

10 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie lässt sich nur schwer in die Palette der Methoden der Spektroskopie einordnen, da es ein Verfahren ist, das Ionen aufgrund unterschiedlicher Masse bzw. Geschwindigkeit trennt. Man kann drei hintereinander ablaufende Schritte unterscheiden:

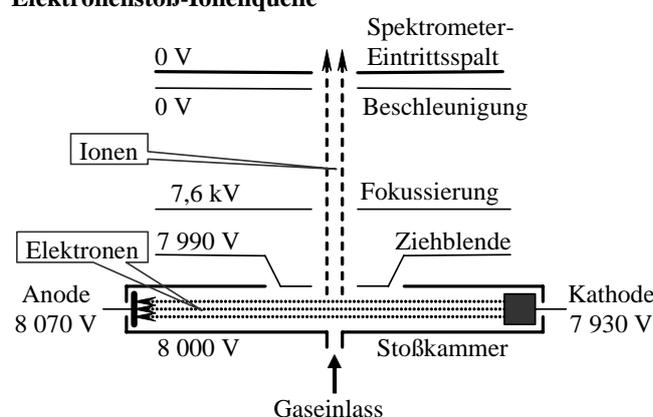
- Erzeugung von Ionen aus neutralen Atomen Molekülen oder ionischen Strukturen ausgehend von einem Gas oder einem Festkörper,
- Trennung mittels elektrischer und magnetischer Felder nach Masse-Ladungs-Verhältnis,
- Quantitativer Nachweis getrennter Ionen auf elektronischem Wege.

Wegen der Forderung, dass zur Vermeidung von Stößen die mittlere freie Weglänge größer als die Geräteabmessung sein muss, wird im Hochvakuum gearbeitet.

10.1 Ionisierungsverfahren

Die Ablenkung in statischen Trennsystemen hängt nicht nur von der Masse des Ions (bzw. vom Ladungs/ Masse-Verhältnis e/m mit der Elementarladung $e = 1,60217733(49) \times 10^{-19}$ C) sondern auch von deren Geschwindigkeit v ab. Deshalb wird eine möglichst homogene Geschwindigkeit der Ionen bei Eintritt ins Ablenkungssystem angestrebt. Auch eine Geschwindigkeitsfokussierung im Ablenkungssystem ist möglich. Die relative Häufigkeit der Bildung von Ionen (einfach positiv geladen, seltener zweifach positiv geladen usw.) muss für quantitative Aussagen durch so kalibrierte *response*-Faktoren berücksichtigt werden.

Elektronenstoß-Ionenquelle



Die Auswahl der Ionisierungsmethoden erfolgt einerseits nach Art der zu untersuchenden Substanz (gasförmig, fest), und andererseits nach Spektromertyp (einfach- oder doppel-fokussierendes statisches oder dynamisches Trennverfahren). Zur Ionisierung von Festkörpern können thermische Oberflächenionisation, Vakuumentladung, Ionenbeschuss, Elektronenbeschuss und Photonenbeschuss verwendet werden. Viele zu untersuchende Stoffe können, wenn sie

thermisch stabil sind, verdampft werden. Zur Ionisierung kann die **Elektronenstoß-Ionenquelle** (engl. *electron impact source*, *electron ionization*, EI) eingesetzt werden. Die Energiebreite der austretenden Ionen ist 0,1–1 eV.

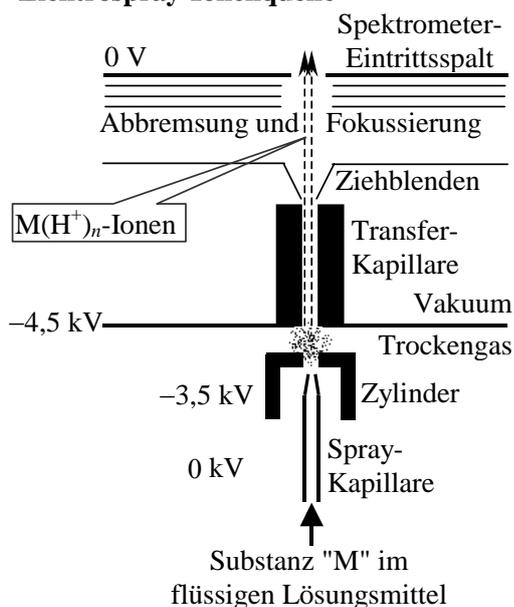
Ionen werden dann erzeugt, wenn das Elektronenpotential im Stoßraum der Quelle (in obiger Abbildung 70 eV) gleich oder größer als das Ionisierungspotential ist. Das Aufttrittspotential (*appearance potential*) im Massenspektrum entspricht also der (halben) Kathoden-Anoden-Spannung bei der mit zeitlich zunehmender Spannung erstmals entsprechende Ionen angezeigt werden. Für die Ionisierung eines zweiatomigen Moleküls AB gibt es viele Möglichkeiten. Die wichtigste und zwei der möglichen Folgereaktionen sind:



Für die Fragmentierung ist außer der Ionisierungsenergie die Dissoziationsenergie aufzubringen. Aus dem Aufttrittspotential der Fragmentierung lassen sich demnach Aussagen über die Dissoziationsenergie der gesprengten Bindung machen.

Die **chemische Ionisationsquelle** (*chemical ionization*, CI) basiert auf der Elektronenstoßquelle, die ein primäres Ion erzeugt. Dieses reagiert mit einem neutralen Molekül und erzeugt (meist durch Protonentransfer) ein geladenes Molekül. **Atombeschuss** (*fast atom bombardment*, FAB) oder Ionenbeschuss werden zur Erzeugung von Sekundärionen aus Festkörperoberflächen oder aus in einer Matrix gelösten Substanz eingesetzt, wobei der Festkörper in einer flüssigen aber hoch siedenden Matrix eingebaut sein kann.

Elektrospray-Ionenquelle



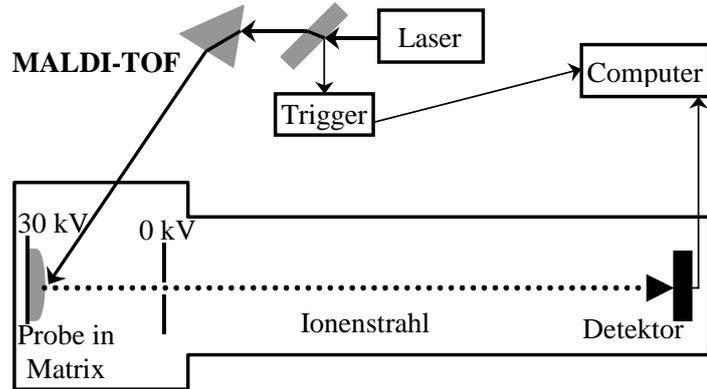
Die Elektrospray-Ionenquelle (*electrospray ionization*, **ESI**) ionisiert auch thermisch instabile Substanzen aus einer flüssigen Lösung heraus. Sie ist zur Erzeugung positiver und negativer Ionen einsetzbar. Hier ist der erste Fall beschrieben. Der Spray-Vorgang wird durch eine hohe Spannung zwischen Spraydüse und Zylinderelektrode ausgelöst, sobald die auf Ionen in der Flüssigkeit wirkenden Kräfte stärker als die Oberflächenspannung werden. Es bilden sich zuerst relativ große Tröpfchen mit Durchmessern 1–10 µm. Diese positive Ladungen (H⁺) enthaltenden Tröpfchen verringern ihren Durchmesser infolge zweier Effekte: Eine Coulomb-Explosion findet wegen starker positiver Ladung solange statt, bis bei ausreichend kleinen Partikeln (100 nm) die anziehenden Kohäsionskräfte größer werden als die abstoßenden Coulomb-

Kräfte. Außerdem verdampft das flüssige Lösungsmittel in der Atmosphäre unter Einfluss eines strömenden geheizten Trockengases. Es bleibt ein Strom *n*-fach geladener M(H⁺)_n-Ionen übrig, der nach Fokussierung der Ionen in das Massenspektrometer eintritt. ESI wird meist mit Trennsystemen gekoppelt, in die langsame Ionen eingespeist werden.

Die bisher genannten Ionenquellen arbeiten kontinuierlich und können deshalb langfristig Ionen in die Massenfilter einspeisen, soweit nicht durch gepulste Blenden Ionenpakete erzeugt werden.

Die **Matrix-Laser-Ionenquelle** (*matrix-assisted laser desorption/ionization*, **MALDI**) arbeitet mit Laser-Impulsen und wird bevorzugt an Flugzeitspektrometern (*time-of-flight*, **TOF**) eingesetzt.

Die zu untersuchenden Moleküle werden mit einem Massenanteil in der Größenordnung 1:1 000 in eine möglichst kristalline Matrix eingebaut. Laserimpulse mit einer Dauer von weniger als einer Nanosekunde übertragen Energie auf die Matrix, die Laserlicht gut absorbieren und Protonen an die zu untersuchenden Moleküle übertragen soll. Die erzeugten Ionen werden mit 30 kV beschleunigt. Für die Geschwindigkeit v von einfach geladenen Ionen mit der Masse m gilt



$$eU = \frac{1}{2} mv^2, \tag{10.02}$$

wobei U die angelegte Beschleunigungsspannung und e den Betrag der Elementarladung darstellen. Eine Vervierfachung der Masse ergibt also ein Halbierung der Geschwindigkeit oder eine Verdopplung der Zeit für das Durchlaufen der freien Wegstrecke (ca. 2 m). Ankommende Teilchen werden ca. 1 ms lang mit einer Zeitauflösung im Bereich von Nanosekunden gemessen.

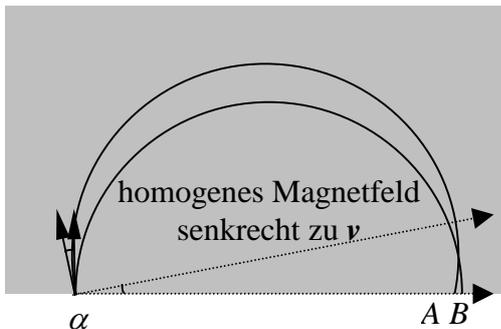
10.2 Statische Trennsysteme

Elektrische und magnetische Ablensysteme wirken auf Ionen wie Prismen in Analogie zu optischen Prismen oder Elektronenprismen: Sie bewirken eine Dispersion, aber unter bestimmten Bedingungen auch die Fokussierung eines divergenten Bündels in einer Richtung. Linsen bewirken Gleiches in zwei Richtungen.

Ablenkung im Magnetfeld

Für ein einfach geladenes sich senkrecht zu einem homogenen Magnetfeld bewegendes Teilchen gilt wegen Lorentz-Kraft = Zentrifugalkraft:

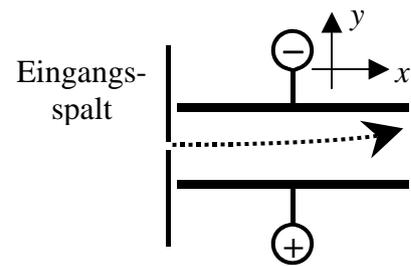
$$e \mathbf{v} \times \mathbf{B} \xrightarrow{\text{für } v \text{ senkrecht zu } B} e v B = \frac{m v^2}{r} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{e B}{m v}. \tag{10.03}$$



Nach einem vollen Umlauf senkrecht zu einem homogenen Magnetfeld ergibt sich eine vollständige Fokussierung der Divergenz, aber auch der Massen. Eine gute Fokussierung wird auch bei einem 180°-Durchlauf erreicht: Der der Strahlgeschwindigkeit entsprechende Bahnradius sei r . Damit ergibt sich ein Abstand $\overline{AB} = 2r(1 - \cos\alpha) \approx \alpha^2 r$ für $\alpha \ll 1$. Ohne Durchlaufen der Kreisbahn wäre die Divergenzstrecke nach Durchlaufen der gleichen Wegstrecke $r\pi\alpha$.

Ablenkung im elektrischen Feld

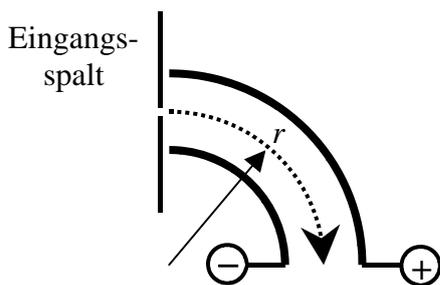
Wir betrachten positive Ionen mit der Masse m , die durch eine vorgeschaltete Anordnung (z. B. Elektronenstoß-Ionenquelle) beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz U_B auf eine Geschwindigkeit v_x mit $eU_B = mv_x^2/2$ in x -Richtung gebracht worden sind. Diese Geschwindigkeit bleibt bei Ablenkung in einem **Plattenkondensator** konstant, wenn die Platten senkrecht zur y -Richtung angeordnet sind. Der Plattenabstand sei d und die Kondensatorspannung U_K . Die Kondensatorspannung erzeugt eine Feldstärke E und damit eine Beschleunigung in y -Richtung mit $m\ddot{y} = eE = eU_K/d$. Es gilt



$$\frac{eE}{m} = \ddot{y} = \frac{d}{dt} \frac{dy}{dt} = \frac{d}{dx} \frac{dx}{dt} \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dt} = v_x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} \quad (10.04)$$

Durch Integration mit den Integrationskonstanten $y_0 = v_{y0} = 0$ ergibt sich die Parabelbahn

$$y = x^2 \frac{eE}{2mv_x^2} = x^2 \frac{U_K}{4dU_B} \quad (10.05)$$



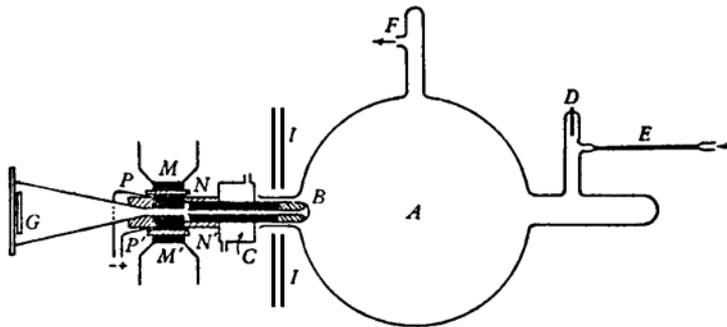
Betrachten wir anstelle eines Plattenkondensators einen **Hohlzylinderkondensator** mit dem mittleren Radius r , muss für ein in der Mitte zwischen beiden Zylinderplatten auf einer Kreisbahn mit konstanter Geschwindigkeit (gleich Anfangsgeschwindigkeit) umlaufendes Teilchen die Radialbeschleunigung durch die Beschleunigung aufgrund der Feldstärke aufgehoben werden. Es gilt

$$\frac{mv^2}{r} = eE \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{e}{m} \frac{E}{v^2} = \frac{U_K}{2dU_B} \quad (10.06)$$

Das elektrische Feld im Plattenkondensator und Zylinderkondensator erreicht eine Fokussierung divergenter Strahlenbündel ähnlich wie das Magnetfeld. Beim Zylinderkondensator wächst der Radius einer stabilen Kreisbahn jedoch mit v^2 , während beim Magnetfeld der Bahnradius linear mit der Geschwindigkeit wächst. Dadurch kann durch Kombination beider Ablensysteme eine Geschwindigkeitsfokussierung erreicht werden.

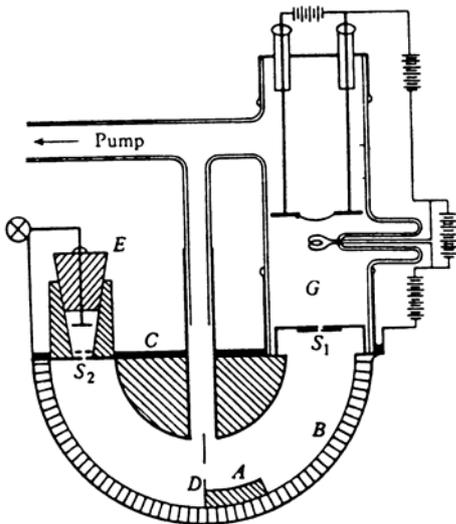
Da das in das Trennsystem eintretende Ionenbündel erstens divergent ist und zweitens Ionen unterschiedlicher Geschwindigkeit enthält, haben wir zwei Fokussierungsprobleme. Wie auch in der Photographie oder anderen spektroskopischen Verfahren, kann man die Schärfe (Auflösung) auf Kosten der Lichtstärke (Nachweisempfindlichkeit) erhöhen. Durch die Kombination von Ablensystemen lässt sich jedoch dieses Problem besser lösen.

Der Thomson-Parabelapparat (Joseph John Thomson 1912: Existenz der beiden Neonisotope 20 und 22, erster Nachweis von Isotopen) verwendet ein fast paralleles Bündel von Kanalstrahlen, die zwischen zwei Polschuhen eines Magneten durchlaufen, auf die Kondensatorplatten montiert wurden. Die Ionen werden im parallelen elektrischen und magnetischen Feld proportional zu e/m , dabei proportional zu $1/v^2$ in Feldrichtung und proportional zu $1/v$ senkrecht dazu abgelenkt. Eine Fokussierung findet nicht statt, unterschiedliche Geschwindigkeiten erzeugen eine Parabel.



(From Aston, 1942.)

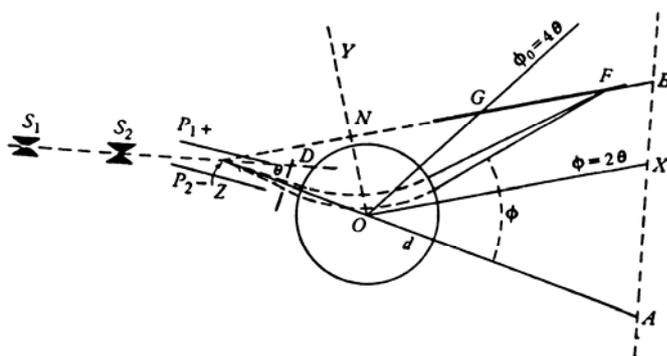
Duckworth u.a. Mass Spectroscopy, Fig. 1.1 Thomson's positive-ray parabola apparatus. The letters indicate the following: A, discharge tube; B, cathode; C, water jacket for cooling cathode; D, anode; E, gas inlet; F, pump lead; G, photographic plate; I, magnetic shield; M, M', magnetic poles; N, N', mica for electrical insulation of P, P', which are pieces of soft iron to serve both as condenser plates and to define the magnetic field.



Das Dempster-Massenspektrometer (1918) nutzt die richtungsfokussierenden Eigenschaften eines 180° -Magnetfeldes. Arthur Jeffrey Dempster bestimmte damit 1920-22 die Isotopenwahrscheinlichkeiten für N, Li, K, Ca und Zn.

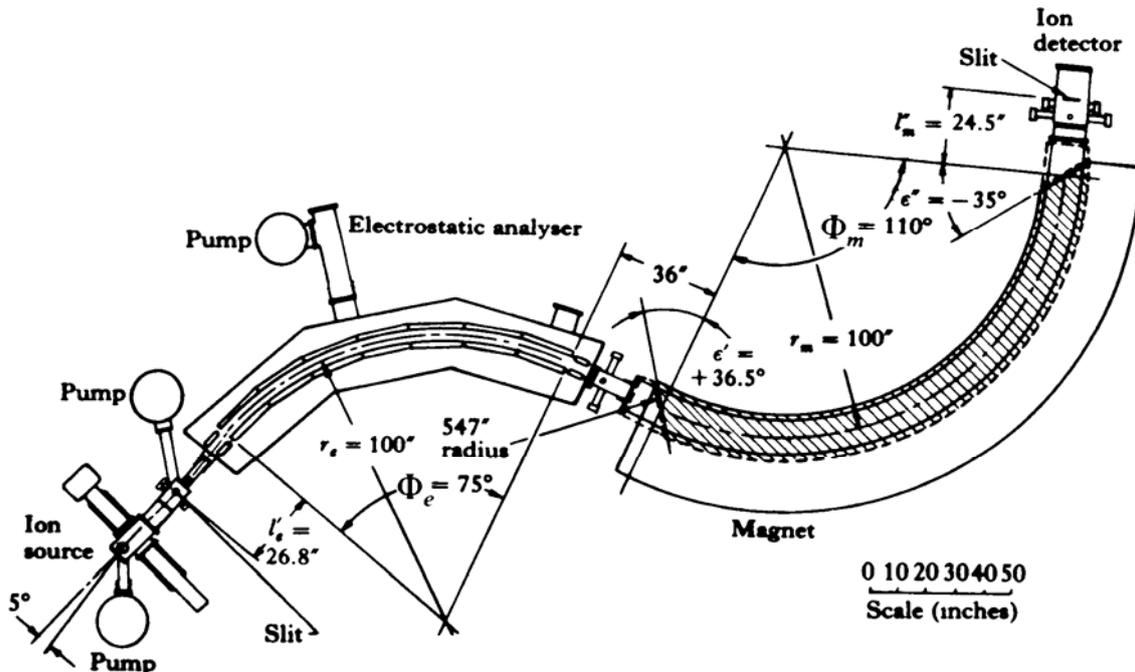
Duckworth u.a. Mass Spectroscopy, Fig. 1.3. Dempster's first mass spectrograph. A indicates the analysing chamber, B and C are brass walls of the vacuum chamber, D is a diaphragm to prevent transmission of reflected rays, E is the ion collector unit, G is the ion source region, S_1 and S_2 are slits. (From Dempster, 1918.)

Der Aston-Massenspektrograph, erste Version von Francis William Aston 1919, endgültiger Beweis der beiden Neonisotope und der etwa ganzzahligen Massen anderer Isotope, Cl, Hg, N, Edelgase, aber 1923 erste Beobachtungen der Abweichung von Ganzzahligkeit der Isotopenmassen. Es wird ein paralleles Ionenbündel ausgeblendet und mit $E \perp H$ eine Geschwindigkeitsfokussierung erreicht.



Duckworth u.a. Mass Spectroscopy, Fig. 1.2. The scheme of Aston's mass spectrograph. S_1 and S_2 are collimating slits, P_1 and P_2 are condenser plates, D is a diaphragm for selecting a portion of the beam emerging from the condenser, Z is the virtual source for the rays emerging from the condenser, O is the centre of the uniform magnetic field, GF is the photographic plate, θ and ϕ are the deflections in the electric and magnetic fields, respectively. (From Aston, 1942.)

Einfach-fokussierende Spektrometer erreichen entweder eine Geschwindigkeits- oder eine Richtungskompensation. **Doppel-fokussierende Spektrometer** nach Mattauch-Herzog bzw. Nier-Johnson erreichen mit Toroid-Kondensator und Magnet sowohl eine Geschwindigkeits- als auch eine Richtungsfokussierung, siehe untenstehende Abbildung.

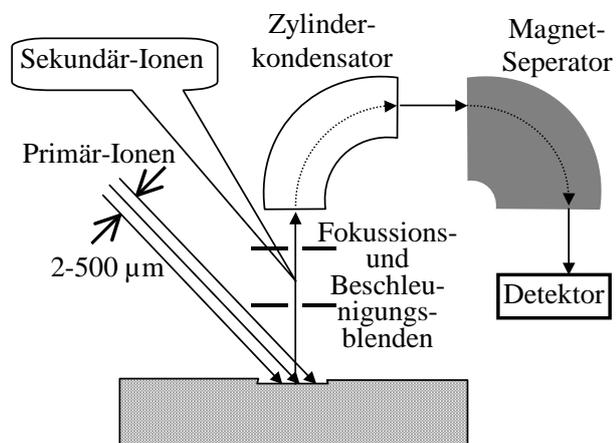


Duckworth u.a. Mass Spectroscopy, Fig. 5.9. Stevens double focusing mass spectrometer. (After Stevens et al., 1960.)

Die Auflösung ist $m/\Delta m$ für eine Masse von etwa m und einem gerade noch auflösbaren Massenunterschied Δm . Der Wert ist (für einfach geladene Teilchen) etwa 10 für den Thomson-Parabelapparat, 130 für den ersten Aston-Massenspektrograph, etwa 1000 für einfach-fokussierende Geräte 1000 bis 30 000 für TOF, 100 000 für doppel-fokussierende Geräte und erreicht bei Fourier-Geräten 1 000 000 bei niedrigen Massenzahlen (nur 20 000 für Massenzahl 300 bzw. 10 000 für Massenzahl 600).

10.3 Ortsauflösendes Verfahren SIMS

Bei der Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (*secondary ion mass spectrometry*, SIMS) wird die Festkörperoberfläche mit energiereichen Ionen beschossen, die herausgeschlagenen Ionen werden massenspektrometrisch analysiert. Der Primärstrahl (O_2^+ , O^- , Ar^+ oder Cs^+) kann fokussiert und gezielt auf die Probe gelenkt werden. Ein Strahldurchmesser von minimal $2 \mu m$ ermöglicht eine Mikroanalyse der Oberfläche. Das Abtragen der oberflächenschicht durch den Primärionenstrahl ergibt ein Tiefenprofil.



10.4 Dynamische Trennsysteme

Die bisher behandelten mit statischen Trennprinzipien arbeitenden Spektrometer haben fast nur noch für Bestimmung der Isotopenverhältnisse (IMRS, *isotop ratio mass spectrometry*) eine praktische Bedeutung. Für organische Chemie und Biologie werden fast ausschließlich dynamische Trennsysteme eingesetzt, in denen der Ioneneinlass und/oder elektrische bzw. elektromagnetische Felder zeitabhängig sind. Entsprechende Spektrometer unterteilt man oft in Flugzeit- und HF-Spektrometer mit oder ohne statisches Magnetfeld. Das Flugzeitspektrometer ohne Magnetfeld (TOF) wurde schon in Kapitel 10.1 behandelt.

Quadrupol-Massenfilter sind billige sowie schnell scannende und deshalb häufig anzutreffende Trennsysteme. Vier Stäbe (oder ein Stab mit zwei Spiegelungsebenen als Monopolfilter) erlauben die Erzeugung eines elektrischen Potentials, das eine quadratische Abhängigkeit von den Koordinaten x, y (Stäbe in z -Richtung) in folgender Form hat:

$$U = U_0 \frac{x^2 - y^2}{2r_0^2}. \quad (10.07)$$

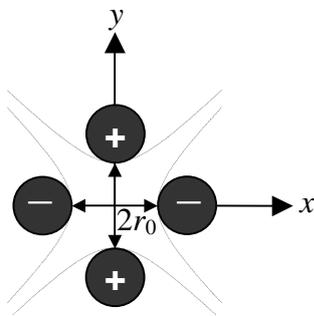


Abbildung: Geometrie des Quadrupol-Massenfilters. Die z -Richtung ist senkrecht zur Zeichenebene. Die Elektroden liegen auf den Potentialen $\pm U_0/2$, d. h. zwischen benachbarten Elektroden liegt die Spannung U_0 an. Der Abstand zwischen gegenüberliegenden Elektroden ist $2r_0$. Gestrichelte Linien bezeichnen die äußeren Konturen der Elektroden, falls hyperbolische an Stelle von kreisförmigen Querschnitten verwendet würden.

Das Quadrupol-Massenspektrometer ist 1953 von Wolfgang Paul und H. Steinwedel entwickelt worden. Da es Ionen auf einer Bahn in der z -Achse einfängt, wird die Anordnung auch als Paul-Ionenfalle bezeichnet. (In einer solchen Ionenfalle können einzelne Ionen eingefangen und untersucht werden, indem man ein Massenspektrometer vorschaltet, MS-MS-Kopplung.) Beim Quadrupol-Massenspektrometer wird ein Ionenstrom in z -Richtung ($x_0 = y_0 = 0$) eingeschossen. Es wird an den Elektroden das aus einer Gleichspannung einer Hochfrequenz bestehende Potential U_0 mit positivem oder negativem Vorzeichen angelegt

$$U_0 = U_{\text{statisch}} + U_{\text{HF}} \cos \omega t, \quad (10.08)$$

das ein zur z -Richtung symmetrisches hyperbolisches Feld erzeugt. (Das ist keine axiale Symmetrie, die z -Achse ist eine vierzählige Symmetrieachse für eine Drehspiegelung.) Die Bewegungsgleichungen werden durch die Mathieu-Differentialgleichungen beschrieben. Die Gleichungen gelten bezüglich x (und y mit Vorzeichenwechsel der Klammer in G (10.09)) exakt für hyperbolische Elektroden und mit guter Näherung in der Nähe von $x = y = 0$ auch für kreisförmige Elektroden:

$$\frac{d^2 x}{d\tau^2} + (a + 2b \cos 2\tau)x = 0 \quad \text{mit} \quad a = \frac{4eU_{\text{statisch}}}{m\omega^2 r_0^2}; \quad b = \frac{2eU_{\text{HF}}}{m\omega^2 r_0^2}; \quad \tau = \frac{\omega t}{2}. \quad (10.09)$$

G (10.09) weist aus, dass $a/2$ das Verhältnis von potentieller Energie im statischen Feld zur kinetischen Energie der Schwingung mit dem Radius r_0 und b das Verhältnis der potentiellen Energie im HF-Feld zur kinetischen Energie ist. Ein genaues Verständnis der Vorgänge erfordert die Betrachtung der Lösungen dieser Gleichungen. Für $U_{\text{statisch}} = 0$ liefern die Lösungen die Bedingung $b < 0,46$ für eine stabile Bahn des schwingenden Ions. Physikalisch heißt das,

die kinetische Energie der Schwingung muss größer als die potentielle Energie im HF-Feld sein, vgl. G (10.09). Legt man zusätzlich den statischen Gradienten U_{statisch} an, werden die Bedingungen für stabile Bahnen weiter eingengt, so dass z. B. für $U_{\text{statisch}}/U_{\text{HF}} = 0,166$ nur Massen mit

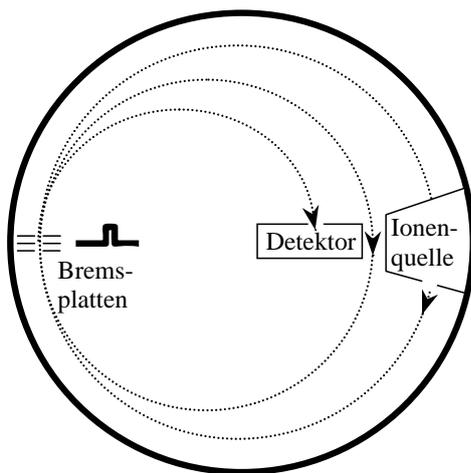
$$\frac{1}{b} = \frac{m r_0^2 \omega^2}{e 2U_{\text{HF}}} = 2,83 \quad (10.10)$$

das Filter durchlaufen. (Auf den Beweis dafür wird hier verzichtet.) Andere Ionen werden abgelenkt und treffen auf die Elektroden (Länge ca. 10–50 cm) auf.

Das als nächstes beschriebene Massensynchronometer und das Omegatron haben in der Massenspektrometrie kaum noch Bedeutung. Sie führen aber anschaulich zum Fourier-Transform-Massenspektrometer und werden deshalb hier beschrieben.

Massensynchronometer sind Flugzeitspektrometer mit Magnetfeld. Bei einem vollen Umlauf im Magnetfeld ergibt sich in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld eine perfekte Doppelfokussierung für alle Richtungen, Geschwindigkeiten, aber auch Massen. Als neues Trennprinzip wird die Umlaufzeit verwendet.

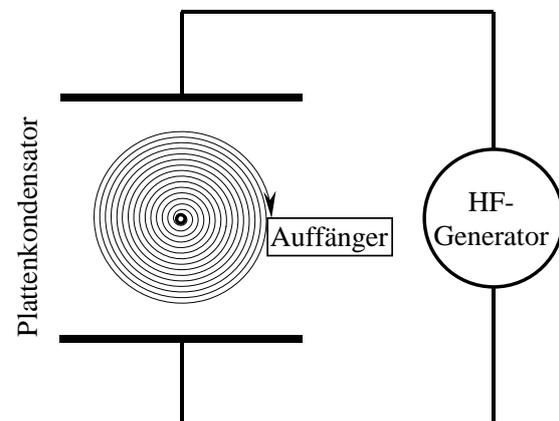
$$t = \frac{2\pi r}{v} \quad \text{und} \quad r = \frac{mv}{eB} \Rightarrow t = \frac{2\pi m}{eB} \Rightarrow \omega = \frac{eB}{m} \quad (10.11)$$



Der Ioneneinlass erfolgt kontinuierlich aus der Ionisationskammer. Der austretende Ionenstrahl trifft ebenso kontinuierlich auf der Rückwand auf. Mit Hilfe eines Rechteckimpulses am Spalt-Abbremsystem wird aus dem kontinuierlichen Strahl ein Ionenbündel ausgeblendet, das auf einer Umlaufbahn mit einem geringeren Durchmesser mehrfach umläuft. Dann wird ein Abfrageimpuls angelegt, der während des Abfrageimpulses den Spalt passierende Ionen auf eine noch kleinere Kreisbahn bringt, die in den Detektor mündet.

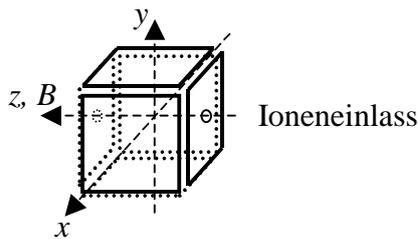
Abbildung, links: Das Massensynchronometer im homogenen Magnetfeld senkrecht zur Zeichenebene. Bremsimpulse werden an den Bremsplatten angelegt.

Abbildung, rechts: Das Omegatron. Die Feldlinien des homogenen Magnetfeldes verlaufen senkrecht zur Zeichenebene. Die elektrischen Feldlinien liegen in der Zeichenebene senkrecht zwischen den beiden Kondensatorplatten. Die Kathoden-Anodenstrecke ist senkrecht zur Zeichenebene in der Mitte des Kondensators angeordnet. Die in Resonanz befindlichen Ionen bewegen sich auf Spiralbahnen in der Zeichenebene und treffen auf den Auffänger auf.



Das **Omegatron** ist ein Hochfrequenzspektrometer mit Magnetfeld. Die Kathoden-Anoden-Strecke für die Elektronen-Stoßionisation ist parallel zum Magnetfeld und senkrecht zum elektrischen Feld. Die Umlaufkreisfrequenz der Ionen ist wie beim Massensynchronometer, vgl. G (10.07), $\omega = Be/m$. Die linear polarisierte HF kann in zwei zirkular polarisierte Felder zerlegt werden, von denen eins Energie an die rotierenden Ionen abgibt. Bei langsamen Sweep des Magnetfeldes oder der Frequenz entsteht ein Signal im Auffänger, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist, da dann die Ionen Energie aufnehmen und v bzw. r vergrößert werden.

Fourier-Massenspektrometer benutzen wie das Omegatron die Ionen-Zyklotron-Resonanz (*ion cyclotron resonance, ICR*). Ein Kryo-Magnet (4–20 T) mit ausreichender Bohrung ist erforderlich. Der Unterschied zum Omegatron besteht im Nachweis: Kein Auffänger, aber



außer den beiden "Sender"-Platten senkrecht zur x -Richtung sind zwei "Empfänger"-Platten senkrecht zur y -Richtung angeordnet, die von den auf Kreisbahnen senkrecht zum Magnetfeld rotierenden Ionen ein Signal empfangen. Ionen werden in z -Richtung eingeleitet. An den Platten senkrecht zur z -Richtung liegt nur Gleichspannung an. Die Frequenzen entsprechen der Zyklotronresonanz $B e m^{-1}$, d.h. für die relative Mas-

senzahl M_r (Vielfaches der Massenkonstante $1 \text{ u} = 1 \text{ Dalton}$) des einfach geladenen Ions und $B = 10 \text{ T}$ ist $\nu/\text{MHz} = 153,567 / M_r$. Man kann sich leicht vorstellen, dass eine an den Platten angelegte Hochfrequenz linear polarisiert ist und in zwei gegenläufig drehende zirkular polarisierte Wellen gleicher Frequenz und halber Amplitude zerlegt werden kann. Eine dieser beiden Wellen dreht sich gegenläufig zu den Ionen und hat deshalb kaum eine Wirkung. Die andere ist in Resonanz mit den Ionen und erzeugt einen zur z -Richtung transversalen Kreisstrom von Ionen. Dieser Kreisstrom induziert eine Spannung in den Empfänger-Platten. Das Fourier-Experiment (FT-ICR oder FT-MS) benutzt einen kurzen (ms-Bereich) starken HF-Impuls und beobachtet das Signal im Zeitbereich nach Abschalten des Impulses bei phasempfindlicher Gleichrichtung. Eine Fourier-Transformation ergibt das Massenspektrum. Ein großer Massenbereich von $10\text{--}4\,000 \text{ u}$ ($1 \text{ u} \equiv m_u = m_a(^{12}\text{C})/12 = \text{unified atomic mass unit} = 1 \text{ dalton} = 1 \text{ Da} \approx 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$, das Reziproke der Avogadro'schen Zahl) und extrem hohe Auflösung sind erreichbar (ca. $300\,000$ für 150 u , einige Millionen für kleine Massen)

Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer in Verbindung mit der Penningfalle erreichen das derzeit höchste Auflösungsvermögen von 10^8 . Eine Penning-Falle besteht aus einer axial-symmetrischen Anordnung hyperbolischer Kathoden, wobei in Richtung der Symmetrieachse ein homogenes Magnetfeld überlagert wird. Der Unterschied zur Quadrupolfilter-Anordnung besteht in der Axialsymmetrie und unterschiedlichen Abständen von Ring und Kappen zum Mittelpunkt. Die Falle hält die Ionen auf auch in z -Richtung stabilen Bahnen, solange sie nicht durch HF-Impulse Energie aufnehmen.

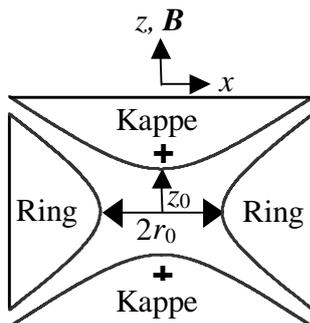


Abbildung: Die Penning-Falle. Das homogene Magnetfeld liegt in z -Richtung an, das statische elektrische Feld wird an beide Kappen angelegt. Die induzierte Signalspannung wird zwischen den Kappen und dem auf Massepotential gelegten Ring gemessen.

Das homogene Magnetfeld \mathbf{B} erzeugt stabile Kreisbahnen in der x - y -Ebene. Um die z -Richtung der positiv geladenen Ionen zu stabilisieren, wird eine Spannung U_0 an die beiden Kappen angelegt, während der Ring geerdet ist. Dadurch entsteht das um die z -Richtung axialsymmetrische Potential

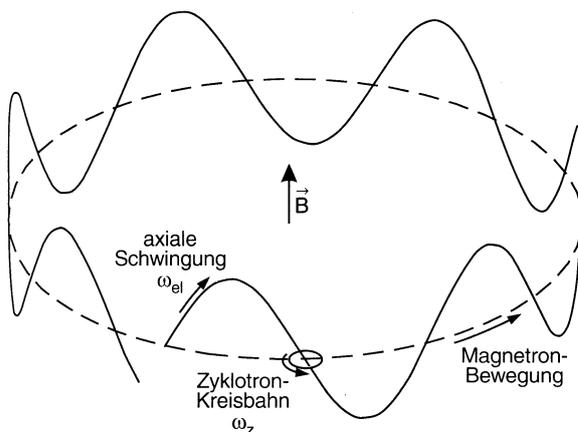
$$U(r, z) = U_0 \frac{r^2 - z^2}{2r_0^2}. \quad (10.12)$$

Das Magnetfeld verursacht eine Kreisbewegung der Ionen in einer x - y -Ebene mit der Zyklotron-Kreisfrequenz $\omega_{\text{Zyklotron}} = eB/m$. Dem überlagert ist eine durch das statische elektrische Feld (rücktreibende Kraft bei Auslenkung der Ionen in z - oder $-z$ -Richtung) verursachte Oszillation in z -Richtung, die die Frequenz $\omega_{\text{elektrisch}}$ hat. Eine dritte langsame Rotation in der x - y -Ebene ergibt sich analog wie im Magnetron (Mikrowellengenerator mit ringförmiger Verzögerungsleitung, bei dem sich ein radiales elektrisches Feld mit einem axialen Magnetfeld kreuzt und eine Kreisfrequenz $\omega_{\text{Magnetron}} = E/Br$ erzeugt).

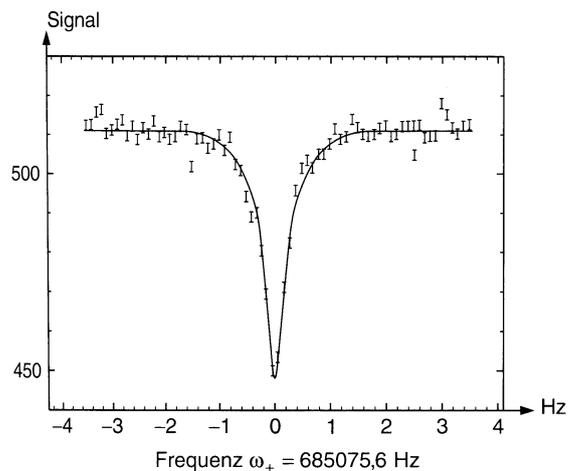
Die Magnetron-Frequenz der Penning-Falle besteht aus einem Dublett mit den Frequenzen

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_{\text{Magnetron}}}{2} \pm \sqrt{\frac{\omega_{\text{Zyklotron}}^2}{4} - \frac{\omega_{\text{elektrisch}}^2}{2}}. \quad (10.13)$$

Die Frequenzanalyse des induzierten Signale gibt sehr scharfe Linienprofile (<1 Hz) für die Zyklotronfrequenz (Größenordnung MHz)



Demtröder Experimentalphysik 3 Abb. 2.74. Zerlegung der Bahnbewegung des Ions in Zyklotronbewegungen, die axiale Schwingung und die Drift des Kreismittelpunktes um die Magnetfeldrichtung



Demtröder Experimentalphysik 3, Abb. 2.75. Beispiel für das Massenaufklärungsvermögen des Zyklotron-Massenfilters. Gezeigt ist die Breite der Resonanzfrequenz ω_+ für das $^{133}\text{Cs}^+$ -Ion

10.5 Massenspektrometer-Kopplungen

Zur Erhöhung der Auflösung werden den Massenspektrometern chromatographische Trenntechniken oder ein anderes Massenspektrometer vorgeschaltet. Letztere Anordnung wird Tandem-Massenspektrometer oder MS-MS-Kopplung genannt. Am gebräuchlichsten ist die Kopplung mit Gaschromatographen (*gas chromatography-mass spectroscopy*, GC-MS) und mit Flüssigkeitschromatographen (*liquid chromatography-mass spectroscopy*, LC-MS). Mit einem Fourier-Massenspektrometer mit Penning-Falle kann ein $(\text{MS})^n$ -Verfahren angewendet werden. ((Evtl. Chromatographie erläutern.))

10.6 Anwendungen

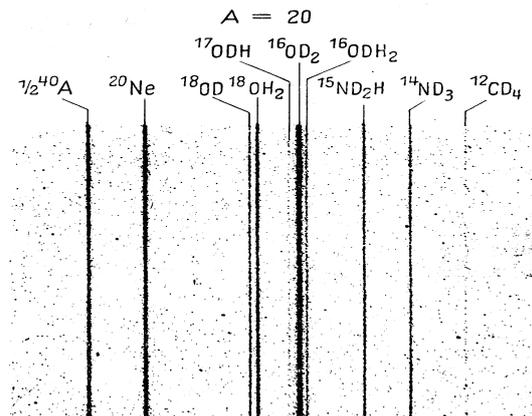
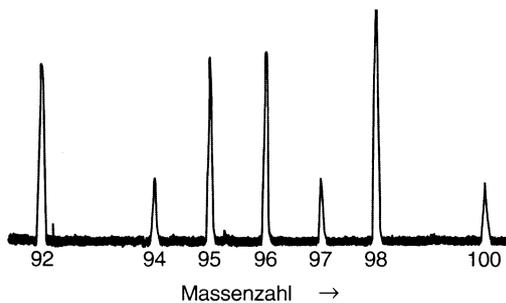
Hauptanwendung ist die Bestimmung der Ionenmassen oder Fragmentmassen in atomaren Massen m_a , ihre relative Häufigkeit und ihr Aufttrittspotential, wobei Hochauflösung die Unterscheidung verschiedener Molekül- oder Fragmentionen mit ähnlichem m_a erlaubt.

Die atomaren Massen m_a werden in Vielfachen der atomaren Masseinheit m_u ausgedrückt:
 $m_u = m_a(^{12}\text{C})/12 = 1 \text{ u} = 1 \text{ dalton} = 1 \text{ Da} \approx 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

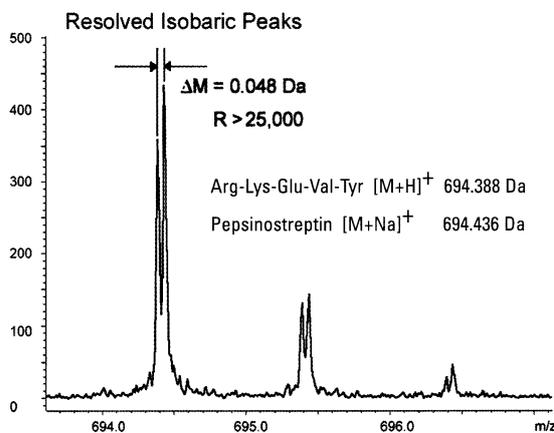
Häufigstes Anwendungsgebiet ist die analytische organische Chemie, zunehmend die Biochemie. Zahlreiche andere Anwendungen überdecken ein weites Feld:

- Ionisierung und Dissoziation von anorganischen Molekülen,
- Untersuchung von nicht kovalenten Ion-Molekül-Wechselwirkungen,
- Bestimmung von Isotopenhäufigkeiten in der Natur und bei Kernreaktionen,
- Bestimmung atomarer Massen von stabilen und radioaktiven Isotopen,
- Oberflächenuntersuchungen und Oberflächenmodifizierungen, Ionenimplantation,
- Geologie und Kosmologie, vor allem Altersbestimmungen
- Untersuchungen der oberen Atmosphäre und Raumforschung.

Beispiele:



Demtröder Experimentalphysik 3, Abb. 2.76.
 Isotopenhäufigkeiten von Molybdän, gemessen mit dem doppelfokussierenden Massenspektrometer von *Mattauch*.



Finkelnburg Atomphysik, Abb. 19. Feinstruktur-Massenspektrogramm von Bieri, Everling und *Mattauch* zum Nachweis der ausgezeichneten Auflösung kleinster Massendifferenzen (Trennung von 10 verschiedenen Ionen der Massenzahl 20, deren Atom- bzw. Molekulargewichte zwischen 19,9878 und 20,0628 liegen).

Abbildung von Bruker Daltonics 2001,
 BioTOF II mit COMPASS (coaxial multipass)

10.7 Literatur

Michael L. Gross and Richard Caprioli: The Encyclopedia of Mass Spectrometry: 10 Volume Set, ISBN 0080438504, Pergamon Press, 2004

Edmond De Hoffmann and Vincent Stroobant: Mass Spectrometry : Principles and Applications, ISBN: 0471485667, John Wiley & Sons; 2nd edition (October 3, 2001)

Robert E. Ardrey: Liquid Chromatography – Mass Spectrometry : An Introduction, ISBN: 0471498017, John Wiley & Sons; (March 28, 2003)

H. Budzikiewicz: Massenspektrometrie - Eine Einführung John Wiley & Sons Inc; (October 4, 2004)

W. Dreher: Moderne Massenspektrometrie: Grundlagen, Kopplungs- und Ionisationstechniken, ISBN: 3527303162, Not Avail; (June 1, 2004)

H.E. Duckworth, R.C. Barber, V.S. Venkatasubramanian: Mass Spectroscopy, 2^d ed., Cambridge University Press 1990, ISBN 0-521-38689-6