

Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium

**Aufklärung des weichen
Ionisierungsmechanismus durch
Edelgasplasmen und Entwicklung neuer,
geschlossener Plasmaquellen**

M. Sc. Luisa Speicher
geboren in Neuwied

2025

Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften - ISAS - e.V.
Fakultät Physik
Technische Universität Dortmund

Erstgutachter:	PD. Dr. Joachim Franzke
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Kevin Kröninger
Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. Frithjof Anders
Vertreter der wissenschaftlichen Mitarbeiter:	Prof. Dr. Zhe Wang
Datum der Einreichung:	11.07.2025
Datum der Disputation:	01.10.2025
Eingereicht bei der Fakultät für Physik der Technischen Universität Dortmund.	

„Grau ist im Leben alle Theorie, aber entscheidend ist auf'm Platz.“

— Alfred Preißler

Zusammenfassung

In Analyseverfahren wie der Massenspektrometrie sind Ionisierungsquellen eine der zentralen Komponenten. Hierbei werden besonders weiche Ionisierungsarten bevorzugt, da sie intakte Moleküle liefern. Das von plasmabasierten Ionenquellen verwendete Edelgas ist im Regelfall Helium, wobei in den letzten Jahren auch vermehrt Plasmen mit Argon betrieben werden und ähnliche Ionisierungseffizienzen liefern. Während der zugrundeliegende Ionisierungsmechanismus in Heliumplasmen als weitgehend aufgeklärt und ähnlich zur chemischen Ionisierung bei Atmosphärendruck gilt, ist unklar, wie die weiche Ionisierung in anderen Edelgasen erfolgt. Hier setzen mehrere Erklärungsansätze an, denen in dieser Dissertation nachgegangen wird. Zur Untersuchung dient eine eigens entwickelte Plasmaquelle, die mit verschiedenen Edelgasen betrieben werden kann ohne die Geometrie zu ändern. Neben Helium und Argon werden auch Neon, Krypton und Xenon eingesetzt, um die Rolle von Stoßprozessen in Gasen mit unterschiedlichen Energieniveaus zu untersuchen. Ergänzend wird der Einfluss der Photoionisierung betrachtet. Der Einsatz eines Diagnosegases bietet die Möglichkeit Umgebungsluft gezielt zu ersetzen und so auch außerhalb der Plasmakapillare Einblicke in mögliche alternative Mechanismen zu erhalten. Dabei wurde sowohl ohne als auch mit einer Barriere zwischen Plasma- und Diagnosegas gearbeitet. Die Ergebnisse zeigen auf, dass der klassische Helium-Mechanismus nicht auf andere Edelgase übertragbar ist und liefern einen möglichen alternativen Prozess, sowie darauf basierende gassparende Plasmaquellen. Diese werden anschließend mittels Massenspektrometer evaluiert.

Abstract

For analytical methods such as mass spectrometry, ionisation sources are among the core components. Particularly soft ionisation types are preferred here, as they deliver intact molecules. The noble gas used by plasma-based ionisation sources is usually helium, although in recent years more and more plasmas have been operated with argon and show similar ionisation efficiencies. While the underlying ionisation mechanism in helium plasmas is largely understood and is considered to be similar to chemical ionisation at atmospheric pressure, it remains unclear how soft ionisation takes place in other noble gases. This question is the starting point for several explanations, which are investigated in this dissertation. A self-developed plasma source that can be operated with various noble gases without changing the geometry is used for the investigation. In addition to helium and argon, neon, krypton and xenon are also used to investigate the role of collision processes for gases with different energy levels. Photoionisation is also examined. The use of a diagnostic gas offers the possibility of replacing ambient air in a targeted manner and thus offers insights into possible alternative mechanisms outside the plasma capillary. This was carried out both with and without a barrier between the plasma and diagnostic gas. The results show that the classical helium mechanism is not transferable to other noble gases and suggests a possible alternative process, and based on this, gas-saving plasma sources. Those are subsequently evaluated via mass spectrometry.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Massenspektrometrie	7
2.2	Ionisierungsprozesse	9
2.3	Ionisierungstechniken	12
2.3.1	Koronaentladung	14
2.3.2	Dielektrisch behinderte Entladungen	18
3	Der Einfluss von Stoßprozessen in einem Flexible μ-Tube Plasma	29
3.1	Die Signalintensitäten verschiedener Plasmagase	31
3.2	Der Einfluss der Photoionisierung	40
3.3	Der Einsatz eines Diagnosegases	44
3.3.1	Ein Diagnosegas im direktem Kontakt mit verschiedenen Plasmagasen	45
3.3.2	Ein Diagnosegas mit einer Glasbarriere vor dem Plasmagas	49
3.4	Wesentliche Ergebnisse des Kapitels	51
3.4.1	Der mögliche Mechanismus	53
4	Neue weiche Ionisierungsquellen	59
4.1	Das Long μ -Tube Plasma	59
4.1.1	Der Aufbau eines Long μ -Tube Plasma	60
4.1.2	Messungen mit einem Long μ -Tube Plasma	62
4.2	Das Closed μ -Tube Plasma	64
4.2.1	Der Aufbau eines Closed μ -Tube Plasma	64
4.2.2	Messungen mit einem Closed μ -Tube Plasma	66
4.3	Das Keramik Long μ -Tube Plasma	68
4.3.1	Messungen mit einem Keramik Long μ -Tube Plasma	69
4.4	Vergleich der geschlossenen Plasmaquellen	70

5 Vertiefende Untersuchungen zum Elektrodenabstand und zur Gasauswahl	73
5.1 Untersuchung des Abstandes zwischen Elektrode und Massenspektrometereinlass	74
5.1.1 Der Einfluss des Abstandes auf die Signalintensität	74
5.1.2 Vergleich zweier Abstände im Bezug auf verschiedene Gase	75
5.1.3 Vergleich der geschlossenen Quellen bei zwei Elektrodenabständen	83
5.2 Plasmavarianten ohne Edelgas	85
5.2.1 Plasmavarianten mit unbewegter Luft	87
5.2.2 Vergleich der Plasmaquellen mit unbewegter Luft als Plasmagas	90
6 Fazit und Ausblick	93
6.1 Fazit	93
6.2 Ausblick	96
Literatur	101
A Zusätzliche Informationen	111
Verzeichnisse	115
Danksagung	123
Veröffentlichungen	125

1 Einleitung

In chemischen Analyseverfahren werden häufig Ionen als Informationsquelle genutzt, da sich diese aufgrund ihrer Ladung durch elektrische Felder bewegen oder ablenken lassen. Beispiele hierfür sind die Massenspektrometrie (MS), bei der Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) aufgetrennt werden, und die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS), bei der Ionen anhand ihrer unterschiedlichen Mobilitäten untersucht werden können. Hierfür ist es wichtig, eine geeignete Ionenquelle zu nutzen. Diese sollte einfach zu handhaben, zuverlässig und im besten Fall günstig sein.

Ionisierungsquellen in der MS sind beispielsweise die Elektrospray-Ionisierung (ESI) [1, 2, 3], Ultraviolet (UV) Lampen [4, 5], die chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck (englisch: Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI)) [6, 7] oder weitere plasmabasierte Quellen wie Direct Analysis in Real Time (DART) [8], die Ionisierung durch dielektrisch behinderte Entladungen (englisch: Dielectric Barrier Discharge Ionisation (DBDI)) [9, 10, 11] und viele andere Quellen [12, 13, 14]. IMS-Geräte werden klassischerweise mit radioaktiven Quellen [15, 16, 17] betrieben. Diese sind zwar zuverlässige Ionisierungsquellen, da sie vor allem bei Materialien mit hohen Halbwertszeiten lange in Betrieb bleiben können, allerdings nimmt ihre Aktivität über die Jahre ab und erfordert speziell ausgebildetes Personal, um diese zu handhaben. Des Weiteren kommt bei vielen Quellen das spezifische Einsatzgebiet hinzu. Während Quellen wie die ESI eher polare Substanzen ionisieren, werden bei plasmabasierten Quellen eher unpolare Substanzen ionisiert [18]. Je nach Zielsetzung sollte daher eine geeignete Quelle ausgewählt werden. Zusätzlich ist es für die Analyse von Vorteil, wenn die Moleküle intakt bleiben, sodass diese in der Auswertung einfach und schnell identifiziert werden können. Eine solche

Ionisierung wird als weiche Ionisierung bezeichnet. Beispiele hierfür sind ebenfalls die ESI oder auch manche Plasmaquellen.

Neben ESI-Quellen zählen auch APCI-Quellen zu den kommerziell verfügbaren Ionenquellen. Die APCI wurde von Horning et al. 1975 [6] erstmals vorgestellt und zählt zu den plasmabasierten Quellen. Der zugrunde liegende Ionisierungsmechanismus basiert auf der Ionisierung von Stickstoff im $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+$ Zustand, welcher über Reaktionsketten zu protonierten Wasserclustern $[(H_2O)_{n+1} H^+]$ führt. Über diese Wassercluster kann anschließend ein Analyt M zu $[M + H]^+$ protoniert werden. Seit der Vorstellung der APCI sind immer wieder neue Plasmaquellen, wie die DBDI oder das Low Temperature Plasma (LTP) hinzugekommen, allerdings wurde bei allen Quellen lange davon ausgegangen, dass der Mechanismus ähnlich zu dem einer APCI ist.

Ein Grund hierfür ist der Betrieb dieser Plasmaquellen mit Helium (He). Helium ist ein vergleichsweise günstiges Edelgas, welches bereits bei niedrigen Spannungen als Plasma gezündet werden kann. Der zugrunde liegende Mechanismus basiert auf der Bildung von metastabilen Heliumatomen He^M , welche wiederum durch Stoßprozesse Stickstoffionen bilden. Diese können dann wie bei einer APCI Wassercluster protonieren, welche ihrerseits Analytmoleküle protonieren [19]. Die weiche Ionisierung in einem Heliumplasma galt daher lange als umfassend verstanden. Allerdings sind in den letzten Jahren immer mehr Plasmen auch mit Argon (Ar) betrieben worden. Argon ist günstiger als Helium und kann, was die Signalintensität angeht, mit Heliumplasmen mithalten, beziehungsweise sogar zum Teil besser ionisieren [13, 20, 21]. In einem Argonplasma muss dabei ein anderer Mechanismus zur Ionisierung führen als es in Helium anerkannt ist. Wie in Abbildung 1.1 zu sehen, liegen die Energien der metastabilen Argonniveaus, mit M markiert, unterhalb der Ionisierungsenergien von Stickstoff bei 18,75 eV beziehungsweise 15,60 eV und Wasser bei 12,62 eV. Die langlebigen Atome in metastabilen Niveaus können also in einem Argonplasma nicht für die Ionisierung durch Stöße mit Luftbestandteilen verantwortlich sein.

Hier setzen mehrere Erklärungen an. Einerseits werden in Argonplasmen neben metastabilen und angeregten Atomen auch Ionen gebildet, deren Energieniveaus mit 14,46 eV und 15,76 eV oberhalb der Ionisierungsgrenzen von Stickstoff $N_2^+ X^2 \Sigma_g^+$ bei 15,60 eV und Wasser H_2O^+ bei 12,62 eV liegen [23]. Hierüber können wie zuvor protonierte Wassercluster gebildet werden. Allerdings ist die Lebensdauer von Ionen deutlich kürzer im Vergleich zu der von metastabilen Teilchen, daher werden über diesen Weg nur wenige Stickstoff- oder Wasserionen gebildet [24]. Zusätzlich könnten die

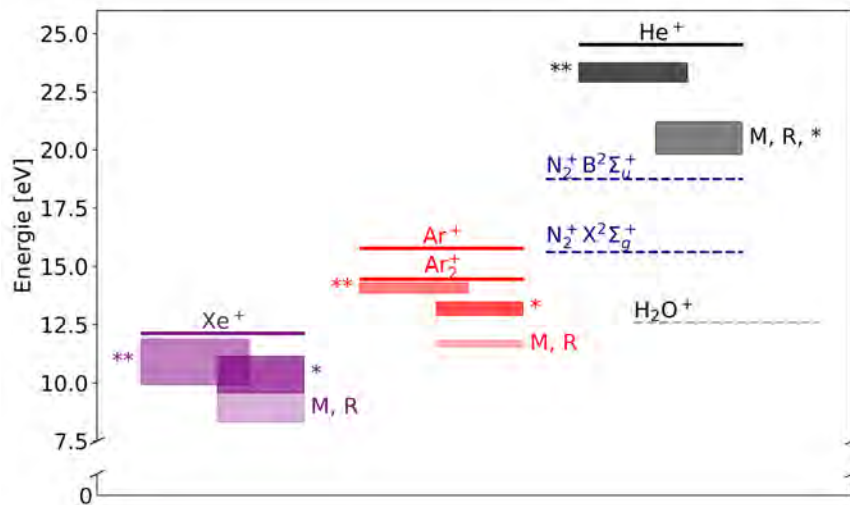


Abbildung 1.1: Energieniveaus von Helium (schwarz/dunkelgrau), Argon (rot) und Xenon (lila) mit resonanten (R), metastabilen (M), angeregten Zuständen (*, **) sowie den Ionisierungsenergien. Zusätzlich sind das erste positive Stickstoffsystem $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+$ sowie $N_2^+ X^2 \Sigma_g^+$ in dunkelblau und die Wasserionisierungslinie in hellgrau eingezeichnet. Dargestellt mit Energiewerten aus [22].

angeregten Zustände direkt zu einer Ionisierung von Wasser führen [25, 26]. Durch die Relaxation der verschiedenen angeregten Zustände entstehen in einem Plasma ebenfalls energiereiche Photonen im Fall von Argon mit Energien zwischen 12,62 eV und 15,76 eV [27]. Diese sind theoretisch über Photoionisierung in der Lage entsprechende Umgebungsluftbestandteile oder Analyten zu ionisieren.

Um den zugrundeliegenden Mechanismus besser zu verstehen, bietet es sich an eine Plasmaquelle zu nutzen, die in ihrer Geometrie nicht verändert werden muss, um das Plasmagas zu tauschen. Hierfür wird im Rahmen dieser Dissertation ein Flexible μ -Tube Plasma (F μ TP) [14, 28] genutzt und mit Helium, Neon (Ne), Argon, Krypton (Kr) und Xenon (Xe) betrieben. Diese Gase sind zum Großteil in der Anwendung nicht brauchbar, da sie teuer sind und hohe Betriebsspannungen erfordern. Allerdings bringt vor allem Xenon mit seinen sehr niedrigen Energieniveaus, ebenfalls in Abbildung 1.1 zu sehen, den Vorteil, dass neben den metastabilen Niveaus auch das Ionisierungslevel unterhalb der Ionisierungsenergie von Stickstoff und Wasser liegen. Auf dieser Grundlage ist davon auszugehen, dass Xenon als Plasmagas keine Ionen produziert, da über Stoßprozesse keine protonierten Wassercluster gebildet werden können.

Ziel dieser Arbeit ist es daher den zugrundeliegenden Mechanismus in Edelgasplasmen

abseits von Helium aufzuklären. Aufbauend auf den erworbenen Erkenntnissen werden in dieser Dissertation mehrere neue plasmabasierte Ionisierungsmethoden entwickelt und vorgestellt. Zusätzlich werden diese miteinander verglichen und als Ionenquelle für die MS genutzt. Zunächst erfolgt ein Überblick über den theoretischen Hintergrund bezüglich Ionisierungsmechanismen und -methoden in Verbindung mit der MS. Hierbei wird genauer auf den vorherrschenden Plasmamechanismus in einem Heliumplasma eingegangen.

Im ersten experimentellen Kapitel 3 erfolgen Vergleichsmessungen bezüglich der Signalintensitäten von einem $F\mu\text{TP}$ betrieben mit den Plasmagasen Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon. Diese werden bis auf Helium und Argon erstmals für den Betrieb einer Plasmaionierungsquelle in der MS genutzt. Hierbei wird untersucht inwieweit Stoßprozesse wie Charge Transfer oder Penning Ionisierung eine Rolle in Edelgasplasmen spielen. In Edelgasplasmen, deren Energieniveaus unter der Wasserionisierungsgrenze liegen, sollte ohne mögliche Stoßprozesse keine Ionisierung von Wasser erfolgen können. Des Weiteren werden Photoionisierungslampen im Bezug auf ihre Signalintensität untersucht, um den Einfluss von Photoionisierung zu untersuchen. Basierend auf den Ergebnissen werden anschließend spektroskopische Messungen zur Rate gezogen und Messungen mit einem Diagnosegas durchgeführt. Das Diagnosegas wird eingesetzt, um zu untersuchen, wie die Ionisierung außerhalb des Plasmas erfolgt, indem es gezielt die Luft in der Ionisierungsregion ersetzt. Da das Diagnosegas niedrigere Energieniveaus als das Plasmagas besitzt, kann die Ionisierung hier nicht durch Stöße zwischen Teilchen erfolgen. Es wird daher eine alternative Erklärung für den Ionisierungsmechanismus benötigt. Eine Anpassung der Plasmageometrie führt zu einer Trennung des Diagnosevom Plasmagas. Hierbei treten weitere Kontroverse zu dem in der Theorie angesprochenen Mechanismus auf, sodass mögliche Mechanismen für die verwendeten Edelgase diskutiert werden.

Im folgenden Kapitel 4 werden auf Basis der Erkenntnisse des letzten Versuchsteils neue Plasmaquellen entwickelt. Diese basieren in ihrem Aufbau auf dem des $F\mu\text{TP}$, verbinden jedoch die Ionisierung gezielt mit den zuvor gewonnenen Erkenntnissen über den vermutlich vorherrschenden Plasmamechanismus sowie der Barriere zwischen Plasmagas und Umgebung. Die neuen Plasmaquellen tragen die Namen Long μ -Tube Plasma ($L\mu\text{TP}$), Closed μ -Tube Plasma ($C\mu\text{TP}$) und Keramik Long μ -Tube Plasma ($cL\mu\text{TP}$). Sie können als gegenüber der Ionisierungsregion geschlossene Quelle bezeichnet werden. Alle drei Quellen werden näher vorgestellt, sowie über massenspektrometrische

Messungen bezüglich ihrer Ionisierung überprüft. Abschließend werden sie zusätzlich miteinander verglichen und ein Fazit bezüglich ihres Einsatzes gezogen.

Im letzten experimentellen Kapitel 5 werden weiterführende Untersuchungen an den verschiedenen Quellen durchgeführt, bei denen systematisch der Abstand der inneren Elektrode zum Massenspektrometer sowie die Betriebsspannung variiert werden. Ziel ist es, die Funktionsweise der neuen Quellen im Detail zu verstehen und deren Verhalten unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu charakterisieren. Hierbei können weitere Kenntnisse über den vorherrschenden Mechanismus gewonnen werden. Außerdem geben diese Messungen weiteren Aufschluss über die Einsatzgebiete, sowie die Handhabung der Quellen. Des Weiteren wird in diesem Kapitel überprüft ob das Plasmagas durch Umgebungsluft ersetzt werden kann.

Abschließend erfolgt im letzten Kapitel eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse, sowie ein Ausblick auf die weiteren Herausforderungen und die Nutzung der vorgestellten Plasmaquellen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die Grundlagen der MS, die zugrunde liegenden Ionisierungsprozesse sowie die verwendeten Techniken gegeben. Zunächst werden die Ionisierungsprozesse näher vorgestellt. Anschließend werden auf diesen Prozessen basierende Plasmaquellen, insbesondere das in dieser Dissertation verwendete F μ TP, näher erläutert. Da sich diese Dissertation vor allem mit neuen Plasmaquellen auf Basis des F μ TP beschäftigt, ist es wichtig die Prozesse innerhalb eines Plasmas zu verstehen. Daher wird zusätzlich der aktuelle Stand der Forschung angesprochen.

2.1 Massenspektrometrie

Durch ihre hohe Messgenauigkeit und -auflösung sind Massenspektrometer zur Charakterisierung verschiedenster Stoffe in der Analytik nicht mehr wegzudenken. Sie kommen unter anderem in der Qualitätskontrolle, in der Umweltanalytik, im Bioimaging oder zur Identifikation von Krankheiten zum Einsatz. Die Massenspektrometer unterscheiden sich hierbei vor allem in ihren Massenanalysatoren und können so je nach Anwendungsbereich unterschiedliche Kriterien erfüllen.

Generell besteht ein Massenspektrometer aus einer Ionenquelle, einem Massenanalysator sowie einem Detektor. Die Ionenquelle dient dazu die gasförmigen Analyten zu ionisieren und gegebenenfalls flüssige Proben zunächst in die Gasphase zu überführen.

Anschließend werden die Ionen im Hochvakuum des Massenspektrometers im Massenanalysator nach ihrem m/z getrennt und vom Detektor erfasst. Die erfassten Signale werden zu Daten verarbeitet und durch einen Computer ausgegeben.

Zunächst wird auf den Massenanalysator eingegangen. Hier werden die Ionen je nach verwendetem Gerät durch verschiedene Massenfilter getrennt. Diese beruhen zum Beispiel auf der Flugzeit oder auf magnetischen und elektrischen Feldern. Im Rahmen dieser Dissertation wurde mit einem Linearen-Ionenfallen-Massenspektrometer gearbeitet, welches zur Massenselektion einen Linear Trap Quadrupol (LTQ) nutzt. Massenspektrometer können mit unterschiedlichen Ionisierungsquellen genutzt oder mit Chromatographen gekoppelt werden. Je nach Einstellung können dabei breite Spektren erzeugt werden, in denen viele Analyten gleichzeitig dargestellt werden.

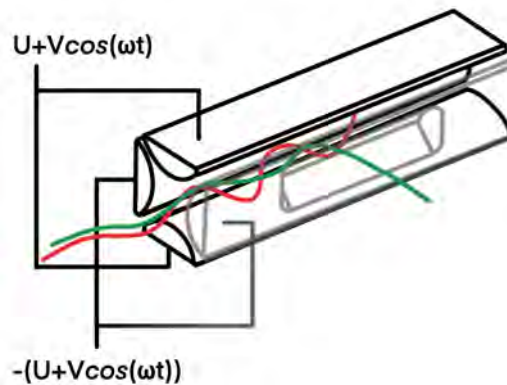


Abbildung 2.1: Nachempfundenes Schema eines linearen Quadrupols basierend auf [29]. Die vier hyperbolischen Stäbe werden mit zwei Wechselfeldern betrieben, um Ionen eines bestimmten m/z zu filtern. Die stabile Flugbahn ist in grün dargestellt und führt zum Detektor, während die rote Flugbahn instabil ist und das Ion nicht den Detektor erreicht.

Der Analysator besteht aus vier parallelen Stabelektroden, was in Abbildung 2.1 in Form hyperbolischer Stäbe zu sehen ist. An jeweils gegenüberliegenden Stäben werden zwei Wechselfelder angelegt, welche eine Phasenverschiebung von $\phi = \pi$ besitzen, sodass gegenüberliegende Stäbe die gleiche Polarisierung haben. Durch das Anlegen dieses periodischen Feldes können einfliegende Ionen nach ihrem m/z getrennt werden. Anhand der angelegten Wechselspannung lässt sich ein Bereich einstellen, in dem Ionen mit einem bestimmten m/z eine stabile Flugbahn haben (in grün zu sehen) und somit den Detektor erreichen. Abweichende m/z -Verhältnisse resultieren in instabilen Flugbahnen (in rot zu sehen). Diese Flugbahnen führen dazu, dass Ionen mit den Metallstäben kollidieren

oder das Feld verlassen, sodass diese Ionen nicht den Detektor erreichen können. Durch die sich periodisch ändernde Spannung werden Ionen in der Querschnittsebene jeweils abwechselnd angezogen und abgestoßen. Es ergeben sich gewundene Flugbahnen. Die angelegte Spannung besteht daher aus einem Gleichspannungsteil U , sowie einer Wechselspannungsamplitude V im Bereich weniger MHz, sodass das Gesamtpotenzial als:

$$\phi = U + V\cos(\omega t) = U + V\cos(2\pi ft) \quad (2.1)$$

mit der Frequenz ω beschrieben werden kann. Durch ein konstantes Verhältnis der Spannungen U und V zueinander, können verschiedene Massen über stabile Bahnen in den Quadrupol geleitet werden. Leichte Potenzialerhöhungen an den Linsen an den Enden der Elektroden führen dazu, dass Ionen über einen Scanzzyklus im Quadrupol gesammelt werden können. Anschließend werden sie für ein Massenspektrum über die Öffnung in einem der Segmente aus der Falle entlassen. Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein Finnigan LTQ Massenspektrometer von Thermo Fischer verwendet, welches hyperbolische Stäbe besitzt wie in Abbildung 2.1 dargestellt. [30]

Hyperbolische Stäbe bilden im Vergleich zu runden Stäben ein besseres Quadrupolfeld aus [31], sind allerdings auch schwieriger zu fertigen. Bereits geringe Verzerrungen des Feldes, beispielweise durch ungenau gefertigte Elektroden, können zu Verlusten seitens der Auflösung führen [32]. Im Vergleich zu anderen Massenanalysatoren wie einem Orbitrapanalysator ist der verwendete LTQ Analysator nicht hochauflösend und somit ist die Massengenauigkeit eher niedrig. Daher wird im Folgenden nur eine Nachkommastellen angegeben.

Als Detektoren werden zum Beispiel Photomultiplier verwendet, die Ionen absorbieren, oder Detektorplatten, welche die durch den Ionenaufprall erzeugten Elektronen registrieren. Letztere ermöglichen durch die direkte Detektion der Einschläge eine hohe Auflösung.

2.2 Ionisierungsprozesse

Massenspektrometer können die erforderlichen Ionen nur detektieren, wenn diese vorher durch eine geeignete Ionisierungstechnik gebildet werden. Die Effizienz einer Ionisierungstechnik, also wie viele neutrale Atome oder Moleküle tatsächlich ionisiert werden,

hängt dabei von mehreren Faktoren ab. Sie wird unter anderem durch die Geometrie der Ionisierungsquelle oder Moleküleigenschaften, wie der Ionisierungsgrenze, beeinflusst. Um ein Teilchen zu ionisieren, kann dieses zum Beispiel mit einem anderen zusammenstoßen. Für eine solche Ionisierung muss die durch den Stoß übertragene Energie größer sein, als die vom Stoßpartner benötigte Ionisierungsenergie. Stoßprozesse lassen sich allgemein in elastische und inelastische Stöße unterteilen. Bei einem elastischen Stoß kommt es zu einer Neuverteilung der kinetischen Energie sowie einer möglichen Streuung der beteiligten Stoßpartner. Die innere Energie ändert sich nicht. Bei einem inelastischen Stoß wird ein Teil der vorhandenen kinetische Energie in innere Energie umgewandelt. Stoßpartner können hierbei Teilchen, Atome oder Moleküle unterschiedlicher Masse, Ladung und Art sein.

Ein Anregung liegt vor, wenn ein oder mehrere Elektronen des Atoms nicht im Grundzustand, sondern auf einem höheren Energieniveau sind. Diese Elektronen relaxieren unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung in den Grundzustand zurück oder in metastabile Energieniveaus. Teilchen in diesen Zuständen können nicht spontan in den Grundzustand zurückkehren, da der entsprechende Übergang quantenmechanisch verboten ist. Sie tragen aufgrund ihrer langen Lebensdauer effektiv zur Ionisierung bei. Resonante Zustände sind dagegen sehr kurzlebige, instabile Zustände mit diskreten Energien, die oft als Übergangszustände in Ionisierungs- oder Anregungsprozessen auftreten. Im Folgenden sind die für diese Dissertation wichtigsten Prozesse aufgeführt.

Ionisierung durch Elektronenstoß

Elektronen haben aufgrund ihrer geringen Masse eine hohe Mobilität im Vergleich zu größeren, geladenen Atomen oder gar Molekülen. Werden Elektronen durch ein elektrisches Feld beschleunigt, so kann durch einen inelastischen Stoß die durch die Beschleunigung gesammelte Energie wieder abgegeben werden. Das kann zur Anregung, wie in Gleichung 2.2, zur Produktion von metastabilen Teilchen, wie in Gleichung 2.3, oder zur Ionisierung, wie in Gleichung 2.4, führen. Eine Anregung erfolgt, wenn die Energie des Elektrons niedriger als die Ionisierungsenergie E_I des Moleküls M, aber größer als die zur Anregung benötigte Energie E_A ist. Genauso verhält es sich auch für die Produktion von metastabilen Teilchen. Hier muss die Energie größer sein als die des metastabilen Energieniveaus E_M aber kleiner als die Ionisierungsenergie E_I . Ist sie genauso groß oder größer als E_I erfolgt eine Ionisierung bei der ein zweites

Elektron entsteht. Das entstandene Elektron kann erneut beschleunigt werden und weiter anregen oder ionisieren. [33]



Penning Ionisierung

Relaxieren Atome aus angeregten Zuständen A^* in metastabile Zustände, so bilden sich metastabile Atome A^M . Diese haben aufgrund des quantenmechanischen Übergangsverbots in den Grundzustand eine sehr lange Lebensdauer [34]. Diese lange Lebensdauer führt dazu, dass Atome in metastabilen Energieniveaus effektiv zur Ionisierung beitragen können. Trifft ein solches metastabiles Atom A^M auf ein Teilchen oder Molekül M , kann die Energie vom einen aufs andere Teilchen übertragen werden, sofern die Anregungsenergie E_A größer ist als die Ionisierungsenergie E_I . Das Molekül M ist danach ionisiert, während das metastabile Atom in den Grundzustand übergeht. Die Reaktionsgleichung für die sogenannte Penning Ionisierung [35] lautet:



Angeregte Teilchen haben eine deutlich kürzere Lebensdauer als metastabile Teilchen, allerdings können auch sie bei einem Stoß mit einem Neutralen ein Ion produzieren:



Auch hier muss die Energie des angeregten Teilchens E_A größer sein als die Ionisierungsenergie E_I .

Anregung durch Anregungstransfer

Des Weiteren sind angeregte Teilchen vor der Relaxation in den metastabilen Zustand dazu fähig ihre Energie weiterzugeben, ohne ein Ion zu formen. Der eine zuvor angeregte Stoßpartner geht, wie in Formel 2.7, in den Grundzustand über, während der andere

Stoßpartner angeregt wird. [36]



Dieser Prozess ist für die Massenspektrometrie irrelevant, da ein Massenspektrometer lediglich geladene Teilchen oder Moleküle messen kann. Allerdings spielen angeregte Teilchen in der Emissionsspektroskopie eine wichtige Rolle.

Ionisierung durch Ladungstransfer

Neben der Ionisierung durch ein angeregtes Teilchen kann auch durch ein bereits ionisiertes Teilchen ein Atom oder Molekül ionisiert werden:



Dieser Prozess nennt sich Ladungstransfer. [37]

Photoionisierung

Zusätzlich zu den genannten Stoßprozessen kann es in einem Plasma auch zur Photoionisierung kommen. Hierbei absorbiert ein Atom oder Molekül elektromagnetische Strahlung durch ein oder mehrere Photonen, bis die Ionisierungsgrenze erreicht ist:



In diesem Prozess wird ein Elektron abgegeben. Photonen entstehen in Plasmen durch die Übergänge von angeregten Teilchen in den Grund- oder metastabilen Zustand. Die überschüssige Energie wird in Form von Photonen freigegeben. [38]

2.3 Ionisierungstechniken

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Ionisierungsprozesse sind die Basis für verschiedene Ionisierungstechniken, die im Laufe der Jahre entwickelt wurden. Unterschiede bestehen sowohl in den zugrundeliegenden Ionisierungsprozessen als auch in der Härte.

Harte Ionisierungsmethoden, wie beispielsweise Elektronenstoßionisierung (EI), fragmentieren Moleküle indem viel Energie in Form von hohen Temperaturen oder starken elektrischen Feldern auf die zu untersuchenden Moleküle angewendet wird. Sie dienen so zur Strukturaufklärung. Allerdings kann es zu Identifizierungsproblemen kommen, wenn das Ursprungsmolekül unbekannt ist. Weiche Ionisierungsmethoden wie die Ionisierung durch eine ESI-Quelle bewahren hingegen die Struktur von größeren Molekülen und lassen so eine kontrollierte Fragmentierung unbekannter Strukturen zu. Die Auswahl der richtigen Ionisierungsmethode ist entscheidend für die nachfolgende Analyse. Hierbei ist die Ionisierungsmethode abhängig von der vorliegenden Probe und dem Ziel zu wählen. Einerseits spielt die Größe beziehungsweise Masse des Analyten eine einflussreiche Rolle, andererseits weisen Moleküle unterschiedliche Polaritäten auf. Unpolare Moleküle haben eine homogene Ladungsverteilung, während polare Moleküle bereits lokal höhere Polaritäten aufweisen. Für viele Ionisierungstechniken sind diese in der Regel einfacher zu ionisieren, während unpolare Substanzen schwerer ionisiert und somit eventuell nicht detektiert werden können. Unpolare bis wenig polare Substanzen lassen sich hingegen von Techniken effizient ionisieren, die im Vakuum arbeiten. In Abbildung 2.2 sind die verschiedenen Ionisierungsquellen im Bezug auf die Molekülpolarität und das Molekulargewicht eingeordnet. [39]

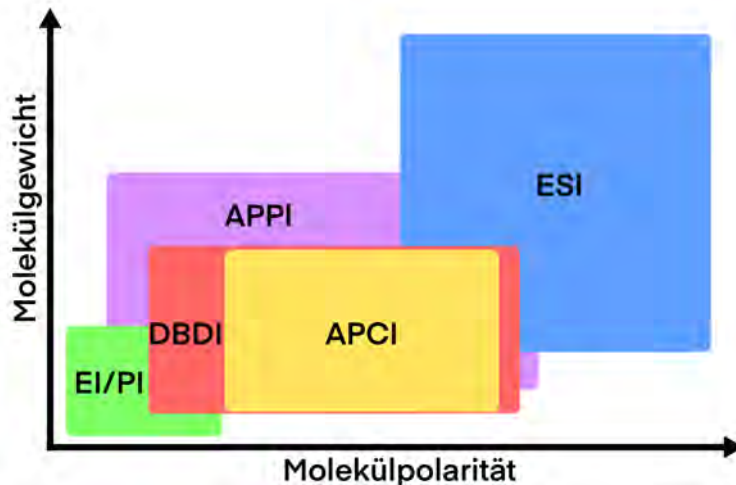


Abbildung 2.2: Abhängigkeit verschiedener Ionisierungsquellen von der Polarität und dem Gewicht eines Moleküls. EI und PI werden hierbei unter Niederdruck betrieben, während die anderen Quellen bei Atmosphärendruck betrieben werden.

Die ESI bietet den Vorteil, dass eine flüssige Probe direkt in die Gasphase überführt und ionisiert werden kann, ohne sie vorher zu verdampfen. Allerdings werden nur Moleküle

mit mittlerer bis hoher Polarität ionisiert. Plasmabasierte Quellen können hingegen mittel oder wenig polare Moleküle ionisieren, wie zum Beispiel die Ionisierung durch DBDI oder APCI. Lediglich PI oder EI können niedrig polare oder unpolare Substanzen ionisieren. Diese Quellen können allerdings nur bei Niederdruck eingesetzt werden, was ein geschlossenes Interface benötigt. Die Photoionisierung bei Atmosphärendruck (englisch: Atmospheric Pressure Photoionisation (APPI)) zeichnet sich dadurch aus, dass sie unter Umgebungsdruck betrieben werden kann. Sie kann allerdings nicht ganz so gut kleine, unpolare Moleküle ionisieren, wie das Pendant im Vakuum. Plasmabasierte Quellen können unter Atmosphärendruck betrieben werden und trotzdem niedrig polare Substanzen ionisieren. Kombinationen aus Plasmaquellen, wie dem, in dieser Dissertation verwendeten F μ TP, die wenig polare Moleküle, und beispielsweise einem ESI, das polare Moleküle ionisiert, bilden eine hybride Ionisierung. Dies bringt nicht nur den Vorteil, dass statt zwischen verschiedenen Quellen zu wechseln, nur ein Aufbau genutzt, sondern auch in einem Messgang gemessen werden kann [40, 41]. Hierfür kann auch die Kopplung mit einem ionisierenden Paperspray (englisch: Paperspray-Ionisierung (PSI)) [42] oder Desorptionslasern [43, 44, 45] zielführend sein.

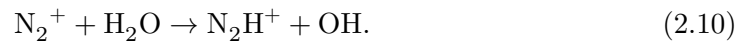
Bei all den vorgestellten Quellen können sowohl negative als auch positive Ionen produziert werden. Am Massenspektrometer muss dafür jeweils der positive oder negative Modus gewählt werden, um die entsprechenden Ionen in der Falle zu sammeln und zu messen. Ob negative oder positive Ionen gebildet werden können, hängt vom jeweiligen Molekül ab. Oft sind zwar beide Ionisierungen prinzipiell möglich, jedoch ist einer in der Regel deutlich effizienter. Die meisten Analyten bilden positive Ionen, weshalb in dieser Dissertation nur im positiven MS Modus gearbeitet wurde. Zur Ionisierung wurden lediglich verschiedene Plasmaquellen genutzt, sodass im nächsten Abschnitt näher auf diese eingegangen wird.

2.3.1 Koronaentladung

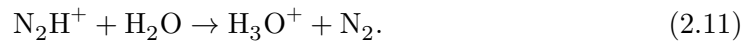
Ein Plasma ist nach außen hin quasi-neutral, ist aber ein zum Teil ionisiertes Gas. Geladene und ungeladene Teilchen in diesem Gas interagieren miteinander und zeigen ein kollektives Verhalten. Plasmen lassen sich in induktiv gekoppelte Plasmen, kapazitiv gekoppelte Plasmen sowie dielektrisch gekoppelte Plasmen einteilen [46, 47], allerdings entsprechen nicht alle als Plasma bezeichneten Quellen den Voraussetzungen dafür.

Da Plasmen durch die Einkopplung von ausreichend Energie erzeugt werden, erfolgt

dies meist durch das Anlegen einer Spannung an Elektroden, die durch ein Gas getrennt sind. Im Fall einer Koronaentladung entsteht diese an scharfen Kanten oder Spitzen, die als Elektrode dienen. Genutzt wird dies zum Beispiel bei APCI-Quellen, wobei hier eine flüssige Probe durch einen Verdampfer in die Gasphase gebracht und dann in der Umgebung einer Koronanadel ionisiert wird. Die hierbei ablaufenden Reaktionen wurden erstmals 1965 von Shahin et al. [48] für Koronaentladungen in Luft postuliert. Hierbei startet die Ionisierungskette mit Stickstoffionen, was in einer Hydrierung von Stickstoff resultiert:



Anschließend stößt das hydrierte Stickstoffmolekül mit einem weiteren Wassermolekül und bildet ein protoniertes Wassermolekül:



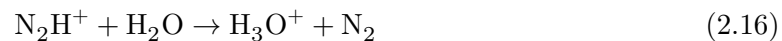
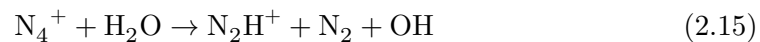
Des Weiteren kann ein Stickstoffion über Ladungstransfer ein ionisiertes Wassermolekül bilden, wie in Formel 2.12, welches wiederum über Ladungstransfer ein protoniertes Wassermolekül bildet.



Es folgten zwei Jahre später ebenfalls von Shahin et al. [49] weitere Gleichungen, nachdem Experimente in reinem, befeuchtetem Stickstoff ebenfalls protoniertes Wasser hervorbrachten. Mit der Bildung von größeren Stickstoffclustern über:

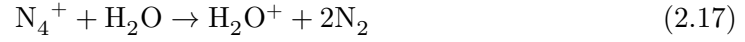


können, wie in Formel 2.15, durch Stöße mit Wasser zunächst hydrierter Stickstoff und anschließend über Formel 2.16 protoniertes Wasser gebildet werden. Der hydrierte Stickstoff kann des Weiteren über Formel 2.10 gebildet werden.



Ladungstransfer zwischen dem gebildeten Tetrastickstoff und Wasser führt über Formel

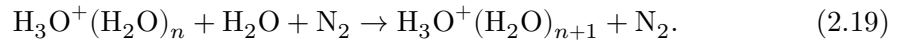
2.17 zunächst zu ionisiertem Wasser, welches über Formel 2.13 protoniertes Wasser bildet.



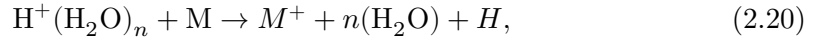
Im Jahr 1970 folgten dann von Good et al. [50] postulierte Formeln für Ion Molekülreaktionen in Stickstoff und befeuchtetem Wasser bei Niederdruck. Er ergänzte 2.17 und 2.13 um:



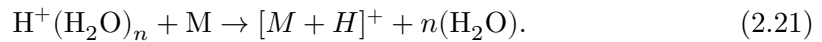
Das in allen zuvor aufgeführten Reaktionskaskaden entstehende ionisierte Wasser ($n=0$) kann wiederum mit weiteren Wassermolekülen protonierte Wassercluster formen. Dasselbe gilt für Wassercluster, die Cluster höherer Ordnung bilden:



Die in der kompletten Reaktionskaskade entstehenden protonierten Wassercluster können wiederum über bereits angesprochene Mechanismen wie Penning Ionisierung oder Ladungstransfer Analytmoleküle ionisieren:



oder protonieren indem das H^+ weitergeben wird:



Da im Falle der zuvor genannten Gleichungen davon ausgegangen wird, dass bereits Ionen vorhanden sind, fügte Horning et al. [6] Jahr 1973 eine weitere Formel hinzu indem er eine Ni^{63} -Quelle bei Atmosphärendruck in Stickstoff als Ionisierungsquelle genutzt wurde:



Seit diese Gleichungen in den Jahren 1965 bis 1973 erstmals veröffentlicht wurden, werden diese in der MS oder IMS als vorherrschender Mechanismus zur Wasserclusterionenproduktion zitiert. Allerdings haben aktuelle Forschungen gezeigt, dass Entladungen

in reinem Stickstoff keine ionisierten Analytmoleküle hervorbringen können. Erst durch Hinzufügen von Sauerstoff kann eine Ionisierung erfolgen [51, 52]. Der vielzitierte Mechanismus ist demnach in dieser Form vermutlich fehlerhaft. In dem angesprochenen Paper von Shahin von 1967 [49] geht dieser ebenfalls auf Sauerstoff ein und postulierte folgende Gleichungen:



Diese Gleichungen weisen ähnliche Ratenkoeffizienten auf, wie die zuvor auf Stickstoff basierenden Gleichungen [49]. Ein Teil der Stickstoffionen könnte also statt zur ionisierten oder protonierten Wasserproduktion zu einer Produktion von Sauerstoffionen führen. Hier schließen weitere Studien an und erweitern den Mechanismus auch auf Stickoxide, die ebenfalls mit Wasser reagieren können. Eine Veröffentlichung von Allers et al. [53] fasst die möglichen Reaktionswege, welche am Ende zu Wasserclustern führen in Abbildung 2.3 zusammen. Weitere Details zu den genauen Reaktionswegen können in der angesprochenen Veröffentlichung gefunden werden.

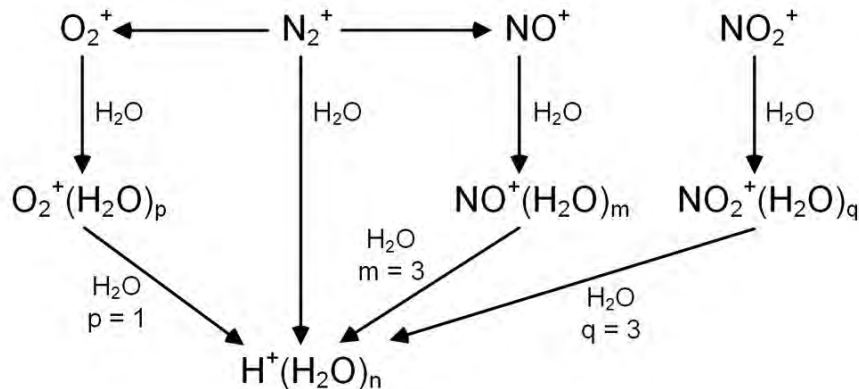


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Reaktionsschema für die Bildung von Wasserclusterionen in Koronaentladungen. Abgeänderte Version. Original aus [53].

Vor allen Dingen Reaktionen über $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ tragen zu größeren Wasserclusterionen wie $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n=3,4}$ bei [53]. Während Sauerstoffionen über Stickstoff gebildet werden können, siehe Formeln 2.23 und 2.24, ist der Ursprung von Stickoxidionen schwieriger. Sowohl Reaktionen zwischen N_2^+ mit Sauerstoff, als auch O_2^+ mit Stickstoff sind möglich. Allerdings sind diese Ionen selten vorhanden und die Ratenkoeffizienten niedrig [54]. Daher ist eine Stickoxidionenproduktion über Stöße von N_2^+

mit Stickoxiden oder Sauerstoff realistischer [55].

Der Mechanismus wurde zwar hauptsächlich für Koronaentladungen beziehungsweise APCI postuliert, allerdings wird er auch für andere Plasmaquellen als vorherrschend zitiert. Und dies trotz der Unterschiede zwischen diesen Quellen und Koronaentladungen. Die Unterschiede bestehen vor allem in der Zusammensetzung und der Nutzung eines Edelgases als Plasmagas. Eine Gruppe der modernen Plasmaquellen bildet die dielektrisch behinderte Entladung oder auch Dielectric Barrier Discharge (DBD).

2.3.2 Dielektrisch behinderte Entladungen

Wird ein Gleichstrom auf zwei gegenüberliegende Platten gebracht, entsteht ein elektrisches Feld, welches dazu führt, dass geladene Teilchen wie beispielsweise ein Elektron, sich entsprechend ihrer Ladung in diesem Feld bewegen. Die Energie, die dieses Elektron durch die Beschleunigung aufnimmt, kann dazu führen, dass bei einem Stoß mit einem neutral geladenen Atom oder Molekül durch den Energieübertrag ein Ion, sowie ein weiteres Elektron entstehen. Sofern das Feld hoch genug ist, können die Elektronen weiter beschleunigt werden, um erneut Ionen zu produzieren. Die entstandenen Ionen können an der Kathode wiederum Elektronen aus dem Elektrodenmaterial herauslösen, sodass immer mehr Elektroden entstehen, welche wiederum Ionen produzieren. Ist die Spannung so hoch, dass die entstandene Entladung selbst erhaltend ist, so wird von einer Townsend Entladung gesprochen. Der Pascheneffekt beschreibt hierbei die Spannung, die nötig ist, um das Plasma selbst zu erhalten [56]:

$$U = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln(\ln(1 + \gamma^{-1}))} \quad (2.25)$$

Die Spannung des Plasmas ist hierbei unter anderem vom Druck p und der Entfernung der Platten d abhängig. A und B beschreiben gasabhängige Parameter, während γ der zweite Townsend Koeffizient ist, welcher vom Elektrodenmaterial abhängt. Im Rahmen dieser Dissertation wurde lediglich unter Atmosphärendruck gearbeitet. In Abbildung 2.4 sind Paschenkurven für verschiedene Edelgase bei Molybdänelektroden dargestellt. Hierbei markiert die gestrichelte Linie einen Plattenabstand von $100 \mu\text{m}$ bei Atmosphärendruck von rund 1 bar. Die entsprechenden, genutzten Koeffizienten sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Da es sich um idealisierte Kurven mit Werten aus verschiedenen Quellen [57, 58] handelt, kann nicht sicher gestellt werden, dass diese auch mit tatsächlich gemessenen Kurven übereinstimmen und in allen Bereichen tatsächlich gelten.

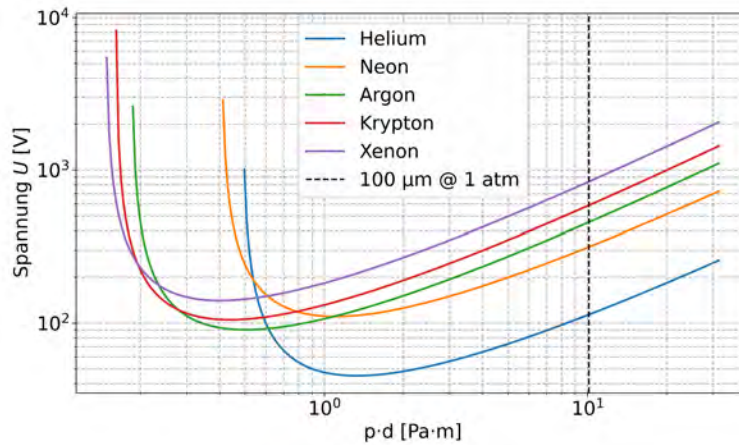


Abbildung 2.4: Berechnete Paschenkurven für verschiedene Edelgase bei Molybdän-elektroden. Hierbei wurden die Werte für die Koeffizienten A und B aus [57], sowie für γ aus [58] entnommen.

Tabelle 2.1: Tabelle mit den Koeffizienten für die Paschenkurven. A und B wurden aus [57], sowie für γ aus [58] entnommen.

	A [1/(Pa·m)]	B [V/(Pa·m)]	γ
He	3	34	0,300
Ne	4	100	0,254
Ar	12	180	0,122
Kr	17	240	0,069
Xe	26	350	0,022

Jede Gasart weist hierbei ein anderes Minimum auf, wobei ebenfalls Abstände beziehungsweise Drücke existieren für die ein Gas nicht mehr gezündet werden kann. Durch kleiner werdende Elektrodenabstände, können unter Atmosphärendruck Plasmen mit niedrigen Spannungen betrieben werden, allerdings kann es hierbei durch Bogenentladungen zu Schäden an der Plasmaquelle kommen. Um den Strom zu begrenzen, kann ein Dielektrikum auf eine der Elektroden aufgebracht werden. Die Paschenkurven lassen sich auf diesen Fall nicht mehr anwenden, da sie nur für das Anlegen einer Gleichspannung gelten.

Wenn auf eine oder beide Platten ein Dielektrikum aufgetragen wird, wird die zuvor direkte Entladung zu einer DBD. Hier ist es nicht mehr ausreichend eine Gleichspannung zu verwenden, stattdessen wird eine Wechselspannung im Bereich von mehreren hundert

V bis zu mehreren kV genutzt. Die Frequenz der Spannung bewegt sich hierbei im Hz bis kHz Bereich. Das Anlegen einer Wechselspannung bewirkt zunächst ein Ordnen der im Dielektrikum befindlichen Ladungen. Die Polarisierung P dieser Schicht hängt in einem homogenen elektrischen Feld E von der elektrischen Suszeptibilität χ_e beziehungsweise der elektrischen Permittivität ϵ_0 in Vakuum ab:

$$P = \epsilon_0 \chi_e E. \quad (2.26)$$

Die elektrische Suszeptibilität χ_e hängt dabei über $\chi_e = \epsilon_r - 1$ von der dielektrischen Konstante ϵ_r des Materials ab. Je höher dieser Wert ist, desto besser lässt sich das Material polarisieren. Häufig genutzte Materialien sind beispielsweise Quarzglas, dessen dielektrische Konstante bei $\epsilon_r = 3.7$ liegt [59] oder Keramik, dessen Wert bei $\epsilon_r = 8 - 9$ [60] liegt. Ladungen können nun durch die zusätzliche dielektrische Schicht nicht mehr über die Elektroden abfließen. Dadurch können ungewollte Durchschläge zwischen den Elektroden verhindert werden.

Der Prozess in einer dielektrisch behinderten Entladung ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Zunächst sind die Ladungen innerhalb des Dielektrikums zufällig in dem Material verteilt (2.5a). Wird eine Spannung an den Platten angelegt, so ordnen sich die im Material befindlichen Ladungen entsprechend des elektrischen Feldes E_{HV} (2.5b). Das Material ist polarisiert. Ein eigenes elektrisches Feld E_D baut sich im Dielektrikum auf und wirkt dem initialen Feld entgegen. Sofern die Spannung hoch genug, beziehungsweise das entstandene Feld E_G groß genug ist, um ein Plasma zu zünden, entstehen im Gasraum Ladungen, die wiederum dem elektrischen Feld E_G folgen (2.5c). Das Ansammeln der Ladungsträger auf der Oberfläche des Dielektrikums (2.5d), bewirkt eine Depolarisation des Dielektrikums und ein Absinken des elektrischen Feldes, da die Ladungsträger ein Feld E_P entgegen dem initialen Feld erzeugen. Das Feld wird abgebaut und das Plasma erlischt. Dies ist auch der Grund, weshalb die DBD eine Wechselspannung benötigt. Es ist möglich, dass eine Raumladungszone auf der Oberfläche des Dielektrikums entsteht, die bis zur nächsten Halbperiode der angelegten Wechselspannung bestehen bleibt. Daher ist es notwendig, die Feldrichtung zu ändern. Bei einer Umkehr der Spannungspolarität verstärken die am Dielektrikum deponierten Ladungen lokal das Feld. Im Laufe der Halbperiode werden diese wiederum abgebaut und erneut mit einer anderen Ladung aufgebaut, bevor sich das Ganze wiederholt.

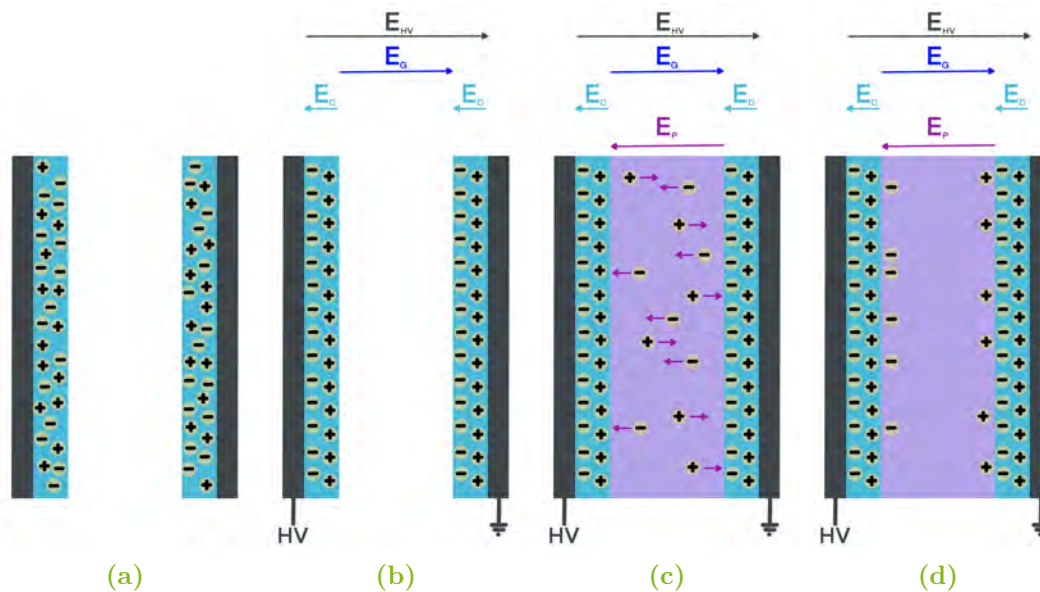


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer DBD an zwei mit einem Dielektrikum belegten Platten a) bevor eine Spannung anliegt, b) unmittelbar nach Anlegen einer Spannung c) wenn ein Plasma gezündet hat und sich gebildete Ladungsträger entlang der Oberfläche ablagern und d) wenn es kurz vor dem Erlischen ist, da die Raumladungszone dem elektrischen Feld entgegen wirkt. Abgeändertes Schema nach [61].

Plasmen wie diese können zum Beispiel in der Laserspektroskopie [62] oder Absorptionsspektroskopie [63] genutzt werden. Neben den bereits genannten Faktoren wie der dielektrischen Konstante kann auch die Geometrie eine entscheidende Rolle spielen. Statt zwei Platten kann ein Glasrohr verwendet werden, auf dem eine Ringelektrode aufgebracht wird. Die Entladung richtet sich vom Glasrohr aus auf die zweite Plattenelektrode, auf die ein Objektträger mit der zu untersuchenden Probe geschoben werden kann [64, 11]. Im Rahmen dieser Dissertation werden Kapillarplasmen verwendet, bei denen beide Elektroden innerhalb oder auf einer Kapillare angebracht werden. Diese werden im Folgenden näher diskutiert.

Dielectric Barrier Discharge Ionisation (DBDI)

Eine Ionisierungsquelle bei der beide Elektroden von einem Dielektrikum bedeckt sind, ist die Kapillar-DBDI [65, 66]. Hierbei werden auf einen Hohlzylinder aus Glas zwei Ringelektroden aufgeklebt oder gelötet. Die Länge und Entfernung kann hierbei

je nach Anwendung variieren. Das Glas wird nur an der Stelle der Elektrode direkt polarisiert. Das elektrische Feld wird entlang der Kapillare und in der Regel entgegen der Fließrichtung des Gases aufgebaut. Das im Inneren der Kapillare gezündete Plasma befindet sich zum Großteil zwischen den beiden Elektroden und trägt zur Ionisierung von Analyten bei. Hierbei kann der Analyt auch vor der Öffnung des Glasrohres platziert werden und somit außerhalb der Plasmaregion. Eine schematische Darstellung einer DBDI ist in Abbildung 2.6a gezeigt. Die Elektroden sind auf der Glaskapillare aufgebracht und das entstehende Plasma reicht von der hinteren, geerdeten Elektrode bis zum Kapillarende und darüber hinaus. Von der Seite der geerdeten Elektrode, wird ein Edelgas in die Kapillare geleitet.

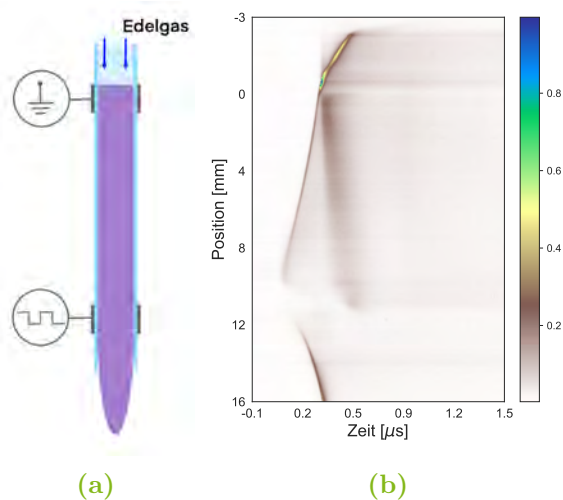


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer DBDI in einer Kapillare, sowie zweidimensionales Farbdiagramm der Ausbreitung. Rekonstruierte Darstellung aus den Originalwerten der Dissertation von F. Klute [67].

In Abbildung 2.6b ist die Ausbreitung des Plasmas als zweidimensionales Farbdiagramm dargestellt. Zunächst startet die Ausbreitung an der Hochspannungselektrode. Von dort aus gibt es zwei Ausbreitungsrichtungen. Zunächst breitet sich die Entladung nach innen in Richtung der geerdeten Elektrode aus. Dort ist das Plasma am stärksten. Die Ausbreitung in diese Richtung stoppt dort nicht, sondern reicht über die geerdete Elektrode hinaus. Ein Teil wird allerdings an der Elektrode zurückgeworfen und läuft zurück zur Hochspannungselektrode. Parallel zur ersten Ausbreitung startet etwas zeitverzögert eine Ausbreitung von der Hochspannungselektrode nach außen. Vor allem das innere Plasma ist durch die zwei Teile hart genug, um Moleküle in dieser Region zu

fragmentieren. Etwa durch eine Anpassung des Arbeitszyklus lässt sich dies in einem He-Plasma unterdrücken [68, 69], genauso wie das Verwenden einer Argon-Propan-Mischung [69, 70, 71]. Der nach außen laufende Teil ist weicher als der innere Teil und fragmentiert nicht so stark. Daher werden für die weiche Ionisierung Analyten außerhalb ionisiert. Bei kleinen Entfernungen der Quelle zum Massenspektrometer kann es allerdings zu direkten Entladungen kommen, welche unerwünscht sind.

Low Temperature Plasma und inverses Low Temperature Plasma

Wird die geerdete Elektrode durch einen Draht im Inneren der Röhre ersetzt, ist lediglich eine Elektrode durch ein Dielektrikum bedeckt. Wie bei der zuvor vorgestellten DBDI entsteht ein Plasma sobald eine ausreichend hohe Spannung anliegt, um das Gas im Inneren zu zünden. Das produzierte Plasma reicht, wie bei der DBDI, aus der Röhre heraus und hat so Kontakt mit einem, außerhalb der Kapillare platziertem, Analyten. Aufgrund niedriger Plasmatemperaturen entstehen keine thermischen Schäden. [72, 73] Die Plasmaquelle wird daher als Low Temperature Plasma (LTP) bezeichnet. Die niedrigen Plasmatemperaturen herrschen allerdings auch in einer Kapillar-DBDI. Der direkte Vergleich zwischen einer Kapillar-DBDI und einem LTP zeigt vor allen Dingen Unterschiede in der Geometrie. Während ein DBDI ionisiert, desorbiert ein LTP durch die häufig größeren Glasröhren die Analyten auf der Oberfläche zusätzlich zur Ionisierung. Es spielt daher auch eine untergeordnete Rolle in welchem Aggregatzustand der Analyt zugeführt wird, während bei einer DBDI ein gasförmiger Analyt bevorzugt wird. Wird der Durchmesser der LTP Röhre verringert, so ähnelt die Funktionsweise stark der einer Kapillar-DBDI.

Abbildung 2.7a zeigt den schematischen Aufbau eines LTP mit der äußeren Ringelektrode und der inneren, geerdeten Drahtelektrode. Der rechte Teil der Abbildung zeigt die Ausbreitung innerhalb eines LTP mit kleinem Röhrendurchmesser. Die Ausbreitung beginnt auch bei einem LTP an der Hochspannungselektrode und läuft in Richtung der geerdeten Elektrode nach innen. Erreicht sie den geerdeten Draht, ist die Entladung am stärksten und breitet sich wieder zurück in Richtung der Plasmaöffnung aus. Hinter der geerdeten Elektrode wird die Entladung rasch schwächer. Das Innere des Plasmas ist auch bei einem LTP deutlich stärker als bei einer DBDI. Unterschiede in der Härte der Ionisierung treffen daher auch hier zu, je nachdem in welcher Region der Analyt eingebracht wird.

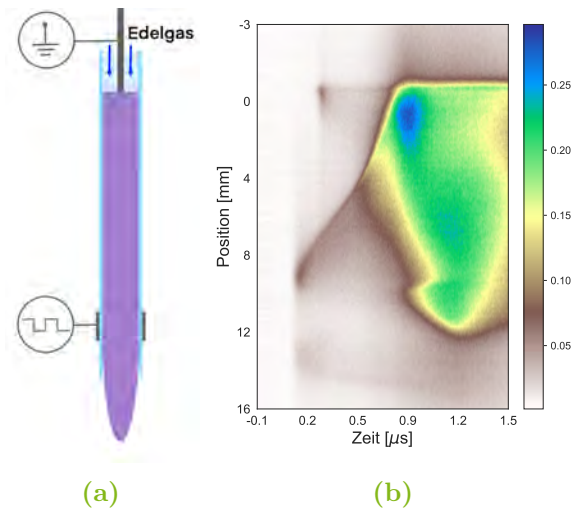


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines LTP, sowie zweidimensionales Farbdigramm der Ausbreitung. Rekonstruierte Darstellung aus den Originalwerten der Dissertation von F. Klute [67].

Wird die Elektrodenkonfiguration invertiert, sodass die innere Elektrode auf Hochspannung liegt, entsteht ein inverse Low Temperature Plasma (iLTP). Dies ist in Abbildung 2.8a schematisch dargestellt. Die Ausbreitung innerhalb des Plasmas invertiert sich hier ebenfalls, was Abbildung 2.8b zeigt. Die Ausbreitung startet wie zuvor an der Hochspannungselektrode, bewegt sich allerdings aufgrund der geänderten Elektrodenkonfiguration in Richtung des Kapillarauslasses. Sobald die geerdete Elektrode erreicht ist, ist das Plasma am stärksten, ein Teil wird, wie zuvor auch, zurückgeworfen und läuft zurück nach innen, während ein weiterer Teil nach außen getragen wird.

Die bisher genannten Quellen bilden einzelne Entwicklungsschritte im Bereich der plasmabasierten Ionisierungsquellen ab. Durch detaillierte Studien der einzelnen Ionisierungsquellen konnten diese immer weiter optimiert werden und führten zu einer weiteren Quelle, dem sogenannten Flexible μ -Tube Plasma (F μ TP), welches von Brandt et al. entwickelt wurde [14, 28]. Diese Quelle wird im nächsten Abschnitt genauer vorgestellt und bildet die Grundlage für die in dieser Dissertation verwendeten Plasmaquellen.

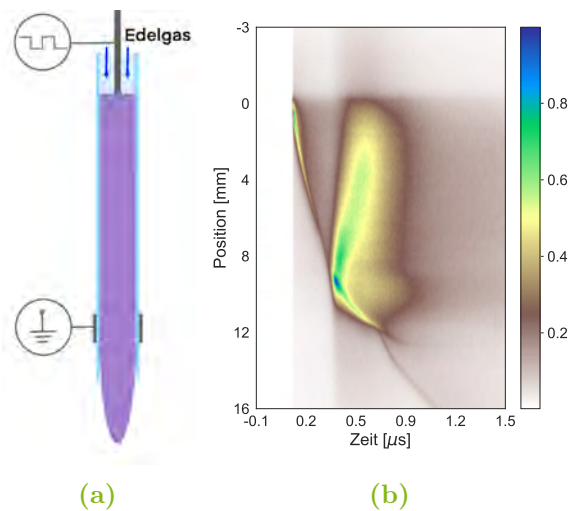


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines iLTP, sowie zweidimensionales Farbdigramm der Ausbreitung. Rekonstruierte Darstellung aus den Originalwerten der Dissertation von F. Klute [67].

Flexible μ -Tube Plasma

Das $F\mu$ TP besitzt keine physische Erdungselektrode, daher sind in diesem Fall keine Arbeitszyklus- oder Gasanpassungen nötig, um es weicher zu machen. Ein $F\mu$ TP, wie in Abbildung 2.9 zu sehen, besteht aus einer polyimidbeschichteten Quarzglas Kapillare mit einem Außendurchmesser (AD) von $360\ \mu\text{m}$ und einem Innendurchmesser (ID) von $250\ \mu\text{m}$. Als innere Elektrode fungiert ein Wolframdraht mit dem Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$, welcher wenige mm vor dem Kapillarauslass endet. Die Quarzglas Kapillare stammt aus dem Bereich der Gaschromatographie. Ein Polyetheretherketon (PEEK) T-Stück mit abdichtenden Schlauchstücken verbindet Draht und Kapillare. Zusätzlich wird über einen Massenflussregler ein Edelgas durch die Kapillare geleitet. Die in dieser Dissertation verwendeten Edelgase sind Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon mit einer Reinheit von 99.999% von Westfalen Austria GmbH. Der Gasfluss von typischerweise unter $100\ \text{ml}/\text{min}$ wird über einen Massenflussregler kontrolliert. Der Name des $F\mu$ TP kommt von der dünnen, biegbaren Quarzglas Kapillare, die zur besseren Handhabung und zum Schutz vor Brüchen zusätzlich mit einem Moltonplastikschauch überzogen werden kann. Die kleinen Dimensionen verhindern direkte Entladungen und ermöglichen zusammen mit der Flexibilität die Quelle auf kleinen Raum für analytische Zwecke zu nutzen. Das $F\mu$ TP wurde daher bereits vielfach als Plasmaquelle genutzt [74, 75, 76] und hat dabei zum Teil bereits etablierte Quellen wie DBDI oder LTP im

Bezug auf Größe und wichtige Parameter wie das Detektionslimit übertroffen [14].

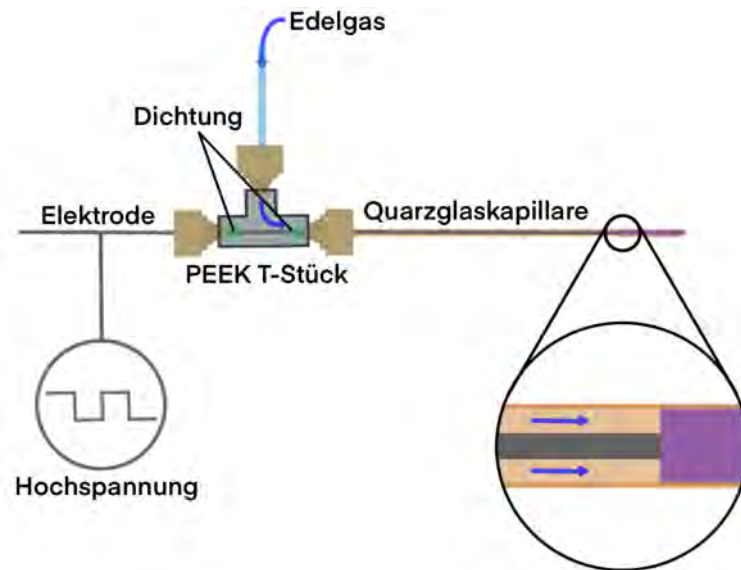


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines FpTP. Es besteht aus einem PEEK T-Stück, welches die Wolfram Elektrode und das Plasmagas mit der Quarzglas Kapillare verbindet.

Ein hausintern gebauter Rechteckgenerator versorgt das Plasma mit Spannungen von bis zu 3,50 kV und einer Frequenz von 20 kHz. Die Spannung ist zusammen mit der Entfernung der Elektrode zum Kapillarende ein wichtiger Faktor für die Ionisierung des FpTP und führt zu Unterschieden in der Ionenausbeute. Die Entladung breitet sich bei Anlegen einer Spannung vom Drahtende in Richtung des Kapillarendes aus und reicht je nach Länge der Kapillare und Stärke des Plasmas sogar darüber hinaus.

Abbildung 2.10b zeigt die Ausbreitung des Plasmas in einem FpTP. Im Gegensatz zu den anderen vorgestellten Entladungen zeigt diese kein rückläufiges Verhalten. Das Plasma breitet sich von der Hochspannungselektrode in Richtung des offenen Kapillarendes aus ohne von einer zweiten Elektrode zurückgeworfen zu werden. Die Ionisierung ist lediglich auf den ersten mm hinter der Elektrode hart und wird mit steigender Entfernung zur Elektrode weicher. In der schematischen Darstellung 2.10a verlässt das Plasma die Kapillare und dringt in den umgebenden Luftraum ein. Über die angelegte Spannung lässt sich dies steuern, sodass, bei geläufigem Überstand von 1 cm zwischen Elektrode und Kapillarende, kein Plasma außerhalb der Kapillare sichtbar ist.

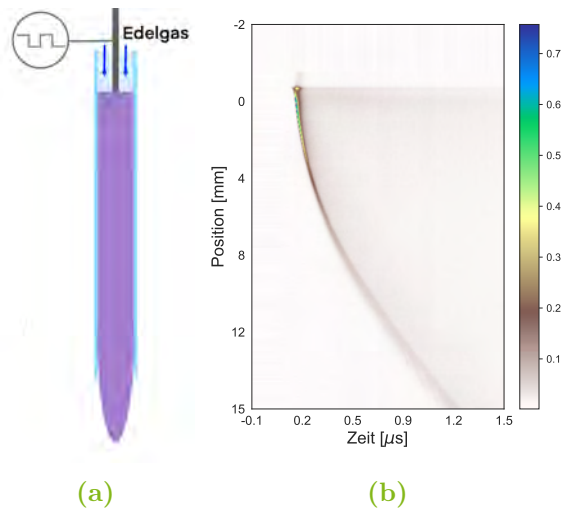


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines F μ TP, sowie zweidimensionales Farbdigramm der Ausbreitung. Rekonstruierte Darstellung aus den Originalwerten der Dissertation von F. Klute [67].

Obwohl das F μ TP bereits umfassend zur weichen Ionisierung, auch in Kombination mit anderen Ionisierungsquellen, eingesetzt und untersucht wurde, ist der zugrunde liegende Ionisierungsmechanismus noch nicht vollständig verstanden. Da dieses Verständnis aber entscheidende Vorteile für die Anwendung bringen kann, wird an diesem Punkt angesetzt, um die weiche Ionisierung und ihre Plasmaquellen besser zu verstehen.

3 Der Einfluss von Stoßprozessen in einem Flexible μ -Tube Plasma

In den letzten Jahren wurden mehr und mehr Plasmen für die weiche Ionisierung mit Argon statt Helium als Plasmagas betrieben. Die Signalintensitäten der beiden Gase unterscheiden sich dabei nur geringfügig voneinander, wobei Argon zum Teil bessere Ergebnisse liefert [13, 20, 21]. Während in einem He-Plasma die eingekoppelte Energie im Normalfall nicht hoch genug ist, um im Gasraum zwischen den Elektroden He^+ Ionen zu bilden, können sich trotzdem angeregte Heliumatome He^* bilden. Diese relaxieren unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung zu metastabilen Heliumatomen He^M bei einer Energie von 19,82 eV. Teilchen in diesem Niveau haben aufgrund ihrer langen Lebensdauer eine hohe Bevölkerungsdichte und können somit mit einer höheren Wahrscheinlichkeit über Stöße ionisieren [77, 78, 79]. Diese Teilchen können also mit Stickstoffatomen stoßen, sodass diese ionisiert werden und in den oberen Stickstoffzustand $\text{N}_2^+ \text{B}^2 \Sigma_u^+$ bei 18,75 eV gelangen. [80] Die Energieniveaus von Helium liegen hierfür, wie in Abbildung 3.1 zu sehen, hoch genug. Die Annahme, dass metastabile Heliumatome He^M den oberen Stickstoff Zustand $\text{N}_2^+ \text{B}^2 \Sigma_u^+$ ionisieren, basiert auf Messungen, die zeigen, dass die Population dieser Zustände nahezu gleich groß ist [80]. Die Stickstoffionen im oberen Zustand $\text{N}_2^+ \text{B}^2 \Sigma_u^+$ können über Strahlungsabgabe in den unteren Zustand $\text{N}_2^+ \text{X}^2 \Sigma_g^+$ bei 15,60 eV relaxieren oder ihre Energie direkt über Stöße abgeben. Auch die Ionen im unteren Stickstoffzustand können über Stöße ihre Energie abgeben und so zum Beispiel Wasser mit einer Ionisierungsgrenze von 12,62 eV ionisieren. Dieser Ablauf ist in der Abbildung mit a) gekennzeichnet.

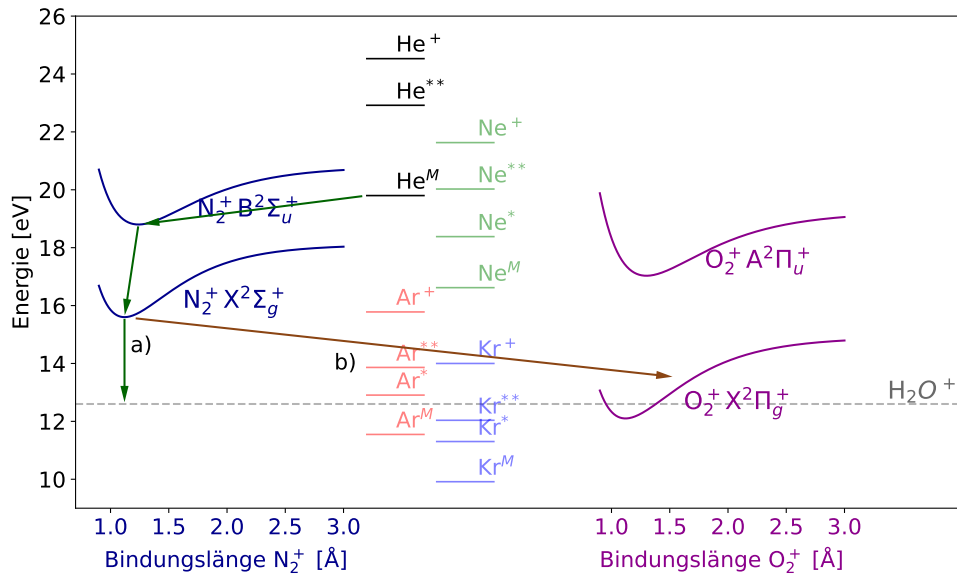


Abbildung 3.1: Born-Oppenheimerkurven der Stickstoff und Sauerstoffsysteeme übernommen aus [81, 82], dargestellt in Anlehnung an [80]. Die metastabilen Heliumatome He^M geben ihre Energie an ein Stickstoffion im oberen Stickstoffzustand $\text{N}_2^+ \text{B}^2 \Sigma_u^+$ ab, welches dann in den unteren Zustand $\text{N}_2^+ \text{X}^2 \Sigma_g^+$ relaxiert. Von dort aus wird entweder a) Wasser direkt ionisiert oder b) über den unteren Sauerstoffzustand $\text{O}_2^+ \text{X}^2 \Pi_g^+$, dessen untere Schwingungs- und Rotationsniveaus auf Höhe der Wasserionisierungsgrenze liegen.

Messungen in einem abgeschlossenen System haben hingegen gezeigt, dass vermutlich aufgrund der hohen Energielücke von mehr als 3 eV, in reinem Stickstoff keine bis wenige Ionen gemessen werden können. Erst unter Zugabe von Sauerstoff stieg die Anzahl der gemessenen Ionen an [52]. Eine Erklärung hierfür ist die Lage der beiden Systeme von Sauerstoff und Stickstoff. Während das erste negative Stickstoffsystem eine hohe Energielücke zur Wasserionisierungsgrenze aufweist, liegt das zweite negative Sauerstoffsystem näher. Mehr noch ist der Grundzustand $\text{O}_2^+ \text{X}^2 \Pi_g^+$ mit einer Energie von 12,07 eV, mit mehreren höher gelegenen Schwingungs- und Rotationsniveaus, auf der Höhe der Wasserionisierungsgrenze. Ein Energietransfer von Stickstoff zu energetisch attraktiveren Schwingungs- und Rotationsniveaus von Sauerstoff ist demnach wahrscheinlicher als eine direkte Übertragung von Stickstoff auf Wasser. Der mögliche Ablauf ist in Abbildung 3.1 unter b) dargestellt.

In einem Argon Plasma hingegen liegen die metastabilen Zustände mit Energien von 11,55 eV bis 11,83 eV, was transparent im Hintergrund der Abbildung zu sehen ist,

zu niedrig, um die Stickstoffzustände bei 15,60 eV und 18,75 eV anzuregen. Bogaerts [23] suggeriert, dass in diesem Fall Ionen wie Ar^+ mit einer Energie von 15,78 eV und Ar^{2+} mit 14,46 eV die Rolle der Stoßpartner übernehmen und so den Analyten direkt oder über Wasserionen H_2O^+ ionisieren. Zusätzlich könnte austretende Strahlung der relaxierenden Argonmoleküle Wasser oder den Analyten anregen. In diesem Kapitel werden daher erste Untersuchungen getroffen, um sowohl den Mechanismus besser zu verstehen, als auch das F μ TP erstmals mit fünf verschiedenen Plasmagasen zu betreiben. Hierfür werden neben den bekannten Plasmagasen Helium und Argon auch, normalerweise aufgrund der hohen Kosten nicht genutzte, Gase wie Neon, Krypton und Xenon genutzt. Diese haben zum Teil sehr hohe Zündspannungen, was im Anwendungsfall nicht praktikabel ist, allerdings sollen sie besseren Aufschluss darüber geben wie der Mechanismus ablaufen könnte, da die Energieniveaus der einzelnen Gase sich stark unterscheiden und teilweise unter den Ionisierungsgrenzen von Wasser und Stickstoff liegen. Hierfür wird eine Plasmaquelle verwendet, die es aufgrund ihrer Geometrie erlaubt, die Betriebsbedingungen gleich zu halten, während zwischen den Gasen gewechselt wird. Des Weiteren werden Photoionisierungslampen untersucht, da in einem Plasma neben Stoßprozessen mit Teilchen, auch Stoßprozesse mit Photonen eine Rolle spielen können. Im zweiten Teil wird auf Basis der Erkenntnisse des ersten Abschnitts untersucht, ob ein sogenanntes Diagnosegas durch ein Plasmagas gezündet werden kann.

Die im ersten Teil behandelten Inhalte wurden im Rahmen dieser Dissertation erarbeitet und bereits in dem Paper „Soft ionization mechanisms in flexible μ -tube plasma-elucidation of He-, Ar-, Kr-, and Xe-F μ TP“ [83] veröffentlicht. Die im zweiten Teil folgenden Inhalte wurden ebenfalls im Rahmen dieser Dissertation in „Soft ionization mechanisms in flexible μ -tube plasma-elucidation of He-, Ar-, Kr-, and Xe-F μ TP“ [83], sowie „Soft ionization mechanisms in flexible μ -tube plasma-from F μ TP to closed μ -tube plasma“ [84] und der Doktorarbeit von Caiyan Tian [85] bereits veröffentlicht. Hier finden sich tiefergehende Informationen.

3.1 Die Signalintensitäten verschiedener Plasmagase

Zur Untersuchung des Verhaltens verschiedener Plasmagase wurde ein F μ TP (siehe Kapitel 2.3.2) mit einem Gasfluss von 75 ml/min genutzt und mit Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon betrieben. Im Folgenden werden die Plasmen jeweils

nach dem genutzten Plasmagas benannt. Somit wird beispielsweise ein mit Helium betriebenes F μ TP als He-F μ TP und so weiter bezeichnet. Die Kapillare des verwendeten Massenspektrometers wurde auf 200 °C geheizt, die Kapillarspannung auf 11 V und die Tube Lens auf 35 V gesetzt. Diese Parameter wurden nach einem Tune auf dem Peak bei m/z 37.3 gewählt. Weitere Parameter sind in Tabelle A.1 im Anhang zu finden. Die aufgenommenen Spektren sind eine Mittelung aus 100 Spektren im Full Scan Mode.

In den nachfolgenden Messungen wird die gemessene Intensität als Maß für die Bewertung der Signalstärke herangezogen. Zwar wäre das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) üblicherweise die geeignete Kenngröße zur qualitativen Bewertung, allerdings zeigt sich im verwendeten, niedrigen Massenbereich des Massenspektrometers kein nennenswertes Rauschen. In Abwesenheit eines definierten Rauschpegels ist daher die absolute Intensität ein valider Parameter. Hinzu kommt, dass sämtliche Messungen innerhalb eines Monats durchgeführt wurden, ohne dass Änderungen an den Einstellungen des Sekundärelektronenvervielfachers vorgenommen wurden. Ihre Langzeitstabilität stützt zusätzlich die Vergleichbarkeit der gemessenen Intensitäten.

Zur Einordnung der nachfolgenden Intensitäten sei außerdem darauf hingewiesen, dass eine kommerzielle APCI an dem verwendeten Massenspektrometer eine maximale Intensität von circa $4 \cdot 10^5$ r.E. liefert. Gute Intensitäten sind aufgrund der weiten Verbreitung und Etablierung dieser Quelle in der Literatur demnach mindestens in derselben Größenordnung.

Die Ionisierungsquelle wurde, wie in Abbildung 3.2 gezeigt, mit einem Abstand von 3 mm vor einem Massenspektrometer platziert und mit 3 kV betrieben. Der Auslass einer Quarzglaskapillare zwischen der Plasmaöffnung und dem Einlass des Massenspektrometers dient als Analytzufuhr. Indem 100 ml/min Stickstoff per Massenflussregler in ein Vial mit einer Oberfläche von 5,4 mm² geleitet wurden, konnte über den Dampfdruck eine gleichbleibende Analytzufuhr gewährleistet werden. Es wurden Analyten mit Ionisierungsgrenzen zwischen 8,41 eV und 12,20 eV gewählt, um den Einfluss der Energieniveaus der gewählten Plasmagase zu untersuchen. Die Analyten sind Mesitylen (Mes), Aceton (Ace), 2-Propanol (IPA) und Acetonitril (ACN). Sie sind in Tabelle 3.1 mit ihren Strukturformeln und Ionisierungsenergien aufgeführt.

3.1 Die Signalintensitäten verschiedener Plasmagase

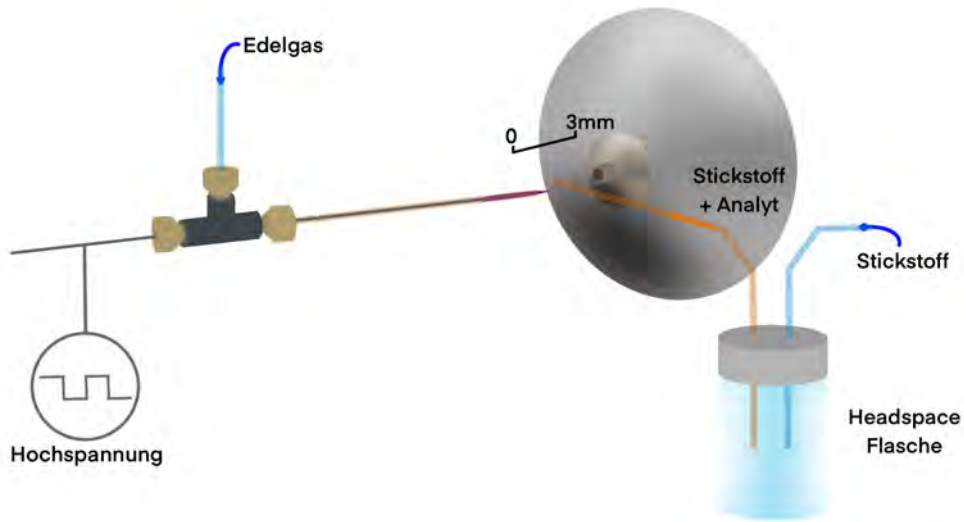
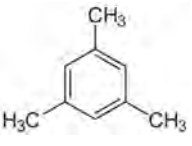
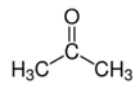
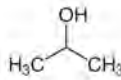
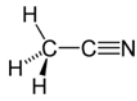



Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines F1TP vor einem Massenspektrometer. Seitlich wird über Headspace ein Analyt in die Region zwischen Plasmaauslass und Massenspektrometereinlass gebracht.

Tabelle 3.1: Tabelle mit Informationen [86] zu den gewählten Analyten.

Analyt	Masse [g/mol]	Strukturformel	E_I [eV]
Mes	120,19		8,41
Ace	58,08		9,70
IPA	60,10		10,17
ACN	41,05		12,20
H ₂ O	18,02		12,62

Da das Ziel dieser Dissertation vorrangig eine Aufklärung des Ionisierungsmechanismus in Edelgasplasmen abseits von Heliumplasmen ist, wurden die Analyten aufgrund ihrer Energieniveaus gewählt. Vor allem im Fall von Xenon und Krypton liegen die metastabilen und resonanten Zustände, mit (M, R) markiert, sowie die angeregten Zustände, mit Sternchen markiert, zwischen diesen Energien. Die Niveaus sind in Abbildung 3.3 abgebildet. Abhängig davon, ob die einzelnen Analyten ionisiert werden können, lassen sich Rückschlüsse auf den Beitrag der Zustände zur Ionisierung durch Stöße ziehen. Während Mesitylen von allen Xenon Zuständen ionisiert werden kann, können Xenonatome in metastabilen Niveaus kein Wasser, Acetonitril oder 2-Propanol anregen. Unter der Annahme, dass ein Teilchen für einen Stoß langlebig sein muss, können lediglich Teilchen in metastabilen Zuständen effektiv dazu beitragen ein Analytmolekül zu ionisieren. Teilchen in ionisierten oder angeregten Zuständen haben eine zu kurze Lebensdauer, um einen Stoß zu vollführen. Im Folgenden werden aber auch angeregte Teilchen, markiert mit Sternchen, für eine Ionisierung in Betracht gezogen. Je mehr Teilchen sich in diesem Niveau befinden desto wahrscheinlicher ist ein Stoß trotz kurzer Lebensdauer.

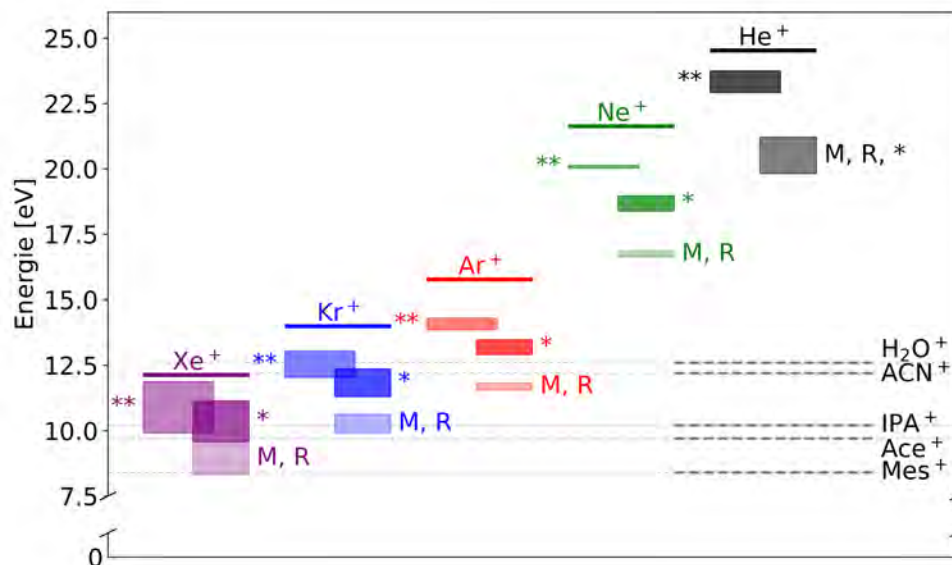


Abbildung 3.3: Energieniveaus verschiedener Edelgase mit resonanten (R), metastabilen (M), angeregten Zuständen (*, **) sowie den Ionisierungsenergien. Zusätzlich sind die Ionisierungsgrenzen der genutzten Analyten Mes, Ace, IPA, ACN, sowie Wasser und Stickstoff eingezeichnet. Dargestellt mit Energiewerten aus [22].

Der metastabile Zustand von Argon Ar^{M} liegt mit Energien von 11,55 eV bis 11,83 eV

unterhalb der Ionisierungsgrenze von Acetonitril bei 12,20 eV und sollte somit nicht zu dessen Ionisierung durch Penning Ionisierung beitragen können. Dazu sind nur die angeregten und ionisierten Argonzustände im Stande. Im Fall von Krypton liegt lediglich der angeregte Zustand Kr^{**} mit einer Energie von 12,04 eV bis 13,04 eV oberhalb von Acetonitril und kann somit als einziger über Penning Ionisierung Acetonitril ionisieren. Zusätzlich liegt der ionisierte Zustand Kr^+ mit einer Energie von 14,00 eV über Acetonitril und kann über Ladungstransfer den Analyten ionisieren. Die anderen Analyten können durch Penning Ionisierung der beiden angeregten und metastabilen Zustand angeregt werden, wobei nicht alle metastabilen Niveaus über 2-Propanol liegen. Das kann zu einer geringeren Ionisierung führen, da weniger Teilchen für eine Penning Ionisierung zur Verfügung stehen, als bei der Beteiligung aller metastabilen Niveaus an der Ionisierung. Xenon hingegen sollte aufgrund der niedrigen Energieniveaus nicht dazu fähig sein Acetonitril über Stoßprozesse zu ionisieren. Abhängig von der Beteiligung der jeweiligen Zustände würde der metastabile Zustand bei Energien von 8,32 eV bis 9,57 eV nur zur Ionisierung von Mesitylen mit allen Energieniveaus beitragen. Die anderen Analyten würden aufgrund ihrer energetischen Lage nur teilweise von metastabilen Zuständen ionisiert werden können, daher sollte die Ionisierung hier ineffektiver sein. Zusätzlich ist die Wasserionisierungslinie gezeigt, da sich in der Umgebungsluft immer Wasser befindet. Die Ionisierungsgrenze von Wasser liegt mit 12,62 eV etwas höher als die von Acetonitril bei 12,20 eV. Für sie gilt daher im Fall von Xenon dasselbe wie für Acetonitril. Xenon sollte Wasser also nicht ionisieren können. Für die anderen Gase gelten für eine Ionisierung von Wasser ähnliche Ionisierungsbedingungen wie für Acetonitril. Neon und Helium können sowohl durch Stöße von Teilchen aus angeregten, als auch aus metastabilen Niveaus Wasser ionisieren. Für Argon können dies nur die angeregten Atome und für Krypton, nur die angeregten Atome im Kr^{**} Zustand.

In Abbildung 3.4 sind untereinander die Massenspektren für ein He-, Ne- Ar- und Ne-FpTP mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z auf der Abszisse und der Intensität auf der Ordinate zu sehen. Hierfür wurden jeweils 100 Spektren aufgenommen und in der Software XCalibur gemittelt.

Die Graphen in der linken Spalte zeigen dabei Spektren bei denen kein Analyt genutzt wurde. Die zu sehenden Peaks basieren auf protoniertem Wasser und entsprechen den Clustern $[\text{H}_2\text{O}]_2\text{H}^+$ bei m/z 37.3 und $[\text{H}_2\text{O}]_3\text{H}^+$ bei m/z 55.1. Ein Cluster aus zwei Molekülen kann auch als Dimer bezeichnet werden, während drei Moleküle einen Trimer bilden. Ein einzelnes Molekül kann als Monomer bezeichnet werden. Die

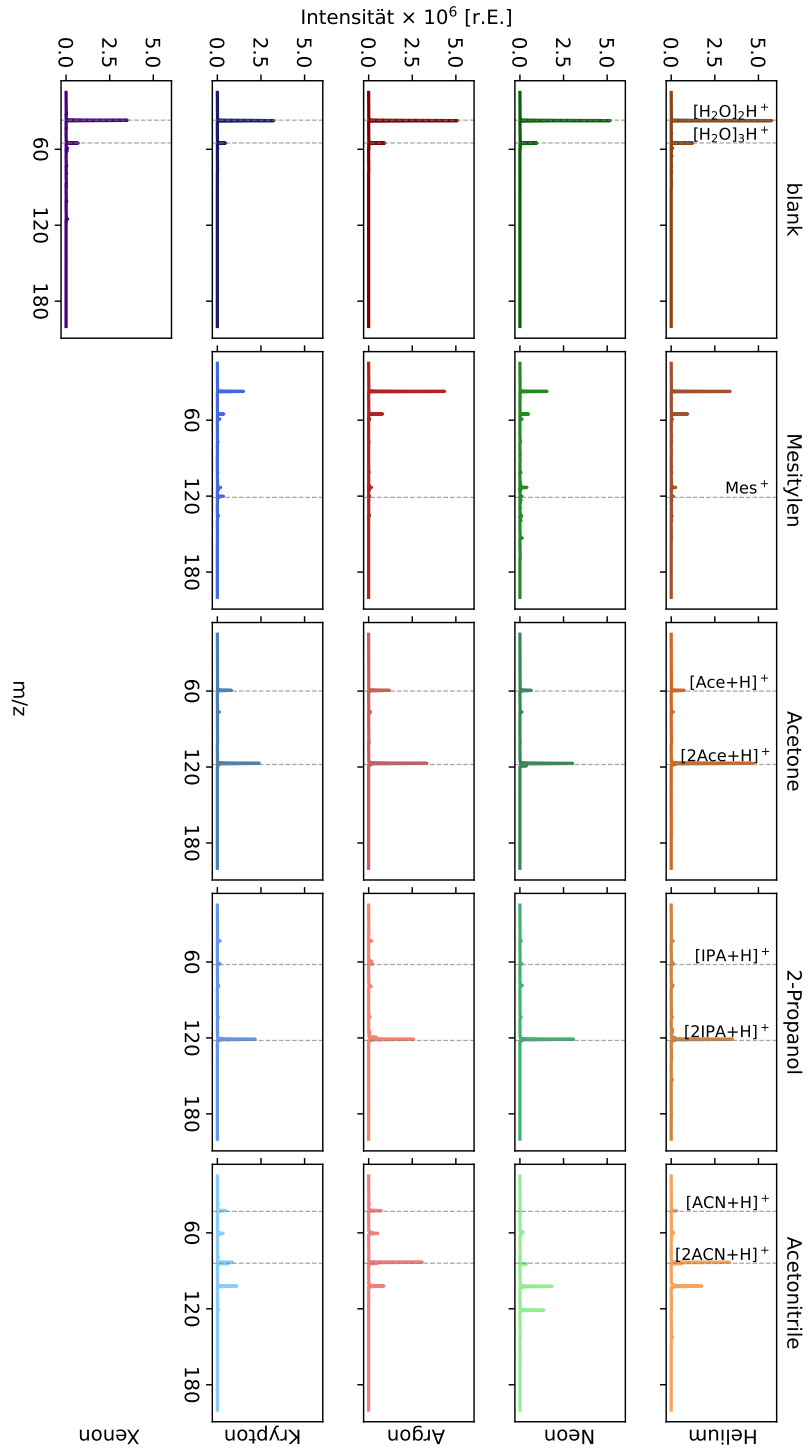


Abbildung 3.4: Massenspektren (je von links nach rechts) ohne Analyt sowie mit den Analyten Mes, Ace, IPA und ACN generiert mit verschiedenen F₁TTP. Sowie das Massenspektrum ohne Analyt von einem Xe-F₁TTP, da Xenon aufgrund des Preises und der hohen Zündspannung kein praktikables Plasmagas ist. Jeweils betrieben mit 3kV und einem Gasfluss von 75 mL/min.

weiteren Spektren zeigen von links nach rechts die Massenspektren der Analyten Mesitylen, Aceton, 2-Propanol und Acetonitril. Die Mesitylenspektren zeigen die zuvor erwähnten Wasserpeaks und nur einen sehr niedrigen Mesitylenmonomer $[\text{Mes}]^+$ bei m/z 120.1. Die Acetonspektren zeigen ebenso wie die 2-Propanolspektren jeweils zwei Peaks. $[\text{Ace} + \text{H}]^+$ bei m/z 59.4 und einen Acetondimer $[2\text{Ace} + \text{H}]^+$ bei m/z 117.1, $[\text{IPA} + \text{H}]^+$ bei m/z 61.4 sowie einen 2-Propanoldimer $[2\text{IPA} + \text{H}]^+$ bei m/z 121.1. In den Acetonitrilspektren hingegen sind vier Peaks zu sehen. Einer bei m/z 42.4, was $[\text{ACN} + \text{H}]^+$ entspricht, während die anderen Peaks $[\text{ACN} + 19]^+$ bei m/z 60.4, der Acetonitrildimer $[2\text{ACN} + \text{H}]^+$ bei m/z 83.3 sowie $[2\text{ACN} + 20]^+$ bei m/z 102.1 entsprechen. Zusätzlich ist in der untersten Reihe der Abbildung das Spektrum eines Xe-FuTP für Wasser zu sehen. Xenon wurde nicht für die Analyten verwendet, da das Edelgas sehr hochpreisig ist und sich zudem schwer als Plasma zünden lässt. Da es trotzdem wichtig ist zu wissen, inwiefern Xenon ionisieren kann, wurde ein Spektrum für Wasser genutzt.

Mesitylen ist der einzige Analyt, der ionisiert wird, während die anderen Analyten mit einem H^+ protoniert werden. Die gemittelten Intensitäten der jeweiligen Peaks sind zur besseren Übersicht zusätzlich in Tabelle 3.2 aufgelistet. Auf eine Fehlerangabe wird verzichtet, da eine Stichprobe Abweichungen von unter 10 % zeigte und keine quantitative Untersuchung vorliegt. Zudem ist eine automatische Fehlerermittlung mittels XCalibur softwareseitig nicht möglich. Da lediglich untersucht wird, ob die gewählten Analyten ionisiert werden können oder nicht, erfolgen in diesem Zusammenhang auch keine quantitativen Vergleiche zwischen den verwendeten Plasmagasen.

Beim ersten Betrachten fällt auf, dass für die verwendeten Edelgase in allen Spektren Peaks zu sehen sind. Folglich kann jedes Edelgasplasma Ionen bilden. Xenon, sollte wie bereits erläutert, keine Wasserionen bilden. Trotzdem sind in dem gezeigten Spektrum deutliche Peaks erkennbar. Mesitylen kann von den Edelgasplasmen kaum ionisiert werden, daher zeigen sich in diesem Spektrum auch die Wasserpeaks, die ebenfalls im Spektrum ohne Analyten zu sehen sind.

Generell sind die Intensitäten der einzelnen Peaks für alle verwendeten Gase in der gleichen Größenordnung. Die Intensitäten der Cluster sind aufgrund der Analytzufuhr über Headspace und somit hohen Mengen an Analytmolekülen oftmals höher als die der protonierten Analyten. Da es erstens nicht entscheidend ist welches Gas am besten funktioniert und zweitens nicht genug Werte für eine aussagekräftige Statistik aufgenommen worden sind, wird sich hier lediglich auf einen Vergleich der Größenordnung

3 Der Einfluss von Stoßprozessen in einem Flexible μ -Tube Plasma

Tabelle 3.2: Tabelle der gemessenen Intensitäten für die ionisierten und protonierten Analyten Mes, Ace, IPA, ACN sowie Wasser. Gemessen mit verschiedenen F μ TP.

	He-F μ TP [r.E. $\times 10^6$]	Ne-F μ TP [r.E. $\times 10^6$]	Ar-F μ TP [r.E. $\times 10^6$]	Kr-F μ TP [r.E. $\times 10^6$]	Xe-F μ TP [r.E. $\times 10^6$]
[H ₂ O] ₂ H ⁺	5,76	5,17	5,08	3,23	3,51
[H ₂ O] ₃ H ⁺	1,24	0,97	0,92	0,47	0,70
[Mes] ⁺	0,13	0,12	0,05	0,35	-
[Ace + H] ⁺	0,75	0,65	1,19	0,35	-
[2Ace + H] ⁺	4,65	3,03	1,19	0,81	-
[IPA + H] ⁺	0,14	0,11	0,23	0,16	-
[2IPA + H] ⁺	3,52	3,07	2,59	2,17	-
[ACN + H] ⁺	0,05	0,01	0,12	0,07	-
[ACN + 19] ⁺	0,13	0,18	0,53	0,34	-
[2ACN + H] ⁺	3,34	0,02	3,07	0,87	-
[ACN + 20] ⁺	0,23	0,08	0,15	0,14	-

beschränkt. Werden die Analyten an sich betrachtet, so stimmen für die meisten Peaks die Größenordnungen überein. Lediglich für Acetonitril weichen diese, was den prägnantesten Peak [2ACN + H]⁺ betrifft, um eine bis zwei Größenordnungen voneinander ab. Dies kann aus einer anderen Analytkonzentration während der Messungen resultieren. Eventuell gab es unbemerkte Schwankungen in der Analytzufuhr, durch Schwankungen im Gasfluss oder der Oberfläche des Analyts. Da für die anderen Messungen allerdings die Größenordnung übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass die Plasmagase, bezogen auf die Ionisierung, gleichwertig sind. Die Messungen bestätigen daher bereits genannte Quellen [13, 20, 21], in denen Argon erfolgreich als Plasmagas eingesetzt wurde und vergleichbare Ergebnisse wie mit Helium erzielt wurden. Die Messungen zeigen, dass nicht nur Argon erfolgreich als Plasmagas genutzt werden kann, sondern auch andere Edelgase. Auch wenn diese für praktische Zwecke, aufgrund deren Kosten, nicht gebräuchlich sind.

Vor allem bei Xenon mit Energien von maximal 12,13 eV war nicht zu erwarten, dass Wasser ionisiert beziehungsweise protoniert werden kann. Die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Ionisierungswege über Stickstoff, Sauerstoff und Wasser, welche in einem Heliumplasma zur Ionisierung führen, sind in einem Xenonplasma nicht möglich, da die Energieniveaus unter der Wasserionisierungsgrenze, und somit auch unter den Ionisierungsgrenzen von Stickstoff, liegen. In Abbildung 3.5 sind die Zustände aller verwendeten

3.1 Die Signalintensitäten verschiedener Plasmagase

Edelgase sowie die Ionisierungsgrenzen von Wasser, dem oberen $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+$ sowie unteren $N_2^+ X^2 \Sigma_g^+$ Stickstoffzustand und dem unteren Sauerstoffzustand $O_2^+ X^2 \Pi_g^+$ zu sehen.

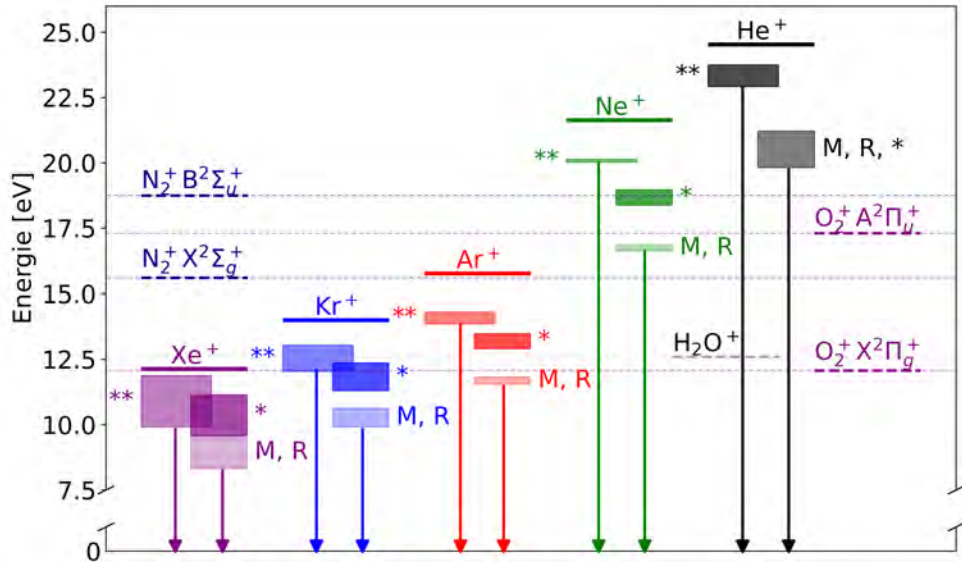


Abbildung 3.5: Energieniveaus verschiedener Edelgase mit resonanten (R), metastabilen (M), angeregten Zuständen (*, **) sowie den Ionisierungsenergien. Zusätzlich sind das erste negative Stickstoffsystem $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+$ sowie $N_2^+ X^2 \Sigma_g^+$ in dunkelblau, das erste negative Sauerstoffsystem $O_2^+ A^2 \Pi_u^+$ und $O_2^+ X^2 \Pi_g^+$ in magenta und die Wasserionisierungsgrenze in hellgrau eingezeichnet. Die Pfeile symbolisieren Übergänge, bei denen Photonen mit Wellenlängen aus Tabelle 3.3 ausgesandt werden. Dargestellt mit Energiewerten aus [22].

Im Falle von Helium, erfüllen sowohl die metastabilen, die angeregten als auch die ionisierten Zustände die Bedingungen, die für Penning Ionisierung oder Ladungstransfer gelten. Die Energieniveaus liegen alle über den Stickstoff- sowie Sauerstoffniveaus und der Wasserionisierungsgrenze. Die Reaktionsgleichungen aus Kapitel 2.3.1 können demnach erfüllt werden. Im Fall von Neon liegen die metastabilen Zustände mit Energien von 16,62 eV bis 16,85 eV zwischen dem oberen Stickstoffzustand $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+$ bei 18,75 eV und dem unteren Stickstoffzustand $N_2^+ X^2 \Sigma_g^+$ bei 15,60 eV sowie über dem unteren Sauerstoffzustand bei 12,07 eV und der Wasserionisierungsgrenze bei 12,62 eV. Die Bedingungen sind also im Fall von Neon ebenfalls erfüllt. Hier würden Stickstoff in den unteren Stickstoffzustand ionisiert werden, um die nötigen Reaktionsgleichungen einzuhalten. Zusätzlich ist eine Anregung des unteren Sauerstoffzustandes möglich.

Im Fall von Argon erfüllen lediglich die Ar^+ Ionen bei einer Energie von 15,78 eV die gleichen Bedingungen wie die metastabilen Neonatome Ne^M , indes ist ihre Lebensdauer deutlich kürzer aufgrund von Rekombinationsprozessen und optisch erlaubten Übergängen zu niedrigen Zuständen. Für Krypton gibt es keinen Zustand der Stickstoff ionisieren kann, allerdings sind Kr^+ Ionen mit der Energie von 14,00 eV dazu im Stande Sauerstoff bei 12,07 eV und Wasser bei 12,62 eV zu ionisieren. Die Reaktionsgleichungen müssten dementsprechend ohne Stickstoff angepasst werden, sodass in jedem Fall andere Bedingungen für Kryptonplasma gelten als für Helium und Neon. Im Gegensatz dazu liegen für Xenon alle Zustände sowohl unter der Wasserionisierungsgrenze als auch unter den beiden Stickstoffniveaus. Lediglich die Xenonionen Xe^+ können für eine Ionisierung im unteren Sauerstoffniveau sorgen. Eine Ionisierung von Wasser durch Sauerstoff kann in diesem Fall ausgeschlossen werden, da nur dessen unterster angeregter Zustand erreicht wird. Der Nachweis von protoniertem Wasser deutet daher auf einen anderen zugrundeliegenden Ionisierungsmechanismus hin.

Da für Xenon kein Stoßprozess wie Penning Ionisierung oder Ladungstransfer für die Ionisierung der Analyten sowie Wasser verantwortlich ist, muss es eine andere Erklärung für die stattfindende Ionisierung geben. Eine weitere Möglichkeit, warum Xenon trotzdem Ionen bilden kann, ist die Photoionisierung, die bereits in Kapitel 2.2 angesprochen wurde. Diesem Aspekt wird im folgenden Abschnitt 3.2 weiter nachgegangen.

3.2 Der Einfluss der Photoionisierung

Für alle Edelgase existieren sowohl metastabile als auch resonante Zustände, die in Abbildung 3.5 wie zuvor mit M und R markiert sind. Die angeregten Zustände hingegen sind mit Sternchen versehen und haben unterschiedliche Niveaus je nachdem wie hoch sie angeregt sind. Teilchen in angeregten oder resonanten Zuständen können unter Emission von Photonen in den Grundzustand übergehen. Dies ist durch Pfeile dargestellt. Die Energie der emittierten Photonen entspricht der Differenz zwischen dem angeregten Zustand und dem energetisch tiefer liegenden Zielzustand. Beim Übergang in den Grundzustand ist die Energie daher mit der Energie des angeregten Zustands gleichzusetzen. Die Energien der Photonen werden über ihre Wellenlängen beschrieben. Die für Edelgasplasmen wichtigsten Übergänge sind mit ihren Wellenlängenbereichen in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die jeweils höchsten genannten Wellenlängen entsprechen den Resonanzlinien, deren Ausgangszustände am höchsten besetzt sind. Auch wenn die

Zustände für Neon und Helium über den Stickstoff- und Sauerstoffniveaus, sowie der Wasserionisierungsgrenze liegen, so sind nur die höher angeregten Zustände für Krypton und Argon über der Wasserionisierungsgrenze. Für Xenon liegen alle Zustände darunter. Trotzdem ist es möglich Wasser mit einem Xenonplasma zu protonieren. Vor allem die Emission der höheren Zustände wird in Luft innerhalb der ersten μm absorbiert und erreichen daher die zu ionisierenden Neutralen nicht. Im Folgenden werden daher die resonanten Zustände diskutiert.

Tabelle 3.3: Tabelle mit den Wellenlängen der angeregten Zustände in verschiedenen Edelgasen. Wellenlängen errechnet aus den Energiewerten aus [22].

Zustand	$\nu[\text{nm}]$	
He ^R	58,4	62,5
He ^{**}	52,2	54,1
Ne ^R	73,0	74,0
Ne ^{**}	61,6	67,5
Ar ^R	104,8	106,6
Ar ^{**}	86,7	91,6
Kr ^R	116,5	123,9
Kr ^{**}	82,4	109,7
Xe ^R	129,6	147,9
Xe ^{**}	104,7	119,4

Um den Einfluss der Photoionisierung zu untersuchen, wurde das Plasma aus Abbildung 3.2 durch kommerziell erworbene Photoionisierungslampen ersetzt. Hierbei kann zwischen Hochfrequenz (englisch: radio frequency (RF)) und Gleichstrom (englisch: direct current (DC)) Lampen unterschieden werden. Die mit DC betriebenen Lampen sind mit Argon, Krypton und Xenon mit geringem Druck gefüllt. Die jeweiligen Wellenlängen für die höchste Signalintensität sind 106,6 nm für Argon, 123,9 nm für Krypton, sowie 147,9 nm für Xenon. Um eine möglichst effiziente Transmission nach außen zu ermöglichen, besitzt die Ar-Lampe ein Lithiumfluorid Fenster, während die Kr- und Xe-Lampe ein Magnesiumfluorid Fenster besitzen. Im Falle der Ar-Lampe werden diese nicht mehr produziert, mögliche Gründe hierfür sind eine kurze Lebensdauer und hohe Kosten. Die hier genutzte Argonlampe besitzt zwar eine unbekannte Lebensdauer, wird aber dennoch genutzt, um ein weiteres Gas zu untersuchen. Zusätzlich zu den DC betriebenen Lampen wurden RF-Lampen verwendet, da das verwendete Plasma mit einer Frequenz von 20 kHz betrieben wird. Es werden sowohl mit Krypton gefüllte

3 Der Einfluss von Stoßprozessen in einem Flexible μ -Tube Plasma

Lampen mit Frequenzen von 100 kHz und 13 MHz als auch eine mit Xenon gefüllte 13 MHz Lampe verwendet. Die Abstände der verschiedenen Photoionisierungslampen zum Massenspektrometereinlass und die verwendeten Analyten sind zum besseren Vergleich mit dem F μ TP gleich gehalten. Die gemessenen Spektren sind im Anhang in den oberen drei Zeilen der Abbildung A.1 für die RF Lampen sowie in den unteren Zeilen für die DC Lampen zu sehen. Tabelle 3.4 zeigt die Intensitäten der jeweiligen Peaks für die DC- und RF-Lampen. Intensitäten, die unter $\times 10^3$ liegen, werden in der Tabelle nicht mit ihrem Wert aufgeführt und sind als 0 gekennzeichnet.

Tabelle 3.4: Intensitäten der ionisierten und protonierten Analyten Mes, Ace, IPA, ACN sowie Wasser für verschiedene DC- und RF-Lampen. Intensitäten unter $\times 10^3$ sind als 0 gekennzeichnet.

	DC Lampen [<i>r.E.</i> $\times 10^5$]			RF Lampen [<i>r.E.</i> $\times 10^5$]		
	Ar	Kr	Xe	Kr _{100kHz}	Kr _{13MHz}	Xe _{13MHz}
[H ₂ O] ₂ H ⁺	0	0,01	0	0,01	0,01	0
[H ₂ O] ₃ H ⁺	0	0	0	0	0	0
[Mes] ⁺	0,01	0,26	0	0,52	2,82	0,08
[Ace + H] ⁺	0,03	0,33	0	2,41	0,50	0,14
[[Ace] ₂ + H] ⁺	0,03	0,18	0	1,52	3,17	0,18
[IPA + H] ⁺	0	0,04	0	0,25	0,06	0
[[IPA] ₂ + H] ⁺	0	0,03	0	0,10	3,12	0
[ACN + H] ⁺	0	0	0	0,01	0	0
[ACN + H ₂ O + H] ⁺	0	0	0	0	0	0
[[ACN] ₂ + H] ⁺	0	0	0	0,01	0,01	0
[[ACN + H ₂ O] ₂ + H] ⁺	0	0	0	0	0	0

Im Fall der DC-Lampen, zeigt die DC-Kr-Lampe die höchsten Intensitäten. Die Ionen ausbeuten liegen im Bereich von $\times 10^4$. Die Energieniveaus von Argon liegen zwar höher als die von Krypton, allerdings ist der metastabile Kryptonzustand näher an der Ionisierungsgrenze von Wasser. Da die Schwelle kleiner ist, ist es für Krypton einfacher die Energielücke zu überwinden. Andererseits könnte ein weiterer Grund für die schlechte Performance das unbekannte Alter der Argonlampe sein. Während die DC-Xe-Lampe keinen der untersuchten Analyten ionisieren konnte, war auch bei den beiden anderen Lampen keine Ionisierung von Acetonitril nachweisbar. Die Ionisierung in einem F μ TP kann daher nicht auf der Photoionisierung, wie sie in DC-Photoionisierungslampen vorliegt, basieren. Allerdings wird das F μ TP mit einer Wechselspannung betrieben,

daher werden zusätzlich noch RF-Photoionisierungslampen untersucht, da diese den realen Betriebsbedingungen näher kommen.

Die Nutzung der RF-Lampen zeigt eine Verbesserung der Signalintensität um eine Größenordnung. Zusätzlich werden Wasser und Acetonitril ionisiert. Eventuell werden bei der Nutzung der RF-Lampen höhere Zustände angeregt, was dazu führt, dass auch die RF-Xe-Lampe die Analyten ionisiert. Eine Emission von 119 nm hat bei dem genutzten Magnesium Fluorid Fenster eine Transmission von ca. 20% [87]. Ein Grund für die bessere Performance der RF-Xe-Lampe könnte auch derselbe Mechanismus sein, der im F₁₁TP eine Rolle spielt, da beide Quellen mit Hochfrequenz betrieben werden. Allerdings wird kein Signal mehr detektiert, wenn eine dünne Glasscheibe vor der Lampe platziert wird, die keine Transmission der relevanten Wellenlängen durchlässt. Die RF-Photoionisierungslampen ionisieren also nur aufgrund der ausgesendeten Photonen, wie es der Name auch sagt.

Tabelle 3.5: Intensitäten der ionisierten und protonierten Analytsignale für die Analyten Mes, Ace, IPA, ACN sowie Wasser für verschiedene Ionisierungsquellen. Intensitäten unter $\times 10^4$ sind als 0 gekennzeichnet.

	Kr-F ₁₁ TP [r.E. $\times 10^6$]	Lampen		
		DC _{Kr} [r.E. $\times 10^6$]	RF _{Kr,13 MHz} [r.E. $\times 10^6$]	RF _{Kr,100 kHz} [r.E. $\times 10^6$]
[H ₂ O] ₂ H ⁺	3,23	0	0	0
[H ₂ O] ₃ H ⁺	0,47	0	0	0
[Mes] ⁺	0,35	0,03	0,05	0,28
[Ace + H] ⁺	0,35	0,03	0,24	0,05
[[Ace] ₂ + H] ⁺	0,81	0,02	0,15	0,32
[IPA + H] ⁺	0,16	0	0,03	0,01
[[IPA] ₂ + H] ⁺	2,17	0	0,01	0,31
[ACN + H] ⁺	0,07	0	0	0
[ACN + H ₂ O + H] ⁺	0,34	0	0	0
[[ACN] ₂ + H] ⁺	0,87	0	0	0
[[ACN + H ₂ O] ₂ + H] ⁺	0,14	0	0	0

Obwohl die RF-Lampen besser funktionieren, sind die Intensitäten im Vergleich zum Plasma niedrig. Zur besseren Übersicht fasst Tabelle 3.5 die Signalintensitäten für das Kr-F₁₁TP, sowie die DC-Kr-Lampe und die RF-Kr-Lampen zusammen. Die Intensitäten der Lampen sind mindestens eine Größenordnung unter der des Plasmas, daher spielt

die Photoionisierung im Ionisierungsmechanismus eine untergeordnete Rolle. Zusätzlich sind die gemessene Intensität im F μ TP für die meisten Analyten deutlich höher als die der Lampen. Selbst wenn im Plasma 100% der ausgesendeten Photonen durchgelassen werden, während die Lampen nur 20% emittieren, sind die Unterschiede in den Ionisierungsintensitäten zu groß. Zwar kann die Photoionisierung nicht ausgeschlossen werden, aber da sie nur zu sehr geringen Teilen eine Rolle zu spielen scheint, kann sie vernachlässigt werden.

3.3 Der Einsatz eines Diagnosegases

Spektroskopische Untersuchungen [83, 85, 88] haben gezeigt, dass die in einem Plasma vorhandenen ionisierten und angeregten Spezies an unterschiedlichen Stellen im Plasma produziert werden. Zur initialen Zündung des Plasmas werden Ionen und angeregte Atome durch Kollisionen mit im elektrischen Feld beschleunigten Elektronen erzeugt. Da die Elektronen die gleiche Beschleunigung erfahren, ist es möglich, dass mehrere Elektronen am gleichen Ort die benötigte Energie gesammelt haben und Ionen produzieren. Diese Ionenbildung führt dazu, dass eine kurzzeitig, räumlich begrenzte Ladungszone entsteht. Das ausgebildete Potenzial zieht wiederum Elektronen an und beschleunigt diese. Diese Elektronen erreichen an einer anderen Stelle, die zur Anregung oder Ionisierung benötigte Energie. Dort werden neue angeregte Atome und Ionen produziert. Da zur Anregung weniger Energie benötigt wird als zur Ionisierung, werden die angeregten Atome vor den Ionen produziert. Dieser Ablauf bewegt sich wie eine Welle durch die Kapillare, beginnend an der Elektrode, in Richtung Auslass. Die Anregungswelle bewegt sich dabei stets vor der Ionisierungswelle auf das Ende der Kapillare zu. Während die Anregungswelle die Plasmakapillare verlassen, stoppt die Ionisierungswelle sehr schnell sobald die Kapillare endet [89]. Da sich die Anregungswelle nur dann weiterbewegt, wenn ihr die Ionisierungswelle folgt, ist eine fortlaufende Produktion angeregter Atome auf die Bewegung der Ionisierungswelle angewiesen. Diese zieht die notwendigen Elektronen an, die für die Anregung erforderlich sind. Verlässt die Ionisierungswelle die Kapillare nicht, fällt das elektrische Potenzial rasch ab. Infolgedessen kommt die Bildung angeregter Spezies zum Stillstand, da keine ausreichende Energie mehr zur Verfügung steht, um weitere Elektronen anzuziehen. Da dies jedoch nicht der Fall ist, müssen andere Ionen außerhalb der Kapillare dafür sorgen, dass die Anregungswelle weitergetragen werden kann. Dieser Mechanismus ist momentaner Gegenstand der Forschung und wird im Folgenden weiter untersucht und diskutiert.

Die Edelgasatome nehmen außerhalb der Kapillare rasch ab, während der Anteil an Luftbestandteilen steigt. Daher können Ionenspezies wie die von Stickstoff, Wasser oder Sauerstoff zum Transport der Ionisierungswelle beitragen. Die Emission dieser Spezies kann allerdings aufgrund von Wellenlängen außerhalb der vorhandenen Spektrometerreichweite nicht gemessen werden. Auch über Laserabsorption wäre dies nicht möglich, da in diesem Fall Quenchingprozesse die Messung verhindern. Im Folgenden wird eine Methode angewandt, bei der ein sogenanntes Diagnosegas in Kontakt mit dem Plasmagas kommt. Dafür wird das Diagnosegas in die Ionisierungsregion des Plasmas gebracht, dort wo normalerweise ein Analyt ionisiert werden würde. Hierüber können neue Erkenntnisse bezüglich des Ionisierungsmechanismus gewonnen werden. Sofern das entstehende Potenzial groß genug ist, sollte es nicht nur Umgebungsbestandteile wie Wasser, Stickstoff und Sauerstoff ionisieren können, sondern auch andere Edelgase.

3.3.1 Ein Diagnosegas im direktem Kontakt mit verschiedenen Plasmagasen

Als das zuvor angesprochene Diagnosegas wird Helium mit einem Fluss von 500 mL/min durch eine Glaskapillare (ID 1 mm, AD 1,2 mm) geleitet. Die Diagnosegaskapillare wird im rechten Winkel mit einem leichten Versatz zum F μ TP positioniert, sodass sich die Gasflüsse treffen. Die Stelle würde allgemein hin als Ionisierungsregion genutzt werden, wenn ein Analyt durch das Plasma ionisiert werden soll. In Abbildung 3.6a ist der Aufbau schematisch dargestellt, während in den nebenstehenden Abbildungen 3.6b bis 3.6f Fotos zu sehen sind. Während in der Diagnosegaskapillare immer Helium verwendet wird, handelt es sich von links nach rechts um ein He-F μ TP, Ne-F μ TP, Ar-F μ TP, Kr-F μ TP sowie Xe-F μ TP. Die Plasmen wurden hierbei jeweils mit einem Gasfluss von 50 mL/min betrieben. Die Spannungen betragen 2,5 kV für Helium und Neon, 3,5 kV für Argon und Krypton, sowie 3,3 kV für Xenon. Hierbei musste ein Metallring um einen Bereich der Kapillare gelegt werden, in dem sich die Elektrode befindet, um die Zündung des Plasmas zu ermöglichen. Da die Plasmafarben sich nicht sonderlich gut voneinander abheben, ist lediglich bei dem Ne-F μ TP gut zu erkennen, dass die beiden entstandenen Plasmen nicht von einem Gastyp stammen. Das Ne-F μ TP leuchtet orange, während das Diagnosegas, für Helium typisch, bläulich aussieht. Das Neonplasma regt dementsprechend das Helium an, obwohl die Zustände niedriger liegen. Dasselbe gilt für die verbliebenen Gase, wobei hier alle angeregten und ionisierten Zustände unterhalb des Heliumzustandes He^{**} liegen, welcher für die sichtbare Heliumlinie bei

706 nm verantwortlich ist.

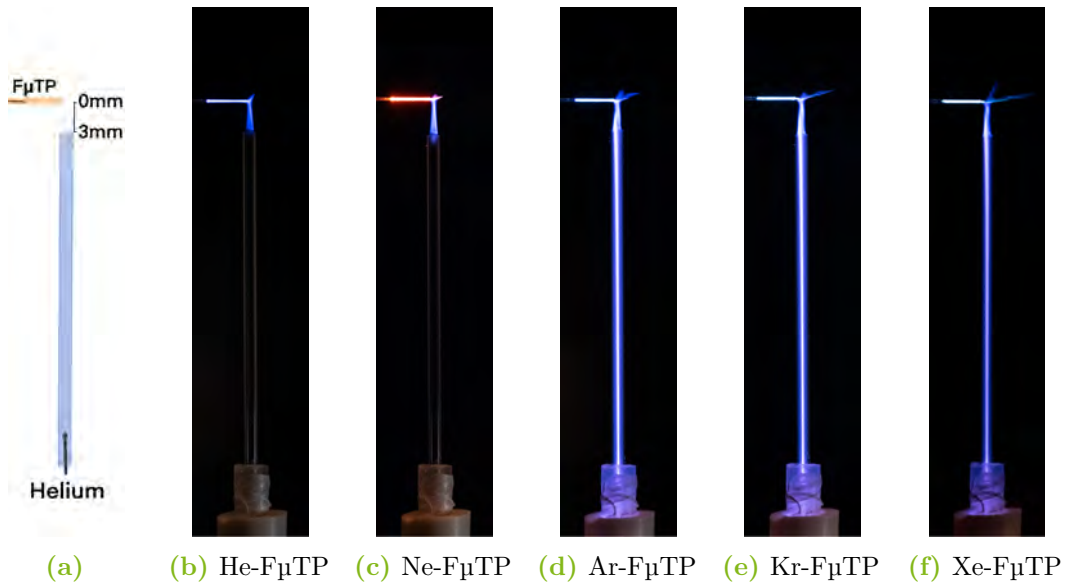


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des F μ TP und der Diagnosegaskapillare sowie Fotos von verschiedenen F μ TP und Helium als Diagnosegas.

Die Länge des emittierenden Heliums innerhalb der Kapillare hängt mit der angelegten Spannung des Plasmas zusammen. In Abbildung 3.7 ist dies an einem Ar-F μ TP gezeigt. Die Gasflüsse unterscheiden sich nicht von den zuvor genutzten Flüssigkeiten und als Diagnosegas dient wieder Helium. Wird die Spannung von 2,8 kV in 3.7b auf 3,5 kV in 3.7f erhöht, so ist eine Ausdehnung der Emission innerhalb der Diagnosegaskapillare zu sehen. Sie reicht so weit, dass das Ende nicht mehr erkennbar ist. Hieraus lässt sich schließen, dass je höher die angelegte Spannung an der Elektrode des Plasmas ist, desto höher ist die ins Diagnosegas einkoppelbare Energie. Zusätzlich steigt die Länge nicht konstant an. Von 2,8 kV zu 2,9 kV ist die eingekoppelte Energie kleiner als von 2,9 kV auf 3,0 kV. Ein bestimmter Teil der angelegten Spannung wird zunächst genutzt, um das Plasma zu zünden und zu betreiben. Hierbei wird jedes Mal dieselbe Menge an Energie zum Zünden benötigt. Überschüssige Energie, die in Form der angelegten Spannung ins Plasma gebracht wird, wird in die Ausbreitung des Plasmas gesteckt. Dies zeigt sich vor allem bei den Bildern mit hohen angelegten Spannungen, da dort ein aus der Kapillare herauskommendes Plasma zu sehen ist. Mehr Energie bedeutet daher auch mehr Ionen innerhalb des Plasmas, die die Ausbreitung vorantreiben. Da die Energieniveaus von Argon unterhalb der von Helium liegen, können Stoßprozesse nicht als Erklärung für die Entzündung des Diagnosegases herangezogen werden.

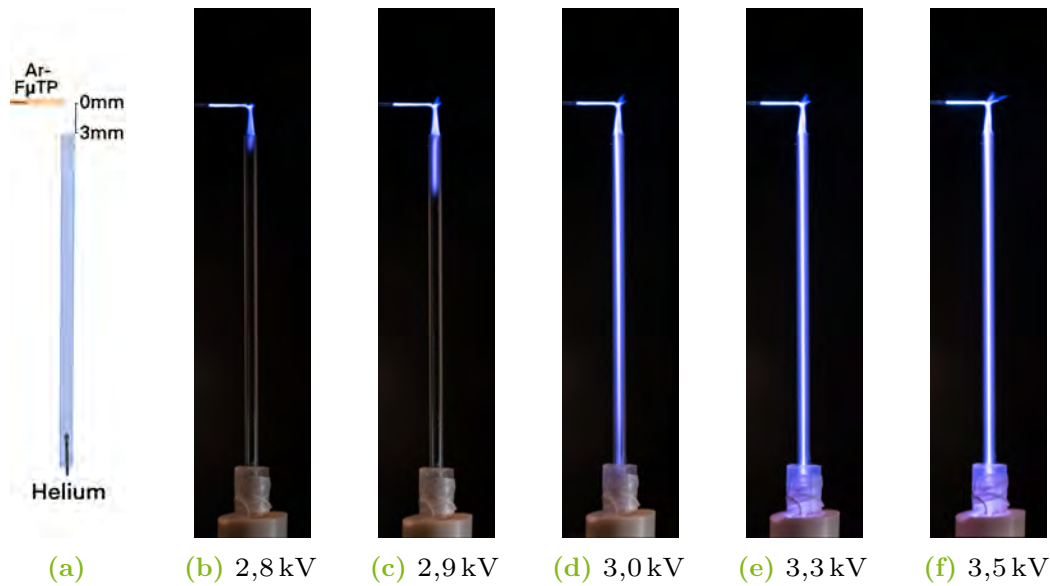


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau sowie Fotos eines Ar-F μ TP mit einer Variation der angelegten Spannungen. Als Diagnosegas dient Helium.

Die Messungen deuten darauf hin, dass die Anzahl der Ladungsträger entscheidend ist. Entstehen mehr Ionen, so kann die Ionisierung trotz des Stoppens der Ionisierungswelle am Kapillarende besser nach außen getragen werden. Dies zeigt sich deutlich in der Länge des emittierenden Diagnosegases. Lagern sich viele Ladungsträger an einer Stelle ab, so entsteht ein Potenzial. Da die Ionisierungswelle am Kapillarauslass stoppt, herrscht dort ein Ladungsüberschuss und somit ein erhöhtes Potenzial. Dieses Potenzial könnte die Anregungswelle aus der Plasmakapillare hinaus weitertragen. Außerdem produziert es Ionen außerhalb, welche für die weiche Ionisierung verantwortlich sind. Dieser Prozess ist, wie das vorherige Kapitel angedeutet hat, unabhängig vom Gastyp. Über das Potenzial entscheidet hier die Anzahl der Ladungsträger.

Der mögliche Ablauf der Ausbildung dieses Potenzials wird im Folgenden beschrieben. Die Ionen bilden, sofern genügend Ladungsträger vorhanden sind, demnach eine räumlich und zeitlich begrenzte Ladungszone am Kapillarende, was zu einem Potenzialaufbau führt. Das so entstehende elektrische Feld, welches außerhalb der Plasmakapillare wirkt, beschleunigt Elektronen. Ist deren Energie hoch genug, um Teilchen anzuregen oder zu ionisieren, geben sie ihre Energie in Form von Stößen ab und regen wie bereits im Inneren andere Moleküle an oder ionisieren diese. Zunächst sind die gebildeten Ionen Edelgasionen, allerdings kommt es mit steigender Entfernung zum Kapillarende zu mehr

Luftbestandteilen, welche wiederum ionisiert werden können. Es baut sich, aufgrund der gesteigerten Ionenproduktion durch beschleunigte Elektronen, an einem anderen Ort eine neue Raumladungszone auf. Das neu entstehende Potenzial ist weiter vom Kapillarauslass entfernt und im Vergleich niedriger als das Vorherige, da weniger Ionen produziert werden. Neue Elektronen werden angezogen und beschleunigt. So können sie wiederum neu anregen und ionisieren, sodass sich ein neues Potenzial ausbilden kann. Dies geschieht so lange bis das entstehende Feld nicht mehr ausreicht, um Elektronen auf die benötigte Ionisierungsenergie zu beschleunigen. So kann außerhalb für die weiche Ionisierung gesorgt werden.

Im Vergleich zur Wellenausbreitung innerhalb nimmt die Edelgaskonzentration außerhalb stark ab. Es wird mehr Energie benötigt, sodass es innerhalb der Kapillare einfacher ist, die Ionisierungswelle aufrecht zuhalten. Außerhalb der Kapillare fehlt zusätzlich die Begrenzung durch die Wandung. Die Wellen laufen nicht wie in der Kapillare nur in eine Richtung. Außerhalb der Kapillare können die Anregungs- und Ionisierungswelle sich freier bewegen und ihre Richtung ändern. Nichtsdestotrotz bewegt sich die Anregungswelle zunächst in Richtung des aus der Kapillare stammenden Edelgases. Solange die Edelgaskonzentration in der Umgebungsluft hoch ist, ist es einfacher, statt Luftbestandteilen die Edelgasmoleküle anzuregen. Es werden kurze Beschleunigungsstrecken der Elektronen benötigt, sodass die Anregungswelle sich trotz theoretischer Bewegungsfreiheit immer noch in dieselbe Richtung bewegt. Daher ist auch immer noch ein Plasma außerhalb der Kapillare erkennbar. Dieses weist aber aufgrund von Verwirbelungen, durch zum Beispiel das Diagnosegas, keinen geraden Weg auf. Wie in den Bildern zu erkennen, machen die Plasmen einen Knick nach oben, nachdem die beiden Gasflüsse kollidiert sind. Hier werden durch den Fluss von unten aus der Diagnosegaskapillare die noch verbleibenden Edelgasmoleküle aus der Plasmakapillare nach oben abgelenkt, sodass die Anregungswelle sich nach oben ausbreitet.

Das entstehende elektrische Feld regt aus dem zuvor genannten Grund das Helium aus der Diagnosekapillare zu He^* an, sofern die Umgebungsluft durch Helium ersetzt wird. Auch hier sind die Edelgasmoleküle einfacher anzuregen und zu ionisieren als Umgebungsluftbestandteile, sodass die Anregungs- und Ionisierungswelle ihre Richtung ändern und entlang der Diagnosegaskapillare zur Ausbreitung führen. An dem Punkt, an dem sich die beiden Gase treffen, teilen sich die Ausbreitungswellen daher auf und breiten sich in verschiedene Richtungen entlang der zugeführten Edelgase, dem Diagnose- und dem Plasmagas, aus. Da die am Kreuzungspunkt entstehende, zeitliche und räumliche

Raumladungszone aus Ionen aus allen Richtungen Elektronen beschleunigt, teilt sich die Welle zwar optisch auf, allerdings bleibt die Potenzialstärke erhalten. Hierbei ist es unbedeutend welcher Gastyp im F_{ITP} vorhanden ist, da lediglich die Anzahl der Ladungsträger entscheidend ist. Hier kommt die zuvor angesprochene eingekoppelte Energie zum Tragen. Je mehr Spannung anliegt, desto mehr Ladungsträger können potenziell produziert werden. Würde die am Plasma anliegende Spannung weiter erhöht werden, so würden irgendwann auch die Luftbestandteile angeregt werden, was bereits in Kapitel 3 angesprochen wurde.

Die Ionenproduktion innerhalb eines Plasmas unterscheidet sich im Falle des angesprochenen Potenzials daher von der Produktion außerhalb. Die im Inneren entstehenden Elektronen werden zwar vom elektrischen Feld angezogen und produzieren Ionen auf dem Weg, andererseits kann das Feld hoch genug sein, um den Atomen oder Molekülen Elektronen zu entreißen und so ein Ion-Elektron Paar zu produzieren. Neben den bei der Wellenbewegung behandelten Elektronenstoßprozessen dominieren in einem Helium- oder Neonplasma vor allem Stickstoff- und Wasserionen, wie aus den entsprechenden Reaktionsgleichungen ersichtlich ist. In den verbliebenen Edelgasen sind die vorherrschenden Ionen die Ionen des Edelgases, also Ar^+ , Kr^+ sowie Xe^+ . Dies konnte durch spektroskopische Messungen bestätigt werden [85]. Die Reaktionsgleichungen gelten hier also nicht vollumfänglich, aber können prinzipiell innerhalb eines Plasmas angewandt werden. Außerhalb braucht es eine andere Erklärung für die Ionisierung, da hier Umgebungsluftbestandteile vorherrschen und die Plasmagasteilchen aufgrund ihres geringen Vorkommens nicht mehr die treibende Kraft sein können. Wie genau sich die Ionisierung über das vermutlich herrschende Potenzial außerhalb der Kapillare verhält, muss noch abschließend geklärt werden. Für Edelgase mit niedrigen Energieniveaus müssen ebenfalls für das Plasmainnere andere Gleichungen geschaffen werden, beziehungsweise werden diese Edelgase direkt über Elektronenstoß ionisiert.

3.3.2 Ein Diagnosegas mit einer Glasbarriere vor dem Plasmagas

Der vorherige Abschnitt hat bereits gezeigt, dass der Mechanismus, statt auf der Ionisierung durch Stoßprozesse, eher durch den Aufbau eines Potenzials beruht. In diesem Abschnitt wird daher weiter untersucht, wie weit dieses Potenzial den Ionisierungsprozess außerhalb antreibt. Sofern das Potenzial groß genug ist, sollte es möglich sein, trotz einer Barriere zwischen dem Plasmagas und dem Diagnosegas, letzteres zu ionisieren. In diesem Fall wird die Barriere polarisiert und das Potenzial über die Barriere hinaus

weitergetragen, ohne einen Berührungspunkt der Edelgase zu haben. Die Effektivität dieses Mechanismus hängt jedoch wesentlich von den Eigenschaften der Barriere ab: Neben materialabhängigen Parametern wie der dielektrischen Konstante ϵ_r , spielt die Dicke der Barriere eine entscheidende Rolle. Barrieren mit niedrigen dielektrischen Konstanten lassen sich schlechter polarisieren, während dickere Barrieren das Feld stark abschwächen. Im Falle des Aufbaus aus dem vorherigen Abschnitt kann entweder die Glaswand des F μ TP oder die der Diagnosegaskapillare als Barriere dienen. Nachfolgend werden beide Möglichkeiten untersucht. Als Plasmagas wird Argon mit einem Fluss von 50 mL/min verwendet, während Helium als Diagnosegas zum Einsatz kommt. Wird die Diagnosegaskapillare als Barriere genutzt, beträgt der Heliumfluss 25 mL/min. Im Fall, dass die Plasmakapillare die Barriere bildet, werden 500 mL/min Helium durch die Diagnosegaskapillare geleitet. Die schematischen Darstellungen der beiden Fälle sind in 3.8a und 3.8c zu sehen.

In den beiden nebenstehenden Abbildungen 3.8b und 3.8d wurden 3,5 kV an das Plasma angelegt und ein Ar-Plasma gezündet. In beiden Fällen ist in der Diagnosegaskapillare eine Emission zu sehen. In diesem Fall sind also weder Stöße, da kein Kontakt zwischen den Gasen besteht, noch Photoionisierung für das Zünden des Diagnosegases verantwortlich. Photonen mit Wellenlängen unter 300 nm dringen, ebenso wie Ionen, nicht durch die Glaswand. Diese stellt somit eine effektive Barriere dar, da die kurzwelligen Anteile des Spektrums entscheidend für die Photoionisation sind. Photonen mit längeren Wellenlängen tragen lediglich zur Sichtbarkeit des Plasmas bei.

Wird die Diagnosegaskapillare vor dem Auslass der Plasmakapillare platziert, könnten dort, wie jahrelang angenommen, durch Stöße zwischen Plasmagasteilchen und Wassermolekülen aus der Luft H_2O^+ -Ionen entstehen, die das Potenzial außerhalb aufrechterhalten. Andererseits ist die im vorherigen Abschnitt beschriebene Anregungs- und Ionisierungswelle der wahrscheinlichere Potenzialträger. Da jedoch der Einsatz der Plasmakapillare als Barriere zeigt, dass eine Platzierung in direkter Umgebung des Plasmaauslasses nicht notwendig ist, wird das Potenzial nicht nur am Auslass der Plasmakapillare, sondern über die gesamte Länge des Plasmas ausgebildet. Es ist anzunehmen, dass die Ionen innerhalb der Kapillare die Glaswand überall stark genug polarisieren, um außerhalb ein Feld zu bilden. Dieses ist wiederum stark genug Elektronen auf die für H_2O^+ Ionen benötigte Energie zu beschleunigen. Die inneren Ionen verlieren beim Auftreffen auf die Wand also nicht ihre Ladung, sondern deponieren sich dort und bilden ein eigene „Elektrode“. Dies ist bereits bekannt, da das F μ TP nur

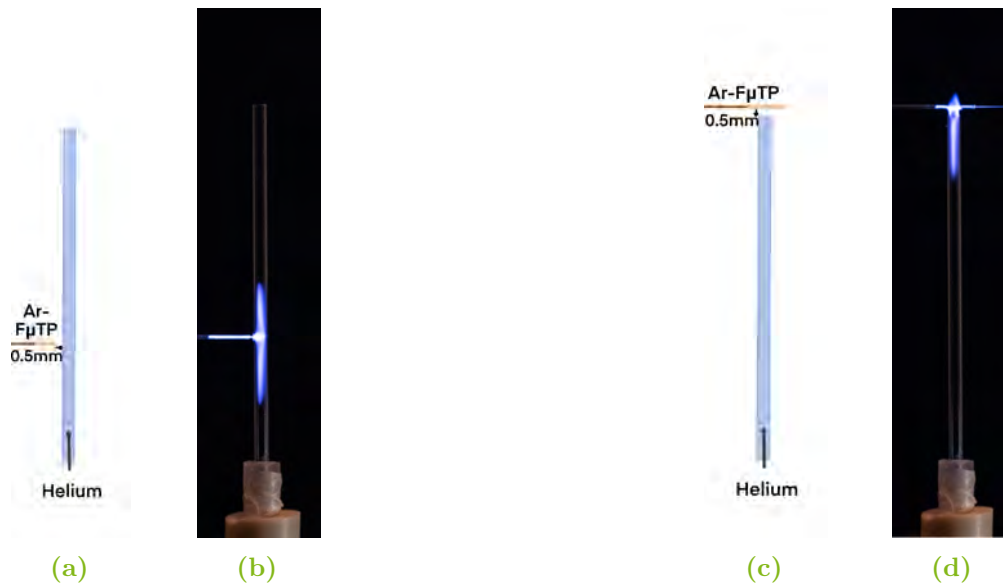


Abbildung 3.8: Schema des Ausbaus sowie Fotos einer Kapillare mit Diagnosegas sowie eines F μ TP, wenn a), b) die Glaswand der Diagnosegaskapillare und c), d) die Glaswand des Plasmas die Entladungen trennt.

eine physische Elektrode besitzt. Die virtuelle zweite dielektrisch behinderte Elektrode bilden die an der Wand deponierten Ionen. Je nach Zyklus sind diese positiv oder negativ und halten zum Teil bis in den nächsten Zyklus an. Aufgrund dieser deponierten Ladung kann ein Plasma, auch nachdem es initial gezündet wurde mit einer niedrigeren Spannung betrieben werden. Die Polarisierung der Wand ist allerdings so stark, dass sich auf der Kapillaraußenseite ein Potenzial ausbildet. Das Potenzial bildet sich hier auch aufgrund von räumlich und zeitlich begrenzten Raumladungszonen durch Ionen aus. Auch hier entsteht eine Ionisierungswelle, aber keine messbare oder, aufgrund der Emission aus dem Inneren, sichtbare Anregungswelle. Aufgrund der Erkenntnisse dieses Kapitels werden im nächsten Kapitel 4 Ionisierungsquellen hergestellt, die auf diesem Prinzip beruhen.

3.4 Wesentliche Ergebnisse des Kapitels

Der erste Abschnitt dieses Kapitels hat gezeigt, dass auch Edelgase, deren Energieniveaus niedriger liegen als die von Helium, Wasser oder Analyten ionisieren können. Alle verwendeten Edelgase haben Ionenintensitäten in derselben Größenordnung erzeugt.

Dies ist für Xenon nicht über die üblicherweise postulierten Stoßkaskaden möglich. Die Energieniveaus liegen sowohl für Atome in metastabilen Niveaus als auch für die angeregten Atome und Ionen unterhalb der Wasserionisierungsgrenze bei 12,6 eV. In diesem Fall kann also keine Ionisierung über Stoßprozesse wie Penning Ionisierung oder Ladungstransfer stattfinden. Für Edelgase mit höheren Energieniveaus könnten diese zwar teilweise über ihre Ionen oder angeregten Atome Wasser ionisieren, allerdings ist dies aufgrund der kurzen Lebensdauer nicht sonderlich wahrscheinlich. Sowohl für Argon als auch für Krypton und Xenon liegen die metastabilen Niveaus unterhalb von 11,5 eV. Und damit unterhalb der Ionisierungsgrenzen von Wasser, Stickstoff und Sauerstoff. Es ist daher möglich, dass die postulierten Gleichungen nicht dazu führen, dass Analytionen außerhalb der Plasmaregion gebildet werden. Der Mechanismus, der stattdessen stattfindet, muss noch genauer untersucht werden. Es liegt aufgrund der Ergebnisse des Kapitels nahe, dass alle Edelgase einen Mechanismus zur Ionisierung nutzen, der auf einer Anregungs- und Ionisierungswelle beruht.

Des Weiteren haben Versuche mit Photoionisierungslampen gezeigt, dass diese deutlich geringere Ionenintensitäten erzielen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass obwohl Photonen in einem Plasma gebildet werden, diese, sofern das Plasma zur Ionisierungsregion hin offen ist, lediglich eine untergeordnete Rolle spielen.

Spektroskopische Messungen [85] haben hingegen gezeigt, dass die Produktion der Ionen in Form einer Ionisierungswelle erfolgt, ihre Bewegung aber am Kapillarende stoppt. Die Anregungswelle bewegt sich allerdings aus der Plasmakapillare hinaus, was nur der Fall sein kann, wenn die Ionisierung auch nach draußen getragen wird. Die Messungen des zweiten Teils des Kapitels dienen daher dazu, dies zu bestätigen und den zugrundeliegenden Mechanismus besser zu verstehen. Das hier genutzte Diagnosegas wurde daher zunächst mit dem Plasmagas in Kontakt gebracht und anschließend mit einer Glasbarriere zwischen den beiden Gasen genutzt. Die Ergebnisse zeigen, dass kein Kontakt des Plasmagases mit der Umgebung nötig ist, um eine Ionisierung zu erzeugen. Das Diagnosegas kann genauso gut ionisiert werden, wenn es durch die eigene Glaskapillare oder sogar durch die Glaskapillare des Plasmas vom Plasmagas getrennt ist. Im Falle der Glaskapillare des Plasmas bedeutet das, dass die Ionisierung nicht nur am Ausgang des Plasmas stattfindet, sondern auch entlang der Kapillare stattfinden kann, solange ein Plasma im Inneren gezündet ist.

3.4.1 Der mögliche Mechanismus

Durch die neu erworbenen Kenntnisse kann der weiche Ionisierungsmechanismus, der noch immer Gegenstand aktueller Forschung ist, wie folgt erklärt werden. Die Ionen, die innerhalb des Plasmas gebildet werden, könnten im Fall von Neon und Helium als Plasmagas einerseits über die postulierten Gleichungen gebildet werden, da die verwendeten Gase nicht komplett rein sind. Andererseits könnten metastabile Atome wie He^M und Ne^M durch Stöße mit beschleunigten Elektronen gebildet werden, welche wiederum durch Penning Ionisierung Stickstoffionen bilden. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.9a schematisch dargestellt. Das führt dazu, dass die vorherrschende Ionenspezies in diesen Plasmen N_2^+ ist, was bereits nachgewiesen werden konnte [85].

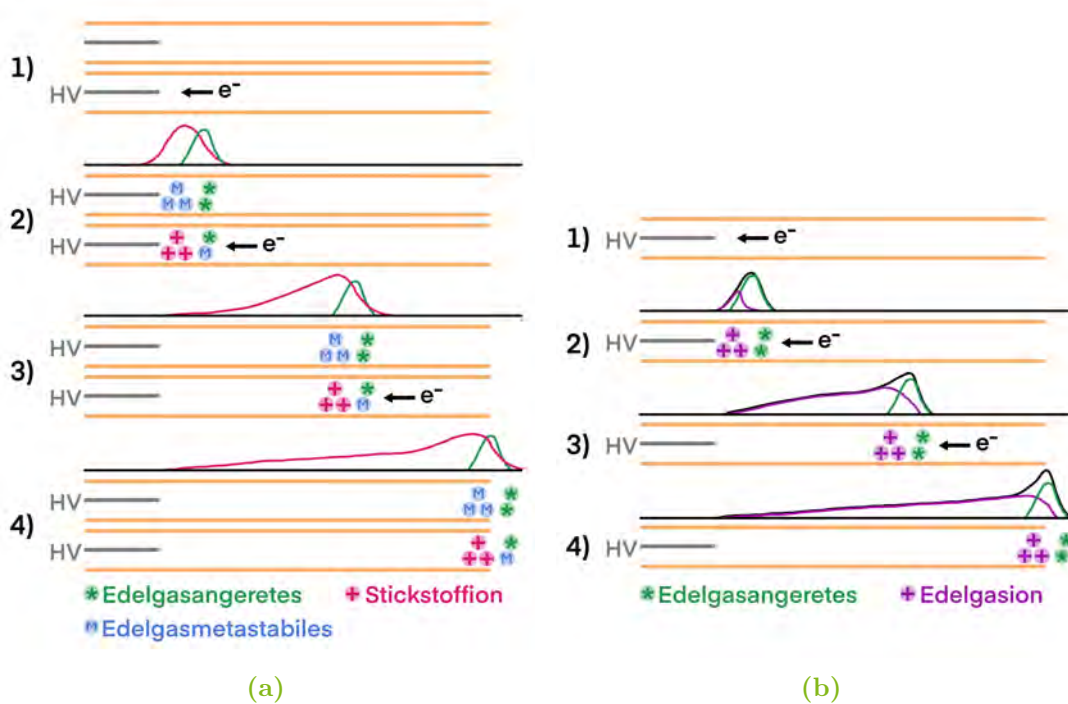


Abbildung 3.9: Schematischer Ablauf in a) einen He- oder Ne-Plasma über die Produktion von metastabilen Teilchen durch Stöße mit Elektronen oder die Relaxation von angeregten Atomen, welche zur Ionisierung von Stickstoff führen, sowie b) einem Ar-, Kr- oder Xe-Plasma, in denen die Elektronen Edelgasionen bilden. Der Prozess bewegt sich als eine Welle durch das Plasma, da durch räumlich und zeitlich begrenzte Raumladungszonen immer wieder neue Elektronen beschleunigt werden können und so die Ionisierungswelle weiter getragen werden kann.

Neon nimmt im Falle eines Ne-F_{TP} eine besondere Rolle ein, da bei niedrigen Span-

nungen der Mechanismus über die metastabilen Niveaus unterstützt wird, allerdings treten bei höheren Spannungen keine N_2^+ Ionen mehr auf, sondern Ne^+ Ionen. Würde die Spannung in einem Heliumplasma erhöht werden, so würden auch hier ab einem gewissen Wert He^+ Ionen gebildet werden. Bei Plasmen, die mit niedrigen Spannungen betrieben werden, bilden die initialen Elektronen zunächst angeregte Teilchen, die in metastabile Niveaus relaxieren. Teilchen gelangen auch durch eine direkte Anregung in metastabile Zustände. In diesem Zustand können die Teilchen durch Penning Ionisierung ihre Energie an Stickstoff abgeben und so die benötigten Ionen bilden. Diese Ionen sind der tragende Faktor des Plasmas. Über die entstehende Raumladungszone werden erneut Elektronen beschleunigt, welche wiederum metastabile Atome bilden können. Diese bilden dann wiederum neue Ionen. Die Teilchen bewegen sich nicht selbst, aber es werden an einer anderen Stelle kurzzeitig neue Teilchen gebildet, sodass der Prozess wie eine Bewegung wirkt, aber wie eine fortlaufende Produktionswelle abläuft. Die einzigen bewegten Teilchen sind die Elektronen. Dieser Prozess wird von der Elektrode weggetragen, sodass eine Welle aus metastabilen Teilchen dafür sorgt, dass eine Ionisierungswelle weitergetragen wird. Zusätzlich existiert eine Anregungswelle. Die Ionisierungswelle stoppt am Ende der Kapillare, während die Anregungswelle sich aus der Kapillare hinausbewegt. Die Ionen am Ende der Kapillare bilden jedoch weiterhin ein elektrisches Feld. Generell gilt: je weiter sich die Wellen von der inneren Elektrode wegbewegen, desto schwächer wird das aufgebaute elektrische Feld. Ein Grund hierfür können Verunreinigungen im Gas sein, sodass beschleunigte Elektronen nicht nur mit Edelgasatomen stoßen. Des Weiteren produziert nicht jedes metastabile Teilchen ein Ion.

In Plasmen, in denen die Energieniveaus der metastabilen Niveaus unter jenen der Stickstofflevel liegen, regen die Elektronen bei Stößen mit Edelgasatomen diese an oder ionisieren sie. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.9b dargestellt. Die initialen Elektronen bilden, aufgrund der durch Beschleunigung aufgenommenen Energie, hierbei zunächst angeregte Atome und dann Ionen. Die Ionen bilden auch in diesen Gasen eine räumlich und zeitlich begrenzte Raumladungszone, welche wiederum neue Elektronen anzieht. Die Kaskade läuft ab und bildet eine Anregungs- und Ionisierungswelle, wobei die Anregungswelle von der Ionisierungswelle getragen wird. Die Ionisierungswelle stoppt auch hier am Ende der Kapillare. Daher bildet sich dort, durch einen hohen Anteil an Ionen, ein Potenzial aus.

Der Prozess außerhalb des Plasmas ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Das Potenzial

kann am Ende der Kapillare über das entstandene elektrische Feld Elektronen außerhalb der Kapillare anziehen, welche wiederum durch die gesammelte Energie anregen oder ionisieren können. Allerdings nimmt die Konzentration an Edelgasionen außerhalb der Kapillare stark ab. Die beschleunigten Elektronen treffen daher außerhalb der Kapillare eher auf ein Atom der Umgebungsluft, als auf eins der verbliebenen Edelgasatome. Die Edelgasatome werden daher nur noch zu einem sehr kleinen Prozentsatz ionisiert. Bei einem Stoß ist es wahrscheinlicher, dass diese Teilchen angeregt und nicht ionisiert werden. Das Plasma kommt daher optisch aus der Kapillare heraus und zündet im Fall der Diagnosegaskapillare ein weiteres Plasma. Treffen sie auf ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom ionisieren sie dieses, was zu einer neuen Raumladungszone führt. Das durch die Raumladungszone resultierende elektrische Feld sorgt wiederum dafür, dass neue Elektronen angezogen werden können. Da außerhalb der Kapillare keine Begrenzung der Ionen durch eine Wandung besteht, breitet sich die Ionisierungswelle nun in alle Richtungen aus. Der Mechanismus ist zudem für alle Edelgase gleich, da außerhalb der Kapillare nur Luft existiert und wenig Edelgasatome, die die angesprochenen, spezifischen Mechanismen benötigen. Auch hier nimmt das elektrische Feld mit der Entfernung ab. Die Wellen laufen daher so lange weiter bis die Elektronen nicht mehr genügend im elektrischen Feld beschleunigen können, um Ionen zu produzieren. Stoppt die Ionisierungswelle, so stoppt auch die Anregungswelle.

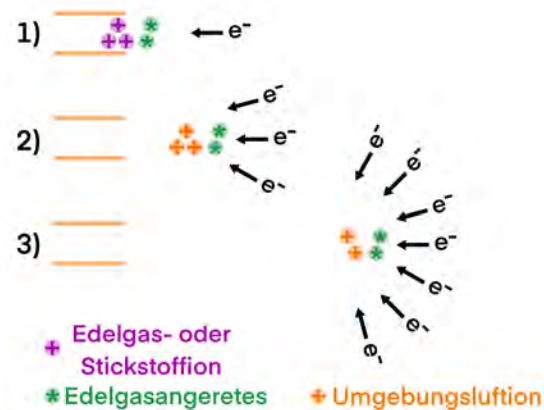


Abbildung 3.10: Schematischer Ablauf des Mechanismus außerhalb eines Edelgasplasmas. Ionen am Ende der Kapillare bilden ein elektrisches Feld, welches Elektronen anzieht. Diese ionisieren Umgebungsluftbestandteile oder regen verbliebene Edelgas-moleküle an.

Der ganze Prozess läuft auf einer Zeitskala ab, in der sich die Elektronen bewegen, die Ionen hingegen nicht. Trotzdem verbleiben die Ionen nicht an Ort und Stelle, sondern

bewegen sich entlang des Feldes oder wandern zur Kapillarwand. Eine Ansammlung von Ionen an der inneren Wand der Kapillare ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Die Wand wird durch die Ionen polarisiert, was dazu führt, dass das Potenzial nach außen getragen werden kann. Hier läuft nun der gleiche Mechanismus ab wie am Auslass. Es wird jedoch kein sichtbares Plasma gezündet, da Luftbestandteile hohe elektrische Felder zum Zünden eines Plasmas benötigen. Durch die Polarisierung der Wand, entsteht auf der Außenseite eine lokale Ladung, was zur Ausbildung eines Potentials führt. Solange dies Potenzial durch die Bildung von Stickstoffionen weitergetragen werden kann, werden Elektronen beschleunigt, welche wiederum Ionen bilden können. Hier gibt es keine Anregungswelle, da es energetisch zu aufwendig ist Stickstoff anzuregen. Die Ionisierungswelle breitet sich aus, ohne eine Anregungswelle vor sich her zu schieben. Aufgrund der Polarisierung ist davon auszugehen, dass abhängig von Wanddicke und Material, das Potenzial außerhalb der Kapillare unterschiedlich groß ist. Letztendlich ist hierfür nicht der Gastyp entscheidend, sondern die Anzahl der Ladungsträger. Es ist davon auszugehen, dass es ein Maximum an Ladungsträgern gibt, die sich an der Wand platzieren können, um diese zu polarisieren. Da die aus den vorherigen Ergebnissen resultierenden Intensitäten bezüglich der Größenordnung vergleichbar sind, werden unabhängig vom Plasmagas, ähnlich viele Ladungsträger und somit ähnlich hohe Potentiale gebildet, sobald das Plasma gezündet wird. Ein Xe-Plasma kann daher genauso gut ionisieren wie ein He-Plasma. Es ist nicht nötig für Xenon Wasser direkt zu ionisieren, da es lediglich wichtig ist genügend Ionen innerhalb des Plasmas zu haben, die das Potenzial aufrechterhalten.

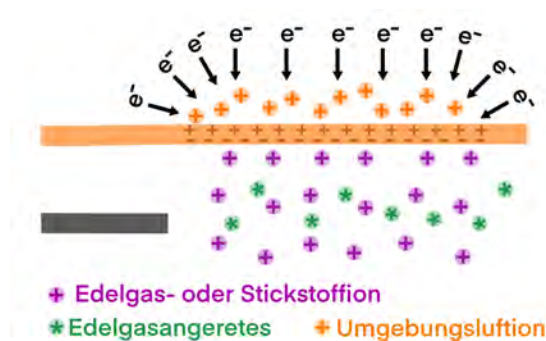


Abbildung 3.11: Schematischer Ablauf an der Kapillarwand eines Edelgasplasmas. Ionen sammeln sich an der Kapillarwand und polarisieren diese. Das führt zu einem elektrischen Feld außerhalb, welches Elektronen anzieht. Diese ionisieren Umgebungsbestandteile.

Die über den beschriebenen Prozess außerhalb des Plasmas gebildeten angeregten

Teilchen und Ionen können anschließend über Stoßprozesse Wasser oder Analytmoleküle ionisieren. Hierfür spielen Penning Ionisierung und Ladungstransfer wiederum eine wichtige Rolle, während sie keine Rolle in Edelgasen mit niedrigen Energieniveaus spielen.

Auf Basis dieser Ergebnisse und dem möglichen Mechanismus werden in den nächsten Abschnitten neuentwickelte Ionisierungsquellen vorgestellt und untersucht. Hierbei wird besonders auf die physische Barriere zwischen Plasmagas und Umgebung wert gelegt um eine Ionisierung ohne Kontakt des Plasmagases zum Analyten zu erzielen.

4 Neue weiche Ionisierungsquellen

Das vorherige Kapitel hat gezeigt, dass kein direkter Kontakt des Plasmagases mit der Ionisierungsregion nötig ist, um Ionen außerhalb des Plasmas zu produzieren. Hierbei spielen Stoßprozesse wie Penning Ionisierung, Ladungstransfer oder Photoionisierung keine Rolle. Basierend auf der Annahme, dass ein Potenzial um die Plasmakapillare erzeugt wird, werden in den nachfolgenden Kapiteln weitere Plasmaquellen, basierend auf dem Aufbau des F μ TP, vorgestellt und verwendet. Hierbei wird, wie im letzten Abschnitt, eine Barriere zwischen dem Plasmagas und der Umgebungsluft genutzt, um das außen entstehende Potenzial vom Plasma und damit von eventuell doch beitragenden Stößen abzuschirmen. Als Barriere kann hierbei wie zuvor die Plasmakapillare selbst dienen oder eine externe Barriere aufgebaut werden, die eine gute Polarisierbarkeit hat. Die Inhalte der ersten beiden Abschnitte dieses Kapitels wurden im Rahmen dieser Dissertation erarbeitet und sind in „Soft ionization mechanisms in flexible μ -tube plasma-from F μ TP to closed μ -tube plasma“ [84] bereits veröffentlicht worden.

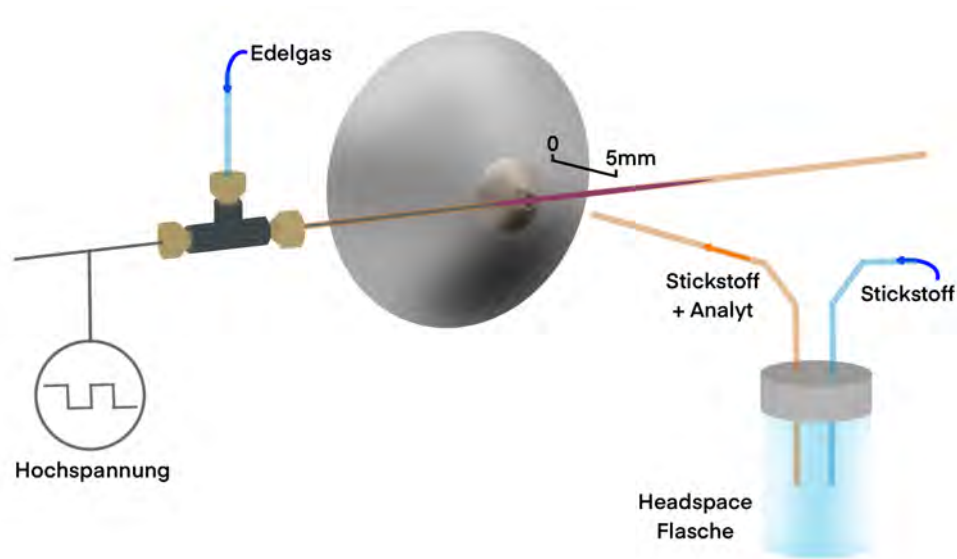
4.1 Das Long μ -Tube Plasma

Die naheliegendste Barriere ist die Plasmakapillare an sich. Diese ist durch ihre gute dielektrische Konstante leicht zu polarisieren und einfach als Barriere einzusetzen. Dies hat sich im vorherigen Kapitel bereits bewährt. Das bereits bestehende F μ TP kann dabei als Basis für eine neue Quelle dienen und muss nur geringfügig verändert werden.

4.1.1 Der Aufbau eines Long μ -Tube Plasma

Das Glas der $F\mu$ TP-Kapillare dient, wie eingangs erwähnt, als Barriere zwischen dem Plasma und der Ionisierungsregion, beziehungsweise dem Analyten. Um sicherzustellen, dass kein Plasmagas in diesen Bereich gelangt, wird die Plasmakapillare auf circa 15 cm verlängert und um 90° zum Massenspektrometereinlass gedreht. Die Quelle kann daher als geschlossen angesehen werden, da kein Gaskontakt mit der Ionisierungsregion besteht. Das beschriebene Plasma wird aufgrund der verlängerten Kapillare als Long μ -Tube Plasma ($L\mu$ TP) bezeichnet und ist in Abbildung 4.1a schematisch dargestellt. In der untenstehenden Abbildung 4.1b ist ein Foto des Aufbaus zu sehen. Die Analytzufuhr über Headspace mit einem Stickstofffluss von 100 ml/min endet 5 mm vor der Plasmakapillare und ist in Richtung des Massenspektrometereinlasses platziert. Der Analyt strömt somit über die Außenseite der Plasmakapillare und kann dort über das entstehende Potenzial ionisiert werden. Messungen haben gezeigt, dass es notwendig ist, die Plasmakapillare den Einlass des Massenspektrometers berühren zu lassen, um Ionen messen zu können. Der Aufbau des Plasmas entspricht damit eher einem i LTP, welches in Kapitel 2.3.2 beschrieben wurde und nicht einem $F\mu$ TP auf dessen Aufbau das $L\mu$ TP beruht. Das zeigt sich ebenfalls in dem zweidimensionalen Farbdiagramm der Ausbreitung, welches in Abbildung A.2 im Anhang zu sehen ist. Die Ausbreitung des $L\mu$ TP zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die des i LTP. Die Einstellungen des Massenspektrometers betragen für die Tube Lens Spannung 35 V, für die Kapillartemperatur 250°C , sowie für die Kapillarspannung 7 V. Weitere Einstellungen der Ionenoptik finden sich im Anhang in Tabelle A.1. Es wurden jeweils 100 Spektren im Full Scan Mode akquiriert.

Der vorherige Abschnitt hat zwar gezeigt, dass das Potenzial auch auf der Außenseite, und nicht nur am Auslass, der Kapillare groß genug ist, um ein darüber fließendes Edelgas zu ionisieren, allerdings trifft dies scheinbar nicht auf die Umgebungsluft zu. Da die gebildeten Spezies außerhalb des Plasmas nicht direkt messbar sind und sich die zugehörige sichtbare Emission von innen und außen überlagert, lässt sich nicht erkennen, welche Spezies in der Umgebungsluft entstehen. Das Potenzial außerhalb der Kapillare scheint nicht stark genug zu sein, um die Ionisierung in der Umgebungsluft über größere Distanzen aufrechtzuerhalten. Dies zeigt sich daran, dass ein geringer Abstand zwischen Plasmaquelle und Massenspektrometereinlass in einem Verlust der Ionenausbeute resultiert. Eine effiziente Ionendetektion ist nur bei direktem Kontakt möglich. Durch eine Berührung des Einlasses wird das innere Plasma stärker, indem ein rücklaufendes, inneres Plasma existiert, was zu einem höheren Potenzial sowohl



(a) Schematische Darstellung



(b) Foto

Abbildung 4.1: a) Schematische Darstellung des Aufbaus sowie b) Foto des Aufbaus eines L μ TP vor einem Massenspektrometer.

innerhalb als auch außerhalb führt. Das höhere äußere Potenzial sorgt für eine effizientere Ionisierung. Zusätzlich kann die höhere Temperatur des Massenspektrometereinlasses zu einem besseren Lösen von eventuell auf der Glasoberfläche deponierten Analytmolekülen beitragen. Während das F μ TP eine offene Plasmaquelle ist, da das Gas direkten Kontakt zur Umgebung hat, wird das L μ TP als geschlossene Quelle bezeichnet aufgrund der Abgeschlossenheit des Ionisierungsraums zur Umgebungsluft.

4.1.2 Messungen mit einem Long μ -Tube Plasma

Als Analyt wird im Folgenden das Keton 2-Butanon mit einer Masse von 72,11 g/mol verwendet. Die chemische Formel ist in der rechten oberen Ecke der Abbildung 4.2 abgebildet. Außerdem ist ein Massenspektrum in der Abbildung zu sehen, welches die mit einem L μ TP gebildeten 2-Butanonpeaks zeigt. Neben dem Peak bei m/z 73,2 für $[M + H]^+$, wird ebenfalls das Dimer $[2M + H]^+$ aus zwei 2-Butanonmolekülen bei m/z 144,9, sowie $[M + 18]^+$ bei m/z 90,2 gebildet. Das Spektrum wurde mit einem Abstand von 5 mm zwischen dem Berührungspunkt der Kapillare mit dem Massenspektrometereinlass und dem Ende der inneren Elektrode, bei einer anliegenden Spannung von 3,5 kV gemessen. Auch wenn die exakte Konzentration des Analyten nicht bekannt ist, kann aufgrund der konstanten Oberfläche der Analytflüssigkeit und des gleichbleibenden Stickstoffflusses von einer konstanten Zufuhrkonzentration ausgegangen werden.

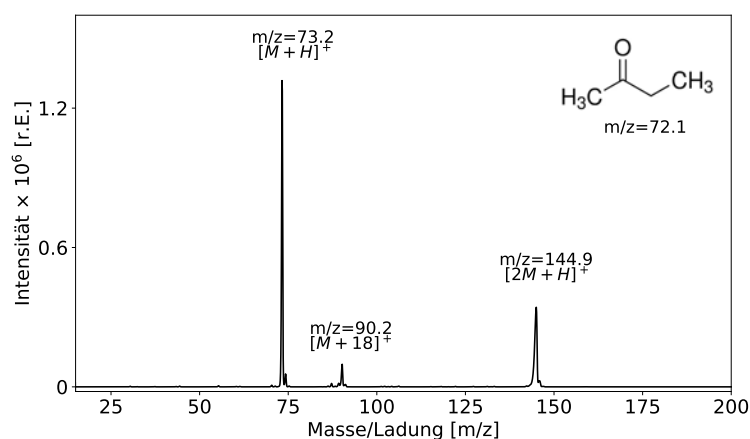


Abbildung 4.2: Spektrum eines L μ TP mit dem Analyten 2-Butanon mit einem Abstand von 5 mm zwischen dem Berührungspunkt der Kapillare mit dem Einlass des Massenspektrometers und der inneren Elektrode.

Die Entfernung der Elektrode zum Massenspektrometereinlass, sowie die angelegte Spannung werden im Folgenden beibehalten. Als Edelgase werden Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon verwendet. Die einzelnen 2-Butanonpeaks werden hierbei getrennt voneinander betrachtet. In Tabelle 4.1 sind die Intensitäten für die jeweiligen Edelgase aufgelistet. Hierbei wurden jeweils drei Messungen über 100 Spektren gemittelt.

Argon und Krypton haben die höchsten Intensitäten, während die anderen Edelgase nur

Tabelle 4.1: Intensitäten der Analytsignale für das Keton 2-Butanon mit den Massen $[M + H]^+$ bei m/z 73.2, $[M + 18]^+$ bei m/z 90.2 und $[2M + H]^+$ bei m/z 144.9 für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min bei 3,5 kV. Die Entfernung der Elektrode des $L\mu$ TP zum Massenspektrometer beträgt 5 mm.

	$[M + H]^+$ [r.E. $\times 10^6$]	$[M + 18]^+$ [r.E. $\times 10^6$]	$[2M + H]^+$ [r.E. $\times 10^6$]
He- $L\mu$ TP	$1,32 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$
Ne- $L\mu$ TP	$1,40 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,00$	$0,38 \pm 0,02$
Ar- $L\mu$ TP	$2,79 \pm 0,31$	$0,17 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,06$
Kr- $L\mu$ TP	$2,67 \pm 0,43$	$0,15 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,11$
Xe- $L\mu$ TP	$1,71 \pm 0,67$	$0,10 \pm 0,06$	$0,38 \pm 0,19$

halb so große Intensitäten haben. Helium hat die am höchsten liegenden Energieniveaus, es kann daher sein, dass indem die Spannung weiter erhöht wird, Helium zu den anderen Edelgasen aufschließen könnte. Andererseits kann mehr zugeführte Energie auch dazu führen, dass sich die Entladung in Richtung der Gaszufuhr ausbreitet. Allerdings ist eine Spannung von 3,5 kV das Maximum des verwendeten Generators. Ein Blick auf die anderen durch 2-Butanon erzeugten Signale zeigt eine ähnliche Reihenfolge der Plasmagase und den zugehörigen Intensitäten. Auf Argon folgen Xenon, Krypton, Neon und Helium, wobei die Masse m/z 90.2 $[M + 18]^+$ bei Helium eine leicht höhere Intensität aufweist. Auffällig ist, dass die Fehler mit steigendem Atomgewicht auch höher werden. Edelgase mit größeren Atomen bilden demnach weniger stabile Plasmen aus. Allerdings ist zu beachten, dass diese Gase auch höhere Zündspannungen aufweisen, sodass die beobachteten Instabilitäten teilweise darauf zurückzuführen sein könnten, dass die Plasmen noch im unteren Spannungsbereich ihres Betriebs arbeiten. Die hohen Fehlerwerte erlauben teilweise keine genaue Unterscheidung der Werte voneinander.

Generell sind die Intensitäten in einem für Massenspektrometer guten Messbereich, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das $L\mu$ TP sich als Quellen für die MS eignet. Allerdings besteht weiterhin die Notwendigkeit Edelgase mit konstantem Fluss durch die Kapillare zu leiten. Des Weiteren wurde die Quelle im Vergleich zum $F\mu$ TP eher vergrößert, da die Kapillare verlängert wurde. Die Quelle ist damit etwas weniger handlich als das $F\mu$ TP, vor allem da die lange Kapillare leicht bricht. Das $L\mu$ TP bildet einen Zwischenschritt zwischen dem $F\mu$ TP und der im nächsten Abschnitt vorgestellten geschlossenen Plasmaquelle. Deren Ziel ist es, den bisher notwendigen Gasfluss zu eliminieren.

4.2 Das Closed μ -Tube Plasma

Da das vorherige Kapitel gezeigt hat, dass auch eine zur Plasmaregion abgeschlossene Quelle Ionen produzieren kann, wird in diesem Kapitel eine weitere geschlossene Plasmaquelle vorgestellt. Ausgehend davon, dass kein Kontakt des Plasmagases zur Ionisierungsregion nötig ist und die Ionisierung durch ein Potenzial entsteht, kann davon ausgegangen werden, dass eine Plasmaquelle auch funktioniert, wenn ein Plasma in einem abgeschlossenen Raum gezündet wird. Hierfür ist kein Gasfluss mehr notwendig, um eine Ionisierung durch das Plasma zu bewerkstelligen. Vielmehr könnte ein Gas in einem abgedichteten Volumen eingeschlossen werden, und durch das Potenzial auf der Außenseite der polarisierten Wand Ionen produzieren. Nachfolgend wird daher eine Quelle vorgestellt, die auf diesem Prinzip beruht. Die Plasmaquelle wurde neben der Veröffentlichung in [84] auch patentiert [90].

4.2.1 Der Aufbau eines Closed μ -Tube Plasma

Zur Herstellung eines sogenannten Closed μ -Tube Plasma ($C\mu$ TP) wird ein Borosilicatröhrchen mit einem Außendurchmesser von $400\ \mu\text{m}$ und einem Innendurchmesser von $300\ \mu\text{m}$ gewählt. Da sich Quarzglas nicht ohne Übergangsmaterialien mit dem Wolframdraht verschmelzen lässt, wurde Borosilicatglas gewählt. Die Abmessungen kommen denen bei einer $F\mu$ TP oder $L\mu$ TP verwendeten Quarzglaskapillaren sehr nahe. Unter dem stetigen Gasfluss eines Edelgases werden beide Seiten durch hohe Temperatur zugeschmolzen. Dabei wird auf der einen Seite ein Wolframdraht eingeschmolzen, der der Elektrode in einem $F\mu$ TP und $L\mu$ TP entspricht. Das Zuschmelzen der Quelle und somit das Einschließen des Gasvolumens innerhalb der Kapillare ist namensgebend. Der große Vorteil dieser Quelle ist, dass keine externe Gasversorgung während des Betriebs notwendig ist, so wie es bei den anderen Plasmaquellen der Fall ist. Der schematische Aufbau dieses Plasmatyps ist in Abbildung 4.3a abgebildet, während in Abbildung 4.3b ein Foto eines Ne- $C\mu$ TP zu sehen ist. Beim Zuschmelzen des Plasmas kann es durch die Ausdehnung des Gases bei erhöhter Temperatur zur Dehnung des Glases an der Spitze kommen.

Da sich die Herstellung der $C\mu$ TP in einer Prototypphase befindet, ist es schwierig bei jedem Plasma die gleichen Längen und Volumina zu erzielen. Durch den Herstellungsprozess dringt momentan zusätzlich zum Edelgas Luft ein, sodass viele der hergestellten



Abbildung 4.3: a) Schema eines C μ TP und b) Foto eines C μ TP vor einem Massenspektrometer.

Plasmen nicht richtig funktionieren. Das zeigt sich in sehr hohen Zündspannungen, teilweise oberhalb des Generatorlimits oder im Ausbleiben der charakteristischen Emission. Es ist keine ausreichend hohe Edelgaskonzentration vorhanden, um ein stabiles Potenzial und eine gute Ionisierung zu erzielen. Ein C μ TP wird mit derselben Orientierung wie ein L μ TP vor dem Massenspektrometer platziert, was schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt ist.

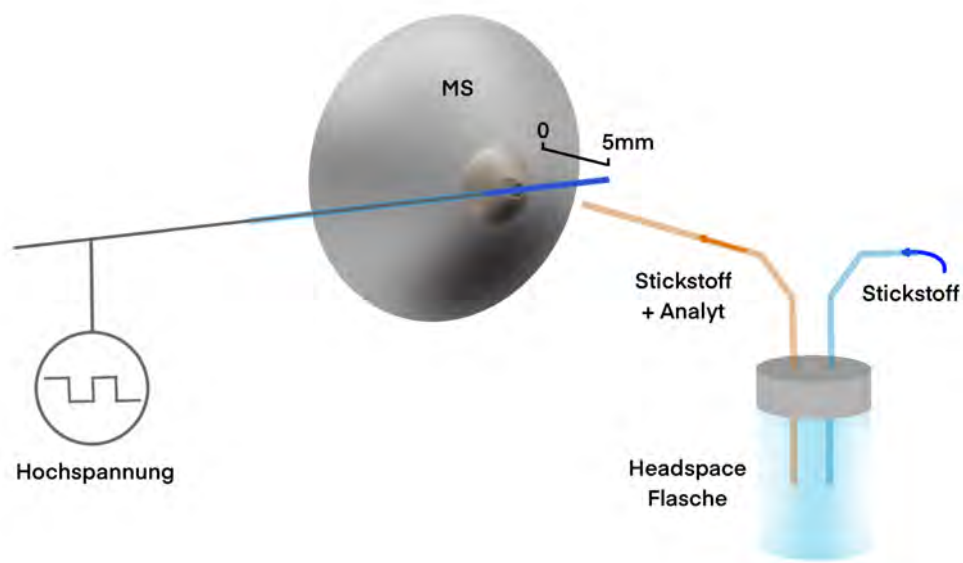


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Aufbaus eines C μ TP vor einem Massenspektrometer.

Um den Herstellungsprozess zu verbessern, könnten die Plasmen unter einer Edelgasat-

mosphäre mit einem entsprechenden Brenner hergestellt werden. Da bei einem stetigen Gasfluss kein Verschmelzen möglich ist, wird der Gasfluss im aktuellen Herstellungsprozess kurzzeitig unterbrochen, um das Glas zuzuschmelzen. In dieser Phase dringt Luft in die $C_{\mu}TP$, was sich unter den aktuellen Laborbedingungen nicht kontrollieren lässt. Zusätzlich kann Luft eindringen, wenn in der Abdichtung zwischen Glaskapillare und Edelgaszufuhr Undichtigkeiten vorliegen. Auch können durch das Zuschmelzen Stoffe aus dem Glas gelöst werden oder Lücken beim Schmelzvorgang zu einer kurzzeitigen Gaszufuhr von außen führen.

4.2.2 Messungen mit einem Closed μ -Tube Plasma

Die Messungen mit einem $C_{\mu}TP$ wurden statt mit 2-Butanon mit dem Analyten 2,5-Hexandion mit einer Masse von 114,14 g/mol durchgeführt. Dieser Analyt wurde gewählt, da zum Zeitpunkt der Messreihen mit 2-Butanon keine funktionierenden $C_{\mu}TP$ hergestellt werden konnten. Da ausschließlich gezeigt werden soll, ob sich ein $C_{\mu}TP$ als Ionisierungsquelle eignet, ist der Analyttyp hierfür unerheblich. Daher wurden die in Paper [84] veröffentlichten Ergebnisse mit dem Analyten 2,5-Hexandion genutzt. 2,5-Hexandion bildet neben einem $[M + H]^+$ Peak bei m/z 115.1, einen $[M + 18]^+$ Peak bei m/z 132.0, sowie einen Dimer $[2M + H]^+$ bei m/z 145.1. Diese sind in Tabelle 4.2 zu sehen. Die Einstellungen des Massenspektrometers betragen für die Tube Lens Spannung 35 V, die Kapillartemperatur 200 °C, sowie die Kapillarspannung 11 V. Die restlichen Einstellungen der Ionenoptik sind in Tabelle A.1 im Anhang zu finden. Da sich das $C_{\mu}TP$ noch in der Prototypphase befindet, wurde pro Gas jeweils nur ein $C_{\mu}TP$ verwendet, anstatt mehrere zu vermessen. Die Messungen erfolgten über jeweils 100 Spektren im Full-Scan-Modus, welche anschließend in XCalibur gemittelt wurden. Auf eine Fehlerangaben wird, wie bei den Messungen in Kapitel 3.1, verzichtet, da diese softwareseitig nicht zur Verfügung standen. Zusätzlich sind diese nicht erheblich für eine quantitative Untersuchung.

Argon hat hierbei die höchsten Intensitäten, gefolgt von Neon, Krypton und Helium. Anders als bei der vorher vorgestellten $L_{\mu}TP$ ist bei dem $C_{\mu}TP$ ein direkter Vergleich nicht unbedingt zielführend beziehungsweise angebracht, da in diesem Fall weder mehrere Messungen für eine höhere Statistik aufgenommen wurden noch die Prototypphase des $C_{\mu}TP$ einen Vergleich zulässt. Die Intensitäten sind allerdings bis auf Helium alle in einer Größenordnung von $\times 10^6$, was der gleichen Größenordnung entspricht, in der sich die Messungen des $L_{\mu}TP$ befinden. Abweichungen wie zum Beispiel im

Tabelle 4.2: Intensitäten der Analytsignale für den Analyten 2,5-Hexandion für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min bei 3,5 kV. Die Entfernung der Elektrode des C μ TP zum Massenspektrometer beträgt 5 mm.

	$[M + H]^+$ [r.E. $\times 10^6$]	$[M + 18]^+$ [r.E. $\times 10^6$]
He-C μ TP	0,88	0,01
Ne-C μ TP	3,50	0,06
Ar-C μ TP	4,56	0,08
Kr-C μ TP	1,06	0,01

Fall des He-C μ TP, können auf Probleme und daraus resultierende Unreinheiten im Herstellungsprozess hindeuten. Messungen mit einem Ne-F μ TP und verschiedenen Anteilen von Luft am Plasmagasanteil haben gezeigt, dass es für die charakteristische Farbe nicht notwendig ist, einen hohen Anteil an Neon einzubringen. Anteile von 60 % reichen bereits aus, um die orange Farbe zu erzeugen, obwohl der restliche Anteil aus Luftbestandteilen besteht. Da der Herstellungsprozess sehr einfach gehalten ist, kommt es bei der Produktion zu Gaslecks und Lücken durch die Luft eindringen kann, sodass circa 10-20 % des Gasanteils aus Luft bestehen [91]. Es ist nicht genau messbar, wie rein das eingeschlossene Gas innerhalb der produzierten C μ TP ist, daher könnte es sein, dass rein produzierte Plasmen andere Ergebnisse liefern. Es liegt nahe, dass ein gewisser Anteil an Edelgasmolekülen vorhanden sein muss, um das Plasma zu zünden, wie hoch die Verunreinigungen sein dürfen, ist unbekannt.

Ein weiterer Grund für abweichende Intensitäten könnte, neben veränderten Umgebungsbedingungen, das veränderte Material, sowie die größeren Außen- und Innendurchmesser sein. Schlechte dielektrische Leitfähigkeit des veränderten Materials, eine höhere Wanddicke, sowie ein höherer Innendurchmesser nehmen eine wichtige Rolle in der Polarisierung der Wand und somit dem entstehenden äußeren Potenzial ein. Während der Innendurchmesser erhöht wurde, ist die Wanddicke gleichgeblieben. Da die Intensitäten immer noch eine gute Ionisierung zeigen und in der gleichen Größenordnung liegen wie die des L μ TP, gleicht sich der erhöhte Innendurchmesser höchstwahrscheinlich durch die ebenfalls erhöhte dielektrische Konstante aus.

Für die Ionisierung innerhalb des Plasmas spielt es keine entscheidende Rolle, ob das Gas bewegt oder unbewegt ist, solange die Teilchendichte im betrachteten Volumen gleichbleibt. Dies zeigen die vergleichbaren Signalintensitäten des mit bewegtem Gas betriebenen L μ TP und des C μ TP mit stehendem Gas. Die relevanten Plasmaprozesse,

insbesondere die Ionisierung und Rekombination, laufen auf sehr kurzen Zeitskalen im Nano- bis Mikrosekundenbereich ab und sind damit deutlich schneller als die Gasbewegung.

Dadurch, dass der Gasverbrauch sinkt und lediglich bei der Herstellung von Nöten ist, ist das C μ TP eine ideale Ionisierungsquelle für transportable Messgeräte wie beispielsweise die IMS. Zusätzlich können durch die wegfallenden Bauteile und den geringen Gasverbrauch die Herstellungskosten gesenkt werden. Durch die gegenwärtige Bauweise können bei einer Messdauer von etwa einer Stunde rund 80 % des Gasverbrauchs eingespart werden. Die Bauweise führt außerdem dazu, dass das Plasma kleiner ist als bereits existierende Plasmaquellen. Vor allem für schwer zugängliche Bereiche ist diese Plasmaquelle damit eine gute, unkomplizierte Ergänzung. Sofern der Herstellungsprozess weiter optimiert werden kann und dabei konstante Kapillarvolumina, sowie eine zuverlässige Füllung mit reinem Gas sichergestellt sind, ist davon auszugehen, dass verschiedene Quellen vergleichbare Ergebnisse liefern. Unter diesen Bedingungen wäre auch der Einsatz als Einmalprodukt theoretisch denkbar – etwa, um stark haftende Analyten unmittelbar zu entfernen, anstatt auf deren allmähliche Verflüchtigung zu warten.

4.3 Das Keramik Long μ -Tube Plasma

In weiteren Messungen wurde statt des im vorherigen Abschnitt vorgestellten C μ TP, aufgrund der ungleichmäßigen Produktion, das L μ TP als adäquater Ersatz genutzt. Dieses benötigt zwar weiterhin einen stetigen Gasfluss, aber erfüllt trotzdem die Kriterien eines geschlossenen Plasmas. Die mit einem L μ TP erzielten Ergebnisse können stellvertretend für das C μ TP stehen. Beim längeren Verwenden zeigte dieses jedoch Schwachstellen in der Haltbarkeit der Glaskapillare. Bei einer Verwendung von mehreren Stunden oder sogar Tagen schmolz das Glas des L μ TP, was eine direkte Entladung zur Folge hatte. Diese sind vor allem bei hohen Strömen gefährlich für die Komponenten des verwendeten Massenspektrometers und des Generators. Da vor allem in Messtechniken wie der IMS eine lange Haltbarkeit von Nöten ist, wird in diesem Kapitel auf eine Alternative eingegangen.

4.3.1 Messungen mit einem Keramik Long μ -Tube Plasma

Um die Haltbarkeit des $L\mu$ TP zu verlängern, wird die Glaskapillare durch eine Keramikkapillare ersetzt. Diese hat im Vergleich zur Glaskapillare leicht veränderte Durchmesser von $300\ \mu\text{m}$ innen sowie $500\ \mu\text{m}$ außen, sodass die Wandstärke verdoppelt wird. Allerdings ist die dielektrische Konstante auch höher, sodass die gute Ionisierbarkeit bestehen bleiben sollte. Um dies zu testen, wurde der gleiche Aufbau wie in Kapitel 4.1 gewählt. Der Draht im Innern der Kapillare hat einen Abstand von 5 mm zum Berührungspunkt der Kapillare mit dem Massenspektrometereinlass. Im Folgenden wird das Plasma als Keramik Long μ -Tube Plasma (c $L\mu$ TP) bezeichnet. In Tabelle 4.3 sind die aufgenommenen Intensitäten der Peaks des Analyten 2-Butanon zu sehen, welche mit dieser Plasmaquelle erzielt wurden. Als Plasmagase wurden aufgrund des Preises von Xenon hier lediglich Helium, Neon, Argon und Krypton verwendet. Zusätzlich zeigt die Tabelle die Intensitäten des Peaks $[M + H]^+$ mit einem $L\mu$ TP. Die Tube Lens Spannung von 35 V sowie die Kapillartemperatur von $250\ ^\circ\text{C}$ und die Kapillarspannung von 7 V werden wie bei der Verwendung des $L\mu$ TP beibehalten. Es erfolgte außerdem eine Mittelung über 100 Spektren im Full Scan Mode.

Tabelle 4.3: Intensitäten der Analytsignale für das Keton 2-Butanon mit den Massen $[M + H]^+$ bei m/z 73.2, $[M + 18]^+$ bei m/z 90.2 und $[2M + H]^+$ bei m/z 144.9 für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min bei 3,5 kV in einem c $L\mu$ TP, sowie der erstgenannten Masse in einem $L\mu$ TP. Die Entfernung der Elektrode des c $L\mu$ TP zum Massenspektrometer beträgt 5 mm.

	$L\mu$ TP	c $L\mu$ TP		
	$[M + H]^+$ [r.E. $\times 10^6$]	$[M + H]^+$ [r.E. $\times 10^6$]	$[M + 18]^+$ [r.E. $\times 10^6$]	$[2M + H]^+$ [r.E. $\times 10^6$]
He	$1,32 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,00$	$0,09 \pm 0,00$
Ne	$1,40 \pm 0,06$	$1,07 \pm 0,11$	$0,06 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,03$
Ar	$2,79 \pm 0,31$	$1,16 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$
Kr	$2,67 \pm 0,43$	$1,02 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,03$

Wie zuvor beim $L\mu$ TP, hat Argon die höchste Intensität und Helium die niedrigste. Allerdings heben sich die Werte nicht mehr so eindeutig voneinander ab wie zuvor. Trotzdem ist lediglich Helium in einer anderen Größenordnung als zuvor. Alle anderen Gase befinden sich in der gleichen Größenordnung wie zuvor und es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Keramikkapillare keine nennenswerten Verschlechterungen hervorruft. Stattdessen wurde das Problem der kurzen Haltbarkeit behoben. Abgesehen

von Helium, ist eine mögliche Erklärung für die sich angleichenden Werte das neue Verhältnis der Durchmesser. Zwar ist die dielektrische Konstante höher, allerdings ist neben der Wandstärke auch der Abstand zwischen Wand und Draht bei der Keramikkapillare höher. Durch den größeren Innendurchmesser entsteht mehr Oberfläche und das elektrische Feld wird möglicherweise homogener.

4.4 Vergleich der geschlossenen Plasmaquellen

Die vorherigen Kapitel und Abschnitte haben deutlich gezeigt, dass der im Plasma stattfindende Mechanismus nicht über Stoßprozesse wie Penning Ionisierung oder Ladungstransfer stattfinden kann. In Gasen mit energetisch niedrigen Zuständen kann es auch ohne direkte Stoßprozesse zwischen Plasmagasatomen und höher liegenden Analyten oder Wassermolekülen zur Ionisierung dieser Spezies kommen. Zusätzlich konnte über Messungen mit den neuerschaffenen Plasmaquellen L μ TP, cL μ TP beziehungsweise dem C μ TP Photoionisierung für diese geschlossenen Quellen ausgeschlossen werden.

In diesem Abschnitt werden die neuen Quellen anhand der zuvor einzeln dargestellten Messungen miteinander verglichen. Dazu wurden mit dem F μ TP ebenfalls Messungen des Analyten 2-Butanon durchgeführt, bei denen jeweils drei Aufnahmen mit jeweils 100 Spektren im Full-Scan-Modus gemittelt wurden. Die Tube Lens Spannung von 35 V sowie die Kapillartemperatur von 250 °C und die Kapillarspannung von 7 V werden auch hier beibehalten. Zum einfachen Vergleich sind die Intensitäten der verschiedenen Plasmaquellen bei einer Spannung von 3,5 kV in Tabelle 4.4 eingetragen. Die Plasmen unterscheiden sich hierbei hauptsächlich in den Außen- und Innendurchmessern, sowie dem Kapillarmaterial, welches unterschiedliche dielektrische Konstanten besitzt.

Tabelle 4.4: Intensitäten der Analytsignale des Ketons 2-Butanon für Plasmaquellen F μ TP, L μ TP und cL μ TP sowie des Analyten 2,5-Hexandion für ein C μ TP für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min bei 3,5 kV.

	2-Butanon			2,5-Hexandion
	F μ TP [r.E. $\times 10^6$]	L μ TP [r.E. $\times 10^6$]	cL μ TP [r.E. $\times 10^6$]	C μ TP [r.E. $\times 10^6$]
He	4,56 \pm 0,17	1,32 \pm 0,02	0,60 \pm 0,02	0,88
Ne	1,86 \pm 0,12	1,40 \pm 0,06	1,07 \pm 0,11	3,50
Ar	3,36 \pm 0,17	2,79 \pm 0,31	1,16 \pm 0,06	4,56
Kr	5,12 \pm 0,18	2,67 \pm 0,43	1,02 \pm 0,02	1,06

Der Vergleich zeigt, dass das F μ TP gegenüber den geschlossenen Plasmaquellen, je nach Plasmagas und -geometrie, eine bis zu 7.5-mal höhere Intensität liefert. Das kann einerseits daran liegen, dass im Fall des F μ TP Photoionisierung eine zusätzliche Rolle einnimmt, die im Fall der beiden geschlossenen Plasmaquellen fehlt. Durch Photoionisierung werden in dem Fall dann zusätzliche Ionen gebildet, die zusammen mit den durch das entstehende Potenzial gebildete Ionen eine höhere Ionenintensität ergeben. Andererseits ist das am Kapillarauslass gebildete Potenzial sehr wahrscheinlich größer als das durch die polarisierten Wände hervorgerufene Potenzial. Eine offene Plasmaquelle ionisiert daher möglicherweise mit einem höheren Potenzial als eine geschlossene. Während für die geschlossenen Varianten mit externem Gasfluss Argon die höchsten Intensitäten erzielt, ist es bei dem F μ TP Krypton. Auch hier zeigt sich wieder deutlich, dass der zugrundeliegende Mechanismus unabhängig vom Gas ist. Auch weil Helium im F μ TP deutlich besser abschneidet als bei den geschlossenen Varianten. Für diese ist Helium das einzige Gas, welches Intensitäten unter $\times 10^6$ erzeugt.

Allgemein liegen jedoch alle Intensitäten bis auf die genannten He-cL μ TP und He-C μ TP Intensitäten in der gleichen Größenordnung. Leichte Unterschiede können, wie bereits angesprochen, auf die leicht unterschiedlichen Durchmesser und Materialien zurückgeführt werden. Diese sind zur besseren Übersicht in Tabelle 4.5 dargestellt. Die höheren dielektrischen Konstanten ϵ_r gleichen vermutlich die höheren Innen- und sogar Wanddurchmesser im Fall des C μ TP gegenüber dem L μ TP aus. Die Intensitäten sind hierdurch in der gleichen Größenordnung, obwohl ein höherer Durchmesser normalerweise zu einer ineffektiven Polarisierung führen sollte, da die Wandoberfläche größer ist. Allerdings lässt sich die Wand besser polarisieren, sodass weniger Ionen ausreichend sind, um das elektrische Feld auf der Außenseite genauso gut auszubilden.

Tabelle 4.5: Vergleichstabelle des Materials, der dielektrischen Konstante ϵ_r , sowie dem ID und AD der verschiedenen Plasmaquellen L μ TP, cL μ TP und C μ TP.

	L μ TP	cL μ TP	C μ TP
Material	Quarzglas	Keramik	Borosilicatglas
ϵ_r	3,7	7	4,6
ID	250 μ m	300 μ m	300 μ m
AD	360 μ m	500 μ m	400 μ m

Das C μ TP bietet im Vergleich zum bereits etablierten F μ TP den geometrischen Vorteil, dass keine externe Gasquelle angeschlossen werden muss. Portable Geräte benötigen daher keine Gasflasche, deren Mitführen oft unpraktisch ist und den Aufbau vergrößert.

Außerdem ist der Gasverbrauch deutlich geringer, da nur zur Produktion eine Gasquelle genutzt wird. Der Wegfall des Gasanschlusses führt dazu, dass das $C_{\mu}TP$ deutlich kleiner ist als ein $F_{\mu}TP$, $L_{\mu}TP$ oder $cL_{\mu}TP$. Vor allem in schwer zugänglichen Aufbauten wie einem IMS-Gerät oder einer Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation (MALDI)-Quelle kann diese Quelle daher deutlich einfacher integriert werden. Hierfür ist neben der Quelle lediglich ein Anschlusskabel für die Spannungsversorgung nötig. Da die Produktion sich gerade in einer Prototypphase befindet, muss zunächst eine geeignete Produktion gewährleistet sein. Hierfür könnte wie bereits angesprochen das Zuschmelzen mittels geeigneter Brenner unter Edelgasatmosphäre geschehen. Um das Problem des Durchbrennens der Glaskapillare zu umgehen, könnte nach Lösungen für ein $C_{\mu}TP$ auf Basis der Keramikkapillare gesucht werden. Auch wäre es möglich, sofern die Produktion verbessert werden kann, die $C_{\mu}TP$ als Einwegplasma für bestimmte Analyten zu verwenden. Allerdings erfordern manche Techniken eine lange Laufzeit, die bei Glas nicht gewährleistet ist. Hier ist es für eine konstante Funktion besser ein $cL_{\mu}TP$ zu nutzen, auch wenn dieses einen Gasfluss erfordert.

5 Vertiefende Untersuchungen zum Elektrodenabstand und zur Gasauswahl

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die neuen geschlossenen Quellen auf der Basis des F_uTP lediglich bei einem Abstand von 5 mm zwischen Elektrode und Massenspektrometereinlass, sowie einer Spannung von 3,5 kV untersucht wurden, werden diese Parameter im Folgenden verändert. Ein Senken der Spannung bedeutet im Normalfall ein Absinken der Plasmaintensität und somit niedrigere Signale. Ebenfalls niedrigere Signale werden produziert, je weiter das initiale Plasma vom Massenspektrometereinlass entfernt wird. Um die Intensität zu maximieren, sollte der Startpunkt des Plasmas, was gleichzusetzen ist mit der Elektrode, also nah am Einlass platziert werden. Hohe Spannungen tragen dazu bei, dass das Plasma besser ionisiert und höhere Analytintensitäten erzeugt werden.

Des Weiteren wird, bei verändertem Abstand und angelegter Spannung, ein Augenmerk auf das verwendete Plasmagas gelegt. Mit bloßem Auge lassen sich bereits Unterschiede in der Zündspannung, sowie der Spannung erkennen, bei der die ersten Ionen am Massenspektrometer detektiert werden können. Es existiert ein Bereich, in dem die angelegte Spannung das Plasma zwar zündet, aber das gebildete Potenzial noch nicht hoch genug ist, um messbare Ionen zu produzieren. Wird die Quelle näher am Einlass platziert, so wird das Potenzial automatisch erhöht, sodass die Zündspannung und die Spannung, bei der Ionen detektiert werden, theoretisch an einem gewissen Punkt gleich sein sollten.

5.1 Untersuchung des Abstandes zwischen Elektrode und Massenspektrometereinlass

Da der Abstand des Plasmas beziehungsweise die Platzierung der Elektrode eine entscheidende Rolle im Ionisierungsvorgang spielt, wird zunächst näher darauf eingegangen, inwiefern dieser Faktor die Ionisierung verändert. Danach wird ein fester Wert genutzt, um bei verschiedenen Spannungen verschiedene Plasmagase miteinander zu vergleichen.

5.1.1 Der Einfluss des Abstandes auf die Signalintensität

Zunächst wird der Abstand der inneren Elektrode eines $L_{\mu}TP$ zum Massenspektrometereinlass überprüft, während die Glaskapillare in Kontakt mit dem Einlass des Massenspektrometers ist. Hierfür wurde, ohne die Zugabe eines Analyten, über die Wasserpeaks bei m/z 37.3, sowie m/z 55.1 drei Messungen im Full Scan Mode über 100 Spektren aufgenommen und gemittelt. Der Abstand zwischen innerer Elektrode und Massenspektrometereinlass wurde von 0 mm in 1 mm Schritten auf 10 mm erhöht. In Abbildung 5.1 ist die Intensität der beiden Peaks im Verlauf der Entfernung zu sehen. Um einen groben Einblick zu erhalten, welche Elektrodenabstände relevant sind, wurde diese Messung nur mit Helium durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen wird ein geeigneter Abstand gewählt, wobei in den anschließenden Messungen auch die weiteren Edelgase berücksichtigt werden.

Die Intensitäten für beide Peaks sinken kontinuierlich umso weiter die Elektrode sich vom Massenspektrometereinlass entfernt, wobei der Verlauf des Peaks bei m/z 37.3 besser erkennbar ist. Dieser schwankt zunächst, was darauf hindeutet, dass bei sehr niedriger Entfernung keine nennenswerten Veränderungen auftreten. Bei 10 mm ist die Intensität auf circa ein Drittel der Intensität bei 0 mm gesunken. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Plasma innerhalb der Kapillare zwar durch den Kontakt mit dem Massenspektrometereinlass einen rücklaufenden Teil hat, allerdings wird dieser mit zunehmender Entfernung der inneren und äußeren Elektrode (hier der Massenspektrometereinlass) schwächer. Da das äußere Potenzial vom Plasma abhängig ist, sinkt dieses ebenfalls mit zunehmender Entfernung und führt somit zu niedrigeren Ionenausbeuten. Würde die Elektrode noch weiter vom Massenspektrometereinlass entfernt werden, so würden ab einem bestimmten Punkt keine Ionen mehr gebildet

5.1 Untersuchung des Abstandes zwischen Elektrode und Massenspektrometereinlass

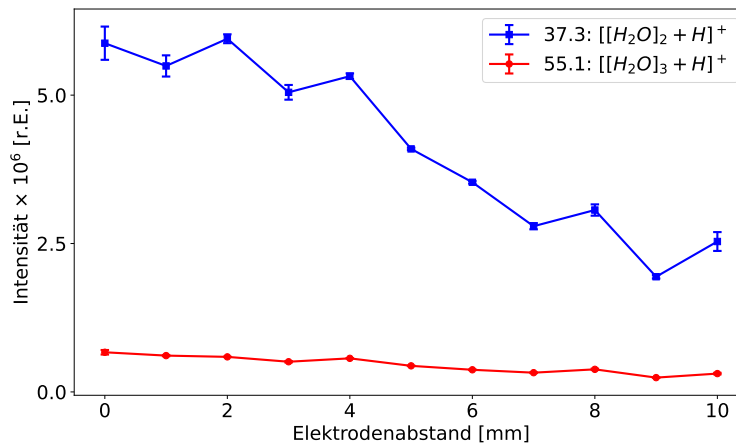


Abbildung 5.1: Verlauf der Signalintensität in Abhängigkeit von der Entfernung des Drahtes zum Massenspektrometereinlass bei 3,5 kV in einem He-L μ TP.

werden, da das Plasma zu einem F μ TP übergeht, welches ein zu schwaches Potenzial aufweist. Wie bereits erwähnt, können keine Ionen gemessen werden, sofern keine äußere Elektrode existiert. Das abnehmende Potenzial lässt sich außerdem mit dem Abnehmen der gebildeten Ionen erklären. Wie bereits im Kapitel des möglichen Mechanismus angesprochen, werden die Raumladungszonen immer schwächer, umso weiter sich die Ionenwelle von der Elektrode entfernt. Weniger gebildete Ionen lagern sich demnach an der Wand ab und führen so zu einer abgeschwächten Polarisierung und einem niedrigeren Potenzial.

5.1.2 Vergleich zweier Abstände im Bezug auf verschiedene Gase

Da sich bei der Messung zur Signalintensität bei verschiedenen Entfernungen gezeigt hat, dass auch bei 0 mm zwischen Elektrode und Massenspektrometereinlass das Plasma nicht durchbrennt, wie anfangs angenommen, wird dieser Abstand im Folgenden weiter untersucht. Ergänzend wird, wie bereits in den vorherigen Messungen, ein Abstand von 5 mm betrachtet. Beide Distanzen werden bei unterschiedlichen Spannungen verglichen. Es werden jeweils die 2-Butanonpeaks bei m/z 73.2 ($[M + H]^+$) dargestellt und als Intensität des Peaks gegen die Spannung aufgetragen. Dabei wurden die Messungen jeweils bei einem Abstand von 5 mm und 0 mm durchgeführt. Es wurden wieder drei Messungen über 100 Spektren im Full Scan Modus gemittelt und die Spannung um 0,25 kV verändert. Die Parameter des Massenspektrometers betragen, wie in vorangegangenen

Messungen, für die Tube Lens Spannung 35 V, sowie für die Kapillartemperatur 250 °C und die Kapillarspannung 7 V. Weitere Parameter sind in Tabelle A.1 zu finden.

Die Plasmaausbreitung innerhalb der Kapillare lässt sich über die Spannung regeln. Je höher die Spannung desto weiter reicht ein Plasma in die Kapillare hinein und entfernt sich von der Elektrode. Sinkt die Spannung, so zieht sich das Plasma immer weiter zurück und geht irgendwann aus. Dies ist auf die Ionenausbeute zurückzuführen. Ein höheres Feld führt zu schnellen Elektronen und somit zu mehr gebildeten Ionen auf gleicher Fläche. Mehr Ionen tragen das Potenzial weiter in die Kapillare hinein. Wird eine Gegenelektrode an der Außenseite angebracht, so kann es vorkommen, dass das Plasma den Punkt unterschreitet, an dem die Gegenelektrode die Kapillaraußenwand berührt. Die angelegte Spannung ist zu niedrig und das Potenzial wird nicht weit genug getragen. In diesem Bereich existiert daher ein Spannungsbereich, bei dem das Plasma optisch noch erkennbar ist, aber keine Ionen vom Massenspektrometer detektiert werden können. Da Anregungs- und Ionisierungswelle zusammenhängen, breitet sich das Potenzial nicht weiter aus als das Plasma erkennbar ist. Das zeigt sich auch darin, dass keine Ionisierung zu sehen ist, wenn das Plasma den Massenspektrometereinlass nicht berührt. Wenn also der Abstand zwischen dem Plasma und der Elektrode zu groß ist, so ist das Potenzial nicht ausreichend weit, beziehungsweise stark ausgebildet, um außerhalb der Kapillare Ionen in der Region des Massenspektrometereinlasses zu bilden. Dies kann daran liegen, dass durch den fehlenden Kontakt mit einer zweiten Elektrode im Bereich des Plasmas kein rücklaufendes Plasma erzeugt wird. Somit funktioniert das eigentliche iLTP-artige $L_{\mu}TP$ wie ein $F_{\mu}TP$, dessen Potenzial schnell zu niedrig ist, um außerhalb in Umgebungsluft ausreichend Ionen zu produzieren. Im Folgenden wird die Spannung, bei der das Plasma initial die ersten messbaren Ionen produziert, folglich Ionisierungsspannung genannt. Sie ist höher als die eigentliche Zündspannung, die benötigt wird um ein Plasma zu starten.

Abbildung 5.2 zeigt links die gemessenen Signalintensitäten bei verschiedenen Ionisierungsspannungen für 5 mm zwischen der Elektrode des $L_{\mu}TP$ und dem Massenspektrometereinlass, sowie rechts für 0 mm. Als Plasmagase wurden wieder Helium, Neon, Argon, Krypton sowie Xenon genutzt. Xenon wurde gezielt im Rahmen der $L_{\mu}TP$ -Messungen eingesetzt, um eine geschlossene Quelle mit diesem Gas exemplarisch zu untersuchen. Für die folgenden geschlossenen Quellen wird auf diese Anwendung verzichtet.

Für einen Abstand von 5 mm unterscheidet sich der Verlauf der Ionisierungsspannung der

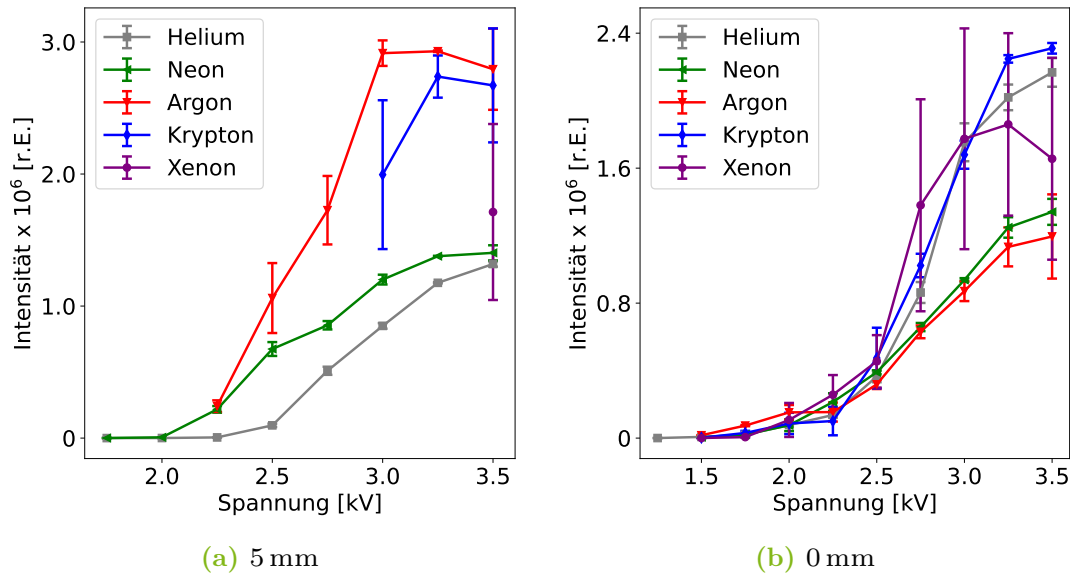


Abbildung 5.2: Verlauf der Intensitäten des 2-Butanonpeaks m/z 73.2 bei steigender Ionisierungsspannung für verschiedene Plasmagase in einem L μ TP. Die Entfernung der Elektrode des Plasmas zum Massenspektrometereinlass beträgt in a) 5 mm und in b) 0 mm.

verschiedenen Plasmagase wenig in der Form der Kurven. Diese bewegen sich innerhalb der gleichen Größenordnung und sind zum Teil nur auf wenige Nachkommastellen unterschiedlich. Während der Endpunkt durch die Maximalspannung des verwendeten Generators vorgegeben ist, starten die Kurven bei unterschiedlichen Spannungen. Die Ionisierungsspannungen der Plasmagase unterscheiden sich stark voneinander. Das He-L μ TP und das Ne-L μ TP starten beide bei 1,75 kV, während das Ar-L μ TP bei 2,25 kV, das Kr-L μ TP bei 3 kV und das Xe-L μ TP lediglich bei 3,5 kV startet.

Da der Teilchenstrom durch den Massendurchflussregler gleichgehalten wird, beruht die Zündfähigkeit auf anderen Faktoren. Momentan ist unklar, wie genau die einzelnen Gase zünden und welche Faktoren eine besondere Rolle spielen. Es kommen beispielweise Parameter wie Elektronendichte, Atomgröße und Verunreinigungen des Gases, die als Dopanten dienen können, in Frage. Im Folgenden werden mögliche Erklärungsansätze vorgestellt, welche allerdings wissenschaftlich nicht belegt sind.

Prinzipiell gilt je niedriger die Elektronendichte, desto schwerer zündet ein Gas, beziehungsweise je niedriger die Bindungsenergie, desto höher muss angelegte Spannung sein um das Gas zu ionisieren. Bei einer Konzentration von 3 ppm von Stickstoff in einem

Edelgas ist es für ein kurzlebige Elektron unwahrscheinlich auf ein Stickstoffatom zu treffen, es trifft viel eher ein Edelgasatom. Dieses wird bei einem Stoß mit einem energetisch geladenen Elektron angeregt, sofern das Elektron die entsprechende Energie besitzt. Das angeregte Teilchen kann nun zu einem metastabilen Teilchen relaxieren. Diese langlebigen metastabilen Teilchen treffen auf ihrem Weg durch das Gas auf Stickstoffatome und ionisieren diese. Durch die Langlebigkeit von Teilchen in metastabilen Niveaus, ist es also möglich Stickstoff zu ionisieren. Helium und Neon haben die gleiche Ionisierungsspannung von 1,75 kV, da das Energieniveau des metastabilen Niveaus in Neon sehr nah an den unteren Energieniveaus von Stickstoff liegt. Es ist daher für Neon einfach Stickstoff zu ionisieren. Helium hat eine größere Energielücke, die es zu überwinden gibt, da es höher liegt. Aufgrund der unterschiedlichen Energieniveaus ist es einfacher Neon anzuregen und so Stickstoff zu ionisieren, was zur Plasmazündung führt, allerdings kann ein Abstand von 0,25 kV dies eventuell nicht auflösen.

Die anderen drei Edelgase können jedoch nicht über metastabile Teilchen Stickstoff ionisieren, daher ist es in diesen Gasen notwendig Edelgasionen zu bilden. Trotz der abnehmenden Ionisierungsenergie für ein einzelnes Atom, nimmt mit steigender Atomgröße auch der Atomdurchmesser zu, was den Ionisierungsprozess im Gas insgesamt erschwert. Einerseits haben Elektronen bei größeren Atomen eine höhere Wahrscheinlichkeit, mit diesen zu kollidieren, was prinzipiell positiv für die Ionisierung ist. Andererseits führt ein Zusammenstoß mit einem großen Atom eher zu einer Rückstreuung des Elektrons, wodurch es Energie verliert und länger benötigt, um erneut ausreichend Energie für die nächste Ionisierung aufzubauen. Bei kleineren Atomen werden Elektronen dagegen häufiger in Vorwärtsrichtung gestreut, was eine effizientere Energieaufnahme aus dem Feld erlaubt [47, 92]. Es kommt daher zu immer höheren Zünd- und Ionisierungsspannungen, sodass es bei Xenon sogar bei der höchsten Spannung von 3,5 kV schwierig ist das Gas zu zünden, beziehungsweise Ionen zu messen. Das zeigt sich auch in den Fehlerbalken der Werte. Xenon und Krypton haben große Fehlerbalken, da sich das Plasma nicht ausreichend stabilisiert, um eine gleichmäßige Ionisierung zu gewährleisten. Es werden in manchen Spannungszyklen, beziehungsweise in der positiven oder negativen Phase der Rechteckspannung, nicht genügend Ionen durch Stöße erzeugt, das Plasma zündet nicht und zu wenig Ladungen setzen sich an der Kapillarwandung ab, um ein Potenzial auf der Außenseite zur Ionisierung in einem L μ TP zu erzeugen. Das Plasma geht aus und wird im nächsten Zyklus, in dem genügend Ionen gebildet werden, neu gezündet. Die anderen Edelgase zeigen hingegen vor allem im hohen Spannungsbereich kaum bis gar keine Fehlerbalken, da das Plasma hier stabil ist. In jedem Zyklus werden genügend

Ionen gebildet.

Eine andere Erklärung für die bessere Funktionsweise von Argon und Krypton als Plasmagase ist das Vorhandensein einer Art Dopant, wie es Stickstoff im Fall von Helium und Neon ist. Diese Rolle könnte beispielsweise Sauerstoff einnehmen. Ähnlich wie die Rolle von Stickstoff in Helium und Neon, haben Argon und Krypton angeregte Niveaus, die über der Ionisierungsgrenze von Sauerstoff liegen. Durch Stöße von den im Vergleich zu Ionen langlebigeren angeregten Atomen kann Sauerstoff ionisiert werden, welches wiederum an der Wandung zur Polarisierung führt. Im Fall von Argon liegen mehr Niveaus über der Sauerstoffionisierungsenergie als bei Krypton, daher ist es einfacher Argon zu zünden, da mehr angeregte Atome in den besetzten Niveaus zur Verfügung stehen, um Sauerstoffionen zu bilden. Krypton hat weniger Niveaus über der Sauerstoffionisierungsgrenze, welche zusätzlich noch schlechter besetzt sind, da die unteren Niveaus als erstes gefüllt werden. Daher ist es schwerer Sauerstoff zu ionisieren. Allerdings muss insgesamt weniger Energie aufgewendet werden als bei einer direkten Ionisierung von Krypton. Xenon hingegen hat keine Niveaus, die über der Sauerstoffionisierungsgrenze liegen und muss somit selbst ionisiert werden, bevor das Plasma zündet. Prozesse wie dieser sind momentan Gegenstand der Forschung und noch nicht abschließend geklärt.

Während sich bei 5 mm die einzelnen Gase in ihrer Ionisierungsspannung teilweise stark unterscheiden, ist dies bei 0 mm Abstand zwischen Elektrode und Massenspektrometereinlass nicht der Fall. Hier entspricht die Zündspannung der Ionisierungsspannung, weil sich die Ausbreitung des Plasmas nicht mehr zwischen den beiden Elektroden bewegen und somit verändern kann. Die Konfiguration bleibt spannungsunabhängig gleich und nur die Stärke des elektrischen Feldes ändert sich. So lässt sich Helium bereits bei einer Spannung von 1,25 kV zünden. Die restlichen Gase lassen sich bereits bei 1,5 kV zünden. Aufgrund der Verringerung des Abstandes zwischen der inneren und äußeren Elektrode ist der Raum, in dem sich das Plasma mit rücklaufendem Teil bildet, auf einen sehr geringen Abstand gesunken. Er entspricht dem Abstand zwischen innerer Elektrode und Kapillarwand, was in Abbildung 5.3 mit einer zentrierten Elektrode zu sehen ist. Daher ist das Plasma innerhalb sehr viel stärker und kann somit ein stärkeres Potenzial bilden, was zu einer effektiveren Ionisierung führt. Während die Ionisierungsspannung von Helium lediglich um 0,5 kV sinkt, sinkt die von Xenon um 2 kV.

Die Verringerung des Abstands führt also zu einem Angleichen der Ionisierungsspannung für alle verwendeten Edelgase. In dem kleinen Raum, welcher dem Plasma nun zwischen

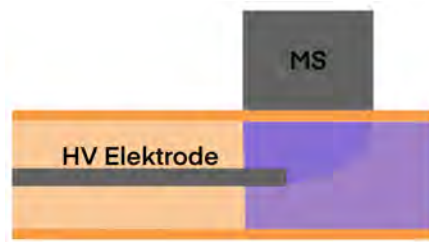


Abbildung 5.3: Veranschaulichung des Ionisierungsraums bei einer Elektrodenentfernung von 0 mm in einem L μ TP. Der dunkel hinterlegte Bereich zeigt den Bereich, in dem die Entladung hauptsächlich stattfindet.

den Elektroden zur Entladung zur Verfügung steht, ist das elektrische Feld so hoch, dass die Ionisierungsspannungen näher zueinander rücken. Elektronen gewinnen schnell ausreichend viel Energie, um durch Stöße anzuregen oder zu ionisieren. Es macht kaum einen Unterschied, ob das Elektron reflektiert wird oder weiterfliegt, da sich sowieso alles auf einem Bereich von wenigen hundert μm abspielt. Zusätzlich ist das Feld durch den geringen Elektrodenabstand sehr hoch. Auch eventuelle Verunreinigungen, über die die Ionisierung sonst abläuft, spielen keine übergeordnete Rolle mehr. Die meisten Elektronen nehmen durch die hohe Beschleunigung genug Energie auf um direkt zu ionisieren. Das führt dazu, dass Stickstoff- oder Sauerstoffionen gebildet werden. Auch hier kann der Messabstand von 0,25 kV dies eventuell nicht auflösen, sodass trotzdem Xenon eine leicht höhere Zündspannung haben kann als Krypton.

Dasselbe wurde für das cL μ TP durchgeführt, was in Abbildung 5.4a für einen Abstand von 5 mm zu sehen ist. Die Ionisierungsspannung startet für Neon bei 1,75 kV, während Helium und Argon bei 2,75 kV und Krypton bei 3 kV startet. Was vorher bereits vermutet wurde, bestätigt sich bei der Nutzung der Keramikkapillare. Neon zeigt hier eine deutlich niedrigere Ionisierungsspannung als Helium. Im Fall von Neon ist ebenfalls kein Unterschied festzustellen, ob eine Keramik oder eine Glaskapillare genutzt wird. Helium hingegen lässt sich in der Keramikkapillare deutlich schwerer, 1 kV später, zünden. Eine mögliche Erklärung ist die niedrige Aufnahme an Messwerten. Drei Messungen sind statistisch gesehen sehr wenig, trotz vorheriger Aufnahme von 100 Spektren. Die Ionisierungsspannung von Argon sinkt ebenfalls um 0,5 kV, während Krypton die Ionisierungsspannung beibehält. Im schlimmsten Fall wurde das vorherige Gas trotz Wartezeit zwischen den Gaswechseln nicht genügend ausgespült, sodass sich andere Edelgasatome im Argon oder Helium befunden haben, die die Zündung des Plasmas erschweren.

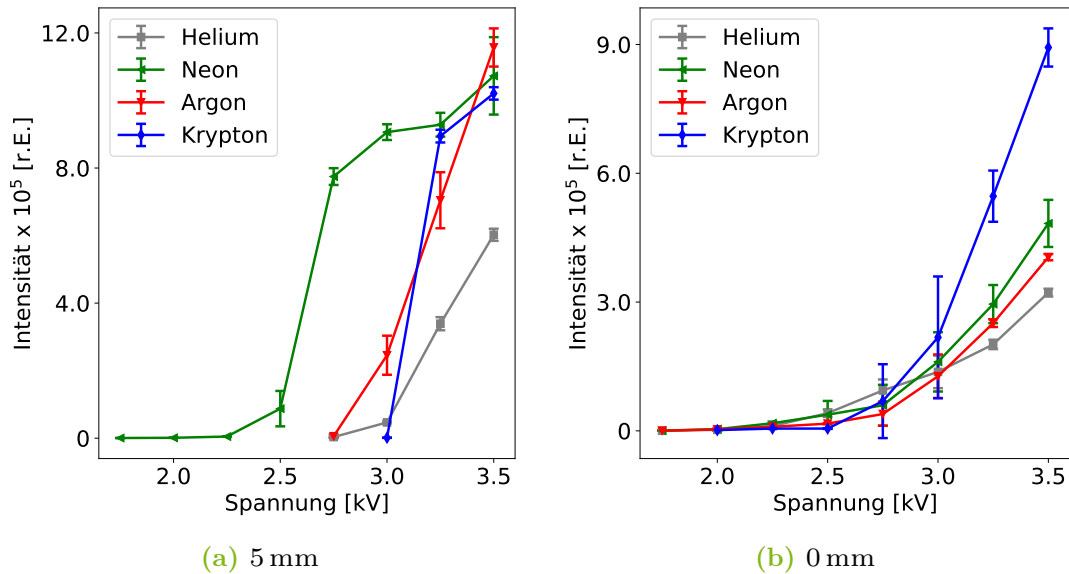


Abbildung 5.4: Verlauf der Intensitäten des 2-Butanonpeaks m/z 73.2 bei steigender Ionisierungsspannung für verschiedene Plasmagase in einem cL μ TP. Die Entfernung der Elektrode des Plasmas zum Massenspektrometereinlass beträgt in a) 5 mm und in b) 0 mm.

Generell lässt sich das veränderte Zündverhalten auch auf die veränderten Durchmesser zurückführen. Der größere Kapillardurchmesser sorgt dafür, dass sich die Fließgeschwindigkeit in diesem Teil des Aufbaus ändert. Es wird unwahrscheinlicher für ein Elektron ein Atom zu treffen und somit dieses anzuregen oder zu ionisieren. Auch langlebige metastabile Atome in Helium- oder Neonplasmen treffen mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit auf Stickstoffatome innerhalb der Plasmakapillare. Die Ionisierungsspannung kann auch aufgrund der niedrigeren Ladungsdeposition an der vergrößerten Wandoberfläche höher sein.

Dasselbe gilt auch für den Fall, dass sich die Elektrode am Massenspektrometereinlass befindet, was in Abbildung 5.4b zu sehen ist. Hier ist der Abstand der Elektroden aufgrund der Abmessungen ebenfalls etwas größer geworden, auch wenn es sich um einen Bereich von circa 25 μ m handelt. Zusätzlich ist der Einfluss einer nicht zentrierten Elektrode höher. Diese wird lediglich in die Kapillare hineingeschoben und an einem Ende fixiert. Das Ende in der Kapillare kann daher im Fall, dass die Kapillare an der Wand anliegt, 200 μ m von der gegenüberliegenden Wandseite entfernt sein. Die Ionisierungsspannungen für Helium, Neon und Argon starten bei 1,75 kV. Krypton hingegen lässt sich erst bei 2 kV zünden. Im Vergleich zur Glaskapillare sind diese

Werte um 0,25 kV bis 0,5 kV gestiegen. In diesen Werten spiegelt sich der höhere innere Kapillardurchmesser wider. Allerdings ist das Auflösungsvermögen auch hier zu niedrig, um die einzelnen Ionisierungsspannungen der Gase klarer voneinander zu trennen.

Im Falle des C₁TP ließen sich aufgrund von Herstellungsproblemen keine Werte für 2-Butanon bei 5 mm erzielen. Da allerdings Plasmen hergestellt werden konnten, die vor allem im Fall von Neon, die für das Gas charakteristische Farbe gezeigt haben, wurden Messungen bei 0 mm durchgeführt, um zu überprüfen, ob auch hier die Funktionsweise in Abhängigkeit vom Gastyp nachlässt. Während Xenon aufgrund der teuren Anwendung wieder nicht verwendet wurde, startet Helium bei 1,75 kV, die anderen drei verwendeten Gase starten bei 2,75 kV. Die Signalintensitäten von Helium, Argon und Krypton befinden sich in der gleichen Größenordnung.

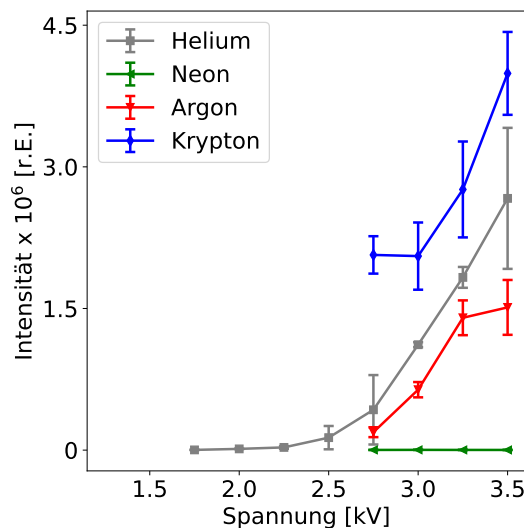


Abbildung 5.5: Verlauf der Intensitäten des 2-Butanonpeaks m/z 73.2 bei steigender Ionisierungsspannung für verschiedene Plasmagase in einem C₁TP. Die Entfernung der Elektrode des Plasmas zum Massenspektrometereinlass beträgt 0 mm

Auffällig ist jedoch, dass Neon in diesem Fall später zündet, als es auf Grundlage der übrigen Messungen zu erwarten wäre. Dort haben Helium und Neon immer ein ähnliches Zündverhalten gezeigt. Zusätzlich hat Neon sehr geringe Intensitäten, die zwei Größenordnungen unter denen der anderen Plasmagase liegen. Optisch lässt sich Neon mit bloßem Auge innerhalb der Kapillare nachweisen. Die Intensität ist jedoch deutlich geringer als erwartet, was auf eine fehlerhafte Gaszufuhr oder eine Undichtigkeit im System hinweisen könnte. Die Menge an Neon reicht zwar aus um orangefarbenes

5.1 Untersuchung des Abstandes zwischen Elektrode und Massenspektrometereinlass

Plasma zu produzieren, es werden also ausreichend angeregte Atome produziert, aber nicht genügend Ionen, die das Potenzial bilden. Es scheint demnach eine große Menge an Luft innerhalb des C_μTP zu sein, sodass die Ionisierung zum Großteil auch über die im C_μTP befindliche Luft stattfinden könnte. Auf diese Beobachtung wird im letzten Abschnitt näher eingegangen.

5.1.3 Vergleich der geschlossenen Quellen bei zwei Elektrodenabständen

In diesem Abschnitt werden die drei geschlossenen Quellen genauer miteinander verglichen. Diese haben bereits ein ähnliches Verhalten gezeigt, wenn unterschiedliche Entfernungen der Elektrode im Bezug auf die Ionisierungsspannung und die Intensitäten der Ionisierung betrachtet werden. Um einen besseren Überblick über die verschiedenen Quellen zu haben, sind zunächst die Ionisierungsspannungen der geschlossenen Quellen für 5 mm sowie 0 mm Abstand zwischen innerer Elektrode und äußerer, dem Massenspektrometereinlass, in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Ionisierungsspannungen für die verschiedenen Plasmaquellen L_μTP, cL_μTP sowie C_μTP bei 5 mm sowie 0 mm für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min .

	L _μ TP [kV]		cL _μ TP [kV]		C _μ TP [kV]	
	5 mm	0 mm	5 mm	0 mm	5 mm	0 mm
He	1,75	1,25	1,75	1,75	-	1,75
Ne	1,75	1,50	2,75	1,75	-	2,75
Ar	2,25	1,50	2,75	1,75	-	2,75
Kr	3,00	1,50	3,00	2,00	-	2,75
Xe	3,50	1,50	-	-	-	-

Je näher die beiden Elektroden zusammengebracht werden, desto mehr gleichen sich die Spannungen für die verschiedenen Gase an. Helium ist hierbei immer das Gas mit der niedrigsten Ionisierungsspannung von 1,75 kV oder weniger für alle Entfernungen und geschlossenen Quellen. Das He-L_μTP bei 0 mm hat insgesamt die niedrigste Spannung von 1,25 kV. Da sich das C_μTP nicht so produzieren ließ, dass bei 5 mm überhaupt Ionen sichtbar waren, ist hier auch generell die Ionisierungsspannung am schlechtesten. Abgesehen davon ist Xenon das am schwierigsten zu zündende Gas, daher ist die Ionisierungsspannung in dem Xe-L_μTP auch am höchsten mit 3,5 kV. Für die anderen Quellen kann keine Aussage getroffen werden, da diese nicht mit Xenon als Plasmagas

betrieben wurden. Auf Grundlage vorangegangener Messungen liegt es nahe, dass Xenon auch in diesen Quellen bei größerem Elektrodenabstand am schwersten zündet, wie bereits im F μ TP beobachtet. Eventuell ist es sogar möglich, dass Xenon sich nicht zünden lässt, da die Spannungen sich bei einem cL μ TP und einem C μ TP eher erhöhen und der Generator ein Limit von 3,5 kV hat. Im Vergleich von L μ TP und cL μ TP bei einem Abstand von 5 mm lassen sich Neon und Argon schlechter zünden, beziehungsweise haben eine hohe Ionisierungsspannung. Das kann an dem erhöhten Durchmesser, sowie der höheren Wanddicke des cL μ TP liegen. Ein Elektron hat eine geringere Wahrscheinlichkeit ein Edelgasatom zu treffen, da die Fließgeschwindigkeit aufgrund der Durchmesser unterschiedlich ist. Andererseits zeigen Krypton und Helium ähnlich gute Ionisierungsspannungen. Dies lässt sich mit dem schlechten Auflösungsvermögen erklären, das bei 0,25 kV liegt. Theoretisch ist es möglich, dass das L μ TP für Helium eine tatsächliche Ionisierungsspannung von 1,55 kV besitzt, jedoch bereits bei 1,5 kV erlischt. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens von 0,25 kV, wird die Spannung dennoch mit 1,75 kV erfasst. Das He-cL μ TP könnte hingegen bei 1,75 kV ionisieren und bei 1,7 kV erlöschen. Es wird ebenfalls eine Spannung von 1,75 kV erfasst, sodass für beide Quellen formal dieselbe Ionisierungsspannung angegeben wird. Ein feiner aufgelöstes, spannungsabhängiges Messsystem könnte hier zu präziseren Ergebnissen führen.

Bei 0 mm hingegen unterscheiden sich die verschiedenen Plasmaquellen für alle Edelgase deutlicher. Dies kann wiederum auf die verschiedenen Durchmesser und auch dielektrischen Konstanten zurückgeführt werden. Da sich die Distanz des Plasmas so sehr verringert, dass sich alles auf der direkten Distanz von der inneren Elektrode bis zur Wand abspielt, fällt der um 50 μ m erhöhte Innendurchmesser von L μ TP zum cL μ TP und C μ TP mehr ins Gewicht. Zusätzlich dazu ist die Wandstärken des cL μ TP um 45 μ m erhöht, im Vergleich zum L μ TP. Das C μ TP hat zwar den gleichen Innendurchmesser wie das cL μ TP, aber auch eine um 5 μ m geringere Wandstärke als das L μ TP. Es scheint allerdings so, als wären die hergestellten C μ TP nicht ausreichend mit Edelgasen befüllt. Die höhere Ionisierungsspannung geht hier daher vermutlich auf eine erhöhte Gasverunreinigung zurück.

Generell gilt je weiter die beiden Elektroden auseinander sind, desto schwächer ist das rücklaufende Plasma. Dies führt zu einem schwächeren Potenzial und somit zu einer schlechteren Polarisierung und daraus folgend einer schlechteren Ionisierung. In Tabelle 5.2 sind die Intensitäten für die Entfernung 5 mm sowie 0 mm bei einer Spannung

von 3,5 kV für die geschlossenen Quellen aufgeführt. Hier sind die Intensitäten des $L_{\mu}TP$ und des $C_{\mu}TP$ in der gleichen Größenordnung, während das $cL_{\mu}TP$ bei 0 mm eine Größenordnung darunter liegt. Dies kann wie bereits erwähnt eine Folge des erhöhten Innendurchmessers, sowie der dickeren Wandstärke sein. Bis auf das Ne- $C_{\mu}TP$ lassen sich die $C_{\mu}TP$ und $L_{\mu}TP$ sehr gut miteinander vergleichen, sodass hier von einer gleichwertigen Funktion ausgegangen werden kann. Mehr noch hat das Kr- $C_{\mu}TP$ die höchste gemessene Signalintensität, obwohl der Verlauf der Ionisierungsspannung eine schlechtere Performance angedeutet hat. Die Ionisierungsspannungen lassen daher keine Aussage über die Höhe des Potentials zu, auch wenn Verunreinigungen zu einer niedrigeren Spannung führen können. Die Signalintensität wird bei höheren Spannungen davon nicht beeinflusst. Die Intensitäten aller Plasmaquellen sind aber generell hoch genug, um gute Analytsignale zu erzielen, was die geschlossenen Quellen auch für andere Analysemethoden interessant macht.

Tabelle 5.2: Signalintensitäten für das Keton 2-Butanon für die verschiedene Plasmaquellen $F_{\mu}TP$, $L_{\mu}TP$ sowie $C_{\mu}TP$ bei 5 mm sowie 0 mm für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min und einer Spannung von 3,5 kV.

	$L_{\mu}TP$ [$r.E. \times 10^6$]		$cL_{\mu}TP$ [$r.E. \times 10^6$]		$C_{\mu}TP$ [$r.E. \times 10^6$]	
	5 mm	0 mm	5 mm	0 mm	5 mm	0 mm
He	$1,32 \pm 0,02$	$2,17 \pm 0,09$	$0,60 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,01$	-	$2,67 \pm 0,75$
Ne	$2,79 \pm 0,31$	$1,34 \pm 0,08$	$1,07 \pm 0,06$	$0,48 \pm 0,04$	-	$0,01 \pm 0,00$
Ar	$1,20 \pm 0,09$	$1,19 \pm 0,09$	$1,16 \pm 0,06$	$0,41 \pm 0,01$	-	$1,51 \pm 0,29$
Kr	$2,67 \pm 0,43$	$2,31 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,06$	$0,89 \pm 0,04$	-	$3,99 \pm 0,44$
Xe	$1,71 \pm 0,67$	$1,21 \pm 0,14$	-	-	-	-

5.2 Plasmavarianten ohne Edelgas

Wird ein Edelgas durch eine der verwendeten Plasmaquellen geleitet, ohne dass vorher bereits Gas durch diese hindurchgeflossen ist, dauert es wenige Sekunden bis Minuten, bis das Plasma bei angelegter Spannung zündet. In diesem Zeitraum ist bei einer Entfernung von 0 mm auffällig, dass trotzdem bereits Ionen detektiert werden können, obwohl kein Edelgasplasma im Inneren zu erkennen ist. Wird ein Edelgas durch eine Keramikkapillare geleitet und der Massenspektrometereinlass als Masse mit einer Schraube imitiert, so ist im Inneren ein sichtbares rosafarbenes Plasma, wie in Abbildung 5.6a, zu sehen. Dadurch, dass das Licht von innen nach außen durch eine Glaskapillare sichtbar ist, lässt

sich mit Glas nicht gut erkennen ob außerhalb der Plasmakapillare ebenfalls ein Plasma entsteht, welches Licht emittiert. Im Fall der abgebildeten Keramikkapillare absorbiert diese mehr des von innen kommenden Lichts als eine Glaskapillare. Es lässt sich ein eher lila wirkendes äußeres Plasma vom inneren, rosafarbenen Plasma abgrenzen. Das rosafarbene Plasma läuft hier sogar etwas zurück über die Elektrode. Aufgrund der geringen Distanzen ist das rücklaufende Plasma sehr stark und auch im Bereich der inneren Elektrode können Edelgasatome angeregt werden. Das lila leuchtende Plasma befindet sich hingegen direkt an der angelegten Masse.

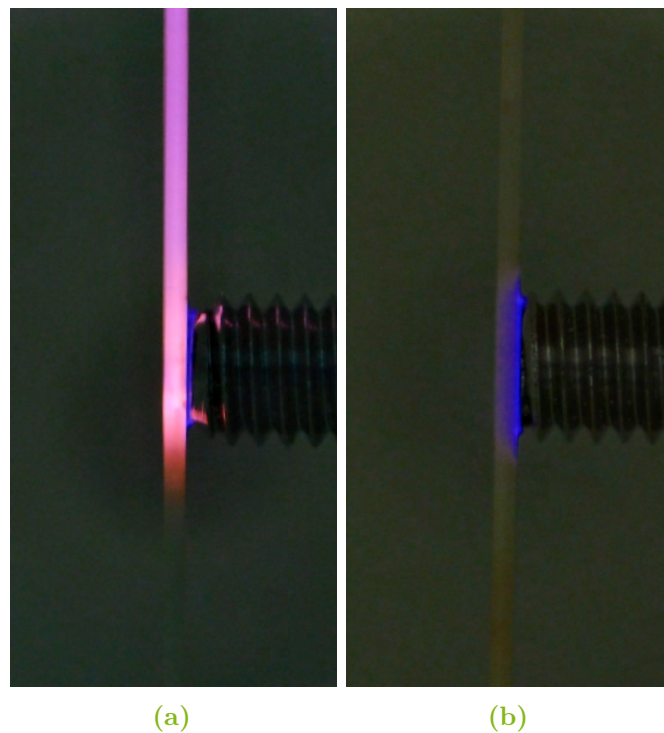


Abbildung 5.6: Vergleich eines cLpTP mit einer Schraube als Gegenelektrode bei einem Abstand der inneren Elektrode zum Berührungspunkt von 0 mm. Bei angelegter Spannung läuft in a) ein Edelgas durch die Kapillare, während in b) kein Gasfluss herrscht.

Wird die Gaszufuhr unterbrochen, sodass kein Gasfluss innerhalb der Kapillare herrscht und sich lediglich unbewegte Umgebungsluft innerhalb befindet, so ist trotz des Verlusts an Edelgasionen, wie in Abbildung 5.6b, ein Plasma außerhalb zu sehen. Dieses befindet sich zwischen der Schraube und der äußeren Wand der Keramikkapillare. Die Schraube berührt im Bild die Kapillare nicht, allerdings würde selbst im Falle einer Berührung zwischen Schraube und Kapillare ein Plasma entstehen. Durch die unebene Fläche der

Schraube, sowie der Rundung der Kapillare, ist keine komplette Auflage der Schraube auf der Außenseite der Kapillare gegeben. Im entstandenen Zwischenraum entsteht auf geringsten Distanzen ein Atmosphärenplasma. Es ist nicht zu erkennen, ob innerhalb der Kapillare ebenfalls ein schwaches Plasma entsteht.

5.2.1 Plasmavarianten mit unbewegter Luft

Messungen mit Sauerstoff, Stickstoff und synthetischer Luft als Plasmagase zeigten, dass bei Verwendung dieser Gase mit einem Fluss von 75 mL/min keine Ionisierung stattfindet. Für das Aufrechterhalten der Ionisierung ist es für Luft als Plasmagas also von Bedeutung, ob das verwendete Gas innerhalb bewegt ist oder nicht. Die Bewegung der Gasteilchen führt demnach dazu, dass die geladenen Teilchen beeinflusst werden und das Potenzial nicht stark genug aufgebaut werden kann. Es ist Bestandteil gegenwärtiger Forschung, um welche Bestandteile es sich genau handelt und wie diese beeinflusst werden.

Eine stabile Ionisierung zeigte sich nur bei der Verwendung von stehender Umgebungsluft als Plasmagas, während bewegte Luftbestandteile keine stabile Ionisierung erzeugten. Die in Abbildung 5.7 dargestellten Messungen der Signalintensität des 2-Butanonmonomers $[M + H]^+$ bei m/z 73.2 stammen daher von Plasmen mit unbewegter Luft und wurden bei verschiedenen Spannungen aufgenommen. In Abbildung 5.7a ist der Verlauf für das $L_{\mu}TP$ zu sehen, während in Abbildung 5.7b dieselbe Messung mit einem $cL_{\mu}TP$ durchgeführt wurde. Die Verläufe der Edelgasplasmen sind transparent im Hintergrund dargestellt, um den Vergleich zu erleichtern.

Im Fall des $L_{\mu}TP$ startet die Ionisierungsspannung für den Betrieb ohne Gasfluss bei 1,75 kV und zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die im vorherigen Abschnitt gemessenen Edelgase. Die gemessenen Intensitäten lassen sich mit denen von Neon oder Argon vergleichen. Allerdings sind bei Spannungen bis 3 kV die Fehler sehr viel höher als bei den zuvor verwendeten Edelgasplasmen. Durch die unbewegten Gasteilchen kann sich das elektrische Feld in vergleichbarer Weise aufbauen wie bei einem Gasfluss mit bewegten Edelgasatomen innerhalb der Kapillare. Bei dem $cL_{\mu}TP$ hingegen startet die Ionisierung erst bei 2,5 kV, was eine Verschlechterung zu den zuvor verwendeten Edelgas- $cL_{\mu}TP$ bedeutet. Zusätzlich ist die Intensität des Luft- $cL_{\mu}TP$ nicht mehr mit den Edelgas- $cL_{\mu}TP$ vergleichbar, sondern eine Größenordnung niedriger.

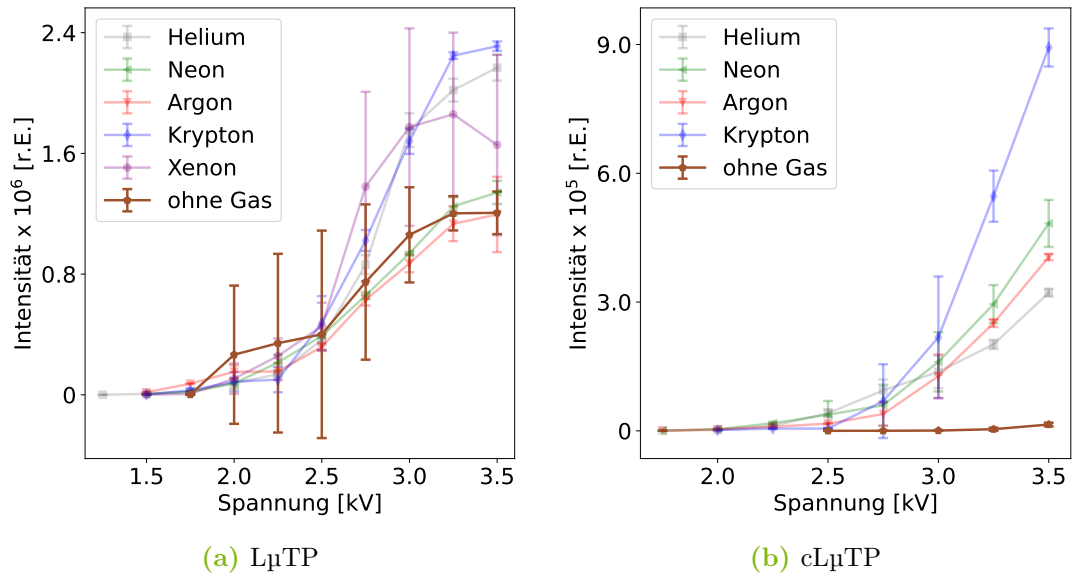


Abbildung 5.7: Verlauf der Intensitäten des 2-Butanonpeaks m/z 73.2 bei steigender Ionisierungsspannung ohne Gas in einem a) $L\mu$ TP und b) einem $cL\mu$ TP. Die Entfernung der Elektrode des Plasmas zum Massenspektrometer beträgt 0 mm. Im Hintergrund sind die Messungen der Edelgasplasmen zum Vergleich transparent dargestellt.

Im Vergleich ist die Intensität der beiden Luft-Plasmen bei den höchsten Spannung 3,5 kV um zwei Größenordnungen unterschiedlich. Ein Grund für die schlechtere Performance kann in dem größeren Innendurchmesser des $cL\mu$ TP liegen. Durch den höheren Durchmesser müssen Ionen eine größere Strecke zur Wand überwinden. Dasselbe gilt für beschleunigte Elektronen. Diese brauchen, durch die vergrößerten Durchmesser und somit ein verringertes Feld, länger um die zur Ionisierung benötigte Energie zu sammeln. Daher muss eine höhere Spannung angelegt werden als bei einem kleinen Durchmesser. Würde der Durchmesser weiter erhöht werden, könnte das Plasma irgendwann nicht mehr zünden. Zusätzlich ist der Wanddurchmesser höher, sodass eine größere Wandoberfläche polarisiert werden muss. Auch wenn durch die bessere dielektrische Konstante dieser Aspekt nur eine untergeordnete Rolle spielen sollte.

Mit dem $C\mu$ TP wurde ebenfalls eine Messung bei 0 mm mit Luft als Plasmagas durchgeführt. Dies ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Die Ionisierung startet hier erst bei 3,25 kV. Wie schon bei den Messungen bei 0 mm mit Edelgas innerhalb der Glaskapillare kann dies auch an der Produktion liegen. Die Glaskapillare wurde ohne einen Fluss zugeschmolzen, sodass die darin befindliche Umgebungsluft eingeschlossen wurde. Durch die Erwärmung des Glases beim Schmelzprozess, kann es dazu kommen, dass sich im

Glas enthaltene, potenziell störende Bestandteile lösen. Die im Vergleich schlechtere Zündspannung kann auch hier an der dielektrischen Leitfähigkeit der Glaskapillare liegen. Sie ist zwar höher als die von Quarzglas, allerdings ist der Durchmesser ebenfalls deutlich erhöht, sodass sich diese beiden Faktoren aufheben und die Intensitäten von $L_{\mu}TP$ und $C_{\mu}TP$ vergleichbar sind. Lediglich die viel schlechtere Zündspannung ist ein entscheidender Unterschied. Allerdings wäre es ohnehin nicht rentable $C_{\mu}TP$ mit Luft zu füllen. Es ist deutlich günstiger und zeitsparender einfach offene Kapillaren wie die des $L_{\mu}TP$ zu verwenden. Im Vergleich zum $cL_{\mu}TP$ ist das $C_{\mu}TP$ zwar was die Zündspannung angeht, schlechter, allerdings ist die Intensitäten um zwei Größenordnungen besser. Da Glas sich allerdings als unbrauchbar für Langzeitmessungen herausgestellt hat, muss trotzdem auf die Keramikkapillare zurückgegriffen werden.

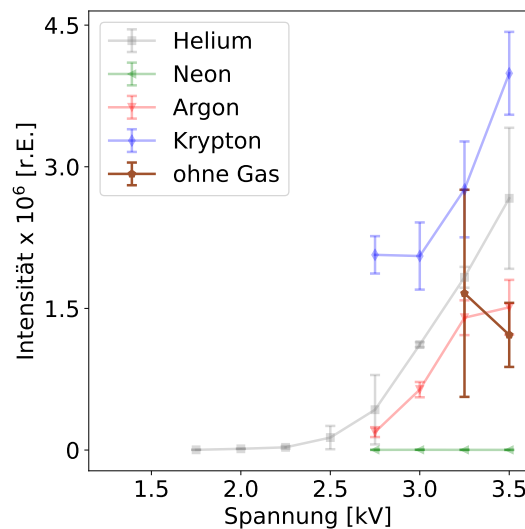


Abbildung 5.8: Verlauf der Intensitäten des 2-Butanonpeaks m/z 73.2 bei steigender Ionisierungsspannung ohne Gas in einem $C_{\mu}TP$. Die Entfernung der Elektrode des Plasmas zum Massenspektrometer beträgt 0 mm. Im Hintergrund sind die Messungen der Edelgasplasmen zum Vergleich transparent dargestellt.

Ohne ein Edelgas im Inneren der Kapillare bietet das Luft- $C_{\mu}TP$ den Vorteil, dass kein Gasfluss gebraucht wird. Das macht die Handhabung als Ionierungsquelle deutlich einfacher, da in diesem Fall sogar auf Gas zur Produktion verzichtet werden kann. Das $L_{\mu}TP$ oder $cL_{\mu}TP$, welche ohne Gas betrieben wird, ist demnach günstiger und genauso praktikabel wie das $C_{\mu}TP$, gefüllt mit Edelgas.

5.2.2 Vergleich der Plasmaquellen mit unbewegter Luft als Plasmagas

Abschließend sind in Tabelle 5.3 die Intensitäten des Analyten 2-Butanon für die geschlossenen Plasmaquellen bei 3,5 kV und 0 mm dargestellt. In der letzten Zeile finden sich hierbei die Intensitäten der in diesem Abschnitt erfolgten Messungen ohne Edelgas und im oberen Bereich, die aus dem vorherigen Abschnitt entnommen Intensitäten mit den verschiedenen Edelgasen. Bis auf das cL μ TP schneiden die beiden anderen geschlossenen Quellen gut ab. Die gemessenen Intensitäten liegen sowohl untereinander als auch im Vergleich zu den anderen Edelgasen im Bereich von $\times 10^6$. Damit entsprechen diese den Werten, die bei einem Elektrodenabstand von 5 mm erzielt wurden, sowie einem F μ TP. Die Edelgasvarianten und die edelgasfreie Variante des L μ TP und C μ TP sind also Alternativen zu offenen Plasmaquellen ohne Intensitätsverluste.

Tabelle 5.3: Intensitäten der Analytsignale des Ketons 2-Butanon für die verschiedenen Plasmaquellen L μ TP, cL μ TP sowie C μ TP bei 3,5 kV und 0 mm für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min und unbewegte Umgebungsluft.

	L μ TP [r.E. $\times 10^6$]	cL μ TP [r.E. $\times 10^6$]	C μ TP [r.E. $\times 10^6$]
He	2,17 \pm 0,09	0,32 \pm 0,01	2,67 \pm 0,75
Ne	1,34 \pm 0,08	0,48 \pm 0,04	0,01 \pm 0,00
Ar	1,20 \pm 0,09	0,41 \pm 0,01	1,51 \pm 0,29
Kr	2,31 \pm 0,03	0,89 \pm 0,04	3,99 \pm 0,44
Xe	1,21 \pm 0,14	-	-
Luft	2,31 \pm 0,03	0,02 \pm 0,00	1,22 \pm 0,34

Generell ist das Luft-L μ TP daher eine gute Alternative zu herkömmlichen Edelgasquellen, da teure Edelgase wegfallen und auch das Zuschweißen wie bei einem C μ TP nicht notwendig ist. Allerdings muss im Fall des Luft-L μ TP darauf geachtet werden, dass die Umgebungsluft nicht fließt, wie es bei den Edelgasen der Fall ist, sondern unbewegt ist. Der nicht vorhandene Gasverbrauch macht das Luft-L μ TP damit allerdings zu einer unschlagbar günstigen Alternative, da auch hier, wie bei einem Edelgas-C μ TP die Gasversorgung wegfällt. Ein Luft-L μ TP könnte demnach die ideale Quelle für kurzzeitige Atmosphärendruckanalysen sein. Hier kann je nach Bedarf die Kapillare ausgetauscht werden, sodass dieser Teil des Plasmas zu einem Einmalprodukt wird. Dies könnte auch Rückstände zuvor gemessener Analyten auf der Außenseite des Plasmas vorbeugen. Sofern eine gute Haltbarkeit des Materials von Nöten ist, wie beispielsweise in der IMS sollte auf das Luft-cL μ TP zurückgegriffen werden. Diese Variante bietet die

beste Haltbarkeit in Langzeitmessungen durch die verwendete Keramikkapillare und eine trotzdem ausreichend gute Ionisierung ohne teure Edelgase zu nutzen. Es könnten ähnlich wie bei einem C₁TP zusätzliche Bauteile gespart werden, da der Draht auch ohne das PEEK-TStück mit der Keramikkapillare verbunden werden kann.

6 Fazit und Ausblick

In diesem Kapitel wird zunächst ein Fazit zu den Ergebnissen dieser Dissertation gegeben. Anschließend wird ein Ausblick darauf gegeben, was zukünftig, auf der Basis dieser Ergebnisse, untersucht und verbessert werden kann.

6.1 Fazit

Nachdem jahrzehntelang derselbe Mechanismus für plasmabasierte Quellen zitiert wurde, sind in den letzten Jahren immer mehr Plasmen mit Argon statt mit Helium betrieben worden, ohne eine Verschlechterung der Ionisierung feststellen zu können. Der zitierte Mechanismus ist dabei aber nur auf Helium anzuwenden, was eine Lücke im Ablauf eines Argonplasmas hinterlässt. Im Rahmen dieser Dissertation wurden daher gezielt weitere Plasmagase untersucht, um diesen Umstand näher zu analysieren. Dafür wurde eine Quelle gewählt, die ohne die Geometrie zu verändern die Zündung verschiedener Edelgase ermöglicht, um so einen Ionisierungsmechanismus für Plasmagase abseits von Helium zu identifizieren. Mit Hilfe der Ergebnisse konnten neue Plasmaquellen konstruiert und untersucht werden, sowie ein Einblick in den eventuell vorherrschenden Mechanismus gegeben werden. In diesem Kapitel erfolgt ein abschließendes Fazit.

Zunächst haben erste Messungen mit unkonventionellen Plasmagasen gezeigt, dass diese trotz sehr niedriger Energieniveaus Analyten oder Wasser ionisieren können. Hierbei zeigten alle verwendeten Edelgase Ionenintensitäten in der gleichen Größenordnung. Die üblicherweise zitierten Stoßkaskaden greifen diesbezüglich nicht für alle Edelgase, da

die Energieniveaus der verwendeten Gase unterhalb der benötigten Ionisierungsenergien liegen. Auch wenn teilweise Teilchen in angeregten oder Ionenniveaus theoretisch dazu fähig sind die Analyten zu ionisieren, sind diese nicht langlebig genug, um über Stoßprozesse wie Penning Ionisierung oder Ladungstransfer zu ionisieren. Zusätzlich haben Messungen mit Photoionisierungslampen gezeigt, dass Photoionisierung im Ionisierungsprozess eine untergeordnete Rolle spielt. Diese These kann durch Messungen mit einem Diagnosegas, welches Luft in der Ionisierungsregion ersetzt, gestützt werden. Dafür wurde zusätzlich eine Glasbarriere zwischen Plasmagas und Diagnosegas gebracht und das Diagnosegas trotzdem als Plasma gezündet. Die Glasbarriere konnte demnach sowohl Photoionisierung als auch Stoßprozesse zwischen Plasmagasteilchen und dem Diagnosegas vollends ausschließen. Zusätzlich konnte auch hier gezeigt werden, dass Edelgase mit niedrigen Energieniveaus wie Xenon dazu fähig sind andere Edelgase anzuregen. Xenon konnte sogar Helium anregen, dessen Energieniveaus weit über den Eigenen liegen.

Der genaue Ablauf des Ionisierungsmechanismus konnte innerhalb dieser Dissertation nicht abschließend geklärt werden, allerdings konnte mit Unterstützung der spektroskopischen Messungen aus [83], ein möglicher Mechanismus ausgearbeitet werden. Dieser lässt sich in einen Teil innerhalb des Plasmas, wobei zusätzlich zwischen der Gasart unterschieden werden muss, und einen äußeren Teil trennen. Im Inneren Teil bilden Gase mit Energieniveaus über denen von Stickstoff, namentlich Helium und Neon, über durch die an der Elektrode anliegende Spannung beschleunigte Elektronen. Diese bilden zunächst angeregte Teilchen, die in metastabile Niveaus relaxieren, welche wiederum mit Stickstoff stoßen und diesen ionisieren. Die Stickstoffionen sorgen für eine erhöhte Raumladung und erzeugen so neue beschleunigte Elektronen, die wiederum an einem neuen Ort metastabile Teilchen und Ionen formen. Im Fall von Edelgasen wie Argon, Krypton und Xenon bilden die beschleunigten Elektronen Edelgasanregere und Edelgasionen. In beiden Fällen wandert eine Anregungs- und Ionisierungswelle von der Elektrode zum Plasmaauslass. Außerhalb der Plasmakapillare schwindet die Anzahl an Edelgasatomen sehr schnell und Luftbestandteile werden durch beschleunigte Elektronen ionisiert. Verbliebene Edelgasteilchen werden hingegen lediglich angeregt und sorgen weiterhin für die charakteristische Farbe des Plasmas. Auch hier breitet sich eine Anregungs- und Ionisierungswelle aus, allerdings ist die Ausbreitung nun nicht mehr durch eine Wandung begrenzt. Dieser Prozess kann auch neben der Plasmakapillare ablaufen, da Ionen innerhalb der Kapillare durch Deposition an der Kapillarwand selbige polarisieren. Die Polarisierung wird nach außen getragen und beschleunigt dort Elektronen, welche

wiederum anregen oder ionisieren können. Die Ionisierung der verschiedenen Plasmagase hängt daher nicht von der Art der Ladungsträger ab, sondern lediglich von der Anzahl. Sind genügend Ladungsträger vorhanden, so wird die Ionisierung weitergetragen und führt schließlich dazu, dass messbare Umgebungsluftbestandteile wie Wasser oder ein Analyt ionisiert werden. Hierfür sind wiederum Stoßprozesse wie Penning Ionisierung oder Ladungstransfer von Bedeutung.

Auf Basis dieses Mechanismus wurden im mittleren Teil dieser Dissertation neue Plasmaquellen vorgestellt. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass die Plasmaregion über die Glaskapillare von der Ionisierungsregion getrennt ist. Diese Quellen könnten demnach, als geschlossene Plasmaquellen bezeichnet werden, auch wenn nur das $C_{\mu}TP$ wirklich geschlossen ist. Diese Quelle bietet den Vorteil, dass keine Gasversorgung mehr nötig ist, um das Plasma zu betreiben. Das Plasmagas wird in der Glaskapillare eingeschlossen, indem die Enden zugeschmolzen werden. Diese Bauweise befindet sich allerdings momentan noch in der Prototypphase. $L_{\mu}TP$ und $cL_{\mu}TP$ benötigen hingegen eine kontinuierliche Gasversorgung, haben aber dasselbe Funktionsprinzip. Die Quellen unterscheiden sich hinsichtlich Kapillardurchmesser und Wanddicke, liefern aber alle Intensitäten in derselben Größenordnung. Hierbei sticht das $cL_{\mu}TP$ vor allem dadurch hervor, dass die Keramikkapillare bisher keine Schwachstelle in Langzeitversuchen gezeigt hat, während die Glaskapillaren nach einiger Zeit schmelzen und so zu einer direkten Entladung führen.

Das letzte Kapitel hat gezeigt, dass umso kleiner der Abstand zwischen äußerer und innerer Elektrode ist, desto höher ist die Intensität. Wird der Abstand zwischen innerer Elektrode und der äußeren Elektrode, dem Massenspektrometereinlass, von 0 mm auf 10 mm erhöht, so sinkt die Intensität um zwei Drittel. Dies lässt sich durch ein Absinken des Potentials erklären, da das Plasma mit zunehmender Entfernung schwächer wird. Der rücklaufende Teil des Plasmas wird kleiner, bis er verschwindet, sodass es eine Entfernung gibt bei dem das Verhalten wieder dem eines $F_{\mu}TP$ gleichkommt.

Es ist auffällig, dass es einen Unterschied zwischen der Zündspannung des Plasmas und der Ionisierungsspannung gibt, welche die ersten messbaren Ionen produziert. Diese Spannung resultiert aus der Regelbarkeit des Plasmas innerhalb der Kapillare, sodass das Plasma optisch an dem Punkt der zweiten Elektrode heranreichen muss, um eine messbare Ionisierung zu produzieren. Dies hängt mit der Ausbildung der Polarisierung und des Potentials zusammen, welches nur entsteht, wenn die Anregungswelle, welche für das optisch sichtbare Licht verantwortlich ist und die Ionisierungswelle, welche das

Potenzial bildet, bis an den Punkt heranreichen an dem ionisiert werden soll. Dies kann umgangen werden indem der Abstand der äußeren Elektrode zur inneren Elektrode so weit reduziert wird, dass diese nur durch die Dicke der Kapillare getrennt sind. Die Entladung beschränkt sich in diesem Fall auf wenige hundert μm , anstatt sich über die Kapillare auszubreiten. Die kurze Distanz zwischen den Elektroden beschleunigt die Elektronen um ein Vielfaches schneller als über längere Distanzen. Es ist gut möglich, dass sich der Mechanismus in diesem Bereich ebenfalls ändert. In diesem Bereich kann auch unbewegte Luft zu einer messbaren Ionisierung führen. Hierbei ist es entscheidend, dass die Luft nicht bewegt ist, da bewegte Luft die Entladung deutlich beeinträchtigt. Bei Gasen wie Luft, Stickstoff oder Sauerstoff, die sich schwerer als Plasma zünden lassen, ist dieser Aspekt entscheidender als bei Edelgasen, die leicht ein Plasma bilden. Allerdings führt dieser Umstand auch dazu, dass ein Luft-L μ TP beziehungsweise cL μ TP die ideale Plasmaquelle darstellt, da kein Zuschmelzen erforderlich ist und die Intensitäten trotzdem noch im annehmbaren oder sogar vergleichbaren Bereich, liegen wie die einer Edelgasvariante.

6.2 Ausblick

Es ist naheliegend, dass vor allem die Produktion des C μ TP in Zukunft verbessert werden kann. Dafür bieten sich mehrere Möglichkeiten an, inwieweit die Produktion von der Prototypphase in eine reproduzierbare, massentauglichere Produktion übergehen kann. Vor allem die Zufuhr des Gases und der Prozess des Zuschmelzens bergen momentan große Risiken für das Eindringen von Umgebungsluft, was die Signalintensität und Funktion des C μ TP schmälern kann. Hier bieten sich über das Zuschmelzen in Edulgaskammern mit geeigneten Brennern bis zur festen Installation der Brenner für gleichbleibende Gasvolumina mehrere Ansatzpunkte. Insofern das Volumen gleich gehalten werden kann und die Verunreinigungen durch Umgebungsluft ausgemerzt werden können, bietet das C μ TP anschließend eine ideale Quelle vor allem für enge Versuchsaufbauten. Zusätzlich könnten die Kosten durch den Wegfall des kontinuierlichen Gasstroms geringer werden, auch wenn die Produktion aufwendiger werden wird. Sofern die Produktion einheitlicher gestaltet und die Prototypphase hinter sich gelassen werden kann, können weitere Untersuchungen an den geschlossenen Quellen durchgeführt werden. Aufgrund der geringen Maße und der prinzipiell massentauglichen Produktion kann das C μ TP auch als Einmalquelle in Betracht gezogen werden. Dies

reduziert Wartezeiten bei der Nutzung von Analyten, die lange auf Oberflächen, wie der Kapillaraußenwand, haften bleiben. Ein weiterer Kostenpunkt ist der verwendete Rechteckgenerator. Ein Sinusgenerator wäre deutlich günstiger, sollte allerdings zunächst genauer als Generator untersucht und mit den Ergebnissen des Rechteckgenerators verglichen werden.

Ähnlich wie die Kombination des $F_{\mu}TP$ mit Desorptionslasern oder ESI bieten auch die im Rahmen dieser Dissertation vorgestellten geschlossenen Plasmaquellen, die Möglichkeit der Integration in bereits bestehende Quellen oder Messgeräte. Vor allem die Möglichkeit wenig polare Substanzen zu messen, spricht für eine Kombination. Aufgrund des herrschenden Niederdrucks in MALDI-Quellen, ist es nicht möglich diese mit Quellen mit stetigem Gasfluss bei Atmosphärendruck zu kombinieren. Momentan wird daher an der Integration des $L_{\mu}TP$ in einer Atmosphärendruck-MALDI-Quelle gearbeitet. Während die MALDI-Quelle eher polare Moleküle ionisiert, erfolgt die Ionisierung der wenig polaren Moleküle durch das Plasma. Diese werden zunächst durch den Laser von der Oberfläche gelöst und können nachträglich durch das Plasma ionisiert werden. Die Kopplung mit einer DBDI-Quelle wurde bereits erfolgreich durchgeführt, allerdings ist diese Quelle relativ groß und erfordert einen Umbau des Systems, sodass die Intensität des Lasers geschwächt wird [93]. Durch die kleinen Dimensionen des $L_{\mu}TP$ wird der Laser weniger beeinflusst und die Ionisierung durch den MALDI-Laser weniger stark dezimiert. In Abbildung 6.1a ist die Integration eines $L_{\mu}TP$ in eine Atmosphärendruck-MALDI-Quelle dargestellt. Da die Signalintensität der MALDI-Quelle im Vergleich zu der des Plasmas niedrig ist, lassen sich allerdings bisher keine Spektren generieren in denen sowohl von der MALDI-Quelle als auch vom Plasma gebildete Ionen zu sehen sind.

Des Weiteren kann das $L_{\mu}TP$, wie in Abbildung 6.1b zu sehen, in ein IMS-Gerät integriert werden. Hier fungiert das Ioneneinlassgitter als äußere Elektrode, allerdings haben weitere Messungen bereits gezeigt, dass auch eine Schraube als Gegenelektrode dienen kann und so das sensible Einlassgitter nicht so schnell beschädigt wird. Drees et al. [94] haben bereits ein $F_{\mu}TP$ in ein IMS-Gerät integriert, allerdings ist hier die Ionisierungsregion offen zum Innenraum des IMS-Geräts, was Unreinheiten über die Gaszufuhr des Plasmas zulässt. Im Falle eines $C_{\mu}TP$ würde sich dieses ohne Verunreinigungen integrieren lassen und zusätzlich der Aspekt der externen Gaszufuhr wegfallen. Dies ist ein großer Vorteil vor allem bei kleinen transportablen Geräten wie einem IMS-Gerät, während zusätzlich die Gefahren einer radioaktiven Quelle wegfallen.

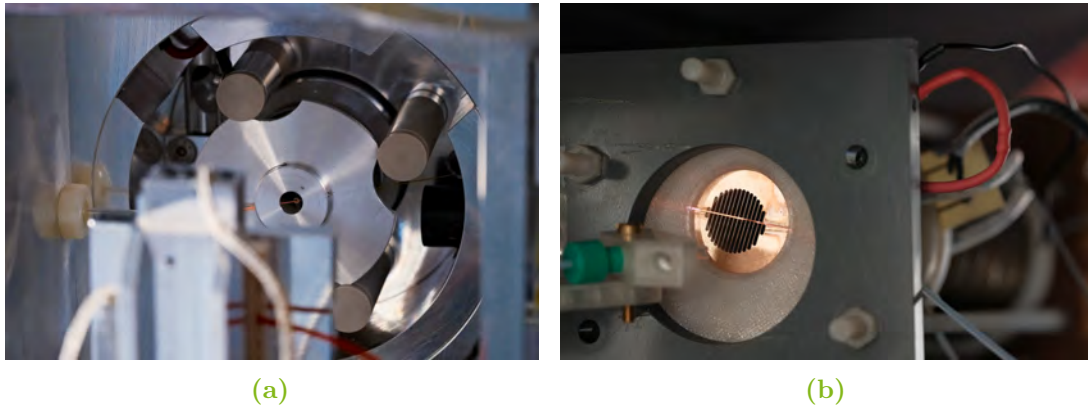


Abbildung 6.1: Einbau eines L μ TP in a) eine MALDI-Quelle und b) ein IMS-Gerät.

Erste Messungen mit einem L μ TP als Vertreter der geschlossenen Quellen waren bereits erfolgreich und werden momentan weiter untersucht. Hier sollte für längere Messungen aber auf ein cL μ TP zurückgegriffen werden, da die Keramikkapillare für Langzeitanwendungen besser geeignet ist. Da in der IMS geringe Intensitäten und somit bereits wenige Ionen ausreichen für ein stabiles Signal, anders als in der MS, ist es hier ebenso möglich das cL μ TP ohne Gas und keiner Distanz zwischen innerer Elektrode und einer als äußere Elektrode fungierenden Schraube zu nutzen.

Die in dieser Dissertation gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen ein besseres Verständnis der Prozesse innerhalb und außerhalb des Plasmas, liefern jedoch auch neue Ansatzpunkte für weiterführende Untersuchungen. Diese können mit Hilfe von spektroskopischen Messungen, sowie Messungen mittels MS und IMS Aufschluss darüber geben, wie genau die plasmainternen Prozesse funktionieren. Vor allen Dingen die Rolle von Sauerstoff ist bisher noch unklar und sollte weiter untersucht werden. Messungen wie diese können darüber Aufschluss geben, welche Ionen außerhalb der Plasmakapillare eine Rolle spielen, da hier neben den Einzelstoffen wie Stickstoff und Sauerstoff auch Kombinationen wie Stickoxide eine Rolle spielen können. Des Weiteren kann der Einsatz von Dopantgasen dazu beitragen den Einsatz der einzelnen Energieniveaus besser zu verstehen, da Gase wie Acetylen oder Propan Energieniveaus zwischen den Energieniveaus von Krypton besitzen.

Darüber hinaus sollte die Rolle bewegter und unbewegte Luft weiter analysiert werden. So könnte beispielsweise das Verhalten bei verschiedenen Gasflüssen untersucht werden. Es ist möglich, dass niedrige Gasflüsse nicht dazu führen, dass die Entladung negativ beeinflusst wird. Auch die Untersuchung weiterer Abstände zwischen innerer Elektrode

und dem Massenspektrometereinlass kann weiteren Aufschluss über den Ionisierungsmechanismus geben. Bisher ist nicht bekannt bis zu welcher Entfernung die Entladung in einem L μ TP einem iLTP ähnelt und wann sie in ein F μ TP übergeht. Dies ist vor allem für die Anwendung des C μ TP irrelevant aufgrund dessen kleinerer Abmessungen, allerdings ist ein umfassendes Verständnis für weitere Anwendungen von Nutzen. Zudem sollten zukünftig weitere Substanzen untersucht werden, da unterschiedliche Plasmavarianten potenziell verschiedene Analyten bevorzugt ionisieren. Insbesondere wäre eine systematische Untersuchung verschiedener Stoffklassen an den geschlossenen Quellen sinnvoll, um deren Einsatzspektrum, beispielsweise in Bezug auf die Polarität der Moleküle, genauer einzugrenzen.

Literatur

- [1] Masamichi Yamashita und John B.Fenn. „Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 88.20 (1984), S. 4451–4459. DOI: 10.1021/j150664a002.
- [2] Chung Ho et al. „Electrospray Ionisation Mass Spectrometry: Principles and Clinical Applications“. In: *The Clinical biochemist. Reviews / Australian Association of Clinical Biochemists* 24 (März 2003), S. 3–12.
- [3] Matthias Mann. „The ever expanding scope of electrospray mass spectrometry—a 30 year journey“. In: *Nature Communications* 10 (Dez. 2019). DOI: 10.1038/s41467-019-11747-z.
- [4] Luke Hanley und Ralf Zimmermann. „Light and Molecular Ions: The Emergence of Vacuum UV Single-Photon Ionization in MS“. In: *Analytical Chemistry* 81.11 (2009), S. 4174–4182. DOI: 10.1021/ac8013675.
- [5] Tiina Kauppila, Jack Syage und Thorsten Benter. „Recent developments in atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry: RECENT DEVELOPMENTS IN APPI-MS“. In: *Mass Spectrometry Reviews* 36 (Mai 2015). DOI: 10.1002/mas.21477.
- [6] E. C. Horning et al. „New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure“. In: *Analytical Chemistry* 45.6 (1973), S. 936–943. DOI: 10.1021/ac60328a035.
- [7] H. Nair und W. Clarke. *Mass Spectrometry for the Clinical Laboratory*. Nov. 2016, S. 1–288.

- [8] Robert Cody, James Laramée und H Durst. „Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air Under Ambient Conditions“. In: *Analytical chemistry* 77 (Mai 2005), S. 2297–302. DOI: 10.1021/ac050162j.
- [9] Na Na et al. „Development of a dielectric barrier discharge ion source for ambient mass spectrometry“. In: *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 18.10 (2007), S. 1859–1862. DOI: 10.1016/j.jasms.2007.07.027.
- [10] Heiko Hayen, Antje Michels und Joachim Franzke. „Dielectric Barrier Discharge Ionization for Liquid Chromatography/Mass Spectrometry“. In: *Analytical chemistry* 81 (Nov. 2009), S. 10239–45. DOI: 10.1021/ac902176k.
- [11] Na Na et al. „Direct Detection of Explosives on Solid Surfaces by Mass Spectrometry with an Ambient Ion Source Based on Dielectric Barrier Discharge“. In: *Journal of mass spectrometry : JMS* 42 (Aug. 2007), S. 1079–85. DOI: 10.1002/jms.1243.
- [12] Jason Harper et al. „Low-Temperature Plasma Probe for Ambient Desorption Ionization“. In: *Analytical chemistry* 80 (Jan. 2009), S. 9097–104. DOI: 10.1021/ac801641a.
- [13] Juan F. Ayala-Cabrera et al. „Development of a Tube Plasma Ion Source for Gas Chromatography–Mass Spectrometry Analysis and Comparison with Other Atmospheric Pressure Ionization Techniques“. In: *Analytical Chemistry* 94.27 (2022). PMID: 35758294, S. 9595–9602. DOI: 10.1021/acs.analchem.2c00582.
- [14] Sebastian Brandt et al. „Flexible Microtube Plasma (F μ TP) as an Embedded Ionization Source for a Microchip Mass Spectrometer Interface“. In: *Analytical Chemistry* 90.17 (2018). PMID: 30063325, S. 10111–10116. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b01493.
- [15] Helko Borsdorf und Gary Eiceman. „Ion Mobility Spectrometry: Principles and Applications“. In: *Applied Spectroscopy Reviews* 41 (Aug. 2006), S. 323–375. DOI: 10.1080/05704920600663469.
- [16] Jörg Ingo Baumbach und Gary A. Eiceman. „Ion Mobility Spectrometry: Arriving on Site and Moving beyond a Low Profile“. In: *Applied Spectroscopy* 53.9 (1999), 338A–355A. DOI: 10.1366/0003702991947847.
- [17] G.A. Eiceman, Z Karpas und H.H. Hill. *Ion Mobility Spectrometry*. CRC Press, 2013. ISBN: 9781439859988. URL: <https://books.google.de/books?id=bir0BQAAQBAJ>.

- [18] Anastasia Albert und Carsten Engelhard. „Characteristics of Low-Temperature Plasma Ionization for Ambient Mass Spectrometry Compared to Electrospray Ionization and Atmospheric Pressure Chemical Ionization“. In: *Analytical chemistry* 84 (Nov. 2012). DOI: 10.1021/ac302287x.
- [19] K Bell, A Dalgarno und A Kingston. „Penning ionization by metastable helium atoms“. In: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 1 (Mai 2002), S. 18. DOI: 10.1088/0022-3700/1/1/303.
- [20] Dominik Brecht, Florian Uteschil und Oliver J. Schmitz. „Development of an inverse low-temperature plasma ionization source for liquid chromatography/mass spectrometry“. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 35.10 (2021), e9071. DOI: 10.1002/rcm.9071.
- [21] Juan F. Ayala-Cabrera et al. „Review on atmospheric pressure ionization sources for gas chromatography-mass spectrometry. Part I: Current ion source developments and improvements in ionization strategies“. In: *Analytica Chimica Acta* 1238 (2023), S. 340353. ISSN: 0003-2670. DOI: 10.1016/j.aca.2022.340353.
- [22] Charlotte E. Moore. *Atomic Energy Levels*. Circular of the National Bureau of Standards 467, 1958.
- [23] Annemie Bogaerts und Renaat Gijbels. „Role of Ar²⁺ and Ar²⁺ ions in a direct current argon glow discharge: A numerical description“. In: *Journal of Applied Physics* 86 (Okt. 1999), S. 4124–4133. DOI: 10.1063/1.371337.
- [24] Vlasta Horvatic et al. „Atmospheric helium capillary dielectric barrier discharge for soft ionization: Broadening of spectral lines, gas temperature and electron number density“. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (März 2014), S. 498–505. DOI: 10.1039/C3JA50343G.
- [25] Annemie Bogaerts. „The Afterglow Mystery of Pulsed Glow Discharges and the Role of Dissociative Electron-Ion Recombination“. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (Mai 2007). DOI: 10.1039/B618035C.
- [26] Kenzo Hiraoka et al. „Atmospheric-pressure Penning ionization mass spectrometry“. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 18.19 (2004), S. 2323–2330. DOI: 10.1002/rcm.1624.
- [27] Sunil Badal et al. „Tunable Ionization Modes of a Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow (FAPA) Ambient Ionization Source“. In: *Analytical chemistry* 88 (Feb. 2016). DOI: 10.1021/acs.analchem.5b03434.

- [28] Caiyan Tian. „Entwicklungen und Kombinationen miniaturisierter Probenzufuhr- und Ionisierungssysteme.“ Doktorarbeit. TU Dortmund, 2020.
- [29] *LTQ Series*. D. Available at <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-97055-97072-LTQ-Series-Hardware-Man9705597072-EN.pdf>. Thermo Scientific. Apr. 2015.
- [30] Jürgen H. Gross. *Massenspektrometrie : : Ein Lehrbuch /.* ger. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 9783827429810.
- [31] J.L. Neilsen et al. „Laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry in combination with gel electrophoresis: a new strategy for speciation of metal binding serum proteins“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53.2 (1998). Speciation-The opportunity and the future, S. 339–345. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/S0584-8547(98)00077-9.
- [32] Alfred Benninghoven und W. K. Sichter mann. „Detection, identification, and structural investigation of biologically important compounds by secondary ion mass spectrometry“. eng. In: *Analytical chemistry (Washington)* 50.8 (1978), S. 1180–1184. ISSN: 0003-2700.
- [33] Alexander Fridman. *Plasma chemistry*. Cambridge university press, 2008.
- [34] S. S. Hodgman et al. „Metastable Helium: A New Determination of the Longest Atomic Excited-State Lifetime“. In: *Phys. Rev. Lett.* 103 (5 Juli 2009), S. 053002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.053002.
- [35] F. M. Penning. „Über Ionisation durch metastabile Atome“. In: *Naturwissenschaften* 15.40 (Okt. 1927), S. 818–818. DOI: 10.1007/BF01505431.
- [36] W. H. Miller und H. Morgner. „A unified treatment of Penning ionization and excitation transfer“. In: *The Journal of Chemical Physics* 67.11 (Dez. 1977), S. 4923–4930. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.434674.
- [37] I.V. Alexandrov. „Physical aspects of charge transfer theory“. In: *Chemical Physics* 51.3 (1980), S. 449–457. ISSN: 0301-0104. DOI: 10.1016/0301-0104(80)80118-2. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010480801182>.
- [38] Ingolf V. Hertel und C.-P. Schulz. In: *Atome, Moleküle und optische Physik 2: Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-11973-6_8.

- [39] Achille Capiello. *Advances in LC-MS instrumentation*. eng. 1st ed. Journal of chromatography library ; v. 72. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN: 0444527737.
- [40] Daniel Foest, Joachim Franzke und Sebastian Brandt. „Quasi-Simultaneous Identification of Polar and Neutral Lipids in Mass Spectrometry by kHz Switching of Electrospray and Plasma Ionization“. In: *Analytical Chemistry* 97.4 (2025). PMID: 39829407, S. 2011–2018. DOI: 10.1021/acs.analchem.4c03621.
- [41] Daniel Foest et al. „Flexible Microtube Plasma for the Consecutive-Ionization of Cholesterol in Nano-Electrospray Mass Spectrometry“. In: *Analytical Chemistry* 95.22 (2023). PMID: 37220280, S. 8423–8432. DOI: 10.1021/acs.analchem.2c04052.
- [42] Daniel Foest et al. „Coupling paper spray ionization with the flexible microtube plasma for the determination of low polar biomarkers in mass spectrometry“. In: *Analytica Chimica Acta* 1201 (2022), S. 339619. ISSN: 0003-2670. DOI: 10.1016/j.aca.2022.339619.
- [43] Alexander Knodel et al. „Standardization of Sandwich-Structured Cu–Glass Substrates Embedded in a Flexible Diode Laser–Plasma Interface for the Detection of Cholesterol“. In: *Analytical Chemistry* 92.6 (2020). PMID: 32106668, S. 4663–4671. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c00311.
- [44] Alexander Knodel et al. „Detection and Evaluation of Lipid Classes and Other Hydrophobic Compounds Using a Laser Desorption/Plasma Ionization Interface“. In: *Analytical Chemistry* 92.22 (2020). PMID: 33135875, S. 15212–15220. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c03839.
- [45] Marcos Bouza et al. „Solvent-Assisted Laser Desorption Flexible Microtube Plasma Mass Spectrometry for Direct Analysis of Dried Samples on Paper“. In: *Analytical Chemistry* 95.50 (2023). PMID: 37902451, S. 18370–18378. DOI: 10.1021/acs.analchem.3c03009.
- [46] F. F. Chen. *Introduction to plasma physics and controlled fusion. Second edition. Volume 1: Plasma physics*. Plenum Press, New York, NY (United States), Dez. 1984.
- [47] Michael A. Lieberman und Alan J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd Edition*. 2005.

- [48] M. M. Shahin. „Mass-Spectrometric Studies of Corona Discharges in Air at Atmospheric Pressures“. In: *The Journal of Chemical Physics* 45.7 (Okt. 1966), S. 2600–2605. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1727980.
- [49] M. M. Shahin. „Use of Corona Discharges for the Study of Ion—Molecule Reactions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 47.11 (Dez. 1967), S. 4392–4398. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1701643.
- [50] A. Good, D. A. Durden und P. Kebarle. „Ion–Molecule Reactions in Pure Nitrogen and Nitrogen Containing Traces of Water at Total Pressures 0.5–4 torr. Kinetics of Clustering Reactions Forming $H+(H_2O)_n$ “. In: *The Journal of Chemical Physics* 52.1 (Jan. 1970), S. 212–221. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1672667.
- [51] David Moreno-González et al. „Evaluation of a novel controlled-atmosphere flexible microtube plasma soft ionization source for the determination of BTEX in olive oil by headspace-gas chromatography/mass spectrometry“. In: *Analytica Chimica Acta* 1179 (2021), S. 338835. ISSN: 0003-2670. DOI: 10.1016/j.aca.2021.338835.
- [52] Pascal Vogel et al. „Study of Controlled Atmosphere Flexible Microtube Plasma Soft Ionization Mass Spectrometry for Detection of Volatile Organic Compounds as Potential Biomarkers in Saliva for Cancer“. In: *Analytical Chemistry* 92.14 (2020), S. 9722–9729. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c01063.
- [53] Maria Allers et al. „Positive Reactant Ion Formation in High Kinetic Energy Ion Mobility Spectrometry (HiKE-IMS)“. In: *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 31.6 (2020), S. 1291–1301. DOI: 10.1021/jasms.0c00114.
- [54] Vincent G. Anicich. „Evaluated Bimolecular Ion-Molecule Gas Phase Kinetics of Positive Ions for Use in Modeling Planetary Atmospheres, Cometary Comae, and Interstellar Clouds“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 22.6 (Nov. 1993), S. 1469–1569. ISSN: 0047-2689. DOI: 10.1063/1.555940.
- [55] D.L. Albritton. „Ion-neutral reaction-rate constants measured in flow reactors through 1977“. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 22.1 (1978), S. 1–89. ISSN: 0092-640X. DOI: 10.1016/0092-640X(78)90027-X.
- [56] Friedrich Paschen. „Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz“. In: *Annalen der Physik* 273.5 (1889), S. 69–96. DOI: 10.1002/andp.18892730505.

-
- [57] A. Fridman, A. Chirokov und A. Gutsol. „Non-Thermal Atmospheric Pressure Discharges“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (Jan. 2005), R1. DOI: 10.1088/0022-3727/38/2/R01.
- [58] Homer D. Hagstrum. „Auger Ejection of Electrons from Tungsten by Noble Gas Ions“. In: *Phys. Rev.* 104 (2 Okt. 1956), S. 317–318. DOI: 10.1103/PhysRev.104.317.
- [59] *Technisches Datenblatt Glas 0620*. 2025. URL: https://www.hilgenberg-gmbh.de/fileadmin/user_upload/PDF/HIL_Datenblatt_DE_0620_0522.pdf.
- [60] *Vergleichstabelle Technischer Keramik*. 2025. URL: <https://www.bce-special-ceramics.de/vergleich/bce-materialtabelle.htm>.
- [61] Guanghui Niu et al. „Review: Miniature dielectric barrier discharge (DBD) in analytical atomic spectrometry“. In: *Analytica Chimica Acta* 1147 (2021), S. 211–239. ISSN: 0003-2670. DOI: 10.1016/j.aca.2020.11.034.
- [62] K. Kunze et al. „The dielectric barrier discharge as a detector for gas chromatography“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58.8 (2003). 5th European Furnace Symposium and 10th International Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectroscopy, S. 1435–1443. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/S0584-8547(03)00104-6.
- [63] Zhenli Zhu et al. „Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma for the determination of Se, Sb and Sn with atomic absorption spectrometry“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61.8 (2006), S. 916–921. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/j.sab.2006.06.012.
- [64] Fellype Do Nascimento et al. *Properties of DBD Plasma Jets using Powered Electrode With and Without Contact with the Plasma*. Aug. 2020. DOI: 10.48550/arXiv.2008.09640.
- [65] Maryia M. Nudnova, Liang Zhu und Renato Zenobi. „Active capillary plasma source for ambient mass spectrometry“. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26.12 (2012), S. 1447–1452. DOI: 10.1002/rcm.6242.
- [66] S.B. Olenici-Craciunescu et al. „Characterization of a capillary dielectric barrier plasma jet for use as a soft ionization source by optical emission and ion mobility spectrometry“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64.11 (2009), S. 1253–1258. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/j.sab.2009.10.001.

- [67] Felix David Klute. „Characterisation of dielectric barrier discharges for analytical applications“. Doktorarbeit. TU Dortmund, 2020.
- [68] Alexander Schütz et al. „Tuning Soft Ionization Strength for Organic Mass Spectrometry“. In: *Analytical Chemistry* 88.10 (2016). PMID: 27121975, S. 5538–5541. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b01131.
- [69] Alexander Schütz et al. „Soft Argon–Propane Dielectric Barrier Discharge Ionization“. In: *Analytical Chemistry* 90.5 (2018). PMID: 29461807, S. 3537–3542. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b05390.
- [70] F. D. Klute et al. „An experimental study on the influence of trace impurities on ionization of atmospheric noble gas dielectric barrier discharges“. In: *Analyst* 141 (20 2016), S. 5842–5848. DOI: 10.1039/C6AN01352J.
- [71] A. E. D. HEYLEN. „Ionization coefficients and sparking voltages in argon-methane and argon-propane mixtures“. In: *International Journal of Electronics* 24.2 (1968), S. 165–175. DOI: 10.1080/00207216808938007.
- [72] I. Adamovich et al. „The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 50.32 (Juli 2017), S. 323001. DOI: 10.1088/1361-6463/aa76f5.
- [73] Jason D. Harper et al. „Low-Temperature Plasma Probe for Ambient Desorption Ionization“. In: *Analytical Chemistry* 80.23 (2008). PMID: 19551980, S. 9097–9104. DOI: 10.1021/ac801641a.
- [74] David Moreno-González et al. „Evaluation of a novel controlled-atmosphere flexible microtube plasma soft ionization source for the determination of BTEX in olive oil by headspace-gas chromatography/mass spectrometry“. In: *Analytica Chimica Acta* 1179 (2021), S. 338835. ISSN: 0003-2670. DOI: 10.1016/j.aca.2021.338835.
- [75] Caiyan Tian et al. „Ionization of semi-fluorinated n-alkanes in controlled atmosphere using flexible micro-tube plasma (FμTP) ionization source with square-and sine-wave voltage“. In: *Talanta* 249 (2022), S. 123662. ISSN: 0039-9140. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123662.
- [76] Pascal Vogel et al. „Study of Controlled Atmosphere Flexible Microtube Plasma Soft Ionization Mass Spectrometry for Detection of Volatile Organic Compounds as Potential Biomarkers in Saliva for Cancer“. In: *Analytical Chemistry* 92.14 (2020). PMID: 32579344, S. 9722–9729. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c01063.

-
- [77] Stefan Spiekermeier et al. „Helium metastable density evolution in a self-pulsing μ -APPJ“. In: *Journal of Physics D Applied Physics* 48 (Dez. 2014), S. 035203. DOI: 10.1088/0022-3727/48/3/035203.
- [78] Benedikt Niermann et al. „Spatial dynamics of helium metastables in sheath or bulk dominated rf micro-plasma jets“. In: *Journal of Physics D-applied Physics - J PHYS-D-APPL PHYS* 44 (Mai 2011). DOI: 10.1088/0022-3727/44/48/485204.
- [79] K. Niemi et al. „The role of helium metastable states in radio-frequency driven helium–oxygen atmospheric pressure plasma jets: measurement and numerical simulation“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 20.5 (Aug. 2011), S. 055005. DOI: 10.1088/0963-0252/20/5/055005.
- [80] S.B. Olenici-Craciunescu et al. „Characterization of a capillary dielectric barrier plasma jet for use as a soft ionization source by optical emission and ion mobility spectrometry“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64.11 (2009), S. 1253–1258. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/j.sab.2009.10.001.
- [81] A. A. Ionin et al. „Physics and engineering of singlet delta oxygen production in low-temperature plasma“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (Jan. 2007), R25. DOI: 10.1088/0022-3727/40/2/R01.
- [82] Justin Yonker und Scott Bailey. „N₂(A) in the Terrestrial Thermosphere“. In: *Journal of Geophysical Research: Space Physics* 125 (Jan. 2020). DOI: 10.1029/2019JA026508.
- [83] Caiyan Tian et al. „Soft ionization mechanisms in flexible μ -tube plasma—elucidation of He-, Ar-, Kr-, and Xe-F μ TP“. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 416 (Juli 2024). DOI: 10.1007/s00216-024-05419-1.
- [84] Luisa Speicher et al. „Soft ionization mechanisms in flexible μ -tube plasma—from F μ TP to closed μ -tube plasma“. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 416 (Okt. 2024), S. 1–1. DOI: 10.1007/s00216-024-05621-1.
- [85] Caiyan Tian. „Temporal-spatial characterisation of micro-tube plasmas as ionisation sources for analytical applications“. Doktorarbeit. TU Dortmund, 2025.
- [86] National Institute of Standards und Technology (NIST). *NIST Chemistry Web-Book, SRD 69*. 2025. URL: <https://webbook.nist.gov>.
- [87] *MgF₂ Crystal*. 2025. URL: [http://www.azurephotonicsus.com/products/crystal/MgF₂%20Crystals.htm](http://www.azurephotonicsus.com/products/crystal/MgF2%20Crystals.htm).

- [88] Hao Song et al. „Excitation and ionization of a diagnosis gas in front of the flexible μ tube plasma and in a diagnosis tube“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 221 (2024), S. 107052. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/j.sab.2024.107052.
- [89] Caiyan Tian et al. „Study of the discharge mode transition in a Ne-flexible micro-tube plasma (F μ TP)“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 228 (2025), S. 107180. ISSN: 0584-8547. DOI: 10.1016/j.sab.2025.107180.
- [90] Joachim Franzke et al. *Verfahren zur Ionisierung von gasförmigen Proben mittels Gasentladung*. Germany Patent 10 2022121 736.1. 2023.
- [91] Caiyan Tian. Unveröffentlichte Messungen. 2025.
- [92] Yuri P. Raizer. *Gas Discharge Physics*. Springer Berlin, Heidelberg, Sep. 2011.
- [93] Julian Schneemann et al. „IR-MALDI Mass Spectrometry Imaging with Plasma Post-Ionization of Nonpolar Metabolites“. In: *Analytical Chemistry* 94.46 (2022). PMID: 36355437, S. 16086–16094. DOI: 10.1021/acs.analchem.2c03247.
- [94] Carolin Drees et al. „Stepwise optimization of a Flexible Microtube Plasma (F μ TP) as an ionization source for Ion Mobility Spectrometry“. In: *Analytica Chimica Acta* 1127 (2020), S. 89–97. ISSN: 0003-2670. DOI: 10.1016/j.aca.2020.06.018.

A Zusätzliche Informationen

Tabelle A.1: Einstellungen am Massenspektrometer für den Analyten 2-Butanon sowie für Mesitylen, Aceton, 2-Propanol, Acetonitril und 2,5-Hexandion.

Einstellung	2-Butanon	Mesitylen Aceton 2-Propanol Acetonitril 2,5-Hexandion
Capillary Voltage (V)	7	11
Capillary Temperature (°C)	250	200
Tube Lens (V)	35	35
Multipole 00 Offset (V)	-3,50	-4,25
Lens 0 (V)	-3,50	-6,25
Multipole 0 Offset (V)	-4,15	-7,50
Lens 1 (V)	-14,00	-13,00
Gate Lens (V)	-62,00	-71,75
Multipole 1 Offset (V)	-8,50	-13,00
Multipole RF (Vp-p)	121,50	121,00
Front Lens (V)	-4,75	-8,25
Front Section Offset (V)	-9,00	-9,00
Center Section Offset (V)	-12,00	-12,00
Back Section Offset (V)	-6,75	-7,00
Back Lens (V)	0,25	0,00

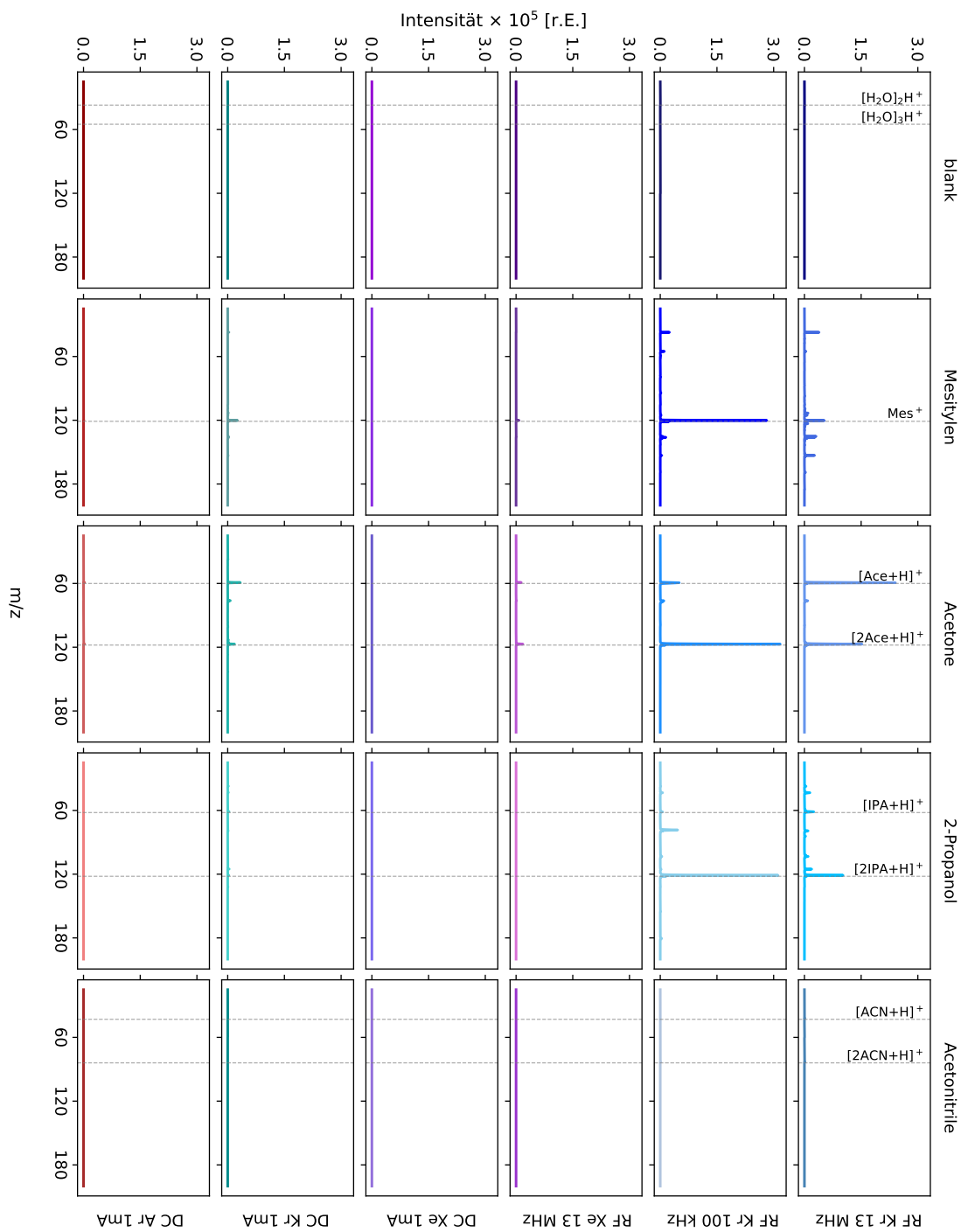


Abbildung A.1: Massenspektren (je von links nach rechts) ohne Analyt sowie mit den Analyten Mesitylen, Aceton, 2-Propanol und Acetonitril generiert mit verschiedenen RF- und DC-Lampen.

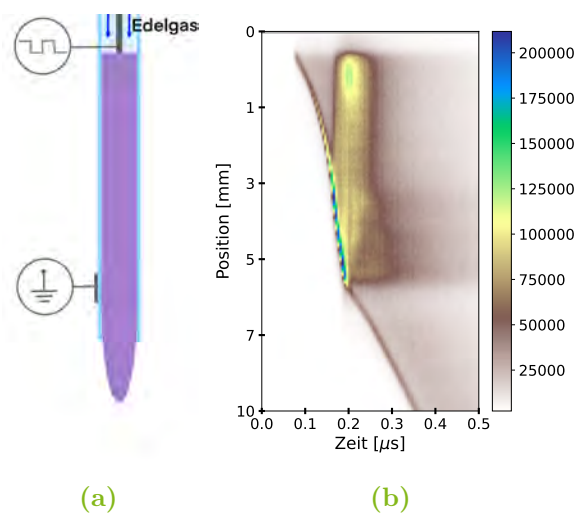


Abbildung A.2: Schematische Darstellung eines L μ TP mit einer Gegenelektrode - vergleichbar mit dem Massenspektrometer im Anwendungsfall - sowie zweidimensionales Farbdigramm der Ausbreitung. Rekonstruierte Darstellung aus den Originalwerten aus [84].

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Ace Aceton

ACN Acetonitril

AD Außendurchmesser

APCI Atmospheric Pressure Chemical Ionisation

APPI Atmospheric Pressure Photoionisation

Ar Argon

cL μ TP Keramik Long μ -Tube Plasma

C μ TP Closed μ -Tube Plasma

DART Direct Analysis in Real Time

DBD Dielectric Barrier Discharge

DBDI Dielectric Barrier Discharge Ionisation

DC direct current

EI Elektronenstoßionisierung

ESI Elektrospray-Ionisierung

F μ TP Flexible μ -Tube Plasma

He Helium

ID Innendurchmesser

iLTP inverse Low Temperature Plasma

IMS Ionenmobilitätsspektrometrie

IPA 2-Propanol

Kr Krypton

L μ TP Long μ -Tube Plasma

LTP Low Temperature Plasma

LTQ Linear Trap Quadrupol

MALDI Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation

Mes Mesitylen

MS Massenspektrometrie

m/z Masse-zu-Ladungs-Verhältnis

Ne Neon

PEEK Polyetheretherketon

PSI Paperspray-Ionisierung

RF radio frequency

SNR Signal-zu-Rausch-Verhältnis

UV Ultraviolet

Xe Xenon

Abbildungsverzeichnis

1.1	Energieniveaus von Helium (schwarz/dunkelgrau), Argon (rot) und Xenon (lila) mit resonanten (R), metastabilen (M), angeregten Zuständen (*, **) sowie den Ionisierungsenergien. Zusätzlich sind das erste positive Stickstoffsystem $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+$ sowie $N_2^+ X^2 \Sigma_g^+$ in dunkelblau und die Wasserionisierungslinie in hellgrau eingezeichnet. Dargestellt mit Energiewerten aus [22].	3
2.1	Nachempfundenes Schema eines linearen Quadrupols basierend auf [29]. Die vier hyperbolischen Stäbe werden mit zwei Wechselfeldern betrieben, um Ionen eines bestimmten m/z zu filtern. Die stabile Flugbahn ist in grün dargestellt und führt zum Detektor, während die rote Flugbahn instabil ist und das Ion nicht den Detektor erreicht.	8
2.2	Abhängigkeit verschiedener Ionisierungsquellen von der Polarität und dem Gewichts eines Moleküls. EI und PI werden hierbei unter Niederdruck betrieben, während die anderen Quellen bei Atmosphärendruck betrieben werden.	13
2.3	Vereinfachtes Reaktionsschema für die Bildung von Wasserclusterionen in Koronaentladungen. Abgeänderte Version. Original aus [53].	17
2.4	Berechnete Paschenkurven für verschiedene Edelgase bei Molybdänelektroden. Hierbei wurden die Werte für die Koeffizienten A und B aus [57], sowie für γ aus [58] entnommen.	19
2.5	Schematische Darstellung einer DBD an zwei mit einem Dielektrikum belegten Platten a) bevor eine Spannung anliegt, b) unmittelbar nach Anlegen einer Spannung c) wenn ein Plasma gezündet hat und sich gebildete Ladungsträger entlang der Oberfläche ablagern und d) wenn es kurz vor dem Erlischen ist, da die Raumladungszone dem elektrischen Feld entgegen wirkt. Abgeändertes Schema nach [61].	21
2.6	Schematische Darstellung einer DBDI in einer Kapillare, sowie zweidimensionales Farbdiagramm der Ausbreitung. Rekonstruierte Darstellung aus den Originalwerten der Dissertation von F. Klute [67].	22

2.7	Schematische Darstellung eines LTP, sowie zweidimensionales Farbdia- gramm der Ausbreitung. Rekonstruierte Darstellung aus den Original- werten der Dissertation von F. Klute [67].	24
2.8	Schematische Darstellung eines iLTP, sowie zweidimensionales Farbdia- gramm der Ausbreitung. Rekonstruierte Darstellung aus den Original- werten der Dissertation von F. Klute [67].	25
2.9	Schematische Darstellung eines F μ TP. Es besteht aus einem PEEK T-Stück, welches die Wolfram Elektrode und das Plasmagas mit der Quarzglaskapillare verbindet.	26
2.10	Schematische Darstellung eines F μ TP, sowie zweidimensionales Farbdia- gramm der Ausbreitung. Rekonstruierte Darstellung aus den Original- werten der Dissertation von F. Klute [67].	27
3.1	Born-Oppenheimerkurven der Stickstoff und Sauerstoffsyste- me über- nommen aus [81, 82], dargestellt in Anlehnung an [80]. Die metastabilen Heliumatome He ^M geben ihre Energie an ein Stickstoffion im oberen Stickstoffzustand N ₂ ⁺ B ² Σ_u^+ ab, welches dann in den unteren Zustand N ₂ ⁺ X ² Σ_g^+ relaxiert. Von dort aus wird entweder a) Wasser direkt ionisiert oder b) über den unteren Sauerstoffzustand O ₂ ⁺ X ² Π_g^+ , dessen untere Schwingungs- und Rotationsniveaus auf Höhe der Wasserionisierungs- grenze liegen.	30
3.2	Schematischer Aufbau eines F μ TP vor einem Massenspektrometer. Seit- lich wird über Headspace ein Analyt in die Region zwischen Plasmaaus- lass und Massenspektrometereinlass gebracht.	33
3.3	Energieniveaus verschiedener Edelgase mit resonanten (R), metastabilen (M), angeregten Zuständen (*, **) sowie den Ionisierungsenergien. Zu- sätzlich sind die Ionisierungsgrenzen der genutzten Analyten Mes, Ace, IPA, ACN, sowie Wasser und Stickstoff eingezeichnet. Dargestellt mit Energiewerten aus [22].	34
3.4	Massenspektren (je von links nach rechts) ohne Analyt sowie mit den Analyten Mes, Ace, IPA und ACN generiert mit verschiedenen F μ TP. Sowie das Massenspektrum ohne Analyt von einem Xe-F μ TP, da Xe- non aufgrund des Preises und der hohem Zündspannung kein praktika- bles Plasmagas ist. Jeweils betrieben mit 3 kV und einem Gasfluss von 75 mL/min.	36
3.5	Energieniveaus verschiedener Edelgase mit resonanten (R), metastabi- len (M), angeregten Zuständen (*, **) sowie den Ionisierungsenergi- en. Zusätzlich sind das erste negative Stickstoffsyste- m N ₂ ⁺ B ² Σ_u^+ sowie N ₂ ⁺ X ² Σ_g^+ in dunkelblau, das erste negative Sauerstoffsyste- m O ₂ ⁺ A ² Π_u^+ und O ₂ ⁺ X ² Π_g^+ in magenta und die Wasserionisierungsgrenze in hellgrau eingezeichnet. Die Pfeile symbolisieren Übergänge, bei denen Photonen mit Wellenlängen aus Tabelle 3.3 ausgesandt werden. Dargestellt mit Energiewerten aus [22].	39

3.6	Schematischer Aufbau des F μ TP und der Diagnosegaskapillare sowie Fotos von verschiedenen F μ TP und Helium als Diagnosegas.	46
3.7	Schematischer Aufbau sowie Fotos eines Ar-F μ TP mit einer Variation der angelegten Spannungen. Als Diagnosegas dient Helium.	47
3.8	Schema des Ausbaus sowie Fotos einer Kapillare mit Diagnosegas sowie eines F μ TP, wenn a), b) die Glaswand der Diagnosegaskapillare und c), d) die Glaswand des Plasmas die Entladungen trennt.	51
3.9	Schematischer Ablauf in a) einen He- oder Ne-Plasma über die Produktion von metastabilen Teilchen durch Stöße mit Elektronen oder die Relaxation von angeregten Atomen, welche zur Ionisierung von Stickstoff führen, sowie b) einem Ar-, Kr- oder Xe-Plasma, in denen die Elektronen Edelgasionen bilden. Der Prozess bewegt sich als eine Welle durch das Plasma, da durch räumlich und zeitlich begrenzte Raumladungszonen immer wieder neue Elektronen beschleunigt werden können und so die Ionisierungswelle weiter getragen werden kann.	53
3.10	Schematischer Ablauf des Mechanismus außerhalb eines Edelgasplasmas. Ionen am Ende der Kapillare bilden ein elektrisches Feld, welches Elektronen anzieht. Diese ionisieren Umgebungsluftbestandteile oder regen verbliebene Edelgasmoleküle an.	55
3.11	Schematischer Ablauf an der Kapillarwand eines Edelgasplasmas. Ionen sammeln sich an der Kapillarwand und polarisieren diese. Das führt zu einem elektrischen Feld außerhalb, welches Elektronen anzieht. Diese ionisieren Umgebungsluftbestandteile.	56
4.1	a) Schematische Darstellung des Aufbaus sowie b) Foto des Aufbaus eines L μ TP vor einem Massenspektrometer.	61
4.2	Spektrum eines L μ TP mit dem Analyten 2-Butanon mit einem Abstand von 5 mm zwischen dem Berührungspunkt der Kapillare mit dem Einlass des Massenspektrometers und der inneren Elektrode.	62
4.3	a) Schema eines C μ TP und b) Foto eines C μ TP vor einem Massenspektrometer.	65
4.4	Schematische Darstellung des Aufbaus eines C μ TP vor einem Massenspektrometer.	65
5.1	Verlauf der Signalintensität in Abhängigkeit von der Entfernung des Drahtes zum Massenspektrometereinlass bei 3,5 kV in einem He-L μ TP. .	75
5.2	Verlauf der Intensitäten des 2-Butanonpeaks m/z 73.2 bei steigender Ionisierungsspannung für verschiedene Plasmagase in einem L μ TP. Die Entfernung der Elektrode des Plasmas zum Massenspektrometereinlass beträgt in a) 5 mm und in b) 0 mm.	77
5.3	Veranschaulichung des Ionisierungsraums bei einer Elektrodenentfernung von 0 mm in einem L μ TP. Der dunkel hinterlegte Bereich zeigt den Bereich, in dem die Entladung hauptsächlich stattfindet.	80

5.4	Verlauf der Intensitäten des 2-Butanonpeaks m/z 73.2 bei steigender Ionisierungsspannung für verschiedene Plasmagase in einem $cL\mu$ TP. Die Entfernung der Elektrode des Plasmas zum Massenspektrometereinlass beträgt in a) 5 mm und in b) 0 mm.	81
5.5	Verlauf der Intensitäten des 2-Butanonpeaks m/z 73.2 bei steigender Ionisierungsspannung für verschiedene Plasmagase in einem $C\mu$ TP. Die Entfernung der Elektrode des Plasmas zum Massenspektrometereinlass beträgt 0 mm	82
5.6	Vergleich eines $cL\mu$ TP mit einer Schraube als Gegenelektrode bei einem Abstand der inneren Elektrode zum Berührungspunkt von 0 mm. Bei angelegter Spannung läuft in a) ein Edelgas durch die Kapillare, während in b) kein Gasfluss herrscht.	86
5.7	Verlauf der Intensitäten des 2-Butanonpeaks m/z 73.2 bei steigender Ionisierungsspannung ohne Gas in einem a) $L\mu$ TP und b) einem $cL\mu$ TP. Die Entfernung der Elektrode des Plasmas zum Massenspektrometer beträgt 0 mm. Im Hintergrund sind die Messungen der Edelgasplasmen zum Vergleich transparent dargestellt.	88
5.8	Verlauf der Intensitäten des 2-Butanonpeaks m/z 73.2 bei steigender Ionisierungsspannung ohne Gas in einem $C\mu$ TP. Die Entfernung der Elektrode des Plasmas zum Massenspektrometer beträgt 0 mm. Im Hintergrund sind die Messungen der Edelgasplasmen zum Vergleich transparent dargestellt.	89
6.1	Einbau eines $L\mu$ TP in a) eine MALDI-Quelle und b) ein IMS-Gerät. . .	98
A.1	Massenspektren (je von links nach rechts) ohne Analyt sowie mit den Analyten Mesithylen, Aceton, 2-Propanol und Acetonitril generiert mit verschiedenen RF- und DC-Lampen.	112
A.2	Schematische Darstellung eines $L\mu$ TP mit einer Gegenelektrode - vergleichbar mit dem Massenspektrometer im Anwendungsfall - sowie zweidimensionales Farbdigramm der Ausbreitung. Rekonstruierte Darstellung aus den Originalwerten aus [84].	113

Tabellenverzeichnis

2.1	Tabelle mit den Koeffizienten für die Paschenkurven. A und B wurden aus [57], sowie für γ aus [58] entnommen.	19
3.1	Tabelle mit Informationen [86] zu den gewählten Analyten.	33
3.2	Tabelle der gemessenen Intensitäten für die ionisierten und protonierten Analyten Mes, Ace, IPA, ACN sowie Wasser. Gemessen mit verschiedenen $F\mu$ TP.	38
3.3	Tabelle mit den Wellenlängen der angeregten Zustände in verschiedenen Edelgasen. Wellenlängen errechnet aus den Energiewerten aus [22]. . . .	41
3.4	Intensitäten der ionisierten und protonierten Analyten Mes, Ace, IPA, ACN sowie Wasser für verschiedene DC- und RF-Lampen. Intensitäten unter $\times 10^3$ sind als 0 gekennzeichnet.	42
3.5	Intensitäten der ionisierten und protonierten Analytsignale für die Analyten Mes, Ace, IPA, ACN sowie Wasser für verschiedene Ionisierungsquellen. Intensitäten unter $\times 10^4$ sind als 0 gekennzeichnet.	43
4.1	Intensitäten der Analytsignale für das Keton 2-Butanon mit den Massen $[M + H]^+$ bei m/z 73.2, $[M + 18]^+$ bei m/z 90.2 und $[2M + H]^+$ bei m/z 144.9 für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min bei 3,5 kV. Die Entfernung der Elektrode des $L\mu$ TP zum Massenspektrometer beträgt 5 mm.	63
4.2	Intensitäten der Analytsignale für den Analyten 2,5-Hexandion für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min bei 3,5 kV. Die Entfernung der Elektrode des $C\mu$ TP zum Massenspektrometer beträgt 5 mm.	67
4.3	Intensitäten der Analytsignale für das Keton 2-Butanon mit den Massen $[M + H]^+$ bei m/z 73.2, $[M + 18]^+$ bei m/z 90.2 und $[2M + H]^+$ bei m/z 144.9 für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min bei 3,5 kV in einem $cL\mu$ TP, sowie der erstgenannten Masse in einem $L\mu$ TP. Die Entfernung der Elektrode des $cL\mu$ TP zum Massenspektrometer beträgt 5 mm.	69

4.4	Intensitäten der Analytsignale des Ketons 2-Butanon für Plasmaquellen F μ TP, L μ TP und cL μ TP sowie des Analyten 2,5-Hexandion für ein C μ TP für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min bei 3,5 kV.	70
4.5	Vergleichstabelle des Materials, der dielektrischen Konstante ϵ_r , sowie dem ID und AD der verschiedenen Plasmaquellen L μ TP, cL μ TP und C μ TP.	71
5.1	Ionisierungsspannungen für die verschiedenen Plasmaquellen L μ TP, cL μ TP sowie C μ TP bei 5 mm sowie 0 mm für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min	83
5.2	Signalintensitäten für das Keton 2-Butanon für die verschiedene Plasmaquellen F μ TP, L μ TP sowie C μ TP bei 5 mm sowie 0 mm für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min und einer Spannung von 3,5 kV.	85
5.3	Intensitäten der Analytsignale des Ketons 2-Butanon für die verschiedenen Plasmaquellen L μ TP, cL μ TP sowie C μ TP bei 3,5 kV und 0 mm für verschiedene Plasmagase mit einem Fluss von 75 mL/min und unbewegte Umgebungsluft.	90
A.1	Einstellungen am Massenspektrometer für den Analyten 2-Butanon sowie für Mesitylen, Aceton, 2-Propanol, Acetonitril und 2,5-Hexandion. . . .	111

Danksagung

Zuallererst möchte ich Joachim Franzke danken. Nicht nur dafür, dass er diese Arbeit als mein Doktorvater betreut hat, sondern auch für seinen Führungsstil und das damit einhergehende Umfeld in der Arbeitsgruppe. Danke für dein Vertrauen und all die Antworten auf Fragen, die du schon hundert mal beantwortet hast (die ganze Sache mit dem Plasmamechanismus ist aber auch wirklich kompliziert).

Mein Dank gilt ebenfalls Prof. Dr. Kevin Kröniger für die zweite Begutachtung und das Interesse an dieser Arbeit.

Ein riesiges Danke an meine (ehemaligen) Kolleg*innen in der Arbeitsgruppe Miniaturisierung, die die Zeit mit mehr oder weniger fachlichen Gesprächen, Kuchen- und Kaffeepausen sowie neuem Wissen über die Tierwelt bereichert haben. Insbesondere möchte ich Daniel Foest danken. Neben dem Korrekturlesen dieser Dissertation hast du stets dein Wissen mit mir geteilt. Danke, dass du für mich Stunden in die Reparatur und Wartung "meines" Massenspektrometers investiert hast. Ohne dich wäre diese Arbeit niemals fertig geworden und besagtes Massenspektrometer seit drei Jahren im Ruhestand.

Auch die Mitarbeiter der mechanischen und elektrischen Werkstatt des Instituts verdienen meinen Dank. Ohne euch wären viele Ideen im Sand verlaufen, hättet ihr sie nicht Realität werden lassen. Ein besonderer Dank gilt zudem Steffi Dörr, die viel Zeit und Energie in ein Projekt gesteckt hat, das es am Ende zwar nicht in diese Dissertation geschafft hat, aber dennoch wertvoll war.

Auch meine Familie und Freunde dürfen nicht unerwähnt bleiben. Angefangen bei meinen Eltern, die mich immer gefördert haben und mich darin bekräftigt haben meine Ziele zu verfolgen, egal wie schwer der Weg sein könnte. Über meinen Bruder ohne den

Danksagung

ich nicht in Dortmund gelandet wäre, denn du hast großen Anteil an meiner Liebe zum Fußball. Und dem Rest meiner Familie, die mich auf diesem Weg unterstützt haben. Zu meinen Freund*innen, vor allem denen, die den Ruhrpott für mich mit Leben gefüllt haben. Danke euch allen, dass ihr in meinem Leben seid.

Und last but not least möchte ich meinem Freund Niklas danken. Du warst von Anfang an bei dieser Reise dabei. Du hast sowohl die guten, als auch die schlechten Tage miterlebt, warst mir immer eine Stütze und manchmal auch mein Fahrdienst. Danke fürs Alles!

Veröffentlichungen

Publikationen

Ionization of semi-fluorinated n-alkanes in controlled atmosphere using flexible micro-tube plasma (F μ TP) ionization source with square- and sine-wave voltage

*Caiyan Tian¹, Luisa Speicher¹, Dengqi Xue, David Moreno-González, Ulrich Marggraf, Norman Ahlmann, Sebastian Brandt, Joachim Franzke und Guanghui Niu**

Talanta 249 (2022) S. 123662, DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123662

Soft ionization mechanisms in flexible μ -tube plasma—from F μ TP to closed μ -tube plasma

Luisa Speicher¹, Hao Song, Norman Ahlmann, Daniel Foest, Simon Höving, Sebastian Brandt, Guanghui Niu, Joachim Franzke, und Tian, Caiyan**

Analytical and Bioanalytical Chemistry 416 (2024), DOI: 10.1007/s00216-024-05621-1

Soft ionization mechanisms in flexible -tube plasma-elucidation of He-, Ar-, Kr-, and Xe-FTP

Caiyan Tian¹, Hao Song, Norman Ahlmann, Sebastian Brandt, Daniel Foest, Guanghui Niu, Joachim Franzke und Luisa Speicher**

Analytical and Bioanalytical Chemistry 416 (2024), DOI: 10.1016/j.sab.2025.107180

Study of the discharge mode transition in a Ne-flexible micro-tube plasma (F μ TP)

*Caiyan Tian¹, Luisa Speicher, Hao Song, Norman Ahlmann, Sebastian Brandt, Guanghui Niu und Joachim Franzke**

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 228 (2025) S. 107180, DOI: 10.1016/j.sab.2025.107180

Excitation and ionization of a diagnosis gas in front of the flexible μ tube plasma and in a diagnosis tube

*Hao Song¹, Caiyan Tian, Luisa Speicher, Norman Ahlmann, Daniel Foest, Simon Höving, Sebastian Brandt, Guanghui Niu und Joachim Franzke**

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 221 (2024) S. 107052, DOI:
10.1016/j.sab.2024.107052

Elucidation of discharge mechanisms in He- and Ar-flexible μ -tube plasmas by temporally and spatially resolved plasma optical emission phoresis spectroscopy

*Hao Song¹, Caiyan Tian, **Luisa Speicher**, Norman Ahlmann, Sebastian Brandt, Guanghui Niu und Joachim Franzke**

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 219 (2024) S. 107014, DOI:
10.1016/j.sab.2024.107014

Compact Plasma Ionization for Ion Mobility Spectrometry Using a 4.3 MHz Miniature Tesla Coil

*Simon Höving¹, Hao Song, **Luisa Speicher**, Arthur Schiller und Joachim Franzke**

Journal of the American Society for Mass Spectrometry 35 (2024) S. 3214-3220, DOI:
10.1021/jasms.4c00360

Patente

Verfahren zur Ionisierung von gasförmigen Proben mittels Gasentladung

*Joachim Franzke, Caiyan Tian, **Luisa Speicher**, Sebastian Brandt, Simon Höving und Daniel Foest*

Deutsches Patent- und Markenamt, 2022, Patentnummer: DE 102022121736.1

Vorträge

New ionisation source: The Closed μ -Tube Plasma

***Luisa Speicher**, Caiyan Tian, Hao Song, Norman Ahlmann, Daniel Foest, Simon Höving, Sebastian Brandt, Annika Fechner und Joachim Franzke*

32nd International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Maastricht, Niederlande, 21.–25. August 2023

New ionisation sources based on a Flexible μ -Tube Plasma

***Luisa Speicher**, Caiyan Tian, Hao Song, Norman Ahlmann, Daniel Foest, Simon Höving, Sebastian Brandt, Annika Fechner und Joachim Franzke*

33rd International Conference on Ion Mobility Spectrometry, Miami, USA, 22.–26. Juli 2024