

## Abschlussbericht

<b>ZE:</b> <b>Helmholtz Zentrum München</b> <b>Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt (GmbH)</b> <b>Comprehensive Molecular Analytics (CMA) (ehem. IÖC)</b> <b>AG Ralf Zimmermann</b> <b>Ingolstädter Landstr. 1</b> <b>85764 Oberschleißheim</b>	<b>Förderkennzeichen:</b> <b>FKZ: 13N9526</b>
--	--

Vorhabensbezeichnung:

Grundlegende Anpassung des Ionenfallen-Massenspektrometers

Laufzeit des Vorhabens:

01.01.2008 – 31.12.2010, kostenneutral verlängert bis 30.06.2022

Berichtszeitraum:

01.01.2008 – 30.06.2011

### **Inhalt**

#### I. Kurze Darstellung zu

1. Aufgabenstellung,
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde,
3. Planung und Ablauf des Vorhabens,
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde,
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.

#### II. Eingehende Darstellung

1. der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele,
2. der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises
3. der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit,
4. des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit der Ergebnisse,

5. des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschrittes auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen,
6. der erfolgten oder geplanten Veröffentlichung des Ergebnisses

III Anlage: Kurzfassung (Berichtsblatt)

# **I Ausgangspunkt**

## **I.1. Aufgabenstellung**

Die Aufgabe des Verbundprojekts Safe Inside bestand seitens des HMGU in der Weiterentwicklung der im Vorläuferprojekt „Fotoionisationsmassenspektroskopie durch den Einsatz von XUV-Lichtquellen - SAFE-XUV“ umgesetzten Projektziele, hinsichtlich der Kopplung der Photoionisationstechnologie mit der mehrdimensionalen Ionenfallen-Massenspektrometrie, zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit.

Die angestrebte Verbesserung der Nachweisgrenzen soll zur Reduktion falsch-positiver bzw. falsch-negativer Ergebnisse beitragen, da diese in Hinblick auf den definierten Katalog von Zielsubstanzen sicherheitsrelevanter Verbindungen meist weitreichende Konsequenzen rechtlicher oder finanzieller Natur haben können.

Die Nachweisgrenzen sollten durch zwei Modifikationsansätze des im Vorläuferprojekt aufgebauten Messsystems bewerkstelligt werden. Zum einen durch die Verlagerung der Ionisationszone von außerhalb der eigentlichen Elektrodenanordnung der Ionenfalle den so genannten Ionvolume (externe Ionisation) direkt in die Ionenfalle, wodurch eine erhöhte Einfangwahrscheinlichkeit der erzeugten Ionen erreicht werden sollte. Dies würde zu einer direkten Anhebung der Ionenausbeute pro Probenäquivalent führen und somit die für die eindeutige Detektion erforderliche Substanzmenge absenken. Der zweite Ansatz zur Herabsetzung der Nachweisgrenze war die Entwicklung eines Überschall-Jet-Einlasssystems. Dieses hatte den Energietransfer der thermischen Energie der Analytmoleküle in kinetische Energie durch eine Überschall-Jet-Expansion aus dem Hochdruckbereich des Probenaufgabesystem in den Niederdruckbereich der Ionisationszone zur Grundlage. Während der Expansion werden durch Stöße der Analytmoleküle mit den Trägergasatomen die Energien der thermischen Schwingungszustände an das Trägergas abgeführt, wodurch es zu einer Abkühlung durch die Reduktion der inneren Energie kommt. Zudem führt es ebenfalls zu einer weitestgehenden Fokussierung der Analytmoleküle auf die Zentralachse des Jets, was auf die Massendifferenz zwischen Analytmolekül und Trägergas zurückzuführen ist. Der Abbau der inneren Energie verringert die Wahrscheinlichkeit, dass die durch die Ionisation eingetragene Energie in Summe mit der internen Energie der Moleküle nicht nur die Ionisationsenergie (IE), sondern auch die Fragmentierungsenergie (AP) überschreitet. Dies resultiert in einer Fokussierung der Masse-zu-Ladungs-Signalen auf das Signal des Molekülions und nicht seiner Fragmente.

## **I.2. Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Die Änderungen der sicherheitspolitischen Lage in den letzten Jahren hat einen verstärkten Entwicklungsbedarf an Systemen zur Spurendetektion sicherheitsrelevanter Verbindungen zur Folge. Die Weiterführung der Entwicklungen aus dem Vorläuferprojekt Safe XUV sind im Erweitern des Substanzkataloges speziell hinsichtlich der Sprengstoffe als auch in der allgemeinen Verbesserung der Nachweisgrenzen zu sehen. Die derzeit eingesetzten, kommerziell erhältlichen Systeme wie Ionenmobilitätsspektrometer (IMS), die weltweit an vielen Flughäfen aber auch mobil von Einsatzkräften verwendet werden, zeichnen sich zwar durch niedrige Nachweisgrenzen, kompakte Bauweise und kurze Analysezeiten aus, jedoch ist eine eindeutige Identifizierung der detektierten Substanzen mangels ausreichender Selektivität auf Grund fehlender weiterer Trenndimensionen wie die Fragmentierung bei MS-Analysen nicht möglich. Die bereits angesprochene Problematik von Fehlalarmen zeigt den Bedarf an Detektionssystemen, die sowohl die Vorteile einer schnellen Analytik und niedriger Nachweisgrenzen, aber auch eine hohen Selektivität miteinander kombinieren, wie sie von Massenspektrometern erreicht wird. Das weiterzuentwickelnde Detektionssystem aus dem Vorläuferprojekt basiert auf der Kombination der Ionenfallen-Massenspektrometrie mit der Weichen Ionisationstechnik der Single Photon Ionisation (SPI). Durch die Weiche Ionisation mittels VUV-Strahlung können lange Analyseszeiten vermieden werden, wie sie bei GC-MS Systemen üblich sind, da eine Trennung der auf dem Probenträger befindlichen Substanzen auf Grund vernachlässigbarer Fragmentierung überflüssig wird. Andererseits steht die Selektivität einer MS/MS bzw. MS<sup>n</sup>- Analyse durch den Einsatz einer Ionenfalle als Massenselektiver Detektor weiterhin zur Verfügung. Zur Erweiterung des Einsatzbereiches werden in diesem Projekt auch weitere Probenahmetechniken, wie eine Endoskop gestützte Laserdesorption oder Solid Phase Micro Extraxtion (SPME), entwickelt und getestet.

### **I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Die einzelnen Arbeitspakete des Teilvorhabens sind in Tabelle 1 dargestellt. Zu Beginn der Projektlaufzeit kam es auf Grund der Bewerbersuche sowie der Gerätebeschaffung zu einer etwa vier monatigen Verspätung des Projektstarts. Zudem kam es auch während des Projektes durch den Ausstieg des Kooperationspartners Coherent und die Übernahme des Teilvorhabens sowie der Projektleitung durch die bereits partizipierende Firma Optimare GmbH zu weiteren Verzögerungen als auch zu Schwierigkeiten bei der Bereitstellung von VUV-Lichtquellen. Das Aufholen des zeitlichen Verzuges war bis zum offiziellen Ende des Projektes nicht möglich. Der erfolgreiche Projektabschluss konnte erst durch die kostenneutrale Projektverlängerung um sechs Monate bis zu 30.6.2011 erreicht werden.

Tabelle 1: Arbeitsschritte

Jahr	2008				2009				2010				2011	
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2
<b>0. Definitionsphase des Anforderungsprofil und der Schnittstellen (alle Verbundpartner)</b>														
<b>1. Empfindlichkeitssteigerung durch neue Strahlgeometrie, Pulsung, Jet-einlass sowie optimiertes Ionenfallen-Massenspektrometer</b>														
1.1 Festlegen VUV-Lichtquellen-Parameter mittels numerischer Simulationen (HMGU, TUM)														
1.3 Beschaffung und Anpassen des Ionenfallen-Massenspektrometers (HMGU)														
1.4 Kopplung von VUV-Lichtquelle und Ionenfallen-Massenspektrometer (HMGU, Optimare)														
<b>MS 1: Module für Labortests verfügbar</b>														
1.5 Modifikation des Einlasssystems (Jet) (HMGU, Uni Rostock)														
1.6 Optimierung, Charakterisierung und Dauertests des Ionenfallen-Massenspektrometers (HMGU)														
1.8 Tests und Charakterisierung des Moduls (HMGU, Optimare, TUM, BKA)														
<i>ZZ 1.2: Module fertig gestellt</i>														

Zeitliche Verschiebung durch Verzug der Arbeitspakete sind rot markiert bzw. hellgrau die entsprechenden Ausgleichzeiten

Die in Tabelle 1 aufgeführten Arbeitspunkte konnten erfolgreich bearbeitet werden. Zusätzlich wurden am Helmholtz Zentrum München die folgenden **ergänzenden Arbeitspakete** durchgeführt, einige wurden bereits im Antrag für das Projekt genannt, sind aber nicht als explizit relevante Arbeitspakete im Projekt mit aufgenommen worden:

- **Messung der Ionisationsenergien von Verbindungen des erweiterten Substanzkataloges HMGU/UR:**

Die Messungen der Ionisationsenergien (IE) wurden in Zusammenarbeit mit der Universität Rostock und dem dort ansässigen Teilvorhaben des Safe Inside Projekts in einer drei wöchigen Messkampagne am BESSY II (Helmholtz Zentrum Berlin) durchgeführt. Hierbei konnten viele Ionisationsenergien und Fragmentierungsenergien (AP) von verschiedenen Substanzen wie Betäubungsmitteln (BTM), Explosivstoffen und weiteren Verbindungen erfolgreich bestimmt werden. Diese Daten sind für das Projekt von Bedeutung, da mit dem entwickelten System nur Substanzen detektiert werden können deren IEs unterhalb der Photonenenergien der verwendeten VUV-Lichtquellen liegen. Der Katalog an detektierbaren Zielverbindungen konnte somit deutlich erweitert werden.

- **Aufbau eines modularen multifunktionalem Messsystems HMGU/UR:**

Zum Ende der Projektlaufzeit bestand die Möglichkeit das gesamte System im Rahmen einer Messkampagne beim BKA an Realproben zu testen. Hierfür wurde in Zusammenarbeit mit der Universität Rostock ein eigener modular konzipierter Demonstrator aufgebaut, da die Verfügbarkeit des Projektdemonstrators für die Zeit der Messkampagne nicht sichergestellt war. Das System wurde aus parallel erstellten Komponenten für die Entwicklung, Teilen aus früheren Entwicklungsstadien sowie kurzfristig integrierten Ergänzungen aufgebaut. Der modulare Aufbau ermöglichte eine unkomplizierte Anpassung an die jeweiligen Messanforderungen und bot zudem die Möglichkeit als alternative Ionisationsmethode zur SPI auch die Chemische Ionisation (CI) einzusetzen, die besonders im Bereich der Sprengstoffe die Möglichkeiten des Systems erweiterte. Die multiplen Probennahmesysteme wie Laserdesorption via Endoskop, sowie Wischpad- und SPME-Desorption, machten alle Proben für die Messungen zugänglich. Die integrierte WLAN-Kommunikation in die einzelnen Module ermöglichte zudem die Bedienung des Systems aus der Ferne mittels eines Laptops, was für zukünftige Einsatzszenarien durchaus Vorteile verspricht. Das aufgebaute modulare Messsystem konnte in der Messkampagne beim BKA erfolgreich getestet werden und belegte einen erfolgreichen Projektabschluss. Auch die Funktion der im Anschluss realisierten

modularen Einbindung der Anreicherungseinheit konnte nach Anpassung an die Zielsubstanzen erfolgreich gezeigt werden.

- **Konstruktion und Aufbau eigener VUV-Lichtquellen und entsprechenden Netzteilen:**

Die für die Systementwicklung nötigen VUV-Lichtquellen, die anfangs von der Firma Coherent entwickelt und gebaut wurden, sind seit der Teilprojektübernahme durch die Firma Optimare nicht mehr für die Entwicklungspartner des Projektes zur Verfügung gestellt worden. Da der kommerzielle Erwerb dieser Systemkomponenten nicht im Finanzetat einkalkuliert war, mussten alternative VUV-Lichtquellen inklusive der nötigen Netzteile konstruiert und gebaut werden, dies reduzierte zwar die unplanmäßige finanzielle Belastung, führte jedoch zu zeitlichen Verzögerungen. Die Systementwicklung konnte aber mit den selbstgebaute Komponenten erfolgreich absolviert werden.

#### **I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

Im entwickelten Detektionssystem wird ein Ionenfallen-Massenspektrometer verwendet, da dieses sowohl einstufige MS als auch mehrstufige MS<sup>n</sup> Messungen ermöglicht. Dies ist für eine eindeutige Identifizierung der Analyte unter den gegebenen Systemvoraussetzungen essentiell. Die Technologie einer Ionenfalle bietet zudem zwei Optionen hinsichtlich der räumlichen Position der Ionenerzeugung. Die Analytionen können zum einen außerhalb der eigentlichen Ionenfalle erzeugt werden und mittels einer Ionenoptik in diese transferiert werden (externe Ionisation). Hierzu gibt es Untersuchungen über Einfangwahrscheinlichkeit der Ionen in der Falle von A.D. Appelhans et al. (Int. J. of Mass Spec. 2002). Von Kiyomi Yoshinari wurde ein numerisches Modell zur Kalkulation der Einfangwahrscheinlichkeiten entwickelt (Rapid Commun. Mass Spectrom.). Die andere Option besteht in der Erzeugung der Ionen direkt in der Ionenfalle selber (interne Ionisation), zur Verbesserung der Einfangwahrscheinlichkeiten, da Ionenverluste bei der Überführung vermieden werden.

Die interne Ionisation soll zur Verbesserung der Nachweisgrenze bei der Einkopplung der VUV-Strahlung zur Photoionisation am Messsystem aus dem Vorläuferprojekt realisiert werden.

Der zweite Entwicklungsaspekt zur Verbesserung der Nachweisgrenze basiert auf einer Reduktion der Fragmentierungsprozesse während der Ionisation durch einen Überschall-Jet-Einlass. Zu dieser Technologie wurden zahlreiche Untersuchungen von Amirav et al. publiziert, die Fragmentreduktionen bei der Ionisation mittels Elektronenstoß bei verschiedenen

Beschleunigungsspannungen des Elektronenstrahls von 20 -70 eV (Amirav et al. Organic Mass Spectrometry 1991) zeigen. Die Etablierung einer Jet-Expansion bei einem Probeneinlass kann auf verschiedene Weisen realisiert werden, so beschreibt Amirav et al. (Organic Mass Spectrometry 1991) Blenden basierte Systeme bei denen Bohrungen im  $\mu\text{m}$ -Bereich in Keramik als Restriktoren fungieren. In der Literatur werden aber auch so genannte Kapillar-Jets beschrieben (Hafner et al. Anal. Chem. 2001). Diese werden durch zu schmelzen und abrasives Öffnen aus handelsüblichen GC-Kapillaren hergestellt.

### **Eigene Vorarbeiten**

Das im Vorläuferprojekt entwickelte und aufgebaute Detektionssystem zur Spurendetektion von sicherheitsrelevanten Substanzen basierend auf der Kopplung einer VUV-Lichtquelle zur weichen Photoionisation mit einem Ionenfallen Massenspektrometer. Es konnte in einer Feldmesskampagne mit dem BKA seine Funktion unter Beweis stellen (Schramm et al. Anal. Bioanal. Chem. 2009). In diesem Projekt wurden ebenfalls Grundlagendaten über die Ionisationsenergien verschiedener sicherheitsrelevanter Substanzen durch spektrometrische Untersuchungen im Wellenlängenbereich der Vakuum Ultravioletten Strahlung (VUV) an der BESSY II dem Berliner Elektronen Speicher Synchrotron gemessen (Schramm et al. J. Appl. Spec. 2007).

Des Weiteren wurden Messungen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Zimmermann zu den Temperaturen in Jet-Expansionen eines Kalillarjeteinlasssystems mittels Laserspektroskopie durchgeführt. In diesen konnten signifikante Temperaturabsenkungen an Benzol durch Vergleich mit simulierten Absorptionsspektren nachgewiesen werden (Hafner et al. Anal. Chem. 2001).

## **I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Die wesentlichen Interaktionen zum Erreichen der Projektziele erfolgen mit den im Projekt involvierten Firmen und Institutionen.

Die engste Zusammenarbeit bestand mit der **Universität Rostock** da diese maßgeblich mit an der Entwicklung des Gesamtsystems und der Systemintegration der Einzelkomponenten sowie deren Test beteiligt war. Ebenso wurde der modulare Demonstrator in engem Zusammenwirken entworfen und aufgebaut und die Messkampagnen an der BESSY sowie beim BKA geplant und erfolgreich durchgeführt.

Das **BKA** war ein wichtiger Kooperationspartner mit dem eine rege Zusammenarbeit und Wissensaustausch unterhalten wurde. Zum einen wurden vom BKA wichtige Probesubstan-

zen für Testmessungen bei der Geräteentwicklung aber auch die Messkampagne an der BESSY bereitgestellt. Es wurden aber auch mehrere gemeinsame Messkampagnen in Wiesbaden und München durchgeführt, um das Messsystem mit realen Asservaten oder Substanzen für die keine eigene Umgangsgenehmigung vorlag zu testen.

Die **Firma Schindler Endoskopie Technologie GmbH** pflegte einen intensiven Know-How Austausch beim Aufbau der neuartigen Endoskopeinheiten für die Laserdesorption, um sie den Bedürfnissen des Messsystems möglichst optimal anzupassen.

Mit der zu Projektanfang noch beteiligten Firma **Coherent** fand ein intensiver Technologietransfer hinsichtlich der Bereitstellung von VUV-Lichtquellen und deren verschiedenen Entwicklungsstadien für Systemtests statt.

Nicht im Projekt involvierte Kooperationen bestanden mit dem **Helmholtz Zentrum Berlin** und der dort ansässigen Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung BESSY für die Durchführung einer mehrwöchigen Messkampagne zur Bestimmung von Ionisationsenergien verschiedener projektrelevanter Substanzen.

Eine weitere externe Kooperation bestand mit der **Firma Roth ITK Consulting GmbH** für die Entwicklung wichtiger elektronische Systemkomponenten zur Realisierung der internen Ionisation.

Ebenfalls die Firma **Varian Technologies** (jetzt Agilent) stellte Know-How und Hardware-Komponenten für die Entwicklung des Messsystems zur Verfügung.

## **II. Eingehende Darstellung der Förderprojektes**

### **II.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele**

Die in Tabelle 1 aufgeführten Arbeitspakete sowie die Erweiterungen, die erfolgreich bearbeitet werden konnten sind im Folgenden zusammengefasst:

1. Planung, Entwicklung und Umbau des Detektionssystems auf interne Photoionisation mit VUV-Lichtquellen,
2. Bestimmung der Ionisierungs- und Fragmentierungsenergien während der Messkampagne an der BESSY
3. Die beim BKA in Wiesbaden und am HMGU in München durchgeführten Anwendungs- und Abschlussmessungen

#### **Themenblock 1: Planung, Entwicklung und Umbau des Detektionssystems auf interne Photoionisation mit VUV-Lichtquellen.**

Der Umbau der Kopplung von VUV-Lichtquelle und Ionenfallen Massenspektrometer von externer Ionisation außerhalb der eigentlichen Elektrodenanordnung der Ionenfalle auf interne Ionisation innerhalb der Ringelektrode und den beiden Endkappen stellte mehrere Herausforderungen.

Primär war die Wahl der Achse für die Strahleneinkopplung in die Ionenfalle, da daraus weitere Umbau- und Entwicklungsarbeiten resultieren. Prinzipiell bestanden zwei Möglichkeiten entweder durch die Öffnung in der vorderen Endkappe, die bei externer Ionisation für die Einschleusung der Ionen und bei standardmäßiger interner Ionisation für den Eintritt der Elektronen dient. Die zweite Möglichkeit bestand im Schaffen eines Zugangs durch die Ringelektrode oder eine neu geschaffene Öffnung in der vorderen Endkappe. Dieser Lösungsweg wurde jedoch verworfen, da durch Modifikationen der Elektroden die Feldgeometrie maßgeblich beeinflusst werden und die genauen Auswirkungen auf die Messfähigkeit des Massenanalytators nicht im Vorfeld hinreichend abgeschätzt werden konnten. Diese Anordnung hätte jedoch eine Kombination der internen Ionisation mit einem Jet-Einlasssystem massiv vereinfacht, da die Eintrittsöffnung in der Endkappe für den Jet-eintritt hätte genutzt werden können.

Die Entscheidung fiel auf die in Abbildung 1 dargestellte Lösung bei der das Licht der VUV-Lichtquelle durch die vordere Endkappe eingekoppelt wird. Bei dieser Lösung kann zum ei-

nen die standardmäßige Transferline weiter genutzt werden und es entfallen aufwendige und kostenintensive Modifikationen des Manifolds. Weiterhin konnte die Funktion der optionalen EI Ionisation weiterhin erhalten werden, um beispielsweise das System zu tunen oder Testmessungen mit Substanzen, deren IE höher als die von den Photonen eingebrachten Energien liegen, durchzuführen.

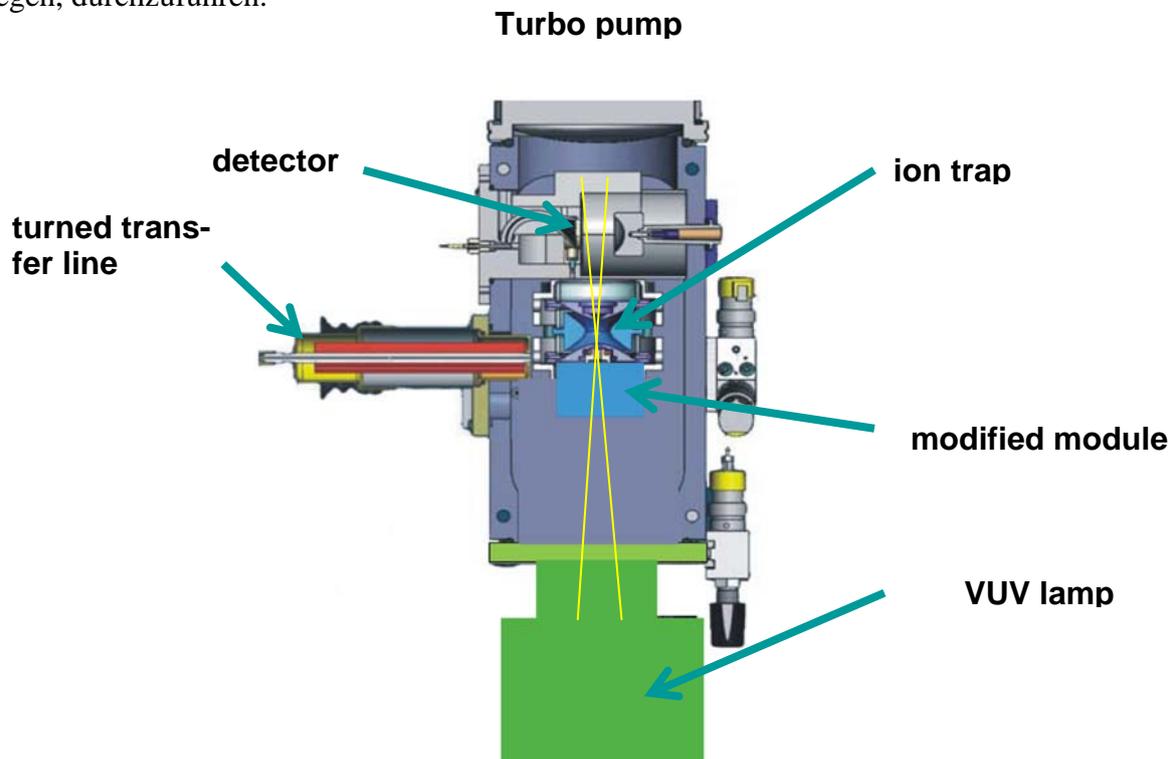


Abbildung 1 Schematischer Aufbau der Kopplung von Massenspektrometer und VUV-Lichtquelle zur internen Ionisation

Für die Realisierung dieses Umbaus musste zum einen die verwendete Spiegeloptik für die VUV-Photonen mit einer Wellenlänge von 116-140 nm hinsichtlich der Fokuslängen angepasst werden. Hierfür wurde der MS-seitige parabol-Spiegel durch einen mit 200 mm Fokuslänge ausgetauscht, der zuvor vom Kooperationspartner TU-München mit einer für den genutzten Wellenlängenbereich geeigneten Reflexionsschicht aus Aluminium und Lithiumfluorid bedampft wurde.

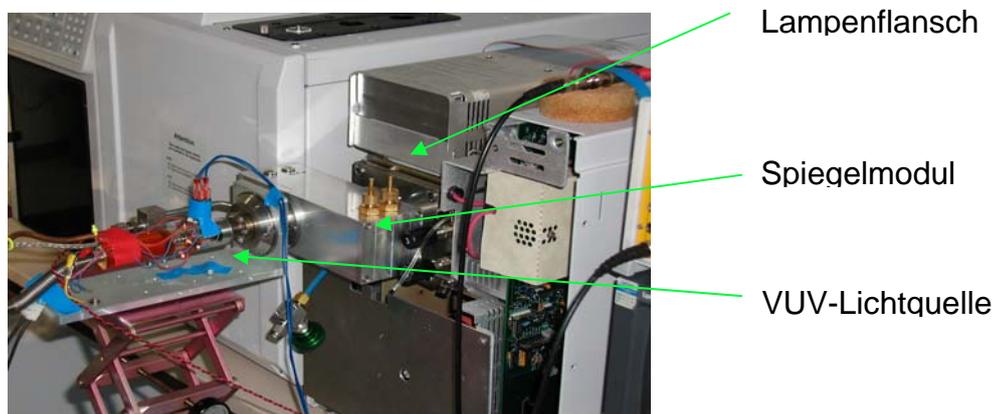
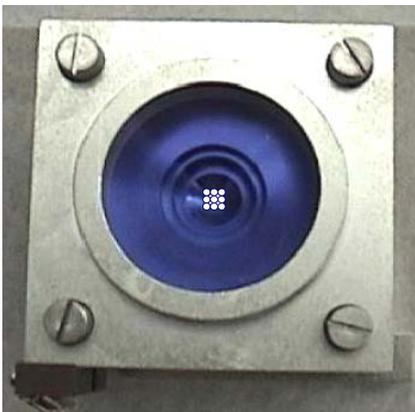


Abbildung 2 Frontal montierte VUV-Lichtquelle mit Spiegeloptik und neu entworfenem Frontflansch

Des Weiteren wurde ein neuer Frontflansch für das Manifold des Massenspektrometers konstruiert, um die Spiegeloptik aufzunehmen. Dieser wurde möglichst Flach konstruiert, um die benötigte Fokusslänge nicht unnötig zu erhöhen, da daraus eine erhöhte Abbildungsvergrößerung des eigentlichen Leuchtpunktes in der VUV-Lichtquelle resultiert. Dies würde wiederum zu einer Abschattung des einfallenden Lichtkegels durch den querschnittslimitierenden Durchmesser der Bohrung in der Endkappe führen und die Photonenausbeute für den eigentlichen Ionisationsprozess reduzieren. Überlegungen zu möglichen Designänderungen der Endkappe wurden ebenfalls im Vorfeld angestellt, so wurden aber eine Vergrößerung der Bohrung oder die Verwendung mehrerer Löcher in Form eines 3 x 3 Gitters zu Gunsten der Feldgeometrie wieder verworfen.



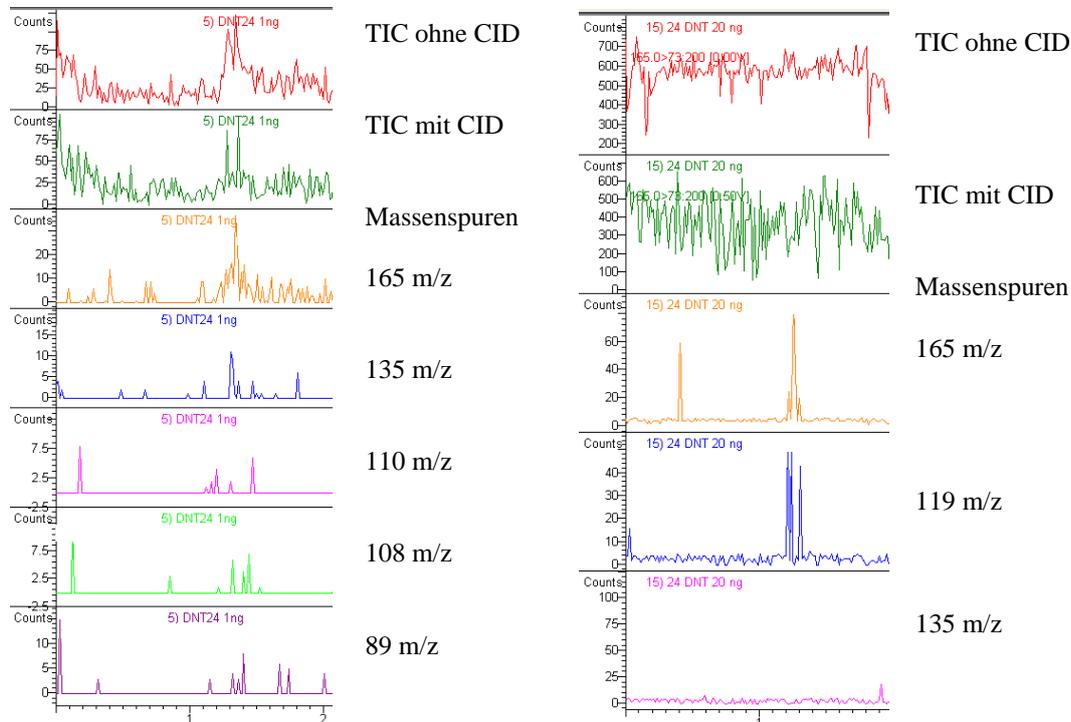
**Abbildung 3** Theoretische Darstellung des 3 x 3-Gitters in der Endkappe der Ionenfalle

Nach ersten Messungen mit diesem Aufbau wurden Probleme in Bezug auf das Einfallen von Photonen auf die Dynode in der Auslesephase der Ionenfalle offensichtlich. Diese Photonen führen zu einer massiven Emission von Elektronen auf den Detektor, wodurch ein Detektorrauschen verursacht wird, das die meisten detektierten Signale überlagert. Zur Unterdrückung dieses Rauschens war es notwendig die Photonemission der Lichtquelle zu entsprechend den Messzyklen der Ionenfalle zu pulsen. Das Pulsen der Lichtquelle konnte über die bereits vorhandenen Ablenkmagnetspulen zur Ausrichtung des Elektronenstrahls bewerkstelligt werden. Zur Synchronisierung des Auslenkprozesses mit den Arbeitszyklen der Ionenfalle wurde ein Referenzanschluss auf der Controllerplatine des Massenspektrometers genutzt, der eine Rechteckspannung ausgibt, die den Schaltzeiten einer Linse der Elektronenoptik entsprechen, über die der Elektronenstrahl bei der Einschleusung im EI Ionisationsmodus gepulst wird. Um dieses Signal ohne das Risiko einer Hardwareschädigung des Controllerboards zu ermöglichen und zeitgleich entsprechend zu verstärken, um eine ausreichende Ablenkung des Elektronenstrahls in der Lichtquelle zu erzielen, wurden verschiedene Schalteinheiten entwickelt, von

denen erst mit der letzten Version mittels einer optischen Signalauskopplung und einem ausreichend hohen Eingangswiderstand eine Beschädigung des Controllerboards ausgeschlossen werden kann. Durch diese mit dem Messsystem synchronisierte Pulsung der Photonenemission der Lichtquelle konnten die beobachteten Störeffekte, die zur Überlagerung der Messsignale führten, eliminiert werden.

Für Systemtests und das Tuning der Ionenfalle war es erstrebenswert die EI Ionisation weiterhin nutzen zu können. Da diese jedoch serienmäßig im Bereich des Strahlenganges für die interne Photoionisation montiert ist, musste eine alternative Einkopplung der Elektronen in die Ionenfalle realisiert werden. Dies wurde durch das Versetzen des Filaments erreicht. Es wurde 90° aus dem Linsenstapel der Elektronenoptik herausgeklappt, wobei die Linsen am ursprünglichen Ort verblieben. Die emittierten Elektronen werden nun durch die Optik auf eine Kurve beschleunigt und in die Ionenfalle überführt, wodurch EI-Messungen und Autotune Prozeduren weiterhin funktionieren. Ein Wechsel der Ionisationsmethode während einer Messung ist derzeit Software bedingt nicht möglich.

Es wurden Untersuchungen zu den Vorteilen der internen Photoionisation im Vergleich zur externen in Bezug auf die Nachweisgrenzen durchgeführt, die im folgenden dargestellt sind.



**Abbildung 4** MS/MS Messungen von 2,4-Dinitrotoluol;  
**Links: 1 ng mit interner Ionisation;**  
**Rechts: 20 ng mit externer Ionisation**

Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Nachweisgrenzen in reproduzierbaren Messreihen bei interner Ionisation bis zu einem Faktor 20 niedriger sind als bei externer Ionisation.

**Mit den Ergebnissen aus den Vergleichsmessungen dieses Themenblocks, konnten die Arbeitspakete 1.1, 1.3 und 1.4 erfolgreich abgeschlossen werden.**

## **Themenblock 2: Bestimmung der Ionisierungs- und Fragmentierungsenergien während der Messkampagne an der BESSY**

Die Messkampagne an der BESSY ermöglichte den Substanzkatalog hinsichtlich der Informationen über Ionisationsenergien und Fragmentierungsenergien für viele projektrelevante Verbindungen wie Betäubungsmittel und Sprengstoffen zu erweitern. Im Folgenden sind exemplarisch die Verbindungen 1-(2-Chlorphenyl)-piperazin und JWH 18 aus dem Bereich der Betäubungsmittel dargestellt. Für eine Optimierung der Ionisation bei der möglichst keine Fragmente



**Abbildung 5 Bilderzusammenstellung BESSY Messkampagne**

der Analyten entstehen, sind diese Substanzdaten von großer Bedeutung für die Auswahl der passenden Wellenlänge, die durch die Lichtquellen emittiert werden soll. Die Wellenlängen müssen über dem IE der Zielsubstanz liegen, um diese zu ionisieren, aber möglichst unter der Auftretensenergie von Fragmenten (AP).

## Bestimmung des Ionisierungspotentials von 1-(2-Chlorphenyl)piperazin

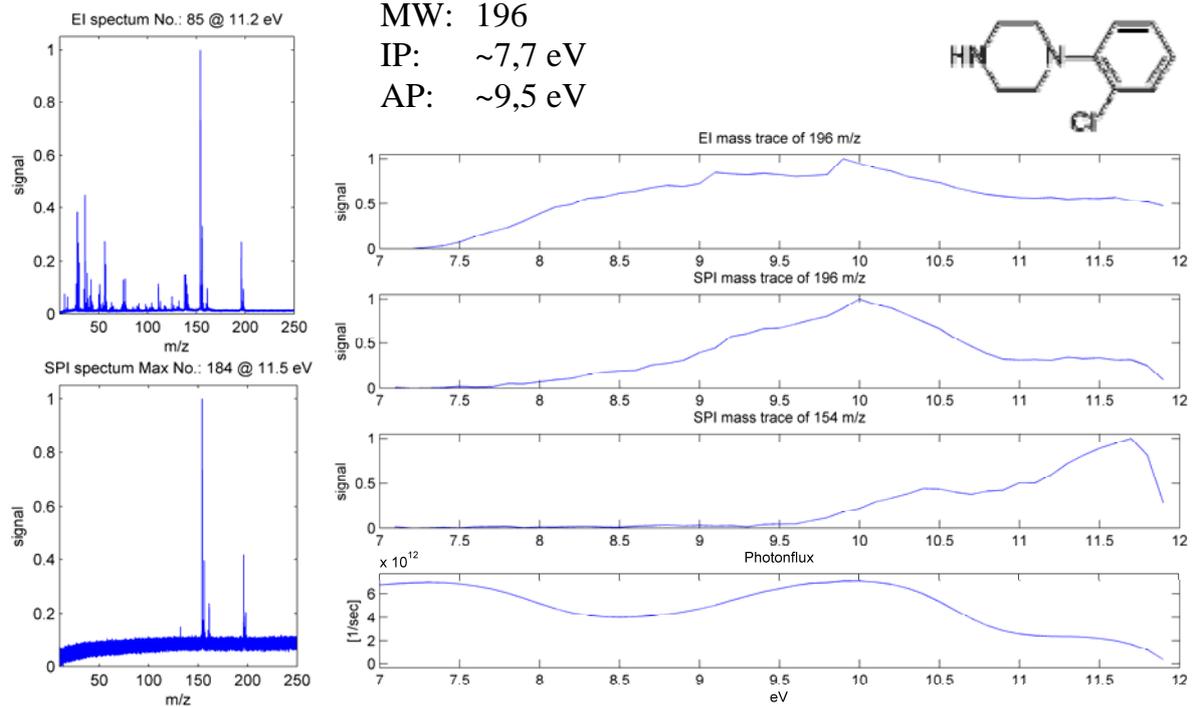


Abbildung 6 Bestimmung der Ionisationsenergie von 1-(2-Chlorphenyl)-piperazin; Links oben ein EI Spektrum (70 eV) zum Zeitpunkt der Aufnahme bei 11,2 eV, links unten SPI-Spektrum bei 11,5 eV Photonenenergie, rechts Signalverläufe von 7-11,9 eV: oben EI Signal der Masse 196 m/z, oben/mitte SPI Signal der Masse 196 m/z, unten/mitte SPI Signal des größten Fragments mit der Masse 154 m/z, unten Photonenemission

## Bestimmung des Ionisierungspotentials von JWH 18

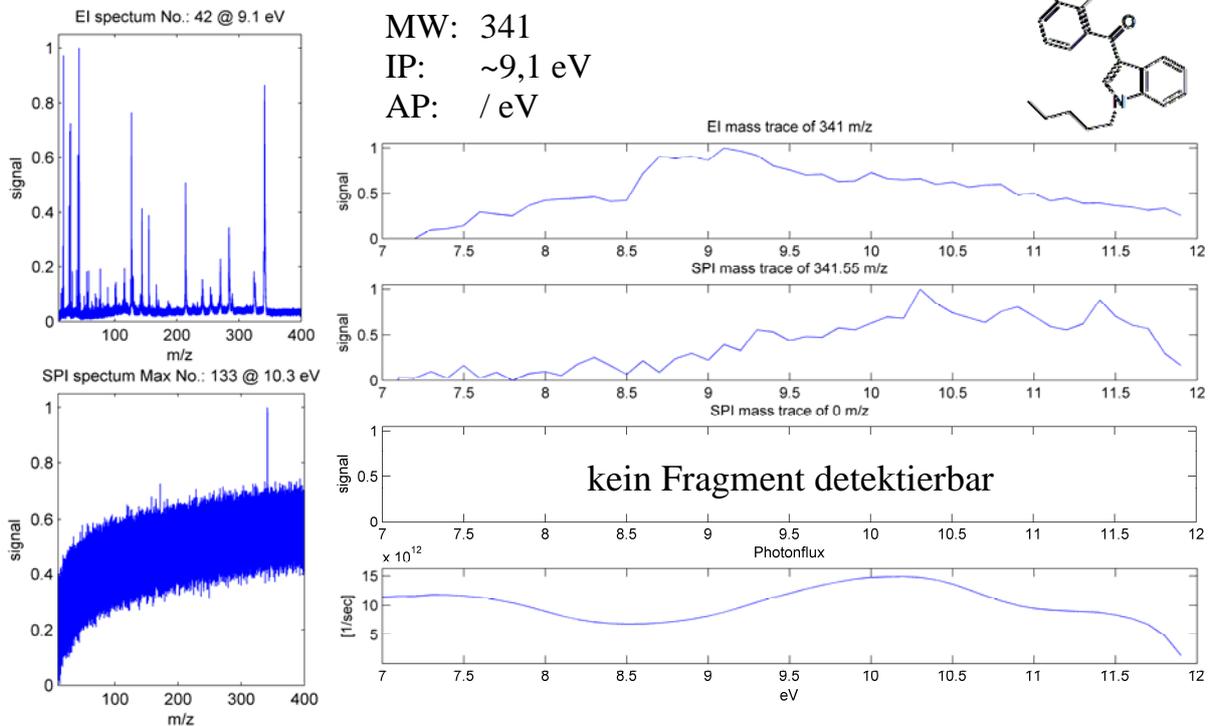


Abbildung 7 Bestimmung der Ionisationsenergie von JWH 18; Links oben ein EI Spektrum (70 eV) zum Zeitpunkt der Aufnahme bei 9,1 eV, links unten SPI-Spektrum bei 10,3 eV Photonenenergie, rechts Signalverläufe von 7-11,9 eV: oben EI Signal der Masse 341 m/z, oben/mitte SPI Signal der Masse 341,5 m/z, unten/mitte bei der Messung war kein Fragments detektierbar, unten Photonenemission

Die Anpassung der Wellenlängen der verwendeten Lichtquellen, die auf einer Edelgasexcimerreaktion basieren, kann durch Variation der Edelgaszusammensetzung erreicht werden, jedoch sind nur diskrete Wellenlängen möglich. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei Ionisationsprozessen ist der substanzspezifische Wirkungsquerschnitt, der die relative Absorptionswahrscheinlichkeit eines Photons das zur Ionisation führt, angibt. Dieser ist bei vielen Sprengstoffen und einigen Drogen recht niedrig, weshalb die Photonenausbeute der verwendeten Lichtquellen nicht ausreichte, um angemessene Nachweisgrenzen zu erreichen. Um diese Substanzen dennoch mit dem aufgebauten System mit hinreichend niedrigen Nachweisgrenzen detektieren zu können, wurde alternativ zur SPI auch die Chemische Ionisation in das letztendlich aufgebaute modulare Messsystem integriert.

**Das zusätzliche Arbeitspaket hinsichtlich der Erweiterung der IE und AP Daten des Zielsubstanzkatalogs der sicherheitsrelevanten Substanzen im Vergleich zum Safe XUV konnte mit diesen Ergebnissen erfolgreich abgeschlossen werden.**

### **Themenblock 3: Die beim BKA in Wiesbaden und am HMGU in München durchgeführten Anwendungs- und Abschlussmessungen**

Für die Anwendungs- und Abschlussmessungen wurde in Zusammenarbeit des Helmholtz Zentrum München und der Universität Rostock ein einsatzfähiges modulares Messsystem entworfen und aufgebaut. Das Konzept des modularen Aufbaus resultierte aus den Erkenntnissen die im Vorfeld im Projekt erarbeitet wurden, da die Ionisationstechniken SPI, CI und EI im Gesamtsystem vereint werden sollten, um ein möglichst breites Substanzspektrum detektieren zu können. Zudem sollten auch die verschiedenen Probenahmeverfahren, die in der Entwicklung genutzt wurden, integriert werden. Die endoskopische Probenahmereinheit ermöglicht die Detektion leicht flüchtiger Ver-



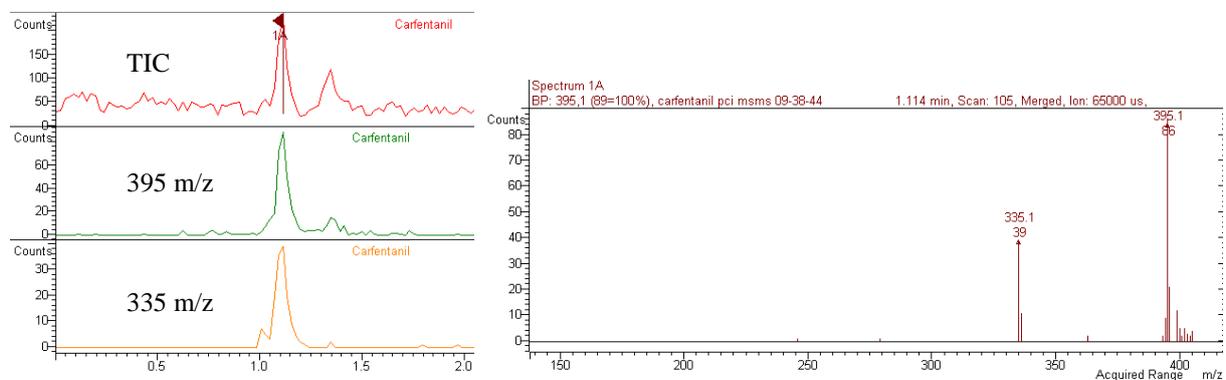
**Abbildung 8** Modulares Messsystem im Einsatz bei den Abschlussmessungen beim BKA (Wiesbaden)

bindungen direkt aus der Gasphase, als auch durch die integrierte Laserdesorption das Beprobieren von Feststoffen bzw. oberflächengebundener schwer flüchtiger Verbindungen. Des Weiteren war auch eine thermische Desorption von Analyt-tragenen Wischpads oder an SPME-Fasern adsorbierten Proben möglich. Durch das kombinieren dieser Technologien in einem Detektionssystem konnte ein umfangreiches Substanzspektrum, das in diversen Formen als Probe vorlag, dem System zugänglich gemacht und detektiert werden.

Ergänzt wurde dieses durch ein eingebundenes tragbares Ionenmobilitätsspektrometer, das für Vortests zum Schutz des Bedieners dient. Im Ausblick auf zukünftige Einsatzszenarien konnte das System bis auf die mechanische Probenzufuhr mittels einer WLAN-Verbindung von einem Laptop aus ferngesteuert werden. Zudem war es bis auf eine externe Stromversorgung hinsichtlich der Gasversorgung autonom aufgebaut.

In Wiesbaden bestand die Möglichkeit während der Messkampagne beim BKA ein weites Spektrum an authentischen Asservaten, Einsatzwerkzeugen und weiteren Gegenständen auf Betäubungsmittel und Sprengstoffe zu untersuchen.

Die Abbildung 9 zeigt beispielsweise die Messdaten einer erfolgreichen Detektion von Carfentanil auf einer präparierten Aluminiumfolie mittels Laserdesorption und chemischer Ionisation (LD-CI-ITMS).



**Abbildung 9 MS/MS Messung mittels LD-CI von 400 ng Carfentanil die auf einer Aluminiumoberfläche apliziert wurden**

Eine sichergestellte Lederjacke die zum schmuggeln von Cocain verwendet wurde konnte ebenfalls im Rahmen dieser Messkampagne beprobt werden, wobei der Kontakt mit Cocain erfolgreich nachgewiesen werden konnte.

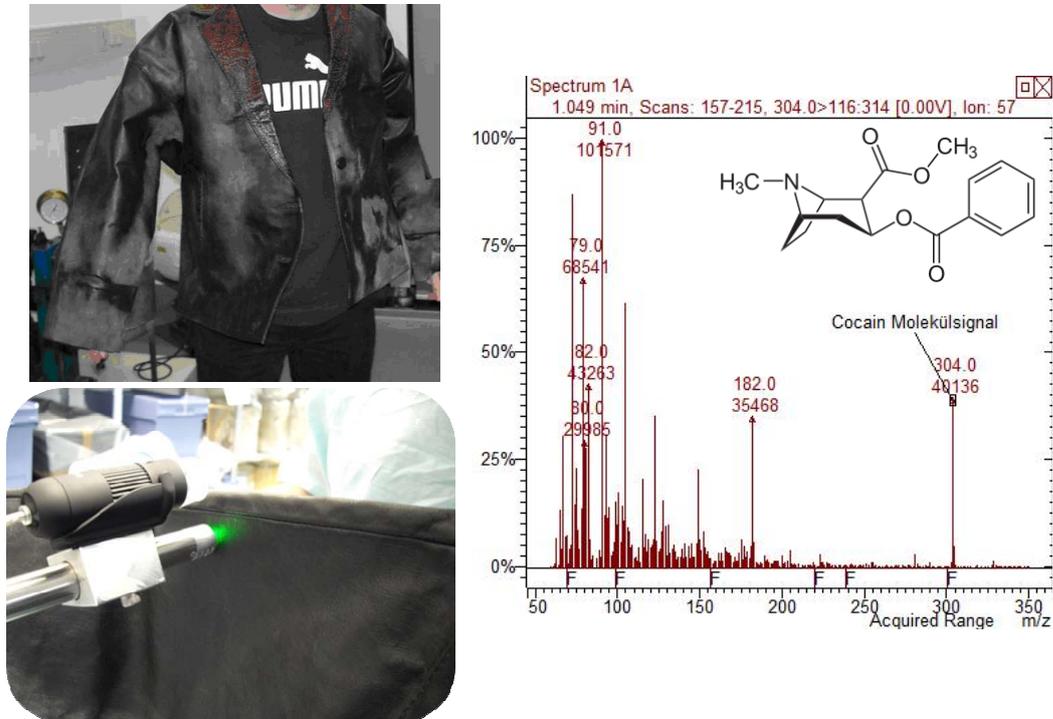
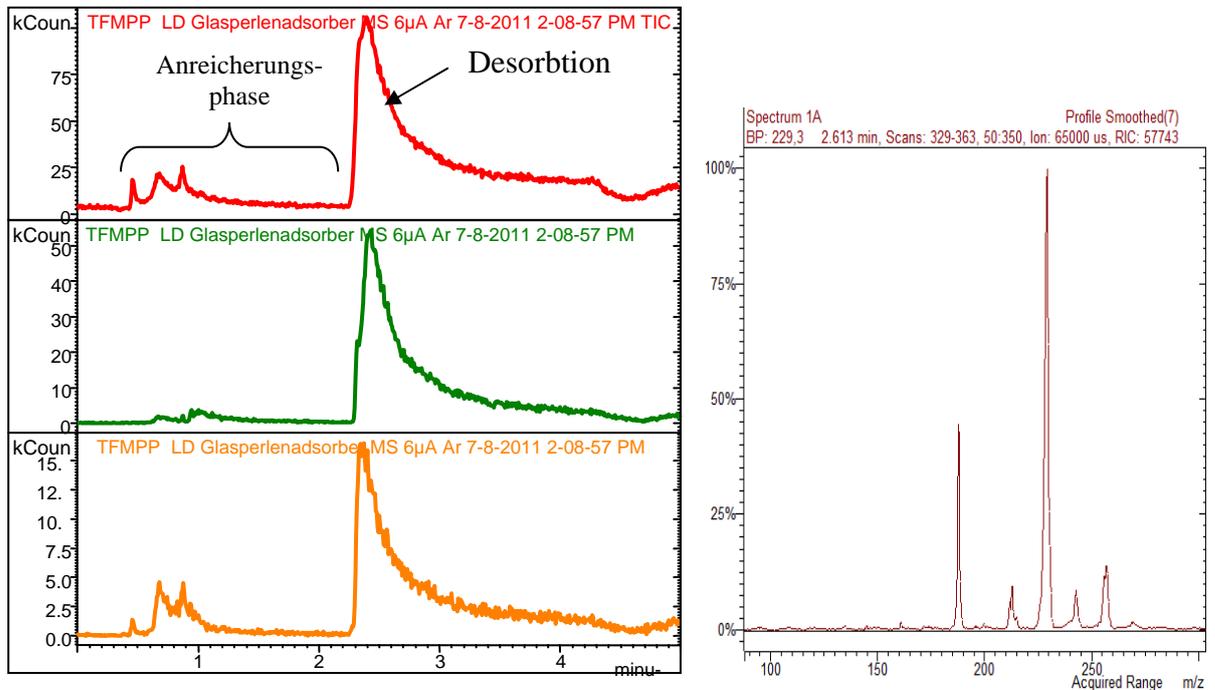


Abbildung 10 MS Messung mittels LD-CI von der Oberfläche einer Cocain kontaminierten Lederjacke

Auf die Messungen in Wiesbaden folgte eine weitere Messkampagne in München, bei der die Anreicherungseinheit der Firma Airsense modular in das Detektionssystem zwischen Endoskop und Ionenfalle integriert wurde. Die Anreicherungseinheit basiert auf einer austauschbaren Adsorberkartusche, die während der Anreicherungsphase mittels eines Peltier-Elements gekühlt werden kann und für die Messung durch schnelles Aufheizen thermisch Desorbiert wird. Nach der Anreicherungsphase werden die Trägergasflüsse durch integrierte Ventile so gesteuert, dass die Adsorbermatrix während der Desorptionsphase im Rückfluss mit einem extern eingespeisten Trägergas wie Helium (He) in Richtung des MS durchspült wird. Dies bewirkt eine hohe Analytkonzentration in einem kleinen Trägergasvolumen, das dem Messsystem zugeführt wird und das Erreichen niedrigerer Nachweisgrenzen bei entsprechender Anreicherung ermöglicht.

Im Folgenden sind Messungen dargestellt von Trifluormethylphenylpiperazin (TFMPP) in Abbildung 11 und Piperonylmethylketon (PMK) in Abbildung 12, jeweils mit 30 Sekunden Anreicherungszeit. In der Zeit der Anreicherung gelangt auch Probe zum MS, die Signale entsprechen dabei den Signalintensitäten einer Messung ohne Anreicherungseinheit und kön-

nen als Bezug für die Anreicherungs-effizienz genutzt werden. Je nach Art des Analyten kann das Adsorbermedium angepasst werden so wurde TFMPP auf silylierten Glaskugeln ( $\text{\O}1$  mm) und PMK auf Tenax<sup>®</sup> angereichert. Die anschließende Detektion erfolgte mittels SPI-ITMS im Full Scan Modus (50-350 m/z).



**Abbildung 11** Messung von TFMPP (230 m/z) mittels LD-SPI-ITMS, Probe von Alufolie desorbiert 30s auf silyl. Glaskugeln angereichert Desorption bei 250 °C

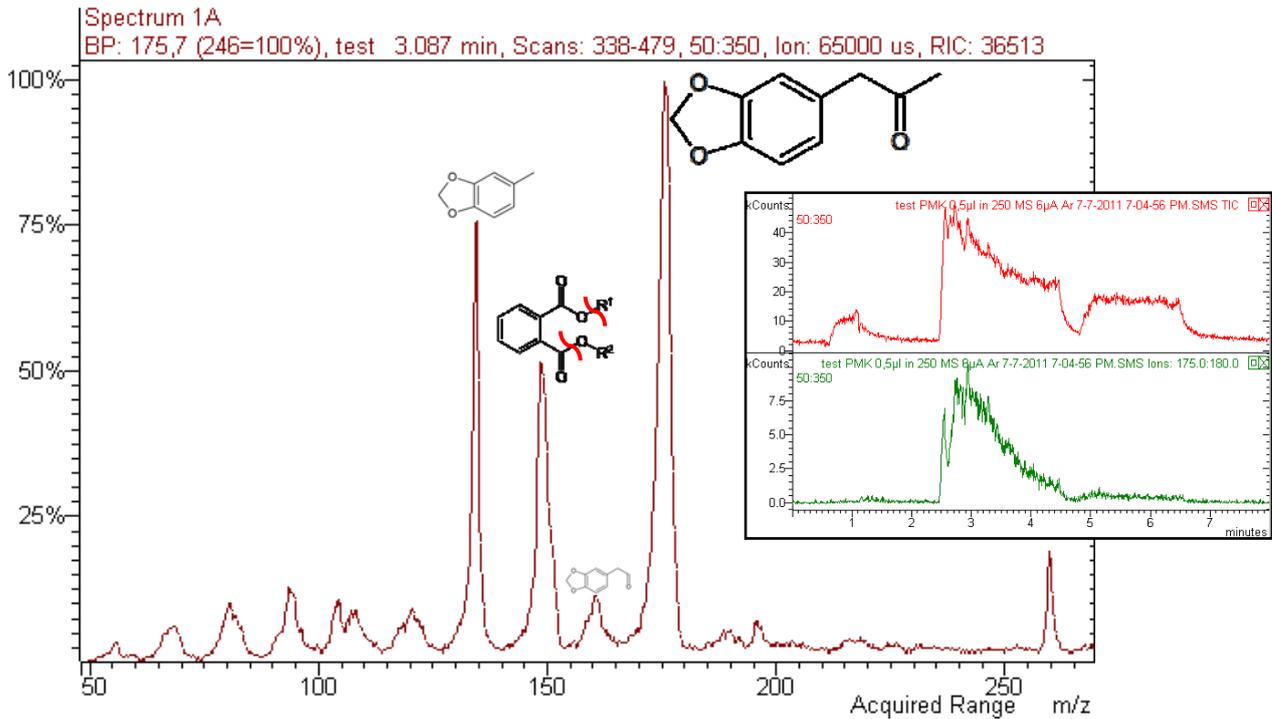


Abbildung 12 Messung von PMK (178 m/z) mittels SPI-ITMS, Probe aus Gasphase 30s auf Tenax® angereichert  
 Desorption bei 250 °C

Das Arbeitspaket 1.8 konnte mittels der Laborversuche und den Messungen während der Messkampagne beim BKA und den daraus resultierenden Daten erfolgreich abgeschlossen werden.

## **II.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Die Aufwendungen für Personalmittel, die aus der Bearbeitung der Arbeitspakete resultieren, stellen mit knapp der Hälfte des Gesamtetats den größten Anteil der Gesamtmittel dar (Pos. Nr. 837). Die Position „vorhabensspezifischer Ausschreibungen“ umfassen den nachfolgend größten Anteil der Zuwendungen (Pos. Nr. 847). In den nächsten Positionen kommen in absteigender Reihenfolge die Aufwendungen für Material der Entwicklungsarbeiten (Pos. Nr. 813), die anfallenden Verwaltungskosten (Pos. Nr. 860) und Reisekosten für Messkampagnen in Rostock, Wiesbaden und Berlin sowie Projekttreffen (Pos. Nr. 838).

## **II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Entsprechend der aufgeführten Arbeitspakete und der sich daraus erzielten Ergebnisse waren alle Arbeiten notwendig und angemessen.

## **II.4. Voraussichtlicherer Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes**

Die Ergebnisse und aufgebauten Systeme aus dem Safe Inside Projekts sollen im fortführenden Forschungsvorhaben der EVA-TICDEx Verbundskizze eingebracht werden. Des Weiteren können Systemkomponenten in anderen Anwendungsszenarien zum Know-How Ausbau der Arbeitsgruppe und des Institutes eingebracht werden.

## **II.5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Im Feld der Massenspektrometrie gestützten Detektion von sicherheitsrelevanten Substanzen wie Betäubungsmittel und Explosivstoffen mit den eingesetzten Probeneinlasssystemen sind dem ZE keine entsprechenden Forschungsergebnisse bekannt geworden.

## II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

### A. Veröffentlichungen in „peer-review-Journalen“:

#### „Veröffentlichung 1“:

Hölzer J. et al. *Ionization Potentials of narcotics especially Piperacine measured with Single Photon Ionization Mass Spectrometry Using Synchrotron Radiation*

(Einreichung geplant für Anfang 2012)

#### „Veröffentlichung 2“:

Hölzer J. et al. *Ionization Potentials of narcotics especially synthetic cannabinoids measured with Single Photon Ionization Mass Spectrometry Using Synchrotron Radiation*

(Einreichung geplant für Anfang 2012)

#### „Veröffentlichung 3“:

Hölzer J. et al. *Comparison of trapping efficiencies in Ion Trap Mass Spectrometers using internal or external Single Photon Ionization*

(Einreichung geplant für Anfang 2012)

### Weitere geplante Veröffentlichungen

- BESSY Messkampagne 2010
- On-Line Messungen von Prozessgasemissionen mittels Einzelphotonenionisations-Ionenfallen-Massenspektrometrie

### B. Weitere Veröffentlichungen:

- Future Security 2008, Karlsruhe, Poster, “The ‘Safe Inside’ Project – Enhancing the iontrap-MS analysis and basic work on laser desorption”
- Lebensmittelchemikertage GDCH 2008, Kaiserslautern, “Online Überwachung von Röstprozessen mittels Einzelphotonenionisation-Ionenfallen Massenspektrometrie (SPI-IT-MS/MS)”

- Artikel im Jahresbericht 2008/9 des Joint Mass Spectrometry Centre, „Nachweis von Sprengstoff- und Drogenspuren durch die Kombination neuartiger weicher Ionisationstechnologien und Ionenfallenmassenspektrometrie“
- ASMS 2009, Philadelphia USA, Poster, „Detection of Security Relevant Substances with Single Photon Ionization Mass Spectrometry within Complex Matrices (SPI-IT-MS/MS)“
- Artikel im Jahresbericht 2009/10 des Joint Mass Spectrometry Centre – „Vor-Ort-Analyse von Suren illegaler Drogen mit einem neu entwickelten mobilen Photoionisations-Ionenfallenmassenspektrometer“
- Artikel im Jahresbericht 2010/11 des Joint Mass Spectrometry Centre – „Determination of Ionisation and Fragmentation energies of security relevant substances by Single Photon Ionisation using Synchrotron radiation at BESSY II“
- Workshop „Sicherheit durch innovative Detektionstechnologien“, 2011, Vortrag, „SAFE INSIDE: Detektion von sicherheitsrelevanten Substanzen in schwer zugänglichen Orten“

## Anhang

### A. Abkürzungsverzeichnis

AP	appearance point - Punkt ab dem Fragmente auftreten
BBK	Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe, Bonn
BESSY	Berliner Elektronen-Speicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m. b. H., Berlin
BKA	Bundeskriminalamt, Wiesbaden
EVE-TICDEx	Evaluierung von Detektoren zum Aufspüren von Chemikalien, Drogen und Explosivstoffen sowie ihrer Vorprodukte am Beispiel illegaler Laboratorien
HMGU	Helmholtz Zentrum München – Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt, Neuherberg
IE	Ionisationsenergie
IMS	Ionenmobilitätsspektrometer
ITMS	<i>engl.: ion trap mass spectrometer</i> , Ionenfallenmassenspektrometer
LD	Laserdesorption
MS	Massenspektrometer
MS/MS	Tandem-Massenspektrometrie
MS <sup>n</sup>	Multidimensionale -Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladungs-verhältnis
SPI	<i>engl.: single photon ionization</i> , Einzelphotonenionisation
SPME	solid phase micro extraction
UR	Universität Rostock
VUV	Vakuum ultra-violett
XUV	extrem ultra-violett