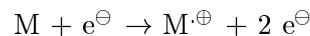


Massenspektrometrie

In den Versuch soll zunächst ein Untergrundspektrum im Bereich von 10 bis 100 amu aufgenommen werden. Anschließend ist das Massenspektrum von Luft aufzunehmen. Danach soll die Energieskalade des Massenspektrometers mit Hilfe der Gase Helium, Argon und Stickstoffmonoxid geeicht werden. Zuletzt soll anhand dieser Eichung das Ionisierungspotential von NO_2^\oplus aus Nitromethan ermittelt werden.

Ein Massenspektrometer besteht im allgemeinen aus vier Komponenten: Probenezufuhr, Ionenquelle, Trennsystem und Ionendetektor. Für die Aufnahme eines Massenspektrums ist es erforderlich, daß in dem Spektrometer ein Hochvakuum herrscht, da die gebildeten Ionen ansonsten mit anderen Teilchen kollidieren und so abgebremst würden. Dies würde eine Messung unmöglich machen.

Im Versuch wurde zur Erzeugung der Ionen das Verfahren der Elektronenstoßionisation verwendet. Dies ist zur Ionisation von gasförmigen Proben geeignet. Dabei wird zunächst durch das Einlaßsystem ein feiner Gasstrom in die Ionenquelle (p ca. 10^{-3} bis 10^4 Pa) eingebracht. Senkrecht zu diesem befindet sich in der Ionenquelle ein Strahl beschleunigter Elektronen. Dieser sogenannte Primärelektronenstrahl wird erzeugt, indem man thermische Elektronen aus einer Glühkathode mit einer variablen Spannung von 70 bis 100 eV auf einen Auffänger (Anode) beschleunigt. Trifft nun ein Elektron mit genügend Energie auf ein Probenmolekül bzw. -atom, so kann es aus diesem ein Elektron herausschlagen. Es entsteht ein Radikalkation.



Nichtionisierte Teilchen werden durch Hochvakuum-pumpen aus dem Ionenquellenraum entfernt. Die in der Ionenquelle entstandenen Ionen werden nun durch die Ionenoptik zu einem feinen Ionenstrahl fokussiert und beschleunigt. Die Beschleunigung erfolgt durch Anlegen einer Spannung von 2 bis 10 kV an die Ionenquelle erreicht. Die Fokussierung erfolgt durch elektrostatische Zusatzfelder. Durch den Austrittsspalt der Ionenquelle gelangt der Ionenstrahl in Analysatorteil des Spektrometers.

Die Geschwindigkeit der Ionen läßt sich wie folgt errechnen:

$$z \cdot U = \frac{1}{2} m v^2 \rightarrow v = \sqrt{\frac{2 \cdot z \cdot U}{m}}$$

Mit:

- z : Ionenladung
- U : Beschleunigungsspannung
- v : Ionengeschwindigkeit
- m : Ionenmasse

Als Trennsystem wurde im Versuch ein magnetisches Sektorfeld eingesetzt. Dieses besteht aus einem Trennröhr in Form eines Kreissegments (im Versuch 90°) mit dem Radius r , welches sich in einem dazu senkrechten homogenen Magnetfeld der Stärke B befindet. Treten die Ionen in das Trennröhr ein, so werden diese durch die Lorentz-Kraft auf eine Kreisbahn abgelenkt. Der Radius der Kreisbahn wird bestimmt durch die Magnetfeldstärke B , die Ionengeschwindigkeit v , die Ionenmasse m und die Ionenladung z .

Der Radius der Kreisbahn läßt sich wie folgt berechnen:

$$r_{Lorentz} = \frac{m \cdot v}{z \cdot B}$$

Mit der Formel für die Geschwindigkeit der beschleunigten Ionen folgt:

$$\frac{m}{z} = \frac{r_{Lorentz}^2 \cdot B^2}{2 \cdot U}$$

Hält man die Beschleunigungsspannung und die Magnetfeldstärke konstant, so erhält man:

$$\frac{m}{z} = konst \cdot r_{Lorentz}^2$$

Daraus folgt, daß für jeden $\frac{m}{z}$ -Wert ein bestimmter Kreisbahnradius resultiert. Entspricht dieser dem Radius des Trennrohrs, treffen die Ionen auf den Austrittsspalt des Trennrohrs und fallen auf den dahinter angebrachten Detektor.

In der Praxis wird die Beschleunigungsspannung konstant gehalten und die Magnetfeldstärke. Damit folgt:

$$\frac{m}{z} = konst \cdot B^2$$

Somit gibt es für jeden Wert $\frac{m}{z}$ eine bestimmte Magnetfeldstärke, für die die Bedingung für das Passieren des Austrittsspalt erfüllt ist.

Als Detektor wurde ein Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) eingesetzt. Dabei treffen die nachbeschleunigten Ionen zunächst auf die erste Elektrode des SEV, die sogenannte Konversionsdynode. Durch das Auftreffen des Ions werden Elektronen aus dem Elektrodenmaterial (Cu-Be-Legierung) herausgeschlagen. Diese werden durch eine Spannung von 200 V auf die nächste Dynode beschleunigt, wobei beim Auftreffen wieder Sekundärelektronen emittiert werden. Dies wird wiederholt bis die letzte Dynode erreicht wird. Die von dieser Dynode emittierten Elektronen treffen auf einen Elektronenauffänger, der den durch die Elektronen erzeugten Strom registriert.

Aufgabe 1: Aufnahme des Untergrundspektrums

Er wurde ein Untergrundspektrum im Bereich von 1 bis 50 amu aufgenommen.

Zuordnung der Peaks:

$\frac{m}{z}$ [$\frac{amu}{e}$]	Zuordnung
2	H ₂
14	N
15	CH ₃
16	O
17	OH
18	H ₂ O
28	N ₂ , CO
29	C ₂ H ₅
32	O ₂
40	Ar
44	CO ₂

Das Untergrundspektrum zeigt, daß das Getät durch Rückstände früherer Messungen und evtl. durch das Öl der Ölpumpen stark verschmutzt war. Bei den Weiteren Messungen war zu beachten, daß diese Peaks nicht zwangsläufig der zu untersuchenden Substanz zuzuordnen waren.

Aufgabe 2: Aufnahme des Massenspektrums von Luft

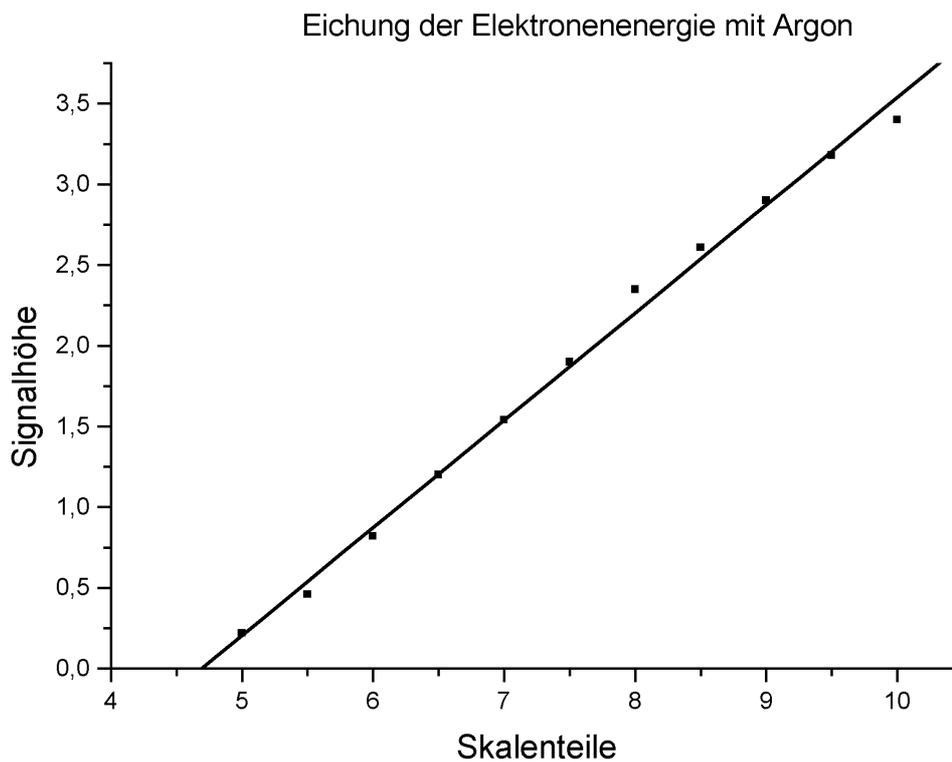
Das Spektrum der Luft wurde im gleichen Bereich wie das Untergrundspektrum aufgenommen. Der Vergleich mit diesem zeigt, daß die Signale der Bestandteile der Luft (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Argon) sowie deren Fragmente sich stark vergrößert haben. Außerdem fand sich ein Peak mit $\frac{m}{z} = 4$ im Spektrum der Luft. Dieser läßt sich Helium zuordnen.

Aufgabe 3: Eichung der Elektronenenergieskala

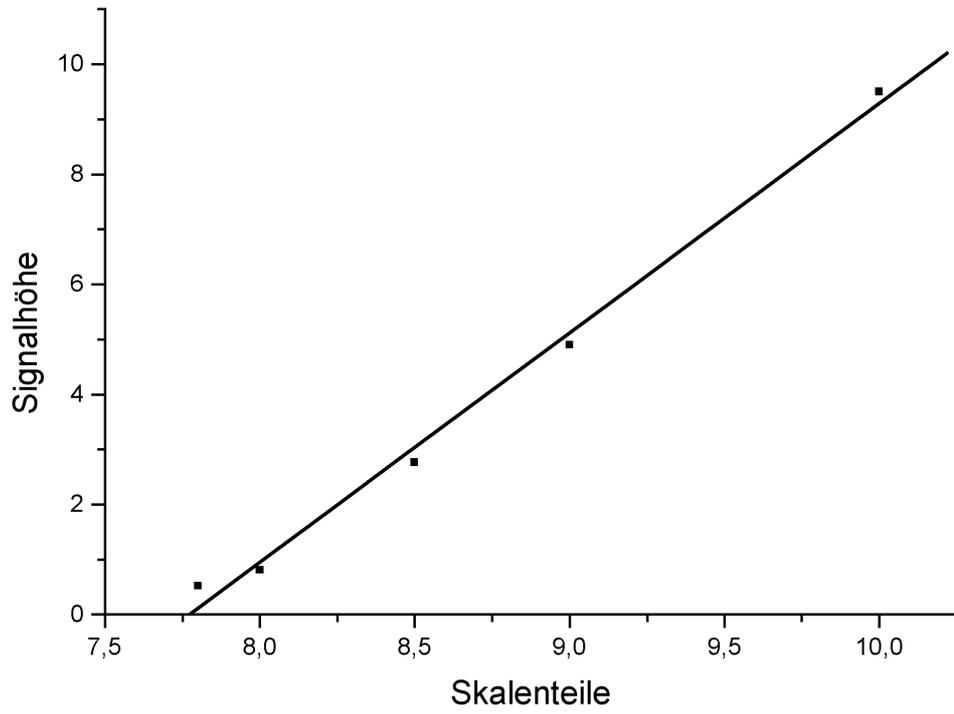
Die Gase Helium, Argon und Stickstoffmonoxid wurden nacheinander an das Einlaßsystem angeschlossen. Anschließend wurde der entsprechende Molekülpeak der Probe aufgesucht und der Magnetstromregler auf maximale Signalintensität eingestellt. Danach wurde die Elektronenenergie schrittweise reduziert, bis das Signal im Rauschen verschwand. Bei jedem Schritt wurde auf Signalkonstanz gewartet. Auf diese Weise konnte ein Diagramm Signalhöhe über Skalenteile aufgestellt werden. Durch Extrapolation des linearen teils auf die Abszisse konnte das relative Auftrittspotential der Probe in Skalenteilen (Skt) bestimmt werden. Aus den drei Aufnahmen wurden Anschließend die relativen Werte für die Auftrittspotentiale gegen die gegebenen Literaturwerte aufgetragen.

Argon		Helium		NO	
Skalenteile	Signalhöhe	Skalenteile	Signalhöhe	Skalenteile	Signalhöhe
10.0	3.40	10.0	9.50	10.0	2.90
9.5	3.18	9.0	4.90	9.5	2.68
9.0	2.90	8.5	2.76	9.1	2.50
8.5	2.61	8.0	0.81	8.5	2.12
8.0	2.35	7.8	0.52	8.0	1.88
7.5	1.90			7.5	1.60
7.0	1.54			7.0	1.25
6.5	1.20			6.5	1.05
6.0	0.82			6.0	0.75
5.5	0.46			5.5	0.50
5.0	0.22			5.0	0.30

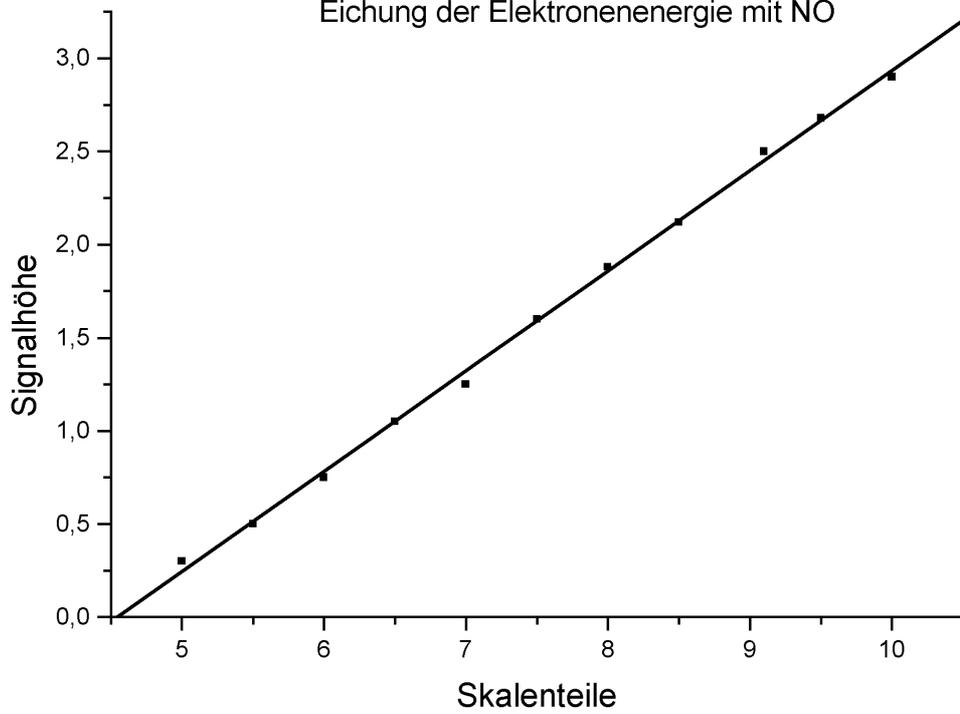
In den folgenden Auftragen wurden zur Orientierung Regressionsgeraden eingefügt.



Eichung der Elektronenenergie mit Helium



Eichung der Elektronenenergie mit NO

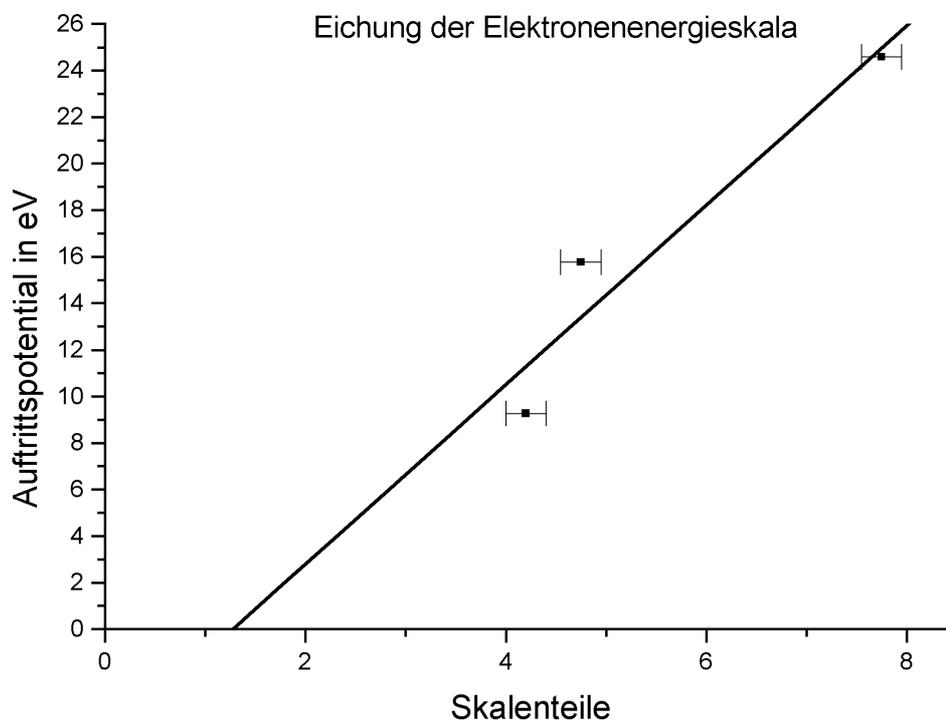


Die Extrapolation der linearen Teile der jeweiligen Graphen ergibt als Abszissenabschnitte:

Argon : 4.75 Skt
Helium : 7.75 Skt
Stickstoffmonoxid : 4.20

Die ermittelten Skalenteile wurden gegen die gegebenen Auftrittspotentiale aufgetragen.

Skalenteile	Auftrittspotential
7.75	24.58
4.20	9.26
4.75	15.76



Durch lineare Regression erhält man die Eichgerade der Elektronenenergieskala des Massenspektrometers.

$$\text{Auftrittspotential} = (-4.92 + 3.85 \cdot \text{Skt})eV$$

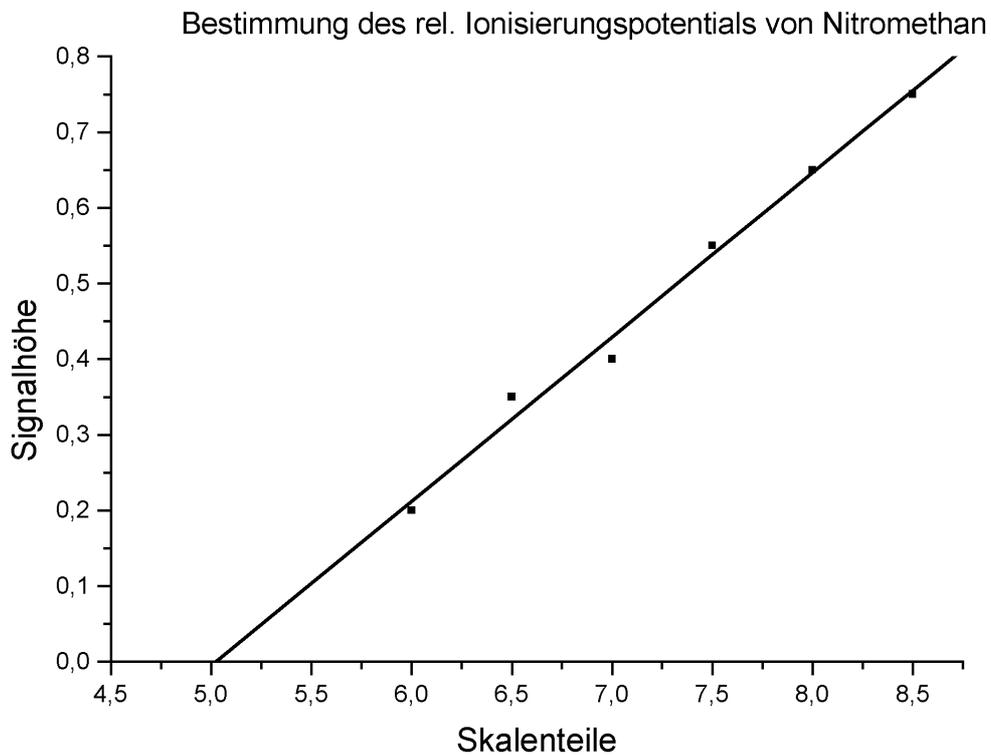
Aufgabe 4: Bestimmung des Ionisierungspotentials von NO_2^\oplus aus Nitromethan

Zunächst wurde ein Massenspektrum von Nitromethan im Bereich von 10 bis 70 amu aufgenommen. Die intensiven Signale wurden wie folgt zugeordnet.

$\frac{m}{z}$ [$\frac{\text{amu}}{e}$]	Zuordnung
12	C
13	CH
14	N, CH_2
15	CH_3
16	O
30	NO
46	NO_2
61	H_3CNO_2

Anschließend wurde die Masse des NO_2^\oplus -Fragments aufgesucht (46 amu) und wie in Aufgabe 3 das relative Ionisierungspotential bestimmt.

Skalenteile	Signalhöhe
8.5	0.75
8.0	0.65
7.5	0.55
7.0	0.40
6.5	0.35
6.0	0.20



Durch Extrapolation erhält man einen Wert von 5.1 Skalenteilen. Mit der Eichgeraden entspricht dies einem Auftrittspotential von 14.7 eV.

Mit dem gegebenen Wert von $I_A(NO_2^{\oplus}) = 9.75 eV$ berechnet sich die Bindungsenergie der C-N-Bindung zu:

$$14.7 \text{ eV} - 9.75 \text{ eV} = 5.0 \text{ eV}$$

Fehlerbetrachtung

Der Fehler bei der Extrapolation des Abszissenabschnitts der für die Eichgerade aufgenommenen Kurven wird für alle drei Fälle zu 0.10 Skalenteile angenommen. In dieser Abschätzung sind bereits die Fehler, die aus ungenauem Ablesen der Signalhöhe resultieren berücksichtigt.

Das Ionisierungspotential von Nitromethan berechnet sich nach:

$$I = m_{Eichkurve} \cdot Skt_{Nitromethan} + a_{Eichkurve}$$

Damit gilt für den Fehler:

$$\Delta I = \Delta m_{Eichkurve} \cdot Skt_{Nitromethan} + m_{Eichkurve} \cdot \Delta Skt_{Nitromethan} + \Delta a_{Eichkurve}$$

$Skt_{Nitromethan}$ beträgt 5.1, $\Delta Skt_{Nitromethan}$ wird wie oben zu 0.1 angenommen. Durch die Regression erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta m &= 1.16 \frac{eV}{Skt} \\ \Delta a &= 6.70 eV \end{aligned}$$

Damit ergibt sich $\Delta I = 12.7 eV \equiv 87\%$. Geht man davon aus, daß der Literaturwert für $I_A(NO_3^{\oplus})$ fehlerfrei ist, so ergibt sich $\Delta E_{C-N-Bindung} = 12.7 eV \equiv 254\%$.

Die Fehlerbetrachtung zeugt, daß die Ergebnisse so stark fehlerbehaftet sind, daß sie kaum aussagekräftig sind. Zurückzuführen ist dies höchstwahrscheinlich darauf, daß bei der Aufnahme der Eichkurven ein zu großer Druck im Spektrometer herrschte. Diese Problem ließ sich auch nach mehrmaligen Versuchen nicht beseitigen.