

Versuchsanleitung im Fortgeschrittenenpraktikum Physik



Angewandte Physik

FP 16 – Massenspektrometrie

Versuchsraum D.11.16a

Betreuer Thomas Meisehen

Raum D.07.05 / Tel.: 3813

meisehen@uni-wuppertal.de

Version 1. April 2014

1 Zielsetzung des Versuchs

Massenspektrometer bilden 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 physikalisch interpretieren.

2 Erforderliche Vorkenntnisse

Konzentrieren Sie sich in Ihrer Vorbereitung auf folgende 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

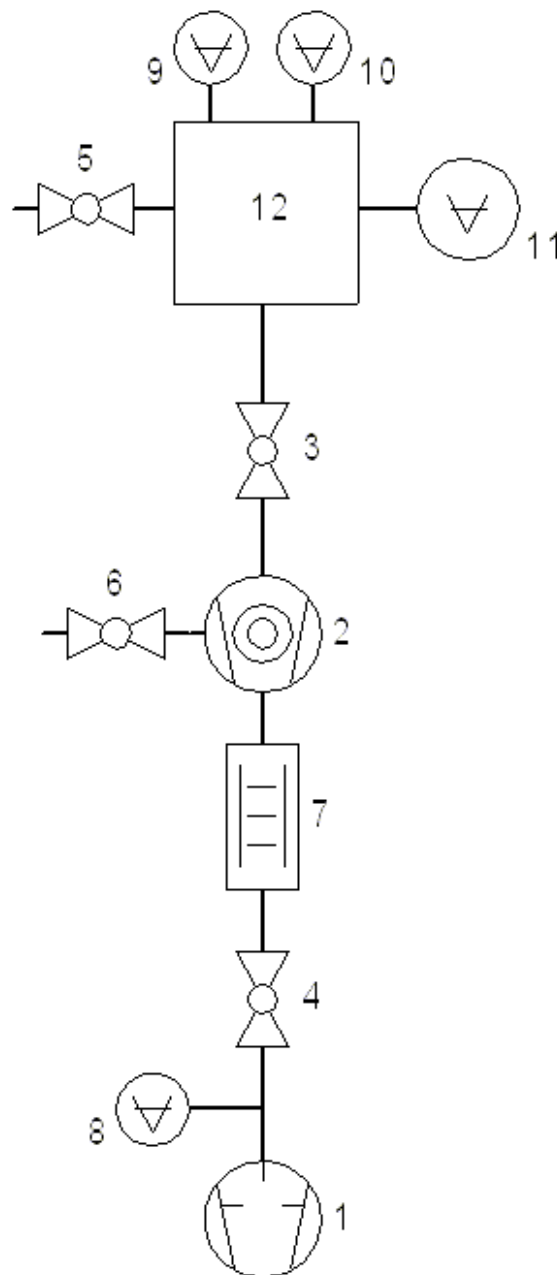
Die hier angegebenen Verweise bilden nur einen sehr geringen Teil der umfangreichen Literatursammlung zur Massenspektrometrie ab und sollen Ihnen lediglich als Orientierung dienen.

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



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

Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Pumpenstandes

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 Messbereich¹ 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:\ gespeichert². 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!

Achten Sie bei der späteren Auswertung darauf, dass die Daten richtig importiert werden!! (Das Dezimaltrennzeichen in den .csv-Dateien ist ein „.“)

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 angezeigten Wert.

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.

¹genaugenommen liegt der niedrigste Wert bei 0,4 m/z

²neue 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 (abgelesen am COMBIVAC), dann können Sie Ihre Messung starten. Nehmen Sie zunächst im Bar Modus ein Massenspektrum auf. Achten Sie auf die unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten bei verschiedenen Detektionsbereichen. Lassen Sie dazu das Häkchen *auto range* aktiviert und starten Sie einen kontinuierlichen Scan. Aus dem so aufgenommenen Massenspektrum lässt sich nun der Detektionsbereich für den nächsten Scan im Profil Modus gewinnen. Lesen Sie dazu die Zehnerpotenz des angezeigten Partialdrucks vom höchsten Peak ab und ziehen davon nochmal eins ab (z.B. Anzeige von $4,5 \cdot 10^{-7}$ torr, d.h. -8 als Detektionsbereich der nächsten Messung). Sollte die Messung in eine Sättigung laufen, so müssen Sie die Detektionsempfindlichkeit herabsetzen.

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 Massen³ 44,9932 u und 44,9940 u.

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

A.2 Analyse der chemischen Elemente und ihrer Massen im Restgas

Bestimmen Sie die chemische Zusammensetzung im Restgas qualitativ wie quantitativ. Vergleichen Sie die Partialdrucksumme mit dem angezeigten Totaldruck am COMBIVAC. Geben Sie die Zusammensetzung des Restgases auch prozentual an.

Hinweis: Notieren Sie zu Ihrer Messung stets den Druckwert am COMBIVAC. Grenzen Sie den Messbereich auf $10 - 60 m/z$ ein. Nutzen Sie zur quantitativen Analyse den Profil Modus. Verwenden Sie bei Ihren Berechnungen die Cracking-Pattern Tabelle sowie die Angaben zur relativen Sensitivität und beachten Sie außerdem den Transmissionsfaktor, um die Partialdrücke der einzelnen Komponenten bestimmen zu können. Achten Sie auf Überlagerungen in den Massenpeaks. Weitere Hinweise zur Auswertung folgen in Abschnitt 7.

³siehe A.M. Zyakun, M. Schidlowski, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, **161**, (1997), 97

A.3 Analyse der chemischen Elemente und ihrer Massen in der Umgebungsluft

Bestimmen Sie die chemische Zusammensetzung der Umgebungsluft qualitativ wie quantitativ. Vergleichen Sie die Partialdrucksumme mit dem angezeigten Totaldruck 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.

A.4 Bestimmung des Auflösungsvermögens nach der 10% Tal-Definition

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

Zeichnen Sie dazu die Hauptpeaks von Wasser, Stickstoff und Sauerstoff in geeigneter Weise auf und tragen Sie schließlich das jeweils ermittelte Auflösungsvermögen $A = m/\Delta m$ gegen die Masse m in einem Diagramm auf.

Hinweis: 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.5 Variierbare Linienbreite

Ermitteln Sie den Zusammenhang zwischen Linienbreite, die sich über den Tuningparameter δm einstellen lässt, und Linienhöhe.

Hinweis: Ändern Sie den Tuningparameter δm (siehe [6]) und zeichnen Sie mindestens zehn Spektren mit unterschiedlichen Linienbreiten von mindestens einem Massenpeak in geeigneter Weise auf. Sie sollten bei einer Linienbreite beginnen, bei der sich ein vernünftiges Spektrum aufnehmen lässt. Tragen Sie schließlich die Peakhöhe gegen den Tuningparameter δm (als Proxy für die Linienbreite) auf.

A.6 Ionisierungspotentiale

Bestimmen Sie die Ionisierungspotentiale von mindestens zwei Substanzen.



Reduzieren Sie unbedingt vor der Messung den Emissionsstrom (siehe [6]).

Er sollte einen Wert von $60 \mu\text{A}$ nicht übersteigen.

Eine zu hohe Emission kann zu Schäden am Filament führen.

Fragen Sie im Zweifel den Assistenten. Denken Sie daran nach diesem Versuchteil für die Emission wieder den alten Wert ($1000 \mu\text{A}$) 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 (Woher kommt der „Knick“ in der Messkurve?). Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Energieachse ist das gesuchte Ionisierungspotential.

A.7 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.8 Bestimmung einer unbekannten Substanz

Identifizieren Sie eine organische Substanz anhand ihrer Ionenbruchstückverteilung.

Hinweis: Die unbekannte Substanz erhalten Sie von Ihrem Betreuer. Messen Sie in einem Bereich von 10 bis 60 m/z . Vergleichen Sie Ihre Messungen mit den Massenspektren der Umgebungsluft und achten Sie dabei auf signifikante Änderungen. Nutzen Sie die Cracking-Pattern Tabelle bei der Auswertung. Es ist ratsam mehrere Spektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufzunehmen und auf Veränderungen zu achten. Nutzen sie geeignete Einstellungen für den Detektionsbereich.

A.9 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.

Hinweis: 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 mit: „*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 Hinweise zur Auswertung

Schätzen Sie Fehlerwerte der Partialdruckmessung durch das Massenspektrometer geschickt ab.

Das Massenspektrometer ist so kalibriert, dass die Linienbreite über den gesamten Messbereich konstant gehalten wird. Auflösung und Transmission verhalten sich umgekehrt proportional zueinander [1], d.h. die Intensität der Peaks nimmt proportional zu m/z ab. Diese massenabhängige Transmission müssen Sie bei der quantitativen Auswertung von Restgas und Umgebungsluft beachten. Sie müssen Ihre gemessenen Partialdrücke mit einem Transmissionsfaktor $M/28$ multiplizieren, wobei M hier für das m/z Verhältnis steht. Die so neu gewonnen Daten können zur quantitativen Analyse mittels Cracking-Pattern-Verfahren herangezogen werden.

Unterschiedliche Ionisierungswahrscheinlichkeiten bezüglich der Elektronenstoßionisation bei 70 eV sind in der Größe *relative Sensitivität* enthalten. Haben Sie den Partialdruck einer Komponente nach dem Cracking-Patter-Verfahren bestimmt, dann müssen Sie diesen Wert noch durch den jeweiligen Wert der *relativen Sensitivität* teilen.

Die untersuchte Umgebungsluft ist ein Gemisch aus einströmender Umgebungsluft aus dem Praktikumsraum und des sich im Rezipienten befindlichen Restgases. Zur Angabe der quantitativen Zusammensetzung der Umgebungsluft müssen daher die Restgasanteile abgezogen werden. Beachten Sie, dass nur die Subtraktion von Partialdrücken gleicher chemischer Komponenten zulässig ist.

8 Anhang

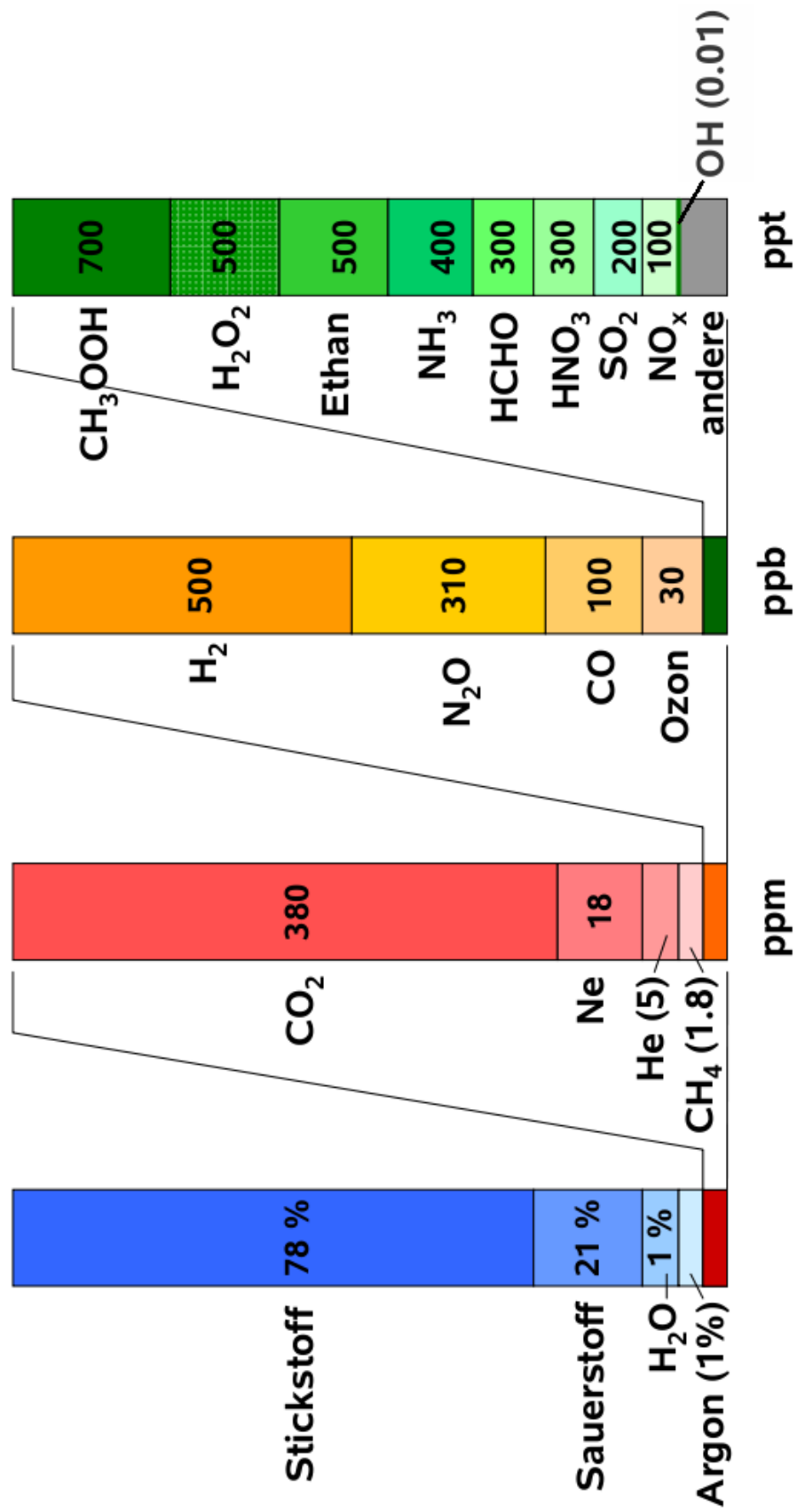


Abbildung 2: Zusammensetzung der Luft in der Troposphäre nach Volumenanteilen gestapelt. Mit Genehmigung von R. Koppmann.

Tabelle 1: Ausgewählte Substanzen mit ihren Haupt- und Nebenpeaks sowie relativer Sensitivität (soweit vorhanden). Die Angaben gelten für Elektronenstoßionisation bei 70 eV im Hochvakuum. Die relativen Werte der Nebenpeaks beziehen sich auf die Höhe des Hauptpeaks.

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