung 5.1: Foto der beiden Messpositionen während der Messkampagne PARADE auf dem kleinen Feldberg. 101
- Abbildung 5.2: Foto des AIMS im Messcontainer während der PARADE Messkampagne. Zu sehen ist das Rack mit der kompletten Elektronik (rote Umrandung) sowie das Messinstrument (blaue Umrandung) mit Probeneinlass (gelbe Umrandung). 102
- Abbildung 5.3: Vergleich der Summe aus den AMS Spezies (Organik, Nitrat und Sulfat) und des MAAP mit dem PM₁-Wert des EDM. 104
- Abbildung 5.4: Darstellung der mittleren Massenspektren über die dreiwöchige Vergleichsmessung während der PARADE Messkampagne gemessen mit dem AIMS (a) und dem AMS (b). 105
- Abbildung 5.5: Darstellung des Verhältnisses der Ionensignale von m/z 18 und 19 bei konstanter Reaktionszeit (0 ms) und unterschiedlichen Sammelzeiten (a) sowie für eine konstante Sammelzeit (50 ms) und verschiedenen Reaktionszeiten (b). Die eingezeichneten

Fehler wurden mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung aus der Variation des Signals bei m/z 18 und 19 berechnet.....	106
Abbildung 5.6: Darstellung der Zeitreihen von AIMS und AMS für die drei definierten Spezies Organik (a), Nitrat (b) und Sulfat (c). Gemittelt wurden alle Ionenraten über ein Zeitintervall von 60 Minuten. Für das AMS wurden noch die abgeschätzten Variationen ($\pm 10\%$) eingezeichnet. Jeweils oben rechts in den Diagrammen sind die Korrelationskoeffizienten (R^2) für unterschiedliche Mittelungszeiten berechnet.	108
Abbildung 5.7: Darstellung des Effekts des VACES Aerosol-Konzentrators auf die AIMS Signalintensität sowie den PM_{10} -Wert der beiden OPCs.....	111
Abbildung 5.8: Darstellung der Korrelation zwischen OPC und AIMS während das VACES an- bzw. abgeschaltet ist.....	112
Abbildung 5.9: Darstellung der Größenabhängigkeit des Anreicherungsfaktors des OPCs bei Verwendung des VACES. Farblich hinterlegt ist der für das AIMS relevante Größenbereich.	113
Abbildung 5.10: Darstellung der mittels HYSPLIT berechneten Rückwärtstrajektorien für den kompletten Kampagnenzeitraum. Die Farben stellen die vier Luftmassen-Kategorien <i>England</i> (rot), <i>lokal/stagnierend</i> (gelb), <i>Südeuropa</i> (grün) sowie <i>Westeuropa</i> (schwarz) dar. Rückrechnung für 48 Stunden.	116
Abbildung 5.11: Darstellung der Rußkonzentration (a), der Stickoxid-Mischungsverhältnisse (b), der chemischen Zusammensetzung (c) sowie der Partikelanzahlkonzentration (d) in den vier Luftmassen aufgrund der Einteilung mittels der berechneten Rückwärtstrajektorien.....	117
Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der Einteilung der Messdaten anhand der lokalen Windrichtung.....	118
Abbildung 5.13: Darstellung der Rußkonzentration (a), der Stickoxide (b), der chemischen Zusammensetzung (c) sowie der Partikelanzahlkonzentration (d) der mittels der lokal gemessenen Windrichtung eingeteilten Luftmassen.	119
Abbildung 5.14: Darstellung der Rußkonzentration (a), der Stickoxid-Mischungsverhältnisse (b), der chemischen Zusammensetzung (c) sowie der Partikelanzahlkonzentration (d) der mittels der Kombination der Rückwärtstrajektorien und der lokal gemessenen Windrichtung. Es wurde die Trajektorienklasse <i>Westeuropa</i> und die beiden lokalen Windrichtungs Kategorien <i>Wald-Norden</i> und <i>Frankfurt</i> betrachtet.....	120
Abbildung 5.15: Ausschnitt aus der Zeitreihe für verschiedene Messgrößen. Bedingt durch einen Luftmassenwechsel werden verschiedene Prozesse im Aerosol ausgelöst.....	121

Abbildung 5.16: Darstellung des Effekts des Regens auf die Partikelgrößenverteilung, gemessen mit dem FMPS, kurz vor dem Regen (rot) sowie kurz danach (grün). Dargestellt ist ebenfalls die relative Reduzierung der Partikel (schwarz).	122
Abbildung 5.17: Darstellung der mittleren chemischen Zusammensetzung der Partikel vor (a) und nach (b) dem Regen. Die verschiedenen Farben stehen für die unterschiedlichen AMS Spezies Nitrat (blau), Ammonium (orange), Sulfat (rot) und Organik (grün) sowie für die Rußkonzentration (schwarz).	123
Abbildung 5.18: Darstellung der relativen Signalintensitäten der definierten Spezies in Bezug auf das Ionensignal der Summe der Spezies vor und nach dem Regenereignis.	124
Abbildung 5.19: Ausschnitt aus der Zeitreihe, dargestellt ist eine Anzahlverteilung die mittels des FMPS gemessen wurde (a), der mittlere geometrische Partikeldurchmesser (b) sowie die Partikelanzahlkonzentration (c) gemessen mit dem CPC.	125
Abbildung B.0.1: Vergleich verschiedener Trajektorienmodelle, für den 08.08.2011.	143
Abbildung B.0.2: Vergleich verschiedener Trajektorienmodelle, für den 21.08.2011.	144
Abbildung B.0.3: Vergleich verschiedener Trajektorienmodelle, für den 07.09.2011.	144
Abbildung C.0.1: Mittelwerte für Luftmassen nach Klassifizierung anhand von Rückwärtstrajektorien.	145
Abbildung C.0.2: Mittelwerte für Luftmassen nach Klassifizierung anhand der lokalen Windrichtung.	146
Abbildung C.0.3: Mittelwerte für Luftmassen nach Klassifizierung mittels Kombination aus Rückwärtstrajektorien und der lokal gemessenen Windrichtung.	147

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Konzeptionelle Darstellung der Hauptbestandteile eines Aerosol Massenspektrometers mit den jeweiligen Realisierungsmöglichkeiten, nach Jimenez (2010).	4
Tabelle 1.2 Einordnung des AIMS im Vergleich zu andern Ionenfallen-Massenspektrometern. Aufteilung aufgrund der Komponenten in zwei mögliche Gruppen.	6
Tabelle 2.1: Auflistung der Blendendurchmesser und der Gesamtlänge der verwendeten aerodynamischen Linse (Williams, 2011).....	10
Tabelle 2.2: Auflistung der mit dem V25-Controller geregelten Parameter und den einstellbaren Wertebereichen.	14
Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Kapazitäten zwischen Elektroden und Gehäusewand vor und nach den durchgeführten Kopplungen.....	41
Tabelle 4.1: Auflistung der Variationen von Signalintensitäten im Ausgangszustand sowie im Ist-Zustand des AIMS.....	52
Tabelle 4.2: Beispiel eines optimierten Satzes an Spannungen für die Elektroden der Ionenoptik, für eine Verdampfer Korrekturspannung von 10,1 V sowie eine Spannung von 14 V am Formationsraum.	54
Tabelle 4.3: Auflistung der berechneten Massenauflosungsvermögen für verschiedene Heliumdrücke in der Ionenquellenkammer.	59
Tabelle 4.4: Auflistung der Blendendurchmesser der aerodynamischen Linse.	62
Tabelle 4.5: Auflistung der für die unterschiedlichen kritischen Düsen gemessenen Einlassflussraten und die in der aerodynamischen Linse herrschenden Drücke. Die angegebene Fehler sind jeweils aus den Handbüchern entnommen (TSI, 2003; MKS, 1997).....	64
Tabelle 4.6: Auflistung der Messparameter für MS ² -Studien von Glutathion, durchgeführt bei einer Wechselspannungsamplitude von etwa 700 V.	80
Tabelle 4.7: Auflistung der Messparameter für MS ² -Studien von Tryptophan, durchgeführt bei einer Wechselspannungsamplitude von 700 V.....	80

Tabelle 4.8: Auflistung der bei den MS ² -Studien benutzten Parameter für die resonanten Anregungen, durchgeführt bei einer Wechselspannungsamplitude von 700 V während der Sammelphase sowie 980 V während der Reaktionsphase.....	86
Tabelle 4.9: Auflistung der bei den MS ⁴ -Studien benutzten Parameter für die einzelnen resonanten Anregungen, durchgeführt bei einer Wechselspannungsamplitude von 700 V.90	
Tabelle 4.10: Auflistung der abgeschätzten Nachweisgrenzen für die durchgeführten MS4-Studien.....	96
Tabelle 5.1 Zusammenfassung der in MoLa befindlichen Messinstrumente die für die Auswertung benutzt wurden, nach Drewnick et. al (2012).	100
Tabelle 5.2: Auflistung der für die Definition der drei Spezies benutzten Massenlinien	107
Tabelle 5.3: Berechnete Nachweisgrenzen des AIMS für die drei Spezies Nitrat, Sulfat und Organik für Mittelungszeiten von 10 und 60 Minuten.....	109
Tabelle 5.4: Berechnete Anreicherungs faktoren der einzelnen AIMS Spezies durch das VACES	112
Tabelle 5.5: Auflistung des Verhältnisses von MAAP zu AIMS vor und nach dem Regenereignis.	124
Tabelle 5.6: Zusammenstellung von Partikelbildungsraten und –wachstumsraten aus der Literatur. k.A.: keine Angabe.	126

Abkürzungsverzeichnis

AIMS	Aerosol Ionenfallen-Massenspektrometer
amu	<i>atomic mass unit</i>
APCI/APPI-MS	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization / PhotoIonization-Mass Spectrometer</i>
APS	<i>Aerodynamic Particle Sizer</i>
CI-IT-MS	<i>Chemical Ionization-Ion-Trap-Mass Spectrometer</i>
CID	<i>Collision Induced Dissociation</i>
COSMO	<i>COnsortium for Small –scale MOdelling</i>
CPC	<i>Condensation Particle Counter</i>
DMA	<i>Differential Mobility Analyzer</i>
DWD	Deutscher Wetterdienst
EDM	<i>Environmental Dust Monitor</i>
FMPS	<i>Fast Mobility Particle Sizer</i>
FNF	<i>Filtered Noise Field</i>
FR	<i>Formation Rate</i>
GMD	<i>Geometric Mean Diameter</i>
GR	<i>Growth Rate</i>
HYSPLIT	<i>HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory</i>
IR-VUV-IT-MS	<i>Infra Red-Vacuum Ultra Violet-Ion-Trap-Mass Spectrometer</i>
IT-EI-IT-MS	<i>Ion-Trap-Electron Impact-Ion-Trap-Mass Spectrometer</i>
LD-EI-IT-MS	<i>Laser Desorption-Electron Impact-Ion-Trap-Mass Spectrometer</i>
LDI-IT-MS	<i>Laser Desorption/Ionization-Ion-Trap-Mass Spectrometer</i>
LDI-ToF-MS	<i>Laser Desorption/Ionization-Time of Flight-Mass Spectrometer</i>
MAAP	<i>Multi Angle Absorption Photometer</i>
MoLa	Mobiles Labor
MPI-C	Max-Planck-Institut für Chemie
MRE	<i>Mass Range Extension</i>
NCEP-GDAS	<i>National Center for Environmental Prediction-Global Data Assimilation System</i>

Abkürzungsverzeichnis

NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
OPC	<i>Optical Particle Counter</i>
PAH	<i>Poly Aromatic Hydrocarbons</i>
RF-Generator	<i>Radio Frequency Generator</i>
TD-CI-MS	<i>Thermo Desorption-Chemical Ionization-Mass Spectrometer</i>
TD-PTR-IT-MS	<i>Thermo Desorption-Proton Transfer Reaction-Ion-Trap-Mass Spectrometer</i>
ToF-AMS	<i>Time-of-Flight-Aerosol Mass Spectrometer</i>
UCPC	<i>Ultrafine Condensation Particle Counter</i>
VACES	<i>Versatile Aerosol Concentrator System</i>

Danksagung

Entfernt in online Version!

Lebenslauf

Entfernt in online Version!

