

Programm

Mittwoch, 18.09.2019

20:00 Get together, Pasta und Basta, Knesebeckstr. 94

Donnerstag, 19.09.2019

9:00 Begrüßung

9:15 Christian van der Linde

Chemistry and Spectroscopy of Hydrated CO_3^- Radical Anions Investigated with FT-ICR Mass Spectrometry

10:00 Matthias P. Klein

Cryo kinetics and IR spectroscopy of N_2 adsorbed to size selected Tantalum clusters using an FT-ICR-MS instrument

10:30 Kaffeepause

11:00 Marianne Engeser

Massenspektrometrische Detektion und Charakterisierung von Reaktionsintermediaten in der Organokatalyse mit Hilfe eines ladungsmarkierten Prolins

11:30 Aristeidis Baloglou

Gas-Phase investigations of Nanoclusters $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ and $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ as Model Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction

11:50 Paul Fischer

Tandem high-resolution multi-reflection time-of flight mass spectrometry for photofragmentation studies of atomic clusters in an electrostatic ion beam trap

12:10 Mittagspause

14:00 Helmut Schwarz

FTICR-MS: ein fast komplettes Laboratorium

15:00 Kaffeepause

15:30 Jürgen Gross

Methoden zur LIFDI-HR-oaTOF-Massenspektrometrie mit einer neuen FI/FD/LIFDI-Ionenquelle

16:00 Gunnar Weibchen

A Multi-Function Cyclic Ion Mobility – Mass Spectrometry System

16:30 Stefan Loroeh

DB-nESI overcomes the ion flux problem of modern nanoLC-MS/MS

17:00 Mitgliederversammlung der Fachgruppe FTMS und hochauflösende Massenspektrometrie

19:00 Konferenzdinner Captain Schillow

Freitag, 20.09.2019

9:00 Jochen Friedrich

Enhancing the drug discovery pipeline using MRMS and MALDI Imaging

9:30 Ilker Satilmis

Investigating the Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAXHs) by high resolution mass spectrometry

10:00 Susan Carvalho

Identification and Quantification of Synthetic Oligomers with HPLC-ESI-MS: An Comparison of Triple Quadrupole, ToF and Orbitrap MS

10:30 Kaffeepause

11:00 Stefanie Pötz

Den geologischen Kohlenstoffkreislauf mit FT-ICR-MS besser verstehen

11:30 David Hamacher

Untersuchung von Alterungsprodukten von Biodiesel mittels FT-MS

12:00 Christoph Rüger

Direct thermal analysis methods as sample introduction for high-resolution mass spectrometry – Molecular level description of heavy petroleum fractions

12:30 Verabschiedung

Chemistry and Spectroscopy of Hydrated $\text{CO}_3^{\bullet-}$ Radical Anions Investigated with FT-ICR Mass Spectrometry

C. van der Linde¹, W. K. Tang², M. G. Münst¹, M. Ončák¹, C.-K. Siu², M. K. Beyer¹

¹ *Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Universität Innsbruck, Technikerstraße 25, 6020 Innsbruck, Austria*

² *Department of Biology and Chemistry, City University of Hong Kong, Hong Kong SAR, China*

Introduction

Hydrated carbonate radical anions $\text{CO}_3^{\bullet-}(\text{H}_2\text{O})_{0,1,2}$ are important intermediates in tropospheric negative ion chemistry. The route to $\text{CO}_3^{\bullet-}$ formation is well established, starting from an electron via O_2^- and O_3^- to $\text{CO}_3^{\bullet-}$ [1]. Despite its radical character, only a small number of reactions involving $\text{CO}_3^{\bullet-}$ are known. Here, we studied spectral properties and reactivity of $\text{CO}_3^{\bullet-}(\text{H}_2\text{O})_{0,1,2}$ with various acids.

Results and Discussion

$\text{CO}_3^{\bullet-}$ reacts with most acids, with often a delicate dependence on the number of solvating water molecules, e.g. with HNO_3 . One water accelerates the reaction while a second one quenches reactivity. In the reaction of formic acid with $\text{CO}_3^{\bullet-}$ signal loss as the dominant first reaction step is observed, indicating the formation of neutral reaction products accompanied by electron detachment. For acrylic acid, the first reaction step is a transfer of $\text{O}^{\bullet-}$, and electron detachment occurs later in the reaction sequence. Scavenging of electrons via SF_6 works well and corroborates that the signal loss is due to electron detachment. In atmospheric conditions, the electrons can lead again to formation of $\text{CO}_3^{\bullet-}$ [1], closing a catalytic cycle. Infrared spectroscopy reveals the position of the solvating water molecules and their dynamic rearrangement.

Experimental

An FT-ICR CMSX47 instrument, equipped with a 4.7T magnet, APEX III data station and a laser vaporization ion source, is used. For reactivity studies, the reactant is present at a static pressure in the cell region and mass spectra after varying delays are recorded. For spectroscopy, the environment of the ICR cell is cooled to suppress BIRD. Light from OPO systems (UV/IR) is guided into the FT-ICR cell and action spectra are recorded. Experiments are supported by theoretical calculations.

Novel Aspect

The carbonate radical anion shows reactivity with various acids, influenced by solvation. Spectroscopy reveals structural features and solvation dynamics.

Literature

[1] N. G. Adams, D. K. Bohme, D. B. Dunkin, F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **52**, 3133–3140 (1970).

Cryo kinetics and IR spectroscopy of N₂ adsorbed to size selected Tantalum clusters using an FT-ICR-MS instrument

Matthias P. Klein¹, Daniela V. Fries¹, Annika Steiner¹, Helmut Schwarz², and Gereon Niedner-Schatteburg¹

¹ *Fachbereich Chemie and Forschungszentrum OPTIMAS, TU Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Str. 52, 67663 Kaiserslautern, Germany*

² *Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, 10623 Berlin, Germany*

Introduction

Catalytic N₂ activation by active transition metal surfaces has always been a topic of interest. We investigate the effects of transition metal cluster surface structures (Fe, Co, Ni, Rh, Ru) on the vibrational and kinetic behavior of N₂ and H₂ adsorbates [1-2].

Results and Discussion

Currently, we utilize our FT-ICR instrument to investigate the N₂ adsorption to small size selected Ta_i⁺ i = 2-5 clusters. Recent studies on the tantalum dimer cation have analyzed the catalytic formation of ammonia from N₂ and H₂ [3]. We chose to examine the Ta₄⁺ and Ta₅⁺ clusters in more detail. Comparison of experimental and calculated IR spectra of the Ta₄⁺ cluster reveals a rearrangement of the adsorbate shell upon stepwise N₂ adsorption. The adsorption kinetics suggest a complex adsorption behavior for large adsorption shells including a slow isomerization followed by a desorption. A pseudo-first-order kinetic fit fails in this case. The adsorption kinetics of the Ta₅⁺ cluster are reproduced by such a fit.

Experimental

We use a strongly modified FT-ICR instrument with two cryo ion traps in which we can thermalize the ions, let them react with a gas like N₂ for a known time and irradiate them with a tunable infrared laser. The combination of cryo IRPD spectroscopy and cryo adsorption kinetics may provide for further spectroscopic and kinetic information about reaction precursors and intermediates.

New Aspects

By our experiments and DFT calculations, we are able to investigate fundamental processes that occur at small cluster adsorbate complexes, like the dynamics of the adsorbate shell.

Literature

- [1] M. P. Klein, A. A. Ehrhard, S. Dillinger, J. Mohrbach, and G. Niedner-Schatteburg, *Top. Catal.* **61**, (2018), 106-118.
- [2] S. Dillinger, M. P. Klein, A. Steiner, D. C. McDonald, M. A. Duncan, M. M. Kappes, G. Niedner-Schatteburg, *J. Phys. Chem. Lett.* **94**, (2018), 914-918.
- [3] C. Geng, J. Li, T. Weiske, H. Schwarz, *PNAS* **115**, (2018), 11680.

Massenspektrometrische Detektion und Charakterisierung von Reaktionsintermediaten in der Organokatalyse mit Hilfe eines ladungsmarkierten Prolins

Marianne Engeser, J. Alexander Willms, Anne Schnell

*Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Str. 1, 53121 Bonn*

Einleitung

Electrospray-Massenspektrometrie hat sich in den letzten Jahren als wertvolle Methode zur Untersuchung von reagierenden Lösungen etabliert, durch die auch gering konzentrierte reaktive Spezies in komplexen Mischungen sichtbar werden. Allerdings wird die chemische Natur ungeladener Reaktionsintermediate durch Protonierung im ESI-Prozess verändert, so dass deren Reaktivität in der Gasphase so nicht zugänglich ist. Abhilfe schafft hier der Einsatz ladungsmarkierter Reaktanten oder Katalysatoren.

Ergebnisse und Diskussion

Wir haben ein ladungsmarkiertes Prolin entwickelt und in verschiedenen Prolin-katalysierten Reaktionen eingesetzt. Enamine werden als zentrale Reaktionsintermediate in der Aminokatalyse angesehen. Entsprechende Signale können in ESI-Spektren von reagierenden Lösungen direkt detektiert werden. Die Charakterisierung mittels CID ist leider nicht strukturindikativ, erst IRMPD action spectroscopy belegt das Vorliegen der isomeren Oxazolidinone.

Experimentelles

Die Synthese des ladungsmarkierten Prolins ist in [1] beschrieben. ESI-Spektren von reagierenden Lösungen haben wir an einem Q/TOF Massenspektrometer (Bruker micrOTOF-Q) aufgenommen, CID-MSⁿ-Spektren auch an einem Thermo Fisher Scientific Oribtrap XL-Gerät. IRMPD action spectroscopy haben wir in Zusammenarbeit mit Prof. Maître mit einem 7 T FT-ICR (Bruker apex-Qe) gemessen, dessen Apollo II ESI-Quelle an den durchstimmbaren IR free-electron laser (FEL) des CLIO (Centre Laser Infrarouge d'Orsay, Paris) gekoppelt ist.

Neuer Aspekt

Ladungsmarkiertes Prolin erlaubt die massenspektrometrische Charakterisierung von Reaktionsintermediaten aus der Organokatalyse

Literatur

- [1] J. A. Willms, R. Beel, M. L. Schmidt, C. Mundt, M. Engeser, *Beilstein J. Org. Chem.* **10**, 2027-2037 (2014).
- [2] A. Schnell, J. A. Willms, S. Nozinovic, M. Engeser, *Beilstein J. Org. Chem.* **15**, 30-43 (2019).
- [3] J. A. Willms, J. Vidic, J. Barthelmes, V. Steinmetz, T. Bredow, P. Maître, M. Engeser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 2578 - 2586 (2019).

Gas-Phase investigations of Nanoclusters $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ and $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ as Model Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction

Aristeidis Baloglou¹, Milan Ončák¹, Marie-Luise Grutza², Stefan Jageregger¹, Manuel Plattner¹, Christian van der Linde¹, Philipp Kurz², and Martin K. Beyer¹

¹ *Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Universität Innsbruck, Innsbruck, Austria*

² *Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Freiburg, Freiburg, Germany*

Introduction

In the era of energy transition, Power-to-Hydrogen poses an attractive solution for the long-term structural change of energy systems. Molybdenum sulfide nanoclusters, such as $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ and $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ are highly active hydrogen evolution reaction (HER) catalysts, which can be supported on various electrode surfaces [1]. A better understanding of the molecular mechanisms involved, may facilitate the targeted design of precious metal free HER-catalysts. However, the detailed mechanism of H_2 formation is still under debate and mechanistic investigations on amorphous MoS_x are particularly difficult [2]. Herein we use the bottom-up approach and study clusters, like $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ and $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-}$ in gas-phase, as key building blocks of said materials.

Experimental

A Fourier transform ion cyclotron mass spectrometer (FT-ICR MS) is used, as it is an excellent tool for the examination of ion-molecule reactions in gas-phase. The high resolution of FT-ICR MS enables distinction between e.g. $^{32}\text{SH}_2$, ^{33}SH and ^{34}S . Coupling FT-ICR MS with laser spectroscopy techniques, allows us to conduct various types of MS^n experiments and further characterize the HER reaction intermediates.

Results and Discussion

Collision Induced Dissociation (CID) experiments provide insight into the structural flexibility of the clusters, indicating that roaming H/SH moieties may be a key feature of HER catalysis [3]. With photodissociation spectroscopy in the UV-Vis region (0.5 – 5.5 eV) we can probe the electronic structure of the examined clusters. Here, $[\text{HMo}_3\text{S}_{13}]^-$ for example, shows a broad absorption band starting at 1.7 eV, with distinct features in the UV at 3.7 eV and 4.5 eV. Furthermore, infrared multiphoton dissociation (IRMPD) spectra of, for instance, protonated $[\text{HMo}_3\text{S}_{13}]^-$ and $[\text{HMo}_2\text{S}_{12}]^-$, show distinct H-S stretching vibrations at 2450 cm^{-1} and 2530 cm^{-1} respectively. Combining these results with theoretical calculations allows us to identify terminal disulfide units as H adsorption site, hence implying a sulfur-centered HER mechanism.

Literature:

- [1] J. D. Benck, T. R. Hellstern, J. Kibsgaard, P. Chakthranont, and T. F. Jaramillo, *ACS Catal*, **4**, 3957-3971 (2014).
- [2] M.-L. Grutza, A. Rajagopal, C. Sterb, and P. Kurz Sust. *Energy Fuels*, **2**, 1893-1904 (2018).
- [3] A. Baloglou, M. Ončák, M.-L. Grutza, C. van der Linde, P. Kurz, and M. K. Beyer, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 13, 8177-8186 (2019).

Tandem high-resolution multi-reflection time-of flight mass spectrometry for photofragmentation studies of atomic clusters in an electrostatic ion beam trap

Paul Fischer, Gerrit Marx, Lutz Schweikhard

Institut für Physik, Universität Greifswald, Felix-Hausdorff-Str. 6, 17489 Greifswald

Einleitung

Many interaction-based studies call for two instances of mass-spectrometric analysis, commonly referred to as tandem mass spectrometry, MS/MS or MS²: once prior to the interaction to select the precursor and again afterwards to resolve and analyze the reaction products. Bimetallic clusters are experimentally particularly challenging, as the mass resolving power needed often surpasses that required for single-element species by orders of magnitude.

Ergebnisse und Diskussion

From photofragmentation spectra of both cationic and anionic pure bismuth clusters Bi_n ($n = 2$ through 19), their corresponding decay pathways have been deduced [1]. Additionally, the photofragment branching ratios of the lead-doped Bi_7Pb^+ cluster has been studied [2], which required high resolving powers in both MS stages. To this end, tandem MR-ToF mass spectrometry (MR-ToF MS)² has been introduced, which employs the full capacity of the MR-ToF method for both precursor selection and product analysis. The (different) dissociation behaviors of Bi_8^+ and Bi_7Pb^+ follow the expectations derived from “Wade’s rules”.

Experimentelles

Metal clusters are produced by laser ablation and stored in a multi-reflection time-of-flight (MR-ToF) mass spectrometer, also known as an electrostatic ion beam trap (EIBT) [3]. The storage time exceeds several hundred milliseconds and, due to long flight paths folded into a drift section between two electrostatic ion mirrors, the trap attains high mass resolving powers ($R > 10^5$) for mass separation as well as analysis. Precursor cluster species are selected on a scale of single atomic mass units and irradiated with laser pulses at their turn-around point, leading to all fragment ions remaining stored in the trap and exhibiting identical kinetic energies.

Neuer Aspekt

A new type of tandem mass spectrometry has been introduced to investigate bismuth-lead compound-cluster photofragmentation for the first time.

Literatur

[1] P. Fischer and L. Schweikhard, Eur. Phys. J. D 73:105 (2019)

[2] P. Fischer and L. Schweikhard, (under review)

[3] D. Zajfman *et al.*, Phys. Rev. A 55:R1577 (1997)

Methoden zur LIFDI-HR-*oa*TOF-Massenspektrometrie mit einer neuen FI/FD/LIFDI-Ionenquelle

Mathias H. Linden¹, H. Bernhard Linden¹, Norbert Nieth², Jürgen H. Gross²

¹ Linden CMS, Auf dem Berge 25, 28844 Weyhe; ² Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg

Einleitung

Feldionisation (FI) und Felddesorption (FD) bewirken die extrem sanfte Ionisation unpolarer bis polarer Moleküle sowie die Ionendesorption aus Salzen^[1]. Liquid Injection Field Desorption/Ionisation (LIFDI) ermöglicht außerdem, die Analyte unter inerten Bedingungen in die Ionenquelle einzubringen und beschleunigt die praktische Durchführung der Messungen^[2]. Wir haben eine vom Basisgerät unabhängige Ionenquelle für JEOL AccuTOF GC-Massenspektrometer (*oa*TOF-Analysator) entwickelt^[3], die zudem einfacher und schneller als die JEOL-FI/FD-Quellen eingebaut werden kann. Dieser Beitrag beschreibt die neuartige FI/FD/LIFDI-Ionenquelle und untersucht verschiedene Techniken zur Bestimmung der exakten Masse in FI-, FD- und LIFDI-Modus.

Ergebnisse und Diskussion

Damit das verwendete *oa*TOF-Gerät die exakte Masse liefern kann, muss eine interne oder wenigstens pseudo-interne Massenkali­brierung ausgeführt werden, d.h. der Analyt muss zeitgleich bzw. zeitnah mit der Kalibriersubstanz gemessen werden. Da nicht jeder Analyt mit einer Referenzsubstanz gemischt werden darf und annähernd synchrone Ionisation nicht immer gelingt, wurden verschiedene Ansätze der Mehrpunkt- ebenso wie Einpunktkalibrierung (sog. „Lock-Masse“), auf ihre Eignung und Grenzen untersucht. Für Moleküle bis etwa 1000 u wurden Massengenauigkeiten von 1–4 mu erzielt.

Experimentelles

Die neue FI/FD/LIFDI-Ionenquelle für das JEOL AccuTOF GCx wurde kürzlich vorgestellt^[3]. Flüchtige Analyte wurden mit FI untersucht. Für die FI-Messungen wurde der Bereich m/z 20–400 bei 4 GHz Abtastrate eingestellt. FD- bzw. LIFDI-Messungen wurden im Bereich m/z 50–2000 bei 2 GHz Abtastrate gemessen. Zur Massenkali­brierung bei FI wurden Lösungsmittel und Pentafluoriodbenzol, bei FD und LIFDI Polystyrole eingesetzt. Die Referenzlisten und AccuTOF-Methodenfiles können zur Verfügung gestellt werden.

Neuer Aspekt

Erste Ergebnisse zur LIFDI-HR-*oa*TOF-MS mit einer neuartigen FI/FD/LIFDI-Ionenquelle für JEOL AccuTOF GC-Massenspektrometer.

Literatur

- [1] H. D. Beckey, *Principles of Field Desorption and Field Ionization Mass Spectrometry*, Pergamon Press, Oxford, 1977.
- [2] H. B. Linden, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2004**, *10*, 459-468.
- [3] M. H. Linden, H. B. Linden, N. Nieth, J. H. Gross, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2019**, *30*, im Druck. DOI: 10.1007/s13361-019-02297-1

A Multi-Function Cyclic Ion Mobility – Mass Spectrometry System

Gunnar Weibchen¹, Jakub Ujma², Sandra Richardson², Kevin Giles²

¹ Waters GmbH, Helfmann-Park 10, 65760 Eschborn

² Waters Corporation, Stamford Avenue, Altrincham, Wilmslow, SK9 4AX, UK

Einleitung

Die Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie (IM-MS) kombiniert zwei orthogonale Trenndimensionen zur leistungsfähigen Analytik komplexer Proben und Isomeren. Die Kombination von IM-MS mit MS/MS-Experimenten wird für Strukturuntersuchungen genutzt, wobei die Spezifität der Vorläuferionenauswahl, die durch die Auflösung des Quadrupols begrenzt ist, durch die IMS erhöht werden kann. Hier beschreiben wir ein neues cyclic ion mobility-enabled quadrupole time-of-flight (Q-cIM-oaToF) Massenspektrometer dessen zyklisch angeordnete Ionenmobilitätszelle (cIM) die Trennung, Speicherung, und wiederholte Trennung von Precursor- und Produkt-Ionen zur hoch spezifischen Strukturanalyse ermöglicht.

Ergebnisse und Diskussion

Durch die zyklische Ionenmobilitätszelle ergibt sich die Möglichkeit eine signifikant verbesserte und bisher in kommerziell verfügbaren Systemen unerreichbare Auflösung der Ionenmobilitätstrennung durch die Nutzung mehrerer Trennzyklen (multi-pass) zu erreichen. Zusätzlich zu den single- und multi-pass cIM-Trennungen erlaubt das Design des Instruments Multi-Stage-Experimente, die eine flexible Ionenauswahl gewählter Mobilitätsabschnitte, Speicherung der Ionen, Fragmentierung, IMSⁿ und Kombination dieser einzelnen Schritte ermöglichen. Durch den stufenweisen Einsatz der Ionenselektion, Speicherung und Trennzyklen können einzigartige neue Experimente für die Strukturaufklärung, Isomeren- und Konformationsanalytik entwickelt werden.

Experimentelles

Die IMS Trennung dreier isobarer Pentasaccharide erfolgte mittels fünf IMS Zyklen (R=145), wobei die resultierende unsymmetrische Peakform auf weitere strukturelle Unterschiede hinwies. Die drei Peaks wurden anhand Ihrer Ionenmobilität nacheinander in die Speicherzelle überführt, die cIM geleert und die Ionen aus dem Speicher für weitere 18 Trennzyklen zurück in die cIM überführt (Auflösung ~275). Die Ergebnisse zeigen eine Auftrennung der einzelnen Zuckerpeaks in die anomeren Formen.

Neuer Aspekt

Die Anwendung cyclischer Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie für neuartige Ionenselektion und Speicherung zur Strukturanalytik.

Literatur

[1] J. Ujma, K. Richardson, D. Langridge, J. Wildgoose, M. Green, S. Pringle and D. Ropartz, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **30**, 1028-1037 (2019)

DB-nESI overcomes the ion flux problem of modern nanoLC-MS/MS

Sebastian Brandt¹, Irina Reginskaya¹, Michael Schilling¹, Albert Sickmann^{1,2,3}, Joachim Franzke¹, Stefan Loro¹

1 Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften - ISAS - e.V. , Dortmund

2 Ruhr-Universität Bochum, Medizinische Fakultät, Bochum

3 University of Aberdeen, Department of Chemistry, Aberdeen

Introduction

With increasing scan rates of modern MS instruments, efficient ion transfer becomes a major bottleneck of sensitivity. In fact, Kelstrup et al. [1] have recently shown that the newest quadrupole-Orbitrap instrument (Q Exactive HF-X) does not benefit from the 41Hz-acquisition mode, if low sample amounts are injected because of the insufficient ion flux of nano-electrospray ionization (nESI). To overcome the emerging ion flux problem, we developed a novel dielectric barrier nESI (DB-nESI) interface, which allows injection of dense ion packages within a few milliseconds.

Methods and Results

We compared DB-nESI and nESI as interface for LC-MS in bottom-up proteomics using an LTQ Orbitrap Elite (Thermo Scientific) online-coupled to nanoHPLC (reversed phase). The MS was operated in data dependent acquisition-mode with short maximum ITs (0.5, 6ms for MS, MS/MS) to mimic the high scan rate of modern instruments. 50 ng HeLa digests were analyzed in quadruplicates and database search was conducted using Mascot.

In comparison, our DB-nESI interface improved identification 40% on peptide and 29% on protein level, predominantly attributed to higher precursor intensities (1.7-fold) and improved S/N. Relative intensities did not correlate with physicochemical peptide properties indicating no complementarity. Accordingly, 88% of all peptides identified with nESI were also detected by DB-nESI.

Conclusion

DB-nESI allows for considerable improved protein identification in bottom-up LC-MS with short ion injection times. Our results render DB-nESI as next-generation ionization method, especially in the light of most recent instrumental improvements, as it overcomes the ion flux problem of modern instruments operated at high scan rates.

New Aspect

DB-nESI outperforms conventional nESI when analyzing low abundant HeLa samples with short ion injection times.

1 Kelstrup CD, Bekker-Jensen DB, Arrey TN, Hoglebe A, Harder A, Olsen JV. Performance Evaluation of the Q Exactive HF-X for Shotgun Proteomics. *Journal of proteome research*. 2018; **17**: 727-38. 10.1021/acs.jproteome.7b00602.

Enhancing the drug discovery pipeline using MRMS and MALDI Imaging

Jochen Friedrich¹, Matthias Witt¹, Shannon Cornett²

¹ Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany.

² Bruker Scientific LLC, Billerica, MA, USA.

Introduction

Whereas traditional methods along the pharma drug discovery pipeline struggle to locate and identify drugs as well as metabolites, MALDI imaging allows to locate, discover, identify and even quantify drugs and metabolites. In another approach, fragment-based drug discovery (FBDD)¹ requires the capability to perform native MS experiments and leave weak protein-ligand interactions intact for analysis.

Results and Discussion

With the advent of 2xR technology using quadrupolar detection, already low field (7T) MRMS instruments can unambiguously locate and identify drugs as well as metabolites but also reduce time required for the measurement. While maintaining eXtreme Resolution (XR) of 800 000 at m/z 273 of a standard solariX XR instrument, 2xR detection allowed to increase the MALDI imaging speed to > 0.9Hz and thus significantly reduce the measurement time to ca. 60% at constant image quality. For native MS experiments >25 kDa isotopic resolution is still maintained at m/z > 3000 to clearly identify protein-ligand complexes.

Experimental

Detection of harmonic frequencies is known since decades² but could not be exploited due to congested spectra showing mixed harmonic peaks. We show how the magnetron motion can be controlled³ and minimized. By shimming of the MRMS analyzer cell and applying gated injection schemes, the 2nd harmonic peaks can be preserved while minimizing other harmonics and magnetron peaks, making now harmonics detection routinely applicable. Experiments were carried out with solariX 2xR and scimaX MRMS instruments.

New Aspects

MALDI imaging and FBDD application using MRMS with 2xR detection.

Literature

- [1] H. Vu, L. Pedro, T. Mak, B. McCormick, J. Rowley, M. Liu, A. Di Capua A, B. Williams-Noonan, N. B. Pham, R. Pouwer, B. Nguyen, K. T. Andrews, T. Skinner-Adams, J. Kim, W. G. J. Hol, R. Hui, G. J. Crowther, W. C. Van Voorhis, and R. J. Quinn, ACS Infectious Diseases, 2018, 4 (4), 431-444
- [2] E. N. Nikolaev, M. V. Gorshkov, A. V. Mordehai, V. L. Talrose, Soviet Union patent 1985
- [3] R. Jertz, J. Friedrich, C. Kriete, E. N. Nikolaev, G. Baykut, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2015, 26, 1349

Investigating the Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAXHs) by high resolution mass spectrometry

Ilker Satilmis¹, Wolfgang Schrader¹

¹Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr

Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocycles (PAXHs, X=N, S and O) are one of the most abundant pollutants in contaminated soil and have been identified as hazardous for humans and ecosystems. Up to date, biodegradation is the most used soil remediation technique, but the removal efficiency depends on the ring number of the aromatic compounds due to the availability and solubility of the pollutants. Therefore, chemical (pre)-treatment, like Fenton oxidation, with addition of a co-solvent is necessary for transforming poorly bioavailable contaminants into oxygenated and more bioremediable products. Here, ultrahigh-resolution mass spectrometry is needed for achieving a widespread understanding of the oxidation reaction with a complex mixture like PAH-contaminated soil.

Results and discussion

For the remediation of contaminated soil, the Fenton reaction was used with different co-solvents. The addition of dichloromethane (DCM) instead of different alcohols (MeOH and EtOH) improved the degradation of PAHs and PANHs. A stronger increase of degradation of the pollutants was accomplished by adding toluene. Further studies on the Fenton reaction using a nitrogen-containing standard with addition of toluene instead of DCM revealed, that an NO_x products are formed, which were bounded to a toluene moiety.

Results from these experiments demonstrate, that using toluene in the Fenton reaction as co-solvent leads to the formation of toluene radicals, which attack the pollutants and improve the overall remediation of contaminated soil.

Experimental

Contaminated soil or 9-(2-Ethylhexyl)carbazole was mixed with a co-solvent, deionized water, H₂SO₄ and FeSO₄. The H₂O₂ was added stepwise (every 30 minutes, three times) and the reaction mixture was stirring for 48 hours at room temperature. For comparison, a Soxhlet extraction of contaminated soil was performed.

After the reaction, the phases were separated and a Soxhlet extraction of the soil was performed with dichloromethane.

For mass spectrometric analysis, a research-type Orbitrap Elite mass spectrometer (Thermo Fisher, Bremen, Germany) was used, operating at a resolving power of $R = 480,000$ (FWHM at m/z 400) using APPI(+).

Novel Aspects

Ultrahigh-resolution mass spectrometry was used to study the Fenton reaction of contaminated soil using different co-solvents.

Identification and Quantification of Synthetic Oligomers with HPLC-ESI-MS: An Comparison of Triple Quadrupole, ToF and Orbitrap MS

Susan Carvalho¹

¹ *BASF SE, RAA/AC - E210, Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany*

Governmental regulatory limits for side products and impurities in industrial products are constantly being lowered. It is however often challenging to obtain the demanded detection limits (upto 1 ppb) using traditional analytical approaches in liquid chromatography. Triple quadrupole MS coupled with liquid chromatography is presently state of the art to attain such low detection limits. Currently, high resolution mass spectrometry (ToF, Orbitrap) has emerged as a promising alternative to this technique particularly with respect to the range of possibilities these offer. With a focus on the identification and quantification of synthetic oligomers the advantages and limitations of each technique is here discussed. Optimization strategies to attain comparable limits of quantification are also portrayed.

Den geologischen Kohlenstoffkreislauf mit FT-ICR-MS besser verstehen

Stefanie Pötz¹, Mareike Noah¹, Kai Mangelsdorf¹

¹ *Helmholtz-Zentrum Potsdam Deutsches GeoForschungsZentrum, Telegrafenberg, 14473 Potsdam*

Einleitung

Der größte Kohlenstoffspeicher im System „Erde“ ist die Lithosphäre, die Kohlenstoff hauptsächlich in Form von Carbonatgestein (6×10^7 Gt C) und organisch als Kerogen (2×10^7 GT C) enthält. Klimarelevantes CO₂ entsteht bei der Verbrennung von Erdöl, Erdgas und Kohle, deren Reservoirs eigentlich Senken im geologischen Kohlenstoffkreislauf sind. Eine Beschreibung der Kohlenstoffflüsse innerhalb als auch außerhalb des geologischen Kreislaufs ist daher Voraussetzung, um die Dynamik des Klima-wandels zu verstehen. Mittels FT-ICR-MS können die komplexen fossilen Kohlenstoff-gemische (>10.000 Verbindungen) auf molekularer Ebene charakterisiert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Durch geologische Prozesse kann sedimentiertes organisches Material abgesenkt und wird somit erhöhter Temperatur und steigendem Druck ausgesetzt. Durch Kondensationen, Aromatisierung und thermisches Cracken werden das Kerogen und das lösliche Bitumen in ihrer Zusammensetzung stark verändert (Poetz *et al.* 2014). Erdöl migriert von seinem Entstehungsort in stratigraphische Fallen und verändert auf dem Weg dorthin durch Fluid-Gesteinswechselwirkungen die Zusammensetzung (Mahlstedt *et al.* 2016). Über Frakturen und Risse im Gestein kann natürliches Bitumen und Erdöl an die Oberfläche gelangen, das häufig durch thermische oder biogene Alteration kompositionell verändert wurde (Hosseini *et al.* 2016).

Experimentelles

Erdöle und organische Gesteinsextrakte wurden in Verdünnungen (10 – 100 µg/mL) mittels Direktinfusionsmessungen durch Elektrospray- und Atmosphärendruck-photoionisation an einem 12 Tesla FT-ICR Massenspektrometer (Bruker Daltonic GmbH, Bremen) im Breitbandmodus (4 megaword Datensätze) in einem Massenbereich von m/z 150 bis 1000 gemessen.

Neuer Aspekt

FT-ICR-MS ist eine Schlüsseltechnologie für die molekulare Charakterisierung komplexer fossiler Kohlenstoffgemische.

Literatur

- [1] S. Poetz, B. Horsfield, H. Wilkes, *Energy&Fuels* **28**, 4877–4888 (2014).
- [2] N. Mahlstedt, B. Horsfield, H. Wilkes, S. Poetz, *Energy&Fuels* **30**, 6290–6305 (2016).
- [3] S.H. Hosseini *et al.*, *Energy&Fuels* **31**, 2398–2413 (2017).

Untersuchung von Alterungsprodukten von Biodiesel mittels FT-MS

David Hamacher¹, Wolfgang Schrader¹

¹ *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim adR*

Einleitung

Die wesentlichen Bestandteile von Biodiesel aus Pflanzenölen sind Fettsäuremethylester (FAME), die während der Lagerung leicht oxidiert und abgebaut werden können. Wesentliche Teile dieser Abbauprozesse, deren Produkte Ursache für zahlreiche Anwendungsprobleme sind, sind noch nicht verstanden. Durch entstehende Präzipitate werden in Motoren und Pumpenanlagen Düsen und Filter verstopft. Um sowohl die Produkte, als auch die ablaufenden Abbauprozesse besser zu verstehen, nehmen wir eine Non-Target Analyse der Abbauprodukte von Biodieseln in einer Langzeitlagersimulation vor.

Ergebnisse und Diskussion

Ein Hauptproblem bei der Untersuchung von Alterungseffekten von Blends aus fossilen und regenerativen Treibstoffen sind die Unterschiede in der Zusammensetzung. Während in fossilen Brennstoffen einige hunderttausende nichtpolarer Verbindungen vorhanden sind beinhalten die Blends bis zu 20 % von einigen wenigen sehr polaren FAMEs. Dies und die Entstehung oxidiertes Spezies der FAMEs im Alterungsprozess erschweren die Non-Target Analyse solcher Gemische.

Im Verlauf der ersten drei Monate der Lagerung wurde ein erheblicher Anstieg von Sauerstoff in den gemessenen Komponenten festgestellt. Sauerstoff wurde dabei direkt in die Struktur eingebaut, so dass Fettsäureester mit hohem Sauerstoffanteil detektiert wurden. Durch die bevorzugte Ionisierung polarer Substanzen mit ESI können diese Komponenten mit guter Intensität detektiert werden, obwohl in einer quantitativen Untersuchung des Biodiesels mittels GC-FID keine signifikante Abnahme der Fettsäureesterkonzentration festgestellt wurde.

Experimentelles

Die Messungen wurden an dem Prototyp einer Orbitrap Elite (Thermo Scientific, Bremen) durchgeführt. Die Massenspektren wurden mithilfe von Spectral Stitching über einen Massenbereich von m/z 135-1000 in 30 Da Fenstern mit einem Überlapp von 5 Da und einer Auflösung von 480k bei m/z 400 aufgenommen. Der Photoreaktor ist ein Eigenbau, bestückt mit 8 Lampen Actinic BL PL-S/PL-LUV ($\lambda_{\max} = 370$ nm) und 4 Lampen Master PL-C 2P (Lichtfarbe 865), beide Signify GmbH, Hamburg.

Neuer Aspekt

Das Novum dieser Arbeit ist die Non-Target Analyse der Alterungsprodukte mittels hochauflösender FT-Massenspektrometrie, sowie der Vergleich mit der Einwirkung von Licht.

Direct thermal analysis methods as sample introduction for high-resolution mass spectrometry – Molecular level description of heavy petroleum fractions

Christopher P. Ruger¹, Uwe Kafer¹, Johann Le Matre^{2,3}, Anika Neumann¹, Oscar Lacroix Andrivet^{2,3}, Marie Hubert-Roux², Benoit Paupy³, Sabrina Marceau³, Thomas Groger¹, Martin Sklorz¹, Carlos Afonso², Pierre Giusti³, Ralf Zimmermann¹

¹ *Joint Mass Spectrometry Center Rostock & Munich – JMSC, Germany*

² *University of Rouen, COBRA Laboratory, France*

³ *TOTAL Refining & Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, France*

Introduction

The molecular description of heavy petroleum fractions remains to be one of the most challenging analytical tasks. Commonly deployed direct infusion techniques suffer from solubility problems or strong matrix effects. The hyphenation of thermal analysis is one complementary approach for deciphering these materials. The induced pyrolysis at elevated temperatures allows for conclusions on building blocks.

Results and Discussion

Each of the deployed thermal analysis strategies offers unique possibilities. The thermogravimetric coupling is able to detect the mass loss during the defined heating procedure very sensitively, whereas direct inlet probe coupling enables to conduct measurements very rapidly (5-10 min). Atmospheric pressure DIP turned out to be the most simple of the presented techniques. In particular, for the bitumen-polymer mixtures, a slow ramp revealed to be beneficial and significant changes between the evolved gas patterns of the different formulations were observed. In contrast to the atmospheric thermal analysis approaches, vacuum DIP was equipped with an electron ionization source. Despite the strong fragmentation, larger aromatic constituents revealed a significant proportion of the molecular ion and, thus, enabled to characterize those intact components. Moreover, the reduced pressure evaporation allowed to shift the boiling points drastically and, thus, the observed mass pattern is shifted to higher values.

Experimental

In this study, three thermal analysis strategies hyphenated to high-resolution mass spectrometry are shown: 1) Atmospheric pressure (AP) thermogravimetry coupled to APPI/APCI FTICR MS), 2) AP direct inlet probe (DIP) coupled to APCI/APPI FTICR MS, and 3) vacuum (10^{-6} mbar) DIP electron impact high-resolution time-of-flight mass spectrometry. Apart of various crude oil samples and their distillation fractions, bitumen samples were in focus of the work.

Novel Aspect

The combination of thermal analysis techniques hyphenated to high-resolution MS as an approach for the in-depth description of complex mixtures.