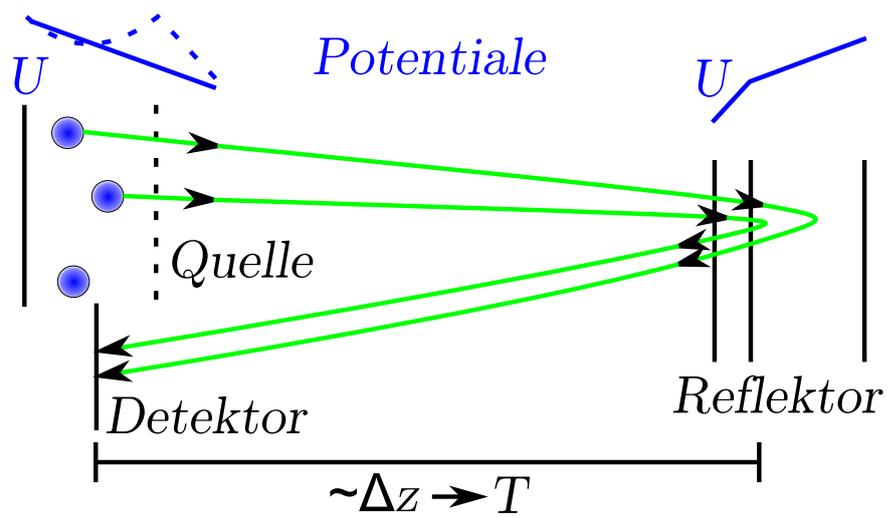


# Massenspektrometrie und Spurenanalyse

Dennis Getzkow & Julian Bergmann

27. September 2012



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung . . . . .	1
1.2	Was ist Masse . . . . .	1
1.3	Isobare: gleiche Masse, unterschiedliche Ladung . . . . .	2
1.4	Grundlage der Flug-Zeit-Messung und Bewegung in Feldern . . . . .	2
1.5	Grundbegriffe . . . . .	4
1.6	Arten der Massenspektrometer . . . . .	4
1.6.1	Sektorfeld-Massenspektrometer . . . . .	5
1.6.2	RF-Massenfilter . . . . .	5
1.6.3	RF-Ionenfalle . . . . .	5
1.6.4	FT-ICR . . . . .	6
1.6.5	TOF-MS . . . . .	6
1.7	Quelle der Ionen . . . . .	7
1.7.1	Ionenspeicher . . . . .	7
1.7.2	Ionenproduktion . . . . .	7
1.8	Theorie des Flugzeit-Massenspektrometers . . . . .	9
1.8.1	Grundlagen . . . . .	9
1.8.2	Grundlegender Aufbau . . . . .	10
1.8.3	Mehrstufige Ionenquelle . . . . .	11
1.9	Mehrstufiger Reflektor . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>16</b>
2.1	Inbetriebnahme und Optimierung der Betriebsparameter . . . . .	16
2.2	Aufnahme des Massenspektrums von Luft . . . . .	17
2.3	Massenauf Lösungsvermögen und Massengenauigkeit . . . . .	20
2.4	Bestandteile der Luft . . . . .	21
2.5	Untersuchung des Kryptonmassenspektrums . . . . .	22
2.6	Spurenanalyse leichtflüchtiger organischer Verbindungen . . . . .	26
2.7	Gaußfits . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Anhang und Nachweise</b>	<b>31</b>
3.1	Bilderquelle . . . . .	31
3.2	Quellenangabe . . . . .	31

# 1 Theoretische Grundlagen der Massenspektrometrie

## 1.1 Einleitung

Oft hat man es sowohl im täglichen Alltag wie auch in Forschung und verschiedenen angewandten Fachgebieten mit Situationen zu tun, in denen es wichtig ist, vorhandene Stoffe zu identifizieren oder die Zusammensetzung eines Stoffes zu bestimmen. Hierzu können im Allgemeinen verschiedene Verfahren mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen verwendet werden.

In diesem Versuch wird die Spurenanalyse mittels Massenspektrometrie, *Flugzeit-Massenspektrometrie* im Speziellen, vorgestellt und der Umgang daran geübt.

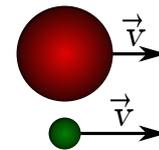
## 1.2 Was ist Masse

Um später darauf eingehen zu können, wie verschiedene Massen nachgewiesen werden können und was dies für die Stoffe bedeutet, sollte zunächst ein genauer Massenbegriff definiert werden.

Im Alltag wurde ein Masse-Begriff zum ersten Mal nötig, als erkannt wurde, dass Objekte ihren Beschleunigungen eine Kraft entgegensetzen, die größtenteils vom Material und vom Volumen der Objekte abhängt. Diesen Effekt nennt man *Massenträgheit* und die dadurch bedingte innere Eigenschaft der Körper ihre Masse.

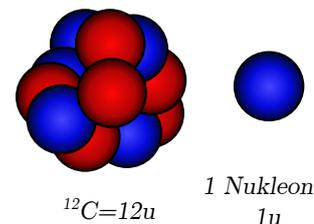
Zur Einteilung dieser Masse wurde zunächst das *Gramm* (g) eingeführt, wobei 1kg definiert wurde als die Masse eines  $(10\text{cm})^3$  großen Würfels gefüllt mit Wasser bei  $4^\circ\text{C}$ . Diese Definition ist allerdings veraltet und ungenau. Zur höheren Genauigkeit wurde u.a. das *Pariser Urkilogramm* als Zylinder aus Platin und Iridium eingeführt, welches zur Eichung herangezogen werden musste. Momentan ist jedoch die Einführung eines neuen *Silizium-28-Urkilogramms* in Vorbereitung, um auf atomarer Basis eichen zu können.

Für die Atom- und Teilchenphysik, die für eine genaue mechanische Spurenanalyse nötig sind, wären solche Begriffe viel zu ungenau. Hier wurde schon früh die *atomare Masseneinheit* (u) eingeführt. Diese ist  $\frac{1}{12}$  der Masse des neutralen  $^{12}\text{C}$  und ungefähr  $1.67 \cdot 10^{-27}\text{kg}$ . Dies lässt nun einen direkten Zusammenhang zwischen den am Atom beteiligten Nukleonen und ihrer Masse erkennen und somit von einer Massenmessung direkt auf die Art der Atome zurück schließen, sofern es sich nicht um so genannte Isobare handelt. Diese können nämlich durch eine ande-



**Abbildung 1**

Kleinere Masse mit gleicher Beschleunigung erhält höhere Geschwindigkeit.



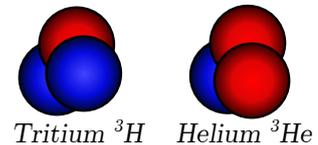
**Abbildung 2**

$\frac{1}{12}m(^{12}\text{C}) = 1u \approx m(1 \text{ Nukleon})$ .

re Zusammensetzung der Protonen und Neutronen bei einer „groben“ Massenmessung nicht von bestimmten anderen Massen unterschieden werden.

### 1.3 Isobare: gleiche Masse, unterschiedliche Ladung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Möglichkeit eröffnet, anhand der Atom-Masse auf die Art der Atome zu schließen. Dies funktioniert allerdings nicht, wenn unterschiedliche Atome die gleiche Masse haben. Dieser Fall tritt bei *Isobaren* ein, wenn sich der Anteil der Neutronen oder Protonen im Atom-Kern unnatürlich ändert, beispielsweise durch radioaktiven Zerfall oder Teilchen-Beschuss. Dann besitzt z.B. ein  ${}^3\text{H}$  (hier bedeutet die Zahl die Summe der Nukleonen) die gleiche Masse wie  ${}^3\text{He}$ . Natürlich besitzen diese nicht exakt die gleiche Masse, da zum einen die Bindungsenergie unterschiedlich, aber hauptsächlich die Masse von Protonen und Neutronen verschieden groß ist. Bei der Messung des Massen-Ladungs-Verhältnisses kommt es jedoch auch auf die Ladung an, was Probleme bei den so genannten *Isotopen* verursacht. Dabei bezeichnet man Atome mit veränderter Protonenzahl in Bezug auf ihren ursprünglichen Zustand Isotop, in Bezug auf das Element dessen Masse sie dann besitzen Isobar. Hierbei kommt es auf das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers an, die Massen trotzdem voneinander trennen zu können.



**Abbildung 3**

Überschwerer Wasserstoff (Tritium) ist ähnlich schwer wie leichtes Helium. Unterschieden werden kann durch die Nukleonenzusammensetzung.

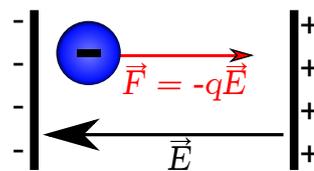
Da die interne Ladungsverteilung bei Isobaren verschieden ist, haben Ionisierungsprozesse dabei deutlich unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten, weshalb hier das bestimmen des Massen-Ladungs-Verhältnis die Gefahr der Verwechslung mit Isobaren deutlich verringert.

### 1.4 Grundlage der Flug-Zeit-Messung und Bewegung in Feldern

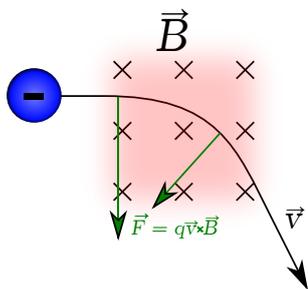
Die naheliegendste Möglichkeit, Massen makroskopisch zu messen, besteht in der Messung der Gravitationskraft, die von der Erde ausgeht, etwa mittels Waage. Dies wird auf atomarer Ebene allerdings schwierig, hauptsächlich wegen der Präzision, die bei so geringen Kräften gefordert werden müsste. Daher bedient man sich meist des Effektes der *Massenträgheit*, versucht die Massen zu beschleunigen und sie an ihrem unterschiedlichen Verhalten zu unterscheiden. Hierbei bieten sich kontaktlose Beschleunigungsarten, etwa *elektromagnetische Felder* an. Dabei sind *elektrische Felder* meist sehr kompakt erzeugbar während Bauteile, die hinreichend starke *magnetische Felder* erzeugen, meist recht groß sind und die Apparatur weniger mobil machen. Hieran wird nun die Notwendigkeit der Kenntnis der Bewegung von geladenen Teilchen in elektromagnetischen Feldern klar.

In beiden Typen von Feldern wirkt eine Kraft auf ein Teilchen, das diesem kinetische Energie überträgt, welches sich dann entsprechend der Masse des Teilchens in Geschwindigkeit äußert. Kleinere Massen haben bei gleicher kinetischer Energie eine höhere Geschwindigkeit, denn dabei gilt folgende Formel:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \xrightarrow{E_{kin} \text{ const}} m \sim \frac{1}{v^2} \quad (1.4.1)$$



**Abbildung 4**  
 Negativ geladenes Teilchen im homogenen elektrischen Feld eines Kondensators.



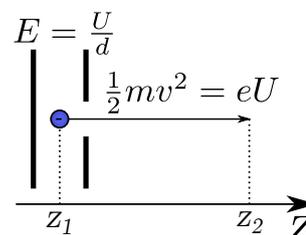
**Abbildung 5**  
 Negativ geladenes Teilchen im homogenen magnetischen Feld.

Dabei erfolgt die Kraftübertragung in einem *elektrischen Feld*, etwa durch einen Kondensator hervorgerufen, unabhängig von der Geschwindigkeit und in bzw. gegen Feldrichtung (je nach Ladung des Teilchens). Dabei wird die durch den Kondensator hervorgerufene kin. Energie durch  $E_{el} = qU$  (mit q Ladung und U an Kondensator angelegte Spannung) ausgedrückt. In *magnetischen Feldern* hingegen gilt die sogenannte Lorentz-Kraft, die senkrecht zur Ebene von Bewegungsrichtung und Magnetfeld zeigt, also  $F_{magn} = q\vec{v} \times \vec{B}$ . Magnetische Bahnen zwingen die Teilchen also auf Kreisbahnen, während elektrische Felder lediglich in eine Richtung beschleunigen.

In unserem Fall werden wir mit einem Flugzeit-Massenspektrometer arbeiten das lediglich elektrische Felder benutzt. Dabei werden die ionisierten Teilchen in den elektrischen Feldern auf unterschiedliche Geschwindigkeiten beschleunigt und die Zeit, die sie für die Strecke zum Detektor brauchen, gemessen. Der Zusammenhang zwischen Masse und benötigter Zeit lässt sich in diesem Fall mit Formel 1.4.1 und der kinetischen Energie des Kondensators  $qU$  leicht berechnen:

$$T = \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{v(z)} = \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{\sqrt{\frac{2qU}{m}}} = \sqrt{\frac{m}{2qU}}(z_2 - z_1) \sim \sqrt{m} \quad (1.4.2)$$

Um dabei die Positionsabhängigkeit der Geschwindigkeit zu berücksichtigen, verwenden wir ein Integral über die zurückgelegte Strecke. Dabei wurde angenommen, dass sich das Teilchen in einem rechtshändigen Koordinatensystem in z-Richtung bewegt und vom Punkt  $z_1$  startet, während es im Punkt  $z_2$  detektiert wird, zwischen dem die Teilchen die Beschleunigungsspannung U erfahren.



**Abbildung 6**  
 Masse wird entlang z-Achse durch E-Feld beschleunigt.

## 1.5 Grundbegriffe

Im Rahmen der Massenspektrometrie fallen natürlich auch Fachterminologien an, die die Fähigkeiten der Massenspektrometer widerspiegeln.

Dabei spielt beispielsweise die *Massenauflösung* eine wichtige Rolle. Sie gibt die Massenunterschied an, die Massen voneinander haben dürfen, um noch voneinander eindeutig trennbar sein zu können. Es kann nämlich nicht exakt bestimmt werden, an welcher Stelle innerhalb des elektrischen Feldes sich die Ionen zunächst befinden, wodurch es zu unterschiedlich schnellen Teilchen mit gleicher Masse kommt, die dementsprechend mit unterschiedlichen Zeiten am Detektor auftreffen. Mit der Zeitunschärfe, definiert als

$$R_T := \frac{T}{\Delta T} ,$$

lässt sich über 1.4.2 die Massenauflösung ermitteln:

$$\frac{dm}{dT} = 2T \Rightarrow R_M := \frac{m}{dm} = \frac{m}{2TdT} = \frac{T}{2dT} \quad (1.5.1)$$

Eine ähnlich wichtige Kennzahl ist die *Massengenauigkeit*. Sie lässt sich weniger gut berechnen als experimentell bestimmen und gibt an, wie genau die Masse bestimmt werden kann. Dies wird idR. in ppm (parts per million) angegeben, was sich auf die gesamte Masse des nachzuweisenden Atoms/Moleküls bezieht. Beispielsweise würde ein  $O^+$ -Ion mit 16u bei 1ppm auf  $16 * 10^{-6}u$  genau bestimmt werden können.

Auch die sogenannte *Nachweisgrenze*, die die Empfindlichkeit des Messgeräts wiedergibt, wird oft in „ppm“ angegeben, bezeichnet aber dabei den Anteil des nachzuweisenden Stoffes in einem Lösungsmittel, das gerade noch vom Messgerät detektiert werden könnte. Diese Grenze kann auch absolut angegeben werden, wobei hier die gängige Einheit Bruchteile von Mol sind (etwa  $fmol = 10^{-15} Mol$ ).

Zuletzt sei noch der *Dynamikbereich* erwähnt, der den Bereich angibt, in dem das Detektorsignal noch proportional zur Stoffmenge bzw. -konzentration ist. Dies ist besonders wichtig, wenn man nicht nur Stoffe nachweisen, sondern auch ihren Anteil bestimmen möchte.

## 1.6 Arten der Massenspektrometer

Obwohl wir im diesem Versuch das *Flugzeitmassenspektrometer* (auch ToF = „Time of Flight“) benutzen werden, soll hier auch kurz auf andere verbreitete Arten der Massenspektrometer eingegangen werden.

### 1.6.1 Sektorfeld-Massenspektrometer

Im *Sektorfeld-Massenspektrometer* werden die geladenen Teilchen in ein Magnetfeld senkrecht zur Flugrichtung eingeschossen, welches diese in Form eines Kreisbahnfragmentes ablenkt. Dabei werden die Teilchen zunächst durch elektrische Linsen in ihrer Geschwindigkeit fokussiert. Setzen wir Lorentz- und Zentripedalkraft gleich, sehen wir, dass wir abhängig vom Bahnradius eine Impulsfilterung erhalten. Unter Kenntnis der Geschwindigkeit und Ladung ist somit die Masse bekannt.

$$qvB = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow m = \frac{qBr}{v}$$

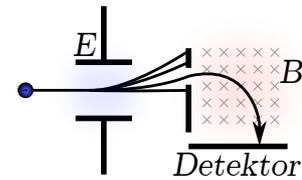


Abbildung 7

Masse wird durch E-Feld abgelenkt und nach Geschwindigkeit, sowie durch M-Feld auch nach Impuls gefiltert.

### 1.6.2 RF-Massenfilter

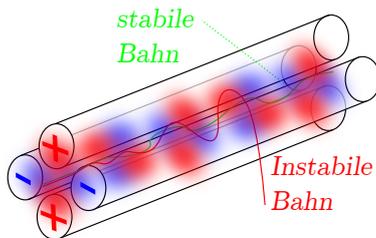


Abbildung 8

Stabile und instabile Ionenbahn im Quadrupol-Massenfilter.

Ein *RF-Massenfilter* oder *RF-Quadrupol* besteht aus 4 zylinderförmigen Elektroden, von denen jeweils gegenüberliegende gleiche, benachbarte entgegengesetzte Polarität besitzen. Die Elektroden werden dabei an Wechselspannung angeschlossen. Dabei bilden sie ein so genanntes *Quadrupol*. Der Teilchenstrom wird dabei in Richtung der Zylinderachsen, etwa in der Mitte zwischen den 4 Elektroden, gelenkt und durch das Quadrupolfeld auf eine Spiralbahn gezwungen. Hier ist die

Bahn allerdings nur für bestimmte Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse stabil während alle anderen zu einer Vergrößerung des Spiralaradius führen, was den Strahl ausbrechen lässt.

### 1.6.3 RF-Ionenfalle

Die *RF-Ionenfalle* oder auch *Paulfalle* ist im Prinzip auch ein RF-Massenfilter, jedoch werden an den Enden der zylindrischen Elektroden weitere kappenförmigen Elektroden mit abstoßender Ladung angebracht, sodass die eingebrachten Teilchen auch in Zylinderrichtung eine Schwingung durchführen. Hiermit lassen sich Ionen einschließen und durch das Prinzip des RF-Massenfilter auch wieder nach ihrem Massen-Ladungs-Verhältnis trennen.

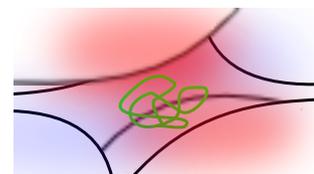
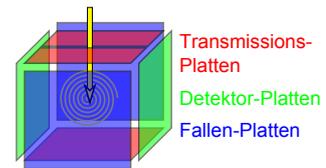


Abbildung 9

Stabile Bahn eingeschlossenen Teilchens in einer Paulfalle.

### 1.6.4 FT-ICR

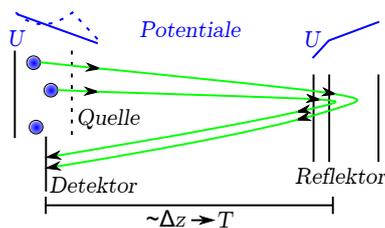
Bei dem *FT-ICR* (*Fourier-Transformations Ionen-Cyclotron-Resonanz Massenspektrometer*) oder auch *Penning-Falle* wird der Teilchenstrahl in einen Cyclotron eingeschossen und dort die Umlauffrequenz variiert. Dabei wird die Strahlkreisbahn meist zwischen 6 Platten in Quaderform erzeugt, wobei 2 gegenüberliegende hauptsächlich zur Detektion, 2 zur Anregung und 2 senkrecht zur Drehachse zum Gefangenhalten des Strahls benutzt werden. Somit handelt es sich auch hier um ein RF. Wird dabei die Resonanzfrequenz erreicht, erhalten die Ionen zusätzliche Energie, die ihren Radius erhöht und sie somit gegen die Cyclotron-Wand schlagen lässt. Hierbei kann auch bereits die Bildladung detektiert und die Frequenz vor Verlust der Ionen wieder verändert werden. Anhand der Frequenz-Messung lässt sich dadurch durch Fouriertransformation erneut das Massen-Ladungs-Verhältnis ermitteln.



**Abbildung 10**

Zyklotron bei Resonanzfrequenz  $\omega_c$  mit Ionenbahn und Frequenzanalyse.

### 1.6.5 TOF-MS



**Abbildung 11**

Schematischer Aufbau eines Flugzeit-Massenspektrometers und Teilchenbahn.

Das *ToF-MS* (*Time-of-Flight-mass-spectrometer*) oder auch *Flugzeit-Massenspektrometer*, welches in diesem Versuch benutzt und auf das später genauer eingegangen werden soll, beschleunigt Ionen durch elektromagnetische Felder und misst die Zeit, die diese Ionen benötigen, um eine definierte Strecke zurückzulegen. Durch die zugeführte Bewegungsenergie und die benötigte Zeit lässt sich daraus wieder das Verhältnis aus Ladung zu Masse bestimmen. Die Ionen befinden sich dabei zunächst in einer Potential-Mulde, sind also

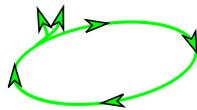
näherungsweise ruhend. Dabei wird das Ergebnis umso genauer, je länger die Flugstrecke ist, da die Geschwindigkeit so genauer bestimmt werden kann. Außerdem kann die Messung durch eine zweistufige Elektronenstoß-Ionenquelle und einen zweistufigen Reflektor weiterhin verfeinert werden, indem Unschärfe in Anfangsposition und -geschwindigkeit korrigiert werden. Dies hat den großen Vorteil, dass mit einer Messung ein großes Spektrum der Probenmassen aufgenommen werden kann, statt den Fokus der Messung über die Massen zu rastern, was auch die Messung beschleunigt. Dabei wird allerdings auch eine schnelle elektronische Auswertungstechnik vorausgesetzt. Außerdem lässt sich die Genauigkeit durch längere Messzeiten beliebig vergrößern, wobei jedoch das Massenaufklärungsvermögen eine Größenordnung unterhalb des Sektorfeldmassenspektrometers liegt. Weiterhin kann der Aufbau durch den Verzicht auf magnetische Felder, wie es bei uns der Fall sein wird, in eine kompaktere räumliche Ausdehnung beschränken.

## 1.7 Quelle der Ionen

Da wir in den meisten Fällen, wie auch in unserem Fall, geladene Teilchen benötigen, deren Massen-Ladungs-Verhältnis wir bestimmen wollen, benötigen wir eine adäquate Quelle für Ionen. Dabei sollten die Ionen einfach zu erzeugen und möglichst zeitfokussiert losgelassen werden können. Dies macht für uns eine Kombination aus einer *Ionisationsproduktionsmethode* mit einem *Ionenspeicher* interessant.

### 1.7.1 Ionenspeicher

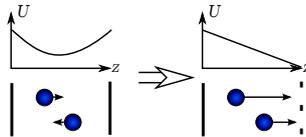
**Orthogonal-Extraktion** bezeichnet das Extrahieren von Ionen, welche auf einer Kreis-



**Abbildung 12**  
Schematische Bahn der orthogonalen Extraktion.

bahn gehalten wurden, um sie zu speichern. Die Ionen werden dabei orthogonal zur Umlaufrichtung extrahiert, wodurch sie in Extraktionsrichtung nur langsam sind. Allerdings muss man bei diesem Verfahren auch eine große Strahlbreite in Kauf nehmen, da die Anfangsgeschwindigkeits-Komponente orthogonal zur Extraktionsrichtung am größten ist.

**Speicher-Ionenquelle:** Bei dieser Methode werden die Ionen in einem Potential fest gehalten, sodass die räumliche Ausdehnung der Potential-



**Abbildung 13**  
Potentiale in den Phasen der Ionenspeicherung und der Freisetzung der Ionenquelle.

mulde das Volumen definiert, in dem die Ionen gespeichert werden. Diese Mulde entsteht durch die Raumladungseffekte der Elektronen, welche sich vor allem mittig durch Überlappung verstärkt und so zu einer Mulde führt. Die Extraktion erfolgt dabei durch Absenkung einer Seite des Potentials, sodass die Ionen zu dieser Seite beschleunigt werden. Dies ist auch die von uns benutzte Methode zur Ionenspeicherung.

### 1.7.2 Ionenproduktion

**Plasma Desorption** beschreibt den Beschuss einer Probe mit  $^{252}\text{Cs}$ -Spaltfragmenten.

Die dadurch abgetrennten Ionen bleiben dabei weitgehend unfragmentiert, da sich das thermische Gleichgewicht erst später einstellt. Der erzeugte Strahl hat dabei in etwa einige  $100\text{MeV}/\text{Teilchen}$  und einen Fluss von  $10^3 \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2\text{s}}$ .

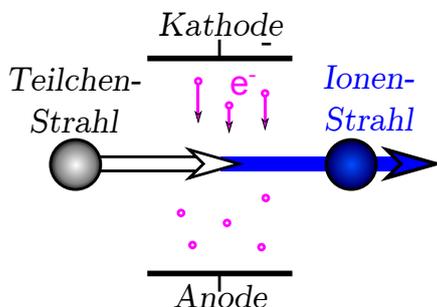
**Sekundärionen-Massenspektrometrie** benutzt einen gepulsten Ionenstrahl der Stromdichte  $10^{-10}$  bis  $10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ , welcher Sekundärionen aus einer Probe herauslöst. Dabei besitzen die Sekundärionen mehrere keV.

**Laserdesorption** benutzt statt eines gepulsten Ionenstrahls einen gepulsten Laserstrahl,

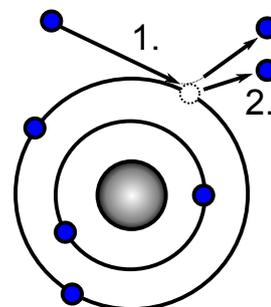
der daher auch min. eine Energiedichte von  $10^6 \frac{W}{cm^2}$  benötigt. Die Effektivität dieser Methode wird durch den Einsatz einer Matrix deutlich erhöht: Durch ein die Probe umgebendes Medium, welches die Wellenlänge des Lasers absorbiert, verdampft und ein Plasma bildet, werden Probenteilchen zusätzlich ionisiert. Durch den Überschuss des Anteils der Matrix zur Probe ( $10^3 : 1$ ) wird die Probe zusätzlich vor Zerfall/Fragmentation geschützt.

**Elektrospray-Ionisation:** Die Probe als Flüssigkeit, wird durch eine Kapillar-Nadel, welche ein starkes elektrisches Feld besitzt, geführt. Dabei bildet sich ein Spraynebel, aus dem sich mittels Coulombkraft Proben-Ionen lösen.

**Elektronenstoßionisation** beschreibt den Beschuss eines Probengases mit Elektronen, welche sich an den Teilchen streuen und dort Elektronen heraus schlagen, was zu einer Ionisation führt. Die Elektronen werden dabei meist über Glühemission (ca.



**Abbildung 14**  
 Elektronen in Kathoden-Anoden-Feld treffen auf Teilchen und ionisieren diese.



**Abbildung 15**  
 Entstehung eines Ions durch Ausschlagen von Elektronen im Bohrschen Atommodell-Schema.

2000K) an einer Kathode gebildet und besitzen eine thermische Energie von etwa 0,2eV während sie in einem elektrischen Feld zur Anode hin beschleunigt werden. Dabei wirken jedoch bereits emittierte Elektroden durch ihre Raumladung dem äußeren Feld entgegen. Dadurch kommt es zu der sogenannten Schottky-Langmuir-Raumladungsformel für die Stromdichte:

$$j \sim U^{\frac{3}{2}} \tag{1.7.1}$$

Erhöht man dabei die Spannung genügend, um die Raumladungseffekte zu kompensieren, gilt die Richardson-Gleichung:

$$j_s \sim T^2 e^{-\frac{E_A}{kT}} \tag{1.7.2}$$

In Formel 1.7.1 steht dabei U für die Spannung zwischen Anode und Kathode. In Formel 1.7.2 steht  $E_A$  für die Austrittsarbeit der Elektronen aus der Glühkathode, k für die Boltzmannkonstante und T für die Temperatur der Glühkathode.

Treffen die Elektronen nun auf die Teilchen, kann durch die Streuung an diesen

ein Energieübertrag statt finden, der weitere Elektronen aus dem Molekül herausschleudert. Dabei werden allerdings auch Restenergien in Schwingungen umgewandelt, unter denen das Molekül zerbrechen kann. Auch mehrfache Ionisation oder Bildung negativer Ionen durch Anlagerung der Elektronen ist möglich, jedoch wesentlich unwahrscheinlicher. Hierbei lässt sich der erzeugte Ionenstrom durch folgende Formel ausdrücken:

$$I_i = jAl\rho\sigma_i \quad (1.7.3)$$

Dabei ist  $I_i$  der gebildete Ionenstrom,  $j$  die Stromdichte des Elektronenstrom,  $A$  und  $l$  der Querschnitt und die Länge des Ionenstroms,  $\rho$  die Teilchendichte und  $\rho$  der effektive Wirkungsquerschnitt der Ionen.

Formel 1.7.2 gilt dabei allerdings nur bis etwa 100eV Elektronen-Energie, da bei höheren Energien der Effekt nicht zu vernachlässigen ist, dass die austretenden Elektronen erneut Teilchen ionisieren.

Die Fragmentierung erschwert zwar das Detektieren von besonders schweren Molekülen und vielen Substanzen, da die genaue Zusammensetzung nicht mehr rekonstruierbar ist, das Verfahren ist jedoch mit vielen Einlasssystemen kompatibel, gut reproduzierbar und bietet eine große Datenbank zur Recherche.

## 1.8 Theorie des Flugzeit-Massenspektrometers

### 1.8.1 Grundlagen

Im TOF-MS werden Ionen durch elektromagnetische Felder theoretisch auf eine bestimmte Geschwindigkeit beschleunigt und durchlaufen eine feste Strecke in einer bestimmten Zeit. Nehmen wir dabei an, dass diese Größen genau bestimmbar seien, ergibt sich der Zusammenhang von Flugzeit von Punkt  $z_1$  zu  $z_2$  mit der Geschwindigkeit  $v(z)$  aus:

$$T = \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{v(z)} \quad (1.8.1)$$

Dabei beziehen die Ionen die Geschwindigkeit aus der elektrischen Feldenergie, sodass gilt:

$$\frac{1}{2}mv^2 = qU \quad \Rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2q}{m}U(z)} \quad (1.8.2)$$

Hierbei ist  $U$  die Spannung des beschleunigenden Feldes,  $m$  die Masse und  $q$  die Ladung der Ionen.

Mit Formel 1.8.1 und 1.8.2 folgt:

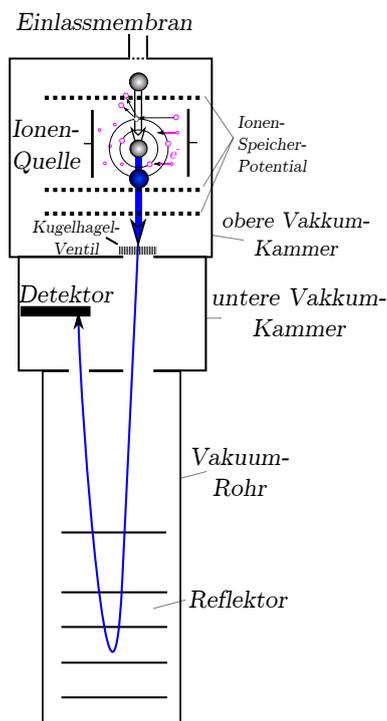
$$T = \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{v(z)} = \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{\sqrt{\frac{2q}{m}U(z)}} \Rightarrow T \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{\sqrt{2qU(z)}} dz = \sqrt{m} \quad (1.8.3)$$

Woraus sich mit dem Proportionalitätsfaktor  $a$  folgender Zusammenhang ergibt:

$$m = aT^2 \quad (1.8.4)$$

Da es hierbei jedoch zu einigen Unschärfen kommt, was etwa Orte und Anfangsgeschwindigkeiten angeht (auch durch Versuchsgeometrie), kann dieser Vorfaktor idR. nicht rechnerisch exakt bestimmt werden und wird über eine *Eich-Messung* geeicht.

## 1.8.2 Grundlegender Aufbau



**Abbildung 16**  
Aufbau des Flugzeit-Massenspektrometers mit schematisierten Vorgängen und Teilchenbahn.

Wie bereits beschrieben, basiert das ToF darauf, dass die Zeit, die Ionen für das Durchlaufen einer Strecke zwischen der Ionenquelle und einem Detektor brauchen, gemessen und entsprechend Formel 1.8.4 in die dabei erwartete Masse umgerechnet wird. Daraus ergibt sich der grundlegende Aufbau: Eine Ionenquelle (evtl. auch Ionenspeicherung), einem Analysator, welcher die Flugstrecke bildet und im einfachsten Fall eine feldfreie Driftstrecke ist, und einem Detektor, welcher auf den Startzeitpunkt der Ionen getriggert wurde.

Da durch eine längere Flugzeit die Genauigkeit der Messung erhöht werden kann, wird in der Regel nicht nur eine reine Driftstrecke verwendet, sondern an deren Ende ein Reflektor positioniert, der die Flugstrecke und somit -zeit verdoppelt. Zusätzlich lässt sich mit ihm die Startgeschwindigkeitsunschärfe reduzieren, da schnellere Ionen dort tiefer eindringen und somit einen längeren Weg zurücklegen müssen. Dabei werden wir Geschwindigkeitskomponenten in andere Richtungen als die des Analysators vernachlässigen, da nur die des Analysators für die Flugzeit entscheidend ist. Gemäß der Kon-

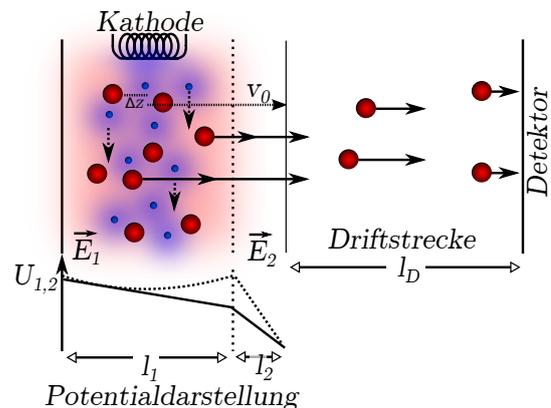
vention wird diese Richtung durch die  $z$ -Achse eines rechtshändigen Koordinatensystems dargestellt.

Im Folgenden wird genauer auf den Aufbau des Elektronenstoßionisierungs- und Speicherionenquellenbauteils (als Ionenquelle), dem Reflektor und deren Möglichkeit zur Unschärfenkorrektur eingegangen.

Die Problematik der Detektoren beschränkt sich dabei weitestgehend auf die Anforderungen an die Ausleseelektronik, weshalb hierauf nicht genauer eingegangen werden soll.

### 1.8.3 Mehrstufige Ionenquelle

In diesem Versuch benutzen wir eine Ionenquelle nach Wiley und McLaren, in der die durch Elektronenstöße ionisierten Teilchen zwischen 2 Elektroden gleichen Potentials gehalten werden. Dabei wird eine Potentialmulde durch die Elektronen, deren Felddladungseffekte überlappen und so mittig stärker wirken als zum Rand hin, erzeugt, welche die Ionen gefangen hält. Dieser Effekt grenzt zwar den Anfangsort ein, definiert ihn aber nicht klar, weswegen es zu einer Ortsunschärfe kommt. Will man nun die Ionen beschleunigen, verringert man das Potential der 2. Elektrode. Da hierbei Ionen im hinteren Teil des Potentials eine längere Beschleunigungszeit erfahren, werden sie entsprechend schneller. Kennt man nun die Beziehung zwischen der zusätzlichen Geschwindigkeit und der Ortsunschärfe lässt sich bei geeigneter Versuchsanordnung der Ortsunschärfe-Effekt stark verringern.



**Abbildung 17**

Schematischer Aufbau zweistufiger Ionenquelle mit Teilchen-Geschwindigkeiten. die Speicherphase wird gepunktet dargestellt.

Durchläuft das Ion das Potential, ergibt sich eine kin. Energie von:

$$E_{kin} = qU = q(U_a + E_1(\frac{l_1}{2} - \Delta z) + E_2 l_2) \tag{1.8.5}$$

$U_a$  ergibt sich dabei aus der Anfangsgeschwindigkeit in Analysatorrichtung der Ionen mit Formel 1.8.2:  $U_a = \frac{mv_a^2}{2q}$  und  $\Delta z$  entspricht der Abweichung vom Soll-Startpunkt. Setzt man nun

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = qE \quad \text{und} \quad qU = \frac{m}{2} v^2$$

in 1.8.5 ein, erhält man einen längeren Ausdruck, der sich mit T aus Formel 1.4.2 durch Substitution wie folgt kürzen lässt:

$$T = \frac{l_1}{v_0 \lambda} (\sqrt{\lambda + \delta} \pm \sqrt{\frac{U_a}{U_0}}) + \frac{2l_2(\sqrt{1 + \delta} - \sqrt{\lambda + \delta})}{v_0(1 - \lambda)} + \frac{l_D}{v_0 \sqrt{1 + \delta}} \tag{1.8.6}$$

Hierbei haben wir folgende Substitutionen vorgenommen:

- $U_0 := \frac{E_1 l_1}{2} + E_2 l_2$  Spannung zu Geschwindigkeit nach Beschleunigungsstrecke bei idealem Startpunkt
- $v_0 := \sqrt{\frac{2qU_0}{m}}$  Geschwindigkeit nach Beschleunigungsstrecke bei idealem Startpunkt
- $\lambda := \frac{E_1 l_1}{2U_0}$  Maximale Energiebreite
- $\delta := \frac{U_a - E_1 \Delta z}{U_0}$  Abweichung der Spannung bei Ionen mit Standortabweichung

Wichtig hierbei ist der Term  $\frac{l_1}{v_0\lambda} \sqrt{\frac{U_a}{U_0}} = \frac{mv_a}{qE_1}$ , der die so genannte *Umkehrzeit* angibt. Diese *Umkehrzeit*  $\Delta T_U$  gibt die Dauer an, die ein Ion, das zunächst eine Geschwindigkeit gegen Die Feldrichtung besitzt, benötigt, um durch das Potential umzukehren. Nach  $2\Delta T_U$  folgt also, dass das gleiche Teilchen mit gleicher Geschwindigkeit, jetzt jedoch in Potentialrichtung, wieder an seinem Startpunkt angekommen ist. Dabei lässt sich  $\Delta T_U$  nicht einfach über die Weglängen-Beschleunigungs-Beziehung von oben direkt verkleinern, sondern viel effizienter durch eine Verstärkung des elektrischen Feldes  $E_1$ , um der Anfangsgeschwindigkeit mehr Kraft entgegenzusetzen, verkleinern. Da  $E = \frac{U}{d}$  lässt sich hier entweder die Spannung erhöhen oder der Abstand verringern.

Versuchen wir nun die restlichen Parameter für eine möglichst genaue Flugzeiteingrenzung zu optimieren. Dazu stellen wir die Taylor-Entwicklung um  $\delta = 0$  (kleine Abweichungen vom Sollstart) von 1.8.6 auf:

$$T \approx T|_{\delta=0} + \partial_\delta T|_{\delta=0} \delta + \frac{1}{2} \partial_\delta^2 T|_{\delta=0} \delta^2 + \frac{1}{6} \partial_\delta^3 T|_{\delta=0} \delta^3 + \frac{1}{24} \partial_\delta^4 T|_{\delta=0} \delta^4 \quad (1.8.7)$$

Dabei lauten die einzelnen Taylor-Koeffizienten:

$$T|_{\delta=0} = \frac{1}{v_0} \left( \frac{l_1}{\sqrt{\lambda}} + \frac{2l_2}{1-\lambda} (1 - \sqrt{\lambda}) + l_D \right) \quad (1.8.8)$$

$$\partial_\delta T|_{\delta=0} = \frac{1}{2v_0} \left( \frac{l_1}{\sqrt{\lambda^3}} + \frac{2l_2}{1-\lambda} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \right) - l_D \right) \quad (1.8.9)$$

$$\frac{1}{2} \partial_\delta^2 T|_{\delta=0} = \frac{1}{8v_0} \left( -\frac{l_1}{\sqrt{\lambda^5}} - \frac{2l_2}{1-\lambda} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{\lambda^3}} \right) + 3l_D \right) \quad (1.8.10)$$

$$\frac{1}{6} \partial_\delta^3 T|_{\delta=0} = \frac{1}{16v_0} \left( \frac{l_1}{\sqrt{\lambda^7}} + \frac{2l_2}{1-\lambda} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{\lambda^5}} \right) - 5l_D \right) \quad (1.8.11)$$

$$\frac{1}{24} \partial_\delta^4 T|_{\delta=0} = \frac{1}{128v_0} \left( -\frac{l_1}{\sqrt{\lambda^9}} - \frac{2l_2}{1-\lambda} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{\lambda^7}} \right) + 7l_D \right) \quad (1.8.12)$$

Die 0. Ordnung stellt dabei unseren hauptsächlichen physikalischen Zusammenhang dar, die höheren Ordnungen die Abweichungen vom Sollwert. Daher fordern wir dabei, dass die 1. und 2. Ordnung verschwinden, woraus sich das folgende ein Gleichungssystem für die Potentialfelder  $l_1$  und  $l_2$  ergibt:

$$l_1 = \frac{\lambda - 3\lambda^2 + 2\lambda^{5/2}}{1-\lambda} l_D \quad l_2 = \frac{1-3\lambda}{2} l_D \quad (1.8.13)$$

Hieraus folgt bereits, dass  $\lambda \geq \frac{1}{3}$ , da sonst  $l_1 \leq 0$ .

Setzen wir diese Änderungen nun in 1.8.8 bis 1.8.12 ein, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$T|_{\delta=0} = 2(1 - \lambda) \frac{l_D}{v_0} \tag{1.8.14}$$

$$\partial_\delta T|_{\delta=0} = 0 \tag{1.8.15}$$

$$\frac{1}{2} \partial_\delta^2 T|_{\delta=0} = 0 \tag{1.8.16}$$

$$\frac{1}{6} \partial_\delta^3 T|_{\delta=0} = \frac{l_D(1 - \lambda)}{8v_0\gamma} \tag{1.8.17}$$

$$\frac{1}{24} \partial_\delta^4 T|_{\delta=0} = -\frac{5l_D(2\lambda^3 - 3\lambda^2 + 1)}{64v_0\lambda^2(1 - \lambda)} \tag{1.8.18}$$

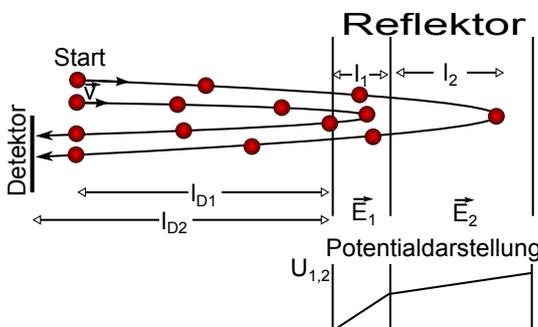
Mathematisch betrachtet, wäre also  $\lambda = \frac{1}{3}$  am vorteilhaftesten, um 1.8.14, 1.8.17 und 1.8.18 möglichst klein zu zwingen. Als Physiker sollten wir uns jedoch auch die Bedeutung von  $\lambda$  verdeutlichen: Hohe Werte bedeuten eine hohe Energiebreite bei Flugstart und somit einen höheren Ungenauigkeitsfaktor. Man begnügt sich darum meist mit  $\lambda \leq 0,1$ , um den Fehlergrad der Umkehrzeit zu verringern.

Eine kleine Belegung von  $\lambda$  bringt einen weiteren Vorteil: Wir können für 1.8.13 die Terme ab dritter Ordnung vernachlässigen, sodass Auflösen folgende Gleichungen ergibt:

$$\lambda = \frac{l_D}{l_1 + 2l_2}, \quad l_D = \frac{l_1 + 2l_2}{l_2 - l_1} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{l_2 - l_1} \tag{1.8.19}$$

Erstere der beiden Gleichungen legen uns für diese niedrigen  $\lambda$  eine einstufige Quelle nahe ( $E_1 = E_2$ ). Wollen wir hingegen geringere Fehlerbeträge in der Umkehrzeit erreichen, so ist  $\lambda \sim \frac{E_2}{E_1}$ , was für uns bedeutet, dass wir die Energiebreite hauptsächlich durch das Verhältnis der Stärken der elektrischen Felder bestimmen.

### 1.9 Mehrstufiger Reflektor



**Abbildung 18**  
 Schematischer Aufbau zweistufigen Reflektors mit Teilchen-Geschwindigkeiten.

Wie bereits vorhin angesprochen, ist es für die Messung äußerst vorteilhaft, die Flugstrecke zu verlängern. Hierbei bedient man sich meist eines Reflektors, der die Richtung der Ionen umkehrt und diese auf ihrer bisherigen Flugstrecke zurück schickt. Dies hat zum einen geometrische Vorteile, da die Apparatur kleiner gewählt werden kann, da der Detektor in der Nähe der Quelle aufgestellt werden kann, zum anderen aber auch Vorteile bezüglich der Messgenauigkeit. Da

als Reflektor meist ein Potential gegen die bisherige Flugrichtung benutzt wird, lässt sich hier durch geeignete Wahl für Ionen mit höhere Geschwindigkeit, etwa verursacht durch Startgeschwindigkeiten, ein so viel längerer Weg erzeugen, dass sie trotzdem die gleiche Flugzeit wie Ionen erhalten, die Sollstartgeschwindigkeit besitzen. Somit lässt sich die Ionenquelle als Kompensation unterschiedlicher Startpunkte und der Reflektor als Korrektur unterschiedlicher Startgeschwindigkeiten nutzen. Zur Berechnung der günstigsten Geometrie unseres Reflektors nehmen wir einen 2-stufigen Reflektor mit Elektrischen Feldern  $E_1$  und  $E_2$  an.

Zur Vereinfachung gehen wir von Ionen aus, die die Solldriftstrecke  $l_{d1}$  nach einer Beschleunigungsspannung von  $U_0$  zurück gelegt haben, bevor sie in die 1. Phase des Reflektors eintauchen, wobei sie mit einer Energiebreite  $\delta$  starten. Für unseren 2-stufigen Reflektor definieren wir weiterhin  $l_1$  als die Länge der ersten Stufe, die vereinfacht alle Ionen vollständig durchqueren, und  $l_2$  die Strecke innerhalb der 2. Stufe, die die Ionen zurück legen bevor sie umkehren. Der Detektor sei dabei  $l_{d2}$  von der ersten Phase des Reflektors entfernt.

Für die Flugzeit ergibt sich daraus:

$$T = \frac{4}{E_1} \sqrt{\frac{m}{2q}} \left( \sqrt{U_0(1+\delta)} - \sqrt{U_0(1+\delta) - E_1 l_1} \right) + \sqrt{\frac{m}{2q}} \left( \frac{4}{E_1} \sqrt{U_0(1+\delta) - E_1 l_1} + \frac{l_{d1} + l_{d2}}{\sqrt{U_0(1+\delta)}} \right) \quad (1.9.1)$$

Hierbei lassen sich wieder Substitutionen zur Vereinfachung definieren:

$$\begin{aligned} v_0 &= \sqrt{\frac{2q}{m} U_0} && \text{Sollgeschwindigkeit ohne Energieabweichung} \\ \mu &= \frac{E_1 l_1}{U_0} && \text{Einstellparameter} \\ l_D &= l_{d1} + l_{d2} && \text{Strecke, die Ionen in den Reflektor eindringen} \end{aligned}$$

Damit lässt sich die Flugzeit 1.9.1 wesentlich kürzer ausdrücken:

$$T = \frac{l_1}{v_0} \frac{4}{\mu} (\sqrt{1+\delta} - \sqrt{1-\mu+\delta}) + \frac{l_2}{v_0} \frac{4}{1-\mu} \sqrt{1-\mu+\delta} + \frac{1}{v_0} \frac{l_D}{\sqrt{1+\delta}} \quad (1.9.2)$$

Um wie bei der Ionenquelle die Abweichung zu optimieren ( $\delta \approx 0$ ) führen wir auch hier eine Taylor-Entwicklung von 1.9.2 durch:

$$\begin{aligned} T|_{\delta=0} &= \frac{1}{v_0} \left( \frac{4l_1}{\mu} (1 - \sqrt{1-\mu}) + \frac{4l_2}{\sqrt{1-\mu}} + l_D \right) \\ \partial_\delta T|_{\delta=0} &= \frac{1}{2v_0} \left( \frac{4l_1}{\mu} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1-\mu}} \right) + \frac{4l_2}{(1-\mu)^{3/2}} - l_D \right) \\ \frac{1}{2} \partial_\delta^2 T|_{\delta=0} &= \frac{1}{8v_0} \left( -\frac{4l_1}{\mu} \left( 1 - \frac{1}{(1-\mu)^{3/2}} \right) - \frac{4l_2}{(1-\mu)^{5/2}} + 3l_D \right) \\ \frac{1}{6} \partial_\delta^3 T|_{\delta=0} &= \frac{1}{16v_0} \left( \frac{4l_1}{\mu} \left( 1 - \frac{1}{(1-\mu)^{5/2}} \right) + \frac{4l_2}{(1-\mu)^{7/2}} - 5l_D \right) \\ \frac{1}{24} \partial_\delta^4 T|_{\delta=0} &= \frac{5}{128v_0} \left( -\frac{4l_1}{\mu} \left( 1 - \frac{1}{(1-\mu)^{7/2}} \right) - \frac{4l_2}{(1-\mu)^{9/2}} + 7l_D \right) \end{aligned} \quad (1.9.3)$$

Auch hier setzen wir den 2. und 3. Entwicklungskoeffizient 0, was zu folgenden Gleichungen führt:

$$l_1 = \frac{3\mu - 2}{4} l_D \quad l_2 = \frac{1 - \mu}{4\mu} \left( 2 \left( 1 - \mu^{\frac{3}{2}} \right) + 3\mu - 2 \right) l_D \quad (1.9.4)$$

Eliminieren wir hiermit  $l_1$  und  $l_2$  in 1.9.3, so erhalten wir folgende Gleichungen:

$$T|_{\delta=0} = 2\mu \frac{l_D}{v_0} \quad (1.9.5)$$

$$\frac{1}{6} \partial^3 T|_{\delta=0} = \frac{1}{8} \frac{\mu}{1 - \mu} \frac{l_D}{v_0} \quad (1.9.6)$$

$$\frac{1}{24} \partial^4 T|_{\delta=0} = -\frac{1}{64} \frac{3\mu - 2\mu^2}{(1 - \mu)^2} \frac{l_D}{v_0} \quad (1.9.7)$$

Hieran lässt sich nun erkennen, dass wir unseren Einstellparameter  $\lambda$  möglichst klein wählen sollten, um die Abweichungen im 4. und 5. Entwicklungskoeffizienten zu verringern. Gleichung 1.9.4 sagt uns allerdings auch, dass  $\lambda \geq \frac{2}{3}$ , wenn wir eine sinnvolle Länge ( $\geq 0$ ) für den 1. Teil unseres Reflektors erhalten wollen. Mathematisch betrachtet ist also  $\lambda = \frac{2}{3}$  optimal. Aus Physikalischer Sicht bedeutet das jedoch auch eine Länge der ersten Phase von  $\approx 0$ , was starke Linseneffekte verursachen kann, weshalb hier  $\lambda$  etwas größer als  $\frac{2}{3}$  gehalten wird.

Verbinden wir nun die Flugzeit-Formel angepasst durch Ionenquelle und angepasst durch Reflektor, so erhalten wir:

$$T = \frac{l_{q1}}{v_0 \lambda} \sqrt{\lambda + \delta} + \frac{2l_{q2}}{v_0(1 - \lambda)} (\sqrt{1 + \delta} - \sqrt{1 - \delta}) + \frac{4l_{r1}}{v_0 \mu} (\sqrt{1 + \delta} - \sqrt{1 - \mu + \delta}) + \frac{4l_{r2}}{v_0(1 - \mu)} \sqrt{1 - \mu + \delta} + \frac{l_D}{v_0 \sqrt{1 + \delta}} \quad (1.9.8)$$

Dabei wurde hier zur besseren Orientierung die Strecken in der Quelle mit  $l_q$  und im Reflektor mit  $l_D$  bezeichnet.

## 2 Versuchsdurchführung

### 2.1 Inbetriebnahme und Optimierung der Betriebsparameter

Vor dem Start der Messungen, musste zunächst ermittelt werden, welche Drücke in den verschiedenen Kammern herrschten. Wir fanden folgendes:

Druck in ...	Druck [mbar]
Vorvakuum	$2 \cdot 10^{-3}$
Oberer Vakuumkammer	$8 \cdot 10^{-8}$
Unterer Vakuumkammer	$2 \cdot 10^{-8}$

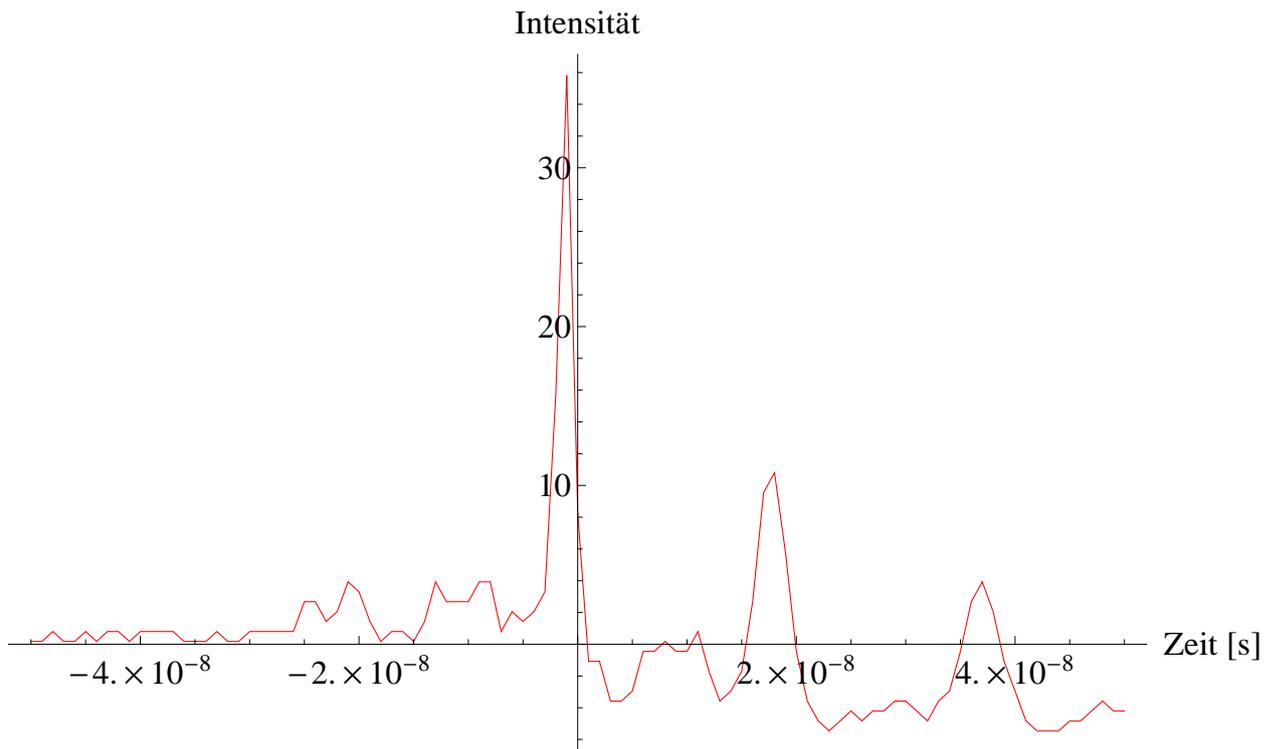
Durch das Einlassen von (Umgebungs-)Luft, wurde der Druck in der oberen Vakuumkammer - gemäß der Anleitung - auf  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar erhöht. Anschließend haben wir den Pulsgenerator auf eine Pulsbreite von  $3 \mu\text{s}$  und eine Pulsperiode von  $200 \mu\text{s}$ , was einer Pulsrate von 5 kHz entspricht, eingestellt.

Für die Massenspektrometrie ist der Einsatz eines Detektors notwendig. Dessen Spannung wurde im Verlauf von etwa einer Minute, langsam auf -2 kV erhöht. Danach wurde der Heizstrom der Kathode eingeschaltet. Der Emissionsstrom Letzterer soll etwa bei  $40 \mu\text{s}$  liegen; dies galt es im Verlauf des Versuchs wiederholt zu kontrollieren. Nun konnten wir auf dem Digital-Oszilloskop das Signal einzelner Ionen betrachten, welches man der Abbildung 19 entnehmen kann. Dabei wurde das Oszilloskop zunächst mittels dem Ionensignal getriggert, anschließend erfolgte die Triggerung durch einem Extraktionspuls, woraufhin ein Massenspektrum erkennbar wurde.

Angemerkt sei an dieser Stelle, dass in den nachfolgenden Abbildungen stets die Messergebnisse invertiert wurden.

Für die Optimierung der Betriebsparameter nutzten wir eine Graphik, die den Zusammenhang zwischen Flugzeit und Masse anschaulich machte. Wir nutzten die, am Digital-Oszilloskop erkennbare,  $N_2^+$ -Massenlinie und versuchten, diese möglichst optimal im Hinblick auf die Peakbreite und -fläche einzustellen (möglichst viel Fläche, bei möglichst wenig Breite). Unsere finalen Einstellungen können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

Elektrode	Q0/Q4	Q1	Q3	QL
Spannung [kV]	0,6377	1,436	1,26	1,12875
Elektrode	Reflektor	RL	R7	
Spannung [kV]	1,379	2,177	1,08675	



**Abbildung 19**  
invertiertes Einzelionensignal

## 2.2 Aufnahme des Massenspektrums von Luft

Bisher hatten wir bereits mit dem Luft-Massenspektrum zu tun. Nun wollten wir aber nicht nur  $N_2^+$  betrachten, sondern auch die anderen Bestandteile der Luft. Daher nahmen wir ein Spektrum auf, welches von  $N^+$  bis  $Ar^+$ , alle Ionen zeigen sollte, die in der Luft zu finden sind.

Um diesen Bereich auszumachen, mussten wir die ansonsten nützliche Mittelung der Messwerte, welche von dem genutzten Digital-Oszilloskop durchgeführt werden kann, ausschalten. Damit wollten wir gewährleisten, dass uns nicht versehentlich wichtige Daten verloren gehen, indem einzelne, zu hohe Massenlinien einfach „abgeschnitten“ werden. Wichtige Anmerkung: Ein Gespräch mit dem Betreuer, nach der Versuchsdurchführung, regte den Gedanken an, dass wir vergessen haben, die Mittelung wieder einzuschalten. Glücklicherweise wurde ein Beispielspektrum aufgenommen, welches zwar unbekannt (optimalen) Einstellungen unterlag, dafür aber offensichtlich gemittelt wurde, wodurch „zufällige Peaks“ verschwunden sind. Daher verwenden wir in nachfolgenden Betrachtungen, eben genannte Beispielrechnung. Eine Ausnahme bildet dabei die Bestimmung von den unten noch auftauchenden Größen  $a$  und  $T_0$ .

Aus den aufgenommenen Daten, konnten wir folgende Ionen ausmachen:

Ion	Masse[u]	TOF[ $\mu$ s]
$N^+$	14,0062	16,99
$O^+$	15,9989	18,14
$H_2O^+$	18,0147	19,25
$N_2^+$	28,0129	23,98
$O_2^+$	31,9983	25,64
$Ar^+$	39,947	28,64

Zur Bestimmung der TOF haben wir die gemessenen Massenspektren, unter Verwendung von SciDAVis, jeweils einem Gauß-Fit unterzogen, welcher die, in der Tabelle angegebenen Werte, lieferte.

Die Literaturwerte für die Masse sind dabei <http://webbook.nist.gov> entnommen.

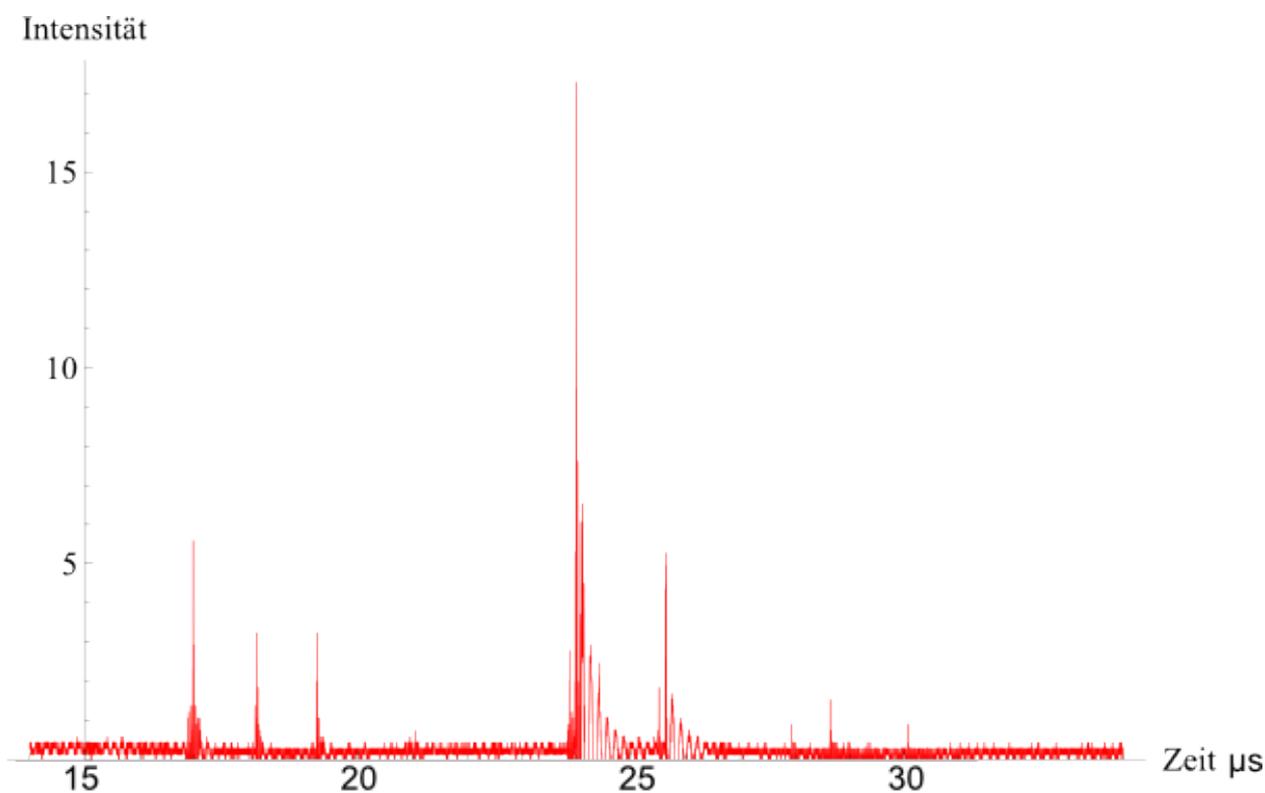
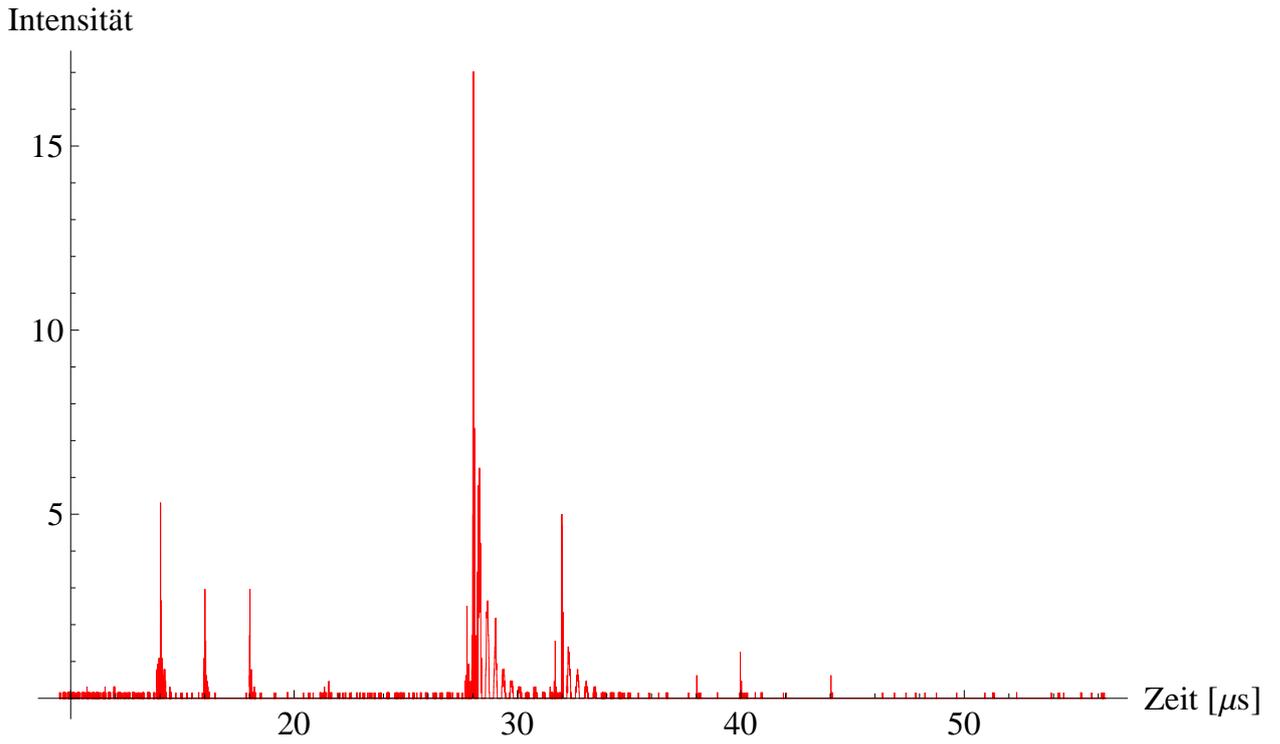
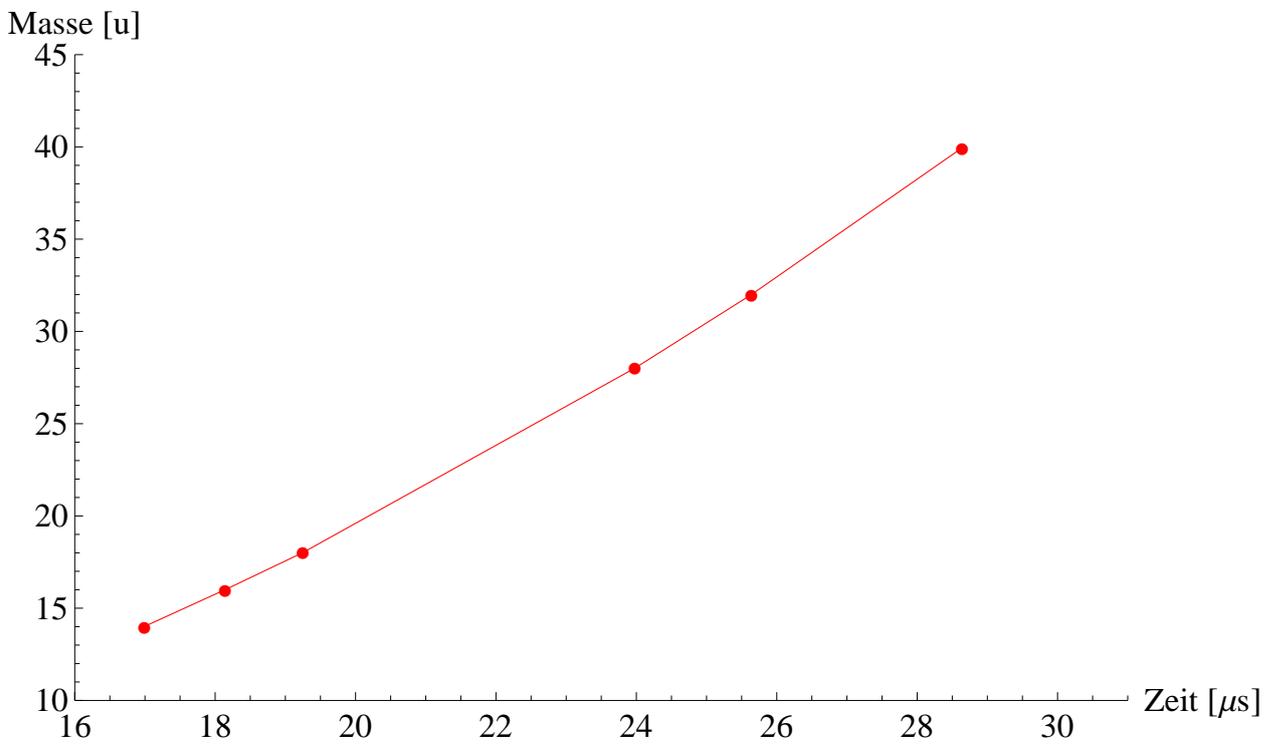


Abbildung 20  
Beispielmessung

Wenden wir uns nun der Berechnung der Massen zu, auf welche wir bereits verwiesen haben. Bekanntermaßen gilt  $m \sim T^2$  bzw.  $m = aT^2$ . Dabei ist  $T$  noch von Messfehlern behaftet, durch z.B. Signallaufzeiten in der Elektronik. Um diesem Umstand gerecht zu



**Abbildung 21**  
 Gesamtspektrum von Luft (optimiert)



**Abbildung 22**  
 Gegenüberstellung der Masse und der Flugzeit

werden, setzen wir

$$m = a \cdot (T - T_0)^2 \quad ([T] = \mu\text{s})$$

Zur Bestimmung dieser Größen verwendeten wir Mathematica<sup>®</sup>. Dieses lieferte folgende Werte:

$$a = 0.0489001, \quad T_0 = 0.0559631\mu\text{s}$$

Damit konnten wir nun unseren gemessenen Flugzeiten eine Masse zuordnen. Bisher konnten wir ja nur vermuten, welche Teilchen in dem Spektrum zu sehen sind. Daher ergänzen wir an dieser Stelle die obige Tabelle:

Ion	Masse[u]	berechnete Masse [u]	TOF[ $\mu\text{s}$ ]
$N^+$	14,0062	14,0227	16,99
$O^+$	15,9989	15,9919	18,14
$H_2O^+$	18,0147	18,0153	19,25
$N_2^+$	28,0129	27,9884	23,98
$O_2^+$	31,9983	32,0072	25,64
$Ar^+$	39,9470	39,9537	28,64

### 2.3 Massenauflösungsvermögen und Massengenauigkeit

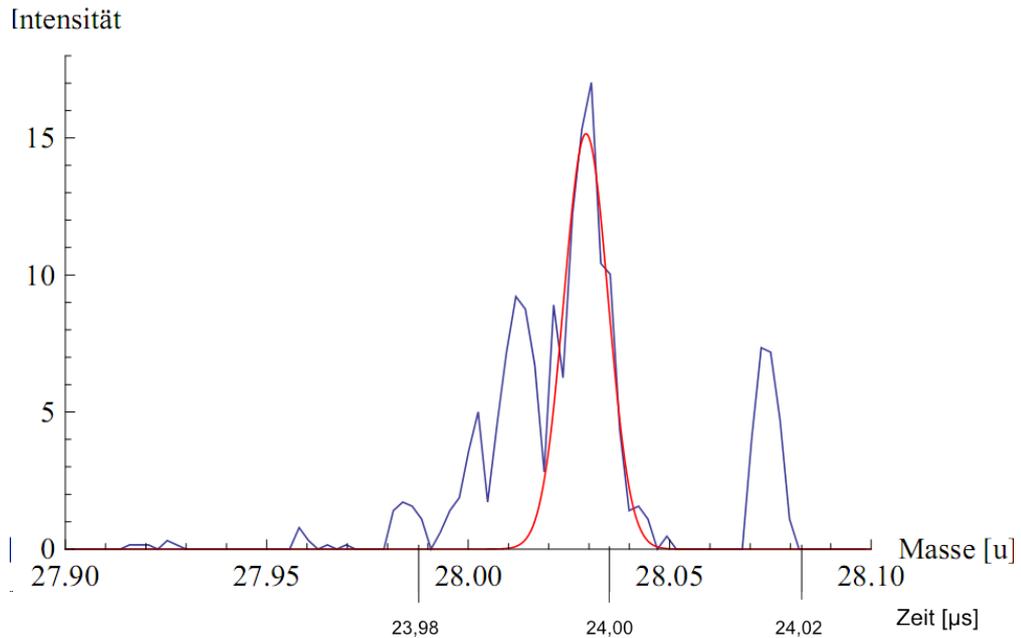
Das Massenauflösungsvermögen kann mittels der Formel

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2 \cdot \Delta t}$$

berechnet werden. Dabei sind  $\Delta m$  und  $\Delta t$  die Halbwertsbreiten der von SciDAVis durchgeführten Gaußfits. Diese Fits führen wir aber nicht nur zur Bestimmung der Massengenauigkeit aus, sondern auch, um aus der Fläche unter den Gaußkurven, Rückschlüsse auf die Isotopenhäufigkeit zu ziehen. Zunächst betrachten wir aber nur einen Fit, um mit diesem das Auflösungsvermögen zu bestimmen. Wir wählten, ob des hohen Anteils in der Luft, den Fit von  $N_2^+$ .

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{23,98}{2 \cdot 0,01} \approx 1199,00$$

Die Massengenauigkeit ermitteln wir, indem wir unsere ermittelten Massen mit den Literaturwerten vergleichen.



**Abbildung 23**  
 $N_2^+$ - Peak mit Gaußfit

Ion	Masse[u]	berechnete Masse [u]	$\Delta m$ [u]	$\frac{\Delta m}{m_{Literatur}}$ [%]
$N^+$	14,0062	14,0227	0,0165	0,118
$O^+$	15,9989	15,9919	0,0070	0,044
$H_2O^+$	18,0147	18,0153	0,0006	0,003
$N_2^+$	28,0129	27,9884	0,0245	0,087
$O_2^+$	31,9983	32,0072	0,0089	0,028
$Ar^+$	39,9470	39,9537	0,0067	0,017

Geht man von der größten Abweichung aus, so findet man eine Genauigkeit von 99,882%.

## 2.4 Bestandteile der Luft

Nun ist das Ziel, die Zusammensetzung der Luft im Labor zu ermitteln. Dazu haben wir die Massenlinien mit einer Gaußfunktion gefittet und anschließend die darunter liegende Fläche A integriert. Die Fits finden sich unter dem Unterkapitel „Gaußfits“.

Isotop	Fläche unter Gaußfit (willkürliche Einheiten)	prozentualer Anteil [%]	Anmerkungen	Literaturwerte (trockene Luft)	$\frac{\Delta N}{N}$ [%]
$N^+$	0,01340880	4,901	vermutlich durch Brechung der Molekülbindungen entstanden		
$O^+$	0,01056720	3,862			
$H_2O^+$	0,00612578	2,239		-	-
$N_2^+$	0,20800700	76,025		75,518	0,671
$O_2^+$	0,02978640	10,887		23,135	52,941
$Ar^+$	0,00570961	2,087		1,288	62,034

Angemerkt sei, dass wir nachfolgend die Werte für  $N^+$ ,  $O^+$  und  $H_2O^+$  den Isotopen  $N_2^+$  bzw.  $O_2^+$  anrechnen. Grund dafür ist die, in der Tabelle erwähnte Brechung der Molekülbindungen, die wir nun in unseren Messwerten berücksichtigen. Wir berechnen also, welche Werte wir gemessen hätten, wenn keine Molekülbindung aufgrund unserer Messung gebrochen wäre.

Isotop	Fläche unter Gaußfit (willkürliche Einheiten)	prozentualer Anteil [%]	Anmerkungen	Literaturwerte (trockene Luft)	$\frac{\Delta N}{N}$ [%]
$N_2^+$	0,2214158	80,926		75,518	7,161
$O_2^+$	0,04647938	16,988		23,135	26,570
$Ar^+$	0,00570961	2,087		1,288	62,034

Die Abweichungen von den Literaturwerten sind unverkennbar. Der Grund ist bekannt und wurde bereits erwähnt: Bei der Aufnahme ist uns ein Fehler unterlaufen, der sich nun bemerkbar macht (die fehlende Mittelung der Messwerte).

## 2.5 Untersuchung des Kryptonmassenspektrums

Im zweiten Teil des Versuches war es unsere Aufgabe ein Kryptonspektrum zu analysieren. Ziel war es, die aufgenommenen Massenlinien den verschiedenen Isotopen des Kryptons zuzuordnen. Dabei gelang es uns, Massenlinien auszumachen, die auf die, in der Tabelle angegebenen Krypton-Isotope hindeuten.

Um möglichst viele Isotope zu identifizieren, führten wir drei Messungen durch. Dabei zeigten sich teils stark unterschiedliche Intensitäten bei den einzelnen Massenlinien, wie man den Abbildungen entnehmen kann; vor allem die Linie von  $^{80}\text{Kr}$  schwankt stark. Betitelt sind auch Peaks, die wir nicht untersuchen, da wir aufgrund ihres geringen Vorkommens in der Natur oder aber wegen ihrer geringen Halbwertszeiten vermuten können, dass es sich nicht um „echte“ Peaks handelt, sondern vielmehr um eine Schwankung des Untergrundes.

In den Hintergrund der Abbildungen, haben wir eine Aufnahme von einem Krypton-Luft-Gemisch eingefügt, damit man einen Vergleich hat. Für die Auswertung beziehen wir uns auf die Zweite Messung. Dabei vernachlässigen wir - gemäß der Besprechung

mit dem Betreuer - den Peak von  $^{81}\text{Kr}$ , da dieser deutlich unter der Intensität von 1 liegt.

Krypton-Isotop	ermittelte Masse [u]	Halbwertszeit
$^{78}\text{Kr}$	77,76	$2,3 \cdot 10^{20}$ a
$^{80}\text{Kr}$	79,74	$\infty$
$^{82}\text{Kr}$	81,76	$\infty$
$^{83}\text{Kr}$	82,76	$\infty$
$^{84}\text{Kr}$	83,72	$\infty$
$^{86}\text{Kr}$	85,77	$\infty$

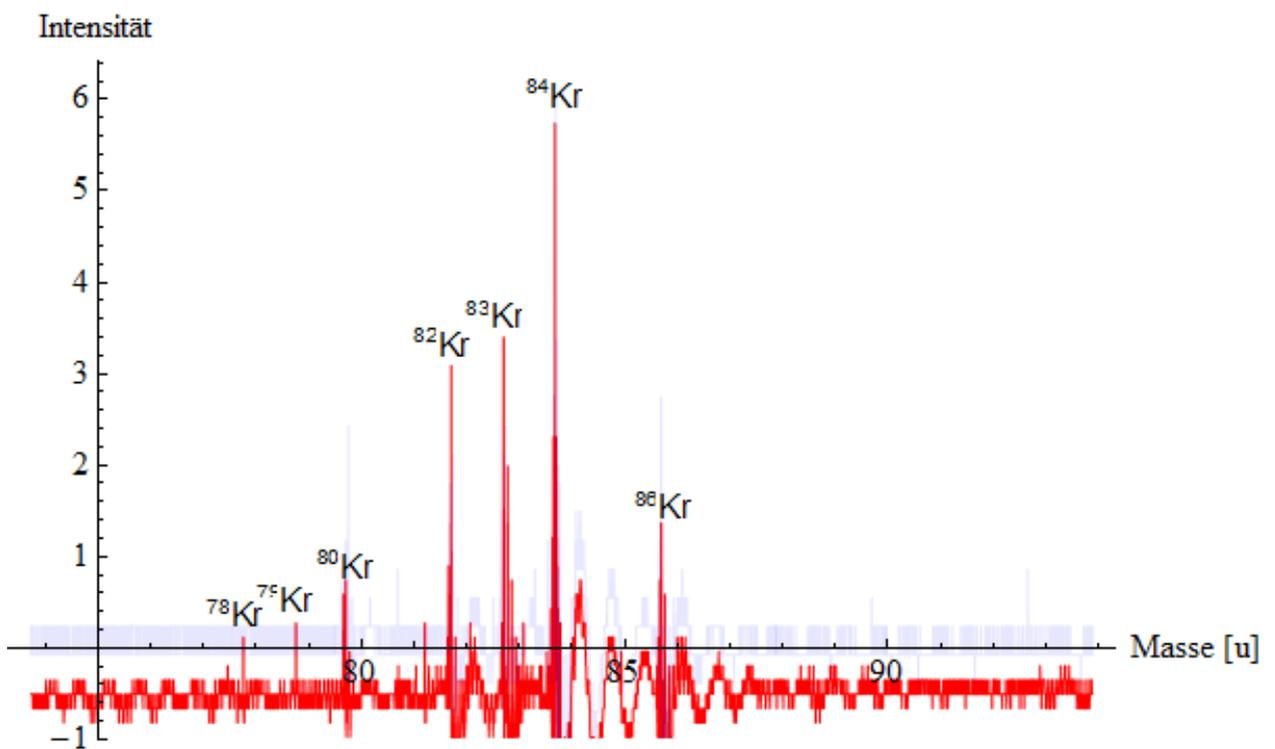


Abbildung 24  
Erste Messung von Krypton

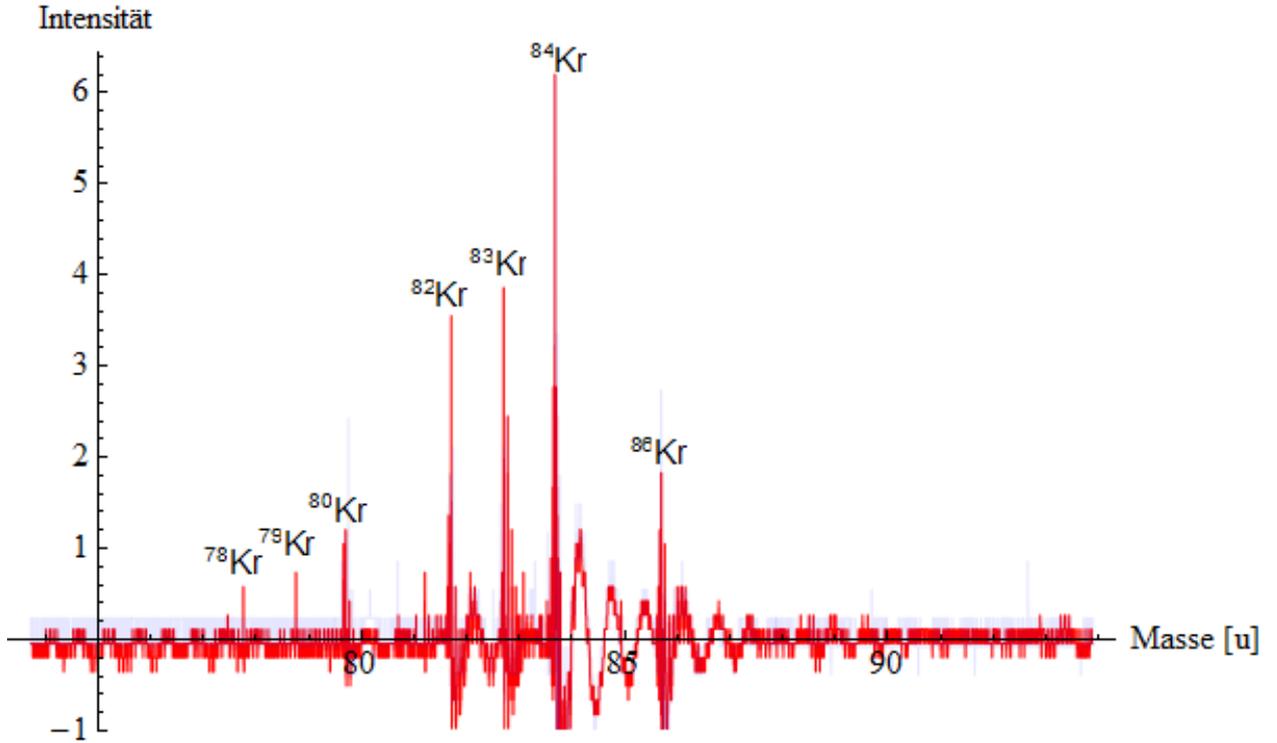


Abbildung 25  
 Erste Messung von Krypton mit verschobener Nulllinie

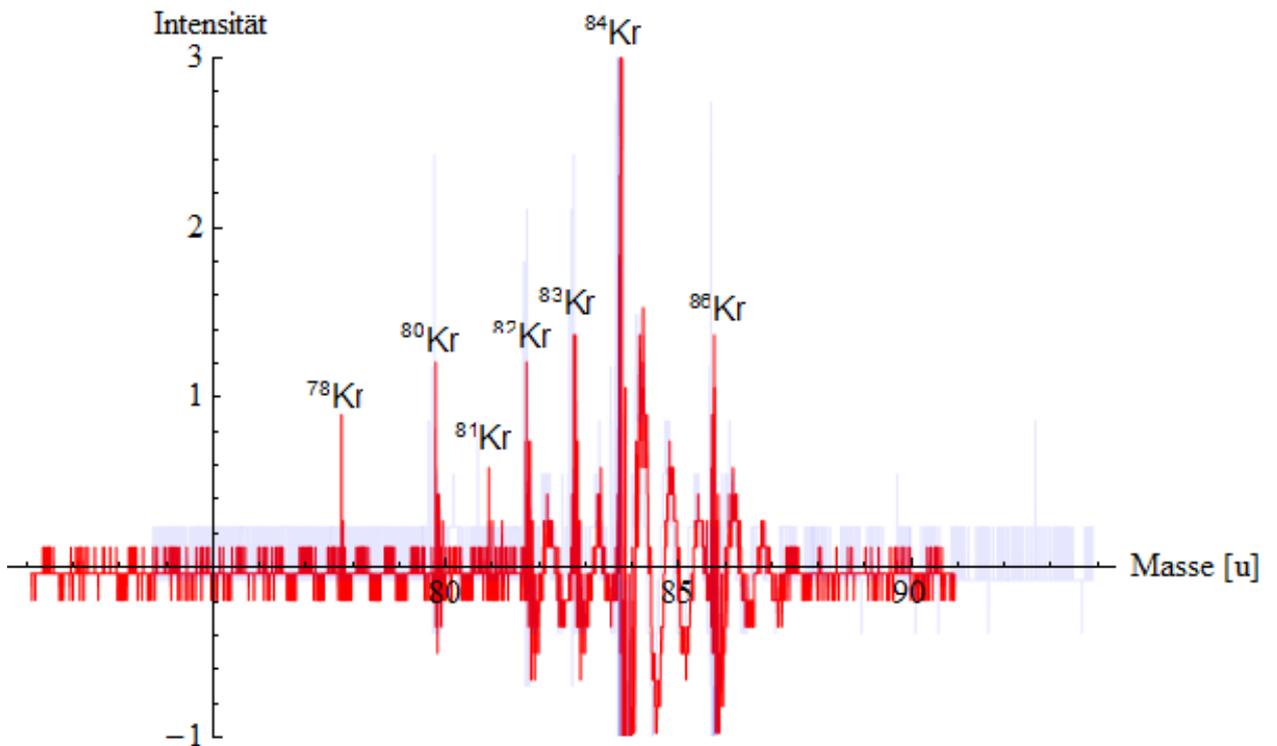
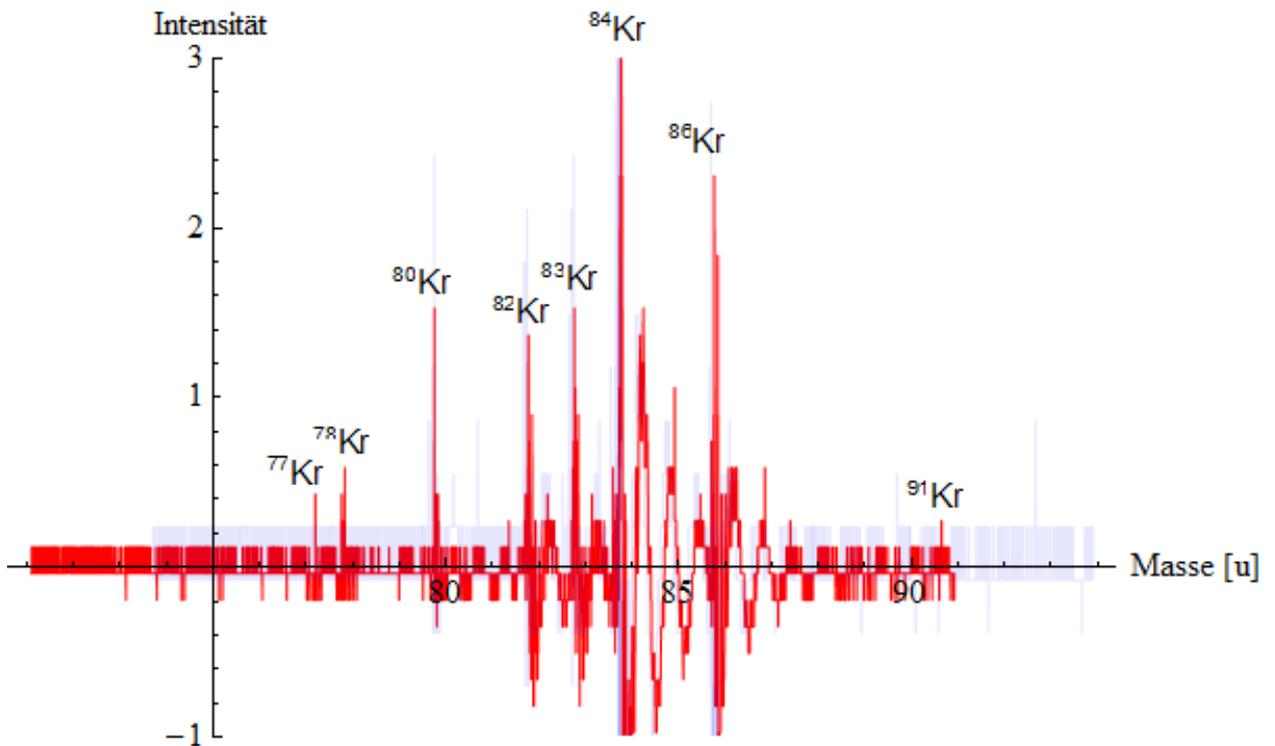


Abbildung 26  
 Zweite Messung von Krypton (Zoom)

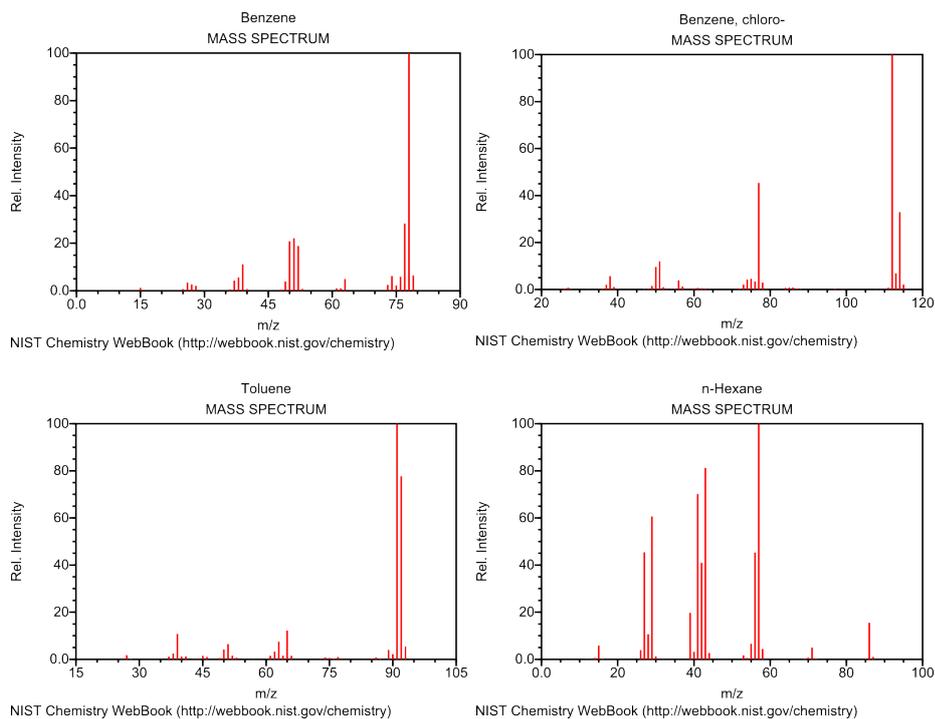


**Abbildung 27**  
Dritte Messung von Krypton (Zoom)

Isotop	Fläche	prozentualer Anteil [%]	Literaturwert [%]	$\frac{\Delta M}{M}$ [%]
$^{78}\text{Kr}$	0,00406532	2,16	0,35	517,84
$^{80}\text{Kr}$	0,00905326	4,82	2,25	114,03
$^{82}\text{Kr}$	0,00647691	3,45	11,6	70,30
$^{83}\text{Kr}$	0,0374024	19,90	11,5	73,00
$^{84}\text{Kr}$	0,103987	55,31	57,0	2,96
$^{86}\text{Kr}$	0,0270109	14,37	17,3	16,95

Leider treffen unsere Werte die Literaturwerte nur sehr schlecht. Dieser Versuchsteil konnte daher leider nicht zufriedenstellend abgeschlossen werden. Grund hierfür dürfte die bereits angesprochene, vergessene Mittlung der Messaufnahmen sein. Dadurch hatten wir sehr viele Peaks die eine genaue Auswertung arg erschweren. Deutlich wird dies vor allem bei dem Peak von  $^{82}\text{Kr}$ ; die Fläche unter diesem ist nämlich deutlich zu klein, vergewagt man sich die Literaturwerte. Angemerkt sei, dass auch versucht wurde mehrere Peaks in die Analyse einzubeziehen, was bessere Werte hätte bringen können. Allerdings war dies nicht durch das verwendete SciDAVis zu bewerkstelligen, denn das Programm bricht bei 1000 Iterationen ab und gibt eine Fehlermeldung aus. Ein Gaußfit „von Hand“ würde die Aufgabenstellung nicht erfüllen, daher sehen wir davon ab.

## 2.6 Spurenanalyse leichtflüchtiger organischer Verbindungen



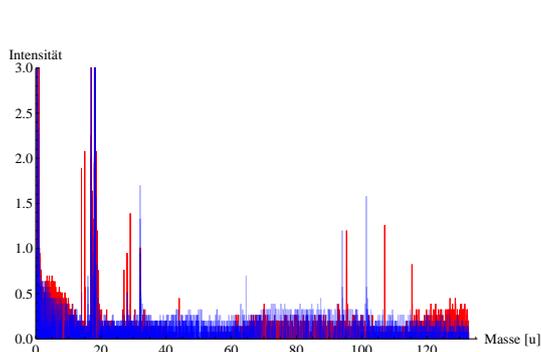
Zum Ende des Versuchs wurden wir vor die Aufgabe gestellt, drei leichtflüchtige organische Verbindungen zu identifizieren. Bekannt war uns lediglich, dass es sich um Benzol, Chlorbenzol, Toluol oder aber Hexan handeln könnte. An dieser Stelle wenden wir uns der Identifikation der einzelnen Proben zu.

Wir beginnen die Zuordnung nicht in der Reihenfolge der Probennummern oder gar der Aufnahme der Spektren (Probe 2 - Probe 3 - Probe 1), sondern so, dass die Probe, die wir als erstes zuordnen, auch als erstes vorgestellt wird. Das hat den Sinn, dass wir am Ende uns mit dem Ausschlussprinzip helfen können, sollte uns eine Analyse vor größere Probleme stellen.

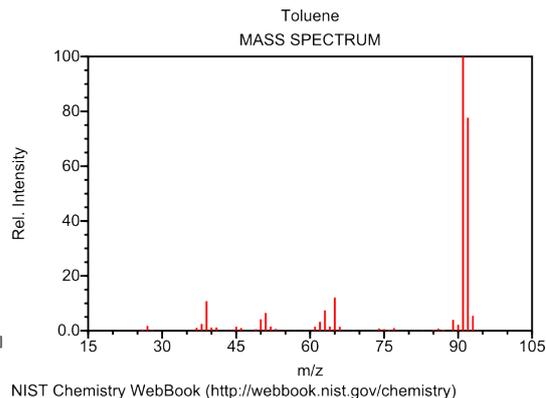
Vor jeder Messung, ließen wir Wasser durch die Apparatur laufen, um Rückstände vor-maliger Aufnahmen zu entfernen. Auch von den Wasseraufnahmen haben wir Spektren angefertigt; diese sind auf den nachfolgenden Abbildungen blau dargestellt, während für die Probenmessungen stets die Farbe rot gewählt wurde. Der Vergleichbarkeit wegen, stellen wir die Wassermessung und die anschließende Probenmessung, immer in einer Abbildung dar.

### Untersuchung von Probe 2:

Betrachten wir unsere Messung der Probe 2. Im Gegensatz zu den anderen Messungen, gibt es zwischen 30 und 90u so gut wie keine Peaks. Wenden wir uns den Referenzspek-



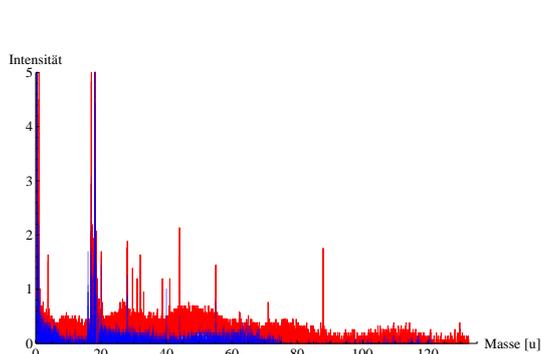
**Abbildung 28**  
 Probe 2



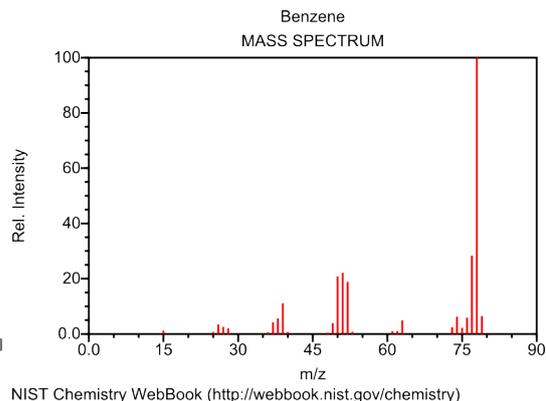
**Abbildung 29**  
 Referenzspektrum Toluol

tren zu, so erkennen wir, dass das Toluolspektrum die gleiche Eigenschaft erfüllt. Auch der Hauptpeak bei etwa 90u finden sich in beiden Spektren. Daher identifizieren wir Probe 2 als Toluol.

**Untersuchung von Probe 3:**



**Abbildung 30**  
 Probe 3

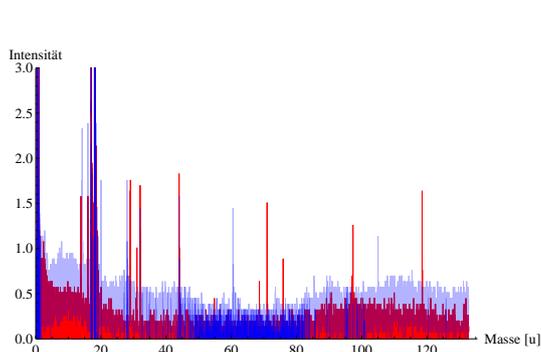


**Abbildung 31**  
 Referenzspektrum Benzol

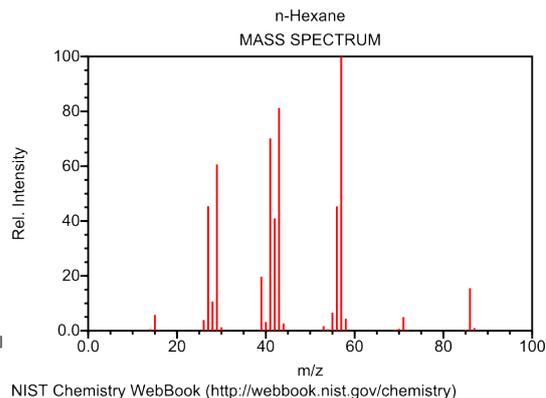
Die Messung zeichnet sich durch Peaks zwischen 20 und 60u aus. Zudem gibt es noch einen deutlichen Peak bei etwa 85u. Letzterer Peak findet sich im Spektrum von Benzol; zwar ist dieser zwischen 75 und 80u, aber geringe Abweichungen unserer Messungen von den Referenzen sind tolerierbar. Wir ordnen Probe 3 dem Benzol zu.

**Untersuchung von Probe 1:**

Es verbleibt noch Probe 1: Kandidaten sind noch das Chlorbenzol und das Hexan. Ersteres hat im Referenzspektrum keine nennenswerte Peaks bis 70u. Danach kommen



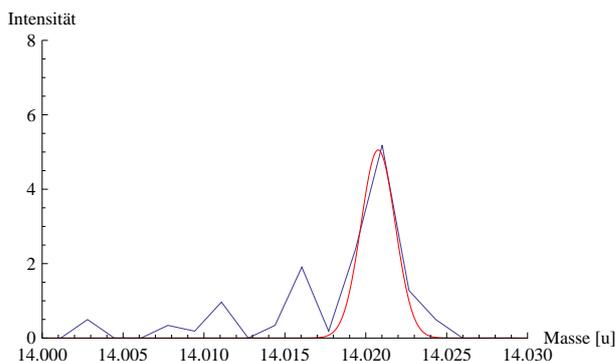
**Abbildung 32**  
 Probe 1



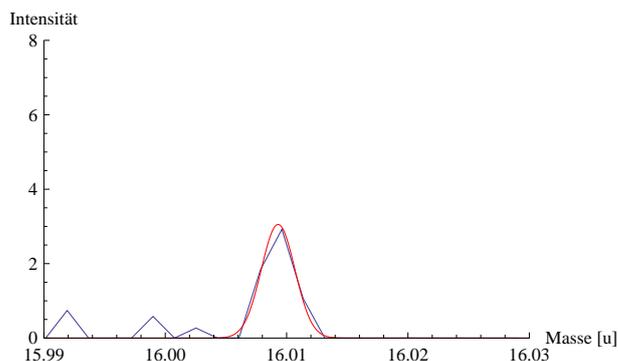
**Abbildung 33**  
 Referenzspektrum Hexan

lediglich noch zwei Peaks, die wir für unsere Analyse heranziehen können. Ein Argumente für Chlorbenzol ist zum Beispiel die Masselinie bei 120u. Wir können aber jetzt schon die Vermutung wagen, dass es sich bei Probe 1 um Hexan handelt; denn wie unsere Messung, weist das Hexan-Referenzspektrum deutliche Masselinien bei 30, 40 und etwa 70u auf. Letzterer sollte zwar eher bei 60u liegen, dennoch handelt es sich wohl um den gleichen Peak (wir erwähnten ja bereits die Tolerierbarkeit). Den letzten Peak ordnen wir dem Hexan zu und schließen hiermit unsere Analyse ab.

## 2.7 Gaußfits



**Abbildung 34**  
 $N^+$



**Abbildung 35**  
 $O^+$

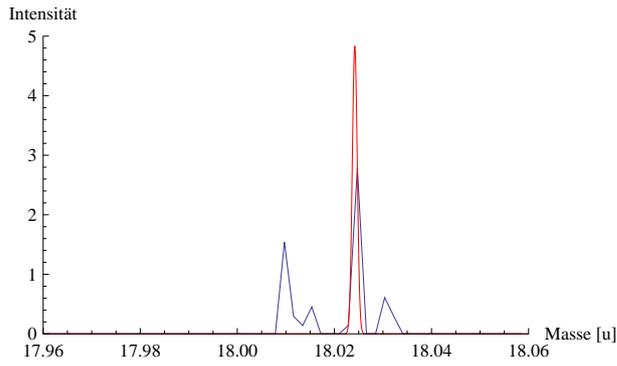


Abbildung 36  
 $H_2O^+$

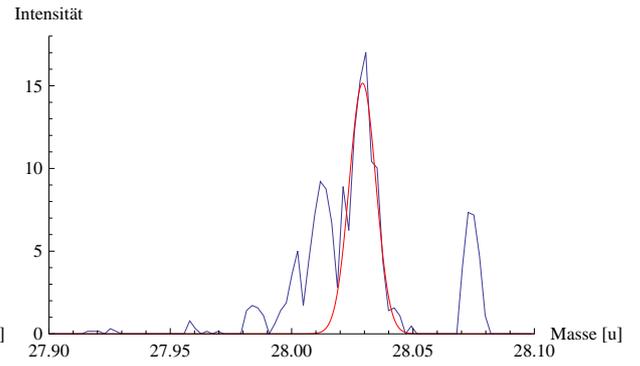


Abbildung 37  
 $N_2^+$

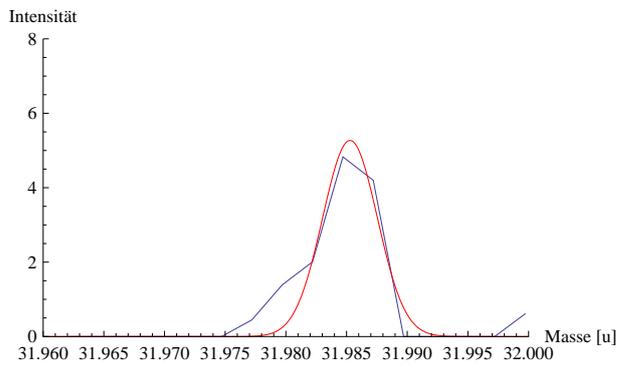


Abbildung 38  
 $O_2^+$

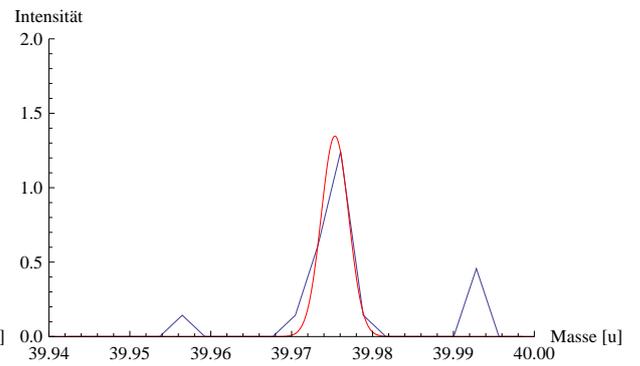


Abbildung 39  
 $Ar^+$

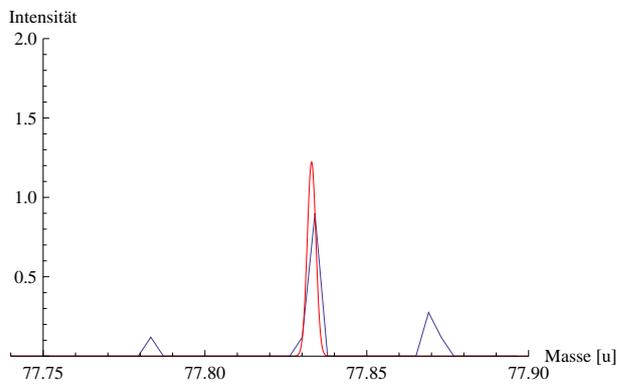


Abbildung 40  
 $^{78}Kr^+$

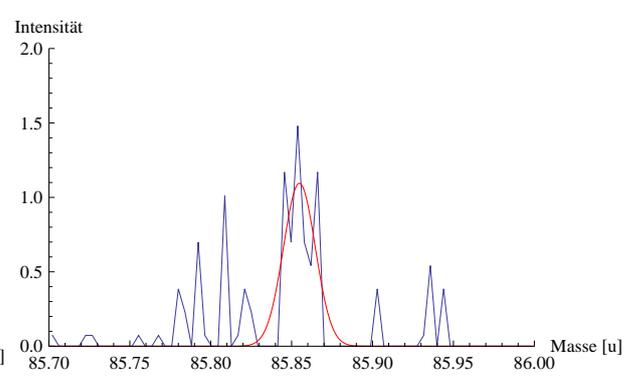
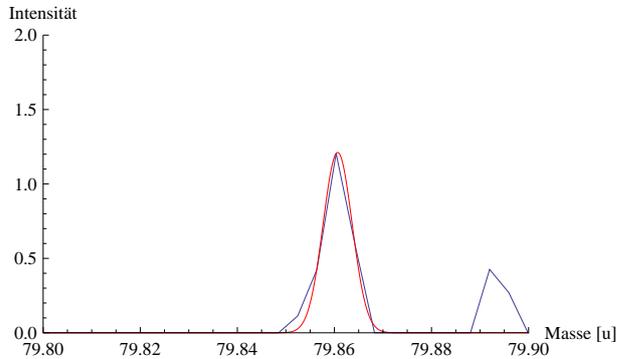
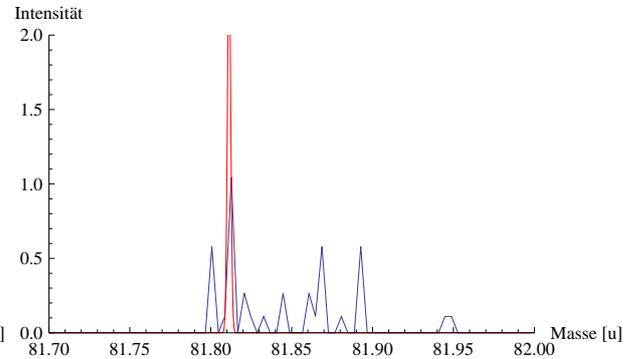


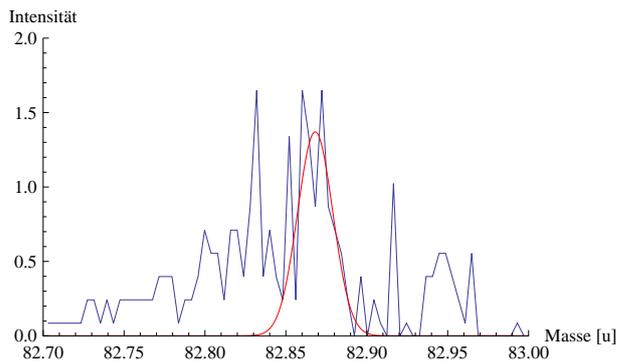
Abbildung 41  
 $^{86}Kr^+$



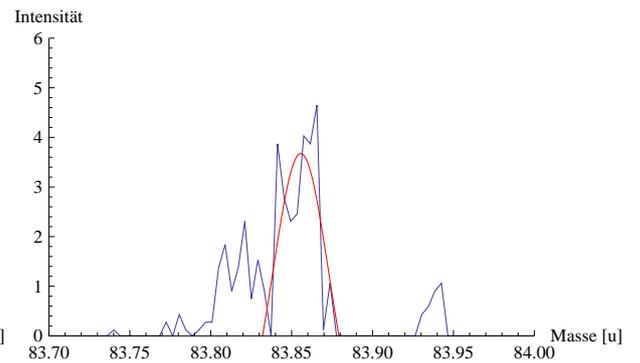
**Abbildung 42**  
 $^{80}\text{Kr}^+$



**Abbildung 43**  
 $^{82}\text{Kr}^+$



**Abbildung 44**  
 $^{83}\text{Kr}^+$



**Abbildung 45**  
 $^{84}\text{Kr}^+$

## 3 Anhang und Nachweise

### 3.1 Bilderquelle

**Bilder aus Theorie-Teil Kapitel 1 und Titelbild** wurden von den Protokollanten mit Hilfe von Inkscape erstellt.

**Messdatendarstellungen aus Kapitel 2** wurden von den Protokollanten mit Hilfe von Mathematica® erstellt.

**Referenzspektren aus Kapitel 2** stammen von <http://webbook.nist.gov>, Stand 9.6.2012.

### 3.2 Quellenangabe

- Fortgeschrittenen-Praktikum Versuchsanleitung „Massenspektrometrie und Spurenanalytik“ (Version Januar 2012)
- Herausgegebenes Zusatzmaterial „Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie“
- Physik für Wissenschaftler und Ingenieure (Paul A. Tipler u. Gene Mosca, 6. Auflage, Spektrum Verlag)
- <http://www.quantenwelt.de/kernphysik/aufbau/> (Stand 9.6.2012)
- <http://pse118-online.de/> (Stand 9.6.2012)
- <http://webbook.nist.gov/chemistry> (Stand 9.6.2012)