

Leibniz Universität Hannover  
Fakultät für Mathematik und Physik  
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Masterarbeit

# **Modifikation der Orbitrap Ionenoptik zur Unterdrückung von Messartefakten**

Manuel Raiwa  
Mat. Nr. 2728400

20. Juni 2017

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther  
Zweitprüfer: Prof. Dr. Uwe Morgner



There was a time when the newspapers said that only twelve men understood the theory of relativity. I do not believe there ever was such a time. There might have been a time when only one man did, because he was the only guy who caught on, before he wrote his paper. But after people read the paper a lot of people understood the theory of relativity in some way or other, certainly more than twelve. On the other hand, I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics.

- RICHARD P. FEYNMAN 1965

This summer I have discovered something totally useless.

- PETER W. HIGGS 1964



---

## Danksagung

Ich möchte Prof. Dr. Clemens Walther für die Möglichkeit danken am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz meine Masterarbeit zu schreiben und dafür, dass er mir ein so wichtiges Thema wie die Betreuung der neu angeschafften Orbitrap überlassen hat.

Prof. Dr. Uwe Morgner danke ich dafür, dass er sich bereit erklärt hat, die Rolle des Zweitprüfers zu übernehmen.

Meinem Betreuer Michael Steppert danke ich für die tolle Unterstützung und die gut gelaunten Diskussionen, ganz gleich wie enttäuschend die Ergebnisse auch waren.

Sebastian Büchner danke ich für all den Support im Umgang mit der Orbitrap, für die Anfertigung der neuen Ionenoptik und für die schnelle Hilfe, falls mal etwas kaputt gegangen sein sollte.

Elena Mühr-Ebert danke ich für das Berechnen der Daten für die Speziationsdiagramme und für ihre Geduld bei den ersten Messungen der BGR Proben.

Prof. Dr. Georg Steinhauser danke ich für die Möglichkeit am *Fukushima Ambassadors Program* teilzunehmen und die Chance, dort viele interessante Eindrücke und Menschen kennenzulernen.

Meinen Kommilitonen Oliver, Pavoo, Hannes, Manon, Rolf, Phil und Tom möchte ich für all die Stunden danken, die wir gemeinsam in den Räumen der Fachschaft verbracht haben. Ohne euch würde ich wohl heute noch dort sitzen und versuchen Übungszettel zu lösen.

Zuletzt und besonders möchte ich meiner Familie danken, die mich in meinem Studium stets unterstützt hat und auch im mittlerweile 16. Semester nicht ungeduldig mit mir geworden ist.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Elektrospray-Ionisation</b>	<b>3</b>
2.1. Prinzip . . . . .	4
2.2. Verwendete Ionenquellen . . . . .	6
2.3. Messartefakte . . . . .	10
<b>3. Das Orbitrap Massenspektrometer</b>	<b>17</b>
3.1. Theorie . . . . .	18
3.2. Aufbau . . . . .	22
<b>4. Messungen</b>	<b>31</b>
4.1. Aquatische Chemie von Metallionen . . . . .	31
4.2. Messungen . . . . .	35
<b>5. Umbau der Ionenoptik</b>	<b>49</b>
5.1. Umbauten . . . . .	50
5.2. Messergebnisse nach dem Umbau . . . . .	52
<b>6. Schlussfolgerung</b>	<b>57</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>59</b>
<b>B. Eigenständigkeitserklärung</b>	<b>75</b>



# 1. Einleitung

Das Feld der Massenspektrometrie ist aus der modernen Wissenschaft nicht mehr wegzudenken. Angefangen bei grundlegenden physikalischen Fragestellungen zum Aufbau der Materie, bis zur täglichen Qualitätskontrolle pharmazeutischer Produkte in der Industrie, findet sie in fast allen Bereichen Anwendung.

Ihr zugrunde liegendes Prinzip ist dabei stets das Gleiche. Ziel von Massenspektrometern ist es, den einzelnen Bestandteilen einer Gesamtheit an Molekülen, Atomen oder Teilchen ihre jeweiligen Massen<sup>1</sup> zuzuordnen. Ist diese möglichst exakt bestimmt, können weitere Rückschlüsse auf den Aufbau und Zustand der untersuchten Probe gezogen werden.

Das verwendete Verfahren lässt sich vereinfacht in drei Stufen unterteilen. Zuerst werden die Bestandteile der Probe ionisiert, um sie als geladene Teilchen ins Massenspektrometer führen zu können. Anschließend erfolgt eine Separation gemäß ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses und abschließend die Detektion.

Besondere Fortschritte wurden in den letzten Jahren im Feld der sanften Messungen gemacht, die es ermöglichen, nicht nur einzelne Atome, sondern große Makromoleküle bis hin zu ganzen intakte Viren spektrometrisch zu untersuchen [UVW<sup>+</sup>08].

Um eine zerstörungsfreie Überführung solcher Analyten in das Messgerät sicherzustellen, hat sich die *Elektrospray-Ionisation* (ESI) als besondere Ionisationsmethode etabliert. Ihr Prinzip, sowie Vor- und Nachteile der Methode werden in Kapitel 2 beleuchtet.

Zur Separation und Detektion steht ebenfalls eine Vielzahl an Varianten zur Verfügung. Je nach Anwendungsgebiet unterscheiden sie sich im messbaren Massenbereich, Auflösung, Platzbedarf und Betriebs- sowie Anschaffungskosten. Die 1999 von Alexander Alekseevich Makarov zum Patent angemeldete *Orbitrap* verbindet Separation und Detektion in einem Bauteil [Mak99]. Sie nutzt dabei aus, ähnlich wie die Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS), dass bestimmte von den Ionen vollzogene Schwingungsfrequenzen abhängig von ihrer Masse sind. Sie benötigt jedoch keinerlei Magnetfelder für den Betrieb, was ihr eine deutlich kompaktere Bauform gibt. Die exakte Funktionsweise und das verwendete kommerzielle Gerät von Thermo Fisher Scientific wird in Kapitel 3 vorgestellt.

Auch in der Radioökologie gibt es eine Vielzahl an Fragestellungen die mit massenspektrometrischen Methoden untersucht werden. Die aquatische Chemie von radioaktiven Elementen ist sowohl im Kontext der Endlagerung radioaktiver Stoffe, als auch im Bezug auf ihr Verhalten bei nuklearen Unfällen in der Umwelt von großem Interesse. Inwieweit sich die Orbitrap-Massenspektrometrie für solche Messungen eignet, ist zentrale Fragestellung dieser Masterarbeit.

Dazu wurden Messreihen verschiedener Elemente durchgeführt und die Ergebnisse mit den in der Literatur angegebenen Werten verglichen (Kapitel 4).

Etwasige Abweichungen wurden bestmöglich ihrer Ursache zugeordnet. Nicht in der

---

<sup>1</sup>Meist Masse-zu-Ladung-Verhältnis

Probe vorliegende Ionen, die dennoch detektiert wurden, lassen sich oft auf Reaktionen während der Ionisation, des Transportes oder der Messung zurückführen. Diese, das Ergebnis verfälschenden, Ionen werden auch als Artefakte bezeichnet.

Besonders die Elektrospray-Ionisation neigt zu ausgeprägter Artefaktbildung im Zuge der Ionisation und des Ionentransportes. Um dies möglichst weit zu unterdrücken, wurde ein Bauteil der vorderen Ionenoptik des verwendeten Massenspektrometers als mögliche Schwachstelle identifiziert und modifiziert.

Der durchgeführte Umbau dieser Region und seine Auswirkungen auf die Artefaktbildung wird in Kapitel 5 diskutiert.

## 2. Elektrospray-Ionisation

In der Massenspektrometrie gibt es eine Vielzahl von Ionisationsmethoden. Welche die geeignetste für einen Messaufbau ist, hängt im wesentlichen von dem Aggregatzustand der zu untersuchenden Probe und den zu ermittelnden Inhaltsstoffen ab. Je nach Anwendung kann es gewünscht sein, einzelne Atome aus einer Oberfläche auszulösen oder intakte Biomoleküle möglichst schonend aus einer Lösung in die Gasphase zu überführen. Abbildung 2.1 zeigt einige Ionisationsmethoden und ihre Eigenschaften. Da alle Ionenquellen des in dieser Arbeit besprochenen Massenspektrometers die Elektrospray-Ionisation oder eine Abwandlung dieser benutzen, soll der Prozess im Kapitel 2.1 genauer beschrieben werden. Abschnitt 2.2 stellt die verwendeten kommerziellen Ionenquellen vor, bis schließlich in Abschnitt 2.3 einige dem ESI-Prozess zuzuordnenden Messartefakte beschrieben werden.

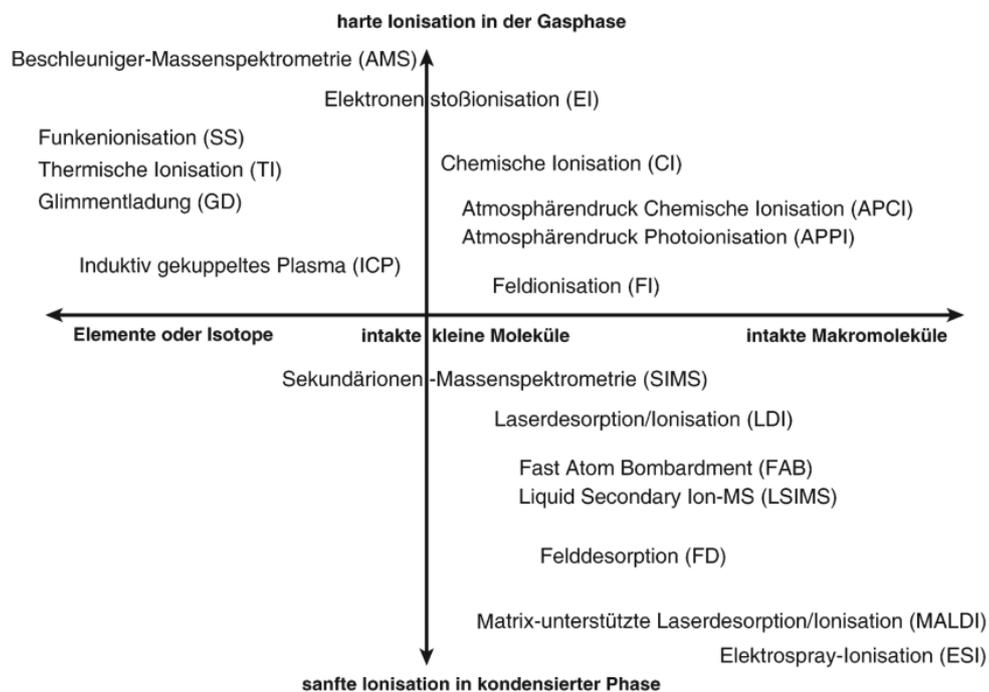


Abbildung 2.1.: Ionisationsmethoden im Vergleich [Gro13, S.8]

## 2.1. Prinzip

Das 1984 von John B. Fenn entwickelte Verfahren ist eine besonders schonende Ionisationsmethode, mit der es möglich ist, auch große Makromoleküle zerstörungsfrei in die Gasphase zu überführen.

Die Unterschiede der verwendeten Ionenquellen (Kap. 2.2) liegen vor allem in Kapillarform und ihrem Durchmesser. Sie alle haben jedoch das Ziel, die Probe als feines Aerosol in das Massenspektrometer einzubringen.

Die Lösung, die den Analyten enthält, wird dazu in eine dünne Kapillare eingebracht, welche mit einer Spannung von 1 kV bis 4 kV belegt wird. Das resultierende elektrische Feld zwingt je nach angelegter Polarität die in der Lösung vorhandenen Kationen oder Anionen an die Spitze der Kapillare. Bei richtiger Wahl von Ionenstärke, Spannung und Flussrate bildet sich vor der Kapillaröffnung ein sogenannter TAYLOR-Konus aus. (Abbildung 2.2)

Dieser besitzt an seiner Spitze eine hohe Ionenkonzentration, welche den Konus in Form eines Flüssigkeitsjets verlassen. Da die Flüssigkeit durch Spannung und Druckgefälle zur Öffnung des Massenspektrometers hin beschleunigt wird, reißt der Jet zu kleinen Tröpfchen ab. Wann dies geschieht, hängt von Eigenschaften der Probe wie Oberflächenspannung  $\sigma$  und Permittivität  $\epsilon$ , aber auch externen Größen, wie der angelegten Spannung  $U$  und dem Radius der Kapillare  $R$ , ab.

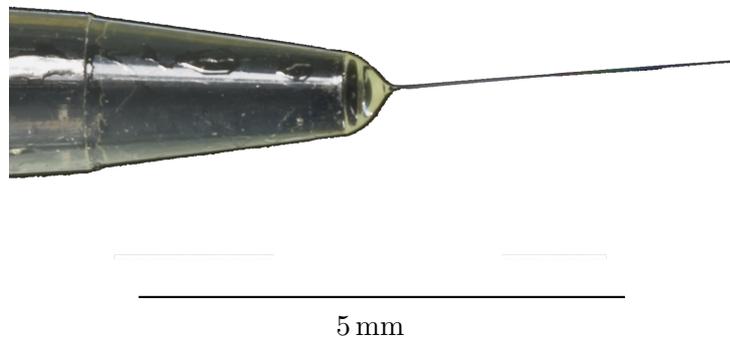


Abbildung 2.2.: ESI Kapillare mit TAYLOR-Konus und Jet<sup>1</sup>

Der Durchmesser der erzeugten Tröpfchen lässt sich abschätzen durch: [AK89]

$$d_0 = \frac{16\pi(\epsilon + 2)R^2}{(\epsilon - 1)U^2} \cdot \sigma \quad (2.1)$$

<sup>1</sup>Photograph by Robert Lamberts at The New Zealand Institute for Plant and Food Research Ltd

Aufgrund von Evaporation des Lösungsmittel aus dem Tröpfchen, sinkt sein Durchmesser  $d$  bei gleichbleibender Ladung bis auf einen kritischen Wert ab. Dieses 1882 von Lord Rayleigh beschriebene RAYLEIGH-Limit (2.2) gibt die maximale Ladung  $q_{max}$  eines Tröpfchens an, bevor die COULOMB-Abstoßung die Oberflächenspannung  $\sigma$  übersteigt und es instabil wird [Ray82].

$$q_{max} = \sqrt{64\pi\epsilon_0\sigma d^3} \quad (2.2)$$

mit  $\epsilon_0$  = Permittivität des Vakuums

Die Folge ist eine COULOMB-Explosion, in der das Tröpfchen in mehrere kleinere zerplatzt. Da die kombinierte Oberfläche der neu gebildeten Tröpfchen größer ist als die des einzelnen, wird erneut Lösungsmittel verdampfen bis das RAYLEIGH-Limit unterschritten ist und die nächste COULOMB-Explosion stattfindet. Dieser Prozess wiederholt sich so lange, bis das komplette Lösemittel vom Ion verdampft ist und seine Ladung der des letzten Tröpfchens entspricht. Diese Vorstellung, welche eine Kette von COULOMB-Explosionen beschreibt, ist auch als *Charge Residue Model (CRM)* bekannt. Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung freier Ionen in der Gasphase ist das *Ion Evaporation Model (IEM)*.

Bedingt durch die elektrostatische Abstoßung werden die geladenen Bestandteile des Tröpfchens ihren Abstand zueinander maximieren. Dadurch wird ein Großteil der Ladung an die Oberfläche des Tröpfchens verdrängt. Wird die Symmetrie der Sphäre nun durch eine COULOMB-Explosion oder durch Stöße mit Restgas gestört, kann es zu Veränderungen der Ladungsverteilung kommen. Die Ionen auf der Oberfläche werden weiter vom Zentrum weg bewegt und bei genügend großer elektrostatischer Abstoßung anderer Ionen, wird die zurücktreibende Kraft der Oberflächenspannung überwunden. Infolgedessen wird das Ion aus dem Tröpfchen ausgestoßen und ist nun frei in der Gasphase verfügbar. Dieser Prozess hat eine kontinuierliche Freisetzung von Ionen in die Gasphase, auch unterhalb des RAYLEIGH-Limits zur Folge.

Keines der beiden Modelle alleine beschreibt den ESI-Prozess vollständig. Es ist vielmehr eine Kombination aus den zwei Vorstellungen. Das Charge Residue Model ist vor allem zur Beschreibung bei großen Makromolekülen geeignet, während das Ion Evaporation Model für Metallionen mit hoher Ladungsdichte besser zutrifft. Abbildung 2.3 verdeutlicht die beiden Modellvorstellungen noch einmal.

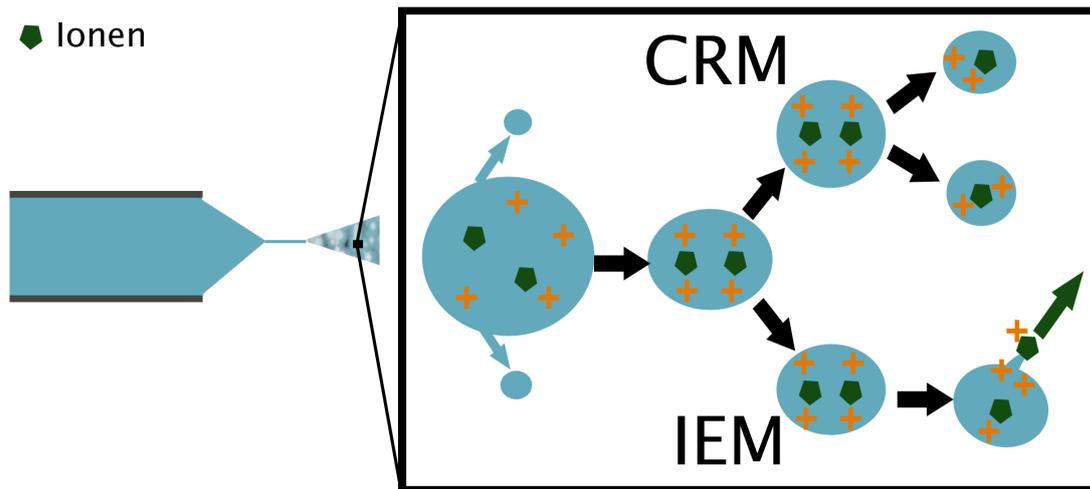


Abbildung 2.3.: Modellvorstellungen zum Schrumpfen der Tröpfchen. Das Charge Residue Model (CRM) geht von einer Reihe COULOMB-Explosionen aus, während das Ion Evaporation Model (IEM) die Ejektion einzelner Ionen beschreibt.

## 2.2. Verwendete Ionenquellen

Das im vorangegangenen Kapitel beschriebene Prinzip trifft auf alle verwendeten Ionenquellen zu. Jede hat jedoch noch ihre eigenen bauartbedingten Vor- und Nachteile, welche im Folgenden diskutiert werden.

Sind die einige Mikrometer großen Tröpfchen einmal aus dem TAYLOR-Konus emittiert, werden sie sowohl durch die Potential-, als auch die Druckdifferenz zwischen Kapillare und Öffnung des Spektrometers stark beschleunigt.

Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zwischen Probe und Raumluft zu erhalten, ist es wünschenswert, den Abstand zwischen Kapillarspitze und Öffnung möglichst gering zu halten. Dies reduziert außerdem die Strecke, welche die Tröpfchen bei stoßintensivem und damit invasivem Raumdruck zurücklegen müssen. Um ein effizientes Vernebeln der Probe sicherzustellen, sollte nach 2.1:

$$d_0 = \frac{16\pi(\epsilon + 2)R^2}{(\epsilon - 1)U^2} \cdot \sigma$$

eine hohe Spannung  $U$  verwendet werden. Dies führt jedoch oft zu ungewollten Überschlügen und Entladungen an der Kapillare.

Auch ein Verstopfen ist bei hohen Spannungen durch die schnelle Anlagerung von Gegenionen an der Kapillarwand zu beobachten. Um dennoch ein akzeptables Spray zu erzeugen, kann der Radius  $R$  der Kapillarspitze deutlich verkleinert werden, was letztendlich zum Aufbau der sogenannten *Nano Elektrospray-Ionisation* (2.2.2) geführt hat.

Eine weitere Möglichkeit zur Unterstützung der Vernebelung, ist das Einbringen eines geheizten Stickstoffstroms entlang der Kapillare. Diese Variante wird auch als *Heated Elektrospray-Ionisation* bezeichnet und wird in Abschnitt 2.2.1 beschrieben.

Es sei hier noch kurz angemerkt, dass, nach Gleichung 2.1, auch die Oberflächenspan-

nung  $\sigma$  verkleinert werden kann. Eine Zugabe von Acetonitril ( $\sigma = 28,3 \frac{mN}{m}$ ) kann diese, meist im Bereich von Wasser ( $\sigma = 72,4 \frac{mN}{m}$ ) liegende, deutlich verringern und damit die Vernebelung unterstützen.

Dies greift jedoch stark in die Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe ein und wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

### 2.2.1. Heated Elektrospray-Ionisation

Die erste Ionenquelle, die näher erläutert werden soll, ist die HESI-II-Sonde von Thermo Fisher. Sie nutzt einen heizbaren Stickstoffstrom als unterstützendes Element.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird dabei aktiv von einer Spritzenpumpe in die etwa 15 cm lange Edelstahlkapillare gedrückt. Diese, von Thermo Fisher hergestellte Kapillare, besteht aus einer inneren Metallnadel und einer äußeren Hülle (ESI-Nadel), zwischen denen sich die Flüssigkeit befindet. Je nach Ausführung und Durchmesser sind Flussraten im Bereich von 1 bis  $10 \mu\text{l min}^{-1}$  oder zwischen 5 und  $2000 \mu\text{l min}^{-1}$  möglich.

Die benötigte Spannung wird auf die äußere ESI-Nadel angelegt und kann zwischen 0 und  $\pm 8 \text{ kV}$  stufenlos eingestellt werden. Da jedoch eine gewisse Mindestspannung notwendig ist, um geladene Tröpfchen erzeugen zu können, und es bei zu hohen Spannungen zu Entladungen kommt, liegt der effektive Spannungsbereich zwischen 1,5 und 4 kV für positive bzw.  $-1$  bis  $-3,5 \text{ kV}$  für negative Ionen.

Die lange Strecke, die Moleküle in der geladenen ESI-Nadel zurücklegen, dient zur Protonierung von basischen Verbindungen  $(M + H)^+$  im positiven Modus oder zur Deprotonierung von sauren Verbindungen im negativen Modus  $(M - H)^-$ .

Durch die lange Kontaktzeit mit der Nadel ist sichergestellt, dass bei großen Makromolekülen dieser Vorgang häufig genug stattfindet, um eine hoch geladene Spezies zu erzeugen. Dadurch ist es möglich, auch Moleküle einer Masse von bis zu 100 000 u durch Mehrfachladung in den messbaren  $m/q$  Bereich unterhalb von 4000 zu bringen. Dies ist das Haupteinsatzgebiet der HESI Ionenquelle.

Dabei kommt es je nach Lösungsmittel und verwendeter Säuren / Basen in der Probe auch zur Anlagerung von anderen Adduktionen, wie Natrium- und Kaliumkationen oder Chlorid- und Nitrat-Anionen. Die dadurch entstehenden Adduktpeaks sind dann um die jeweilige Masse der Addukte im Spektrum verschoben. Bei komplexer Lösungsmittelzusammensetzung kann die Zuordnung dieser Adduktpeaks beliebig kompliziert werden.

Um zumindest die Anzahl der Wasserpeaks  $(M + H + x(\text{H}_2\text{O}))^+$  im Spektrum zu begrenzen, ist es wichtig, möglichst alle Wassermoleküle aus der Hydrathülle des Ions zu verdampfen. Bei Analyten mit hoher Ladungsdichte, wie mehrfach geladenen Metallionen, kann dies jedoch zu Messartefakten führen. In diesem Fall ist eine große Wasserhülle sogar wünschenswert. Die genauen Probleme bei der Lösungsmittelverdampfung von Metallionen werden separat im nächsten Kapitel 2.3 beschrieben. Makromoleküle hingegen haben, bedingt durch ihr großes Volumen, selbst bei hoher Ladung eine geringe Ladungsdichte, sodass diese Artefakte seltener auftreten. Das Charge Residue Model ist für solche Makromoleküle am geeignetsten zur Beschreibung der Gasphasenüberführung.

Um die schnelle Verdampfung des Lösungsmittels zu unterstützen, wird außen an der ESI-Nadel entlang ein Stickstoffstrom (*Sheath Gas*) angelegt. Dieser trifft am Ende der Kapillare auf die austretende flüssige Probe und unterstützt so die Aerosolbildung.

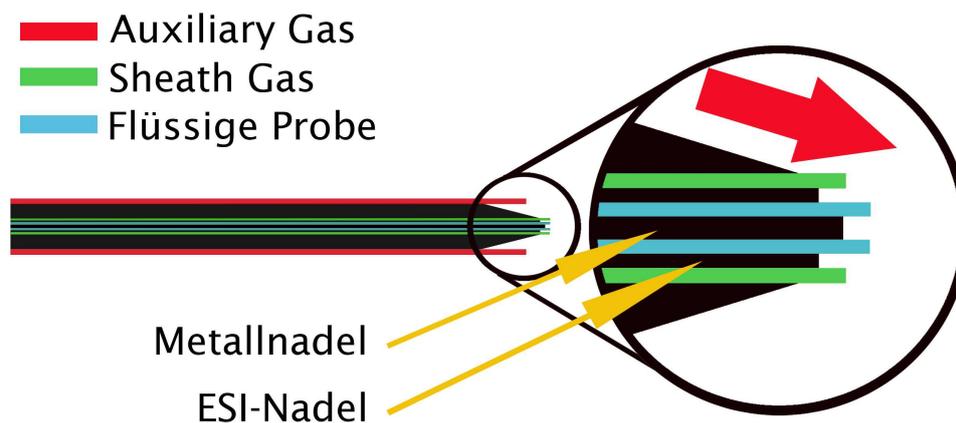


Abbildung 2.4.: Aufbau der HESI Kapillare

Eine weitere geheizte Stickstoffzufuhr (*Auxiliary Gas*) kann von einer weiter außen liegenden koaxialen Leitung bereitgestellt werden. Der einstellbare Temperaturbereich dieses Gasstroms liegt zwischen Raumtemperatur und 600 °C. Der Kapillaraufbau ist in Abbildung 2.4 und im Anhang A.1 gezeigt.

Die HESI-II-Sonde ist mit ihren vielen einstellbaren Parametern eine gute Wahl für Proben im neutralen pH Bereich. Durch den Einsatz von Hilfsgasen ist es möglich, auch bei Proben mit geringen Ionenstärken ein stabiles Spray zu erzeugen, während die lange Kontaktzeit mit der unter Spannung stehenden ESI-Nadel eine hohe Ladung der Ionen sichert. Die Spritzenpumpe sorgt für einen stets gleichbleibenden Fluss an Probe, was die Ergebnisse sehr reproduzierbar macht. Ein weiterer Effekt des zugeführten Stickstoffes ist, dass weniger Ionen aus der Raumluft mit in das Spektrometer gelangen. Dies ist zwar von Vorteil für das Signal-Rausch-Verhältnis, verhindert jedoch ihre Verwendung als Lockmassen<sup>2</sup> zur Verbesserung der Unsicherheiten.

Ein entscheidender Nachteil der langen Kontaktzeit wird deutlich, sobald Salze mit einer höheren Konzentrationen als  $10 \text{ mmol l}^{-1}$  in der Probe vorhanden sind. Entsprechend der eingestellten Polarität der ESI-Nadel lagern sich die Gegenionen des Salzes sehr effektiv an den Wänden der Kapillare ab. Dies kann im schlimmsten Fall zu einer Verstopfung, und somit Zerstörung der Kapillare führen. Auch besteht die Gefahr der Kreuzkontamination, wenn nicht nach jeder Probe die Kapillare gründlich mit einem Wasser-/ Methanolgemisch gespült wird, um so letzte Anlagerungen auszuwaschen. Des Weiteren kann es bei sehr sauren oder basischen Proben zu einer Reaktion mit dem Edelstahl der Kapillare kommen [HLK<sup>+</sup>06]. Aufgrund dieser Nachteile und der möglichen Artefaktbildung durch die effektive Lösemittelverdampfung, wurde die HESI-II-Sonde nur zur Kalibration des Spektrometers mithilfe der mitgelieferten organischen Lösung verwendet.

### 2.2.2. Nano Elektrospray-Ionisation

Eine andere Methode um effektiv Ionen in die Gasphase zu überführen, ist die Nano Elektrospray-Ionisation. Bei ihr wird der Radius der verwendeten Kapillare drastisch verringert, um so ein deutlich stärkeres elektrisches Feld am Kapillarende zu erzeugen.

<sup>2</sup>Siehe Abschnitt 3.1.4

Bei der Nano-ESI werden sogenannte *Emitter* verwendet. Dies sind Einwegglasnadeln, die von außen mit einer Metallschicht bedampft wurden und einmalig mit etwa 10  $\mu\text{l}$  flüssiger Probe beladen werden. Da es sich hierbei um ein kommerziell hergestelltes Produkt handelt, gibt es verschiedenste Varianten was die Größe der Öffnung, sowie die Art der Metallbeschichtung angeht. Ziel ist es jedoch immer, die Tröpfchen schon ab Start sehr klein zu halten, was die Anzahl der nötigen Verdampfungsschritte deutlich verringert. Bei ausreichend hohen Ionenstärken ist es nicht mehr nötig, eine äußere Pumpe an die Nadel anzuschließen. Das starke elektrische Feld am Ende der Nadel ist ausreichend, damit sich ein TAYLOR-Konus ausbildet und einzelne Ionen aus diesem ausgelöst werden. Die so erzeugten Tröpfchen haben weniger als 200 nm Durchmesser, was gleich mehrere Vorteile bietet. [Gro13, S.616]

Erstens folgt daraus eine extrem niedrige Flussrate im Bereich von  $\text{nl min}^{-1}$ . Dies ist besonders bei begrenzt verfügbaren Umwelt- oder radioaktiven Proben von Vorteil. Des Weiteren unterdrückt man so Aufkonzentrationsartefakte, bei denen mehrere geladene und ungeladene Moleküle Bestandteil des Tröpfchens sind. Der resultierende Peak wäre dann beispielsweise ein um die Masse des ungeladenen Moleküls verschobener  $(M + M)^+$ , was zur Überlagerung mit möglichen Dimeren führen kann.

Da der Emitter pro Probe nur einmal benutzt wird, ist eine Kreuzkontamination ausgeschlossen. Auch eine Reaktion mit dem Metall ist stark unterdrückt, da ein Kontakt nur an dem äußersten Ende des Emitters möglich ist. In der Regel reicht die Menge an Salzen in einer Probe auch nicht aus, um die Ausgangsöffnung während der Messzeit von einigen Minuten zu blockieren.

Die Nano-ESI Methode hat aber auch einige Nachteile. Das starke elektrische Feld an der Spitze des Emitters erzeugt gerade bei negativer Polung sehr leicht Entladungen. Diese mit bloßem Auge sichtbaren blauen Blitze machen jegliches Spektrum unbrauchbar. Die Spannungen sind deshalb mit Vorsicht zu wählen.

Ein weiterer Nachteil ist das, zu einem gewissen Maß, willkürliche Öffnen des Emitters. Da dieser ab Werk an der Spitze verschlossen ist, muss er nach dem Befüllen in der Ionenquelle geöffnet werden. Es hat sich als praktikabel erwiesen, das Ende des Emitters an der Überführungskapillare des Spektrometers abzubringen. Da der Bruch jedoch nicht exakt reproduzierbar ist, sind auch entscheidende Parameter wie Öffnungsdurchmesser und Geometrie des Bruchs nicht immer gleich. Aufgrund so verursachten Schwankungen der Flussrate, kann es zu Abweichungen der absoluten Intensitäten, auch bei gleichen Geräteeinstellungen, kommen. Um diesem Effekt entgegenzuwirken ist in der Orbitrap Elite<sup>TM</sup> eine C-Trap verbaut. Sie wird näher in Abschnitt 3.2.2 erläutert.

Abschließend sei noch angemerkt, dass durch das hohe E-Feld und fehlender Stickstoffatmosphäre an dem Emitter, die in der Raumluft enthaltenen Moleküle sehr effektiv ionisiert werden. Die allermeisten liegen im  $m/q$  Bereich zwischen 90 und 220, was dort ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis zur Folge hat. Andererseits ermöglicht dies ihre Verwendung als Lockmassen, welche in Kapitel 3.1.4 beschrieben wird.

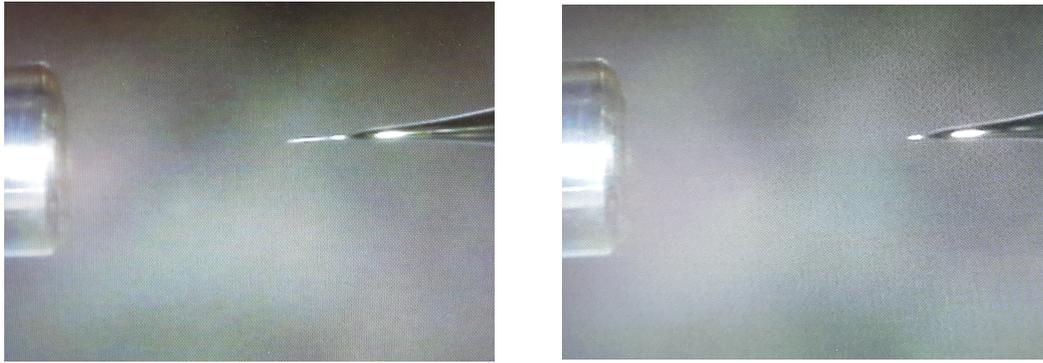


Abbildung 2.5.: Der Nano-ESI Emitter (*Links*: verschlossen, *Rechts*: geöffnet) wird etwa 1 cm vor der Ionenüberführungskapillare platziert.

### 2.3. Messartefakte

Möchte man das Verhalten eines Elements oder Moleküls in Lösung beschreiben, ist es von außerordentlicher Bedeutung, in welcher chemischen Form (Spezies) dieses vorliegt. Die Parameter, welche Einfluss auf diese haben, sind vielfältig. Von besonderer Wichtigkeit sind jedoch Stoffmengenkonzentration und pH-Wert der Lösung. Die Darstellung, der hauptsächlich vorliegenden Spezies, in Abhängigkeit dieser zwei Variablen, wird auch HÄGG-Diagramm oder Speziationsdiagramm genannt.

Es ist also wünschenswert, dass der ESI-Prozess beim Überführen der Ionen in die Gasphase diese zwei kritischen Parameter nicht verändert. Dies ist jedoch nur bedingt der Fall.

Wie jede Ionisationsmethode verfälscht auch die Elektrospray-Ionisation das Messergebnis zu einem gewissen Maße. Einige Massenpeaks im beobachteten Spektrum sind ausschließlich auf den ESI-Prozess zurückzuführen. Dazu gehören Tröpfchen die nur einer unvollständigen Lösemittelverdampfung unterlaufen sind. Dies führt zu einer Peakbildung im Abstand der Masse des Lösemittels ( $M + x(\text{H}_2\text{O}) + \dots$ )<sup>+</sup>. Dieser Effekt kann jedoch auch gewünscht sein, damit die Wasserhülle das Ion vor Fragmentierung durch Restgas schützt.

Des Weiteren gibt es bei hochkonzentrierten Proben den schon angesprochenen Aufkonzentrationseffekt. Neben einem geladenen Ion wird hier noch ein neutrales Molekül als Ballast mitgemessen ( $M_1 + M_2$ )<sup>+</sup>. Auch dieser Effekt kann wünschenswert sein, will man ungeladene Spezies nachweisen. Exemplarisch sei hier der Nachweis der minoren Uranspezies  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  genannt [SWFB12].

Diese Peaks sind unproblematisch, da sie sich in den allermeisten Fällen auf die tatsächlich vorhandene Spezies zurückführen lassen. Selbst bei vermeintlich isobaren Peaks ist die Auflösung des Orbitrapanalysators hoch genug, um aus dem Massendefekt der einzelnen Elemente die richtige Zusammensetzung des Tröpfchens zu bestimmen.

Es gibt jedoch auch Prozesse, welche die vorhandenen Spezies in der Lösung im Zuge des ESI-Prozesses verfälschen können. In den folgenden Kapiteln soll beispielhaft auf drei dieser Mechanismen eingegangen werden. Ziel ist es, diese Messartefakte zu unterdrücken oder ganz abzustellen, was sich jedoch als sehr herausfordernd erwies.

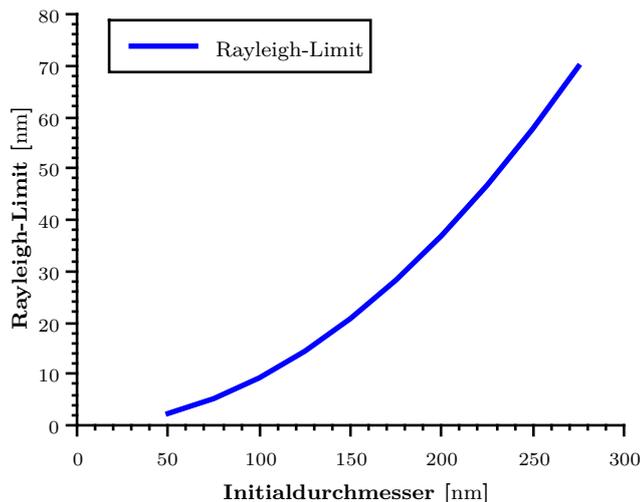


Abbildung 2.6.: RAYLEIGH-Limit in Abhängigkeit des Durchmessers des betrachteten Probentropfchens

### 2.3.1. pH-Wert Verschiebung

Betrachten wir den pH-Wert während des ESI-Prozesses etwas genauer.

Als Erstes ist sicherzustellen, dass das Initialtröpfchen die in der Probe vorherrschenden Verhältnisse widerspiegelt.

Eine etwaige Aufkonzentration der Ionen durch das E-Feld an der Kapillarspitze würde eine erhöhte Konzentration im Tröpfchen bedeuten. Die Folge wäre eine zeitliche Abhängigkeit der Signalstärke, je nach Füllstand der Nadel. Es würde der Effekt eintreten, dass im Vergleich zum Probenvolumen überproportional viele Ionen die Probe verlassen, und somit das Signal mit der Zeit schwächer wird. Diese Abhängigkeit konnte jedoch über die gesamte Dauer einer Befüllung ausgeschlossen werden.

Die Annahme, dass das erste Tröpfchen die Probe hinreichend gut widerspiegelt, ist deshalb gerechtfertigt. Es verliert nun, wie in Abschnitt 2.1 erläutert, Lösemittel bis das RAYLEIGH-Limit erreicht wird. Dies bedeutet jedoch auch, dass die Konzentration von Ionen im Tröpfchen steigt und sich somit der pH-Wert verschiebt.

Auf die gleiche Art findet eine Aufkonzentration der zu messenden Ionen statt. Die Anzahl der Moleküle im Initialtröpfchen kann mit 2.3 abgeschätzt werden.

$$n_M = c(M) \cdot N_A \cdot V_{\text{Tröpfchen}} = c(M) \cdot N_A \cdot \frac{\pi}{6} d^3 \quad (2.3)$$

Um die Größe dieses Effektes besser einordnen zu können, betrachten wir ein einfaches Modellsystem.

Eine Probe mit einem einfach geladenen Ion der Konzentration  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  gelöst in Wasser bei pH 4.

Je nach Größe des entstehenden Initialtröpfchens enthält es eine bestimmte Anzahl an Ladungen, welche das RAYLEIGH-Limit festlegen (Abbildung 2.6).

Da dies den Minimaldurchmesser des Tröpfchens angibt, kann man aus dem sich daraus ergebenden Minimalvolumen erneut pH-Wert und Konzentration kurz vor der COULOMB-Explosion bestimmen. Nehmen wir einen Anfangsdurchmesser von  $d = 150 \text{ nm}$

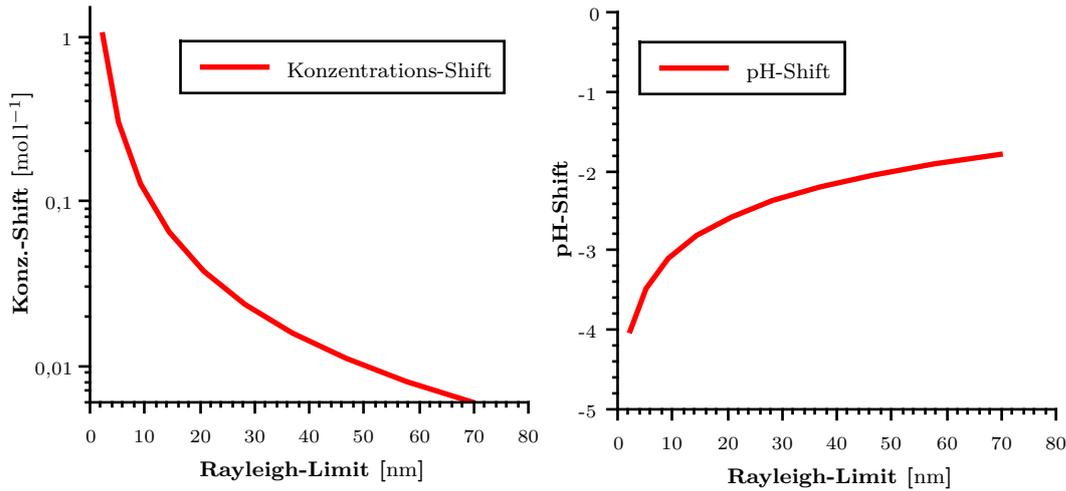


Abbildung 2.7.: Die Abweichungen vom Originalzustand werden größer je kleiner das RAYLEIGH-Limit ist.

an, ergibt sich nach Gleichung 2.2 ein Minimaldurchmesser von 20,77 nm.

Damit steigt die Konzentration auf  $3,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  und der pH-Wert sinkt bis auf 1,42 kurz vor der COULOMB-Explosion ab.

$$c_2(\text{M}^+) = \frac{V_{\text{Anfang}}}{V_{\text{Rayleigh}}} c_1(\text{M}^+) \quad (2.4)$$

$$c_2(\text{M}^+) = \left( \frac{150 \text{ nm}}{22,77 \text{ nm}} \right)^3 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} = 3,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \quad (2.5)$$

$$c_2(\text{H}^+) = \left( \frac{150 \text{ nm}}{22,77 \text{ nm}} \right)^3 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} = 3,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \quad (2.6)$$

$$\text{pH} = -\log(3,76 \cdot 10^{-2}) = 1,42$$

Hierbei ist anzumerken, dass ausschließlich das Charge Residue Model verwendet wurde. Ein Ausstoßen von Ionen unterhalb des RAYLEIGH-Limits, wie es das Ion Evaporation Model vorsieht, wurde nicht berücksichtigt. Gerade bei hoch geladenen Metallionen ist dieser Prozess jedoch von zentraler Bedeutung. Ein Verlassen von Ionen aus dem Tröpfchen dämpft die Konzentrations- und pH-Verschiebungen, senkt jedoch gleichzeitig das RAYLEIGH-Limit. Dies wiederum verstärkt die Verschiebungen wie in Abbildung 2.7 dargestellt ist.

Eine exakte Berechnung ist somit sehr schwierig und hängt stark von der Probe und dem Verdampfungspfad ab.

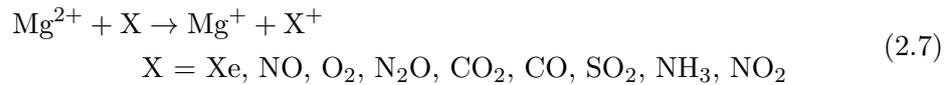
Ob es tatsächlich zu einer Änderung der vorliegenden Spezies kommt, hängt außerdem von der Kinetik des Systems ab und kann nicht generell beantwortet werden. Für Uranyl konnte diese Verschiebung, hin zu niedrigeren pH-Werten, jedoch schon mittels Vergleich von TRLIF und ESI Spektren nachgewiesen werden [MCPV00].

Allgemein kann gesagt werden, dass der Effekt bei geringem RAYLEIGH-Limit stärker ist. Somit sollten pH-Wert und Konzentration so gewählt werden, dass dieses möglichst hoch liegt (Abb. 2.7).

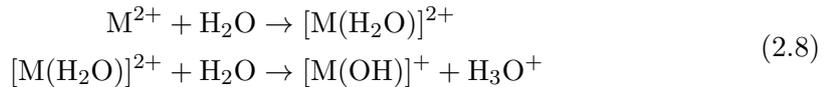
### 2.3.2. Hydrolyse und Reduktion

Ein zweiter, deutlich stärker in Erscheinung tretender Effekt, ist der der Ladungstrennung bei hohen Ladungsdichten.

Beinhaltet die Probe ein mehrfach geladenes Ion wie  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  oder  $\text{Zr}^{4+}$ , kann dieses durch mehrere Wege in die Gasphase überführt werden. Mit steigender Ladungsdichte ist eine durch die COULOMB-Abstoßung induzierte Ausstoßung aus dem Tröpfchen, wie es das Ion Evaporation Model vorsieht, immer wahrscheinlicher. Das so erzeugte freie Ion kann auf dem Weg bis zum Massenanalysator durch Stöße mit dem Restgas seine Ladung abgeben und so reduziert werden. Dies passiert über die in Gl. 2.7 beispielhaft für Mg-Ionen dargestellte Reaktion [SFMF72]. Die Reduktion von freiem Uranyl  $\text{UO}_2^{2+}$  in Lösung zu  $\text{UO}_2^+$  im gemessenen Spektrum wurde ebenfalls bereits gezeigt [MCPV00].



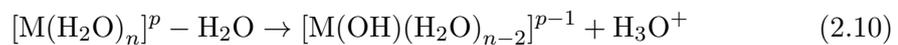
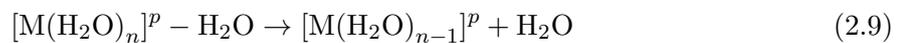
Minimiert man die Stöße mit dem Restgas durch eine schnelle Überführung in das Vakuum, verbleiben immer noch die verdampfenden Wassermoleküle des ESI-Prozesses in der direkten Umgebung der freien Ionen. Bei einer Anlagerung dieser kommt es nicht zur Reduktion, sondern zu einer Hydrolyse, wie beispielhaft in den Reaktionen 2.8 gezeigt [BWB99].



Verantwortlich hierfür ist laut Beyer *et al.* der Radius und die Ladung des Ions. Es ist somit zu erwarten, dass diese ungewollte Hydrolyse mit steigender Ladung des Ions häufiger zu beobachten ist, da auch die Anzahl der gemäß dem Ion Evaporation Modell freigesetzten Ionen zunimmt.

Ein zweiter Mechanismus der zur Hydrolyse führt, tritt beim Verdampfen der letzten Wassermoleküle aus der Hydrathülle auf. Prinzipiell stehen die Pfade 2.9 und 2.10 bei der Lösemittel- und Ion Evaporation in Konkurrenz zueinander. Je kleiner das Tröpfchen wird, desto näher befindet sich das verdampfende Wassermolekül an dem geladenen Ion. Die Wahrscheinlichkeit eines Ladungsübertrags nach 2.10 wird damit immer höher. Möchte man diesen Effekt unterdrücken, ist eine Mindestanzahl an Wassermolekülen um das Ion sicherzustellen.

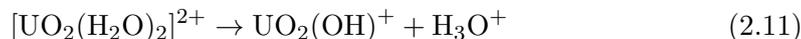
Der exakte Ablauf des Mechanismus wird von Beyer *et al.* beschrieben [BWB99].



Bush *et al.* haben die benötigte Mindestanzahl an Wassermolekülen um ein dreifach geladenes Lanthanoid experimentell mittels *Blackbody infrared radiative dissociation* untersucht. Dabei wurden Lanthanoidionen in großen Wasserclustern ( $n \approx 100$ ) mit Infrarotstrahlung beleuchtet, um so schrittweise die Wasserhülle zu verkleinern. Der Übergangsbereich der Lanthanoide zwischen ausschließlichem Neutralverlust (2.9) zu ausschließlichem Ladungsübertrag (2.10) ist sehr klein und liegt je nach Element

zwischen 17 bis 20 Wassermolekülen [BSW08].

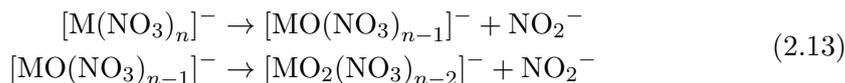
Die durch dieses Artefakt verursachte Unterschätzung des freien Metallkations und die Überschätzung von Hydroxidspezies ist auch bei tetravalentem Thorium gezeigt worden [WFB08]. Bei hexavalentem Uran führt das Verdampfen des Wassers erst zur Hydrolyse des Uranylions 2.11 und anschließend zur stoßinduzierten Reduktion 2.12 [MCPV00].



Daraus resultiert, analog zum Thorium, eine Überschätzung der monomeren Hydroxidspezies sowie des reduzierten Uranyl. In früheren Messungen von Steppert *et al.* wurde gezeigt, dass das  $\text{UO}_2^+$  bei einer hinreichend großen Wasserhülle ( $n=10-30$ ) nicht auftritt [SWFB12]. Trimere, wie das bei hohen pH-Werten dominierende  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$ , sind aufgrund ihrer geringeren Ladungsdichte von diesem Artefakt weniger betroffen, was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit bisherigen Messungen steht [SWFB12]. Möchte man Reduktion und Hydrolyse unterdrücken, ist es demnach notwendig, eine ausreichend große Hydrathülle während des gesamten ESI-Prozesses sicherzustellen. Bei zweifach geladenem Uranyl sind mindestens zehn Wassermoleküle notwendig, dreifach geladene Lanthanoide benötigen etwa 20 und vierfach geladene Metalle vermutlich noch weit mehr.

### 2.3.3. Nitrat als Sauerstoffdonor

Der Effekt der ungewollten Hydrolyse ließe sich unterdrücken, indem man Anionen messen würde. Dass es möglich ist, Metallkationen **und** neutrale Spezies mit anionischen Liganden zu umgeben, um sie so als Anionen messen zu können, wurde bereits 2013 von Galindo *et al.* für Uranyl  $\text{UO}_2^{2+}$  mit Perchlorat-Anionen gezeigt [GD13]. Aber auch diese Messart ist nicht ohne Nachteile. Neben den messtechnischen Herausforderungen, an der Nadelspitze keine Entladungen zu generieren, erzeugt man insbesondere bei nitrathaltigen Proben spezielle Artefakte. Der Metallnitratkomplex spaltet in der Gasphase ein oder mehrere Nitrit-Anionen ab und erzeugt so ein Metalloxid 2.13.



Dieser Prozess wurde schon für viele Metalle ausführlich unter Betrachtung der vorliegenden Oxidationsstufen beschrieben. Unter anderem für Aluminium [LHK<sup>+</sup>16], Nickel [HAPG16] und Plutonium [MRG<sup>+</sup>15]. Außerdem wurde dieser Effekt bei Metallnitriten unter Abspaltung von Stickstoffmonoxid beschrieben [FOG16].

Für Uranyl wurden diese Artefakte zusätzlich bei positiven Ionen beschrieben [PSHP06]. Diese sauerstoffreichen Spezies werden auch als Oxo-Artefakte bezeichnet.

Alle beschriebenen Artefakte erschweren nicht nur die korrekte Zuordnung der ursprünglich vorliegenden Monomere, sondern verhindern auch das Quantifizieren eventueller Polymere. Durch die simultane Messung verschiedener Artefaktspezies ( $A$  &  $B$ ), kann es zu Überlagerungen des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses kommen 2.14.

$$\frac{m(A) + m(B)}{q(A) + q(B)} = \frac{m(\text{Poly})}{q(\text{Poly})} \quad (2.14)$$

Zwar ist es möglich, die Konzentration so weit zu senken, dass diese Aufkonzentration durch mehrere Ionen in einem Tröpfchen unterdrückt wird, dies verhindert in vielen Fällen jedoch auch die Polymerisation.

Alle drei Messartefakte haben zur Folge, dass sie potentiell die in der Lösung vorliegende Speziesverteilung verändern und so eine exakte Charakterisierung des Systems unmöglich machen.

Erfreulicherweise ist das Mittel zur Unterdrückung dieser Effekte stets gleich. Eine große Hydrathülle um das Ion herum, würde alle drei Artefakte einschränken. Reduktion und Hydrolyse während des ESI-Prozesses treten nur bei Komplexen mit sehr wenig Wassermolekülen auf. Die exakte Mindestanzahl variiert dabei je nach Ladungsdichte des Ions. Oxo-Artefakte sind stoßinduziert und ihre Entstehung würden durch die Wasserhülle stark behindert werden, und auch die pH- & Konzentrationsverschiebungen würden durch hinreichend große Tröpfchen gedämpft werden.

Diese Mindestanzahl an Wassermolekülen sicherzustellen ist bauartbedingt jedoch nicht trivial umsetzbar, weshalb im nächsten Kapitel zunächst der Aufbau des Massenspektrometers besprochen wird.



### 3. Das Orbitrap Massenspektrometer

Das für dieser Arbeit verwendete Hybridmassenspektrometer *Orbitrap Elite* von Thermo Fisher Scientific, besteht aus zwei Geräten. Einer eigenständigen *Velos Pro* mit linearer Ionenfalle als Massenanalysator und der nachgeschalteten Orbitrapereinheit für erhöhte Auflösung (Abb. 3.1). Es steht dem Benutzer frei, welchen der beiden Analysatoren er verwenden möchte. Aufgrund des weitaus besseren Auflösungsvermögens der Orbitrap, wurde, sofern nicht explizit anders erwähnt, in den gezeigten Spektren diese verwendet.

Die lineare Ionenfalle dient hauptsächlich zur Selektion eines bestimmten  $m/q$  Bereichs, sowie für Messungen die kollisionsinduzierte Dissoziation umfassen.

Bevor die einzelnen Komponenten in Kapitel 3.2 näher erläutert werden, soll der nächste Abschnitt die Entwicklung und das Messprinzip der Orbitrap zeigen.

Besondere Aufmerksamkeit verdient das in Kapitel 3.1.4 beschriebene Prinzip der internen Kalibration mittels Lockmassen, mit denen die Ungenauigkeit bei der Massenbestimmung auf unter 0,1 ppm sinkt.

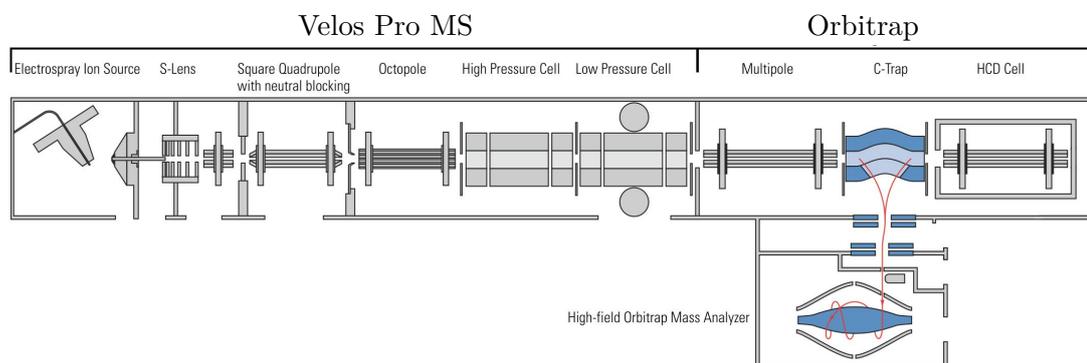
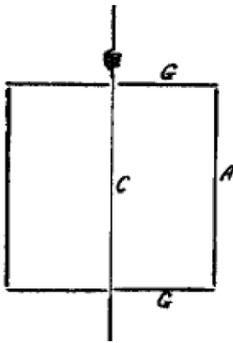


Abbildung 3.1.: schematischer Aufbau der Orbitrap Elite [The11, S. 27]

### 3.1. Messprinzip

#### 3.1.1. Entwicklung

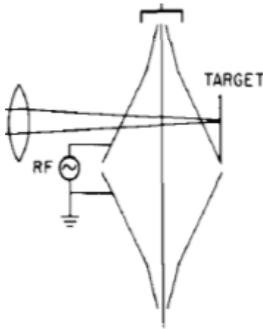
Im Gegensatz zu Photomultipliern oder Kanalelektronenvervielfachern, werden bei der Orbitrap die zu bestimmenden Massen der Ionen direkt via Fourier-Transformationen ihrer Schwingungen um eine zentrale Elektrode ermittelt. Das 1999 von Alexander Makarov patentierte Verfahren kommt dabei ohne Magnetfelder aus [Mak99]. Grundlage für dieses Messprinzip ist die Kingdon-Falle aus dem Jahr 1923 (Abbildung 3.2). Sie besteht aus einem zentralen Draht  $C$  und einer äußeren Zylinderelektrode  $A$ , zwischen denen eine Gleichspannung angelegt ist. Die Endkappen  $G$  dienen als Gegenelektrode um die Ionen in Drahrichtung einzuschließen. Das so entstehende *logarithmische Potential* (Gleichung 3.1) ist nur von der radialen Koordinate  $r$  abhängig und vermag senkrecht zum Draht eintretende Ionen für einige Sekunden zu speichern [Kin23]. 1981 entwickelte R.D. Knight die Falle weiter. Er kombiniert den Draht als zentrale



$$\phi(r) = A \ln(r) + B \quad (3.1)$$

Abbildung 3.2.: Kingdon-Falle [Kin23]

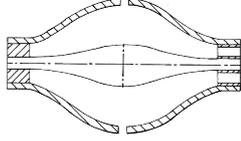
Elektrode der Kingdon-Falle mit einem äußeren Quadrupol anstatt eines Zylinders. Das so veränderte Potential liefert eine zusätzliche axiale Abhängigkeit  $z$  entlang der zentralen Elektrode (Gl. 3.2) [Kni81]. Die Endkappen der Kingdon-Falle werden nicht mehr zum Einschließen der Ionen benötigt.



$$\phi(z, r) = C \left( z^2 - \frac{r^2}{2} + A \ln(r) \right) \quad (3.2)$$

Abbildung 3.3.: Knight-Falle [Kni81]

Die 1999 von Alexander Makarov patentierte *Orbitrap* benutzt eine optimierte Geometrie der Knight-Falle um ein *quadrulogarithmisches Potential* zu erzeugen (Gl. 3.3) [Mak99]. Hierbei ist  $k$  die konstante Feldkrümmung und  $R_m$  der charakteristische Radius [HNL<sup>+</sup>05]. Die aus diesem Potential resultierenden Ionenbewegungen werden im nächsten Kapitel beschrieben.



$$\phi(z, r) = \frac{k}{2} \left( z^2 - \frac{r^2}{2} \right) + \frac{k}{2} \cdot (R_m)^2 \cdot \ln \left[ \frac{r}{R_m} \right] + C \quad (3.3)$$

Abbildung 3.4.: Orbitrap [Mak99]

### 3.1.2. Bewegung der Ionen in der Orbitrap

Da der Aufbau der Orbitrap rotationssymmetrisch ist, hängt das Potential nur von zwei Variablen ab. Betrachtet man ausschließlich die axiale  $z$ -Komponente, so vereinfacht sich das Potential zu:

$$\phi(z) = \frac{k}{2} z^2 \quad (3.4)$$

Da  $k$  eine Konstante ist, beschreibt dies das Potential eines harmonischen Oszillators. Die Bewegung der Ionen in  $z$ -Richtung ist dann durch folgendes Kräftegleichgewicht gegeben:

$$\begin{aligned} F_z &= -F_{el} \\ m \cdot \frac{d^2 z}{dt^2} &= -q \frac{\partial \Phi}{\partial z} \\ \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{q}{m} \cdot kz &= 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Die Lösung der Differentialgleichung 3.5 ist eine harmonische Schwingung mit der Frequenz  $\omega_z^2 = k \frac{q}{m}$ .

$$z(t) = A \cos(\omega_z t) + B \sin(\omega_z t) \quad (3.6)$$

Mit den Randbedingungen  $z(0) = z_0$  (Eintrittsposition) und  $E_{El} = E_{Kin}$  ergeben sich für die Konstanten A und B folgende Werte:

$$\begin{aligned} A &= z(0) \stackrel{!}{=} z_0 \\ E_{El} &= E_{Kin} \\ q \cdot E_z &= \frac{1}{2} m \left( \frac{dz}{dt} \right)^2 \\ \Rightarrow \frac{dz}{dt} &= \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot E_z}{m}} \stackrel{!}{=} \dot{z}(0) = B \omega_z \\ B &= \sqrt{\frac{2 E_z}{k}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$B = \sqrt{\frac{2 E_z}{k}} \quad (3.8)$$

Somit erhalten wir die vollständige Bewegungsgleichung:

$$z(t) = z_0 \cos(\omega_z t) + \sqrt{\frac{2E_z}{k}} \sin(\omega_z t) \quad (3.9)$$

Besonders herauszustellen ist hier die Wurzelabhängigkeit der Schwingungsfrequenz zum inversen Masse-zu-Ladung-Verhältnis.

$$\omega_z \propto \sqrt{\frac{q}{m}} \quad (3.10)$$

Andere fouriertransformierende Messverfahren, wie die Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS), weisen diese nicht auf. Ihre Zyklotronfrequenz ist gegeben durch die lineare Abhängigkeit:

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \quad (3.11)$$

Da das erreichbare Auflösungsvermögen unter anderem durch die elektronisch messbaren Frequenzen limitiert ist, ist die FT-ICR das geeignetere Spektrometer für Ionen im unteren Masse-zu-Ladungs-Verhältnis Bereich ( $m/q < 800$ ). Die benötigten Magnetfeldstärken von bis zu 15 Tesla sind jedoch nur mit supraleitenden Magneten zu erreichen, was das Verfahren deutlich teurer macht.

Oberhalb von  $m/q$  800 ist die Orbitrap das geeignetere Spektrometer. Sie benötigt außerdem keinerlei Magnetfelder und ist deshalb deutlich kompakter und kostengünstiger.

### 3.1.3. Bestimmung des Masse-zu-Ladungs-Verhältnis

Die in dem vorherigen Kapitel beschriebene Oszillation der Ionen muss nun möglichst exakt detektiert werden.

Dazu nutzt man den Effekt der Spiegelladung. Bewegen sich Ionen innerhalb der Orbitrap hin und her, verursachen sie durch ihr elektrisches Feld eine Ladungsverschiebung auf den Elektroden. Da die zwei Hälften der äußeren Elektrode durch einen isolierenden Ring voneinander getrennt sind, kann diese Influenz als Spannung proportional zur Schwingungsfrequenz  $\omega_z$  der Ionen abgegriffen werden. Das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ergibt sich dann durch schnelle Fourier-Transformation (FFT) des Signals. Das Messprinzip ist in Abb. 3.5 noch einmal dargestellt. Die hier nicht beachtete Radialbewegung der Ionen ist für die Bestimmung des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses von untergeordneter Rolle. Sie spielt allerdings eine entscheidende Rolle beim Einfangen der Ionen um die Zentralelektrode und wird deshalb in Abschnitt 3.2.2 besprochen.

### 3.1.4. Interne Kalibration mittels Lockmassen

Um Schwingungen und Massen aufeinander zu kalibrieren, wird eine von Thermo Fisher gelieferte Lösung verwendet. Die exakten Massen der darin enthaltenden organischen Bestandteile sind der Steuersoftware der Orbitrap bekannt, sodass die Kalibrierung automatisch durchgeführt werden kann. Mit dieser externen Kalibration wird eine Massengenauigkeit von 2 bis 3 ppm erreicht.

Zur weiteren Reduzierung der Unsicherheit reicht diese Standardmethode zur Kalibrierung nicht mehr aus. Es gibt jedoch die Möglichkeit der internen Kalibration. Dazu werden im Vorfeld bis zu acht exakte Massen, von in der Messung erwarteten Ionen,

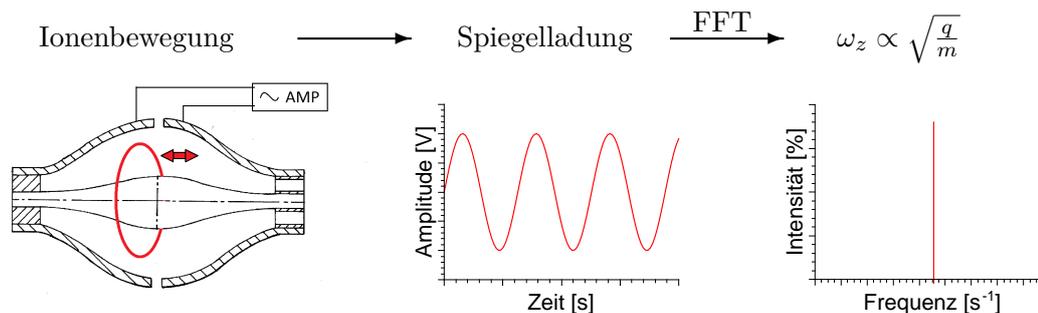


Abbildung 3.5.: Messprinzip der Orbitrap

in die Betriebssoftware der Orbitrap eingegeben. Beinhaltet das gemessene Spektrum, im Rahmen einer einstellbaren Toleranz, nun eine oder mehrere dieser Referenz- oder *Lockmassen*, wird die ermittelte Masse auf den in der Liste eingetragenen Wert korrigiert. Diese Verschiebung, in der Größenordnung von wenigen ppm, wird auf alle Peaks angewendet.

Um dem Messergebnis nicht vorwegzugreifen, sollten keine der zu untersuchenden Ionen in der Probe als Lockmasse verwendet werden. Auch ein Hinzufügen eines Standards zum Analyten ist aufgrund möglicher chemischer Reaktionen kritisch zu sehen.

Der Fakt, dass die Ionisation bei Raumdruk und ohne Schutzatmosphäre stattfindet, bietet hier eine elegante Lösung. Das hohe elektrische Feld an der Nadelspitze der Nano-ESI ionisiert nicht nur die zu messende Lösung, sondern auch Bestandteile der Raumluft.

Das in Abbildung 3.6 gezeigte Spektrum wurde mit Hilfe eines leeren Nano-ESI Emitters aufgezeichnet. Alle Peaks sind demnach Bestandteile der Raumluft oder des verwendeten Emitters. Die farblich hinterlegten Peaks konnten identifiziert werden. Es handelt sich bei dem dominierenden  $m/q$  214 Peak um n-Butylbenzonsulfonamid (NBBS), einem Weichmacher für Polyamide [Pag81]. Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) ist für den Peak bei  $m/q$  391 verantwortlich und ebenfalls ein häufig verwendeter Weichmacher in Dichtringen. Beide emanieren vermutlich von diversen Laborutensilien und sind deswegen in größerem Umfang zu finden. Bei den ab  $m/q$  445 regelmäßig auftretenden Peaks handelt es sich um Polydimethylsiloxane (PDMS). Sie finden vor allem in Shampoos und Kosmetika Verwendung [SVE03]. Ihre exakten Massen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Diese Peaks sind in allen Spektren zu finden, welche im positiven Modus mittels Nano-ESI aufgenommen wurden, weshalb sie sich hervorragend als Lockmassen eignen. Damit lässt sich die Unsicherheit der Massen auf unter 0,1 ppm senken.

Zu beachten bei der internen Kalibration ist, dass der Ionenstrom des Analyten nicht zu hoch sein darf. Dies würde die Peaks der Lockmassen zu sehr unterdrücken und somit eine Massenkorrektur unmöglich machen.

Auch ist die interne Kalibration bisher auf den positiven Modus beschränkt. Entsprechende Peaks im negativen Modus konnten bislang nicht identifiziert werden.

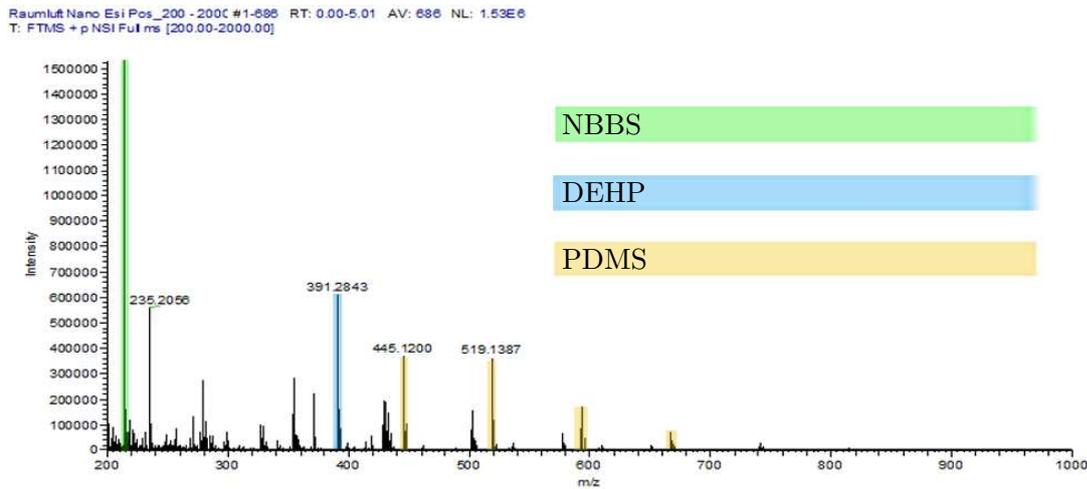


Abbildung 3.6.: Spektrum der Raumluft bei positiver Nadelspannung

Tabelle 3.1.: exakte Massen der verwendeten Lockmassen

Lockmasse	Chemische Formel	exakte Masse [u]
n-Butylbenzenesulfonamid	$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}]\text{H}^+$	214,0896260
Bis(2-ethylhexyl)phthalat	$[\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4]\text{H}^+$	391,2842862
Polydimethylsiloxan n=6	$[[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_6]\text{H}^+$	445,1200243
Polydimethylsiloxan n=7	$[[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_7]\text{H}^+$	519,1388156
Polydimethylsiloxan n=8	$[[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_8]\text{H}^+$	593,1576069
Polydimethylsiloxan n=9	$[[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_9]\text{H}^+$	667,1763982

## 3.2. Aufbau des Massenspektrometers

Der Aufbau des Orbitrap Elite Systems unterscheidet sich nicht grundsätzlich von dem anderer Massenspektrometer. Die freien Ionen werden, wie in Kapitel 2.2 ausführlich beschrieben, durch Elektrospray-Ionisation bei Raumdruck erzeugt und durch eine Transferkapillare in den ersten Teilabschnitt, der Velos Pro, überführt. Es folgen diverse Ionenoptiken und Vakuumstufen, bis es zur Messung durch eine lineare Ionenfalle in der Velos Pro (Abschnitt 3.2.1), oder durch den hochauflösenden Orbitrap Massenanalysator kommt (Abschnitt 3.2.2).

### 3.2.1. Thermo Velos Pro

#### Gasballast

Betrachten wir zunächst die Überführung der Ionen von Raumdruck ( $p_1 = 760$  Torr), zur ersten Vakuumkammer mittels der Transferkapillare. Ihr Durchmesser  $d$  beträgt 0,56 mm und ihre Länge 58,4 mm. In der ersten Vakuumkammer hinter der Transferkapillare herrscht ein Druck von ( $p_2 = 1,8$  Torr). Mit diesen Angaben lässt sich der Volumenstrom des in das Massenspektrometer strömenden Gases und die kinetische Energie der Ionen berechnen.

Zunächst muss die Art der vorliegenden Strömung bestimmt werden. Hierzu charakte-

risiert man das System mit der KNUDSEN-Zahl.

Sie gibt die Dichte der Gasströmung an und ist definiert als der Quotient aus mittlerer freier Weglänge der Moleküle  $\lambda$  und Durchmesser des durchströmten Rohres  $d$ . Da der Druck entlang der Kapillare kontinuierlich abnimmt, steigt die mittlere freie Weglänge und somit die KNUDSEN-Zahl.<sup>1</sup>

$$K_n(x) = \frac{\lambda(x)}{d} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma d} \frac{1}{n(x)} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma d} \frac{1}{p(x)} \quad (3.12)$$

Bei  $K_n \geq 2$  ist die mittlere freie Weglänge größer als der Durchmesser des Rohres. Moleküle stoßen hauptsächlich mit der Rohrwand zusammen, während Stöße untereinander vernachlässigbar sind. Faktoren wie Viskosität des Gases spielen so keine Rolle mehr. Man spricht deshalb auch von *Molekularströmung*.

Bei  $K_n \leq 0,01$  wird die Strömung ausschließlich von Molekül-Molekül Interaktionen bestimmt. Dies bedeutet insbesondere, dass die Viskosität des Gases beachtet werden muss, weshalb man sie auch *viskose* oder *Kontinuumströmung* nennt. In diesem Fall ist es gerechtfertigt, ein hydrodynamisches Strömungsmodell zur Bestimmung des Volumenstroms zu verwenden.

In unserem Fall ist  $K_n$  am Kapillareingang  $1,14 \cdot 10^{-4}$  und damit klar im Bereich der Kontinuumsströmung.

Welcher Druck direkt am Ende der Kapillare herrscht ist unklar, da der angezeigte Druck der Vakuumkammer an ihrer Wand bestimmt wird.

Beim Austritt aus der Transferkapillare ist die Bewegungsrichtung des Gases gleichmäßig von dem Kapillarende weg gerichtet. Diese Region, in der die Strömungseigenschaften über das Ende der Kapillare hinaus vorherrschend sind, wird *Silent Zone* genannt. Sie endet mit einer stehenden Stoßwelle (MACH-Disk) hinter der sich schließlich das gemessene Vakuum von 1,8 Torr einstellt. Nach der MACH-Disk unterliegen die einzelnen Moleküle keiner gerichteten Strömung mehr, sondern bewegen sich frei, bis sie mit einem anderen Molekül zusammenstoßen. Der Abstand zwischen Rohrende und MACH-Disk kann durch Gleichung 3.13 berechnet werden [AK89].

$$x = 0,67 \cdot d \sqrt{\frac{p_1}{p_2}} = 7,7 \text{ mm} \quad (3.13)$$

Man unterschätzt mit dem gemessenen Druck also die echten Druckverhältnisse am Kapillarende. Nimmt man den Wert der Druckkammer aber als eine untere Grenze, so ergibt sich eine KNUDSEN-Zahl von  $4,84 \cdot 10^{-2}$ . Dieser Wert liegt im Bereich der Gleitströmung ( $0,01 \leq K_n \leq 0,1$ ), bei dem die äußerste Schicht des Gases an der Kapillarwand nicht mehr als stationär angesehen werden kann.

Da der tatsächlich vorliegende Druck aber höher ist, ist es gerechtfertigt, die Strömung als viskos und laminar anzunehmen.

$$K_{n1} = \frac{\lambda_1}{d} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_{N_2} d} \frac{1}{n_1} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma_{N_1} d} \frac{1}{p_1} = 1,14 \cdot 10^{-4} \quad (3.14)$$

$$K_{n2} = \frac{\lambda_2}{d} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_{N_2} d} \frac{1}{n_1} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma_{N_2} d} \frac{1}{p_2} = 4,84 \cdot 10^{-2} \quad (3.15)$$

<sup>1</sup>[OBP12, S.686]

mit:

$$\begin{aligned} K_B &= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ T &= 300 \text{ K} \\ \sigma_{N_2} &= 4,5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \\ d &= 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ m} \\ p_1 &= 101\,325 \text{ Pa} \\ p_2 &= 240 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Der Volumenstrom einer laminaren, viskosen Strömung ist gegeben durch das HAGEN-POISEUILLE Gesetz (Gl. 3.16) [Dem08, S. 243]. Dabei ist  $\eta$  die Viskosität von Luft.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta L} \Delta p \quad (3.16)$$

mit:

$$\begin{aligned} L &= 58,4 \text{ mm} \\ \eta &= 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s} \\ \Delta p &= p_1 - p_2 \end{aligned}$$

Damit erhalten wir einen Volumentransport  $S_V$  von:  $0,231 \text{ s}^{-1}$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot (2,8 \cdot 10^{-4} \text{ m})^4}{8 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s} \cdot 58,4 \text{ mm}} 101\,085 \text{ Pa} = 0,231 \text{ s}^{-1} = S_V \quad (3.17)$$

Vorausgesetzt das System ist ausgepumpt und die Drücke haben ein stabilen Wert erreicht, lässt sich der Gasdurchsatz  $Q$  aus der Massentransportgleichung herleiten:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d(mN)}{dt} = m \frac{d}{dt} \left( \frac{\bar{p}V}{K_B T} \right) = \frac{m}{K_B T} \frac{d}{dt} (\bar{p}V) = \frac{m}{K_B T} \cdot Q \quad (3.18)$$

$$Q = \frac{d}{dt} (\bar{p}V) = \bar{p} \frac{dV}{dt} + V \underbrace{\frac{dp}{dt}}_{=0} = \bar{p} \cdot S_V = \left( \frac{p_1 + p_2}{2} \right) S_V = 11,78 \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.19)$$

Der Strömungswiderstand der Kapillare  $R$  und ihr Kehrwert, der Strömungsleitwert  $C$ , lassen sich aus dem Gasdurchsatz berechnen. [Hof98, S.32]

$$R = \frac{\Delta p}{Q} = \frac{p_1 - p_2}{Q} = 8575,89 \text{ s m}^{-3} \quad (3.20)$$

Abschließend kann aus dem Volumenstrom noch die mittlere Geschwindigkeit und somit die kinetische Energie der eingezogenen Ionen bestimmt werden. Dazu sei ein fiktives Ion mit der Masse von 200 u angenommen.

$$\bar{v} = \frac{S_V}{\pi r^2} = \frac{0,231 \text{ s}^{-1}}{\pi (0,28 \text{ mm})^2} = 297,24 \text{ m s}^{-1} \quad (3.21)$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} 200 \text{ u} (297,24 \text{ m s}^{-1})^2 = 1,47 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,09 \text{ eV} \quad (3.22)$$

Diese Abschätzung ist wichtig, da ab der ersten Kammer die Führung der Ionen von elektrischen Feldern übernommen wird. Eine zu hohe Anfangsenergie würde sehr hohe elektrische Felder zum Umlenken und Führen erfordern. Die Dimensionen der folgenden Transferoptiken müssten deutlich steigen.

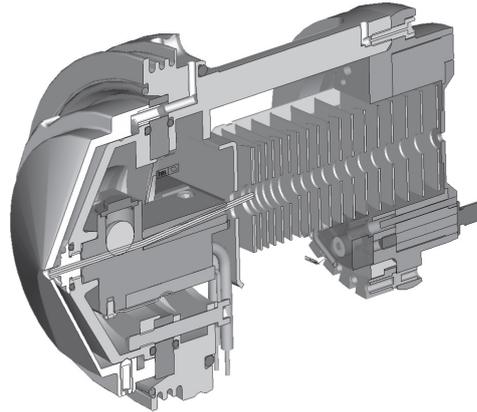


Abbildung 3.7.: Transferkapillare und S-Lens der Velos Pro [The09, S. 38]

### Transferoptiken

Nachdem das Gas die Transferkapillare verlassen hat, expandiert es aufgrund des geringen Drucks von 1,8 Torr schnell. Um die Ionen daran zu hindern ebenfalls den zentralen Bereich zu verlassen, ist die erste Ionenoptik, die sogenannte *S-Lens* (Abb. 3.7), verbaut.

Sie besteht aus mehreren Edelstahlringen die ausschließlich mit RF-Spannung belegt werden. Die aufeinanderfolgenden Ringe haben stets unterschiedliche Polarität, während ihre Abstände zueinander im Verlauf immer größer und ihre Öffnungen immer kleiner werden. Mit steigender Amplitude der RF-Spannung, steigt die Transmission von Ionen höheren  $m/q$  Wertes. Durch die sich verkleinernden Öffnungen werden die Ionen auf die am Ende liegende Exit Lens, einer Metallplatte mit Loch für den Ionenstrahl in der Mitte, fokussiert. Sie ist mit einem elektrischen Potential belegt und dient so als Energiebarriere für ankommende Ionen.

Durch die Expansion des Gases in der S-Lens sinkt dessen Temperatur. Ohne diese genau zu kennen, ist die exakte Bestimmung der freien Weglänge nicht möglich. Sinkt jedoch die Temperatur, sinkt auch die freie Weglänge. Es macht also Sinn, einen Maximalwert für 300 K bei einem Druck von 1,8 Torr anzugeben.

$$\lambda_{S-Lens} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma_{N_2} P} = 27 \mu\text{m} \quad (3.23)$$

Damit ist klar, dass die Ionen in der mehrere cm langen S-Lens vielen Stößen mit Restgas ausgesetzt sind. Zu diesem Zeitpunkt sind jedoch schon viele der Ionen frei in der Gasphase und es kann zu den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Artefakten kommen. Hinter der Exit Lens folgen drei Multipole jeweils unterbrochen von weiteren Linsen (Abb. 3.1). Dabei sinkt mit jeder Linse der Druck, bis im Bereich des ersten Massenanalysators, der Linear Ion Trap, schließlich ein Druck von  $10^{-5}$  Torr erreicht ist.

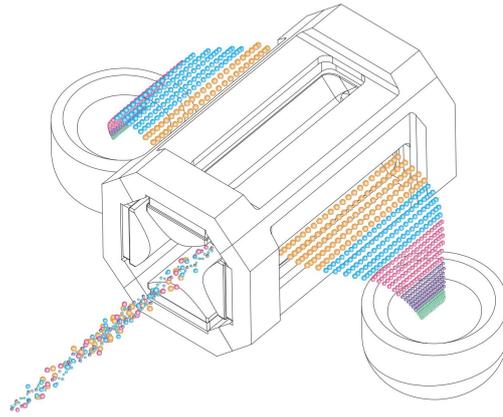


Abbildung 3.8.: Linear Ion Trap axialer Ionenauswurf [The09, S. 46]

### Linear Ion Trap - Der Analysator der Velos Pro

Die Linear Ion Trap der Velos Pro besteht aus zwei baugleichen Kammern. Die Vordere wird *High Pressure Cell* und die Hintere *Low Pressure Cell* genannt.

Jede Kammer besteht aus vier hyperbolisch geformten Elektroden die durch Wechselspannung ein ideales Vierpolfeld erzeugen. Die jeweils gegenüberliegenden Elektroden besitzen dabei das gleiche Potential, wodurch eine effektive Fokussierung in der x,y-Ebene erreicht wird.

Damit die Ionen auch in der z-Richtung, entlang des Ionenstrahls, gespeichert werden, gibt es drei Linsen. Die Front Lens als Eingangslinse in die erste Kammer, die Center Lens zwischen den Kammern, sowie die Back Lens am Ende. Insbesondere das Potential der Frontlens ist entscheidend für die erreichte Menge an gespeicherten Ionen, da sie als Potentialwall am Eingang der ersten Kammer die Ionen abbremst. Um die bestmögliche Speicherung sicherzustellen, werden die angelegten Spannungen jede Woche im Zuge der Systemkalibration neu bestimmt.

Die gespeicherten Ionen können nun durch Veränderung der angelegten Spannungen und Amplituden gemäß ihrer  $m/q$  Werte axial durch Schlitze in den Elektroden der hinteren Kammer ausgestoßen werden. Dazu wird die Wechselspannung der Elektroden schrittweise erhöht, wodurch Ionen immer höherer  $m/q$  Werte instabile Trajektorien bekommen.

Zeitgleich wird eine zusätzliche Wechselspannung zwischen den gegenüberliegenden geschlitzten Elektroden angelegt, die die instabil gewordenen Ionen in resonante Schwingungen versetzt. Dies unterstützt den axialen Auswurf zusätzlich. Der erzeugte Strom von Ionen wird mittels Elektronenvervielfacher gemessen (Abb. 3.8).

Auch wenn die Linear Ion Trap auf diese Weise ein eigenständiger Massenanalysator ist, so liegt ihre Hauptaufgabe nicht im Aufzeichnen des Spektrums.

Je nach gewählten Auswurfspannungen, können alle Ionen aus der Falle gelenkt, oder ein bestimmter  $m/q$  Bereich isoliert werden. Dadurch ist es möglich, Ionen selektiv in die nachfolgende Orbitrap zu injizieren, oder sie zur gezielten Fragmentierung zurück in die High Pressure Cell zu schicken. Diese kontrollierte Zerstörung der Molekülonen soll im nächsten Abschnitt erläutert werden.

### Kollisionsinduzierte Dissoziation

Die erste Kammer der Linear Ion Trap ist mit Helium gefüllt. Es fungiert als möglichst inerte Stoßpartner um die Ionen einerseits abzubremsen und sie kontrolliert von einer Kammer in die nächste transferieren zu können, andererseits wird es auch gezielt zur Fragmentierung der Molekülionen verwendet.

Analog zu den angelegten Auswurfspannungen in der hinteren Kammer, werden auch hier die Ionen in axiale Schwingungen versetzt. Allerdings nicht so sehr, dass sie die Kammer seitlich verlassen, sondern nur damit sie Stößen mit dem Helium unterlaufen. Größere Moleküle werden so in kleinere fragmentiert. Dieser Prozess wird auch *kollisionsinduzierte Dissoziation (CID)* genannt. Nach der Fragmentierung werden die entstandenen Bruchstücke in die zweite Kammer transferiert und ihr Masse-zu-Ladung-Verhältnis gemessen. Auf diese Art und Weise ist es möglich, den Verlust locker gebundener Bestandteile des Moleküls zu identifizieren, und so Rückschlüsse auf die gesamte Struktur zu ziehen. Die Stoßenergie mit dem Helium ist proportional zu den angelegten Auswurfspannungen und somit stufenlos einstellbar.

Dieser CID-Prozess kann mehrere Male hintereinander durchgeführt werden. Dabei werden die entstandenen Bruchstücke selbst wieder gespeichert, ein bestimmter  $m/q$  Bereich isoliert und zur erneuten Fragmentierung in die erste Kammer transferiert. Man spricht dann von sogenannten  $MS^n$  Versuchen, bei denen  $n - 1$  Fragmentierungen durchgeführt werden.

Die Funktion der Linear Ion Trap lässt sich somit auf Speicherung, Isolation, Fragmentierung und gezielte Ejektion der Ionen beschränken. Die tatsächliche Massenbestimmung erfolgt, aufgrund der höheren Auflösung, bevorzugt mit der Orbitrap.

In einigen Spezialfällen kann jedoch die sofortige Aufnahme eines Spektrums wichtiger als dessen Auflösung sein. Dann ist die Linear Ion Trap der Orbitrap überlegen, da sie deutlich mehr Scans pro Sekunde aufnehmen kann und weniger Zeit zwischen Ionisation und Massenbestimmung vergeht.

#### 3.2.2. Thermo Orbitrap Elite

Entscheidet sich der Benutzer für die Orbitrap als Massenanalysator, so werden die Ionen mit Hilfe eines Oktopols hinter der Velos Pro, in den Orbitrap Teil des Massenspektrometers überführt.

Diese ermittelt, wie in Abschnitt 3.1 erläutert, die Schwingungsfrequenzen der Ionen. Dabei werden stets einzelne Ionenpakete gemessen. Das Aufteilen des kontinuierlichen Ionenstrahls in solche Pakete ist Aufgabe der letzten Linse der Velos Pro. Sie erhöht oder senkt ihr Potential und wird somit entweder durchlässig oder undurchlässig für den Ionenstrahl. Die erzeugten Ionenpakete werden anschließend in der *C-Trap* gefangen, um zusätzlich noch Energieunschärfen zu reduzieren. Ist eine bestimmte Anzahl an Ionen in der C-Trap erreicht, leitet diese das Paket zur Messung in die Orbitrap.

#### Curved Linear Trap

Die Curved Linear Trap oder C-Trap ist im Wesentlichen eine gebogene Quadrupolfalle, mit dem Ziel, immer Pakete gleicher Ionenanzahl in die Orbitrap zu schicken.

Die Speicherung der Ionen funktioniert, analog zur Linear Ion Trap der Velos Pro, indem sie in RF-Only Mode betrieben wird. Nachdem die festgelegte Menge Ionen in die C-Trap eingetreten ist, werden die Spannungen an den Eingangs- und Endlinsen

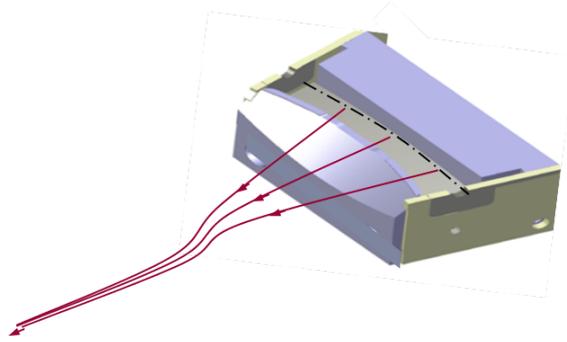


Abbildung 3.9.: Ejektion des Ionenpaketes aus der C-Trap

von 10 V auf 240 V hochgefahren. Dadurch werden sie ins Zentrum der Falle fokussiert, was auch als *Squeezing* bezeichnet wird.

Die C-Trap sammelt solange Ionen bis entweder die gewünschte Ionenanzahl erreicht ist, oder eine maximale Zeitspanne überschritten wurde. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass auch bei instabilem Signal, die Messbedingungen in der Orbitrap möglichst gleich bleiben. In Ionenstrahlrichtung hinter der C-Trap ist eine weitere, mit Stickstoff gefüllte, optional benutzbare Oktopol-Kollisionszelle. In diesen Bereich können die Ionen für zusätzliche kollisionsinduzierte Dissoziationsversuche transferiert werden. Da in dieser Zelle hohe Stoßenergien realisierbar sind, wird die Dissoziation auch *Higher-energy collisional dissociation (HCD)* genannt.

Der aus der HCD-Zelle emanierende Stickstoff erzeugt einen Druck von maximal 1 mTorr im Bereich der C-Trap. Er wird genutzt, um mittels Stoßkühlen die kinetische Energie der Ionen zu reduzieren und so die Energieunschärfe des Ionenpakets zu minimieren. Die Zeitspannen liegen jeweils im Bereich von 10 bis 15 ms für den Transfer in die C-Trap und das *Squeezing* inklusive Stoßkühlung.

Zur Überführung in die Orbitrap wird die RF-Spannung ausgeschaltet und eine *Ejection Voltage* an die Elektroden angelegt. Dieser Hochspannungspuls drückt das Ionenpaket orthogonal aus der C-Trap raus, wobei die gebogene Form die Fokussierung auf die Öffnung der Orbitrap unterstützt. Um ein Eindringen des Stickstoffes in diese zu verhindern, befindet sich die Öffnung versetzt zur C-Trap. Ein Satz weiterer Linsen trennt das Ionenpaket vom neutralen Restgas und lenkt es auf den Eingang der Orbitrap (Abb. 3.9).

Die Zeitspanne zwischen Ejektion und Start der Schwingungsmessung ist ein sensibler Wert. Misst man zu früh, mindern Eintreten und Einschwingen der Ionen in der Orbitrap die Signalqualität. Misst man zu spät, ist die Kohärenz des Ionenpakets und damit die erreichbare Auflösung gesunken. Thermo Fisher hat zu diesem Zweck das *Advanced Signal Processing (eFT)* entwickelt, was einen optimalen Wert softwareseitig sicherstellen soll.

### Orbitrap Massenanalysator

Das Ionenpaket tritt versetzt von der Mittelachse mit einer kinetischen Energie von etwa 1,3 keV in die Orbitrap ein [Gro13, S.214]. Diese Randbedingung  $z(0) = z_0 \neq 0$  ist wichtig, damit die Ionen selbstständig mit den in Abschnitt 3.1 hergeleiteten

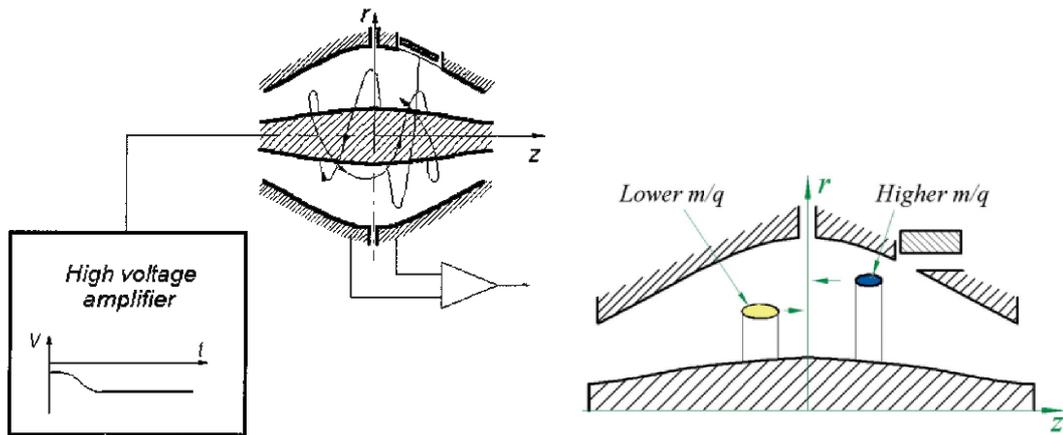


Abbildung 3.10.: Electrostatic squeezing [Mak00] [HNL+05, S. 436]

Schwingungen beginnen. Damit die Ionen über die Zeitspanne der Messung gespeichert werden können, müssen sie ebenfalls in stabile Kreisbahnen um die zentrale Elektrode eintreten. Ein rein elektrostatisches Feld ist jedoch divergenzfrei und besitzt somit kein Potentialminimum welches die Ionen speichern könnte. Dieser auch als EARNSHAW-Theorem bekannte Umstand verhindert die Speicherung ohne Wechselfeld [Ear42]. Das kurzzeitige Erhöhen der Spannung der Zentralelektrode (*Electrostatic Squeezing*) umgeht dieses Problem und zwingt so die Ionen auf gewünschte Kreisbahnen (Abb. 3.10).

Im Gegensatz zur Schwingung  $\omega_z$  entlang der Elektrode ist die Rotationsfrequenz  $\omega_\phi$  direkt von der Energie- und räumlichen Unschärfe des Ionenpakets betroffen. Ionen eines bestimmten  $m/q$  Wertes bilden so nach einigen 100 Rotationen einen Ring um die Zentralelektrode aus.

Verschieden schwere Ionen haben unterschiedliche Flugzeiten, sodass das Ionenpaket gestreckt wird und die einzelnen Massen nacheinander in die Orbitrap eintreten. Dieser Effekt wird durch eine besonders schnelle Ejektion aus der C-Trap auf einige 100 ns pro 100 Da beschränkt. Dennoch sehen die leichten Ionen die erhöhte Spannung der Zentralelektrode länger, als die spät eintreffenden, weshalb sie auf weiter innen liegende Kreisbahnen gezwungen werden.

Sobald alle Ionen eingefangen wurden, wird die Spannung der Elektroden konstant gehalten und die Messung beginnt.

Dies bedeutet jedoch auch, dass nach dem EARNSHAW-Theorem die Ionen nicht mehr in einem Potentialminimum sein können, wodurch die Schwingungen nach kurzer Zeit enden und die Orbitrap mit dem nächsten Ionenpaket befüllt werden kann.



## 4. Messungen

Um entscheiden zu können, ob die Orbitrap-Massenspektrometrie ein geeignetes Messverfahren für hoch geladene Metallionen ist, wurden mehrere Modellsysteme getestet. Europium, stellvertretend für trivalente Lanthanoide, hexavalentes Uran, sowie tetravalentes Zirconium wurden bei verschiedenen pH-Werten und Konzentrationen gemessen. Dabei wurden Parameter wie Nadelspannung und Kapillartemperatur der Orbitrap variiert.

Da die HÄGG-Diagramme dieser Elemente bekannt sind, wurde auf diesem Weg versucht, ein Setup zu finden, bei dem die gemessenen Spektren weitgehend mit der Literatur übereinstimmen und mögliche Artefakte weitestgehend unterdrückt werden. Die zugrundeliegenden Daten für die berechneten Speziationsdiagramme stammen aus der *PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07* [THBC14].

Die erzielten Ergebnisse der Parameteroptimierung sind in Abschnitt 4.2 vorgestellt.

### 4.1. Aquatische Chemie von Metallionen

Bevor die aufgenommenen Spektren beurteilt werden, sollen die nächsten Abschnitte einen kurzen Überblick über die zu erwartenden Spezies der jeweiligen Elemente geben. Da alle Lanthanoide bevorzugt die Oxidationsstufe +3 annehmen, soll hier für diese stellvertretend die Beschreibung des Europiums genügen. Die stabilen Oxidationsstufen aller Lanthanoide sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die Actinide hingegen haben eine deutlich komplexere Chemie. So besitzen die Elemente Uran, Neptunium, Plutonium und Americium deutlich mehr stabile Oxidationsstufen als die Lanthanoide (Abb. A.5). Da jedoch nur Versuche mit dem Actinid Uran durchgeführt wurden, wird dies separat vorgestellt und für eine allgemeine Beschreibung der Actinidenchemie auf die Literatur verwiesen [KL13].

#### 4.1.1. Europium

Das Lanthanoid Europium ist aufgrund seiner chemischen Eigenschaften von besonderem Interesse in der Radioökologie. Es besitzt mit  $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$  eine zum Americium ( $[\text{Rn}] 5f^7 7s^2$ ) analoge Elektronenkonfiguration. Beide Elemente bevorzugen bei niedrigen

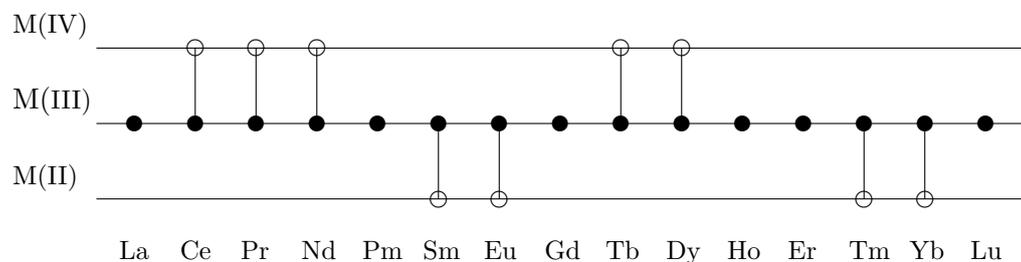


Abbildung 4.1.: Stabile Oxidationsstufen der Lanthanoide

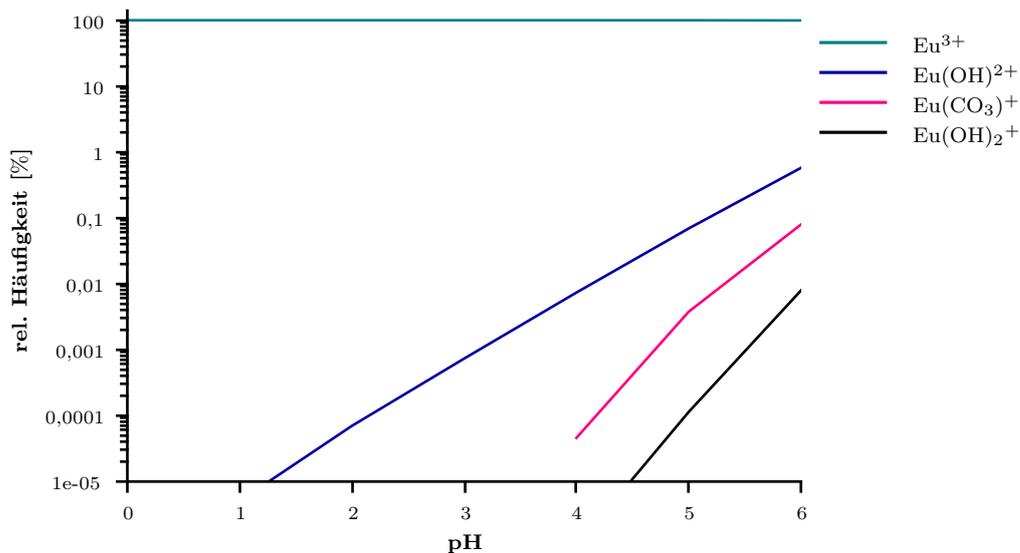


Abbildung 4.2.: Speziationsdiagramm einer Europium-Lösung mit  $[\text{EU}]_{\text{aq}} = 10^{-2} \text{ M}$  in  $\text{HNO}_3$

pH-Werten die Oxidationsstufe +3 und bilden in Lösung dreifach geladene Metallionen aus (vgl. Abbildung 4.2). Die Ionenradien von  $\text{Eu}^{3+}$  (98 pm) und  $\text{Am}^{3+}$  (107 pm) sind dabei sehr ähnlich, sodass sich das chemische Verhalten beider Elemente stark ähnelt. Dadurch wird Europium als leichteres Homolog zu einem ausgezeichneten Modellelement für die Untersuchung des aus radiotoxikologischer Sicht interessanten Americiums. Dessen direkte Verwendung ist aufgrund seiner Radioaktivität nur unter hohen Sicherheitsmaßnahmen möglich und im Allgemeinen als problematisch anzusehen.

Die erwarteten Spezies im pH Bereich zwischen 0 und 6 beschränken sich fast ausschließlich auf das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion. Hydrolysespezies wie  $\text{EuOH}^{2+}$  sind nur sehr unterdrückt zu erwarten (vgl. Abbildung 4.2). Daraus ergibt sich eine Abschätzung, ob und zu welchem Grad die ungewollte Hydrolyse während des ESI-Prozesses auftritt. Auch sollte Europium nur in der Oxidationsstufe +3 vorliegen. Die reduzierten Spezies  $\text{Eu}^{2+}$  oder  $\text{EuOH}^+$  wären ausschließlich Artefakte und auf die in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Prozesse zurückzuführen.

Da Europium keine Polymere ausbildet, können Aufkonzentrationsartefakte außer Acht gelassen werden. Aus diesem Grund wurde eine vergleichbar hohe Konzentration von  $10 \text{ mmol l}^{-1}$  für eine Messreihe von pH 0 bis 6 gewählt. Dadurch sollte auch bei hohen pH-Werten ein stabiles Signal sichergestellt werden.

Im negativen Messmodus ist einzig die Spezies  $[\text{Eu(NO}_3\text{)}_4(\text{H}_2\text{O})_n]^-$  zu erwarten. Eine kovalente Bindung zwischen Eu-Kation und Nitrat-Anion ist in Lösung nicht zu erwarten. Es kann deshalb angenommen werden, dass das Nitrat lediglich zum Wechsel der Ladung dient.

#### 4.1.2. Uran

Im Gegensatz zu Plutonium und Americium ist der Umgang mit abgereichertem Uran in Lösung mit überschaubaren Sicherheitsmaßnahmen durchzuführen.

Vor allem das hexavalente Uran ist unter Bildung von Uranyl-Ionen ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) gut in Wasser löslich und besitzt ein interessantes Hydrolyseverhalten. Dabei bildet das

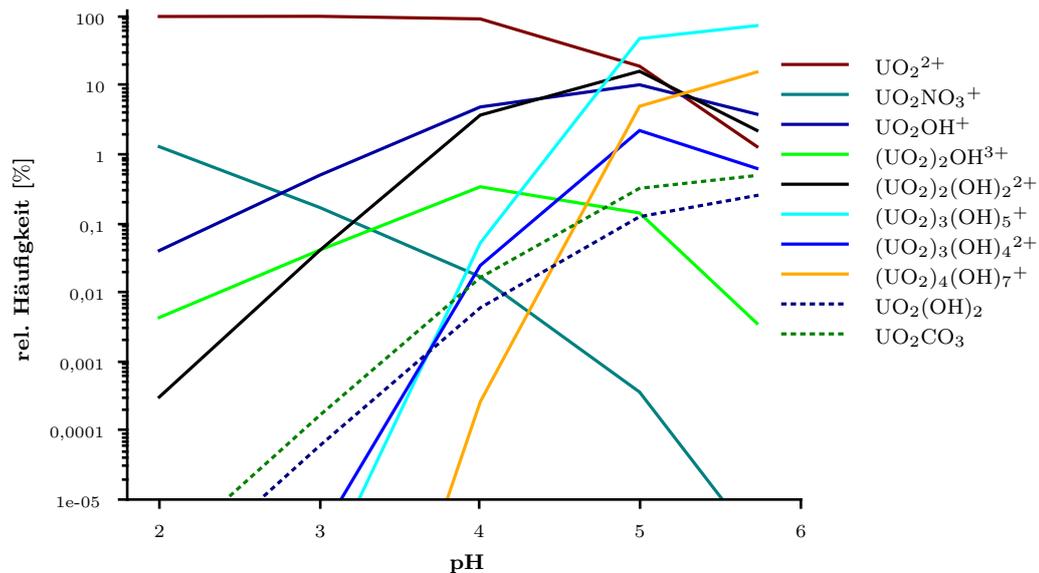


Abbildung 4.3.: Speziationsdiagramm einer Uranyl-Lösung mit  $[U]_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{HNO}_3$

Uran eine lineare und symmetrische Bindung zu zwei Sauerstoffatomen aus. Die sich ausbildende Elektronenkonfiguration entspricht formal einer starken Dreifachbindung, sodass das Uranyl-Ion als chemisch stabil angesehen werden kann [Den07].

Es wurden Messungen einer Uranyl-Nitrat-Lösung mit  $[U]_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$  im pH Bereich 2 bis 6 durchgeführt. Ein komplettes Diagramm aller zu erwartender Spezies in diesem Bereich ist im Anhang zu finden A.7.

In Abbildung 4.3 sind einige Spezies ausgelassen worden, weil ihre Ladung nicht der des positiven Messmodus entspricht.

In sehr sauren Bedingungen liegt fast ausschließlich das freie Uranyl-Ion vor, was einen Test angesprochener Messartefakte ergibt. Ab pH 4 sollte es möglich sein, Dimere und ab pH 5 Trimere nachzuweisen.

Die neutralen minoren Spezies  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  und  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  können im positiven Modus nur indirekt durch Anlagerung eines Kations gemessen werden. Aufgrund dieser limitierenden Tatsache wird ihr Messwert deutlich unterrepräsentiert erwartet.

Um zu klären, ob der Anionenmodus eine Lösung dieses Problems sein kann, wurde die Messreihe auch im negativen Messmodus durchgeführt. Analog zum Europium wird hier erwartet, dass sich Nitrat-Anionen bis zur Ladungsänderung einfach negativ an die Kationen koordinieren. Die erwarteten Spezies erweitern sich lediglich um das Anion  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ , welches sich spätestens ab pH 6 in den Messungen finden lassen müsste (vgl. A.7).

### 4.1.3. Zirconium

Analog zur Verwendung von inaktivem Europium anstatt Americiums, sind Versuche mit dem tetravalentem Zirconium für tetravalentes Plutonium durchgeführt worden. Hydrolyse- und Polymerisationseigenschaften beider Ionen sind vergleichbar, wobei das stabile Zirconium deutlich einfacher in der Handhabung ist. Neben den homologen Eigenschaften zum Plutonium, ist auch das Zirconium selbst von Interesse. Es findet

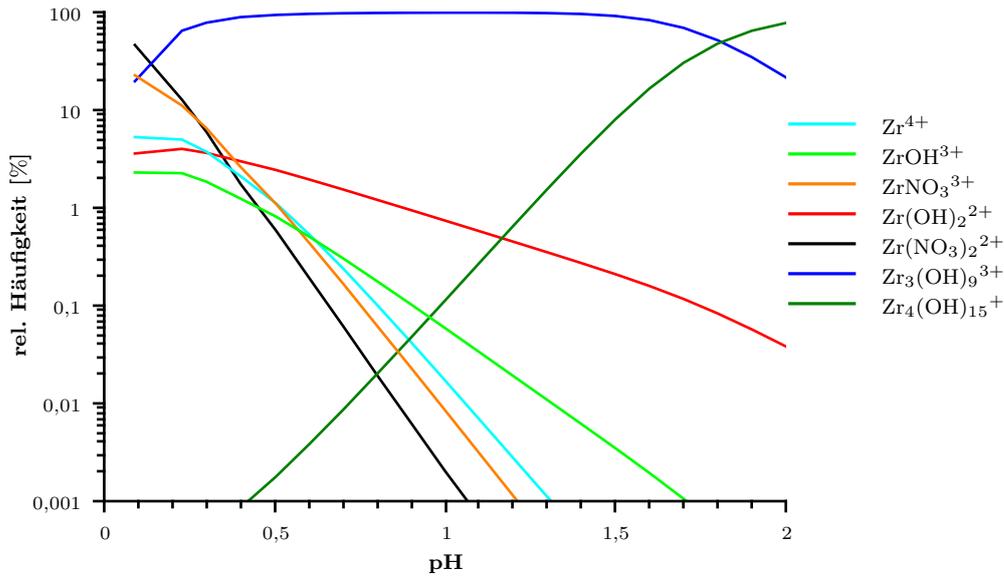


Abbildung 4.4.: Speziationsdiagramm einer Zirconium-Lösung mit  $[Zr]_{aq} = 10^{-3}$  M in  $HNO_3$

aufgrund seines geringen Einfangquerschnittes für thermische Neutronen, der hohen Korrosionsbeständigkeit und seines hohen Schmelzpunktes von  $1857^\circ C$  Verwendung als Hüllmaterial von Brennstäben. Außerdem besitzt es mit  $^{93}Zr$  ( $T_{1/2} = 1,5 \cdot 10^6$  a) ein langlebiges radioaktives Isotop, welches selbst als Spaltprodukt von  $^{235}U$  gebildet wird. Es zerfällt als Beta-Strahler mit den mittleren Zerfallsenergien von 23,8 keV und 18,9 keV zu  $^{93}Nb$ .

Aufgrund dieser Eigenschaften ist Zirconium auch in der Radioökologie von Interesse, wengleich die niedrigen Zerfallsenergien oft eine Vernachlässigung rechtfertigen. Abbildung 4.4 zeigt das Hydrolyseverhalten im pH Bereich 0 bis 2 einer Zirconium-Lösung mit  $[Zr]_{aq} = 10^{-3}$  M dessen pH-Wert mit  $HNO_3$  eingestellt wurde.

Im Gegensatz zum hexavalentem Uran, tritt tetravalentes Zirconium fast ausschließlich als Polymer auf. Nur in sehr saurem Milieu sollte freies  $Zr^{4+}$  messbar sein. Mit steigendem pH-Wert dominiert zuerst das Trimer  $Zr_3(OH)_9^{3+}$  und schließlich das Tetramer  $Zr_4(OH)_{15}^+$ .

Das Zirconiumsystem ist besonders anfällig für die beschriebenen Artefaktprozesse. Durch ihre hohe Ladungsdichte neigen die Monomere zur ungewollte Hydrolyse, Reduktion und zum Sauerstoffaustausch. Dimere sind nicht zu erwarten, was ein Abschätzen von Aufkonzentrationsartefakten ermöglichen sollte. pH-Werte größer als 1 liefern fast ausschließlich Polymere, wodurch die ungewollte Fragmentierung in kleinere Bruchstücke wie Dimere und Monomere untersucht werden kann. Neben den in der Datenbank angegebenen Spezies ( $Zr_4(OH)_{15}^+$  &  $Zr_3(OH)_9^{3+}$ ) wurden die Spektren auch auf größere Polymere überprüft. Die Existenz von Penta- und Oktameren bei diesem pH-Wert und vergleichbarer Konzentration von  $1,5 \text{ mmol l}^{-1}$  wurde bereits 2007 von Walther *et al.* gezeigt [WRF<sup>+</sup>07].

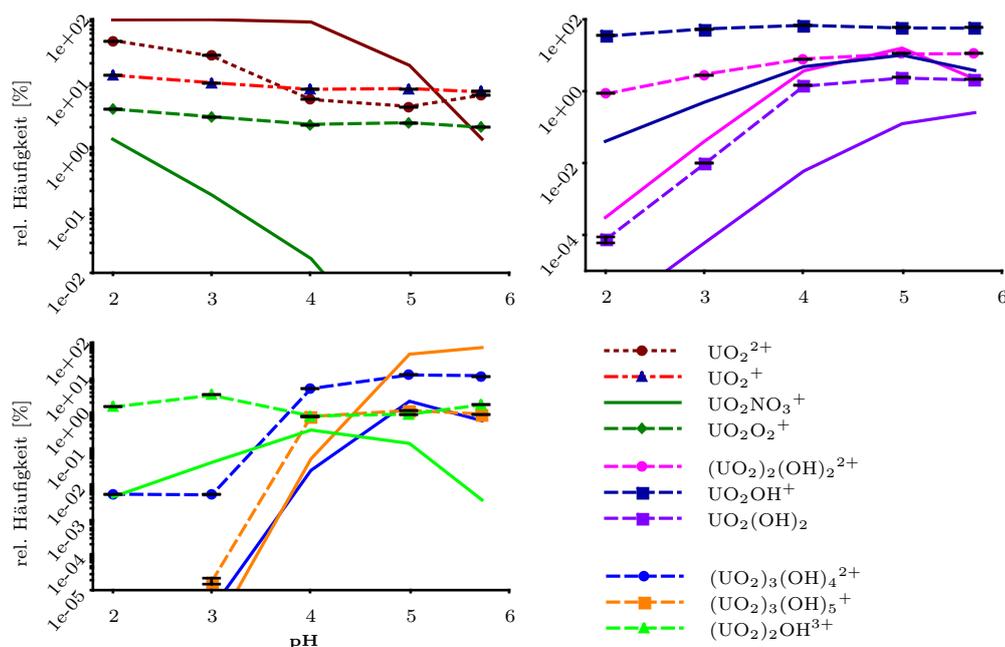


Abbildung 4.5.: Speziationsdiagramm der Uranyl-Lösung mit  $[U]_{\text{aq}} = 10^{-4}$  M. Ermittelt aus allen Peaks unabhängig ihrer Anzahl an Wassermolekülen. Die durchgezogenen Linien geben den erwarteten Verlauf nach Datenbank an.

## 4.2. Messungen

**Uran** Die Uranyl-Lösung mit  $[U]_{\text{aq}} = 10^{-4}$  M wurde mittels Nano-ESI im positiven Modus gemessen und spezifiziert. Es wurden alle Peaks ausgewertet, die bei mindestens einem pH-Wert eine Intensität von einem Prozent oder mehr aufwiesen.

Die ermittelten Peaks wurden ihrer zugrundeliegenden Spezies zugeordnet. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Nitrat-Anionen nicht kovalent binden, sondern lediglich ladungsreduzierend wirken. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die erwartete Menge an kovalentem  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$  bei pH 2 im Prozentbereich liegt und mit steigendem pH-Wert um mehrere Größenordnungen abnimmt.

Es wurden Adduktpeaks mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  bei fast allen Spezies ermittelt. Letztere stammen von der Bruchkante des aus Glas bestehenden Nano-ESI Emitters. Die Anzahl der Adduktpeaks insgesamt ist jedoch gering. Spezies mit mehr als drei koordinierten Wassermolekülen sind stark unterdrückt und bei Monomeren gar nicht zu finden. Dies folgt aus der oktaedrischen Koordinationsgeometrie des Uran(VI)  $[\text{UO}_2(\text{X})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  [TRS<sup>+</sup>09]. Mehr als drei Wassermoleküle wurden nur bei Polymeren gefunden, welche ein anderes Koordinationsverhalten aufweisen. Die dominierenden Peaks des Spektrum wiesen ein bis zwei  $\text{H}_2\text{O}$  auf.

$\text{SiO}_2$  und  $\text{NaNO}_3$  fügte den Ionen maximal zwei neutrale Addukte hinzu.

Um die Anzahl der Uranatome zu berücksichtigen, wurde die Häufigkeit der Dimere mit dem Faktor zwei und Trimere mit drei gewichtet.

Die neutrale Spezies  $\text{UO}_2\text{OH}_2$  wurde aus den Peaks von  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^+$  ermittelt. Da eine solche Spezies in der Datenbank nicht beschrieben ist, muss es sich um einen Aufkonzentrationsartefakt der Form  $\text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{UO}_2(\text{OH})_2$  handeln. Das komplette

resultierende Speziationsdiagramm ist im Anhang A.8 zu finden.

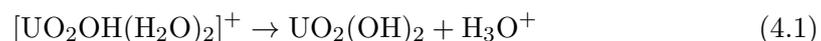
Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 4.5 das Diagramm in drei Teile aufgespalten. Dabei geben die durchgezogenen Linien den erwarteten Verlauf gemäß der Datenbank und die unterbrochenen Linien den gemessenen an.

Auffallend ist sofort das dominierende  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ . Über alle pH-Werte hinweg ist es die Hauptspezies und um zwei bis drei Größenordnungen im Vergleich zur erwarteten Häufigkeit überrepräsentiert. Gleichzeitig ist das freie Uranyl im sauren Milieu deutlich unterrepräsentiert. Es konnte als zweifach geladenes  $\text{UO}_2^{2+}$  gar nicht gemessen werden, sondern lediglich als  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$ . Da die Bindungsart massenspektrometrisch nicht unterschieden werden kann, wurde der kleine Anteil kovalent gebundener Nitratspezies dem des freien Uranyls hinzugerechnet. Das Missverhältnis zwischen freiem Uranyl und Hydroxid wurde bereits in anderen Untersuchungen gezeigt und ist durch die auftretende Hydrolyse im Zuge des ESI-Prozesses (Vgl. 2.11) zu erklären [TRS<sup>+</sup>09]. Ebenfalls über alle pH-Werte im Prozentbereich nachweisbar ist die reduzierte Spezies  $\text{UO}_2^+$ . Dies deutet darauf hin, dass die Ionen Stöße mit Restgasen unterlaufen und die in 2.12 vorgestellte Reduktion stattfindet.

Die durch den Verlust von Stickstoffmonoxid entstandene Spezies  $\text{UO}_2\text{O}_2^+$  ist ebenfalls bei jedem pH-Wert zu finden. Interessant ist hierbei vor allem, dass die Häufigkeit dieser Spezies nicht mit der des kovalent gebundenem  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$  korreliert. Für einen Sauerstoffübertrag scheint diese Bindung nicht erforderlich zu sein. Vielmehr gleicht der Intensitätsverlauf dem des reduzierten Uranyls, was den stoßinduzierten Ursprung der Spezies unterstreicht.

Da das  $[\text{UO}_2(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  nicht vorhanden ist, liegt es nahe, dass das Nitrat bevorzugt bidental mit zwei Sauerstoffatomen an das Uran bindet und damit seine Koordinationszahl von sechs auf sieben erhöht, bevor der äußere Teil als NO abgespalten wird. Dies wird durch theoretische Berechnungen der energetisch günstigsten Konfiguration von  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  gestützt [TRS<sup>+</sup>09].

Die relative Häufigkeit von  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  liegt, trotz seiner indirekten Messart, deutlich über dem erwarteten Verlauf. Analog zum freien Uranyl, könnte der Grund dafür die erneute Hydrolyse des Hydroxids  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  sein (Gl. 4.1). Dies wird dadurch untermauert, dass es sich um eine feste Verschiebung im Vergleich zum erwarteten Verlauf handelt und die zweite neutrale Spezies  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  nicht detektiert werden konnte. Das omnipräsente Hydroxid scheint somit einen konstanten Beitrag dieser Spezies zu liefern.



Das Dimer  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  ist, insbesondere im sauren Bereich, ebenfalls zu häufig im Spektrum vorhanden. Hierfür gibt es prinzipiell zwei unterschiedliche Entstehungspfade. Es könnte sich einerseits um zwei gleichzeitig gemessene  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  handeln. Dieses Aufkonzentrationsartefakt ist massenspektrometrisch nicht vom echten Dimer zu unterscheiden. Der zweite Pfad ist die Hydrolyse des dreifach geladenen Dimers  $(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$ . Da dieses jedoch selbst noch zu häufig vorzufinden ist, erscheint die gleichzeitige Messung zweier Hydroxide plausibler.

Dass die höher geladenen Polymere wie  $(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$  und  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$  grundsätzlich überschätzt werden, und das einfach geladene Trimer  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  unterschätzt wird, ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich teilweise um zusammengesetzte Artefaktpeaks handelt.

Analog, wie schon bei der neutralen Spezies, ist auch bei  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$  die Intensität

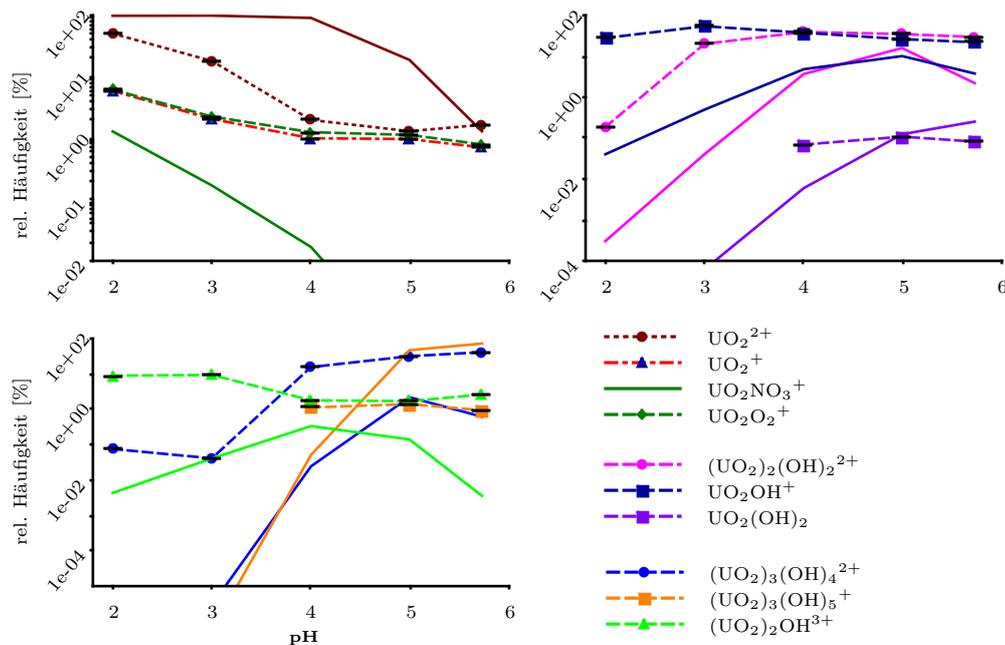


Abbildung 4.6.: Speziationsdiagramm der Uranyl-Lösung mit  $[U]_{\text{aq}} = 10^{-4}$  M. Jede Spezies trägt mindestens drei Wassermoleküle. Die durchgezogenen Linien geben den erwarteten Verlauf nach Datenbank an.

um einen konstanten Anteil überhöht. Auch hier liegt es nahe anzunehmen, dass sich dieser Anteil aus  $2x\text{UO}_2(\text{OH})^+ + \text{UO}_2(\text{OH})_2$  ergibt.

Dass die relative Häufigkeit des einfach geladene Trimers  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  in höheren pH-Werten nicht den erwarteten Wert erreicht, liegt wahrscheinlich an Kollisionen mit Restgas und eine dadurch induzierte Fragmentierung in kleinere Bestandteile. Dies würde die Überrepräsentation aller anderen kleineren Spezies erklären. Dass solche Fragmentierungen runter zu sehr kleinen Bruchstücken stattfinden, zeigt die konstante Intensität von  $\text{UO}_2^+$  und  $\text{UO}_2(\text{O})_2^+$ , während die des doppelt geladenen Uranyls, als vermeintliches Ausgangsmolekül, um fast eine Größenordnung abgenommen hat.

Noch größere Polymere, wie das erwartete Tetramer  $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ , konnten nicht gemessen werden.

Abschließend sei noch angemerkt, dass die in der Datenbank mit  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  angegebene Spezies eigentlich die Struktur  $(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3^+ + \text{H}_2\text{O}$  besitzt [Abe78]. Da die gemessenen Ionen alle auch zu einem geringen Anteil ganz ohne Addukte vorliegen, ist es möglich gewesen, dieses sauerstoffverbrückte Trimer isoliert zu messen und die Stöchiometrie massenspektrometrisch zu bestätigen.

Um die teilweise gravierende Diskrepanz zwischen erwartetem und ermitteltem Intensitätsverlauf zu reduzieren, wurden die Spektren erneut ausgewertet und nur die Peaks berücksichtigt, welche mindestens drei Wassermoleküle plus die jeweilige Spezies beinhalten. Auf diese Art soll der Einfluss von Hydrolyse und Stoßreduktion abgeschwächt werden. Abbildung 4.6 zeigt das so ermittelte aufgespaltene Diagramm analog zu 4.5. Das komplette Speziationsdiagramm ist im Anhang zu finden A.9.

Die stoßinduzierten Spezies  $\text{UO}_2^+$  und  $\text{UO}_2(\text{O})_2^+$  sind im Vergleich deutlich unterdrückt und liegen nun immer unterhalb der Intensität des freien Uranyls. Der relative Anteil an  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  verringert sich um eine Größenordnung, liegt aber weiterhin

Tabelle 4.1.: Zuordnung der gemessenen Anionen

Gemessenes Anion	zugeordnete Spezies
$[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_3]^-$	$\text{UO}_2^{2+}$
$[(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2]^-$	$\text{UO}_2^+$
$[(\text{UO}_2)\text{O}(\text{NO}_3)_2]^-$	$\text{UO}_2\text{O}^+$
$[(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{NO}_3)_2]^-$	$\text{UO}_2\text{O}_2^+$
$[(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{NO}_3)]^-$	$\text{UO}_2\text{O}_2$
$[(\text{UO}_2)(\text{OH})(\text{NO}_3)_2]^-$	$\text{UO}_2\text{OH}^+$
$[(\text{UO}_2)(\text{OH})_2(\text{NO}_3)]^-$	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$
$[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_4]^-$	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{3+}$

weit über dem erwarteten Verlauf. Einige Polymere konnten bei niedrigem pH-Wert überhaupt nicht ermittelt werden, was durch die generell geringere Intensität der  $+3\text{H}_2\text{O}$  Spezies zu erklären ist.

Auch wenn die Annäherung der Messwerte an die Werte der Datenbank minimal sind, so zeigt diese Auswertung doch, dass eine intakte Hydrathülle die Artefaktbildung zum gewissen Teil unterdrücken kann.

Ein weiterer Ansatz zur Begrenzung der Artefaktbildung ist es, die Messung im anionischen Modus durchzuführen. Dabei macht man sich die vermeintliche nicht-kovalent bindende Eigenschaft der Nitrat-Anionen zu nutze. Um Entladungen an der Nadelspitze weitestgehend zu vermeiden, wurde die Nadelspannung so niedrig wie möglich gewählt. Bei 1,8 kV konnte zu jedem pH-Wert ein über mehrere Minuten stabiles Spektrum aufgenommen werden.

Die gewünschte Wasserhülle um das Ion sicherzustellen, scheint im negativen Modus noch schwieriger als im positiven zu sein. Lediglich bei pH 2 konnten vereinzelt  $\text{NaNO}_3$ -Adduktpeaks abseits des Hauptpeaks gefunden werden. Spezies mit angelagerten Wassermolekülen wurden nicht detektiert. Tabelle 4.1 listet alle gemessenen Anionen auf und ordnet ihnen ihr jeweiliges Kation zu.

Es fällt sofort auf, dass ein Großteil der Polymere überhaupt nicht mehr messbar ist und drei der sieben ermittelten Spezies ungewünschte Oxo-Artefakte sind. Dies steht in direktem Zusammenhang mit der Anionenbildung.

Anders als im positiven Modus, besteht die erste Hülle um das Ion nicht aus neutralen Addukt-molekülen wie  $\text{H}_2\text{O}$ , sondern ausschließlich aus Nitrat-Anionen. Diese nehmen beim oktaedrisch koordinierenden Uran(VI) bereits alle Plätze der ersten Hülle ein. Wassermoleküle in einer zweiten Hülle sind, wie im positiven Modus, nicht vorhanden. Dies ist auch an der deutlich unterdrückten reduzierten Spezies  $\text{UO}_2^+$  zu erkennen, welche zum Ladungsübertrag eng koordinierte  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle benötigt.

Je höher die Ladungsdichte ist, desto fester sind die Nitrate gebunden. Polymere mit geringer Ladungsdichte verlieren durch Stoßprozesse leichter  $\text{NO}_3^-$  und sind so nicht mehr als Anion messbar.

Ausschließlich das kleine, hoch geladene  $\text{UO}_2^{2+}$  kann seine Nitrate effektiv, auch in stoßintensiven Umgebungen, an sich binden.

Dadurch ergibt sich das aus den relativen Verhältnissen resultierende Speziationsdiagramm 4.7. Die absoluten Intensitäten nehmen mit steigendem pH-Wert stetig ab, da immer weniger Nitrat-Anionen zur Verfügung stehen (A.10).

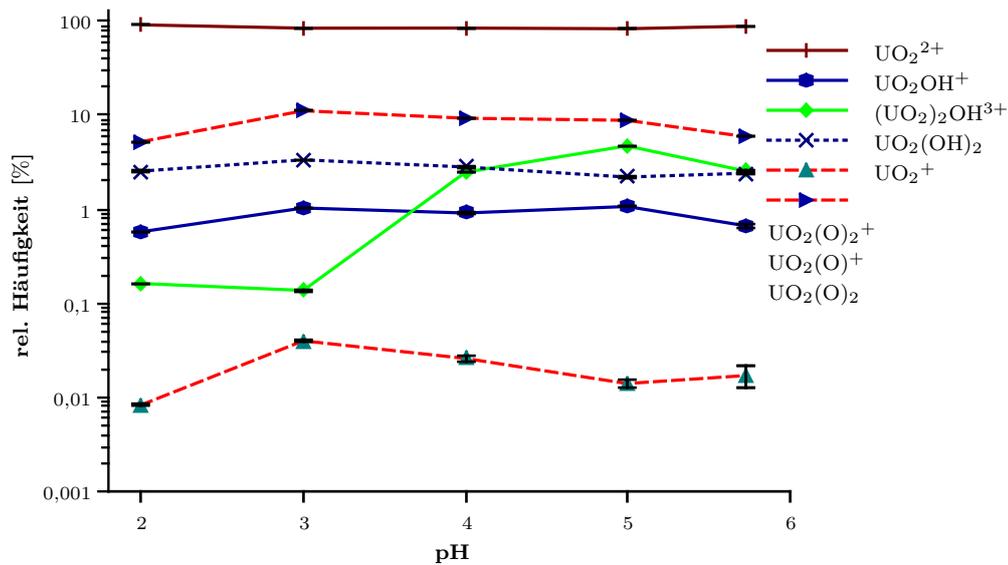


Abbildung 4.7.: Speziationsdiagramm der Uranyl-Lösung mit  $[U]_{aq} = 10^{-4}$  M ermittelt aus gemessenen Anionen. Knapp 10 % der ermittelten Spezies sind Oxo-Artefakte.

Wie festzustellen ist, zeigt sich hier fast gar keine pH-Abhängigkeit mehr. Lediglich das dreifach geladene Dimer tritt mit steigendem pH-Wert stärker hervor. Da alle anderen Spezies einen nahezu konstanten Verlauf aufweisen, kann man annehmen, dass es sich hierbei nicht um ein Aufkonzentrationsartefakt handelt. Eine mögliche Erklärung warum gerade dieses Dimer messbar ist, kann seine höhere Ladung sein. Dadurch werden vier Nitrat-Anionen benötigt, um den Komplex negativ zu laden. Dies scheint das Kation von invasiven Einflüssen abzusichern.

Die diversen Oxo-Artefakte sind auf Stoßprozesse des  $[(UO_2)(NO_3)_3]^-$  zurückzuführen. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 beschrieben, handelt es sich hierbei um unerwünschte Gasphasenreaktionen. Sie sind deshalb im Diagramm 4.7 unter einer Kategorie zusammengefasst, die bei circa 5 % der Gesamtintensität verharrt. Wie die verschiedenen Oxo-Artefakte zustande kommen, kann massenspektrometrisch nicht nachvollzogen werden. Anders als im positiven Modus scheinen hier jedoch mehrere Varianten der Nitratkoordination zu existieren, welche für die verschiedenen Spezies verantwortlich sind.

**Europium** Europium besitzt mit  $^{151}\text{Eu}$  (47,8 %) und  $^{153}\text{Eu}$  (52,2 %) zwei stabile Isotope. Die erwarteten  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in den untersuchten Proben haben ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von  $m/q$  50,3061 und 50,9732. Selbst unter massiver Anlagerung von Wasser, wird die erwartete Spezies weit unter  $m/q$  200 liegen. Jedoch sind die Transferoptiken der Orbitrap erst ab diesem Messbereich in der Lage eine lineare Transfereffizienz sicherzustellen. Eine Spektrum im Massenbereich von  $m/q$  100 bis 450 einer Europium-Lösung mit  $[\text{Eu}]_{aq} = 10^{-3}$  M in  $\text{HClO}_4$  bei pH 3 wurde zur Einschätzung der Artefaktmenge aufgenommen. Das im Anhang A.11 zu findende Spektrum zeigt, dass die ladungskompensierten erwarteten Spezies, wie  $[\text{Eu}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ , nur sehr unterdrückt vorhanden sind. Der dominierende Hauptpeak ist, auch in diesem System, dem Hydrolyseartefakt  $[\text{Eu}(\text{OH})_2]^+$  zuzurechnen.

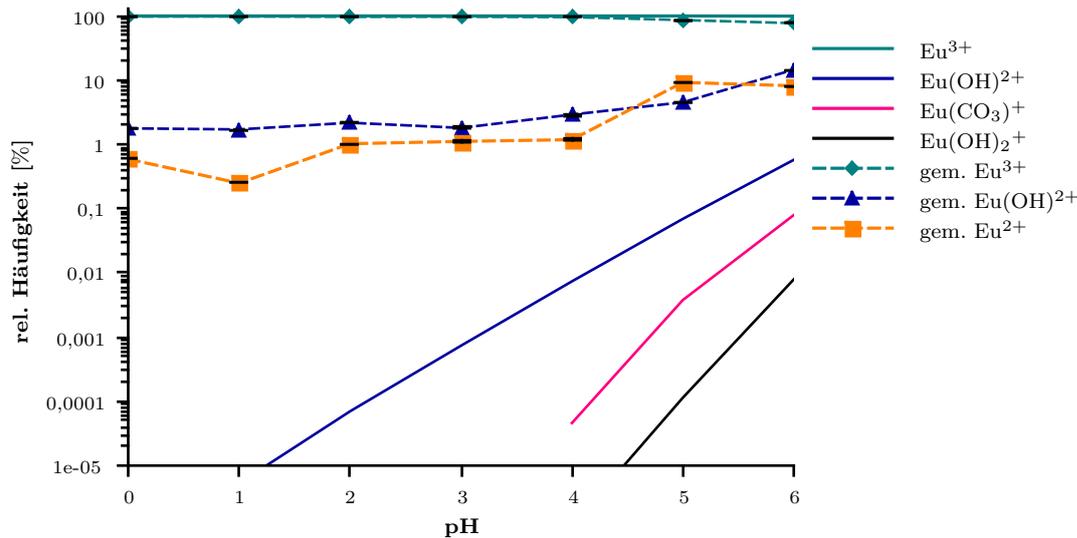


Abbildung 4.8.: Speziationsdiagramm einer Europium-Lösung mit  $[\text{Eu}]_{\text{aq}} = 10^{-2} \text{ M}$  ermittelt aus gemessenen Anionen. Die durchgezogenen Linien geben den erwarteten Verlauf nach Datenbank an.

Deshalb, und weil das Uransystem bereits ausreichend Daten für den Kationenmodus geliefert hat, wurde die Messreihe auf den Anionenmodus beschränkt. Die in den Spektren erwartete Spezies ist damit ausschließlich  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ . Das aufgezeichnete Spektrum einer Europium-Lösung mit  $[\text{Eu}]_{\text{aq}} = 10^{-2} \text{ M}$  bei pH 0 und einer Nadelspannung von 1,5 kV ist im Anhang A.12 zu finden. Dort sind deutlich die bei solch hohen Konzentrationen erwarteten Aufkonzentrationsartefakte der Form  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_4 + \text{Eu}(\text{NO}_3)_3]^-$  zu erkennen. Parallel zum Uransystem sind auch hier im negativen Messmodus keinerlei Wasseraddukte neben den Hauptspezies zu finden. Dies führt dazu, dass auch bei diesem System die ungewollte Hydrolyse, Reduktion und Sauerstoffübertragung stattfindet. Zusätzlich konnten Spezies mit Nitrit-Anionen anstatt Nitrat-Anionen ermittelt werden (Abbildung A.13). Wie bereits am Beispiel anderer Metallionen diskutiert wurde, entstammen diese direkt dem Bildungsprozess der Oxo-Artefakte [HAPG16], [LHK<sup>+</sup>16]. Die zwei Hauptartefakte sind jedoch auch in diesem System die reduzierte Spezies ( $\text{Eu}^{2+}$ ), sowie das im ESI-Prozess entstandene Hydrolyseprodukt  $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ . Beide liefern über den gesamten pH-Bereich einen konstanten Beitrag im Prozentbereich. Für die entsprechenden Messungen wurde eine Nadelspannung von 2,5 kV gewählt.

Das in Abbildung 4.8 gezeigte resultierende Speziationsdiagramm zeigt die enorme Diskrepanz zwischen Datenbank und Messungen. Gerade im sehr sauren Bereich beträgt der Unterschied bei  $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$  viele Größenordnungen. Eine systematische Unterschätzung von  $\text{Eu}^{3+}$ , aufgrund bevorzugter Bildung der neutralen Spezies  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  gegenüber  $\text{Eu}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ , kann ausgeschlossen werden. Dies würde zwar einen zu hohen Wert für  $\text{Eu}(\text{OH})^+$  erklären, jedoch nicht seinen konstanten Anteil an der Gesamtintensität.  $\text{Eu}^{2+}$  sollte es nach Datenlage in diesem pH-Bereich nicht geben. In Übereinstimmung mit dem Uransystem im negativen Messmodus, liegt auch hier ein fast konstanter Anteil reduzierter Spezies vor. Die jeweiligen Anteile der Artefakte zur Gesamtintensität variieren jedoch zwischen den Systemen. So sind Oxo-Artefakte beim Europium deutlich schwächer ausgeprägt als beim Uran.

**Zirconium** Natürliches Zirconium besitzt mit  $^{90}\text{Zr}$  (51,45 %),  $^{91}\text{Zr}$  (11,22 %),  $^{92}\text{Zr}$  (17,15 %),  $^{94}\text{Zr}$  (17,38 %) und  $^{96}\text{Zr}$  (2,8 %) fünf stabile Isotope. Die daraus resultierende Peakverteilung macht das Identifizieren von Polymeren langwierig und fehleranfällig. Um ein exaktes Speziationsdiagramm zu ermitteln, ist es sinnvoll, monoisotopische Zirconium-Lösungen zu verwenden.

Da die Europium- und Uran-Lösungen jedoch schon ausreichend Vergleichsdaten zu den in der Datenbank angegebenen Werten geliefert haben, konzentriert sich die Auswertung des Zirconiumsystems vor allem auf die erwarteten Polymere bei pH 2.

Die Messungen der Zirconium-Lösung haben sich wie erwartet als herausfordernd erwiesen. Das Nano-ESI Spray war bei allen pH-Werten äußerst instabil. Die hohe Konzentration verhinderte dabei den Einsatz der potentiell stabilisierenden HESI-II Ionenquelle, da die Nadel verstopfen und damit zerstört werden könnte.

Die Spektren bei pH 0 sind im Anhang A.14 und A.15 zu finden. In diesem pH-Bereich wird im Anionenmodus der Hauptpeak  $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]^-$  gemessen. Aus welcher Spezies sich dieses gebildet hat, ist nicht mehr feststellbar, da sowohl das erwartete  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{ZrNO}_3^{3+}$  als auch  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2^{2+}$  (Vgl. Speziationsdiagramm 4.4), nach der Anlagerung von Nitrat-Anionen dieses erzeugen. Um ein Speziationsdiagramm aus dem negativen Messmodus zu gewinnen, müsste die Umladung mit einem anderen nicht-kovalent bindenden Anion stattfinden. Dies würde eine Zuordnung erlauben.

In guter Übereinstimmung mit dem Uransystem entstehen auch hier diverse Oxo-Artefakte im Zuge des ESI-Prozesses. Dies ist bei der hohen Ladungsdichte von Zirconium-Ionen jedoch erwartet worden. Auch die vermeintlichen Dimere lassen sich auf die hohe Konzentration von  $[\text{Zr}]_{\text{aq}} = 10^{-3} \text{ M}$  und die daraus resultierende kombinierte Messung zweier Monomere erklären. Auch hier konnte neben den Hauptpeaks keine Anlagerung eines Wassermoleküls beobachtet werden.

Im Kationenmodus hingegen repräsentiert der höchste Peak einer Spezies jeweils das  $+\text{H}_2\text{O}$  Addukt. Auch dies stimmt mit dem Uransystem gut überein. Ebenso führt auch hier die dem ESI-Prozess zugrunde liegende Hydrolyse zur massiven Überschätzung des  $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$ . Auch werden hier einige Oxo-Artefakte im positiven Messmodus erzeugt, welche sich mit Wasseraddukten überlagern. So sind massenspektrometrisch die Hydrolysespezies  $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$  und das Oxo-Artefakt  $[\text{ZrO}(\text{OH})+\text{H}_2\text{O}]^+$  nicht zu unterscheiden, da sie das gleiche Masse-zu-Ladungs-Verhältnis besitzen. Dieses Problem ist schon vom Trimer  $(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3^+$  bekannt. Existieren sowohl  $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$  als auch  $[\text{ZrO}(\text{OH})+\text{H}_2\text{O}]^+$ , kann keine Aussage über ihren jeweiligen Anteil am Signal gemacht werden.

Bei höheren pH Werten sollten diverse Polymere nachweisbar sein. Im Kationenmodus brach dort jedoch das Ionensignal ein und es wurden kaum noch Zirconium-Ionen detektiert. Abbildung A.16 im Anhang zeigt das komplette Spektrum. Die Peaks im Massenbereich  $m/q$  200 entstammen vor allem dem Laborhintergrund. Ausschließlich bei  $m/q$  800 sind einige Cluster im Prozentbereich zu sehen. Diese sind jedoch weder den laut Datenbank zu erwarteten Spezies  $\text{Zr}_3(\text{OH})_3^{3+}$  bzw.  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{15}^+$ , noch den laut Walther *et al.* erwarteten Penta- und Oktameren zuzuordnen (Abbildung 4.9).

Einige der Cluster konnten in ihrer Zusammensetzung bestimmt werden. So stimmt der in Abbildung 4.10 gezeigte Ausschnitt gut mit der simulierten Peakverteilung von  $\text{Zr}_4(\text{O})_4(\text{OH})_7(\text{NO}_3)_4^+$  überein. Ob es sich hierbei um den Rest eines größeren Polymers oder um ein Aufkonzentrationsartefakt verschiedener Einzelartefakte handelt, lässt sich nicht feststellen.

Im Anionenmodus sind die ermittelten Spektren stark von der Stabilität des Sprays

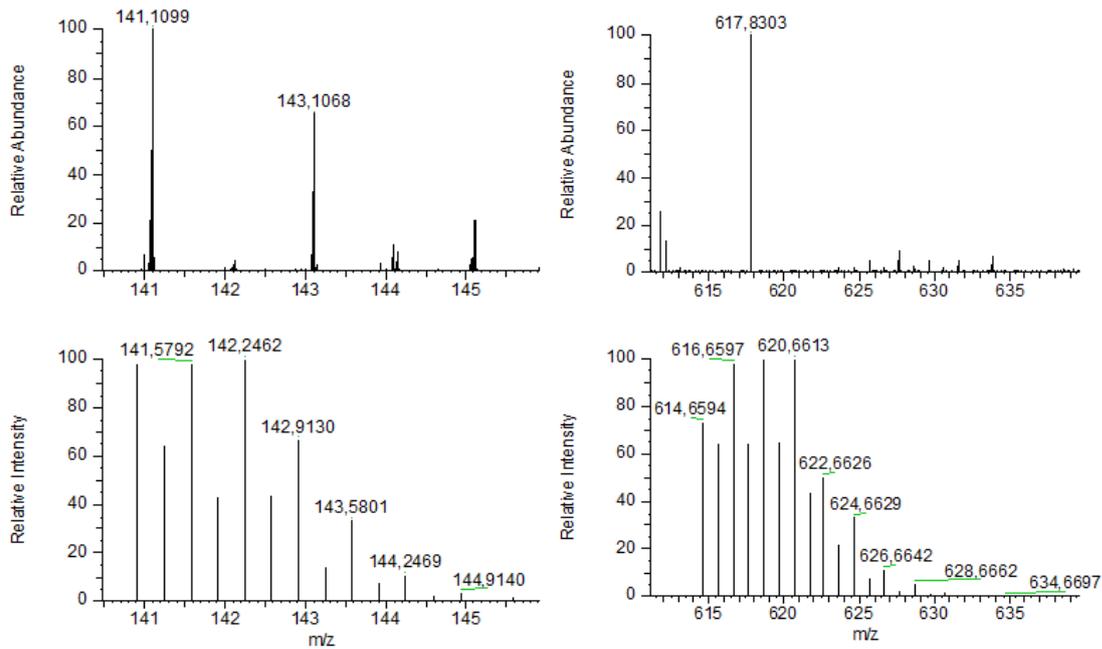


Abbildung 4.9.: *Oben*: Ausschnitt des gesamte Spektrum der Zirkonium-Lösung mit  $[\text{Zr}]_{\text{aq}} = 10^{-3} \text{ M}$  gemessen bei pH 1,7 im Kationenmodus. *Unten*: simulierte Spektren von erwartetem  $\text{Zr}_3(\text{OH})_9^{3+}$  (links),  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{15}^+$  (rechts). Diese, laut Datenbank entstehenden Spezies, sind nicht nachweisbar.

abhängig. Abbildung 4.11 zeigt zwei Spektren der gleichen Zirkonium-Lösung bei gleicher Nadelspannung von 2,5 kV. Jedoch unterscheiden sich die gemessenen Ionen deutlich voneinander. Dem oberen Spektrum liegt ein stabiles Spray zugrunde. Dort ist deutliche Polymerisierung des Zirkoniums zu sehen. Es bilden sich zwei Cluster aus, welche jeweils tetramere bzw. pentamere Spezies beinhalten. Es kam bei allen zum schon bekannten Sauerstofftransfer, sodass sich die gemessenen Spezies allgemein mit  $[\text{Zr}_p(\text{O})_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_z]^-$  mit  $p = \{4, 5\}$ ,  $x = \{3, 4, 5, 6, 7\}$ ,  $y = \{2, 3, 4, 5\}$  &  $z = \{7, 8, 9, 10\}$  beschreiben lassen.

Beim zweiten unteren Spektrum in Abbildung 4.11 ist das Spray deutlich instabiler. Dies hat zur Folge, dass die großen Polymere anfangen zu fragmentieren und ihre Nitrat-Anionen verloren gehen. Damit stehen nicht mehr genug zur erfolgreichen Ladungsänderung zur Verfügung. Der vormals geringe Anteil des Monomers  $[\text{Zr}(\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]^-$  steigt derweil stark an. Dies lässt vermuten, dass es sich um ein Bruchstück größerer Polymere handelt.

Warum die Orbitrap für das Zirkoniumsystem bei gleichen Messbedingungen unterschiedliche Ergebnisse liefert, konnte nicht zweifelsfrei festgestellt werden. Jedoch ist festzuhalten, dass auch ein stabiles Spray keine artefaktfreien Polymerpeaks liefern kann. Um besser verstehen zu können, welchen Einfluss die einstellbaren Parameter des Massenspektrometers auf den Grad der Artefaktbildung haben, wurde das Europium- und Uransystem erneut untersucht.

Von weiteren Messungen mit Zirkonium wurde abgesehen, da die bisher erzielten

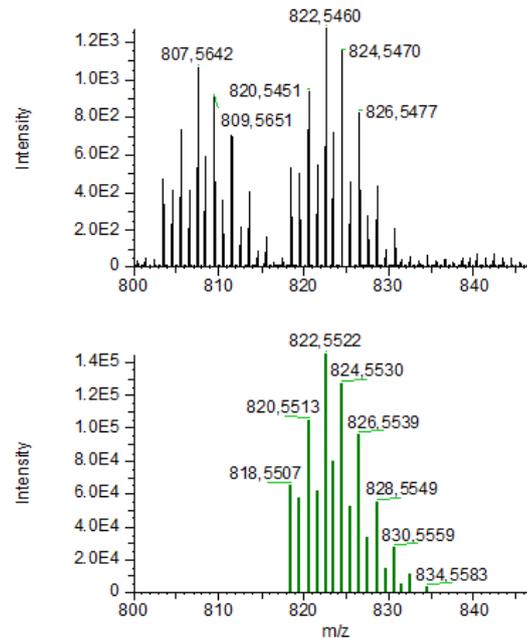


Abbildung 4.10.: *Oben*: Ausschnitt des gesamte Spektrum der Zirconium-Lösung mit  $[\text{Zr}]_{\text{aq}} = 10^{-3} \text{ M}$  gemessen bei pH 1,7 im Kationenmodus. *Unten*: Das simulierte Artefakt  $\text{Zr}_4(\text{O})_4(\text{OH})_7(\text{NO}_3)_4^+$ . Die ohnehin schwach im Signal vorhandenen Polymere bestehen aus einer Vielzahl von Artefakten.

Ergebnisse sehr von der Spraystabilität abhängig waren und nicht exakt reproduzierbar sind.

#### 4.2.1. Geräteparameter

**Kapillartemperatur** Die aufgezeichneten Spektren zeigen deutliche Artefaktbildung bei allen untersuchten Elementen. Um die benötigte Wasserhülle um das Ion sicherzustellen, bietet die Orbitrap Elite nur wenig einstellbare Geräteparameter. Potentiell Einfluss auf die Tröpfchengröße haben Nadelspannung (Gl. 2.1) und Temperatur der Transferkapillare. Setzt man Letztere zu hoch, wird die Verdampfung des Tröpfchens gefördert und damit die Hydrolyse [BSW06]. Mit sinkender Temperatur sinkt jedoch auch die Anzahl der gemessenen Ionen insgesamt. Die Wahl der Kapillartemperatur ist deshalb immer eine Abwägung zwischen totalem Ionenstrom und nichtinvasiven Ionisationsbedingungen.

Abbildung 4.12 zeigt den Einfluss der Kapillartemperatur auf die ermittelten Spezies einer Uranyl-Lösung mit  $[\text{U}]_{\text{aq}} = 10^{-3} \text{ M}$  bei pH 2 in Salpetersäure.

Bei diesen Gegebenheiten sollte das Uranyl ausschließlich als freies  $\text{UO}_2^{2+}$  Ion vorliegen. Bei 300 °C sind diverse Aufkonzentrationsartefakte (rot markiert) zu erkennen. Diese verschwinden mit fallender Kapillartemperatur und sinkendem Ionenstrom. Freie Uranyl-Ionen der Form  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  konnten bei keiner Kapillartemperatur ermittelt werden. Jedoch ist die durch ein Nitrat-Anion um eine Ladung verringerte

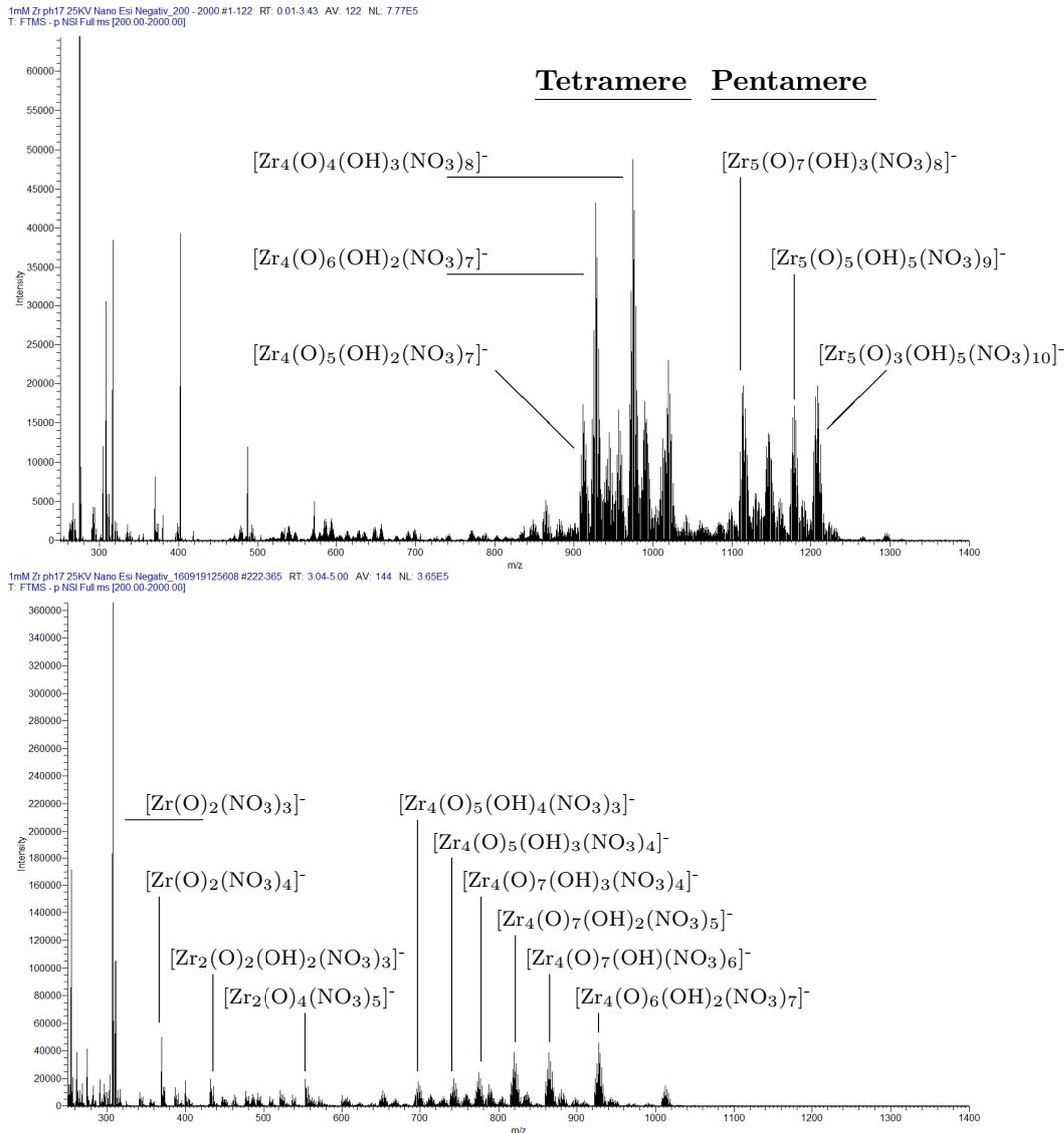


Abbildung 4.11.: Vergleich zweier Spektren der selben Zirconium-Lösung mit  $[Zr]_{aq} = 10^{-3} M$  bei pH 1,7. Beide wurden bei 2,5 kV Nadelspannung aufgenommen. *Oben*: Das stabile Spray erzeugt Tetra- & und Pentamere der Form  $[Zr_p(O)_x(OH)_y(NO_3)_z]^-$  mit  $p = \{4, 5\}$ ,  $x = \{3, 4, 5, 6, 7\}$ ,  $y = \{2, 3, 4, 5\}$  &  $z = \{7, 8, 9, 10\}$ . *Unten*: Ein instabiles Spray lässt die Polymere in kleinere Fragmente zerfallen. Insbesondere  $[Zr(O)_2(NO_3)_3]^-$  als Bruchstück tritt deutlich hervor.

Spezies in allen Spektren vorhanden. Dabei sind ein bis drei Wassermoleküle an das Ion koordiniert. Dass die Anzahl dieser mit fallender Kapillartemperatur nicht steigt, deutet darauf hin, dass ein weiter hinten im Gerät liegender Mechanismus die Anzahl limitiert.

Ebenfalls bei jeder Temperatur auffindbar ist die Hydrolysespezies  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  mit null bis zwei koordinierten Wassermolekülen. Hier ist eine Abhängigkeit der Kapillartemperatur feststellbar. Mit sinkender Temperatur steigt der Anteil des Komplexes mit zwei  $\text{H}_2\text{O}$ .

Das Verhältnis von Hydroxid und freiem Uranyl verändert sich ebenfalls merklich. Da  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  möglichst unterdrückt werden soll, erscheint eine Kapillartemperatur von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  als guter Kompromiss zwischen Aufkonzentrationsartefakten und ungewollter Hydrolyse.

Zum Vergleich wurde ein Thoriumsystem ebenfalls auf den Einfluss der Kapillartemperatur untersucht. Außer einer Abnahme der Gesamtintensität, konnte dort jedoch kein Unterschied in den Spektren zwischen  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und  $60\text{ }^\circ\text{C}$  festgestellt werden (Anhang: A.6).

Sowohl beim Uran als auch beim Thorium wurde die Messung mit nur einer befüllten Nadel durchgeführt und außer der Kapillartemperatur keine Parameter verändert. Weniger als  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sind bei langen Messzeiten nicht möglich, da die Abwärme der Elektronik zu groß ist.

Damit muss an dieser Stelle festgestellt werden, dass die Absenkung der Kapillartemperatur keinen positiven Einfluss auf die Anzahl der gemessenen Wassermoleküle hat.

**Nadelspannung** Nach Gleichung 2.1 steht der Anfangsdurchmesser des Tröpfchens in direktem Zusammenhang zur gewählten Nadelspannung. Demnach erhöht sich der Tröpfchendurchmesser mit fallender Spannung. Es liegt also durchaus nahe anzunehmen, dass eine geringere Nadelspannung die Anzahl der Wassermoleküle um das Ion herum erhöht und somit den Grad der Artefaktbildung senkt. Jedoch wird auch eine gewisse Mindestspannung an der Nadel zur Ausbildung des TAYLOR-Konuses benötigt. Diese ist abhängig von Ionenstärke und pH-Wert der Probe. Eine zu niedrig gewählte Spannung erzeugt kein Spray, während eine zu hohe, insbesondere im Anionenmodus, Entladungen an der Nadelspitze zündet und die Artefaktbildung vermeintlich verstärkt. Des Weiteren fördert eine hohe Nadelspannung die Anlagerung von Gegenionen an der Emitteröffnung, was ein rasches Verstopfen zur Folge hat.

Um dies genauer zu untersuchen, wurde das bereits diskutierte Europiumsystem bei verschiedenen Nadelspannungen im negativen Modus gemessen. Da dieses ausschließlich  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen liefern sollte, konnte hier am effektivsten der Grad der Artefaktbildung quantifiziert werden. Bei niedrigen pH-Werten konnte ein Spray mit Nadelspannungen zwischen  $1,5$  und  $3,5\text{ kV}$  erzeugt werden. Übersteigt man diesen Wert, sind Entladungen und Spannungsüberschläge an der Emitterspitze zu erkennen. Ab einem pH-Wert von 3 konnte mit  $1,5\text{ kV}$  kein Spray mehr erzeugt werden und ab pH 6 war dies auch mit  $2\text{ kV}$  nicht mehr möglich.

Aus den aufgezeichneten Spektren lässt sich ein Verhältnis zwischen ungestörtem  $\text{Eu}^{3+}$  und den Artefakten  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{EuOH}^{2+}$  berechnen (siehe Abbildung 4.13). Dabei liegt der wahre Wert laut Datenbank für pH 0 bei  $1,2 \cdot 10^8$  und fällt kontinuierlich bis auf 172 bei pH 6 ab.

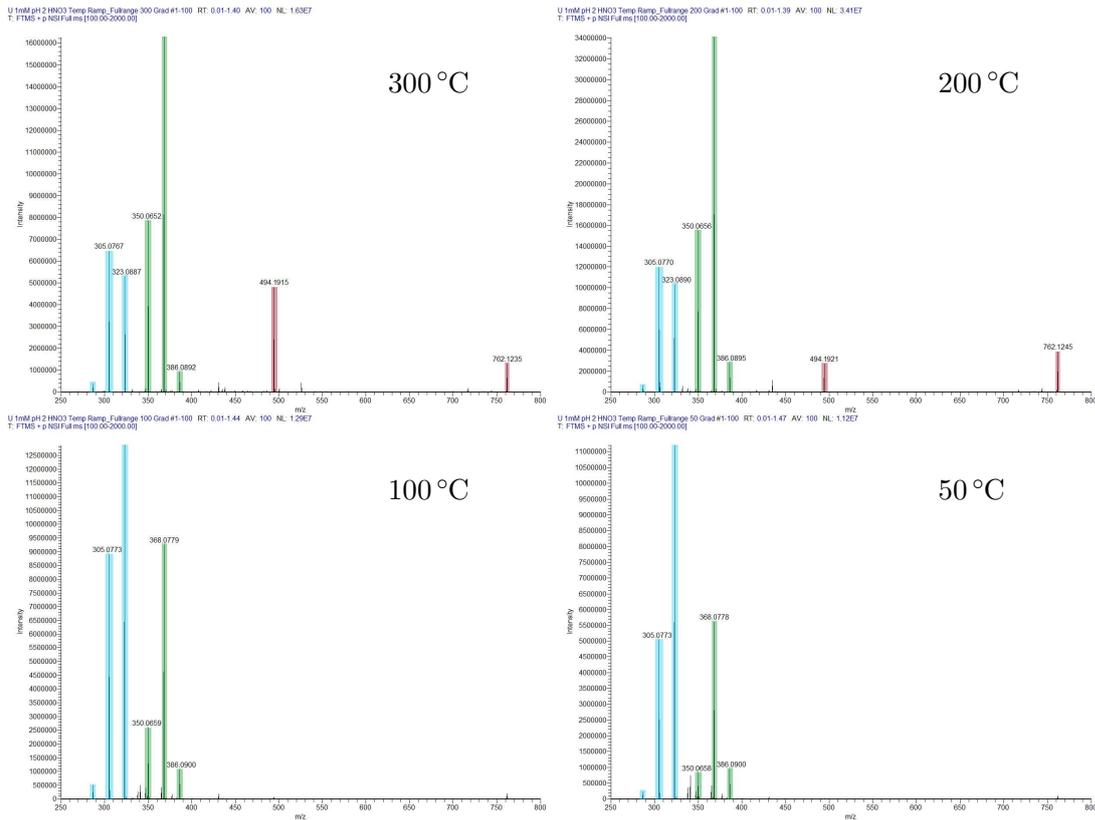


Abbildung 4.12.: Einfluss der Kapillartemperatur auf eine Uranyl-Lösung mit  $[U]_{aq} = 10^{-3}$  M. Blau markiert  $[(UO_2)(OH)(H_2O)_n]^+$ , grün markiert  $[(UO_2)(NO_3)(H_2O)_n]^+$  mit  $n = \{0, 1, 2\}$

Entgegen der Annahme lässt sich kein Trend erkennen, wonach eine geringere Nadelspannung die Artefaktbildung unterdrückt.

Alle Verhältnisse liegen im Bereich zwischen 0,5 & 60 und damit weit außerhalb der angegebenen Literaturwerte. Demnach muss davon ausgegangen werden, dass auch die Nadelspannung keine ausreichenden Optimierungspotentiale besitzt. Sie kann dennoch nicht vernachlässigt werden. Um Vergleichbarkeit sicherzustellen, ist es unabdingbar, alle Messungen eines Systems bei gleicher Nadelspannung durchzuführen. Da kein direkter Zusammenhang mit der Artefaktbildung zu erkennen ist, kann der Erzeugung eines stabilen Sprays über alle pH-Werte hinweg Priorität gegeben werden. Um ein Verstopfen der Nadel zu verhindern, sollte jedoch die Spannung nicht höher als dafür nötig gewählt werden.

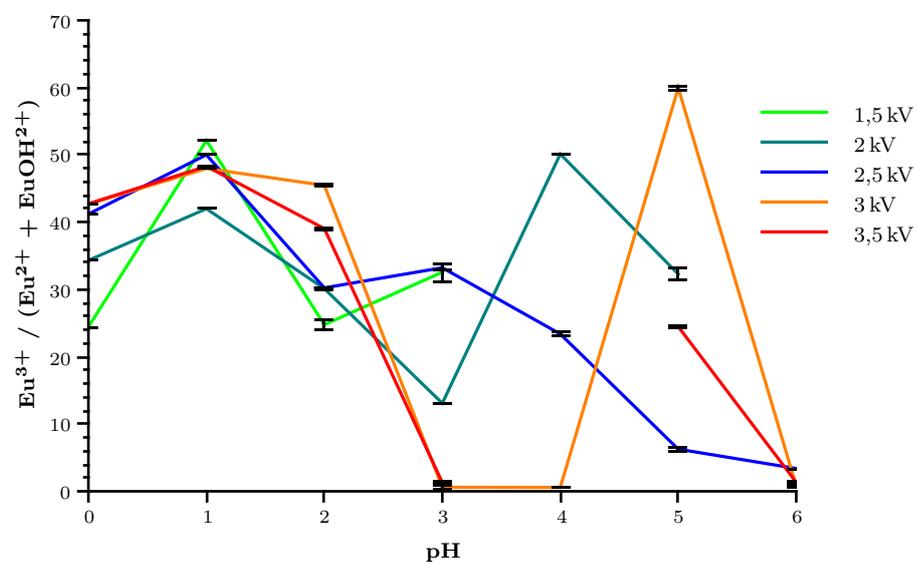


Abbildung 4.13.: Einfluss der Nadelspannung. Abgebildet ist das Verhältnis von  $\text{Eu}^{3+}$  zu den Artefakten  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{EuOH}^{2+}$ . Keine generelle Korrelation zwischen Nadelspannung und Grad der Artefaktbildung.



## 5. Umbau der Ionenoptik

Die bisherigen Ergebnisse machen deutlich, dass ohne Umbauten der Ionenoptik des Massenspektrometers, die gewünschte Wasserhülle nicht realisierbar ist.

Da auch bei niedrigen Nadelspannungen und Kapillartemperaturen kein positiver Einfluss auf die Anzahl der Wassermoleküle feststellbar ist, muss ihr Verlust einem anderen Mechanismus zugrunde liegen.

Als Hauptproblem wurde der stoßintensive Bereich der S-Lens ausgemacht (Abbildung 5.1 rot markiert). Die Ionen treten mit circa  $300 \text{ m s}^{-1}$  in diese Region ein und werden durch das elektrische Feld der S-Lens und dem Druckgradienten zur Exit-Lens geführt. Wie bereits im Abschnitt 3.2.1 gezeigt, beträgt die mittlere freie Weglänge der Ionen hier nur  $27 \mu\text{m}$  (Gl. 3.23), was zu vielen Stößen und dem damit verbundenen Verlust an Wassermolekülen führt. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Umbau beschriebener Region und der Evaluation seiner Wirksamkeit.

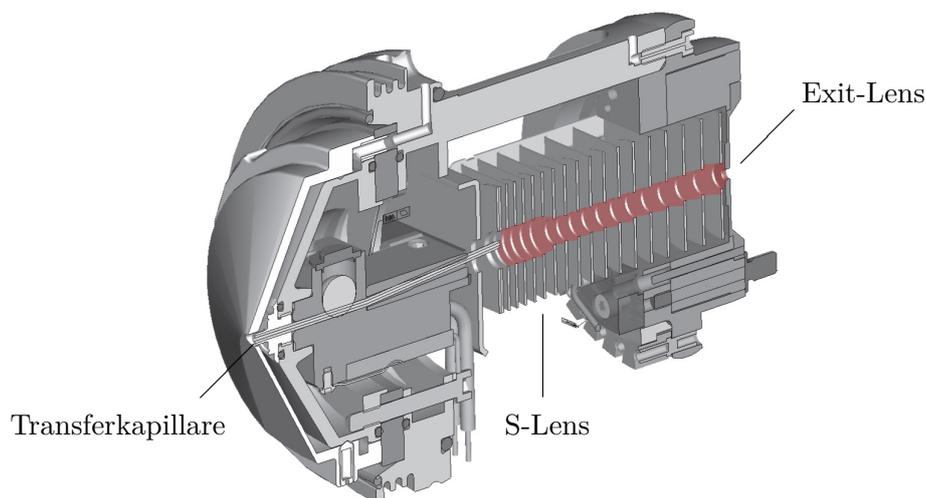


Abbildung 5.1.: Originale Ionenoptik im Bereich der S-Lens mit Region kurzer freier Weglänge (rot markiert) [The09, S. 38]

## 5.1. Umbauten

Um diese Region zu überbrücken, wurde die S-Lens ausgebaut und die Transferkapillare bis in den Bereich der Exit-Lens verlängert. Gleichzeitig wurde diese gegen einen Skimmer ausgetauscht, was den laminaren Transfer des Gasstromes in die nächste Vakuumstufe sicherstellen soll. Sollte der Druck in der folgenden Vakuumkammer zu hoch sein, besteht die Möglichkeit, durch den gewählten Durchmesser der Skimmeröffnung den Gasballast zu regeln.

Die neue Kapillare hat eine Länge von 134,5 mm und einen Innendurchmesser von 0,57 mm. Dadurch sinkt der Druck in der ersten Vakuumstufe um 0,8 Torr auf 1 Torr, was eine erneute Modifikation des Skimmers nicht nötig machte. Die neue Ionenoptik ist in Abbildung 5.2 gezeigt.

Die erfolgreiche Überführung größerer Wassercluster mit einer Kapillare vergleichbarer Abmessungen wurde bereits 2006 von Bush *et al.* gezeigt [BSW06].

Da die Tröpfchen in der Kapillare ausschließlich den Eigenschaften der Strömung unterliegen und somit ähnliche Trajektorien besitzen, kommt es dort zu wenig invasiven Stößen untereinander. Die verbaute Kapillare ist in ihrem Abstand zum Skimmer variabel zwischen 3 und 15 mm einstellbar. Dadurch sollte es möglich sein, die exakte Position der MACH-Disk zu überprüfen. Analog zur Gleichung 3.13 kann diese abgeschätzt werden zu:

$$x = 0,67 \cdot d \sqrt{\frac{p_1}{p_2}} = 10,5 \text{ mm} \quad (5.1)$$

Erwartet wird, dass die Ionen in der vor der MACH-Disk liegenden Silent Zone dazu neigen, große Wassercluster auszubilden [KGA05, S.7]. Verringert man den Abstand zwischen Kapillarende und Skimmer so weit, dass die Ionen noch vor der MACH-Disk in die nächste Vakuumstufe überführt werden, so sollten deutlich größere Wasserhüllen erhalten bleiben (Abb. 5.3).

Voraussetzung für den erfolgreichen Weitertransport der Ionen ist, dass die Kennwerte der Strömung, genauer die KNUDSEN-Zahl und kinetische Energie der Ionen, nicht

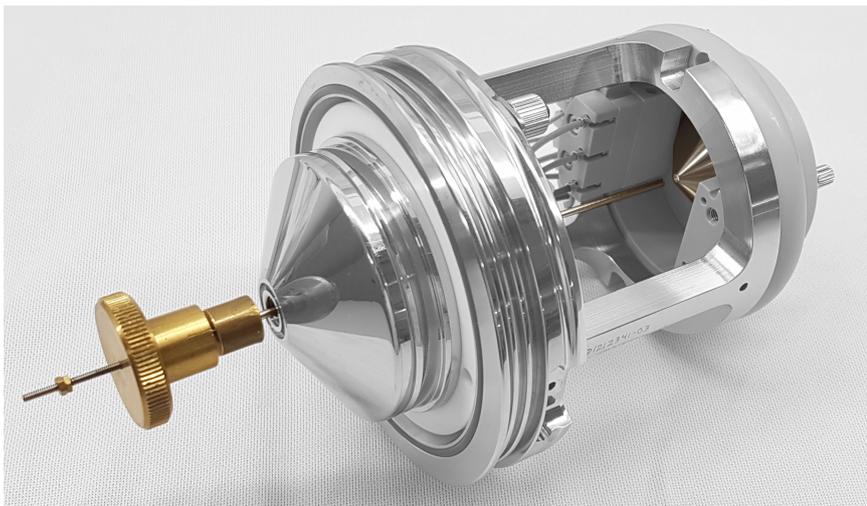


Abbildung 5.2.: Umgebaute Ionenoptik. Optisch hervorgehoben sind die variabel positionierbare Kapillare, sowie der neu verbaute Skimmer.

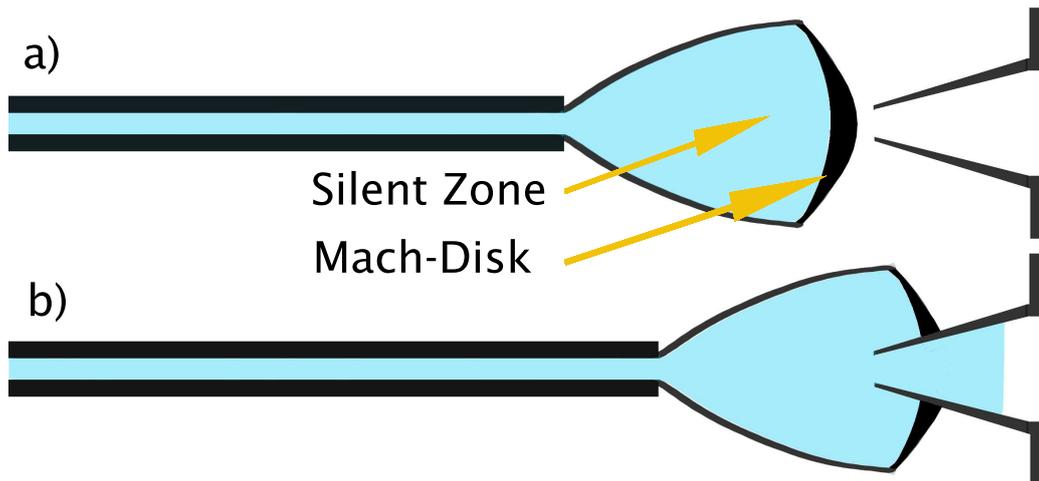


Abbildung 5.3.: Position der MACH-Disk hinter dem Kapillarende.

a) Skimmer dringt nicht in die Silent Zone ein.

b) Skimmer dringt in die Silent Zone ein. Ionen werden direkt aus dem laminaren Gasstrom überführt.

Tabelle 5.1.: Kapillar- & Strömungskennwerte im Vergleich

	Länge	$\varnothing$	$K_{n2}$	$S_V$	$Q$	$E_{\text{Kin}}$
Original	58,4 mm	0,56 mm	$4,84 \cdot 10^{-2}$	$0,231 \text{ s}^{-1}$	$11,78 \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$	0,09 eV
Modifiziert	134,5 mm	0,57 mm	$8,58 \cdot 10^{-2}$	$0,111 \text{ s}^{-1}$	$5,58 \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$	0,19 eV

zu weit vom Originalzustand abweichen und somit die Ionen auch weiterhin von den darauf folgenden verbauten Multipolen geführt werden können.

Zunächst ist sicherzustellen, dass es sich am Ende der Kapillare unverändert um die selbe Strömungsart handelt. Dazu soll analog zu den Berechnungen in Abschnitt 3.2.1 die KNUDSEN-Zahl abgeschätzt werden. Sie ergibt sich aus Gleichung 3.12 zu  $8,58 \cdot 10^{-2}$  und liegt somit leicht über dem Originalwert von  $4,84 \cdot 10^{-2}$ . Beide Werte liegen jedoch unverändert im Bereich der Gleitströmung, weshalb die Strömung auch weiterhin als ausreichend viskos und laminar angenommen werden kann. Damit können die Strömungskennwerte berechnet und verglichen werden (Tab. 5.1). Die Verlängerung der Kapillare hat vor allem Auswirkungen auf den Volumenfluss. Er halbiert sich zu nur noch  $0,111 \text{ s}^{-1}$ . Da die Saugleistung der Vakuumpumpe druckgesteuert ist, sinkt ihre aufgenommene Leistung von 80 W auf 70 W bei verbessertem Vakuum.

Dies hat jedoch zur Folge, dass die Geschwindigkeit des Gasstroms, und damit der Ionen, von  $297,24 \text{ m s}^{-1}$  auf  $423,23 \text{ m s}^{-1}$  steigt. Dadurch erhöht sich auch die kinetische Energie der Ionen von 0,09 eV auf 0,19 eV. Grundlage für diese Berechnung ist wieder ein fiktives Ion mit einer Masse von 200 u.

Damit die Linear Ion Trap bzw. der Orbitrap Analysator akzeptable Messergebnisse liefern, wird auch ein unverändert gutes Vakuum in diesen Teilen des Systems benötigt. Nachteil der Konfiguration des Skimmer innerhalb der Silent Zone ist jedoch der erhöhte Gasdurchsatz und ein dadurch resultierendes schlechteres Vakuum in den

folgenden Kammern. Positioniert man die Kapillare nur 3 mm vor dem Skimmer, sollte dessen Öffnung deutlich in der Silent Zone liegen.

Selbst bei dieser Konfiguration ist kein Anstieg des Drucks im Bereich der Linear Ion Trap festzustellen. Er liegt unverändert bei  $1,9 \cdot 10^{-5}$  Torr.

Somit sollten auch weiterhin Messungen mit der gleichen Auflösung möglich sein. Ein Nachteil ist jedoch bei der neuen Ionenoptik zu erwarten. Durch den geringeren Volumenstrom, ist auch ein Verlust an absoluter Ionenanzahl zu erwarten. Dieser Intensitätsverlust wird in Kauf genommen, sofern durch diese Konfiguration eine effektive Artefaktunterdrückung erreicht werden kann.

## 5.2. Messergebnisse nach dem Umbau

Für den Austausch der Ionenoptik muss das Vakuum gebrochen werden. Dies setzt eine anschließende Kalibration des System voraus. Da aus oben genannten Gründen die Intensität für eine solche jedoch nicht mehr ausreichend ist, mussten die Massen manuell korrigiert werden.

Die in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Lockmassen sind auch nach dem Umbau in jedem Kationenspektrum zu finden. Ihre ermittelte Masse liegt jedoch zu weit von den wahren Masse entfernt, sodass eine automatische Korrektur der Betriebssoftware nicht stattfindet. Tabelle 5.2 zeigt die einzelnen Abweichungen. Verschiebt man die gemessenen Massen um den gemittelten Wert der Abweichungen von 93,35 ppm, erreicht man nach wie vor eine Unsicherheit der Elementzusammensetzungen von unter 1 ppm.

Betrachten wir zunächst das vermeintlich erfolgversprechendste System.

Hexavalentes Uran besitzt sowohl Monomere als auch Polymere und eignet sich deshalb gut zu einer ersten allgemeinen Evaluation des Umbaus. Außerdem besitzt die verwendete Uranyl-Lösung mit  $^{238}\text{U}$  nur ein Isotop, was die Auswertung deutlich vereinfacht. Abbildung 5.4 vergleicht die ermittelten Spektren vor und nach dem Umbau der Ionenoptik einer Uranyl-Lösung mit  $[\text{U}]_{\text{aq}} = 10^{-4}$  M in  $\text{HNO}_3$  bei pH 2. Beide Messungen wurden bei 2 kV Nadelspannung durchgeführt und alle Scans eines 5 min Intervalls gemittelt. Zur Erinnerung sei hier noch einmal bemerkt, dass unter diesen Umständen fast ausschließlich das freie Uranyl vorliegen sollte. Dies wird in der Abbildung durch das ladungsreduzierte  $\text{UO}_2\text{NO}_3^+$  repräsentiert. Ionen der Form  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  konnten auch weiterhin nicht detektiert werden. Bei dem Hydroxid handelt es sich um ein unerwünschtes Messartefakt. Weitere Spezies konnten im Spektrum der modifizierten Ionenoptik nicht ermittelt werden.

Als Erstes fällt auf, dass die Gesamtintensität ( $TIC$ ) um fast zwei Größenordnungen abgenommen hat. Dies ist einerseits durch den geringeren Volumendurchsatz, anderer-

Tabelle 5.2.: exakte Massen der verwendeten Lockmassen

Lockmasse	gem. Masse [u]	exakte Masse [u]	$\Delta$ [ppm]
n-Butylbenzenesulfonamid	214,0697186	214,0896260	92,98
Bis(2-ethylhexyl)phthalat	391,2478273	391,2842862	93,17
Polydimethylsiloxan n=6	445,0783854	445,1200243	93,54
Polydimethylsiloxan n=7	519,0902304	519,1388156	93,59
Polydimethylsiloxan n=8	593,1021629	593,1576069	93,47

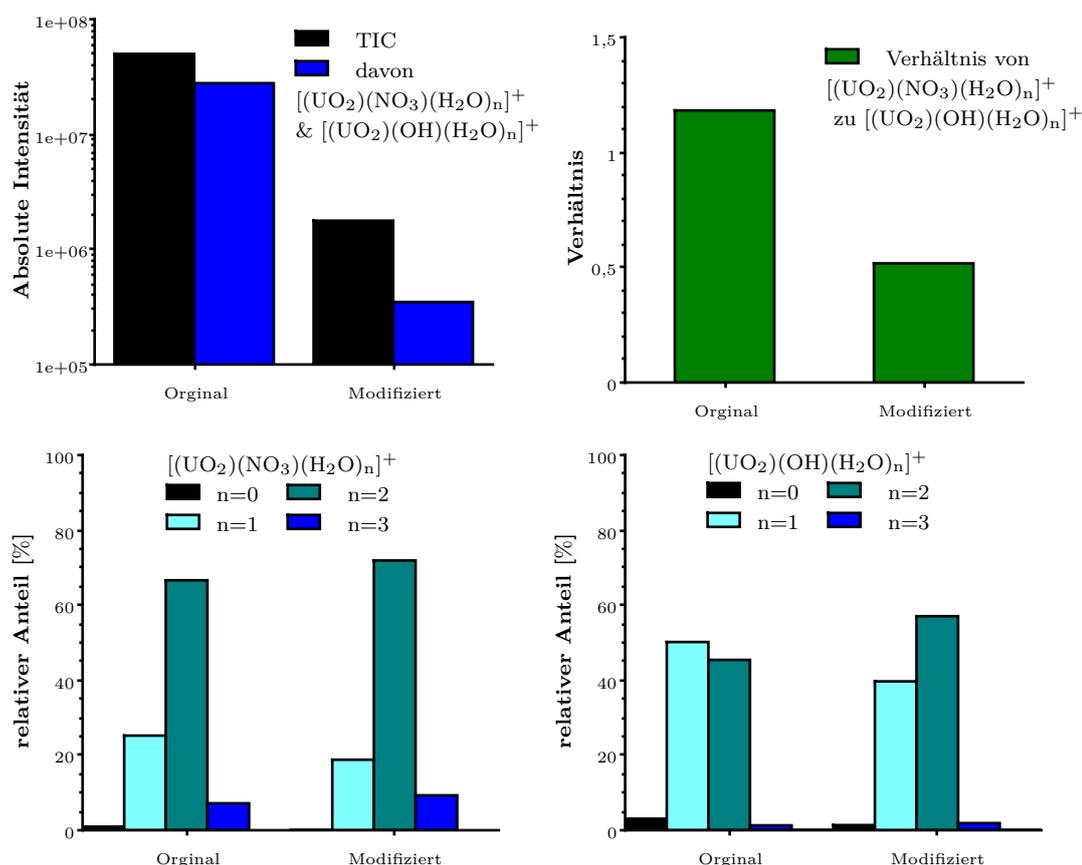


Abbildung 5.4.: Kapillarvergleich anhand der Uranyl-Lösung mit  $[U]_{aq} = 10^{-4} \text{ M}$  bei  $\text{pH} 2$  gemessen mit dem Orbitrapmassenanalysator. *Oben links:* Intensität des totalen Ionenstrom (TIC) und den dominierenden Spezies. *Oben rechts:* Verhältnis von ungestörtem  $UO_2NO_3^+$  zur Artefaktspesies  $UO_2OH^+$ . *Unten:* Anzahl der Wassermoleküle dieser zwei Spezies vor und nach der Modifikation

seits durch die fehlende Heizung der Kapillare zu erklären. Während die Temperatur der Originalkapillare bei  $240^\circ\text{C}$  fixiert war, blieb die modifizierte ohne zusätzliche Heizung bei circa  $40^\circ\text{C}$ . Dass die Kapillartemperatur keinen signifikanten Einfluss auf die ermittelten Spezies hat, wurde bereits in Abschnitt 4.2.1 diskutiert.

Trotz der erheblich verkürzten stoßintensiven Strecke zwischen Kapillare und nächster Vakuumstufe, weisen sowohl  $[(UO_2)(NO_3)(H_2O)_n]^+$  als auch  $[(UO_2)(OH)(H_2O)_n]^+$  eine unveränderte Anzahl von Wassermolekülen im Vergleich zur originalen Ionenoptik auf. Bei beiden Molekülonen ist der Komplex mit drei Wassermolekülen deutlich unterdrückt, während der mit vier komplett abstinert ist. Das Verhältnis zwischen beiden Spezies hat sich von 1,2 zu 0,5 sogar geringfügig verschlechtert.

Im negativen Messmodus ergab sich keine Veränderung zu den ursprünglichen Messungen. Hier ist bei allen  $\text{pH}$ -Werten nur ein Peak von  $[(UO_2)(NO_3)_3]^-$  zu finden. Die gesunkene Gesamtintensität macht es dabei unmöglich, die eventuell unterhalb von 1 % vorliegenden Spezies  $[(UO_2)(NO_3)_3(H_2O)]^-$  oder  $[(UO_2)O(NO_3)_2]^-$  zu bestimmen.

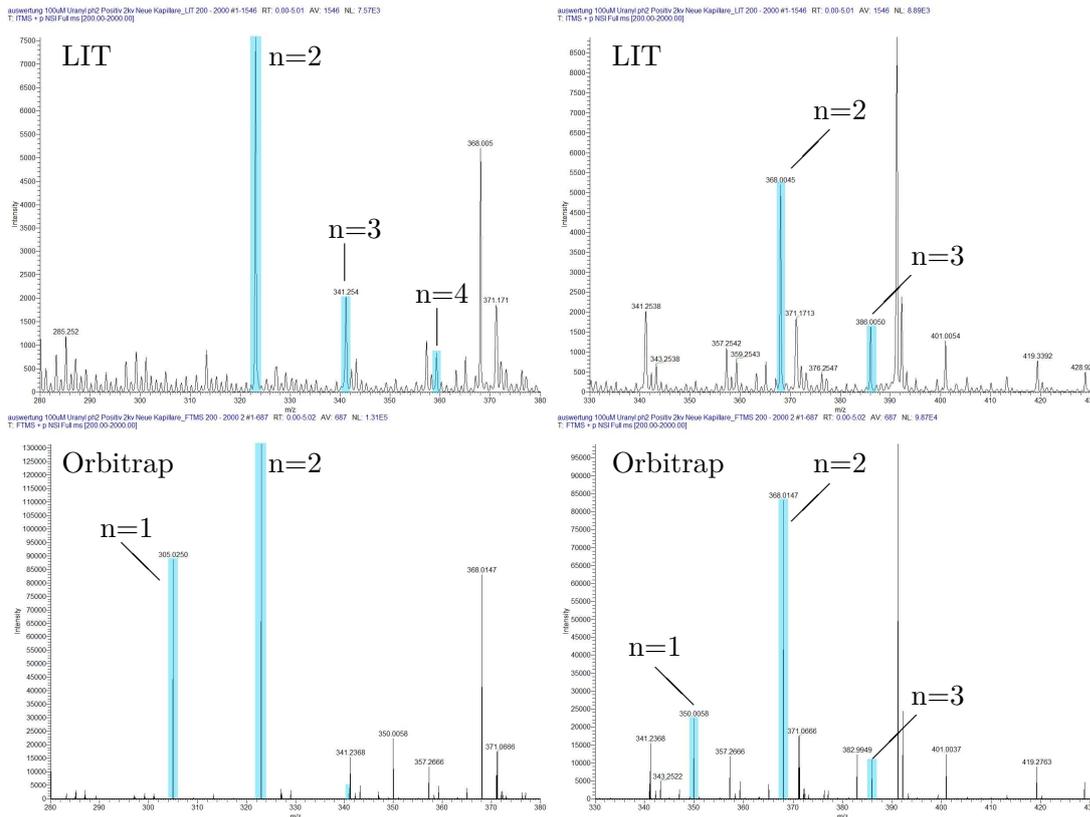


Abbildung 5.5.: Durch dem Umbau wurde der Wasserverlust bis zur Linear Ion Trap auf eine Restanzahl von zwei  $H_2O$ -Molekülen begrenzt. Die Spezies mit  $n < 2$  bilden sich erst zwischen LIT & Orbitrap aus. *Links:*  $[(UO_2)(OH)(H_2O)_n]^+$  *Rechts:*  $[(UO_2)(NO_3)(H_2O)_n]^+$

Auch blieb eine Abstandsveränderung der Kapillare zum Skimmer ohne Einfluss auf das Spektrum. Dies gilt sowohl für den negativen, als auch für den positiven Messmodus. Um zu verstehen, warum die modifizierte Ionenoptik keinen Einfluss auf die Anzahl der Wassermoleküle hatte, ist es hilfreich, die Spektren der Linear Ion Trap und der Orbitrap zu vergleichen. Abbildung 5.5 zeigt Ausschnitte der selben Messung. Es wurde jedoch ebenfalls mit der Linear Ion Trap ein Spektrum aufgezeichnet. Mit der originalen Ionenoptik unterscheiden sich die Spektren von LIT und Orbitrap nur in Auflösung und Massengenauigkeit, nicht aber in den vorhandenen Spezies. Mit der modifizierten Ionenoptik ist nun zu sehen, dass sowohl  $[(UO_2)(OH)(H_2O)_n]^+$ , als auch  $[(UO_2)(NO_3)(H_2O)_n]^+$  in der Linear Ion Trap noch mindestens zwei koordinierte Wassermoleküle besitzen. Beim Transfer in den hinteren Teil des Spektrometers verlieren die Ionen einen Teil dieses Wassers und der  $n = 1$  Peak tritt deutlich hervor. Da in dieser Region des Spektrometers kaum noch unerwünschtes Restgas vorkommt, kann dieses nicht der Grund für den Wasserverlust sein. Als einziges potentiell invasives Bauteil kommt die C-Trap in Frage. Das dortige Stoßkühlen mittels Stickstoff und die schnelle Ejektion mit mehreren kV sind vermeintliche Gründe für den Verlust.

Mit den Spektren nach dem Umbau lassen sich Rückschlüsse über das Transferverhalten der Ionen ziehen. Tsierkezos *et al.* haben die Bindungsenergien der Wassermoleküle dieser beiden Spezies berechnet [TRS<sup>+</sup>09]. Damit lässt sich die von den Ionen erfahren-

Tabelle 5.3.: Bindungsenergien von koordiniertem Wasser [eV] [TRS<sup>+</sup>09]

Dissoziation	n				
	0	1	2	3	4
$D(\text{H}_2\text{O} - (\text{UO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+)$		1,38	1,19	0,93	0,47
$D(\text{H}_2\text{O} - (\text{UO}_2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+)$		1,44	1,28	0,94	0,38

de Stoßenergie abschätzen. Wie in Tabelle 5.3 abzulesen ist, fällt die Bindungsenergie der Wassermoleküle mit steigender Anzahl. Da die Spezies  $n = 1$  in der LIT nicht vorhanden ist, kann davon ausgegangen werden, dass Stöße mit einer Energie von mehr als 1,2 eV nicht stattfinden. Erst im Bereich zwischen Linear Ion Trap und Orbitrap erfahren die Ionen größere Energien, sodass sich die  $n = 1$  Spezies ausbildet.



## 6. Schlussfolgerung

Unter dem Eindruck der Ergebnisse im Uransystem nach dem Umbau wurde von weiteren Messungen mit Zirconium und Europium abgesehen.

Alle drei Elemente zeigten mit der originalen Ionenoptik die erwartete und gut verstandene Artefaktbildung im Zuge des ESI-Prozesses.

Dabei war es möglich, bei allen Messungen die Kationen als Anionen zu messen. Je nach Element traten hier Sauerstofftransfer (Uran & Zirconium) oder Hydrolyse und Reduktion (Europium) als Hauptmessartefakte auf. Es konnte bestätigt werden, dass mit steigender effektiver Ladung am Metallion der Grad der Oxo-Artefaktbildung steigt. So wurde bei Uran mit einer effektiven Ladung von +3,2 deutlich mehr Oxo-Artefakt detektiert als im Europiumsystem, während das tetravalente Zirconium, insbesondere bei den Polymeren, ausschließlich Oxo-Artefakte lieferte. Die Orbitrap Elite bietet mit Nadelspannung und Kapillartemperatur nur zwei wesentliche Messparameter zur Optimierung an. Beide wurden auf ihren Einfluss bezüglich der Artefaktbildung hin untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Artefakte nicht von diesen Einstellungen abhängig sind. Um die Anzahl der Wassermoleküle um die Ionen zu erhöhen, wurde sich für einen Umbau der vorderen Ionenoptik entschieden. Dieser war teilweise erfolgreich. So vergleicht Abbildung 6.1 die Spektren der Linear Ion Trap von dem selben Uransystem vor und nach dem Umbau. So konnte durch den Umbau der Verlust des zweiten Wassermoleküls im vorderen Teil der Ionenoptik verhindert werden. Dies geschah jedoch auf Kosten der Signalintensität und des Signal-Rausch-Verhältnisses. Werden die Ionen weiter in den hochauflösenden Orbitrap Analysator transferiert, kommt es zur gleichen Wasserverteilung wie vor dem Umbau.

Somit konnte der Umbau nichts an der Messsituation in Bezug auf Messungen mit dem Orbitrap Analysator verbessern. Das in der Linear Ion Trap zusätzlich vorhandene

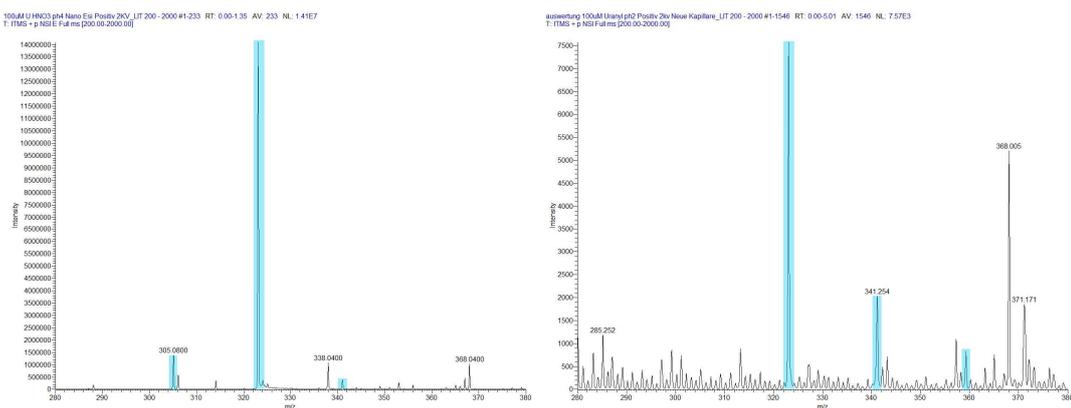


Abbildung 6.1.: Spektren der Linear Ion Trap im Vergleich. Hervorgehobener Komplex im Ausschnitt ist  $[(\text{UO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ . Links mit der originalen Ionenoptik:  $n = \{1, 2, 3\}$ . Rechts mit der Modifizierten:  $n = \{2, 3, 4\}$ .

Wasser reicht nicht aus um eine fundierte Speziierung von Metallionen durchzuführen. Zwar können nun Peaks mit bis zu vier Wassermolekülen detektiert werden, es sind jedoch etwa 20 nötig um die Artefaktbildung effizient zu unterdrücken.

Auch eine Konfiguration in welcher der Skimmer die Ionen direkt aus der Silent Zone überführt, brachte keine Veränderung im ermittelten Spektrum. Es ist davon auszugehen, dass mit dieser Methode die wasserreichen Komplexe zwar die erste Stufe unbeschadet überstehen, jedoch in den folgenden Multipolen oder spätestens in der mit Helium gefüllten ersten Kammer der Linear Ion Trap, Stößen mit bis zu 1 eV unterlaufen. Dies wird durch die Existenz von  $[(\text{UO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  im Spektrum der Linear Ion Trap nach dem Umbau belegt (Abb. 6.1).

Abschließend muss deshalb festgestellt werden, dass das Problem der Artefaktbildung durch die Modifikation der Ionenoptik nicht gelöst wurde, sondern lediglich eine Verlagerung hin zu weiter hinten gelegenen Bauteilen statt fand. Eine Behebung der neuen Ursachen gestaltet sich schwierig, da das Helium in der ersten Kammer der Linear Ion Trap zwingend benötigt wird um die Energieunschärfe mittels Stoßkühlung der Ionen zu reduzieren. Auch wird es für die kollisionsinduzierte Dissoziation als Stoßpartner benötigt. Die Unterbrechung der Heliumzufuhr führt zu drastischem Verlust des Auflösungsvermögens und zur de facto Unbrauchbarkeit der aufgezeichneten Spektren.

Selbiges gilt für die Stickstoffzufuhr der C-Trap. Dort führt ein Verlust des Stickstoffkühlens zur Verbreiterung der Energieverteilung innerhalb eines Ionenpakets. Zwar ist das Messprinzip der Orbitrap unabhängig von Energieunschärfen des Ionenpaketes, jedoch nicht von seiner Größe. Eine Energieunschärfe in der C-Trap führt zur Dispersion des Paketes auf dem Weg zur Orbitrap und damit zur Verbreiterung der schwingenden Ionenringe. Ein Umbau in diesem Teil der Orbitrap wäre deshalb mit erheblichen Verlusten an Signalqualität verbunden.

Die zentrale Fragestellung dieser Masterarbeit war, ob die Orbitrap Massenspektrometrie für die direkte Speziierung von Metallionen geeignet ist. Die durchgeführten Versuche zeigen, dass dies nur mit Einschränkungen der Fall ist. Die schon von anderen Massenspektrometern bekannte Artefaktbildung tritt auch hier in gewissem Umfang auf, sodass eine exakte Darstellung der in dem Analyten vorliegenden Spezies nicht sichergestellt werden kann.

Trotz dieses Ergebnisses kann die Orbitrap Massenspektrometrie ein gutes ergänzendes System zur Speziierung von Metallionen sein. Ihr sehr gutes Auflösungsvermögen und die diversen Möglichkeiten zur gezielten Fragmentierung einzelner Ionen machen sie zu einem ausgezeichneten Werkzeug für eine Vielzahl von wissenschaftlichen Fragestellungen. Gerade im Feld der metallorganischen Chemie zeigt die Orbitrap mit ihrer guten Signalintensität und Massengenauigkeit ihre Stärken. Erste Messreihen in Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf zeigten vielversprechende Ansätze in diesem Gebiet.

## A. Anhang



Abbildung A.1.: Die Kapillarespitze der HESI-II-Sonde. Stark vergrößert. Innen die Metallnadel, koaxial etwa 0,5 mm dahinter die ESI-Nadel.

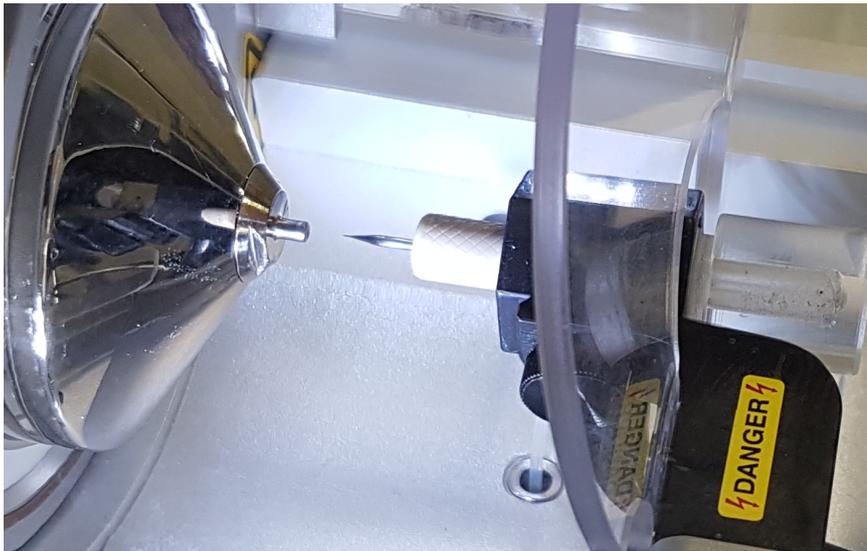


Abbildung A.2.: Der Nano-ESI Aufbau mit eingesetztem Emitter. Der Abstand zur Ionentransferkapillare beträgt je nach Spannung 1 bis 3 cm



Abbildung A.3.: Das gradationskurvenangepasste Foto lässt das feine Aerosol des Nano-Esi Emitters erahnen.

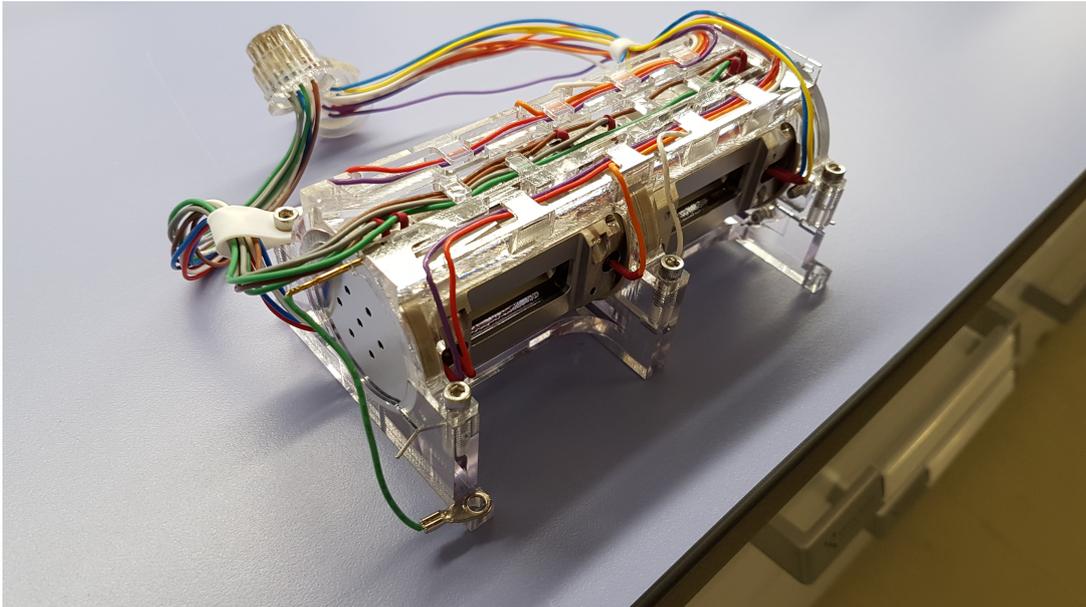


Abbildung A.4.: Die in der Velos Pro verbauete Linear Ion Trap. Bestehend aus zwei baugleichen, hintereinandergeschalteten Quadrupolen. An den Seiten sind die Öffnung zu den Elektronenvervielfacher zu erkennen.

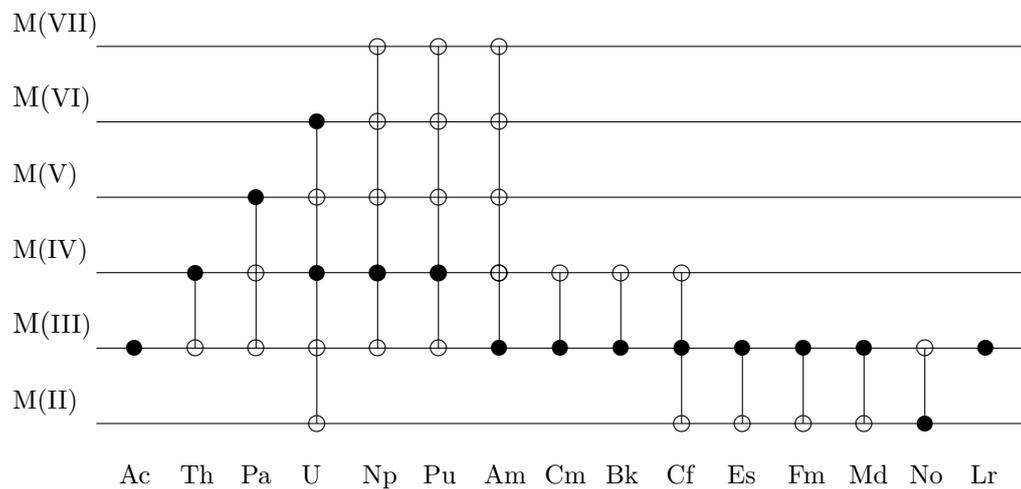


Abbildung A.5.: Stabile Oxidationsstufen der Actinide

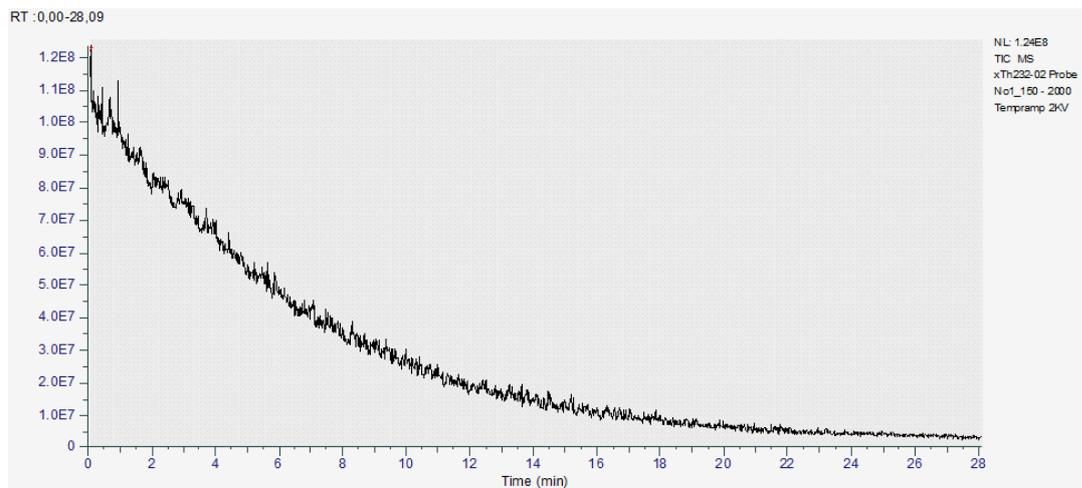


Abbildung A.6.: Total Ion Current nach ausschalten der Kapillarheizung.  $10^8$  bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  zu Beginn und  $10^6$  bei  $65\text{ }^\circ\text{C}$  nach einer knappen halben Stunde

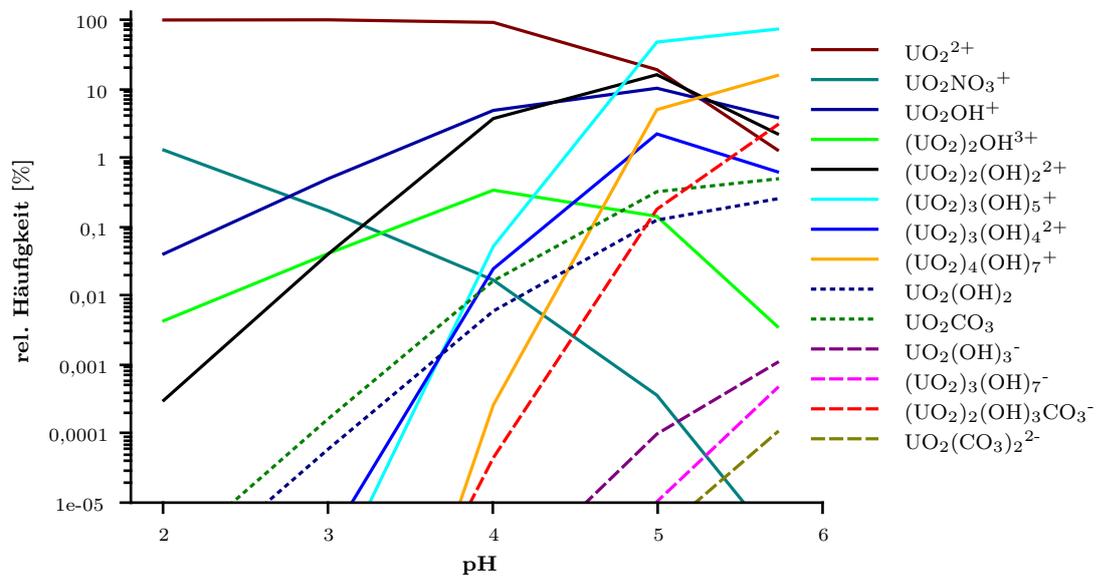


Abbildung A.7.: Speziationsdiagramm einer Uranyl-Lösung mit  $[\text{U}]_{\text{aq}} = 10^{-4}\text{ M}$  in  $\text{HNO}_3$  gemäß der *PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07* [THBC14]

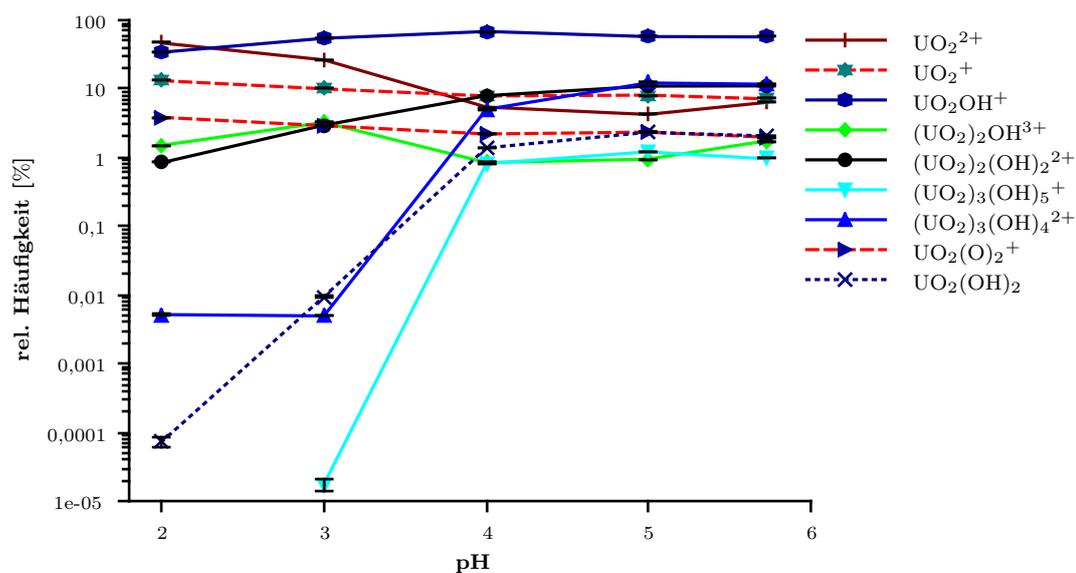


Abbildung A.8.: Speziationsdiagramm der Uranyl-Lösung mit  $[U]_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{HNO}_3$  gemäß aller ausgewerteter Peaks. Prominent vertreten sind die Artefakte  $\text{UO}_2^+$  &  $\text{UO}_2(\text{O})_2^+$ . Ebenso auffällig das deutlich überhöhte Hydroxid  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ .

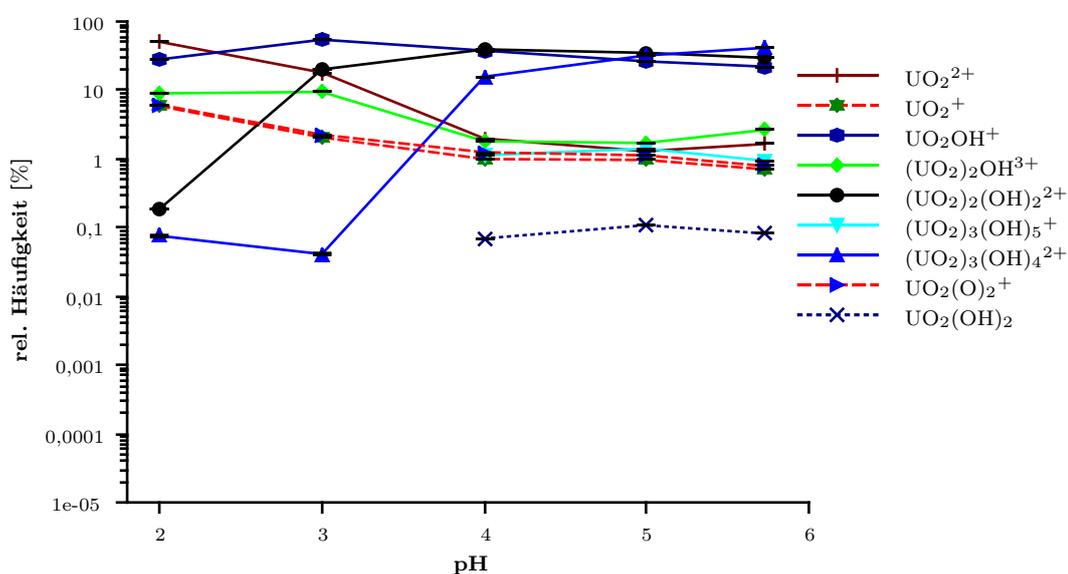


Abbildung A.9.: Speziationsdiagramm der Uranyl-Lösung mit  $[U]_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{HNO}_3$  gemäß ausgewerteter Peaks die mindestens drei Wassermoleküle als Addukt besitzen. Im Vergleich zu A.8 sinkt der Anteil des reduzierten  $\text{UO}_2^+$ .

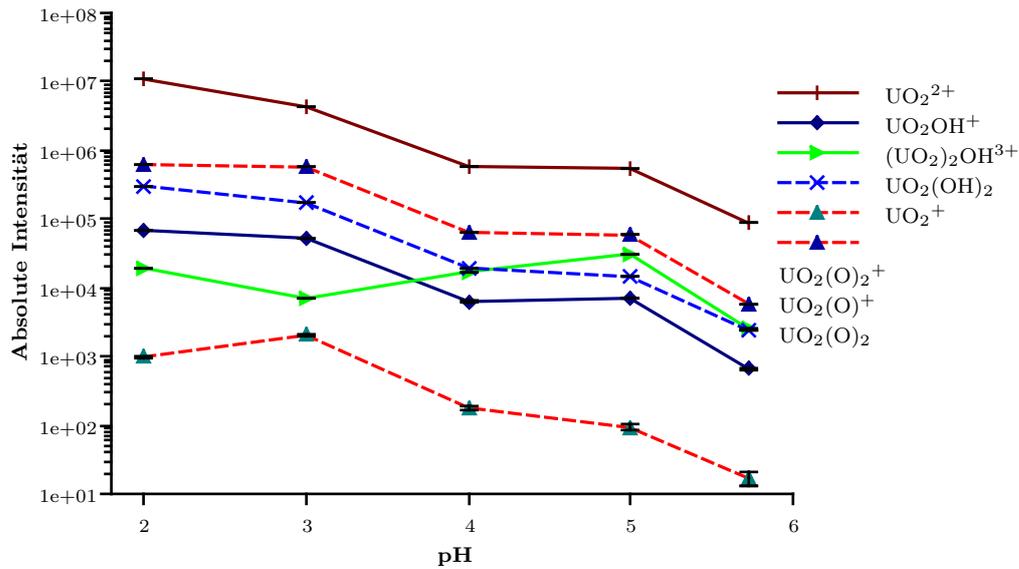


Abbildung A.10.: Absolute Intensitäten der Uranyl-Lösung mit  $[U]_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$  ermittelt durch Anionen. Da mit steigendem pH-Wert weniger  $\text{NO}_3^-$ -Anionen zur Verfügung stehen, fällt die Intensität konstant ab.

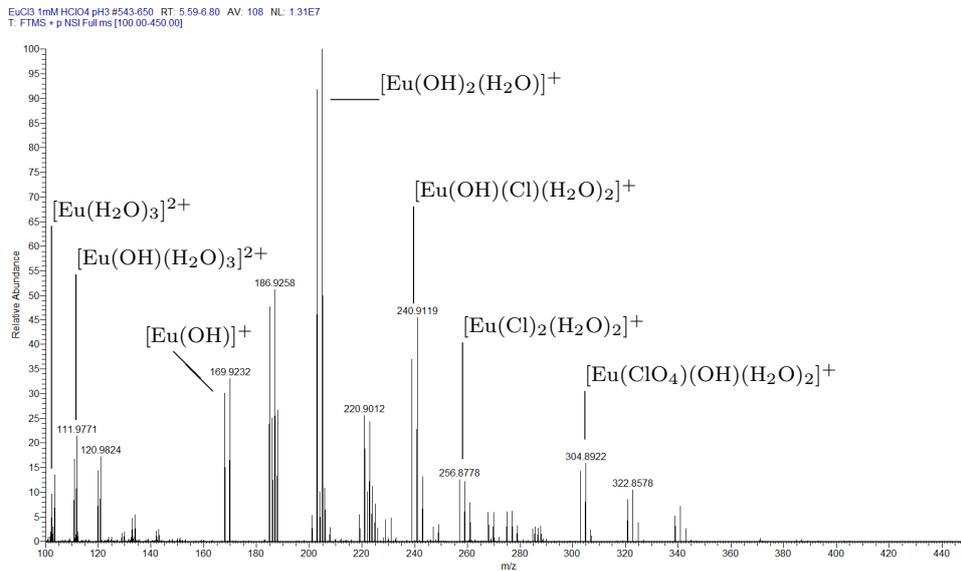


Abbildung A.11.: Spektrum einer Europiumlösung mit  $[Eu]_{\text{aq}} = 10^{-3} \text{ M}$  in  $\text{HClO}_4$  bei pH 3. Im positiven Messmodus ist die ladungskompensierte erwartete Spezies  $[\text{EuCl}_2]^+$  nur sehr unterdrückt vorhanden. Der dominierende Peak ist dem Hydrolyseartefakt  $[\text{Eu}(\text{OH})_2]^+$  zuzurechnen.

10mM Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in HNO<sub>3</sub> Nano Esi pH0 Negativ 15KV\_200 - 2000 #1-180 RT: 0.01-5.01 AV: 180 NL: 1.02E7  
T: FTMS - p NSI Full ms [200.00-2000.00]

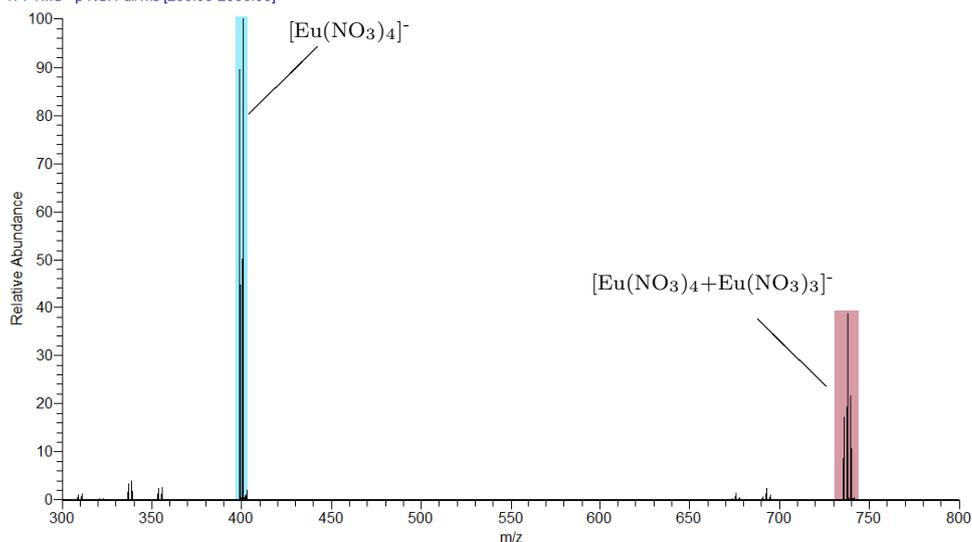


Abbildung A.12.: Spektrum einer Europiumlösung mit  $[\text{Eu}]_{\text{aq}} = 10^{-2} \text{ M}$  bei pH 0 und einer Nadelspannung von 1,5 kV. Deutlich zu erkennen sind die Aufkonzentrationsartefakte (rot markiert) im Vergleich zur  $\text{Eu}^{3+}$ -repräsentierenden Spezies  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_4]^-$  (blau markiert).

10mM Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in HNO<sub>3</sub> Nano Esi pH0 Negativ 15KV\_200 - 2000 #128 RT: 3.55 AV: 1 NL: 4.17E5  
T: FTMS - p NSI Full ms [200.00-2000.00]

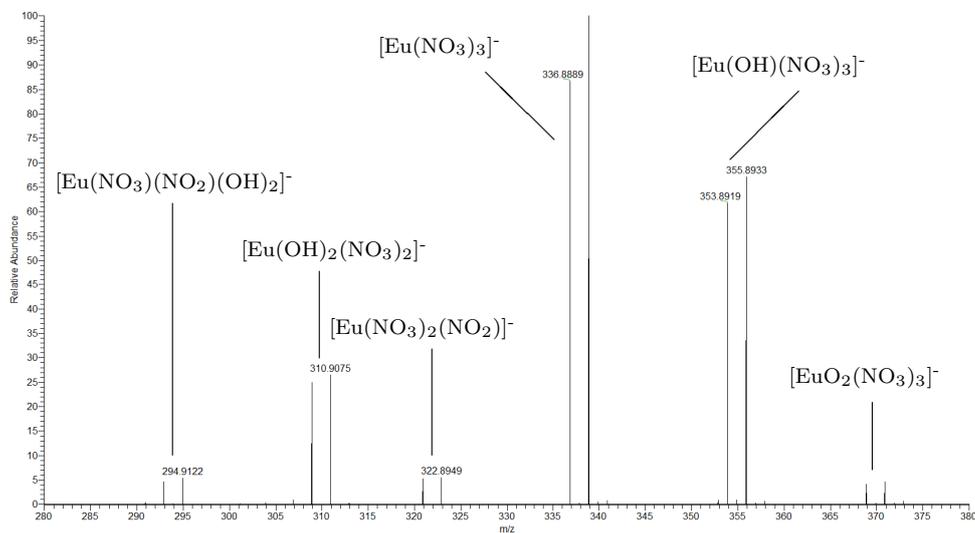


Abbildung A.13.: Ausschnitt des Spektrums von A.12. Auch im negativen Messmodus sind alle beschriebenen Artefakt (Hydrolyse, Reduktion und Sauerstoffübertrag) zu finden.

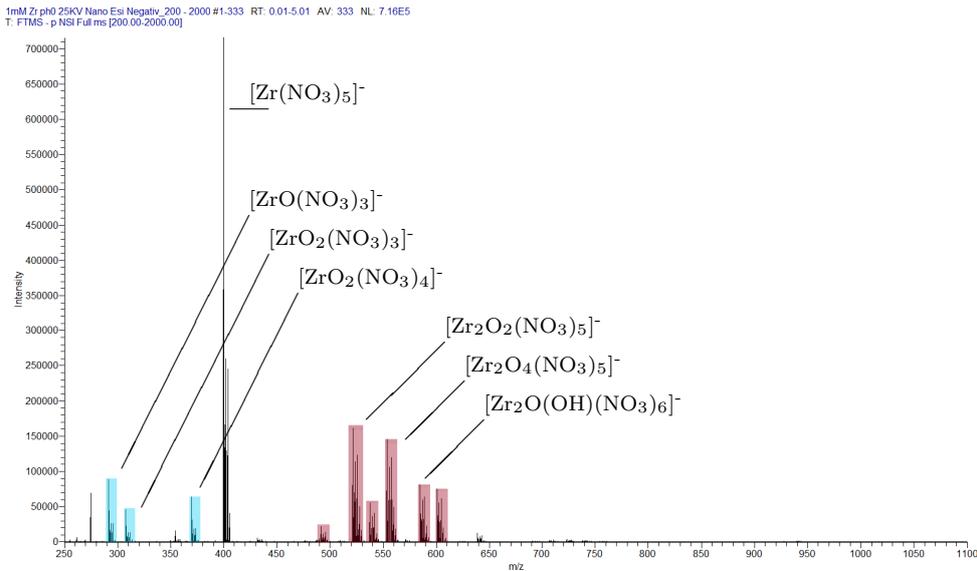


Abbildung A.14.: Spektrum einer Zirconium-Lösung mit  $[Zr]_{aq} = 10^{-3}$  M gemessen bei pH 0 im Anionenmodus. Neben dem erwarteten Hauptpeak von  $[Zr(NO_3)_5]^-$  sind diverse Oxo-Spezies (blau markiert) gemessen worden. Die rot markierten Peaks sind vermeintliche Dimere. Da solche bei Zirconium nicht in der Datenbank beschrieben sind, muss es sich um Aufkonzentrationsartefakte handeln.

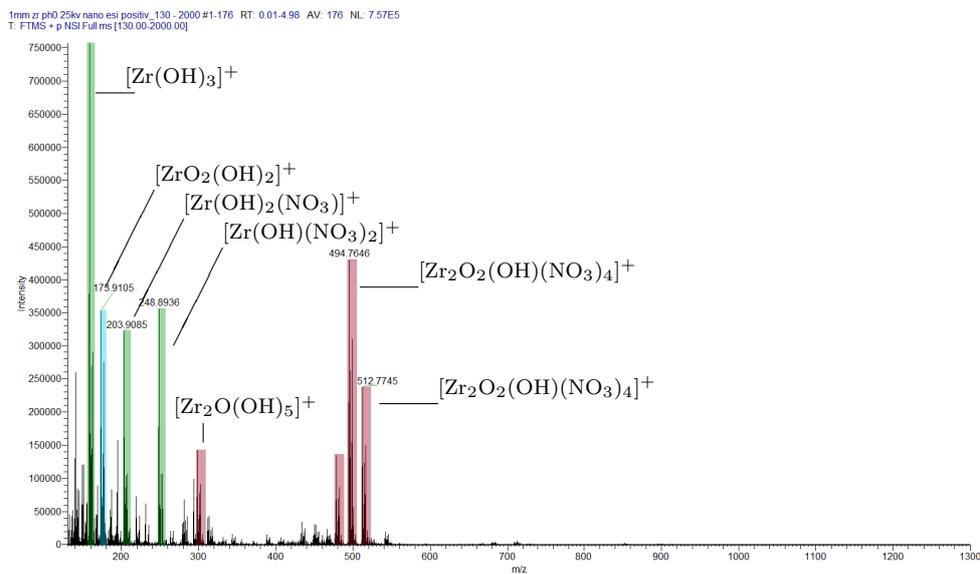


Abbildung A.15.: Spektrum einer Zirconium-Lösung mit  $[Zr]_{aq} = 10^{-3}$  M gemessen bei pH 0 im Kationenmodus. Alle Peaks repräsentieren die  $+H_2O$ -Spezies. In Übereinstimmung mit dem Uran- & Europiumsystem ist auch hier die Hydrolysespezies  $[Zr(OH)_3+H_2O]^+$  deutlich überhöht. Neben weiteren Hydrolyseprodukten (grün markiert), entstehen auch Oxo- (blau) und Aufkonzentrationsartefakte (rot).

1mM Zr pH17 25KV Nano Esi Positiv\_130 - 2000 #1-154 RT: 0.01-4.98 AV: 154 NL: 1.68E5  
T: FTMS + p NSI Full ms [130.00-2000.00]

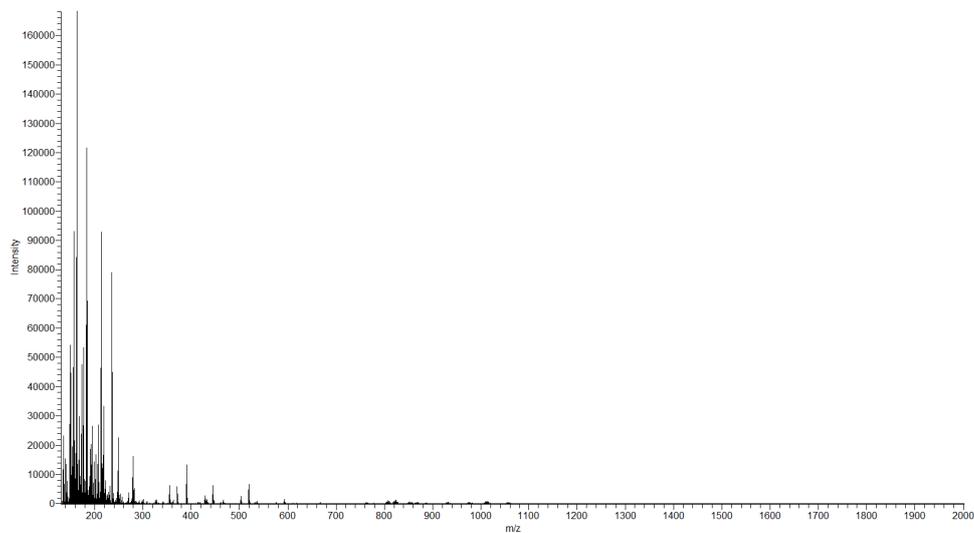


Abbildung A.16.: Gesamtes Spektrum einer Zirconium-Lösung mit  $[\text{Zr}]_{\text{aq}} = 10^{-3} \text{ M}$  gemessen bei pH 1,7 im Kationenmodus. Die Peaks im Massenbereich  $m/q$  200 entstammen vor allem dem Laborhintergrund. Die Cluster bei  $m/q$  800 sind weder den laut Datenbank zu erwarteten Spezies, noch den laut Walther *et al.* erwarteten Penta- und Oktameren zuzuordnen. (siehe Abbildung 4.9)



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Ionisationsmethoden . . . . .	3
2.2. ESI Kapillare . . . . .	4
2.3. Modellvorstellungen zum Schrumpfen des ESI-Tröpfchens . . . . .	6
2.4. Aufbau der HESI Kapillare . . . . .	8
2.5. Nano-ESI Emitter . . . . .	10
2.6. RAYLEIGH-Limit . . . . .	11
2.7. pH- und Konzentrationsverschiebungen . . . . .	12
3.1. Schema Orbitrap Elite . . . . .	17
3.2. Kingdon-Falle . . . . .	18
3.3. Knight-Falle . . . . .	18
3.4. Orbitrap . . . . .	19
3.5. Messprinzip der Orbitrap . . . . .	21
3.6. Spektrum Raumluft . . . . .	22
3.7. Transferkapillare und S-Lens . . . . .	25
3.8. Linear Ion Trap . . . . .	26
3.9. C-Trap . . . . .	28
3.10. Electrostatic squeezing . . . . .	29
4.1. Stabile Oxidationsstufen der Lanthanoide . . . . .	31
4.2. Speziationsdiagramm Europium . . . . .	32
4.3. Speziationsdiagramm Uran . . . . .	33
4.4. Speziationsdiagramm Zirconium . . . . .	34
4.5. gemessenes Speziationsdiagramm vom Uransystem . . . . .	35
4.6. gemessenes Speziationsdiagramm vom Uransystem ab drei Wasser . . . . .	37
4.7. Speziationsdiagramm des Uransystems ermittelt aus Anionen . . . . .	39
4.8. Gemessenes Speziationsdiagramm Europium-Lösung . . . . .	40
4.9. Erwartete Zirconiumpolymere im Kationenmodus . . . . .	42
4.10. Gemessene Zirconiumpolymere im Kationenmodus . . . . .	43
4.11. Spraystabilität vs. Zirconiumpolymere . . . . .	44
4.12. Einfluss der Kapillartemperatur . . . . .	46
4.13. Einfluss der Nadelspannung . . . . .	47
5.1. Originale Ionenoptik . . . . .	49
5.2. Umgebaute Ionenoptik . . . . .	50
5.3. Einstellung des Kapillarabstandes . . . . .	51
5.4. Kapillarvergleich . . . . .	53
5.5. Wasserverlust LIT / FTMS . . . . .	54
6.1. Spektren mit LIT vor und nach dem Umbau . . . . .	57
A.1. Hesi Kapillare . . . . .	59

---

A.2. Nano-ESI . . . . .	60
A.3. Nano-ESI Spray . . . . .	60
A.4. Linear Ion Trap . . . . .	61
A.5. Stabile Oxidationsstufen der Actinide . . . . .	61
A.6. TIC - Kapillartemperatur . . . . .	62
A.7. Speziationsdiagramm Uranyl-Lösung nach Datenbank . . . . .	62
A.8. Speziationsdiagramm Uranyl-Lösung . . . . .	63
A.9. Speziationsdiagramm Uranyl-Lösung ab 3x H <sub>2</sub> O . . . . .	63
A.10. Absolute Intensitäten im Anionenmodus von Uranyl . . . . .	64
A.11. Spektrum Europium-Lösung Kationenmodus . . . . .	64
A.12. Spektrum Europium-Lösung Anionenmodus . . . . .	65
A.13. Spektrum Artefakte Europium-Lösung . . . . .	65
A.14. Spektrum Zirconium-Lösung pH 0 Anionenmodus . . . . .	66
A.15. Spektrum Zirconium-Lösung pH 0 Kationenmodus . . . . .	66
A.16. Spektrum Zirconium-Lösung pH 1,7 Kationenmodus . . . . .	67

# Literaturverzeichnis

- [Abe78] Märtha Aberg. The crystal structure of Hexaaqua-tri- $\mu$ -hydroxo- $\mu_3$ -oxo-triuranyl(VI) nitrate tetrahydrate:  $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Chemica Scandinavica A*, 32(2), 1978.
- [AK89] Maksim L. Aleksandrov and Iurii S. Kusner. Gasdynamic molecular, ion, and clustered beams. *Leningrad Izdatel Nauka*, page 431, 1989.
- [BSW06] Matthew F. Bush, Richard J. Saykally, and Evan R. Williams. Formation of hydrated triply charged metal ions from aqueous solutions using nanodrop mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 253(3):256–262, 2006.
- [BSW08] Matthew F. Bush, Richard J. Saykally, and Evan R. Williams. Reactivity and infrared spectroscopy of gaseous hydrated trivalent metal ions. *Journal of the American Chemical Society*, 130(28):9122–9128, 2008.
- [BWB99] Martin Beyer, Evan R. Williams, and Vladimir E. Bondybey. Unimolecular reactions of dihydrated alkaline earth metal dications  $\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ : Salt-bridge mechanism in the proton-transfer reaction  $\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{MOH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ . *Journal of the American Chemical Society*, 121(7):1565–1573, 1999.
- [Dem08] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag, Berlin, 5. edition, 2008.
- [Den07] Robert G. Denning. Electronic structure and bonding in actinyl ions and their analogs. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(20):4125–4143, 2007.
- [Ear42] Samuel Earnshaw. On the nature of the molecular forces which regulate the constitution of the luminiferous ether. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, 7:97–112, 1842.
- [FOG16] Rafał Frański, Kamila Osińska, and Błażej Gierczyk. Nitrite and nitrate anions as oxygen donors in the gas phase. *International Journal of Mass Spectrometry*, 408:51–55, 2016.
- [GD13] Catherine Galindo and Mirella Del Nero. Trace level uranyl complexation with phenylphosphonic acid in aqueous solution: Direct speciation by high resolution mass spectrometry. *Inorganic chemistry*, 52(8):4372–4383, 2013.
- [Gro13] Jürgen H. Gross. *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*. Springer Spektrum, Berlin and Heidelberg, 2013.

- [HAPG16] Thomas H. Hester, Rachael M. Albury, Carrie Jo M. Pruitt, and Daniel J. Goebbert. Fragmentation of  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]^-$ : A study of nickel-oxygen bonding and oxidation states in nickel oxide fragments. *Inorganic chemistry*, 55(13):6634–6642, 2016.
- [HLK<sup>+</sup>06] Heikki Hellman, Risto S. Laitinen, Leena Kaila, Jorma Jalonen, Vesa Hietapelto, Jukka Jokela, Arja Sarpola, and Jaakko Ramo. Identification of hydrolysis products of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  by ESI-MS. *Journal of Mass Spectrometry*, 41(11):1421–1429, 2006.
- [HNL<sup>+</sup>05] Qizhi Hu, Robert J. Noll, Hongyan Li, Alexander Makarov, Mark Hardman, and R. Graham Cooks. The orbitrap: A new mass spectrometer. *Journal of Mass Spectrometry*, 40(4):430–443, 2005.
- [Hof98] Dorothy M. Hoffman. *Handbook of vacuum science and technology*. Academic Press, San Diego, CA, 1998.
- [KGA05] S. Koltsov, L. Gall, and A. Andreeva. *Ion transport from solution to UHV: Development of mass spectrometry methods to control the level of nuclear and toxic pollution in Aqueous Media*. St. Petersburg, 2. edition, 2005.
- [Kin23] K. H. Kingdon. A method for the neutralization of electron space charge by positive ionization at very low gas pressures. *Physical Review*, 21(4):408–418, 1923.
- [KL13] Jens-Volker Kratz and Karl Heinrich Lieser. *Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications*. Wiley, Weinheim, 3. edition, 2013.
- [Kni81] R. D. Knight. Storage of ions from laser-produced plasmas. *Applied Physics Letters*, 38(4):221–223, 1981.
- [LHK<sup>+</sup>16] Johnny Lightcap, Thomas H. Hester, Kurt Kamena, Rachael M. Albury, Carrie Jo M. Pruitt, and Daniel J. Goebbert. Gas-phase fragmentation of aluminum oxide nitrate anions driven by reactive oxygen radical ligands. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(9):1501–1507, 2016.
- [Mak99] Alexander Alekseevich Makarov. U.s. pat. no. 5,886,346, 1999.
- [Mak00] Alexander Makarov. Electrostatic axially harmonic orbital trapping: A high-performance technique of mass analysis. *Analytical Chemistry*, 72(6):1156–1162, 2000.
- [MCPV00] C. Moulin, N. Charron, G. Plancque, and H. Virelizier. Speciation of uranium by electrospray ionization mass spectrometry: Comparison with time-resolved laser-induced fluorescence. *Applied Spectroscopy*, 54(6), 2000.
- [MRG<sup>+</sup>15] Remi Maurice, Eric Renault, Yu Gong, Philip X. Rutkowski, and John K. Gibson. Synthesis and structures of plutonyl nitrate complexes: Is plutonium heptavalent in  $\text{PuO}_3(\text{NO}_3)_2^-$ ? *Inorganic chemistry*, 54(5):2367–2373, 2015.

- [OBP12] Herbert Oertel, Martin Böhle, and Ludwig Prandtl. *Prandtl - Führer durch die Strömungslehre: Grundlagen und Phänomene*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden and s.l., 13. edition, 2012.
- [Pag81] Rolando U. Pagilagan. Plasticized nylon 612 with improved zinc chloride resistance, 1981.
- [PSHP06] Sofie Pasilis, Arpad Somogyi, Kristin Herrmann, and Jeanne E. Pemberton. Ions generated from uranyl nitrate solutions by electrospray ionization (ESI) and detected with fourier transform ion-cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. *Journal of the American Chemical Society*, 17(2):230–240, 2006.
- [Ray82] Lord Rayleigh. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Philosophical Magazine Series 5*, 14(87):184–186, 1882.
- [SFMF72] K. G. Spears, G. C. Fehsenfeld, M. McFarland, and E. E. Ferguson. Partial charge-transfer reactions at thermal energies. *The Journal of Chemical Physics*, 56(6):2562–2566, 1972.
- [SVE03] Andreas Schlosser and Rudolf Volkmer-Engert. Volatile polydimethylcyclsiloxanes in the ambient laboratory air identified as source of extreme background signals in nanoelectrospray mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 38(5):523–525, 2003.
- [SWFB12] Michael Steppert, Clemens Walther, Markus Fuss, and Sebastian Büchner. On the polymerization of hexavalent uranium. an electrospray mass spectrometry study. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, 26(6):583–591, 2012.
- [THBC14] Tres Thoenen, Wolfgang Hummel, Urs Berner, and Enzo Curti. *The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07*, volume 2014. Paul Scherrer Institut, Switzerland, 2014.
- [The09] Thermo Fisher Scientific Inc. *LTQ Series Hardware Manual*. Thermo Fisher Scientific Inc, revision a edition, 2009.
- [The11] Thermo Fisher Scientific Inc. *Orbitrap Elite Hardware Manual*. Thermo Fisher Scientific Inc, revision a edition, 2011.
- [TRS<sup>+</sup>09] Nikos G. Tsierkezos, Jana Roithova, Detlef Schroder, Milan Oncak, and Petr Slavicek. Can electrospray mass spectrometry quantitatively probe speciation? hydrolysis of uranyl nitrate studied by gas-phase methods. *Inorganic chemistry*, 48(13):6287–6296, 2009.
- [UVW<sup>+</sup>08] Charlotte Uetrecht, Cees Versluis, Norman R. Watts, Wouter H. Roos, Gijls J. L. Wuite, Paul T. Wingfield, Alasdair C. Steven, and Albert J. R. Heck. High-resolution mass spectrometry of viral assemblies: Molecular composition and stability of dimorphic hepatitis b virus capsids. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(27):9216–9220, 2008.

- [WFB08] Clemens Walther, Markus Fuss, and Sebastian Büchner. Formation and hydrolysis of polynuclear Th(IV) complexes – a nano-electrospray mass-spectrometry study. *Radiochimica Acta*, 96(7), 2008.
- [WRF<sup>+</sup>07] Clemens Walther, Jorg Rothe, Markus Fuss, Sebastian Büchner, Sergei Koltsov, and Thorald Bergmann. Investigation of polynuclear Zr(IV) hydroxide complexes by nanoelectrospray mass-spectrometry combined with XAFS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388(2):409–431, 2007.

## **B. Eigenständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig verfasst habe. Ich versichere, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe, und dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist.

Unterschrift 20. Juni 2017