

Dielektrisch behindertes Elektrospray
-
Charakterisierung und Optimierung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr. rer. nat.

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
der Technischen Universität Dortmund

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom Umweltwissenschaftlerin

Ann-Kathrin Stark

aus

Hamburg

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Oktober 2011

1. Gutachter/-in: Prof. Dr. David Agar

2. Gutachter/-in: PD. Dr. Joachim Franzke

Dortmund 2012

ABSTRACT

When a liquid droplet is exposed to a strong electric field the droplet's morphology is altered towards a shape which supports the release of small charged aerosols. That principle is used as an electrospray in analytical chemistry instruments to transfer charged molecules from the liquid to the gaseous phase. Electrospray represents the interface between liquid chromatography (LC) and mass spectrometry (MS). The main advantage of electrospray is the preservation of the mother ion.

To establish a strong electric field for electrospray, the essential potential difference is applied between a liquid containing emitter tip and the mass spectrometer. In conventional electrospray, the applied potential to the liquid is generated via a direct electrical contact between the liquid and an electron donor or acceptor. Contrary to conventional electrospray, in dielectric barrier electrospray (DBE) the exchange of free charges between the liquid and the electron donor or acceptor is suppressed by the separating dielectric barrier. Instead, the potential in the liquid is achieved by charge displacement within a dielectric barrier. In order to develop a user-friendly DBE the wall of a fused silica capillary was used as the dielectric barrier.

In the presented work, characterisation of the designed DBE was based on current measurements at the counter potential. By correlating current measurements with detected total ion currents (TIC) as well as mass spectra of reserpine, further information about the DBE process was obtained. Based on these results, DBE parameters were optimised to attain maximal absolute intensities. Finally, the comparison of TICs and mass spectra derived from conventional and dielectric barrier electrospray was used to provide further insights into DBE.

ZUSAMMENFASSUNG

Befindet sich ein Flüssigkeitstropfen in einem starken elektrischen Feld, verändert dieser, aufgrund der auf ihn wirkenden Parameter, seinen Phänotyp. Diese Veränderung des Phänotyps unterstützt das Austreten von geladenen Aerosolen aus dem Flüssigkeitstropfen. In der instrumentellen analytischen Chemie wird dieses Prinzip als Elektrospray für die erfolgreiche Kombination von Flüssigkeitschromatographie (LC) und Massenspektrometrie (MS) ausgenutzt. Dabei werden vom Elektrospray ladungstragende Moleküle von der flüssigen Phase in die Gasphase überführt. Der entscheidende Vorteil bei der Verwendung des Elektrosprays in der Massenspektrometrie ist der Erhalt des ursprünglichen Moleküls.

Um ein starkes elektrisches Feld zu erzeugen, wird bei einer herkömmlichen Elektrosprayquelle eine Potentialdifferenz zwischen einer Emitterspitze, in der sich die Flüssigkeit befindet, und dem Massenspektrometer angelegt. Hierbei ist die Flüssigkeit direkt mit einem Elektronenakzeptor oder -donator kontaktiert. Dagegen ist bei dem vorgestellten dielektrisch behinderten Elektrospray (DBE) der Transport von freien Ladungsträgern zwischen der Flüssigkeit und dem Elektronenakzeptor oder -donator durch die trennende dielektrische Barriere unterbrochen. Stattdessen wird das Potential in der Flüssigkeit durch eine Ladungsverschiebung innerhalb des Dielektrikums erzeugt. Für eine benutzerfreundliche Applikation wird die Wand einer Quarzglas Kapillare als Dielektrikum verwendet.

Grundlage für die Charakterisierung des entwickelten DBEs ist der detektierte Strom an dem Gegenpotential. Desweiteren erfolgt eine bestätigende und vertiefende Charakterisierung des DBEs durch die Interpretation der gemessenen Gesamtströme (Total Ion Current, TIC) und der Massenspektren von Reserpin. Basierend auf den Resultanten dieser Experimente wird die Parametereinstellung des DBEs geändert, um optimierte absolute Intensitäten zu erhalten. Schließlich gibt der Vergleich von detektierten TICs und Massenspektren, die mit einer herkömmlichen Elektrosprayquelle sowie eines DBEs erzeugt werden, weiteren Aufschluss über die spezifischen Eigenschaften des DBEs.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen des Elektrosprays	5
2.1	Grundlegendes Prinzip des Elektrosprays	5
2.2	Kurze historische Entwicklung des Elektrosprays	7
2.3	Alternative Anwendungen	9
2.4	Modelle und Entwicklungen des Elektrosprays	10
3	Gleichgerichtete Hochspannung.....	21
3.1	Elektrode auf emittierender Kapillare	21
3.1.1	Experimenteller Aufbau.....	21
3.1.2	Beobachtung und Ergebnisse.....	23
3.2	Modifizierte Elektrodenposition.....	25
3.2.1	Experimenteller Aufbau.....	25
3.2.2	Beobachtungen und Ergebnisse.....	26
3.3	Fazit: Gleichgerichtete Hochspannung.....	27
4	Charakterisierung des DBEs.....	31
4.1	Experimenteller Aufbau.....	31
4.1.1	Aufbau des Kapillarsystems	31
4.1.2	Verwendete Lösungen	33
4.1.3	Geräte.....	34
4.1.3.1	Oszilloskop	34
4.1.3.2	Hochspannungsquellen und Frequenzgenerator	34
4.1.3.3	Gegenpotential: Gegenelektrode oder Massenspektrometer	35
4.1.3.4	Mikroskop.....	35
4.1.3.5	Spritzenpumpen	36
4.2	Vorüberlegungen	36
4.3	DBE als Ionisierungsquelle in der Massenspektrometrie.....	38
4.3.1	Gegenpotential: Gegenelektrode	39
4.3.2	Gegenpotential: Massenspektrometer.....	41
4.3.3	Fazit: DBE als Ionisierungsquelle in der Massenspektrometrie.....	43
4.4	Optimiertes gepulstes Hochspannungssignal	45
4.4.1	Modifizierung des Hochspannungssignals	45
4.4.2	Gegenpotential: Gegenelektrode	46
4.4.3	Kapazitäten zwischen Elektrode und Gegenpotential	50
4.4.4	Charakterisierung des P_{ϕ} -Peaks und des P_{τ} -Peaks.....	54

4.4.5	Grenzfrequenzen: Gegenelektrode	63
4.4.6	Grenzfrequenzen: Massenspektrometer.....	65
4.5	Fazit: Charakterisierung des DBEs.....	69
5	Kombination DBE und Massenspektrometer	71
5.1	Einstellung des Massenspektrometers	71
5.2	Einstellungen des DBEs	71
5.3	Detektion von Total Ion Current und Massenspektren.....	72
5.4	Offsetunabhängigkeit des DBEs.....	78
5.5	Optimierung des Ionisierungszeitraums	80
5.6	Grenzen der Ionisierungsoptimierung	87
5.7	Fazit: Kombination von DBE und Massenspektrometer	89
6	Synchronisierung von DBE und Massenspektrometer	91
6.1	Schematischer Aufbau des Massenspektrometers	91
6.2	Zusammenhang von Trigger und Injektionszeit.....	94
6.2.1	Spezifische experimentelle Einstellungen	94
6.2.2	Ergebnisse.....	94
6.2.3	Fazit: Zusammenhang von Trigger und Injektionszeit.....	101
6.3	Parameteränderungen der Injektionszeit.....	103
6.3.1	Spezifische experimentelle Einstellung.....	104
6.3.2	Ergebnis	104
6.4	Fazit: Synchronisierung von DBE und Massenspektrometer	106
7	Elektrode auf dem Emitter	107
7.1	Experimentelle Modifikationen	107
7.2	Ergebnis	109
7.3	Fazit: Elektrode auf dem Emitter.....	110
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	113
9	Literaturverzeichnis	i

1 EINLEITUNG

Der Einsatz eines Elektrosprays ist in der instrumentellen chemischen Analytik essentiell und fest in den Laboralltag integriert. Dabei verfügt das Elektrospray über zwei Eigenschaften, deren Kombination für die instrumentelle Analytik unentbehrlich ist. Zum einen dient Elektrospray als Ionisierungsverfahren und zum anderen ist es möglich, geladene Analyte von der flüssigen Phase in die Gasphase zu überführen. Daraus resultiert der Einsatz von Elektrospray als Schnittstelle zwischen Flüssigkeitschromatographie (LC) und Massenspektrometrie (MS). Während die Analyten in der LC in Lösung vorliegen und getrennt werden, erfolgt die Detektion der geladenen Analyten mit dem Massenspektrometer in der Gasphase. Der Vorteil des Phasenübergangs des Analyten durch Elektrospray wird von dem Vorzug begleitet, dass der Analyt bei dem Phasenübergang kaum fragmentiert wird. Aus diesem Grund wird Elektrospray auch als weiche Ionisierungsquelle bezeichnet. Durch den Erhalt der Konfiguration des sogenannten Mutterions während der Ionisierung kann eine potentiell erwünschte Fragmentierung des Analyten durch das Massenspektrometer forciert werden. Diese Eigenschaften machen das Elektrospray als Ionisierungsquelle einzigartig.

Bei der Ionisierung des Analyten durch Elektrospray werden eine oder mehrere Ladungen auf den in Lösung vorliegenden Analyten übertragen. Diese Ladungen sind essentiell für zwei Prozesse bei der LC/MS. Der erste Prozess bezieht sich auf die Funktionsweise des Detektors, dem Massenspektrometer. Massenspektrometer basieren auf einem Zusammenspiel aus alternierenden oder gleichgerichteten elektrischen und magnetischen Feldern, die dazu beitragen, dass die geladenen Analyte in diesen Feldern transportiert, selektiert und detektiert werden. Die Detektion selbst erfolgt über die Messung des Stroms (Total Ion Current, TIC), den die bewegten geladenen Analyte erzeugen und das Masse/Ladungsverhältnis (m/z), welches in den Massenspektren dargestellt ist. Durch diese Funktionsweise des Massenspektrometers können ungeladene Moleküle nicht detektiert werden. Der zweite Prozess, für den die Ladungen unerlässlich sind, steht im unmittelbaren Zusammenhang mit dem Elektrospray selbst. Hier werden die Ladungen benötigt, um das Elektrospray zu initialisieren. Bei kommerziellen Elektrosprayquellen werden die Ladungen in dem Elektrolyt über einen direkten elektrischen Kontakt zwischen einer Elektrode und dem Elektrolyt hergestellt. Die Elektrode ist dabei ein Donator oder Akzeptor von freien Ladungsträgern.

Exemplarisch für den direkten elektrischen Kontakt zwischen einem leitenden Material und dem Elektrolyt wird die Möglichkeit vorgestellt, einen Emitter zu verwenden, der rückseitig mit Platin beschichtet ist. Bei der Anwendung ist der Emitter auf Stoß über eine Steckverbindung mit einer weiteren Kapillare verbunden. Zwischen beiden Kapillaren befindet sich ein Totvolumen. Der elektrische Kontakt erfolgt über die rückseitige, mit Platin beschichtete Oberfläche des Emitters und dem Totvolumen. Um die Beschaffenheit der Platinschicht zu untersuchen, werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von rückseitig beschichteten Emittern (New Objective, Woburn, USA) mit gegenübergestellt. In Abbildung 1-1 ist die Rückseite eines neuen Emitters (A) und eines Emitters nach der Verwendung (B) gezeigt. Bei den hellen Flächen handelt es sich um das leitende Platin. Bei dem neuen Emitter ist die Elektrode gleichmäßig flächendeckend. Der direkte elektrische Kontakt ist mit diesem Emitter uneingeschränkt gegeben. Dem gegenüber steht der verwendete Emitter (B). Der flächendeckende Charakter der Platinschicht ist nicht mehr zu erkennen. Stattdessen besteht zwischen den einzelnen fragmentierten Platinflächen kein zusammenhängender Kontakt. Neben den hellen leitenden Platinflächen sind dunkle Flächen zu sehen, die nicht leitendes Material darstellen. Das Erscheinungsbild der fragmentierten Platinschicht tritt bei einer Verwendungsdauer von einigen Stunden bis wenigen Tagen auf. Durch die Fragmentierung der Platinschicht schwindet die Beständigkeit des elektrischen Kontakts zwischen dem Platin und dem Elektrolyten. Damit einhergehend ist die Reduzierung von Ladungen in dem Elektrolyten, die Grundlage für die Erzeugung des Elektrosprays ist. Das Elektrospray bricht zusammen.

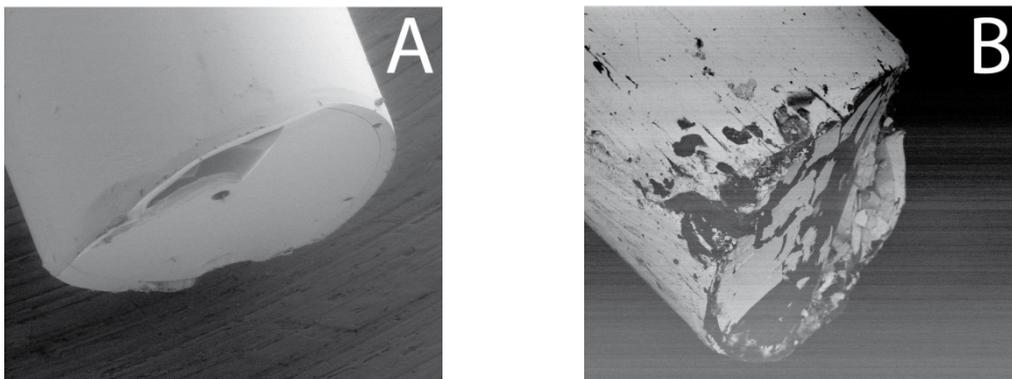


Abbildung 1-1 Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) von Emittern (New Objective, Woburn, USA), die vom Hersteller rückseitig mit Platin beschichtet sind. A) neuer Emitter, B) Emitter nach der Verwendung. Dieses Erscheinungsbild des fragmentierten Platins tritt bei der Anwendung des Emitters zwischen einigen Stunden bis wenigen Tagen auf. Die hellen Stellen zeigen das leitende Material Platin. Nach der Verwendung ist die leitende Schicht teilweise abgetragen. Der einwandfreie elektrische Kontakt ist nicht mehr für die Experimente gegeben.

Die Unbeständigkeit des direkten elektrischen Kontakts ist in dieser Arbeit der Ausgangspunkt, um den Ansatz von Schilling *et al.* [1], ein dielektrisch behindertes Elektrospray (DBE) zu entwickeln, weiter zu verfolgen. Bei einem DBE wird auf den direkten elektrischen Kontakt zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt verzichtet. Stattdessen wird ein nicht leitendes Material, das Dielektrikum, zwischen die Hochspannungselektrode und den Elektrolyt implementiert. Schilling *et al.* haben gezeigt, dass DBE eine alternative Ionisierungsmethode für die Massenspektrometrie ist. In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von Schilling *et al.* als Basis genommen, um das DBE zu charakterisieren, zu optimieren und in der Massenspektrometrie anzuwenden.

Schilling *et al.* fügen in ein bestehendes Kapillarsystem einen Kunststoffblock, in dem sich die Keramik befindet, über Schraubverbindungen ein. Dieser aufwendige experimentelle Aufbau wird durch die Verbindung von Quarzglas kapillaren über Steckverbindungen ersetzt. Mit der Weiterentwicklung des von Schilling *et al.* vorgestellten experimentellen Aufbaus des DBEs sollen folgende Zielsetzungen erreicht werden:

1. Die Entwicklung eines vereinfachten experimentellen Aufbaus eines DBE mit dem Kriterium, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten,
2. Die Charakterisierung des DBEs vorzunehmen, sowie ein tiefergehendes Verständnis über die Funktionsweise zu gewinnen und
3. Das weiterentwickelte DBE in der Massenspektrometrie anzuwenden.

Unter Berücksichtigung der Zielsetzung erfolgt die Optimierung des DBEs. In den folgenden Kapiteln wird der Entwicklungsprozess chronologisch dargestellt. Nachdem in Kapitel 2 auf die Historie und Grundlagen vor allem im Hinblick auf die Entwicklungen der unterschiedlichen elektrischen Kontakte dargestellt wird, erfolgt in Kapitel 3 der Transfer des experimentellen Aufbaus von Schilling *et al.* auf das Kapillarsystem. In diesem Kapitel liegt der Fokus auf der Entwicklung einer verlässlichen Ionisierungsquelle. Zur Überprüfung der Stabilität der Ionisierungsquelle werden Strommessungen verwendet.

Das Bestreben, eine Ionisierungsquelle zu entwickeln, mit der eine reproduzierbare Stromdetektion erfolgt, wird in Kapitel 4 weiter verfolgt. Um dieses Ziel zu erreichen, wird das Signal der Hochspannung modifiziert. Während bei Schilling *et al.* und den Experimenten, beschrieben in Kapitel 3, ein gleichgerichtetes Hochspannungssignal verwendet wird, enthält das Hochspannungssignal in den hier beschriebenen Experimenten die Funktion eines Rechtecks. Die Charakterisierung des DBEs erfolgt über Strommessungen in Abhängigkeit von dem inneren Durchmesser der verwendeten

Emitter. Zur Erklärung der Messergebnisse wird das DBE mit einem modifizierten Kondensator verglichen.

Die Detektion mit dem Massenspektrometer bekommt in Kapitel 5 mehr Einfluss auf die Charakterisierung des DBEs. Dabei steht die Fragestellung im Mittelpunkt, welche Auswirkungen geänderte Einstellungen des Taktverhältnisses im Hochspannungssignal auf das DBE und damit auf den TIC und das Massenspektrum haben.

In Kapitel 6 wird auf die Eigenschaften der Kombination des DBEs und des Massenspektrometers eingegangen. Für die Betrachtung und Interpretation der zuvor detektierten Ergebnisse, ist dieser Aspekt unerlässlich. Die voneinander unabhängigen frequenzbetriebenen Systeme DBE und Massenspektrometer werden synchronisiert.

Nach der ausführlichen Charakterisierung des DBEs in Kapitel 3 bis 6 liegt der Schwerpunkt in Kapitel 7 auf der Anwendung des DBEs und dem direkten Vergleich mit einem kommerziellen Elektrospray. Die spezifischen Eigenschaften beider Sprays veranschaulicht.

2 GRUNDLAGEN DES ELEKTROSPRAYS

Durch die Anwendung des Elektrosprays ist es in der instrumentellen analytischen Chemie möglich, schwere geladene Moleküle von der flüssigen Phase in die Gasphase unter atmosphärischen Druckbedingungen zu überführen. Die Verwendung von Elektrospray als Schnittstelle zwischen der Flüssigkeitschromatographie (LC) und der Massenspektrometrie (MS) in der instrumentellen analytischen Chemie wird auf die Errungenschaften von J. B. Fenn zurückgeführt. Die Arbeitsgruppe um Fenn [2-5] hat erstmals eine Elektrosprayquelle als Ionisierungsquelle vor einem Quadrupol-Massenspektrometer installiert. Die finale Anerkennung erhielt Fenn durch den Nobelpreis 2002.

2.1 Grundlegendes Prinzip des Elektrosprays

Fenns Errungenschaft basiert auf einem lang andauernden Wissenserwerb und dem Einfluss diverser Wissenschaftler aus unterschiedlichen akademischen Disziplinen. Bevor auf die historische Entwicklung bis zur Anwendung in der analytischen Chemie eingegangen wird, soll zunächst das grundlegende Funktionsprinzip des Elektrosprays vorgestellt werden. Neben der analytischen Chemie haben sich andere akademische und industrielle Bereiche die Technik des Elektrosprays zu Eigen gemacht. Auf diese Bereiche wird kurz eingegangen, bevor das Hauptaugenmerk auf den Einsatz des Elektrosprays in der instrumentellen Analytik im Detail beschrieben wird.

Der Phänotyp eines Flüssigkeitstropfens ändert sich, wenn sich der Tropfen in einem starken elektrischen Feld befindet. Dieses Prinzip ist die Basis des Elektrosprays. Das elektrische Feld wird durch eine angelegte Potentialdifferenz bei Atmosphärendruckbedingungen zwischen einer Punktelektrode und einer Flächenelektrode erzeugt. Die Punktelektrode ist senkrecht zur Flächenelektrode ausgerichtet. Dadurch entsteht ein inhomogenes elektrisches Feld, das eine maximale Intensität an der Punktelektrode hat.

Wie in Abbildung 2-1 dargestellt ist, ist bei dem Übertrag dieser Anordnung auf das Elektrospray die Punktelektrode ein Flüssigkeitstropfen, der sich am Ende eines Emitters bildet. Die Flächenelektrode ist die Eintrittsöffnung des Massenspektrometers.

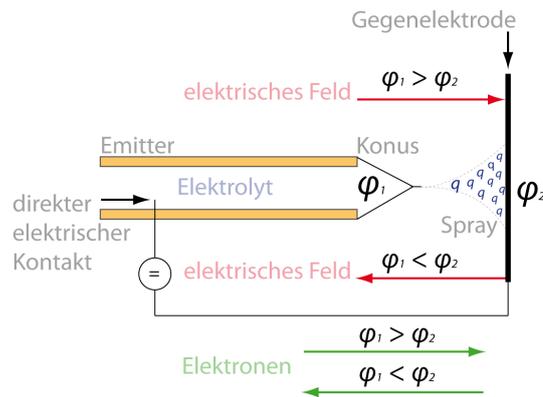


Abbildung 2-1 Modell des Elektrosprays. Es ist eine gleichgerichtete Hochspannung über eine Elektrode direkt an den Elektrolyt angelegt. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld (rot) zwischen der Spitze des Emitters (Punktelektrode) mit dem Potential φ_1 und der Gegenelektrode (Flächenelektrode) mit dem Potential φ_2 . Wenn $\varphi_1 > \varphi_2$ ist, sprüht das Elektrospray positive Ladungen q , die von Elektronen (grün) an der Gegenelektrode ausgeglichen werden. Bei $\varphi_1 < \varphi_2$ werden negative Ladungen zur Gegenelektrode gesprüht. Die überschüssigen negativen Ladungen an der Gegenelektrode werden an die Masse des Generators geleitet.

Über einen direkten elektrischen Kontakt wird das Potential φ_1 an den Tropfen angelegt. Die Gegenelektrode liegt auf dem Potential φ_2 . Die Ladungen, die sich in der Flüssigkeit (im weiteren Verlauf als Elektrolyt bezeichnet) bereits befinden oder durch das angelegte Potential erzeugt werden, richten sich abhängig von ihrem Vorzeichen entlang des elektrischen Felds aus. Dadurch kommt es zu einer Anreicherung von Ladungen gleichen Vorzeichens an der Oberfläche des Tropfens, dessen Phänotyp sich zu einem Konus ändert. Ist die Kraft der Ladungen in Richtung der Gegenelektrode größer als die entgegengesetzt wirkende Kraft der Oberflächenspannung des Elektrolyten, bildet sich ein Spray ausgehend vom Konus aus. Sobald es zu einem Spray kommt, wird ein Stromkreis geschlossen.

Wenn $\varphi_1 > \varphi_2$ ist, sammeln sich in dem Tropfen am Ende des Emitters positive Ladungen. Es entsteht ein elektrisches Feld ausgehend von der Punktelektrode in Richtung der Gegenelektrode. Die Ladungen werden in Richtung der Gegenelektrode gezogen und es kommt zu einem Spray mit positiven Ladungen. Die positiven Ladungen werden an der Gegenelektrode durch Elektronen ausgeglichen.

Ist dagegen $\varphi_1 < \varphi_2$, reichern sich negative Ladungen im Tropfen am Ende des Emitters an. Das elektrische Feld ist von der Gegenelektrode zur Punktelektrode gerichtet. Werden negative Ladungen gesprüht, werden die Elektronen über die Masse des Generators abgeleitet.

2.2 Kurze historische Entwicklung des Elektrosprays

Zeleny [6] beschrieb 1914 erste Versuche mit Elektrospray. Er selbst nannte es Entladung einer punktförmigen Flüssigkeit. Seinen Experimenten ging die Fragestellung voraus, eine Alternative zu einer Metall/Metall-Entladung zu finden. Dafür ersetzte er einen punktförmigen, metallischen Potentialträger durch einen ebenfalls punktförmigen und potentialtragenden Flüssigkeitstropfen.

Der von Zeleny dargestellte experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2-2 gezeigt. Eine Glaskapillare *A* mit einem Durchmesser von ≤ 1 mm ist im rechten Winkel zu einer planaren Metallgegenelektrode *D* mit einem Durchmesser von 6,3 cm arrangiert. Die Fläche der geerdeten Gegen­elektrode *D* ist im Vergleich zu der Oberfläche der Glaskapillare *A* erheblich größer. In der Kapillare befindet sich eine leitende Flüssigkeit. Über einen direkten elektrischen Kontakt über den Draht *W* wird ein Potential φ an die Flüssigkeit gelegt. Die Gegen­elektrode *D* ist über den Draht *G* geerdet. Das Kapillarsystem besteht aus dem Glasstück *F*, das über einen Gummischlauch *R* mit einer U-förmigen Glaskapillare *T* verbunden ist. Die Glaskapillare *A* mit der punktförmigen Flüssigkeit am Ende ist mittels eines weiteren Gummischlauchs *B* mit der Kapillare *T* kontaktiert. Der Abstand zwischen dem Ende des Emitters und der Gegen­elektrode beträgt 1,5 cm. Zwischen dem Kapillarende und der Gegen­elektrode ist Luft unter Atmosphärendruck. Änderungen des Flüssigkeitsniveaus in dem Glasstück *F* werden von der Skala *S* abgelesen.

Das heutzutage angewendete Elektrospray basiert auf dem Prinzip des von Zeleny beschriebenen experimentellen Aufbaus.

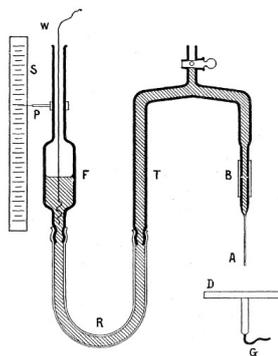


Abbildung 2-2 Experimenteller Aufbau Zelenys [6]. Eine flüssige Punktelektrode ist senkrecht zu einer Flächenelektrode *D* ausgerichtet. Über den Draht *W* wird das Potential an die Flüssigkeit (schraffiert) angelegt. Der experimentelle Aufbau besteht aus einem Glasstück *F*, einer U-förmigen Glaskapillare *T* sowie einer weiteren Glaskapillare *A*, die über die Gummischläuche *R* und *B* verbunden sind. An der Skala *S* wird das Flüssigkeitsniveau über den Punkt *P* bestimmt.

Macky [7] hat 1931 das Verhalten von freien Flüssigkeitstropfen in einem starken homogenen elektrischen Feld untersucht. Ausgangspunkt seiner Experimente war die Fragestellung, wie sich flüssige Wassertropfen während eines Gewitters in der Luft verhalten. Ein Versuch Mackys bestand aus dem freien Fall ungeladener Wassertropfen durch ein homogenes elektrisches Feld. Dabei fallen die Tropfen parallel zu den elektrischen Feldlinien. Macky hat beobachtet, dass es eines starken elektrischen Feldes bedarf, um die zunächst kugelförmigen, fallenden Tropfen entlang des elektrischen Feldes zu deformieren. Sobald die Deformierung des Tropfens eingesetzt hat, kommt es bei einer leichten Erhöhung des elektrischen Feldes zu einer Instabilität des Tropfens. Der Tropfen erfährt an beiden Enden eine Streckung. Aus dieser Streckung entstehen Filamente, die mit einer Entladung in Richtung der Elektrode einhergehen. Die Ausprägung der Filamente ist abhängig von der Polarisierung der Enden.

Im Jahr 1964 haben Doyle *et al.* [8] das Verhalten von geladenen Wassertropfen in einem konstanten elektrischen Feld untersucht. Dafür wurde ein Tropfen mit einem entsprechenden Masse/Ladungsverhältnis zwischen zwei horizontal ausgerichteten Plattenelektroden zunächst in der Schwebelage gehalten. Eine Beobachtung von Doyle *et al.* ist der Fall des Tropfens auf die untere geerdete Plattenelektrode, nachdem der Tropfen sich einige Zeit, im Bereich von Minuten, in der Schwebelage befand. Vor dem Fall des Tropfens konnte eine Wolke von austretenden Aerosolen beobachtet werden. Generell werden den austretenden Aerosolen von Doyle *et al.* ein höheres Masse/Ladungsverhältnis zugeschrieben als dem ursprünglichen Tropfen. In Abhängigkeit von diesem bewegen sich die Aerosole umgehend im elektrischen Feld entweder in Richtung der oberen Plattenelektrode, entgegen der Gravitation oder in keine bestimmte Richtung.

Ebenfalls im gleichen Jahr hat Taylor [9] die experimentellen Arbeiten von Zeleny und Macky aufgegriffen und mathematisch erklärt. Taylor setzt den Elektrolyt mit einem idealen Leiter gleich. Bei dieser Betrachtung ist der Elektrolyt equipotentiell. In dem Elektrolyt und damit auch in dem Tropfen selbst liegt keine Potentialdifferenz vor. Das hat zur Folge, dass innerhalb des Elektrolyten kein elektrisches Feld vorliegt. Durch den Ausschluss eines elektrischen Feldes innerhalb des Elektrolyten ist der Stress, der von dem elektrischen Feld zwischen dem Tropfen und der Gegenelektrode ausgeht, für die Bildung eines Sprays bestimmend. Der Parameter, der dem Stress des elektrischen Feldes auf den Tropfen entgegenwirkt, ist die spezifische Oberflächenspannung des Elektrolyten. Der Konus, der bei einem Elektrospray entsteht, ist nach Taylor das Resultat eines Gleichgewichts der zwei entgegengesetzten Kräfte.

Wie Macky haben auch Doyle und Taylor versucht, Wetterphänomene zu ergründen. In den bisher vorgestellten Arbeiten wurde Elektrospray, wie es heute in der instrumentellen analytischen Chemie bezeichnet wird, und seine Eigenschaften für das Verständnis von Entladungen betrachtet, die von einem punktförmigen Potentialträger in einem starken elektrischen Feld ausgehen.

Erst Dole *et al.* [10] haben den Transfer, das Wissen von spezifischen Entladungen als ursprüngliche Methode Wetterereignisse aufzuklären, auf eine Möglichkeit, Ionen von der flüssigen Phase in die Gasphase zu übertragen, vollzogen. Dole *et al.* stellen mit der Anwendung von Elektrospray eine Methode vor, mit der geladene Moleküle niedrigen Dampfdrucks von der flüssigen Phase in die Gasphase übertragen werden können, ohne dabei die Moleküle durch einen zu hohen Energieeintrag zu zerstören. Doyle *et al.* beobachten Unterschiede der Masse/Ladungsverhältnisse bei diversen Molekülmassen von Polystyren.

Whitehouse, Yamashita und Fenn [2-5] haben die vorgestellten Ergebnisse aufgenommen und durch den Einsatz eines Quadrupol-Massenspektrometers weiter entwickelt. Mit der Verwendung von Elektrospray als Ionisierungsquelle in Kombination mit einem Quadrupol ist die Möglichkeit geschaffen worden, neben kleinen, leicht in die Gasphase zu übertragende Moleküle auch Makromoleküle mit einem Massenspektrometer zu detektieren.

2.3 Alternative Anwendungen

Bei der vorliegenden Arbeit steht die Entwicklung einer Ionisierungsquelle im Vordergrund, die in der Massenspektrometrie Anwendung findet. Die Technik des Elektrosprays wird jedoch auch in anderen akademischen und industriellen Bereichen verwendet. Drei alternative Anwendungsgebiete werden in Kürze vorgestellt.

Welle *et al.* [11] nutzen die Technik des Elektrosprays, um eine Mikrostruktur aus Nanopartikeln auf einen ladungstragenden mit Poly(methylmethacrylat) beschichteten Silikonwafer zu drucken. Die kolloiden Partikel werden durch das Elektrospray von einem polaren oder ionischen Lösungsmittel in die Gasphase überführt. Durch die gesprühten Partikel entstehen definierte Mikrostrukturen mit einer Auflösung von 100 nm.

Ein weiteres Beispiel, bei dem die elektrohydrodynamischen Eigenschaften des Elektrosprays ausgenutzt werden, ist das koaxiale Sprühen von zwei verschiedenen Flüssigkeiten. Ziel dieser Arbeiten ist es, Medikamente [12-14] oder Biosuspensionen,

die lebende Zellen enthalten [15], einzukapseln. Um dieses Ziel zu erreichen, werden zwei Kapillaren konzentrisch ausgerichtet. In den Kapillaren befinden sich Flüssigkeiten, die im Vergleich zueinander unterschiedliche physikalische Eigenschaften besitzen. Sie unterscheiden sich in der Leitfähigkeit, Viskosität sowie ihren hydrophilen Eigenschaften, so dass beide Flüssigkeiten nicht vermischbar sind. Die äußere Flüssigkeit ist während der Mehrzahl an Experimenten die viskosere. An diese Flüssigkeit ist das Hochspannungspotential angelegt. Das Gegenpotential liegt auf einer Flächenelektrode oder einer Ringelektrode. Sobald die elektrodynamische Kraft, die auf die Flüssigkeiten wirkt, groß genug ist, etabliert sich ein Konus, aus dem Flüssigkeit in Richtung des Gegenpotentials austritt. Durch die gleichgerichtete Geschwindigkeit beider Flüssigkeiten entwickeln sich von der äußeren Flüssigkeit umschlossene Tropfen der inneren Flüssigkeit.

Das letzte Beispiel ist in der Raumfahrt [16-18] zu finden. Hier wird das Prinzip des Elektrosprays für den Antrieb von Satelliten benutzt. In diesem Bereich werden an das Elektrospray andere Ansprüche gestellt. Im Vergleich zu den angewendeten Elektrosprays unter Atmosphärendruckbedingungen herrscht im Orbit Vakuum. Das wiederum stellt besondere Anforderungen an den zu versprühenden Elektrolyten. Deswegen werden für diese Technik ionische Elektrolyte verwendet, die auch bei niedrigstem Druckmilieu in Lösung vorliegen. Als Gegenelektrode wird eine Ringelektrode verwendet. Dieses Forschungsprojekt ist nicht nur aufgrund des speziellen Anwendungsgebiets von Interesse, sondern auch im Hinblick auf die Miniaturisierung von Elektrosprayquellen [19]. Auf der Fläche von 1 cm² befinden sich in einem Array 19 Emitter. Die Strukturierung der Emitter erfolgt aus einem Silikonwafer.

2.4 Modelle und Entwicklungen des Elektrosprays

Nachdem Fenn die Anwendung des Elektrosprays in der instrumentellen analytischen Chemie als Ionisierungsquelle und Schnittstelle bei LC/MS vorgestellt hat, ist das Interesse an dem Verständnis von Elektrospray signifikant gestiegen. Dabei liegen die Schwerpunkte der Fragestellungen auf den unterschiedlichen Teilbereichen des Elektrosprays.

Ein Schwerpunkt der Charakterisierung von Elektrosprays beschäftigt sich mit der Ausbildung des Sprays selbst. Der Konus, die Ausbildung eines Jets und das Verstehen der Prozesse im Aerosol sind hier vordergründig. Tritt aus dem Konus ein Jet in die

Atmosphärenumgebung aus, sind in diesem Jet Tropfen enthalten, die Ladungen tragen. Diese Tropfen unterliegen dem Rayleighlimit,

$$q = \sqrt{8\pi^2 \varepsilon_0 \gamma d_T^3}, \quad (2.1)$$

das definiert, dass ein sich im Gas befindender Flüssigkeitstropfen mit der Oberflächenspannung γ und dem Durchmesser d_T eine bestimmte Menge an Ladungen q tragen kann. ε_0 ist die Permittivität des luftleeren Raums. Eine Reduzierung des Tropfenvolumens bedingt eine Minimierung der Tropfenoberfläche und ist umgekehrt proportional zu der Ladungsdichte. Die gleiche Menge an Ladung mit dem gleichen Vorzeichen befindet sich nun in einem Tropfen mit verkleinertem Volumen und Oberfläche. Die Ladungen stoßen sich ab und der Tropfen wird instabil. Er zerfällt in kleinere Tropfen. Dieser Zerfall des Tropfens in dem Elektrospray wird als Coulomb-Explosion bezeichnet. Durch die Bildung vieler kleinerer Tropfen verfügen diese in Summe über eine größere Oberfläche als ein einzelner großer Tropfen.

Mit dem Modell der Coulomb-Explosion wird die Bildung der immer kleiner werdenden Tropfen erklärt. Für den Übergang der geladenen Moleküle von der flüssigen Phase in die Gasphase, wird das Charged Residue Model (CRM) und das Ion Evaporation Model (IEM) unterschieden.

Das CRM basiert auf der Annahme, dass das Lösungsmittel um das geladene Molekül während des Sprühvorgangs evaporiert. Dole *et al.* [10] haben dieses Modell innerhalb des Sprayaerosols geprägt. Durch die Evaporation des Lösungsmittels des Tropfens wird der Prozess des CRM durch die Coulomb-Explosion unterstützt. Diverse Wissenschaftler [20-23] haben dieses Modell aufgegriffen und detailliert charakterisiert.

Die Hypothese des IEM [24, 25] geht von einem direkten Phasenübergang eines geladenen Moleküls von dem Tropfen in die Gasphase aus. Damit ein direkter Übergang möglich ist, muss der Radius des Tropfens klein sein und das auf den Tropfen wirkende elektrische Feld groß. Durch die Kraft des elektrischen Feldes wird das geladene Molekül von dem Tropfen desorbiert.

Generell gilt, dass das Prinzip des CRMs auf geladene Makromoleküle und das des IEMs auf kleine geladenen Moleküle anzuwenden ist [26]. Auf tiefergehende Details des CRMs und IEMs wird bei der vorliegenden Arbeit verzichtet, da das Verständnis der einzelnen Prozesse in dem Aerosol des Elektrosprays nicht Gegenstand der hier vorgestellten Experimente ist.

Ein weiterer Schwerpunkt für die Charakterisierung des Elektrosprays ist der elektrische Kontakt, über den die Ladungen in dem Elektrolyten erzeugt werden. Van Berkel *et al.* [27-30] sowie Blades *et al.* [31] betrachten Elektrospray als modifizierte elektrolytische Zelle. Bei einer herkömmlichen elektrolytischen Zelle befinden sich zwei Elektroden in einem Bassin, das mit einem wässrigen Lösungsmittel gefüllt ist. An beiden Elektroden liegt ein Potential an, wobei das Potential an der Anode höher ist als das Potential an der Kathode. Deswegen kann die Anode als Elektronenakzeptor betrachtet werden, während die Kathode ein Elektronendonator ist. An der Grenzfläche zwischen einer Elektrode und der wässrigen Lösung kommt es bei dem Anlegen einer Hochspannung zwischen Elektrode und gelösten Molekülen zu elektrochemischen Reaktionen. An der Anode werden die gelösten Moleküle oxidiert und an der Kathode reduziert. Aufgrund der Redoxreaktionen und des bestehenden Potentialgradienten reichern sich die entstandenen Produkte an der jeweiligen Elektrode an. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 2-3 dargestellt.

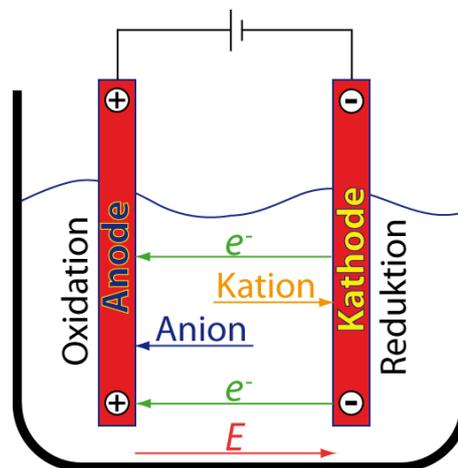


Abbildung 2-3 Schematische Darstellung einer elektrolytischen Zelle. Zwei metallische Elektroden befinden sich in einem Bassin, das mit einer wässrigen Flüssigkeit gefüllt ist. Bei einer angelegten konstanten Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden ist die Anode ein Elektronenakzeptor während die Kathode der Elektronendonator ist. Es richtet sich ein elektrisches Feld ausgehend von der Anode zur Kathode aus. Die gelösten Moleküle werden oxidiert oder reduziert und wandern entlang des Potentialgradienten zu den Elektroden.

Wird das Prinzip der elektrolytischen Zelle auf das Elektrospray übertragen, ist eine Modifizierung des experimentellen Aufbaus nötig. Die Gegenüberstellung des experimentellen Aufbaus von der elektrolytischen Zelle und dem Elektrospray ist in Abbildung 2-4 gezeigt. Der Verständlichkeit halber wird bei der Darstellung der Elektrodenkonfiguration nur eine Anordnung gewählt. Bei einer elektrolytischen Zelle haben beide Elektroden direkten Kontakt mit der wässrigen Lösung. Für die Modifizierung von der elektrolytischen Zelle zu dem Elektrospray wird der direkte Kontakt zwischen Anode und der wässrigen Lösung beibehalten. Der direkte Kontakt zwischen der wässrigen Lösung und der Kathode wird durch eine Luftschicht unterbrochen. Bei einer elektrolytischen Zelle entsteht in dem wässrigen Lösungsmittel durch bewegte Ladungsträger entlang des elektrischen Feldes ein Strom.

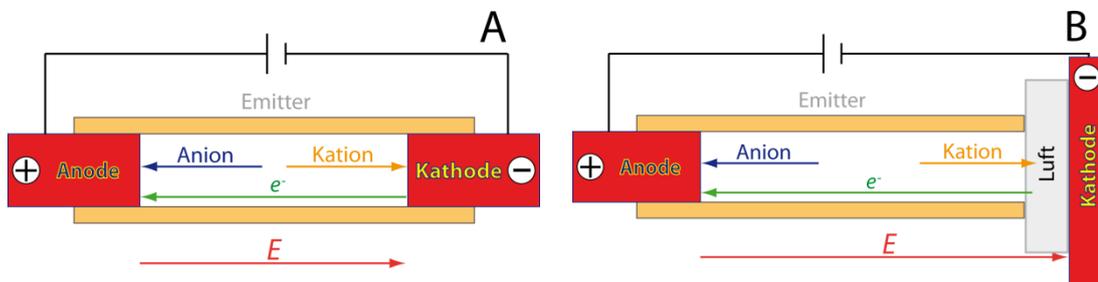
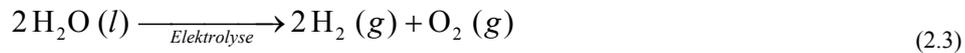


Abbildung 2-4 Transfer des experimentellen Aufbaus der elektrolytischen Zelle auf das Elektrospray. A) Exemplarischer Aufbau einer elektrolytischen Zelle. Die Anode und Kathode befinden sich in einem Emitter im direkten Kontakt mit einer wässrigen Lösung (In dieser Arbeit als Elektrolyt bezeichnet). B) Modifizierung des experimentellen Aufbaus von der elektrolytischen Zelle zum Elektrospray. Die Anode ist weiterhin im direkten Kontakt mit dem Elektrolyten. Der direkte Kontakt von der Kathode und Elektrolyt ist durch eine Luftschicht unterbrochen.

Bei der Ionisierung mit Elektrospray sind die im Elektrolyten gelösten Moleküle durch die angelegte Potentialdifferenz zwischen den Elektroden einem externen elektrischen Feld exponiert. Atome oder unpolare Moleküle erfahren durch das elektrische Feld eine innere Ladungsverschiebung. Diese Ladungsverschiebung wird als Dipolmoment definiert [32]. Bei einem positiven angelegten Potential können sich n Protonen H^+ an das Molekül M anlagern [33]. Durch diesen Prozess erhalten die Moleküle n Ladungen und können aufgrund des gleichen Vorzeichens der Ladung versprüht und des Masse/Ladungsverhältnisses detektiert werden. In Gleichung (2.2) ist die allgemeine Protonierung dargestellt.



Durch die Analogie zwischen der elektrolytischen Zelle und dem Elektrospray kommt es bei Elektrospray neben der Protonierung der Moleküle zu weiteren Reaktionen im Elektrolyten. Eine weitere parasitäre Reaktion, durch die die Entstehung von Gasblasen an den Elektroden zu erklären ist, ist die Elektrolyse (Reaktionsgleichung (2.3)).



Bei der Elektrolyse werden die Teilreaktionen an Anode und Kathode unterschieden. An der Anode kommt es zu der Bildung von Sauerstoff O_2 , während es an der Kathode zu einer Wasserstoffbildung H_2 kommt. Im Gegensatz zu der normalen elektrolytischen Zelle befindet sich beim Elektrospray zwischen der Kathode und dem Elektrolyten Luft unter Atmosphärendruck.

Die bei der Elektrolyse entstehenden Gase verringern die Ionisierungs- und Sprayeffizienz des Elektrosprays. Um den Einfluss der Elektrolyse zu verringern und die Stabilität der Ionisierung und des Sprays zu optimieren, gibt es verschiedene Ansätze, den elektrischen Kontakt zu modifizieren.

Valaskovic *et al.* [34] und Nilsson *et al.* [35] verwenden Gold, um das Ziel der Optimierung zu erreichen. Beide Verfahren benutzen für die Stabilisierung der Goldschicht weitere Komponenten. In den Experimenten von Valaskovic *et al.* werden zwei unterschiedliche elektrische Kontakte verglichen. Zum einen wird eine reine Goldelektrode und zum anderen eine mit SiO_x beschichtete Goldelektrode verwendet. Beide Elektroden befinden sich an der Spitze des Emitters. Durch das Auftragen der zusätzlichen SiO_x -Schicht, wird die Lebensdauer einer Elektrode um ein bis zwei Stunden verlängert, im Vergleich zu der reinen Goldelektrode. Nilsson *et al.* vergleichen die Goldelektroden mit Bezug auf die aufgetragenen Adhäsionsschichten zwischen Emitter und Gold. Die verwendeten Adhäsionsschichten sind entweder Chrom oder Titan. Nilsson *et al.* zeigen, dass durch den Einsatz von Titan als Adhäsionsschicht zwischen der Kapillare und der Goldschicht eine höhere Stabilität des Elektrosprays garantiert ist.

Ein alternatives leitendes Material, das als Elektrode in der Entwicklung des Elektrosprays Anwendung gefunden hat, ist Graphit. Sen *et al.* [36, 37] betrachten Simulationen, während Nilsson *et al.* [38] und Zhu *et al.* [39] experimentell mit einer Graphitelektrode arbeiten. Um das Graphit auf einen Emitter zu bringen und zu fixieren, wird das Graphit mit Polyimid vermischt. Ein Tropfen der Graphit/Polyimid Mischung wird auf ein Filterpapier gegeben. Durch den Tropfen wird eine geformte Kapillare gezogen, die danach auf dem Filterpapier gerollt wird, um eine gleichmäßige Dicke der leitenden Schicht zu erhalten. Unreinheiten und Verschlüsse werden durch einen

Stickstoffstrom behoben. Um die leitende Schicht nach dem Auftragen zu trocknen, wird die Kapillare in einen Ofen gelegt. Bei elektrochemischen Experimenten zeigt die Graphit/Polyimid Elektrode eine Resistenz gegenüber elektrochemischem Stress über Wochen hinweg. Die Verfahrensschritte ähneln bei dem Auftragen des Graphits bei Zhu *et al.* [39] den von Nilsson *et al.*. Anstatt Polyimid wird hier von einer zähflüssigen Substanz gesprochen, in der das Graphit gelöst ist. Die Schritte des Auftragens und die Verwendung des Stickstoffflusses sind vergleichbar.

Eine weitere Methode, einen elektrischen Kontakt zu etablieren, ist die Verwendung von leitendem Polymer. Maziarz III *et al.* [40] verwenden Polyaniline, die in unterschiedlichen Medien gelöst sind. Um das Polyanilin auf einen Emitter aufzutragen, wird der Emitter durch das Medium gezogen und manuell gedreht. Wie bei den zuvor vorgestellten Verfahren von Nilsson *et al.* und Zhu *et al.* wird ein Gasfluss genommen, um einem Verschluss vorzubeugen. Maziarz III *et al.* berichten von einer zufriedenstellenden langfristigen Anwendung des elektrischen Kontakts. Zudem werden bei dem vorgestellten elektrischen Kontakt keine Spuren von Polyanilin in den Massenspektren detektiert. Le Gac *et al.* [41] benutzen das Prinzip des leitenden Polymers als Möglichkeit, den direkten elektrischen Kontakt bei einer Lab-on-a-Chip Applikation anzuwenden. Damit das Ziel, von einem Chip zu sprühen erreicht wird ohne eine Metallelektrode zu benutzen, wird eine Hochspannung an das Polymer angelegt. Das Polymer hat einen direkten Kontakt mit einem Reservoir und dem Mikrokanal des Chips.

Der von Whitt *et al.* [42] entwickelte Ansatz, der 2007 von Moini [43] für die Kapillarelektrophorese weiterentwickelt wurde, basiert auf der Methode ein poröses Teilstück in der Wand einer Quarzglaskapillare für den elektrischen Kontakt zu nutzen. Die poröse Teilschicht wird durch mechanisches Bohren und chemisches Ätzen in die Kapillare gebracht. Die Kapillare mit der porösen Teilschicht ist von einer Zylinderelektrode umschlossen. In dem Raum zwischen Kapillare und Zylinderelektrode befindet sich ein leitender Elektrolyt. Dieser Elektrolyt entspricht dem Untergrundlösungsmittel, das Whitt *et al.* und Moini in der Kapillarelektrophorese verwenden. Die poröse Schicht hat eine Dicke von 5 bis 10 μm . An die Zylinderelektrode wird eine Hochspannung angelegt. Die durch die Elektrolyse entstehenden kleinen Ionen passieren die poröse Membran und erzeugen den elektrischen Kontakt in der Kapillare. Dagegen werden die störenden Gasblasen der Elektrolyse von der porösen Membran zurückgehalten. Die Autoren unterstreichen zudem den Wegfall eines zusätzlichen Totvolumens, das durch den Verzicht eines Verbindungsstücks entfällt.

Schilling *et al.* [1] haben das Ziel, eine Elektrosprayquelle zu entwickeln, bei der vollständig auf einen direkten elektrischen Kontakt verzichtet wird. Dafür fügen sie eine rechteckige Keramik zwischen dem Elektrolyt und der Metallelektrode ein. Ein Ausschnitt des experimentellen Aufbaus von Schilling *et al.* ist in Abbildung 2-5 dargestellt. Die Keramik wird auf einer Polyetheretherketon (PEEK)-Halterung durch Schraubverbindungen fixiert. Die PEEK-Halterung befindet sich als Zwischenstück in einem Kapillarsystem, das in Abbildung 2-5 nicht gezeigt ist. Durch die PEEK-Halterung verläuft eine vertikal ausgerichtete trapezförmige Bohrung. An der oberen Horizontalen des Trapezes befindet sich ein Loch, so dass der Elektrolyt einen Kontakt zur Keramik hat. An die Elektrode wird eine gleichgerichtete positive Hochspannung angelegt.

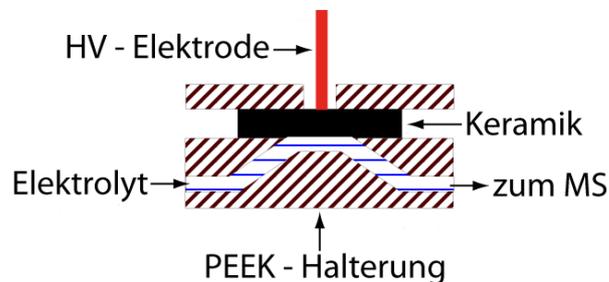


Abbildung 2-5 Ausschnitt des experimentellen Aufbaus von Schilling *et al.* [1]. Bei der Beschriftung der einzelnen Elemente sind Modifikationen gemacht worden. Es ist die PEEK-Halterung dargestellt, die durch Schraubverbindungen die Keramik fixiert. Die Keramik trennt den Elektrolyten und die Elektrode, an die eine gleichgerichtete Hochspannung angelegt ist. Der Elektrolyt wird mit einem angelegten Fluss (die Spritzenpumpe und das Kapillarsystem sind in dieser Abbildung nicht dargestellt) durch die PEEK-Halterung zum MS transportiert.

Es werden Strommessungen an einer Gegenelektrode durchgeführt, sowie der Total Ion Current (TIC) und Massenspektren von Reserpin und Myoglobin detektiert. Wie in Abbildung 2-6 A dargestellt ist, wird bei jeder Potentialänderung $\Delta\varphi=1$ kV ein Strompeak von maximal $I_{max}=70$ nA gemessen. Das Vorzeichen dieses Peaks ist abhängig von der Richtung der Potentialänderung. Um den Peak zu erzeugen, muss ein bestimmter Schwellenwert des angelegten Potentials überschritten werden. Sobald das angelegte Potential konstant ist, klingt der Strom ab. In Abbildung 2-6 B liegt der Fokus auf den kleinen Strömen. Zwischen den einzelnen angelegten Potentialen beträgt die Potentialänderung $\Delta\varphi=1$ kV. Bei den Potentialen $\varphi_A=1$ kV und $\varphi_B=2$ kV ist kein signifikanter Anstieg des Stroms zu erkennen. Sind die Potentiale $\varphi_C=3$ kV und $\varphi_D=4$ kV angelegt, wird der Peak erzeugt. Der Strom klingt schnell auf ein konstantes Niveau ab, das proportional zum angelegten Potential ist. Die Experimente zeigen, dass der Strom bei dem Potential $\varphi_D=4$ kV für mindestens eine Stunde im gleichen Größenbereich ist.

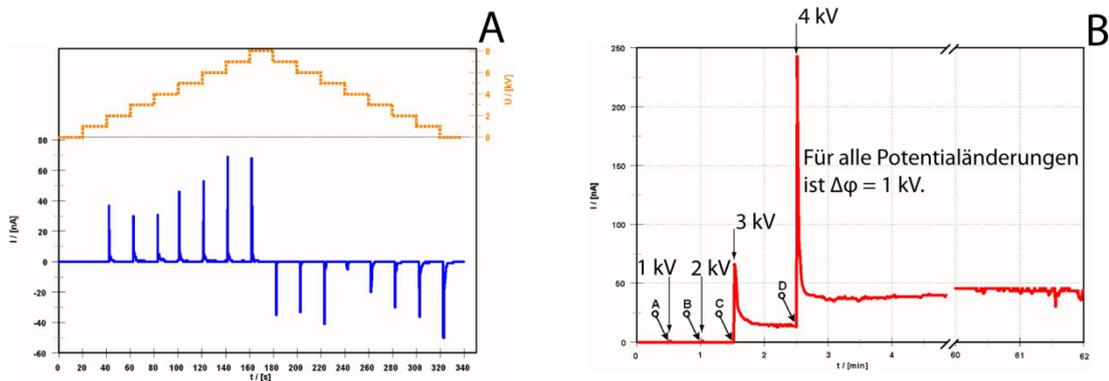


Abbildung 2-6 Abbildungen entnommen aus Schilling *et al.* [1]. A) Zeitliche Abhängigkeit des angelegten Potentials (0 kV bis 8 kV) mit $\Delta\phi=1$ kV und dem erzeugten Strom. B) Das angelegte Potential muss einen bestimmten Schwellenwert überwinden, damit ein Strom erzeugt wird. Nach einem maximalen Strom, fällt dieser auf ein konstantes Niveau ab.

Neben den Strommessungen haben Schilling *et al.* auch bewiesen, dass die zu erwartenden Masse/Ladungsverhältnisse von Reserpin und Myoglobin mit dem Massenspektrometer detektiert werden. Werden die relativen Intensitäten der Massenspektren bei der Verwendung von einem direkten elektrischen und dem dielektrisch behinderten Kontakt gegenübergestellt, sind die Isotopenverhältnisse des jeweiligen Analyten vergleichbar.

Um die Erklärung von Schilling *et al.* für das dielektrisch behinderte Elektrospray (DBE) nachvollziehen zu können, wird der experimentelle Aufbau des DBEs als ein modifizierter Kondensator betrachtet. In Abbildung 2-7 wird der Aufbau eines konventionellen Kondensators mit der Betrachtung des DBEs als modifizierter Kondensator gegenübergestellt. Bei einem Kondensator sind zwei leitende Materialien durch ein Dielektrikum getrennt. Die beiden leitenden Materialien werden hier als Elektroden bezeichnet. Beide Elektroden liegen auf den unterschiedlichen Potentialen φ_0 und φ_2 , wobei $\varphi_0 > \varphi_2$ ist. Durch die Potentialdifferenz $\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi_2$ entsteht zwischen den Elektroden ein elektrisches Feld. Für unpolare Moleküle im Dielektrikum gilt, dass durch das externe elektrische Feld eine Ladungsverschiebung innerhalb des Moleküls erzeugt wird. Nach der Polarisierung dieser Moleküle richten sich diese, wie auch die polaren Moleküle, entlang des elektrischen Feldes aus. Die Ausrichtung bedingt eine Polarisierung des Dielektrikums, die einen Ladungsübertrag von der einen Elektrode zur anderen Elektrode verursacht [32]. Der Ladungsübertrag erfolgt bei einem wechselnden elektrischen Feld. Ist das elektrische Feld konstant, werden keine weiteren Ladungen übertragen. Der Prozess des Ladungstransports basiert nur auf der Ausrichtung der Moleküle des Dielektrikums in dem elektrischen Feld E . Freie bewegte Ladungsträger sind nicht ursächlich für den Ladungstransport.

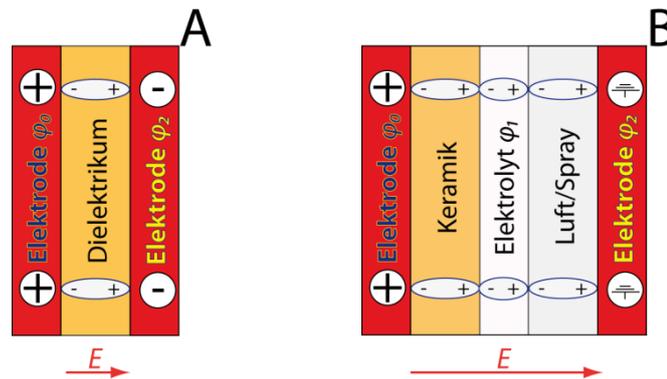


Abbildung 2-7 A) Aufbau eines konventionellen Kondensators. Zwei Elektroden werden durch ein Dielektrikum getrennt. Durch das Anlegen einer Potentialdifferenz ($\varphi_0 - \varphi_2$) zwischen den Elektroden entsteht ein elektrisches Feld E . Das Dielektrikum erfährt durch die Potentialdifferenz ein elektrisches Moment und richtet sich entlang des elektrischen Feldes aus. Das Dielektrikum wird polarisiert. B) Übertragung des Kondensatoraufbaus auf den Aufbau des dielektrisch behinderten Elektrosprays. Der Elektrolyt mit dem Potential φ_1 wird von den Dielektrika Kapillarwand und Luft eingeschlossen. An der Kapillarwand ist die Elektrode mit dem Potential φ_0 und an die Luft die Elektrode mit dem Potential φ_2 angelegt. Die Potentialdifferenz ($\varphi_0 - \varphi_2$) und das daraus entstehende elektrische Feld E erzeugt eine Polarisierung der Kapillarwand, des Elektrolyten und der Luft, beziehungsweise des Sprays. In A) und B) werden keine freien Ladungen über die Dielektrika übertragen.

Das Dielektrikum des dielektrisch behinderten Elektrosprays besteht aus den Komponenten Keramik, Elektrolyt und Luft beziehungsweise Spray, abhängig von dem Spraystatus. Das elektrische Feld liegt zwischen den Potentialen φ_0 und φ_2 . Die Moleküle in der Keramik, im Elektrolyten und in der Luft richten sich entsprechend ihrer Polarisierung entlang des elektrischen Feldes aus. Für den Fall, dass es nicht sprüht, verfügt die Luft über einen unendlich hohen elektrischen Widerstand. Sobald ein Elektrospray initialisiert ist, wird der unendlich hohe elektrische Widerstand der Luft überwunden und damit geringer.

Das Modell des modifizierten Kondensators, wie es in Abbildung 2-7 B dargestellt ist, wird nun auf die Erklärung von Schilling *et al.*, gezeigt in Abbildung 2-8, für das DBE übertragen. Beim Einschalten der Hochspannungsquelle wird ein elektrisches Feld zwischen Anode und Kathode erzeugt. Dieses Feld verursacht die Polarisierung der Keramik und es kommt zu einem einmaligen Ladungstransport von der Anode zum Elektrolyten (1). Die erzeugten Ladungen bewegen sich im Elektrolyten in Richtung der Kathode (2). Damit genug Ladungen erzeugt werden, die ein Elektrospray bilden können, muss ein Schwellenwert in der Hochspannung überwunden werden [1]. Wenn ein Elektrospray entsteht, werden durch das Spray Ladungen von dem Elektrolyten zur Kathode transportiert. Die transportierten Ladungen entsprechen dem Ladungsverlust Δq im Elektrolyten (3).

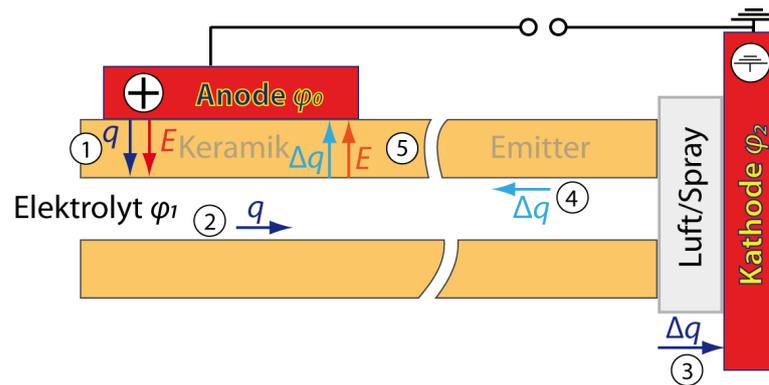


Abbildung 2-8 Graphische Erläuterung der Erklärung des DBEs von Schilling *et al.* [1] anhand einer schematischen Darstellung des experimentellen Aufbaus. 1) Durch das Anlegen einer positiven gleichgerichteten Hochspannungsquelle wird die dielektrische Barriere (Keramik) polarisiert. 2) Durch die Polarisation der Keramik werden Ladungen in den Elektrolyten transportiert. Die Ladungen bewegen sich durch den Elektrolyten an die Spitze des Emitters. 3) An der Emitterspitze entwickelt sich ein Elektrospray, wenn ein Schwellenwert an Ladungen überschritten ist. 4) Das Elektrospray verursacht einen Ladungsverlust Δq in dem Elektrolyten. Der Ladungsverlust Δq wird durch den Elektrolyten an die dielektrische Barriere zurückgekoppelt. 5) Durch den Ladungsverlust im Elektrolyten verändert sich das elektrische Feld in der Keramik. Es kommt zu einer Rückkopplung an die Anode. Die Anode ist eine konstante Hochspannungsquelle und gleicht die Rückkopplung aus. Dadurch beginnt der Kreislauf bei 1) erneut.

Bei der Erläuterung des konventionellen Kondensators wurde bereits kurz darauf eingegangen, dass sich für einen Ladungstransport über das Dielektrikum das elektrische Feld zwischen den Elektroden ändern muss. Da eine gleichgerichtete Hochspannung an den experimentellen Aufbau von Schilling *et al.* angeschlossen ist, ist eine Änderung des elektrischen Feldes über die angelegte Hochspannung ausgeschlossen. Deswegen führen Schilling *et al.* die notwendige alternierende Änderung des elektrischen Feldes in dem Dielektrikum auf die Potentialänderung in dem Elektrolyten durch den Ladungsverlust Δq zwischen Elektrolyt und Kathode zurück. Durch das Spray werden Ladungen von dem Elektrolyten zur Kathode transportiert. Die Ladungen in dem Elektrolyten werden um den gleichen Betrag Δq der zur Kathode transportierten Ladungen reduziert. Dadurch ändert sich das Potential φ_1 des Elektrolyten um Δq (4). Das geänderte Potential φ_1 des Elektrolyten ist einhergehend mit einer Änderung der Potentialdifferenz und damit des elektrischen Feldes zwischen Elektrolyt und Anode. Das geänderte elektrische Feld verursacht eine Umpolarisierung der Moleküle in der Keramik. Durch die Neuausrichtung der Moleküle werden Ladungen von dem Elektrolyten zur Anode transportiert (5). Die Hochspannungsquelle ist darauf ausgerichtet, eine konstante Spannung zu generieren. Eine aufgeprägte Potentialänderung wird von der Hochspannungsquelle umgehend ausgeglichen, und es erfolgt eine erneute Änderung des elektrischen Feldes von der

Elektrode über die Keramik zum Elektrolyt. Damit beginnt der Prozess der Ladungsübertragung über die Keramik wieder mit dem ersten Schritt. Da ein konstanter Spraystrom von 40 nA bei einem angelegten Potential von $\varphi_D=4$ kV durch Schilling *et al.* über mindestens 60 min dokumentiert ist, ist der Rückschluss zulässig, dass sich die einzelnen Schritte von der Erklärung des DBEs stetig in der angegebenen Reihenfolge wiederholen.

Für die Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus von Schilling *et al.* wird in der vorliegenden Arbeit anstatt der Keramik eine kommerzielle Quarzglaskapillare als Dielektrikum verwendet. Quarzglaskapillaren sind fester Bestandteil der Ausstattung eines instrumentellen analytischen Chemielabors. Zudem ist ihre Beschaffung umstandslos und kostengünstig. Während des Schleifprozesses der Keramik zu einer planaren und parallelen Oberfläche ist eine hinreichende Reproduzierbarkeit des Schleifergebnisses nicht gegeben. Die industriell hergestellten Kapillaren dagegen verfügen über einheitlich definierte Wandstärken. Das entscheidende Hauptargument ist jedoch der einfache Austausch der konventionellen Elektrosprayquelle gegen ein DBE. Dies wird durch die Kompatibilität des experimentellen Aufbaus des DBEs zu bestehenden Systemen in der Massenspektrometrie bei gleichzeitiger benutzerfreundlicher Handhabung der Verbrauchsmaterialien unterstützt.

3 GLEICHGERICHTETE HOCHSPANNUNG

In diesem Kapitel werden zwei Experimente vorgestellt, die den Beginn der Weiterentwicklung des DBEs stellvertretend darstellen. Das Anliegen dieser Experimente ist es, den Transfer des Ansatzes von Schillings *et al.* auf den experimentellen Aufbau, der die Quarzkapillare als Dielektrikum implementiert, zu gewährleisten.

3.1 Elektrode auf emittierender Kapillare

3.1.1 Experimenteller Aufbau

Die Experimente unterscheiden sich in dem experimentellen Aufbau und den Dimensionen der Kapillare (CS-Chromatographie Service, Langerwehe, Deutschland) und der Elektrode, die auf die Kapillare aufgebracht ist. In beiden Experimenten wird ein positives Hochspannungsnetzteil (F.u.G. Elektronik GmbH, Modell HCN 7E 35000, Rosenheim, Deutschland), im Folgenden als FuG-Generator bezeichnet, verwendet. Um einen Fluss des Elektrolyten zu erhalten, wird eine Spritzenpumpe (TSE Systems, Bad Homburg, Germany) verwendet.

Als Elektrolyt wird 10 % Essigsäure in 1:1 Wasser/Methanol verwendet. Für den Ansatz der Elektrolytlösung werden 750 μL Methanol (Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland) und 750 μL deionisiertes Wasser (TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH, GenPure UV/TOC, Niederelbert, Deutschland) in ein 2 mL Kunststoffgefäß pipettiert. Das Gefäß wird verschlossen und geschüttelt. Von der Lösung werden 900 μL entnommen und in ein weiteres Kunststoffgefäß überführt. Dieses Volumen wird mit 100 μL Essigsäure aufgestockt. Auch das zweite Kunststoffgefäß wird verschlossen und geschüttelt. Danach wird das Gefäß mit dem Ansatz für 30 s in ein Ultraschallbad gehalten, um die Elektrolytlösung zu entgasen.

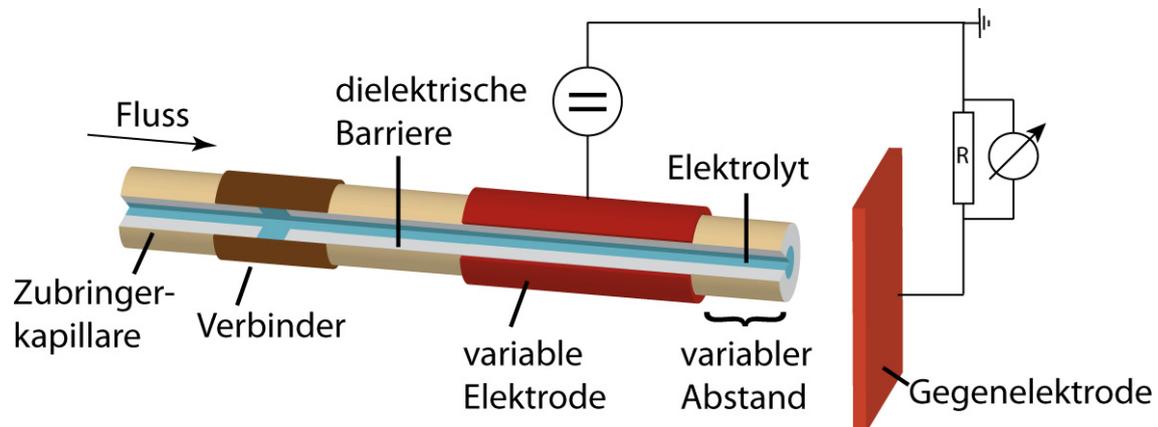


Abbildung 3-1 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus, bei dem die Elektrode direkt auf der emittierenden Kapillare kontaktiert ist. Als Elektrode dient das Metallstück einer Spritzenkanüle, Durchmesser 0,4 mm, Länge 2 cm. Der Emitter ist eine 160 μm /100 μm (o.d./i.d.) Quarzglas Kapillare. Die Position der Elektrode ist variabel. Als Hochspannungsquelle dient der FuG-Generator, der ein Potential von 8 kV erzeugt. Der Elektrolyt ist 10 % Essigsäure in 1:1 Wasser/Methanol.

Die Elektrode ist das metallische Stück einer Spritzenkanüle (B.Braun Mesungen AG, Melsungen, Deutschland), Durchmesser 0,4 mm und Länge 20 mm. Die Kanüle wird über eine Kapillare geschoben. Die Kapillare hat den äußeren Durchmesser (o.d.) 160 μm und den inneren Durchmesser (i.d.) 100 μm . Im Verlauf dieser Arbeit werden die Kapillardimensionen als o.d./i.d. dargestellt. Der Abstand zwischen Kapillarende und der geerdeten Gegenelektrode ist 4 mm. An das Metallstück ist ein gleichgerichtetes Potential von 8 kV angelegt. Das spitze Ende der Kanüle zeigt zur Gegenelektrode. Die Kanüle ist variabel auf der Kapillare verschiebbar, um den Abstand zwischen dem Ende der Kanüle und dem Ende der Kapillare zu ändern. Für die Erprobung des DBEs werden vier verschiedene Abstände, 16 mm, 10 mm, 3 mm, 1,5 mm, eingestellt.

3.1.2 Beobachtung und Ergebnisse

Bei einem Abstand von 16 mm zwischen den Enden der Kapillare und der Kanüle ist die Bildung eines großen Tropfens an der Spitze der emittierenden Kapillare zu beobachten. Das Volumen des Tropfens erhöht sich und zieht sich entlang der äußeren Kapillaroberfläche. Der Tropfen zerplatzt in viele kleinere Tropfen. Dadurch minimiert sich das Volumen des angereicherten Tropfens, während die kleinen Tropfen sich, vergleichbar mit Perlen einer Kette, auf der äußeren Kapillaroberfläche anordnen. In Abbildung 3-2 sind die einzelnen Phasen der Beobachtung dargestellt. Nachdem das Volumen des großen Tropfens durch das Zerplatzen von der Spitze der emittierenden Kapillare nicht mehr vorhanden ist, springen einige Tropfen vom Emitter zur Gegenelektrode.

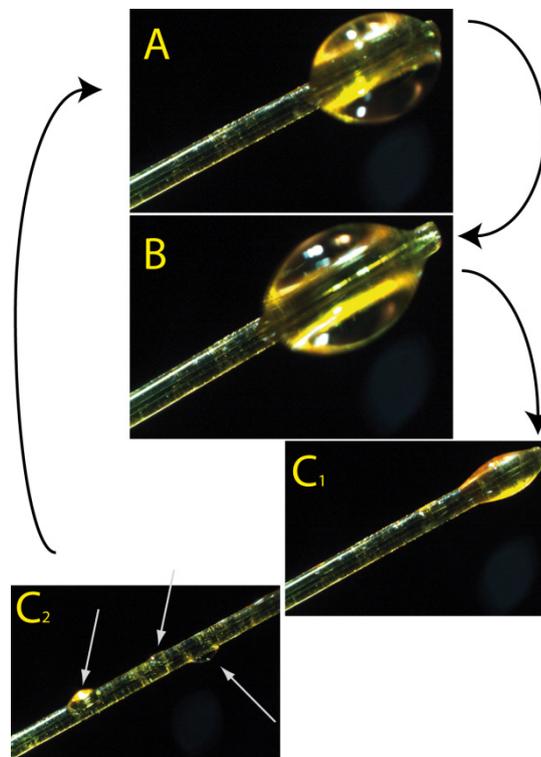


Abbildung 3-2 Bildung eines Tropfens A) Am Ende des Emitters. B) Der Tropfen zieht sich entlang des Emitters. C₁) Der große Tropfen am Ende des Emitters zerplatzt. Dadurch verkleinert sich das Volumen des Tropfens. C₂) Entlang des Emitters arrangieren sich kleine Tropfen in der Form einer Perlenkette (mit Pfeilen markiert).

Wird der Abstand auf 10 mm verringert, sind die gleichen Beobachtungen wie bei dem Abstand von 16 mm zu machen. Die Periode der zur Gegenelektrode springenden Tropfen ist länger, nachdem es zu einer Perlenkettenformation durch das Abplatzen des hohen Volumens an der Spitze des Emitters gekommen ist.

Bei einem Abstand von 3 mm zwischen der Spitze des Emitters und dem Ende der Elektrode ist die Bildung einer Perlenkette nicht zu erkennen. Ein periodisches Überspringen von Tropfen von dem Emitter zur Gegenelektrode verhindert die Bildung eines großen Tropfens an der Spitze des Emitters.

Wird der Abstand zwischen der Elektrode und der Spitze des Emitters auf 1,5 mm verringert, erhöht sich die Frequenz, mit der die Tropfen zur Gegenelektrode springen. Die Bildung der Aufreihens kleiner Tropfen auf der Kapillareoberfläche, vergleichbar mit einer Perlenkette, ist, wie bereits bei 3 mm, auch hier nicht mehr zu beobachten.

Durch das hohe angelegte Potential von 8 kV und dem geringen Abstand von Elektrode und Gegenelektrode kommt es zwischen beiden zu parasitären Entladungen. Im abgedunkelten Raum sind diese Entladungen zu sehen. Um den Überschlägen vorzubeugen, wird das Potential um 2,4 kV auf 5,6 kV reduziert. Die Änderung hat zur Folge, dass weniger Entladungen zwischen Elektrode und Gegenelektrode beobachtet werden. Desweiteren resultiert durch die Änderung des Potentials eine Verringerung der Frequenz von den zur Gegenelektrode springenden Tropfen.

Die parasitären Entladungen zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode basieren auf zwei Eigenschaften des experimentellen Aufbaus. Zum einen ist ein sehr hohes Potential von 8,0 kV oder 5,6 kV angelegt. Je näher die Elektrode an die Gegenelektrode geführt wird, desto eher ist eine Entladung zu beobachten. Zum anderen erleichtert die Geometrie der Spritzenkanüle die Ausbildung von parasitären Entladungen. Die Spitze der Kanüle richtet sich zur Gegenelektrode. An spitzen Elektrodenbauteilen ist das elektrische Feld höher als an ebenen Elektrodenbauteilen. Die Entstehung einer parasitären Entladung wird durch die räumliche Ausrichtung der Spritzenkanüle unterstützt. Um dieses auszuschließen, wird die Kanüle umgedreht, so dass die ebene Seite der Kanüle zur Gegenelektrode reicht. Das Experiment mit 1,5 mm Abstand wird wiederholt. Unverändert zu dem vorherigen Experiment springen Tropfen von dem Emitter zu der Gegenelektrode. Desweiteren kommt es zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode weiterhin zu parasitären Entladungen.

Die Beobachtungen erlauben kein zufriedenstellendes Ergebnis. Zu keiner Zeit ist ein Elektrospray zu beobachten, das als funktionierende Ionenquelle einsetzbar wäre. Der experimentelle Aufbau bedarf weiterer Optimierung, um ein reproduzierbares Elektrospray zu erhalten und dies als verlässliche Ionenquelle zu verwenden. Das

Aufbringen der Elektrode auf der emittierenden Kapillare mit angelegtem DC-Potential birgt zwei Nachteile. Erstens ist eine Tropfenbildung an der Spitze der Elektrode oder ein periodisches Überspringen von Tropfen zur Gegenelektrode zu beobachten. Weiterhin kommt es zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode aufgrund des hohen angelegten Potentials, der räumlichen Nähe und der Geometrie beider Elektroden zu parasitären Entladungen.

3.2 Modifizierte Elektrodenposition

3.2.1 Experimenteller Aufbau

Für die Optimierung des experimentellen Aufbaus erfolgt eine Modifizierung des Kapillaraufbaus und damit einhergehend des elektrischen Kontakts. Die Elektrode ist nicht mehr auf dem Emitter aufgebracht, sondern auf einer sogenannten Elektrodenkapillare zwischen Zubringerkapillare und Emitter. Auf der Elektrodenkapillare ist eine 3,2 cm lange Kupferschicht in Form einer Zylinderelektrode aufgetragen. Die Kupferschicht ersetzt die in dem vorherigen Experiment benutzte Kanüle. Die Abstände der Kupferschicht zu den Enden der Kapillare betragen 2,0 cm und 2,6 cm. Die Elektrodenkapillare sowie der Emitter haben die Dimensionen 360 μm /50 μm . Die Elektrodenkapillare ist über PEEK-Verbindungen (Feinwerktechnik, ISAS, Deutschland) mit der Zubringerkapillare und dem Emitter verbunden. Es ist ein Fluss von 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ angelegt.

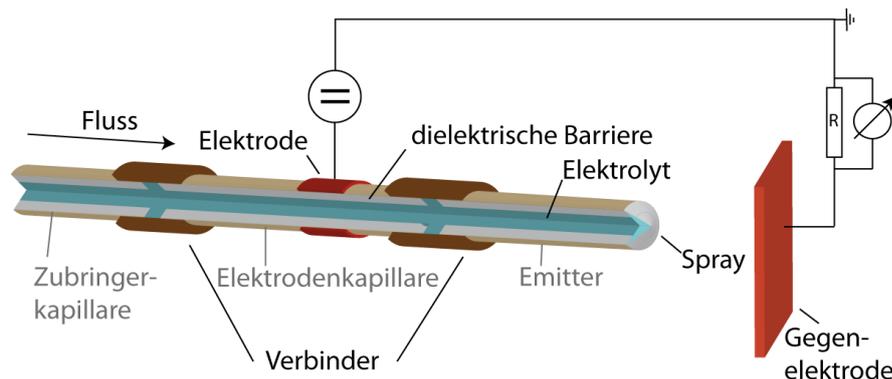


Abbildung 3-3 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus, bei dem eine Elektrodenkapillare zwischen einem Emitter und der Zubringerkapillare integriert ist. Eine 3,2 cm lange Kupferschicht ist als Elektrode auf die Elektrodenkapillare gesputtert. Die verwendeten Kapillaren haben die Dimensionen 360 μm /50 μm . Parameter: Fluss 5 $\mu\text{L}/\text{min}$, Potential 12,3 kV, 1 % Essigsäure in 1:1 Wasser/Methanol.

Als Elektrolytlösung wird 1 % Essigsäure in 1:1 Wasser/Methanol verwendet. Für den Ansatz werden 990 μL der bereits beschriebenen 1:1 Wasser/Methanol-Lösung mit 10 μL Essigsäure aufgestockt. Um die Elektrolytlösung zu entgasen, wird diese für 30 s in ein Ultraschallbad gehalten.

Mittels des FuG-Generators wird ein Potential von 12,3 kV an die Elektrodenkapillare angelegt. Der Strom wird durch den Spannungsabfall über einen 1 M Ω Widerstand ermittelt. Der Spannungsabfall wird mit dem Oszilloskop (HAMEG, Modell HM 1507, Blaufelden, Deutschland) dokumentiert.

3.2.2 Beobachtungen und Ergebnisse

Es ist ein Spray ausgehend vom Emitter zur Gegenelektrode zu erkennen. Die Dauer des Sprays ist im Vergleich zu dem Experiment, bei dem die Elektrode direkt auf der emittierenden Kapillare arrangiert ist, bedeutend länger. Zu Beginn der Strommessungen werden Ströme gemessen, die im Mittel bei 0,4 μA liegen. Wie in Abbildung 3-4 dargestellt, liegen Schwankungen von 0,1 μA bis 1 μA vor und der Strom klingt über die Zeit auf Null ab. Auf das Spray bezogen bedeutet dies, dass das Spray bei der Betrachtung über einen längeren Zeitraum schließlich zu einem Erliegen kommt.

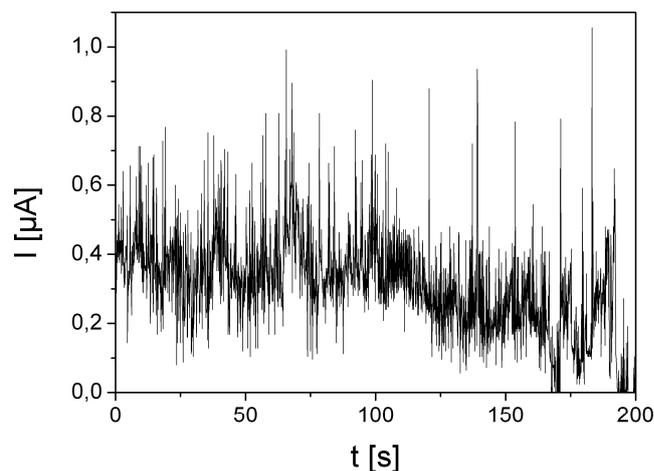


Abbildung 3-4 Messung des Stroms, der durch bewegte Ladungsträger vom Emitter zur Gegenelektrode erzeugt wird. Es wird eine Elektrodenkapillare verwendet, die über hausintern hergestellte PEEK-Verbindungen mit einem Emitter verbunden ist. Der Strom unterliegt einem negativen Trend gegen Null. Parameter: Fluss 5 $\mu\text{L}/\text{min}$, Potential 12,3 kV, 1 % Essigsäure in 1:1 Wasser/Methanol.

Nachdem das Spray zum Erliegen gekommen ist, wird der FuG-Generator ausgeschaltet. Nach erneutem Einschalten wiederholt sich der Sprayzyklus. Eine Alternative ist die Erhöhung des angelegten Potentials an die Elektrodenkapillare. Wie beim Einschaltprozess auch, beginnt der Sprayzyklus nach einer Potentialerhöhung sich zu wiederholen. Wenn nach dem Erliegen des Sprays kein Potentialwechsel einen erneuten Sprayzyklus startet, kommt es wieder zu einer Tropfenbildung an der Spitze des Emitters. Dieser Tropfen zieht sich entlang der Emitteroberfläche. Ist das angelegte Potential konstant, ist das Phänomen der Tropfenanordnung, vergleichbar mit einer Perlenkette, erneut zu beobachten.

3.3 Fazit: Gleichgerichtete Hochspannung

In dem ersten Experiment ist die Elektrode in Form einer Kanüle über die emittierende Kapillare aufgetragen. Einer unzureichenden Stabilität des Elektrosprays wird versucht, mit einer Modifizierung durch den Einsatz einer Elektrodenkapillare entgegenzuwirken. Jedoch ist während beider Experimente das Elektrospray über die Zeit instabil.

Für die Erläuterung des instabilen Elektrosprays ist exemplarisch, wie in Abbildung 3-5 gezeigt, das positives Potential $\varphi_0 \gg 0$ an die direkt mit der Kapillare verbundene Elektrode angelegt. Aufgrund des dielektrischen Verschiebungsstroms, der eine Polarisation des Dielektrikums zur Folge hat, entsteht ein positives Potential $\varphi_{\text{Kapillare innen}} \gg 0$ an der inneren Oberfläche der Kapillare, wobei $\varphi_0 > \varphi_{\text{Kapillare innen}}$ ist. Im weiteren Verlauf der dielektrischen Polarisierung und der Ladungsverschiebung über die Kapillarwandung entsteht ein negatives Potential $\varphi_{\text{Kapillare außen}} \ll 0$ an der äußeren Oberfläche der Kapillare. Durch die unterschiedlichen Potentiale an der inneren und äußeren Kapillaroberfläche entsteht das elektrische Feld $E_{\text{Kapillare}}$. Der große, sich an der Spitze des Emitters bildende Tropfen hat das Potential $\varphi_1 \gg 0$ und die auf Masse liegende Gegenelektrode das Potential $\varphi_2 \approx 0$. Daraus resultiert das elektrische Feld E_{Spray} in dem experimentellen Aufbau.

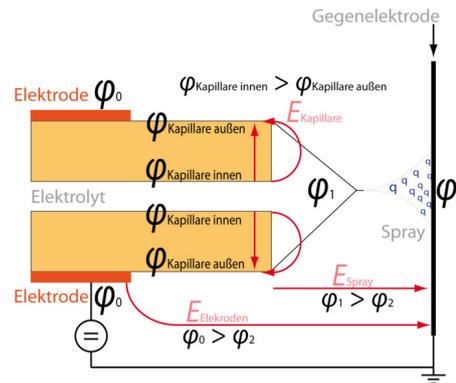


Abbildung 3-5 Schematische Darstellung der einzelnen Potentiale. An die Elektrode ist das gleichgerichtete Potential φ_0 angelegt. Durch die dielektrische Polarisierung der Kapillarwandung entstehen die Potentiale $\varphi_{\text{Kapillare innen}}$ und $\varphi_{\text{Kapillare außen}}$. Der Elektrolyt liegt auf dem Potential φ_1 und die Gegenelektrode auf dem Potential φ_2 . Durch die einzelnen Potentialunterschiede bilden sich die elektrischen Felder $E_{\text{Kapillare}}$, E_{Spray} und $E_{\text{Elektroden}}$ aus.

Die unterschiedlichen Potentiale haben einen großen Einfluss auf die Entwicklung des DBEs. Die Entstehung eines DBEs ist davon abhängig, welches elektrische Feld größer ist. Generell gilt:

$$E_{\text{Kapillare}} > E_{\text{Spray}} \Rightarrow \text{kein Spray} \quad \text{und}$$

$$E_{\text{Kapillare}} < E_{\text{Spray}} \Rightarrow \text{Spray.} \quad (3.1)$$

Ist das elektrische Feld $E_{\text{Kapillare}}$ größer als das elektrische Feld E_{Spray} unterliegen die Ladungen in dem Tropfen an der Spitze des Emitters dem elektrischen Feld $E_{\text{Kapillare}}$. Die Ladungen befinden sich in der Volumenansammlung an der Spitze des Emitters. Die Oberflächenspannung des Elektrolyten wirkt einem sofortigen Ladungsausgleich zwischen dem Volumen und der Oberfläche der Kapillare entgegen. Sobald genug Ladungen erzeugt wurden, um die Oberflächenspannung des Elektrolyten zu überwinden, platzt der Tropfen und die Entwicklung der bereits beschriebenen Perlenkette ist zu beobachten.

Einhergehend mit der Bildung der Perlenkette erfolgt ein Ladungsausgleich zwischen den positiven Ladungen in dem Tropfen und den negativen Ladungen auf der Kapillare. Das elektrische Feld $E_{\text{Kapillare}}$ ist damit klein und das elektrische Feld E_{Spray} groß. In der Änderung der beiden elektrischen Felder liegt die Ursache für das kurzzeitige Sprühen, beziehungsweise das Überspringen von kleinen Tropfen, von der Spitze der Kapillare in Richtung der Gegenelektrode nach dem Abplatzen des großen Tropfens. Über die Zeit wird $E_{\text{Kapillare}}$ wieder größer als E_{Spray} , und der Prozess beginnt erneut.

Je weiter die Elektrode, an der das Potential φ_0 angelegt ist, von der Spitze des Emitters entfernt ist, desto länger dauert die Aufladung der Kapillaroberfläche. Ein weiterer Aspekt des modifizierten Kapillaraufbaus, der sich auf die Verlangsamung der Oberflächenaufladung auswirkt, ist die Trennung der Elektrodenkapillare vom Emitter. Die Distanz zwischen der Elektrode und der Emitterspitze sowie die Trennung der Kapillare verzögert zwar die Oberflächenaufladung, verhindert diese jedoch nicht. Deswegen ist bei den in Abschnitt 3.2 dargestellten Experimenten die Spraydauer länger als bei den Experimenten, die in Abschnitt 3.1 beschrieben sind.

Wird der Abstand zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode extrem minimiert, wie es in Abschnitt 3.1 der Fall ist, ist ein weiteres elektrisches Feld $E_{\text{Elektroden}}$ in dem experimentellen Aufbau zu beachten. Bei einem konstanten angelegten Potential und einer gleichzeitigen Verringerung des Abstands zwischen Elektrode und Gegenelektrode, erhöht sich das elektrische Feld $E_{\text{Elektroden}}$. Das elektrische Feld $E_{\text{Elektroden}}$ und das elektrische Feld E_{Spray} sind gleichgerichtet. Das bedeutet, dass das elektrische Feld zwischen Elektrode und Gegenelektrode die Wirkung des elektrischen Felds E_{Spray} verstärkt. Deshalb kommt es zu einem pulsierenden Überspringen der Tropfen in Richtung der Gegenelektrode. Mit der Verringerung des Abstands von beiden Elektroden erhöht sich nicht nur das elektrische Feld zwischen der Elektrode und der Gegenelektrode, sondern auch gleichzeitig das Auftreten von parasitären Entladungen zwischen beiden Elektroden.

In den ersten Experimenten ist es nicht gelungen, ein DBE zu entwickeln, das dem Kriterium einer stabilen Ionenquelle entspricht. Damit können auch die weiterführenden Ziele mit dem vorliegenden experimentellen Aufbau des DBEs nicht erreicht werden. Bei dem von Schilling *et al.* beschriebenen dielektrisch behinderten Elektrospray ist die aufgeprägte Wechselspannungskomponente der Verlust von Ladungen durch das Spray im Elektrolyten. Dieser Ansatz ist auch in diesem Kapitel dargestellten Experimenten der Ausgangspunkt. Durch die Miniaturisierung des experimentellen Aufbaus wirken Oberflächenaufladungen der Entstehung eines DBE entgegen. Deswegen ist es nicht möglich, eine effektive Wechselspannungskomponente dem Elektrolyten aufzuprägen. Jedoch ist aus den Ergebnissen der dargestellten Experimente auch ein positiver Rückschluss zu ziehen. In Abschnitt 3.2 ist beschrieben, dass mit einer Änderung des angelegten Potentials sich auch das Spray wieder initialisieren lässt. Statt dem Elektrolyten eine Wechselspannungskomponente aufzuprägen, ist es möglich, dem Hochspannungssignal selbst einen alternierenden Charakter zu geben. Mit einer stetigen Änderung des angelegten Potentials wird einer potentiellen Oberflächenaufladung der Kapillare entgegen gewirkt. In dem folgenden Kapitel werden Experimente vorgestellt, die eine Modifikation der Hochspannungsquelle beinhalten.

4 CHARAKTERISIERUNG DES DBES

In den Experimenten von Schilling *et al.* sowie in den Experimenten, vorgestellt in Kapitel 3, wird ein konstantes Potential an das DBE angelegt. Der Ladungsverlust Δq im Elektrolyten durch das Elektrospray ist bei diesen Experimenten die notwendige alternierende Phase, die ein DBE ermöglicht. Bei dem Austausch der Keramik durch eine Quarzglas Kapillare und gleichzeitiger Verkleinerung des experimentellen Aufbaus verhindern parasitäre Oberflächenaufladungen die Bildung eines DBEs.

In den folgenden Experimenten wird das gleichgerichtete Hochspannungspotential (DC) durch ein alternierendes Potential (AC) ersetzt, welches die Form eines Rechtecks hat. Durch die alternierende Komponente dieses Hochspannungssignals wird der Aufladung der Kapillaroberfläche über die Zeit entgegengewirkt. Die Charakterisierung des DBEs erfolgt unter Berücksichtigung der verwendeten Hochspannungsquelle und beinhaltet Messungen des Spraystroms an einer Gegenelektrode sowie Strommessungen (Total Ion Current, TIC) und Aufnahmen des Massen/Ladungsverhältnisses, detektiert durch das Massenspektrometer.

4.1 Experimenteller Aufbau

4.1.1 Aufbau des Kapillarsystems

Das in Abbildung 4-1 dargestellte Kapillarsystem besteht aus drei verschiedenen, unbelegten Quarzglas Kapillaren (CS-Chromatographie Service, Langerwehe, Deutschland), die über kommerzielle Teflonsteckverbindungen (Dionex, Amsterdam, Niederlande) verbunden sind. Die erste Kapillare ist die Zubringerkapillare mit den Dimensionen $360 \mu\text{m}/50 \mu\text{m}$ (äußerer/innerer Durchmesser).

Die zweite Kapillare ist eine 9,5 cm lange Elektrodenkapillare mit den Dimensionen $360 \mu\text{m}/250 \mu\text{m}$. Die $55 \mu\text{m}$ starke Kapillarwand der Elektrodenkapillare dient als dielektrische Barriere. Auf die Elektrodenkapillare ist mittig eine 5 cm lange Zylinderelektrode aus Kupfer aufgebracht, an die das Hochspannungssignal angelegt wird.

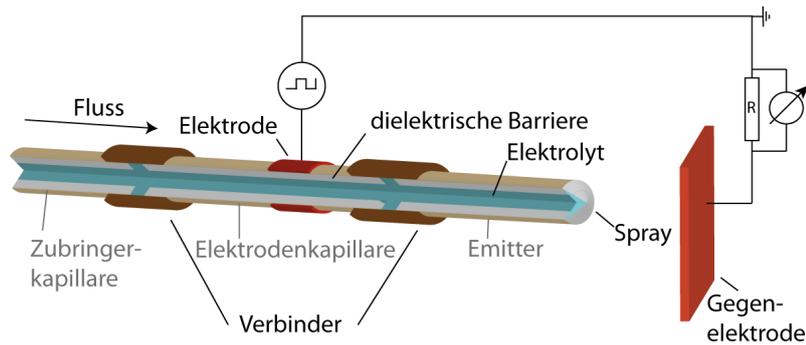


Abbildung 4-1 Schematischer experimenteller Aufbau des DBEs. Der Aufbau besteht aus einer Zubringerkapillare $360\ \mu\text{m}/50\ \mu\text{m}$, einer Elektrodenkapillare $360\ \mu\text{m}/250\ \mu\text{m}$ und einem Emitter mit unterschiedlichen Dimensionen. Auf der $9,5\ \text{cm}$ langen Elektrodenkapillare ist eine $5\ \text{cm}$ lange, die Kapillare umschließende, Kupferschicht aufgetragen. Das Gegenpotential liegt auf der Gegenelektrode. Der elektrische Widerstand parallel zum Oszilloskop beträgt $1\ \text{M}\Omega$.

Die dritte Kapillare wird als Emitter bezeichnet, da das Spray am Ende der Kapillare emittiert wird. Der Emitter ist während der Experimente, die in Abschnitt 4.3 dargestellt sind, eine $5\ \text{cm}$ lange Kapillare mit den Dimensionen $360\ \mu\text{m}/50\ \mu\text{m}$. Im weiteren Verlauf der Experimente werden kommerziell erhältliche Emitter (New Objective, MA, USA) verwendet. Bei diesen $5\ \text{cm}$ langen Emittoren ist eine weitere Dimension zu betrachten. Die Spitze der Emitter ist verjüngt und der verkleinerte innere Durchmesser des Emitters an der Spitze wird als weiterer Wert angegeben. Die Emitter haben die Dimensionen $360\ \mu\text{m}/20\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ (äußerer/innerer/Emitterspitzen-Durchmesser), $360\ \mu\text{m}/50\ \mu\text{m}/8\ \mu\text{m}$ und $360\ \mu\text{m}/75\ \mu\text{m}/8\ \mu\text{m}$. Der Hersteller gibt die Durchmesser an der Emitterspitze mit $8\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$ und einer Abweichung von $\pm 1\ \mu\text{m}$ an. Unter Berücksichtigung der Herstellerangaben werden die Durchmesser an der Emitterspitze als einheitlich angesehen. Damit ist der Hauptunterschied der Emitter der innere Durchmesser. Aufgrund dessen, werden die Emitter im weiteren Verlauf dieser Arbeit als $20\ \mu\text{m}$ -Emitter, $50\ \mu\text{m}$ -Emitter und $75\ \mu\text{m}$ -Emitter bezeichnet.

In allen Experimenten ist die elektrische Einkopplung über die dielektrische Barriere der Elektrodenkapillare gleich. Unterschiede in den Ergebnissen werden direkt auf die unterschiedlichen inneren Durchmesser der Emitter bezogen.

Der Spraystrom, der durch den Ladungsübertrag von dem Emitter zur Gegenelektrode erzeugt wird, wird auf der Masseseite durch den Spannungsabfall über einen elektrischen Widerstand mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes ermittelt.

4.1.2 Verwendete Lösungen

Während der Experimente werden zwei unterschiedliche Lösungen verwendet. In den Experimenten, die zur Strommessung dienen, wird eine Hintergrundlösung benutzt. Diese wird als Elektrolytlösung bezeichnet. In Experimenten, bei denen die Detektion mit einem Massenspektrometer erfolgt, wird die Elektrolytlösung mit dem Analyten Reserpin versetzt. Diese zweite Lösung wird als Reserpinlösung bezeichnet.

Die verwendeten Chemikalien für den Ansatz der Elektrolyt- und Reserpinlösung sind Reserpin, Methanol, Essigsäure (alle Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland) und deionisiertes Wasser (TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH, GenPure UV/TOC, Niederelbert, Deutschland).

Die Elektrolytlösung ist 1 % Essigsäure in 1:1 Wasser/Methanol. Der Herstellungsprozess ist bereits in Abschnitt 3.2.1 beschrieben.

Als weitere Lösung wird die Reserpinlösung benutzt. Reserpin wird in der chemischen Analytik als Standard verwendet, hat eine molare Masse von 608 g/mol und kann im positiven sowie im negativen Modus des Massenspektrometers nachgewiesen werden. Die für die Messungen mit dem Massenspektrometer benutzte Reserpinlösung hat eine Reserpinkonzentration von 10^{-6} mol/L. Diese Konzentration wird über eine Verdünnungsreihe ausgehend von einer 10^{-3} mol/L Stammlösung angesetzt. Für den Ansatz der Stammlösung wird das abgewogene Reserpin in einen 10 mL Messkolben überführt, in dem 5 mL deionisiertes Wasser vorgelegt sind. Das deionisierte Wasser wird mit 100 μ L Essigsäure aufgestockt. Das restliche Volumen wird bis zum Eichstrich mit Methanol aufgefüllt. Der Kolben wird geschüttelt. Die Verdünnungsreihe erfolgt über den Verdünnungsschritt 10^{-4} mol/L. Hierfür werden 100 μ L der Stammlösung in ein Kunststoffgefäß überführt und mit 900 μ L Elektrolytlösung aufgestockt. Für den Erhalt der Reserpinkonzentration 10^{-6} mol/L werden von der Zwischenkonzentration 10 μ L entnommen, in ein weiteres Kunststoffgefäß überführt und mit 990 μ L Elektrolytlösung aufgefüllt.

Die Elektrolytlösung sowie die Reserpinlösung werden nach der Herstellung für 30 s in ein Ultraschallbad gehalten. Dies dient zur Entgasung der angesetzten Lösungen.

4.1.3 Geräte

4.1.3.1 Oszilloskop

Für die Aufnahme des Spannungsabfalls über den $1\text{ M}\Omega$ -Widerstand sowie des Hochspannungssignals wird ein Oszilloskop (Trektonix, TDS 3014D Digital Phosphor Oscilloscope 100 MHz, 1,25 GS/s, Reutlingen, Deutschland) verwendet.

Bei der Ermittlung des Stroms aus dem Spannungsabfall über einen $1\text{ M}\Omega$ Widerstand muss der innere elektrische Widerstand $1\text{ M}\Omega$ des Oszilloskops berücksichtigt werden. Beide Widerstände sind parallel angeordnet und verfügen über den gleichen Wert. Daraus resultiert ein elektrischer Gesamtwiderstand von $500\text{ k}\Omega$.

4.1.3.2 Hochspannungsquellen und Frequenzgenerator

In Abschnitt 4.3 wird ein Hochspannungsnetzgerät (F.u.G. Elektronik GmbH, Modell HCN 7E 35000, Rosenheim, Deutschland) verwendet. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird das Gerät als FuG-Generator bezeichnet. Dieses Gerät liefert eine positive gleichgerichtete Hochspannung mit einer maximalen Spannung von 35 kV . Ein Frequenzgenerator (HAMEG, Modell 8130, Blaufelden, Deutschland) wird verwendet, um das Hochspannungssignal mittels Transistor-Transistor-Logik (TTL) frequenzabhängig extern an- und auszuschalten. Das TTL-Signal beträgt entweder 0 V oder 5 V . In Verbindung mit dem FuG-Generator bedeutet dies, dass dieser entweder an- oder ausgestellt ist. Das TTL-Signal hat keinen Einfluss auf die Höhe des angelegten Potentials. Die Höhe des Potentials wird ausschließlich über den FuG-Generator variiert.

Desweiteren wird ab Abschnitt 4.4 ein Verstärker (TREK, Modell 610D-K-CE-EX, NY, USA) als Alternative zu dem FuG-Generator verwendet. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Verstärker als TREK-Generator bezeichnet. Im Gegensatz zu der Einstellung des FuG-Generators, erhält der TREK-Generator von dem Frequenzgenerator ein variabel einstellbares Rechtecksignal. Dieses Rechtecksignal wird von dem TREK-Generator um den Faktor 1000 verstärkt. Dabei steigt laut Herstellerangaben die Flanke des Rechtecks mit $20\text{ V}/\mu\text{s}$ an. Die Amplitude und die Frequenz des Spannungssignals sind variabel einstellbar.

4.1.3.3 Gegenpotential: Gegenelektrode oder Massenspektrometer

Um ein elektrisches Feld durch eine Potentialdifferenz zu erzeugen, wird ein Gegenpotential benötigt. Bei der Durchführung der Experimente liegt das Gegenpotential an zwei verschiedenen Bauteilen. Zum einen dient eine Kupferplatte als Gegenelektrode und zum anderen der Einlass des Massenspektrometers.

Zunächst wird das DBE durch Strommessungen charakterisiert, bei denen das Gegenpotential an einer auf Masse liegenden Gegenelektrode liegt. Die Gegenelektrode ist eine 50 cm² Kupferplatte. Nach der wesentlichen Charakterisierung des DBEs wird die Gegenelektrode durch den Einlass des Massenspektrometers LCQ Classic Ion Trap (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland) ersetzt. Auf dem Einlass des Massenspektrometers liegt, wie bei der Gegenelektrode, das Gegenpotential.

Das Massenspektrometer wird im positiven oder negativen Modus betrieben. Dies ermöglicht die Detektion von protoniertem und deprotoniertem Reserpin. Mit dem Massenspektrometer wird der Total Ion Current (TIC) von Reserpin, das entweder eine positive oder negative Ladung trägt, gemessen. Bei dem TIC ist die Intensität des Stroms über die Zeit aufgetragen. Neben dem TIC wird auch das Massenspektrum von Reserpin im positiven und negativen Modus gemessen. In dem Massenspektrum ist die Intensität über das Verhältnis Masse/Ladung (m/z) aufgetragen. In Abhängigkeit von dem Modus des Massenspektrometers wird die Massenspur von protoniertem oder deprotoniertem Reserpin detektiert.

Das Massenspektrometer ist über die Software Xcalibur (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland) auf einen Microscan eingestellt. Das bedeutet, dass ein erhaltener Datenpunkt einer Messung entspricht. Die mittelwertbildenden Funktionen der Software sind nicht aktiviert.

Desweiteren ist für die Charakterisierung und das Verstehen des DBEs die automatic gain control (AGC) des Massenspektrometers ausgestellt. Die AGC führt einen sogenannten Prescan vor der Injektionszeit der Ionenfalle durch. Durch den Prescan wird ermittelt, ob genügend Ionen für den Beginn der Injektionszeit der Ionenfalle vorhanden sind.

4.1.3.4 Mikroskop

Für die Durchführung der Experimente, bei denen mit der Gegenelektrode als Gegenpotential gearbeitet wird, ist der experimentelle Aufbau des Kapillarsystems auf einem Mikroskop Eclipse TE200 (Nikon, Japan) montiert. Das integrierte Plan Achromat 2X Objektiv (Nikon, Japan) mit einem Arbeitsabstand von 8,5 mm wird verwendet.

4.1.3.5 Spritzenpumpen

Während für Experimente, die zur Strommessung dienen, die Spritzenpumpe (TSE Systems, Bad Homburg, Germany) eingesetzt wird, werden die Experimente am Massenspektrometer mit der Spritzenpumpe (Harvard Apparatus, Modell 22, MA, USA) durchgeführt.

4.2 Vorüberlegungen

Grundvoraussetzung eines Elektrosprays, unabhängig, ob es sich um ein konventionelles oder dielektrisch behindertes Elektrospray handelt, sind Ladungen in dem Elektrolyten. Bei einem konventionellen Elektrospray werden Ladungen durch ein angelegtes Potential an ein leitendes Material, das in direkter Verbindung mit dem Elektrolyten steht, erzeugt. Bei dem DBE ist die direkte Verbindung des elektrischen Kontakts mit dem Elektrolyt nicht vorhanden. Das Dielektrikum trennt die Elektrode vom Elektrolyt. Um trotzdem Ladungen im Elektrolyten zu generieren, ist eine Ladungsverschiebung innerhalb des Dielektrikums notwendig. Dies hat zur Folge, dass das Dielektrikum polarisiert wird. Die Potentialänderung des extern angelegten Potentials verursacht eine Änderung des elektrischen Felds im Dielektrikum und erzeugt dadurch die Ladungsverschiebung im Dielektrikum. Vorhandene, gebundene Moleküle erfahren durch das elektrische Feld ein elektrisches Moment und richten sich entlang des elektrischen Feldes aus. Durch die Polarisierung des Dielektrikums werden Ladungen von der Elektrode über das Dielektrikum in den Elektrolyten übertragen. Die Ladungsverschiebung ist proportional zum Potentialwechsel. Es gilt:

$$\Delta q \sim \Delta \varphi. \quad (4.1)$$

In Abbildung 4-2 sind die Zusammenhänge zwischen dem angelegten rechteckförmigen Potential φ und den daraus resultierenden Ladungen q im Elektrolyten und des erzeugten Stroms I an der Gegenelektrode über die Zeit schematisch dargestellt. Um die zeitliche Abhängigkeit zwischen den einzelnen Parametern zu verdeutlichen, sind die Zeiten, an denen sich eine Potentialänderung vollzieht, rot markiert. Zu den Zeiten t_1 und t_3 vollzieht sich ein negativ gerichteter Potentialwechsel und bei t_2 findet ein positiv gerichteter Potentialwechsel statt.

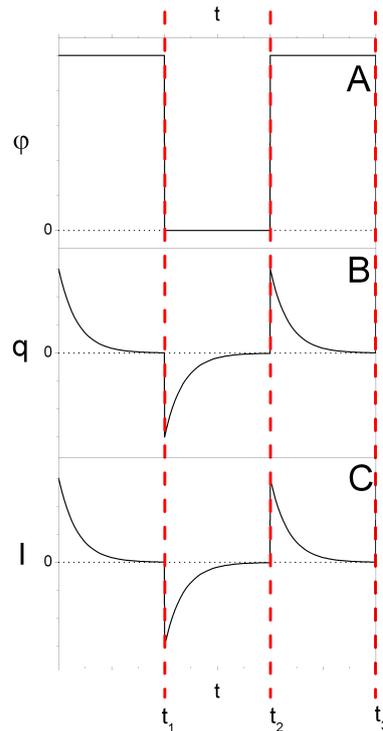


Abbildung 4-2 A) Der Zusammenhang des Potentials, B) der daraus folgenden Form der Ladungskurve und C) Stromkurve in zeitlicher Abhängigkeit. Es finden Potentialwechsel bei t_1 , t_2 und t_3 statt, die durch eine rot schraffierte Linie markiert sind.

Generell entsteht ein Spray, wenn die vektorielle Kraft des auf die generierten Ladungen wirkenden elektrischen Feldes von der Elektrolytlösung in Richtung des Gegenpotentials größer ist als die entgegengesetzt wirkende Oberflächenspannung der Elektrolytlösung. Bei dem DBE werden bei einem Potentialwechsel Ladungen im Elektrolyten getrennt und Ladungen gleichen Vorzeichens reihen sich an der Oberfläche des Elektrolyttropfens an der Spitze des Emitters an. Dadurch steigt die Kraft des elektrischen Feldes, die auf die Ladungen an der Tropfenoberfläche in Richtung der Gegenelektrode wirkt. Sobald diese Kraft größer ist als die Oberflächenspannung der Elektrolytlösung, ist ein Spray initialisiert.

Wie in Abbildung 4-2 zu erkennen ist, erfolgt die Entstehung eines DBEs zeitgleich einem Potentialwechsel bei den Zeiten t_1 , t_2 und t_3 . Ausgehend von diesen Zeiten verringert sich der Betrag von Ladungen in der Elektrolytlösung exponentiell. Da der elektrische Schaltkreis durch das Spray geschlossen ist, kommt es an der Gegenelektrode zu einem Ladungsausgleich. Unter Berücksichtigung von $\frac{\partial q}{\partial t} = I$ wird ein Strom gemessen. Der exponentielle Stromverlauf ist proportional zu der exponentiellen Ladungsänderung im Elektrolyten, $\Delta I \sim \Delta q$. Zu Beginn des Sprays ist die

Anzahl der übertragenen Ladungen maximal, und es wird ein maximaler Betrag des Stroms gemessen.

Wie Gleichung (4.1) zeigt, ist das Vorzeichen des Potentialwechsels gleich mit dem Vorzeichen von den im Elektrolyten erzeugten Ladungen und dem daraus resultierenden Strom. Bei den Zeiten t_1 und t_3 ist ein negativ gerichteter Potentialwechsel. Daher haben die erzeugten Ladungen und der Strom ein negatives Vorzeichen. Bei t_2 ist ein positiv gerichteter Potentialwechsel. Die erzeugten Ladungen und der Strom haben ein positives Vorzeichen.

Bei einem rechteckförmigen Hochspannungssignal ist das erzeugte Potential entweder alternierend oder konstant. Während sich ein Potentialwechsel vollzieht, werden Ladungen in dem Elektrolyten getrennt. Der konstante Bestandteil des Hochspannungssignals hat keinen Einfluss auf die Entstehung von Ladungen im Elektrolyten. Ist das Potential konstant, fallen die Ladungen und damit auch die Ströme von einem maximalen Betrag auf Null ab.

4.3 DBE als Ionisierungsquelle in der Massenspektrometrie

Als Hochspannungsquelle wird der FuG-Generator benutzt, der von dem Frequenzgenerator mit einem Taktverhältnis von 50:50 an- und ausgeschaltet wird. Ein Taktverhältnis von 50:50 bedeutet, dass eine Periode des Hochspannungssignals in zwei gleich lang andauernde Halbperioden unterteilt ist. Der FuG-Generator ist genauso lang eingeschaltet, wie er auch ausgeschaltet ist. Das generierte Potential bewegt sich zwischen Null und einem positiven Maximum.

Die Frequenz, mit der der FuG-Generator gepulst wird, ist maximal 1 Hz. Wie Wahl der Frequenz ist in der Funktion des FuG-Generators begründet, ein Netzteil zu sein, das darauf ausgelegt ist, Gleichspannung zu erzeugen. Für schnell hintereinander folgende An- und Ausschaltprozesse durch eine Frequenzerhöhung ist der FuG-Generator nicht ausgelegt. Die Auswirkungen einer angelegten Frequenz > 1 Hz auf das erzeugte Hochspannungssignal des FuG-Generators ist exemplarisch in Abbildung 4-3 gezeigt. Aufgrund der Eigenschaft des FuG-Generators Gleichspannung zu generieren, ist die Periode der Potentialänderung, während der An- und Ausschaltprozesse, lang. Ist die angelegte Frequenz höher als 1 Hz, ist die Potentialänderung unvollständig und das erzeugte Hochspannungssignal erhält eine Gleichspannungskomponente (schraffiert). Da $\Delta\varphi \sim \Delta q$ ist, ist eine vollständige Potentialänderung für das DBE essentiell.

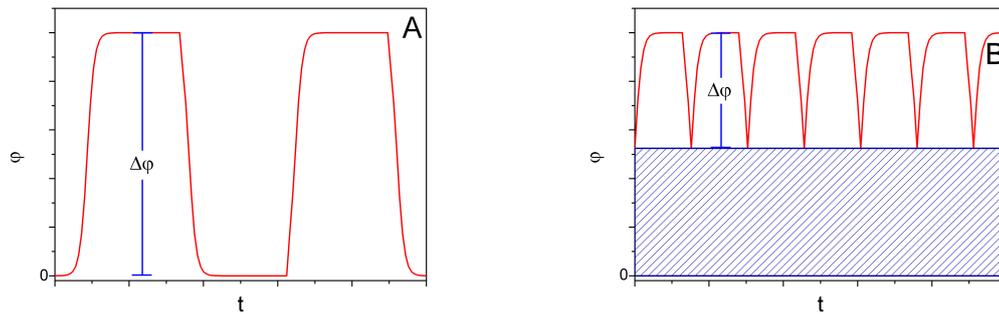


Abbildung 4-3 Exemplarische Darstellung von Potentialverläufen, wie sie von dem gepulsten FuG-Generator erzeugt werden. A) Da das Potential zwischen Null und einem Maximum alterniert, ist die Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ maximal. Der An- und Ausschaltprozess ist vollständig bei einer Frequenz ≤ 1 Hz. B) Die Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ ist aufgrund der erhöhten Frequenz > 1 Hz reduziert. Durch unvollständige Potentialänderungen wegen der aufeinander folgenden An- und Abschaltprozesse erhält das erzeugte Hochspannungssignal eine Gleichspannungskomponente (schraffiert).

4.3.1 Gegenpotential: Gegenelektrode

Um die Abhängigkeit zwischen dem angelegten Potential und dem gemessenen Strom zu dokumentieren, wird das Hochspannungssignal mit dem Stromsignal zeitlich in Relation gesetzt, vergleiche Abbildung 4-4. Beide Signale werden mit dem Oszilloskop aufgenommen. Ein Hochspannungssignal mit einem maximalen Potential von 10 kV und einer Frequenz von 0,5 Hz wird an die Elektrodenkapillare angelegt. Die Potentialänderung beginnt bei der Zeit t_{1+} . Zwischen t_{1+} und t_{2+} ist ein minimaler Anstieg des Stroms zu erkennen. Bei t_{2+} beträgt das angelegte Potential 5 kV und es kommt zu einem deutlichen Anstieg des Stroms. Nachdem der Strom bei t_{3+} ein Maximum von 0,4 μA bei einem angelegten Potential von 7,5 kV erreicht hat, kommt es zu einem exponentiellen Abklingen des Stroms. In $\Delta t = t_{4+} - t_{3+}$ steigt das Potential weiter an, während der Strom bereits abklingt. Zu der Zeit t_{4+} ist das maximale Potential von 10 kV erreicht. Von t_{4+} bis t_{1-} ist das angelegte Potential auf dem maximalen Niveau von 10 kV konstant. In dieser Zeit klingt der Strom weiter exponentiell ab.

Ab der Zeit t_{1-} fällt das Potential von 10 kV auf Null ab. Der Potentialwechsel ist negativ gerichtet. Die generierten Ladungen sind proportional zu dem Potentialwechsel und dem Strom. Dadurch ist der gemessene Strom ab t_{1-} negativ. Zwischen t_{1-} und t_{2-} ist der leichte Anstieg des Strombetrags zu erkennen. Von t_{2-} bis t_{3-} steigt der Strombetrag bis zu einem maximalen Betrag von $-0,6 \mu\text{A}$ deutlich an. Während das Maximum des Strombetrags bei t_{3-} erreicht ist, fällt das Potential weiter bis t_{4-} ab. Wie bei der positiven Potentialänderung, ist bei der negativ gerichteten Potentialänderung der maximale Betrag des Stroms erreicht, bevor die Spannung vollständig auf Null abgefallen ist.

Das Vorzeichen des Stroms ist abhängig vom Vorzeichen des Potentialwechsels. Handelt es sich um einen positiv gerichteten Potentialwechsel, ist der resultierende Strom auch positiv. Ist dagegen der Potentialwechsel negativ gerichtet, ist der generierte Strom auch negativ. Auffällig ist, dass die Dauer des Stromabfalls unterschiedlich ist. Während sich das Abklingen in der positiven Halbperiode nahezu die gesamte Halbperiode von 1 s hinzieht, dauert das Abklingen in der negativen Halbperiode 0,5 s. Neben den Abklingzeiten unterscheidet sich auch der Betrag der maximalen Ströme in den jeweiligen Halbperioden. In der positiven Halbperiode beträgt der maximale Strom $0,4 \mu\text{A}$ und in der negativen Halbperiode $-0,6 \mu\text{A}$.

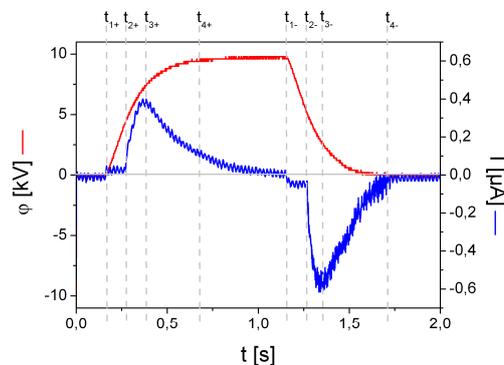


Abbildung 4-4 Zeitliche Abhängigkeit zwischen dem angelegten Potential (rot) an die Elektrodenkapillare und dem Spraystrom (blau) gemessen über einen $1 \text{ M}\Omega$ -Widerstand an der Gegenelektrode. t_{1+}) Beginn des positiv gerichteten Potentialwechsels, t_{2+}) Beginn des ausgeprägten, positiven Anstiegs des Spraystroms, t_{3+}) maximaler Betrag des positiven Spraystroms, t_{4+}) Beginn der maximalen Potentialdifferenz, t_{1-}) Beginn des negativ gerichteten Potentialwechsels, t_{2-}) Beginn des ausgeprägten, negativen Anstieg des Spraystroms, t_{3-}) maximaler Betrag des negativen Spraystroms, t_{4-}) Beginn der maximalen Potentialdifferenz. Parameter: $f=0,5 \text{ Hz}$, $\Delta\varphi=10 \text{ kV}$, Elektrolytlösung.

Durch die Messungen mit der Gegenelektrode werden die in Abbildung 4-2 dargestellten Vorüberlegungen teilweise bestätigt. In Abhängigkeit von der Richtung der Potentialänderung wird ein positiver oder negativer Strom erzeugt. In Abbildung 4-2 ist eine instantane Relation zwischen der Potentialänderung und den daraus generierten Ladungen und Strömen dargestellt. Diese Annahme konnte durch die Versuche nicht bestätigt werden. Nach dem Beginn eines Potentialwechsels kommt es nach der zeitlichen Verzögerung $\Delta t_+ = t_{2+} - t_{1+}$, bzw. $\Delta t_- = t_{2-} - t_{1-}$ zu einem Spray, das positive oder negative Ladungen von dem Emitter zur Gegenelektrode überträgt. Die zeitliche Verzögerung zwischen dem Potentialwechsel und dem Beginn des DBEs wird auf die Diskrepanz zwischen der idealen und der realen Steigung des vom FuG-Generator erzeugten Potentialverlaufs mit unzureichender Steigung zurückgeführt. Es wird vermutet, dass durch optimierte Steigungen der Potentialänderung die zeitliche Verzögerung des Stroms verringert werden kann.

Wie in Abbildung 4-4 dargestellt, werden durch das DBE positive und negative Ströme erzeugt. Der Stromverlauf bestärkt die Annahme, dass bei den Messungen mit einem Massenspektrometer Analyten im positiven und negativen Modus nachgewiesen werden können. Diese These wird im folgenden Abschnitt erläutert und diskutiert.

4.3.2 Gegenpotential: Massenspektrometer

In dem Versuchsaufbau wird die Gegenelektrode gegen ein Massenspektrometer ausgetauscht. Die Messungen mit dem Massenspektrometer sind Grundlage für die Beantwortung von zwei Fragestellungen:

- Ist das DBE generell als Ionenquelle für die Massenspektrometrie geeignet?
- Die gemessenen Ströme sind proportional zur Änderung des Potentials. Können die Strommessungen auf die Massenspektrometrie übertragen werden, so dass die Detektion von Analyten im positiven und negativen Modus des Massenspektrometers möglich ist?

Der Aufbau des Kapillarsystems bleibt während der Experimente unverändert. Der Frequenzgenerator pulst den FuG-Generator mit einer Frequenz von 0,5 Hz. Als Emitter dient ein selbst angeschliffener Emitter $360 \mu\text{m}/50 \mu\text{m}$. Von einer Spritzenpumpe wird ein Fluss von $0,15 \mu\text{L}/\text{min}$ erzeugt. Die Detektion des Massenspektrometers erfolgt über eine Ionenfalle, deren Injektionszeit auf 5 ms eingestellt ist. Der Abstand zwischen dem Emitter und dem Massenspektrometer beträgt 3 mm. Es wird die Reserpinlösung benutzt.

Bei dem dargestellten experimentellen Aufbau, der das DBE mit einem Massenspektrometer kombiniert, werden zwei voneinander unabhängige Systeme verbunden. Das DBE generiert durch die unterschiedlich gerichteten Potentialwechsel für gleich lange Intervalle abwechselnd positive und negative Ladungen. Dagegen kann das Massenspektrometer entweder positive oder negative Ladungen detektieren. Im positiven Modus werden positive Ladungen gemessen, während im negativen Modus negative Ladungen von dem Massenspektrometer erkannt werden. Das hat zur Konsequenz, dass in Abhängigkeit vom eingestellten Modus des Massenspektrometers nicht alle durch das DBE generierten Ladungen erkannt und detektiert werden. Da das DBE mit einer Frequenz von 0,5 Hz betrieben wird, werden für eine Sekunde positive Ladungen generiert und für eine weitere Sekunde negative Ladungen. Danach beginnt der Zyklus erneut.

Wenn das Massenspektrometer im positiven Modus eingestellt ist, werden die positiven Ladungen detektiert, jedoch nicht die negativen. Dadurch entstehen bei dem Total Ion Current (TIC) Einbrüche. Es ist ein TIC im Massenspektrometer zu messen, wenn positive Ladungen generiert und zum Massenspektrometer transportiert werden. In Abbildung 4-5 A ist der Einbruch des TICs deutlich zu erkennen. Der schwarz markierte Teil des Graphs von 0 min bis 0,9 min, ist im positiven Modus des Massenspektrometers gemessen. In der Zeit, in der das Elektrospray negative Ladungen erzeugt, werden keine Ladungen vom Massenspektrometer erfasst. Die Dauer des Umschaltprozesses vom positiven (schwarz) in den negativen (rot) Modus des Massenspektrometers ist von 0,9 min bis 1 min. Im negativen Modus werden die negativen Ladungen detektiert und die generierten positiven Ladungen werden von dem Massenspektrometer nicht erkannt. Generell ist der negative Modus des Massenspektrometers ist weniger sensitiv als der positive Modus. Die Ergebnisse von den TIC-Messungen im positiven und negativen Modus des Massenspektrometers werden auf den gleichen maximalen Wert bezogen. Um trotzdem die Ergebnisse graphisch darstellen zu können, sind die Werte des negativen Modus mit dem Faktor 100 multipliziert.

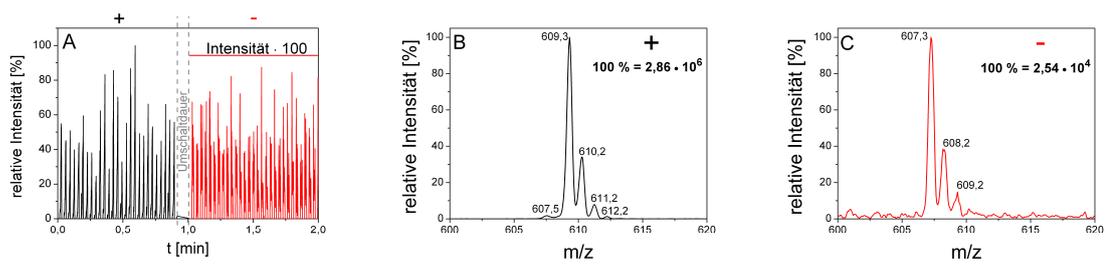


Abbildung 4-5 A) relative Intensität des Total Ion Current (TIC), detektiert im positiven (schwarz) und negativen (rot) Modus des Massenspektrometers B) relative und absolute Intensitäten von 10^{-6} mol/L Reserpin gemittelt über das TIC-Intervall 0 min–0,9 min C) relative und absolute Intensitäten von 10^{-6} mol/L Reserpin gemittelt über das TIC-Intervall 1,0 min–2 min.

Werden die Intensitäten des TICs im positiven Modus über den gesamten Bereich gemittelt, hat das Masse/Ladungsverhältnis 609,3 m/z eine absolute Intensität von $2,86 \cdot 10^6$ a.u.. Abbildung 4-5 B zeigt das erwartete Masse/Ladungsverhältnis 609,3 m/z von Reserpin im positiven Modus des Massenspektrometers. Auch im negativen Modus des Massenspektrometers wird das in Abbildung 4-5 C erwartete Masse/Ladungsverhältnis 607,3 m/z gemessen. Die über den gesamten gemittelten negativen Bereich genommene, absolute Intensität des Hauptpeaks 607,3 m/z ist $2,54 \cdot 10^4$ a.u.. Die absoluten Intensitäten der jeweiligen Hauptpeaks im Massenspektrum unterscheiden sich um zwei Größenordnungen.

4.3.3 Fazit: DBE als Ionisierungsquelle in der Massenspektrometrie

Bei dem Einsatz eines reinen DC-Hochspannungssignals an eine emittierende Kapillare ist es aufgrund von Oberflächenladungen zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen gekommen. Durch den Einsatz eines Hochspannungssignals in Form eines Rechtecks, angelegt an eine Elektrodenkapillare, ist es möglich, reproduzierbare Ströme an der Gegenelektrode zu messen. Dem Transfer der Strommessungen mit einer Gegenelektrode zur Detektion von Reserpin mit dem Massenspektrometer unterliegen im Vorfeld definierte Fragestellungen: Ist es generell möglich, DBE als Ionenquelle zu verwenden, und sind die Ergebnisse der Strommessungen auf die Detektion mit dem Massenspektrometer übertragbar?

Das dargestellte Experiment bestätigt, dass DBE für die Anwendung in der Massenspektrometrie geeignet ist. Das weiterentwickelte DBE, bei dem eine herkömmliche Quarzglas Kapillare als Dielektrikum dient, erzeugt bei der Verwendung eines rechteckförmigen Hochspannungssignals ein verlässliches und reproduzierbares Elektrospray. Deswegen ist das DBE für die Anwendung in der Massenspektrometrie als Ionenquelle geeignet.

Die zweite Fragestellung befasst sich mit dem Transfer der Strommessungen auf die Massenspektrometrie. Wie durch Strommessungen bewiesen wurde, ist die Richtung des Potentialwechsels für das Vorzeichen des erzeugten Stroms ausschlaggebend. Durch die Kombination von DBE und einem Massenspektrometer ist die Annahme bestätigt, dass sich Reserpin im positiven sowie im negativen Modus des Massenspektrometers detektieren lässt. Es wurden die erwarteten maximalen Masse/Ladungsverhältnisse von Reserpin in positiven sowie im negativen Modus gemessen. Dabei unterscheiden sich die absoluten maximalen Intensitäten um zwei Größenordnungen.

Die Intensitäten der Spektren und TICs unterliegen einem Optimierungsbedarf. Einer Verbesserung der Messungen mit dem Massenspektrometer geht ein effizienter Ladungsübertrag über die Kapillarwand bei dem DBE voraus. Wie in Abbildung 4-2 dargestellt, ist bei der bestehenden Steigung des Hochspannungssignals eine zeitliche Verzögerung zu beobachten, bevor es zu dem eigentlichen Spray kommt. Es gilt zu überprüfen, ob eine Optimierung der Steigung diese zeitliche Verzögerung minimiert.

4.4 Optimiertes gepulstes Hochspannungssignal

4.4.1 Modifizierung des Hochspannungssignals

Der Versuchsaufbau entspricht dem in Abbildung 4-1 bereits erläuterten Aufbau. Bei den im Folgenden dargestellten Experimenten wird der TREK-Generator als Hochspannungsquelle verwendet. Mit dem Austausch des FuG-Generators durch den TREK-Generator wird eine Optimierung des DBEs durch die Erhöhung der Beträge der ansteigenden und abklingenden Steigungen während eines Potentialwechsels angestrebt. In Abbildung 4-6 ist ein Vergleich der modulierten Potentialwechsel des FuG-Generators (blau) und des TREK-Generators (rot) bei einer Frequenz von 0,5 Hz dargestellt. Das Intervall des positiven Potentialanstiegs sowie des negativen Potentialabklingens des FuG-Generators dauert mindestens 500 ms. Durch dieses lange Intervall entsteht ein verzerrtes Rechtecksignal der Hochspannung. Das Intervall des Potentialanstiegs und des Potentialabklingens ist beim TREK-Generator signifikant kürzer.

Ein weiterer Vorteil, den ein optimiertes Hochspannungssignal verursacht, ist die Möglichkeit, die Frequenz des angelegten Rechtecksignals zu erhöhen. Optimierte An- und Ausschaltprozesse reduzieren das Entstehen von einer Gleichstromkomponente in dem Hochspannungssignal.

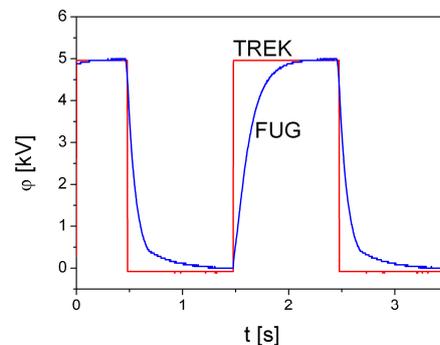


Abbildung 4-6 Verschiedene Formen des Potentialwechsels mit der gleichen Potentialdifferenz $\Delta\varphi = 5 \text{ kV}$ durch die Verwendung verschiedener Hochspannungsquellen, dem FuG-Generator (blau) und dem TREK-Generator (rot). Die angelegte Frequenz beträgt 0,5 Hz.

4.4.2 Gegenpotential: Gegenelektrode

Die Auswirkungen der Verwendung von Hochspannungsquellen unterschiedlicher Flankensteilheit auf den gemessenen Strom an der Gegenelektrode sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Auf die Zeit bezogen sind die erzeugten Ströme (blau) in Abhängigkeit zu dem generatorspezifischen Potentialwechsel (rot) gezeigt. In beiden Experimenten wird der 20 μm -Emitter verwendet. Die maximale Potentialdifferenz beträgt 5,5 kV.

Bei einem direkten Vergleich der erzeugten Ströme unter Berücksichtigung der verschiedenen Potentialverläufe beider Generatoren, ist ein Unterschied in Anstieg, Maxima sowie dem Abklingverhalten der Ströme erkennbar. Der maximale Strom bei der Verwendung des FuG-Generators beträgt 0,1 μA . Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, ist bei der Verwendung des FuG-Generators eine zeitliche Verzögerung zwischen dem Beginn des Potentialwechsels und dem deutlichen Anstieg des Spraystroms zu erkennen. Insgesamt sind der Anstieg sowie das Abklingen des Stroms träge. Bei der Verwendung des TREK-Generators ist der maximale Strom mit 0,15 μA um 0,05 μA höher als der maximale Strom, der durch den Potentialwechsel des FuG-Generators erzeugt wird. Der Anstieg des Stroms erfolgt mit einer minimierten zeitlichen Verzögerung. Das Abklingen des Stroms erfolgt exponentiell. Zu Beginn des Abklingens des Stroms werden pro Zeiteinheit die meisten Ladungen zur Gegenelektrode übertragen.

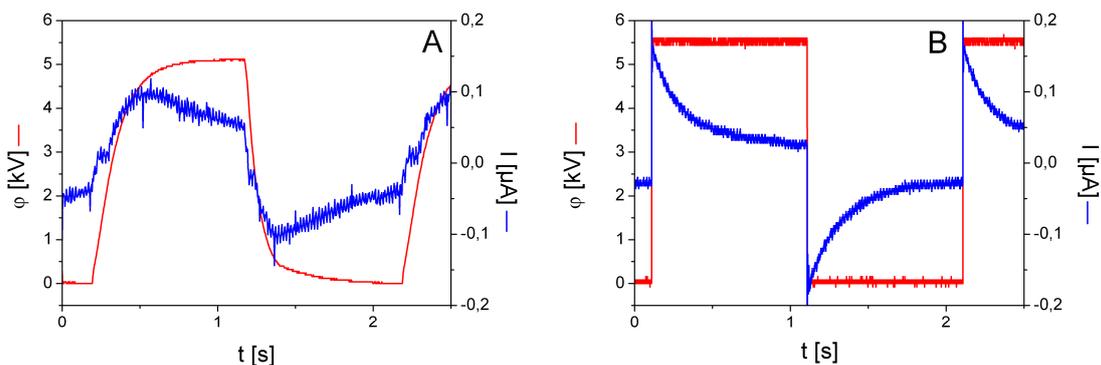


Abbildung 4-7 Die ursächliche Form der modulierten Potentialwechsel (rot) und den daraus bedingten Formen der Sprayströme (blau), A) FuG-Generator B) TREK-Generator. Parameter: Frequenz 0,5 Hz, Flussrate 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$, Elektrolytlösung, 20 μm -Emitter.

Aus den unterschiedlichen Stromverläufen in Abhängigkeit zu den ursächlichen Formen der Potentialwechsel sind folgende Schlüsse zu ziehen. Ein Parameter, der das DBE beeinflusst, ist die Potentialdifferenz. Diese ist in beiden Experimenten identisch. Obwohl die Potentialdifferenz gleich ist, unterscheiden sich die gemessenen Stromverläufe. Das bestätigt, dass neben der Potentialdifferenz ein weiterer Parameter, die Form des alternierenden Potentials, in Abhängigkeit zu dem Stromverlauf des Sprays steht. Die Erhöhung der Potentialänderung pro Zeiteinheit verursacht einen effektiveren Ladungsübertrag über die dielektrische Barriere. Resultierend daraus werden auch mehr Ladungen durch das Spray zur Gegenelektrode übertragen.

Die Verwendung des TREK-Generators, der von dem Funktionsgenerator gesteuert wird, bietet die Möglichkeit, den Potentialwechsel mit einem Offset zu betreiben. Mit dieser Methode kann das Niveau, um das das Potential alterniert, verschoben werden. Die alternierenden Eigenschaften des Potentialwechsels bleiben bei dieser Methode erhalten. Die Verwendung eines Offsets und dessen Einfluss auf das DBE ist von speziellem Interesse, da das herkömmliche AC-Elektrospray abhängig von dem DC-Anteil und dem AC-Anteils des Hochspannungssignals ist [44].

Der Offset ist ein konstantes Potential im Hochspannungssignals. Das tatsächliche Signal der Hochspannungsquelle ist die Summe aus dem Offset und dem alternierenden Potential. Ist der Offset Null, ist das Hochspannungssignal ein reines um Null alternierendes Rechtecksignal. Unter Einfluss des Offsets wird die Rechteckspannung mit der konstanten Potentialdifferenz verschoben. Das Verschieben des Rechtecksignals ist zum einen abhängig vom Betrag und zum anderen vom Vorzeichen des Offsets.

In Abbildung 4-8 sind die offset-abhängigen Potentialwechsel und die daraus resultierenden Ströme bei einer angelegten Frequenz von 1 Hz dargestellt. Die Potentialdifferenz ist in allen Messungen 5,5 kV. Der Offset beträgt 2,9 kV (A), -2,9 kV (B) und 0 kV (C). Es wird der 75 μm -Emitter benutzt, und es ist ein Fluss von 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$ angelegt. Die Elektrolytlösung wird verwendet.

Der Verlauf des Potentials ist zusammen mit den resultierenden Strömen in zeitlicher Abhängigkeit dargestellt. In allen Abbildungen ist bei dem Auftreten eines Potentialwechsels ein kurzer, intensiver Strom zu erkennen, der mindestens eine Stromstärke von 10 μA hat. Auf diesen hohen Strom folgt ein exponentielles Abklingen des Stroms. In dieser Zeit ist das angelegte Potential konstant.

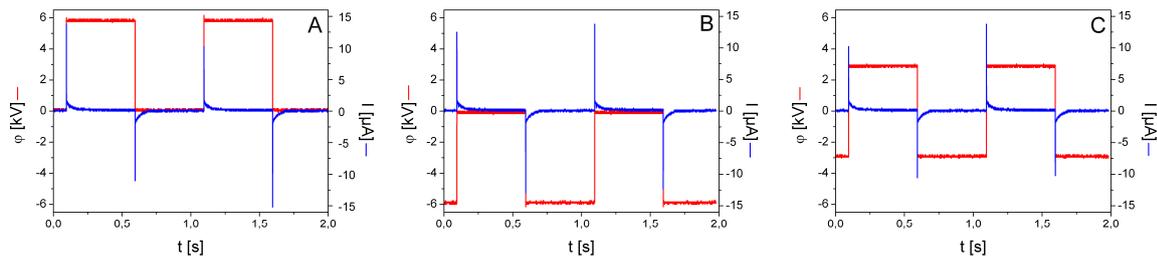


Abbildung 4-8 Darstellung verschiedener Offsets im Hochspannungssignal und das davon unabhängige Stromniveau über die Zeit. A) 2,9 kV, B) Offset -2,9 kV, C) kein Offset. Parameter: Frequenz 0,5 Hz, Flussrate 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$, Elektrolytlösung, 75 μm -Emitter.

Der Offset verursacht unterschiedliche Potentialniveaus, um die sich der alternierenden Teil des Hochspannungssignals bewegt. Der Stromverlauf ist unabhängig von dem eingestellten Offset.

Die Elektrodenkapillare ist mit einem Kondensator vergleichbar. Kondensatoren übertragen den alternierenden Teil eines Spannungssignals, während der Gleichspannungsanteil von dem Kondensator aus dem Spannungssignal gefiltert wird. Bezogen auf das DBE bedeutet das, dass der Offset der Kapillarwandung aus dem Hochspannungssignal gefiltert wird. Es werden nur die Wechselspannungsanteile des Hochspannungssignals von der Elektrode auf der Kapillare über dessen Wand in die Elektrolytlösung übertragen. Das DBE ist unabhängig von dem in den Experimenten variablen Offset und abhängig von dem alternierenden Potentialverlauf. Das hat zur Folge, dass in allen Experimenten gleiche Stromverläufe gemessen werden.

Um mehr über die elektrischen Eigenschaften des DBEs zu erfahren, werden Strommessungen verglichen, bei denen der 20 μm -, 50 μm - und 75 μm -Emitter gegeneinander ausgetauscht werden. Die Experimente werden bei einer Potentialänderung von 5,5 kV mit einer Frequenz, die entweder 1 Hz oder 3 Hz beträgt, durchgeführt. Da die elektrische Einkopplung durch die Verwendung der Elektrodenkapillare in allen Experimenten gleich ist, ist der Rückschluss bei unterschiedlichen Ergebnissen der Messungen auf den inneren Durchmesser des jeweiligen Emitters möglich.

In Abbildung 4-9 A sind durch das DBE generierte Ströme in Abhängigkeit zum inneren Durchmesser der Emitter dargestellt. Der Strom wird über die Zeit betrachtet. Bei diesem Experiment ist eine Rechteckspannung der Frequenz von 1 Hz angelegt. Bei jedem Potentialwechsel ist ein scharfer Peak zu erkennen, der mindestens 10 μA beträgt. Im Folgenden wird dieser als P_ϕ -Peak betitelt. Dem P_ϕ -Peak folgt ein weiterer Strom, der exponentiell abklingt. Die maximale Intensität sowie die Zeitkonstante τ des

exponentiellen Abklingens dieses Stroms sind abhängig vom inneren Durchmesser der Emitter. Aufgrund der unterschiedlichen Zeitkonstanten τ wird der zusätzliche Peak im weiteren Verlauf als P_τ -Peak bezeichnet.

Um das Abklingen des P_τ -Peaks besser betrachten zu können, wird in Abbildung 4-9 B die Ordinate nur bis $1,6 \mu\text{A}$ dargestellt. Die Abklingkurven des P_τ -Peaks sind Mittelwerte aus 5 Einzelmessungen bei einer angelegten Frequenz von 3 Hz.

In Abhängigkeit von dem verwendeten Emitter werden unterschiedliche Maxima und exponentielle Abklingverhalten der Ströme beobachtet. Der $75 \mu\text{m}$ -Emitter verursacht eine maximale Stromintensität von $1,2 \mu\text{A}$, der $50 \mu\text{m}$ -Emitter von $0,5 \mu\text{A}$ und der $20 \mu\text{m}$ -Emitter von $0,2 \mu\text{A}$. Der Strom des $75 \mu\text{m}$ -Emitters fällt schneller ab als die Ströme der beiden anderen Emitter mit kleineren inneren Durchmessern.

Die Unterschiede zwischen dem P_ϕ -Peak und dem P_τ -Peak werden in Abschnitt 4.4.4 weiter untersucht

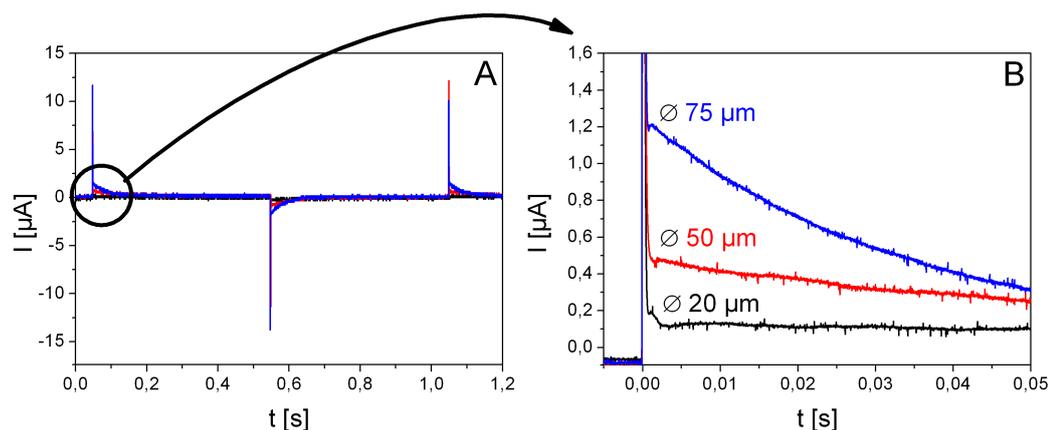


Abbildung 4-9 Gegenüberstellung der Ströme, die durch der Verwendung des $20 \mu\text{m}$ -, $50 \mu\text{m}$ - und $75 \mu\text{m}$ - Emitters erzeugt werden A) Aufnahme des gesamten Stromsignals, Frequenz 1 Hz, B) Fokussierung auf den Beginn des exponentiellen Abklingens in Abhängigkeit zu dem verwendeten Emitter, Frequenz 3 Hz. Gemeinsame Parameter:, Flussrate $0,3 \mu\text{L}/\text{min}$, Elektrolytlösung, $\Delta\phi = 5,5 \text{ kV}$.

4.4.3 Kapazitäten zwischen Elektrode und Gegenpotential

Wie bereits in Abschnitt 4.4.2 erläutert, bewirkt die Wandung der Elektrodenkapillare ein mit einem Kondensator vergleichbares Verhalten. Bei einem Kondensator trennt ein Dielektrikum zwei Elektroden, wie in Abbildung 4-10 A dargestellt. Die Elektroden verfügen über unterschiedliche Potentiale. Dadurch besteht ein elektrisches Feld zwischen den Elektroden. Die Moleküle des Dielektrikums erhalten ein elektrisches Moment und damit eine Ladungsverschiebung innerhalb des Moleküls.

Das verwendete Kapillarsystem ist modellhaft mit einem Kondensator zu vergleichen, wie es bereits als Hilfestellung zur Erklärung des experimentellen Ausbaus von Schilling *et al.* gemacht wurde. Die geschlossene Kupferschicht auf der Elektrodenkapillare und die Gegenelektrode stellen die beiden Elektroden in dem Modell dar. Zwischen den Elektroden befinden sich die Kapillarwand, der Elektrolyt in dem Kapillarsystem und die Luft zwischen dem Emitter und der Gegenelektrode. Es gibt in dem experimentellen Aufbau zwei Bestandteile, die Eigenschaften eines Dielektrikums haben, die Wandung der Elektrodenkapillare und der Raum zwischen Emitterspitze und Gegenelektrode. Der Elektrolyt wird als elektrischer Leiter betrachtet.

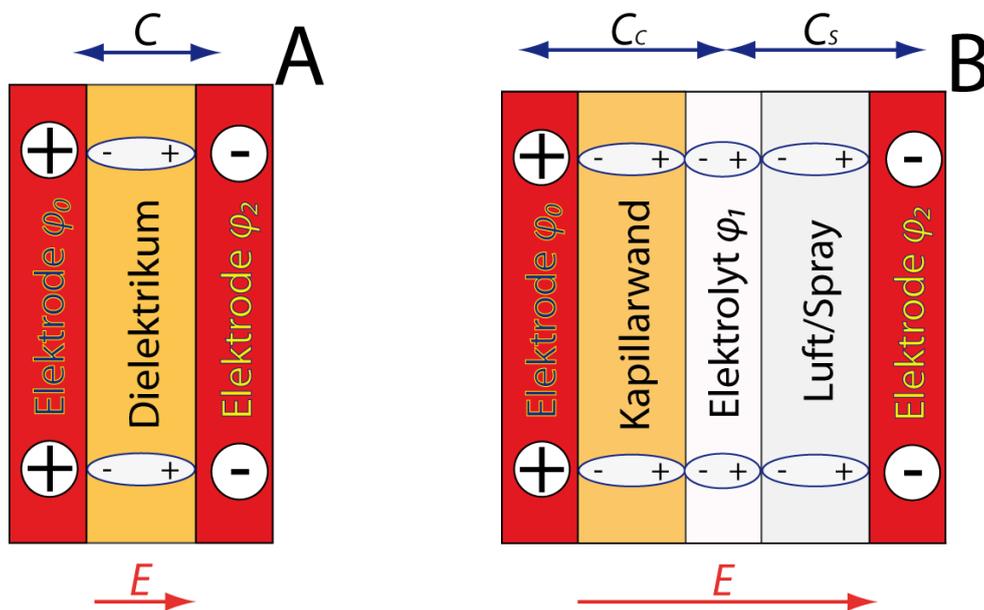


Abbildung 4-10 A) Schematische Darstellung eines Kondensators mit der Kapazität C . B) Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus unter Berücksichtigung der Kapazitäten der Kapillarwand C_c und der Kapazität zwischen der Emitterspitze und Gegenelektrode C_s . Zwischen zwei Elektroden besteht eine Potentialdifferenz $\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi_2$ und damit ein elektrisches Feld E . Die Moleküle erhalten ein elektrisches Moment und richten sich entlang des elektrischen Feldes aus.

Die Elektrodenkapillare ist vergleichbar mit einem zylindrischen Kondensator mit der Kapazität C_C . Die Kapazität C_C ist während aller Experimente gleich, da der elektrische Kontakt grundsätzlich über die Elektrodenkapillare erfolgt.

Es wird definiert, dass unter Atmosphärendruckbedingungen der luftgefüllte Raum zwischen der Emitterspitze und der Gegenelektrode die Kapazität C_S hat. In den Experimenten ist die Kapazität C_S variabel. Um dies zu verdeutlichen, wird die Kapazität C_S in die Kapazitäten C_{Spray} und $C_{\text{kein Spray}}$ unterschieden. Wenn noch kein Spray erzeugt ist, ist die Kapazität $C_{\text{kein Spray}}$ des Zwischenraums klein. Sobald ein Spray initialisiert ist, dann geht die Kapazität C_{Spray} gegen unendlich. Es gilt:

$$C_{\text{Spray}} \gg C_{\text{kein Spray}}. \quad (4.2)$$

Der Kondensator zwischen der Emitterspitze und dem Gegenpotential mit der Kapazität C_S existiert nicht nur beim DBE, sondern auch in kommerziellen Elektrosprayquellen.

In den Experimenten sind der konstante Kondensator der Kapillarwand mit der Kapazität C_C und der variable Kondensator des Zwischenraums mit der Kapazität C_S in Reihe geschaltet. Bei in Reihe geschaltete Kondensatoren gilt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_{\text{gesamt}}} &= \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}; \text{ mit } C_1 = C_C \text{ und } C_2 = C_S, \text{ dann} \\ &= \frac{1}{C_C} + \frac{1}{C_S}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Wenn Kondensatoren, die über unterschiedliche Kapazitäten verfügen, in Reihe geschaltet sind, hat der Kondensator mit der kleinsten Kapazität den größten Einfluss auf die Gesamtkapazität des Systems. Für den Transfer auf das DBE bedeutet dies, bei der konstanten Kapazität C_C ist die Gesamtkapazität des experimentellen Aufbaus abhängig vom Betrag der variablen Kapazität C_S zu betrachten. Die Gleichungen (4.4) und (4.5) verdeutlichen diesen Zusammenhang.

$$\begin{aligned}\frac{1}{C_{\text{gesamt}}} &= \frac{1}{C_C} + \frac{1}{C_S}, \text{ mit } C_C < C_S \text{ und } C_S = C_{\text{Spray}}, \text{ dann} \\ &\approx \frac{1}{C_C} \Rightarrow C_{\text{gesamt}} \approx C_C.\end{aligned}\quad (4.4)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{C_{\text{gesamt}}} &= \frac{1}{C_C} + \frac{1}{C_S}, \text{ mit } C_C > C_S \text{ und } C_S = C_{\text{kein Spray}}, \text{ dann} \\ &\approx \frac{1}{C_{\text{kein Spray}}} \Rightarrow C_{\text{gesamt}} \approx C_{\text{kein Spray}}.\end{aligned}\quad (4.5)$$

Die Kapazitäten C_C und $C_{\text{kein Spray}}$ werden experimentell bestimmt. Zudem wird die experimentelle Bestimmung der Kapazität C_C mathematisch validiert, Gleichung (4.8).

Allgemein erfolgt die experimentelle Bestimmung der Kapazität $C_{\text{allgemein}}$ über die sinusförmige Spannung U_{PP} mit der Frequenz f und dem Strom I , der auf dem Masse liegenden Gegenpotentials des Kondensators gemessen wird:

$$C_{\text{allgemein}} = \frac{1}{2\pi f \frac{U_{PP}}{I}}.\quad (4.6)$$

Um die Kapazität C_C der 9,5 cm langen Elektrodenkapillare (360 μm /250 μm) zu bestimmen, wird ein Wolframdraht mit einem Durchmesser von 50 μm komplett in die Elektrodenkapillare gesteckt. Der Raum zwischen Draht und innerer Kapillarwand wird mit Elektrolytlösung gespült. An die Kupferelektrode auf der Elektrodenkapillare wird eine Hochspannung angelegt, während der Draht auf Masse liegt. Das Hochspannungssignal ist ein nullsymmetrischer Sinus mit der Spannungsamplitude $U_{PP}=417$ V und einer Frequenz $f=442$ kHz. Der Draht ist auf Masse gelegt. An dem Draht wird ein Strom $I=31,1$ mA gemessen. Mit den ermittelten Parametern lässt sich die Kapazität C_C ermitteln:

$$C_C = \frac{1}{2\pi \cdot 442 \text{ kHz} \cdot \frac{417 \text{ V}}{31,1 \text{ mA}}} \approx 26 \text{ pF}.\quad (4.7)$$

Für die Validierung der experimentell bestimmten Kapazität C_C wird auf die geometrische Dimension und die Permittivität der Elektrodenkapillare in der Funktion eines zylindrischen Kondensators zurückgegriffen. Allgemein wird die Kapazität C_{Zylinder} eines zylindrischen Kondensators wie folgt berechnet:

$$C_{\text{Zylinder}} = \frac{2\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot l}{\ln \frac{o.d.}{i.d.}}, \quad (4.8)$$

wobei die Permittivität des luftleeren Raums ε_0 , die relative Permittivität Kapillarwand ε_r , die Länge l sowie der äußere $o.d.$ und der innere $i.d.$ Durchmesser die Kapazität C_{Zylinder} definieren. Da keine kapillarspezifische Angabe über die Permittivität ε der Kapillarwand vorliegt, wird hierfür $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r = 34,5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$ angenommen [45]. Daraus wird eine Kapazität C_C von

$$C_{\text{Zylinder}} = C_C = \frac{2\pi \cdot 34,5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}} \cdot 0,05 \text{ m}}{\ln \frac{360 \mu\text{m}}{250 \mu\text{m}}} \approx 29,7 \text{ pF} \quad (4.9)$$

ermittelt. Die Werte der experimentell nachgewiesenen sowie der aus den geometrischen Dimensionen und der Permittivität berechneten Kapazität C_C befinden sich in der gleichen Größenordnung. Da die experimentell bestimmte Kapazität den realen Bedingungen während der Experimente entspricht, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Kapazität C_C mit 26 pF verwendet.

Für die Bestimmung der Kapazität $C_{\text{kein Spray}}$ zwischen der Emitterspitze und der Gegenelektrode wird ein Wolframdraht in einen 75 μm -Emitter gesteckt. Der Draht hat einen Durchmesser von 50 μm und steckt für 4 cm in dem Emitter. Der Raum zwischen der Innenwand des Emitters und dem Draht wird mit Elektrolytlösung gespült. Damit ein Transfer von Ladungen zwischen dem Emitter und der Gegenelektrode ausgeschlossen werden kann, ist die Spitze des Emitters mit Nagellack verschlossen. Der Emitter ist mit der Elektrodenkapillare verbunden. Um einen elektrischen Kontakt zu ermöglichen, ist der Draht am Ende des Emitters um 180° gebogen und ragt aus der Steckverbindung.

An den Draht wird das sinusförmige Hochspannungssignal angeschlossen. Eine Spannungsamplitude von $U_{PP} = 500 \text{ V}$ und eine Frequenz von $f = 525 \text{ kHz}$ sind an den Draht angelegt. An der auf Masse liegenden Gegenelektrode wird ein Strom $I = 9 \text{ mA}$ gemessen. Aus den gemessenen Parametern ist die Kapazität $C_{\text{kein Spray}}$ zu berechnen:

$$C_{\text{kein Spray}} = \frac{1}{2\pi \cdot 525 \text{ kHz} \cdot \frac{500 \text{ V}}{9 \text{ mA}}} \approx 5,5 \text{ pF}. \quad (4.10)$$

Bevor ein Spray initialisiert wird, ist die Kapazität $C_{\text{kein Spray}} \approx 5,5 \text{ pF}$. Unter Berücksichtigung der Gleichung (4.5) ist demnach die Gesamtkapazität C_{gesamt} des Kapillarsystems vor dem Beginn des DBEs in der Größenordnung von $5,5 \text{ pF}$, da $C_C > C_{\text{kein Spray}}$ ist. Unterdessen ist bei bestehendem Spray die Gesamtkapazität C_{gesamt} unter Berücksichtigung von Gleichung (4.4) in der Größenordnung von 26 pF , da $C_C < C_{\text{Spray}}$ ist.

4.4.4 Charakterisierung des P_φ -Peaks und des P_τ -Peaks

In diesem Abschnitt wird zunächst der P_φ -Peak und im weiteren Verlauf der P_τ -Peak charakterisiert. Grundlage für die Charakterisierung sind Strommessungen an der Gegenelektrode. Für die Auswertung der Stromverläufe wird die Zeitkonstante τ bestehend aus dem elektrischen Widerstand R und der Kapazität C in Abhängigkeit von dem inneren Durchmesser der drei verschiedenen Emitter betrachtet.

Der elektrische Widerstand R wird wie folgt bestimmt:

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{\pi \left(\frac{d_C}{2} \right)^2}. \quad (4.11)$$

Der elektrische Widerstand R wird durch den spezifischen elektrischen Widerstand ρ , die Länge l und die Querschnittsfläche A des elektrischen Widerstandes definiert. Die Querschnittsfläche A wird durch $\pi \left(\frac{d_C}{2} \right)^2$ substituiert, wobei d_C der innere Durchmesser des Emitters ist. Je kleiner der innere Durchmesser des Emitters ist, desto größer ist der elektrische Widerstand.

Allgemein gilt für das exponentielle Abklingen des Stroms:

$$I = I_0 e^{-\frac{t-t_0}{RC}} = I_0 e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}. \quad (4.12)$$

Der Strom wird definiert durch den Strom I_0 , das betrachtete Zeitintervall $\Delta t = t - t_0$ und die Zeitkonstante $\tau = RC$, mit dem elektrischen Widerstand R und der Kapazität C . Der Strom klingt bei dieser Betrachtung auf Null ab. Das Abklingverhalten des Stroms wird für die Charakterisierung des P_ϕ -Peaks benutzt.

Wie in Abbildung 4-9 zu sehen, hat der P_ϕ -Peak eine maximale Stromintensität von mindestens $10 \mu\text{A}$. Er tritt immer während einer Potentialänderung auf. Bei einer positiv gerichteten Potentialänderung ist der P_ϕ -Peak positiv, bei einer negativ gerichteten Potentialänderung ist der P_ϕ -Peak negativ. In Abbildung 4-11 ist dargestellt, dass unabhängig von der Richtung der Potentialänderung die Halbwertsbreite (full duration half maximum, FDHM) des P_ϕ -Peaks (rot) $0,24 \text{ ms}$ beträgt. Die Überschwinger, die bei beiden Potentialverläufen (blau) detektiert werden, sind bei diesem Experiment auf den Generator zurückzuführen.

Es wird vermutet, dass der P_ϕ -Peak ein Untergrundsignal des experimentellen Aufbaus ist. Um diese Hypothese zu überprüfen, wird in den Experimenten das Stromsignal des Elektrosprays unterbunden, indem der verwendete Emitter mit Nagellack verschlossen wird. Das Kapillarsystem ist dabei komplett mit Elektrolytlösung gefüllt. Es wird eine Potentialänderung von $5,5 \text{ kV}$ mit einer Frequenz von 1 Hz angelegt.

In Abbildung 4-11 ist der gemessene Strom des P_ϕ -Peaks in zeitlicher Abhängigkeit zusammen mit der Potentialänderung dargestellt. Die Experimente werden mit einem $75 \mu\text{m}$ -Emitter durchgeführt. Während einer Potentialänderung, ist ein Anstieg des Stroms zu erkennen. Bei der positiv gerichteten Potentialänderung ändert sich das angelegte Potential von $-2,75 \text{ kV}$ auf $2,75 \text{ kV}$ mit einer Potentialdifferenz von $5,5 \text{ kV}$ (Abbildung 4-11 A). Sobald das Potential konstant wird, ist der maximale Wert des Stroms von $10 \mu\text{A}$ zu erkennen. Nachdem der Strom die maximale Intensität erreicht, klingt er exponentiell auf Null ab. Während der P_ϕ -Peak abklingt, liegt ein konstantes Potential von $2,75 \text{ kV}$ an.

Für die negative Potentialänderung von $2,75 \text{ kV}$ auf $-2,75 \text{ kV}$ ist ein negativer Strom zu erkennen (Abbildung 4-11 B). Während sich das Potential ändert, steigt der absolute Betrag des Stroms. Sobald die Potentialänderung beendet ist, erreicht der Strom seinen maximalen Betrag von $-10,5 \mu\text{A}$. Danach ist das Potential bei $-2,75 \text{ kV}$ und der Strom bewegt sich exponentiell auf Null zurück.

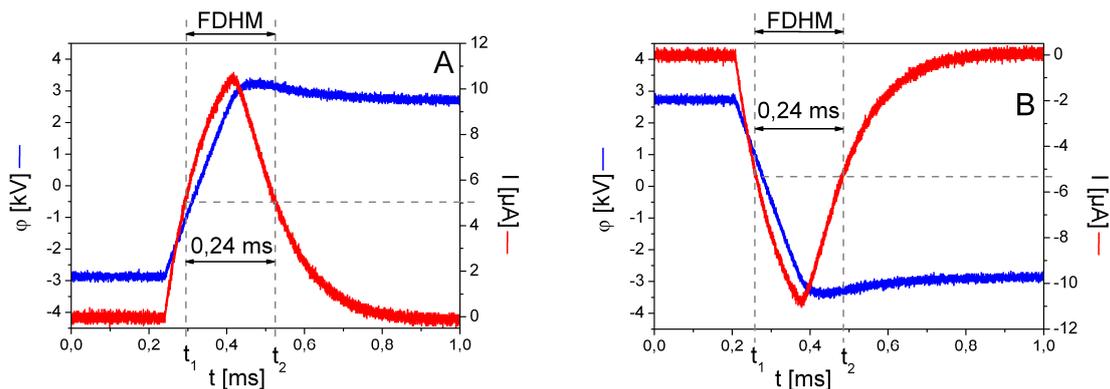


Abbildung 4-11 Darstellung des P_ϕ -Peaks (rot) mit A) einem positiv gerichteten Potentialwechsel und B) mit einem negativ gerichteten Potentialwechsel. Die Potentialdifferenz ist 5,5 kV. Die Überschwinger im positiven sowie im negativen Potentialverlauf (blau) sind auf den Generator zurückzuführen. Ein $75\ \mu\text{m}$ -Emitter wird für dieses Experiment mit Nagellack verschlossen. Die Halbwertsbreite (Full Duration at Half Maximum, FDHM) des P_ϕ -Peaks beträgt bei dem positiv und negativ gerichteten Potentialwechsel 0,24 ms. Die Zeiten t_1 und t_2 stellen den Beginn und das Ende der FDHM dar.

Obwohl der Emitter verschlossen wird, wird an der Gegenelektrode ein Strom gemessen. Ein Strom setzt die Bewegung von Ladungen über die Zeit $\frac{\partial q}{\partial t} = I$ voraus. Da der Emitter verschlossen ist, ist der Transport von Ladungen durch ein Elektrospray ausgeschlossen. Mit den Ergebnissen dieser Experimente ist die Hypothese bestätigt, dass dieser Strom auf ein Untergrundsignal des experimentellen Aufbaus zurückzuführen ist.

Mit einem weiteren Experiment wird die Hypothese gestützt. Für dieses Experiment werden die drei Emitter mit verschiedenen inneren Durchmessern gegeneinander ausgetauscht. Die unterschiedlichen inneren Durchmesser wirken sich auf den elektrischen Widerstand der Elektrolytlösung in dem Emitter aus.

Für die Betrachtung des Stroms des P_ϕ -Peaks wird Gleichung (4.12) verwendet. Bei kleinen inneren Durchmessern des Emitters ist der elektrische Widerstand R der Elektrolytlösung in dem Emitter groß. Die Zeitkonstante τ ist proportional zu dem elektrischen Widerstand R und der Kapazität C . Da die Emitter verschlossen sind, bleiben die Kapazitäten C_C und C_S bei den Experimenten konstant. Eine veränderte Zeitkonstante τ lässt damit den direkten Rückschluss auf einen veränderten elektrischen Widerstand R zu. Je kleiner der innere Durchmesser d_C des Emitters ist, desto größer ist der elektrische Widerstand R . Bezogen auf das Experiment bedeutet dies: Ist der P_ϕ -Peak abhängig von dem experimentellen Aufbau des Kapillarsystems, unterscheiden sich die exponentiellen Abklingkurven des gemessenen Stroms. Ist der Peak ein

Untergrundsignal, haben die verschiedenen inneren Durchmesser der Emitter keinen Einfluss auf die gemessenen Ströme und deren Abklingverhalten.

Der Abstand zwischen der Emitterspitze und der Gegenelektrode beträgt in allen Experimenten 3 mm. Abbildung 4-12 A stellt die Messungen der Ströme der einzelnen mit Nagellack verschlossenen Emitter dar, während Abbildung 4-12 B auf 1 normierte Intensitäten der Ströme zeigt.

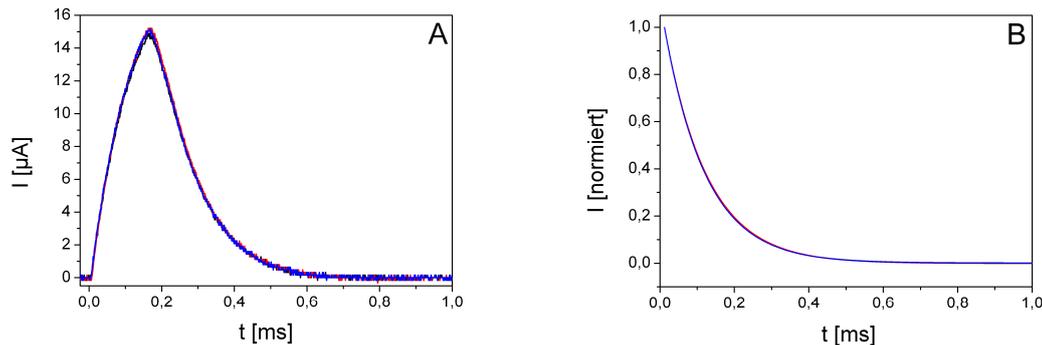


Abbildung 4-12 Der Strom des P_ϕ -Peaks unter Berücksichtigung der verschiedenen inneren Durchmesser des $20\ \mu\text{m}$ -Emitters (schwarz), $50\ \mu\text{m}$ -Emitters (rot) und $75\ \mu\text{m}$ -Emitters (blau). Alle Emitter sind mit Nagellack verschlossen, um ein Spray zu unterbinden. A) absolute Intensitäten der ermittelten Ströme, B) auf 1 normierte Ströme. Parameter: Potentialdifferenz $5,5\ \text{kV}$, Abstand $3\ \text{mm}$, Elektrolytlösung.

Die Zeitkonstanten der Ströme sind bei allen Messungen gleich. Daraus ist abzuleiten, dass der elektrische Widerstand R , beeinflusst durch die inneren Durchmesser der Emitter, keinen Einfluss auf den P_ϕ -Peak hat. Die Messungen mit den verschlossenen Emittern belegen, dass der P_ϕ -Peak ein elektronisches Untergrundsignal ist.

Neben dem P_ϕ -Peak ist bei den Strommessungen der P_τ -Peak zu erkennen. Die experimentell erhaltenen Ströme des P_τ -Peaks werden mathematisch analysiert. Pro Emitter werden fünf Strommessungen durchgeführt. Es ist eine Frequenz von $3\ \text{Hz}$ angelegt. Die Messungen werden gemittelt und mit ihrer Standardabweichung dargestellt (Abbildung 4-13 links). Die Mittelung der fünf Messungen ist Grundlage für die exponentielle Fitfunktion (Abbildung 4-13 rechts). Für das exponentielle Abklingen des P_τ -Peaks wird der zusätzliche Strom I_{Offset} berücksichtigt. Die Argumentation für die Verwendung dieses Terms wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts erläutert. Die allgemeine Gleichung des exponentiellen Abklingens wird für die Charakterisierung des P_τ -Peaks modifiziert und es gilt:

$$I = I_{\text{Offset}} + I_0 e^{-\frac{t-t_0}{RC}} = I_{\text{Offset}} + I_0 e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}. \quad (4.13)$$

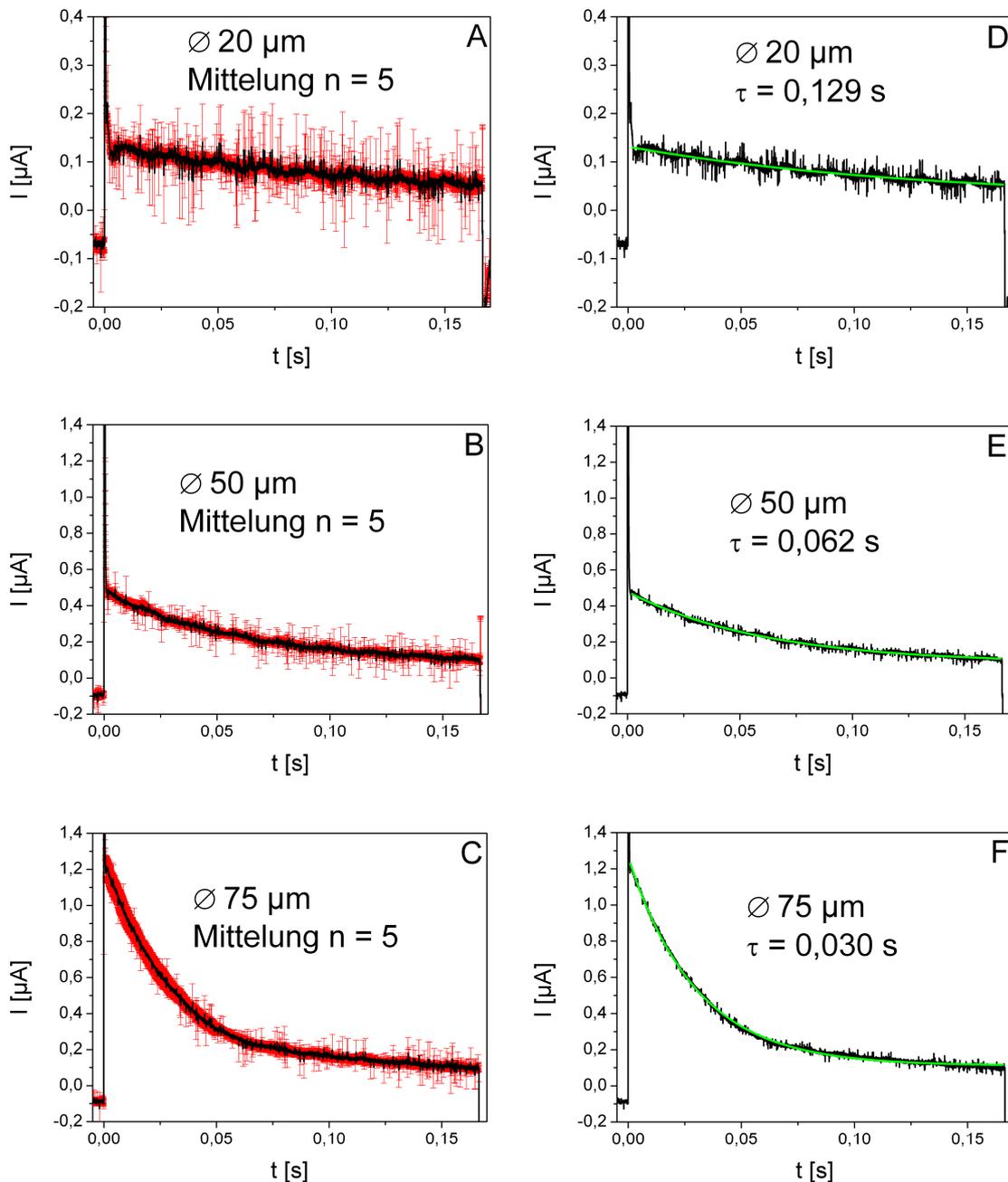


Abbildung 4-13 Darstellung der aus Messungen gemittelten Ströme (schwarz) bei Verwendung unterschiedlicher Emittor. links) mit Standardabweichung (rot), rechts) exponentieller Fit mit $I = I_{\text{Offset}} + I_0 e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}$ (grün). A und D) 20 μm -Emittor, B und E) 50 μm -Emittor und C und F) 75 μm -Emittor. Parameter: Frequenz 3 Hz, Flussrate 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$, Elektrolytlösung, Potentialdifferenz 5,5 kV.

In Tabelle 4-1 sind die Werte der Parameter I_{Offset} , I_0 , t_0 und τ der exponentiellen Fitfunktion dargestellt. Bevor die Ströme I_{Offset} und I_0 erläutert werden, werden zunächst die unterschiedlichen Zeitkonstanten τ erklärt.

Tabelle 4-1 Parameter der Fitanalyse der exponentiell anklingenden Stromkurven $I = I_{\text{Offset}} + I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$.

	Ø 20 µm	Ø 50 µm	Ø 75 µm
I_{Offset} [µA]	$0,0231 \pm 12 \cdot 10^{-4}$	$0,0797 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$0,1113 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
I_0 [µA]	$0,1068 \pm 11 \cdot 10^{-4}$	$0,3867 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1,1187 \pm 6 \cdot 10^{-4}$
t_0 [s]	0,0019	0,0019	0,0008
$\tau = RC$ [s]	$0,1293 \pm 26 \cdot 10^{-4}$	$0,0615 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$0,03005 \pm 3 \cdot 10^{-5}$

Wie in Abbildung 4-13 gezeigt, ist bei einem kleinen inneren Durchmesser des Emitters die Zeitkonstante τ groß. Die Zeitkonstante τ beträgt bei dem 75 µm-Emitter 0,030 s, bei dem 50 µm-Emitter 0,062 s bei dem 20 µm-Emitter 0,129 s. Werden die jeweiligen Werte der Zeitkonstanten τ in Relation gebracht, ist zunächst ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Jedoch muss bei der Beurteilung der Zeitkonstanten τ ergänzend festgestellt werden, dass die eingesetzte Elektrodenkapillare des DBEs als zylindrischer Kondensator mit der Kapazität C_C definiert ist. In allen Versuchen wird die gleiche Elektrodenkapillare mit der konstanten Kapazität C_C verwendet. Die Kapazität C_S ist ein weiterer Bestandteil des kapillaren Aufbaus. Wenn kein Spray zwischen der Emitterspitze und der Gegenelektrode ist, beträgt die Kapazität $C_{\text{kein Spray}}$ 5,5 pF. Sobald ein Elektrospray initialisiert ist, steigt die Kapazität C_{Spray} gegen Unendlich. Dadurch bestimmt die Kapazität C_C mit 26 pF die Gesamtkapazität des kapillaren Aufbaus. Ist die Kapazität C des experimentellen Aufbaus konstant, ist die Zeitkonstante proportional zum elektrischen Widerstand R . Es gilt:

$$\begin{aligned}
 \tau &= RC, & \text{mit } R &= \rho \frac{l}{\pi \left(\frac{d_C}{2}\right)^2}, \text{ dann} \\
 &= \rho \frac{l}{\pi \left(\frac{d_C}{2}\right)^2} C = \rho \frac{4l}{\pi d_C^2} C, & \text{mit } \rho \frac{4l}{\pi} C &= k, \text{ dann} \\
 &= k \frac{1}{d_C^2} \Rightarrow \tau \sim \frac{1}{d_C^2}.
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Die Zeitkonstante τ ist umgekehrt proportional zu dem Quadrat des inneren Durchmessers des Emitters d_C . Je größer der innere Durchmesser eines Emitters ist, desto schneller fällt der Strom des P_τ -Peaks auf den Betrag von I_0 ab.

Bei den vorgestellten Messungen der Zeitkonstante τ werden Emitter mit drei unterschiedlichen inneren Durchmessern verwendet. Die daraus erhaltenen drei Datenpunkte entbehren eine aussagekräftige Charakterisierung des Stromabklingens in Abhängigkeit vom inneren Emitterdurchmesser. Um eine höhere Aussagekraft über das lineare oder exponentielle Abklingverhalten des DBE Stroms zu erhalten, bedarf es weiterer Messungen.

Der P_τ -Peak tritt bei offenen Emittern auf. Bei verschlossenen Emittern wird der P_τ -Peak nicht erzeugt. Daraus ist zu schließen, dass der P_τ -Peak der Spraystrom ist. In Abhängigkeit der inneren Durchmesser der Emitter lassen sich die Stromverläufe des P_τ -Peaks unterscheiden. Wie in Abbildung 4-14 dargestellt, haben die gemessenen Ströme unterschiedliche Maxima beim Abklingen des Stroms. Der maximale Strom ist bei Verwendung des 75 μm -Emitters 1,2 μA , des 50 μm -Emitters 0,5 μA und des 20 μm -Emitters 0,2 μA . Bei dem P_τ -Peak besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den Strömen und den inneren Durchmessern der Emitter. Je kleiner der Durchmesser ist, desto geringer ist der Strom des P_τ -Peaks.

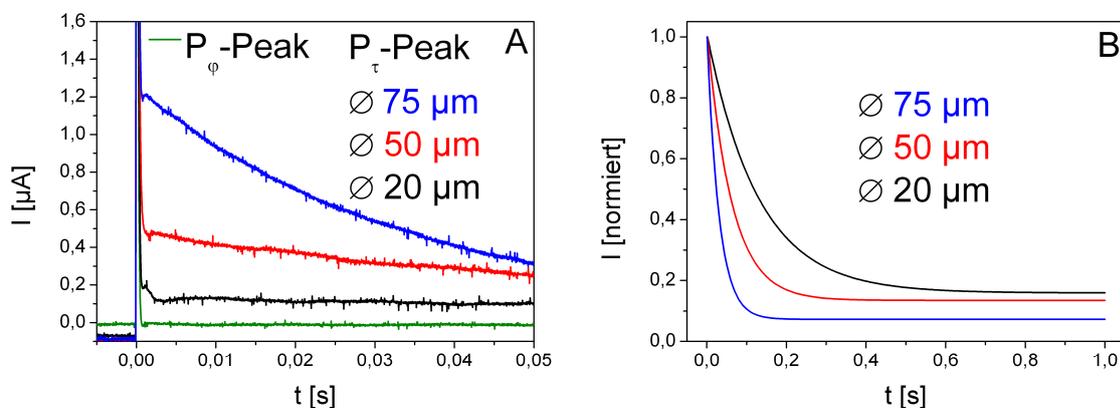


Abbildung 4-14 A) Gegenüberstellung des P_φ -Peaks (grün) und P_τ -Peaks (blau, rot, schwarz). Die dargestellten Graphen sind die Mittelung aus jeweils fünf Messungen. Um die P_τ -Peaks zeigen zu können, ist die Ordinate nur bis 1,6 μA skaliert. Der P_τ -Peak ist mit einem offenen und der P_φ -Peak mit einem durch Nagellack verschlossenen 75 μm -Emitter gemessen. B) der auf 1 normierte Fit der P_τ -Peaks. Parameter: Flussrate 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$, Frequenz 3 Hz, Elektrolytlösung, Potentialdifferenz 5,5 kV.

Um diese Beobachtung zu erläutern, werden die Gleichungen (4.11) und (4.12) betrachtet. Mit der Gleichung (4.11) wird der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstand R und dem inneren Durchmesser d_C des Sprays gezeigt. Dabei ist der elektrische Widerstand R umgekehrt proportional zum Quadrat des inneren Emitter-Durchmessers d_C . Der Emitter mit einem kleinen inneren Durchmesser hat einen großen elektrischen Widerstand. Wird dies auf das Ohmsche Gesetz bezogen, gilt:

$$\begin{aligned}
 U = RI \Leftrightarrow I &= \frac{U}{R}, & \text{mit } R &= \rho \frac{l}{\pi \left(\frac{d_C}{2}\right)^2}, \text{ dann} \\
 I &= \frac{U}{\rho \frac{l}{\pi \left(\frac{d_C}{2}\right)^2}} = U \frac{\pi d_C^2}{4\rho l}, & \text{mit } U \frac{\pi}{4\rho l} &= k, \text{ dann} \\
 &= kd_C^2 \Rightarrow I \sim d_C^2. & &
 \end{aligned}
 \tag{4.15}$$

Bei dieser Betrachtung sind die den elektrischen Widerstand bestimmenden Parameter, der spezifische elektrische Widerstand ρ , die Länge l und die Spannung U , konstant bei allen Emittlern. Die einzige Variable bei dieser Darstellung ist der innere Durchmesser d_C der Emitter. Wird dies auf das Ohmsche Gesetz bezogen, ist der Strom des P_τ -Peaks proportional zu dem Quadrat des inneren Durchmessers des jeweiligen Emitters. Aufgrund dieses Zusammenhangs werden bei kleinen inneren Durchmessern kleine Ströme I_{Offset} und I_0 gemessen, während bei großen inneren Durchmessern die Ströme höher sind.

Für das exponentielle Abklingen des P_ϕ -Peaks und des P_τ -Peaks werden unterschiedliche Gleichungen verwendet (Gleichungen (4.12) und (4.13)). Die Gleichungen unterscheiden sich durch den zusätzlichen konstanten Strom I_{Offset} . Dieser Strom wird von Schilling *et al.* diskutiert. In dem experimentellen Aufbau von Schilling *et al.* wird ein gleichgerichtetes Hochspannungssignal verwendet. Der Betrag der Hochspannung muss einen Grenzwert überschreiten, bevor es zu einem Elektrospray kommt. Durch das Elektrospray kommt es zu einem Ladungsverlust innerhalb des Elektrolyten. Die Ladungen werden von dem Elektrolyten durch das Elektrospray zur Gegenelektrode transportiert. Durch den Ladungsverlust kommt es zu einer Potentialänderung innerhalb des Elektrolyten. Diese Potentialänderung wird über die dielektrische Barriere, in Schillings Experimenten eine Keramik, zur Hochspannungsquelle rückgekoppelt. Die Potentialänderung des Elektrolyten

verursacht eine Potentialänderung der Elektrode, an die das gleichgerichtete Hochspannungssignal angelegt ist. Da die Hochspannungsquelle ein gleichgerichtetes Hochspannungssignal generiert, wird die Potentialdifferenz der Elektrode durch die Hochspannungsquelle ausgeglichen. Der Ausgleich der Potentialdifferenz an der Elektrode ist zeitgleich eine erneute Änderung des Potentials, die wieder über die dielektrische Barriere in den Elektrolyten rückgekoppelt wird. Schilling *et al.* postulieren, dass diese stetigen Rückkopplungen von Potentialänderungen zwischen Elektrolyt und Elektrode über die dielektrische Barriere Ursache für ein konstantes Elektrospray ist. Diese Annahme ist Grundlage für die ersten Experimente der Weiterentwicklung des DBEs. Wie bereits vorgestellt, wird ein kurzzeitiges, jedoch unbeständiges, DBE durch den Einsatz eines gleichgerichteten Hochspannungssignals erzeugt. Die Aufladung der Kapillaroberfläche wirkt einem DBE entgegen und eine Tropfenbildung stellt sich ein.

In den hier durchgeführten Experimenten dient eine Kapillarwand als dielektrische Barriere. Das Hochspannungssignal, das an den experimentellen Aufbau angelegt ist, hat die Form eines Rechtecks. Das so erzeugte Potential ist durch zwei Eigenschaften charakterisiert, die Potentialänderung und das konstante Potential. Wie bereits erläutert, haben der P_ϕ -Peak und der P_τ -Peak ihren Ursprung in der Potentialänderung. Da der P_ϕ -Peak auf Null abklingt, sobald das Potential konstant ist, wird dieser bei der folgenden Betrachtung vernachlässigt. Die Frequenz der rechteckförmigen Hochspannung hat ein Taktverhältnis von 50:50. Die Zeit, in der das angelegte Potential konstant ist, ist:

$$\Delta t = t_{\phi \text{ konstant}} = t_{\frac{1}{2f}} - t_0 = \frac{1}{2f}. \quad (4.16)$$

Während das angelegte Potential für $t_{\phi \text{ konstant}} = \frac{1}{2f}$ konstant ist, fällt der Strom des P_τ -Peaks exponentiell ab. Das bedeutet, während dieser Zeit ist das Potential konstant und durch das Spray entsteht ein Ladungsverlust innerhalb des Elektrolyten. Der Verlust der Ladungen verursacht stetige Rückkopplungen über die Kapillarwandung der sich ändernden Potentiale in dem Elektrolyten und der Elektrode. Wird Schillings Argumentation zu Grunde gelegt, muss während dieser Zeit neben dem exponentiellen Abklingen des P_τ -Peaks noch ein weiterer Strom Bestandteil des Elektrosprays sein. In Schillings Experimenten ist der Strom des Sprays konstant. In der vorliegenden Arbeit geht dieser Strom als I_{Offset} in die Betrachtung des gesamten Stroms des DBEs ein. Der Strom I_{Offset} ist umgekehrt proportional zum elektrischen Widerstand der Lösung innerhalb des Emitters.

4.4.5 Grenzfrequenzen: Gegenelektrode

Bei den bisherigen Experimenten sind Hochspannungssignale mit den Frequenzen 0,5 Hz, 1 Hz und 3 Hz an die Elektrodenkapillare angelegt. Diese niedrigen Frequenzen dienen in den vorangegangenen Experimenten zur Charakterisierung des P_{φ} -Peaks und P_{τ} -Peaks. Die optimierten Potentialänderungen durch die Verwendung des TREK-Generators ermöglichen die Erhöhung der Frequenz, ohne dass eine Gleichstromkomponente auf das Rechtecksignal geprägt wird. In den folgenden Experimenten wird das DBE bei einer Erhöhung der Frequenz charakterisiert.

Das Kapillarsystem des experimentellen Aufbaus ist auf einem Mikroskopisch befestigt, da das Elektrospray und die Tropfenbildung an der Emitterspitze durch die Verwendung eines Mikroskops beobachtet werden können. Es wird eine Flussrate von 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$ verwendet. An die Elektrodenkapillare ist ein Potentialwechsel von 5,5 kV angelegt. Das Gegenpotential liegt auf der auf Masse liegenden Gegenelektrode. Der Abstand zwischen Emitterspitze und Gegenelektrode beträgt 3 mm. Die angelegten Frequenzen werden durch das manuelle Verstellen des Frequenzgenerators erhalten. Emitter mit verschiedenen inneren Durchmessern werden während der Experimente gegeneinander ausgetauscht. Das dielektrisch behinderte Spray wird optisch beobachtet.

Exemplarisch für das Verhalten des DBEs über einen veränderteren Frequenzbereich werden visuelle Beobachtungen des Experiments beschrieben, bei dem der 20 μm -Emitter in das Kapillarsystem integriert ist. Während die Frequenz 1 Hz beträgt, ist ein pulsierender Konus an der Emitterspitze zu erkennen. Das Pulsieren des Konus wird auf den Wechsel zwischen dem positiven und negativen Spray zurückgeführt. Mit Erhöhung der Frequenz steigt auch das Pulsieren des DBEs. Bei einer angelegten Frequenz von 1 Hz bis 10 Hz ist außer der sich ändernden Pulsation keine Veränderung des DBEs zu erkennen. Das Spray entwickelt sich aus einem Konus an der Emitterspitze. Von der Spitze des Konus bildet sich ein fadenförmiger Lösungsmittelstreifen, aus dem sich das Elektrospray entwickelt. Die Spraywolke des DBEs ist ab einer Frequenz von 15 Hz schwer zu erkennen. Mit einer weiteren Erhöhung der Frequenz auf 25 Hz ist das Erkennen der Spraywolke zunehmend beeinträchtigt. Zusätzlich ist das Beobachten des pulsierenden Konus durch die erhöhte Frequenz erschwert. Durch die Trägheit des Auges lässt sich das positive und das negative Spray nicht mehr unterscheiden. Zwar kann das Spray nicht mehr im Detail erkannt werden, aber die Entwicklung des Konus an der Emitterspitze ist weiterhin gut zu betrachten.

Ist die angelegte Frequenz 45 Hz, ist der Konus verkleinert im Vergleich zu dem Konus bei 1 Hz. Der fadenförmige Streifen aus Lösungsmittel ist verbreitert. Ab einer

angelegten Frequenz von 65 Hz kommt es an dem Emitter zu einer beginnenden Tropfenbildung. Der Tropfen bildet sich nicht direkt an der Emitterspitze. Das Volumen des Tropfens zieht sich einige Millimeter an dem Emitter entlang. Die Entwicklung des Volumens ist ein zyklischer Prozess. Das Volumen des Tropfens unterliegt einer periodischen Änderung bis es schließlich größer wird. Der Tropfen vibriert in Abhängigkeit zu seinem Volumen. Optisch betrachtet ist das DBE von der Tropfenentwicklung nicht beeinträchtigt.

Bei einer weiteren Erhöhung der Frequenz auf 85 Hz verstärkt sich die Tropfenbildung an der Spitze des Emitters. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei 65 Hz, springt der Tropfen bei einer angelegten Frequenz von 85 Hz sporadisch zur Gegenelektrode. Nach dem Abplatzen des Tropfens von der Emitterspitze bildet sich ein neuer Tropfen an der Emitterspitze. Der Zyklus des zur Gegenelektrode springenden Tropfens wiederholt sich. Wie bei der angelegten Frequenz von 65 Hz, ist auch bei 85 Hz keine optisch erkennbare Beeinträchtigung des Konus durch die Tropfenbildung an der Emitterspitze zu erkennen.

Bei einer angelegten Frequenz von 105 Hz wird das DBE wiederkehrend von einer massiven Tropfenbildung unterbrochen. Der Tropfen bildet sich direkt an der Emitterspitze aus. Durch diese Tropfenbildung wird das DBE unterbrochen. Ab einem bestimmten Volumen bewegt sich der Tropfen entlang des Emitters.

Das DBE kommt bei einer angelegten Frequenz von 125 Hz vollständig zum Erliegen. Die Frequenz, bei der das DBE zum Erliegen kommt, wird Grenzfrequenz genannt.

Wird der 50 μm -Emitter und 75 μm -Emitter verwendet, werden ähnliche Beobachtungen gemacht. Allerdings erstrecken sich die Beobachtungen auf einen größeren Frequenzbereich. Bei der Verwendung des Emitters mit einem inneren Durchmesser von 50 μm liegt die Grenzfrequenz zwischen 650 Hz und 750 Hz. Wird ein Emitter mit dem inneren Durchmesser von 75 μm benutzt, liegt die Grenzfrequenz bei 1 kHz bis 1,1 kHz.

Die angelegte Frequenz hat einen direkten Einfluss auf das DBE. Das DBE kann in Abhängigkeit der inneren Durchmesser der Emittoren in einem Frequenzbereich von $0 < \text{angelegte Frequenz} < \text{Grenzfrequenz}$ betrieben werden. Je kleiner der innere Durchmesser des Emitters ist, desto kleiner ist die Grenzfrequenz.

4.4.6 Grenzfrequenzen: Massenspektrometer

Die Existenz der Grenzfrequenzen in Abhängigkeit vom inneren Durchmesser wurde bisher nur optisch beobachtet. Um die Grenzfrequenzen messtechnisch nachzuweisen, wird der experimentelle Aufbau vor einem Massenspektrometer installiert. Als Messlösung dient die 10^{-6} mol/L Reserpinlösung. Der Abstand zwischen der Emitterspitze und dem Einlass des Massenspektrometers beträgt 3 mm.

Die über die Frequenz aufgetragenen Intensitäten der Massenspektren sind in Abbildung 4-15 dargestellt und zeigen den Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von der Frequenz für die drei Emitter. Im Falle des 20 μm -Emitters ist das Signal in dem Frequenzbereich von 1 Hz bis 50 Hz konstant. Von 50 Hz bis 120 Hz fällt die Intensität auf Null ab. Die mit dem Massenspektrometer gemessene Grenzfrequenz von 120 Hz ist ähnlich der Grenzfrequenz von 125 Hz, die mittels Auge beobachtet wird.

Bei dem 50 μm -Emitter und 75 μm -Emitter steigt die Intensität zunächst mit Erhöhung der Frequenz. Nachdem eine maximale Intensität erreicht ist, verringert sich die Intensität der Massenspektren. Wenn die angelegte Frequenz in die Größenordnung der Grenzfrequenz kommt, ist eine rapide Verringerung der Intensität des Massenspektrums zu erkennen. Die Grenzfrequenz des DBEs mit dem 50 μm -Emitter ist 650 Hz, während die Grenzfrequenz des DBEs mit dem 75 μm -Emitter 1,1 kHz ist.

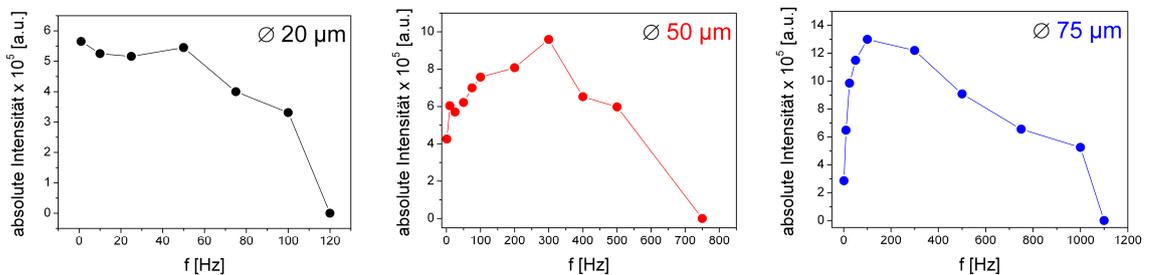


Abbildung 4-15 Frequenzabhängige Intensitätsverläufe des Hauptpeaks 609 m/z von Reserpin in den Massenspektren detektiert von der Ionenfalle des LCQ-Massenspektrometers. (schwarz) 20 μm -Emitter, (rot) 50 μm -Emitter und (blau) 75 μm -Emitter. Parameter: Flussrate 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$, 10^{-6} mol/L Reserpinlösung, Potentialdifferenz 5,5 kV, Injektionszeit der Ionenfalle 5 ms.

Um die Grenzfrequenzen genauer zu charakterisieren, werden die durch das dielektrisch behinderte Spray übertragenen Ladungen betrachtet. Als Grundlage dienen die Mittelungen der Strommessungen, bei denen eine Frequenz von 3 Hz angelegt ist. Um die durch das DBE über die Zeit von dem Emitter zur Gegenelektrode transportierten Ladungen q_{Spray} zu berechnen, wird das Integral des Untergrundsignals von dem Integral des gesamten Stromsignals subtrahiert.

$$\begin{aligned}
 q_{\text{Spray}} &= q_{\text{gesamtes Signal}} - q_{\text{Untergrundsignal}} \\
 &= \int_{t_0}^{t_1} I(t) dt_{\text{gesamtes Signal}} - \int_{t_0}^{t_1} I(t) dt_{\text{Untergrundsignal}}.
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

Bei den Messungen ist ein rechteckförmiges Hochspannungssignal angelegt, bei dem eine Periode aus zwei gleich langen Halbzyklen besteht, also ein Taktverhältnis von 50:50 hat. Die Ladungen werden für den Halbzyklus Δt berechnet. In diesem Zyklus werden durch den positiv gerichteten Potentialwechsel positive Ladungen erzeugt. Ladungen, die durch einen negativ gerichteten Potentialwechsel erzeugt werden, werden nicht berücksichtigt. In Abbildung 4-16 sind die kalkulierten Ladungen q_{Spray} , die über die Zeit durch das DBE vom Emitter zur Gegenelektrode transportiert werden, für alle Emitter gezeigt. Die aus den Experimenten mit dem Massenspektrometer erhaltenen Grenzfrequenzen, 120 Hz, 750 Hz und 1,1 kHz, sind als vertikale Linien in den Graph eingefügt. Für die frequenzbedingte Halbperiode gilt das Zeitintervall Δt :

$$\begin{aligned}
 \Delta t &= t_{\frac{1}{2f}} - t_0, \quad \text{mit } t_0 = 0, \text{ dann} \\
 &= t_{\frac{1}{2f}}.
 \end{aligned}
 \tag{4.18}$$

Die Zeit $t_{\frac{1}{2f}}$ der jeweiligen Grenzfrequenz ist in Tabelle 4-2 dargestellt.

Tabelle 4-2 In Abhängigkeit zu den inneren Durchmessern der einzelnen Emitter ermittelte Grenzfrequenzen und deren Halbperioden.

Emitter	Grenzfrequenz [Hz]	Zeiten $t_{\frac{1}{2f}}$ [ms]
20 μm -Emitter	120	$\approx 4,16$
50 μm -Emitter	750	$\approx 0,67$
75 μm -Emitter	1100	$\approx 0,45$

Die vertikalen Linien, die die jeweilige Grenzfrequenz zeigen, schneiden den vom inneren Durchmesser des Emitters abhängigen Ladungsverlauf an den Schnittpunkten P_{20} , P_{50} und P_{75} . Alle Schnittpunkte liegen auf dem gleichen Ladungsniveau von 0,6 nC. Daraus ist zu schließen, dass mindestens 0,6 nC von dem DBE erzeugt werden muss, um ein Spray mit den hier verwendeten Emittoren zu initialisieren. In Abbildung 4-16 ist der Bereich von 0 bis 0,6 nC schraffiert dargestellt.

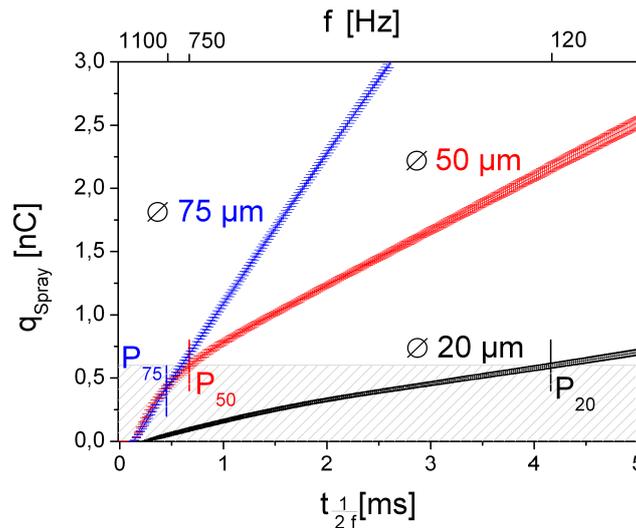


Abbildung 4-16 Aus den Strömen kalkulierte Ladungsverteilung in den ersten Millisekunden des DBEs. Die vertikalen Linien markieren die Zeiten der Grenzfrequenzen. Alle Schnittpunkte der spezifischen Ladungsverläufe mit den dazugehörigen vertikalen Linien der Grenzfrequenz befinden sich auf einem Ladungsniveau. Befindet sich der Wert an generierten Ladungen im Bereich der schraffierten Fläche, wird kein DBE initialisiert. schwarz) 20 µm-Emitter, rot) 50 µm-Emitter und blau) 75 µm-Emitter.

Der Ladungsverlauf ist unter Berücksichtigung des Taktverhältnisses von 50:50 von einer unendlichen Frequenz bis 100 Hz dargestellt. Das entspricht einer Zeitskala von 0 bis 5 ms. Aufgrund der Subtraktion des Untergrundsignalintergrals von dem Gesamtsignalintegral ist der Wert für die übertragene Ladung für alle Emittoren zu Beginn Null. Die Auflösung des gesamten Stromsignals reicht nicht aus, um den P_ϕ -Peak und den P_τ -Peak zu trennen. Daher können die Stromsignale der beiden Peaks für jeden Zeitpunkt nicht subtrahiert werden. Um den Verlauf des P_τ -Peaks dennoch charakterisieren zu können, werden die Stromsignale des P_ϕ -Peaks und des gesamten Stroms integriert. Durch Integration der Strompeaks werden die Flächen des Stromsignals berechnet, die die übertragenen Ladungen darstellen. Bei der Subtraktion der Flächen liegt der größte Fehler bei kleinen Zeiten und hat eine Verschiebung auf der Abszisse zur Folge.

Hauptsächlich werden die drei Emittter durch die verschiedenen inneren Durchmesser unterschieden. Die Öffnungen an der Emitterspitze werden bei allen Emitttern als identisch angenommen. Dadurch ist das Volumen, das sich an der Emitterspitze während des DBEs ausgebildet, gleich groß. Folglich ist die Kraft, die aufgebracht werden muss, um ein DBE zu initialisieren, bei allen Emitttern ebenfalls gleich groß. Damit sollte der Betrag der notwendigen Ladungen für die Initialisierung des DBEs übereinstimmen. Wie Abbildung 4-16 zeigt, ist eine Ladung von mindestens 0,6 nC für alle Emittter notwendig, um ein DBE zu initialisieren.

Die übertragenen Ladungen von der Emitterspitze zur Gegenelektrode unterliegen folgender Bedingung:

$$\begin{aligned}
 q &= CU, \quad \text{mit } U = RI, \text{ dann} \\
 &= CRI, \quad \text{mit } C \sim d_c^2, R \sim \frac{1}{d_c^2} \text{ und } I \sim d_c^2, \text{ dann} \\
 &\Rightarrow q \sim d_c^2.
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Die erzeugten Ladungen sind abhängig von der Kapazität C , dem elektrischen Widerstand R und dem Strom I . Die Kapazität sowie der Strom haben eine proportionale Relation zu dem Quadrat des inneren Durchmessers d_c des Emitters. Dagegen ist der elektrische Widerstand umgekehrt proportional zum Quadrat des inneren Durchmessers. Daraus resultiert, dass die Ladungen proportional zu dem Quadrat des inneren Durchmessers sind. Je kleiner der innere Durchmesser des Emitters ist, desto kleiner ist der Betrag der durch das DBE übertragenen Ladungen. Da der elektrische Kontakt über die Elektrodenkapillare mit der Kapazität C_c in allen Experimenten identisch ist, ist auch der Betrag der transferierten Ladungen über die Kapillarwand kongruent. Ebenfalls ist der kapazitive Einfluss C_s zwischen Emitterspitze und Gegenelektrode bei allen Experimenten gleich.

Aufgrund der Proportionalität der Ladungen zu dem Quadrat des inneren Durchmessers des Emitters werden in der Elektrolytlösung im Inneren der Kapillare bei der Verwendung des Emitters mit dem kleinsten inneren Durchmesser wenige Ladungen zur Emitterspitze transportiert. Ist der innere Durchmesser größer, werden mehr Ladungen in der Elektrolytlösung zur Emitterspitze transportiert und mehr Ladungen werden durch das DBE zur Gegenelektrode gesprüht.

Um ein DBE zu initialisieren, muss ein Minimum an Ladungen von 0,6 nC (vergleiche Abbildung 4-16) an der Emitterspitze vorhanden sein. Da die Ladungen in dem Kapillarsystem dem proportionalen Einfluss des inneren Durchmessers unterliegen, ist die Zeit, in der die gleiche Menge von Ladungen an die Emitterspitze transportiert wird, abhängig von dem gewählten Emitter. Deswegen verfügen Emitter mit unterschiedlichen inneren Durchmessern über spezifische Grenzfrequenzen.

4.5 Fazit: Charakterisierung des DBEs

Mit der Modifizierung des Hochspannungssignals von einem reinen DC-Signal zu einem rechteckförmigen Signal ist es gelungen, eine Ionenquelle zu entwickeln, mit der reproduzierbare Ergebnisse erzeugt und detektiert werden.

Das Vorzeichen der gemessenen Ströme ist proportional zu der Richtung des Potentialwechsels. Durch die Detektion von Reserpin mit dem Massenspektrometer ist experimentell bewiesen, dass der Transfer der Strommessungen an der Gegenelektrode auf Messungen mit dem Massenspektrometer gewährleistet ist. Die Verwendung von DBE als Ionenquelle ermöglicht die Detektion von protonierten und deprotonierten Reserpin. Damit ist bestätigt, dass das DBE, bei dem eine Quarzkapillare als Dielektrikum eingesetzt wird, als Ionenquelle für die Massenspektrometrie geeignet ist.

Desweiteren sind erste charakteristische Eigenschaften des DBEs dokumentiert. So ist das DBE neben der Potentialdifferenz ebenfalls abhängig von der ansteigenden und abklingenden Form des Hochspannungssignals. Dagegen hat ein Offset im Hochspannungssignal keinen Einfluss auf das DBE. Desweiteren werden bei dem vorgestellten experimentellen Aufbau des DBEs die Ströme des P_{ϕ} - und der P_{τ} -Peaks unterschieden. Während der innere Durchmesser des verwendeten Emitters keinen Einfluss auf den P_{ϕ} -Peak hat, werden Unterschiede in der maximalen Intensität und der Zeitkonstanten des P_{τ} -Peaks in Abhängigkeit des inneren Durchmessers des verwendeten Emitters bewiesen. Durch die Gleichsetzung einzelner Komponenten des experimentellen Aufbaus mit bekannten Elementen aus der Elektrotechnik werden diese Unterschiede erklärt. Ein weiterer Parameter des DBEs ist die angelegte Frequenz, mit der das Hochspannungssignal betrieben wird. Das DBE kommt bei einer stetigen Erhöhung der angelegten Frequenz zum Erliegen. Dabei ist der innere Durchmesser des verwendeten Emitters der entscheidende Faktor, der den Betrag der sogenannten Grenzfrequenz bestimmt.

Durch die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente sind erste Erfolge mit dem Erreichen von zwei Zielen dokumentiert. Neben der Entwicklung einer verlässlichen Ionisierungsquelle ist es ebenfalls gelungen, erste Charakteristika des DBEs zu untersuchen und zu definieren. Der Einsatz des Massenspektrometers als Detektor dient in diesem Zusammenhang zur Bestätigung der Strommessungen. In den nächsten Kapiteln liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen auf dem Zusammenwirken von DBE und dem Massenspektrometer.

5 KOMBINATION DBE UND MASSENSPEKTROMETER

In den vorangegangenen Kapiteln werden die physikalischen Eigenschaften des DBEs untersucht und charakterisiert. Während dieser Experimente dient die Detektion mit dem Massenspektrometer lediglich zur Bestätigung der Hypothesen, die aus den Strommessungen resultieren. Das DBE sowie das Massenspektrometer, das mit einer Ionenfalle ausgestattet ist, sind zwei frequenzabhängige Systeme. Die Auswirkungen dieser Kombination auf den Total Ion Current (TIC) sowie die relativen und absoluten Intensitäten der Massenspektren werden in dem folgenden Kapitel untersucht.

5.1 Einstellung des Massenspektrometers

Die elektronisch gesteuerte Ionenfalle des Massenspektrometers öffnet sich, sammelt für eine diskrete Zeit definierte Ionen und schließt daraufhin. Diese Zeit wird als Injektionszeit der Ionenfalle definiert. Die Injektionszeit der Ionenfalle beträgt in den dargestellten Experimenten 5 ms. Das Zeitintervall der Injektionszeit ist ein Parameter, der in der Software eingestellt wird. Auf die Injektionszeit folgt die Scan- und Datenverarbeitung. Die Dauer der Scan- und Datenverarbeitung ist gerätespezifisch nicht einstellbar und unter anderem vom Massenbereich abhängig. Für die Detektion von Reserpin ist der verwendete Massenbereich 600 m/z bis 620 m/z. Unter der Berücksichtigung der Einstellungen des Massenspektrometers ist die Dauer einer Messung ungefähr 50 ms, inklusiv der 5 ms Injektionszeit der Ionenfalle. Die Detektion von Reserpin erfolgt im positiven Modus des Massenspektrometers. Damit die einzelnen Messungen des Massenspektrometers nicht automatisch über die Software Xcalibur gemittelt werden, ist die Anzahl der Microscans auf 1 eingestellt und die Mittelwertfunktion sowie die AGC sind ausgestellt.

5.2 Einstellungen des DBEs

Es wird die 10^{-6} mol/L Reserpinlösung verwendet. Die Flussrate beträgt 0,3 μ L/min. Für die Experimente wird der 75 μ m-Emitter verwendet. Die variablen Frequenzen, 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 200 Hz der rechteckförmigen Hochspannung werden mit der Potentialdifferenz $\Delta\phi = 5,5$ kV und dem Taktverhältnis 50:50 betrieben. Deswegen werden in den gleich langen Halbperioden entweder positive oder negative Ionen von

dem DBE erzeugt. Das Ziel ist es, durch die Erhöhung der Frequenz die Intensitäten der Massenspektren zu optimieren.

5.3 Detektion von Total Ion Current und Massenspektren

Die Auswirkungen auf den Total Ion Current (TIC), wenn die Frequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 200 Hz an das DBE angelegt sind, ist in Abbildung 5-1 dargestellt. Die TICs über die vollständigen Messungen sind als kleine Graphen in den repräsentativ für die zeitlich aufgelösten Charakteristiken der jeweiligen TICs dargestellt.

Die Zusammenhänge zwischen der angelegten Frequenz, deren Periodendauer und der Zeit der Halbperioden bei einem Taktverhältnis von 50:50 werden in Tabelle 5-1 gezeigt.

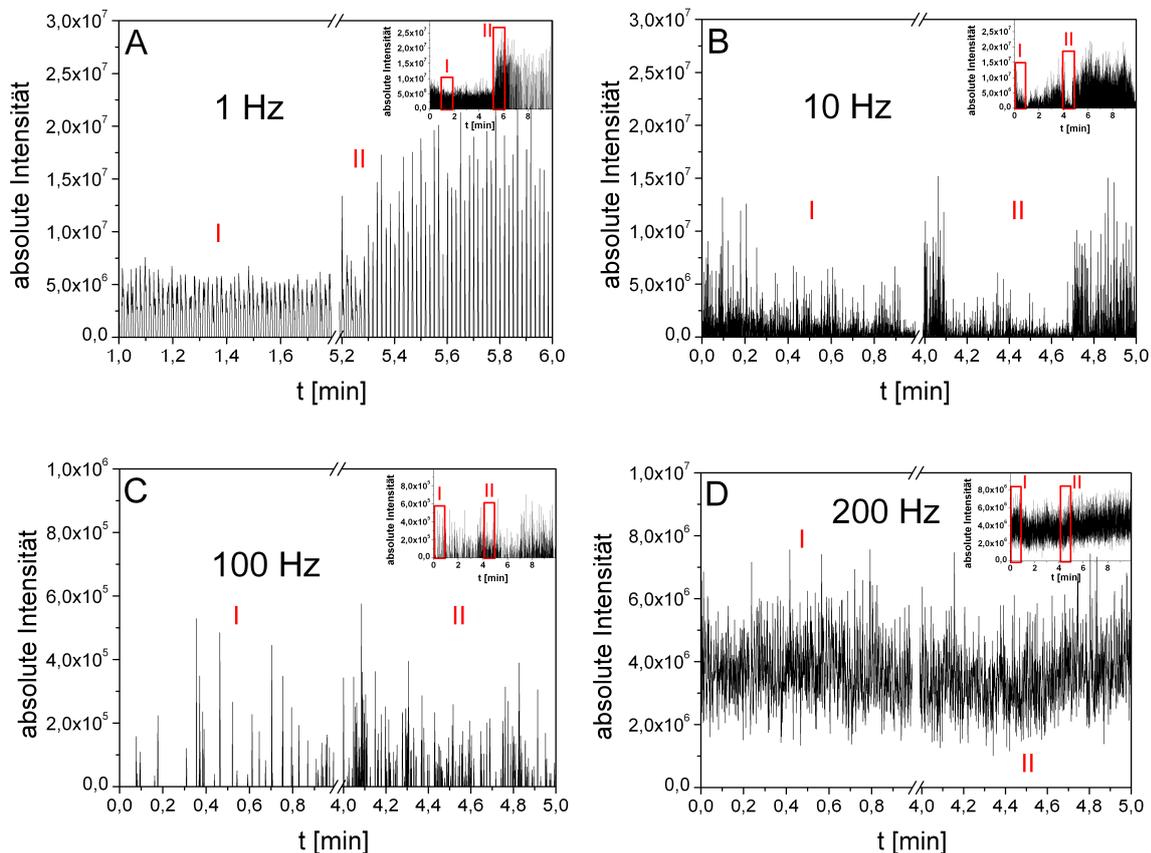


Abbildung 5-1 Vergleich des Total Ion Current (TIC) bei unterschiedlichen Frequenzen, die an das dielektrisch behinderte Elektrospray angelegt sind. A) 1 Hz B) 10 Hz, C) 100 Hz D) 200 Hz. Der Massenbereich ist 600 m/z bis 620 m/z . Die Injektionsdauer der Ionenfalle ist 5 ms und auf den positiven Mode eingestellt. Die automatic gain control (AGC) ist ausgestellt. Die Anzahl der Microscans ist 1. Parameter: $75 \text{ }\mu\text{m}$ -Emitter, Flussrate $0,3 \text{ }\mu\text{L/min}$, Reserpinlösung, Potentialdifferenz $5,5 \text{ kV}$.

Tabelle 5-1 Zusammenhänge der angelegten Frequenz, der Periodendauer mit der Halbzyklen $\Delta t_{\text{positiv}}$ und $\Delta t_{\text{negativ}}$ bei einem Taktverhältnis von 50:50.

	Periodendauer [ms]	$\Delta t_{\text{positiv}}$ [ms]	$\Delta t_{\text{negativ}}$ [ms]
1 Hz	1000	500	500
10 Hz	100	50	50
100 Hz	10	5	5
200 Hz	5	2,5	2,5

Bei einer an das DBE angelegten Frequenz von 1 Hz mit einem Taktverhältnis von 50:50 ist die Periodendauer 1000 ms, während die Halbperioden jeweils 500 ms dauern. Das bedeutet, dass das DBE nach einem positiv gerichteten Potentialwechsel für 500 ms positive Ionen generiert. Dann folgt ein negativ gerichteter Potentialwechsel und es werden für weitere 500 ms negative Ionen generiert. Das Massenspektrometer detektiert unter den gegebenen Einstellungen nur die positiven Ionen des Analyten Reserpin. Bei der Verwendung eines herkömmlichen Elektrosprays als Ionisierungsquelle werden von dem Massenspektrometer kontinuierliche TICs detektiert, die um einen Wert schwanken. Dagegen ist, wie in Abbildung 5-1 A gezeigt, das TIC Signal bei der an das DBE angelegten Frequenz von 1 Hz diskontinuierlich. Anstatt um einen Wert zu alternieren, sind Peaks in dem TIC-Signal zu beobachten. Zwischen den einzelnen Peaks fällt der TIC auf Null ab. Diese Beobachtung lässt sich wie folgt erklären: Während der Zeit $\Delta t_{\text{positiv}}$, werden positive Ionen erzeugt und es ist ein TIC zu detektieren. Dagegen wird in der Zeit $\Delta t_{\text{negativ}}$ kein TIC detektiert, da von dem DBE Ionen erzeugt werden, die das Massenspektrometer mit den eingestellten Parametern nicht detektieren kann. Neben der Diskontinuität des TICs bei einer an das DBE angelegten Frequenz von 1 Hz sind unterschiedliche absolute Intensitäten der TIC-Peaks zu erkennen. Um die Intensitätsunterschiede zu erklären, müssen die abklingenden Sprayströme berücksichtigt werden. Der Spraystrom des DBEs fällt bei der Verwendung des 75 μm -Emitters in der Zeit $\Delta t_{\text{positiv}}$ mit der Zeitkonstante 30 ms ab. In Abhängigkeit von der Zeitstelle, an der die Injektionszeit in die Ionenfalle beginnt, erhält das Massenspektrometer verschiedene Mengen an detektierbaren Ionen. Die absolute Intensität des TICs bewegt sich zwischen 0 und einem Maximum. Aufgrund der variablen Scan- und Datenverarbeitungszeit kann weder eindeutig festgestellt werden, an welcher Zeitstelle während des Stromabklingens die Injektionszeit der Ionenfalle beginnt noch wie oft eine Aufnahme während einer Halbperiode von dem Massenspektrometer durchgeführt wird.

Dasselbe Prinzip gilt eingeschränkt auch bei höheren Frequenzen. Bei einer Frequenzerhöhung gilt: Je höher die Frequenz ist, desto eher wird das Abklingen des Spraystroms durch den nächsten Potentialwechsel abgeschnitten. Einem vollständigen

Abklingen des Spraystroms wird durch die Frequenzerhöhung entgegengewirkt. Das Maximum des Spraystroms, der P_{τ} -Peak, ist unmittelbar nach dem Beginn des Potentialwechsels. Von dem Maximum ausgehend fällt der Spraystrom exponentiell ab.

Bezieht man sich auf ein Basisintervall, resultiert aus der Erhöhung der Frequenz eine Wiederholung der Maxima des P_{τ} -Peaks. Dies ist exemplarisch in Abbildung 5-2 dargestellt. Bei diesem Beispiel beträgt das Basisintervall 500 ms und die Frequenzen 1 Hz, respektive 10 Hz. Durch die Wiederholung der Maxima werden mehr Ladungen, in Abbildung 5-2 die schraffierten Flächen, in diesem Basisintervall vom DBE erzeugt. In der Zeit 500 ms werden durch die Erhöhung der Frequenz bei 10 Hz mehr Ladungen von dem DBE generiert als bei einer angelegten Frequenz von 1 Hz.

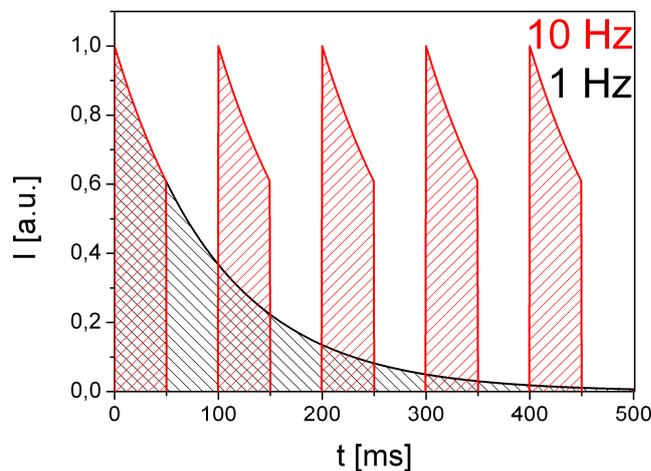


Abbildung 5-2 Exemplarische Darstellung eines Basisintervalls und des generierten Stroms mit einem exponentiellen Abklingen bei 1 Hz (schwarz) und 10 Hz (rot) mit dem Taktverhältnis 50:50. Bei der angelegten Frequenz von 1 Hz klingt der Strom über 500 ms vollständig ab. Die schraffierte Fläche demonstriert die erzeugten Ladungen. Bei einer angelegten Frequenz von 10 Hz wird das Abklingen des Stroms vorzeitig nach 50 ms abgebrochen. Dieser generierte und vorzeitig abgebrochene Strom wird in dem Basisintervall fünfmal wiederholt. Durch die Wiederholung der hohen Ströme wird in einem Basisintervall die Menge an erzeugten Ladungen erhöht.

Wenn 10 Hz an das DBE angelegt werden, ist die Periodendauer 100 ms und damit die Zeit einer Dauer der jeweiligen Halbperiode 50 ms. Das Spray generiert abwechselnd für 50 ms positive und negative Ladungen. Bei einer angelegten Frequenz von 10 Hz ist der besondere Fall, dass die Periodendauer des DBE genau 50 ms ist, während das Massenspektrometer in ungefähr 50 ms langen Intervallen arbeitet. Wie bei dem Beispiel von 1 Hz ist auch bei 10 Hz die Zeit, zu der die Injektionszeit der Ionenfalle beginnt, zufällig. Eine konkrete Aussage, zu welcher Zeit während einer Halbperiode eine Messung beginnt, kann nicht gemacht werden. Der zufällige Beginn der Injektionszeit innerhalb einer Periode der angelegten Frequenz ist Grundlage für den Intensitätsunterschied zwischen 0 und einem Maximum. Die Intensität des TICs ist 0, wenn die Injektionszeit der Ionenfalle komplett während $\Delta t_{\text{negativ}}$ ist. Die maximale Intensität wird erreicht, wenn die Injektionszeit der Ionenfalle synchron mit dem Spraybeginn ist. Wie in Abbildung 5-1 A und B gezeigt ist, ist durch die Erhöhung der Frequenz von 1 Hz auf 10 Hz der zeitliche Unterschied von $\Delta t_{\text{positiv}}$ und $\Delta t_{\text{negativ}}$ im TIC nicht mehr so diskret zu erkennen.

Der nächste spezielle Fall tritt ein, wenn die konstante Injektionszeit der Ionenfalle von 5 ms der Halbperiode des dielektrisch behinderten Elektrosprays gleicht. Bei einer angelegten Frequenz von 100 Hz ist die Halbperiodendauer $\Delta t_{\text{positiv}} = \Delta t_{\text{negativ}} = 5$ ms. Diese Konstellation bietet drei Möglichkeiten.

Die erste Möglichkeit ist die Detektion der maximalen Intensität. Hierbei beginnt die Injektionszeit der Ionenfalle zur gleichen Zeit, an der der positiv gerichtete Potentialwechsel des DBE beginnt. Die Ionenfalle erhält die maximale Menge an Ionen. Die zweite Möglichkeit entspricht dem Gegenteil der ersten Möglichkeit. Die Injektionszeit der Ionenfalle beginnt zur selben Zeit, ab der der negativ gerichtete Potentialwechsel beginnt. Bei dieser Möglichkeit erzeugt das DBE Ionen, die von dem Massenspektrometer nicht detektiert werden. Die dritte Möglichkeit ist der zufällige Beginn der Injektionszeit der Ionenfalle während einer Periodendauer von 10 ms des Elektrosprays. In Abhängigkeit von der Zeit, an der die Injektionszeit der Ionenfalle von 5 ms binnen der Periode des DBEs beginnt, werden anteilig positive oder negative Ladungen von dem DBE gebildet. Von den generierten Gesamtladungen werden nur die positiven Ladungen von dem Massenspektrometer detektiert.

Wie in Abbildung 5-1 C dargestellt, variieren die Intensitäten des TICs unter Berücksichtigung der drei Optionen, wie bei 1 und 10 Hz, zwischen 0 und einem Maximum. Da die Dauer einer Halbperiode 5 ms der angelegten Frequenz gleich der Injektionszeit der Ionenfalle ist, kommt es zu einer großen Varianz zwischen den aufgenommenen Intensitäten des TICs. Aus diesen extrem variablen Intensitäten des

TICs ist auch die geringe absolute Intensität des Massenspektrums zu erklären (Abbildung 5-3 C).

Bei der Messung des TICs (Abbildung 5-1 D) beträgt die an das DBE angelegte Frequenz 200 Hz. Im Gegensatz zu den TIC, gemessen bei 1 Hz, 10 Hz und 100 Hz, befindet sich die Intensität nicht zwischen 0 und einem Maximum. Vielmehr schwankt die Intensität des 200 Hz TIC um $4,0 \cdot 10^6$ a.u. Damit ähnelt der 200 Hz-TIC einem TIC, wie er bei der Anwendung eines herkömmlichen Elektrosprays zu beobachten ist. Bei einer angelegten Frequenz von 200 Hz ist die Zeit der Periodendauer 5 ms. Folglich beträgt die Dauer der Halbperiode 2,5 ms. Das entspricht der Hälfte der Injektionszeit der Ionenfalle. Bei den angelegten Frequenzen 1 Hz und 10 Hz sind die Halbperioden des DBEs länger als die Injektionszeit der Ionenfalle. Bei 100 Hz gleicht die Injektionszeit der Ionenfalle der Halbperiode des dielektrischen Elektrosprays. Wenn eine Frequenz von 200 Hz angelegt ist, entsteht der spezielle Fall, dass die Halbperiode des dielektrischen Elektrosprays halb so lang ist wie die Injektionszeit der Ionenfalle. Durch die Kontinuität der Elektrosprayquelle werden abwechselnd in $\Delta t_{\text{positiv}} = \Delta t_{\text{negativ}} = 2,5$ ms positive oder negative Ladungen generiert. Der zufällige Beginn der Injektionszeit der Ionenfalle während des Abklingens des Spraystroms, wie es bei den vorangegangenen Beispielen von großer Bedeutung ist, stellt hier einen untergeordneten Parameter dar. Während jeder Injektionszeit der Ionenfalle von 5 ms werden grundsätzlich positive Ionen generiert und detektiert. Neben den positiven Ladungen werden zu einem gleichen Anteil negative Ladungen generiert, die nicht von dem Massenspektrometer detektiert werden. Durch diesen Umstand wird zwar die Intensität des TICs minimiert, jedoch sind keine Nullmessungen mehr möglich. Es besteht ein weiterer Optimierungsbedarf, auf dessen Umsetzung in Kapitel 5.5 eingegangen wird.

In Abbildung 5-3 werden die absoluten Intensitäten der Hauptpeaks sowie die relative Isotopenverteilung der Massenspektren gegenübergestellt. Grundlage für die Massenspektren sind die TICs, die mit den verwendeten Frequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 200 Hz gemessen werden.

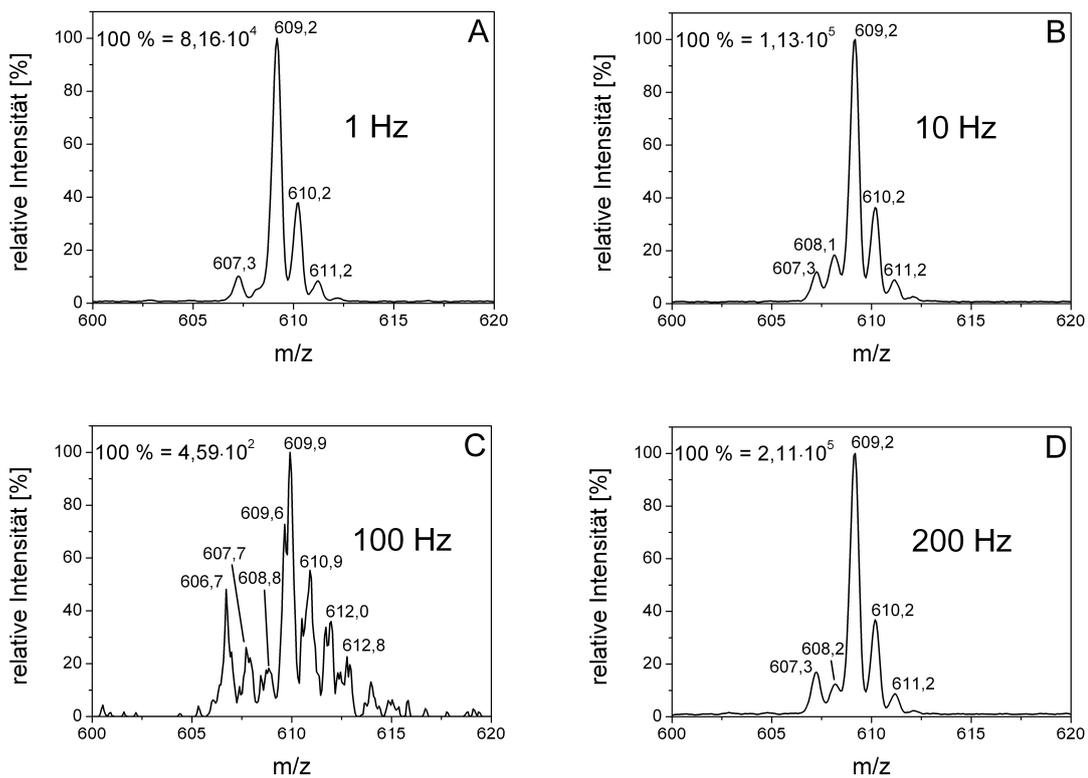


Abbildung 5-3 Relative und maximal absolute Intensitäten der Massenspektren bei unterschiedlichen Frequenzen, die an das DBE angelegt sind. Die Massenspektren beziehen sich auf Abbildung 5-1 und sind über die gesamten 10 min der Messung genommen. A) 1 Hz, B) 10 Hz, C) 100 Hz und D) 200 Hz, Parameter: Flussrate $0,3 \mu\text{L}/\text{min}$, Reserpinlösung, Potentialdifferenz $5,5 \text{ kV}$.

Alle Massenspektren zeigen als Hauptpeak das Masse/Ladungsverhältnis 609 m/z des protonierten Reserpins. Die Intensitäten und die Isotopenverteilung unterscheiden sich teilweise erheblich. Der Bereich, in dem sich die absoluten Intensitäten befinden, erstreckt sich von $4,59 \cdot 10^2 \text{ a.u.}$ bei der 100 Hz -Messung bis $2,11 \cdot 10^5 \text{ a.u.}$ bei der 200 Hz -Messung. Die absoluten Intensitäten der 100 Hz und 200 Hz -Messung unterscheiden sich um den Faktor 460. Die 1 Hz und 10 Hz -Messungen verfügen über eine absolute Intensität von $8,16 \cdot 10^4 \text{ a.u.}$ und $1,13 \cdot 10^5 \text{ a.u.}$ Bezogen auf die absolute Intensität der 200 Hz -Messung handelt es sich hierbei um Unterschiede mit dem Faktor 2,5, respektive 1,9. Dabei ist zu bedenken, dass die Einstellungen des Massenspektrometers konstant sind. Die Variable während der Durchführung der Experimente ist die angelegte Frequenz an das DBE. Die Detektion mit dem Massenspektrometer ist ebenfalls frequenzabhängig. Die Unterschiede der absoluten Intensitäten der TICs und Massenspektren sind in der fehlenden Synchronisierung von DBE und Massenspektrometer begründet. Daher ist es von essentieller Bedeutung, die beiden noch unabhängigen frequenzbasierten Systeme miteinander zu synchronisieren oder mit einer auf den Emitterdurchmesser optimierten Frequenz zu arbeiten.

5.4 Offsetunabhängigkeit des DBEs

Der nächste Schritt ist es, die Unabhängigkeit des DBEs von dem Offset nochmals mit dem Massenspektrometer zu bestätigen. Bereits in Abschnitt 4.4.2 wurde mit Strommessungen an der Gegenelektrode die Unabhängigkeit des DBEs von dem angelegten Offset im Hochspannungssignal gezeigt. Das Experiment soll mit der Verwendung des Massenspektrometers als Detektor wiederholt werden. Im Vorfeld, siehe Abschnitt 5.3, haben die Messungen mit unterschiedlichen Frequenzen ergeben, dass bei einer angelegten Frequenz von 200 Hz die absolute Intensität optimal ist. Diese Frequenz wird daher auch für die folgende Messung übernommen.

Der eingestellte Massenbereich ist von 604 m/z bis 614 m/z. Die Potentialdifferenz beträgt 5,5 kV mit den Offsettingen 2,7 kV, -2,7 kV und 0 kV. Die Messungen sind mit einer Dauer von 5 min aufgenommen. Die in Abbildung 5-4 dargestellten absoluten Intensitäten der Massenspektren sind aus 5-minütigen TIC Messungen genommen. Es werden 2 Massenspektren pro Offsetting gemittelt.

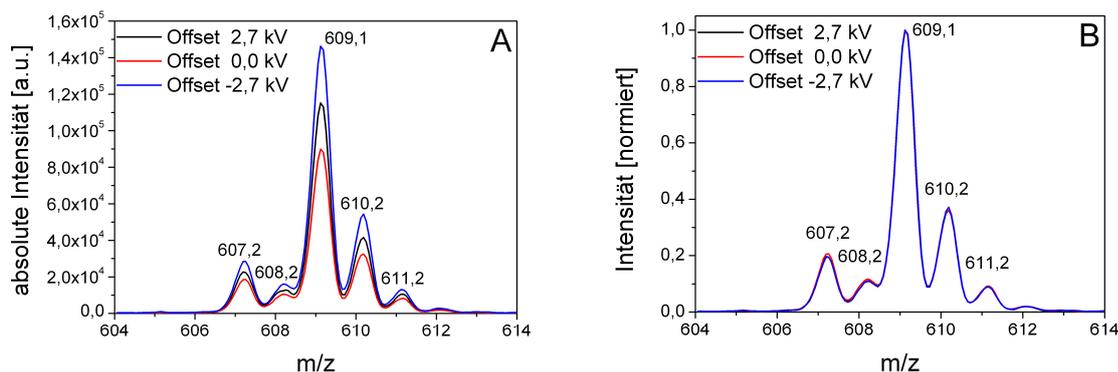


Abbildung 5-4 Offsetmessungen bei einem Potentialwechsel von 5,5 kV mit den A) Offset 2,7 kV (schwarz), Offset 0 kV (rot) und Offset -2,7 kV (blau). Die Messungen sind Mittellungen aus 2 Messungen á 5 min. B) Normierung der Offsetmessungen auf Intensität des Hauptpeaks 609,1 m/z. Der 75 μm -Emitter wird verwendet. Parameter: Frequenz 200 Hz, Flussrate 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$, Injektionszeit der Ionenfalle 5 ms, 1 Microscan, AGC ist ausgestellt.

In allen Messungen ist der Hauptpeak, 609 m/z, des protonierten Reserpins zu erkennen. Die absoluten Intensitäten von dem Reserpin-Massenspektrum, dargestellt in Abbildung 5-4 A, weichen leicht voneinander ab. Diese Abweichungen liegen jedoch in einem minimalen Bereich. Um die absoluten Intensitäten des Hauptpeaks 609 m/z und die Verhältnisse zu der Isotopenverteilung vergleichen zu können, werden die absoluten Intensitäten auf 609 m/z normiert, gezeigt in Abbildung 5-4 B. Hier sind keine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Offseteinstellungen mehr zu erkennen. Mit diesem Experiment wird mit einer alternativen Detektion die Unabhängigkeit zwischen dem Offset in dem Hochspannungssignal und dem DBE gezeigt. Die relative Isotopenverteilung von 10^{-6} mol/L Reserpin ist gleich.

5.5 Optimierung des Ionisierungszeitraums

Bei allen bisherigen Messungen ist der Frequenzgenerator mit einem Taktverhältnis von 50:50 eingestellt. Die Einstellung ist gewählt worden, um einer Oberflächenaufladung an der äußeren Kapillarwand entgegenzuwirken. In Kapitel 5.3 ist die Charakterisierung des DBEs für die Frequenzen 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz und 200 Hz, alle mit einem Taktverhältnis von 50:50, für die Detektion mit einer Ionenfalle gezeigt. In dem nächsten Schritt soll die Auswirkung der nicht detektierbaren Gegenladungen auf die absolute Intensität des TICs sowie auf die des Massenspektrums minimiert werden. Die gewählte Form des angelegten Hochspannungssignals soll folgenden Kriterien unterliegen: Es soll der Aufladung der äußeren Kapillaroberfläche entgegen gewirkt werden und eine maximale Intensität des zu detektierenden Analyten im Massenspektrometer ermöglicht werden. Aus der Sicht eines Anwenders macht es wenig Sinn, Ladungen zu generieren, die unter den vorliegenden Einstellungen des Massenspektrometers nicht detektierbar sind und zudem die gesamte Intensität des TICs und Massenspektrums mindern.

Je kürzer die Zeit ist, in der Gegenladungen generiert werden, desto höher ist die Intensität des TICs und des Massenspektrums. Das liegt daran, dass mehr detektierbare Ladungen generiert werden als nicht detektierbare Gegenladungen. Einhergehend mit der Reduzierung der Zeit nach dem negativ gerichteten Potentialwechsel wirkt der zufällige Beginn der Injektionszeit der Ionenfalle weniger stark auf die Intensität des TICs und damit auf das Massenspektrum ein.

Die Injektionszeit der Ionenfalle von 5 ms ist die Basiszeit für die Änderungen des Taktverhältnisses und entspricht 100 %. Bezogen auf die Basiszeit wird das Potential von 5,5 kV mit unterschiedlichen Taktverhältnissen an das DBE angelegt. In den Experimenten werden die Taktverhältnisse 50:50, 90:10, 80:20 und 40:10:40:10 verwendet. Wie sich die unterschiedlichen Taktverhältnisse auf den daraus resultierenden Spraystrom auswirken, ist in Abbildung 5-5 dargestellt. Um bei der Modellierung den tatsächlichen Spraystrom zu betrachten, ist die Differenz (schwarz) der Strommessungen des offenen (blau) und verschlossenen (grün) 75 μm -Emitters dargestellt. Im Bereich des Übergangs des P_ϕ -Peaks in den P_τ -Peak ist eine exakte Bestimmung des tatsächlichen Spraystroms nicht durchführbar. Daher ist dieser Bereich mit einer schraffierten Linie markiert. Da der P_ϕ -Peak schnell abklingt, ist die Differenz des P_ϕ -Peaks und P_τ -Peaks nach dem nicht zu definierenden Stromverlauf ähnlich dem P_τ -Peak. Aufgrund des kleinen Basiszeitintervalls von 5 ms ist das exponentielle Abklingen des P_τ -Peaks in diesem Bereich irrelevant. Der Spraystrom kann vielmehr als konstant in diesem Bereich betrachtet werden.

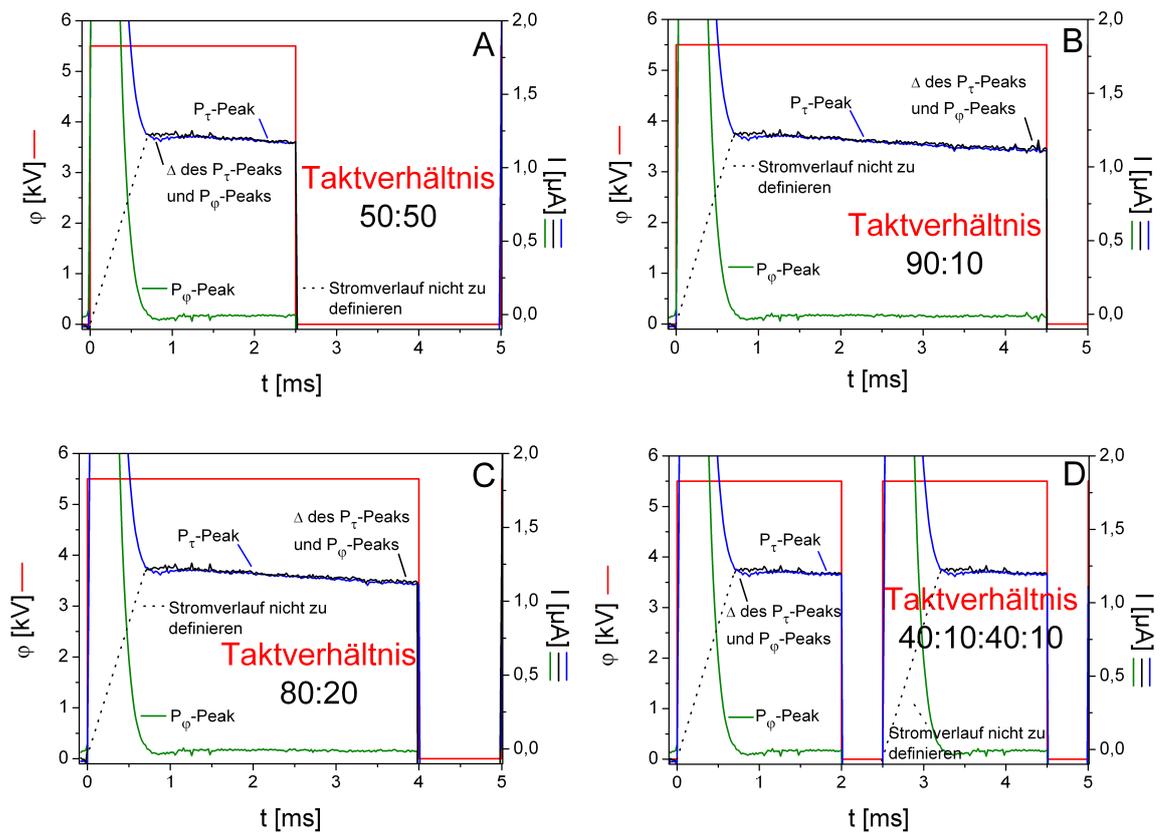


Abbildung 5-5 Modellierung des Spraystroms bei verschiedenen Taktverhältnis A) 50:50, B) 90:10, C) 80:20, D) 40:10:40:10 bezogen auf den Basisintervall 5 ms. Grundlage für die Modellierung ist die Mittlung der Messungen des P_{ϕ} -Peaks und des P_{τ} -Peaks mit dem $75 \mu\text{m}$ -Emitter. Dargestellt ist die Differenz (schwarz) der Strommessungen mit dem offenen (blau) und verschlossenen (grün) Emitter in Relation zu dem Potential (rot).

Durch die unterschiedlichen Taktverhältnisse wird der Spraystrom zu unterschiedlichen Zeiten abgeschnitten. Durch den Einsatz der vier Taktverhältnisse werden unterschiedlich viele Ladungen pro Basiszeit 5 ms von dem DBE erzeugt. Das hat zur Konsequenz, dass durch die verschiedenen Zeitintervalle unterschiedliche Mengen an detektierbaren und nicht detektierbaren Ladungen zum Massenspektrometer transportiert werden. Die unter diesen Bedingungen gemessenen TICs sind in Abbildung 5-6 A bis D dargestellt. Nach den Experimenten mit den verschiedenen Taktverhältnissen wird der Versuchsaufbau modifiziert, um einen unmittelbaren Vergleich zwischen dem dielektrisch behinderten und herkömmlichen Elektrospray zu erhalten. Dafür wird eine $360 \mu\text{m}/50 \mu\text{m}$ Kapillare zwischen die Zubringerkapillare und die Elektrodenkapillare eingefügt. In der Kapillare befindet sich ein Wolframdraht mit einem Durchmesser von $25 \mu\text{m}$. Der Draht ragt über das hintere Kapillarende heraus und ist dort um 180° gebogen. Die Kapillare wird über Teflon-Steckverbindungen in dem Versuchsaufbau integriert. Der Draht zeigt vom Inneren der Kapillare über den

Zwischenraum von Kapillare und Steckverbindung nach außen. An den Draht wird ein Potential von 2 kV angelegt. Der gemessene TIC ist in Abbildung 5-6 E dargestellt.

Bei einem Taktverhältnis von 50:50 in dem Hochspannungssignal verfügt der TIC über die geringste mittlere Intensität von unter $2,5 \cdot 10^6$ a.u. Der nächst höhere TIC ist der des herkömmlichen Elektrosprays. Dieser schwankt um $2,5 \cdot 10^6$ a.u. Die Intensität des TICs, erhalten durch das Taktverhältnis 80:20 im Hochspannungssignal, bewegt sich um $1,0 \cdot 10^7$ a.u., während sich die Intensität des TICs, gemessen mit dem Taktverhältnis 40:10:40:10, um $1,2 \cdot 10^7$ a.u. bewegt. Der TIC mit der höchsten Intensität ist der TIC mit dem Taktverhältnis 90:10 im Hochspannungssignal. Dieser TIC bewegt sich um $1,5 \cdot 10^7$ a.u. Das Erscheinungsbild der vier TICs, mit dem DBE als Ionenquelle, ist dem um einen Mittelwert schwankenden TIC des herkömmlichen Elektrosprays gleich.

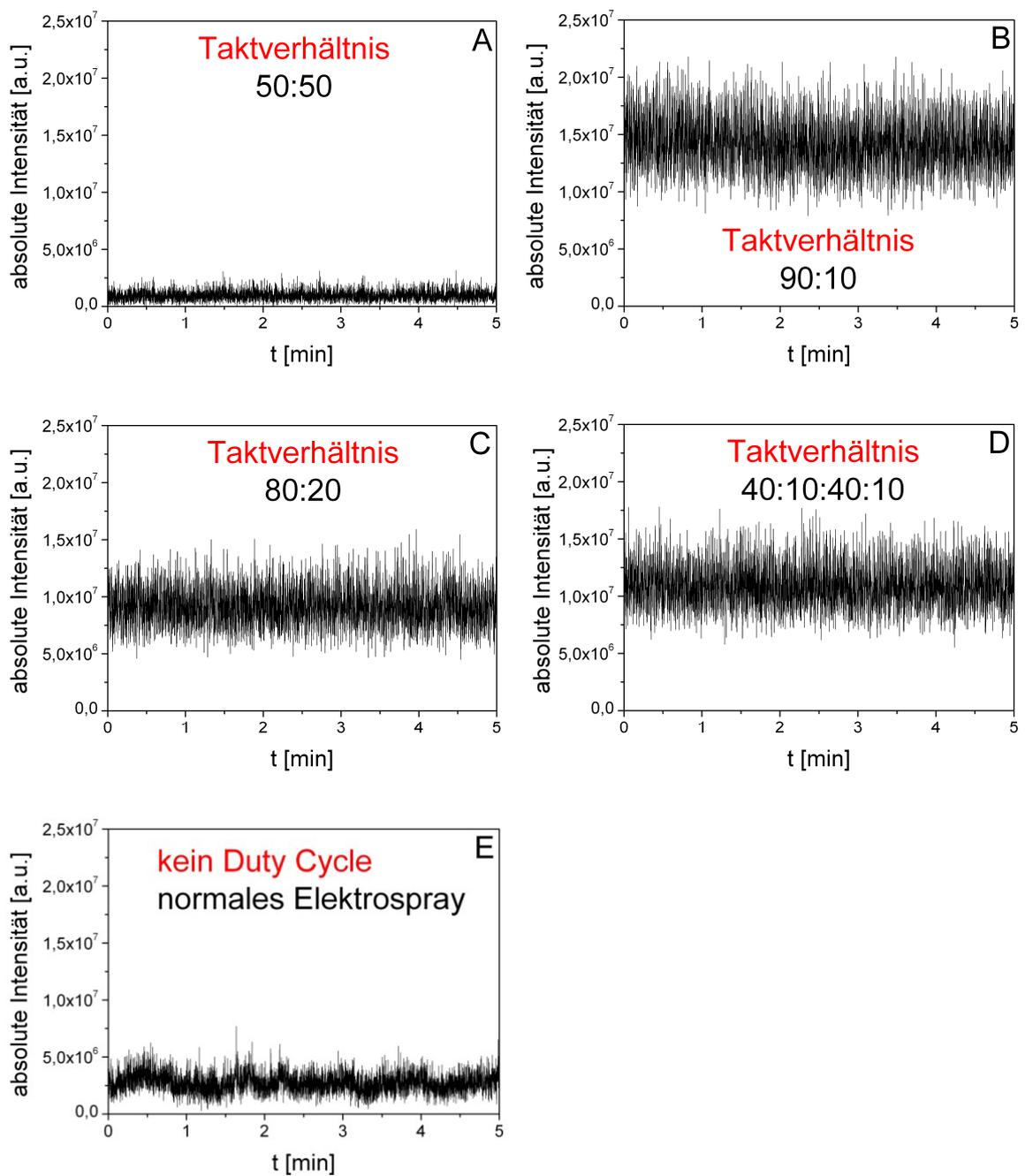


Abbildung 5-6 TIC Messungen bei unterschiedlichen Taktverhältnissen, basierend auf einer Basiszeit von 5 ms, A) 50:50, B) 90:10, C) 80:20, D) 40:10:40:10, E) normales Elektrospray, Parameter: Flussrate 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$, 75 μm -Emitter, Reserpinlösung, Injektionszeit der Ionenfalle 5 ms, Potentialdifferenz DBE 5,5 kV, Potential normales Elektrospray 2 kV.

Die absoluten Intensitäten der Massenspektren der vorangegangenen TIC-Messungen sind in Abbildung 5-7 und Tabelle 5-2 dargestellt. Wie bereits bei den TIC-Messungen, ist die absolute Intensität des Taktverhältnisses von 50:50 am geringsten. Dagegen ist die absolute Intensität des Massenspektrums mit einem verwendeten Taktverhältnis von 90:10 der Hochspannung am höchsten. Werden die absoluten Intensitäten des Hauptpeaks der Massenspektren vom herkömmlichen Elektrospray und der Messung des Taktverhältnisses von 50:50 in Relation genommen, unterscheiden sich diese um den Faktor 0,6. Dagegen unterscheiden sich die absoluten Intensitäten des Hauptpeaks, erhalten durch das Taktverhältnis von 90:10 im Hochspannungssignal und das herkömmliche Elektrospray um den Faktor 6. Durch die Veränderung des Taktverhältnisses von 50:50 auf 90:10 ist eine Optimierung der absoluten Intensität des Hauptpeaks um den Faktor 9,6 möglich. Die absoluten Intensitäten des Hauptpeaks in den Massenspektren, gemessen mit den Taktverhältnissen 80:20 und 40:10:40:10, liegen mit $6,4 \cdot 10^5$ a.u. und $7,2 \cdot 10^5$ a.u. auf einem Niveau.

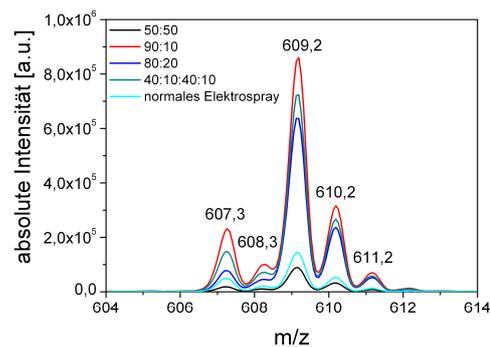


Abbildung 5-7 Massenspektren von Reserpin bei unterschiedlichen Taktverhältnissen bezogen auf die Basiszeit von 5 ms. (schwarz) 50:50, (rot) 90:10, (blau) 80:20, (grün) 40:10:40:10, (rosa) normales Elektrospray. Parameter: Flussrate 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$, 75 μm -Emitter, Reserpinlösung, Injektionszeit der Ionenfalle 5 ms, Potentialdifferenz DBE 5,5 kV, Potential normales Elektrospray 2 kV.

Tabelle 5-2 Daten des in Abbildung 5-7 dargestellten Massenspektrums. Die Faktoren sind auf das normale Elektrospray bezogen. Der Faktor bezieht sich auf die absolute Intensität des normalen Elektrosprays.

Taktverhältnis [%]	$\Delta t_{\text{positiv}}$ [ms]	$\Delta t_{\text{negativ}}$ [ms]	Absolute Intensität	Faktor
50:50	2,5	2,5	89967	0,6
90:10	4,5	0,5	860463	6,0
80:20	4,0	1,0	637047	4,4
40:10:40:10	2 · 2,0	2 · 0,5	723592	5,0
Normales Elektrospray	---	---	143878	1,0

Bei dem Taktverhältnis von 50:50 sind die Zeiten beider Signalanteile zwischen den Potentialwechseln gleich. Nach einem positiven Potentialwechsel beträgt die Zeit 2,5 ms bis zum nächsten Potentialwechsel, genauso wie nach einem negativen Potentialwechsel. Verglichen mit den anderen Taktverhältnissen, hat das Taktverhältnis von 50:50 das kürzeste Intervall nach einer positiven Potentialänderung, jedoch auch das längste Intervall nach einer negativen Potentialänderung. Es wird bei dieser Einstellung des Frequenzgenerators, verglichen mit den anderen Taktverhältnissen, die geringste Menge an detektierbaren Ladungen erzeugt, jedoch die größte Menge an nicht zu detektierenden Ladungen. Darin liegt auch der Grund für die geringen absoluten Intensitäten des TICs und Hauptpeaks des Massenspektrums.

Wenn der Frequenzgenerator das Hochspannungssignal mit einem Taktverhältnis von 90:10 pulst, dann beträgt die Zeit $\Delta t_{\text{positiv}} = 4,5$ ms nach dem positiv gerichteten Potentialwechsel und die Zeit $\Delta t_{\text{negativ}} = 0,5$ ms nach dem negativ gerichteten Potentialwechsel. Verglichen mit dem Taktverhältnis von 50:50, bei dem $\Delta t_{\text{positiv}} = \Delta t_{\text{negativ}} = 2,5$ ms ist, wird die Zeit $\Delta t_{\text{positiv}}$ bei dem Taktverhältnis von 90:10 um den Faktor 1,8 erhöht. Die Zeit $\Delta t_{\text{negativ}}$ wird jedoch um den Faktor 5 verringert. Auch im Vergleich zu den Taktverhältnissen 80:20 und 40:10:40:10, ist die Zeit $\Delta t_{\text{positiv}}$ des Taktverhältnisses von 90:10 am längsten. Dadurch können bezogen auf die Basiszeit 5 ms durch das DBE mehr detektierbare Ladungen zum Massenspektrometer übertragen werden.

Wenn eine niedrige Frequenz an das Elektrospray angelegt ist, ist die Dauer bis zum nächsten Potentialwechsel länger. Daher ist bei der Beurteilung der Intensitäten von TIC und Massenspektrum das Abklingverhalten des P_{τ} -Peaks zu beachten. Wird die Frequenz erhöht, wird der abklingende P_{τ} -Peak vorzeitig durch den nächsten Potentialwechsel unterbrochen. Der P_{τ} -Peak hat in seinem frühen Stadium, im Bereich des Maximums das Erscheinungsbild eines Gleichstroms, siehe Abbildung 5-5. Deswegen stellt das Abklingen bei hohen Frequenzen einen untergeordneten Parameter dar.

Die negativ gerichteten Potentialänderungen liegen bei den Taktverhältnissen 50:50, 80:20 und 90:10 am Ende eines definierten Zeitintervalls. Desweiteren ist es von Interesse, das Verhältnis der absoluten Intensität des TICs und Massenspektrums zu vergleichen, wenn die Summe der relativen Zeitanteile in dem Taktverhältnis gleich sind, sich jedoch unterschiedlich auf die Basiszeit 5 ms verteilen. Dies ist bei den Messungen mit den Taktverhältnissen von 80:20 und 40:10:40:10 gegeben. Beide Taktverhältnisse haben in der Summe die gleichen Zeiten. Bei dem 80:20 Taktverhältnis ist die Zeit $\Delta t_{\text{positiv}} = 4$ ms, während die Zeit $\Delta t_{\text{negativ}} = 1$ ms beträgt. Bei dem Taktverhältnis von 40:10:40:10 sind die Zeiten aufgeteilt. Insgesamt gibt es binnen 5 ms zwei positiv gerichtete Potentialwechsel. Nach jedem positiv gerichteten Potentialwechsel beträgt die Zeit $\Delta t_{\text{positiv}} = 2$ ms. Die Summe der zwei Intervalle nach einem positiven Potentialwechsel während der Basiszeit 5 ms beträgt 4 ms. Neben den zwei positiv gerichteten Potentialwechseln gibt es auch zwei negativ gerichtete Potentialwechsel. Die Zeit beträgt $\Delta t_{\text{negativ}} = 0,5$ ms. In der Basiszeit 5 ms beträgt die Gesamtzeit nach einem negativ gerichteten Potentialwechsel 1 ms. Die Summen der Zeiten nach den jeweiligen Potentialwechseln ist bei den Taktverhältnissen 80:20 und 40:10:40:10 bezogen auf die Basiszeit 5 ms gleich. Die absoluten Intensitäten des TICs, Abbildung 5-6 C und D, und der Hauptpeaks in den Massenspektren, Abbildung 5-7 (blau und grün), unterscheiden sich bei der Verwendung beider Taktverhältnisse des Hochspannungssignal nur gering. Für die Erklärung wird Abbildung 5-5 C und D als Grundlage genommen. Hier wird das Abklingen des Spraystroms über die Zeit dargestellt. Durch die positiv gerichteten Potentialwechsel ist das positive Untergrundsignal grundsätzlich vorhanden und es wird das Maximum des P_{τ} -Peaks mit dem Massenspektrometer detektiert. Durch die kurzen Zeitintervalle bei den 80:20 und 40:10:40:10 Taktverhältnissen wird das Abklingen früh abgeschnitten und das Abklingen der P_{τ} -Peak erscheint als Gleichstrom. Daraus ist zu folgern, dass pro Zeiteinheit während beider Zyklen eine ähnliche Menge an Ladungen übertragen wird. Die nahezu identischen Intensitäten sind auf diese Eigenschaft des P_{τ} -Peaks bei kurzen Zeitintervallen zurückzuführen. Werden die Zeitintervalle des Taktverhältnisses größer, müssen die Zeitkonstanten des Abklingens für den P_{τ} -Peak in Betracht gezogen werden.

5.6 Grenzen der Ionisierungsoptimierung

Im Abschnitt 5.5 wird die Optimierung der Frequenzgeneratoreinstellung durch die Verwendung unterschiedlicher Taktverhältnis vorgestellt. Für die Kombination von DBE und dem Massenspektrometer mit einer Ionenfalle wird das Taktverhältnis der DBE Frequenz so eingestellt, dass das Maximum des P_{τ} -Peaks in der Zeit $\Delta t_{\text{positiv}}$ wiederkehrend generiert wird. In diesem Zeitintervall ähnelt der P_{τ} -Peak einem Gleichstrom. Im Gegensatz dazu wird die Zeit $\Delta t_{\text{negativ}}$ nach einem negativ gerichteten Potentialwechsel verkürzt. Für den Bereich, in dem der Spraystrom mit einem Gleichstrom substituiert werden kann, ist die absolute Intensität der Messungen mit dem Massenspektrometer maximal, wenn $\Delta t_{\text{positiv}} > \Delta t_{\text{negativ}}$ ist. Im weiteren Verlauf ist es von Interesse, wie klein $\Delta t_{\text{negativ}}$ minimal sein darf, um das dielektrisch behinderte Elektrospray stabil zu betreiben.

Der Frequenzgenerator wird auf ein Taktverhältnis von 95:5 eingestellt. Die Basiszeit ist wieder 5 ms, die als 100 % definiert werden. Das bedeutet, die Zeit $\Delta t_{\text{positiv}}$ beträgt nach einem positiv gerichteten Potentialwechsel 4,75 ms und die Zeit $\Delta t_{\text{negativ}}$ nach einem negativ gerichteten Potentialwechsel 0,25 ms.

In dem vorangegangenen Experiment ist mit einem eingestellten Taktverhältnis von 90:10 die maximale Intensität im TIC und im Massenspektrum gemessen worden. Um den direkten Vergleich zwischen den Taktverhältnissen von 95:5 und 90:10 zu haben, wird das Experiment mit dem Taktverhältnis von 90:10 nach dem Taktverhältnis von 95:5 wiederholt. In beiden Experimenten beträgt die Potentialdifferenz 5,5 kV. Die Messungen der absoluten Intensitäten der TICs ist in Abbildung 5-8 dargestellt.

Wie in Abbildung 5-8 A dargestellt, ist kurz nach dem Beginn des Experiments mit dem eingestellten Taktverhältnis von 95:5 eine Tropfenbildung am Emitter zu beobachten. Die Tropfenbildung hat einen unmittelbaren Einfluss auf die absolute Intensität des TICs. Die absolute Intensität des TICs bewegt sich um $1 \cdot 10^7$ a.u. Der TIC bricht nach einigen Minuten ein bis er schließlich nicht mehr zu detektieren ist. In dieser Zeit hat sich ein massiver Tropfen an dem Emitter gebildet, der das Elektrospray unterbindet. Der Tropfen wird nach 27 Minuten mit einem kurzen Stickstoffstoß von dem Emitter entfernt. Die absolute Intensität des TICs steigt danach sprunghaft an und bleibt für fünf Minuten auf einem Niveau. Einhergehend mit einer erneuten Tropfenbildung an der Emitterspitze bricht der TIC erneut ein. Aufgrund der Instabilität des DBEs, wird die Messung nach 60 Minuten abgebrochen. Die Einstellung des Frequenzgenerators mit der Zeit $\Delta t_{\text{negativ}} = 0,25$ ms verursacht ein unbeständiges DBE.

Zur Überprüfung wird das Taktverhältnis 90:10 mit $\Delta t_{\text{positiv}} = 4,5 \text{ ms}$ und $\Delta t_{\text{negativ}} = 0,5 \text{ ms}$ eingestellt. Bei vorangegangenen Experimenten ist bei dieser Frequenzgeneratoreinstellung eine optimale absolute Intensität des TICs gemessen worden. Eine über 40 Minuten andauernde TIC Messung ist in Abbildung 5-8 B gezeigt. Der TIC bewegt sich binnen der Messung um eine absolute Intensität von $1,5 \cdot 10^7 \text{ a.u.}$ Im Gegensatz zu der Messung mit dem Taktverhältnis 95:5, ist bei dieser Messung kein Einbruch des TICs zu erkennen. Eine Tropfenbildung an dem Emitter findet nicht statt. Da sich der TIC über 40 Minuten auf einem konstanten Niveau befindet, wird die Messung abgebrochen. Die Stabilität des dielektrisch behinderten Elektrosprays ist mit dieser Einstellung des Frequenzgenerators stabil.

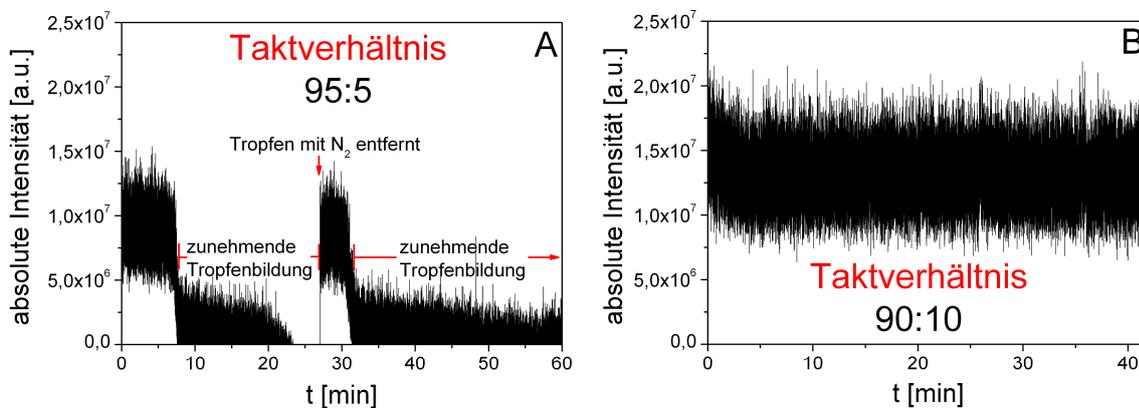


Abbildung 5-8 A) Taktverhältnis 95:5, Kaum konstantes Spray durch kontinuierliche Tropfenbildung, B) Taktverhältnis 90:10, Aufgrund des konstanten Signals nach 42 min Messung abgebrochen. Parameter: Flussrate $0,3 \mu\text{L}/\text{min}$, $75 \mu\text{m}$ -Emitter, Reserpinlösung, Injektionszeit der Ionenfalle 5 ms , Potentialdifferenz $5,5 \text{ kV}$.

Bei den Experimenten, bei denen der Frequenzgenerator mit den Taktverhältnissen 95:5 und 90:10 eingestellt ist, wird gezeigt, dass die Optimierung des DBEs durch die Einstellung des Taktverhältnisses über den Frequenzgenerator endlich ist. Bei dem Taktverhältnis 95:5 beträgt das Zeitintervall nach dem negativ gerichteten Potentialwechsel $0,25 \text{ ms}$. Bei einem eingestellten Taktverhältnis von 90:10 ist dieses Zeitintervall mit $0,5 \text{ ms}$ doppelt so lang. Bei einem Zeitintervall von $0,5 \text{ ms}$ nach einem negativ gerichteten Potentialwechsel wird der Umpolarisierung des Dielektrikums eine doppelt so lange Zeit gewährt als bei einem Zeitintervall von $0,25 \text{ ms}$. Da das DBE bei einem vorgegebenen Zeitintervall von $0,25 \text{ ms}$ nach einem negativ gerichteten Potentialwechsel instabil ist, deutet dies darauf hin, dass die Umpolarisierung des Dielektrikums nicht vollständig ist. Bei einer unvollständigen Umpolarisierung des Dielektrikums kommt es zu einer Minderung der Potentialdifferenz. Die reduzierte Potentialdifferenz führt wiederum zu einem minimierten elektrischen Feld über das

Dielektrikum. Da die Potentialdifferenz proportional zu den generierten Ladungen ist, nimmt auch die Menge an Ladungen ab.

Dies ist nicht zu beobachten, wenn das Zeitintervall nach dem negativ gerichteten Potentialwechsel 0,5 ms beträgt. Die Umpolarisierung des Dielektrikums vollzieht sich in dem Zeitintervall 0,5 ms vollständig.

Die Messungen mit den Taktverhältnissen 95:5 und 90:10 zeigen, dass nach dem erforderlichen negativ gerichteten Potentialwechsel mindestens die Zeit $\Delta t_{\text{negativ}} = 0,5$ ms benötigt wird. Damit ein stabiles dielektrisch behindertes Elektrospray erhalten wird, muss es zu einer vollständigen Umpolarisierung der Elektrodenkapillare kommen.

5.7 Fazit: Kombination von DBE und Massenspektrometer

In den vorgestellten Experimenten erfolgt eine vertiefende Charakterisierung des DBEs. Der Schwerpunkt der Experimente liegt dabei auf den Intensitätsunterschieden der TICs und Massenspektren bei unterschiedlichen an das DBE angelegten Frequenzen. Durch die vertiefende Charakterisierung des DBEs mit Hilfe des Massenspektrometers wird ein weiterer Parameter ersichtlich, der die Intensität der TICs und Massenspektren beeinflusst. Neben der Ionisierungsform und den dadurch erzeugten Ladungen ist auch die Art der Detektion ein relevantes Kriterium für Optimierung der Intensitäten. In diesen Experimenten wird die Veränderung des Taktverhältnisses dazu genutzt, den bestehenden Einfluss, der durch die Unabhängigkeit der frequenzbetriebenen Systeme DBE und Massenspektrometer existiert, zu minimieren. Das Experimentieren mit dem Taktverhältnis ermöglicht eine endliche Optimierung der Intensitäten des TICs und der Massenspektren.

6 SYNCHRONISIERUNG VON DBE UND MASSENSPEKTROMETER

Mit dem Verstellen der Taktverhältnisse werden optimierte absolute Intensitäten der TIC und der Massenspektren gemessen. Während die Optimierung der absoluten Intensitäten durch das Verstellen des Taktverhältnisses gewährleistet ist, bleibt jedoch die Problemstellung der zwei frequenzabhängigen und unabhängig voneinander laufenden Systeme, des DBEs und des Massenspektrometers, bestehen. Die Reduzierung des Zeitintervalls nach dem negativ gerichteten Potentialwechsel optimiert die absoluten Intensitäten des TICs und des Massenspektrums der detektierbaren Ladungsträger. Durch die Reduzierung des Zeitintervalls nach einem negativ gerichteten Potentialwechsel ist der Einfluss dieser Zeiten auf den detektierten TIC und Massenspektren geringer. Das Intervall nach einem negativen Potentialwechsel ist damit zwar minimiert, aber es hat dennoch einen Einfluss auf die Detektion. Um diesen verbleibenden Einfluss der Zeitintervalle nach einem negativ gerichteten Potentialwechsel vollständig aus der Detektion der TIC und Massenspektren zu extrahieren, wird das DBE auf die Injektionszeit der Ionenfalle synchronisiert. In diesem Kapitel wird dieser Prozess dargestellt.

6.1 Schematischer Aufbau des Massenspektrometers

Die Injektionszeit der Ionenfalle ist über die Software Xcalibur einstellbar. Während der Experimente ist diese eingestellte Zeit diskret und der Scan- und Datenverarbeitungsprozess variabel. Das Ziel der folgenden Experimente ist es die maximale absolute Intensität der TICs und Massenspektren zu gewinnen. Um dieses Ziel erreichen zu können, wird das DBE auf das Massenspektrometer getriggert. Das heißt, ein elektrisches Signal des Massenspektrometers wird als Ausgangssignal für den Beginn des DBEs verwendet. Um den Ort des elektrischen Bauteils im Massenspektrometer zu zeigen, von dem das Ausgangssignal ausgeht, ist in Abbildung 6-1 eine schematische Darstellung des Massenspektrometers gezeigt, bei der das Massenspektrometer in vier Einheiten unterteilt ist. In der ersten Einheit befindet sich bei normalen experimentellen Bedingungen die werkseitige Ionenquelle des Herstellers. In dem modifizierten experimentellen Aufbau, bei dem das DBE als Ionenquelle verwendet wird, befindet sich das DBE in der ersten Einheit. Das DBE sprüht unter Atmosphärendruck gegen eine erwärmte Kapillare, die in eine Röhrenlinse

mündet. Die Röhrenlinse befindet sich in der zweiten Einheit. Durch den Einsatz einer mechanischen Pumpe befindet sich in dieser Einheit ein geringerer Druck als der Atmosphärendruck. In der dritten Einheit befindet sich ein Oktapol. Die zweite Einheit ist von der dritten Einheit durch einen Skimmer getrennt. Eine Turbopumpe in der dritten Einheit dient einer weiteren Druckminderung. Über einen weiteren Skimmer ist die dritte Einheit von der vierten getrennt. In der vierten Einheit befinden sich ein weiterer Oktapol, die Ionenfalle und der Detektor. Eine weitere Turbopumpe verursacht ein Niederdruckmilieu.

An dem zweiten Skimmer, zwischen der dritten und vierten Einheit, liegt das elektronische Signal an, das die Injektionszeit der Ionenfalle initialisiert. Bei diesem Signal handelt es sich um ein TTL-Signal, dessen Intervall grundsätzlich 3 ms lang ist. Bei einem positiven Potentialwechsel ändert sich das Potential an dem zweiten Skimmer, so dass Ionen durch den zweiten Oktapol zu der Ionenfalle gelangen und schließlich detektiert werden.

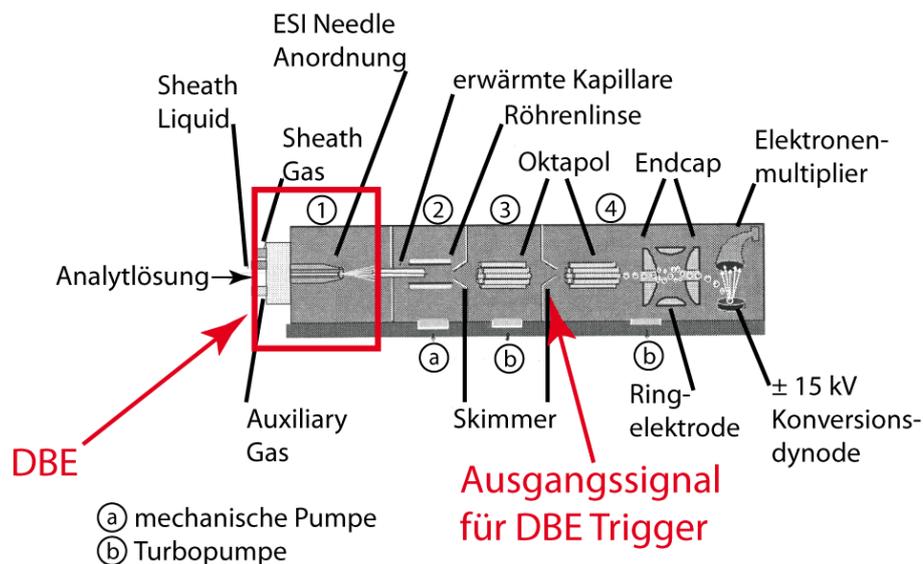


Abbildung 6-1 Schematischer Aufbau des Massenspektrometers [46]. Die herkömmliche Elektrosprayquelle wird durch das DBE ersetzt. Die generierten Ladungen werden durch eine erwärmte Kapillare über eine Röhrenlinse und zwei Oktapolen zu der Ionenfalle transferiert. Von dem DBE bis zur Detektion der Ionen verläuft ein Druckgefälle von Atmosphärendruck zu einem Niederdruckmilieu.

Für die Modifizierung des experimentellen Aufbaus durch die Verwendung des DBEs wird der positive Potentialwechsel an dem zweiten Skimmer als Ausgangssignal für den DBE-Trigger verwendet. Das bedeutet, dass dieses Ausgangssignal gleichzeitig die Öffnung der Ionenfalle und den DBE-Trigger steuert. Die theoretischen zeitlichen Abhängigkeiten der einzelnen Potentialänderungen sind in Abbildung 6-2 dargestellt.

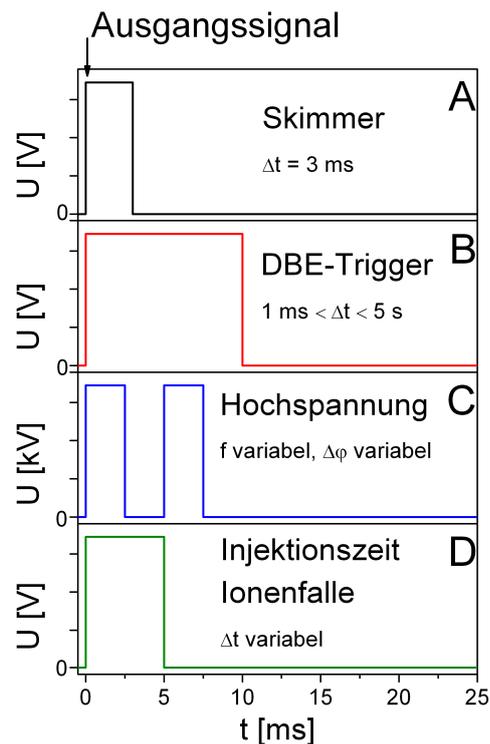


Abbildung 6-2 Schematische Darstellung der DBE-Triggerung. Das Ausgangssignal (A, schwarz) liefert der Skimmer, der vor dem zweiten Oktapol installiert ist. Durch das Ausgangssignal werden simultan die Injektionszeit der Ionenfalle (D, grün) und der DBE-Trigger (B, rot) gestartet. Für das Intervall des DBE-Triggers ist ein frequenzabhängiges Potential an das DBE angelegt. Die Injektionszeit der Ionenfalle, der DBE-Trigger und der Potentialwechsel mit seiner Frequenz sind variabel.

Der elektrische Impuls des Ausgangssignals startet zeitgleich das Injektionsintervall der Ionenfalle und den DBE-Trigger. Das Intervall für den DBE-Trigger ist $1 \text{ ms} < \Delta t < 5 \text{ s}$. Für die eingestellte Zeit $1 \text{ ms} < \Delta t < 5 \text{ s}$ wird das DBE mit einer definierten Frequenz betrieben. In allen Experimenten beträgt der Potentialwechsel 5,5 kV. Das Intervall des DBE-Triggers sowie die angelegte Frequenz an das DBE sind variabel.

Im Vergleich zu den vorangegangenen Experimenten ist das Kapillarsystem unverändert. Es ist ein $75 \text{ }\mu\text{m}$ -Emitter am Ende des Kapillarsystems angebracht. Als Elektrolyt wird die 10^{-6} mol/L Reserpinlösung verwendet.

Die Detektion erfolgt über das LCQ-Massenspektrometer. Die Detektion mit dem Massenspektrometer erfolgt im positiven Modus. Der DBE-Trigger ist ein im Haus entworfenes Gerät. Über ein TTL-Signal triggert der DBE-Trigger den Frequenzgenerator, der das variabel einstellbare Signal an den TREK-Generator weiterleitet. Wie gewohnt verstärkt der TREK-Generator das Signal des Frequenzgenerators um den Faktor 1000. Es wird erwartet, dass durch dieses Verfahren eine maximale absolute Intensität von Reserpin detektiert wird.

6.2 Zusammenhang von Trigger und Injektionszeit

6.2.1 Spezifische experimentelle Einstellungen

In vorangegangenen Experimenten beziehen sich die Experimente auf das Basiszeitintervall von 5 ms. Damit auch weiterhin das Basiszeitintervall 5 ms beträgt, wird in den folgenden Experimenten das synchronisierte und das unabhängige DBE mit der Frequenz 100 Hz und einem Taktverhältnis 50:50 betrieben.

Mit dem Beginn der Injektionszeit der Ionenfalle erfolgt über den DBE-Trigger ein positiv gerichteter Potentialwechsel des Hochspannungssignals. Aufgrund dessen beginnt das DBE grundsätzlich mit dem positiven Halbzyklus. Die Halbperiode nach einem negativ gerichteten Potentialwechsel wird mit diesem Verfahren aus der Detektion extrahiert.

Bei dem vom Massenspektrometer unabhängigen DBE geht der Halbzyklus nach einem negativ gerichteten Potentialwechsel, wie bereits in Abschnitt 5.5 dargestellt, in die Detektion von TICs und Massenspektren ein.

6.2.2 Ergebnisse

Zunächst ist es von Interesse, die Merkmale zwischen dem synchronisierten und dem vom Massenspektrometer unabhängigen DBE zu unterscheiden. In Abbildung 6-3 bis Abbildung 6-6 ist in A der TIC des synchronisierten DBEs (blau) mit des unabhängigen DBEs (rot) in einer Messung dargestellt. In den Abbildungen B sind die zu dem TIC zugewiesenen Massenspektren von 10^{-6} mol/L Reserpin gezeigt. Grundlage des jeweiligen Massenspektrums ist die gesamte Dauer der entsprechenden TIC-Messung von 2,5 min. Um die elektronischen Zusammenhänge der Synchronisierung zu verdeutlichen, sind in C die Spannungssignale der Injektionszeit der Ionenfalle (IT), des DBE-Triggers (TR) und des angelegten Potentialwechsels (HV) abgebildet. Für das unabhängige DBE ist die schematische Darstellung der elektronischen Schaltung für die Injektionszeit der Ionenfalle und den angelegten Potentialwechsel in D dargestellt. Die Pfeile in D verdeutlichen die Variabilität der Ausgangspunkte der Injektionszeit der Ionenfalle und des angelegten Potentials.

In dem ersten Experiment beträgt das Intervall des DBE-Triggers 5 ms. Die Injektionszeit der Ionenfalle ist ebenfalls 5 ms. Damit sind beide Zeiten gleich der Halbperiode bei der angelegten Frequenz von 100 Hz.

Bei der Synchronisierung des DBEs auf das Massenspektrometer erfolgt das Triggern auf die positive Flanke des Potentialwechsels. Sofern die Zeiten des DBE-Triggers und der Halbperiode gleich sind, haben die generierten negativen Ladungen keinen Einfluss auf den TIC. Sobald das DBE und das Massenspektrometer unabhängig voneinander agieren, ist der Einfluss der negativen Ladungen auf den TIC vorhanden. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 6-3 A deutlich zu erkennen. Sind die beiden Systeme, DBE und Massenspektrometer, synchronisiert, schwankt die absolute Intensität des TICs leicht um $1 \cdot 10^7$ a.u. Ist die Synchronisierung nicht vorhanden, ist der Bereich der Schwankungen signifikant erhöht.

Bei der angelegten Frequenz von 100 Hz mit einem Taktverhältnis von 50:50 und einer Injektionszeit von 5 ms liegt der Bereich der absoluten Intensität zwischen Null und einem Maximum. Null ergibt sich, wenn bei gegebenen Einstellungen während der gesamten Detektionsphase des Massenspektrometers von dem DBE negative Ladungen erzeugt werden.

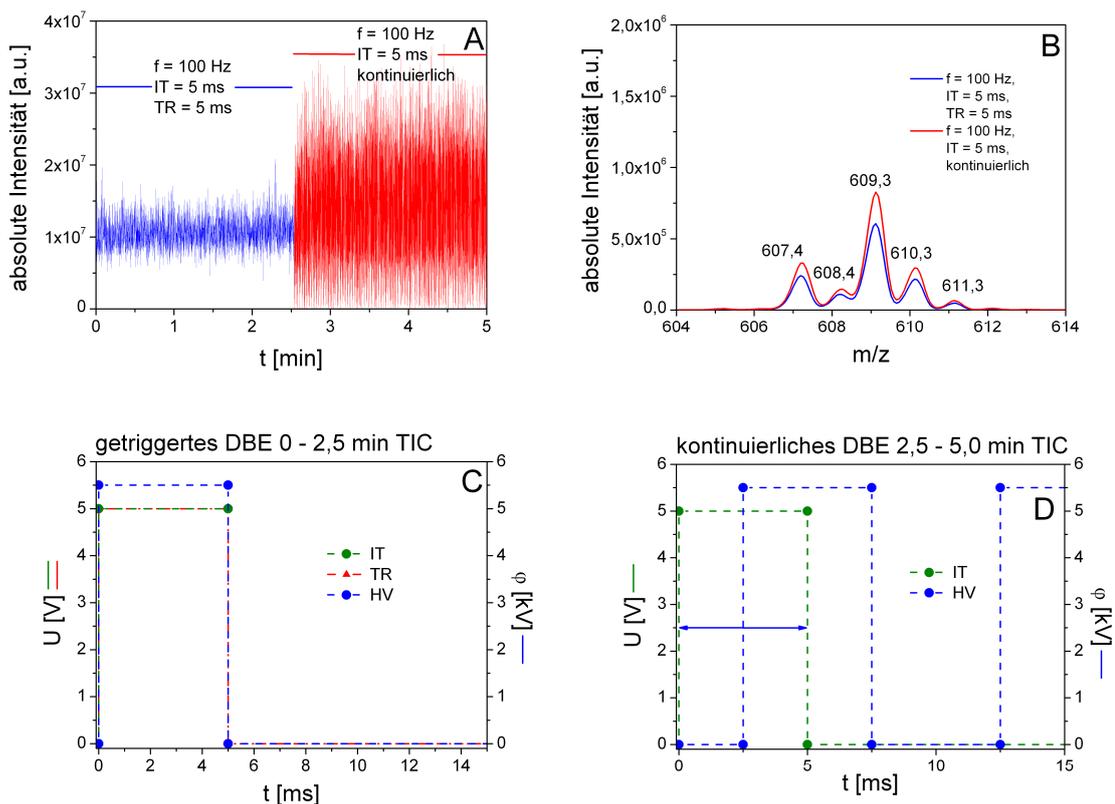


Abbildung 6-3 A) TIC des getriggerten (blau) und kontinuierlichen (rot) DBEs. Parameter: $f=100$ Hz, Injektionszeit der Ionenfalle (IT) 5 ms, DBE-Trigger (TR) 5 ms. B) Massenspektren von Reserpin des getriggerten und kontinuierlichen DBEs. C) schematische Spannungssignale des getriggerten DBEs mit der IT, des TR und des angelegten Potentials (HV). D) schematische Spannungssignale des kontinuierlichen DBEs mit IT und HV.

Die absolute Intensität ist dagegen maximal, wenn der komplette positive Sprayzyklus des DBEs von der Ionenfalle detektiert wird. Der Mittelwert des getriggerten DBEs liegt leicht unter dem Mittelwert des unabhängigen DBEs. Dadurch ist auch der geringe Unterschied der absoluten Intensität des Hauptpeaks 609,3 m/z in den Massenspektren zu erklären.

Wird die Injektionszeit der Ionenfalle auf 6 ms erhöht, bei gleicher Frequenz und Triggerung, ist ein ähnliches Verhältnis zwischen den TICs zu erkennen. Sind das DBE und das Massenspektrometer synchronisiert, sind wieder minimale Schwankungen des TICs (blau) um $1 \cdot 10^7$ a.u. zu erkennen. Verglichen mit der Öffnungszeit der Ionenfalle von 5 ms ist kein Unterschied zwischen den TIC-Niveaus zu erkennen.

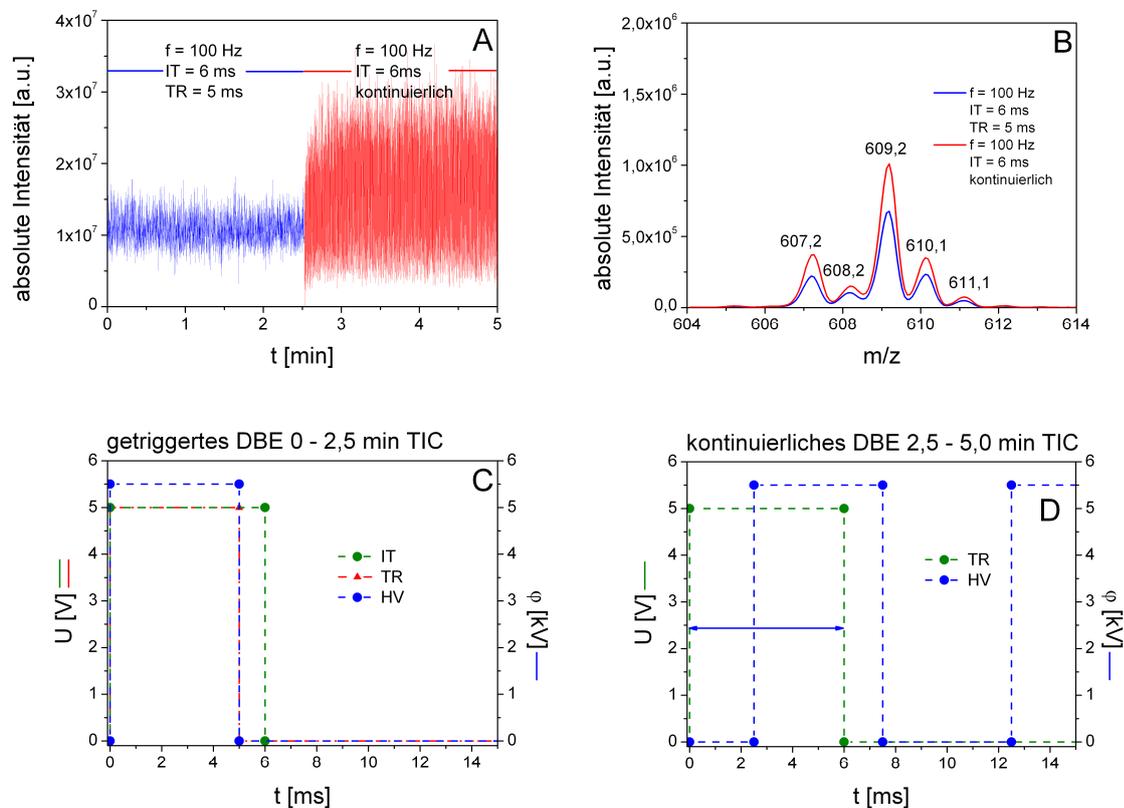


Abbildung 6-4 A) TIC des getriggerten (blau) und kontinuierlichen (rot) DBEs. Parameter: $f = 100$ Hz, Injektionszeit der Ionenfalle (IT) 6 ms, DBE-Trigger (TR) 5 ms. B) Massenspektren von Reserpin des getriggerten und kontinuierlichen DBEs. C) schematische Spannungssignale des getriggerten DBEs mit der IT, des TR und des angelegten Potentials (HV). D) schematische Spannungssignale des kontinuierlichen DBEs mit IT und HV.

Ist das DBE nicht auf das Massenspektrometer synchronisiert, unterscheidet sich der TIC (rot) von dem vorherig dargestellten. Das Minimum des TICs ist von Null auf ein höheres Niveau angehoben. Durch die Erhöhung des Injektionsintervalls der Ionenfalle gelangen in jedem Messzyklus der Ionenfalle für mindestens 1 ms detektierbare Ionen in die Ionenfalle. Das maximale Niveau dieses TICs bleibt durch die erhöhte Injektionszeit der Ionenfalle unverändert. Das konstante Niveau des Maximums ist in der maximalen Dauer eines Sprayzyklus von 5 ms begründet. Die in diesem Sprayzyklus vom DBE erzeugten Ladungen können maximal von dem Massenspektrometer detektiert werden. Da der Sprayzyklus unverändert ist, resultiert daraus das gleiche maximale Niveau des TICs in den Experimenten.

Die aus den unterschiedlichen TICs resultierenden Massenspektren bestätigen die Divergenz der absoluten Intensitäten des Hauptpeaks, vergleiche Abbildung 6-3 B und Abbildung 6-4 B. Bei dem direkten Vergleich der absoluten Intensitäten des Hauptpeaks von Reserpin im Massenspektrum unter der Verwendung des synchronisierten DBE befinden sich die Maxima der Peaks auf demselben Niveau von $6 \cdot 10^5$ a.u.. Werden dagegen die absoluten Intensitäten des unabhängigen DBEs verglichen, ist eine leicht erhöhte absolute Intensität des Hauptpeaks zu erkennen.

Das nächste Experiment, dessen Messungen in Abbildung 6-5 dargestellt sind, veranschaulicht die Zusammenhänge zwischen den unterschiedlich erzeugten TICs bei unterschiedlicher Injektionszeit der Ionenfalle vertiefend. Die Injektionszeit der Ionenfalle ist von 6 ms auf 7 ms erhöht. Die Einstellung des Triggers sowie die angelegte Frequenz bleiben unverändert. Der TIC, erhalten durch das synchronisierte DBE, befindet sich weiterhin auf dem Niveau $1 \cdot 10^7$ a.u.. Eine Änderung des TICs ist wieder bei dem unabhängigen DBE zu erkennen. Wie bei der Erhöhung der Injektionszeit der Ionenfalle von 5 ms auf 6 ms ist auch bei einer weiteren Erhöhung der Injektionszeit auf 7 ms ein Anstieg des Minimums im TIC des unabhängigen Sprays zu erkennen. Durch den Anstieg der minimalen absoluten Intensität des unabhängigen TICs liegen die Minima beider TICs bei diesem Experiment auf einem Niveau.

Bei der gegebenen Einstellung der Ionenfalle ist ein Sprayintervall von mindestens 2 ms von detektierbaren Ladungen gegeben. Das maximale Intervall, das detektierbare Ladungen erzeugt, ist, wie bei den beiden vorangegangenen auch, 5 ms. Dadurch werden die Schwankungen dieses TICs auch geringer im Vergleich zu den Experimenten, in denen die Injektionszeit der Ionenfalle 5 ms bzw. 6 ms ist.

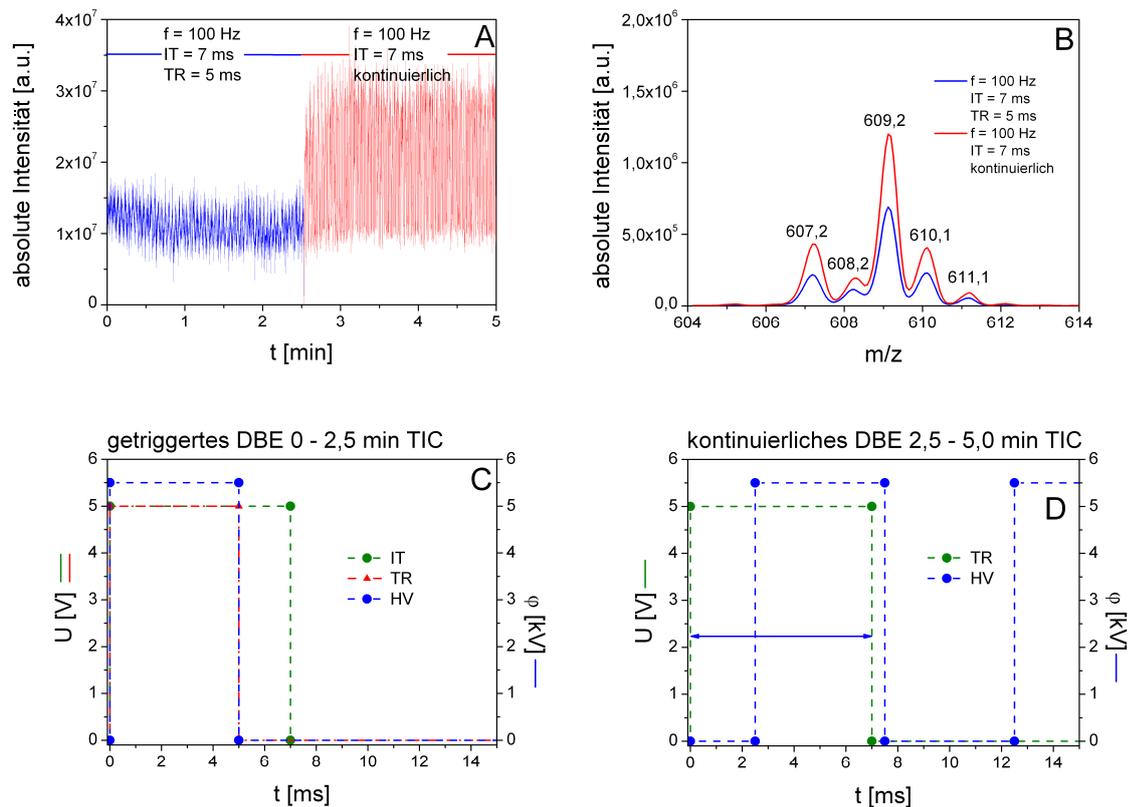


Abbildung 6-5 A) TIC des getriggerten (blau) und kontinuierlichen (rot) DBEs. Parameter: $f = 100$ Hz, Injektionszeit der Ionenfalle (IT) 7 ms, DBE-Trigger (TR) 5 ms. B) Massenspektren von Reserpin des getriggerten und kontinuierlichen DBEs. C) schematische Spannungssignale des getriggerten DBEs mit der IT , des TR und des angelegten Potentials (HV). D) schematische Spannungssignale des kontinuierlichen DBEs mit IT und HV .

In den Massenspektren von Reserpin verhalten sich die Maxima des Hauptpeaks in Abhängigkeit von dem jeweiligen TIC entsprechend den Beobachtungen, die bereits bei der Erhöhung von 5 ms auf 6 ms getätigt wurden. Der Peak, der aus dem synchronisierten DBE resultiert, ist, wie bei den vorangegangenen Experimenten, auf dem unveränderten Niveau von $6 \cdot 10^5$ a.u.. Im Gegensatz dazu ist bei dem unabhängigen DBE eine weitere Erhöhung des Hauptpeaks im Massenspektrum zu erkennen. Während bei einer Injektionszeit der Ionenfallen von 5 ms die absolute Intensität des Hauptpeaks bei $8 \cdot 10^5$ a.u. liegt, ist bei diesem Experiment bei der Injektionszeit der Ionenfalle von 7 ms die absolute Intensität des TICs $1,2 \cdot 10^6$ a.u..

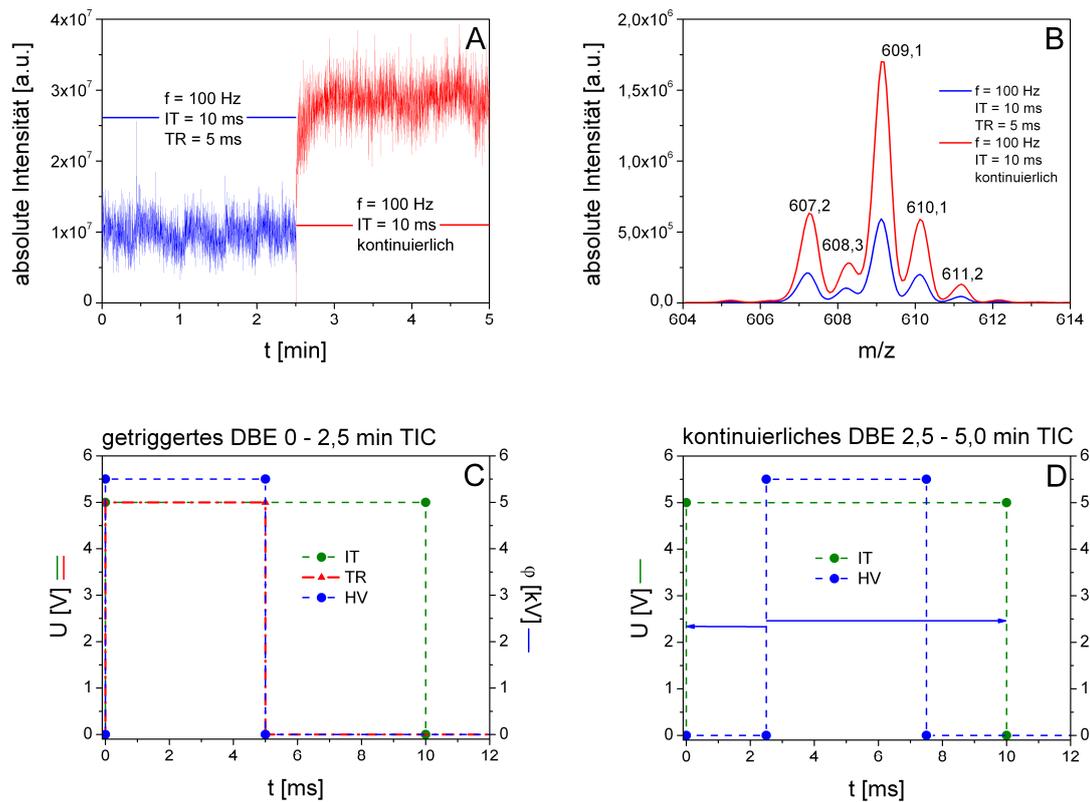


Abbildung 6-6 A) TIC des getriggerten (blau) und kontinuierlichen (rot) DBEs Parameter: $f=100$ Hz, Injektionszeit der Ionenfalle (IT) 10 ms, DBE-Trigger (TR) 5 ms. B) Massenspektren von Reserpin des getriggerten und kontinuierlichen DBEs. C) schematische Spannungssignale des getriggerten DBEs mit der IT, des TR und des angelegten Potentials (HV). D) schematische Spannungssignale des kontinuierlichen DBEs mit IT und HV.

Der bereits dargestellte Prozess zwischen den TICs und den unterschiedlichen Injektionszeiten wird in dem nächsten Experiment zusätzlich bestärkt. Die Injektionszeit der Ionenfalle ist auf 10 ms erhöht. Wieder ist der TIC, erzeugt durch das synchronisierte DBE auf dem Intensitätsniveau von $1 \cdot 10^7$ a.u.. Der TIC des unabhängigen DBE schwankt um $3 \cdot 10^7$ a.u.. Damit unterscheidet sich das Niveau, um das die beiden TICs schwanken, um den Faktor 3. Die Beträge der Schwankungen beider TICs sind vergleichbar. Durch das Intervall der Injektionszeit der Ionenfalle von 10 ms bei der Dauer eines Halbzyklus der angelegten Frequenz von 5 ms wird grundsätzlich die gleiche Menge an detektierbaren Ladungen pro Injektionszyklus der Ionenfalle von dem DBE erzeugt. Dadurch entsteht die verminderte Schwankung des TICs. Der 609 m/z Peak von Reserpin, generiert durch das synchronisierte DBE, ist weiterhin unverändert bei $6 \cdot 10^5$ a.u.. Dagegen liegt der 609 m/z Peak von Reserpin, erzeugt durch das unabhängige DBE, bei $1,7 \cdot 10^6$ a.u.. Das entspricht einem Faktor von 2,8 und damit dem Faktor der TICs.

Bisher ist die Dauer der Injektionszeit der Ionenfalle erhöht worden. In dem folgenden Experiment ist die Injektionszeit der Ionenfalle 10 ms wie beim vorherigen Experiment. Die Dauer des DBE-Triggers wird von 5 ms auf 10 ms verdoppelt.

Durch die Veränderung des DBE-Triggers schwankt der TIC des synchronisierten DBEs nun nicht mehr um $1 \cdot 10^7$ a.u., sondern um $2,1 \cdot 10^7$ a.u.. Nachdem sich die absolute Intensität des TICs des synchronisierten DBEs durch die variable Einstellung der Ionenfalle nicht geändert hat, erfolgt unter der Erhöhung des DBE-Triggers ein Anstieg des TICs um den Faktor 2,1. Der TIC, erzeugt durch das unabhängige DBE, schwankt weiterhin um $3 \cdot 10^7$ a.u.. Durch die Intensivierung des synchronisierten TICs steigt auch die absolute Intensität des Peaks 609 m/z im Massenspektrum auf $1,3 \cdot 10^6$ a.u.. Der TIC des unabhängigen DBE erzeugt eine maximale Intensität des 609 m/z Peaks von $1,7 \cdot 10^6$ a.u..

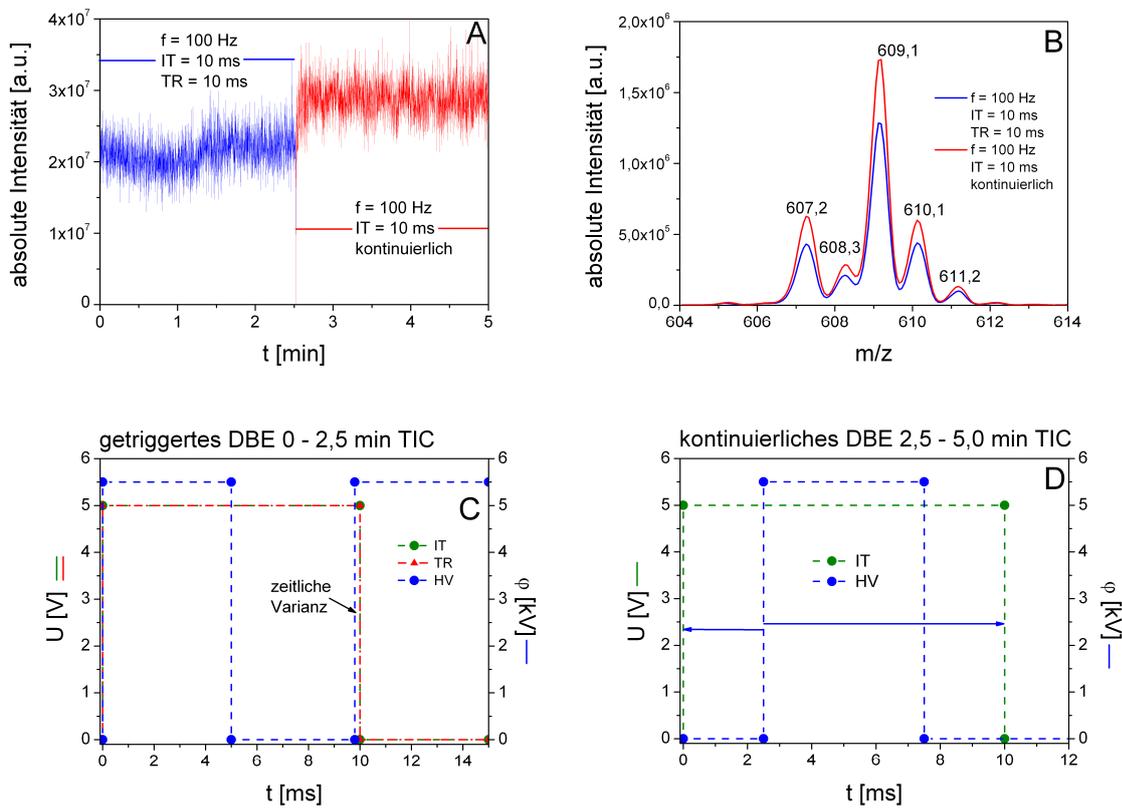


Abbildung 6-7 A) TIC des getriggerten (blau) und kontinuierlichen (rot) DBEs Parameter: $f = 100$ Hz, Injektionszeit der Ionenfalle (IT) 10 ms, DBE-Trigger (TR) 10 ms. B) Massenspektren von Reserpin des getriggerten und kontinuierlichen DBEs. C) schematische Spannungssignale des getriggerten DBEs mit der IT, des TR und des angelegten Potentials (HV). D) schematische Spannungssignale des kontinuierlichen DBEs mit IT und HV.

Die Ladungsübertragung des synchronisierten DBEs hat sich bei der Verdoppelung der Injektionszeit der Ionenfalle um 5 ms um den Faktor 2,1 erhöht hat. Jedoch werden immer noch weniger Ladungen detektiert, als die Menge an Ladungen, die bei einer angelegten Frequenz von 100 Hz in einem Halbzyklus von 5 ms durch das unabhängige DBE detektiert werden.

6.2.3 Fazit: Zusammenhang von Trigger und Injektionszeit

In den Experimenten, die in Abbildung 6-3 bis Abbildung 6-6 dargestellt sind, ist der TIC des synchronisierten DBEs unabhängig von der Einstellung der Ionenfalle. Entgegen den Erwartungen sind die absoluten Intensitäten des TICs und der Massenspektren des synchronisierten DBEs in den Experimenten geringer als die TICs und Massenspektren des unabhängigen DBEs, betrieben mit einem Taktverhältnis von 50:50.

Die absolute Intensität des TICs, entstanden durch die Synchronisierung von Massenspektrometer und DBE, schwankt um $1 \cdot 10^7$ a.u.. Dagegen steht die maximale absolute Intensität des unabhängigen DBEs. Bei der idealen Einstellung einer angelegten Frequenz von 100 Hz und einer Injektionszeit von 10 ms werden die gesamten detektierbaren Ladungen gemessen. Die absolute Intensität bei dieser Einstellung ist $3 \cdot 10^7$ a.u.. Daraus ist zu schließen, dass pro Halbzyklus des DBEs Ladungen mit einer maximalen absoluten Intensität von $3 \cdot 10^7$ a.u. erzeugt werden, aber es wird bei dem synchronisierten DBE nur ein Drittel von den generierten Ladungen detektiert.

Bisher wird angenommen, dass die Ionenfalle mit dem Öffnen bereits beginnt, Ladungsträger zu detektieren. Diese Annahme muss unter Berücksichtigung der Ergebnisse revidiert werden. Durch den experimentellen Aufbau kommt es zu einer zeitlichen Verzögerung zwischen dem Zeitpunkt, an dem die Injektionszeit der Ionenfalle beginnt, und dem Zeitpunkt, an dem tatsächlich detektierbare Ionen zur Ionenfalle gelangen.

Die Injektionszeit der Ionenfalle beginnt mit dem Auftreten des Ausgangssignals, ausgehend von dem Skimmer zwischen den Oktapolen. Das gleiche Signal wird über den DBE-Trigger und den Frequenzgenerator an den TREK-Generator geleitet, bevor dieser das Potential an dem DBE erzeugt. Die Potentialänderung an der Kapillarwand verursacht die Entstehung von Ladungen in dem Elektrolyten. Dann erst entsteht das Spray, das als eigentliche Ionenquelle des DBEs dient. Die erzeugten Ionen treten in das Massenspektrometer ein und werden zu der Ionenfalle transportiert. Während dieses

Prozesses ist die Ionenfalle bereits geöffnet, ohne Ionen zu detektieren. Bei einer Injektionszeit der Ionenfalle von 5 ms ist die zeitliche Verzögerung durch die elektronischen Schaltprozesse und den Ionen transport signifikant.

In Abbildung 6-5 sind die Minima der absoluten Intensitäten des TICs des synchronisierten DBE und des unabhängigen DBE auf einem Niveau. Durch den Zusammenhang zwischen der Injektionszeit der Ionenfalle von 7 ms und dem Halbzyklus von 5 ms der an das unabhängige DBE angelegten Frequenz, ist bekannt, dass die Ionenfalle mindestens für die Dauer von 2 ms Ionen detektiert. Da die Minima beider TICs vergleichbar sind, ist daraus der Rückschluss zu führen, dass bei dem synchronisierten DBE für ungefähr 2 ms detektierbare Ionen in die Ionenfalle gelangen. Im Umkehrschluss heißt das, die Ionenfalle ist für etwa 3 ms geöffnet, bevor überhaupt detektierbare Ionen zur Ionenfalle gelangen.

Durch die Konsistenz der absoluten Intensität von $1,0 \cdot 10^7$ a.u. des synchronisierten DBEs in den unterschiedlichen Experimenten wird auch bewiesen, dass das Triggern des DBEs auf das Massenspektrometer grundsätzlich funktioniert. In allen Experimenten ist die absolute Intensität des TICs reproduzierbar. Solange der DBE-Trigger auf 5 ms eingestellt ist, wird ein positiver Halbzyklus von dem Frequenzgenerator generiert. Das bedeutet, dass das Spray immer unter den gleichen Bedingungen mit dem Sprühen beginnt und auch aufhört. Ist die Injektionszeit der Ionenfalle $5 \text{ ms} \leq IT \leq 10 \text{ ms}$, wird die gleiche Menge an Ladungen zur Ionenfalle transportiert und von dieser detektiert.

Wenn der DBE-Trigger von 5 ms auf 10 ms erhöht wird, ist ein Anstieg der absoluten Intensität des synchronisierten DBE von $1,0 \cdot 10^7$ a.u. auf $2,0 \cdot 10^7$ a.u. zu beobachten. Bei diesem Experiment ist die Injektionszeit der Ionenfalle auf 10 ms eingestellt. Unter den gegebenen Einstellungen der elektronischen Geräte finden drei Ereignisse theoretisch zeitgleich statt. Erstens schließt die Ionenfalle wieder. Zweitens wird das von dem DBE-Trigger an den Frequenzgenerator geleitete Intervall beendet. In diesem Intervall wird von dem Frequenzgenerator der dritte Parameter, die Frequenz 100 Hz, gesteuert. Nach 10 ms ist eine Periode der Frequenz mit einem positiven Anteil von 5 ms beendet. Unter der Annahme, dass diese drei Ereignisse simultan stattfinden, werden binnen 10 ms von der Ionenfalle Ladungen detektiert, die in dem positiven Halbzyklus der angelegten Frequenz mit dem Taktverhältnis von 50:50 erzeugt werden.

Bei den Experimenten mit einem DBE-Trigger von 5 ms oder 10 ms sollten sich die absoluten Intensitäten der TICs nicht unterscheiden. Bei den in Abbildung 6-6 und Abbildung 6-7 dargestellten Messungen ist ein Anstieg der absoluten Intensität des TICs des synchronisierten DBE zu beobachten. Die Diskrepanz zwischen den

erwarteten Ergebnissen und dem tatsächlich gemessenen Ergebnis wird auf das zeitlich asynchrone Beenden der Ionenfalle, des DBE-Triggers und der Frequenz zurückgeführt. Die Zeit, zu der die Ionenfalle tatsächlich schließt, ist unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht zu definieren. Wenn das Intervall des DBE-Triggers nicht vor oder während des nächsten Impulses des Frequenzgenerators beendet ist, erzeugt der Frequenzgenerator einen weiteren positiven Potentialwechsel, der für weitere 5 ms die Bildung von positiven Ionen bewirkt. Dieser Vorgang wird mit dem Oszilloskop beobachtet. Ist die Ionenfalle zu diesem Zeitpunkt noch nicht geschlossen, werden weitere Ionen detektiert. Der Sprayprozess des DBEs ist bereits initialisiert und die Injektionszeit der Ionenfalle noch nicht beendet. Daher wird eine weitere zeitliche Verzögerung von 3 ms ausgeschlossen.

Die absolute Intensität von $1 \cdot 10^7$ a.u. des TICs wird während einer Sprühdauer von 2 ms gemessen. Eine potentielle Abweichung der Injektionszeit der Ionenfalle um nur 1 ms entspricht einer relativen Abweichung der Injektionszeit um 10 %. Auf die Detektion der Ionen bezogen bedeutet dies jedoch, dass für weitere 50 % der Zeit Ionen detektiert werden. In diesem Fall kommt es zu einem Anstieg der absoluten Intensität um den Faktor 1,5. Dieses Beispiel zeigt, dass minimale Schwankungen der Injektionszeit der Ionenfalle für die Detektion der absoluten Intensitäten der Ionen signifikant sind.

Bei kleinen Injektionszeiten der Ionenfalle verursacht das getriggerte DBE eine geringere Intensität als das DBE, das mit einem Taktverhältnis 50:50 betrieben wird. Dieses Ergebnis ist äußerst unbefriedigend, da das unabhängige DBE unter Betrachtung verschiedener Taktverhältnisse, vorgestellt in Abschnitt 5.5, betrieben mit dem Taktverhältnis 50:50 als das Spray mit der geringsten absoluten Intensität beschrieben wird. Es besteht ein zwingender Bedarf die zeitliche Verzögerung zwischen dem Beginn der Injektionszeit der Ionenfalle und dem Beginn der DBE zu minimieren, um das Maximum der absoluten Intensität zu erhalten.

6.3 Parameteränderungen der Injektionszeit

Bei der Synchronisierung des DBEs auf das Massenspektrometer sind die Einstellungen des DBE-Triggers, der Injektionszeit der Ionenfalle, sowie der Frequenz optional. Das Zusammenwirken der einzelnen Parameter ist bei den Experimenten zu beachten. In dem folgenden Experiment wird gezeigt, dass trotz einer Veränderung der Injektionszeit von der Ionenfalle keine Änderung der absoluten Intensität stattfindet.

6.3.1 Spezifische experimentelle Einstellung

In dem nächsten Experiment wird der Einfluss der Injektionszeit der Ionenfalle überprüft. Dafür wird eine Frequenz von 20 Hz mit dem Taktverhältnis 50:50 verwendet. Eine Periode dauert 50 ms und entsprechend ist eine Halbperiode 25 ms lang. Der DBE-Trigger wird auf 49 ms eingestellt. Damit wird die zeitliche Diskrepanz zwischen dem DBE Trigger und dem Frequenzgenerator am Ende einer Periode ausgeschlossen. Das Auftreten eines weiteren positiv gerichteten Potentialwechsels durch den Beginn einer neuen Periode wird somit verhindert. Die Injektionszeiten der Ionenfalle sind auf 50 ms und 25 ms gesetzt. Während bei der Injektionszeit der Ionenfalle von 50 ms die gesamte Periode des DBEs in die Detektion der Ionenfalle eingeht, geht bei der Injektionszeit von 25 ms nur der positive Halbzyklus in die Detektion ein. Es wird erwartet, dass die absoluten Intensitäten der TICs und der Massenspektren sich nicht signifikant unterscheiden.

6.3.2 Ergebnis

Die TICs der unterschiedlichen Ionenfalleneinstellung werden in einer Messung aufgenommen, vergleiche Abbildung 6-8 A. Die aus den TICs gewonnen Massenspektren sind in Abbildung 6-8 B gezeigt. Um die elektronische Schaltung zu verdeutlichen, sind die zeitlichen Spannungsverläufe der Injektionszeit der Ionenfalle (IT), des DBE-Triggers (TR) und der Hochspannung (HV) für die jeweiligen Einstellungen in Abbildung 6-8 C und Abbildung 6-8 D dargestellt.

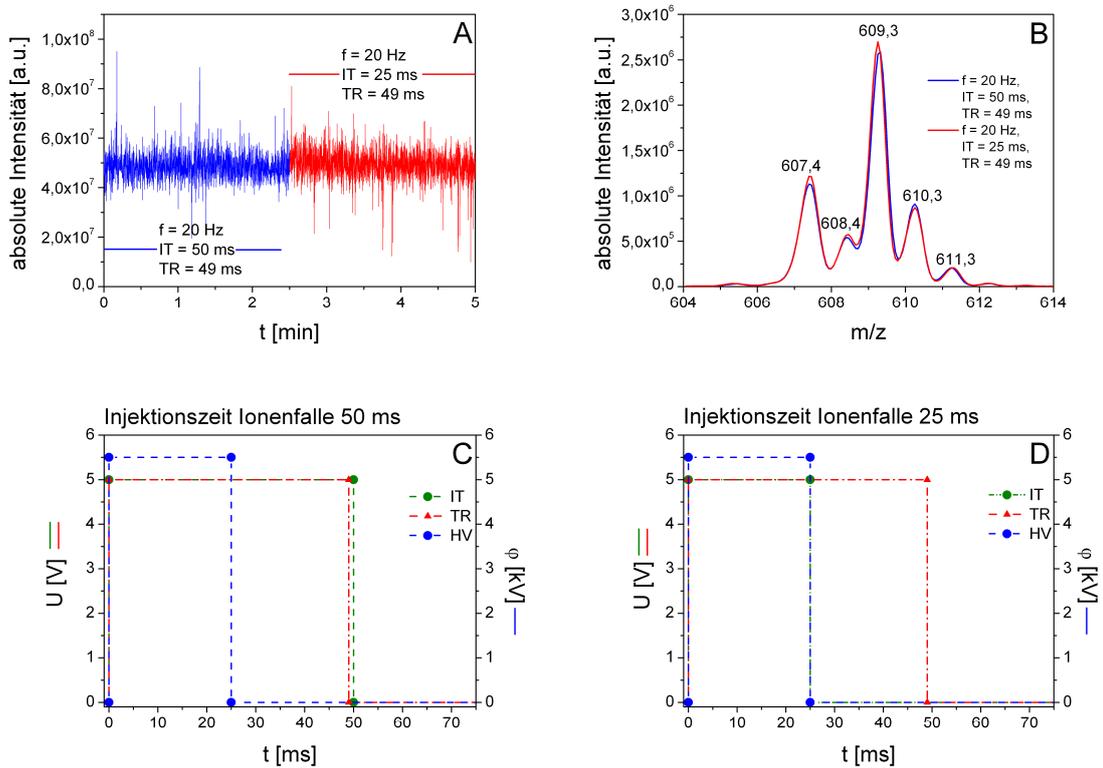


Abbildung 6-8 Detektion des synchronisierten DBE mit unterschiedlichen Injektionszeiten (IT). A) Injektionszeit der Ionenfalle 50 ms (blau) und 25 ms (rot). Parameter: $f=20$ Hz, DBE-Trigger (TR) 49 ms. B) Massenspektren von Reserpin resultierend aus den jeweiligen TICs. C) schematische Spannungssignale bei der Injektionszeit von 50 ms, im Zusammenhang mit dem DBE-Trigger (TR) und dem angelegten Potentials (HV). D) schematische Spannungssignale bei der Injektionszeit von 25 ms, im Zusammenhang mit dem DBE-Trigger (TR) und dem angelegten Potentials (HV).

Bei den TIC-Messungen mit der Injektionszeit der Ionenfalle von 50 ms und 25 ms schwanken beide TICs um $5,0 \cdot 10^7$ a.u. Die absoluten Intensitäten der Massenspektren unterscheiden sich nicht signifikant.

6.4 Fazit: Synchronisierung von DBE und Massenspektrometer

Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente zeigen eine generelle Funktionalität der Synchronisierung des DBEs und Massenspektrometers. Wird ein Massenspektrometer, das eine Ionenfallen als Detektor hat, verwendet, ist die Synchronisierung eine vielversprechende Technik, um die maximalen absoluten Intensitäten der TICs sowie der Massenspektren zu erhalten. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen bedarf es bei der Synchronisierung jedoch weiterer Optimierung.

Wenn das DBE initialisiert wird, muss die Dauer zwischen dem Beginn der Injektionszeit und dem tatsächlichen Erzeugen von detektierbaren Ionen verkürzt werden. Desweiteren ist ein vertiefendes Verständnis für das Zusammenwirken der einzelnen variablen Parameter des experimentellen Aufbaus für weitere Experimente unerlässlich.

7 ELEKTRODE AUF DEM EMITTER

Bei den bisherigen Experimenten wird der elektrische Kontakt über eine 9,5 cm lange Elektrodenkapillare mit den Dimensionen 360 μm /250 μm erhalten. Die Elektrodenkapillare wird verwendet, um in allen Experimenten die gleichen elektrotechnischen Bedingungen zu haben.

Für die Anwendung in der Massenspektrometrie, im Besonderen mit der vorgeschalteten Flüssigkeitschromatographie, ist die Verwendung einer zusätzlichen Elektrodenkapillare inklusive eines Verbindungsstücks ungeeignet. Durch die zusätzliche Kapillare wird in das Kapillarsystem ein weiteres Totvolumen eingeführt. Ein weiteres Verbindungsstück, in dem die Kapillaren auf Stoß ausgerichtet sind, birgt einen zusätzlichen Raum für ein Totvolumen, das der vorangegangenen Auftrennung der Analyten entgegenwirkt.

Ein zusätzliches Totvolumen entsteht durch die Verwendung der Elektrodenkapillare mit einem großen inneren Durchmesser von 250 μm . Bei der hausinternen Anwendung von nano-HPLC werden für die Trennung gepackte Säulen verwendet, die einen inneren Durchmesser von bis zu 100 μm haben. Die Transferkapillaren verfügen über einen inneren Durchmesser von 20 μm . Werden diese Parameter als Standard genommen, ist im Vergleich dazu der innere Durchmesser von 250 μm der Elektrodenkapillare massiv erhöht. Der von dem inneren Durchmesser abhängige Volumenunterschied trägt zu der potentiellen Verminderung der vorangegangenen Trennung bei.

Die beiden dargestellten Todvolumina werden durch das Aufbringen der Zylinderelektrode auf den Emitter aus dem experimentellen Aufbau entfernt. In diesem Abschnitt werden der geänderte experimentelle Aufbau, sowie die Messungen der Versuche dargestellt.

7.1 Experimentelle Modifikationen

Die Elektrodenkapillare wird aus dem Kapillaraufbau entnommen. Stattdessen wird ein 20 μm -Emitter über ein Teflontubing direkt mit der Zubringerkapillare verbunden. Damit entfallen die beiden zusätzlichen Todvolumina des DBEs im Vergleich zu dem konventionellen Elektrospray. Wie bereits in Kapitel 3 dargestellt, wird für den elektrischen Kontakt eine 2,5 cm lange Kupferschicht als Elektrode auf den Emitter aufgetragen. An die Elektrode wird ein Potential in Form eines Rechtecks angelegt.

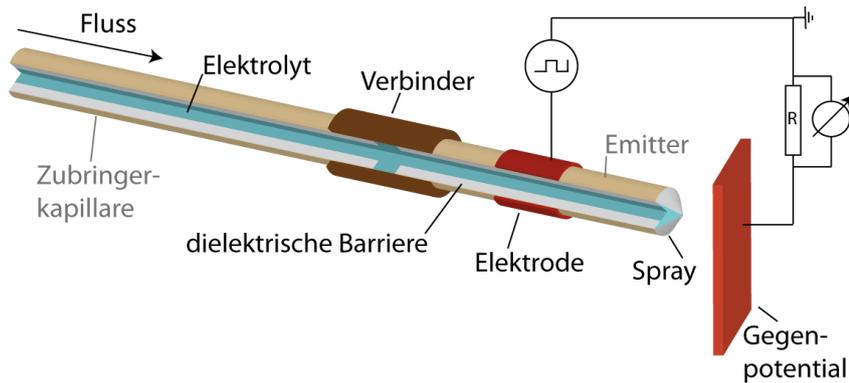


Abbildung 7-1 Schematischer Aufbau des modifizierten Kapillaraufbaus. Eine 2,5 cm lange Kupferschicht ist auf einen 20 μm -Emitter aufgebracht.

Die Generierung der Hochspannung erfolgt über den TREK-Generator, der das Signal des Frequenzgenerators verstärkt. Es ist eine Potentialdifferenz von 5,5 kV mit einer Frequenz von 1 Hz und dem Taktverhältnis 50:50 an die Elektrode angelegt.

Für den direkten Vergleich von DBE und kommerziellen Elektrospray werden die Emitter (beide New Objective, Woburn, USA) ausgetauscht. Die geometrischen Dimensionen des Emitters für das kommerzielle Elektrospray entsprechen denen des 20 μm -Emitters. Statt einer partiellen Kupferschicht, ist der Emitter für das kommerzielle Elektrospray, abgesehen von der Emitterspitze, mit Platin beschichtet. Die Kupferschicht für den DBE-Emitter ist im Haus und die Platinschicht des Emitters für das kommerzielle Elektrospray ist vom Hersteller aufgetragen. Der elektrische Kontakt bei dem kommerziellen Elektrospray erfolgt über die platinbeschichtete Rückseite des Emitters. An den Emitter ist ein gleichgerichtetes Potential von 1,4 kV angelegt. Das Potential wird über den gerätespezifischen Generator des Massenspektrometers erzeugt.

Der experimentelle Aufbau wird vor einem LTQ Ultra Massenspektrometer installiert. Die automatic gain control (AGC) kann bei diesem Gerät nicht über die Software ausgestellt werden. Daher ist die AGC während der Experimente grundsätzlich eingeschaltet. Um die Wirkung der AGC zu minimieren, ist die Injektionszeit der Ionenfalle auf maximal 1 ms eingestellt. Die Messungen werden im positiven Modus des Massenspektrometers durchgeführt.

Als Analyt wird Lysin verwendet. Lysin ist eine Aminosäure mit der molaren Masse von 146,2 g/mol. $10 \cdot 10^{-6}$ mol/L Lysin sind in deionisiertem Wasser gelöst. Die Lysinlösung wird mit Ameisensäure aufgestockt, so dass ein Volumenanteil von 0,1 % Ameisensäure in der Lysinlösung vorliegt.

7.2 Ergebnis

Wie in Abbildung 7-2 A und B gezeigt, ist in dem direkten Vergleich der TIC-Messungen ersichtlich, dass zwei in der Form völlig unterschiedliche TICs gemessen werden. Der TIC des kommerziellen Elektrosprays ist konstant auf dem Niveau mit der absoluten Intensität von $1 \cdot 10^6$ a.u. Dagegen ist die Messung des TICs des DBEs frequenzabhängig. Das DBE erzeugt aufeinander folgend für 500 ms positive oder negative Ladungen. Von dem Massenspektrometer werden nur die protonierten Moleküle von Lysin detektiert. Dadurch sind die Einbrüche des TICs zu erklären. Die Maxima der absoluten Intensitäten der TIC Peaks schwanken um $4,5 \cdot 10^6$ a.u. Im Vergleich zu dem Maximum des TICs gemessen mit dem kommerziellen Elektrospray ist dies eine Erhöhung der maximalen Intensität um 4,5.

Wie die TICs unterscheiden sich auch die absoluten Intensitäten des Hauptpeaks 147,3 m/z von Lysin in den Massenspektren bei der Verwendung der unterschiedlichen Ionisierungsquellen. Jedes Massenspektrum repräsentiert die Ladungsverteilung während der fünfminütigen TIC-Messung. Der Hauptpeak hat bei dem kommerziellen Elektrospray eine absolute Intensität von $8,0 \cdot 10^4$ a.u. Dagegen verfügt dieser Peak beim DBE über eine absolute Intensität von $1,4 \cdot 10^5$ a.u. Das entspricht einem Unterschied der absoluten Intensitäten um den Faktor 1,75.

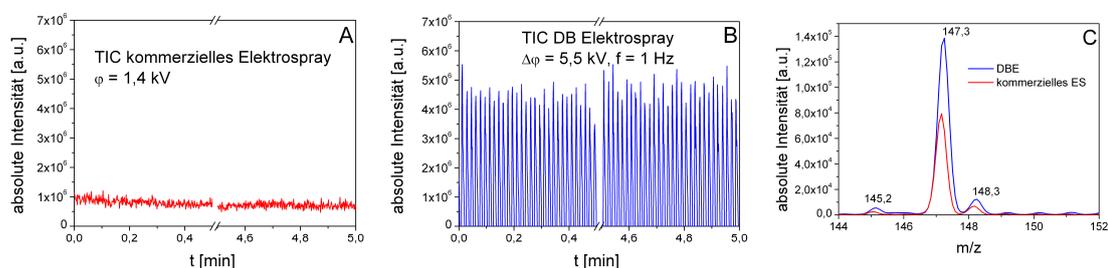


Abbildung 7-2 Direkter Vergleich der TICs und Massenspektren von Lysin erhalten durch kommerzielles Elektrospray (rot) und dielektrisch behindertes Elektrospray (blau). A) TIC des kommerziellen Elektrosprays, B) TIC des DBEs, C) Massenspektren von Lysin, erhalten über 5 min des jeweiligen TICs. Parameter: Fluss $0,3 \mu\text{L}/\text{min}$, $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ Lysin + 1 % Ameisensäure, Geometrie beider Emitter entspricht der des $20 \mu\text{m}$ -Emitters. Potential der Hochspannung DBE: $\Delta\varphi = 5,5 \text{ kV}$, $f = 1 \text{ Hz}$, kommerzielles Elektrospray $\varphi = 1,4 \text{ kV}$. Der elektrische Kontakt des herkömmlichen Elektrosprays erfolgt über die platinbeschichtete Rückseite des Emitters. Bei dem DBE ist eine $2,5 \text{ cm}$ lange Kupferelektrode mittig auf den Emitter aufgetragen. Bei beiden Experimenten beträgt die Distanz Emitterspitze - Massenspektrometer 3 mm .

7.3 Fazit: Elektrode auf dem Emitter

Wird bei dem TIC des DBEs berücksichtigt, dass über die Zeit nur 50 % der erzeugten Ladungen detektiert werden, muss eine Korrektur der absoluten Intensität vorgenommen werden. Werden die Zeiten, in denen negative Ladungen von dem DBE erzeugt werden, in die Betrachtung der absoluten Intensität einbezogen, minimiert sich diese um den Faktor 2. Daraus folgt, anstatt des Faktors 4,5 ist ein Unterschied der absoluten Intensitäten beider TICs um 2,25 vorhanden. Die absoluten Intensitäten der Massenspektren unterscheiden sich um einen Faktor von 1,75. Beide Faktoren liegen auf einem Niveau.

Im Vergleich zum kommerziellen Elektrospray ist durch den dielektrisch behinderten elektrischen Kontakt des DBEs der Einsatz eines höheren Potentials möglich. Der Einsatz eines höheren Potentials hat eine Optimierung der Protonierungseffizienz zur Folge. Das zeigen die maximalen absoluten Intensitäten des Hauptpeaks in den TICs und Massenspektren des DBEs.

Durch die Modifizierung des Kapillarsystems sind unterschiedliche Kapazitäten und elektrische Widerstände in dem Kapillarsystem vorhanden. So ist die Länge l der Elektrode um den Faktor 2 reduziert im Vergleich zur Elektrodenkapillare. Der Effekt der Ladungsdichte, also die Ladungen pro Fläche der Elektrode, ist bisher nicht untersucht worden. In diesem Experiment wird die gleiche Menge an Ladungen auf eine halb so große Fläche der Elektrode angelegt. Der Übertrag der Ladungen über die dielektrische Barriere ist in diesem Experiment zusätzlich geändert. Die Elektrodenkapillare und die Emitter verfügen über einen äußeren Durchmesser von $360\ \mu\text{m}$. Die inneren Durchmesser unterscheiden sich jedoch deutlich. Während der Emitter einen inneren Durchmesser von $20\ \mu\text{m}$ hat, ist der innere Durchmesser der Elektrodenkapillare $250\ \mu\text{m}$. Die Kapazität eines Zylinderkondensators wird, wie bereits in Gleichung (4.8) und nochmals Gleichung (7.1) gezeigt, unter Berücksichtigung der Permittivität des luftleeren Raums ϵ_0 , der relativen Permittivität ϵ_r , der Elektrodenlänge l und dem inneren *i.d.* sowie dem äußeren *o.d.* Durchmesser des Zylinderkondensators berechnet.

$$C_C = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r l}{\ln \frac{o.d.}{i.d.}}, \quad \text{mit } 2\pi\epsilon_0\epsilon_r = k, \text{ dann}$$

$$C_C \sim l \quad \text{und}$$

$$C_C \sim \frac{1}{\ln \frac{o.d.}{i.d.}}.$$

(7.1)

Die Kapazität C_C der dielektrischen Barriere des Emitters ist proportional zu der Länge l der Elektrode. Bei dieser Betrachtungsweise ist bei einer Minimierung der Elektrodenlänge um den Faktor 2 eine Minimierung der Kapazität um den Faktor 2 einhergehend. Die Kapazität ist zudem umgekehrt proportional zu dem natürlichen Logarithmus des Quotienten des äußeren und inneren Durchmessers. Wenn der innere Durchmesser verkleinert wird, wird die Kapazität des Kondensators geringer. Die Kapazität C_C der Elektronenkapillare ist mit 26 pF experimentell bestimmt. Durch die geänderte Elektrodenlänge und Kapillargeometrie weicht die Kapazität C_C des Emitters von der Kapazität C_C der Elektrodenkapillare ab. Die Kapazität C_C des Emitters wird während dieser Arbeit nicht experimentell bestimmt.

Dagegen verfügt die Kapazität C_S in diesem Experiment weiterhin über die gleichen Eigenschaften, wie die im Vorfeld in Abschnitt 4.4.3, beschriebenen. Wenn kein Spray initialisiert ist, beträgt $C_S = C_{\text{kein Spray}} \approx 5$ pF.

Einhergehend mit der Modifizierung der Kapazität C_C , ist auch eine Veränderung des Verhältnisses der beiden in Reihe geschalteten Kapazitäten C_C und $C_{\text{kein Spray}}$ zu berücksichtigen. Desweiteren verringert sich durch die verkürzte Kapillarlänge zwischen Elektrode und Emitterspitze das Volumen in dem Kapillarsystem und damit der elektrische Widerstand des Elektrolyten. Der elektrische Widerstand ist proportional zu seiner Länge, vergleiche Gleichung (4.11). Durch die veränderten Beträge des elektrischen Widerstands und der Kapazität C_C , verändert sich auch die Zeitkonstante des experimentellen Aufbaus. Die in dieser Arbeit vorgestellten Zeitkonstanten sind auf den vorliegenden experimentellen Aufbau nicht übertragbar. Sie müssten in zukünftigen Experimenten ermittelt werden.

Das wechselseitige Zusammenspiel zwischen dem DBE und dem Massenspektrometer, bei dem die AGC eingestellt ist, ist bei dem vorliegenden Experiment außer Acht gelassen. Gerade im Hinblick auf die Erhöhung der Frequenz ist es von Interesse Zusammenhänge zu erkennen und zu verstehen.

8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ausgangspunkt für diese Arbeit ist das von Schilling *et al.* vorgestellte dielektrisch behinderte Elektrospray. Mit dem Anspruch, dieses unter Berücksichtigung der zuvor drei definierten Ziele zu optimieren, erfolgen die einzelnen Entwicklungsschritte, sowie eine tiefgehende Charakterisierung des vorgestellten DBE.

Bei den Vorüberlegungen zu dieser Arbeit ist das Minimalziel, die Anwendung des DBE zu vereinfachen und mit diesem Hintergrund einen experimentellen Aufbau zu entwerfen, mit dem reproduzierbare Daten erzeugt und detektieren werden. Um dieses Ziel zu erreichen, erfolgt der Austausch der Keramik als dielektrische Barriere gegen eine Quarzglaskapillare. Wie bei der Durchführung der ersten Experimente auffällt, ist der direkte experimentelle Transfer von der Keramik zur Quarzglaskapillare nicht möglich. Die verkleinerten Dimensionen des experimentellen Aufbaus unterstützt die Erzeugung von Oberflächenladungen auf der Kapillare, wenn, wie bei Schilling *et al.*, ein gleichgerichtetes Potential angelegt ist. Durch zwei Modifikationen des experimentellen Aufbaus gelingt es, die Mindestanforderungen zu erreichen. Zum einen durch das Einfügen der Elektrodenkapillare und zum anderen durch die Änderung der Funktion des Hochspannungssignals von einem reinen DC-Potential zu einem rechteckförmigen Potential.

Entsprechend der weitergehenden Zielsetzung erfolgt in den weiteren Schritten eine vertiefende Charakterisierung des DBEs. Vielfältige Strommessungen an der Gegenelektrode sowie die Detektion von TICs und Massenspektren führen zu einem Verständnis für das DBE. Indem einzelne Komponenten des DBEs mit bekannten Elementen der Elektrotechnik gleichgesetzt werden, wird das DBE näher definiert und charakterisiert. Das gewonnene Wissen aus den Strommessungen an der Gegenelektrode wird durch die Messungen mit dem Massenspektrometer bestätigt.

Weiterhin dient die Detektion mit dem Massenspektrometer zur fortführenden Charakterisierung des DBEs. Mit der Detektion von TICs und Massenspektren werden Zusammenhänge und Abhängigkeiten zwischen DBE und Massenspektrometer ersichtlich. So kann die absolute Intensität des Massenspektrums von Reserpin durch das Verstehen der einzelnen Parameter des DBEs in Verbindung mit dem Massenspektrometer im Vergleich zu dem herkömmlichen Elektrospray um den Faktor 6 erhöht werden. Das Zusammenwirken zwischen Ionenquelle und Detektion ist ein notwendiges Kriterium, das es bei der Beurteilung der Intensitäten der TICs und

Massenspektren unbedingt zu berücksichtigen gilt. Der ursprüngliche Fokus, eine reine Charakterisierung des DBEs durchzuführen, hat sich während des Fortschreitens dieser Arbeit auf die Charakterisierung des DBEs in Kombination mit dem Massenspektrometer weiterentwickelt.

Als nächster Entwicklungsschritt folgt die Anwendung des DBEs in der Massenspektrometrie. Bis zum bisherigen Zeitpunkt ist das Zusammenwirken von DBE und Massenspektrometer partiell verstanden. Bei der Durchführung der dargestellten Experimente mit dem Massenspektrometer dient Reserpin als Standardanalyt. Um eine vertiefende Erkenntnisse mit weiteren Analyten zu erhalten, ist es notwendig die Daten der detektierten TICs und Massenspektren unter Berücksichtigung der entsprechenden Zusammenhänge des instrumentellen Aufbaus korrekt zu interpretieren. Die bereits begonnene Charakterisierung dieser Zusammenhänge ist eine vielversprechende Grundlage, damit weitere Erkenntnisse gewonnen werden können. Sobald ein umfassendes Wissen über die einzelnen Parameter erworben ist, ist es möglich, weitere Substanzen zu untersuchen.

Im Hinblick auf den elektrischen Kontakt ist es gelungen, eine maximale Stabilität der Elektrode zu erhalten. Da die Quarzglaskapillare die Kupferelektrode von dem Elektrolyten trennt, treten keine chemischen Reaktionen zwischen dem Metall und der wässrigen Lösung durch Anlegen einer Hochspannung auf. Die Kupferelektrode unterliegt lediglich den mechanischen Einflüssen der Handhabung und kann dadurch im Vergleich zu herkömmlichen elektrischen Kontakten über Wochen hinweg verwendet werden.

Das DBE ist eine vielversprechende Ionenquelle, die im Vergleich zum normalen Elektrospray über eine höhere Ionisierungseffizienz verfügt. Damit die ersten Ergebnisse, die dies bereits bestätigen, weiter vorangetrieben werden können, ist es nötig fortführende Experimente durchzuführen. Neben der instrumentellen Weiterentwicklung des DBEs, ist es auch von Interesse, die detektierten Intensitäten mit dem Massenspektrometer zu erfassen und zu interpretieren. Der direkte Vergleich des normalen und dielektrisch behinderten Elektrosprays gibt dabei Aufschluss über die Gegensätze und Gemeinsamkeiten beider Ionisierungsquellen. Potentielle Schwerpunkte liegen bei diesen fortführenden Experimenten auf der Isotopenverteilung, den Masse/Ladungsverhältnissen, der Fragmentierung des Analyten oder der Nachweisgrenzen für die qualitative und quantitative Analyse.

In dieser Arbeit erfolgt die Charakterisierung des DBEs über das Verständnis des DBEs als elektrotechnischer experimenteller Aufbau. Bei einer erweiterten Betrachtung des Modells, ist dieses durch weitere Komponenten zu ergänzen. Je nach ausgehender

Fragestellung und Anwendungsgebiet können chemische oder biologische Ansätze das Modell des DBEs vervollständigen. Dies ist für die Anwendung in der Massenspektrometrie von Interesse, aber auch für die vielseitigen Bereiche, in denen Elektrospray bereits heute verwendet wird.

9 LITERATURVERZEICHNIS

1. Schilling, M., D. Janasek, and J. Franzke, *Electrospray-ionization driven by dielectric polarization*. Anal. Bioanal. Chem., 2008. **391**(2): p. 555-561.
2. Fenn, J.B., et al., *Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules*. Science, 1989. **246**: p. 64-71.
3. Whitehouse, C.M., et al., *Electrospray interface for liquid chromatographs and mass spectrometers*. Anal. Chem., 1985. **57**: p. 675-679.
4. Yamashita, M. and J.B. Fenn, *Negative ion production with the electrospray ion source*. J. Phys. Chem., 1984. **88**: p. 4671-4675.
5. Yamashita, M. and J.B. Fenn, *Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme*. J. Phys. Chem., 1984. **88**(20): p. 4451-4459.
6. Zeleny, J., *The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces*. Phys. Rev., 1914. **3**(2): p. 69-91.
7. Macky, W.A., *Some investigations on the deformation and breaking of water drops in strong electric fields*. Proc R Soc A, 1931. **133**(822): p. 565-587.
8. Doyle, A., D.R. Moffett, and B. Vonnegut, *Behavior of evaporating electrically charged droplets*. J. Coll. Sci., 1964. **19**: p. 136-143.
9. Sir Taylor, G., *Disintegration of water drops in an electric field*. Proceed. Royal Soc. London. Series A: Math. Phys.Sci., 1964. **280**(1382): p. 383-397.
10. Dole, M., L.L. Mack, and R.L. Hines, *Molecular beams of macroions*. J. Chem. Phys., 1968. **49**(5): p. 2240-2249.
11. Welle, A.M. and H.O. Jacobs, *Printing of organic and inorganic nanomaterials using electrospray ionization and Coulomb-force-directed assembly*. Appl. Phys. Lett., 2005. **87**(26): p. 263119.
12. Loscertales, I.G., *Micro/Nano Encapsulation via Electrified Coaxial Liquid Jets*. Science, 2002. **295**(5560): p. 1695-1698.
13. Marín, A.I.G., I.G. Loscertales, and A. Barrero, *Conical tips inside cone-jet electrosprays*. Phys. Fluid., 2008. **20**(4): p. 042102.
14. Díaz Gómez, J.E., et al., *Encapsulation and suspension of hydrophobic liquids via electro-hydrodynamics*. Biotechnol. J., 2006. **1**(9): p. 963-968.
15. Jayasinghe, S.N. and A. Townsend-Nicholson, *Stable electric-field driven cone-jetting of concentrated biosuspensions*. Lab Chip, 2006. **6**(8): p. 1086.
16. Krpoun, R., et al., *Tailoring the hydraulic impedance of out-of-plane micromachined electrospray sources with integrated electrodes*. Appl. Phys. Lett., 2009. **94**(16): p. 163502.
17. *European Consortium for MEMS-based electric micropropulsion*. 2010; Available from: <http://www.microthrust.net/index.htm>.

18. Ziemer, J.K. and S.M. Merkowitz, *Microthrust propulsion LISA Mission*. 2004, American Institute of Aeronautics and Astronautics: Pasadena, US.
19. Krpoun, R. and H.R. Shea, *Integrated out-of-plane nanoelectrospray thruster arrays for spacecraft propulsion*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2009. **19**(4): p. 1-10.
20. Cloupeau, M., *Recipes for use of EHD spraying in cone-jet mode and notes on corona discharge effects*. J. Aerosol. Sci., 1994. **25**(6): p. 1143-1157.
21. Cloupeau, M. and B. Prunet-Foch, *Electrohydrodynamic spraying functioning modes: A critical review*. J. Aerosol. Sci., 1994. **25**(6): p. 1021-1036.
22. de la Mora, J.F., *On the outcome of the Coulombic fission of a charges isolated drop*. J. Colloid and Interface Science, 1996. **178**: p. 209-218.
23. de la Mora, J.F. and I.G. Loscertales, *The current emitted by highly conducting Taylor cones*. J. Fluid Mech., 1994. **260**: p. 155-184.
24. Iribarne, J.V. and B.A. Thomson, *On the evaporation of small ions from charged droplets*. J. Chem. Phys., 1976. **64**(6): p. 2287-2294.
25. Thomson, B.A. and J.V. Iribarne, *Field-induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure*. J. Chem. Phys., 1979. **71**(11): p. 4451-4463.
26. Kebarle, P. and Y. Ho, *On the mechanism of electrospray mass spectrometry*, in *Electrospray ionization mass spectrometry - fundamentals, instrumentation & application*, R.B. Cole, Editor. 1997, Wiley & sons, Inc. p. 54.
27. van Berkel, G.J., *Electrolytic deposition of metals on to the high-voltage contact in an electrospray emitter: Implications for gas-phase ion formation*. J. Mass Spectrom., 2000. **35**: p. 773-783.
28. van Berkel, G.J., et al., *Computational simulation of redox reaction within a metal electrospray emitter*. Anal. Chem., 1999. **71**: p. 5288-5296.
29. van Berkel, G.J. and F.M. Zhou, *Electrospray as a controlled current electrolytic cell - electrochemical ionization of neutral analytes of neutral analytes for detection by electrospray mass-spectrometry* Anal. Chem., 1995. **67**(21): p. 3958-3964.
30. van Berkel, G.J. and F.M. Zhou, *Characterization of an electrospray ion-source as a controlled-current electrolytic cell*. Anal. Chem., 1995. **67**(17): p. 2916-2923.
31. Blades, A.T., M.G. Ikonomou, and P. Kebarle, *Mechanism of electrospray mass spectrometry. Electrospray as an electrolysis cell*. Anal. Chem., 1991.
32. Tipler, P.A. and G. Mosca, *Physics - For Scientist and Engineers*. 2008, W. H. Freeman and Company: New York. p. 825.
33. Williams, E.R., *Proton transfer reactivity of large multiply charges ions*. J. Mass Spectrom., 1996. **31**: p. 831-842.
34. Valaskovic, G.A. and F.W. McLafferty, *Long-lived metallized tips for nanoliter electrospray mass spectrometry*. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1996. **7**: p. 1270-1272.

35. Nilsson, S., et al., *Gold-coated fused-silica sheathless electrospray emitters based on vapor-deposited titanium adhesion layers*. Rapid Commun. Mass Spectrom., 2003. **17**(14): p. 1535-1540.
36. Sen, A.K., J. Darabi, and D.R. Knapp, *Simulation and parametric study of a novel multi-spray emitter for ESI-MS applications*. Microfluid. Nanofluid., 2007. **3**(3): p. 283-298.
37. Sen, A.K., et al., *Modeling and characterization of a carbon fiber emitter for electrospray ionization*. J. Micromech. Microengin., 2006. **16**(3): p. 620-630.
38. Nilsson, S., et al., *A simple and robust conductive graphite coating for sheathless electrospray emitters used in capillary electrophoresis/mass spectrometry*. Rapid Commun. Mass Spectrom., 2001. **15**: p. 1997-2000.
39. Zhu, X., et al., *A colloidal graphite-coated emitter for sheathless capillary electrophoresis/nanoelectrospray ionization mass spectrometry*. Anal. Chem., 2002. **74**: p. 5405-5409.
40. Maziarz III, E.P., et al., *Polyaniline: A Conductive polymer coating for durable nanospray emitters*. J. Am. Soc. Mass. Spectrom., 2000. **11**: p. 659-663.
41. le Gac, S., C. Rolando, and S. Arscott, *An open design microfabricated nib-like nanoelectrospray emitter tip on a conducting silicon substrate for the application of the ionization voltage*. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2006. **17**(1): p. 75-80.
42. Whitt, J.T. and M. Moini, *Capillary Electrophoresis to mass spectrometry interface using a porous junction*. Anal. Chem., 2003. **75**: p. 2188-2191.
43. Moini, M., *Simplifying CE-MS operation. 2. Interfacing low-flow separation techniques to mass spectrometry using a porous tip*. Anal. Chem., 2007. **79**: p. 4241-4246.
44. Tran, S., et al., *Liquid meniscus oscillation and drop ejection by ac voltage, pulsed dc voltage, and superimposing dc to ac voltages*. Phys. Rev. E, 2009. **80**(2).
45. J. M. Cassard, et al., *User's guide for SRM 2494 and 2495: The MEMS 5-in-1*, U.S.D.o. Commerce, Editor. 2011, NIST Special Publication 260-174. p. 140.
46. Lopez, L.L., *Introduction*, in *LCQ Operator's Manual*, F.P. Mason, Editor. 1996, Technical Publications, Finnigan Corporation: San Jose, California, USA. p. 1-13.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name, Vorname:	Ann-Kathrin Stark	Wohnort:	44135 Dortmund
Geburtsdatum:	12. Juli 1982	Nationalität:	Deutsch
Geburtsort:	Hamburg		

AKADEMISCHE AUSBILDUNG

Februar 2008 bis Mai 2011	Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS e.V.	Dortmund
---------------------------	--	----------

Doktorandin
Fakultät Bio- Chemieingenieurwesen
TU Dortmund

Oktober 2002 bis September 2007	Leuphana Universität Lüneburg	Lüneburg
---------------------------------	-------------------------------	----------

Studium der Umweltwissenschaften

Juni 2001	Gymnasium Hittfeld	Hittfeld
-----------	--------------------	----------

Abitur 2001

HANDWERKLICHE AUSBILDUNG

August 2003 bis November 2004	Bildungswerk Niedersachsen der Gebäudereiniger e.V. (BWNG) der Landesinnung Niedersachsen des Gebäudereiniger- Handwerks	Hannover
-------------------------------	---	----------

Meisterin
des Gebäudereiniger- Handwerks

April 2002 bis September 2002	Bildungswerk Niedersachsen der Gebäudereiniger e.V. (BWNG) der Landesinnung Niedersachsen des Gebäudereiniger- Handwerks	Hannover
-------------------------------	---	----------

Gesellin
des Gebäudereiniger- Handwerks

BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

2005 bis 2008	Jugendhaus am Vorwerk	Stade
---------------	-----------------------	-------

Freie Mitarbeiterin

2001 bis 2005	Stark Glas- und Gebäudereinigung	Nenndorf
---------------	----------------------------------	----------

Gebäudereinigerin

DANKSAGUNG

Zunächst danke ich Prof. Dr. David Agar für die die Betreuung dieser Arbeit und die Bereitschaft sich als Erstprüfer zur Verfügung zu stellen.

Der gesamten Miniaturisierung danke ich für die interdisziplinäre, interkulturelle und aufgeschlossene Arbeitsatmosphäre, die ich während meiner Promotion erfahren und erleben durfte. Hier gilt mein spezieller Dank Dr. Dirk Janasek, Dr. Michael Schilling und im Besonderen PD Dr. Joachim Franzke. Vielen Dank für deine individuelle Interpretation des Begriffs Chef.

Diese Arbeit profitierte desweiteren von der engen Zusammenarbeit der Miniaturisierung mit der hausinternen technischen und elektrischen Werkstatt. Für die Realisierung und Umsetzung der theoretischen Ideen in die tatsächliche Praxis, bin ich Günter Jestel, Rüdiger Wilberg und Jürgen Lonzynski zu Dank verpflichtet.

Für ihre Freundschaft mit all den Diskussionen, der Freude, Geduld und dem Beistand danke ich Dr. Jonathan West, Dr. Jean-Philippe Frimat, Chandrasekhara Hariharan, Dr. Marco Becker, Cornelia Beilein und Stefan-Bogdan Olenici-Craciunescu.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Gottfried Will und Hanne Will. Sie haben meine Neugierde für die Wissenschaft geweckt und stehen mir heute noch mit Rat und Tat zur Seite. Vielen Dank für die jederzeit offen stehende Tür.

Bei Susanne Will und Lars Lehmann möchte ich mich für ihre langjährige Freundschaft bedanken. 20 Jahre sind nicht genug und ich hoffe, es werden noch etliche mehr.

Abschließend möchte ich meiner Familie danken.

Dankeschön.