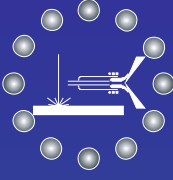


Einflussparameter bei gepulster GD-ToF-MS für Echtzeit-Speziierungsanalyse

Daniel Fliegel¹, Vahid Majidi² und Detlef Günther¹

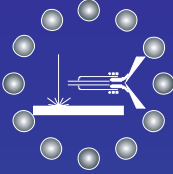
¹ ETH Zürich, Institut für anorganische Chemie

² Los Alamos National Laboratory



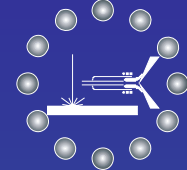
Inhalt

- Einleitung, Instrumentelles
- Einflussfaktoren
- gepulste GD-ToF-MS zur Echtzeit chemischen Speziierungsanalyse
- Zusammenfassung
- Ausblick

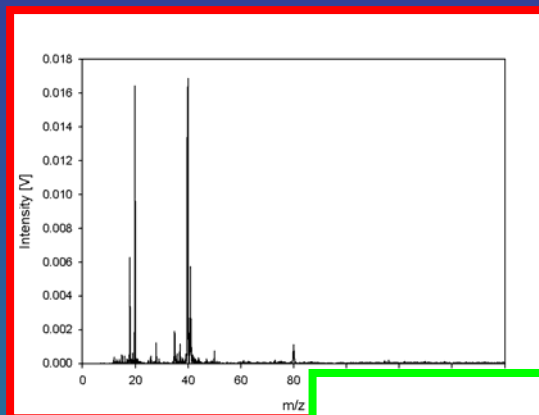
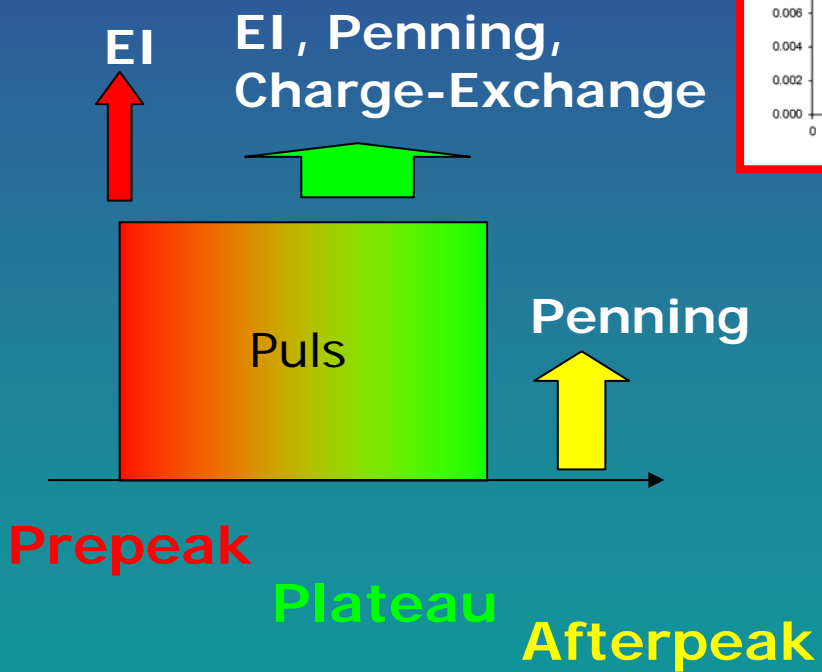


Motivation

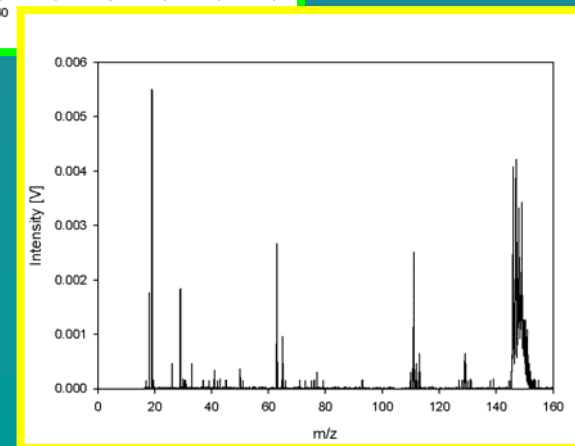
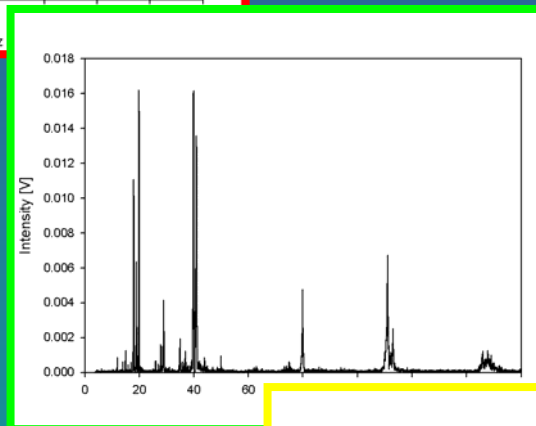
**Entwicklung einer Methode zur quantitativen
Echtzeit Speziierungsanalyse auf elementarer,
struktureller und molekularer Ebene.**

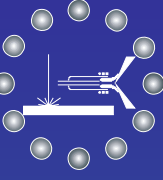


Gepulste GD-Plasmen

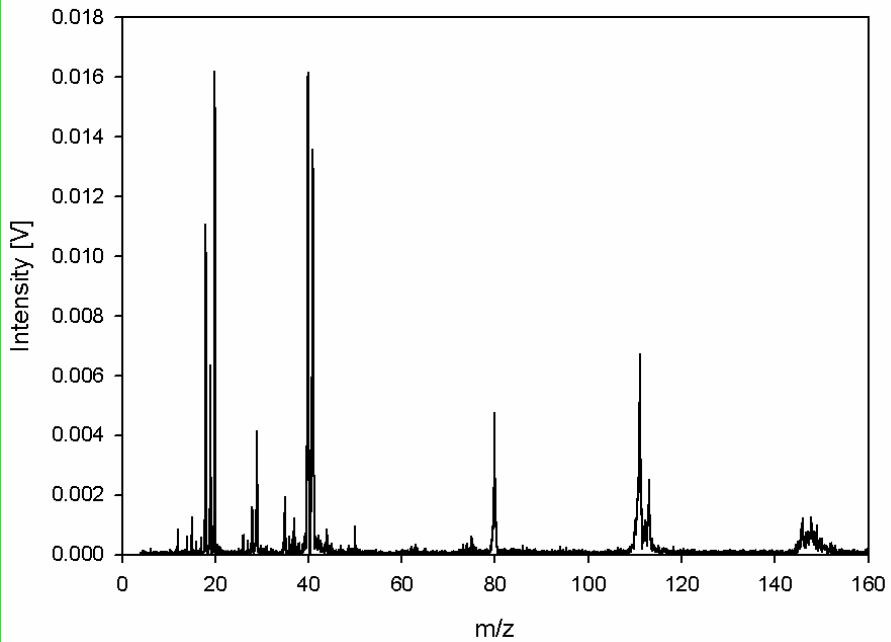


10% w/w
o-Dichlorbenzol

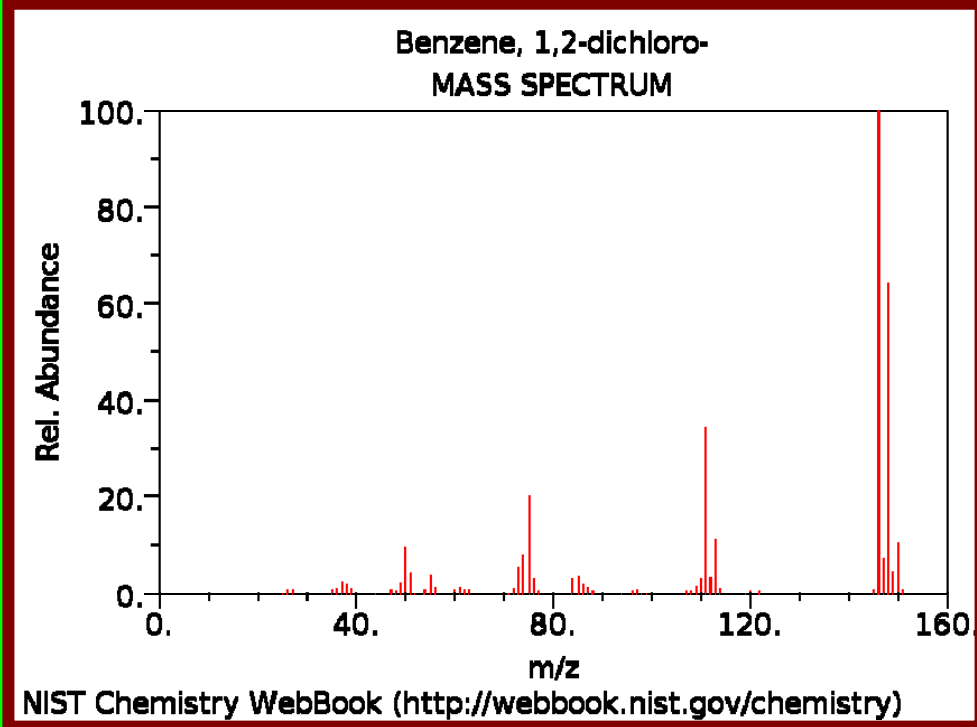




Vergleich von GD-Plateau und NIST EI-Spektren (o-Dichlorbenzol)



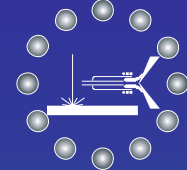
GD-Plateau



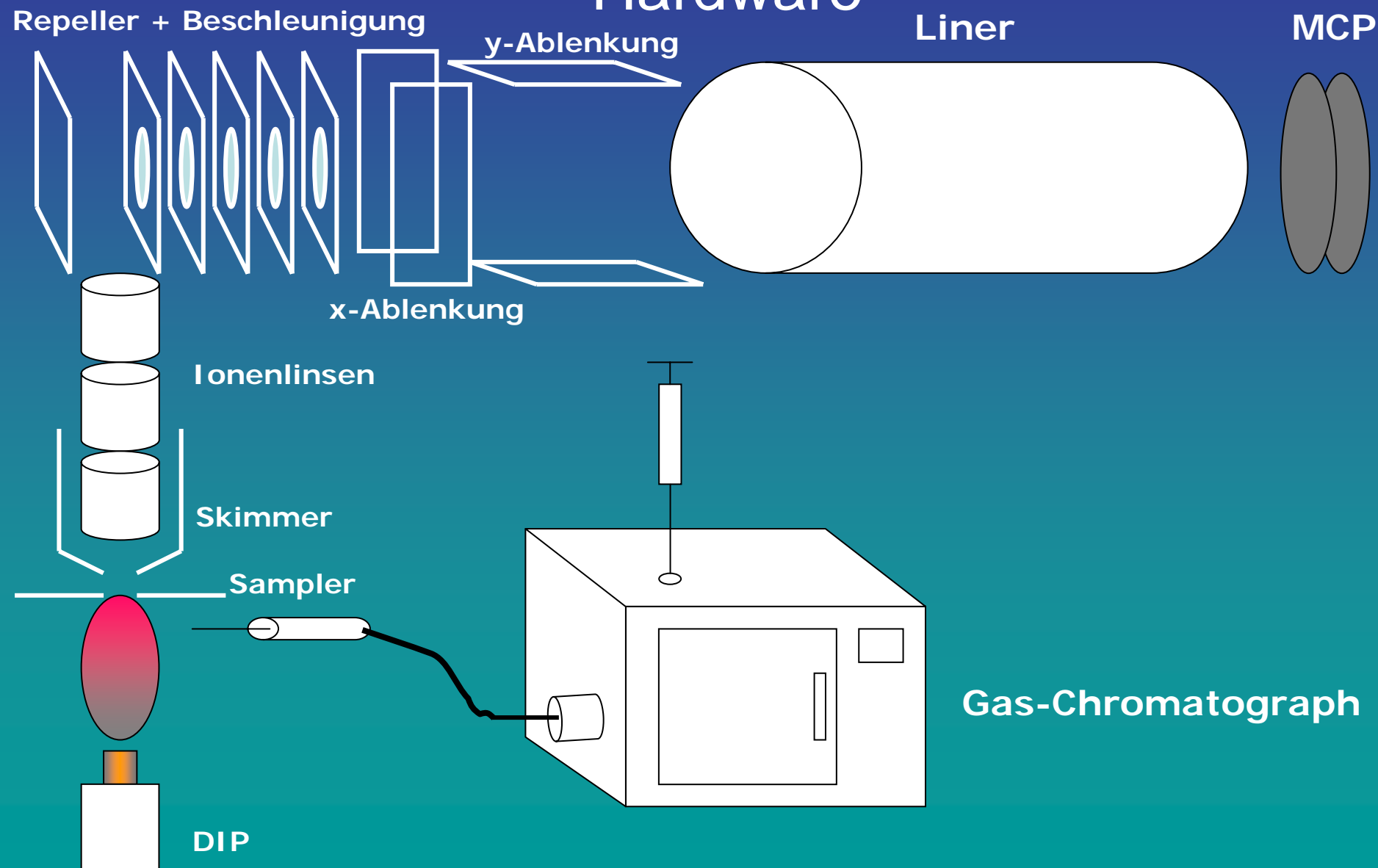
NIST

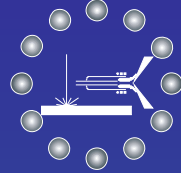


GD und NIST EI Spektren zeigen deutliche Gemeinsamkeiten
ABER: Intensitätsverhältnisse unterschiedlich.

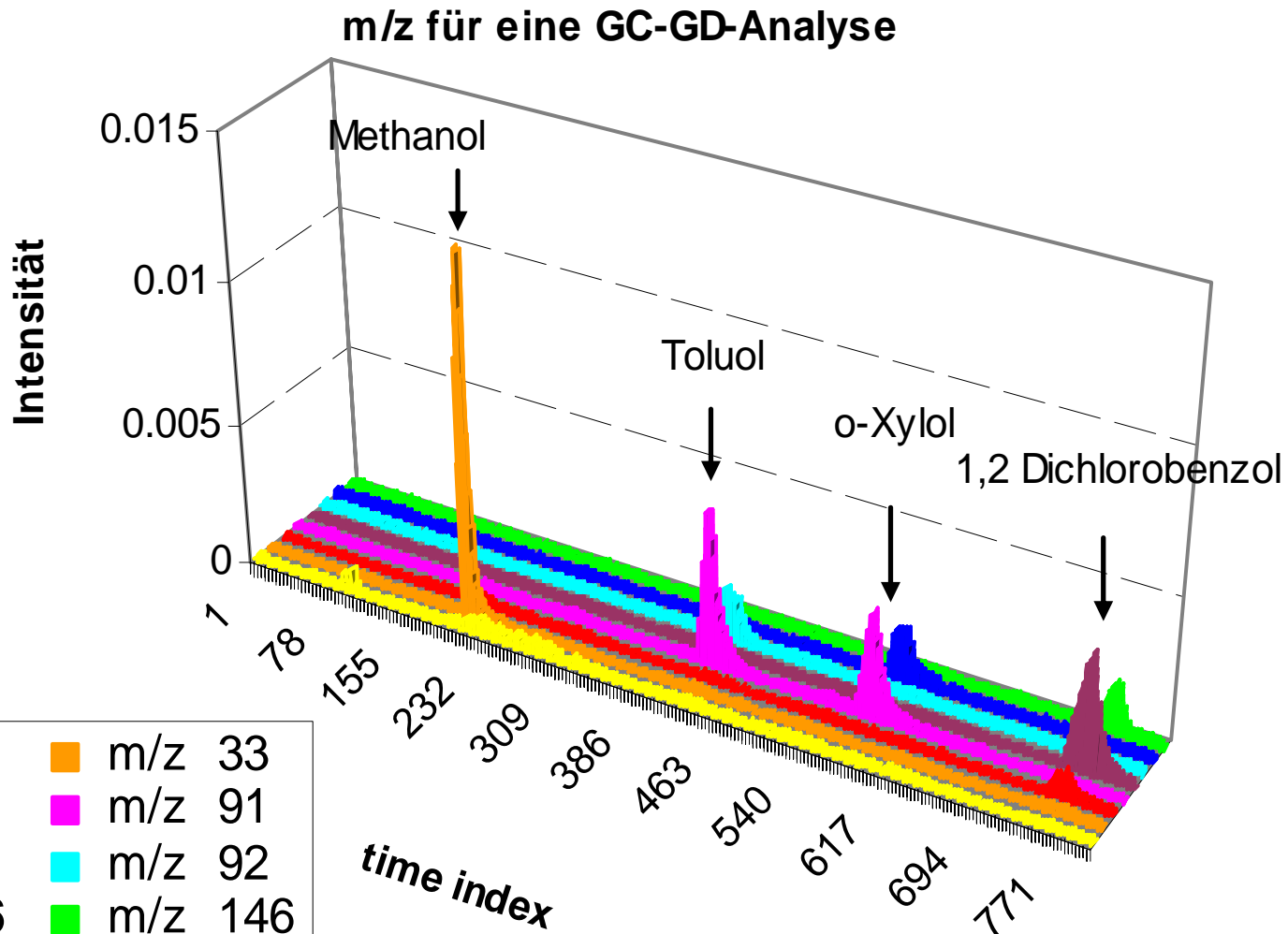


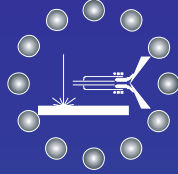
Instrumentelles - Hardware





Beispiel für ein Chromatogramm

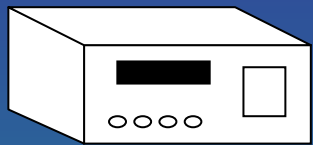




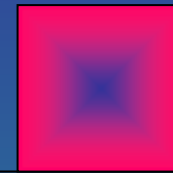
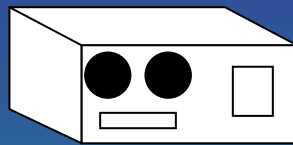
Instrumentelles – Datenaquisition

Pulsgenerator 1

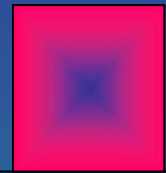
Gepulste HV-Quelle



Trigger



GD-Puls



Trigger

Repeller



Prepeak



Plateau

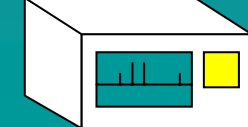
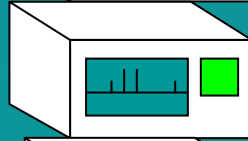
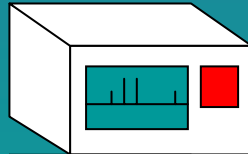


Afterpeak



Pulsgenerator 2

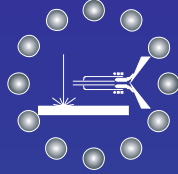
Trigger



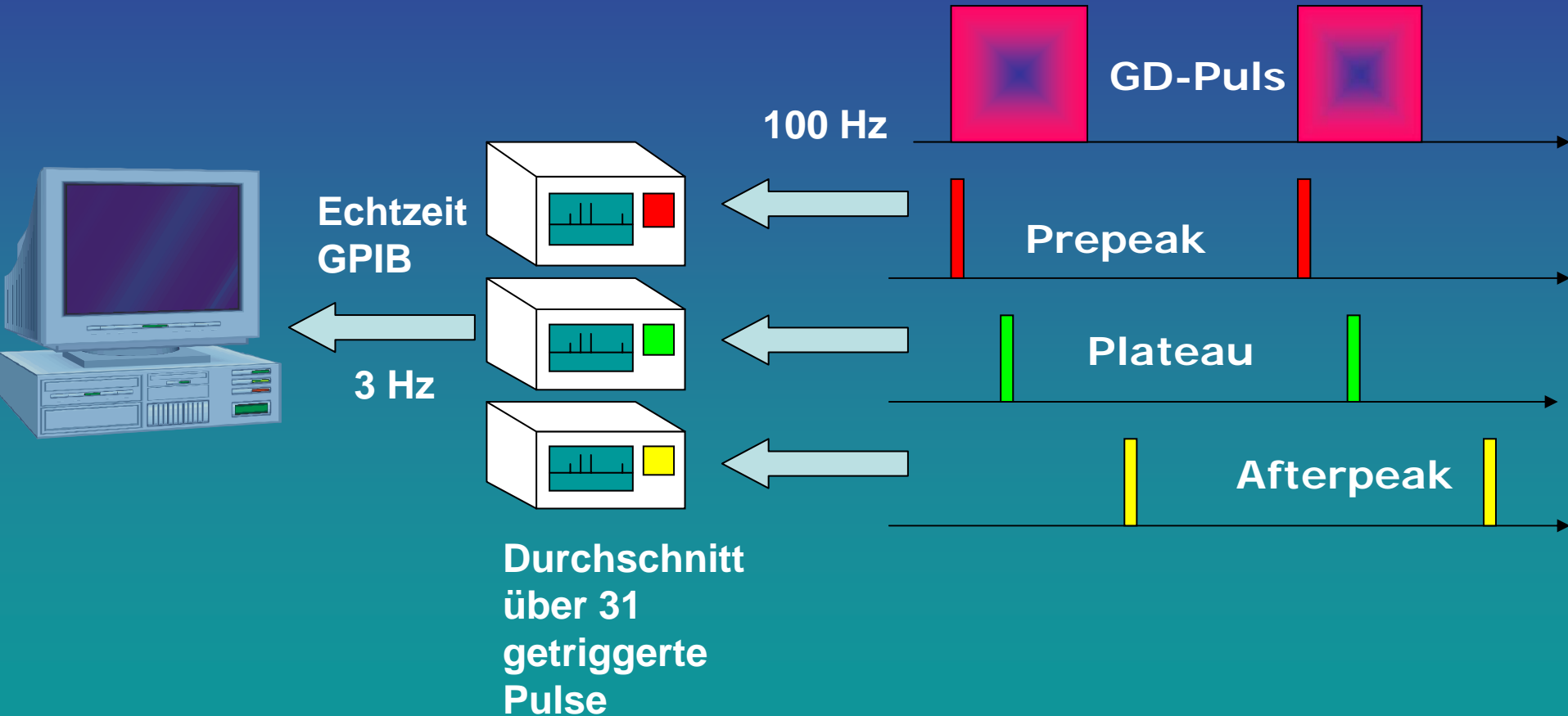
GPIB

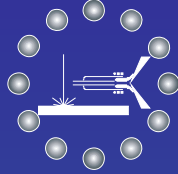


Sicherung, Auswertung

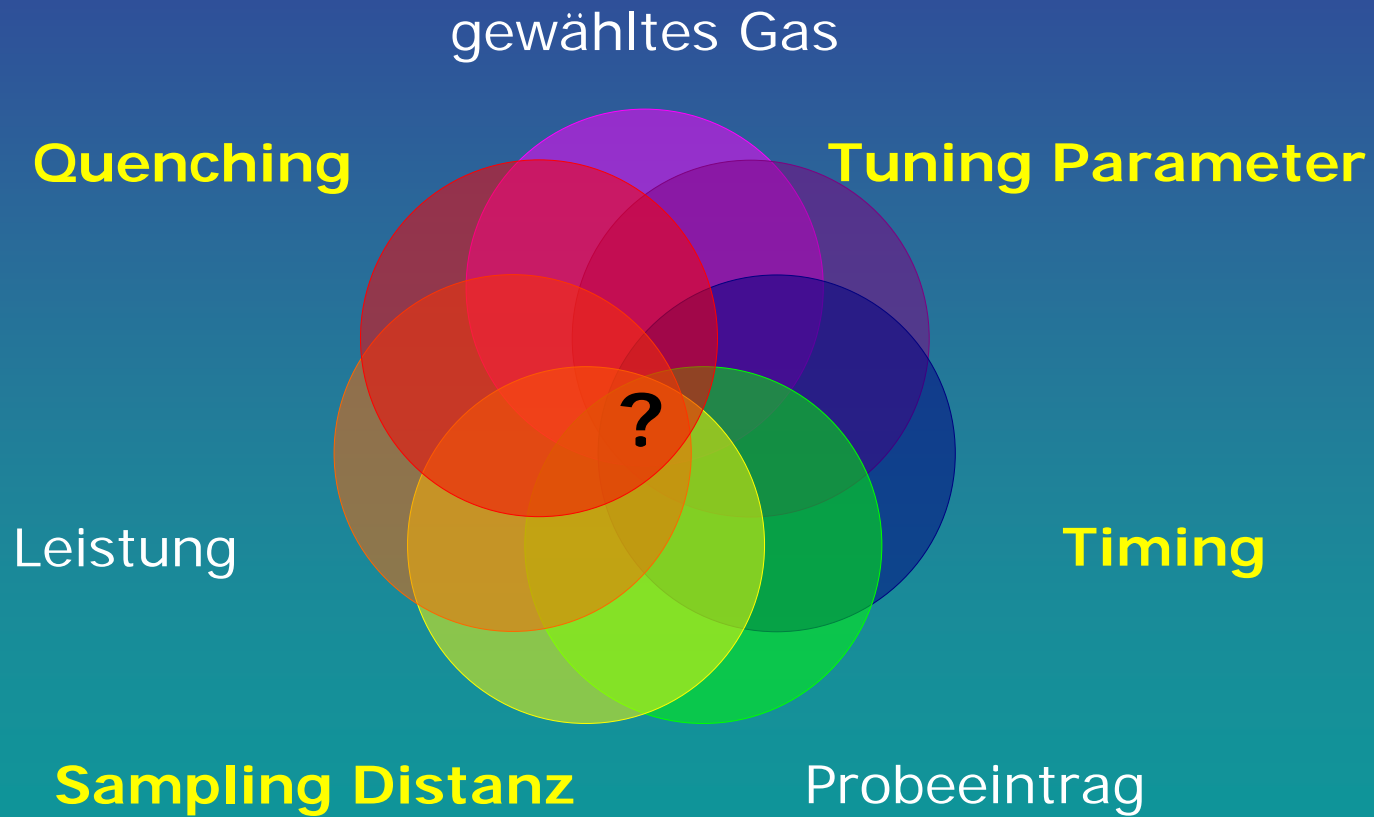


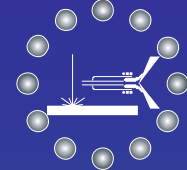
Instrumentelles – Datenaquisition





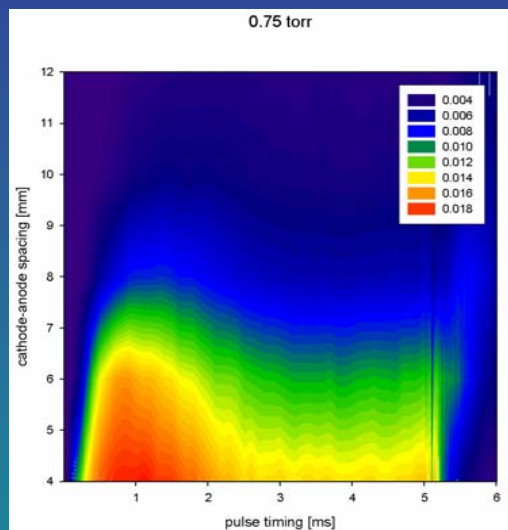
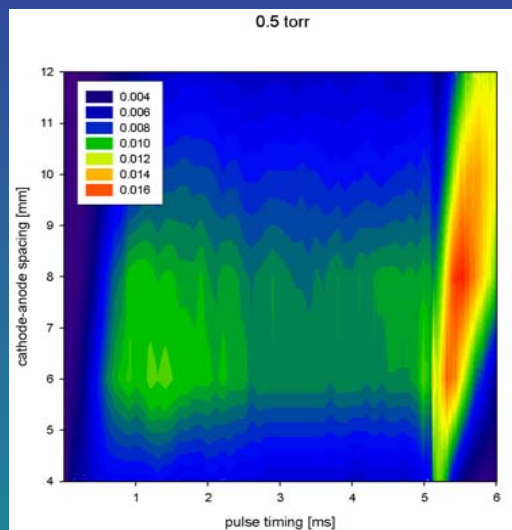
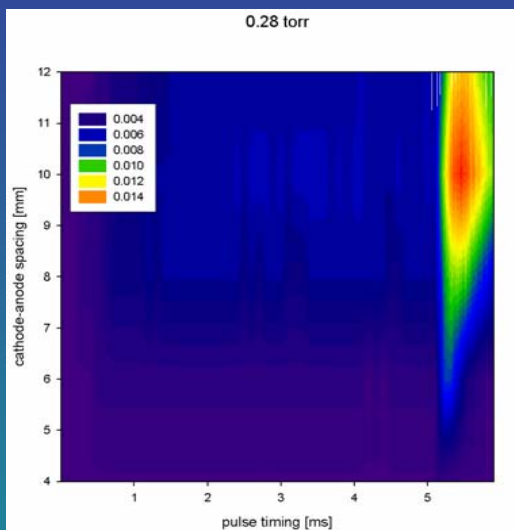
Einflussparameter



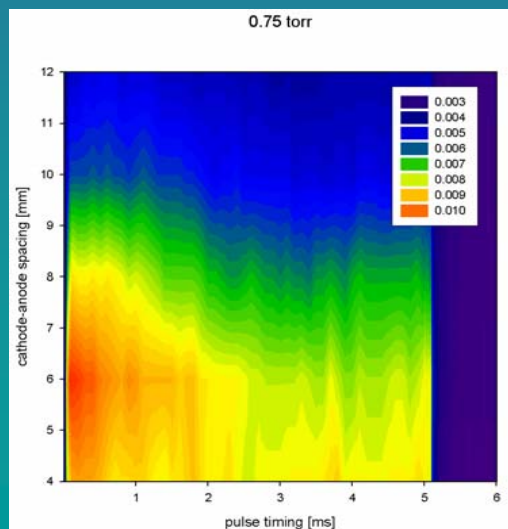
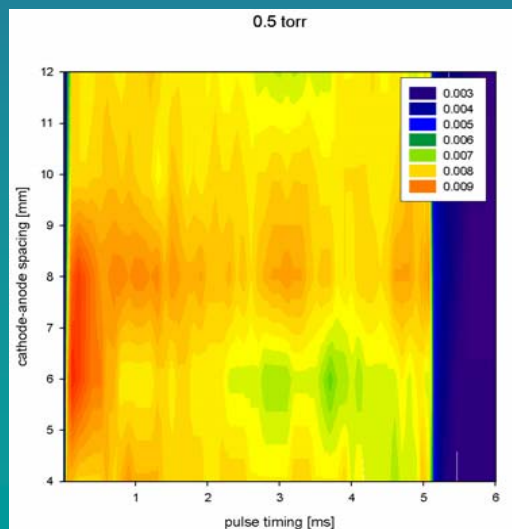
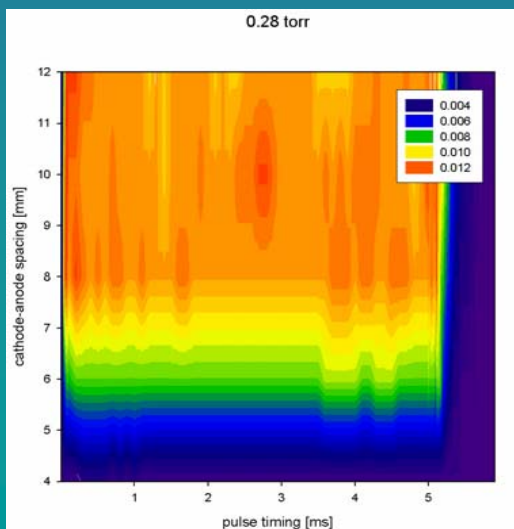


Timing und Distanz

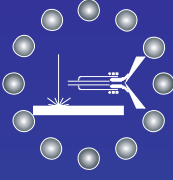
Cu^+ , H_2O^+



Cu

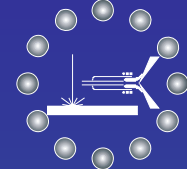


H₂O



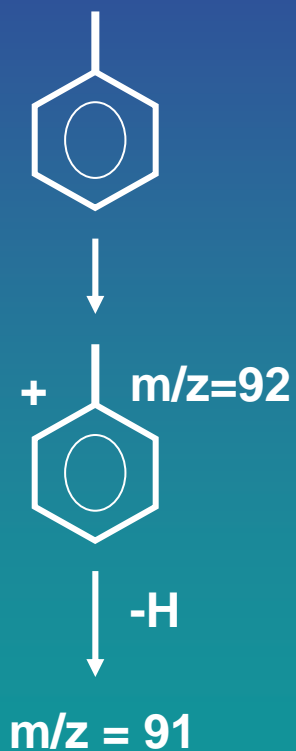
Experimentelle Bedingungen

- **GD-Plasma**
 - 5 ms, 50% duty cycle
 - ~2 W
 - 0.3 torr Ar, 8 mm Kathode-Anode
- **GC**
 - Tertiäre Mischung von Toluol, o-Xylol und o-Dichlorbenzol in MeOH (1-20% w/w)
 - Splitinjection (~1:60)
 - DB1-Säule, GC im Ramping-Modus

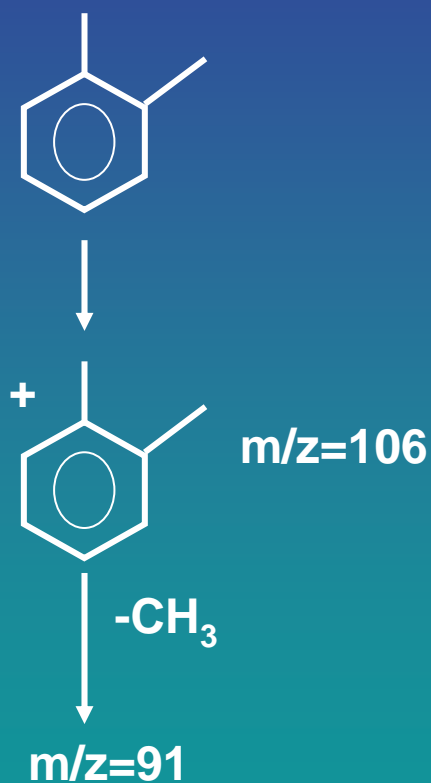


Betrachtete Analyten

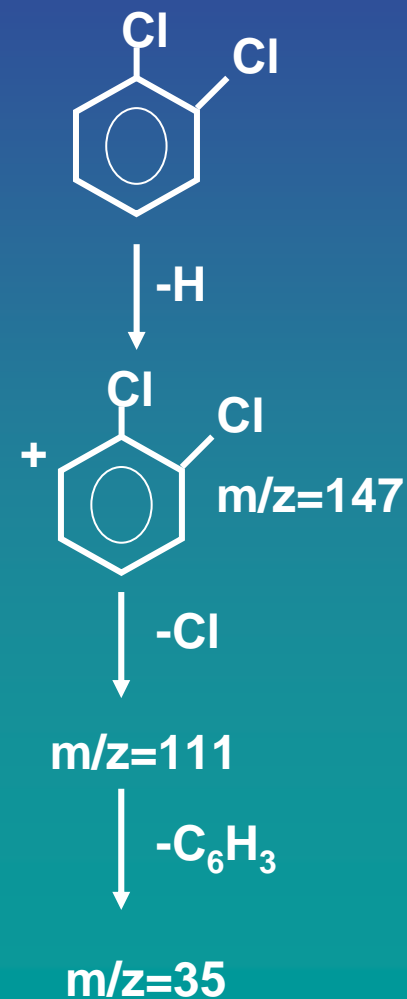
Toluol

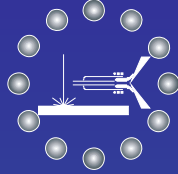


o-Xylol

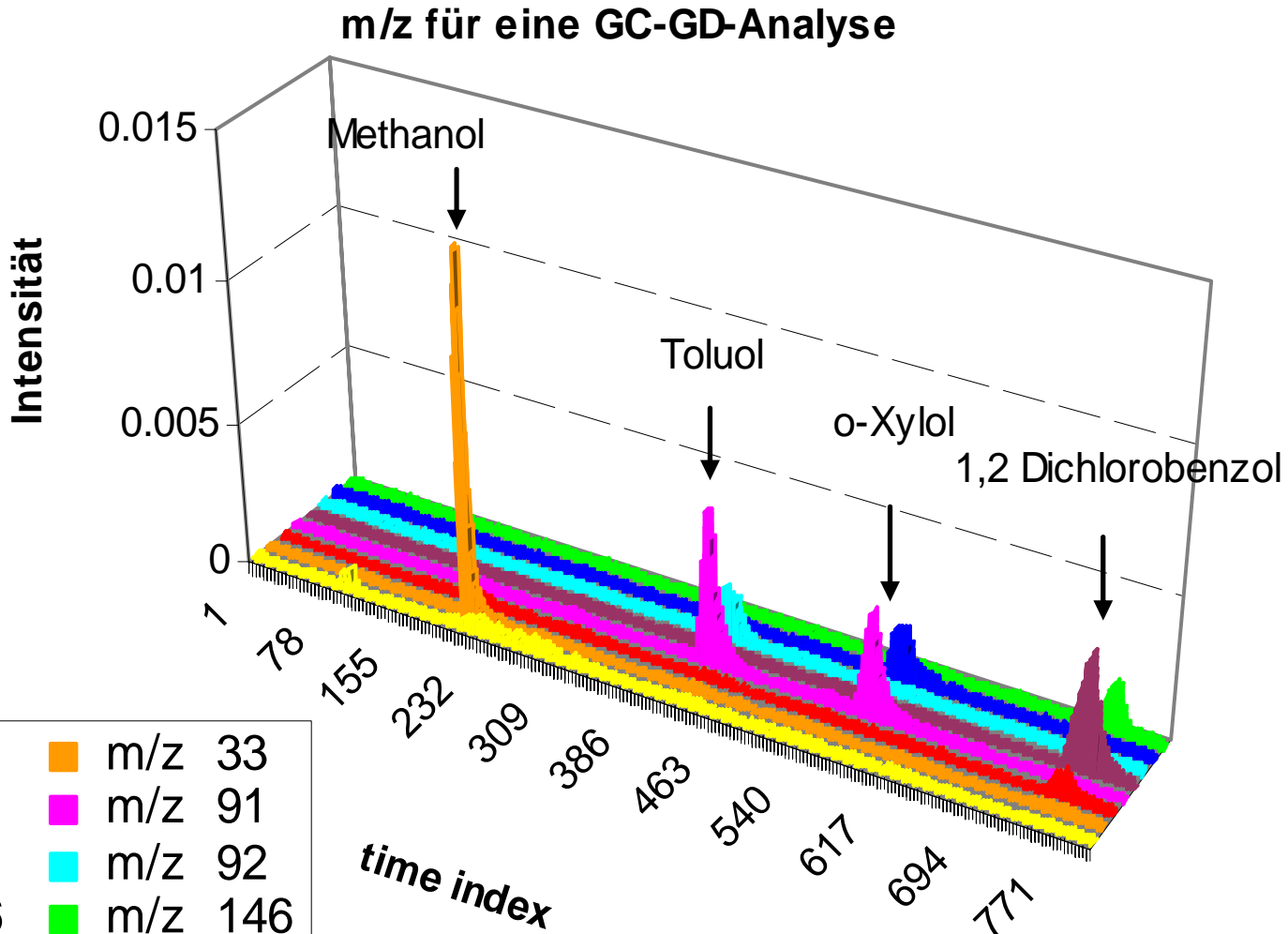


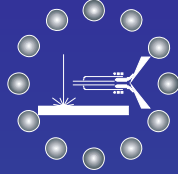
o-Dichlorbenzol



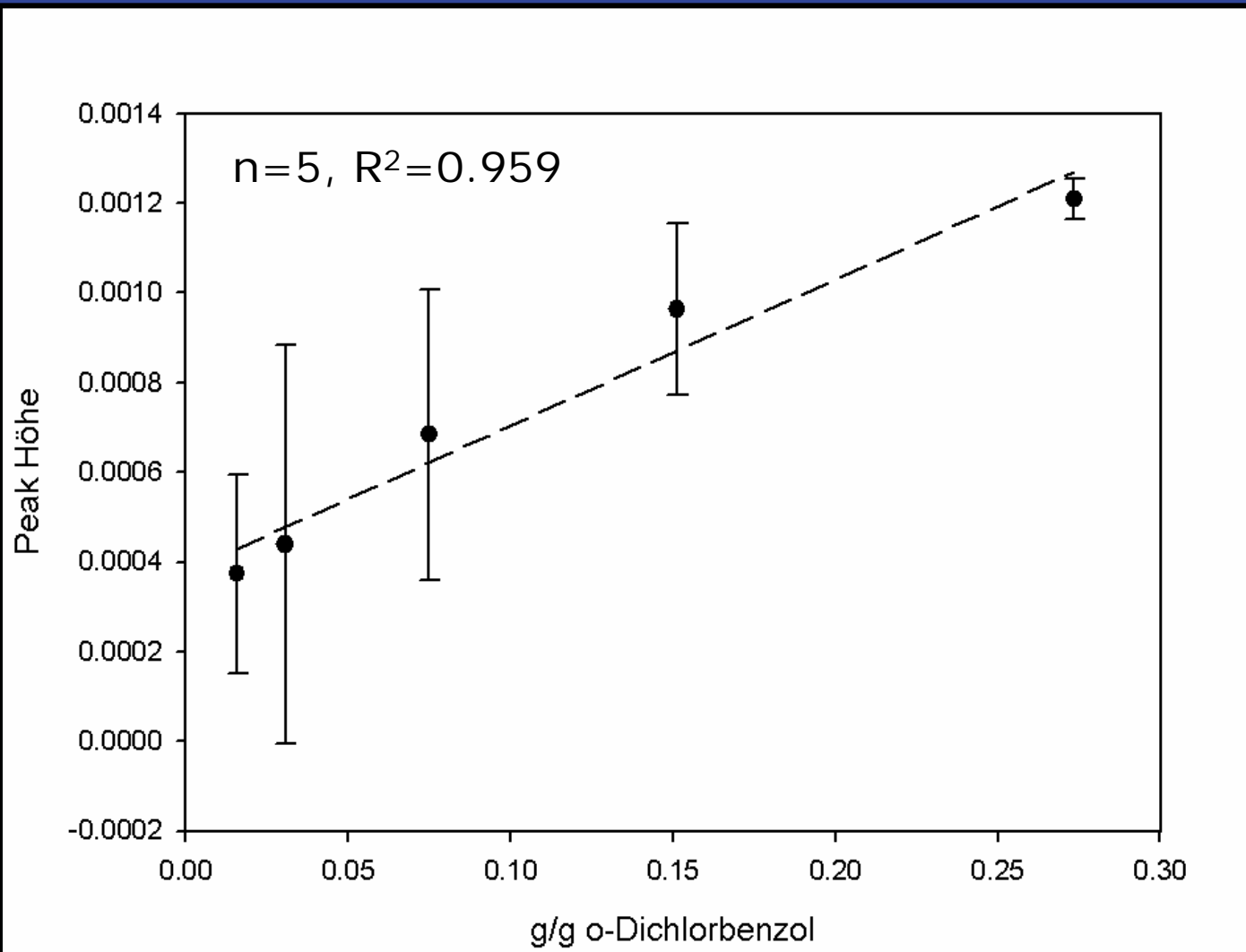


Chromatographische Separation der einzelnen Analyten

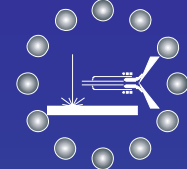




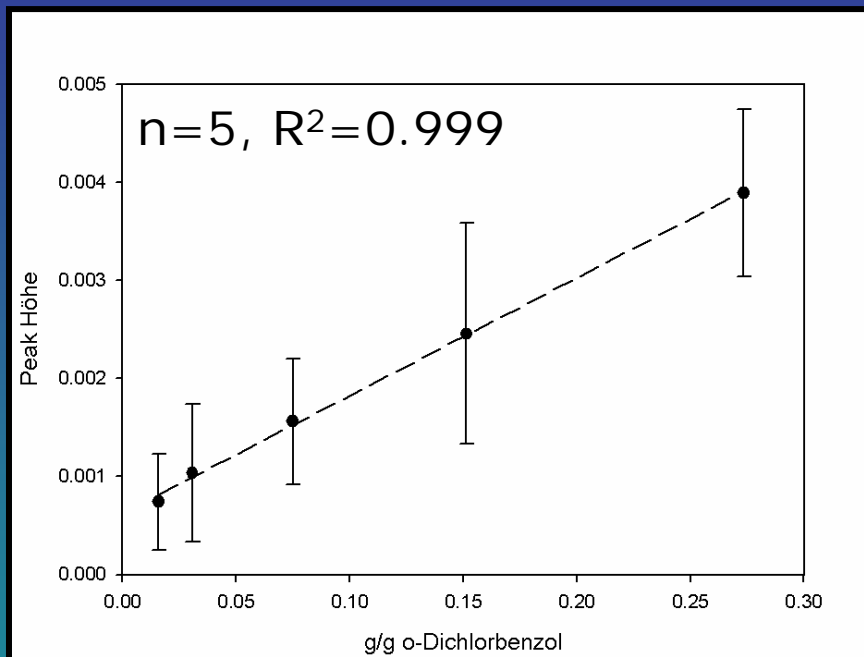
Prepeak – 0.008 ms



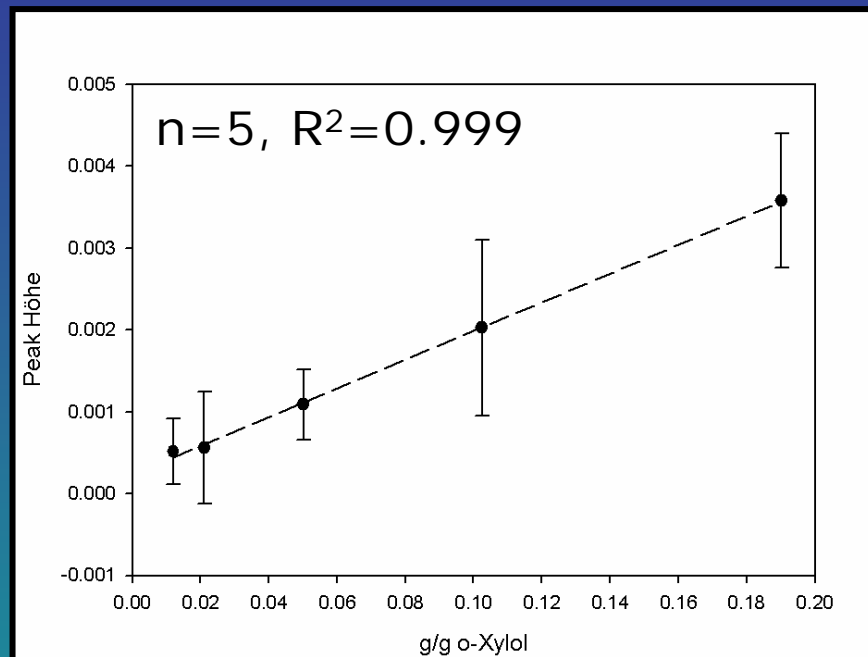
o-Dichlorbenzol
Chlor
m/z = 35



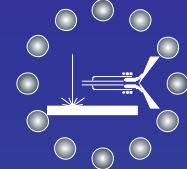
Plateau – 0.1 ms



o-Dichlorbenzol, $m/z = 111$

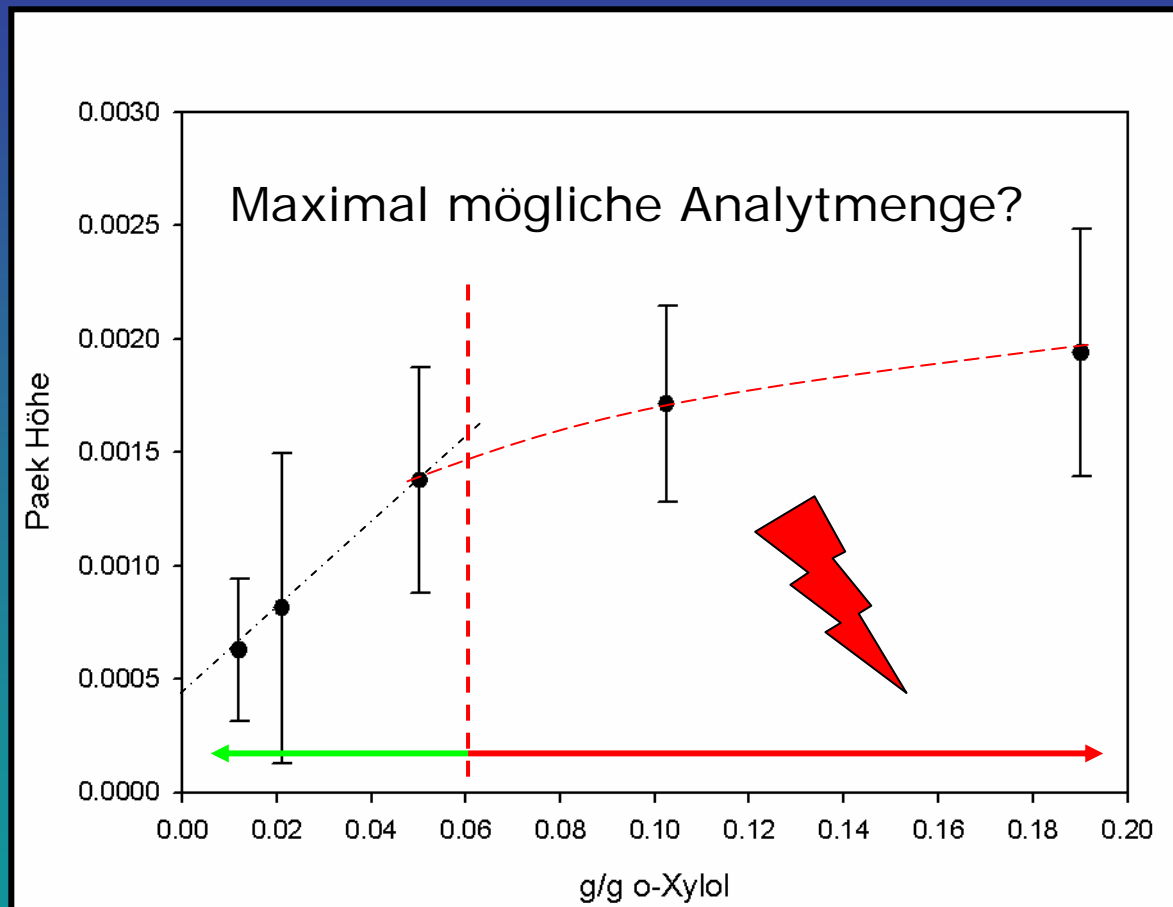


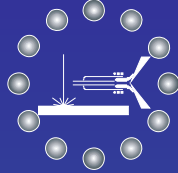
o-Xylol, $m/z = 91$



Afterpeak – 5.2 ms

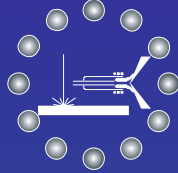
o-Xylol, $m/z = 106$



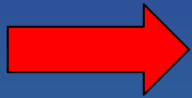


Quantifizierung in Prepeak und Plateau

- Quantifizierung im Prepeak und Plateau mit guter Linearität ($R^2 > 0.959$) möglich.
- MDL ~300 bis 500 ng, NWG 0.02 – 0.07 g/g.
- Mit schnellerem DAQ-System sollte bessere Präzision erreicht werden. Bisher Limitierung durch GPIB-Interface und 3Hz spektraler Frequenz



Bedeutung Afterpeak



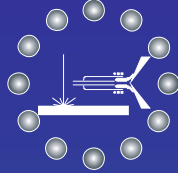
Quenching Effekt bei zu hohem Analyteintrag
im Afterpeak



Quantifizierung im Afterpeak nicht oder
nur unsicher möglich

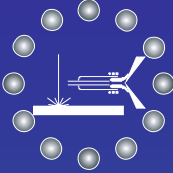
ABER VIEL WICHTIGER:

im Afterpeak trotzdem Bestimmung des Molekulargewichtes möglich,
dadurch eindeutige Bestimmung des Analyten auch bei
unterschiedlichen Retentionszeiten!



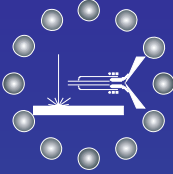
Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- Steigender Druck komprimiert Plasma – optimaler Sampling-Punkt liegt näher an Kathode.
- Ionisationsmechanismen ändern sich während eines Pulses - optimaler Extraktionszeitpunkt variiert mit Ionisierungsmechanismus und kinetischer Energie der Spezies.
- Quantifizierung von organischen Komponenten im Prepeak (elementar) und Plateau (strukturell) möglich.
- Molekulargewicht quasi *gleichzeitig* bestimmbar, *sichere* Identifikation des Analyten nach chromatographischer Trennung.



Ausblick

- Studie über Zusammenhang zwischen Gas-Spezies, Tuning-Parameter und Analytrespons
- Einfluss der GD-Parameter auf transiente GC-Eluenten
- Bestimmung der maximalen Analyteinträge ohne Quenching Effekte
- Verbesserung der Reproduzierbarkeit durch verbessertes DAQ-System



Danksagung

- LANL
 - ❖ Ruth Waddell
 - ❖ James Barnes
 - ❖ Cris Hassel
 - ❖ Don Dale

- ETH Zürich (\$)

- Prof. D. Günther
- Gruppe Günther