

4 Massenspektrometrie (MS)

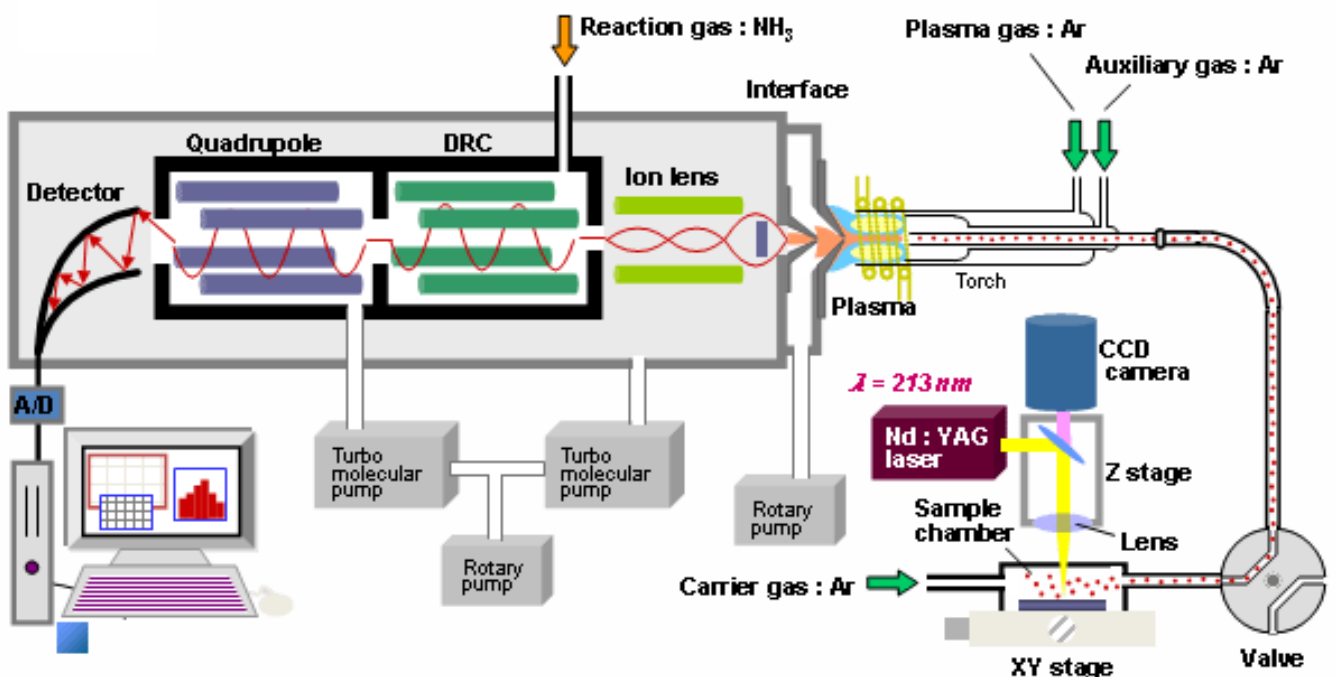
4.1 Einführung

- Prinzip:
- Überführung von neutralen Spezies in Ionen (Einlasssystem und Ionenquelle)
Die Ionisation kann thermisch, durch elektrische Felder oder durch Beschuss der Probe mit Elektronen, Protonen oder Photonen erfolgen. Die im allgemeinen positiven Ionen können einzelne ionisierte Atome, ionisierte Moleküle oder Fragmente von Molekülen sein.
 - Trennung der Ionen nach ihrer Masse und Ladung (Massenanalysator)
(Masse/Ladungsverhältnis = m/z)
Die Ionentrennung erfolgt durch statische oder dynamische elektrische und magnetische Felder oder durch die Flugzeit.
 - Nachweis der Ionen (Detektor)

Bedeutung heute: MS vor allen mit Massen $M > 1000$

Kopplung GC/MS; LC/MS und **Laser/ICP/MS**

Beispiel: LASER-ICP-MS



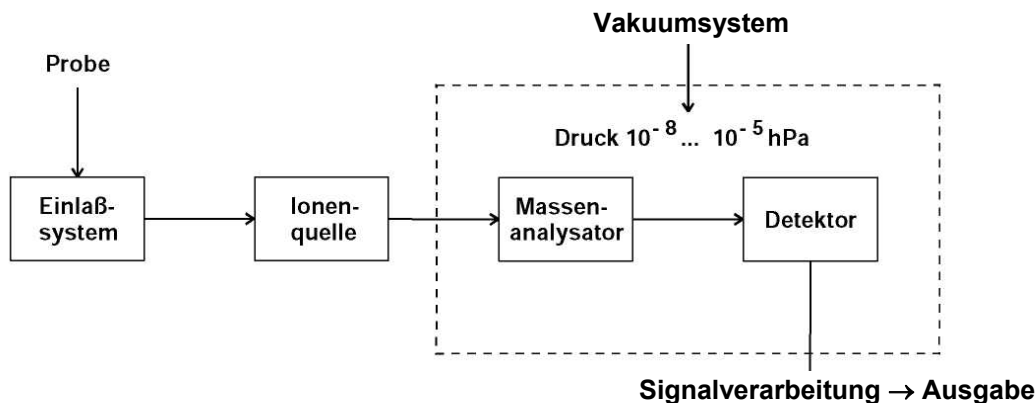
Feste oder flüssige Probe befindet sich in der Probenkammer, die vom Transportgas Argon oder Helium durchspült wird.

Im Fokus eines gepulsten Laserstrahls verdampft Material von der Probe (Ablation), das vom Trägargas zum ICP-Brenner transportiert wird.

Im heißen Plasma wird das Material dissoziiert und ionisiert, über ein Interface in das Spektrometer geleitet und dort nach Massenzahl analysiert.

- Merkmale:
- hohe räumliche Auflösung (Kraterdurchmesser $> 10 \mu\text{m}$)
 - einfache Probenvorbereitung, praktisch jede Probenart möglich
 - gute optische Kontrolle der Probe
 - niedrige Nachweisgrenzen ($\mu\text{g/l}$ bei $> 30 \mu\text{m}$ Krater)
 - Analysen der meisten Elemente des Periodensystems möglich

Komponenten eines Massenspektrometers



Einlasssystem (Probeneinlass)

Beim Einbringen der Probe darf das Hoch-Vakuum des Massenanalysators nicht zerstört werden. Die Probenkammer muss ständig evakuiert werden.

Einschleusen von gasförmigen Proben z.B. durch ein kleines Loch.

- Verdampfung vor der Ionisation (EI, CI)
- Desorption aus der kondensierten Phase und anschließende Ionisation (FAB, MALDI)
- Zerstäubung einer Lösung, Aerosolsprayverfahren (ESI, APCI, TSP)

Ionenerzeugung (Ionenquelle)

- Elektronenstoß-Ionisation (EI)
- Chemische Ionisation (CI, APCI)
- Fast-Atom-Bombardment (FAB)
- Elektrospray-Ionisation (ESI)
- Matrixunterstützte Laserdesorption/Ionisation (MALDI)

Ionentrennung (Massenanalysator)

- Magnetisches Sektorfeld
- Elektrisches Sektorfeld
- Quadrupol
- Elektromagnetische Ionenfalle (Ionencyclotron)
- Elektrische Ionenfalle (Ion Trap)
- Flugzeitanalysator (TOF)

Ionennachweis (Detektor)

- Konversionsdynode mit Sekundärionenvervielfacher (SEV)
- Faraday-Cup
- Szintillationszähler
- Vielkanalplatte (multichannel plate)

Die Massenspektrometrie ist keine zerstörungsfreie Methode wie die UV/VIS-, IR- oder NMR-Spektrometrie. Der Analyt wird bei der Messung zerstört. Die MS befasst sich damit auch mit chem. Zerfallsreaktionen der beim Ionisationsprozess entstandenen Molekül-Ionen. Die Probe, bzw. der Teil der Probe, der für die Untersuchung verwendet wird, ist nach der Untersuchung verloren.

Wichtige Kenngrößen der MS

- Massenspektrum:** zweidimensionale Darstellung der Ionenhäufigkeit (Intensität der Signale) gegen Ionenmasse zu Ladungs-Verhältnis (m/z)
- Strichspektren** Zuordnung der m/z -Verhältnisse zu ganzzahligen Werten (Nominalmassen s.u.)
- Basispeak:** intensivster Peak im Massenspektrum einer Substanz, auf den die anderen Signale (Peaks) normiert werden können (relative Intensität in %)
- Molekülpeak:** Peak im Spektrum mit der größten Masse (muss nicht immer sichtbar sein)
- Molekülion** normalerweise das Ion mit der höchsten Masse im Massenspektrum. Das dazugehörige Signal bezeichnet man auch als Molpeak.
- Fragmentationen** bilden sich aus den Molekülionen durch Zerfall (Primär- und Sekundär-Fragmentationen)
- Massenzahlen:** Einheit für die Molekülmasse ist die atomare Masseneinheit u (amu)
 $1 u = 1 \text{ Da (Dalton)} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1,660538... \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
 Beispiel: C_7H_{16} (Heptan) 100 = Nominalmasse
 100,125 = exakte Masse (isotopenrein)
 100,205 = mittlere Masse (natürliche Isotopenhäufigkeit)

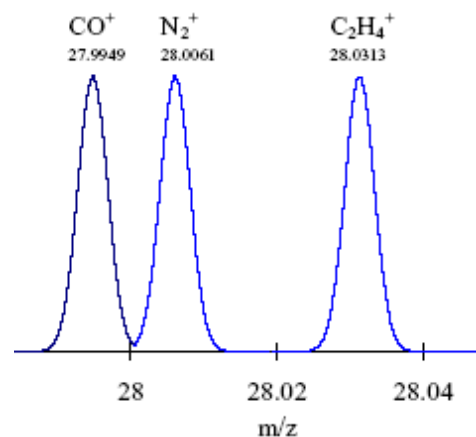
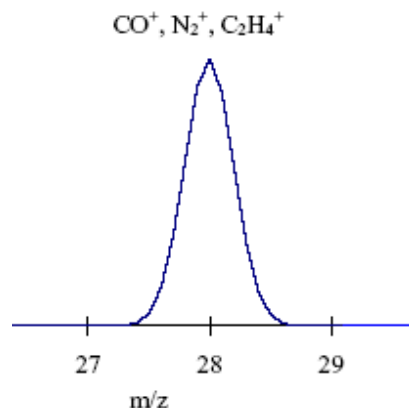
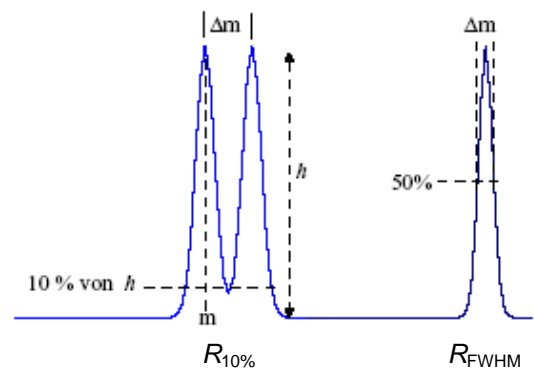
Auflösungsvermögen R :

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

Beim Auflösungsvermögen R kann die Masse m gerade von der Masse $m + \Delta m$ getrennt werden.

(z.B. Massendifferenz C_7H_{16} und $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ ist 0,036 u
 $\Rightarrow R = 100/0,036 > 3000$)

$$R_{\text{FWHM}} \approx 1,8 \cdot R_{10\%}$$



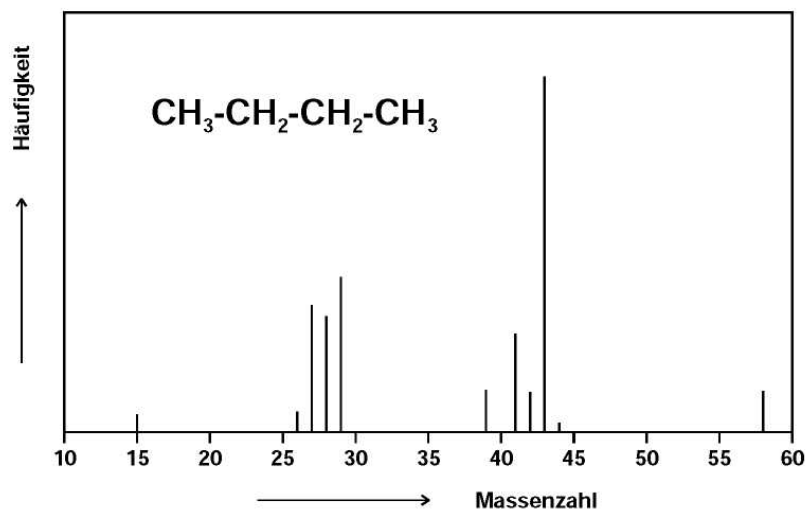
Vergleich der Massenspektren von CO , N_2 und C_2H_4 bei

a) geringer Auflösung ($R_{\text{FWHM}} \sim 60$)

b) hoher Auflösung ($R_{10\%} \sim 3000$)

Beispiel: Massenspektrum von n-Butan (Strichspektrum)

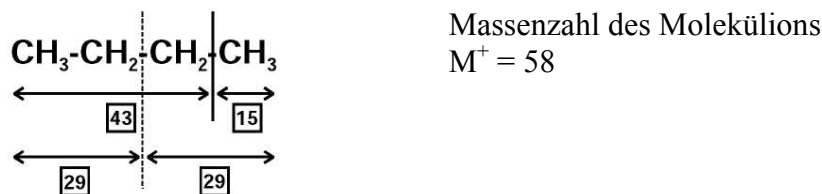
Gemessen werden einfach positiv geladene Ionen. (Elektronenstoß-Ionisation mit 70 eV)



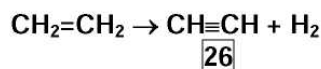
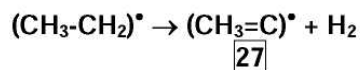
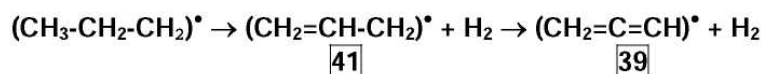
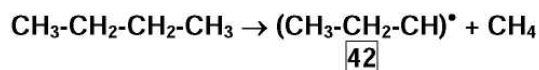
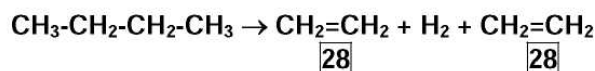
Mehrere Peaks im Spektrum, da,

- bei der Elektronenstoß-Ionisation Molekülbruchstücke entstehen (Fragmentierung)
- bei Folgereaktionen (Umlagerungen) neue Moleküle entstehen, die weiter miteinander reagieren.

Fragmentierungen:



Umlagerungen,
Folgereaktionen:



Die schwache Linie bei der Massenzahl 44 entsteht durch ein ¹³C-Atom im Radikal-Ion (CH₃-CH₂-CH₂)⁺

Strukturanalyse:

Bei nicht zu starker Fragmentierung geben die Fragmente (Fragmentierungspeaks) Aufschluss über die Struktur des Moleküls.

4.2 Gerätetechnik

Generell werden Massenspektrometer MS nach ihrem Analysator bezeichnet, d.h. nach den verschiedenen Methoden der Ionentrennung bezüglich m/z .

Sektorfeldgeräte (B, BE, EB, EBE, EBEB, BEBE...)

Magnetische (B) und elektrische (E) Sektorfelder senkrecht zur Flugrichtung der Ionen.

Quadrupolgeräte (Q, QqQ)

Überlagerung zeitlich konstanter und hochfrequenter elektrischer Quadrupolfelder in linearen Quadrupolen (Q: Massentrennung, q: nur fokussierende Wirkung).

Quadrupol-Ionenfallen (Trap, IT, Quistor, Paul-Falle)

Überlagerung zeitlich konstanter und hochfrequenter elektrischer Quadrupolfelder in einer Penningfalle. Erlaubt Speicherung der Ionen.

Ionen-Zyctotron-Resonanz (ICR, FT-ICR)

Elektrische Anregung in einem starken Magnetfeld (3-7 T) und Bestimmung der Zyctotronresonanzfrequenz. Erlaubt Speicherung der Ionen.

Flugzeitgeräte (TOF)

Bestimmung der Flugzeit (time-of-flight) der Ionen. Benötigt eine gepulste Ionenquelle.

Hybridgeräte und **Kopplung** (BEqQ, BETrap, EBE-TOF, ..)

Kombination verschiedener Analysatoren - oft billiger als Multi-Sektorfeld.

Kopplung verschiedener Techniken (z.B. Elementanalyse mit ICP-MS bis ng/l)

4.2.1 Trennsysteme

Ionen werden in einer Ionenquelle erzeugt und mit ein paar Volt zur Beschleunigungsstrecke gelenkt.

Energie beim Eintritt in den Analysator

Beschleunigung durch eine konstante Beschleunigungsspannung U_B (bis 10 kV).

Ionen gelangen als schwach divergierender Ionenstrahl in den Analysator.

Kinetische Energie beim Eintritt in den Analysator:

$$W_{kin} = zeU_B = \frac{1}{2}mv^2$$

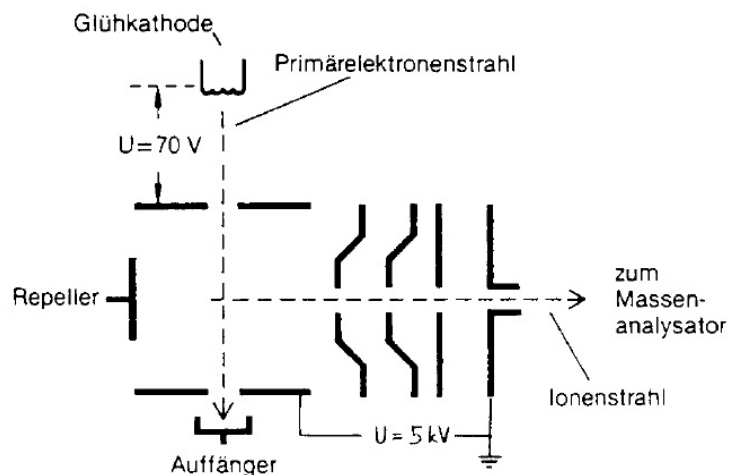


Abb.: Schema einer Elektronenstoß-Ionenquelle (EI-Quelle)

⇒ Bei konstanter Spannung U_B besitzen alle Ionen (Molekül- oder Fragment-Ionen) die gleiche kinetische Energie, unabhängig von ihrer Masse.

Je nach ihrer Masse haben sie jedoch unterschiedliche Geschwindigkeiten v .

Flugbahn im einem homogenen Magnetfeld (Impulsanalysator)

Im Magnetfeld wirkt die Lorentzkraft auf die Ionen.

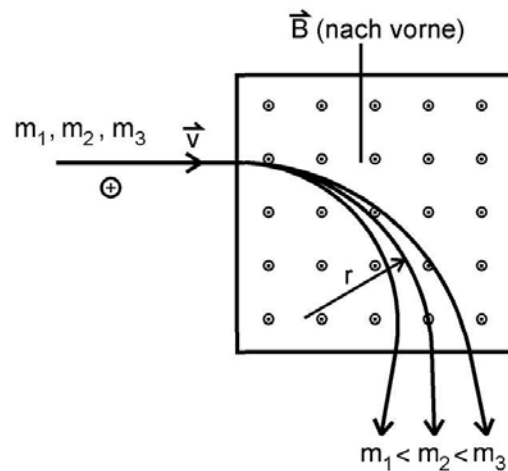
Der Radius der Flugbahn ergibt sich aus dem Gleichgewicht von Lorentz- und Zentrifugalkraft F_Z .

$$\vec{F}_{Lorentz} = ze(\vec{v} \times \vec{B}) \stackrel{skal.}{=} zevB$$

$$F_{Zentripetal} = \frac{mv^2}{r}$$

$$zevB = \frac{mv^2}{r}$$

$$\boxed{r = \frac{mv}{zeB}}$$



⇒ Bahnradius direkt proportional zum Impuls!

$$\frac{m}{z} = \frac{rBe}{v} = \frac{rBe}{\sqrt{2zeU_B/m}} \text{ oder}$$

$$\boxed{\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2 e}{2U_B}}$$

massenspektrometrische Grundgleichung

- Das magnetische Sektorfeld ist zunächst kein Massenanalysator, es wirkt als **Impulsfilter**. Alle Ionen mit $mv = \text{const.}$ haben den gleichen Bahnradius und gelangen zum gleichen Fokuspunkt.
- Für konstante kinetische Energie gilt: ($U_B = \text{const.}$)

Jedes m/z -Verhältnis hat bei konstantem B und U_B einen spezifischen Radius r .

- Bezüglich Impuls/Ladung (mv/z) wirkt das Magnetfeld daher dispersierend (wie Prisma) $r = r(p)$.

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta p}{p} \quad \text{mit } p = mv$$

- Die Abstände der Bahnen verschiedener Masse sind bei einer Ablenkung von 180° am größten.

Problem

Wegen der thermischen Bewegung haben die Ionen aber leicht unterschiedliche Energien beim Eintritt in den Analysator und damit bei gleicher Masse leicht unterschiedliche Geschwindigkeiten.

Da $p = mv$ und $v = \sqrt{2W_{kin}/m}$ ($v = \sqrt{2zeU_B/m}$) resultiert daraus eine dispersive Wirkung der Masse auf $r = r(m)$ aber auch eine Dispersion bezüglich der kinetischen Energie der Ionen $r = r(W_{kin})$:

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{m2U_B}{ze}} = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{m2W_{kin}}{z^2 e^2}} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m} + \frac{1}{2} \frac{\Delta W_{kin}}{W_{kin}}$$

Das Magnetfeld hat eine dispersive Wirkung hinsichtlich der Masse, aber auch hinsichtlich der kinetischen Energie der Ionen.

⇒ Sollen in einem Magnetfeld Ionen verschiedener Massen über unterschiedliche Radien möglichst gut getrennt werden, muss die Energie beim Eintritt in das Sektorfeld möglichst konstant sein $\Delta W_{kin} = 0$.

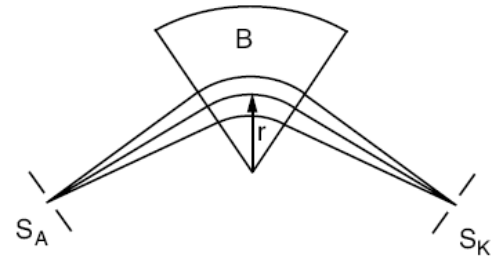
4.2.1.1 Einfach fokussierendes Massenspektrometer (Sektor-Magnetfeldanalysator) (einfach = richtungsfokussierend)

Richtungsfokussierung

Das magnetische Sektorfeld (Magnetsektoren mit bestimmten Winkeln) bildet ein ionenoptisches System, das fokussierend bezüglich der Einfallsrichtung der Ionen wirkt.

Abbildung des Objektspalts S_A auf den Kollektorspalt S_K :

Ein Sektorfeld nach Abb. wirkt damit wie eine Zylinderlinse in der geom. Optik.



Bahnradius r

Der Radius r ist bei den meisten Massenspektrometern vorgegeben.

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{m}{ze} 2U_B}$$

⇒ Nur Ionen eines bestimmten m/z -Wertes gelangen bei gegebenen U_B und B an das Ende des Flugrohres (Spalt).

⇒ Aufnahme des Massenspektrums durch Änderung des Magnetfeldes B (Magnet-Scan, B -Scan)

Auflösungsvermögen

R_{\max} von einfach fokussierenden Massenspektrometern: ca. 2000.

Auflösungsvermögen R wird begrenzt durch

- Bahnradius im Sektorfeld
- Breite der Eintritts- und Austrittsspalte
- Linsenfehler und Streuungen der Ionen an Restgasmolekülen
- Unterschiede in der kinetischen Energie von Ionen gleicher m/z -Werte (z.B. durch thermische Eigengeschwindigkeit)

Wichtige Voraussetzung:

Ionen müssen ihre Bahn ungestört (ohne Stöße untereinander oder mit Restgasmolekülen) durchlaufen können.

⇒ mittlere freie Weglänge der Teilchen muss genügend groß sein.

⇒ Systemdruck im Bereich von 10^{-6} hPa (⇒ mittlere freie Weglänge von ca. 100 m)

- A: Anode
- K: Kathode
- D: Düse
- E: Beschleunigungselektroden
- P: Vakuumpumpe
- Es: Eintrittsspalt
- As: Austrittsspalt

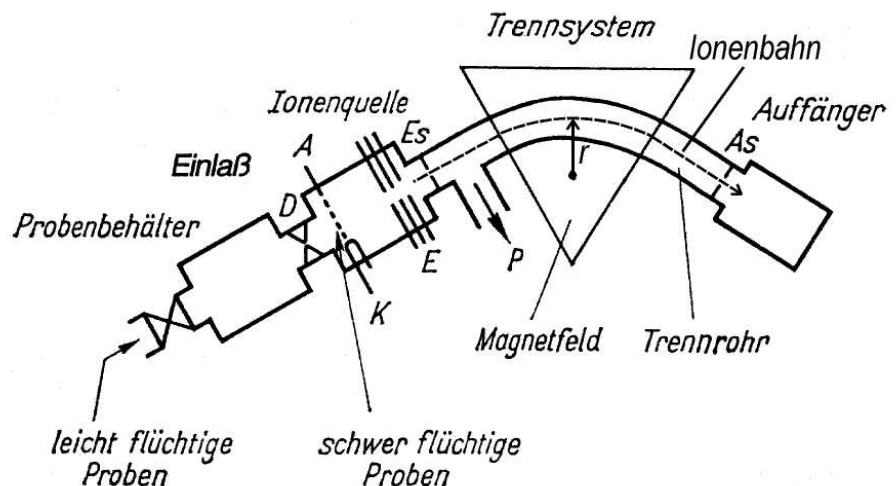


Abb.: Schema eines einfachen 60°-Sektorfeld-Massenspektrometers mit Elektronenstoßionisation (EI)

4.2.1.2 Elektrisches Sektorfeld

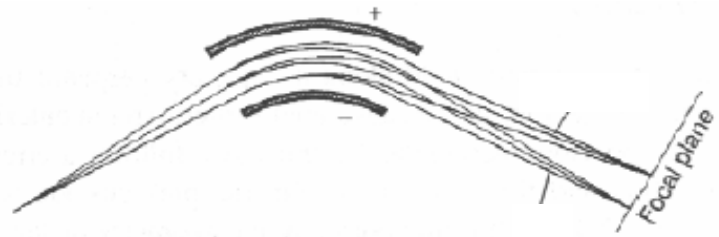
Flugbahn in einem elektrischen Sektorfeld (Energieanalysator)

Die Ionen fliegen auf Kreisbahnen, deren Radius bestimmt wird durch:

$$F_{Coul} = F_{ZP}$$

$$zeE = \frac{mv^2}{r}$$

$$r = \frac{mv^2}{zeE} = \frac{2W_{kin}}{zeE}$$



⇒ Bahnradius direkt proportional zur Energie W_{kin} (unabhängig von m)

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta W_{kin}}{W_{kin}}$$

Der elektrostatische Analysator ist primär kein Massenanalysator, sondern ein **Energieanalysator**. Er sortiert die Ionen nach ihrer kinetischen Energie. Alle Ionen mit $mv^2 = \text{const.}$ gelangen zum gleichen Fokuspunkt.

⇒ Mit einem elektrischen Sektorfeld allein kann also kein Massenspektrometer konzipiert werden. Beim Eintritt in das Sektorfeld haben im Prinzip alle Ionen die gleiche Energie und werden auf den gleichen Punkt in der Fokalebene gebündelt.

4.2.1.2 Doppel-fokussierende Sektorfeld-Massenspektrometer

(doppel = richtungsfokussierend und geschwindigkeits- bzw. energiefokussierend)

Probleme von B-Sektor und E-Sektor:

1) **Zusätzliche Energiedispersion** bei einfach fokussierenden Sektor-Magnetfeldanalysator

- Ionen gleicher Masse m bewegen sich wegen der therm. Energie in einem Geschwindigkeitsbereich von $v_{soll} \pm v_{th}$. Wegen unterschiedlicher Geschwindigkeiten werden Ionen gleicher Masse dann verschieden stark abgelenkt.

$$W_{kin} = W_{kin,soll} + \Delta W_{kin,therm} = ezU_B + \Delta W_{kin,therm} \quad v_{soll}(m/z) = \sqrt{2zeU_B/m}$$

⇒ Verbreiterung des Ionenstrahls zu einer bestimmten Masse m .

- Ionen mit größerem m und kleinerem v oder umgekehrt ($p = mv = \text{const.}$) haben den gleichen Bahnradius.

$$r = \frac{mv}{zeB} \quad \Delta r = \frac{m}{zeB} \Delta v + \frac{v}{zeB} \Delta m$$

⇒ begrenzte Auflösung

2) **Nur Energiedispersion** im elektrischen Sektorfeld

- 3) **Frage:** Wie kann man die zusätzliche Energiedispersion beim B-Sektorfeld beseitigen? Kann man z.B. die Energiedispersion in einem E-Sektorfeld ausnutzen, um die Energiedispersion beim B-Sektorfeld zu kompensieren?

Lösung 1

Energieselektion durch Vorschaltung eines elektrischen Sektorfeldes.

Schaltet man vor das Magnetsektorfeld ein Sektorfeld, das die Energie selektiert, also die Unschärfe ΔW_{kin} ausschaltet, erhält man ein Gerät das nur eine Massendispersion zeigt $r = r(m)$.

Ein schmaler Spalt nach der elektrischen Stufe sortiert Ionen der richtigen Energie aus: $\Delta W_{\text{kin}} = 0$. Wegen der Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung werden aber dann Ionen zu hoher oder zu niedriger Energie (zusätzliche therm. Energie bzw. Geschwindigkeit) aussortiert, d.h. gehen verloren.

$$W_{\text{kin,soll}} = ezU_B = \frac{1}{2} m_0 v^2$$

$$W_{\text{kin}} = ezU_B \pm \Delta W_{\text{thermisch}} = \frac{1}{2} m_0 (v^2 \pm v_{\text{th}}^2)$$

⇒ Ionenverlust

(Empfindlichkeit nimmt stark ab, wegen **Ionenverlust** bei der Energieselektion.)

Ausführungsformen

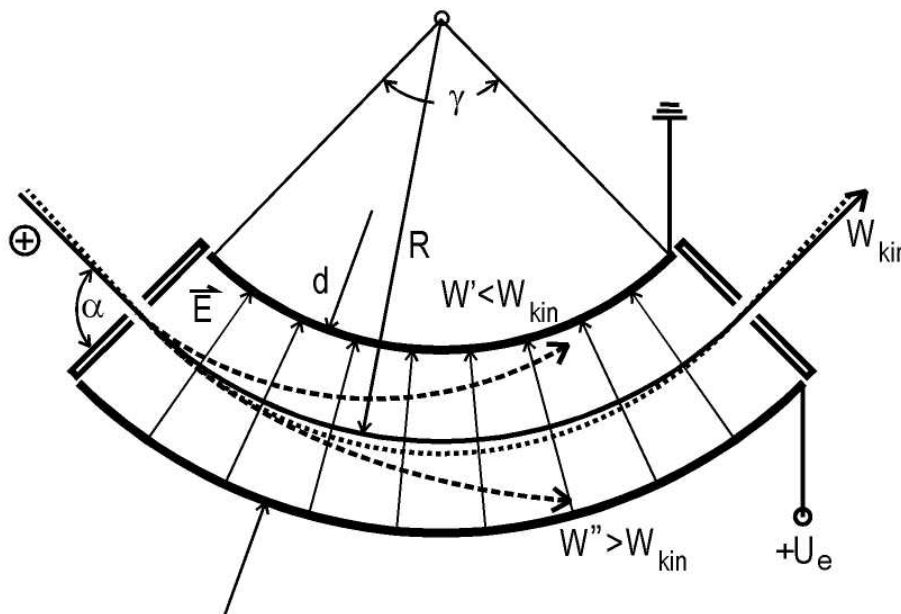


Abb.: Beispiel für eine elektrostatische Trennstufe zur Energieselektion

In der Realität ist $d \ll R$, d.h. $E = U/d$

Die durchgezogene Linie ist eine zu den Kondensatorplatten konzentrische Bahn positiver Ionen mit der Energie W_{kin} .

Aus den Bewegungsgleichungen geladener Teilchen im Zylinderfeld folgt, dass auch Ionen, die unter einem Winkel α von etwas mehr als 90° gegen den Vektor E in das Feld eintreten (gepunktete Bahn), dann auf den Austrittsspalt treffen, wenn sie auch die Energie W_{kin} aufweisen (Richtungsfokussierung). Für Eintrittswinkel $\alpha < 90^\circ$ gilt dies nicht.

Für die dargestellte Geometrie, bei der die Brennpunkte der Ionenbahnen im Ein- bzw. Austrittsspalt liegen, ergibt sich $\gamma \ll 120^\circ 37'$.

Die gestrichelten Bahnen gelten für Energien $W \neq W_{\text{kin,soll}}$.

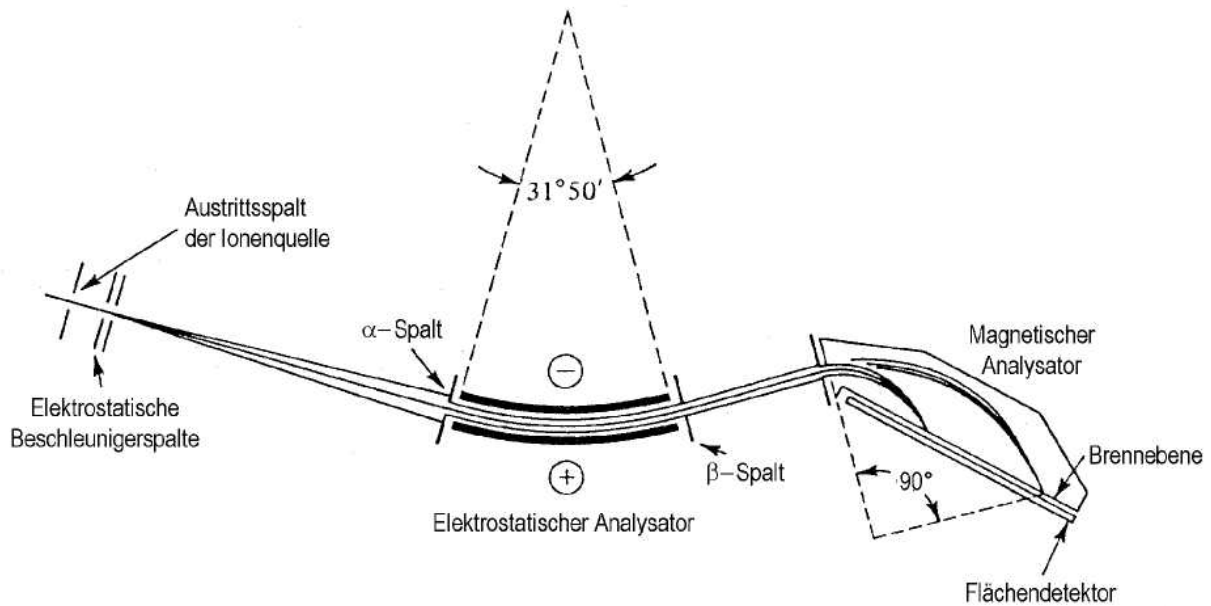


Abb.: Massenspektrometer in Mattauch-Herzog-Geometrie mit vorgeschaltetem Energiefilter. Hierbei wird das gesamte Spektrum gleichzeitig in der Detektorebene abgebildet.

Lösung 2

Kompensation der Energiedispersion von B-Sektor mit Hilfe eines E-Sektors.

Vor- oder Nachschalten einer energie- und richtungsfokussierenden elektrostatischen Trennstufe.

⇒ E-Sektor und B-Sektor wirken in „umgekehrter Weise“ energiedispersierend.

Die Energiedispersion des E-Sektors wird durch die umgekehrte Energiedispersion des B-Sektors kompensiert. Unterschiedliche Geschwindigkeiten bei richtiger Masse werden so auf den gleichen Punkt (Spalt) fokussiert.

⇒ Auflösung gegenüber einem reinen B-Sektorfeldgerät um ein vielfaches erhöht. $R = 10^4 \dots 10^5$.

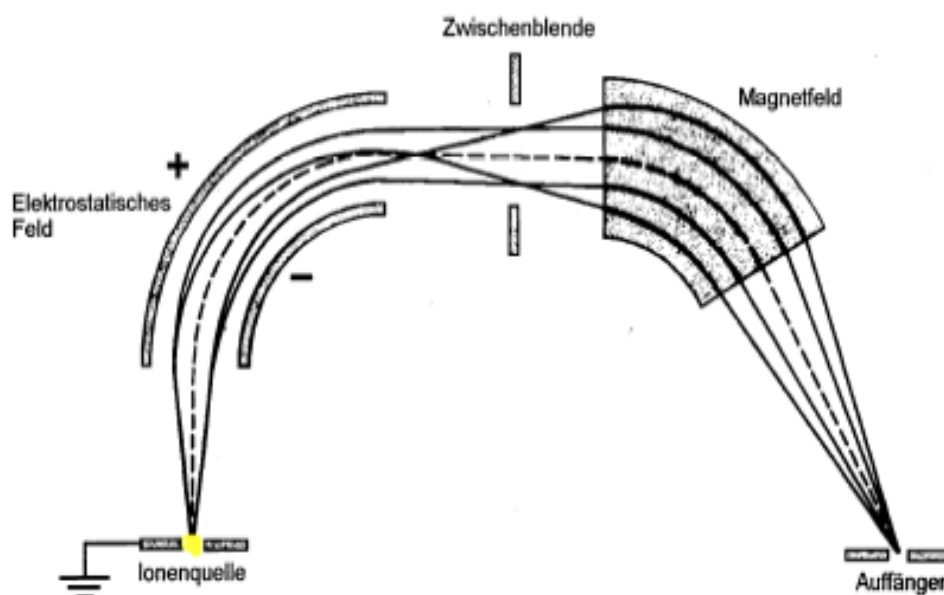


Abb.: Aufbau eines doppel-fokussierenden Sektor-Massenspektrometers

Erläuterung:

m/z richtig: v zu klein → stärkere Ablenkung im E-Sektor
 → geringere Ablenkung im B-Sektor,
 da kürzere Flugbahn

v zu groß → geringere Ablenkung im E-Sektor
 → stärkere Ablenkung im B-Sektor,
 da längere Flugbahn

Fokussierung auf die
gleiche Spaltebene

Ausführungsformen

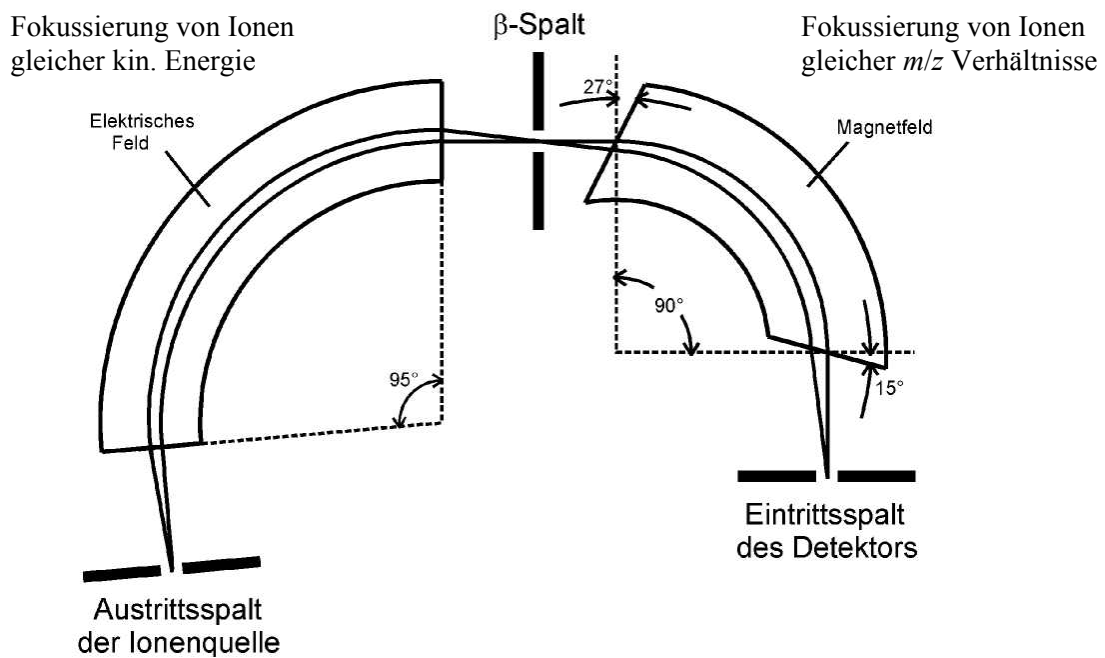


Abb.: Doppel-fokussierendes Massenspektrometer in Nier-Johnson-Geometrie

Aufnahme des Spektrums durch B-Scan

Mittlere freie Weglänge der Ionen \gg Flugstrecke der Ionen

⇒ Extrem hohe Anforderungen an das Vakuum (10^{-7} ... 10^{-8} hPa)

⇒ Reduzierung der Empfindlichkeit bei schmalem β -Spalt.

4.2.1.3 Quadrupol-Massenspektrometer (Quadrupol-Massenfilter)

Meistverwendeter Analysator, besonders in Verbindung mit GC (GC-MS Kopplung).
Erstmals beschrieben von Paul 1953 (Bonn).

Prinzip:

- Massentrennung in einem hochfrequenten elektrischen Feld quer zur Flugrichtung.
- Ionen werden zu Schwingungen um die Feldachsen angeregt.
- Es gibt zwei verschiedene Arten von Ionenbahnen:
 - stabile Bahnen mit begrenzter Schwingungsamplitude
 - instabile Bahnen mit rasch ansteigender Schwingungsamplitude

Liegt das Verhältnis m/z eines Ions in einem stabilen Bereich der Lösungsfunktion für die Bewegungsgleichung, so sind alle möglichen Bahnen stabil,
liegt es in einem instabilen Bereich, so sind alle möglichen Bahnen instabil.

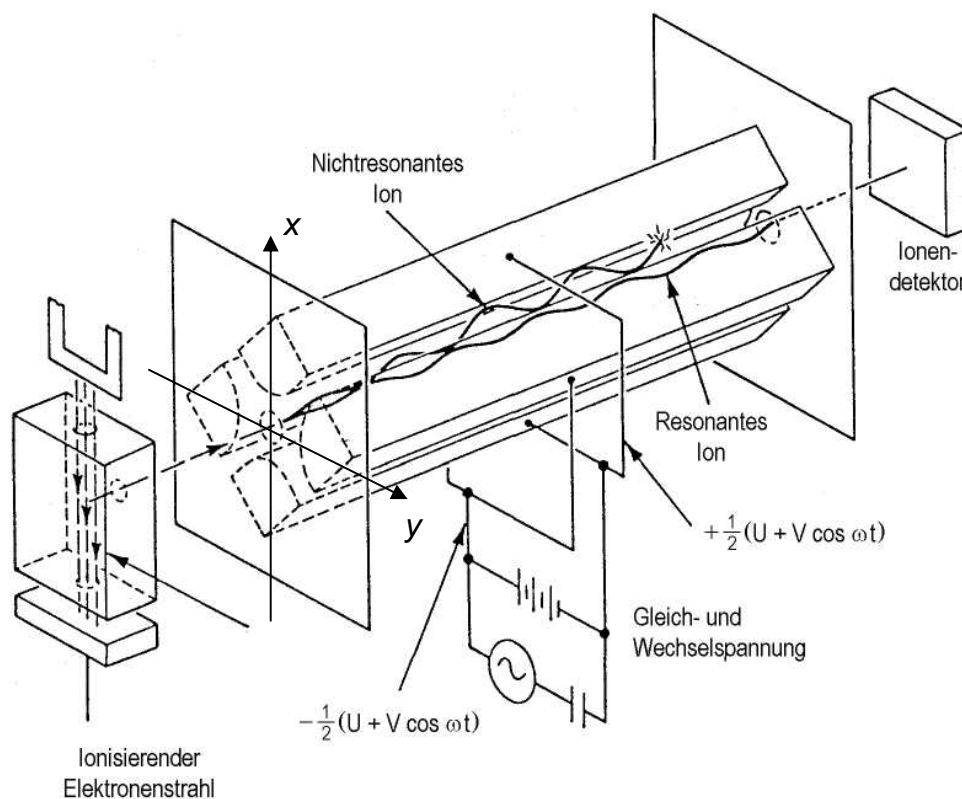


Abb.: Schema eines Quadrupol-Massenspektrometers

Mechanisches Plausibilitätsmodell

Nur Gleichfeld eingeschaltet: (→ Abb. nächste Seite)

Die Ionen bewegen sich in der x,y -Ebene in einem rein quadratischen Potential, das

- bezüglich der x -Richtung anziehend ist (→ harmon. Schwingung in der x -Achse; stabiles GGW)
 - bezüglich der y -Achse abstoßend ist (exponentielles Wegdriften an die Elektroden; labiles GGW).
- ⇒ Die Bahn in der y,z -Ebene ist instabil !

Gleichfeld plus Wechselfeld (→ Abb. nächste Seite)

Stabilisierung der Bewegung (Schwingungen) der Ionen für bestimmte m/z -Verhältnisse durch Anlegen eines zusätzlichen elektrischen Wechselfeldes an die Elektroden ($f \approx 1$ MHz).

Die Frequenz des angelegten Wechselfeldes muss dabei immer größer sein als die Frequenz der Schwingung in x -Richtung (→ $a = 4\omega_0^2/\omega^2$).

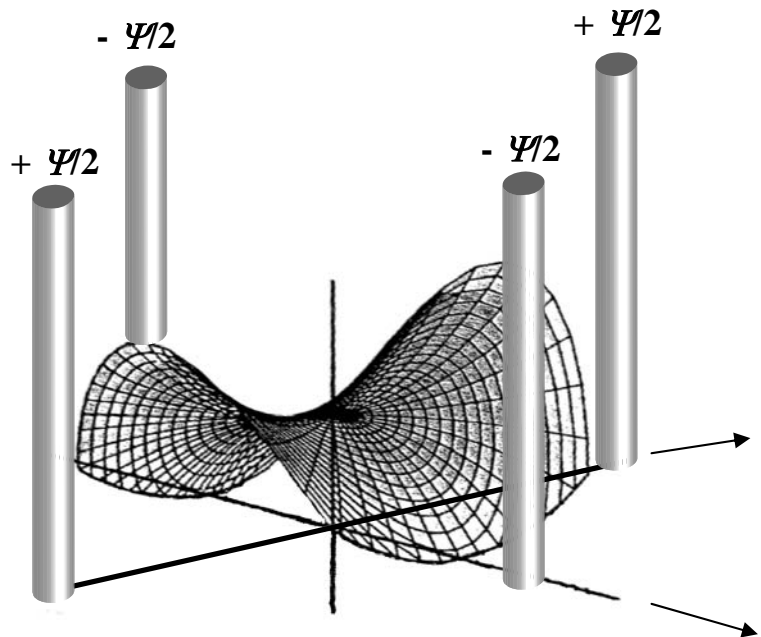
Anschauliche Erklärung der Ionen-Bahnen

Potentialfläche des statischen Quadrupolfeldes

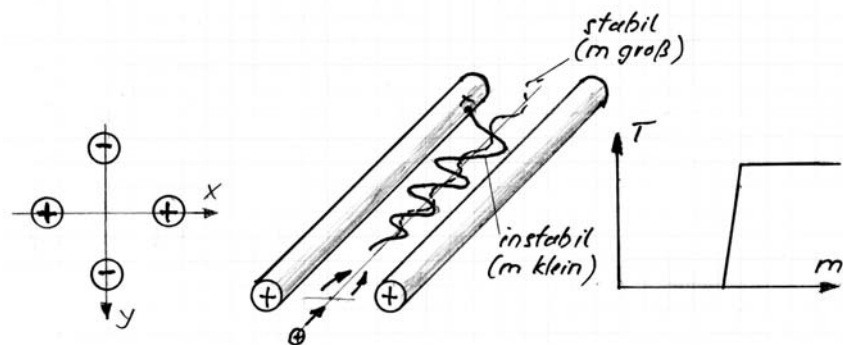
$$\Phi(x, y) = \frac{\Psi}{2r_0^2} (x^2 - y^2)$$

$$\Phi(x, y = 0) = \frac{\Psi}{2r_0^2} x^2;$$

$$\Phi(x = 0, y) = -\frac{\Psi}{2r_0^2} y^2;$$

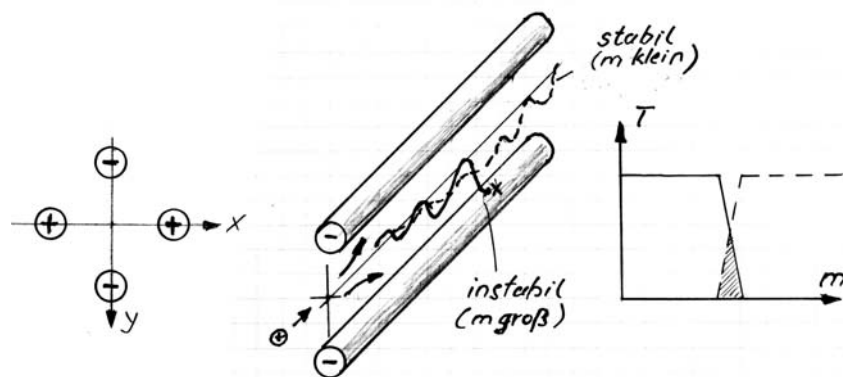


Bewegung der Ionen in x-Richtung



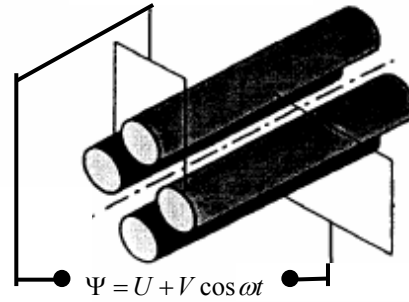
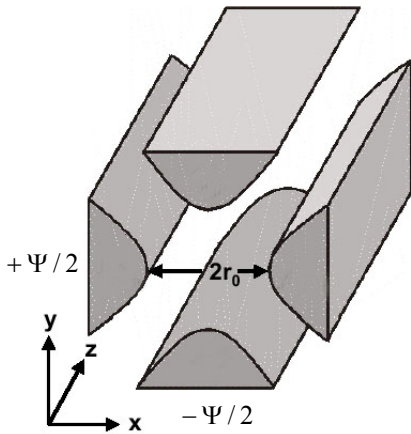
Ionen schwingen in der Potentialmulde des statischen Feldes hin und her
 Leichte Ionen können dem Wechselfeld folgen \Rightarrow Amplitude wird immer größer \Rightarrow Ionen stoßen an Elektrode und gehen verloren.
 Schwere Ionen dagegen kommen durch, da sie sich nicht so stark aufschaukeln.

Bewegung der Ionen in y-Richtung



Ionen rutschen den Potentialtopf des statischen Feldes hinunter
 Leichte Ionen können von dem Wechselfeld immer wieder zurückgeholt werden und kommen durch.
 Schwere Ionen sind zu träge, driften an die Elektrode und gehen verloren.

Theorie des Quadrupolmassenfilters*



$$\Psi = U + V \cos \omega t$$

$$\Phi(x, y) = \frac{\Psi}{2r_0^2} (x^2 - y^2)$$

$$\Phi(x, y) = (U + V \cos \omega t) \frac{(x^2 - y^2)}{2r_0^2}$$

$$\vec{E} = -\text{grad}\Phi = (U + V \cos \omega t) \begin{pmatrix} -x/r_0^2 \\ y/r_0^2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{r_0^2} (U + V \cos \omega t)x = 0$$

$$m \frac{d^2y}{dt^2} - \frac{e}{r_0^2} (U + V \cos \omega t)y = 0$$

$$m \frac{d^2z}{dt^2} = 0$$

Bewegungsgleichungen für ein einfach (positiv) geladenes Ion

Spannung an den Elektroden

Mit dieser Spannung werden die beiden Elektrodenpaare angesteuert.

Parabolisches Potential zwischen den Elektroden. Die Feldlinien in den Diagonalen liegen dann auf Potential Null
 $\Phi(y = \pm x) = 0$

Potential auf den Elektroden

$$\Phi(x = r_0, y = 0) = +\Psi / 2$$

$$\Phi(x = 0, y = r_0) = -\Psi / 2$$

Elektrische Feldstärke zwischen den Elektroden

(linear in x- und y-Richtung)

Mit der Transformation $\omega t = 2\tau$; $\omega dt = 2d\tau$ und den Abkürzungen

$$a = \frac{4eU}{m\omega^2 r_0^2}$$

$$\text{und } q = \frac{2eV}{m\omega^2 r_0^2}$$

ergeben sich die **Mathieschen Differentialgleichungen**:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a + 2q \cos 2\tau)x = 0$$

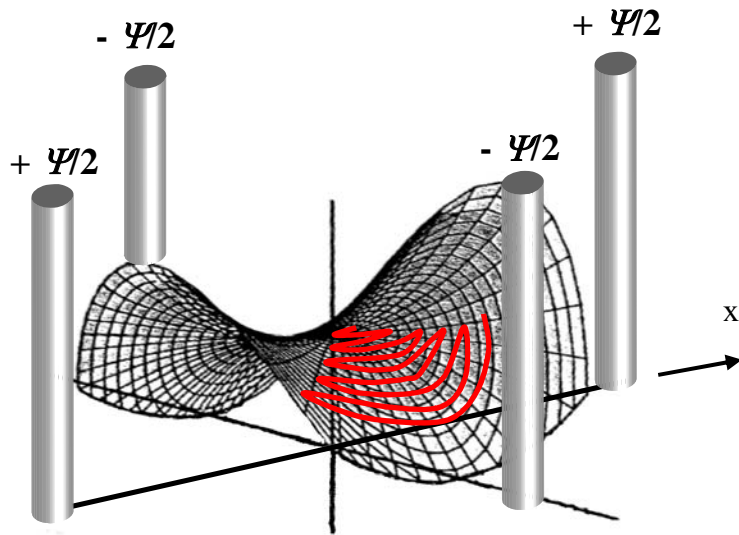
$$\text{und } \frac{d^2y}{d\tau^2} - (a + 2q \cos 2\tau)y = 0$$

Die Lösungen der Mathieschen Differentialgleichungen sind periodische Funktionen, die je nach Größe der Parameter a und q stabil oder instabil sind.

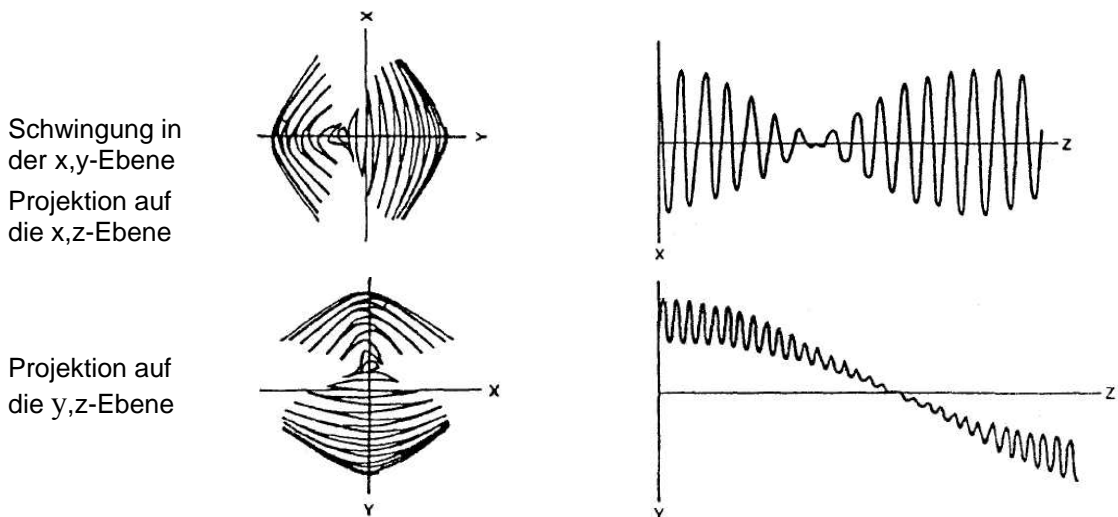
Abb.:

Schwingung der Ionen auf der Potentialfläche des statischen Quadrupolfeldes.

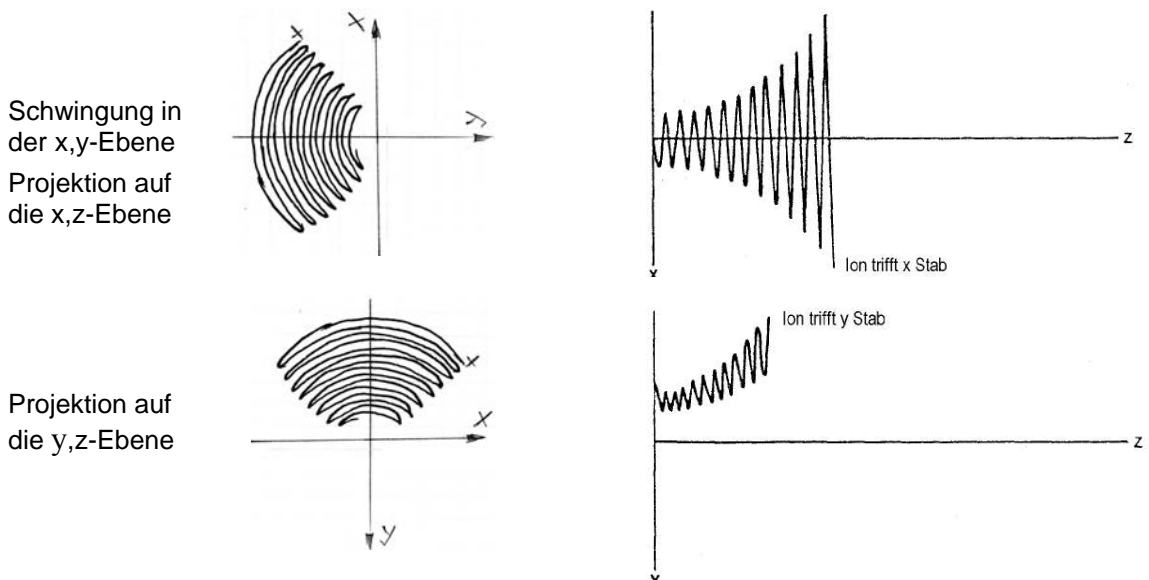
Im dynamischen Fall ($\Psi = U + V \cos \omega t$) wechselt der "Sattel" immer das Vorzeichen, da im Betrieb gilt $V \approx 6U$.



Stabile Lösungen: Die Ionen schwingen mit begrenzter Amplitude in x- und y-Richtung und durchqueren das Quadrupolfeld ohne an die Elektroden zu stoßen.



Instabile Lösungen: Die Schwingungsamplituden wachsen in x- und in y-Richtung exponentiell an. Die Ionen stoßen an die Elektroden und erreichen nicht den Detektor.



Das a,q-Diagramm

Darstellung der stabilen Bereiche in einem a,q-Diagramm

- Jeder Punkt (a, q) innerhalb der dreieckigen Fläche entspricht einem stabil durch das Elektrodensystem hindurchfliegenden Ion.
- Alle Ionen gleicher Masse m liegen auf demselben Arbeitspunkt (a_m, q_m) .
- Arbeitsgerade:

$$\text{Da } a = \frac{4eU}{m\omega^2 r_0^2} \text{ und } q = \frac{2eV}{m\omega^2 r_0^2}$$

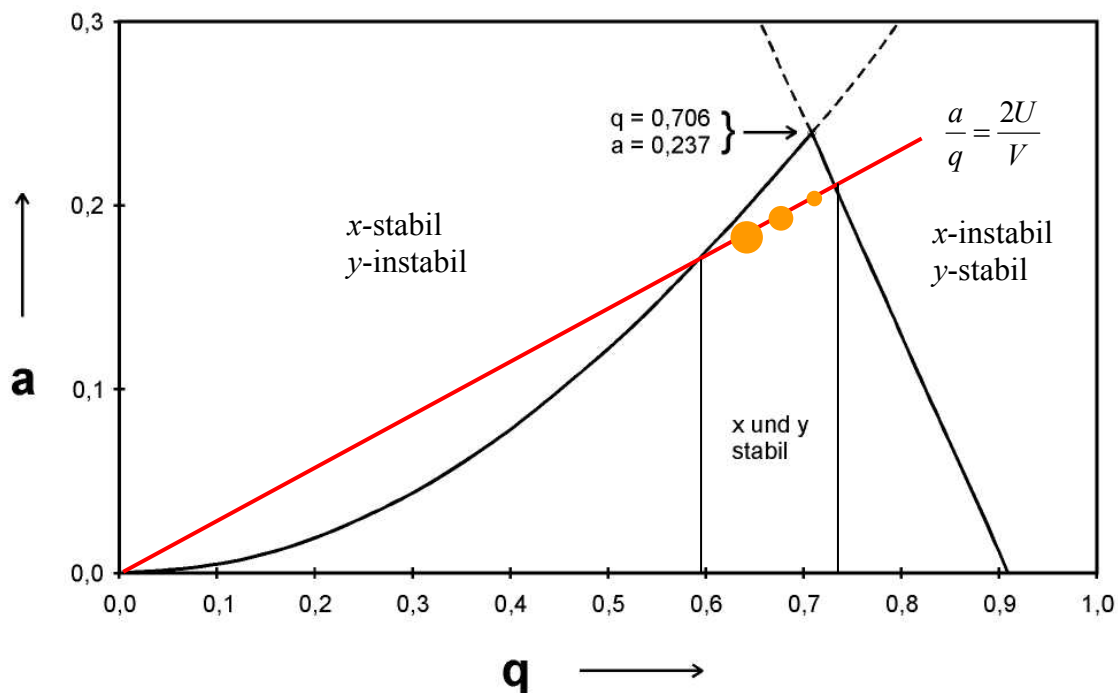
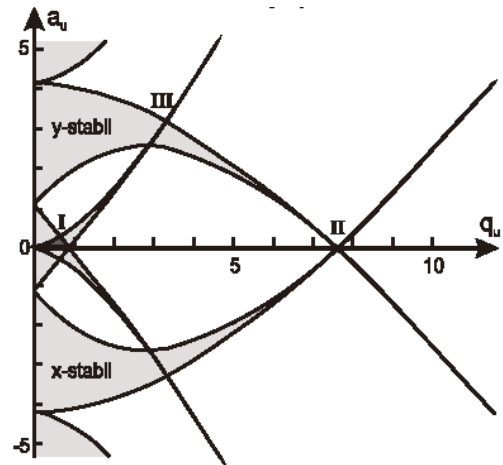
$$\Rightarrow \frac{a}{q} = \frac{2U}{V} \text{ unabhängig von } m$$

\Rightarrow Bei fester Spannung U (V) und einem festen Spannungsverhältnis $U/V = \text{const}$ liegen die Arbeitspunkte der Ionen verschiedener Masse alle auf der Ursprungsgeraden $a = q \cdot 2U/V$.

- Alle Ionen mit Arbeitspunkten im Bereich (q_1, q_2) auf der Geraden kommen durch.

$$\frac{2eV}{q_1\omega^2 r_0^2} = m_1 > m > m_2 = \frac{2eV}{q_2\omega^2 r_0^2} \quad \Delta m = m_1 - m_2$$

- Vergrößerung des Spannungs-Verhältnisses $a/q = 2U/V$ (Steigung) engt den Massenbereich ein. Auflösung Δm kann damit einfach variiert werden. Je steiler die Gerade, umso größer das Auflösungsvermögen $m/\Delta m$ (an der Spitze wird $\Delta m = 0$).
- Das Massenspektrum erhält man durch gleichzeitige Variation von U und V mit $U/V = \text{const}$. Unterschiedliche Massenbereiche Δm schieben sich durch den Stabilitätsbereich.



Frage: Wie groß darf das Verhältnis U/V (= Gleichspannung / Wechselspannungsamplitude) höchstens sein, damit die Arbeitsgerade den Stabilitätsbereich noch schneidet?
 Wie groß ist V für eine Gleichspannung von $U = 200$ V ?

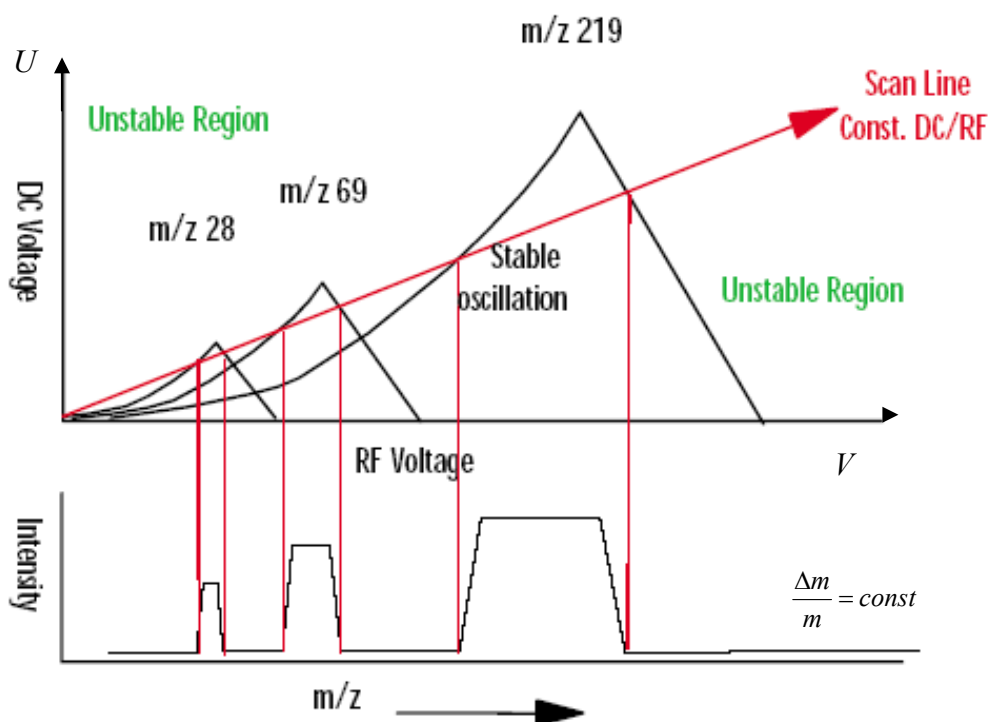
Das Stabilitätsdiagramm im U,V -Raum

Durch Umformen der Gleichungen für die Stabilitätsparameter a und q lassen sich die Stabilitätsdiagramme in den (U,V) -Raum transformieren.

$$U = \frac{am\omega^2 r_0^2}{4e} \quad \text{und} \quad V = \frac{qm\omega^2 r_0^2}{2e}$$

Bei konstantem r_0 und ω erhält man für eine bestimmte Ionenmasse m/z , durch Einsetzen der (a,q) -Wertepaare an den Stabilitätsgrenzen das Stabilitätsdiagramm für diese Ionenmassen im (U,V) -Raum.

Ändert man die an den Elektroden liegenden Spannungen U und V gleichzeitig und proportional, d.h. a/q bleibt konstant, so bewegt man sich entlang der Arbeitsgeraden und verschiebt Ionen immer größer werdender Masse in den stabilen Bereich. Es resultiert ein massenaufgelöstes Spektrum.



Vom (a,q) -Diagramm zum (U,V) -Diagramm:
Für alle (a,q) -Paare auf der Umrandung werden die (U,V) -Paare zu einer bestimmten Masse berechnet.

Abb.: Stabilitätsdiagramm im (U,V) -Raum und Massenspektrum mit $U/V = \text{const.}$ -Scan

Δm konstant-Modus

- Mit einem zusätzlichen Gleichspannungs-Offset U_0 kann in der Nähe der Spitze der Stabilitätsbereich konstant gehalten werden.
(Δm konstant-Modus - oft Einheitsauflösung $\Delta m = 1$ bei Filtermode)

Leistungsmerkmale:

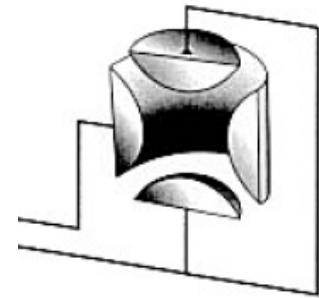
- kompakte Bauweise: Ausdehnung des Quadrupol-Feldes ca. $1 \times 1 \times 30 \text{ cm}^3$.
- Auflösungsvermögen mittel: R_{max} ca. 2000 (Empfindlichkeitsverlust für $R > 2000$)
- Trennwirkung von der Energie unabhängig (Maxwellsche v -Verteilung spielt keine Rolle); Zu schnelle Ionen müssen aber abgebremst werden, um oft genug hin und herzuschwingen.
- Schnelle Messungen mit hoher Empfindlichkeit möglich.
100% Ausbeute da runde Öffnung (kein schmaler Spalt am Einlass).

4.2.1.4 Ionenfalle (Ion Trap IT)

Weiterentwicklung des Quadrupolmassenfilters (W. Paul, Bonn, Nobelpreis für Physik 1989).
Moderner Analysator, oft Kopplung mit GC.

Prinzip:

- An die zentrale Ringelektrode wird eine variable Hf-Spannung $V \cos(\omega t)$ angelegt. Die obere und untere Elektrodenkappe sind geerdet. (Die Gleichspannung U wird meist $U = 0$ gesetzt)
- Die gasförmige Probe wird mit Hilfe eines Elektronenstrahls ionisiert. Dazu befinden sich Öffnungen in beiden Endkappen. Die Probe kann aber auch bereits ionisiert eingebracht werden.
- Ionen werden zunächst in dem Hf-Wechselfeld auf dreidimensionalen, stabilen, toroidialen Bahnen gespeichert.
- Durch Variation der Hf-Spannung verlassen sie je nach m/z -Verhältnis sukzessive die Ionenfalle in Richtung Detektor ("mass selective instability").



$$\Psi = U + V \cos \omega t$$

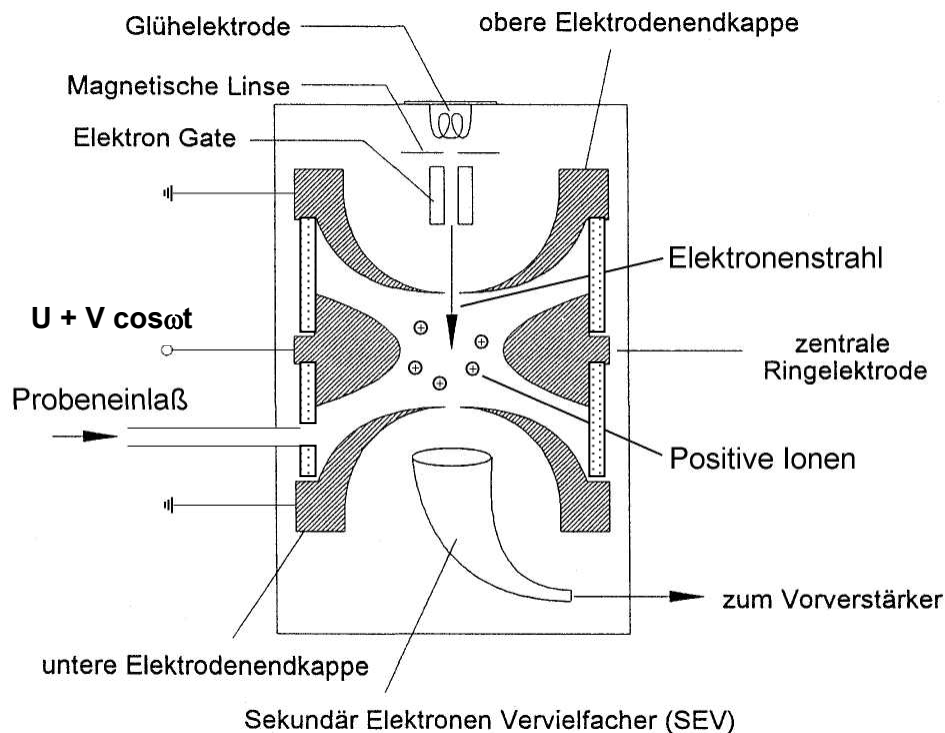
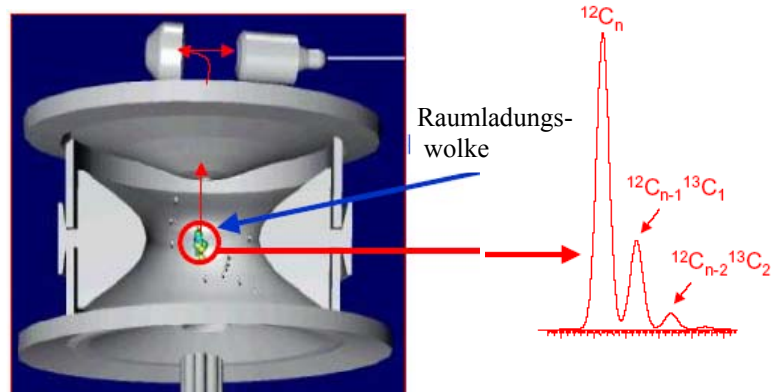


Abb.: Schema einer Ionenfalle (Ion Trap IT)

Die Elektroden haben die Form von Rotationshyperboloiden. Ionisation erfolgt z.B. mit EI.

- Verbesserung durch Zugabe eines Puffergases (He).
Kollisionen mit He-Atomen reduziert kin. Energie der Analytione und zwingt sie in das Zentrum der Ionenfalle.
Gemeinsamer Startpunkt der Ionen führt zu erhöhter Auflösung und effizienterer Ausschleusung zum Detektor.



4.2.1.5 Fourier-Transform-Massenspektrometer

Fourier-Transform-Massenspektrometrie basiert auf der Ionen-Zyklotron-Resonanz (ICR).

- Ionen (gebildet durch \rightarrow EI, \rightarrow MALDI oder \rightarrow ESI) werden innerhalb einer Zyklotron-Zelle in einem starken, homogenen Magnetfeld (ca. 5 T) gespeichert
- Die Ionen werden durch das Magnetfeld auf Kreisbahnen gezwungen, deren Radien sehr viel kleiner als die Zyklotron-Zelle sind. Es gilt - siehe Magnet-Sektor-MS

$$zevB = \frac{mv^2}{r}$$

die Umlauffrequenz des kreisenden Ions ist dann

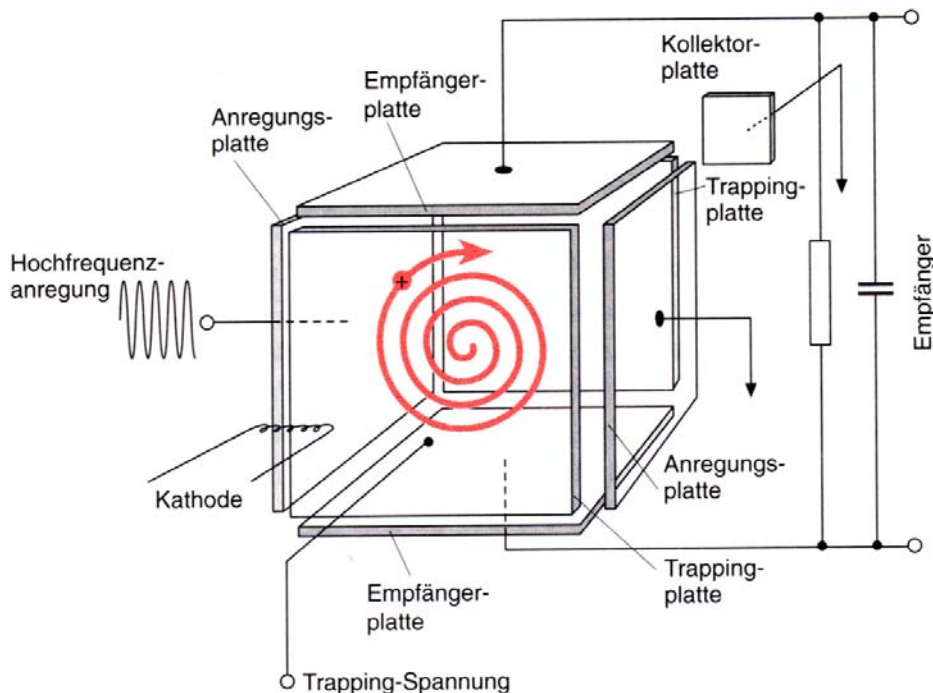
$$\omega_0 = \frac{v}{r} = \frac{ze}{m} B$$

Zyklotronfrequenz

Die Frequenz ist abhängig vom m/z-Verhältnis der Ionen und der Feldstärke B (nicht von v)
Resonanz bei dieser Frequenz wird ausgenutzt um das Massenspektrum aufzuzeichnen.

Prinzip der Zyklotronresonanz.

- Ein elektrisches Wechselfeld wird zwischen zwei Anregungsplatten der Zelle angelegt.
Wenn die angelegte Frequenz mit der Zyklotronfrequenz der Ionen übereinstimmt \rightarrow Resonanz.
 \Rightarrow Energieaufnahme und Beschleunigung der Ionen
 \Rightarrow Ionen kreisen auf größeren Bahnen
 \Rightarrow Ionen mit anderen m/z -Verhältnissen erfahren keine Anregung (massenselektive Anregung).



Detektion

- Nach Abschalten der Hf-Anregung kreisen die Ionen weiter mit ihrer charakteristischen Frequenz.
- Detektion dieser Frequenz durch den sog. "image current", welcher durch die Bewegung der Ionenpakete in der ICR-Box auf den Empfängerplatten induziert wird.
- Aufnahme des Massenspektrums durch Einstrahlung einzelner Anregungsfrequenzen - Messung des "image current" - Entfernung der Ionen - Neufüllung und Wiederholung der Prozedur.

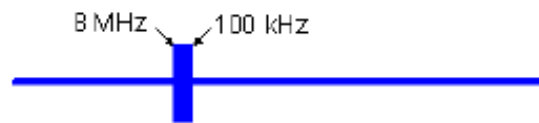
Nachteil: Lange Aufnahmezeiten (20 min) und hoher Probenverbrauch

Verbesserung durch

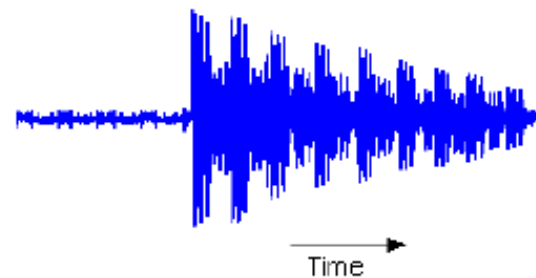
Fourier-Transform-Ionenzyklotron-Resonanz (FT-ICR)

- Alle in der Zelle vorhandenen Ionen werden gleichzeitig mit einem kurzen (einige μs) und daher breitbandigen Hf-Impuls angeregt.
 - \Rightarrow Da so eine Vielzahl von Ionen mit unterschiedlichen m/z -Verhältnissen angeregt wird, setzt sich das Signal an der Empfängerplatte aus den Frequenzkomponenten aller angeregten Ionen mit unterschiedlichen m/z -Verhältnissen zusammen.
 - \Rightarrow durch Fouriertransformation wird das zeitabhängige Signal in ein Spektrum umgerechnet.
 - \Rightarrow Das Massenspektrum wird durch Umrechnung (Gleichung oben) bestimmt. (vgl. FT-NMR)

Hf-Impuls oder Sweep zur Anregung der kreisenden Ionen

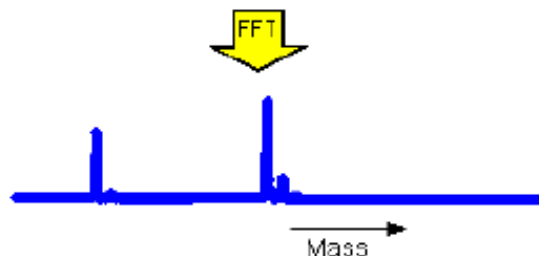


Transientes Ionen-Signal ("image-current" Signal)



Massenspektrum
Umrechnung des Signalspektrums:

$$I(\omega) \rightarrow I\left(\frac{m}{z} = \frac{eB}{\omega}\right)$$



Auflösungsvermögen:

Leistungsmerkmale:

- Höchste Auflösungen möglich: R_{max} ca. 1 500 000 bei $m/z \approx 2000$
Wie bei allen FT-Verfahren ist die Frequenz-Auflösung umgekehrt proportional zur Aufnahmezeit (FT-NMR) bzw. Wegstrecke (FT-IR).

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \omega_0 \frac{t}{2\pi}$$

$$(B = 4,7 \text{ T}; t = 2 \text{ s}; m/z = 1000 \Rightarrow R = 36000)$$

Für eine möglichst lange Beobachtungszeit (begrenzt durch Stoß-Relaxation) ist UH-Vakuum (10^{-7} hPa) nötig.

- Empfindlichkeit: Nachweisgrenze bei ca. 10 Ionen in der Zelle

4.2.1.6 Flugzeit-Massenspektrometer (Time of Flight TOF)

Prinzip des linearen Flugzeit-Massenspektrometers

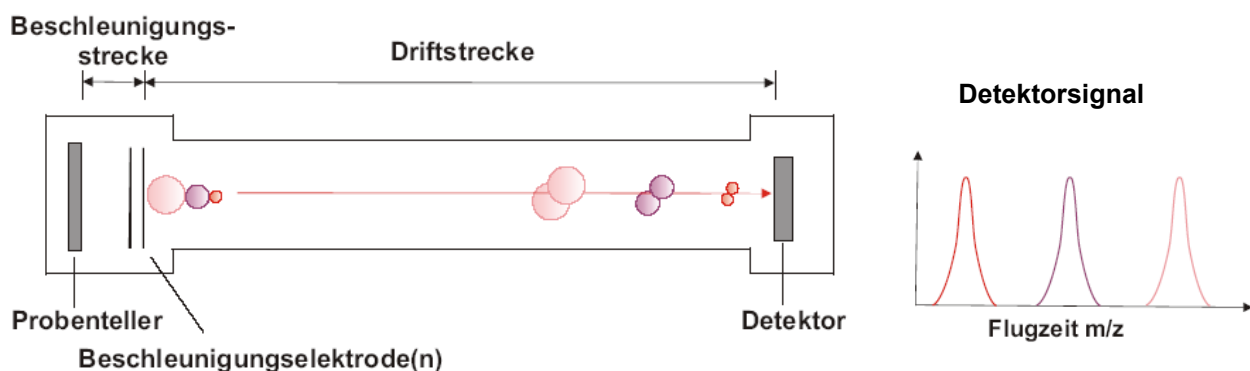
- Voraussetzung ist ein gepulster Betrieb der Ionenquelle:
Ionen müssen mit einer Art Startschuss zu einer bestimmten Zeit gleichzeitig erzeugt werden (z.B. gepulste Ionisation bei → MALDI).
- Beschleunigung der Ionen in einem elektrischen Feld mit einem kurzen Spannungsstoß von ca. 4 - 30 kV. Ionen haben nach der Beschleunigung die gleiche Energie aber je nach m/z -Verhältnis unterschiedliche Geschwindigkeiten.
- Ionen fliegen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch das Drift- oder Flugrohr und werden durch Messung der Flugzeit bestimmt.

$$W_{kin} = \frac{mv^2}{2} = zeU \quad \text{Energie nach der Beschleunigungsstrecke}$$

$$v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}} \quad \text{Geschwindigkeit beim Eintritt in das Flugrohr}$$

$$t = \frac{l}{v} = l \sqrt{\frac{m}{z} \frac{1}{2eU}} \quad \text{Flugzeit durch das Flugrohr der Länge } l$$

Die Flugzeit ist also proportional zu $\sqrt{m/z}$



Beispiel: Beschleunigungsspannung $U = 20\,000\text{ V}$; Fluglänge $l = 1\text{ m}$; $m/z = 500$
 $\Rightarrow v = 9 \times 10^4\text{ m/s}$; $t = 1 \times 10^{-5}\text{ s}$.

Vorteile

- praktisch alle Ionen, welche die Ionenquelle verlassen, erreichen den Detektor
 \Rightarrow niedrige Nachweisgrenzen, d.h. hohe Empfindlichkeit bei vollständiger Aufnahme des Massenspektrums
- praktisch unbegrenzter Massenbereich ($> 300\text{ kDa}$)
- gut geeignet in Kombination mit → MALDI (Startimpuls durch Laser)

Nachteile

- geringe Auflösung als Folge der Zeit-, Raum- und Anfangsenergieverbreiterung des Ionenpackets
 - Dauer des Ionenbildungspulses → Zeitunschärfe (time distribution)
 - Größe des Volumens, in dem die Ionen gebildet werden → Ortsunschärfe (space distribution)
 - kinetische Energie der Ionen → Energieunschärfe (kinetic energy distribution)
- außerdem verschlechtern abstoßende elektr. Kräfte, Abschirmeffekte und Stöße die Auflösung.

Verbesserung der Auflösung:

Verzögerte Ionenextraktion (Delayed Extraction → siehe unter MALDI)

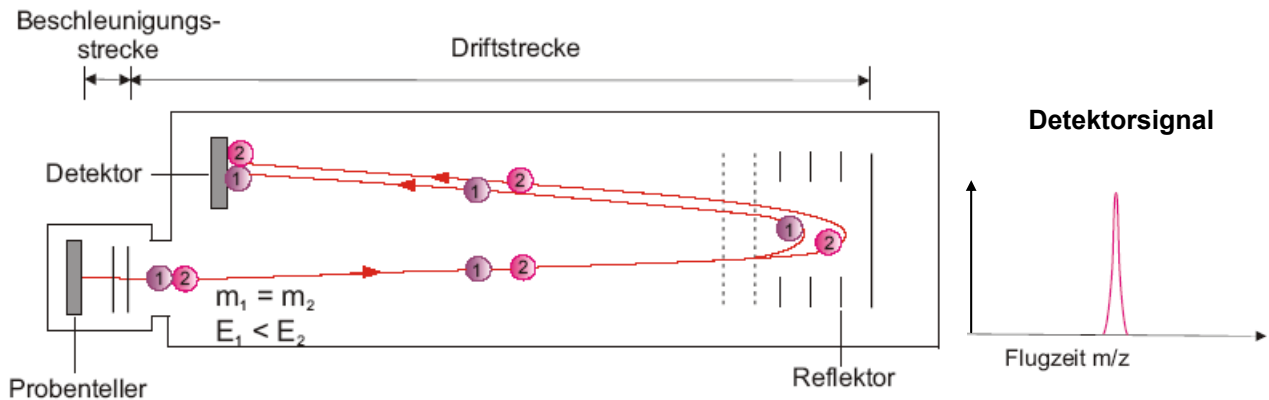
Ausgleich der Startgeschwindigkeitsverteilung für Ionen gleicher Masse durch ein ortsabhängiges elektrisches Feld über der Probenoberfläche, das nicht permanent, sondern zeitversetzt zum Ionisations-Laserimpuls eingeschaltet wird.

Ionen mit einer höheren Startgeschwindigkeit entfernen sich während der Verzögerungszeit weiter von der Probenoberfläche. Das elektrische Feld wird zeitlich und räumlich so gesteuert, dass die Ionen mit der niedrigeren Startgeschwindigkeit die ursprünglich schnelleren Ionen wieder einholen.

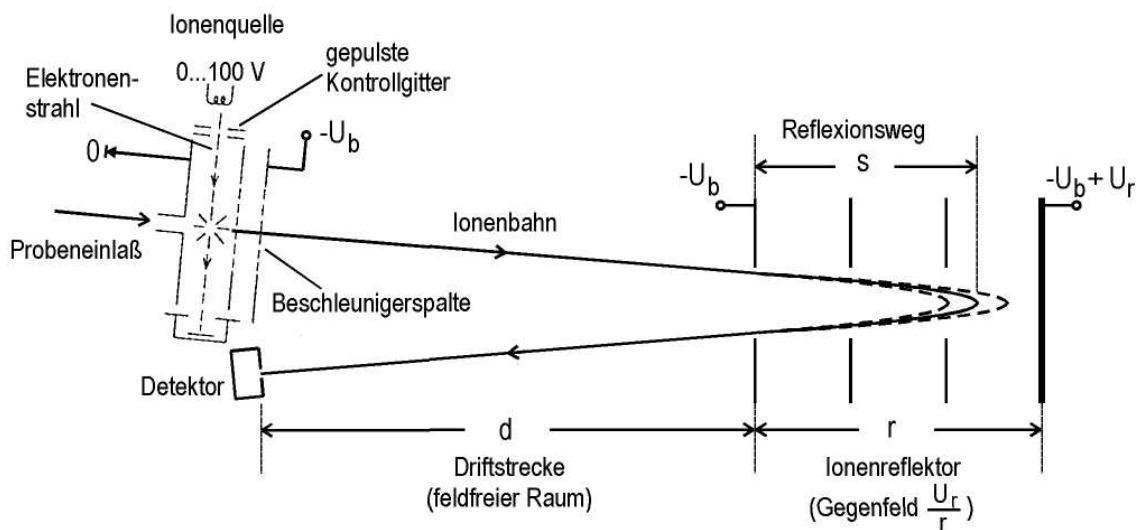
Reflektor

Richtungsumkehr der Ionen in einem elektrischen Gegenfeld, das sich an die Driftstrecke anschließt. Ionen gleicher Masse, aber höherer Startenergie dringen dabei tiefer in das Gegenfeld ein, legen somit einen weiteren Weg im Reflektor zurück und holen die langsameren Ionen nach der Richtungsumkehr in der Driftstrecke wieder ein, so dass sie zur selben Zeit den Detektor erreichen.

Prinzip des Reflektor-Flugzeit-Massenspektrometers



Konstruktionsschema eines Flugzeit-Massenspektrometers mit Ionenreflektor



Durch die Korrektur der Energiedispersion im Reflektor erreichbare Auflösung: R ca. 10000

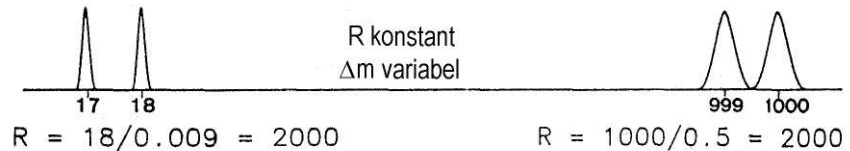
4.2.1.7 Auflösungsvermögen und Auflösung (Übersicht)

Magnetsektoranalysator:

Aus der massenspektrometrischen Grundgleichung $\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2 e}{2U_B}$ folgt (ableiten): $\frac{dm}{m} = 2 \frac{dr}{r}$

Dabei ist dr der Bereich der Bahnradien, die noch in den Detektor führen (= Spaltbreite vor Detektor). Somit ist dr eine Apparategröße, $dr = \text{const.}$

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2} \frac{r}{dr} = \text{const.}$$



Quadrupolanalysator:

Aus der Parametergleichung $\frac{m}{z} = \frac{2eV}{q\omega^2 r_0^2}$ folgt: $\frac{dm}{m} = \frac{dq}{q}$

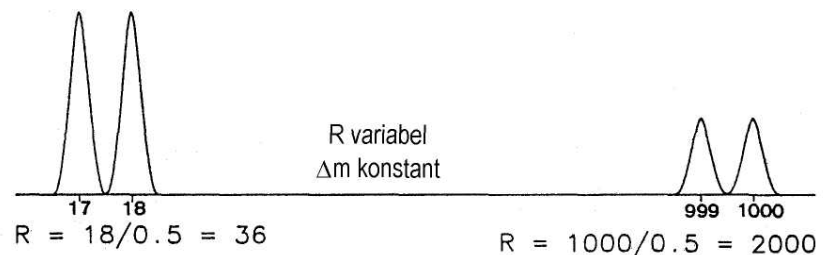
1) Wird bei gleichzeitiger Variation von U und V und konstantem Verhältnis $U/V = \text{const}$ der Massenbereich verändert, bleibt Δq (Stabilitätsbereich) konstant.

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{q}{\Delta q} = \text{const.}$$

2) Mit einem zusätzlichen Gleichspannungs-Offset U_0 lässt sich die Arbeitsgerade so legen, dass Δm konstant bleibt. "Δm-const-Mode" (aufwendige Rechnung)

$$\Delta m = \text{const.}$$

$$\text{Einheitsauflösung} \\ \Delta m = 1$$



FT-Ionenzyklotron-Resonanz:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \omega_0 \frac{t}{2\pi}$$

$$t = \text{Messdauer des ICR-Signals}, \quad \omega_0 = \frac{ze}{m} B$$

Flugzeitanalysator:

Aus der Flugzeitgleichung $t^2 = \frac{m}{z} \frac{l^2}{2eU}$ folgt durch Ableitung $2tdt = dm \frac{l^2}{z2eU}$ und weiter

$$\frac{\Delta m}{\sqrt{m}} = \frac{2}{l} \sqrt{z2eU} \cdot \Delta t \quad \text{Die Genauigkeit der Zeitmessung bestimmt das Auflösungsvermögen}$$

4.2.1.8 Kalibrierung

Grundsätzlich müssen Massenspektrometer kalibriert werden.

Externe Eichung: Die m/z -Skala wird mit einem Gemisch unterschiedlich großer Moleküle geeicht und danach wird die Analysensubstanz gemessen.

Interne Eichung: Der Analysensubstanz wird eine Mischung aus verschiedenen großen Molekülen beigemischt und die Mischung untersucht. Dann wird das Spektrum geeicht, indem man den bekannten Eichsubstanzen die richtige Masse zuordnet. (Methode bei starken Schwankungen der Messwerte)

Anhang:**Das Stabilitätsdiagramm im U,V-Raum (genauere Darstellung)**

Durch Umformen der Gleichungen für die Stabilitätsparameter a und q lassen sich die Stabilitätsdiagramme in den (U,V) -Raum transformieren.

$$U = \frac{am\omega^2 r_0^2}{4e} \quad \text{und} \quad V = \frac{qm\omega^2 r_0^2}{2e}$$

Bei konstantem r_0 und ω erhält man für eine bestimmte Ionenmasse m/z , durch Einsetzen der (a,q) -Wertepaare an den Stabilitätsgrenzen das Stabilitätsdiagramm für diese Ionenmassen im (U,V) -Raum.

Erläuterung:

- Die Masse $m_1/z = 219$ wird zwischen der Spannung V_1 und V_2 selektiert.
- Bei der Spannung V_1 werden alle Massen zwischen $m_1/z = 219$ (liegt im a/q -Diagramm an der unteren Grenze q_1) und $m_2/z = 177$ (liegt im a/q -Diagramm an der oberen Grenze q_2) selektiert.
- Ändert man die an den Elektroden liegenden Spannungen V (und U gleichzeitig und proportional), so wird ein Massenbereich Δm selektiert, der proportional zur Masse ansteigt.
- Es resultiert ein massenaufgelöstes Spektrum für das gilt $R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{q}{\Delta q} = \text{const.}$
- Daraus resultiert die oft verkürzte Darstellung auf Seite 17, da ja gilt $\frac{m}{\Delta m} = \frac{V}{\Delta V}$

