

# F 27 Massenspektrometer

Wolfgang Unger, Robert Wagner

2. Juni 2003

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>2</b>
2.1	Fraktionierung . . . . .	2
2.2	Diskriminierung . . . . .	2
2.2.1	Partialdruckempfindlichkeit . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Messungen</b>	<b>4</b>
3.1	Massenspektrometerkonstante . . . . .	4
3.2	Neon-Argon-Gemisch . . . . .	4
3.2.1	Isotopenzusammensetzung . . . . .	4
3.2.2	Gaszusammensetzung . . . . .	4
3.2.3	Magnetfeldbestimmung . . . . .	6
3.3	Ionisierungsenergie . . . . .	7
3.4	Luftanalyse . . . . .	10
3.5	Isotopenverhältnis Kohlenstoff . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>14</b>
4.1	Wolfgang Unger . . . . .	14
4.2	Robert Wagner . . . . .	14

# 1 Einleitung

Mit einem Massenspektrometer lässt sich die Zusammensetzung eines Gases bestimmen. In unserem Versuch haben wir einen statischen Massenspektrometer verwendet, den MS10. Bei diesem ist das Magnetfeld (Permanentmagnet) und der Radius (Schlitz) nicht veränderbar. Daher ist es zuerst erforderlich, eine Massenspektrometerkonstante  $C$  zu bestimmen, welche allen weiteren Messungen zugrundegelegt werden. Mit dieser gilt dann:

$$C = M * U/n$$

wobei  $m$  die Massenzahl des detektierten Moleküls mit Masse  $m = M * amu$ ,  $n$  der Ionisierungsgrad und  $U$  die Spannung welche zwischen Anode und Glühkathode anliegt, sind.

# 2 Theoretischer Hintergrund

## 2.1 Fraktionierung

Die Isotopenzusammensetzung ändert sich beim Überführen des Gases vom Vorratsbehälter in das Massenspektrometer. Die leichtere Komponente gelangt schneller in den Massenspektrometer, da durch viskosen Einlass, den man durch Erhöhung des Gasdrucks im Vorratsbehälter erreicht, unterdrückt. Allerdings muss zum Aufrechterhalten des Vakuums molekular abgepumpt werden, d.h. dabei ist die Fraktionierung zu berücksichtigen: Das Verhältnis der Partialdrücke der Isotope entspricht dem Verhältnis der gemessenen Intensitäten (auf dem Schreiber: in mm) multipliziert mit der Wurzel aus dem umgekehrten Verhältnis der Massen.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{a_1}{a_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad (1)$$

## 2.2 Diskriminierung

Die Ionisierungswahrscheinlichkeit, die Ionenoptische Abbildungsqualität und die Nachweisempfindlichkeit ist Isotopenabhängig, d.h., dass immer ein Isotop gegenüber dem anderen bevorzugt wird. Diskriminierung tritt dann auf, wenn ein Gemisch aus verschiedenen Isotopen des gleichen Elements (Isotopen  $A$  und  $B$ ) vorliegt

Auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit soll hier genauer eingegangen werden: Die Anzahl der in der Zeiteinheit durch Elektronenbeschuss gebildeten Ionen der Teilchensorte  $A$  ist proportional zur Konzentration (also Partialdruck  $P_A$ ) und zur mittleren Geschwindigkeit  $v_A$  der Teilchen. Es gilt also:

$$Z_A = k * v_A * P_A * t_A = k' * P_A \quad (2)$$

Gleiches gilt für ein Gas des Elements B. Es ergibt sich:

$$\frac{Z_A}{Z_B} = \frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (3)$$

### 2.2.1 Partialdruckempfindlichkeit

Verschiedene Elemente lassen sich verschieden gut ionisieren. Dies wird noch zu sehen in den Diagrammen, in denen der Ionenstrom über die Elektronenbeschleunigungsspannung aufgetragen ist. Die Partialdruckempfindlichkeit  $\varepsilon$  ist für die Isotope eines Elements gleich. Um die Zusammensetzung eines Gemischs zu berechnen, müssen die Intensitäten also immer mit dem Korrekturfaktor  $\varepsilon$  multipliziert werden. Die Korrekturfaktoren für Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Neon sind für eine Elektronenbeschleunigungsspannung von 40 Volt bekannt:

$$\begin{aligned} Ne &\rightarrow Ne^+ : 0.35 \\ N_2 &\rightarrow N_2^+ : 2.5 \\ O_2 &\rightarrow O_2^+ : 1.7 \\ Ar &\rightarrow Ar^+ : 5.0 \end{aligned}$$

## 3 Messungen

### 3.1 Massenspektrometerkonstante

Aufnahme des Untergrundspektrums: Bei einer Elektronenbeschleunigungsspannung von  $U_{EB} = 40V$  haben wir das Untergrundspektrum zwei mal aufgenommen. Auf diesem konnten wir drei wesentliche Peaks identifizieren:

Wasser ( $H_2O$ , Massenzahl 18) bei einer Ionenspannung von 264 V Stickstoff ( $N_2$ , Massenzahl 28) bei 169 V Sauerstoff ( $O_2$ , Massenzahl 32) bei 147,5 V

Hieraus ergibt sich eine Massenspektrometerkonstante  $C = 4734, 67 \pm 16, 17V$  Dieser Wert ist nicht besonders gut, hat sich aber in der weiteren Praxis bewährt.

### 3.2 Neon-Argon-Gemisch

#### 3.2.1 Isotopenzusammensetzung

Neon kann in drei verschiedenen Isotopen vorliegen ( $^{20}Ne$ ,  $^{21}Ne$ ,  $^{22}Ne$ ), ebenso Argon ( $^{36}Ar$ ,  $^{38}Ar$ ,  $^{40}Ar$ ). Es galt, die Anteile der einzelnen Isotope zu bestimmen. Hierzu wurden die Peaks ausgemessen und ihre Intensitäten verglichen.

Hierbei ist die Fraktionierung zu beachten:

$$P(^kX) = \frac{I(^kX)}{\sum_{i=1}^n I(^iX) \sqrt{\frac{M_k}{M_i}}}$$

Der Fehler berechnet sich (mit der Abkürzung  $\gamma_i^k = \sqrt{M_k/M_i}$ ) zu:

$$\Delta P(^kX) = \left( \sum_{j \neq k} \left( -\frac{I(^kX)\gamma_j^k}{\left(\sum_{i=1}^n I(^iX)\gamma_i^k\right)^2} \Delta I(^jX) \right)^2 + \left( -\frac{\sum_{i \neq k} I(^iX)}{\left(\sum_{i=1}^n I(^iX)\gamma_i^k\right)^2} \Delta I(^kX) \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

Die Berechnungen sind in Tabelle 1 eingetragen.

#### 3.2.2 Gaszusammensetzung

Unter der Annahme, dass das Gas nur aus Neon und Argon besteht, soll das Verhältnis dieser Elemente bestimmt werden. Hierzu müssen die Peaks aus obiger Tabelle addiert werden und mit Korrekturfaktoren multipliziert werden, die aus der Massenfraktionierung herrühren. Aus Gleichung (1) kann das Verhältnis der Partialdrücke bestimmt werden. Die Gaszusammensetzung ist in Tabelle 2 berechnet.

Testreihe	Neon20	Neon21	Neon22	Argon36	Argon38	Argon40
1 [mm]	90	0	9	7	0	216
2 [mm]	84	1	9	7	2	218
3 [mm]	84	0	9	-	-	216
VerstFak	1000	1000	1000	1000	1000	100
1 (genormt)	0,0900	0,0000	0,0090	0,0070	0,0000	2,1600
2 (genormt)	0,0840	0,0010	0,0090	0,0070	0,0020	2,1800
3 (genormt)	0,0840	0,0000	0,0090	-	-	2,1600
Mittel	0,0860	0,0003	0,0090	0,0070	0,0010	2,1667
Fehler	0,0035	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0115
Massen	20	21	22	36	38	40
rel Häufigkeit	0,9062	0,0034	0,0904	0,0034	0,0005	0,9961
Fehler	0,0741	0,0211	0,0233	0,0009	0,0009	0,0107
Literaturwert	0,905	0,0027	0,092	0,0034	0,0006	0,996

Tabelle 1: Relative Häufigkeiten

	Neon	Argon
Summe Peaks	0,095	2,175
Fehler	0,004472	0,011888
Korrekturfaktor	2,857143	0,2
Korrig. Summe	0,272	0,435
Fehler	0,013	0,002
Mischung	38,51%	61,49%
Fehler	2,51%	1,24%

Tabelle 2: Gaszusammensetzung

### 3.2.3 Magnetfeldbestimmung

Das Magnetfeld innerhalb des Massenspektrometers wird mit einem Permanentmagneten erzeugt. Die Magnetfeldstärke ist eine der Parameter, welche die Massenspektrometerkonstante festlegen. Aus der Gleichsetzung von Zentrifugalkraft und Lorentzkraft für ein Ion in diesem Feld ergibt sich der Zusammenhang:

$$B = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{2U_{ion}m}{e}} \Rightarrow B[G] = \frac{143,6}{r} \sqrt{\frac{MU_{ion}}{n}}$$

$$\Delta B[G] = \frac{143,6}{r} \sqrt{\frac{M}{nU_{ion}}} \Delta U_{ion}$$

Das Magnetfeld wurde sowohl aus den Spannungswerten für Neon als auch aus denen für Argon bestimmt. Mit  $r = 5,08$  ergibt sich etwa 1947 mT (siehe Tabelle 3).

Uion [V]	$^{20}Ne$	$^{40}Ar$
Messung 1	237,2	118,7
Messung 2	237,6	118,6
Messung 3	237	118,8
Mittelwert	237,267	118,7
Fehler	0,5	0,5
Magnetfeld	1947,261	1947,808
Fehler	0,266	0,753
Gesamtergebnis	1947,534 ± 0,799	

Tabelle 3: Magnetfeldstärke

### 3.3 Ionisierungsenergie

Damit Neon- bzw. Argonatome überhaupt nachgewiesen werden können, müssen sie zuvor ionisiert werden. Der Ionenstrom sollte (in erster Näherung) proportional zur Anzahl der überhaupt erzeugten Ionen einer bestimmten Energie sein. Allerdings bedarf es einer Mindestenergie (Ionisierungsenergie), um überhaupt ein Ion zu erzeugen. Die kinetische Energie der Ionen ist also um diese Austrittsarbeit reduziert. Für diese gilt:  $W = eU_{EB}$ , die Elektronenbeschleunigungsspannung kann also direkt in Elektronenvolt umgerechnet werden.

Argon konnte sogar zweifach ionisiert nachgewiesen werden. Wie zu erwarten, bedarf es sehr viel mehr Energie, das zweite Elektron herauszulösen als für das erste (siehe Tabelle 4). Die Ionisierungsenergien erhält man, indem man den Ionenstrom gegen die Elektronenbeschleunigungsspannung aufträgt und die Messwerte linear interpoliert. Der Schnittpunkt mit der x-Achse liefert die Austrittsarbeit.

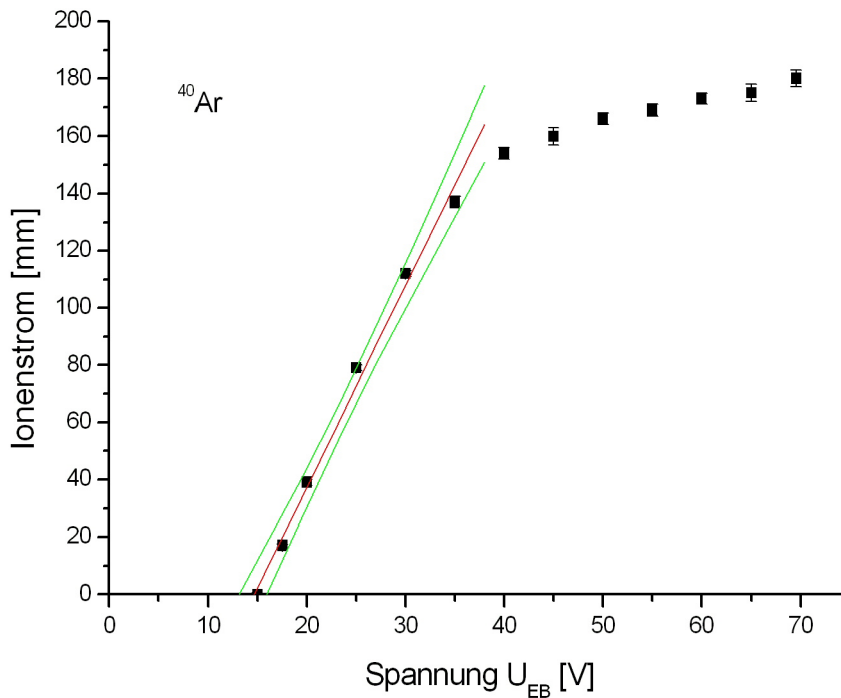


Abbildung 1: Argon40

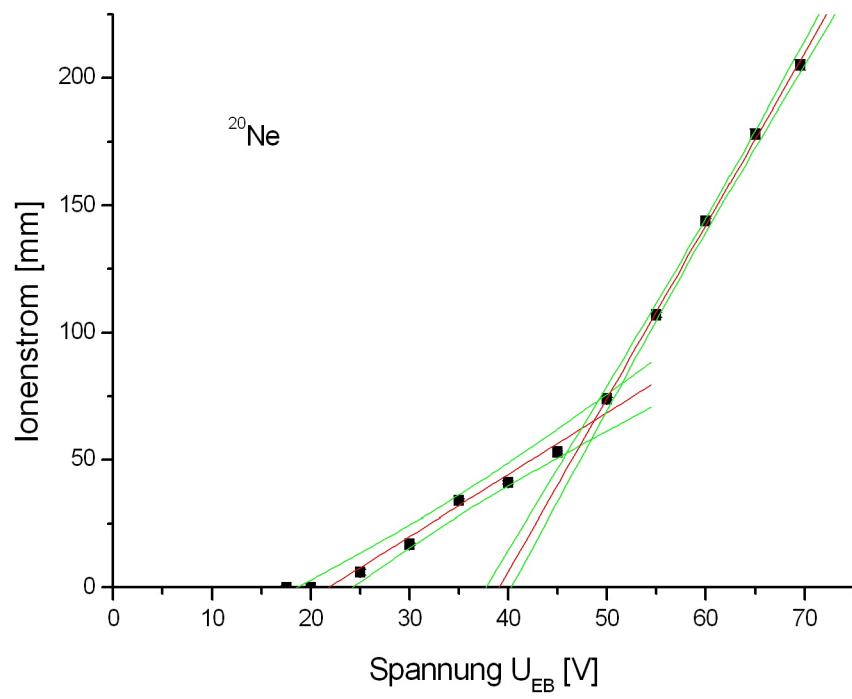


Abbildung 2: Neon20



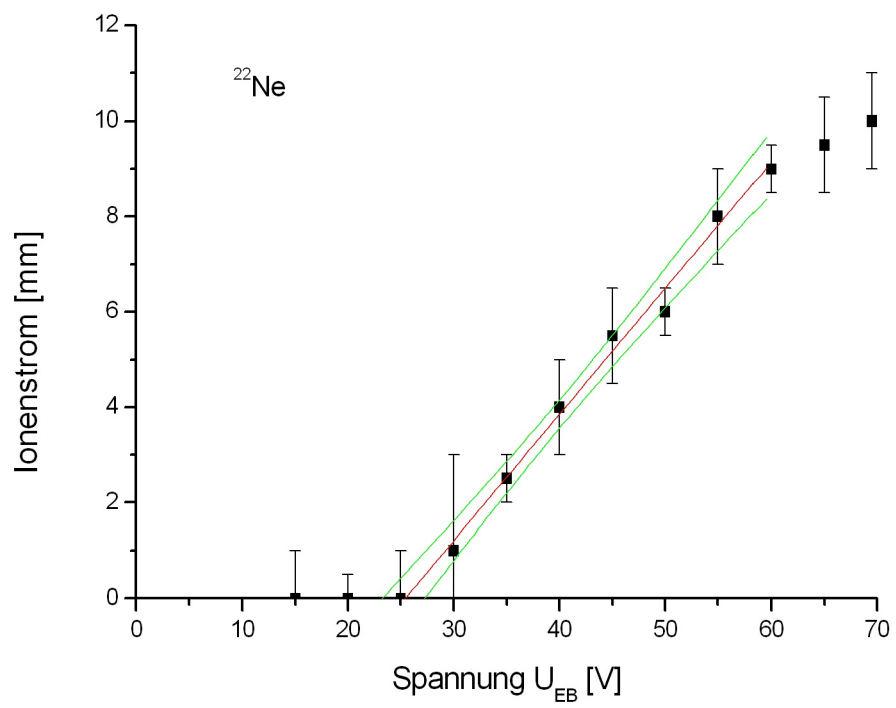


Abbildung 3: Neon22

Aus den Graphen ergibt sich:

$y=ax+b$	20Ne	22Ne	40Ar	40Ar+
a	-52,857	-6,714	-103,000	-265,705
Fehler a	5,715	0,475	7,524	7,507
b	2,428	0,264	7,032	6,800
Fehler b	0,157	0,012	0,304	0,125
Ionisierung [eV]	21,770	25,432	14,647	39,074
Fehler $E_{Ion}$	2,033	1,443	0,715	0,707
Literaturwert	21,564	21,564	15,759	43,388

Tabelle 4: Ionisierungsenergie

Man sieht, dass unsere Messwerte teilweise im Rahmen der Fehlertoleranz um über  $2\sigma$  abweichen, besonders  $^{40}\text{Ar}^+$  hat eine hohe Abweichung, was aber hier auf die Schwierigkeiten zurückzuführen ist, welche die zweifache Ionisation betreffen.

### 3.4 Luftanalyse

Es sollte die Luftzusammensetzung bestimmt werden. Die Massenzahlen der chemischen Komponenten wurden aus den Ionisierungsspannungen bestimmt.

Uion [V]	Massenzahl [amu]	Molekül
325	14	$^{14}\text{N}$
294	16	$^{16}\text{O}$
279	17	$\text{OH}$
263	18	$\text{H}_2\text{O}$
169	28	$\text{N}_2$
164	29	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$
158	30	$\text{NO}$
148	32	$\text{O}_2$
118	40	$\text{Ar}$

Tabelle 5: Luftzusammensetzung

Bei der Berechnung der relativen Häufigkeiten musste wieder die Massenfraktionierung berücksichtigt werden. Die in Tabelle 6 errechneten relativen Häufigkeiten der Isotopen von Stickstoff ( $W_{^{14}\text{N}}$  und  $W_{^{15}\text{N}}$ ) und Sauerstoff ( $W_{^{16}\text{O}}$  und  $W_{^{18}\text{O}}$ ) stimmt mit den Literaturwerten (in Klammern angegeben) innerhalb des Fehlers gut überein.

Da wir am Vortag mit Neon und Argon experimentiert hatten, konnten wir sehr viel Argon nachweisen. Zudem bestand die Hälfte (!) der Luft aus Wasserdampf, was sehr bemerkenswert ist. Zugleich erklärt dies auch den erheblichen Anteil an  $\text{OH}^-$ -Ionen in der Luft.

Rechnet man die Luftfeuchtigkeit heraus (also  $H_2O$  und  $OH$ ), so sollte man (unter Einbeziehung der Radikale  $O$  und  $N$ ) die Zusammensetzung von trockener Luft erhalten. In unserem Experiment wurde der Sauerstoffanteil viel zu hoch und der Stickstoffanteil viel zu niedrig bestimmt, wofür wir keine Erklärung haben.

	$^{40}Ar$	$^{16}O^{18}O$	$^{16}O_2$	$NO$	$^{14}N^{15}N$	$^{14}N_2$	$H_2O$	$OH$	$^{16}O$	$^{14}N$
1 [mm]	8	1	20	7	4	76	142	34	4	3
VerstFak	1	5,38	1	5,38	5,38	1	1	1	1	1
normiert	8,00	0,19	20,00	1,30	0,74	76,00	142,00	34,00	4,00	3,00
Fehler	1,00	0,20	1,00	0,20	0,20	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Massen	40	34	32	30	29	28	18	17	16	14
rel. Häuf.		0,0089	0,9911		0,0095	0,9905				
Fehler		0,0098	0,0098		0,0026	0,0026				
Formel		$2W_{^{16}O}W_{^{18}O}$	$W_{^{16}O}^2$		$2W_{^{14}N}W_{^{15}N}$	$W_{^{14}N}^2$				
		$W_{^{16}O} = 0,9955 \pm 0,0099$	$(0,9976)$		$W_{^{14}N} = 0,9952 \pm 0,0026$	$(0,9963)$				
		$W_{^{18}O} = 0,0045 \pm 0,0049$	$(0,0020)$		$W_{^{15}N} = 0,0048 \pm 0,0013$	$(0,0036)$				
Zusammensetzung	2,8%	0,1%	6,9%	0,4%	0,3%	26,3%	49,1%	11,8%	1,4%	1,0%
Fehler	0,3%	0,1%	0,3%	0,1%	0,1%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
ohne $H_2O$	7,1%	0,2%	17,7%	1,1%	0,7%	67,1%			3,5%	2,6%
Elemente	7,1%	21,4%			70,4%					

Tabelle 6: Isotopenbestimmung

### 3.5 Isotopenverhältnis Kohlenstoff

Es wurde das Spektrum von Alkohol  $C_2H_5OH$  aufgenommen. Ziel war es, das Verhältnis der Kohlenstoffisotopen zu bestimmen:  $W_{12C}, W_{13C}$ . Als weitere Größen werden für die Rechnung vorausgesetzt:  $W_{6H}, W_{5H}, W_{4H}$ . Als bekannt können vorausgesetzt werden:  $W_{16O} = 99,76, W_{18O} = 0,20$ . Es bleiben 5 Unbekannte. Es gelten folgende Zusammenhänge:

$$W_{12C} + W_{13C} = 1$$

$$W_{4H} + W_{5H} + W_{6H} = 1$$

also zwei Gleichungen, welche die Möglichkeiten, in denen Alkohol vorliegen kann, ausschöpfen. Außerdem haben wir vier Gleichungen gegeben, die sich aus der Messung der Moleküle mit bestimmter Massenzahl ergeben ( $M = 44, \dots, 47$ ):

$$W_{44} = W_{12C}W_{4H}W_{O16}$$

$$W_{45} = W_{12C}W_{5H}W_{O16} + 2W_{13C}W_{4H}W_{O16}$$

$$W_{46} = W_{12C}W_{6H}W_{O16} + 2W_{13C}W_{5H}W_{O16} + W_{12C}W_{4H}W_{O18} + 2W_{13C}W_{5H}W_{O16}$$

$$W_{47} = 2W_{13C}W_{6H}W_{O16} + 2W_{13C}W_{4H}W_{O18} + W_{12C}W_{5H}W_{O18}$$

Aus den möglichen chemischen Formeln von Alkohol, die einer Massenzahl entsprechen, lassen sich Formeln für die Häufigkeiten der verschiedenen Moleküle gewinnen, welche ja durch unsere Messungen aus der Intensität bekannt sind.

Hierbei wurden die Abkürzungen verwendet:  $x = W_{13C}, y = W_{4H}, z = W_{5H}$

M [amu]	chem. Formel	Intensität	Wahrsch.	Gleichung (Näherung)
44	$C_2H_4O$	16	0,04923	$0,04935 = (1-x)y$
45	$C_2H_5O + {}^{12}C^{13}CH_4O$	198	0,60923	$0,61070 = (1-x)z + 2xy$
46	$C_2H_5OH + CCH_5O$	107	0,32923	$0,33002 = (1-x)(1-z) + 2xy$
47	${}^{12}C^{13}CH_5OH$	4	0,01231	$0,01233 = 2x(1-z) + 0,002z$

Mit Mathematica wurde dieses Gleichungssystem aufgelöst zu:

$$\{y \rightarrow 0.0501759, z \rightarrow 0.666128, x \rightarrow 0.0164805\},$$

$$\{y \rightarrow 0.213583, z \rightarrow 0.99327, x \rightarrow 0.768947\}$$

Hiervon wollen wir den ersten Lösungsvektor verwenden. Eine Fehlerrechnung hierzu ist ohne weiteres nicht möglich. Somit haben wir die Häufigkeit des  ${}^{13}C$ -Isotops zu 0,01648 bestimmt. Der Literaturwert liegt bei 0,01107. Die Häufigkeit des  ${}^{12}C$ -Isotops beträgt hiernach 0,98352, der Literaturwert liegt bei 0,98893. Die Abweichungen sind aufgrund der vielen Näherungen akzeptabel.

## 4 Diskussion

### 4.1 Wolfgang Unger

Mir hat dieser Versuch ausgesprochen gut gefallen. Wir hatten es zwar nicht mit einer Präzisionsmessung zu tun, die meisten Messwerte konnten wir nur auf zwei Nachkommastellen bestimmen. Aber um mit der Massenspektroskopie und den dabei auftretenden Effekten vertraut zu werden, waren die Aufgaben sinnvoll gestellt. Die Versuchsdurchführung war angenehm, wir konnten uns Zeit lassen und die Plots ausführlich begutachten, um etwaige Fehler zu korrigieren. Die Auswertung hat zwar mehr Zeit erfordert als angenommen, da die Rechnungen für die Korrekturen (Fraktionierung, Diskriminierung) gut überlegt sein mussten. Diese Korrekturen waren aber unbedingt erforderlich, um sinnvolle Werte zu erhalten. Hieran zeigt sich wieder einmal, wie subtil die Natur eigentlich ist.

### 4.2 Robert Wagner

Alles in allem ein angenehmer Versuch. Der relativ einfache Versuchsaufbau und die ausreichend dimensionierte Zeit regen dazu an auch mal selbst ein wenig zu experimentieren und Ideen zu entwickeln, ohne das dies gleich von der Anleitung vorgeschrieben wäre. Zum Beispiel das messen mit maximaler Verstärkung über die schwächsten Peaks um das Verhältnis zu einem noch schwächeren Peak zu bestimmen.

Manche seltsame Messwerte, wie der einmal erst beim 2. mal messen hohe Wassergehalt, sind wohl auf Verunreinigungen durch die vielen vorhergehenden Versuche zurückzuführen und auch teilweise auf das Alter der Messapparatur. Es ist eigentlich schade das dieser Versuch kommenden Studentengenerationen nicht mehr zur Verfügung steht, da er ab jetzt nicht mehr angeboten wird.