

MS 8 Methodische Entwicklungen der MS

Zeit: Donnerstag 14:00–15:15

Raum: H1

Hauptvortrag

MS 8.1 Do 14:00 H1

Grundlagen und ausgewählte Anwendungen der ICP-MS —
 •JÖRG BETTMER — Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Duesbergweg 10-14, D-55099 Mainz

Die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) hat sich in den letzten Jahren zur wichtigsten Methode entwickelt, die in Forschung und Entwicklung, aber auch in der Industrie zur Spuren- und Ultrapurenanalyse der Elemente angewandt wird. Diese Entwicklung basiert auf den hervorragenden Eigenschaften des ICP-MS: Hohe Element- bzw. Isotopenselektivität, niedrige Nachweisgrenzen sowie die Möglichkeit zur Simultanbestimmung zahlreicher Elemente. In diesem Beitrag werden die Grundlagen der ICP-MS bezüglich des Aufbaus, der analytischen Kenndaten, aber auch die Limitierungen dieser Technik behandelt. Hierin wird ein Schwerpunkt auf die sog. spektralen Interferenzen gelegt. Die Entstehung und mögliche Beseitigung dieser Störungen wird im Hinblick auf eine richtige Elementanalyse anhand verschiedener Beispiele diskutiert. Einen sehr aktuellen Anwendungsbereich findet die ICP-MS auf dem Gebiet der Elementspeziation. Die Elementspeziation umfasst die analytische Aktivität, verschiedene chemische Verbindungen eines Elementes zu identifizieren und/oder zu quantifizieren. Aus diesem weiten Anwendungsfeld werden ausgewählte Applikationen vorgestellt, die insbesondere an der Schnittstelle Element-/Bioanalytik stehen.

MS 8.2 Do 14:30 H1

Mass spectrometric analysis of biomolecules laser desorbed from liquid micro droplets. — •N. MORGNER, H.-D. BARTH, and B. BRUTSCHY — Inst f Phys and Theo Chemistry, University Frankfurt/M, Marie-Curiestr. 11, 60439 Frankfurt

We recently introduced a new MS method, (LILBID : laser induced liquid beam/bead ion desorption)[1], where solvated biomolecules are desorbed/ablated from a liquid droplet ($\phi = 50 \mu m$) into vacuum by resonant excitation of vibrations in the solvent by a pulsed IR laser. LILBID is a highly sensitive and soft detection method and tolerant to salt, detergents and various buffers, which may be one of the key advantages over the well established ESI-MS. It allows to detect preformed specific non covalently bonded biocomplexes in solution, such as ligands binding specifically to DNA-duplexes. It is applicable to a wide range of biomolecules from peptides and aminoacids over RNA and DNA to large membrane proteins such as cytochrome-c-oxydase. We will present results on the temperature dependent formation of DNA duplexes of different length/different melting points. To better characterize the mechanism of ion formation in LILBID, we report the dependence of ion-yield and charge state distribution on ion-strength, dielectric constant, pH-value and various buffers of the solution and the intensity and wavelength of the ablation IR laser. First results of the static binding behaviour of caged versus uncaged aptamers to thrombin was investigated for preparation of a kinetic study of quadruplex formation of the aptamer.

[1] N. Morgner, H.-D. Barth, B. Brutschy; accepted for publication in Australian Journal of Chemistry, Vol 59, No 1 (2006)

MS 8.3 Do 14:45 H1

Einfluss der Molekülstruktur auf den Fragmentierungsprozess bei der Laser-SNMS-Analyse — •STEFFEN DAMBACH, SEBASTIAN GALLA und HEINRICH F. ARLINGHAUS — Physikalisches Institut, Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Strasse 10, 48149 Münster

Die massenspektrometrische Analyse von Neutralteilchen, die durch Primärionenbeschuss einer Festkörperoberfläche generiert wurden, in Verbindung mit einer gepulsten Laser-Nachionisierung (Laser-SNMS) ist ein bewährtes Verfahren zur Oberflächencharakterisierung. Nicht-resonante Ionisierungsschemata ermöglichen es, auf nicht-selektivem Wege alle desorbierten Teilchen mit dem gleichen Laser-Setup in einem Analysezyklus zu ionisieren. Werden für den Ionisationsprozess mehrere Photonen benötigt (MPI) führt dies bei der Analyse molekularer Proben-systeme häufig zu unkontrollierter Photofragmentierung, was eine Interpretation der Signale erschwert. Diese Probleme werden reduziert bei der Nachionisierung durch einen Einphotonenprozess (SPI). Um den Ionisierungs- und Fragmentierungsprozess desorbierter Moleküle charakterisieren zu können, wurden an Modellsystemen Laser-SNMS-Analysen mit zwei verschiedenen Excimer-Lasersystemen bei Wellenlängen von 157 nm und 193 nm durchgeführt, was Photonenergien von 7,9 eV bzw. 6,4 eV entspricht. Hierfür wurden verschiedenen Carbonsäuren, die als selbst-

ordnende Schichten auf Silberoberflächen präpariert wurden, ausgewählt. Dabei zeigt eine Nachionisierung bei 157 nm insgesamt deutlich höhere Ausbeuten im Vergleich zur Laser-SNMS Analyse mit 193 nm.

MS 8.4 Do 15:00 H1

Einfluss der chemischen Umgebung auf die ioneninduzierte Emission atomarer Bor- und Gadolinium-Neutralteilchen —
 •GUIDO VERING, JAN MÜNCHEN, CHRISTINA CRONE und HEINRICH F. ARLINGHAUS — Physikalisches Institut, Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Strasse 10, 48149 Münster

Beim Beschuss von Festkörperoberflächen mit Ionen im keV-Bereich liegt nur ein Teil der emittierten Sekundärteilchen ionisiert vor. Ein großer Teil ist jedoch neutral und kann nur durch Nachionisierung der massenspektrometrischen Untersuchung zugänglich gemacht werden. Ein besonders sensitives Verfahren stellt die resonante Multiphotonen Nachionisierung dar, bei der die Ionisation durch die Anregung elementspezifischer Eigenzustände erfolgt (resonante Laser-SNMS). Für verschiedene Elemente wurden bei Änderungen der chemischen Umgebung an der Festkörperoberfläche große Unterschiede in den mit resonanter Laser-SNMS nachweisbaren atomaren Neutralteilchenausbeuten beobachtet, die nicht allein durch Änderungen in der Stöchiometrie oder der Zerstäubungsausbeute zu erklären sind. Vielmehr scheint die Zusammensetzung des Neutralteilchenflusses aus zerstäubten Atomen, Clustern und Molekülen stark von der chemischen Situation der Festkörperoberfläche und den Beschussparametern abzuhängen. Im Rahmen der vorgestellten Untersuchungen wurde das Emissionsverhalten von Bor- und Gadoliniumatomen aus unterschiedlichen chemischen Matrices betrachtet. Insbesondere wurde der Einfluss von Sauerstoff an der Oberfläche auf die Anzahl der nachweisbaren neutralen Atome untersucht, wobei Unterschiede von bis zu zwei Dekaden beobachtet wurden.