

Physikalisches Praktikum II im SS 2011

UNIVERSITÄT STUTTGART

Protokoll zum Versuch

V26: Massenspektrometrie

Stephan Ludwig, Nicolai Lang

9. Juli 2011

Zusammenfassung

Wir bestimmen quantitativ die Zusammensetzung von Raumluft und vergleichen diese qualitativ mit der Zusammensetzung von ein- und mehrfach eingeatmeter Luft. Die Analyse wird mit einem Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt. Weiterhin analysieren wir das Isotopenverhältnis von Krypton und untersuchen die Massenspektren von Benzol und Hexan im Hinblick auf durch Ionisation erfolgte Fragmentierung des Analyten. Abschließend bestimmen wir mit Hilfe des Massenspektrometers die chemische Zusammensetzung einer unbekannt Probe.

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen	3
1.1 Anwendung der Massenspektrometrie	3
1.2 Grundsätzlicher Aufbau	3
1.3 Ionisationsmethoden	4
1.3.1 Elektronenstoßionisation	4
1.3.2 Feldionisation	4
1.3.3 Photoionisation	4
1.4 Analysatoren	5
1.4.1 Thomsonscher Parabelspektrograph	5
1.4.2 Sektorfeld-Massenspektrometer	6
1.4.3 Flugzeit-Massenspektrometer	7
1.4.4 Quadrupol-Massenspektrometer	7
1.5 Detektoren	9
1.5.1 Sekundärelektronenvervielfacher	9
1.5.2 Daly-Detektoren	9
1.5.3 Faraday-Becher	9
1.6 Vakuumtechnik	9
1.6.1 Vakuumerzeugung	9
1.6.2 Vakuummessung	11
2 Messprinzip und Versuchsablauf	13
2.1 Aufbau des verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers	13
2.2 Bestimmung der Zusammensetzung gasförmiger Proben	13
2.3 Bestimmung der Zusammensetzung flüssiger Proben	14
3 Auswertung	16
3.1 Analyse des Restgasspektrums	16
3.2 Analyse des Raumluftspektrums	17
3.2.1 Zusammensetzung von Raumluft	17
3.3 Analyse des Atemluftspektrums	19
3.3.1 Vergleich der Atem- und Raumluftspektren	19
3.4 Analyse des Kryptonspektrums	21
3.4.1 Isotopenverhältnisse des Kryptons	21
3.5 Analyse des Benzolspektrums	23
3.6 Analyse des Hexanspektrums	27
3.7 Analyse des Spektrums der unbekannt Probe	30
4 Fehlerdiskussion	33
4.1 Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit des QMS	33
5 Zusammenfassung	34
Abbildungsverzeichnis	35
Literatur	36

1 Grundlagen

1.1 Anwendung der Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein heute weit verbreitetes, auch industriell eingesetztes Analyseverfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung von Gemischen und Verbindungen unterschiedlichster Stoffe. Dabei lassen sich zwei Anwendungsbereiche unterscheiden:

Zum einen lässt sich mit der Massenspektrometrie (im Folgenden MSM abgekürzt) das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis $\frac{m}{q}$ einzelner Ionensorten präzise bestimmen. Bei bekannter Ladung der Ionen lässt sich so auf die Masse des nicht ionisierten Isotops zurückrechnen. Die Bestimmung absoluter Massen einzelner Isotope spielt heute aber eine nachrangige Rolle (Datenbanken mit präzisen Isotopenverhältnissen und -massen sind frei verfügbar [4]).

Sind die Massen der Elemente und ihrer Isotope aber bekannt (vermöge der oben erwähnten Datenbanken), lässt sich die Massenspektrometrie im Umkehrschluss zur qualitativen und quantitativen Analyse unbekannter Gemische und chemischer Verbindungen nutzen. Dieser zweite Anwendungsbereich dominiert heute die Verwendung der MSM.

Im Folgenden sollen einige dieser Anwendungsbereiche kurz erläutert werden.

Chemische Analytik Die analytische Chemie beschäftigt sich mit der Analyse unbekannter Stoffgemische und -verbindungen. Mit der MSM lassen sich sowohl Stoffgemische qualitativ analysieren (z.B. zur Detektion von Rauschmitteln oder Toxinen), als auch unbekannte Moleküle auf ihre Atomare Zusammensetzung hin untersuchen. Hierbei lässt sich ausnutzen, dass die der Spektroskopie vorrausgehende Ionisation den Analyten oft nicht nur ionisiert sondern auch in Bruchstücke (z.B. einzelne funktionelle Gruppen) zerlegt. Handelt es sich bei den Bruchstücken um ionisierte Atome, lässt sich zumindest die chemische Summenformel des Analyten aufstellen. Sanfte Ionisation und kontrollierte Spaltung einzelner Bindungen bzw. Bindungstypen erlauben aber auch die Identifikation solcher Bindungen und der zugehörigen Bruchstücke. Auf diese Weise lässt sich (oft mit Computerunterstützung) Strukturaufklärung betreiben.

Klimatologie, Geologie und Archäologie Für die in der Überschrift genannten Wissenschaften ist weniger die Trennung einer unbekanntes Mischung in verschiedene Elemente als vielmehr die Trennung bekannter Elemente in ihre Isotope von Wichtigkeit. So lässt sich durch quantitative Analyse der Massenspektrogramme das Isotopenverhältnis einer Spezies präzise bestimmen.

In der Geologie und Archäologie spielt die Altersbestimmung eine entscheidende Rolle. Diese beruht im Kern auf dem sich zeitlich ändernden Isotopenverhältnis spezieller Isotope (z.B. dem Verhältnis von ^{14}C zu ^{12}C bei der Radiocarbonmethode). Daher hat sich die MSM als wichtiges Werkzeug der radiometrischen Datierung etabliert.

Da die Geologie in ihrer Methodik oft fließend in die Klimaforschung übergeht, verwundert es nicht, dass sich Isotopenzusammensetzungen in Sedimenten als Indikator für frühzeitliche Klimaverhältnisse bewährt haben. So lassen sich z.B. Eiszeiten durch das Verhältnis von ^{18}O zu ^{16}O in Sedimentproben identifizieren.

Industrielle Prozesskontrolle Nicht nur in den Wissenschaften, auch in der Industrie hat sich die MSM als wichtiges Analysewerkzeug etabliert. Bei vielen Prozessstufen in der chemischen Industrie ist die Kontrolle der zugeführten Reaktanden eine Stellschraube der Effizienz. Dabei muss auf minimale Schwankungen der Zusammensetzung des Produktgemisches mit Anpassung der Prozessparameter reagiert werden. Die Analyse der Produktgemische kann z.B. mit Hilfe der MSM durchgeführt werden.

1.2 Grundsätzlicher Aufbau

Der Aufbau eines jeden Massenspektrometers ergibt sich aus dem grundsätzlichen Funktionsprinzip, das trotz vielfältiger Bauweisen und Typen allgemeine Gültigkeit besitzt:

Im ersten Schritt wird der Analyt in die Gasphase überführt (wenn er nicht schon gasförmig vorliegt) und dann ionisiert. Im zweiten Schritt werden die nun vorliegenden Ionen gemäß ihres Massen-zu-Ladungs-Verhältnisses $\frac{m}{q}$ getrennt (dies kann räumlich oder zeitlich geschehen) um dann im dritten Schritt detektiert zu werden. Wird diese Detektion quantitativ durchgeführt lassen sich bei der Auswertung auch Häufigkeitsverhältnisse angeben.

Diesem Messprinzip zufolge setzt sich ein Massenspektrometer aus drei Hauptkomponenten zusammen:

1. der Ionenquelle
2. dem Analysator
3. dem Detektor

Im Folgenden sollen einige wichtige Realisierungen der drei Hauptkomponenten vorgestellt werden. Diese Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und soll nur einen groben Überblick über die technischen Möglichkeiten geben.

1.3 Ionisationsmethoden

Die Ionisationsmethode bestimmt maßgeblich die Zusammensetzung des in den Analysator eingeschossenen Ionenstrahls. Welche Methode gewählt wird, hängt davon ab, welcher Analyt untersucht wird und ob er in Bruchstücke zerlegt werden soll. Oft führt die Ionisation ungewollt zum Bruch chemischer Bindungen und erschwert so die Analyse von Gemischen, wohingegen bei der Strukturaufklärung die Spaltung von Bindungen erwünscht ist. (Der in unserem Versuch verwendete Ionisator funktioniert nach dem Prinzip der Elektronenstoßionisation.)

1.3.1 Elektronenstoßionisation

Bei der Elektronenstoßionisation werden freie Elektronen erzeugt und durch eine angelegte Spannung beschleunigt. Dieser Elektronenstrahl wird dann durch eine mit dem Probegas gefüllte Kammer geschossen und führt dort zu Elektron-Molekül- oder Elektron-Atom-Stößen welche die Targets i.d.R. einfach positiv ionisiert zurück lassen. Handelt es sich um Molekülonen, können diese im Anschluss in Fragmente zerfallen. Eines dieser Fragmente muss die positive Ladung des ursprünglichen Moleküls tragen und kann dann im Massenspektrometer nachgewiesen werden.

Die Elektronenstoßionisation zählt zu den häufigsten Ionenquellen bei der MSM und führt oft zur Fragmentierung des Analyten.

1.3.2 Feldionisation

Bekanntlich steigt die Dichte der Feldlinien und damit die elektrische Feldstärke an stark gekrümmten, geladenen Oberflächen stark an (cf. Spitzenentladung). Zugleich können starke elektrische Felder neutralen Atomen oder Molekülen Hüllenelektronen entreißen (sog. Feldionisation). Diese Effekte lassen sich kombinieren und erlauben eine vergleichsweise sanfte Ionisierung eines Analyten an feinen Graphitstrukturen (sog. Dendriten). 'Sanft' bedeutet hier: Ohne den Analyten in Fragmente zu zerlegen.

1.3.3 Photoionisation

Die dritte bekannte Methode Materie zu ionisieren ist der gezielte Beschuss der Probe mit Photonen. Bei der Ein-Photon-Ionisation werden hochenergetische Photonen (z.B. Synchrotronstrahlung) verwendet, um einzelne Elektronen in ungebundene Zustände zu überführen und damit den Analyten zu ionisieren. Komplexere Methoden bedienen sich resonanter Mehrphotonenabsorption mit anschließender Ionisation oder der Bindung geladener Fragmente (z.B. Protonen) an den Analyten, die durch Photonenabsorption durch ein Hilfsmedium freigesetzt werden.

1.4 Analysatoren

Der Analysator verrichtet die eigentliche Arbeit: Er trennt die Ionen gemäß ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten dies zu erreichen. Drei davon sollen im Folgenden vorgestellt werden. (In unserem Versuch kommt ein Quadrupol-Massenspektrometer zum Einsatz.)

1.4.1 Thomsonscher Parabelspektrograph

Der Parabelspektrograph von J.J. Thomson (*1856, †1940) wird hier aus historischen Gründen angeführt, spielt aber in den angewandten Wissenschaften keine große Rolle mehr. J.J. Thomson erzeugte mit einer Apparatur wie sie in Abb. 1 zu sehen ist seine berühmten THOMSON-Parabeln. Die namensgebenden Parabeln manifestieren sich auf der Photoplatte durch die eintreffenden

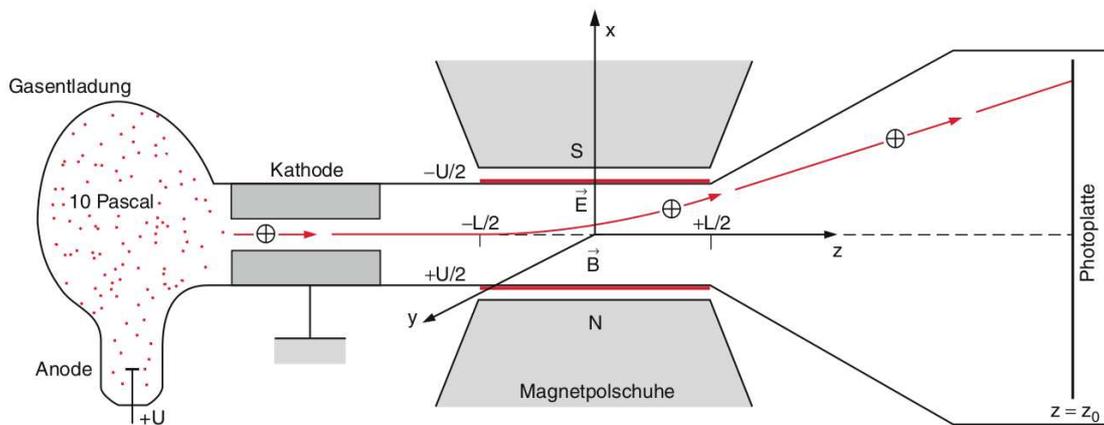


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Parabelspektrographen von J.J. Thomson (Quelle: [2]).

Ionen. Dabei wird jede Parabel von Teilchen gleichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses aber unterschiedlicher Geschwindigkeiten erzeugt. Dies sieht man leicht ein, wenn man die Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \ddot{x} &= \frac{q}{m} E \\ \ddot{y} &= \frac{q}{m} B \cdot v \end{aligned}$$

unter der Annahme $v_z(t) \approx \text{const} \equiv v$ löst. Denn es folgt mit

$$\begin{aligned} x(z) &= \frac{qE}{2mv^2} \left(\frac{L}{2} + z \right)^2 \\ y(z) &= \frac{qB}{2mv} \left(\frac{L}{2} + z \right)^2 \end{aligned}$$

für den Auftreffpunkt eines Ions der Geschwindigkeit v auf der Fotoplatte bei $z = z_0$

$$\begin{aligned} x(z_0) &= \frac{qELz_0}{mv^2} \\ y(z_0) &= \frac{qBLz_0}{mv} \end{aligned}$$

Damit wird die x -Koordinate eines Ions durch seine kinetisch Energie, die y -Koordinate durch seinen Impuls bestimmt. Unterschiedliche Geschwindigkeiten v führen zu verschiedenen Kollisi-

onspunkten mit dem Schirm. Elimination von v liefert die Gleichung der zu einem Masse-zu-Ladungsverhältnis gehörenden THOMSON-Parabel

$$x(y; \gamma) = \gamma \cdot \frac{E}{B^2 L z_0} \cdot y^2 \tag{1}$$

Hier (und im Folgenden) bezeichne $\gamma \equiv \frac{m}{q}$ das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis.

Der große Nachteil des Parabelspektrographen besteht in der Verteilung ein und der selben Spezies über einen großen Bereich der Photoplatte (i.e. die Parabel). Bei geringen Konzentrationen führt dies schnell zu Detektionsschwierigkeiten, die von modernen Analysatoren umgangen werden.

1.4.2 Sektorfeld-Massenspektrometer

Sektorfeld-Massenspektrometer werden heute nur noch selten verwendet, liefern aber mit entsprechenden Fokussiermechanismen weitaus höhere Auflösungsvermögen und Empfindlichkeiten als der Parabelspektrograph. Der schematische Aufbau eines Sektorfeld-Massenspektrometers ist in Abb. 2 dargestellt. Im einfachsten Fall werden durch Blenden kollimierte Ionen (geringe Ausbeute-

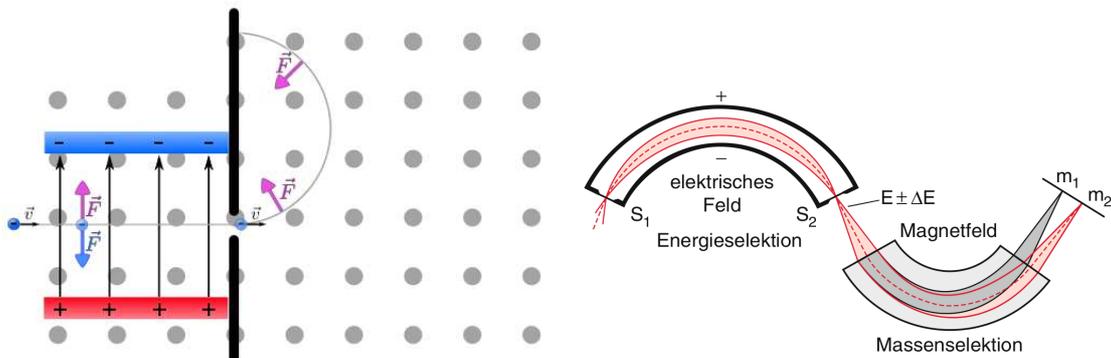


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines einfachen Sektorfeld-Massenspektrometers mit WIENSCHEN-Filter (links) und eines doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometers (rechts) (Quelle: [2]).

te der Ionenquelle!) durch einen WIENSCHEN-Geschwindigkeitsfilter geschleust um dann in einem magnetischen Sektorfeld einen Kreis mit von γ abhängigem Radius zu durchlaufen

$$v_{Wien} = \frac{E}{B}, \quad \frac{mv^2}{r} = qvB \quad \Rightarrow \quad r(\gamma) = \frac{E}{B^2} \cdot \gamma \tag{2}$$

Bei genauer Betrachtung dieses Aufbaus erkennt man aber, dass so kein Intensitätsgewinn gegenüber des Parabelspektrographen erzielt werden kann, da wieder nur Ionen einer bestimmten Geschwindigkeit zur Messung beitragen können (alle anderen werden vom Geschwindigkeitsfilter gegen die Blende gelenkt).

Um zumindest die Ionen mit einer Geschwindigkeit $v \in [v_0 - \Delta v, v_0 + \Delta v]$ auf einen Punkt zu konzentrieren (und damit die Empfindlichkeit zu steigern) können elektrische Sektorfelder wie in Abb. 2 rechts dargestellt benutzt werden. Dabei ist der Zylinderkondensator als Energie- und das anschließende magnetische Sektorfeld als Impulsfilter zu betrachten. Die Sektorwinkel der Feldsektoren müssen so gewählt werden, dass unter verschiedenen Winkel eintretende Ionen auf einen Punkt am Ende des Sektors fokussiert werden (höhere Ausbeute der Ionenquelle). Dies wird als *Richtungsfokussierung* bezeichnet. Die Hintereinanderschaltung beider Feldsektoren in π -Form sorgt für eine *Geschwindigkeitsfokussierung* und damit für eine effektive Intensitätssteigerung, da schnellere Ionen in beiden Sektoren weniger abgelenkt werden als langsame. Die gegenläufige Krümmung sorgt daher für eine Kompensation der Geschwindigkeitsabhängigkeit in einem gewissen Intervall $v \in [v_0 - \Delta v, v_0 + \Delta v]$.

1.4.3 Flugzeit-Massenspektrometer

Das Flugzeit-Massenspektrometer ist vergleichsweise einfach in Aufbau und Funktion. Der Aufbau ist in Abb. 3 (oben) dargestellt. In einem Ionisierungsgebiet wird (z.B. durch einen Laserpuls) eine Wolke ionisierter Probemoleküle bzw. -atome erzeugt. Ein kurzer Spannungspuls (i.e. kurzzeitige Potentialrampe wie in der Grafik angedeutet) beschleunigt die Ionen auf die Geschwindigkeit

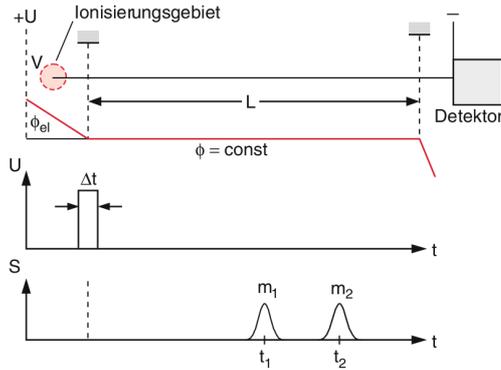


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Flugzeit-MS.

$$v(\gamma) = \sqrt{2U\gamma^{-1}}$$

welche nach einer beschleunigungsfreien Zeit

$$T(\gamma) = \frac{L}{\sqrt{2U\gamma^{-1}}}$$

am Detektor ankommen. Damit ergibt sich

$$\gamma = \frac{2U}{L^2} \cdot T^2 \quad (3)$$

in Abhängigkeit von der gemessenen Laufzeit T . Die Genauigkeit des Spektrometers wird hauptsächlich durch die 'verschmierte' Geschwindigkeitsverteilung der Ionen begrenzt.

Da diese in einem ausgedehnten Bereich ionisiert werden, erhalten sie unterschiedliche Energien durch den Spannungspuls und queren die feldfreie Strecke in unterschiedlichen Zeiten. Dieses Problem lässt sich bis zu einem gewissen Grad durch geschickte Abstufung des Potentials beheben.

Flugzeit-Massenspektrometer sind auf Grund ihres einfachen Aufbaus vergleichsweise billig. Zudem können sie alle Massekomponenten eines Gemisches zeitgleich und in einem sehr großen Massebereich bestimmen.

1.4.4 Quadrupol-Massenspektrometer

Quadrupol-Massenspektrometer gehören heute zu den verbreitetsten Bauweisen des Analysators. Dies ist zum einen auf die kompakte Bauweise und zum anderen auf die einfache Regelung der Massenaufösung in Verbindung mit der kontinuierlichen Massenanalyse (kein gepulster Betrieb wie beim Flugzeit-MS) zurückzuführen.

Das Herzstück eines Quadrupol-MSs ist ein idealerweise aus hyperbolischen Elektroden gebildeter, in y -Richtung translationssymmetrischer Quadrupol, der in der Praxis meist durch 4 parallele, runde Metallstäbe approximiert wird (siehe Abb. 4). Gegenüberliegende Elektroden liegen auf dem selben Potential, während benachbarte Elektroden sich in ihrer Polarität unterscheiden. Die Potentialdifferenz benachbarter Elektroden ist durch eine konstante Sockelspannung und einen hochfrequenten Anteil gegeben

$$\Phi_0(t) = U + V \cdot \cos(\omega t)$$

Die Idee dahinter ist die Folgende: Die Bewegung eines längs der Symmetrieachse eingeschossenen Ions wird durch die Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \frac{q}{mr_0^2} (U + V \cdot \cos(\omega t)) x &= 0 \\ \ddot{z} - \frac{q}{mr_0^2} (U + V \cdot \cos(\omega t)) z &= 0 \end{aligned}$$

beschrieben. Diese ergeben sich aus dem hyperbolischen Potential $\Phi(x, y, t) = \frac{\Phi_0(t)}{2r_0^2} (x^2 - z^2)$ bzw. seinen Ableitungen nach x und z . Mit $a = \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2}$, $b = \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2}$ und $\tau = \frac{1}{2}\omega t$ folgen die

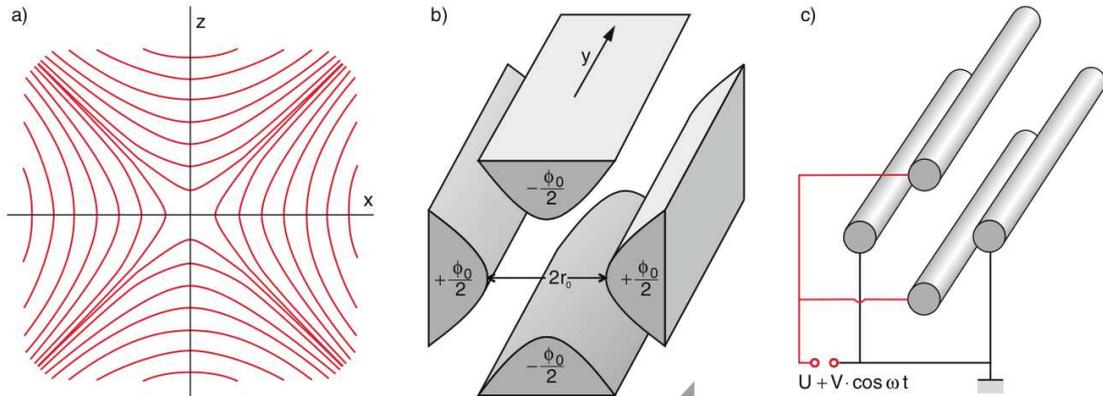


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers (Quelle: [2]).
 (a) Äquipotentiallinien des Quadrupolfeldes; (b) Ideale, hyperbolische Elektroden;
 (c) In der Praxis verwendete runde Elektroden.

MATHIEU'SCHEN Differentialgleichungen

$$\frac{d^2}{d\tau^2}x + (a + 2b \cdot \cos(2\tau))x = 0 \tag{4}$$

$$\frac{d^2}{d\tau^2}z - (a + 2b \cdot \cos(2\tau))z = 0 \tag{5}$$

Diese besitzen sowohl stabile als auch instabile Lösungen. Teilchen auf stabilen Bahnen oszillieren während ihres Fluges durch den Quadrupol mit beschränkter Amplitude in *x*- und *z*-Richtung und beschreiben daher eine nicht-divergente Spiralbahn. Die instabilen Bahnen weisen divergente Schwingungsamplituden auf, die zum Ausbruch der Ionen aus dem Quadrupol-Kanal führen. Daher passieren den Quadrupol nur Teilchen mit Parametern, die stabile Bahnen zulassen. Es stellt sich heraus, dass diese Stabilitätsbedingungen nur durch die Parameter *a* und *b* gegeben sind und daher *nicht* von den Anfangsbedingungen (also speziell: der Anfangsgeschwindigkeit) abhängen.

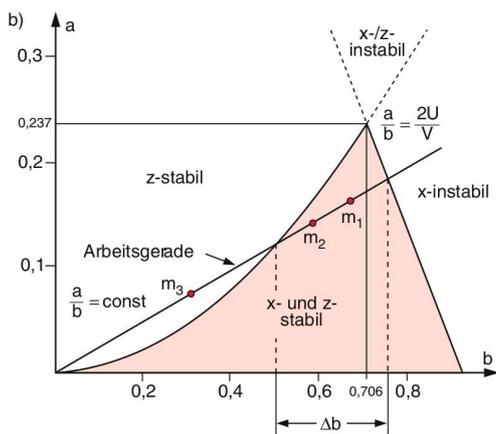


Abbildung 5: Stabilitätsbereich des QP-MS (rot) (Quelle: [2]).

Abb. 5 zeigt den kritischen Ausschnitt des Parameterraums, in welchem der Stabilitätsbereich (rot) liegt. Das Verhältnis

$$\frac{a}{b} = \frac{2U}{V}$$

ist für alle Massen das selbe. Daher erzeugen die Parameter aller Teilchen eine Gerade im Parameterraum. Nur diejenigen Massen mit Parameterkonfigurationen im roten Bereich passieren den Quadrupol und werden detektiert. An welcher Stelle auf der Gerade eine Masse liegt, lässt sich mit der Frequenz der Wechselspannung ω einstellen.

Folglich kann durch Variation von ω das Massenspektrum durchgeführt werden, während durch Variation von *U* und *V* die Auflösung des Massenspektrometers verändert werden kann (je näher

die Schnittpunkte der Geraden mit dem Stabilitätsbereich an dessen Spitze liegen, desto höher ist die Massenauflösung).

1.5 Detektoren

Nachdem der Analysator die Ionen nach γ getrennt hat, müssen diese noch detektiert werden, um eine abschließende Auswertung vornehmen zu können. Dies lässt sich mit unterschiedlichen Ionendetektoren realisieren, die im Prinzip frei mit den obigen Analysatoren kombiniert werden können.

1.5.1 Sekundärelektronenvervielfacher

SEVs benutzen sequentiell geschaltete Elektroden (sog. Dynoden), um einfallende Elektronen zu beschleunigen und bei Kollision mit der Dynode einen Sekundärelektronenschauer auszulösen. Die Elektroden liegen dabei auf sukzessive abgestuften Potentialen, um die von der Vorgängerelektrode erzeugten Sekundärelektronen weiter zu beschleunigen. Im Massenspektrometer führen die Ionen beim Auftreffen auf passend gewählte Materialien zur Freisetzung von Elektronen, die dann mit dem SEV detektiert werden können.

Räumlich selektive SEVs werden als *Mikrokanalplatten* bezeichnet und sind in der Lage den Ionenstrom räumlich aufzulösen. Hierfür werden schlecht leitende Kanäle mit einem Potentialgradienten versehen und ersetzen die Dynodenkette des einfachen SEVs. Elektronen, die einen Kanal betreten, lösen dort Sekundärelektronen an den Kanalwänden aus und initiieren so eine Sekundärelektronenwelle im Kanal.

1.5.2 Daly-Detektoren

Ein Daly-Detektor benutzt ein Metallscheibchen, um die auftreffenden Ionen einzufangen und die Emission von Sekundärelektronen anzuregen. Diese Sekundärelektronen werden nun nicht direkt mit einem SEV nachgewiesen sondern treffen auf einen Szintillator (z.B. Phosphor), der ihre Energie auf Photonen überträgt. Diese können nun von einem Photomultiplier (durch ein Glasfenster) *außerhalb* der Hochvakuumkammer nachgewiesen werden. Der Photomultiplier selbst besteht wiederum aus einer Photokathode und einem nachgeschalteten SEV.

1.5.3 Faraday-Becher

Faraday-Becher bestehen aus einem Metallbecher, der die zu detektierenden Ionen auffängt. Der dadurch bewirkte Ladungseintrag wird durch eine Elektronik kompensiert, indem über einen hochohmigen Widerstand Elektronen auf den Becher geleitet werden (dieser liegt also immer auf dem selben Potential). Die am hochohmigen Widerstand abfallende Spannung ist proportional zum fließenden Kompensationsstrom und damit auch zum eingefangenen Ionenstrom.

Faraday-Becher besitzen im Vergleich zu SEVs geringere Nachweisempfindlichkeiten, sind zugleich aber robuster und zeichnen sich durch eine massenunabhängige Empfindlichkeit aus (im Gegensatz zu SEVs).

1.6 Vakuumtechnik

Da die Analyse der Ionen im Hochvakuum ($\sim 10^{-7}$ mbar) stattfindet, sollen im Folgenden kurz Möglichkeiten zur Hochvakuumherzeugung sowie Messung der dort herrschenden Drücke vorgestellt werden.

1.6.1 Vakuumherzeugung

Die Erzeugung von Hochvakuum geschieht i.d.R. in zwei Schritten (wie auch in unserem Versuch). Im ersten Schritt evakuiert eine Vorpumpe (z.B. eine Drehschieberpumpe) die Kammer

und erzeugt einen Druck von $\sim 10^{-2}$ mbar. Auf diese Weise werden in unserem Fall die Vorkammer und die Probenkammer evakuiert. Im zweiten Schritt senkt eine Turbomolekularpumpe den Druck weiter auf Hochvakuumniveau, also $\sim 10^{-7}$ mbar. Dies geschieht bei unserem Aufbau in der Probenkammer und dem angeschlossenen Quadrupol-Analysator.

Drehschieberpumpe Drehschieberpumpen sind ein Standardwerkzeug der Technik und werden wegen ihres einfachen Aufbaus in vielen Bereichen eingesetzt. In der Vakuumtechnik kommen sie als Vorpumpen zur Erzeugung eines Feinvakuums zum Einsatz. Abb. 6 zeigt links den schematischen Aufbau einer Drehschieberpumpe. Die exzentrische Lagerung des Rotors (2) bezüglich der

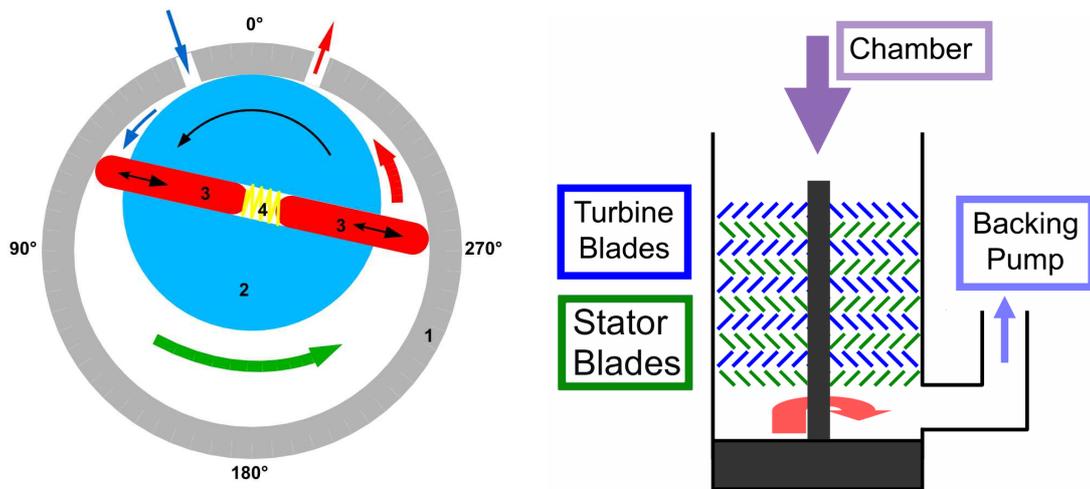


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer Drehschieberpumpe (links) und einer Turbomolekularpumpe (rechts).

Achse des Stators (1) führt in Verbindung mit den beweglich gelagerten Schiebern (3) zu zwei von einander getrennten Kammern, von denen jeweils eine mit dem Einlass und eine mit dem Auslass verbunden ist. Bei Rotation des Rotors wird sukzessive Gas aus dem Reservoir am Einlass entnommen und dem Reservoir am Auslass zugeführt. Dieses Prinzip ermöglicht sowohl das Pumpen gasförmiger als auch flüssiger Stoffe.

Turbomolekularpumpe Während Drehschieberpumpen im fluiddynamischen Regime arbeiten erzeugen Turbomolekularpumpen einen Molekularstrom, indem sie die Impulsverteilung der Moleküle gezielt manipulieren. Hierfür werden die Moleküle durch eine Kaskade aus rotierenden und statischen Stufen in Richtung Vorpumpe komprimiert (vgl. Abb. 6 rechts). Letztere ist nötig, da die Rotorblätter Geschwindigkeiten im Bereich der thermischen Geschwindigkeit der Moleküle aufweisen und die Reibungswärme bei Normaldruck zur Überhitzung der Pumpe führen würde. Zudem müssen die Abstände der Rotorblätter im Bereich der freien Weglänge der Moleküle liegen. Da die Bauweise den Abstand nach unten beschränkt, müssen die Drücke am Auslass niedrig genug sein, um freie Weglängen entsprechender Größenordnung zuzulassen.

Das Pumpprinzip der TMP beruht auf der Impulsübertragung von den Rotorblättern auf die Moleküle. Diese fliegen nach einer Kollision mit einem Rotorblatt vorzugsweise nach unten und werden vom Stator so umgelenkt, dass sie vorzugsweise von der Unterseite der Blätter des nächsten Rotors getroffen und weiter nach unten beschleunigt werden. Da dieses Prinzip auf einer gerichteten Bewegung der Moleküle beruht, ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Trajektorie zwischen den Kollisionen mit den richtungsbestimmenden Rotorblättern durch thermische Stöße mit anderen Molekülen nicht gestört wird. Hieraus resultiert die Bedingung der freien Weglänge, die mindestens den Abstand zum nächsten Rotor bzw. Stator überbrücken muss.

1.6.2 Vakuummessung

Neben der Vakuumherzeugung spielt die exakte Messung der Drücke einer Vakuumkammer eine entscheidende Rolle. Die Messung des Druckes kann dabei *direkt* (Messung der Kraft pro Fläche) oder *indirekt* (z.B. Messung der Wärmeleitfähigkeit) erfolgen. Im Folgenden werden 3 wichtige Messprinzipien vorgestellt.

Pirani-Vakuummeter Das Pirani-Vakuummeter zählt zu den indirekten Messverfahren und bestimmt Drücke im Bereich von Grob- und Feinvakuum über den Wärmestrom eines Heizdrahtes in der Probenkammer. Abb. 7 zeigt den schematischen Aufbau und die Beschaltung eines solchen Messgerätes. Da der Wärmeübertrag vom Heizdraht zum Gas abhängig vom Druck ist, lässt

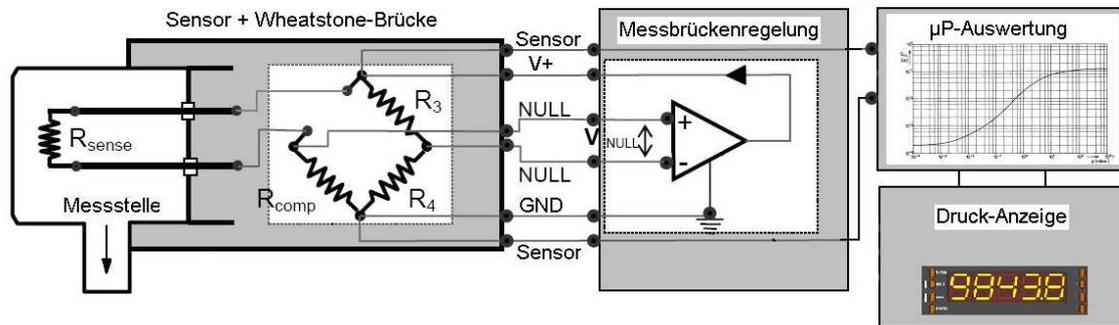


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Pirani-Vakuummeters (links) mit Beschaltung (rechts).

sich bei konstantem Widerstand des Heizdrahtes (und damit konstanter Temperatur) von der anliegenden Spannung (und damit dem fließenden Strom) auf den vom Heizdraht ausgehenden Wärmestrom zurückrechnen. Damit ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Druck und gemessener Spannung am Heizdraht, der mit Hilfe einer passenden Beschaltung ausgewertet werden kann.

Penning-Vakuummeter Das Penning-Vakuummeter gehört zur Klasse der Kaltkathoden-Ionisations-Vakuummeter. Diese beruhen auf der Ionisation der Restgasmoleküle durch eine Hochspannung ohne beheizte Kathoden zu verwenden.

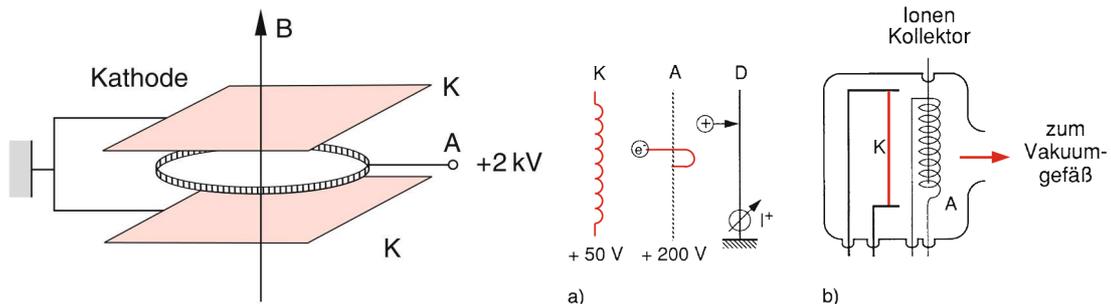


Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Penning-Vakuummeters (links) und eines Bayard-Alpert-Vakuummeters (rechts) (Quelle: [1]).

Dabei ist der gemessene Gasentladungsstrom ein Maß für die Teilchenzahldichte und damit den Druck. Da kalte Kathoden zur Emission von Elektronen hohe Spannungen benötigen, besitzen diese eine hohe Energie und damit eine geringe Ionisierungswahrscheinlichkeit (geringer Wirkungsquerschnitt). Um trotzdem einen messbaren Ionenstrom zu erzeugen, wird der Weg der Elektronen von

der Kathode zur Anode künstlich verlängert, indem die Elektronen durch ein äußeres Permanentmagnetfeld auf eine Spiralbahn gezwungen werden (siehe Abb. 8 links, das Magnetfeld erzwingt Spiralbahnen parallel zu den Kathodenflächen).

Penning-Vakuummeter werden zur Messung von Hochvakuum ($\sim 10^{-7}$ mbar) benutzt, da bei höheren Drücken die Elektronen zwischen den Stößen nicht mehr genügend Energie zur Ionisation sammeln können. Um dies zu umgehen, könnte man die Beschleunigungsspannung erhöhen. Diese führt aber zu einer Glimmentladung die vom Druck unabhängige Stromstärken nach sich zieht.

Bayard-Alpert-Vakuummeter Bayard-Alpert-Vakuummeter gehören zu den verbreitetsten Bauweisen sog. Glühkathoden-Ionisations-Vakuummeter. Diese beruhen auf dem druckabhängigen Ionenstrom, der durch beschleunigte unter Glühemission freigesetzte Elektronen erzeugt wird. Bayard-Alpert-Vakuummeter werden zur Messung von Fein- und Hochvakuum eingesetzt.

Der schematische Aufbau eines solchen Messgerätes ist in Abb. 8 rechts dargestellt. Die Elektronen der Glühkathode (K) werden zur Anode (A) hin beschleunigt und dringen in den Innenraum zwischen Anode und Ionen-Kollektor (D) ein. Dort ionisieren sie Restgasatome und werden anschließend von der Anode abgesaugt. Der Ionen-Kollektor liegt auf dem niedrigsten Potential aller drei Elektroden und saugt daher die erzeugten Ionen ab. Der so messbare Ionenstrom hängt mit der Restgasdichte und damit dem Druck zusammen.

2 Messprinzip und Versuchsablauf

2.1 Aufbau des verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers

Das verwendete Massenspektrometer nutzt eine Elektronenquelle zur Ionisation der Moleküle bzw. Atome (vgl. Elektronenstoßionisation) und analysiert den Ionenstrahl mittels einer Quadrupol-anordnung (vgl. Quadrupol-Massenspektrometer). Der (zweigeteilte) schematische Aufbau ist in Abb. 9 dargestellt. Der linke Teil der Grafik zeigt die Vorkammer mit der angeschlossenen linken Vorpumpe, die beiden Dosierventile sowie das Ventil zur Probenkammer. Letztere ist im rechten Teil der Grafik abgebildet zusammen mit der rechten Vorpumpe, der Turbomolekularpumpe sowie einem Vakuummeter.

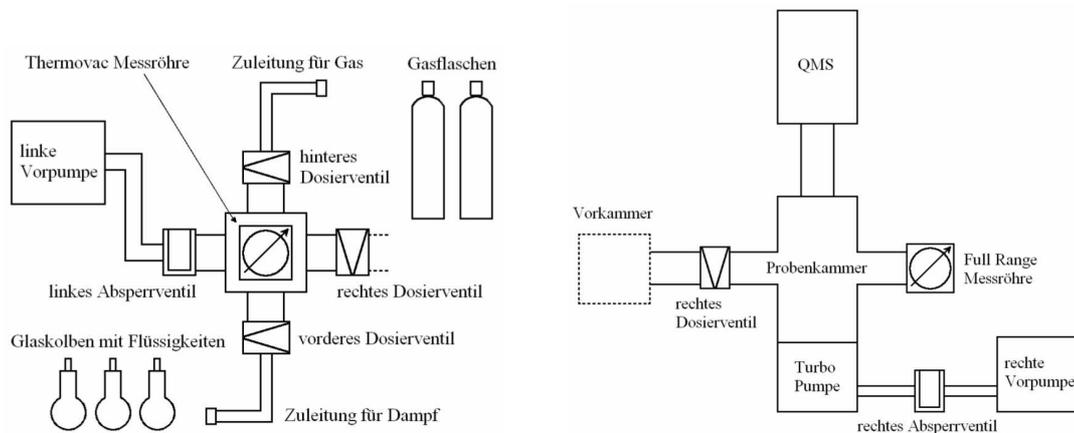


Abbildung 9: Schematischer Versuchsaufbau [3] (links: Vorkammer mit Probenzufuhr, rechts: Probenkammer und QMS).

In der Grafik schließt sich am oberen Teil der Probenkammer das eigentliche Herzstück der Apparatur – das Quadrupol-Massenspektrometer – an. Dieses wird über einen PC gesteuert und überträgt auch die Messwerte an selbigen. Eine Software erlaubt sowohl die Datenerfassung als auch die Kontrolle der Parameter. Daher beschränken sich alle manuellen Handlungen auf das Öffnen und Schließen der 4 Ventile sowie die Steuerung des QMS über den PC.

Bemerkung Trotz der eingeschränkten manuellen Einstellmöglichkeiten gilt es beim Betrieb des QMS die folgenden Grundsätze **unbedingt zu beachten**:

- Der Druck in der Probenkammer p_p muss immer kleiner als $p_p^{max} = 10^{-5}$ mbar sein (sonst ist eine Beschädigung des Analysators möglich).
- Das rechte Dosierventil darf nur geöffnet werden, falls alle anderen Ventile der Vorkammer geschlossen sind.
- Das linke Absperrventil darf niemals zeitgleich mit einem der Dosierventile geöffnet sein.
- Zu Beginn wird die Elektronenemission eingeschaltet. Im Anschluss benötigt das QMS 5 Minuten um warmzulaufen.

2.2 Bestimmung der Zusammensetzung gasförmiger Proben

Im ersten Teil des Versuches sollen die Massenspektren der folgenden 5 gasförmigen Proben aufgenommen werden:

- Restgas der Probenkammer (zur Fehlerkorrektur)
- Raumluft
- Atemluft, einmal ein- und ausgeatmet
- Atemluft, mehrmals ein- und ausgeatmet
- Krypton

Der Messvorgang ist bei allen Proben der selbe und soll im Folgenden kurz erläutert werden.

1. Den Schlauch am hinteren Dosierventil mit dem Probenbehälter (i.e. Gasflasche, Luftballon mit Glasventil) verbinden.
2. Hinteres Dosierventil öffnen und mit der linken Vorpumpe bei geöffnetem linken Absperrventil den Schlauch und die Vorkammer bis auf $p_v^0 = 5 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuieren.
3. Das linke Absperrventil schließen und Schlauch und Kammer mit dem gewünschten Probegas belüften.
4. Die Schritte 2 und 3 mindestens einmal wiederholen (Spülung der Vorkammer mit dem Probegas).
5. Schritt 2 wiederholen und hinteres Dosierventil schließen.
6. Den Schlauch mit dem gewünschten Probegas belüften.
7. Linkes Absperrventil schließen und die Vorkammer dosiert mit dem Probegas aus dem Schlauch bis auf $p_v^1 = 10$ mbar laden.
8. Das rechte Dosierventil vorsichtig öffnen und den Druck in der Probenkammer von $p_p^0 = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar auf $p_p^0 = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar hochregeln.
9. Messung am PC starten.

Um die charakteristischen Peaks der untersuchten Probe analysieren zu können, muss u.U. die Auflösung des QMS (in Messungen pro Amu, ppAmu) variiert werden. Des Weiteren werden alle gemessenen Druckwerte (Vorkammer und Probenkammer) abgelesen und notiert.

2.3 Bestimmung der Zusammensetzung flüssiger Proben

Im zweiten Teil des Versuches sollen die Massenspektren der folgenden 3 flüssigen Proben aufgenommen werden:

- Lösungsmittel 1
- Lösungsmittel 2
- Unbekannte Probe

Der Messvorgang ist bei allen Proben der selbe und soll im Folgenden kurz erläutert werden.

1. Den Schlauch am vorderen Dosierventil mit dem Probenbehälter (i.e. Gaskolben mit Probe-flüssigkeit) verbinden.
2. Vorderes Dosierventil öffnen und mit der linken Vorpumpe bei geöffnetem linken Absperrventil den Schlauch und die Vorkammer bis auf $p_v^0 = 5 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuieren.
3. Das linke Absperrventil schließen und Glaskolbenventil vorsichtig öffnen. Kurz warten.
4. Die Schritte 2 und 3 mindestens einmal wiederholen (Spülung der Vorkammer mit dem Probegas).

5. Schritt 2 und 3 wiederholen und vorderes Dosierventil schließen sobald $p_v^1 = 10$ mbar erreicht ist.
6. Das rechte Dosierventil vorsichtig öffnen und den Druck in der Probenkammer von $p_p^0 = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar auf $p_p^0 = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar hochregeln.
7. Messung am PC starten.

Um die charakteristischen Peaks der untersuchten Probe analysieren zu können, muss u.U. die Auflösung des QMS (in Messungen pro Amu, ppAmu) variiert werden. Des Weiteren werden alle gemessenen Druckwerte (Vorkammer und Probenkammer) abgelesen und notiert.

3 Auswertung

3.1 Analyse des Restgasspektrums

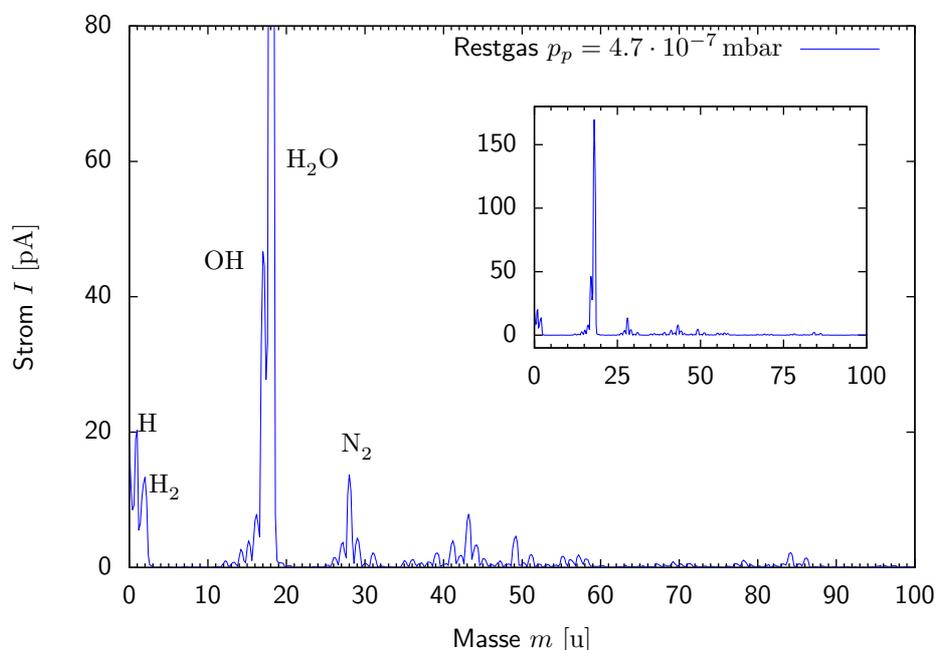


Abbildung 10: Das Restgasspektrum des Quadrupol-Massenspektrometers.

In Abb. 10 ist das Restgasspektrum des verwendeten Spektrometers dargestellt. Es gilt zu beachten, dass die Zusammensetzung desselbigen von den zuvor durchgeführten Versuchen abhängen kann und daher nicht zwingend apparatespezifisch ist.

Hier und im Folgenden sind in den Diagrammen eingetragene Spezies immer als einfach positiv ionisiert zu betrachten. Anderenfalls wird eine Mehrfachionisation durch ein hochgestelltes ²⁺ angemerkt. Es gilt weiterhin zu beachten, dass die eingezeichneten Spezies nicht zwingend im Analyten vorhanden sein müssen, sondern durch Fragmentierung anderer Substanzen bei der Ionisation entstanden sein können.

Das Restgasspektrum enthält mit größter Wahrscheinlichkeit Bestandteile, die auch in der umgebenden Luft vorkommen. Der Wasser-Peak und der Stickstoff-Peak sind hierfür ein Beleg. Speziell die Signatur von Wasser lässt sich nur schwer aus Massenspektrogrammen verbannen, da sich dieses in den Wänden der Apparatur einlagert und unter Hochvakuum langsam in die Probenkammer abgegeben wird. Dies ließe sich nur durch tagelanges Beheizen der Vakuumkammer beheben.

Der OH-Peak sowie die H- bzw. H₂-Peaks sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Fragmentierung von Wasser zurückzuführen.

Die stark differenzierte Peak-Landschaft ab 40 u wollen wir hier noch ignorieren. Wie man speziell im letzten Versuch sehen wird, entspricht dieses Restgasspektrum einem schwachen Abbild dessen, was unsere Vorgänger auf ihrem Bildschirm gesehen haben müssen. Würden wir diese Peaks analysieren (was bei diesen Intensitäten schwierig wenn nicht gar unmöglich wäre), griffen wir unserer letzten Auswertung vor.

3.2 Analyse des Raumlufspektrums

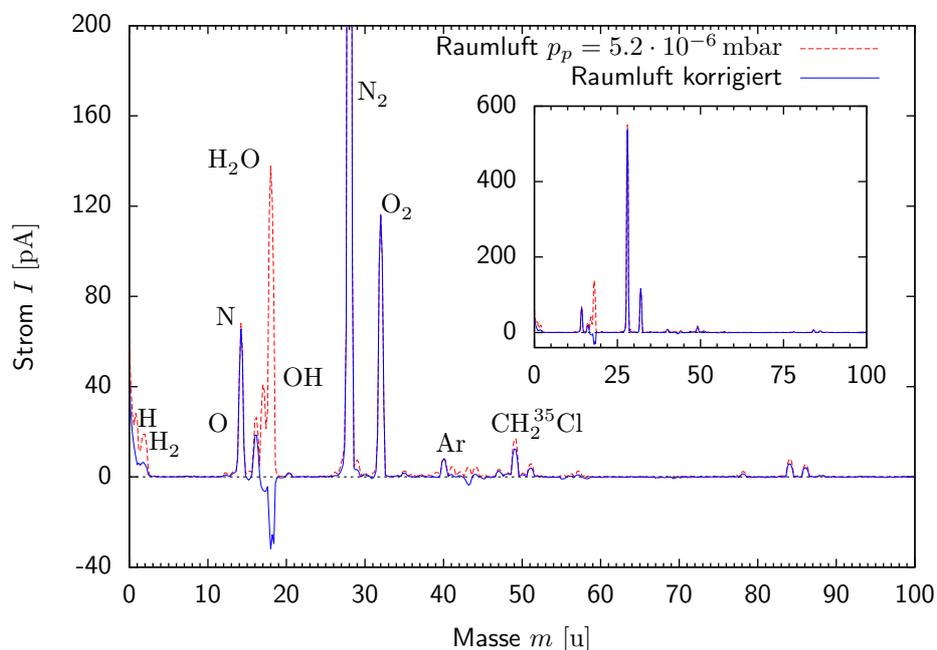


Abbildung 11: Raumlufspektrum (Übersicht).

Abb. 11 zeigt das Raumlufspektrum in zwei Darstellungen: Die gepunktete Linie zeigt das direkt gemessene Spektrum während die durchgezogene Linie das gemessene Spektrum abzüglich des Restgasspektrums darstellt.

Man erkennt, dass viele der kleineren Peaks nicht von der Luft, sondern von Rückständen im Spektrometer herrühren und daher in der korrigierten Version nicht mehr auftreten bzw. deutlich kleiner ausfallen. Einige Substanzen zeigen in der korrigierten Darstellung sogar negative Werte, was darauf schließen lässt, dass diese durch das Spülen und Einleiten in die Probenkammer verdünnt und ausgewaschen wurden. Auffällig ist das Verschwinden des Wasser-Peaks. Dieses war folglich auf Einlagerungen von Wasser in den Wänden der Probenkammer zurückzuführen. Der CH₂³⁵Cl-Peak wurde durch die Korrektur nicht effektiv eliminiert. Dies lässt nur den Schluss zu, dass die Verunreinigung der Probenkammer durch die betreffende Substanz auf eine Verunreinigung der Zuleitungen und der Vorkammer zurückzuführen ist. Wir gehen daher davon aus, dass diese Verunreinigungen (welche auch im Restgasspektrum zu beobachten waren) auf die im letzten Teil des Versuches analysierte Substanz zurückzuführen sind. Wie wir später sehen werden, ist es durchaus sinnvoll den auffälligen Peak mit CH₂³⁵Cl zu beschriften. Die Analysen im letzten Teil dieses Versuches werden auch die Zugehörigkeit der beiden Peaks bei 84 u und 86 u auflösen (die wir jetzt noch ignorieren werden).

3.2.1 Zusammensetzung von Raumluft

Um die Zusammensetzung von Raumluft zu bestimmen, betrachten wir das mit höherer Auflösung bestimmte Spektrum in Abb. 12. Ein grafisches Herausrechnen des Restgasspektrums ist hier nicht möglich, da letzteres nicht in dem hier verwendeten Auflösungsbereich gemessen wurde.

Tabelle 1 zeigt die aus den Datensätzen abgelesenen Werte. Zur Korrektur wurden die nächstgelegenen Werte aus dem Datensatz des Restgasspektrums verwendet. Als weitere Korrektur wurden die in Abb. 12 auffälligen Peaks für atomaren Sauerstoff und Stickstoff herausgerechnet,

Spezies	Literaturwert	Messung (unkorrigiert)			Messung (korrigiert)		δ_k [%]
	Anteil [%]	Strom [pA]	Verhältnis [%]	δ_u [%]	Strom [pA]	Verhältnis [%]	
N ₂	78,084	565,300	81,04	3,8	586,160	80,48	3,1
O ₂	20,942	119,200	17,09	-18,4	132,955	18,26	-12,8
Ar	0,934	8,602	1,23	32,0	8,092	1,11	19,0
CO ₂	0,038	4,458	0,64	1581,8	1,112	0,15	301,8

Tabelle 1: Zusammensetzung von Raumluft. δ bezeichnet hier die relative Abweichung vom Literaturwert [7]. Die Verhältnisse sind auf das Volumen bzw. die Teilchenzahl bezogen.

da diese Intensitäten bei den ausgelesenen molekularen Intensitäten fehlen. Die Literaturwerte beziehen sich hier auf die Volumenverhältnisse, welche nach AVOGADRO

$$V(X) = V_m \cdot n(X) = V_m \cdot \frac{N(X)}{N_A} \quad (6)$$

den Teilchenzahlverhältnissen entsprechen (molares Volumen V_m *unabhängig* von der Spezies X). Des Weiteren beziehen sich die Literaturangaben auf *trockene* Luft, weshalb wir den omnipräsenten Wasser-Peak bei der Auswertung nicht berücksichtigt haben.

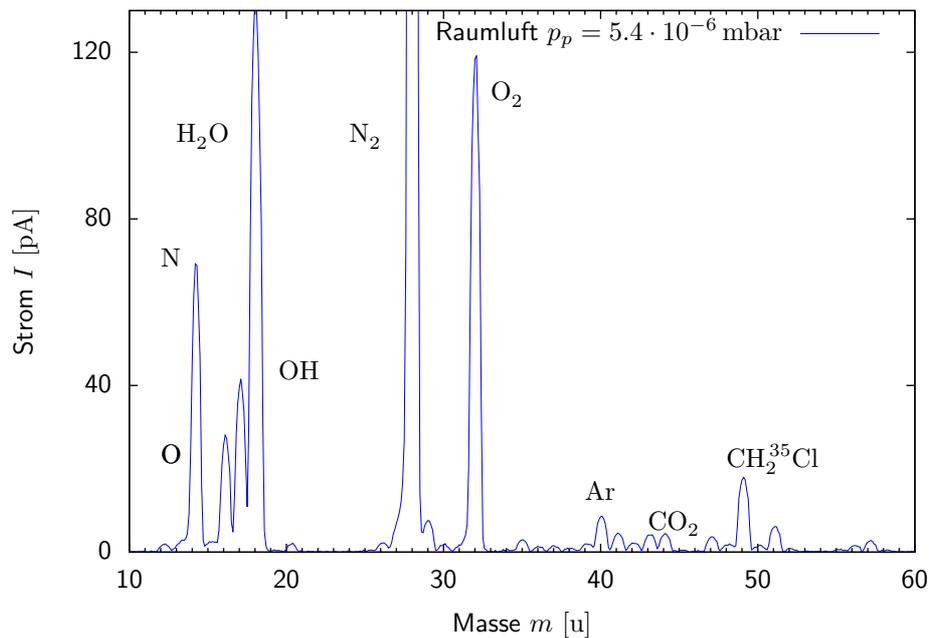


Abbildung 12: Raumluftspektrum (Detail).

Die von uns bestimmte Zusammensetzung entspricht bei den dominanten Spezies Sauerstoff und Stickstoff weitgehend den Erwartungen. Überraschend ist der vergleichsweise geringe Sauerstoffanteil wohingegen der Anteil von CO₂ deutlich zu hoch ausfällt. Dies lässt sich u.U. durch die Präsenz zweier Experimentatoren in einem Raum ohne geöffnetes Fenster erklären.

Die beiden Korrekturen haben durchweg einen positiven Einfluss auf die Übereinstimmung von Mess- zu Literaturwerten.

3.3 Analyse des Atemluftspektrums

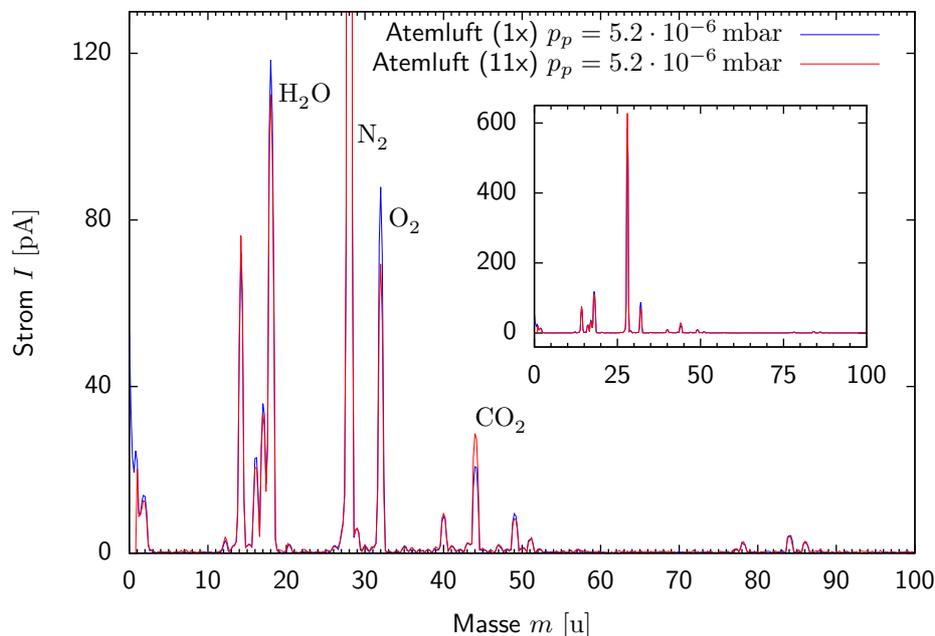


Abbildung 13: Atemluftspektrum (Übersicht).

Abb. 13 zeigt die kompletten Spektren von Atemluft, die einmal bzw. 11 mal ein- und wieder ausgeatmet wurde. Für den qualitativen Vergleich ist darauf zu achten, dass die Drücke in den Probenkammern einander entsprechen, da diese direkten Einfluss auf die gemessene Absolutintensität haben. Höhere Drücke in der Probenkammer ziehen höhere Analytkonzentrationen und damit höhere Messströme am Detektor nach sich. Da sowohl die beiden Atemluft-Messreihen als auch das Übersichtsspektrum der Raumluft bei einem Probenkammerdruck von $p_p = 5.2 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgenommen wurden, können diese im Folgenden verglichen werden.

3.3.1 Vergleich der Atem- und Raumluftspektren

In Abb. 14 sind beide Atemluft-Messreihen zusammen mit der Raumluft-Messreihe aus Abb. 11 dargestellt. Man erkennt sofort die Abnahme der Sauerstoff-Konzentration und die korrespondierende Zunahme der Kohlenstoffdioxid-Konzentration bei aufeinanderfolgenden Messreihen.

Um diese Veränderungen deutlich zu machen, wurden in Abb. 15 die Differenz von einmal eingeatmeter Atemluft zu Raumluft sowie die Differenz von einmal zu mehrfach eingeatmeter Atemluft graphisch dargestellt. Ein Ausschlag nach unten (oben) zeigt demnach die Abnahme (Zunahme) einer Spezies an.

Hierbei fallen folgende Veränderungen auf:

- In beiden Schritten nimmt die Wasser-Konzentration ab. Dies entspricht nicht unseren Erwartungen und lässt auf einen unberücksichtigten Effekt im Zusammenhang mit der Analyse der Atemluft schließen.
- In beiden Schritten nimmt die Stickstoff-Konzentration um den selben Betrag zu. Da Stickstoff bei der Atmung nicht in den Blutkreislauf transferiert wird, muss sich diese Zunahme durch andere Effekte erklären lassen.

- In beiden Schritten nimmt die Sauerstoff-Konzentration ab. Dies entspricht den Erwartungen.
- Ebenso steigt die Kohlenstoffdioxid-Konzentration in jedem Schritt an. Auch dies lässt sich durch den menschlichen Stoffwechsel erklären.
- Der im vorherigen Abschnitt detektierte Argon-Peak ändert sich erwartungsgemäß nicht, da Edelgase in der Lunge nicht absorbiert werden.

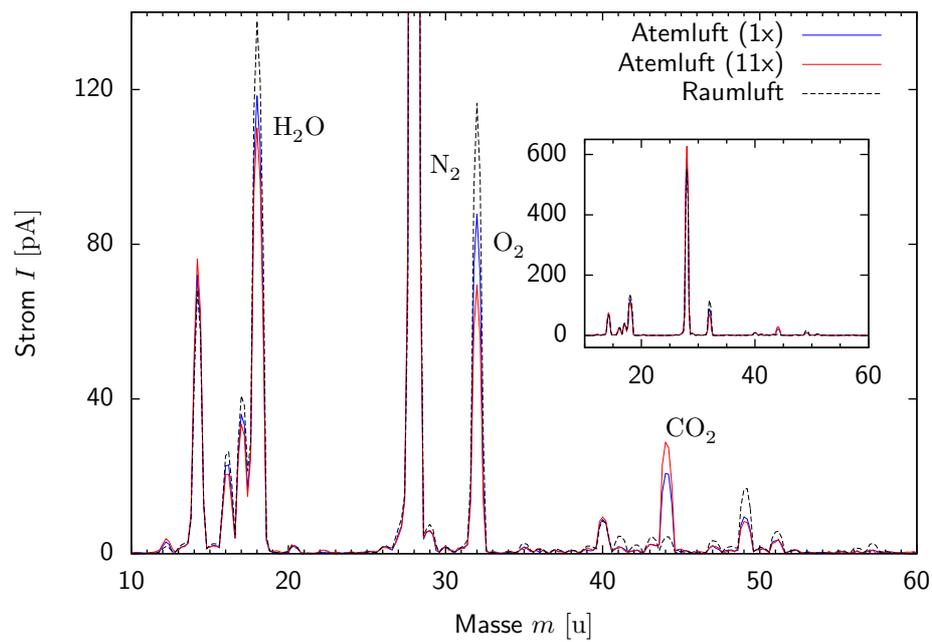


Abbildung 14: Atemluftspektrum im Vergleich zum Raumluftepektrum.

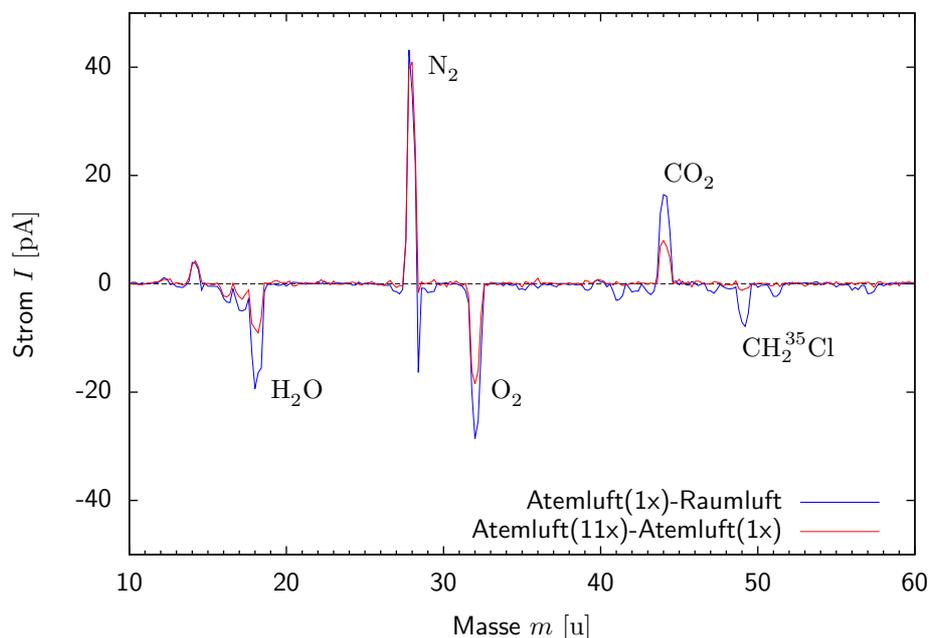


Abbildung 15: Veränderungen im Massenspektrum bei ein- und mehrmaligem Einatmen der Luft.

3.4 Analyse des Kryptonspektrums

Nach mehrfachem Spülen der Vorkammer mit Krypton (6 Durchgänge) ergab sich das Massenspektrum in Abb. 16. Man erkennt die üblichen Wasser- und Stickstoffpeaks. Das eigentliche Kryptonpektrum besteht aus mehreren um 84 u angesiedelten Peaks, die den unterschiedlichen Isotopen des Edelgases entsprechen. Bei 42 u findet sich im Spektrum die Signatur der zweifach ionisierten Krypton-Atome. Da Krypton als Edelgas atomar vorliegt, sind keine Fragmente zu erwarten. Ein Vergleich mit dem Massenspektrum der NIST-Datenbank [4] verifiziert die Kryptonsignatur sowohl im 84 u- als auch im 42 u-Bereich.

3.4.1 Isotopenverhältnisse des Kryptons

Isotop	Literaturwerte [6]		Messwerte		δ
	Stabilität	Verhältnis	Detektorstrom	Verhältnis	
	[a]	[%]	[pA]	[%]	[%]
^{78}Kr	$2 \cdot 10^{21}$	0,35	2,06	0,42	18,8
^{80}Kr	stabil	2,25	11,17	2,25	0,2
^{81}Kr	229000	In Spuren	nicht detektiert	–	–
^{82}Kr	stabil	11,60	58,13	11,73	1,1
^{83}Kr	stabil	11,50	58,16	11,74	2,1
^{84}Kr	stabil	57,00	282,10	56,93	-0,1
^{85}Kr	10,756	In Spuren	nicht detektiert	–	–
^{86}Kr	stabil	17,30	83,91	16,93	-2,1

Tabelle 2: Isotopenverhältnis von Krypton (δ bezeichnet hier die relative Abweichung von Mess- und Literaturwert [6]).

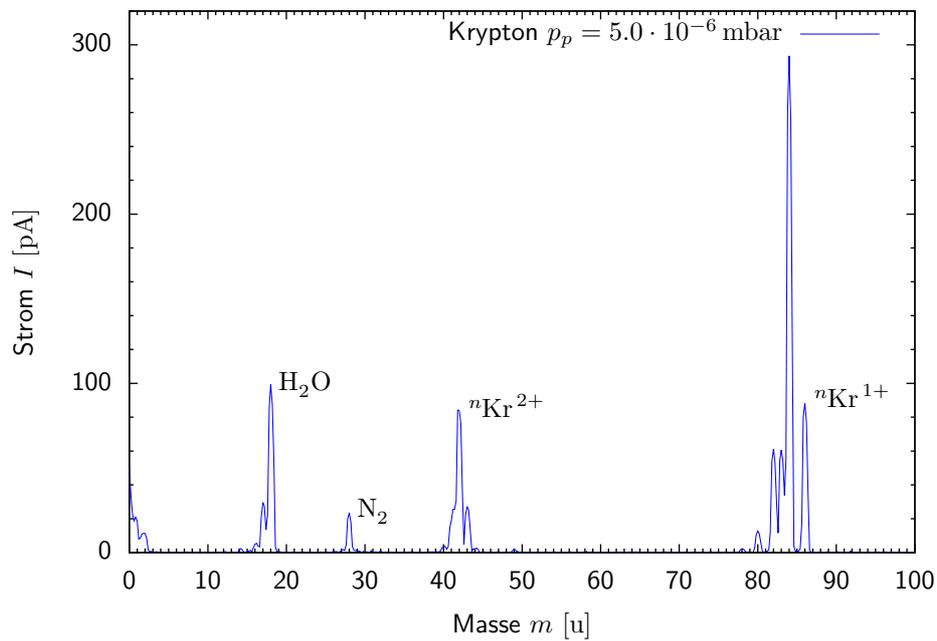


Abbildung 16: Kryptonspektrum (Übersicht).

Um das Isotopenverhältnis von Krypton zu bestimmen, wurde der 84 u-Bereich des Spektrums mit höherer Auflösung untersucht (siehe Abb. 17). Man erkennt nun deutlich 6 verschiedene Spezies, die mit unterschiedlichen Häufigkeiten im Analyten vorkommen. Die maximalen Intensitäten wurden den Analysedaten entnommen und in Tabelle 2 mit den Literaturwerten verglichen.

Demnach wurden alle stabilen Isotope, die nicht in Spuren Bestandteil von Krypton sind, nachgewiesen. Auch das de facto stabile ${}^{78}\text{Kr}$ konnte detektiert werden. Die Abweichungen der gemessenen Verhältnisse von den Literaturwerten sind für die häufigsten Isotope im Prozentbereich. Ausschließlich das seltene ${}^{78}\text{Kr}$ wurde mit großer relativer Abweichung nachgewiesen, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Spektrometers bei solch geringen Konzentrationen zwangsläufig zu großen Fehlern führt (Beschränkung durch die Detektorempfindlichkeit bzw. die Stromauflösung).

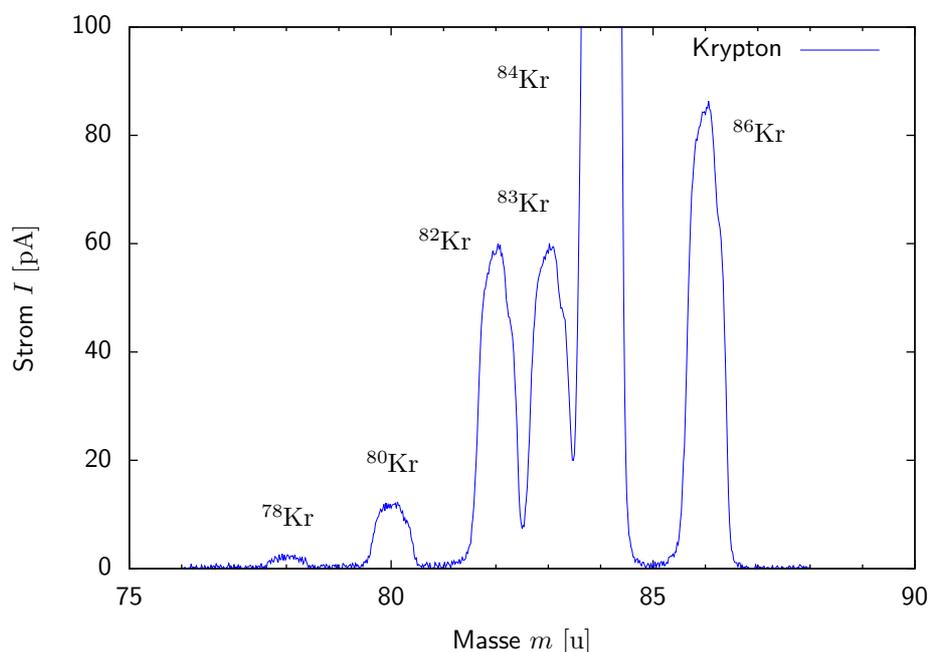
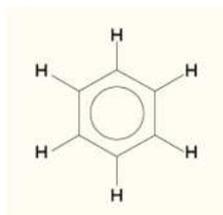


Abbildung 17: Kryptonspektrum (Detail).

3.5 Analyse des Benzolspektrums

Als erste flüssige Substanz wurde Benzol (C_6H_6) als Repräsentant der großen Familie aromatischer Kohlenwasserstoffe untersucht. Die Strukturformel



deutet den aromatischen Ring (delokalisiertes π -Elektronenorbital) durch einen Kreis im Zentrum des Hexagons aus Kohlenstoff-Atomen an.

Das gemessene Gesamtspektrum ist in Abb. 18 dargestellt. Ein Vergleich mit der Datenbank von [4] identifiziert die in Abb. 18 gekennzeichneten Gruppen eindeutig als Signatur von Benzol. Zudem erkennt man trotz 7-fachem Spülen mit Benzoldampf die üblichen Wasser- und Stickstoff-Peaks.

Die Abbildungen 19, 20 und 21 zeigen 3 der Gruppen im Detail:

- In Abb. 19 ist Gruppe G_5 dargestellt. Sie enthält den dominierenden Benzol-Peak bei 78 u sowie links davon eine Kaskade von Fragmenten, die durch Abspaltung von Wasserstoff-Atomen aus Benzol hervorgegangen sind. Interessant ist der $C_6H_6^*$ -Peak. Hierbei handelt es sich um Benzolmoleküle, bei welchen eines der ^{12}C Atome durch das seltene (aber stabile) ^{13}C -Isotop ersetzt wurde. ^{13}C macht nur 1,1 % des natürlichen Kohlenstoffs aus. Da Benzol aber aus 6 Kohlenstoffatomen besteht, steigt die Wahrscheinlichkeit ein Benzol-Molekül mit einem schwereren C-Isotop zu messen um das 6-fache.
- Die Gruppe G_4 besteht aus 3 dem Benzol zuzuordnenden Peaks. Rechnerisch wären Fragmente vom Typ C_5H_n möglich. Nach [4] existieren diese aber nicht.

- In Abb. 20 ist Gruppe G_3 dargestellt. Hier finden sich die C_4 -Fragmente des Benzols (z.B. ionisiertes Butadien C_4H_2). Die Verbindungen mit einem schwereren ^{13}C -Isotop führen zu je einem um 1 u nach rechts versetzten Peak. Dieser wird bis auf beim Butatrien C_4H_4 vom jeweils nächsten Fragment überlagert.
- In Abb. 21 ist Gruppe G_2 dargestellt. Diese enthält vermutlich eine Mischung aus den C_3 -Fragmenten des Benzols wie auch den zweifach ionisierten C_6 -Fragmenten (darunter auch das zweifach ionisierte Benzol selbst). Auch hier lässt sich ein schwacher um 1u nach rechts verschobener Peak beobachten, der auf das im Benzol verbaute ^{13}C -Isotop zurückzuführen ist. Ohne detaillierte Informationen über die Stabilität und Ionisierbarkeit der rechnerisch möglichen Fragmente ist es praktisch unmöglich die Zusammensetzung der einzelnen Peaks anzugeben.
- In Abb. 22 ist Gruppe G_1 abgebildet. Diese enthält bei 28 u den dominanten Stickstoff-Peak. Dennoch sind gemäß [4] die Peaks bei 25 u, 26 u, 27 u und ein Teil der Intensität bei 28 u auf Fragmente des Benzols zurückzuführen. Der Peak bei 26 u wird vermutlich durch eine Mischung von dreifach ionisiertem Benzol und einem C_2 -Fragment erzeugt. Die restlichen Peaks sind auf Grund der geringen Häufigkeiten der einfach ionisierten C_6 -Fragmente weitgehend auf C_2 -Fragmente und nicht auf dreifach ionisierte C_6 -Fragmente zurückzuführen.

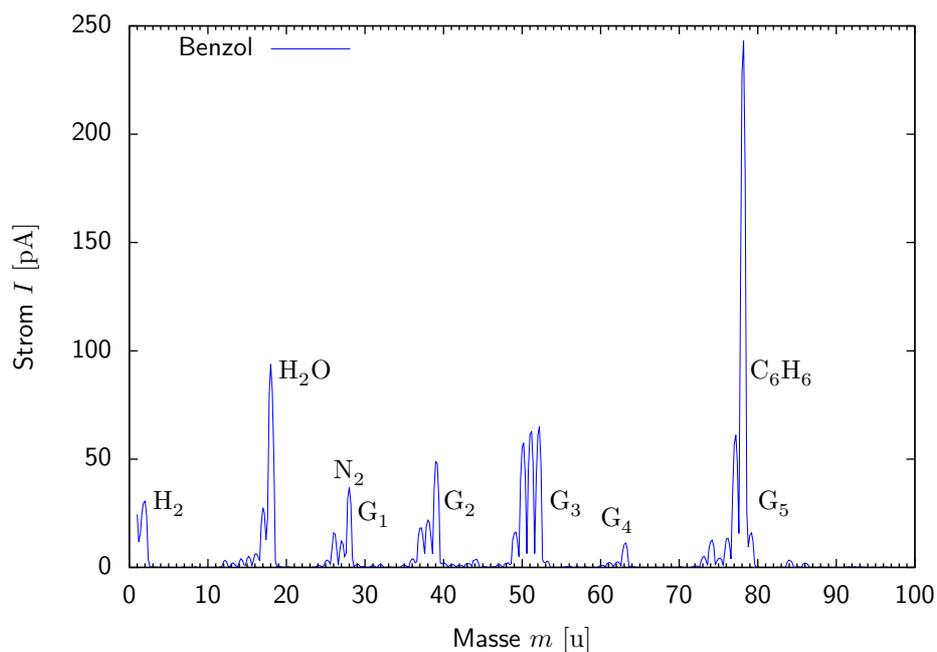
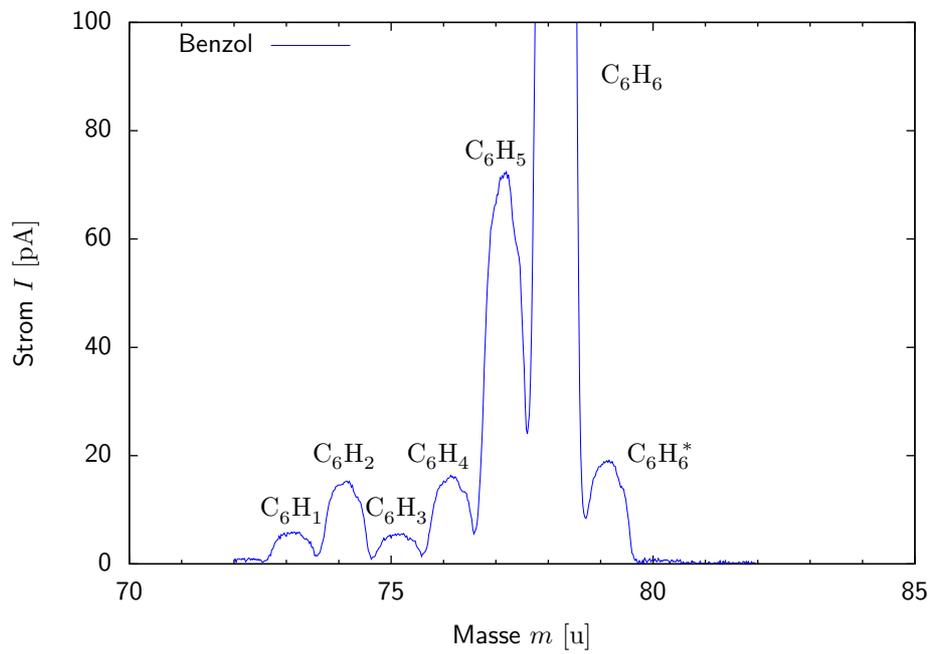
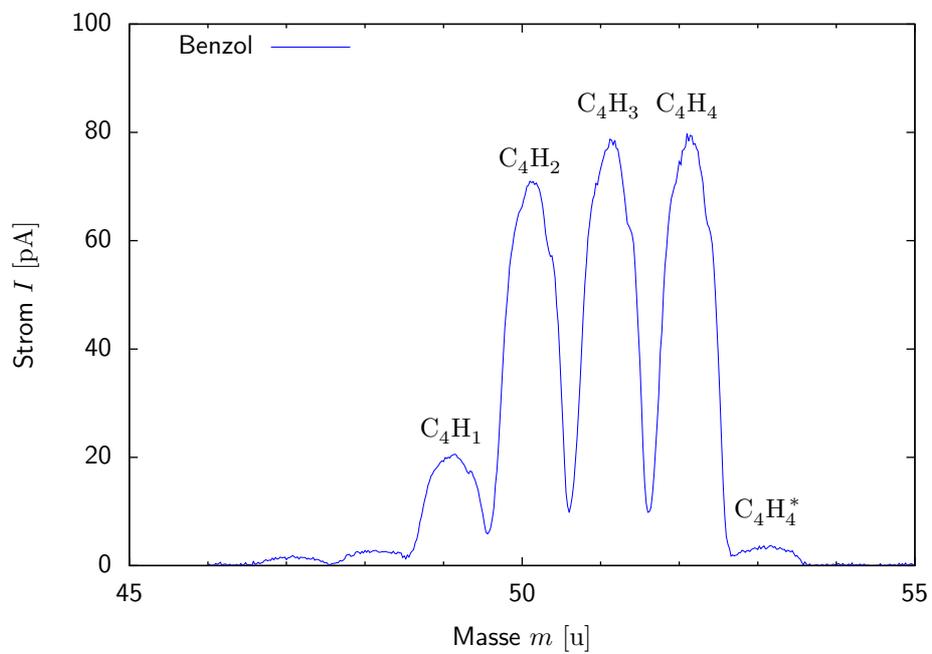
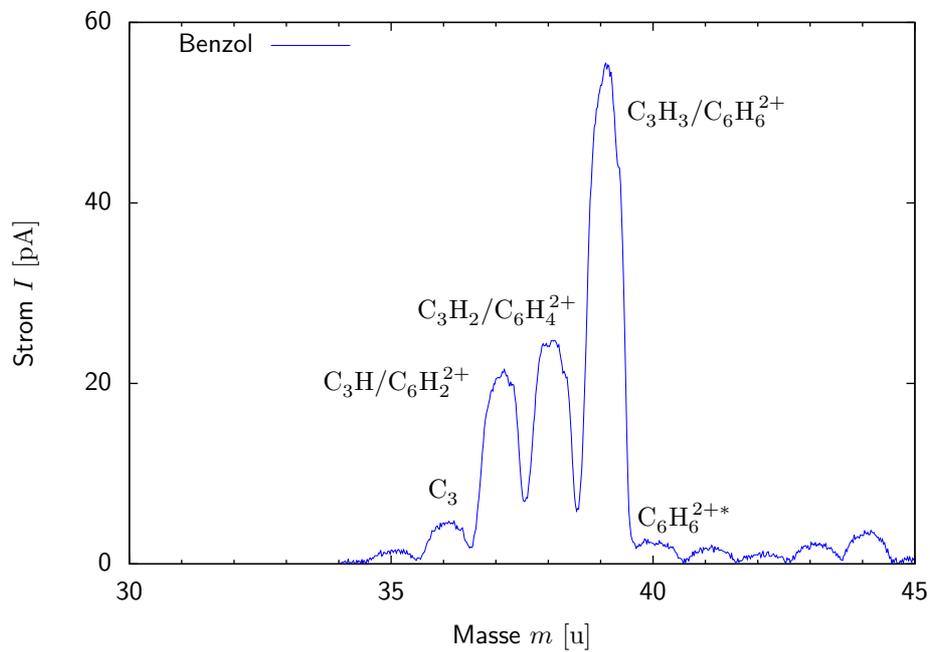
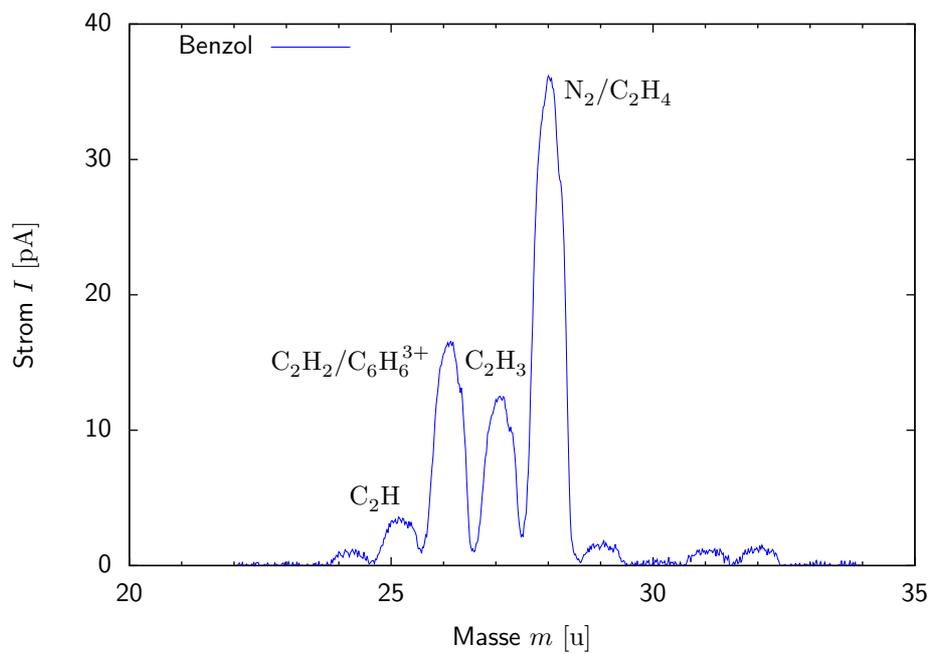


Abbildung 18: Benzolspektrum (Übersicht).

Abbildung 19: Benzolspektrum (Detail, Gruppe G_5).Abbildung 20: Benzolspektrum (Detail, Gruppe G_3).

Abbildung 21: Benzolspektrum (Detail, Gruppe G₂).Abbildung 22: Benzolspektrum (Detail, Gruppe G₁).

3.6 Analyse des Hexanspektrums

Als zweites organisches Lösungsmittel untersuchen wir den gesättigten Kohlenwasserstoff Hexan C_6H_{14} . Handelt es sich um n-Hexan lässt sich das unverzweigte Isomer darstellen als

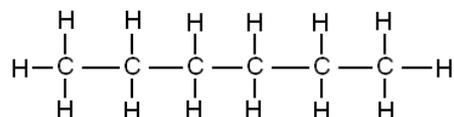


Abb. 23 zeigt das gemessene Gesamtspektrum der Probe. Trotz 8-fachen Spühlens der Vorkammer mit Hexandampf lassen sich dominante Wasser- und Stickstoff-Peaks messen. Zudem erkennen wir eine Restsignatur von Benzol, das im Versuch direkt davor analysiert wurde. Diese Peak-Gruppen sind in Abb. 23 mit *B* gekennzeichnet und werden im Folgenden ignoriert.

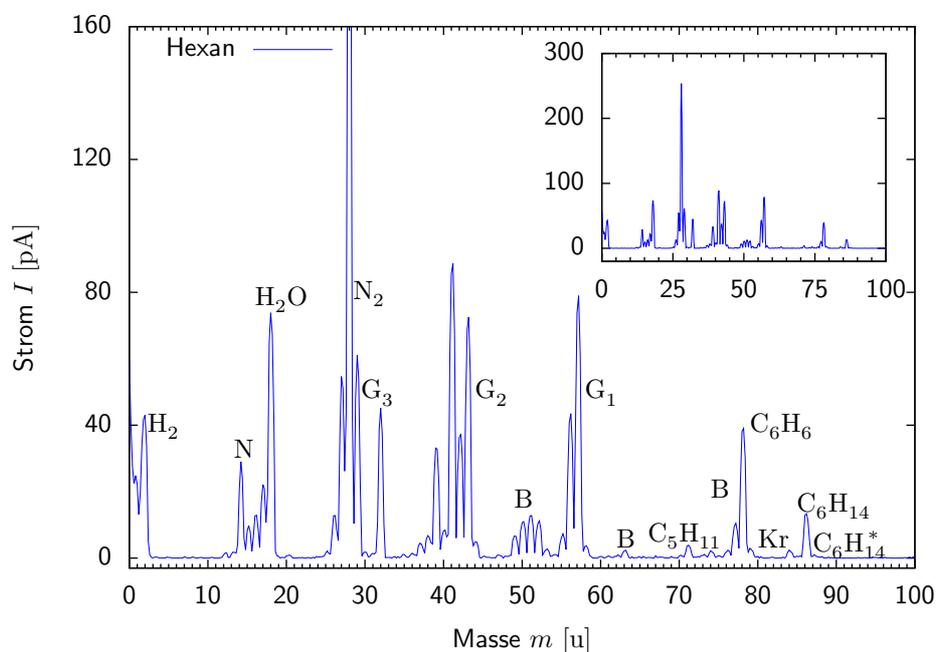
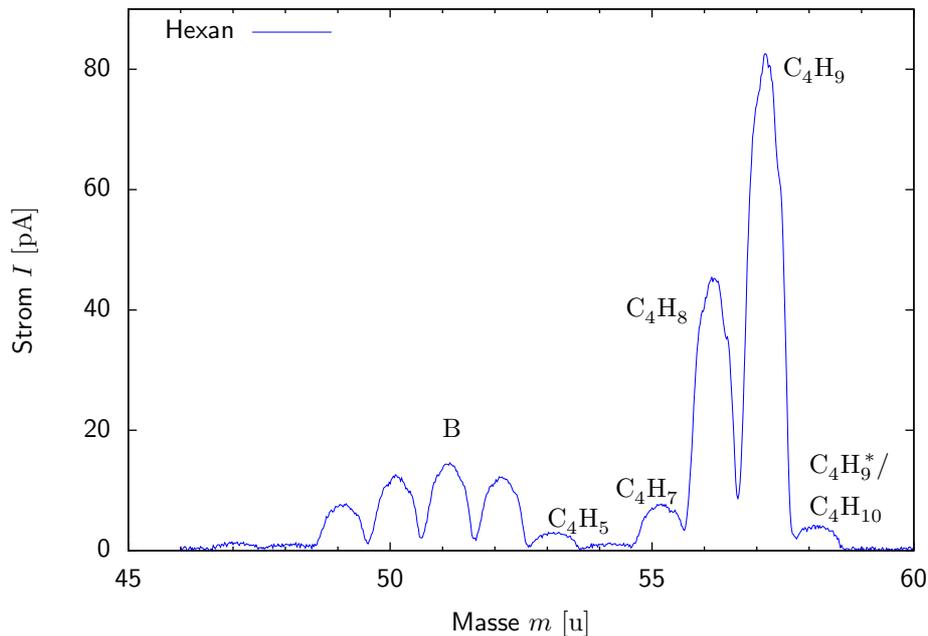


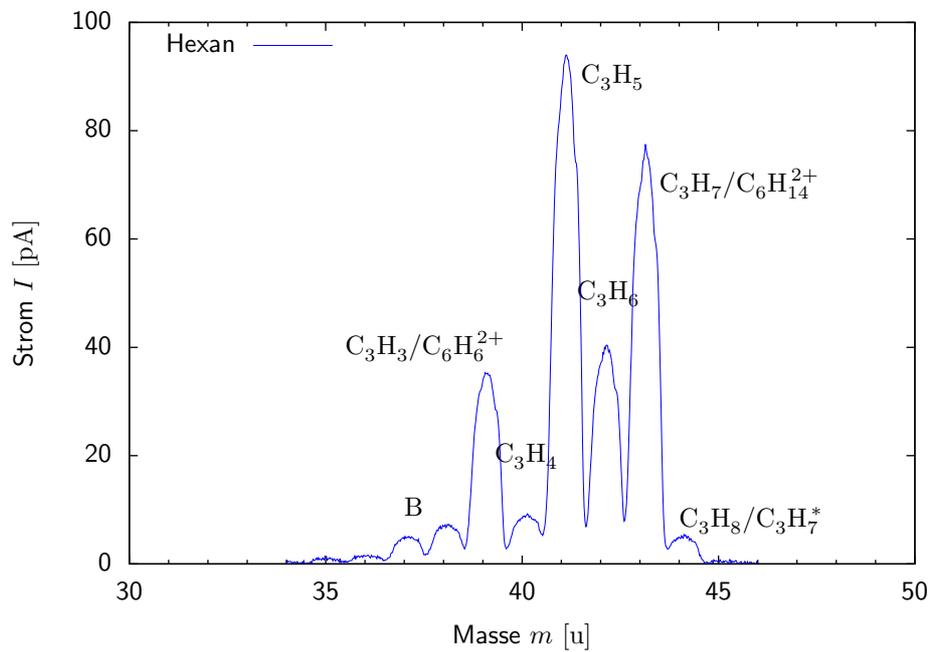
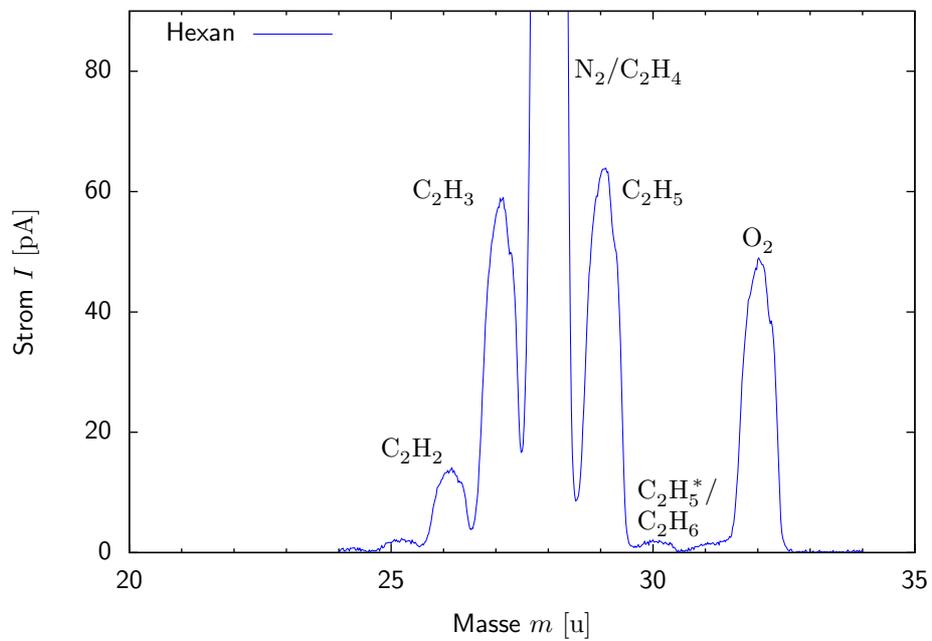
Abbildung 23: Hexanspektrum (Übersicht).

Die Analyse der Peaks im Spektrum von Hexan ergibt Folgendes:

- Der einfach ionisierte Hexan-Peak liegt bei 86 u und wird rechts von einem beinahe unscheinbaren Peak bei 87 u begleitet. Dieser ist wieder auf das schwerere ^{13}C -Isotop zurückzuführen. Der 84 u-Peak links von Hexan ist vermutlich auf Krypton-Reste zurückzuführen (dieser Peak war schon bei Benzol zu beobachten).
- Bei 71 u erkennt man einen vergleichsweise kleinen Peak, der gemäß [4] auf ein Hexan-Fragment zurückzuführen sein muss. Es handelt sich hier um ein t-Pentyl-Kation C_5H_{11} , also ein C_5 -Hexan-Fragment.
- Abb. 24 zeigt die Peak-Gruppe G_1 . Die Peaks bis einschließlich 52 u sind auf Benzol-Fragmente zurückzuführen. Bei den Peaks 55 u, 56 u, 57 u und 58 u handelt es sich um C_4 -Hexan-Fragmente. Der 58 u-Peak wird vermutlich zum großen Teil von C_4H_9^* hervorgerufen, wobei aber Beiträge durch ionisiertes Butan – zumindest rechnerisch – nicht ausgeschlossen werden können.

- Abb. 25 zeigt die Peak-Gruppe G_2 . Die Peaks bis einschließlich 38 u sind auf C_3 -Benzol-Fragmente und mehrfach ionisierte C_6 -Benzol-Fragmente zurückzuführen. Auch der Peak bei 39 u ist gemäß obiger Analyse zum Teil durch $C_6H_6^{2+}$ hervorgerufen. Der Hauptbeitrag rührt aber von C_3H_3 als C_3 -Fragment des Hexans her. Die restlichen Peaks werden durch C_3 -Fragmente des Hexans hervorgerufen. Dabei kann ein Teil der Intensität bei 43 u u.U. auf zweifach ionisiertes Hexan zurückgeführt werden. Wie üblich lässt sich der Peak rechts außen (44 u) sowohl durch ein Isotopenderivat des vorherigen Peaks als auch durch ein um ein Wasserstoff-Atom reicheres Fragment erklären. Den Verhältnissen zufolge wird ein Großteil des Peaks vermutlich durch $C_3H_7^*/C_6H_{14}^{2+*}$ hervorgerufen.
- Abb. 26 zeigt die Peak-Gruppe G_3 . Diese wird durch die C_2 -Fragmente des Hexans erzeugt. Man erkennt wider den Isotopen-Peak rechts von C_2H_5 . Dreifach ionisiertes Hexan würde auf Grund der Einheitsauflösung des Spektrographen zur rechten Flanke des 29 u-Peaks beitragen. Da die Konzentration von einfach ionisiertem Hexan schon vergleichsweise gering war, spielt dreifach ionisiertes Hexan hier kaum eine Rolle. Bemerkenswert ist die Detektion von Sauerstoff. Diese lässt in Verbindung mit dem offensichtlichen Stickstoffbeitrag zum 28 u-Peak den Schluss zu, dass der Hexan-Dampf mit Raumluft verunreinigt war.
- Betrachtet man den Bereich links von Wasser genauer (siehe Abb. 23), fällt ein zusätzlicher Peak bei 15 u auf, der sich nicht durch das Vorhandensein von Stickstoff (N bei 14 u), Wasser (OH bei 17 u) und Sauerstoff (O bei 16 u) erklären lässt. Dieser Peak ist nach [4] Hexan zuzuordnen und wird von Methyl-Kationen CH_3 verursacht.

Abbildung 24: Hexanspektrum (Detail, Gruppe G_1).

Abbildung 25: Hexanspektrum (Detail, Gruppe G₂).Abbildung 26: Hexanspektrum (Detail, Gruppe G₃).

3.7 Analyse des Spektrums der unbekannt Probe

Im Spektrum der unbekannt Probe (Abb. 27) erkennen wir sofort den Wasser- und Stickstoff-Peak sowie deren Fragment-Signatur. Alle anderen Fragment-Banden sind bisher unbekannt und daher dem Analyten zuzuordnen. Wir analysieren die 3 Peak-Gruppen – wie sie im Spektrum eingezeichnet sind – getrennt:

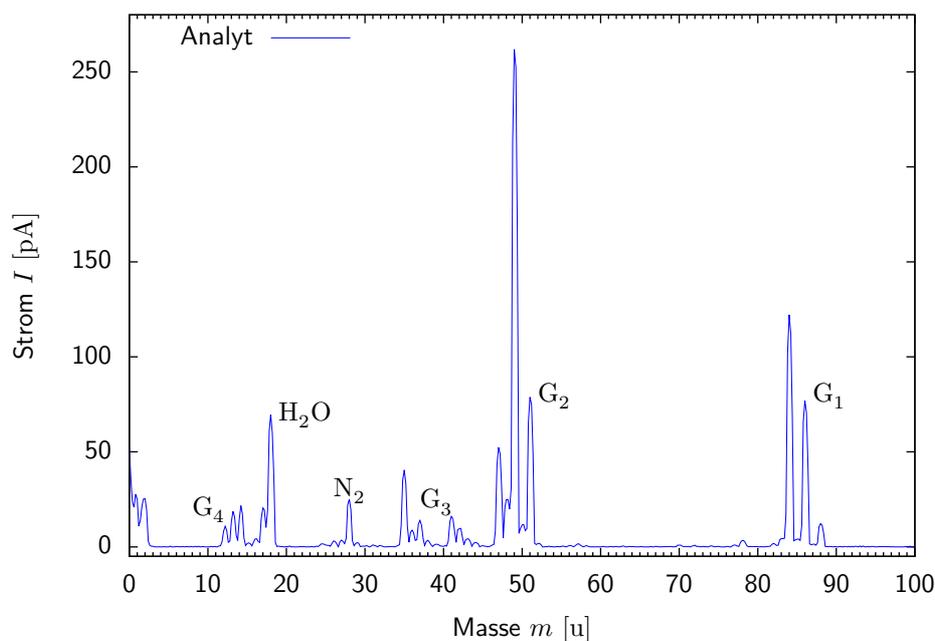


Abbildung 27: Unbekanntes Spektrum (Übersicht).

- Abb. 30 zeigt die Peak-Gruppe G_3 . Hier fällt der dominante 35 u-Peak auf. Eine kurze Recherche in [4] ergibt ^{35}Cl als möglichen Kandidaten. Ein Peak bei 37 u weist auf das Chlorisotop ^{37}Cl hin. Das Verhältnis der Intensitäten ließt man aus den Datensätzen zu 74,6% und 25,4% ab. Dies stimmt mit dem Isotopenverhältnis von Chlor überein: Natürliches Chlor besteht zu 75,77% aus ^{35}Cl und zu 24,23% aus ^{37}Cl [5]. Damit suchen wir nach einer chlorhaltigen klaren Flüssigkeit, die Signaturen im Bereich von 84 u erzeugt. Damit handelt es sich vermutlich um einen chlorierten Kohlenwasserstoff. Eine Suche in der Datenbank von [4] liefert Dichlormethan CH_2Cl_2 als Kandidaten. Ein Vergleich mit dem Massenspektrum in der Datenbank verifiziert die Vermutung. Die Peaks rechts neben den ionisierten Chloratomen werden von eben diesen im protonierten Zustand erzeugt. Die zweite Peak-Bande wird vermutlich sowohl durch C_3 -Fragmente erzeugt (diese können vom Hexan herrühren aber auch aus vollständig dechlorierten Analyt-Molekülen entstanden sein) als auch durch zweifach ionisierte Dichlormethan-Moleküle (wobei diese sich durch 3 Isotopenkonfigurationen unterscheiden, siehe unten).
- Die Signaturen von Chlormolekülen Cl_2 sind bei 70 u, 72 u und 74 u äußerst schwach ausgeprägt zu erkennen.
- Abb. 29 zeigt die Peak-Gruppe G_2 . Diese wird von allen einfach dechlorierten Fragmenten des Dichlormethan erzeugt. Dabei sind viele der Peaks Produkt mehrerer Spezies auf Grund der durch die beiden Chlorisotope ermöglichten Kombinationsvielfalt (Summenformeln mit * bezeichnen hier solche, die ein ^{13}C enthalten).

- Abb. 28 zeigt die Peak-Gruppe G_1 . Man erkennt die unterschiedlichen Isotopenkombinationen des Dichlormethans CH_2Cl_2 . Jede der drei Kombinationen der Chlor-Isotope ergibt entsprechend der Häufigkeitsverteilung um 2 u voneinander getrennte Peaks. Die schwachen Signale bei 85 u und 87 u sind auf ^{13}C Isotope sowie auf deprotonierte Moleküle zurückzuführen.
- In Abb. 27 erkennt man noch 3 Peaks in Gruppe G_4 . Der 12 u-Peak zeigt die Existenz einzelner ionisierter C-Atome. Bei 13 u erkennt man den CH-Peak und bei 14 u eine Überlagerung aus atomarem Stickstoff N und CH_2 .

Die detaillierte Analyse führt zu dem eindeutigen Schluss, dass es sich bei dem Analyten um **Dichlormethan** CH_2Cl_2 gehandelt hat:

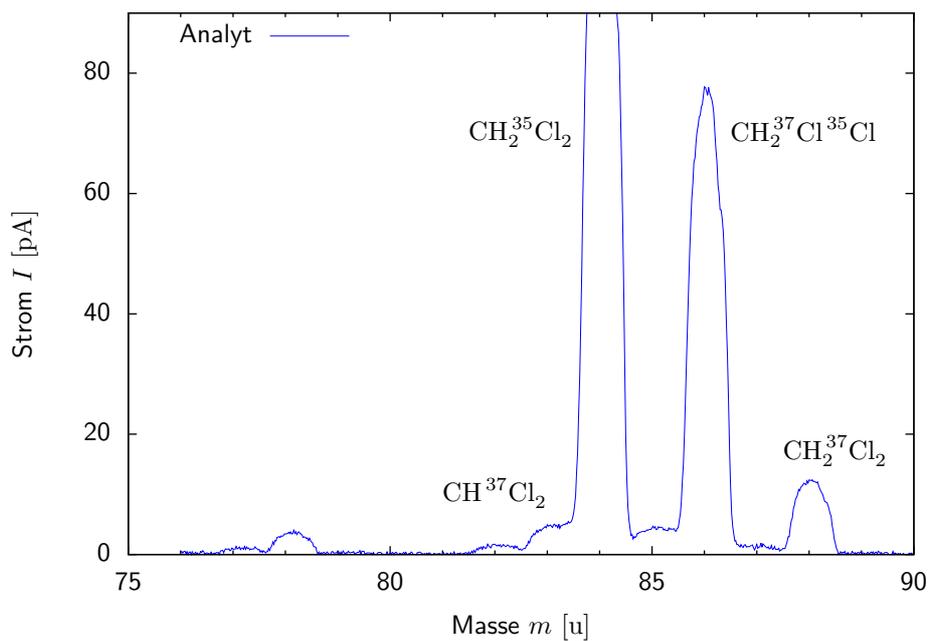
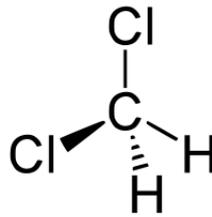
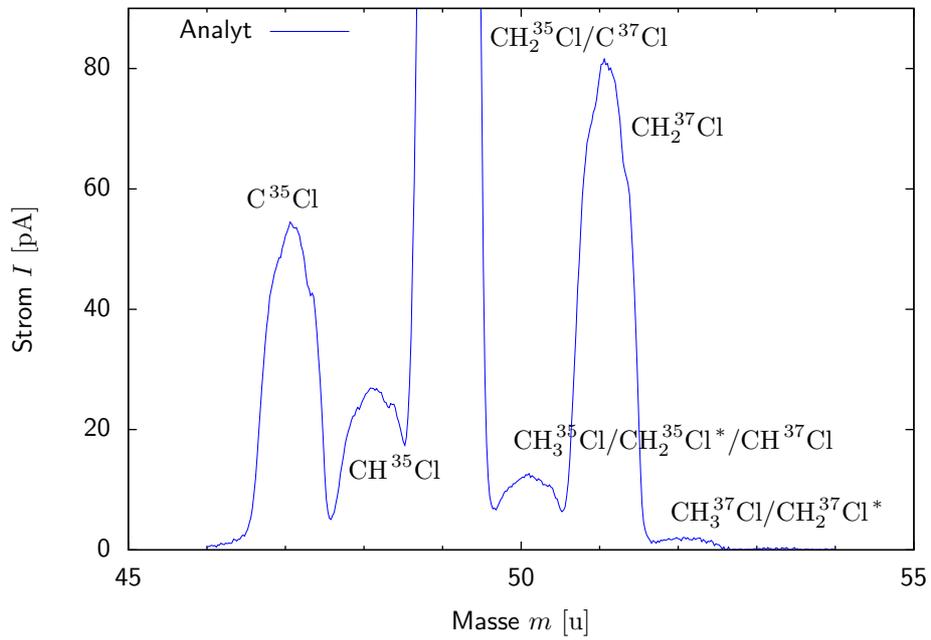
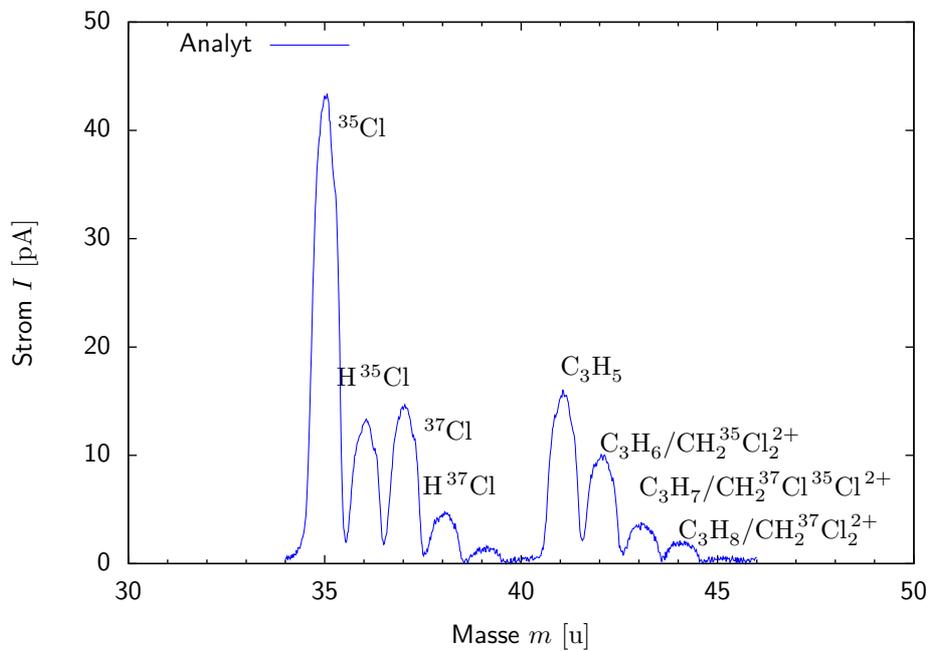


Abbildung 28: Unbekanntes Spektrum (Detail, Gruppe G_1).

Abbildung 29: Unbekanntes Spektrum (Detail, Gruppe G_2).Abbildung 30: Unbekanntes Spektrum (Detail, Gruppe G_3).

4 Fehlerdiskussion

4.1 Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit des QMS

Wie man anhand der Massenspektren der vorherigen Versuche erkennt, besitzt das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer eine Einheitsauflösung

$$\Delta m_{min} = 1u \quad (7)$$

Demnach können im Bereich $m \in [0, 100]u$ zwei Teilchen der Massen m_1 und m_2 noch getrennt detektiert werden, wenn $|m_2 - m_1| \geq \Delta m_{min}$. Aus diesem Grund können z.B. zweifach ionisierte Moleküle mit ungerader Massenzahl m nicht als einzelner Peak aufgelöst werden. Vielmehr trägt deren Intensität zur Höhe der angrenzenden Peaks bei $\lfloor \frac{m}{2} \rfloor$ und $\lceil \frac{m}{2} \rceil$ bei.

Es ist zwar möglich die Massengenauigkeit auf bis zu 100ppu hochzustellen, dies beeinflusst aber nur die Frequenzabstände, in welchen das QMS die Detektorintensität misst (vgl. Grundlagen: das QMS erfasst das Massenspektrum durch Variation der Frequenz des Quadrupolfeldes). Die technisch bedingte Auflösung der Anordnung (die z.B. von der Qualität des Quadrupolfeldes abhängt) lässt sich dadurch aber nicht erhöhen. Dies ist vergleichbar mit einer Digitalkamera: Die durch Linsenfehler und Beugungseffekte beschränkte Auflösung lässt sich auch durch Verwendung eines höher auflösenden CCD-Chips nicht verbessern.

Ob eine Spezies detektiert werden kann oder nicht, hängt natürlich von der am Detektor eintreffenden Intensität des Ionenstroms ab. Fällt dieser zu klein aus, lässt das Rauschen des Ionen-detektors (Elektronenmultiplier) keine einwandfreie Detektion mehr zu. Dies lässt sich bei obigen Messreihen vor allem an den "Spitzen" flacher Peaks im Bereich von $I \leq 1pA$ beobachten. Wie groß der absolute Detektorstrom ist hängt empfindlich vom in der Probenkammer herrschenden Druck ab. Je höher dieser eingestellt wird, desto mehr Moleküle werden ionisiert und können am Detektor ein Signal auslösen. Die maximale Detektorstromstärke ist aber nach oben durch die technischen Spezifikationen des Elektronenmultipliers beschränkt. Zudem muss die Ionenstromdichte klein genug sein, sodass die Trajektorien der Ionen im Quadrupolfeld nicht durch zufällige Stöße mit anderen Teilchen gestört werden.

5 Zusammenfassung

Analyse des Raumlufspektrums Die Analyse des Raumlufspektrums bestätigte die Erwartung, wonach Stickstoff mit 80,5 % den größten Anteil an gewöhnlicher Raumluft hat. Als zweithäufigster Bestandteil wurde molekularer Sauerstoff mit 18,3% identifiziert, gefolgt von Argon mit 1,1%. Als einziges Spurengas konnte Kohlenstoffdioxid mit einem Anteil von 0,15% identifiziert werden. Der niedrige Sauerstoffgehalt bei vergleichsweise hohem CO₂-Gehalt lässt sich vermutlich durch die verbrauchte Luft im ungelüfteten Labor erklären. Im Groben stimmen die gemessenen Werte mit den Literaturwerten überein.

Analyse des Atemlufspektrums Das Atemlufspektrum (AL) unterschied sich qualitativ in 4 Spezies von der unverbrauchten Raumluft (RL): (i) Der Wassergehalt nimmt von der RL zur AL(1x) und von der AL(1x) zur AL(11x) ab. (ii) Der Stickstoffgehalt nimmt von der RL zur AL(1x) und von der AL(1x) zur AL(11x) um den selben Betrag zu. (iii) Der Sauerstoffgehalt nimmt von der RL zur AL(1x) etwas mehr ab, als von der AL(1x) zur AL(11x). (iv) Der CO₂-Gehalt steigt von der RL zur AL(1x) etwas mehr an, als von der AL(1x) zur AL(11x).

Während die Beobachtungen (i) und (ii) nicht durch Stoffwechselprozesse des Menschen erklärt werden können, decken sich die Beobachtungen (iii) und (iv) mit den Erwartungen.

Analyse des Kryptonspektrums Die Isotopenverhältnisse des Kryptons konnten mit hinreichender Genauigkeit bestätigt werden. Hierbei wurden alle 6 (de facto) stabilen Krypton-Isotope, die nicht in Spuren vorkommen, nachgewiesen. Die gemessenen Verhältnisse entnehme man Tabelle 2.

Analyse des Benzolspektrums Das von Benzol gemessene Massenspektrum konnte mit der Literatur [4] verglichen und verifiziert werden. Es wurden unterschiedliche Fragmentierungen nachgewiesen.

Analyse des Hexanspektrums Das von Hexan gemessene Massenspektrum konnte mit der Literatur [4] verglichen und ebenfalls verifiziert werden. Es wurden unterschiedliche Fragmentierungen nachgewiesen. Hierbei fiel auf, dass Hexan stärker fragmentiert als Benzol, da vergleichsweise wenig Hexan direkt nachgewiesen werden konnte, wohingegen der Benzol-Peak das Massenspektrum desselbigen dominiert.

Analyse des Spektrums der unbekannt Probe Das Spektrum der unbekannt Probe trug die Signatur von Chlor (genauer: seiner beiden Isotope). Eine detaillierte Analyse der Fragmentierung ließ den Schluss zu, dass es sich um Dichlormethan CH₂Cl₂ handelt.

Abbildungsverzeichnis

1	Schematischer Aufbau des Parabelspektrographen von J.J. Thomson (Quelle: [2]).	5
2	Schematischer Aufbau eines einfachen Sektorfeld-Massenspektrometers mit WIENSCHEM-Filter (links) und eines doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometers (rechts) (Quelle: [2]).	6
3	Schematischer Aufbau eines Flugzeit-MS.	7
4	Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers (Quelle: [2]). (a) Äquipotentiallinien des Quadrupolfeldes; (b) Ideale, hyperbolische Elektroden; (c) In der Praxis verwendete runde Elektroden.	8
5	Stabilitätsbereich des QP-MS (rot) (Quelle: [2]).	8
6	Schematischer Aufbau einer Drehschieberpumpe (links) und einer Turbomolekularpumpe (rechts).	10
7	Schematischer Aufbau eines Pirani-Vakuummeters (links) mit Beschaltung (rechts).	11
8	Schematischer Aufbau eines Penning-Vakuummeters (links) und eines Bayard-Alpert-Vakuummeters (rechts) (Quelle: [1]).	11
9	Schematischer Versuchsaufbau [3] (links: Vorkammer mit Probenzufuhr, rechts: Probenkammer und QMS).	13
10	Das Restgasspektrum des Quadrupol-Massenspektrometers.	16
11	Raumluftspektrum (Übersicht).	17
12	Raumluftspektrum (Detail).	18
13	Atemluftspektrum (Übersicht).	19
14	Atemluftspektrum im Vergleich zum Raumluftspektrum.	20
15	Veränderungen im Massenspektrum bei ein- und mehrmaligem Einatmen der Luft.	21
16	Kryptonspektrum (Übersicht).	22
17	Kryptonspektrum (Detail).	23
18	Benzolspektrum (Übersicht).	24
19	Benzolspektrum (Detail, Gruppe G_5).	25
20	Benzolspektrum (Detail, Gruppe G_3).	25
21	Benzolspektrum (Detail, Gruppe G_2).	26
22	Benzolspektrum (Detail, Gruppe G_1).	26
23	Hexanspektrum (Übersicht).	27
24	Hexanspektrum (Detail, Gruppe G_1).	28
25	Hexanspektrum (Detail, Gruppe G_2).	29
26	Hexanspektrum (Detail, Gruppe G_3).	29
27	Unbekanntes Spektrum (Übersicht).	30
28	Unbekanntes Spektrum (Detail, Gruppe G_1).	31
29	Unbekanntes Spektrum (Detail, Gruppe G_2).	32
30	Unbekanntes Spektrum (Detail, Gruppe G_3).	32

Literatur

- [1] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. 5., neu bearb. u. aktual. Aufl. Springer, Berlin, 2008. – ISBN 9783540792949
- [2] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. 4., überarbeitete Auflage. Springer, Berlin, 2010. – ISBN 9783642039102
- [3] GOMPF, Bruno: *Fortgeschrittenen Praktikum: Massenspektrometrie*. Universität Stuttgart, 5 2011
- [4] NIST: *Species Data by Molecular Weight*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/mw-ser.html>
- [5] WIKIPEDIA: *Chlor*. <https://secure.wikimedia.org/wikipedia/de/wiki/Chlor>
- [6] WIKIPEDIA: *Krypton*. <https://secure.wikimedia.org/wikipedia/de/wiki/Krypton>
- [7] WIKIPEDIA: *Luft*. <https://secure.wikimedia.org/wikipedia/de/wiki/Luft>