

Fortgeschrittenen-Praktikum

Untersuchung der photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau auf nanoporösem Titandioxid mittels Massenspektrometrie und UV-Vis-Spektroskopie

Versuchsanleitung

Institut für Angewandte Physik



Arbeitsgruppe Prof. Dr. Michael Dürr: Cluster-Oberflächendynamik
und Rastertunnelmikroskopie

Verfasst von: Aaron Herrmann (aaron.herrmann@physik.uni-giessen.de)
Letzte Änderung: 20.10.2023

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	4
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 UV-Vis-Spektroskopie	5
2.1.1 Instrumentierung	6
2.2 Massenspektrometrie	7
2.2.1 DINeC-Massenspektrometrie	8
2.3 Nanoporöses Titandioxid	11
2.4 Methylenblau	12
3 Versuchsdurchführung	14
3.1 Präparation der Methylenblau-Proben auf TiO ₂	14
3.1.1 Präparation der nanoporösen TiO ₂ -Schichten	14
3.1.2 Einfärben der TiO ₂ -Schichten	14
3.2 Präparation der Methylenblau-Proben ohne TiO ₂	14
3.3 Belichtung	14
3.4 Präparation der Textmarker-Proben	15
3.5 UV-Vis-Messungen	15
3.6 DINeC-Messungen	15
3.6.1 Angiotensin-II-Referenz	15
3.6.2 Methylenblau-Proben	16
3.6.3 Textmarker-Probe	16
4 Auswertung	17
4.1 Titandioxid-Schichten	17
4.2 Belichtung	17
4.3 UV-Vis-Messungen	17
4.3.1 Methylenblau	17
4.3.2 Textmarker	17
4.4 DINeC-Messungen	18
4.4.1 Angiotensin-II-Referenz	18
4.4.2 Methylenblau	18
4.4.3 Vergleich der UV-Vis- und DINeC-Messungen	18
4.4.4 Textmarker	18
Literatur	19
Anhang	21

A Präparation der nanoporösen TiO₂-Schichten	21
B Bedienung des UV-Vis-Spektrometers	23
C Bedienung der DINeC-Anlagen	25
C.1 Instrumentierung der DINeC1-Anlage	25
C.1.1 Belüften der Anlage und Probeneinbau	25
C.1.2 Inbetriebnahme der Anlage vorbereitend auf Messungen	27
C.2 Instrumentierung der DINeC2-Anlage	28
C.2.1 Belüften der Anlage und Probeneinbau	28
C.2.2 Inbetriebnahme der Anlage vorbereitend auf Messungen	29
C.3 Instrumentierung der DINeC3-Anlage	30
C.3.1 Belüften der Anlage und Probeneinbau	30
C.3.2 Inbetriebnahme der Anlage vorbereitend auf Messungen	32
C.4 Messungen	32
C.5 Software	32
C.5.1 Datenaufnahme	32
C.5.2 MS-MS-Experimente	32
C.5.3 Datenbearbeitung	33

1 Einleitung

Dieser Versuch beschäftigt sich mit der Entfärbung von Methylenblau auf nanoporösem Titandioxid (TiO_2) als photokatalytischem Prozess. Zur Untersuchung dieses Prozesses, der z. B. in selbstreinigenden Schichten Verwendung findet, werden die Massenspektrometrie (MS) und die UV-Vis-Absorptionspektroskopie als zwei komplementäre Analysemethoden verwendet.

Vor der eigentlichen Versuchsdurchführung werden die benötigten Schichten aus transparentem nanoporösem Titandioxid auf Glas hergestellt. Im Versuch werden diese dann zunächst mit Methylenblau eingefärbt. Die eingefärbten Proben werden für unterschiedliche Zeiten (5 - 180 min) mit Licht bestrahlt, wodurch sich der Farbstoff zersetzt. Der Vergleich von Massenspektren und UV-Vis-Spektren der bestrahlten Proben und einer unbestrahlten Referenzprobe ermöglicht die Untersuchung der durch die Strahlung induzierten Effekte in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer.

Um mögliche strahlungsinduzierte Effekte auf den photokatalytischen Effekt der TiO_2 -Schichten zurückführen zu können, präparieren Sie entsprechende Vergleichsproben, indem Sie eine wässrige Methylenblau-Lösung auf Glas ohne TiO_2 auftropfen. Diese unterziehen Sie der gleichen Belichtung wie die Methylenblau-Proben auf TiO_2 und vergleichen dann entsprechende UV-Vis- und DINeC-Spektren.

Ergänzend wird als zweite Substanz der Farbstoff eines orangefarbenen Textmarkers mit den beiden Methoden analysiert und mit mittels MS identifiziert.

In diesem Praktikumsversuch sollen Sie die photokatalytische Selbstreinigung von nanoporösem Titandioxid als Oberflächeneffekt am Beispiel der Entfärbung von Methylenblau kennenlernen und die ablaufenden Prozesse nachvollziehen. Dazu verwenden Sie die weit verbreiteten Methoden der Massenspektrometrie und der UV-Vis-Spektroskopie. Darüber hinaus übernehmen Sie alle präparativen Schritte selbst; Sie erhalten dadurch, sowie durch die Bedienung der Messanlagen, einen Einblick in die präparative/analytische Laborarbeit.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie wird in verschiedenen Anwendungskontexten, bspw. in der analytischen Chemie, den Materialwissenschaften, der Lebensmittelindustrie oder der Forensik, eingesetzt, da sie Informationen über wichtige Moleküleigenschaften liefert. Sie zeichnet sich durch hohe Sensitivität, simple Probenpräparation und kurze Messzeiten aus^[1,2].

Die UV-Vis-Spektroskopie basiert auf der Messung der Absorbanz A (auch Extinktion) von eingestrahltem ultraviolettem (UV) und sichtbarem (engl. visible, kurz Vis) Licht durch eine Probe und deren spektrale, d.h. wellenlängenabhängige, Analyse. Die Absorbanz A enthält dabei Informationen über Absorption, Streuung, Reflexion und Beugung an und in der Probe.

Eigentliche Messgröße in der UV-Vis-Spektroskopie ist die Intensität des durch die Probe transmittierten Lichts. Das Verhältnis der Intensität von transmittierter Strahlung I , die den Detektor erreicht, zur Intensität der eingestrahlten Strahlung I_0 ist definiert als Transmissionsgrad T (vgl. Gl. (1)). Die Absorbanz A ist über den dekadischen Logarithmus des Kehrwerts des Transmissionsgrades gegeben (vgl. Gl. (2)).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2)$$

Abbildung 1 zeigt beispielhaft ein UV-Vis-Spektrum des violetten Farbstoffes Rhodamin 3B (auch bekannt als „Basic Violet 11“). Aufgetragen ist die Absorbanz des Farbstoffes in wässriger Lösung gegen die Wellenlänge. Zu erkennen ist ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von ca. 560 nm. Dieses ist dem $S_1 \leftarrow S_0$ Singulett $\pi - \pi^*$ -Übergang zuzuordnen. Neben diesem Hauptpeak in der Absorption ist eine Schulter bei ca. 525 nm zu beobachten. Diese lässt sich durch Anregung in einen vibronisch angeregten Singulett-Zustand verstehen. Die diskutierten Beiträge zur Absorption im mittleren Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums ergeben zusammengenommen den violetten Farbeindruck des Farbstoffes.

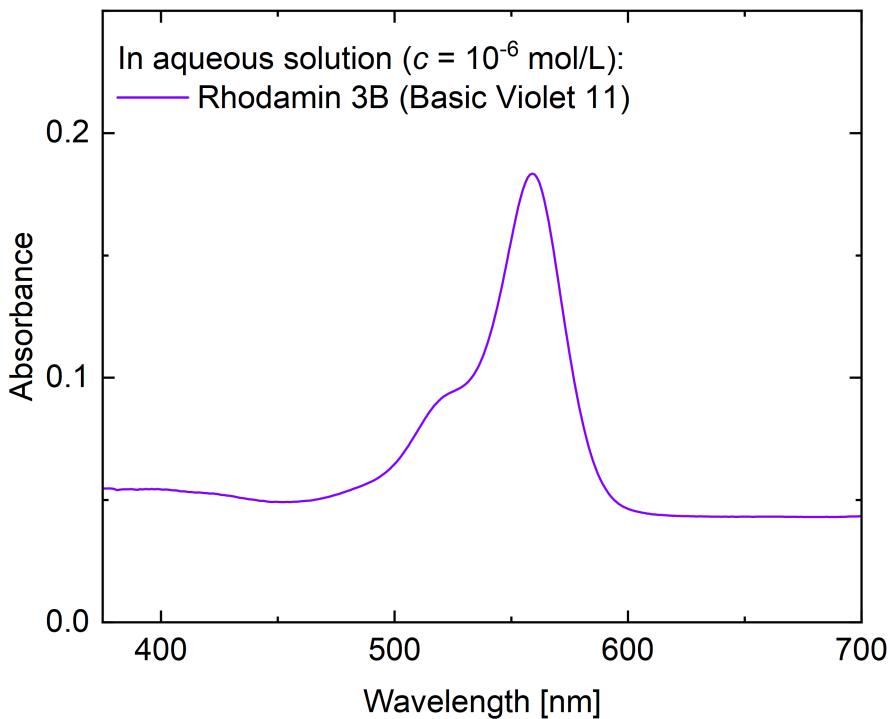


Abbildung 1: **UV-Vis-Spektrum des Farbstoffes Rhodamin 3B in wässriger Lösung.** Das Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von ca. 560 nm ist dem Singulett $S_1 \leftarrow S_0$ $\pi - \pi^*$ -Übergang zuzuordnen. Die Schulter bei ca. 525 nm wird von vibronischen Übergängen hervorgerufen. Diese Beiträge zur Absorption im mittleren, sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums ergeben den violetten Farbeindruck.

2.1.1 Instrumentierung

Für UV-Vis Spektrophotometer existieren unterschiedliche Typen der Realisierung. Im Versuch werden Sie ein LAMBDA™ 365 UV-Vis Spektrophotometer der Firma PerkinElmer® Inc. verwenden. Dabei handelt es sich um ein Zweistrahl-UV-Vis Spektrophotometer. In einem Zweistrahl-Spektrometer fällt das Licht gleichzeitig durch die zu untersuchende Probe und durch eine Referenz. Gemessen wird die Intensität des jeweils transmittierten Lichts, ausgegeben wird das Verhältnis der beiden Strahlintensitäten $I_{\text{Probe}}/I_{\text{Ref}}$. Dadurch werden Effekte wie Reflexion etc. berücksichtigt und man erhält im Idealfall Transmission bzw. Absorbanz ohne Einfluss der Küvette und des Lösemittels (bei Proben in Lösung) bzw. ohne Einfluss des Substrats (bei Festkörpern).

Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers. Das Spektrometer besitzt als Lichtquellen eine Wolfram- und eine Deuteriumlampe, wodurch ein großer Spektralbereich (190 - 800 nm) abgedeckt wird.

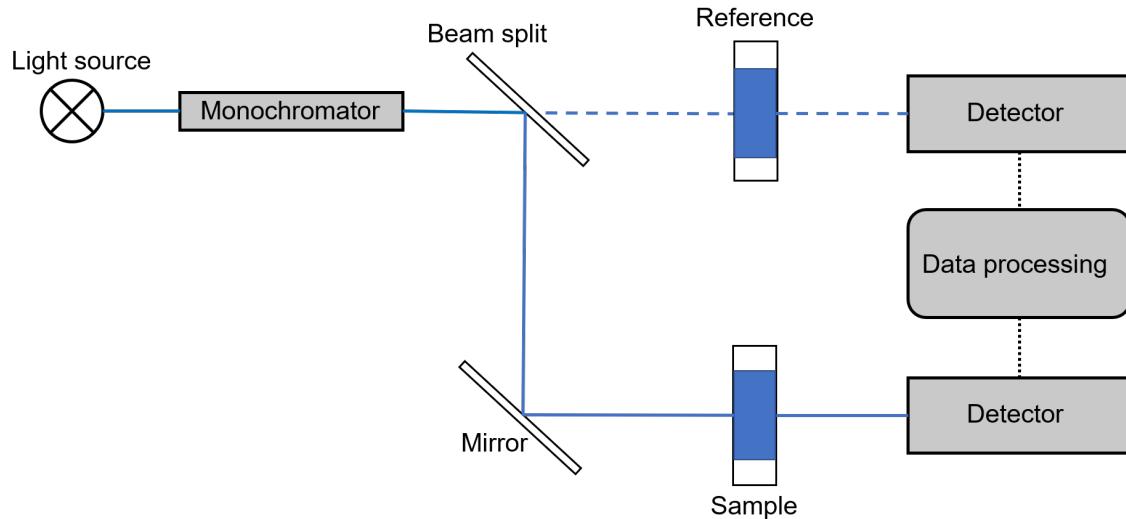


Abbildung 2: **Schematischer Strahlengang des Lichts im UV-Vis-Spektrometer.** Als Lichtquelle dient je nach Wellenlängenbereich eine Wolfram- oder eine Deuteriumlampe. Das Licht fällt durch einen Monochromator, der die jeweilige Wellenlänge selektiert. Danach wird der Lichtstrahl geteilt und passiert die Referenz und die Probe. Das jeweils transmittierte Licht wird detektiert. Als Ergebnis liefert die Messung das Verhältnis der beiden Strahlintensitäten.

2.2 Massenspektrometrie

Das Feld der Massenspektrometrie umfasst verschiedenste Methodiken, die elektrische und magnetische Felder nutzen, um die Zusammensetzung einer Probe nach der atomaren/molekularen Masse ihrer Bestandteile zu analysieren. So können z. B. in Gesteinsproben die atomare Zusammensetzung oder zur Altersbestimmung die Isotopenverhältnisse bestimmt werden. Darüber hinaus können auch molekulare Proben untersucht werden, was einen weiten Einsatzbereich in der Biotechnologie zur Folge hat.

Genauer ist, aufgrund der Nutzung von *E*- und *B*-Feldern, nur die Analyse des Masse-zu-Ladung-Verhältnis möglich. In der Massenspektrometrie gibt man dieses Verhältnis einheitenlos mit m/z an. Dabei ist m die Massenzahl in Da bzw. u und z die Ladungszahl in Elementarladungen. Es folgt, dass nur geladene Teilchen (d. h.

Ionen) analysierbar sind. Es ist also notwendig, die Analyten in die Gasphase zu überführen und zu ionisieren. Für Analyten die in Lösung vorliegen ist die sog. Elektrosprayionisation (engl. **electrospray ionization**, ESI) eine etablierte Ionisationsmethode. Dabei wird die Lösung durch eine Metallkapillare geleitet, an deren Spitze ein elektrisches Potential angelegt ist. Dadurch bildet sich zwischen der Kapillare und einer Gegenelektrode ein elektrisches Feld aus. Letzteres führt dazu, dass geladene Tröpfchen aus der Kapillare austreten. Die Verdampfung des Lösemittels, oft unterstützt durch ein inertes Trägergas, führt zur Coulomb-Explosion, wodurch schließlich freie Ionen in der Gasphase vorliegen. Für Festkörper gibt es eine Vielzahl an anwendungsorientierten Desorptions-/Ionisationsmethoden, bspw. die Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. **secondary ion mass spectrometry**, SIMS) oder die matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (engl. **matrix-assisted laser-desorption/ionization**, MALDI). In diesem Versuch wird die clusterinduzierte Desorption/Ionisation (engl. **desorption/ionization induced by neutral clusters**, DINeC) als besonders sanfte Methode verwendet^[3–6]. Sanft bedeutet in diesem Kontext, dass Fragmentierung von organischen Molekülen mit $m/z < 3000$ nur in äußerst geringem Maße auftritt.

2.2.1 DINeC-Massenspektrometrie

2.2.1.1 Desorptions-/Ionisationsprozess Die DINeC-Massenspektrometrie basiert auf dem Beschuss der Probenoberfläche mit neutralen SO₂-Clustern, bestehend aus 10^3 - 10^4 SO₂-Molekülen. Beim Auftreffen des Clusters auf der Oberfläche können Analyt-Moleküle im Cluster gelöst und desorbiert werden (vgl. Abbildung 3). Die Ionisation erfolgt zumeist durch Protonenaufnahme und läuft in der durch die SO₂-Cluster erzeugten sauren Umgebung auf der Oberfläche bevorzugt ab. Es wurden aber auch andere Ionisationsmechanismen beobachtet, z. B. durch Elektronenabgabe in Anwesenheit eines Metallatoms/-ions. Der Desorptions- und Ionisationsprozess ist komplex und wird durch das hohe Dipolmoment der SO₂-Moleküle begünstigt^[5, 6, 8].

2.2.1.2 Instrumentierung Der benötigte Clusterstrahl wird durch Überschallexpansion erzeugt, indem ein Gasgemisch aus SO₂ und He mit 15 bar gepulst über eine Düse in eine Hochvakuumkammer geleitet wird. Helium dient hier als inertes Trägergas. Ein sogenannter Skimmer sorgt dafür, dass der äußere Teil des Clusterstrahls abgeschält wird und der Clusterstrahl somit wohldefiniert auf die Probe trifft.

Die desorbierten Ionen werden massenselektiv detektiert, in den DINeC-Anlagen der AG Dürr erfolgt dies über ein Ionenfallen-Massenspektrometer (*Bruker ama-Zon*). Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung des beschriebenen Aufbaus.

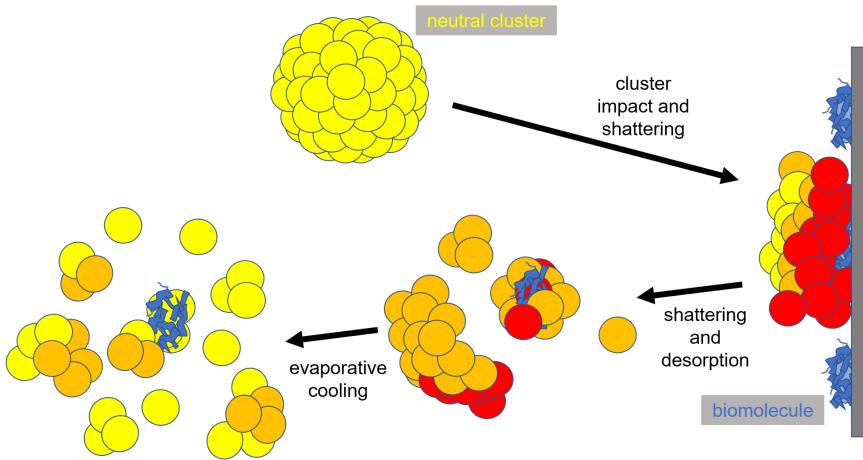


Abbildung 3: **Schematische Darstellung des Desorptions-/Ionisationsvergangs durch SO₂-Cluster.** Der Cluster trifft auf die Probenoberfläche und fragmentiert. Im Falle des dargestellten Biomoleküls findet die Ionisation bereits auf der Oberfläche statt. Die ionisierten Moleküle werden im Cluster gelöst und desorbiert. Die flüchtigen SO₂-Moleküle dampfen im weiteren Verlauf ab. Nach [7].

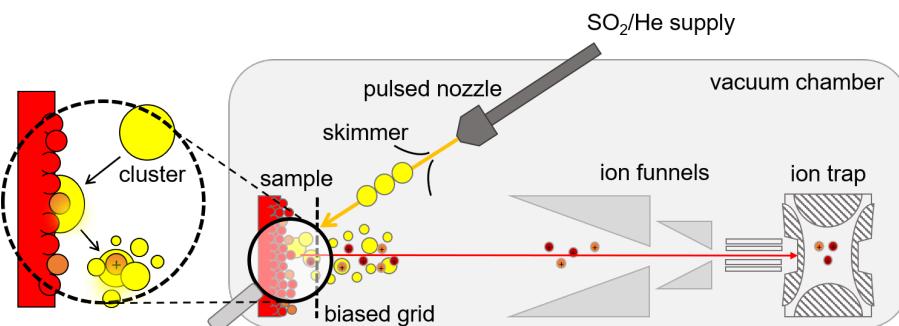


Abbildung 4: **Schematische Darstellung des Aufbaus der DINEC-Anlagen und der Clusterstrahlführung.** Dargestellt ist der einfallende Clusterstrahl (gelb), der die Düse verlässt und zunächst den Skimmer passiert, bevor er auf die Probe trifft. Vergrößert dargestellt ist der Desorptions-/Ionisationsprozess der Analyt-Moleküle auf der Probe. Die entstehenden Ionen werden über ein Gitter in Richtung Transfereinheit, bestehend aus zwei hintereinander geschalteten Ionentrichtern und Oktupollinsen, abgesaugt. Durch die Transfereinheit werden die Ionen in die Ionenfalle geführt. Nach [5].

2.2.1.3 Ionenfalle In den Anlagen der AG Dürr werden Quadrupol-Ionenfallen (auch Paul-Fallen) verwendet. Diese bestehen im Kern aus zwei hyperbolischen Endkappen mit einer hyperbolischen Ringelektrode dazwischen (vgl. Abbildung 5). Letztere wird zum einen mit einer Gleichspannung und zum anderen mit einer hochfrequenten Wechselspannung betrieben. Ergebnis ist ein zylindersymmetrisches elektrisches Feld. In diesem Feld existieren für Ionen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladung-Verhältnissen m/z verschiedenste Trajektorien, die in stabile und instabile Trajektorien aufgeteilt werden können. Ionen, die in die Falle eintreten und auf stabile Bahnen gelangen, können in der Falle gespeichert werden. Bei bekannter Geometrie der Ionenfalle kann über Variation der Gleich- und Wechselspannungsamplitude, sowie der Frequenz der Wechselspannung, ein Feld eingestellt werden, das für Ionen eines großen Massenbereiches stabile Bahnen besitzt. Somit lassen sich die Ionen für eine gewisse Zeit in der Falle speichern^[9, 10].

Durch Variation der Parameter, beispielsweise der Wechselspannungsamplitude, werden die Bahnen von Ionen bestimmter Massen instabil. Sie verlassen die Falle in einer gewissen Richtung. Stimmt man den Vorgang so ab, dass die Ionen die Falle in Richtung Detektor verlassen, ermöglicht dies die massenspektrometrische Analyse der Ionen^[9, 10].

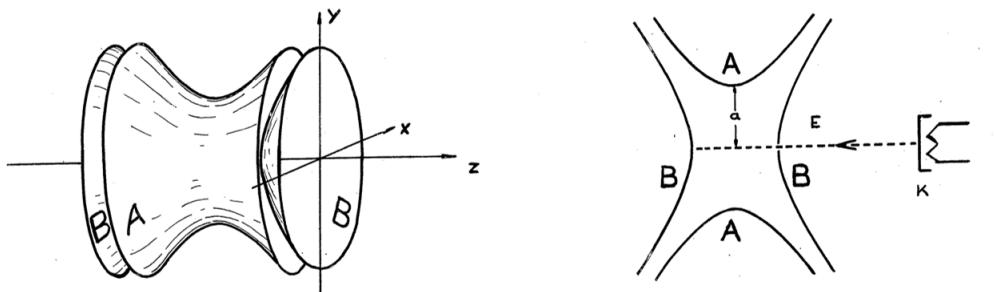


Abbildung 5: **Schematische Darstellung der Elektroden einer Quadrupol-Ionenfalle.** A bezeichnet die Ringelektrode und B die vordere und hintere Endkappe. Im Schnitt durch die y-Achse (rechts) erkennt man die hyperbolische Form der drei Elektroden. Aus [11].

2.2.1.4 MS-MS-Experimente Zur weiteren Analyse der desorbierten Ionen stehen sogenannte MS-MS-Experimente zur Verfügung. Dabei wird ein interessanter Peak des Spektrums in der Ionenfalle isoliert, indem die Fallparameter so gesetzt werden, dass nur ein enger m/z -Bereich in der Falle stabil ist. Durch eine höhere Wechselfeldamplitude werden Stöße der isolierten Spezies mit dem Hintergrundgas in der Falle (He) erzeugt, wodurch die Fragmentierung induziert wird (sog.

kollisionsinduzierte Fragmentierung, engl. **collision-induced dissociation**, CID). Die entstehenden Fragmente sind spezifisch für die isolierten Ionen, sie können also Aufschluss über das Mutter-Ion geben. Es ist möglich, mit einem der entstandenen Fragmente den Vorgang zu wiederholen, man spricht von MS-MS-MS-Experimenten oder kürzer MS³. Führt man diese Experimente vertiefend fort, spricht man von MSⁿ-Experimenten. Dabei ist jedoch die in jedem Schritt reduzierte Signalintensität zu beachten.

2.2.1.5 Referenzmolekül Angiotensin II Das Oligopeptid Angiotensin II (ATII) wird als Referenzmolekül verwendet. Es besteht aus acht Aminosäuren (im Dreibuchstabencode: Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe) und hat damit eine Masse von 1045,5 u. Die Strukturformel ist in Abbildung 6 dargestellt.

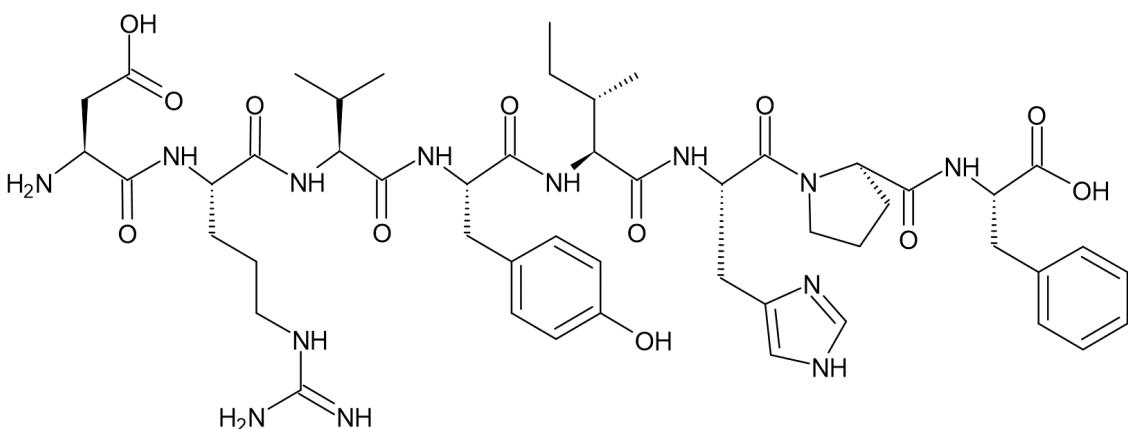
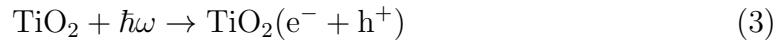


Abbildung 6: **Strukturformel des Oktapeptids Angiotensin II.** Angiotensin II wird in den DINeC-Anlagen der AG Dürr als Referenzmolekül verwendet.

2.3 Nanoporöses Titandioxid

Nanoporöses Titandioxid (auch nanokristallines Titandioxid (nc-TiO₂) genannt, mit Partikelgrößen von wenigen nm bis einige 100 nm) hat in den vergangenen Jahren durch viele verschiedene Anwendungsmöglichkeiten an Interesse gewonnen. Grund dafür sind unter anderem die photokatalytischen Eigenschaften^[12-15]. In der Anatas-Phase ist TiO₂ ein Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g \approx 3,2$ eV^[15]. Wird ein Photon mit einer Energie $\hbar\omega > E_g$ eingestrahlt, kann dieses in TiO₂ ein Elektron-Loch-Paar erzeugen:



Wenn diese Ladungsträger zur Oberfläche diffundieren können, können dort Adsorbate reduziert oder oxidiert werden. Dieser Prozess ist in Gl. (4) beispielhaft für Wasser ausgeführt:



Dies führt zur Zersetzung von organischen Adsorbaten auf der Oberfläche, weshalb man den Effekt als photokatalytische Selbstreinigung bezeichnet.

Nanoporöse nc-TiO₂-Schichten bestehen aus Nanopartikeln, die in einer offenen (porösen) Struktur vorliegen. Nanoporöse Strukturen verstärken den photokatalytischen Effekt, weil sie eine effektive Oberfläche besitzen, die ca. um einen Faktor 1000 größer ist als die geometrische Oberfläche. Abbildung 7 zeigt zwei Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (engl. scanning electron microscope, SEM) von nanoporösen nc-TiO₂-Schichten mit verschiedenen Partikelgrößen.

Im Versuch werden transparente nc-TiO₂-Schichten (Partikelgröße 15 - 20 nm) verwendet, um die Analyse mittels UV-Vis-Spektroskopie zu ermöglichen.

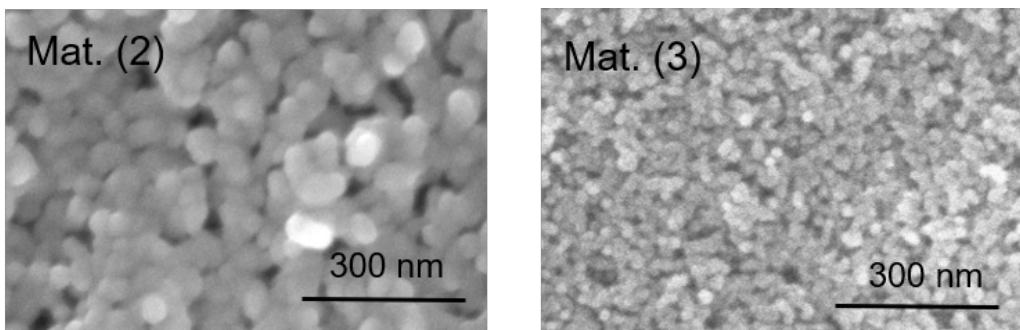


Abbildung 7: **SEM-Aufnahmen von nc-TiO₂-Oberflächen.** Erkennbar sind die aus TiO₂-Nanopartikeln aufgebauten porösen Schichten. Aus [16].

2.4 Methylenblau

Methylenblau ist ein kationischer Farbstoff, der weit verbreitet in verschiedenen Anwendungskontexten Verwendung findet. Am prominentesten beispielsweise in der Färbetechnik als Grundfarbstoff, aber auch in der analytischen Chemie und in der Medizin^[17]. In Abbildung 8 ist die Strukturformel des Methylenblau dargestellt. Die molare Masse beträgt 319,9 g · mol⁻¹.

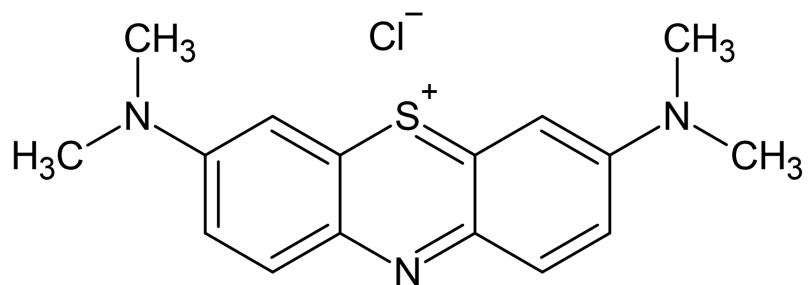


Abbildung 8: **Strukturformel des Farbstoffs Methylenblau.** Erkennbar sind das organische Kation und das Chloridanion.

Der Abbau von Methylenblau findet nach DIN 52980 als Prüfverfahren Anwendung zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von selbstreinigenden Schichten.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Präparation der Methylenblau-Proben auf TiO₂

3.1.1 Präparation der nanoporösen TiO₂-Schichten

An einem Termin vor der eigentlichen Versuchsdurchführung werden die für den Versuch benötigten Schichten aus transparentem nanoporösem TiO₂ hergestellt. Für die Arbeitsschritte siehe Anhang A. Machen Sie am Tag der Versuchsdurchführung ein Foto Ihrer gebrannten Schichten.

3.1.2 Einfärben der TiO₂-Schichten

Zum Einfärben der präparierten Schichten wird ein Färbetrog verwendet. Dieser wird mit ca. 100 ml einer wässrigen Methylenblau-Lösung der Konzentration 0,1 mM (entspricht 10⁻⁴ mol/L) gefüllt. Der Färbetrog wird mit Aluminiumfolie umwickelt, um die Lösung vor Umgebungslicht zu schützen.

Die präparierten Substrate werden zum Einfärben für 10 min in den Färbetrog gestellt. Anschließend werden die Substrate in Wasser geschwenkt und mit Stickstoff aus der Stickstoffpistole getrocknet. Zuletzt können die Substrate mit einem Diamantglasschneider in einzelne Proben zurecht geschnitten werden.

3.2 Präparation der Methylenblau-Proben ohne TiO₂

Um die Untersuchung des Effektes der TiO₂-Schichten zu ermöglichen, sollen Referenzproben ohne TiO₂ präpariert werden. Dazu werden einzelne Proben aus den Glasobjektträgern zurecht geschnitten. Auf diese werden mit einer Eppendorfpipette je 30 µl einer 10 mM wässrigen Methylenblau-Lösung aufgetropft. Anschließend werden die Proben im Exsikkator getrocknet.

3.3 Belichtung

Die Methylenblau-Proben mit und ohne TiO₂ sollen im dafür vorgesehenen Versuchsaufbau mit Licht bestrahlt werden. Nehmen Sie dafür jeweils sechs Proben mit und ohne TiO₂ und belichten Sie davon je eine für 5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min bzw. 180 min. Darüber hinaus behalten Sie sich jeweils eine unbelichtete Probe als Referenz. Dokumentieren Sie den optischen Eindruck der Proben zu jeder Belichtungsdauer.

3.4 Präparation der Textmarker-Proben

Die Präparation der Textmarker-Probe erfolgt durch einfaches Aufmalen eines Punktes des orangefarbenen Textmarkers (Marke: STABILO BOSS®, Art. No. 70/54). Als Substrat verwenden Sie einmal ein zurechtgeschnittenes Glassubstrat für eine UV-Vis-Messung und ein Silizium-Waferstück für die DINeC-Messungen. Die Proben können anschließend kurz an Luft trocknen.

3.5 UV-Vis-Messungen

Nehmen Sie UV-Vis-Spektren der Methylenblau-Referenzproben auf Glas und der Methylenblau-Proben auf TiO₂ zu jeder Belichtungszeit (Scansbereich: 800 - 400 nm) sowie ein Spektrum der Textmarker-Glasprobe (Scansbereich: 800 - 200 nm) auf. Folgen Sie dazu der Anleitung in Anhang B.

3.6 DINeC-Messungen

Der DINeC-Probenhalter fasst neben der ATII-Referenz vier weitere Proben. Um weitere Proben zu vermessen, muss die Anlage be- und entlüftet werden, was ca. 60 min beansprucht. Darüber hinaus müssen Sie pro Messzyklus die Messzeit der Proben mit einplanen.

Die zu messende Proben sind:

- die zwei unbelichteten Methylenblau-Referenzproben
- die beiden für 15 min belichteten Methylenblau-Proben
- die beiden für 60 min belichteten Methylenblau-Proben
- die Textmarker-Siliziumprobe

Sie müssen also zwei Messzyklen durchführen. Überlegen Sie sich vorher, wann Sie welche Proben einbauen und vermessen möchten, so können Sie Zeit sparen.

Die Bedienung der Anlage und der zugehörigen Software entnehmen Sie Anhang C.

3.6.1 Angiotensin-II-Referenz

Die Messung der ATII-Referenz dient zunächst dazu sicherzustellen, dass die Anlage fehlerlos läuft. Außerdem können anhand des Referenzspektrums anlagenspezifische Verunreinigungen identifiziert werden. Zu Beginn jedes Messzyklus messen Sie die

Referenz so lange, bis die Signalintensität einen näherungsweise konstanten Wert annimmt. Dies dauert in der Regel 20-30 min.

In Ihrem ersten Messzyklus können Sie an der ATII-Referenz die Durchführung eines MS-MS-Experimentes üben (siehe Anhang C.5.2).

3.6.2 Methylenblau-Proben

Für die Methylenblau-Proben ist eine Messdauer von etwa 5 min ausreichend.

3.6.3 Textmarker-Probe

Nehmen Sie ein Spektrum der Textmarker-Probe auf (etwa 15 min). Anschließend führen Sie MS-MS-Messungen an den Komponenten des Farbstoffs durch (Hinweis: Sie sollten drei Komponenten im Bereich bis $m/z = 500$ ausmachen können). Speichern Sie dabei Spektren der isolierten Komponente zunächst ohne Fragmentation und dann mit Fragmentation. Hier sind Messdauern von ca. 2 min zu empfehlen.

4 Auswertung

Im Folgenden finden Sie Aufgabenstellungen und Hinweise für die Auswertung dieses Versuches.

Allgemeine Hinweise: Verwenden Sie zur aussagekräftigen Darstellung Ihrer Daten ein geeignetes Programm (bspw. Origin). Achten Sie darauf, dass jedes Spektrum eindeutig der jeweiligen Probe bzw. Messung zuzuordnen ist. Darüber hinaus vereinfacht es die Interpretation, wenn Sie in Ihrer Darstellung auf die Vergleichbarkeit der Spektren achten, bspw. bei der Skalierung der y-Achsen.

4.1 Titandioxid-Schichten

Bewerten Sie die Qualität Ihrer fertig gebrannten Schichten anhand geeigneter Fotos.

4.2 Belichtung

Beschreiben Sie etwaige Farbveränderungen der Methylenblau-Proben zu den unterschiedlichen Belichtungsdauern anhand Ihrer Dokumentation.

4.3 UV-Vis-Messungen

4.3.1 Methylenblau

Stellen Sie die gemessenen UV-Vis-Spektren der Methylenblau-Proben in geeigneter Form dar. Diskutieren Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den Spektren, zum einen zwischen den Substraten und zum anderen auf den beiden Substraten zu den verschiedenen Belichtungszeiten.

Tragen Sie die Intensität der zwei dominanten Peaks (d. h. bei zwei Wellenlängen) als Funktion der Belichtungszeit auf. Um welche Wellenlängen handelt es sich? Wie ist das zeitliche Verhalten zu interpretieren?

4.3.2 Textmarker

Diskutieren Sie das UV-Vis-Spektrum der Textmarker-Probe.

4.4 DINeC-Messungen

4.4.1 Angiotensin-II-Referenz

Stellen Sie die Spektren der ATII-Referenz aus jedem Messzyklus dar. Wählen Sie eines der Spektren aus und stellen Sie den Bereich $m/z = 1042$ bis $m/z = 1054$ im Detail dar. Beantworten Sie dazu folgende Fragen:

1. Wo erwarten Sie den Peak des ATII-Moleküls?
2. Wie erklären Sie sich die Signatur, die Sie im ausgewählten Bereich des Spektrums erkennen können?

4.4.2 Methylenblau

Stellen Sie die Daten Ihrer mit DINeC vermessenen Methylenblau-Proben in geeigneter Form dar. Diskutieren Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Spektren und beantworten Sie dabei folgende Fragen:

1. Welche(r) Peak(s) im Spektrum lässt sich dem Methylenblau zuordnen?
2. Treten durch die Belichtung Veränderungen in den Massenspektren auf? Wenn ja, welche? Erklären Sie diese.

4.4.3 Vergleich der UV-Vis- und DINeC-Messungen

Diskutieren Sie zusammenfassend Ihre Ergebnisse aus den drei unterschiedlichen Experimenten zum Methylenblau (optischer Eindruck, UV-Vis und DINeC-MS). Liefern die drei Experimente übereinstimmende Ergebnisse? Überlegen Sie sich mögliche Erklärungsansätze für Übereinstimmungen und Unterschiede in Ihren Beobachtungen.

4.4.4 Textmarker

Stellen Sie die DINeC-Daten der Textmarker-Probe in geeigneter Form dar. Bearbeiten Sie dazu folgende Aufgabenstellungen:

1. Benennen Sie die Peakpositionen der Farbstoffkomponenten, die Sie mit MS-MS untersucht haben.
2. Ordnen Sie mithilfe geeigneter Literatur diese Farbstoffkomponenten bekannten Farbstoffen zu.

Literatur

- [1] F. Hinderer. *UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie*. Springer Spektrum, Wiesbaden, **2020**.
- [2] A. Müllertz, Y. Perrie, and T. Rades *Editors*. *Analytical Techniques in the Pharmaceutical Sciences*. Springer Nature, New York, **2016**.
- [3] A. Portz, K. Bomhardt, M. Rohnke, P. Schneider, A. Asperger, C. R. Gebhardt, and M. Dürr. *Soft cluster-induced desorption/ionization mass spectrometry: How soft is soft?* *Biointerphases* 15(2):021001, **2020**.
- [4] M. Baur, C. R. Gebhardt, and M. Dürr. *Desorption/ionization induced by neutral cluster impact as a soft and efficient ionization source for ion trap mass spectrometry of biomolecules*. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28(3):290-296, **2014**.
- [5] K. Bomhardt, P. Schneider, A. Portz, C. R. Gebhardt, and M. Dürr. *Analysis of Complex Molecules and Their Reactions on Surfaces by Means of Cluster-Induced Desorption/Ionization Mass Spectrometry*. *J. Vis. Exp.* 157, **2020**.
- [6] M. Baur, B.-J. Lee, C. R. Gebhardt, and M. Dürr. *Soft cluster-induced desorption and ionization of biomolecules—Influence of surface load and morphology on desorption efficiency*. *Appl. Phys. Lett.* 99(23):234103-234103, **2011**.
- [7] C. R. Gebhardt, A. Tomsic, H. Schröder, M. Dürr, and K. L. Kompa. *Matrix-Free Formation of Gas-Phase Biomolecular Ions by Soft Cluster-Induced Desorption*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48(23):4162-4165, **2009**.
- [8] P. Schneider and M. Dürr. *Cluster-induced desorption investigated by means of molecular dynamics simulations—Microsolvation in clusters of polar and non-polar constituents*. *J. Chem. Phys.* 150(21):214301, **2019**.
- [9] R. E. March. *An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry*. *J. Mass Spectrom.* 32(4):351-369, **1997**.
- [10] R. E. March and J. F. J. Todd *Editors*. *Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2005**.
- [11] W. Paul and H. Steinwedel. *Verfahren zur Trennung bzw. zum getrennten Nachweis von Ionen verschiedener spezifischer Ladung*. Deutsches Patent DE944900C, **1956**.

- [12] A. L. Linsebigler, G. Lu, and Jr. J. T. Yates. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chem. Rev. 95:735-758, **1995**.
- [13] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chem. Rev. 95:69-96, **1995**.
- [14] J. H. Fendler *Editor*. *Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**.
- [15] H. Gnaser, M. R. Savina, W. F. Calaway, C. Emil Tripa, I. V. Veryovkin, and M. J. Pellin. *Photocatalytic degradation of methylene blue on nanocrystalline TiO₂: Surface mass spectrometry of reaction intermediates*. Int. J. Mass Spectrom. 245(1-3):61-67, **2005**.
- [16] M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, A. Yasuda, and G. Nelles. *Diffusion Properties of Dye Molecules in Nanoporous TiO₂ Networks*. J. Phys. Chem. A 109(17):3967-3970, **2005**.
- [17] R. D. Ashford. *Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals*. Wavelength Publications, London, **1994**.

Anhang

A Präparation der nanoporösen TiO_2 -Schichten

Die TiO_2 -Schichten werden mittels sog. *doctor blading* und anschließendem Ausbrennen hergestellt. Verwendet wird eine Paste, in der TiO_2 -Nanopartikel mit einem Durchmesser von 15-20 nm in Terpineol und organischen Bindemitteln suspendiert sind (Ti-Nanoxide T/SP der Firma Solaronix SA). Als Substrat werden Glasobjektträger verwendet, die ebenfalls als Rakel im Präparationsprozess dienen. Zur Schichtdickendefinition dienen herkömmliche Klebestreifen, die das Substrat gleichzeitig auf der Arbeitsfläche fixieren. Mit diesem wird das Substrat an beiden langen Seiten festgeklebt, so dass an beiden Seiten einige Millimeter des Substrats bedeckt sind. Es empfiehlt sich, die überstehenden Klebestreifen umzuschlagen, um das spätere Abziehen zu erleichtern (vgl. Abbildung A.1 (a)). Vor dem Auftragen wird die Paste in ihrem Behältnis umgerührt. Anschließend kann mit einem Spatel eine kleine Menge Paste an der oberen kurzen Seite des Substrats aufgetragen werden (vgl. Abbildung A.1 (b)). Mit einem weiteren Glasobjektträger wird die Paste in einer

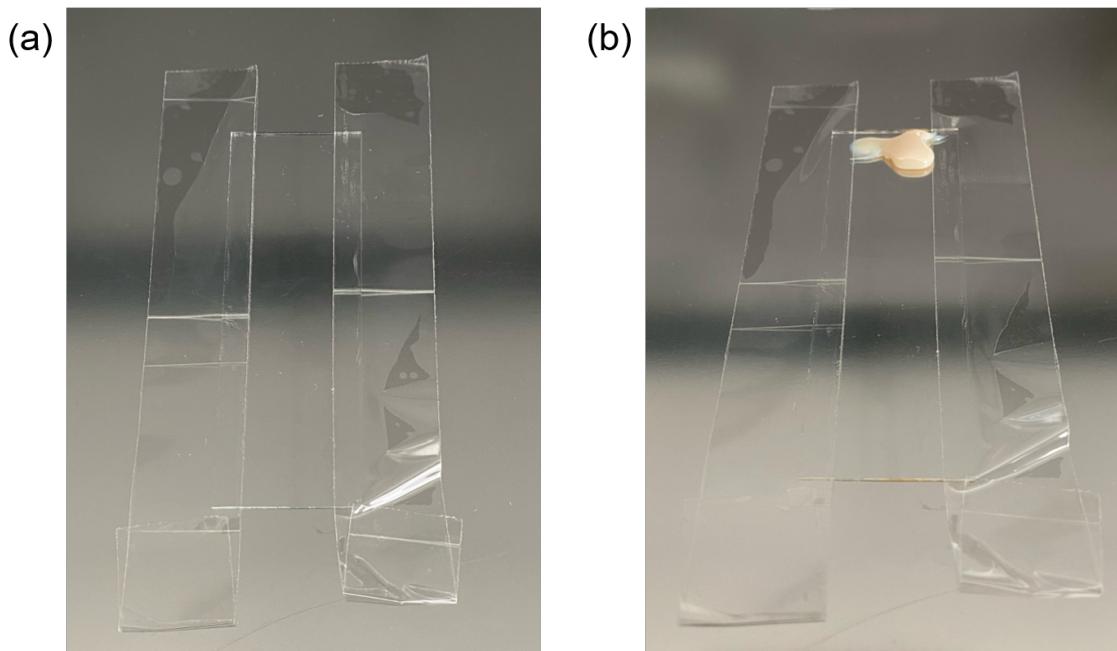


Abbildung A.1: **Präparationsprozess der TiO_2 -Schichten.** (a) Mit Klebestreifen befestigter Glasobjektträger. (b) Auf dem festgeklebten Substrat wurde eine kleine Menge der Paste aufgetragen.

durchgehenden Bewegung auf dem Substrat verteilt. Überschüssige, nicht verunreinigte Paste kann mit dem Spatel zurück in den Behälter gegeben werden. Nach der Verwendung ist der Behälter der Paste mit Wachsfilm zu verschließen.

Die präparierten Substrate werden zunächst für etwa 30 min auf einer Heizplatte bei ca. 60 °C vorgetrocknet. Danach werden sie in einen Röhrenofen transferiert, der über mehrere Stunden langsam auf eine Temperatur zwischen 450-500 °C hochheizt. Zur Kontrolle der Temperatur wird ein Temperaturfühler im Röhrenofen platziert. Die Temperatur wird über ein Multimeter abgelesen.

B Bedienung des UV-Vis-Spektrometers

Entfernen Sie zunächst den Probenhalter aus dem Spektrometer und schließen Sie im Anschluss die Abdeckung der Kammer (vgl. Abbildung B.1). Danach schalten Sie das Spektrometer über einen Kippschalter auf der Rückseite des Geräts an. Danach können Sie den PC hochfahren. Starten Sie das Programm **PerkinElmer UV WinLab** und wählen Sie als Benutzer **Analyst** aus. Wählen Sie **Scan Lambda365** aus der Liste aus. Das Programm startet zunächst eine Initialisierung.

Unter **Datenaufnahme** können die Parameter der Messung gesetzt werden. Von Bedeutung für den Versuch sind der **Scancbereich** sowie die Wellenlänge, bei der der Lampenwechsel stattfindet. Letzteres setzen Sie auf 350 nm. Die übrigen Einstellungen bleiben unverändert.

Unter **Probeninformation** können Sie die Probenanzahl festlegen und die Proben benennen.

Setzen Sie den Probenhalter ohne Probe, aber mit der Referenz, in das Spektrometer ein. Mit dem Betätigen von **Start** nimmt das Messprogramm zuerst eine



Abbildung B.1: Das im Versuch verwendete UV-Vis-Spektrophotometer. Die grüne Abdeckung der Kammer steht offen und auf dem Gerät ist der im Versuch zu verwendende Probenhalter mit eingebauter TiO₂-Referenz zu sehen.

Basislinie der Referenz auf. Anschließend können Sie ihre erste Probe in den Probenhalter einsetzen. Nach einer Messung fordert das Programm Sie auf, die nächste Probe einzusetzen oder teilt Ihnen mit, dass alle Proben vermessen wurden. Achten Sie bei ersterem darauf, dass das Drücken von **OK** direkt die nächste Messung startet. Ein grüner Haken vor dem Probenname im Reiter **Probeninformation** kennzeichnet bereits gemessene Proben. **Wichtig:** Wenn Sie die Referenz wechseln, bspw. von Glas auf Glas mit nc-TiO₂, müssen Sie vor der Messung der nächsten Probe eine neue **Basislinie** aufnehmen.

Über **Datei → Exportieren** können Sie die Daten in Ihrem gewünschten Format exportieren.

C Bedienung der DINeC-Anlagen

Im Folgenden finden Sie Bedienungsanleitungen für alle drei DINeC-Anlagen der AG Dürr. Die Anlagen sind weitestgehend baugleich und das Funktionsprinzip ist identisch, allerdings gibt es Unterschiede in der technischen Realisierung. Sie werden Ihre Messungen an einer dieser Anlagen durchführen.

C.1 Instrumentierung der DINeC1-Anlage

C.1.1 Belüften der Anlage und Probeneinbau

Wichtig: Schalten Sie als erstes die Druckmessröhre aus (unterster Knopf, vgl. Abbildung C.1).

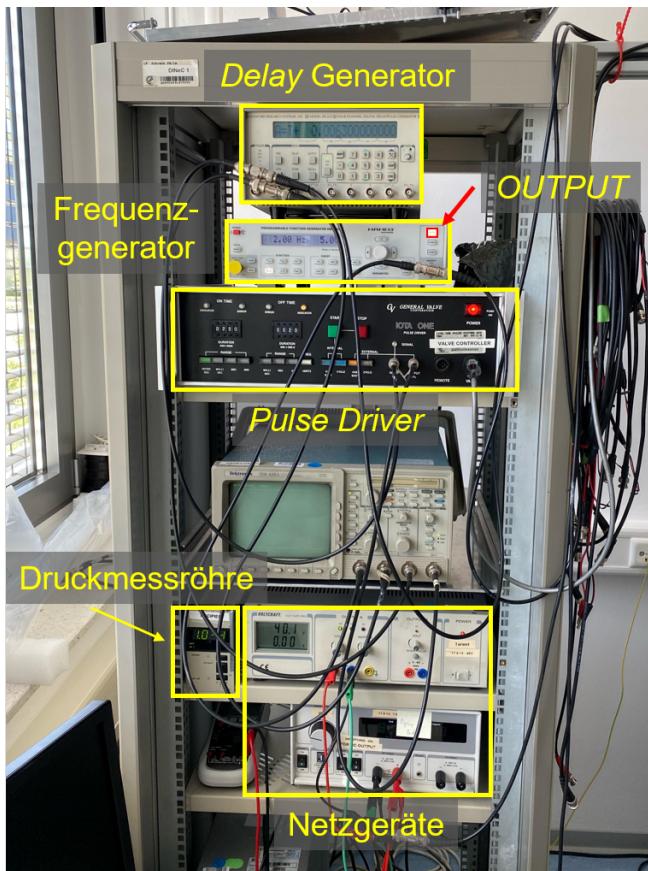


Abbildung C.1: Die zur DINeC1-Anlage gehörigen Elektronikgeräte. Einzelne Geräte sind hervorgehoben und beschriftet. Besonders markiert ist der *OUTPUT*-Schalter am Frequenzgenerator.

Im Browser (Firefox) drücken Sie im Menü **Vacuum System** auf **Vent Vacuum System**, dies schaltet die interne Turbopumpe (**Turbomolekularpumpe, TMP**) und nach drei Minuten automatisch auch die Vorpumpe aus. Die zweite TMP deaktivieren Sie über den roten Kippschalter (vgl. Abbildung C.1). Die Drehzahlen (in Prozent) der Turbopumpen können Sie im Browser bzw. am Multimeter (0 - 10 V, 10 V entspricht 100 %) überprüfen. Wenn die Vorpumpe aus ist, kann die Kammer über eine Rendelschraube kurz stoßartig belüftet werden. Dies beschleunigt den Auslaufprozess der TMPs. Läuft die TMP laut Browser auf $\approx 1\%$, kann die Anlage über die Rendelschraube vollständig belüftet werden.

Entfernen Sie das Koaxialkabel vom Probenhalter (vgl. Abbildung C.2) und kurbeln Sie den Probenhalter ganz nach oben. Nun können Sie den Probenhalter los schrauben und vorsichtig senkrecht herausheben.

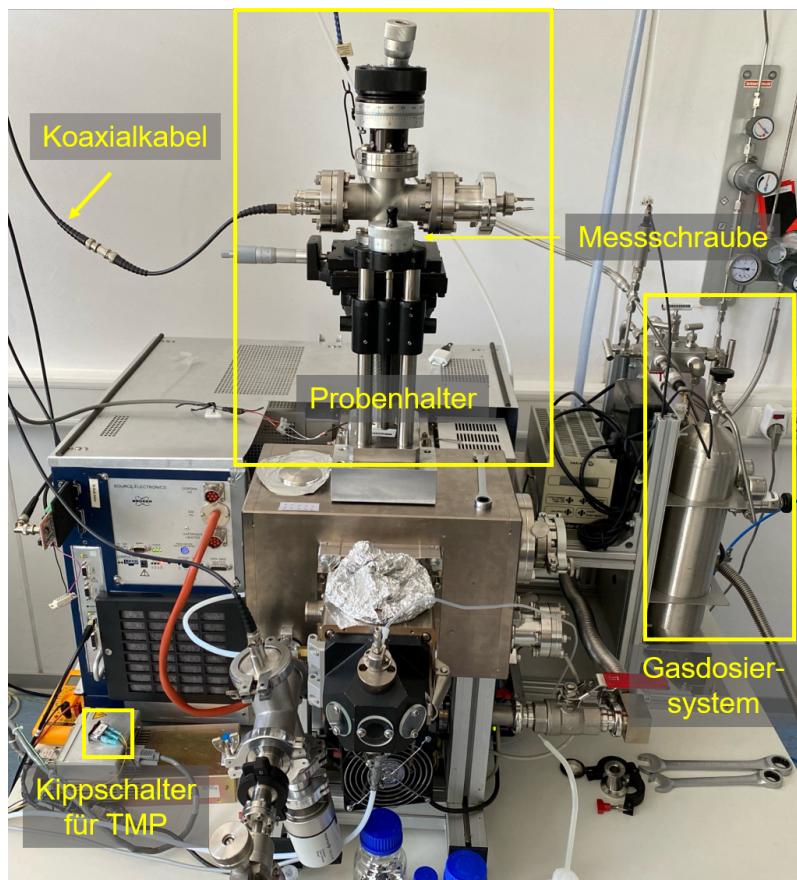


Abbildung C.2: Die **DINeC1-Anlage**. Einige der im Text erwähnten Komponenten sind markiert und beschriftet.

Auf der untersten Position (Position 5) des Probenhalters befindet sich die Angiotensin-II-Referenz (vgl. Abbildung C.3). Zur Befestigung der Proben wird doppelseitiges Kupferklebeband verwendet. Beachten Sie, dass die Proben von unten nach oben vermessen werden, um Verunreinigungen zu vermeiden, die bei umgekehrter Reihenfolge beim Messen auf den unteren Proben deponiert werden könnten. Der Probenwechsel erfolgt über die Messschraube am Probenhalter.

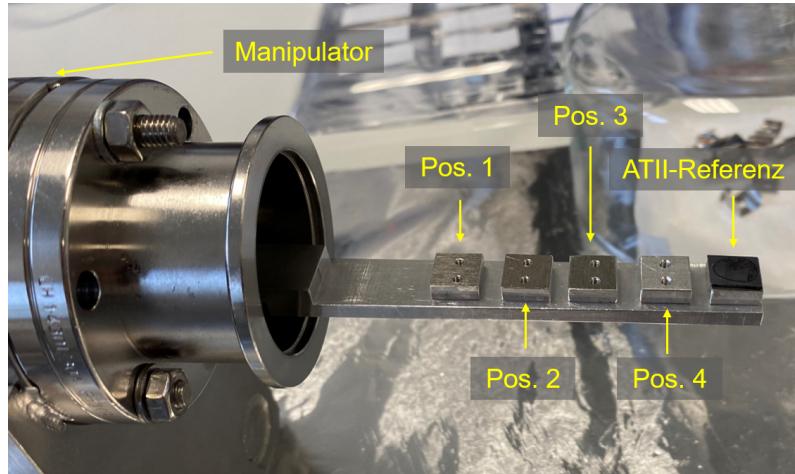


Abbildung C.3: **Ausgebauter DINeC1-Probenhalter.** Erkennbar sind die fünf Probenpositionen und die eingebaute ATII-Referenz.

Beim Wiedereinbau des Probenhalters ist zu beachten, dass der Probenhalter relativ zur Anlage in der richtigen Ausrichtung befestigt wird. Hierzu finden Sie eine rote Markierung an Probenhalter und Anlage, die übereinstimmen müssen. Ist dies der Fall, können Sie den Probenhalter wieder festschrauben. Auch das Koaxialkabel können Sie wieder befestigen. Achten Sie darauf, die Rendelschraube wieder zuzudrehen.

Versichern Sie sich, dass Sie die Rendelschraube an der TMP wieder zugedreht haben. Aktivieren Sie die Vorpumpe und die interne TMP im Browser über **Start Vacuum System**. Läuft die TMP auf $\approx 30\text{-}50\%$, können Sie über den Kippschalter die zweite TMP anschalten. Läuft diese auf über 60% , können Sie auch die Druckmessröhre wieder anschalten.

C.1.2 Inbetriebnahme der Anlage vorbereitend auf Messungen

Bevor Sie die Anlage betreiben können, müssen einige Elektronikgeräte angeschaltet werden. Dies sind zunächst die Netzgeräte für die Proben- ($\approx 40\text{ V}$) und Gitterspannung ($\approx 7,2\text{ V}$). Darüber hinaus sind es Oszilloskop, *Pulse Driver*, Frequenzgene-

rator und *Delay Generator*. **Wichtig:** Am Frequenzgenerator muss auch die Taste *OUTPUT* gedrückt werden (vgl. Abbildung C.1).

Schließlich müssen noch die Gasmischung und die Heliumflasche aufgedreht werden.

C.2 Instrumentierung der DINeC2-Anlage

C.2.1 Belüften der Anlage und Probeneinbau

Wichtig: Schalten Sie als erstes die Druckmessröhre aus (unterster Knopf, vgl. Abbildung C.4). Um die interne TMP auszuschalten drücken Sie im Browser (Internet Explorer) im Menü **Vacuum System** auf **Vent Vacuum System**. Die Drehzahl der internen TMP können Sie im selben Menü überprüfen. Die externe TMP deaktivieren Sie, indem Sie den entsprechenden Stecker ziehen (grauer Stecker, vgl. Abbildung C.4). Nun können Sie die Vorpumpe über den Kippschalter an der Rückseite des Geräts ausschalten. Ob die externe TMP ausgelaufen ist, können Sie mit einem Blick von oben in die Kammer überprüfen (vgl. Abbildung C.5). Ist die schwarze Markierung auf der TMP sichtbar, dreht sie sich nicht mehr. Ist dies der Fall, können Sie die Kammer über die Rendelschraube an der TMP belüften. Während die Kammer belüftet, können Sie ggf. den Probenhalter über den Manipulator in eine

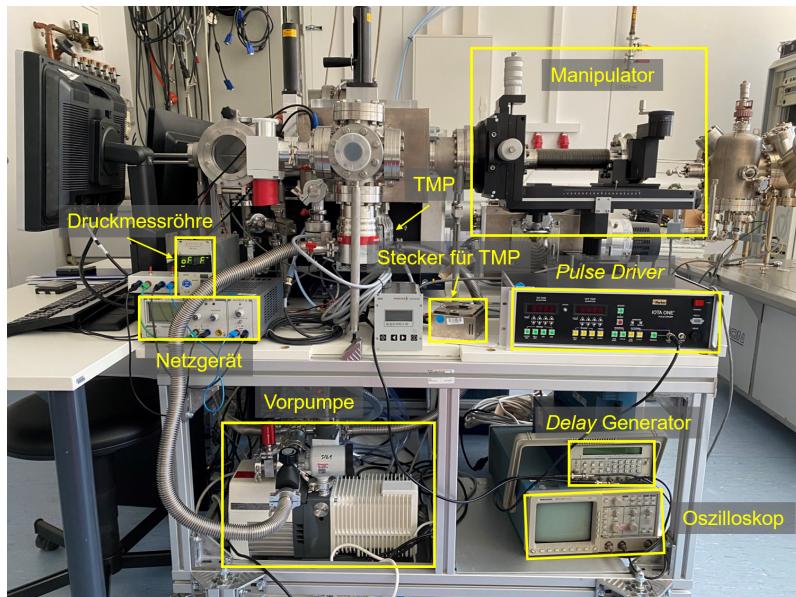


Abbildung C.4: **Frontansicht der DINeC2-Anlage.** Zu erkennen sind Elektronikgeräte, Pumpen und der Manipulator des Probenhalters.

zum Aus- und Einbauen geeignete Position bringen (vgl. Abbildung C.5).

Wenn die Kammer belüftet ist, können Sie die Plexiglasabdeckung herunternehmen (vgl. Abbildung C.5) und mit der Oberseite nach unten ablegen, um eine spätere Kontamination der Kammer zu vermeiden. Achten Sie beim herunternehmen der Abdeckung darauf, dass die Dichtung nicht verrutscht. Jetzt können Sie den ggf. eingebauten Probenhalter herausnehmen und Ihren vorbereiteten Probenhalter einsetzen. Legen Sie danach wieder die Plexiglasabdeckung auf die Öffnung der Kammer.

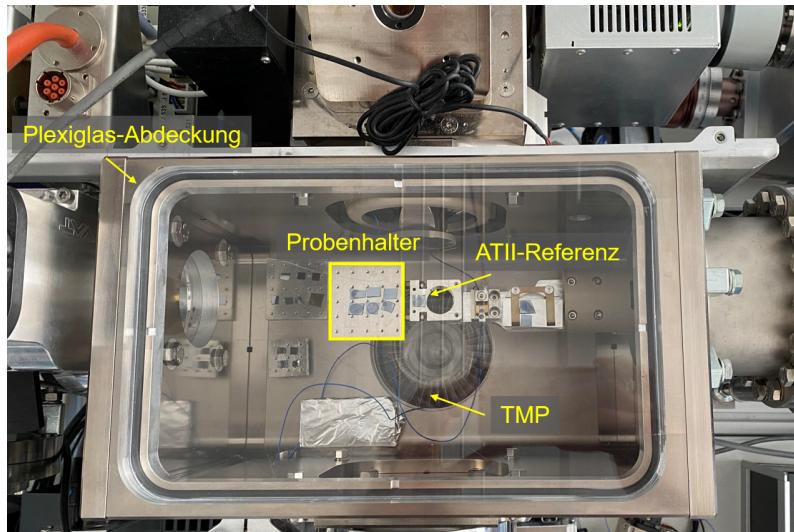


Abbildung C.5: **Draufsicht der DINeC2-Anlage.** Zu erkennen sind die Plexiglasabdeckung der Vakuumkammer, ein eingebauter Probenhalter, die Angiotensin-II-Referenz und die Turbopumpe.

Bevor Sie das Vakuum wiederherstellen, überprüfen Sie, ob die Rendelschraube an der TMP wieder zugedreht ist. Schalten Sie dann zunächst die Vorpumpe ein. Warten Sie einen Moment und schalten Sie dann über den Browser die interne TMP ein (im Menü **Vacuum System → Start Vacuum System**). Wenn der Druck in der Kammer unter 10 mbar liegt (zu überprüfen im Browser), können Sie über den Stecker die externe TMP dazuschalten und die Druckmessröhre wieder einschalten.

C.2.2 Inbetriebnahme der Anlage vorbereitend auf Messungen

Bevor Sie mit der Anlage messen können, müssen einige Elektronikgeräte angeschaltet werden: das Netzgerät für Proben- (≈ 40 V) und Gitterspannung ($\approx 6,2$ V), das Oszilloskop, der *Pulse Driver* und der *Delay Generator* (vgl. Abbildung C.4). Darüber hinaus müssen Sie im Gasschränk und an der Wand das Helium für die

Ionenfalle sowie am Gasdosiersystem die Gasmischung für den Clusterstrahl aufdrehen.

C.3 Instrumentierung der DINeC3-Anlage

C.3.1 Belüften der Anlage und Probeneinbau

Wichtig: Schalten Sie als erstes die Druckmessröhre aus, indem Sie auf der Druckanzeige den richtigen Kanal auswählen und die „Pfeil nach unten“-Taste drücken (vgl. Abbildung C.6). Dann können Sie im Browser (Internet Explorer) im Menü **Vacuum System** über **Vent Vacuum System** die interne TMP ausschalten. Dies deaktiviert zu gegebener Zeit auch automatisch die Vorpumpe. Die externe TMP schalten Sie über den Schalter an der Drehzahlanzeige aus (vgl. Abbildung C.7). Die Drehzahlanzeige gibt die Drehzahl der externen TMP in Volt an, dabei reicht der Wertebereich von 0 - 9,06 V und 9,06 V entsprechen 100 %. Die Drehzahl der internen TMP in Prozent können Sie im Browser unter **Vacuum System** einsehen. Ist diese ausgelaufen, können Sie die Kammer über die Rendelschraube an der TMP belüften. Während die Kammer belüftet, können Sie ggf. bereits den Probenhalter in die Position zum Ausbauen bringen. Dazu setzen Sie ihn über die *x*-, *y*- und *z*-Manipulatoren auf das dafür vorgesehen Gegenstück auf. Achten Sie **immer** dar-

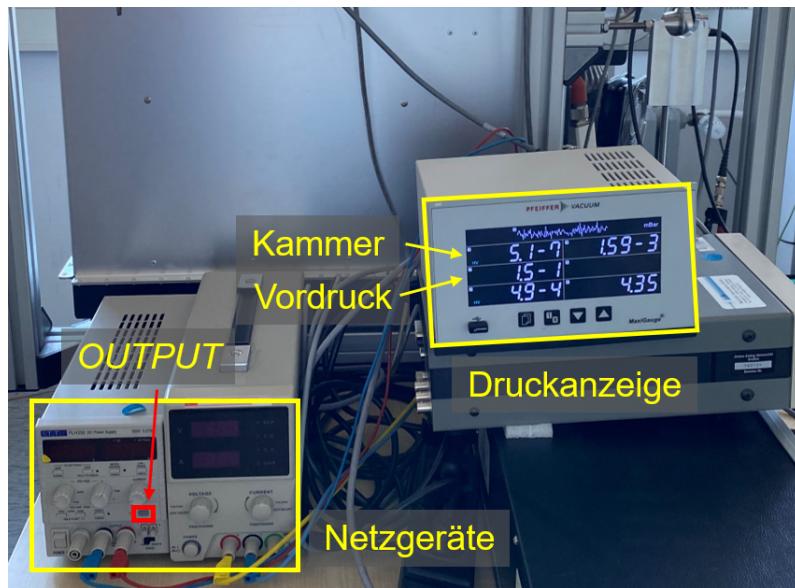


Abbildung C.6: Seitenansicht der DINeC3-Anlage. Zu erkennen sind die beiden Netzgeräte und eine Druckanzeige. Bei Letzterer ist diejenige Anzeige markiert, die zur DINeC3-Anlage gehört.

auf, dass der Wert des z -Manipulators 100 nicht überschreiten darf, da Sie sonst einen Kurzschluss zwischen Probenhalter und Kammerdecke erzeugen. Schließlich können Sie den Probenhalter noch etwa 60° im Uhrzeigersinn nach vorne drehen, dies erleichtert das Ausbauen. Es ist leichter, aber zeitaufwendiger, diese Schritte durchzuführen, wenn Sie bereits die Abdeckung zum Probenumbau abgenommen haben. Dies machen Sie über die vier Schrauben, die Sie langsam und über Kreuz lösen. Die Abdeckung legen Sie mit der Außenseite nach unten ab, um eine Kontamination der Kammer zu vermeiden. Jetzt können Sie den Probenhalter abschrauben und herausnehmen. Ihren Proben befestigen Sie mit Kupferklebeband auf den dafür vorgesehenen Positionen. Auf der untersten Position (Position 5) befindet sich immer die ATII-Referenz.

Wenn Sie Ihre Proben auf dem Probenhalter befestigt haben, können Sie den Probenhalter analog zum Ausbau wieder einbauen. Verschrauben Sie dann die Abdeckung wieder und versichern Sie sich, dass die Rendelschraube an der TMP wieder zugedreht ist. Starten Sie im Browser über **Start Vacuum System** die Vorpumpe und die interne TMP. Wenn diese auf 25 - 50 % läuft, können Sie über den Schalter

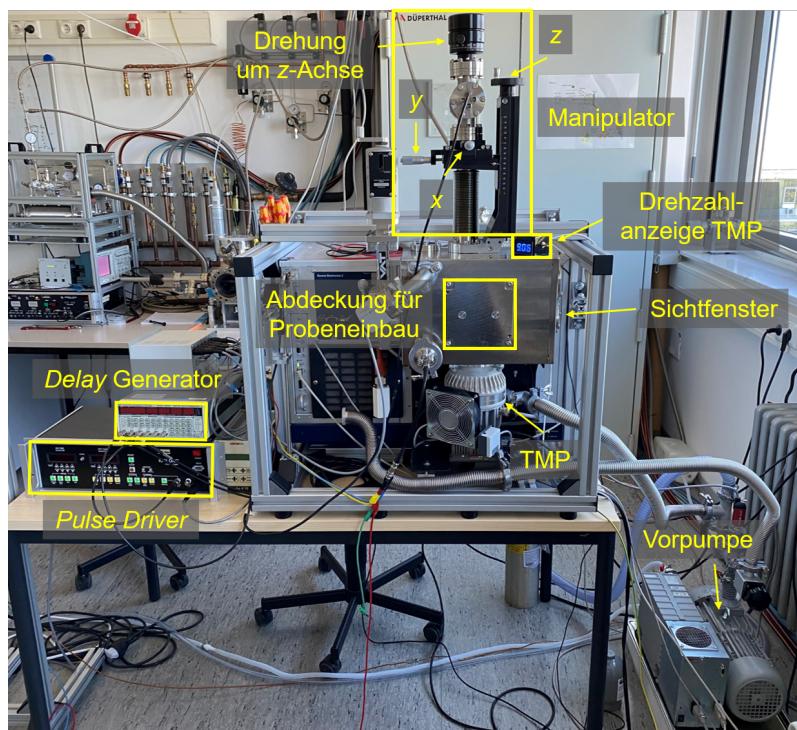


Abbildung C.7: **Frontansicht der DINeC3-Anlage.** Zu erkennen sind Elektronikgeräte, Pumpen und der Manipulator des Probenhalters.

an der Drehzahlanzeige auch die externe TMP dazuschalten. Nun können Sie den Probenhalter wieder in Messposition bringen.

C.3.2 Inbetriebnahme der Anlage vorbereitend auf Messungen

Um mit der Anlage messen zu können, müssen Sie zuvor einige Elektronikgeräte anschalten: das Netzgerät für Proben- (≈ 40 V) und Gitterspannung ($\approx 7,2$ V), das Oszilloskop, den *Pulse Driver* und *Delay Generator* (vgl. Abbildungen C.6 und C.7). Beim Netzteil für die Probenspannung muss zusätzlich die *OUTPUT*-Taste gedrückt werden. Darüber hinaus müssen Sie die Heliumflasche für die Ionenfalle sowie am Gasdosiersystem die Gasmischung für den Clusterstrahl aufdrehen.

C.4 Messungen

Zu Beginn jedes Messzyklus wird die ATII-Referenz **immer** so lange vermessen, bis die Signalintensität näherungsweise konstant bleibt (ca. 20-30 min). Danach können Sie Ihre eingebauten Proben vermessen.

C.5 Software

C.5.1 Datenaufnahme

Das Programm zur Datenaufnahme ist **Trap Control Service**. Standardmäßig steht das Programm auf **Shutdown**. Wird **Operate** ausgewählt, läuft die Anlage, aber es werden noch keine Daten aufgenommen. Dies erfolgt über **Start Acquisition**.

Über **Options → Vacuum System → Flush Helium Line** kann die Heliumleitung gespült werden. Führen Sie diesen Prozess vor der ersten Messung nach dem Probeneinbau drei Mal durch.

Im Reiter **Sample Info** können Sie den Dateipfad wählen und die jeweilige Messung benennen. Der Name sollte nachvollziehbar machen, welche Probe vermessen wird und sollte darüber hinaus wichtige Informationen enthalten, wie z.B. die Position auf dem Probenhalter und ob Kationen oder Anionen gemessen wurden.

C.5.2 MS-MS-Experimente

Im Reiter **Manual MS(n)** können Sie Einstellungen für MS-MS-Experimente vornehmen. Unter **Precursor** wählen Sie den m/z Wert, den Sie isolieren möchten. **Width** bestimmt den Bereich, der um ihren **Precursor**-Wert isoliert wird, standardmäßig ist dies 1.0. Die Isolierung starten Sie, indem Sie das Häckchen bei **On** setzen. Unter **Reaction** sind Einstellungen bezüglich der Fragmentation möglich.

Der **CutOff** des Spektrums bei kleinen Massen wird durch den Precursor automatisch gesetzt. **Ampl** bestimmt die Anregungsamplitude der Fragmentation. Hier können Sie verschiedene Werte ausprobieren und wählen denjenigen, bei dem Sie Fragmente beobachten.

Entsprechend können Sie MSⁿ-Experimente vornehmen.
Die gewählten Werte von **Precursor** und **Ampl** sollten Sie im Dateinamen der entsprechenden Messung vermerken und auch bei etwaiger Auswertung angeben.

C.5.3 Datenbearbeitung

Im Programm **Data Analysis** können die aufgenommenen Daten analysiert werden. Über **File → Open** können Sie ihre Messdaten öffnen. Mit der rechten Maustaste können Sie über einen beliebigen Zeitraum der Messung mitteln. Das entsprechende Spektrum wird ausgegeben. Über einen Rechtsklick im Spektrum öffnen Sie ein Menü. Stellen Sie unter **Display Parameters** die **Mass Precision** auf den Wert 4, falls diese nicht auf **Auto** steht.

Um das Spektrum zu exportieren, rechtsklicken Sie auf das Spektrum und wählen dann **Copy to compound spectra**. Über **File → Export → Mass Spectrum** kann das Spektrum im gewünschten Format exportiert werden.