

## Versuchsanleitung im Fortgeschrittenenpraktikum Physik



### **Angewandte Physik**

FP 16 – Massenspektrometrie

Versuchsraum D.11.16a

Betreuer Christian Linke

Raum D.07.05 / Tel.: 3814

linke@uni-wuppertal.de

techn. Betreuer Jürgen Broda

Raum G.11.04 / Tel.: 2804

Version 29. Juli 2010

# 1 Zielsetzung des Versuchs

Massenspektrometer sind in weiten Teilen von Forschung und Industrie einen Grundstein der Prozessanalytik und -überwachung. So unterschiedlich der Aufbau und Einsatz verschiedener Typen von Massenspektrometern auch sein mag, so haben sie doch alle ein sie einendes Messprinzip: Alle Massenspektrometer ionisieren ihr Analyt und trennen dieses nach dem Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) auf. Auch der dreigliedrige Grundaufbau ist immer gleich. Ein Massenspektrometer besteht aus einer Ionenquelle, dem Massenanalysator und einem Detektor, welche unter Hochvakuumbedingungen betrieben werden.

Wolfgang Paul war in den 1950er Jahren maßgeblich an der Entwicklung des Quadrupol-Massenfilters beteiligt. Seine Leistungen und die Beiträge von Norman F. Ramsey und Hans G. Dehmelt wurden 1989 mit dem Nobelpreis für Physik gewürdigt (siehe [4]).

Dieser Versuch soll Sie mit Analysemethoden in der Massenspektrometrie vertraut machen. Sie arbeiten dabei mit einem Quadrupol-Massenspektrometer und werden die aufgenommen Spektren physikalische interpretieren.

## 2 Erforderliche Vorkenntnisse

Konzentrieren Sie sich in Ihrer Vorbereitung auf folgenden Themenbereiche:

- a) Kinetische Gastheorie,  
Grundlagen der Vakuumtechnik und Druckmessung
- b) Grundkenntnisse zum Ionisationsvorgang bei Elektronenstoß von Atomen und Molekülen,  
Dissoziation, Ionen-Molekül-Reaktionen
- c) Zusammensetzung der Atmosphäre,  
Massenzahlen und Ionenbruchstückverteilung (Cracking Pattern) einzelner Bestandteile
- d) Prinzip der Massentrennung bei verschiedenen Typen von Massenspektrometern
- e) Aufbau und charakteristische Eigenschaften des Quadrupol-Massenspektrometers,  
Ionenflugbahn,  
Mathieusche Differentialgleichung,  
Auflösung in 10%-Tal-Definition

Bringen Sie am Versuchstag einen USB-Stick mit, auf dem Sie Ihre Messdaten speichern können.

### 3 Literaturhinweise

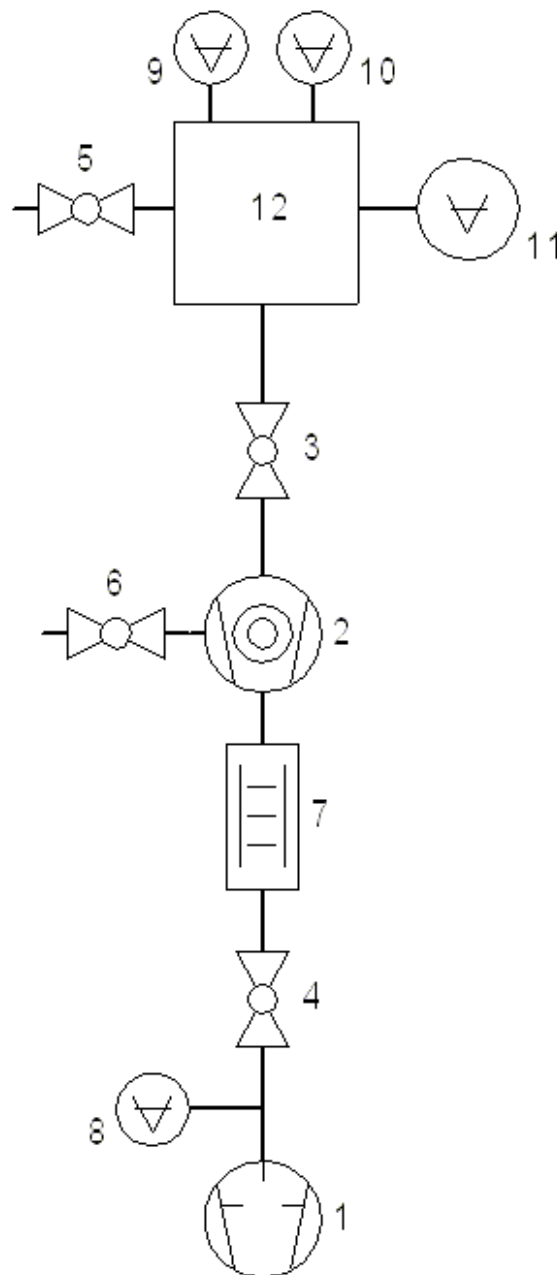
Die hier angegebenen Verweise bilden nur einen sehr geringen Teil der umfangreichen Literatursammlung zur Massenspektrometrie ab und sollen Ihnen lediglich als Orientierung dienen.

Zugang zu den Zeitschriftenartikeln ist mit zugehöriger IP aus dem Campusnetz der BUW möglich. Die Zitate [1], [6] und [7] liegen passwortgeschützt auf den FP-Seiten.

Sehr empfehlenswert ist die NIST-Datenbank [12]. Dort finden Sie u.a. Massenspektren und Ionisierungsenergien von einzelnen Spezies.

- [1] Leybold-Heraeus, *Theoretische Grundlagen der Quadrupol-Massenspektroskopie*
- [2] W. Paul, H.P. Reinhard und U. von Zahn, *Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner*, Zeitschrift für Physik, Band 152 (1958), Seite 143-147
- [3] W. Paul und M. Raether, *Das elektrische Massenfilter*, Zeitschrift für Physik, Band 140 (1955), Seite 262-273
- [4] W. Paul, *Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen*  
Nobel-Vortrag von Wolfgang Paul, Stockholm 1989  
Angewandte Chemie, Vol.102 Iss.7 (1990), Seite 780-789
- [5] J.H. Gross, *Mass Spectrometry – A Textbook*, Springer, Berlin Heidelberg (2004)
- [6] Hiden Analytical, Auszüge aus der MASsoft Gebrauchsanweisung zum Massenspektrometer HAL 7 RC RGA 100
- [7] Micromass, *Mass Spectrometer partial pressure gauge*
- [8] Demtröder, *Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer, Berlin Heidelberg (2005)
- [9] H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie*, Wiley-VCH, Weinheim (2005)
- [10] K. Treml, *Isotopentrennung 1. Teil: Klassische Methoden*, Physik in unserer Zeit, Vol.6 Iss.4 (1975), Seite 110-117
- [11] M. Wutz, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Vieweg-Verlag Braunschweig (1992)
- [12] National Institute of Standards and Technology (NIST), <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

## 4 Versuchsaufbau



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau des Pumpenstandes

- |  |   |
|--|---|
| 1 Drehschieberpumpe                                  | 8 Wärmeleitvakuummeter<br>THERMOVAC       |
| 2 Turbomolekularpumpe                                | 9 Wärmeleitvakuummeter<br>THERMOVAC       |
| 3 Hochvakuumventil V1                                | 10 Ionisationsvakuummeter<br>PENNINGVAC   |
| 4 Hochvakuumventil V2                                | 11 Massenspektrometer<br>HAL 7 RC RGA 100 |
| 5 Dosierventil                                       | 12 Messanordnung<br>(Rezipient)           |
| 6 Belüftungsventil für die<br>Turbomolekularpumpe V3 |   |
| 7 Adsorptionsfalle                                   |   |

## 5 Allgemeine Hinweise

Vertrauen Sie nicht darauf, dass Sie *alle* nötigen Einstellungen und Parameter *irgendwann* in den gespeicherten Dateien wiederfinden. Notieren Sie sich stets alle wichtigen Einstellungen wie Massenbereich, Schrittweite (*samples per amu*), (automatischer) Detektionsbereich (*acquisition range*), Dateiname, ...

Ein Massenspektrometer misst immer ein Masse-zu-Ladungsverhältnis  $m/z$ , obwohl man umgangssprachlich auch von gemessenen Massen spricht.

Beachten Sie auch, dass weder die in der Software verwendeten Einheiten amu und Torr noch die Druckanzeige des COMBIVAC SI Einheiten darstellen.

### Das Massenspektrometer

Das im Praktikum verwendete Quadrupol-Massenspektrometer ist das HAL 7 RC RGA 100 der Firma Hiden Analytical, Warrington, England. Der Messbereich<sup>1</sup> dieses Instruments beträgt 0 – 100  $m/z$ . Die Ansteuerung erfolgt über die MASsoft Oberfläche. Machen Sie sich bereits vor dem Versuch mit der Software vertraut [6]. Schalten Sie vor dem Start von MASsoft zunächst den Steuerungskasten des Massenspektrometers ein und warten Sie auf ein akustisches Bestätigungssignal.

Möchten Sie sich während der Versuchsdurchführung einen schnellen Überblick über ein Massenspektrum verschaffen, so wählen Sie den Bar Modus. Hier können Sie die automatische Bereichsregelung und das kontinuierliche Scannen aktiviert lassen. Bei den anderen Scans empfiehlt es sich, diese Parameter zu deaktivieren. Solche Scans werden in der Regel im Profil Modus durchgeführt. Ausnahmen bilden hierbei die Messungen zum Ionisationspotential (Map Modus) und Druckabfall (MID Modus).

Sollte das detektierte Massenspektrum zu stark verrauscht sein, dann kann dies mehrere Ursachen haben. Überprüfen Sie den eingestellten Detektionsbereich und ggf. die Zeitangaben *Dwell* und *Settle*. Die Scangeschwindigkeit pro Samplepunkt ergibt sich aus den Zeitvorgaben von *Settle* (Justierzeit), *Point* (Zwischenzeit, nicht änderbar) und *Dwell* (Integrationszeit auf dem Samplepunkt).

### Arbeitsplatzrechner

Messdaten werden auf dem Arbeitsplatzrechner zunächst in einem Unterverzeichnis von F:\ gespeichert<sup>2</sup>. Damit Sie später Ihre Daten nutzen und weiterverarbeiten können, müssen Sie diese in das csv Format exportieren. Löschen Sie am Ende des Versuchs keine Daten!

### Der Pumpenstand

Im Pumpenstand integriert ist das COMBIVAC, welches die Drücke der angeschlossenen Drucksensoren THERMOVAC (Hochvakuummeter) und PENNINGVAC (Hochvakuummeter) anzeigt. Der dokumentierte Messfehler des PENNINGVAC beträgt  $\pm 30\%$  vom Messwert.

Achten Sie während einer Messung auch immer auf die Druckanzeige. Sollte während eines Scans der Druck sprunghaft ansteigen, dann können Sie diese Messung später nicht verwenden. Warten Sie gegebenenfalls bis sich der Druck wieder stabilisiert hat.

<sup>1</sup>genaugenommen liegt der niedrigste Wert bei 0,4  $m/z$

<sup>2</sup>neue Daten unter C:\ werden nach einem Rechnerneustart gelöscht

## 6 Versuchsdurchführung

Starten Sie zunächst einige Probemessungen im Bar und Profil Modus, um sich mit den Hauptfunktionen der Software und der Messanordnung vertraut zu machen.

Liegt der Druck unter  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar (gemessen mit dem COMBIVAC), dann können Sie Ihre Messung starten. Nehmen Sie zunächst im Bar Modus ein Massenspektrum im maximalen Messbereich auf. Grenzen Sie dann den *interessanten* Bereich ein und passen die obere Grenze des Massenbereichs an. Ändern Sie die Einstellungen des Detektionsbereichs. Scannen Sie kontinuierlich und beobachten Sie das Verhalten bei aktiviertem Häkchen *auto range*.

### Aufgaben

Bearbeiten Sie die folgenden Aufgaben. Achten Sie dabei auf die Angaben von Messfehlern und diskutieren Sie Ihre Ergebnisse.

#### A.1 Theoretisches Auflösungsvermögen

Im Massenpeak  $m/z = 28$  überlagern sich die Spezies  $N_2$  und  $CO$ . Berechnen Sie das zur Trennung der beiden Komponenten benötigte minimale Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers.

Ermitteln Sie ebenfalls das zur Trennung erforderliche minimale Auflösungsvermögen der beiden Isotopologen  $^{12}C^{17}O^{16}O$  und  $^{13}C^{16}O_2$  mit ihren zugehörigen Massen 44,9932 u und 44,9940 u.

Hinweis: Die genauen Massen für  $N_2$  und  $CO$  finden Sie z.B. in [12].

#### A.2 Mathiesche Differentialgleichung

Leiten Sie anhand des Stabilitätsdiagramms und dem Zusammenhang zwischen  $m$  und dem dimensionslosen Parameter  $q$  die Beziehung  $\frac{m}{\Delta m} \approx \text{const.}$  ab.

Welche maximale Auflösung ist bei einem Quadrupol-Massenspektrometer theoretisch möglich?

Hinweis: Sehen Sie sich die Definition des dimensionslosen Parameters  $q$  in den Bewegungsgleichungen der Ionen im Feld eines Quadrupols an.

#### A.3 Analyse der chemischen Elemente und ihrer Massen im Restgas

Bestimmen Sie die chemische Zusammensetzung im Restgas qualitativ wie quantitativ. Vergleichen Sie die Partialdrucksumme mit der Anzeige am COMBIVAC.

Hinweis: Notieren Sie zu Ihrer Messung stets den Druckwert am COMBIVAC. Für die qualitative Analyse ist der Bar Modus ausreichend. Nutzen Sie zur quantitativen Analyse den Profil Modus. Verwenden Sie bei Ihren Berechnungen die Cracking-Pattern Tabelle und die Angaben zur relativen Sensitivität, um die Partialdrücke der einzelnen Komponenten bestimmen zu können. Achten Sie auf Überlagerungen in den Massenpeaks. Geben Sie die Zusammensetzung des Restgases auch prozentual an.

#### A.4 Analyse der chemischen Elemente und ihrer Massen aus Umgebungsluft

Bestimmen Sie die chemische Zusammensetzung der Umgebungsluft qualitativ wie quantitativ. Vergleichen Sie die Partialdrucksumme mit der Anzeige am COMBIVAC.



Achten Sie vor dem Öffnen des Dosierventils darauf, dass die LEDs von Filament und Emission erloschen sind.

Hinweis: Öffnen Sie vorsichtig das Dosierventil bis Sie einen Druck zwischen  $1 - 1,5 \cdot 10^{-5}$  mbar erreicht haben. Messung und Auswertung erfolgen wie in der vorherigen Aufgabe. Beachten Sie, dass das analysierte Gas ein Gemisch aus Umgebungsluft und Restgas ist. Quantitative Aussagen können Sie nur treffen, wenn Sie von Ihrem Ergebnis die Partialdrücke aus der Restgasanalyse subtrahieren. Sie können dies selbst per Hand durchführen oder Sie nutzen die Funktion *Background subtract* der Steuerungssoftware (siehe [6]).

#### A.5 Bestimmung des Auflösungsvermögens nach der 10% Tal-Definition

Bestimmen Sie das Auflösungsvermögen nach der 10% Tal-Definition an mindestens drei Peaks im Massenspektrum.

Hinweis: Zeichnen Sie die Hauptpeaks von Wasser, Stickstoff und Sauerstoff in geeigneter Weise auf und tragen Sie  $A = m / \Delta m$  gegen  $m$  in einem Diagramm auf. Es ist empfehlenswert an dieser Stelle den Massenbereich einzuschränken und den Detektionsbereich für jeden Massenpeak anzupassen, so dass sich die gewünschten Massenpeaks optimal darstellen lassen.

#### A.6 Variierbare Linienbreite

Ermitteln Sie den Zusammenhang zwischen Linienbreite und Linienhöhe.

Hinweis: Ändern Sie den Tuningparameter  $\delta m$  (siehe [6]). Zeichnen Sie mindestens zehn Spektren mit unterschiedlichen Linienbreiten in geeigneter Weise auf. Sie sollten bei einer Linienbreite beginnen, bei der sich ein vernünftiges Spektrum aufnehmen lässt. Tragen Sie für zwei Massenpeaks die Peakhöhe gegen die Linienbreite auf.

#### A.7 Ionisierungspotentiale

Bestimmen Sie die Ionisierungspotentiale von mindestens zwei Substanzen.



Reduzieren Sie unbedingt vor der Messung den Emissionsstrom (siehe [6]). Er sollte einen Wert von  $60 \mu A$  nicht übersteigen. Eine zu hohe Emission kann zu Schäden am Filament führen. Fragen Sie im Zweifel den Assistenten. Denken Sie daran nach diesem Versuchteil die Emission wieder auf den alten Wert einzustellen.

Hinweis: Nutzen Sie den Map Modus für diese Analyse. Suchen Sie sich Substanzen, deren Hauptpeaks nicht von Nebenpeaks anderer Substanzen überlagert werden. Tragen Sie die gewünschte Masse und einen Energiebereich von 10–50 eV ein. Wenn nötig, mitteln Sie in Ihrer Auswertung einige Messungen. Machen Sie eine lineare Näherung im ansteigenden Ast des Kurvenverlaufes. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Energieachse ist das gesuchte Ionisierungspotential.

### A.8 Druckabfall

Messen Sie gleichzeitig die Partialdrücke der fünf Hauptbestandteile von Luft während der Unterdruckerzeugung. Interpretieren Sie Ihr Ergebnis.

Hinweis: Tragen Sie im MID Modus die erforderlichen Substanzen mit Ihren Hauptpeaks und der relativen Sensitivität ein. Starten Sie die Messung. Warten Sie etwas, bevor Sie das Dosierventil vollständig schließen.

### A.9 Bestimmung einer unbekannten Substanz

Identifizieren Sie eine organische Molekül anhand seiner Ionenbruchstückverteilung.

Hinweis: Die unbekannte Substanz erhalten Sie von Ihrem Betreuer. Messen Sie in einem Bereich bis 60  $m/z$ . Vergleichen Sie Ihre Messungen mit den Massenspektren der Umgebungsluft und achten dabei auf signifikante Änderungen. Nutzen Sie die Cracking-Pattern Tabelle bei der Auswertung.

### A.10 Vergleichende Messung des Vakuums mit Hilfe des Massenspektrometers und des Ionisationsvakuummeters

Messen und vergleichen Sie die Druckangaben des HAL 7 RC RGA 100 mit denen des PENNING-VAC.

Hinweise: Tragen Sie als *Detektor* die Option *total pressure* ein. Stellen Sie mit dem Dosierventil verschiedene Druckwerte ein und notieren Sie die Werte von der COMBIVAC-Anzeige. Tragen Sie in einer Grafik die Druckwerte beider Detektoren gegeneinander auf. Schätzen Sie den Fehler des Massenspektrometers großzügig ab. Der Hersteller kommentiert diesen Modus: „*The total pressure mode on our instrument is only very approximate. It is better to sum the partial pressures to produce the total pressure.*“



## 7 Anhang

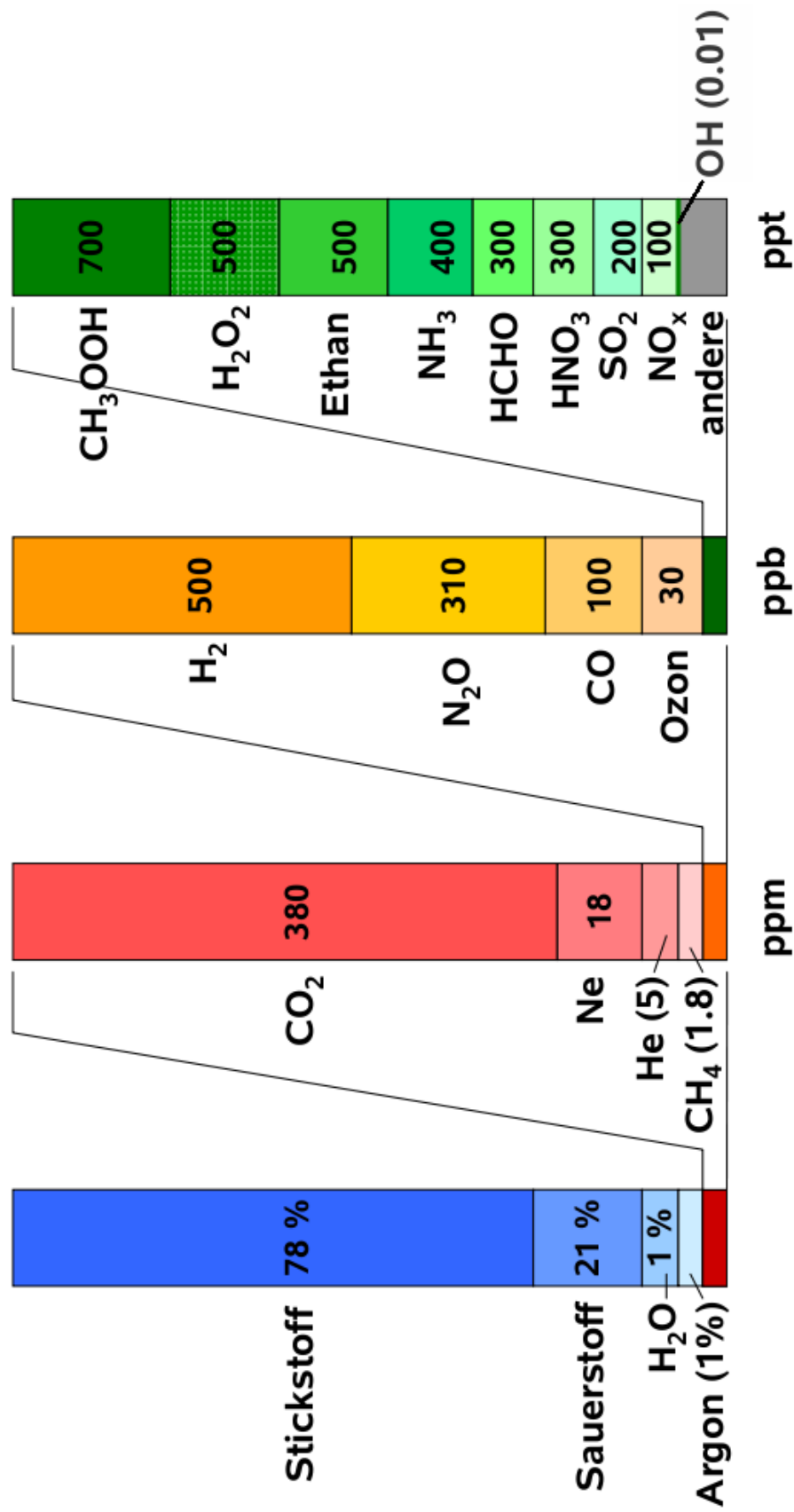


Abbildung 2: Zusammensetzung der Luft in der Troposphäre nach Volumenanteilen gestapelt

**Tabelle 1:** ausgewählte Substanzen mit ihren Haupt- und Nebenpeaks und relativer Sensitivität

Substanz		Hauptpeak		Nebenpeaks			rel. Sens.
Formel	Name	m/z	%	m/z	%	m/z	
H <sub>2</sub>	Wasserstoff	2	100				0.44
He	Helium	4	100				0.14
CH <sub>4</sub>	Methan	16	100	15	85	14 19 13 08 12 02	1.60
NH <sub>3</sub>	Ammoniak	17	100	16	80	15 08 14 02	1.30
H <sub>2</sub> O	Wasser	18	100	17	23	16 02	0.90
Ne	Neon	20	100	22	10		0.23
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetylen	26	100	25	20	24 06 13 06	
CH <sub>2</sub> CHCl	Vinylchlorid	27	100	62	84	28 37 26 34	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethylen	28	100	27	65	26 62 25 12	
CO	Kohlenmonoxid	28	100	12	05	16 01	1.05
N <sub>2</sub>	Stickstoff	28	100	14	07	29 01	1.00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethan	28	100	27	33	30 26 26 23	2.60
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Ethylenoxid	29	100	44	65	15 65 14 20	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Acetaldehyd	29	100	44	46	43 27 42 09	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propan	29	100	28	59	27 38 44 26	
CH <sub>3</sub> OH	Methanol	31	100	32	67	29 65 28 06	1.80
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol	31	100	45	51	29 30 27 24	
O <sub>2</sub>	Sauerstoff	32	100	16	11		0.86
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff	34	100	32	44	33 42 36 04	2.20
HCl	Chlorwasserstoff	36	100	38	32	35 17	1.60
Ar	Argon	40	100	20	11		1.20
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propen	41	100	39	74	42 70 27 38	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butan	43	100	29	44	27 37 28 33	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Aceton	43	100	58	33	15 20 27 08 42 07	3.60
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid	44	100	28	12	16 16 12 07 22 03	1.40
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	Isopropanol	45	100	43	17	27 16 29 10	
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Rotationspumpenöle	57	100	55	73	43 73 41 33	1.00
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid	64	100	48	49	32 10 16 05	2.10
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzol	78	100	52	19	51 19 39 14	5.90
Kr	Krypton	84	100	86	31	82 21	1.70
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Freon 12	85	100	87	32	50 16	2.70