



# Massenspektrometrie und Spurenanalytik

Wolfgang Plaß, Timo Dickel, Christoph Scheidenberger

II. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen  
November 2004

---

Raum 26 im Hörsaalgebäude HBR 14

Betreuer: Martin Petrick (Raum 25, Telefon: 0641 / 99-33253)

Dr. Wolfgang Plaß (Raum 25, Telefon: 0641 / 99-33253)

Termine nach Absprache

Dauer der Versuchsdurchführung: ein ganzer Tag oder zwei Nachmittage

---

## 1. Einführung

Die Massenspektrometrie ist eine bedeutende und weit verbreitete analytische Methode, die es gestattet, das Masse-zu-Ladung-Verhältnis von Ionen zu messen, unbekannte Substanzen zu identifizieren, zu quantifizieren und ihre Struktur zu untersuchen. Bereits extrem geringe Mengen der Substanzen (ca.  $10^{-14}$  Mol) reichen zur Analyse aus; die Analyse kann oft *on-line* und *in-situ* erfolgen. Anwendungsbereiche erstrecken sich von der Physik (Bestimmung von Kernmassen), Chemie (Strukturbestimmung von Molekülen, Untersuchung von Reaktionsabläufen, Bestimmung von Enthalpien und Bindungsenergien) und Biologie (Peptid-Sequenzierung) über die Astronomie, Geologie (Altersbestimmung) und Medizin (Blutanalyse) bis hin zu industriellen Anwendungen (Überwachung von chemischen und biologischen Prozessen).

Ziel des Versuches ist es, mit den Grundlagen der Massenspektrometrie vertraut zu werden. Dazu wird ein am II. Physikalisches Institut entwickeltes Flugzeitmassenspektrometer verwendet. Es in Betrieb zu nehmen, zu kalibrieren und zur Bestimmung der Zusammensetzung von Luft, zur Bestimmung der relativen Isotopenhäufigkeit von Krypton und zur Spurenanalyse von organischen Verbindungen zu verwenden. Neben theoretischem und praktischem Wissen über die (Flugzeit-) Massenspektrometrie wird dabei auch Wissen über schnelle Detektor- und Datenaufnahmesysteme vermittelt.

## 2. Aufgabenstellung

1. Man nehme ein Flugzeitmassenspektrometer ist in Betrieb und optimiere die Betriebsparameter.
2. Man nehme das Massenspektrum von Luft auf, bestimme die relative Zusammensetzung von Luft ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar) und ermittle das Massenaufklärungsvermögen und die Massengenauigkeit des Massenspektrometers für die Massenlinie von  $N_2$ .
3. Man bestimme die relative Isotopenhäufigkeit von Krypton anhand des Massenspektrums von Krypton.
4. Man bestimme die Identität dreier Proben aus Wasser mit einer geringen Beimischung (200 ppb) der organischen Substanzen Benzol, Toluol, Chlorbenzol oder Hexan.

## 3. Versuchsvorbereitung

In der Vorbereitung sollen folgende theoretische und praktische Grundlagen schriftlich ausgearbeitet werden. Sie sollten in der Lage sein, vor Beginn des Versuchs einige Fragen beantworten zu können!

### 3.1 Theoretische Grundlagen

- a) Atomare Masseneinheit, Massendefinition.
- b) Isotope eines Elements, Isotopenverhältnisse.
- c) Bewegung geladener Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern.
- d) Grundbegriffe der Massenspektrometrie, Massenaufklärungsvermögen, Massengenauigkeit, Empfindlichkeit, Dynamikbereich.

### 3.2 Praktische Grundlagen

- a) Ionenquellen, hier insbesondere Elektronenstoßionisation.
- b) Arten von Massenspektrometern und ihre Funktionsweise (Prinzip): Sektorfeld-Massenspektrometer, RF-Massenfilter (RF-Quadrupol), RF-Ionenfalle (Paulfalle), Penning-Falle (FT-ICR), Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS).
- c) Flugzeitmassenspektrometrie: Mass-Flugzeit-Beziehung, Umkehrzeit ("time-lag-focusing"), Zeit- / Energiefokussierung in linearem TOF-MS (zweistufige Extraktion) und Reflektor-TOF-MS (zweistufiger Reflektor)
- d) Ionenoptik, hier insbesondere Funktionsweise einer elektrostatischen Einzellinse
- e) Nachweis von Ionen in Ionendetektoren: Faraday-Becher, Sekundärelektronen-vervielfacher (SEV), Vielkanalplatten-Detektor (Multichannel-Plates, MCP).
- f) Datenaufnahmesysteme: Analog-Oszilloskop, Digital-Oszilloskop, Transientenrekorder, Time-to-Digital-Converter (TDC).

### 3.3 Versuchsaufbau

In diesem Teil soll das im Versuch verwendete Flugzeitmassenspektrometer beschrieben werden. Es besteht aus 5 Funktionseinheiten (siehe auch Abbildung 1):

- (a) Proben-Einlaßsystem
- (b) Ionenquelle
- (c) Flugzeit-Massenanalysator
- (d) Ionendetektor (Nachweissystem)
- (e) Datenaufnahmesystem (Analog-Oszilloskop, Digital-Oszilloskop)

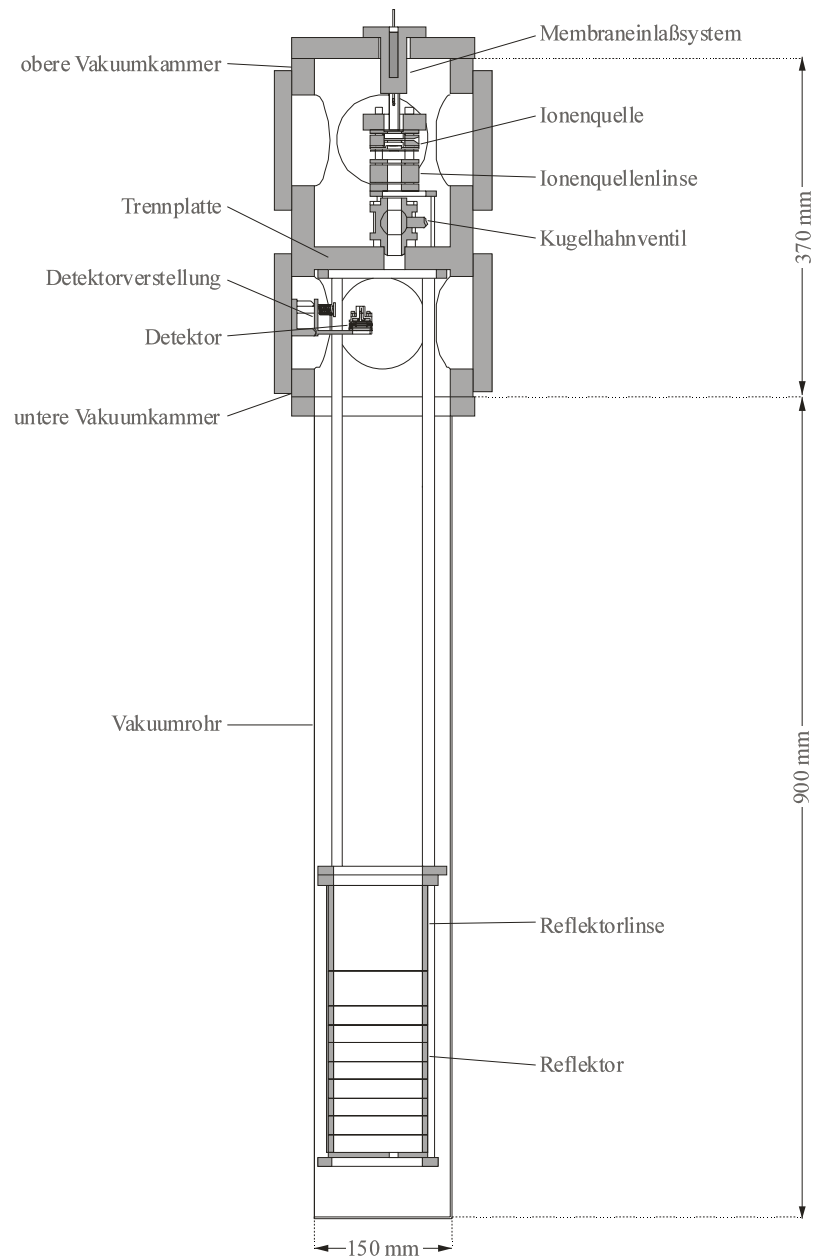


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Flugzeitmassenspektrometers.

Im diesem Versuch sollen zwei unterschiedliche Proben-Einlaßsysteme verwendet werden:

- (i) direkter Gaseinlaß durch ein Dosierventil zum Einlaß von Gasen und
- (ii) Membran-Einlaßsystem (Membrane Introduction Mass Spectrometry, MIMS) zum Einlaß von unpolaren gasförmige oder flüssige Substanzen.

Als Ionenquelle kommt eine Elektronenstoßionisationsquelle zum Einsatz. Als Kathode wird ein stromdurchfließendes Tantalbändchen verwendet, aus dem Elektronen emittiert werden und in den Ionisationsbereich beschleunigt werden. Durch Stoß mit Atomen bzw. Molekülen werden dort Ionen gebildet.

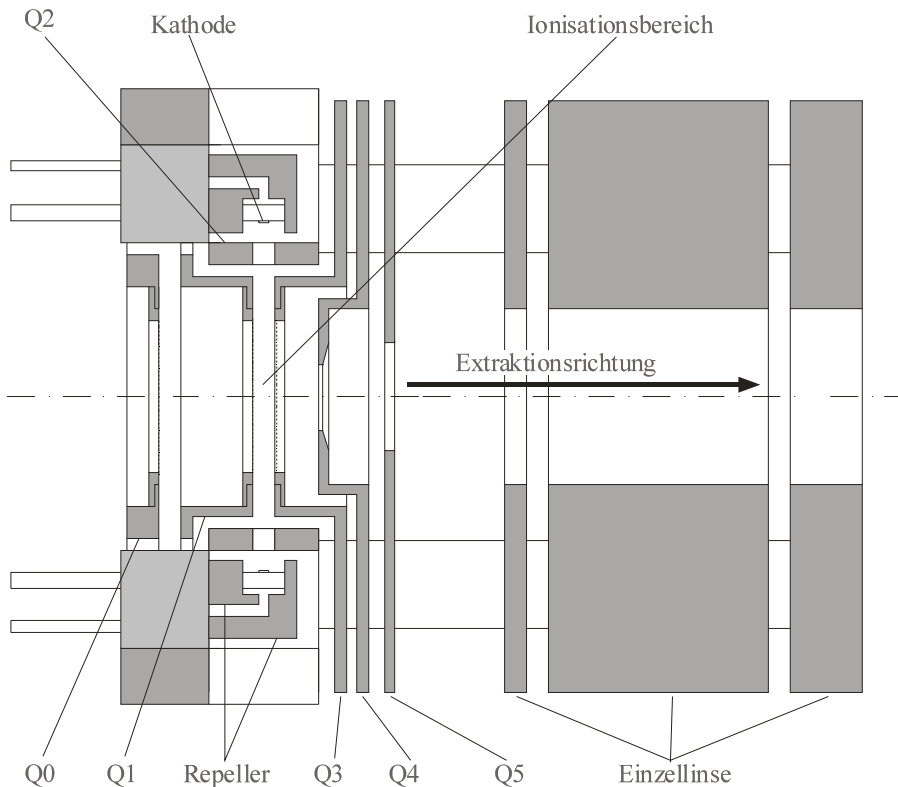


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Ionenquelle.

Die Massenbestimmung erfolgt durch Messung der Flugzeit zwischen Extraktion aus der Ionenquelle und Auftreffen der Ionen auf den Detektor. Um die Flugzeit nahezu unabhängig von der anfänglichen Orts- und Energieverteilung der Ionen zu machen, kommt ein elektrostatischer Reflektor (Abbildung 3) zum Einsatz (Zeit-/Energiefokussierung). Die Ionen werden in einem Mikrokanalplattendetektor (Chevron-Anordnung) detektiert.

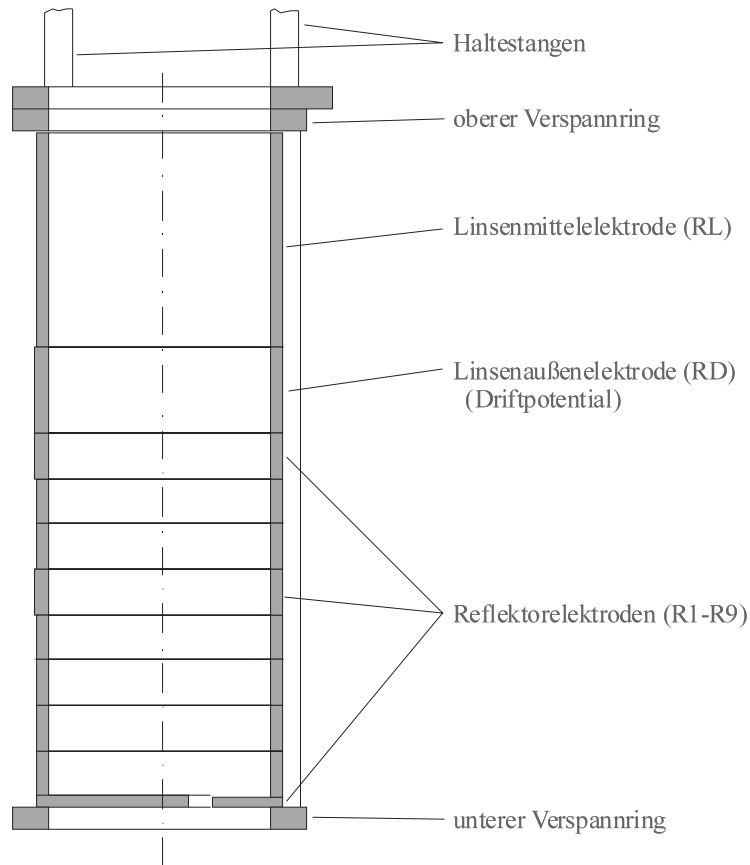


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Reflektors.

Die Spannungsversorgung der Elektroden in Ionenquelle, Reflektor und Detektor erfolgt durch Hochspannungsnetzgeräte. Bei Reflektor und Detektor kommen Spannungsteiler zum Einsatz. Der Kathoden-Heizstrom wird von einem durch einen Trenntransformator potentialfrei abgekoppelten Niederspannungsnetzgerät geliefert. Der Extraktionspuls (an der Elektrode Q3) wird durch einen Hochspannungspulser erzeugt, der sein Triggersignal von einem Pulsgenerator erhält. Details sind Abbildung 4 zu entnehmen.

Das Detektorsignal wird durch einen Vorverstärker invertiert und verstärkt. Das Detektorsignal kann mit einem Analog-Oszilloskop angeschaut und optimiert werden. Zur Datenaufnahme kommt ein Digital-Oszilloskop zum Einsatz, von dem die Daten über GPIB-Bus zum Labor-PC transferiert werden können.

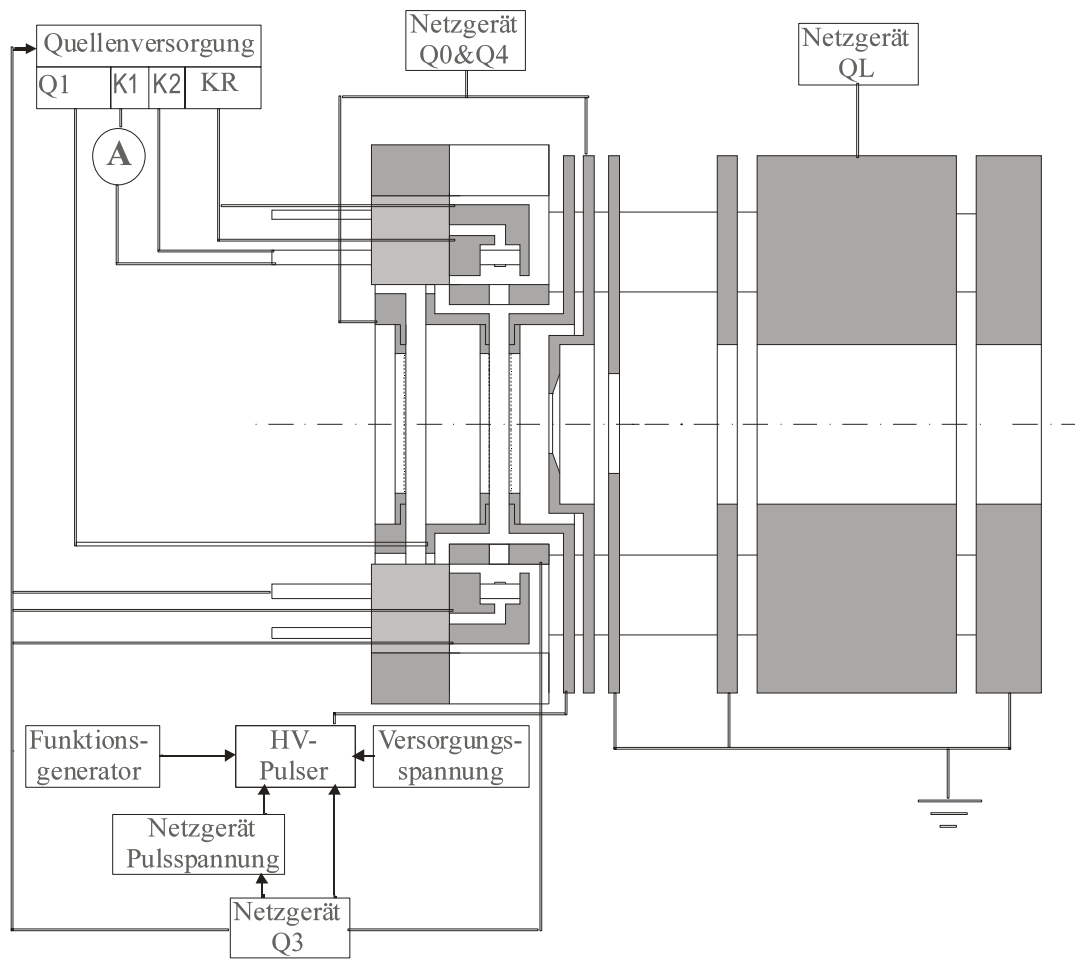


Abbildung 4: Schema der Spannungs- und Stromversorgung der Ionenquelle.

## 4. Versuchsdurchführung

### 4.1 Sicherheitshinweise

Vorsicht Hochspannung! Sie arbeiten bei diesem Versuch mit Hochspannungen bis zu 3 kV. Seien Sie sich dessen jederzeit bewußt und entsprechend vorsichtig. Der Versuch ist zwar mit großer Sorgfalt aufgebaut worden, doch entspricht er, wie die allermeisten zu Versuchszwecken aufgebauten Apparaturen, nicht den VDE-Richtlinien oder ähnlichen Sicherheitsvorschriften. Es kann immer einmal passieren, dass ein Kabel schadhafte wird und offene Kontakte entstehen. Fragen Sie im Zweifelsfall immer den Betreuer!

### 4.2 Allgemeine Hinweise zur Benutzung

Vorsicht bei der Einstellung Kathoden-Heizstroms (Gefahr der Zerstörung des Heizbändchens). Es ist darauf zu achten, daß das Dosierventil für den Gaseinlass nicht über die angegebene Marke hinaus geschlossen wird. Die Bedienung der Vakuumpumpen darf nur durch den Bertreuer erfolgen.

### 4.3 Versuchsprotokoll

(i) Fertigen Sie ein Versuchsprotokoll während der Ausführung des Versuchs an, das alle durchgeführten Schritte und Einstellungen enthält. Das Protokoll ist vom Betreuer direkt nach Durchführung des Versuchs zu testieren und der Auswertung des Versuchs beizufügen.

(ii) Notieren Sie sich Namen und Uhrzeit der geschriebenen Dateien. Vermerken Sie einen kurzen Kommentar dazu (z.B. Ziel der Messung).

### 4.4 Inbetriebnahme und Optimierung des Flugzeitmassenspektrometers

Vor Inbetriebnahme des Flugzeitmassenspektrometers ist der Druck in den beiden Vakuumkammern des Gerätes zu überprüfen. Dazu wird die Anzeigeeinheit eingeschaltet und der Meßwert (0 bis 1 V) der Vakuummeßröhren für die beiden Kammern abgelesen. Die Umrechnung in Druck erfolgt anhand der Kalibrierkurven, die am Arbeitsplatz vorhanden sind. Es ist sicherzustellen, daß der Druck in der Quellenkammer nicht über  $10^{-5}$  mbar und in der unteren Kammer nicht über  $10^{-6}$  mbar liegt.

Als nächstes ist Luft in die Quellenkammer des Massenspektrometers einzulassen. Dazu wird ein Dosierventil an der Kammer geöffnet. Es ist ein Druck von  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar in der Quellenkammer einzustellen. Sollte später eine Nachregelung des Drucks erforderlich werden, müssen zunächst der Kathoden-Heizstrom und die Detektorspannung ausgestellt werden.

Nun wird die Quellenversorgung eingeschaltet, der Heizstrom zunächst aber noch auf null gestellt. Der Pulsgenerator ist auf eine Frequenz von 5 kHz und eine Pulsbreite von 3  $\mu$ s einzustellen. Die Einstellung ist am Analog-Oszilloskop zu überprüfen. Der Vorverstärker ist einzuschalten. Darauf können die Elektrodenspannungen eingestellt werden. Optimierte Spannungswerte, die eine hinreichende Energiefokussierung ermöglichen, sind annähernd: Q1 = 1450 V, Q2 = Q3 = 1450 V, Q0 = Q4 = 800 V, Kathode = 1365 V, Repeller = 1360 V, Quellenlinse = -1400 V, Reflektorspannungsteiler = 1390 V, R7 = 1090 V, RL = -2400 V, Pulsspannung 200 V.

Schließlich ist die Detektorspannung **langsam** in mehreren Schritten auf -2100 V einzustellen und der Kathoden-Heizstrom einzuschalten. Der Kathoden-Emissionstrom sollte in etwa 40  $\mu\text{A}$  betragen.

Zunächst ist das Ionensignal getriggert mit sich selbst am Analog-Oszilloskop zu beobachten. Die Triggerschwelle und Signalhöhe ist ins Protokoll aufzunehmen. Danach wird das Ionensignal mit dem Extraktionspuls getriggert, und nach Optimierung der Spannungen an der Elektrode Q1, der Quellenlinse und dem Repeller sollte ein Massenspektrum am Analogoszilloskop beobachtet werden können. Die Reflektorspannungen sind nun auf optimale Signalintensität und Massenauflösungsvermögen hin zu optimieren.

#### **4.5 Messung der relativen Zusammensetzung von Luft, Bestimmung des Massenauflösungsvermögens und der Massengenauigkeit**

Wurde eine geeignete Einstellung des Massenspektrometers gefunden, kann das Massenspektrum von Luft aufgenommen werden. Dazu ist das Signalkabel vom Analog-Oszilloskop auf das Digital-Oszilloskop umzustecken. **Achtung:** Vor dem Umstecken muß zunächst die Detektorspannung auf null gestellt werden! Mit dem Digital-Oszilloskop kann das Massenspektrum aufgenommen, auf den Labor-Computer übertragen und abgespeichert werden.

#### **4.6 Bestimmung der relativen Isotopenhäufigkeit von Krypton**

Zur Aufnahme des Massenspektrums von Krypton muß Krypton in die Quellenkammer des Massenspektrometers eingelassen werden ( $4 \cdot 10^{-6}$  mbar). Es können die selben Einstellungen wie bei 4.5 verwendet werden.

#### **4.7 Spurenanalyse leichtflüchtiger organischer Verbindungen**

Zur Aufnahme von Massenspektren mit dem Membraneinlaß wird eine Peristaltikpumpe eingeschaltet, um Wasser bzw. die Proben durch das Einlaßsystem zu pumpen. Die Temperaturregelung des Einlaßsystems wird auf einen Sollwert von  $70^{\circ}\text{C}$  eingestellt. Es ist darauf zu achten, daß Wasser bzw. Proben durch das Einlaßsystem gepumpt werden solange die Heizung eingeschaltet ist.

Vor jeder Messung mit einer Probe ist zunächst ein Hintergrundspektrum aufzunehmen und abzuspeichern. Es sollte zwischen den Messungen jeweils 5 Minuten gepumpt werden, bis sich die Konzentration der Probensubstanz in der Quellenkammer stabilisiert hat.

## 5. Auswertung

### 5.1 Kalibrierung der Massenspektren, Bestimmung des Massenaufklärungsvermögens und der Massengenauigkeit

Zur Kalibrierung des Massenspektrometers sind hinreichend intensive Masselinien ("Peaks") aus dem aufgenommenen Luftspektrum zu verwenden (z.B.  $\text{HO}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ , etc.) Die exakten Massen dieser Ionen sind der Literatur zu entnehmen. Man beachte, daß sich einfach geladene Ionen von neutralen Atomen oder Molekülen um die Masse des fehlenden Elektrons unterscheiden. Die Bindungsenergie der Elektronen kann hier vernachlässigt werden. Als funktionaler Zusammenhang zwischen Flugzeit  $T$  und Masse  $m$  kann die Gleichung

$$m = a + bT^2 \quad (1)$$

angenommen werden, wobei  $a$  und  $b$  zu bestimmende Konstanten sind. Die Flugzeit einer Ionensorte ergibt sich aus dem Schwerpunkt der Masselinie. Das Massenaufklärungsvermögen ergibt sich aus der Breite der Linie  $\Delta T$  zu

$$m / \Delta m = \frac{1}{2} T / \Delta T \quad (2)$$

Die Massengenauigkeit wird über die Abweichung des gemessenen Wertes vom Literaturwert bestimmt.

### 5.2 Bestimmung der relativen Zusammensetzung von Luft bzw. der relativen Isotopenhäufigkeit von Krypton

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung von Luft sind die Masselinien der Fragment-Ionen mit einzubeziehen. Zur Bestimmung der relativen Ionenzahl kann angenommen werden, daß die Fläche der Masselinie proportional zur Anzahl der Ionen ist, und die Form der Masselinien und die Massenaufklärung unabhängig von der Zahl der Ionen. Es ist eine Fehlerrechnung durchzuführen.

### 5.3 Spurenanalyse leichtflüchtiger organischer Verbindungen

Die Identität der organischen Verbindungen wird durch den Vergleich der aufgenommenen Massenspektren mit Literatur-Elektronenstoßspektren festgestellt. Um den Einfluß von im Massenspektrometer enthaltenen Verunreinigungen auszuschließen ist jeweils das Hintergrundspektrum vom Probenspektrum abzuziehen.

## 6. Fragen

1. Wodurch werden das Start- und das Stoppsignal für die Zeitmessung im Flugzeitmassenspektrometer festgelegt?
2. Wieso ist der Einsatz eines Reflektors in einem Flugzeitmassenspektrometer vorteilhaft, obwohl schon mit zweistufiger Extraktion aus der Ionenquelle eine Energiefokussierung erfolgen kann?
3. Wie kann man die Umkehrzeit reduzieren? Warum ist eine proportionale Erhöhung der Spannungen vorteilhaft, obwohl dabei auch die Flugzeit verkürzt wird?
4. Warum muß beim Umstecken des Detektorkabels vom Analog-Oszilloskop auf das Digital-Oszilloskop die Detektorspannung auf null gestellt werden?
5. Wie sieht ein Elektronenstoß-Massenspektrum von Luft bzw. Toluol aus?
6. Wie groß ist die Flugzeit von  $\text{N}_2^+$ -Ionen zum Detektor bei einer kinetischen Energie von 1450 V und einer effektiven Flugstrecke von 2,35 m?
7. Welche Polarität hat das Detektorsignal vor dem Vorverstärker? Welche Polarität hat es nach dem Vorverstärker? Welche Signalamplituden sind zu erwarten?
8. Man leite Gleichungen (1) und (2) her.
9. Ist das Massenaufklärungsvermögen eines Flugzeitmassenspektrometers abhängig von der Masse?
10. Warum kann angenommen werden, daß die Fläche der Masselinien proportional zur Zahl der Ionen ist?

## 7. Literatur

### 7.1 Massenspektrometrie und Ionenoptik

H. Wollnik, in: F. Kohlrausch, Praktische Physik Band 2, Teubner, Stuttgart, 1985, Kapitel 10.1.2.

H. Wollnik, in: F. Kohlrausch, Praktische Physik Band 2, Teubner, Stuttgart, 1996, Kapitel 8.1.2.

S. A. McLuckey, J. M. Wells, Mass Analysis at the Advent of the 21st Century, *Chem. Rev.* **101** (2001) 571.

R. G. Cooks, G. Chen, P. Wong, H. Wollnik, Mass Spectrometers, Encyclopedia of Applied Physics, Vol. 19, VCH Publishers, 1997.

H. Wollnik, Ion optics in mass spectrometers, *J. Mass Spectrom.*, 34 (1999) 991.

### 7.2 Flugzeitmassenspektrometrie

H. Wollnik, Energy-isochronous time-of-flight mass analyzers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **131** (1994) 387.

M. Guilhaus, Principles and Instrumentation in Time-of-flight Mass Spectrometry, *J. Mass Spectrom.* **30** (1995) 1519-1532. Verfügbar bei [www.spectroscopynow.com](http://www.spectroscopynow.com) im Verzeichnis Education/Tutorials/Journal of Mass Spectrometry Special Feature Articles 1995-2000.

B.A. Mamyrin, Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects), *Int. J. Mass Spectrom.* **206** (2001) 251.

### 7.3 Membran-Einlaß-Massenspektrometrie (MIMS)

T. Kotiaho, F. R. Lauritsen, T. K. Choudhury, R. G. Cooks, G. T. Tsao, Membrane Introduction Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **63** (1991) 875.

S. Bauer, Membrane Introduction Mass Spectrometry (MIMS); An Old Method that is Gaining New Interest Through Recent Technological Advances, *Trends in Anal. Chem.* **14** (1995) 202.

### 7.4 Versuchsausrüstung

W.R. Plaß, Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers zur Analyse von flüchtigen organischen Verbindungen bei geringem Partialdruck, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1997.

T. Horvath, Spurenanalyse leichtflüchtiger organischer Verbindungen registriert mit einem Flugzeitmassenspektrometer, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2001.

### 7.4 Standardelektronenstoßspektren

National Institute of Standards and Technology, Chemistry Webbook, [HTTP://webbook.nist.gov/chemistry](http://webbook.nist.gov/chemistry).

Die angegebene Literatur ist in der Fachbereichsbibliothek bzw. beim Betreuer erhältlich.