

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Füüsika Instituut

Sullo Saan

Laine-liikuvusespektromeetri kalibreerimine

Magistritöö (30 EAP)
Füüsika eriala

Juhendajad:
Prof. Heikki Junninen
Madis Noppel, PhD

Tartu 2024

Laine-liikuvusespektromeetri kalibreerimine

Lennuaja-massispektromeetrid („*time-of-flight*“ ehk TOF) on leidnud keskkonnanäilislikas laialdast kasutust, aga need ei suuda eristada isomeere. Selleks on üks võimalus kasutada liikuvusespektromeetrit („*ion mobility spectrometer*“ ehk IMS). Firma ToFwerk seade Vocus-IMS-TOF kombineerib laine-liikuvusespektromeetri („*traveling wave ion mobility spectrometer*“ ehk TWIMS) ja TOF-i. Selle töö eesmärk oli teha kindlaks Vocus-IMS-TOF-i võimekused, et seda saaks edaspidi keskkonnanäilislikates uuringutes rakendada. C₄H₆O₂ kuuest isomeerist nelja suudeti selgelt eristada, kahe isomeeri spektrid kattusid. Lahutusvõime ja liikuvuspiikide asukohad sõltusid märgatavalt seadistustest. Tuvastatud ionide arv ei olnud iga aine korral võrdeline kontsentratsiooniga. Otse mõõdetavalt triiviajalt t_d on vaja üle minna taandatud liikuvusele K_0 , et tulemusi teiste seadmetega võrrelda. Täpseim valem üleminekuks $t_d \rightarrow K_0$, vigadega 5,1%...28,3%, oli:

$$K_0 = \frac{683,01 \text{ cm}^2 / (V * s) * ms}{t_d + 35,012 \text{ ms}}$$

Märksõnad: elektriline liikuvus, laine-liikuvusespektromeeter, isomeeride eristamine

CERCS: P500 – Geofüüsika, füüsikaline okeanograafia, meteoroloogia; P230 – Aatomi- ja molekulaarfüüsika

Calibration of a Traveling Wave Ion Mobility Spectrometer

Time-of-flight mass spectrometers (TOF) have been widely used in environmental physics, but these are unable to separate isomers. One solution is to use an ion mobility spectrometer (IMS). Vocus-IMS-TOF from the company ToFwerk combines a traveling wave ion mobility spectrometer (TWIMS) with a TOF. The aim of this thesis was to determine Vocus-IMS-TOF's capabilities, so it could be used in environmental physical applications in the future. Out of six isomers of C₄H₆O₂, four could be clearly separated, the spectra of two isomers overlapped. The resolution and the locations of mobility peaks depended significantly on the settings. The detected ion count was not proportional to concentration for all compounds. Directly measured drift times t_d must be converted to reduced mobilities K_0 to compare results with other devices. The most accurate formula for the conversion $t_d \rightarrow K_0$, with errors 5,1%...28,3%, was:

$$K_0 = \frac{683,01 \text{ cm}^2 / (V * s) * ms}{t_d + 35,012 \text{ ms}}$$

Keywords: electrical mobility, traveling wave ion mobility spectrometer, isomer separation

CERCS: P500 – Geophysics, physical oceanography, meteorology; P230 – Atomic and molecular physics

Sisukord

Kasutatud lühendid	4
Sissejuhatus.....	5
1 Teoreetiline taust.....	6
1.1 Massispektromeetria	6
1.2 Ioonide elektriline liikuvus ja põrkeristlõige	7
1.3 Liikuvusespektromeetria.....	9
2 Meetodid	12
2.1 Ained liikuvuste mõõtmiseks.....	12
2.2 Kasutatud seadmed	14
2.3 Andmetöötlus.....	15
2.4 Iooni liikuvuse mudel	16
3 Tulemused ja arutelu.....	17
3.1 Iooni liikuvuse mudeli tulemused.....	17
3.2 Empiiriline seos liikuvuste vahel lämmastikus ja heeliumis	19
3.3 Isomeeride eristamisvõime hindamine	21
3.4 Mõõtetulemuste sõltuvus kasutatud seadistustest.....	22
3.5 Liikuvuse skaala kalibreerimine	26
Kokkuvõte.....	31
Kirjanduse loetelu	33
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	35

Kasutatud lühendid

- CCS – põrkeristlõige (*collision cross section*)
- cps – tuvastatud ionide arv sekundis (*counts per second*)
- DMA – diferentsiaalne liikuvuseanalüsaator (*differential mobility analyzer*)
- DTIMS – triivitoru-liikuvusespektromeeter (*drift tube ion mobility spectrometer*)
- FWHM – täislaius poolkõrgusel (*full width at half-maximum*)
- IMS – liikuvusespektromeeter (*ion mobility spectrometer*)
- K – elektriline liikuvus (*electrical mobility*)
- K_0 – taandatud liikuvus (*reduced mobility*)
- LCS – *Liquid Calibration System*
- LIT – lineaarne kvadrupol-ioonilõks (*linear quadrupole ion trap*)
- m/z – massi (m) ja laengu (z) suhe
- oaTOF – ristuva kiirendusega lennuaja-massispektromeeter (*orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer*)
- QIT – kvadrupol-ioonilõks (*quadrupole ion trap*)
- PAIa – polüalaniin
- PTR – prootoni ülekande reaktsioon (*proton transfer reaction*)
- R – lahutusvõime, s.t. mõõdetava suuruse ja selle määramatuse suhe (*resolution*)
- ReTOF – peegeldusega lennuaja-massispektromeeter (*reflector time-of-flight mass spectrometer*)
- SLIM – *structures for lossless ion manipulations*
- TAA – tetraalküülammoonium
- t_d – triiviaeg (*drift time*)
- TIMS – lõksusiooni liikuvusespektromeeter (*trapped ion mobility spectrometer*)
- TOF – lennuaja-massispektromeeter (*time-of-flight mass spectrometer*)
- TWIMS – laine-liikuvusespektromeeter (*traveling wave ion mobility spectrometer*)

Sissejuhatus

Massispektromeetria on leidnud keskkonnanafüüsikas laialdast kasutust, eriti lennuaja-massispektromeetria (ingl k „*time-of-flight*“ ehk TOF). Viimast on kasutatud näiteks selleks, et välja selgitada ammoniaagi (NH_3) ja väävelhappe (H_2SO_4) sünergiline positiivne mõju uute osakeste tekkele atmosfääris, uurida orgaaniliste aurude mõju ja näidata dimetüülamiini ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$) tugevat positiivset mõju uute osakeste tekkele atmosfääris.[1] Kaasaegsete massispektrometrite kõrge lahutusvõime, $R > 10000$, võimaldab eristada ka väga lähedase massiga osakesi.[2]

Kuna massispektrometrid eristavad osakesi massi järgi, on nendel siiski üks puudus: need ei suuda eristada isomeere ehk aineid, millel on sama elementkoostis, aga erinev struktuur. Isomeeride eristamiseks on üks võimalus kasutada liikuvusespektrometreid (ingl k „*ion mobility spectrometer*“ ehk IMS). Kuna ka parimate IMS-de lahutusvõime, $R > 400$ [3], jääb alla massispektrometrite omadele, on arendatud seadmed, mis kombineerivad kaks meetodit. Tulemuseks on samaaegselt kõrge lahutusvõime massi järgi ja võime eristada isomeere.[4]

2023. aastal ostis Tartu Ülikooli Füüsika Instituut firmalt Tofwerk seadme Vocus-IMS-TOF. See kombineerib laine-liikuvusespektrometri (ingl k „*traveling wave ion mobility spectrometer*“ ehk TWIMS) ja TOF-massispektrometri. Sellega on kavas uurida taimede eritatavate ühendite, eelkõige isopreeni (C_5H_8) ja α -pineeni ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), oksüdatsiooniprodukte. Viimased moodustavad atmosfääris osakesi, mis soodustavad vee kondenseerumist ja seega pilvepiiskade moodustumist.[1]

Selle töö eesmärk oli teha kindlaks Vocus-IMS-TOF-i võimekused, et seda saaks edaspidi keskkonnanafüüsikalistes uuringutes rakendada. Konkreetselt olid eesmärkideks teha kindlaks isomeeride eristamise võime ja mõõtetulemuste sõltuvus kasutatud seadistustest ning võrdlus teoreetilise mudeli järgi arvutatud ja kirjandusest leitud eksperimentaalsete tulemustega.

1 Teoreetiline taust

1.1 Massispektromeetria

Lennuaja-massispektromeeter (ingl k „*time-of-flight*“ ehk TOF) leiutati 1946. aastal. TOF-i tööpõhimõte seisneb selles, et erineva massi ja laengu suhtega m/z ioonid liiguvad väljavabas ruumis erineva kiirusega ja jõuavad detektorisse eri aegadel. TOF-i eelised on järgmised. m/z mõõtepiirkond on teoreetiliselt piiramatult. Igast ioniseerimissündmusest saab kümnete mikrosekunditega terve massispektri. TOF-analüsaatori tundlikkus on kõrge. Seadmed on suhteliselt lihtsad ja odavad.[2]

TOF-s kiirendatakse ioonid elektrivälja abil ja suunatakse need teadaoleva pikkusega väljavabasse kambrisse. Selle läbimiseks kulub ioonil aeg:

$$t = \frac{s}{\sqrt{2eU}} \sqrt{\frac{m_i}{z}} \quad (1)$$

kus s on teepikkus, e on elementaarlaeng, U on pinge elektrivälja tekitavatel elektroodidel, m_i on iooni mass ja z on iooni laeng. Tugevaim signaal saadakse, kui m_i on monoisotoopne mass ehk summa aine iga aatomi levinuima isotoobi massist. Enamasti uuritakse ühekordselt laetud ioone, s.t. $z = 1$. Kui ioonid on mitmekordselt laetud, s.t. $z = 2, 3, \dots$, siis m/z skaala on kokku surutud 2, 3, ... korda, tänu millele saab isotoopide piikide vahe järgi laengu kindlaks teha.[2]

Lihtsaim TOF-i konstruktsioon on lineaarne TOF. Proov on asetatud hoidjale, mis on elektriliselt pingestatud. Selle vastas on maandatud elektrood. Pulsslaser eraldab proovist gaasifaasis ioone, mida hoidja tekitatud elektrivälja kiirendab. Maandatud elektroodist teisel pool on väljavaba kamber, mille pikkus on meetri suurusjärgus. Kambri teises otsas on detektor, mis registreerib ionide lennuajad. Lineaarse TOF-i läbilaskvus on kuni 90%, aga selle rakendused on piiratud madala lahutusvõimega, $R < 500$. Selle põhjus on ioniseerimisel ioonile antud kineetiline energia, mis lisandub elektrivälja antud energiale ja mis pole konstantne.[2]

Viimase probleemi lahendab peegeldusega lennuaja-massispektromeeter (ingl k „*reflector time-of-flight mass spectrometer*“ ehk ReTOF). Selles ei liigu ioonid otse detektorisse, vaid peegeldatakse elektrivälja abil. Mida suurem on iooni kineetiline energia, seda sügavamale elektrivälja see tungib, seda kauem aega see peegeldajas viibib ja seda pikem on lennuaeg. Tänu sellele jõuavad ioniseerimisel erineva kineetilise energia saanud ioonid samal ajal detektorisse ja lahutusvõime on parem.[2]

Üks TOF-i edasiarendusi on ristuva kiirendusega lennuaja-massispektromeeter (ingl k „*orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer*“ ehk oaTOF). Selles koondatakse

ioonid ühte kimpu, milles ioonid liiguvad suhteliselt aeglaselt. Sirgele teelõigule rakendatakse terava pulsiga elektrivälja, mis kiirendab hulga ioone korraga ja järsku senisele liikumisele ristivas suunas. Sellisel lahendusel on mitu eelist: kõrge tundlikkus, võime mõõta kuni 10 000 massispektrit sekundis, lahutusvõime kuni $R \approx 20\,000$ ning seadme kompaktsus.[2]

Kvadrupol-massispektromeetri (ingl k „*quadrupole mass spectrometer*“) eelised on kõrge läbilaskvus, kompaktsus, suhteliselt madal hind, madal pinge ionide kiirendamiseks ning see, et saab kiiresti skännida üle m/z skaala.[2]

Kvadrupol-massispektromeetris on neli elektroodi, mis ideaaljuhul on hüperboolse ristlõikega, aga praktikas enamasti silindrilised. Vastastikused elektroodid hoitakse sama potentsiaali juures. Kummagi paari potentsiaalil on nii alalis- kui ka vahelduvpinge komponent. Kui elektroodidevahelises elektriväljas on iooni liikumine varraste sihiga risti piiratud ja varraste sihis stabiilne, läbib ion kvadrupoli varrastega põrkumata. See tingimus kehtib vaid piiratud m/z vahemikus. Potentsiaali alalis- ja vahelduvpinge komponente sobivalt valides saab kvadrupoliga eraldada parasjagu huvitava m/z vahemiku.[2]

Kui alalispinge komponent seada nulliks, muutub kvadrupol ribapääsfiltriks. Kui selles on piisavalt gaasimolekule, siis need põrkuvad ionidega, võtavad nendelt kineetilist energiat ja aeglustavad neid. Lisades sellise kvadrupoli otstesse kõrgema potentsiaaliga elektroodid, saab lineaarse kvadrupol-ioonilõksu (ingl k „*linear quadrupole ion trap*“ ehk LIT). Sellega saab koguda ja massi järgi filtrida ioone, et need korraga massispektromeetrisse suunata.[2]

Kvadrupol-ioonilõks (ingl k „*quadrupole ion trap*“ ehk QIT) on LIT-i kolmemõõtmeline variant. QIT-s on vastastikku kaks hüperboolset elektroodi ja nende vahel üks rõngaselektrood. Kõigile elektroodidele rakendatakse vahelduvpinge. Analoogselt kvadrupol-massispektromeetriga on piiratud m/z vahemikus ionide trajektoor stabiilne. Ülejäänud ioonid põrkuvad seintega. QIT-ga saab kiiresti mõõta massispektri umbes m/z suhteni 3000 või kitsamas vahemikus mõõta parema lahutusvõimega.[2]

1.2 Ioonide elektriline liikuvus ja pörkeristlõige

Iooni, s.t. laetud molekuli, klatri või osakese elektriline liikuvus (ingl k „*ion electrical mobility*“) kirjeldab iooni võimet liikuda gaasikeskkonnas välise elektrivälja mõjul. Liikuvus K avaldub järgmisest valemist:

$$\vec{v}_d = K\vec{E} \quad (2)$$

kus $\vec{E}$ on välise elektrivälja tugevus ja $\vec{v}_d$ on kiirus, mille ion omandab, kui elektrostaatiline ja hõõrdejõud teineteist tasakaalustavad.[5]

Vaba molekuli režiimis (ingl k „*free molecular regime*“) on iooni liikuvus esimeses lähenduses leitav Mason-Schampi valemist:

$$K = \frac{3ze}{16n\bar{\Omega}_T(1,1)} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu kT}} \quad (3)$$

kus z on elementaarlaengute arv ioonis, e on elementaarlaeng, n on puhvergaasi arvkontsentratsioon, $\bar{\Omega}_T(1,1)$ on keskmistatud pörkeristlõige temperatuuril T , μ on ionist (mass m) ja keskkonnaks oleva gaasi molekulist (mass M) koosneva süsteemi taandatud mass:

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad (4)$$

k on Boltzmanni konstant ning T on iooni ja keskkonna temperatuur (siin eelduse järgi võrdsed).[6]

Puhvergaasi kontsentratsioon Mason-Schampi valemis (3) sõltub rõhust p ja temperatuurist T vastavalt ideaalse gaasi olekuvõrrandile:

$$n = \frac{p}{kT} \quad (5)$$

Selleks, et erineva rõhuga ja temperatuuriga keskkondades mõõdetud liikuvusi omavahel võrrelda, taandatakse need normaaltingimustele:

$$K_0 = K \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \quad (6)$$

kus K_0 nimetatakse taandatud liikuvuseks (ingl k „*reduced mobility*“) ning $p_0 = 760 \text{ Torr}$; $T_0 = 273,15 \text{ K}$ on normaalrõhk ja -temperatuur.[7]

Pörkeristlõige (ingl k „*collision cross section*“ ehk CCS) on rangelt võttes impulsi ülekande pörkeintegraal („*momentum transfer collision integral*“) [7]. Viimane iseloomustab impulsi ülekannet iooni ja puhvergaasi vahel, keskmistatuna üle iooni ja puhvergaasi soojusliikumise kiiruste teineteise suhtes. Neid termineid kasutatakse liikuvusespektromeetrias samamoodi, aga üldiselt need ei ole identsed. Liikuvust mõõtes tuvastatakse ka need osakesed, mis on puhvergaasiga põrkunud. CCS-l on pindala dimensioon ja see esitatakse tavaliselt ruut-ongströmites ($\text{\AA}^2$).[7]

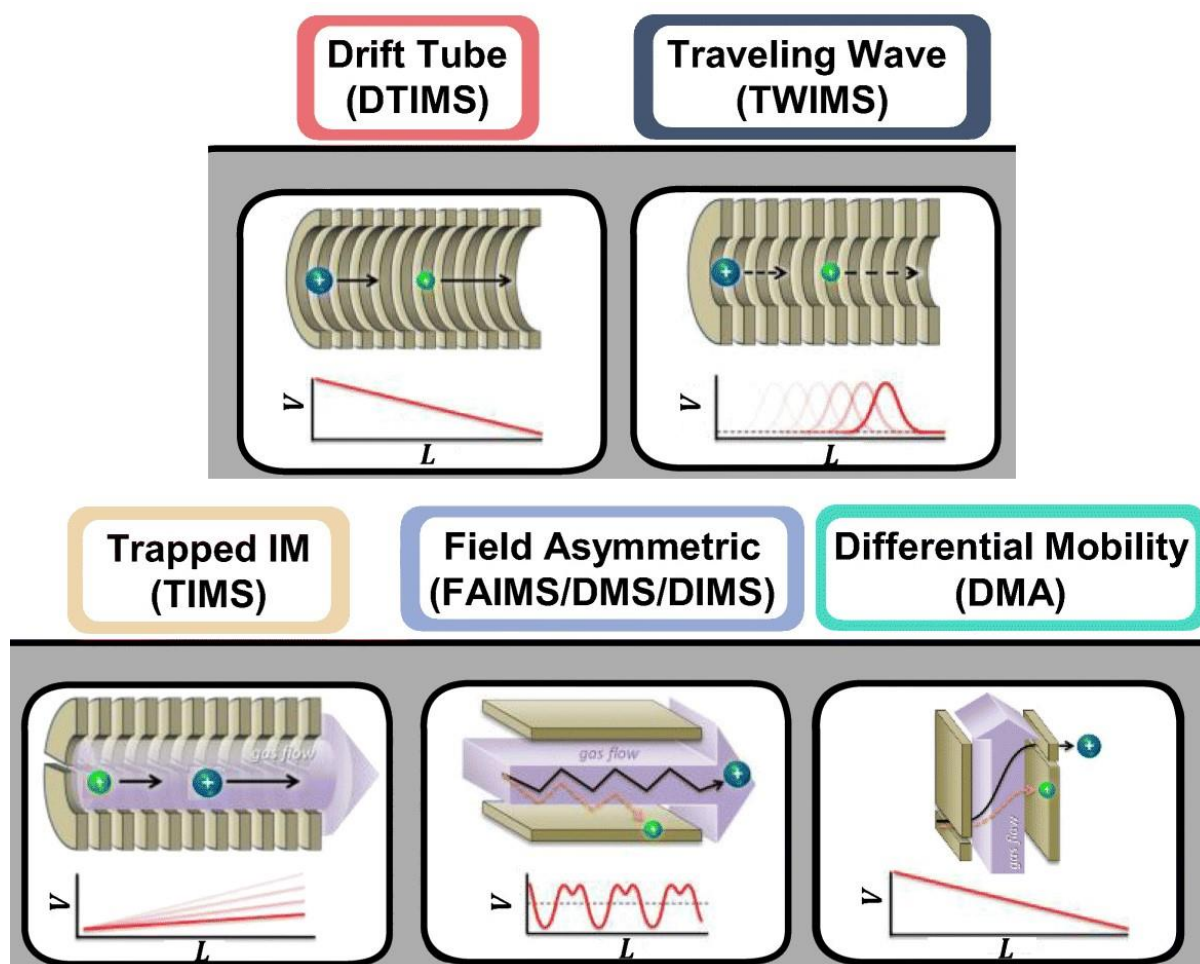
CCS on iooni-gaasi paari omadus, s.t. see sõltub nii uuritavast ionist kui ka puhvergaasist. Seda mõjutavad näiteks puhvergaasi mõõtmed ja polariseeritavus. Lisaks sõltub CCS keskkonnatingimustest: temperatuurist T , rõhust p , mis määrab puhvergaasi kontsentratsiooni n , ning elektrivälja ja kontsentratsiooni suhtest E/n . [7]

Ka erinevates puhvergaasides, nt lämmastikus (N_2) ja heeliumis (He), mõõdetud CCS-de suhe pole konstantne. See sõltub temperatuurist, iooni laengust, laengu paiknemisest ioonis,

iooni suurusest ja kujust. Seega heeliumis mõõdetudiooni liikuvustega ei saa kalibreerida lämmastikus mõõdetud liikuvusi kõigi aineklasside korral.

1.3 Liikuvusespektromeetria

Klassikaline vahendiooni liikuvuse mõõtmiseks on triivitoru-liikuvusespektromeeter (ingl k „*drift tube ion mobility spectrometer*“ ehk DTIMS; joonisel 1 „*Drift Tube (DTIMS)*“). Triivitoru on täidetud keemiliselt inertse gaasiga, nt heeliumiga või lämmastikuga. Kogu toru ulatuses on ühtlane elektrivälj tugevusega mõnikümmend V/cm. Selle mõjul uuritavad ioonid liiguvad ühtlase kiirusega, samas kui elektriliselt neutraalne gaas on paigal ja avaldab ionidele hõõrdejõudu.[3]



Joonis 1. Erinevate liikuvusespektromeetrite põhimõtted. L on pikkuskoordinaat ja V on potentsiaal L sihis. Meetodite tõlked ja selgitused on põhitekstis. Joonis pärit J. N. Doddsi ja E. S. Bakeri artiklist: [3]

DTIMS-i peamine eelis seisneb selles, et see on esmane meetod, s.t. ei vaja kalibreerimist teiste meetoditega. Sellega mõõdetakse liikuvused, millest Mason-Schampi valemi (3) järgi arvutatakse pörkeristlõiked. Neid on vaja, et kalibreerida muid liikuvusespektromeetreid. DTIMS mõõdab ioone pulssidena – samal ajal, kui üks kogum ioone torus triivib, ei lasta järgmisi sisse. Ühest küljest võimaldab see mõõta korraga kogu liikuvusespektri. Teisest küljest spektromeetrisse sisenevatest osakestest mõõdetakse vaid väike osa, tihti <7%. DTIMS-i puuduseks on ka suhteliselt madal lahutusvõime, $R < 250$. [3]

Laine-liikuvusespektromeeter (ingl k „*traveling wave ion mobility spectrometer*“ ehk TWIMS) on ehituselt sarnane DTIMS-ga (vt joonisel 1 „*Traveling Wave (TWIMS)*“). Erinevus on elektriväljas: ühtlase välja asemel tekitatakse ostsilleeriv väli, mis lainetena liikudes veab ioonid endaga kaasa. [3]

TWIMS-i eelised ja puudused on sarnased DTIMS-ga, nt kogu liikuvusespektri korraga mõõtmine ja enamuse ionide kaotamine. Küll võimaldab lainetav elektriväli oluliselt pikemaid triivimise vahemaid, kuni sadade meetriteni, hoides maksimaalse pingega 30 V juures, mis on madalam ja seega ohutum kui teistes liikuvusespektromeetrites. Pikk vahemaa annab rohkem võimalusi pörgeteks ionide ja puhvergaasi vahel. Tänu sellele on TWIMS-l kõrge lahutusvõime, $R > 400$. Puuduseks on vajadus kalibreerida liikuvuseskaala DTIMS-ga mõõdetud osakeste abil. [3]

Nii DTIMS-s kui ka TWIMS-s on otseselt mõõdetavaks suuruseks triiviaeg (ingl k „*drift time*“) t_d :

$$t_d = \frac{l}{v_d} \quad (7)$$

kus l on triivitoru pikkus ja v_d on triivikiirus. Asendades selle liikuvuse definitsioonvalemisse (2), saame

$$K = \frac{l}{t_d E} \quad (8)$$

DTIMS-s on triivitoru pikkus l ja elektrivälja tugevus E teada, mistõttu triiviaja t_d abil saab vahetult leida liikuvuse K . TWIMS-s ei ole elektrivälja tugevus E ühtlane, mistõttu ei saa seda valemist liikuvuse arvutamiseks kasutada ja vaja on kalibreerimist. [7]

Lõksus iooni liikuvusespektromeetris (ingl k „*trapped ion mobility spectrometer*“ ehk TIMS) juhitakse ioonid kambrisse, kus puhvergaas liigub analüsaatori poole, aga ühtlane elektriväli tugevusega umbes 70 V/cm on vastassuunas (vt joonisel 1 „*Trapped IM (IMS)*“). Elektrivälja tugevust vähendatakse teatud kiirusel, lastes kõik sama liikuvusega osakesed

korraga analüsaatorisse. Seega erinevalt DTIMS-st ja TWIMS-st jõuavad analüsaatorisse algul kõige väiksema liikuvusega, seejärel aina suurema liikuvusega osakesed.[3]

TIMS-i eelis on selle kompaktsus, läbimõõduga 5-10 cm. Kui DTIMS-s ja TWIMS-s saadakse kogu liikuvusespekter samade tingimuste juures, siis TIMS-s tuleb selleks elektrivälja tugevust aegamööda vähendada. Ühest küljest tagab see kõrge lahutusvõime, $R = 200 \dots 400$. Teisest küljest tuvastatakse samaaegselt vaid sama liikuvusega osakesed ning kogu spektri skaneerimine võtab rohkem aega.[3]

Diferentsiaalne liikuvuseanalüsaator (ingl k „*differential mobility analyzer*“ ehk DMA) on sarnaselt DTIMS-ga esmane meetod (vt joonisel 1 „*Differential Mobility (DMA)*“). Erinevusteks on mõõtmine atmosfäärirõhul, ühtlane puhvergaasi vool risti elektriväljaga ning pidev ionide mõõtmine, mistõttu liikuvusespekter saadakse skaneerimisel, mitte korraga. Erinevalt eelmistest meetoditest sobib DMA mitte molekulide, vaid suuremate osakeste tuvastamiseks, nagu aerosooli- ja viiruseosakesed.[3]

Viimane rühm meetodeid (vt joonisel 1 „*Field Asymmetric FAIMS/DMS/DIMS*““) käituvad filtritena, mis lasevad läbi kindla liikuvusega ioone. Neid kasutatakse massispektromeetrite sisendis, kui uuritakse ühe teadaoleva massiga osakesi. Kuna nendega liikuvust mõõta ei saa [3], siis ei paku need selle töö kontekstis erilist huvi.

2 Meetodid

2.1 Ained liikuvuste mõõtmiseks

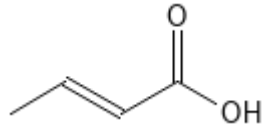
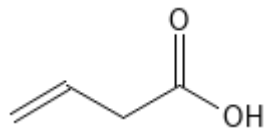
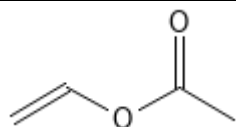
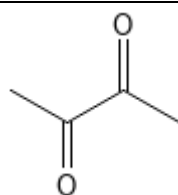
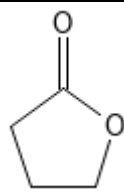
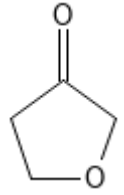
Ained, mille liikuvust mõõta, valiti välja vastavalt eksperimendi eesmärgile. Erinevate liikuvustega ainete eristamise võime testimiseks kasutati kuut isomeeri, kõik brutovalemiga $C_4H_6O_2$, mille monoisotoopne mass on 86,04 g/mol (vt tabel 1). Kuna isomeeride elementkoostis on sama, siis ei eristu need massispektris. Teisalt nendel on erinev struktuur, mistõttu nende liikuvused on erinevad.

Selleks, et uurida mõõtetulemuste sõltuvust kasutatud seadistustest, kasutati kalibratsioonigaasi. See koosneb 11 aineist (tabelis 2 „Kalibratsioonigaas“), millest igaühe sisaldus on ligikaudu 1 ppm ehk üks osa miljonist (vahemikus 972...1112 ppb ehk osa miljardist). Põhiosa kalibratsioonigaasist moodustab lämmastik (N_2), mis liikuvusespektris ei kajastu.

Triiviaja telje kalibreerimiseks liikuvuse-skaalale valiti hulk aineid, mille liikuvuse olen leidnud kirjandusest (tabelis 2 „Liikuvus kirjandusest“). Osale ainetest olen leidnud liikuvuse ainult lämmastiku (N_2) keskkonnas, osale ka heeliumi (He) keskkonnas.

Ioniseerimiseks kasutati kolme ainet: benseeni, vett ja ammoniaaki. Benseeni või veega ioniseerimisel saab iga aine laengu +1, kas ühe elektroni kaotamise või ühe vesinikuiooni (H^+), mille mass on 1,01 g/mol, liitumise tõttu. Ammoniaagiga ioniseerimisel saab iga aine laengu +1, koos ammooniumiooniga (NH_4^+), mille mass on 18,03 g/mol.

Tabel 1. Isomeerid, mille liikuvusi mõõdeti. Kõik ained on toodud neutraalsetena.

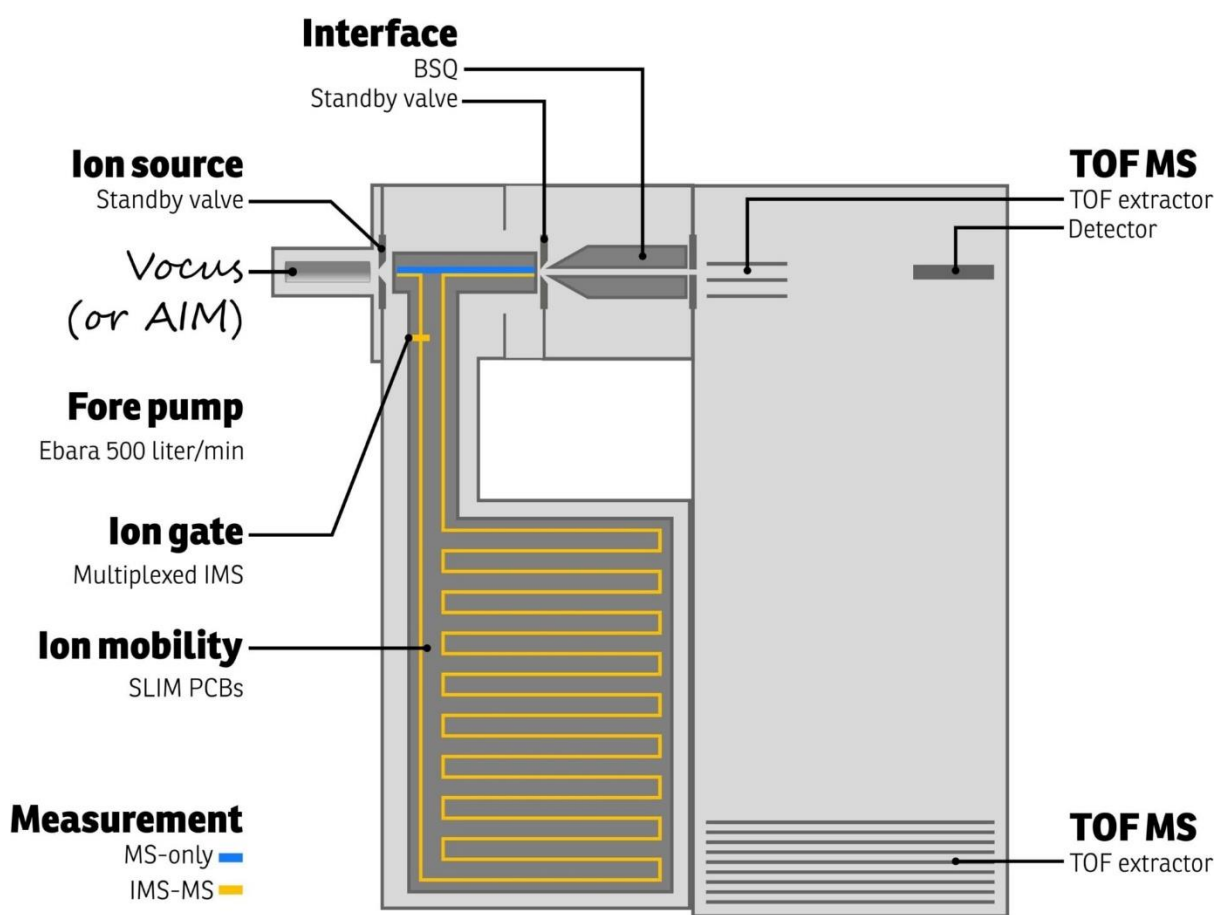
Nimetus	Struktuur
Krotoonhape	
3-buteenhape	
Vinüülatsetaat	
Butaandioon	
γ -butürolaktoon (GBL)	
Dihüdrofuraan-3,2H-oon	

Tabel 2. Muud ained, mille liikuvusi mõõdeti. Kõik ained on toodud neutraalsetena, kui pole kirjas teisiti.

Aine nimetus	Brutovalem	Monoiso- toopne mass (g/mol)	Kommentaariid
Metanool	CH ₄ O	32,03	Kalibratsioonigaas
Atsetonitril	C ₂ H ₃ N	41,03	Kalibratsioonigaas
Atseetaldehüüd	C ₂ H ₄ O	44,03	Kalibratsioonigaas
Akrülonitril	C ₃ H ₃ N	53,03	Kalibratsioonigaas
Isopreen	C ₅ H ₈	68,06	Kalibratsioonigaas
Butanoon (metüületüülketoon)	C ₄ H ₈ O	72,06	Kalibratsioonigaas
Benseen	C ₆ H ₆	78,05	Kalibratsioonigaas. Liikuvus kirjandusest (He, N ₂)
Tolueen	C ₇ H ₈	92,06	Kalibratsioonigaas
m-ksüleen	C ₈ H ₁₀	106,08	Kalibratsioonigaas
1,2,4-trimetüülbenseen	C ₉ H ₁₂	120,09	Kalibratsioonigaas
α-pineen	C ₁₀ H ₁₆	136,13	Kalibratsioonigaas
Trimetüülamiin	C ₃ H ₉ N	59,07	Liikuvus kirjandusest (N ₂)
Propüülamiin	C ₃ H ₉ N	59,07	Liikuvus kirjandusest (N ₂)
Dietüülamiin	C ₄ H ₁₁ N	73,09	Liikuvus kirjandusest (N ₂)
1-butüülamiin	C ₄ H ₁₁ N	73,09	Liikuvus kirjandusest (N ₂)
Paratsetamool (atsetaminofeen)	C ₈ H ₉ NO ₂	151,06	Liikuvus kirjandusest (He, N ₂)
L-isoleutsiin	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131,09	Liikuvus kirjandusest (N ₂)
Tetraheptüülammoonium- bromiid / Tetraheptüül- ammoonium-ioon	C ₂₈ H ₆₀ NBr / C ₂₈ H ₆₀ N ⁺	489,39 / 410,47	Ioniseerimisel kaotab Br- iooni. Liikuvus kirjandu- sest (He, N ₂).
Tetrabutüülammoonium- tetrafluoroboraat / Tetrabutüülammoonium-ioon	C ₁₆ H ₃₆ NBF ₄ / C ₁₆ H ₃₆ N ⁺	329,29 / 242,28	Ioniseerimisel kaotab BF ₄ - iooni. Liikuvus kirjandu- sest (He, N ₂).

2.2 Kasutatud seadmed

Massi- ja liikuvusespektrite mõõtmiseks kasutasin kombineeritud liikuvuse-massi-spektromeetrit Vocus-IMS-TOF firmalt Tofwerk (vt joonis 2). Nii liikuvuse kui ka massi mõõtmise kambri ees on klapp (joonisel 2 „*Standby valve*“), et osade ionide sisenemist takistada ja tekitada seega ionide pulsid.[4] Selle sisendit (joonisel 2 „*Vocus (or AIM)*“) on võimalik vahetada. Selle töö eri etappides kasutati Aim- ja PTR-sisendit (prootoni ülekande reaktsioon, ingl k „*proton transfer reaction*“). Kumbki sisend koondab sisenevad osakesed ühte kimpu ja ioniseerib need. PTR-sisendis kasutati reagentidena vee (H_3O^+) ja ammoniaagi (NH_4^+) ioone. Aim-sisendis kasutati reagentina benseeni-iooni (C_6H_6^+).[8]



Joonis 2. Vocus-IMS-TOF skemaatiline ehitus. Joonis pärit Tofwerki veebilehelt: [4]

Vocus-IMS-TOF rakendab liikuvusespektrite mõõtmiseks laine-liikuvusespektromeetriat (joonisel 2 „*Ion mobility*“). TWIMS-i täiendusena kasutatakse SLIM-tehnoloogiat (ingl k „*structures for lossless ion manipulations*“, joonisel 2 „*SLIM PCBs*“). See võimaldab

juhtida ioonid suhteliselt väheste kadudega läbi keeruka ehitusega kambri, mis pakib 9 meetri pikkuse teekonna vähem kui kuupmeetri sisse.[4]

Vocus-IMS-TOF rakendab massispektrite mõõtmiseks lennuaja-massispektromeetria (joonisel 2 „*TOF MS*“), kombineerides peegelduse (ReTOF) ja ristuva kiirenduse (oaTOF). Mõõta on võimalik kahes režiimis: ainult massispektromeetria (joonisel 2 osakeste teekond näidatud sinise joonega) või IMS-MS ehk nii liikuvuse- kui ka massispektromeetria (joonisel 2 osakeste teekond näidatud oranži joonega).[4] Selle tööga seoses kasutati massispektromeetria režiimi ainult seadme töökorras oleku kontrollimiseks. Kõik esitatud tulemused on saadud IMS-MS režiimis.

Kalibreerimiseks oli vaja stabiilset kontrollitava koostisega gaasi. See saadi Tofwerki toodetud nn kalibraatori LCS (*Liquid Calibration System*) abil. Selle külge kinnitati uuritava aine lahja vesilahus, kontsentratsiooniga $<200 \mu\text{M}$. LCS imeb lahuse kapillaari kaudu sisse, kuumutab vee aurustumiseni, temperatuuril $100\ldots 200^\circ\text{C}$, ning väljastab saadud pihuse.[9] Selles töös asetati LCS-i väljundtoru otse Vocus-IMS-TOF-i sisendi ette.

Vocus-IMS-TOF-i sisenemisel gaas lahjendati, et hoida mõõdetavad kontsentratsioonid lineaarsuspiirkonnas. Selleks kasutati nn *zero*-gaasi, mis saadakse *zero*-gaasi generaatorist. Generaator imeb endasse labori õhku ja kuumutab selle $\sim 400^\circ\text{C}$ juurde, kuni orgaanilised ained süttivad. Väljastatav *zero*-gaas sisaldab põhiliselt lämmastikku, hapnikku, veeauru ja süsinikdioksiidi, aga on puhas lenduvatest orgaanilistest ühenditest. Tänu sellele sai olla kindel, et kogu orgaaniline aine, mida mõõdeti, pärines proovist või kalibratsioonigaasist.

2.3 Andmetöötlus

Vocus-IMS-TOF mõõdab igal pulsil massispektri ja igale massile vastava liikuvusespektri. Iga pulsiga mõõdetud spektrid keskmistatakse sekundi kaupa. HDF5-formaadis faili salvestatakse kogu spektrite maatriks. Selle töö jaoks piisas vaid osadele massidele vastavatest liikuvusespektritest. Need eksporditi eraldi tekstifailidesse. Mõõdetud spektrid keskmistati igas ajavahemikus, mil ainete kontsentratsioonid ja mõõdetud spektrid olid stabiilsed.

Salvestatud tekstifailide analüüsiks kirjutasin Python-keeles programmi, mida jookсутasin keskkonnas Anaconda Jupyter Notebook. Spektri piikide tuvastamiseks ja iseloomustamiseks rakendasin signaalitötluse paketti Scipy Signal. Piikide asukohtadeks võeti maksimumkohad, laiusteks täislaiused poolkõrgustel (ingl k „*full width at half-maximum*“ ehk FWHM) ja signaalide tugevusi iseloomustati piigi pindaladega.

2.4 Iooni liikuvuse mudel

Aine elementkoostise põhjal on võimalik hinnata iooni liikuvust. Selleks kasutasin Madis Noppeli koostatud mudelit.[10] See rakendab Mason-Schampi valemit kujul, mille väljundiks on taandatud liikuvus K_0 . Põrkeristlõike hindamiseks omistatakse iga elemendi aatomile ruumala, mis on leitud 2835 eksperimentaalse liikuvusega (lämmastiku keskkonnas) lähendamisel.[10]

Põrkeristlõike arvutamiseks kasutatakse tabelit, kus on kirjas Masoni *et al.* arvutatud põrkeristlõiked teatud temperatuuride ja aatomi suuruste juures.[11] Tabuleeritud väärtused interpolateeritakse kuupsplainiga. Mudeli programmeerisin Python-keeles ja jookсутasin keskkonnas Anaconda Jupyter Notebook.

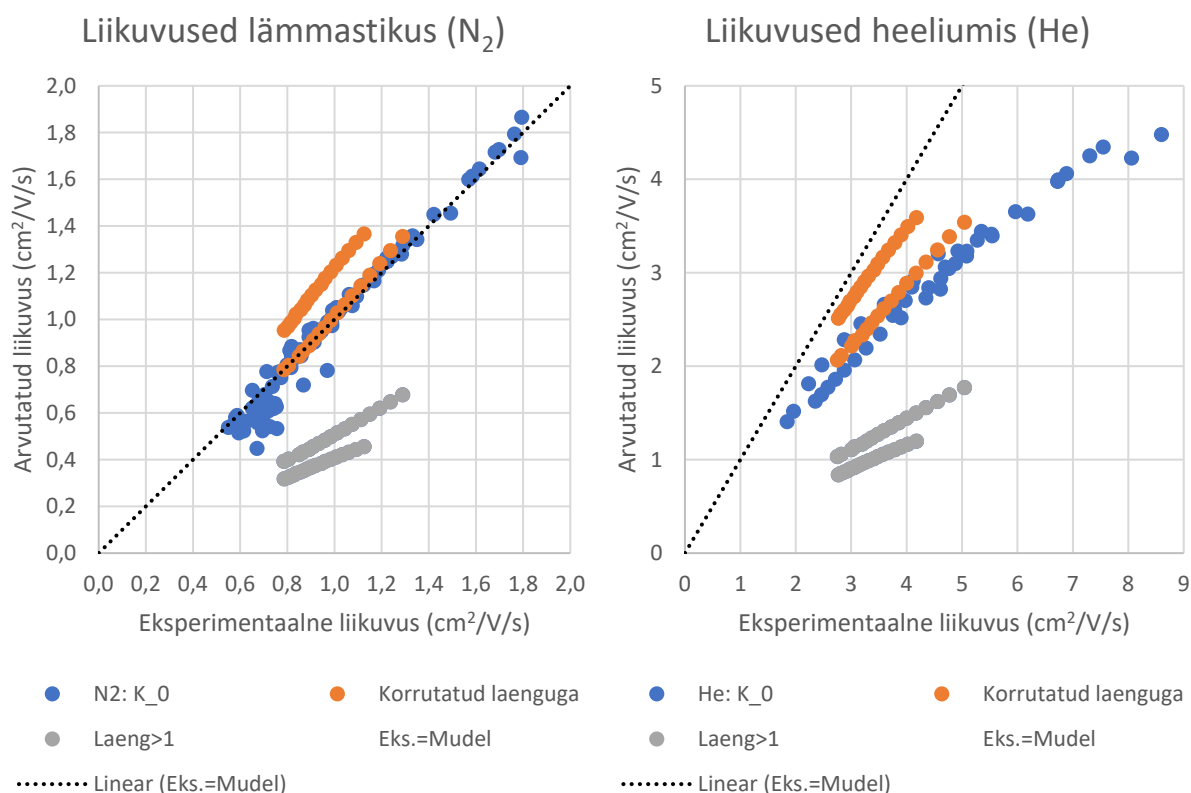
Selle mudeli eelis on lihtsus – see koosneb vaid järjest rakendatavatest valemite ja tabuleeritud väärtuste interpolateerimisest. Tänu sellele oli mõistlik mudel ise programmeerida, et saada seda vajadusel kohandada. Lisaks pole see mudel kuigi arvutusmahukas, mistõttu see arvutas kõik vajalikud 124 iooni liikuvust loetud sekunditega. Nii lihtsa mudeli oluline puudus on võimetus eristada isomeere, kuna arvestatakse vaid ainete elementkoostist, mitte struktuuri.

3 Tulemused ja arutelu

3.1 Iooni liikuvuse mudeli tulemused

Kasutades eespool kirjeldatud mudelit (vt „2.4. Iooni liikuvuse mudel“), arvutasin taandatud liikuvused 124 iooni jaoks, mille eksperimentaalsed väärtused on pärit kirjandusest (lisaks on antud monoisotoopsete masside vahemik):

- 11 tetraalküülammooniumit (TAA), massid 130...1027 g/mol [12]
- 46 polüalaniini (PALa), massid 374...2934 g/mol (sh 11 ühekordselt, 17 kahekordselt ja 18 kolmekordselt laetud molekuli) [12]
- 38 valku, massid 437...1417 g/mol (ainult lämmastiku keskkonnas) [13]
- 29 molekuli teistest aineklassidest, mida kasutatakse ravimitena, massid 108...609 g/mol [14], [15]



Joonis 3. Eksperimentaalsed ja arvutatud taandatud liikuvused vasakul lämmastiku ja paremal heeliumi keskkonnas. Sinised punktid näitavad ühekordselt laetud ioone. Hallid punktid näitavad mitmekordselt laetud ioone, kusjuures mudelis pole laengu kordsusega arvestatud. Oranžide punktide korral on mudeli väljund korrutatud laenguga. Punktiiriga on näidatud ideaalne juht, kui arvutatud liikuvus ühtib eksperimentaalsega.

Seejärel võrdlesin ainete kirjandusest leitud eksperimentaalseid liikuvusi ja mudeli põhjal arvutatud liikuvusi nii lämmastiku kui ka heeliumi keskkonnas (vt joonis 3).

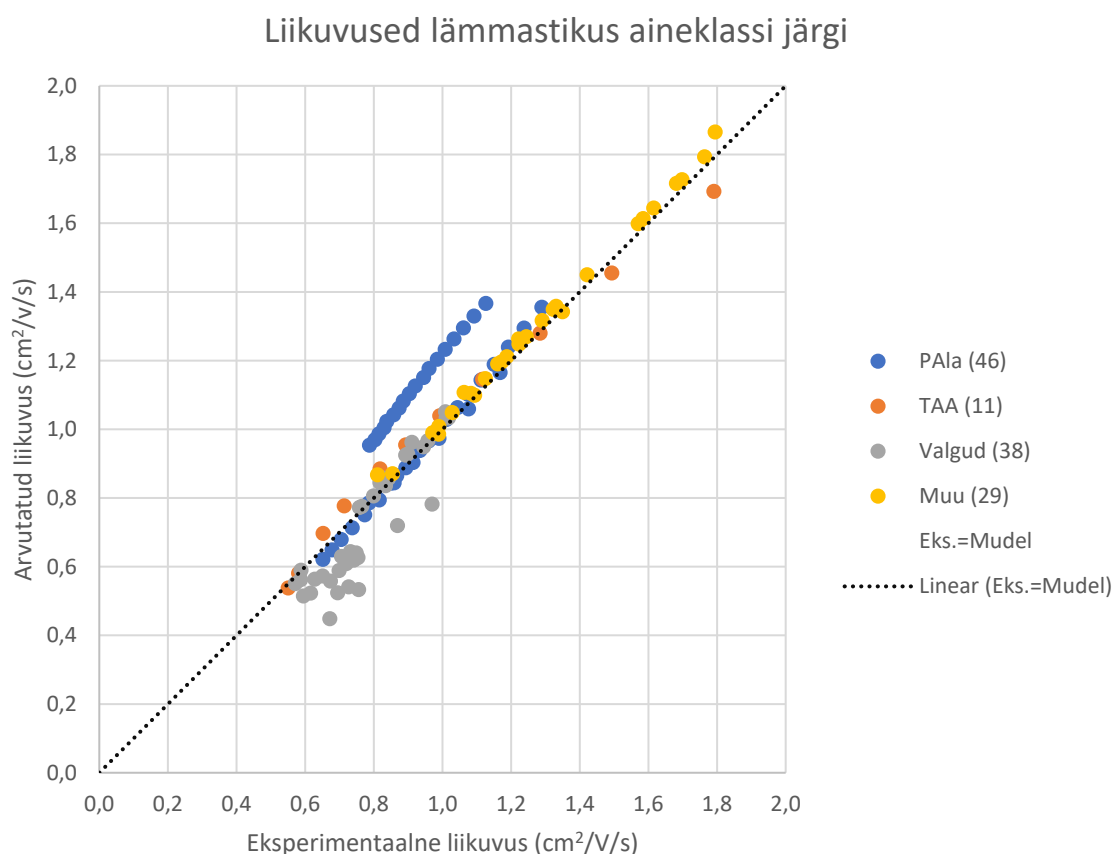
Nii lämmastiku kui ka heeliumi keskkonnas eristusid selgelt ühe- ja mitmekordselt laetud ionide tulemused. Ainsad vaadeldud mitmekordselt laetud ionid olid polüalaniinid, mille hulgas oli ka ühekordselt laetud ioone. Kui mudel ei arvestanud laengu kordsust, siis see süsteemselt alahindas liikuvusi: lämmastiku keskkonnas kahekordselt laetutel keskmiselt 1,972 korda ja kolmekordselt laetutel keskmiselt 2,465 korda.

Vastavalt Mason-Schampi valemile (3) peaks arvutatud liikuvuse laenguga korrutamine parandama selle vea. Kahekordselt laetud ionide liikuvused (joonisel 3 pikemad hallide ja oranžide punktide jadad) selle tulemusel tõepoolest kattuvad ühekordselt laetud ionide omadega: lämmastiku keskkonnas keskmine suhteline viga +1,5%. Samas kolmekordselt laetud ionide liikuvuste (joonisel 3 lühemad hallide ja oranžide punktide jadad) kolmeka korrutamine toob kaasa liikuvuste ülehindamise: lämmastiku keskkonnas keskmiselt +21,7%. Selle põhjus võib olla mingisuguses laengute vastastikmõjus, mida niivõrd lihtne mudel ei arvesta. Näiteks võivad positiivsed laengud polümeeri piires üksteist tõugata, sundides polümeeri võtma väljavenitatuma kuju, millel on suurem pörkeristlõige ja seega väiksem liikuvus.

Teiseks tuli välja selge erinevus lämmastiku ja heeliumi keskkonna jaoks arvutatud liikuvuste täpsuses: kõigi ainete keskmine suhteline viga vastavalt +1,2% ja -27,5%. Lämmastikus ei erine ühe- ja kahekordselt laetud ionide arvutatud liikuvused eksperimentaalsetest oluliselt. Nagu eespool mainitud, kolmekordselt laetud ionide liikuvusi ülehinnatakse, keskmiselt +21,7%. Samas heeliumis alahinnatakse kõigi ionide liikuvusi. Kolmekordselt laetud ionide arvutatud liikuvused on suhteliselt lähedal eksperimentaalsetele: keskmine suhteline viga -11,0%, aga see tuleneb ilmselt vastasmärgiliste vigade kompenseerimisest, mitte mudeli tõepärasusest. Põhjus, miks mudel lämmastiku korral sobib ja heeliumi korral mitte, on ilmselt selles, et mudeli parameetrid on lähendatud lämmastiku jaoks. Heeliumi keskkonda ümber minnes muutub mudelis vaid keskkonnaks oleva gaasi mass M taandatud massi valemis 4. Järelikult lämmastiku jaoks lähendatud mudelit ei saa rakendada heeliumi korral.

Lämmastiku keskkonnas mõõdetud ja arvutatud liikuvusi analüüsisin edasi aineklassi kaupa (vt joonis 4). Polüalaniinide (joonisel 4 PAla) tulemuste täpsus sõltub laengu kordsusest. Ühe- ja kahekordselt laetud polüalaniinide liikuvusi hindab mudel suhteliselt täpselt: keskmine suhteline viga vastavalt -2,6% ja +1,5%. Samas kolmekordselt laetud polüalaniinide liikuvusi süsteemselt ülehinnatakse, keskmiselt +21,7%. Seevastu valkude liikuvusi enamasti

alahinnatakse, keskmiselt -8,7%. Tetraalküülammooniumite (joonisel 4 TAA) ja muude aineklasside molekulide liikuvusi hindab mudel üsna täpselt: keskmine suhteline viga vastavalt +2,4% ja +2,1%.

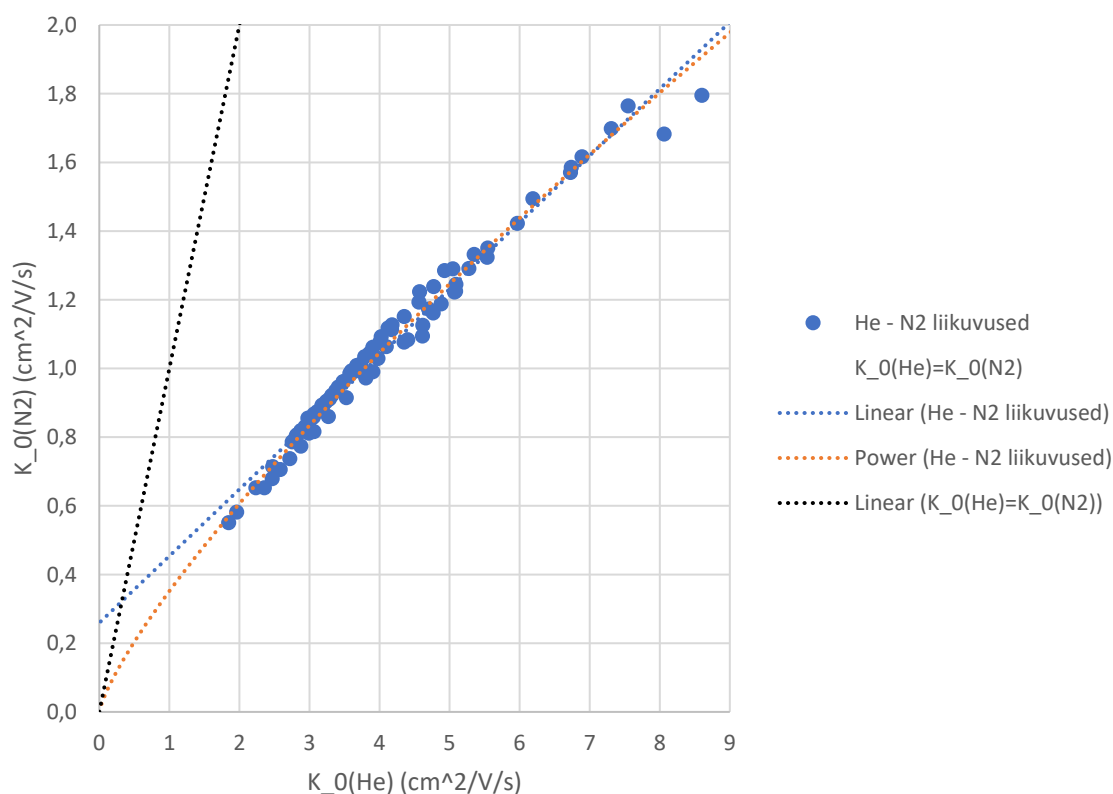


Joonis 4. Eksperimentaalsed ja arvutatud taandatud liikuvused lämmastiku keskkonnas, eristatuna aineklassi järgi. Punktiiriga on näidatud ideaalne juht, kui arvutatud liikuvus ühtib eksperimentaalsega.

3.2 Empiiriline seos liikuvuste vahel lämmastikus ja heeliumis

Elektriline liikuvus erinevates keskkondades, näiteks lämmastikus ja heeliumis, ei ole omavahel üks-üheselt seotud. Siiski ilmneb liikuvuse skaala kalibreerimisel vajadus võrrelda heeliumi keskkonnas mõõdetud liikuvusi lämmastiku keskkonnas mõõdetutega (pikemalt alapeatükis „3.5. Liikuvuse skaala kalibreerimine“). Selle võimaldamiseks otsisin empiirilist seost, millega teisendada ühe aine liikuvus lämmastikus sellesama aine liikuvuseks heeliumis ja vastupidi.

Liikuvused heeliumis ja lämmastikus



Joonis 5. Eksperimentaalsed taandatud liikuvused heeliumis (x-teljel) ja lämmastikus (y-teljel). Sinine ja oranž punktiirjoon on vastavalt lineaarne ja astmeline regressiooniseos. Musta punktiirjoonega on kujutatud hüpoteetiline olukord, kus aine liikuvus heeliumis ja lämmastikus on võrdsed.

Empiirilise seose leidmisel arvestati 84 ainet ehk neidsamu, millest kirjutatud eelmises alapeatükis (vt „3.1. Iooni liikuvuse mudeli tulemused“), välja arvatud valgud, sest vaja oli liikuvusi mitte ainult lämmastikus, vaid ka heeliumis. Nendele andmepunktidele sobitati kaks funktsiooni: sirge võrrand ja astmefunktsioon (vt joonis 5).

Lineaarregressiooni tulemuseks on sirge, mille võrrand ja pöördfunktsioon on järgmised:

$$\begin{aligned} K_0(N_2) &= 0,1943K_0(He) + 0,2594 \text{ cm}^2/(V * s) \\ K_0(He) &= 5,146K_0(N_2) - 1,335 \text{ cm}^2/(V * s) \end{aligned} \quad (9)$$

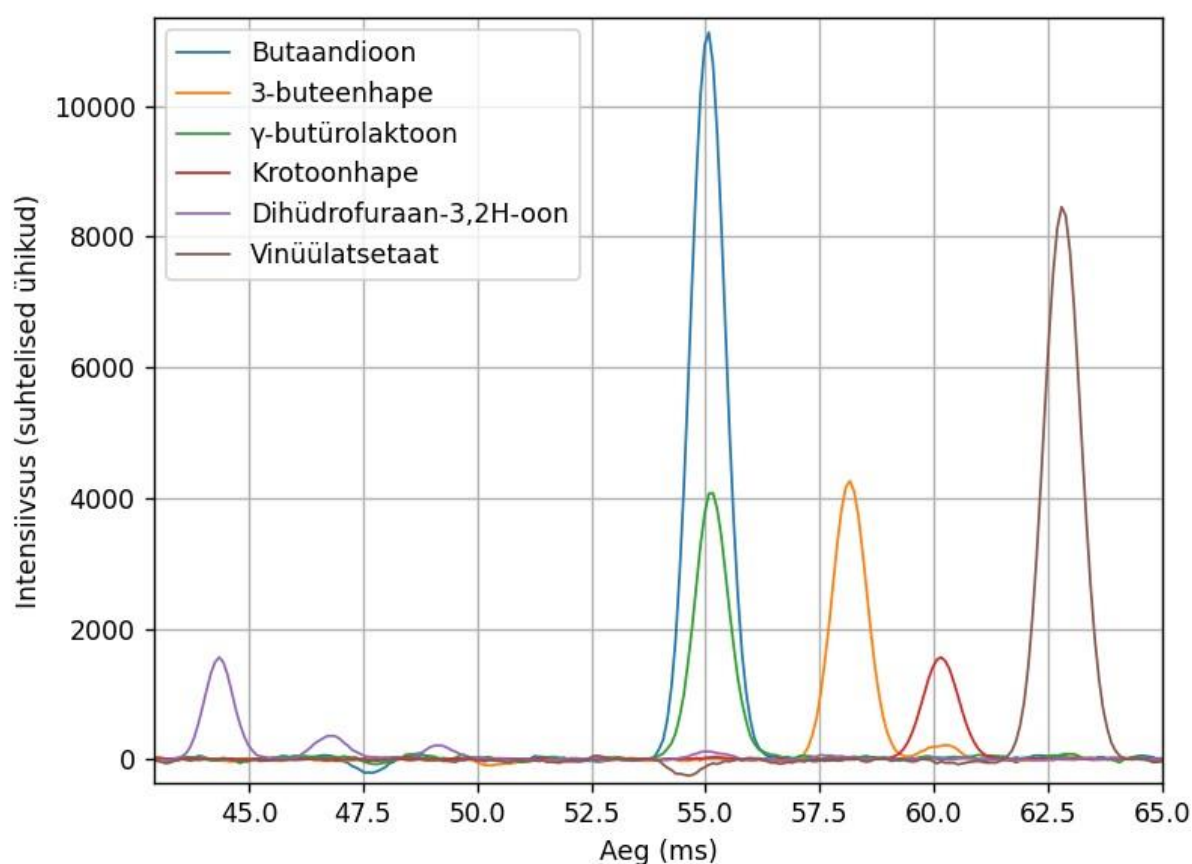
Astmefunktsiooniga sobitamise tulemuseks olid järgmine võrrand ja pöördfunktsioon:

$$\begin{aligned} K_0(N_2) &= 0,3517 * K_0(He)^{0,7859} \\ K_0(He) &= 3,780 * K_0(N_2)^{1,272} \end{aligned} \quad (10)$$

Lineaarse seose eelis on selle lihtsus. Samas suurte osakeste ja seega väikeste liikuvuste piirjuhul ennustab lineaarne seos, et kui liikuvus ühes keskkonnas läheneb 0-le, siis teises mitte. Astmeline seos ennustab koefitsientidest sõltumata, et kui liikuvus ühes keskkonnas läheneb 0-le, teeb seda ka liikuvus teises keskkonnas. Veel räägivad astmelise seose kasuks mõnevõrra täpsemad tulemused: lineaarse ja astmelise seose ruutkeskmine suhteline viga on vastavalt 3,9% ja 3,0%. Nendel põhjustel on soovitatav kasutada astmelist seost. Sõltumata valikust tuleb arvestada sellega, et need seosed on empiirilised.

3.3 Isomeeride eristamisvõime hindamine

Vocus-IMS-TOF edasiseks kasutamiseks tuli veenduda, et see suudab eristada isomeere. Erinevate liikuvustega ainete eristamise võime testimiseks kasutati kuut isomeeri, kõik brutovalemiga $C_4H_6O_2$, mille monoisotoopne mass on 86,04 g/mol (vt tabel 1 ja joonis 6). Kõik kuus isomeeri saavad ammoniaagiga ioniseerimisel laengu +1, koos NH_4^+ ioniga, mille mass on 18,03 g/mol, kokku 104,07 g/mol. Kuna isomeeride elementkoostis on sama, siis ei eristu need massispektris. Teisalt nendel on erinev struktuur, mistõttu nende liikuvused on erinevad.



Joonis 6. Kuue isomeeri liikuvusespektrid $m/z = 104$ juures.

Kiire katsetamise eesmärgil ei seatud esialgu üles süsteemi, mis võimaldaks ainet Vocus-IMS-TOF-i sisestada kindlas kontsentratsioonis. Selle asemel tõsteti pudel iga aine lahusega käsitsi paarikümneks sekundiks sisendi ette. Paarikümne sekundi jooksul mõõdetud liikuvusespektrid keskmistati. Seega selle katsetuse tulemustest ei saa teha kvantitatiivseid järeldusi, ainult kvalitatiivseid.

Isomeeride liikuvusspektrid eristuvad osaliselt (vt joonis 6). Kolm lineaarset molekuli – 3-buteenhape, krotoonhape ja vinüülatsetaat – annavad igaüks spektrisse ühe eristuva liikuvusemaksimumi – vastavalt triiviaegadel 58,2 ms; 60,2 ms; 62,8 ms. Dihüdrofuraan-3,2H-ooni spektris on kolm maksimumi: 44,3 ms; 46,8 ms; 49,1 ms. Kahe molekuli – butaandioon ja γ -butürolaktoon – spektri maksimum kattub: 55,1 ms.

Enne mõõtmist oodati, et sarnasema struktuuriga isomeeride triiviajad on üksteisele lähemal, erinevama struktuuriga isomeeride triiviajad kaugemal. Kolme lineaarse molekuli triiviajad on tõesti kõigist ülejäänutest pikemad. Samas ühe lineaarse molekuli – butaandioon – spekter kattus ühe tsüklilise molekuli – γ -butürolaktooni – spektriga, kuigi teine tsükliline molekul – diihüdrofuraan-3,2H-oon eristus. Kokkuvõttes oli võimalik enamust teadaolevatest isomeeridest üksteisest eristada.

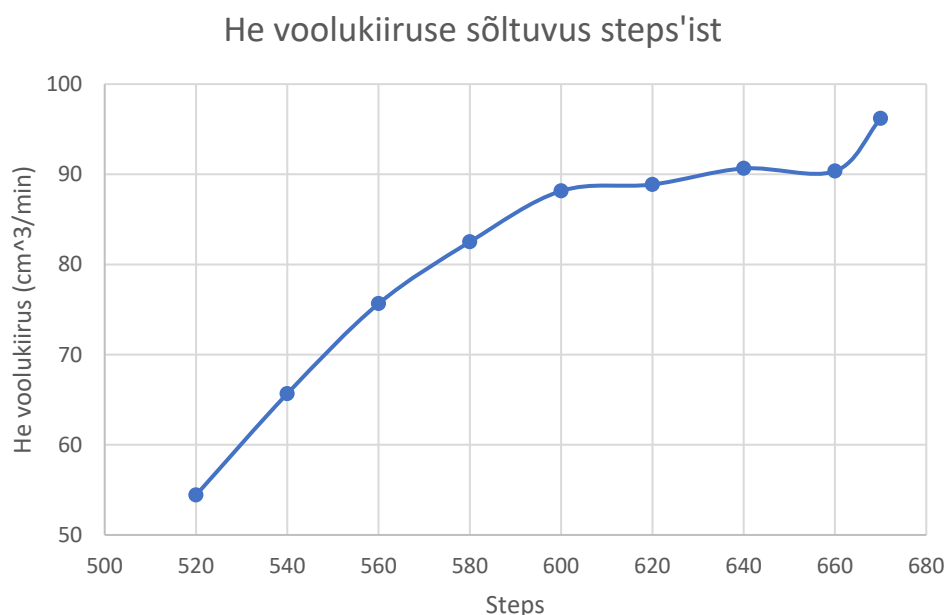
3.4 Mõõtetulemuste sõltuvus kasutatud seadistustest

Vocus-IMS-TOF liikuvuse mõõtmise kambril on kindla rõhu hoidmiseks ava, mille suurus saab reguleerida. Rõhku hoitakse konstantselt 3,8 mbar juures. Reguleerimine käib nn „*steps*“ ehk „sammude“ kaupa. Sisuliselt tähendab see, et mida laiemalt avada, seda enam tõmmatakse kambrisse puhvergaasi, antud juhul heeliumit. Vocus-IMS-TOF tootja Tofwerk soovitas *steps* väärtust 670, mis peaks hoidma heeliumi voolukiiruse vahemikus 60 – 80 cm³/min. Ometi Vocus-IMS-TOF-ga mõõtmisel püsis voolukiirus liiga kõrgel, 90 – 100 cm³/min. Sellest kerkis kaks küsimust. Esiteks kui palju peab *steps*’i langetama, et saavutada soovitatav heeliumi voolukiirus? Teiseks kas rõhu reguleerimise *steps* ja heeliumi voolukiirus võivad mõõtetulemusi mõjutada?

Eraldi küsimus oli spektromeetri piigi kõrguse seos uuritava aine kontsentratsiooniga. Nimelt spektromeetri y-skaalaks on tuvastatud ionide arv sekundis (cps ehk „*counts per second*“), mis ideaaljuhul on võrdeline uuritava aine kontsentratsiooniga, aga praktikas ei pruugi seda olla. Kõigi selles ja eelmises lõigus nimetatud küsimustele vastamiseks tuli teha

mõõtmised teadaolevate ainete teadaolevate kontsentratsioonide juures. Sellepärast tegin nende jaoks ühtse mõõtmiste seeria ja koondasin tulemused siia, ühte alapeatükki.

Siin püstitatud küsimustele vastamiseks mõõtsin kalibratsioonigaasi (koostis kirjeldatud peatükis „2.1. Ained liikuvuste mõõtmiseks“) erinevatel lahustussuhetel iga *steps* väärtuse korral. Kalibratsioonigaasi lahjendati lämmastikuga (N_2). Benseeniga ioniseerimisel sai iga aine laengu +1, ühe elektroni kaotamise tõttu. Pärast *steps* muutmist ootas, kuni rõhk liikuvuse mõõtmise kambris stabiliseerus 3,8 mbar juures. Seejärel juhtisin kalibratsioonigaasi mõõtmiskambrisse. Liikuvuse mõõtmistega samal ajal mõõdeti rõhku kambris, mis keskmistati iga *steps* väärtuse juures (vt joonis 7).

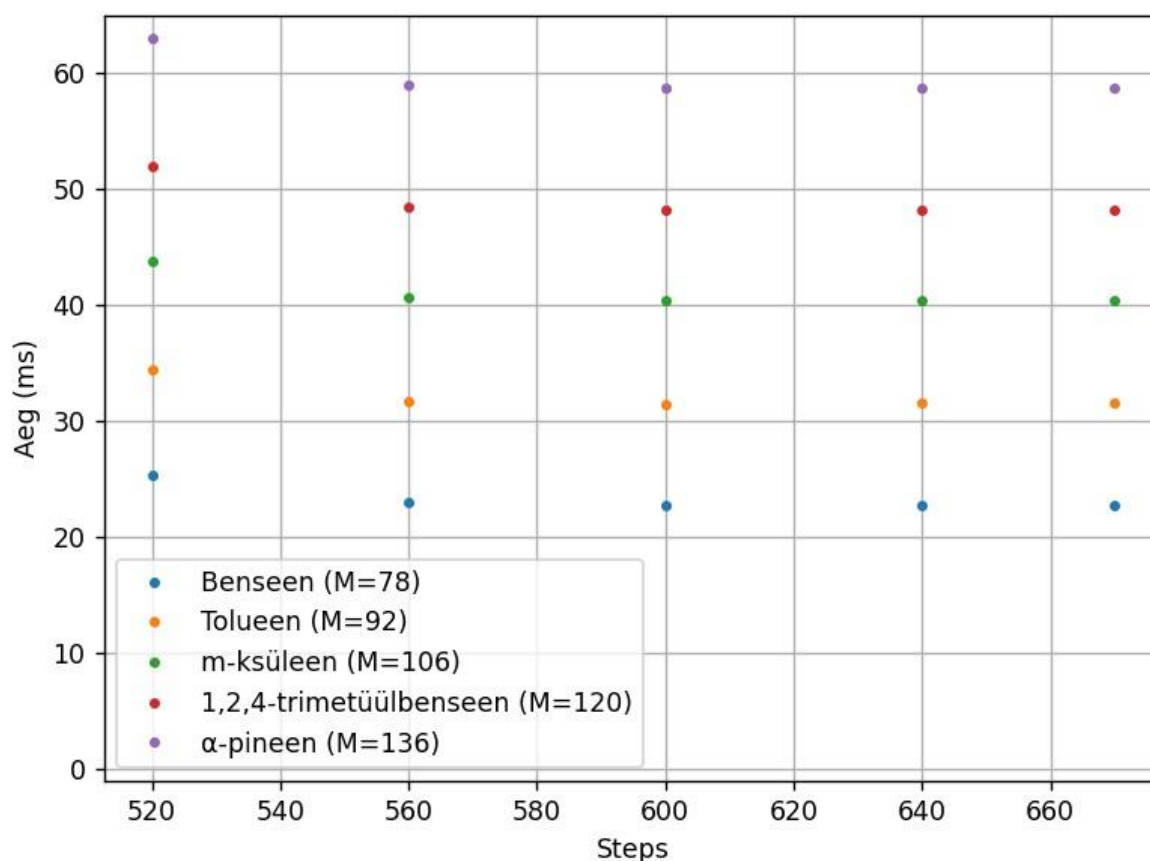


Joonis 7. Heeliumi voolukiiruse sõltuvus rõhu juhtimise *steps*'ist.

Heeliumi voolukiirus püsis üle soovitatud piiri, $>80 \text{ cm}^3/\text{min}$ kõigil *steps* väärtustel vähemalt 580. Ainult 560 ja 540 juures oli voolukiirus soovitatud piirkonnas, $60 - 80 \text{ cm}^3/\text{min}$. Juba 520 juures langes voolukiirus alla soovitatud piiri, $<60 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Kalibratsioonigaasi komponentidest viis suurima massiga molekuli – benseen, toluen, m-ksüleen, 1,2,4-trimetüülbenseen ning α -pineen – olid spektrites kõige paremini näha. Nende põhjal analüüsisin, kuidas rõhu juhtimise *steps* mõjutab liikuvuspiikide asukohti ja laiusi ajaskaalal. Järgnevaks võrdluseks lahjendati kalibratsioonigaasi 200 korda, mistõttu iga aine kontsentratsioon oli 5 ppb. 2 min jooksul mõõdetud liikuvusespektrid keskmistati.

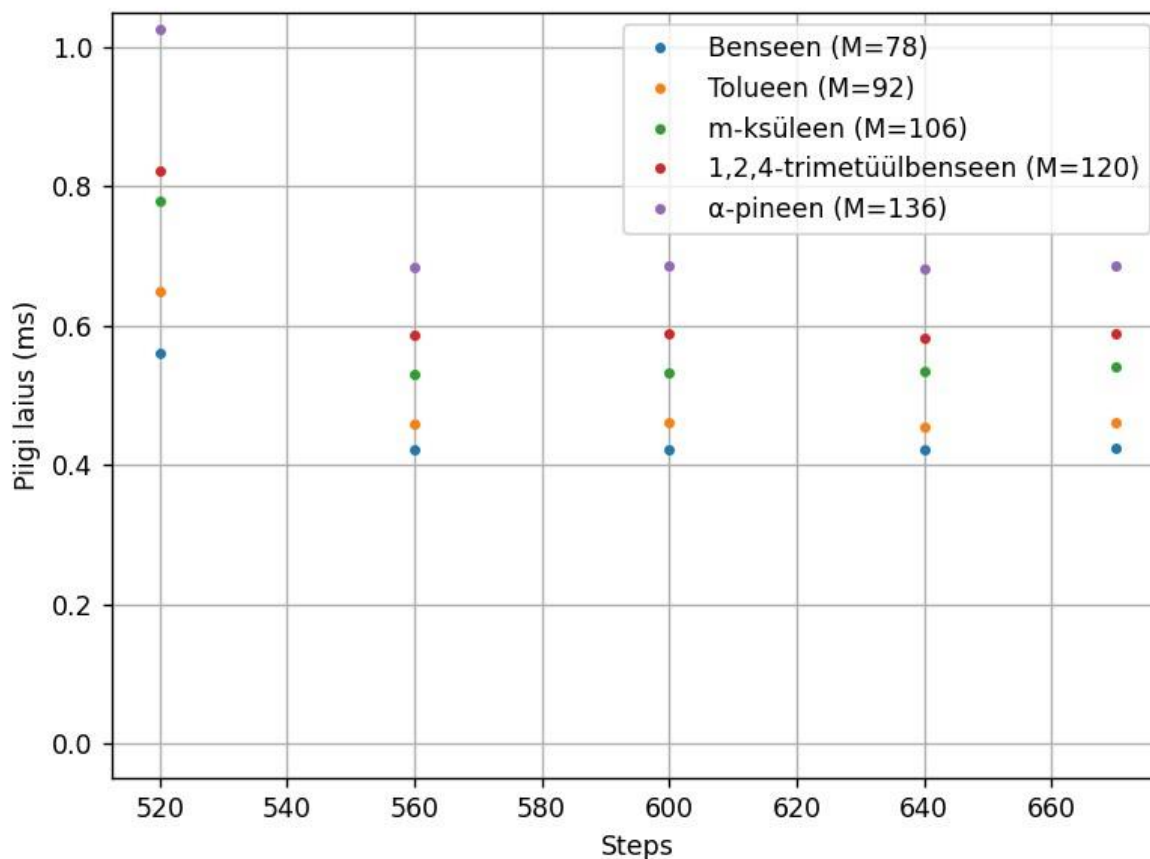
Kõigi viie aine triiviajad käitusid *steps* muutmisel sarnaselt (vt joonis 8). 600, 640, 670 võrdluses püsisid kõik triiviajad paigal. 560 juures on aimata väikest pikenemist. 520 juures olid kõigi ainete triiviajad märgatavalt pikenenud. See viitab, et liikuvuse mõõtmise kambris ei hoidnud rõhku enam ainult heelium, vaid ka mõni muu gaas, mis iooni liikumist rohkem takistab. Selle vältimiseks tuleb hoida heeliumi voolukiirus ja seega *steps* kõrgemal.



Joonis 8. Kalibratsioonigaasi komponentide triiviajad sõltuvalt rõhu juhtimise *steps*'ist.

Liikuvuspiikide laiused käitusid samuti *steps* muutmisel sarnaselt (vt joonis 9). Vahemikus 560 – 670 püsisid kõik laiused alla 0,7 ms. 520 juures olid kõigi ainete liikuvuspiigid märgatavalt laienenud. Mida laiemad piigid, seda raskem on mõõtmisel lähedase liikuvusega aineid eristada. Selle vältimiseks tuleb hoida *steps* vähemalt 560 juures.

Ühest küljest Vocus-IMS-TOF tootja Tofwerk soovib hoida heeliumi voolukiirus vahemikus 60 – 80 cm³/min. Teisest küljest nõuaks see rõhu juhtimise *steps*'i vähendamist soovitatud 670 juurest 560 juurde või isegi madalamale. See toob kaasa liikuvuspiikide nihkumise ja laienemise ning heeliumi voolukiiruse ebapüsivuse. Nendest tulemustest lähtuvalt otsustati edaspidi jääda soovitatud *steps* väärtuse 670 juurde.

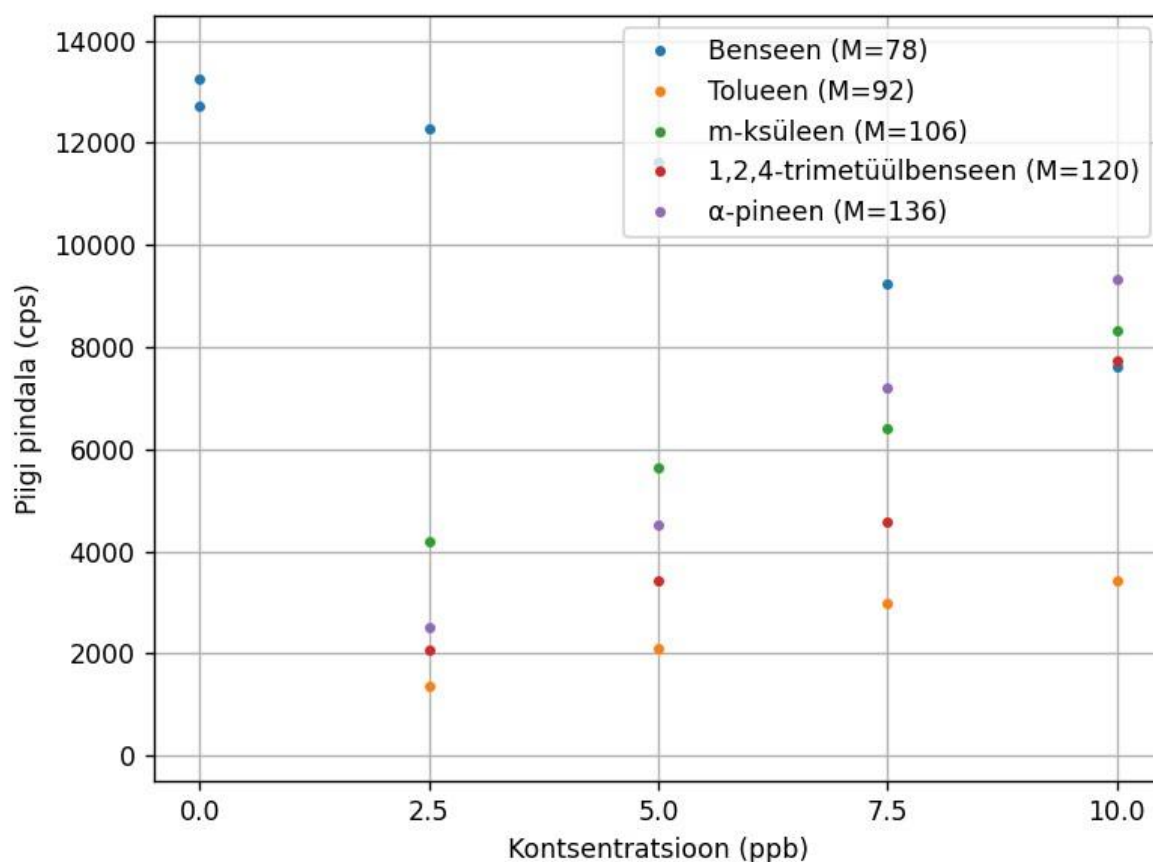


Joonis 9. Kalibratsioonigaasi komponentide liikuvuspiikide laiused sõltuvalt rõhu juhtimise *steps*'ist.

Kalibratsioonigaasiga proovisin ka spektromeetri y-skaalat ehk tuvastatud ioonide arvu (cps) kalibreerida aine kontsentratsiooniga. Selleks kasutasin kalibratsioonigaasi ja lämmastiku segu erinevates suhetes. Iga *steps* väärtuse juures oli iga kalibratsioonigaasi komponendi kontsentratsioon järjest 0; 2,5; 5; 7,5; 10 ja lõpuks uuesti 0 ppb. Kuna eespool osutus eelistatud *steps* väärtuseks 670, siis edaspidi on välja toodud tulemused vaid selle väärtuse juures. 2 min jooksul mõõdetud liikuvusespektrid keskmistati.

Nii mõõdetud spektritest arvutati iga aine kõrgeima piigi pindala (vt joonis 10). Nelja raskeima aine korral on näha, et kõrgem kontsentratsioon toob kaasa rohkem tuvastatud ioone. Benseenil on trend vastupidi, sest see ei sisaldu ainult kalibratsioonigaasis, vaid seda kasutati ka ioniseerimiseks. Kui ioniseeritavaid molekule on rohkem, siis on rohkem benseeni-ioone, mis annavad oma laengu teistele molekulidele üle. Seetõttu leidub vähem benseeni-ioone, mis oma laengu säilitavad ja mis tänu sellele tuvastatakse. Kontsentratsiooni 0 ppb juures ei tuvastatud ühtegi piiki, välja arvatud ioniseerimiseks kasutatud benseenil.

Ka nelja raskeima aine korral ei olnud kontsentratsiooni kasvul samasugune mõju tuvastatud ionide arvule. See tuleb kõige selgemini välja m-ksüleen ja α -pineeni võrdlusest (vt joonis 10). Madalamatel kontsentratsioonidel – 2,5 ja 5,0 ppb – tuvastati m-ksüleen rohkem, aga kõrgematel – 7,5 ja 10,0 ppb – tuvastati α -pineeni rohkem. Kontsentratsiooni kasvamisel 2,5 ppb-lt 10,0 ppb-le IMS-i tundlikkus α -pineeni suhtes oluliselt ei muutunud: 1010 cps/ppb juurest langes 932 cps/ppb-ni. Seevastu tundlikkus m-ksüleen suhtes langes kaks korda: 1682 cps/ppb juurest 832 cps/ppb-ni. Tulemus ei luba järeldada, et tuvastatud ionide arv on iga aine korral võrdeline selle kontsentratsiooniga.



Joonis 10. Kalibratsioonigaasi komponentide liikuvuspiikide pindalad sõltuvalt iga komponendi kontsentratsioonist.

3.5 Liikuvuse skaala kalibreerimine

Seni on töös toodud kõik liikuvusspektrid ja piikide asukohad triiviaja t_d skaalal. Nagu eespool kirjeldatud, sõltub see mõõtmise läbiviimise tingimustest (vt valemid (6) ja (8)) ning kasutatud tehnilistest seadistustest (vt „3.4. Mõõtetulemuste sõltuvus kasutatud seadistustest“).

Selleks, et võrrelda konkreetse spektromeetriga saadud tulemusi kõigi teistega, on vaja üle minna taandatud liikuvustele K_0 .

Liikuvuse skaala kalibreerimiseks ühendati Vocuse sisendiga kalibraator. See aurutab etteantud lahja lahust ($<200 \mu\text{M}$) ja väljutab auru lahustunud ainega. Puhvergaasiks oli heelium. Iga aine spekter mõõdeti nii veega kui ka ammoniaagiga ioniseerides. Selleks, et saada parim võimalik kalibratsioon ja seda ka kontrollida, mõõtsin kõik ained, mille liikuvuse olin kirjandusest leidnud (vt tabel 2).

Kahjuks ei õnnestunud tetraheptüülammoonium-bromiidi lahuse aurutamisel tuvastada tetraheptüül-ammoonium-iooni ega tetrabutüülammoonium-tetrafluoroboraadi lahuse aurutamisel tetrabutüülammoonium-iooni. Paratsetamooli ja benseeni spektrid olid selgelt nähtavad. Viimased kaks ainet olid seega ainsad, mille liikuvused heeliumi keskkonnas olid teada ja otse kasutatavad kalibreerimiseks. Paratsetamooli liikuvus heeliumi keskkonnas on Campuzano *et al.* andmetel $8,063 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [14] ning Laphorni *et al.* andmetel $7,309 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [15]. Benseeni liikuvus heeliumi keskkonnas on Krishnamurthy *et al.* andmetel $11,8 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [16] ning Rusyniaki *et al.* andmetel $11,4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [17].

Kalibreerimisel eeldasin, taandatud liikuvus K_0 ja triiviaeg t_d on pöördvõrdelised. See eeldus põhineb valemil, mille saab, kui asendada valem (8) valemisse (6):

$$K_0 = \frac{l}{E} \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} * \frac{1}{t_d} = \frac{x}{t_d} \quad (11)$$

kus x on sobitativ võrdetegur:

$$x = \frac{l}{E} \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \quad (12)$$

Viimases avaldises on enamus suurusi kas mõõdetavad või ette teada. Seevastu elektrivälja tugevus E ei ole TWIMS-s konstantne, mistõttu ei saa võrdetegurit valemist (12) välja arvutada. Kui ühe aine taandatud liikuvus on kirjandusest leitud ja triiviaeg konkreetse spektromeetriga mõõdetud, siis võrdeteguri saab arvutada järgmiselt:

$$x = K_0 t_d \quad (13)$$

Kalibratsiooni õigsuses veendumiseks võiks olla rohkem kui kaks ainet, mille kirjandusest leitud ja selle töö käigus mõõdetud liikuvusi võrrelda. Selleks otsiti kirjandusest mõõdetud ainete liikuvusi ka lämmastiku keskkonnas. Nelja amiini liikuvused lämmastikus on mõõtnud Chen *et al.* [18]: trimetüülamiin 2,2154; propüülamiin 1,9984; dietüülamiin 2,0228 ja 1-butüülamiin 1,8824 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. L-isoleutsiini pörkeristlõige (CCS) on olemas andmebaasis Unified CCS Compendium [19]: 133,3 Å². Sellest saab Mason-Schampi valemi (3) abil

arvutada liikuvuse lämmastikus: $1,7489 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Leitud liikuvused lämmastikus teisendasin liikuvusteks heeliumis, kasutades empiirilist astmelist seost (10).

Tabel 3. Liikuvuse skaala kalibreerimine ühe aine järgi ainult võrdeteguriga. Rohelisega on esile toodud kalibreerimiseks kasutatud liikuvus. Teised liikuvused on arvutatud selle abil.

Kalibreerimiseks kasutatud aine koos allikaga liikuvuse jaoks:			Paratsetamool		L-isoleutsiin	Benseen	
K_0 kirjandusest ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Mõõdetud aine	t_d (ms)	[14]	[15]	[19]	[16]	[17]
7,309 või 8,063	Paratsetamool	58,436	8,063	7,309	6,513	5,028	4,858
7,6981	L-isoleutsiin	49,439	9,530	8,639	7,6981	5,943	5,742
11,4 või 11,8	Benseen	24,901	18,922	17,152	15,284	11,8	11,4
8,4534	1-butüülamiin	28,173	16,724	15,160	13,509	10,430	10,076
9,2636	Dietüülamiin	28,173	16,724	15,160	13,509	10,430	10,076
9,1217	Propüülamiin	23,356	20,173	18,287	16,295	12,581	12,154
10,4002	Trimetüülamiin	23,174	20,331	18,430	16,423	12,679	12,249
Võrdetegur $\times (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s} * \text{ms})$			471,17	427,11	380,58	293,83	283,87

Kirjeldatud kalibreerimise tulemused on kokku võetud tabelis 3. Iga mõõdetud aine kohta on toodud selle taandatud liikuvus, mis on leitud kas otse kirjandusest või arvutatud kirjanduses leitud väärtuse põhjal, aine nimetus, selles töös mõõdetud triiviaeg ning taandatud liikuvus vastavalt igale kalibratsioonile. Iga kalibratsioon lähtub ühest kirjandusest leitud liikuvusest – kas paratsetamooli või benseeni – või L-isoleutsiinile arvutatud liikuvusest.

Juba paratsetamooli ja benseeni tulemuste võrdlusest selgub, et ühe aine järgi kalibreerimine annab teise aine kohta vale liikuvuse väärtuse, veaga 1,45 kuni 1,66 korda, sõltuvalt allikatest. Triiviajalt paratsetamooli ja benseeni vahele jääb L-isoleutsiin (vt tabel 3). Selle järgi kalibreerides on vead väiksemad, aga sellegipoolest alahinnatakse paratsetamooli liikuvust ja ülehinnatakse benseeni liikuvust. Kõigi nelja amiini liikuvusi süsteemselt ülehinnatakse. Üldiselt raskemate molekulide järgi kalibreerides ülehinnatakse kergemate liikuvusi ja kergemate molekulide järgi kalibreerides alahinnatakse raskemate liikuvusi.

Kuna ühegi aine järgi kalibreerimine kõigi teiste ainete jaoks ei sobi, siis täiendame mudelit ajalise parandiga t_p :

$$K_0 = \frac{x}{t_d + t_p} \quad (14)$$

kus x ja t_p on parameetrid, mis sobitatakse kirjandusest leitud taandatud liikuvuse K_0 ja mõõdetud triiviaja t_d põhjal. Ajalise parandi füüsikaline sisu on sünkroniseerimises. Kui t_p erineb oluliselt 0-st, siis aeg ionide pulsi tekitamisest nende tuvastamiseni kambri lõpus on valesti mõõdetud. Kuna kirjanduses on heeliumis mõõdetud vaid paratsetamool ja benseen, siis on kaks andmepunkti, mille põhjal „sobitada“ kaks mudeli parameetrit. Sisuliselt tuleb lahendada võrrandisüsteem:

$$\begin{cases} K_1 = \frac{x}{t_1 + t_p} \\ K_2 = \frac{x}{t_2 + t_p} \end{cases} \quad (15)$$

Selle lahend on

$$\begin{cases} x = K_1 K_2 \frac{t_1 - t_2}{K_2 - K_1} \\ t_p = \frac{K_1 t_1 - K_2 t_2}{K_2 - K_1} \end{cases} \quad (16)$$

Tabel 4. Liikuvuse skaala kalibreerimine kahe aine järgi võrdeteguriga ja ajalise parandiga. Rohelisega on esile toodud kalibreerimiseks kasutatud liikuvused. Teised liikuvused on arvutatud nende abil.

Kalibreerimiseks kasutatud aine koos allikaga liikuvuse jaoks:			Kaks ainet: paratsetamool, benseen			
K_0 kirjandusest (cm ² /V/s)	Mõõdetud aine	t_d (ms)	[14], [16]	[14], [17]	[15], [16]	[15], [17]
7,309 või 8,063	Paratsetamool	58,436	8,063	8,063	7,309	7,309
7,6981	L-isoleutsiin	49,439	8,812	8,750	8,140	8,088
11,4 või 11,8	Benseen	24,901	11,8	11,4	11,8	11,4
8,4534	1-butüülamiin	28,173	11,290	10,958	11,133	10,810
9,2636	Dietüülamiin	28,173	11,290	10,958	11,133	10,810
9,1217	Propüülamiin	23,356	12,057	11,622	12,144	11,702
10,4002	Trimetüülamiin	23,174	12,088	11,648	12,186	11,738
Võrdetegur $\times$ (cm ² /V/s * ms)			853,79	923,72	644,01	683,01
Ajaline parand t_p (ms)			47,454	56,127	29,676	35,012

Kahe aine – paratsetamooli ja benseeni – järgi kalibreerimisel proovisin läbi kõik allikate paarid (vt tabel 4). Kõigil neljal juhul on ajaline parand võrreldav mõõdetud triiviaegadega, vahemikus 29,676...56,127 ms. Seetõttu on ka võrdetegur kõigil juhtudel kõrgem kui ühe aine järgi kalibreerimisel: $644,01...923,72 \text{ cm}^2/(\text{V*s}) * \text{ms}$ on suurem kui $283,87...471,17 \text{ cm}^2/(\text{V*s}) * \text{ms}$. Kõigil neljal juhul ülehinnatakse kõigi ülejäänud ainete liikuvusi. Samas vead on väiksemad kui ühe aine järgi kalibreerimisel.

Täpseima tulemuse annab kalibratsioon tabeli 4 viimases tulbas, mis lähtub Laphorni *et al.* mõõdetud paratsetamooli liikuvusest $7,309 \text{ cm}^2/(\text{V*s})$ [15] ning Rusyniaki *et al.* mõõdetud benseeni liikuvusest $11,4 \text{ cm}^2/(\text{V*s})$ [17]. Seda kalibratsiooni väljendab järgmine valem üleminekuks triiviajalt t_d taandatud liikuvusele K_0 :

$$K_0 = \frac{683,01 \text{ cm}^2/(\text{V} * \text{s}) * \text{ms}}{t_d + 35,012 \text{ ms}} \quad (17)$$

Ajalise parandi väärtus $t_p = 35,012 \text{ ms}$ on pikem kui osa mõõdetud triiviaegadest. See viitab veale seadmesiseses sünkroniseerimises, mille tõttu märkimisväärselt alahinnatakse tegelikke triiviaegu. See kalibratsioon ülehindab ülejäänud ainete liikuvusi 5,1%...28,3%, ruutkeskmiselt 20,2%. Vead on loodetust suuremad ja süsteemselt ühes suunas. Sellegipoolest annab saadud kalibratsioon võimaluse lisaks otseselt mõõdetud triiviaegade skaalale orienteeruda ka huvitava suuruse ehk taandatud liikuvuse skaalas.

Kokkuvõte

Selle töö eesmärk oli teha kindlaks Vocus-IMS-TOF-i võimekused, et seda saaks edaspidi keskkonnanafüüsikalistes uuringutes rakendada. Konkreetselt olid eesmärkideks teha kindlaks isomeeride eristamise võime ja mõõtetulemuste sõltuvus kasutatud seadistustest ning võrdlus teoreetilise mudeli järgi arvutatud ja kirjandusest leitud eksperimentaalsete tulemustega.

Töös kasutati nii teoreetilisi kui ka eksperimentaalseid meetodeid, et tulemusi vastastikku kontrollida. Liikuvuste mõõtmiseks kasutati seadet Vocus-IMS-TOF, mis ühendab endas TOF-massispektromeetri ja laine-liikuvusespektromeetri (TWIMS). Ainete liikuvuste teoreetiliseks arvutamiseks elementkoostise põhjal kasutati Madis Noppeli koostatud mudelit.

Mudeli ennustatud 124 iooni liikuvused andsid lämmastiku ja heeliumi keskkonna korral erinevaid tulemusi. Kuna mudeli parameetrid on sobitatud lämmastiku keskkonna jaoks, olid ennustatud liikuvused lämmastiku keskkonnas oodatult täpsed, keskmise suhtelise veaga +1,2%. Seevastu liikuvusi heeliumi keskkonnas alahinnati märgatavalt, keskmiselt -27,5%. Ka lämmastiku korral tulid välja ionide rühmad, mille liikuvust mudel nii täpselt ei hinnanud: kolmekordselt laetud ionide liikuvusi süsteemselt ülehinnati, keskmiselt +21,7%, valkude liikuvusi enamasti alahinnati, keskmiselt -8,7%.

Elektriline liikuvus erinevates keskkondades, näiteks lämmastikus ja heeliumis, ei ole omavahel üks-üheselt seotud. Sellegipoolest õnnestus leida empiiriline astmefunktsioon, mis seob ühe aine liikuvuse lämmastikus ja heeliumis: $K_0(He) = 3,780 * K_0(N_2)^{1,272}$. Selle seosega on võimalik üle minna liikuvuselt lämmastikus liikuvusele heeliumis ja vastupidi, ruutkeskmise suhtelise veaga 3,0%.

Selleks, et kontrollida, kuivõrd suudab Vocus-IMS-TOF eristada erinevate liikuvustega aineid, kasutati kuut isomeeri, kõik brutovalemiga $C_4H_6O_2$. Kolmel lineaarsel ja ühel tsüklilisel isomeeril oli selgelt eristuv liikuvusespekter. Kahe molekuli – butaandioon ja γ -butürolaktoon – spektri maksimum kattus, kuigi vaid ühel nendest on tsükliline struktuur. Kokkuvõttes oli võimalik enamust teadaolevatest isomeeridest üksteisest eristada.

Ühest küljest Vocus-IMS-TOF tootja Tofwerk soovitab hoida heeliumi voolukiirus vahemikus 60 – 80 cm^3/min . Teisest küljest nõuaks see rõhu juhtimise *steps*'i vähendamist soovitatud 670 juurest 560 juurde või isegi madalamale. See toob kaasa liikuvuspiikide nihkumise ja laienemise ning heeliumi voolukiiruse ebapüsivuse. Nendest tulemustest lähtuvalt otsustati edaspidi jääda soovitatud *steps* väärtuse 670 juurde.

Liikuvuse tundlikkuse kalibreerimise tulemus ei lubanud järeldada, et tuvastatud ionide arv on iga aine korral võrdeline selle kontsentratsiooniga. See tuli kõige selgemini välja m-ksüleen ja α -pineeni võrdlusest. Madalamatel kontsentratsioonidel tuvastati m-ksüleen rohkem, aga kõrgematel tuvastati α -pineeni rohkem.

Triiviaeg t_d sõltub mõõtmise läbiviimise tingimustest ning kasutatud tehnilistest seadistustest. Selleks, et võrrelda konkreetse spektromeetriga saadud tulemusi kõigi teistega, oli vaja üle minna taandatud liikuvustele K_0 . Nelja mõõdetud iooni liikuvused heeliumis õnnestus ka kirjandusest leida, aga kaks iooni ei tulnud liikuvusespektris esile. Seetõttu oli võimalik liikuvuse skaala kalibreerida vaid paratsetamooli ja benseeni järgi.

Paratsetamooli ja benseeni tulemuste võrdlusest selgus, et ühe aine järgi kalibreerimine annab teise aine kohta vale liikuvuse väärtuse, veaga 1,45 kuni 1,66 korda, sõltuvalt allikatest. Üldiselt raskemate molekulide järgi kalibreerides ülehinnati kergemate liikuvusi ja kergemate molekulide järgi kalibreerides alahinnati raskemate liikuvusi. Kuna ühegi aine järgi kalibreerimine kõigi teiste ainete jaoks ei sobinud, siis täiendasin mudelit ajalise parandiga. Täpseima kalibratsiooni andis järgmine valem:

$$K_0 = \frac{683,01 \text{ cm}^2 / (V * s) * ms}{t_d + 35,012 \text{ ms}}$$

See kalibratsioon ülehindab ülejäänud ainete liikuvusi 5,1%...28,3%. Saadud kalibratsioon annab võimaluse lisaks otseselt mõõdetud triiviaegade skaalale orienteeruda ka huvitava suuruse ehk taandatud liikuvuse skaalas.

Kirjanduse loetelu

- [1] J. Kirkby *et al.*, „Atmospheric new particle formation from the CERN CLOUD experiment“, *Nature Geoscience*, kd 16, nr 11, lk 948–957, nov 2023, doi: 10.1038/s41561-023-01305-0.
- [2] J. H. Gross, *Mass Spectrometry*, 1. tr. Saksamaa: Springer, 2004.
- [3] J. N. Dodds ja E. S. Baker, „Ion Mobility Spectrometry: Fundamental Concepts, Instrumentation, Applications, and the Road Ahead“, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, kd 30, nr 11, lk 2185–2195, 2019, doi: 10.1007/s13361-019-02288-2.
- [4] „Isomer Separation with Vocus Ion Mobility Spectrometry“. Tofwerk. Vaadatud: 8. mai 2024. <https://www.tofwerk.com/isomer-separation-vocus-ion-mobility-spectrometry/>
- [5] C. Larriba-Andaluz ja J. S. Prell, „Fundamentals of ion mobility in the free molecular regime. Interlacing the past, present and future of ion mobility calculations“, *International Reviews in Physical Chemistry*, kd 39, nr 4, lk 569–623, 2020, doi: 10.1080/0144235X.2020.1826708.
- [6] E. A. Mason ja H. W. Schamp, „Mobility of gaseous ions in weak electric fields“, *Annals of Physics*, kd 4, nr 3, lk 233–270, 1958, doi: [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(58\)90049-6](https://doi.org/10.1016/0003-4916(58)90049-6).
- [7] V. Gabelica ja E. Marklund, „Fundamentals of ion mobility spectrometry“, *Current Opinion in Chemical Biology*, kd 42, lk 51–59, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2017.10.022>.
- [8] „Reactors for Flexible Ionization“. Tofwerk. Vaadatud: 31. mai 2024. <https://www.tofwerk.com/products/vocus/reactors-and-core-technologies/>
- [9] „Vocus LCS Product Sheet“. Tofwerk. Vaadatud: 30. mai 2024. <https://www.tofwerk.com/wp-content/uploads/2019/11/Vocus-LCS-Product-Sheet.pdf>
- [10] M. Noppel, U. Hörrak, X. Chen, ja H. Junninen, „Mobility Model of Air Ions by Their Composition“, esitatud European Aerosol Conference 2021, Birmingham, UK, 2021.
- [11] E. A. Mason, H. O'Hara, ja F. J. Smith, „Mobilities of polyatomic ions in gases: core model“, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, kd 5, nr 2, lk 169, veebr 1972, doi: 10.1088/0022-3700/5/2/011.
- [12] C. B. Morris, J. C. May, K. L. Leaptrot, ja J. A. McLean, „Evaluating Separation Selectivity and Collision Cross Section Measurement Reproducibility in Helium, Nitrogen, Argon, and Carbon Dioxide Drift Gases for Drift Tube Ion Mobility–Mass Spectrometry“, *J.*

Am. Soc. Mass Spectrom., kd 30, nr 6, lk 1059–1068, juuni 2019, doi: 10.1007/s13361-019-02151-4.

[13] J. C. May *et al.*, „Conformational Ordering of Biomolecules in the Gas Phase: Nitrogen Collision Cross Sections Measured on a Prototype High Resolution Drift Tube Ion Mobility-Mass Spectrometer“, *Anal. Chem.*, kd 86, nr 4, lk 2107–2116, veebr 2014, doi: 10.1021/ac4038448.

[14] I. Campuzano *et al.*, „Structural Characterization of Drug-like Compounds by Ion Mobility Mass Spectrometry: Comparison of Theoretical and Experimentally Derived Nitrogen Collision Cross Sections“, *Anal. Chem.*, kd 84, nr 2, lk 1026–1033, jaan 2012, doi: 10.1021/ac202625t.

[15] C. Lapthorn *et al.*, „How useful is molecular modelling in combination with ion mobility mass spectrometry for ‘small molecule’ ion mobility collision cross-sections?“, *Analyst*, kd 140, nr 20, lk 6814–6823, 2015, doi: 10.1039/C5AN00411J.

[16] M. Krishnamurthy, J. A. de Gouw, V. M. Bierbaum, ja S. R. Leone, „Mobilities of Aromatic Ions Drifting in Helium“, *The Journal of Physical Chemistry*, kd 100, nr 36, lk 14908–14913, 1996, doi: 10.1021/jp960159r.

[17] M. Rusyniak, Y. Ibrahim, E. Alsharaeh, M. Meot-Ner (Mautne), ja M. S. El-Shall, „Mass-Selected Ion Mobility Studies of the Isomerization of the Benzene Radical Cation and Binding Energy of the Benzene Dimer Cation. Separation of Isomeric Ions by Dimer Formation“, *The Journal of Physical Chemistry A*, kd 107, nr 38, lk 7656–7666, 2003, doi: 10.1021/jp034850n.

[18] X. Chen *et al.*, „On the dependence of electrical mobility on temperature, humidity and structure of alkylammonium ions“, *Journal of Aerosol Science*, kd 179, lk 106353, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2024.106353>.

[19] J. A. Picache *et al.*, „Collision cross section compendium to annotate and predict multi-omic compound identities“, *Chem. Sci.*, kd 10, nr 4, lk 983–993, 2019, doi: 10.1039/C8SC04396E.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Sullo Saan,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

Laine-liikuvusespektromeetri kalibreerimine,

mille juhendajad on prof. Heikki Junninen ja Madis Noppel, PhD,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Sullo Saan

02.06.2024