

# Massenspektrometrie und Spurenanalytik

W.R. Plaß, T. Dickel, C. Scheidenberger

II. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen  
März 2024

---

Versuchsaufbau Raum 26 im Hörsaalgebäude

Raum 27 im Hörsaalgebäude HBR 14

Betreuer: Julian Bergmann (Raum 27b, Telefon: 0641 / 99-33250,

E-Mail: [Julian.Bergmann@physik.uni-giessen.de](mailto:Julian.Bergmann@physik.uni-giessen.de))

Betreuer: Heinrich Wilsenach (Raum 27a, Telefon: 0641 / 99-33251,

E-Mail: [Heinrich.Wilsenach@exp2.uni-giessen.de](mailto:Heinrich.Wilsenach@exp2.uni-giessen.de))

Termine nach Absprache

Dauer der Versuchsdurchführung: 4 bis 5 Stunden

---

## 1. Einführung

Die Massenspektrometrie ist eine bedeutende und weit verbreitete analytische Methode, die es gestattet, das Masse-zu-Ladung-Verhältnis von Ionen zu messen, unbekannte Substanzen zu identifizieren, zu quantifizieren und ihre Struktur zu untersuchen. Bereits extrem geringe Mengen der Substanzen (ca.  $10^{-14}$  Mol) reichen zur Analyse aus; die Analyse kann oft *on-line* und *in-situ* erfolgen. Anwendungsbereiche erstrecken sich von der Physik (Bestimmung von Kernmassen), Chemie (Strukturbestimmung von Molekülen, Untersuchung von Reaktionsabläufen, Bestimmung von Enthalpien und Bindungsenergien) und Biologie (Peptid-Sequenzierung) über die Astronomie, Geologie (Altersbestimmung) und Medizin (Blutanalyse) bis hin zu industriellen Anwendungen (Überwachung von chemischen und biologischen Prozessen).

Ziel des Versuches ist es, mit den Grundlagen der Massenspektrometrie vertraut zu werden. Dazu wird ein am II. Physikalisches Institut entwickeltes Flugzeitmassenspektrometer verwendet. Es ist in Betrieb zu nehmen, zu kalibrieren und zur Bestimmung der Zusammensetzung von Luft, zur Bestimmung der relativen Isotopenhäufigkeit von Krypton und zur Spurenanalyse von organischen Verbindungen zu verwenden. Neben theoretischem und praktischem Wissen über die (Flugzeit-) Massenspektrometrie wird dabei auch Wissen über schnelle Detektorsysteme vermittelt.

## 2. Aufgabenstellung

1. Man nehme ein Flugzeitmassenspektrometer in Betrieb und optimiere die Betriebsparameter.
2. Man nehme das Massenspektrum von Luft auf, bestimme die relative Zusammensetzung von Luft ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar) und ermittle das Massenauflösungsvermögen und die Massengenauigkeit des Massenspektrometers für die Massenlinie von  $N_2$ .
3. Man bestimme die relative Isotopenhäufigkeit von Krypton anhand des Massenspektrums von Krypton. Dabei sind alle Massenlinien im aufgenommenen Spektrum zu identifizieren.
4. Man bestimme die Identität dreier Proben aus Wasser mit einer geringen Beimischung (5 ppm) der organischen Substanzen Trichlormethan, Ethylbenzol, Dibromchlormethan oder Hexan.

## 3. Versuchsvorbereitung

In der Versuchsvorbereitung sollen die folgenden theoretischen und praktischen Grundlagen schriftlich ausgearbeitet werden. Kenntnis dieser Grundlagen ist Voraussetzung zur erfolgreichen Versuchsdurchführung. Fragen zu diesen Grundlagen sollten im der Versuchsdurchführung vorausgehenden Kolloquium beantwortet werden können.

Außerdem soll die Versuchsdurchführung grob bekannt sein und die Fragen in Kapitel 8 beantwortet werden können.

### 3.1 Theoretische Grundlagen

- a) Atomare Masseneinheit, Massendefinition
- b) Isotope eines Elements, Isotopenverhältnisse
- c) Bewegung geladener Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern.
- d) Grundbegriffe der Massenspektrometrie, Massenauflösungsvermögen, Massengenauigkeit, Empfindlichkeit, Dynamikbereich.

### 3.2 Praktische Grundlagen

- a) Elektronenstoßionisation
- b) Arten von Massenspektrometern und ihre Funktionsweise (Prinzip): Sektorfeld-Massenspektrometer, RF-Massenfilter (RF-Quadrupol), RF-Ionenfalle (Paulfalle), Penning-Falle (FT-ICR), Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS).
- c) Flugzeitmassenspektrometrie: Masse-Flugzeit-Beziehung, Umkehrzeit, Zeit-/Energiefokussierung in linearem TOF-MS (zweistufige Extraktion) und Reflektor-TOF-MS (zweistufiger Reflektor)
- d) Nachweis von Ionen in Ionendetektoren: Vielkanalplatten-Detektor (Multichannel-Plates, MCP).

### 3.3 Versuchsaufbau

In diesem Teil soll das im Versuch verwendete Flugzeitmassenspektrometer beschrieben werden. Es besteht aus 5 Funktionseinheiten (siehe auch Abbildung 1):

- (a) Proben-Einlasssystem
- (b) Ionenquelle
- (c) Flugzeit-Massenanalysator
- (d) Ionendetektor (Nachweissystem)
- (e) Datenaufnahmesystem (Digital-Oszilloskop)

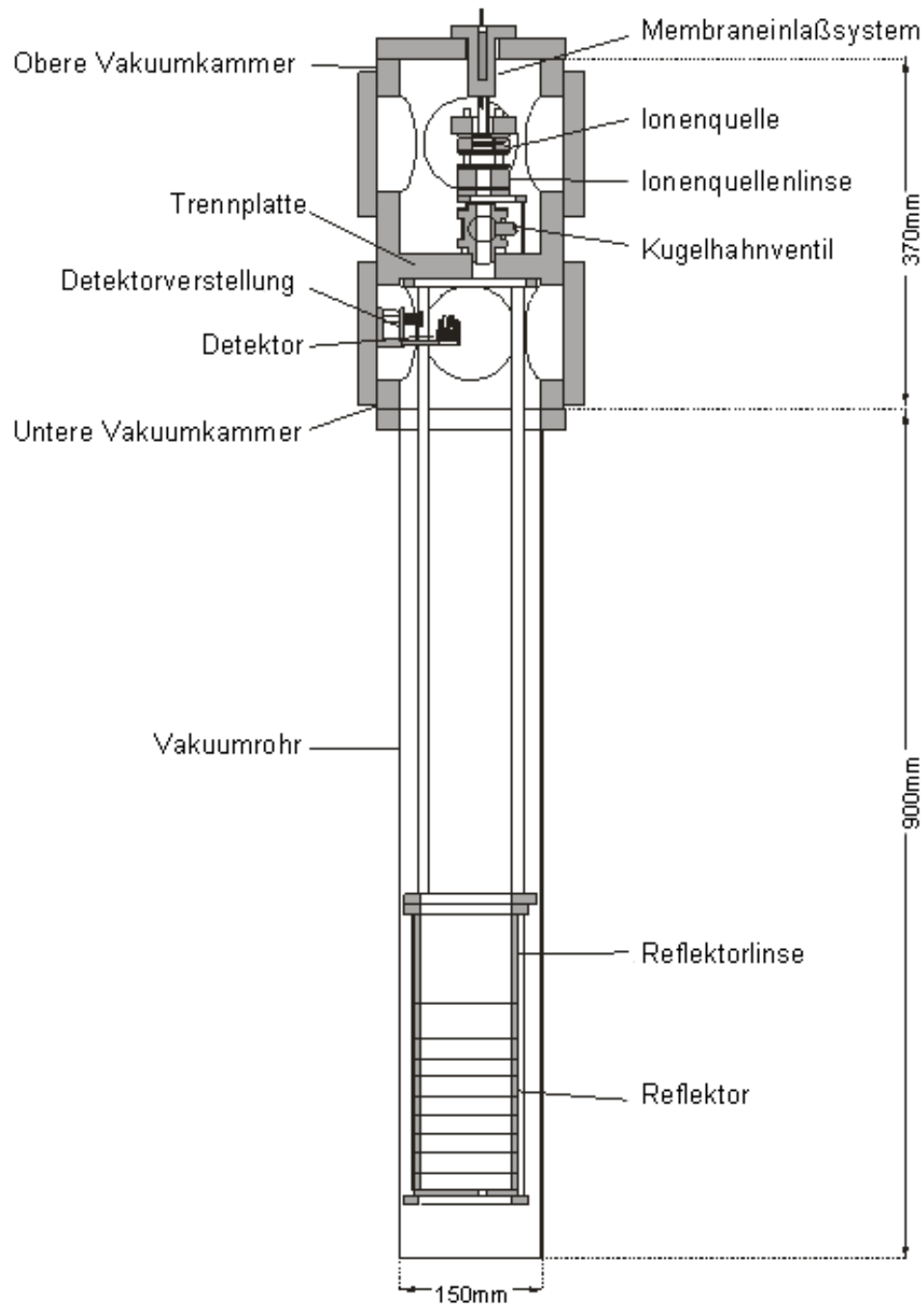


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Flugzeitmassenspektrometers.

Im diesem Versuch sollen zwei unterschiedliche Proben-Einlaßsysteme verwendet werden:

- (i) direkter Gaseinlass durch ein Dosierventil zum Einlass von Gasen und
- (ii) Membran-Einlasssystem (Membrane Introduction Mass Spectrometry, MIMS) zum Einlass von unpolaren gasförmige oder flüssige Substanzen.

Als Ionenquelle kommt eine Elektronenstoßionisationsquelle zum Einsatz. Als Kathode wird ein stromdurchflussendes Tantalbändchen verwendet, aus dem Elektronen emittiert und in den Ionisationsbereich beschleunigt werden. Durch Stoß mit Atomen bzw. Molekülen werden dort Ionen gebildet.

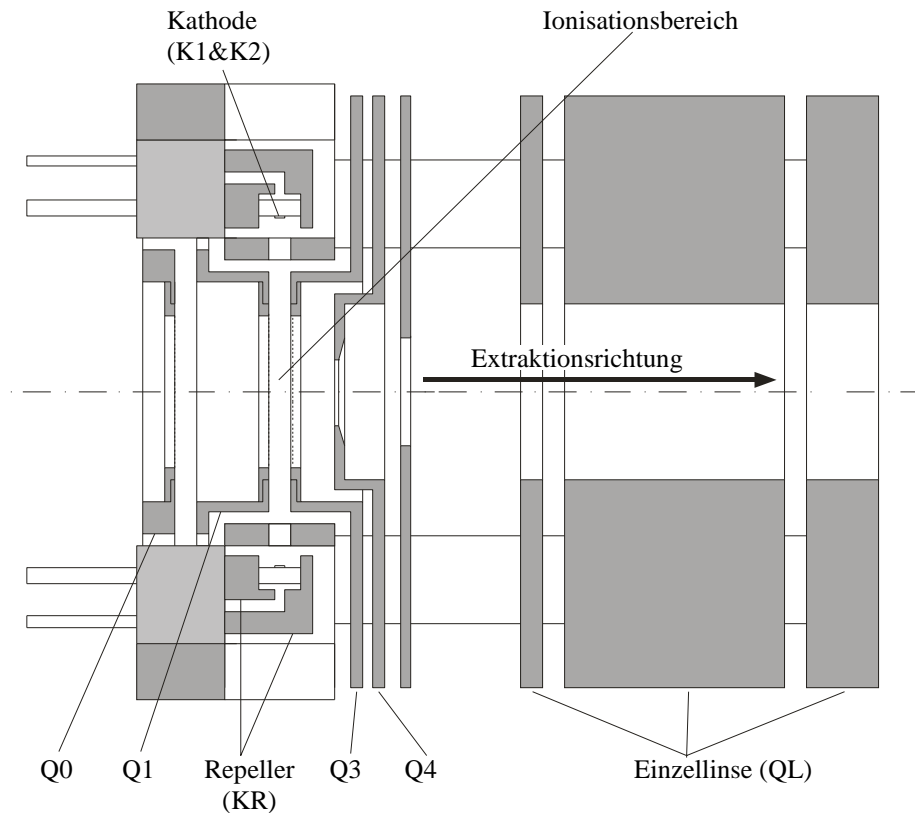


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Ionenquelle.

Die Massenbestimmung erfolgt durch Messung der Flugzeit zwischen Extraktion aus der Ionenquelle und Auftreffen der Ionen auf den Detektor. Um die Flugzeit nahezu unabhängig von der anfänglichen Orts- und Energieverteilung der Ionen zu machen, kommt ein elektrostatischer Reflektor (Abbildung 3) zum Einsatz (Zeit-/Energiefokussierung). Die Ionen werden in einem Mikrokanalplattendetektor (Chevron-Anordnung) detektiert.

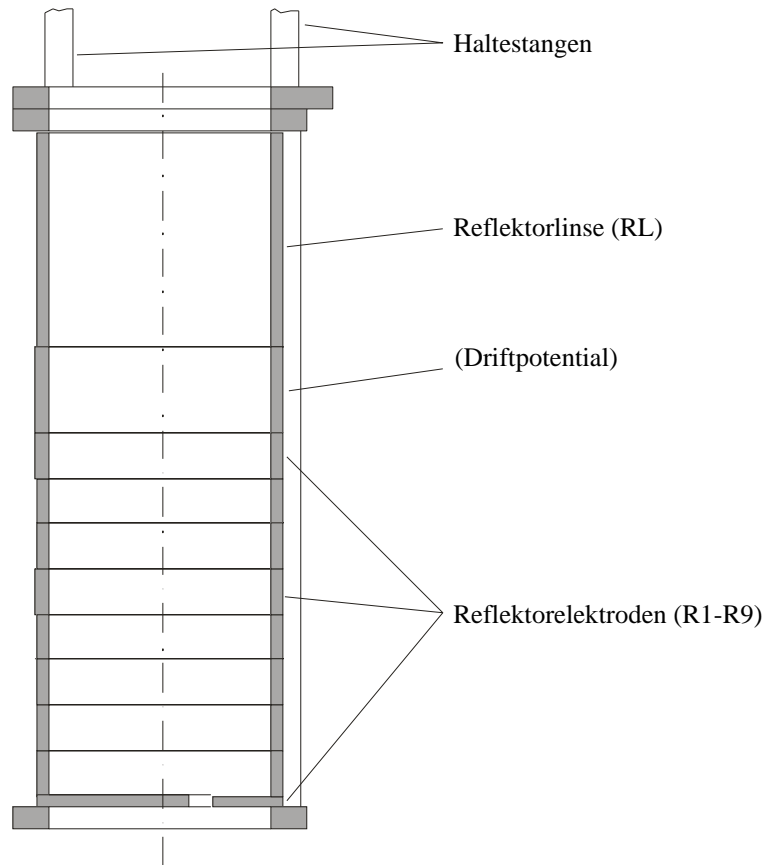


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Reflektors.

Die Spannungsversorgung der Elektroden in Ionenquelle, Reflektor und Detektor erfolgt durch Hochspannungsnetzgeräte. Bei Reflektor und Detektor kommen Spannungsteiler zum Einsatz. Der Kathoden-Heizstrom wird von einem durch einen Trenntransformator potentialfrei abgekoppelten Niederspannungsnetzgerät geliefert. Der Extraktionspuls (an der Elektrode Q3) wird durch einen Hochspannungspulser erzeugt, der sein Triggersignal von einem Pulsgenerator erhält. Details sind Abbildung 4 zu entnehmen.

Das Detektorsignal wird durch einen Vorverstärker verstärkt und mit einem Digital-Oszilloskop betrachtet und optimiert. Die Datenaufnahme erfolgt ebenfalls über das verwendete Oszilloskop, von dem die Daten direkt auf einem USB-Stick (bitte mitbringen) gespeichert werden.

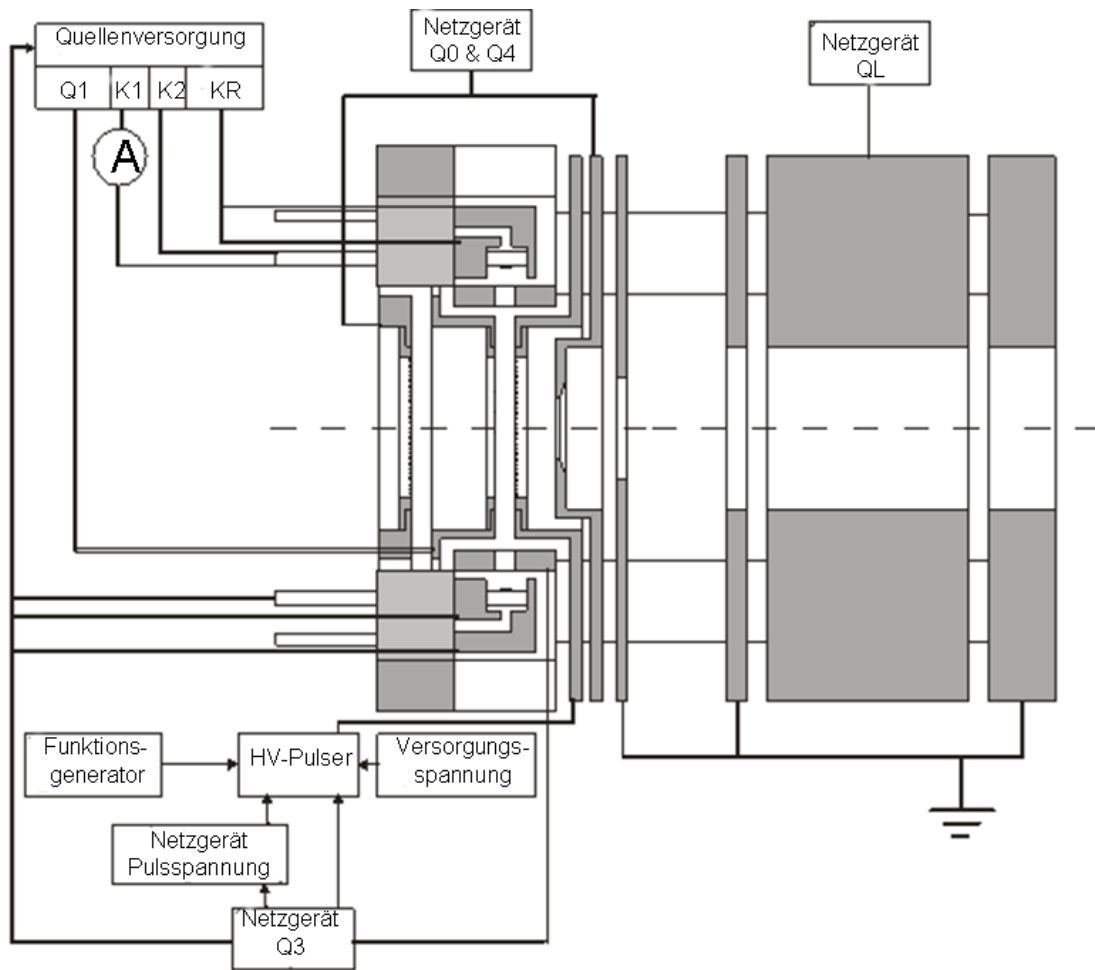


Abbildung 4: Schema der Spannungs- und Stromversorgung der Ionenquelle.

# Versuchsaufbau

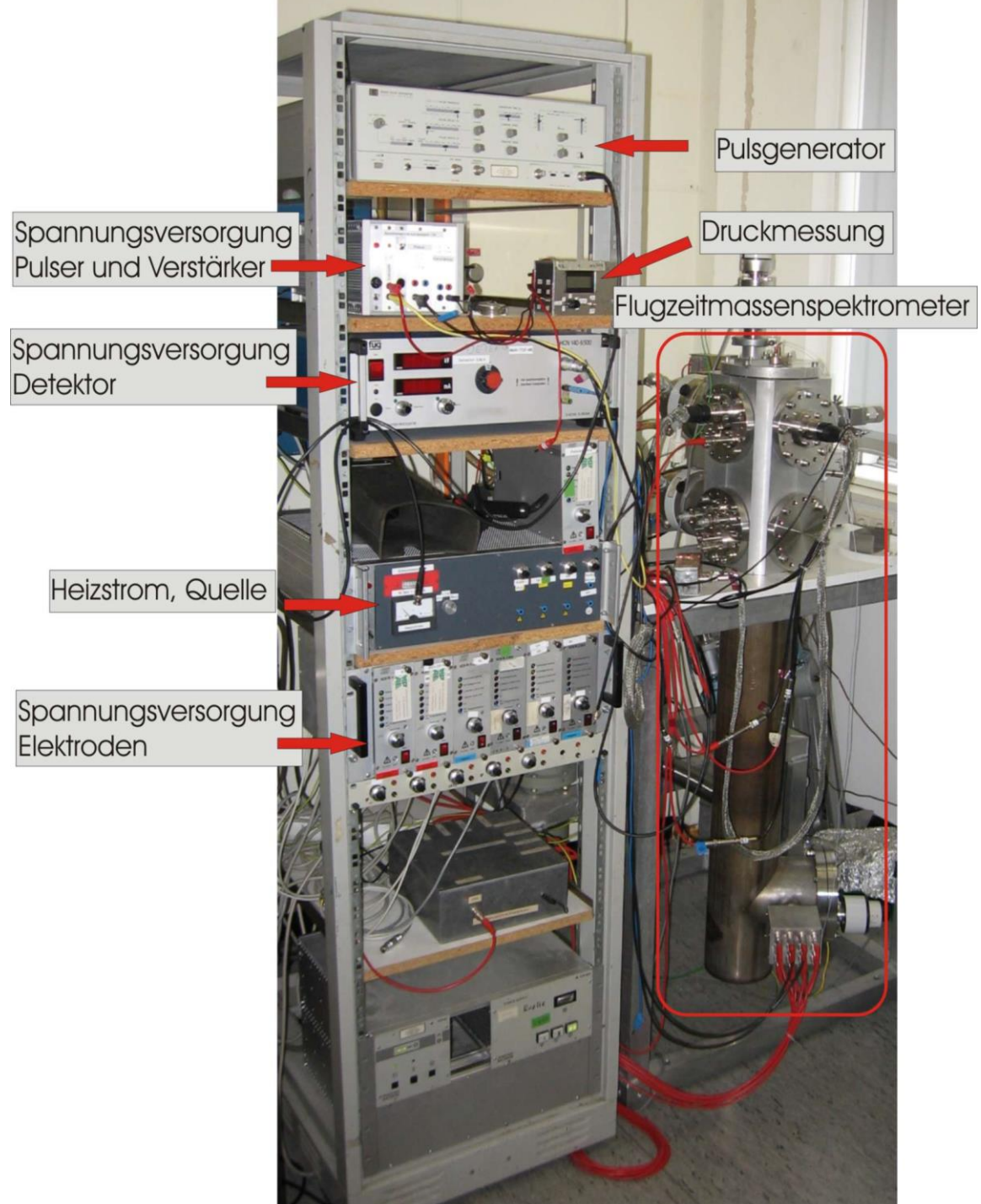


Abbildung 5: Foto der elektrischen Versorgung des Experimentaufbaus.

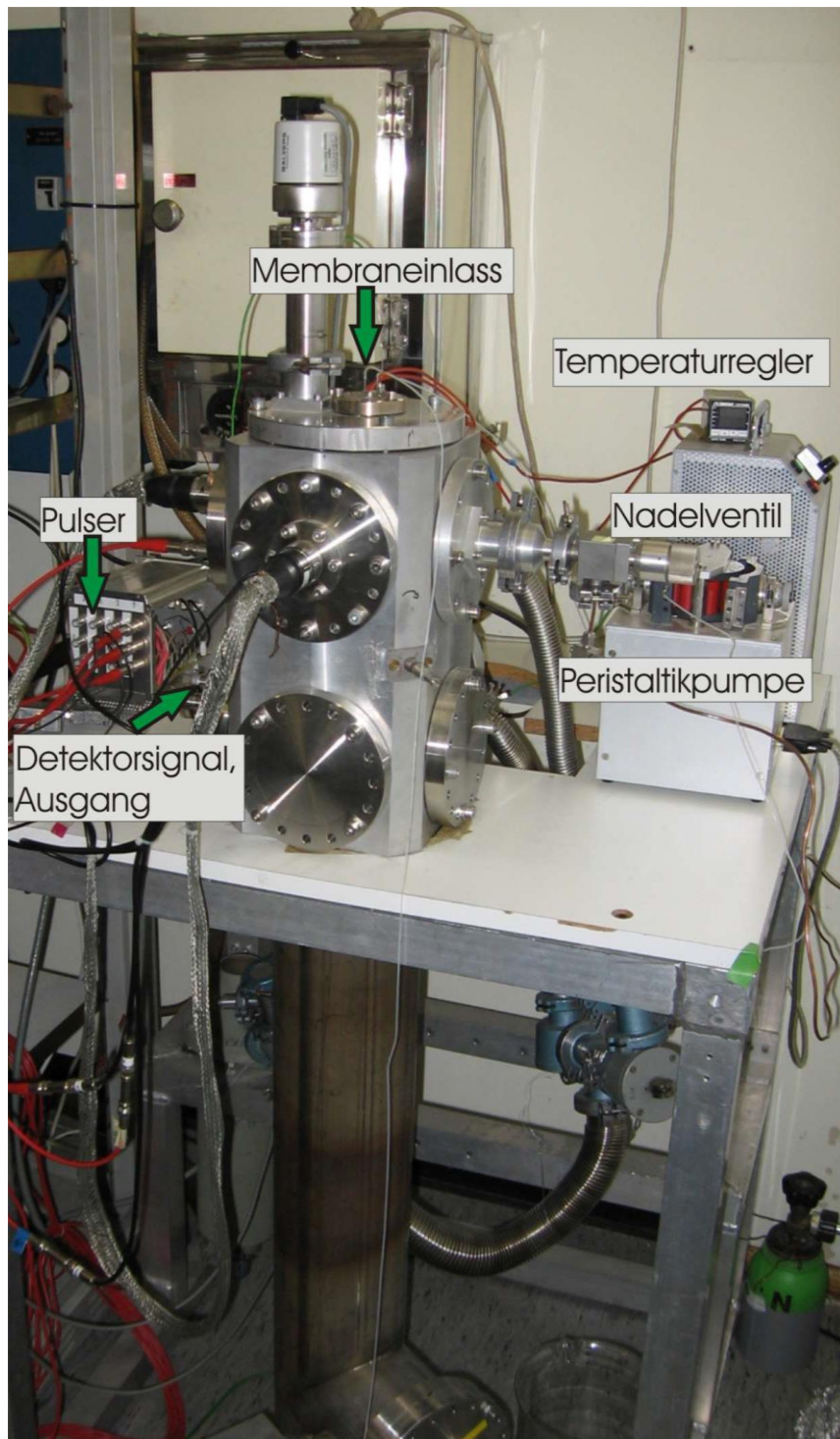


Abbildung 6: Foto des Massenspektrometers.



## **4. Versuchsdurchführung**

### **4.1 Sicherheitshinweise**

Vorsicht Hochspannung! Sie arbeiten bei diesem Versuch mit Hochspannungen bis zu 3 kV. Seien Sie sich dessen jederzeit bewusst und entsprechend vorsichtig. Der Versuch ist zwar mit großer Sorgfalt aufgebaut worden, doch entspricht er, wie die allermeisten zu Versuchszwecken aufgebauten Apparaturen, nicht den VDE-Richtlinien oder ähnlichen Sicherheitsvorschriften. Es kann immer einmal passieren, dass ein Kabel schadhaft wird und offene Kontakte entstehen. Fragen Sie im Zweifelsfall immer den Betreuer!

### **4.2 Allgemeine Hinweise zur Benutzung**

Vorsicht bei der Einstellung des Kathoden-Heizstroms (Gefahr der Zerstörung des Heizbändchens), der Emissionsstrom muss immer kontrolliert und nachgeregelt werden. Eine Änderung der Einstellung des Dosierventils darf nur vorgenommen werden, nachdem zuvor der Kathoden-Heizstrom und die Detektorspannung ausgestellt wurde. Es ist darauf zu achten, dass das Dosierventil für den Gaseinlass nicht über die angegebene Marke hinaus geschlossen wird. Das Signalkabel darf am Oszilloskop nur umgesteckt werden, nachdem zuvor die Detektorspannung ausgestellt wurde. Die Bedienung der Vakuumpumpen darf nur durch den Betreuer erfolgen.

### **4.3 Versuchsprotokoll**

Fertigen Sie ein Versuchsprotokoll während der Ausführung des Versuchs an, das alle durchgeführten Schritte und Einstellungen (Spannungen, Drücke, Pulsformen) enthält. Das Protokoll ist vom Betreuer direkt nach Durchführung des Versuchs zu testieren und der Auswertung des Versuchs beizufügen.

Notieren Sie sich Namen und Uhrzeit der gespeicherten Dateien. Vermerken Sie einen kurzen Kommentar dazu (z.B. Ziel der Messung).

### **4.4 Inbetriebnahme und Optimierung des Flugzeitmassenspektrometers**

Vor Inbetriebnahme des Flugzeitmassenspektrometers sind der Druck in den beiden Vakuumkammern des Gerätes und der Vordruck der Pumpen zu überprüfen und zu protokollieren. Der Vordruck wird über eine Kalibrierkurve ermittelt, die am Arbeitsplatz vorhanden ist. Der Druck der Vakuumkammern wird über eine Anzeigeeinheit in mbar angegeben.

Es ist sicherzustellen, dass der Druck in der Quellenkammer nicht über  $10^{-5}$  mbar und in der unteren Kammer nicht über  $10^{-6}$  mbar liegt.

Als nächstes ist Luft in die Quellenkammer des Massenspektrometers einzulassen. Dazu wird ein Dosierventil an der Kammer geöffnet. Es ist ein Druck von  $4,4 \cdot 10^{-6}$  mbar in der Quellenkammer einzustellen und zu protokollieren. Sollte später eine Nachregelung des Drucks erforderlich werden, müssen zunächst der Kathoden-Heizstrom und die Detektorspannung ausgestellt werden!

Nun wird die Quellenversorgung eingeschaltet, der Heizstrom zunächst aber noch auf null gestellt. Der Pulsgenerator ist auf eine Frequenz von 5 kHz und eine Pulsbreite von 3  $\mu$ s einzustellen. Die Einstellung ist am Digital-Oszilloskop zu überprüfen. Der Vorverstärker ist einzuschalten. Daraufhin können die Elektroden Spannungen eingeschaltet werden.

Schließlich ist die Detektorspannung **langsam** (min. 1 Minute) in mehreren Schritten auf -2300 V einzustellen und der Kathoden-Heizstrom einzuschalten. Der Kathoden-Emissionsstrom sollte in etwa 40  $\mu\text{A}$  betragen und muss regelmäßig überprüft und nachgeregelt werden.

Zunächst ist das Signal einzelner Ionen zu beobachten. Dazu wird das Oszilloskop mit dem Ionensignal selbst getriggert. Die Trigger-Schwelle, Signalbreite und Signalthöhe ist ins Protokoll aufzunehmen und in der Auswertung anzugeben. Danach wird das Ionensignal mit dem Extraktionspuls getriggert. Nun sollte ein Massenspektrum am Digital-Oszilloskop beobachtet werden können. Um die Qualität des Spektrums zu untersuchen, muss auf den  $\text{N}_2$ -Peak gezoomt werden. Das Spektrum (im speziellen der  $\text{N}_2$ -Peak) wird durch Variation der Spannungen an den Elektrode Q1, Q0/Q4, QL, Reflektor, R7 und RL optimiert. Als Optimierungskriterium ist eine maximale Peakfläche bei minimaler Peakbreite zu verwenden. Nach Ende der Optimierung sind alle Spannungen sowie die Breite und Höhe des  $\text{N}_2$ -Peaks zu messen und zu protokollieren.

Für ein optimales Signal sollte das Oszilloskop im vertikalen Zoom so eingestellt werden, dass im Trigger-mode „Real-time“ kein Signal oben abgeschnitten wird. Danach ist der Trigger-mode „Average“ einzustellen, welcher 32 - 128 Spektren mitteln soll. Dieser Modus kann bereits zum Optimieren der Spannungen benutzt werden. Um Rauschen zu entfernen, sollte zusätzlich die Funktion „Math“, „F1“ auf „eres gesetzt werden, wodurch eine Glättung des Signals erreicht werden kann. Hier muss „Bin“ an das Spektrum angepasst werden, sodass 50 - 200 MHz angezeigt werden. Ansonsten könnte das Signal zu sehr vereinfacht/geglättet werden. Um das Spektrum weiter zu verbessern, sollte ein weiterer Math-Kanal F2 mit „Average“ gewählt werden. Hier können 100 - 1000 Sweeps aufsummiert werden. Dieser neue F1-Kanal lässt sich nun vertikal vergrößern und schwenken ohne dass Signale abgeschnitten werden.

Zum Speichern des Signals ist das „Datei“ „Save Waveform“ Menu zu benutzen, welches den „F1“ Kanal speichern soll.

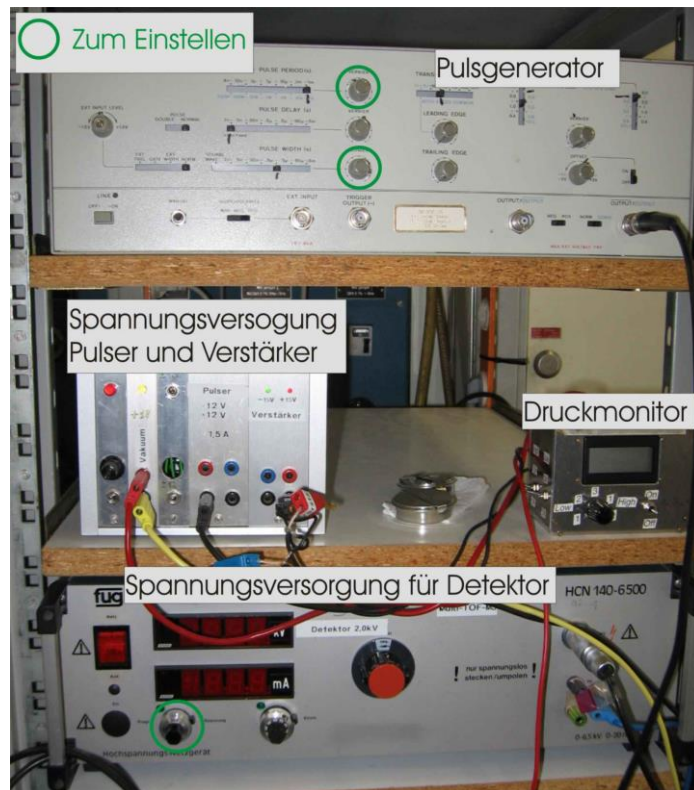


Abbildung 7: Foto der elektrischen Versorgung des Experimentaufbaus (Teil 1)

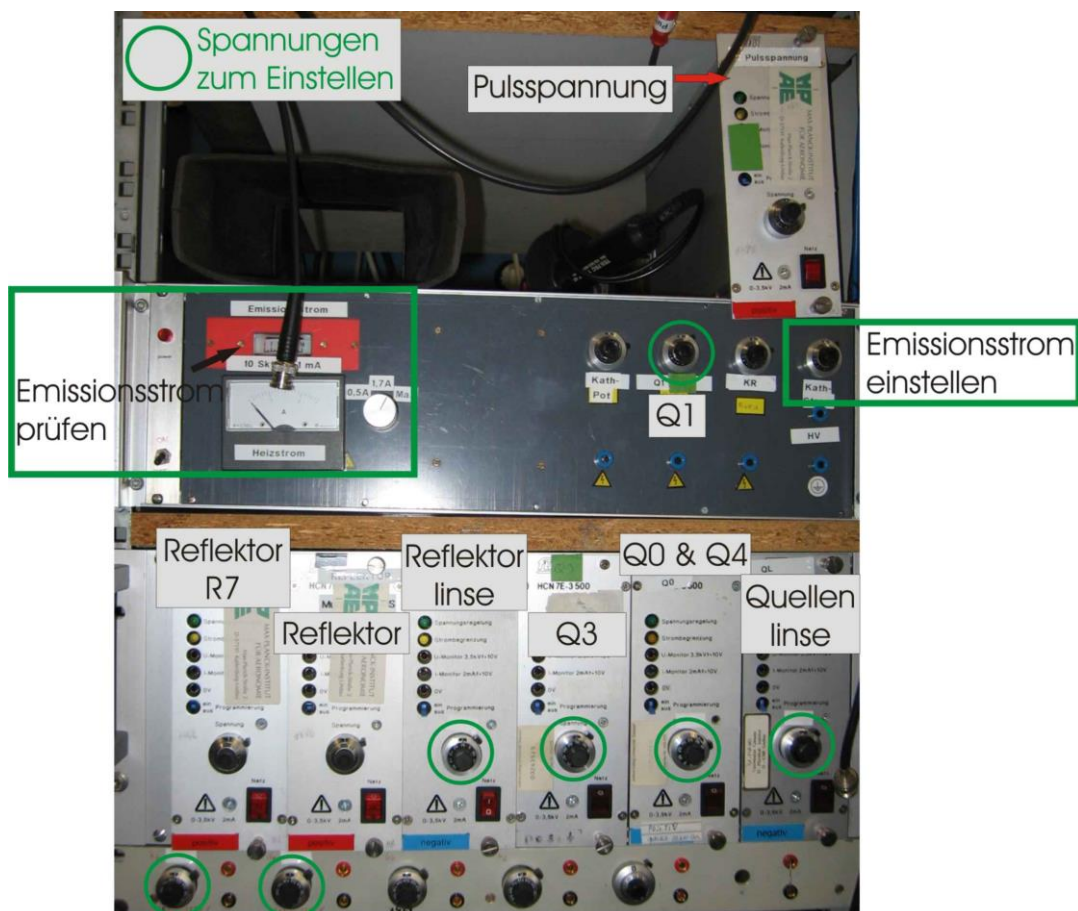


Abbildung 8: Foto der elektrischen Versorgung des Experimentaufbaus (Teil 2)



#### **4.5 Messung der relativen Zusammensetzung von Luft, Bestimmung des Massenauflösungsvermögens und der Massengenauigkeit**

Wurde eine geeignete Einstellung des Massenspektrometers gefunden, kann das Massenspektrum von Luft aufgenommen werden.

- (i) Zunächst ist das Oszilloskop so einzustellen, dass das vollständige Spektrum auf dem Oszilloskop zu sehen ist und der Schirm ausgefüllt wird. Das Spektrum ist dem/der Betreuer/-in zu zeigen und abzuspeichern.
- (ii) Danach ist die vertikale Einstellung am Oszilloskop so zu wählen, dass der Ar-Peak optimal dargestellt wird. Auch dieses Spektrum ist abzuspeichern.

#### **4.6 Bestimmung der relativen Isotopenhäufigkeit von Krypton**

Zur Aufnahme des Massenspektrums von Krypton muss Krypton-Gas in die Quellenkammer des Massenspektrometers eingelassen werden ( $4.4 \cdot 10^{-6}$  mbar). Es sind dieselben Einstellungen wie bei 4.5 zu verwenden.

#### **4.7 Spurenanalyse leichtflüchtiger organischer Verbindungen**

Zur Aufnahme von Massenspektren mit dem Membraneinlass wird zu nächst das Nadelventil geschlossen und die Peristaltikpumpe eingeschaltet, um Wasser bzw. die Proben durch das Einlasssystem zu pumpen. Die Temperaturregelung des Einlasssystems wird eingesteckt und das System regelt automatisch auf eine Temperatur von 70 °C. Es muss gewartet werden bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Es ist darauf zu achten, dass Wasser bzw. Proben durch das Einlaßsystem gepumpt werden solange die Heizung eingeschaltet ist.

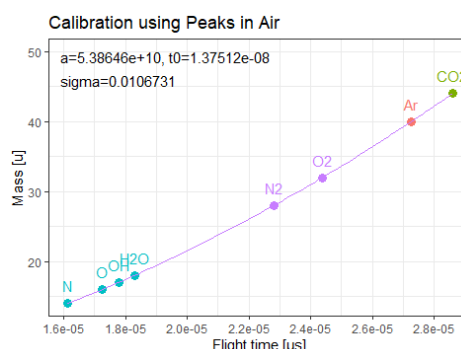
Vor jeder Messung mit einer Probe ist zunächst ein Wasserspektrum aufzunehmen und abzuspeichern. Es sollte zwischen den Messungen jeweils 5 Minuten gepumpt werden, bis sich die Konzentration der Probensubstanz in der Quellenkammer stabilisiert hat. Bereits während der Messung der Proben sollten verglichen mit dem Wasserspektrum eine oder mehrere zusätzliche Massenlinien erscheinen.

**Ist dies nicht der Fall ist der/die Betreuer/-in zu kontaktieren.**

## 5. Auswertung

### 5.1 Kalibrierung der Massenspektren, Bestimmung des Massenauflösungsvermögens und der Massengenauigkeit

Zur Kalibrierung des Massenspektrometers sind hinreichend intensive Masselinien ("Peaks") aus dem aufgenommenen Luftspektrum zu verwenden ( $O^+$ ,  $N^+$ ,  $OH^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $N_2^+$ , ggf.  $Ar^+$ ,  $CO_2^+$ ). Achten Sie auf korrekte Identifizierung! Im Normalfall liegen alle genannten Massen optisch im Plot auf der Fitfunktion. Fehlen Peaks oder sind sie nicht klar erkennbar, müssen sie von der Kalibration ausgenommen werden



Die Massenwerte dieser Ionen sind der Literatur zu entnehmen. Man beachte, die fehlenden Elektronenmasse und den Unterschied zwischen der mittlerer Molekül-Masse zur genauen Isotop-Masse (Beispiel Kohlenstoff = 12,011 u vs.  $^{12}C = 12,000$  u). Die Bindungsenergie der Elektronen kann hier vernachlässigt werden. Als funktionaler Zusammenhang zwischen Flugzeit  $T$  und Masse  $m$  gilt Gleichung

$$m(T) = a (T - t_0)^2$$

Dabei sind  $a$  und  $t_0$  zu bestimmende Konstanten.

Die Flugzeit einer Ionensorte ergibt sich aus dem Schwerpunkt der Massenlinie (Gauß-Fit). Das Massenauflösungsvermögen ergibt sich aus der Halbwertsbreite des Peaks  $\Delta T$  zu

$$R = m / \Delta m = T / 2\Delta T$$

Die Massengenauigkeit wird über die Abweichungen der gemessenen Werte von den Literaturwerten abgeschätzt.

### 5.2 Bestimmung der relativen Zusammensetzung von Luft bzw. der relativen Isotopenhäufigkeit von Krypton

Zur Bestimmung der relativen Zusammensetzung von Luft und der Isotopenhäufigkeit von Krypton wird die Fläche der jeweiligen Gauß-Fits im Verhältnis betrachtet. Für Luft sind die Fragment-Ionen anteilig mit einzubeziehen. Dabei geht z.B. die Hälfte der Fläche von  $N_1^+$  zu  $N_2^+$  addiert.

Es ist eine Fehlerrechnung durchzuführen.

### 5.3 Spurenanalyse leichtflüchtiger organischer Verbindungen

Die Identität der organischen Verbindungen wird durch den Vergleich der aufgenommenen Massenspektren mit Literatur-Elektronenstoßspektren festgestellt. Um den Einfluss von im Massenspektrometer enthaltenen Verunreinigungen auszuschließen ist jeweils das Hintergrundspektrum mit dem Probenspektrum zu vergleichen.

## 6. Hinweise zur Datenauswertung


Zur Datenauswertung kann eine beliebige Software verwendet werden. Wir empfehlen Origin von OriginLabs (kostenlos für Studenten über <https://www.uni-giessen.de/de/fbz/svc/hrz/svc/services/softwarelizenzen/origin/download>), SciDavis (Freeware) oder R (Script-Sprache) mit RStudio (GUI). Excel etc. bietet zurzeit keine einfache Möglichkeit, Fits für Kalibration und Gaußkurven zu erstellen und ist daher nicht gut geeignet.


Die Daten sind im ASCII-Format gespeichert und bestehen aus einem Kopf, der ignoriert werden kann, und zwei Spalten für die Messdaten. Die erste Spalte beschreibt die Zeitwerte der Daten in Sekunden, die zweite beschreibt die Amplitude in Volt.

Weitere Informationen und Videos finden Sie auf <http://uni-giessen.de/ionas/fprak>

### 6.1 Auswertung in Origin

Dateien können über Drag & Drop in das Fenster gezogen werden, um sie in eine „Arbeitsmappe“ zu **importieren**. Sie können den Namen der Arbeitsmappe ändern, indem Sie ihn in der Liste auf der linken Seite anklicken und F2 drücken.

Zu den Daten kann ein **Plot** erstellt werden, indem Sie im Menü auf Zeichnen und 2D-Linie klicken. Daraufhin muss X und Y-Achse gewählt werden und es öffnet sich ein neue „Graph“. Mit dem Tool in der linken Toolbar „Zoomen-Schwenken skalieren“  lässt sich mit Klicken, Ziehen, Mausrad und Shift-Taste der Darstellbereich ändern. Klicken Sie doppelt auf die Zahlen einer Achse und ändern Sie im „Skalierung“-Tab den Wert bei „Große Hilfsstriche“, um die Hilfsstriche sinnvoll zu wählen. Auf jeder Achse müssen mehrere Zahlen und ausschließlich unterschiedliche Zahlen zu sehen sein. Eine schöne Formatierung erreichen sie für die Zeitachse im „Beschriftung der Hilfsstriche“-Tab mit einem „Teilungsfaktor“ 1e-6. Dadurch erscheinen die Werte in  $\mu\text{s}$ . Zuletzt müssen Sie noch die Achse sinnvoll benennen (Amplitude [V], Zeit [ $\mu\text{s}$ ] bzw. Zeit [s]) mit Doppelklick auf den Namen.

Sie können Datenpunkte ablesen oder markieren über das Anmerkungs-Tool . Hier müssen sie einen Dreifach-Klick auf ein Signal machen, um (X,Y) eingefügt zu bekommen. Mit dem normalen Mauszeiger (ESC drücken) lässt sich der Text verschieben und ändern (Doppelklick).

Im nächsten Schritt werden sie **Gauß-Fits** erstellen müssen. Dazu wählen Sie im Menü „Analyse – Anpassen – Nichtlinearer Fit“ und ggf. „Dialog aufrufen“. Hier wählen sie in der Funktion „Gauss“. Im unteren Bereich erscheint im Formel-Reiter nun

$$f(x) = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{\pi/2}} e^{-2\left(\frac{x-\mu}{\omega}\right)^2}$$

Mit dem Schwerpunkt  $x_c$ , der Fläche  $A$  und  $\omega$ . Es gilt

$$R = \frac{t}{2\Delta t} = \frac{x_c}{2 FWHM} \quad , \quad FWHM = \omega \cdot \sqrt{\ln 4}$$

Im Plot erscheint eine rote Linie, in welchem der Fit mit Startparametern gezeigt wird. Stimmt die Position und Amplitude grob, kann auf „Fit geklickt werden. Ansonsten wechseln Sie in den „Parameter“-Reite und ändern  $x_c$  (Position) und  $A$  (Fläche) per Doppel-Klick in die „Wert“-Spalte. Ein Klick auf den  $\chi^2$ -Knopf zeichnet die Vorschau neu. Mit den Knöpfen rechts daneben können Iterationsschritte durchgeführt werden, um zu sehen, ob der Fit Konvergiert. Im Graph-Fenster erscheint nun eine Tabelle, die Sie zur Seite schieben sollten, damit man Fit und Daten sieht. Der Tabelle lässt sich  $x_c$  (Schwerpunkt) und  $A$  (Fläche), sowie  $\omega$  (stdev für FWHM) entnehmen. Im Graph erscheint links-Oben ein gelbes Symbol, über das Fitparameter geändert werden können. Es können auch mehrere Fits im gleichen Graph eingefügt werden.

Für die **Kalibration** müssen die Schwerpunkte für alle Ionen in Luft bestimmt werden. Beachten sie logische Abstände im Spektrum (z.B. OH in der Mitte zwischen O und H<sub>2</sub>O). Erstellen sie für diese Werte ein neue Arbeitsmappe. Tragen Sie in der ersten Spalte die Zeit-Schwerpunkte ein und in der zweiten die Literaturmasse. Wählen sie nun wieder „Analysis-Anpassen-Nichtlinearer Fit-Dialog öffnen“ und als Funktion <Neu>. Im neuen Dialog wählen sie „Weiter“, stellen als Unabhängige „t“, als Abhängige „m“ und als Parameter „a,t0“ ein und klicken auf „Weiter“. Nun kann man als Funktionskörper  $m = a \cdot (t-t_0)^2$  eintippen. Die „Anfangswerte“ lassen sich grob abschätzen:  $t_0=0$ ,  $a=20u/(20\mu s)^2 \sim 5e10$ . Klicken Sie nun auf „Fertig stellen“ und passen sie evtl. die Startparameter erneut an bevor Sie auf „Fit“ klicken. Es erscheinen in der Arbeitsmappe nun unten zwei neue Reiter mit dem Ergebnis. Auf dem ersten Reiter ist unten ein „angepasstes Kurvendiagramm, dass etwa wie in Kapitel 5 aussehen sollte.

Um die **Zeitachsen in Massenachsen umzurechnen**, machen sie die Arbeitsmappen erneut auf und klicken sie mit der rechten Maustaste in den freien Bereich, um „neue Spalte“ auszuwählen. Hier wählen sie als Funktion  $F(X) = a \cdot (Col(A) - t_0)^2$ , wobei sie  $a$  und  $t_0$  aus der Kalibration entnehmen und in diesem Fall in Spalte A die Zeitwerte stehen. Erstellen sie nun einen neuen Plot, welche die neue Spalte als Massen-Achse benutzt.

Zum Bestimmen der Verhältnisse wird die Fläche der Gaußfits benutzt.

Sollten die Daten **zu viel Rauschen** enthalten, kann VOR der Kalibration „Menu-Analyse-Datenbearbeitung-Nach Gruppe reduzieren“ z.B. mit „N=10“ ausgeführt werden. Hier muss als „Eingabe“ X und Y gewählt werden. Nach Klick auf „OK“ werden zwei neue Spalten eingefügt, die als gemittelte Zeit/Amplitude-Spalten benutzt/geplottet werden können.



## 6.2 Arbeiten mit R

Alternativ können Fits und Plots auch in R erstellt werden. R wurde speziell für Datenanalyse entwickelt und kann kostenlos über <https://www.r-project.org/> bezogen werden. Es empfiehlt sich die Umgebung RStudio Desktop zu benutzen: <https://posit.co/downloads/>.

Zur einfacheren Datenanalyse und Darstellung sollte das Paket tidyverse installiert werden (`install.packages("tidyverse")`).

Ein Beispiel-Skript für die benötigten Vorgänge ist verfügbar über <https://www.uni-giessen.de/de/fbz/fb07/fachgebiete/physik/institute/iipi/arbeitsgruppen/ag-scheidenberger/lehre/auswertung-1.r>

Häufig benötigte Funktionen sind

```
# Dateien lesen
data <- read_tsv("Dateiname", col_names=c("Time", "Ampl"), skip=5)

# Gaussian fit
gauss <- function (x, a, u, s, yc){ #define Gaussian Function
  yc + a/(s*sqrt(2*pi)) * exp(-0.5 * ((x-u)/s)^2 )
}
fitdata <- peak2 %>% filter(Time > 22.81e-6 & Time < 22.92e-6) # filter data
fitPeak <- nls(Ampl ~ gauss(x=Time,a,u,s,yc=1e-4), # create fit
  start = c(a=1e-10, s=5e-9, u=22.88e-6),data=fitdata) #start parameter
# "fitPeak" enthält Informationen zu Fehler und Werten

# Plot data
ggplot(data,aes (Time,Ampl))+ # Daten Plotten
  geom_line()+ # Plot data as lines
  coord_cartesian(xlim=c(15e-6, 30e-6), ylim=c(NA, 2.5e-3))+ # x/y Limits
  stat_function(color="red", fun=~gauss(x=.,yc=1e-4, # show Gaussian fit
    a=coef(fitPeak)[["a"]],u=coef(fitPeak)[["u"]],
    s=coef(fitPeak)[["s"]]))+
  labs(x="Time [µs]",y="Amplitude [V]", title="Luftspektrum") # Achsen

# Determined calibration Data
calibData<- tibble(
  time = c(16.17e-6, 18.273e-6, 18.326e-6, 22.818e-6, 24.388e-6),
  mass = c(14.0067, 17.007, 18.01528, 28.0134, 31.998)
)

# Calibration fit
calibFit <- nls(mass ~ a*(time-t0)^2,start=c(a=5e10,t0=0),data=calibData)
calA= coef(calibFit)[["a"]]
calT0= coef(calibFit)[["t0"]]
# " calibFit " enthält Informationen zu Fehler und Werten

# Massenachse hinzufügen
data = data %>% mutate(Mass=calA*(Time-t0)^2)

ggplot(data,aes (Mass,Ampl)) # + [...]
```

## 7. Wichtige Hinweise für die Auswertung

- Im Zweifel kann der Betreuer helfen, auch im Vorfeld. E-Mail und Adresse sind auf der ersten Seite genannt.
- Es sollen wirklich alle Themen aus Kapitel 3.1 und 3.2 im Theorieteil erläutert werden
- Zu den Arten von Spektrometern soll jeweils die Funktionsweise (wie werden Massen bestimmt), sowie die Nachteile und Vorzüge, speziell auch gegenüber dem hier verwendeten TOF-MS kurz erläutert werden.
- Plots müssen auf jeder Achse beschriftet sein. Alle Achsen müssen **mehrere** und **nur unterschiedliche** Zahlen haben. Origin erzeugt manchmal Achsen mit nur einer oder ohne Zahl oder mit zu wenigen Nachkommastellen.
- Plots sollten groß genug und Achsenabschnitte so gewählt sei, um relevante Peaks zu sehen.
- Peak-Fits sollten etwa der Signalform entsprechen. Ist der Fit zu flach oder schmal, müssen die Anfangsbedingungen des Fits angepasst werden. Für Peaks mit extrem wenig Statistik lässt sich (mit Hinweis im Protokoll) Position und Fläche über Schwerpunkt und Summe der Signale ersetzen.
- Es ist darauf zu achten, dass die Kalibration Sinn macht. Die Kalibrationsfunktion sollte alle Punkte grob treffen (siehe Beispiel-Plot im „Auswertung“ Kapitel). Stark abweichende Punkte sind vermutlich fehl-identifiziert und sollten, mit Hinweis im Protokoll, nicht in die Kalibrierung eingehen.
- Die Kalibration ist auch zu verwenden! Die Spektren zu Luft, Krypton und den organischen Stoffen müssen mit Massen-Skala im Protokoll sein.
- Das Testat ist als Scan am Ende anzufügen oder im Original einzureichen.

## 8.Fragen

Die untenstehenden Fragen dienen der Versuchsvorbereitung und sollten im der Versuchsdurchführung vorangehenden Kolloquium beantwortet werden können. Eine schriftliche Ausarbeitung der Fragen ist nicht erforderlich.

1. Wie sieht ein Elektronenstoß-Massenspektrum von Luft aus?
2. Wieso ist der Einsatz eines Reflektors in einem Flugzeitmassenspektrometer vorteilhaft, obwohl schon mit zweistufiger Extraktion aus der Ionenquelle eine Energiefokussierung erfolgen kann?
3. Wie kann man die Umkehrzeit reduzieren?
4. Warum muss die Detektorspannung auf null gestellt werden, bevor das Detektorkabel am Oszilloskop umgesteckt werden würde?
5. Wodurch werden das Start- und das Stoppsignal für die Zeitmessung im Flugzeitmassenspektrometer festgelegt?
6. Man leite Gleichungen (1) und (3) her.
7. Ist das Massenaufklärungsvermögen eines Flugzeitmassenspektrometers abhängig von der Masse?
8. Warum kann angenommen werden, dass die Fläche der Masselinien proportional zur Zahl der Ionen ist?
9. Angenommen das Gerät beschleunigt Ionen auf  $E=1300$  eV bei 2 m Flugstrecke. Welche Flugzeit hat  $N_2^+$ ,  $^{84}Kr^+$  und  $m=200$  u?
10. Wie groß ist die Ionen-Signaltbreite bei  $20 \mu s$  Flugzeit und einem Auflösungsvermögen 1000?

## 9. Literatur

Die angegebene Literatur ist in der elektronischen Zeitschriftenbibliothek der Justus-Liebig-Universität Gießen ([HTTP://dbs.ub.uni-giessen.de/](http://dbs.ub.uni-giessen.de/) → Zeitschrift → Zeitschriftenportal) bzw. beim Betreuer erhältlich.

### 9.1 Massenspektrometrie und Ionenoptik

C. Dass, Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry, Wiley, New Jersey, 2007.

E. Hoffmann, V. Stroobant, Mass Spectrometry Principles and Applications, Wiley, New Jersey, 2007.

H. Wollnik, Ion optics in mass spectrometers, *J. Mass Spectrom.*, **34** (1999) 991.

### 9.2 Flugzeitmassenspektrometrie

H. Wollnik, Energy-isochronous time-of-flight mass analyzers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **131** (1994) 387.

M. Guilhaus, Principles and Instrumentation in Time-of-flight Mass Spectrometry, *J. Mass Spectrom.* **30** (1995) 1519-1532.

B.A. Mamyryn, Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects), *Int. J. Mass Spectrom.* **206** (2001) 251.

### 9.3 Membran-Einlaß-Massenspektrometrie (MIMS)

S. Bauer, Membrane Introduction Mass Spectrometry (MIMS); An Old Method that is Gaining New Interest Through Recent Technological Advances, *Trends in Anal. Chem.* **14** (1995) 202.

### 9.4 Versuchsaapparatur

W.R. Plaß, Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers zur Analyse von flüchtigen organischen Verbindungen bei geringem Partialdruck, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1997.

### 9.5 Standardelektronenstoßspektren

National Institute of Standards and Technology, Chemistry Webbook, [HTTP://webbook.nist.gov/chemistry](http://webbook.nist.gov/chemistry).