

F70 Laserdesorptionsmassenspektrometrie

F-Praktikum

1. Allgemeines

Einführung

Ziel des Versuchs ist es, das Prinzip der Flugzeitmassenspektroskopie (time of flight mass spectrometry, TOF-MS) zu verstehen.

Der Versuch wird mit einem einfachen Laserdesorptionsflugzeitmassenspektrometer durchgeführt. Dessen Aufbau ist schematisch in Abb. 3.2 wiedergegeben. Das hier verwendete Gerät dient zur Untersuchung fester, auf einen Träger aufgebracht Proben. Diese werden mittels eines Stickstofflasers im Hochvakuum verdampft und ionisiert. Durch ein statisches elektrisches Feld werden die so erzeugten Ionen in Richtung des Detektors beschleunigt. Die Flugzeit dieser Ionen hängt von ihrer Masse (und Ladung) ab. Durch präzise Flugzeitmessung mittels eines Oszilloskops lässt sich so die Ionenmasse ermitteln.

Vorbereitung

- Theorie: Prinzip TOF-MS (Konvertierung der gemessenen Flugzeit in die Ionenmasse, Vergleich mit anderen Massenspektrometertypen - Multiplexvorteil)
Prinzip Stickstofflaser, Datenaufnahme mit Hilfe eines Digitaloszilloskops, Methoden zur Hochvakuumherzeugung und -messung
- Sicherheit: Laser, Hochspannung
- Praxis: * vor dem Versuch durchzuführen *
Berechnen der Flugzeiten für Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+
für folgende Parameter

Länge der einstufigen Beschleunigungsstrecke $s = 1 \text{ cm}$

Länge der feldfreien Driftstrecke $d = 1,5 \text{ m}$

Potentialdifferenz über die Beschleunigungsstrecke $U = 10 \text{ kV}$

(diese Werte dienen nur zur Orientierung, die tatsächlichen Parameter des Geräts müssen durch eine Kalibrierungsmessung bestimmt werden!)

2. Theoretische Aspekte der Massenspektrometrie

Den meisten massenspektrometrischen Methoden liegt das gleiche Prinzip zugrunde: Der Analyt wird in die Gasphase gebracht (oder liegt schon als Gas vor), ionisiert und im elektrischen Feld unter Hochvakuumbedingungen beschleunigt. Die Detektion der Ionen erfolgt in Abhängigkeit ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/q).

Das Verfahren, wie der Analyt in die Gasphase gebracht und ionisiert wird, ist von Methode zu Methode unterschiedlich. Ebenso existieren mehrere experimentelle Möglichkeiten, das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis zu ermitteln.

Im Folgenden sollen ausgewählte Methoden und mit ihnen korrelierte Aspekte erörtert werden.

2.1. Ionenerzeugung

Labile, nichtflüchtige und fragmentationsanfällige Verbindungen wie Metallclustersysteme oder große biochemische Moleküle müssen mit schonenden Verfahren in die Gasphase gebracht und ionisiert werden. Die Desorption von einer Oberfläche ist eine geeignete, auch in dieser Arbeit angewandte Methode. Daher werden in diesem Kapitel die relativ schonenden Laserdesorptions- und -ionisationsmethoden vorgestellt. Andere gängige, aber eher harte Ionisations- und Desorptionsmethoden sind Fast-Atom-Bombardment (FAB) und ^{252}Cf -Plasmadesorption (PD).

In Ergänzung zu den Desorptionsmethoden wird zudem die sehr schonende Elektrosprayionisation vorgestellt.

2.1.1. Laserdesorption

Das Verdampfen einer auf eine Oberfläche (Substrat) aufgetragenen Feststoffprobe durch Laserlicht wird als Laserdesorption (LD) bezeichnet. Gebräuchlich sind sowohl gepulste Infrarot(IR)- als auch sichtbare und Ultraviolett(UV)-Laser. Die im Folgenden näher betrachtete UV-Laserdesorption ist gegenüber den anderen hinsichtlich des desorbierten Materials effektiver. Für den Desorptionsvorgang werden in Abhängigkeit von Photonenfluß, Wellenlänge, Oberflächenbedeckung und Substratmaterial verschiedene Mechanismen diskutiert.

Substratvermittelte thermische Desorption

Eine Oberfläche kann sich durch Laserbeschuß so weit aufheizen, dass der auf ihr adsorbierte Analyt desorbiert wird. Voraussetzung hierfür ist eine effektive Deposition der Laserenergie im Substrat. Die substratvermittelte thermische Desorption tritt daher nur bei gut absorbierenden Substratmaterialien, geringer Oberflächenbedeckung und hohen Photonenflüssen auf. Sie ist nur bei Bedeckungsgraden unter einer Monolage von Bedeutung.

Desorption infolge photochemischer Fragmentation

Absorption des Laserlichtes durch den adsorbierten Analyten kann zu dessen sofortiger Fragmentation führen. Die Fragmente verlassen daraufhin größtenteils die Oberfläche. Charakteristisch für diesen Prozess ist, dass er bindungsselektiv ist. Das Fragmentmuster bleibt somit auch bei erhöhten Photonenflüssen unverändert. Zudem existiert kein Schwellenwert für den Photonenfluss, welcher für eine Desorption überschritten werden muss. Auch die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierten Teilchen ist vom Photonenfluss unabhängig.

Die Desorption infolge photochemischer Fragmentation tritt bei kleinen molekularen Adsorbaten auf, welche aufgrund der optischen Transparenz des Substrates einer substratvermittelten thermischen Desorption nicht zugänglich sind. Des Weiteren ist dieser Prozess bei größerer Bedeckung der Oberfläche und geringem Photonenfluss von Bedeutung.

Adsorbatvermittelte explosive Desorption

Die Absorption der UV-Photonen muss nicht zur Fragmentation des Adsorbates führen. In den meisten Fällen tritt schnelle Relaxation der elektronisch angeregten Zustände auf, welches zur lokalen Aufheizung im Adsorbat führt. Wird eine bestimmte Photonenfluss-Schwelle überschritten, tritt infolgedessen explosive Desorption des Analyten auf. Diese ist unselektiv bezüglich der entstehenden Fragmente und der desorbierten Moleküle. Die kinetische Energieverteilung weist ein scharfes Maximum bei den schnellen Komponenten sowie einen langen Schwanz zu niederen Geschwindigkeiten auf. Zudem ist sie vom Photonenfluss und der Bedeckung der Oberfläche abhängig. Findet bei der Desorption keine vollständige Thermalisierung der Teilchen statt, so kann ihre Energie nicht mit der Oberflächentemperatur korreliert werden. Die adsorbatvermittelte explosive Desorption tritt im Wesentlichen bei hohem Photonenfluss und großer Oberflächenbedeckung auf.

In der Praxis sind vor allem adsorbatvermittelte explosive Desorption und Desorption infolge photochemischer Fragmentation von Bedeutung. Resonante Einphotonenabsorption ist keine Voraussetzung der Desorption.

Die für einen massenspektrometrischen Nachweis erforderliche Ionenbildung findet nach der Desorption statt. Bei hohen Photonenflüssen kann die Ionenbildung direkt in der über der Oberfläche befindlichen Desorbatwolke durch Photoionisation innerhalb des gleichen Laserpulses erfolgen (Laserdesorption/Ionisation, LDI). Alternativ kann das desorbierte Material mittels eines weiteren Lasers nachionisiert werden (Laserdesorption + Ionisation, LD + I). Der Vorteil getrennter Desorption und Ionisation liegt in der separaten Optimierung beider Teilprozesse begründet. Ionisation durch Adduktbildung mit z.B. Protonen H^+ ist prinzipiell möglich, tritt aber eher bei matrixvermittelter Desorption/Ionisation (vgl. 2.2.2.) auf.

2.1.2. Matrixvermittelte Laserdesorption/Ionisation (MALDI)

Das Einbetten des Analyten in eine gut absorbierende Matrix liefert häufig erheblich fragmentationsärmere Desorbate. Diese Methode wurde zuerst von Tanaka mit einer Metallpulvermatrix sowie von Karas und Hillenkamp mit aromatischen organischen Verbindungen entwickelt (Nobelpreis 2002). Letztere hat sich gegenüber der Methode von Tanaka durchgesetzt: Aromatische organische Matrices wie z.B. Sinapin- oder Nicotinsäure ermöglichen die fragmentarme massenspektrometrische Analyse von Proteinen mit Massen von bis zu 100'000 amu.

Wird die hochabsorbierende Matrix mit einem UV- oder IR-Laser über einen kritischen Schwellenwert aufgeheizt, beginnt diese abzdampfen. Dabei werden die Analytmoleküle in der sich entwickelnden Teilchenwolke freigesetzt. Die Tatsache, dass der Analyt relativ kalt in die Gasphase gelangt, wird auf die schlechte Schwingungskopplung zwischen Matrix und Analyt zurückgeführt.

Ionisation der Analytteilchen erfolgt häufig durch Anlagerung von Kationen wie H^+ und Na^+ in der Desorptionswolke. Viele im Massenspektrum auftretende Kationen, insbesondere mehrfach-protonierte, lassen sich nicht durch einen einfachen Protonenübertrag erklären. Vielmehr scheinen photochemische Ionisation zu dem Radikalkation $M^{\bullet+}$ mit anschließender Wasserstoffatomanlagerung in der Desorptionswolke diese Peaks zu verursachen. Auch mehrfachgeladene Ionen können entstehen.

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich einige Bedingungen für Matrixsubstanzen. Starke Absorption bei der Desorptionswellenlänge, zusammen mit einer niedrigen Sublimationstemperatur, ermöglichen die Desorption bei niedrigen Photonenflüssen. Des

Weiteren muss die Matrixsubstanz in der Lage sein, eine feste Lösung mit dem Analyten zu bilden. Zudem muss die Matrix gegenüber dem Analyten inert sein.

Das für eine möglichst schonende Desorption optimale Matrix-zu-Analyt-Verhältnis liegt bei ca. 1000:1.

2.1.3. Elektrosprayionisation (ESI)

Anders als die zuvor beschriebenen Desorptionsmethoden ermöglicht die Elektrosprayionisation gelöste Analytproben in die Gasphase zu bringen.

Erste Versuche hierzu wurden von Dole 1968 durchgeführt. Die Lösung wird durch eine auf Hochspannung liegende Kapillare gepumpt. In Abhängigkeit der Spannungspolarität bilden sich positiv oder negativ geladene Tröpfchen. Die weitere Zerstäubung im partiellen Vakuum erfolgt nach dem "Rayleigh-Jet-Mechanismus". Zunächst dampft bei konstanter Ladung Lösungsmittel von den Tröpfchen ab. Wird ein kritisches Ladungs-zu-Radius-Verhältnis $(q/r^{3/2})_{\text{krit}}$ überschritten, erfolgt die Emission geladenen Materials ("Rayleigh-Jet"). Dies führt zu immer kleineren Tröpfchen und letztendlich der Freisetzung der Analytionen, welche durch eine Düse in das Hochvakuum expandiert werden. Die Analytionen sind häufig mehrfach geladen.

Elektrosprayionisation stellt eine sehr schonende Methode dar. Sie vermag Makromoleküle mit Massen über 100'000 amu unfragmentiert in die Gasphase zu bringen und zu ionisieren.

2.2. Ionenseparation mittels Flugzeitmassenspektrometrie

Die Flugzeitmassenspektrometrie dient zur massenaufgelösten Detektion von Ionen. Sie basiert darauf, daß Ionen gleicher Ladungszahl nach Beschleunigung im elektrischen Feld in einer feldfreien Flugstrecke abhängig von ihrer Masse unterschiedlich große Geschwindigkeiten und damit verschiedene Flugzeiten aufweisen. Die Flugzeit eines Ions ist proportional zur Wurzel aus dem Quotienten seiner Masse zu seiner Ladung. Durch präzise Messung der Flugzeit t , die ein Ion der Masse m , der Ladung q und der kinetischen Energie E_{kin} bis zum Detektor benötigt, kann seine Geschwindigkeit und hieraus folgend m/q bestimmt werden. Hierfür müssen Startort und -zeit hinreichend scharf definiert sein. Letztere kann z.B. durch den Lichtpuls des Ionisationslasers festgelegt werden.

2.2.1. Flugzeit

In dem hier verwendeten Gerät ist das Target mit der Probe in die Repellerplatte eingelassen, das heißt die Ionen werden an der Position des Repellers ($s=0$) durch den Laserschuß erzeugt. Sie werden dann im elektrischen Feld (zwischen der Repeller- und der geerdeten Platte) beschleunigt.

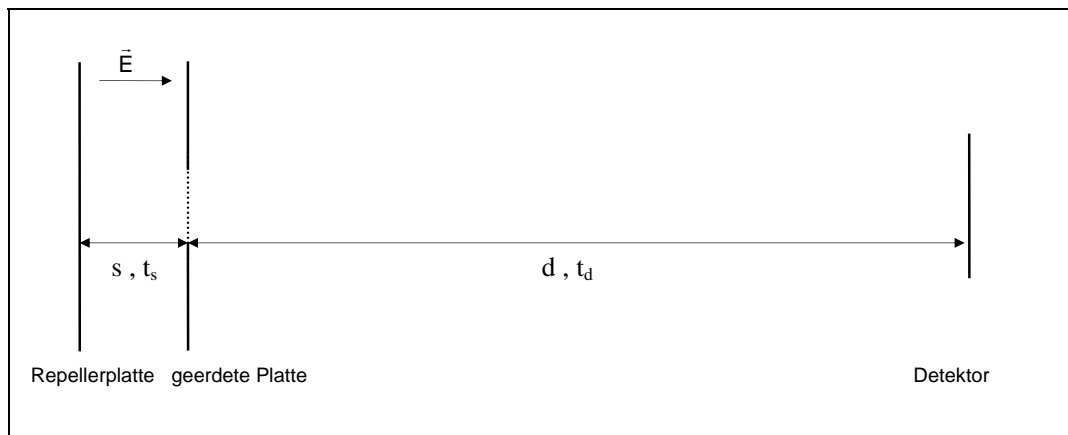


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers.

Allen Ionen mit gleicher Ladung q wird dieselbe kinetische Energie zugeführt.

$$E_{kin} = q \cdot \int_0^s \vec{E} \cdot d\vec{z}$$

Dieses elektrische Feld ist in einer sehr guten Näherung homogen, deshalb kann die Integration durch Multiplikation ($E_{kin} = q \cdot E \cdot s$) ersetzt werden. Der Bereich zwischen

geerdeter Platte und Detektor ist (bis auf eine Linse und Ablenkelektroden zur Strahlführung) feldfrei. Nimmt man an, dass die Ionen alle am Ort $s=0$ mit vernachlässigbarer Anfangsenergie starten, so gilt für die kinetische Energie nach Durchfliegen der Beschleunigungsstrecke:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = q \cdot E \cdot s$$

Für die Flugzeit t_s bis zur geerdeten Platte ergibt sich durch Integration der Bewegungsgleichung:

$$s = \frac{q \cdot E}{2 \cdot m} t_s^2 \quad \text{bzw.} \quad t_s = \sqrt{\frac{2 \cdot s \cdot m}{q \cdot E}}$$

Die Strecke d von der geerdeten Platte zum Detektor fliegen die Ionen unbeschleunigt mit der Geschwindigkeit v . Für die Flugzeit t_d gilt:

$$t_d = d \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot q \cdot E \cdot s}}$$

Gemessen wird die Gesamtflugzeit $t = t_s + t_d$, die Zeit zwischen dem Laserschuß und dem Auftreffen der Ionen auf dem Detektor. Unter den oben gemachten Annahmen gilt:

$$t \propto \sqrt{\frac{m}{q}}$$

Allerdings ist in der Praxis insbesondere die Anfangsenergie der Ionen (d.h. die kinetische Energie, die sie durch die Laserverdampfung selbst erhalten) nicht zu vernachlässigen. Dann ist dieser einfache Zusammenhang zwischen Flugzeit und Masse nicht mehr gegeben. Deshalb eignet sich die Formel:

$$\sqrt{\frac{m}{q}} = a + b \cdot t$$

besser zur Kalibrierung. Die Kalibrierung des Geräts wird so durchgeführt, dass zuerst eine Probe mit bekannten Massen gemessen wird. Durch eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate werden dann die Parameter a und b bestimmt.

2.2.2. Auflösung

Die Auflösung eines Flugzeitmassenspektrometers wird definiert als:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \approx \frac{t}{2\Delta t}$$

Am wird aus der Peakhalbwertsbreite im Intensitäts-Massen-Spektrum bestimmt. Analog erfolgt die Bestimmung von Δt aus der Peakhalbwertsbreite im Intensitäts-Flugzeit-Spektrum. Einige Effekte, welche zu einer Unschärfe Δt in der Flugzeit von Ionen

gleicher Masse und Ladung, und somit zu einer Signalverbreiterung, führen, sind im Folgenden aufgeführt.

Startzeit

Werden Ionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten τ gebildet, erhalten sie einen Zeitversatz von $\Delta t(\tau)$. Dies kann z.B. durch die endliche Pulslänge des Ionisationslasers oder verzögerte Ionisation verursacht werden.

Im ersten Fall entspricht $\Delta t(\tau)$ der Pulslänge des Lasers. Der hier verwendete Laser hat eine Pulslänge von etwa 500ps, dies ist vernachlässigbar zur Flugzeit der Ionen.

Die Startzeit-Verteilung kann zudem dadurch minimiert werden, dass man Ionisierung und Beschleunigung räumlich und zeitlich voneinander trennt.

Startort

Ionen, welche an unterschiedlichen Orten s_0 und $s_0+\Delta s$ starten, benötigen unterschiedliche Flugzeiten, um den Detektor zu erreichen. Die hieraus resultierende Verbreiterung $\Delta t(\Delta s)$ wird am sogenannten Ortsfokus nahezu kompensiert.

In unserem Gerät wird direkt von der Repellerplatte desorbiert, deshalb kann die Unschärfe des Startortes vernachlässigt werden.

Anfangsgeschwindigkeit der Ionen

a) Durch die Laserverdampfung entsteht ein rasch expandierendes Plasma aus Ionen und Elektronen. Die Temperatur dieses Plasmas wird auf 1 000 bis 10 000 K geschätzt, das heißt, die Ionen starten mit einer signifikanten Anfangsgeschwindigkeit bzw. Geschwindigkeitsverteilung. Dies kann dadurch kompensiert werden, dass die Beschleunigungsenergie wesentlich größer ist als die Anfangs-Energie der Ionen. Typischerweise werden bei Flugzeitmassenspektrometern Spannungen im Bereich von 2-20 kV verwendet.

b) Zwei identische Ionen, die am gleichen Ort s mit gleicher Anfangsgeschwindigkeit, aber entgegen gesetzter Richtung erzeugt werden, haben eine unterschiedliche Flugzeit. Dies kann durch die hierfür von Wiley und McLaren entwickelte zweistufige Beschleunigungsquelle minimiert werden.

Fragmentation während der Beschleunigung

Unterliegt ein Ion in der Beschleunigungsstrecke der Fragmentation, so erhält das entstandene Fragment eine geringere Geschwindigkeit als gleiche, sofort entstandene

Ionen. Dies führt zu verbreiterten, häufig unstrukturierten Peaks mit einer Verzerrung zu höheren Massen.

Wie wirkt sich eine Fragmentation der Ionen innerhalb der feldfreien Driftstrecke auf die Signalbreite aus?

Verbesserung der Auflösung

Die geringe Auflösung der ersten Flugzeitmassenspektrometer hat dazu geführt, dass die Flugzeitmassenspektrometrie trotz ihrer vielen Vorteile lange nur begrenzt zum Einsatz kam. Eine große Verbesserung brachte die Einführung einer zweistufigen Beschleunigungsregion durch Wiley und McLaren im Jahre 1955.

Die Einführung des Reflektrons durch Mamyrin (1971) erhöhte die Auflösung zusätzlich und trug entscheidend dazu bei, dass die Flugzeitmassenspektrometrie heutzutage auf vielen verschiedenen Gebieten intensiv genutzt wird.

Ortsfokus, Wiley-McLaren-Aufbau, Reflektron

Bei Versuchsaufbauten, bei denen die Startort- und zeit- Verteilung nicht zu vernachlässigen ist, steht man vor dem Problem, dass nach der Beschleunigung nicht alle Ionen gleicher Masse und Ladung exakt die gleiche Geschwindigkeit haben: Je nach Startort erhalten sie aufgrund des Feldgradienten zwischen Repeller- und Extraktor-Elektrode unterschiedliche Geschwindigkeiten. Dies führt zur Signalverbreiterung. Es existiert jedoch ein Fokuspunkt (engl.: space focus), an dem die schnelleren Ionen jene mit geringerer Geschwindigkeit einholen. Die Platzierung des Detektors an dieser Stelle minimiert die aus der endlichen Startortverteilung resultierende Signalverbreiterung und verbessert somit die Auflösung. Die Lage des Fokuspunktes $s_{c,0}$ erhält man durch Reihenentwicklung der Flugzeit t um den Mittelpunkt der Startortverteilung $s_{a,0}$:

$$t = t_{s_{a,0}} + \left. \frac{\partial^2 t}{\partial s_a^2} \right|_{s=s_{a,0}} (s_a - s_{a,0})^2 + \dots$$

Durch Abbruch nach dem quadratischen Glied ergibt sich für den Flugzeitfokus erster Ordnung einer einstufigen Beschleunigungsquelle:

$$s_{c,0} = 2s_{a,0}$$

Dies gilt unter Vernachlässigung der kinetischen Energie des Teilchens in Flugrichtung vor der Beschleunigung. Der Fokuspunkt wird einzig durch die Geometrie der Beschleunigungsregion bestimmt.

Wiley und McLaren verbesserten die Auflösung eines Flugzeit-Massenspektrometers durch den Bau eines zweistufigen Beschleunigungsfeldes (siehe Abbildung 2).

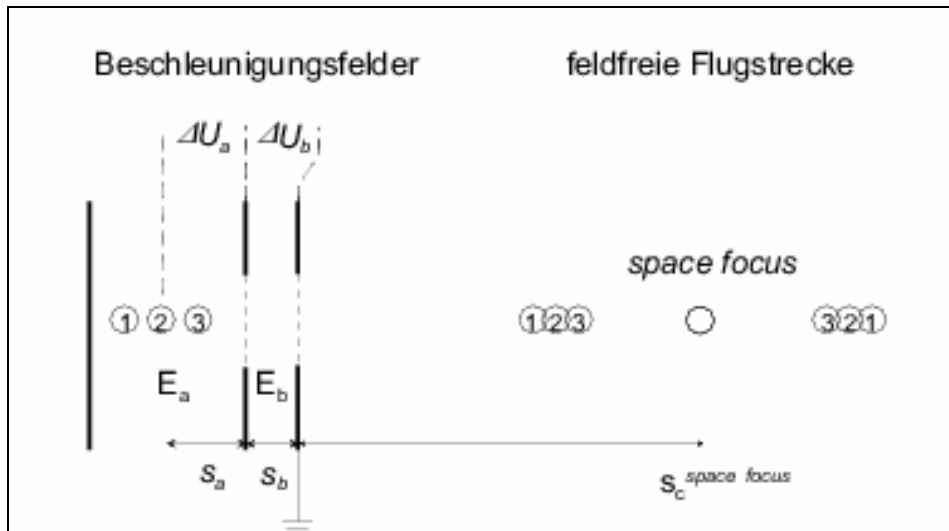


Abbildung 2: Aufbau einer zweistufigen Beschleunigungsquelle nach Wiley und McLaren. ΔU_i sind die angelegten Beschleunigungsspannungen, E_i bezeichnen die elektrischen Felder zwischen den Elektroden und s_i sind die Strecken, die die Ionen zurücklegen. Der Fokuspunkt liegt in der feldfreien Flugstrecke und hängt sowohl von den angelegten Spannungen als auch von der Geometrie der Quelle ab.

Der Fokuspunkt erster Ordnung des Wiley-McLaren-Aufbaus lässt sich ebenso ableiten wie für ein einstufiges Beschleunigungsfeld. Er ist sowohl von der Geometrie der Beschleunigungsregion als auch von den Beschleunigungsspannungen abhängig. Über letztere lässt sich seine Lage einfach variieren.

$$s_{c,0} = 2s_{a,0} \cdot K^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{s_b}{s_{a,0}} \frac{1}{K + \sqrt{K}} \right) \quad \text{mit} \quad K = 1 + \frac{s_b}{s_{a,0}} \frac{E_b}{E_a}$$

Hierbei steht $s_{a,0}$ für den Mittelpunkt der Startortverteilung, s_b ist die Länge des zweiten Beschleunigungsfeldes. E_a beziehungsweise E_b ist der Betrag der Feldstärke der ersten (a) beziehungsweise zweiten (b) Stufe.

Die zusätzliche Verwendung eines Reflektrons erhöht die Auflösung weiter. Das Prinzip eines Reflektrons besteht darin, dass die Ionen in einem ein- oder zweistufigen elektrischen Feld zunächst abgebremst werden, um nach ihrer Reflexion erneut beschleunigt zu werden (Abbildung 3). Ionen hoher kinetischer Energie dringen dabei tiefer in das Feld ein, ihre Flugzeit wird stärker verlängert als dies bei langsameren Ionen der Fall ist. Durch geschickte Wahl der angelegten Spannungen lässt sich beim zweistufigen Reflektron ein zweiter Fokuspunkt erster Ordnung so wählen, dass er auf dem Detektor zu liegen kommt. In den Fokuspunkt der Wiley McLaren-Quelle kann nun zum Beispiel ein Massenselektor eingebracht werden, um gezielt einzelne Ionenpakete mit bestimmtem Masse- zu Ladungsverhältnis zu untersuchen. Der Einsatz eines Reflektrons erhöht die Auflösung durch die längere Flugstrecke, ohne dass die Flugkammer des Massenspektrometers verlängert werden muss.

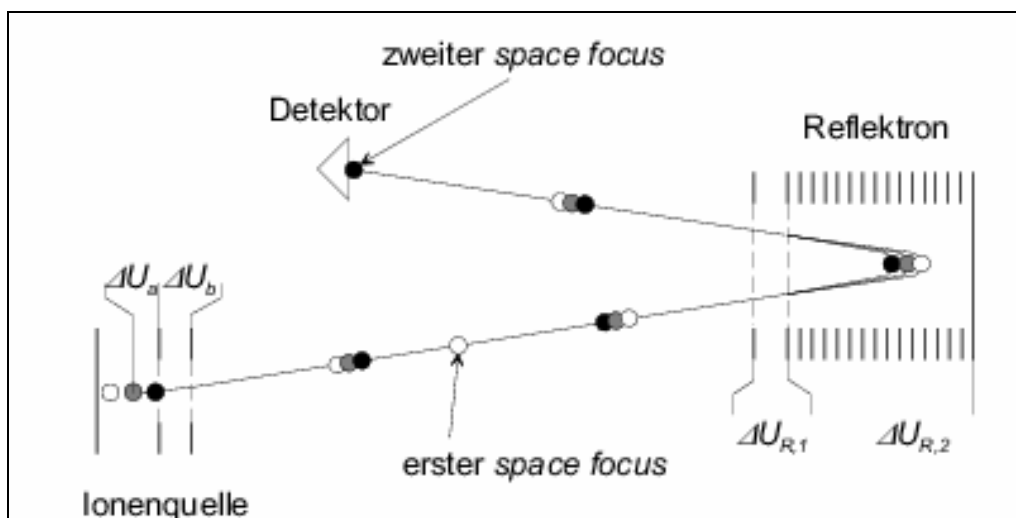


Abbildung 3: Funktionsprinzip eines elektrostatischen Reflektors.

2.3. Weitere Massenspektrometertypen

Neben der Flugzeitmassenspektrometrie gibt es weitere Verfahren, Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis zu trennen, darunter:

- Sektorfeld-Massenspektrometrie
- Quadrupol-Massenspektrometrie

- Fourier-Transform-Massenspektrometer (FT-ICR, fourier-transform ion-cyclotron resonance)
- elektrische Fallen als Massenspektrometer (Paulfalle).

Welche Vor- und Nachteile haben die einzelnen Methoden?

2.4. Ionennachweis

Zum Ionennachweis haben sich Mikrokanalplatten („Microchannelplate“, MCP), unter anderem wegen einer sehr guten Zeitauflösung von weniger als 100 ps, in der Flugzeitmassenspektrometrie etabliert. Sie stellen eine spezielle Bauform eines Elektronenvervielfachers (electron multipliert) dar. Die etwa 1mm dicken Platten bestehen aus Bleiglas mit hohem elektrischem Widerstand, ihre Vorder- und Rückseite ist leitend beschichtet. Sie enthalten eine Vielzahl von kleinen (Durchmesser ca. 10 μm), dicht gepackten parallelen Kanälen (Abbildung

4). Über die MCP liegt eine Hochspannung ΔU von etwa 1000V an. Ionen, welche in die Kanäle treffen, schlagen Sekundärelektronen aus der Kanalwand heraus. Diese werden infolge weiterer Stöße mit der Kanalwand vervielfältigt. Ein Ion erzeugt auf diese Weise bis zu 10^6 Elektronen. Diese Elektronen werden auf den Eingang eines Oszilloskops gegeben. Um dem Laser gestartet werden. Deshalb wird ein Teil des Laserstrahls auf eine Photodiode gelenkt, die über eine Verstärkerschaltung den Startpuls für das Oszilloskop erzeugt.

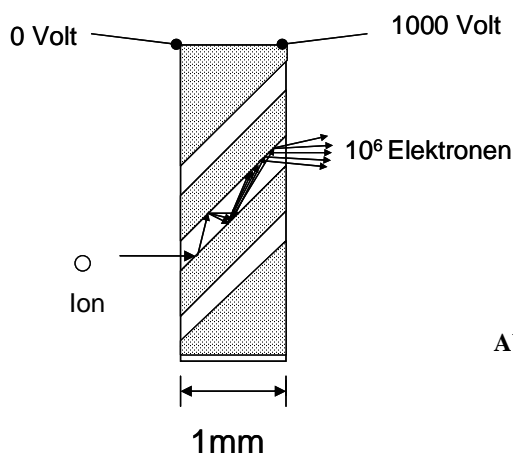


Abbildung 4: Schematischer Ausschnitt aus einer MCP.

3. Aufbau des Flugzeit-Massenspektrometers

Der Aufbau des linearen Flugzeit-Massenspektrometers ist in Abbildung 4 dargestellt. Als Quellkammer dient ein Sechsfachkreuz mit einem zusätzlichen Fenster zur Laser-desorption. Mittels zweier Turbomolekularpumpen kann die Apparatur auf 10^{-7} - 10^{-8} mbar evakuiert werden. Im Betrieb beträgt der Druck in der Detektorkammer typischerweise $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Schleuse, welche ein Einbringen der Probe ermöglicht, wird mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe evakuiert. Für die Druckmessung in Quell- und Detektorkammer stehen Bayard-Alpert Messröhren in Verbindung mit einem Varian Multi-Gauge Vakuummessgerät zur Verfügung.

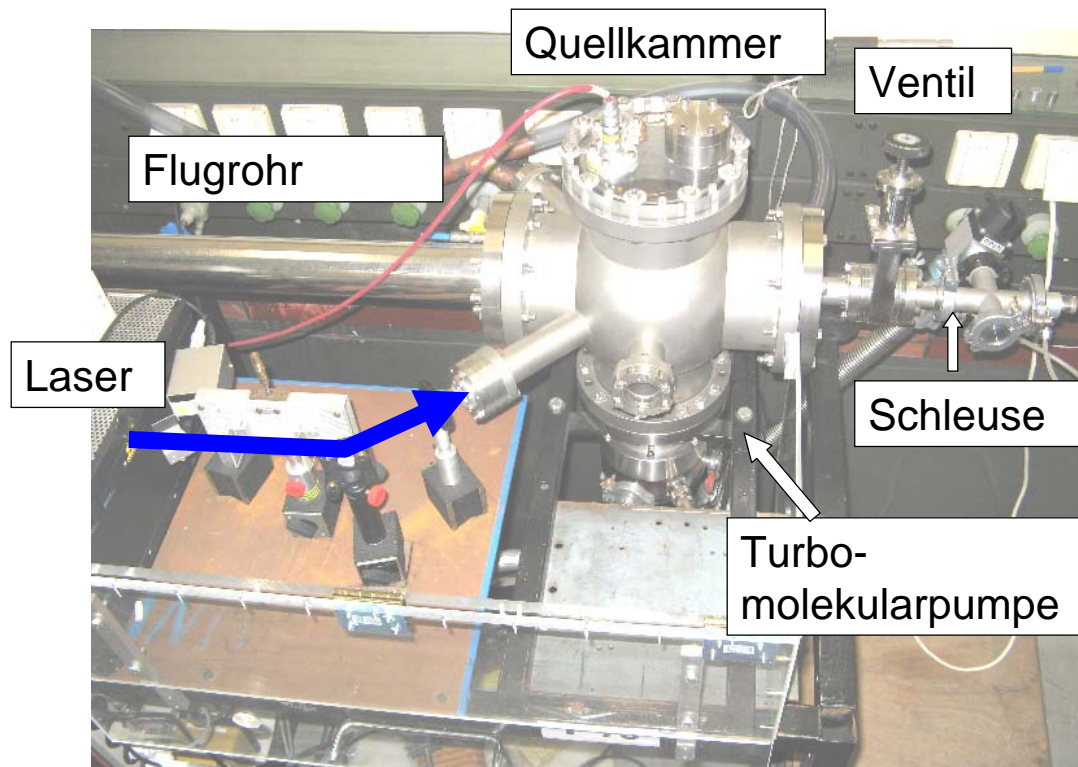


Abbildung 4

3.1. Probenpräparation

Als Probenhalter (Abbildung 5) dienen Edelstahlzylinder ($d=15\text{ mm}$), welche am oberen Ende auf 10 mm abgedreht sind, so dass sie in die Repellerplatte der Ionenoptik eingefügt werden können. Die Proben werden auf dem Edelstahlzylinder mit Vakuum-geeignetem Kleber angebracht.

Mittels eines ca. 50 cm langen Edelstahlstabes, an dessen Ende die Probe auf einem elektrisch isolierenden Kunststoffzylinder aufgeschraubt ist, werden die Proben durch die Schleuse in die Apparatur eingeführt.



Abbildung 5: Probenhalter.

3.2. Desorption/Ionisation

Das Probenmaterial wird mit Licht der Wellenlänge 337,1 nm desorbiert. Hierfür steht ein gepulster Stickstofflaser der Firma LTB, Modell MSG 400 TD, mit einer spektralen Bandbreite von 0,1 nm und einer Pulsdauer von weniger als 500 ps zur Verfügung. Durch einen Spiegel umgelenkt, fällt das durch eine am Eintrittsfenster montierte plankonvexe Quarzlinse ($f=100$ mm) fokussierte Laserlicht unter einem Winkel von 45° zur Spektrometerachse auf die Probe (Abbildung 6). Der Strahl wird auf einen Fleck von ca. $0,04$ mm² gebündelt. Die Pulsenergie des Lasers, welche maximal 200 μ J beträgt, kann mittels eines Abschwächers stufenlos reguliert werden.

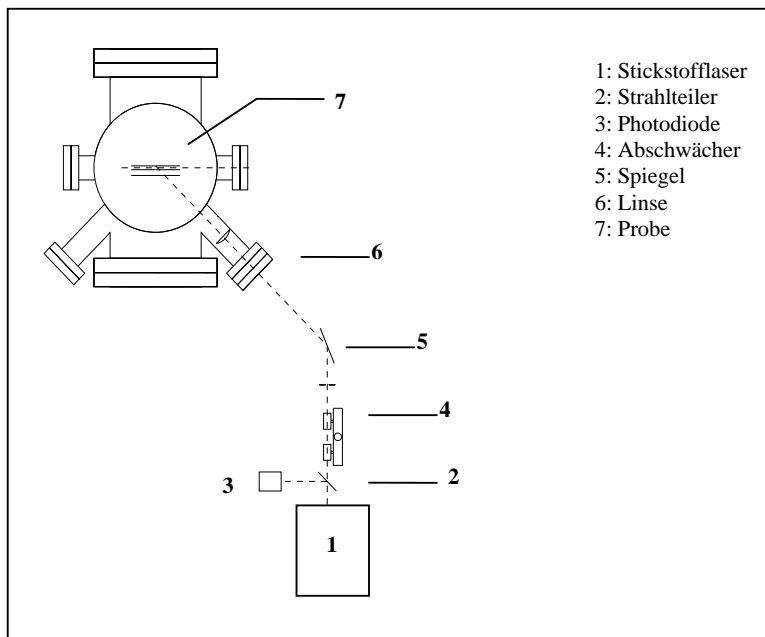


Abbildung 6: Laseroptik.

3.3. Ionenoptik

Die auf der Achse des Flugzeitmassenspektrometers befindliche Ionenquelle (Abbildung 7) besteht aus drei parallelen, quadratischen Edelstahlplatten der Kantenlänge 80 mm und der Dicke 1 mm. In die Repellerplatte (Rep) kann der Probenhalter von der Rückseite aus eingefügt werden. Die Extraktorplatte (Ex) weist - ebenso wie die nachfolgende, geerdete

Platte - in der Mitte eine runde Öffnung mit einem Durchmesser von 7 mm auf. Um eine bessere Homogenität des Feldes zu erreichen, sind über die Öffnungen Nickelnetze (ca. 90% Transmission) gepunktet. Der Stickstofflaserstrahl wird durch Löcher in den Platten geführt und auf den in der Repellerplatte gehaltene Probenhalter fokussiert. Die hier eingesetzte Ionisierungsmethode (LDI) benötigt keinen Wiley-McLaren-Aufbau, weil aufgrund des scharf definierten Startpunktes der Ionen auch bei einem einzigen Feld eine gute Auflösung erzielt wird. Deshalb wird nur die Repellerplatte mit der Probe auf ein elektrisches Potential gebracht. Die Extraktorplatte ebenso wie die dritte Platte ist geerdet, d.h. das Beschleunigungsfeld liegt nur zwischen Repeller- und Extraktorplatte. Für die Beschleunigung der Ionen steht eine Hochspannungsquelle von 0 bis +20 kV und zur Verfügung.

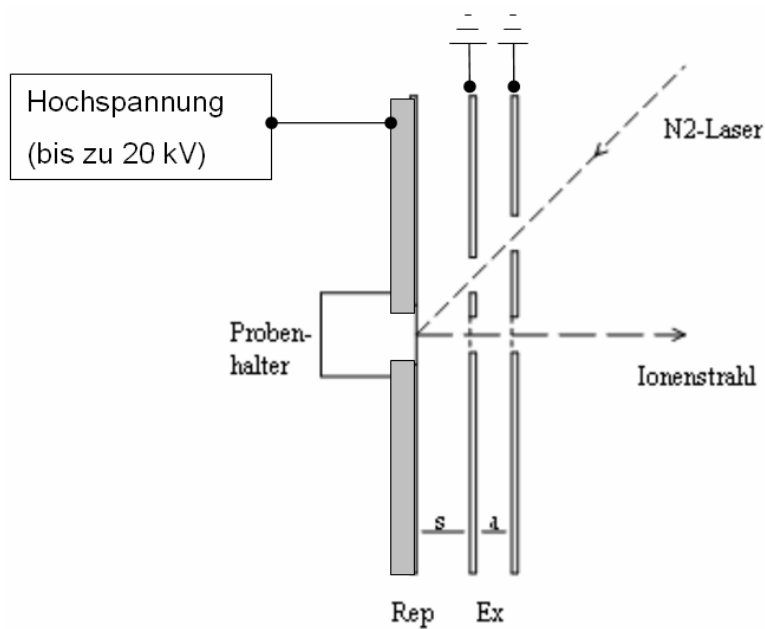


Abbildung 7: Ionenoptik.

3.4. Detektor

Die Detektion erfolgt mit einem leicht modifizierten Jordan Microchannelplate-Detektor. Der Aufbau ist in Abbildung 8 schematisch wiedergegeben: Die Vorderseite der ersten MCP wird auf eine Spannung U_1 gelegt, die Hinterseite auf U_2 . Ebenso liegt die Vorderseite der zweiten MCP auf U_2 und deren Rückseite auf U_3 . Die auf U_A liegende Anode sammelt die aus dieser austretenden Elektronen ein. Für Kationen werden die Spannungen so gewählt, dass sie zwischen dem geerdeten Netz N_1 und der ersten MCP nachbeschleunigt werden. Dies erhöht infolge der größeren Ionengeschwindigkeit die Nachweiseffizienz.

Die Daten werden mit einem Speicheroszilloskops aufgezeichnet und auf einem Computer gespeichert und ausgewertet.

Das zweite Netz N_2 kann bei Bedarf auf Hochspannung gelegt werden, so dass ein Bremsfeld zur Energieanalyse erzeugt wird („Retarding Field Analyser“, RFA).

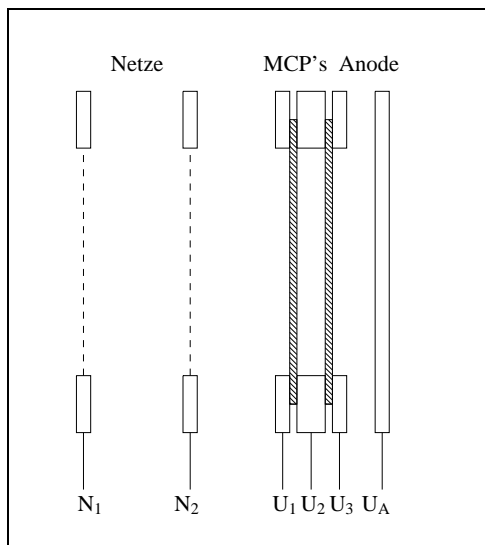


Abbildung 8: MCP-Detektor.

4. Aufgabe

1) Kalibrierung des Flugzeitmassenspektrometers mittels einer Alkalisalz-Probe.

Bestimmen Sie dazu die Flugzeiten der Alkalimetallkationen bei etwa 10 kV Beschleunigungsspannung und ermitteln Sie durch Vergleich mit den entsprechenden Atommassen aus der Literatur die Kalibrierungskonstanten der Apparatur.

Verwenden Sie die Kalibrierungsformel

$$\sqrt{m/q} = a + b \cdot t$$

2) Bestimmung der Auflösung des Instruments.

Bestimmen Sie dazu die Flugzeiten und Peakbreiten des Cs-Signals für 7 verschiedene Beschleunigungsspannungen zwischen 1 kV und 12 kV

3) Überprüfung der Kalibrierung

Bestimmen Sie dazu ein Flugzeitmassenspektrum für Blei (bei exakt der gleichen Beschleunigungsspannung wie in 1) und vergleichen Sie die aus den gemessenen Flugzeiten und den vorher ermittelten Kalibrierungskonstanten berechneten Massen mit Literaturwerten.

4) Aufnahme und Auswertung eines Massenspektrums unbekannter

Zusammensetzung.

5) Auswertung und Beschriftung aller aufgezeichneten Massenspektren.

6) Bitte erklären Sie kurz in eigenen Worten die Funktionsweise eines Stickstoff-Lasers (die Funktionsweise eines Lasers ist Lernstoff dieses Versuchs!)

5. Literatur

- R.J. Cotter, „Time-of-Flight Mass Spectrometry“, ACS Symposium Series 549, 1994, Kapitel 1 & 2 (auszugsweise)
- W.C. Wiley, I.H. McLaren, Review of Scientific Instruments, 26(12), **1955**, 1150
- F.K. Kneubühl; M.W. Sigrist, „Laser“ - 6., durchges. Aufl.. - Wiesbaden : Teubner, 2005.

